

Specyficzne cechy ^{13}C NMR

1. Zakres częstości 15 razy większy (220 ppm). W związku z tym przesunięcie chemiczne (δ) o wiele lepiej charakteryzuje obserwowane jądro węgla.
2. Czułość jest mniejsza, wiąże się to z słabym momentem magnetycznym jądra ^{13}C , a także z niskim rozpowszechnieniem tego izotopu (1,1%). Próbką czystego związku, bez rozpuszczalnika, to w istocie 1% roztwór cząsteczek zawierających dany atom w postaci ^{13}C w środowisku cząsteczek z „normalnym” atomem ^{12}C . Różne kombinacje wystąpienia ^{13}C w cząsteczce dają izotopomery. Obserwowane w widmie sygnały atomów węgla nie są sygnałami atomów skupionych w jednej cząsteczce, ale nałożonymi sygnałami izotopomerów.
Np. propanol: $^{13}\text{CH}_3^{12}\text{CH}_2^{12}\text{CH}_2\text{OH}$, $^{12}\text{CH}_3^{13}\text{CH}_2^{12}\text{CH}_2\text{OH}$, $^{12}\text{CH}_3^{12}\text{CH}_2^{13}\text{CH}_2\text{OH}$
3. Prawdopodobieństwo, że w cząsteczce wystąpią jednocześnie dwa atomy izotopu ^{13}C jest minimalne (0,1 promila), więc nie obserwujemy sprzężenia C-C. Natomiast sprzężenie z ^1H powoduje zagęszczenie sygnałów i w typowych widmach konieczne jest odsprzęganie. Zjawisko sprzężenia wykorzystuje się do określania różnej rzędowości atomów. (Off-resonance, APT, DEPT).
4. Użycie związków wzbogaconych w izotop umożliwia śledzenie procesów i oddziaływań dotyczących wybranych atomów cząsteczki.

Wpływ otoczenia na przesunięcie chemiczne

Efektywna pole wokół atomu C jest sumą pola zewnętrznego i pól lokalnych, wynikających z ekranowania. Atom o hybrydyzacji sp^3 jest na tyle efektywnie

ekranowany (wysoka gęstość otaczających elektronów), że jego przesunięcie

chemiczne jest niewielkie. Dzięki szerokiemu zakresowi przesunięć można wyróżnić wpływ

elementów struktury łańcucha węglowego i podstawników. Wpływy te są w dużym stopniu addytywne i pozwalają na obliczenie (z dokładnością paru ppm) przesunięcia chemicznego.

Szczególnie sprawdza się to w przypadku węglowodorów alifatycznych. Wpływ podstawnika (rozgałęzienie też jest podstawnikiem) przenosi się wzdłuż łańcucha i bywa zauważalne na odległości nawet 5 wiązań. Charakterystyczny jest efekt γ (podstawnik w tym położeniu powoduje przesłanianie, nie odsłanianie)

Zmniejszenie gęstości elektronowej wokół atomu powoduje znaczne odsłanianie (do 400 ppm w karbokationach i karbonyłkach).

Jeżeli na drodze oddziaływania podstawnika znajdują się wiązania wielokrotne, nakładają się efekty mezomerii i delokalizacji elektronów p, co komplikuje obliczenia.

Zakres przesunięć sp^3 -20 do 100 ppm

sp^2 120 do 240 ppm

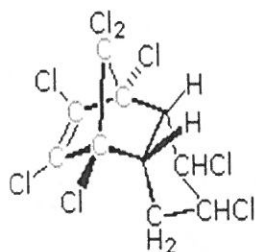
sp 70 do 130 ppm

Zanim spektroskopia ^{13}C NMR stała się rutynowym narzędziem analitycznym, należało pokonać wiele przeszkód:

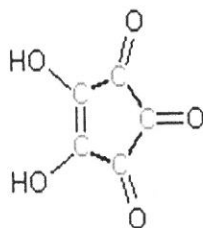
i) Naturalna zawartość izotopu ^{13}C w próbce jest bardzo niska (1,1%), więc trzeba większej ilości materiału do analizy.

- ii) Rezonans jądra nuklidu ^{13}C jest ponad pięćdziesiąt razy mniej czuły, co pomnaża trudności.
 iii) Przyłączone do atomu ^{13}C atomu wodoru rozszczepiają sygnał ze stałą sprzężenia **130 do 270 Hz**, co komplikuje widmo.

