

CAPITOLO 3 NMR

Spettro NMR e dati spettrali

1 INTRODUZIONE

Nei primi due capitoli sono stati trattati alcuni dei principi fisici che sono alla base della spettroscopia NMR ed è stato visto cosa avviene al sistema di spin quando viene eseguito un esperimento di pulse-NMR e come viene quindi registrato un segnale di Risonanza Magnetica Nucleare..

Da questo punto in poi inizieremo la parte più pratica, iniziando a vedere come si prepara un campione, come si registra uno spettro prendendo in considerazione come si interpretano gli spettri NMR e quale tipo di informazioni si possono ricavare al fine di determinare una struttura molecolare.

Nei precedenti capitoli si è detto che possono essere osservate le risonanze di tutti i nuclei che posseggono un numero quantico di spin diverso da zero, e, l'equazione 1-12 (capitolo 2) ci dice che, tenuto costante il campo magnetico applicato, per osservare il fenomeno della risonanza dei vari nuclei si dovranno impiegare radiazioni incidenti di frequenza diversa.

Diciamo ora che la spettroscopia NMR viene suddivisa in una specie di sottospettroscopie con aspetti e problematiche differenti sulla base del nucleo osservato; si parlerà quindi di $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^{19}\text{F-NMR}$, $^{31}\text{P-NMR}$, $^{77}\text{Se-NMR}$e così via.

Non avviene mai che nuclei diversi, o meglio che le risonanze di nuclei di specie diverse vengano registrate nello stesso spettro perché: "fissato il valore del campo magnetico applicato, una data radiofrequenza soddisferà le condizioni di risonanza di un solo nucleo" (vedi tabella)

Campo (T)	Nuclei e Frequenze di Risonanza								
	^{14}N	^{15}N	^{17}O	^2H	^{29}Si	^{13}C	^{31}P	^{19}F	^1H
1.88	5.8	8.1	10.8	12.3	15.9	20.1	32.4	75.3	80
2.11	6.5	9.1	12.2	14.0	17.9	22.6	36.5	84.7	90
2.34	7.2	10.1	13.5	15.3	19.9	25.1	40.5	94.1	100
4.70	14.4	20.3	27.1	30.7	39.7	50.3	80.9	188.1	200

Vedremo tuttavia che osservando un nucleo si potranno vedere alcune informazioni. che un altro nucleo (con spin diverso da zero) ad esso

trasmette per effetto di un fenomeno che va sotto il nome di accoppiamento eteronucleare e che verrà analizzato in dettaglio più avanti.

Prima di iniziare un esperimento è quindi necessario scegliere il nucleo che si vuole osservare poiché lo spettrometro, analogamente ad una radio va sintonizzato sulla radiofrequenza scelta.

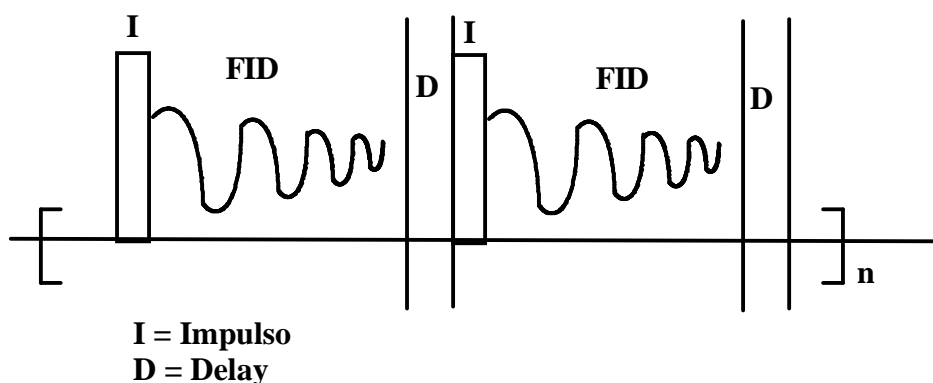
Anche la **preparazione del campione** dipende dal nucleo che si vuole analizzare, ad esempio se si intende registrare uno spettro protonico si possono utilizzare soluzioni molto diluite poiché in virtù della elevata sensibilità del protone e soprattutto della sua elevata abbondanza isotopica, il segnale di risonanza prodotto sarà comunque molto intenso, contrariamente se si intende registrare uno spettro del carbonio 13 che ha un'abbondanza naturale dell'1,1%, sarà necessario utilizzare soluzioni molto più concentrate. I solventi utilizzati sono in genere solventi deuterati (CDCl_3 , C_6D_6 , CD_3COCD_3) sostanzialmente per due motivi.

