

ESPERIMENTI IN DOPPIA RISONANZA

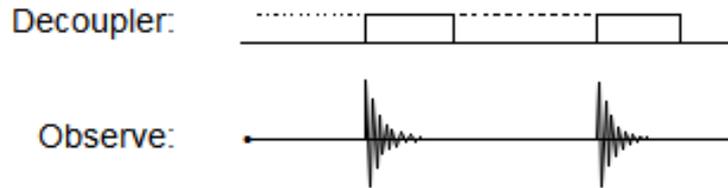
1.NOE

2.DISACCOPPIAMENTO DI SPIN

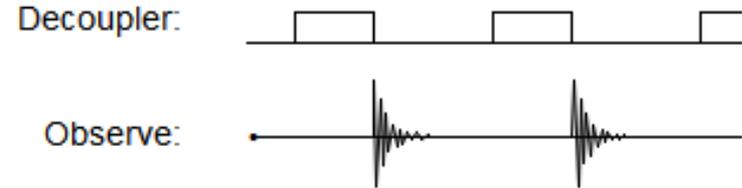
DISACCOPPIAMENTO DI SPIN

In un esperimento di disaccoppiamento di spin il segnale di un gruppo di protoni viene irradiato con una frequenza (alta potenza) uguale a quella di risonanza di quel gruppo di protoni

Decoupling Experiment



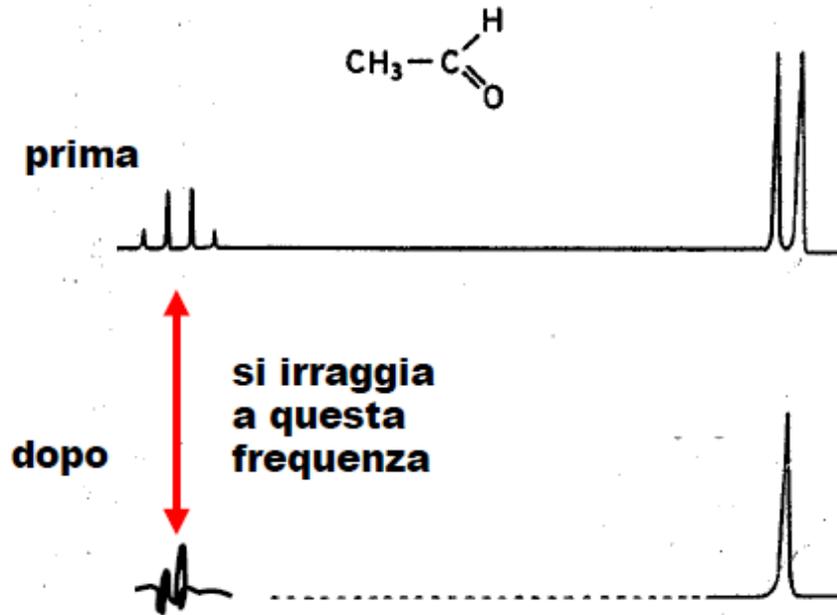
NOE Experiment



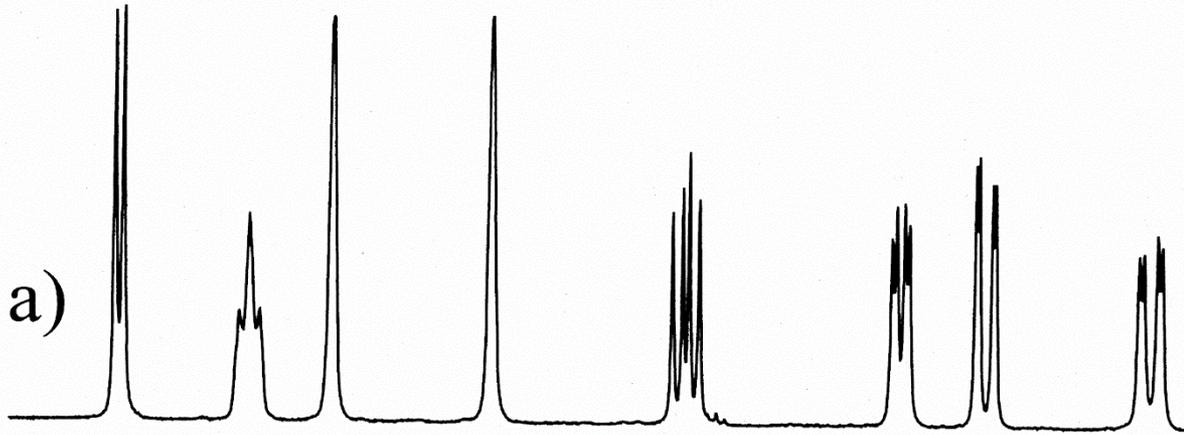
Il segnale irradiato scompare nello spettro e quello dei nuclei in accoppiamento viene semplificato con scomparsa di tutte le costanti di accoppiamento con il nucleo irradiato

Differenza con NOE: il campo disaccoppiante è applicato durante AT

ESEMPIO



ESEMPIO



Spettro 1H

4 dd appartenenti a
due sistemi AMX

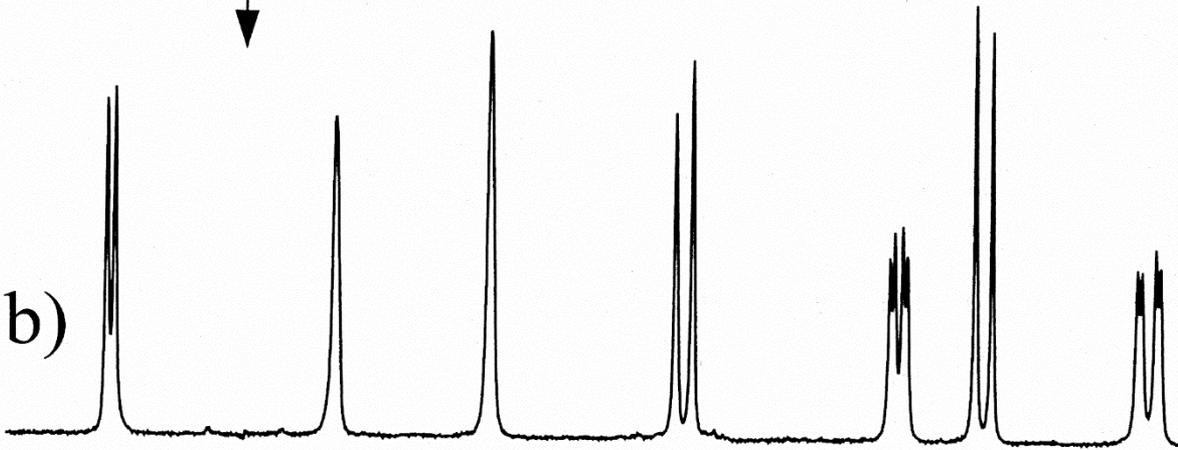
rf



*

*

b)



