

Chimica Organica Magistrale

Docente
Paolo Melchiorre

Appunti di lezione

Redattore:
Alessandro Suprani
alessandro.suprani@studio.unibo.it

Indice

I	Teoria	2
1	Prima Sezione Teoria	2
II	NMR	3
1	La spettroscopia a Risonanza Magnetica Nucleare (NMR)	3
1.1	Lo Spin Nucleare o Momento Angolare Quantizzato	3
2	L'approccio classico	3
2.1	Il campo magnetico	3
3	Regole di selezione per l'NMR	4
3.1	Come prevedere il momento angolare?	4
3.2	Sensitività dell'NMR	5
3.2.1	Le tecniche NMR	5
3.3	Fattori importanti nello studio di uno spettro NMR	6
3.3.1	Chemical shift	6

Parte I

Teoria

1 Prima Sezione Teoria

Placeholder per quando inizieremo teoria.

Parte II

NMR

1 La spettroscopia a Risonanza Magnetica Nucleare (NMR)

L'origine teorica della spettroscopia a risonanza magnetica nucleare nasce dall'esperimento di Stern-Gerlach (**Figura 1**), dove un fascio di atomi di argento venne fatto passare per un campo magnetico disomogeneo. Il risultato atteso dalla fisica classica era di vedere nel rivelatore una fascia ma così non fu. Gli atomi si concentravano in due punti precisi. La deduzione fu che ogni atomo ha necessariamente un momento angolare quantizzato.

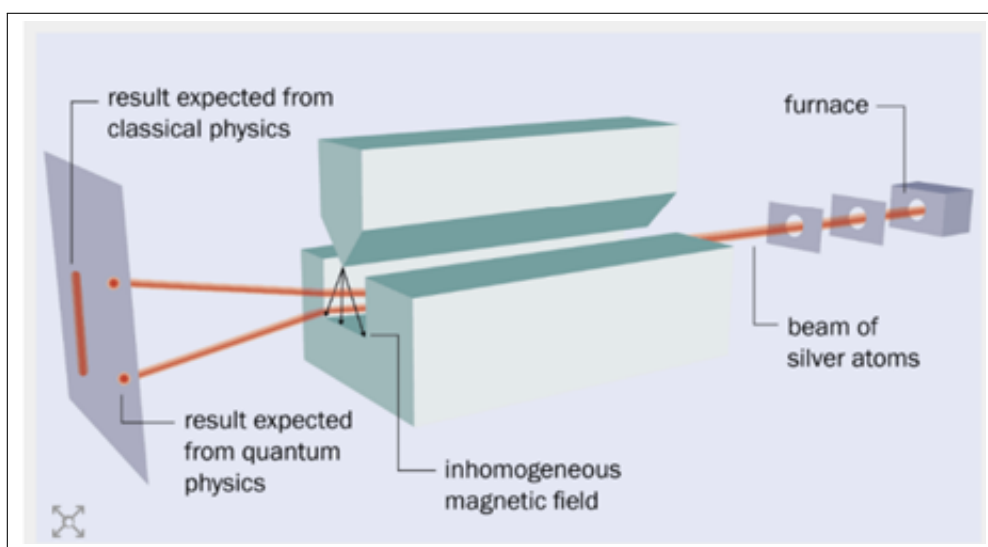


Figura 1: Rappresentazione schematica dell'esperimento di Stern-Gerlach

1.1 Lo Spin Nucleare o Momento Angolare Quantizzato

I nuclei degli atomi possono avere due tipi di spin nucleari(I): 0 o multipli di 1/2 (fino ad un massimo sperimentale di 7/2). I nuclei con I=0 sono invisibili all'NMR e non sono quindi interessanti. Se lo spin nucleare è diverso da 0 allora nel momento in cui vengono posti in un campo magnetico **STATICO** allora assumeranno $2I + 1$ orientazioni al suo interno. Se $I=1/2$ si possono considerare i nuclei con un approccio semplificato ed è ciò che tratteremo.

2 L'approccio classico

2.1 Il campo magnetico

Quando applichiamo un campo magnetico agli atomi, essi si disporranno in modo tale da avere tutti la stessa direzione ma verso diverso (come riportato in **Figura 2**).

