

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}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 ^1H l'intervallo di frequenze è di **200 ppm**, per ^1H in sostanze **diamagnetiche** è di **10 ppm!!**

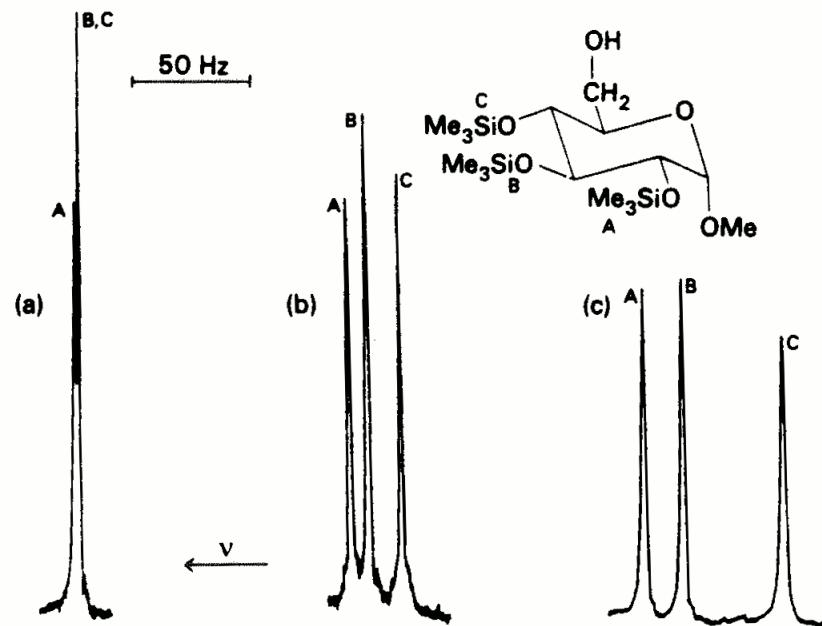
Questo deriva dall'interazione tra il momento magnetico dell'elettrone e il momento magnetico nucleare, è analoga all'interazione tra due momenti magnetici nucleari.

I reagenti di shift

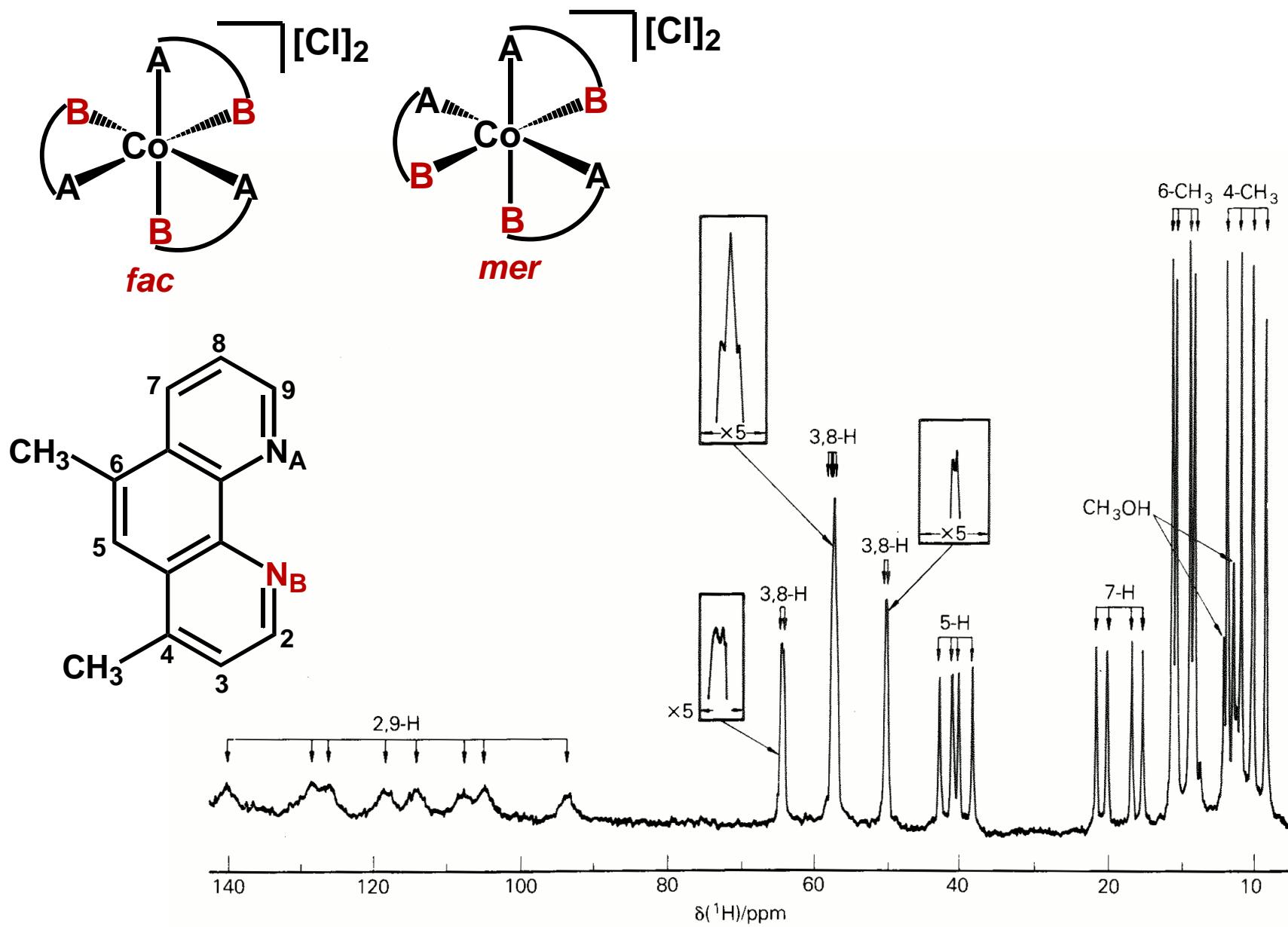
Le sostanze paramagnetiche che danno grandi variazioni di chemical shift **senza** dare allargamento di riga vengono utilizzate per semplificare spettri NMR complessi attraverso una distribuzione dei segnali su un intervallo di frequenze più ampio.

