

Evidencias de hidrógenos metilénicos geminales no equivalentes en RMN

JAIME BERNAL CASTILLO, Ph.D.*

RESUMEN

Se estudian los espectros de RMP para compuestos del tipo $\text{PcSi} [\text{OCH}(\text{CH}_2\text{Y}_2)]_2$ en donde $\text{Y} = \text{NME}_2, \text{OEt}, \text{NH}_2$ y SH . En cuatro de estas ftalocianinas los protones metilénicos no son equivalentes.

Se demuestra que la agrupación $\text{YCH}_2\text{---CH}$ en los primeros dos derivados constituyen nítidamente un sistema de acoplamiento de espines AMX.

OUTLINE

The PMR spectra for compounds of the type $\text{PcSi} [\text{OCH}(\text{CH}_2\text{Y}_2)]_2$ where $\text{Y} = \text{NME}_2, \text{OEt}, \text{NH}_2$ y SH are studied. In four of these phthalocyanines, the methylene protons are nonequivalent. The $\text{YCH}_2\text{---CH}$ group in the first two derivatives is demonstrated to constitute a neat AMX spin coupling system.

INTRODUCCION

Siddall¹ resume en tres las condiciones necesarias para la observación experimental en RMN de la no equivalencia entre núcleos, causada únicamente por propiedades de simetría. La primera es la inexistencia de elementos de simetría entre las especies en la escala de tiempo RMN. la segunda la presencia de una gradiente de campo magnético o eléctrico entre las especies no equivalentes y la tercera implica la ausencia de movimientos moleculares capaces de simular una operación de simetría. Uno de los movimientos moleculares de mayor consideración es la rotación de las especies no equivalentes alrededor de un enlace químico².

* Profesor, Departamento de Química Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

La agrupación protónica $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Y}$, perteneciente a compuestos correspondientes a la fórmula $^*\text{PcSi} [\text{OCH} (\text{CH}_2-\text{Y})_2]_2$ aporta datos en el análisis de resonancia nuclear magnética que revelan subspectros claros de no equivalencia entre los dos protones metilénicos geminales. Los estudios de RMN sobre hidrógenos metilénicos no equivalentes mediante la técnica de temperatura variable son abundantes y han sido recopilados ^{3,4}, pero aquellos basados en impedimentos a la rápida interconversión de su ambiente magnético son escasos ^{5,6}. En el presente trabajo se dan algunos ejemplos que contribuyen a mostrar este último caso.

METODOS Y EQUIPOS

Los compuestos cuyos subspectros se analizan fueron sintetizados por el autor de acuerdo a la siguiente ecuación química⁷.



Los espectros se obtuvieron a 100 MHz en un instrumento Varian HA - 100 equipado con transformador Fourier de pulsos.

Tabla No. 1
VALORES DELTA (ppm) MEDIOS^{a,b} PARA GRUPOS PROTONICOS
POR FUERA DEL PLANO FTALOCIANINA DE COMPUESTOS DEL
TIPO $\text{PcSi} [\text{OCH} (\text{CH}_2-\text{Y})_2]_2$.

Y	OCH-	-CH ₂ -	OEt	SH	NH ₂	NMe ₂
^c NMe ₂	-2.83(5.0)	-0.77 - 1.75				0.46
^c OEt	-2.68(5.0)	0.09 - 0.52	1.7(7.0) 0.2(7.0)			
^c NH ₂	-2.72(5.0)	-0.70			0.88	
^d SH	-2.39(5.0)	-0.73		-1.47(7.0)		

- a) Los valores entre paréntesis son las constantes $J^{\pm}0.5$ Hz determinadas por teoría de primer orden.
- b) Centros de la señal múltiple.
- c) Datos de soluciones en CCl₄
- d) Datos de soluciones en CDCl₃

* Pc es la abreviatura para el macrociclo conjugado ftalocianina.

