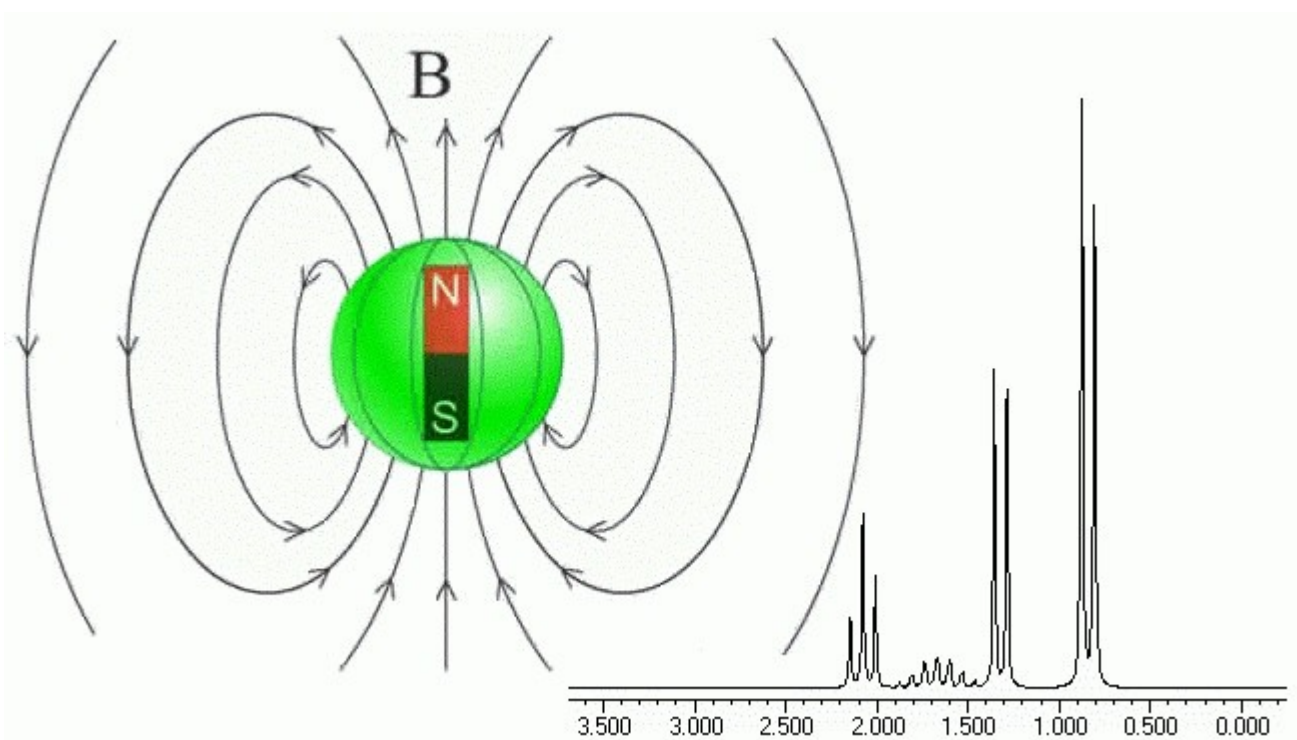


Mauro Tonellato

# SPETTROSCOPIA NMR



## Indice

1. Introduzione	2
2. Spostamento Chimico	10
3. Area dei Picchi	19
4. Accoppiamento di Spin: Molteplicità	20
5. Albero di Frazionamento	25
6. Accoppiamento di Spin tra Idrogeni Simili	29
7. Spettri HNMR degli Alcoli	32

# 1. Introduzione

## Premessa

La spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare (NMR) è una **tecnica analitica strumentale** che permette di ottenere informazioni dettagliate sulla struttura delle molecole osservando il comportamento dei nuclei atomici in un campo magnetico. Dopo aver immerso la molecola in esame in un forte campo magnetico, si misura l'assorbimento di una radiazione di frequenza radio (da 100 a 1000 MHz) che provoca **transizioni di spin nucleare** in particolari atomi come  $^1\text{H}$  o  $^{13}\text{C}$ .

## Spin nucleare

Con la tecnica NMR sono osservabili solo i nuclei che possiedono un **momento magnetico nucleare di spin** perchè si comportano come l'ago di una bussola che si può orientare in un campo magnetico applicato. Il momento magnetico nucleare di spin  $\mu$  è dato dalla relazione:

$$\mu = I\gamma \frac{h}{2\pi}$$

dove  $I$  è il numero quantico di spin nucleare,  $\gamma$  è il rapporto giromagnetico,  $h$  è la costante di Plank.

Lo spin nucleare viene prodotto dai **protoni** e dai **neutroni** che costituiscono il nucleo. Queste particelle si comportano come se fossero in rotazione attorno al loro asse e hanno **spin**  $1/2$ .

Come gli elettroni, anche i protoni si associano in coppie con spin opposto e così pure i neutroni.

In alcuni atomi (come  $^{12}\text{C}$ ) protoni e neutroni sono presenti in numero pari quindi gli spin sono tutti appaiati, uno in opposizione all'altro e il nucleo atomico ha spin risultante  $I$  uguale a zero.

In altri atomi, (come  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ) protoni o neutroni sono presenti in numero dispari e così il nucleo possiede uno spin risultante  $I$  diverso da zero.

Le regole per determinare lo spin nucleare si possono così riassumere:

- 1) Se **protoni** e **neutroni** sono presenti **entrambi in numero pari**, allora il nucleo ha **spin zero**. E' questo il caso di  $^{12}\text{C}$  (6 protoni, 6 neutroni) e  $^{16}\text{O}$  (8 protoni, 8 neutroni) che hanno  $I = 0$  e quindi hanno un nucleo privo di momento magnetico di spin e **non** sono osservabili all'NMR.
- 2) Se **protoni** e **neutroni** sono gli uni **pari** e gli altri **dispari**, allora il nucleo ha **spin semi intero** ( $1/2, 3/2, 5/2, \dots$ ) ottenuto sommando lo spin  $1/2$  del nucleone spaiato, più il suo contributo orbitalico. E' questo il caso di  $^1\text{H}$  (1 p),  $^{13}\text{C}$  (6 p, 7 n),  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  che hanno  $I = 1/2$  e sono i nuclei che vengono più comunemente studiati all'NMR.
- 3) Se **protoni** e **neutroni** sono **entrambi dispari**, allora il nucleo ha **spin intero** (1, 2, 3, ...) ottenuto sommando lo spin dei due nucleoni spaiati,  $1/2 + 1/2$ , più il loro contributo orbitalico. E' questo il caso di  $^2\text{H}$  (1 p + 1 n) e  $^{14}\text{N}$  (7 p + 7 n) che hanno  $I = 1$  e quindi anche questi sono osservabili all'NMR, anche se i loro spettri sono più complessi.

Queste semplici nozioni sullo spin nucleare sono più che sufficienti per comprendere la spettroscopia NMR. Se però volete sapere qualcosa di più sui nuclei atomici, proseguite la lettura qui sotto, altrimenti saltate al paragrafo successivo.

## Orbitali nucleari e spin nucleare

Protoni e neutroni, avendo spin  $1/2$ , si comportano in modo simile agli elettroni, e occupano degli **orbitali all'interno del nucleo** che, in base al principio di esclusione di Pauli, possono contenere al massimo due protoni o due neutroni. Data la grande forza di attrazione tra protoni, questi tendono sempre ad accoppiarsi in uno stesso orbitale con gli spin contrapposti ( $+1/2, -1/2$ ). La stessa cosa accade per i neutroni. Quindi se protoni e neutroni sono **entrambi pari** (caso 1) lo spin nucleare complessivo è  $I = 0$ . Se protoni e neutroni sono **gli uni pari, gli altri dispari** (numero di massa  $A$  dispari, caso 2), allora un nucleone è sicuramente spaiato e il suo contributo allo spin nucleare è  $I = 1/2$ . A questo, però, si deve aggiungere il contributo del suo momento orbitalico, che ha sempre valori interi (0, 1, 2, 3, ...) ma per calcolarlo si devono conoscere in dettaglio gli orbitali nucleari.

Protoni e neutroni occupano separatamente due gruppi di orbitali nucleari identici. La forza nucleare forte, responsabile della loro mutua attrazione, è 100 volte più intensa di quella elettrostatica, ma ha un raggio

d'azione molto breve ( $1,4 \cdot 10^{-15}$  m) e agisce solo tra nucleoni adiacenti e produce una situazione più complessa della semplice forza attrattiva che lega gli elettroni al nucleo centrale. Secondo il **modello a gusci** (shell model) il nucleo è organizzato in livelli di energia crescente ( $N = 0, 1, 2, 3, \dots$ ) che ospitano orbitali con momento angolare  $\ell$  crescente che vengono denominati con le stesse lettere degli orbitali atomici: s ( $\ell = 0$ ), p ( $\ell = 1$ ), d ( $\ell = 2$ ), f ( $\ell = 3$ ), g ( $\ell = 4$ ), h ( $\ell = 5$ ), ecc.

Ogni due livelli N inizia una nuova serie di orbitali nucleari (1s, 2s, 3s, ...), in modo che livelli e momenti angolari abbiano la **stessa parità** cioè siano entrambi pari o entrambi dispari.

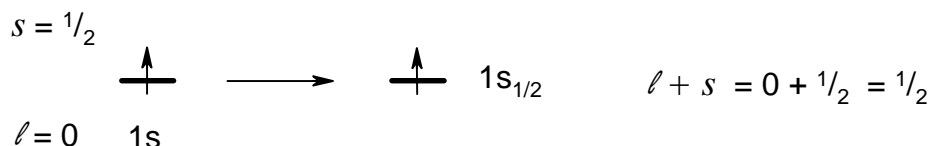
livelli di energia N	0	1	2	3	4	5	6	7
orbitali 1° serie	1s	1p	1d	1f	1g	1h	1i	...
orbitali 2° serie			2s	2p	2d	2f	2g	...
orbitali 3° serie					3s	3p	3d	...
nucleoni totali	2	8	20	40	70	112	...	...

Attenzione, orbitale 1d non significa orbitale *d* del primo livello energetico, ma orbitale *d* della prima serie di orbitali.

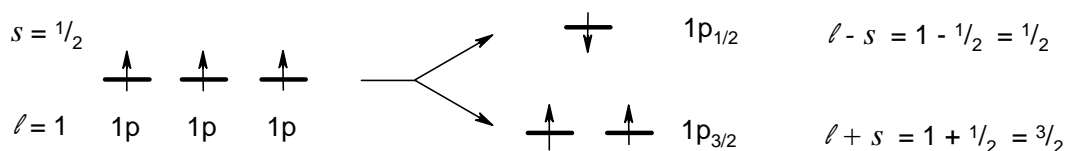
Esiste poi il numero quantico  $m_\ell$ , come negli orbitali atomici, che può assumere i valori  $-\ell \dots 0 \dots +\ell$  e quindi esiste un solo orbitale 1s, mentre ci sono 3 orbitali 1p, 5 orbitali 1d, ecc.

Questo modello, però, fallisce nel prevedere il numero di nucleoni dei nuclei più stabili. I suoi livelli N completi contengono 2, 8, 20, 40, 70, 112 nucleoni, mentre i nuclei più stabili presenti in natura hanno **2, 8, 20, 28, 50, 82, 126 nucleoni** (chiamati numeri magici). Se però si introduce una **interazione tra momento orbitale  $\ell$  e momento di spin  $s$** , allora il modello riesce a prevedere con esattezza i numeri magici. I due momenti  $\ell$  e  $s$  possono essere **concordi** od **opposti**. La risultante è  $(\ell + s)$  o  $(\ell - s)$  nei due casi e così si ottengono orbitali ad **energia minore** ( $\ell + s$ ), o ad **energia maggiore** ( $\ell - s$ ).

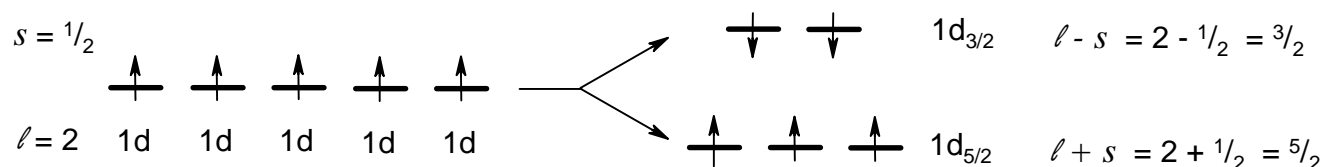
L'orbitale 1s, che ha  $\ell = 0$  e  $m_\ell = 0$ , non viene separato in più livelli energetici dato che ha una sola interazione possibile spin-orbita e l'orbitale viene denominato  $1s_{1/2}$  ( $0 + 1/2$ ).



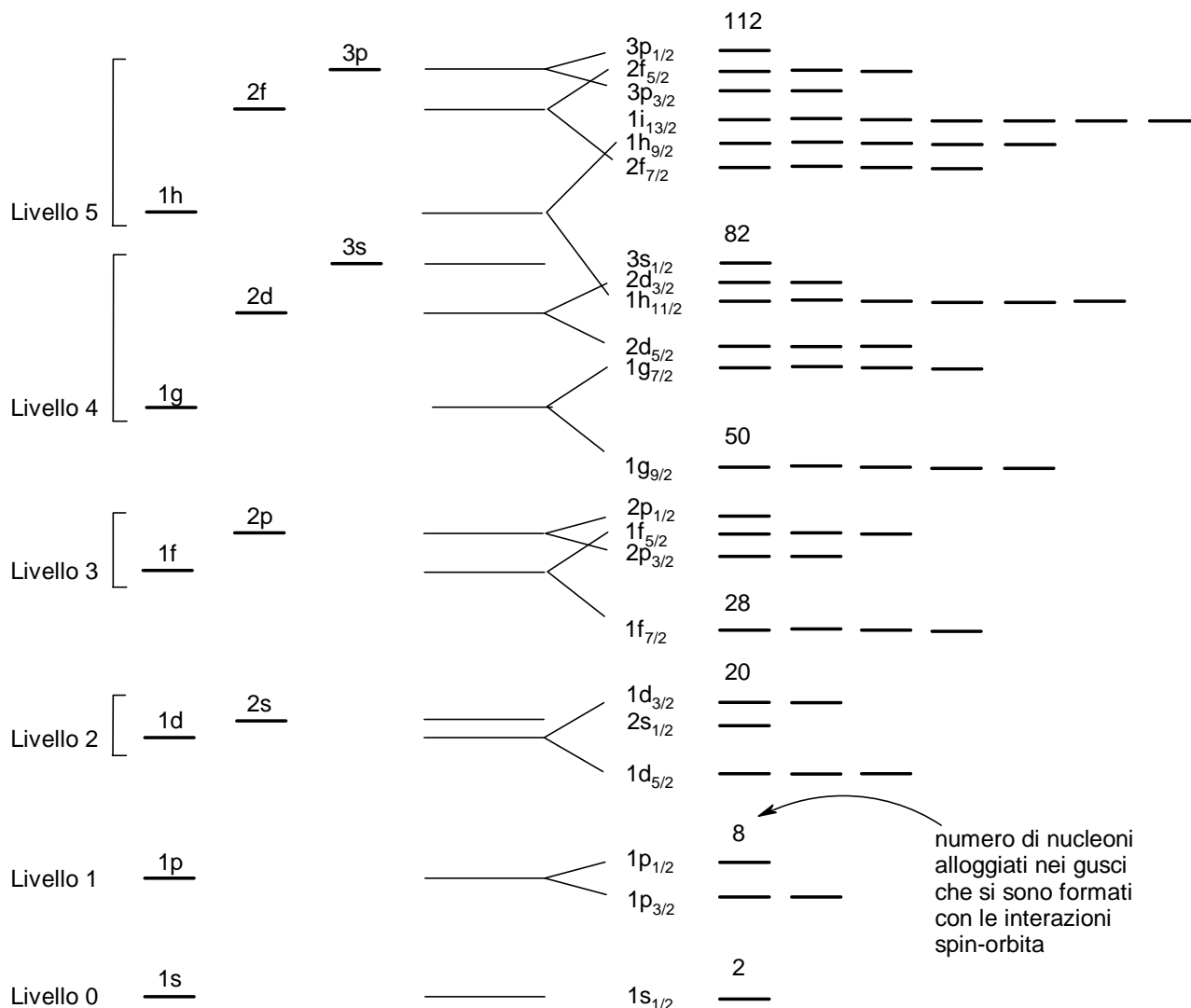
I tre orbitali 1p, invece, che hanno  $\ell = 1$  e  $m_\ell = +1, 0, -1$ , vengono separati in due livelli energetici a causa dell'accoppiamento spin-orbita, due orbitali più stabili  $1p_{3/2}$  ( $1 + 1/2$ ), e un orbitale meno stabile  $1p_{1/2}$  ( $1 - 1/2$ ).



La stessa cosa accade per i cinque orbitali 1d, che hanno  $\ell = 2$  e  $m_\ell = +2, +1, 0, -1, -2$ . Questi orbitali vengono separati in due livelli energetici a causa dell'accoppiamento spin-orbita, tre orbitali più stabili  $1d_{5/2}$  ( $2 + 1/2$ ), e due orbitali meno stabili  $1d_{3/2}$  ( $2 - 1/2$ ).



Considerando l'accoppiamento spin-orbita, le energie degli orbitali vengono così modificate:



Mentre gli orbitali s restano al loro livello, gli orbitali p, d, f, ecc vengono separati in modo via, via crescente. Questo crea molti accavallamenti tra i livelli energetici degli orbitali e si ottiene una **diversa distribuzione dei gusci** che riesce finalmente a spiegare la speciale stabilità dei nuclei con 2, 8, 20, 28, 50, 82 e 126 protoni o neutroni.

I primi undici orbitali in ordine di energia crescente sono i seguenti:

orbitale	$1s_{1/2}$	$1p_{3/2}$	$1p_{3/2}$	$1p_{1/2}$	$1d_{5/2}$	$1d_{5/2}$	$1d_{5/2}$	$2s_{1/2}$	$1d_{3/2}$	$1d_{3/2}$	$1f_{7/2}$
mom. orbitalico ( $l$ )	0	1	1	1	2	2	2	0	2	2	3
spin ( $s$ )	$1/2$	$1/2$	$1/2$	$1/2$	$1/2$	$1/2$	$1/2$	$1/2$	$1/2$	$1/2$	$1/2$
$l+s$ o $l-s$	$0+1/2$	$1+1/2$	$1+1/2$	$1-1/2$	$2+1/2$	$2+1/2$	$2+1/2$	$0+1/2$	$2-1/2$	$2-1/2$	$3+1/2$
momento risultante	$1/2$	$3/2$	$3/2$	$1/2$	$5/2$	$5/2$	$5/2$	$1/2$	$3/2$	$3/2$	$7/2$

Ora siamo pronti per calcolare lo spin nucleare di atomi con numero di **massa dispari** che hanno protoni e neutroni in numero **puri gli uni e dispari gli altri** (caso 2, **spin nucleare semi intero**).

Calcoliamo, per cominciare, lo spin nucleare di  $^{13}\text{C}$  che ha **6 protoni e 7 neutroni**.

I 6 protoni sono tutti accoppiati e hanno spin risultante zero. I 7 neutroni sono dispari, quindi c'è un neutrone spaiato. Per sapere in quale orbitale si trova, si devono porre i 7 neutroni nei loro orbitali nucleari, due neutroni per ogni orbitale cominciando da 1s. Si ottiene:

orbitali	$(1s_{1/2})^2$	$(1p_{3/2})^2$	$(1p_{3/2})^2$	$(1p_{1/2})^1$
momento risultante	0	0	0	$1-1/2$

L'orbitale singolarmente occupato è  $1p_{1/2}$ , quindi  $^{13}\text{C}$  ha spin nucleare  $1/2$ .

Calcoliamo ora lo spin nucleare di  $^{31}\text{P}$  che ha **15 protoni e 16 neutroni**. I 16 neutroni sono tutti accoppiati e hanno spin risultante zero. I 15 protoni si dispongono così nei loro orbitali:

orbitale	$(1s_{1/2})^2$	$(1p_{3/2})^2$	$(1p_{3/2})^2$	$(1p_{1/2})^2$	$(1d_{5/2})^2$	$(1d_{5/2})^2$	$(1d_{5/2})^2$	$(2s_{1/2})^1$
momento risultante	0	0	0	0	0	0	0	$0+1/2$

L'orbitale singolarmente occupato è  $2s_{1/2}$ , quindi  $^{31}\text{P}$  ha spin nucleare  $1/2$ .

Calcoliamo lo spin nucleare di  $^{35}\text{Cl}$  che ha **17 protoni e 18 neutroni**. I 18 neutroni sono tutti accoppiati e hanno spin risultante zero. I 17 protoni si dispongono così nei loro orbitali:

orbitale	$(1s_{1/2})^2$	$(1p_{3/2})^2$	$(1p_{3/2})^2$	$(1p_{1/2})^2$	$(1d_{5/2})^2$	$(1d_{5/2})^2$	$(1d_{5/2})^2$	$(2s_{1/2})^2$	$(1d_{3/2})^1$
momento risultante	0	0	0	0	0	0	0	0	$2-1/2$

L'orbitale singolarmente occupato è  $1d_{3/2}$ , quindi  $^{35}\text{Cl}$  ha spin nucleare  $3/2$ .

