

## Die $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebung

Im Vergleich zur  $^1\text{H}$ -chemischen Verschiebung ist der  $\delta(^{13}\text{C})$ -Bereich sehr viel größer, weil er durch den paramagnetischen Beitrag zur Kernabschirmung ( $\sigma_{\text{para}}$ , Entschirmung) bestimmt wird, der an die Existenz von p-Elektronen (ab 2. Hauptgruppe) gebunden ist:

$$\sigma = \sigma_{\text{dia}} + \sigma_{\text{para}} + \sum \sigma'$$

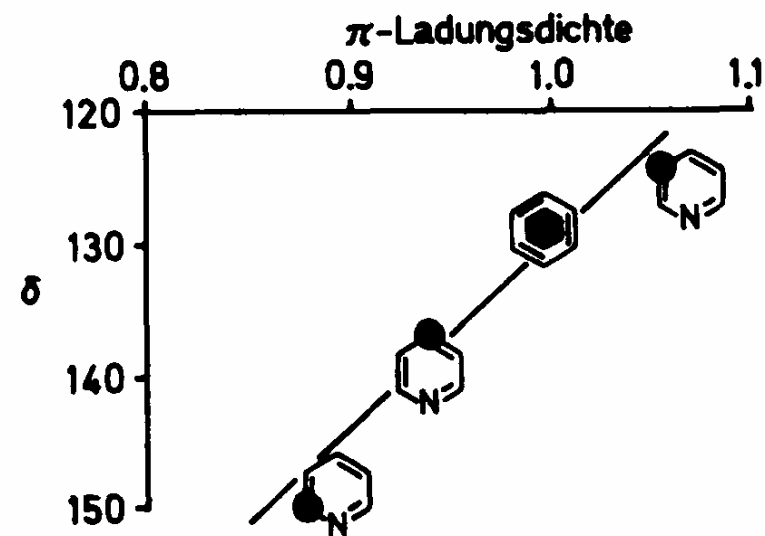
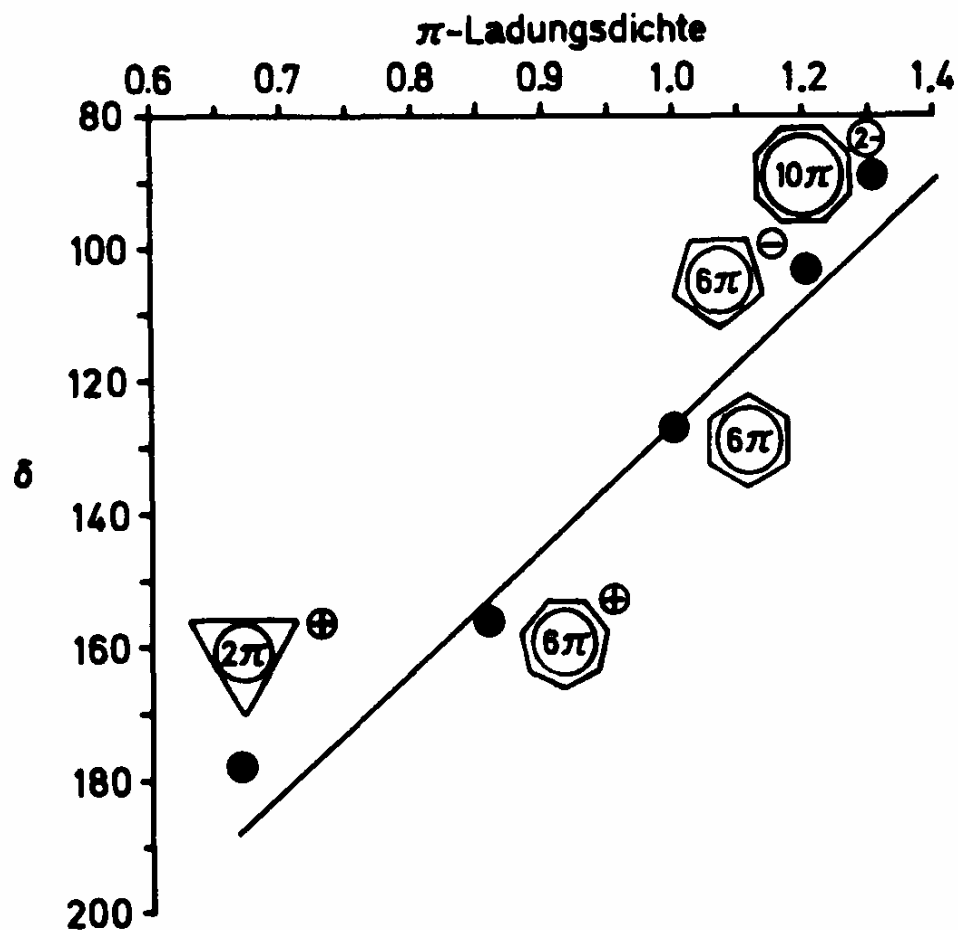
Der **diamagnetische Beitrag** ( $\sigma_{\text{dia}}$ , Abschirmung) stammt von den s-Elektronen und ist viel weniger strukturabhängig. Er ist der wichtigste Faktor für die  $^1\text{H}$ -chemische Verschiebung. Außerdem sind noch diverse Nachbareffekte ( $\sigma'$ ) zu beachten, die aber keine dominierende Rolle spielen.

