



NMR del ^{13}C

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

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

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

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

Composto di riferimento TMS

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

*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

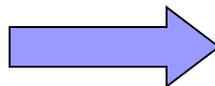
$$\nu = \gamma \mathbf{B}_0 / 2\pi$$



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

Si ha accoppiamento ^{13}C - ^1H .

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

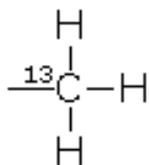


La suddivisione del segnale dà informazioni sul numero di H legati al C.

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

Molteplicità	Gruppo
Quartetto	CH ₃
Tripletto	CH ₂
Doppietto	CH
Singoletto	C

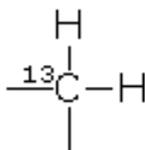
3 protons



$$n + 1 = 4$$



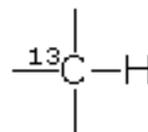
2 protons



$$n + 1 = 3$$



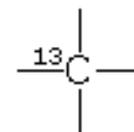
1 protons



$$n + 1 = 2$$



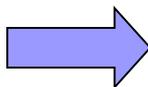
0 protons



$$n + 1 = 1$$



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}C è maggiore di quello di ^1H .

^1H	0 – 10ppm
--------------	-----------

^{13}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.

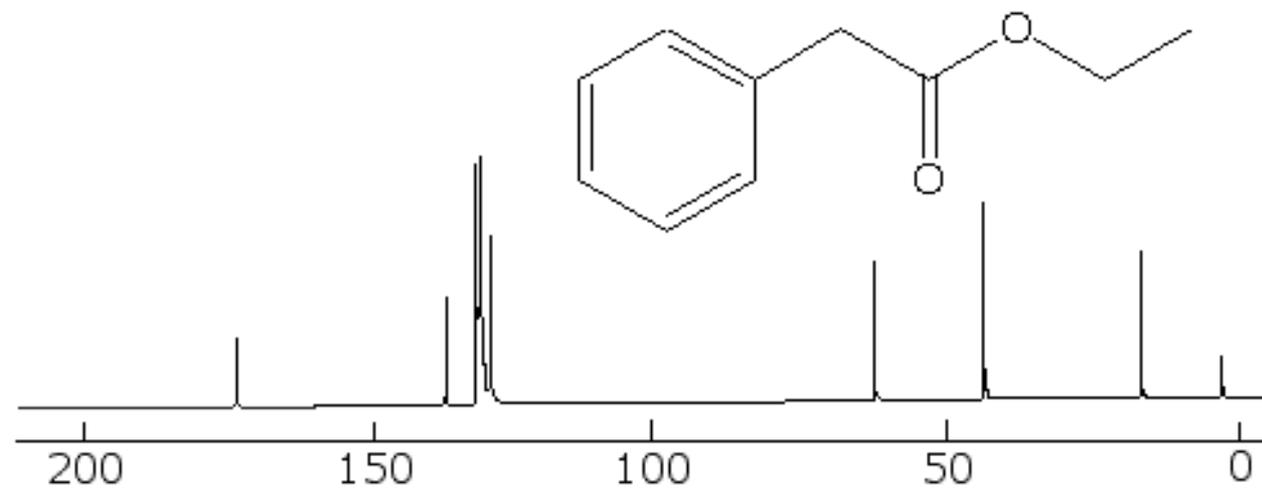
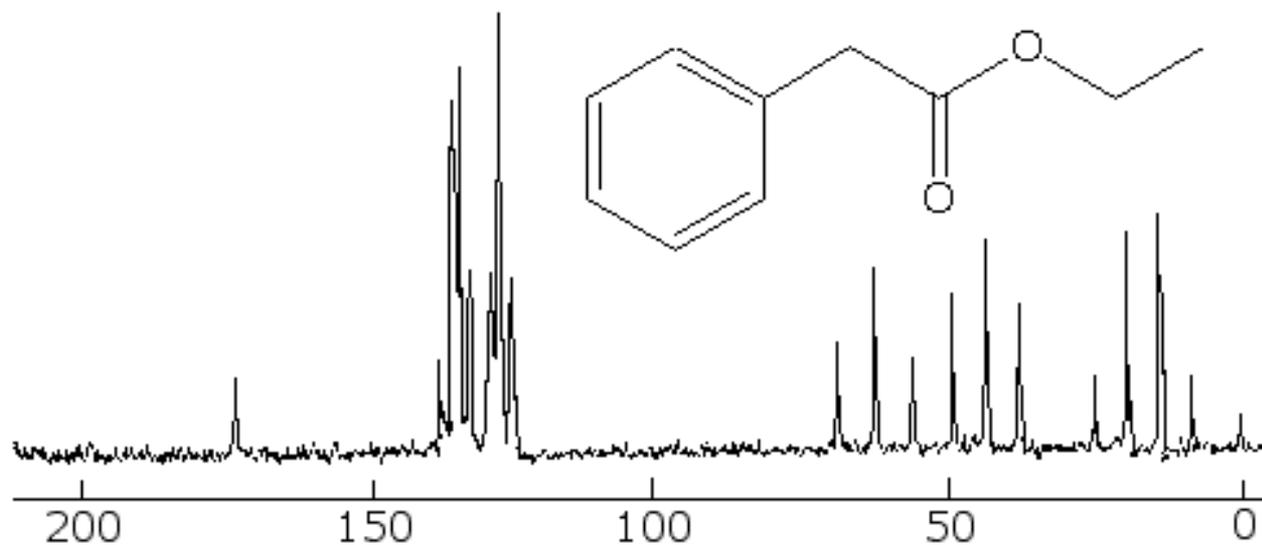
Il disaccoppiamento provoca inoltre un innalzamento dell'intensità dei segnali dei carboni a causa dell'effetto nucleare Overhauser (NOE)

