



SPETTROSCOPIA DI RISONANZA MAGNETICA NUCLEARE:

^1H NMR

Tabella 12.3 Tipi di transizioni energetiche in conseguenza dell'assorbimento di energia in tre diverse regioni dello spettro elettromagnetico

Regione dello spettro elettromagnetico	Frequenza (Hz)	Tipo di spettroscopia	L'assorbimento della radiazione elettromagnetica causa una transizione tra
Radio frequenze	$3 \times 10^7 - 9 \times 10^8$	Risonanza magnetica nucleare	Livelli energetici di spin nucleare
Infrarosso	$1 \times 10^{13} - 1 \times 10^{14}$	Infrarosso	Livelli energetici vibrazionali
Ultravioletto-visibile	$2.5 \times 10^{14} - 1.5 \times 10^{15}$	Ultravioletto-visibile	Livelli energetici elettronici



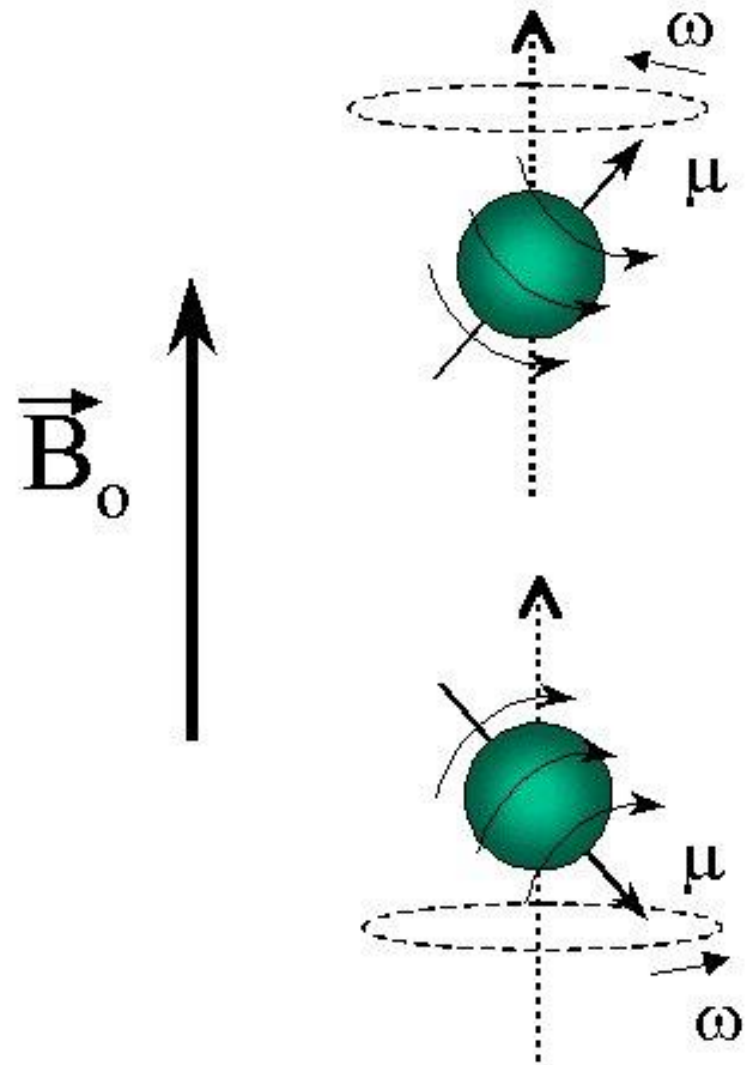
Brown, Foote, Iverson
Chimica Organica, III Ed.
EdiSES

Radio frequenze 30-1200 MHz

Il nucleo è costituito di protoni – con carica positiva – e neutroni.

Quindi, tutti i nuclei possiedono una carica e in alcuni di essi questa carica, ruotando sull'asse nucleare, produce un dipolo magnetico μ .

Se il nucleo viene immerso in un campo magnetico esterno uniforme il nucleo può assumere diverse orientazioni



Stati nucleari di spin: ciascun nucleo che ha **numero di massa (M)** – numero di protoni + neutroni - **e/o numero atomico (N)** – numero di protoni - **dispari è dotato di spin.**

Il **numero di spin I** determina il numero di orientazioni ($2I+1$) che il nucleo può assumere in un campo magnetico esterno uniforme

Tabella 13.1 Numeri quantici di spin e stati di spin permessi per alcuni isotopi degli elementi più comuni presenti nei composti organici

Elementi	^1H	^2H	^{12}C	^{13}C	^{14}N	^{16}O	^{31}P	^{32}S
Numero quantico di spin nucleare (I)	$\frac{1}{2}$	1	0	$\frac{1}{2}$	1	0	$\frac{1}{2}$	0
Numero di stati di spin $2I+1$	2	3	1	2	3	1	2	1



Brown, Foote, Iverson
Chimica Organica, III Ed.
Edises

^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F : M dispari $I = 1/2$

^{12}C , ^{16}O , ^{32}S : M e N (6,8,16) pari $I = 0$

^2H , ^{14}N : M pari, N (1,7) dispari $I = 1$

^{12}C ha una abbondanza del 98,89%

^{13}C ha una abbondanza del 1,11%

^1H 99,985%; ^2H 0,015%

^{18}O 0,1 %; ^{14}N 99,63%;

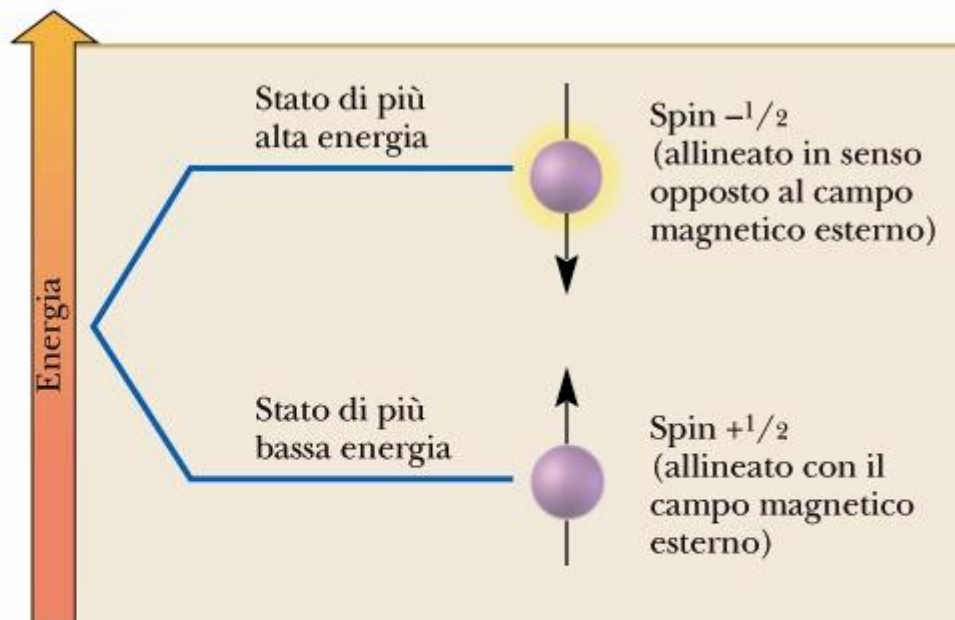
Numeri di protoni	Numero di neutroni	<i>I</i> (numero di spin)
pari	pari	0
dispari	dispari	1 o 2 o 3 o....
pari	dispari	1/2 o 3/2 o 5/2 o..
dispari	pari	1/2 o 3/2 o 5/2 o..

$I = 0$ il nucleo non possiede momento angolare, né momento magnetico: è silente all'NMR.

Scissione di Zeeman

Figura 13.1

I nuclei ^1H e ^{13}C con spin $+\frac{1}{2}$ sono allineati col campo magnetico applicato, B_0 , e sono nel più basso stato di energia; i nuclei con spin $-\frac{1}{2}$ sono allineati in opposizione al campo magnetico applicato e sono al più alto stato di energia.



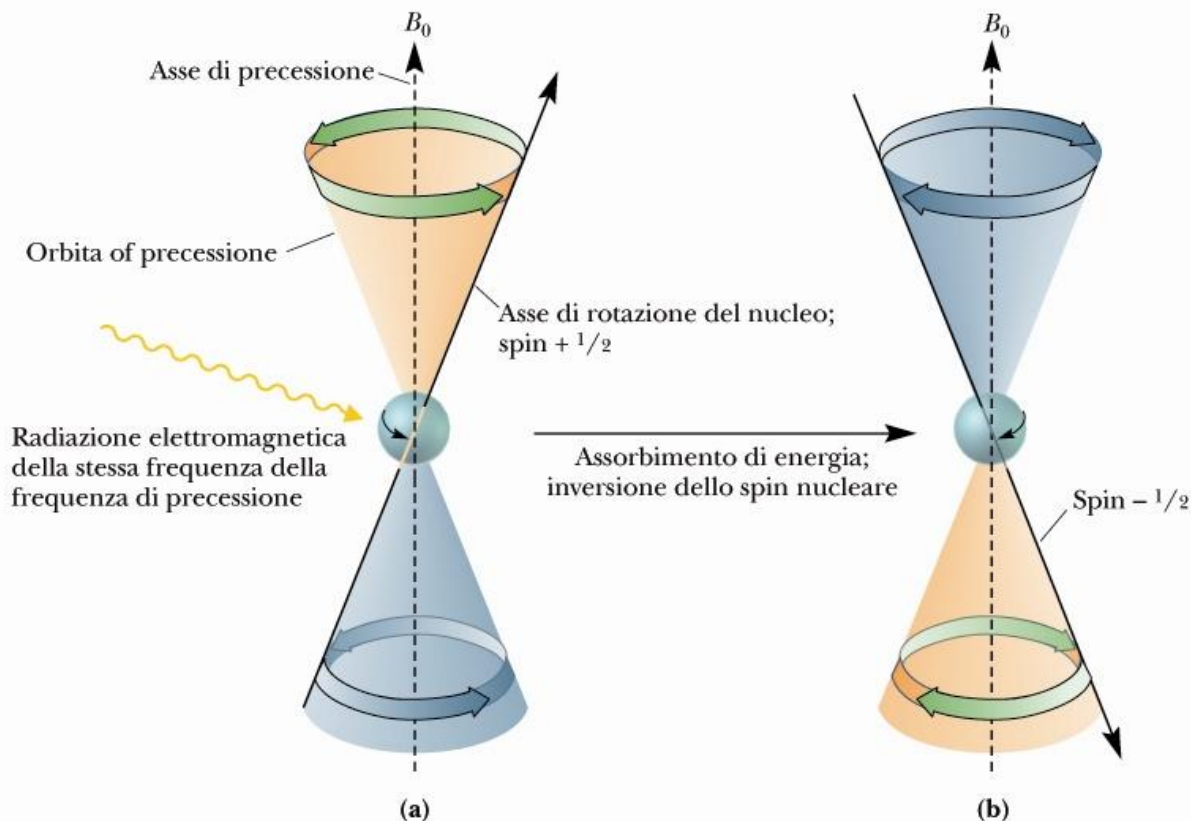


Figura 13.3

L'origine della "risonanza" magnetica nucleare.
 (a) Precessione di un nucleo ruotante attorno al suo asse in presenza di un campo magnetico esterno.
 (b) L'assorbimento della radiazione elettromagnetica ha luogo quando la frequenza della radiazione è uguale alla frequenza di precessione.

Il momento magnetico nucleare μ non è perfettamente allineato col campo, ma continua ad oscillare attorno al campo magnetico applicato B_0 compiendo un moto di precessione simile a quello di una trottola in un campo gravitazionale.

La frequenza alla quale avviene la precessione è nota come **frequenza di Larmor**

$$\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$$

γ = rapporto giromagnetico dipende dal nucleo in esame

Equazione fondamentale dell' NMR

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

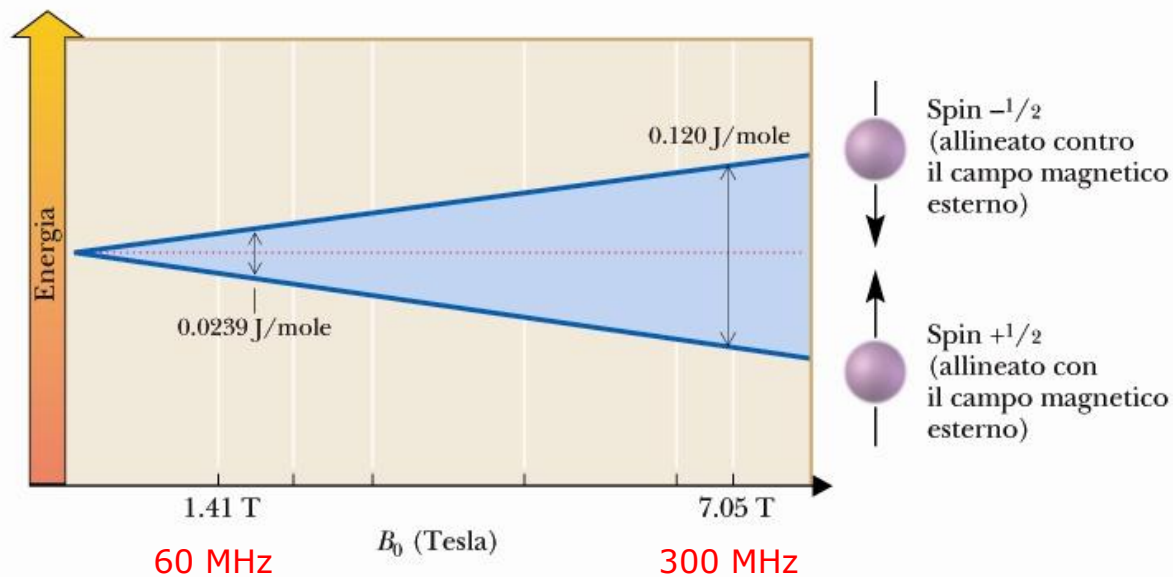


Figura 13.2

La differenza di energia tra stati di spin permessi dei nuclei cresce linearmente con l'intensità del campo magnetico applicato. I valori indicati sono quelli osservati per un nucleo di ^1H .



Brown, Foote, Iverson
Chimica Organica, III Ed.
EdiSES

$$\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$$

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$$

la frequenza di risonanza è direttamente proporzionale all'energia

$$\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$$

B₀ (Tesla)	ν ¹H (MHz)	ν ¹³C (MHz)
1.4093	60	15.087
2.1139	90	22.629
2.3488	100	25.144
4.6975	200	50.288
9.3950	400	100.577
11.744	500	125.720
14.0923	600	150.864
17.616	750	188.580
18.790	800	201.154
21.128	900	226.296

Nucleo	I	μ	γ (10^8 rad/Ts)	ν (MHz)*	Abbondanza isotopica naturale, %
^1H	$1/2$	2.79268	2.675	200.000	99.9844
^{13}C	$1/2$	0.70220	0.673	50.288	1.108
^{14}N	1	0.40358	0.193	14.447	99.635
^{19}F	$1/2$	2.6273	2.518	188.154	100.0
^{31}P	$1/2$	1.1305	1.083	80.961	100.0

*frequenze di risonanza NMR in un campo magnetico applicato di 4.6975 Tesla

$I =$ Numero quantico di spin

$\mu = \gamma I \hbar / 2\pi$ momento magnetico nucleare

$\gamma =$ rapporto giromagnetico dipende dal nucleo in esame

$\nu = \gamma \mathbf{B}_0 / 2\pi$

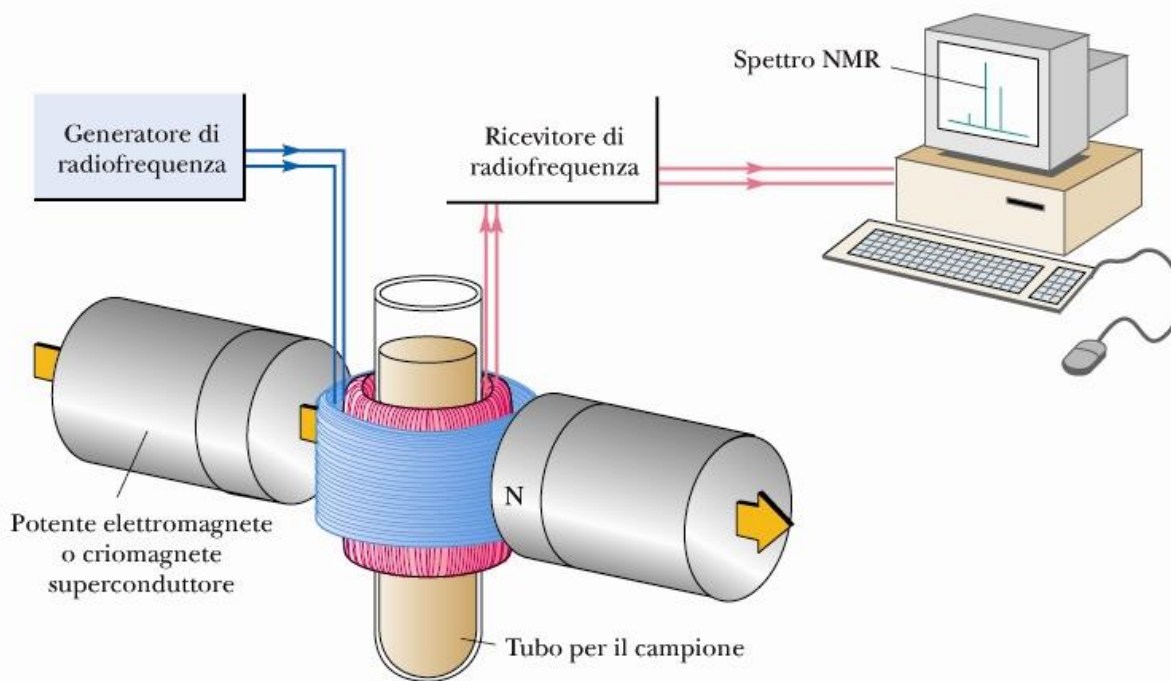
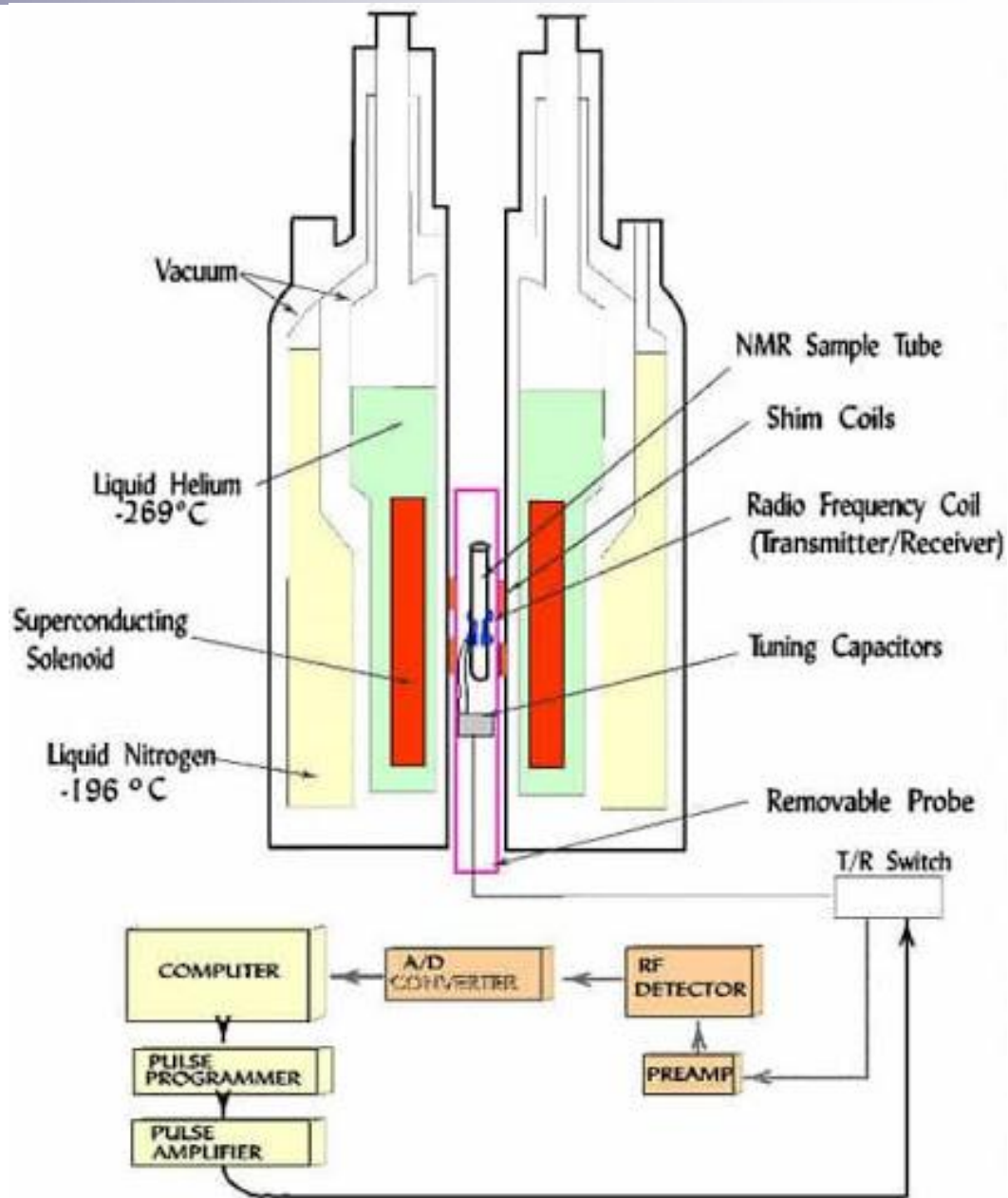


Figura 13.4
Rappresentazione schematica di uno spettrometro di risonanza magnetica nucleare.



Preparazione del campione

Generalmente si opera in soluzione sciogliendo il campione (5-10 mg) in un opportuno solvente (0.6 mL).

Si utilizzano solventi deuterati per non avere interferenze del solvente.

Il solvente più comunemente usato è il CDCl_3 .

Possono essere usati anche acetone- d_6 , benzene- d_6 , metanolo- d_4 e D_2O .

Tutti gli strumenti superiori ai 100 MHz si basano su magneti superconduttori raffreddati ad elio e funzionano con la **tecnica ad impulsi FT (Fourier Transform)**

Attualmente si usano spettrometri FT in cui il campione viene immerso in un campo magnetico intenso ($9.4\text{T} \Rightarrow 400\text{ MHz}$) in modo da avere un elevato potere risolutivo e maggiore sensibilità.

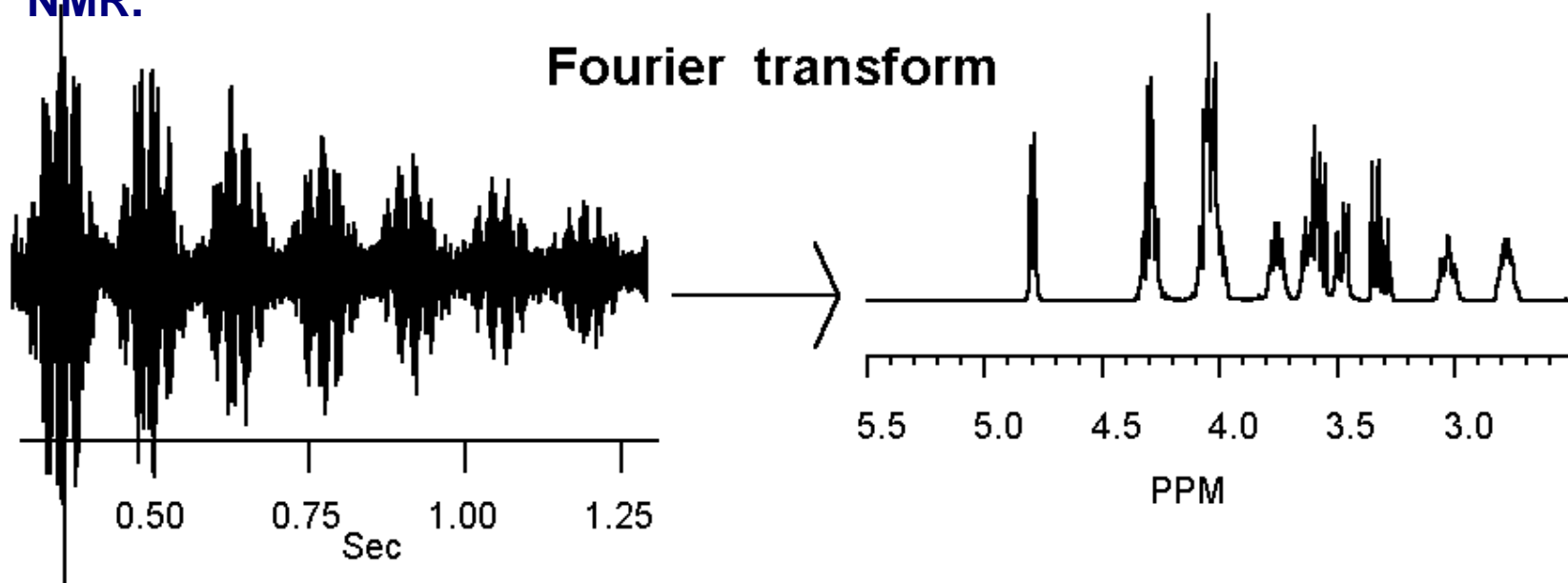
Il campione viene inserito tra le espansioni del magnete e tenuto in rotazione attorno al suo asse ($\sim 15\text{ giri/s}$) per avere un campo omogeneo in tutto il campione.



FT NMR: tutte le frequenze della zona di interesse sono irradiate contemporaneamente

Si opera con la tecnica degli impulsi in un determinato intervallo di tempo. In questo modo si riesce ad irradiare l'intero intervallo di frequenze desiderato.

Al termine dell'impulso i nuclei ritornano allo stato fondamentale emettendo radiofrequenze caratteristiche. Il segnale che si ottiene è il **FID (Free Induction Decay)** il quale viene convertito mediante l'operazione matematica della trasformata di Fourier nello spettro NMR.



CHEMICAL SHIFT

- Fino a questo punto saremmo portati a credere che per ogni tipo di nucleo ci sia UNA SOLA frequenza di risonanza, definita dalla relazione:

$$\nu_1 = \gamma B_0 / 2\pi$$

Se fosse così, l' NMR non sarebbe poi tanto interessante per il chimico.

- Ma, avendo a che fare con molecole e non con nuclei isolati, le frequenze di risonanza sono fortemente influenzate dagli atomi e dagli elettroni vicini al nucleo in esame.

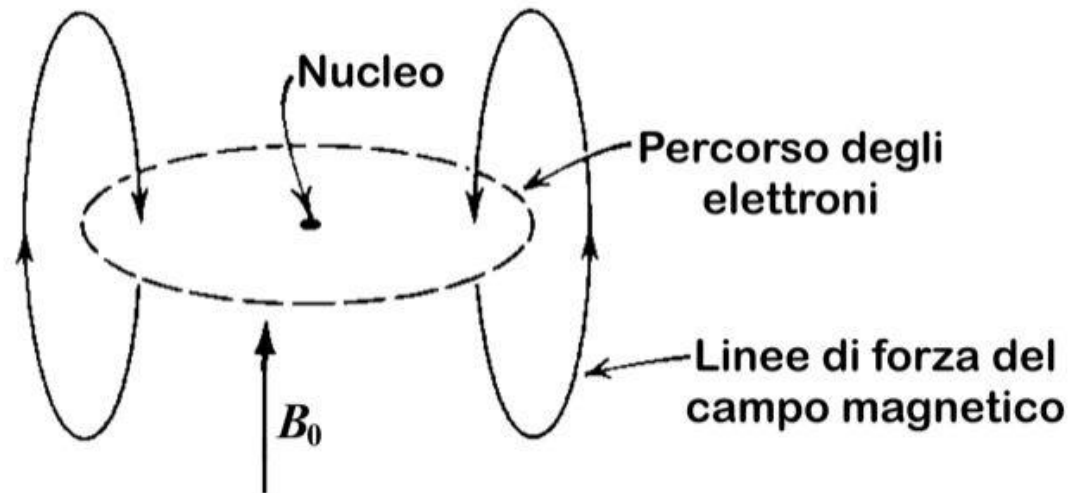
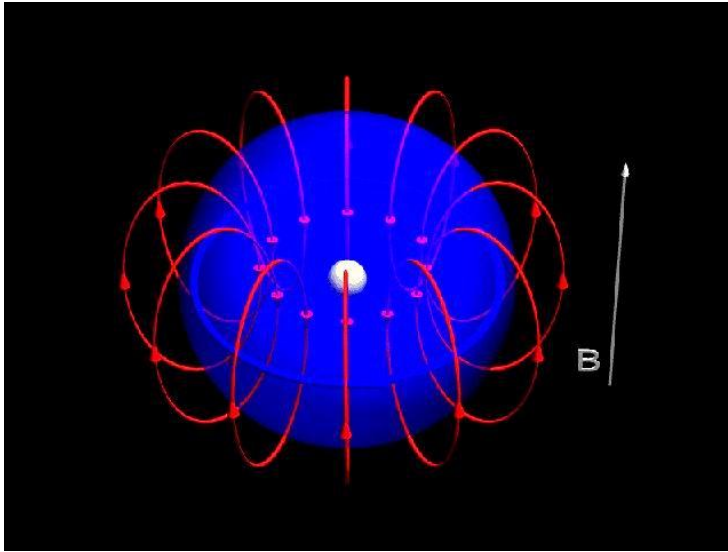
In altri termini: **NUCLEI CON DIVERSO INTORNO CHIMICO HANNO FREQUENZE DI RISONANZA DIVERSE.**

L'importanza dell' NMR non è quindi nell'abilità di differenziare tra diversi elementi, ma tra nuclei che abbiano intorni chimici differenti.