Consideriamo infine il caso più complesso, quello in cui protoni e neutroni sono **entrambi dispari** (caso 3, atomi con **spin nucleare intero**). Questi nuclei sono relativamente rari perché, avendo due nucleoni disaccoppiati, risultano meno stabili.

Calcoliamo lo spin nucleare di  $^{10}\text{B}$  che ha 5 protoni e 5 neutroni. I 5 protoni si dispongono così:

orbitale	$(1s_{1/2})^2$	$(1p_{3/2})^2$	$(1p_{3/2})^1$
momento risultante $j_p$	0	0	$1+1/2$

I 5 neutroni si dispongono così:

orbitale	$(1s_{1/2})^2$	$(1p_{3/2})^2$	$(1p_{3/2})^1$
momento risultante $j_n$	0	0	$1+1/2$

Come vanno combinati i due momenti risultanti  $j_p$  e  $j_n$  in un nucleo **dispari-dispari**? Se  $j_p$  e  $j_n$  si dispongono paralleli tra loro si sommano, se si dispongono antiparalleli si sottraggono, ma possono anche trovarsi in posizioni intermedie in un modo non facilmente prevedibile perché l'interazione tra protoni e neutroni è dettata da molti fattori. Quindi deve essere  $|j_p - j_n| \leq I \leq |j_p + j_n|$ .

Con **gusci pieni o quasi pieni**, accade spesso che lo stato di minore energia sia quello con i momenti di **spin s** di protone e neutrone **paralleli tra di loro**.

Questo è il caso di  $^{10}\text{B}$  (5p, 5n, guscio pieno = 8) e quindi, dato che gli spin sono entrambi  $+1/2$ , basta sommare i due momenti, cioè  $I = |j_p + j_n| = 1+1/2+1+1/2 = 3/2+3/2 = 3$

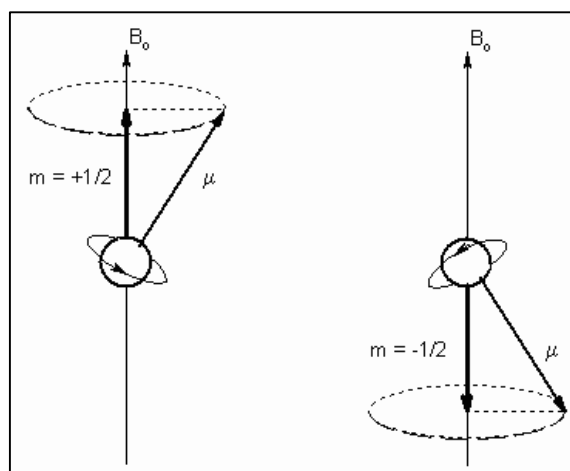
Infatti  $^{10}\text{B}$  ha spin nucleare 3.

Questo, però, è un caso semplice, in altri casi, come  $^6\text{Li}$  (3p, 3n, guscio pieno = 2,  $j_p = j_n = 3/2$ ,  $I = 1$  e non 3) o  $^{40}\text{K}$  (19p, 21n, guscio pieno = 20,  $j_p = 2-1/2$ ,  $j_n = 3+1/2$ ,  $I = 4$  e non  $3+1/2-2+1/2 = 2$ ), cioè con nuclei che hanno un nucleone in più di un guscio stabile, i momenti si possono combinare anche con altre orientazioni, ma questa trattazione esula dagli scopi di questa dispensa.

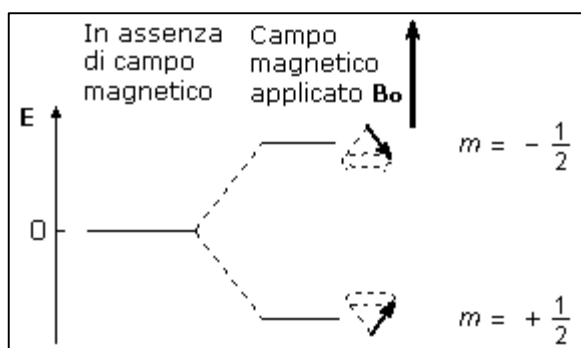
### Livelli energetici in un campo magnetico

Quando un nucleo dotato di spin viene immerso in un campo magnetico, il nucleo, come l'ago di una bussola, è sottoposto ad una coppia di forze che lo fanno ruotare per allinearlo col campo magnetico esterno  $B_0$ .

Le possibili orientazioni che il nucleo può assumere in un campo magnetico sono governate dal numero quantico  $m$  che può assumere i valori da  $-I$  a  $+I$  (con incrementi di una unità) e quindi può assumere  $(2I + 1)$  valori diversi. Nel caso di un nucleo con spin  $1/2$  (come  $^1\text{H}$ ) ci sono due possibili orientazioni: una con  $m = -1/2$  e una con  $m = +1/2$ . Il momento magnetico nucleare  $\mu$  non rimane fermo, ma continua ad oscillare attorno alla direzione del campo magnetico applicato  $B_0$  compiendo un moto di precessione simile a quello di una trottola (vedi figura).



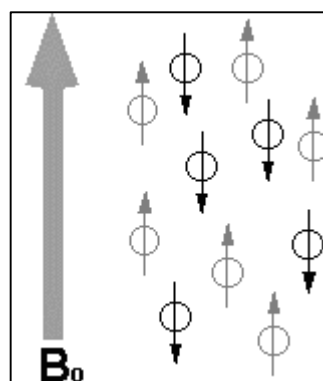
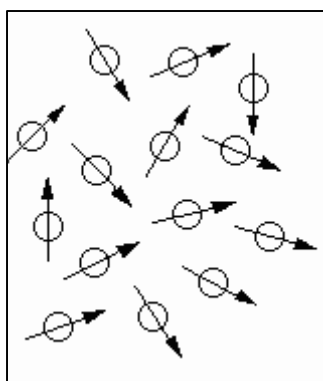
I due stati possibili del nucleo non hanno la stessa energia, ma lo stato con  $m = +1/2$  (allineato con il campo) si trova ad energia leggermente più bassa di quello con  $m = -1/2$  (opposto al campo)



Il moto di precessione dei momenti magnetici nucleari avviene con una frequenza proporzionale alla differenza di energia tra i due livelli detta **frequenza di Larmor** data dalla formula:

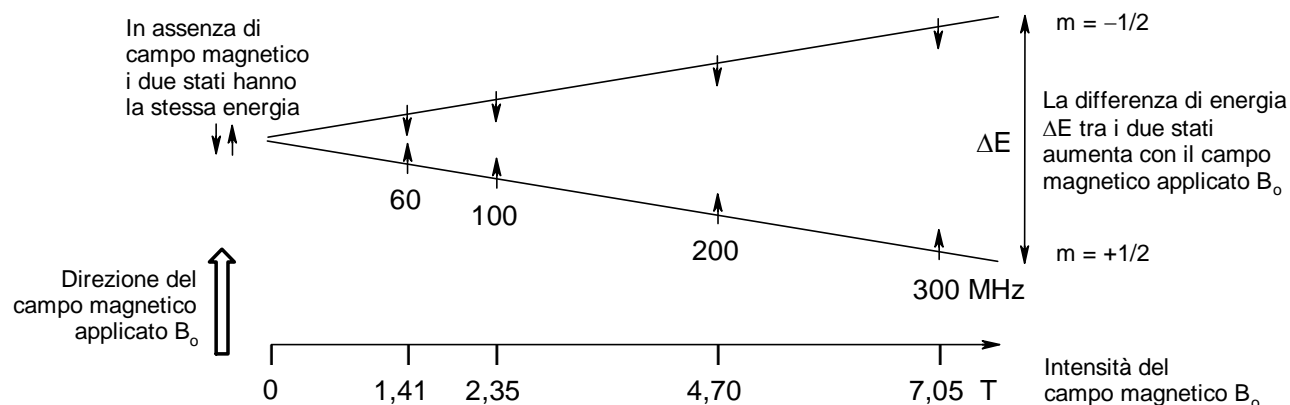
$$\nu = B_0 \frac{\gamma}{2\pi} \quad (\text{in Hertz})$$

dove  $\gamma$  è il rapporto giromagnetico che dipende dal nucleo in esame. **All'aumentare del campo applicato  $B_0$ , aumenta la frequenza di Larmor e quindi aumenta la differenza di energia tra i due livelli.** Poiché, però, la differenza di energia tra i due livelli è piccolissima, dell'ordine di  $9 \cdot 10^{-6} \text{ kcal mol}^{-1}$ , la popolazione di nuclei nei due stati è praticamente identica con una piccolissima prevalenza per lo stato a bassa energia, allineato con il campo. Nel caso dei nuclei di idrogeno  $^1\text{H}$ , a temperatura ambiente, in un campo magnetico di 1,41 Tesla ( $\nu(^1\text{H}) = 60 \text{ MHz}$ ) abbiamo un nucleo in più nello stato di bassa energia ogni duecentomila nuclei, in un campo di 7,05 Tesla (300 MHz) abbiamo 5 nuclei in più nello stato di bassa energia ogni duecentomila nuclei.



Eppure sono proprio questi pochi nuclei in eccesso allineati con il campo magnetico  $B_0$  quelli che permettono di generare il segnale NMR.

Si noti che in un campo magnetico più intenso (7,05 T) c'è una maggiore differenza di energia tra i livelli, quindi una maggiore frequenza di Larmor (300 MHz), un maggior numero di nuclei in più allineati con il campo (5 su duecentomila) e quindi una maggiore sensibilità nell'analisi  $^1\text{H}$ NMR.



### Assorbimento di energia

Se il campione viene irradiato con una radiazione elettromagnetica di frequenza uguale alla frequenza di Larmor, si ha un'interazione della componente magnetica della radiazione con i momenti magnetici nucleari (anche questi oscillanti alla frequenza di Larmor). L'energia della radiazione può così essere trasferita ai nuclei. Ogni assorbimento di radiazione comporta un **cambiamento di orientazione dello spin nucleare** che ruota da allineato con il campo ad opposto al campo. Quando si verifica questa transizione di spin, si dice che i nuclei sono in risonanza con la radiazione applicata, da qui il nome di **Risonanza Magnetica Nucleare, NMR**.

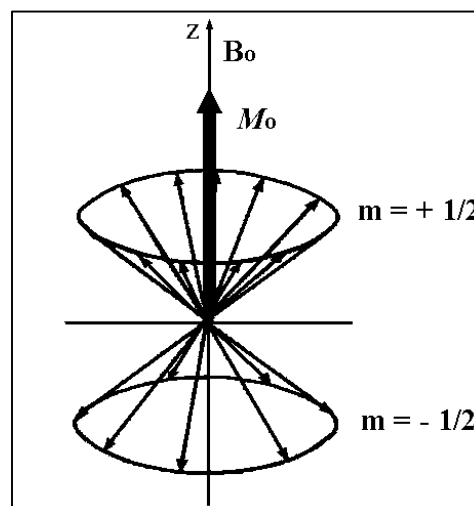
Anche nello stato di massima eccitazione, la popolazione dei nuclei nei due livelli permessi è circa uguale, data la piccolissima differenza di energia tra i livelli. Lo stato eccitato è solo leggermente più popolato di quello fondamentale con un rapporto di popolazioni invertito, cioè, in un campo di 7,05 Tesla (300 MHz per  $^1\text{H}$ ) ci sono 5 nuclei in più nello stato di alta energia ogni duecentomila nuclei.

### Produzione del segnale NMR

Nei primi strumenti NMR l'analisi veniva eseguita irradiando il campione immerso nel campo magnetico  $B_0$  con un fascio di onde radio di frequenza via via crescente in modo da eccitare in sequenza tutti i nuclei in esame e quindi veniva registrata l'entità della radiazione assorbita. Questa tecnica, però, risultava molto lenta e non trova, oggi, applicazione.

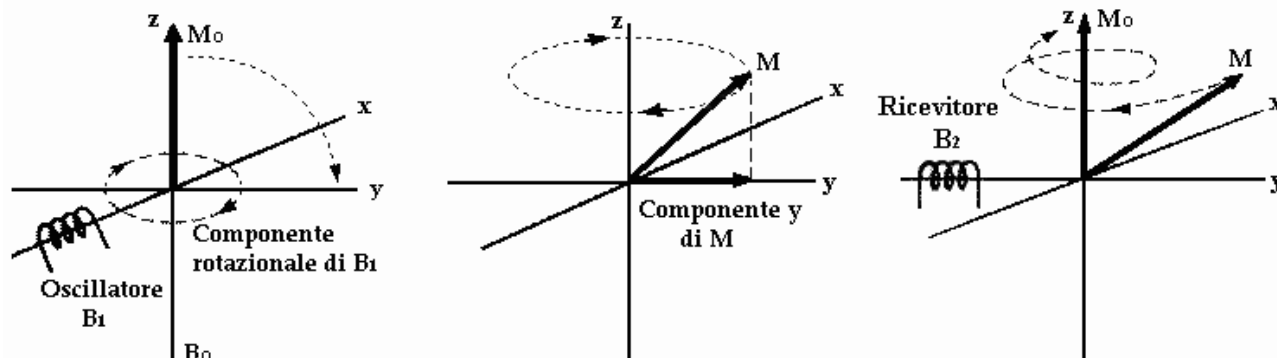
Negli moderni strumenti FT-NMR il segnale viene generato con il **metodo ad impulso e la trasformata di Fourier**. Con questa tecnica **tutti i nuclei di una specie vengono eccitati contemporaneamente** da un impulso di radiofrequenza che contiene tutto l'intervallo di frequenze necessario, i dati vengono poi elaborati al computer con la tecnica della trasformata di Fourier.

Per capire come l'impulso di radiofrequenza interagisca con nuclei in esame dobbiamo introdurre un vettore chiamato **Magnetizzazione Macroscopica  $M_0$**  che è la risultante di tutti i momenti magnetici nucleari. Dato che esiste un leggero eccesso di nuclei che si trovano allineati col campo magnetico  $B_0$ , il vettore  $M_0$  è piccolo e allineato col campo. Chiamiamo asse  $z$  questa direzione. Se ora il campione viene irradiato lungo l'asse  $x$  con un impulso di radiofrequenza che contiene anche la frequenza  $\nu$  di Larmor dei nuclei in esame (es.  $^1\text{H}$ ), questi assorbono energia e subiscono una transizione spin. A livello macroscopico si osserva che il vettore Magnetizzazione Macroscopica  $M_0$  ruota allontanandosi dall'asse  $z$  per avvicinarsi al piano  $xy$  e inizia un moto di precessione attorno all'asse  $z$  (vedi figura seguente).



i  
(ad di

A questo punto si interrompe l'impulso di radiofrequenza emesso dall'**oscillatore B<sub>1</sub>** lungo l'asse **x**, ma i nuclei eccitati continuano ad emettere per qualche istante un debole segnale di radiofrequenza che si spegne nel tempo, una specie di eco del segnale assorbito. Per registrare questo segnale entra in funzione un **circuito ricevente B<sub>2</sub>** posto lungo l'asse **y** che ha lo scopo di misurare l'**oscillazione della componente y del vettore M**.



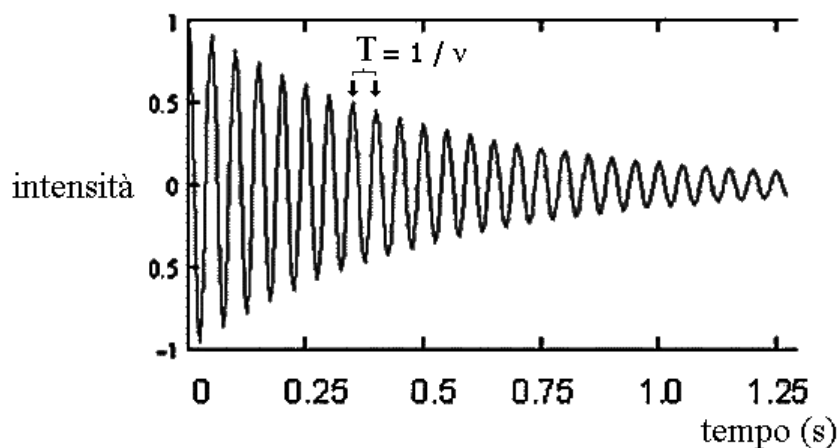
La situazione assomiglia a quando, dopo aver gridato di fronte ad una parete rocciosa, restiamo in silenzio per ascoltare l'eco.

L'energia assorbita dai nuclei viene lentamente ceduta agli atomi vicini a causa di fenomeni di **rilassamento spin-reticolo** (con i dipoli delle molecole circostanti) che influenzano la componente  $M_z$ , e fenomeni di **rilassamento spin-spin** (con i nuclei di idrogeno vicini) che influenzano la componente  $M_y$ . A causa di questa dissipazione di energia, il vettore  $M$ , compiendo delle spirali di precessione attorno all'asse  $z$ , si riporta al valore iniziale  $M_0$ , posizione per la quale la componente  $M_y$  è nulla.

Il tempo necessario perché la magnetizzazione  $M_z$  venga recuperata per il 66% è detto **tempo di rilassamento  $T_1$** , ed è di circa un secondo. Nell'indagine NMR in medicina, il tempo di rilassamento spin-reticolo  $T_1$ , è indicativo del tessuto nel quale sono immersi gli idrogeni in esame.

La durata  $t(i)$  dell'impulso di radiofrequenza deve essere determinata con precisione per produrre un forte segnale NMR. Se  $t(i)$  è tale da piegare  $M_0$  di  $90^\circ$ , allora si produce il vettore  $M_y$  massimo. In genere  $t(i)$  è di alcuni microsecondi.

Il segnale raccolto è un segnale oscillante con frequenza  $\nu$ , la frequenza di Larmor del nucleo in esame, che si smorza nel tempo e che viene detto **FID (Free Induction Decay)**, **libero decadimento dell'induzione**. In figura è illustrato il FID del  $\text{CH}_3\text{I}$  per l'atomo di idrogeno.

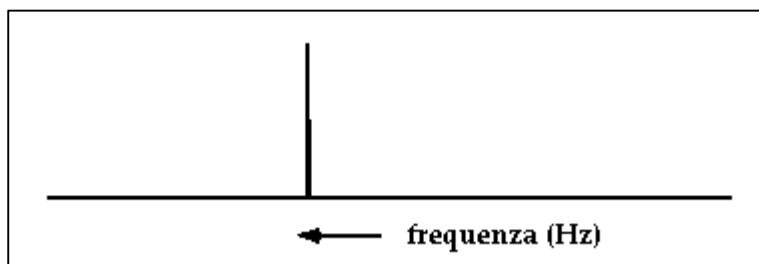


Dato che nella molecola  $\text{CH}_3\text{I}$  i tre idrogeni sono tutti equivalenti tra di loro, hanno tutti la stessa frequenza di risonanza. Nel grafico questa frequenza  $\nu$  è facilmente individuabile dato che la lunghezza d'onda nel FID, cioè la distanza tra due creste successive, rappresenta il periodo  $T$  dell'onda emessa dagli idrogeni e quindi la frequenza  $\nu$  si ottiene dalla relazione:

$$\nu = \frac{1}{T}$$



A partire da un grafico in **funzione del tempo**, il FID, si ottiene così un nuovo grafico in **funzione delle frequenze**, chiamato **spettro NMR**, che mostra la frequenza assorbita e poi emessa dagli atomi di idrogeno nella molecola  $\text{CH}_3\text{I}$ :



Se il campione contiene nuclei con differenti frequenze di risonanza, questi vengono tutti eccitati contemporaneamente dall'impulso di radiofrequenza e quindi il segnale FID raccolto è una curva complessa, chiamata **interferogramma**, data dalla combinazione di più FID semplici, uno per ogni frequenza assorbita dai nuclei.

Per poter risalire alle singole frequenze che, combinandosi tra loro, hanno generato il tracciato FID complesso, è necessario applicare una procedura matematica detta **Trasformata di Fourier** che permette di passare dal grafico in funzione del tempo, il FID, al grafico in funzione delle frequenze, lo spettro NMR.

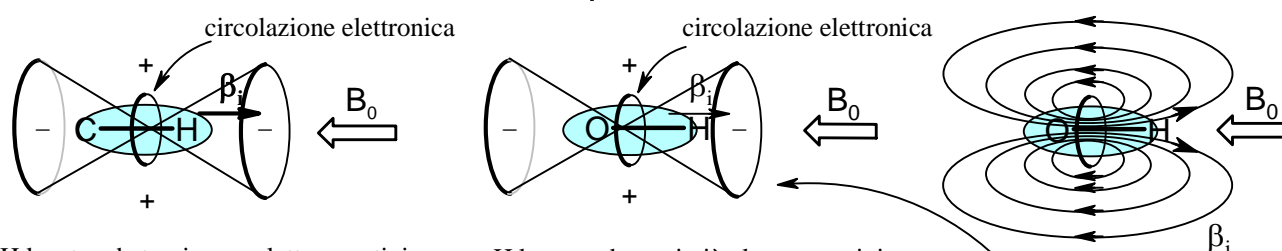
Riassumendo, i passaggi essenziali per ottenere lo spettro NMR di un campione utilizzando la tecnica FT-NMR ad impulso sono i seguenti:

- 1) Introduzione del campione all'interno di un forte campo magnetico  $B_0$  per orientare gli spin nucleari nella posizione allineata con il campo o contro il campo.
- 2) Applicazione di un impulso di radiofrequenza per produrre un eccesso di nuclei eccitati con lo spin in opposizione al campo (durata: alcuni microsecondi).
- 3) Registrazione del FID, il segnale emesso dai nuclei mentre gli spin nucleari ritornano alla situazione di equilibrio (durata: circa un secondo).
- 4) Elaborazione matematica dei dati al computer applicando la Trasformata di Fourier per ottenere lo spettro NMR in funzione delle frequenze.

