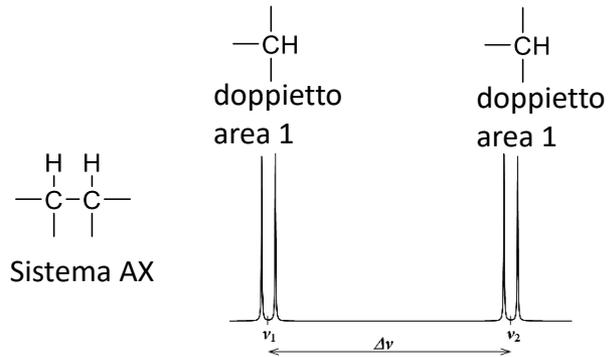
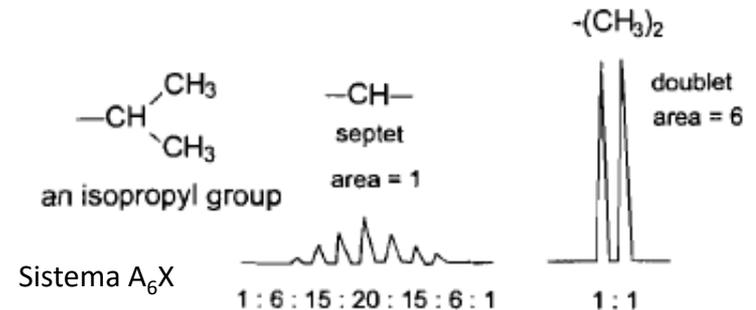
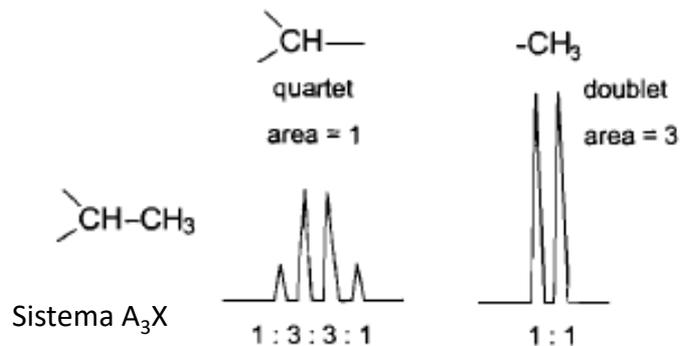
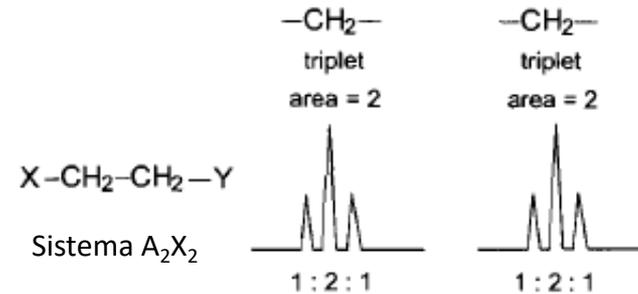
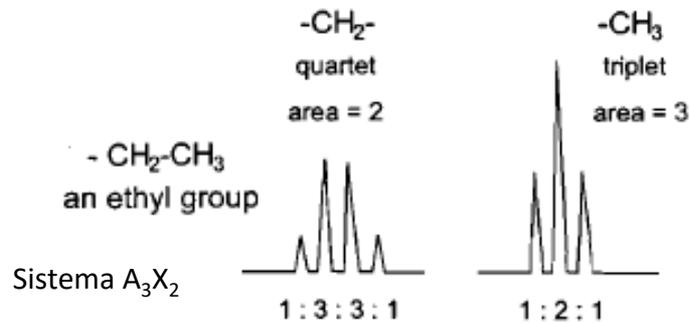


# **Multipletti del primo ordine (Multipletti di multipletti)**

# Multipletti del primo ordine con la stessa J



In tutti questi casi c'è una sola J !  
 La molteplicità segue la regola **N+1**

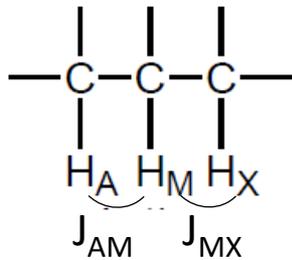


# Multipletti del primo ordine con J diverse

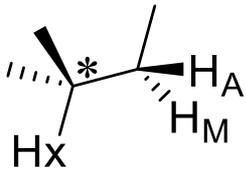
Nel caso di sistemi del 1° ordine la regola  $n + 1$  (nell' $^1\text{H}$ ) non è osservata nei seguenti casi:

1. Quando il nucleo in osservazione accoppia con gli altri con diverse costanti di accoppiamento.
2. Quando non c'è equivalenza magnetica in un set di protoni legato allo stesso atomo di carbonio (es. Protoni diastereotopici)

Esempio: sistemi AMX



Se  $J_{AM} \neq J_{MX}$  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!

- In questi casi i segnali sono **multipletti di multipletti**

# Multiplotti del primo ordine con J diverse

Si riconoscono perchè:

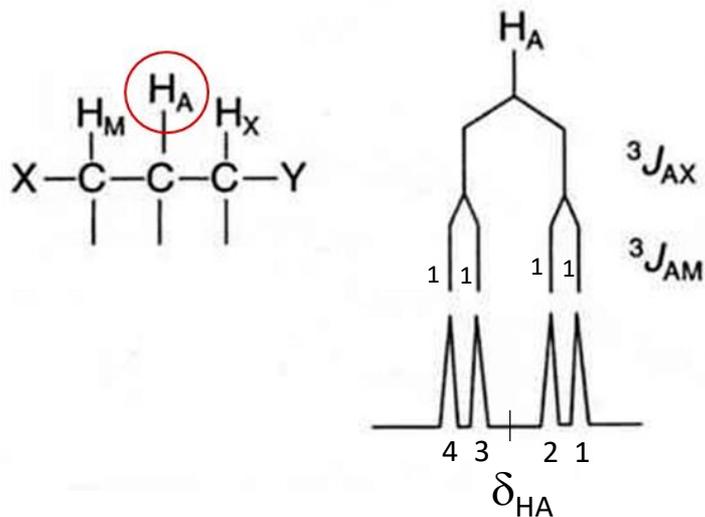
1. Sono centrosimmetrici rispetto al chemical shift del protone (o del gruppo di protoni) che generano il segnale

**Ma ATTENZIONE: non tutti i multiplotti centrosimmetrici sono del 1° ordine.**

2. Assegnando intensità 1 al picco più esterno, gli altri hanno intensità multipla secondo numeri interi (1x, 2x, 3x, 4x in altezza), per cui l'intensità totale è una potenza di 2 (2, 4, 8, 16, 32, etc).