CHEMICAL SHIFT

In una molecola, posta in un campo magnetico B_0 gli H sono circondati da elettroni e la loro circolazione crea un campo magnetico opposto a B_0 e quindi scherma il nucleo. Il grado di schermatura dipende da diversi fattori

⇒ diverse frequenze di risonanza per nuclei in intorni chimici diversi.




il campo magnetico applicato causa un movimento degli elettroni nella nube elettronica, che produce un campo magnetico indotto che scherma il nucleo.

L'effetto schermante è tanto maggiore quanto maggiore è la densità elettronica intorno al nucleo.

Perciò i protoni circondati da una alta densità elettronica risuonano a frequenza inferiore di protoni circondati da una bassa densità elettronica.

$$\nu_{\text{eff}} = \gamma \mathbf{B}_0(1-\sigma)$$

σ costante di schermo



Le differenze di frequenza tra i nuclei, 300-400 Hz, sono dell'ordine di 1 ppm se si confrontano con la frequenza con cui viene irradiato (per es. 400 MHz cioè 400.000 Hz). Si è scelto quindi di riportare la differenza di frequenze che risulta più pratico.

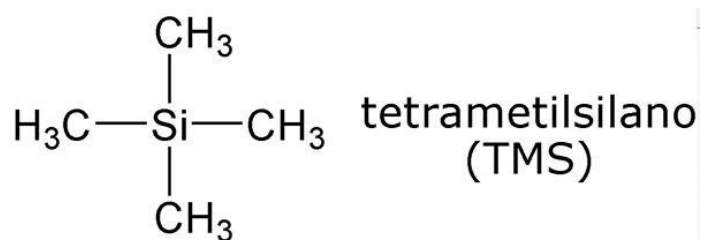
Quello che è collegato alla struttura della molecola non è quindi la frequenza assoluta di risonanza (che dipende dal campo magnetico applicato), ma il **chemical shift**.

Visto che il chemical shift è una differenza di frequenza, è conveniente una frequenza di riferimento rispetto a cui misurare la differenza.

Caratteristiche dello **STANDARD**:

- ⇒ Contenere nuclei magnetici di un solo tipo, con lo stesso intorno elettronico, in modo che il suo spettro NMR consista in una sola linea.
- ⇒ Contenere molti nuclei dello stesso tipo in modo da avere un segnale intenso anche quando è in piccola quantità.
- ⇒ Cadere in una regione dello spettro lontana.
- ⇒ Essere chimicamente inerte.

Come frequenza di riferimento si è scelta la frequenza di risonanza del tetrametilsilano (TMS)



12 H equivalenti ⇒ unico segnale

$$\text{Chemical shift (Hz)} = \nu - \nu_{\text{TMS}}$$

La scala dei δ , unità di misura del chemical shift

Per rendere il chemical shift indipendente da B_0 si usa la scala dei δ , definita come nell'equazione di seguito riportata.

La differenza di frequenza è divisa per la frequenza assoluta, e poiché entrambe queste grandezze sono proporzionali a B_0 , il loro rapporto è indipendente da B_0 .

Il fattore 10^6 è usato perché le variazioni di frequenza di risonanza sono molto piccole rispetto alle frequenze stesse.

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{TMS}}}{\nu} \cdot 10^6$$

La scala dei δ : esempio

Consideriamo per esempio un protone che, in uno spettrometro in cui i protoni risuonano a 300 MHz, ha un chemical shift di 390 Hz.

Lo stesso protone, in uno spettrometro con B_0 maggiore, in cui i protoni risuonano a 500 MHz, avrà un chemical shift di 650 Hz.

Se usiamo la scala dei δ , vediamo che in entrambi i casi il chemical shift del protone sarà di 1.3 ppm.

Spettrometro a 300 MHz:

$$\nu - \nu_{\text{TMS}} = 300\,000\,390 \text{ Hz} - 300\,000\,000 \text{ Hz} = 390 \text{ Hz}$$

Spettrometro a 500 MHz:

$$\nu - \nu_{\text{TMS}} = 500\,000\,650 \text{ Hz} - 500\,000\,000 \text{ Hz} = 650 \text{ Hz}$$

$$\delta = \frac{390 \text{ Hz}}{300 \text{ MHz}} \cdot 10^6 = \frac{390 \text{ Hz}}{300 \cdot 10^6 \text{ Hz}} \cdot 10^6 = 1.3 \text{ ppm}$$

$$\delta = \frac{650 \text{ Hz}}{500 \text{ MHz}} \cdot 10^6 = \frac{650 \text{ Hz}}{500 \cdot 10^6 \text{ Hz}} \cdot 10^6 = 1.3 \text{ ppm}$$

Per uniformità nel riportare i dati NMR è stata introdotta l'unità "chemical shift" (δ) espressa in ppm (unità adimensionale)

$$\delta = \frac{\nu_A - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_0} 10^6$$

$$\delta = \frac{390 \text{ Hz}}{300 \times 10^6 \text{ Hz}} 10^6 = 1.3 \text{ ppm}$$

ν_A è la frequenza a cui risuona il protone in esame

ν_{TMS} è la frequenza a cui risuona il TMS

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.

Il chemical shift protonico

La maggior parte dei protoni di una molecola organica risuonano in un intervallo di 10 ppm, tra δ 0 e δ 10.

Il principale fattore che determina il chemical shift di un protone è la densità elettronica del relativo idrogeno: atomi elettronegativi legati nelle vicinanze dell'idrogeno riducono la sua densità elettronica, e quindi l'effetto schermante degli elettroni, per cui il chemical shift aumenta.

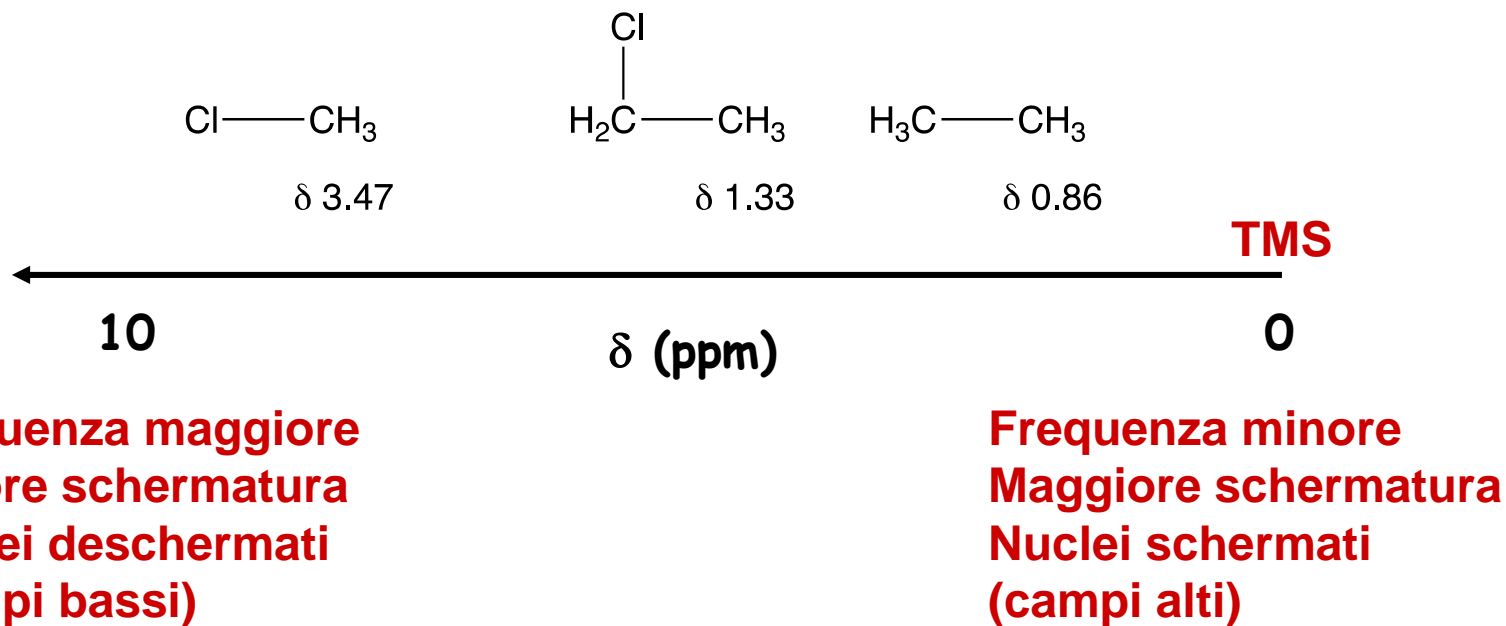
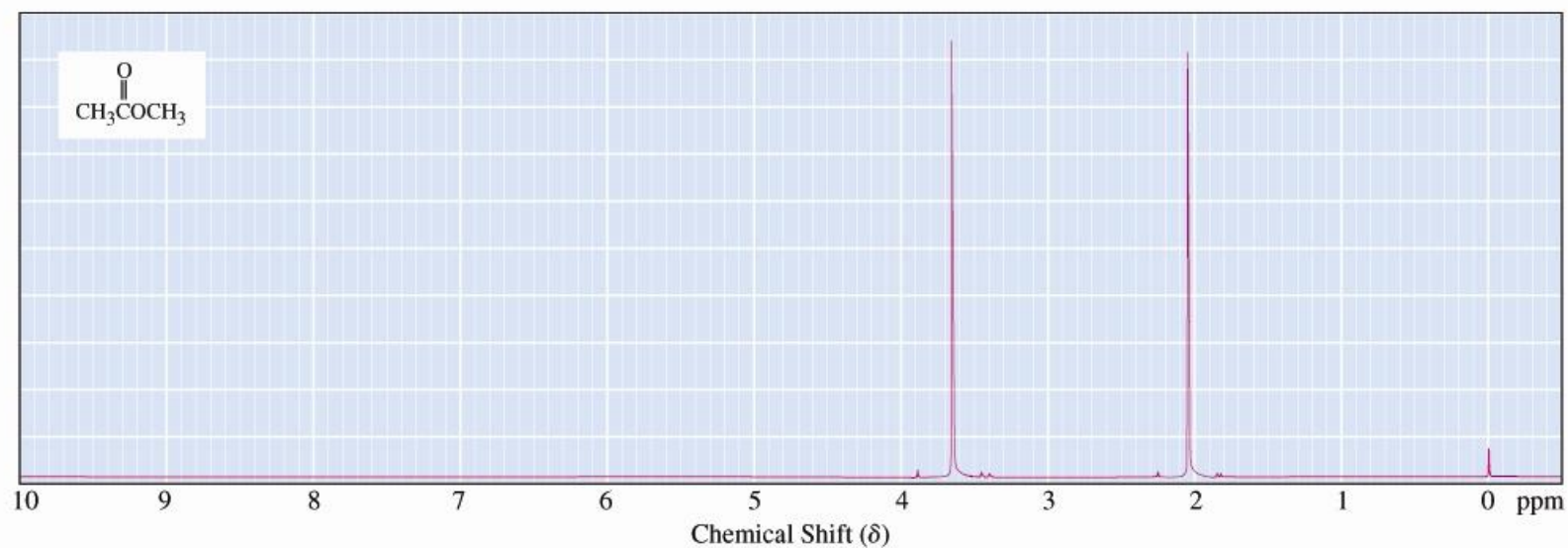


Figura 13.5
Spettro ^1H -NMR dell'acetato di metile.



I tre idrogeni del metile sono equivalenti

Il chemical shift protonico

I protoni olefinici (legati a carboni sp^2) hanno chemical shift molto più alto dei protoni legati a carboni sp^3 , con valori tipici di δ 5-6.

Questo può essere spiegato in base alla maggiore elettronegatività dei carboni sp^2 , che riduce la densità elettronica sugli idrogeni olefinici.

Questa spiegazione però non è sufficiente, poiché i protoni degli alchini, che sono legati a carboni sp ancora più elettronegativi, risuonano invece a δ 2-3.

La densità elettronica sul protone non è quindi l'unico effetto che influenza il chemical shift.

INTENSITA' DEL SEGNALE

L'area sottesa ad un segnale di risonanza è proporzionale al numero dei nuclei che danno origine a tale segnale

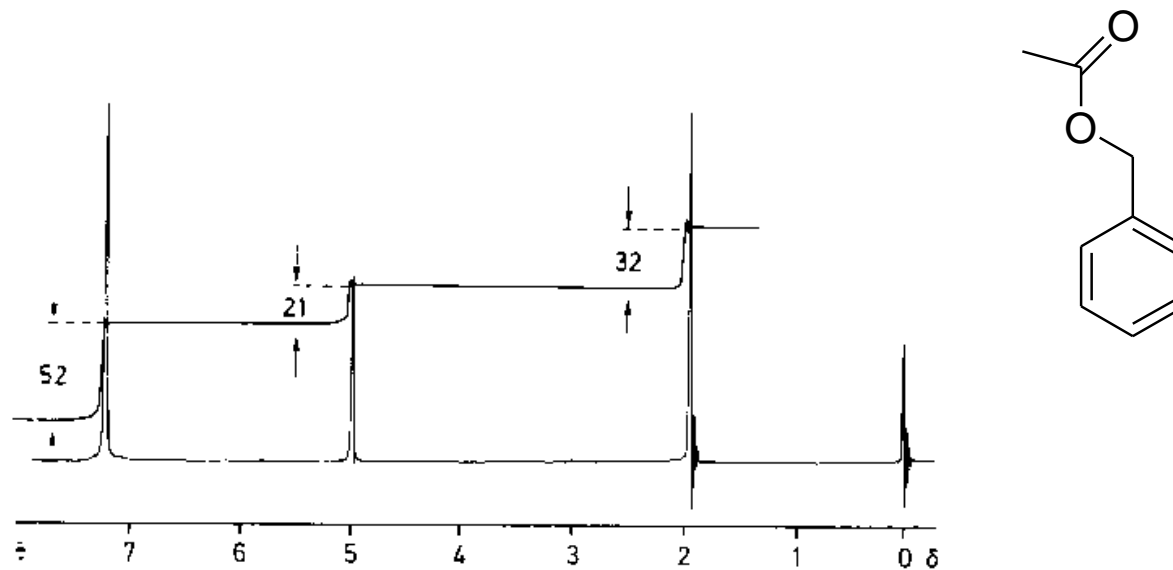


Figure 2.4 Proton magnetic resonance spectrum of benzyl acetate with integration; step heights indicated in millimetres

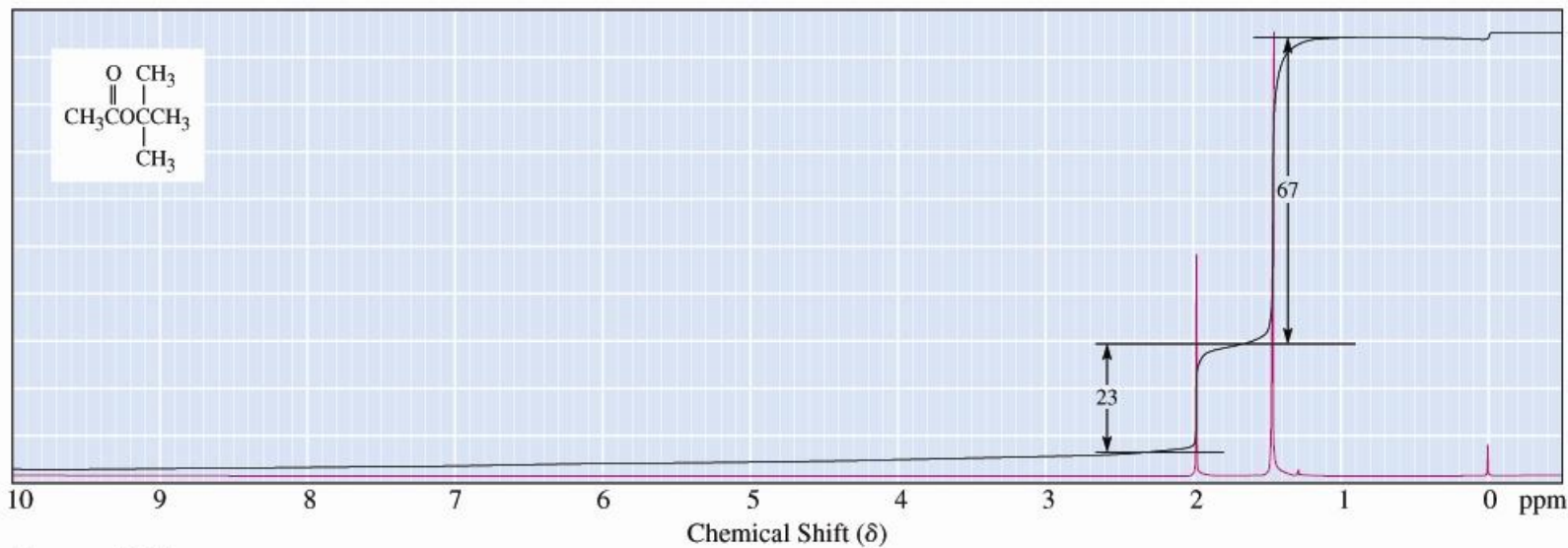
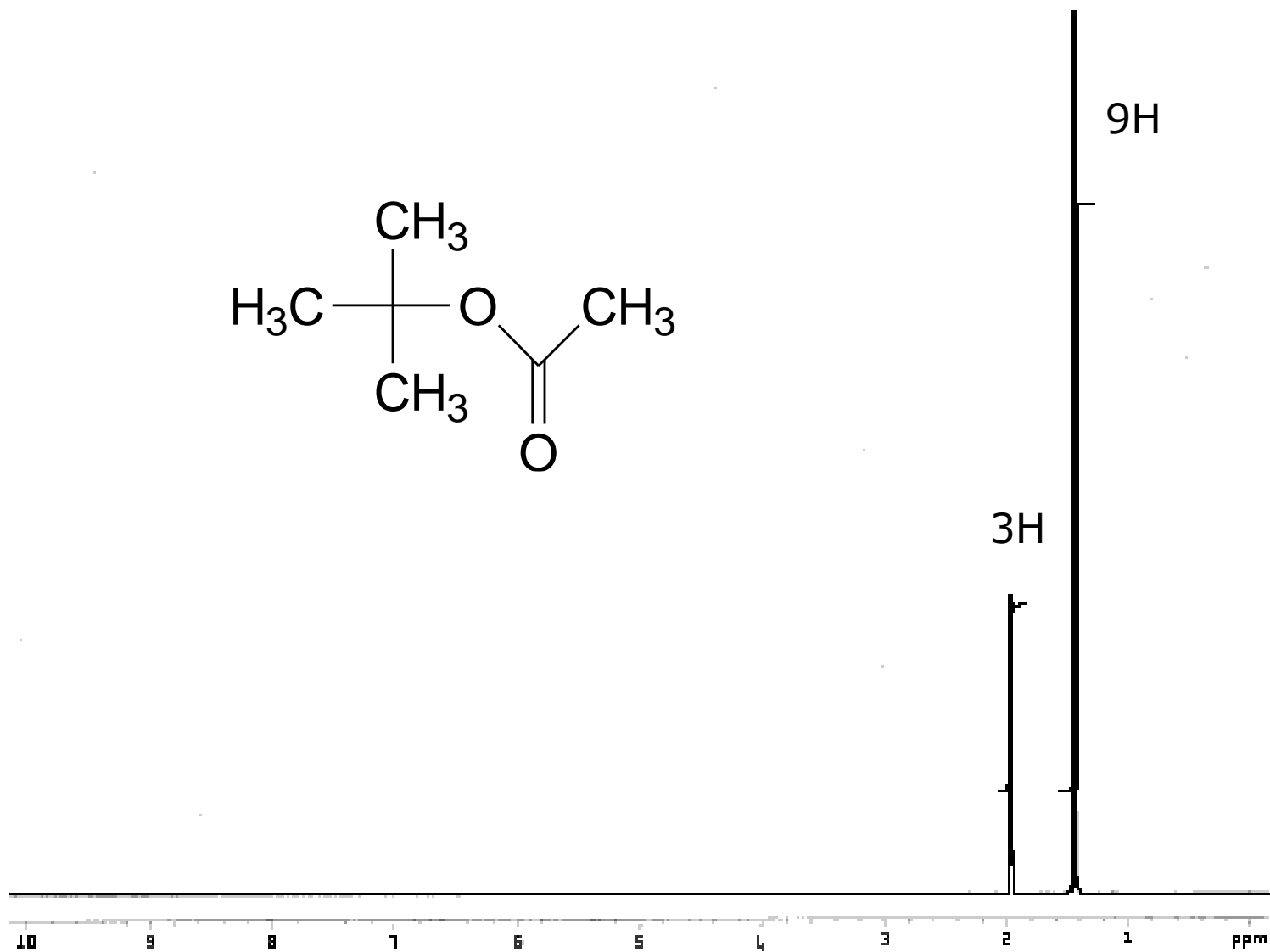
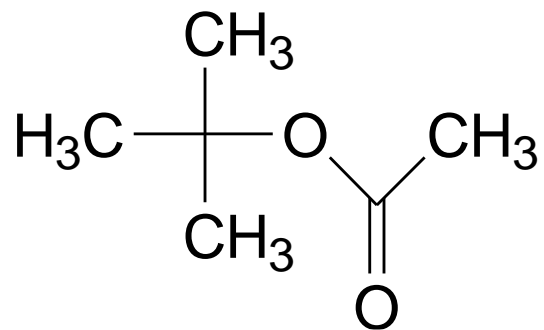



Figura 13.7

Spettro $^1\text{H-NMR}$ dell'acetato di *terz*-butile nel quale è presente l'integrale dei picchi. La somma totale degli scalini presenti è di 90 divisioni sulla carta dello spettro corrispondente a 12 idrogeni, 9 di un gruppo e 3 di un altro.



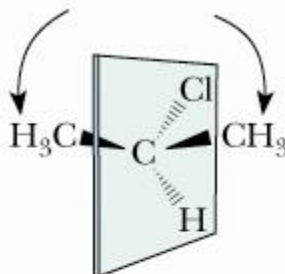


Equivalenza Chimica : due nuclei sono chimicamente equivalenti (o isocroni) se hanno la stessa frequenza di risonanza.

Due nuclei sono equivalenti se sono **INTERSCAMBIABILI** attraverso una qualsivoglia operazione di simmetria o mediante un processo chimico rapido.

Equivalenza chimica

un insieme di sei
idrogeni metilici
equivalenti



Piano di simmetria

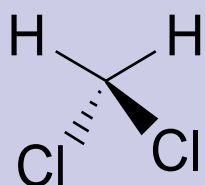
Figura 13.6

Struttura del 2-cloropropano che mostra il piano di simmetria che rende i due gruppi metilici e, conseguentemente, i sei atomi H, equivalenti.

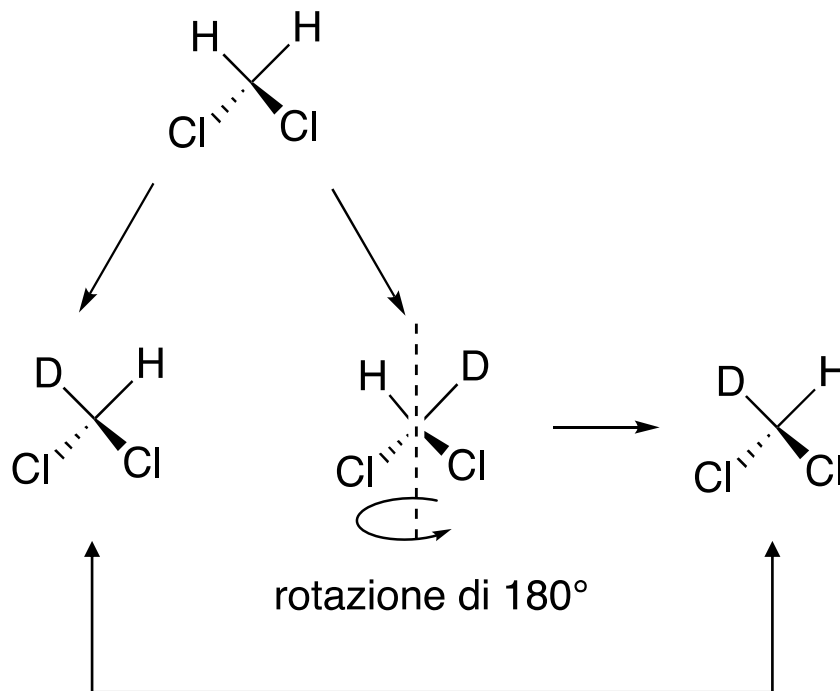


Brown, Foote, Iverson
Chimica Organica, III Ed.
EdiSES

Equivalenza chimica

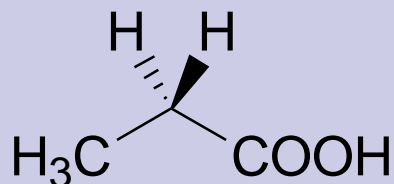


Protoni omotopici interscambiabili attraverso un'operazione C_2 (rotazione di 180° intorno ad un'asse). Se uno o l'altro dei due protoni viene sostituito ad es. con D, ottengo la stessa molecola. Questi protoni sono isocroni, **hanno lo stesso chemical shift**.



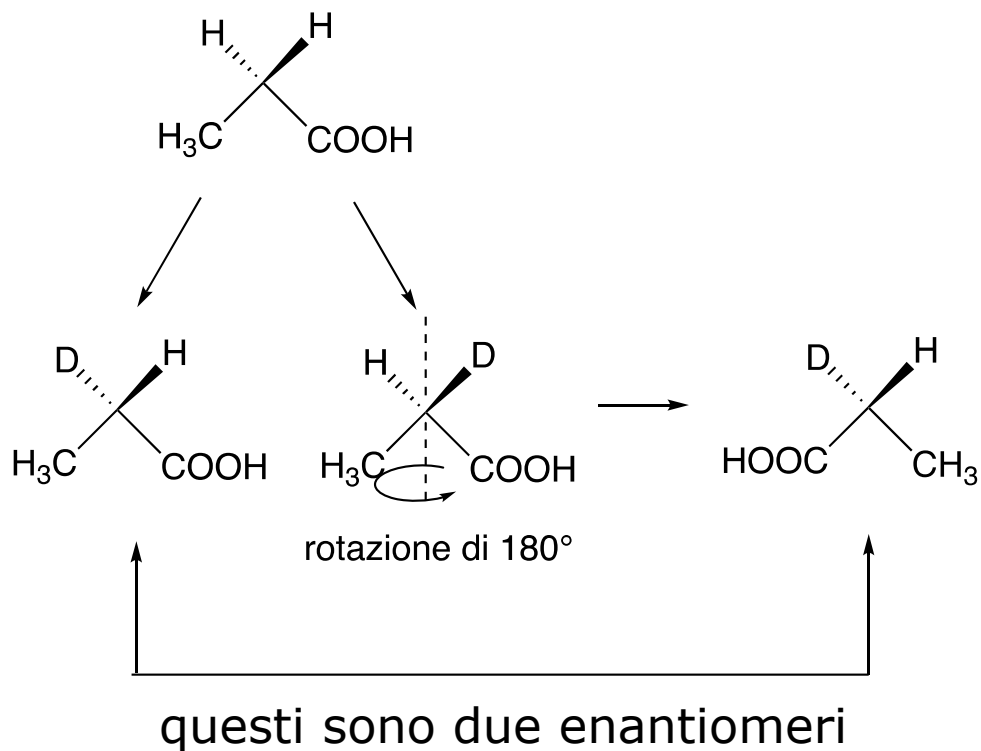
queste due strutture sono identiche, sono la stessa molecola

Equivalenza chimica

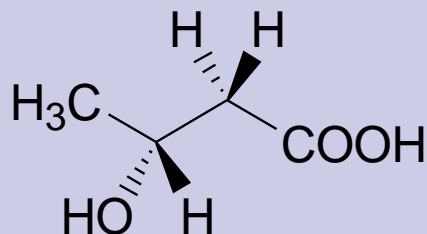


Protoni enantiotopici interscambiabili attraverso un'operazione σ (riflessione attraverso un piano di simmetria). Se uno o l'altro dei due protoni viene sostituito ad es. con D, ottengo due enantiomeri.

