

^{13}C NMR

^{13}C NMR

- ^{12}C non è NMR-attivo: $I = 0$
- ^{13}C possiede spin, $I = \frac{1}{2}$
- I segnali del ^{13}C sono circa **6000 volte più deboli** di quelli del ^1H (basso valore di γ e scarsa abbondanza isotopica).

Nucleo	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

$B_0 = 4.7$ Tesla

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

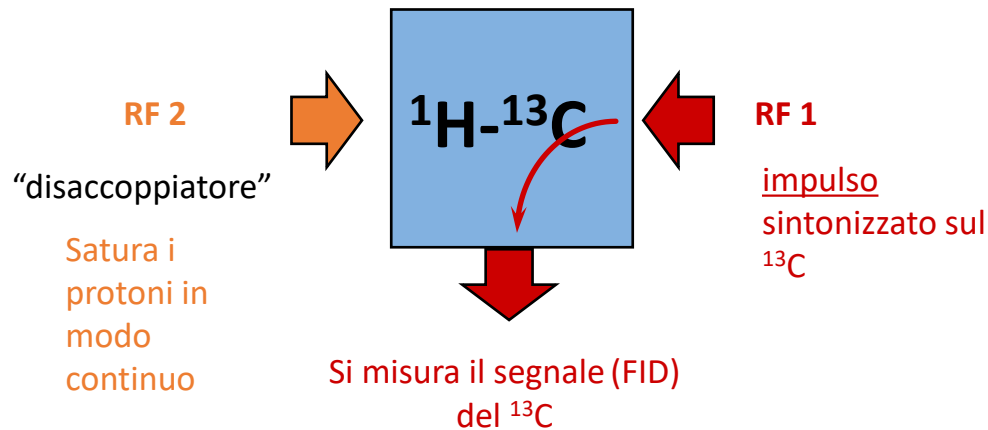
- La frequenza di risonanza del nucleo ^{13}C viene calcolata dall'equazione di Larmor $\nu = (\gamma/2\pi)B_0$ ed è circa 1:4 di quella dell' ^1H (perché $\gamma_{^{13}\text{C}} = \frac{1}{4} \gamma_{^1\text{H}}$) a parità di B_0

^{13}C NMR – Accoppiamenti

- Si ha **accoppiamento** ^{13}C - ^1H (1J accoppiamento diretto).
- I segnali seguono la **regola di molteplicità $n+1$** .
- La molteplicità del segnale dà informazioni sul numero di H legati al C.
- **Non si ha accoppiamento ^{13}C - ^{13}C** : a causa della scarsa abbondanza naturale del ^{13}C (1%) la probabilità di trovare atomi ^{13}C adiacenti fra loro risulta particolarmente bassa.
- **L'accoppiamento ^1H - ^{13}C produce nello spettro ^1H NMR segnali troppo deboli per poter essere individuate** (non li osservo)

Disaccoppiamento ^{13}C - ^1H (broad band)

- Bisogna quindi operare in condizioni di disaccoppiamento con gli H.
- Lo spettro più comune del ^{13}C viene registrato **irraggiando tutti gli idrogeni della molecola simultaneamente con una intensa radiazione della frequenza di risonanza del protone**.
- *Ciò richiede una seconda radiofrequenza (RF) (disaccoppiatore), sintonizzata sulla frequenza del ^1H , mentre la radiofrequenza primaria è sintonizzata sulla frequenza del ^{13}C .*



