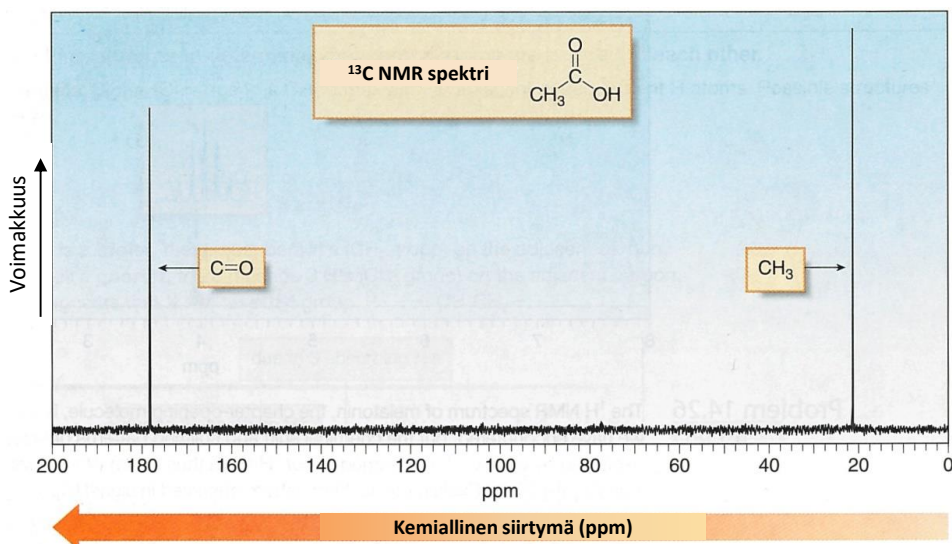


## 2.9 $^{13}\text{C}$ NMR Spektroskopia

Myös  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopia on tärkeä työkalu orgaanisen yhdisteen rakenteen analyysissä. Fysikaalinen perusta on sama kuin  $^1\text{H}$  NMR spektroskopiassa. Kun  $^{13}\text{C}$  ydin asetetaan ulkoiseen magneettikenttään  $B_0$ , se voi suuntautua ulkoisen magneettikentän  $B_0$  suuntaisesti tai vasten. Ytimistä suurempi osa on suuntautunut ulkoisen kentän suuntaisesti (myöten) koska tällainen järjestys on matalammalla energialla, mutta näin suuntautuneiden ytimien spin voidaan pyöryttää ja siten saada ydin vasten ulkoista magneettikenttää käyttämällä oikeataaajuuksista RF säteilyä.

$^{13}\text{C}$  NMR spektrissä, kuten  $^1\text{H}$  NMR spektrissä, tulostuu signaalipiikin voimakkuus suhteessa kemialliseen siirtymään. Vertailuaineena on TMS, jonka signaalipiikin kohta 0 ppm toimii vertailukohtana. Koska  $^{13}\text{C}$  isotoopin runsaus luonnossa on vain 1,1 %, niin  $^{13}\text{C}$  NMR signaalit ovat paljon heikompia kuin  $^1\text{H}$  NMR signaalit. Tämän rajoittuneisuuden voittamiseksi nykyaikaiset spektrometrit säteilyttävät näytettä useilla RF säteilyn pulsseilla ja käyttävät monimutkaisia matemaattisia menetelmiä lisätäkseen signaalin herkkyyttä ja vähentääkseen taustakohinaa. Seuraavalla dialla oleva etikkahapon ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) spektri havainnollistaa yleisimmät piirteet  $^{13}\text{C}$  NMR spektristä.



$^{13}\text{C}$  NMR spektri on helpompi analysoida kuin  $^1\text{H}$  NMR spektri koska signaalit eivät jakaannu. **Jokainen hiiliatomityyppi tuottaa vain yhden signaalipiikin.**

Miksi  $^{13}\text{C}$  signaalit eivät jakaannu viereisillä hiiliatomeilla? Kertauksena mainittakoon, että jakaantuminen tapahtuu kun kaksi NMR aktiivista ydintä – kuten kaksi protonia – ovat lähellä toisiaan. Koska  $^{13}\text{C}$  ytimien luonnollinen runsaus on pieni (1,1 %), niin mahdollisuus kahden  $^{13}\text{C}$  ytimen sitoutumiseen vierekkäin on hyvin pieni (0,01 %). Siksi hiili-hiili jakaantumista ei havaita.