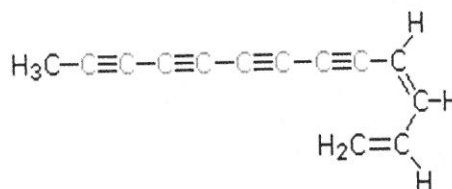
Skomplikowane związki o bardzo ubogim widmie ^1H NMR



chlorodane

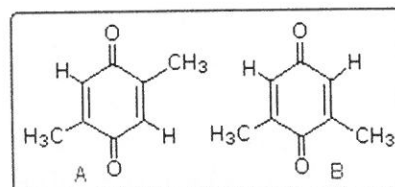
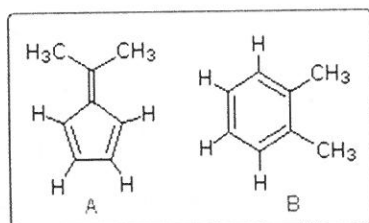
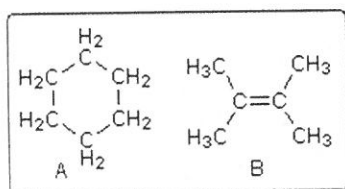


croconic acid

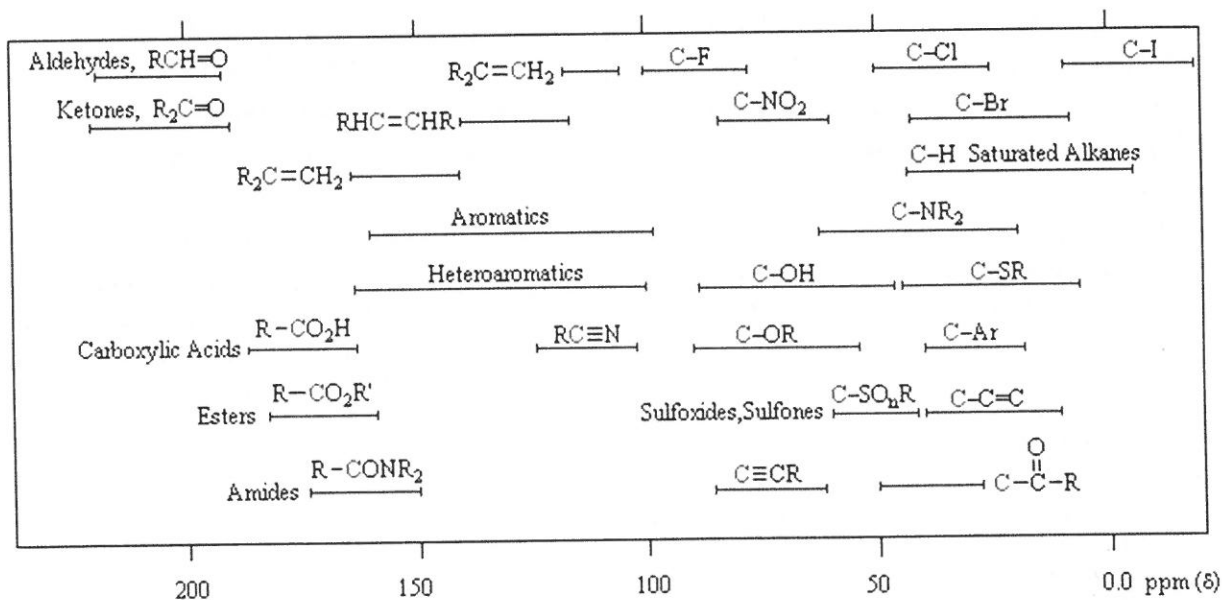


a polyacetylene from *Dahlia*

Te izomery są bardzo trudne do rozróżnienia za pomocą ^1H NMR



Typowe zakresy częstotliwości w zależności od hybrydyzacji i otoczenia atomu C



Z uwagi na duże rozproszenie sygnałów, proste reguły addytywności pozwalają na obliczenie częstotliwości sygnału z wystarczającą dokładnością, dotyczy to zwłaszcza układów nasyconych i podstawionych benzenów.