1. la spettroscopia più diffusa è senza dubbio quella ^1H -NMR per cui è necessario evitare solventi contenenti idrogeni per non avere nello spettro grossi segnali dovuti al solvente
2. La seconda motivazione è di tipo tecnico, il segnale del deuterio viene utilizzato dallo strumento per operare una serie di operazioni automatiche che garantiscono la stabilità del campo magnetico applicato (procedura di lock) e dall'operatore per valutare l'omogeneità del campo stesso.

Una volta preparata la soluzione, viene inserita nel tubo di analisi e questo viene calato all'interno del magnete dove viene eseguito l'esperimento NMR.

2 ACCUMULO DI SPETTRI

Un classico esperimento NMR Viene schematizzato nella maniera seguente:



La simbologia riportata nello schema indica che al sistema di spin viene dato un impulso, se ne registra il decadimento libero indotto (FID) si attende un periodo (delay), per assicurare che il sistema sia perfettamente riequilibrato, poi si ripete il tutto (Impulso, FID, Delay) per **n** volte.

n viene definito numero di acquisizioni e sta ad indicare quanti esperimenti di risonanza sono stati effettuati, i risultati ottenuti da ciascun esperimento vengono quindi digitalizzati, salvati in un unico file e sommati fra loro.

Con la tecnica pulsata si possono fare anche 30 esperimenti in un minuto, un vantaggio soprattutto per la registrazione di nuclei poco sensibili o per la registrazione di soluzioni molto diluite.

Aumentando il numero delle scansioni aumenta il rapporto tra l'intensità del segnale e quella del rumore di fondo , con un conseguente miglioramento della risoluzione dello spettro.

ABBIAMO VISTO CHE NUCLEI DIFFERENTI, FISSATO UN CAMPO MAGNETICO APPLICATO, RISUONANO A FREQUENZE DIFFERENTI, MA SE FOSSE SOLO QUESTO IL POTERE DISCRIMINANTE LA SPETTROSCOPIA NMR CI DAREBBE COME UNICA INFORMAZIONE LA PRESENZA DI ALCUNI ATOMI O L'ASSENZA DI ALTRI E SAREBBE STATA SICURAMENTE UNA TECNICA DI SCARSO INTERESSE PER IL CHIMICO.

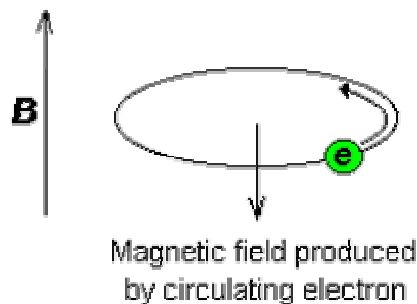
PER FORTUNA ALL'INTERNO DI UNA MOLECOLA PROTONI CHIMICAMENTE DIVERSI RISUONANO A FREQUENZE LEGGERMENTE DIFFERENTI TRA LORO E QUESTO VALE ANCHE PER TUTTI GLI ALTRI NUCLEI.....VEDIAMO PERCHE'

3 LO SCHERMO DEI NUCLEI

Finora abbiamo descritto il fenomeno della risonanza, considerando i nuclei isolati. Nella realtà noi abbiamo a che fare con molecole i cui nuclei sono sempre contornati da elettroni e da altri nuclei.

In genere il risultato della presenza di questi elettroni produce un effetto di schermo in quanto, quando un atomo viene immerso in un campo magnetico i suoi elettroni inizieranno a compiere un'orbita che produce un campo magnetico locale che si oppone a quello applicato.

Il nucleo perciò risentirà di un campo magnetico effettivo che è inferiore ad H_0 , subirà cioè uno schermo e si dice che è schermato



L'effetto di schermo può essere misurato per cui ne deriva che il nucleo non risentirà esattamente di H_0 ma di un H_{eff} (campo magnetico effettivo) dato dalla equazione:

$$H_{eff} = H_0 - \sigma H_0 = H_0 (1 - \sigma)$$

In cui σ è la costante di schermo, una grandezza adimensionale che per il protone è dell'ordine di 10^{-5} . Nuclei più grandi avranno uno schermo maggiore a causa della presenza di un maggior numero di elettroni.

I valori di σ sono costanti molecolari che non dipendono dal campo magnetico, ma sono determinate dall'intorno elettronico e magnetico dei nuclei sotto osservazione.

Le condizioni di risonanza si verificano quando:

$$\nu = (\gamma/2\pi) H_0 (1 - \sigma)$$

Da questa equazione si ricava che, la frequenza di risonanza è proporzionali al campo magnetico H_0 , ma, cosa ancora più importante, al fattore di schermo $(1-\sigma)$.