3. Non ci sono linee più piccole di quelle esterne.

Il caso più semplice:



A accoppia con X ( $J_{AX}$ ) -> doppietto

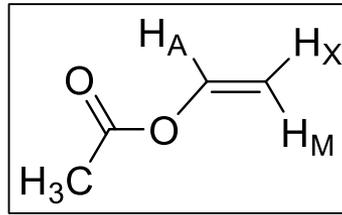
Ma A accoppia anche con M con  $J_{AM} \neq J_{AX}$

Le righe del doppietto si sdoppiano ulteriormente -> dd

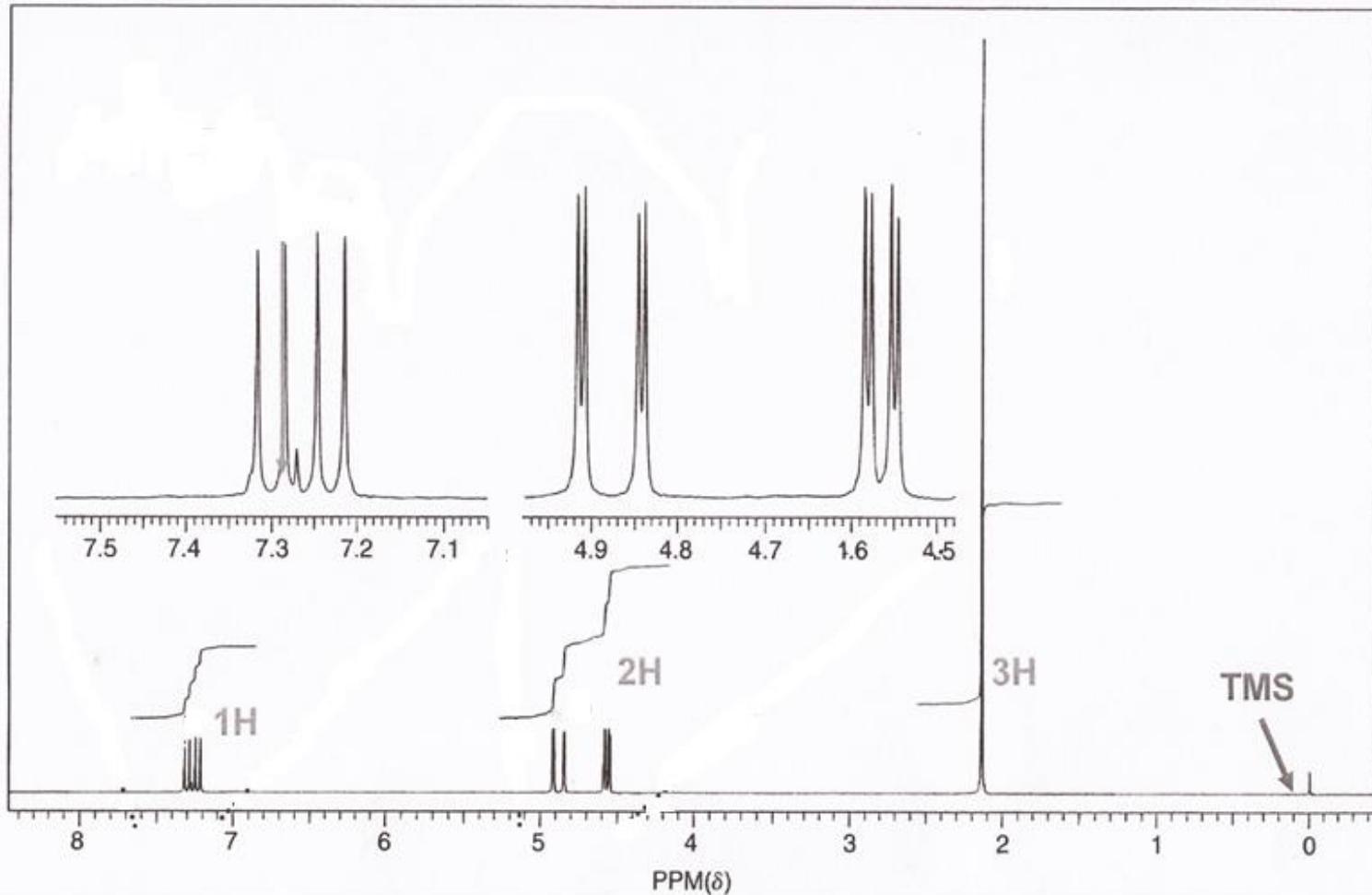
- Il centro corrisponde al chemical shift
- Numerando le righe da destra a sinistra:
- $J_{AM}$  è  $\nu_2 - \nu_1$  (Hz) che è uguale a  $\nu_4 - \nu_3$  (Hz)
- $J_{MX}$  è la distanza fra i centri dei doppietti che corrisponde a  $\nu_3 - \nu_1$  (Hz) o  $\nu_4 - \nu_2$  (Hz)

**Doppietto di doppietti (dd)**  
**(doppio doppietto)**

# Sistema AMX

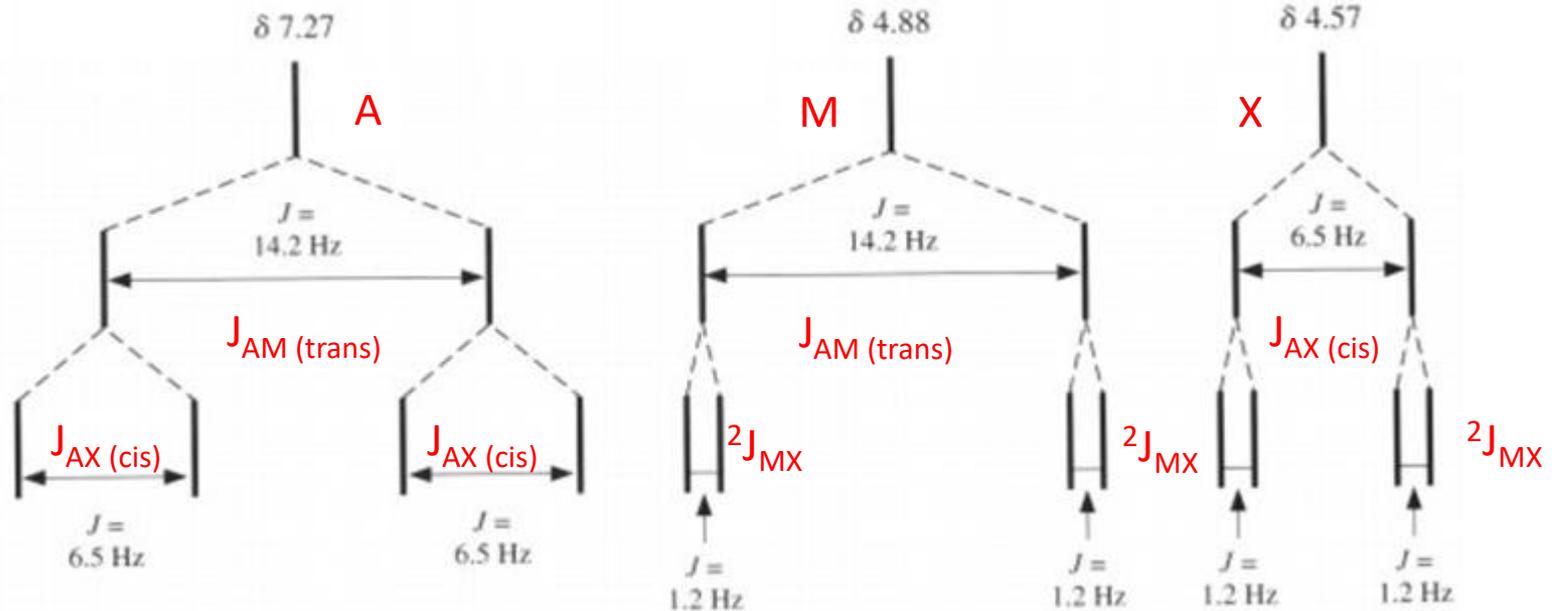
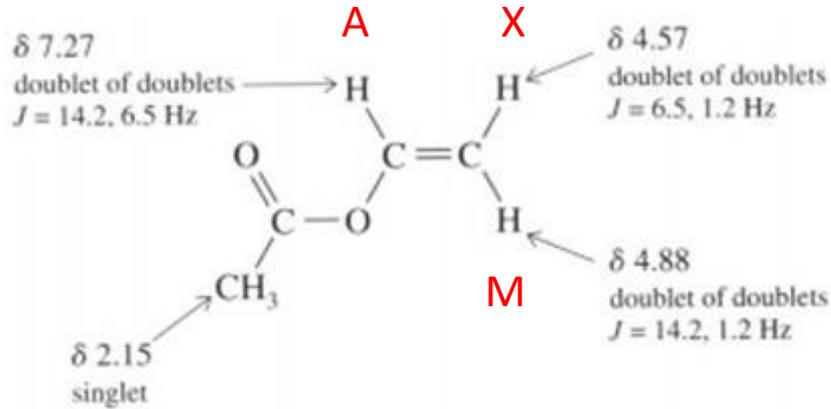