**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}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

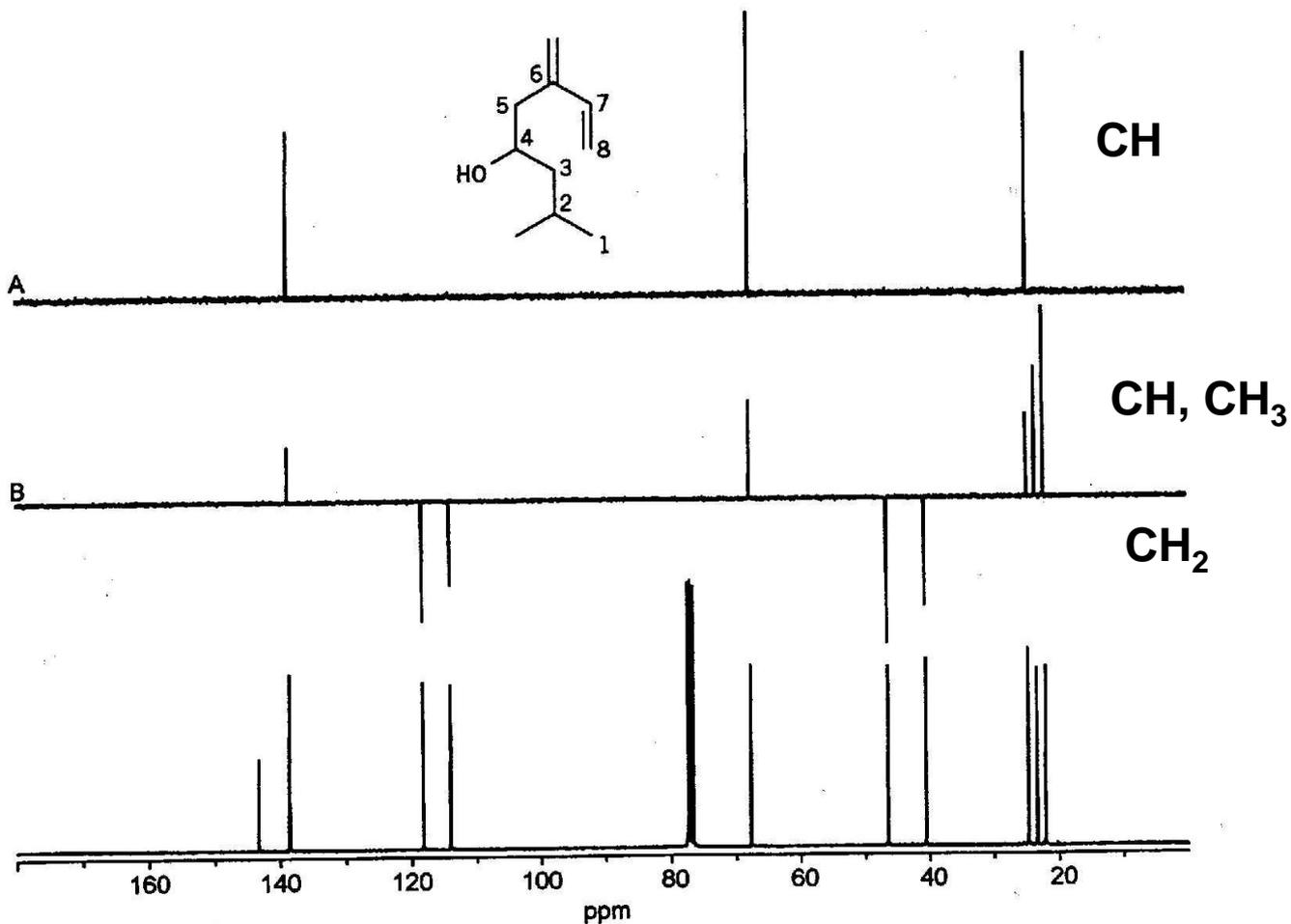
Si utilizza una complessa sequenza di impulsi alla frequenza di risonanza del ^1H e del ^{13}C con il risultato che i segnali CH_3 , CH_2 e CH esibiscono una fase differente.

