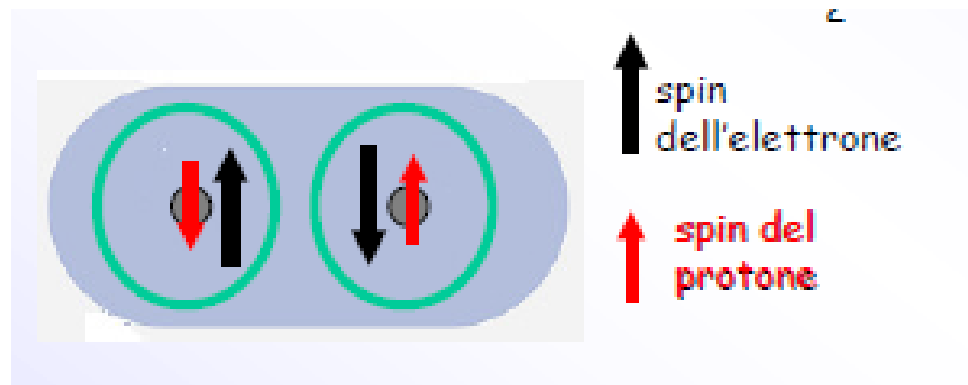


ACCOPPIAMENTO DI SPIN

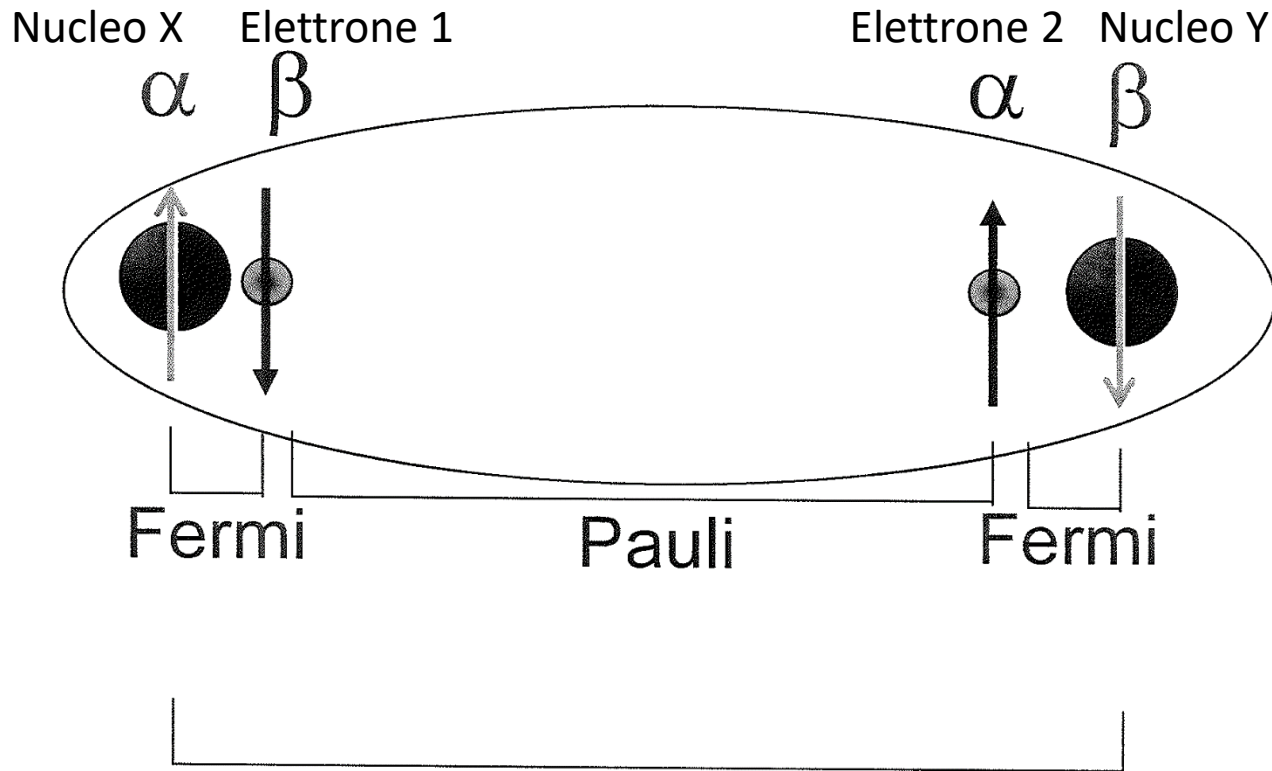
ACCOPPIAMENTO INDIRETTO (SCALARE)

- Interazione magnetica fra nuclei
- Mediato dagli elettroni di legame
- Misurato dalla J (Hz) costante di accoppiamento



Termine di contatto di Fermi

Contatto di Fermi



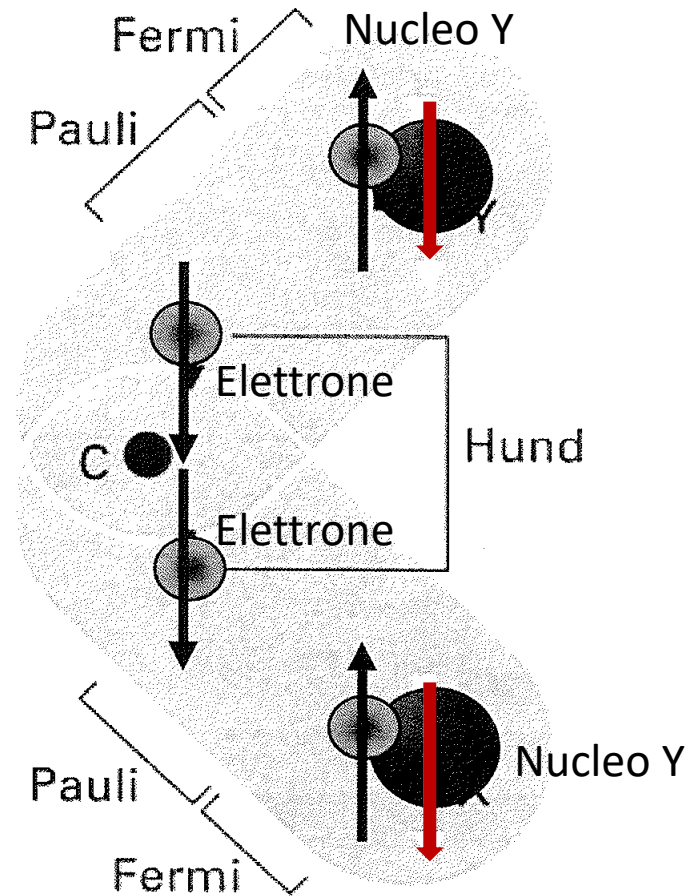
Termine del contatto di Fermi: spin del nucleo e dell'elettrone di legame più vicino antiparalleli.
Regola di Pauli: spin elettronici antiparalleli nello stesso orbitale

L'ARRANGIAMENTO ANTIPARALLELO DEGLI SPIN NUCLEARI E' FAVORITO
 $J > 0$

Contatto di Fermi

Regola di Pauli: spin elettronici antiparalleli nello stesso orbitale

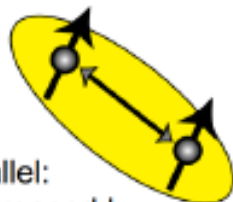
Regola di Hund: massima molteplicità degli spin elettroni in orbitali atomici degeneri



