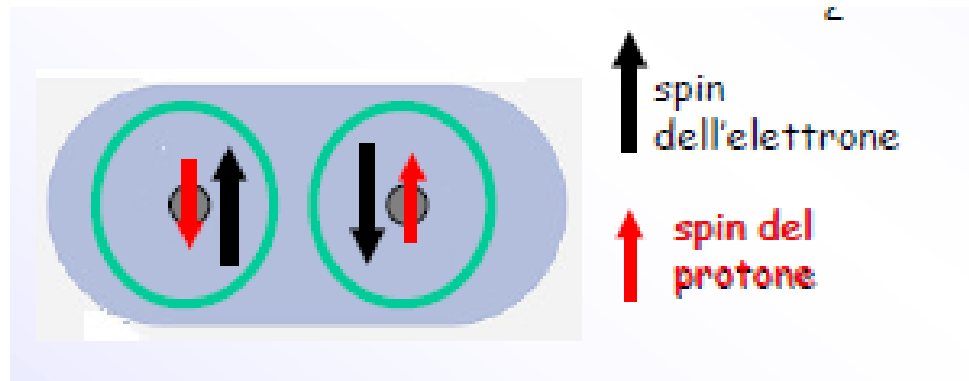


ACCOPPIAMENTO DI SPIN

ACCOPPIAMENTO INDIRETTO (SCALARE)

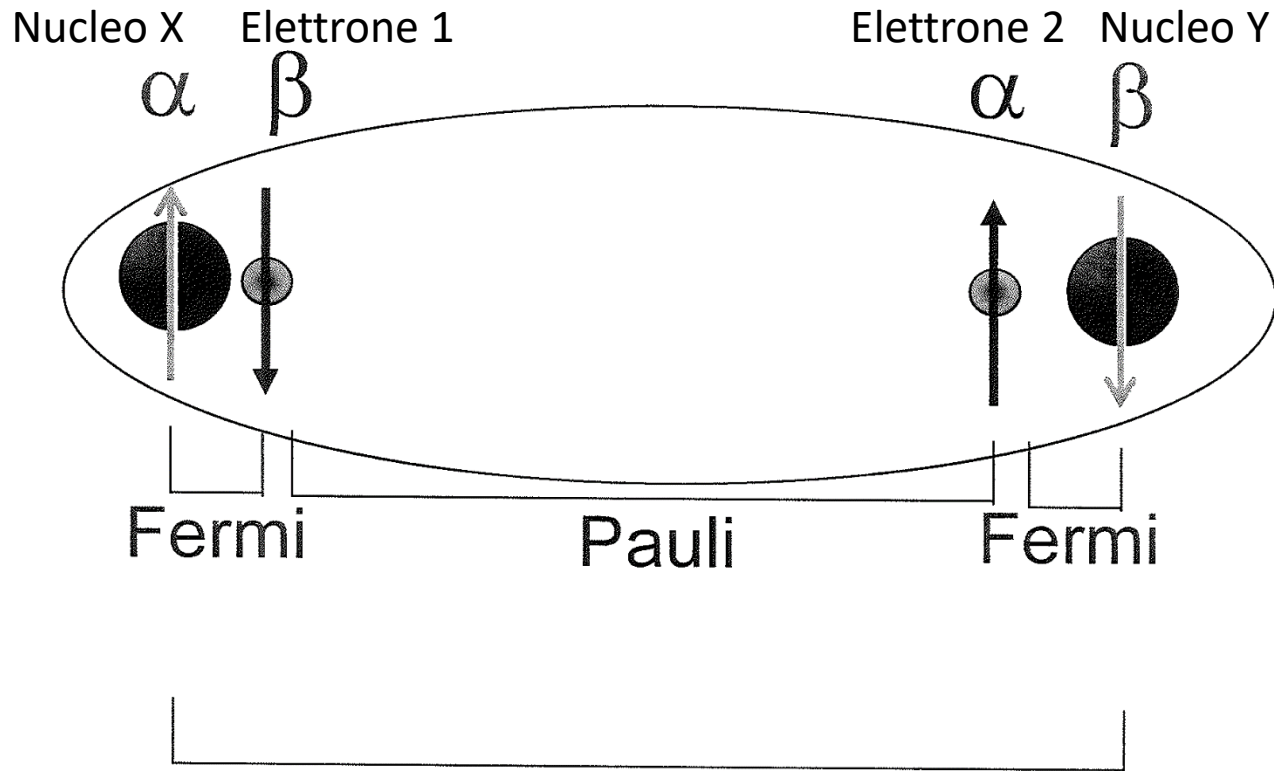
- Interazione magnetica fra nuclei
- Mediato dagli elettroni di legame
- Omonucleare o eteronucleare
- Misurato dalla J (Hz) costante di accoppiamento
- Indipendente da B_0



Termine di Contatto di Fermi

Contatto di Fermi

1. Accoppiamento diretto



Es.: $^1\text{H}-^{19}\text{F}$
 $^{13}\text{C}-^1\text{H}$

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

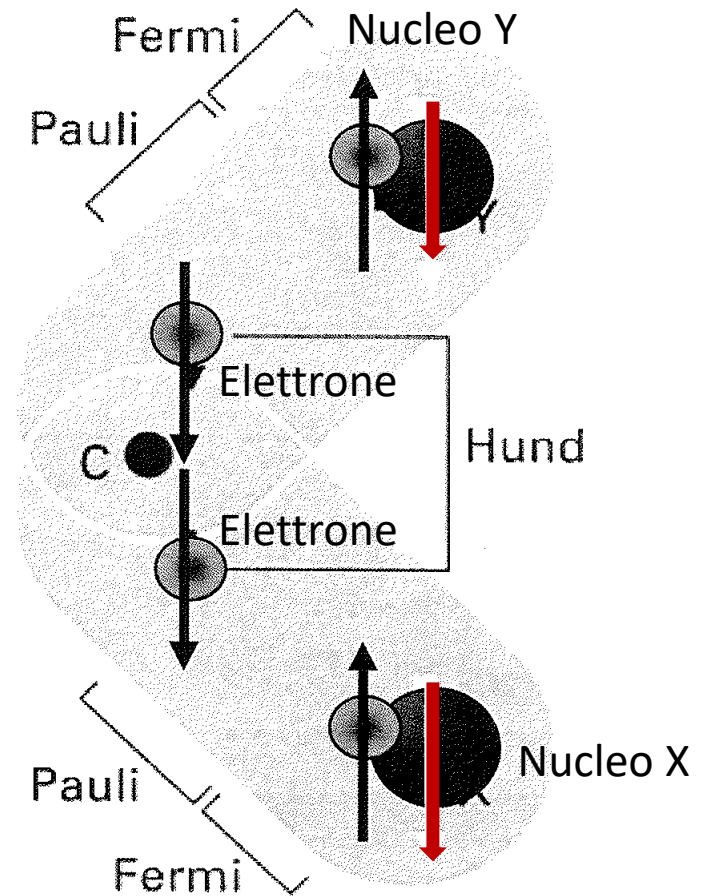
L'ARRANGIAMENTO ANTIPARALLELO DEGLI SPIN NUCLEARI E' FAVORITO
 $J > 0$

Contatto di Fermi

2. Accoppiamento geminale

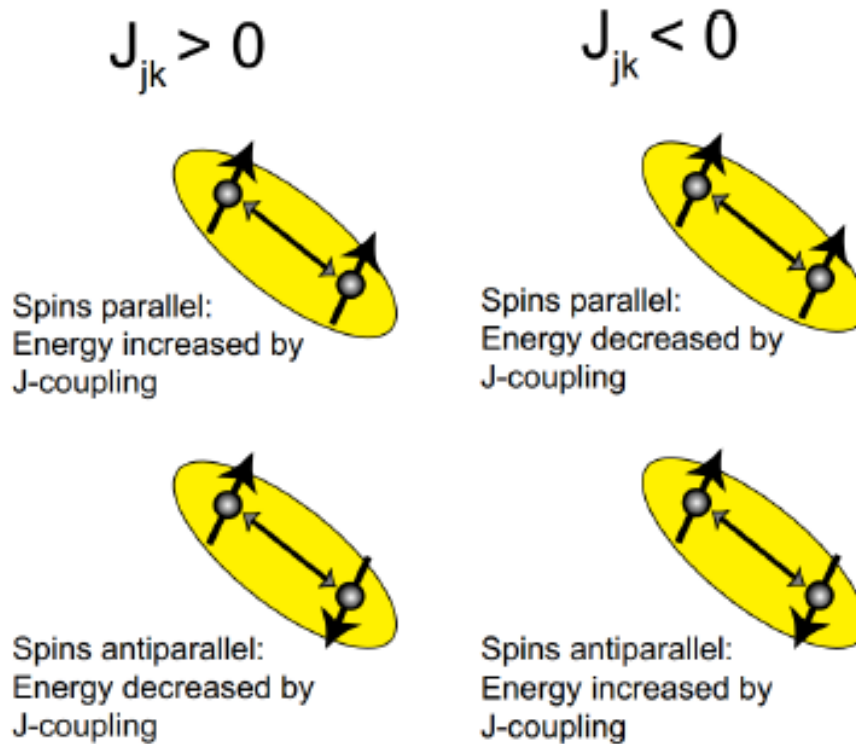
Regola di Pauli: spin elettronici antiparalleli nello stesso orbitale