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

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



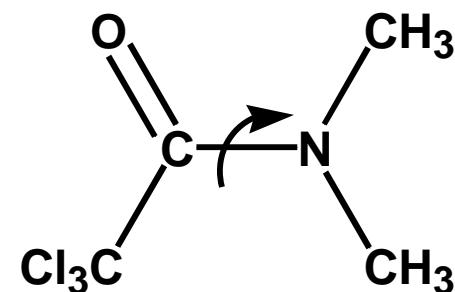
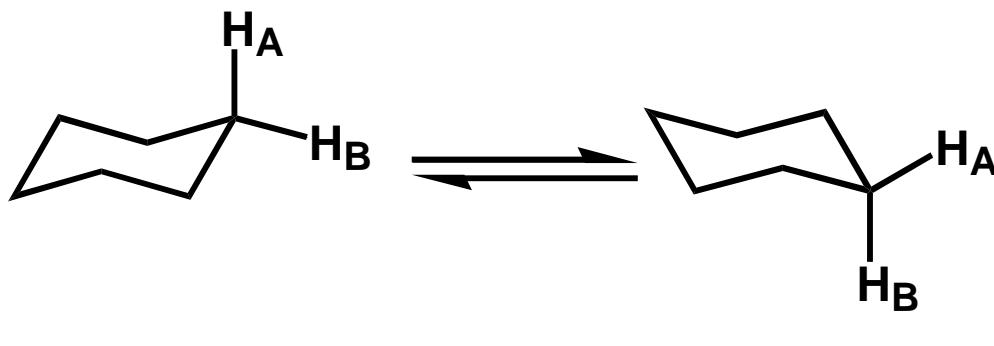
Spettro ^1H NMR di $[\text{Co}(4,6\text{-Me}_2\text{-phen})_3][\text{Cl}]_2$ in metanolo



