

^1H -NMR: Chemical Shift (spostamento chimico)

NUCLEI IN UNA MOLECOLA

- Per un nucleo isolato (ad es. ^1H) la frequenza di risonanza è quella descritta dall'equazione di Larmor:

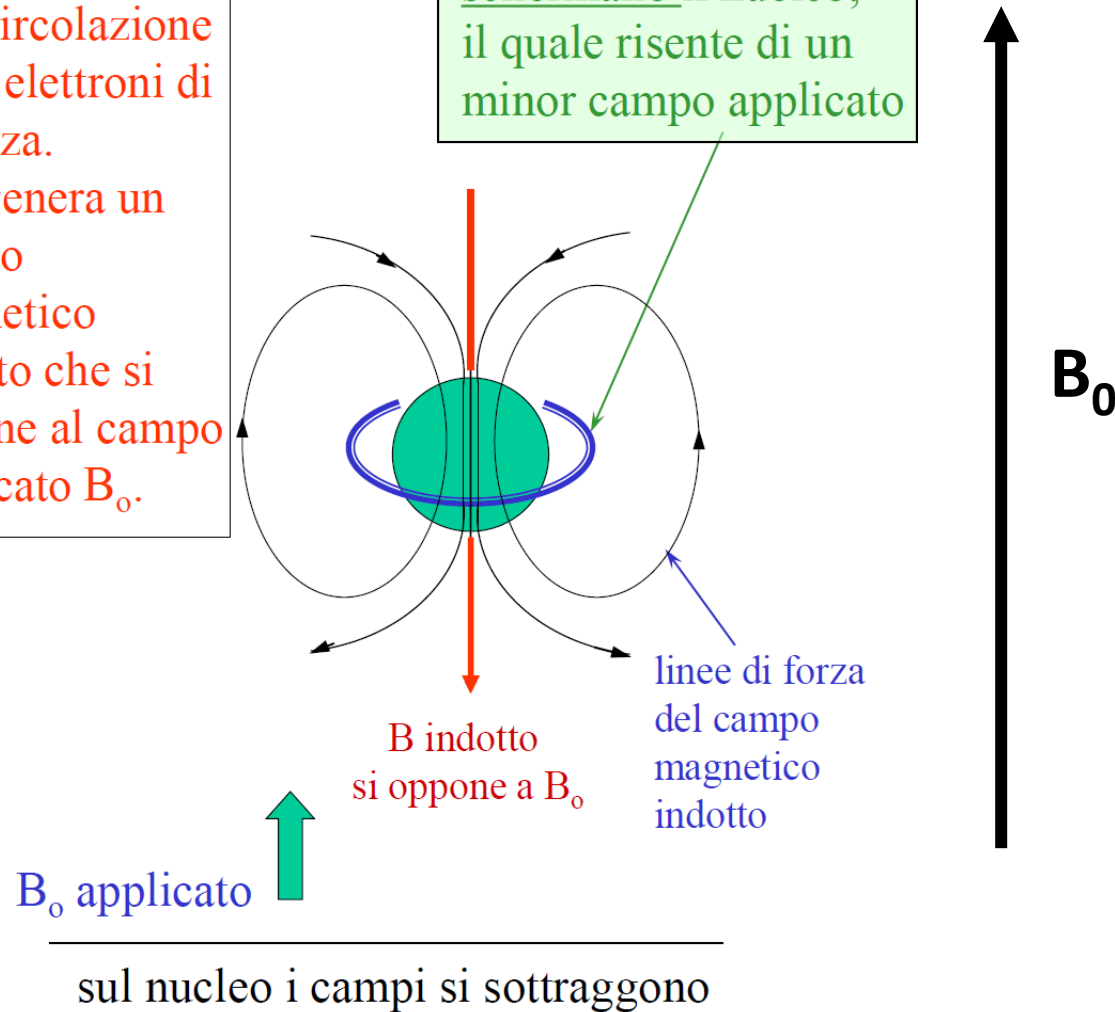
$$\nu = \gamma B_0 / 2\pi$$

- Nuclei di una molecola sono però circondati da elettroni di valenza.
- Nuclei in una molecola assorbono a frequenze *lievemente* diverse da quella di Larmor, perché risentono di un campo applicato *lievemente* diverso da B_0 a causa della presenza degli elettroni che circondano i nuclei.
- Il fenomeno si chiama Anisotropia Diamagnetica

Anisotropia Diamagnetica

Il campo applicato induce una circolazione degli elettroni di valenza. Ciò genera un campo magnetico indotto che si oppone al campo applicato B_0 .

gli elettroni di valenza schermano il nucleo, il quale risente di un minor campo applicato



Anisotropia Diamagnetica

Effetto:

- I nuclei di una molecola sono *schermati* dal campo magnetico esterno.
- Risentono di un campo magnetico effettivo $B_{\text{eff}} < B_0$ e risuonano a una frequenza effettiva $\nu_{\text{eff}} < \nu_0$

$$B_{\text{eff}} = B_0(1-\sigma)$$

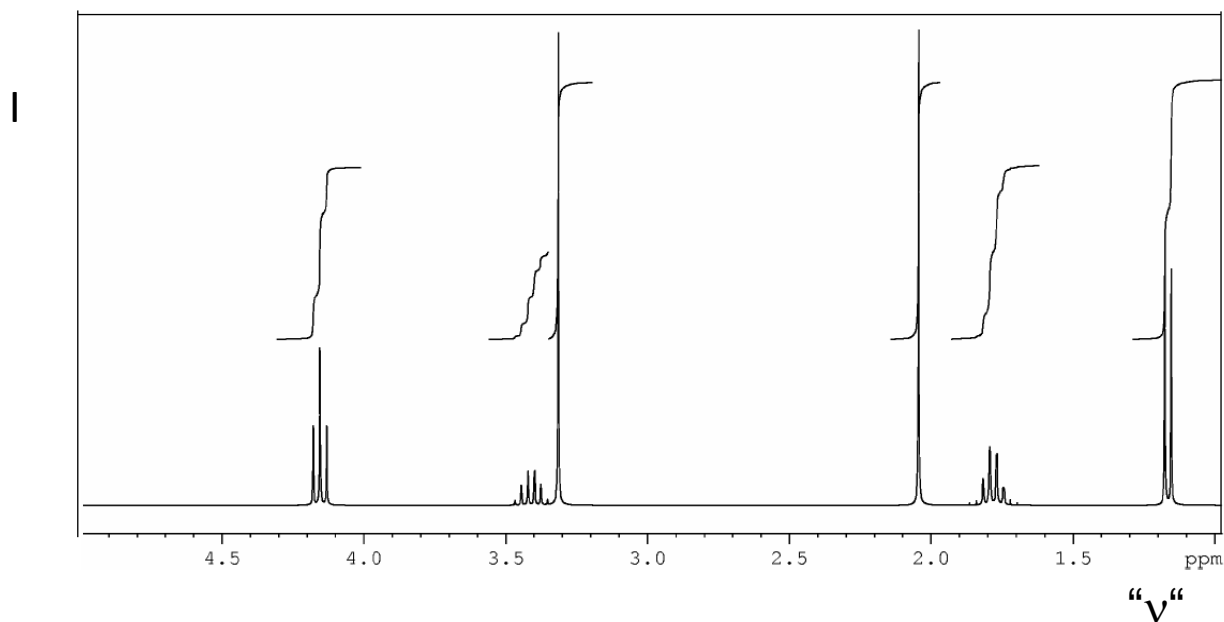
σ = costante di schermo (adimensionale)