Wichtige Faktoren innerhalb des **paramagnetischen Abschirmungsbeitrags** sind die durchschnittliche Anregungsenergie  $\langle \Delta E \rangle$  und die Größe der p-Orbitale:

$$\sigma_{\text{para}} \sim \frac{1}{\langle \Delta E \rangle} \cdot (r^{-3})_{2p}$$

Innerhalb  $\langle \Delta E \rangle$  dominiert die kleinste, die HOMO-LUMO-Anregungsenergie. Wird sie kleiner, wird  $\delta(^{13}\text{C})$  größer (Entschirmung).

In aromatischen und heteroaromatischen Systemen spielt die  $\pi$ -Ladungsdichte eine signifikante Rolle; sie korreliert gut mit der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebung:





Der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzbereich erstreckt sich über ca. 250 ppm und zeigt eine ausgeprägte Differenzierung für **Alkan-** ( $\delta = 0 - 80$ ) und **Alken-/Aromaten-Kohlenstoffatome** ( $\delta = 100 - 160$ ). Es sei erwähnt, dass es hier keine wesentlichen Unterschiede zwischen Alkenen und Aromaten gibt, weil der aus der  $^1\text{H}$ -NMR bekannte Anisotropieeffekt bei Aromaten (Ringstrom) hier aufgrund des viel größeren Resonanzbereichs nicht mehr identifizierbar ist. Die chemische Verschiebung der Alkan- und Alken-/Aromatenkohlenstoffe ist zudem von der Existenz benachbarter Heteroatome abhängig.

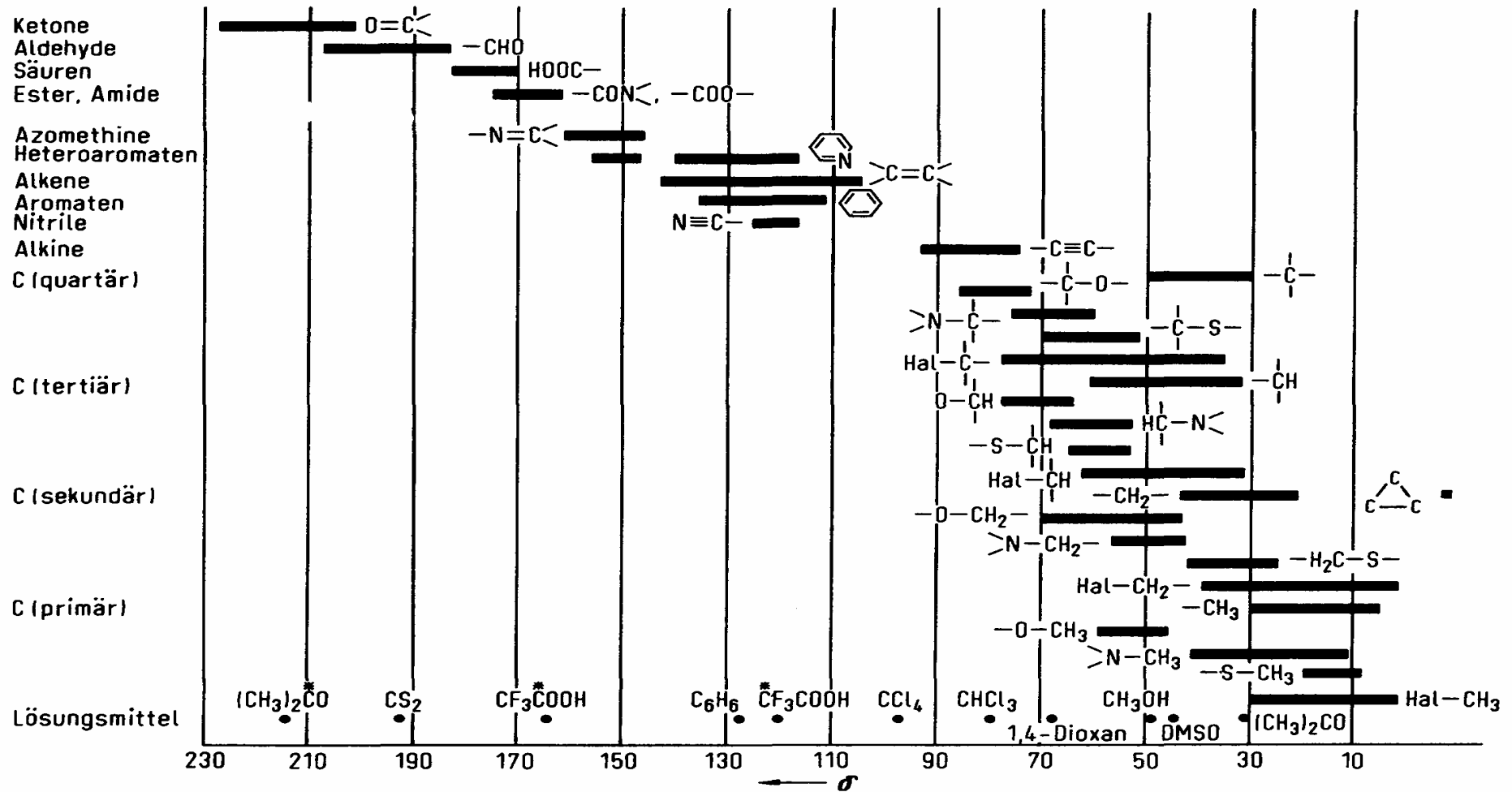
Auch für die Carbonylgruppen gibt es einen separaten Bereich, der je nach Oxidationsstufe des Carbonyl-C's sogar noch weiter unterteilt ist. Dadurch wird es sehr einfach, **Kohlensäure- und Carbonsäurederivate** ( $\delta = 150-180$ ) von **Aldehyden** ( $\delta = 180-200$ ) und **Ketonen** ( $\delta = 190-220$ ) zu unterscheiden.

