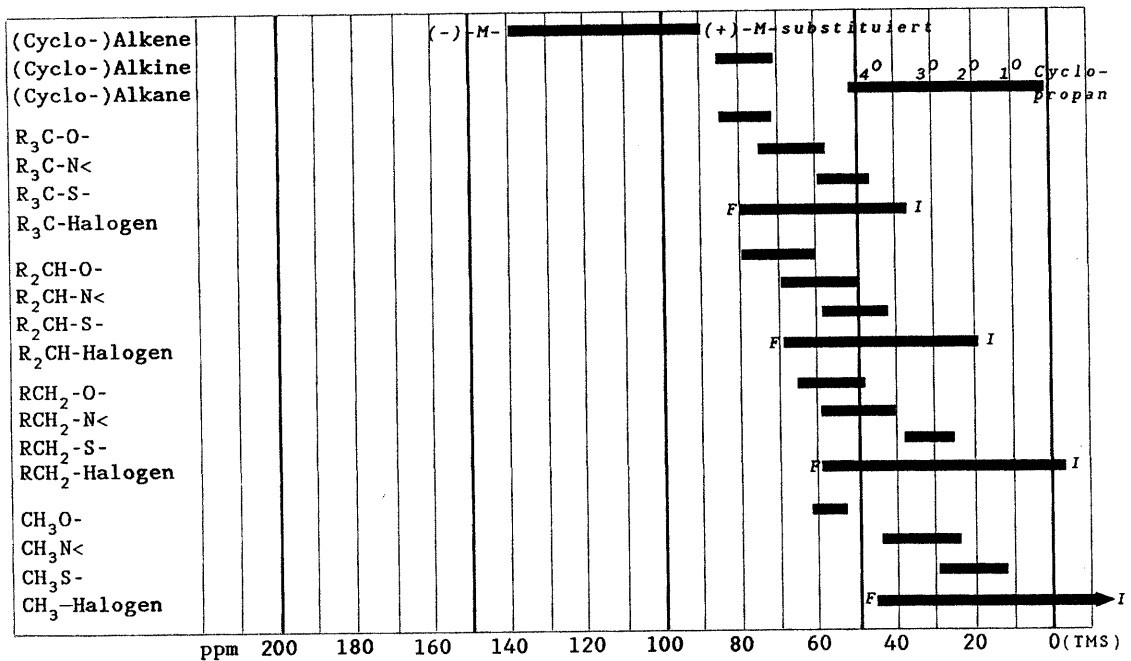
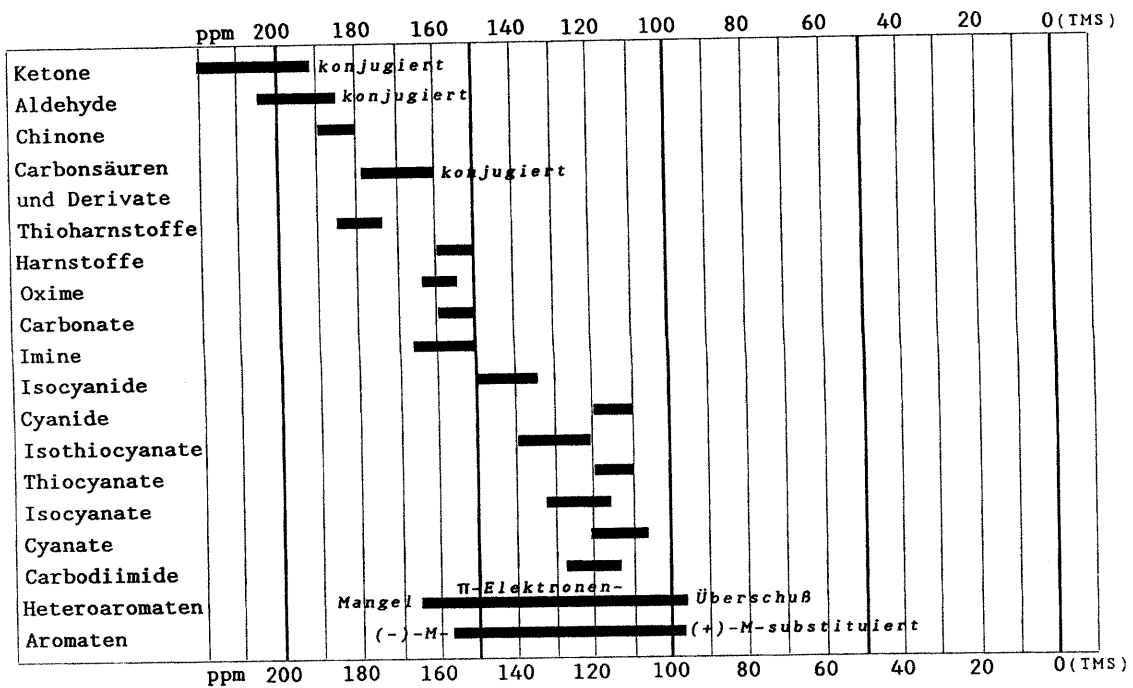


