

## FENOMENI CHE CAUSANO ALLARGAMENTO DI RIGA NEGLI SPETTRI NMR

- Nuclei con momento di quadrupolo;
- Sostanze paramagnetiche;
- Processi di scambio.

### Sostanze paramagnetiche

Le sostanze paramagnetiche sono caratterizzate dalla presenza di **uno o più elettroni spaiati**.

Conseguenze osservate negli spettri per la presenza di sostanze paramagnetiche in soluzione:

1. Allargamento di riga;
2. Grosse variazioni di chemical shift;
3. Entrambi i fenomeni.

## Allargamento di riga

Deriva dal fatto che le sostanze paramagnetiche hanno **tempi di rilassamento BREVI**.

Il rilassamento del momento magnetico nucleare è costituito da due contributi:

1.  **$T_1$  rilassamento spin-lattice;**
2.  $T_2$  rilassamento spin-spin.

Il  $T_1$  di una sostanza diamagnetica viene influenzato dalla presenza di sostanze paramagnetiche in soluzione. Si può **diminuire il tempo di rilassamento di nuclei** per cui  $T_1$  è lungo: ad esempio si usa  $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$  per diminuire il tempo di rilassamento di  $^{13}\text{C}$ .

Le sostanze paramagnetiche usate per questo scopo vengono dette **agenti di rilassamento**.

## Variazione di chemical shift

Le sostanze paramagnetiche inducono delle **grandi variazioni di chemical shift**: ad es. per  $^1\text{H}$  l'intervallo di frequenze è di **200 ppm**, per  $^1\text{H}$  in sostanze **diamagnetiche** è di **10 ppm!!**

Questo deriva dall'interazione tra il momento magnetico dell'elettrone e il momento magnetico nucleare, è analoga all'interazione tra due momenti magnetici nucleari.

E' costituito da due contributi: **contributo diretto dipolare  $H_D$**

**contributo di tipo scalare  $H_S$**

La variazione di chemical shift dovuta ad  $H_D$  si chiama **shift di pseudo-contatto**;

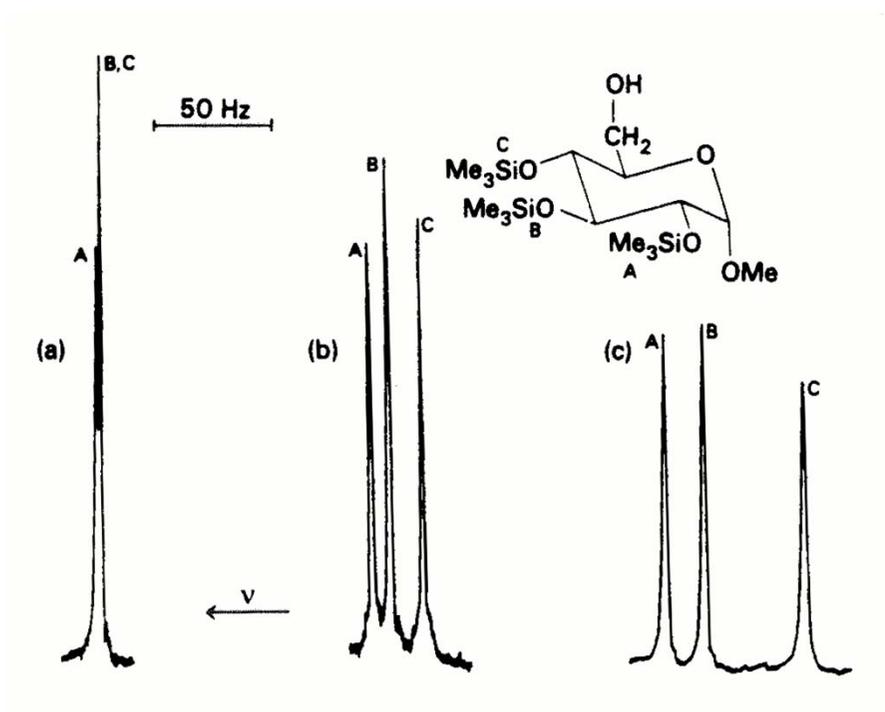
La variazione di chemical shift dovuta ad  $H_S$  si chiama **shift di contatto**, si parla di **accoppiamento iperfine elettrone-nucleo**.