**L'ARRANGIAMENTO PARALLELO DEGLI SPIN NUCLEARI E' FAVORITO
 $J < 0$**

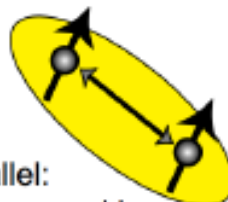
Segno della costante di accoppiamento

$$J_{jk} > 0$$

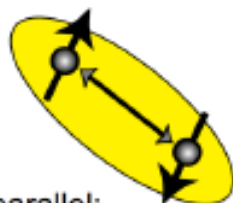


Spins parallel:
Energy increased by
J-coupling

$$J_{jk} < 0$$



Spins parallel:
Energy decreased by
J-coupling



Spins antiparallel:
Energy decreased by
J-coupling

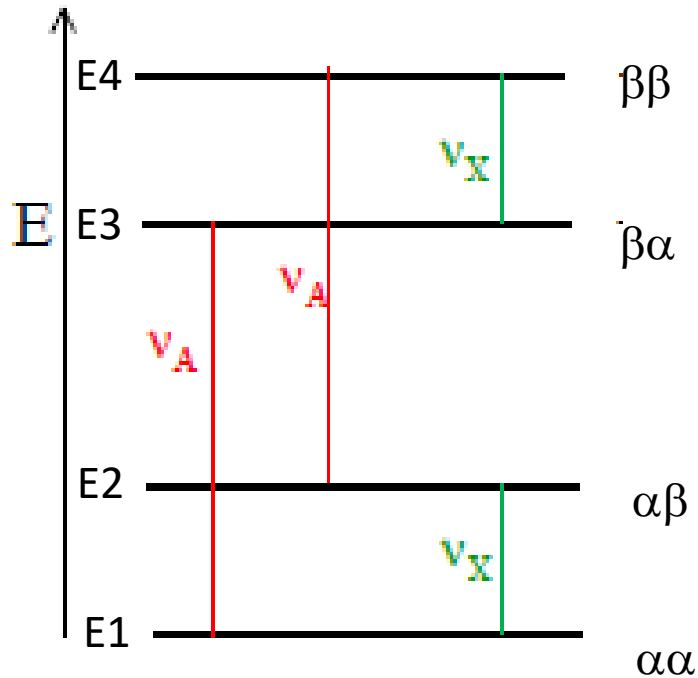


Spins antiparallel:
Energy increased by
J-coupling

$J > 0$ si ha stabilizzazione degli stati di spin nucleari antiparalleli
 $J < 0$ si ha stabilizzazione degli stati di spin nucleari paralleli

SPIN A e X ISOLATI

$$\nu_A > \nu_X$$



Le transizioni di A hanno energia maggiore di quelle di X

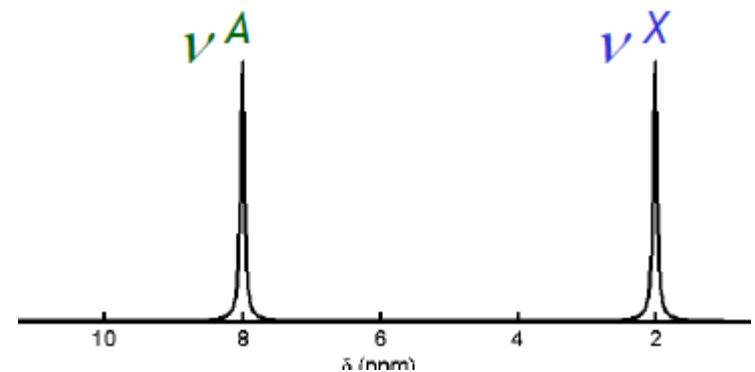
Le transizioni NMR permesse sono 4

regole di selezione:

$$\Delta m_I^A = \pm 1, \quad \Delta m_I^X = 0$$

$$\Delta m_I^A = 0, \quad \Delta m_I^X = \pm 1$$

due a due energeticamente degeneri

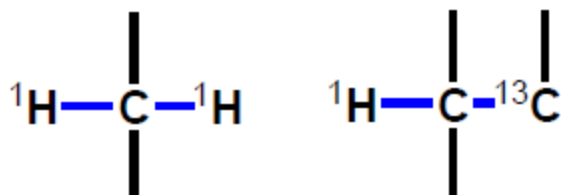


TIPI DI ACCOPPIAMENTO

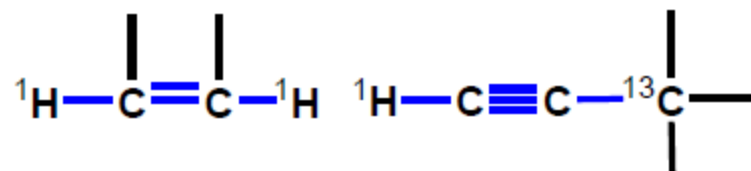
1) Accoppiamento diretto
un legame – 1J



2) Accoppiamento geminale
due legami – 2J



3) Accoppiamento vicinale
tre legami – 3J



E' possibile, in particolari sistemi, osservare accoppiamenti "long range" a distanze > 4 legami

Sistemi di spin

Insiemi di nuclei accoppiati scalarmente tra loro

EQUIVALENZA CHIMICA E MAGNETICA

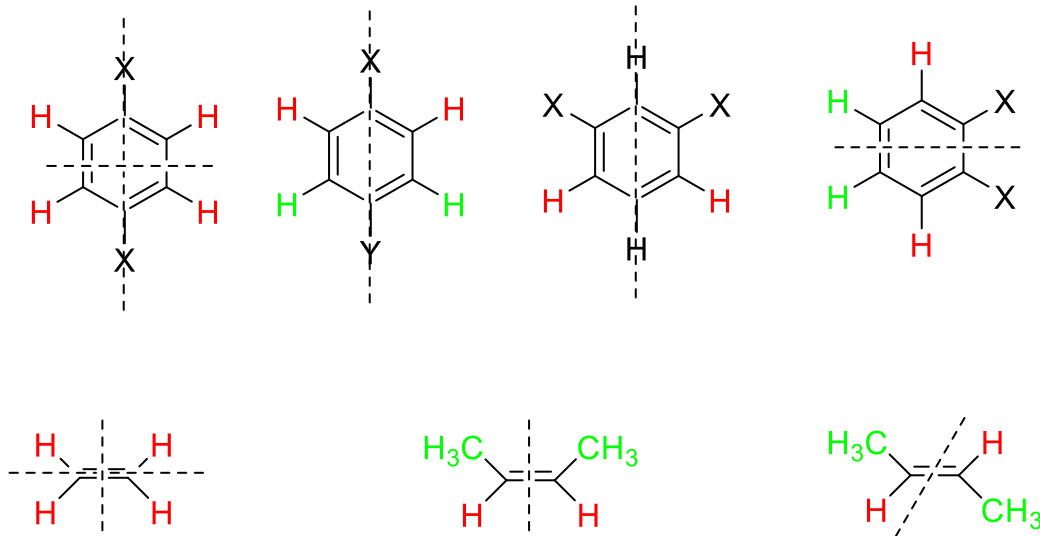
1. EQUIVALENZA CHIMICA:

Due protoni A e A' sono chimicamente equivalenti quando sono scambiabili attraverso operazioni di simmetria o per rotazione rapida, o quando sono coincidenti.

Se A e A' sono chimicamente equivalenti allora $\nu_A = \nu_{A'}$

**NUCLEI CHIMICAMENTE EQUIVALENTI SONO ISOCRONI
(EQUIVALENTI PER CHEMICAL SHIFT) MA NON SEMPRE VALE IL CONTRARIO**

Equivalenza per simmetria



EQUIVALENZA CHIMICA E MAGNETICA

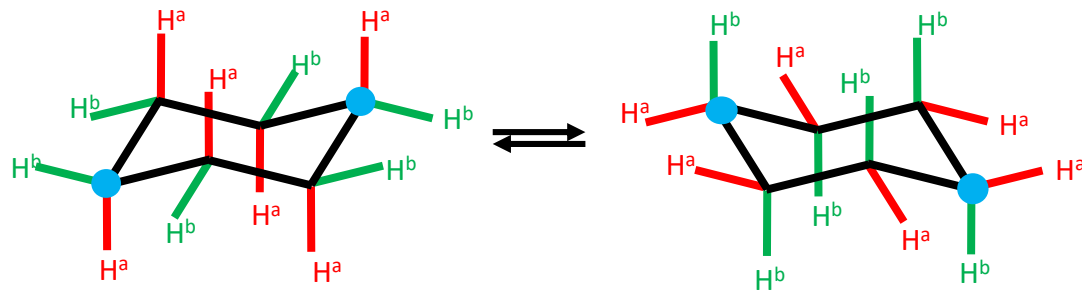
1. EQUIVALENZA CHIMICA:

Due protoni A e A' sono chimicamente equivalenti quando sono scambiabili attraverso operazioni di simmetria o per rotazione rapida