Noch größere  $\delta$ -Werte haben nur **Thioketone** ( $\delta = 250-270$ ) und **Carbeniumionen** ( $\delta = 200-400$ ).

**Man beachte**, dass alle genannten Bereiche **nur als typische Bereiche** anzusehen sind. Es gibt für alle Substanzklassen Molekülstrukturen, deren Resonanzen **Ausreißer** nach oben und unten sein können!

# Bereiche der $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebung

(nach: Friebolin)





Wegen des großen Resonanzbereichs ist die Signalzuordnung ein wesentliches Problem, ohne dessen Lösung Strukturbestimmungen oft fragwürdig bleiben. Es ist daher sehr wichtig, **empirisch ermittelte Strukturabhängigkeiten** und **Inkrementenregeln** zu kennen, die oft spezifisch für bestimmte Substanzklassen sind. Im folgenden werden einige dieser Regeln vorgestellt.

Man beachte, dass in den letzten zwei Jahrzehnten ein- und zweidimensionale **Multipuls-NMR-Experimente** entwickelt wurden, die **empirische Zuordnungen** teilweise oder sogar ganz **entbehrlich** machen. Sie beruhen auf **Spin-Spin-Korrelationen** durch die zwischen den Kernen liegenden Bindungen (skalare Kopplung) oder durch den Raum (dipolare Kopplung, → NOE) und erlauben dadurch, ein **dreidimensionales Netzwerk der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kerne** aufzustellen. Zu den wichtigsten dieser Methoden gehören COSY, HETCOR, HMQC, HMBC, NOESY und einige andere (NMR-Vorlesung im Sommersemester).

Obwohl die Messung dieser 2D-NMR-Spektren heutzutage zur Routine gehört, ist es dennoch unverzichtbar, die Strukturabhängigkeit der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebung zu kennen. Häufig ist die Anwendung einfacher Inkrementenregeln der Anforderung weiterer Messzeit für 2D-NMR-Messungen vorzuziehen.

**GRANT-PAUL-Regel** zur Berechnung der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebung von **Alkanen**:

$$\delta(\text{C}_i) = -2.3 + \sum_k A_k + \sum S_{i\alpha}$$

Zu dem **Grundwert** (-2.3) addiert man **Inkrememente**  $A_k$  für alle benachbarten C-Atome, die sich je nach Entfernung unterscheiden;  $k = \alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon \dots$

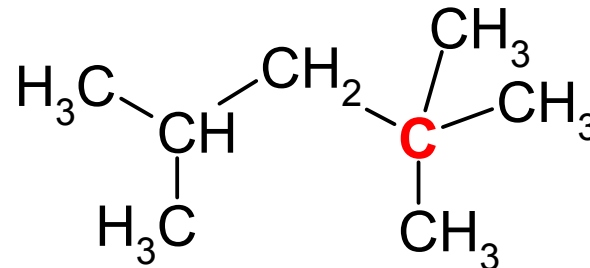
$$A_\alpha = +9.1, \quad A_\beta = +9.4, \quad A_\gamma = -2.5, \quad A_\delta = +0.3, \quad A_\epsilon = +0.2$$

Dazu müssen aber noch sog. **sterische Korrekturfaktoren**  $S_{i\alpha}$  berücksichtigt werden, die die Nichtadditivität der  $A_k$ -Werte darstellen. Man sucht den  $S_{i\alpha}$ -Wert des höchstsubstituierten  $\alpha$ -Atoms heraus.

$\text{C}_i$	$\alpha\text{-CH}_3$	$\alpha\text{-CH}_2$	$\alpha\text{-CH}$	$\alpha\text{-C}$
$\text{CH}_3$	0	0	-1.1	-3.4
$\text{CH}_2$	0	0	-2.5	-7.5
$\text{CH}$	0	-3.7	-9.5	(-15)
$\text{C}$	-1.5	-8.4	(-15)	(-25)

Die in Klammern gesetzten  $S_{i\alpha}$ -Faktoren, die nur bei sehr stark verzweigten und sterisch besonders anspruchsvollen Alkanen benötigt werden, sind nur relativ unpräzise Schätzwerte.

**Beispiel:**  $\delta(\text{C})$  von Isooctan



$$\delta(\text{ber.}) = -2.3 + 4 \cdot 9.1 + 1 \cdot 9.4 + 2 \cdot (-2.5) - 8.4 = \mathbf{30.1}$$

$$[\delta(\text{exptl.}) = \mathbf{31.1}]$$

**Abweichungen von  $\pm 1$**  zwischen den berechneten und experimentellen  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen **sind normal**; genauer können diese empirischen Regeln nicht sein.

Es gibt eine verbesserte empirische Regel, die **LINDEMAN-ADAMS-Regel**, die aber nur bei stark verzweigten Alkanen überlegen ist.



