

Elucidación estructural: Resonancia Magnética Nuclear (desplazamiento de ^{13}C)

FACTORES QUE AFECTAN AL DESPLAZAMIENTO QUÍMICO (δ) EN RMN DE CARBONO-13

Los mismos factores que afectan al desplazamiento químico protónico son los que afectan a la RMN de carbono-13 con unas pequeñas salvedades. La primera de ellas es la amplitud de dicho desplazamiento, si en el protón era como máximo de 18 ppm, en el caso del carbono-13 este llega a ser de 225 ppm, si bien es necesario advertir que como la frecuencia de resonancia del carbono-13, en un determinado campo magnético, es 4 veces inferior a la del protón, en Hz una ppm es también 4 veces inferior en C-13 que en H-1.

1.- EL EFECTO INDUCTIVO

Como podía observarse existe una relación, que es prácticamente lineal, entre la electronegatividad de los sustituyentes y el desplazamiento químico (δ) protónico; en carbono-13 dicha relación no es tan evidente según se muestra en la siguiente Tabla para el grupo metilo:

CH_3X	$\delta(\text{H})$	$\delta(\text{C})$	Electronegatividad
SiMe_3	0.0	0.0	1.90
H	0.13	-2.3	2.20
Me	0.88	5.7	2.60
CN	1.97	1.3	2.60
COCH_3	2.08	29.2	2.60
NH_2	2.36	28.3	3.05
I	2.16	-20.7	2.65
Br	2.68	10.0	2.95
Cl	3.05	25.1	3.15
OH	3.38	49.3	3.50
F	4.26	75.4	3.90

Así puede observarse que aunque para los halógenos al aumentar la electronegatividad aumenta el desplazamiento químico, el valor de dicho desplazamiento no tiene relación con la electronegatividad pues el yodo a pesar de ser más electronegativo que el carbono produce una señal muy apantallada. Algo similar podría decirse para el caso del bromo y también para el azufre, se atribuye dicho efecto anómalo al **elevado volumen atómico** de dichos átomos.

De igual forma se podría indicar para grupos metileno (CH_2) y metino (CH), con la única salvedad de que los desplazamientos suelen aumentar conforme aumenta la sustitución, es decir el desplazamiento de los metinos suele ser mayor que el de los metilenos y el de estos que el de

los metilos al igual que ocurría con el desplazamiento protónico, sólo que en el caso del carbono-13 es más evidente. Así existe una regla general para determinar el desplazamiento químico (δ) de los carbonos en los hidrocarburos (Reglas de Grant y Paul) en una forma similar a la regla de Shoolery y que podría expresarse como:

$$\delta = -2.6 + 9.1 n_{\alpha} + 9.4 n_{\beta} - 2.5 n_{\gamma} + 0.3 n_{\delta}$$

donde n indica el número de carbonos en las posiciones α , β , γ y δ respectivamente respecto del carbono considerado. Por ejemplo para el n-hexano tendríamos:

$$\delta(\text{C-1}) = -2.6 + 9.1 + 9.4 - 2.5 + 0.3 = 13.7 \text{ (Experimental 13.7)}$$

$$\delta(\text{C-2}) = -2.6 + 2 \times 9.1 + 9.4 - 2.5 + 0.3 = 22.8 \text{ (Experimental 22.7)}$$

$$\delta(\text{C-3}) = -2.6 + 2 \times 9.1 + 2 \times 9.4 - 2.5 = 31.9 \text{ (Experimental 31.8)}$$

De igual manera dicha regla se ha ampliado para todos los compuestos alifáticos quedando la expresión como se indica (Reglas de Pretsch, Clerc, Seibl y Simon):

$$\delta = -2.3 + \sum z_i + s + k$$

donde z_i , s y k se denominan respectivamente como término contribución de los sustituyentes, corrección estérica y corrección de conformación. Aunque para la mayoría de los casos los dos últimos pueden despreciarse. Los valores que adquieren dichos términos se indican en las siguientes tablas.

Incrementos Z_i (contribución de los sustituyentes) para los sustituyentes en función de su posición respecto al carbono considerado.

Sustituyente	α	β	γ	δ
H	0.0	0.0	0.0	0.0
-C (*)	9.1	9.4	-2.5	0.3
-oxirano (*)	21.4	2.8	-2.5	0.3
-C=C (*)	19.5	6.9	-2.1	0.4
-C=C	4.4	5.6	-3.4	-0.6
Fenil	22.1	9.3	-2.6	0.3
-F	70.1	7.8	-6.8	
-Cl	31.0	10.0	-5.1	-0.5
-Br	18.9	11.0	-3.8	-0.7
-I	-7.2	10.9	-1.5	-0.9
-O- (*)	49.0	10.1	-6.2	
-O-CO-	56.5	6.5	-6.0	
-O-NO-	54.3	6.1	-6.5	-0.5