CH_3 e CH positivi

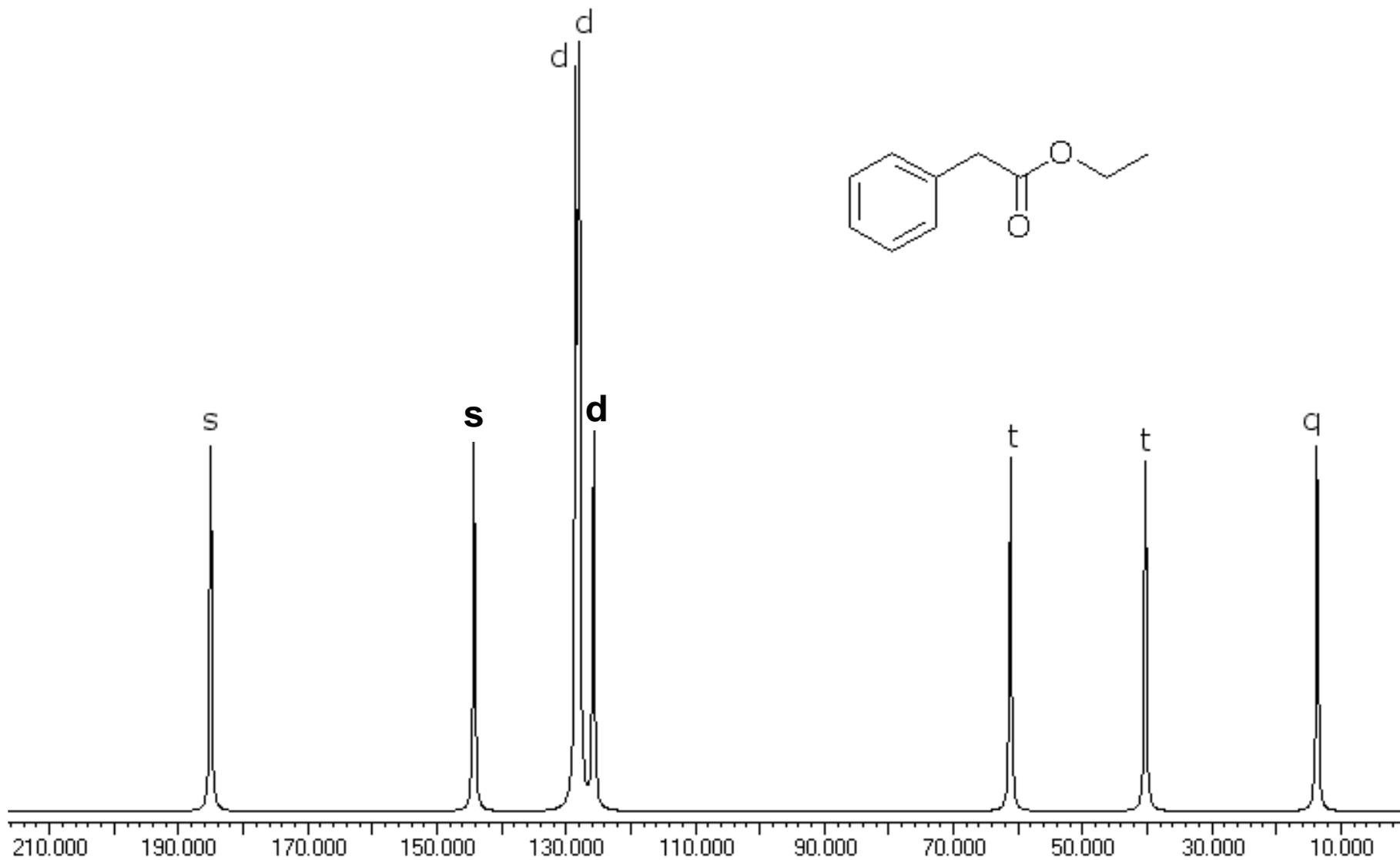
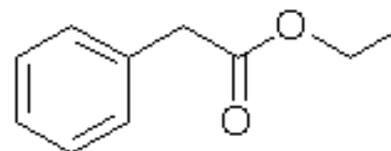
CH_2 negativi

C quaternari non si vedono (ma si vedono nello spettro ^{13}C normale)

Vengono acquisiti una serie di sottospettri per il CH_3 , CH_2 e CH ad impulsi diversi per il disaccoppiamento dei protoni che vengono di solito mostrati come di seguito



