

Altri esperimenti con ^1H NMR

1. Shift reagents

- Vengono utilizzati per separare segnali di protoni che risultano sovrapposti
- Si usano complessi dei Lantanidi che, a differenza di altri ioni paramagnetici (Ni, Co, Fe, ecc.), non provocano un allargamento significativo dei picchi, ma causano un ampio shift nei segnali
- Un esempio è il complesso dell'Europio, $\text{Eu}(\text{FOD})_3$
- $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ consiste in tre leganti bidentati coordinati a un $\text{Eu}(\text{III})$

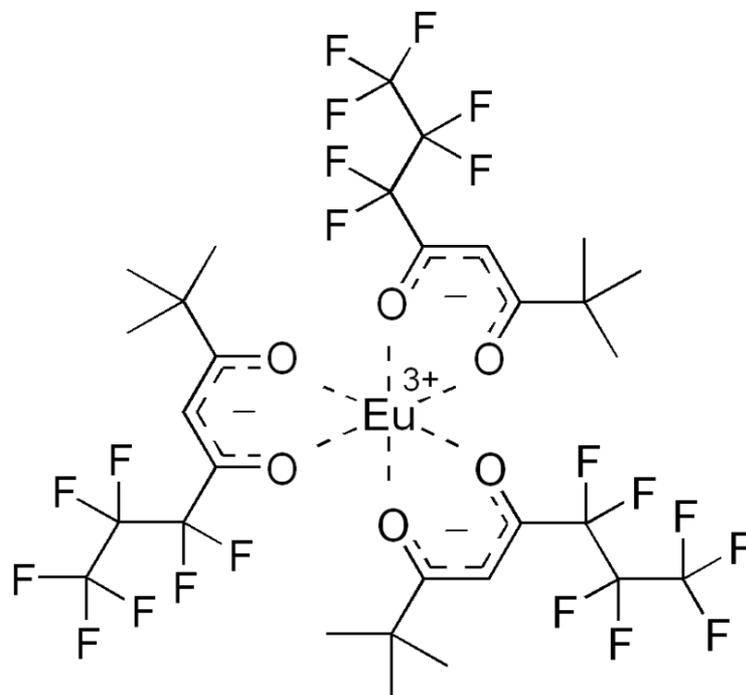
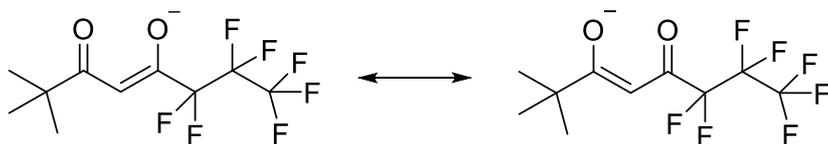
1. Shift reagents

1 1A 1A																	18 VIII 8A
1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012											5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305	3 IIIB 3B	4 IVB 4B	5 VB 5B	6 VIB 6B	7 VIIB 7B	8 VIII 8	9 VIII 8	10 VIII 8	11 IB 1B	12 IIB 2B	13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.631	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.972	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium 98.907	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.711	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.294
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.328	57-71	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.085	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium [208.982]	85 At Astatine 209.987	86 Rn Radon 222.018
87 Fr Francium 223.020	88 Ra Radium 226.025	89-103	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [269]	109 Mt Meitnerium [278]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [286]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [294]	118 Og Oganesson [294]

→	Lanthanide Series	57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium 144.913	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.055	71 Lu Lutetium 174.967
	Actinide Series	89 Ac Actinium 227.028	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium 237.048	94 Pu Plutonium 244.064	95 Am Americium 243.061	96 Cm Curium 247.070	97 Bk Berkelium 247.070	98 Cf Californium 251.080	99 Es Einsteinium [254]	100 Fm Fermium 257.095	101 Md Mendelevium 258.1	102 No Nobelium 259.101	103 Lr Lawrencium [262]