## 2. Spostamento Chimico

Dato che tutti gli atomi di idrogeno hanno lo stesso dipolo magnetico  $\mu$ , si potrebbe prevedere che debbano risuonare tutti esattamente alla stessa frequenza in un determinato campo magnetico applicato  $B_0$ . Se le cose stessero così, la spettroscopia NMR sarebbe del tutto inutile perché, nello spettro, avremmo un unico segnale per tutti gli idrogeni di qualunque molecola.

Per fortuna, invece, i vari atomi di idrogeno assorbono a frequenze leggermente diverse uno dall'altro a seconda del loro **intorno chimico**. Un atomo di idrogeno, infatti, a seconda dell'**elettronegatività** dell'atomo a cui è legato, può essere più o meno immerso nei propri elettroni di legame. Questi sono **particelle cariche** e, quando sono sottoposti al campo magnetico  $B_0$ , producono una circolazione elettronica che genera un **piccolo campo magnetico indotto  $\beta_i$  opposto** a quello molto più forte applicato. Se l'idrogeno è legato ad **atomi poco elettronegativi**, come nella figura qui sotto a sinistra, si trova più immerso negli elettroni di legame e sente un campo magnetico indotto  $\beta_i$  più intenso, che fa diminuire di più il campo applicato ( $B = B_0 - \beta_i$ ) e quindi subisce la transizione ad una frequenza minore.



H legato ad atomi poco elettronegativi.  
Gli elettroni di legame sono più vicini a H.  
Effetto di schermatura maggiore:  
gli elettroni di legame  
producono un campo magnetico  $\beta_i$   
(in opposizione a  $B_0$ )  
che investe l'idrogeno con più forza.

H legato ad atomi più elettronegativi.  
Gli elettroni di legame sono più lontani da H.  
Effetto di schermatura minore:  
gli elettroni di legame  
producono un campo magnetico  $\beta_i$   
(in opposizione a  $B_0$ )  
che investe l'idrogeno con meno forza.

cono delle linee  
di forza di  $\beta_i$   
- contrarie a  $B_0$   
+ concordi con  $B_0$

Se, invece, il protone è legato ad **atomi più elettronegativi**, come nella figura qui sopra in centro, è meno schermato dagli elettroni di legame ed è investito da un campo indotto  $\beta_i$  più debole e quindi sente un campo effettivo più intenso ( $B = B_0 - \beta_i$ ) e assorbe a frequenze maggiori.

La variazione di frequenza assorbita viene chiamata **spostamento chimico**, ma per essere quantificata, è necessario individuare un idrogeno di riferimento al quale associare il valore zero della scala. Per convenzione lo zero è stato attribuito agli idrogeni del **tetrametilsilano**  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  che sono tra i più fortemente schermati a causa della bassa elettronegatività del silicio e così gli spostamenti chimici delle normali molecole organiche risultano sempre positivi.

Lo spostamento chimico assoluto è la differenza tra la frequenza (in Hz) assorbita dell'idrogeno in esame e quella dell'idrogeno del TMS (tetrametilsilano), che viene preso come riferimento:

$$\text{Spostamento chimico assoluto} = \text{Hz (H in esame)} - \text{Hz (H TMS)}$$

Lo spostamento chimico assoluto è proporzionale al campo applicato  $B_0$ , perché è generato dall'effetto schermante degli elettroni che è indotto dallo stesso campo magnetico  $B_0$ , quindi strumenti che usano campi magnetici diversi producono spostamenti chimici diversi.

Per evitare confusioni si utilizza lo **spostamento chimico relativo  $\delta$**  che è così definito:

$$\text{Spostamento chimico relativo } \delta = \frac{\text{Hz (H in esame)} - \text{Hz (H TMS)}}{\text{MHz (H TMS)}} \text{ ppm}$$

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

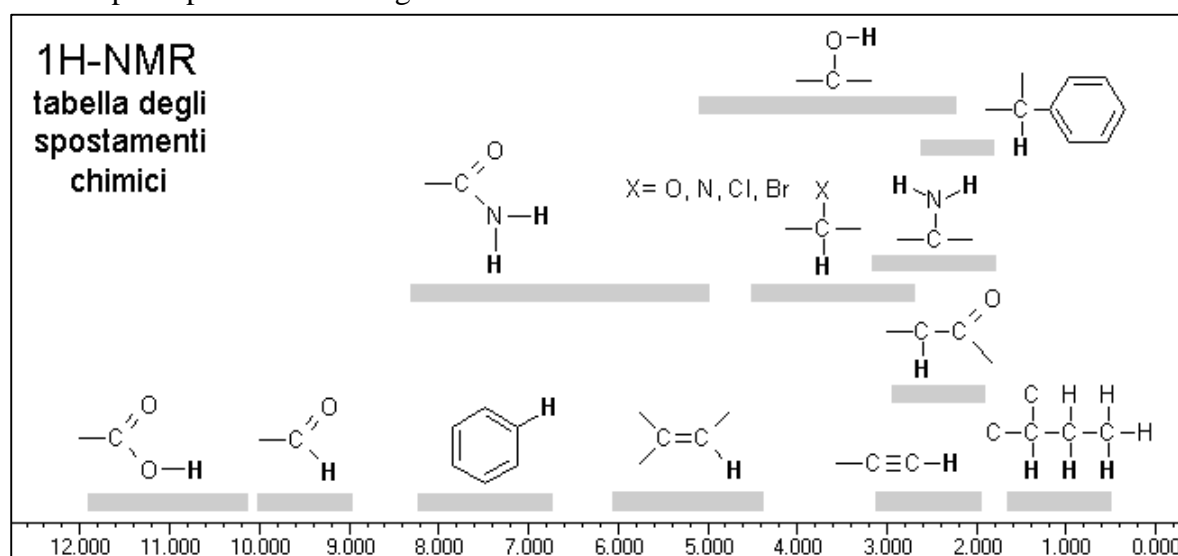
Per  $^1\text{H-NMR}$ , la scala  $\delta$  si estende da 0 a 12 ppm; mentre per  $^{13}\text{C-NMR}$  è molto più grande e copre l'intervallo 0-220 ppm.

In generale, idrogeni o carboni **legati ad atomi più elettronegativi** risultano **deschermati**, quindi sentono un campo magnetico applicato più intenso e subiscono la transizione a frequenze maggiori e, nello spettro, si trovano più a sinistra, ad uno **spostamento chimico più alto**.

H deschermati	H più schermati
sentono un campo magnetico più forte	sentono un campo magnetico più debole
subiscono transizione a frequenze maggiori	subiscono transizione a frequenze minori
hanno spostamenti chimici maggiori	hanno spostamenti chimici minori

12.000 11.000 10.000 9.000 8.000 7.000 6.000 5.000 4.000 3.000 2.000 1.000 0.000

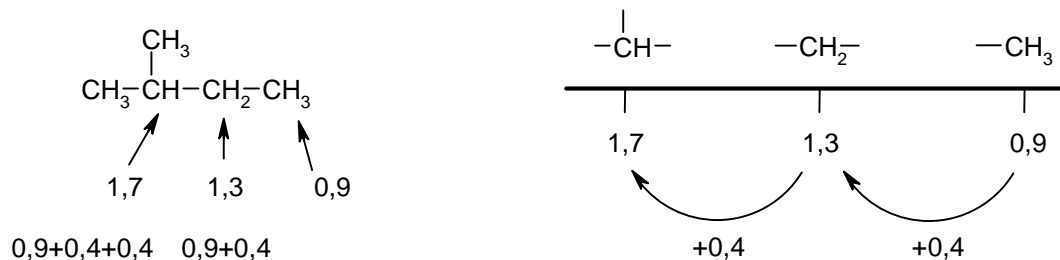
Nella scala  $\delta$  del  $^1\text{H-NMR}$ , i semplici protoni idrocarburici assorbono nella regione 0,9-1,7 ppm, i protoni sul carbonio adiacente al carbonile sono spostati a 2-3 ppm, i protoni sul carbonio al quale è legato un atomo elettronegativo (ossigeno, azoto, alogeni) sono spostati a 3-4 ppm, i protoni vinilici sono spostati a 5-6 ppm, i protoni aromatici a 7-8 ppm, i protoni aldeidici a 9-10 ppm, ed i protoni degli acidi carbossilici sono i più spostati e cadono nell'intervallo 10-12 ppm. La seguente tabella riassume gli spostamenti chimici delle principali molecole organiche.



### Stima più accurata degli spostamenti chimici

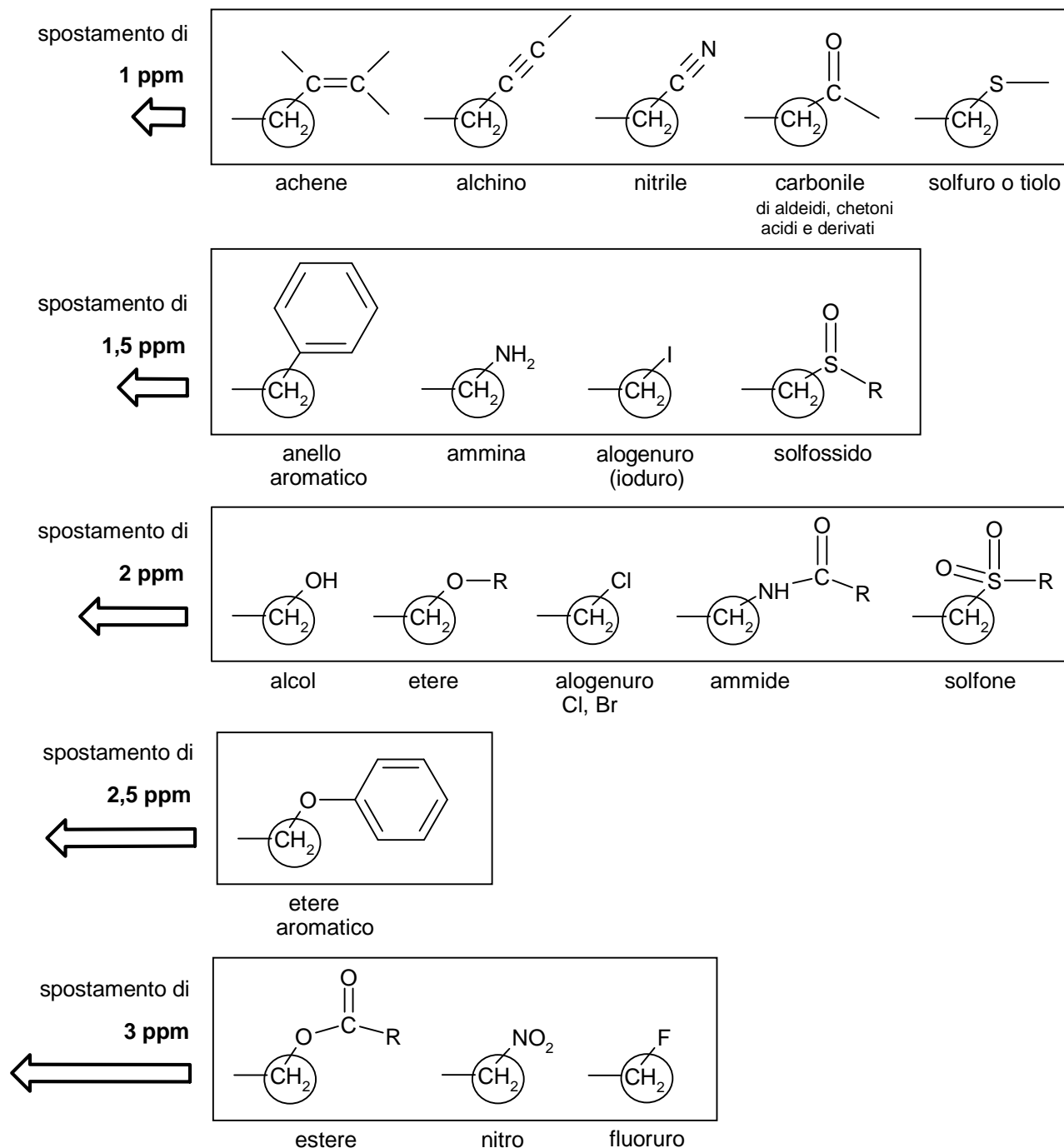
La tabella qui sopra indica gli assorbimenti di massima dei vari protoni, con dei grandi intervalli di incertezza che non consentono di fare stime precise. Per prevedere meglio gli spostamenti chimici, conviene individuare dei valori di partenza tipici degli alcani e sommare a questi l'effetto dei sostituenti presenti nella molecola. I vari sostituenti devono essere classificati in categorie a seconda dello spostamento chimico che sono in grado di produrre non solo in base alla loro elettronegatività, ma anche in base all'effetto elettronnattrattore o elettrondonatore per risonanza.

In un alcano l'assorbimento del protone di un gruppo  $\text{CH}_3$  (primario) è circa 0,9 ppm. Un protone di un gruppo  $\text{CH}_2$  (secondario) assorbe a 1,3 ppm, infatti ha legato un carbonio al posto di uno degli idrogeni del  $\text{CH}_3$ . La maggiore elettronegatività del carbonio (2,5) rispetto all'idrogeno (2,1) produce uno spostamento a delta maggiori di 0,4 ppm ( $1,3 = 0,9 + 0,4$ ).

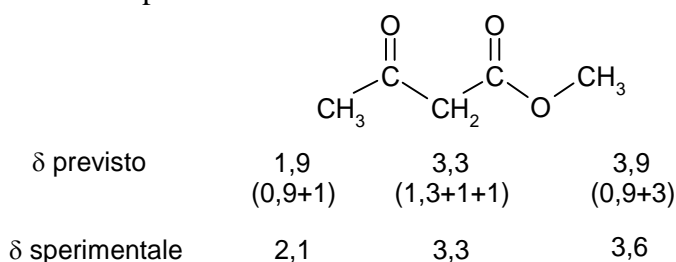


Il protone di un gruppo CH (terziario) si trova su un carbonio che, rispetto al metile, ha due idrogeni sostituiti con carboni. Poiché il contributo dei vari sostituenti è additivo, il protone del CH assorbe a circa 1,7 ppm, infatti  $1,7 = 0,9 + 0,4 + 0,4$ .

Se al carbonio ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  o  $\text{CH}$ ) sono legati sostituenti diversi dalla semplice catena di un alcano, si produce uno spostamento chimico ulteriore, tanto maggiore quanto più elettronegativo è il sostituto. Qui sotto elenchiamo i vari sostituenti ordinati per categorie in base allo spostamento chimico che producono sul carbonio adiacente (mostrato con un generico  $\text{CH}_2$  cerchiato). Gli spostamenti vanno **sommati** ai valori base di 0,9 per i  $\text{CH}_3$ , 1,3 per i  $\text{CH}_2$ , 1,7 per i  $\text{CH}$ .



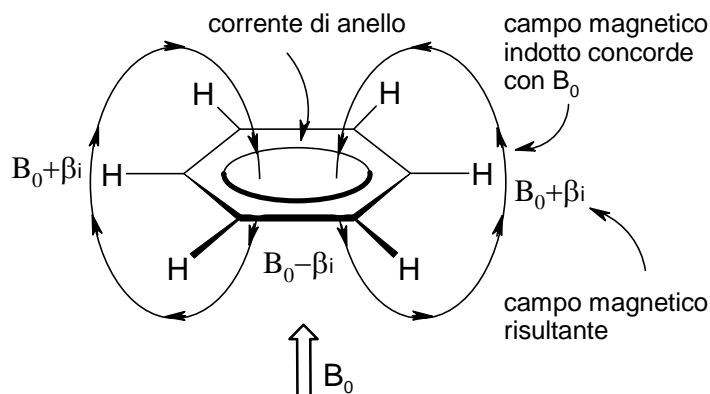
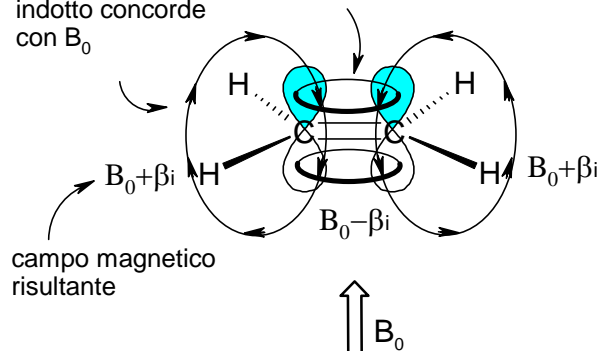
Gli assorbimenti previsti sulla base di questo semplice schema non possono essere molto precisi, ma sono comunque una **buona stima del valore sperimentale**. Si ricordi inoltre che gli assorbimenti **sono additivi**. Il seguente esempio con l'estere acetacetico mostra come si applica il metodo.



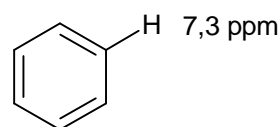
## Alchini, alcheni e aromatici

Osservando la tabella di pag.9, si nota che lo spostamento chimico dei protoni vinilici (5-6 ppm) e aromatici (7-8 ppm) è molto più alto di quanto sarebbe prevedibile in base alla sola elettronegatività. In effetti si verifica un fenomeno molto particolare causato dalla nuvola elettronica  $\pi$ . Il **campo magnetico indotto**  $\beta_i$ , prodotto dalla nuvola  $\pi$ , è **opposto** al campo applicato  $B_0$  **nel centro della molecola** (effetto schermante), ma è **concorde con  $B_0$**  nella zona periferica, dove ci sono gli **idrogeni vinilici e fenilici** (effetto deschermente). Questi idrogeni sentono quindi un campo più intenso di  $B_0$  ( $B = B_0 + \beta_i$ ) e così assorbono a  $\delta$  particolarmente elevati.

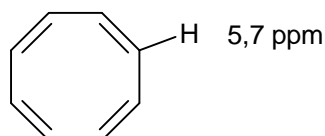
campo magnetico indotto concorde con  $B_0$



Questo fenomeno è più intenso negli anelli aromatici, questi infatti contengono  **$4n+2$  elettroni** nei doppi legami coniugati, e possiedono un orbitale  $\pi$  esteso a tutto l'anello nel quale gli elettroni sono liberi di muoversi. Sottoposti al campo magnetico  $B_0$ , questi elettroni danno origine ad una vera e propria **corrente di anello** più intensa della semplice circolazione elettronica degli alcheni. Il campo magnetico indotto  $\beta_i$  crea uno spostamento chimico di 2 ppm superiore a quello di un normale alchene (7-8 ppm contro 5-6 ppm). Questo rende la spettroscopia NMR la tecnica migliore per indagare l'aromaticità delle molecole. Per esempio il benzene (6 elettroni  $\pi$ , quindi aromatico) ha idrogeni che assorbono a 7,3 ppm, mentre il cicloottatetraene (8 el.  $\pi$ , quindi antiaromatico) ha idrogeni che assorbono a 5,7 ppm come i normali alcheni e quindi, essendo privo della corrente di anello, non è aromatico.

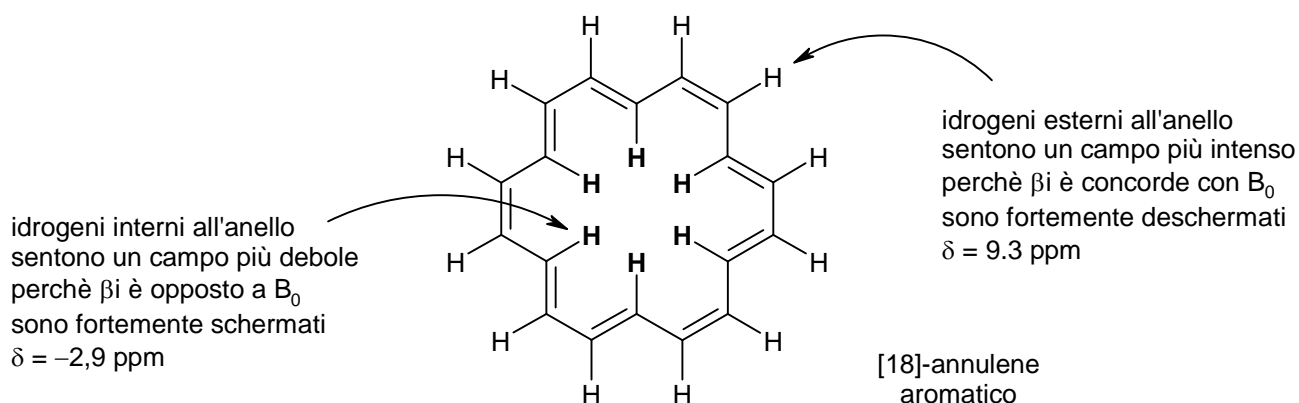


benzene aromatico

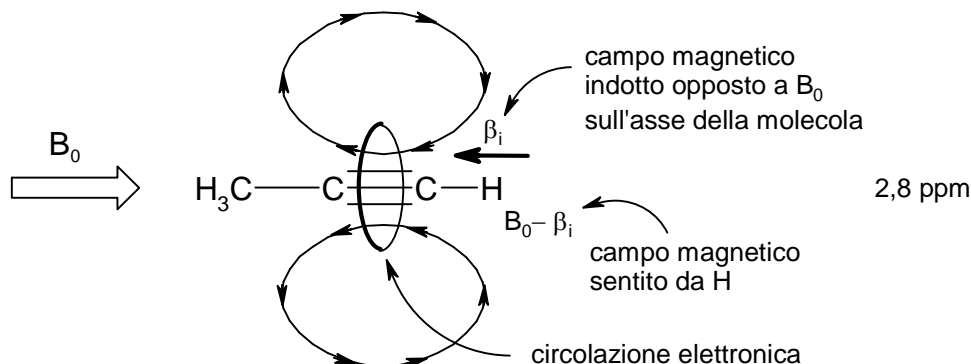


cicloottatetraene antiaromatico

Anelli aromatici particolarmente grandi, come il [18]-annulene  $C_{18}H_{18}$ , (18 elettroni  $\pi$ ), possono avere **idrogeni anche dentro l'anello**. I 12 protoni esterni dell'annulene assorbono nella zona superiore degli aromatici, a 9,3 ppm, denunciando una corrente di anello particolarmente intensa. I 6 protoni interni assorbono a -2,9 ppm, e confermano la presenza, **all'interno dell'anello**, di un forte campo magnetico  $\beta_i$  **contrario** a  $B_0$  che scherma fortemente i 6 protoni centrali.