Spettro disaccoppiato

ESEMPIO

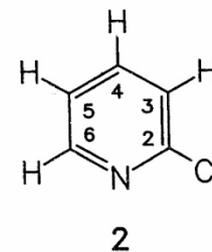
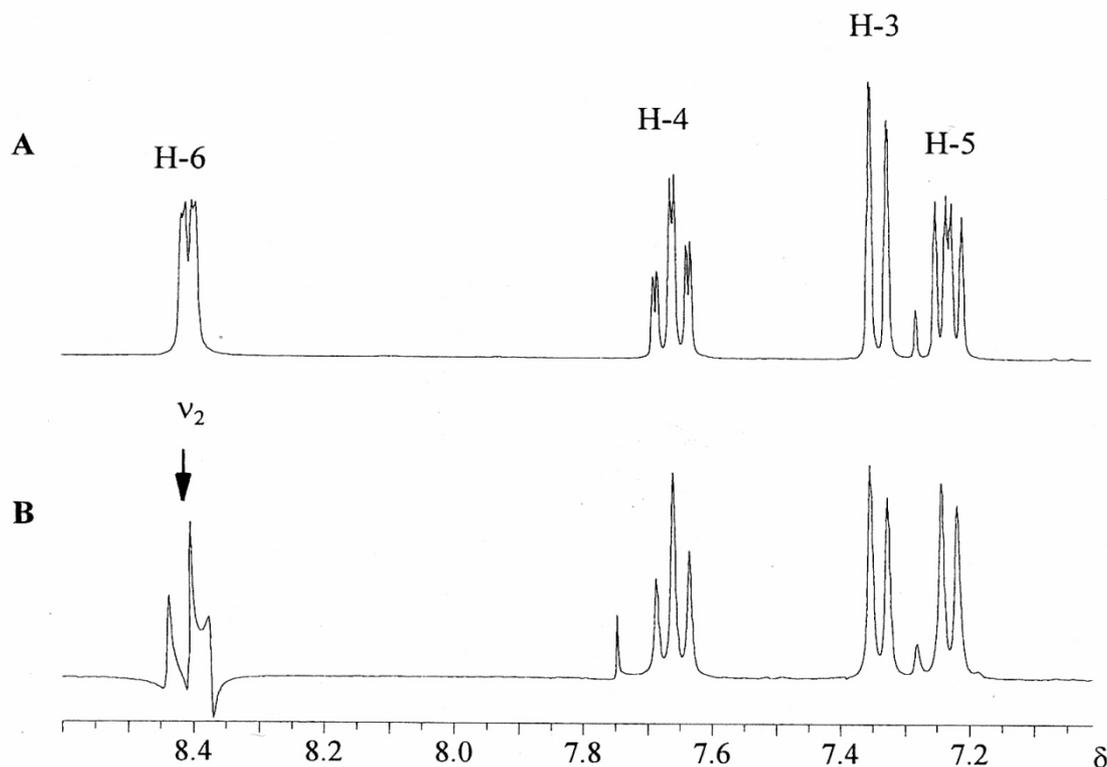


Figure 5-2.

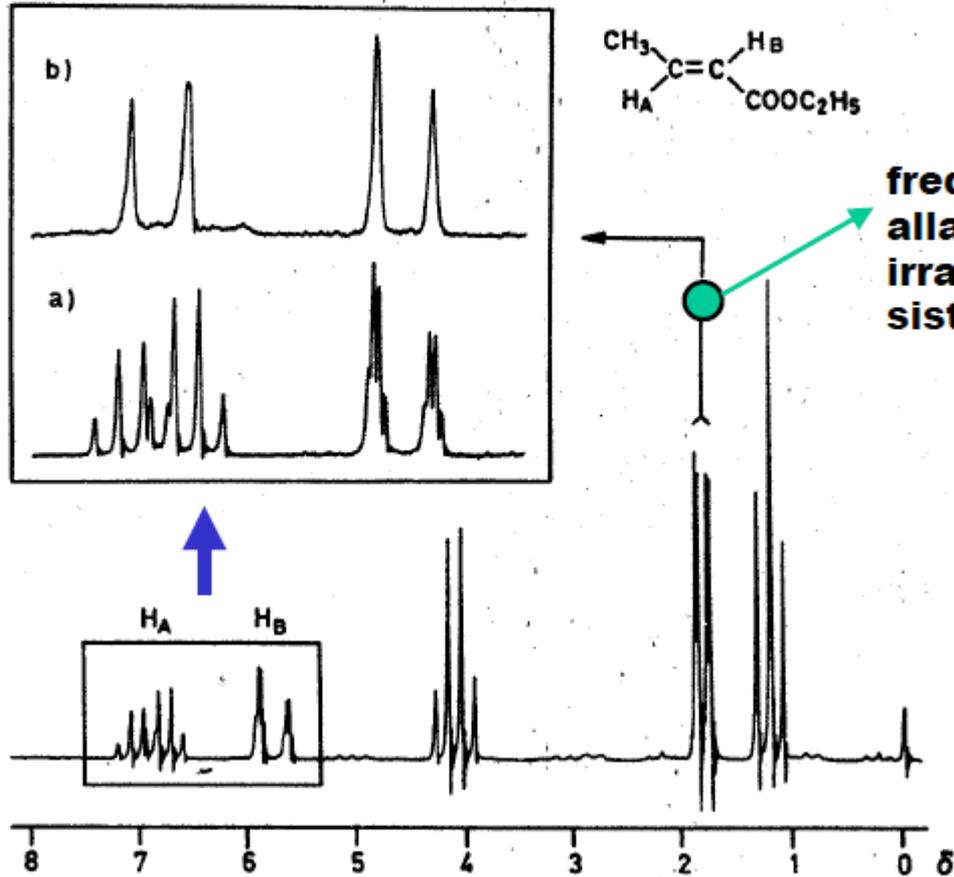
A: 300 MHz ^1H NMR spectrum of 2-chloropyridine (**2**).

B: H-6 decoupled.

ESEMPIO

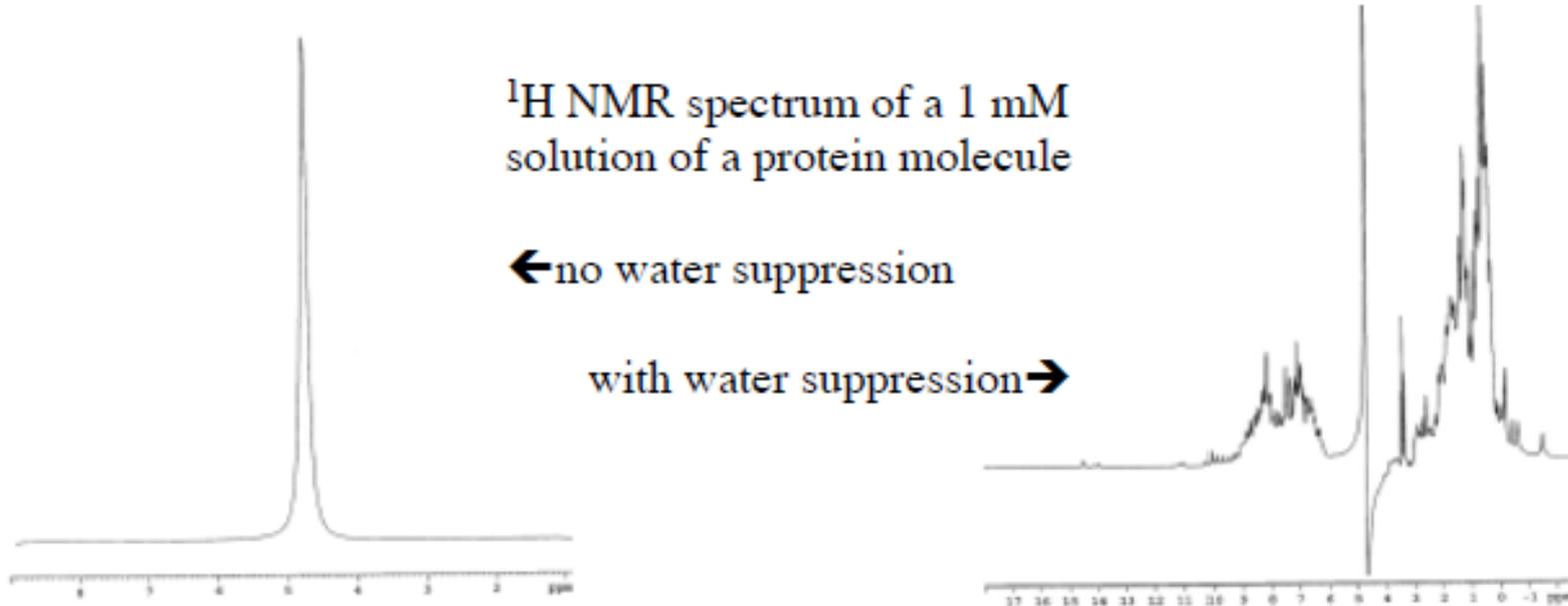
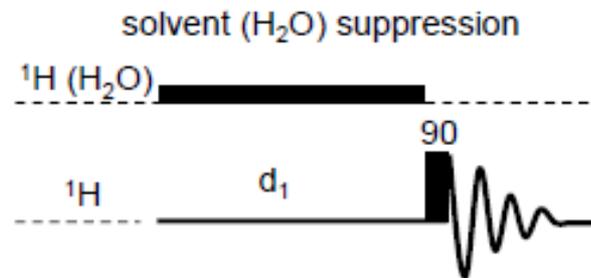
dopo:
non si vede più
la costante di
accoppiamento
con il CH₃