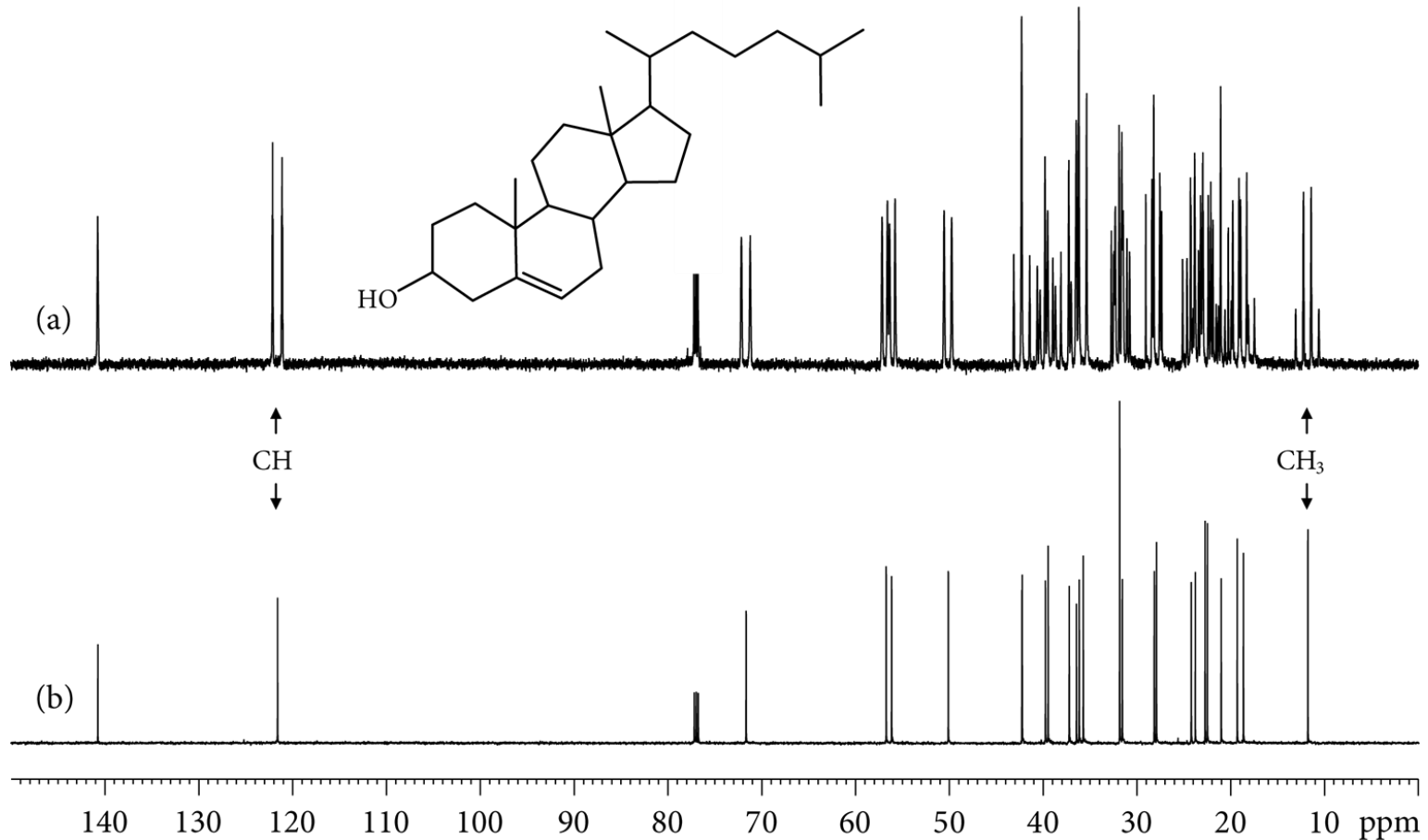
Vantaggi:

- **Semplificazione notevole dello spettro. In uno spettro disaccoppiato dagli H i segnali diventano singoletti.**
- Intensificazione dei segnali (aumento della sensibilità).

Svantaggio:

- Perdita dell'informazione sul numero di H legati.

Disaccoppiamento ^{13}C - ^1H



- (a) Spettro ^{13}C NMR del colesterolo accoppiato con il protone
(b) Spettro ^{13}C NMR del colesterolo disaccoppiato dal protone