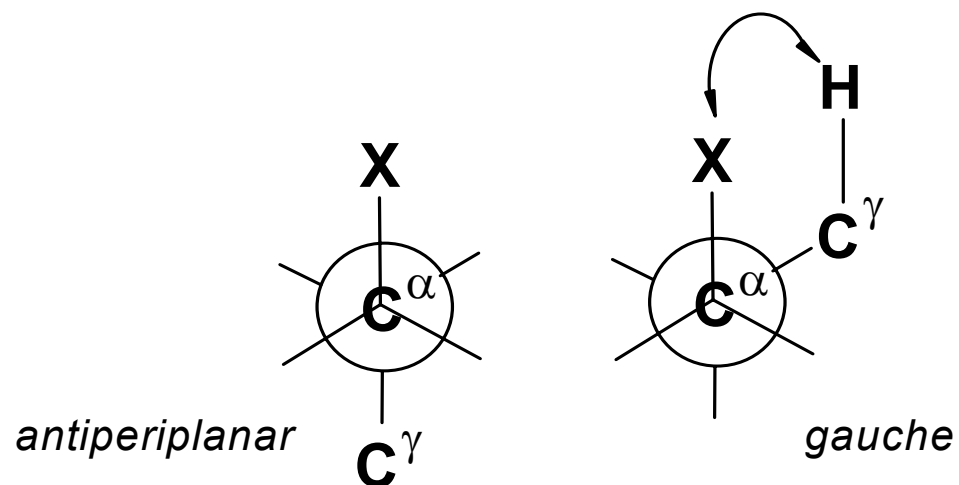
Die GRANT-PAUL-Regel wurde erweitert durch Einführung von **Inkrementen für andere Kohlenwasserstoffreste und Heterosubstituenten**, durch die aliphatische Kohlenstoffatome in Alkoholen, Alkylhalogeniden, Aminen, Nitroalkanen, Thiolen, Alkenen, Alkinen, Ketonen, Aldehyden, Carbonsäuren, Nitrilen etc. berechnet werden können (→ Hesse, Meier, Zeeh). Es gibt auch bereits preiswerte PC-basierte Rechenprogramme (Pretsch).

Es ist zu beachten, dass diese Regeln bei **cyclischen** und insbesondere bei **oligocyclischen Verbindungen** oft nur **unpräzise Voraussagen** erlauben oder sogar ganz **versagen**.

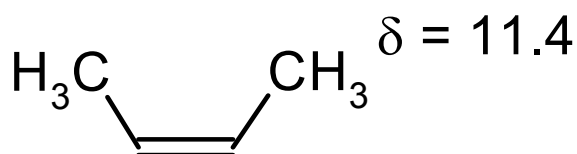
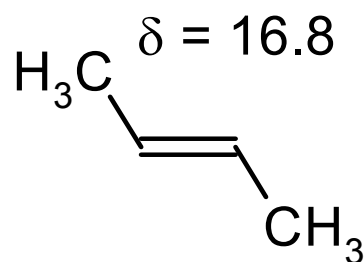
Man erkennt, dass bei den  **$\alpha$ -Effekten** die **Elektronegativität** des Heteroatoms bzw. die Gruppenelektronegativität die bestimmende Rolle spielt, während dies für die  **$\beta$ -Effekte** nicht so eindeutig ist. Besonders interessant sind die  **$\gamma$ -Effekte**, die eine deutliche **sterische Abhängigkeit** zeigen und somit sehr gut für die Unterscheidung von Stereoisomeren geeignet ist:

Wenn an einem C-Atom ( $\alpha$ ) ein Substituent X hängt, erzeugt dieser auf ein C-Atom in  $\gamma$ -Position ein sog.  $\gamma$ -Substituenteneffekt  $\Delta\delta_\gamma = \delta_\gamma(X) - \delta_\gamma(X=H)$ .

