

Risonanza Magnetica Nucleare NMR

Numeri quantici di spin di alcuni nuclei

Gli isotopi più abbondanti di C e O non hanno spin



Element	^1H	^2H	^{12}C	^{13}C	^{14}N	^{16}O	^{17}O	^{19}F	
N.ro quantico di Spin (I)	$1/2$	1	0	$1/2$	1	0	$5/2$	$1/2$	
No. di stati di Spin	2	3	1	2	3	1	6	2	

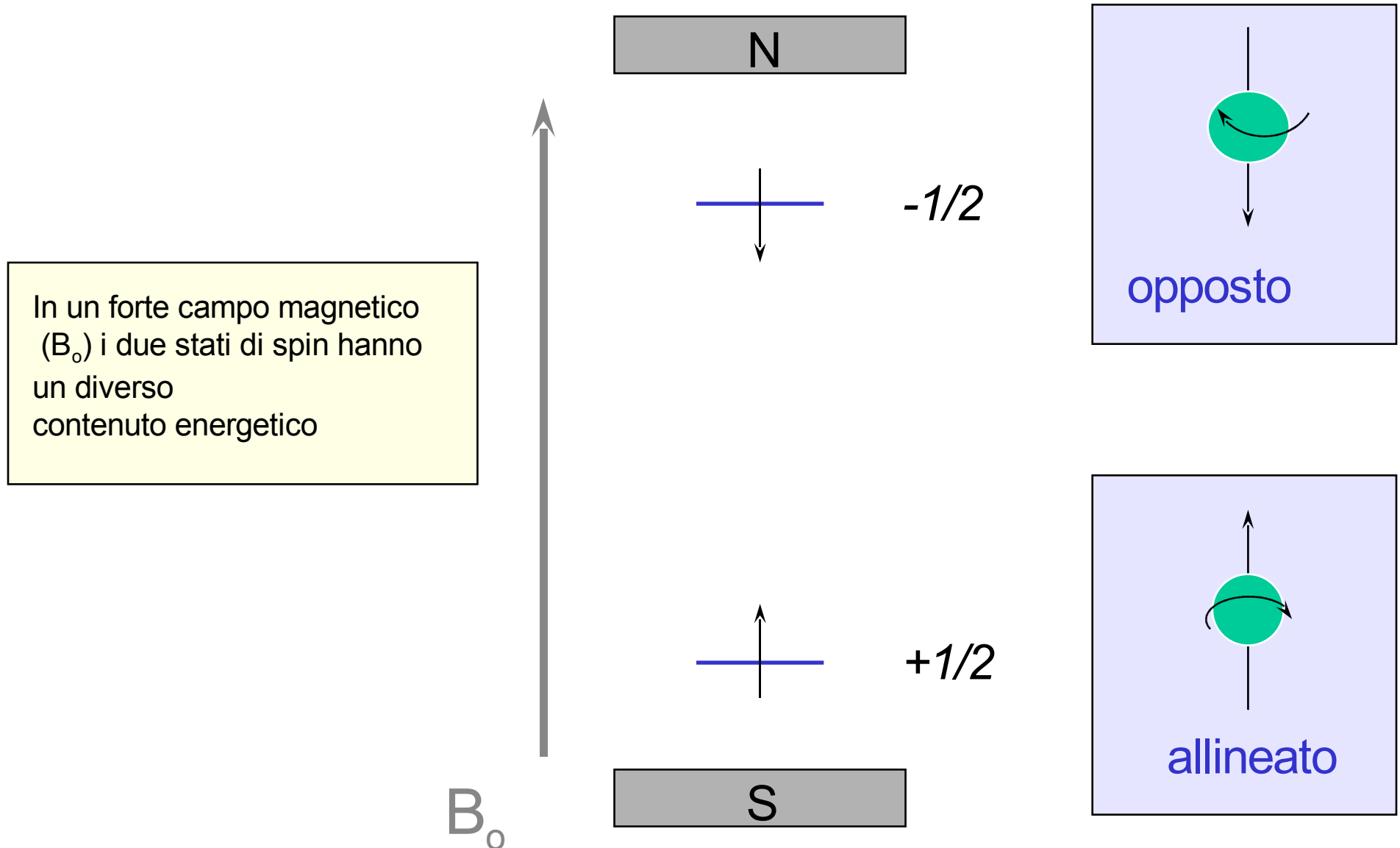
Elementi che hanno o massa dispari o numero atomico dispari presentano “spin” nucleare.

Il numero di stati di spin è $2I + 1$,
dove I è il numero quantico di spin.

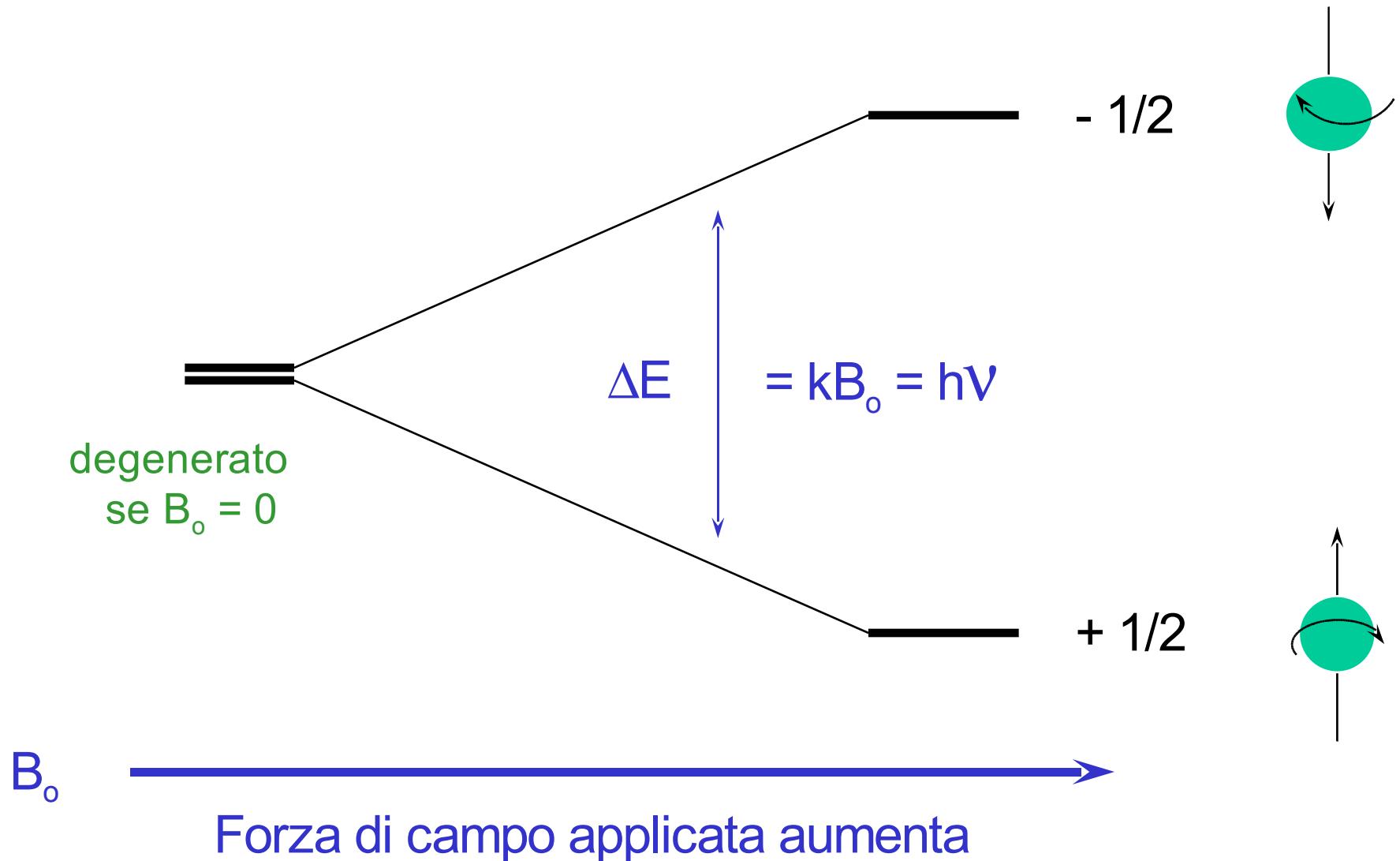
Risonanza Nucleare

Assorbimento di energia da parte dei nuclei che ruotano

Livelli di energia nucleare di spin



La differenza di energia dipende da B_0



L' equazione di Larmor !!!

