

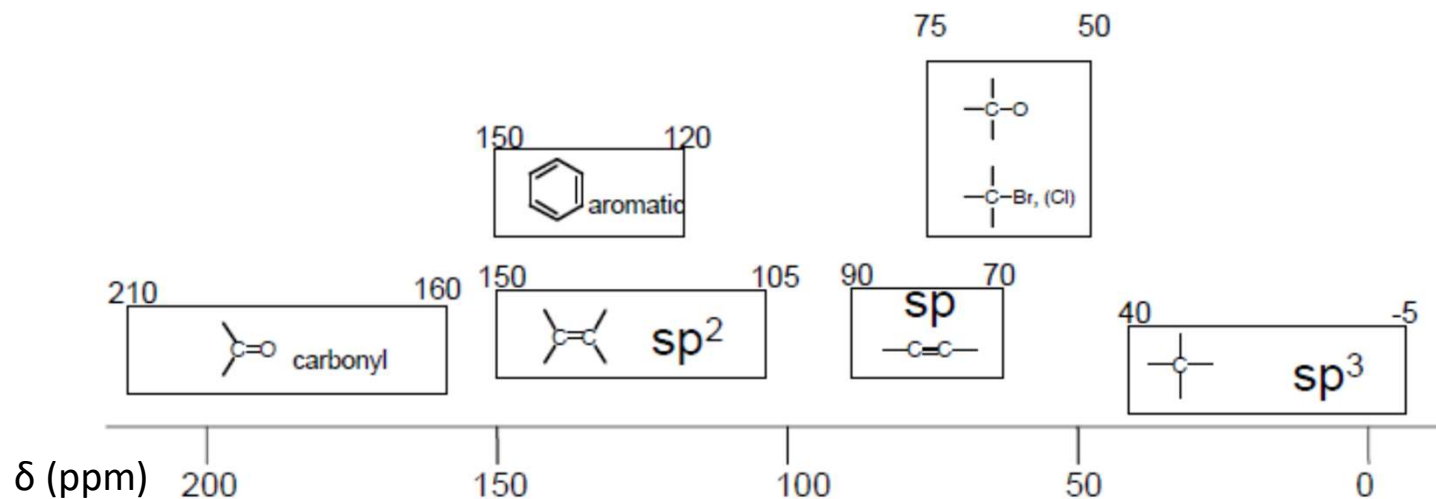
SPETTROSCOPIA ^{13}C - NMR

E' una tecnica poco sensibile, il ^{13}C è solamente l'1% di tutti gli isotopi del carbonio

E' una tecnica molto utile, le risonanze del ^{13}C coprono un intervallo di circa 200 ppm, questo implica che è difficile avere sovrapposizioni casuali, **in genere il numero di segnali corrisponde al numero di atomi di carbonio nella molecola.**

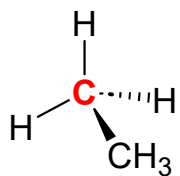
La posizione delle risonanze dipende dallo stato di ibridizzazione del ^{13}C e dall'elettronegatività degli atomi legati al carbonio.

Il riferimento per la calibrazione della scala dei chemical shift è sempre il TMS