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



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

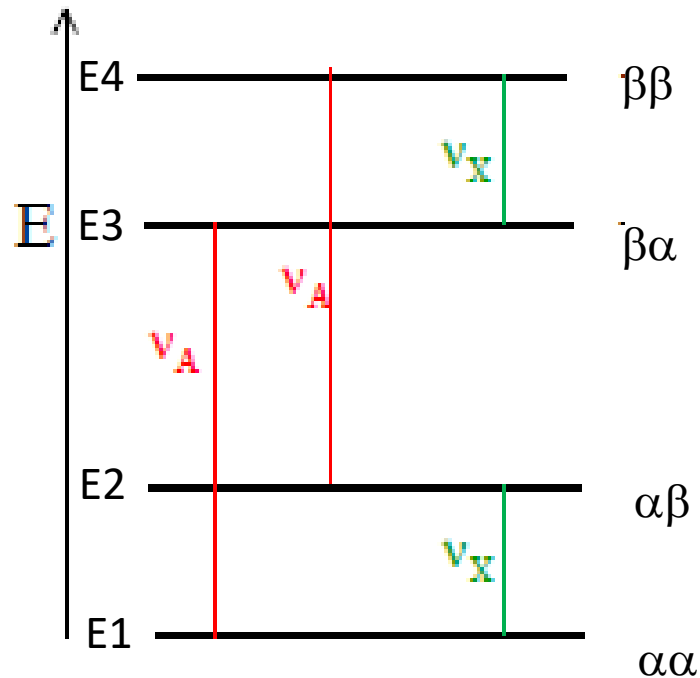
Segno della costante di accoppiamento



$J > 0$ 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

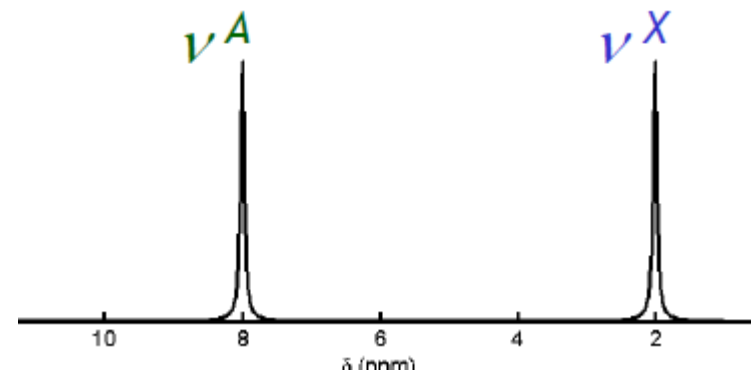
Le transizioni NMR permesse sono 4

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



SPIN A E X accoppiati

1) $J_{AX} = 0$

A_1 E A_2 DEGENERI

X_1 E X_2 DEGENERI

SPETTRO: 2 SINGOLETTI

2) $J_{AX} > 0$

Stabilizzazione di $\alpha\beta$ e $\beta\alpha$

Destabilizzazione di $\alpha\alpha$ e $\beta\beta$

A_1 AUMENTA DI $J_{AX}/2$

A_2 DIMINUISCE DI $J_{AX}/2$

X_1 AUMENTA DI $J_{AX}/2$

X_2 DIMINUISCE DI $J_{AX}/2$

3) $J_{AX} < 0$

Stabilizzazione di $\alpha\alpha$ e $\beta\beta$

Destabilizzazione di $\alpha\beta$ e $\beta\alpha$

A_1 DIMINUISCE DI $J_{AX}/2$

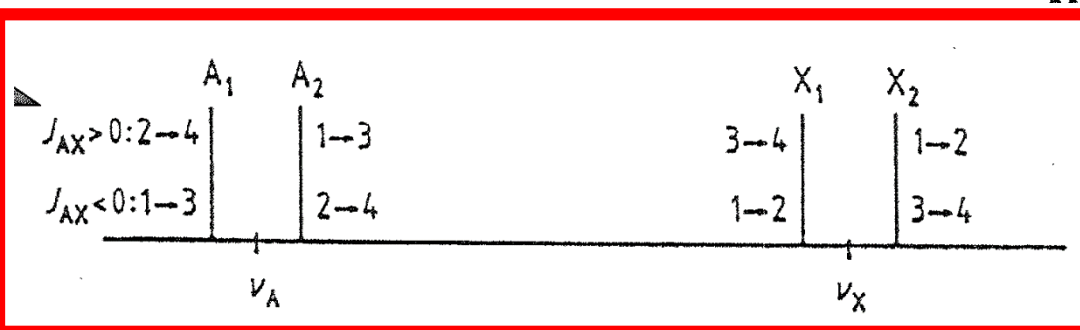
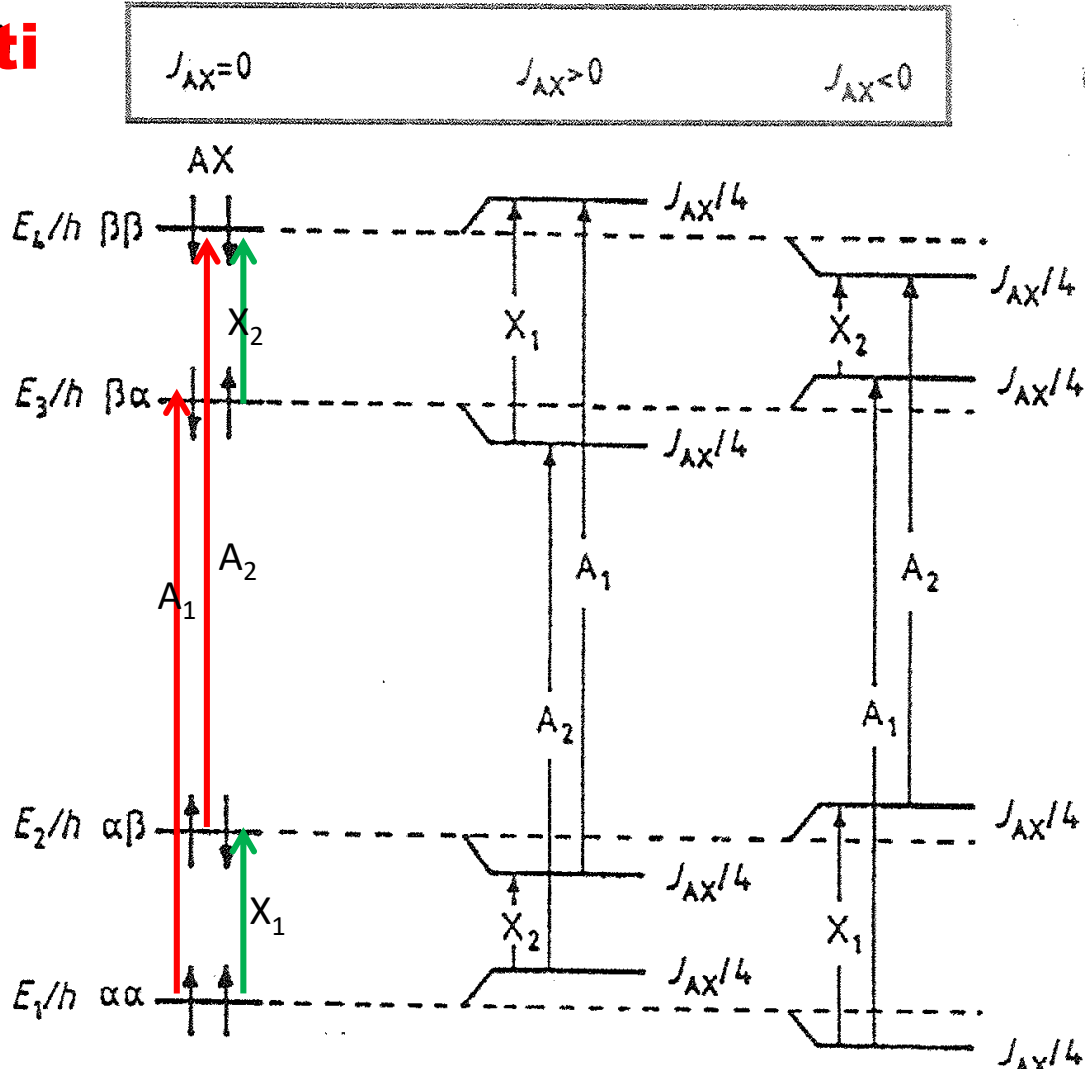
A_2 AUMENTA DI $J_{AX}/2$

