

# Φάσματα άνθρακα-13 ( $^{13}\text{C}$ NMR)

$$I = 1/2$$

|                    |                                       |
|--------------------|---------------------------------------|
| Φυσική αφθονία     | 1.1%                                  |
| $\gamma$ και $\mu$ | ~ 4 φορές μικρότερα του πρωτονίου     |
| Ευαισθησία         | ~ 64 μικρότερη του πρωτονίου          |
| $T_1$              | μεγαλύτερος από εκείνον του πρωτονίου |
| Χημική μετατόπιση  | ~ 250 ppm                             |
| Ένταση κορυφών     | εξαρτάται από το φαινόμενο NOE        |
| Φάσματα            | συζευγμένα και αποσυζευγμένα          |

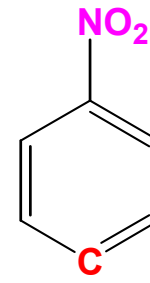
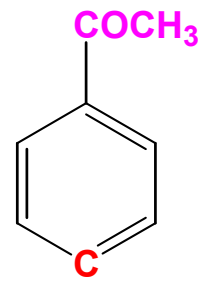
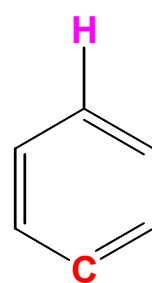
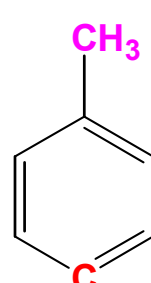
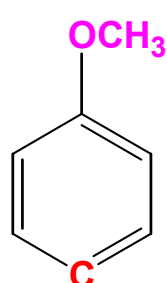
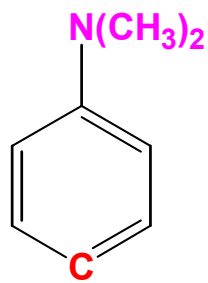
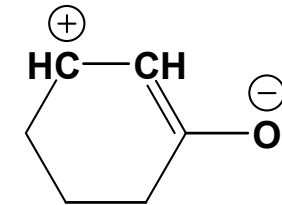
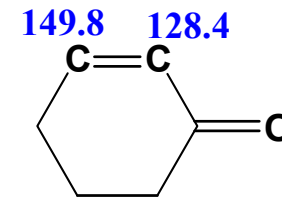
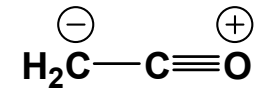
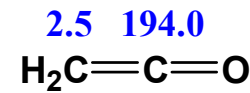
# Χημική μετατόπιση

Η ενδομοριακή συνεισφορά στη σταθερά προστασίας είναι κυρίως παραμαγνητική. Επηρεάζεται σημαντικά από την ηλεκτρονική πυκνότητα γύρω από τον πυρήνα άνθρακα-13.

- Η αύξηση της ηλεκτρονικής πυκνότητας, αυξάνει το μέγεθος του υβριδικού τροχιακού (διαστολή του τροχιακού), δηλαδή αυξάνεται ο όρος  $r$ . Έτσι, ελαττώνεται η σταθερά προστασίας  $\sigma_{\Pi}$  και έχουμε προστασία του πυρήνα.

- Η ελάττωση της ηλεκτρονικής πυκνότητας, ελαττώνει το μέγεθος του υβριδικού τροχιακού (συστολή του τροχιακού), δηλαδή ελαττώνεται ο όρος  $r$ . Έτσι, αυξάνεται η σταθερά προστασίας  $\sigma_{\Pi}$  και έχουμε αποπροστασία του πυρήνα.

$$\sigma_{\Pi} = \frac{1}{\Delta E} \times \frac{1}{r^3} [Q_{NN} + \sum_{N \neq B} Q_{NB}]$$