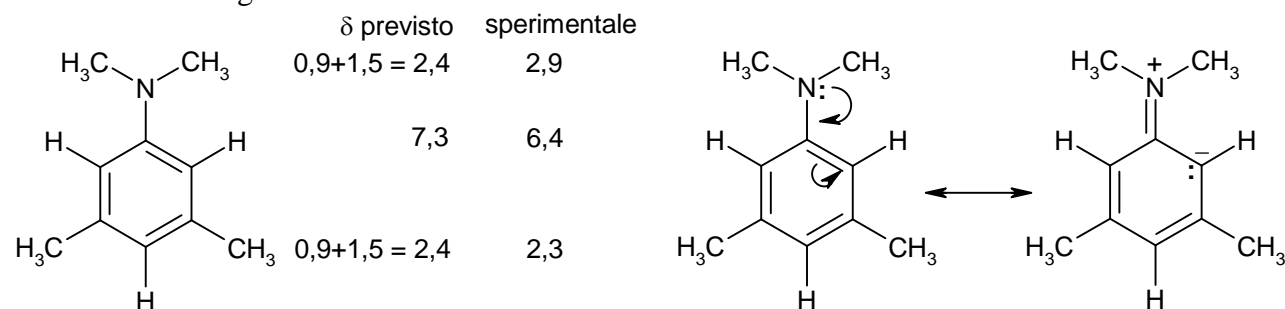


Gli idrogeni legati al carbonio sp degli alchini, invece, pur essendo legati ad un carbonio più elettronegativo (sp) di quello degli alcheni (sp<sup>2</sup>), assorbono a delta inferiori (2-3 ppm). In questo caso i legami π hanno un effetto opposto a quello visto prima a causa della particolare geometria del triplo legame e producono un **campo magnetico indotto β<sub>i</sub> opposto** al campo applicato B<sub>0</sub> nel punto che è occupato dall'idrogeno (effetto schermante). Questo sente quindi un campo più debole di B<sub>0</sub> (**B = B<sub>0</sub> - β<sub>i</sub>**) e così assorbe a δ inferiori.



### Effetto induttivo e risonanza

Vediamo ora come effetto induttivo e risonanza influenzano l'assorbimento dei vari idrogeni di un anello. Esaminiamo la seguente ammina aromatica:



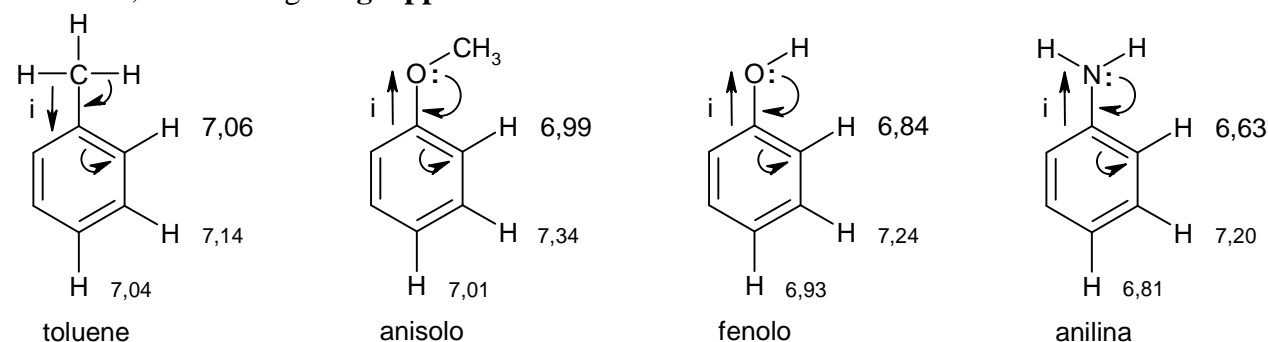
Come si vede in figura, i tre valori degli spostamenti chimici sperimentali sono in disaccordo con i valori previsti, ma, se teniamo conto dell'effetto induttivo e della risonanza, riusciamo a spiegare con facilità le variazioni osservate. Quando l'azoto dona elettroni all'anello, diventa positivo e quindi più elettro-negativo. Questo fa spostare a delta maggiori l'assorbimento dei CH<sub>3</sub> sull'azoto, portandolo dai 2,4 ppm previsti inizialmente a 2,9 ppm. Nell'anello, invece, la risonanza produce una carica negativa in orto e para, qui i protoni risultano più schermati e il loro assorbimento si sposta a delta minori passando da 7,3 a 6,4 ppm. La maggior quantità di elettroni nell'anello ha una piccola influenza anche sui CH<sub>3</sub> in para che si spostano da 2,4 a 2,3 ppm.

### Derivati del benzene ricchi e poveri di elettroni

Abbiamo visto che, tenendo conto della risonanza e dell'effetto induttivo, riusciamo a interpretare meglio gli spostamenti chimici degli spettri NMR, ma questo vale anche alla rovescia:

i segnali NMR sono un'indicazione di quanto sia importante la risonanza o l'effetto induttivo nelle varie molecole. Utilizziamo questa tecnica per esaminare i derivati del benzene.

Cominciamo con toluene, anisolo, fenolo e anilina, i **derivati del benzene più reattivi** verso gli elettrofili, che contengono **gruppi elettron-donatori**.

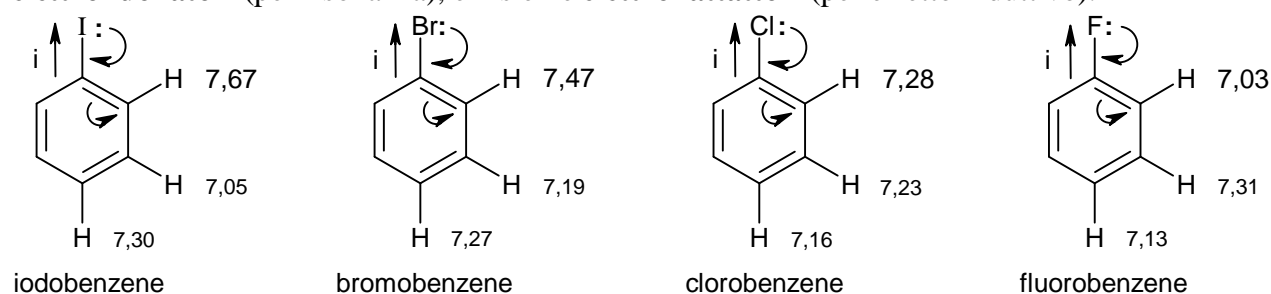


Il segnale del protone in posizione orto va da 7,06 nel toluene a 6,63 ppm nell'anilina e indica una maggior densità elettronica rispetto al benzene (7,27 ppm), infatti questi composti sono da 20 a 1000 volte più reattivi del benzene verso gli elettrofili. In anilina, fenolo e anisolo, l'effetto induttivo (freccia diritta accanto al legame) e risonanza hanno direzioni opposte, ma **l'effetto di risonanza prevale su quello induttivo**, infatti produce un ingresso di elettroni in anello nelle posizioni orto e para che crea una maggiore schermatura e uno spostamento verso delta minori di 7,27 ppm. L'effetto è più vistoso nell'**anilina** (6,63 ppm), un po' meno forte nel **fenolo** (6,84 ppm) perché l'ossigeno è più elettronegativo dell'azoto e contrasta di più la risonanza.

Nell'**anisolo** (6,99 ppm) l'effetto induttivo è maggiore che nel fenolo a causa della maggiore elettronegatività del carbonio del CH<sub>3</sub> rispetto all'idrogeno e infatti i valori sono leggermente maggiori del fenolo in tutte e tre le posizioni orto, meta, para.

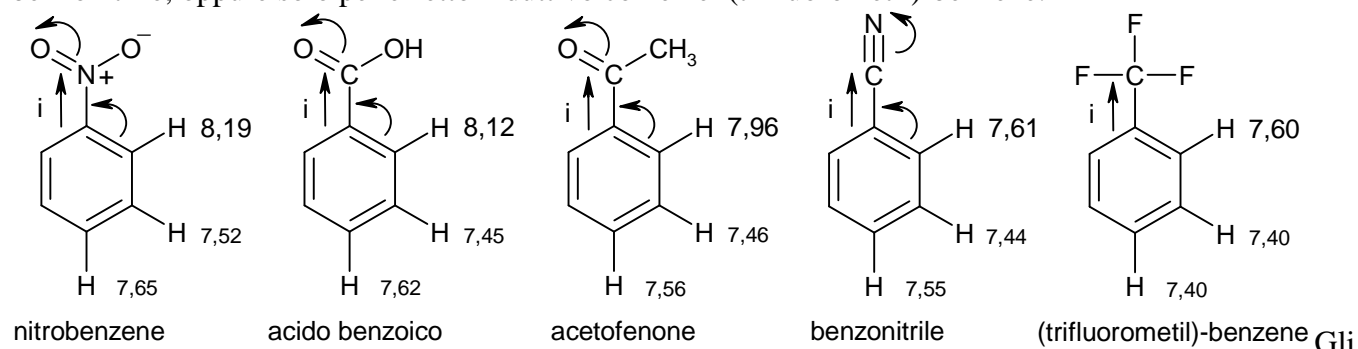
Nel **toluene** (7,06 ppm), infine, vi è un debole effetto induttivo e una debole risonanza (iperconiugazione), entrambi portano elettroni in anello e collaborano quindi nello schermare, seppur di poco, soprattutto le posizioni orto e para.

I **derivati del benzene di media reattività** sono i quattro alogenobenzene dove i sostituenti sono **elettron-donatori** (per risonanza), e insieme **elettronattatori** (per effetto induttivo).



Il segnale del protone orto va da 7,03 del fluorobenzene a 7,67 ppm dello iodobenzene. Questi valori sono vicini di quelli del benzene (7,27 ppm) e indicano che in queste molecole l'effetto induttivo (che sottrae elettroni all'anello per elettronegatività) è circa bilanciato dalla risonanza (che dona elettroni all'anello). Nel **fluorobenzene prevale di poco la risonanza** (forte risonanza e forte effetto induttivo). Nello **iodobenzene prevale l'effetto induttivo** (piccolo effetto induttivo e risonanza nulla). La risonanza, infatti, diventa sempre meno importante passando dal fluorobenzene allo iodobenzene. Infatti l'orbitale 2p $\pi$  del carbonio si sovrappone bene con il 2p $\pi$  del fluoro, ma la sovrapposizione diventa sempre meno efficace con i successivi 3p $\pi$ (Cl), 4p $\pi$ (Br), 5p $\pi$ (I).

Esaminiamo infine i **derivati del benzene meno reattivi** dove sono presenti **gruppi elettron-attrattori** che agiscono sia per risonanza che per effetto induttivo: nitrobenzene, acido benzoico, acetofenone e benzonitrile, oppure solo per effetto induttivo come nel (trifluorometil)-benzene.



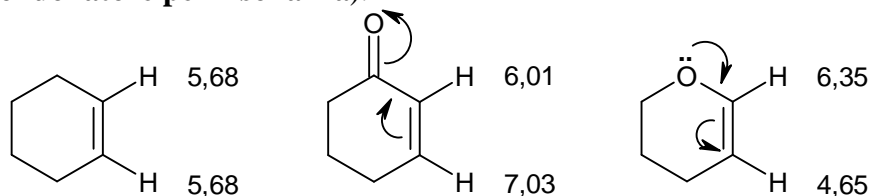
effetti più vistosi si hanno nelle molecole che hanno risonanza. La molecola con il segnale del protone in orto spostato a delta maggiori è il **nitrobenzene** (8,19 ppm) che è il derivato più disattivato e reagisce 1000 volte più lentamente del benzene. Il nitro gruppo ruba elettroni all'anello sia per risonanza sia con un forte effetto induttivo dovuto alla elettronegatività dell'azoto positivo.

I successivi tre composti, **acido benzoico**, **acetofenone** e **benzonitrile**, sono da 500 a 100 volte meno reattivi del benzene, e il segnale del protone in orto scende da 8,12 a 7,96, a 7,61 ppm. Questo andamento è in accordo con una risonanza che ruba elettroni all'anello accompagnata da un effetto induttivo via via minore nelle tre molecole. Il **(trifluorometil)-benzene** è l'ultimo di questo gruppo di derivati disattivati,

non può rimuovere elettroni per risonanza, e il suo segnale di 7,60 ppm è interamente dovuto al suo forte effetto induttivo.

### Alcheni ricchi e poveri di elettroni

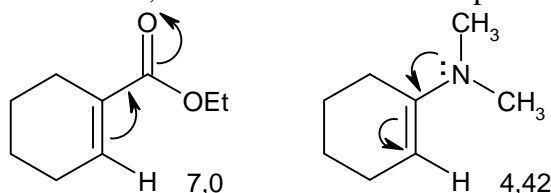
Situazioni simili si possono verificare anche con gli alcheni. Confrontiamo il cicloesene con due suoi derivati, uno con un carbonile accanto al doppio legame (**eletttronattrattore per risonanza**), l'altro con un ossigeno (**eletttron donatore per risonanza**).



In questi derivati i due protoni vinilici sono molto diversi tra loro.

Nel **primo caso** (chetone coniugato) il protone più lontano  $\beta$  diventa più povero di elettroni e si porta a delta 7,03 ppm (circa +1 ppm) a causa dell'effetto eletttronattrattore per risonanza del carbonile, il protone vicino  $\alpha$  si sposta a 6,01 ppm (circa +0,5 ppm) per effetto induttivo.

Nel **secondo caso** (etere vinilico) il protone lontano  $\beta$  diventa più ricco di elettroni e si porta a delta 4,65 (–1 ppm) a causa dell'effetto eletttron donatore per risonanza dell'ossigeno, mentre il protone vicino  $\alpha$ , impoverito di elettroni per effetto induttivo, risulta deschermato e si porta a 6,35 ppm (circa +0,5 ppm).

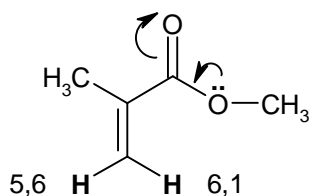


La molecola qui sopra a sinistra è un estere  $\alpha$ - $\beta$  insaturo e dà reazioni di addizione coniugata **con nucleofili** sul **carbonio beta** dove è presente una parziale **carica positiva** come si deduce anche dal segnale del protone a delta 7,0 ppm (circa +1 ppm rispetto ad un alchene).

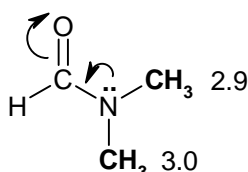
La molecola qui sopra a destra è una enammina e reagisce **con gli elettrofili** sul **carbonio beta** dove è presente una parziale **carica negativa**, infatti il segnale di quel protone è a 4,42 ppm (circa –1 ppm rispetto ad un alchene).

### Gruppi diversi apparentemente identici

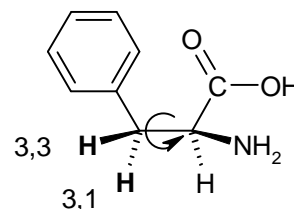
Talvolta idrogeni legati allo stesso atomo possono avere assorbimenti diversi. La molecola qui sotto a sinistra, un **estere  $\alpha$ - $\beta$  insaturo**, ha i due idrogeni in basso legati allo stesso atomo dell'alchene che risultano diversi e assorbono a 5,6 e 6,1 ppm a causa del **doppio legame** che **impedisce la rotazione**. Uno è cis rispetto al carbossile, l'altro è trans e quindi hanno un diverso intorno chimico. L'idrogeno cis si trova a delta maggiori (6,1 ppm) perchè è più vicino al carbossile e ne subisce l'effetto deschermante dovuto alla circolazione elettronica  $\pi$  che coinvolge anche il secondo ossigeno.



metil 2-metil-prop-2-enoato



DMF



L-fenilalanina

La molecola centrale è il noto solvente dimetilformammide **DMF**, nel quale i due gruppi  $\text{CH}_3$  legati all'azoto sono diversi e assorbono a 2,9 e 3,0 ppm a causa del **parziale doppio legame** che l'atomo di azoto fa col carbonio del carbonile. Questo impedisce la rotazione e rende diversi i due  $\text{CH}_3$ .

L'assorbimento previsto è  $0,9 (\text{CH}_3) + 1,5 (\text{N}) + 0,5 (\text{carica positiva per risonanza}) = 2,9$  ppm, in accordo con i dati sperimentali.

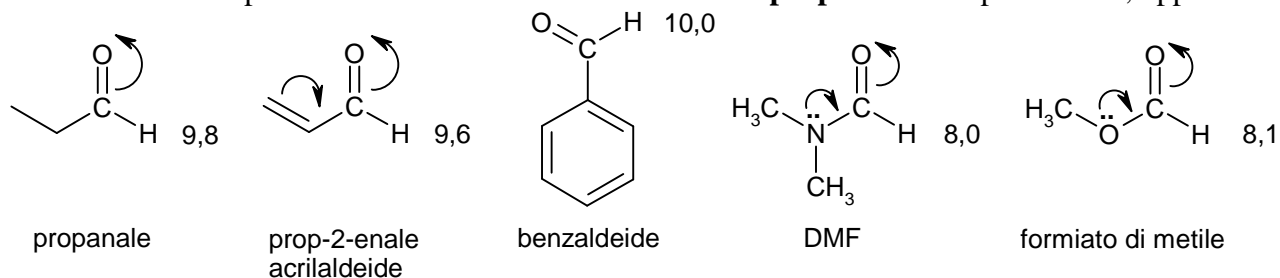
La molecola a destra è l'amminoacido **L-fenilalanina**, i due idrogeni indicati sono diversi perchè vedono i due lati opposti del carbonio **chirale** adiacente. La rotazione è rallentata dall'**ingombro sterico** tra



anello e carbossile e avviene più lentamente dei tempi di misura del segnale NMR. L'assorbimento previsto è  $1,3 (\text{CH}_2) + 1,5 (\text{anello benzenico}) + 0,4 (\text{NH}_2 \text{ legato al carbonio vicino}) = 3,2 \text{ ppm}$ , in accordo con i dati osservati.

### Aldeidi coniugate

Le aldeidi possiedono i protoni legati al carbonio che assorbono a delta maggiori (9-10 ppm), questo è dovuto, come negli alcheni, alla circolazione elettronica del doppio legame del carbonile che produce un campo  $\beta_i$  opposto a  $B_0$  sul doppio legame, ma concorde con  $B_0$  nelle zone periferiche dove si trova il protone dell'aldeide. A questo si aggiunge la forte elettronegatività dovuta alla parziale carica positiva che il carbonio assume per risonanza. Un'aldeide saturata come il **propanale** ha il protone a 9,8 ppm.



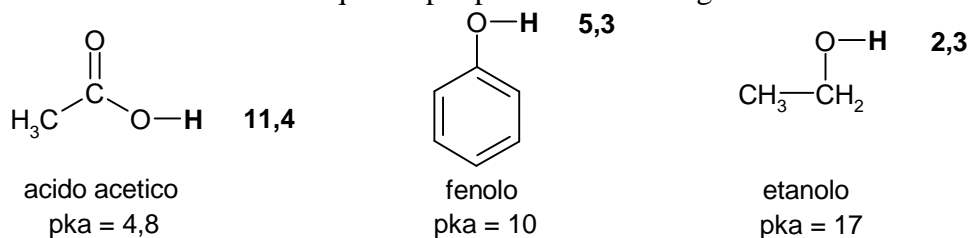
L'ac

**rilaldeide** assorbe a 9,6 ppm, quindi un doppio legame coniugato abbassa di poco il valore donando elettroni per risonanza. L'anello benzenico della **benzaldeide** alza di poco il valore del protone aldeidico portandolo a 10 ppm per il contributo della corrente di anello.