$\Delta E = k B_0 = h \nu$ può essere trasformata in

frequenza della
Radiazione
incidente
che determina la
transizione

$$\nu = \left(\frac{\gamma}{2\pi} \right) B_0$$

Rapporto
giromagnetico γ

Forza del
campo
magnetico

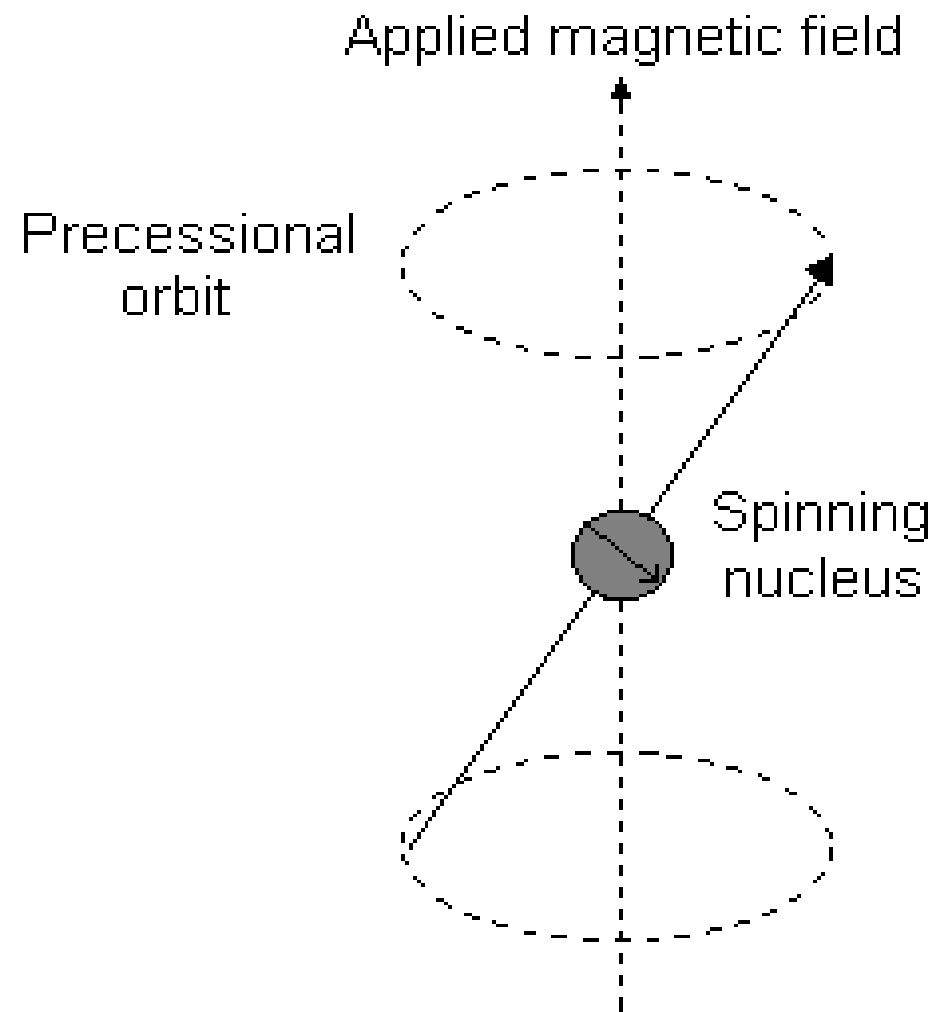
γ è una costante caratteristica di
ogni nucleo (H, C, N, etc)

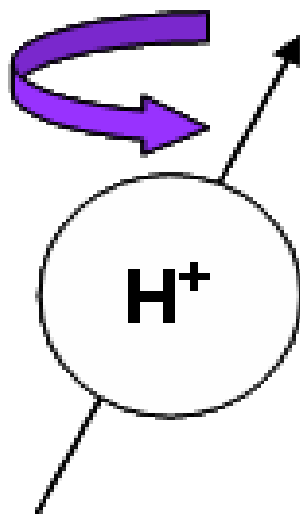
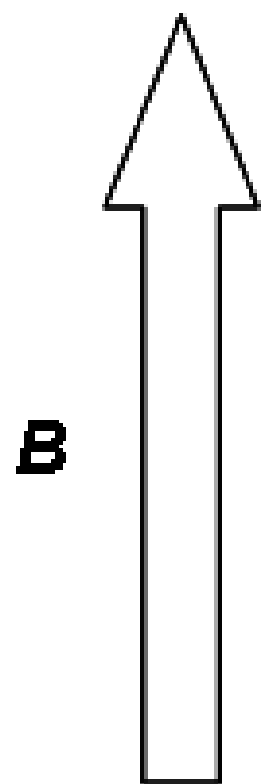
Frequenza di Risonanza di alcuni nuclei

Isotopo Abbondanza B_0 (Tesla) Frequenza(MHz) γ (radianti/Tesla)

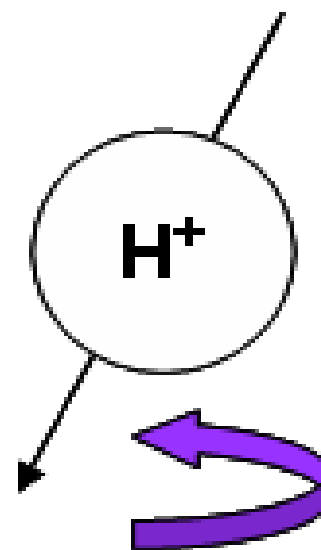
^1H	99.98%	1.00	42.6	267.53
		1.41	60.0	
		2.35	100.0	
		7.05	300.0	