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

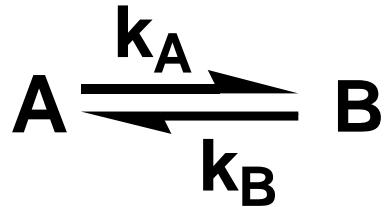


Scambio chimico intermolecolare



Lo scambio chimico

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



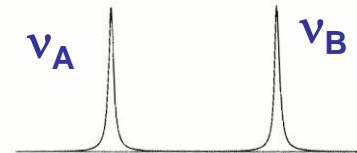
$$p_a = p_b = 0.50$$

$$\nu_i = p_a \nu_a + p_b \nu_b$$

Temperatura di coalescenza

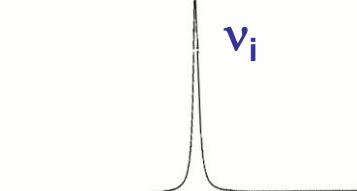
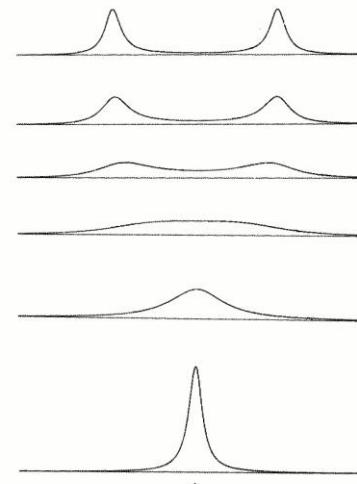
Temp. 1 < Temp. 2

Temp. 2



Temp. 1

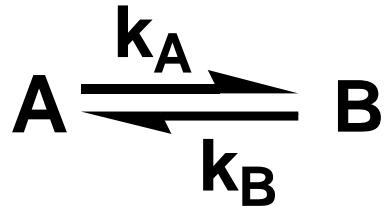
Scambio lento



Scambio veloce

Lo scambio chimico

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



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

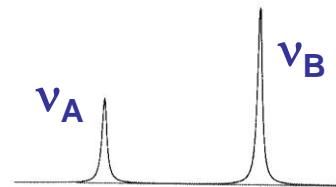
$$\nu_i = p_a \nu_a + p_b \nu_b$$

Temperatura di coalescenza

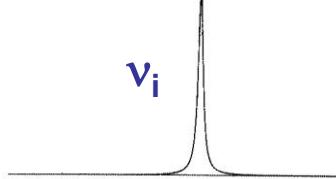
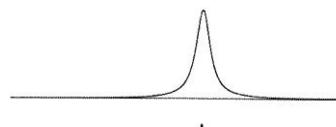
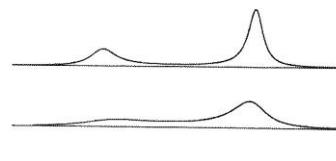
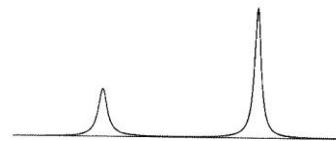
Temp. 1 < Temp. 2

