



## NMR del $^{13}\text{C}$

**Il nucleo  $^{12}\text{C}$  è magneticamente inattivo (numero di spin  $I = 0$ )**

**Il nucleo  $^{13}\text{C}$  è magneticamente attivo (numero di spin  $I = 1/2$ ). Tuttavia La scarsa abbondanza (1%) e il basso valore di  $\gamma$  (rapporto giromagnetico) hanno limitato il suo utilizzo.**

**Tali limitazioni sono state superate con l'avvento dell'FT-NMR, magneti a campi più alti e computer più sofisticati.**

**I segnali di risonanza del  $^{13}\text{C}$  sono come intensità  $10^4$  volte inferiori a  $^1\text{H}$ .**

**Composto di riferimento TMS**

<b>Nucleo</b>	<b><i>I</i></b>	<b><math>\mu</math></b>	<b><math>\gamma</math> (<math>10^8</math> rad/Ts)</b>	<b><math>\nu</math> (MHz)*</b>	<b>Abbondanza isotopica naturale</b>
<b><math>^1\text{H}</math></b>	<b>1/2</b>	<b>2.79268</b>	<b>2.675</b>	<b>200.000</b>	<b>99.9844</b>
<b><math>^{13}\text{C}</math></b>	<b>1/2</b>	<b>0.70220</b>	<b>0.673</b>	<b>50.288</b>	<b>1.108</b>
<b><math>^{14}\text{N}</math></b>	<b>1</b>	<b>0.40358</b>	<b>0.193</b>	<b>14.447</b>	<b>99.635</b>
<b><math>^{19}\text{F}</math></b>	<b>1/2</b>	<b>2.6273</b>	<b>2.518</b>	<b>188.154</b>	<b>100.0</b>
<b><math>^{31}\text{P}</math></b>	<b>1/2</b>	<b>1.1305</b>	<b>1.083</b>	<b>80.961</b>	<b>100.0</b>

\*frequenze di risonanza NMR in un campo magnetico applicato di 4.6975 Tesla

**$I =$  Numero quantico di spin**

**$\mu = \gamma I h / 2\pi$  momento magnetico nucleare**

$\gamma =$  rapporto giromagnetico dipende dal nucleo in esame

$$\nu = \gamma \mathbf{B}_0 / 2\pi$$



Non si ha accoppiamento  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  a causa dell'abbondanza del solo 1% in quanto tutti i nuclei  $^{13}\text{C}$  si trovano nelle vicinanze di nuclei  $^{12}\text{C}$  magneticamente inattivi.

**Si ha accoppiamento  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ .**

**I segnali  $^{13}\text{C}$ -NMR sono suddivisi per interazione con gli H direttamente legati ad esso seguendo la regola n+1.**

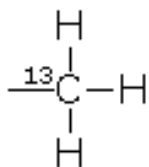


**La suddivisione del segnale dà informazioni sul numero di H legati al C.**

La situazione è però complicata da accoppiamenti non trascurabili  $^{13}\text{C}$ -C-H e  $^{13}\text{C}$ -C-C-H

Molteplicità	Gruppo
Quartetto	CH <sub>3</sub>
Tripletto	CH <sub>2</sub>
Doppietto	CH
Singoletto	C

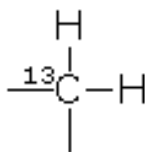
3 protons



$$n + 1 = 4$$



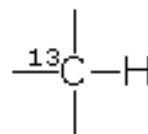
2 protons



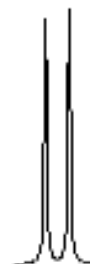
$$n + 1 = 3$$



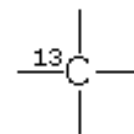
1 protons



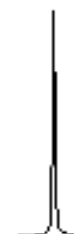
$$n + 1 = 2$$



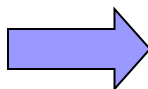
0 protons



$$n + 1 = 1$$



I c.s. dei C sono molto più sensibili al loro intorno molecolare di quanto lo siano gli atomi di H.



Il campo di variazione delle frequenze di risonanza nel  $^{13}\text{C}$  è maggiore di quello di  $^1\text{H}$ .

$^1\text{H}$       0 – 10ppm

$^{13}\text{C}$       0 – 230ppm



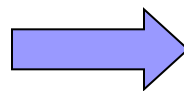
Le  $J$   $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  sono 100-250Hz, si può quindi avere sovrapposizione dei segnali rendendo difficile l'assegnazione dei multipletti. Inoltre la situazione è complicata da accoppiamenti non trascurabili  $^{13}\text{C}-\text{C}-\text{H}$  e  $^{13}\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$

Quindi normalmente si opera in condizioni di disaccoppiamento con gli H (irraggiamento e saturazione dei protoni legati).

In uno spettro disaccoppiato dagli H i segnali appaiono come singoletti.