$\Delta\delta$

-11.8

-8.1

-2.8

0

+4.2

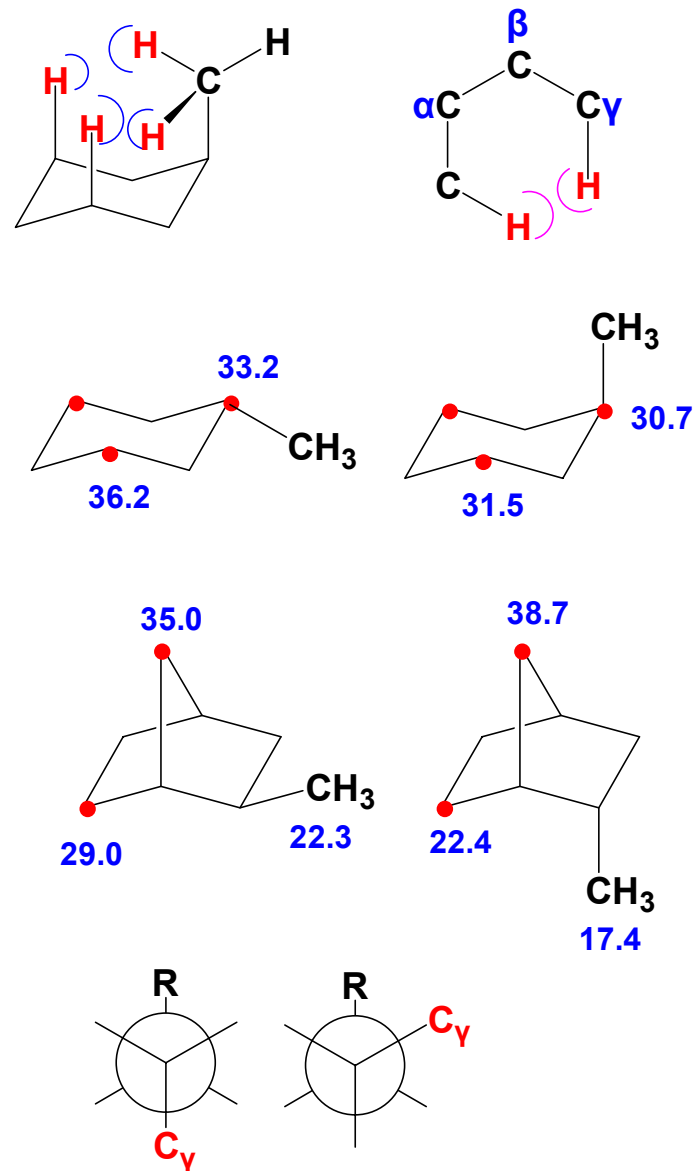
+6.0

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

# 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.



# Εμπειρικοί, προσθετικοί κανόνες πρόβλεψης χημικών μετατοπίσεων

Η πρόβλεψη χημικών μετατοπίσεων με βάση εμπειρικούς, προσθετικούς κανόνες έχει αποδειχθεί πολύ χρήσιμη στη φασματοσκοπία  $^{13}\text{C}$  NMR.

Οι κανόνες εξαρτώνται από το είδος του υποκαταστάτη και το χημικό σύστημα (π.χ. αλκάνια, κυκλοαλκάνια, αλκένια, αρωματικά, κ.ά.), στο οποίο βρίσκεται ο υπό εξέταση άνθρακας.

Η επίδραση του υποκαταστάτη στη χημική μετατόπιση εκφράζεται με μία παράμετρο (**παράμετρος υποκαταστάτη**), η οποία αντανακλά το είδος και τη θέση του υποκαταστάτη ως προς τον υπό εξέταση άνθρακα.

Οι τιμές των παραμέτρων έχουν προκύψει από **ανάλυση της παλινδρόμησης** (regression analysis) πειραματικών δεδομένων ενός μεγάλου αριθμού προτύπων ενώσεων.

Πρωτοπόροι σε αυτήν την προσπάθεια ήταν οι **Grant** και **Paul** και αργότερα οι **Lindeman** και **Adams**, οι οποίοι προέβλεψαν χημικές μετατοπίσεις  $^{13}\text{C}$  για γραμμικούς και διακλαδούμενους, άκυκλους υδρογονάνθρακες.