Anche questi protoni hanno lo stesso chemical shift.



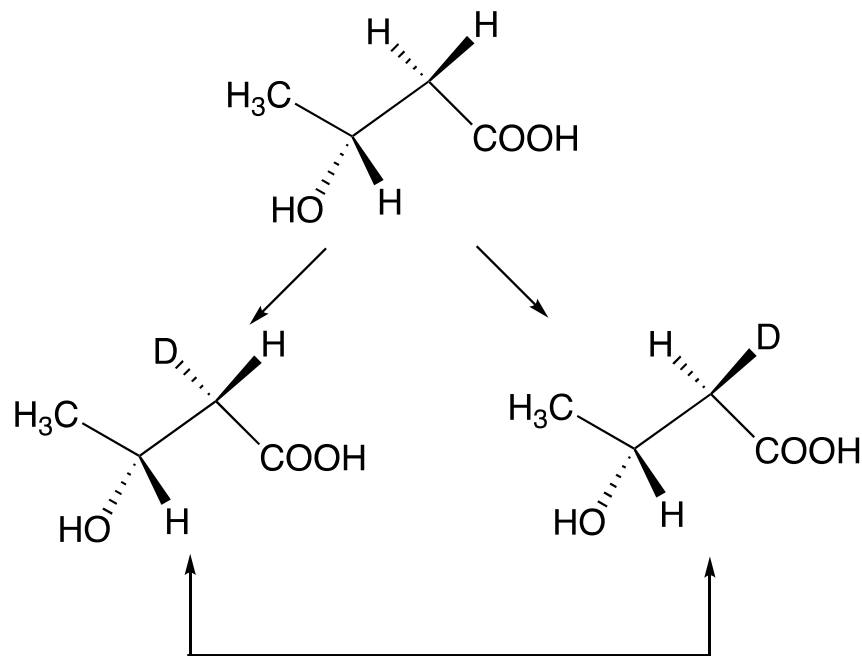
Equivalenza chimica



Protoni diastereotopici non possono essere scambiati in virtù di un elemento di simmetria. **Ciascuno possiede un proprio spostamento chimico** – se si eccettua una sovrapposizione casuale.

I protoni diastereotopici geminali accoppiano tra loro.

Se uno o l'altro dei due protoni viene sostituito ad es. con D, ottengo due diastereoisomeri

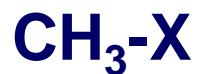


questi sono due diastereoisomeri

FATTORI CHE INFLUENZANO IL CHEMICAL SHIFT

- ⇒ **Elettronegatività degli atomi adiacenti**
- ⇒ **Ibridizzazione degli atomi adiacenti**
- ⇒ **Induzione magnetica dovuta ad un sistema di elettroni π adiacente**

Un C ibridizzato sp^2 è più elettronegativo di uno sp^3 (ha maggiore carattere s)



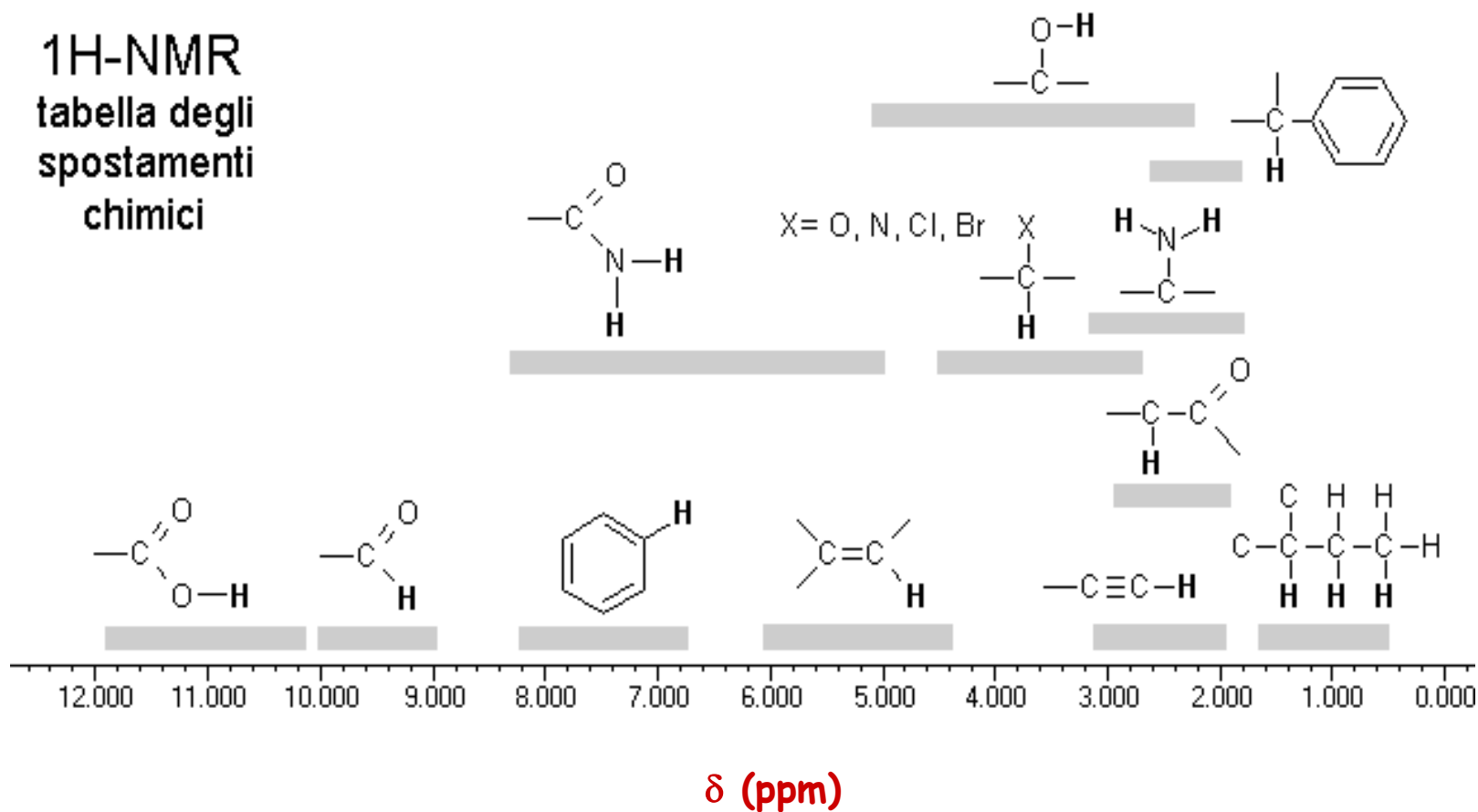
All' aumentare dell' elettronegatività di X aumenta il chemical shift, ma l' effetto diminuisce all' aumentare della distanza.

CH ₃ -X	Elettronegatività di X	δ
CH ₃ F	4.0	4.26
CH ₃ OH	3.5	3.47
CH ₃ Cl	3.1	3.05
CH ₃ Br	2.8	2.68
CH ₃ I	2.5	2.16
(CH ₃) ₄ C	2.1	0.86
(CH ₃) ₄ Si	1.8	0.00

INTERVALLI DI CHEMICAL SHIFT PROTONICI DELLE PRINCIPALI CLASSI DI COMPOSTI ORGANICI

Tipo di ^1H	δ	Tipo di ^1H	δ
RCH_3	0.9	$\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{OCH}_3$	3.7-3.9
RCH_2R	1.2-1.4	$\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{OCH}_2\text{R}$	4.1-4.7
R_3CH	1.4-1.7	RCH_2I	3.1-3.3
$\text{R}_2\text{C}=\text{CRCHR}_2$	1.6-2.6	RCH_2Br	3.4-3.6
$\text{RC}\equiv\text{CH}$	2.0-3.0	RCH_2Cl	3.6-3.8
ArCH_3	2.2-2.5	RCH_2F	4.4-4.5
ArCH_2R	2.3-2.8	$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	4.6-5.0
ROH	0.5-6.0	$\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$	5.0-5.7
RCH_2OH	3.4-4.0	ArH	6.5-8.5
RCH_2OR	3.3-4.0	$\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{H}$	9.5-10.1
R_2NH	0.5-5.0	$\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{OH}$	10-13
$\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3$	2.1-2.3		
$\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{R}$	2.2-2.6		

1H-NMR tabella degli spostamenti chimici



EFFETTO DELL' IBRIDIZZAZIONE SUL CHEMICAL SHIFT

Tipo di ^1H	δ
$\text{RCH}_3, \text{R}_2\text{CH}_2, \text{R}_3\text{CH}$	0.8-1.7
$\text{R}_2\text{C}=\text{C}(\text{R})\text{CHR}_2$	1.6-2.6
$\text{RC}\equiv\text{CH}$	2.0-3.0
$\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}, \text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	4.6-5.7
RCHO	9.5-10.1

Composti organici contenenti legami π

Alcheni 4.5-6.0 ppm

Alchini 2.0-3.0 ppm

Aromatici 6.0-8.0 ppm

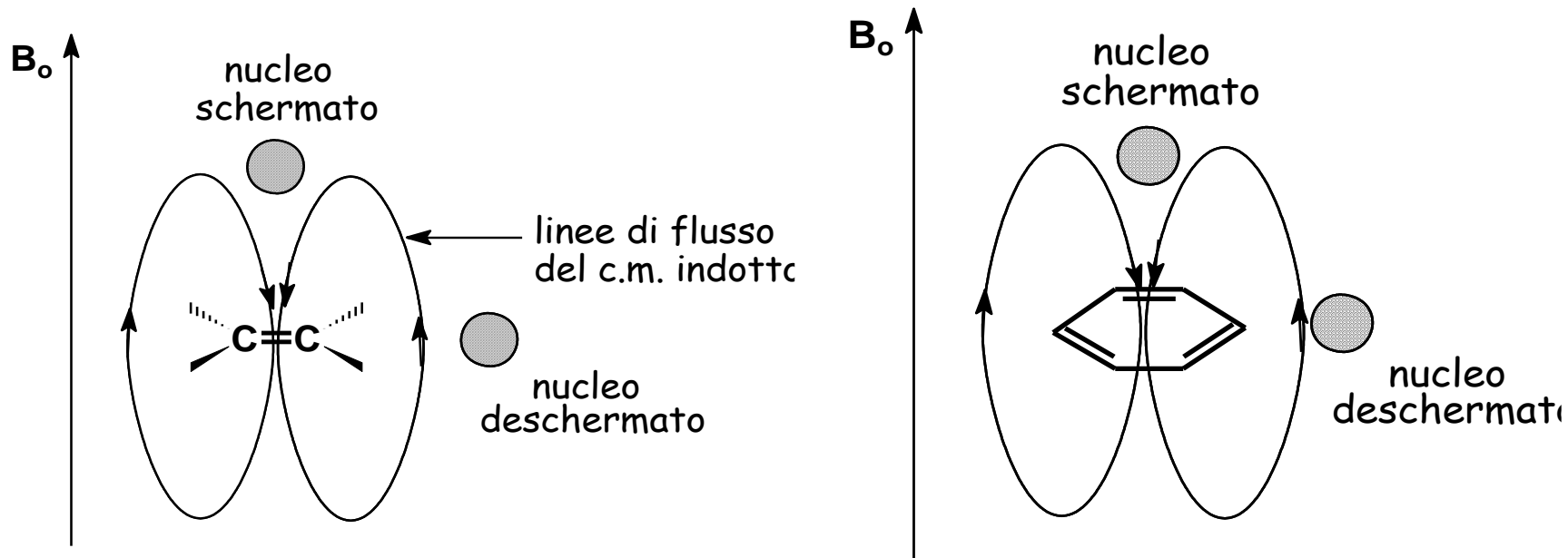
Aldeidi (9.0-10.0 ppm)

Lo schermaggio e il deschermaggio dipendono dall'orientazione della molecola rispetto al campo magnetico esterno.

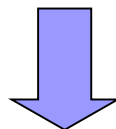
Per composti insaturi lo spazio è suddiviso in regioni caratterizzate da campi magnetici più intensi o meno intensi.

Nei composti aromatici si ha un elevato deschermaggio a causa della struttura ciclica (corrente d'anello) che produce un campo magnetico indotto particolarmente intenso.

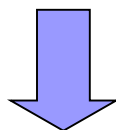
ANISOTROPIA DIAMAGNETICA



Gli H sono esposti ad un campo che è la somma di B_0 e B_i : $B_{\text{eff}} = B_0 + B_i$



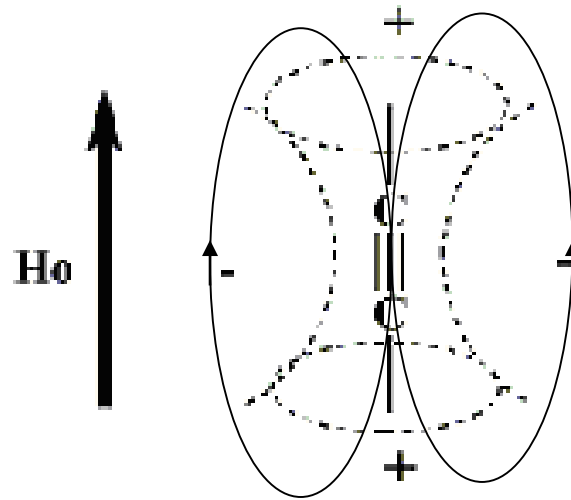
La frequenza di risonanza sarà maggiore



effetto deschermante

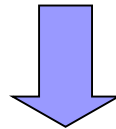
ANISOTROPIA DIAMAGNETICA

nucleo schermato

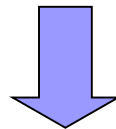


nucleo schermato

Gli H sono esposti ad un campo che è inferiore a B_0 : $B_{\text{eff}} = B_0 - B_i$

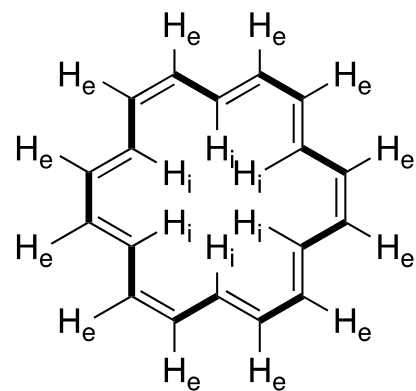


La frequenza di risonanza sarà inferiore

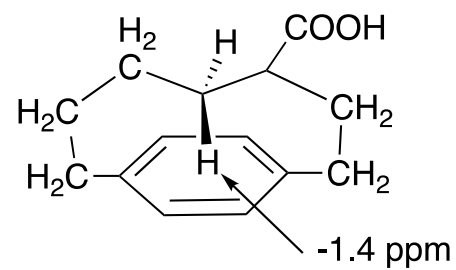


effetto schermante

Esempi

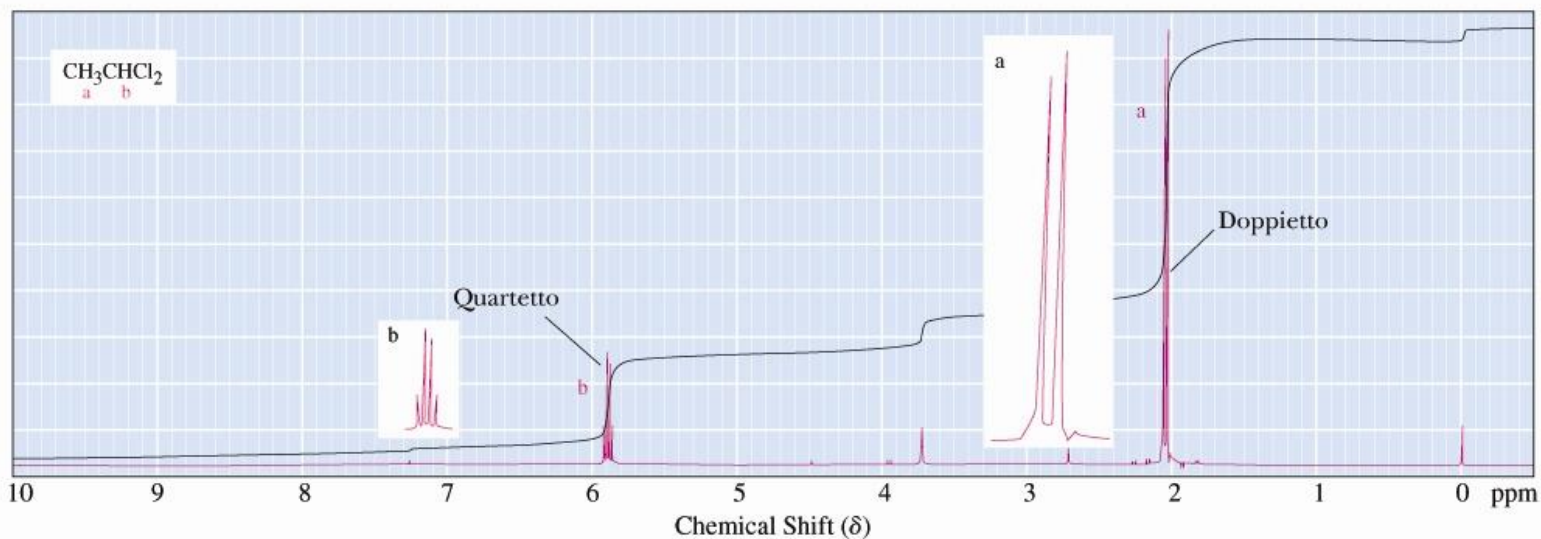
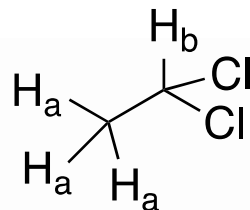


H_i -1.8 ppm
 H_e 8.9 ppm



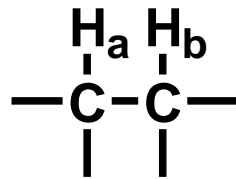
molteplicità

Figura 13.12
Spettro $^1\text{H-NMR}$ dell'1-1-dicloroetano



MOLTEPLICITA' – accoppiamento spin-spin

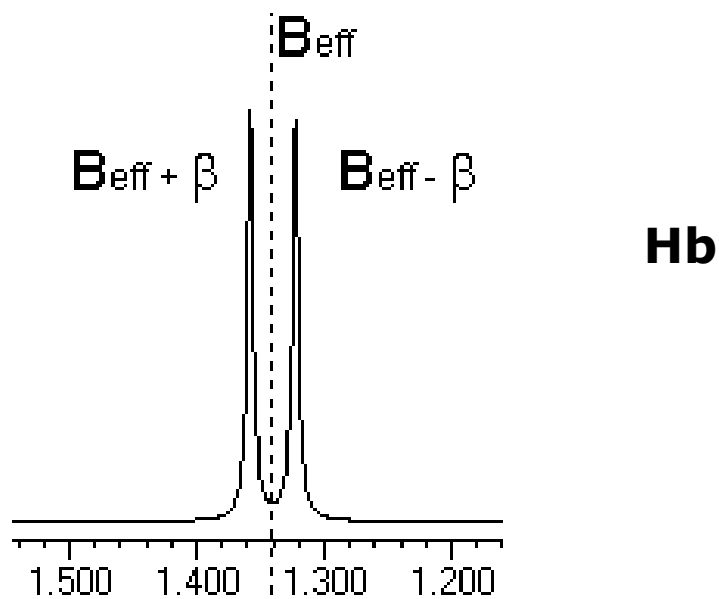
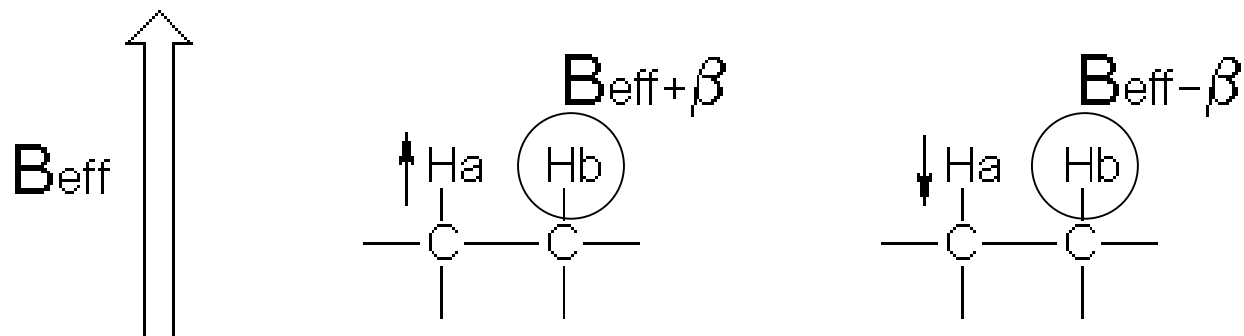
Il fenomeno responsabile della molteplicità del segnale è detto **accoppiamento spin-spin** ed è dovuto all'influenza sul campo magnetico di cui risente il nucleo in esame dell'orientazione degli spin degli altri nuclei nelle immediate vicinanze.



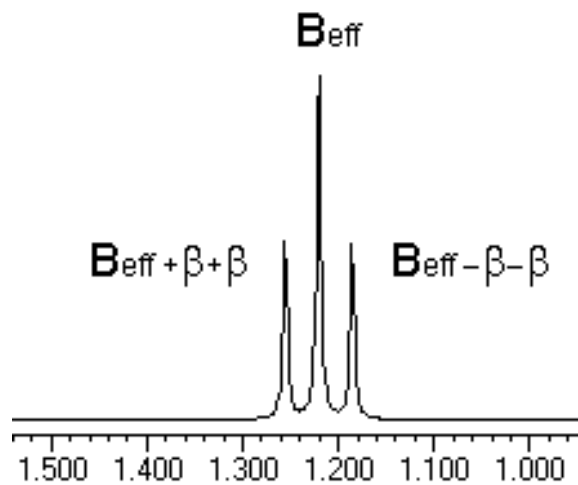
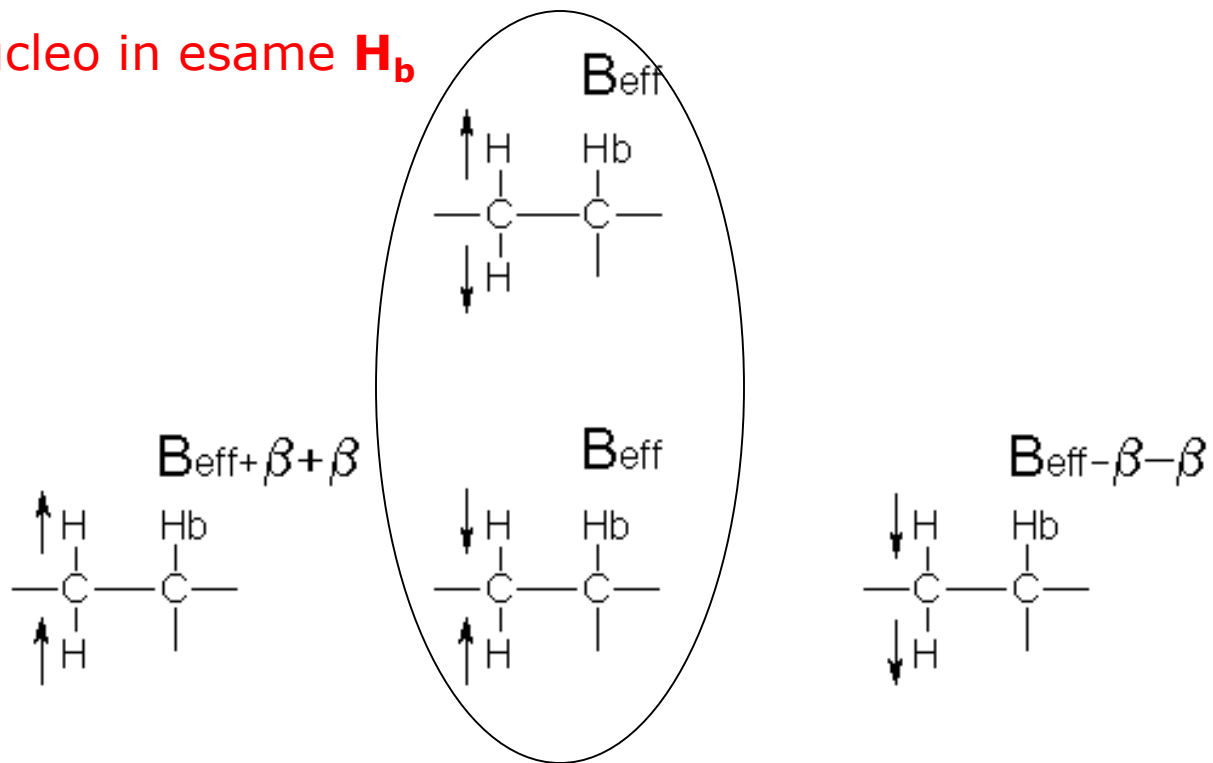
Il segnale di H_b è influenzato dal fatto che lo spin di H_a sia allineato con o o in direzione opposta al campo magnetico esterno.

