

Eclética Química

Print version ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

Eclet. Quím. vol.24 São Paulo 1999

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46701999000100005>

Relações lineares múltiplas entre deslocamentos químicos em RMN ^{13}C de haletos alifáticos

Julio Toshimi DOYAMA*

Maria Teresinha Trovarelli TORNERO**

Massayoshi YOSHIDA***

RESUMO: Os deslocamentos químicos de RMN ^{13}C de carbonos a, b, g e d de 17 conjuntos de haletos (F, Cl Br e I) alifáticos, inclusive compostos mono, bi e tricíclicos, podem ser reproduzidos por uma equação linear de duas constantes e duas variáveis do tipo : $d_{\text{R-X}} = A \cdot d_{\text{R-X1}} + B \cdot d_{\text{R-X2}}$ onde A e B são constantes obtidas por regressão multilinear a partir de deslocamentos químicos de ^{13}C ; $d_{\text{R-X}}$, o deslocamento químico de ^{13}C do composto com halogênio (R-X); $d_{\text{R-X1}}$ e $d_{\text{R-X2}}$ deslocamentos químicos de outros haletos. Para brometos (R-X) alifáticos a melhor correlação foi obtida com os dados de fluoretos (R-X1) e iodetos (R-X2) com R^2 de 0,9989 e desvio médio absoluto (DM) de 0,39ppm. Para cloretos (R-X) a melhor correlação foi com dados de brometos (R-X1) e iodetos (R-X2) com R^2 de 0,9960 e DM de 0,76ppm. Para fluoretos (R-X) a melhor correlação foi com brometos (R-X1) e iodetos (R-X2) com R^2 de 0,9977 e DM de 1,10ppm e para iodetos (R-X) foi com fluoretos (R-X1) e brometos (R-X2) com R^2 de 0,9972 e desvio médio absoluto de 0,60 ppm.

PALAVRAS-CHAVE: Equação empírica; deslocamento químico; RMN ^{13}C ; haletos alifáticos

Introdução

Grant e Paul⁶ relataram, em um trabalho pioneiro relataram uma equação empírica que possibilitava prever os deslocamentos químicos em RMN de ^{13}C de moléculas orgânicas. Posteriormente surgiram inúmeros trabalhos^{1, 3-11} que na maioria são baseados em análises de regressão linear entre dados relacionados com estrutura molecular e deslocamento químico.

Com relação aos estudos dos deslocamentos químicos em RMN de ^{13}C de haletos alifáticos, destacam-se o trabalho de Wiberg et al.,¹⁴ que estudaram os efeitos de substituintes em 18 conjuntos de haletos (F, Cl, Br e I) alifáticos incluindo compostos cíclicos e bicíclicos, através de análise de fator que os levaram a dois conjuntos de parâmetros. Eychart⁴ relacionou os efeitos a de haletos primários e não haletos através de uma equação linear do tipo, $d_{\text{R-X}} = ax d_{\text{LA}} + A(1-ax)$.

Suryanarayana & Gasteiger¹² reproduziram os deslocamentos químicos em RMN de ^{13}C de halometanos através de uma equação linear com dois parâmetros. Esses mesmos autores,¹³ mais tarde, estudando os deslocamentos químicos dos carbonos a ,b ,g e d de 17 conjuntos de haletos alifáticos desenvolveram uma equação de quatro parâmetros que reproduz os deslocamentos químicos experimentais. Ainda neste trabalho, os autores destacam a natureza global da equação sugerida, ou seja, ela não trata os efeitos a ,b ,g e d separadamente e mesmo assim obtém uma equação com coeficiente de regressão 0,9714 e com desvio padrão de 4,85 ppm, para todos os carbonos desses haletos estudados.

Neste trabalho utilizou-se os deslocamentos químicos de RMN ^{13}C de 17 conjuntos de haletos (F, Cl, Br e I) e analisou-se os resultados da regressão linear múltipla existentes entre esses haletos e propõe-se equações lineares simples, semelhantes ao de Doyama & Yoshida,¹² que reproduzem os dados experimentais e que, por conseqüência, possam ser utilizados para uma previsão de deslocamentos químicos para haletos alifáticos.