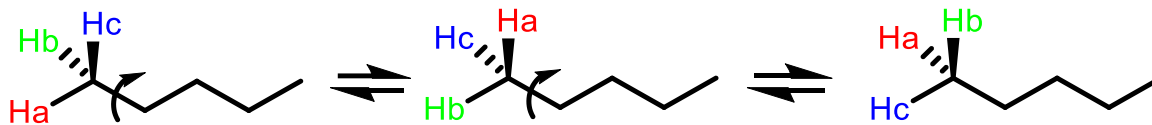
Se A e A' sono chimicamente equivalenti allora $\nu_A = \nu_{A'}$

**NUCLEI CHIMICAMENTE EQUIVALENTI SONO ISOCRONI
(EQUIVALENTI PER CHEMICAL SHIFT) MA NON SEMPRE VALE IL CONTRARIO**

Equivalenza per rotazione rapida



12H equivalenti per rotazione rapida
a $T > -90^\circ\text{C}$; 1 solo segnale

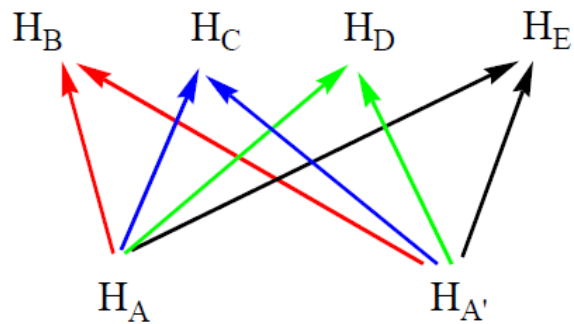


3H del CH_3 equivalenti
per rotazione rapida

EQUIVALENZA CHIMICA E MAGNETICA

EQUIVALENZA MAGNETICA:

Due protoni A e A' chimicamente equivalenti sono anche magneticamente equivalenti se hanno la stessa costante di accoppiamento J con tutti gli altri protoni dello stesso sistema di. In altre parole se hanno la stessa J con tutti i protoni con cui sono entrambi accoppiati.



A e A' magneticamente equivalenti se:

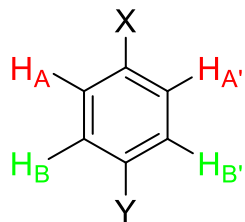
$$\nu_A = \nu_{A'} \\ \text{e}$$

$$J_{AB} = J_{A'B}$$

$$J_{AC} = J_{A'C}$$

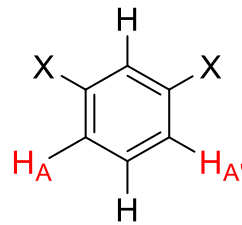
$$J_{AD} = J_{A'D}$$

$$J_{AE} = J_{A'E}$$



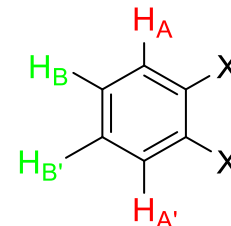
A, A' e B, B'

non magneticamente equivalenti



A, A'

magneticamente equivalenti



A, A' e B, B'

non magneticamente equivalenti

Notazione di Pople

- ❑ I nuclei chimicamente e magneticamente equivalenti sono denominati utilizzando **LETTERE MAIUSCOLE e PEDICI NUMERICI**. (A_n, B_m, C_p, \dots). I pedici indicano il numero di nuclei magneticamente equivalenti che costituiscono il gruppo.
- ❑ Nuclei chimicamente equivalenti ma magneticamente non equivalenti vengono distinti tramite un apice (A, A').
- ❑ Gruppi di protoni fortemente accoppiati vengono indicati con lettere dell'alfabeto consecutive (A, B, C, \dots) andando da sinistra a destra dello spettro.
- ❑ Gruppi di protoni debolmente accoppiati vengono indicati con lettere dell'alfabeto lontane (A, M, X, \dots).

Accoppiamento debole: $\Delta\nu/J > 10$

Accoppiamento forte: $\Delta\nu/J \ll 10$

ESEMPI di SISTEMI DI SPIN

A₂ Due nuclei chimicamente e magneticamente equivalenti

AX (AM) Due nuclei non chimicamente equivalenti debolmente accoppiati

AB Due nuclei non chimicamente equivalenti fortemente accoppiati

AA' Due nuclei chimicamente ma non magneticamente equivalenti

ORDINE DEI SISTEMI DI SPIN E DEGLI SPETTRI

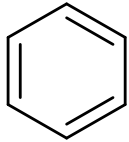
1° ORDINE: SISTEMI DI SPIN DEBOLMENTE ACCOPPIATI $\Delta\nu/J > 10$

I parametri chemical shift e J sono ricavabili dagli spettri

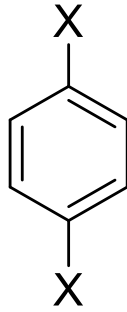
2° ORDINE: SISTEMI DI SPIN FORTEMENTE ACCOPPIATI $\Delta\nu/J \ll 10$

I parametri chemical shift e J NON sono tutti ricavabili dagli spettri, sono richiesti calcoli

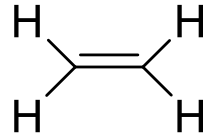
ESEMPI DI SISTEMI DI SPIN



A₆

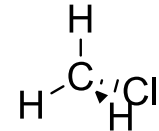


A₄

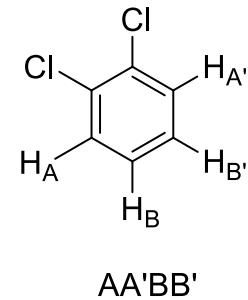
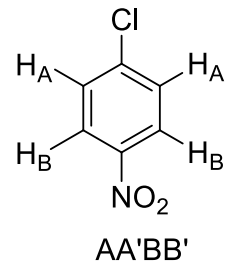
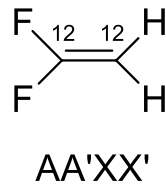
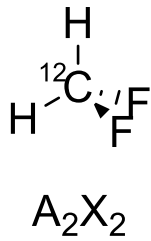
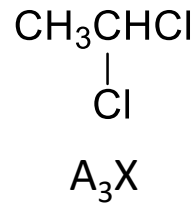
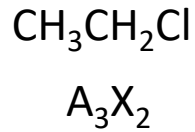


A₄

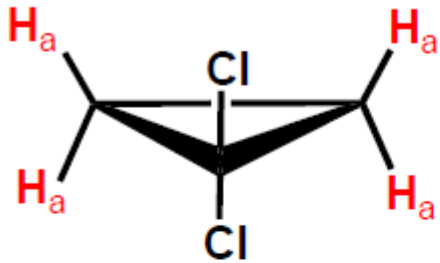
Idrogeni coincidenti
 $\Delta\nu = 0$



A₃

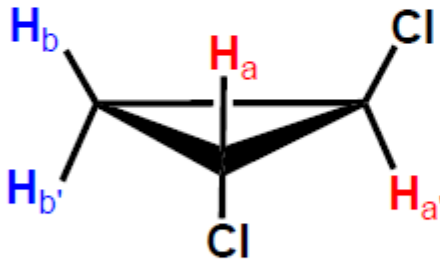


Equivalenza di Chemical Shift



Tutti i protoni sono equivalenti e si osserverà un solo segnale

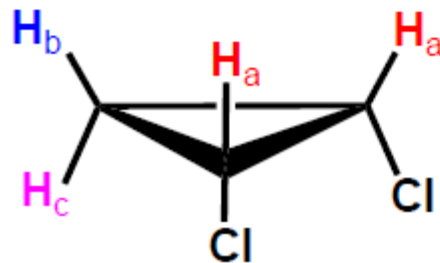
A_4



La molecola presenta un asse C_2 e presenterà due tipi di protoni differenti.

$AA'XX'$

b e b' non magneticamente equivalenti
a e a' non magneticamente equivalenti

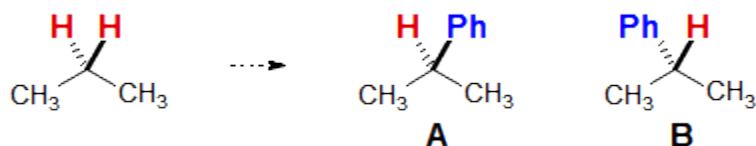


La molecola presenta un piano di simmetria e presenterà tre tipi di protoni differenti.