## I reagenti di shift

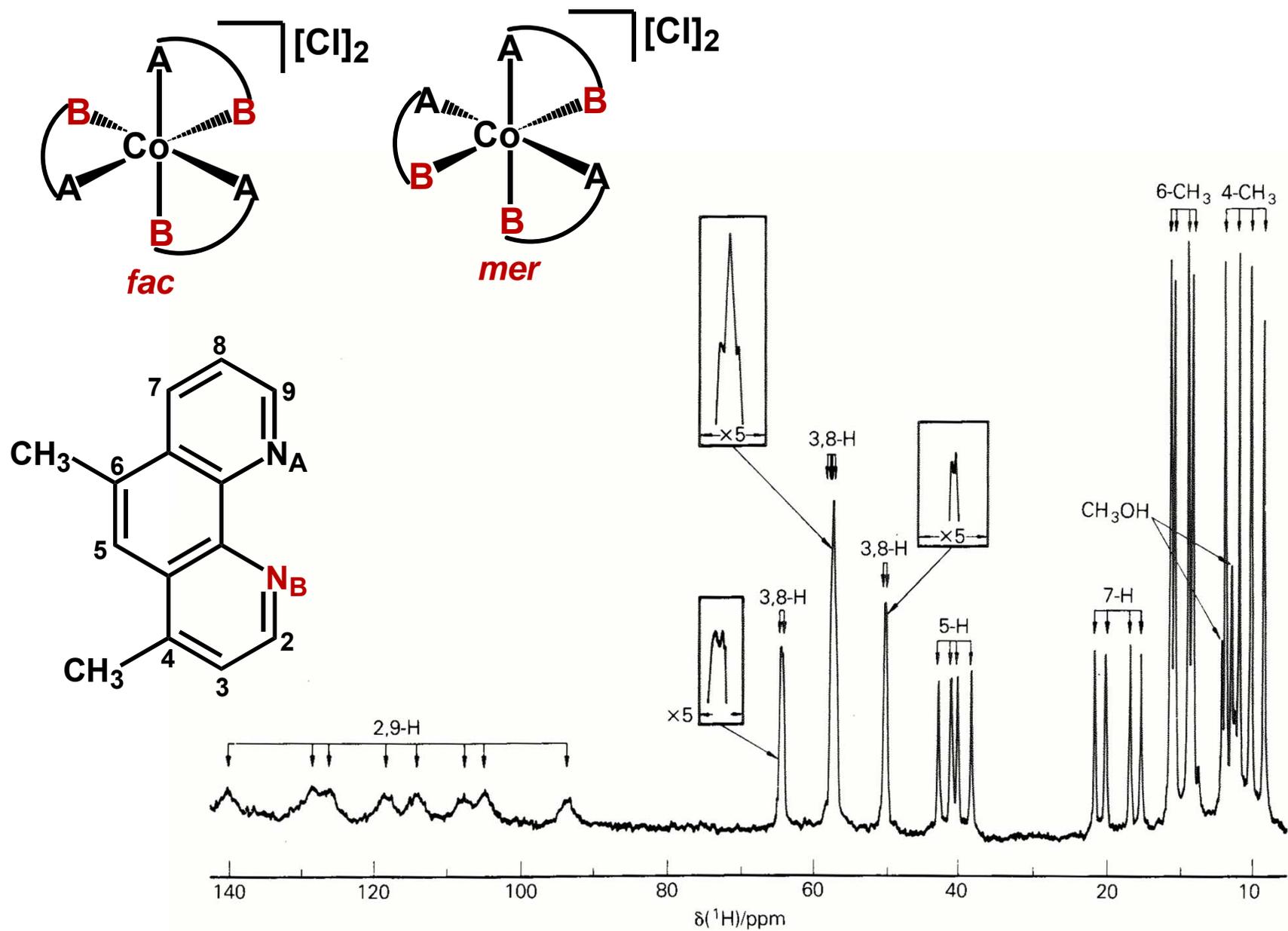
Le sostanze paramagnetiche che danno grandi variazioni di chemical shift **senza** dare allargamento di riga vengono utilizzate per semplificare spettri NMR complessi attraverso una distribuzione dei segnali su un intervallo di frequenze più ampio.

Queste sostanze si chiamano **reagenti di shift**.

Solitamente sono composti di coordinazione dei **lantanidi**, di europio o praseodimio.