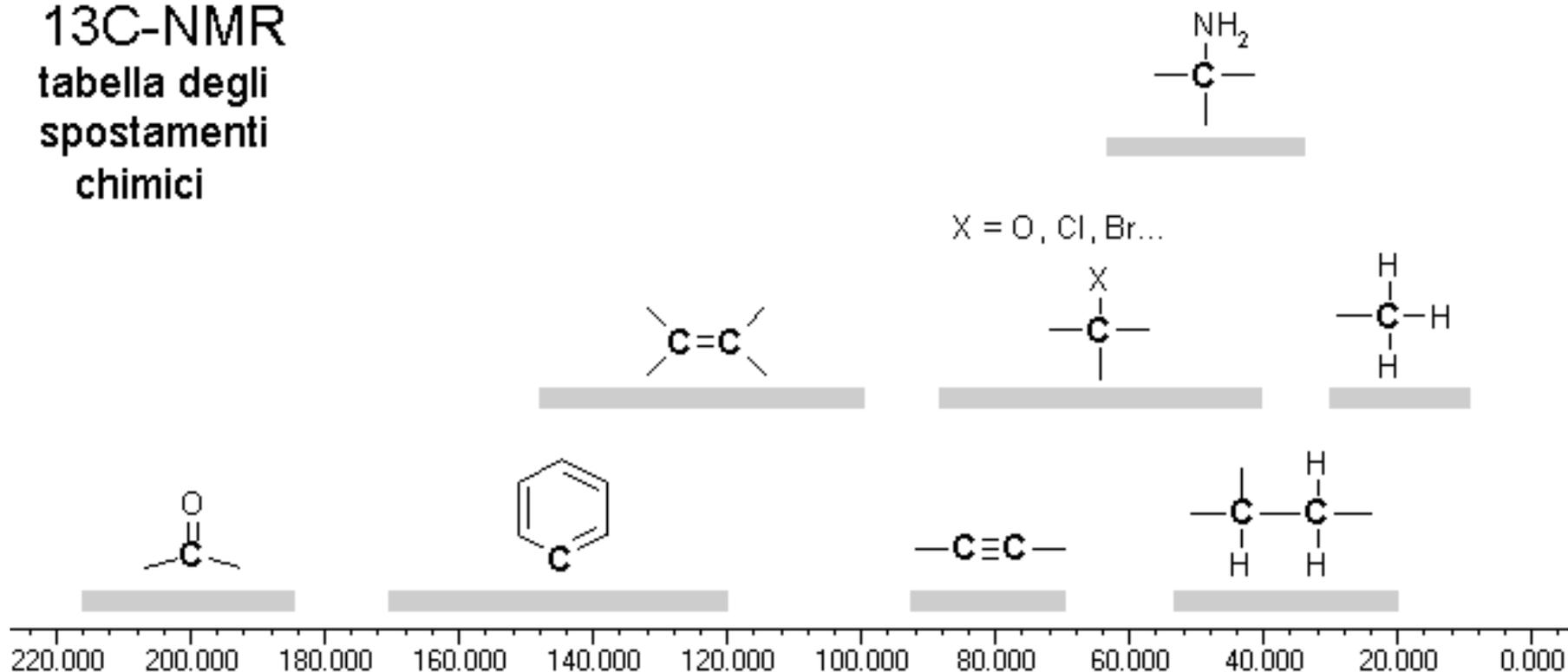
Spettro DEPT dell'**ipsenolo** in CDCl₃ a 75.6 MHz. Spettro A, CH sopra. Spettro B, CH₃ e CH sopra, CH₂ sotto. Lo spettro ¹³C convenzionale si trova all'estremità inferiore della figura.



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.

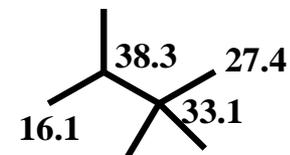
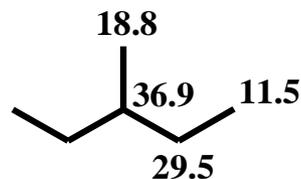
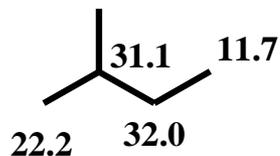
^{13}C -NMR tabella degli spostamenti chimici



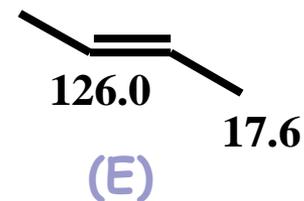
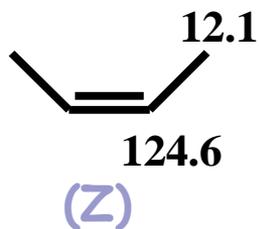
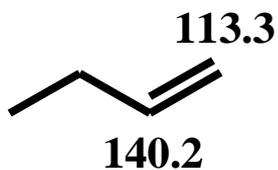