^{13}C	1.108%	1.00	10.7	67.28
		2.35	25.0	
		7.05	75.0	





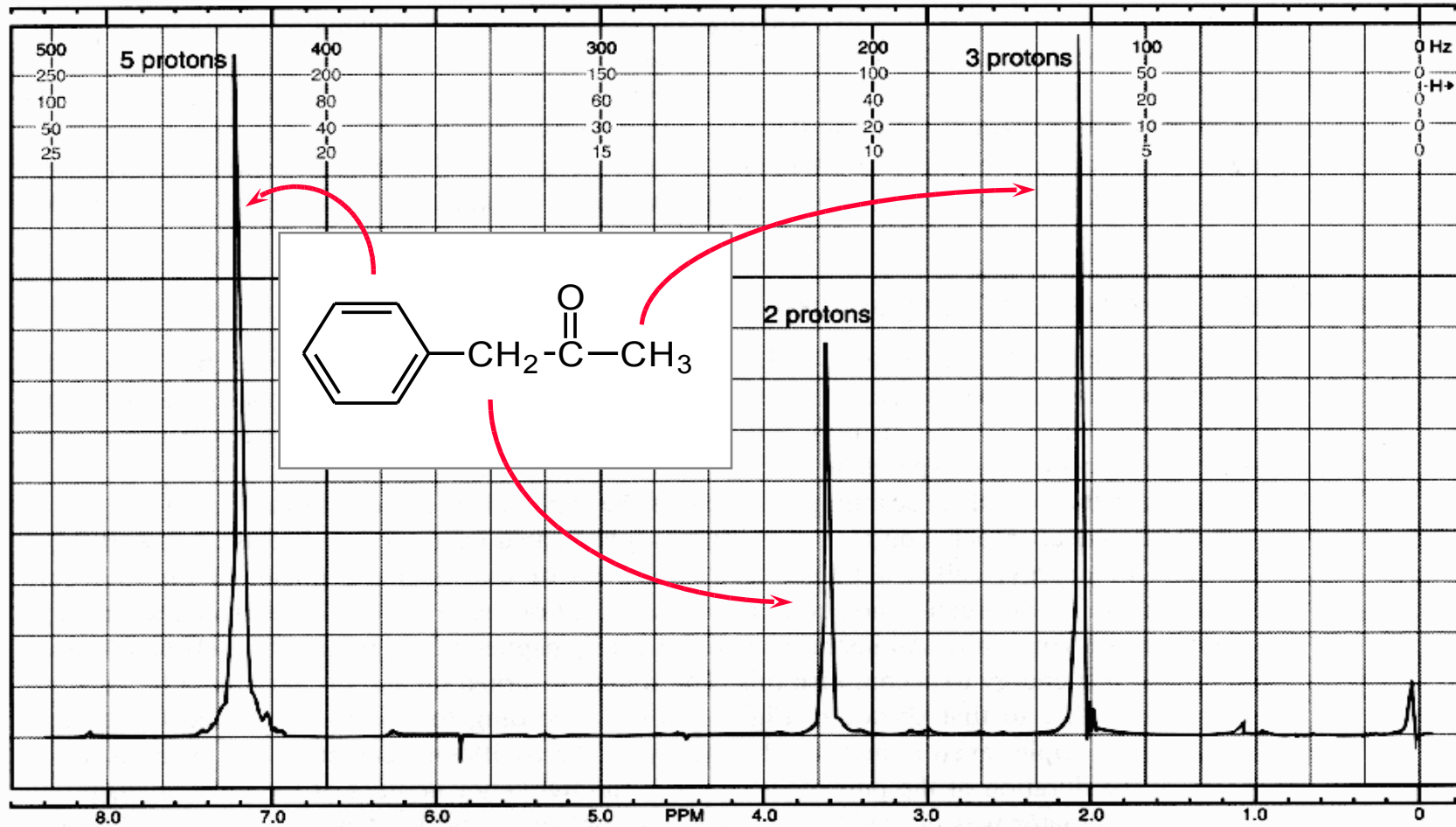
Spin parallel



Spin antiparallel

Spettro NMR protonico

Spettro NMR del Fenilacetone



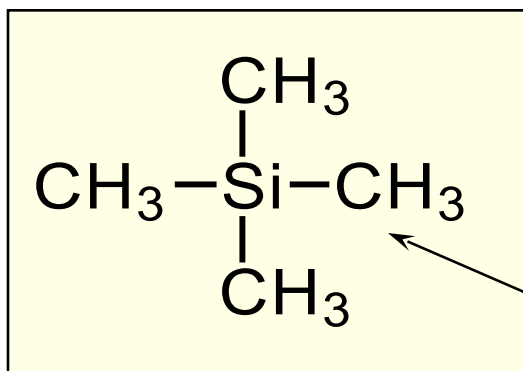
Ogni gruppo di protoni equivalenti risuona in una posizione diversa.
Possiamo dire quanti diversi tipi di protoni ci sono attraverso l'integrazione dei segnali

Alcune generalizzazioni

- I solventi per NMR contengono deuterio
- Il riferimento è il Tetrametilsilano (TMS)
- Gli spostamenti chimici (Chemical Shift) in Hz dal TMS variano in relazione alla frequenza dello spettrometro!
- I valori Delta (δ) sono indipendenti dalla frequenza dello spettrometro (ppm)

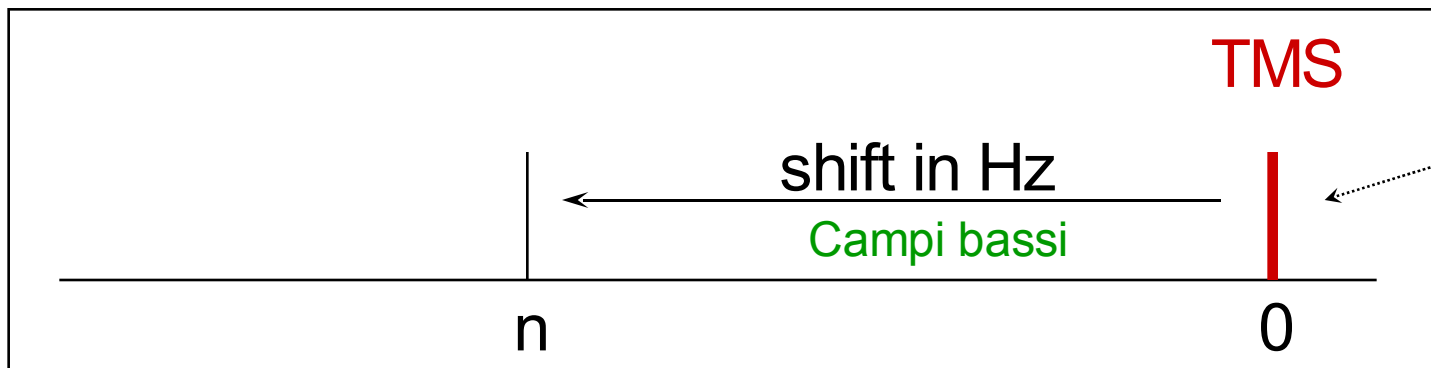
Picchi vengono misurati in relazione al TMS

Piuttosto di misurare l'esatta posizione di risonanza di un certo picco, misuriamo quanto è spostato dal TMS a campi bassi.



Composto di riferimento
tetrametilsilano
"TMS"

Protoni altamente schermati,
Risuonano a campi alti.

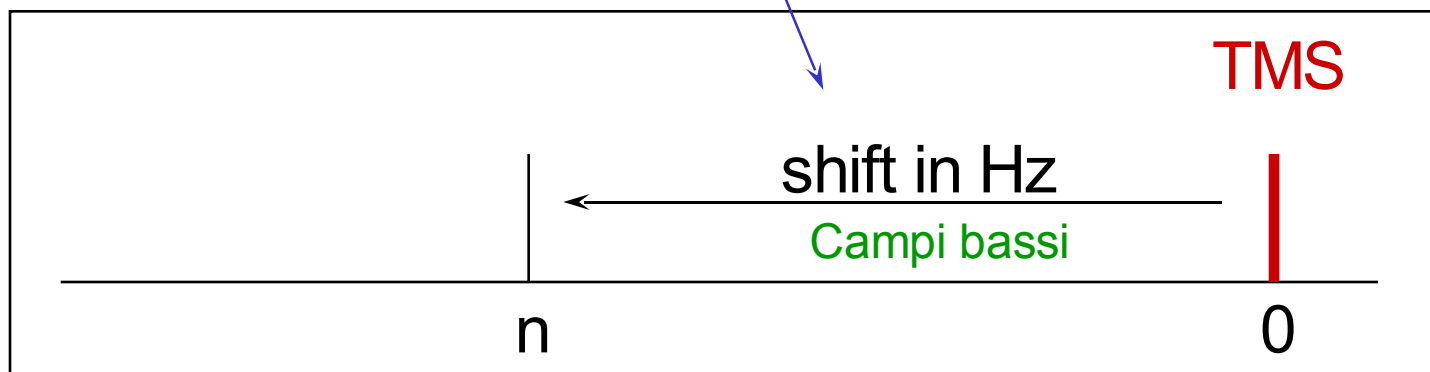


Originariamente si pensava che non ci fossero protoni a campi più alti del TMS

A FREQUENZE PIU' ELEVATE CORRISPONDONO SPOSTAMENTI (shift) MAGGIORI

Lo spostamento (chemical shift) osservato per un certo protone in Hz dipende anche dalla frequenza dello strumento utilizzato

Frequenze più alte
= shift maggiore in Hz.

