

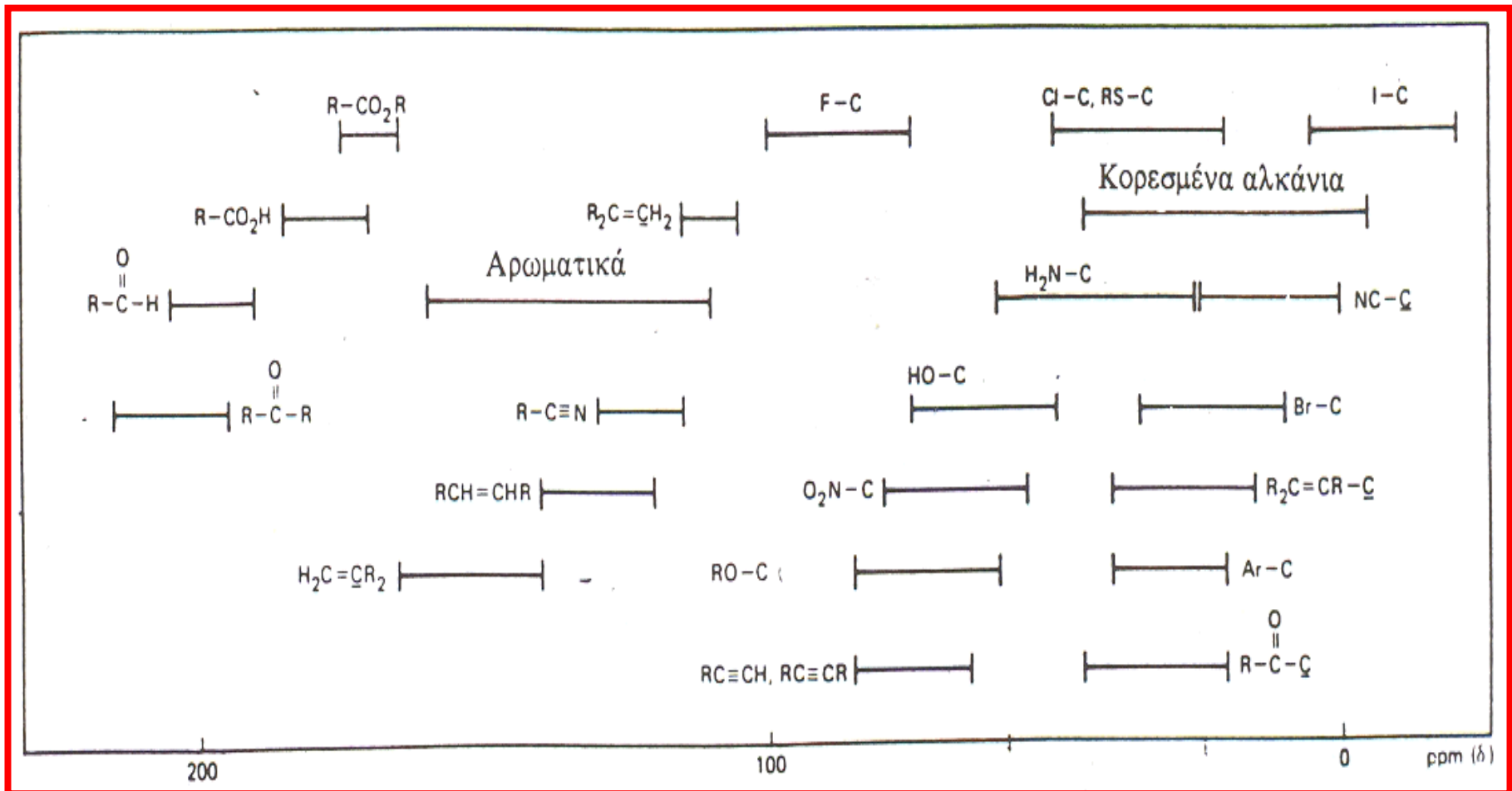
Φάσματα άνθρακα-13 (^{13}C NMR)

$$I = \frac{1}{2}$$

Φυσική αφθονία 1.1%

γ και $\mu \sim 4$ φορές μικρότερα του πρωτονίου

Ευαισθησία ~ 64 μικρότερη του πρωτονίου



Χημικές μετατοπίσεις άνθρακα

Οι χημικές μετατοπίσεις προσδιορίζονται κυρίως από τον παραμαγνητικό παράγοντα σ_p . Η ερμηνεία και η αντιμετώπιση του σ_p ποιοτικά και ποσοτικά είναι αρκετά σύνθετη. Μεταξύ των άλλων εξαρτάται από το μέσο όρο της ενέργειας των ηλεκτρονικών διεγέρσεων, από το ποσοστό του π δεσμού, από την απόσταση των p τροχιακών. Τα μεγέθη αυτά καθορίζονται από το είδος του δεσμού του άνθρακα και από τους υποκαταστάτες.

Αν και οι χημικές μετατοπίσεις του ^{13}C εξαρτώνται κυρίως από τον παραμαγνητικό όρο σ_p ενώ του ^1H από τον σ_d , υπάρχει σημαντική αντιστοιχία μεταξύ τους. Καθοριστικοί παράγοντες και για τον ^{13}C είναι :

- **το είδος του υβριδισμού**
- **τα ηλεκτρονικά φαινόμενα των υποκαταστατών**

Οι ανισοτροπίες των δεσμών, των οποίων το αποτέλεσμα είναι της τάξης λίγων ppm είναι μικρότερης σημασίας για τα φάσματα ^{13}C , ενώ αντίθετα σε ορισμένες περιπτώσεις αξιοσημείωτη επίδραση έχουν οι στερεοχημικοί παράγοντες.

Μεταβολή της χημικής μετατόπισης με το είδος του υβριδισμού

Η χημική μετατόπιση αυξάνεται αυξανόμενου και του s χαρακτήρα των τροχιακών του άνθρακα.



δ

6

72

123

129

213

Επίδραση του επαγωγικού φαινομένου

Ανάλογη με την παρατηρούμενη στα φάσματα πρωτονίων.

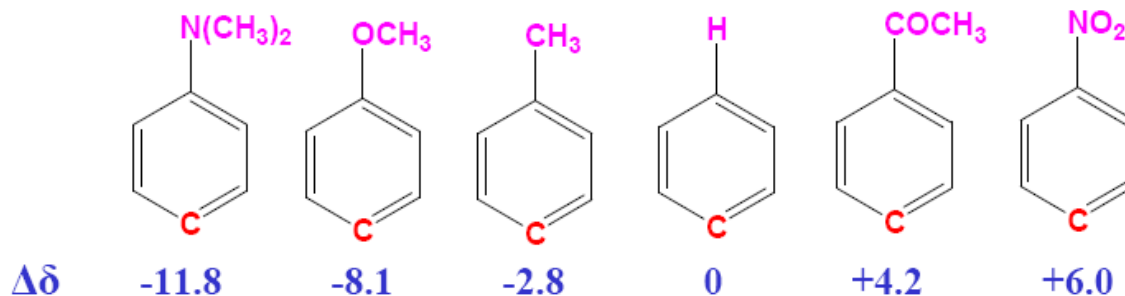
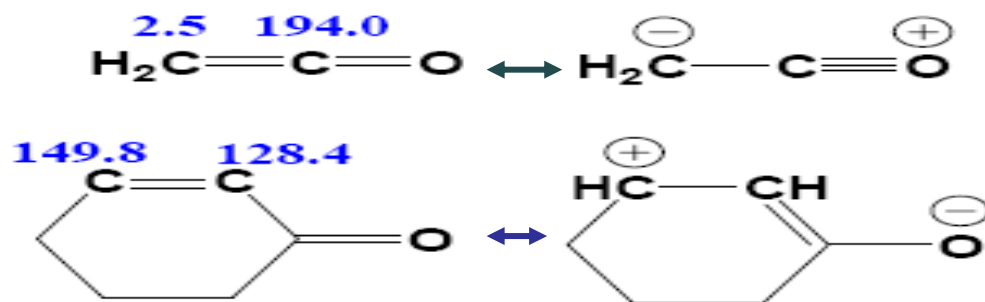
Υποκαταστάτες δέκτες ηλεκτρονίων προκαλούν αποπροστασία, ενώ δότες ηλεκτρονίων προστασία. Οι παρατηρούμενες χημικές μετατοπίσεις είναι ανάλογες προς την ηλεκτραρνητικότητα και τον αριθμό των υποκαταστατών.