Temp. 2

Temp. 1



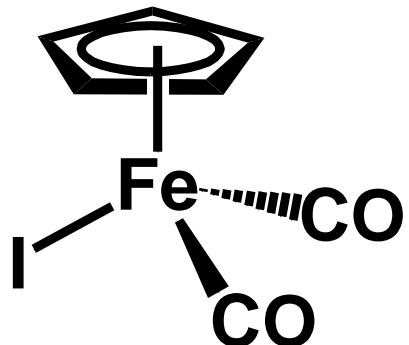
Scambio lento



Scambio veloce

Alcuni esempi di sistemi in scambio

Scambio per rotazione

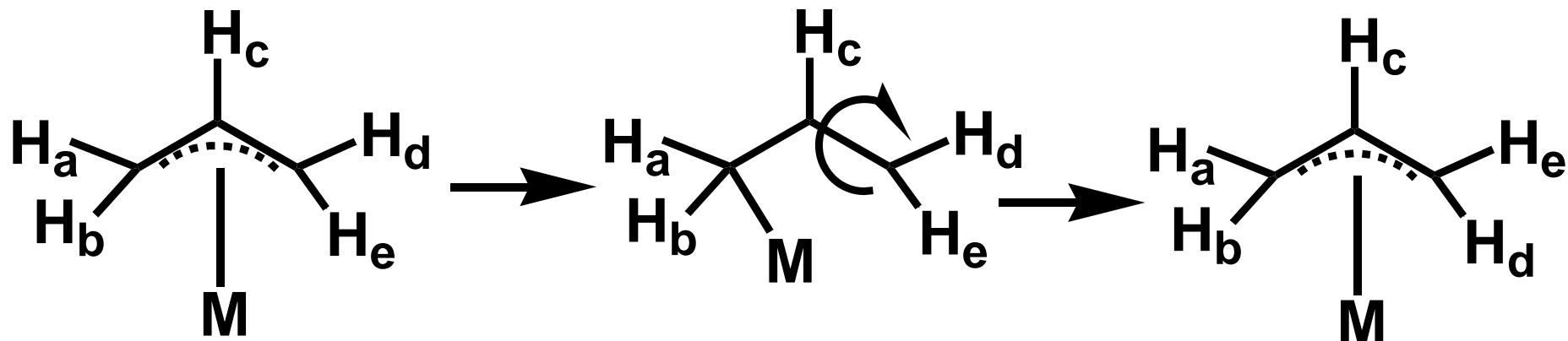


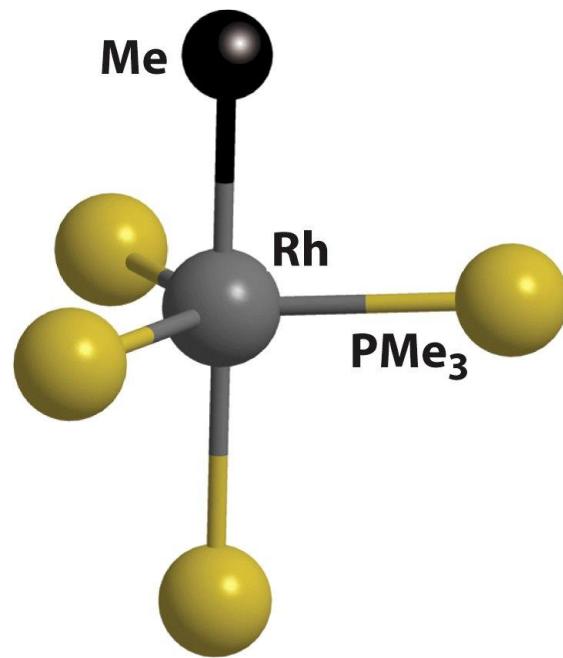
^1H NMR: 1 singoletto a 5.03 ppm

^{13}C NMR: 1 singoletto a 84.2 ppm

1 singoletto a 212.7 ppm

Scambio per cambiamenti nel modo di legame

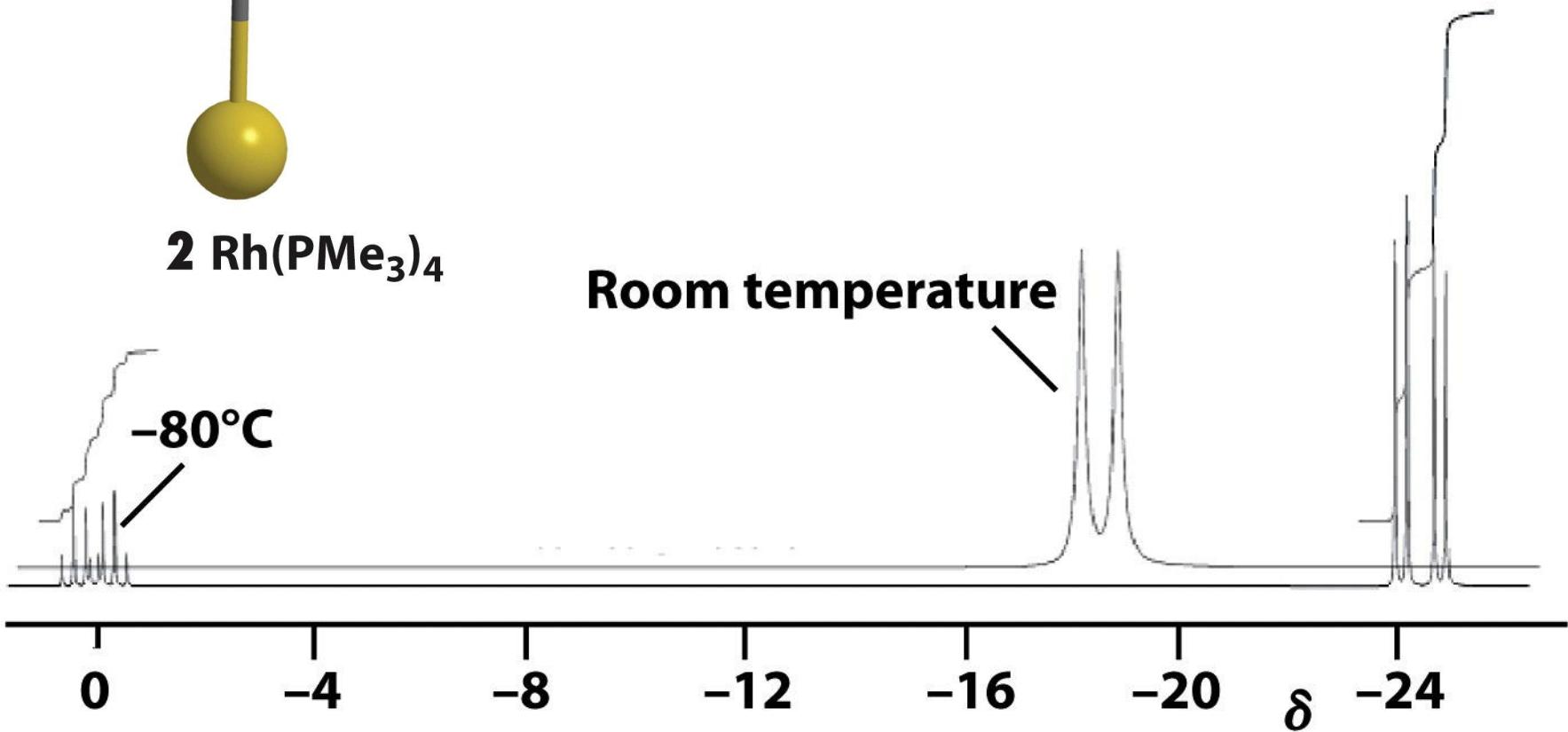




2 Rh(PMe₃)₄