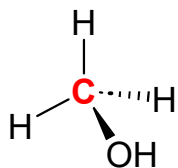


SPETTROSCOPIA ^{13}C - NMR

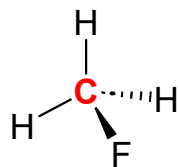
Effetto dell'elettronegatività



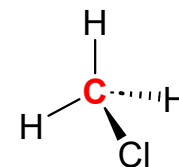
7.3 ppm



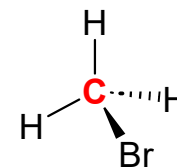
50.2 ppm



72 ppm

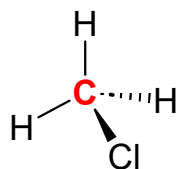


25.6 ppm

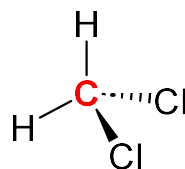


9.6 ppm

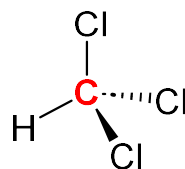
Additività dei contributi



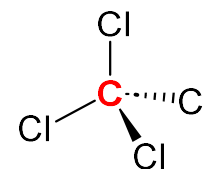
25.6 ppm



54 ppm



77 ppm



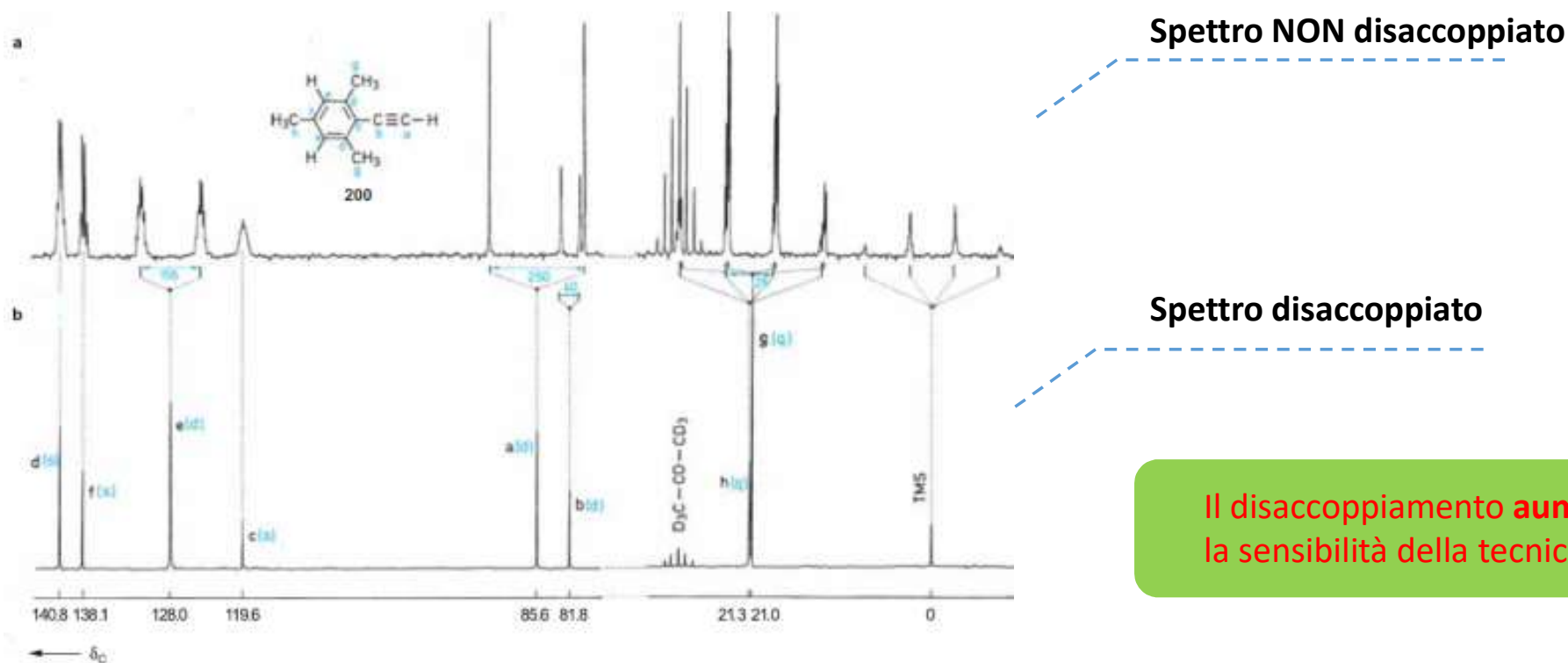
96 ppm

SPETTROSCOPIA ^{13}C - NMR

Accoppiamento con i protoni legati al carbonio

^{13}C ha $I=1/2$, lo stesso vale per il protone. In linea di principio un atomo di carbonio con legato **un solo** protone dovrebbe accoppiare dando un **doppietto**. Se i protoni legati sono **due** avremmo un **tripletto** etc. Vale sempre la regola $m=N+1$.