# Πρόβλεψη χημικών μετατοπίσεων άκυκλων υδρογονανθράκων

## Εξίσωση Grant-Paul

$$\delta_C(k) = B + \sum_i n_{ik} A_i$$

$B$  = χημική μετατόπιση (-2.3 ppm) του πρώτου μέλους της σειράς (μεθάνιο).

$A_i$  = προσαύξηση, η οποία οφείλεται σε υποκαταστάτη στη θέση  $i$  ως προς τον άνθρακα  $k$ .

## Μειονέκτημα-διορθωτικοί όροι

$n_{ik}$  = αριθμός υποκαταστατών στη θέση  $i$  ως προς τον άνθρακα  $k$ .

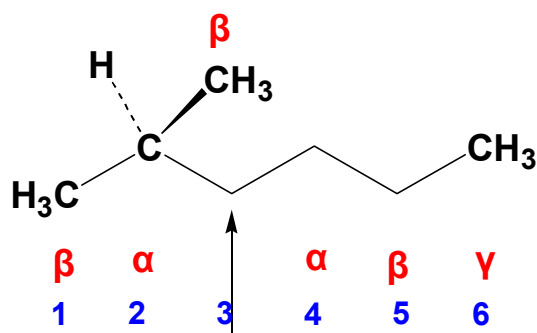
## Βελτιωμένη εξίσωση Grant-Paul

$$\delta_C(k) = B + \sum_i n_{ik} A_i + \sum_i S_{ki}$$

$S_{ki}$  = διακλάδωση στη θέση  $i$  ως προς τον άνθρακα  $k$ .

# Πρόβλεψη χημικών μετατοπίσεων άκυκλων υδρογονανθράκων (συνέχεια)

| Προσαύξηση $A_i$ |      | Προσαύξηση $S_{ki}$ |                     |      |      |      |
|------------------|------|---------------------|---------------------|------|------|------|
|                  |      |                     | γειτονικό άτομο C i |      |      |      |
| $A_\alpha$       | 9.1  | $C_k$               | 1°                  | 2°   | 3°   | 4°   |
| $A_\beta$        | 9.4  | 1°                  | 0                   | 0    | -1.1 | -3.4 |
| $A_\gamma$       | -2.5 | 2°                  | 0                   | 0    | -2.5 | -7.5 |
| $A_\delta$       | 0.3  | 3°                  | 0                   | -3.7 | -9.5 | 0    |
| $A_\epsilon$     | 0.2  | 4°                  | -1.5                | -8.4 | 0    | 0    |



21.1 28.5 39.1 29.7 23.4 14.4

21.9 28.5 39.5 30.3 23.5 14.3

$$\begin{aligned} \delta_3 &= B + 2A_\alpha + 3A_\beta + A_\gamma + S_{2o(3o)} \\ &= -2.3 + 18.2 + 28.2 - 2.5 - 2.5 \\ &= 39.1 \text{ ppm (39.5 ppm)} \end{aligned}$$

Θεωρητικές τιμές

Πειραματικές (σε  $CDCl_3$ )

## Σταθερά σύζευξης ενός δεσμού ( $^1J_{C-H}$ )

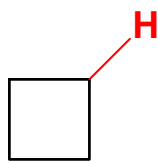
Η τιμή της σταθεράς σύζευξης ενός δεσμού είναι ανάλογη του χαρακτήρα **s** του ατόμου άνθρακα που συμμετέχει στο δεσμό.



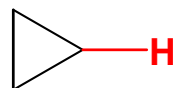
$$^1J_{C-H} = 500 s (i)$$

$$s(i) = 1/(1 + a) \quad sp^a$$

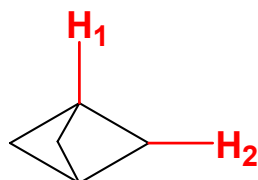
Ενδιαφέρον παρουσιάζει η εξάρτηση της  $^1J_{C-H}$  από το μέγεθος του δακτυλίου στα κυκλοαλκάνια, η οποία εξαρτάται από το μέγεθος του δακτυλίου και από τον υβριδισμό του άνθρακα (% χαρακτήρα **s**).



