

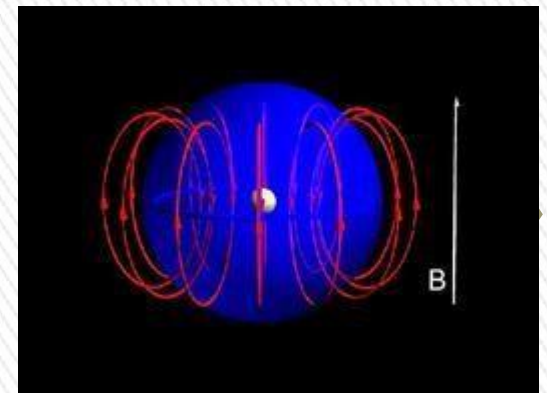
Il chemical shift

- Tutti i nuclei di un certo tipo (per esempio tutti gli ^1H) sono esattamente identici, e se sottoposti allo stesso campo magnetico risuonano esattamente alla stessa frequenza. Ma **se tutti i nuclei ^1H di una molecola risuonassero alla stessa frequenza, la spettroscopia NMR sarebbe praticamente inutile.**
- Ma i nuclei sono all'interno degli atomi, e sono quindi circondati dagli elettroni. **Le nubi di elettroni intorno ai nuclei sono in grado di schermare leggermente il campo magnetico subito dal nucleo, e questo effetto è diverso da atomo a atomo.**
- Quindi i **nuclei chimicamente differenti risuonano a frequenze leggermente diverse**, e queste differenze di frequenza sono dette spostamenti chimici o **chemical shift**.
- Le differenze di frequenza sono piccole (centinaia di Hz rispetto alle centinaia di MHz della radiazione elettromagnetica) ma possono essere misurate accuratamente.
- **È possibile correlare il chemical shift alla distribuzione di elettroni nella molecola, e quindi alla struttura chimica.**



- In presenza del campo magnetico esterno, gli elettroni iniziano a muoversi con un movimento ordinato, paragonabile al movimento su un'orbita perpendicolare al campo magnetico.
- Questo movimento è provocato dal campo magnetico esterno (o campo magnetico applicato).
- *Il campo magnetico applicato è uniforme in tutti i punti del campione.*
- **Il movimento degli elettroni produce a sua volta un campo magnetico** (che è quindi indotto dal campo magnetico esterno).
- Il campo magnetico indotto ha direzioni diverse in punti diversi dello spazio.

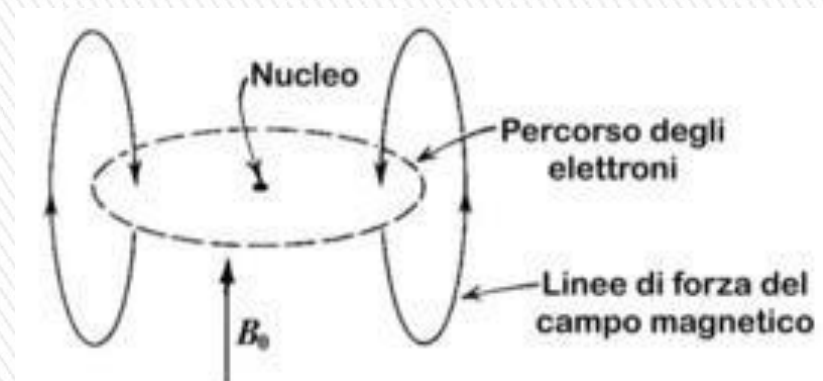
Il movimento più ordinato degli elettroni genera un campo magnetico indotto
La nube elettronica scherma un nucleo che si trovi al suo interno



- All'interno della nuvola elettronica, il campo magnetico indotto si oppone al campo magnetico applicato, ed il nucleo subisce un campo magnetico totale minore del campo magnetico applicato: il nucleo risulta schermato.
- Una nube di elettroni scherma il nucleo che si trovi al suo interno.
- L'effetto schermante è tanto maggiore quanto maggiore è la densità elettronica intorno al nucleo.
- Perciò i protoni circondati da una alta densità elettronica risuonano ad una frequenza inferiore di protoni circondati da una bassa densità elettronica.
- Il campo magnetico sentito dal nucleo (campo effettivo) è dunque minore del campo esterno della frazione σ .

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

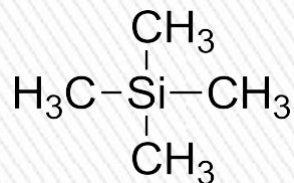
- Sigma è definita la costante di schermo e varia da 0 ad 1.



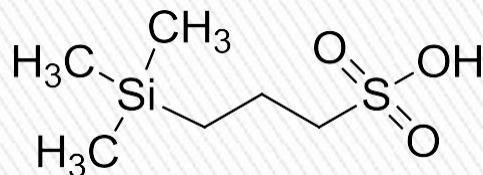
- Ciò che è collegato alla struttura della molecola non è quindi la frequenza assoluta di risonanza (che dipende dal campo magnetico applicato), ma il chemical shift.
- Poiché il chemical shift è una differenza di frequenza, è necessaria una frequenza di riferimento rispetto a cui misurare la differenza.
- Come frequenza di riferimento si è scelta la frequenza di risonanza del **tetrametilsilano (TMS)**.