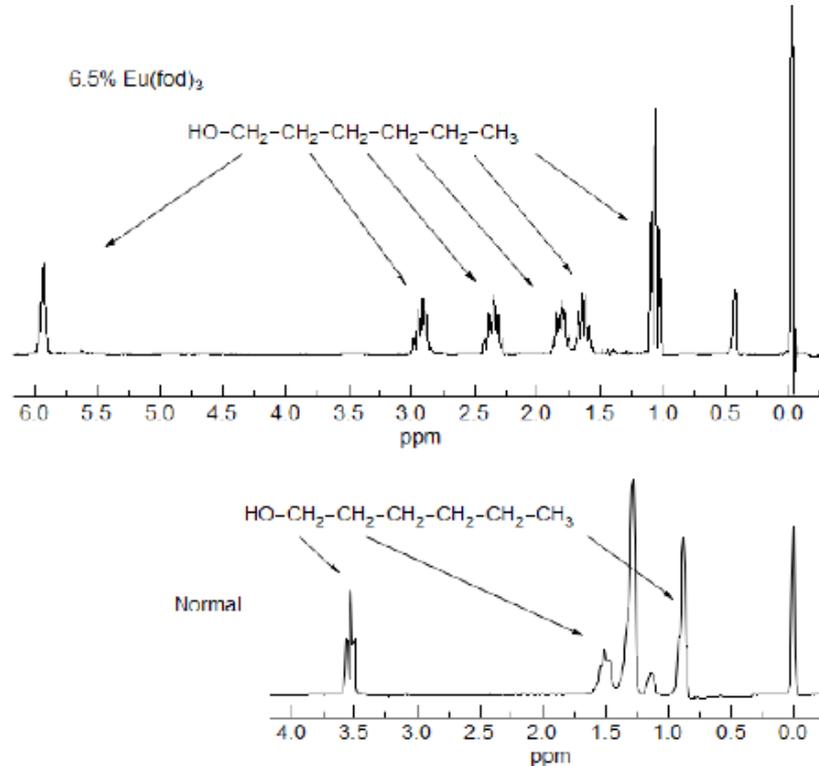
1. Shift reagents

Europio tris(6,6,7,7,8,8,8-eptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octandionato)

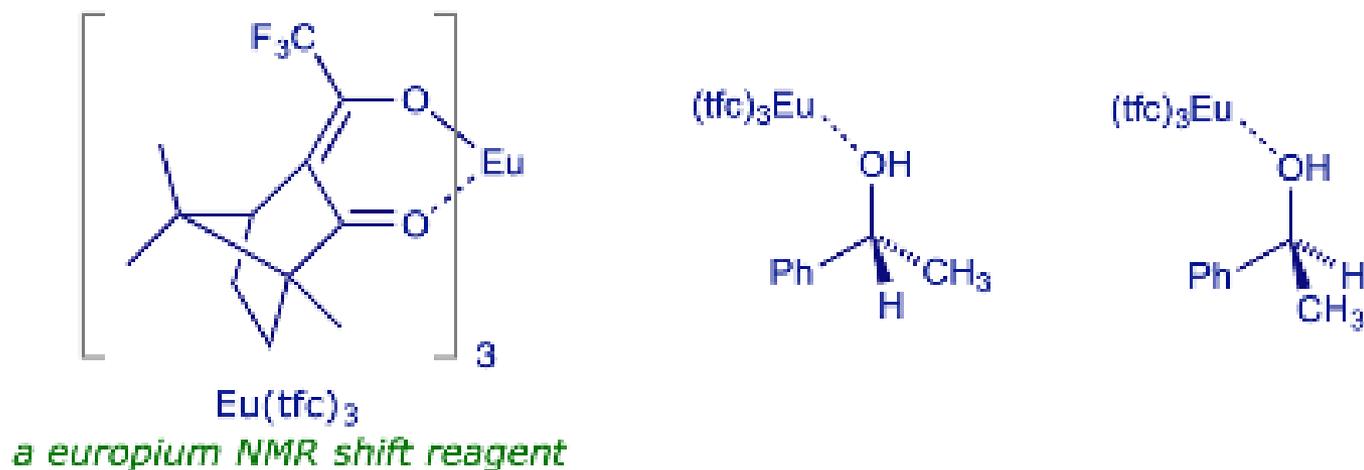


1. Shift reagents

- La coordinazione dell'eurolio all'ossigeno di un alcool provoca il deshielding di tutti i protoni (shift lower field)
- L'entità dello shift aumenta con la prossimità all'ossigeno alcolico