X_1 DIMINUISCE DI $J_{AX}/2$

X_2 AUMENTA DI $J_{AX}/2$

SPETTRO: 2 DOPPIETTI

A_1 e X_1 sono le transizioni di A e di X con ΔE maggiore

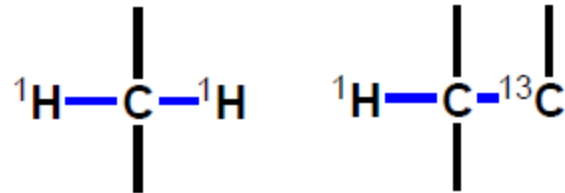


TIPI DI ACCOPPIAMENTO

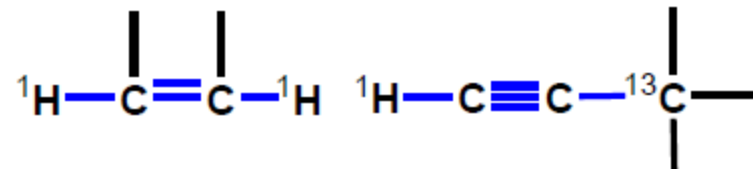
1) Accoppiamento diretto
un legame – 1J



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

^1H NMR

Sistemi di spin

Insiemi di nuclei accoppiati scalarmente tra loro

EQUIVALENZA CHIMICA E MAGNETICA

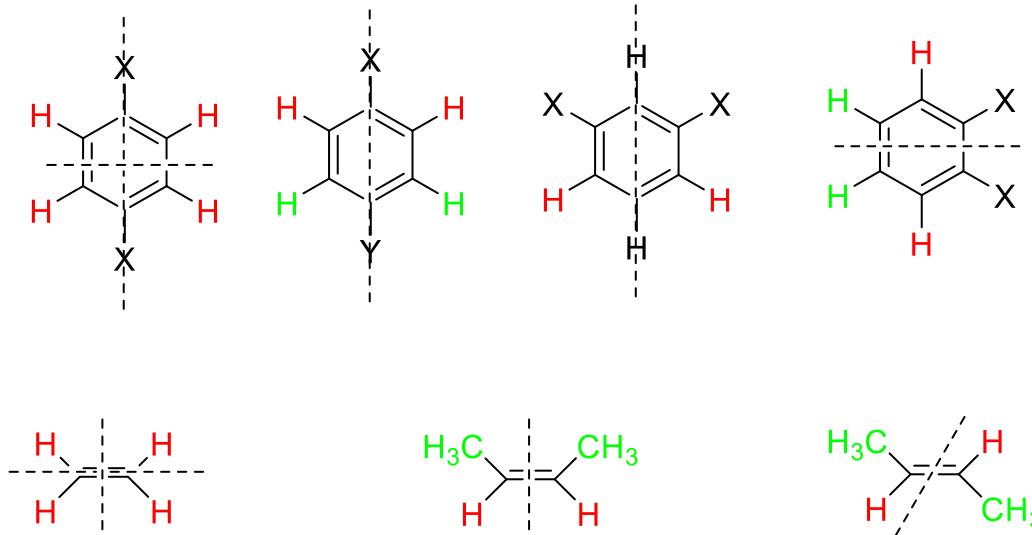
1. EQUIVALENZA CHIMICA:

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

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

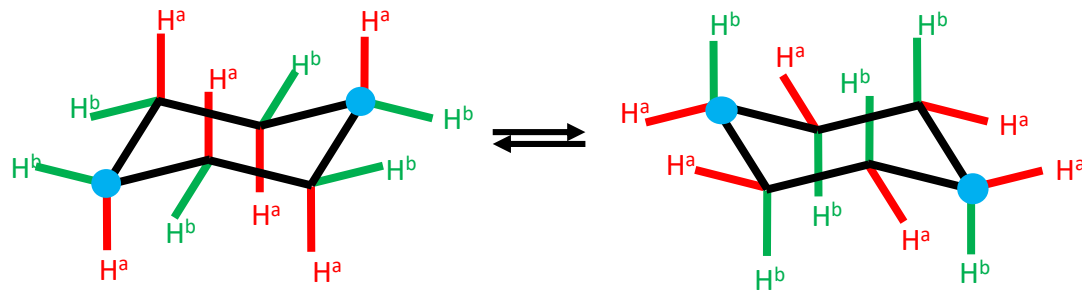
1. EQUIVALENZA CHIMICA:

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

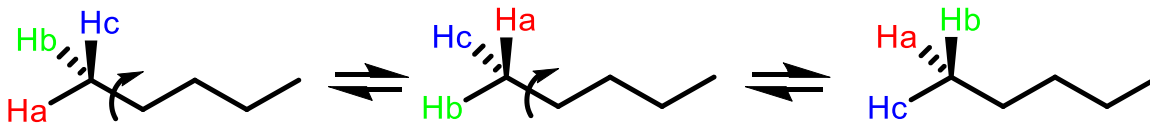
Se A e A' sono chimicamente equivalenti allora $\nu_A = \nu_{A'}$

**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

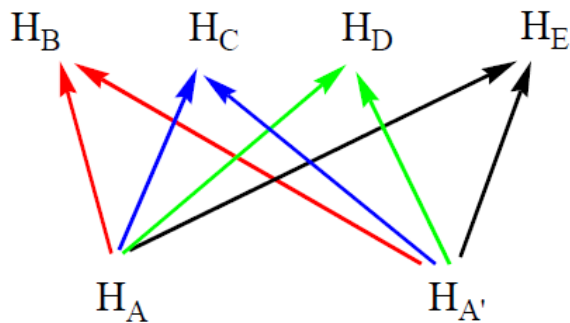


3H del CH_3 equivalenti
per rotazione rapida

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 spin. In altre parole se hanno la stessa J con tutti i protoni con cui sono entrambi accoppiati.



A e A' magneticamente equivalenti se:

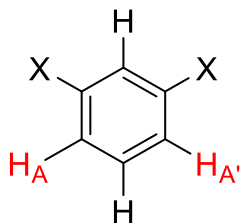
$$\nu_A = \nu_{A'} \\ \text{e}$$

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

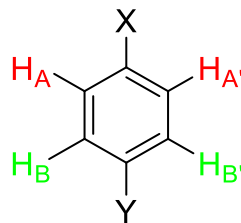
$$J_{AC} = J_{A'C}$$

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

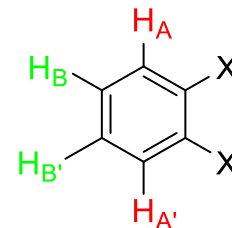
$$J_{AE} = J_{A'E}$$



A, A'
magneticamente equivalenti



A, A' e B, B'
non 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 ,...). 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 Due nuclei chimicamente non equivalenti debolmente accoppiati

AB Due nuclei chimicamente non equivalenti fortemente accoppiati

AMX Tre nuclei chimicamente non equivalenti debolmente accoppiati

ABX Tre nuclei chimicamente non equivalenti di cui due fortemente accoppiati

AA' Due nuclei chimicamente ma non magneticamente equivalenti

CLASSIFICAZIONE E ORDINE DEGLI SPETTRI E DEI SISTEMI DI SPIN E DEGLI SPETTRI

SISTEMI DI SPIN DEBOLMENTE ACCOPPIATI $\Delta\nu/J > 10$

I parametri chemical shift e J sono ricavabili dagli spettri, che sono facilmente interpretabili

SPETTRI DEL 1° ORDINE: Spettri generati da idrogeni chimicamente e magneticamente equivalenti debolmente accoppiati.

SISTEMI DI SPIN FORTEMENTE ACCOPPIATI $\Delta\nu/J < 10$

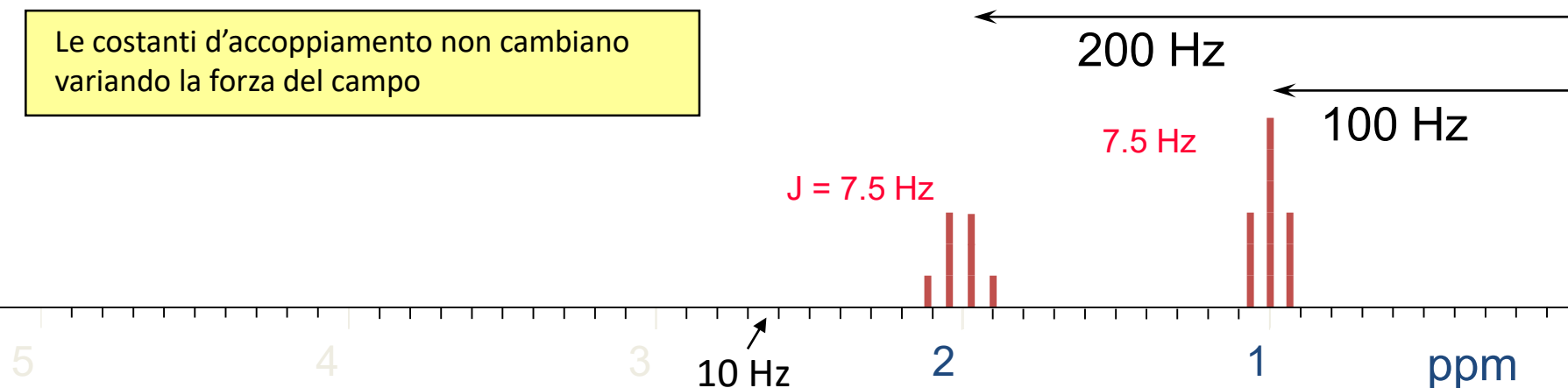
I parametri chemical shift e J NON sono tutti ricavabili dagli spettri, sono richiesti calcoli.