$$\delta(\text{C}_k) = B_s + \sum_{M=2}^4 D_m A_{sm} + \gamma_s N_{k3} + \Delta_s N_{k4}$$

| C*-C (I-rzęd) | C-C*-C (II-rzęd) | C-C*=C ₂ (III-rzęd) | C-C*≡C ₃ (IV-rzęd) |
|---------------|------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| B1 +6,80 | B2 +15,34 | B3 +23,46 | B4 +27,77 |
| A12 +9,56 | A22 +9,75 | A32 +6,60 | A42 +2,26 |
| A13 +17,83 | A23 +16,20 | A33 +11,14 | A43 +3,96 |
| A14 +25,48 | A24 +21,43 | A34 +14,70 | A44 +7,35 |
| γ1 -2,99 | γ2 -2,69 | γ3 -2,07 | γ4 +0,68 |
| Δ1 +0,49 | Δ2 +0,25 | | |

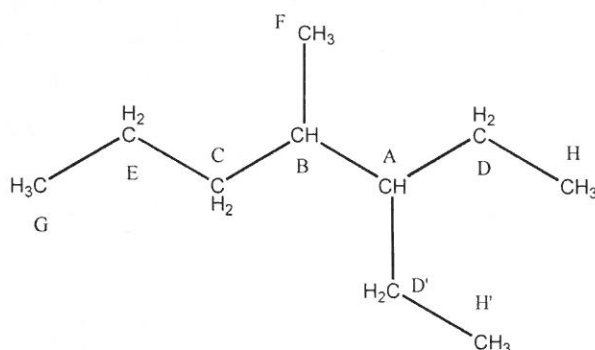
B, A, γ, Δ - współczynniki addytywności dla atomów w poz α, β, γ i δ względem atomu C_k

S – liczba atomów bezpośr. związanych z C_k

D_m – liczba atomów o rzędowości m = 2,3,4, związanych z C_k

N_{k3}, N_{k4} liczba atomów węgla oddalonych od C_k o 3 i 4 wiązania.

| | | |
|---|------|--------|
| F | B1 | +6,80 |
| | A13 | +17,83 |
| | 3xγ1 | -8,97 |
| | 3xΔ1 | +1,47 |
| | suma | +17,13 |



Eksp. Oblicz.

| | | |
|----|-------|-------|
| A | 46,38 | 45,91 |
| B | 36,58 | 35,17 |
| C | 33,76 | 36,41 |
| D | 23,41 | 23,47 |
| D' | 22,33 | 23,47 |
| E | 20,93 | 20,71 |
| F | 15,68 | 17,13 |
| G | 14,42 | 14,36 |
| H | 12,58 | 11,85 |
| H, | 12,40 | 11,85 |

Alkeny

Wpływ wiązania podwójnego sięga dwóch atomów, potem przesunięcia chemiczne są analogiczne jak w alkanach.

Alkiny

Różnica między atomami połączonymi wiązaniem potrójnym jest albo niewielka (1 -3 ppm) albo sięga 15 ppm zależnie od tego czy jest to alkin wewnętrzny, czy terminalny (atom $\equiv\text{C-H}$ jest bardziej przesłonięty).

Heteroatomy odsłaniają zgodnie z elektroujemnością (tlen bardziej niż azot, chlor bardziej niż brom itd.). Wpływ do trzech wiązań.

Związki karbonylowe

Karbonylowy atom węgla charakteryzuje się bardzo znacznym przesunięciem (do 220 ppm), którego wielkość zależy od podstawników przy atomie C=O .