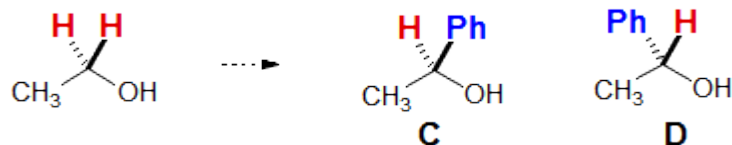
A_2BC

H_a e $H_{a'}$ magneticamente equivalenti ($J_{ab} = J_{a'b}$; $J_{ac} = J_{a'c}$)
 H_c e H_d chimicamente non equivalenti

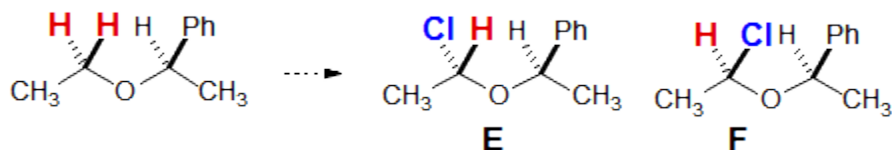
RELAZIONI DI TOPICITA' DI ATOMI O GRUPPI IDENTICI CX₂



OMOTOPICI: scambiabili attraverso un asse di rotazione semplice.
Chimicamente e magneticamente equivalenti

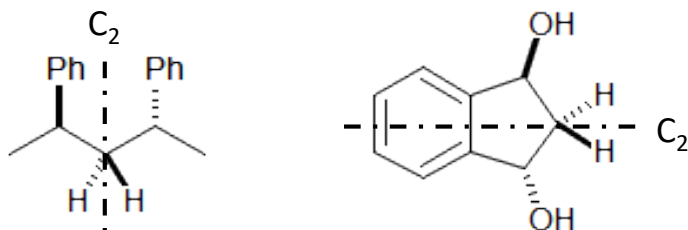


ENANTIOTOPICI: scambiabili attraverso un piano di simmetria.
Chimicamente e magneticamente equivalenti (in ambiente achirale)



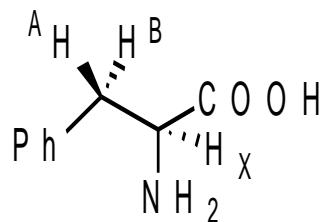
DIASEREOTOPICI: non scambiabili attraverso nessuna operazione di simmetria (tranne C₁)
Chimicamente non equivalenti

Caso particolare: molecola chirale dissimmetrica con un CH₂ sull'asse C₂



I due idrogeni del CH₂ sono omotopici pur essendo la molecola chirale. In generale, gruppi CH₂ (o CHMe₂, CHF₂, etc) in una molecola chirale sono diastereotopici ma non quando sono su un asse C₂.

IDROGENI E GRUPPI CH₃ DIASTEREOTOPICI IN MOLECOLE CHIRALI

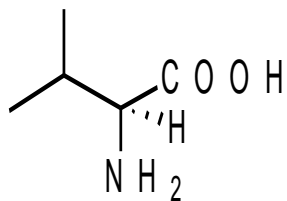


Phe

A e B diastereotopici

2 segnali

A B X

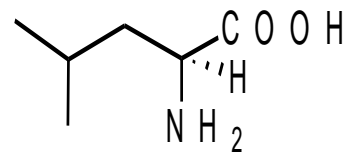


Val

CH₃ diastereotopici

2 segnali

A₃X B₃



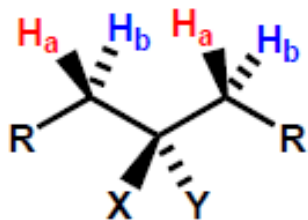
Leu

CH₃ diastereotopici

2 segnali

A₃X B₃

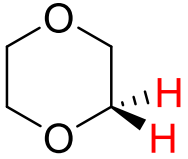
Caso particolare: molecola simmetrica con idrogeni metilenici diastereotopici



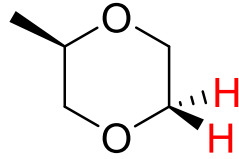
Molecola simmetrica

Ma Ha,Ha e Hb,Hb sono
diastereotopici

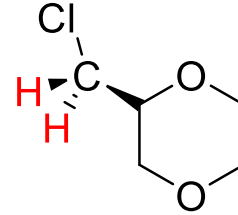
Esempi



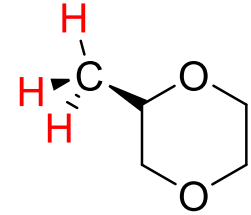
H,H enantiotopici
stesso chemical shift



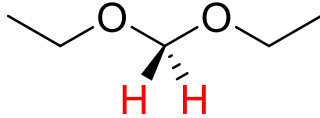
H,H diastereotopici
diverso chemical shift



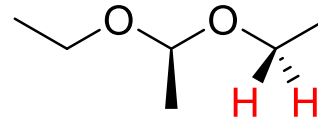
H,H diastereotopici
diverso chemical shift



H,H,H omotopici
stesso chemical shift



H,H omotopici
stesso chemical shift



H,H diastereotopici
diverso chemical shift

SISTEMI IN ROTAZIONE

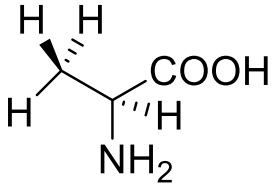
Determinare equivalenza chimica e magnetica su sistemi rigidi (cicli o doppi legami) è abbastanza facile.

Diverso è il caso dei sistemi con libera rotazione. Osserviamo che:

CX_3 Metile o terbutile

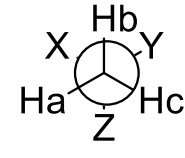
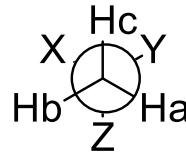
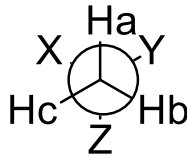
I tre idrogeni di un metile (e i 9 idrogeni del terbutile) sono sempre equivalenti anche in una molecola chirale.

Sia il chemical shift che le loro costanti di accoppiamento 3J sono mediate dalla rotazione su tutte le possibili conformazioni.



A_3X

Ala



Conformazioni tutte equivalenti

Stesse costanti di accoppiamento su tutte le conformazioni

ACCOPIAMENTO DI SPIN E REGOLA N+1

La molteplicità M di un multipletto del primo ordine per un nucleo (o un insieme di nuclei equivalenti) accoppiato con N nuclei **equivalenti** è

$$M = 2NI + 1$$

I = numero quantico di spin dei nuclei accoppiati con quello in osservazione.

$$\text{Per } I = \frac{1}{2} \rightarrow M = N+1$$

Le intensità relative delle righe dei multipletti del primo ordine sono date dai coefficienti del triangolo di Pascal :