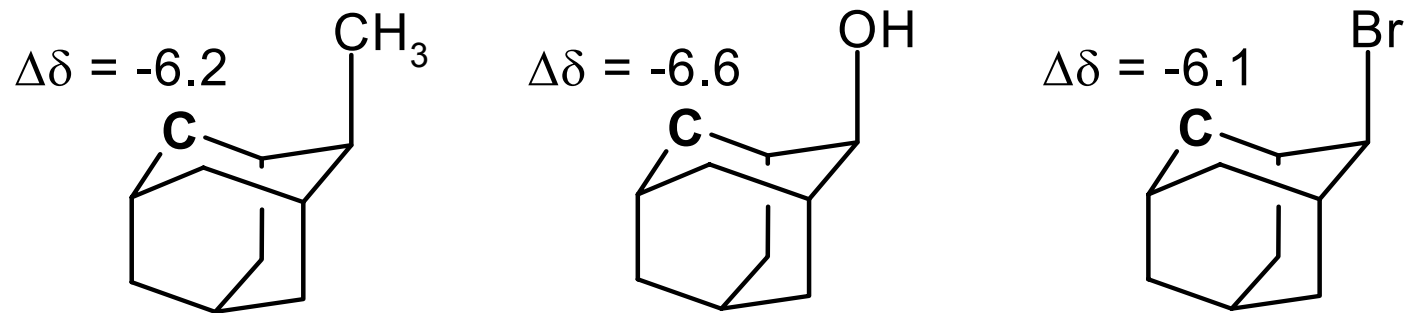




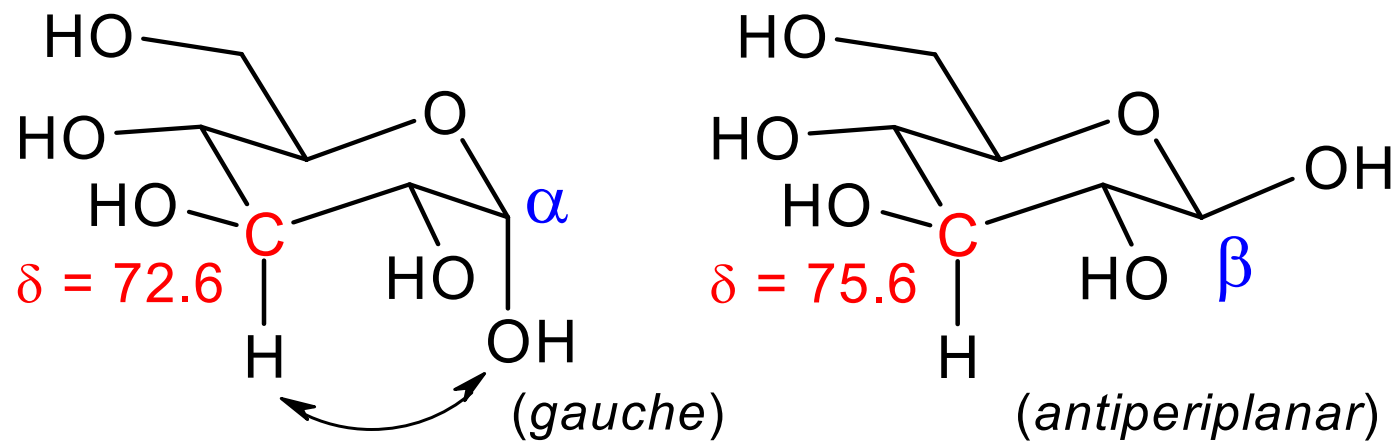
Sind  $C_\alpha$  und  $C_\gamma$  *antiperiplanar*, ist  $\Delta\delta_\gamma$  zwischen -2 und +2, meist um 0, während  $\Delta\delta_\gamma$  bei *gauche*- oder *synperiplanarer* Stellung zwischen -4 und -7 liegt. Dies bezeichnet man als den „**diamagnetischen  $\gamma$ -gauche-Effekt**“, durch den Stereoisomere unterschieden werden können:



Unterschied: -5.4 ppm



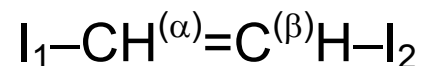
Dies lässt sich zur Strukturbestimmung ausnutzen. So kann man zum Beispiel  $\alpha$ - und  $\beta$ -anomere Monosaccharide voneinander unterscheiden:





Auch für **Alkene** und **Benzole** gibt es leistungsfähige Inkrementenregeln (→ Hesse, Meier, Zeeh). Die Werte für die diversen Substituenten sind hier wie bei den entsprechenden  $^1\text{H}$ -Regeln von der relativen Position abhängig und reflektieren induktive und mesomere Effekte.

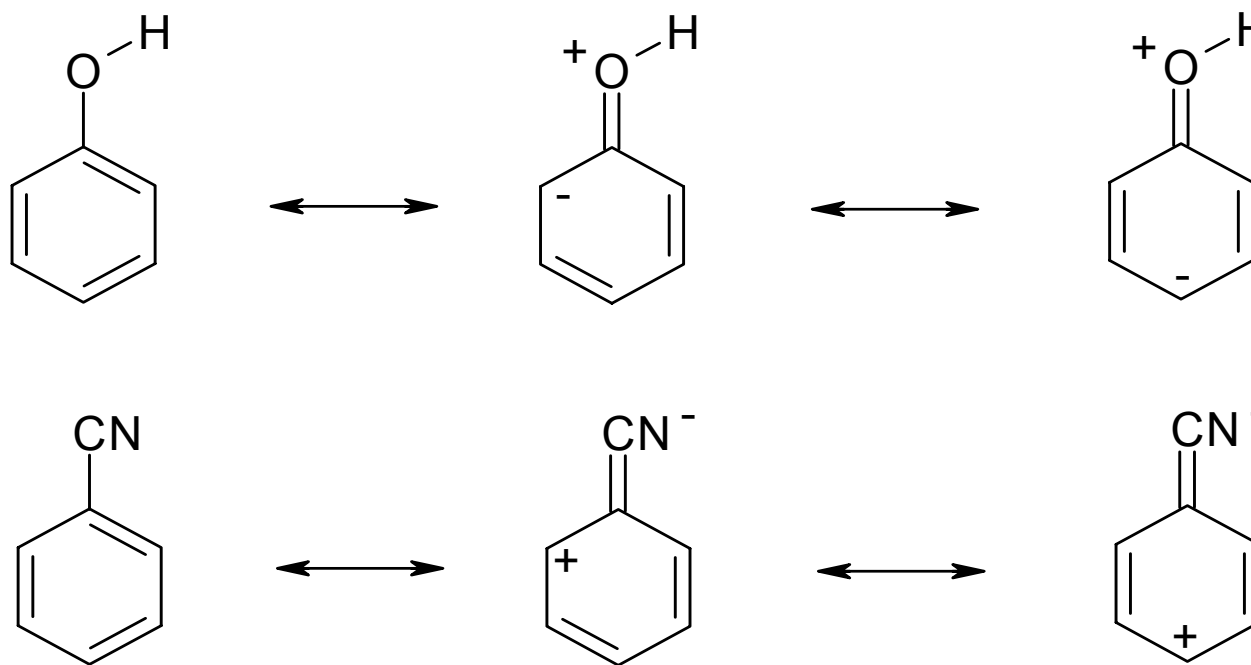
Die Regel für **Alkene** (Grundwert:  $\delta = 123.3$ ) hat pro Substituenten zwei Inkremente zu beachten, *direkt gebunden* und *geminal*:



Einige Beispiele für Substituenteneffekte bei **Benzolderivaten** (Grundwert:  $\delta = 128.5$ ); vier Inkremente pro Substituent, *ipso*, *ortho*, *meta* und *para*:

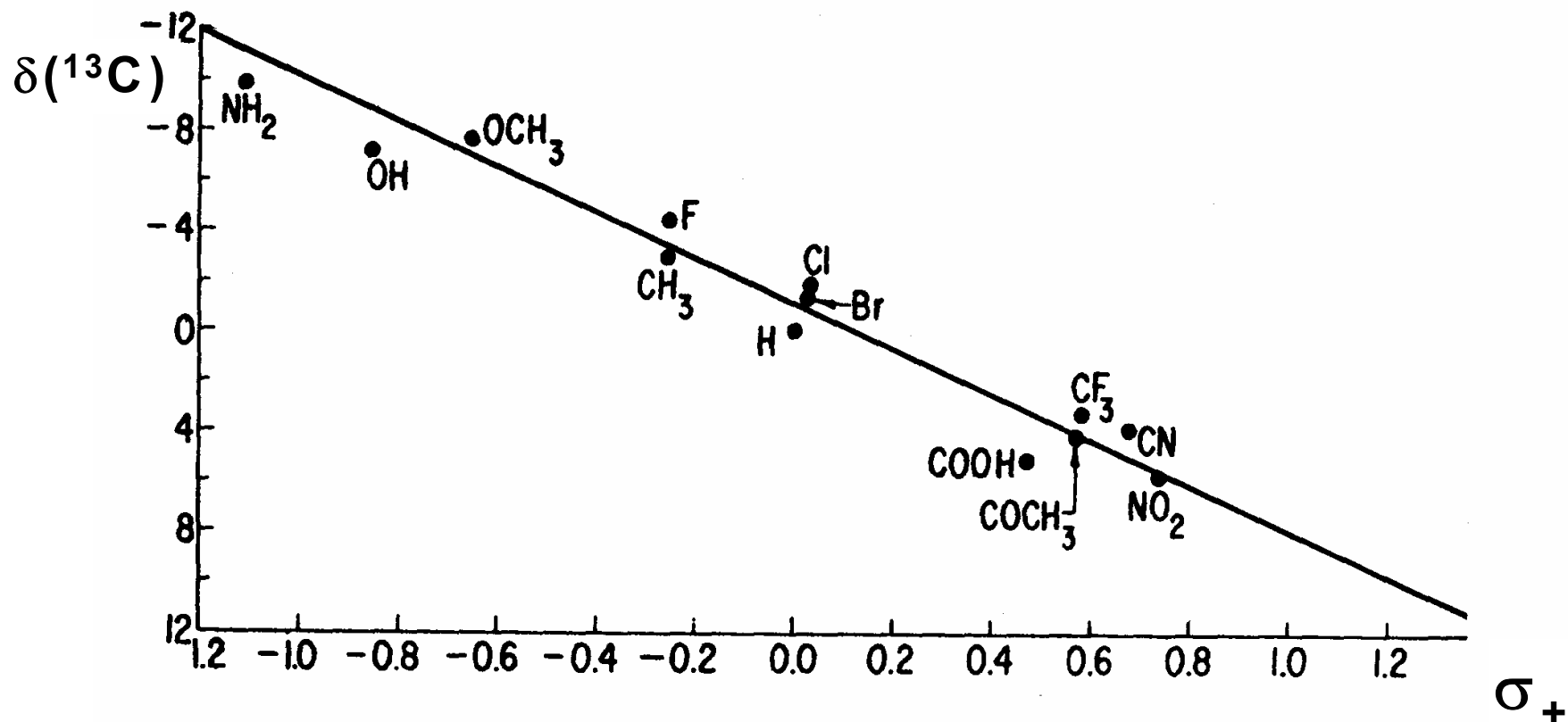
	<i>ipso</i>	<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
$\text{CH}_3$	+9.3	+0.6	0.0	-3.1
$\text{OH}$	+26.9	-12.6	+1.6	-7.6
$\text{C}\equiv\text{N}$	-16.0	+3.5	+0.7	+4.3

Man erkennt den **Einfluss der Elektronegativität (I-Effekte)** an den direkt gebundenen Kohlenstoffatomen (*ipso*). Andererseits sind die **M-Effekte** von OH- und Nitrilgruppe durch die Signalverschiebungen der *ortho*- und *para*-Kohlenstoffatome ablesbar; *meta*-Effekte hingegen sind meist vernachlässigbar klein.



Die Substituenteneffekte sind weitgehend additiv und können zur Berechnung von di- oder trisubstituierten Benzolen genutzt werden.