$$\nu_{\text{eff}} = \gamma B_0(1-\sigma)/2\pi$$

- La costante di schermo è diversa a secondo dell'intorno chimico del nucleo osservato.
- **Nuclei con intorni chimici diversi risuonano a frequenze diverse** e i loro segnali compaiono in posizioni diverse dello spettro.

$$\nu_i = \gamma B_0(1-\sigma_i)/2\pi$$

^1H NMR - PARAMETRI DI UNO SPETTRO 1D



Parametro

Informazione

Chemical shift
(spostamento chimico)

Intorno chimico del protone osservato

Integrazione

Numero di idrogeni che generano il segnale

Molteplicità dei segnali

Numero di idrogeni vicini a quello che genera il segnale

Il Chemical Shift (Spostamento chimico)

Il chemical shift (asse delle x nello spettro NMR) fa riferimento alla posizione del segnale nello spettro, in sostanza alla «frequenza di risonanza di quello specifico protone.

- Nell'NMR non esiste una scala assoluta di frequenze:
 - a) I nuclei di una molecola risuonano a frequenze diverse a seconda di B_0 (strumento).
 - b) Per uno strumento campo B_0 può essere variabile nel tempo.

E' quindi conveniente non utilizzare direttamente le frequenze sull'asse delle "x" dello spettro ma lavorare con il chemical shift.

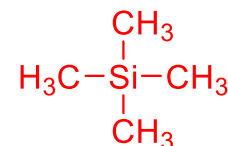
Il Chemical Shift

- Per esprimere in maniera univoca le frequenze di risonanza di un protone è stata introdotta la scala del “chemical shift” (δ) espressa in ppm (unità adimensionale)

$$\delta = \frac{(\nu_i - \nu_{\text{RIF}})}{\nu_0} \frac{\text{Hz}}{\text{MHz}} \text{ ppm}$$

- ν_i frequenza di risonanza del nucleo i ,
- ν_{RIF} frequenza di risonanza del riferimento (TMS, tetrametilsilano).
- ν_0 è la frequenza di risonanza del nucleo che si sta studiando (^1H , ^{13}C) al valore di B_0 dello strumento che si usa.

Tetrametilsilano $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$: segnale a frequenze più basse della maggior parte degli H di una molecola



Il Chemical Shift

Lo spostamento chimico δ , misurato in **ppm** (Hz/MHz), è **indipendente dal campo applicato**, quindi è **uguale in tutti gli strumenti NMR**, qualunque sia l'intensità del campo magnetico applicato.

Equivalenza in Hertz di 1 ppm

Frequenza dello strumento	Equivalenza in Hz di 1 ppm
60 MHz	60 Hz
100 MHz	100 Hz
300 MHz	300 Hz
400 MHz	400 Hz



CHEMICAL SHIFT

- La frequenza di risonanza dipende dall'ambiente chimico che circonda il nucleo. Tali differenze nelle condizioni di risonanza vengono chiamate spostamenti chimici (CHEMICAL SHIFT).
- Le differenze di frequenza a cui avviene l'assorbimento dei diversi protoni di una molecola, sono dell'ordine di 1 ppm se si confrontano con la frequenza con cui viene irradiato il protone
- È conveniente riferirsi ad un composto standard a cui si assegna, alla frequenza di risonanza, il valore = 0 ppm

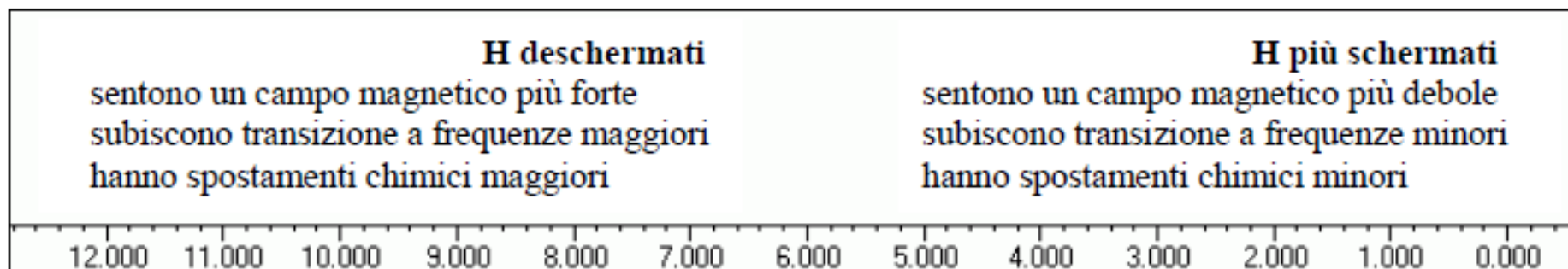
Spettro NMR

protoni
“deschermati”
appaiono a
campo basso

protoni molto
“schermati”
appaiono a
campo alto



il descherma sposta la risonanza
dei protoni a campo basso



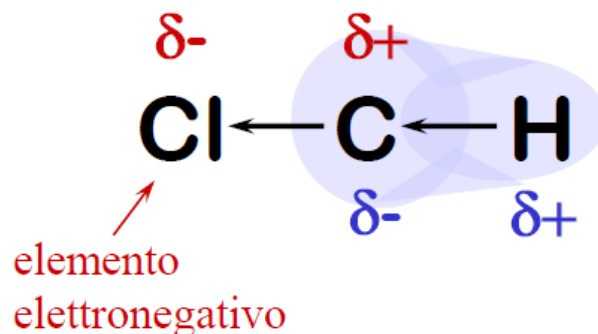
Fattori che influenzano il Chemical Shift di ^1H

- Effetti Induttivi e di Risonanza
- Anisotropia diamagnetica: particolarmente marcata in sistemi insaturi (a causa della circolazione di elettroni π)
- Per ^1H NMR, la scala δ si estende da 0 a 12 ppm
- Per ^{13}C NMR la scala è molto più grande e copre l'intervallo 0-220 ppm.

