

Conseguenze del principio di indeterminazione in sistemi coinvolgenti processi cinetici:

- a) scambio chimico;
- b) rotazioni impedito attorno a legami;
- c) tautomerie;
- d) inversioni di spin

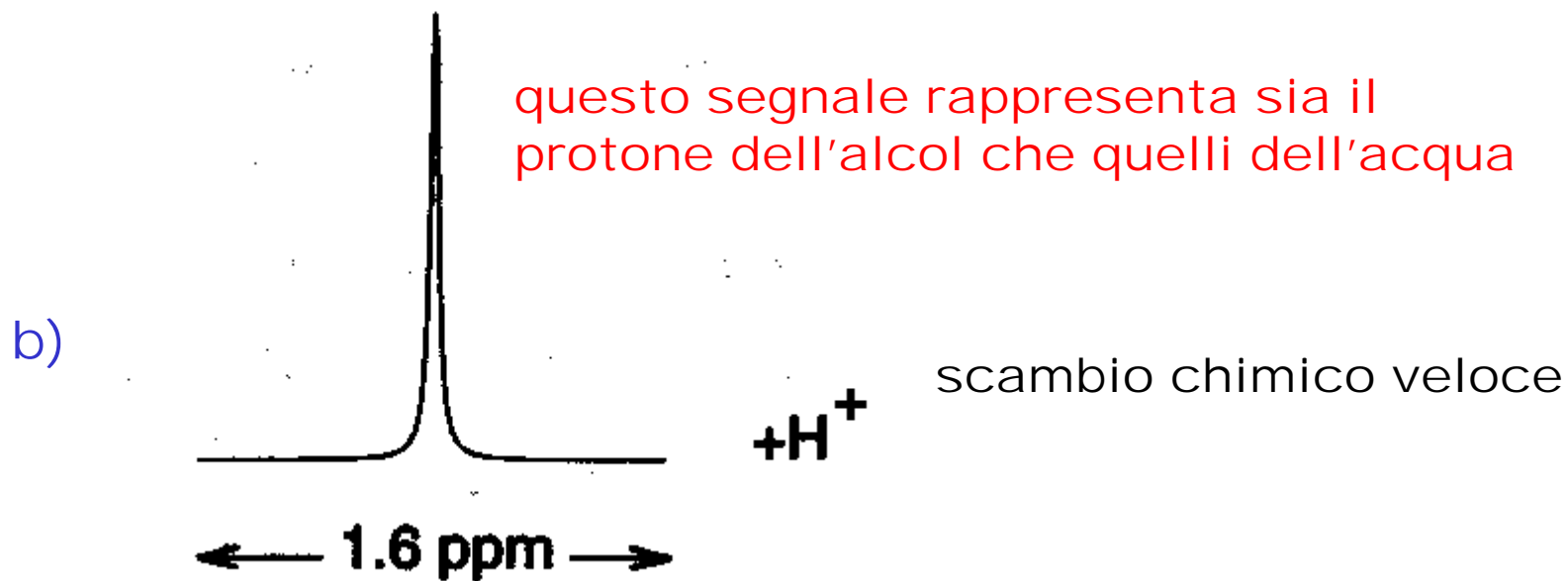
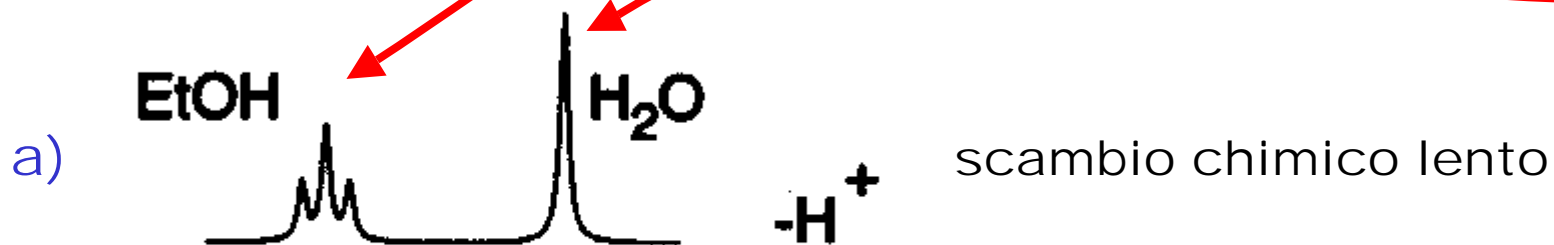
$$\Delta\omega \times \Delta t \approx \frac{1}{2\pi}$$

se i processi cinetici **a)-c)** richiedono Δt grandi allora il $\Delta\omega$ sarà piccolo: ciò vuol dire precisione nel determinare il chemical shift. Se però Δt è molto piccolo allora $\Delta\omega$ sarà grande al punto di non poter differenziare chemical shift anche molto diversi.