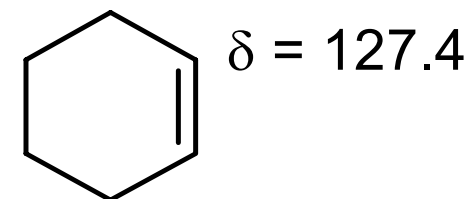
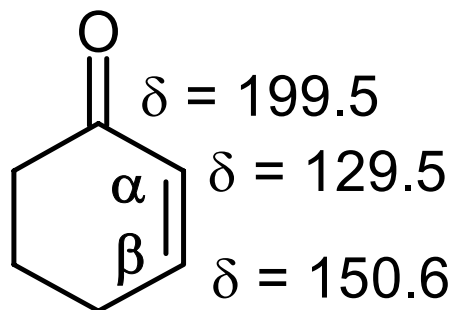
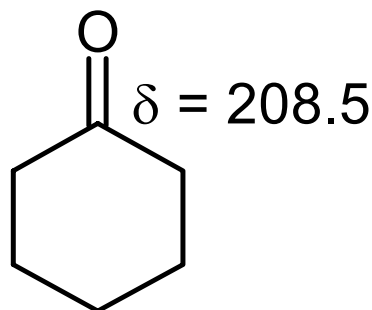
Die  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungen der *para*-Kohlenstoffatome monosubstituierter Benzole korrelieren gut mit der HAMMETT-Konstanten  $\sigma_+$ :



[Die  $\delta$ -Werte sind hier auf den von Benzol ( $\delta = 128.5$ ) bezogen.]

## Carbonyl-Kohlenstoffatome – Struktureinflüsse

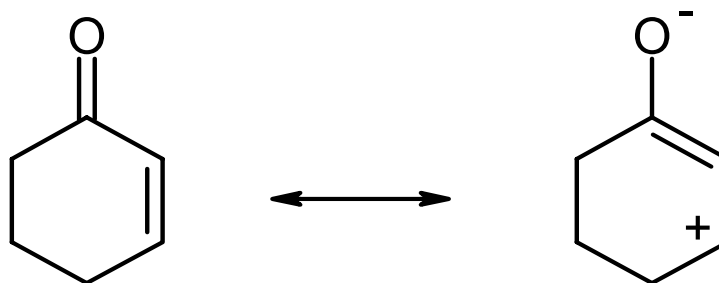
**Konjugation** einer Carbonylgruppe mit einer C,C-Doppelbindung wirkt sich stark aus:



Das Carbonyl-Kohlenstoffatom wird durch die Konjugation um ca. 10 ppm abgeschirmt (diamagnetische Signalverschiebung), eine konjugations-typische Beobachtung, die auch für Aldehyde, Carbonsäuren und deren Derivate gilt.

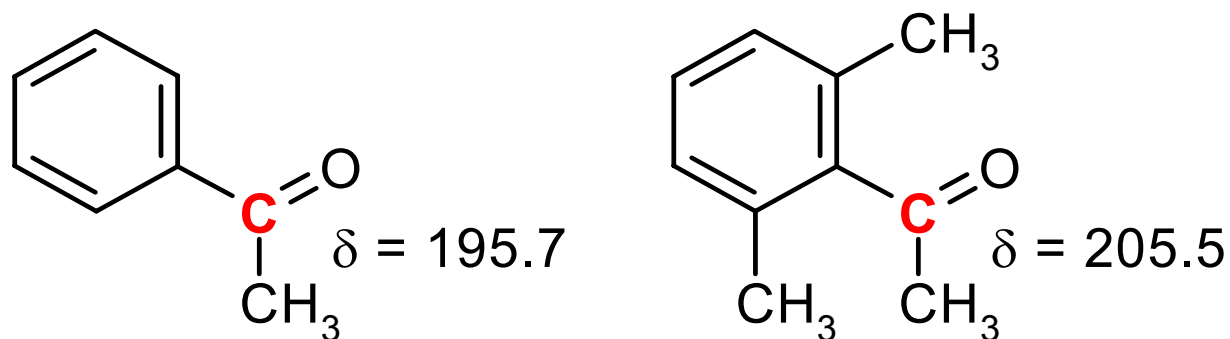
Das  $\alpha$ -Olefinkohlenstoffatom wird durch die Konjugation kaum beeinflusst, wogegen das  $\beta$ -Atom stark entschirmt wird (paramagnetische Signalverschiebung) und gelegentlich sogar bis in der Resonanzbereich der Carbonylgruppe ( $\delta > 160$ ) verschoben werden kann.

Auch diese Signalverschiebungen können qualitativ sehr einfach durch Mesomerie-Grenzstrukturen erklärt werden:



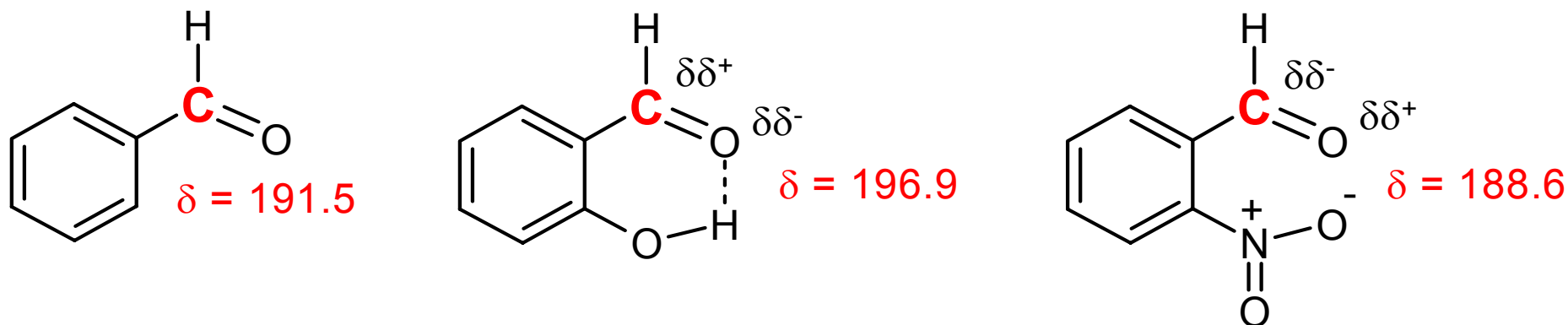
Für die Carbonylgruppe wird der Doppelbindungscharakter geschwächt, was mit einer Abschirmung korrespondiert. Das  $\beta$ -C wird positiviert (geringere Elektrodendichte), was grundsätzlich mit einer Entschirmung einhergeht.