Il risultato dell'accoppiamento è una suddivisione del segnale in due picchi, e si presenterà come un *doppietto*.

nucleo in esame **H_b**

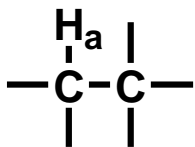


nucleo in esame H_b

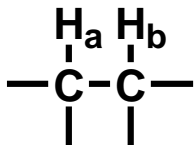


1:2:1

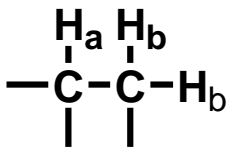
Molteplicità del segnale di H_a in presenza di H_b



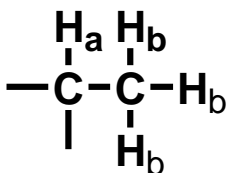
singoletto



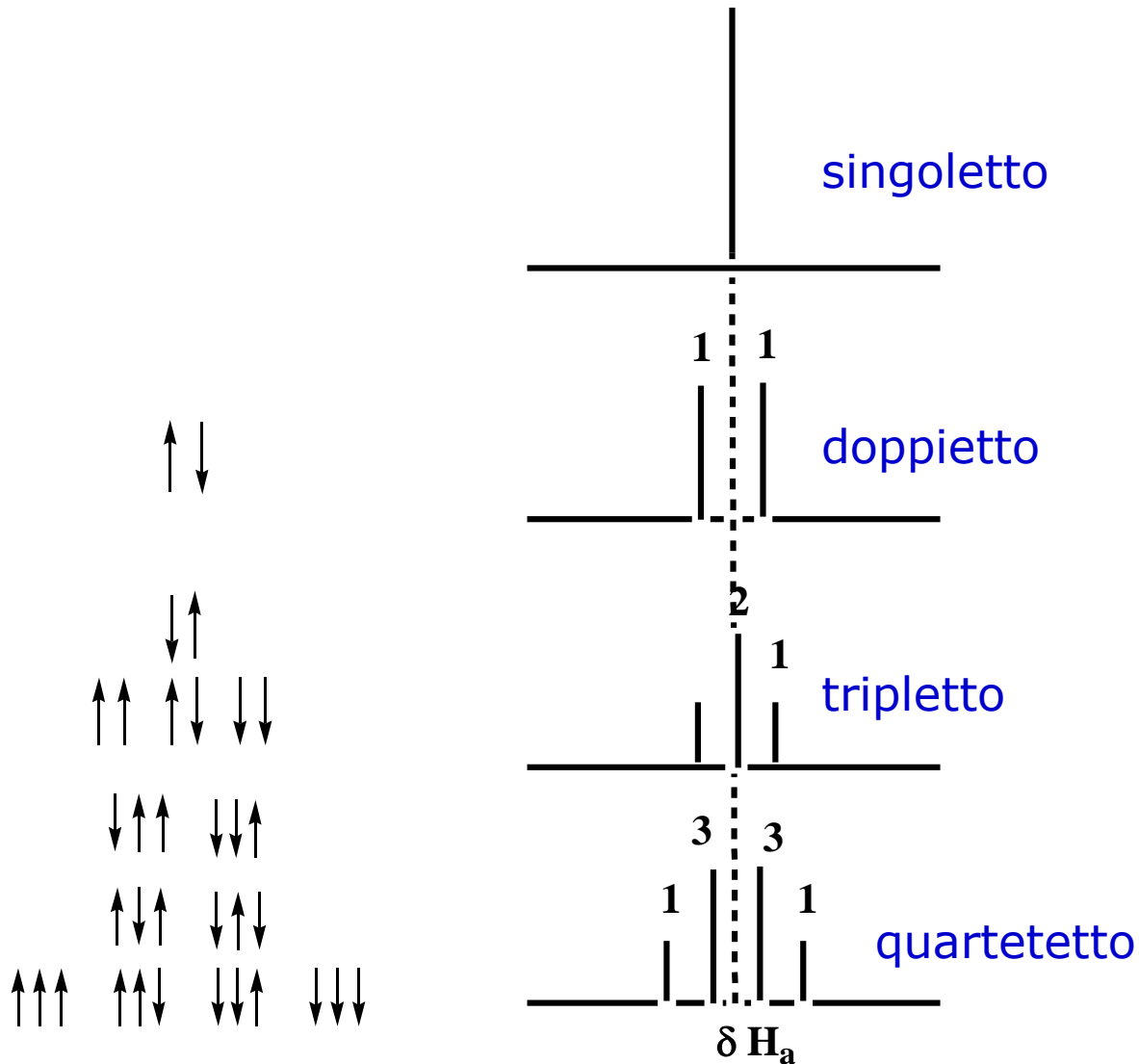
doppietto



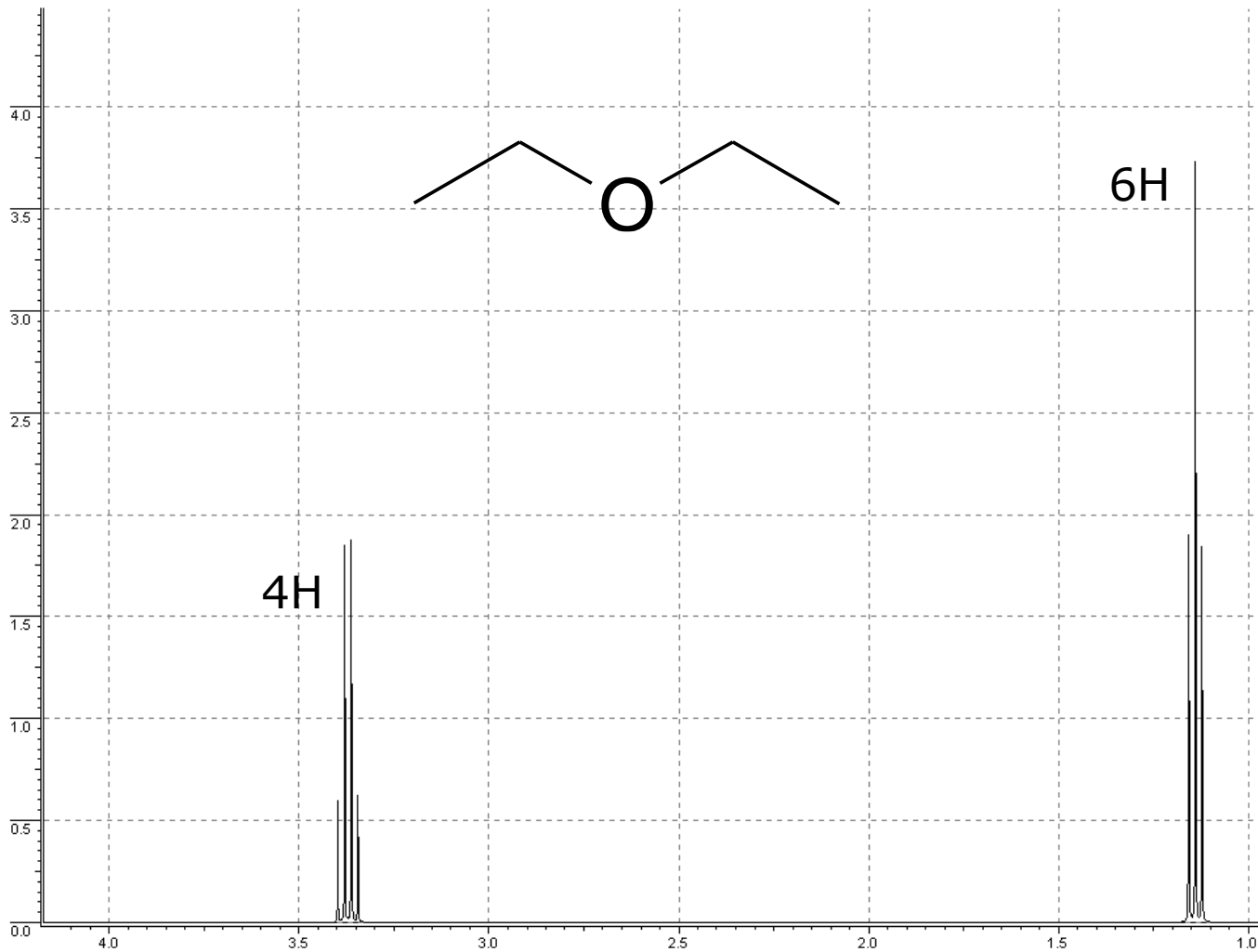
tripletto



quartetto



Molteplicità del segnale NMR

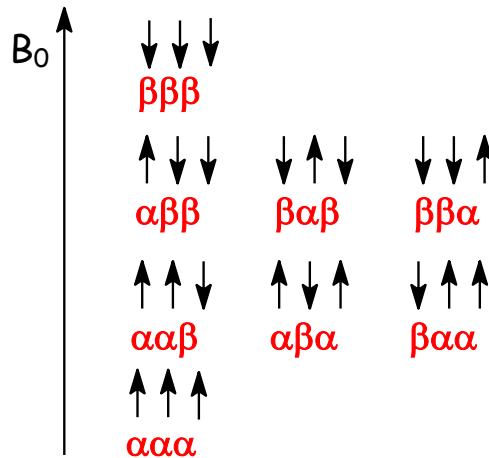
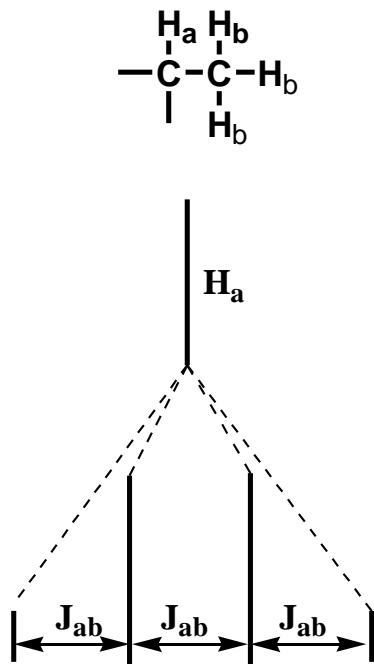
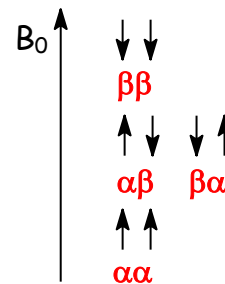
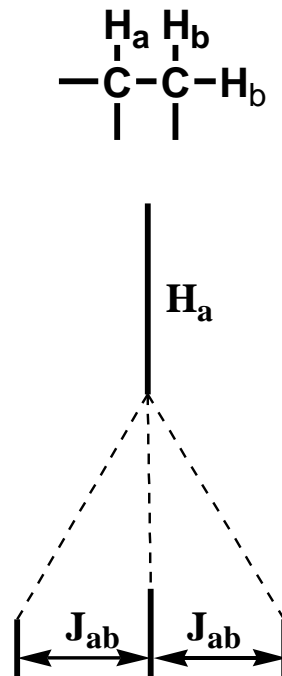
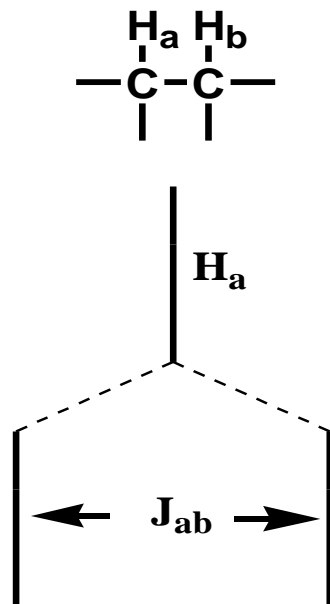


Regola (n + 1)

Intensità relative per semplici multipletti

n	Molteplicità n+1	Intensità relative	Nome del multipletto
0	1	1	Singoletto (s)
1	2	1:1	Doppietto (d)
2	3	1:2:1	Tripletto (t)
3	4	1:3:3:1	Quartetto (q)
4	5	1:4:6:4:1	Quintetto
5	6	1:5:10:10:5:1	Sestetto
6	7	1:6:15:20:15:6:1	Settetto
7	8	1:7:21:35:35:21:7:1	Ottetto
8	9	1:8:28:56:70:56:28:8:1	Ennetto

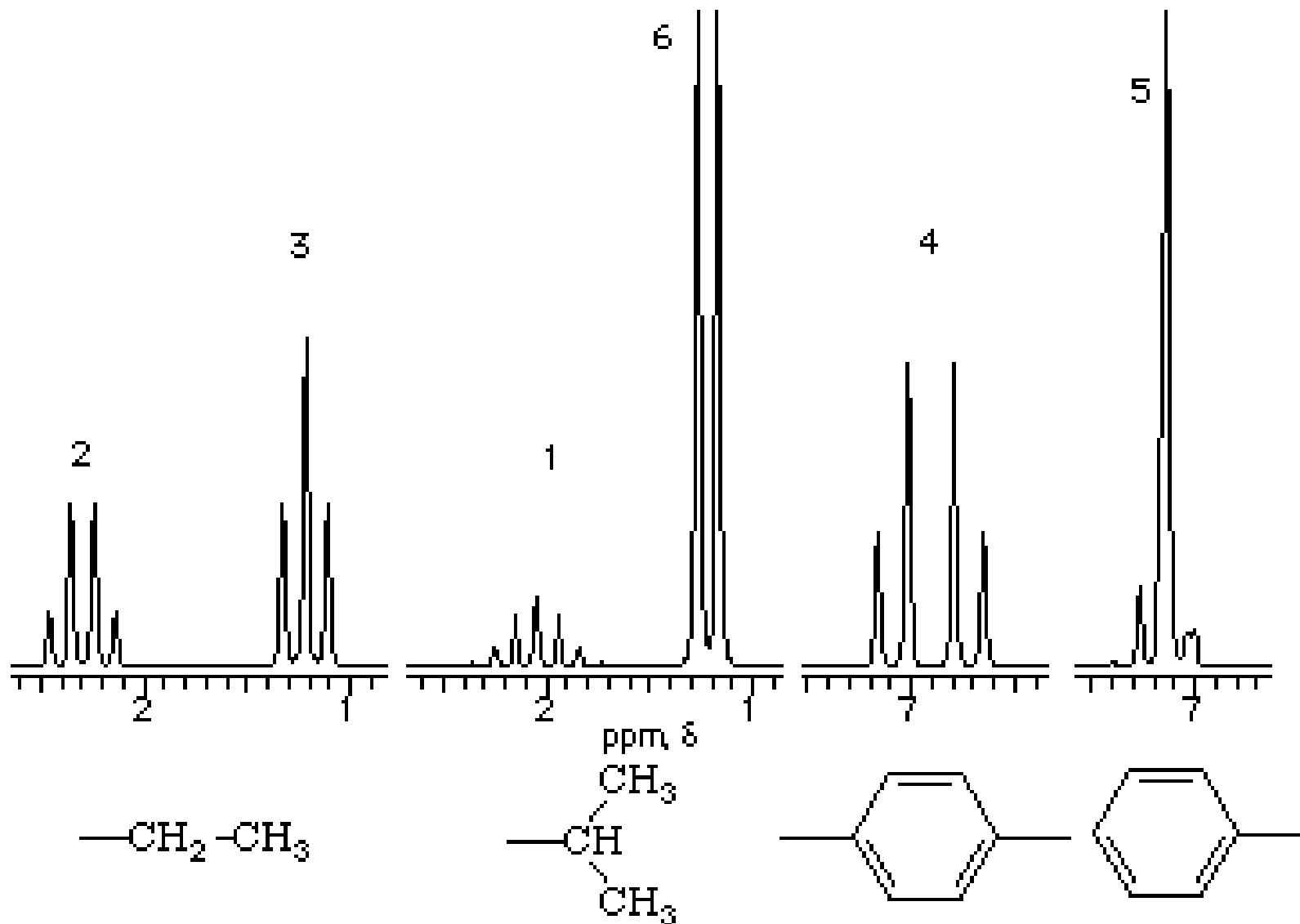
costanti di accoppiamento

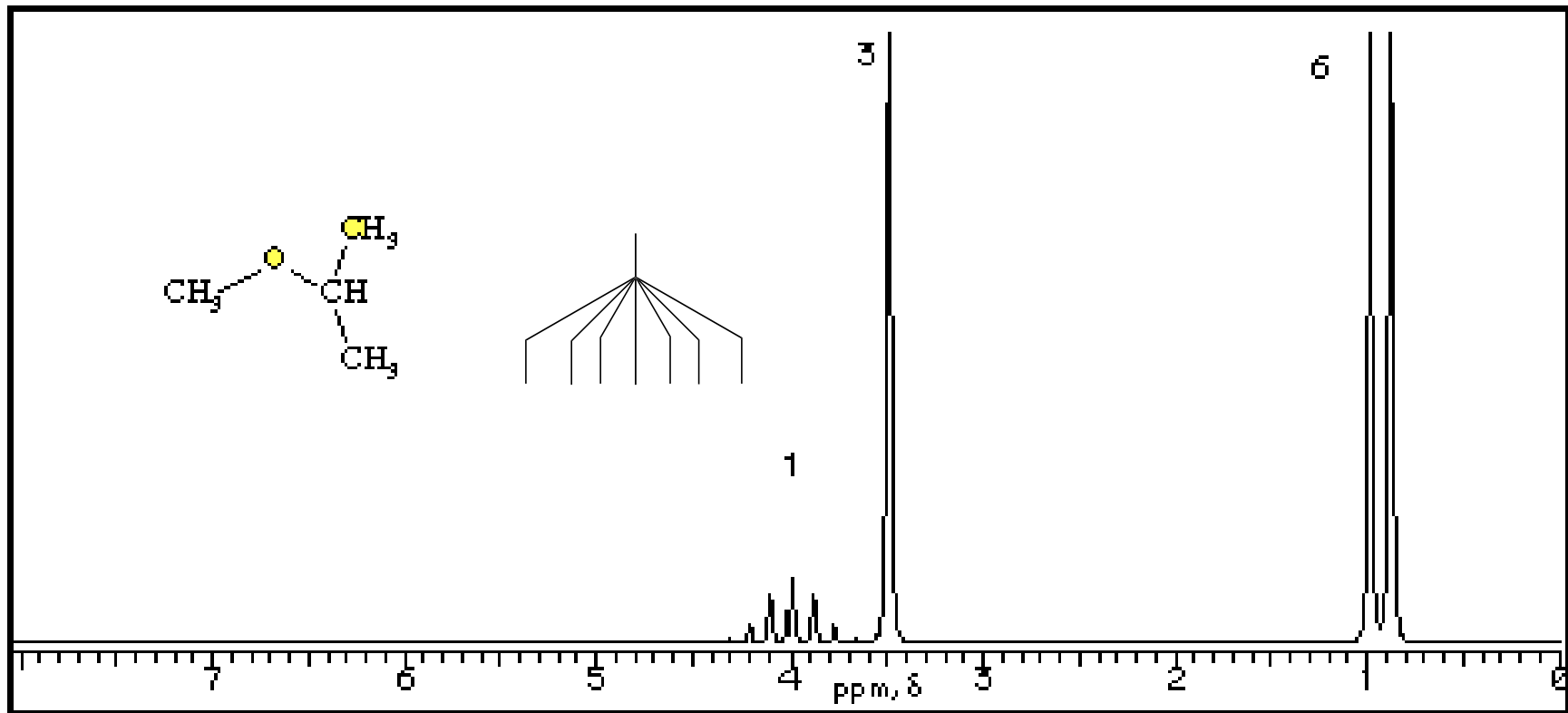
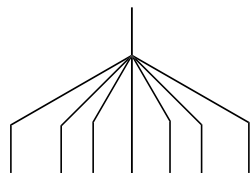
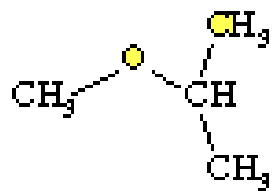


J = costante di accoppiamento (Hz)

La differenza di frequenza in Hz tra i picchi che costituiscono il doppietto (o il tripletto o il quartetto, regola n+1) è proporzionale all'efficacia dell'accoppiamento

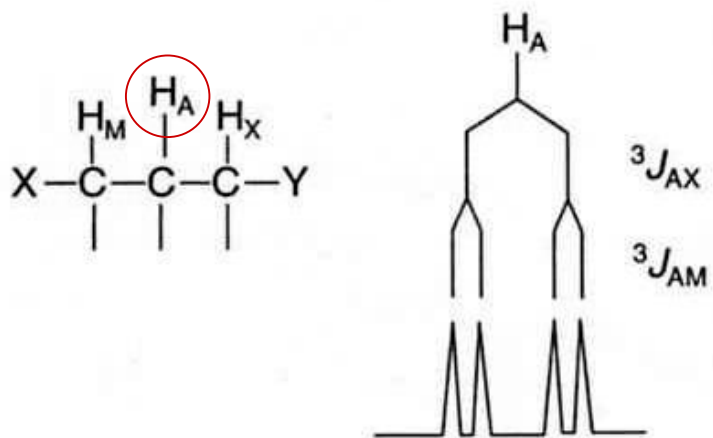
Patterns caratteristici



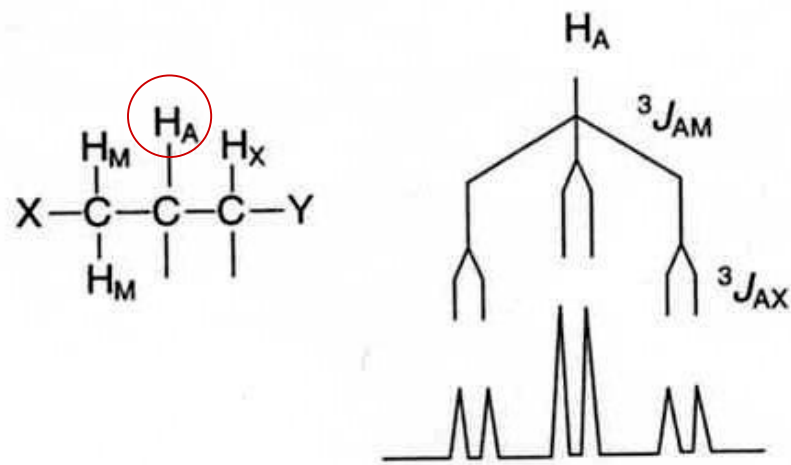


Multipletti

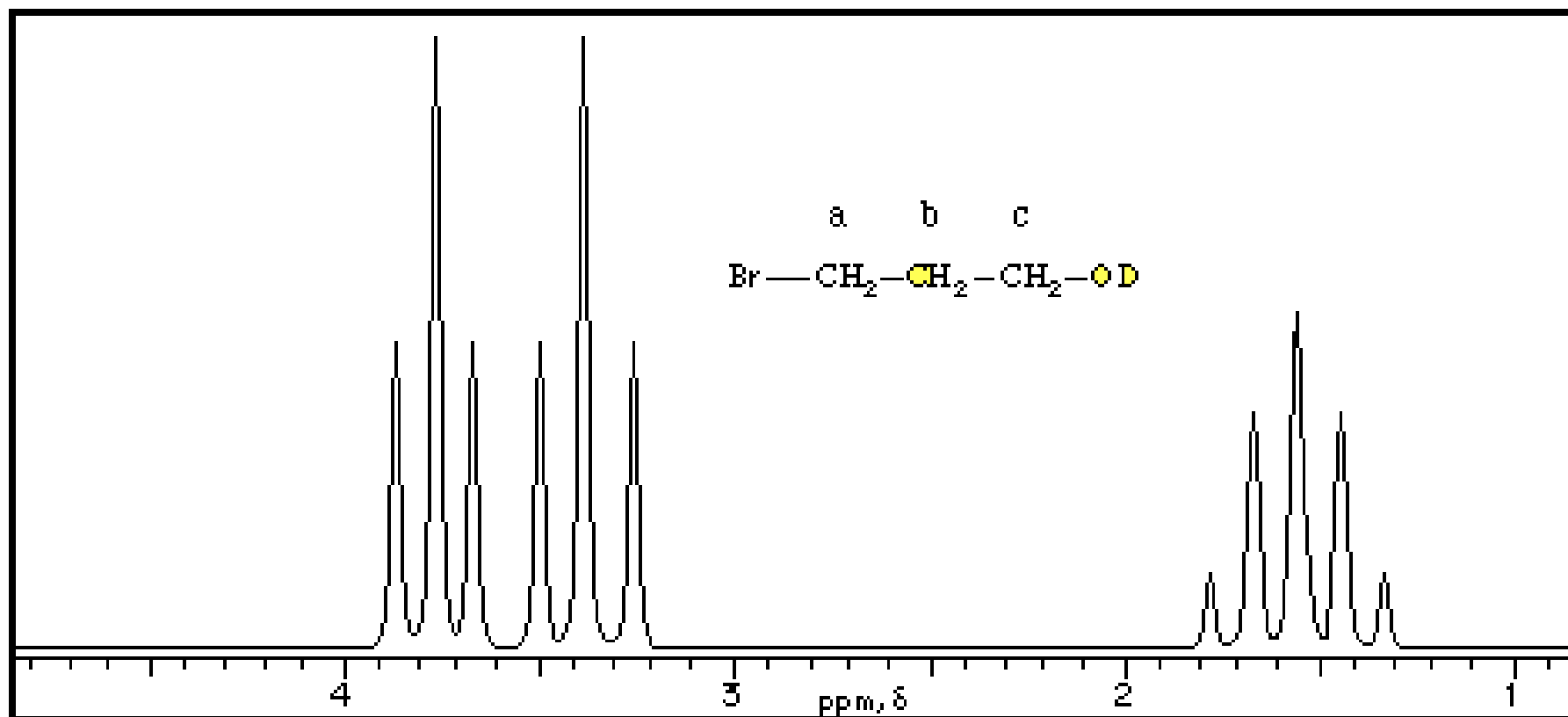
Quando un protone, o un gruppo di protoni magneticamente equivalenti, interagisce con più di un gruppo di protoni il segnale avrà la forma di un multipletto di multipletti.



dd:
doppio doppietto

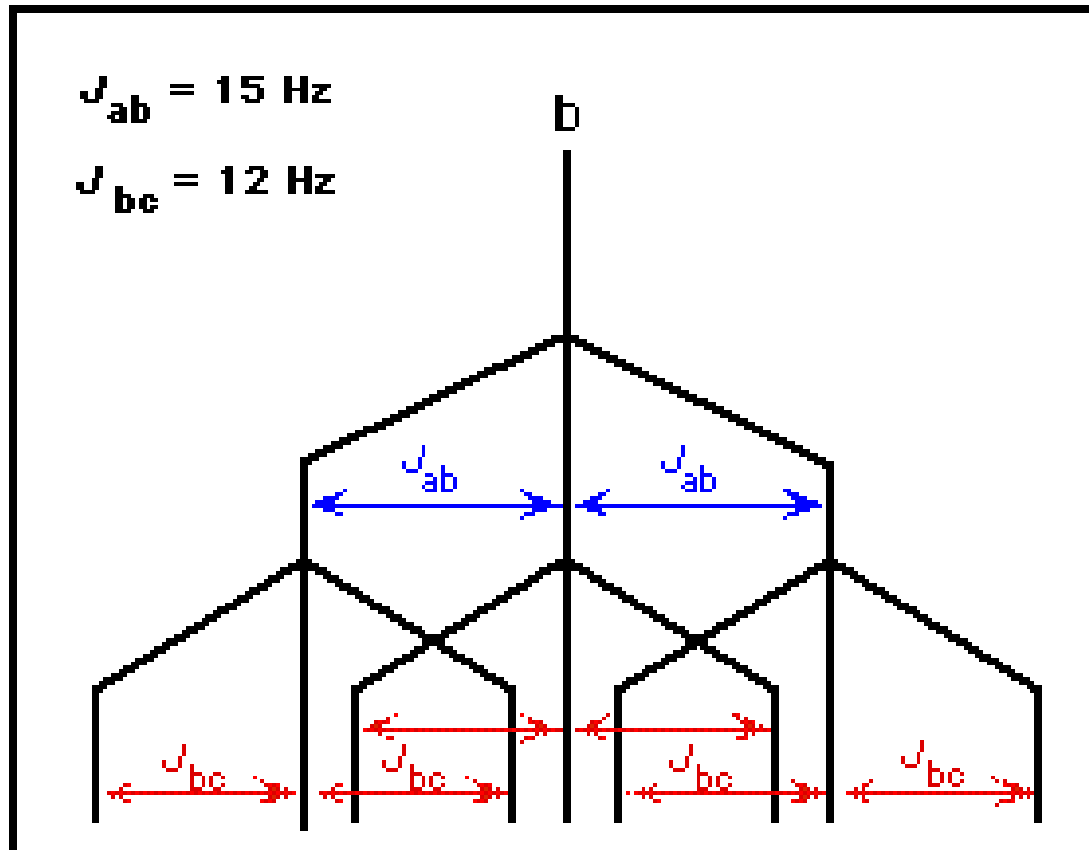


td:
tripletto di doppietti



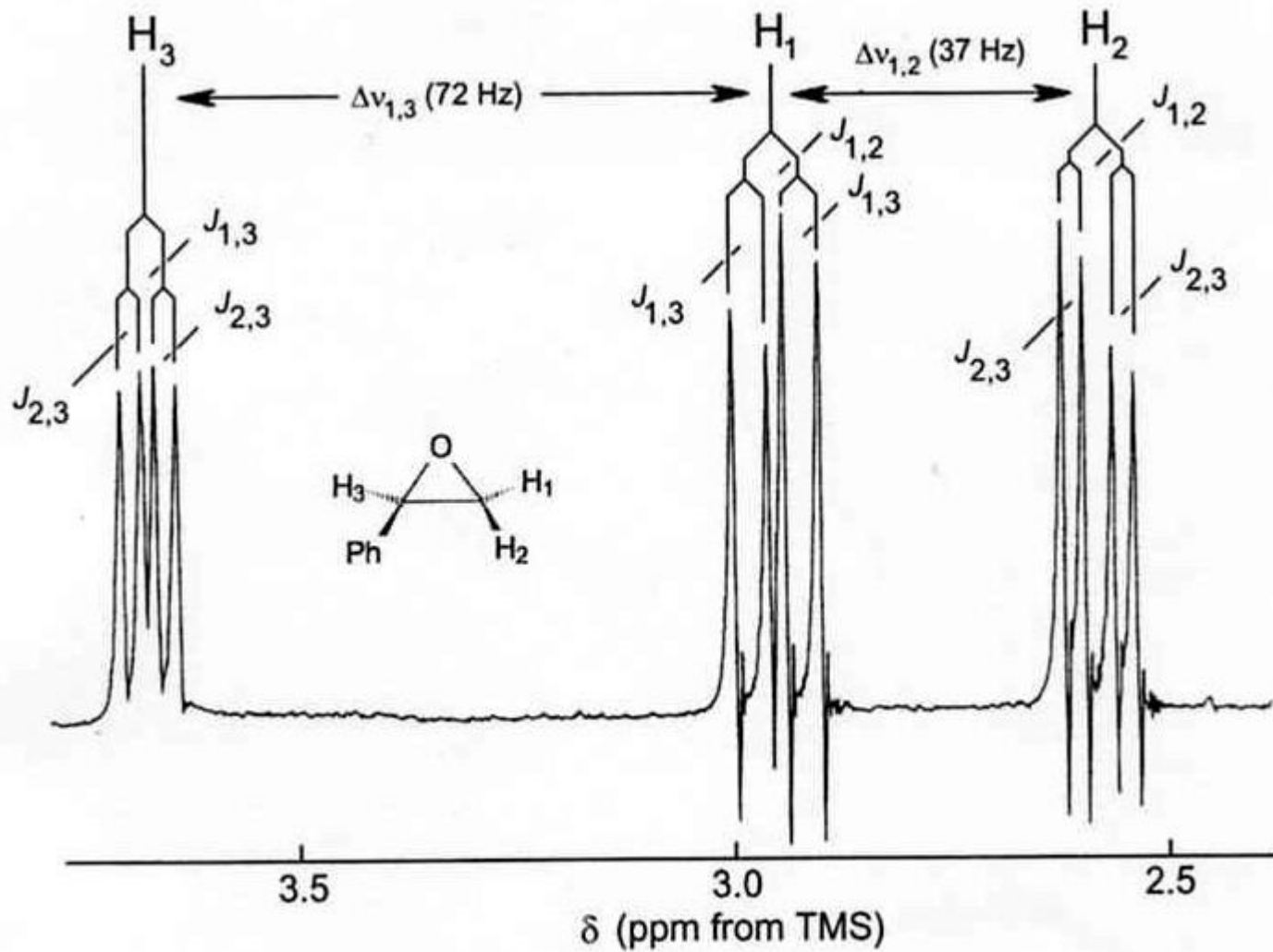
$$J_{ab} = 15 \text{ Hz}$$

$$J_{bc} = 12 \text{ Hz}$$



tt : tripletto di tripletti

Sistema AMX



I profili di splitting semplici sono prodotti dall'accoppiamento di protoni che possiedono spostamenti chimici molto differenti

$$\Delta\nu/J > 9-10$$

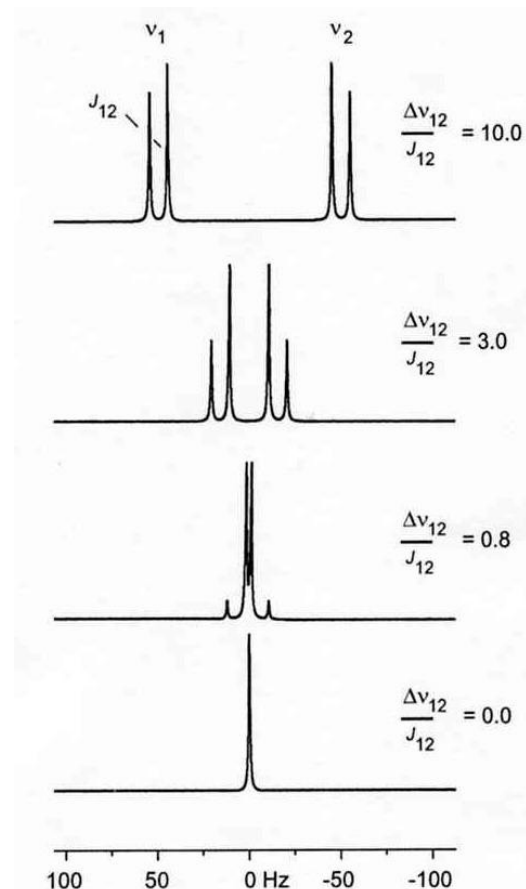
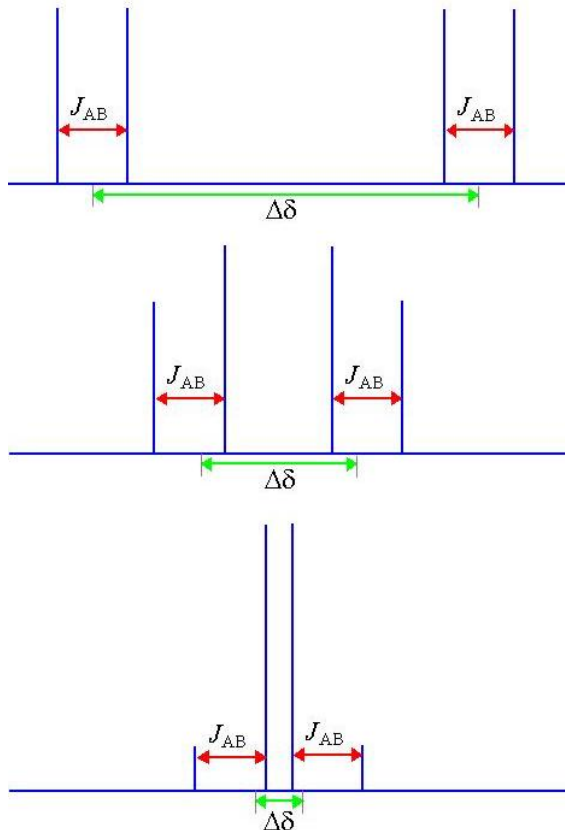
cioè la differenza di chemical shift è maggiore di 10 volte il valore della costante di accoppiamento

questi sistemi vengono detti **del primo ordine** e seguono **la regola "n+1"**.