$$\text{chemical shift} = \nu - \nu_{\text{TMS}}$$





TMS

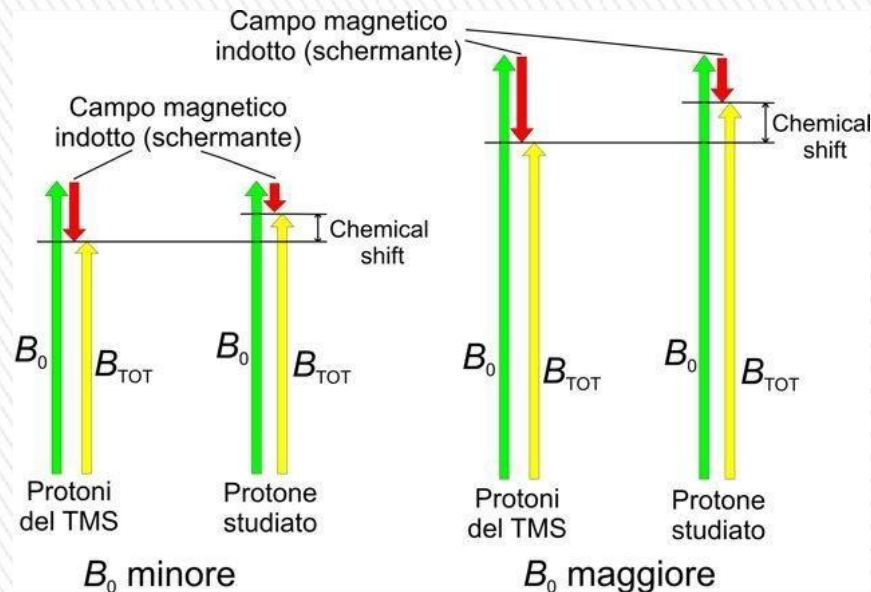


DSS

- Il TMS è stato scelto come composto di riferimento perché:
 - i suoi protoni sono tra i più schermati tra quelli presenti nei composti organici (il silicio è più elettropositivo del carbonio e funge da elettrondonatore), e il loro segnale è quasi sempre quello a frequenza più bassa nello spettro.
 - il TMS ha dodici protoni tutti equivalenti, per cui dà un solo segnale, intenso e singoletto (vedi poi).
 - il TMS è molto volatile, e quindi può essere allontanato facilmente dopo l'esperimento.
 - il TMS è solubile nella maggior parte dei solventi organici, anche se non nell'acqua; per campioni acquosi si usa il **DSS** (2,2-dimethyl-2-silapentane-5-sulfonic acid)

Il chemical shift è proporzionale a B_0

- L'effetto schermante degli elettroni, che provoca il chemical shift, è indotto dal campo magnetico applicato B_0 .
- Se B_0 aumenta, aumentano anche gli effetti schermanti, e quindi il chemical shift è proporzionale a B_0 .
- A seconda del campo usato si hanno valori assoluti di frequenza diversi per gli stessi protoni. Ma a noi serve una grandezza che dipende solo dall'intorno chimico del protone nella molecola e non dalle condizioni sperimentali usate...



La scala dei δ

- Per rendere il chemical shift indipendente da B_0 si usa la **scala dei δ** , definita sotto.
- La differenza di frequenza è divisa per la frequenza assoluta, e poiché entrambe queste grandezze sono proporzionali a B_0 , il loro rapporto è **indipendente da B_0** .
- Il fattore 10^6 è usato perché le variazioni di frequenza di risonanza sono molto piccole rispetto alle frequenze stesse.

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



- Consideriamo per esempio un protone che, in uno spettrometro in cui i protoni risuonano a 300 MHz, ha un chemical shift di 390 Hz.
- Lo stesso protone, in uno spettrometro con B_0 maggiore, in cui i protoni risuonano a 500 MHz, avrà un chemical shift di 650 Hz.
- Se usiamo la scala dei δ , vediamo che in entrambi i casi il chemical shift del protone sarà di 1.3 ppm.

Spettrometro a 300 MHz:

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

Spettrometro a 500 MHz:

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

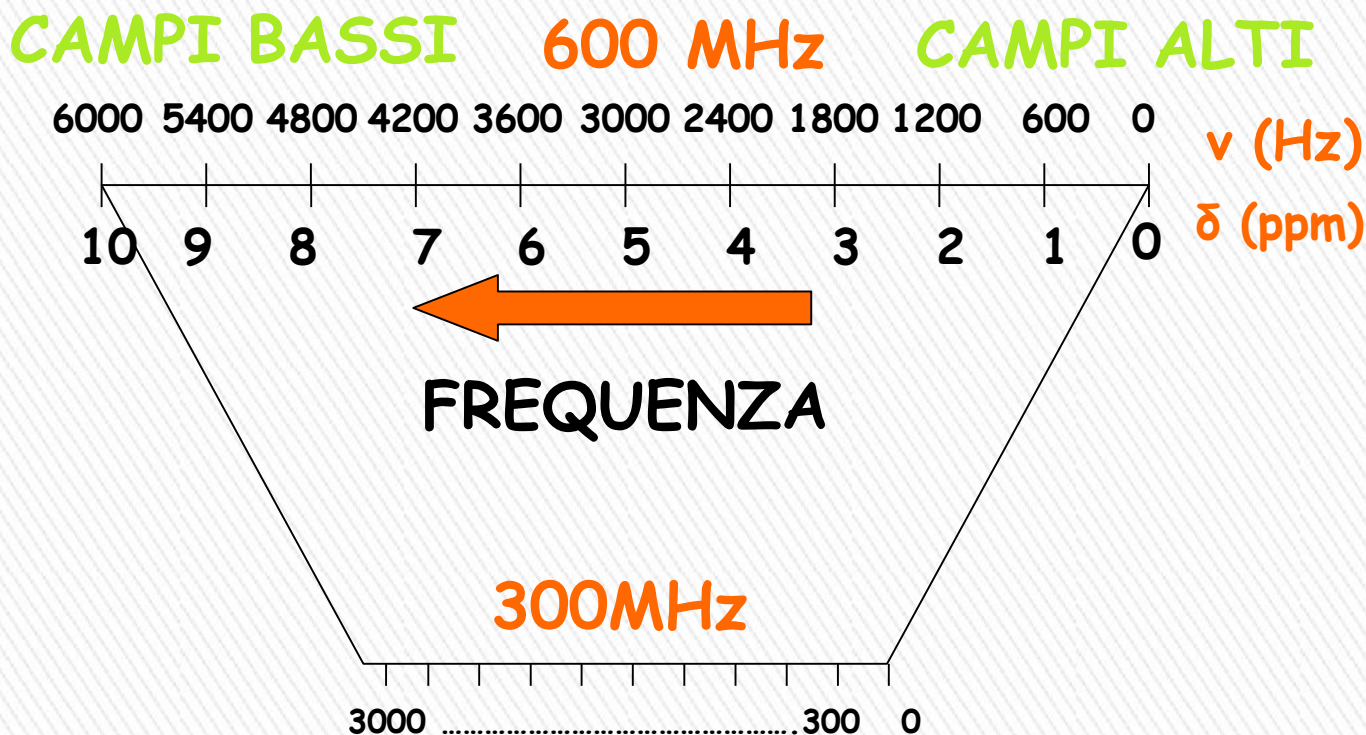
Misurato con la scala dei δ , il chemical shift è indipendente da B_0

