

# COMPORTAMIENTO DE LA SEÑAL DEL METILENODIOXI EN LA SECUENCIA DE PULSOS DEPT.\*

Juan C. Martínez V.

Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, A.A. 14490, Santafe de Bogotá D.C., Colombia.

Keywords: Methylenedioxy, RMN  $^{13}\text{C}$ , DEPT.

## RESUMEN

En los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ , tomados con la secuencia de pulsos DEPT, el grupo metilenodioxí tiene un comportamiento diferente al de otros grupos  $\text{CH}_2$ , por lo cual se estudio la variación de las intensidades de su señal en función del ángulo de irradiación  $\theta$ .

## ABSTRACT

A different behavior is observed in the  $^{13}\text{C}$  NMR signal of the methylenedioxy group when the DEPT pulse sequence is used. The variation of the signal intensity as a function of the angle  $\theta$  was studied, for the methylenedioxy group and other  $\text{CH}_2$  groups.

## INTRODUCCION

En la última década se desarrollaron secuencias de pulsos, para el registro de espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ , que aumentaron la sensibilidad y aplicaciones de esta técnica en la determinación estructural de compuestos orgánicos. Una de las secuencias de pulsos, basada en la transferencia de polarización, de gran utilización actualmente, es la conocida como DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) (1)(2) la cual se muestra en la figura 1

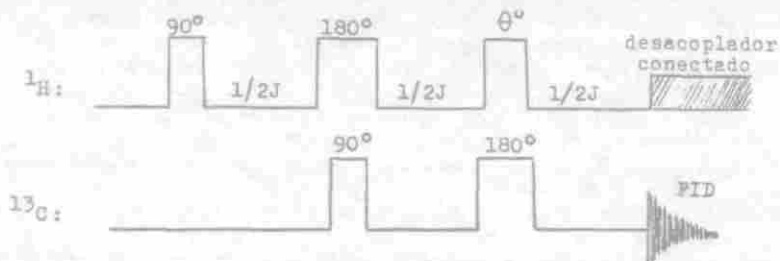


Figura 1 Secuencia de pulsos DEPT en la cual  $\theta$  es variable

La clasificación de las señales de un espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  como correspondientes a C, CH,  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  se realizaba con el espectro parcialmente desacoplado de hidrógeno (off-resonance), en el cual los acoplamientos carbono-hidrógeno a larga distancia son destruidos y los acoplamientos a una unión son reducidos en su valor. Este método tenía varias desventajas y actualmente esta clasificación se realiza con los espectros DEPT tomados con ángulos  $\theta$  de  $45^\circ$ ,  $90^\circ$  y  $135^\circ$ . Por combinación lineal de estos espectros es posible editar subspectros para los grupos CH,  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  (3), aplicando las

\* Dedicado al profesor Dr. Otto Richard Gottlieb en su 70<sup>o</sup> Aniversario.

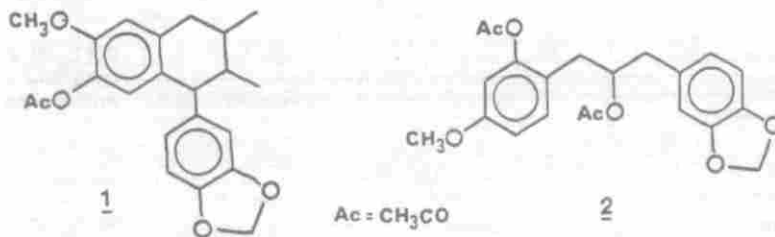
siguientes ecuaciones:

Subespectro CH = DEPT 90°

Subespectro CH<sub>2</sub> = DEPT 45° - DEPT 135°

Subespectro CH<sub>3</sub> = DEPT 45° + DEPT 135° - 0.707 DEPT 90°

Cuando se tomaron los espectros DEPT a sustancias que presentan grupos metilendioxi, se observó que no era posible obtener los subespectros correctos debido a la distorsión de las señales del CH<sub>2</sub> de este grupo. En este trabajo se presenta el estudio del comportamiento de la señal del grupo metilendioxi como una función del ángulo  $\theta$ , utilizando para ello los compuestos 1 y 2