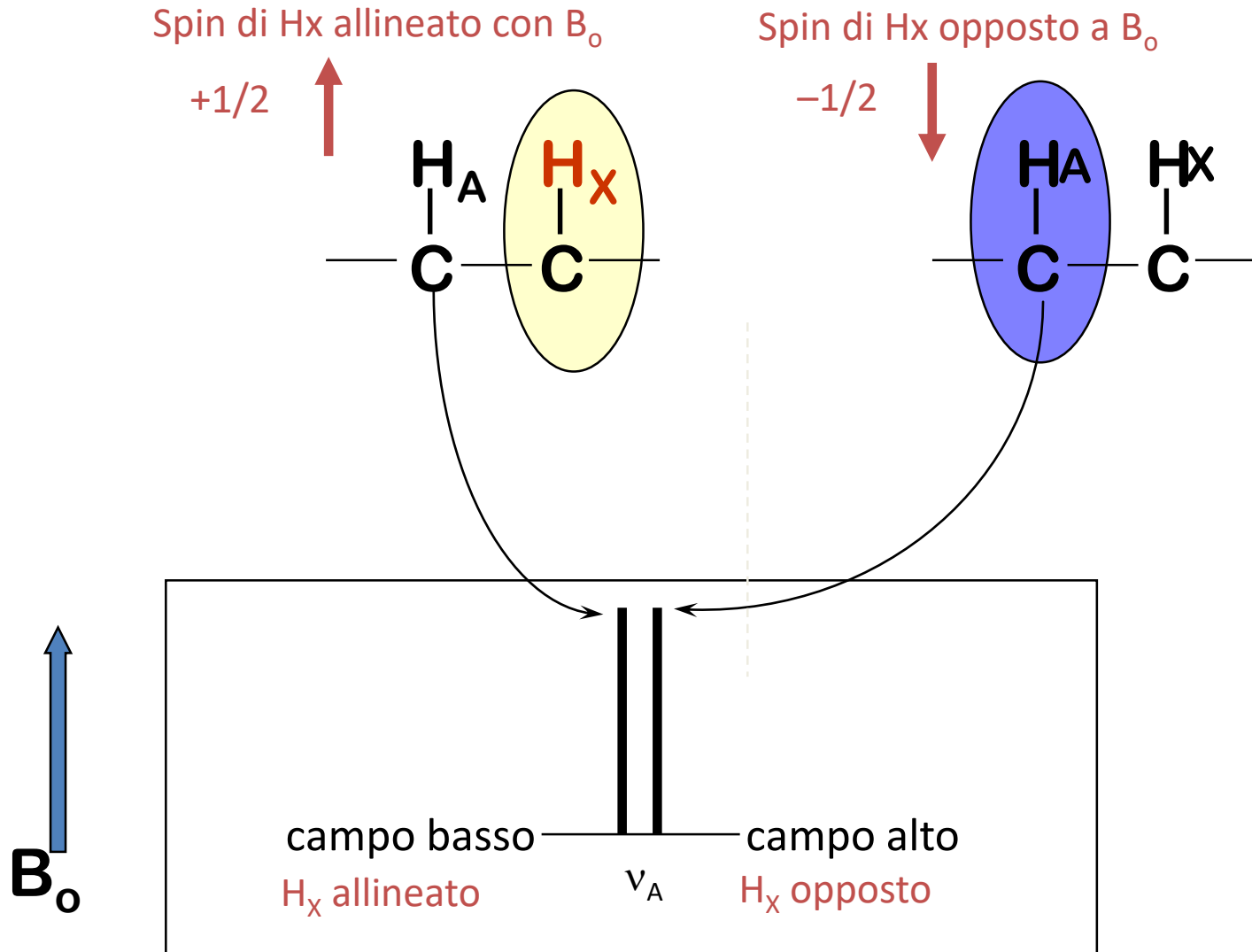
n Multiplicity	Relative Intensity	Spins	Coupling Pattern
0 Singlet (s)	1		
1 Doublet (d)	1 1	$n = 1$ ↓ ↑	J
2 Triplet (t)	1 2 1	$n = 2$	J J
3 Quartet (q)	1 3 3 1	↓↓ ↑↑	
4 Quintet	1 4 6 4 1		
5 Sextet	1 5 10 10 5 1		
6 Septet	1 6 15 20 15 6 1		
7 Octet	1 7 21 35 35 21 7 1		
8 Nonet	1 8 28 56 70 56 28 8 1	↓↓↓ ↑↑↑	J J J

FIGURE 3.32 Pascal's triangle. Relative intensities of first-order multiplets; n = number of equivalent coupling nuclei of spin $1/2$ (e.g., protons).

ACCOPPIAMENTO DI SPIN E REGOLA N+1

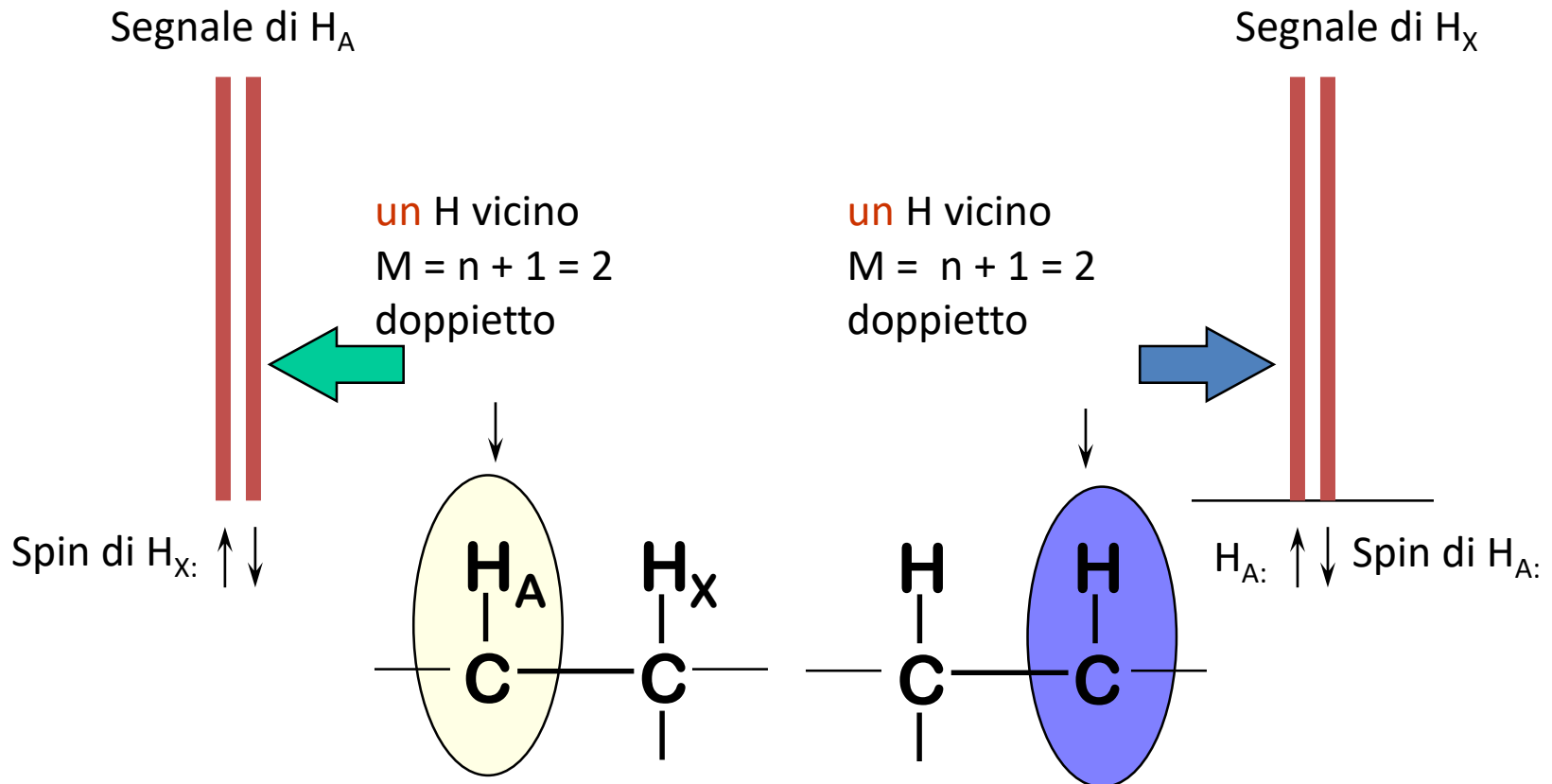
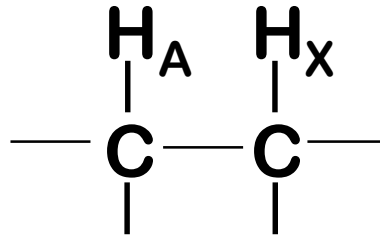
Ogni H risente dell'orientazione parallela o antiparallela rispetto a B_0 degli spin degli H adiacenti