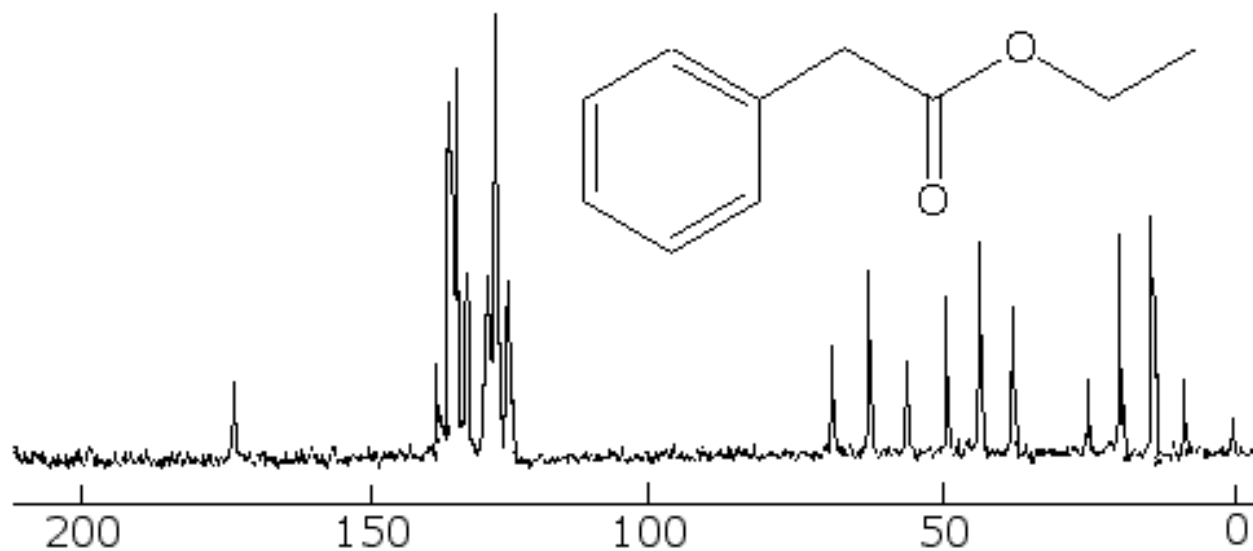
Il disaccoppiamento provoca inoltre un innalzamento dell'intensità dei segnali dei carboni a causa dell'effetto nucleare Overhauser (NOE)

**A causa della elevata ampiezza  
spettrale è poco probabile che  
due nuclei abbiano lo stesso  
C.S.**



**Il numero di segnali  
indica orientativamente  
il numero di C.**

I tempi di rilassamento diversi dei nuclei di  $^{13}\text{C}$  e la loro diversa sensibilità al NOE rende invece non utilizzabile l'integrale dei picchi per avere informazioni sul numero relativo dei carboni equivalenti presenti in una molecola





## **DEPT: Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer**

Si utilizza una complessa sequenza di impulsi alla frequenza di risonanza del  $^1\text{H}$  e del  $^{13}\text{C}$  con il risultato che i segnali  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}$  esibiscono una fase differente.

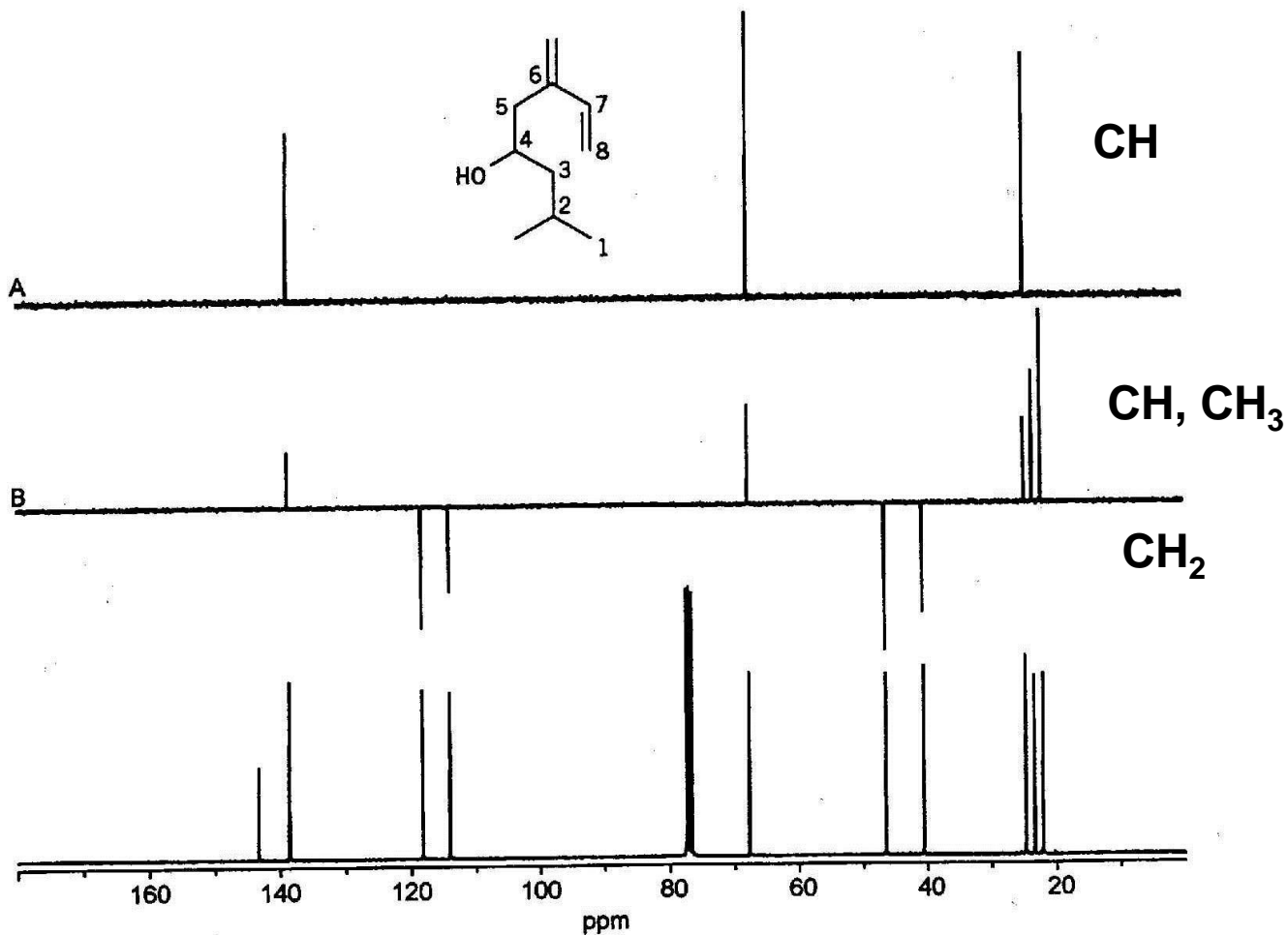
**$\text{CH}_3$  e  $\text{CH}$  positivi**