Questo genera confusione e per questa ragione gli spettri ^{13}C -NMR vengono registrati usando la tecnica del **disaccoppiamento a banda larga (Broadband decoupling)**



SPETTROSCOPIA ^{13}C - NMR

Disaccoppiamento C-H

Il disaccoppiamento è il processo di rimozione dell'interazione di accoppiamento ^{13}C - ^1H per semplificare uno spettro. Gli spettri disaccoppiati del ^{13}C mostrano solo un picco (singoletto) per ciascun carbonio unico nella molecola.

Il disaccoppiamento viene eseguito irradiando alla frequenza di un protone con RF continua a bassa potenza.

Accoppiamento carbonio-carbonio

NON SI OSSERVA!

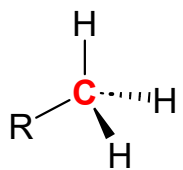
Ricordate che il ^{13}C è presente solo all'1% tra tutti gli isotopi.

La probabilità che in una stessa molecola ci siano due ^{13}C adiacenti è piccolissima

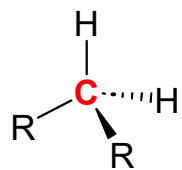
SPETTROSCOPIA ^{13}C - NMR

Range di Chemical Shift

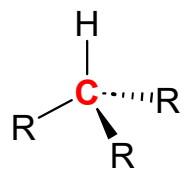
Alcani, alcheni, alchini e aromatici



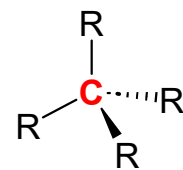
5-22 ppm



15-33 ppm

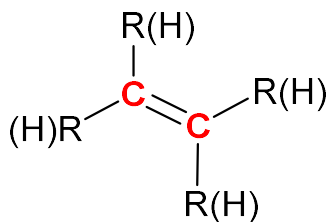


25-35 ppm

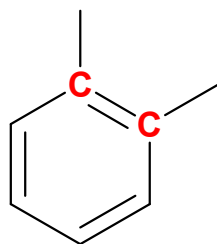


25-35 ppm

Carbonio saturo



110-150 ppm



120-150 ppm



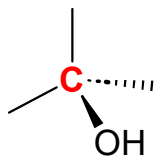
66-90 ppm

Carbonio insaturo

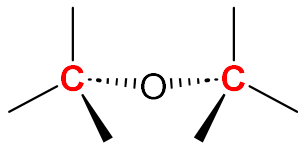
SPETTROSCOPIA ^{13}C - NMR

Range di Chemical Shift

Alcoli, eteri

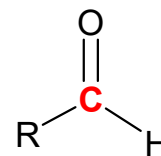


50-75 ppm

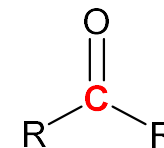


50-75 ppm

Aldeidi e chetoni

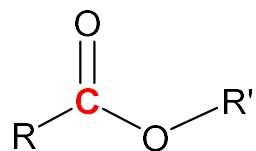


195-220 ppm

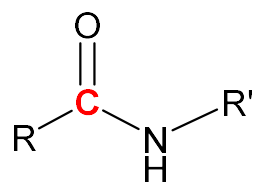


195-220 ppm

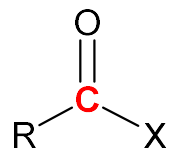
Esteri, ammidi, alogenuri acilici



165-180 ppm

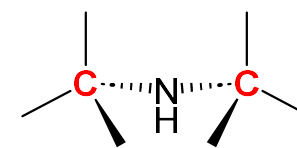
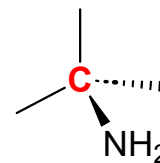


165-180 ppm

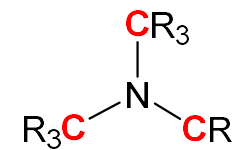


165-180 ppm

Ammine



28-47 ppm



SPETTROSCOPIA ^{13}C - NMR

Tecniche specializzate: il DEPT (Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer)

Il DEPT è una tecnica di spettroscopia NMR, cioè un tipo di esperimento che consente di discriminare atomi di carbonio **metilici**, **metilenici**, **metinici** e **quaternari** in genere.