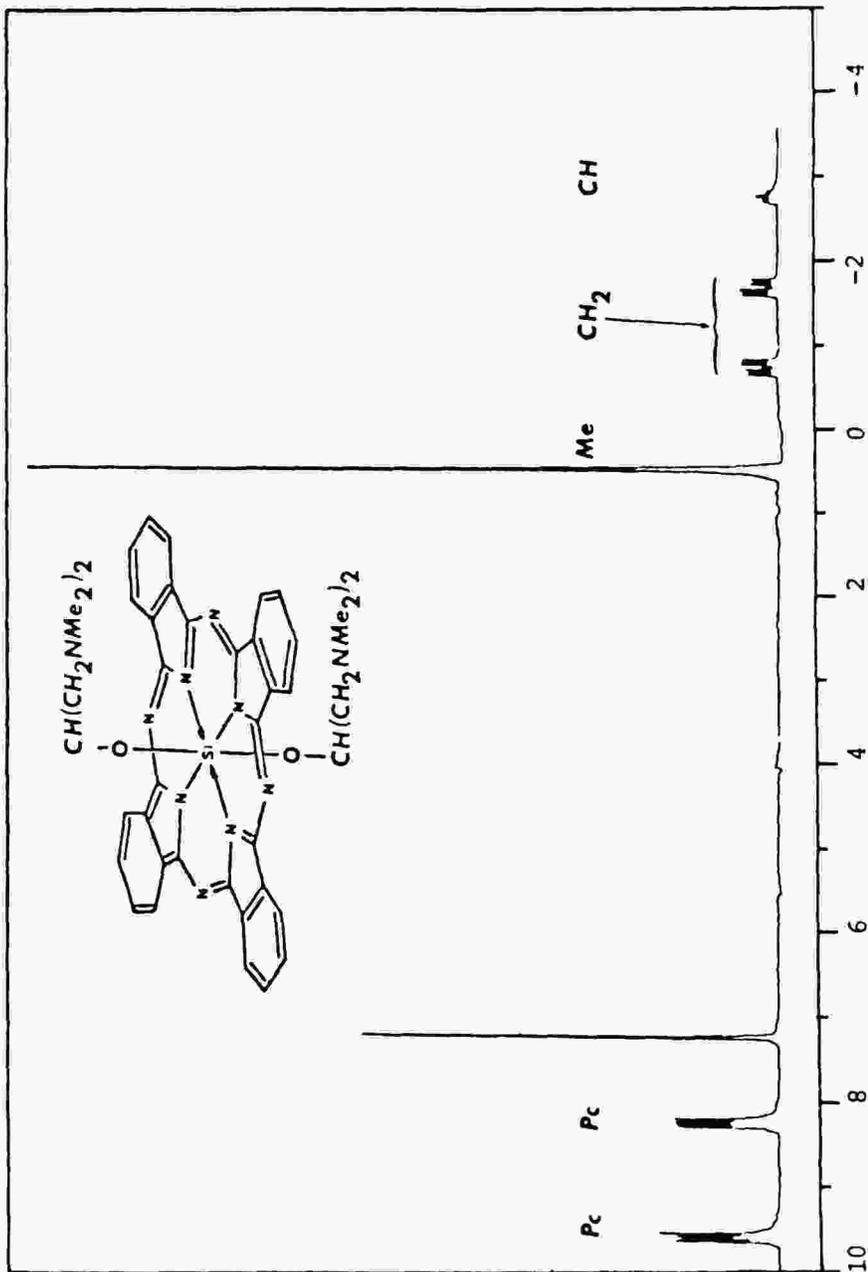


Figura 1. El espectro de RMP para el Bis(1,3-bis (dimetilamino) -2-propoxi) silicotalocianina en CDCl_3 .