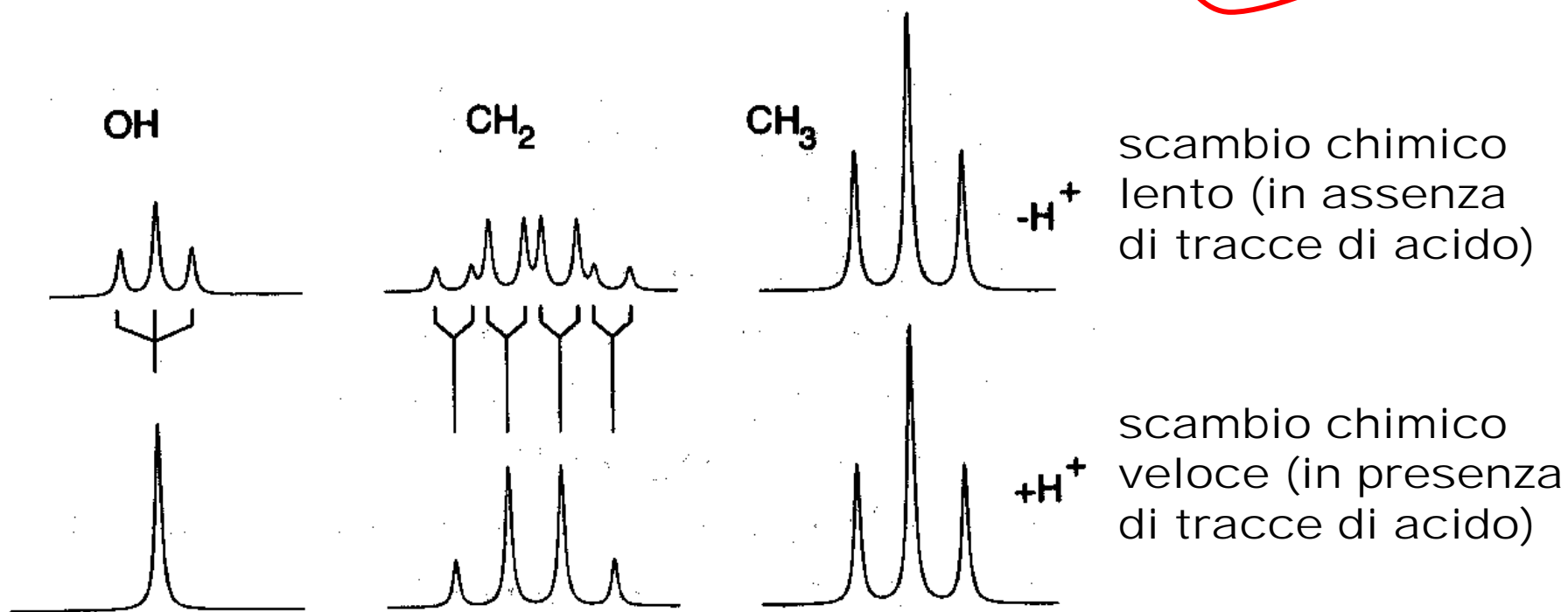
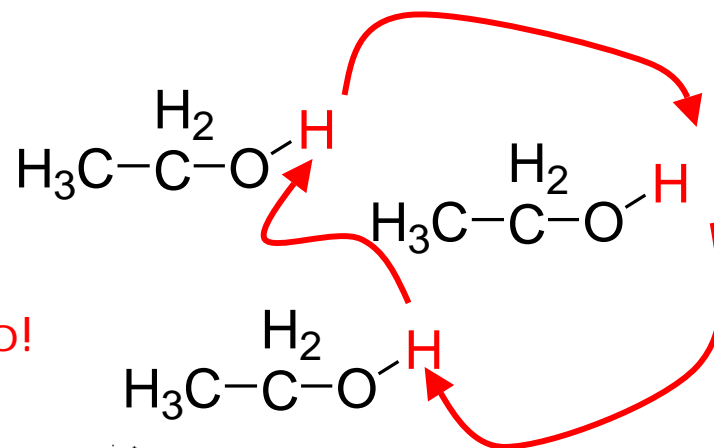
rappresenta la cinetica del processo:
se è grande il processo è lento

rappresenta la precisione di determinazione della frequenza di risonanza; tanto più è piccola tanto più è precisa

a) scambio chimico

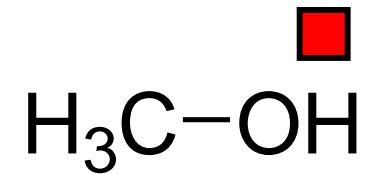
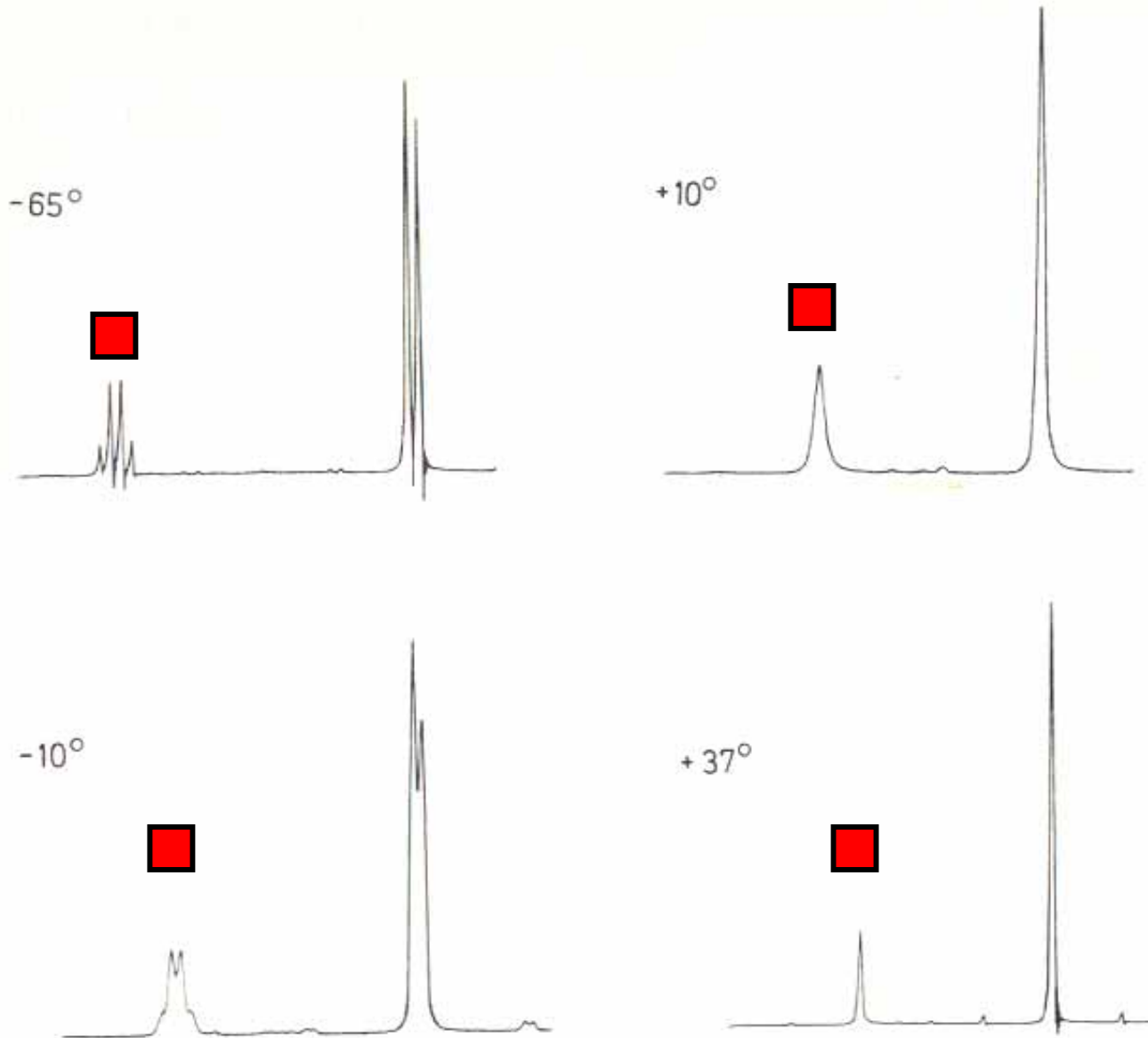
miscela di $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ e H_2O 