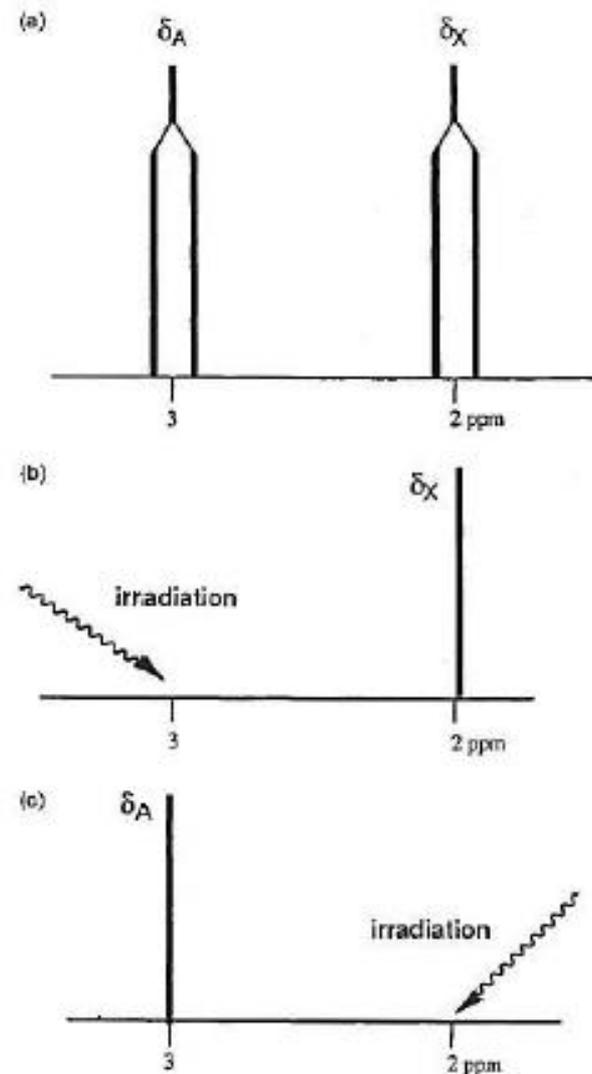
1. Shift reagents



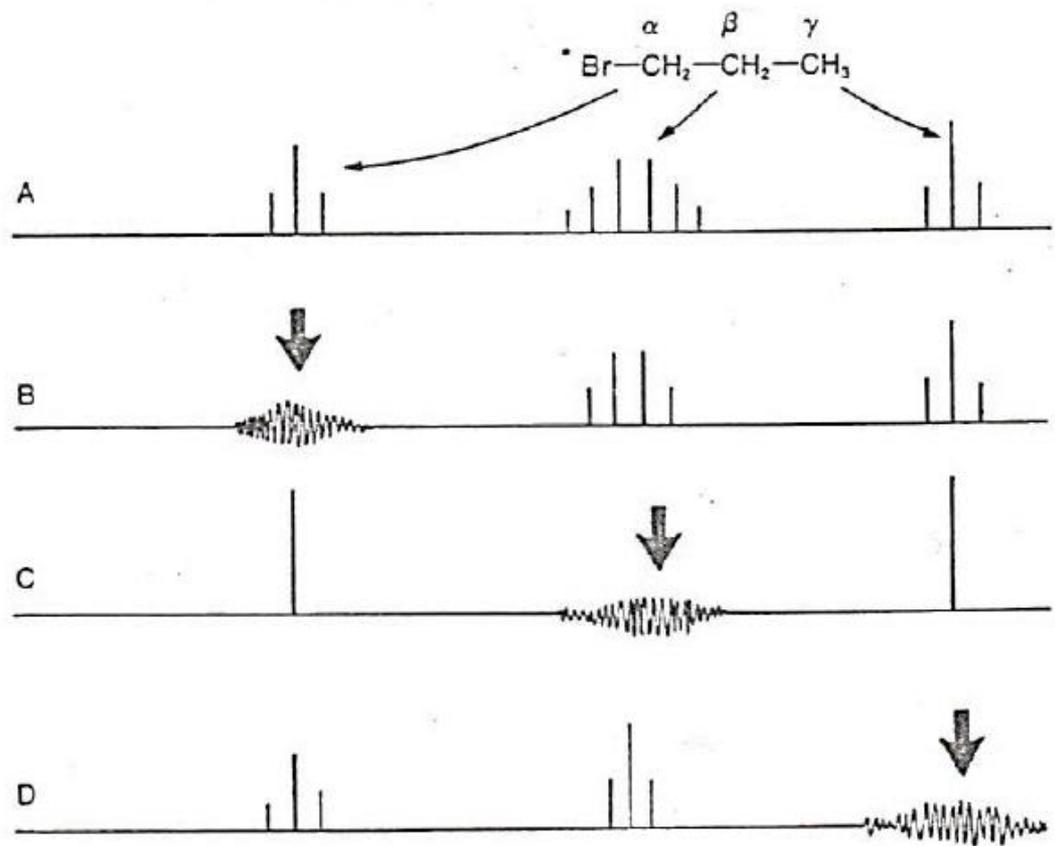
- Possono essere usati shift reagent chirali per differenziare due enantiomeri di una miscela racema via ^1H NMR. (determinazione dell'eccesso enantiomerico)