**$\text{CH}_2$  negativi**

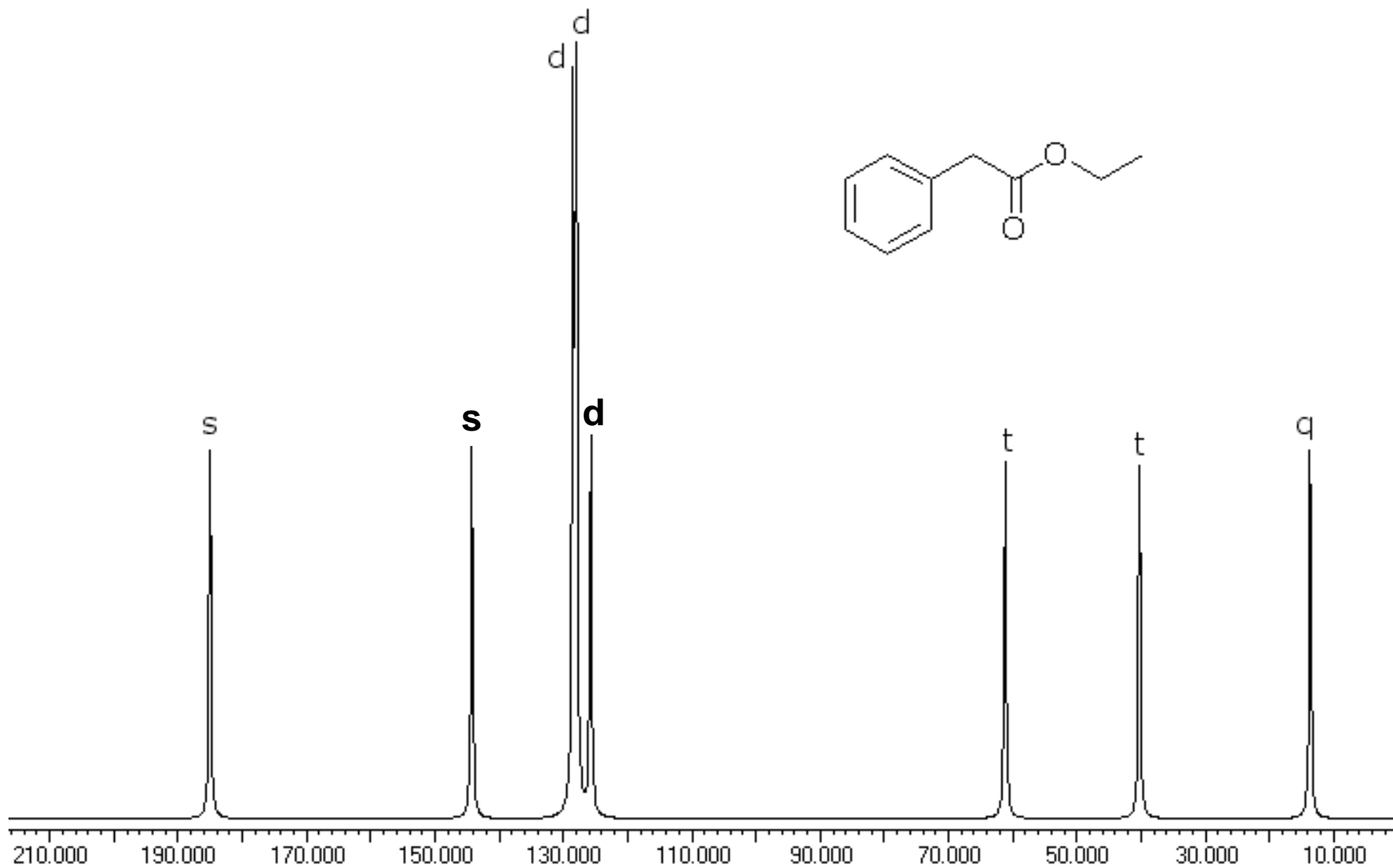
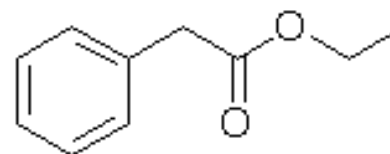
**C quaternari non si vedono (ma si vedono nello spettro  $^{13}\text{C}$  normale)**

Vengono acquisiti una serie di sottospettri per il  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}$  ad impulsi diversi per il disaccoppiamento dei protoni che vengono di solito mostrati come di seguito