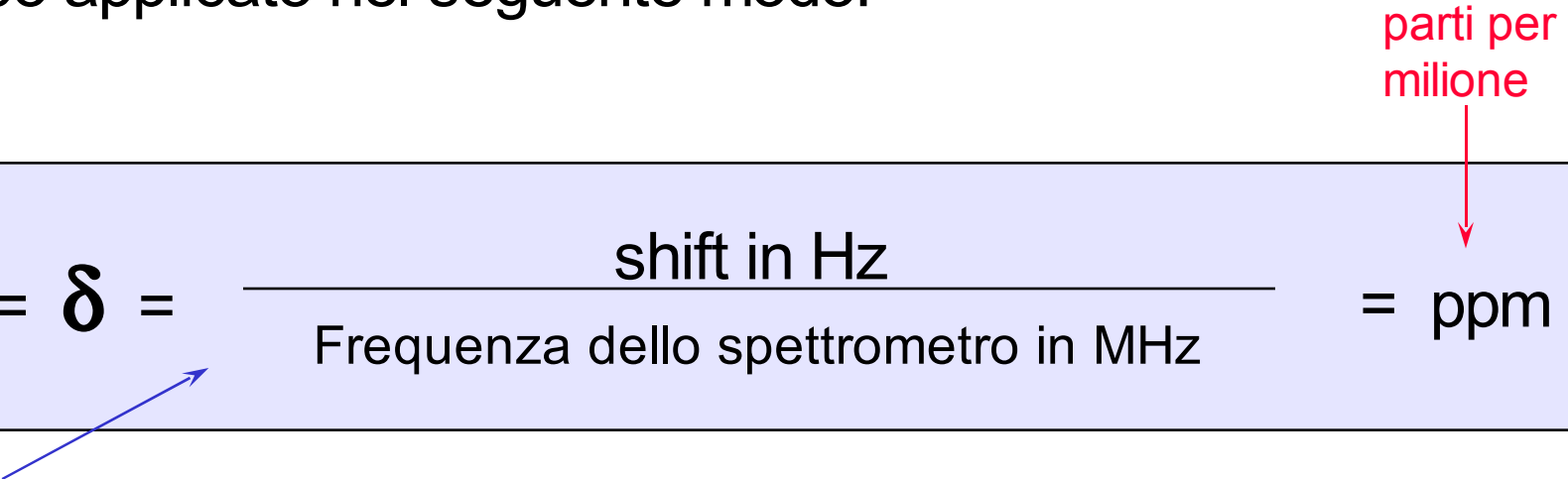


IL CHEMICAL SHIFT

(spostamento chimico)

Gli spostamenti dal TMS in Hz sono maggiori in strumenti a RF alte (300 MHz, 500 MHz) rispetto a quelli a RF basse (100 MHz, 60 MHz).

Possiamo rendere lo spostamento indipendente dal campo applicato nel seguente modo:

$$\text{chemical shift} = \delta = \frac{\text{shift in Hz}}{\text{Frequenza dello spettrometro in MHz}} = \text{ppm}$$


Questa operazione fornisce un numero che non dipende dallo Strumento utilizzato

Un certo protone in una molecola risuonerà sempre allo stesso valore di chemical shift (valore costante).

II Chemical Shift

Punti principali

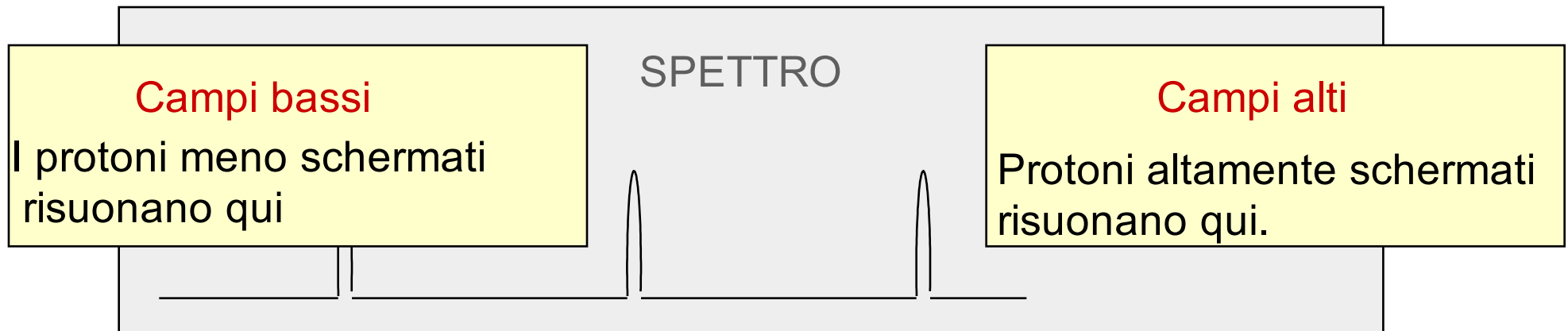
- elettroni schermano i nuclei
- elettronegatività: gli elettroni vengono attratti e i nuclei sono deschermati
- Campi bassi (deschermati) = parte sinistra dello spettro
- Campi alti (schermati) = parte destra dello spettro
- I valori di delta aumentano da dx a sx!

I PROTONI DIFFERISCONO IN BASE ALLA SCHERMATURA

Tutti i diversi protoni in una molecola presentano una diversa schermatura

Rispondono in modo diverso al campo magnetico applicato e risuonano a diversi valori di δ nello spettro.

Questo è il motivo per cui uno spettro NMR fornisce informazioni utili (tipi diversi di protoni risuonano a valori di δ noti e prevedibili).