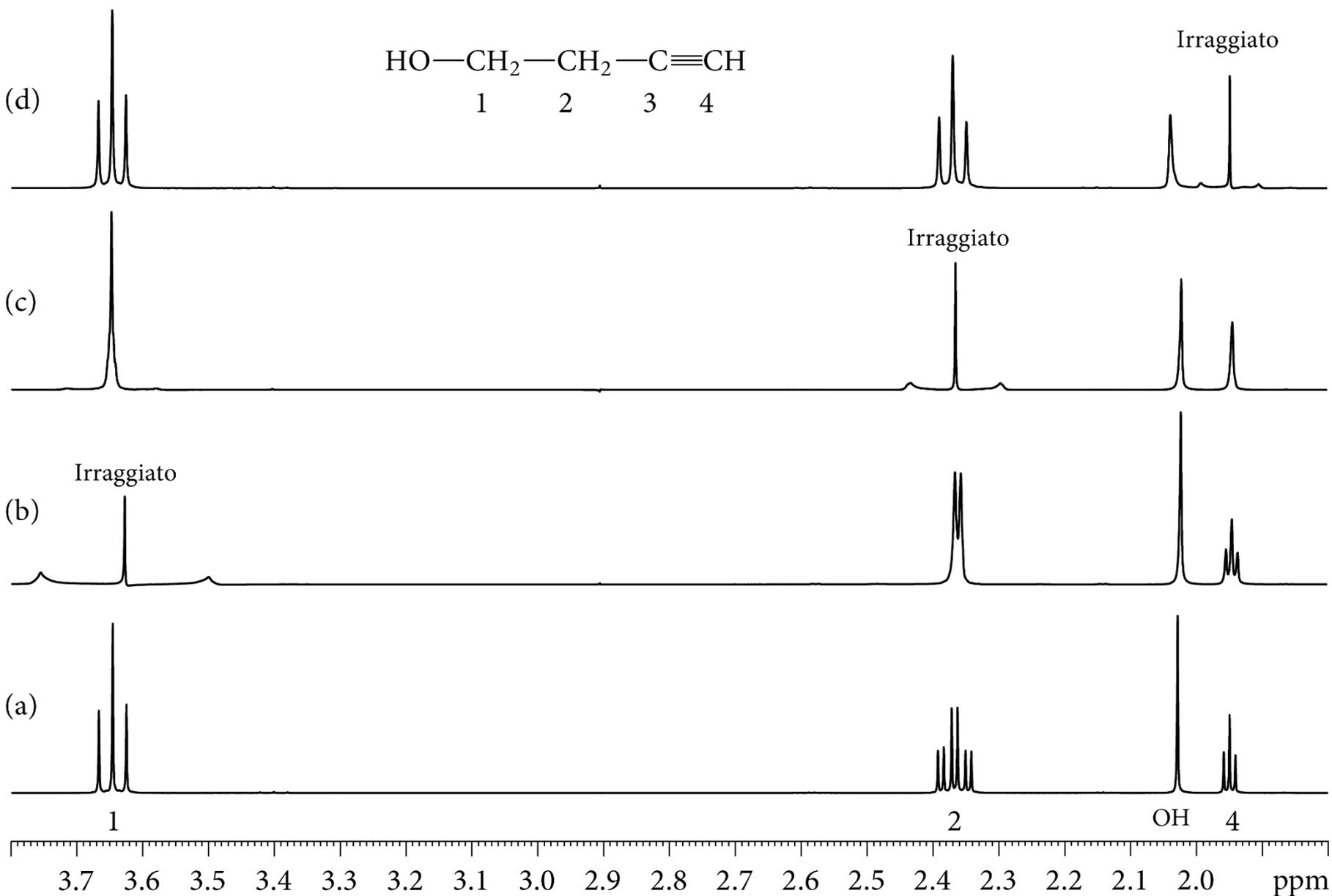
2. Disaccoppiamento selettivo

- L'intenso irraggiamento di un protone (o di protoni equivalenti) alla sua frequenza di risonanza in un sistema accoppiato, rimuove l'effetto dell'accoppiamento con i protoni vicini
- L'irraggiamento provoca una rapida inversione dello spin protonico del nucleo irraggiato, e i nuclei adiacenti non risentono più del suo stato di spin.