Vergleicht man dagegen die beiden folgenden Acetophenone,



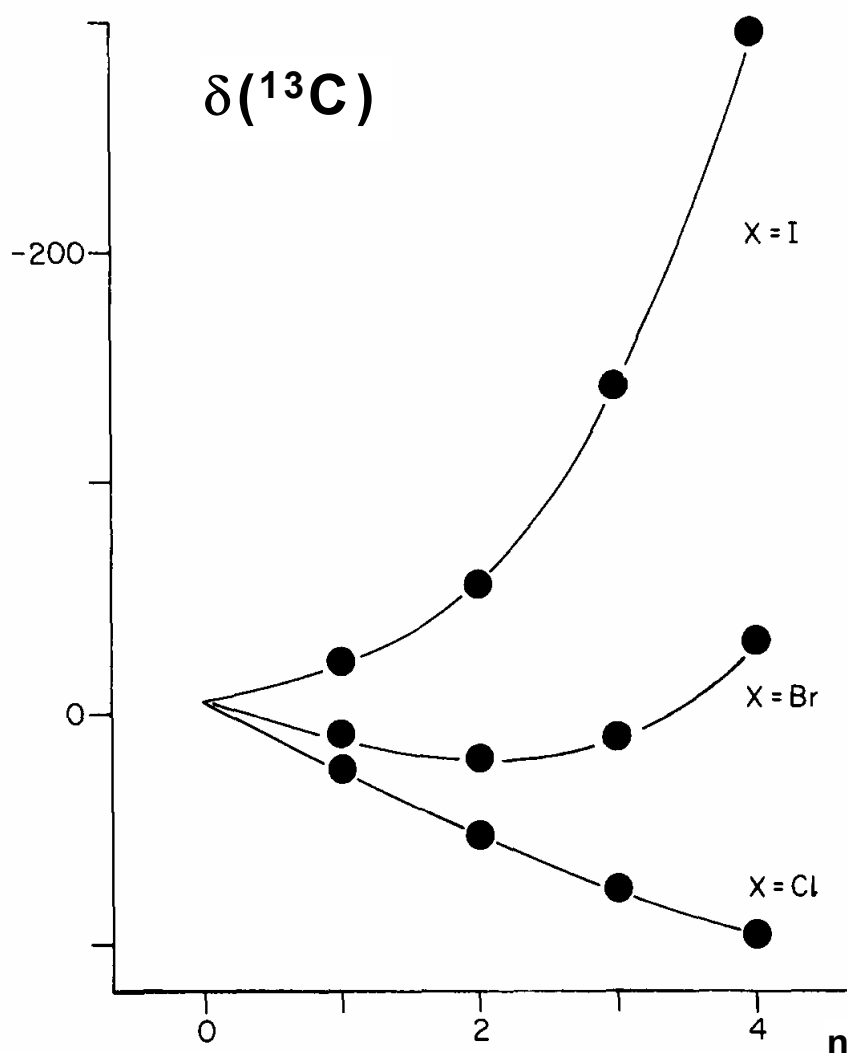
findet man, dass in dem 2,6-Dimethylderivat offenbar die Konjugation erschwert ist. Dies ist in der Tat der Fall; durch sterische Wechselwirkung dreht sich die Acetylgruppe aus der Ebene heraus.

**Wasserstoffbrücken** und **Dipol-Dipol-Wechselwirkungen** haben ebenfalls einen signifikanten Einfluss:



Sie verändern ein wenig die Polarisierung der Doppelbindung ( $\delta\delta^+$  bzw.  $\delta\delta^-$ ), was sich sofort in der Änderung der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebung niederschlägt.





Ein ungewöhnliches Verhalten zeigen die  $\alpha$ -**Effekte der schweren Halogene** („**Schweratom-Effekt**“), wie hier am Beispiel der **Halogenmethane** ( $\text{CH}_{4-n}\text{X}_n$ ) gezeigt.

Während bei den Chloriden mit zunehmender Substitution die jeweiligen Inkremente additiv bleiben (ca. +25 ppm), gilt dies für  $\text{X} = \text{Br}$  nur bis  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  (ca. + 10 ppm); danach werden die Inkremente negativ. Bei den Iodiden sind sie von Anfang an negativ und nehmen in ihren Absolutwerten sogar stark zu. Das Maximum ist  **$\text{Cl}_4$  mit  $\delta = -292$** , ein **solitärer Wert** weit ab vom üblichen Resonanzbereich.

Hierfür werden relativistische Effekte verantwortlich gemacht.