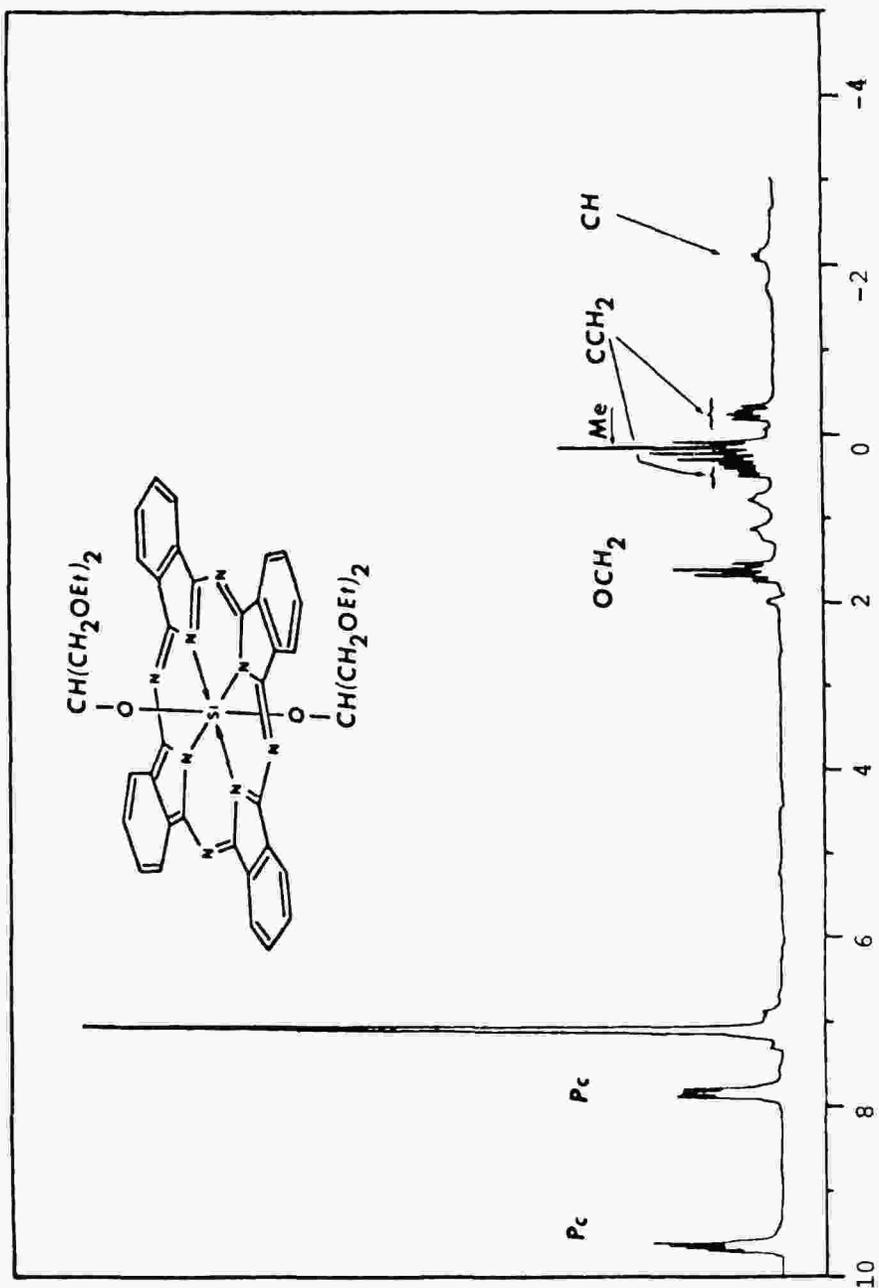


Figura 2. El espectro de RMP para el Bis(1,3-dietoxi-2propoxi)silicofalocianina en C_6D_6 con 1% TMS.