Tipo di C	C.S.	Tipo di C	C.S.
RCH_3	0-40	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-R}$	110-160
RCH_2R	15-55	$\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{OR}$	160-180
R_3CH	20-60	$\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{NR}_2$	165-180
RCH_2I	0-40	$\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{OH}$	175-185
RCH_2Br	25-65	$\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{H},$ $\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{R}$	180-210
RCH_2Cl	35-80		
R_3COH	40-80		
R_3COR	40-80		
$\text{RC}\equiv\text{CR}$	65-85		
$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$	100-150		

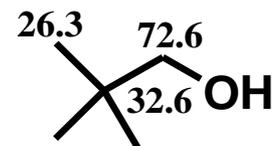
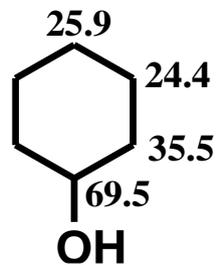
Alcani



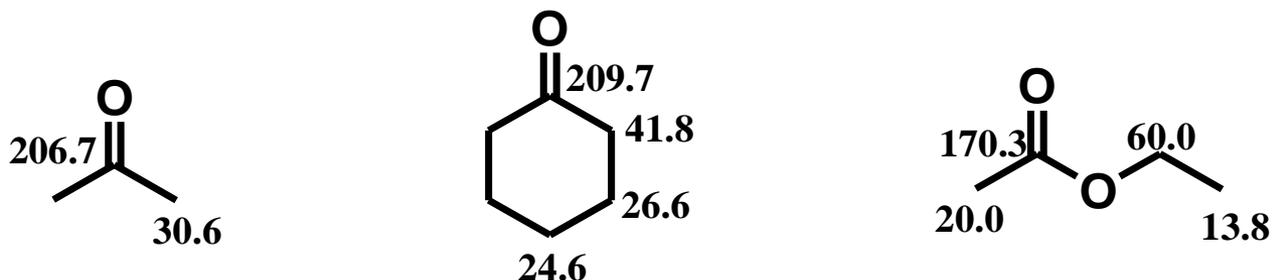
Alcheni



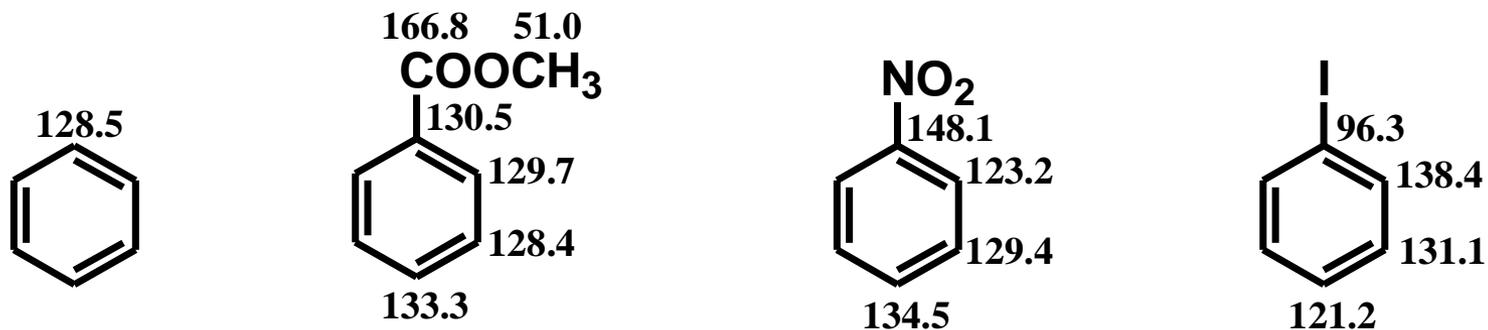
Alcoli



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.

