

Lo spettro ^{13}C NMR

La spettroscopia ^{13}C NMR presenta un problema connesso a due fattori:

1. Il rapporto giromagnetico basso [$\gamma(\text{C}) = 7.095 \cdot 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$; $\gamma(\text{H}) = 28.212 \cdot 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$] determina una piccola differenza di popolazione tra i due livelli α e β , con conseguente bassa intensità del segnale

2. La concentrazione del ^{13}C è bassa (1.1% di abbondanza isotopica) Come conseguenza di questi due fattori si ha una bassa sensibilità strumentale, che determina un basso valore del rapporto segnale/rumore (S/N).

La soluzione a questo problema è dato dalla tecnica strumentale FT/NMR, che permette di accumulare n volte lo spettro ($n = 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, 256, \text{etc.}$). Siccome il rumore è un segnale casuale, positivo o negativo, la somma di n spettri determina l'abbassamento del rumore di fondo, con conseguente aumento del rapporto segnale/rumore [$S/N = n^{1/2}$]

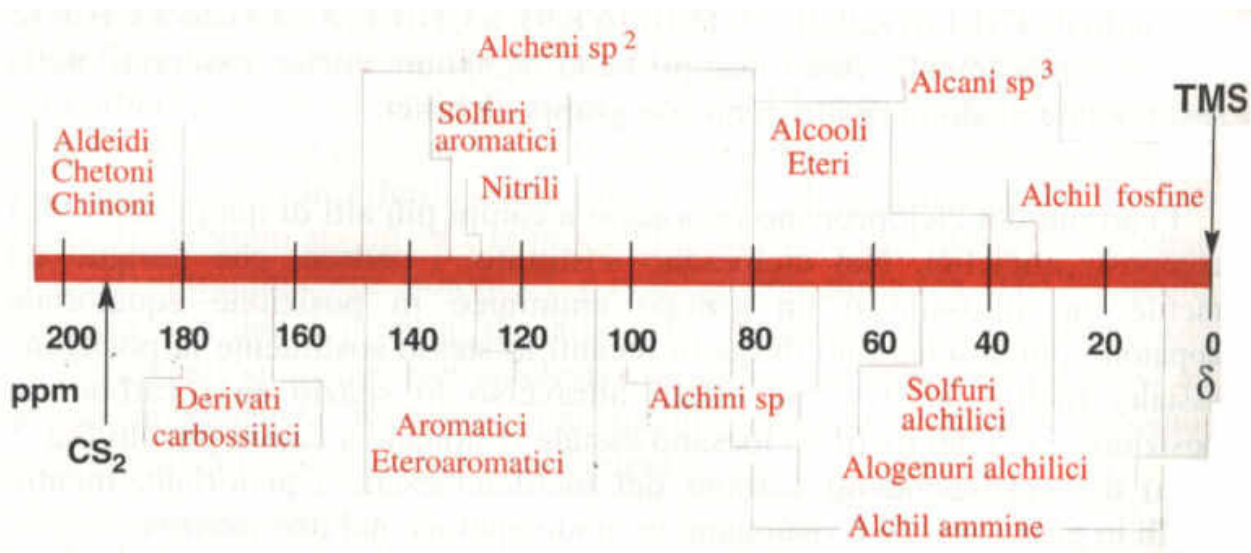
Da un punto di vista concettuale lo spettro ^{13}C non differisce da quello ^1H . Esistono tuttavia importanti differenze.

Numero di segnali

Come nello spettro ^1H NMR il numero di segnali è determinato dal numero di protoni non equivalenti, così nello spettro ^{13}C NMR sono presenti tanti segnali quanti sono i carboni non equivalenti. Per determinare l'equivalenza valgono le regole dettate per la spettroscopia ^1H NMR. Si avranno quindi carboni omotopici ed enantiotopici, equivalenti, e carboni diastereotopici e regioisomerici, non equivalenti.

Chemical Shift

A differenza dello spettro ^1H NMR, nello spettro ^{13}C NMR i segnali sono sparsi nell'intervallo 1-200 ppm.



