

Módulo 3 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Parte 3 – Espectroscopia de RMN de ^{13}C



Lucas Raposo Carvalho

Instituto de Física e Química (IFQ)

Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI)

QUI070 - Métodos Físicos de Análise, 2025.1



Sumário

1. O núcleo de ^{13}C : abundância isotópica e sensibilidade
2. Deslocamentos químicos de ^{13}C
3. Acoplamento spin-spin ^{13}C - ^1H e espectros desacoplados
4. Intensificação por efeito nuclear Overhauser (NOE)
5. Distortionless Enhancement by Polarization Transfer (DEPT)
6. ^{13}C e solventes deuterados
7. Acoplamentos spin-spin ^{13}C - ^{19}F e ^{13}C - ^{31}P

1. O núcleo de ^{13}C : abundância isotópica e sensibilidade

Análises de RMN de carbono possuem um grande problema devido à **abundância isotópica** do isótopo sensível à técnica.

Isótopo	p	n	I	Abundância isotópica (%)	γ_{N} ($10^6 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
^{12}C	6	6	0	98,93	0
^{13}C	6	7	1/2	1,07	67,2828
^{14}C	6	8	0	Traço	0

Como a abundância isotópica do nuclídeo sensível é baixa, a **probabilidade** de existir em uma molécula também será baixa.

Espectros de RMN de ^{13}C **não** serão oriundos de **uma única** molécula, pois a probabilidade de se encontrar um **segundo** ^{13}C é desprezível.

1. O núcleo de ^{13}C : abundância isotópica e sensibilidade

A **intensidade** de sinais de ^{13}C é aproximadamente 6000 vezes menor que os observados para ^1H :

1. Abundância isotópica do ^1H (99,9885 %) é maior que do ^{13}C (1,07 %);
2. $\gamma_{\text{N}}(^1\text{H}) > \gamma_{\text{N}}(^{13}\text{C})$. Então, o **excesso** de população para o ^{13}C é menor que para o ^1H , diminuindo a intensidade de **M**.

Solução: Aquisição de um número consideravelmente maior de espectros para ^{13}C , o que é mais trivial atualmente com a transformada de Fourier.

Importante: $\gamma(^1\text{H}) \sim 4 \times \gamma(^{13}\text{C})$

300 MHz para ^1H : 75 MHz para ^{13}C

$$\boxed{\omega_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}} \quad \omega_0(^1\text{H}) = \frac{\gamma(^1\text{H}) B_0}{2\pi} = \frac{(4 \times \gamma(^{13}\text{C})) B_0}{2\pi} = 4 \times \omega_0(^{13}\text{C})$$

1. O núcleo de ^{13}C : abundância isotópica e sensibilidade

A **intensidade** de sinais é normalmente medida pela **razão sinal/ruído**, comumente chamada de SINO (*signal to noise ratio*):

$$\text{sino} = NT_2\gamma_{\text{exc}} \left(\frac{\sqrt[3]{B_0} \times \gamma_{\text{det}} \sqrt{ns}}{T} \right)$$

N : Número de spin (concentração da amostra); ns : Número de *scans* (análises);

T_2 : Tempo de relaxação transversal (tamanho);

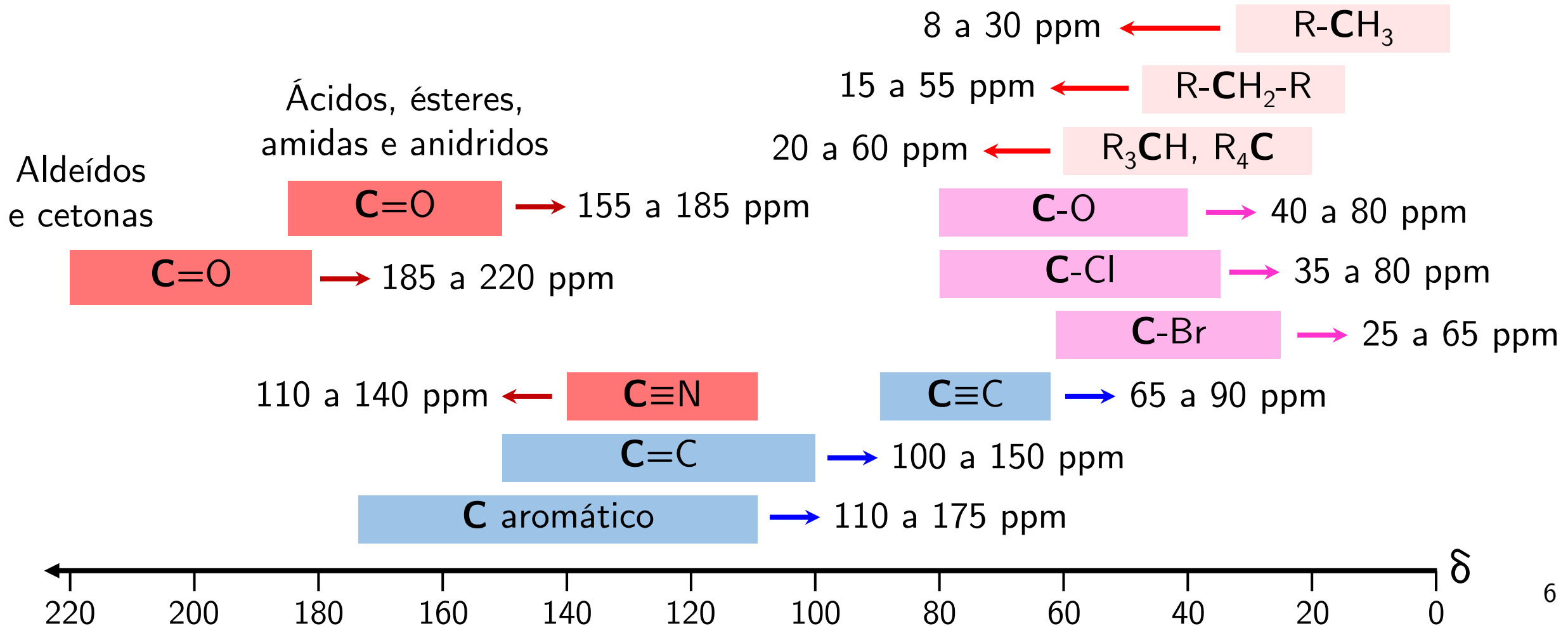
γ_{exc} : Razão magnetogírica do núcleo **excitado**; T : Temperatura da sonda;

B_0 : Campo magnético do aparelho;

γ_{exc} : Razão magnetogírica do núcleo **detectado**;