Caratteristiche degli spettri disaccoppiati ^{13}C

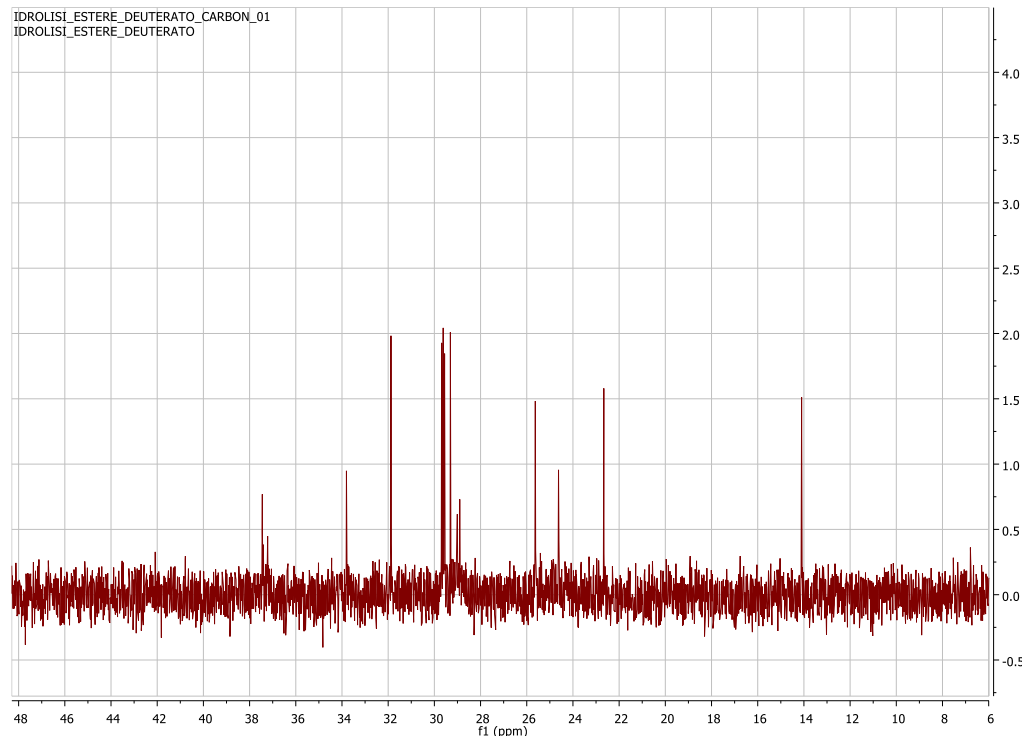
- L'intervallo di chemical shift del ^{13}C è maggiore di quello di ^1H

^1H	0 – 10 ppm
^{13}C	0 – 230 ppm

- Il numero di segnali indica orientativamente il numero di C della molecola in esame (anche se carboni chimicamente equivalenti generano lo stesso segnale: hanno lo stesso chemical shift).
- Per varie motivazioni, l'intensità dei segnali, negli spettri ^{13}C -NMR, **NON è correlata con il numero relativo dei diversi atomi di carbonio. Non ha senso l'integrazione.**