Misurato in Hz, il chemical shift è proporzionale a B_0

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

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

- Per convenzione il TMS sta a destra della scala e la frequenza cresce da destra a sinistra.
- Le unità δ sono riportate in parti per milione (ppm).
- Quindi un segnale che risuona a 300 Hz (a sinistra) del TMS ad una frequenza applicata di 300 MHz si trova a $\delta = 1$ ppm. Lo stesso segnale, quando la frequenza applicata sarà di 600 MHz, risuonerà a 600 Hz (ma sempre 1 ppm!!!)

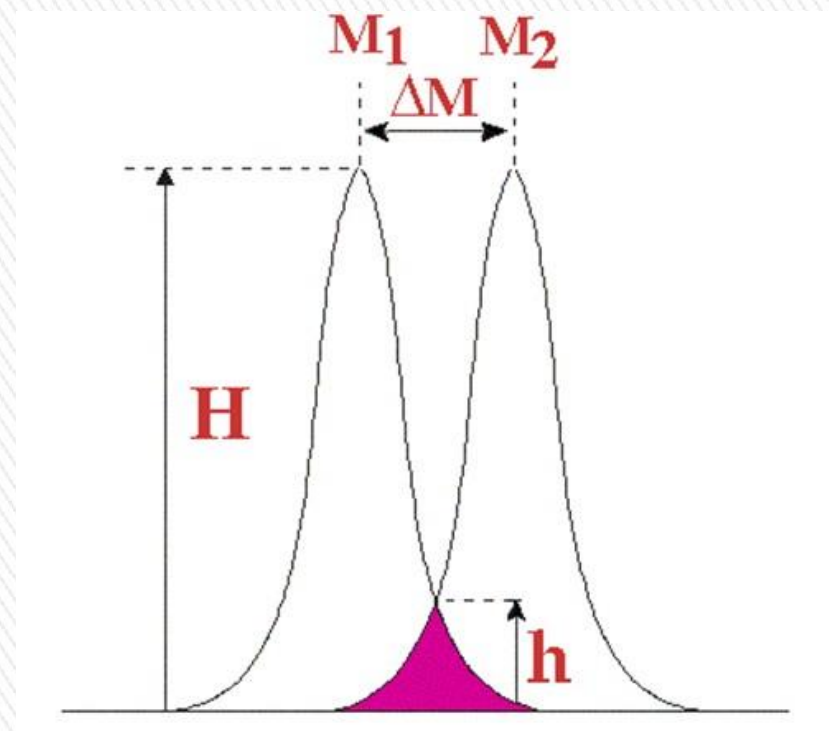


Chemical shift e risoluzione

- E' chiaro che 1 unità δ corrisponde a 300 Hz in uno spettrometro a 300 MHz, e a 600 Hz in uno a 600 MHz.
- Lo spettro della stessa sostanza "si allarga" passando da 300 MHz a 600 MHz, dunque con strumenti che funzionano a campi e frequenze maggiori si ottiene una risoluzione maggiore.

- $R = \nu_1 / \Delta\nu$

- si ha separazione di picchi quando $H/h = 10$.
- Se R è alto si separano picchi molto vicini.