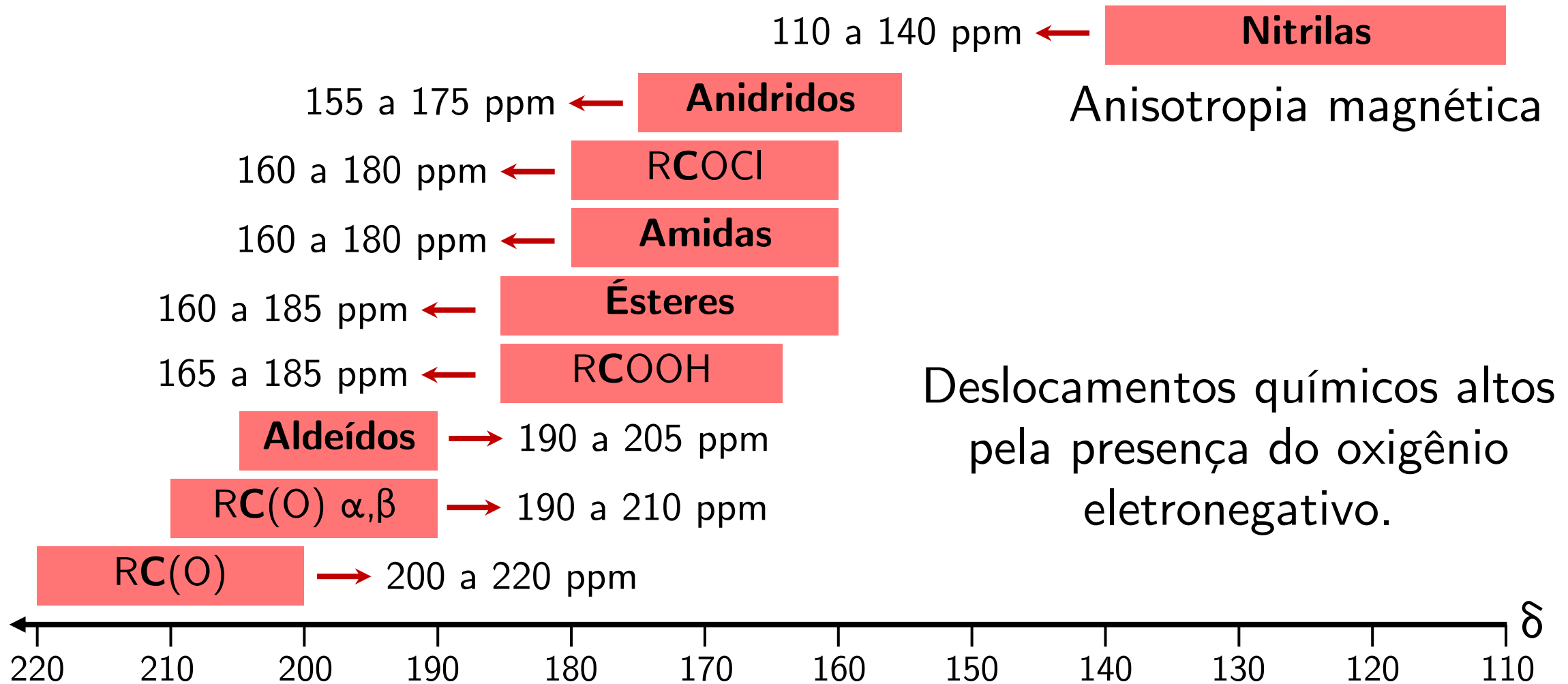
2. Deslocamentos químicos de ^{13}C

Para o ^{13}H , as diferenças entre deslocamentos químicos de diferentes núclídeos pode ser observada em uma **janela espectral** de ~ 220 ppm.



2. Deslocamentos químicos de ^{13}C

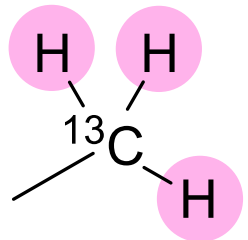
Para compostos carbonílicos, em específico, a faixa de 100 a 220 ppm pode ser subdividida em grupos funcionais específicos.



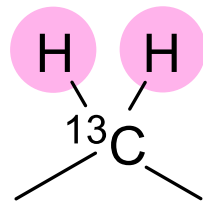
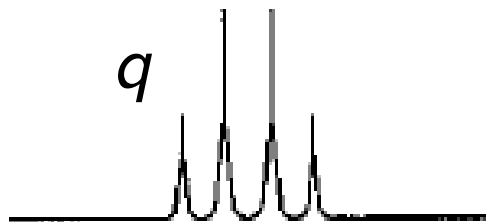
3. Acoplamento spin-spin ^{13}C - ^1H e espectros desacoplados

Como a abundância isotópica do ^{13}C é baixa (1,07 %), a probabilidade de se encontrar **dois** núclídeos de ^{13}C **adjacentes** é excessivamente baixa.

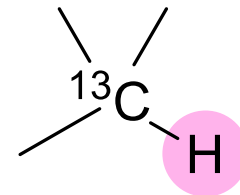
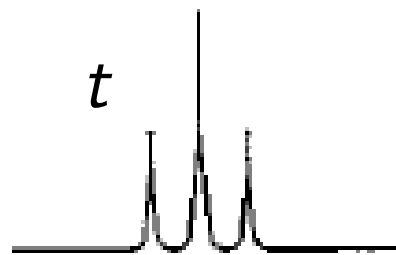
Porém, como o ^{13}C possui $I = 1/2$, ele apresenta acoplamento spin-spin (J) **heteronuclear** com o ^1H e segue a regra do **$n + 1$** .



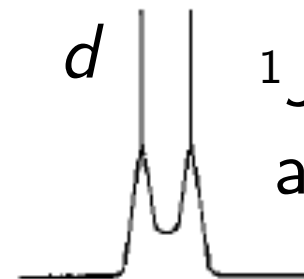
$n + 1 = 4$
(metílico)



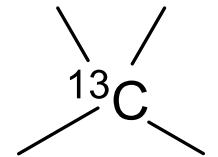
$n + 1 = 3$
(metilênico)



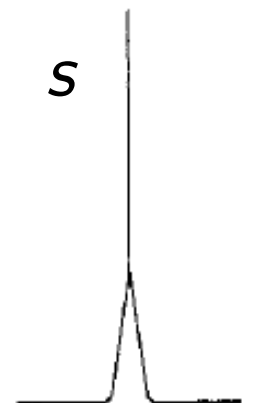
$n + 1 = 2$
(metínico)



$^1J_{\text{CH}} \sim 100$
a 250 Hz!

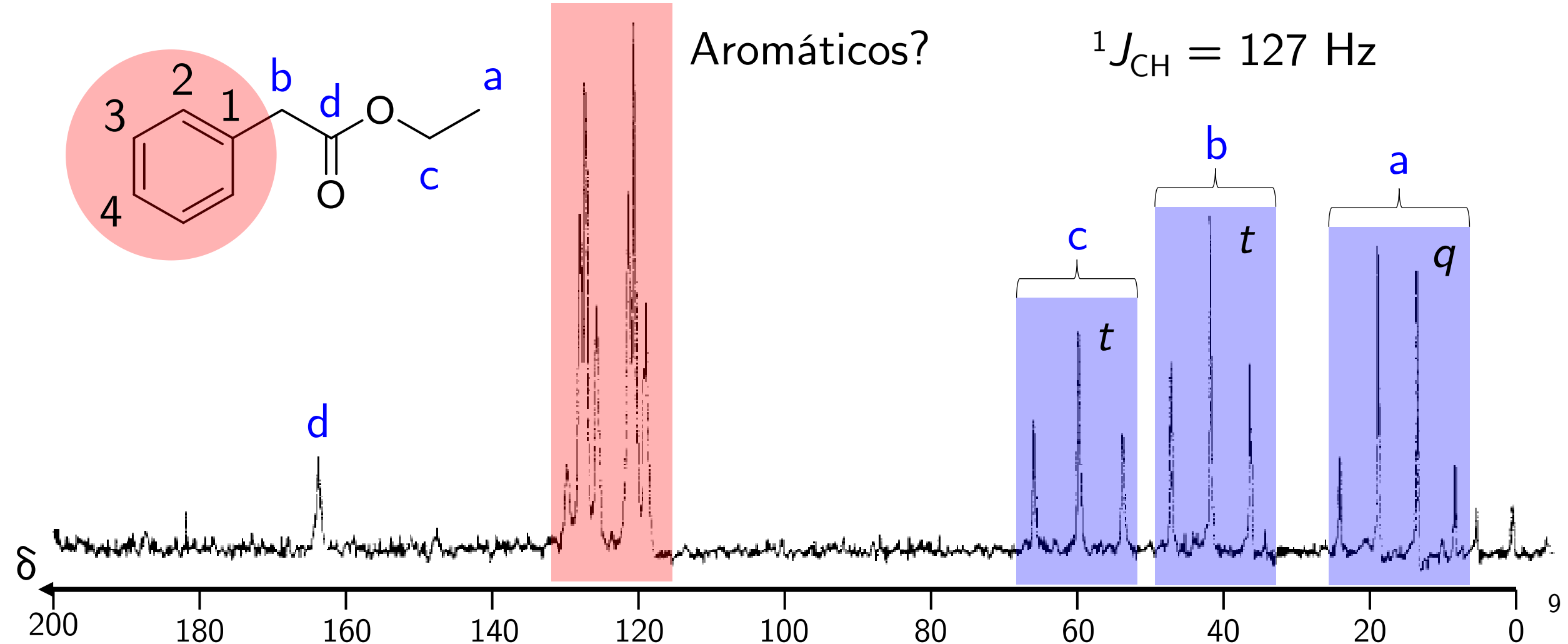


$n + 1 = 1$
(quaternário)



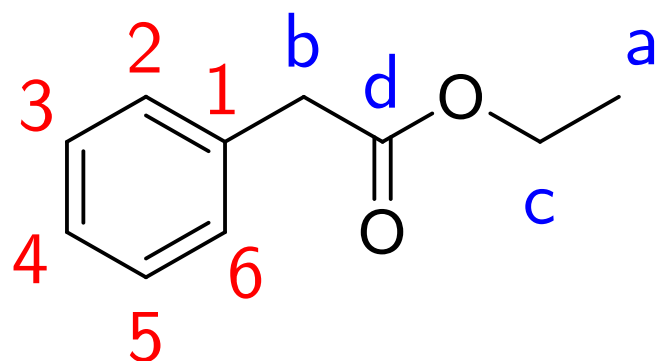
3. Acoplamento spin-spin ^{13}C - ^1H e espectros desacoplados

Espectros de ^{13}C que mostram acoplamento spin-spin ^{13}C - ^1H são chamados de **acoplados** ou **não-desacoplados**.