SPETTRI DEL 2° ORDINE: Spettri generati da idrogeni chimicamente e magneticamente fortemente accoppiati e/o da idrogeni non magneticamente equivalenti.

CONFRONTO TRA CAMPI

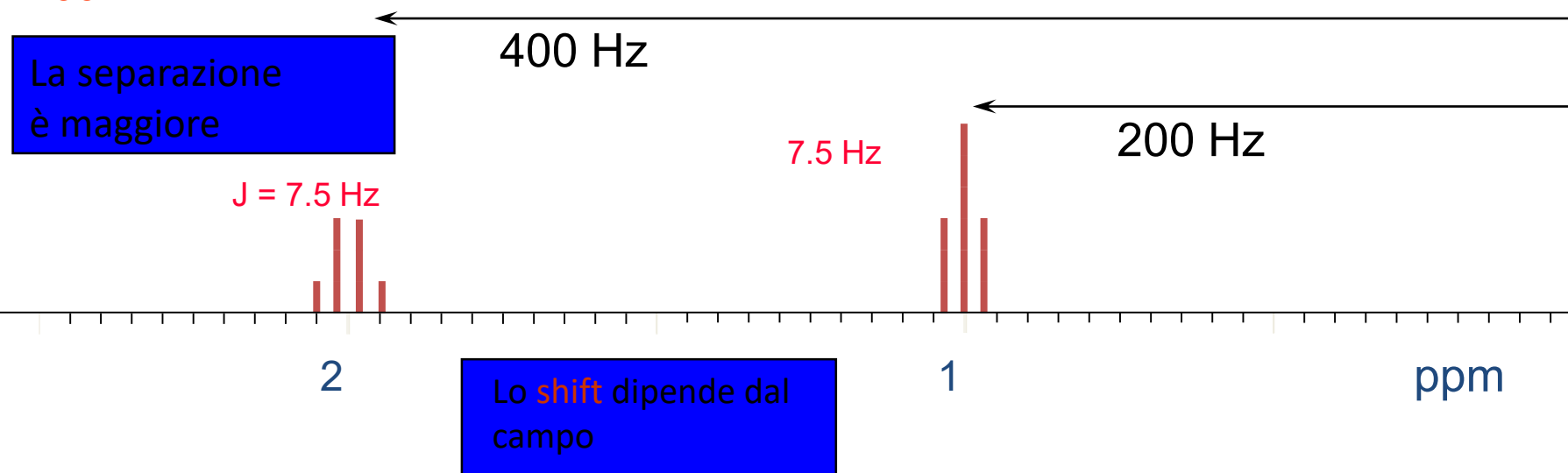
100 MHz

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



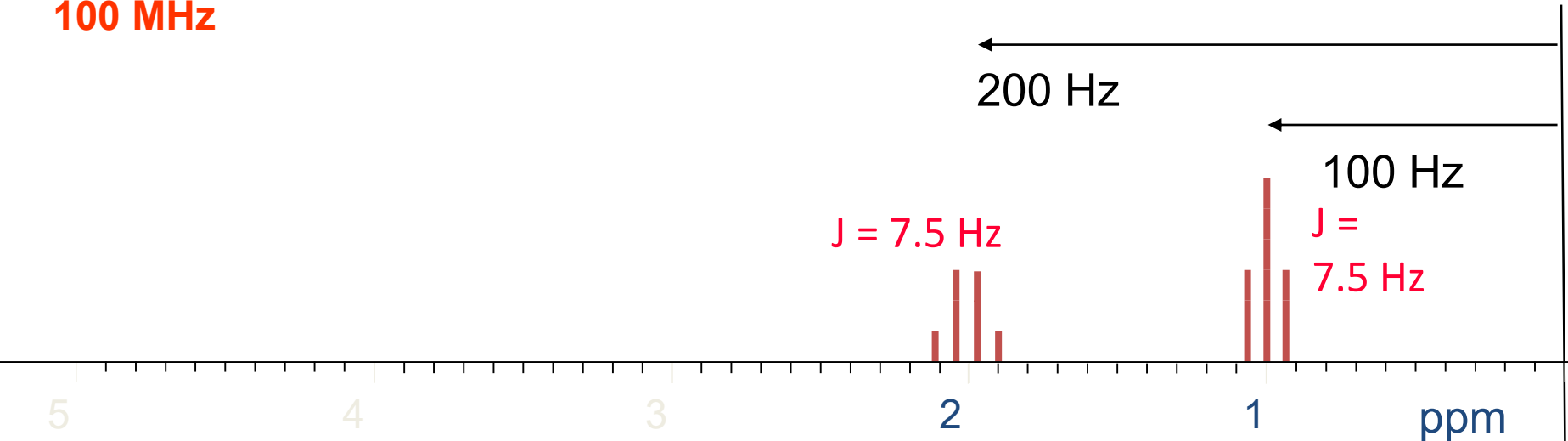
200 MHz

La separazione è maggiore



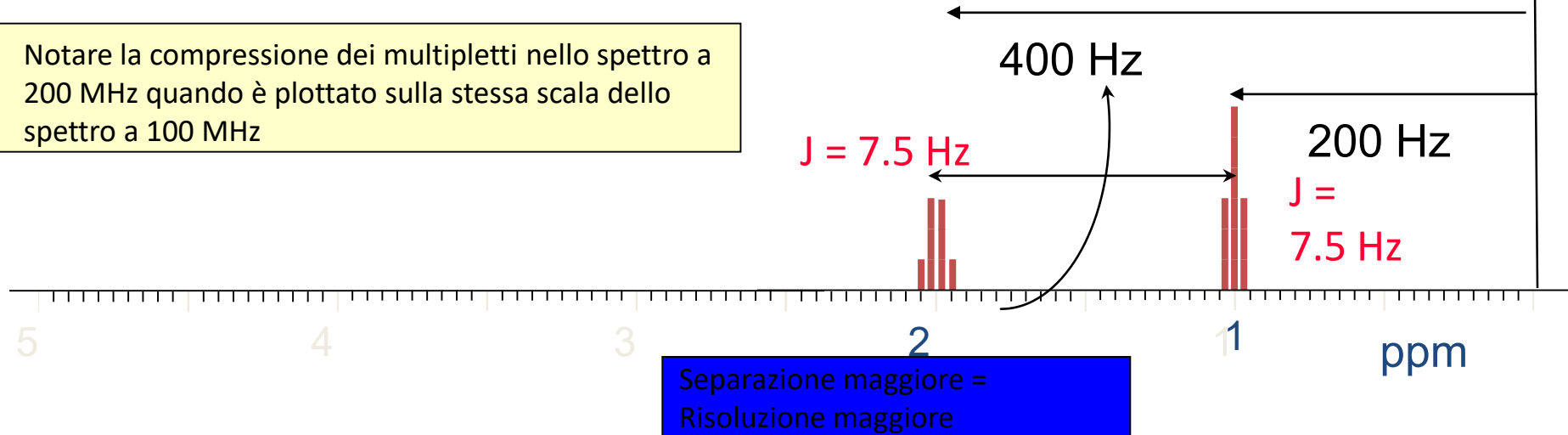
CONFRONTO TRA CAMPI

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



CONFRONTO TRA CAMPI

t a 1.4 ppm

q a 1.8 ppm

t a 2.2 ppm

$J = 10 \text{ Hz}$

Aumentando B_0 :