ci sono conseguenze anche
sulle costanti di accoppiamento!



Quale sarà la molteplicità del CH₂ dell'etanolo nel caso b) della pagina precedente?

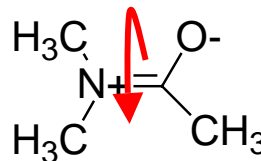
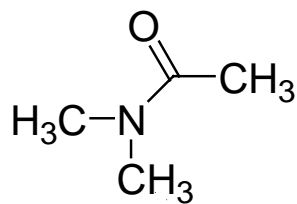
La velocità di scambio dipende anche dalla temperatura



Altri parametri che influenzano la velocità di scambio:

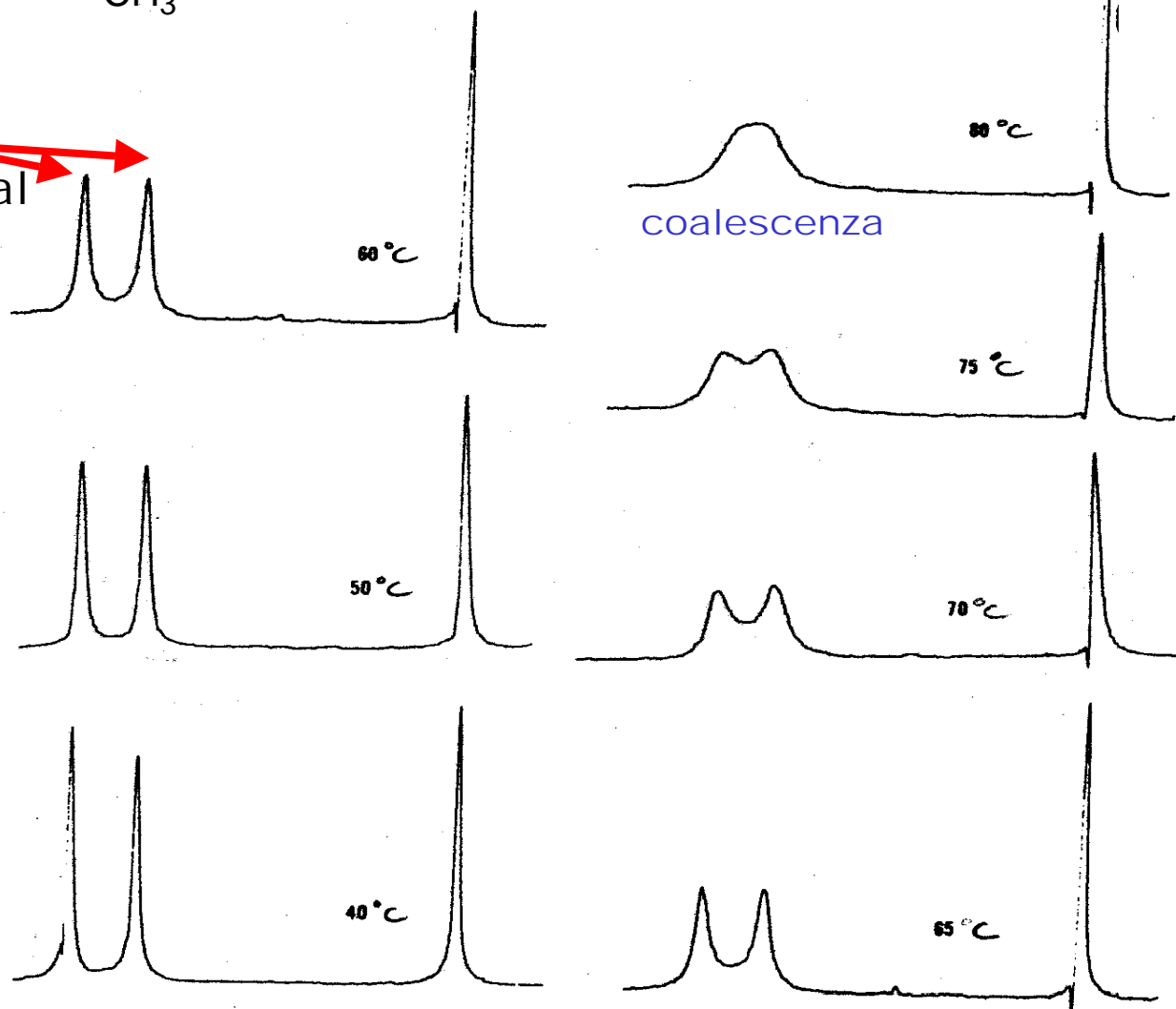
- concentrazione (legami ad H rallentano lo scambio)
- solvente (solventi non protici che formano legami ad H rallentano lo scambio)