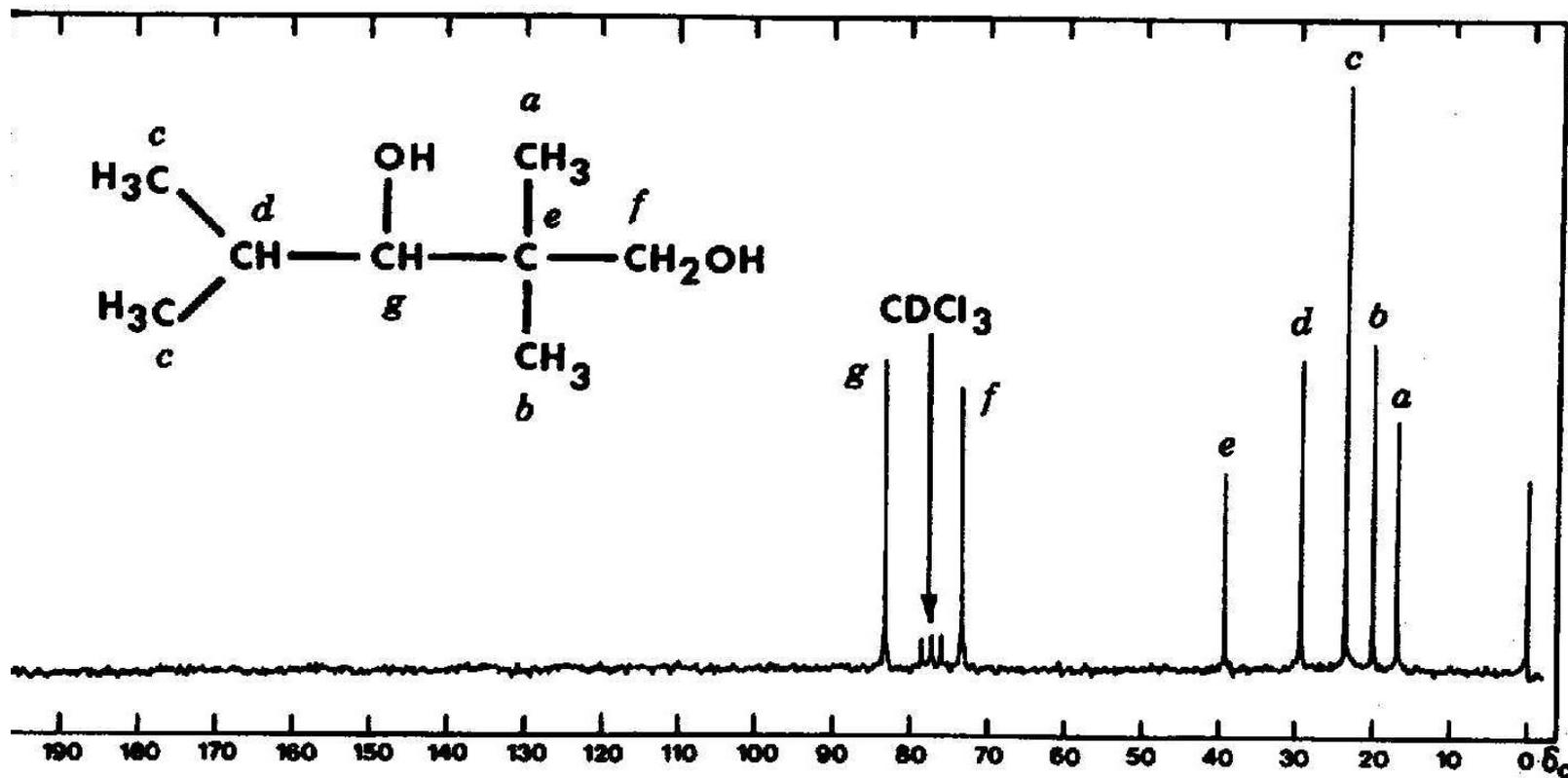
Il solvente più comunemente usato è il CDCl_3 .

Possono essere usati anche acetone- d_6 , benzene- d_6 , metanolo- d_4 e D_2O .

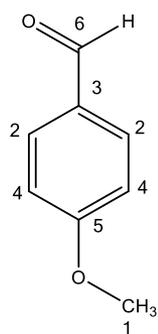
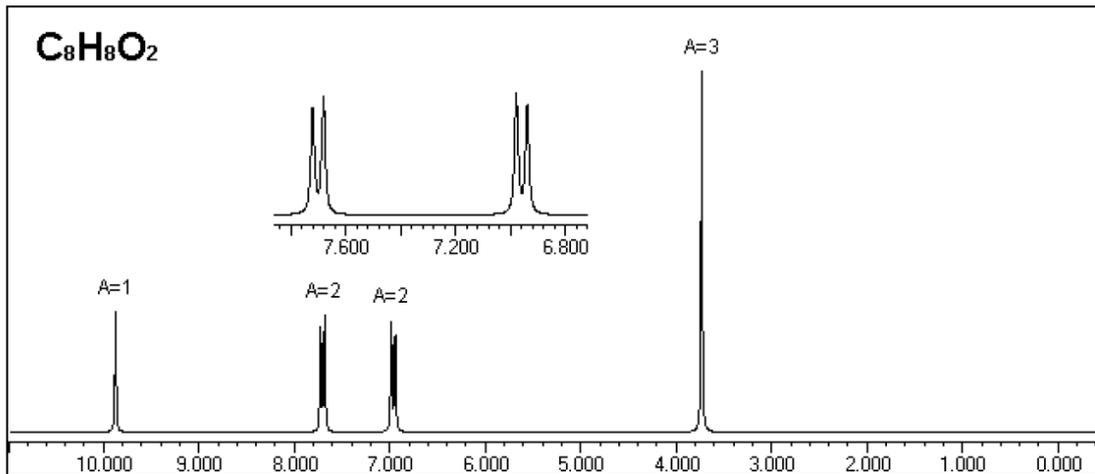
Negli spettri del ^{13}C -NMR si osservano tre righe per il segnale del solvente CDCl_3 dovuto all'accoppiamento ^{13}C - ^2H .

