

**EMPREGO DA TÉCNICA BIDIMENSIONAL DE CORRELAÇÃO HETERONUCLEAR,
COM ACOPLAMENTO A LONGA DISTÂNCIA, EM DIIDROCHALCONA**

Lucia M. Conserva^a, Luiz C. Roque^a, Massayoshi Yoshida^a e
Juan C. Martinez V.^b

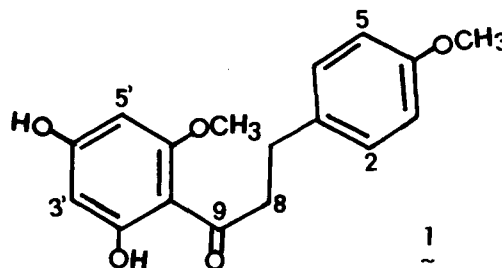
^aInstituto de Química, Universidade de São Paulo, 05508 São Paulo, SP, Brasil

^bDepartamento de Química, Universidade Nacional de Colombia, AA 14490 Bogotá, Colombia

Recebido em 02/08/89

ABSTRACT

Unambiguous assignment of the ¹H and ¹³C NMR signals of a dihydrochalcone, 2',4'-dihydroxy-4,6'-dimethoxydihydrochalcone, was performed through heteronuclear shift correlated 2D NMR spectrum obtained using pulse sequence with delays related to J = 7 Hz (long range coupling).



INTRODUÇÃO

A Ressonância Magnética Nuclear de ¹H e de ¹³C tem se constituído em uma das técnicas mais eficientes na determinação estrutural de compostos orgânicos, quer naturais ou sintéticos. Entretanto, a interpretação dos espectros de substâncias requer muitas vezes a obtenção de informações, através de derivados espectroscopicamente mais elucidativos ou de dados de modelos disponíveis na literatura. Mesmo assim, algumas correlações entre deslocamentos químicos e núcleos de átomos permanecem indeterminadas. Os avanços de microprocessadores e de programas possibilitaram o desenvolvimento de novas técnicas de RMN, que vieram, em parte, sanar estas deficiências.

O presente trabalho relata o emprego de uma destas técnicas recentes, a Correlação Heteronuclear, utilizando acoplamento entre ¹³C e ¹H a longa distância, que permite interpretar inequivocamente os sinais dos espectros de RMN de ¹H e de ¹³C. Para este fim utilizou-se um constituinte do extrato hexânico de cascas da espécie *Iryanthera ulei* Warb. (Myristicaceae), a diidrochalcona *1*, que anteriormente havia sido isolada de *Iryanthera Laevis*.^{1,2}

Este trabalho foi motivado pelo fato de ter sido observado que as atribuições feitas anteriormente para *1* não permitiam

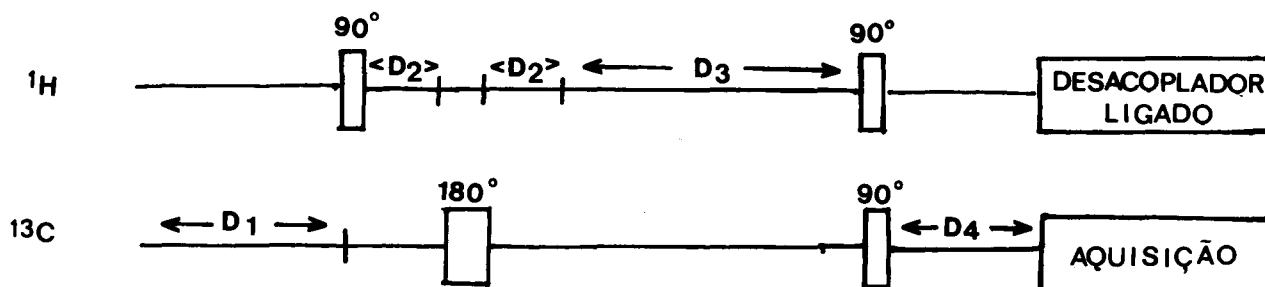
uma correlação definida na maioria dos valores de deslocamentos químicos de RMN de ¹H e nem uma distinção precisa nos sinais de RMN de ¹³C, sobretudo de carbonos quaternários oxigenados e de carbonos metoxílicos.