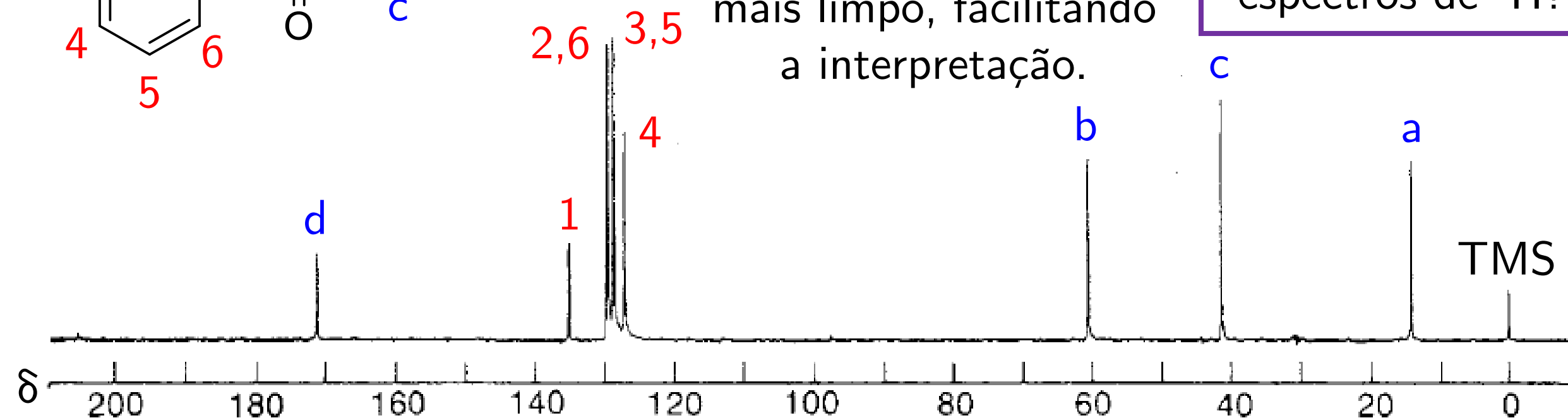
3. Acoplamento spin-spin ^{13}C - ^1H e espectros desacoplados

Espectros de ^{13}C com desacoplamento de ^1H (**desacoplados**) são muito mais comuns e reproduzem todos os sinais de ^{13}C como **simpletos**.



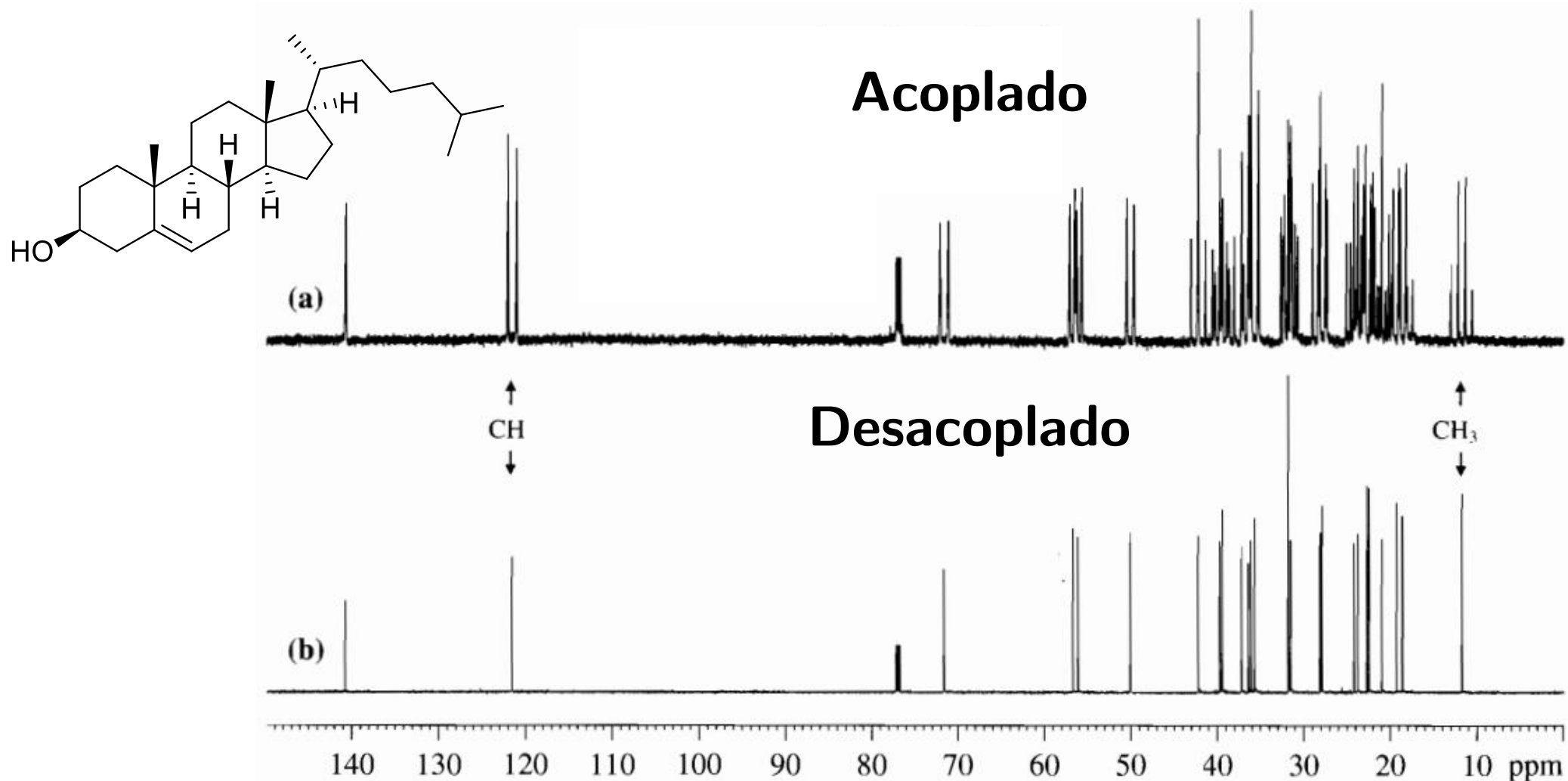
Como todos os sinais são s, o espectro fica mais limpo, facilitando a interpretação.

Por que $^1J_{\text{CH}}$ não é um problema para espectros de ^1H ?



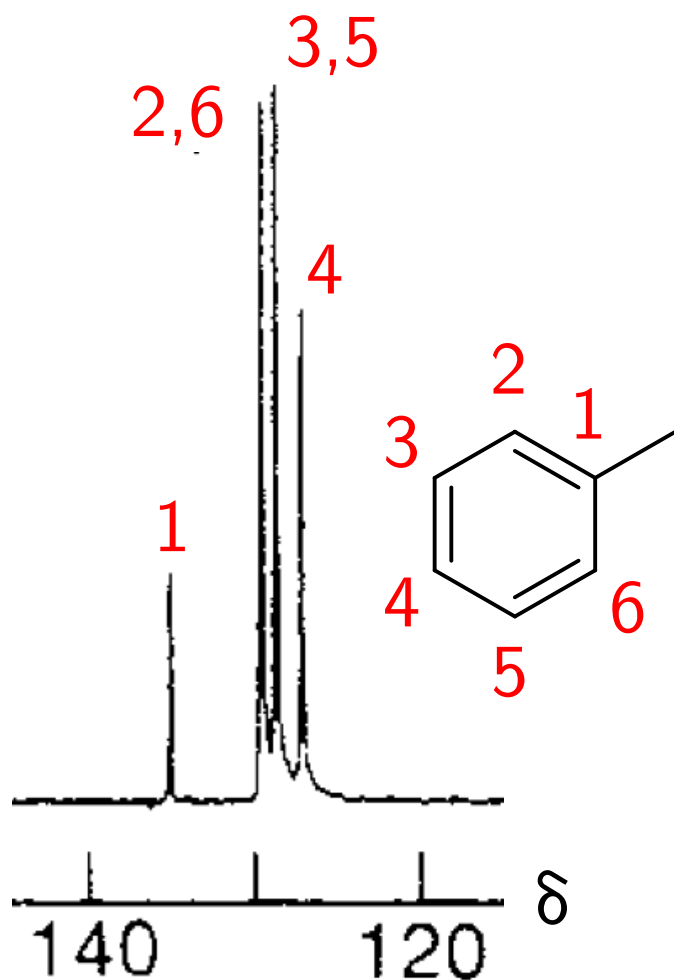
3. Acoplamento spin-spin ^{13}C - ^1H e espectros desacoplados

A complexidade de espectros **desacoplados** em comparação com **acoplados** fica mais significativa quanto maior a complexidade da amostra.