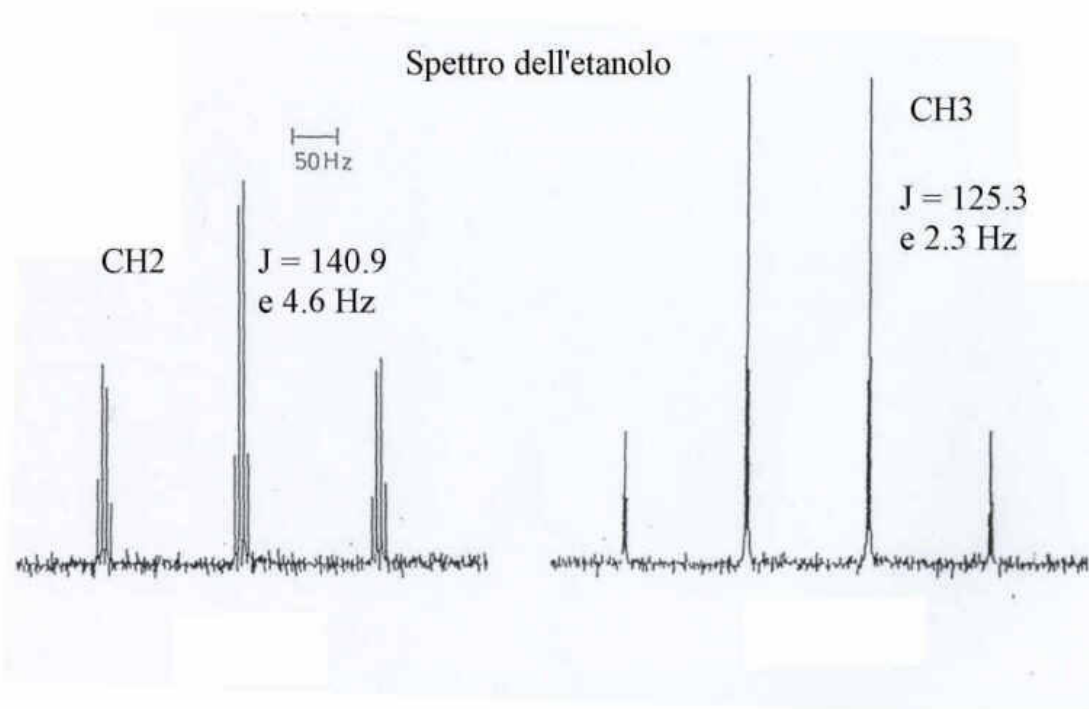
Intensità del segnale

A differenza dello spettro ^1H NMR, nello spettro ^{13}C NMR l'intensità del segnale non è proporzionale al numero di C che l'hanno determinato, quindi l'integrale non fornisce nessun indizio. La non proporzionalità dipende dal fatto che la velocità di rilassamento (a cui è legata l'intensità del segnale) dipende dal tipo di ibridizzazione e dal grado di sostituzione del C. Carboni quaternari danno segnali generalmente di bassa intensità.

Accoppiamento spin-spin

Quanto detto per l'accoppiamento spin-spin per gli spettri ^1H NMR vale anche per gli spettri ^{13}C NMR.

Un carbonio ^{13}C risente dei campi magnetici generati dai protoni ad esso legati e dai protoni legati a carboni vicini. Teoricamente risente anche del campo magnetico generato da un ^{13}C vicinale, ma la probabilità che un ^{13}C abbia in posizione vicinale un altro ^{13}C è molto bassa. Su questa base, il segnale di un ^{13}C sarà splittato con una costante alta per accoppiamento con i protoni ad esso legato, e con una costante più bassa con i protoni legati ai ^{13}C vicini.

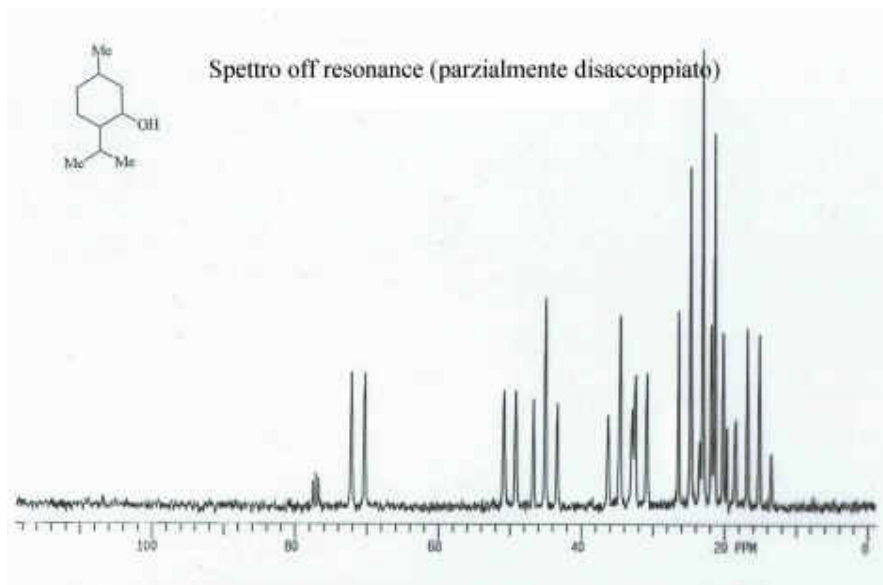


Così i carboni del $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ forniscono uno un quartetto striplato (12 righe) per il CH_3 e un tripetto squadruplicato (12 righe) per il CH_2 . Quando in una molecola sono presenti parecchi atomi di C, la complessità di questi segnali, che vanno a sovrapporsi tra loro, determina una grande difficoltà di interpretazione.

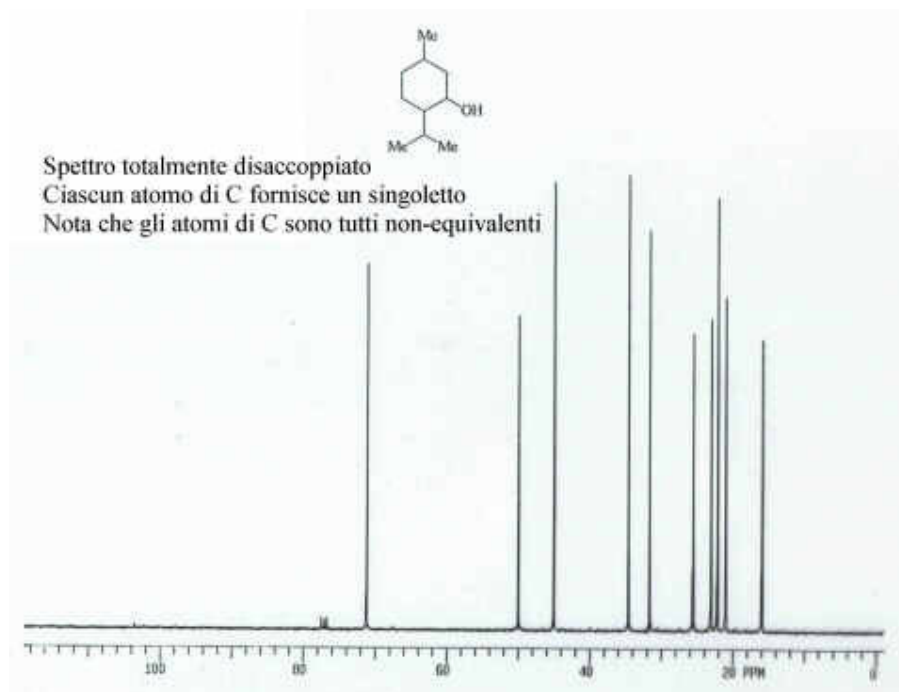
Per risolvere questo problema si ricorre ad una soluzione strumentale di permette di ottenere lo spettro disaccoppiato. E' possibile acquisire due tipi di spettri disaccoppiati:

a) Off Resonance Decoupling: elimina tutti gli accoppiamenti, tranne quelli con gli idrogeni direttamente legati. Nel caso del $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ i due carboni si presenterebbero uno come un quartetto, l'altro come un tripletto. Nell' esempio seguente si vede lo spettro off-resonance del:

2-isopropil-5-metilcicloesano



b) Broad Band Decoupling: elimina tutti gli accoppiamenti. Nel caso del $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ i due carboni si presenterebbero ciascuno come un singoletto. Questa è la tecnica più usata, per cui gli spettri ^{13}C NMR sono normalmente formati da una serie di singoletti, uno per ciascun atomo (o gruppo di atomi di C equivalenti). Come detto sopra, l' intensità non corrisponde al numero di atomi che hanno generato il segnale.



Che informazioni si traggono da uno spettro ^{13}C NMR totalmente disaccoppiato?

I chemical shift dipendono dal tipo di sostituenti che sono presenti in α , β , e γ . L'effetto dei sostituenti è additivo, per cui è possibile predire con un buon livello di confidenza il chemical shift di un carbonio facendo la sommatoria dei contributi determinati dai sostituenti presenti nelle varie posizioni (consultando apposite tabelle!) e confrontando il valore calcolato con il valore trovato.

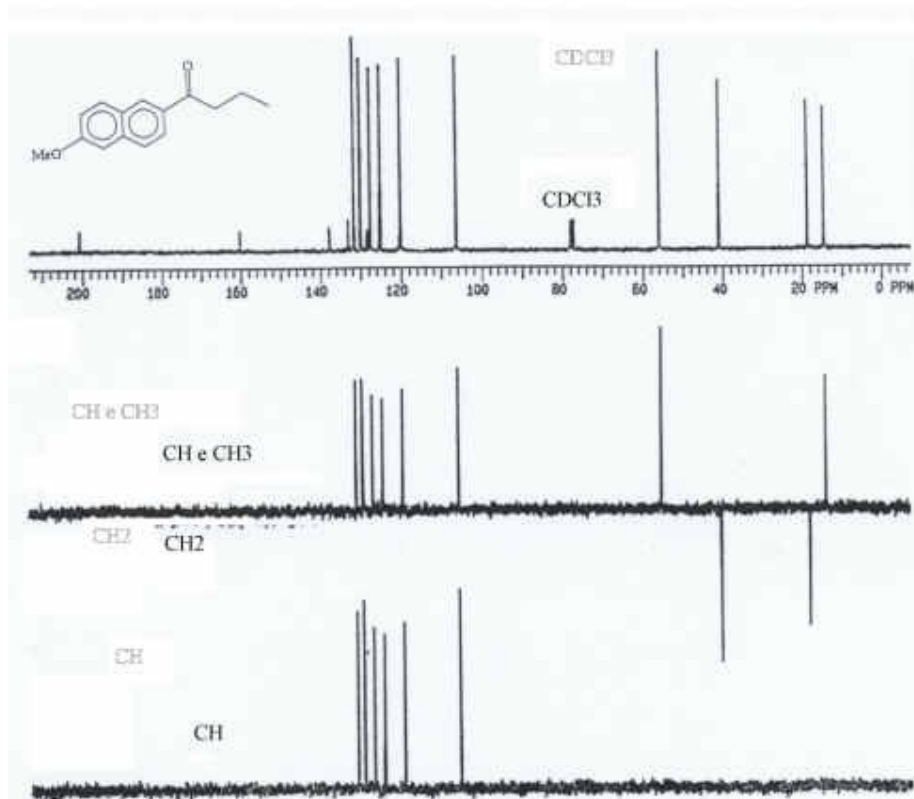
Con una tecnica strumentale chiamata DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) è possibile distinguere i vari tipi di carbonio (sp^3 , sp^2 , sp , quaternari). Generalmente viene utilizzata una sequenza di impulsi che permette di acquisire 3 diversi spettri che contengono segnali provenienti da CH e CH_3 ; i segnali dei CH_2 vengono visualizzati come negativi, mentre i C quaternari scompaiono dallo spettro.

Esempio:

la 2-butanoil-6-metossinaftalina presenta 15 righe (primo spettro). Utilizzando la tecnica DEPT si ottiene il secondo spettro, in cui sono visibili come picchi positivi i segnali dei CH_3 e CH, mentre in negativo si osservano i segnali dei CH_2 . I picchi dei carboni quaternari scompaiono. E' immediato quindi fare le seguenti attribuzioni: δ 17 (metile della catena propilica), 19.5 (metilene), 40.5 (metilene), 58 (metile del gruppo metossi), 106, 120, 126, 128, 130, 132 (CH aromatici), 129, 134, 138, 160 (C quaternari aromatici), 200 (C carbonilico).

Variando i parametri strumentali si ottiene il terzo spettro, in cui sono visibili solo i segnali dei CH. A δ 77.0 si osserva un segnale, presente in tutti gli spettri registrati usando deuterocloroformio come solvente. Questo segnale è dovuto al carbonio quaternario del CDCl_3 , che accoppia con il deuterio. I parametri utilizzati per registrare lo spettro in Broad Band Decoupling annullano gli accoppiamenti C/H, ma non quelli C/D!! Poichè il deuterio ha spin 1 ($s = -1, 0, +1$) l'interazione del campo magnetico esterno con il momento magnetico del deuterio stripla gli stati α e β del

carbonio, per cui sono possibili 3 transizioni di uguale probabilità. Si ottengono 3 righe di intensità 1:1:1.