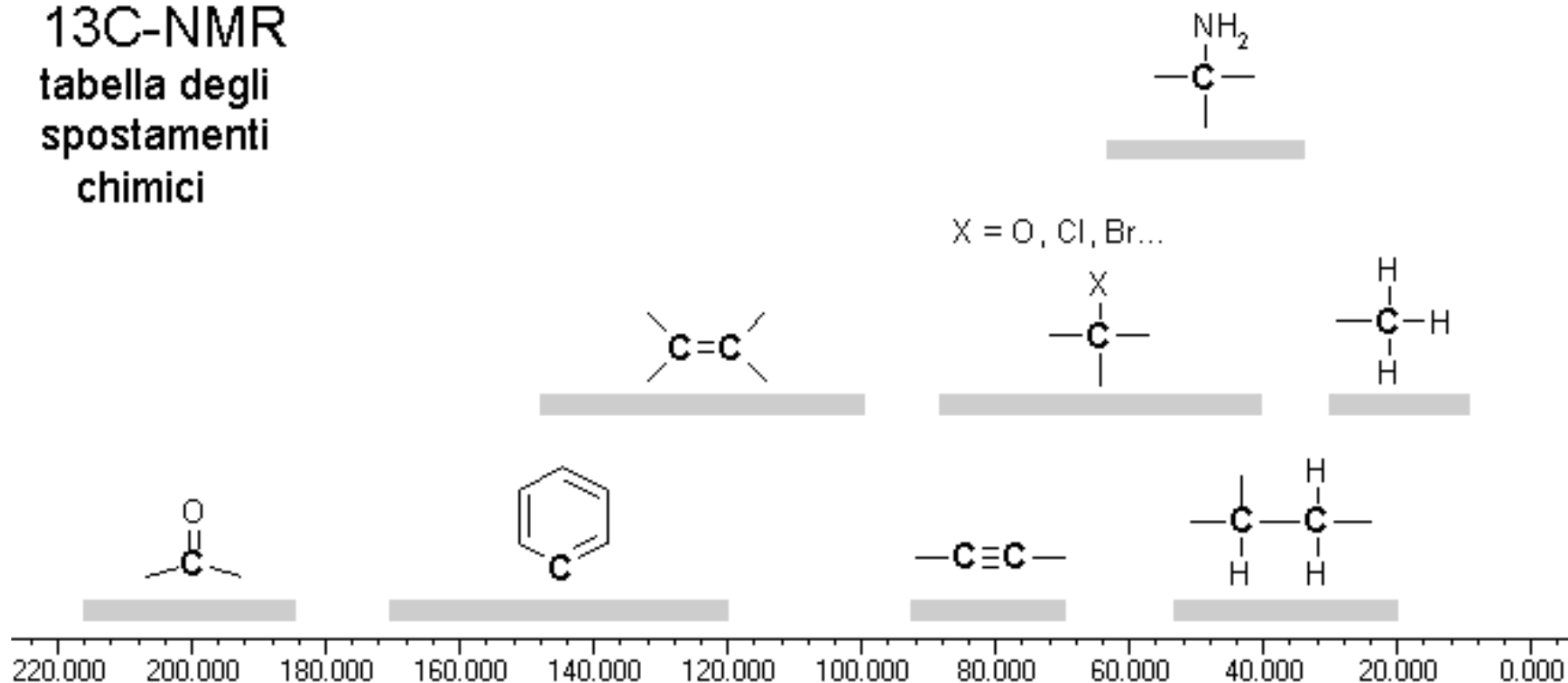
Spettro DEPT dell'**iposenolo** in  $\text{CDCl}_3$  a 75.6 MHz. Spettro A, CH sopra. Spettro B, CH<sub>3</sub> e CH sopra, CH<sub>2</sub> sotto. Lo spettro  $^{13}\text{C}$  convenzionale si trova all'estremità inferiore della figura.



I fattori principali che determinano la posizione dei segnali del C sono:

- il tipo di ibridazione ( $sp^3$  10-65ppm;  $sp^2$  115-210ppm;  $sp$  65-85ppm)
- presenza di gruppi elettronegativi
- ingombro sterico dell'intorno.

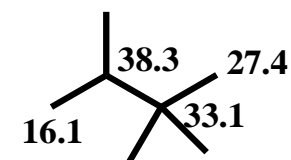
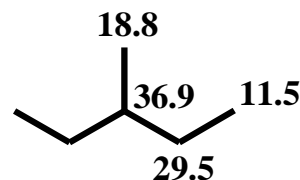
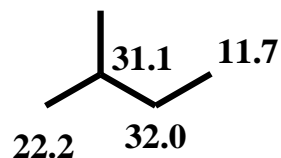
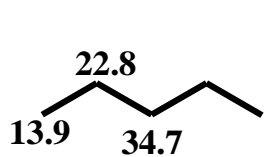
## $^{13}C$ -NMR tabella degli spostamenti chimici



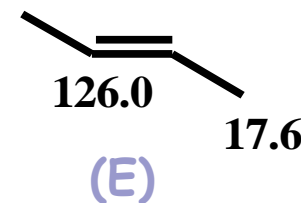
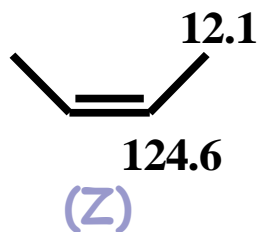
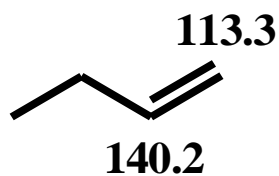