Effetti induttivi

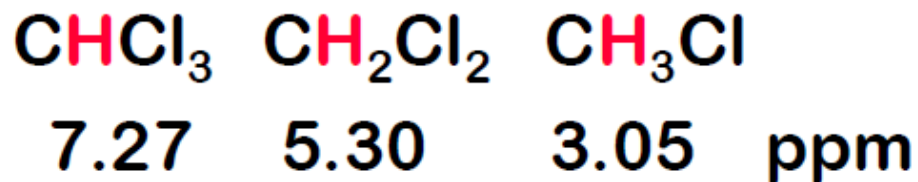
Gli effetti induttivi sono dovuti alla differenza di elettronegatività di due atomi legati.

- Un atomo elettronegativo esercita un **effetto induttivo elettronattrattore**, impoverendo di densità elettronica l'atomo cui sono legati.
- Nuclei di ^1H che subiscono questo effetto sono **deschermati**, risentono di un campo magnetico applicato più intenso e risuonano a frequenze maggiori.
- Nello spettro i loro segnali si trovano più a sinistra, ad un **chemical shift più alto (campo più basso)**.

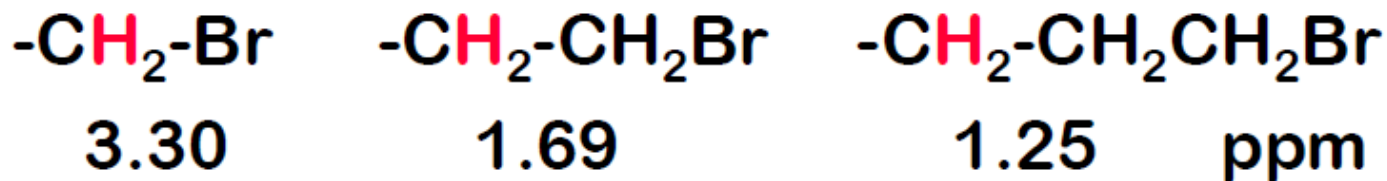


Effetti induttivi

- L'effetto cresce all'aumentare del numero di elementi elettronegativi



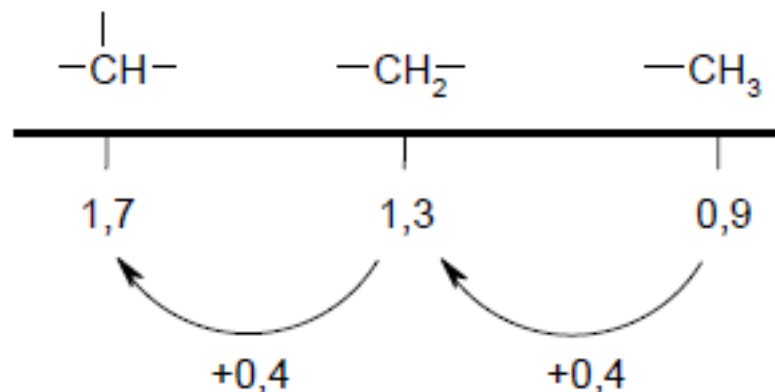
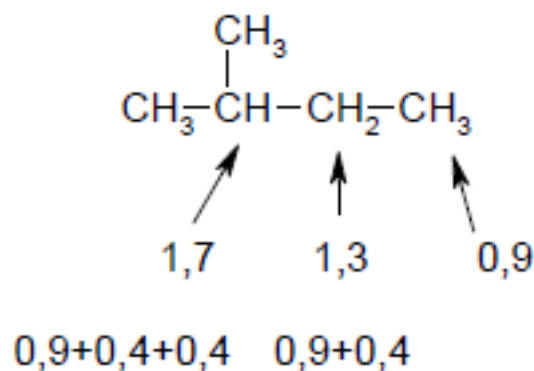
- L'effetto diminuisce al crescere della distanza



Effetti induttivi

	δ , ppm	
CH_3Li	-1.0	 Elettronegatività
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	0.0	
$\text{CH}_3\text{-H}$	0.2	
$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	0.8	
$\text{CH}_3\text{-COOH}$	2.08	
$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	2.36	
$\text{CH}_3\text{-OH}$	3.38	
$\text{CH}_3\text{-I}$	2.16	
$\text{CH}_3\text{-Br}$	2.70	
$\text{CH}_3\text{-Cl}$	3.05	
$\text{CH}_3\text{-F}$	4.25	
$\text{CH}_3\text{-NO}_2$	4.33	

Spostamenti chimici negli alcani



Se al carbonio (CH_3 , CH_2 o CH) sono legati sostituenti diversi dalla semplice catena di un alcano, si produce uno spostamento chimico ulteriore, tanto maggiore quanto più elettronegativo è il sostituto.