1. Sistema AX



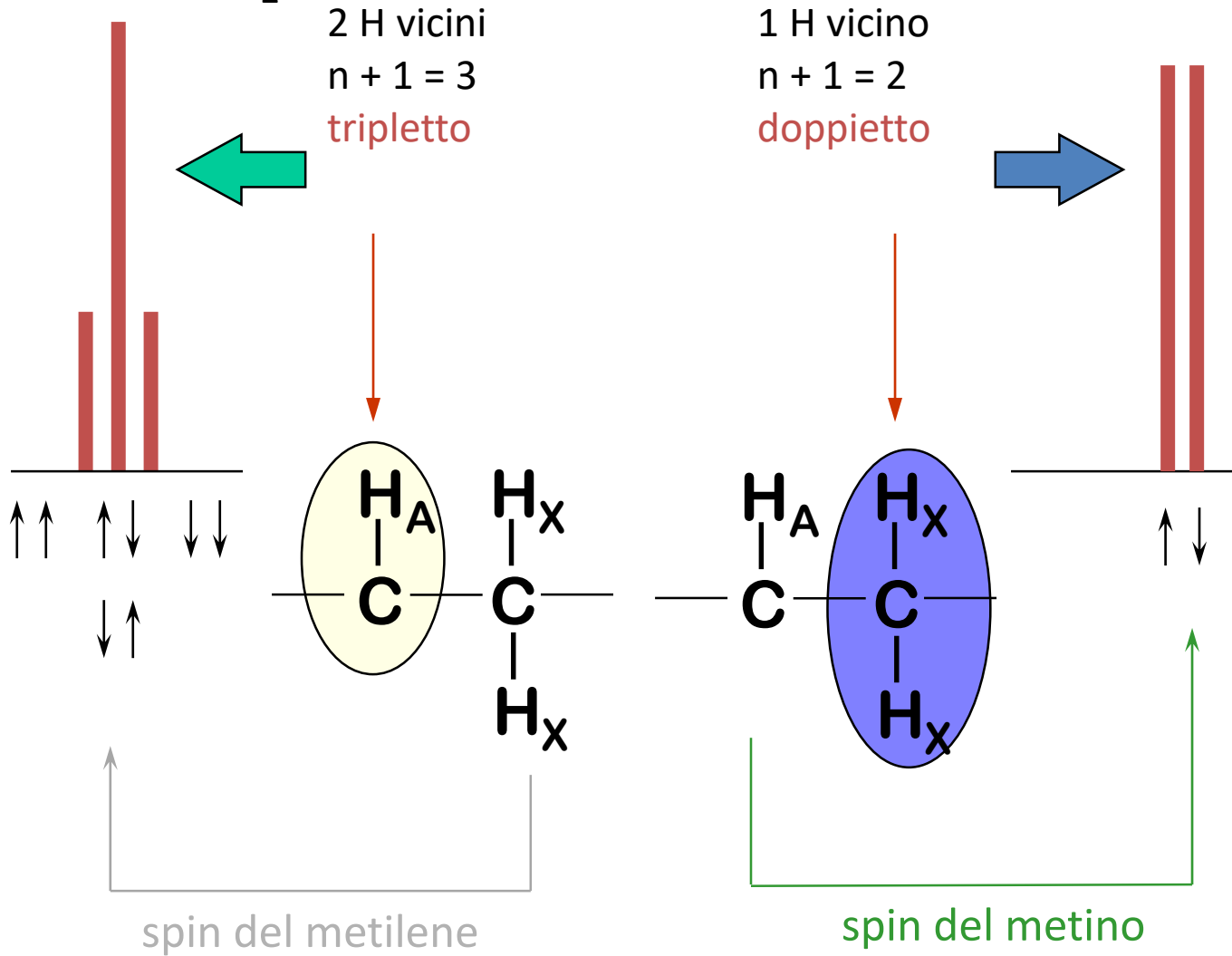
ACCOPPIAMENTO DI SPIN E REGOLA N+1

1. Sistema AX



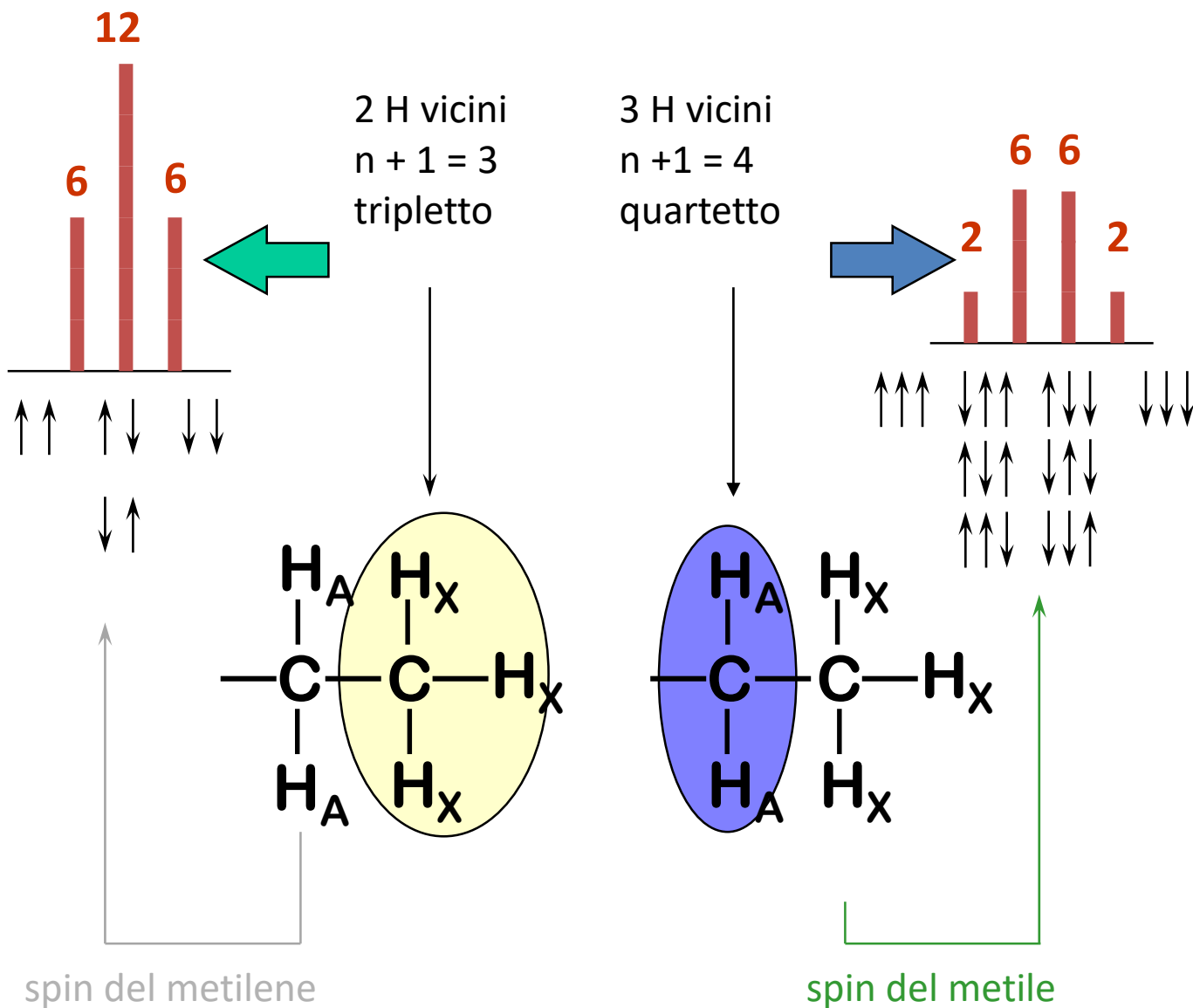
ACCOPPIAMENTO E REGOLA N+1

2. Sistema AX₂



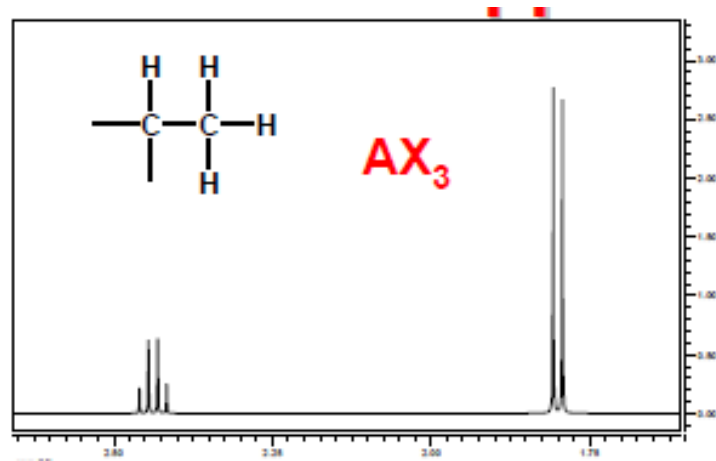
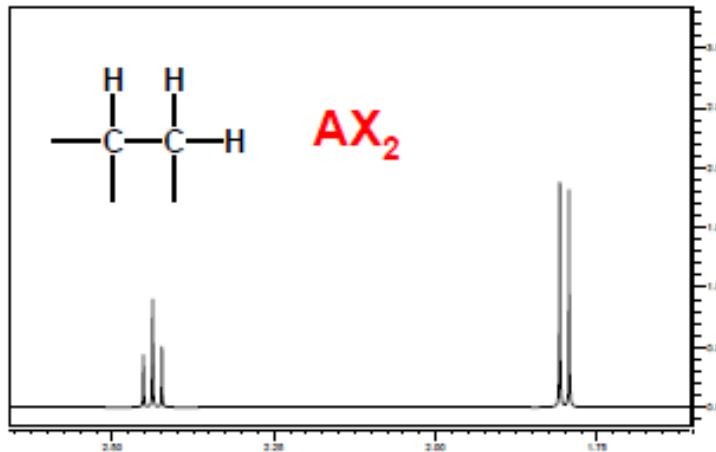
ACCOPPIAMENTO DI SPIN E REGOLA N+1

3. Sistema A_2X_3



ACCOPPIAMENTO DI SPIN E REGOLA N+1

La regola di molteplicità $N + 1$ vale per nuclei che accoppiano con N nuclei **equivalenti** aventi $I = 1/2$

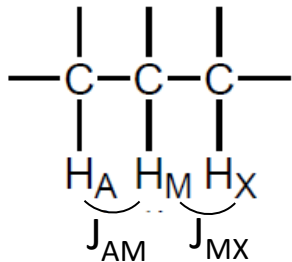


Accoppiamento di spin

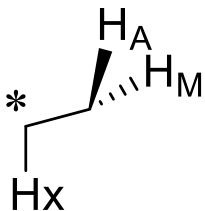