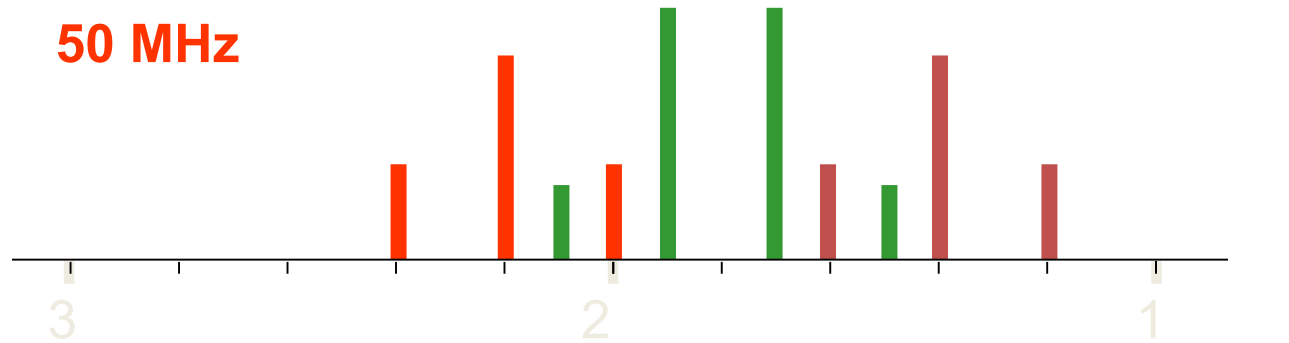
Gli spettri si
semplificano

Multipletti che
sovrappongono
vengono separati

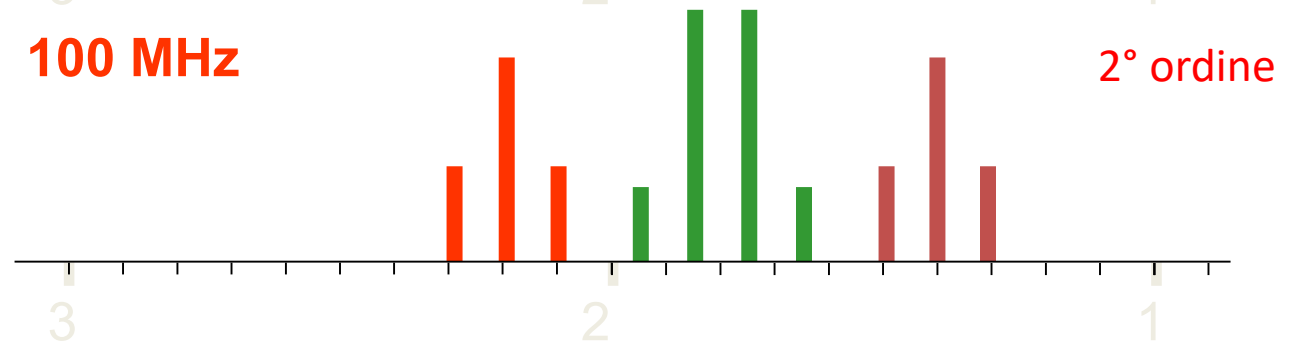
Gli effetti del
secondo ordine
sono minimizzati.

Un sistema di spin del
secondo ordine può
diventare del primo

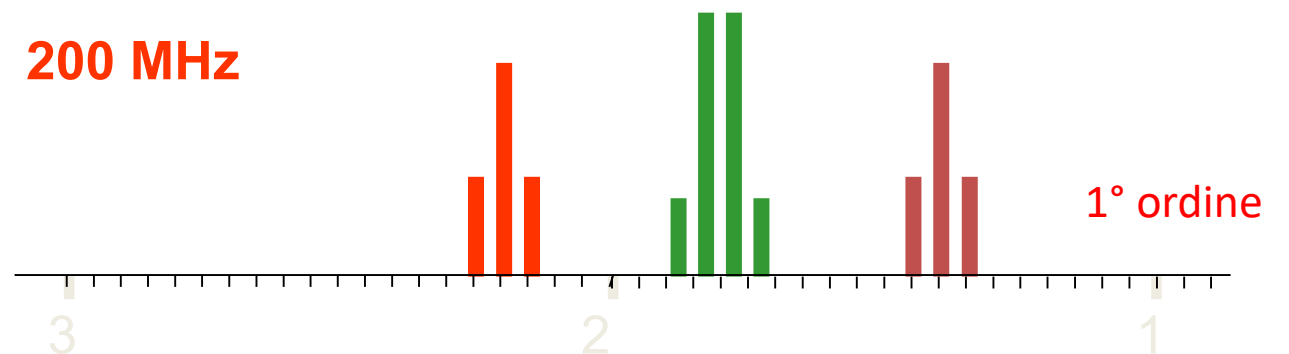
50 MHz



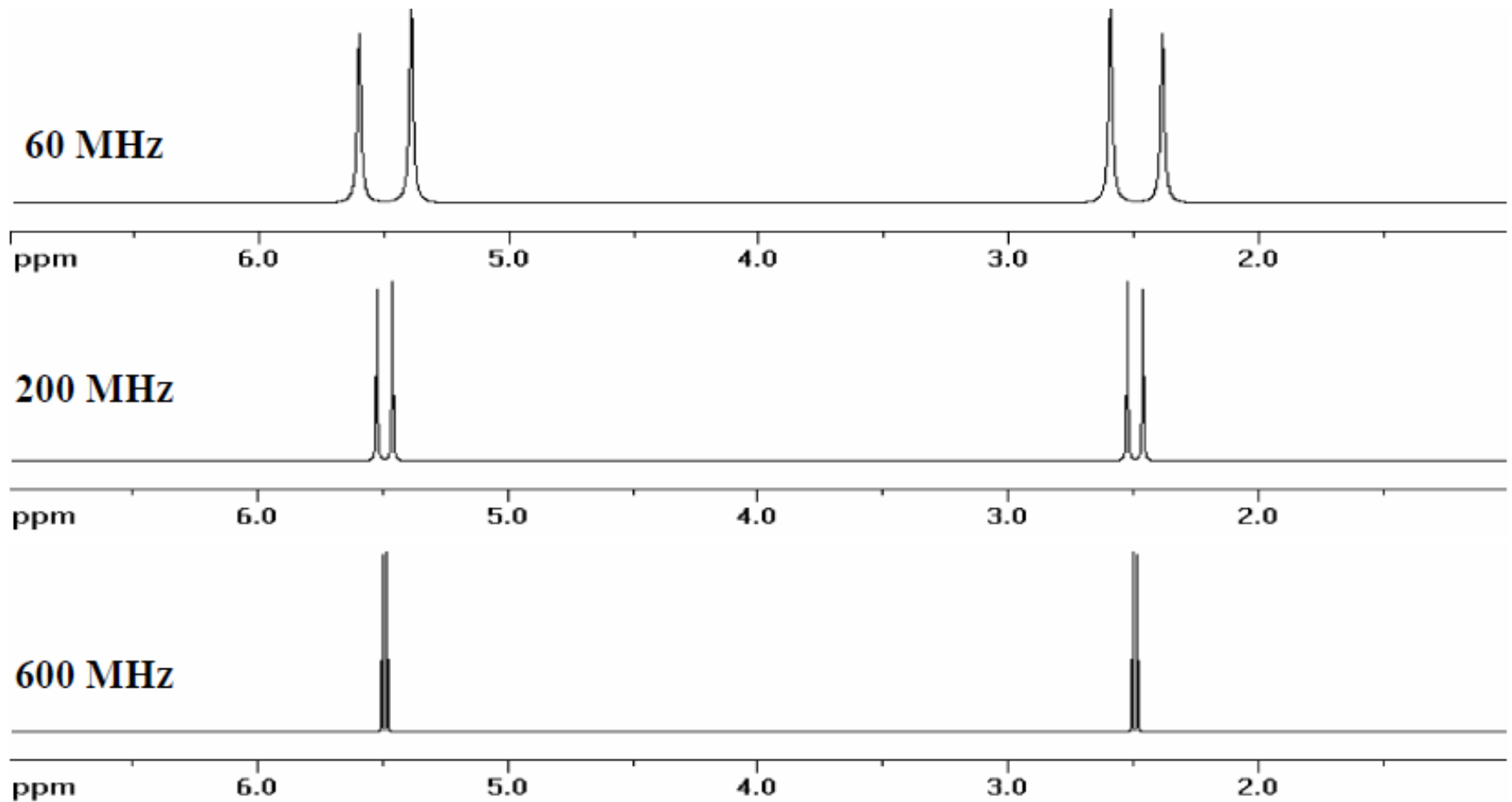
100 MHz



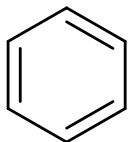
200 MHz



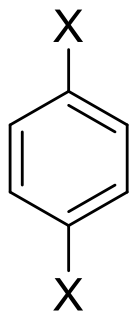
CONFRONTO TRA CAMPI



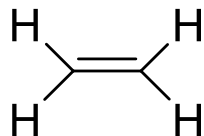
ESEMPI DI SISTEMI DI SPIN



A_6

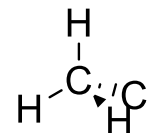


A_4

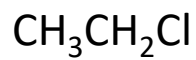


A_4

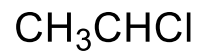
Idrogeni coincidenti
 $\Delta\nu = 0$



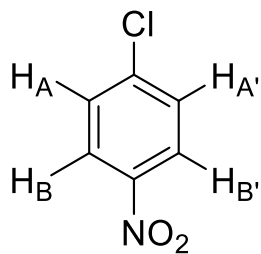
A_3



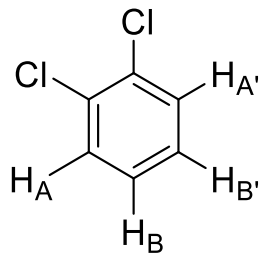
A_3X_2



A_3X



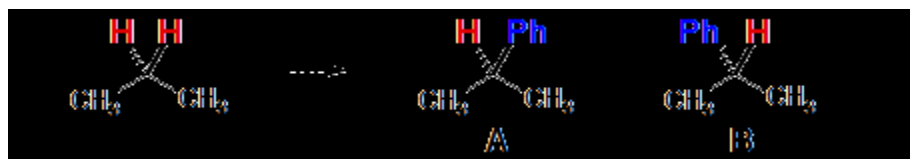
$AA'BB'$
(o
 $AA'XX'$)



$AA'BB'$
(o
 $AA'XX'$)

EQUIVALENZA DI ATOMI O GRUPPI IDENTICI CX_2

Prova

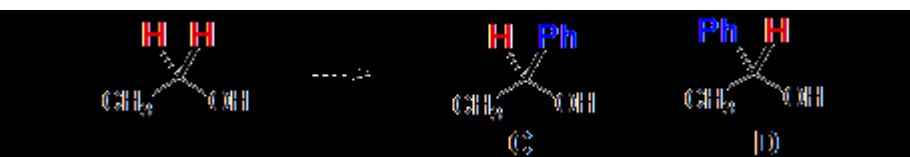


Stessa molecola

OMOTOPICI: scambiabili attraverso un asse di rotazione semplice.