Mutta  $^{13}\text{C}$  NMR signaali voi jakaantua läheisillä protoneilla. Tämä  $^1\text{H}$  –  $^{13}\text{C}$  jakaantuminen tavallisesti poistetaan spektristä käyttämällä instrumentaalisia tekniikoita, jotka irrottavat protoni – hiili kytkeytymisvuorovaikutukset siten, että  $^{13}\text{C}$  NMR spektrissä jokainen signaalipiikki on singletti.

Kaksi  $^{13}\text{C}$  NMR spektrin ominaisuutta antaa rakenteellista tietoa yhdisteestä:

- Havaittujen signaalien lukumäärä
- Edellä mainittujen signaalien kemiallinen siirtymä

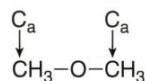
## 2.9A $^{13}\text{C}$ NMR: Signaalien lukumäärä

Signaalien lukumäärä  $^{13}\text{C}$  NMR spektrissä kertoo suoraan molekyyliässä olevien erilaisten hiiliatomien lukumäärän.

Samanlaisessa ympäristössä olevat hiiliatomit antavat saman NMR signaalin ja erilaisessa ympäristössä olevat hiiliatomit antavat eri NMR signaalin. Etikkahapon ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )  $^{13}\text{C}$  NMR spektrissä on kaksi signaalia koska etikkahapossa on kaksi erilaista hiiliatomityyppiä, nimittäin  $\text{CH}_3$  ryhmän hiili ja karbonyylinen eli  $\text{C}=\text{O}$  hiili.

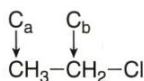
Koska  $^{13}\text{C}$  NMR signaalit eivät jakaannu, niin signaalien lukumäärä vastaa  $^{13}\text{C}$  NMR spektrissä olevien viivojen lukumäärää.

Näin ollen dimetyylieetterin, kloorietaanin ja metyyliasetaatin  $^{13}\text{C}$  NMR spektreistä löytyy vastaavasti yksi, kaksi ja kolme viivaa koska näissä yhdisteissä on yksi, kaksi ja kolme erilaista hiiliatomityyppiä.



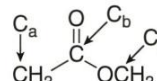
dimetyylieetteri

1 kpl  $^{13}\text{C}$  NMR signaalia



kloorietaani

2 kpl  $^{13}\text{C}$  NMR signaalia

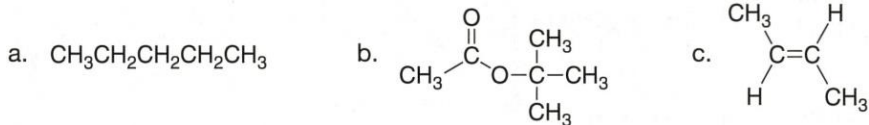


metyyliasetatti

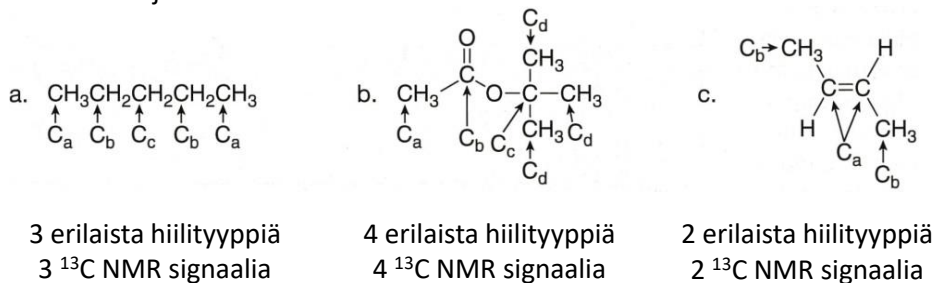
3 kpl  $^{13}\text{C}$  NMR signaalia

Piikin voimakkuudella ei sitä vastoin ole  $^1\text{H}$  NMR spektrin kaltaisesti mitään yhteyttä absorboivien hiiliatomien lukumäärään. Niinpä  $^{13}\text{C}$  NMR signaaleita ei integroida.

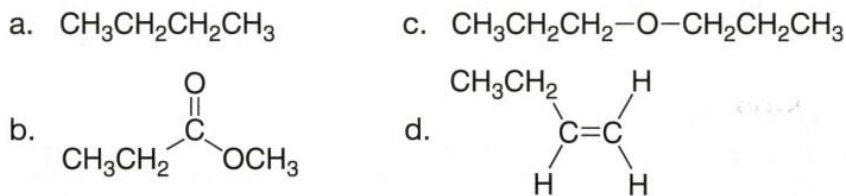
**Esimerkkitehtävä** Kuinka monta viivaa havaitaan jokaisen yhdisteen  $^{13}\text{C}$  NMR spektreissä?