prima



ALTRI DISACCOPIAMENTI: SOPPRESSIONE DEL SOLVENTE (H₂O)

Impulso lungo, selettivo, che satura il segnale dell'acqua mettendo in evidenza gli altri segnali.



^{13}C NMR
DISACCOUPLAMENTO
ETERONUCLEARE $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$

Aspetti salienti della spettroscopia ^{13}C NMR

1. Problema di sensibilità
2. Accoppiamenti diretti ^1J e ^2J C(H)
3. Disaccoppiamento
4. Chemical shift

1. PROBLEMA DELLA SENSIBILITA'

^{12}C non è NMR-attivo: $I = 0$

^{13}C possiede spin, $I = 1/2$

I segnali del ^{13}C sono 6250 volte più deboli di quelli del ^1H perché:

- 1. L'abbondanza naturale del ^{13}C è piccola (1.08% di tutto il C)**
- 2. Il momento magnetico del ^{13}C è piccolo: $\gamma_{\text{H}} = 4 \gamma_{\text{C}}$**

2. ACCOPPIAMENTI

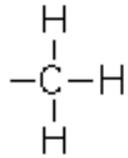
A causa della sua bassa abbondanza naturale (1.08%) c'è una bassa probabilità di trovare due atomi di ^{13}C vicini nella stessa molecola.

**Accoppiamento ^{13}C – ^{13}C
poco probabile**

Gli spettri sono quindi generati da molte molecole che contribuiscono ognuna con un atomo di ^{13}C .

Il ^{13}C accoppia con i protoni.

3 protoni

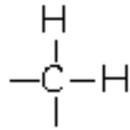


$$n + 1 = 4$$



CH₃

2 protoni

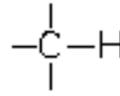


$$n + 1 = 3$$



CH₂

1 protone



$$n + 1 = 2$$



CH

0 protoni



$$n + 1 = 1$$



C

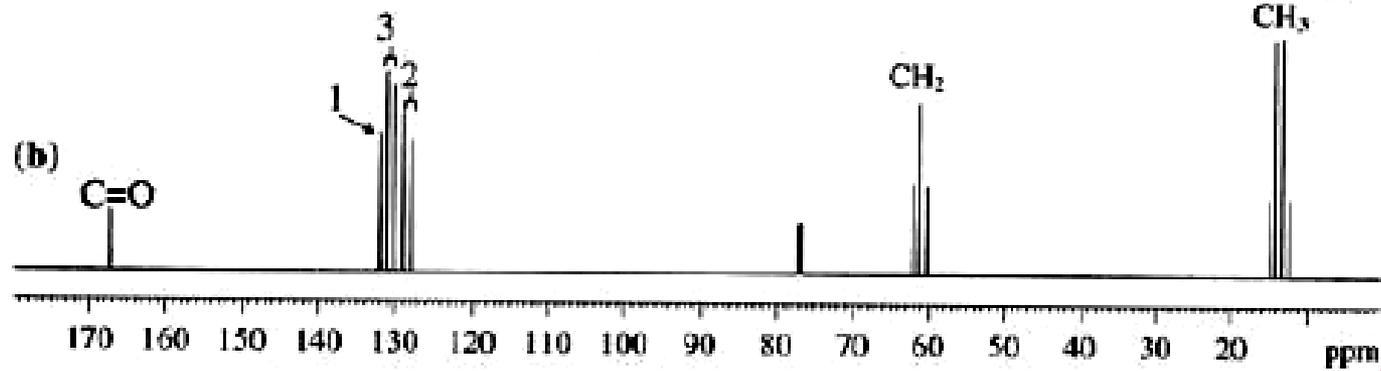
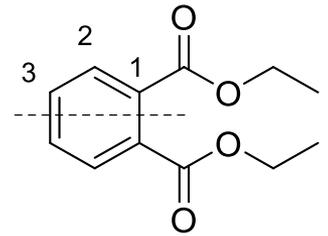
quartetto tripletto doppietto singoletto

Si applica la regola dell' $n + 1$

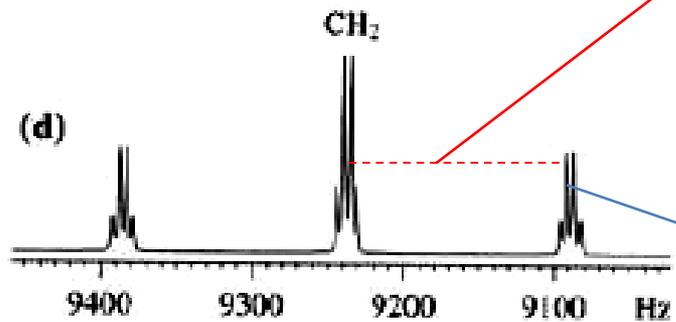
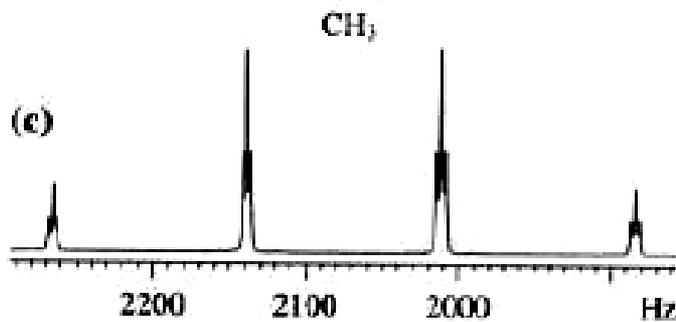
Le $^1J_{CH}$ sono grandi $\sim 100 - 300$ Hz