4. Intensificação por efeito nuclear Overhauser (NOE)

O espectro **desacoplado** de ^{13}C do benzoato de etila possui sinais na região de carbono aromático com **intensidades diferentes**.



A **intensidade** do sinal é proporcional ao **número de hidrogênios** ligados ao átomo de ^{13}C .

Esse efeito é conhecido como a intensificação do sinal pelo **efeito nuclear Overhauser (NOE)** que, nesse caso, é **heteronuclear**.

$$\text{NOE}_{\text{max}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\gamma_{\text{irr}}}{\gamma_{\text{obs}}} \right)$$

γ_{irr} : Razão magnetogírica do nuclídeo irradiado

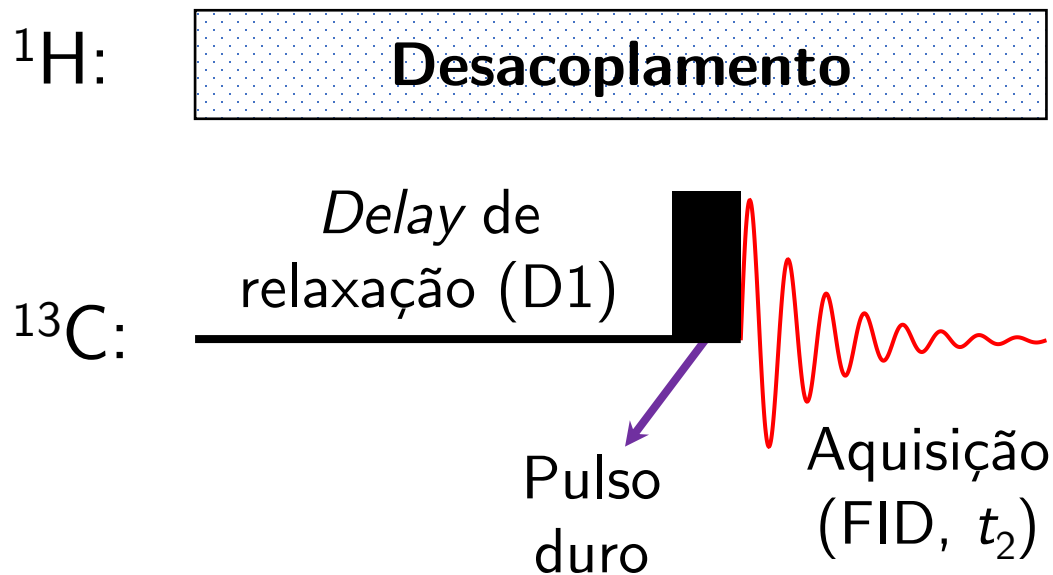
NOE_{max} : **Intensificação**
máxima observável

γ_{obs} : Razão magnetogírica do nuclídeo observado

4. Intensificação por efeito nuclear Overhauser (NOE)

A intensificação do sinal por NOE ocorre devido ao modo de **desacoplamento** do ^{13}C (rotina de desacoplamento do tipo *power gated decoupling*, ou **pg**).

Sequência de pulso:



Os núcleos de ^1H são **irradiados** (γ_{irr}) por uma frequência de desacoplamento durante **toda a sequência de pulso e aquisição**, fazendo com que os acoplamentos $^1J_{\text{CH}}$ sejam eliminados e intensificando os sinais de ^{13}C (γ_{obs}) pelo NOE.

A intensidade máxima do sinal (S_{max}) será:

$$S_{\text{max}} = 1 + \text{NOE}_{\text{max}}$$

4. Intensificação por efeito nuclear Overhauser (NOE)

A intensificação de um sinal por NOE pode ocorrer para **qualquer par** de núcleos, desde que possuam γ diferentes.

É importante observar que o **sinal** de γ determina que um sinal pode ser **intensificado** ou **atenuado** (intensificação negativa).

Nuclídeo	γ_N ($10^6 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Abundância isotópica (%)
^1H	267,522 187	99,98
^{13}C	67,2828	1,11
^{14}N	19,331	99,632
^{15}N	– 27,116	0,368
^{19}F	40,078	100
^{31}P	108,291	100

Embora o sinal de ^{13}C seja **intensificado** pela irradiação do ^1H , ele seria **atenuado** caso núcleos de ^{15}N fossem irradiados.

NOEs **homonucleares**, embora não produzam diferenças de **sinal**, são importantes para outros fenômenos.

4. Intensificação por efeito nuclear Overhauser (NOE)

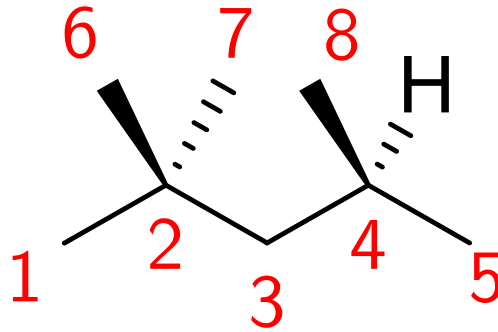
Ao contrário de sinais de ^1H , os de ^{13}C não costumam ser **integrados** por dois motivos:

1. A intensificação dos sinais por NOE reflete em uma intensidade de sinal e, portanto, um **área sob a curva** que não reflete, **apenas**, a quantidade de átomos com um determinado δ ;

$$S(\text{CH}_3) > S(\text{CH}_2) > S(\text{CH}) > S(\text{C})$$

2. O **tempo de relaxação longitudinal** (T_1) de átomos de carbono é **variado** e experimentos não costumam usar o *delay* necessário para que **todos** os núcleos voltem ao estado fundamental. Isso reflete em uma quantidade imprecisa de núcleos pela integração.

4. Intensificação por efeito nuclear Overhauser (NOE)



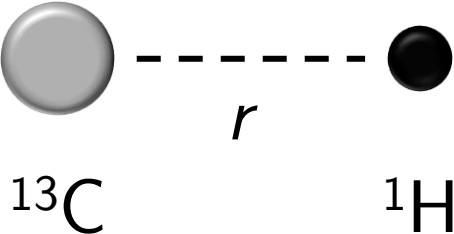
$T_1(1) = T_1(6) = T_1(7) = 9,3 \text{ s}$ Mecanismo principal de relaxação **longitudinal** (T_1): dipolar (**DD**)

$T_1(5) = T_1(8) = 9,8 \text{ s}$

$T_1(3) = 13 \text{ s}$

$T_1(4) = 23 \text{ s}$

$T_1(2) = 68 \text{ s}$


$$\frac{1}{T_{1(\text{DD})}} = \frac{N\gamma_C^2\gamma_H^2\hbar^2}{r_{\text{C-H}}^6} \times \tau_c$$

Quantidades e distâncias variadas de hidrogênios próximos a carbonos produzem T_1 s diferentes.

5. *Distortionless Enhancement by Polarization Transfer* (DEPT)

Embora os espectros de ^{13}C **desacoplados** de ^1H forneçam uma clareza durante a análise, a informação da **multiplicidade** é perdida.

Muitas técnicas já foram desenvolvidas para manter a simplicidade do espectro e informar a multiplicidade dos sinais (SFORD, APT e INEPT).