	CH ₄	CH ₃ I	CH ₃ Br	CH ₃ Cl	CH ₃ F
δ	-2,3	-20,7	10,0	25	75,4
	CH ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	CCl ₄	
δ	25	54	78	97	
	CH ₃ Br	CH ₂ Br ₂	CHBr ₃	CBr ₄	
δ	10	22	12	-29	
	CH ₃ I	CH ₂ I ₂	CHI ₃	CI ₄	
δ	-20,7	-54	-140	-292	

Όταν υπάρχουν όμως υποκαταστάτες με μεγάλο ατομικό αριθμό, τότε η χημική μετατόπιση δεν είναι ανάλογη προς την ηλεκτραρνητικότητα. Η διαμαγνητική αυτή μετατόπιση αναφέρεται σαν **επίδραση βαρέος ατόμου (heavy atom effect)** και αποδίδεται σε σύζευξη των πυρήνων με τα επιδεκτικά πολώσεως ηλεκτρόνια των βαρέων αλογόνων (spin-orbit coupling).

Επίδραση του συζυγιακού φαινομένου

Οι παρατηρούμενες μεταβολές ποιοτικά είναι ανάλογες με τις μεταβολές των χημικών μετατοπίσεων των πρωτονίων. Με την αύξηση της ηλεκτρονικής πυκνότητας έχουμε προστασία του πυρήνα ενώ με την μείωση αποπροστασία.

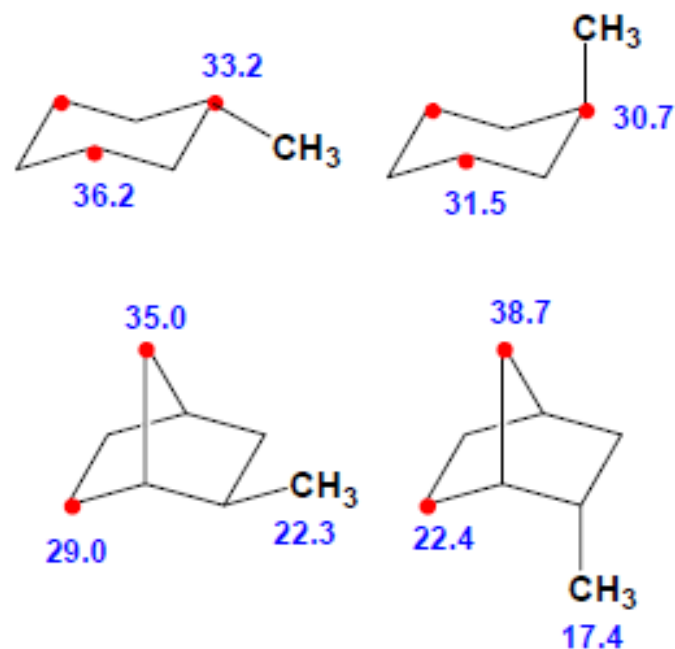
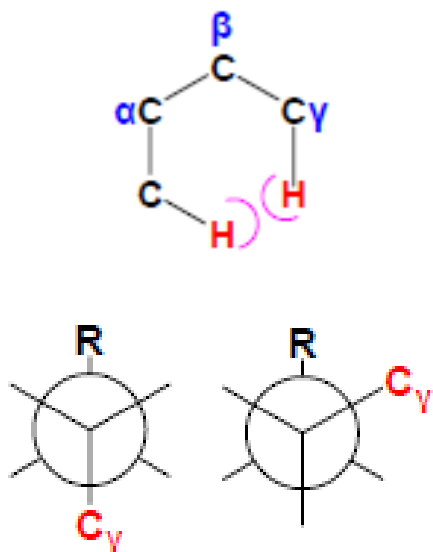


$$\Delta\delta = \delta_X - \delta_{\text{βενζ.}}$$

Επίδραση υποκαταστάτη σε γ θέση (γ gauche effect)

Άτομα άνθρακα σε απόσταση τριών δεσμών από έναν υποκαταστάτη εμφανίζουν μετατόπιση προς υψηλότερα πεδία (προστασία). Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται συνοπτικά επίδραση γ. Σύμφωνα με την επικρατούσα άποψη, η επίδραση γ οφείλεται σε στερεοχημικές επιδράσεις, οι οποίες προκαλούν πόλωση του δεσμού C-H, δηλαδή μετατόπιση του ηλεκτρονιακού νέφους προς τον άνθρακα. Η αύξηση του ηλεκτρονιακού νέφους γύρω από τον άνθρακα οδηγεί σε συστολή του υβριδικού τροχιακού και επομένως σε προστασία.

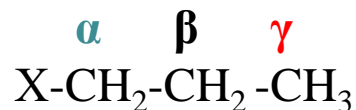
Σε κυκλικά συμπαγή συστήματα, η επίδραση γ είναι ελάχιστη (σχεδόν μηδέν) ή μέγιστη, όταν ο υποκαταστάτης είναι σε trans ή gauche θέση με τον άνθρακα, αντίστοιχα.



Αλκάνια. Υποκατεστημένα Αλκάνια

Εύρος (0-80 ppm) ανάλογα με τους υποκαταστάτες

Ένας υποκαταστάτης X επηρεάζει σημαντικά τις χημικές μετατοπίσεις μέχρι και το γ άτομο άνθρακα.



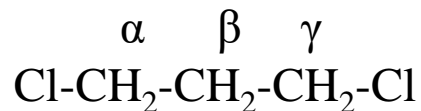
- **α effect** επίδραση εξαρτώμενη από την ηλεκτραρνητικότητα,
- **β effect**, επίδραση σταθερή και παραμαγνητική,
- **γ effect** επίδραση διαμαγνητική αποδίδεται σε στερεοχημικές επιδράσεις.