Material e método

Os deslocamentos químicos experimentais de ^{13}C foram retirados do trabalho de Wilberg et al.,¹⁴ pois esses autores obtiveram os resultados a partir de espectros de RMN, registrados na mesma condição experimental. Foram utilizados para análise os dados dos carbonos a ,b , g e d de 17 conjuntos de haletos apresentados a seguir:

Utilizou-se o método dos mínimos quadrados para ajuste de regressão linear múltipla relacionando os dados de cada tipo de haleto (variável independente) com os outros 2 restantes (variáveis dependentes), estes combinados dois a dois, totalizando-se assim 12 (4X3) equações com n=62. Foram realizadas mais 48 [4X(4X3)] equações dividindo-se os dados de cada tipo de haleto de acordo com os efeitos a (n=17), b (n=18), g -d (n=27) e b -g -d (n=45).

Resultado e discussão

Foram ajustadas regressões linear múltipla para explicar a relação entre os deslocamentos químicos de um tipo de haleto em função de outros dois. As equações ajustadas foram, portanto, do tipo:

$$d_{\text{R-X}} = A * d_{\text{R-X1}} + B * d_{\text{R-X2}}$$

na qual A e B são constantes

A maioria das equações obtidas mostraram bons coeficientes de correlação e dentre as que envolvem carbonos de fluoretos as melhores foram com brometos e iodetos, representadas pelas

equações 11 à 15 (Tabela 2), obtendo-se para esses casos desvios médios absolutos $\leq 1,10$ ppm. Para cloretos, as melhores correlações foram obtidas com brometos e iodetos, representadas pelas equações 26 à 30 e também com fluoretos e brometos (equações 16 a 19), com desvio médio absoluto $\leq 0,76$ ppm. Os brometos se relacionam muito bem com fluoretos e iodetos (equações 36 a 40) e desvio médio absoluto $\leq 0,39$ ppm e também com cloretos e iodetos (equações 41 a 45) com desvio médio absoluto $\leq 0,55$ ppm. Os iodetos mostraram boa correlação com fluoretos e brometos (equações 51 a 55) com desvio médio absoluto $\leq 0,60$ ppm e também com fluoretos e cloretos (equações 56 e 59) com desvio médio absoluto $\leq 1,00$ ppm.

Tabela 1 - Conjunto de haletos, número e abreviações dos 17 conjuntos de haletos utilizados

Nº	HALETOS ALIFÁTICOS (X=F, Cl, Br e I)
1	METIL-X
2	ETIL-X
3	n-PROPIL-X
4	n-BUTIL-X
5	i-PROPIL-X
6	t-BUTIL-X
7	3-X-PENTIL
8	3-ETIL-3-X-PENTIL
9	CICLOBUTIL-X
10	CICLOPENTIL-X
11	CICLOHEXIL-X
12	<i>exo</i> -2-X-NORBORNIL
13	7-X-NORBORNIL
14	1-X-BICICLOCTIL
15	1-X-BICICLONONIL
16	1-X-ADAMANTIL
17	2-X-ADAMANTIL

Tabela 2 - Coeficientes (A,B) das equações para cálculo dos deslocamentos químicos (RMN ¹³C) obtidas da regressão linear múltipla, coeficientes de determinação (R²), desvio médio absoluto (DM), e as posições relativas ao halogênio do conjunto de carbonos considerados na regressão.