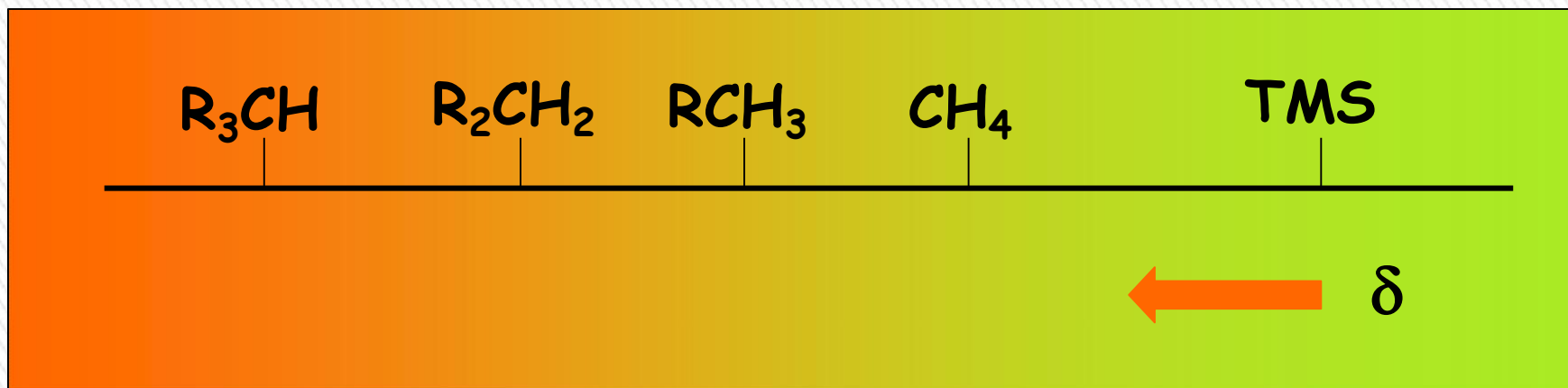


Chemical shift dei protoni

- La maggior parte dei protoni di una molecola organica risuonano in un **intervallo di 12 ppm, tra δ 0 e δ 12**.
- Si possono fare delle buone approssimazioni di spostamenti chimici utilizzando i concetti di elettronegatività ed acidità protonica.
- **Il principale fattore che determina il chemical shift di un protone è la densità elettronica del relativo idrogeno:** atomi elettronegativi o un gruppo elettron-attrattore per effetto mesomero legati nelle vicinanze dell'idrogeno riducono la sua densità elettronica, e quindi l'effetto schermante degli elettroni, per cui il chemical shift aumenta (spostamento a frequenze maggiori, campi bassi).
- I protoni del TMS sono schermati perché il silicio è meno elettronegativo del carbonio (spostamento a frequenze minori, campi alti).

Alcani

- Poiché il carbonio è più elettronegativo dell'idrogeno, la sequenza delle frequenze di risonanza nella serie alchilica CH_4 , RCH_3 , R_2CH_2 , R_3CH cade da destra a sinistra nello spettro.



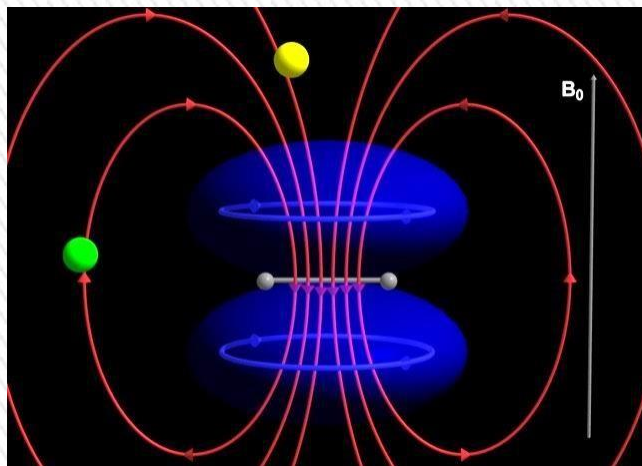
Ma l'elettronegatività basta a spiegare le differenze di chemical shift?

- I protoni olefinici (legati a carboni sp^2) hanno chemical shift molto più alti dei protoni legati a carboni sp^3 , con valori tipici di δ 5-6. Questo può essere spiegato in base alla maggiore elettronegatività dei carboni sp^2 , che riduce la densità elettronica sugli idrogeni olefinici.
- Questa spiegazione però non è sufficiente, poiché i protoni degli alchini, che sono legati a carboni sp ancora più elettronegativi, risuonano invece a δ 2-3.
- La densità elettronica sul protone non è quindi l'unico effetto che influenza il chemical shift.

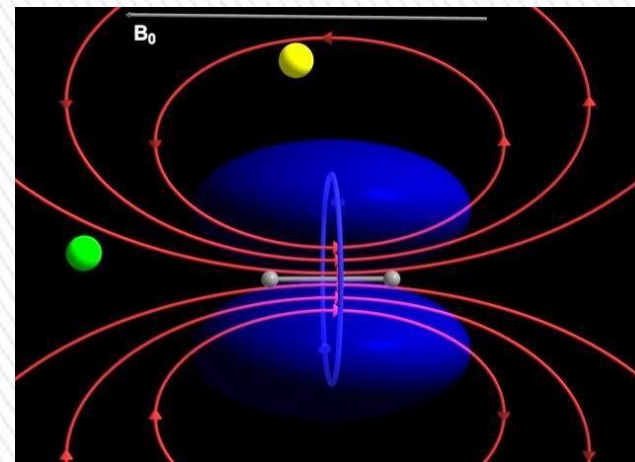


L'anisotropia del chemical shift

- Gli orbitali π non hanno simmetria sferica, ed i protoni non si trovano al loro interno.
- L'effetto che le nuvole di elettroni π hanno sui nuclei varia al variare della orientazione della molecola rispetto a B_0 , e l'effetto può essere sia schermante che deschermante.
- Gli elettroni π hanno cioè un effetto anisotropo* sul campo magnetico subito dai protoni, ossia sul loro chemical shift.



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



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

*L'anisotropia (opposto di isotropia) è la proprietà per la quale un determinato materiale ha caratteristiche che dipendono dalla direzione lungo la quale vengono considerate.

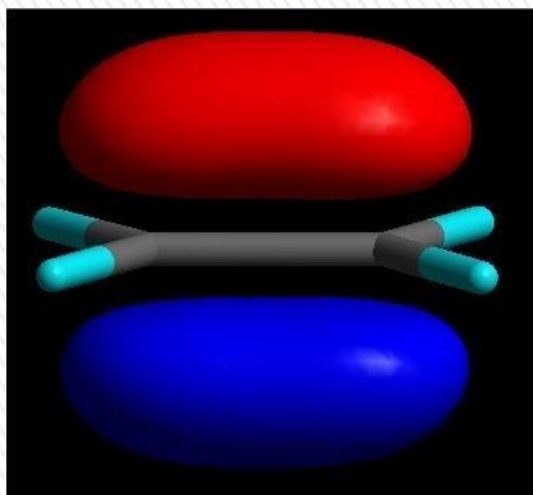
Allora i protoni di due molecole uguali orientate in maniera diversa hanno chemical shift diversi? E il chemical shift varia quando la molecola ruota?