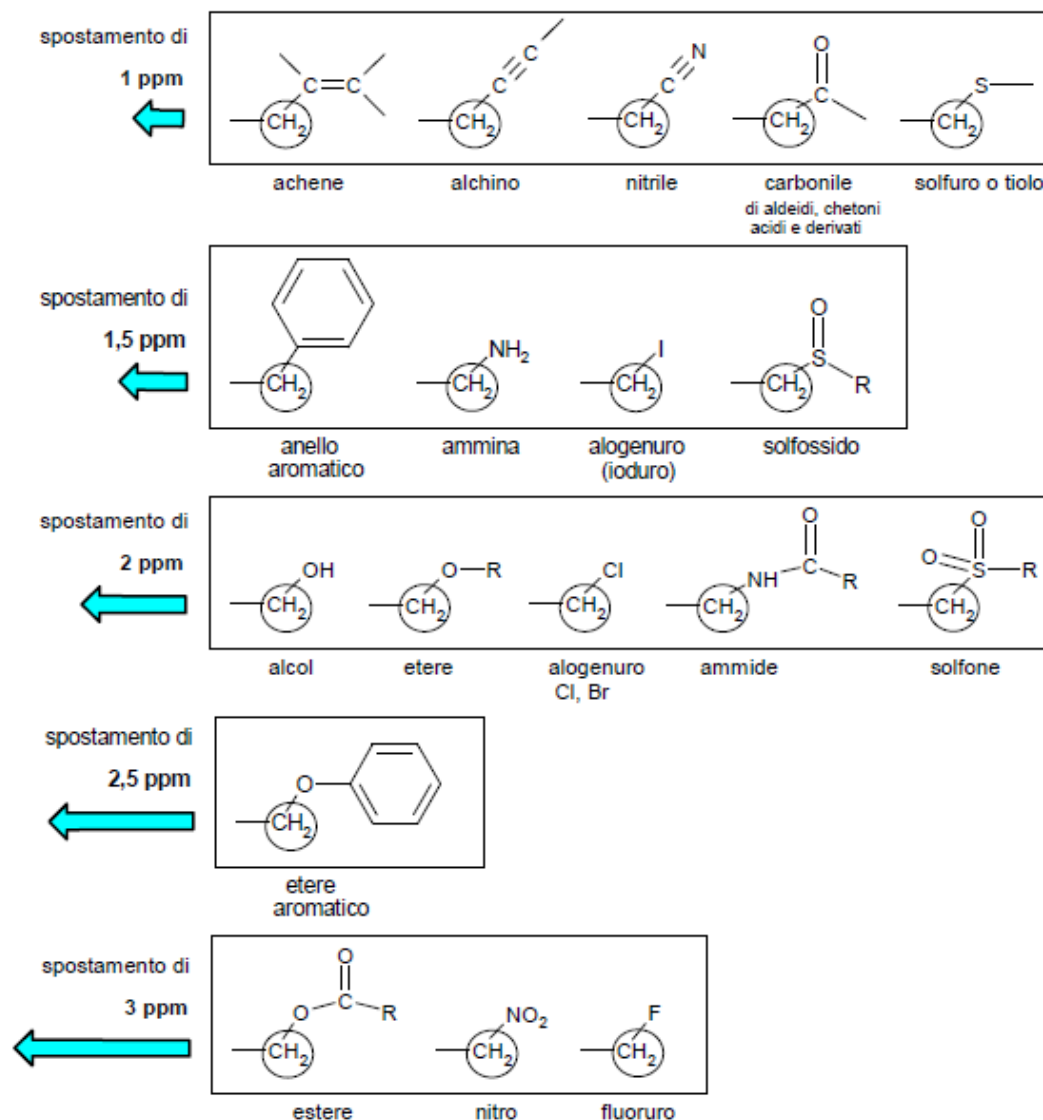
Spostamenti chimici degli alcani

- In un alcano l'assorbimento del protone di un gruppo **CH₃** (primario) è circa 0,9 ppm.
- Un protone di un gruppo **CH₂** (secondario) assorbe a 1,3 ppm, infatti ha legato un carbonio al posto di uno degli idrogeni del CH₃. La maggiore elettronegatività del carbonio (2,5) rispetto all'idrogeno (2,1) produce uno spostamento a delta maggiori di 0,4 ppm ($1,3 = 0,9 + 0,4$).
- Il protone di un gruppo **CH** (terziario) si trova su un carbonio che, rispetto al metile, ha due idrogeni sostituiti con carboni. Poiché il contributo dei vari sostituenti è additivo, il protone del CH assorbe a circa 1,7 ppm ($1,7 = 0,9 + 0,4 + 0,4$).

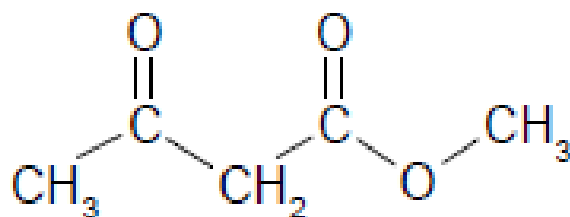
Spostamenti chimici

Vari sostituenti ordinati in base allo spostamento chimico che producono (mostrato con un generico CH_2 cerchiato). Gli spostamenti vanno sommati ai valori base di 0,9 per i CH_3 , **1,3 per i CH_2** , 1,7 per i CH .

I valori ottenuti sono solo una **buona stima del valore sperimentale**



Gli spostamenti sono additivi

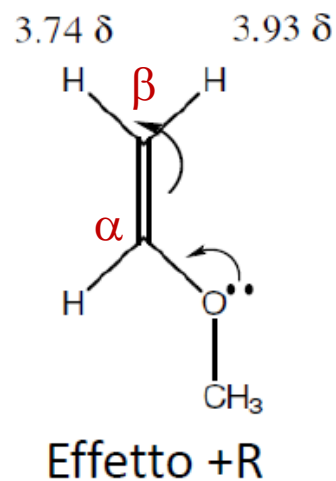
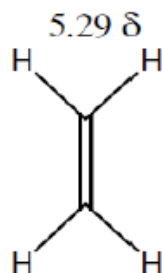
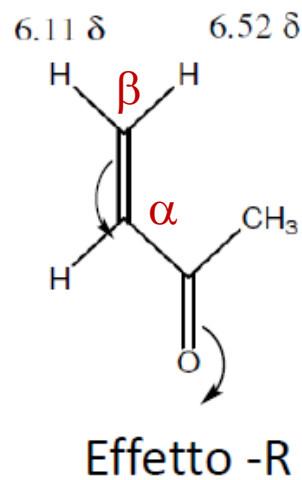


Metile
acetoacetato

δ previsto	1,9 (0,9+1)	3,3 (1,3+1+1)	3,9 (0,9+3)
δ sperimentale	2,1	3,3	3,6

Effetti di risonanza

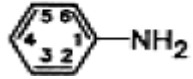
Riguarda sistemi coniugati.



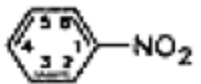
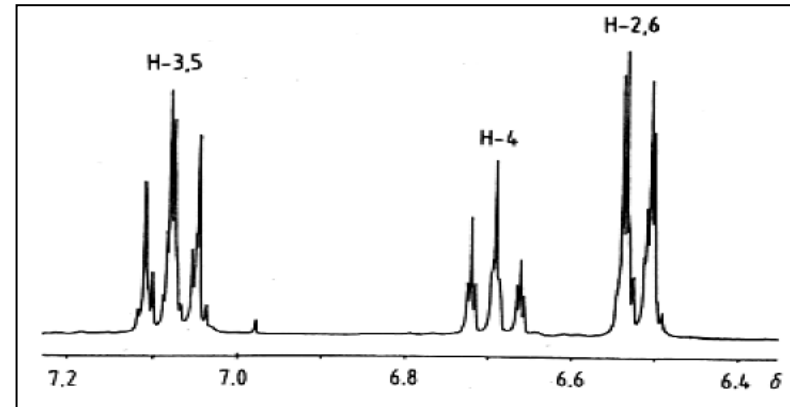
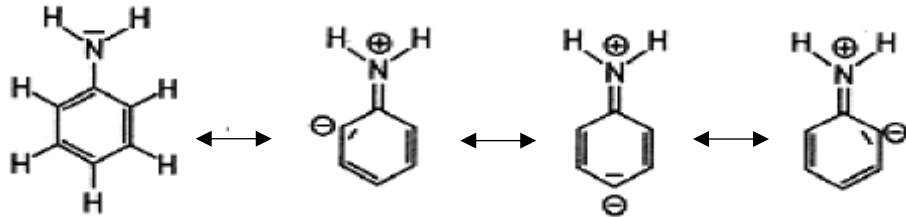
L'effetto -R impoverisce di elettroni il C- β , deschermandolo