b) rotazioni impeditate attorno a legami

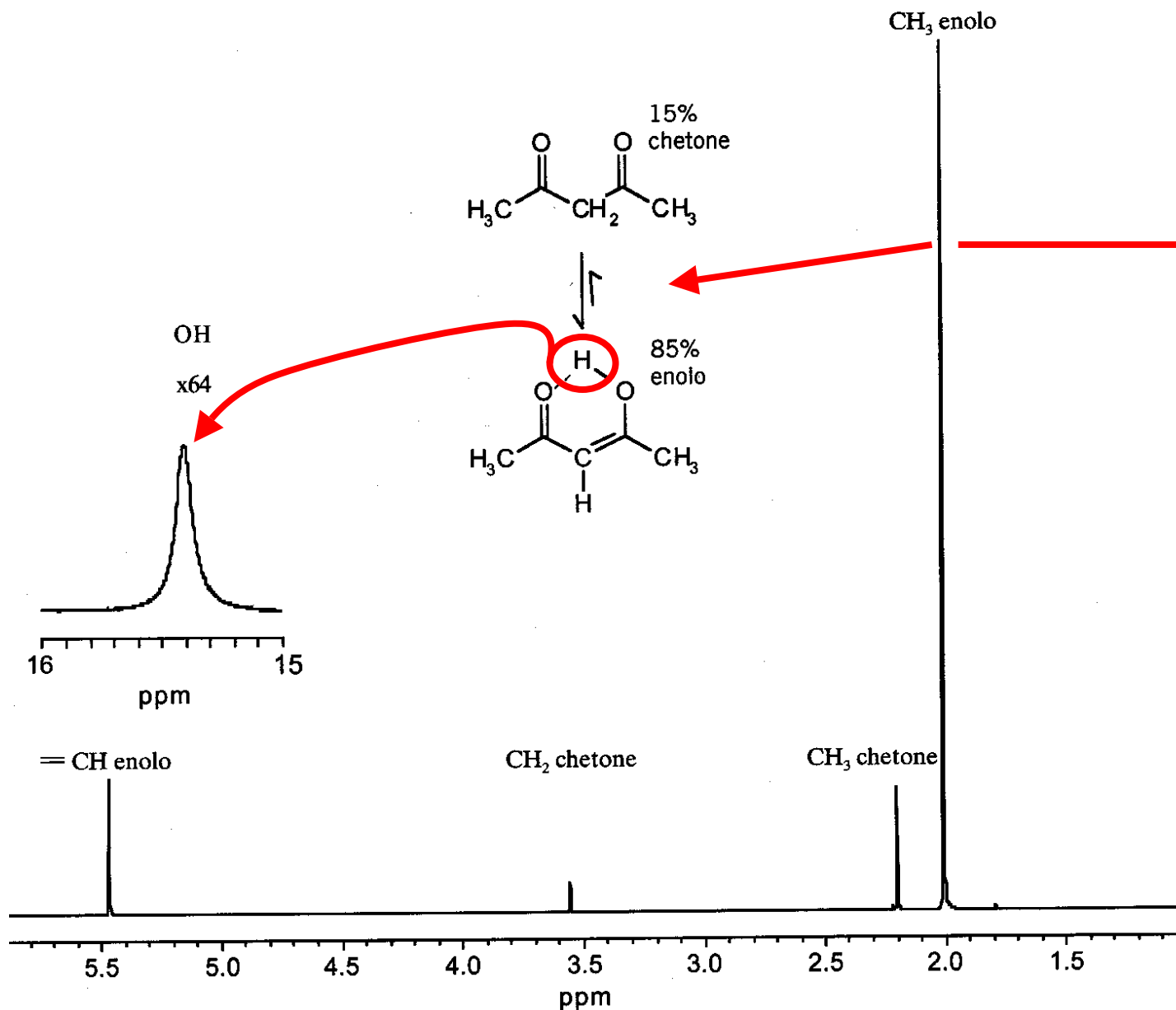


rotazione lenta:
parziale carattere
di doppio legame

i due metili
hanno chemical
shift diverso



c) tautomerie

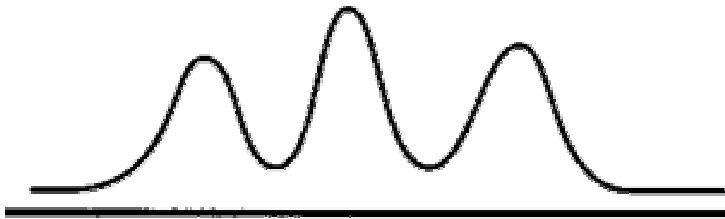


la conversione dell'uno nell'altro è lenta nella scala dei tempi dell'NMR

d) inversioni di spin

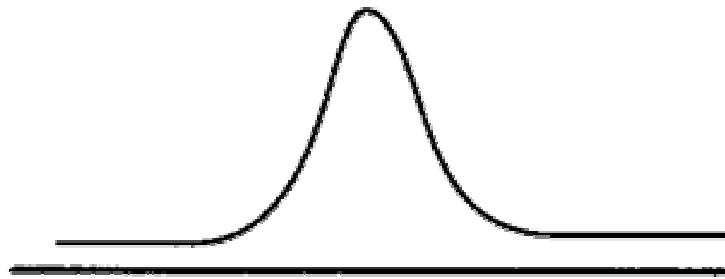
H-N

Molteplicità osservata

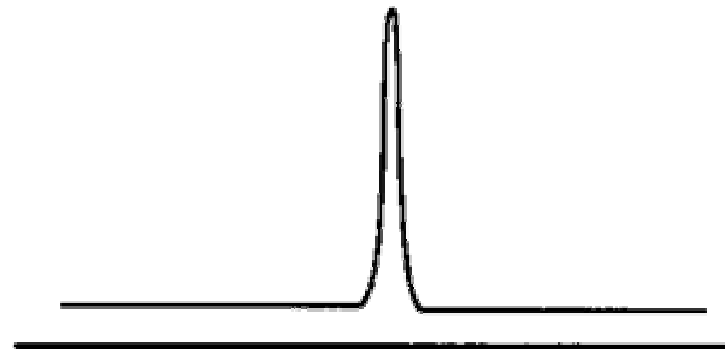


Il nucleo ^{14}N presenta in seguito al suo momento di quadrupolo una veloce interconversione di spin

La velocità di interconversione tra gli stati di spin di ^{14}N è lenta in confronto a J_{NH}



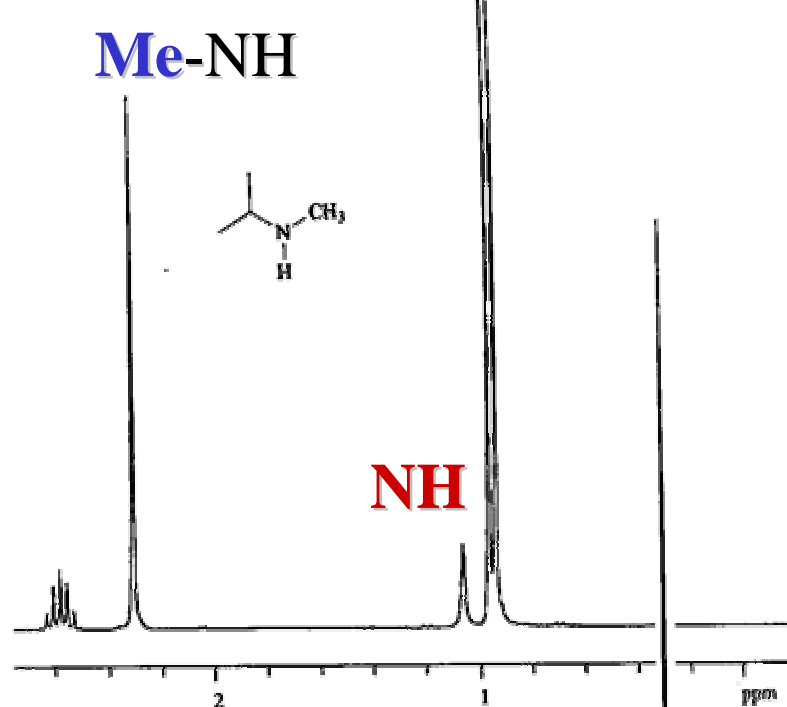
La velocità di interconversione tra gli stati di spin di ^{14}N è relativamente veloce in confronto a J_{NH}



La velocità di interconversione tra gli stati di spin di ^{14}N è molto veloce in confronto a J_{NH}