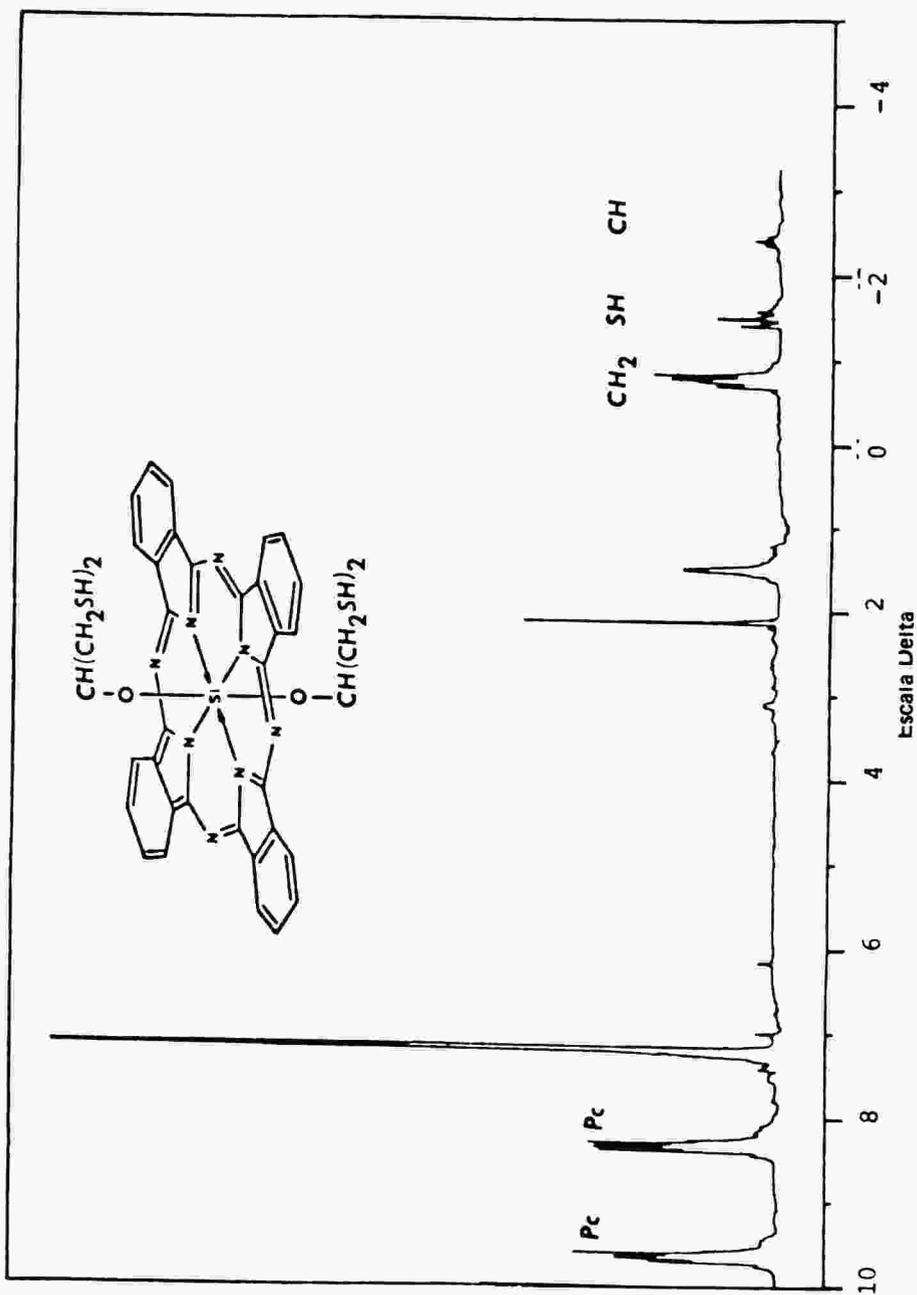


Figura 3. El espectro de RMP para el Bis(1,3-dimercapto-2-propoxi)silicoftocianina en CDCl_3 con 1% TMS.

DATOS EXPERIMENTALES

En las figuras 1 – 3 se incluyen las fórmulas moleculares para tres de los cuatro compuestos⁷ que poseen la agrupación $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Y}$. En la tabla 1 se resumen los datos del análisis por resonancia nuclear magnética de estos compuestos. Se dan los valores medios delta (ppm) para cada agrupación protónica extraplanar, y se establece la diferencia entre las líneas de uno y otro protón metilénico del sistema $-\text{OCH}-\text{CH}_2-\text{Y}$ cuando $\text{Y} = \text{NMe}_2$, OEt.

La tabla 2 muestra las posiciones e intensidades relativas para cada una de las líneas componentes del par de señales cuádruples atribuidas a los protones A o A' y M o M' de los derivados con $\text{Y} = \text{NMe}_2$ y $\text{Y} = \text{OEt}$. Para los cuatro ejemplos se aprecian señales quíntuples asignables al protón metino.

Tabla No. 2

LINEAS DE RMN DE LOS PROTONES METINICOS Y METILENICOS DE COMPUESTOS $\text{PcSi}[\text{OCH}(\text{CH}_2\text{Y})_2]_2$

Y							-CH _x -	
	A	ó	A'	M	ó	M'	X	
	a_{H_2}		b_{int}	a_{H_2}		b_{int}	a_{H_2}	b_{int}
NMe ₂	336		7	238		9	131	1
	331		8	233		10	126	4
	323		9	226		6	121	6
	318		10	221		8	116	4
							111	1
OEt	435		7	366		10	183	1
	430		7	361		12	178	5
	426		10	357		9	173	6
	420		12	352		8	168	4
							163	1

(Continúa)

(Continuación)

C_{NH_2}	$ \begin{array}{c} H_A \quad \quad H_{A'} \\ \diagdown \quad \diagup \\ C - C - C \\ \diagup \quad \diagdown \\ H_B \quad \quad H_{B'} \end{array} $						$-CH_x-$	
	A	ó	A'	B	ó	B'	X	
	a_{H_2}		b_{int}	a_{H_2}		b_{int}	a_{H_2}	b_{int}
	480		14	472		18	281	1
	475		18	467		14	276	4
							271	6
							266	4
							261	1
d_{SH_2}	404		7	396		10	241	1
	399		8	391		11	236	2
							231	3
							226	2
							221	1

a - Se da la posición de la línea en Hz, determinada en un equipo Varian HA-100CET de 100 MHz

b - Son valores indicativos de altura (intensidad) de la línea en el espectro.