Chimicamente e magneticamente equivalenti

Prova

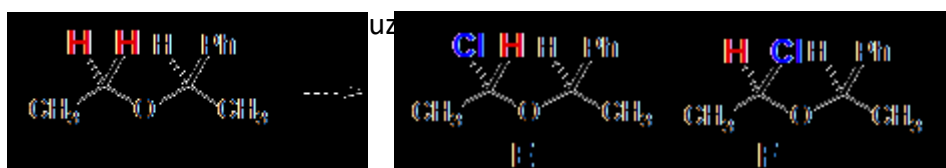


enantiomeri

ENANTIOTOPICI: scambiabili attraverso un piano di simmetria.

Chimicamente e magneticamente equivalenti (in ambiente achirale)

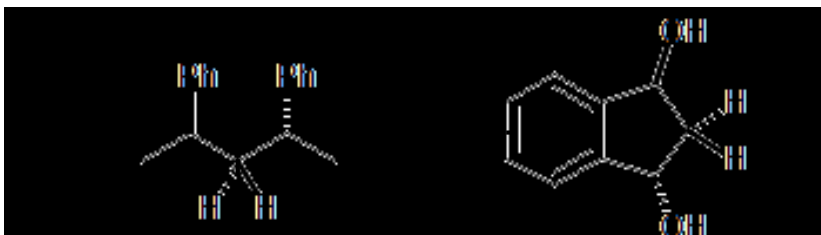
Prova



distereoisomeri

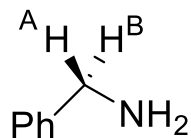
DIASTEREOTOPICI: non scambiabili attraverso nessuna operazione di simmetria (tranne C_1)
Chimicamente non equivalenti

Caso particolare: molecola chirale dissimmetrica con un CH_2 sull'asse C_2

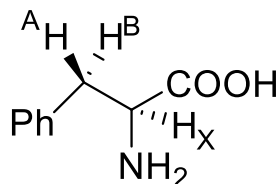


I due idrogeni del CH_2 sono omotopici pur essendo la molecola chirale. In generale, gruppi CH_2 (o $CHMe_2$, CHF_2 , etc) in una molecola chirale sono diastereotopici ma non quando sono su un asse C_2 .

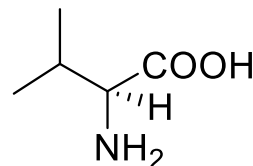
IDROGENI E GRUPPI CH₃ DIASTEREOTOPICI IN MOLECOLE CHIRALI



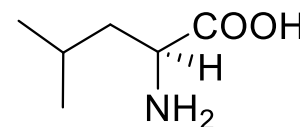
A e B enantiotopici
1 segnale
 A_2



Phe
A e B diastereotopici
2 segnali
ABX (o AMX)

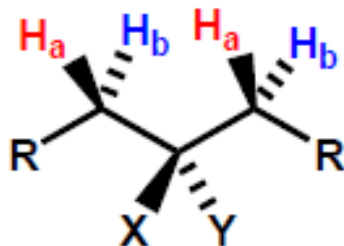


Val
CH₃ diastereotopici
2 segnali
 A_3MB_3 (o A_3MX_3)
non considerando il
CH- α



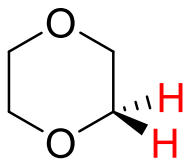
Leu
CH₃ diastereotopici
2 segnali
 A_3MB_3 (o A_3MX_3)
non considerando il
CH- α

Caso particolare: molecola simmetrica con idrogeni metilenici diastereotopici

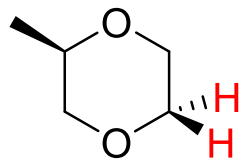


Molecola simmetrica
Ma H_a, H_a e H_b, H_b sono
diastereotopici

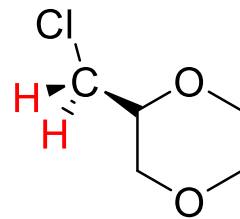
Esempi



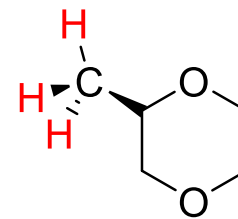
H,H enantiotopici
stesso chemical shift



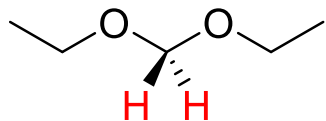
H,H diastereotopici
diverso chemical shift



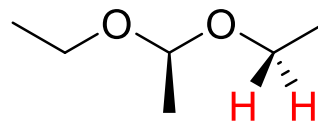
H,H diastereotopici
diverso chemical shift



H,H,H omotopici
stesso chemical shift



H,H omotopici
stesso chemical shift



H,H diastereotopici
diverso chemical shift

SISTEMI IN ROTAZIONE

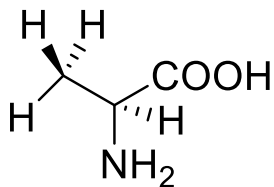
Determinare equivalenza chimica e magnetica su sistemi rigidi (cicli o doppi legami) è abbastanza facile.

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

CX_3 Metile o terbutile

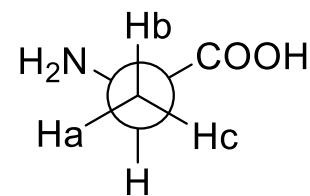
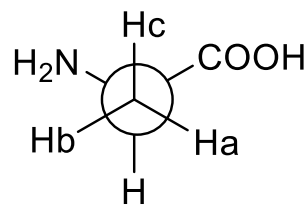
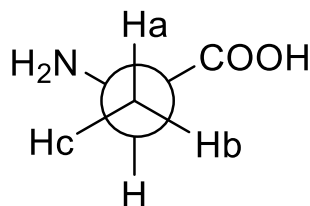
I tre idrogeni di un metile (e i 9 idrogeni del terbutile) sono sempre equivalenti anche in una molecola chirale.

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

MOLTEPLICITA'

ACCOPPIAMENTO DI SPIN E MOLTEPLICITA' DEI SEGNALI

Sistemi del primo ordine 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 :