-NR ₂ (*)	28.3	11.3	-5.1	
-N ⁺ R ₃ (*)	30.7	5.4	-7.2	-1.4
-NH ₃ ⁺	26.0	7.5	-4.6	
-NO ₂	61.6	3.1	-4.6	-1.0
-NC	31.5	7.6	-3.0	
-S- (*)	10.6	11.4	-3.6	-0.4
-S-CO-	17.0	6.5	-3.1	
-SO- (*)	31.1	9.0	-3.5	
-SO ₂ Cl	54.5	3.4	-3.0	
-SCN	23.0	9.7	-3.0	
-CHO	29.9	-0.6	-2.7	
-CO-	22.5	3.0	-3.0	
-COOH	20.1	2.0	-2.8	
-COO ⁻	24.5	3.5	-2.5	
-COO ⁻	22.6	2.0	-2.8	
-CONR ₂	22.0	2.6	-3.2	-0.4
-COCl	33.1	2.3	-3.6	
-C=NOH <i>sin</i>	11.7	0.6	-1.8	
-C=NOH <i>anti</i>	16.1	4.3	-1.5	
-CN	3.1	2.4	-3.3	-0.5
-Sn-	-5.2	4.0	-0.3	

Para el **termino S** (corrección estérica) tendremos que considerar el tipo de carbono y solo el numero de sustituyentes no hidrógeno sobre los sustituyentes en posiciones alfa (α) más ramificados, considerando como sustituyentes sólo los indicados con (*) en la tabla anterior.

Tipo de Carbono	1 sustit.	2 sustit.	3 sustit.	4 sustit.
Primario	0.0	0.0	-1.1	-3.4
Secundario	0.0	0.0	-2.5	-7.5
Terciario	0.0	-3.7	-9.5	-15.0
Cuaternario	-1.5	-8.4	-15.0	-25.0


Como podemos observar este término tiene importancia cuando los carbonos en α respecto al considerado están muy ramificados, es decir cuando hay mucha compresión estérica.

En cuanto al **termino K** (corrección de conformación) es cero cuando existe libre giro y es significativo cuando existen conformaciones fijas en *synperiplanar* (eclipsada) que vale -4.0 ppm y cuando es *antiperiplanar* en que vale +2.0 ppm.

Es necesario aclarar que esta regla es para productos alifáticos y no sirve para productos cíclicos pues en estos los factores estéricos suelen ser muy importantes y deben ser analizados especialmente, lo que sobrepasa en mucho el alcance de este tutorial.

En cuanto al resto de los factores que afectan al desplazamiento químico en Carbono-13 no existen diferencias apreciables con el caso de la RMN protónica y como consecuencia de todo ello en la siguiente Tabla se indican los desplazamientos usuales según el tipo de carbono considerado. También se incluyen a continuación unas tablas para la determinación de los desplazamientos de los carbonos vinílicos y aromáticos similares a las utilizadas para la RMN protónica.

TABLE 13.4 Approximate Values of Chemical Shifts for ^{13}C NMR

Type of carbon	Approximate chemical shift (ppm)	Type of carbon	Approximate chemical shift (ppm)
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	0	$\text{C}-\text{I}$	0-40
$\text{R}-\text{CH}_3$	8-35	$\text{C}-\text{Br}$	25-65
$\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}$	15-50	$\text{C}-\text{Cl}$	35-80
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{CH}-\text{R} \end{array}$	20-60	$\text{C}-\text{N}$	40-60
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$	30-40	$\text{C}-\text{O}$	50-80
$=\text{C}$	65-85	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ -\text{N}- \end{array}$	165-175
$-\text{C}$	100-150	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{RO} \end{array}$	165-175
	110-170	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{HO} \end{array}$	175-185
		$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	190-200
		$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$	205-220

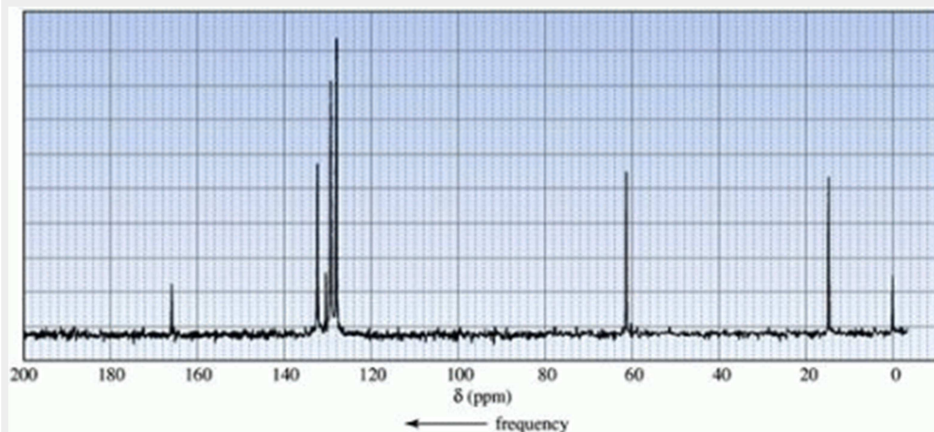
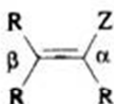
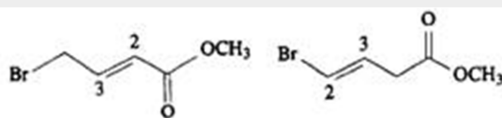