- Sì, ma se lo spettro è effettuato in soluzione, la rotazione della molecola è così veloce che quello che si misura è il chemical shift medio.
- I protoni di una stessa molecola che si trovano in intorni chimici diversi sono schermati in maniera diversa e risuonano a chemical shift diverso: **in soluzione si misura il chemical shift medio di ogni protone** (medio su tutte le possibili orientazioni della molecola), **ma questa media è diversa per protoni in intorni chimici diversi.**

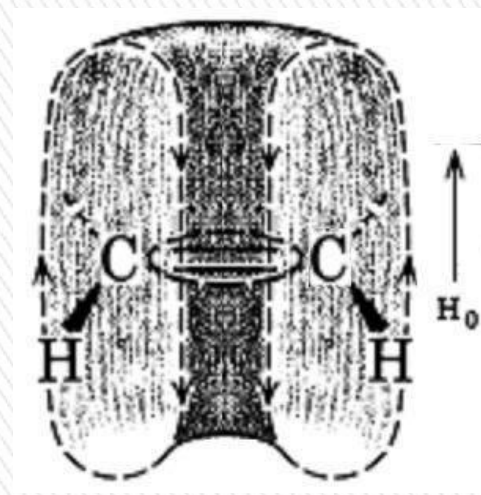


Alcheni

- Consideriamo l'orbitale π degli alcheni. Quando il piano dell'alchene è perpendicolare alla direzione di B_0 , gli elettroni possono generare la corrente elettronica rimanendo all'interno dell'orbitale π .
- I protoni olefinici, che si trovano ai lati dell'orbitale, risultano deschermati.
- I protoni olefinici hanno chemical shift più alto di quello prevedibile sulla base dei soli effetti di elettronegatività.



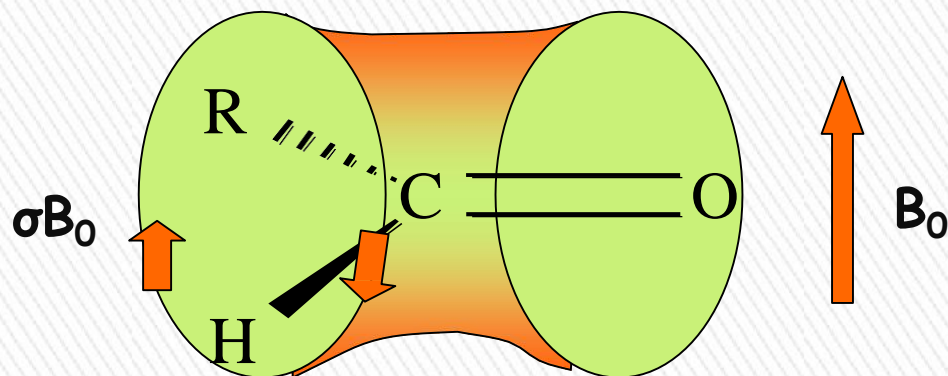
L'orbitale π degli alcheni



I protoni degli alcheni sono deschermati dagli elettroni π

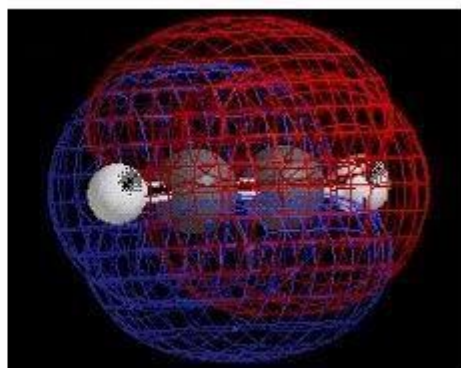
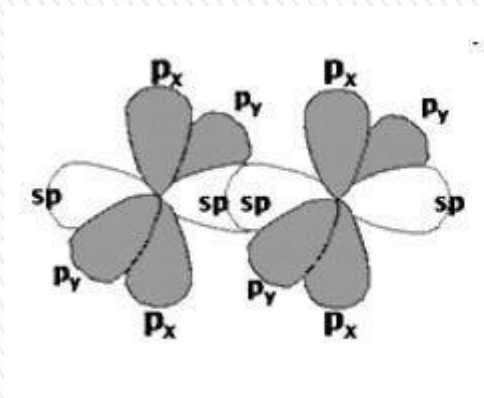
Aldeidi

- Anche il doppio legame aldeidico $C=O$ dà lo stesso effetto, con un deshielding ancora maggiore rispetto ai doppi legami $C=C$ a causa della presenza dell'ossigeno.
- I protoni aldeidici risuonano **oltre i 9 ppm**.



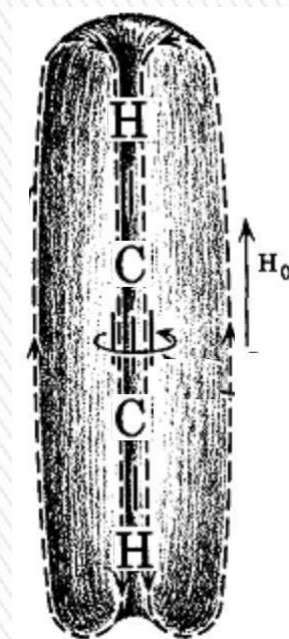
Alchini

- Negli alchini, gli orbitali π hanno simmetria cilindrica rispetto all'asse della molecola, e la massima corrente elettronica si ha quando la molecola è parallela al campo magnetico.
- In questo caso i protoni si trovano sopra e sotto gli elettroni π e risultano schermati.
- I protoni degli alchini hanno chemical shift più basso di quello prevedibile sulla base dei soli effetti di elettronegatività.