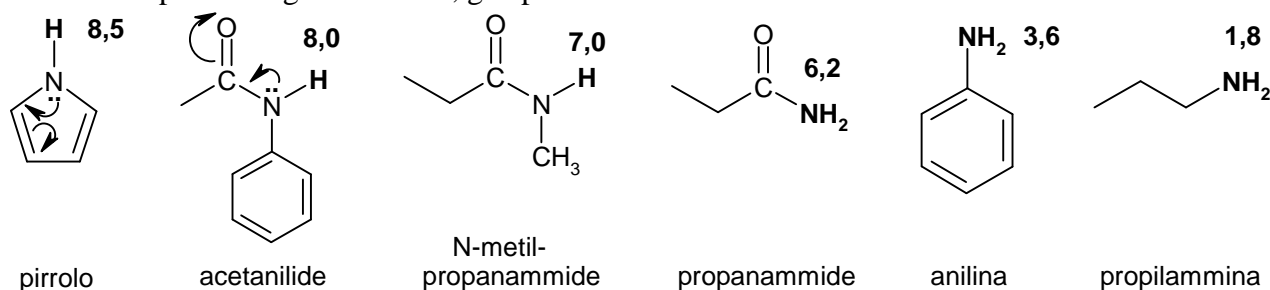
Variazioni più significative si hanno quando all'aldeide è legato N o O formando una ammide o un estere come in **DMF** o nel **formiato di metile**. La risonanza dona elettroni al carbonile e abbassa l'assorbimento di oltre 1,5 ppm infatti queste due aldeidi assorbono a 8,0 ppm.

### Idrogeni legati ad eteroatomi

Gli idrogeni legati direttamente ad eteroatomi (O, N, S) 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. Per esempio, se prendiamo tre molecole con gruppi OH di diversa acidità come acido acetico, fenolo ed etanolo, osserviamo un segnale del protone legato all'ossigeno a **valori tanto più alti quanto più acida** è la molecola cioè quanto più polarizzato è il legame O-H.



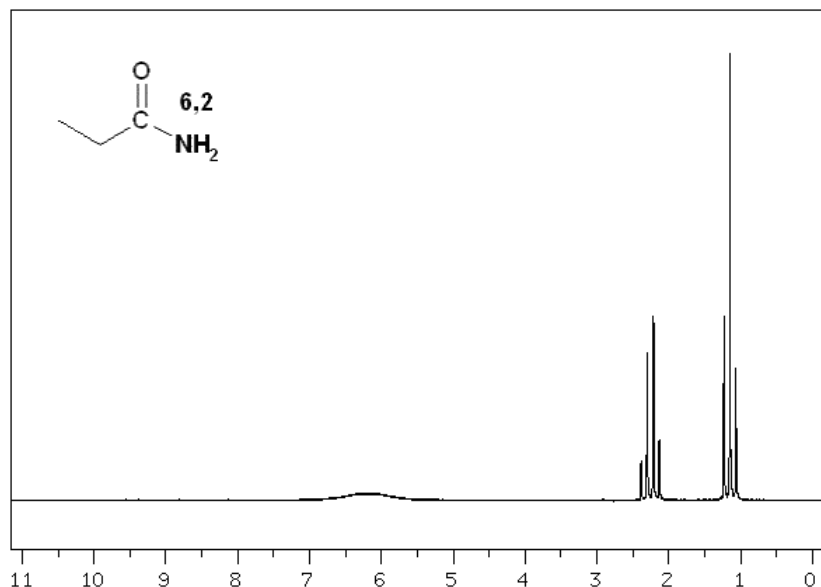
Anche con i protoni legati all'azoto, gli spostamenti chimici aumentano con l'acidità.



Il protone del **pirrolo** assorbe a valori particolarmente alti (8,5 ppm) a causa sia dell'aromaticità dell'anello sia della sua **particolare acidità** dovuta alla carica positiva che l'azoto assume per risonanza. Le ammidi sono debolmente acide e quindi le troviamo nelle successive posizioni. Infine troviamo anilina e propilammina, molecole basiche.

L'**acetanilide** (8,0 ppm) oltre all'effetto descherante del carbonile, ha una parziale carica positiva sull'azoto a causa della risonanza col carbonile e con l'anello aromatico ed è debolmente acida.

La **N-metilpropanamide** (7,0 ppm) assorbe a delta un po' minori perché manca la risonanza con l'anello. La **propanamide** (6,2 ppm) assorbe a delta ancora un po' minori perché l'azoto è meno sostituito (H al posto di C). Nella figura seguente è riportato lo spettro HNMR della propanamide. Osservate la forma del segnale a 6,2 ppm del protone ammidico.

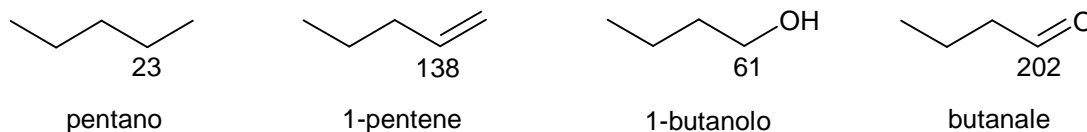


In tutte queste molecole, dal pirrolo alla propanamide, il segnale del protone acido risulta basso e allargato. Questo è dovuto alla formazione di **legami idrogeno** e allo **scambio di protoni acidi** tra una molecola e l'altra. La situazione del legame è diversa da molecola a molecola e si avranno quindi diverse schermature. Le varie molecole, assorbendo a frequenze diverse, danno un segnale più largo e quindi più basso.

Se, però, lo scambio di protoni fosse più veloce, ogni molecola sarebbe nelle stesse condizioni prendendo e perdendo più volte il protone acido, e il segnale tornerebbe sottile.

### Spostamenti chimici nella spettroscopia del $^{13}\text{C}$

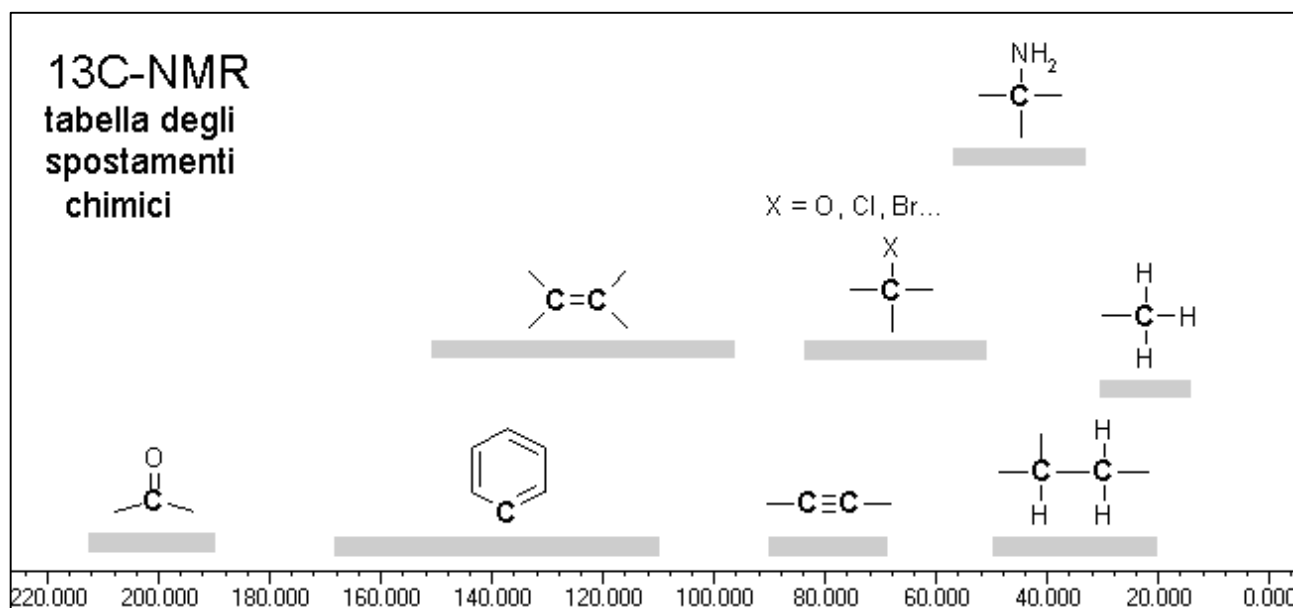
La scala degli spostamenti chimici nella spettroscopia  $^{13}\text{C}$ -NMR utilizza come zero l'assorbimento del **carbonio** del tetrametilsilano **TMS**, e viene misurata in ppm. I fattori che influenzano gli spostamenti chimici del  $^{13}\text{C}$  sono l'**ibridazione** e l'**elettronegatività degli atomi legati al carbonio**. Si osservino le seguenti molecole a titolo di esempio:



Il **carbonio  $\text{sp}^3$**  assorbe a  $\delta$  molto più bassi del **carbonio  $\text{sp}^2$** . Questo lo si deduce confrontando l'assorbimento del C2 in pentano (23 ppm) e 1-pentene (138 ppm), oppure confrontando l'assorbimento del C1 di 1-butanolo (61 ppm) e butanale (202 ppm).

L'effetto dell'**elettronegatività** dei sostituenti è messo in luce confrontando i carboni indicati nel pentano (23 ppm) e in 1-butanolo (61 ppm), dove un  $\text{CH}_3$  è stato sostituito con un OH, oppure confrontando i carboni indicati nell'altra coppia di molecole, 1-pentene (138 ppm) e butanale (202 ppm), dove un  $\text{CH}_2$  è stato sostituito con un ossigeno.

I semplici carboni dei metili  $\text{CH}_3$  assorbono nella regione 15-30 ppm, i semplici carboni dei metileni  $\text{CH}_2$  sono spostati a 20-50 ppm, gli atomi elettronegativi (ossigeno o alogeni) spostano i carboni legati a 40-80 ppm, i carboni degli alchini sono spostati a 70-90 ppm, i carboni degli alcheni si trovano a 100-150 ppm, i carboni aromatici a 120-170 ppm, infine i carboni più fortemente spostati sono quelli dei carbonili, con valori di 180-220 ppm.



### 3. Area dei Picchi

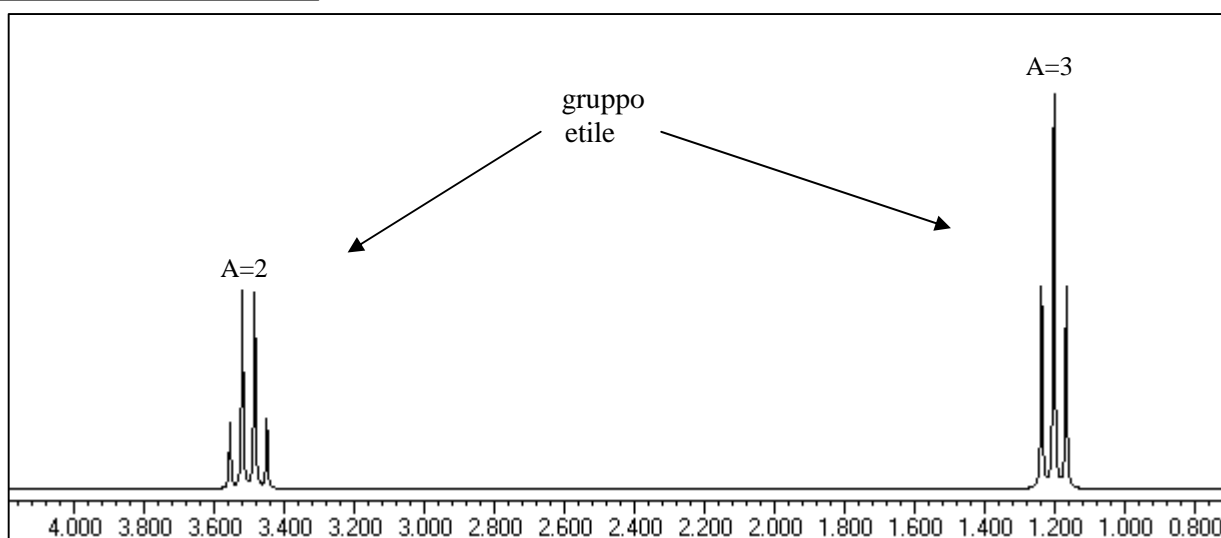
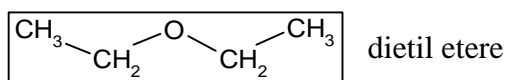
Un'ulteriore caratteristica della spettroscopia  $^1\text{H}$ -NMR è il fatto che l'intensità del segnale è proporzionale al numero di idrogeni che generano il segnale; ovvero, l'**area** dei picchi (l'integrale) è direttamente **proporzionale** al **numero di idrogeni** che li hanno prodotti. Le integrazioni sono date come i più semplici numeri interi che si ottengono dal rapporto tra le aree dei picchi. Per esempio, l'acido acetico  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ha due picchi nello spettro  $^1\text{H}$ -NMR, uno a 2 ppm con area = 3, ed un secondo a 12 ppm con area = 1. L'acetato di metile,  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$  ha anch'esso due picchi nello spettro  $^1\text{H}$ -NMR, uno a 2 ppm con area = 1, ed un secondo a 4 ppm con area = 1 (i due picchi hanno la stessa area relativa, dato che ognuno rappresenta tre idrogeni).

Nella spettrometria  $^{13}\text{C}$ -NMR, invece, l'area dei picchi non è correlata al numero di carboni che producono quel segnale a causa del modo con cui viene raccolto il segnale, quindi nell'interpretazione dello spettro non si tiene conto delle aree.

## 4. Accoppiamento di Spin: Molteplicità

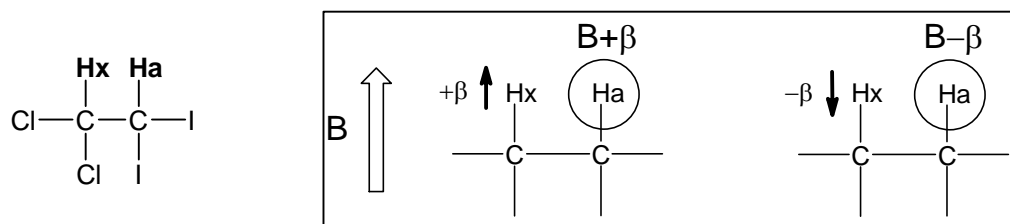
### $^1\text{H-NMR}$

Nello spettro  $^1\text{H-NMR}$  del dietilere  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$  ci aspettiamo di trovare i segnali degli idrogeni del **gruppo etile**. Il segnale del  $\text{CH}_2$  si deve trovare a frequenze maggiori per la vicinanza con l'ossigeno elettronegativo [ $1,3 (\text{CH}_2) + 2 (\text{O}) = 3,3 \text{ ppm}$ ], il segnale del  $\text{CH}_3$  è atteso a frequenze minori [ $0,9 (\text{CH}_3) + 0,3 (\text{beta O}) = 1,2 \text{ ppm}$ ]. Lo spettro qui sotto, però, ci mostra una situazione più complessa con i segnali trasformati in picchi multipli.



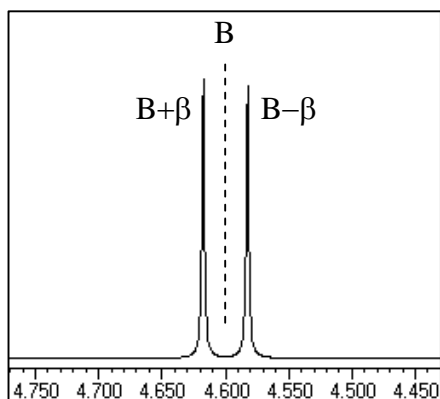
Il numero di picchi in cui è diviso il segnale di risonanza di un nucleo è detto **molteplicità**. Il segnale a 3,5 ppm, qui sopra a sinistra, è diviso in 4 picchi e quindi ha molteplicità 4. Questo fenomeno accade quando c'è **accoppiamento di spin** tra i nuclei di idrogeni vicini e nasce dal fatto che l'idrogeno in esame è soggetto a **due tipi di campo magnetico**. Il primo, **B**, è dato dal campo magnetico applicato  $B_0$ , schermato dagli elettroni dell'intorno chimico. L'altro,  $\beta$ , è il **piccolo campo magnetico dello spin nucleare degli idrogeni vicini**. Poiché gli spin nucleari si possono disporre paralleli od opposti al campo B, il loro contributo si può sommare o sottrarre al campo B.

L'accoppiamento di spin avviene solo tra idrogeni vicini **non equivalenti** (che hanno un diverso spostamento chimico) mentre gli idrogeni equivalenti, come quelli di un metile  $\text{CH}_3$ , non si accoppiano tra loro. Per comprendere il fenomeno, consideriamo dapprima il caso più semplice (**caso AX**) nel quale i due idrogeni  $\text{H}_a$  (idrogeno in esame) e  $\text{H}_x$  (idrogeno vicino) hanno spostamenti chimici non troppo vicini tra loro (come le lettere A e X nell'alfabeto). Questa situazione si verifica, per esempio, nel 1,1-dicloro-2,2-diiodoetano mostrato qui sotto.



L'idrogeno vicino  $\text{H}_x$  può avere due orientamenti di spin, ugualmente probabili,  $+\beta$  e  $-\beta$ , **allineato od opposto** al campo magnetico B. Così il campo magnetico sentito da  $\text{H}_a$  è dato dalla somma del campo magnetico B e di quello generato dallo spin di  $\text{H}_x$ , quindi è  $B+\beta$  nella metà delle molecole, mentre è  $B-\beta$  nell'altra metà delle molecole.

Quindi il segnale dell'idrogeno in esame  $H_a$  viene diviso in 2 picchi uguali (**doppietto**), per opera di un idrogeno vicino  $H_x$ .



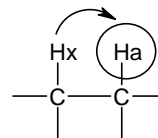
**doppietto:**

indica la presenza di  
un solo idrogeno vicino  
all'idrogeno in esame.

molteplicità  $m = H_{vicini} + 1$

$$1 + 1 = 2 \text{ picchi}$$

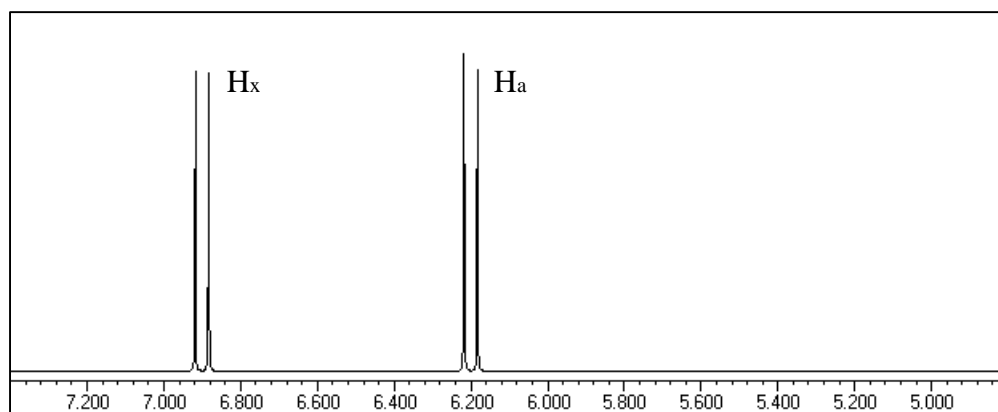
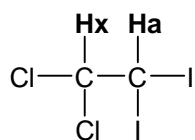
L'idrogeno  $H_x$  trasforma  
in un **doppietto** il segnale di  $H_a$



Nella figura, la frequenza di risonanza di  $H_a$  è 4,6 ppm, indicata dalla linea tratteggiata, e si trova a metà tra i due picchi del doppietto.

**L'accoppiamento di spin è reciproco**, quindi se  $H_x$  con i suoi due orientamenti di spin trasforma il segnale di  $H_a$  in un doppietto,  $H_a$  fa lo stesso con  $H_x$  e anche il segnale di  $H_x$  diventa un doppietto.

Lo spettro NMR completo è quindi il seguente:



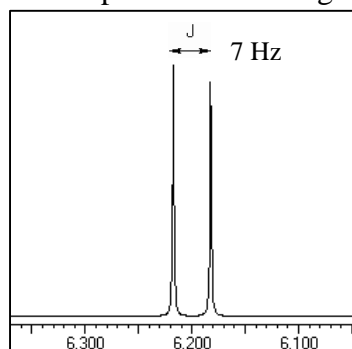
Il segnale di  $H_a$  ( $A_{rea}=1$ ) è 6,2 ppm [1,7 (CH) + 1,5 (I) + 1,5 (I) + 0,5 (beta Cl) + 0,5 (beta Cl) = 5,7]

Il segnale di  $H_x$  ( $A_{rea}=1$ ) è 6,9 ppm [1,7 (CH) + 2 (Cl) + 2 (Cl) + 0,5 (beta I) + 0,5 (beta I) = 6,7]

$H_a$  è trasformato in un doppietto dall'idrogeno vicino  $H_x$ .

$H_x$  è trasformato in un doppietto dall'idrogeno vicino  $H_a$ .