$^1\text{H}$  NMR dell' Acetato di Vinile in  $\text{CDCl}_3$  a 200MHz (4.7 T)

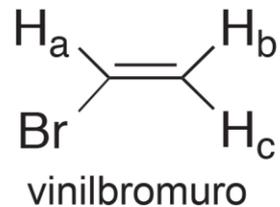


# Sistema AMX

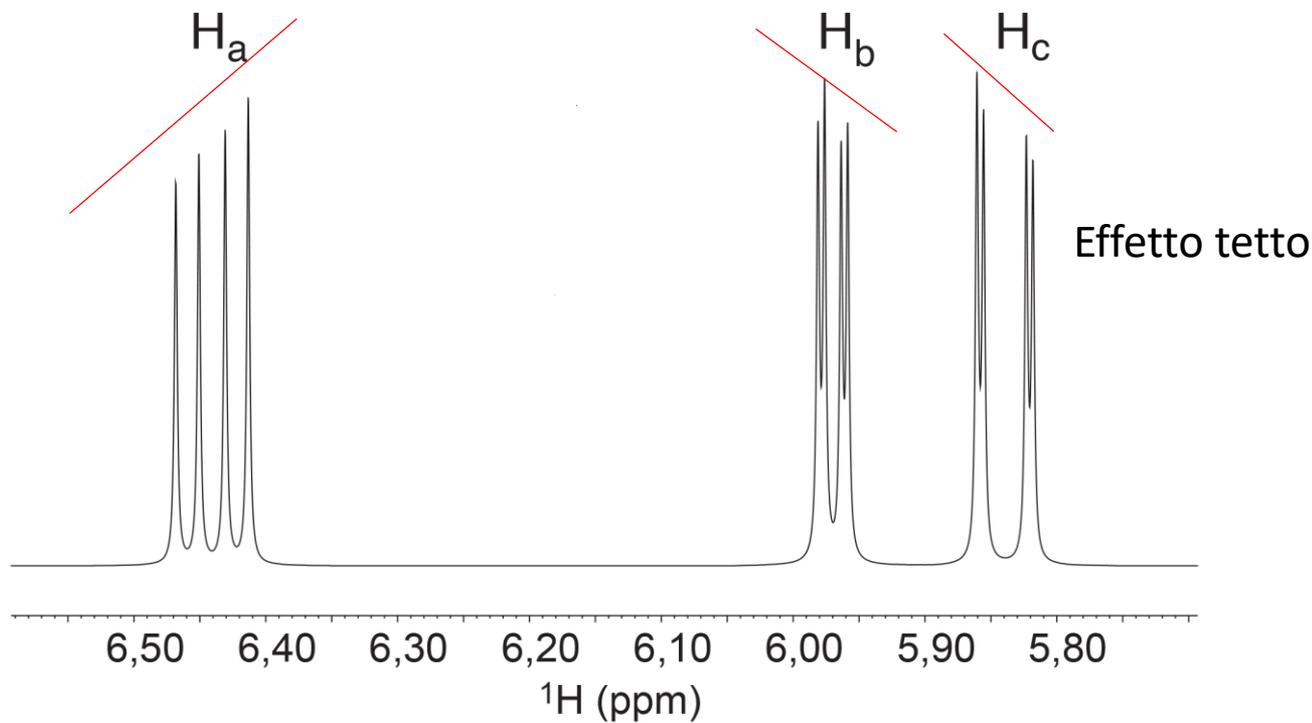
Si costruisce un diagramma ad albero partendo dai chemical shift.