Todavia, a técnica mais utilizada em análises estruturais corriqueiras é o DEPT (*Distortionless Enhancement by Polarization Transfer*), que envolve uma **intensificação** do sinal por **transferência de polarização** do ^1H para o ^{13}C sem distorção da multiplicidade.

Como essa análise é costumeiramente feita com **desacoplamento**, o termo “*distortionless*” não é tão preciso, embora tenha sido mantido por usuários e espectroscopistas.

5. *Distortionless Enhancement by Polarization Transfer* (DEPT)

A técnica funciona com uma complexa **sequência de pulsos** que realiza os seguintes processos:

1. Promove a **irradiação** do ^1H e a **transferência** da polarização (magnetização macroscópica, M) para o ^{13}C ;
2. “**Codifica**” a multiplicidade do ^{13}C (metílico – CH_3 , metilênico – CH_2 , metínico – CH , ou quaternário – C) de acordo com o J_{CH} .

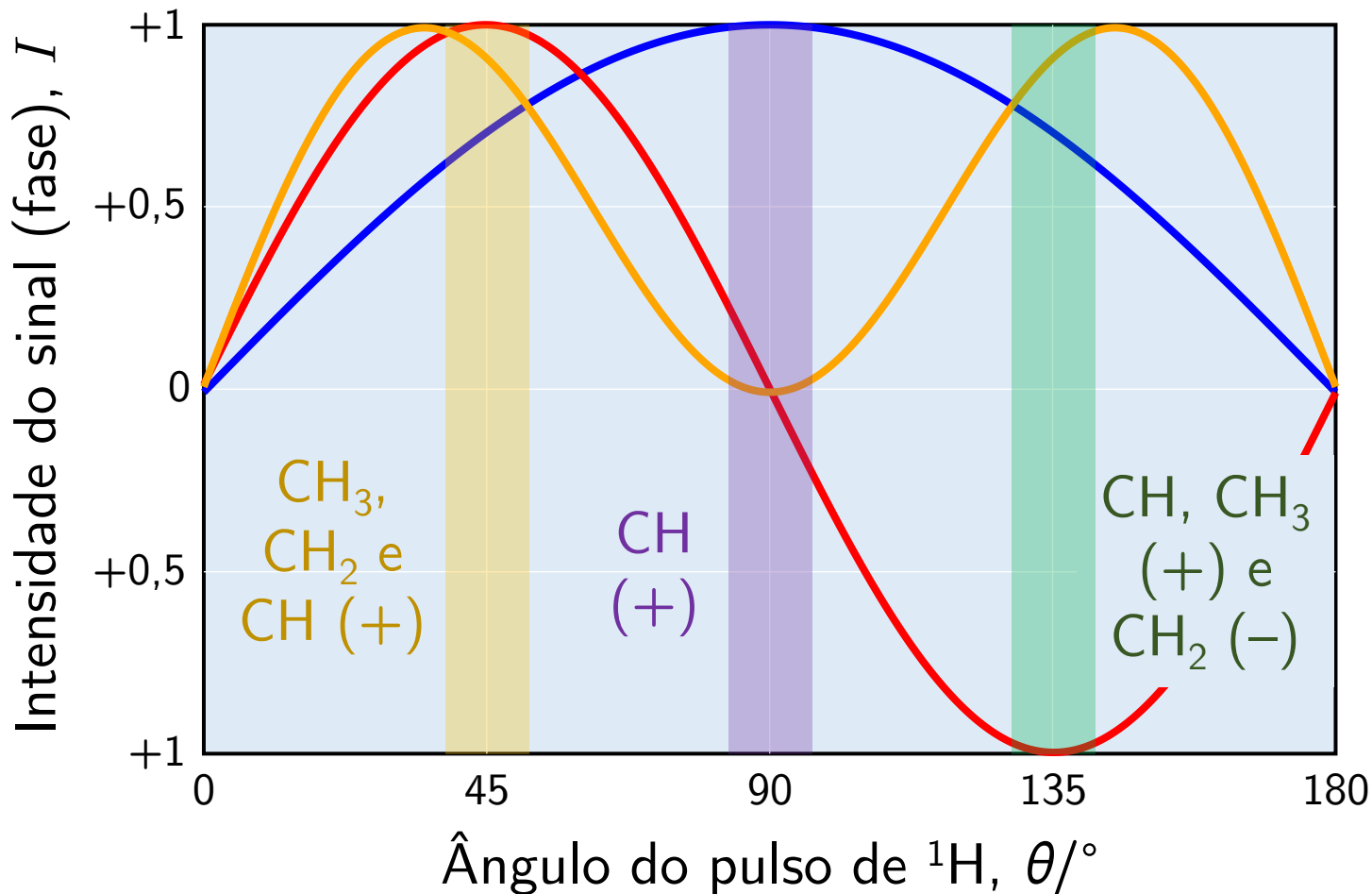
A etapa crucial é a **codificação**, pois permite selecionar as **fases** de determinados tipos de carbono de acordo com suas multiplicidades e seus respectivos J s.

Pode-se pensar que cada tipo de carbono possui um valor de J específico e um tempo Δ pode ser utilizado em função desse J .

5. Distortionless Enhancement by Polarization Transfer (DEPT)

Parâmetro: ângulo θ baseado no J e no tempo de espera, Δ .

$$\theta = 180 \times J \times \Delta$$



CH: $I \propto \sin \theta$

θ	45°	90°	135°
I	~ 0,71	1	~ 0,71

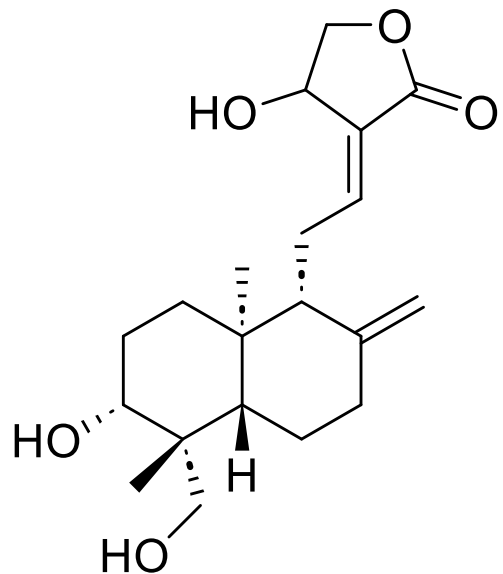
CH₂: $I \propto 2 \sin \theta \cos \theta$

θ	45°	90°	135°
I	1	0	-1

CH₃: $I \propto 3 \sin \theta \cos^2 \theta$

θ	45°	90°	135°
I	~ 1	0	~ 1

5. *Distortionless Enhancement by Polarization Transfer* (DEPT)