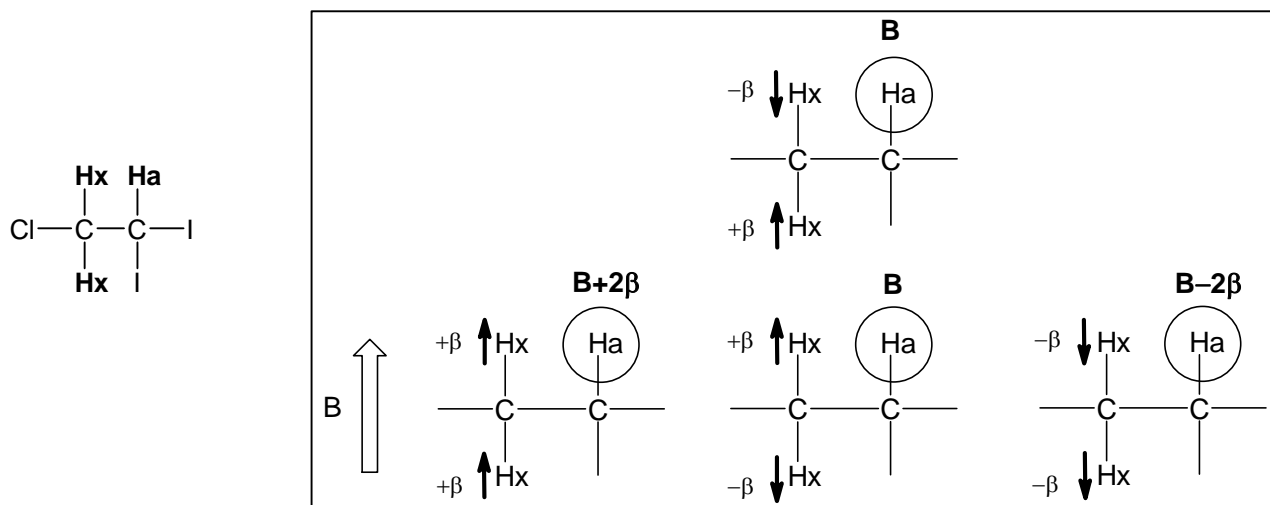
La separazione in Hertz tra i due picchi del doppietto è la stessa per  $H_a$  e  $H_x$  (7 Hz, 0,035 ppm) e viene chiamata **costante di accoppiamento J** e dipende solo dalla geometria molecolare.



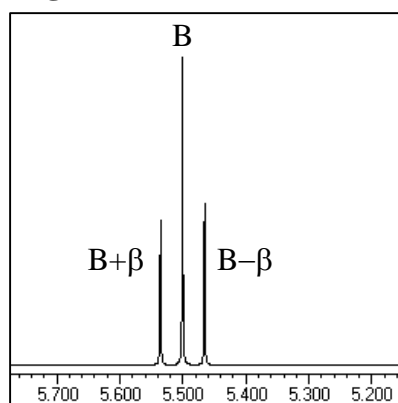
Mentre lo spostamento chimico assoluto è proporzionale al campo applicato  $B_0$  (perché è generato dall'effetto schermante degli elettroni che è indotto dallo stesso campo magnetico  $B_0$ ), l'accoppiamento di spin è indipendente da  $B_0$ , perché nasce dal campo magnetico dello spin nucleare.

Dato che la costante di accoppiamento **J è indipendente da  $B_0$** , i due picchi del doppietto appaiono più larghi negli strumenti meno potenti. In uno strumento da 200 MHz (1 ppm = 200 Hz), infatti, la costante J è di 0,035 ppm (7 Hz / 200 Hz), mentre in uno strumento di potenza doppia da 400 MHz (1 ppm = 400 Hz) la costante J appare grande la metà: 0,017 ppm (7 Hz / 400 Hz) e i due picchi sono più vicini.

Consideriamo ora il **caso AX<sub>2</sub>** in cui un gruppo CH è vicino ad un gruppo CH<sub>2</sub>. Questo caso si verifica, per esempio, nel 1-cloro-2,2-diiodoetano mostrato qui sotto. Chiamiamo H<sub>a</sub> l'idrogeno in esame del CH e chiamiamo H<sub>x</sub> i due idrogeni vicini del CH<sub>2</sub>. Per capire come gli idrogeni vicini del CH<sub>2</sub> influenzano l'idrogeno del CH, dobbiamo considerare in quanti modi diversi possono orientarsi i due idrogeni del CH<sub>2</sub>. Possono disporsi in quattro modi diversi: (↑↑) tutti e due allineati col campo, (↑↓) o (↓↑) uno allineato e uno in opposizione, (↓↓) tutti e due contro il campo.



Il campo magnetico sentito dall'idrogeno in esame H<sub>a</sub> può assumere, quindi, tre diversi valori: **(B+2β)**, **(B)**, **(B-2β)**. Il risultato è che il segnale dell'idrogeno H<sub>a</sub> viene suddiviso in tre picchi (**tripletto**) per opera dei **due idrogeni vicini** H<sub>x</sub>.



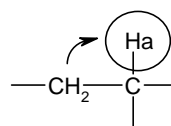
**tripletto:**

indica la presenza di **due idrogeni vicini** all'idrogeno in esame.

molteplicità  $m = H_{\text{vicini}} + 1$

$2 + 1 = 3$  picchi

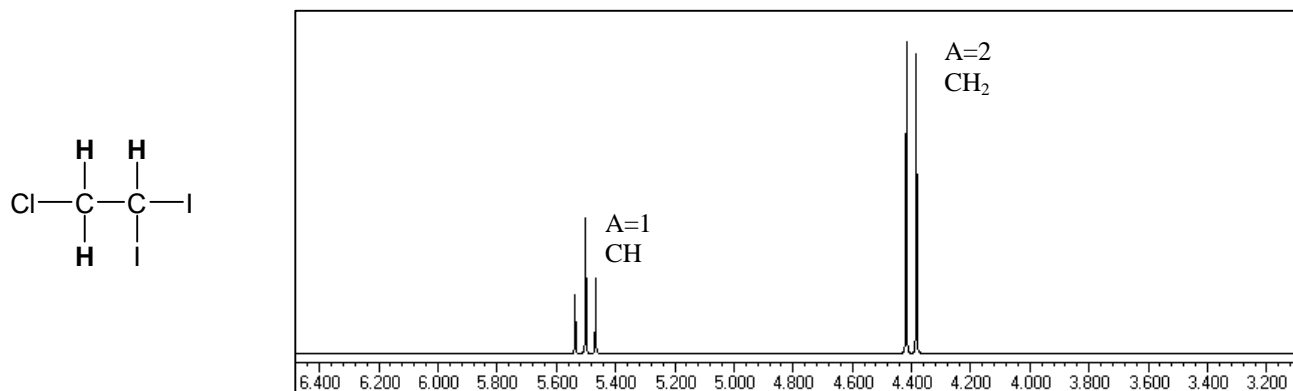
I **due** idrogeni del CH<sub>2</sub> trasformano in un **tripletto** il segnale di H<sub>a</sub>



Nella figura, la frequenza di risonanza di H<sub>a</sub> è 5,5 ppm, cioè la frequenza del picco centrale.

Dato che l'**accoppiamento di spin è reciproco**, se i due H<sub>x</sub> del CH<sub>2</sub> trasformano il segnale di H<sub>a</sub> in un tripletto, anche l'idrogeno H<sub>a</sub> agisce sui due H<sub>x</sub> trasformando il segnale di H<sub>x</sub> in un doppietto.

Lo spettro NMR completo è quindi il seguente:



Il segnale del CH<sub>2</sub> (Area=2) è a 4,4 ppm [1,3 (CH<sub>2</sub>) + 2 (Cl) + 0,5 (beta I) + 0,5 (beta I) = 4,3].

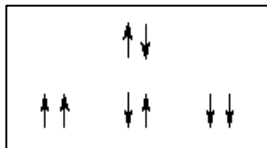
Il segnale del CH (Area=1) è a 5,5 ppm [1,7 (CH) + 1,5 (I) + 1,5 (I) + 0,5 (beta Cl) = 5,2].

Il CH<sub>2</sub> è trasformato in un doppietto dall'idrogeno vicino del CH.

Il CH è trasformato in un tripletto dai due idrogeni vicini del CH<sub>2</sub>.

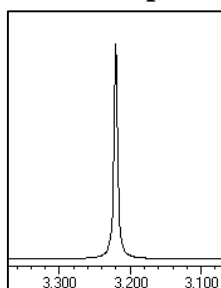
Si noti che la costante di accoppiamento  $J$  (la separazione tra i picchi) è la stessa nei due segnali.

Dalle considerazioni precedenti si può anche ricavare l'**intensità relativa dei picchi del tripletto**. Dato che ognuna delle quattro combinazioni di spin ( $\uparrow\uparrow$ ) ( $\uparrow\downarrow$ ) ( $\downarrow\uparrow$ ) ( $\downarrow\downarrow$ ) è ugualmente probabile, ciascuna ha il 25% di probabilità: quindi il segnale di un idrogeno  $H_a$  adiacente ad un gruppo  $CH_2$  è diviso in tre picchi distinti (tripletto) le cui aree stanno nel rapporto 25 : 50 : 25 cioè 1 : 2 : 1.

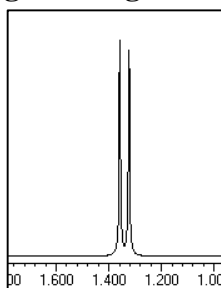


Con ragionamento analogo si può ricavare il numero di picchi in cui viene suddiviso il segnale NMR di un idrogeno  $H_a$  ad opera di 3, 4 o più idrogeni vicini. Vale la seguente regola generale (se  $H_a$  ha la **stessa costante di accoppiamento  $J$**  con tutti gli idrogeni vicini): il segnale di un idrogeno  $H_a$  viene suddiviso da  **$n$  idrogeni vicini in  $(n + 1)$  picchi**.

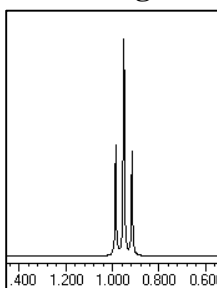
Quindi la **molteplicità del segnale è uguale al numero di idrogeni vicini più 1 ( $m = H_v + 1$ )**.



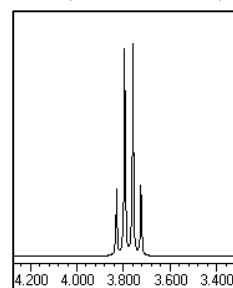
nessun H vicino  
singoletto (1)



1 H vicino  
doppietto (1:1)



2 H vicini  
tripletto (1:2:1)



3 H vicini  
quartetto (1:3:3:1)

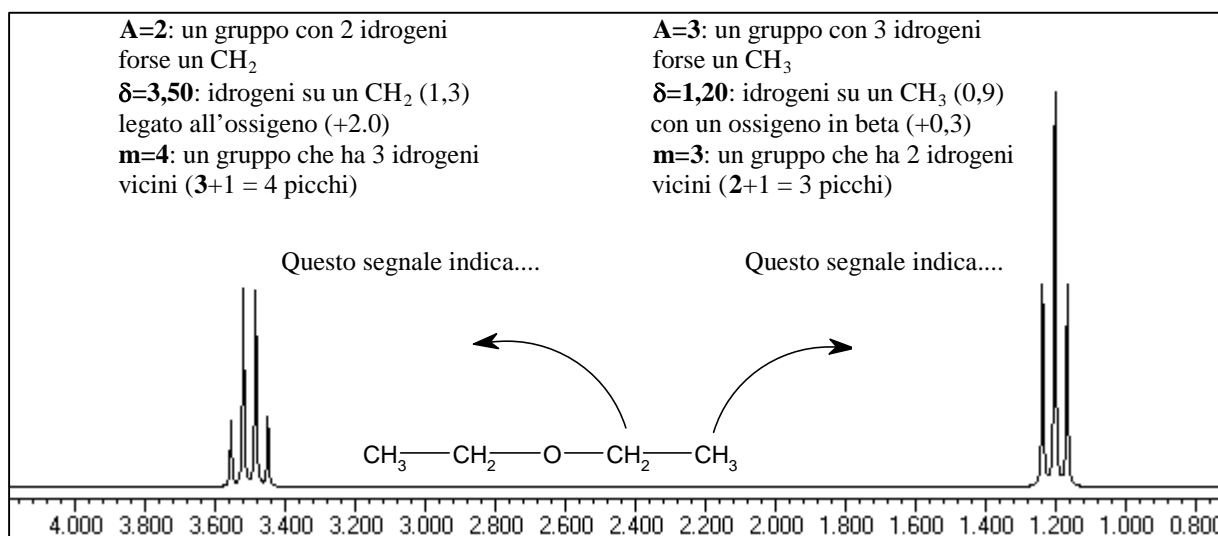
1	s
1 1	d
1 2 1	t
1 3 3 1	q
1 4 6 4 1	qui
1 5 10 10 5 1	sex

L'**intensità relativa** dei picchi di un segnale si può anche ricavare dalla **piramide di Tartaglia** mostrata qui a lato, dove s = singoletto, d = doppietto, t = tripletto, q = quartetto, qui = quintetto, sex = sestetto.

Dalla piramide si ricava che le aree relative di un quartetto sono 1:3:3:1, mentre le aree relative di un quintetto sono 1:4:6:4:1, ecc.

Siamo ora in grado di interpretare lo spettro NMR del **dietilere (caso  $A_2X_3$ )**, che viene riproposto qui sotto. Le tre informazioni fondamentali che ci dà uno spettro NMR sono:

- 1) **Area**: ci dice **quanti idrogeni** producono quel segnale.
- 2) **Spostamento chimico**: ci dice a quale **gruppo funzionale** appartiene l'idrogeno che produce quel segnale.
- 3) **Molteplicità**: ci dice **quanti idrogeni vicini** si trovano intorno a quelli che producono il segnale.

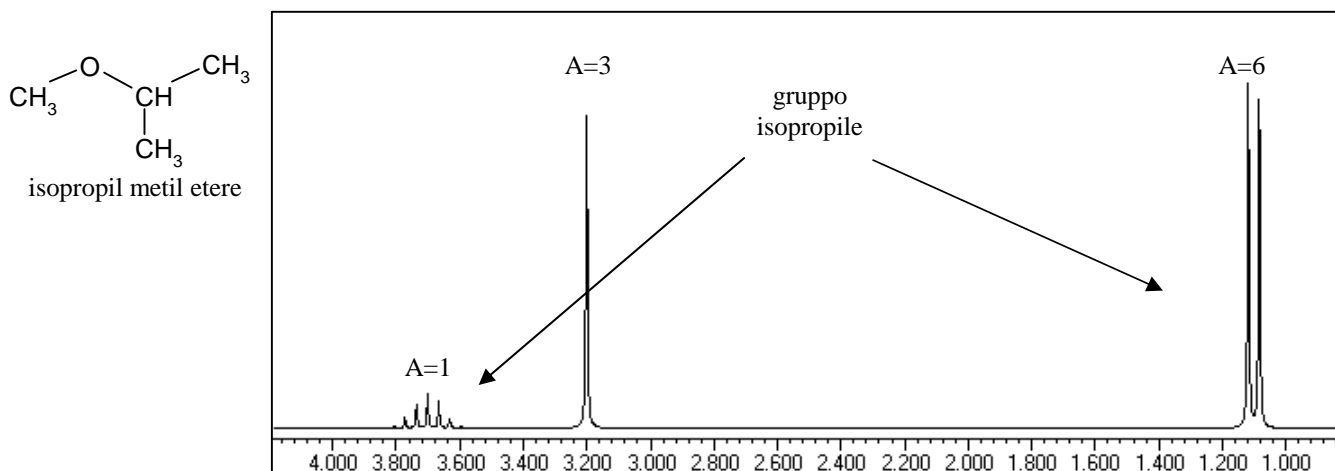


Il segnale del  $CH_3$  è suddiviso in un **tripletto** dai **due** idrogeni vicini del  $CH_2$  ( $2 + 1 = 3$  picchi).  
 Il segnale del  $CH_2$  è suddiviso in un **quartetto** dai **tre** idrogeni vicini del  $CH_3$  ( $3 + 1 = 4$  picchi).

Questo è il tipico segnale del **gruppo etile**: un CH<sub>3</sub> e un CH<sub>2</sub> accoppiati tra loro come tripetto e quartetto. Data la simmetria della molecola i due gruppi etile del dietilere producono lo stesso segnale.

Esaminiamo ora lo spettro HNMR dell'**isopropil metil etere (caso AX<sub>6</sub>)**.

Nello spettro vediamo tre segnali e quindi nella molecola ci sono tre tipi di idrogeni. I due segnali sulla sinistra, a delta maggiore, indicano un CH (A=1) e un CH<sub>3</sub> (A=3) legati all'ossigeno elettronegativo. Il segnale a 1,1 ppm (A=6) indica due gruppi CH<sub>3</sub>.



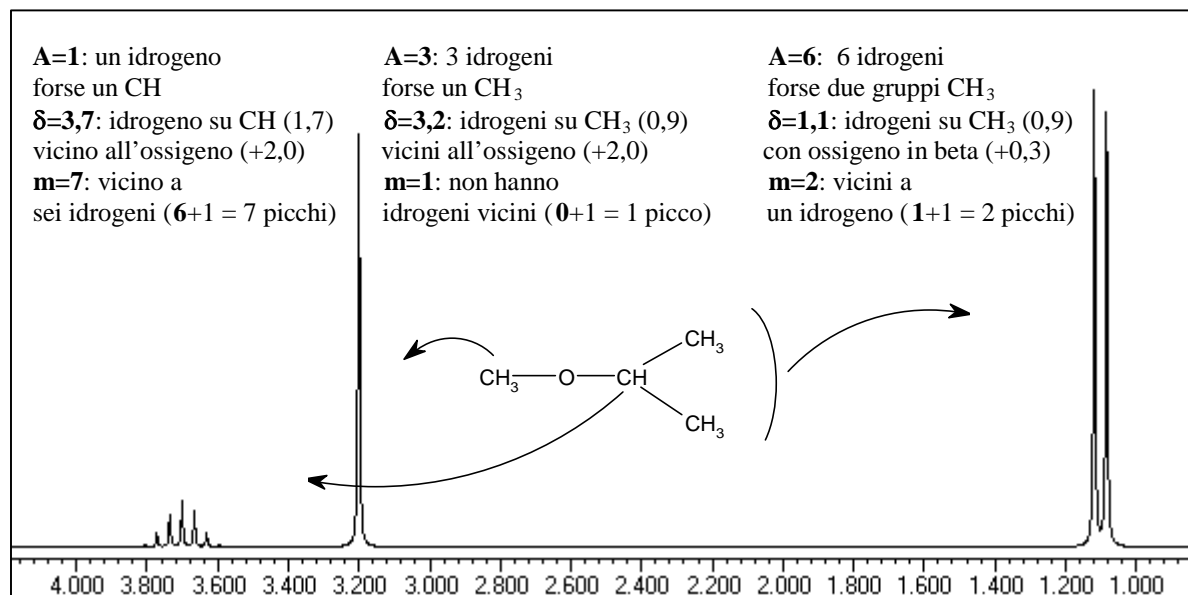
Il **singoletto** a 3,2 ppm è dovuto ad un CH<sub>3</sub> legato all'ossigeno [0,9 (CH<sub>3</sub>) + 2,0 (O) = 2,9] ed è singoletto poiché non ha idrogeni vicini.

Il **multipletto** a 3,7 ppm è dovuto ad un CH legato all'ossigeno [1,7 (CH) + 2,0 (O) = 3,7].

E' accoppiato con il **doppietto** dei due CH<sub>3</sub> a 1,1 ppm. [0,9 (CH<sub>3</sub>) + 0,3 (beta O) = 1,2].

Questi due segnali accoppiati tra loro individuano il **gruppo isopropile**. Infatti il segnale del CH è un **multipletto di sette picchi** perchè è vicino ai **sei** idrogeni dei due CH<sub>3</sub> (6+1 = 7 picchi).

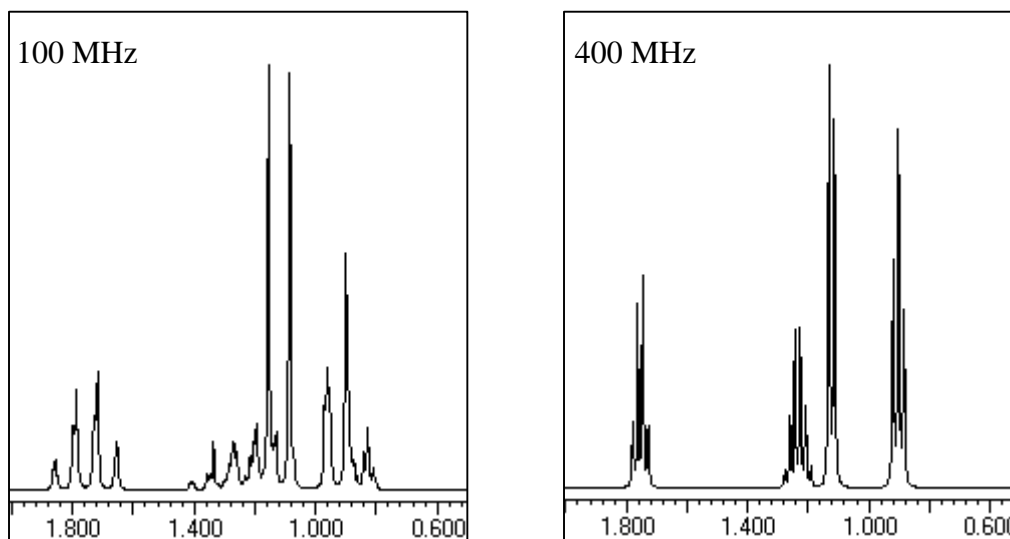
Il segnale a 1,1 ppm dei due CH<sub>3</sub> è un **doppietto** perchè è vicino ad un idrogeno, quello del CH.