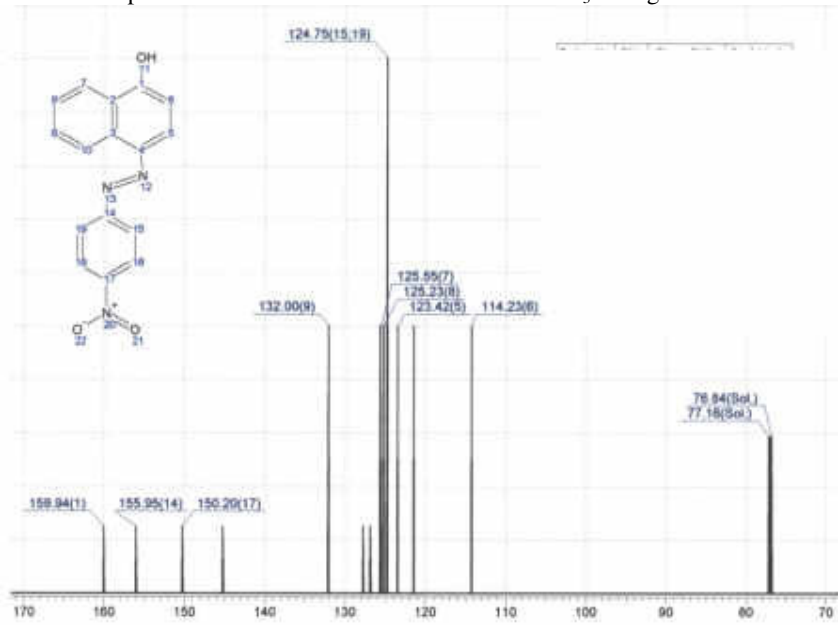


L'analisi dei chemical shift dello spettro ^{13}C NMR e il confronto con lo spettro DEPT permette quindi di conoscere quali carboni sono presenti nella molecola.

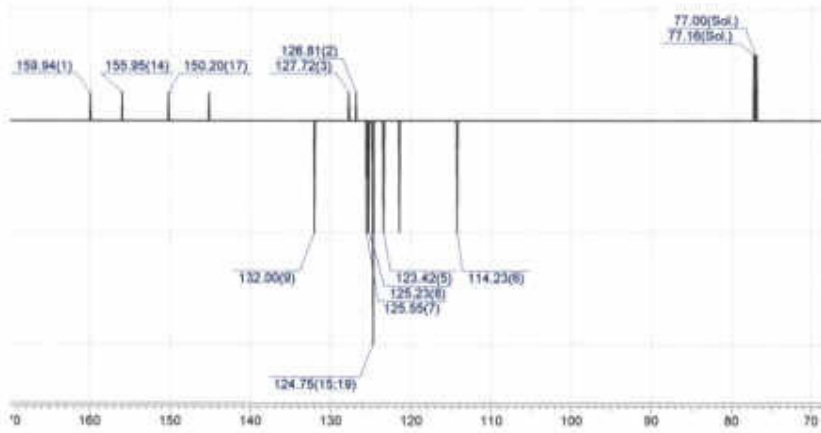
Consideriamo gli spettri più significativi dei prodotti sintetizzati in laboratorio:

1. *Magneson*

Spettro e DEPT simulati. Nel DEPT CH e CH₃ in negativo

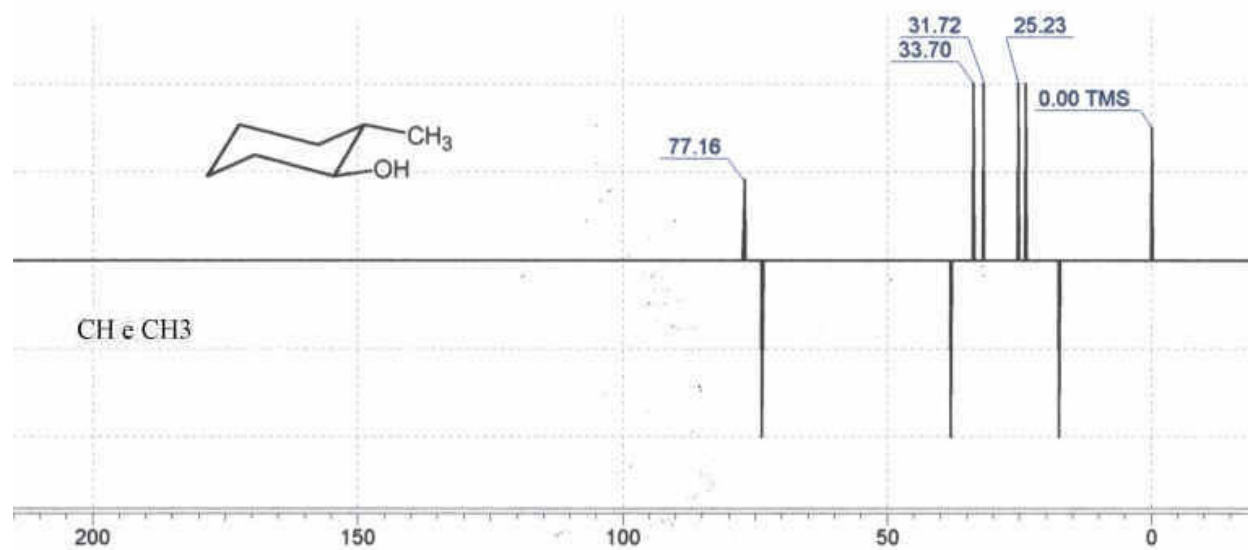


DEPT: C quaternari positivi, CH negativi



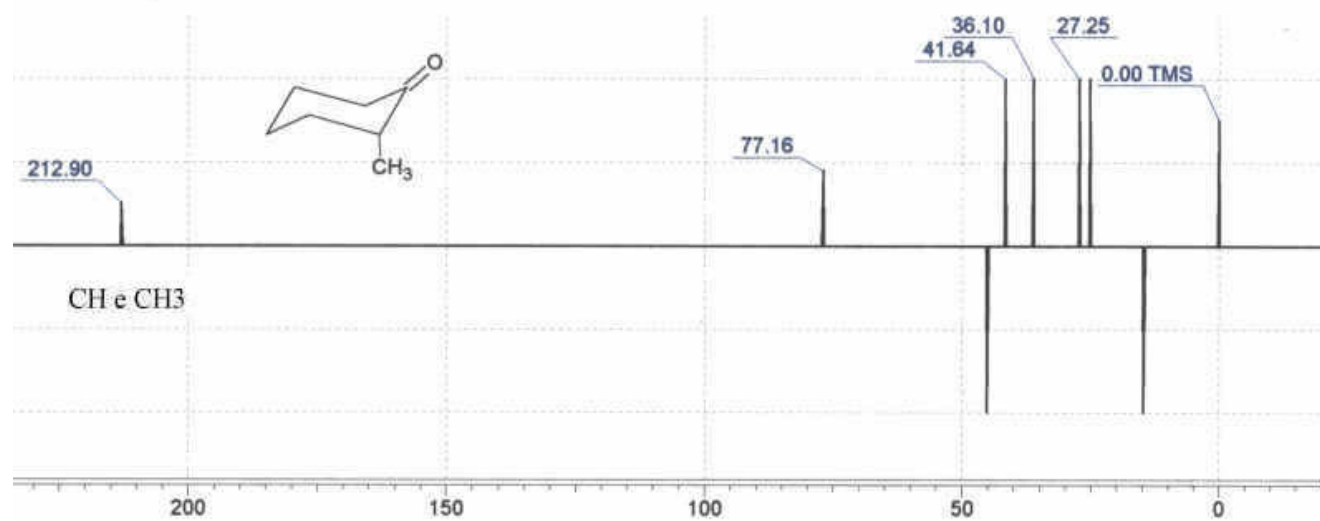
2. 2-metilcicloesano

Spettro DEPT simulato. CH e CH₃ in negativo