Room temperature

-80°C



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

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

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

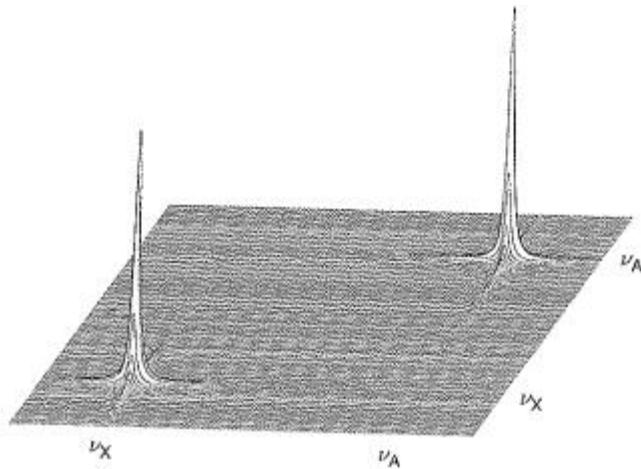
Quindi per ogni ν_2 si fa la FT in funzione di t_1

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

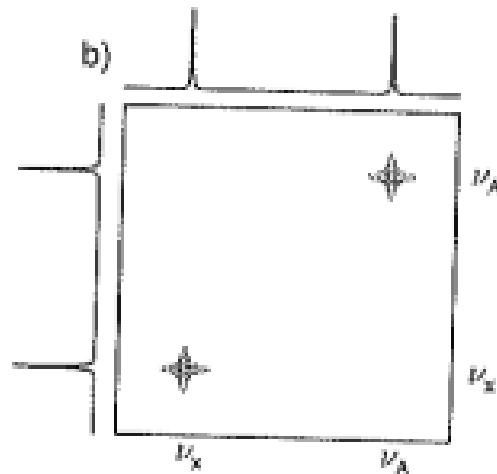
Si ottiene uno spettro bidimensionale in funzione di due frequenze.