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

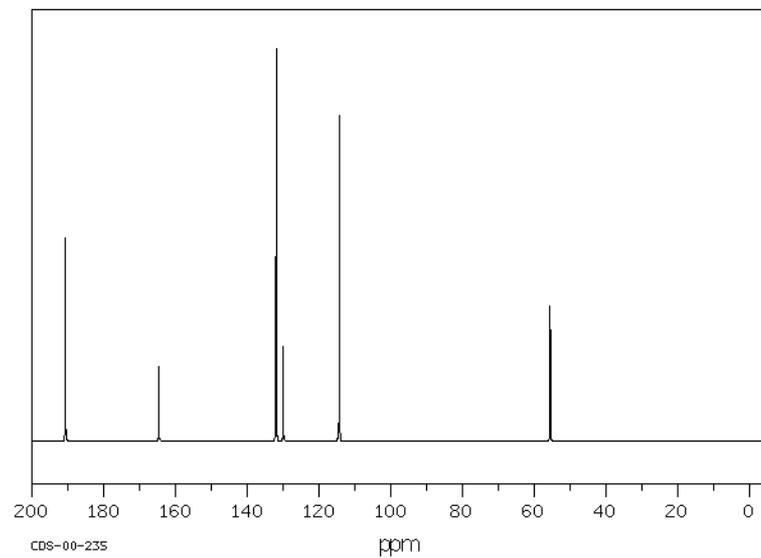
Il tripletto appare anche negli spettri disaccoppiati in quanto si opera un disaccoppiamento con ^1H che risuona in una zona completamente diversa da ^2H .

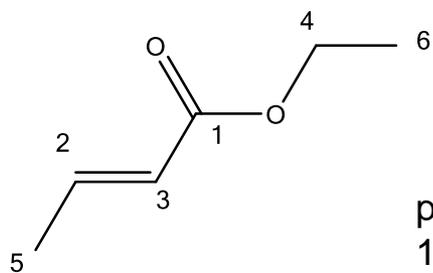
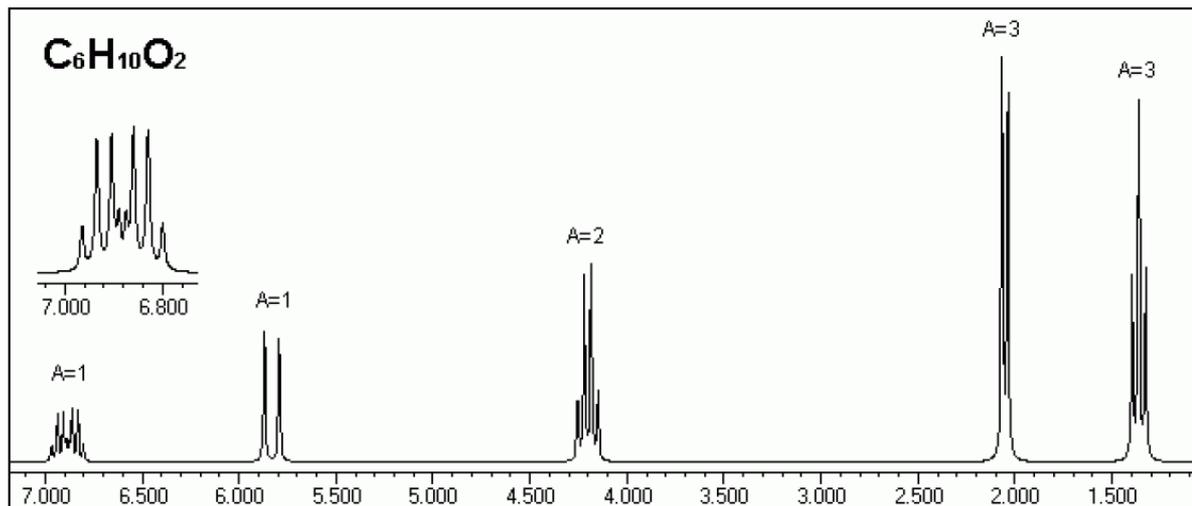


Spettro ^{13}C disaccoppiato del 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol in CDCl_3 a 25.2 MHz.