Accoppiamento del secondo ordine

sistema AB

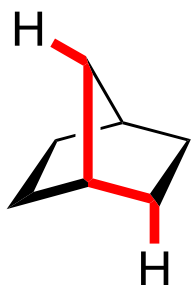
Quando $\Delta\nu/J$ diventa piccolo i doppietti si avvicinano l'uno all'altro, i due picchi interni aumentano di intensità e quelli esterni diminuiscono di intensità (**sistema AB**). Quando la differenza di spostamento chimico diventa zero, i picchi centrali vanno in coalescenza, trasformandosi in un unico picco e i segnali esterni scompaiono: i protoni sono **equivalenti**.



J dipende esclusivamente dai campi magnetici interni alla molecola e non dipende né dall'intensità del campo magnetico esterno né dalla radiofrequenza applicata. **J viene espresso in Hertz.**

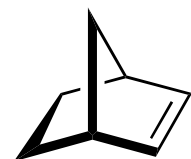
Generalmente l'accoppiamento perde importanza oltre il terzo legame, a meno che non sia presente una tensione d'anello, una delocalizzazione (sistemi aromatici o coniugati) o un sistema di quattro legami successivi disposti a W.





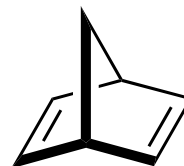
norbornano

biciclo[2.2.1]eptano



norbornene

biciclo[2.2.1]etan-2-ene



norbornadiene

biciclo[2.2.1]etan-2,5-diene

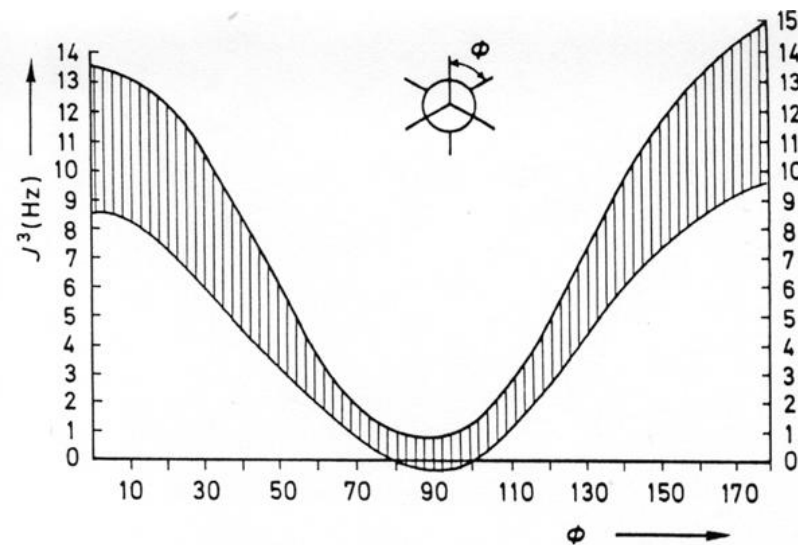
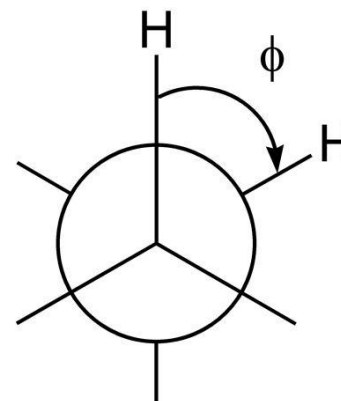
Equazione di Karplus Relazione della J vicinale dall'angolo diedro

La costante di accoppiamento vicinale dipende dall'angolo diedro tra i due protoni (ma non solo, anche i sostituenti contano).

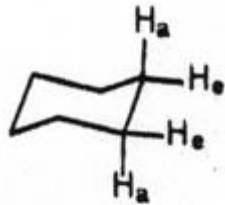
Come si vede nel grafico, è piccola per idrogeni in gauche ($\Phi=60^\circ$), ed è grande per idrogeni anti ($\Phi=180^\circ$).

$${}^3J = A + B \cos^2\Phi + C \cos 2\Phi$$

in cui A, B e C sono costanti con valori empirici per le singole situazioni:



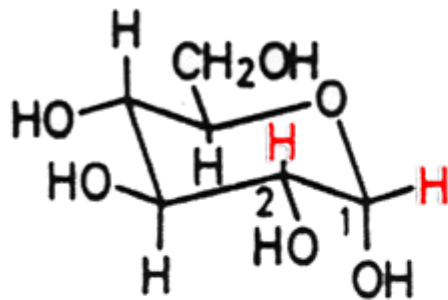
$${}^3J = \begin{cases} 8,5 \cos^2 \phi - 0,28 & \text{for } 0 \leq \phi \leq 90^\circ \\ 9,5 \cos^2 \phi - 0,28 & \text{for } 90^\circ \leq \phi \leq 180^\circ \end{cases}$$



$$J_{aa} = 10-13$$

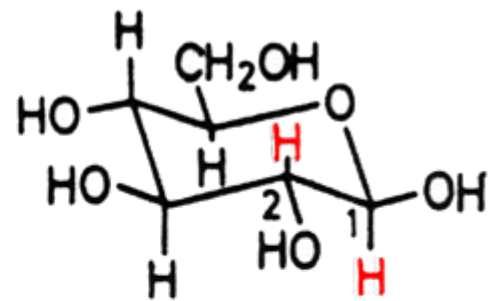
$$J_{ae} = 2-5$$

$$J_{ee} = 2-5$$



α -D-Glucose

$$({}^3J_{ae} = 3,0 \text{ Hz})$$

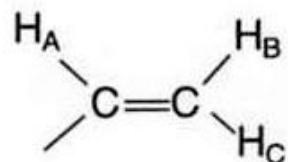


β -D-Glucose

$$({}^3J_{aa} = 7,4 \text{ Hz})$$

La stereochimica di un doppio legame può essere determinata misurando le costanti di accoppiamento tra i protoni vinilici.

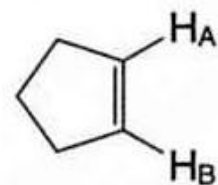
Quando il doppio legame è contenuto in un ciclo la 3J tra i due protoni vinilici riflette la grandezza del ciclo.



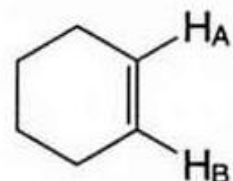
$$^3J_{AB(cis)} = 6 - 11 \text{ Hz}$$

$$^3J_{AC(trans)} = 12 - 19 \text{ Hz}$$

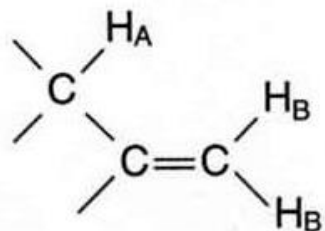
$$^2J_{BC(gem)} = 0 - 3 \text{ Hz}$$



$$^3J_{AB(cis)} = 5 - 7 \text{ Hz}$$



$$^3J_{AB(cis)} = 9 - 11 \text{ Hz}$$



$$^4J_{AB} = 0 - 3 \text{ Hz}$$

EQUIVALENZA CHIMICA

Concetto semplice: un insieme di spin (nuclei) sono chimicamente equivalenti quando:

- a) sono la stessa specie isotopica
- b) hanno lo stesso intorno chimico; cioè quando è possibile con una operazione di simmetria scambiarli ottenendo sempre lo stesso composto

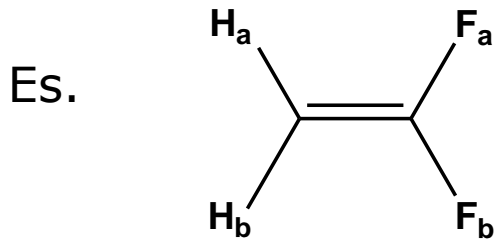
nuclei chimicamente equivalenti hanno lo stesso chemical shift, sono isocroni.

Il contrario NON è sempre vero! (isocronia accidentale)

Per motivi quantomeccanici l' accoppiamento tra nuclei chimicamente equivalenti non è osservabile.

EQUIVALENZA MAGNETICA

Si parla di equivalenza magnetica **solo quando la molecola contiene più di un gruppo di spins chimicamente equivalenti.**

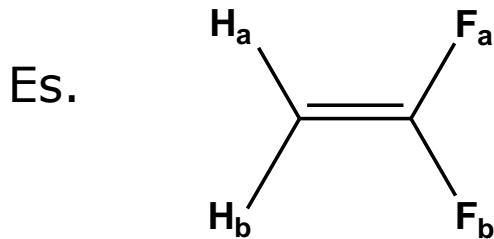


I due atomi di idrogeno sono chimicamente equivalenti così come i due atomi di ^{19}F .

I due atomi ^1H sono anche magneticamente equivalenti?

EQUIVALENZA MAGNETICA

Si parla di equivalenza magnetica **solo quando la molecola contiene più di un gruppo di spins chimicamente equivalenti.**

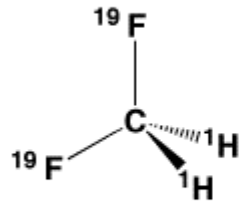


I due atomi di idrogeno sono chimicamente equivalenti così come i due atomi di ^{19}F .

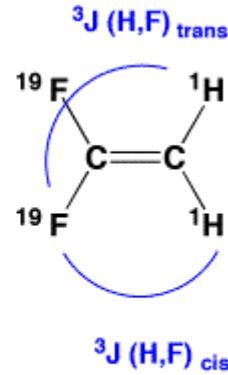
I due atomi ^1H sono anche magneticamente equivalenti?

La risposta è NO, perchè per esempio H_a accoppia con F_a con una costante \neq dalla costante che H_b ha con F_a ($J_{\text{cis}} \neq J_{\text{trans}}$)

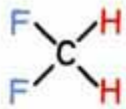
EQUIVALENZA MAGNETICA



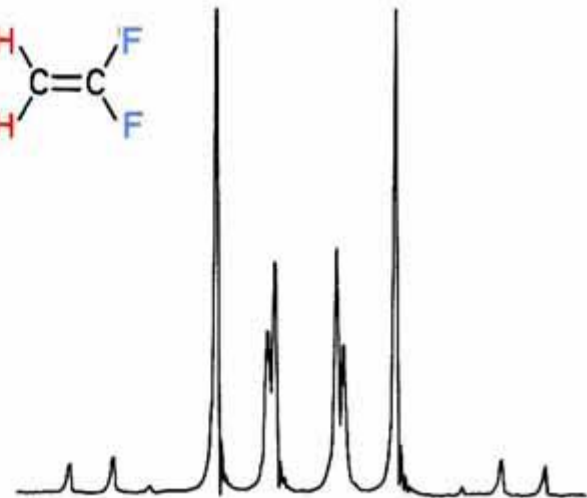
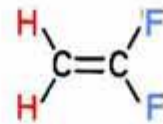
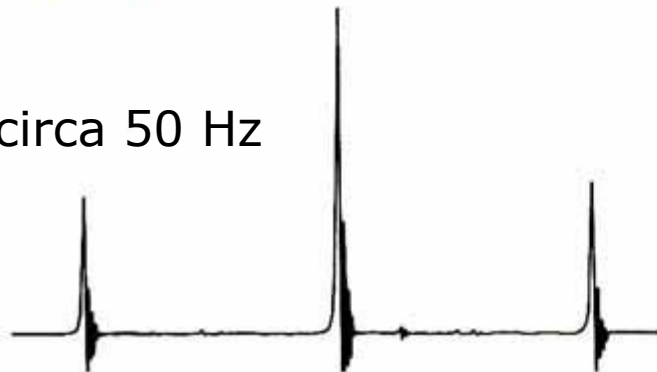
A_2X_2 System



$AA'XX'$ System



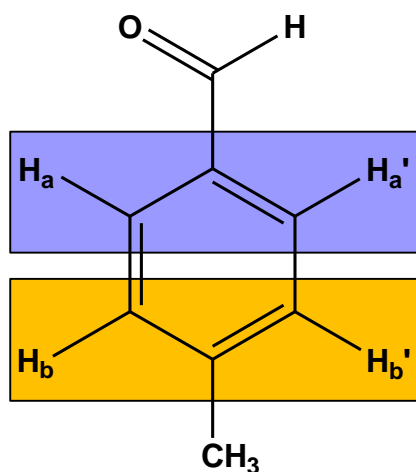
J_{HF} circa 50 Hz



EQUIVALENZA MAGNETICA

quindi due nuclei che sono chimicamente sono anche magneticamente equivalenti se le loro proprietà magnetiche sono uguali e per esempio se le costanti di accoppiamento con un altro sistema di spin sono uguali.

Es.

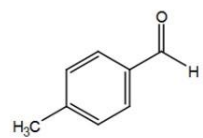


H_a e $H_{a'}$ sono chimicamente equivalenti

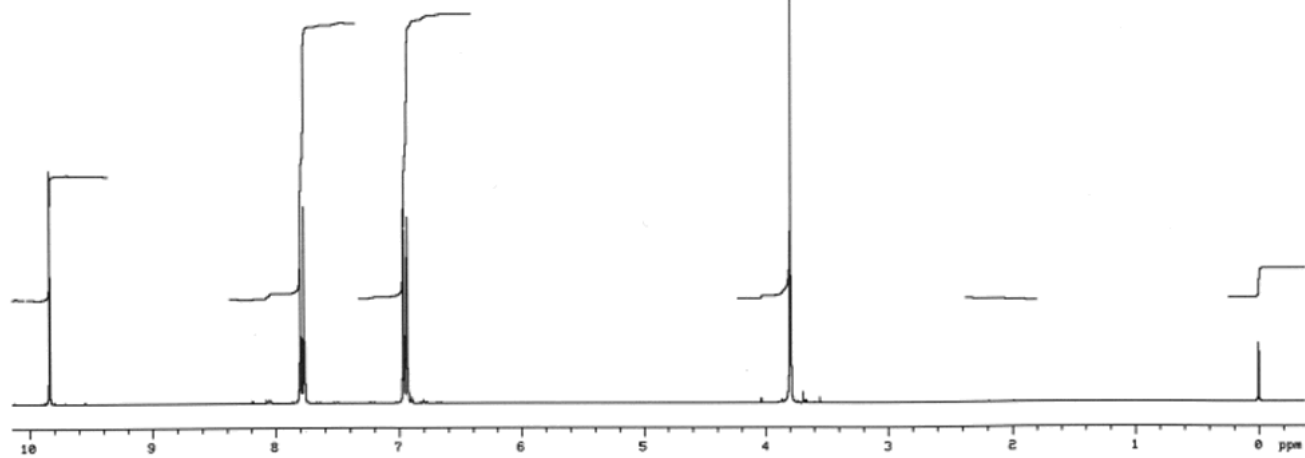
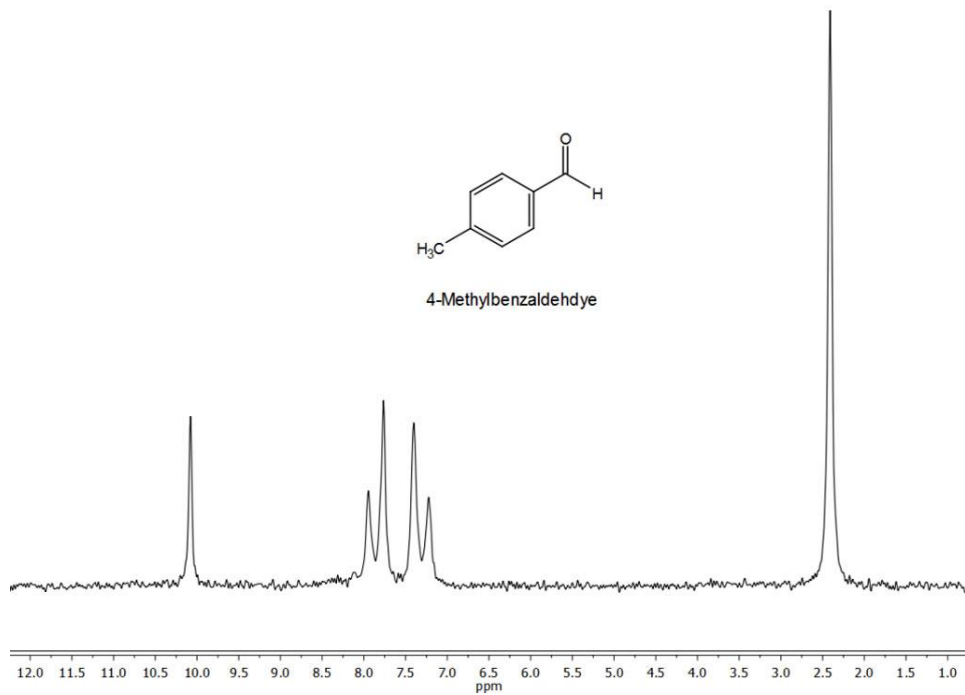
H_b e $H_{b'}$ sono chimicamente equivalenti

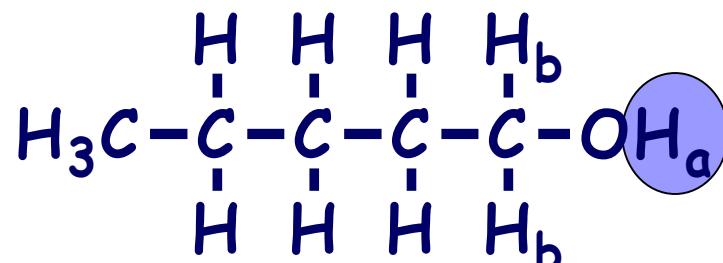
H_a e $H_{a'}$ sono magneticamente equivalenti?

Risposta: confronta J_{H_a, H_b} con $J_{H_{a'}, H_b}$



4-Methylbenzaldehyde





H_a appare come un singoletto (allargato) e non come un tripletto in quanto il protone ossidrilico H_a è scambiato rapidamente tra le molecole di alcol o con molecole di H_2O eventualmente presenti nel campione.

Uso di solventi come DMSO-d_6 o diluizioni rallentano lo scambio e si osserva la molteplicità.

I legami idrogeno riducono la densità elettronica intorno al protone ossidrilico, spostando pertanto il picco a frequenze maggiori.

Range di assorbimento di protoni legati ad eteroatomi

Alcoli 0.5 – 5.5 ppm

Fenoli 4.0 – 8.0 ppm

Acidi 10.0 – 13.0 ppm

RNH₂, R₂NH 0.4 – 3.5 ppm

Ar-NH₂ 2.9 – 4.8 ppm

RCONH₂ 5.0 – 6.5 ppm

RCONHR 6.0 – 8.2 ppm

Per concentrazioni 5-10% in CDCl₃

Il legame H provoca uno shift a chemical shift più alti (cioè a campi bassi, frequenze maggiori) perché diminuisce la densità di carica.

Numero di insaturazioni $C_W H_X N_Y O_Z$

$$U.N. = W - 1/2X + 1/2Y + 0Z + 1$$

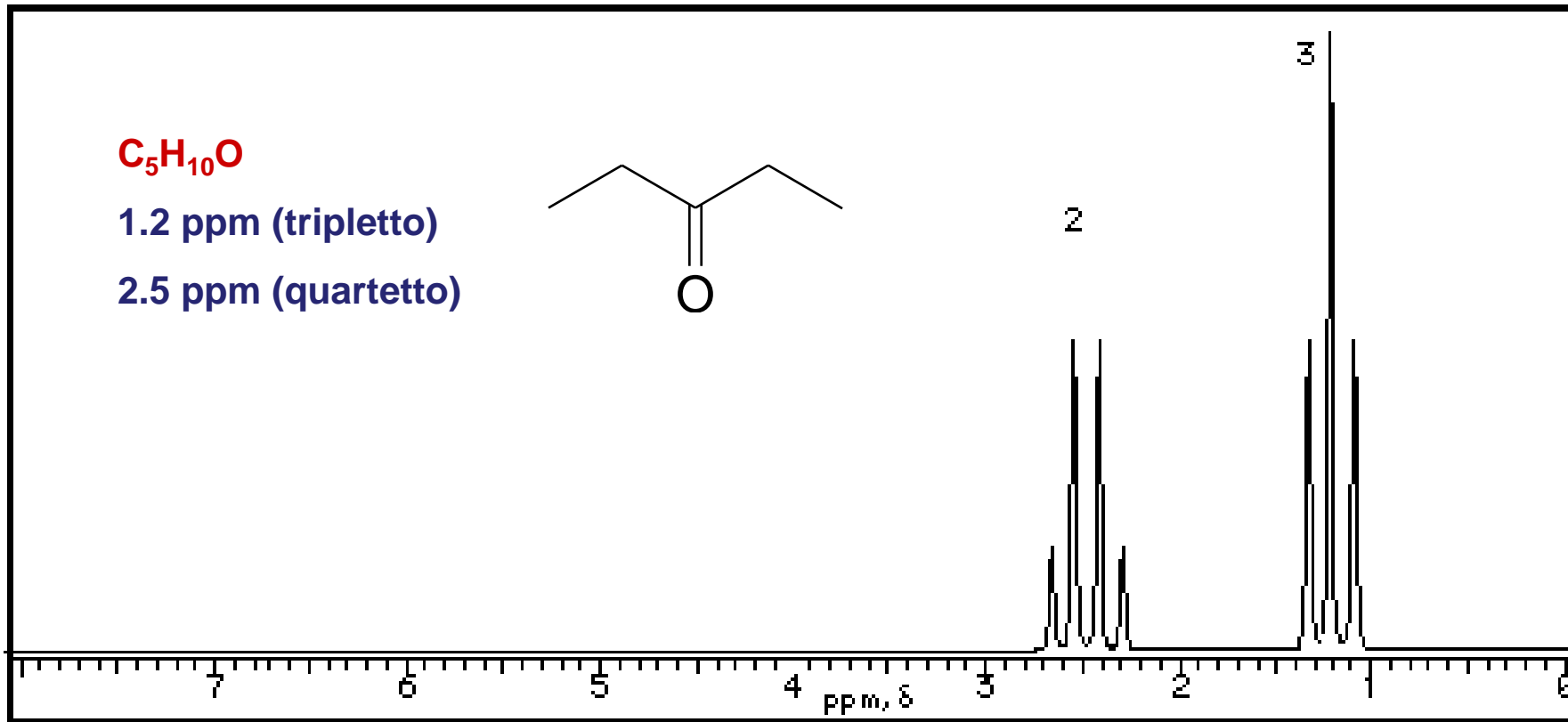
W: n. atomi tetravalenti

X: n. atomi monovalenti

Y: n. atomi trivalenti

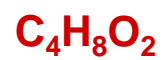
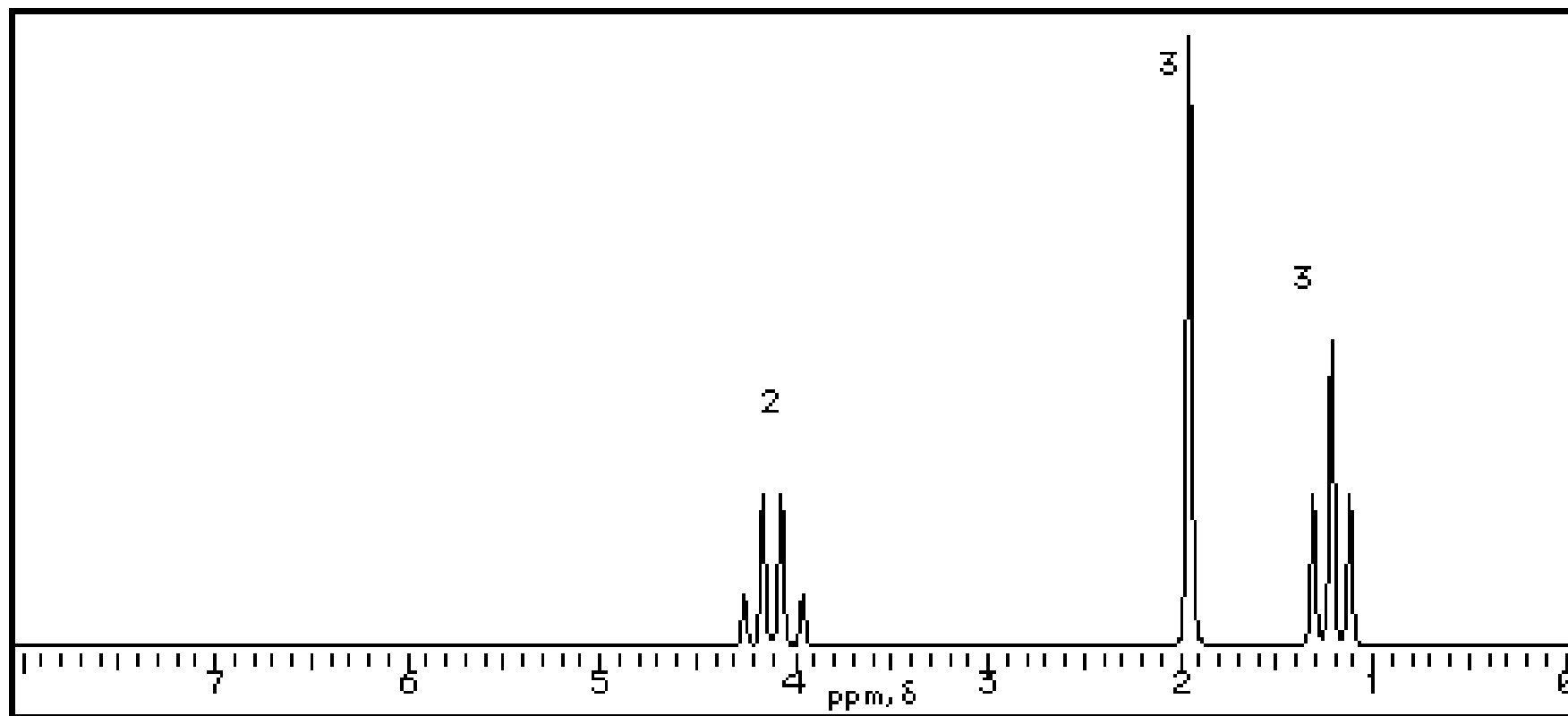
Z: n. atomi bivalenti