# Sistema AMX -> ABX

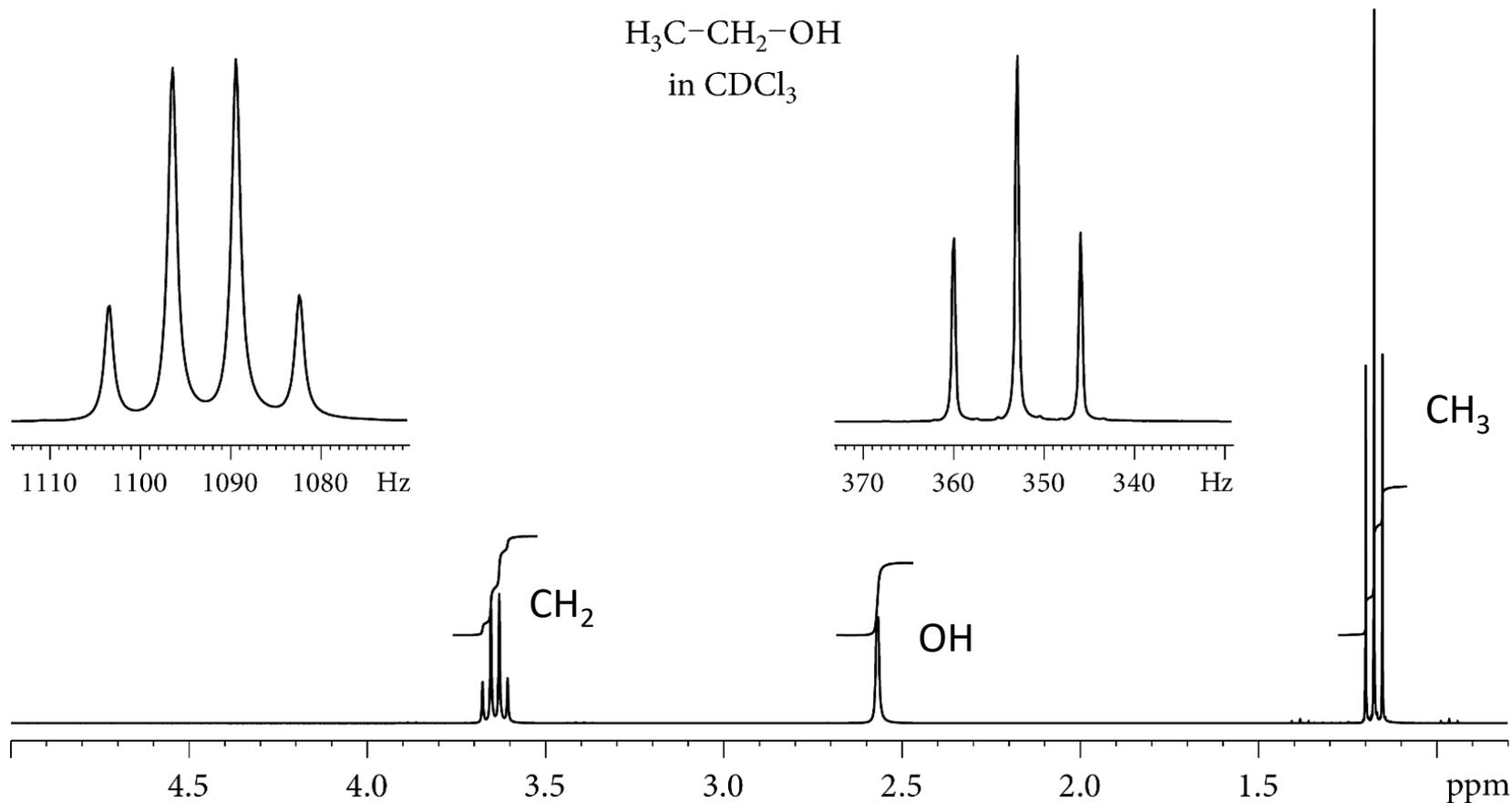


$${}^2J_{bc(gem)} = 0-3 \text{ Hz}$$
$${}^3J_{ab(cis)} = 6-11 \text{ Hz}$$
$${}^3J_{ac(trans)} = 12-19 \text{ Hz}$$

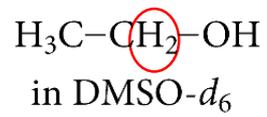


# Spettro $^1\text{H}$ NMR di $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ in $\text{CDCl}_3$ a 300 MHz

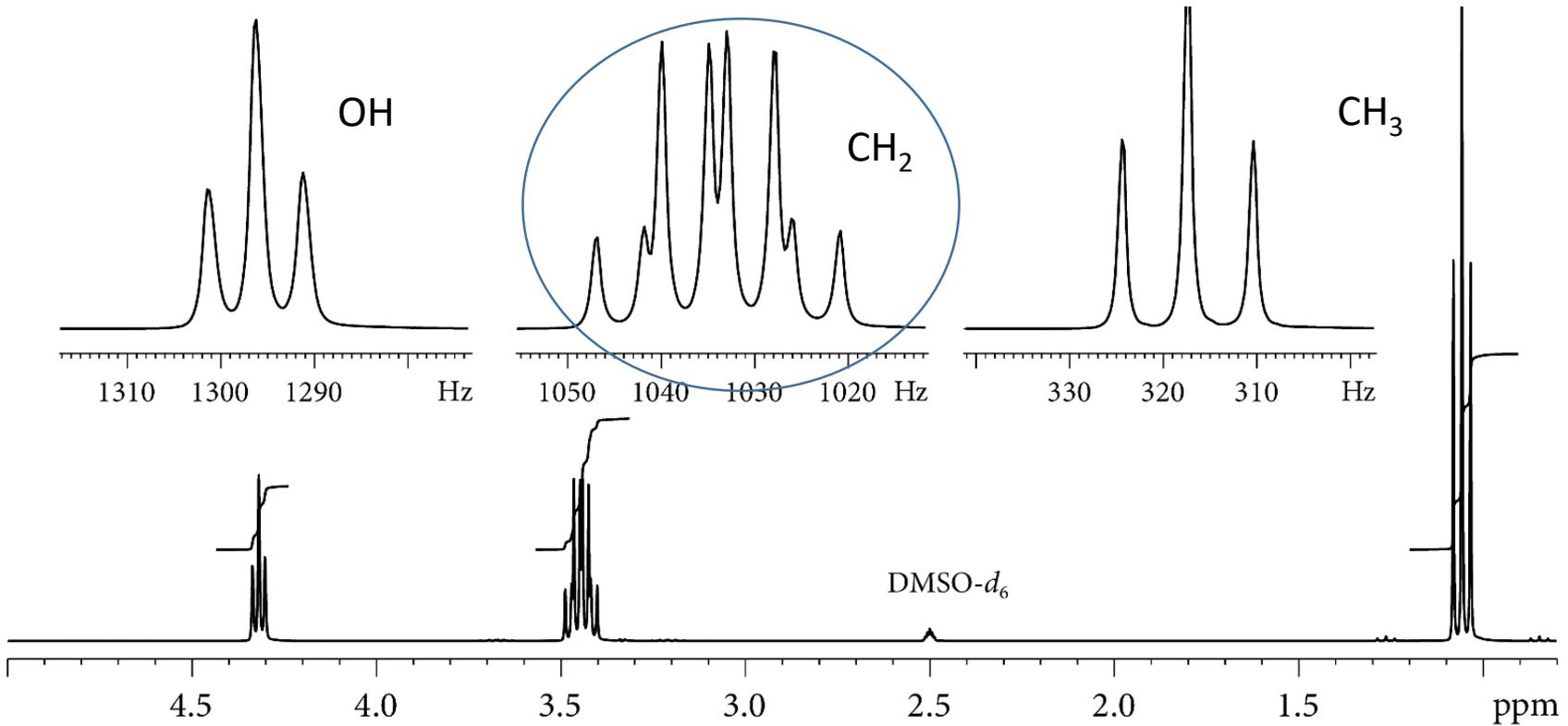
SISTEMA  $\text{A}_3\text{X}_2$  Vale la regola N+1