Gli atomi di carbonio quaternario NON danno segnali negli spettri DEPT
(ricordate, i quaternari NON hanno legati atomi di idrogeno)

Esistono TRE tipi di esperimenti DEPT che si differenziano per la sequenza di impulsi utilizzata. Ciascun esperimento dà informazioni differenti.

DEPT 45

I segnali di gruppi **CH**, **CH₂** e **CH₃** sono **tutti positivi**, cioè sono tutti «sopra» la linea di base.

I carboni quaternari NON si osservano. Essere tutti «sopra» la linea di base significa che i segnali sono tutti **«in fase»**.

DEPT 90

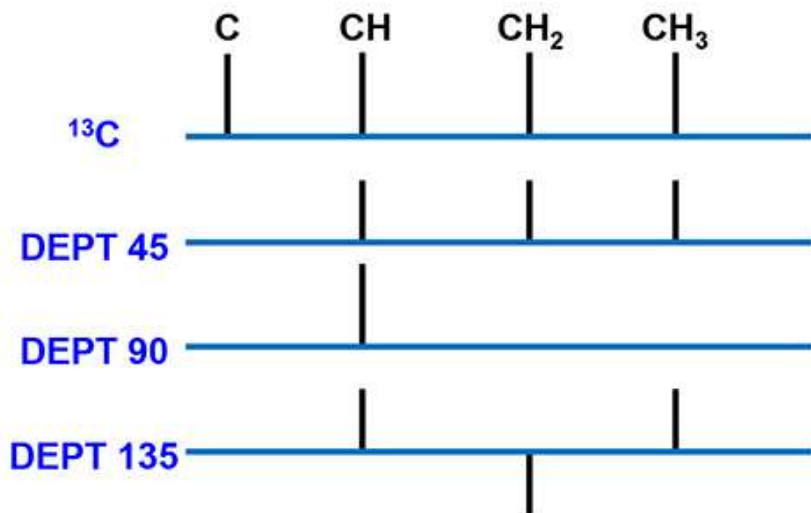
Si osservano solo i segnali di gruppi **CH**.

DEPT 135

I segnali di gruppi **CH**, **CH₃** sono **positivi**, cioè sono «sopra» la linea di base. I segnali di gruppi **CH₂** sono **negativi**, cioè «sotto» la linea di base. **I carboni quaternari NON si osservano.** I segnali **CH**, **CH₃** sono in **«opposizione di fase»** rispetto ai **CH₂**

SPETTROSCOPIA ^{13}C - NMR

Tecniche specializzate: il DEPT (Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer)



Uso degli spettri DEPT

Gli spettri DEPT sono utili per l'assegnazione delle risonanze in uno spettro ^{13}C -NMR. Il più utile di tutti è il DEPT 135, specie quando lo spettro ^{13}C -NMR è «affollato»

Come si combinano le informazioni degli spettri ^{13}C -NMR e DEPT 135?

- Lo spettro ^{13}C -NMR dà il numero **di tutti** gli atomi di carbonio (assumendo che non ci siano sovrapposizioni casuali).
- Lo spettro DEPT 135 **non presenta** i segnali degli atomi di carbonio **quaternario**. Quindi dal confronto si identificano i C quaternari.
- Lo spettro DEPT mostra i segnali dovuti ai gruppi CH_2 «sotto la linea di base» tutti gli altri sono positivi. Quindi si assegnano i gruppi CH_2 . I segnali dei gruppi CH_3 e CH cadono in regioni dello spettro abbastanza differenti e quindi è facile distinguerli. In dubbio si ricorre ad uno spettro DEPT 90.