# *<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie*

Im <sup>13</sup>C-NMR sind die Intensitäten durch Relaxationen und NOE (= Nuclear Overhauser Effekte) wenig aussagekräftig. Die Multiplizitäten sind in einem Routine - Spektrum (voll gegenüber H entkoppelt) auch nicht sichtbar, werden aber durch DEPT bzw. APT-Spektren heute ebenfalls schon routinemäßig mitgeliefert. Der wichtigste Parameter ist aber die chemische Verschiebung:

Typische Shift-Bereiche:



Auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR gibt es *Inkrement-Systeme* zur Abschätzung der chemischen Verschiebungen:

Zur Berechnung der *C-Gerüste* selbst: (alle Werte in ppm)

$\delta_i = -2.3 + \text{Summe über alle Nachbarn der (Inkmente } A_k \cdot \text{Anzahl}_k) + \text{Sterische Korrekturen}_{i\alpha}$ :

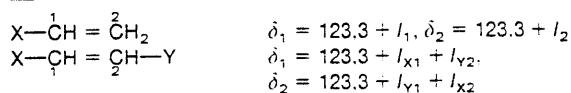
$A_\alpha = +9.1$ $A_\beta = +9.4$ $A_\gamma = -2.5$ $A_\delta = +0.3$ $A_\epsilon = +0.2$	SK <sub>iα</sub> :	C <sub>i</sub> (betrachtetes C)	C <sub>α</sub> (höchst-substituiertes Nachbar-C)			
			-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	-CH(-)-	=C=
		primär -CH <sub>3</sub>	0	0	-1.1	-3.4
		secundär -CH <sub>2</sub> -	0	0	-2.5	-7.5
		tertiär -CH(-)-	0	-3.7	-9.5	(-15.0)
		quartär =C=	-1.5	-8.4	(-15.0)	(-25.0)

*Aliphatische* Verbindungen:

$\delta_i(\text{RX}) = \delta_i(\text{RH}) + I_{\text{Xk}} + S_{i\alpha}$  (  $k = \alpha, \beta, \gamma, \delta$  ) für alle C<sub>i</sub>

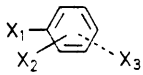
Substituent X	k = α	β	γ	δ
-C=C-	20.0	6.9	-2.1	0.4
-C≡C-	4.4	5.6	-3.4	-0.6
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	22.1	9.3	-2.6	0.3
-CH=O	29.9	-0.6	-2.7	0.0
-CO-R	22.5	3.0	-3.0	0.0
-COOH	20.1	2.0	-2.8	0.0
-COOR	22.6	2.0	-2.8	0.0
-CO-NR <sub>2</sub>	22.0	2.6	-3.2	-0.4
-CO-Cl	33.1	2.3	-3.6	0.0
-C≡N	3.1	2.4	-3.3	-0.5
-OH	49.0	10.1	-6.2	0.0
-OR	58.0	7.2	-5.8	0.0
-O-CO-R	54.0	6.5	-6.0	0.0
-O-CO-NR <sub>2</sub>	52.0	6.5	-5.5	0.7
-O-PO <sub>3</sub>	54.5	7.5	-6.0	0.7
-NR <sub>2</sub>	28.3	11.3	-5.1	0.0
-N+R <sub>3</sub>	30.7	5.4	-7.2	-1.4
-NO <sub>2</sub>	61.6	3.1	-4.6	-1.0
-N <sub>3</sub>	36.1	6.4	-4.3	0.0
-SH	10.6	11.4	-3.6	-0.4
-SCH <sub>3</sub>	20.4	6.2	-2.7	0.0
-F	70.1	7.8	-6.8	0.0
-Cl	31.0	10.0	-5.1	-0.5
-Br	18.9	11.0	-3.8	-0.7
-I	-7.2	10.9	-1.5	-0.9

*Olefinische* C-Atome:



Substituent	Inkmente	
	I <sub>1</sub>	I <sub>2</sub>
-H	0	0
-CH <sub>3</sub>	10.6	-8.0
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	15.5	-9.7
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	14.0	-8.2
-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20.3	-11.5
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	14.7	-9.0
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	25.3	-13.3
-CH=CH <sub>2</sub>	13.6	-7.0
-C≡C-R	-7.5	8.9
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	12.5	-11.0
-CH <sub>2</sub> Cl	10.2	-6.0
-CH <sub>2</sub> Br	10.9	-4.5
-CH <sub>2</sub> OR	13.0	-8.6
-CH=O	13.1	12.7
-CO-CH <sub>3</sub>	15.0	5.9
-COOH	4.2	8.9
-COOR	6.0	7.0
-CN	-15.1	14.2
-----		
-OR	28.8	-39.5
-O-CO-R	18.0	-27.0
-NR <sub>2</sub>	16.0	-29.0
-----		
-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	19.8	-10.6
-NO <sub>2</sub>	22.3	-0.9
-SR	19.0	-16.0
-----		
-F	24.9	-34.3
-Cl	2.6	-6.1
-Br	-7.9	-1.4
-I	-38.1	7.0

## Aromatische (Benzol)-Verbindungen:



$$\delta_i = 128,5 + I_{1i} + I_{2i} + \dots$$

Substituent	direkte Substitutionsposition	ortho	meta	para
-H	0,0	0,0	0,0	0,0
-CH <sub>3</sub>	9,3	0,6	0,0	-3,1
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	15,7	-0,6	-0,1	-2,8
-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20,1	-2,0	0,0	-2,5
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	22,1	-3,4	-0,4	-3,1
-CH=CH <sub>2</sub>	7,6	-1,8	-1,8	-3,5
-C≡CH	-6,1	3,8	0,4	-0,2
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	13,0	-1,1	0,5	-1,0
-CF <sub>3</sub>	2,6	-2,6	-0,3	-3,2
-CH <sub>2</sub> Cl	9,1	0,0	0,2	-0,2
-CH <sub>2</sub> Br	9,2	0,1	0,4	-0,3
-CH <sub>2</sub> OR	13,0	-1,5	0,0	-1,0
-CH <sub>2</sub> -NR <sub>2</sub>	15,0	-1,5	-0,2	-2,0
-CH=O	7,5	0,7	-0,5	5,4
-CO-CH <sub>3</sub>	9,3	0,2	0,2	4,2
<hr/>				
-COOH	2,4	1,6	-0,1	4,8
-COOR	2,0	1,0	0,0	4,5
-CO-NR <sub>2</sub>	5,5	-0,5	-1,0	5,0
-COCl	4,6	2,9	0,6	7,0
-C≡N	-16,0	3,5	0,7	4,3
<hr/>				
-OH	26,9	-12,6	1,6	-7,6
-OCH <sub>3</sub>	31,3	-15,0	0,9	-8,1
-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	29,1	-9,5	0,3	-5,3
-O-CO-R	23,0	-6,0	1,0	-2,0
<hr/>				
-NH <sub>2</sub>	19,2	-12,4	1,3	-9,5
-NR <sub>2</sub>	21,0	-16,0	0,7	-12,0
-NH-CO-CH <sub>3</sub>	11,1	-9,9	0,2	-5,6
-N=N-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	24,0	-5,8	0,3	2,2
-N=C=O	5,7	-3,6	1,2	-2,8
-NO <sub>2</sub>	19,6	-5,3	0,8	6,0
<del>-N<sub>3</sub></del>	<del>11,6</del>	<del>-9,4</del>	<del>1,4</del>	<del>-3,6</del>
-SH	2,2	0,7	0,4	-3,1
-SCH <sub>3</sub>	10,1	-1,6	0,2	-3,5
-SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6,8	0,5	2,2	-1,6
-SO <sub>3</sub> H	15,0	-2,2	1,3	3,8
<hr/>				
-F	35,1	-14,3	0,9	-4,4
-Cl	6,4	0,2	1,0	-2,0
-Br	-5,4	3,3	2,2	-1,0
-I	-32,3	9,9	2,6	-0,4

## Kumulene:

Allen	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ 73,5 212,6
Keten	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 2,5 194,0
Diazomethan	$\text{H}_2\text{C}=\text{N}=\text{N}$ 23,1
Methylisocyanat	$\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 26,3 121,5
Methylisothiocyanat	$\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 29,3 128,7
Dicyclohexylcarbodiimid	25,5  55,8 139,9 24,8 35,0
Kohlendioxid	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 123,9
Schwefelkohlenstoff	$\text{S}=\text{C}=\text{S}$ 192,3