c - El sistema de líneas denominado en la Tabla como AM-A'M', luce como un multiplete atribuible a un sistema AB-A'B' con $\delta_A = \delta_{A'}$ centrado en -0.66 ppm y $\delta_B = \delta_{B'}$ centrado en -0.74 ppm. La $\Delta(\delta_A - \delta_B)$ es de 8 Hz, la cual puede ser menor que el valor de J_{AB} no observable en el espectro.

d - La serie de líneas denominada como AM-A'M', en este caso, como el anterior luce como un sistema AB-A'B' con $\delta_A = \delta_{A'}$ centrado en -0.69 ppm y $\delta_B = \delta_{B'}$ centrado en 0.77 ppm. La $\Delta(\delta_A - \delta_B)$ es de 8 Hz, la cual puede ser menor que el valor de J_{AB} no observable en el espectro.

DISCUSIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES

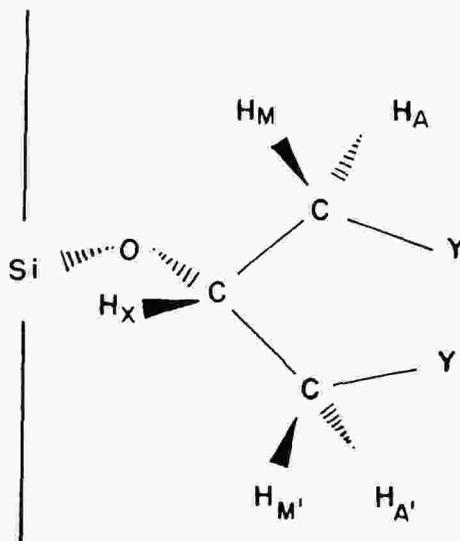
Los cuatro compuestos analizados corresponden a la fórmula molecular $PcSi(OCH(OCH_2Y))_2$ con $Y = NMe_2, OEt, NH_2$ y SH_2 .

Los espectros de resonancia magnética para los tres primeros se muestran en las figuras 1,2 y 3. Los subspectros atribuidos a la agrupación protónica común $(\text{OCH}(\text{CH}_2\text{Y})_2$ contienen tres bandas de líneas. La banda que aparece a campos magnéticos más altos con valores delta en el rango -2.0ppm y -3.0ppm , es una señal quintuple en todos los casos y debe atribuirse al protón que sufre mayor influencia diamagnética por estar más cerca al eje (C_2) del sistema de electrones pi ftalocianínicos, sobre los cuales se presenta el fenómeno del efecto de corriente anular⁸. La segunda y tercera banda se presentan en el rango de valores delta entre 0.00 ppm a 2.00 ppm estando constituidas cuando $\text{Y} = \text{NMe}_2$, OEt por una dupleta de señales cuádruples, y cuando $\text{Y} = \text{NH}_2$, SH_x por una dupleta distorsionado de señales dobles. Si los protones metilénicos geminales fueran química y magnéticamente equivalentes, el sistema $-\text{OCH}(\text{CH}_2\text{Y})_2$ exhibiría simplemente la penteta del grupo metino acompañada de una dupleta de los metilenos.

En la figura 4 se rotulan los protones en discusión. Para ninguna de las cuatro moléculas hay equivalencia química entre los protones metilénicos por la falta de un elemento de simetría que los intercambie y por la lenta o inexistente rotación alrededor del enlace $\text{CH}-\text{CH}_2\text{Y}$.

Figura No. 4

DISTINCION ENTRE LOS PROTONES DEL GRUPO $\text{OCH}(\text{CH}_2\text{Y})_2$



Esto último es explicable por la fuerte interferencia de tipo estérico entre los grupos $\text{Y} = \text{NMe}_2$ ó OEt y de estos con el plano ftalo-

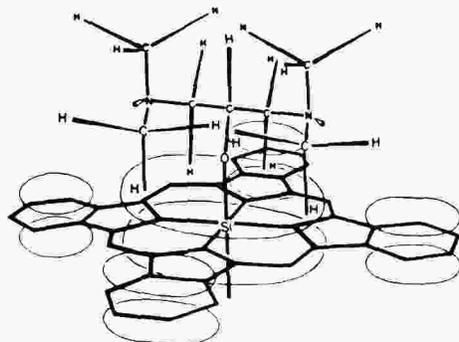
cianínico, por consiguiente la posición promedio de los radicales Y, debido a sus mayores volúmenes relativos, se mantienen alejados entre sí y del macrociclo.