Związki aromatyczne

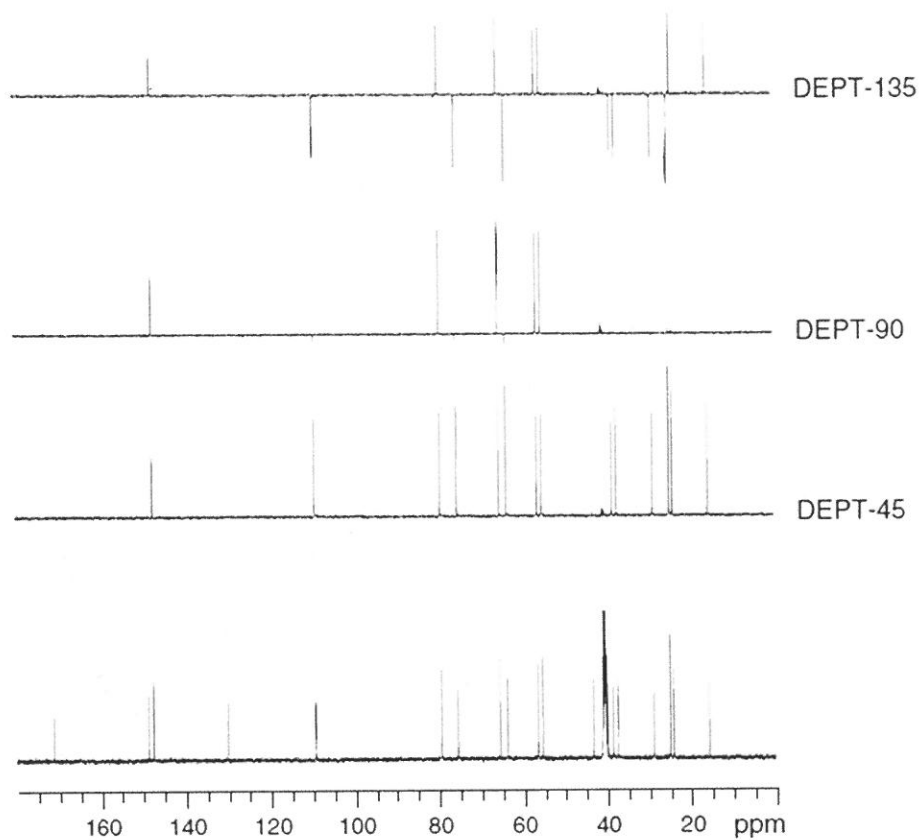
Przesunięcie chemiczne atomu *ipso* (związanego z podstawnikiem) zależy od elektroujemności podstawnika (ocenianej jako suma wpływu indukcyjnego i mezomerycznego)

Wpływ podstawnika na przesunięcie atomów o-, m-, p- można oszacować na podstawie wpływu na gęstość elektronową pierścienia (wpływ skierowujący). Zwraca uwagę nikły wpływ na położenie sygnału m-.

Do pewnego stopnia można wpływ podstawników traktować addytywnie (związki wielopodstawione), ale należy to czynić ostrożnie – trudno ocenić wpływy steryczne, zwłaszcza przy podstawieniu orto.

Sprzężenie protonu z sąsiadującym atomem węgla (izotopem ^{13}C) zwykle jest wygaszane przez odsprężanie (rutynowe widma ^{13}C NMR), jednak jego istnienie umożliwia stosowanie wielu technik dwuwymiarowych (HETCOR, TOCSY, rejestracja poprzez sondy odwrotne), które są kluczowe w procesie interpretacji widm i rozwiązywania struktur.

Ustalenie czy i ile atomów wodoru związanych jest z danym atomem węgla niezwykle pomaga w ustalaniu szkieletu węglowego cząsteczki. Ponieważ rutynowo dokonuje się odsprężania protonów, nie można wnioskować na podstawie sprzężeń. Stałe sprzężenia są bardzo duże i gdyby sprzężenia pozostawić, widmo byłoby praktycznie nieczytelne (multiplety nakładałyby się. Jeżeli jednak delikatnie „zepsuje się” impuls odsprężający, pojawiają się multiplety o szczątkowych stałych sprzężenia (kilka Hz, dublet dla CH, tryplet dla CH_2 , kwartet dla CH_3). Jest to straszna technika, obecnie rzadko stosowana. Prościej w użyciu rozwiązaniem jest widmo APT (Attached Proton Test) lub DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer). W obu tych technikach sygnały atomów węgla pojawiają się jako dodatnie (dla CH i CH_3) lub ujemne (dla CH_2 w DEPT i APT oraz C^{IV} w APT, w DEPT C^{IV} nie daje sygnału). Przez porównanie widma APT lub DEPT z standardowym, łatwo można atomom węgla przypisać rzędowość.



Przykład widma DEPT i porównanie z widmem standardowym (najniższe widmo). Liczby przy akronimie DEPT oznaczają kąt odchylenia magnetyzacji (DEPT-45: widać tylko zmiany intensywności, interpretacja jest trudna, DEPT-90: widoczne tylko atomy CH, DEPT-135: CH i CH₃ dodatnie, CH₂ ujemne). W typowych przypadkach wystarczające jest widmo DEPT 135, które najpełniej różnicuje atomy pod względem rzędowości.