L'effetto +R arricchisce di elettroni il C- β , schermandolo

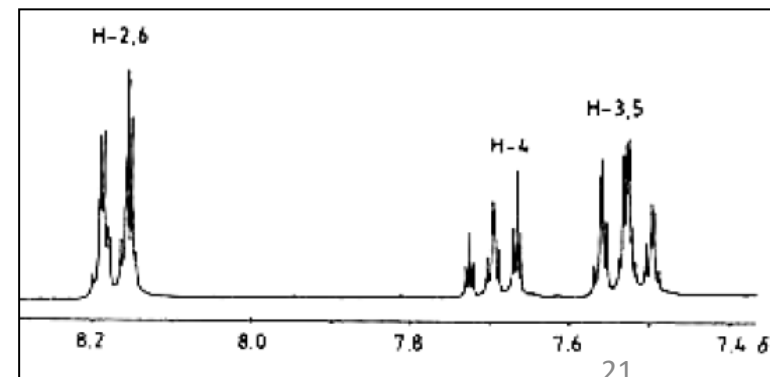
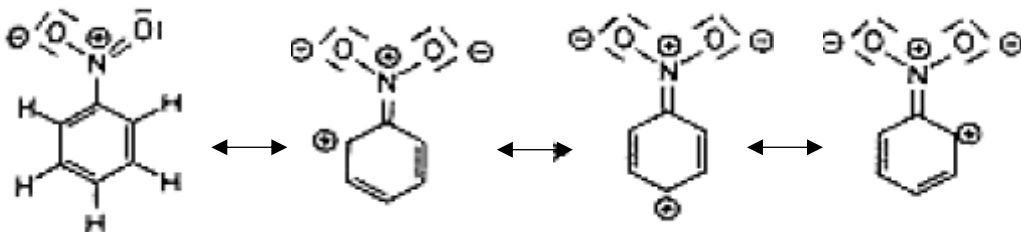
Effetti di risonanza



NH_2 : forte effetto +R
H in 2,4,6 sono schermati



NO_2 : forte effetto -R
H in 2,4,6 sono deschermati



ANISOTROPIA DIAMAGNETICA

- Alcani 0.9 -1.4
- Alcheni 4.5-6.0 ppm
- Alchini 2.0-3.0 ppm
- Aromatici 6.0-8.0 ppm
- Aldeidi 9.0-10.0 ppm
- Lo schermaggio e il deschermaggio dipendono dall'orientazione della molecola rispetto al campo magnetico esterno.
- Per composti insaturi lo spazio è suddiviso in regioni caratterizzate da campi magnetici più intensi o meno intensi.
- Nei composti aromatici si ha un elevato deschermaggio a causa della struttura ciclica (corrente d'anello) che produce un campo magnetico indotto particolarmente intenso

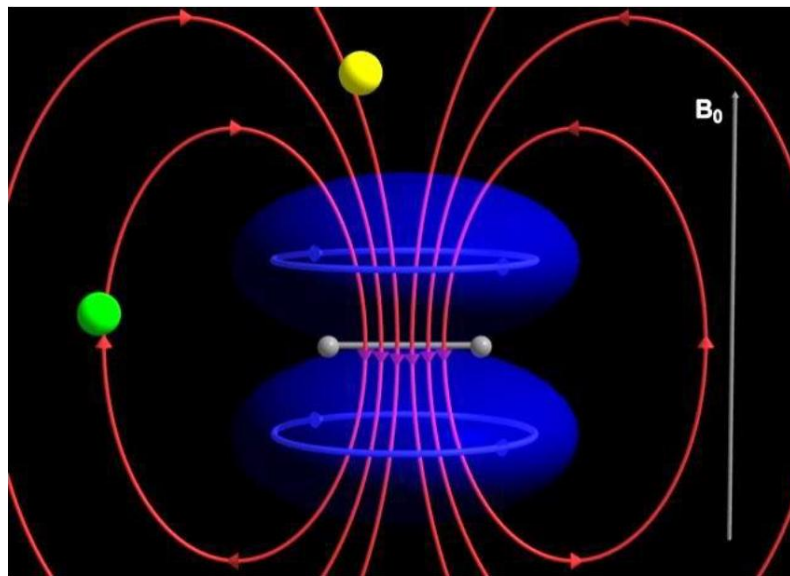
Anisotropia diamagnetica dei sistemi π

C(sp ³)	CH ₃ CH ₃	$\delta = 0.80$ ppm
C(sp ²)	CH ₂ =CH ₂	$\delta = 5.28$ ppm
C(sp)	HC $\equiv$ CH	$\delta = 2.28$ ppm

Queste differenze di chemical shift non sono spiegabili solo sulla base degli effetti induttivi:

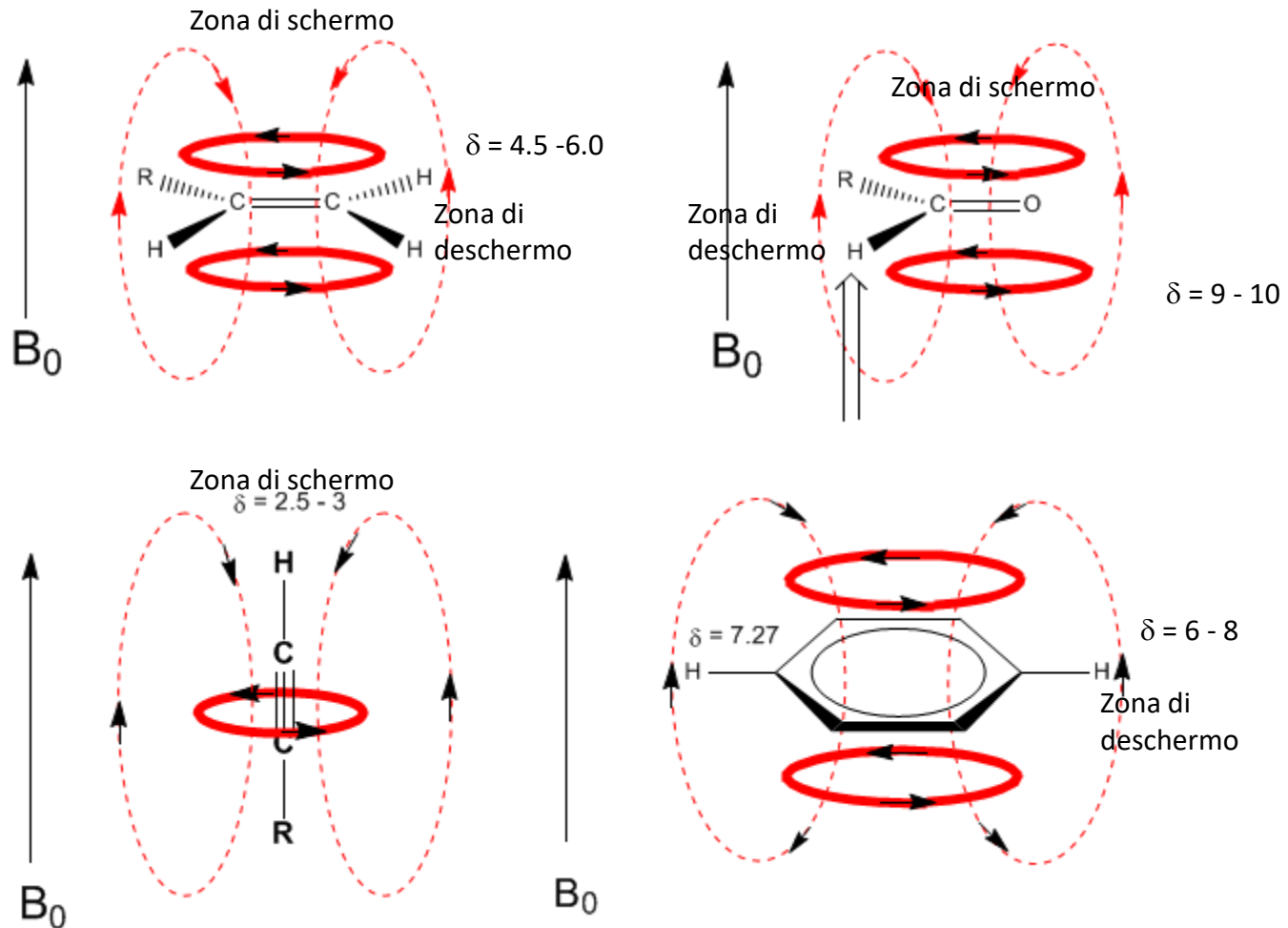
- Il chemical shift in CH₂=CH₂ è molto alto
- Il C(sp)-**H** dovrebbe essere il più deschermato