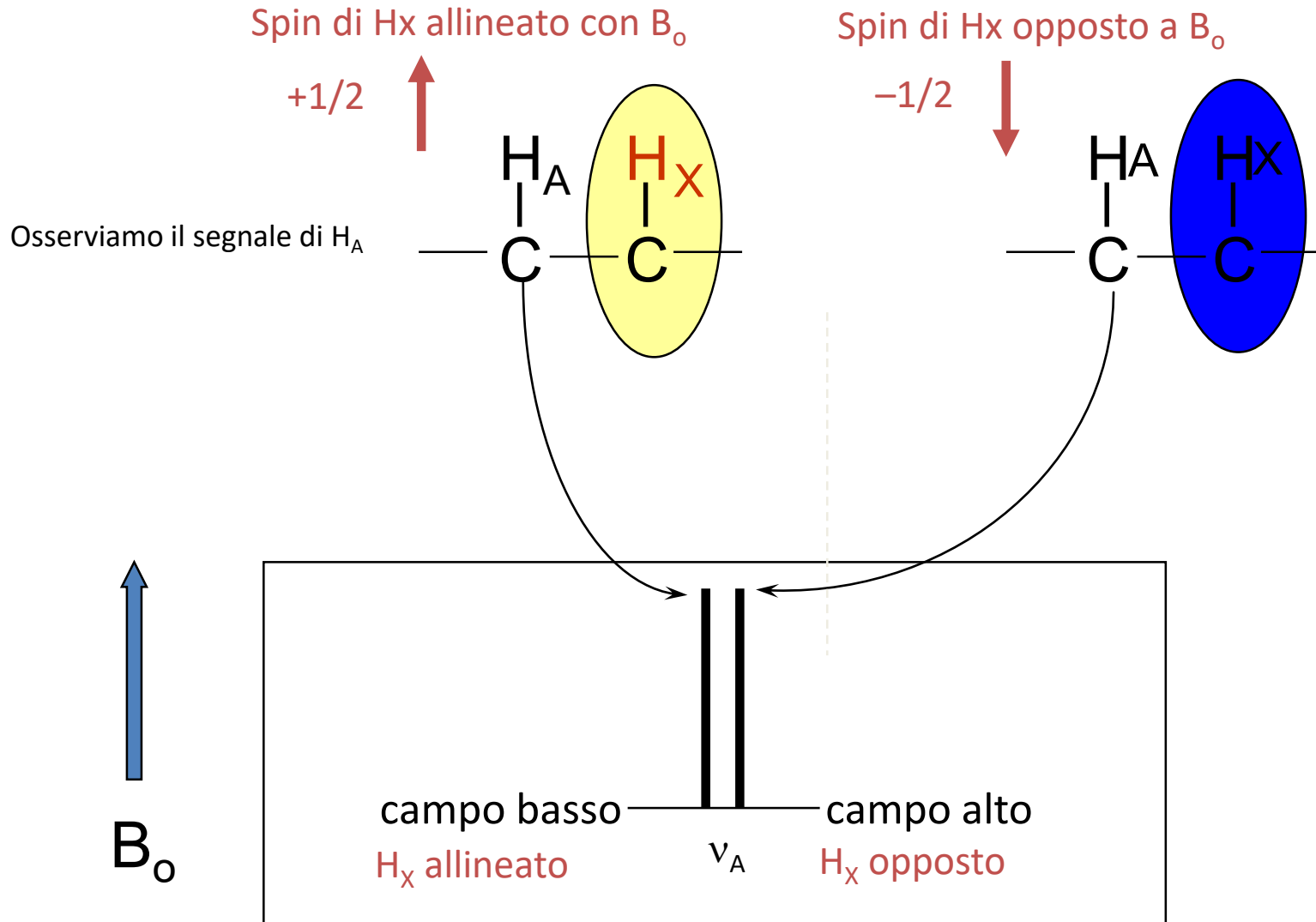
n Multiplicity	Relative Intensity	Spins	Coupling Pattern
0 Singlet (s)	1		
1 Doublet (d)	1 1	$n = 1$ ↓ ↑	J
2 Triplet (t)	1 2 1		J J
3 Quartet (q)	1 3 3 1	$n = 2$ ↓↓ ↑↑	J J J
4 Quintet	1 4 6 4 1		J J J J
5 Sextet	1 5 10 10 5 1	$n = 3$ ↓↓↓ ↑↑↑	J J J J J
6 Septet	1 6 15 20 15 6 1		J J J J J J
7 Octet	1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

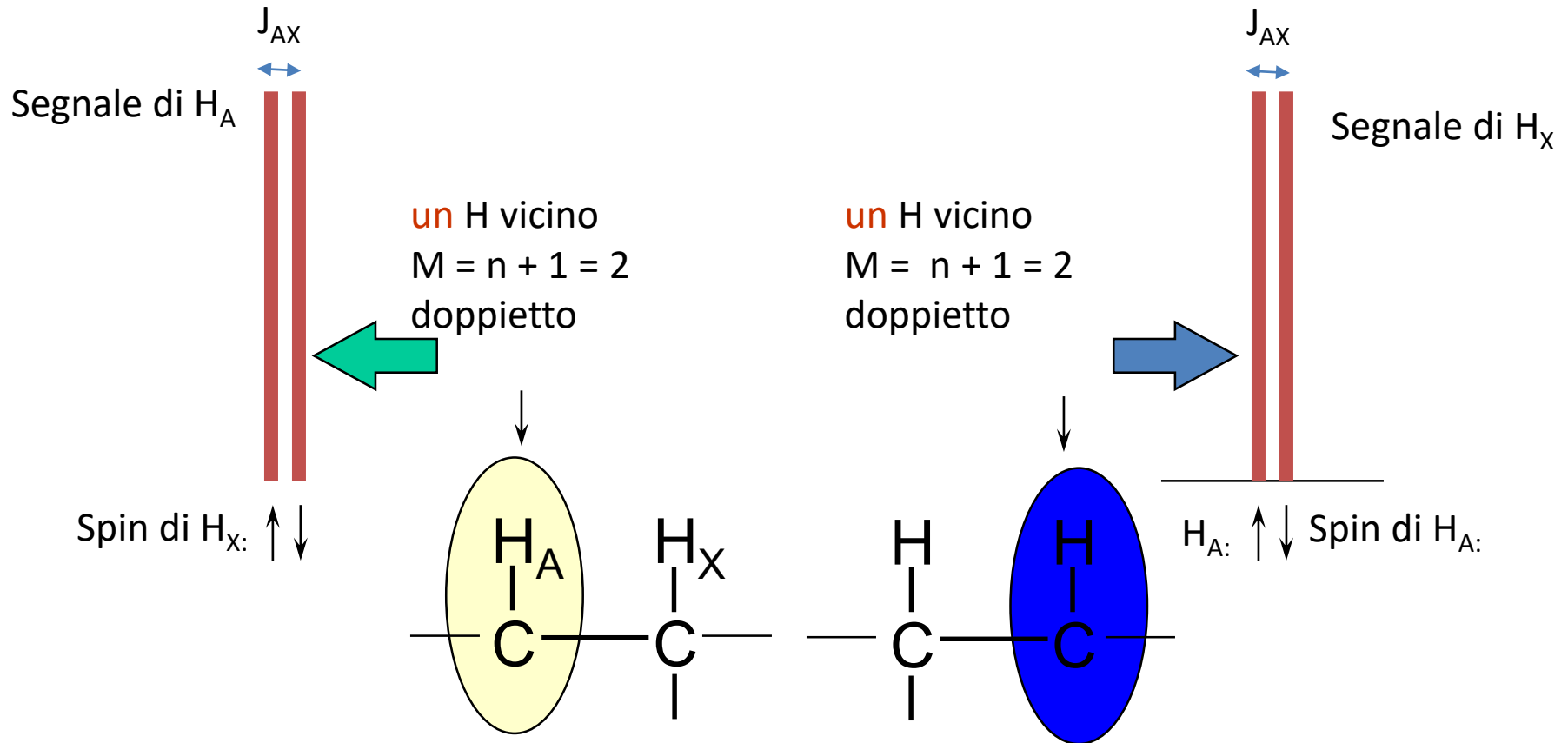
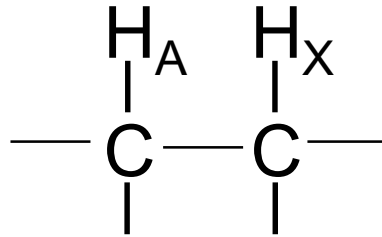
Ogni H risente dell'orientazione parallela o antiparallela rispetto a B_0 degli spin degli H adiacenti