Gli orbitali atomici che formano il triplo legame e la densità elettronica π risultante

I protoni degli alchini sono schermati dagli elettroni π

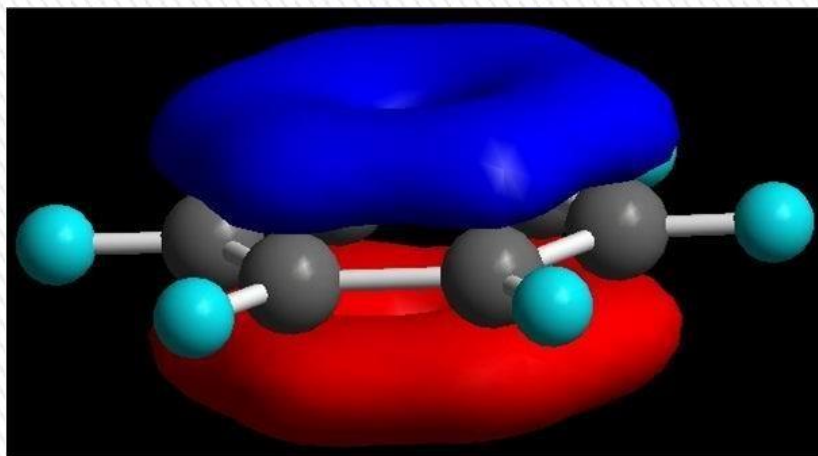


- Nelle diverse orientazioni della molecola gli effetti schermanti (o deschermanti) possono essere più o meno grandi.
- La corrente elettronica è sempre su un orbita perpendicolare a B_0 ; in alcune orientazioni della molecola, per gli elettroni è più facile generare una corrente elettronica, e gli effetti schermanti (o deschermanti) sono maggiori.
- Anche se tutte le orientazioni sono ugualmente probabili, l'effetto che si ha nella orientazione in cui la corrente elettronica è più intensa (quella perpendicolare a B_0 per gli alcheni, e quella parallela a B_0 per gli alchini) è quello che prevale.

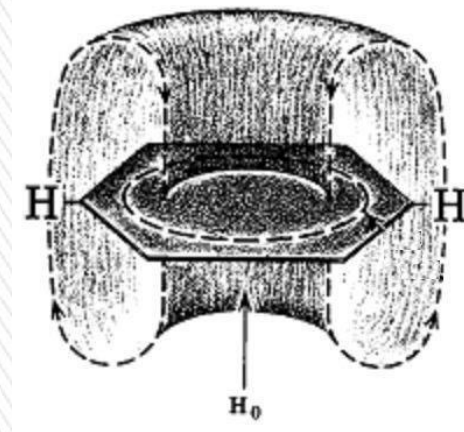


Benzene

- Quando il benzene è perpendicolare al campo magnetico, i 6 elettroni π delocalizzati generano una intensa corrente elettronica (detta **corrente d'anello**), che ha un forte effetto deschermante sui protoni aromatici.
- Infatti i protoni aromatici risuonano circa 2 ppm al di sopra dei normali alcheni, e la presenza di protoni particolarmente deschermati, e quindi di corrente di anello, è una prova sperimentale dell'aromaticità.

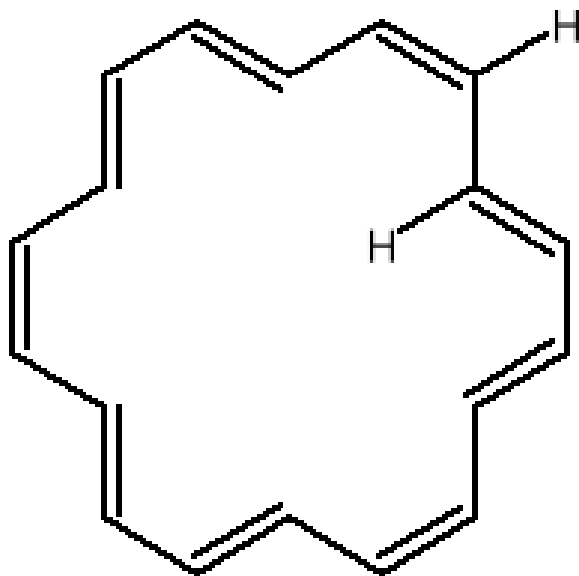


Gli elettroni π del benzene formano due anelli sopra e sotto il piano della molecola



I protoni del benzene sono fortemente deschermati dagli elettroni π

- Nel [18]-annulene (aromatico) i protoni all'esterno dell'anello risuonano a 9.4 ppm, quelli all'interno a -3.0 ppm!!