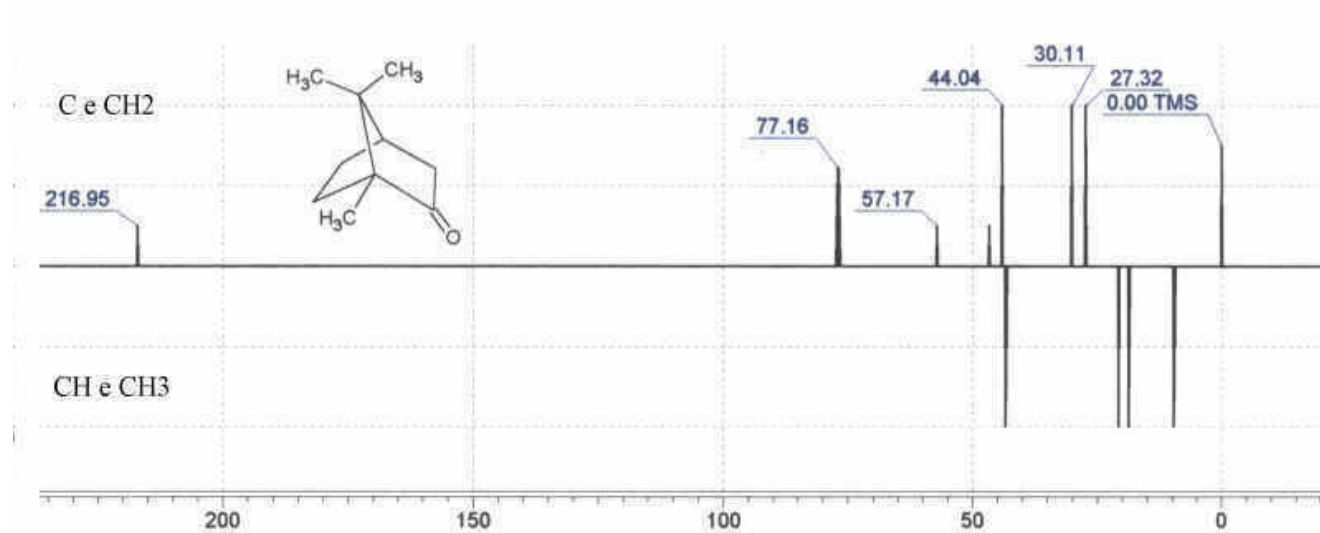
3. 2-metilcicloesano

Spettro DEPT simulato. CH e CH₃ in negativo



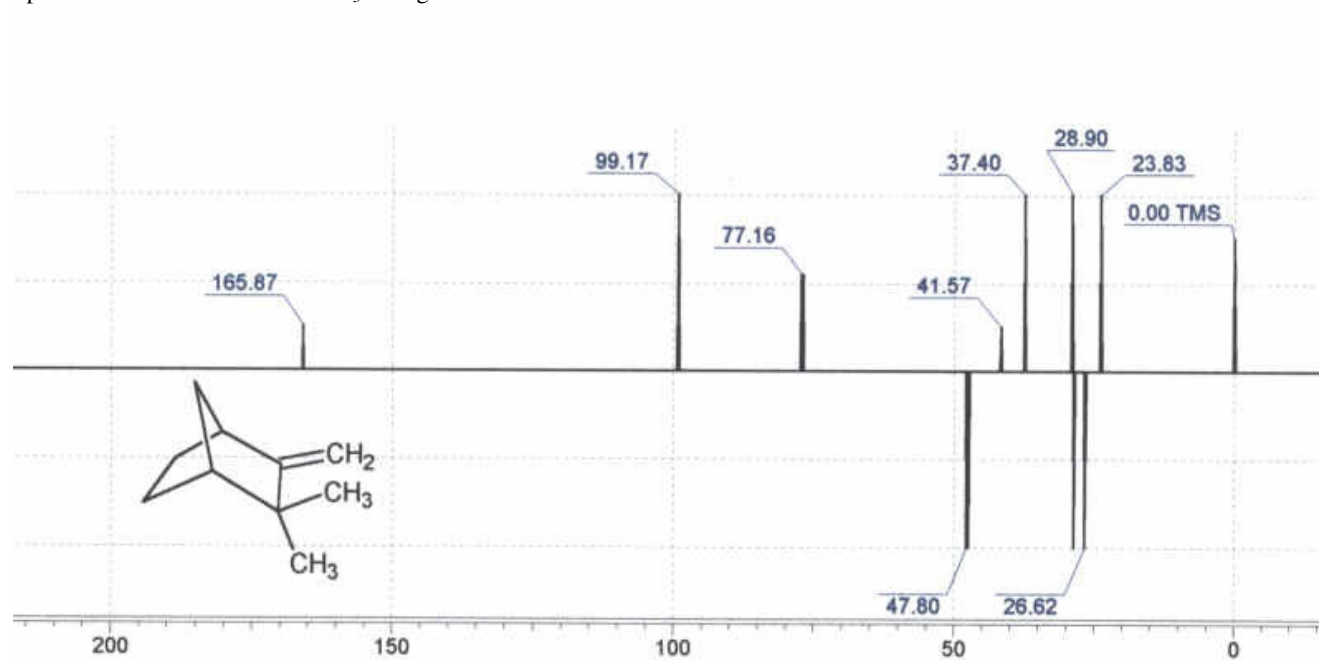
4. *Canfora*

Spettro DEPT simulato. CH e CH₃ in negativo



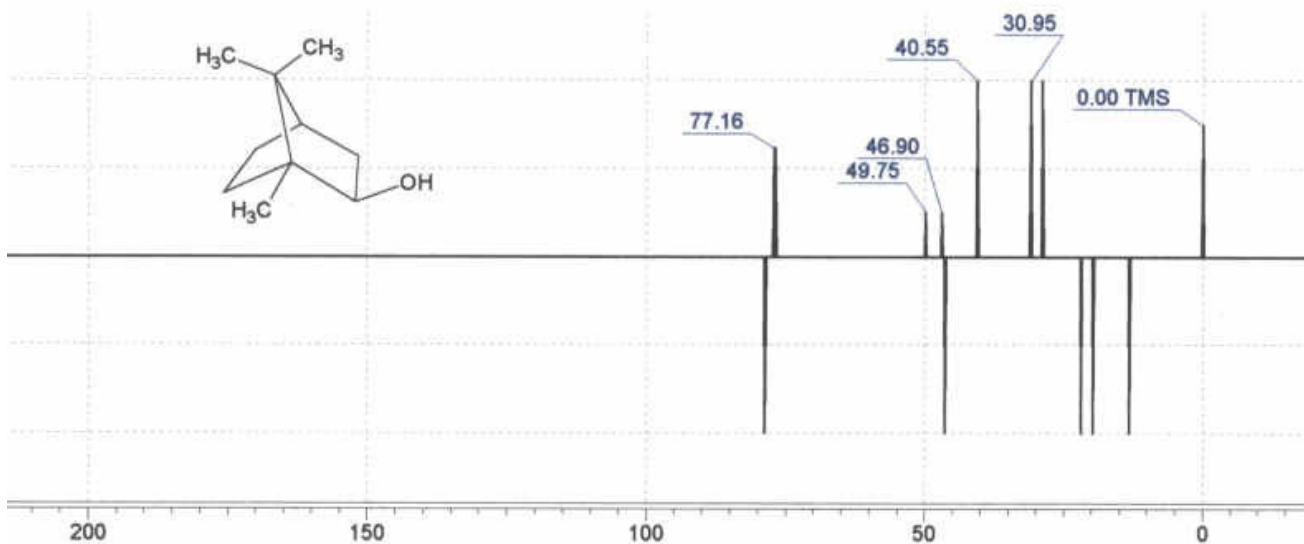