TABLE 3.9 ^{13}C NMR Chemical Shift Increment Values (ppm)



Substituent Z	α	β
<i>H</i> (base value)	123.3	123.3
CH ₃	10.3	-7.8
C ₂ H ₅	17.2	-9.8
C ₃ H ₇	15.7	-8.8
C ₄ H ₉	14.6	-8.9
C ₆ H ₅	12.5	-11.0
CH=CH ₂	13.6	-7.0
C=CH	-6.0	5.9
CN	-15.1	15.0
CHO	15.3	14.5
COCH ₃	13.8	4.7
COOH	5.9	9.1
COCl	8.1	14.0
COOC ₂ H ₅	6.3	7.0
OCH ₃	28.8	-37.1
OC ₄ H ₉	28.1	-40.4
OCOCH ₃	18.4	-26.7
CH ₂ OH	14.2	-8.4
N(CH ₃) ₂	28.0	-32.0
NO ₂	22.3	-0.9
F	24.9	-34.3
Cl	3.3	-5.4
CH ₂ Cl	10.2	-6.0
Br	-7.2	-0.7
CH ₂ Br	10.9	-4.5
I	-37.4	7.7
CH ₂ I	14.2	-4.0

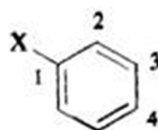
E. Pretsch, A. Fürst, W. Robien, *Anal. Chim. Acta* **1991**, 248, 415.



A or B

Experimental shifts	Calculated shifts (Table 3.9)		Computer calculated shifts			
	A	B	ACD ¹²		SoftShell ⁹	
C2 125	121	108	A 123	B 107	A 126	B 106
C3 142	143	133	A 145	B 132	A 140	B 136

SCHEME 3.5 Choice between two working structures using ^{13}C NMR calculated shifts.

TABLE 3.11 ^{13}C NMR Benzene Shift Increment Values (ppm)


Substituent X	C-1	C-2	C-3	C-4
<i>H (base value)</i>	128	128	128	128
CH ₃	9.2	0.7	-0.1	-3.0
C ₂ H ₅	15.6	-0.5	0.0	-2.7
C ₄ H ₉	14.5	0.1	-0.1	-2.8
CH(CH ₃) ₂	20.2	-2.2	-0.3	-2.8
C(CH ₃) ₃	22.4	-3.3	-0.4	-3.1
Ring	18.0	-2.0	-0.5	-3.0
C ₆ H ₅	13.0	-1.0	0.4	-1.0
CH=CH ₂	9.5	-2.0	0.2	-0.5
C≡CH	-6.2	3.6	-0.4	-0.3
CN	-15.7	3.6	0.7	4.3
CH ₂ CN	1.7	0.5	-0.8	-0.7
CHO	8.4	1.2	0.5	5.7
COCH ₃	8.9	0.1	-0.1	4.4
COC ₆ H ₅	9.3	1.6	-0.3	3.7
COOH	2.1	1.6	-0.1	5.2
COO ⁻	9.7	4.6	2.2	4.6
CH ₂ COOH	4.2	0.4	1.2	-0.9
COCl	4.7	2.7	0.3	6.6
COOCH ₃	2.0	1.2	-0.1	4.3
CONH ₂	5.0	-1.2	0.1	3.4
CON(CH ₃) ₂	8.0	-1.5	-0.2	1.0
OH	26.9	-12.8	1.4	-7.4
OCH ₃	31.4	-14.4	1.0	-7.7
OC ₆ H ₅	27.6	-11.2	-0.3	-6.9
OCH=CH ₂	28.2	-11.5	0.7	-5.8
OCOCH ₃	22.4	-7.1	0.4	-3.2
CH ₂ OH	12.0	-1.0	0.0	-1.0
NH ₂	18.2	-13.4	0.8	-1.0
NH(CH ₃)	21.4	-16.2	0.8	-11.6
N(CH ₃) ₂	22.5	-15.4	0.9	-11.5
N(C ₆ H ₅) ₂	19.8	-7.0	0.9	-5.6
CH ₂ NH ₂	14.9	-1.4	-0.1	-1.9
NO ₂	19.9	-4.9	0.9	6.1
F	34.8	-13.0	1.6	-4.4
Cl	6.3	0.4	1.4	-1.9
CH ₂ Cl	9.3	0.3	0.2	0.0
Br	-5.8	3.2	1.6	-1.6
CH ₂ Br	9.5	0.7	0.3	0.2
I	-34.1	8.9	1.6	-1.1