# Spettro dell'etanolo in DMSO-d6



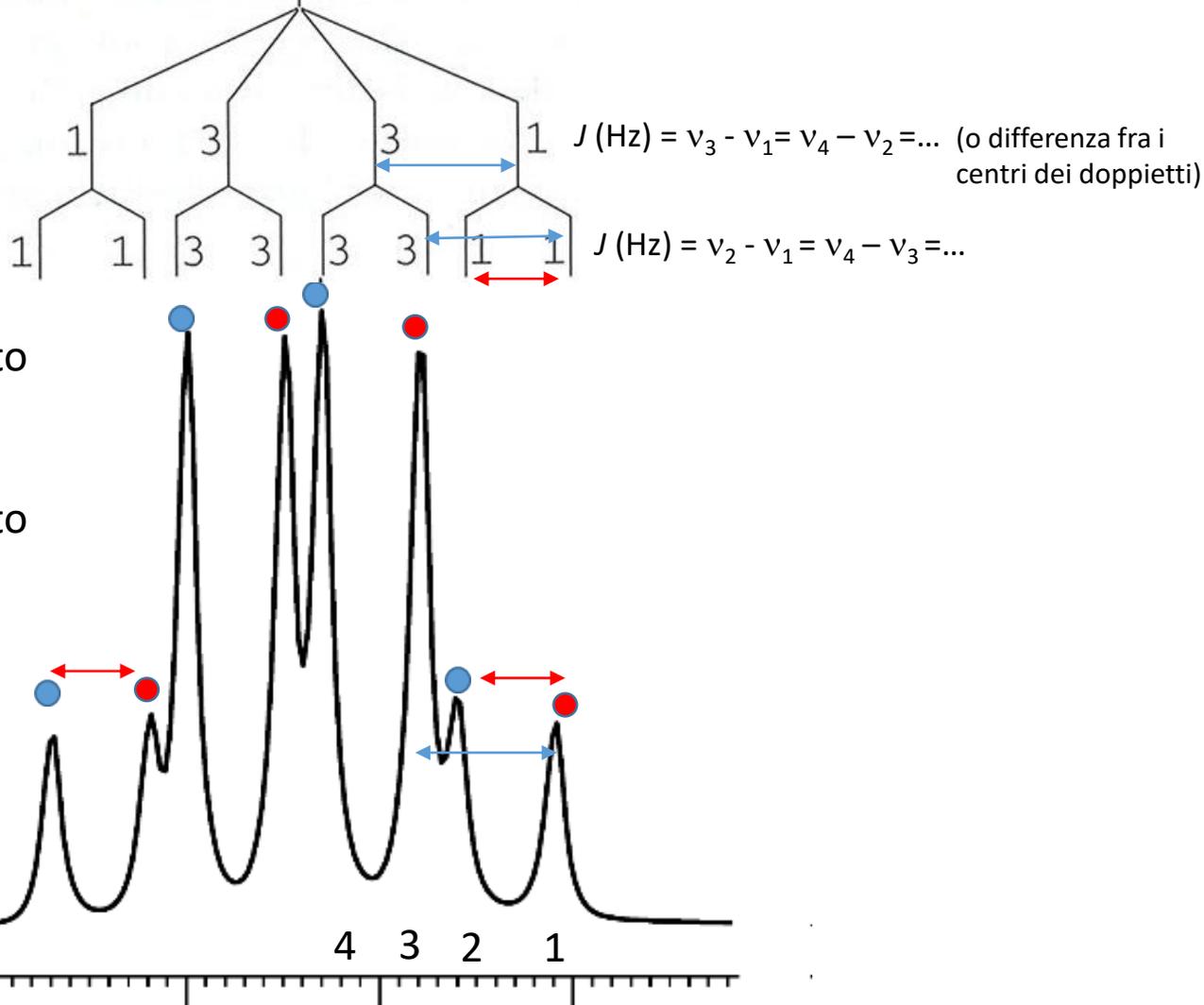
SISTEMA  $A_3M_2X$   
 $J_{\text{CH}_2-\text{OH}} \neq J_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$



# Quartetto di doppietti qd

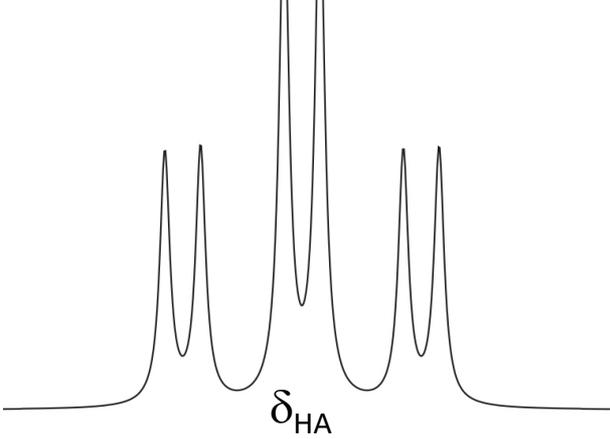
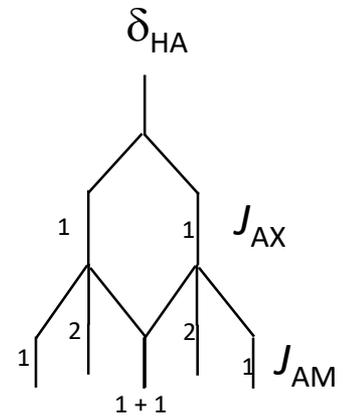
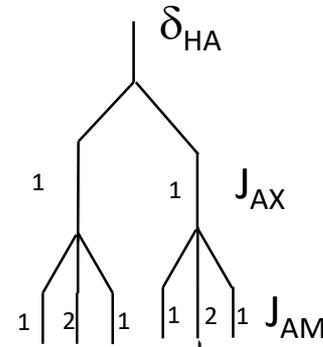
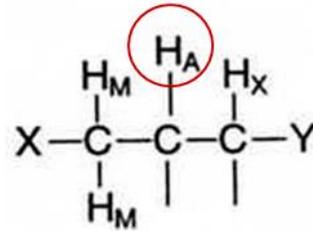
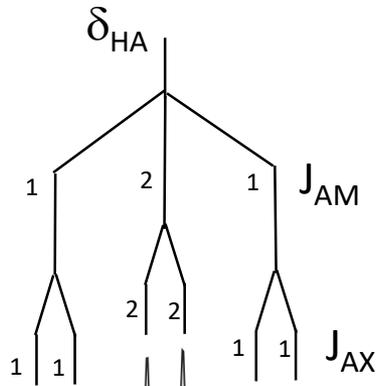
La distanza in Hz  $\longleftrightarrow$   
 è la costante di accoppiamento  
 tra  $\text{CH}_2$  e OH

La distanza in Hz  $\longleftrightarrow$   
 è la costante di accoppiamento  
 tra  $\text{CH}_2$  e OH

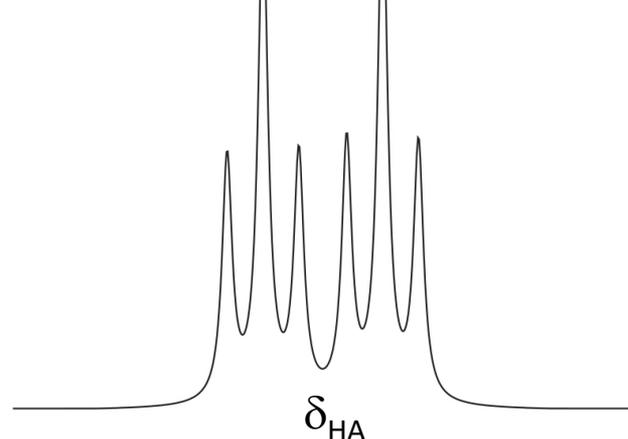


La costante di accoppiamento che genera il quartetto è più grande della costante di accoppiamento con OH che fa sdoppiare il quartetto.