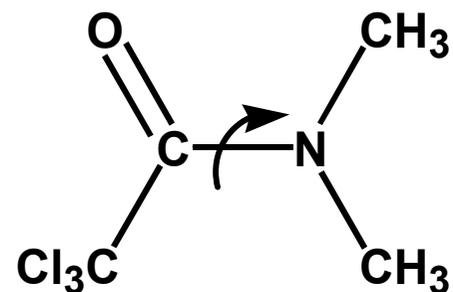
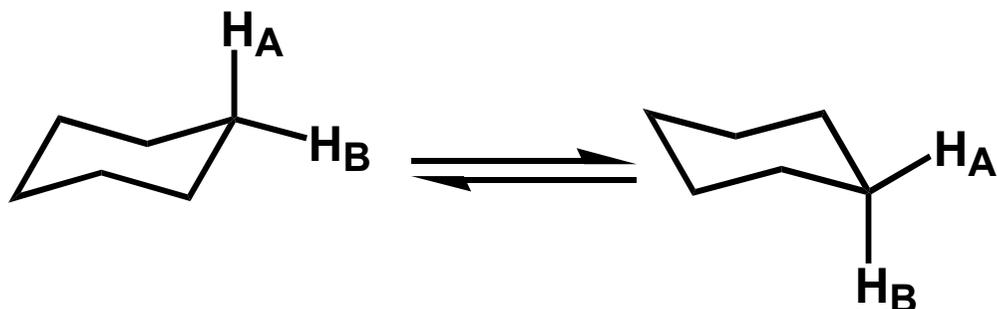
# Spettro $^1\text{H}$ NMR di $[\text{Co}(4,6\text{-Me}_2\text{-phen})_3][\text{Cl}]_2$ in metanolo



## Lo scambio chimico

Per **scambio chimico** si intendono quelle reazioni all'equilibrio in cui il numero totale di nuclei rimane costante nel tempo, ma un nucleo passa da un intorno chimico ad un altro.

### Scambio chimico intramolecolare

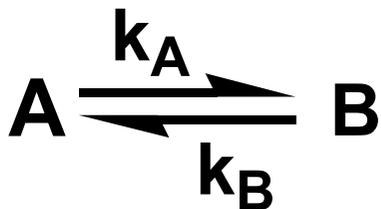


### Scambio chimico intermolecolare



## Lo scambio chimico

Scambio tra due siti che **non** accoppiano con **uguale** popolazione

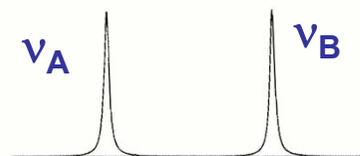


$$p_a = p_b = 0.50$$
$$v_i = p_a v_a + p_b v_b$$

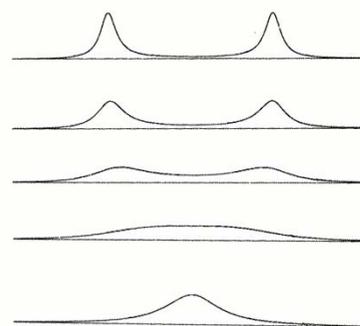
**Temperatura di coalescenza**

Temp. 1 < Temp. 2

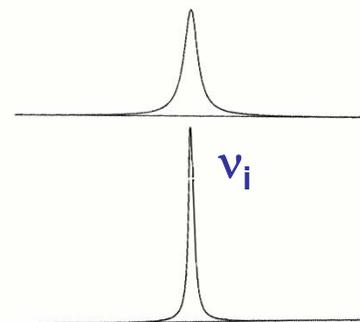
Temp. 1



Scambio lento



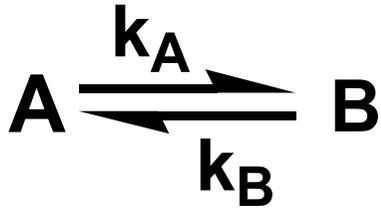
Temp. 2



Scambio veloce

## Lo scambio chimico

Scambio tra due siti che **non** accoppiano con **diversa** popolazione



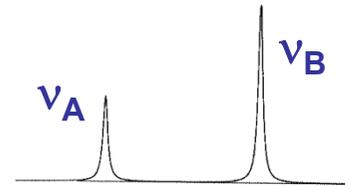
$$p_a = 0.33 \quad p_b = 0.66$$

$$v_i = p_a v_a + p_b v_b$$

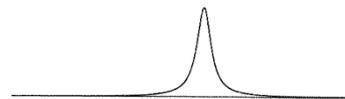
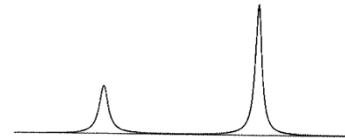
Temperatura di coalescenza