Eq.(nº)	X	X ₁	X ₂	A	B	R ²	DM	Dmáx	pos
1	F	Cl	Br	3,551768	-2,28485	0,9145	1,65	5,84	α
2	F	Cl	Br	2,450336	-1,52249	0,9952	0,83	1,85	β
3	F	Cl	Br	2,775981	-1,77649	0,9842	0,79	3,48	γδ
4	F	Cl	Br	2,943168	-1,97624	0,9761	1,19	2,23	βγδ
5	F	Cl	Br	1,346177	-3,25255	0,9716	3,69	17,1	α.βγδ
6	F	Cl	I	1,961277	-0,81719	0,9436	0,85	4,46	α
7	F	Cl	I	1,517641	-0,57881	0,9959	0,42	0,77	β
8	F	Cl	I	1,653235	-0,65582	0,9832	0,82	2,05	γδ
9	F	Cl	I	1,768173	-0,79162	0,9812	1,03	2,98	βγδ
10	F	Cl	I	2,043039	-1,01344	0,9923	1,83	9,56	α.βγδ
11	F	Br	I	2,811049	-1,81480	0,9373	1,10	3,26	α
12	F	Br	I	2,397405	-1,444821	0,9957	0,40	1,04	β
13	F	Br	I	2,485914	-1,49471	0,9767	0,98	3,51	γδ
14	F	Br	I	2,665567	-1,68647	0,9818	0,94	2,99	βγδ
15	F	Br	I	2,819151	-1,8313	0,9977	1,10	3,54	α.βγδ
16	Cl	F	Br	0,279042	0,647382	0,9979	0,45	1,68	α
17	Cl	F	Br	0,355941	0,666929	0,9994	0,79	1,56	β
18	Cl	F	Br	0,270665	0,725573	0,9983	0,29	0,48	γδ
19	Cl	F	Br	0,221122	0,779488	0,9984	0,30	0,75	βγδ
20	Cl	F	Br	0,213674	0,769421	0,9956	0,79	3,79	α.βγδ
21	Cl	F	I	0,509274	0,417878	0,9955	0,69	2,28	α
22	Cl	F	I	0,62805	0,406935	0,9985	0,85	1,65	β
23	Cl	F	I	0,526167	0,46987	0,9940	0,45	1,77	γδ
24	Cl	F	I	0,486353	0,516743	0,9954	0,52	1,46	βγδ
25	Cl	F	I	0,486365	0,499905	0,9942	0,90	4,59	α.βγδ
26	Cl	I	Br	1,433023	-0,50831	0,9981	0,47	1,16	α
27	Cl	I	Br	1,573931	-0,56516	0,9997	0,75	2,01	β
28	Cl	I	Br	1,528385	-0,53153	0,9987	0,23	0,67	γδ
29	Cl	I	Br	1,482722	-0,48228	0,9981	0,21	0,69	βγδ
30	Cl	I	Br	1,373757	-0,39363	0,9960	0,76	3,16	α.βγδ
31	Br	F	Cl	-0,42631	1,537444	0,9971	0,68	2,65	α
32	Br	F	Cl	-0,48183	1,453004	0,9986	0,78	1,98	β
33	Br	F	Cl	-0,31564	1,322198	0,9966	0,41	1,01	γδ
34	Br	F	Cl	-0,23587	1,238295	0,9971	0,38	1,10	βγδ
35	Br	F	Cl	-0,26716	1,28548	0,9912	0,99	4,90	α.βγδ
36	Br	F	I	0,355275	0,646537	0,9986	0,35	0,95	α
37	Br	F	I	0,396386	0,619816	0,9994	0,16	0,43	β
38	Br	F	I	0,329503	0,668926	0,9963	0,35	1,37	γδ
39	Br	F	I	0,324137	0,677157	0,9980	0,31	1,28	βγδ
40	Br	F	I	0,354046	0,650426	0,9989	0,39	1,25	α.βγδ
41	Br	Cl	I	0,697489	0,355198	0,9995	0,33	0,81	α
42	Br	Cl	I	0,628835	0,365117	0,9999	0,07	0,17	β
43	Br	Cl	I	0,636529	0,364804	0,9994	0,14	0,44	γδ
44	Br	Cl	I	0,655497	0,343082	0,9996	0,14	0,44	βγδ
45	Br	Cl	I	0,724713	0,290093	0,9975	0,55	2,38	α.βγδ
46	I	F	Cl	-1,20275	2,368589	0,9916	1,59	5,63	α
47	I	F	Cl	-1,33869	2,274283	0,9924	0,82	1,65	β
48	I	F	Cl	-0,81189	1,82768	0,9725	0,98	2,56	γδ
49	I	F	Cl	-0,73401	1,741919	0,9853	0,94	2,27	βγδ
50	I	F	Cl	-0,95148	1,971525	0,9704	1,74	9,26	α.βγδ
51	I	F	Br	-0,54743	1,543102	0,9981	0,53	1,77	α
52	I	F	Br	-0,61280	1,589992	0,9985	0,24	0,69	β
53	I	F	Br	-0,4229	1,42786	0,9913	0,51	1,95	γδ
54	I	F	Br	-0,43517	1,436905	0,9960	0,46	1,89	βγδ
55	I	F	Br	-0,54209	1,535364	0,9972	0,60	1,90	α.βγδ
56	I	Cl	Br	-1,95164	2,801936	0,9977	1,00	2,22	α
57	I	Cl	Br	-1,65018	2,668313	0,9991	0,81	1,67	β
58	I	Cl	Br	-1,54239	2,541788	0,9957	0,39	1,22	γδ
59	I	Cl	Br	-1,65638	2,665299	0,9970	0,38	1,29	βγδ
60	I	Cl	Br	-2,33736	3,315825	0,9684	1,98	7,68	α.βγδ