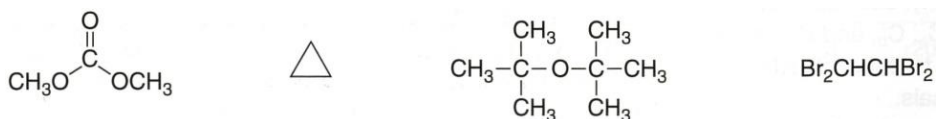
**Ratkaisu** Erialaisten hiilityyppien lukumäärä vastaa  $^{13}\text{C}$  NMR spektrissä olevien viivojen lukumäärää.



**Tehtävä** Kuinka monta viivaa havaitaan seuraavien yhdisteiden  $^{13}\text{C}$  NMR spektreissä?



**Tehtävä** Mitkä seuraavista yhdisteistä antavat vain yhden signaalipiikin sekä  $^1\text{H}$  että  $^{13}\text{C}$  NMR spektreissä?

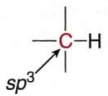

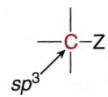
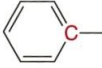
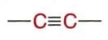



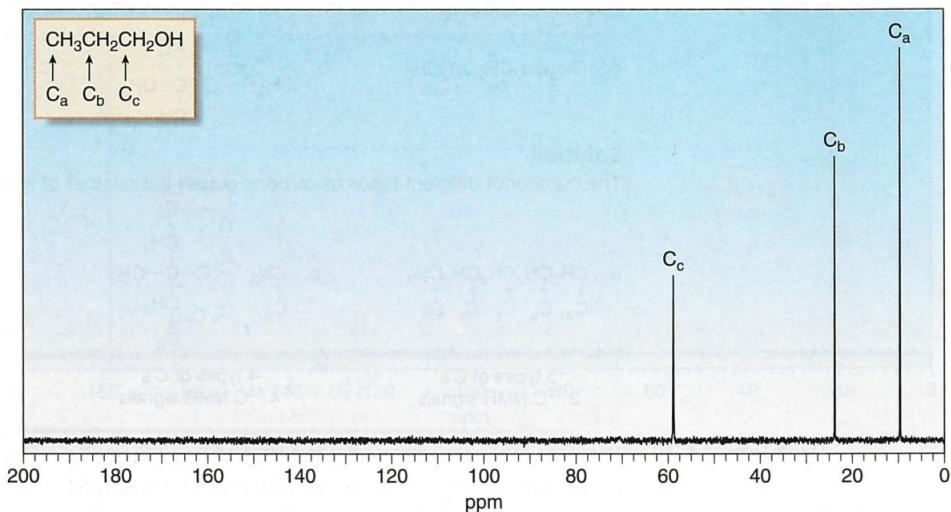
## 2.9B $^{13}\text{C}$ NMR: Signaalien paikka

Absorptiot esiintyvät  $^{13}\text{C}$  NMR:ssä laajalla alueella 0 – 220 ppm, toisin kuin  $^1\text{H}$  NMR:ssä, jossa kemialliset siirtymät sijaitsevat pienellä alueella (tavallisesti 0 – 10 ppm). Hiiliatomien kemialliset siirtymät  $^{13}\text{C}$  NMR:ssä riippuvat samoista ilmiöistä kuin protonien kemialliset siirtymät  $^1\text{H}$  NMR:ssä:

- Alkyliryhmien  $sp^3$  hybridisoituneet C atomit ovat suojattuja ja absorboivat "upfield" eli negat. suuntaan.
- Elektronegatiiviset alkuaineet kuten halogeenit, happi, typpi siirtävät absorptioita "downfield" eli posit. suuntaan.
- Alkeenien ja bentseenirenkaan  $sp^2$  hybridisoituneet C atomit absorboivat "downfield" eli posit. suuntaan.
- Karbonyyliset hiilet ovat erittäin paljastettuja ja absorboivat siksi kauempana posit. suunnassa kuin mitkään muut hiiliatomityypit.

