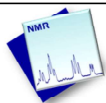


Espectroscopia Molecular



Ressonância Magnética Nuclear RMN

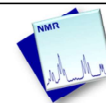
Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

RMN de ^{13}C

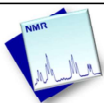
Não presencial

Andreia Valente
amvalente@ciencias.ulisboa.pt
Gab - 8.5.34

RMN de ^{13}C

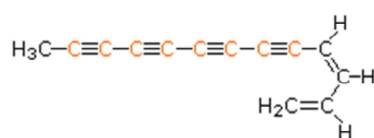


Espectroscopia de RMN de ^{13}C

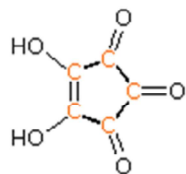


Há situações em que os espectros de RMN de ^1H dão pouca informação.

Ex: Quando uma parte significativa da molécula não tem ligações C-H:



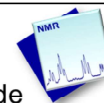
a polyacetylene from *Dahlia*



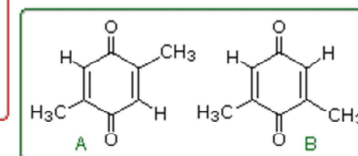
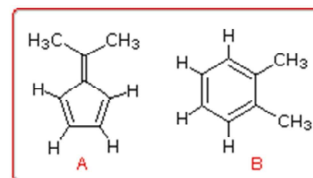
croconic acid

3

Espectroscopia de RMN de ^{13}C



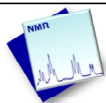
... ou quando a interpretação dos espectros de próton é ambígua:



Nestes casos, a espectroscopia de **NMR de ^{13}C** é indispensável!

4

RMN de carbono



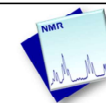
- ^{12}C não é ativo em NMR ($I = 0$)
- ^{13}C ($I = 1/2$) é o único isótopo de carbono ativo em NMR
- $^{13}\text{C} \sim 1,1\%$ dos átomos de carbono na natureza
- $\gamma(^{13}\text{C}) / \gamma(^1\text{H}) \sim 1/4 \Rightarrow \Delta E$ pequeno entre os estados α e β
 \Rightarrow baixa sensibilidade
- Núcleos de ^{13}C são cerca de 6400 vezes menos sensíveis que os de ^1H

Implicações gerais: espectros de ^{13}C NMR requerem mais tempo de aquisição e/ou amostras mais concentradas.

- Gama de desvios químicos típica: **0 - 220 ppm**
- Referência ($\delta=0$) = $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (TMS)

5

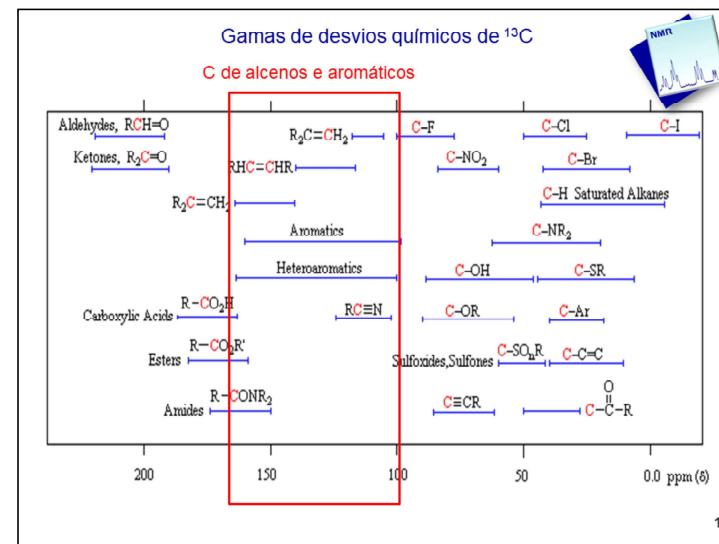
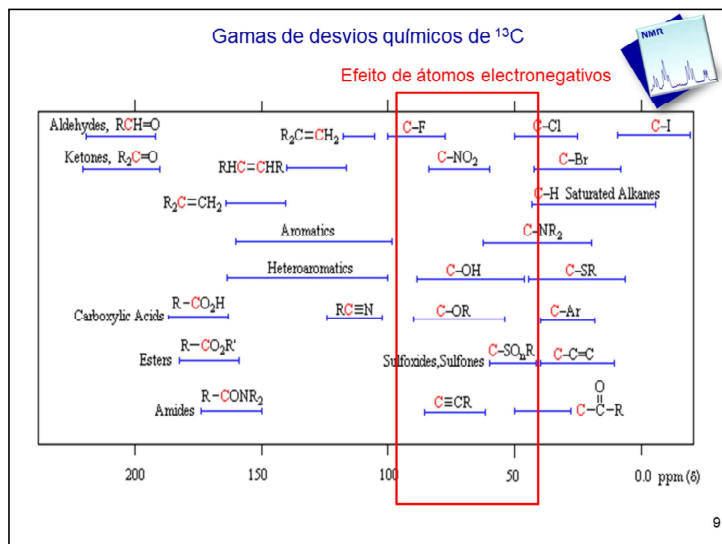
RMN de ^{13}C