Com relação à deslocamentos químicos de cloretos e brometos, Doyama & Yoshida² relataram uma possível relação existente entre as absorções de alguns haletos alifáticos e propuseram uma equação, semelhante a proposta neste trabalho, para calcular deslocamentos químicos de cloretos em função dos dados de absorções de fluoretos e iodetos, cujos coeficientes (A e B) obtidos empiricamente foram 0,47 e 0,53. Para calcular deslocamentos químicos de brometos em função de absorções de fluoretos e iodetos os coeficientes (A e B) foram 0,35 e 0,65. Esses coeficientes empiricamente ajustados, estão muito próximos dos obtidos neste trabalho para cloretos (equação 21 a 25) e também para brometos (equação 36 a 40). Entretanto neste presente trabalho utilizou-se uma base de dados muito maior (248 deslocamentos químicos de 68 haletos diferentes) tornando as equações obtidas por regressão linear múltipla mais representativa e significativa para os haletos alifáticos, além disso ajustou-se equações tanto para calcular fluoretos quanto iodetos.

Os cálculos mostram que quanto mais abrangente for a escolha do conjunto de dados menor é a precisão de dados e vice-versa.

Conclusão

Os deslocamentos químicos em RMN ¹³C, de haletos (F, Cl, Br e I) alifáticos, podem ser calculados através de uma equação linear simples com duas variáveis e duas constantes.

O melhor conjunto de coeficientes para a equação que calcula absorções em fluoretos foi obtido com dados de cloretos e iodetos, para cloretos foi com brometos e iodetos, e, para brometos foi com fluoretos e iodetos e para iodetos foi com fluoretos e brometos.

Os coeficientes sugeridos por Doyama & Yoshida,² para se calcular absorções de cloretos e brometos estão em concordância com os obtidos neste trabalho apesar do pequeno número de compostos considerados.

A maioria das equações obtidas além de calcular com pequenos desvios e alto coeficiente de correlação, mostraram ser invariáveis com relação a efeito do átomo pesado, grau de substituição do carbono e tipo de cadeia.

DOYAMA, J. T., TORNERO, M. T. T., YOSHIDA, M. Multilinear relations between ¹³C NMR chemical shifts of aliphatic halides. *Ecl. Quím. (São Paulo)*, v.24, p.61-68, 1999.

ABSTRACT: The ¹³C NMR chemical shifts of the a , b , g and d carbons of 17 sets of aliphatic halides (F, Cl, Br and I), including mono, bi and tricyclic compounds, can be reproduced by a linear equation composed with two constants and two variables: $d_{R-X} = A * d_{R-X1} + B * d_{R-X2}$, where A and B are constants derived from multilinear regression of ¹³C chemical shifts observed; d_{R-X} , the chemical shifts of aliphatic halide (R-X) and d_{R-X1} , d_{R-X2} the chemical shifts of other halides. Were observed better correlation for aliphatic bromides (R-X) by using data of aliphatic fluorides

(R-X1) and aliphatic iodides (R-X2), resulting R^2 of 0.9989 and average absolute deviation (AVG) of 0.39 ppm. For the chlorides (R-X), the better correlation were observed by using data of bromides (R-X1) and iodides (R-X2), R^2 of 0.9960 and AVG of 0.76ppm. For the fluorides (R-X) were observed better correlation with data of bromides (R-X1) and iodides (R-X2), R^2 of 0.9977 and AVG of 1.10 ppm. For the iodides (R-X) were observed better correlation with data of fluorides (R-X1) and bromides (R-X2), R^2 of 0.9972 and AVG of 0.60.