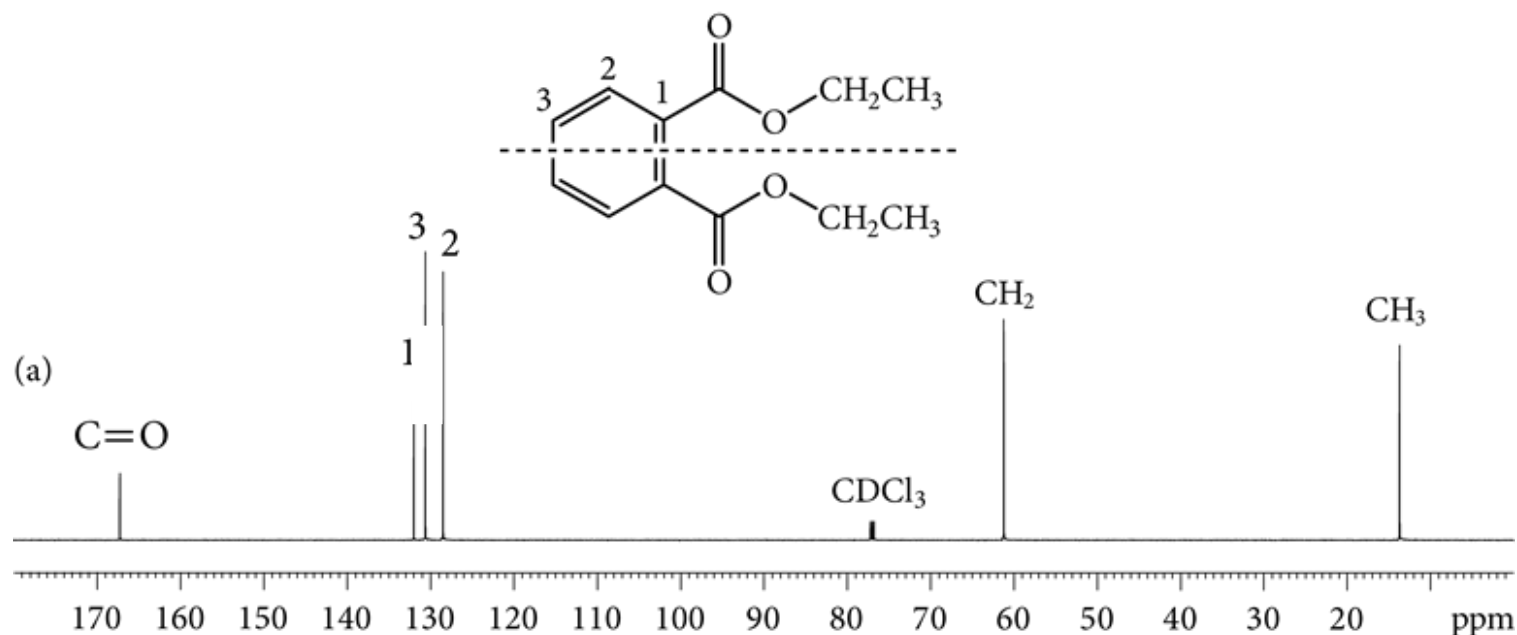
Sensibilità

- I nuclei ^{13}C molto meno abbondanti e sensibili degli ^1H
- Si utilizzano **campioni più concentrati** e tempi di **acquisizione più lunghi** (**maggiore numero di scansioni**) per aumentare il rapporto segnale/rumore (S/N)



Equivalenza chimica

Interscambiabilità degli atomi mediante operazioni di simmetria provoca una diminuzione nel numero di picchi. **Nell'esempio sotto si osservano 6 segnali nello spettro al carbonio a causa della simmetria.**



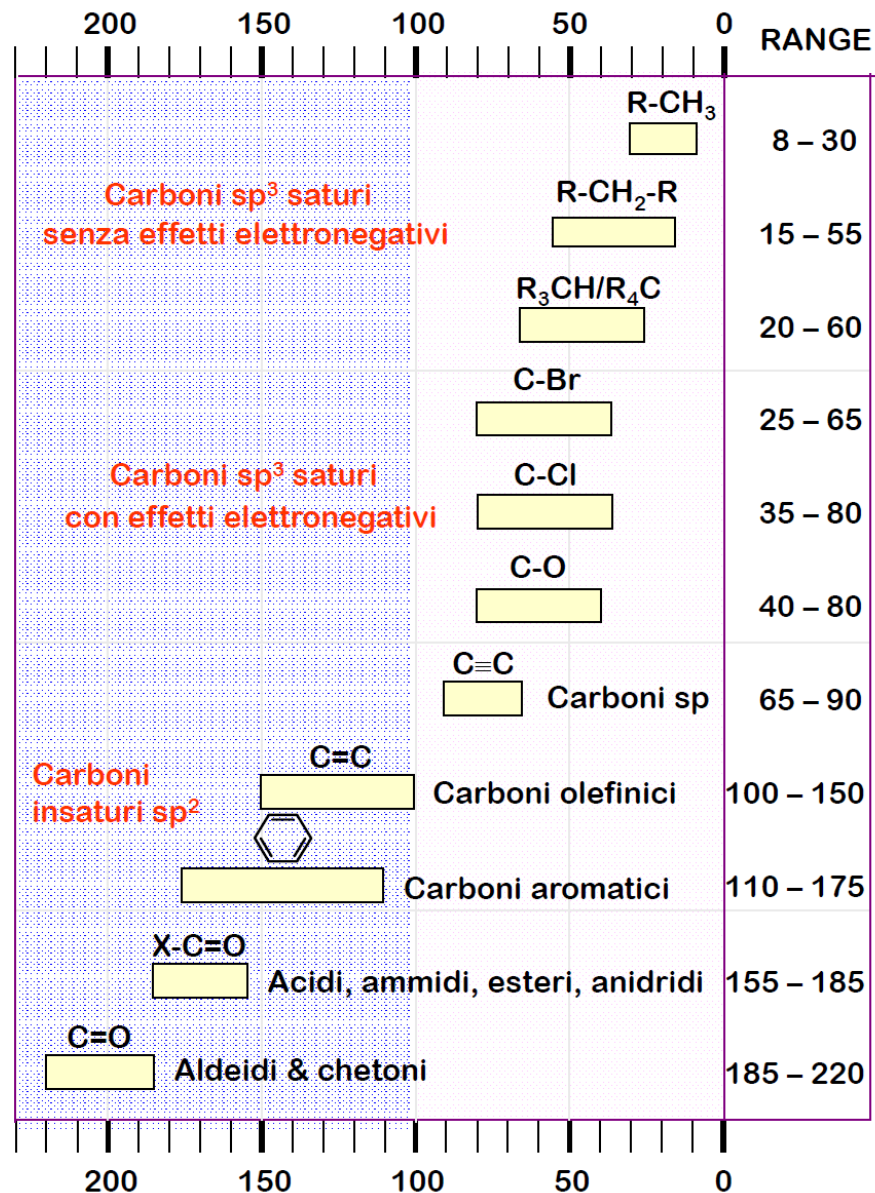
Spettro ^{13}C NMR del dietil ftalato

Chemical shift

I fattori principali che determinano il chemical shift del C sono:

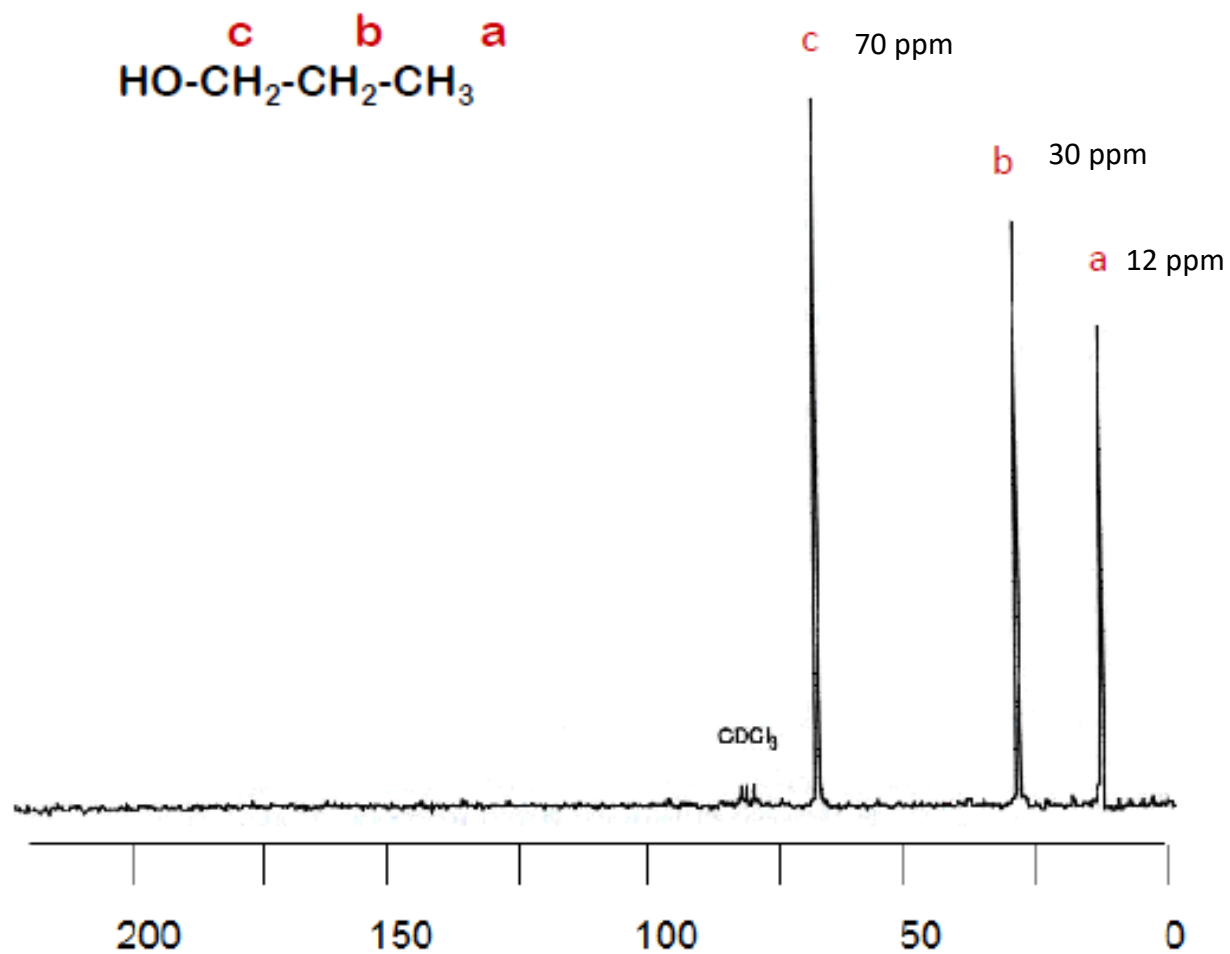
- Il tipo di **ibridazione dell'atomo di carbonio**: in generale all'aumentare della percentuale di orbitale «s» nell'ibrido porta ad un aumento di chemical shift.
- **Effetti elettronici (induttivi e conigutativi)**, esempio: presenza di gruppi elettronegativi legati al carbonio descherma il nucleo aumentando il chemical shift.
- **Anisotropia diamagnetica dei sistemi con elettroni pi-greco** (alchini, alcheni, aromatici, composti carbonilici): a seconda del tipo di composto in esame i nuclei possono trovarsi in regioni di «descherma» o di «schermo», modificando quindi il campo magnetico effettivo sperimentato dai nuclei. Questo effetto può influire notevolmente sul chemical shift dei segnali.