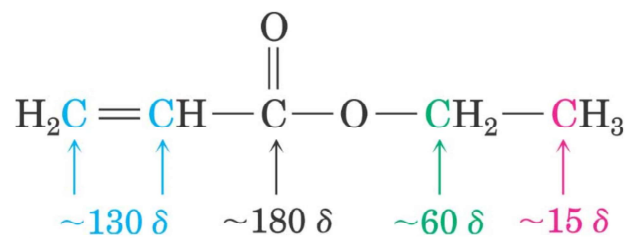
- Efeitos de blindagem paramagnética significativos \Rightarrow as ressonâncias do ^{13}C têm uma gama maior de desvios químicos (geralmente **0 - 220 ppm** relativamente ao TMS).
- Os desvios químicos de ^{13}C são afectados pela electronegatividade dos átomos próximos (\sim RMN de ^1H).

Embora seja mais difícil correlacionar os desvios químicos de ^{13}C com a electronegatividade dos substituintes, de um modo geral, **O, N, halogéneos**, etc, **decrecem a densidade electrónica \Rightarrow desblindam os núcleos de ^{13}C (o sinal move-se para $>$ frequências).**

6



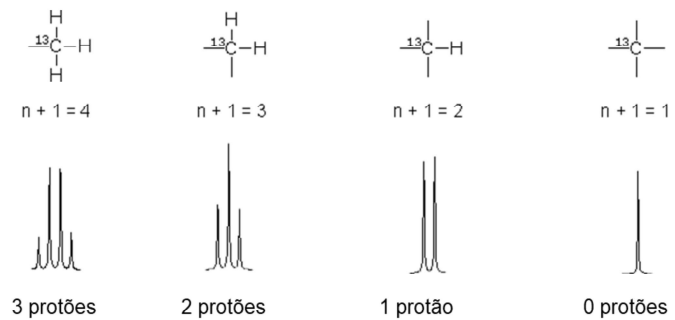
RMN de ^{13}C – exemplos de desvios químicos (δ)



13

Acoplamento $^{13}\text{C}-^1\text{H}$

Multiplicidade = $n+1$ ($2n+1$)



14

Tal como para o ^1H RMN a multiplicidade traduz-se pela regra $n+1$.

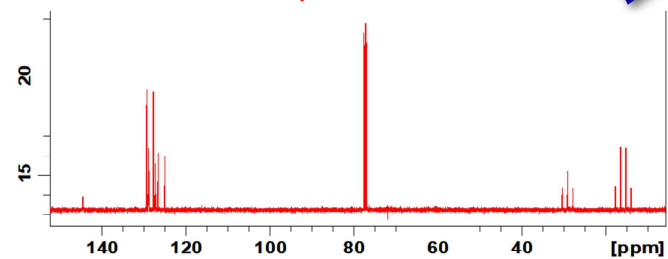
Constantes de acoplamento típicas a uma ligação (1J)

Tipo	1J (Hz)
$^{13}\text{C}-^1\text{H}$	110 - 270
sp^3	115 - 125
sp^2	150 - 170
sp	240 - 270
$^{13}\text{C}-^{19}\text{F}$	165 - 370
$^{13}\text{C}-^{31}\text{P}$	48 - 56
$^{13}\text{C}-\text{D}$	20 - 30