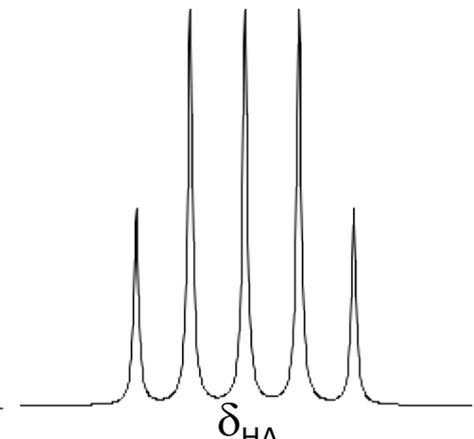
# Multipletti di multipletti



Tripletto di doppietti td



Doppietto di tripletti dt



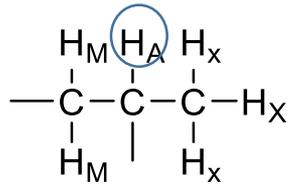
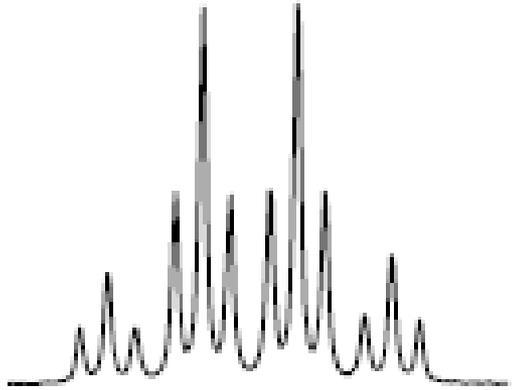
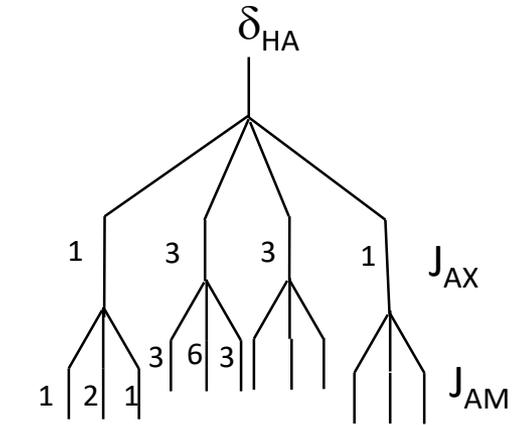
Doppietto di tripletti dt

(tripletto  $J_{AM} = 10$  Hz,  
splittato  
in un doppietto di  $J_{AX} = 3$  Hz)

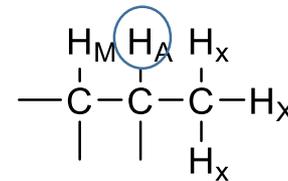
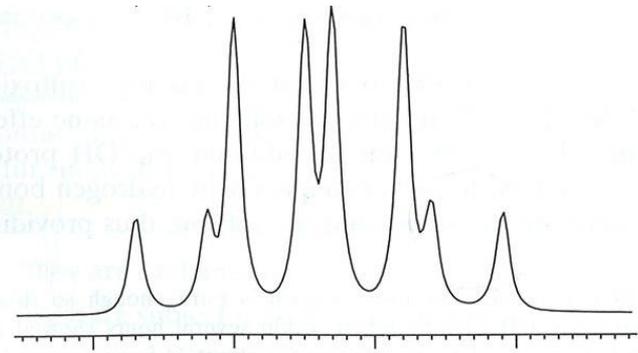
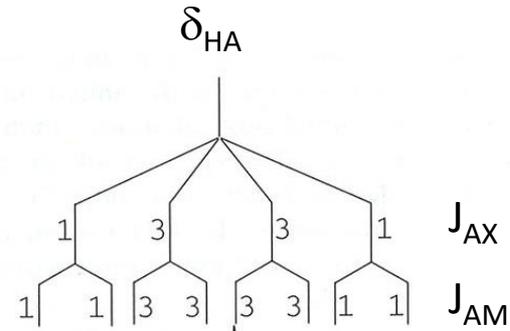
(doppietto  $J_{AX} = 10$  Hz,  
splittato  
in un doppietto di  $J_{AM} = 3$  Hz)

(doppietto  $J_{AX} = 10$  Hz,  
splittato  
in un doppietto di  $J_{AM} = 5$  Hz)