PARTE EXPERIMENTAL

O espectro de RMN Bidimensional de Correlação Heteronuclear (HETCOR) com acoplamento a longa distância (J = 7 Hz) de *1* foi registrado em um espectrômetro da BRUKER AC-200, operando em frequências de 200 MHz para ¹H e 50 MHz para ¹³C. A amostra para análise, contida num tubo de 5 mm de diâmetro, foi preparada dissolvendo cerca de 70 mg (0,23 mmoles) de *1* em 0,4 ml de acetona-d₆.

A seqüência de pulsos utilizada (Esquema 1) foi introduzida por Freeman e Morris³ e está contida no programa XH-CORR.AU da BRUKER. Alguns parâmetros empregados foram anteriormente usados por Fischer *et al*.⁴

O acúmulo de dados para a obtenção do espectro necessitou de 12 horas, perfazendo um total de 1024 experimentos com 16 varreduras cada. O valor de D₁ foi de 2 seg., D₂ = 3 μ seg, D₃ = 71 mseg e D₄ = 36 mseg. O tempo necessário



Esquema 1 Seqüência de pulsos

para ocorrer uma transferência máxima de polarização foi obtido através da relação $1/(2J)$, onde o valor de J médio envolvendo duas (2J) ou três (3J) ligações é de 7 Hz. O intervalo de tempo D_4 , que permite intensificar seletividade e eliminar linhas, é fornecido pela relação $1/(4J)^5$. Os tempos de duração do pulso de 90° para 1H e ^{13}C foram, respectivamente, de 21,0 e 5,2 μ seg.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O espectro de RMN em duas dimensões (Figura 1) da diidrochalcona **1** mostra claramente a existência de acoplamento 2J e 3J do próton da hidroxila quelada em δ 13,9 com os sinais de ^{13}C em δ 168,3, δ 105,7 e δ 96,8. Este fato nos permite afirmar que estes valores de δ correspondem respectivamente aos C-2', C-1' e C-3'. Os prótons em δ 5,95 e δ 6,04, acoplados entre si, absorvem como dois dubletos com constante de acoplamento de 2 Hz (*meta*). O próton em δ 5,95 está correlacionado com os sinais em δ 168,3 (C-2') e δ 165,5, fato que permite atribuir este sinal (δ 5,95) ao H-3' e inferir δ 165,5 ao C-4'. Esta interpretação é confirmada pelo dubleto que absorve em δ 6,04, pois este (H-5') está correlacionado aos carbonos que absorvem em δ 165,5 (C-4') e δ 164,5, sendo este último atribuível ao C-6'.

O tripleto em δ 3,26, correspondente ao sinal dos prótons H-8, é evidenciado pela correlação com os sinais em δ 205,1 (C-9), δ 46,9 e δ 30,6. Conseqüentemente, o tripleto em δ 2,87 deve ser atribuído aos prótons H-7, pois este sinal está correlacionado com os carbonos que absorvem em δ 205,1 (C-9), δ 134,5 (C-1), δ 130,1 (C-2, C-6), δ 46,9 e δ 30,6. Estas informações permitem confirmar as atribuições dos sinais em δ 46,9 ao C-8 e em δ 30,6 ao C-7.

Os prótons do sistema AA'BB' do anel aromático absorvem como dois dubletos acoplados em *orto* ($J = 9$ Hz) em δ 7,15 e δ 6,82. Os prótons em δ 7,15 mostram correlações com os sinais de ^{13}C em δ 158,8 e δ 130,1, ao passo que os prótons em δ 6,82 com os sinais em δ 134,5 e δ 114,5. A análise destes dados permite atribuir os sinais em δ 158,8 ao C-4 e δ 130,1 ao C-2(=C-6), e inferir os valores de δ 134,5 e δ 114,5 ao C-1 e C-3(=C-5), respectivamente. Conseqüentemente o H-2(=H-6) corresponde ao sinal em δ 7,15 e H-3(=H-5), ao sinal em δ 6,82.