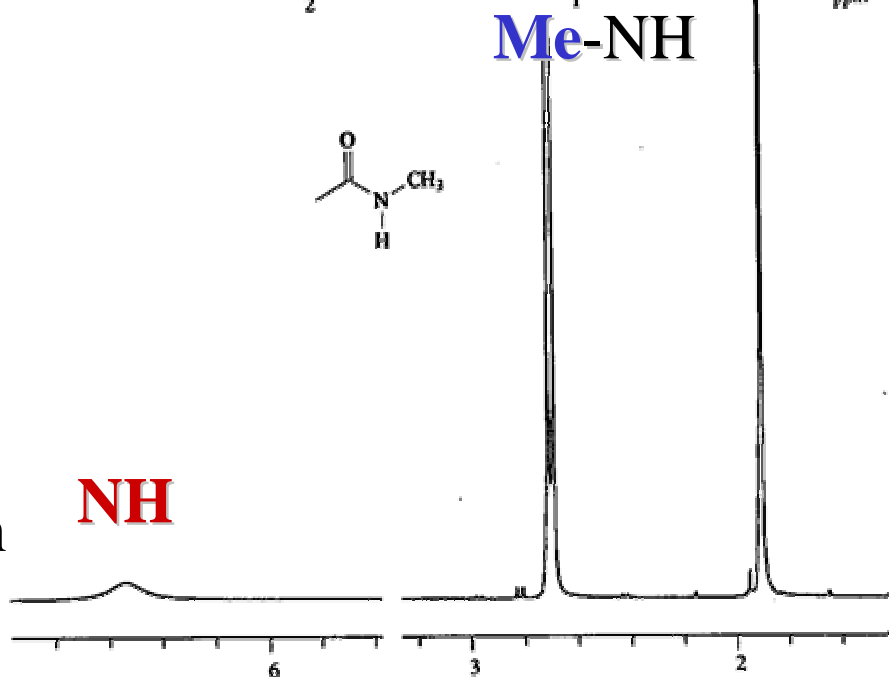
Ammine

Scambio chimico veloce,
Interconversione di spin
di ^{14}N veloce