# Multipletti di multipletti



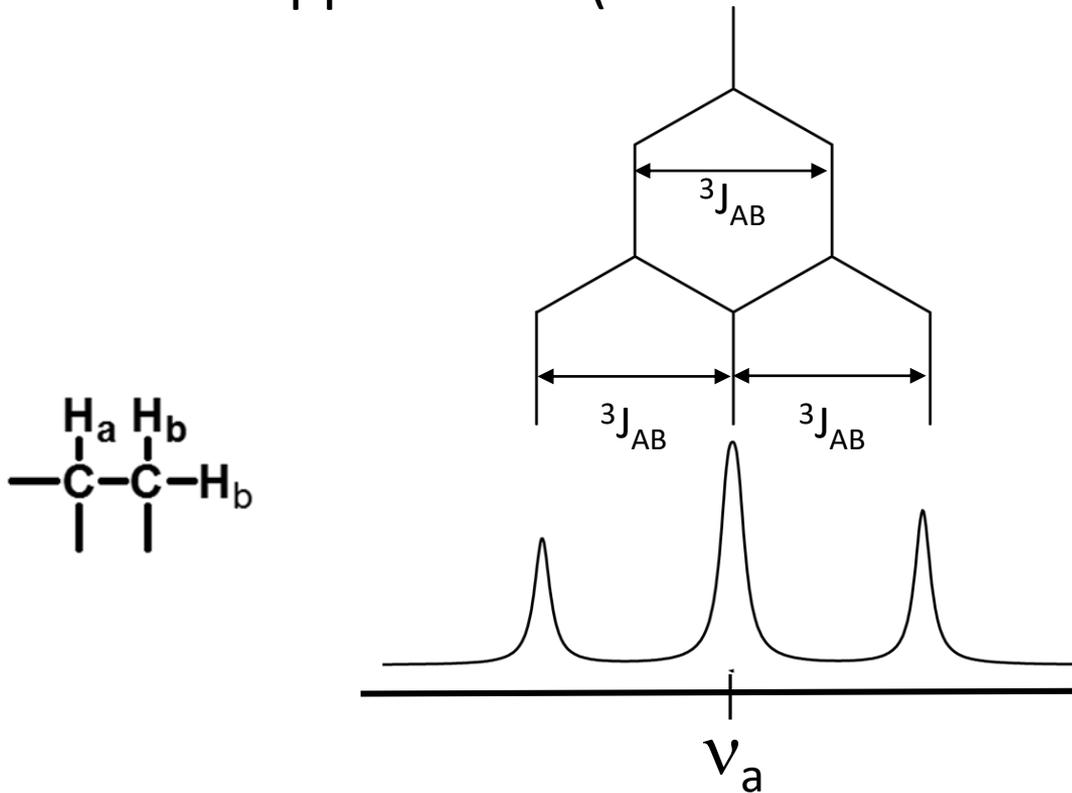
Quartetto di tripletti



Quartetto di doppietti

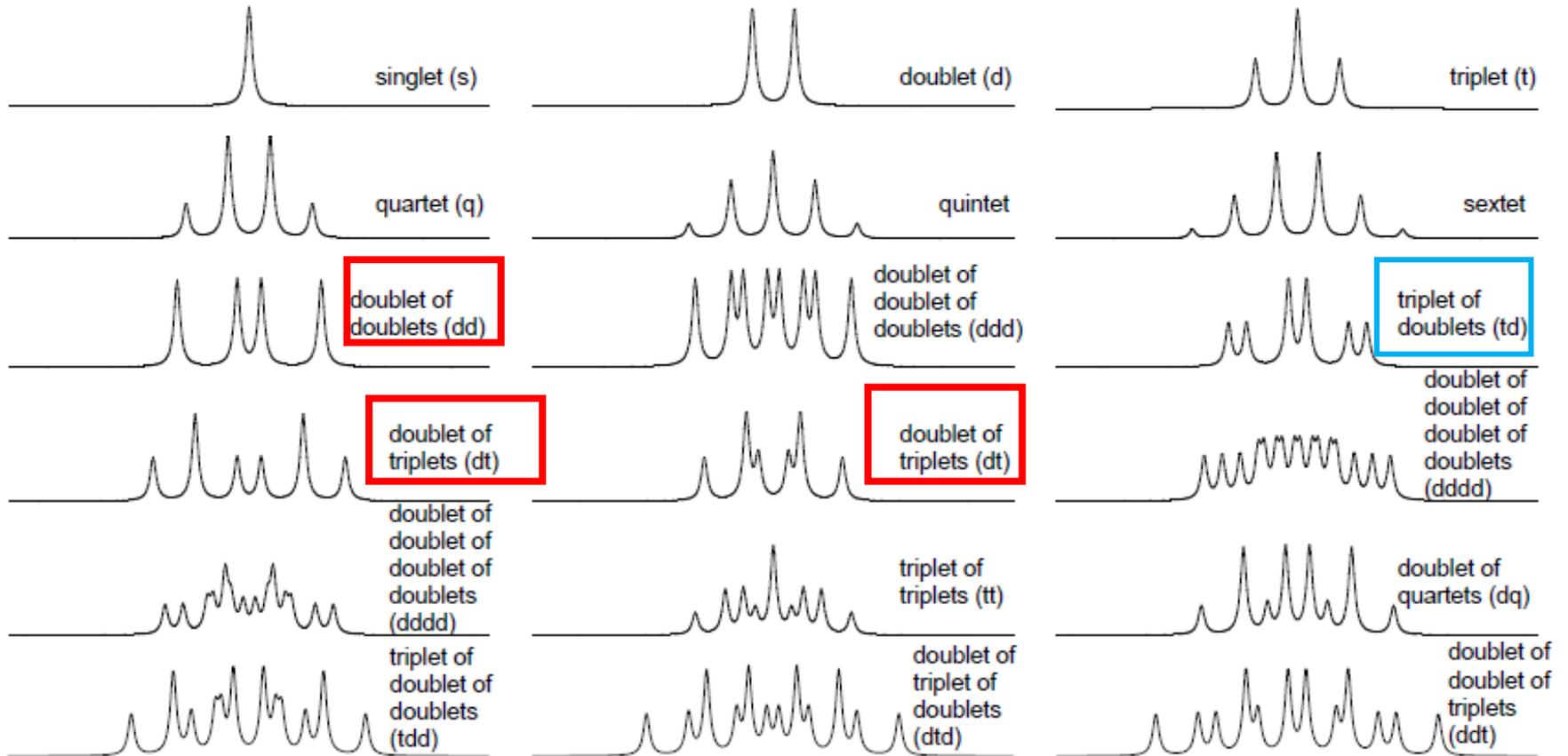
# Multipletti del primo ordine (con J diverse)

L'aspetto di un tripletto può essere compreso considerandolo come prodotto di due sdoppiamenti consecutivi aventi uguali costanti di accoppiamento (dall'alto al basso nel diagramma).



# Multipletti del primo ordine (con J diverse)

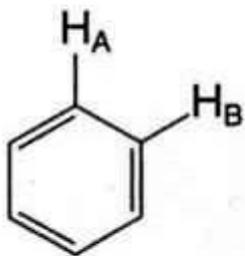
La costante di accoppiamento più grande determina il «primo nome» del multipletto e la costante di accoppiamento più piccola determina «l'ultimo nome»



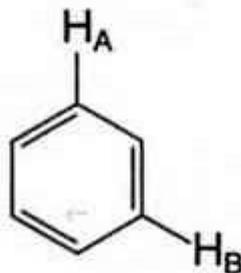
# **Sistemi di spin in benzeni sostituiti**

# Accoppiamenti in sistemi aromatici

- Le costanti di accoppiamento sono caratteristiche della posizione relativa dei due protoni in accoppiamento (se sono in orto, meta o para).