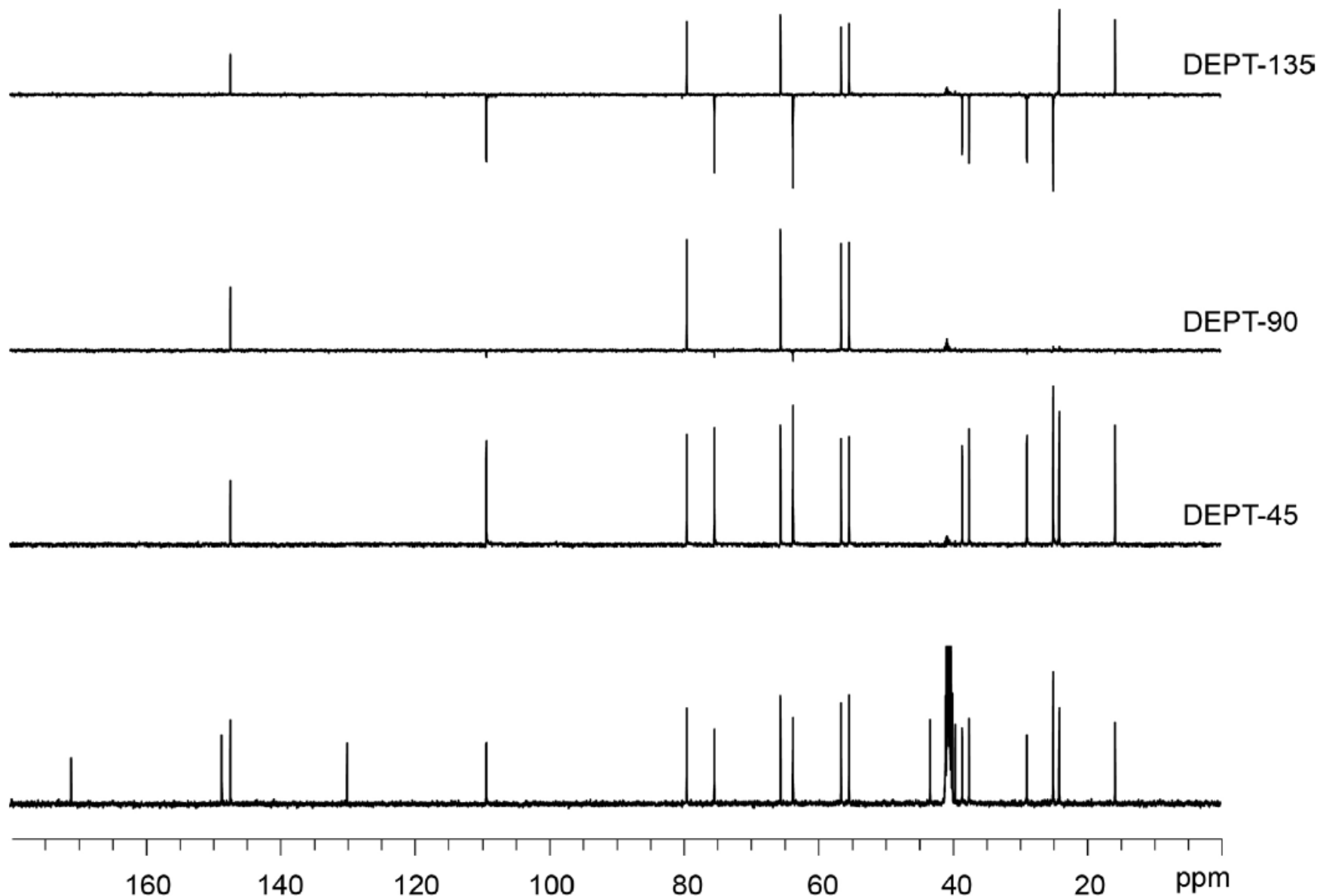
Andrografolídeo

19 sinais de ^{13}C

2 x CH_3

7 x CH_2

5 x CH



6. ^{13}C e solventes deuterados

Espectros de RMN são adquiridos utilizando solventes deuterados (^2H , D) na sua maioria por alguns motivos específicos:

1. Solventes estão presentes em maior **concentração** que o soluto. Logo, o conteúdo de ^2H deve ser alto para que os sinais de ^1H da amostra não sejam **sobrepujados** pelos do solvente;

$$\gamma(^1\text{H}) = \underline{267,522\,187} \times 10^6 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \gamma(^2\text{H}) = \underline{41,065} \times 10^6 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

γ é diferente, ω_0 ν_{rf} também serão!

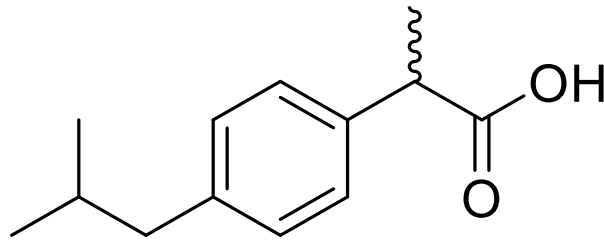
2. A definição de **0 ppm** é mais precisa utilizando a frequência do ^2H . Espectrômetros modernos podem fazer análises sem TMS, por exemplo.