Esta situación obliga a uno de los hidrógenos metilénicos (H_M) a permanecer mayor tiempo cerca del anillo aromático, cuyo efecto diamagnético lo pone en valores de campo más altos que sus congéneres geminales H_A , el que apunta más hacia afuera. Esta conformación preferencial puede apreciarse en el modelo molecular para el $PcSi[OSiCH(CH_2NMe_2)_2]_2$ de la figura 5.

La observación de los espectros para los compuestos correspondientes a $Y=NMe_2$ y $Y=OEt$ de la fórmula de la figura 4, revelan un patrón de acoplamiento de espín protónico para la porción molecular, $Y-CH_2-CH-CH_2-Y$ del tipo AM.X.A'M'.

Figura No. 5

MODELO MOLECULAR PARA EL $PcSi[OSiCH_x(CH_MH_A NMe_2)_2]$



Esta nomenclatura sigue las normas comunmente usada ^{9a} que asigna letras separadas del alfabeto para sistemas, con base en la relación entre la diferencia de corrimientos químicos y los valores de las constantes de acoplamiento. En los dos espectros en referencia se cumplen las ecuaciones:

ec.	(1)	J_{AM}	$<$	$(\delta_A - \delta_M)$
ec.	(2)	J_{MX}	$<$	$(\delta_M - \delta_X)$
ec.	(3)	J_{AX}	$<$	$(\delta_A - \delta_X)$

Para la molécula con $Y=NMe_2$, las relaciones son;

$$(1) \quad 13.OH_z < (97.5H_z)$$

$$(2) \quad 5.OH_z < (108.5H_z)$$

$$(3) \quad 5.OH_z < (206.OH_z)$$

En la molécula con $Y=OEt$, las relaciones son:

$$(1) \quad 9.5H_z < (68.5H_z)$$

$$(2) \quad 5.OH_z < (186.OH_z)$$

$$(3) \quad 5.OH_z < (254.5H_z)$$

El análisis espectral por aproximación de primer orden en el acoplamiento de espines puede visualizarse fácilmente siguiendo la partición de las líneas del Esquema 1.

Los protones A y A' así como M y M' son químicamente equivalentes debido al igual medio ambiente en cada caso, asegurado por un plano de simetría que contiene la cadena de uniones Si—O—C—H y divide axialmente el anillo ftalocianina. El protón central x acopla su espín con los de las dos parejas protónicas vecinas AM y A'M'. Las constantes de acoplamiento pueden leerse directamente de la separación entre líneas de los espectros correspondientes a los derivados $PcSi [OCH(CH_2NMe_2)_2]_2$ y $PcSi [OCH(CH_2OEt)_2]_2$ de la Tabla 2.

Las constantes J_{AX} y $J_{A'X'}$ se toman de la distancia entre las líneas sucesivas de las bandas X, M ó A, mientras que la constante J_{MA} se mide desde el centro de las líneas 1 y 2 al centro de las líneas 3 y 4 correspondientes a los protones. La tabla 3 resume los valores de las constantes de acoplamiento observadas.