Tipo di C	C.S.	Tipo di C	C.S.
$\text{RCH}_3$	0-40	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-R}$	110-160
$\text{RCH}_2\text{R}$	15-55	$\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{OR}$	160-180
$\text{R}_3\text{CH}$	20-60	$\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{NR}_2$	165-180
$\text{RCH}_2\text{I}$	0-40	$\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{OH}$	175-185
$\text{RCH}_2\text{Br}$	25-65	$\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{H},$ $\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{R}$	180-210
$\text{RCH}_2\text{Cl}$	35-80		
$\text{R}_3\text{COH}$	40-80		
$\text{R}_3\text{COR}$	40-80		
$\text{RC}\equiv\text{CR}$	65-85		
$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$	100-150		

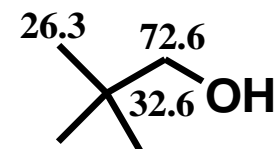
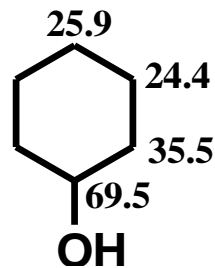
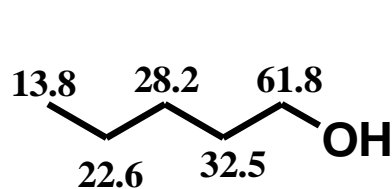
## Alcani



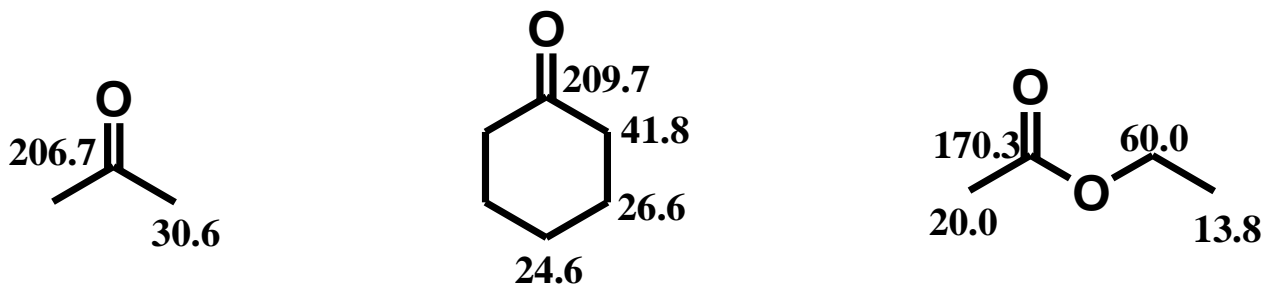
## Alcheni



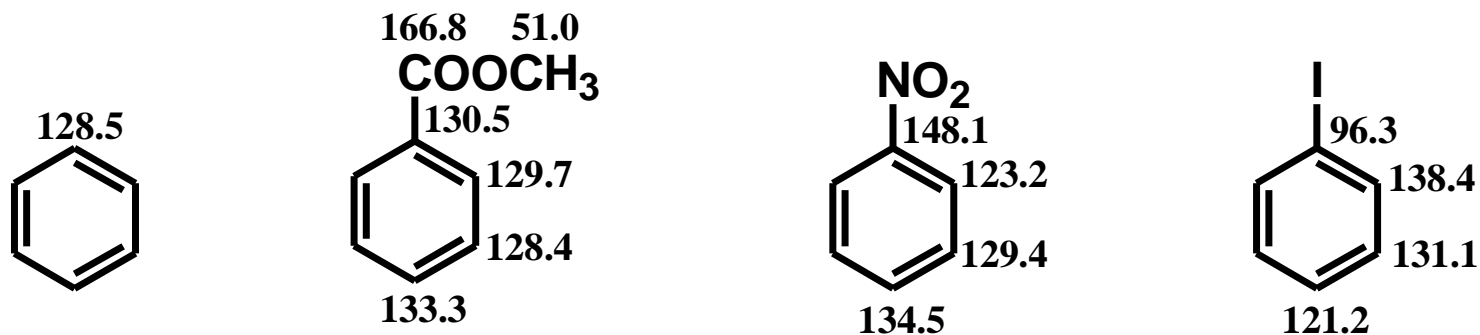
## Alcoli



## Gruppo carbonilico



## Aromatici



Il nitrogruppo ha un effetto schermante sui C in orto dovuto ad uno spostamento della distribuzione di carica sul C ad opera di interazioni indotte dal campo elettrico del nitrogruppo.

Lo iodio ha un effetto schermante sul C a cui è legato a causa della nuvola elettronica di grosse dimensioni.



## Preparazione del campione

Generalmente si opera in soluzione sciogliendo il campione in un opportuno solvente.

Si utilizzano solventi deuterati per non avere interferenze del solvente.