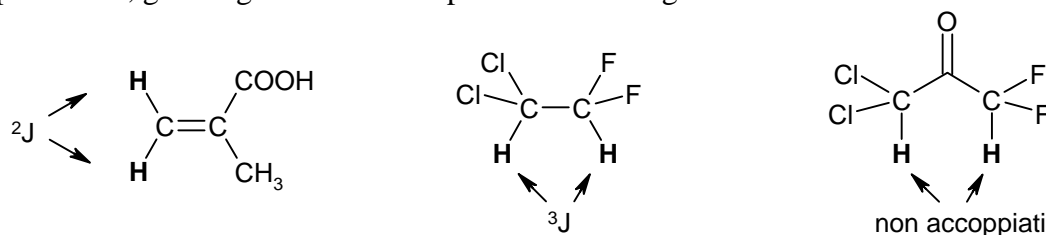


## 5. Albero di Frazionamento

Come si vede nelle due figure qui sotto, lo spettro NMR di una sostanza può avere un aspetto molto diverso se viene eseguito con uno strumento di bassa potenza (100 MHz) o di alta potenza (400 MHz), cioè usando un campo magnetico  $B_0$  più basso o più alto. Nei due strumenti i vari idrogeni risuonano agli stessi valori della scala in ppm, ma gli intervalli delle frequenze sono diversi. Nello strumento da 100 MHz, 1ppm corrisponde a 100 Hz, mentre nello strumento da 400 MHz, 1ppm corrisponde a 400 Hz. Dato che le costanti di accoppiamento  $J$ , invece, sono indipendenti da  $B_0$ , i multipletti appaiono 4 volte più stretti in uno strumento da 400 MHz, rispetto ad uno strumento da 100 MHz come  $J/400$  è 4 volte minore di  $J/100$ . Quindi in uno strumento con campo magnetico maggiore (400 MHz) i picchi appaiono più stretti, e segnali vicini tra loro possono essere separati e letti in modo più agevole.



L'accoppiamento di spin dipende dal **numero di legami che separano gli idrogeni**, e non dalla loro distanza nello spazio. In generale sono visibili accoppiamenti tra idrogeni separati fino a 3 legami, quindi sono accoppiati tra loro (a patto che siano magneticamente diversi) gli idrogeni **geminali** ( $^2J$ ), cioè separati da due legami, e quelli **vicinali** ( $^3J$ ), separati da tre legami. Non sono accoppiati, invece, tranne casi particolari, gli idrogeni che sono separati da 4 o 5 legami.



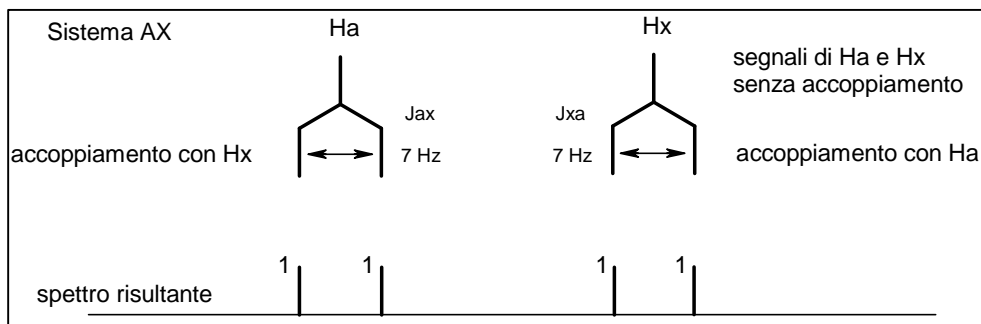
I valori tipici delle costanti di accoppiamento tra **idrogeni geminali** ( $^2J$ ) sono  
 10-14 Hz per H geminali su carboni  $sp^3$   
 1-3 Hz per H geminali vinilici

I valori tipici delle costanti di accoppiamento tra **idrogeni vicinali** ( $^3J$ ) sono  
 circa 7 Hz per H vicinali su carboni  $sp^3-sp^3$  (singolo legame, più lungo)  
 8-10 Hz per H vicinali aromatici ( $60^\circ$ ) (parziale doppio legame, lunghezza intermedia)  
 10-12 Hz per H vicinali vinilici cis ( $60^\circ$ ) (doppio legame, più corto)  
 14-18 Hz per H vicinali vinilici trans ( $180^\circ$ )

Un modo alternativo, rispetto a quello visto nel capitolo precedente, per descrivere gli accoppiamenti di spin è la tecnica dell'**albero di frazionamento** che consiste nello sdoppiare il segnale dell'idrogeno in esame tante volte quanti sono gli idrogeni vicini con cui interagisce e usando di volta in volta la corretta costante di accoppiamento  $J$ .

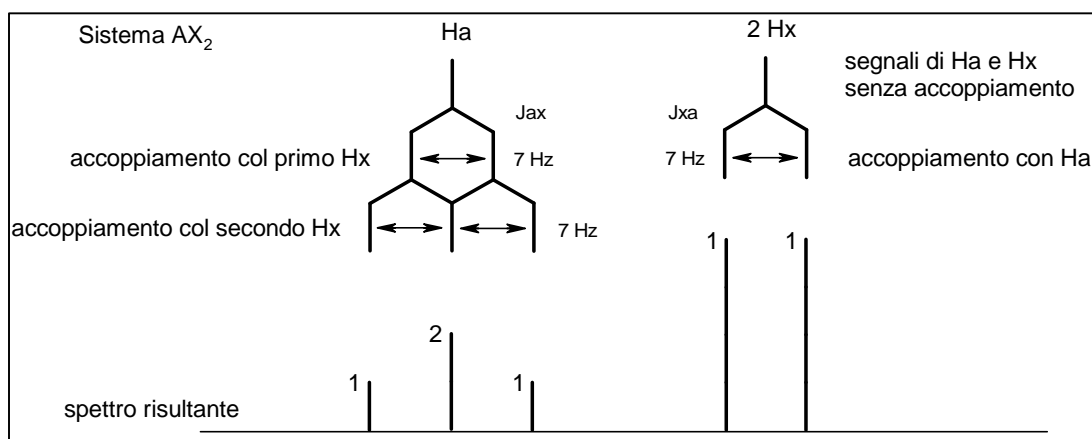
Vediamo in pratica come si applica questa tecnica ai casi visti prima.

### Caso AX:



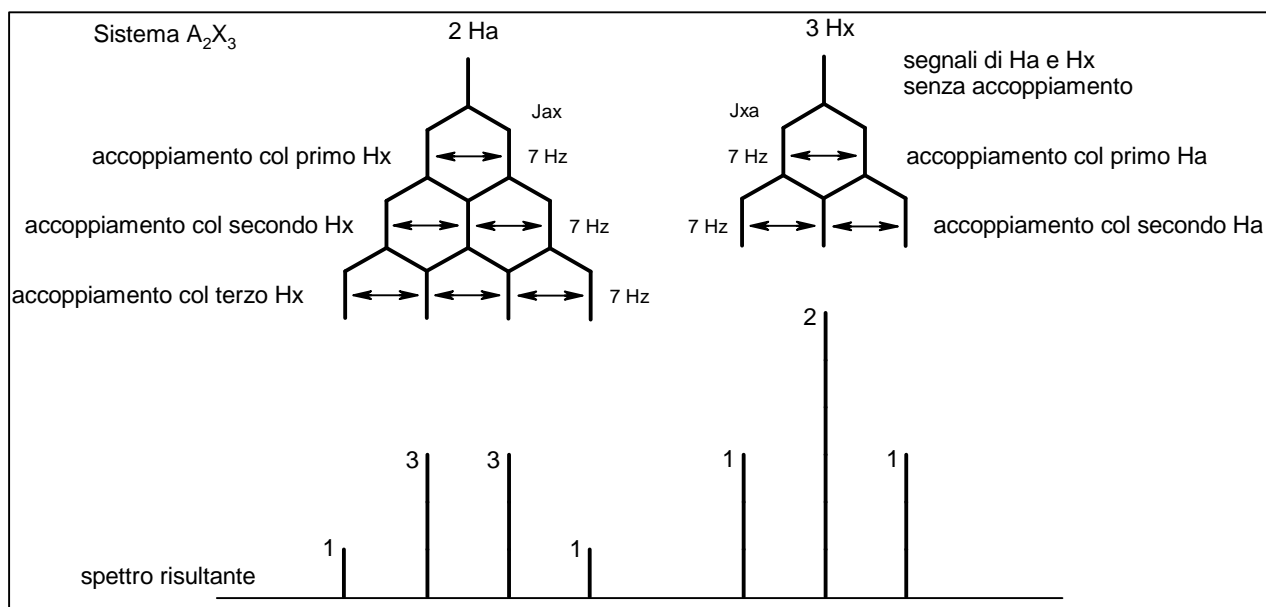
Il segnale di  $H_a$  è trasformato in un doppietto 1:1 dall'idrogeno vicino  $H_x$ . Lo stesso accade per  $H_x$ .

### Caso AX<sub>2</sub>:



Il segnale di  $H_a$  è trasformato in un tripetto 1:2:1 dai due idrogeni vicini  $H_x$ . Il segnale di  $H_x$  diventa un doppietto 1:1 per la vicinanza di  $H_a$ .

### Caso A<sub>2</sub>X<sub>3</sub>:



Il segnale di  $H_a$  è trasformato in un quartetto 1:3:3:1 dai tre idrogeni vicini  $H_x$ .

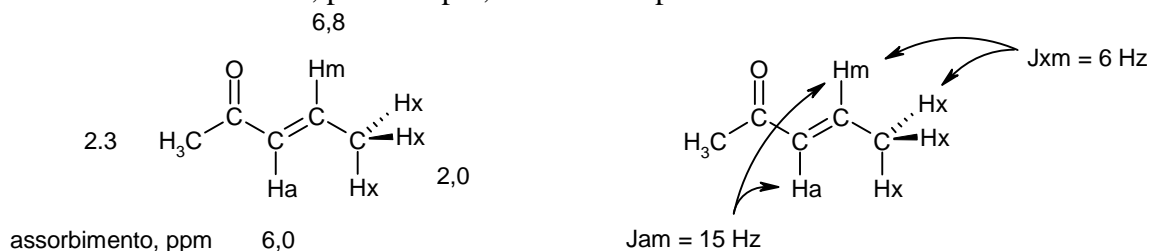
Il segnale di  $H_x$  diventa un tripetto 1:2:1 a causa dei due idrogeni vicini  $H_a$ .

La molteplicità dei segnali è uguale al numero di idrogeni vicini più uno, cioè  $m = H_v + 1$ .

L'area relativa dei picchi del multipletto si può anche ricavare dalla piramide di Tartaglia.

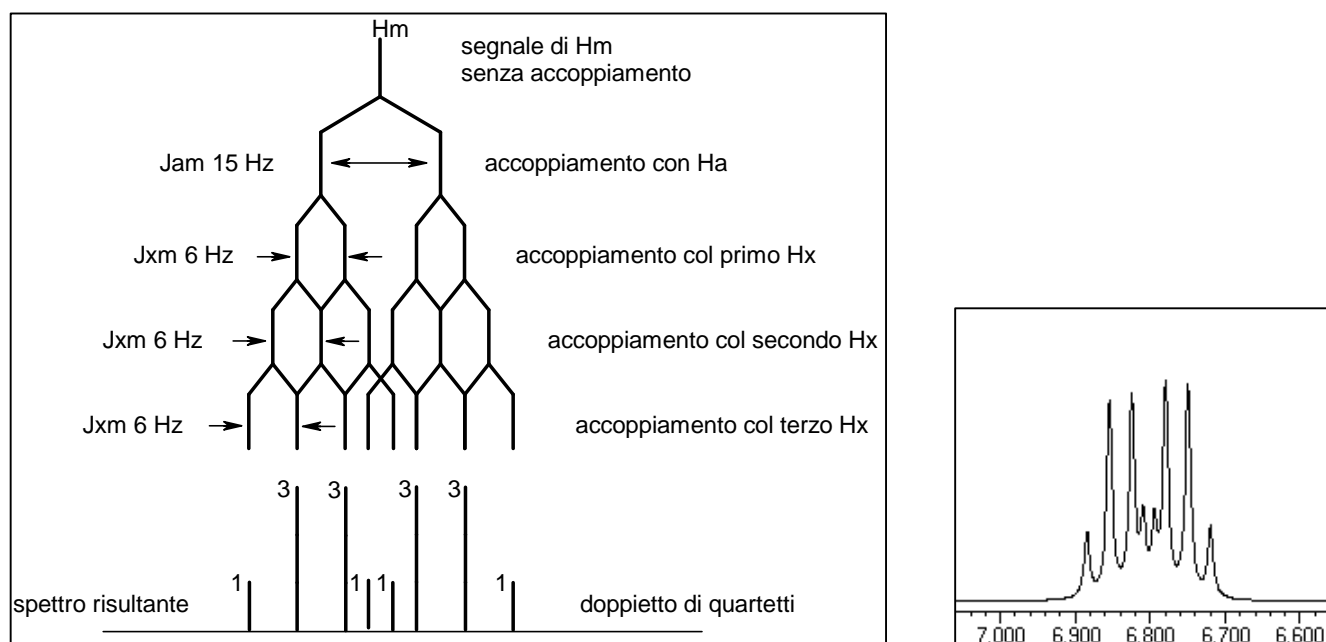
Gli accoppiamenti di spin visti finora producono segnali relativamente semplici perché abbiamo considerato molecole con la stessa costante di accoppiamento  $J = 7$  Hz per tutti gli idrogeni.

Vediamo ora come cambiano i segnali NMR quando ci sono idrogeni con diverse costanti di accoppiamento  $J$ . Consideriamo, per esempio, la molecola pent-3-en-2-one.



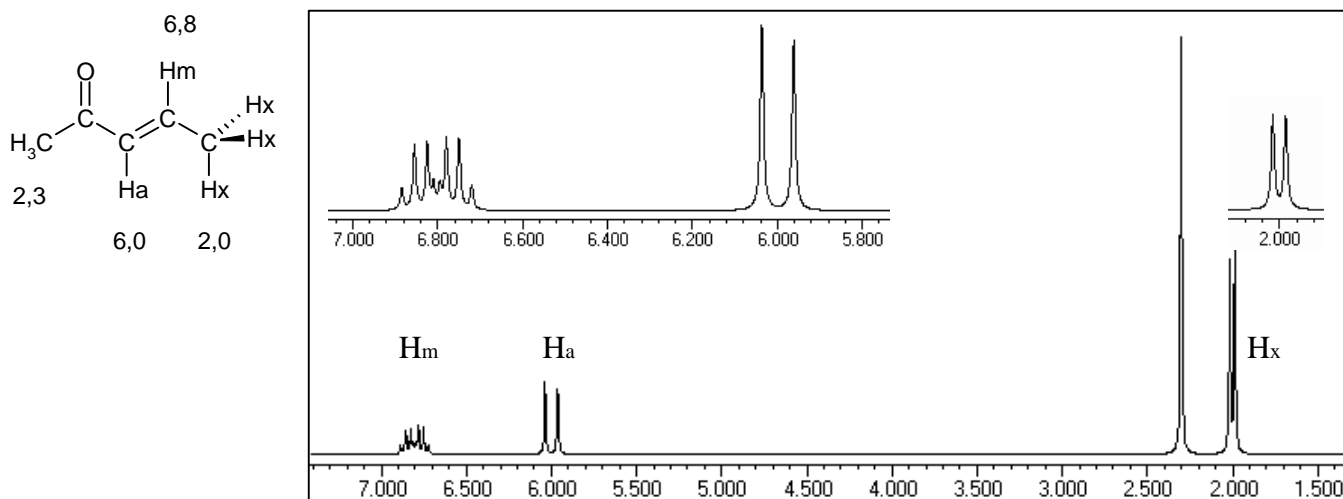
Notiamo che l'idrogeno  $H_m$  si accoppia con  $H_a$  con costante  $J_{am} = 15$  Hz, mentre si accoppia con  $H_x$  con costante  $J_{xm} = 6$  Hz.

Il segnale di  $H^m$  è complesso, ma può essere interpretato facilmente con la tecnica dell'albero di frazionamento.



Si tratta di un **doppietto di quartetti**, infatti il segnale di  $H_m$  viene trasformato in un **doppietto 1:1** da  $H_a$  con costante  $J_{am} = 15$  Hz, poi ognuno di questi due picchi viene trasformato in un **quartetto 1:3:3:1** dai tre idrogeni  $H_x$  con una costante  $J_{xm} = 6$  Hz. Dato che le due costanti di accoppiamento sono diverse tra loro, i segnali sdoppiati verso il centro dell'albero di frazionamento non si sovrappongono tra di loro, quindi i quattro idrogeni vicini ad  $H_m$  non producono un quintetto 1:4:6:4:1, ma formano un doppietto di quartetti 1:3:3:1:1:3:3:1.

Lo spettro completo è il seguente:



Il **segnale di H<sub>m</sub>** si trova a 6,8 ppm [5,8 (H vinilico) + 1 (risonanza col C=O) = 6,8] e nell'ingrandimento si vede molto bene la struttura fine di doppietto di quartetti.

Il **segnale di H<sub>a</sub>** si trova a 6,0 ppm [5,8 (H vinilico) + 0,2 (C=O) = 6,0] ed è trasformato in un doppietto 1:1 dall'idrogeno vicino H<sub>m</sub> con J = 15 Hz, infatti si notano i due picchi del doppietto con una spaziatura più grande del normale.

Il **segnale di H<sub>x</sub>** si trova a 2,0 ppm [0,9 (CH<sub>3</sub>) + 1 (posizione allilica) = 1,9] ed è anch'esso trasformato in un doppietto 1:1 dall'idrogeno vicino H<sub>m</sub> con J = 6 Hz, infatti si notano i due picchi del doppietto molto più vicini rispetto all'altro doppietto a 6,0 ppm.

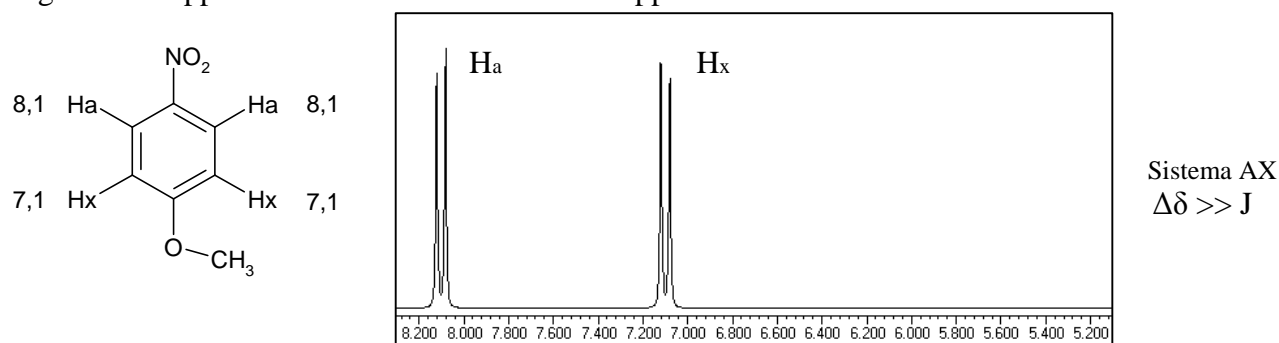
Infine il **segnale del metile** è a 2,3 ppm [0,9 (CH<sub>3</sub>) + 1 (C=O) + 0,2 (beta C=C) = 2,1] ed è un singoletto perché non ha idrogeni vicini.