Temp. 1 < Temp. 2

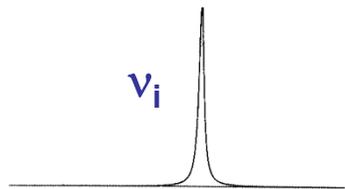
Temp. 1



Scambio lento



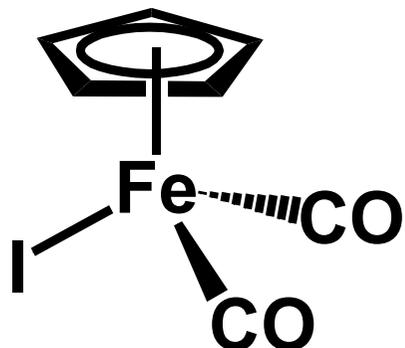
Temp. 2



Scambio veloce

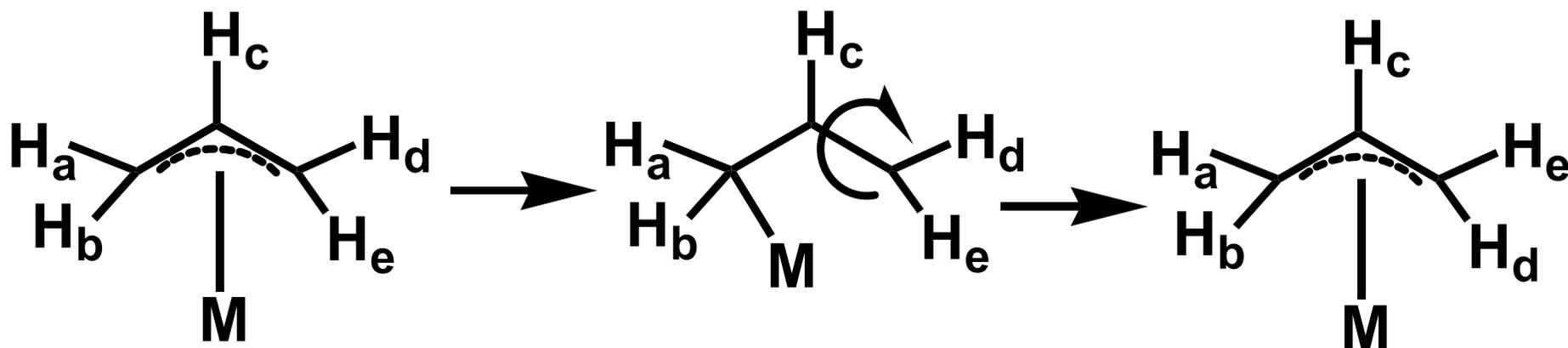
## Alcuni esempi di sistemi in scambio

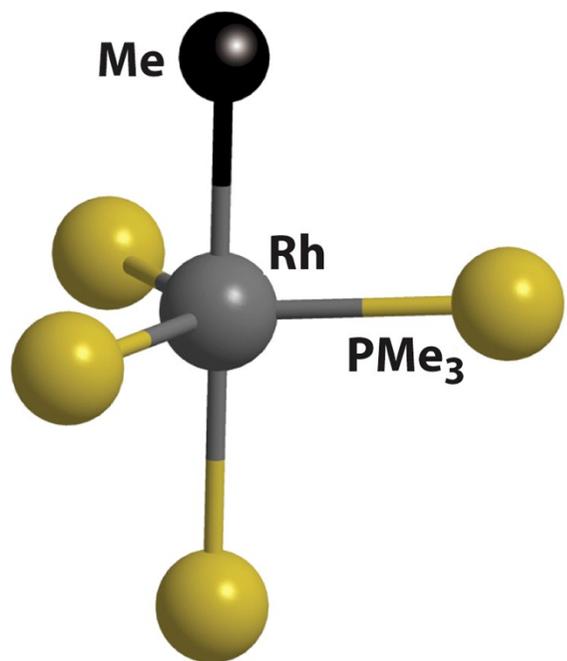
### Scambio per rotazione



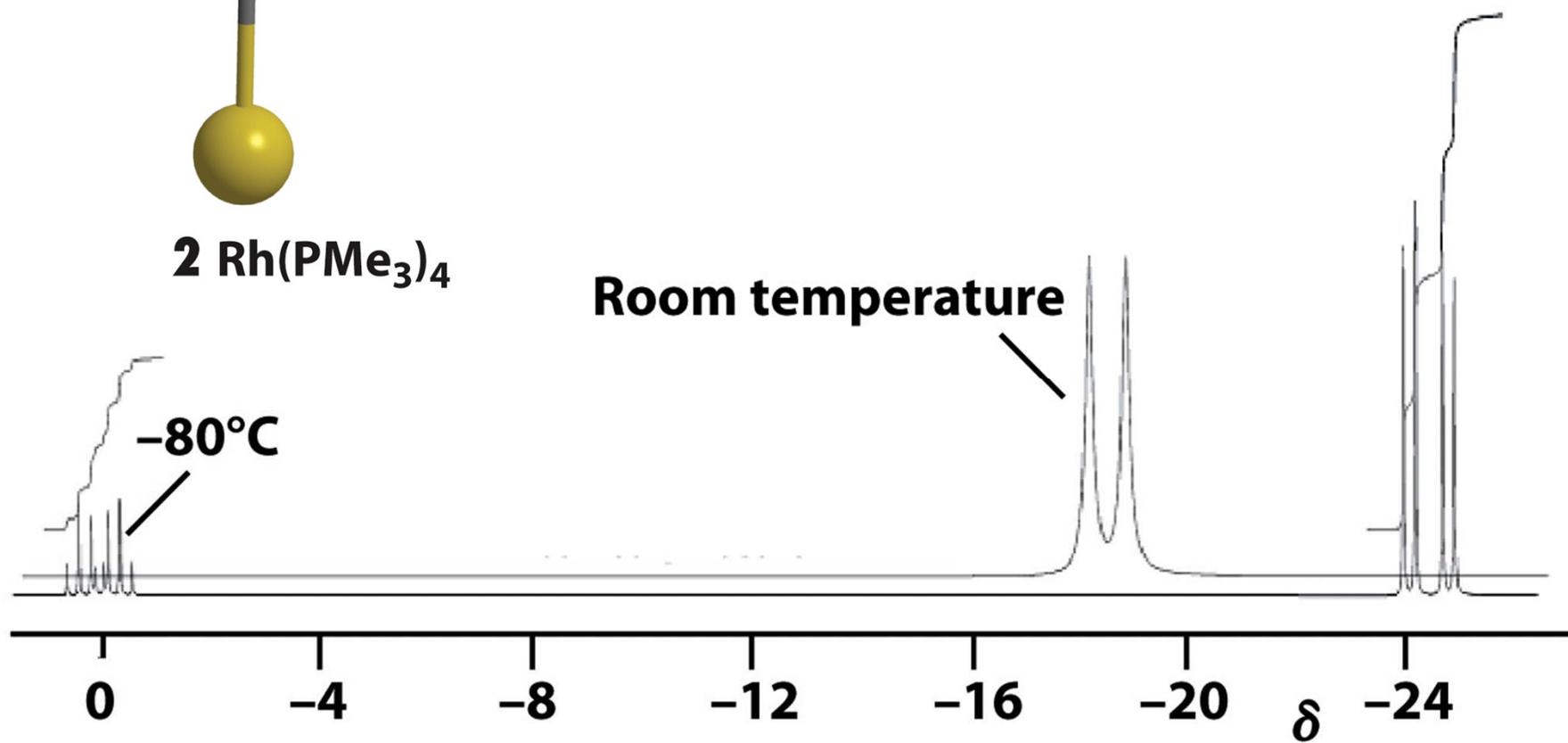
$^1\text{H}$  NMR: 1 singoletto a 5.03 ppm  
 $^{13}\text{C}$  NMR: 1 singoletto a 84.2 ppm  
1 singoletto a 212.7 ppm

### Scambio per cambiamenti nel modo di legame





**2 Rh(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>**



## Spettroscopia NMR bidimensionale: cenni

Negli spettri **monodimensionali** l'intensità è riportata in funzione della frequenza. Sono ottenuti attraverso la FT rispetto a  $t_2$  dello spettro registrato nel dominio tempo

$$S(t_1, t_2) \longrightarrow S(t_1, \nu_2)$$

Negli spettri **bidimensionali** l'intensità è riportata in funzione di **DUE** frequenze.