Disaccoppiamento selettivo dell'1-bromopropano

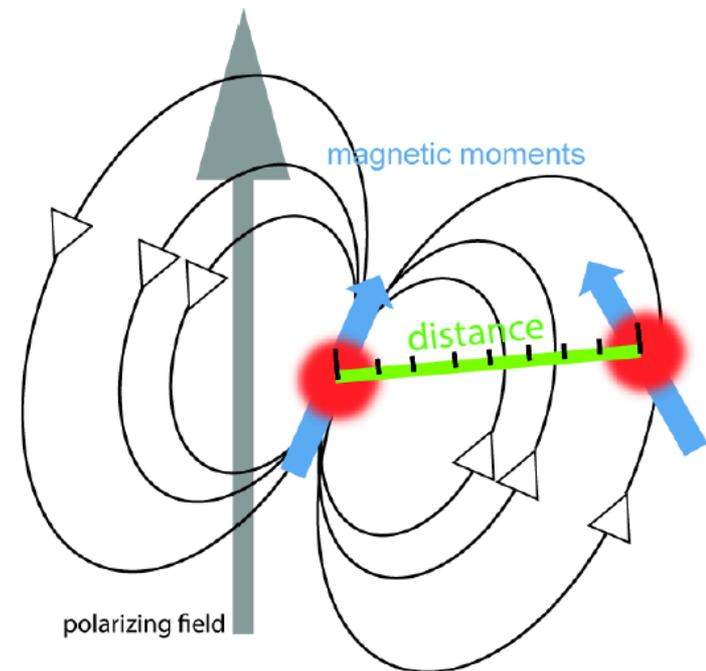




(a) Spettro ^1H NMR a 300 MHz del 3-butin-1-olo in CDCl_3 . (b) Irraggiamento di protoni sul C-1. (c) irraggiamento di protoni sul C-2. (d) Irraggiamento del protone sul C-4

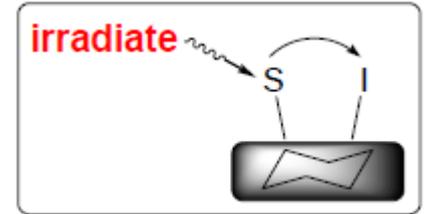
3. Nuclear Overhauser Enhancement or Effect (NOE)