KEYWORDS: Empiric equation; chemical shifts; ^{13}C NMR; aliphatic halide.

Referências bibliográficas

- 1 BUCCI, P., Tentative interpretation of ^{13}C and ^1H NMR chemical shifts in simple methyl and ethyl derivatives, *J. Am. Chem. Soc.(Easton)*, v.90, p.252-254, 1968.
- 2 DOYAMA, J. T., Estudo dos efeitos de alguns substituintes em RMN de ^{13}C , São Paulo, 1989, 74p. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Instituto de Química Universidade de São Paulo.
- 3 EGGERT, H., VanANTWERP, L. C., BHACCA, S. N., DJERASSI, C., Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of hydroxy steroids, *J. Org. Chem.(Washington)*, v.41, p.71-78, 1976.
- 4 EJCHART, A., Substituent effects on ^{13}C NMR chemical shifts in the saturated framework of primary aliphatic derivatives, *Org. Magn. Reson.(London)*, v.13 p.368-371, 1980.
- 5 EJCHART, A., Substituent effects on ^{13}C NMR 2. chemical shifts in the saturated framework of secondary aliphatic derivatives *Org. Magn. Reson.(London)*, v.15 p.22-24, 1981.
- 6 GRANT, D. M., PAUL, E. G., Carbon 13 magnetic resonance II. chemical shift data for the alkanes, *J. Am. Chem. Soc.(Easton)*, v.86, p.2984-90, 1964.
- 7 JAIME, C., Empirical computation of ^{13}C NMR chemical shifts, *Magn. Reson. Chem.(London)*, v.28, p.42-46, 1990.
- 8 LITCHMAN, W. M., GRANT, D. M., Carbon-13 magnetic resonance structural and electronic effects on the carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of the halogen-substituted methanes, *J. Am. Chem. Soc.(Easton)*, v.90, p.1400-1405, 1968.
- 9 RITTNER, R. e BRAIBANTE M. E.F., Carbon-13 NMR chemical shift substituent effects 8- 3- monosubstituted 2-methylpropenes, *Magn. Reson. Chem.(Easton)*, v.30, p.420-424, 1992.
- 10 ROBERTS, J. D., WEIGERT, F. J., KROSHWITZ, J. I., REICH, J. J., Nuclear magnetic resonance spectroscopy. carbon-13 chemical shifts in acyclic and alicyclic alcohols *J. Am. Chem. Soc.(Easton)*, v.92, p.1338-47, 1970.
- 11 SCHNEIDER, H. J., GSCHWENDTNER, W., Polar and steric long-range transmission effects in cholestanes cholestenes, and 9-substituted decalins. Carbon-13 nuclear magnetic resonance shifts and force field and linear electric field calculation, *J. Org. Chem.(Washington)*, v.47, p.4216-4221,

1982.

12 SURYANARAYANA, I., GASTEIGER, J., A quantitative empirical treatment of ^{13}C NMR chemical shifts variation an successive substitution of methane by halogen atoms, *Magn. Reson. Chem. (London)*, v.23, p.156-157, 1985.

13 SURYANARAYANA, I., GASTEIGER, J., Quantitative empirical treatment of ^{13}C NMR chemical shifts of aliphatic halides, *Magn. Reson. Chem.(London)*, v.29, p.975-984, 1991.

14 WILBERG, K. B., PRATT, W. E., BAILEY, W. F., Nature of substituent effects in NMR spectroscopy 1. Factor analysis of carbon-13 chemical shifts in aliphatic halides, *J. Org. Chem. (Washington)*, v.45, P.4936-47, 1980.

Recebido em 21.12.1998.

Aceito em 28.3.1999

* Departamento de Química e Bioquímica – Instituto de Biociências - UNESP-18618-000 – BOTUCATU –SP - Brasil.

** Departamento de Bioestatística - Instituto de Biociências - UNESP-18618-000 – BOTUCATU – SP- Brasil.

*** Departamento de Química Orgânica - Instituto de Química - UNESP-14800-900 - Araraquara – SP – Brasil.