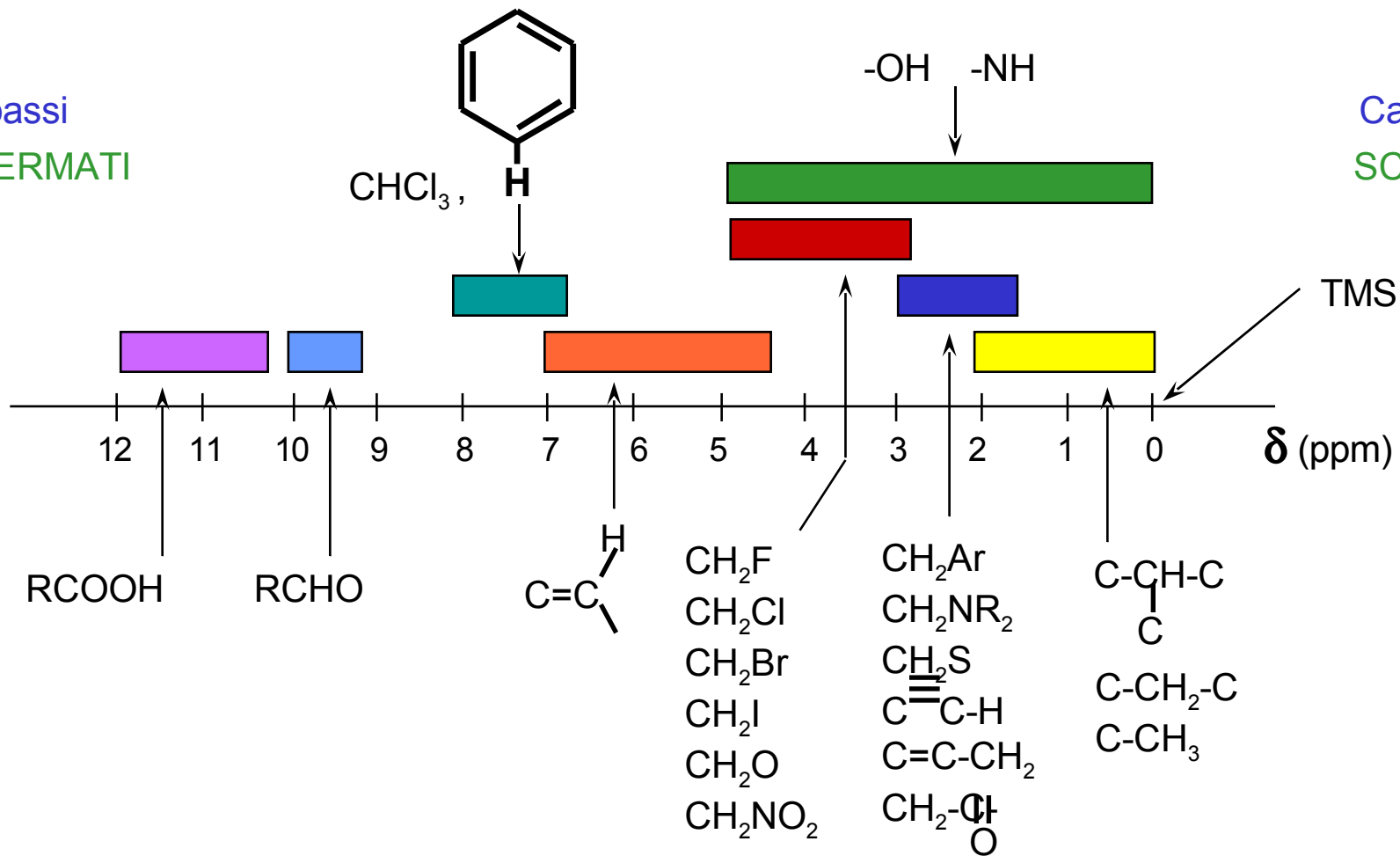
Chemical shift dei principali tipi di protoni

acidi COOH	aldeide CHO	benzene CH	alchene =C-H	C-H dove C è legato ad un atomo electronegativo X-C-H	CH su C vicino a pi legami X=C-C-H	alifatic C-H		
12	10	9	7	6	4	3	2	0

Tavola di correlazione NMR

Campi bassi
DESCHERMATI

Campi alti
SCHERMATI



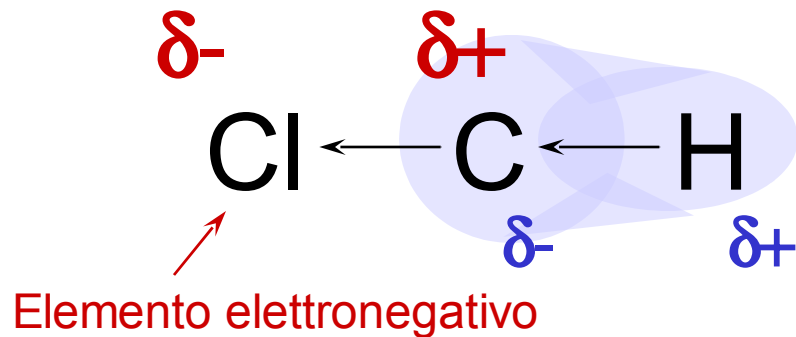
DESCHERMATURA E ANISOTROPIA

Sono quattro i principali fattori che determinano la posizione (sulla scala ppm) dei principali tipi di protoni.

1. Deschermatura per la presenza di atomi elettronegativi
2. Ibridizzazione
3. Campi di anisotropia di solito dovuti a elettroni π nella molecola.
4. Deschermatura dovuta a legami H.

Deschermatura da atomi elettronegativi

DESCHERMATURA DOVUTA A ELEMENTI ELETTRONEGATIVI



Il Cloro “descherma” il protone, diminuendo la densità elettronica del C, che a sua volta diminuisce la densità elettronica dell’idrogeno deschermando quindi il protone.

“deschermati”
protoni risuonano
a campi bassi

Altamente schermati
protoni risuonano
a campi alti

←
La deschermatura sposta la risonanza protonica a campi bassi

Chemical Shift e Electronegatività

Dipendenza del Chemical Shift di CH_3X dall' Elemento X

Composto CH_3X	CH_3F	CH_3OH	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3I	CH_4	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$
Elemento X	F	O	Cl	Br	I	H	Si
Electronegatività di X	4.0	3.5	3.1	2.8	2.5	2.1	1.8
Chemical shift δ	4.26	3.40	3.05	2.68	2.16	0.23	0

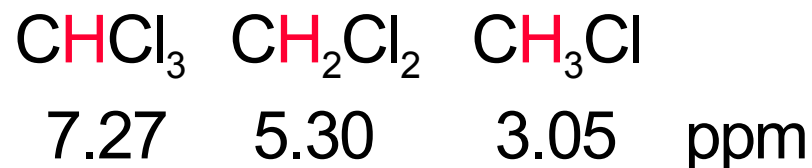
Più deschermato

← TMS

La deschermatura aumenta all' aumentare dell'elettronegatività dell' atomo X

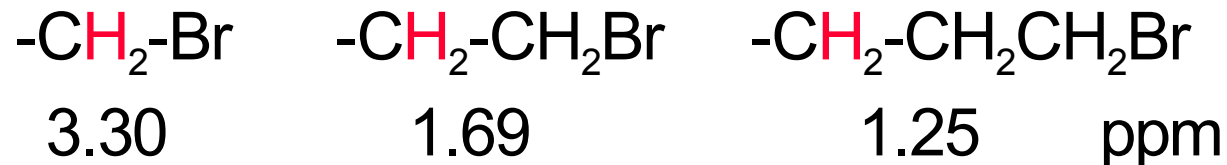
Effetto della sostituzione

Più
schermato



L'effetto aumenta
all'aumentare del
numero di atomi
elettronegativi X

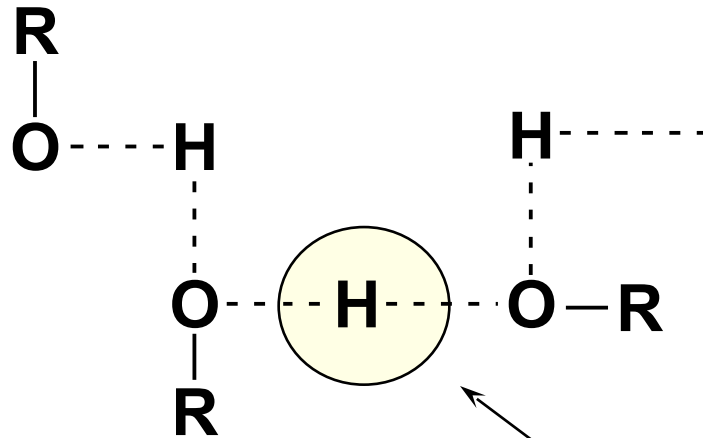
Più
deschermati



L'effetto diminuisce all'
aumentare della distanza

LEGAME IDROGENO

IL LEGAME IDROGENO DESCHERMA I PROTONI

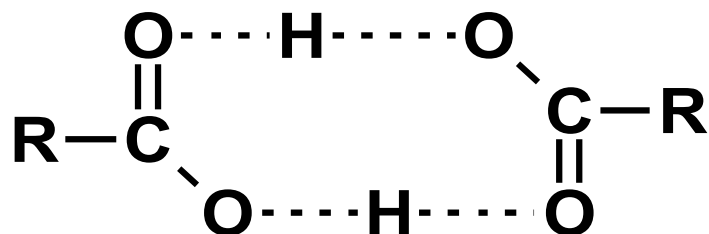


Il chemical shift dipende
dall' entità del legame idrogeno.