Si registrano diversi spettri variando  $t_1$ , per ogni spettro si fa la FT in funzione di  $t_2$

$$S(t_1', t_2) \longrightarrow S(t_1', \nu_2)$$

$$S(t_1'', t_2) \longrightarrow S(t_1'', \nu_2)$$

Quindi per ogni  $\nu_2$  si fa la FT in funzione di  $t_1$

$$S(t_1, t_2) \longrightarrow S(\nu_1, \nu_2)$$

Si ottiene uno spettro bidimensionale in funzione di due frequenze.

## Spettroscopia NMR bidimensionale: cenni

Gli spettri **bidimensionali** possono essere:

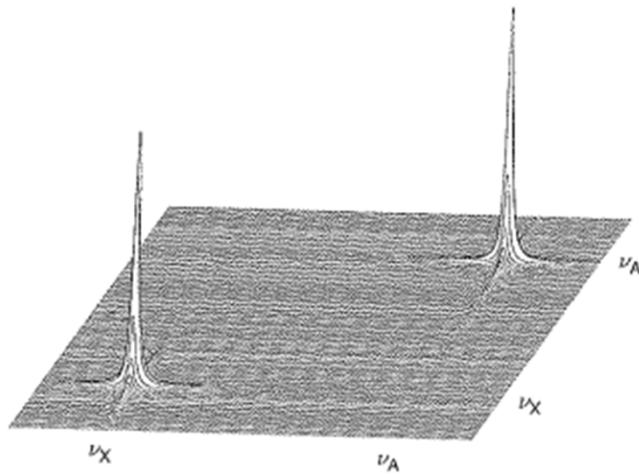
**Omonucleari**: hanno la scala di frequenze dello stesso isotopo sulle due dimensioni;

**Eteronucleari**: hanno la scala di frequenze di un isotopo su una dimensione e di un isotopo diverso sull'altra.

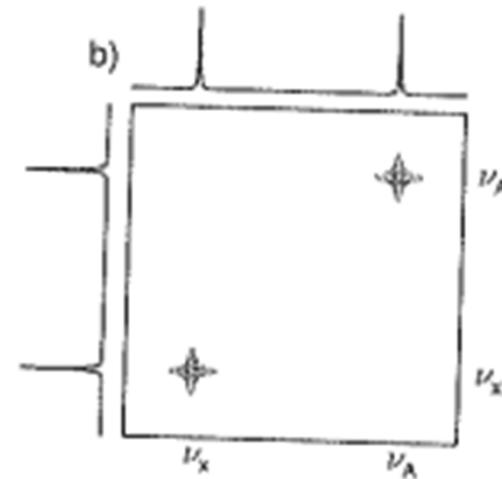
Gli spettri bidimensionali che danno informazioni sui nuclei che accoppiano si chiamano **spettri J correlati** e gli esperimenti NMR relativi si chiamano esperimenti di **COSY** (**C**ORrelated **S**pectroscop**Y**).