Προσαυξήσεις υποκαταστατών για τον υπολογισμό των χημικών μετατοπίσεων των ανθράκων υποκατεστημένων αλκανίων

Υποκαταστάτης	α	β	γ
άνθρακας αλκυλίου	9,1	9,4	-2,5
-C=C-	19,5	6,9	-2,1
-C≡C-	4,4	5,6	-3,4
-C ₆ H ₅	22,1	9,3	-2,6
-F	70,1	7,8	-6,8
-Cl	31,0	10,0	-5,1
-Br	18,9	11,0	-3,8
-I	-7,2	10,9	-1,5
-OH, -OR	49,0	10,1	-6,2
-OCOR	56,5	6,5	-6
-NH ₂ , -NHR, -NR ₂	28,3	11,3	-5,1
-NO ₂	61,6	3,1	-4,6
-CHO	29,9	-0,6	-2,7
-COR	22,5	3,0	-3,0
-COOH	20,1	2,0	-2,8
-COOR	22,6	2,0	-2,8
CONR ₂	22	2,6	-3,2
-CN	3,1	2,4	-3,3

Εμπειρικός κανόνας πρόβλεψης των ^{13}C χημικών μετατοπίσεων αλκανίων

$$\delta (\text{C}) = -2,1 + \sum n_i A_i$$



$$\begin{aligned} \delta (\text{C-1}) &= -2,1 + S (\alpha\text{Cl}) + S (\alpha\text{CH}_2) + S (\beta\text{CH}_2) + S (\gamma\text{Cl}) \\ &= -2,1 + 31 + 9,1 + 9,4 + (-5,1) = \mathbf{42,3} \end{aligned}$$

Πειραματική τιμή 42,2

Ισχύει για άκυκλες ανθρακικές αλυσίδες χωρίς διακλαδώσεις.

Όταν υπάρχουν διακλαδώσεις χρησιμοποιούνται μικρές διορθωτικές πρσαυξήσεις.

Τα κυκλοαλκάνια δίνουν απορροφήσεις ανάλογες με τις άκυκλες αλυσίδες με εξαίρεση το κυκλοπροπάνιο, στο οποίο οι άνθρακες εμφανίζονται προστατευμένοι ($\delta -2,8$).

Οι επιδράσεις των υποκαταστατών στα κυκλοαλκάνια δίνονται εμπειρικά με χρήση τροποποιημένων παραμέτρων.

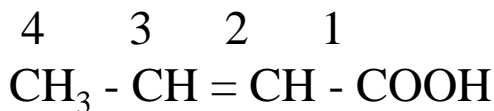
Αλκένια. Υποκατεστημένα αλκένια

Μεγάλο εύρος συχνοτήτων ανάλογα με τους υποκαταστάτες.

Εμπειρική πρόβλεψη των ^{13}C χημικών μετατοπίσεων αλκενίων

$$\delta = 123,3 + \sum S_i \quad \begin{array}{c} 1 \quad 2 \\ \text{X-CH} = \text{CH}_2 \end{array}$$

Υποκαταστάτης	S_1	S_2	Υποκαταστάτης	S_1	S_2
-H	0	0	-OCH ₃	29,4	-38,9
-CH ₃	10,6	-7,9	-OCOCH ₃	18,4	-26,7
-F	24,9	-34,3	-C ₆ H ₅	12,5	-11,0
-Cl	2,6	-6,1	-CH=CH ₂	13,6	-7,0
-Br	-7,9	-1,4	-COOH	4,2	8,9
-I	-38,1	7,0	-NO ₂	22,3	-0,9



$$\delta(\text{C-2}) = 123,3 + S_1(\text{COOH}) + S_2(\text{CH}_3) \\ 123,3 + 4,2 + (-7,9) = \mathbf{119,4} \quad \text{Πειραματική τιμή } \mathbf{122}$$

$$\delta(\text{C-3}) = 123,3 + S_1(\text{CH}_3) + S_2(\text{COOH}) \\ 123,3 + 10,6 + 8,9 = \mathbf{142,8} \quad \text{Πειραματική τιμή } \mathbf{147}$$

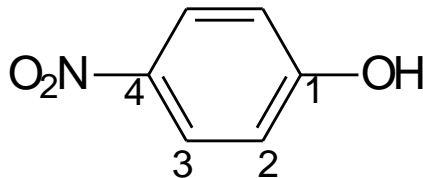
Αρένια

Μεγάλο εύρος συχνοτήτων, δ 100-160 ανάλογα με τους υποκαταστάτες .

Εμπειρική πρόβλεψη των ^{13}C χημικών μετατοπίσεων υποκατεστημένων βενζολίων

$$\delta = 128,5 + \Sigma S$$

Υποκαταστάτης	S_i	S_o	S_μ	S_π
-CH ₃	9,2	0,7	-0,1	-3,1
-CH ₂ CH ₃	15,6	-0,5	0,0	-2,7
-F	34,8	-13,0	1,6	-4,4
-Cl	6,3	0,4	1,4	-1,9
-Br	5,8	3,2	1,6	-1,6
-I	-34,1	8,9	1,6	-1,1
-OH	26,9	-12,8	1,4	-7,4
-OCH ₃	31,4	-14,4	1,0	-7,7
-OCOCH ₃	22,4	-7,1	0,4	-3,2
-NH ₂	18,2	-13,4	0,8	-10,0
-N(CH ₃) ₂	22,5	-15,4	0,9	-11,5
-C ₆ H ₅	13,1	-1,1	0,4	-1,1
-CHO	8,4	1,2	0,5	5,7
-COCH ₃	8,9	0,1	-0,1	4,4
-COOCH ₃	2,0	1,2	-0,1	4,3
-NO ₂	19,9	-4,9	0,9	6,1



$$\delta(\text{C-1}) = 128,5 + S_i(\text{OH}) + S_\pi(\text{NO}_2)$$

$$128,5 + 26,9 + 6,1 = \mathbf{161,5} \quad \text{Πειραματική τιμή } \mathbf{161,5}$$

$$\delta(\text{C-2}) = 128,5 + S_o(\text{OH}) + S_\mu(\text{NO}_2)$$

$$128,5 + -12,8 + 0,9 = \mathbf{116,6} \quad \text{Πειραματική τιμή } \mathbf{115,9}$$

$$\delta(\text{C-3}) = 128,5 + S_\mu(\text{OH}) + S_o(\text{NO}_2)$$

$$128,5 + 1,4 + -4,9 = \mathbf{125,5} \quad \text{Πειραματική τιμή } \mathbf{126,4}$$

$$\delta(\text{C-4}) = 128,5 + S_\pi(\text{OH}) + S_i(\text{NO}_2)$$

$$128,5 + -7,4 + 19,9 = \mathbf{141,0} \quad \text{Πειραματική τιμή } \mathbf{141,7}$$

Αλκύνια

Μικρό σχετικά εύρος χημικών μετατοπίσεων γύρω από την τιμή $\delta \sim 72$, τη θέση συντονισμού του μη υποκατεστημένου ακετυλενίου.

Καρβονυλικές Ενώσεις

Χαρακτηριστικές χημικές μετατοπίσεις του καρβονυλικού άνθρακα στην περιοχή 160-220 ppm.

190-220 ppm για τις αλδεΐδες και τις κετόνες.

160-180 ppm για τα οξέα και τα παράγωγα τους.