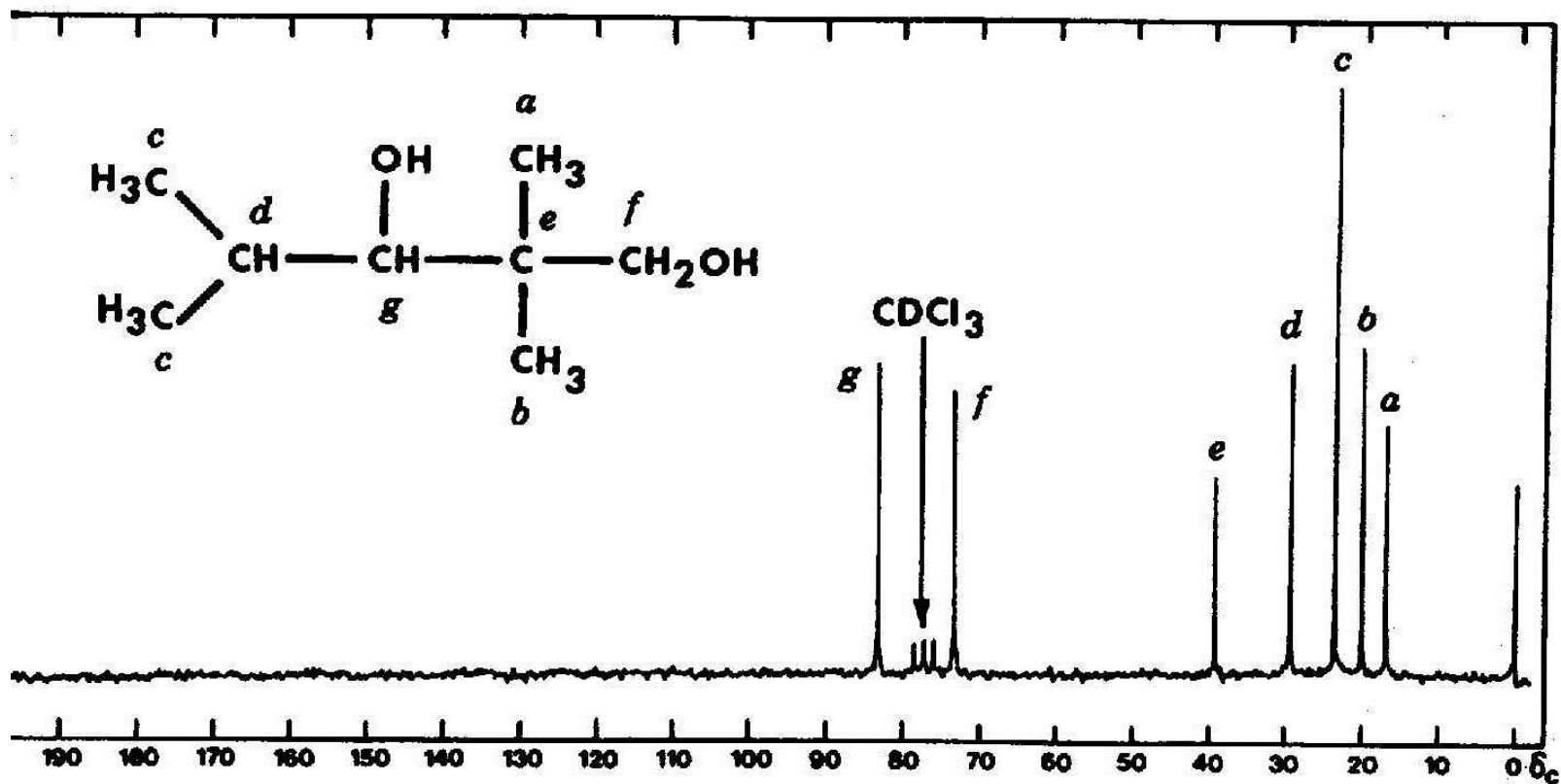
Il solvente più comunemente usato è il  $\text{CDCl}_3$ .

Possono essere usati anche acetone- $\text{d}_6$ , benzene- $\text{d}_6$ , metanolo- $\text{d}_4$  e  $\text{D}_2\text{O}$ .

**Negli spettri del  $^{13}\text{C}$ -NMR si osservano tre righe per il segnale del solvente  $\text{CDCl}_3$  dovuto all'accoppiamento  $^{13}\text{C}$ - $^2\text{H}$ .**

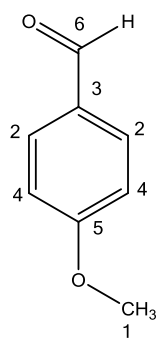
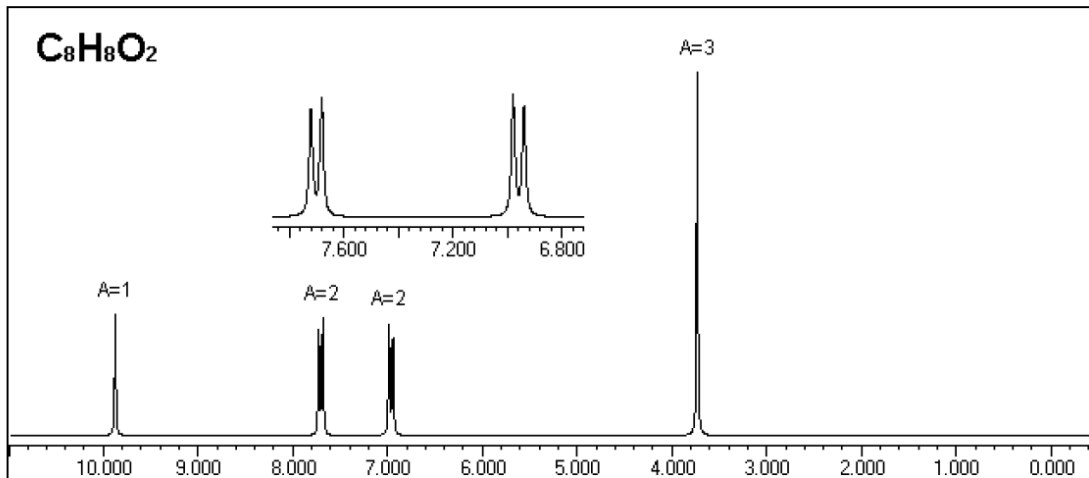
**Avendo il  $^2\text{H}$   $I=1$  si hanno tre stati di spin e il segnale si presenta come un tripletto di pari intensità.**