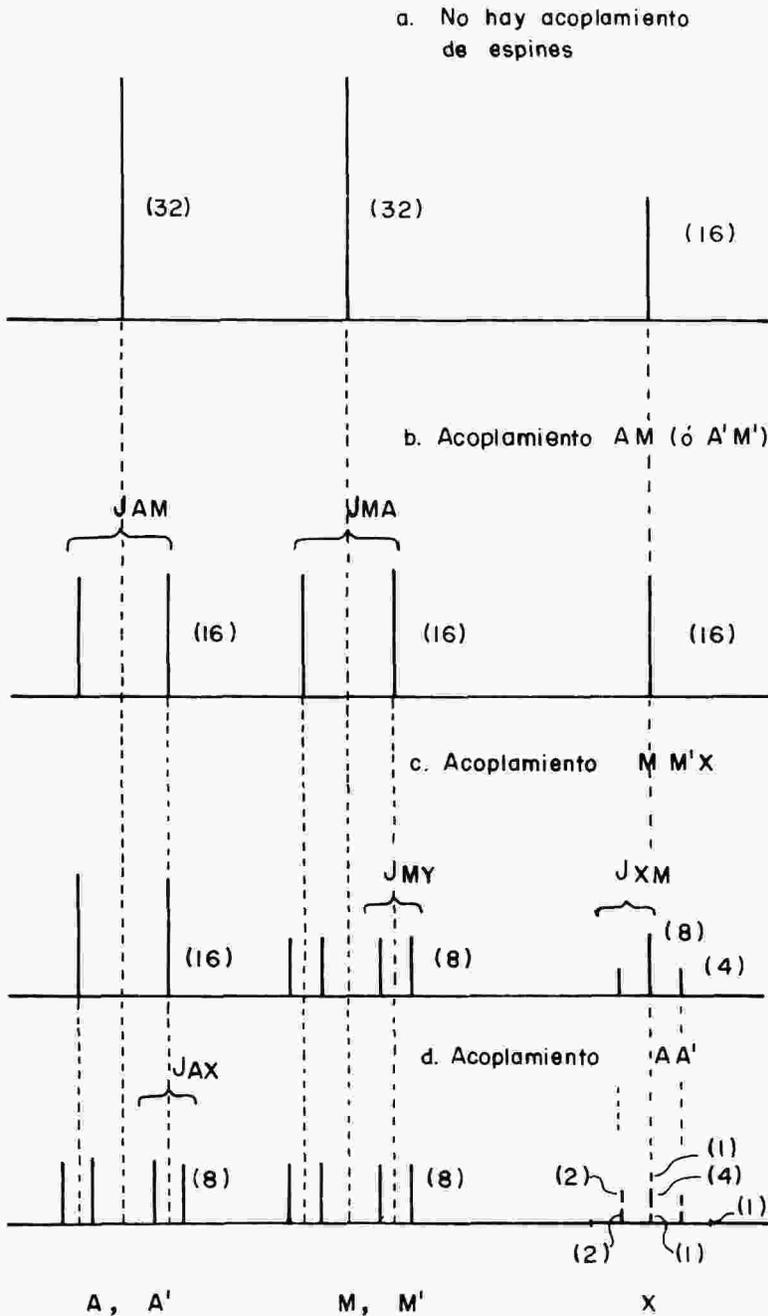
El hecho de que las líneas centrales de cada una de las dos bandas asignadas al par de protones metilénicos, de las moléculas correspondientes a $Y = NMe_2$ y $Y = OEt$, sean más intensas que las líneas externas, está indicando que en el acoplamiento de especies no está ocurriendo cruzamientos de estados energéticos ^{9b}. Para estos casos se debe cumplir la conocida fórmula (4) que da las intensidades relativas de las líneas externa/interna en un sistema AB o AX:

$$\text{ec. (4) } \text{intensidad línea 1/intensidad línea 2} = Q \cdot J / Q + J$$

en donde J es la distancia en cps entre las líneas 1 y 2, o 3 y 4; mientras Q es la distancia en cps entre las líneas 1 y 3, o 2 y 4. En las dos mo-

Esquema 1

REPRESENTACION DE ACOPLAMIENTO DE ESPIN E INTENSIDADES (), DE PRIMER ORDEN PARA SISTEMAS AM.Y. A'M''.



léculas $\text{PcSi} [\text{OCH}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)]_2$ y $\text{PcSi} [\text{OCH}(\text{CH}_2\text{OEt})_2]_2$ el conjunto de señales correspondientes a los protones metilénicos AM, si se ignora el acoplamiento con el protón metínico, aparecerá como se muestra en el esquema 1.b. La posición de cada señal doble A y M es el centro de las respectivas señales cuádruples luego del acoplamiento con el protón metínico (ver esquema 1.d.) y la intensidad de cada línea, es la suma de intensidades de sus componentes.

Tabla No. 3

LOS VALORES ABSOLUTOS DE LAS CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO
ENTRE LOS PROTONES DE LOS COMPUESTOS $\text{PcSi} [\text{OCH}(\text{CH}_2\text{Y})_2]_2$

Y	$\begin{array}{c} \text{H}_A \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H}_M \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_X \\ \\ \text{C} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_{A'} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H}_{M'} \end{array}$
	$J_{AM} = J_{A'M'}$	$J_{MX} = J_{M'X'}$	$J_{AX} = J_{A'X'}$
NMe ₂	13.0 cps	5.0 cps	5.0 cps
OEt	9.5 cps	5.0 cps	5.0 cps

En la tabla 4 se resume las posiciones e intensidades de las líneas, obtenidas, para los protones metilénicos, a partir de los datos de la tabla 1 y correspondientes a las moléculas con $\text{Y} = \text{NMe}_2$ y OEt . Para la primera molécula la relación de intensidades calculadas con base en la fórmula (4) es de $(98-13)/(98+13) = 0.77$ la cual es cercana a la observada directamente de las líneas $15/19 = 0.79$.