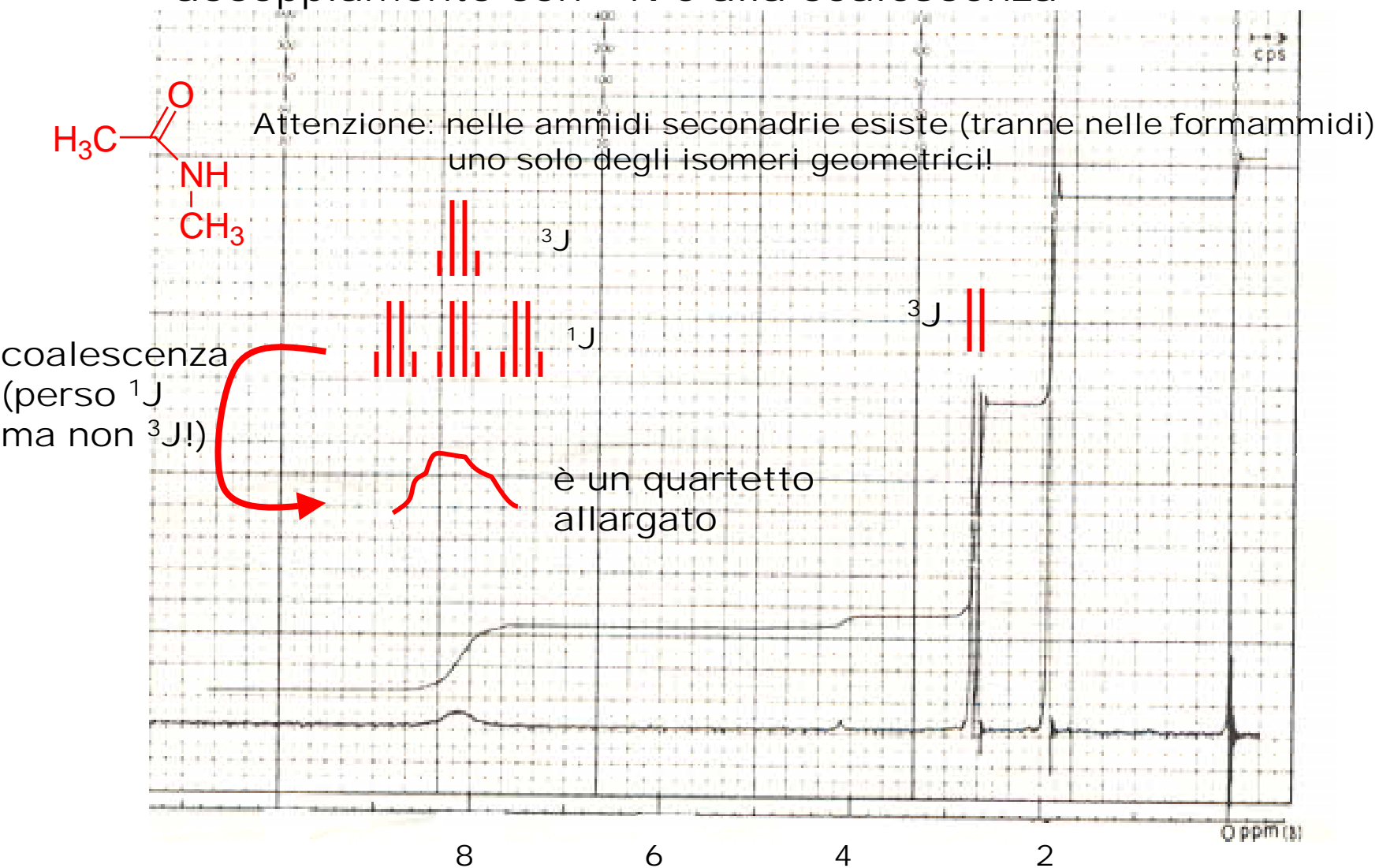


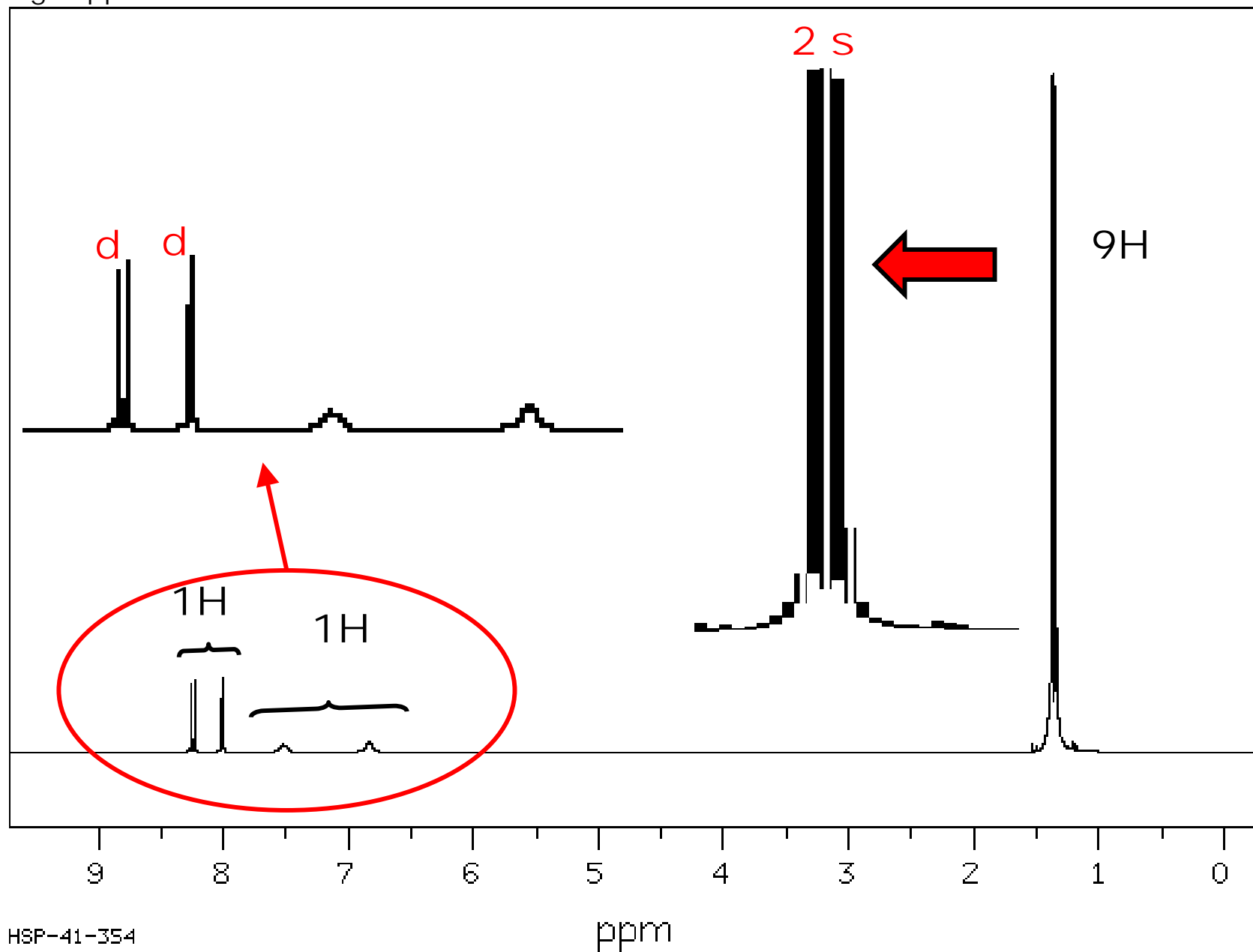
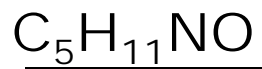
Ammidi