**Il tripletto appare anche negli spettri disaccoppiati in quanto si opera un disaccoppiamento con  $^1\text{H}$  che risuona in una zona completamente diversa da  $^2\text{H}$ .**

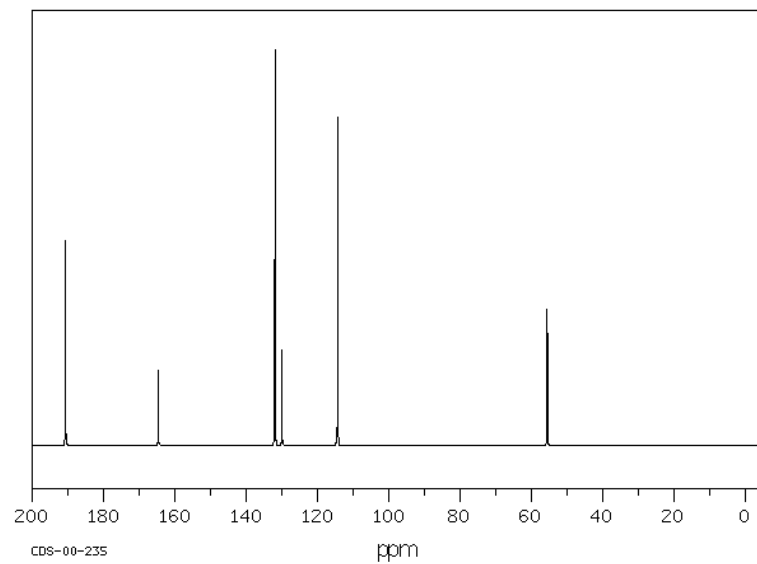


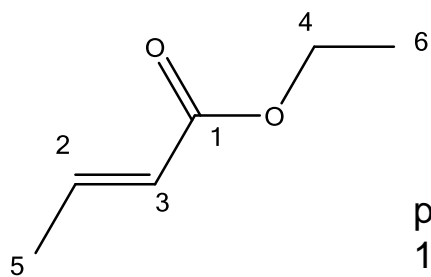
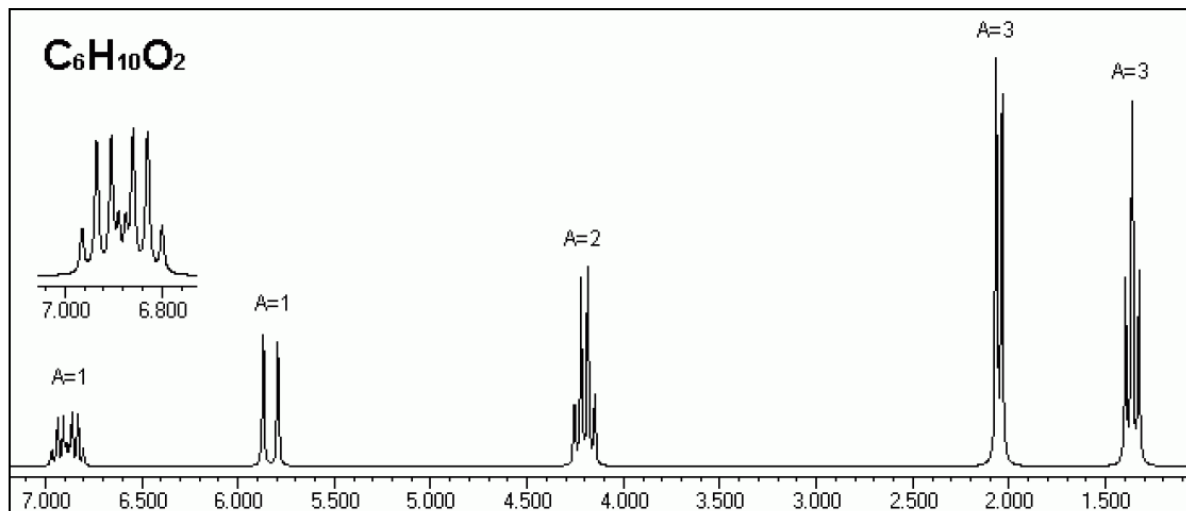
Spettro  $^{13}\text{C}$  disaccoppiato del 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol in  $\text{CDCl}_3$  a 25.2 MHz.