Dipendentemente dall'orientazione dello spin, gli stati dei nuclei vengono classificati in:

- α : lo stato ad energia più bassa (convenzionalmente positivo), chiamato anche **Parallelo**
- β : lo stato ad energia più alta (convenzionalmente negativo), chiamato anche **Antiparallelo**

La distribuzione degli spin è all'incirca 50-50, con una popolazione leggermente superiore per lo stato ad energia più bassa α . Ma quanto è la differenza di energia tra α e β ? La differenza di energia è data dalla seguente formula:

$$\Delta E = \frac{\gamma \cdot h \cdot B_0}{2\pi}$$

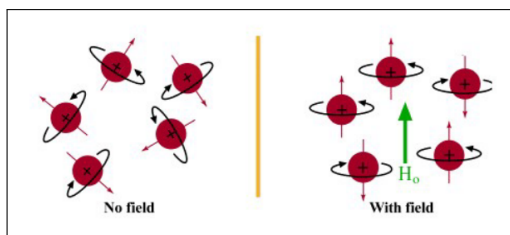
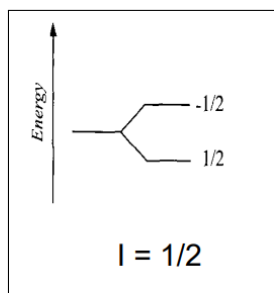


Figura 2: Disposizione dei nuclei degli atomi affetti da un campo magnetico

Figura 3: Gli stati possibili per un nucleo di spin 1/2: $1/2 = \alpha$, $-1/2 = \beta$

con γ rapporto giromagnetico (tipico di ogni nucleo, isotopi diversi hanno γ diverso) si misura in $\text{rad}/(\text{s T})$, B_0 è il campo magnetico [si misura in $\text{T} = \text{Tesla}$, $(\text{V s}) / \text{m}^2$], mentre $h/(2\pi)$ deriva dalla trattazione quantomeccanica. Fissato il campo magnetico (dato dal magnete presente nell'NMR), $h/(2\pi)$ è una costante e quindi ciò che cambia è solamente γ . Se si eseguono i calcoli si nota come la differenza di energia sia molto piccola (J/mol). Da questo ΔE , utilizzando la legge di Boltzmann

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$$

capiamo che la popolazione è sostanzialmente 50-50. Date le necessità imposte dalla teoria, le frequenze utilizzate dall'NMR sono nell'ordine dei MHz (da poche decine a GHz).

3 Regole di selezione per l'NMR

3.1 Come prevedere il momento angolare?

E' possibile predire lo spin nucleare (I) per ogni atomo considerando numero di massa, protoni e neutroni.

- Nuclei con massa **PARI**:
 - numero di Protoni e Neutroni **PARI**: Hanno $I=0$ e sono invisibili all'NMR (^{12}C)
 - numero di Protoni e Neutroni **DISPARI**: Hanno spin intero positivo maggiore di 0, utili per gli spettri in trasformata di Fourier (^2H).
- Nuclei con massa **DISPARI**:
 - numero di **PROTONI DISPARI** e **NEUTRONI PARI**: Spin $1/2$ e multipli (^1H)
 - numero di **PROTONI PARI** e **NEUTRONI DISPARI**: spin $1/2$ e multipli (^{13}C)

Per quanto riguarda gli atomi più comuni in chimica organica, basta sapere che l' ^1H si manifesta ad alte frequenze con linee ben definite, il deuterio si trova poco e ha linea larga (avendo spin sopra $1/2$ possiede un momento di quadrupolo che allarga la banda). Il ^{12}C non è visibile ($I = 0$) mentre il ^{13}C ha $I = 1/2$ e ha linee ben visibili con frequenza $1/4$ di quelle dell' ^1H . L'azoto ha entrambi isotopi visibili: il ^{14}N è praticamente ingestibile a meno che di simmetria alta, il ^{15}N è utilizzabile. L'ossigeno è inutilizzabile in entrambi i suoi isotopi (^{16}O e ^{17}O). Il fluoro non ha isotopi, $I = 1/2$, righe strette, frequenza alta e una difficoltà pari all' ^1H e sta prendendo molto piede grazie all'industria farmaceutica (farmaci fluorurati sono più attivi di quelli non).

3.2 Sensitività dell'NMR

L'intensità del segnale NMR è proporzionale a

$$N \cdot \gamma^{1.5} \cdot B_0^{1.5} \sqrt{NS}$$

con N numero di Nuclei.