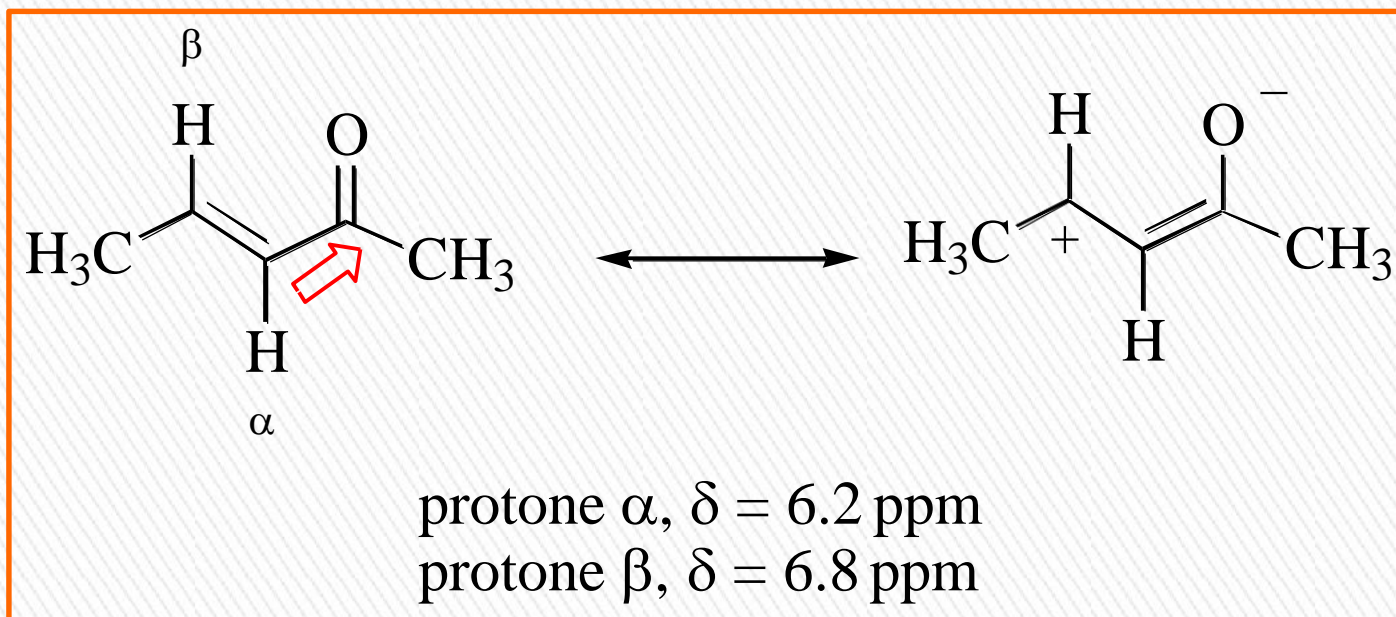
$$\delta_{\text{int}} = -3.0 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{ext}} = 9.4 \text{ ppm}$$



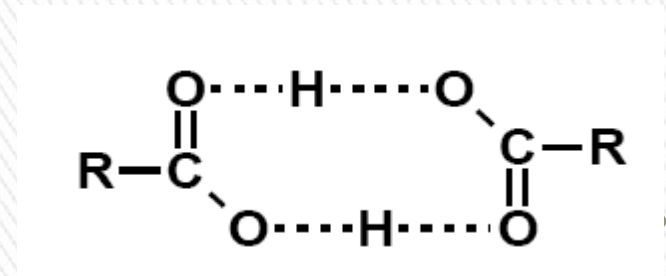
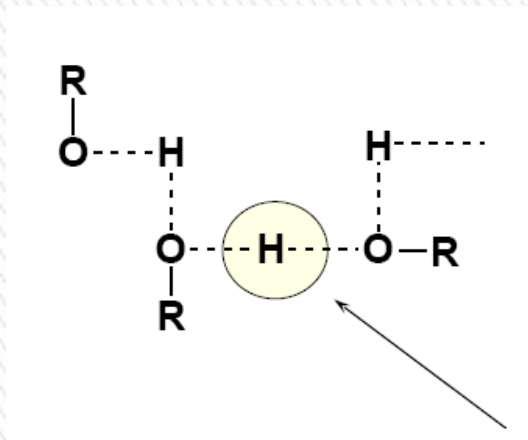
Effetti della risonanza

- Effetti di risonanza influenzano lo spostamento chimico: in un chetone $\alpha\beta$ insaturo il protone in β è più deschermato dell' α