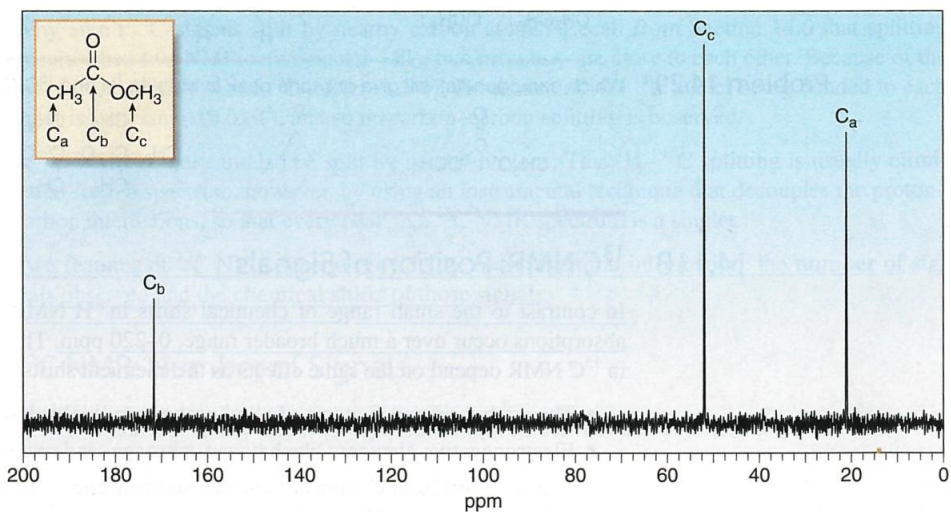
Seuraavassa taulukossa on yleisimmät  $^{13}\text{C}$  kemiallisten siirtymien arvot. Lisäksi yhdisteiden 1-propanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) ja metyyliasettaatti ( $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ )  $^{13}\text{C}$  NMR spektrit havainnollistavat em. periaatteita  $^{13}\text{C}$  kemiallisille siirtymille

Table 14.5		Yleisimmät $^{13}\text{C}$ NMR kemialliset siirtymät	
Hiilen tyyppi	Kemial. siirtymä (ppm)	Hiilen tyyppi	Kemial. siirtymä (ppm)
	5–45		100–140
 Z = N, O, X	30–80		120–150
	65–100		160–210



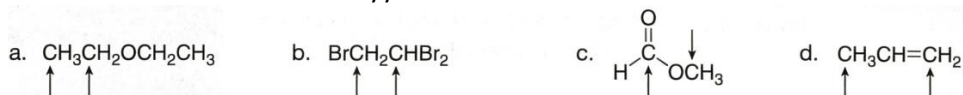
1-propanolin kolme erilaista hiilityppiä, merkittynä  $C_a$ ,  $C_b$  ja  $C_c$ , tuottavat kolme  $^{13}\text{C}$  NMR signaalia.

Hiiliytimen paljastuminen kasvaa mitä lähempänä ydin on elektronegatiivista happea O, jolloin absorptio siirtyy posit. suuntaan. Kasvan kemiallisen siirtymän mukaan hiiliytimet saadaan järjestykseen  $C_a < C_b < C_c$ .

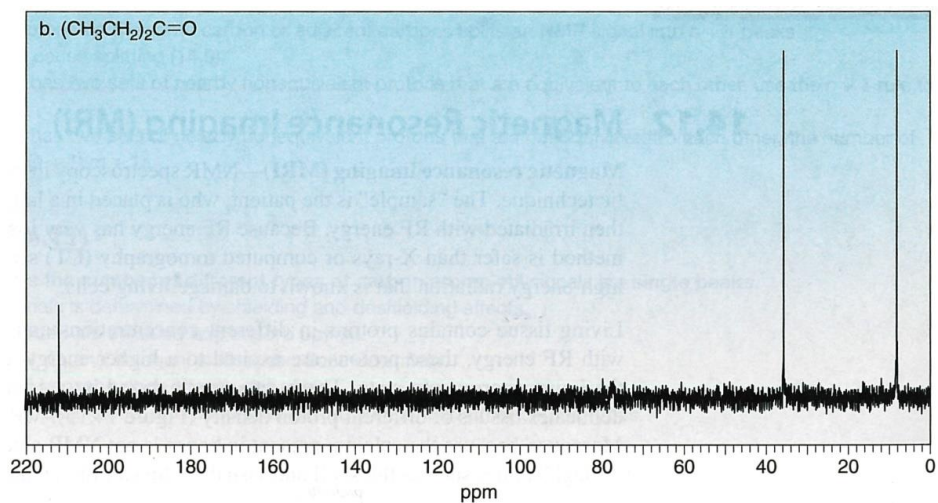
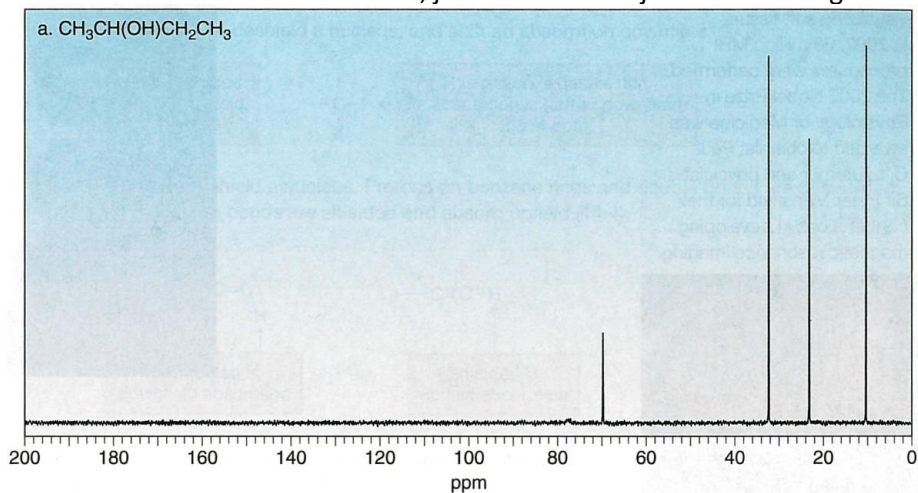