Gli alcoli variano il chemical shift
da 0.5 ppm (OH libero) a circa
5.0 ppm (molti legami H).

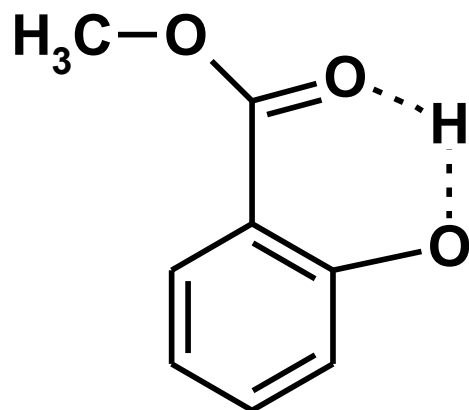
Il legame idrogeno allunga il legame
O-H e riduce la densità degli
Elettroni di valenza del protone
Che viene quindi deschermato e spostato
a campi bassi nello spettro NMR

ALCUNI ESEMPI.....



Gli acidi carbossilici hanno forti
Legami idrogeno – formano dimeri

Negli acidi carbossilici l' OH risuona a
campi molto bassi 10-12 ppm.

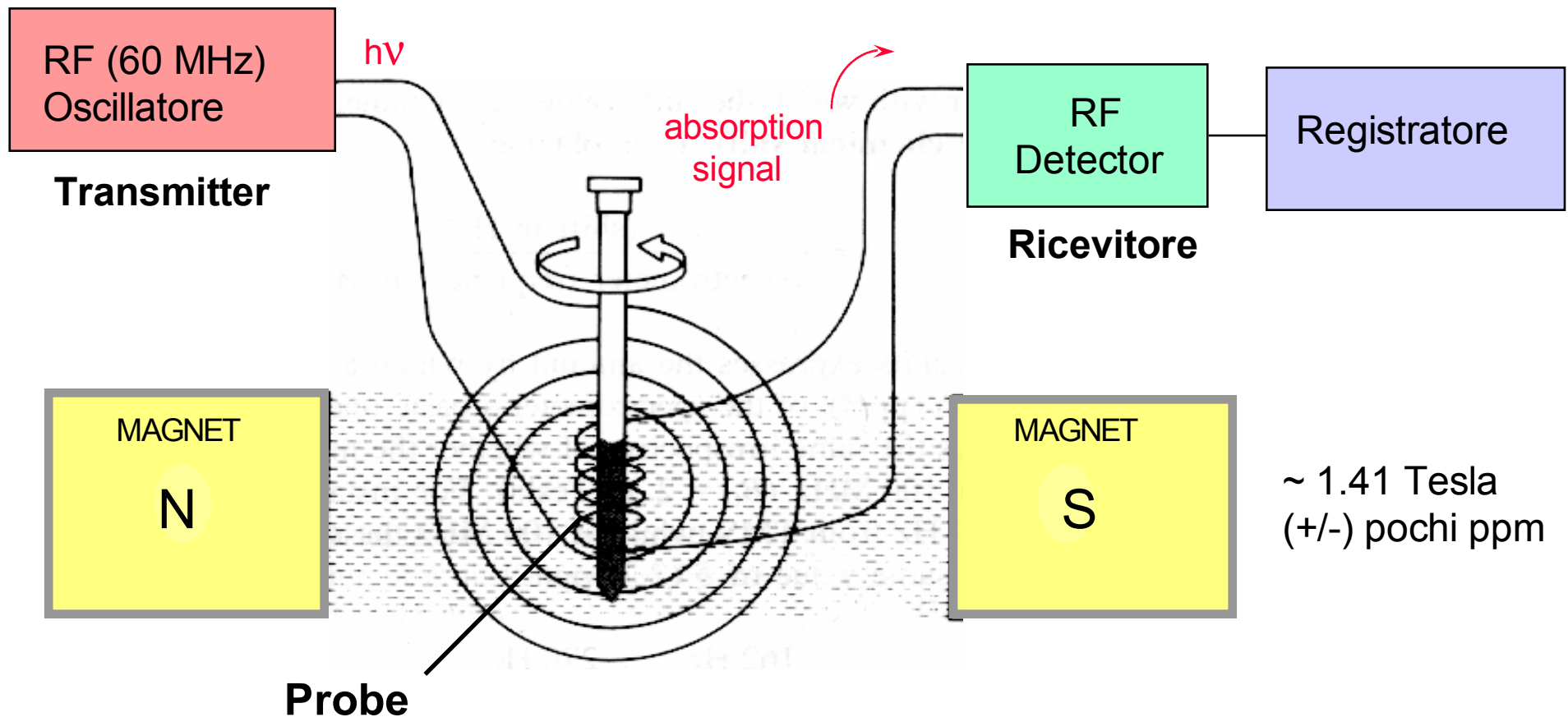


Nel salicilato di metile, che presenta un forte legame
H intramolecolare, l' O-H risuona a circa 14 ppm.

Strumento classico: NMR ad onda continua

In uso prima del 1965;

Spettrometro NMR a 60 MHz semplificato



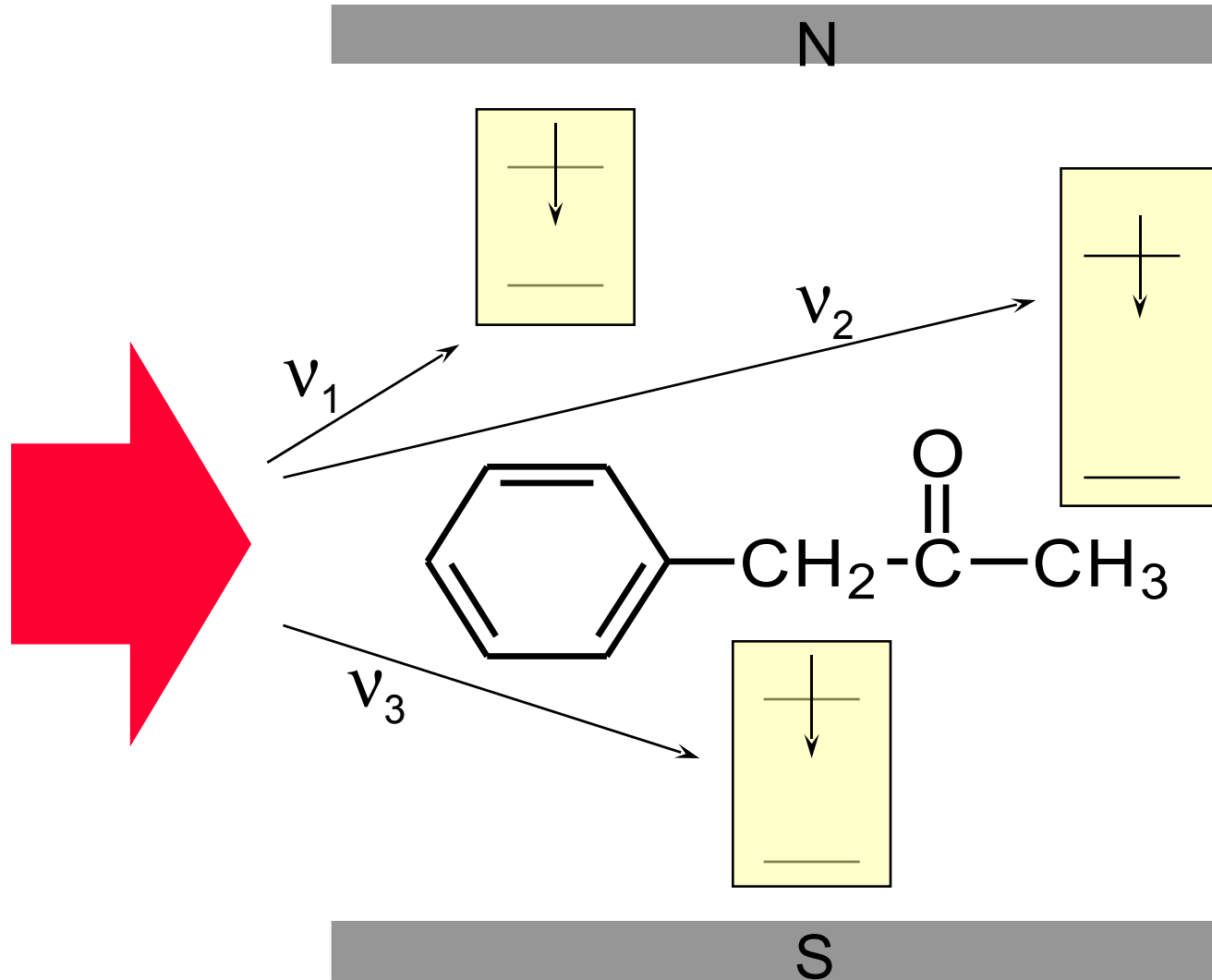
Strumento Moderno: NMR a trasformata di Fourier