1. Sistema AX



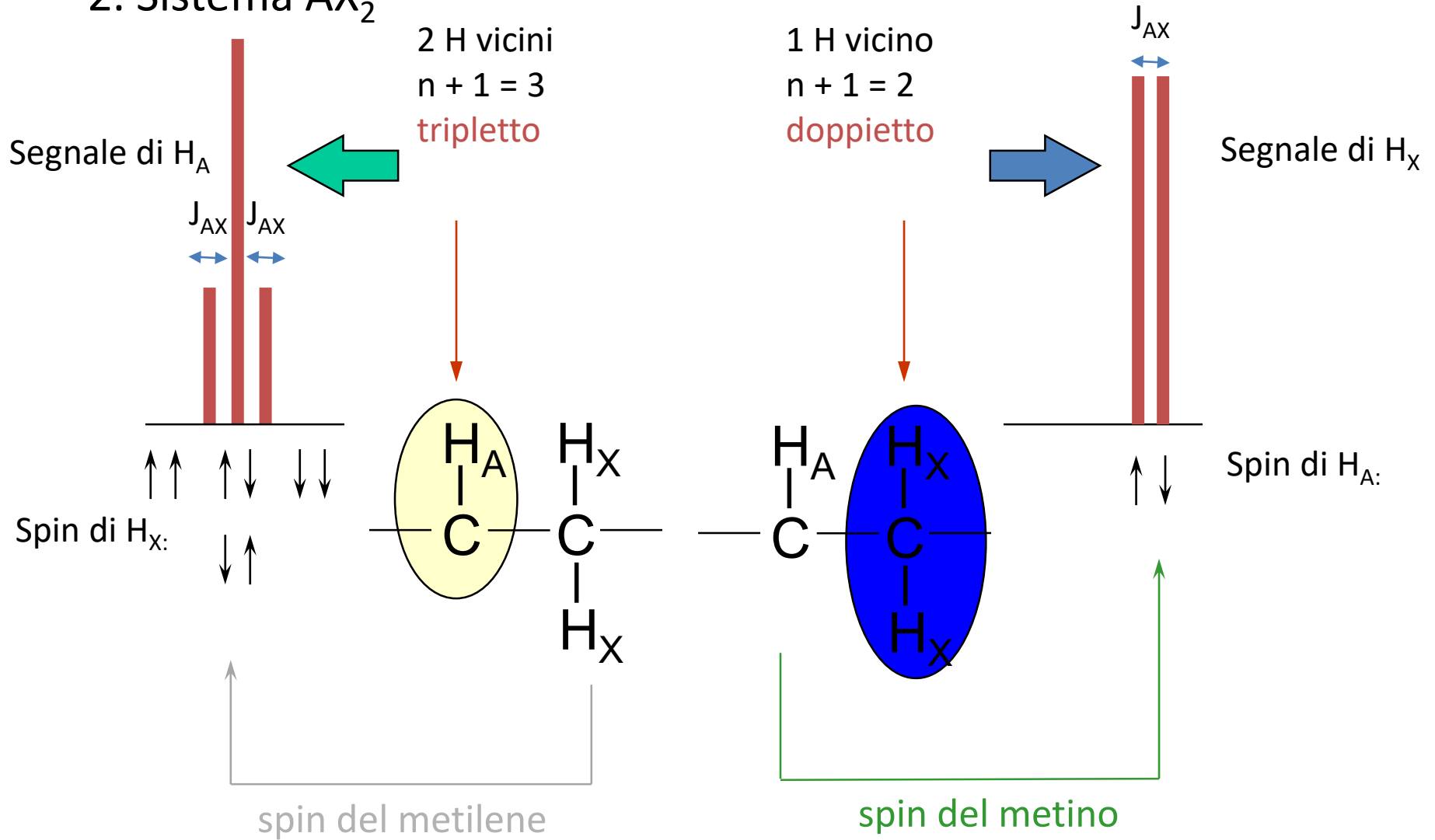
ACCOPPIAMENTO DI SPIN E REGOLA N+1

1. Sistema AX



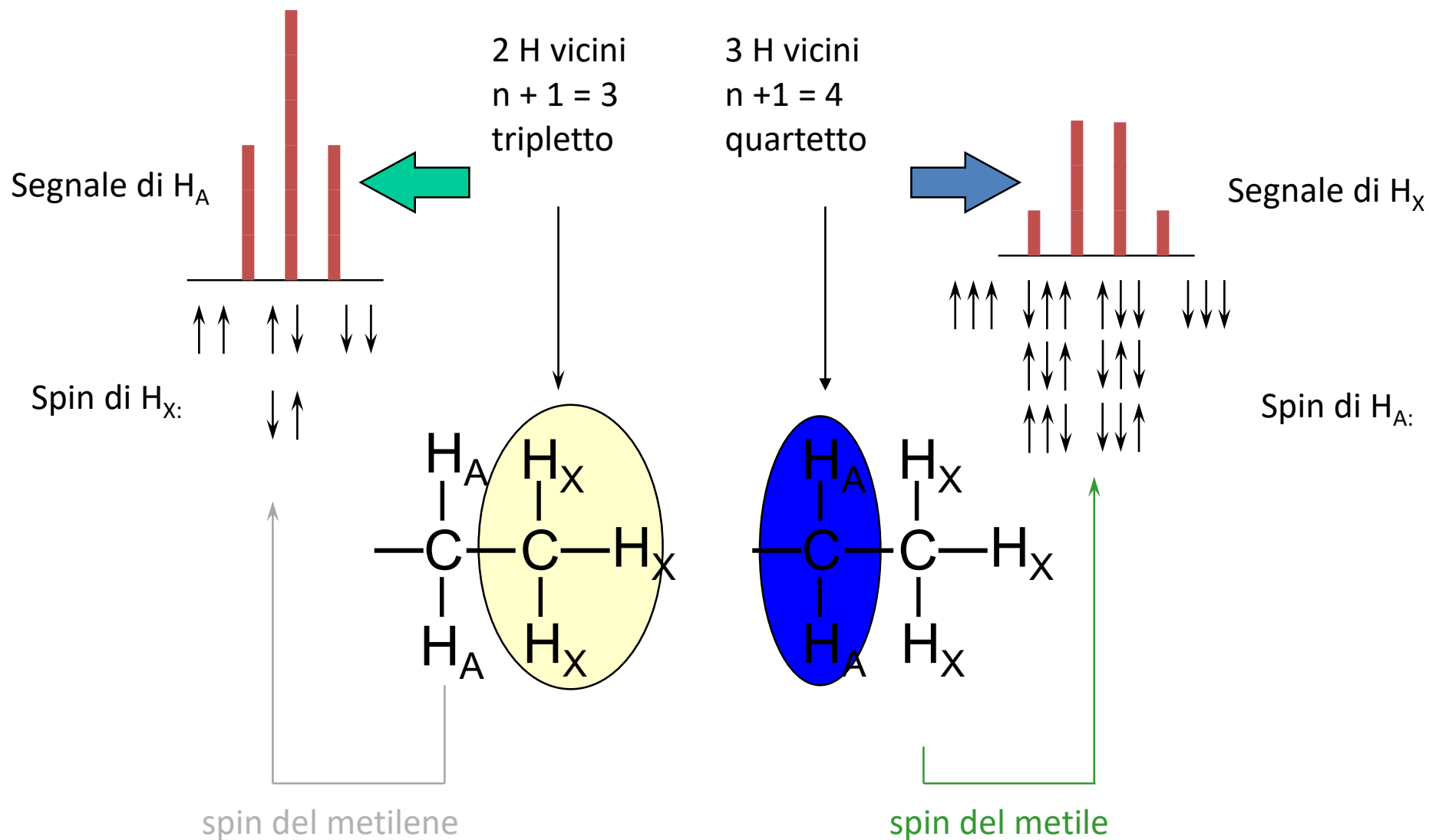
ACCOPPIAMENTO E REGOLA N+1

2. Sistema AX_2



ACCOPPIAMENTO DI SPIN E REGOLA N+1

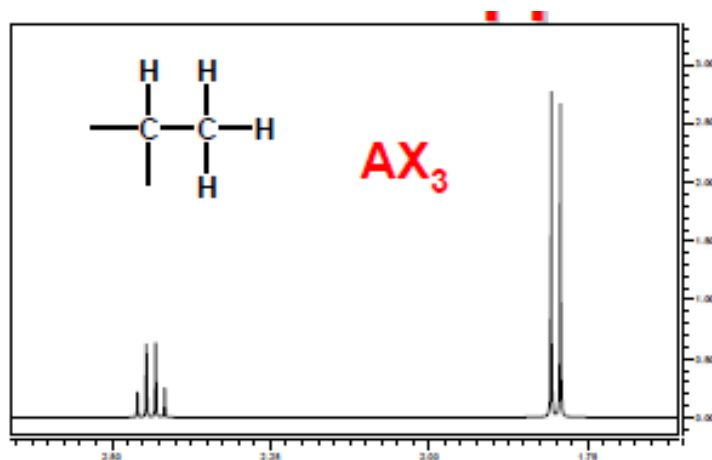
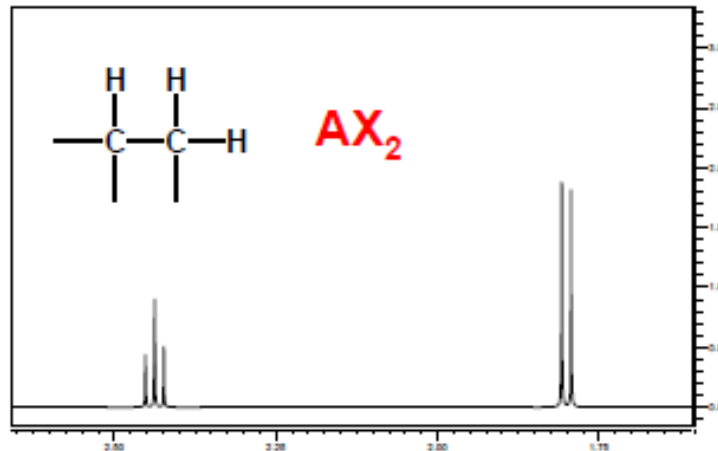
3. Sistema A_2X_3



ACCOPPIAMENTO DI SPIN E REGOLA N+1

La regola di molteplicità $N + 1$ vale per nuclei che accoppiano debolmente (1° ordine) con N nuclei **equivalenti** aventi $I = \frac{1}{2}$

Accoppiare con N nuclei equivalenti significa accoppiare con la stessa J



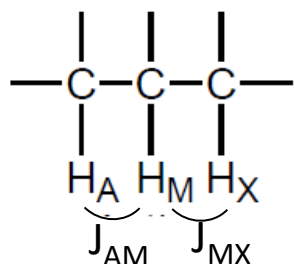
Accoppiamento di spin

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

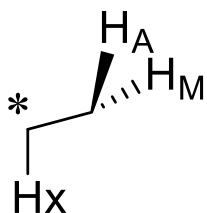
Per nuclei con $I = \frac{1}{2}$:

3. Quando il sistema è del primo ordine ma il nucleo in osservazione accoppia con gli altri con diverse costanti di accoppiamento.
4. Quando non c'è equivalenza chimica in un set di protoni legato allo stesso atomo di carbonio (es. Protoni diastereotopici)



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

Esempio: sistemi AMX



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