#### RESULTADOS Y DISCUSION

Los espectros DEPT tomados a los compuestos 1 y 2 (figuras 2 y 3), lo mismo que los tomados a otros tales como: safrol, dimetoximetano, 2,3-dimetil-7-hidroxi-6-metoxi-1-(3',4'-metilendioxiifenil)naftaleno, 2,3-dimetil-6,7-dimetoxi-1-(3',4'-metilendioxiifenil)naftaleno, 2,3-dimetil-1-(4'-hidroxio-3'-metoxifenil)-4-(3'',4''-metilendioxiifenil)butano, 5-allyl-3-hidroxi-1-(3',4'-metilendioxiifenil)-2,3-dihidrobencofurano, 1-(3',4'-metilendioxiifenil)-2,3-dimetil-4-(4''-hidroxio-3'-metoxifenil)butan-1-ona, 2',4'-dihidroxio-3,4-metilendioxi-dihidrochalcona, (+)sesamina y (+)kobusina, mostraron las señales normales para los grupos CH, CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub> con una excepción en el grupo metilendioxi. Cuando se registran los espectros DEPT, usando como condiciones estandar para el tiempo de espera el valor correspondiente a un  $\nu_{13C-1H}$  de 138 Hz, en la mayoría de los casos, los grupos CH, CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub> son rápidamente distinguidos por un examen visual de dos espectros, ya que: a) el espectro DEPT a 90° muestra solo señales de los grupos CH y b) el espectro DEPT a 135° muestra las señales de los grupos CH y CH<sub>3</sub> con fase positiva y las de los grupos CH<sub>2</sub> con fase negativa. En las figuras 2 y 3 se observa que las

señales de los grupos CH<sub>2</sub>, en los espectros DEPT 135° tiene fase negativa, como era de esperarse, pero las correspondientes a grupos metilendioxi ( $\delta$  100.78 y 100.81) son de muy baja intensidad. Mucho más llamativo es observar que las señales de los grupos metilendioxi aparecen en el espectro DEPT a 90° como si se tratara de CH, comportandose en forma muy diferente a los CH<sub>2</sub> que no muestran esta señal en este espectro.

Debido a estas observaciones, se tomaron espectros de 1 y 2 con diferentes valores de  $\theta$  para conocer el comportamiento de la señal del metilendioxi en función de  $\theta$  y compararlo con el de otros CH<sub>2</sub>. El resultado se puede ver en la figura 4. Para un ángulo  $\theta$  de 90° la señal de -OCH<sub>2</sub>O- da una intensidad del orden del 50% del valor de máxima intensidad (la cual se obtiene a un ángulo de 50°) y no el valor cero que se obtiene para cualquier otro CH<sub>2</sub>. El valor de intensidad cero para el metilendioxi se obtiene a un ángulo  $\theta$  cercano a los 115° y los valores con fase negativa son de muy baja intensidad teniendo el máximo para ángulos  $\theta$  entre 135° y 145°.