FT-NMR

Richiede un calcolatore

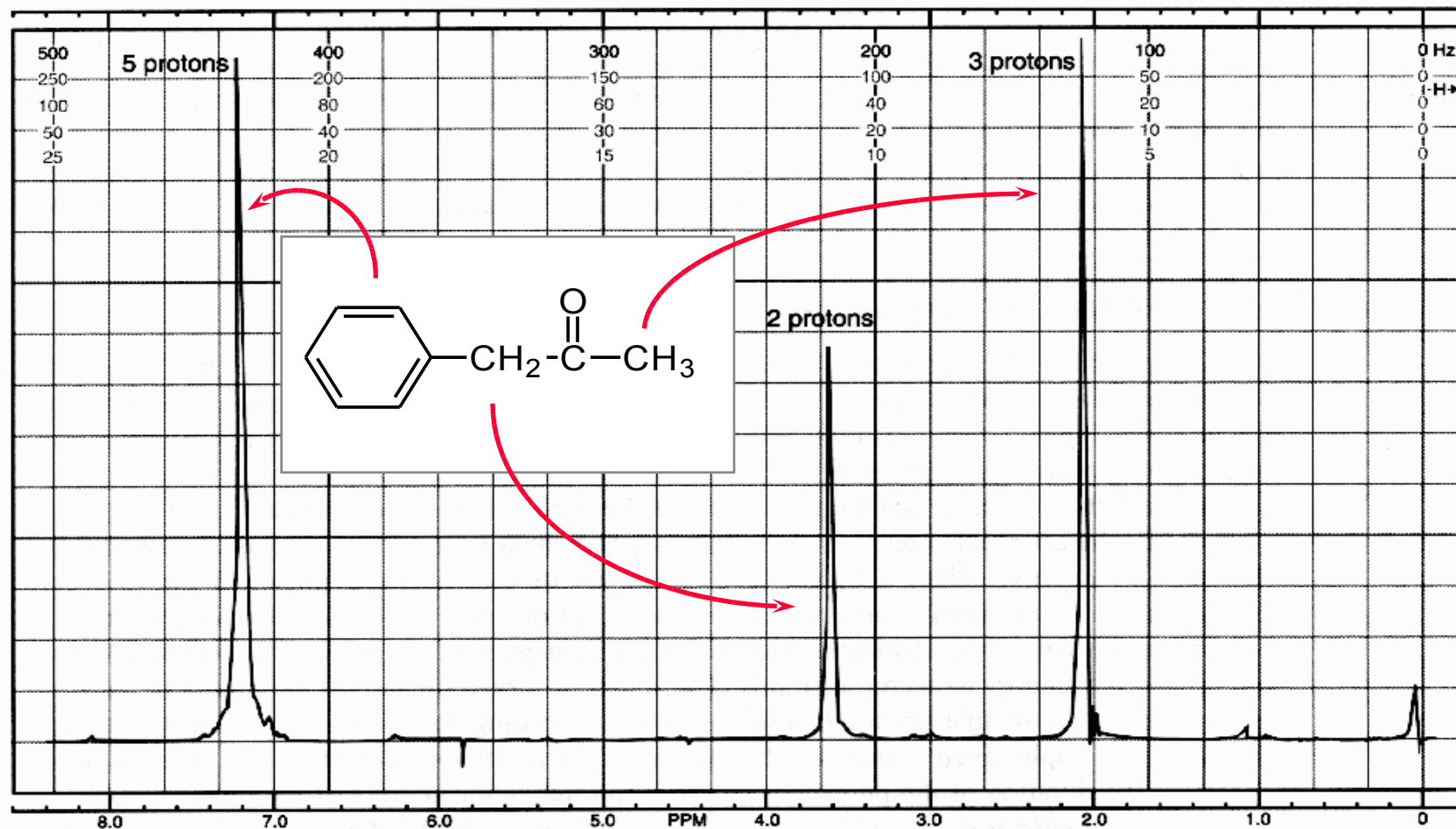
ECCITAMENTO PULSATO

RF impulso a
Banda larga
(Broadband)
Contiene un range
di frequenze
($\nu_1 \dots \nu_n$)



Tutti gli idrogeni vengono eccitati
simultaneamente
con un singolo impulso

Spettro NMR del Fenilacetone



Ogni gruppo di protoni equivalenti risuona in una posizione diversa.
Possiamo dire quanti diversi tipi di protoni ci sono attraverso l'integrazione dei segnali.