Doppio legame C=C



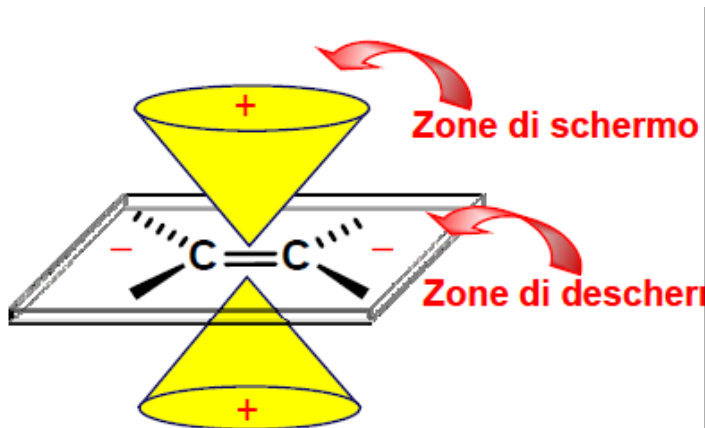
Il protone in giallo è schermato ed il protone in verde è deschermato dalla nuvola π

Anisotropia diamagnetica dei sistemi π

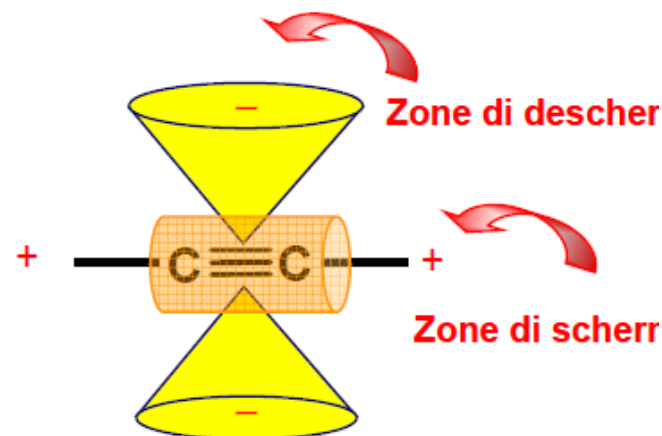


Il campo magnetico produce una rotazione degli elettroni pi-greco (corrente d'anello) che produce un forte campo magnetico indotto. A seconda della struttura della molecola si formano delle regioni di schermaggio e deschermo. A seconda di dove si trovano spazialmente i protoni questi possono sperimentare un diverso chemical shift.

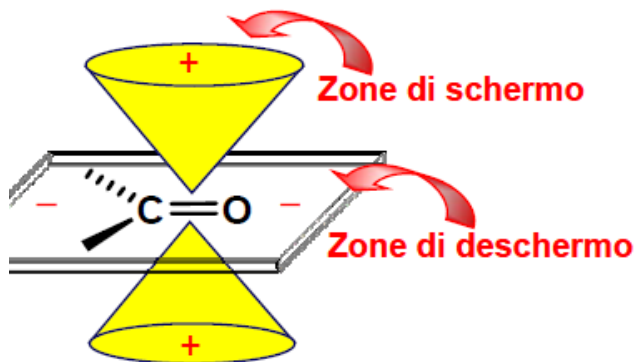
Anisotropia diamagnetica dei sistemi π



Etilene: $\delta = 5.28$ ppm



Acetilene: $\delta = 2.28$ ppm



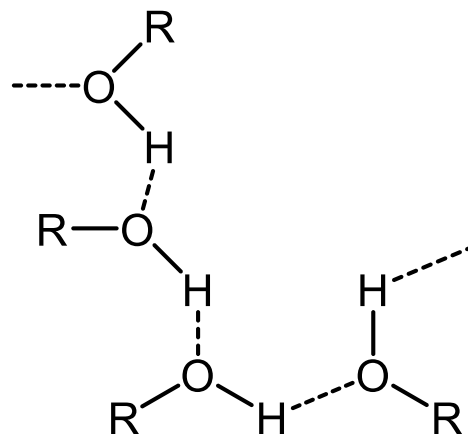
Idrogeno aldeidico: $\delta = 9-10$ ppm

In un olefina, aromatico e aldeide i protoni legati ai carboni si trovano in una zona di descherma (risentono quindi di un campo magnetico effettivo maggiore) e hanno dei chemical shift superiori. In un alchino i protoni legati ai carboni si trovano in una zona di schermo (risentono quindi di un campo magnetico effettivo minore) e hanno dei chemical shift più bassi.

Chemical shift di idrogeni legati ad eteroatomi (OH, NH, SH)

- Gli idrogeni legati direttamente ad eteroatomi (O, N, S) risentono del legame idrogeno. Di conseguenza: il chemical shift varia con concentrazione, solvente e temperatura.