La regola $N + 1$ non è osservata nei seguenti casi:

1. Quando l'accoppiamento coinvolge nuclei con $I \neq \frac{1}{2}$
2. Quando il multipletto non è del primo ordine
3. Quando il nucleo in osservazione accoppia con gli altri con diverse costanti di accoppiamento
4. Quando non c'è equivalenza magnetica in un set di protoni legato allo stesso atomo di carbonio (es. Protoni diastereotopici)

Esempio: sistemi AMX



$J_{AM} \neq J_{MX}$ il segnale di H_M non è un tripletto!

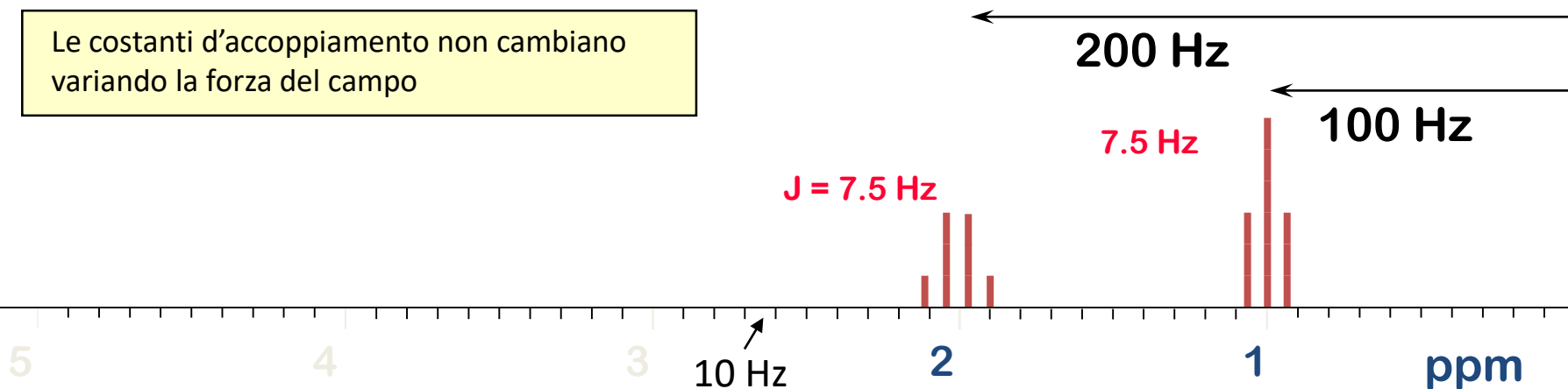


H_A e H_M : diastereotopici (magneticamente non equivalenti) il segnale di H_X non è un tripletto!