Σταθερές σύζευξης J_{CH}

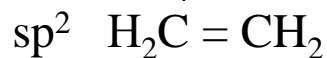
Σταθερά σύζευξης C-H ενός δεσμού $^1J_{CH}$

Το μέγεθος της $^1J_{CH}$ εξαρτάται κυρίως από τον υβριδισμό του ατόμου του άνθρακα και συγκεκριμένα από το ποσοστό του s χαρακτήρα.

$$^1J_{CH} = 5 \cdot (s\%) \text{ Hz}$$



$$^1J_{CH} = 125 \text{ Hz}$$

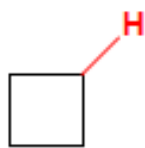


$$^1J_{CH} = 157 \text{ Hz}$$

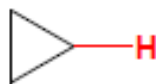


$$^1J_{CH} = 250 \text{ Hz}$$

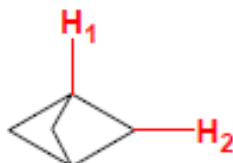
εξάρτηση της $^1J_{CH}$ από το μέγεθος του δακτυλίου στα κυκλοαλκάνια



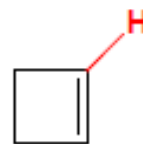
134 Hz



161 Hz



(1) 164 Hz
(2) 144 Hz



170 Hz



220 Hz

Σταθερές σύζευξης $^1J_{CH}$ μονοϋποκατεστημένων μεθανίων CH_3X

Σημαντική επίδραση έχουν και οι υποκαταστάτες. Ηλεκτραρνητικοί υποκαταστάτες αυξάνουν την τιμή της $^1J_{CH}$, ενώ ηλεκτροθετικοί την ελαττώνουν

X	$^1J_{CH}$
F	149,1
Cl	150,0
OH	141,0
H	125,0
CH ₃	124,9
Li	98,0

Σταθερά σύζευξης C-H δύο και τριών δεσμών

Οι ${}^2J_{\text{CH}}$ έχουν τιμές -10 έως +20 Hz και οι ${}^3J_{\text{CH}}$ 5-15 Hz.

Επειδή γενικά είναι δύσκολο να προσδιορισθούν, συνήθως δεν αξιολογούνται.

Όπως στα πρωτόνια, η σύζευξη τριών δεσμών ${}^3J_{\text{CH}}$ έχει σχετικά περισσότερο ενδιαφέρον, γιατί εξαρτάται από τη δίεδρο γωνία (εξίσωση και καμπύλη Karplus).

Για τους υδρογονάνθρακες

$$\varphi = 0^\circ \rightarrow {}^3J_{\text{C-H}} = 7.7 \text{ Hz}$$

$$\varphi = 60^\circ \rightarrow {}^3J_{\text{C-H}} = 2.0 \text{ Hz}$$

$$\varphi = 90^\circ \rightarrow {}^3J_{\text{C-H}} = 0.5 \text{ Hz}$$

$$\varphi = 120^\circ \rightarrow {}^3J_{\text{C-H}} = 2.9 \text{ Hz}$$

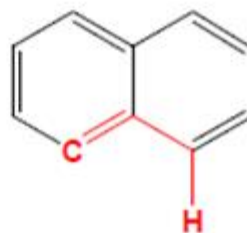
$$\varphi = 180^\circ \rightarrow {}^3J_{\text{C-H}} = 9.4 \text{ Hz}$$



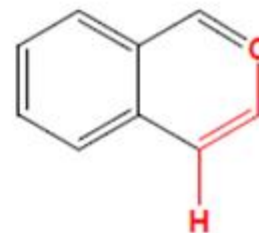
5.0 Hz



10.0 Hz



4.0 Hz



7.0 Hz

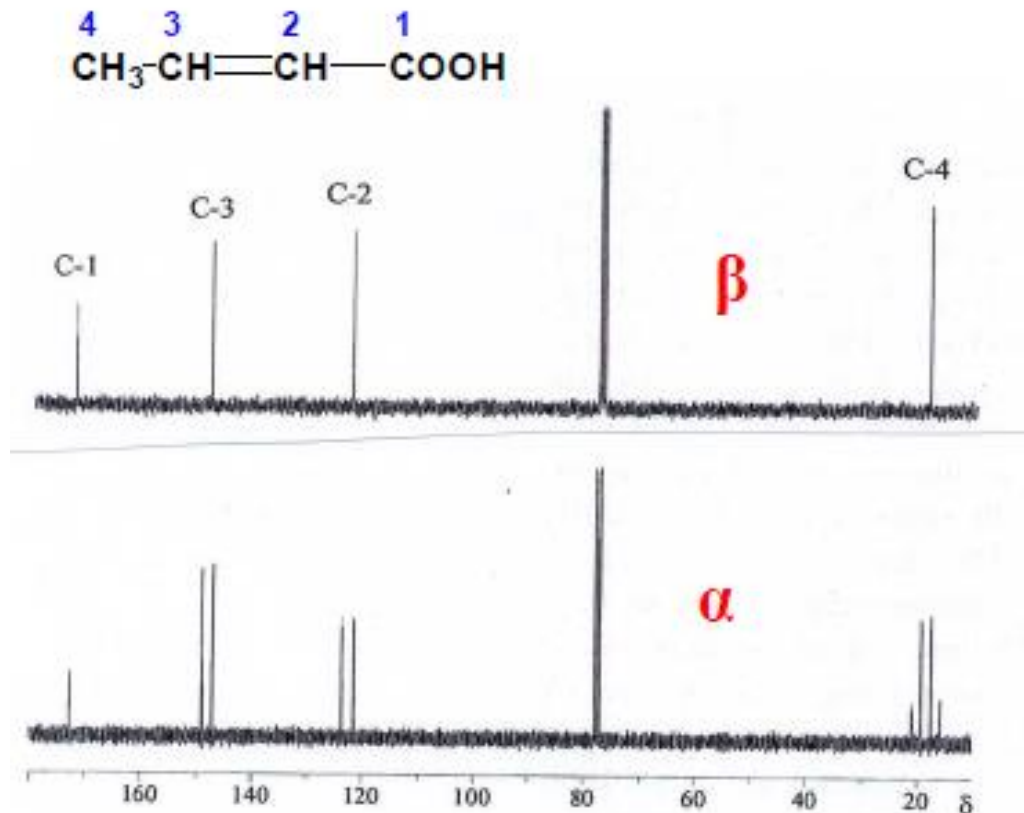
Σταθερές σύζευξης CC

Επειδή η πιθανότητα να βρεθούν δύο άνθρακες ^{13}C σε δύο συγκεκριμένες θέσεις ενός μορίου είναι πολύ μικρή ($\sim 10^{-4}$), για να παρατηρηθούν οι συζεύξεις J_{CC} απαιτείται μεγάλη ποσότητα δείγματος (> 100 mg), μεγάλος αριθμός σαρώσεων ή εμπλουτισμός του δείγματος σε ^{13}C .

Με ειδικές τεχνικές που απαιτούν χρονοβόρα πειράματα είναι δυνατή η παρατήρηση και η μέτρηση αυτών των συζεύξεων απαιτεί χρονοβόρα πειράματα.

Η τιμή της $^1J_{CC}$ φαίνεται να εξαρτάται και αυτή σημαντικά από τον υβριδισμό του ατόμου του άνθρακα και είναι αντίστοιχα για το αιθάνιο, αιθυλένιο και ακετυλένιο 34,6, 67,6 και 171,5 Hz.

Συζευγμένα και αποσυζευγμένα φάσματα ^{13}C NMR



Το φάσμα α ελήφθη χωρίς αποσύζευξη των πρωτονίων του μορίου. Δηλαδή, το φάσμα δείχνει τη σύζευξη που υπάρχει μεταξύ των πυρήνων ^{13}C και ^1H του μορίου. Η πολλαπλότητα των κορυφών ακολουθεί το γνωστό κανόνα $N + 1$.