3-pentanone





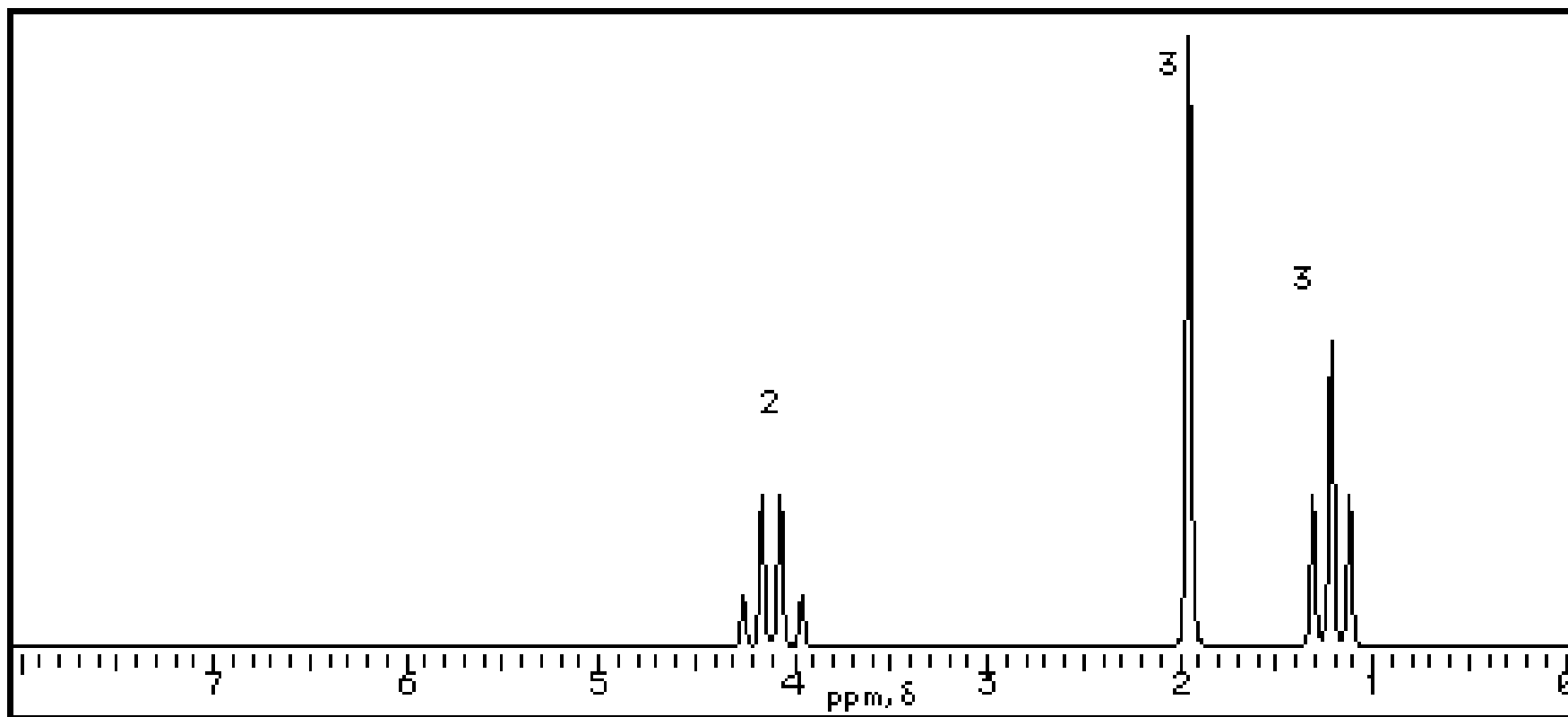
ESERCIZI



4.1 ppm (quartetto)

1.97 ppm (singoletto)

1.2 ppm (tripletto)



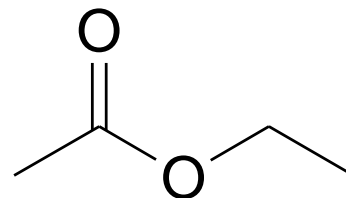
Acetato di etile

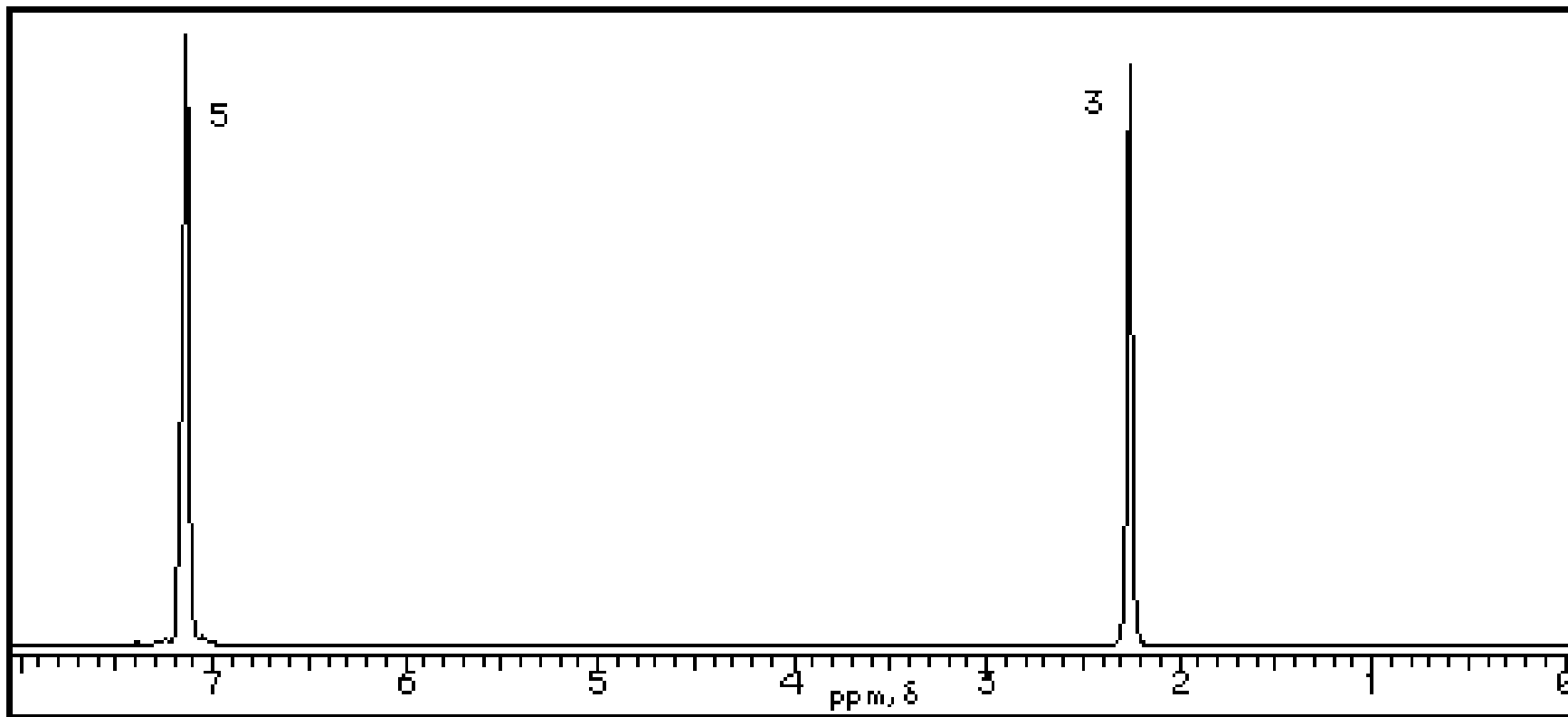
$C_4H_8O_2$

4.10 ppm (quartetto)

1.97 ppm (singoletto)

1.20 ppm (tripletto)

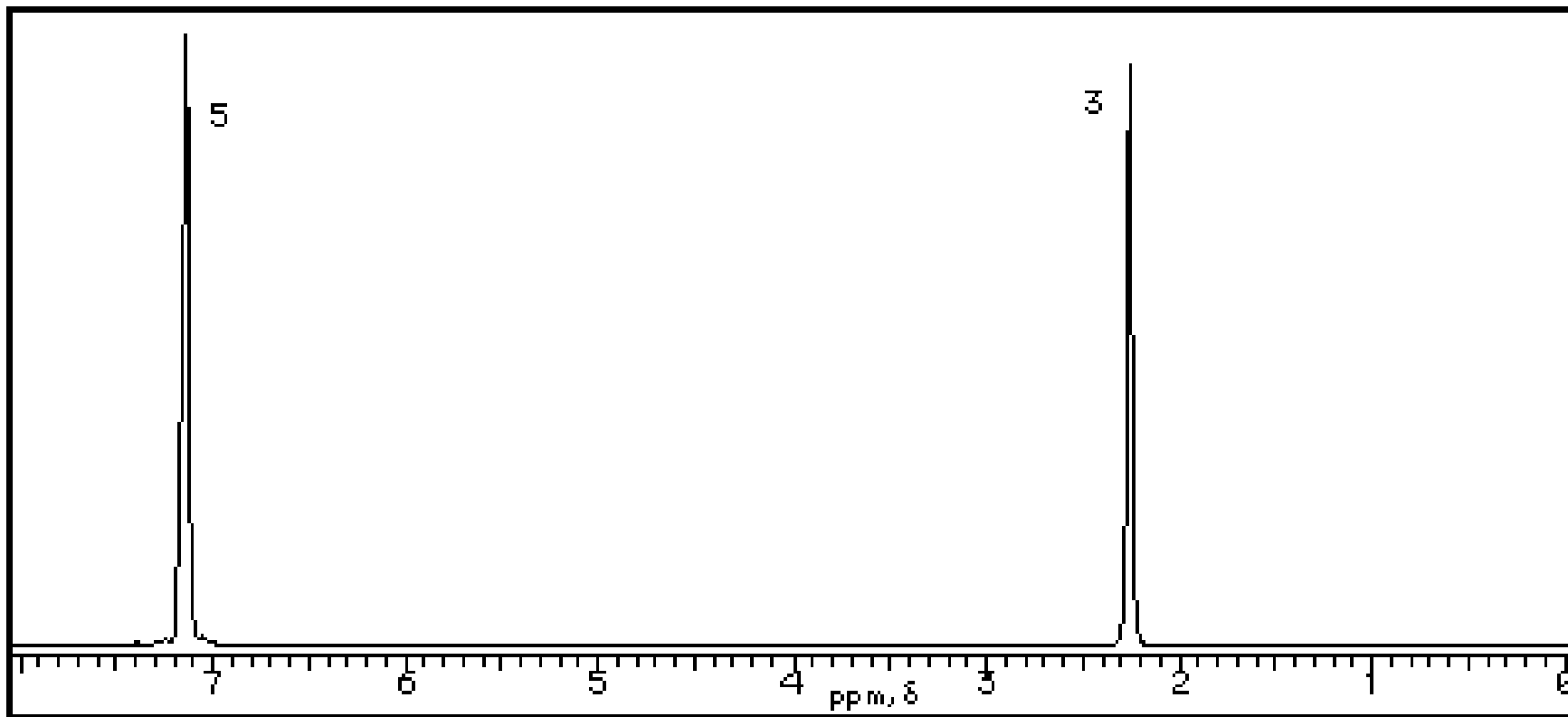




C₇H₈

7.1 ppm

2.3 ppm (singoletto)

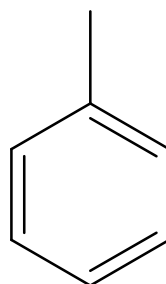


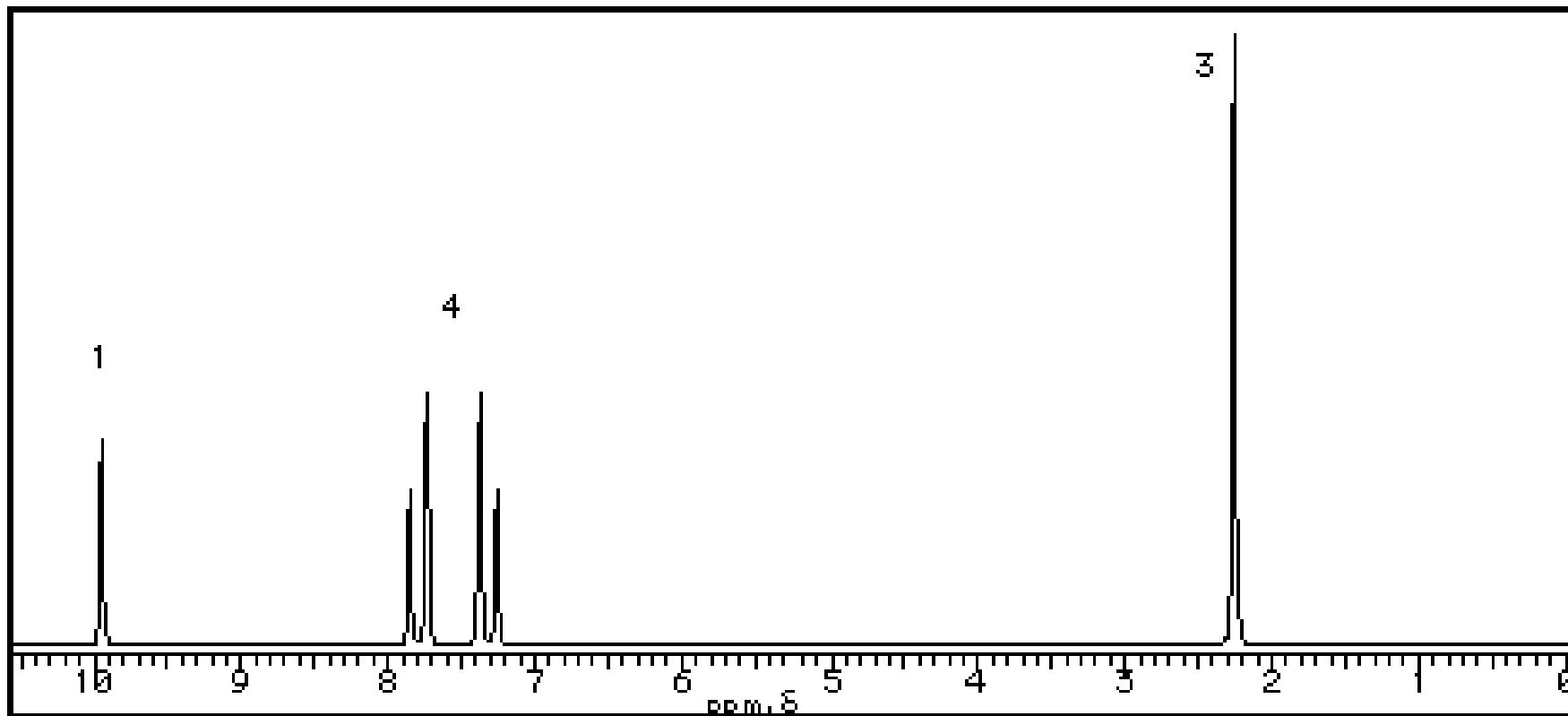
Toluene

C₇H₈

7.1 ppm

2.3 ppm (singoletto)

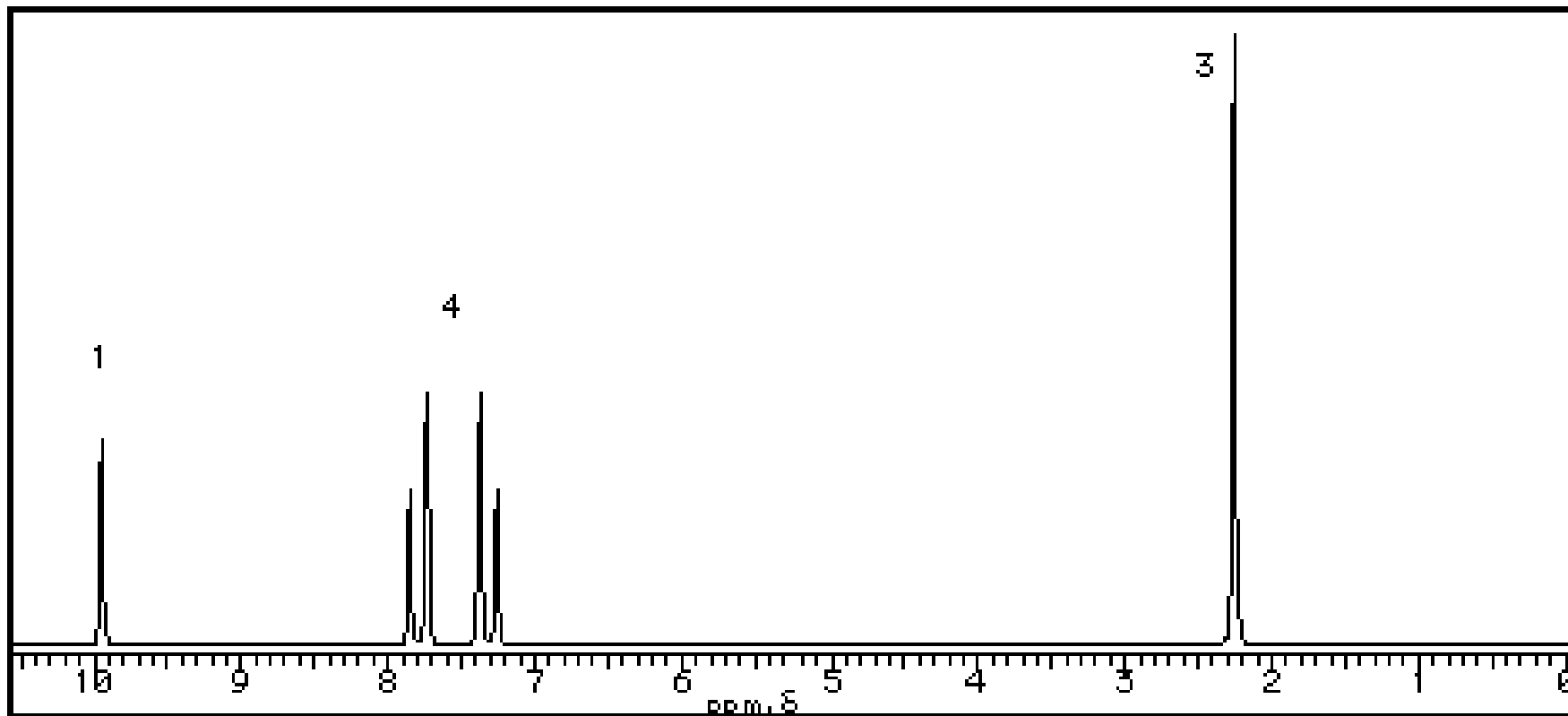




2.2 ppm (singoletto)

10 ppm (singoletto)

7.6 ppm



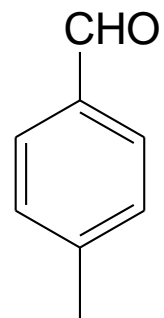
4-metilbenzaldeide

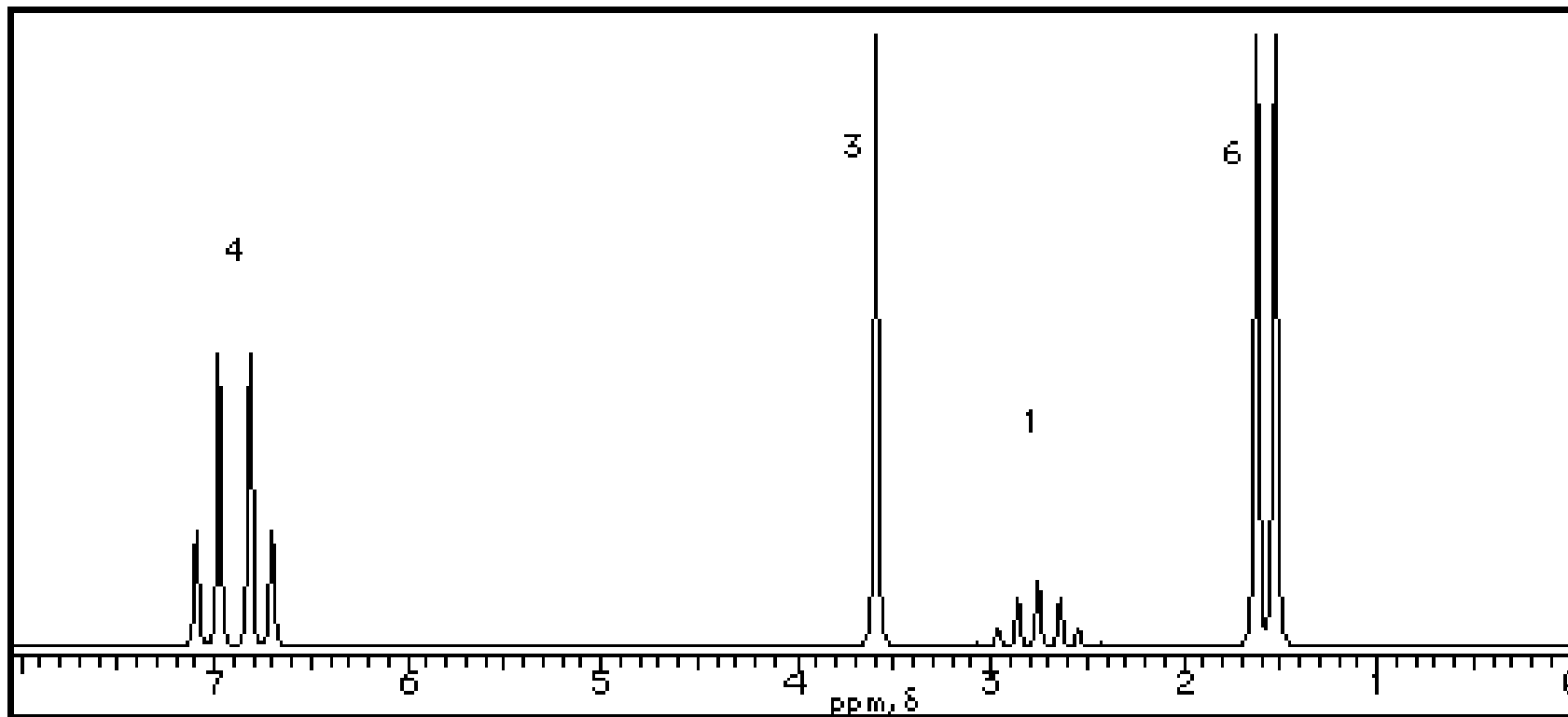
C_8H_8O

2.2 ppm (singoletto)

10 ppm (singoletto)

7.6 ppm





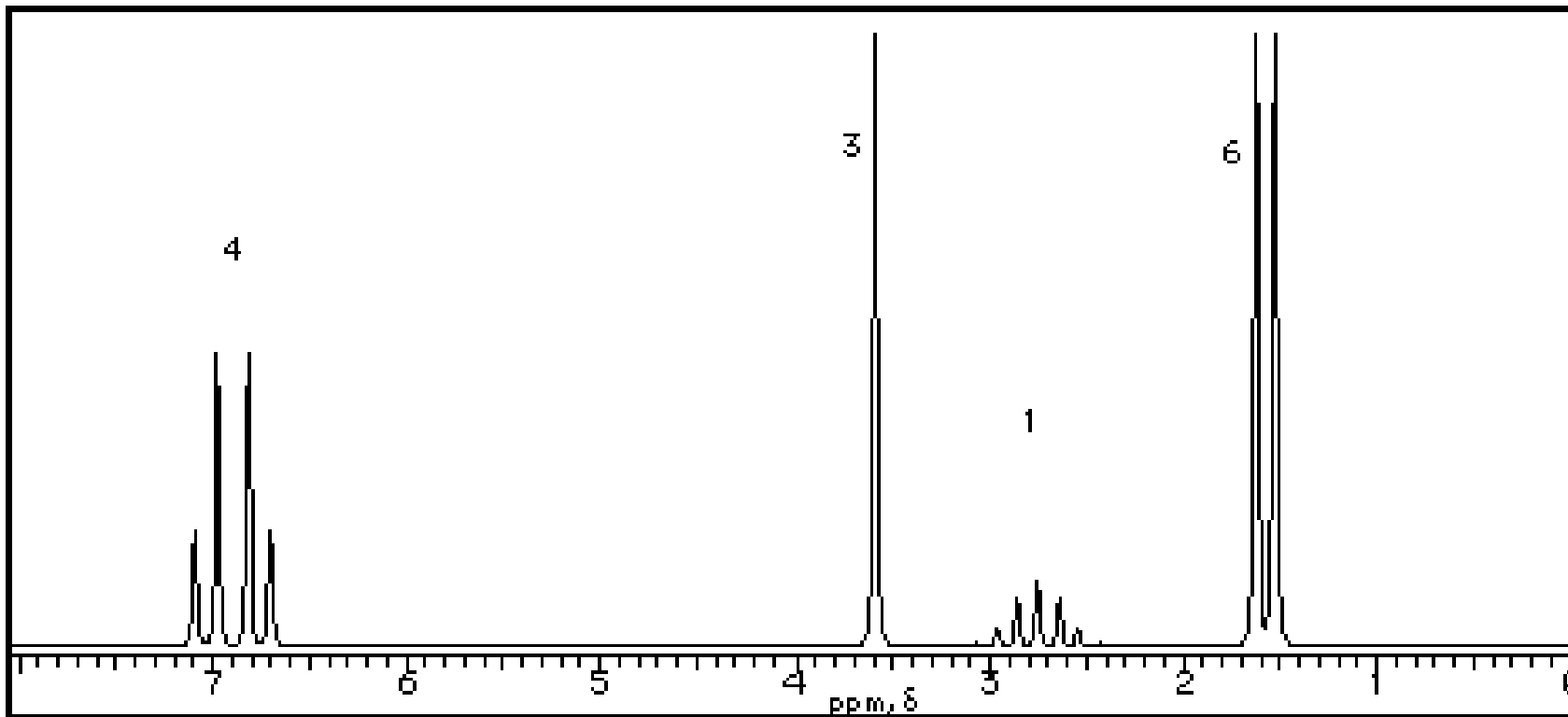
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$

6.9 ppm, sistema AB

3.6 (singoletto)

2.7 (settetto)

1.6 (doppietto)