CONFRONTO TRA CAMPI

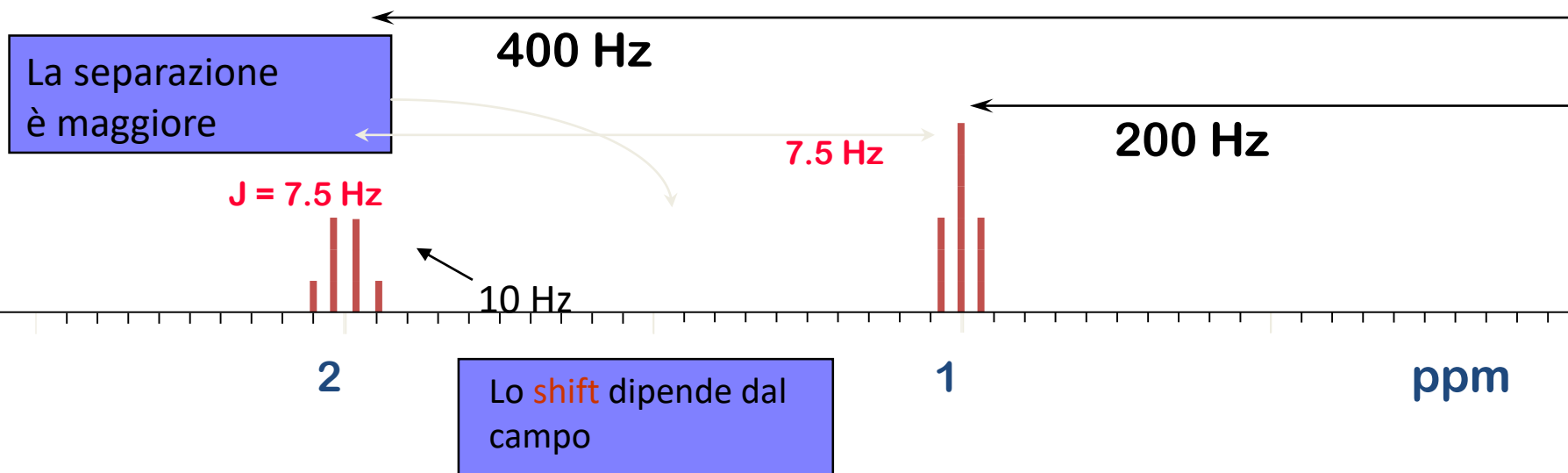
100 MHz

Le costanti d'accoppiamento non cambiano variando la forza del campo



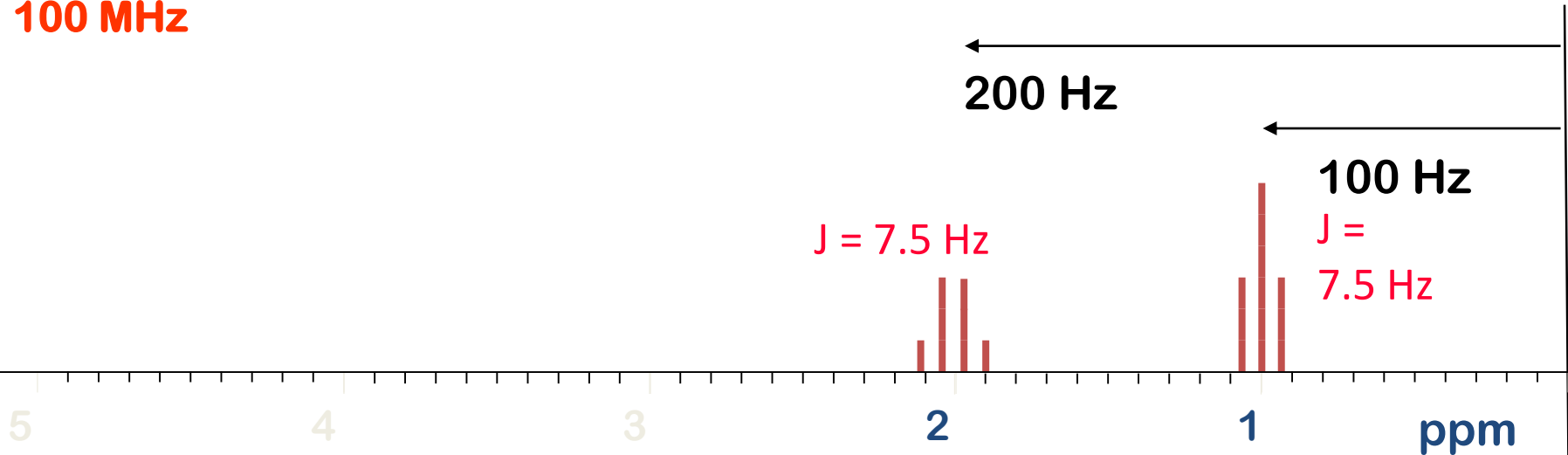
200 MHz

La separazione è maggiore



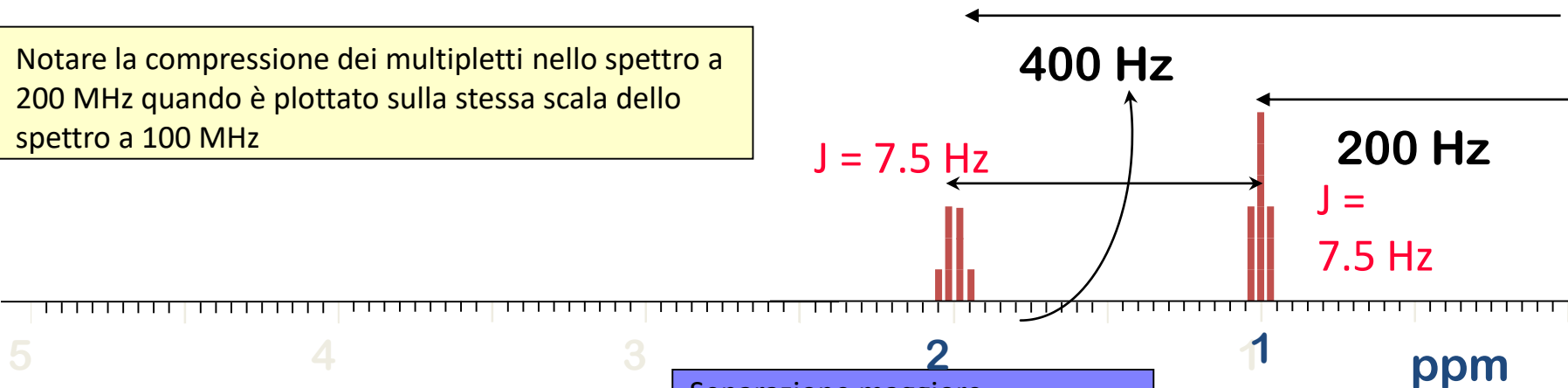
CONFRONTO TRA CAMPI

100 MHz



200 MHz

Notare la compressione dei multipletti nello spettro a 200 MHz quando è plottato sulla stessa scala dello spettro a 100 MHz



Separazione maggiore =
Risoluzione maggiore

CONFRONTO TRA CAMPI

t a 1.4 ppm

q a 1.8 ppm

t a 2.2 ppm

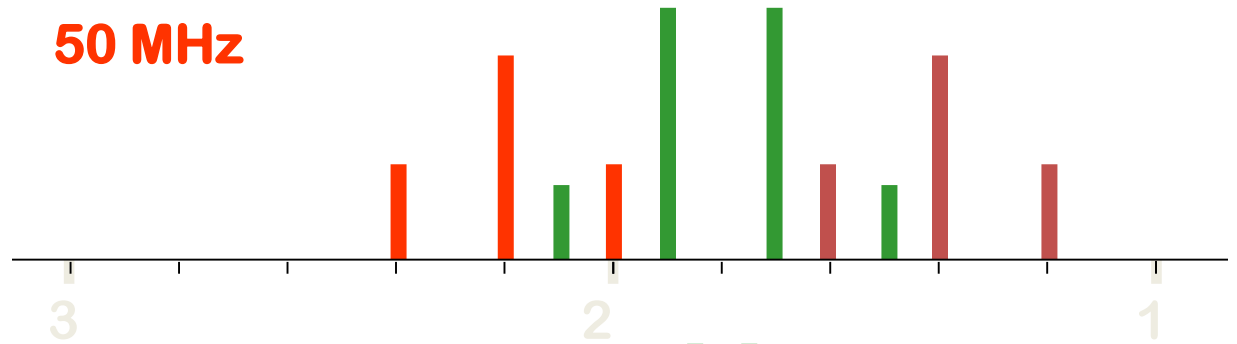
$J = 10 \text{ Hz}$

Gli spettri si
semplificano

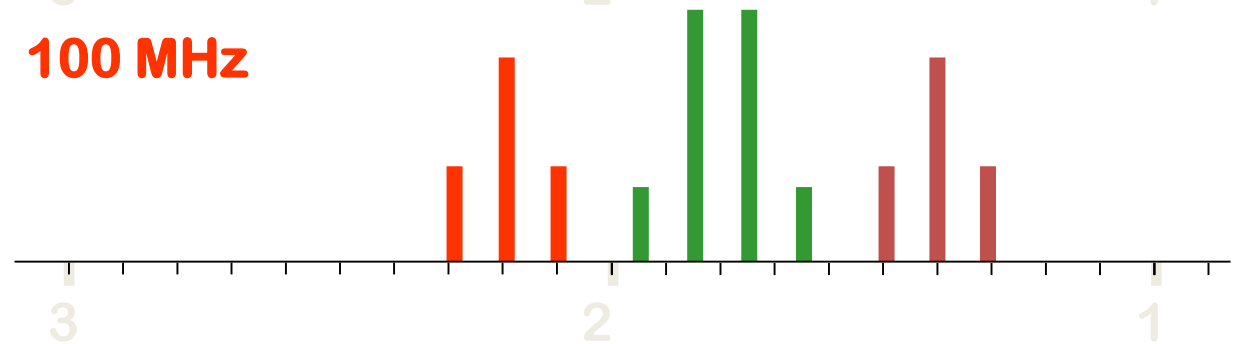
Multipletti che
sovrappongono
vengono separati

Gli effetti del
secondo ordine
sono minimizzati.

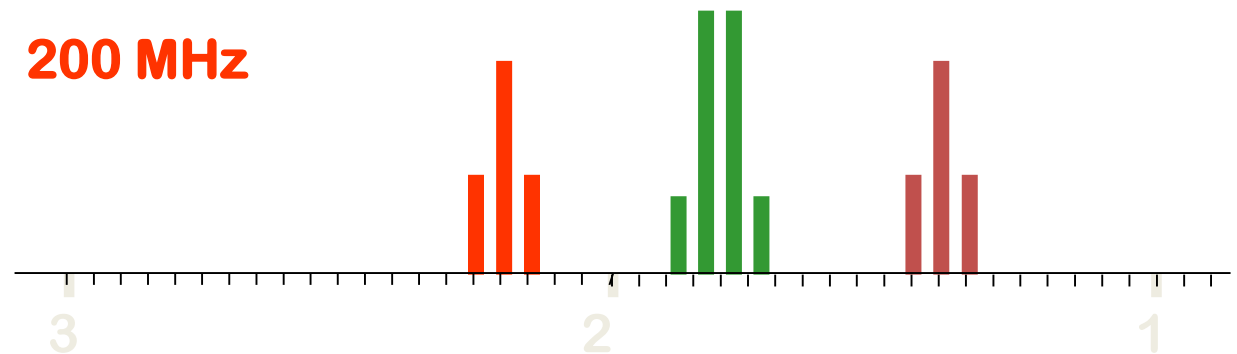
50 MHz



100 MHz



200 MHz



CONFRONTO TRA CAMPI