5. *Canfene*

Spettro DEPT simulato. CH e CH₃ in negativo

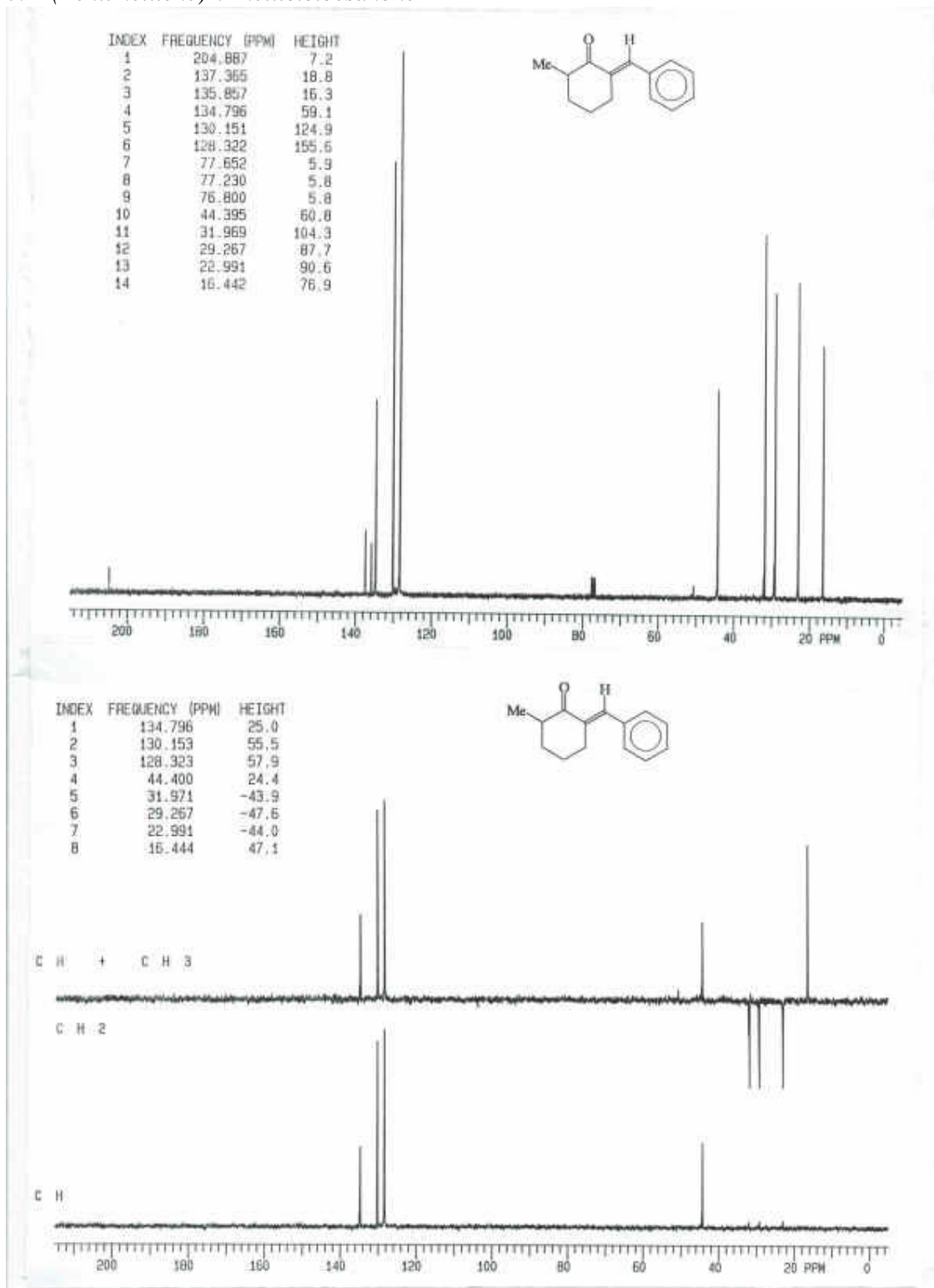


6. *Isoborneolo*

Spettro DEPT simulato. CH e CH₃ in negativo



7. 2-(Fenilmetilene)-6-metilcicloesano

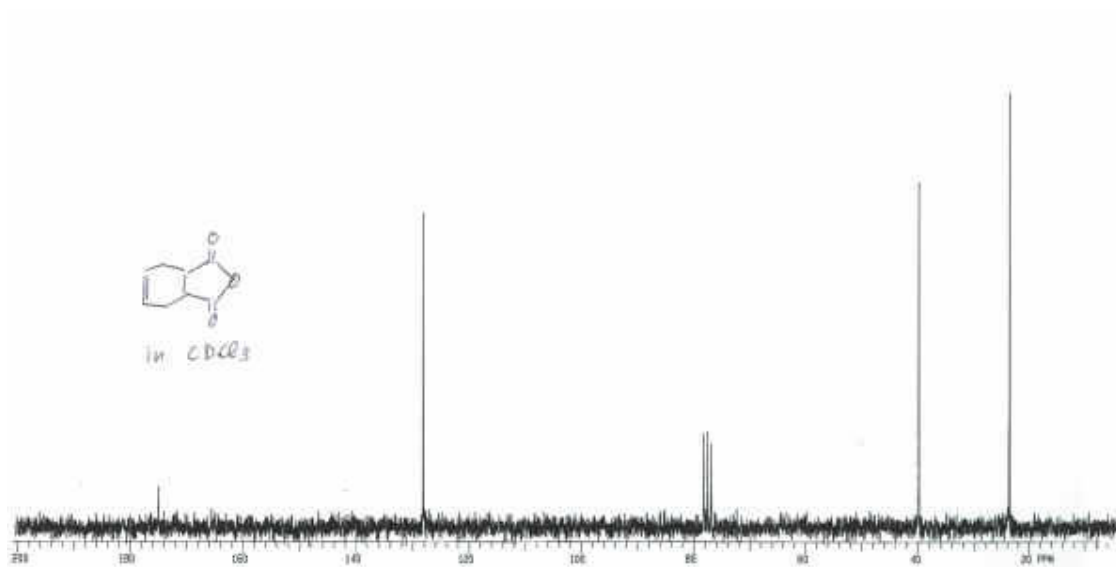