Figura 2: Espectro de RMN<sup>13</sup>C normal y DEPT del compuesto 1

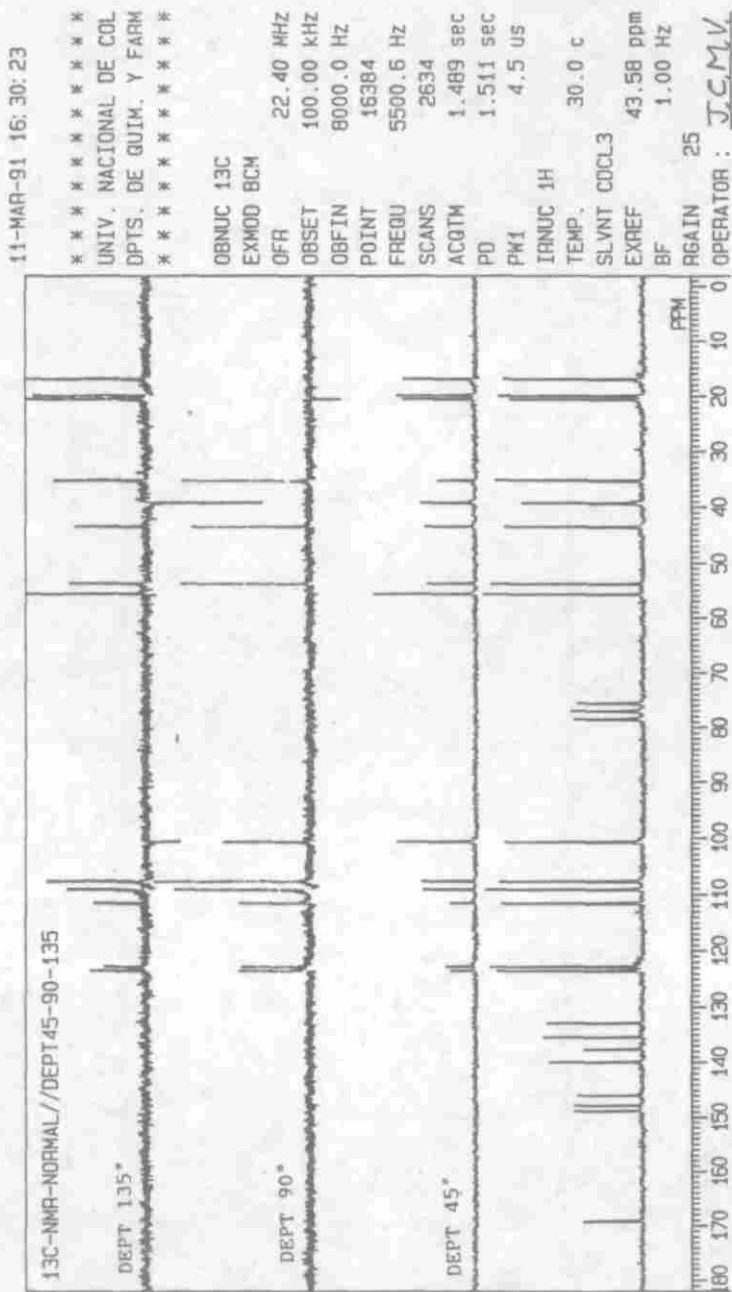
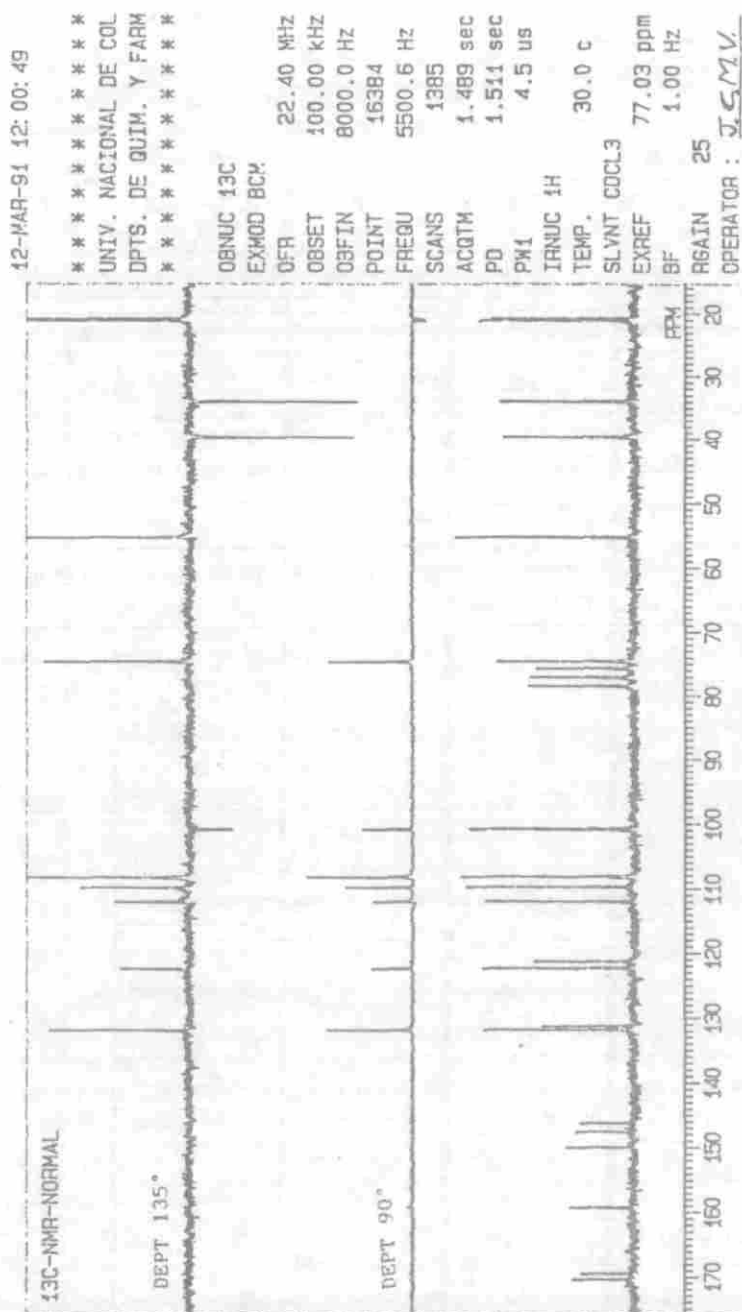