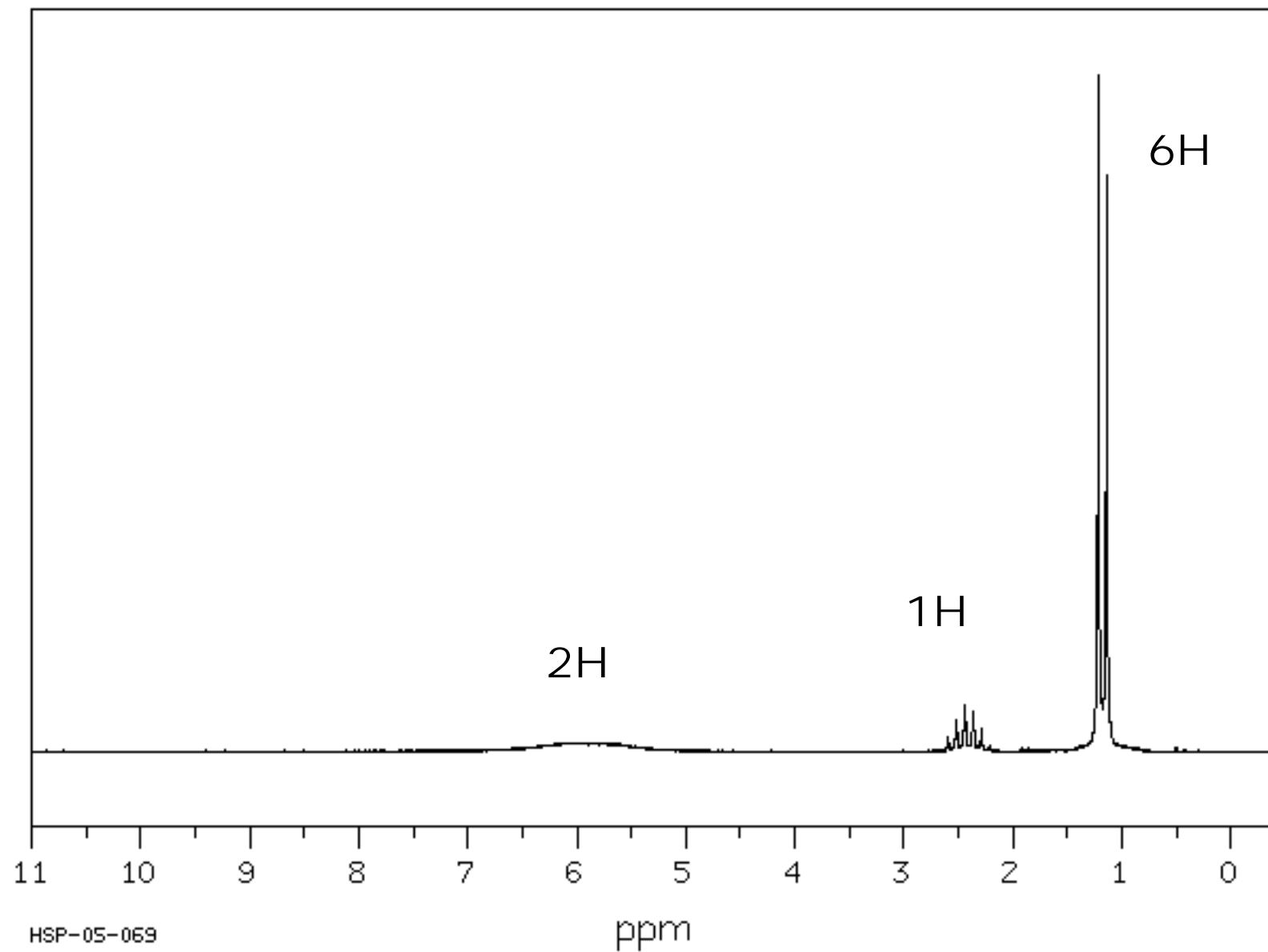
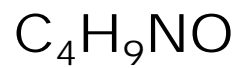
Scambio chimico lento
Interconversione di spin
di ^{14}N moderatamente
veloce