Metyyliasetaatin kolme erilaista hiilityppiä, merkittynä  $C_a$ ,  $C_b$  ja  $C_c$ , tuottavat kolme  $^{13}\text{C}$  NMR signaalia. Karbonyylinen hiili ( $C_b$ ) on voimakkaasti paljastunut, joten se absorboi kauimpana posit. suunnassa. Edelleen  $sp^3$  hybridisoitunut  $C_a$ , joka ei ole sitoutunut happeen, on eniten suojattu, joten se absorboi kauimpana negat. suunnassa. Näin ollen kasvan kemiallisen siirtymän mukaan saadaan järjestys  $C_a < C_c < C_b$ .

**Tehtävä** Kumpi merkityistä hiiliatomeista absorboi kauempana posit. suunnassa annetuissa molekyyliissä?



**Tehtävä** Tunnista hiiliatomit, jotka aiheuttavat jokaisen NMR signaalin?



**Tehtävä** Yhdisteen, jonka molekyylikaava on  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ , IR-spektrissä ei ole signaalipiikkejä  $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$  eikä  $1700 \text{ cm}^{-1}$  kohdissa. Sen  $^1\text{H}$  NMR spektrissä on yksi singletti kohdassa 3,69 ppm ja  $^{13}\text{C}$  NMR spektrissä yksi viiva kohdassa 67 ppm. Määritä yhdisteen rakenne.



## 2.10 Magneettikuvaus (MK)

**Magneettikuvaus (Magnetic resonance imaging, MRI)** – NMR spektroskopiaa lääketieteessä – on tehokas diagnostinen menetelmä. ”Näytteenä” on potilas, joka asetetaan suureen onteloon magneettikentässä ja sitten säteilytetään RF energialla. Koska RF energialla on hyvin matala taajuus ja matala energia, on menetelmä turvallisempi kuin röntgensäteet tai tietokonetomografia, jotka käyttävät korkea taajuuksista ja suuri energistä säteilyä, joiden tiedetään vahingoittavan eläviä soluja.

Elävä kudos sisältää protoneja erilaisina pitoisuuksina erilaisissa ympäristöissä. Kun kudosta säteilytetään RF energialla, nämä protonit virittyvät korkeammalle spin-energiatilalle ja sitten palaavat matalammalle spin-energiatilalle (viritys purkaantuu). Tämä tieto analysoidaan tietokoneella, joka tuottaa tulosteen, jossa hahmottuu (rajautuu) kudokset, joissa on erilainen protonitiheys. Magneettikuvausta voidaan tallentaa missä tahansa tasosuunnassa. Edelleen, koska luissa oleva kalsium ei ole NMR aktiivista, niin magneettikuvauslaitteet näkevät ”luiden läpi”, esimerkiksi pääkallon ja pystynevät siten hahmottamaan kallon sisäpuolisen pehmeän kudoksen.

Magneettikuva alaselästä →

- A:** Välilevyn pullistuma painaa selkäydintä.
- B:** Selkäydin, joka ei tavanomaisella röntgensädemenetelmällä hahmottuisi.