4-isopropil-1-metossibenzene

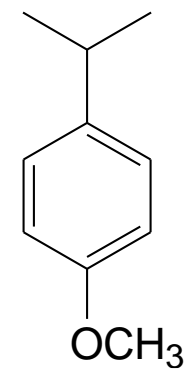
$C_{10}H_{14}O$

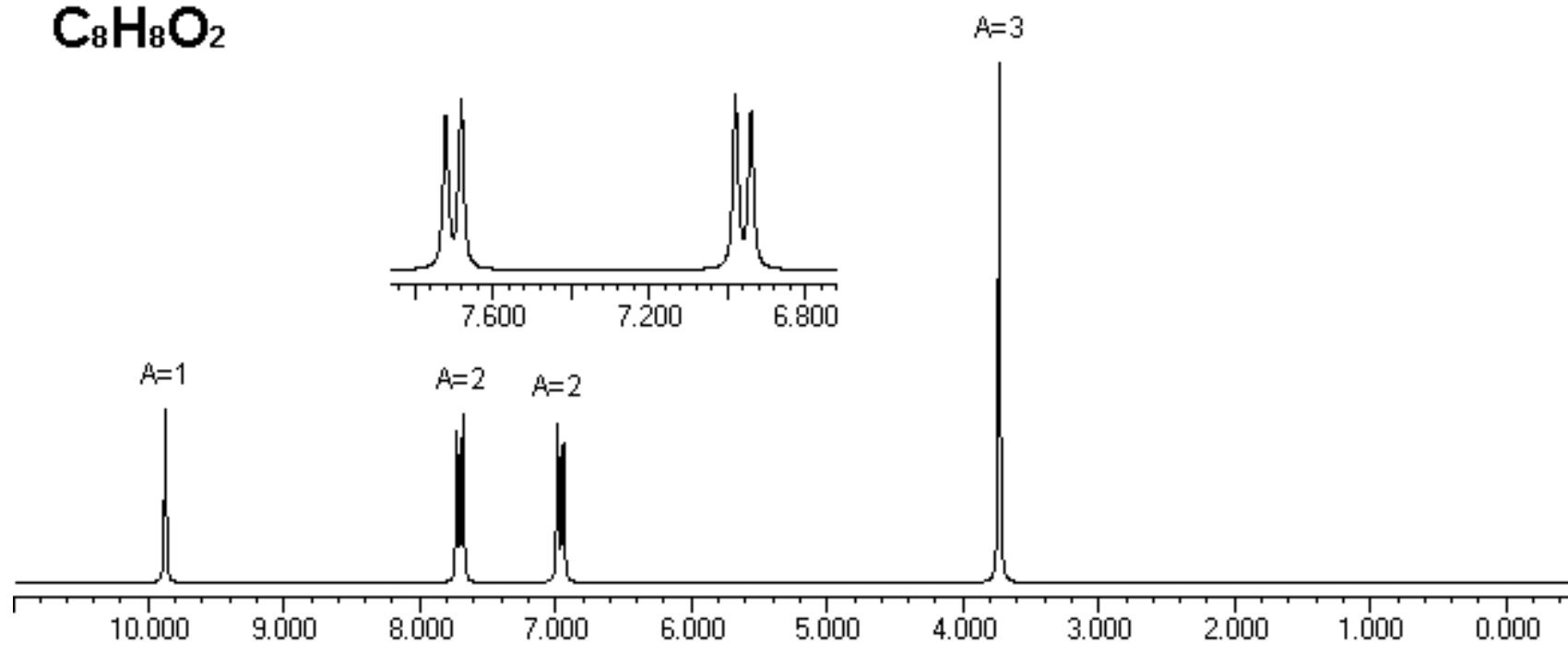
6.9 ppm, sistema AB

3.6 (singoletto)

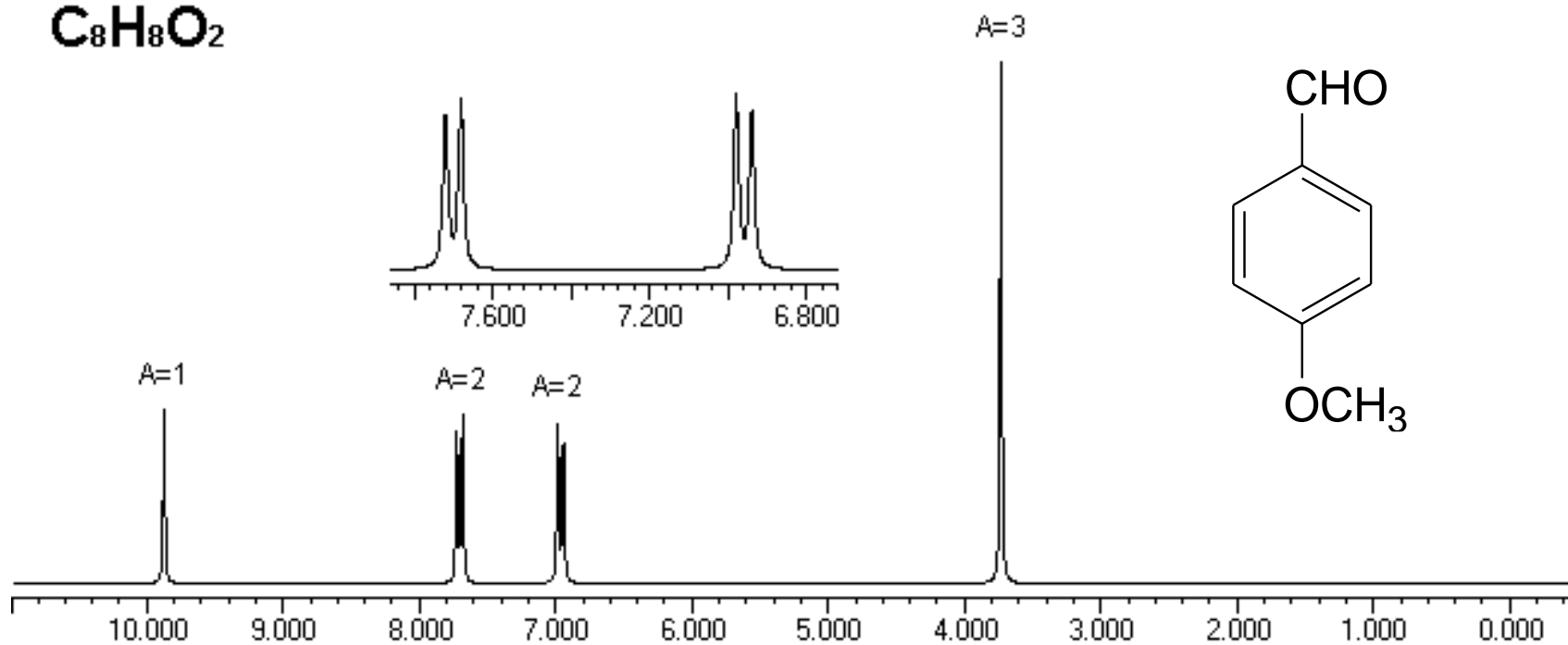
2.7 (settetto)

1.6 (doppietto)

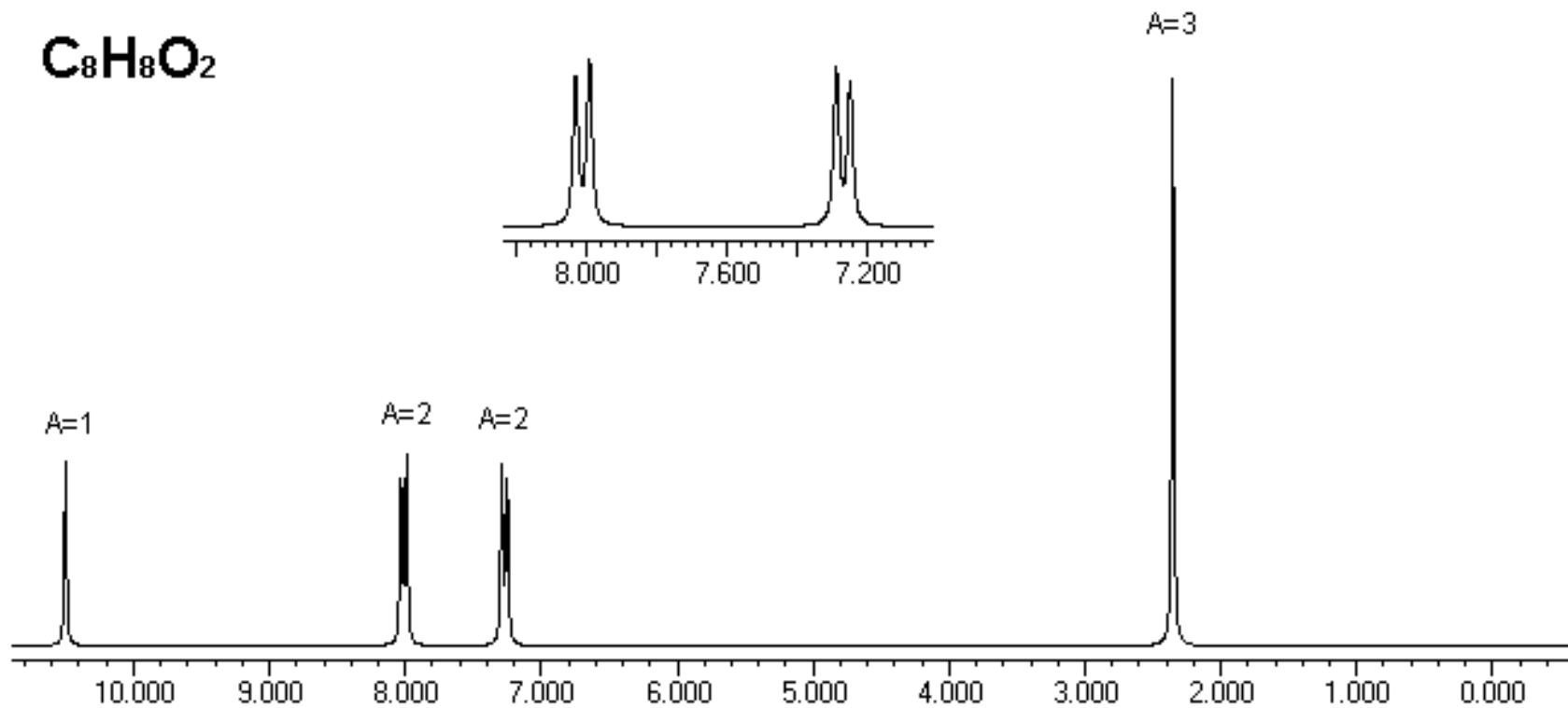




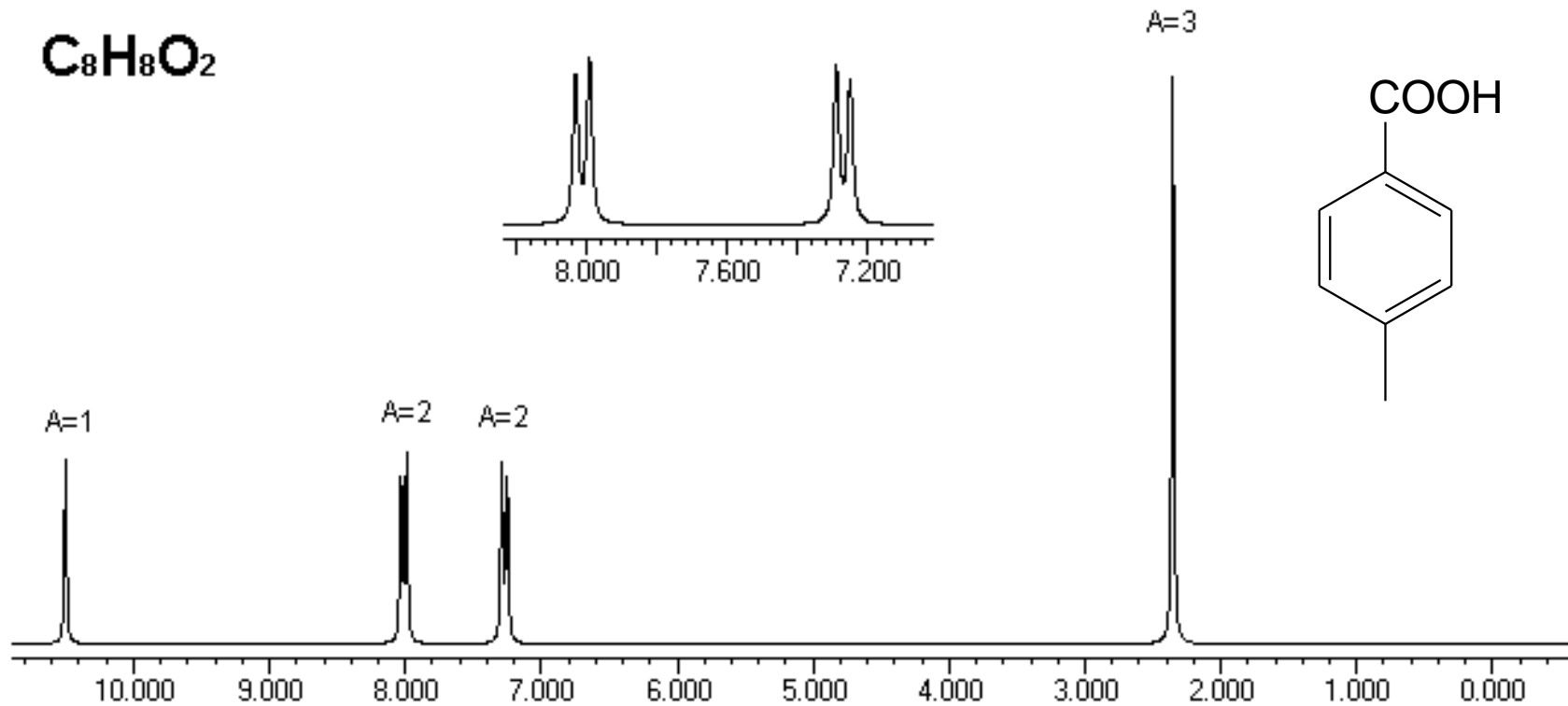
$C_8H_8O_2$



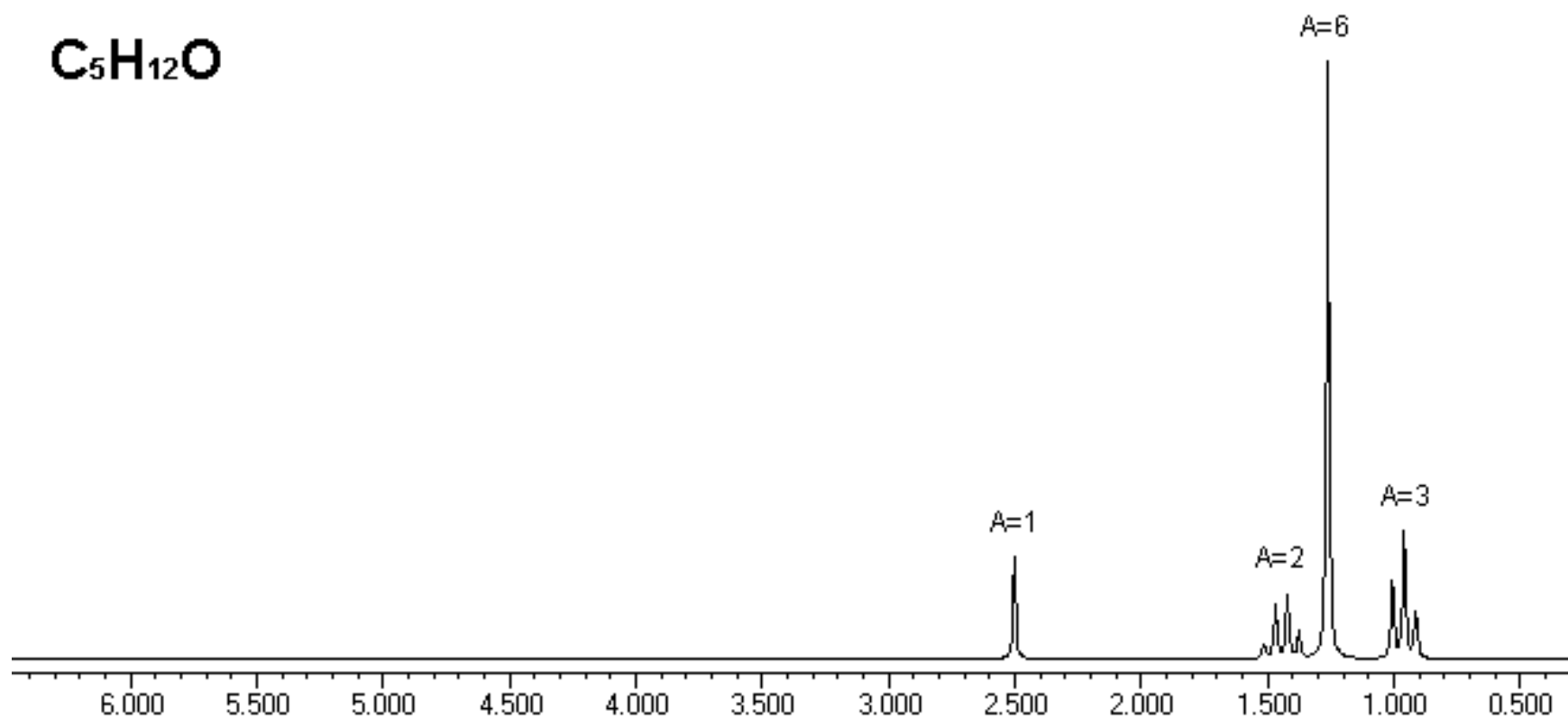
4-metossi-benzaldeide



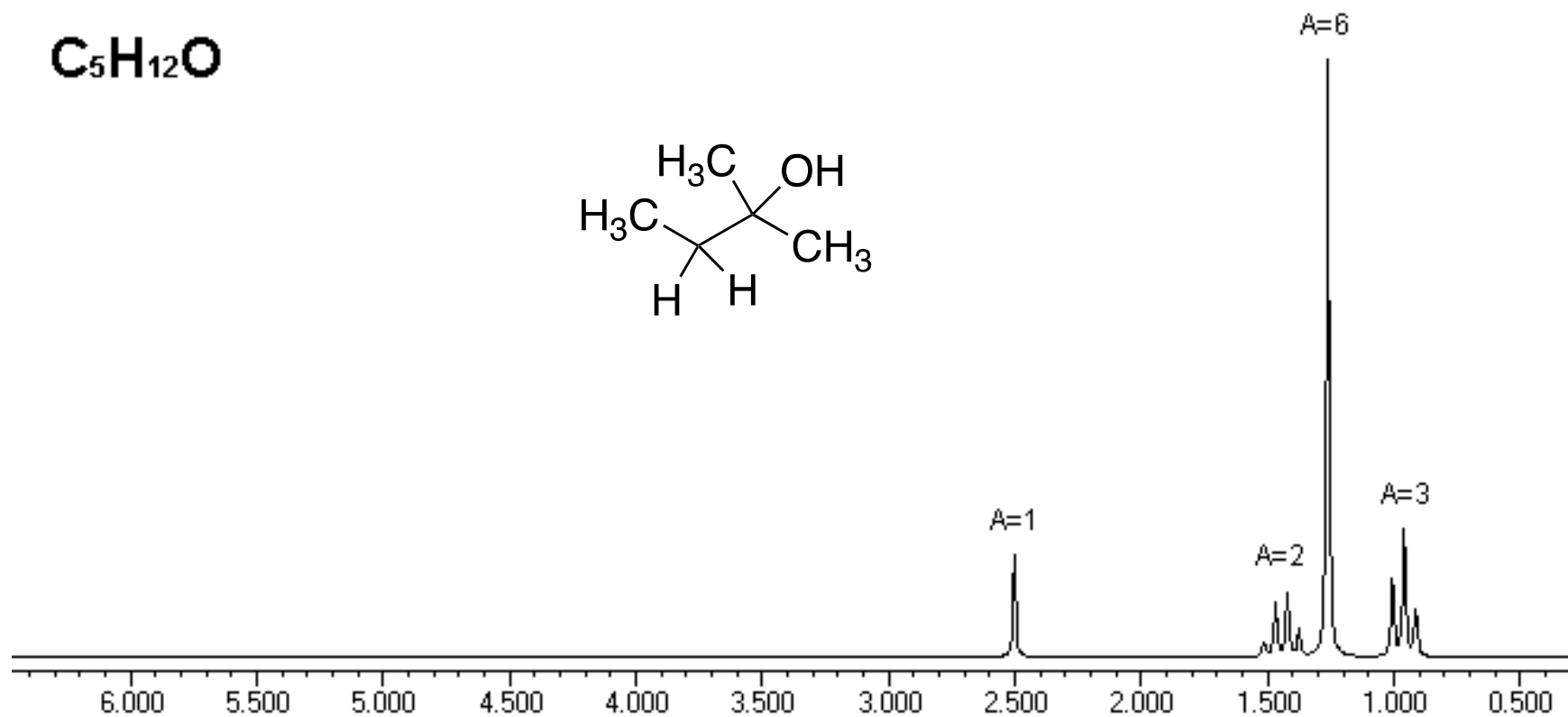
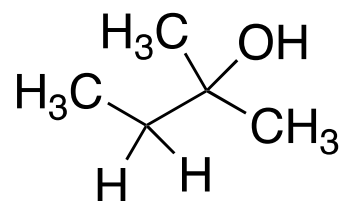
$C_8H_8O_2$



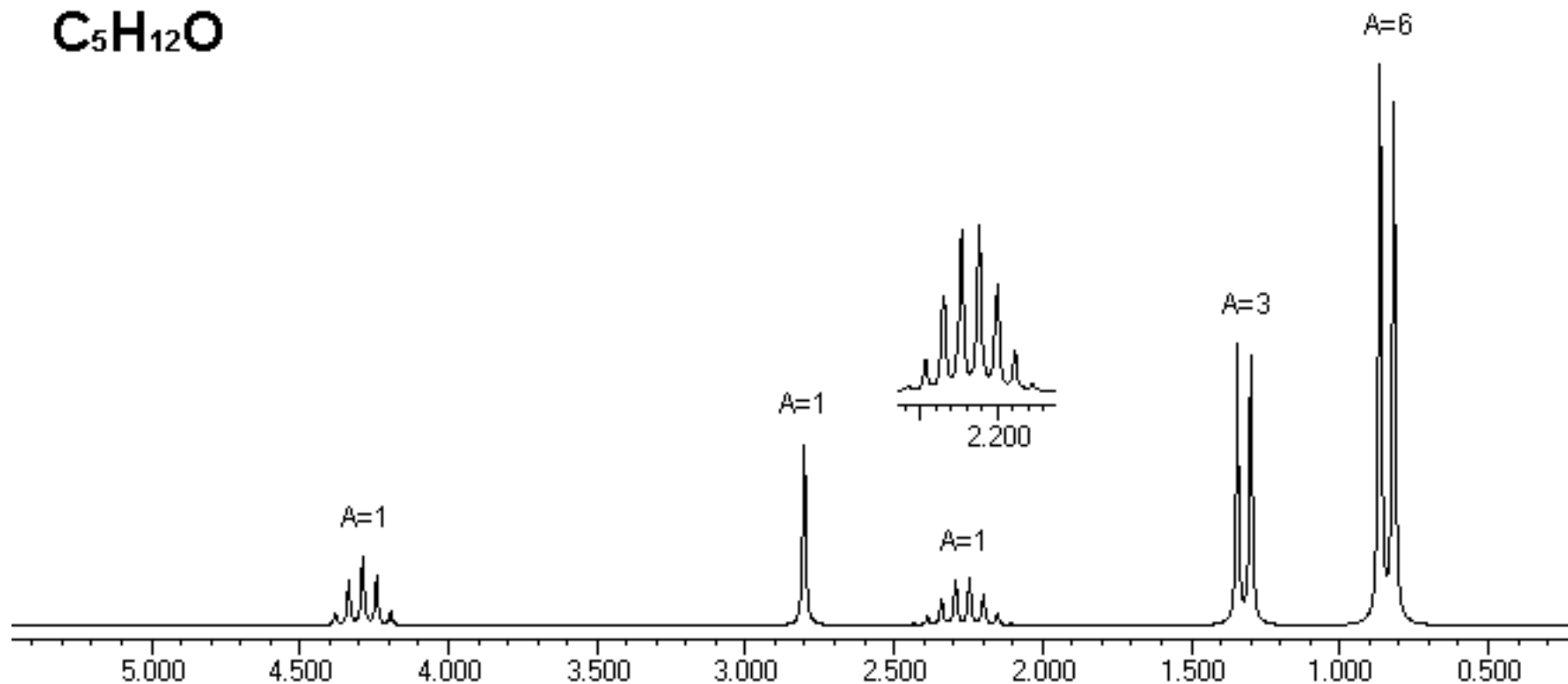
acido 4-metilbenzoico



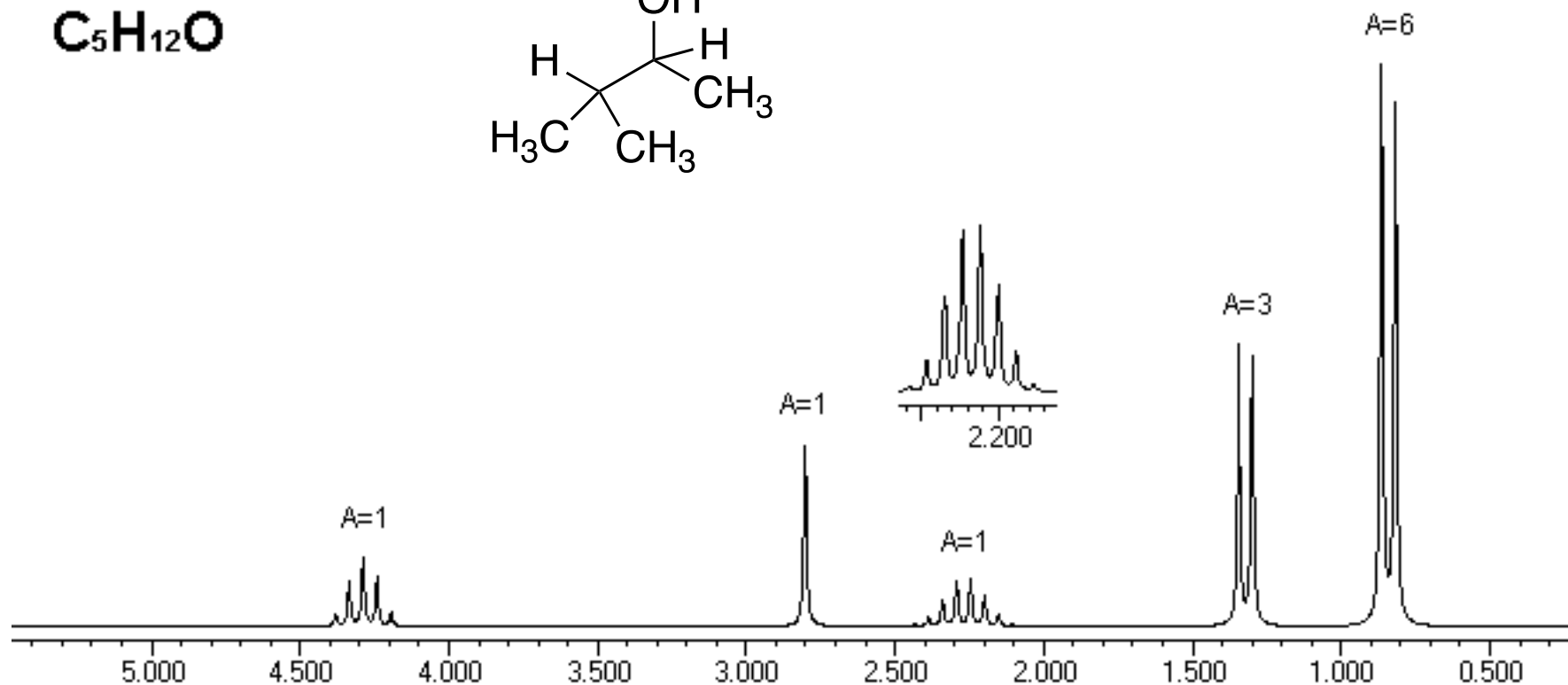
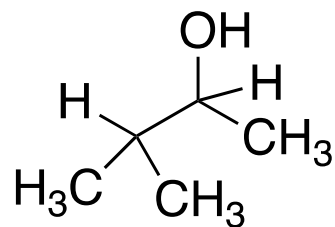
$C_5H_{12}O$