Το φάσμα β ελήφθη με αποσύζευξη όλων των πρωτονίων του μορίου. Δηλαδή, με την αποσύζευξη έχουν ακυρωθεί όλες οι συζεύξεις ^{13}C και ^1H και στο φάσμα εμφανίζονται απλές κορυφές.

Τεχνικές λήψης φασμάτων ^{13}C NMR

Με πλήρη σύζευξη των πρωτονίων

Αρκετά πολύπλοκα φάσματα όπου εμφανίζονται όλες οι συζεύξεις $^1\text{J}_{\text{CH}}$, $^2\text{J}_{\text{CH}}$, $^3\text{J}_{\text{CH}}$

Με αποσύζευξη πρωτονίων ευρέος φάσματος (Broad Band Proton Decoupling)

Αίρονται όλες οι συζεύξεις μεταξύ άνθρακα και πρωτονίων και το φάσμα αποτελείται από απλές κορυφές.

Με εκτός συντονισμού αποσύζευξη πρωτονίων (Off Resonance Decoupling)

Οι μικρές σχετικά συζεύξεις $^2\text{J}_{\text{CH}}$ και $^3\text{J}_{\text{CH}}$ δεν παρατηρούνται ενώ οι μεγάλες $^1\text{J}_{\text{CH}}$ παραμένουν με μειωμένες τιμές.

Gated decoupling

Λαμβάνονται φάσματα με πλήρη σύζευξη και αύξηση των εντάσεων λόγω NOE

Inverse gated decoupling

Λαμβάνονται φάσματα πλήρως αποσυζευγμένα αλλά χωρίς διατάραξη των εντάσεων λόγω NOE

Τεχνικές Πολλαπλών Παλμών

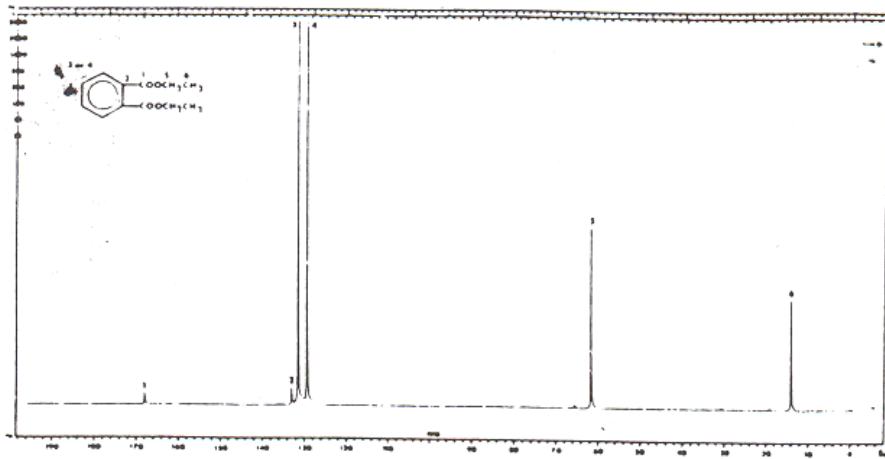
Εκτός από τις κλασσικές τεχνικές για τη λήψη των φασμάτων ^{13}C NMR με την ανάπτυξη του FT NMR επινοήθηκαν και εφαρμόζονται διάφορες σύγχρονες τεχνικές με τις οποίες προσδιορίζονται ασφαλέστερα τα διάφορα είδη άνθρακα.

APT (Attached Proton Test). Με το πείραμα αυτό οι άνθρακες με άρτιο αριθμό πρωτονίων (CH_2 , C) δίνουν θετικά σήματα, ενώ οι άνθρακες με περιττό αριθμό πρωτονίων (CH_3 , CH) αρνητικά.

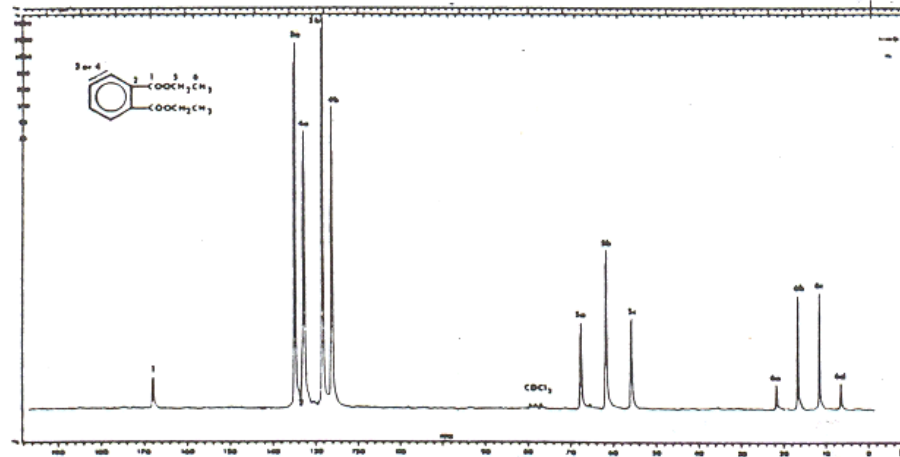
INEPT (Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer) Με την τεχνική αυτή τα σήματα ενισχύονται περισσότερο απ' ότι με το NOE και οι διάφορες ομάδες (CH_3 , CH_2 , CH) δίνουν χαρακτηριστικές κορυφές. Υπάρχουν διάφορες παραλλαγές αυτής της τεχνικής. Στο λεγόμενο refocused INEPT η ομάδα CH δίνει διπλή θετική κορυφή, η ομάδα CH_2 τριπλή αρνητική και το CH_3 τετραπλή θετική.

DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer). Με την τεχνική αυτή τα σήματα και πάλι ενισχύονται και λαμβάνονται τρία χωριστά υποφάσματα για τα CH_3 , CH_2 και CH αντίστοιχα με τη μορφή απλών κορυφών. Με αφαίρεση αυτών από το πλήρως αποσυζευγμένο φάσμα προκύπτουν και οι κορυφές που αντιστοιχούν στους τεταρτοταγείς άνθρακες.