Si vedono anche $^2J_{CH}$ e $^3J_{CH}$ 0-60 Hz

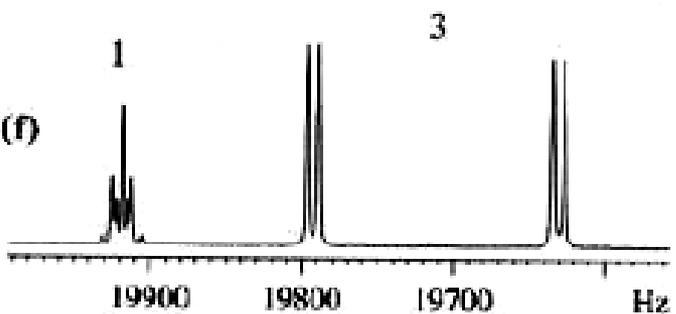
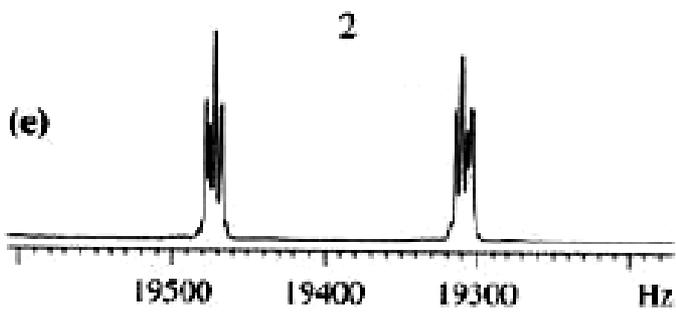
SPETTRO ^{13}C ACCOPPIATO



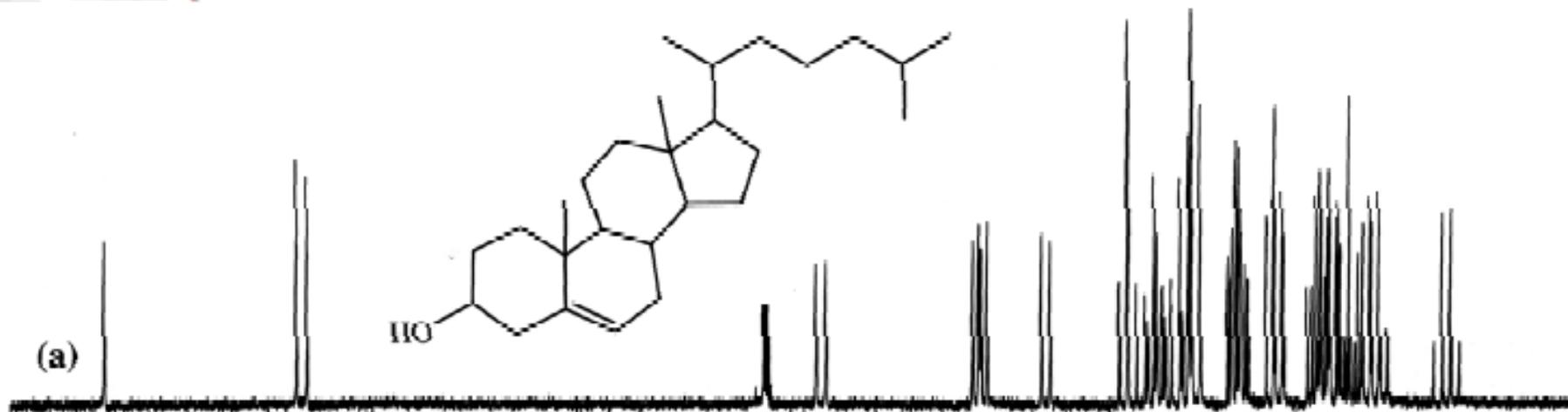
$^1\text{J}(\text{CH}) \approx 200 \text{ Hz}$



$^2\text{J}(\text{CH}) \approx 10 \text{ Hz}$



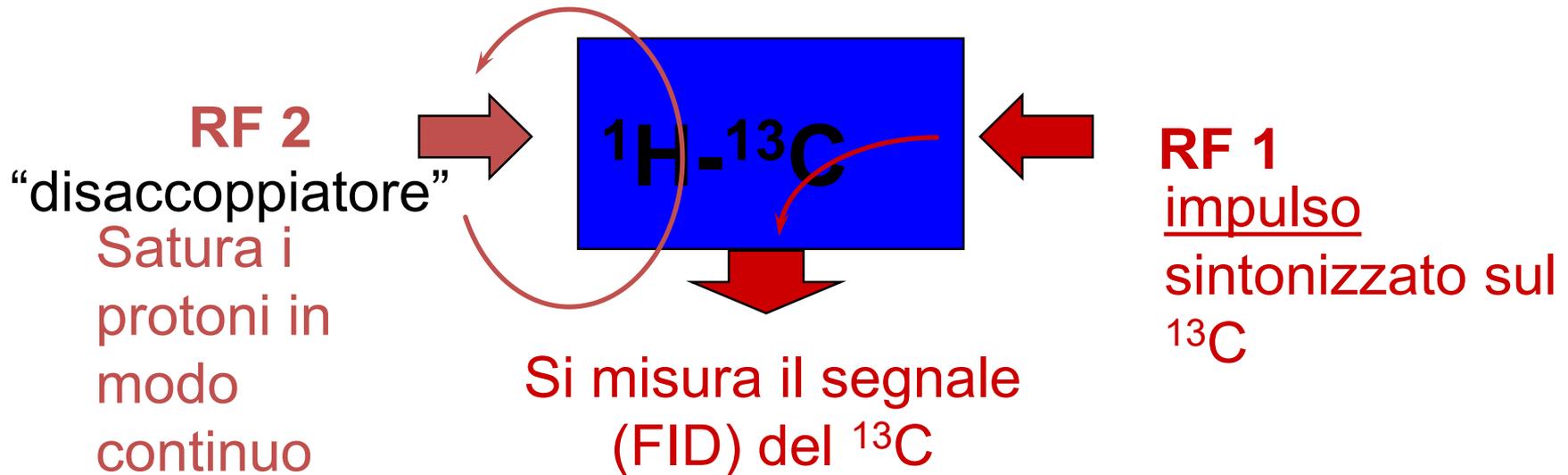
13C accoppiato



DISACCOUPLIAMENTO ETERONUCLEARE ^{13}C -H

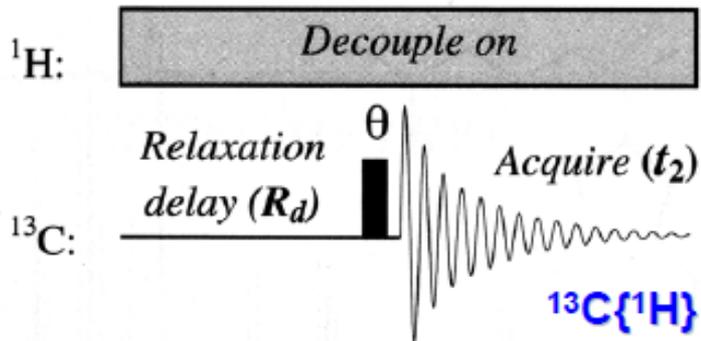
Lo spettro più comune del ^{13}C è quello disaccoppiato dall' ^1H in cui si irradiano tutti gli idrogeni della molecola simultaneamente.