6. ^{13}C e solventes deuterados

3. A absorção do ^2H é usada como parâmetro para **estabilizar** (*lock*) a força do campo magnético.

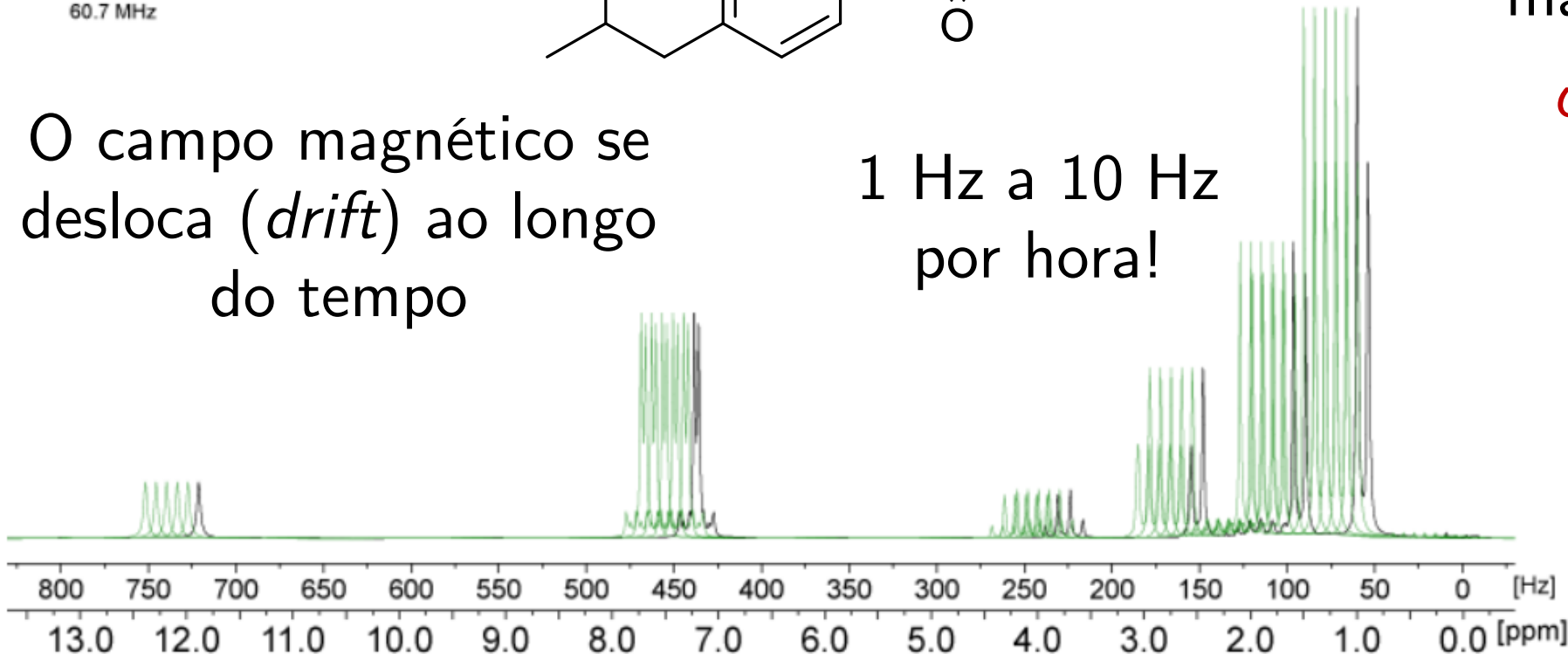
nanalysis

Ibuprofen
 ^1H NMR
60.7 MHz

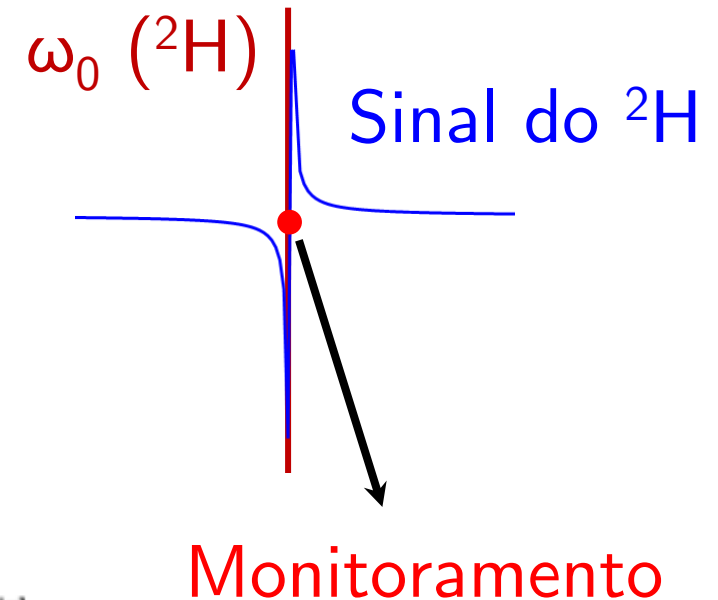


O campo magnético se desloca (*drift*) ao longo do tempo

1 Hz a 10 Hz
por hora!

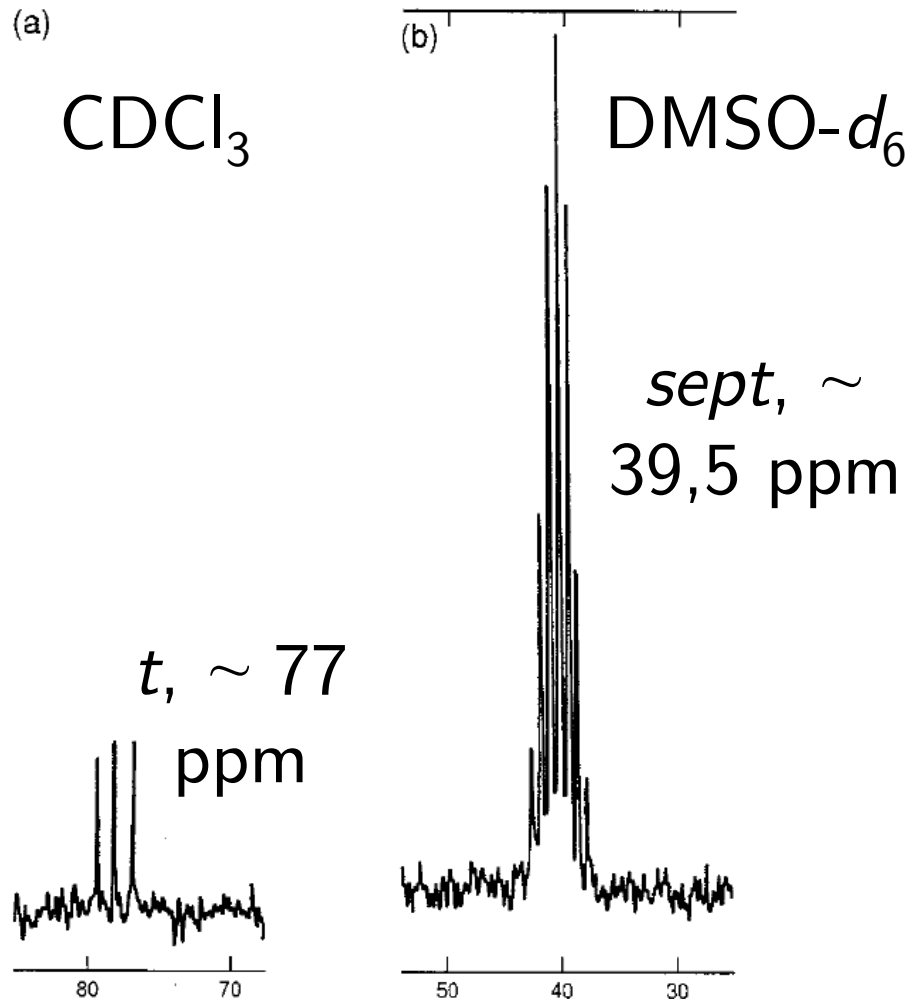


Solução: usa o perfil do ^2H como **base** para manter o B_0 estável



6. ^{13}C e solventes deuterados

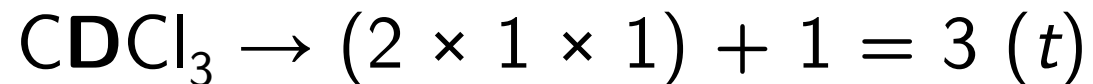
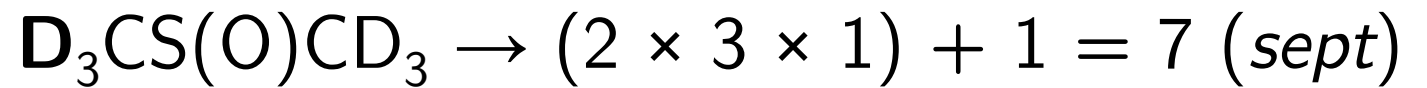
Espectros de ^{13}C apresentam padrões de **multiplicidade** específicos para determinados solventes, mesmo **desacoplado** de ^1H .



Como o ^2H (D) **não** possui $I = 1/2$ ($I = 1$), a regra do **$n + 1$** **não** se aplica, sendo necessário usar a regra genérica:

$$\text{Multiplicidade} = (2 \times n \times I) + 1$$

Onde n é o número de núcleos equivalentes ligados ao de interesse e I é o número quântico de spin deles.



7. Acoplamentos spin-spin ^{13}C - ^{19}F e ^{13}C - ^{31}P

Núcleos de ^{13}C podem mostrar acoplamento escalar (spin-spin), J , com dois núclídeos principais – ^{19}F e ^{31}P .

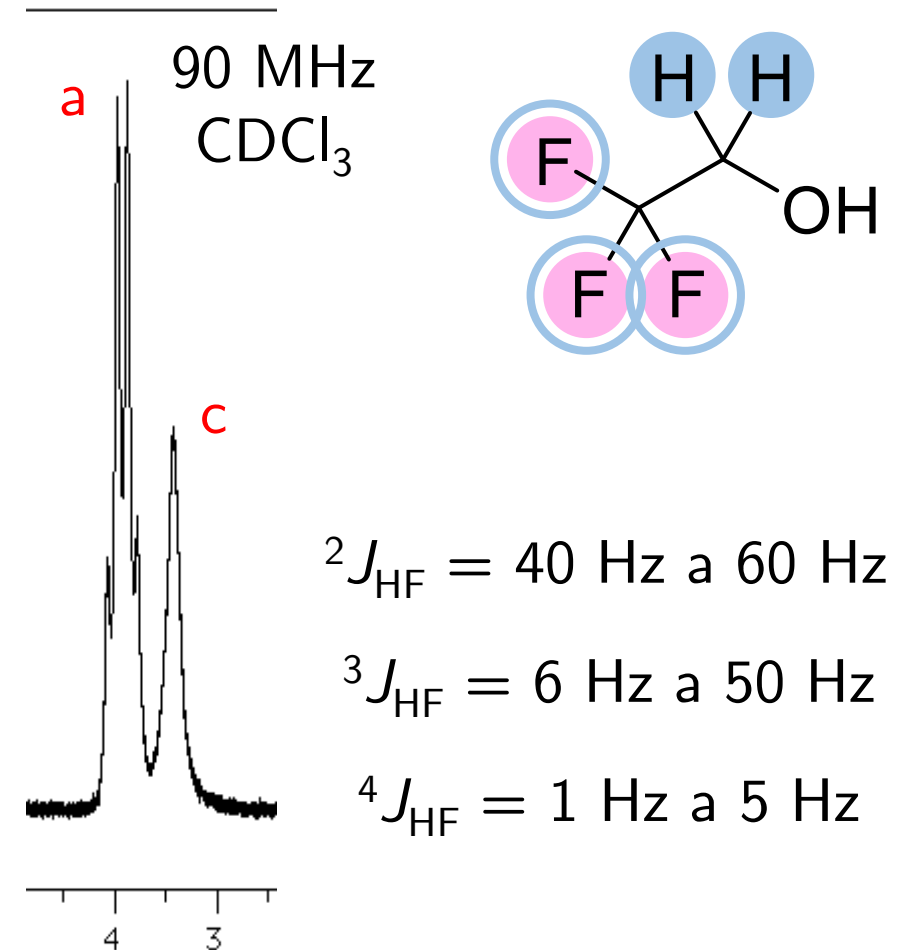
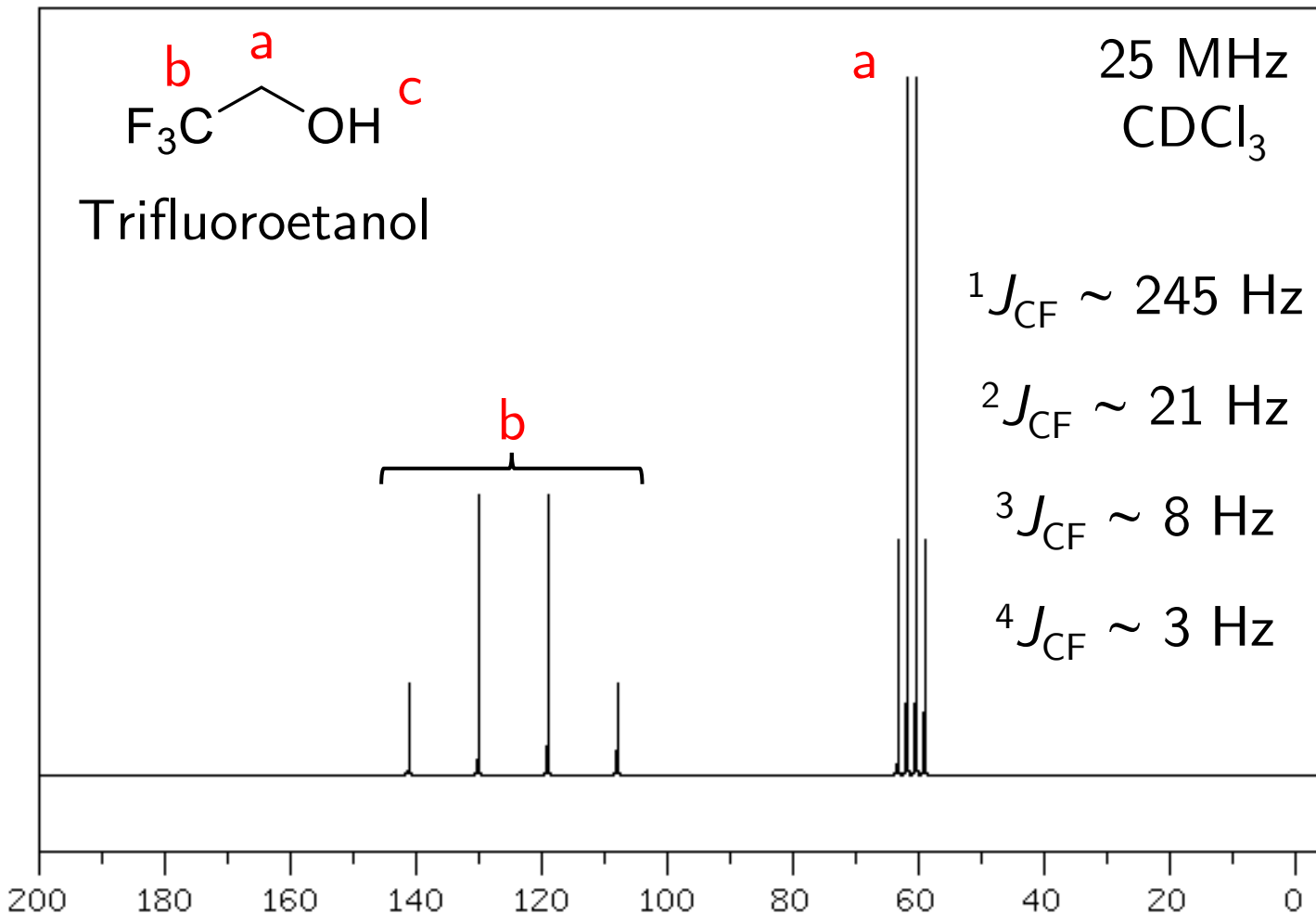
Esses núclídeos possuem características importantes para a RMN:

Nuclídeo	I	γ_{N} ($10^6 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Abundância isotópica (%)
^1H	1/2	267,522 187	99,98
^2H	1	41,065	0,0115
^{13}C	1/2	67,2828	1,11
^{19}F	1/2	40,078	100
^{31}P	1/2	108,291	100

Além disso, são núclídeos comumente encontrados em moléculas orgânicas simples e biomoléculas, como fosfolipídeos de membrana (^{31}P).

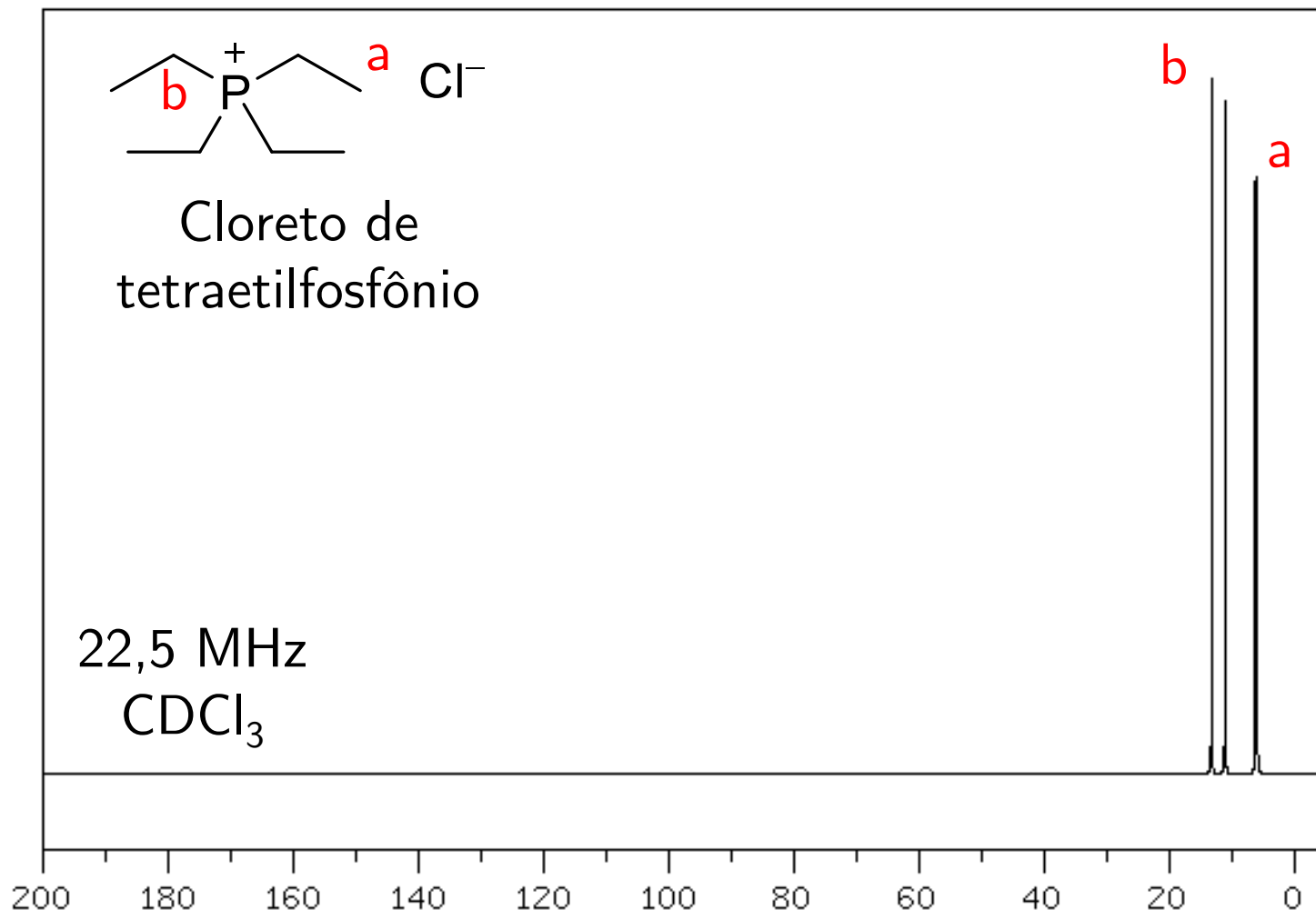
7. Acoplamentos spin-spin ^{13}C - ^{19}F e ^{13}C - ^{31}P

Os acoplamentos ^{13}C - ^{19}F resultam em multiplicidades iguais aos observados para ^1H - ^1H e ^1H - ^{19}F , seguindo a regra $n + 1$ ($I = 1/2$).



7. Acoplamentos spin-spin ^{13}C - ^{19}F e ^{13}C - ^{31}P

Os acoplamentos ^{13}C - ^{31}P resultam em multiplicidades iguais aos observados para ^1H - ^1H , seguindo a regra $n + 1$ ($I = 1/2$).



As constantes de acoplamento J_{CP} variam bruscamente com o estado de oxidação do fósforo, número de ligações e ambiente eletrônico.