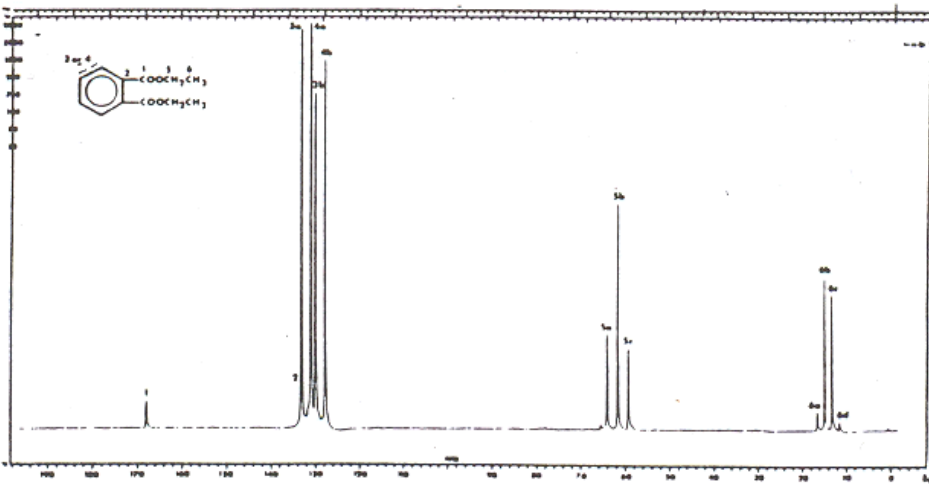
^{13}C NMR φάσματα του φθαλικού διαιθυλεστέρα με διάφορες τεχνικές



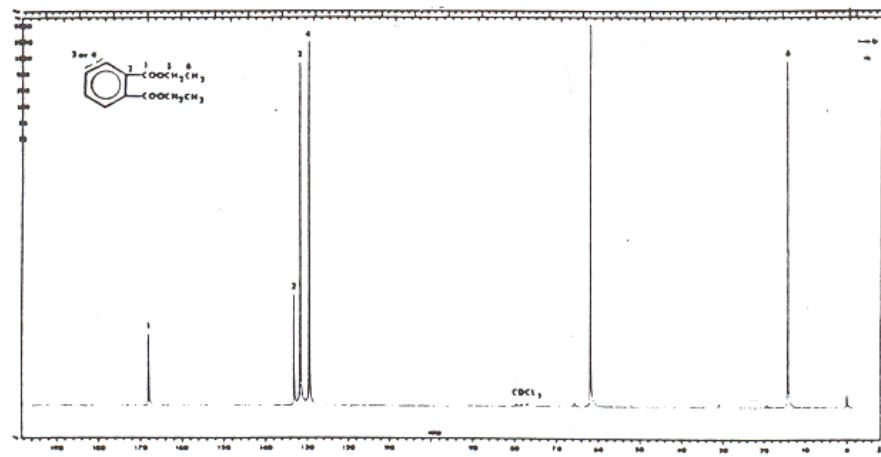
με πλήρη αποσύζευξη πρωτονίων



με πλήρη σύζευξη πρωτονίων

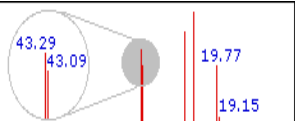


με μερική εκτός συντονισμού αποσύζευξη πρωτονίων

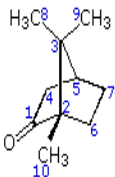


με πλήρη αποσύζευξη πρωτονίων και χρόνο ηρεμίας 10 sec μεταξύ των παλμών

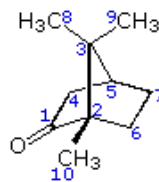
^{13}C nmr of Camphor
25.1 MHz in DCL_3



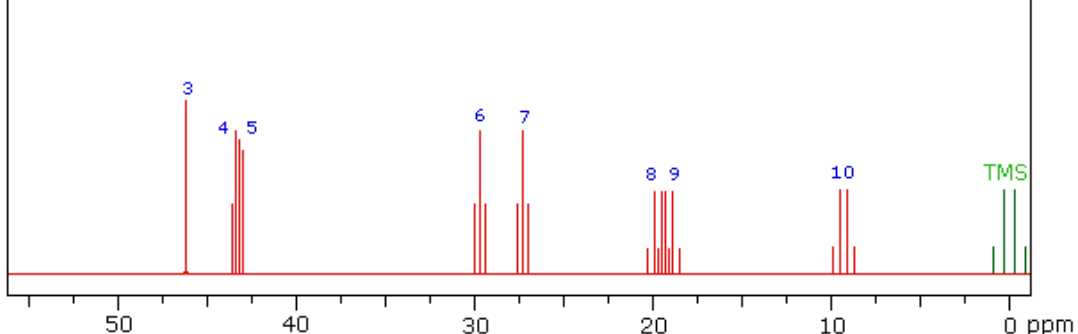
ppm	assign
9.25	10
19.15	9
19.77	8
27.08	7
29.95	6
43.09	5
43.29	4
46.76	3
57.65	2
219.3	1



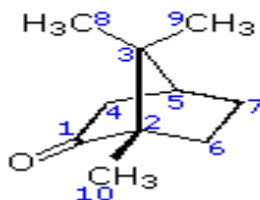
ppm	assign
9.25	10
19.15	9
19.77	8
27.08	7
29.95	6
43.09	5
43.29	4
46.76	3
57.65	2
219.3	1



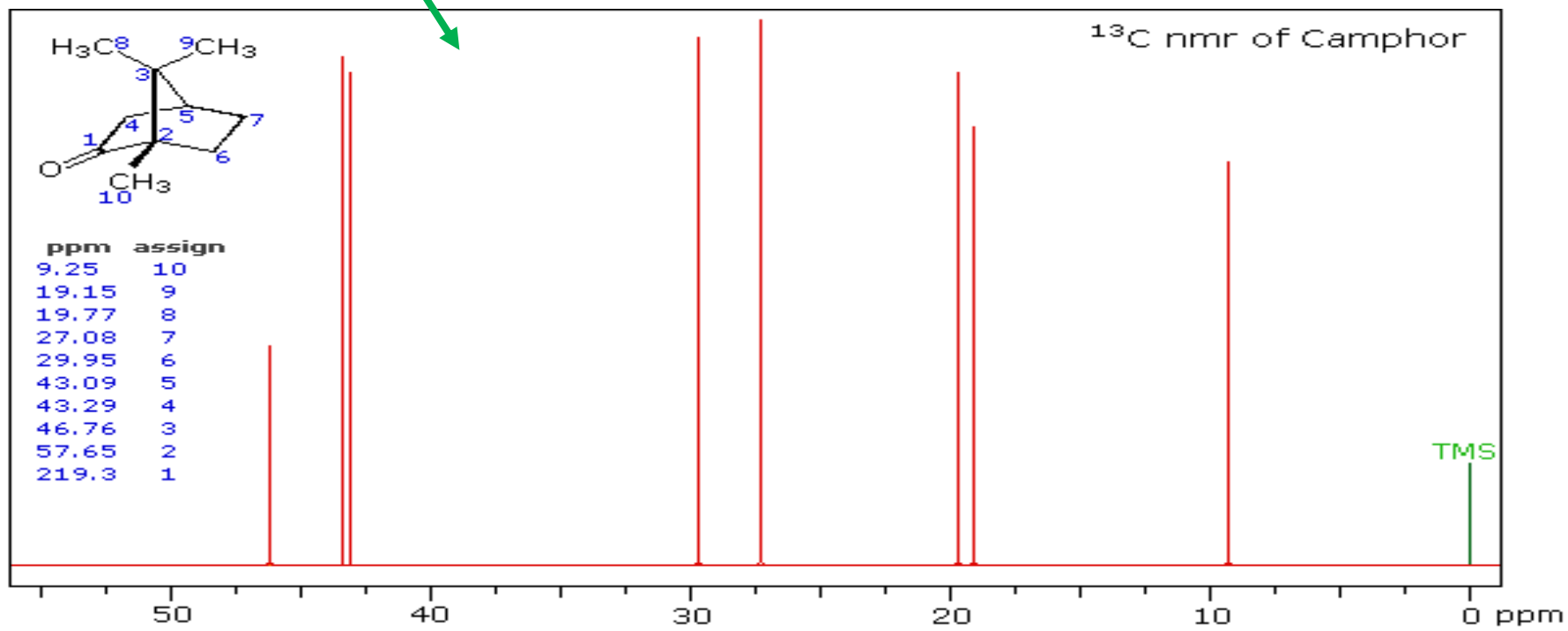
^{13}C nmr of Camphor
off-resonance decoupled