Ciò richiede una seconda radiofrequenza (RF) (disaccoppiatore), sintonizzata sulla frequenza del ^1H , mentre la radiofrequenza primaria è sintonizzata sulla frequenza del ^{13}C .
(ESPERIMENTO IN DOPPIA RISONANZA)



DISACCOPIAMENTO ETERONUCLEARE ^{13}C -H

DISACCOPIAMENTO BROAD BAND (BANDA LARGA)



Broad Band decoupling: non c'è accoppiamento con il protone si hanno informazioni solo sui chemical shift. Si osserva l'effetto NOE.

Disaccoppiato con NOE

Effetto NOE molto grande fino a 200%
perché C-H sono direttamente accoppiati
Massima interazione dipolare

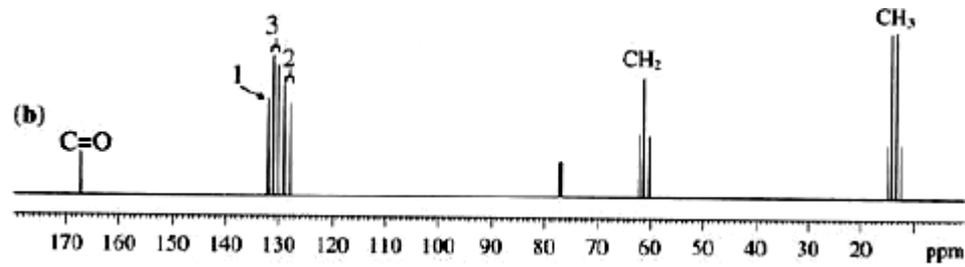
$$\eta_I (S) = \frac{\gamma_s}{2\gamma_I}$$

VANTAGGI: GRANDE AUMENTO DI INTENSITA'

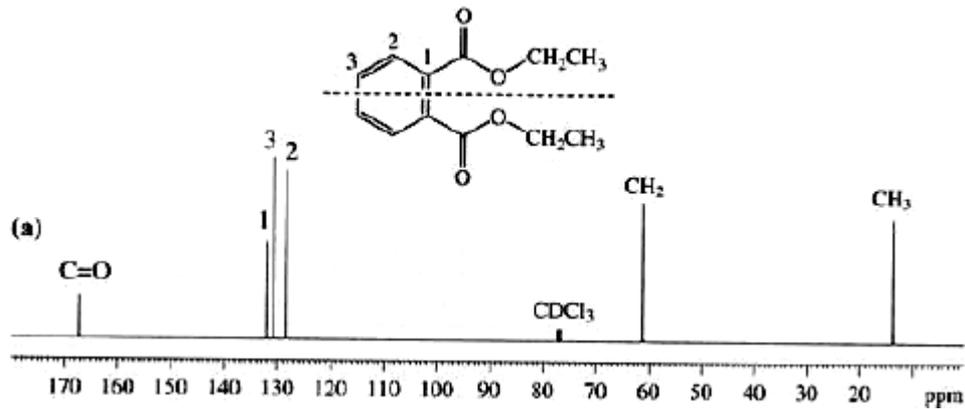
PER EFFETTO NOE E PERCHÉ I MULTIPLETTI COLLASSANO A SINGOLETTI

SVANTAGGIO: SI PERDE L'INFORMAZIONE DELLA MOLTEPLICITA'

SPETTRI DEL ^{13}C DISACCOPPIATI (BROAD BAND)



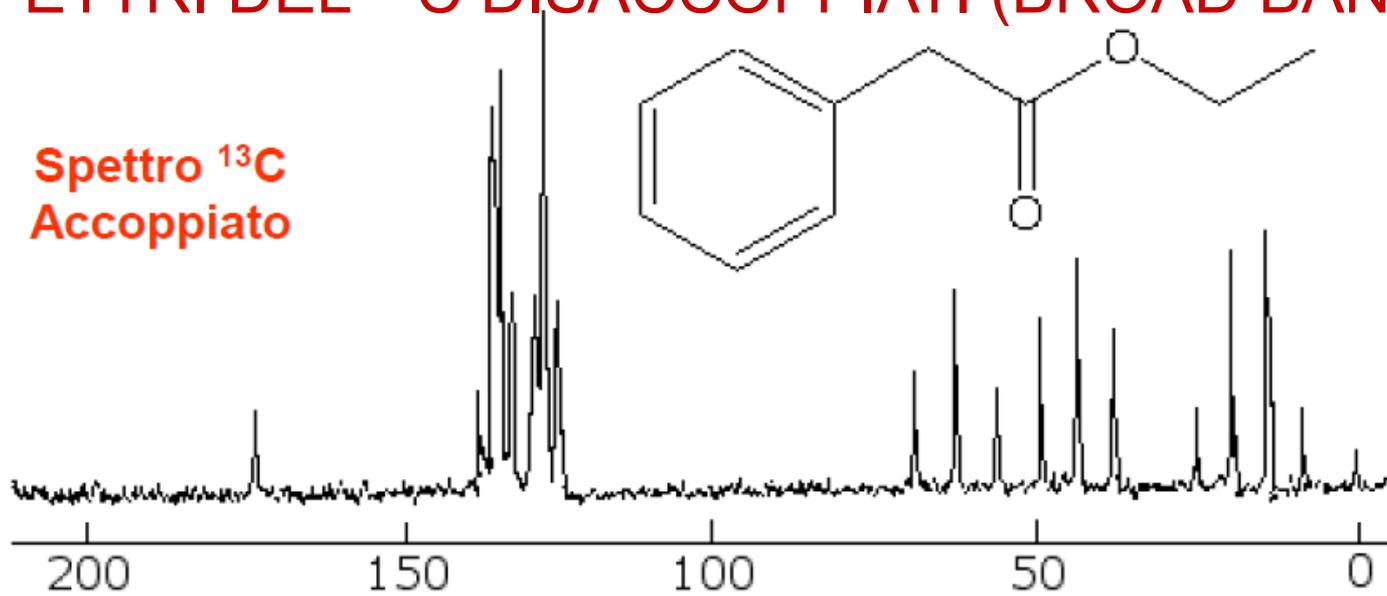
ACCOPPIATO



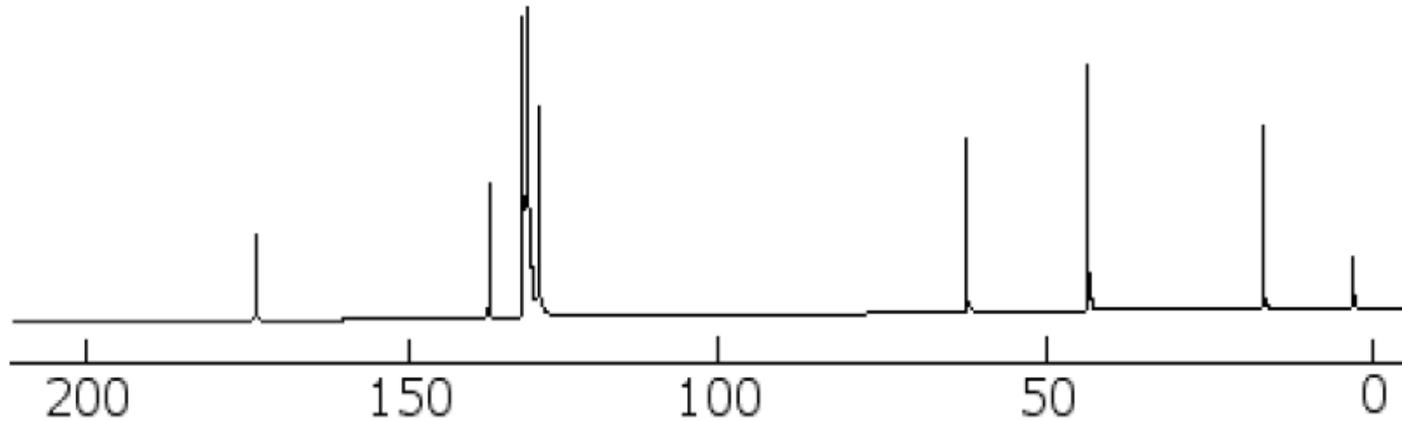
DISACCOPPIATO

SPETTRI DEL ^{13}C DISACCOPPIATI (BROAD BAND)