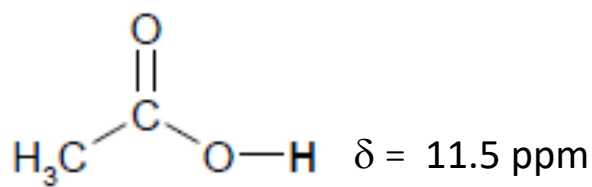
Composti	δ (ppm)
– OH: Alcohols	1 – 5
Phenols	4 – 10
Acids	9 – 13
Enols	10 – 17
– NH: Amines	1 – 5
Amides	5 – 6.5
Amido groups in peptides	7 – 10
– SH: Thiols	
aliph.	1 – 2.5
arom.	3 – 4



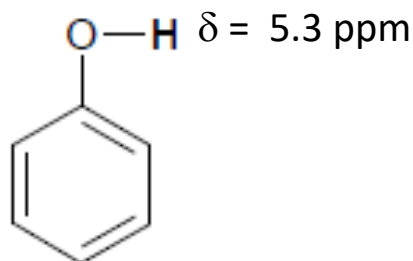
- Il **legame idrogeno** ha un **effetto deschermante** perché sottrae densità elettronica.
- **Maggiore è l'intensità del legame idrogeno maggiore è il chemical shift.** Basse concentrazioni in solvent apolari e alte temperature: sfavoriscono il legame H, il chemical shift diminuisce (e viceversa)

Chemical shift di idrogeni OH

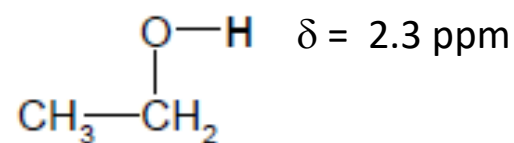
- Gli idrogeni dei gruppi **OH** hanno spostamenti chimici molto diversi in rapporto alla loro relativa acidità e inoltre possono scambiarsi molto rapidamente da una molecola all'altra o col solvente.



acido acetico
pka = 4,8



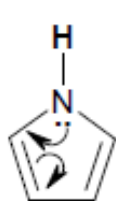
fenolo
pka = 10



etanolo
pka = 17

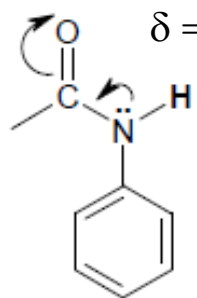
Chemical shift di idrogeni NH

- Anche con i protoni legati all'azoto gli spostamenti chimici aumentano con l'acidità