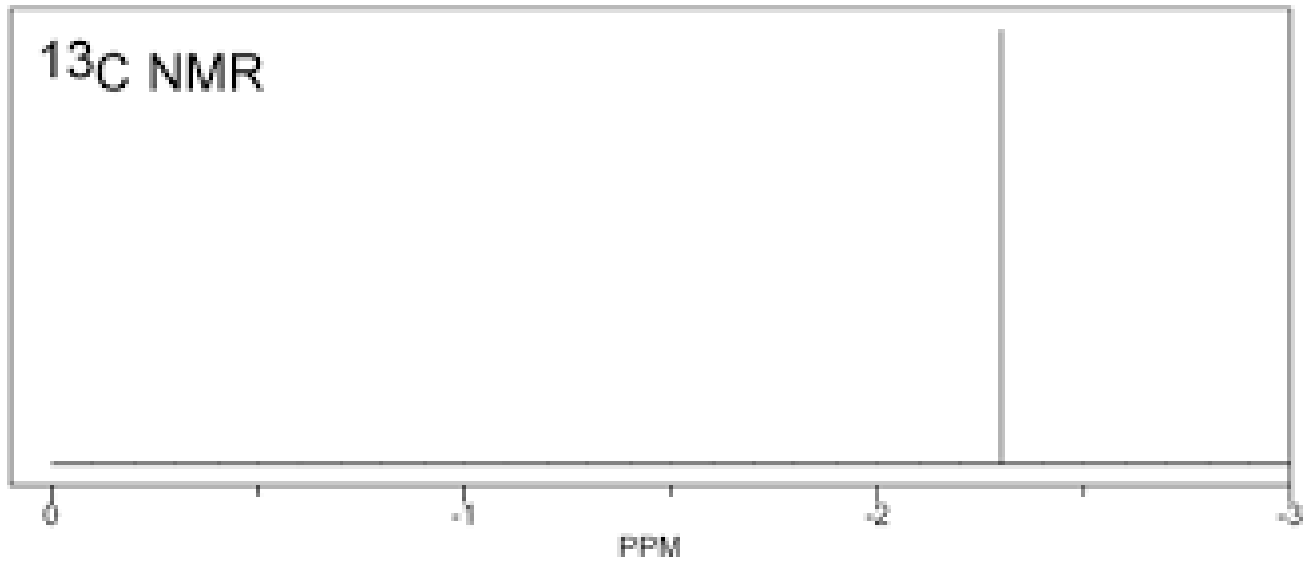


^{13}C nmr of Camphor

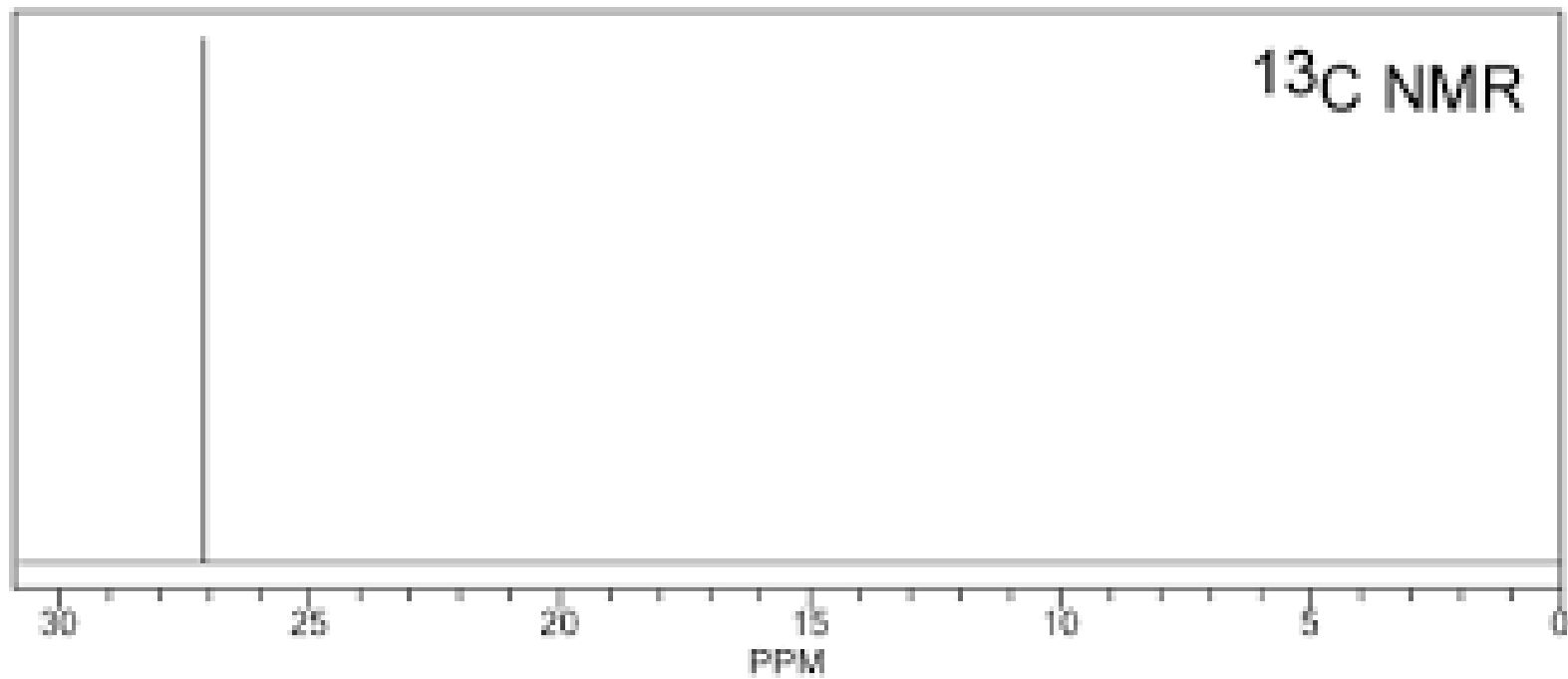
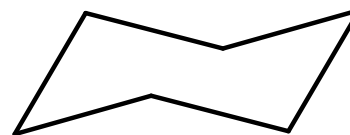