Da questo deriva che: **nuclei chimicamente non equivalenti sono schermati in maniera diversa e danno luogo a segnali di risonanza separati.**
SI DICE CHE TALI NUCLEI HANNO UN DIVERSO CHEMICAL SHIFT (Spostamento Chimico)

I fattori che determinano il chemical shift sono essenzialmente due :

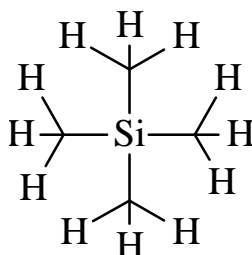
- **EFFETO INDUTTIVO:** dovuto all'elettronegatività degli atomi
- **EFFETTO ANISOTROPO:** dovuto alla presenza di gruppi ricchi di elettroni (doppi tripli legami ed anelli aromatici.)

Questi due fattori verranno ampiamente discussi nella spettroscopia $^1\text{H.NMR}$.

4 IL CHEMICAL SHIFT

Abbiamo quindi detto che i vari tipi di atomi di uno stesso nucleo, per esempio l'idrogeno, presenti in una molecola possiedono valori diversi di costante di schermo (cioè un diverso intorno elettronico) e soddisfano la condizione generale della risonanza per valori diversi di frequenza applicata. Equivale a dire che ogni atomo di idrogeno, magneticamente non equivalente agli altri produce assorbimento per un diverso valore di ν . Si otterrà uno spettro NMR completo quando, per un dato composto, l'equazione precedente sarà stata soddisfatta per ciascun protone della molecola.

Appare evidente anche che non esisterà una scala spettrale assoluta a causa del fatto che la frequenza di risonanza ed il campo magnetico applicato sono interdipendenti. **LA MISURA DEL CHEMICAL SHIFT DEVE QUINDI ESSERE EFFETTUATA UTILIZZANDO UNA SCALA RELATIVA.** Si misura così la differenza $\Delta\omega$ tra il segnale della risonanza del campione e quello di un composto di riferimento. Per quanto riguarda le spettroscopie ^1H e ^{13}C la sostanza che viene universalmente scelta a tale scopo è il TMS (Tetra Metil Silano)



per le seguenti ragioni:

1. i 12 idrogeni sono tra di loro equivalenti e danno luogo ad un segnale unico,
2. è un liquido volatile che si aggiunge alla soluzione da esaminare, in piccola quantità, e che quindi può essere facilmente rimosso.
3. i protoni della stragrande maggioranza dei composti organici risuona a frequenze più alte. Perciò assegnando al TMS valore zero possiamo definire una scala nella quale tutti i protoni avranno per definizione valori di chemical shift positivi.

4. è chimicamente inerte e per questo non dà interazione con altre molecole del campione.

Ma le differenze di assorbimento misurate in Hertz direttamente dalla differenza delle frequenze dipendono dal campo magnetico applicato. Ad esempio 300 Hz in uno strumento da 60 MHz corrispondono a 500 Hz in uno strumento da 100 MHz.

Per evitare di dover ogni volta specificare il tipo di strumento si ricorre ad un parametro adimensionale, il chemical shift, definito come:

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

Se il denominatore si sostituisce con il valore della frequenza a cui opera lo strumento non si commette alcun errore e ci evita di dover ogni volta misurare la posizione assoluta del TMS.

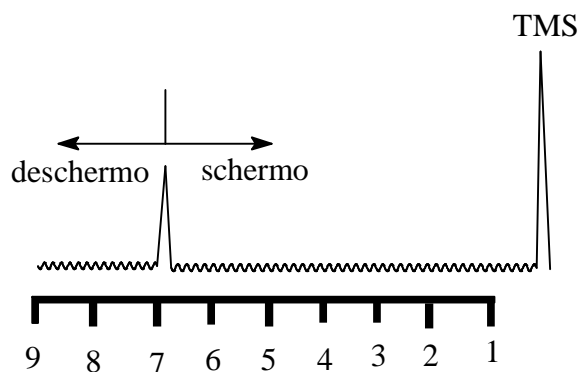
Con questa semplificazione otteniamo:

$$\delta = \frac{\Delta\nu \text{ (Hertz)}}{\nu_0 \text{ (MHz)}} \cdot 10^6$$

Il fattore 10^6 viene introdotto per semplificare i valori numerici. A causa di questo fattore i valori sono sempre espressi in parti per milione (ppm)

Un'importante osservazione: dato che la frequenza di un determinato assorbimento aumenta all'aumentare del campo magnetico, **tanto maggiore è il campo tanto maggiore sarà la separazione tra gli assorbimenti dei vari protoni.**

Come vedremo avanti questo è di cruciale importanza per renderli semplici gli spettri e quindi poterli interpretare più facilmente.



Tutti quei fattori che aumentano la frequenza di risonanza e quindi aumentano il chemical shift di un nucleo si definiscono fattori deschermanti e provocano effetto di deschermo, contrariamente quelli che fanno diminuire la frequenza di risonanza quindi il chemical shift sono fattori schermanti.

I principi generali sino a qui trattati sono validi per qualsiasi tipo di nucleo da questo punto inizieremo a trattare le varie spettroscopie separatamente per affrontare le diverse problematiche che presentano.