15

Espectro de RMN de ^{13}C do etilbenzeno

Com acoplamento $^{13}\text{C}-^1\text{H}$

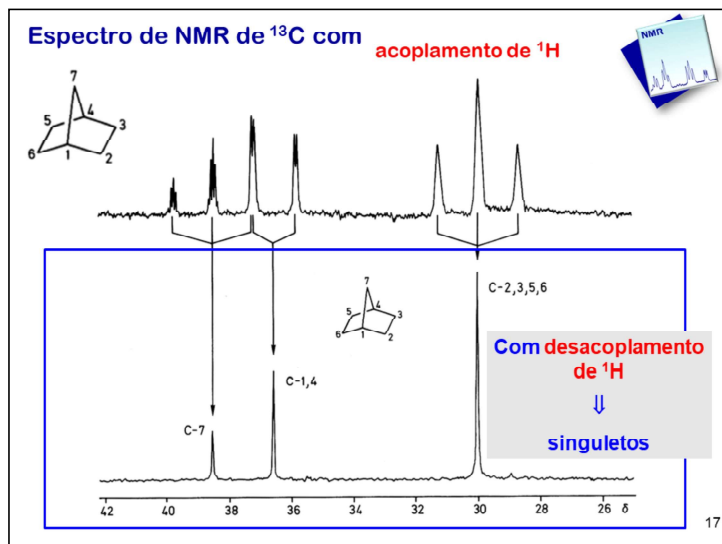


Protões ligados a átomos de carbono desdobram os sinais do ^{13}C em $n+1$ linhas, com J_{CH} 130 – 270 Hz

⇒ Espectros complexos

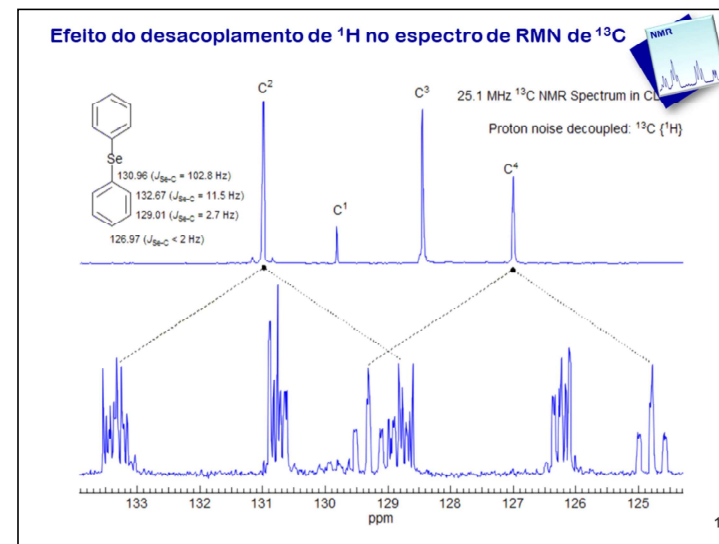
16

No entanto, como se pode ver na seguinte imagem o espectro de ^{13}C de uma molécula tão simples como o etilbenzeno torna-se muito complicado uma vez que os sinais de ^{13}C se desdobram em $n+1$ linhas com constantes de acoplamento de J_{CH} 130 – 270 Hz. Mas não desesperem, pois há uma solução!



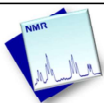
A solução é traçarem-se espectros de ^{13}C desacoplados de ^1H , ou seja, todos os sinais são singletos em vez de obedecerem à regra $n+1$.

Como se pode ver na imagem acima temos o espectro de ^{13}C com acoplamento de ^1H , enquanto que em baixo temos o espectro desacoplado de ^1H em que todos os sinais são singletos.



Aqui neste exemplo pode ver-se facilmente os efeitos do desacoplamento de ^1H no espectro de ^{13}C .

Desacoplamento Heteronuclear - X{¹H}



▪ A remoção de todos os acoplamentos ¹H-¹³C durante a aquisição de espectros de ¹³C concentra toda a intensidade de ressonância de um átomo de carbono num pico apenas, conduzindo a um aumento significativo da intensidade do sinal e simplificando o espectro.

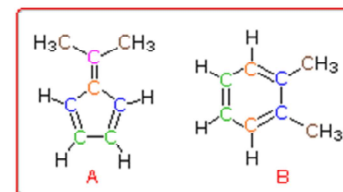
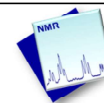
▪ **Os sinais de carbonos com H ligados aumentam mais de intensidade**

⇒ **A aquisição de espectros de ¹³C com desacoplamento de prótons, ¹³C{¹H}, é universalmente utilizada:**

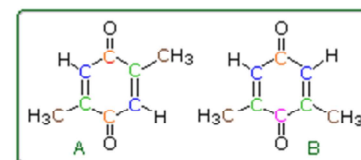
“broad band decoupling”

19

A espectroscopia de RMN de ¹³C - permite distinguir os isómeros A de B nos exemplos seguintes