## Spettroscopia NMR bidimensionale: rappresentazione degli spettri

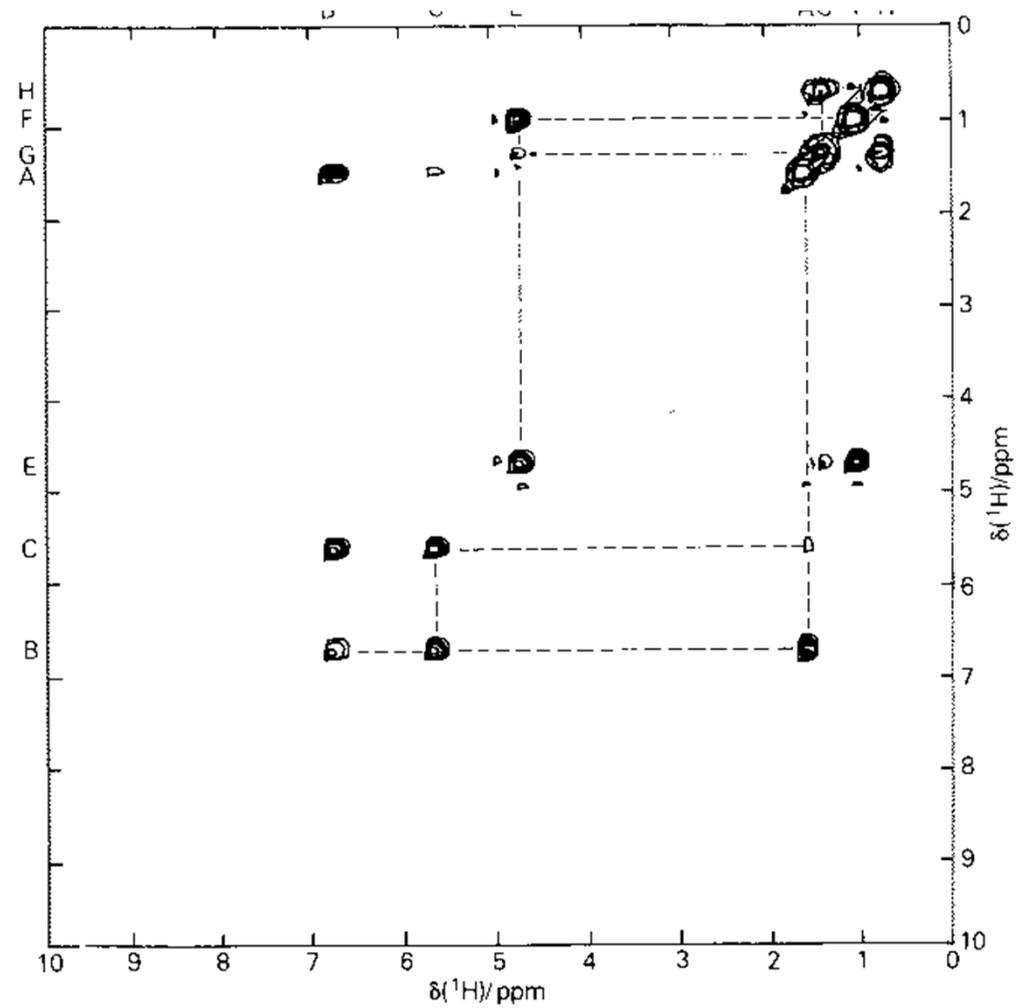
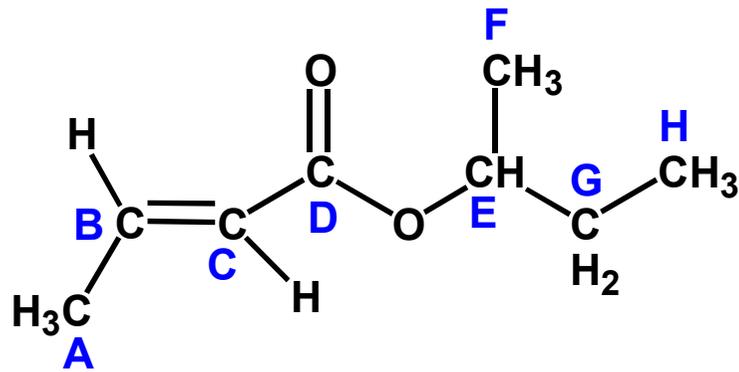
Spettro bidimensionale  
risultante dalla  
sequenza COSY per un  
campione avente due  
nuclei NON accoppiati.

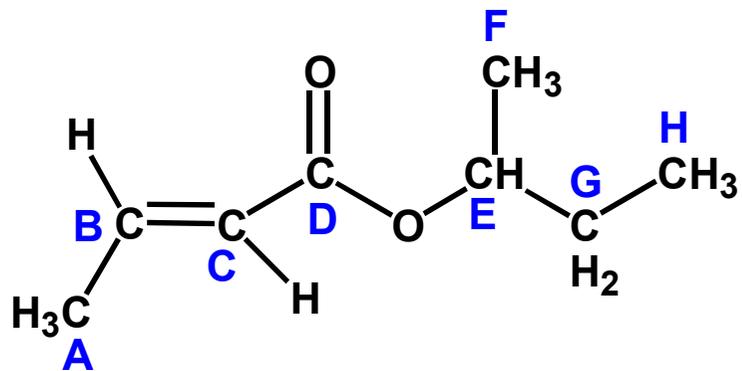


Equivalente rappresentazione  
a contorni.



# Spettro HH COSY (CORrelation SpectroscopY)





## Spettro HSQC (Heteronuclear Single Quantum Correlation)