**Spettro ^{13}C
Accoppiato**

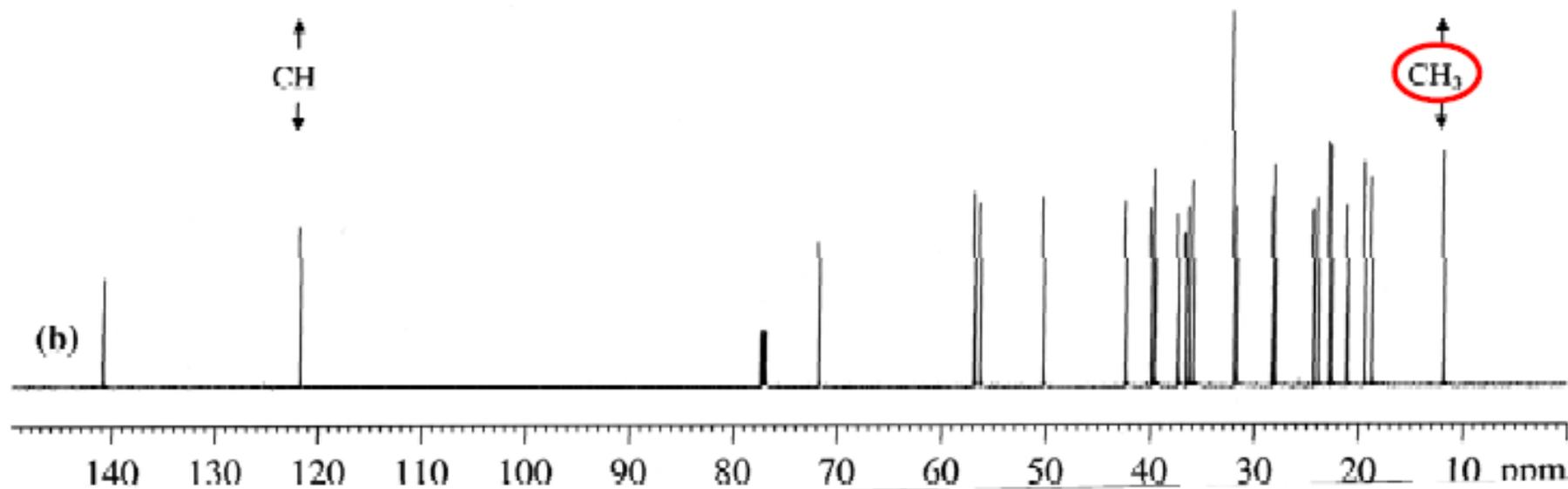
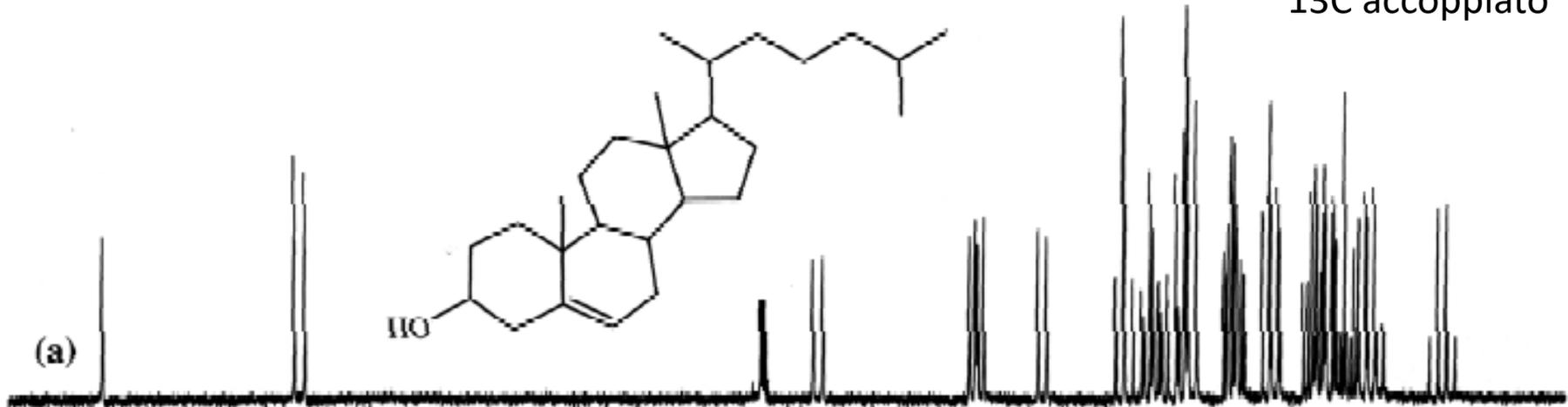


**Spettro ^{13}C
Disaccoppiato**



SPETTRI DEL ^{13}C DISACCOPPIATI (BROAD BAND)

^{13}C accoppiato

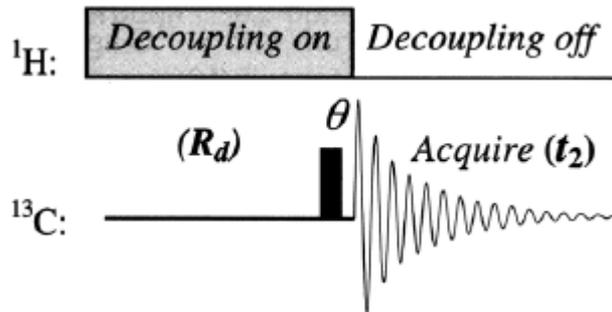


^{13}C disaccoppiato

ALTRI METODI DI REGISTRAZIONE DI UNO SPETTRO ^{13}C NMR

3) GATED DECOUPLING

2)



Gated Decoupling: si osserva l'accoppiamento con il protone e si conserva l'effetto NOE. Si ottengono più informazioni dalla molteplicità dei segnali.