Spettroscopia NMR bidimensionale: rappresentazione degli spettri

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



Equivalent representation
a contorni.



Spettroscopia NMR bidimensionale: cenni

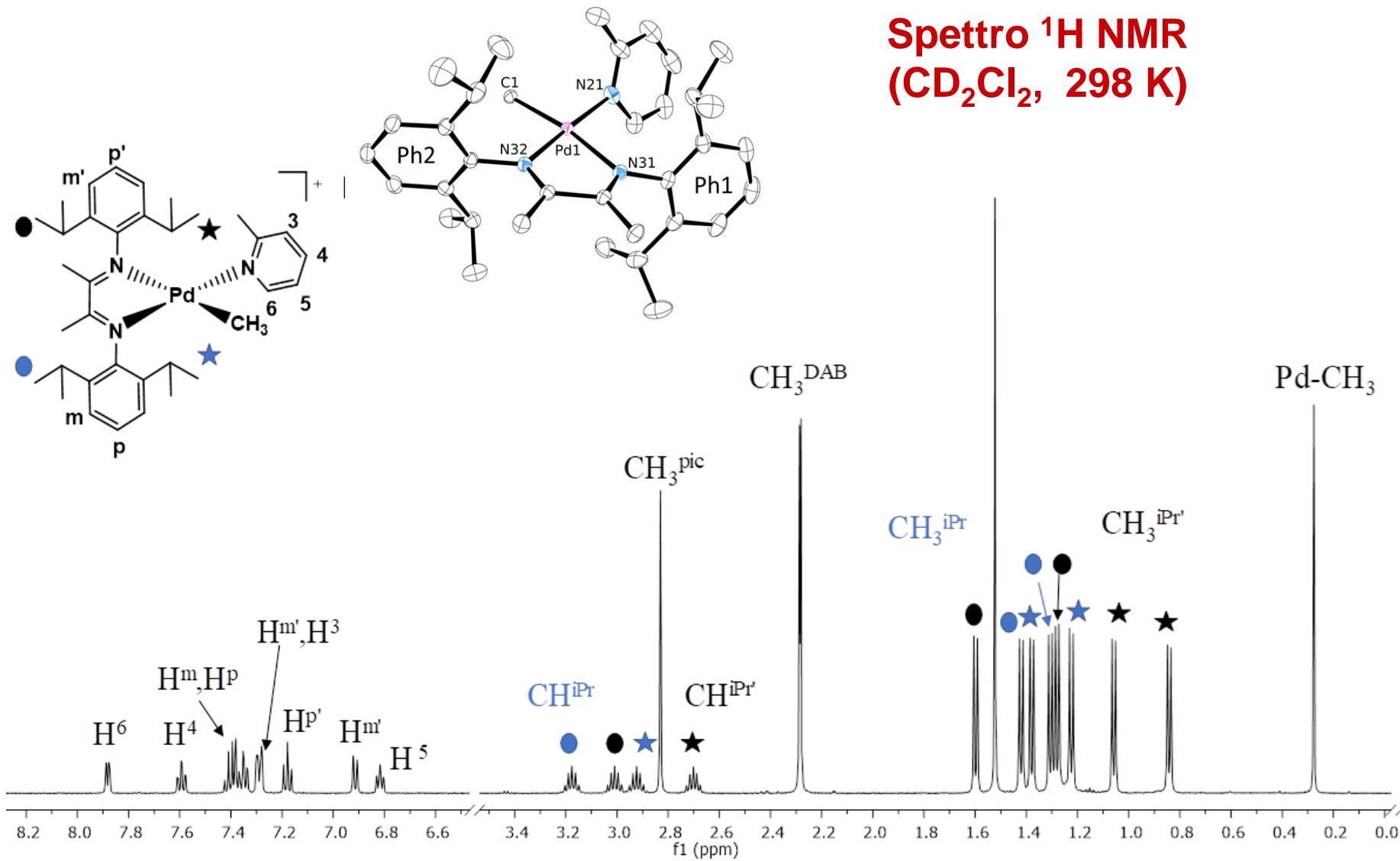
Gli spettri **bidimensionali** possono essere:

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

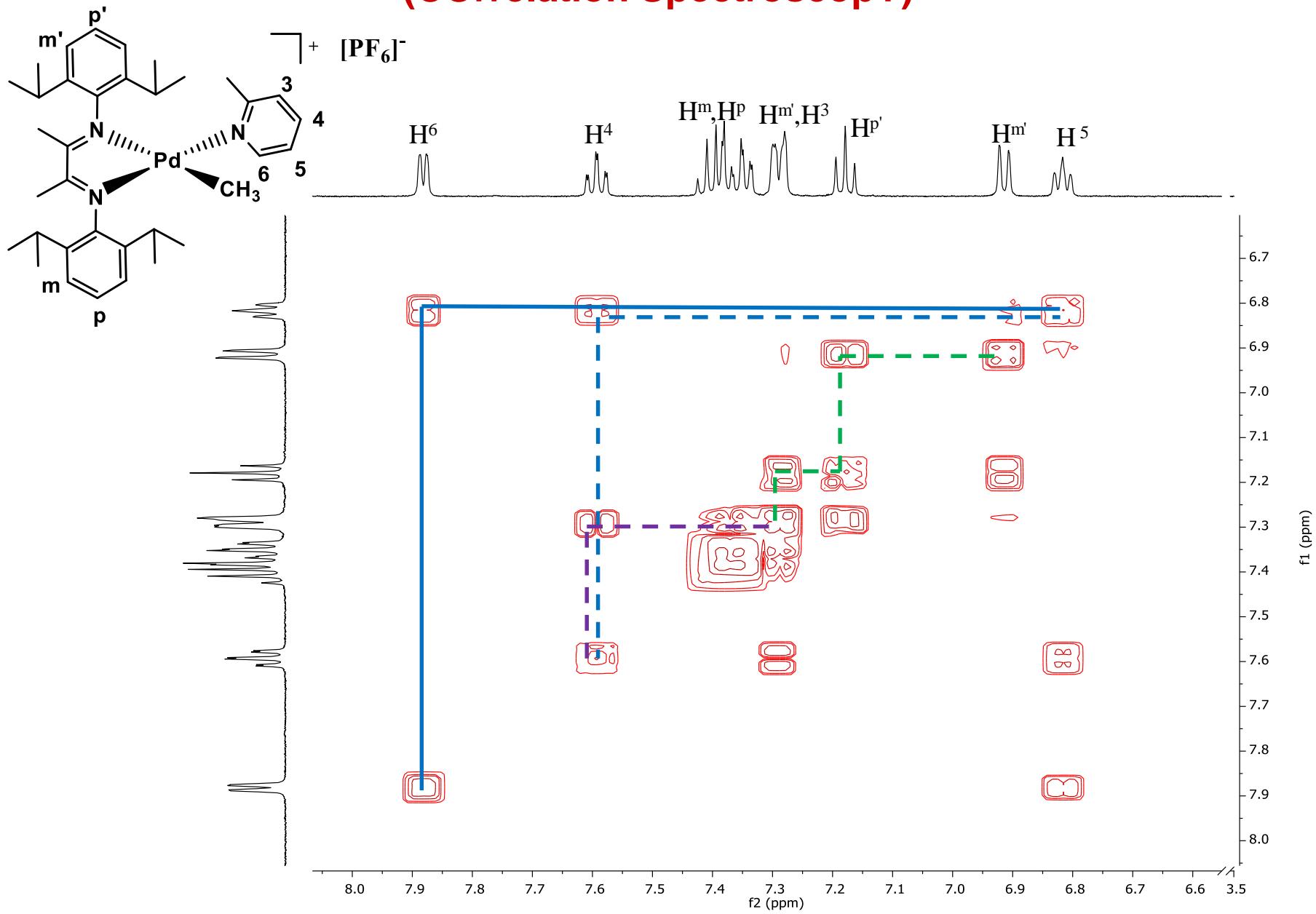
Eteronucleari: hanno la scala di frequenze di un isotopo su una dimensione e di un isotopo diverso sull'altra.

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 (COrrelated SpectroscopY)**.

Spettro ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 298 K)



Spettro HH COSY (Correlation SpectroscopY)



Spettro HSQC (Heteronuclear Single Quantum Correlation)