Para la segunda molécula el valor calculado es

$$(69-9)/(69+9) = 0.77 \text{ y el observado } 0.77 \text{ (líneas } 4/3).$$

La diferencia en el corrimiento químico, entre los centros de las señales de A y de M debe cumplir con la ecuación (5).

$$\text{ec. (5) } \Delta\delta = (Q^2 - J^2)^{1/2}$$

Para la molécula con $\text{Y} = \text{NMe}_2$ de la Tabla 4 el valor calculado es $(98^2 - 13^2)^{1/2} = 97.13$ cps y el valor observado es:

$(327 - 229.5) = 97.5$ cps. Para la molécula con $Y = \text{OEt}$ el valor calculado es $(69^2 - 9^2)^{1/2} = 68.4$ cps y el valor observado es $(427.7 - 359) = 68.7$ cps.

Tabla No. 4

POSICIONES E INTENSIDADES DE LAS LINEAS PARA LOS PROTONES METILENICOS NO ACOPLADOS CON EL METINICO EN COMPUESTOS DEL TIPO $\text{PcSi}[\text{OCH}(\text{CH}_2\text{Y})_2]_2$

Y	No. de línea	Posición cps.	Intensidad
NMe ₂	1	333.5	15
	2	320.5	19
	3	235.5	19
	4	223.5	14
OEt	1	432.5	14
	2	423.0	22
	3	363.5	22
	4	354.5	17

Si las constantes de acoplamiento entre los protones metilénicos se comparan en los dos compuestos, se observan los siguientes puntos 1) La cantidad J_{AM} en cps para el $\text{PcSi} [\text{OCH}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2]_2$ es de /13.0/ cps y cambia hasta /9.5/ cps, para el $\text{PcSi} \text{OCH}(\text{CH}_2\text{OEt})_2$ 2, 2) los grupos NMe₂ y OEt directamente unidos al carbono metilénico, actúan como polarizadores de electrones, principalmente a través de enlaces sigma, lo cual implica valores más positivos de J_{AM} a medida que el grupo tenga mayor acidez de Lewis. Por lo anterior es de esperarse que los protones metilénicos vecinos al grupo OEt posean J_{AM} más positivo que aquellos unidos al grupo NMe₂. Los valores numéricos obtenidos hacen prever que estudios experimentales¹⁰ tendientes a determinar el signo de las constantes J_{AM}' revelen valores negativos, esto es -13.0 cps y -9.5 cps. En las moléculas :



la no equivalencia entre los protones metilénicos se manifiesta en RMN como subespectros¹¹ AB,X.B'X'. Este tipo de sistemas ha sido objeto de importantes estudios que incluyen cálculos por aproximación de segundo orden 12, 13 y no recibirán aquí ulterior atención. La dife-

rencia con los dos casos tratados anteriormente debe atribuirse a la menor restricción en la rotación alrededor del enlace $\text{CH}-\text{CH}_2\text{Y}$ cuando $\text{Y}=\text{NH}_2$ o SH , comparativamente $\text{Y}=\text{NMe}_2$ o OEt .

BIBLIOGRAFIA

1. T.H. SIDDALL, J. Phys. Chem. **70**, 2249 (1966).
2. M.RHBAN, Tetraedron Letters. **3105**, (1966).
3. J.A. POPLÉ, W.G. SCHNEIDER, y H.J. BERNSTEIN "High-resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw-Hill Book Co., New York, 1959, pp. 387-399.
4. R.A. NEWMARK y C.H. SEDERHOLM, J. Chem. Phys. **43**, 602 (1965).
5. E.L. ELIEL y R.J.L. MARTIN, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 682 (1968).
6. F.R. JENSEN y B.H. BECK, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 3251 (1968).
7. J. BERNAL, "Ph. D. Dissertation" Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, 1974.
8. T.R. JANSON, A.R. KANE, J.F. SULLIVAN, K. KNOX y M.E. KENNEY J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5210 (1969).
9. D.J. PASTO y C.R. JOHNSON "Organic Structure Determination" Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J. (1969) a) p. 201 b) p. 203.
10. J.A. POPLÉ y A. BOTHNER-BY J. Chem. Phys **42** 1339 (1965)
11. F.A. Bovey, BOVEY, Chem. Eng. News, **43**, 98, (1965).
12. E.W. GARBISCH, Jr., J. Chem. Ed. **45**, 311, (1968),.
13. Ibid, **45**, 402. (1968).