Chemical shift

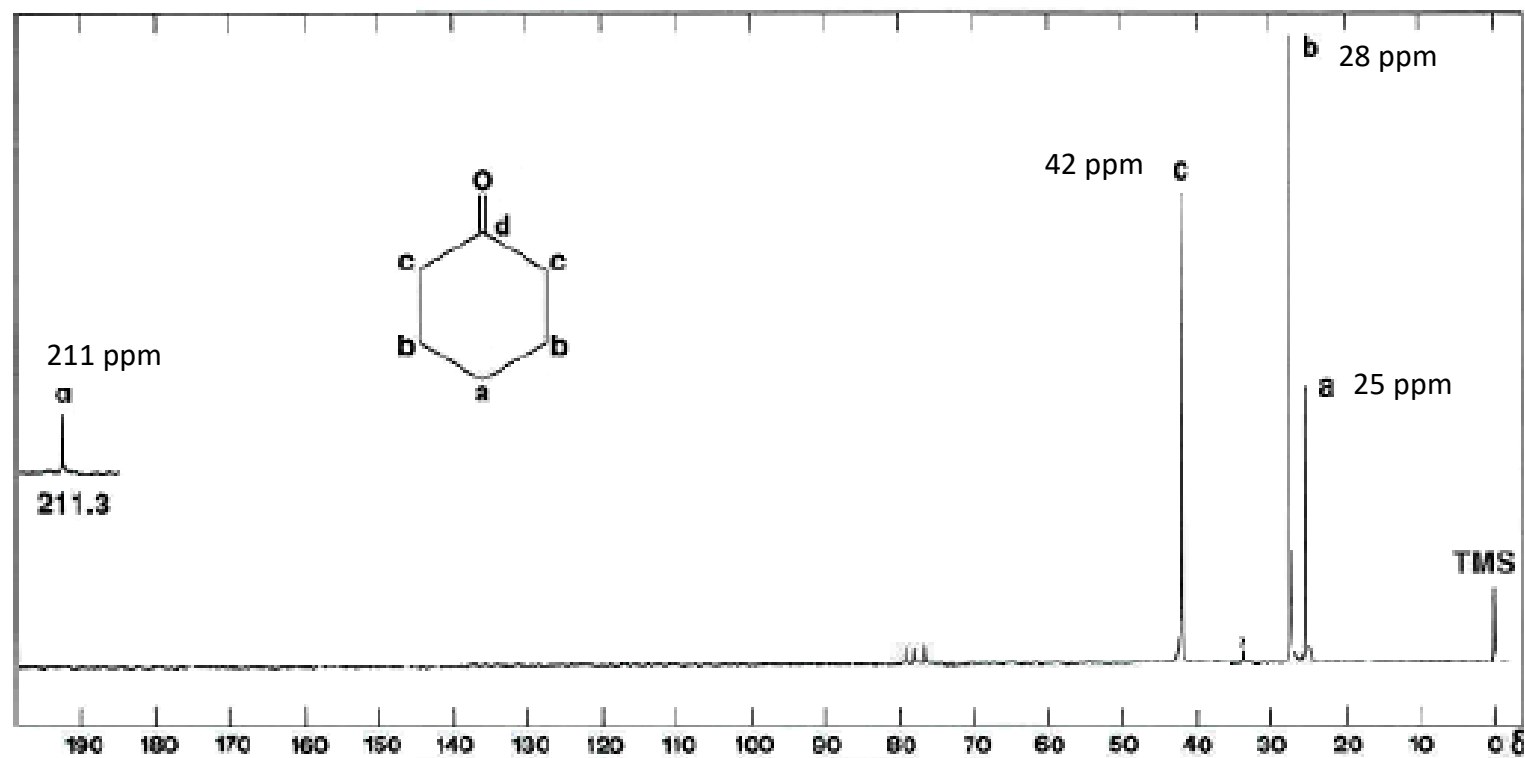


Ordine di deschermatura:
 $C_{sp^2} > C_{sp} > C_{sp^3}$.

1-PROPANOLO



CICLOESANONE



1,2-DICHLOROBENZENE