3.2.1 Le tecniche NMR

Possiamo utilizzare due tecniche:

- **Tecnica Onda Continua:** Si "scannerizzano" tutte le frequenze, una dopo l'altra. NS diventa paragonabile al tempo. Essendo sotto radice è una funzione parabolica non asintotica e di conseguenza per fare uno spettro NMR ci vuole molto tempo.
- **Tecnica In trasformata di Fourier (FT-NMR):** Si eccitano tutti i nuclei disponibili con un impulso a stretta frequenza radio. Post eccitazione, gli atomi subiscono un decadimento termodinamico (β to α) emettendo radiofrequenze pari a ΔE . Data la rapidità di questa operazione, è possibile ripeterla numerose volte e sommare gli spettri per ridurre il rumore. NS diventa però il numero di scan, o per gli esterofobici, il numero di spettri (NS). Inoltre, è possibile programmare gli impulsi radio (RF), sequenziandoli (pulse sequence, **Figura 4**) ma ciò è gestito dall'elettronica tramite un programma nominato NMR SEQUENCE.

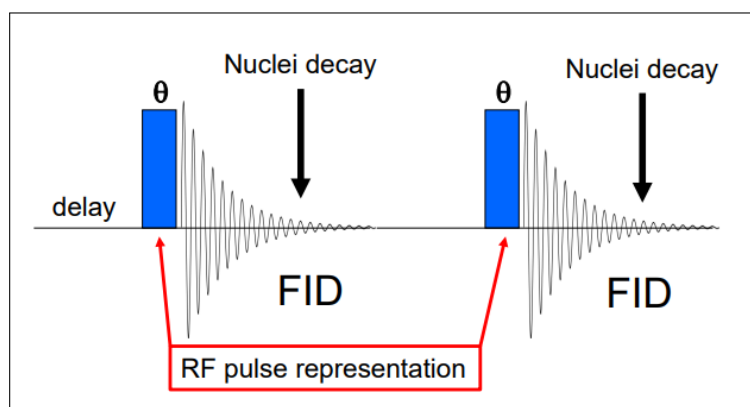


Figura 4: Rappresentazione di una Pulse Sequence all'NMR

Una volta che si è ottenuto il segnale elettrico dal decadimento dei nuclei (FID) in funzione del tempo la trasformata di Fourier la trasforma in un grafico in funzione della frequenza ($s \rightarrow 1/s$), come riportato in **Figura 5**

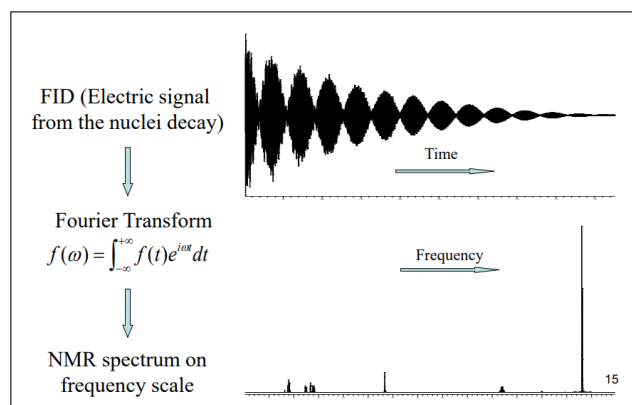


Figura 5: Algoritmo di gestione di uno FT-NMR

3.3 Fattori importanti nello studio di uno spettro NMR

3.3.1 Chemical shift

Il chemical shift nasce dall'esistenza degli elettroni attorno al nucleo. Essi, carichi negativamente, generano un campo magnetico attorno al nucleo che quindi eserciterà una resistenza contro al campo magnetico generato dal magnete dell'NMR. Si dice quindi che la nuvola elettronica che orbita attorno al nucleo **SCHERMA** il nucleo (Maggiore la nuvola elettronica, maggiore l'effetto di schermatura, minore la frequenza di rilevazione). A livello di intensità assoluta siamo comunque a quantità esigue (max poche decine di KHz) ma grazie all'altissima sensibilità dell'NMR questo fattore è **ESSENZIALE** per poter distinguere i segnali. Aggiungiamo quindi la variabile del chemical shift δ all'equazione del ΔE :

$$\Delta E = \frac{\gamma \cdot h \cdot B_0 \cdot (1 - \delta)}{2\pi}$$