A - 5 sinais
B - 4 sinais



A - 4 sinais
B - 5 sinais

20

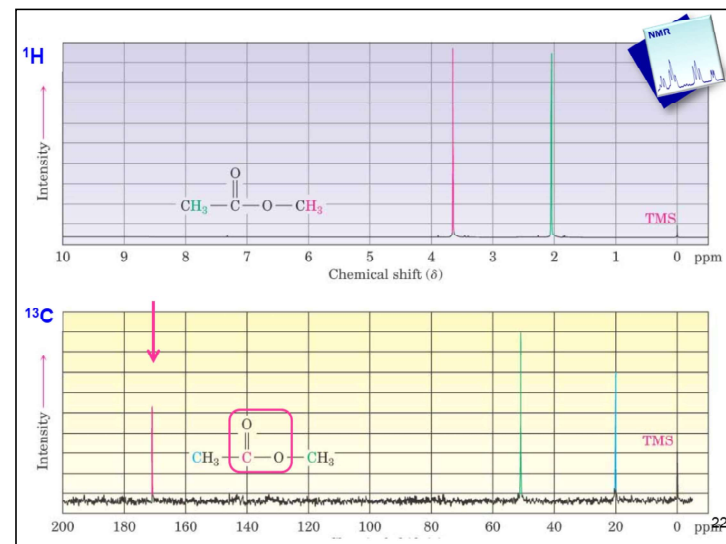
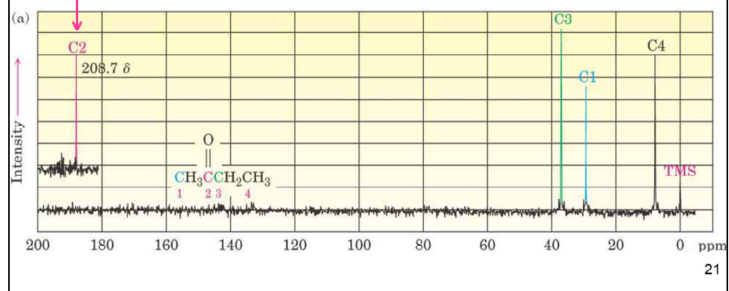
RMN de ^{13}C

Desvios químicos

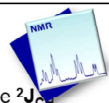
- δ C sp^3 : ~ 0 – 50 ppm;
- δ C sp^2 : ~ 100 – 220 ppm
- δ C(=O): ~ 160 – 220 ppm

Ex.: espectro de **2-butanona**

- o sinal do C=O aparece no extremo esquerdo ($\delta > 200$ ppm)



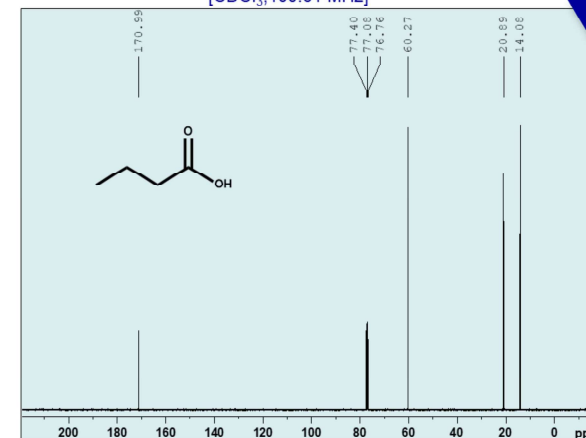
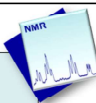
Espectros de RMN de ^{13}C - resumo



- Nos espectros de ^{13}C observam-se acoplamentos C-H, além de $^2J_{\text{CH}}$ para $^{13}\text{C}-\text{C}-^1\text{H}$ e $^3J_{\text{CH}}$ para $^{13}\text{C}-\text{C}-\text{C}-^1\text{H}$ (0 - 60 Hz)
⇒ os espectros de ^{13}C têm sobreposições complexas e difíceis de interpretar
⇒ uso de *broad band decoupling* (CPD): irradiação e saturação dos sinais de ^1H e detecção dos sinais de ^{13}C
Nos espectros de ^{13}C comuns com desacoplamento de prótons ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$), todos os sinais são singletos, excepto se a molécula tiver outros núcleos activos, como ^2H , ^{19}F , ^{31}P ,...
- Em espectros de rotina, **as intensidades dos sinais não têm correlação com o nº de C** devido a tempos de relaxação de ^{13}C longos (estado excitado para estado fundamental)
⇒ **os sinais não são integrados.**
- Sobreposição de sinais é muito menos comum que para NMR de ^1H ⇒ é mais fácil determinar quantos tipos de carbonos estão presentes.

23

Ex3: Como Indicar os dados de RMN de ^{13}C para o acetato de etilo [CDCl_3 , 100.61 MHz]



NMR de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100.61 MHz), δ (ppm): 171.0 (CO); 60.3 (CO- CH_2); 20.9 (CO- CH_3); 14.1 (CH_2CH_3).

24