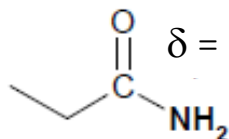
$\delta = 8.5 \text{ ppm}$

pirrolo



$\delta = 8.0 \text{ ppm}$

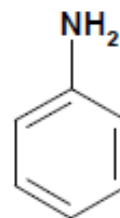
acetanilide



$\delta = 6.2 \text{ ppm}$

propanammide

$\delta = 3.2 \text{ ppm}$



anilina

$\delta = 1.3 \text{ ppm}$



propilammina

Tabelle di Chemical Shift

CAMPO BASSO

DESCHERMO

CAMPO ALTO

SCHERMO

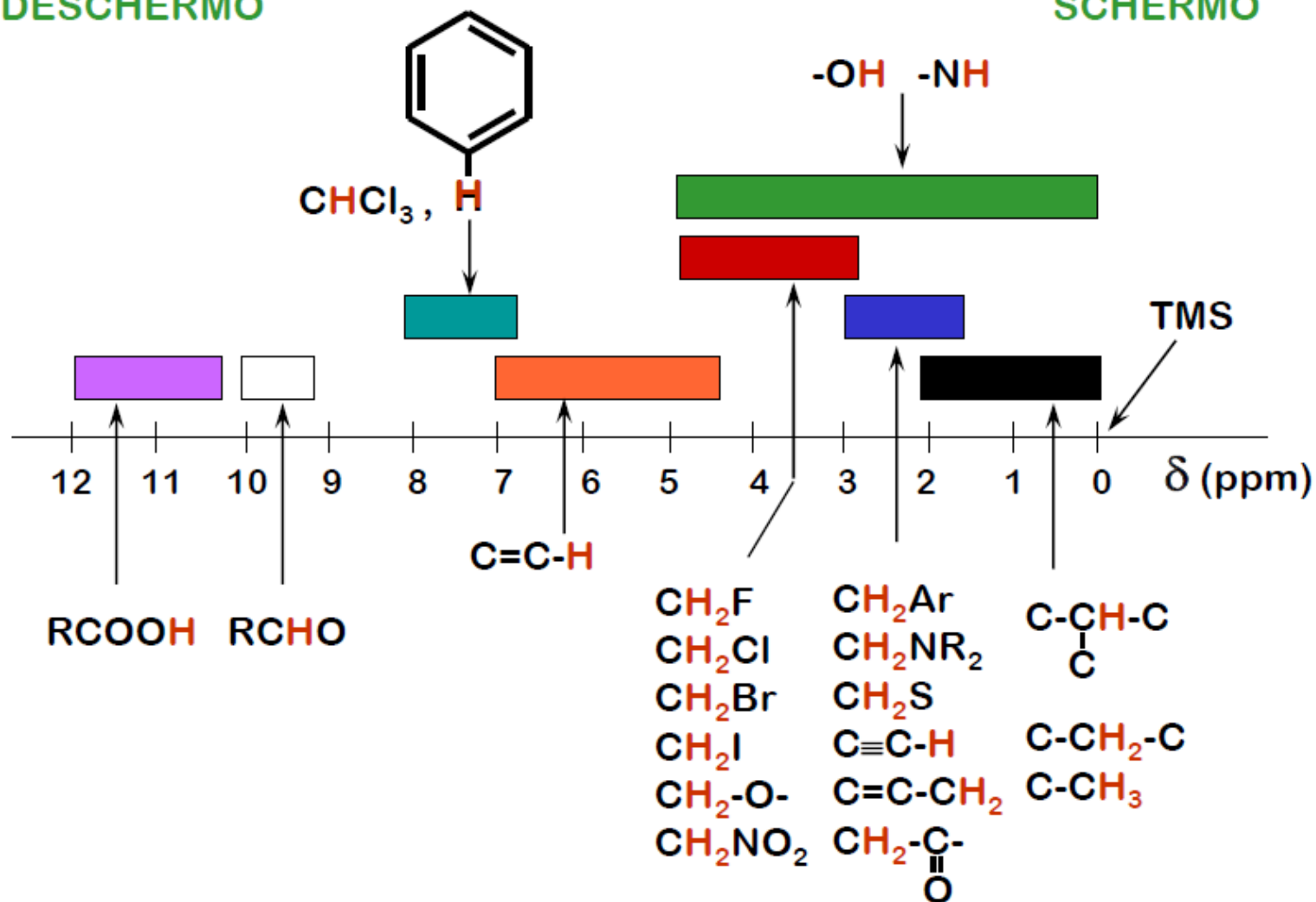
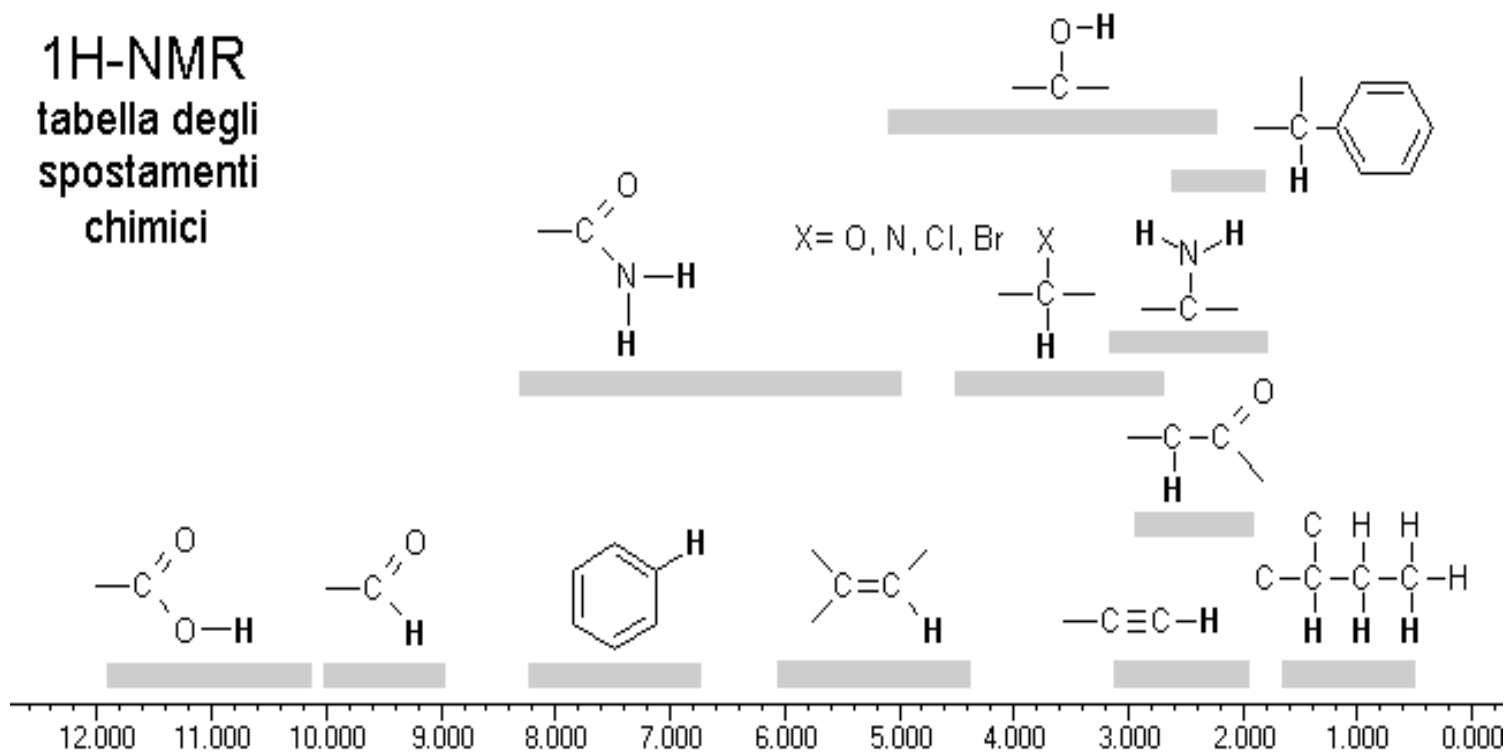


Tabelle di Chemical Shift

¹H-NMR
tabella degli
spostamenti
chimici

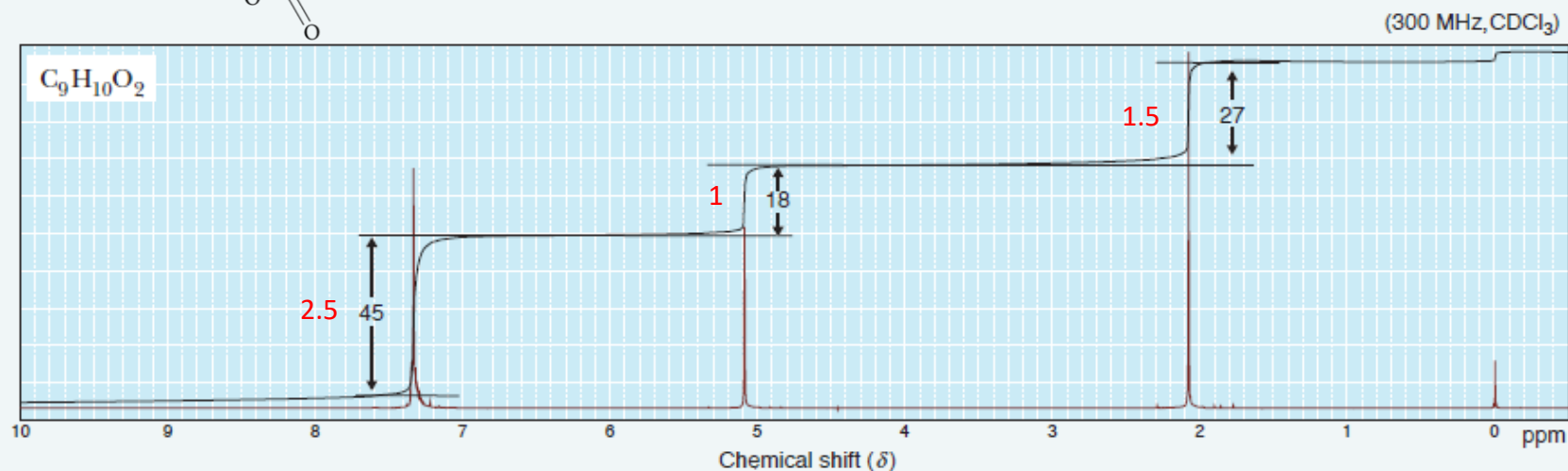
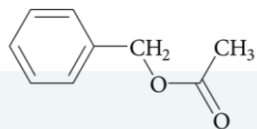


2. Integrazione

Integrazione di un segnale

- **Integrazione** = determinazione dell'area che sta sotto un segnale (sottesa al segnale)
- L'area di un segnale è proporzionale al numero di idrogeni che hanno dato origine al picco stesso

Esempio



Rapporto fra le aree: 2.5 : 1 : 1.5 cioè 5:2:3 che sommati danno i 10 H della molecola.