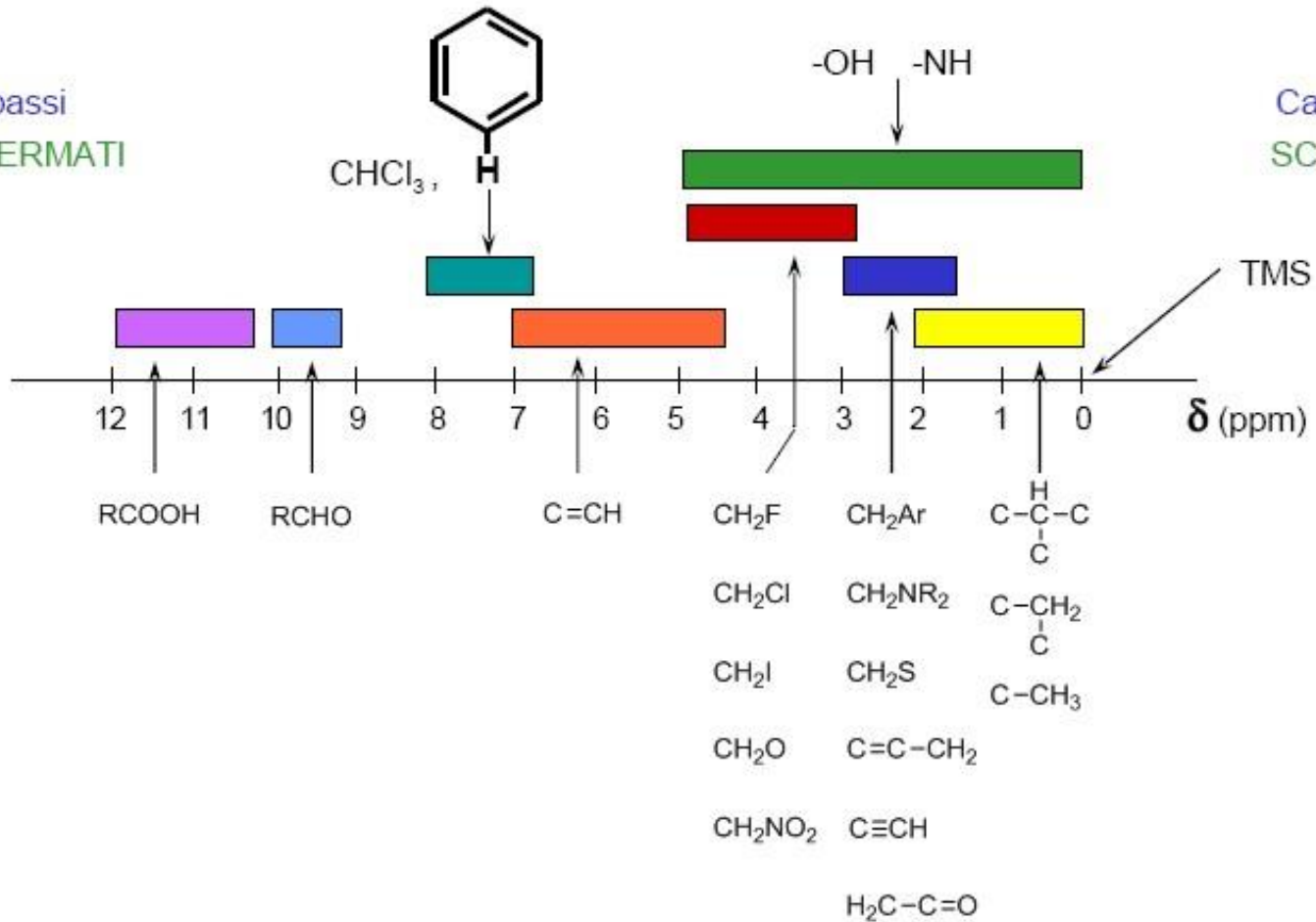
Legame a idrogeno

- Il legame idrogeno allunga il legame O-H e riduce la densità degli elettroni di valenza del protone che viene quindi deschermato e spostato a frequenze maggiori nello spettro NMR
- Il chemical shift dipende dall'entità del legame idrogeno.
- Gli alcoli variano il chemical shift da 0.5 ppm (OH libero) a circa 5.0 ppm (molti legami H).
- Gli **acidi carbossilici** hanno forti legami idrogeno - formano dimeri. Negli acidi carbossilici l'OH risuona a **10-12 ppm**.



Campi bassi
DESCHERMATI

Campi alti
SCHERMATI



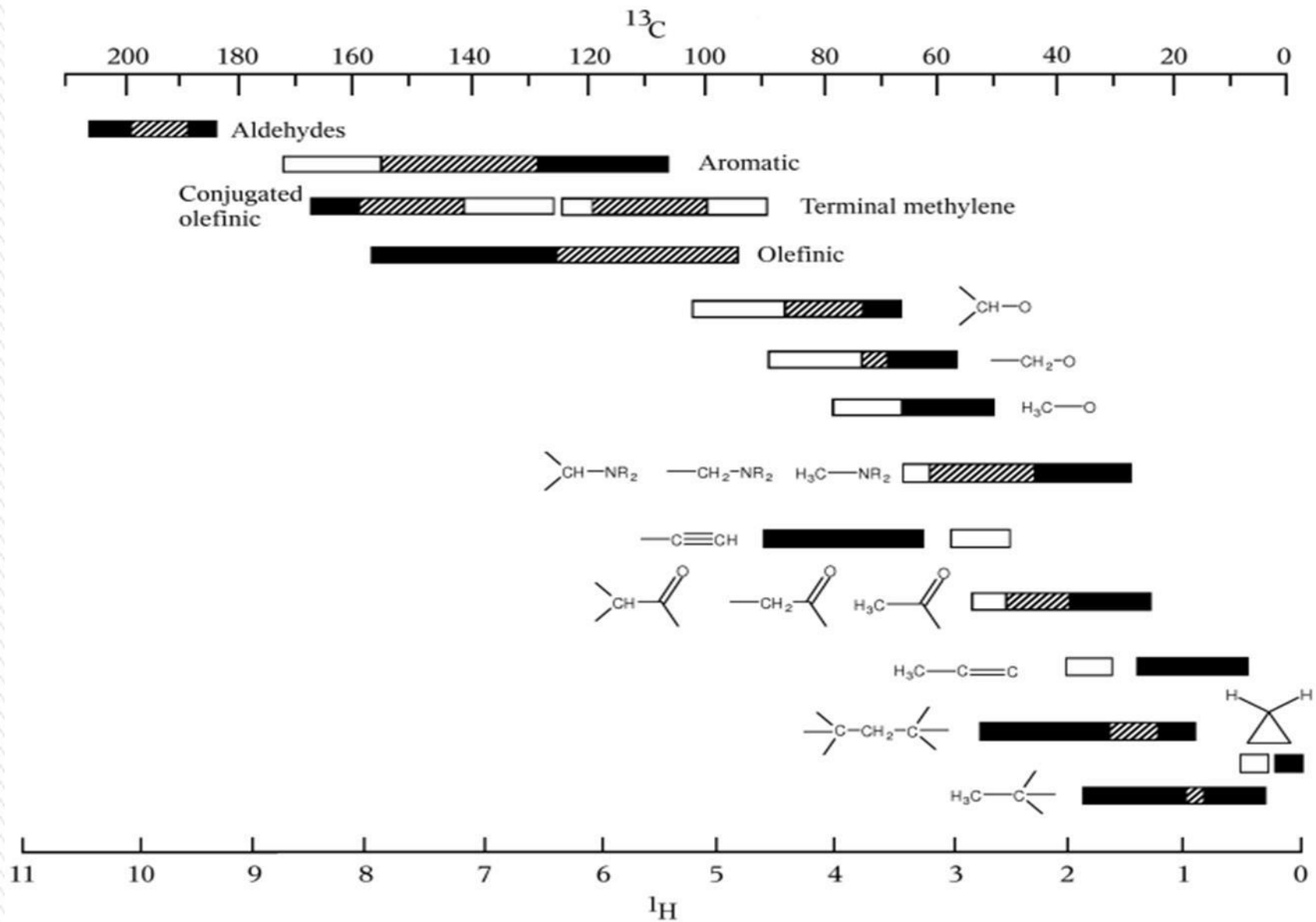


Figure 1. ^1H and ^{13}C chemical shift ranges for common proton (white fill) and carbon (black fill) environments in organic molecules. Hatched fill indicates overlap.