A potencialidade desta técnica é notória quando se faz correlação ^{13}C - 1H dos grupos metoxilicos. Observa-se que o sinal referente aos prótons do grupo metoxilico que absorve em δ 3,88 correlaciona com os sinais de ^{13}C em δ 164,5 e δ 56,1, enquanto que o grupo que absorve em δ 3,74, com os sinais em δ 158,8 e δ 55,3. Estas correlações, além de diferenciarem os deslocamentos químicos de 1H e de ^{13}C destes grupos e confirmarem a atribuição do C-6' em δ 164,5, permitem evidenciar a atribuição do sinal em δ 158,8 ao C-4. A confirmação desta atribuição é dada pelas correlações observadas com os sinais dos prótons que compõem o sistema AA'BB'.

As atribuições dos dados de RMN de 1H e de ^{13}C efetuadas neste trabalho encontram-se respectivamente nas Tabelas 1 e 2 (acima), juntamente com as interpretações registradas na literatura.

A Figura 1 mostra que empregando os parâmetros descritos por Fisher *et al.*, não ocorreu supressão dos sinais de acoplamento ^{13}C - 1H a uma ligação (1J) pois a seqüência de pulsos do programa utilizado, ainda não incorpora pulsos adicionais do BIRD (Bilinear Rotation Decoupling).

Finalmente observou-se que utilizando os mesmos parâme-

TABELA 1 - Dados de RMN de 1H [(CD₃)₂CD, δ , multiplicidade, J em Hz entre parênteses].

	I (100 MHz) ¹	δ	multiplicidade	J (Hz)
H-3, H-5		6,82	d	(9)
H-2, H-6	6,84 d (9) e 7,20 d (9))	7,15	d	(9)
H-7		2,87	t	(7)
H-8	2,88 t (7,5) e 3,28 t (7,5)	3,26	t	(7)
H-3'		5,95	d	(2)
H-5'	5,97 d (2) e 6,04 d (2)	6,04	d	(2)
4-OCH ₃		3,74	s	
6'-DCH ₃	3,77 s e 3,90 s	3,88	s	
2'-DH		13,90	s	
4'-DH		9,48	s	

s = singleto, d = dubleto e t = tripleto.

TABELA 2 - Dados de RMN de ^{13}C [(CD₃)₂CD, δ]

Carbonos	I (20 MHz) ¹	I (20 MHz) ²	I
1	(s)	-	134,6
2	(d)	130,1	130,1
3	(d)	114,6	114,6
4	(s)	-	158,9
5	(d)	114,6	114,6
6	(d)	130,1	130,1
7	(t)	30,6	30,7
8	(t)	46,4	46,6
9	(s)	206,8	205,0
1'	(s)	-	105,0
2'	(s)	-	164,5
3'	(d)	96,9	97,0
4'	(s)	-	165,7
5'	(d)	91,9	92,0
6'	(s)	-	168,2
4-DCH ₃	(q)	55,9	55,9; 56,1
6'-DCH ₃	(q)		56,1

s = singleto, d = dubleto, t = tripleto e q = quarteto. Esta multiplicidade corresponde a J de uma ligação.

tros, a seqüência de pulsos introduzida por Freeman e Morris forneceu informações mais precisas do que a seqüência introduzida por Kessler *et al.*⁶, contida no programa COLOC.AU da BRUKER. Na seqüência de pulsos deste último, apesar de incluir um pulso adicional de 180° na freqüência de ressonância de 1H , a seletividade de supressão dos sinais foi inferior à seqüência empregada neste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem os auxílios financeiros e bolsas recebidos de FINEP, CNPq, CAPES e FAPESP.

REFERÊNCIAS

- Braz-Filho, R.; Silva, M.S. da; Gottlieb, O.R.; *Phytochemistry* (1980), 19, 1195.
- Garzon, L.; Cuca, L.E.; Martinez, J.C.; Yoshida, M.; Gottlieb, D.R.; *Phytochemistry* (1987), 26, 2835.
- Freeman, R.; Morris, G.A.; *J. Chem. Soc. Commun.* (1978), 684.
- Hernandez, H.P.; Fischer, N.H.; *Spectroscopy Lett.* (1988), 21, 927.
- Martin, G.E.; Zektzer, A.S.; *Magn. Reson. Chem.* (1988), 26, 631.
- Kessler, H.; Griesinger, C.; Zarbock, J.; Loosli, H.R.; *J. Magn. Reson.* (1984), 57, 331.