Integrazione

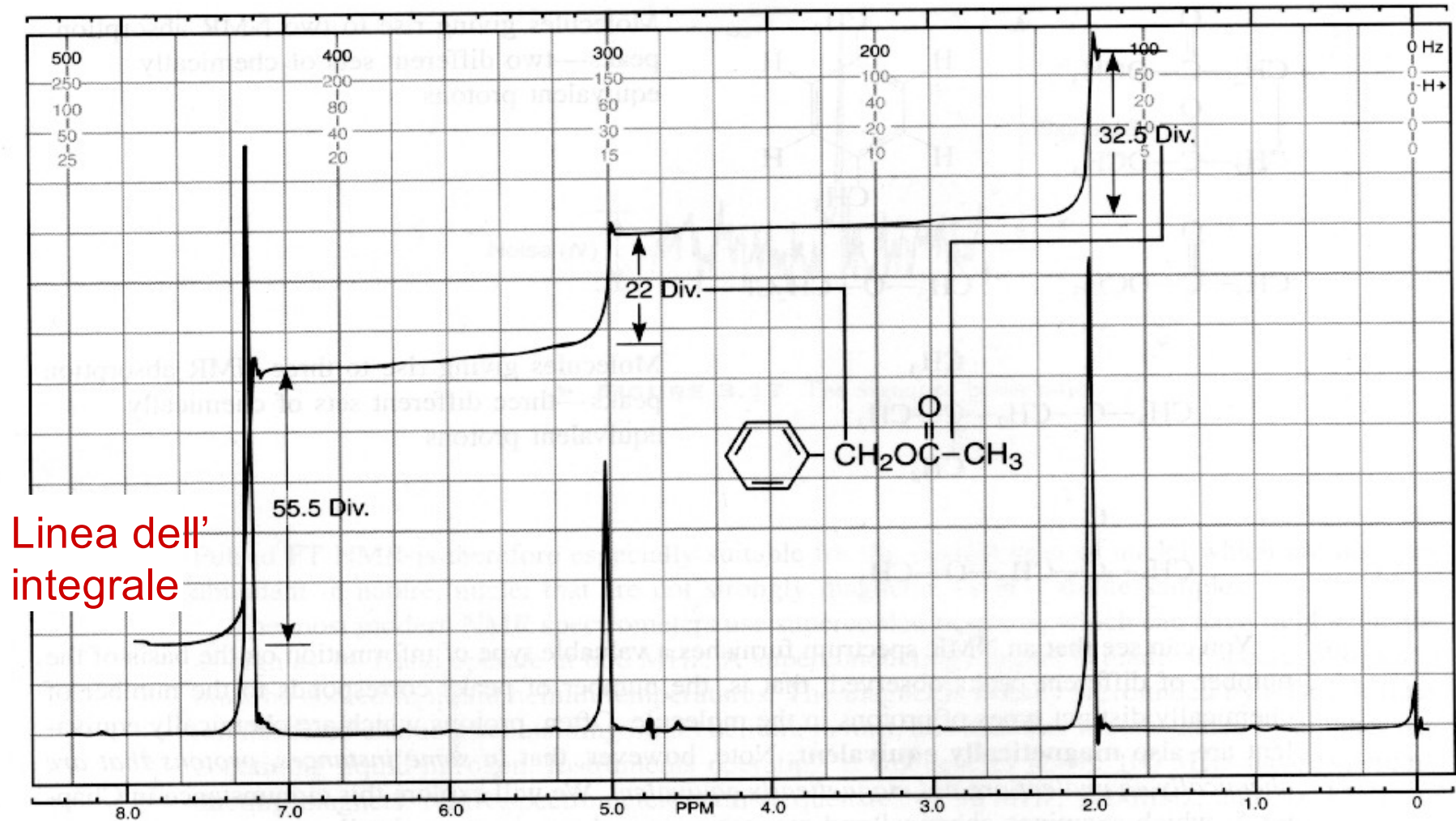
INTEGRAZIONE DI UN SEGNALE

L'intensità di un segnale è proporzionale al numero di idrogeni che vi contribuiscono.

Integrazione = determinazione dell' area
sottesa ad un picco

Benzil Acetato

La linea dell' integrale rappresenta una quantità proporzionale al numero di H



Linea dell'
integrale

$$55 : 22 : 33 = 5 : 2 : 3$$

Rapporto tra
le altezze

Benzil Acetato (FT-NMR)

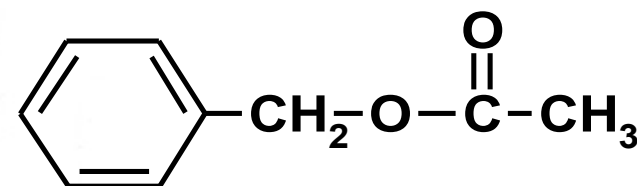
Actually :

$$58.117 / 11.3 \\ = 5.14$$

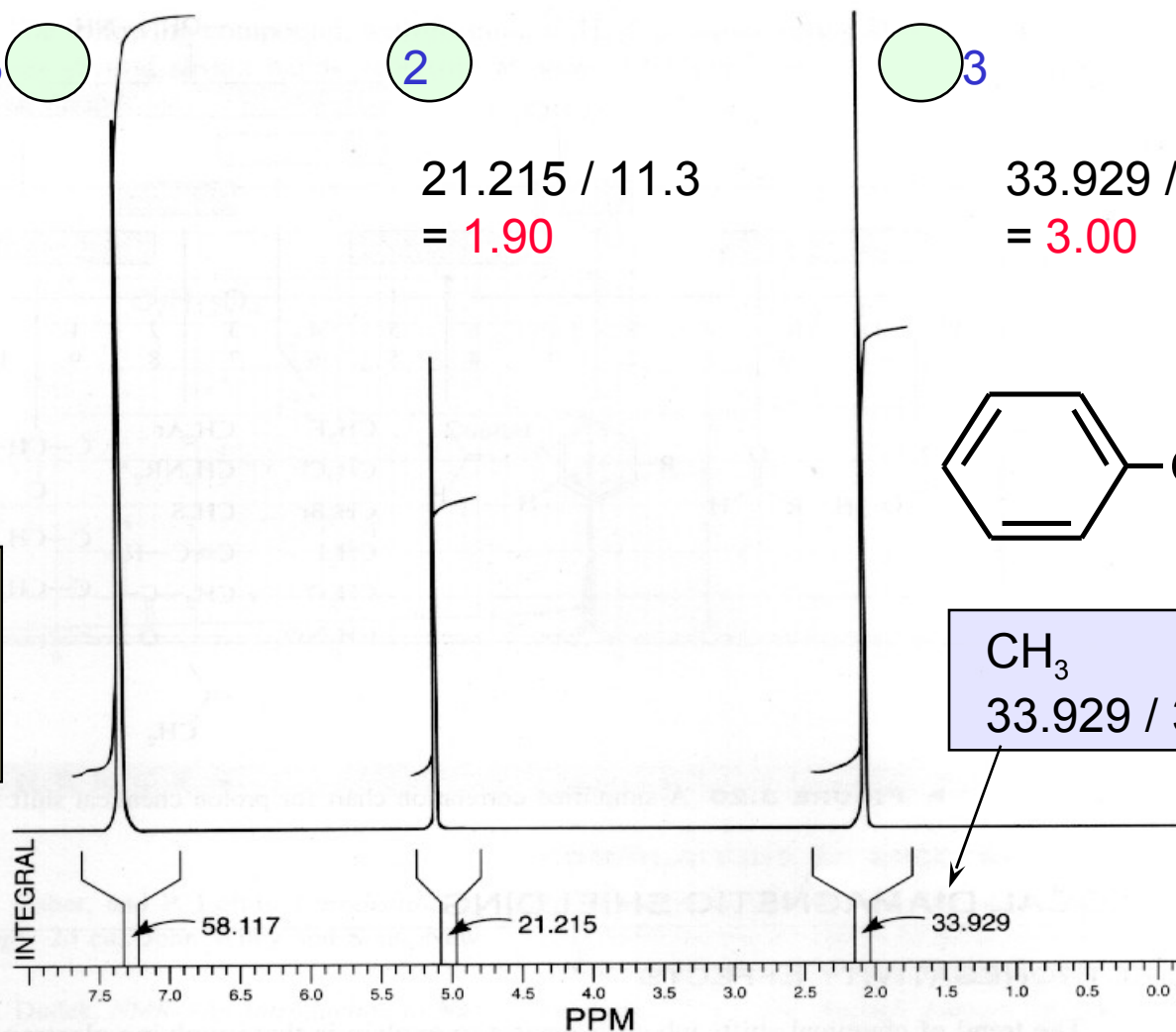
$$21.215 / 11.3 \\ = 1.90$$

$$33.929 / 11.3 \\ = 3.00$$

Integrazione
digitale



$$\text{CH}_3 \\ 33.929 / 3 = 11.3 \text{ per H}$$



Gli integrali sono
attendibili con un
10%
di margine.

Gli strumenti moderni riportano l'integrale come un numero.