8. Dimetil 2-esilmalonato

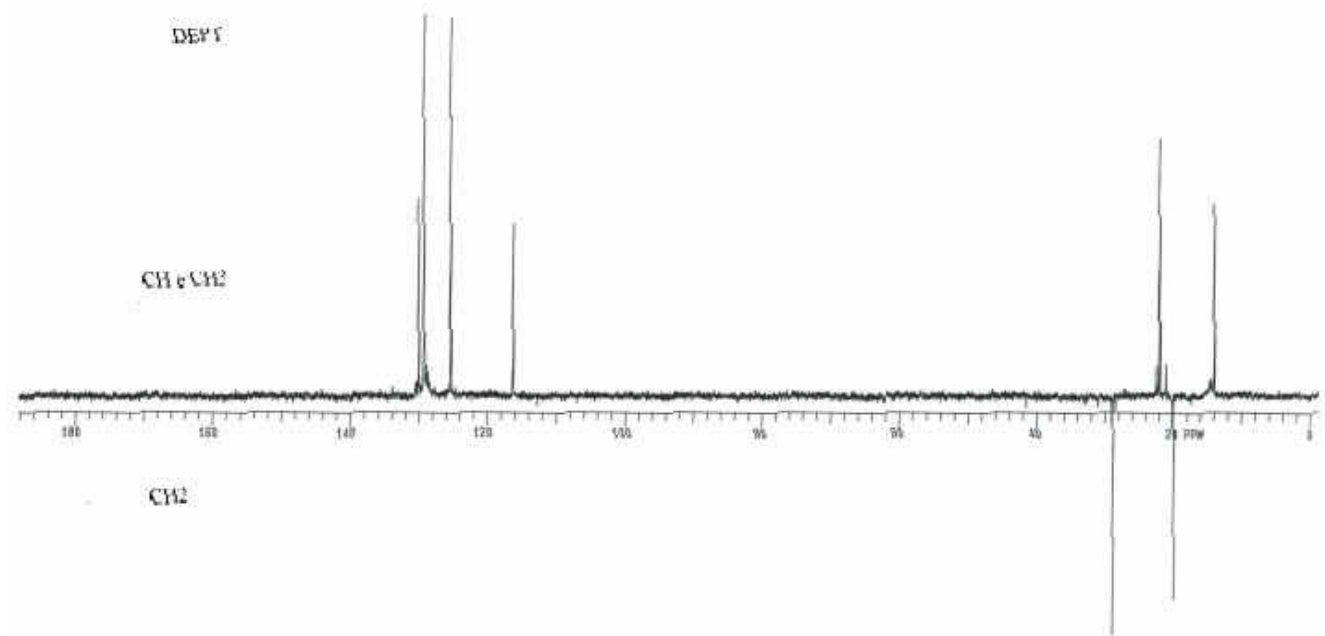
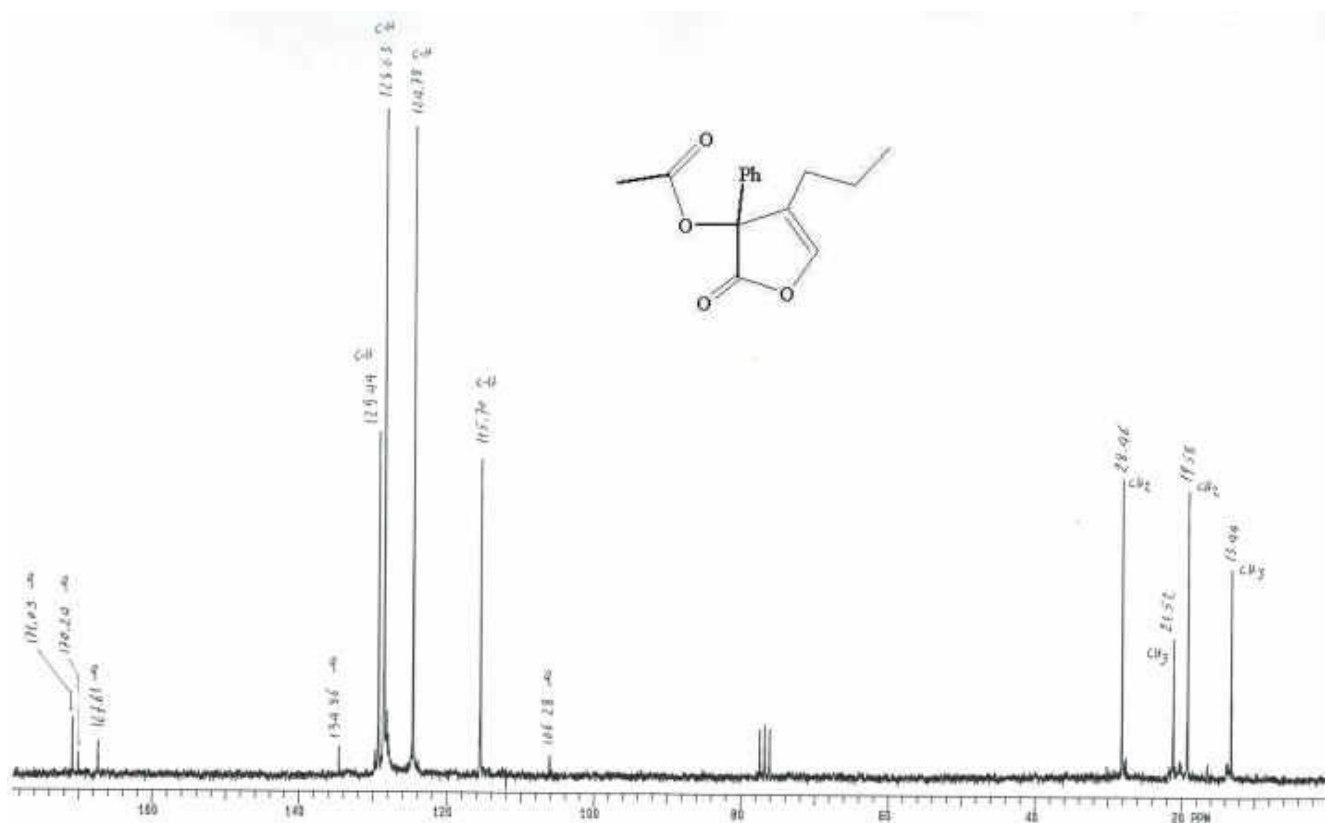
Spettro DEPT simulato. CH e CH₃ in negativo



9. Anidride dell'acido 4,5-dicarbossicicloesene



10. 3-Propyl-5-acetossi-5-fenil-2(2H)furanone



11. Dimedone