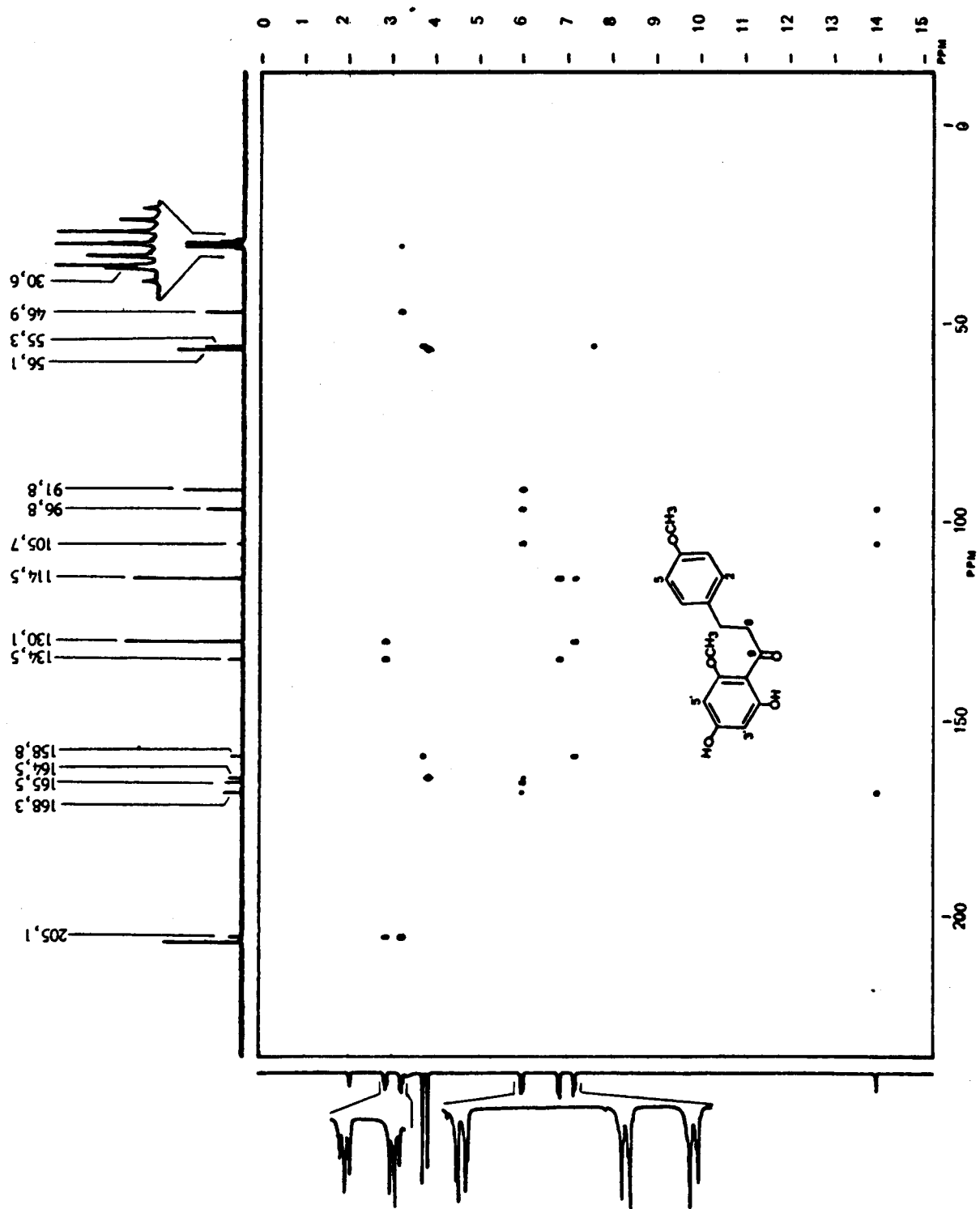


Figura 1. Espectro Hetercor de 1.