## Carbonyl:

Verbindungsklasse	R-CO-X	δ-Werte	
		R = CH <sub>3</sub>	R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
Ketone	R-CO-CH <sub>3</sub>	206,0	195,7
Aldehyde	R-CO-H	199,7	197,6
Thiocarbonsäure-S-ester	R-CO-SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	195,0	191,2
Carbonsäure-Salze	R-CO-O <sup>-</sup>	181,7	175,5
Carbonsäuren	R-CO-OH	178,1	172,6
Carbonsäureamide	R-CO-NH <sub>2</sub>	172,7	169,7
Carbonsäureester	R-CO-OCH <sub>3</sub>	170,7	166,8
Carbonsäurechloride	R-CO-Cl	170,5	168,0
Carbonsäureanhydride	R-CO-OCOR	166,9	162,9
<hr/>			
Verbindungsklasse	X-CO-X	δ-Werte	
Harnstoffe	R <sub>2</sub> N-CO-NR <sub>2</sub>	161,2 (R = H), 165,4 (R = CH <sub>3</sub> )	
Urethane	RNH-CO-OR	157,8 (OR = OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , NR = NCH <sub>3</sub> )	
Kohlensäureester	RO-CO-OR	156,5 (R = CH <sub>3</sub> )	
Chlorameisensäureester	Cl-CO-OR	149,9 (R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	
Phosgen	Cl-CO-Cl	142,1	

<sup>13</sup>C-NMR-Lösungsmittel [ppm] [Form] [Linien] [J, in Hz]

CDCl <sub>3</sub>	77.1	}		3	32	
CD <sub>3</sub> OD	49.3		}		7	21
CD <sub>3</sub> COCD <sub>3</sub>	29.8				7	20
	206.3			1	<1	
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	128.0			3	24	
CD <sub>3</sub> SOCD <sub>3</sub>	39.7			7	21	

<p><b>C<sub>1</sub></b> -2.3</p> <p><b>C<sub>2</sub></b> 6.5</p>	<p>16.3</p> <p><b>C<sub>3</sub></b></p> <p>16.0</p>	<p>13.0</p> <p>24.8</p>	<p>23.3</p> <p>24.6</p> <p><b>C<sub>4</sub></b></p>
<p>22.2</p> <p>34.1</p> <p>13.5</p>	<p>31.6</p> <p>11.5</p> <p>29.9</p> <p>21.9</p>	<p>28.0</p> <p>31.6</p>	<b>C<sub>5</sub></b>
<p>22.7</p> <p>13.7</p> <p>31.7</p>	<p>20.8</p> <p>14.3</p> <p>41.9</p> <p>27.9</p> <p>22.7</p>	<p>29.4</p> <p>36.8</p> <p>11.4</p> <p>18.7</p>	<b>C<sub>6</sub></b>
<p>22.6</p> <p>29.0</p> <p>13.7</p> <p>32.0</p>	<p>28.1</p> <p>22.4</p> <p>38.9</p> <p>23.0</p> <p>13.6</p>	<p>20.0</p> <p>26.8</p> <p>11.6</p> <p>14.5</p> <p>40.6</p> <p>17.7</p>	<b>C<sub>7</sub></b>
<p>29.5</p> <p>10.9</p> <p>34.3</p> <p>18.8</p> <p>39.0</p> <p>20.2</p> <p>13.9</p>	<p>18.1</p> <p>15.1</p> <p>47.3</p> <p>30.6</p> <p>29.5</p>	<p>31.9</p> <p>31.9</p> <p>42.4</p> <p>25.2</p> <p>10.5</p>	
<p>25.7</p> <p>49.0</p> <p>22.7</p>	<p>32.3</p> <p>33.4</p> <p>7.7</p> <p>25.6</p>	<p>37.9</p> <p>17.7</p> <p>32.7</p> <p>27.0</p>	
<p>23.0</p> <p>29.7</p> <p>14.2</p> <p>23.0</p> <p>32.2</p> <p>29.7</p> <p>30.0</p> <p>30.1</p>	<p><b>C<sub>10</sub></b></p> <p><b>C<sub>11</sub></b></p> <p><b>C<sub>12</sub></b></p>	<p>-2.8</p> <p>22.3</p> <p>25.8</p> <p>26.9</p>	