## 6. Accoppiamento di Spin tra Idrogeni Simili

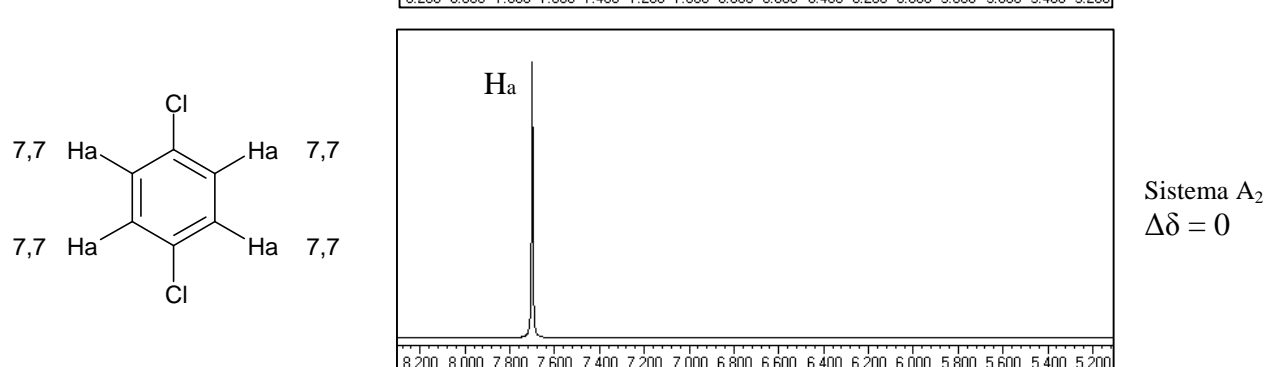
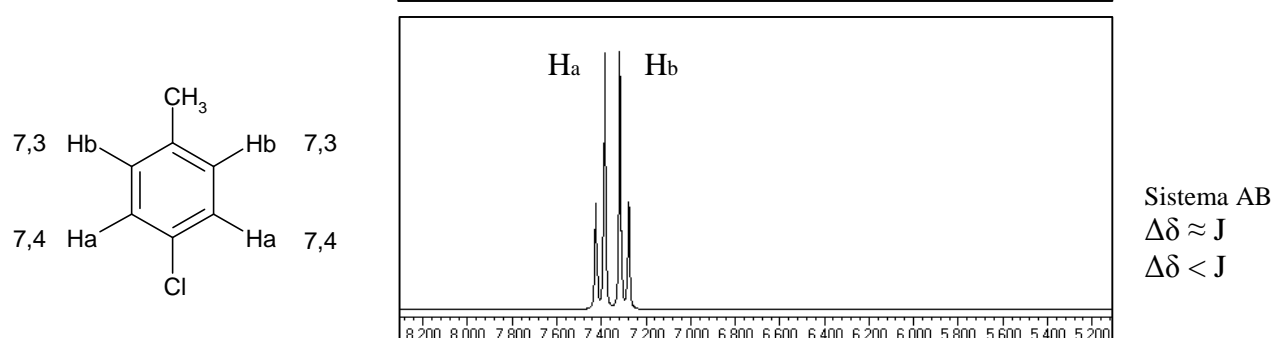
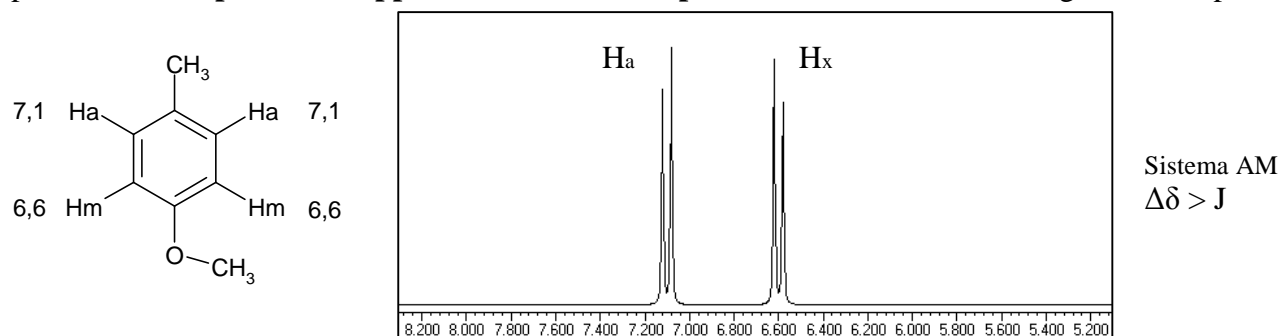
Abbiamo già visto che gli idrogeni identici non danno accoppiamento di spin uno con l'altro. Per esempio, i tre idrogeni identici di un metile  $\text{CH}_3$  (sistema  $A_3$ ) non si accoppiano tra loro, ma si possono accoppiare solo con altri idrogeni vicini. Quando uno degli idrogeni del  $\text{CH}_3$  viene eccitato, **assorbe la radiazione** alla frequenza di Larmor e **poi la riemette**. Questa può essere assorbita e poi emessa più volte dagli altri idrogeni identici del gruppo che quindi continuano ad alternare uno **spin allineato col campo e contro il campo** e quindi danno un contributo zero al campo magnetico  $B$  applicato. Per questo i tre idrogeni del  $\text{CH}_3$  non danno accoppiamento di spin tra loro.

La stessa cosa accade con gli idrogeni identici di un anello benzenico para disostituito come 1,4-diclorobenzene (sistema  $A_2$ ) il cui spettro è mostrato in fondo a questa pagina.

Se invece l'assorbimento di due gruppi di idrogeni avviene a **frequenze ben separate** (sistema AX) i segnali si sdoppiano tra loro e si formano due doppietti come in 1-nitro-4-metossibenzene.



Ci sono poi situazioni in cui gli assorbimenti dei due gruppi di idrogeni avvengono a frequenze via via più vicine. **L'aspetto dei doppietti diventa via via più asimmetrico** come nei seguenti esempi:



Ricordiamo che si usano lettere lontane nell'alfabeto come AX per indicare che i protoni accoppiati hanno assorbimenti lontani tra loro ( $\Delta\delta \gg J$ ), mentre si usano lettere mediamente distanti come AM o vicine come AB per indicare rispettivamente idrogeni con una separazione tra gli assorbimenti appena sufficiente ( $\Delta\delta > J$ ) oppure critica ( $\Delta\delta \approx J$ ).

Quando le frequenze di risonanza dei due segnali non sono molto diverse (sistema AM) i doppietti cominciano a distorcersi e i **picchi più interni diventano più alti di quelli esterni** in un modo che ricorda il tetto di una casa, e questo aiuta a identificare le coppie di segnali accoppiate tra loro.

Quando le frequenze di risonanza dei due segnali sono molto vicine (sistema AB con  $\Delta\delta \approx J$ ) i segnali diventano molto distorti e possono anche trarre in inganno, per esempio i due doppietti distorti AB della pagina precedente si possono confondere con un quartetto 1:3:3:1.

Questo fenomeno è dovuto al fatto che quando l'idrogeno di un doppietto entra in risonanza, assorbe ed emette la sua frequenza di Larmor. Se l'idrogeno vicino del secondo doppietto ha una frequenza di risonanza simile, può assorbire questa frequenza emessa e perdere l'accoppiamento di spin. Questo vale soprattutto per i due segnali più vicini, quelli centrali nella coppia di doppietti. I due segnali più esterni subiscono ancora accoppiamento, ma diventano sempre più piccoli quando i due doppietti si avvicinano fino a fondersi.

Infine, quando le due coppie di idrogeni diventano indistinguibili, come nell'1,4-diclorobenzene del sistema  $A_2$ , i due segnali si fondono in un unico segnale e non c'è più accoppiamento di spin.

Gli **alcheni terminali** presentano dei segnali particolarmente complessi, perchè gli idrogeni sul doppio legame non solo costituiscono un sistema ABC, ma hanno anche costanti di accoppiamento diverse.

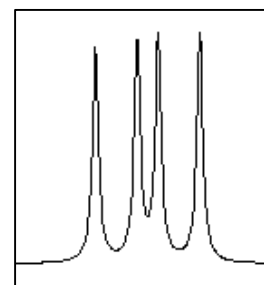
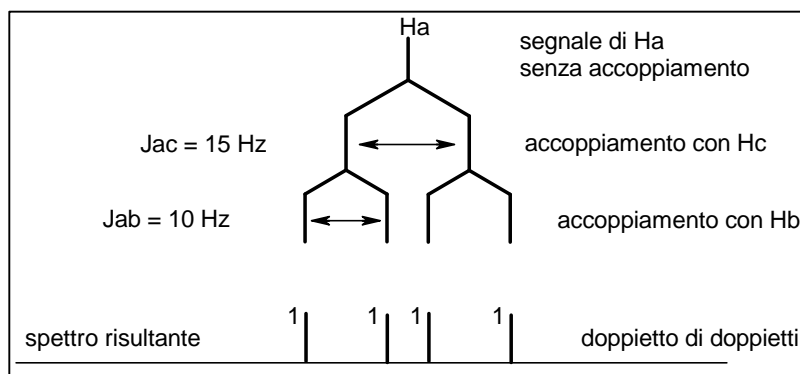
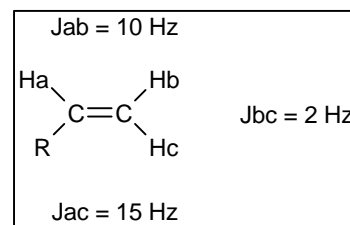
I due idrogeni **trans**  $H_a$  e  $H_c$  sono più fortemente accoppiati ( $J_{ac} = 15$  Hz) perchè hanno orbitali di legame paralleli tra loro.

I due idrogeni **cis**  $H_a$  e  $H_b$  sono su legami a  $60^\circ$  tra loro e hanno  $J_{ab} = 10$  Hz.

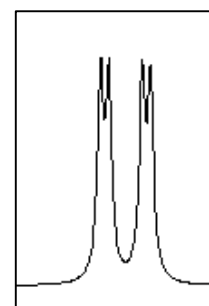
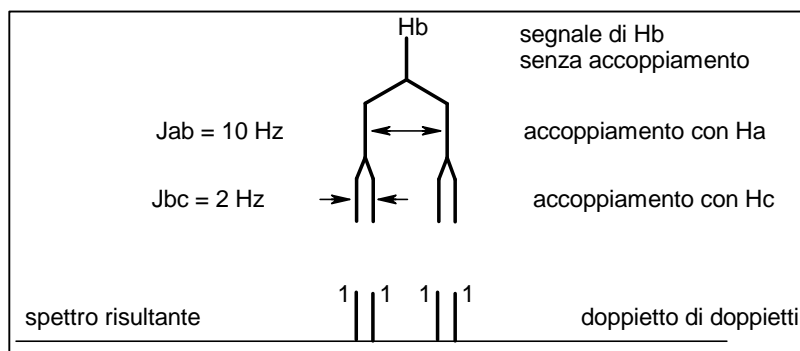
I due idrogeni **geminali**  $H_b$  e  $H_c$  si trovano su legami a  $120^\circ$  tra loro e hanno  $J_{bc} = 2$  Hz.

Le costanti di accoppiamento per gli idrogeni cis, trans e geminali sono quindi 10, 15 e 2 Hz rispettivamente.

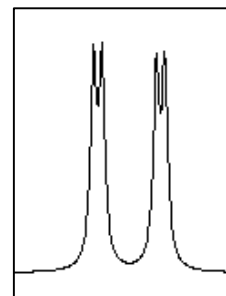
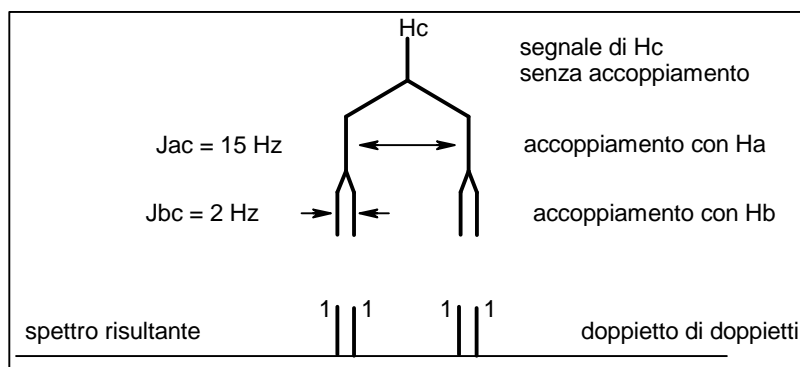
Il segnale dell'idrogeno  $H_a$  è diviso in un doppietto da  $H_c$  (trans) con  $J_{ac} = 15$  Hz. Questi picchi sono ulteriormente suddivisi da  $H_b$  (cis) con una costante  $J_{ab} = 10$  Hz e si ottiene un **doppietto di doppietti**, come mostrato qui sotto.



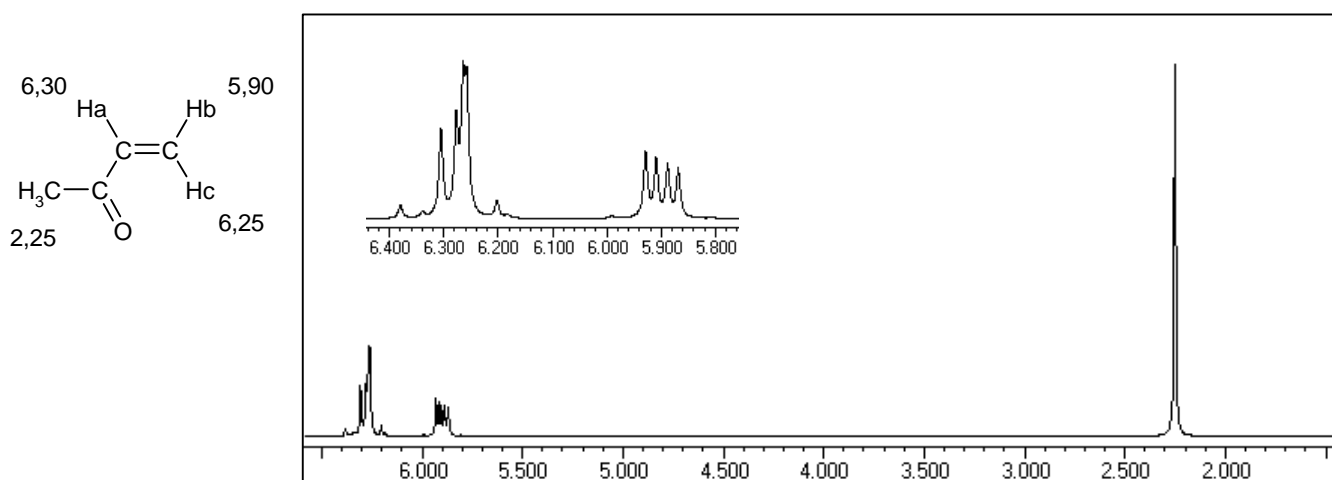
Il segnale dell'idrogeno  $H_b$  è suddiviso in un doppietto da  $H_a$  (cis) con  $J_{ab} = 10$  Hz. Questi picchi sono ulteriormente suddivisi da  $H_c$  (geminale) con  $J_{bc} = 2$  Hz per formare un **doppietto di doppietti**.



Il segnale dell'idrogeno  $H_c$  è suddiviso in un doppietto da  $H_a$  (trans) con  $J_{ac} = 15$  Hz. Questi picchi sono ulteriormente suddivisi da  $H_b$  (geminale) con  $J_{bc} = 2$  Hz formando un altro **doppietto di doppietti**.



I segnali discussi fin qui di  $H_a$ ,  $H_b$ ,  $H_c$ , spesso sono ulteriormente complicati dal fatto di essere molto vicini tra loro. Se i segnali sono parzialmente sovrapposti, diventano difficilmente leggibili, come nello spettro HNMR del but-3-en-2-one mostrato qui sotto, dove  $H_a$  assorbe a 6,30 ppm e  $H_c$  a 6,25 ppm:



I segnali di  $H_a$  e  $H_c$  sono sovrapposti e illeggibili,  $H_b$  è invece identificabile come un doppietto di doppietti e quindi indica comunque l'accoppiamento con gli altri due idrogeni del doppio legame terminale.

## $^{13}\text{C}$ -NMR

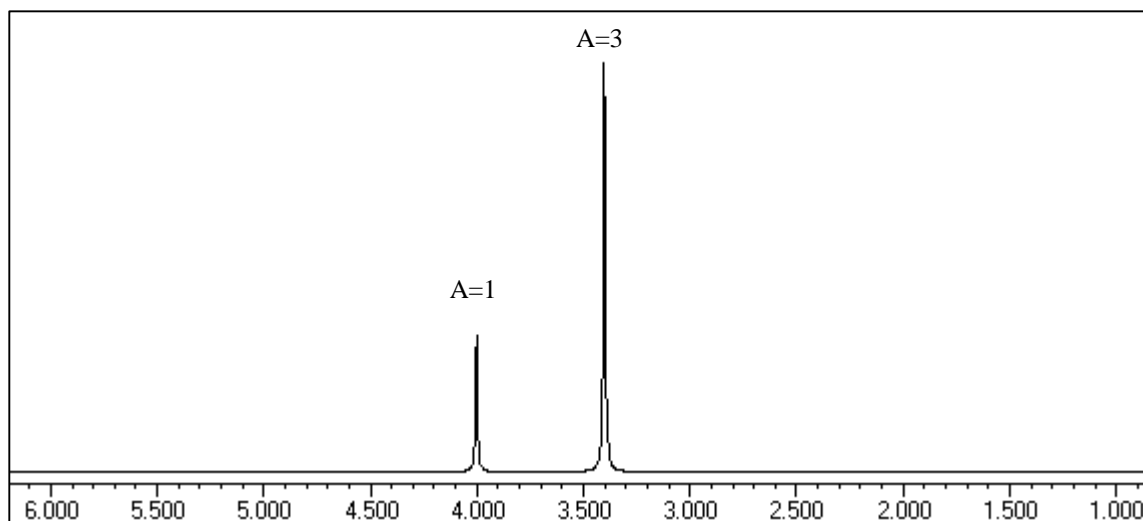
L'**accoppiamento di spin** tra nuclei di  $^{13}\text{C}$  adiacenti normalmente **non si osserva** anche se in teoria sarebbe possibile. L'abbondanza naturale del  $^{13}\text{C}$  (1,1%), infatti, è molto bassa e rende improbabile che due nuclei di  $^{13}\text{C}$  si trovino uno vicino all'altro nella stessa molecola. D'altra parte, i nuclei  $^1\text{H}$  hanno spin  $\frac{1}{2}$  e si possono accoppiare col nucleo  $^{13}\text{C}$  per generare segnali multipli. Come descritto sopra, il segnale dal carbonio verrebbe diviso in  $(n + 1)$  picchi, dove  $n$  è il numero di idrogeni legati al carbonio.

Normalmente, però, lo spettrometro NMR viene fatto funzionare in una modalità chiamata **disaccoppiamento dal rumore del protone** nella quale il campione viene irradiato con una seconda radiofrequenza che eccita tutti i protoni della molecola, impedendo così il fenomeno dell'accoppiamento di spin. I multipletti del  $^{13}\text{C}$  vengono così trasformati in singoletti. Anche se questo modo di operare fornisce meno informazioni rispetto al modo non disaccoppiato, si preferisce disaccoppiare il protone perché si ottiene un significativo aumento del segnale a causa di un fenomeno noto come "Effetto Nucleare di Overhauser" (NOE). Il NOE produce un trasferimento di energia verso i nuclei dei  $^{13}\text{C}$  legati, producendo un significativo aumento del segnale NMR. Sfortunatamente, l'aumento del segnale dovuto al NOE non è uniforme, e quindi l'**integrazione** di uno spettro  $^{13}\text{C}$ -NMR è **priva di significato**.

## 7. Spettri $^1\text{H}$ NMR degli Alcoli

Nello spettro  $^1\text{H}$ NMR degli alcoli, in generale, l'**idrogeno alcolico non si accoppia** con gli idrogeni del resto della molecola. A titolo di esempio, consideriamo lo spettro  $^1\text{H}$ NMR del **metanolo**  $\text{CH}_3\text{OH}$  nel quale non si osserva l'atteso accoppiamento dell'idrogeno alcolico (4,0 ppm) con gli idrogeni sul gruppo metile  $\text{CH}_3$  (3,4 ppm) anche se questi sono vicini nella molecola e dovrebbero dare accoppiamento di spin e produrre molteplicità dei picchi.

$\text{CH}_3\text{—OH}$  metanolo



I segnali degli idrogeni del  $\text{CH}_3$  e dell'idrogeno dell' $\text{OH}$  sono, infatti, singoletti. Questo mancato accoppiamento di spin è dovuto al fatto che l'idrogeno alcolico, durante il tempo della misura dello spettro NMR, viene scambiato più volte tra le molecole di alcol e quindi il suo spin non resta costante in una molecola e il suo contributo al campo magnetico si annulla. L'idrogeno alcolico risulta quindi **disaccoppiato** dagli altri idrogeni della molecola.

Questo fatto, però, non è assoluto, ma dipende dalle **condizioni sperimentali**. I fattori che ostacolano lo scambio di  $\text{H}^+$  tra molecole di alcol possono far comparire l'accoppiamento di spin e produrre molteplicità nel picco dell'idrogeno alcolico. Questo accade, per esempio, in **soluzioni diluite** oppure conducendo l'esperienza a **bassa temperatura** o ancora in molecole di alcol con **ingombro sterico**.

Questi stessi fattori influenzano anche il valore assoluto dello spostamento chimico dell'idrogeno alcolico che infatti può cadere **nell'intervallo 0,5 – 5 ppm**. In soluzioni più **concentrate** il suo spostamento chimico è **maggiore** perchè si formano legami idrogeno più forti, si ha più scambio di idrogeno tra molecole, il legame O-H risulta più debole e quindi l'idrogeno risulta meno schermato.

Il segnale dell'idrogeno dell' $\text{OH}$  può avere anche una **forma bassa e allargata**, perchè la situazione del legame è leggermente diversa nelle varie molecole a causa della variabilità del legame idrogeno.

I fenomeni osservati qui per gli alcoli si verificano anche negli spettri  $^1\text{H}$ NMR delle ammine e dei tioli, cioè anche gli idrogeni amminici e tiolici sono normalmente disaccoppiati dagli idrogeni del resto della molecola e il loro segnale è più basso e allargato.