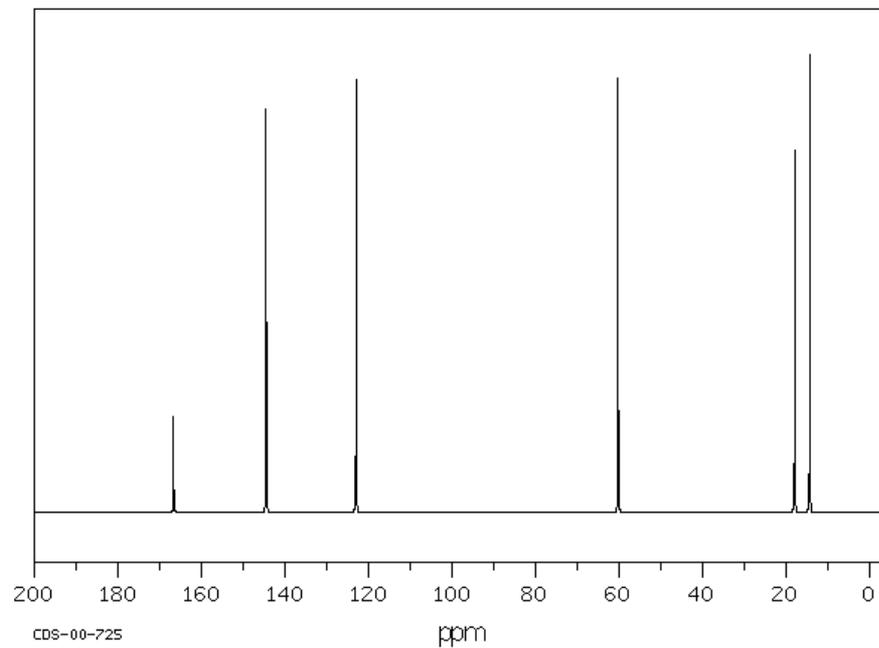


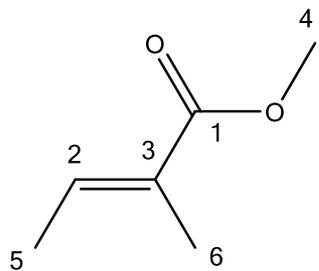
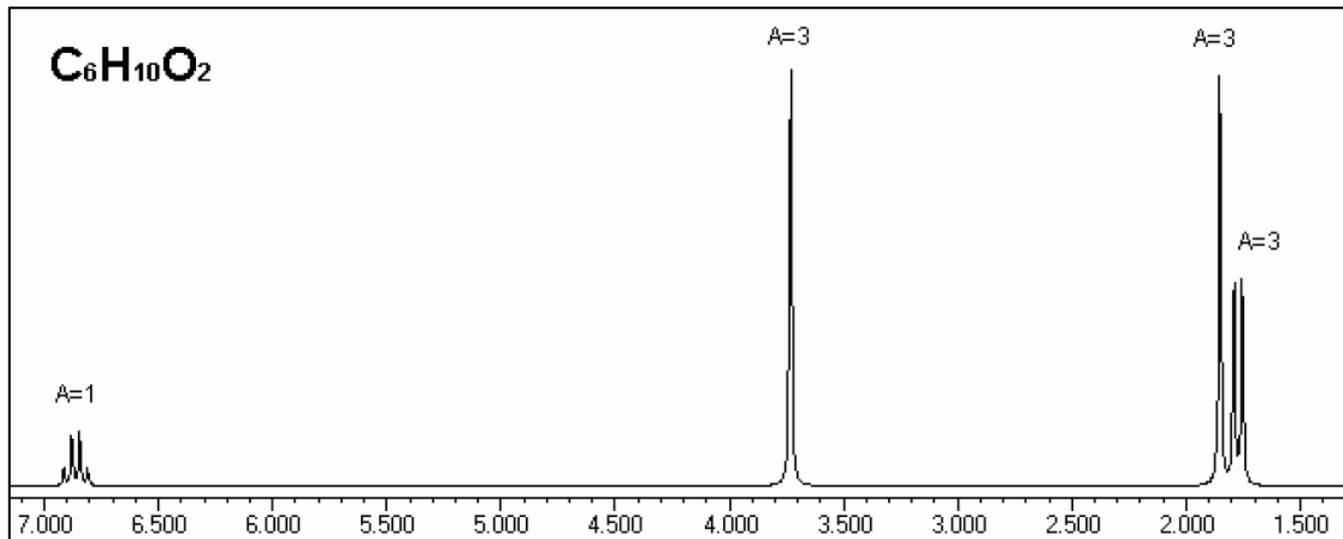
ppm	int.	
190.70	517	6
164.63	187	5
131.93	1000	4
129.97	239	3
114.33	828	2
55.53	344	1





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