- L'effetto NOE deriva da un tipo di rilassamento di spin nucleare che coinvolge coppie di nuclei (cross-relaxation).
- Questa interazione fra due dipoli magnetici si chiama **accoppiamento dipolare** e avviene nello spazio a una distanza $<5\text{\AA}$



3. Nuclear Overhauser Enhancement or Effect (NOE)

Variazione (aumento o diminuzione) di intensità del segnale di un nucleo I quando le transizioni di spin di un altro nucleo S vicino nello spazio (cioè in accoppiamento dipolare) vengono perturbate rispetto alla situazione di equilibrio dall'irraggiamento alla sua frequenza di risonanza



$$\eta_I(S) = \frac{I - I_0}{I_0} \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \cdot 100 (\%)$$

S nucleo irraggiato (S = saturated)
I nucleo osservato (I = interesting)

$\eta_I(S)$ può essere negativo o positivo a seconda del segno relativo di γ_S e γ_I
e a seconda dei moti molecolari

E' un effetto che :

Si trasmette attraverso lo spazio (indipendente dall'accoppiamento scalare)

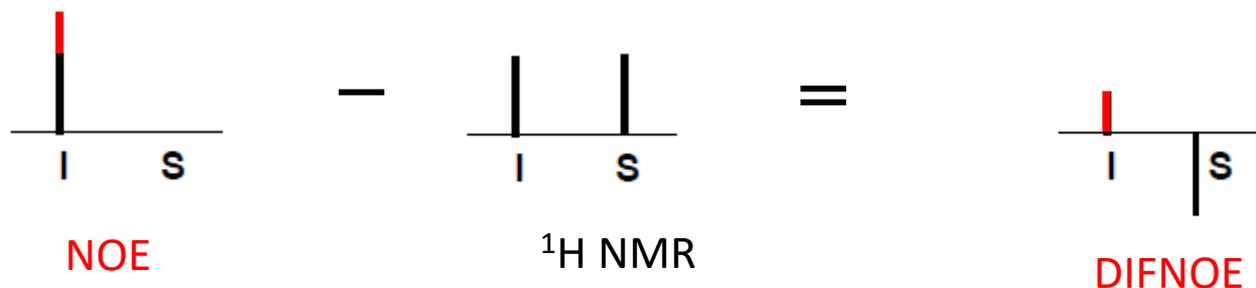
Dipende dalla distanza (fino a 5Å)

3. Nuclear Overhauser Enhancement or Effect (NOE)

- L'effetto si osserva irraggiando per un tempo lungo il segnale corrispondente a un determinato protone con una potenza di irraggiamento inferiore a quella usata per disaccoppiare
- Il picco NMR di un protone che si trova vicino nello spazio a quello irradiato aumenta di intensità nelle molecole piccole
- Per le molecole grandi come le proteine il segnale può diminuire.
- Non è necessario che il protone irraggiato e quello che subisce l'effetto siano anche accoppiati scalarmente.
- E' usato per studi di carattere stereochimico

DIFNOE (NOE DIFFERENZA)