Figura 3: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  normal y DEPT del compuesto 2



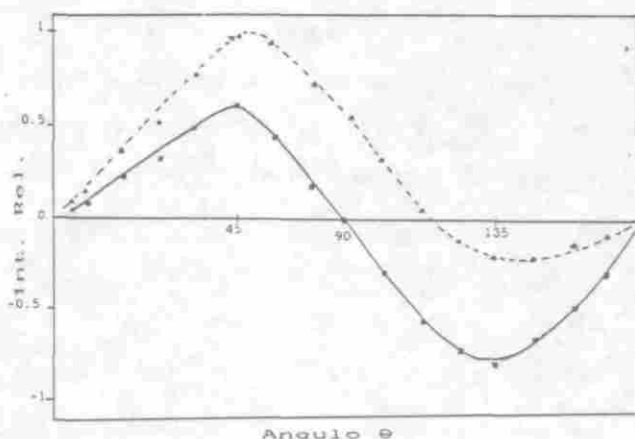


Figura 4. Promedio experimental de la intensidad de las señales (puntos) y curvas resultantes en función del ángulo  $\theta$  en la secuencia de pulsos DEPT con  $1/2J=3.6$  msec., para el metilendioxi (▲) y otros  $\text{CH}_2$  (■)

Este comportamiento propio del grupo metilendioxi y diferente a los demás grupos  $\text{CH}_2$ , es debido a que en la secuencia de pulsos se utiliza un valor de  $J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$  de 138 Hz que es un promedio cercano a la mayoría de las constantes de acoplamiento (125 a 150 Hz), pero lejano del valor de la constante de acoplamiento en el grupo metilendioxi (mayor de 170 Hz).

#### PARTE EXPERIMENTAL

Los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  fueron tomados utilizando soluciones de los compuestos en  $\text{CDCl}_3$ , en tubos de 5 mm y en un equipo JEOL-EX90 trabajando a 22,4 MHz. Los parámetros constantes usados en la secuencia de pulsos DEPT fueron: Pulsos de  $90^\circ$  para hidrógeno = 80 microsegundos, pulso de  $180^\circ$  para hidrógeno = 160 microsegundos, pulso de  $90^\circ$  para carbono-13 = 9 microsegundos, pulso de  $180^\circ$  para carbono-13 = 17 microsegundos, tiempo de espera  $1/2J = 3,6$  milisegundos. Para el estudio del comportamiento a diferentes valores de  $\theta$  se usaron soluciones al 25% de los compuestos 1 y 2 en  $\text{CDCl}_3$  y en todos los espectros registrados una acumulación de 500 FID con un tiempo de espera entre cada FID de 2 segundos. En el pulso para los diferentes ángulos  $\theta$  se usaron valores de 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140 y 150 microsegundos, correspondiendo los valores de 40, 80 y 120 microsegundos a los ángulos de  $45^\circ$ ,  $90^\circ$  y  $135^\circ$  respectivamente.

#### AGRADECIMIENTOS

Al programa de Fitoquímica del Departamento de Química y al programa de Farmacología de Productos Naturales del Departamento de Farmacia por su interés en la adquisición del equipo JEOL-EX90, y a COLCIENCIAS por la ayuda financiera. Al Departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia por la facilidades dadas y colaboración para la instalación del equipo.

#### BIBLIOGRAFIA

1. Dodrell, D.M.; Pegg, D.T.; Bendall, M.R. *J. Magn. Reson.* 1982, 48, 323.
2. Pegg, D.T.; Dodrell, D.T.; Bendall, M.R. *J. Chem. Phys.* 1982, 77, 2745.
3. Bendall, M.R.; Pegg, D.T. *J. Magn. Reson.* 1983, 53, 272.