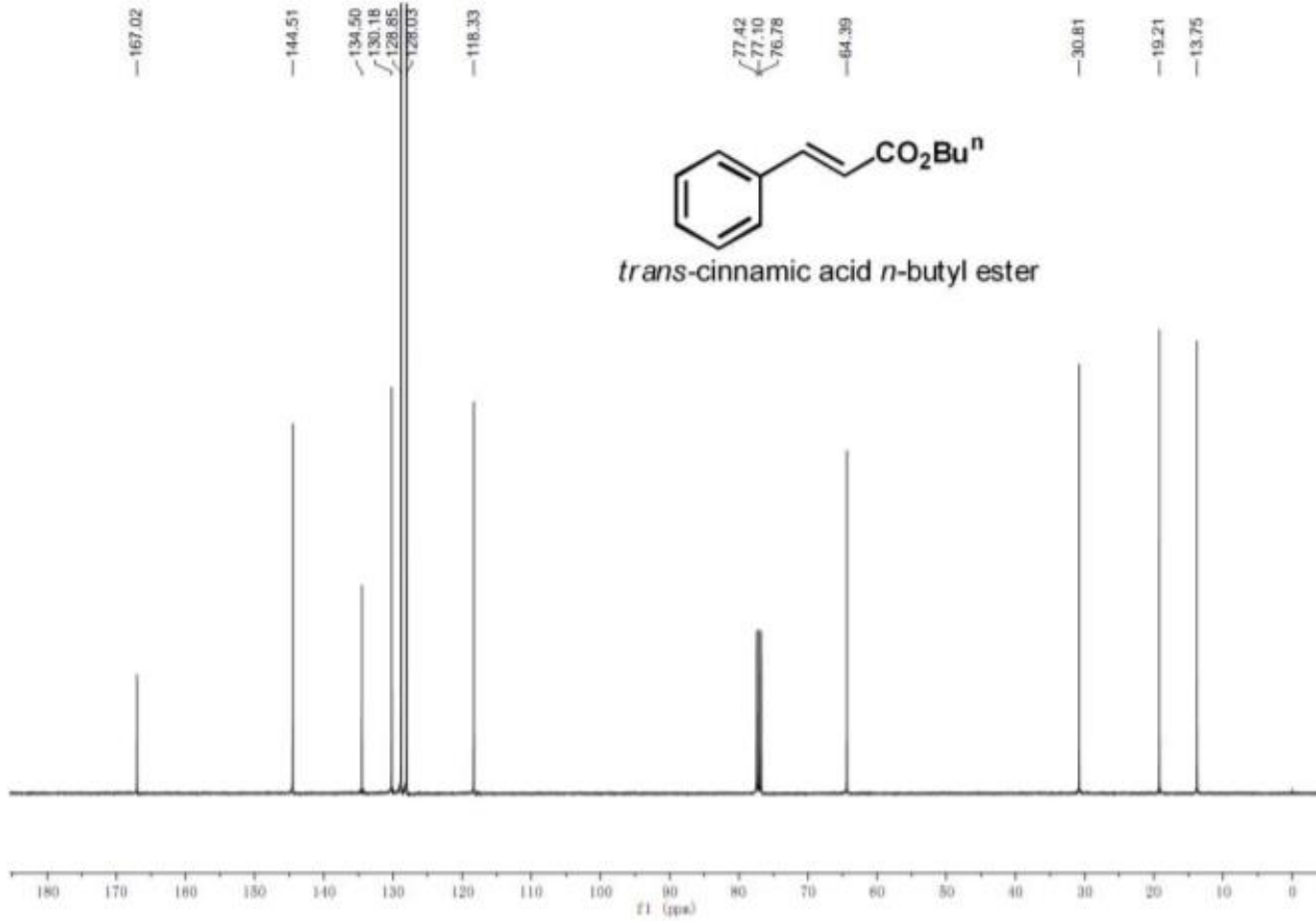
ppm	assign
9.25	10
19.15	9
19.77	8
27.08	7
29.95	6
43.09	5
43.29	4
46.76	3
57.65	2
219.3	1

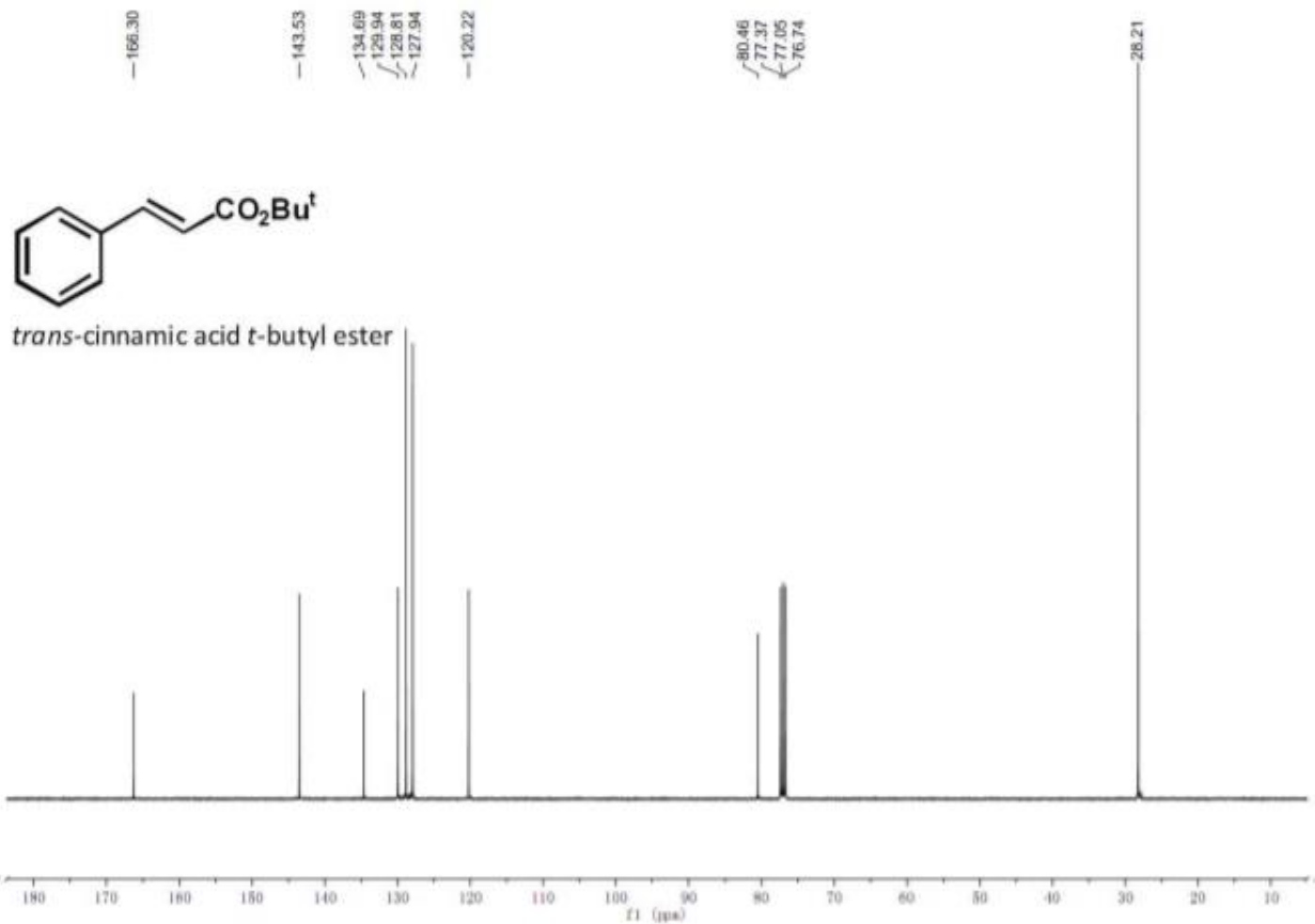


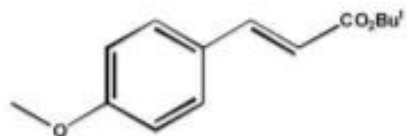


Κυκλοεξάνιο









4-methoxy-*trans*-cinnamic acid *t*-butyl ester