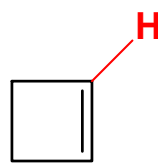
134 Hz



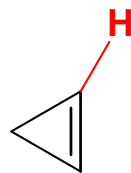
161 Hz



(1) 164 Hz  
(2) 144 Hz



170 Hz



220 Hz

Η παρουσία ηλεκτραρνητικών υποκαταστατών αυξάνει τη σύζευξη.



## Σταθερά σύζευξης δύο και τριών δεσμών

Η σύζευξη δύο δεσμών ( ${}^2J_{C-H}$ ) είναι πολύ μικρότερη από αυτήν του ενός δεσμού. Το μέγεθός της (1-12 Hz) είναι περίπου το μισό της δίδυμης σύζευξης πρωτονίων. Ο προσδιορισμός της από τα φάσματα είναι αρκετά δύσκολος.

Όπως στα πρωτόνια, η σύζευξη τριών δεσμών ( ${}^3J_{C-H}$ ) έχει περισσότερο ενδιαφέρον, γιατί εξαρτάται από το μήκος του δεσμού και τη δίεδρο γωνία (εξίσωση και καμπύλη Karplus).

Για τους υδρογονάνθρακες

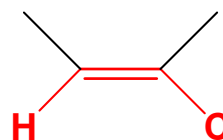
$$\varphi = 0^\circ \rightarrow {}^3J_{C-H} = 7.7 \text{ Hz}$$

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

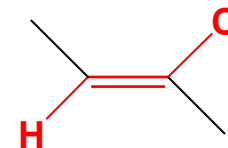
$$\varphi = 90^\circ \rightarrow {}^3J_{C-H} = 0.5 \text{ Hz}$$

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

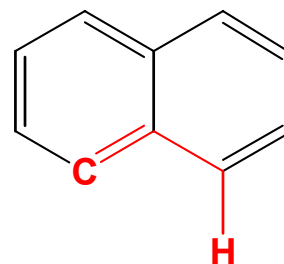
$$\varphi = 120^\circ \rightarrow {}^3J_{C-H} = 9.4 \text{ Hz}$$



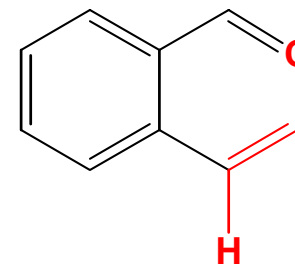
5.0 Hz



10.0 Hz



4.0 Hz



7.0 Hz



## Σύζευξη ενός δεσμού C-C

Λόγω της χαμηλής φυσικής αφθονίας του πυρήνα  $^{13}\text{C}$  (μόλις 1.1%), συνήθως δεν παρατηρείται η σύζευξη C-C στα απλά φάσματα  $^{13}\text{C}$  NMR (η φυσική αφθονία δύο γειτονικών πυρήνων  $^{13}\text{C}$  είναι 0.01%).

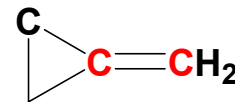
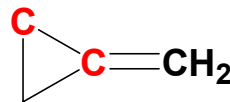
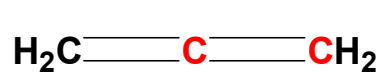
Η ανίχνευση της σύζευξης C-C γίνεται συνήθως με ενώσεις εμπλουτισμένες με  $^{13}\text{C}$  σε ορισμένες θέσεις του σκελετού του μορίου ή με ειδικές τεχνικές NMR. Σπανίως επιτυγχάνεται ανίχνευση από τις δορυφορικές κορυφές των αποσυζευγμένων φασμάτων  $^{13}\text{C}$  NMR.

Σύζευξη δύο δεσμών C-C-C δεν ανιχνεύεται και μπορεί να παραβλεφθεί με ασφάλεια.