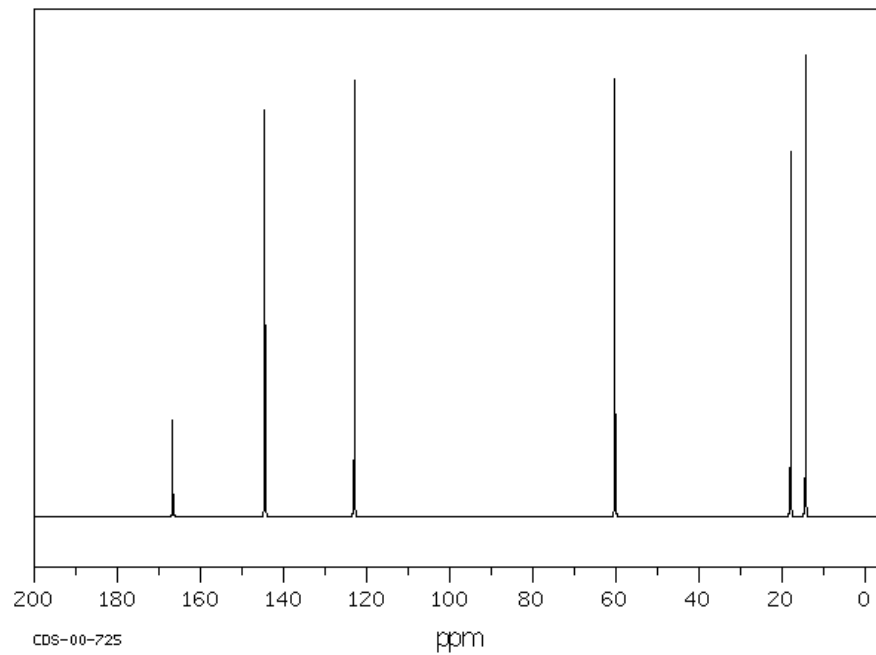


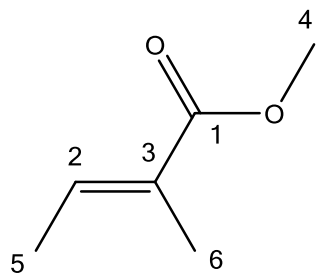
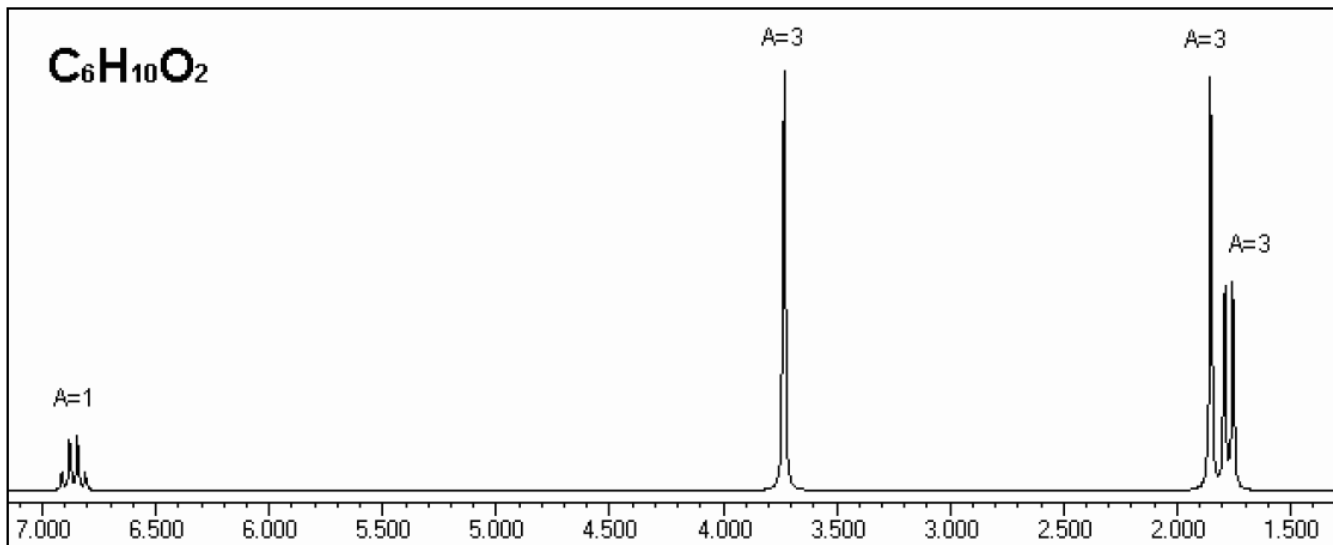
ppm	int.	
190.70	517	6
164.63	187	5
131.93	1000	4
129.97	239	3
114.33	828	2
55.53	344	1



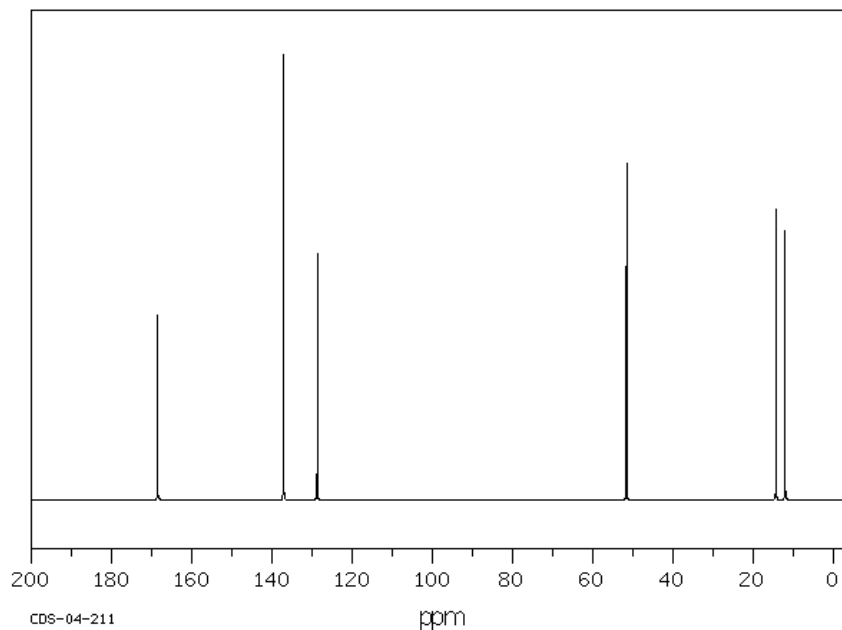


ppm	int.	
166.69	209	1
144.51	879	2
122.96	944	3
60.21	949	4
17.92	791	5
14.31	1000	6





ppm	int.	
168.53	413	1
137.13	1000	2
128.70	552	3
51.59	756	4
14.29	652	5
12.04	602	6



CDS-04-211