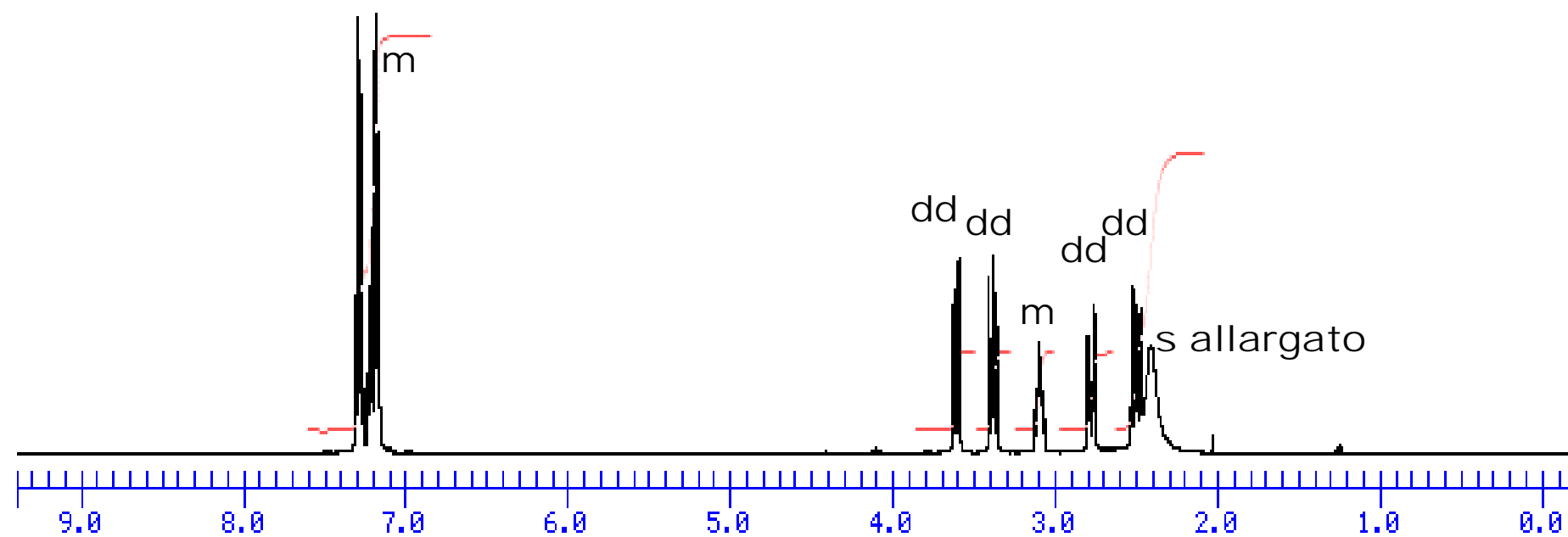
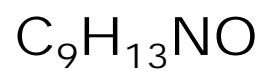


Nel caso delle ammidi la velocità di interconversione di spin di ^{14}N è tale per cui il multipletto dovuto all'accoppiamento con ^{14}N è alla coalescenza





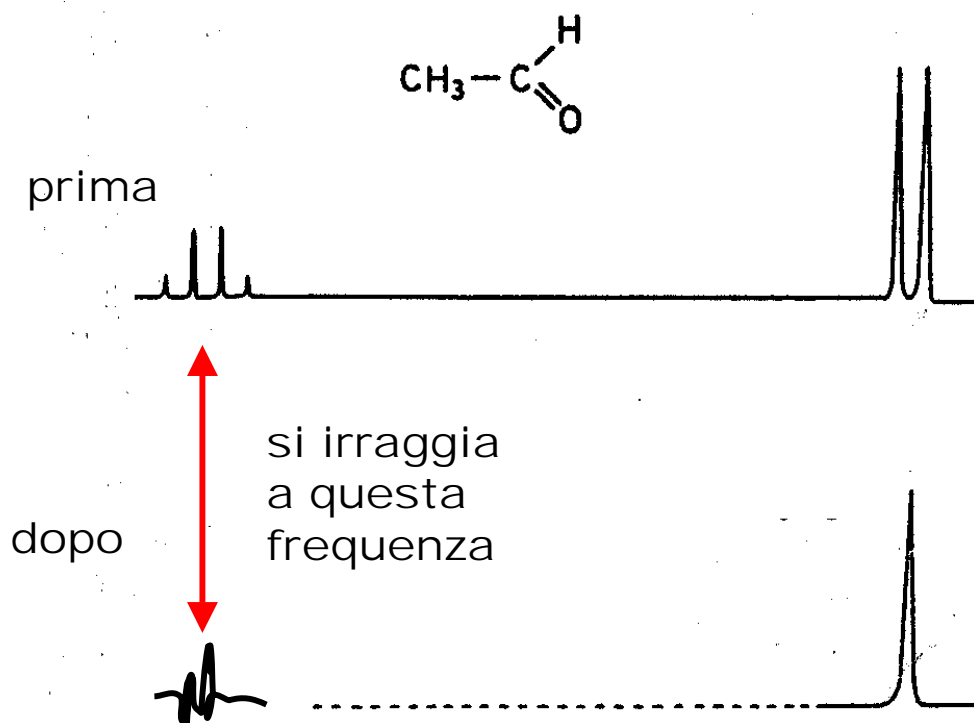




Doppia risonanza - disaccoppiamento

Un caso speciale di accelerazione della interconversione di spin è rappresentato da un **esperimento di doppia risonanza**; in un esperimento di doppia risonanza il segnale di un gruppo di protoni viene irraggiato con una frequenza (molto intensa) uguale a quella di risonanza di quel gruppo di protoni.

Il risultato è che **il segnale di quel gruppo di protoni scompare** (sostituito da una linea o un disturbo di frequenza) come pure **si eliminano tutte le costanti di accoppiamento che lo coinvolgevano**



In seguito all'irraggiamento il nucleo comincia ad invertire molto velocemente il suo spin: i nuclei che accoppiano con lui "sentono" la media degli stati di spin

dopo:
non si vede più
la costante di
accoppiamento
con il CH_3

prima