Η τιμή της σταθεράς σύζευξης ενός δεσμού  $\text{C}_i\text{-C}_j$  είναι ανάλογη του χαρακτήρα  $s$  των υβριδικών τροχιακών των ατόμων άνθρακα που συμμετέχουν στο δεσμό.

$$^1J_{\text{C-C}} = 550 s(i) s(j)$$

$$s(i) = 1/(1 + \alpha) \quad sp^\alpha$$



$J_{\text{C-C}}$

98.7

23.2

95.2 (Hz)

$s(i) s(j)$

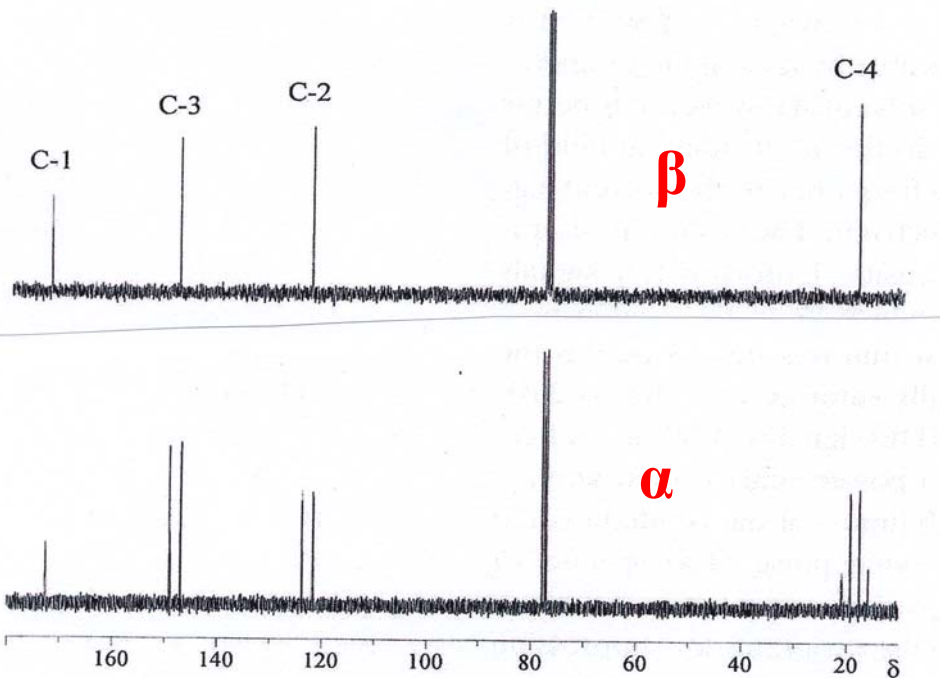
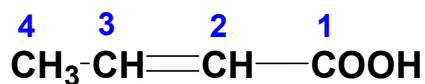
$1/2 \cdot 1/3 = 1/6$

$1/6 \cdot 1/4 = 1/24$

$1/2 \cdot 1/3 = 1/6$

# Συζευγμένα και αποσυζευγμένα φάσματα $^{13}\text{C}$ NMR

Σε άλλο μάθημα θα συζητήσουμε με λεπτομέρειες το φαινόμενο της αποσύζευξης σπιν-σπιν. Εδώ θα παρουσιάσουμε δύο φάσματα  $^{13}\text{C}$  NMR της ίδιας ένωσης, τα οποία διαφέρουν ως προς την πολλαπλότητα των κορυφών.



Το φάσμα ( $\alpha$ ) ελήφθη χωρίς αποσύζευξη των πρωτονίων του μορίου. Δηλαδή, το φάσμα δείχνει τη σύζευξη που υπάρχει μεταξύ των πυρήνων  $^{13}\text{C}$  και  $^1\text{H}$  του μορίου. Για φάσματα πρώτης τάξης, η πολλαπλότητα των κορυφών ακολουθεί το γνωστό κανόνα  $N + 1$ .

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