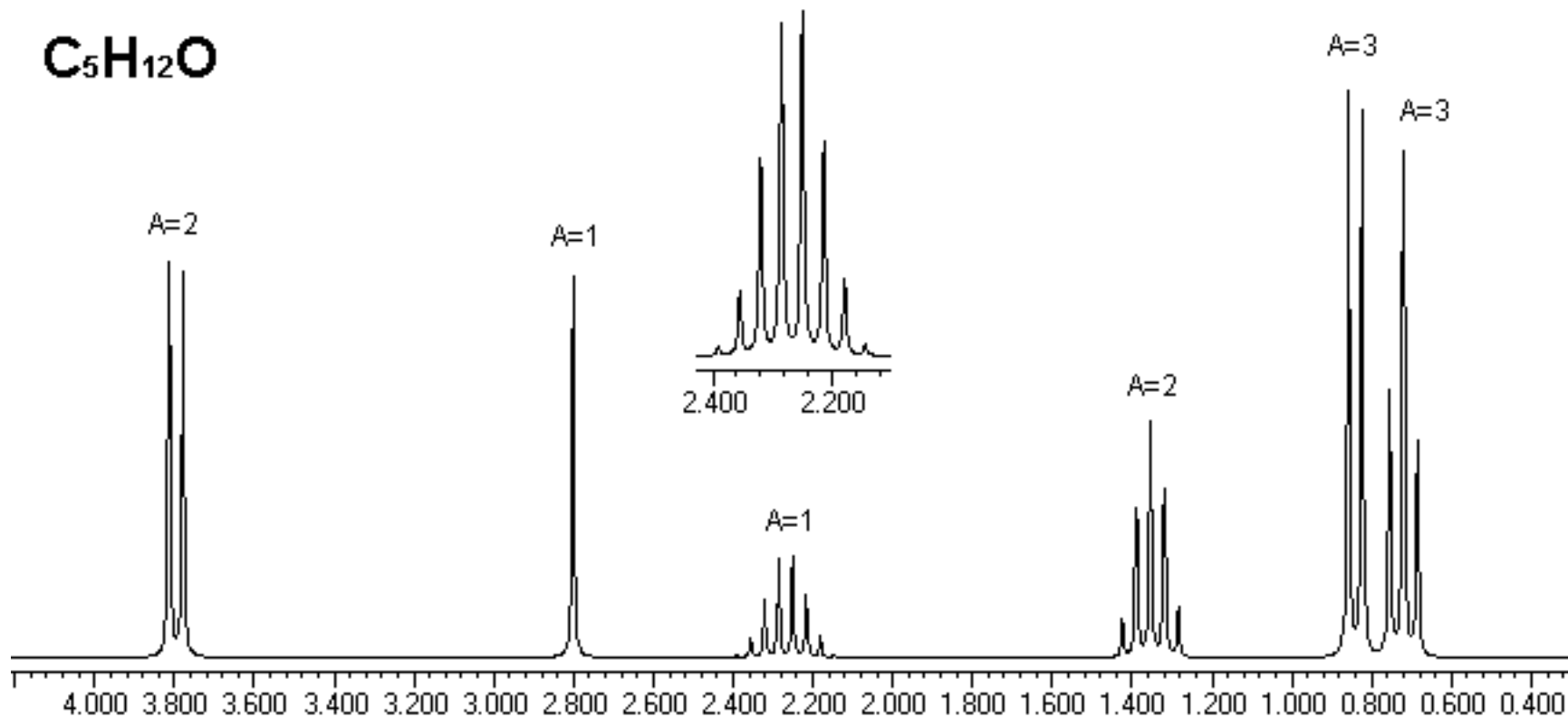
2-metil-2-butanolo

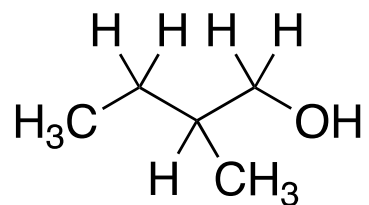


$C_5H_{12}O$

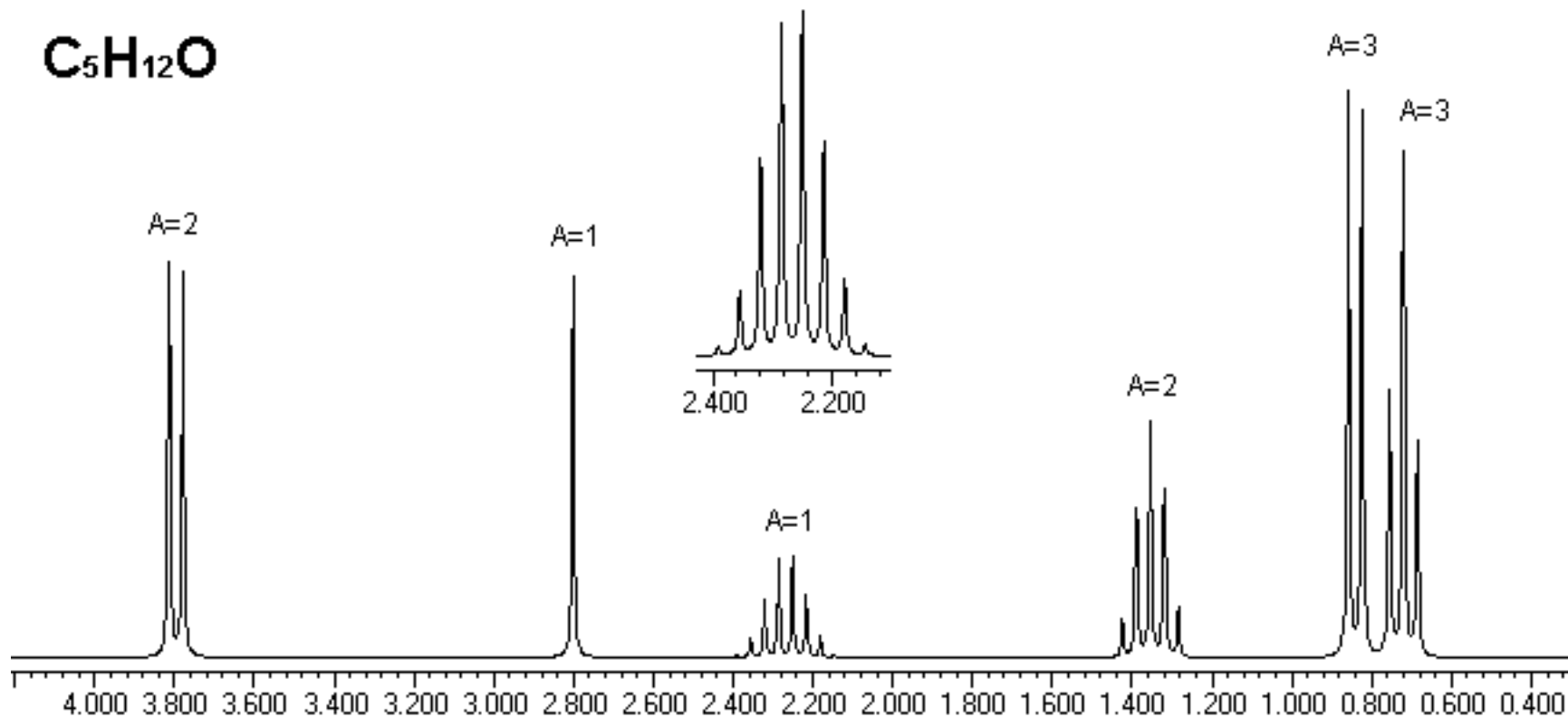


3-metil-2-butanolo

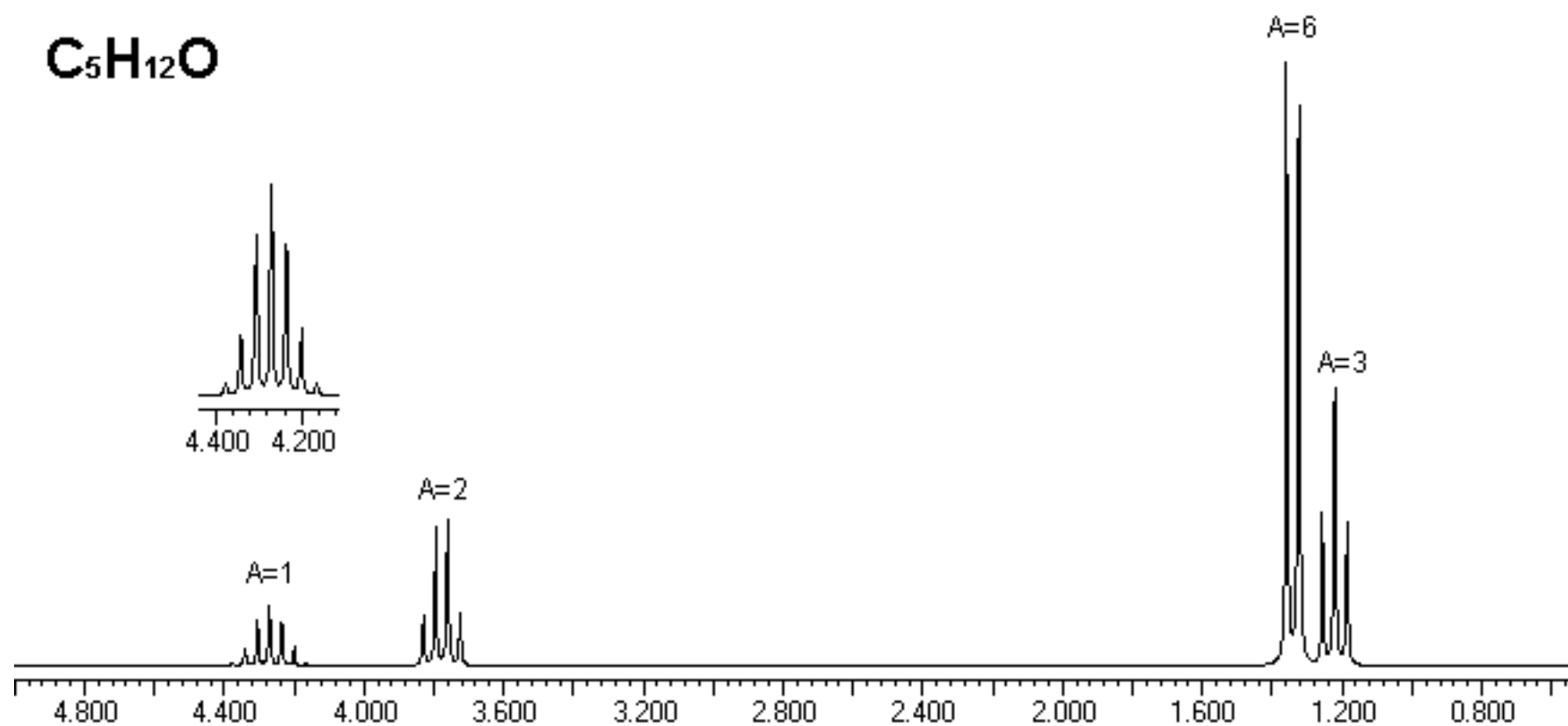




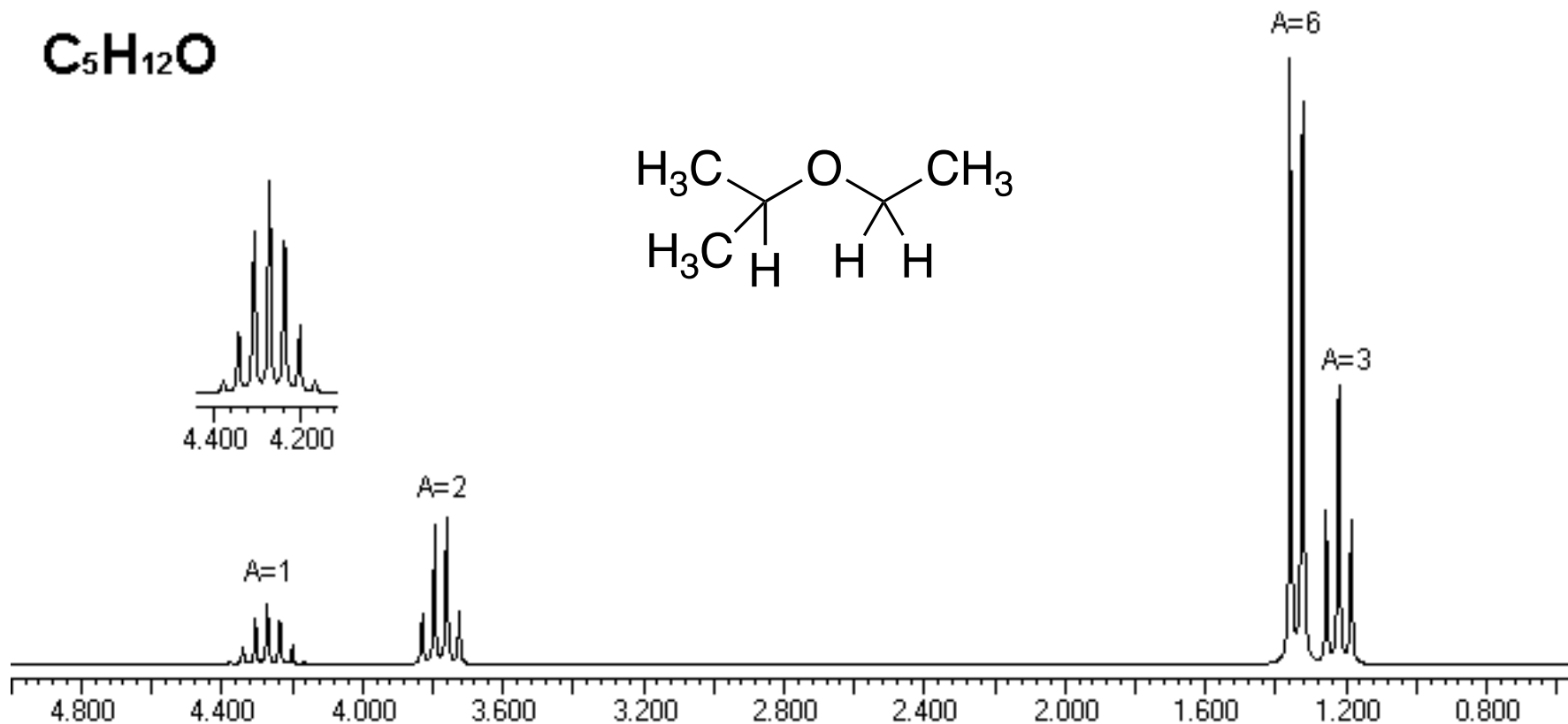
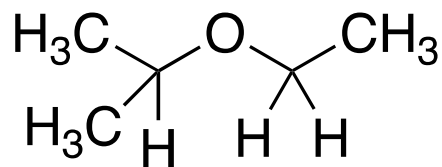
C₅H₁₂O



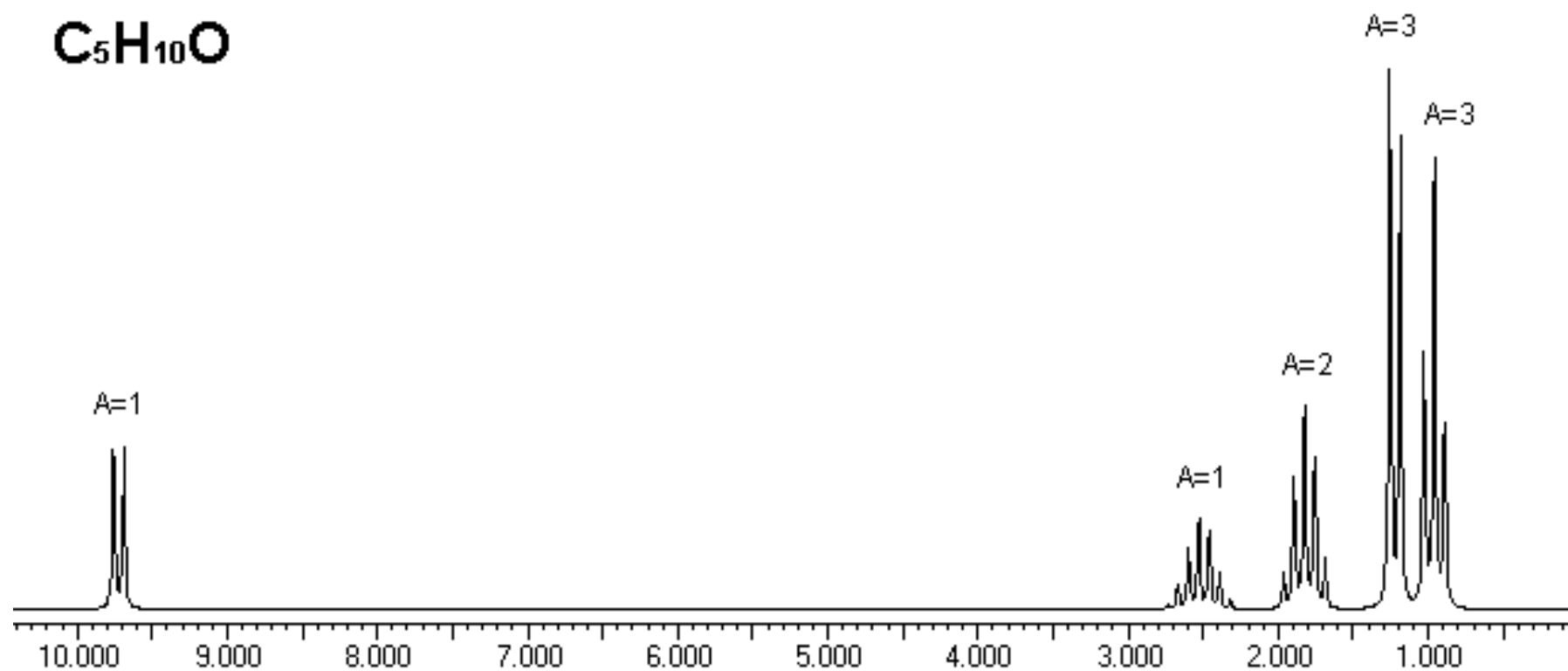
2-metil-1-butanolo



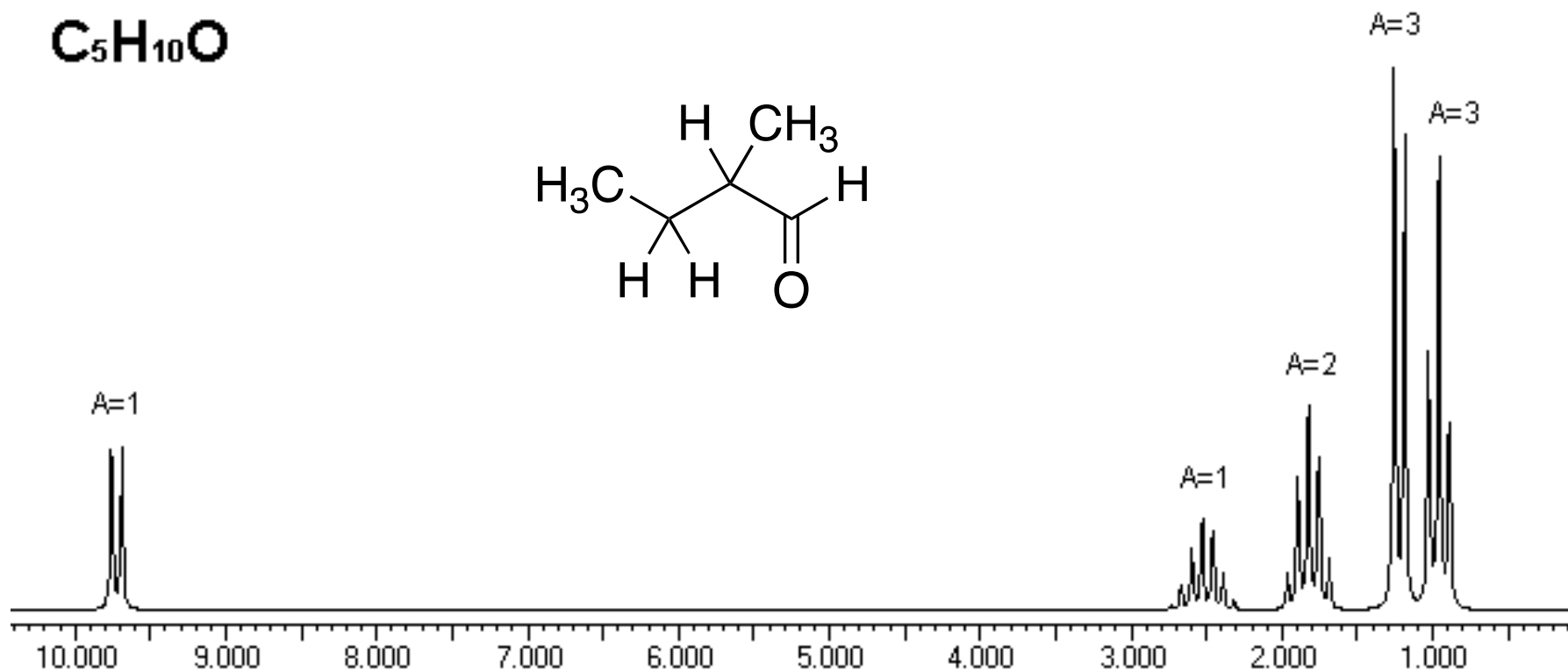
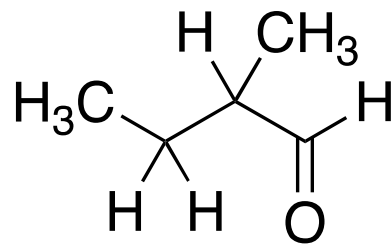
$C_5H_{12}O$



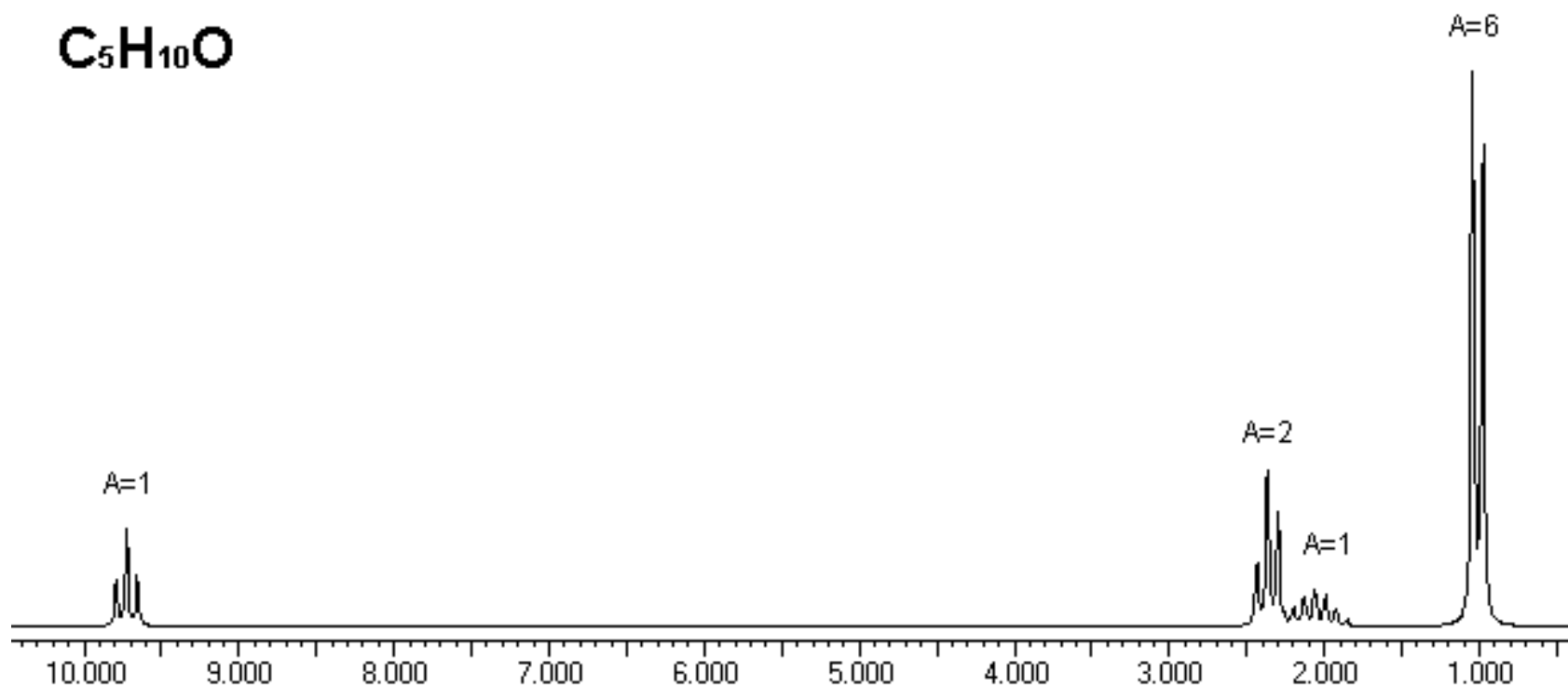
Isopropil etil etere



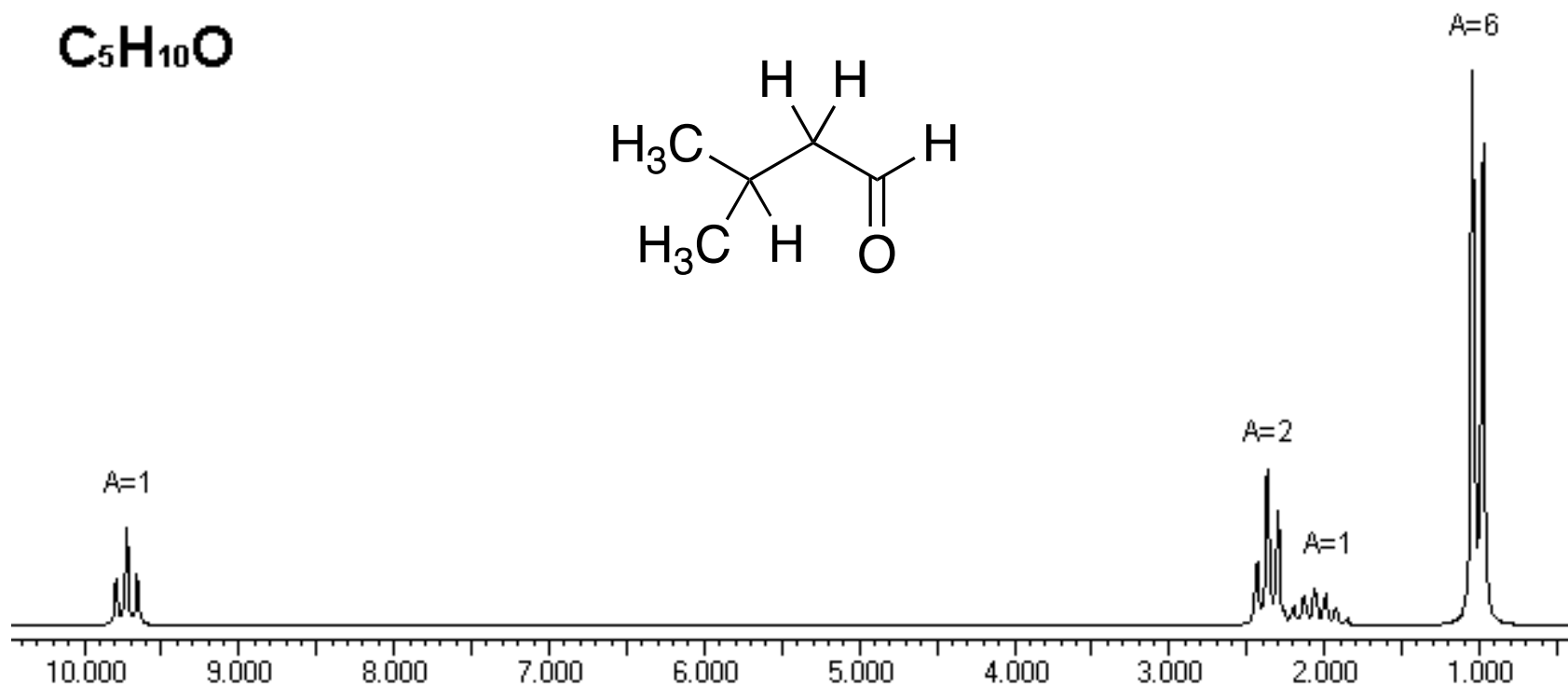
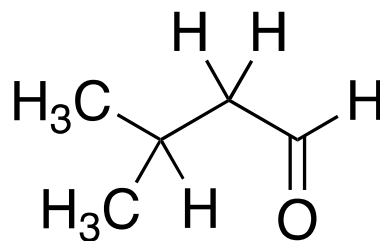
$C_5H_{10}O$



2-metilbutanale



$C_5H_{10}O$



3-metilbutanale

Per esercizi sull' $^1\text{H-NMR}$

www.pianetachimica.it

www.chem.ucla.edu/~webspectra/#Problems

■ Strategia di delucidazione strutturale

1. calcolare il GRADO di INSATURAZIONE;
2. individuare nello spettro eventuali segnali del solvente;
3. determinare la **simmetria della molecola** confrontando il numero di segnali nello spettro ^1H NMR con il numero di atomi di idrogeno della formula molecolare;
4. riconoscere i gruppi funzionali;
5. determinare il numero di protoni che genera ogni segnale confrontando la somma degli integrali dei segnali con il numero di protoni della formula molecolare;
6. caratterizzazione di tutti i sistemi di spin: analisi della molteplicità segnali protonici;
7. connettere tutte le unità strutturali, possono essere possibili più isomeri;
8. verificare la coerenza di tutti i dati a disposizione.

formula bruta **C₇H₁₄O**

Lo spettro IR mostra un picco intenso a circa 1700 cm⁻¹ .

¹H NMR

spostamento chimico	area	molteplicità
2.51	1	5
2.05	1	8
1.96	3	1
1.11	3	2
0.91	6	2