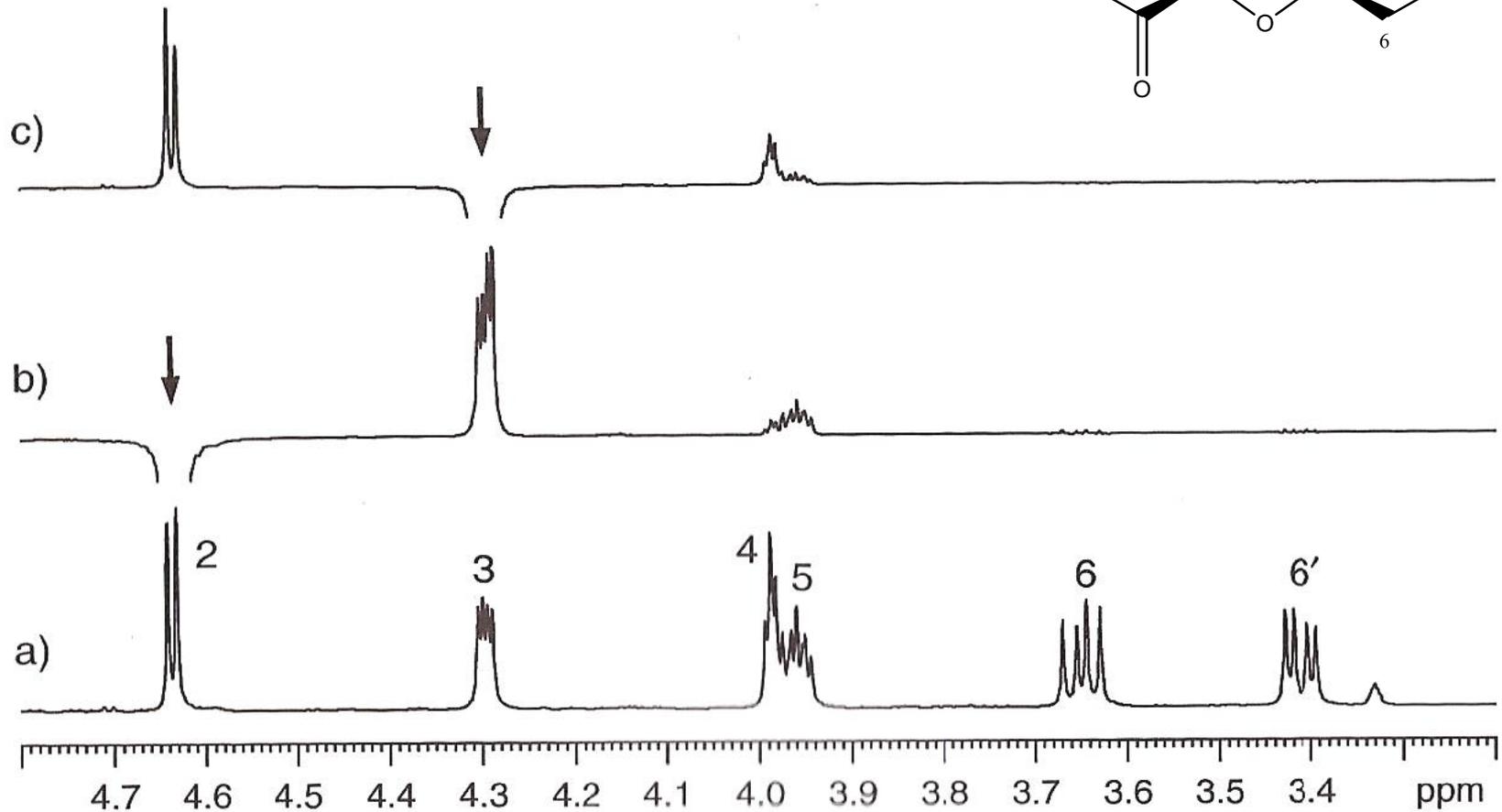
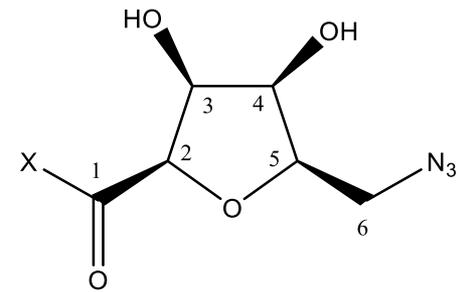
Lo spettro NOE viene sottratto allo spettro ^1H NMR



NOE spettro ottenuto irraggiando (saturando) S: il segnale di S scompare e il segnale di I aumenta la sua intensità

DIFNOE: spettro ottenuto sottraendo lo spettro NOE allo spettro ^1H NMR: Il segnale di S diventa negativo, resta visibile solo l'intensificazione del segnale di I. Tutti i segnali degli idrogeni che non vengono influenzati non compaiono nello spettro DIFNOE perché vengono sottratti interamente.

DIFNOE



Applicazioni

CONFIGURAZIONI E/Z DI ALCENI