Accoppiato con NOE

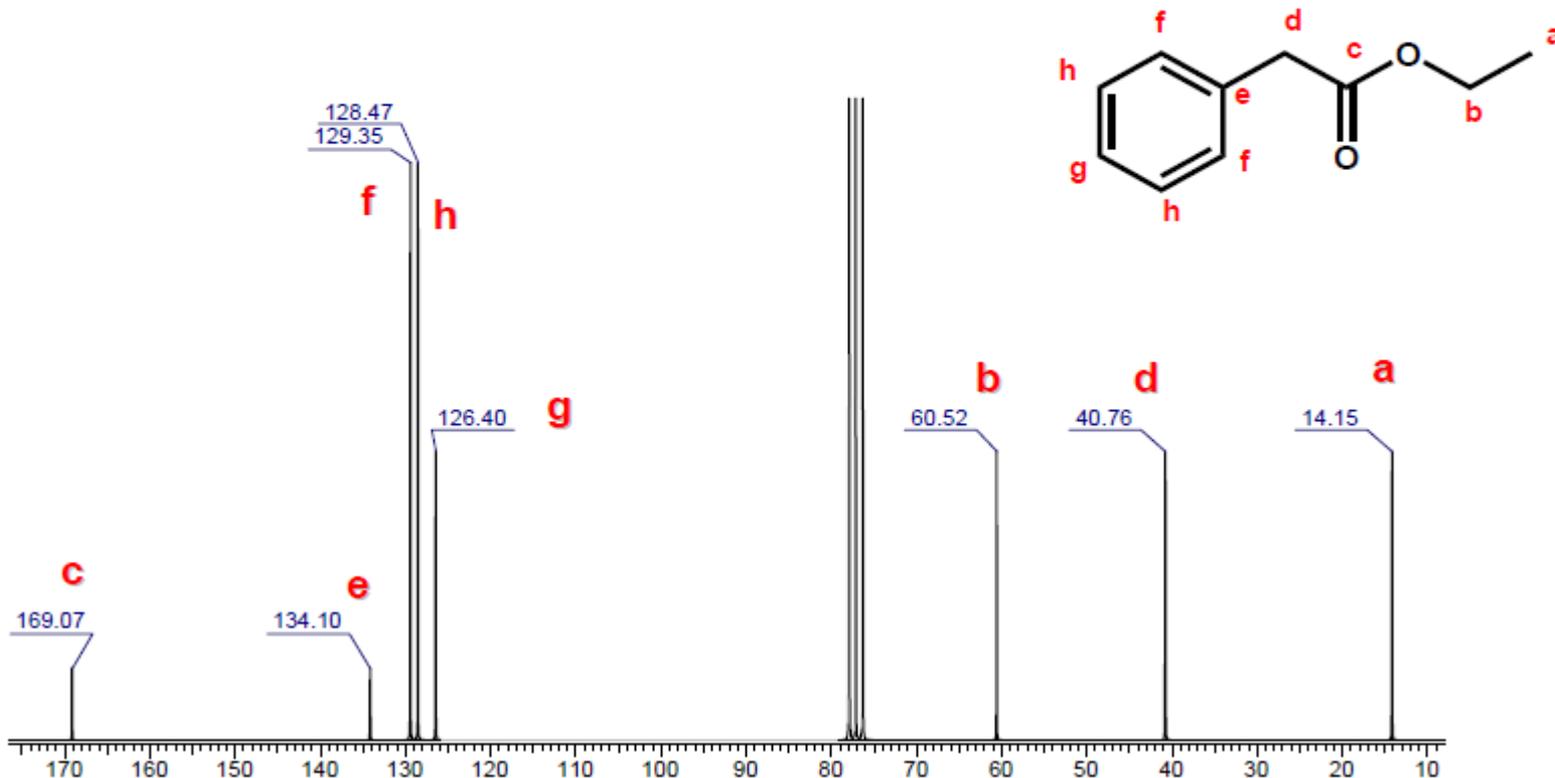
RESTA L'ACCOPIAMENTO MA CON GUADAGNO DI INTENSITA' PER EFFETTO NOE

TEMPI DI RILASSAMENTO T1 PER ^{13}C

PROBLEMA DELL'INTEGRAZIONE

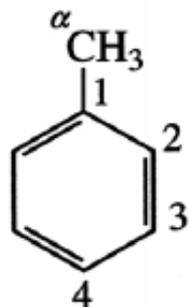
Negli spettri ^{13}C disaccoppiati BB, i nuclei non rilassano in modo uniforme in seguito ad un impulso, e le aree dei picchi non integrano per il numero corretto di atomi di carbonio.

NUMERO DI PROTONI LEGATI AL ^{13}C $T_1(\text{CH}_3) < T_1(\text{CH}_2) < T_1(\text{CH}) < T_1(\text{C})$

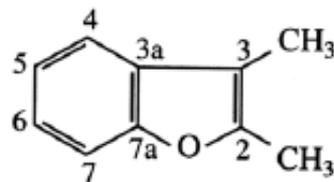


TEMPI DI RILASSAMENTO T1 PER ^{13}C

Tempi di rilassamento per i ^{13}C

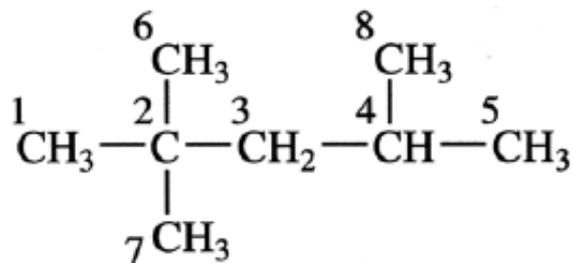


C	T_1
α	16 sec
1	89
2	24
3	24
4	17



C	T_1
2	83 sec
3	92
3a	114
7a	117
Others	<10

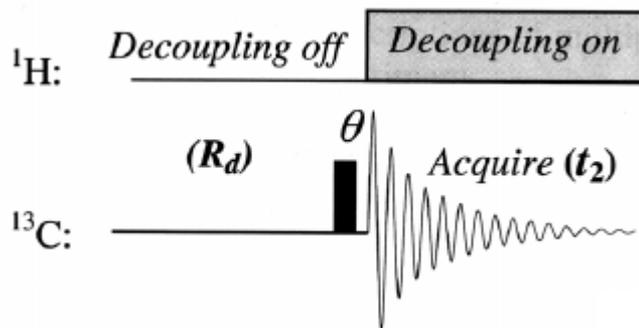
2,3-Dimethylbenzofuran



C	T_1
1, 6, 7	9.3 sec
2	68
3	13
4	23
5, 8	9.8

ALTRI METODI DI REGISTRAZIONE DI UNO SPETTRO ^{13}C NMR

3) INVERSE GATED DECOUPLING



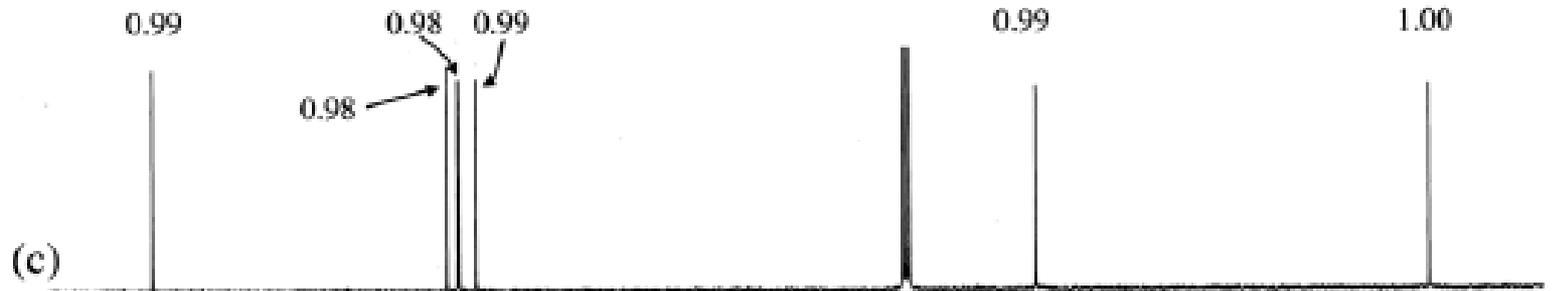
Inverse Gated Decoupling:

**Non c'è accoppiamento e neanche NOE.
Si può integrare. Per misure quantitative
aspettando un tempo sufficiente ($5T_1$)**

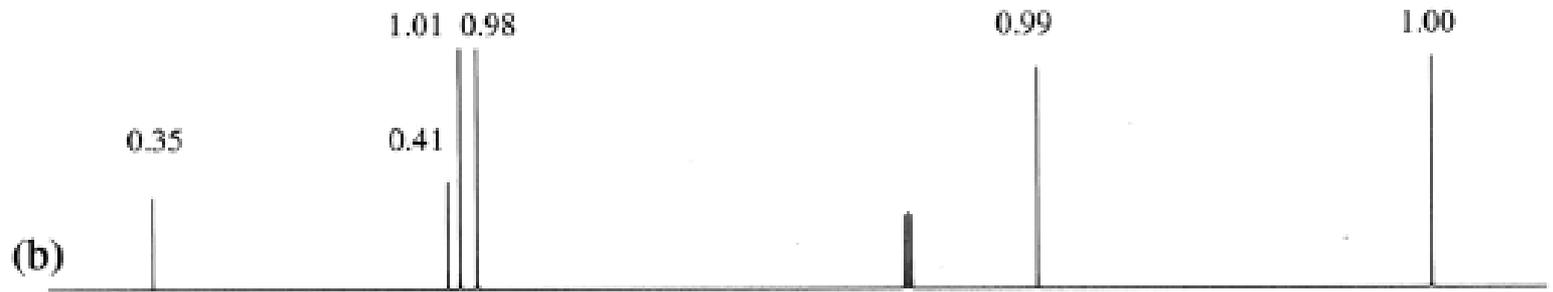
Disaccoppiato senza NOE

ESEMPI

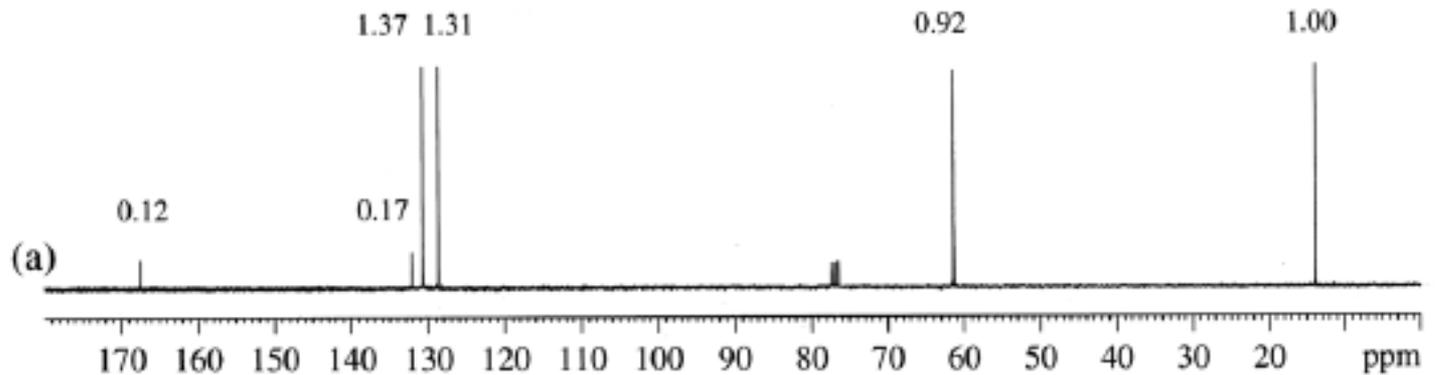
IGD
 $R_d = 5T_1$



IGD
 $R_d < T_1$

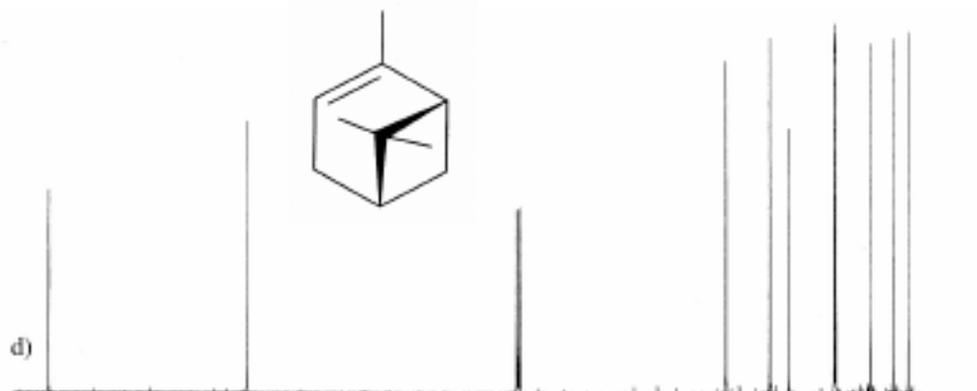


BBD
 $R_d < T_1$



ESEMPI

broad-band decoupling
-decoupled spectrum, with NOE



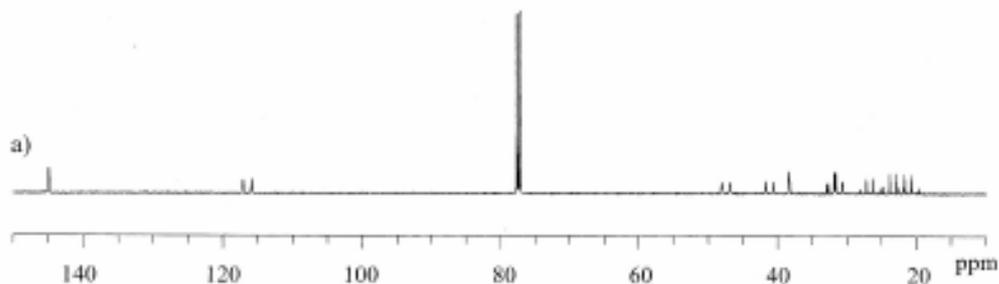
inverse gated broad-band decoupling
-decoupled spectrum, no NOE



gated broad-band decoupling
-coupled spectrum, with NOE



no decoupling
-coupled spectrum, no NOE

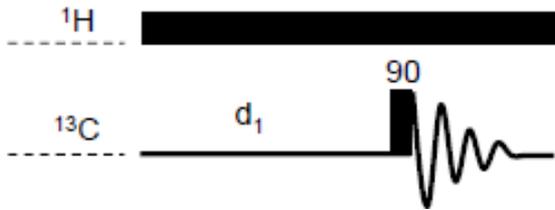


140 120 100 80 60 40 20 ppm

ALTRI METODI DI REGISTRAZIONE DI UNO SPETTRO ^{13}C NMR

4) OFF RESONANCE DECOUPLING

“off-resonance” heteronuclear decoupling



L'impulso del ^1H (B2) viene applicato «off resonance», cioè fuori dal range di assorbimento del protone d circa 1000-2000 Hz.

$$J_R = \frac{J_0 \Delta\nu}{\gamma B_2 / 2\pi}$$

$J_R = J$ residua

$J_0 = J$ effettiva

$\Delta\nu = \nu_{B2} - \nu_H$

$\nu_H =$ frequenza del protone disaccoppiato