$${}^3J_{AB(\text{ortho})} = 6 - 10 \text{ Hz}$$

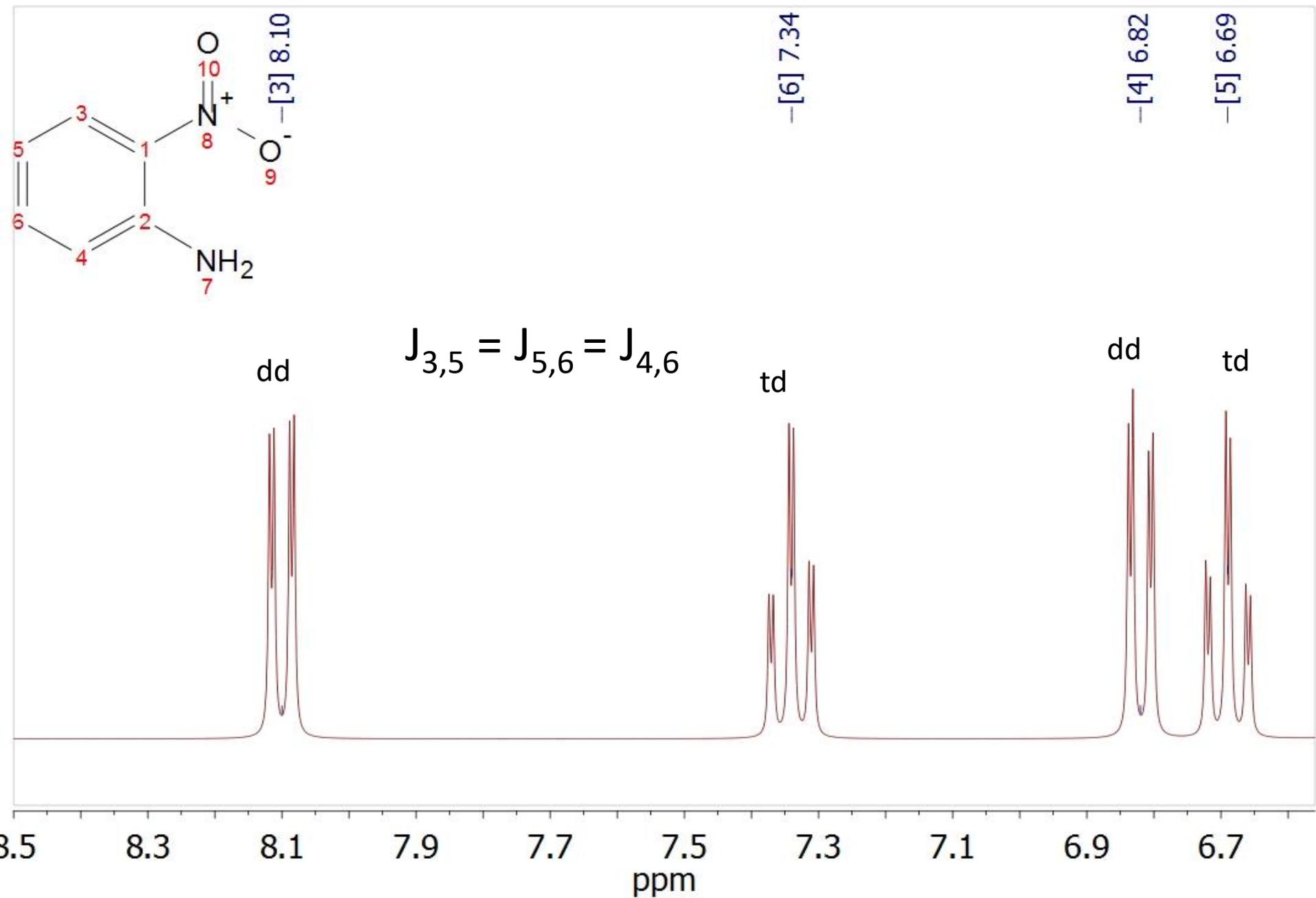


$${}^4J_{AB(\text{meta})} = 1 - 3 \text{ Hz}$$

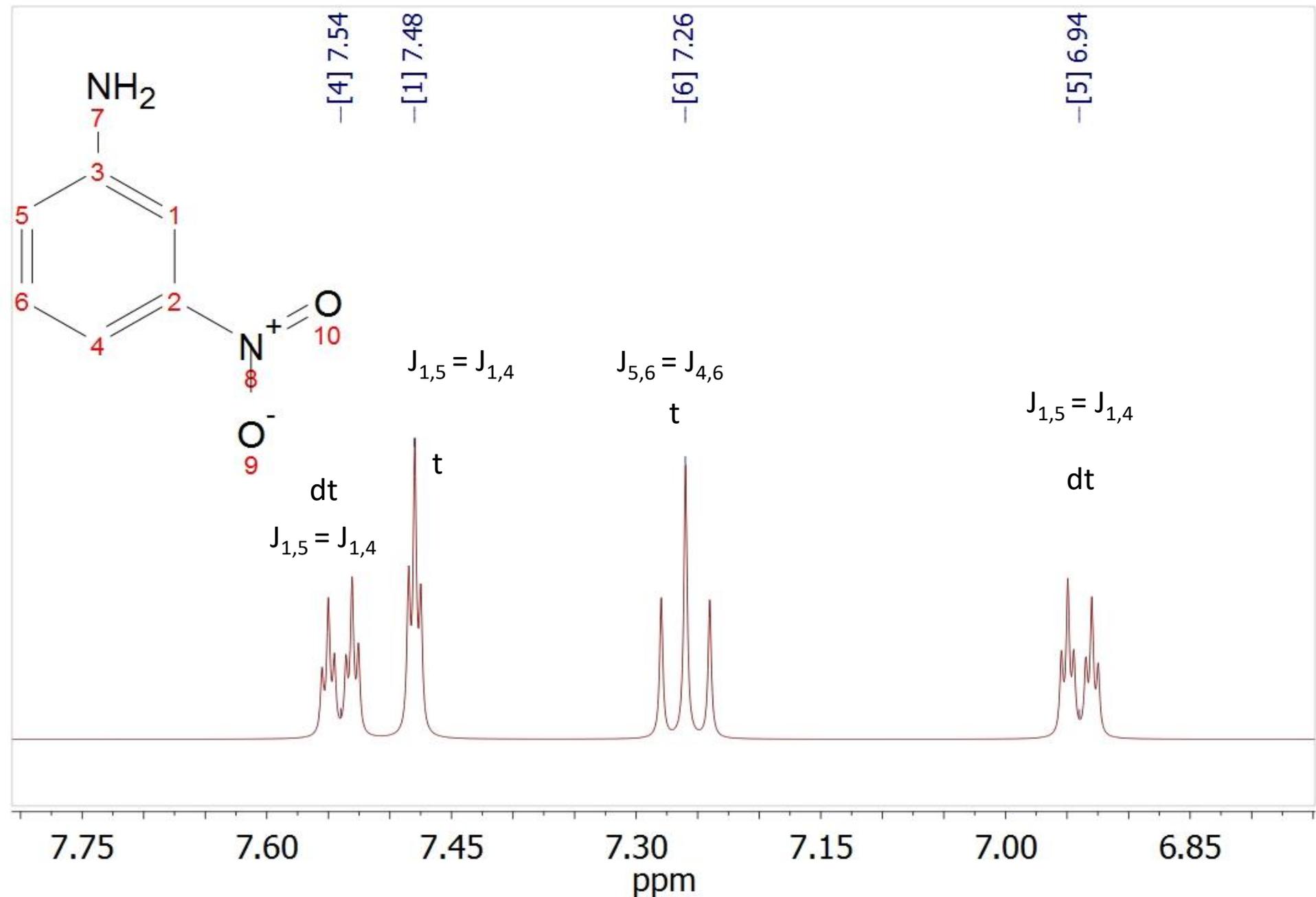


$${}^5J_{AB(\text{para})} = 0 - 1.5 \text{ Hz}$$

# Accoppiamenti del 1° ordine in sistemi aromatici

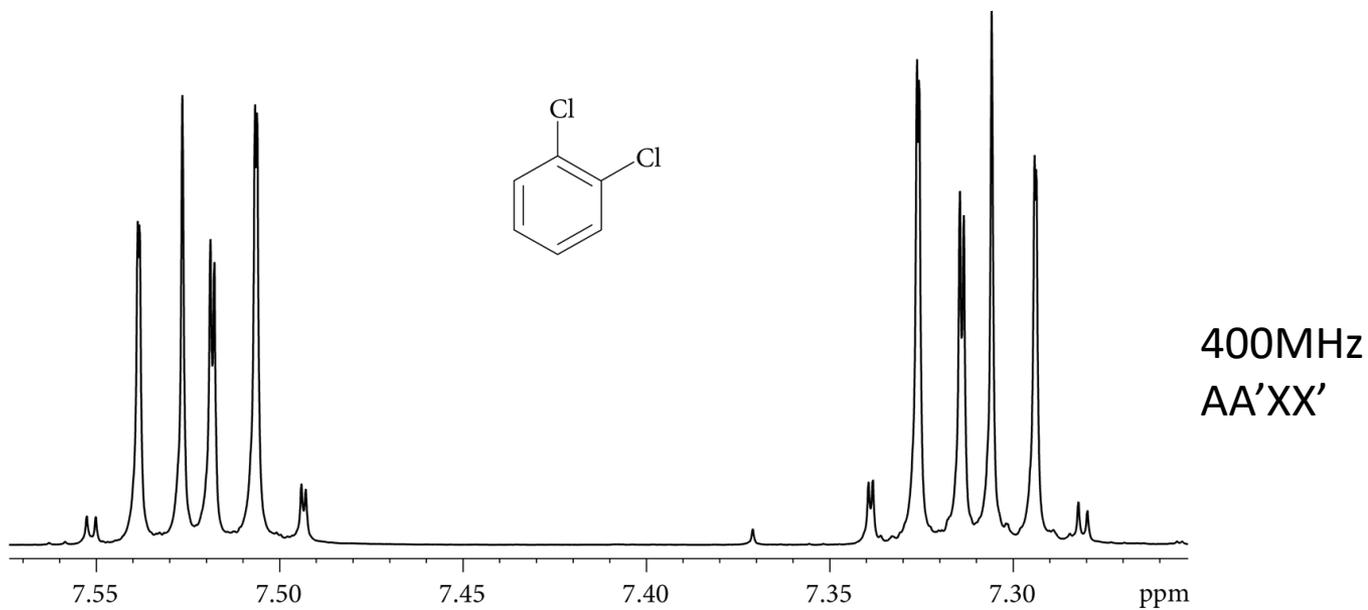
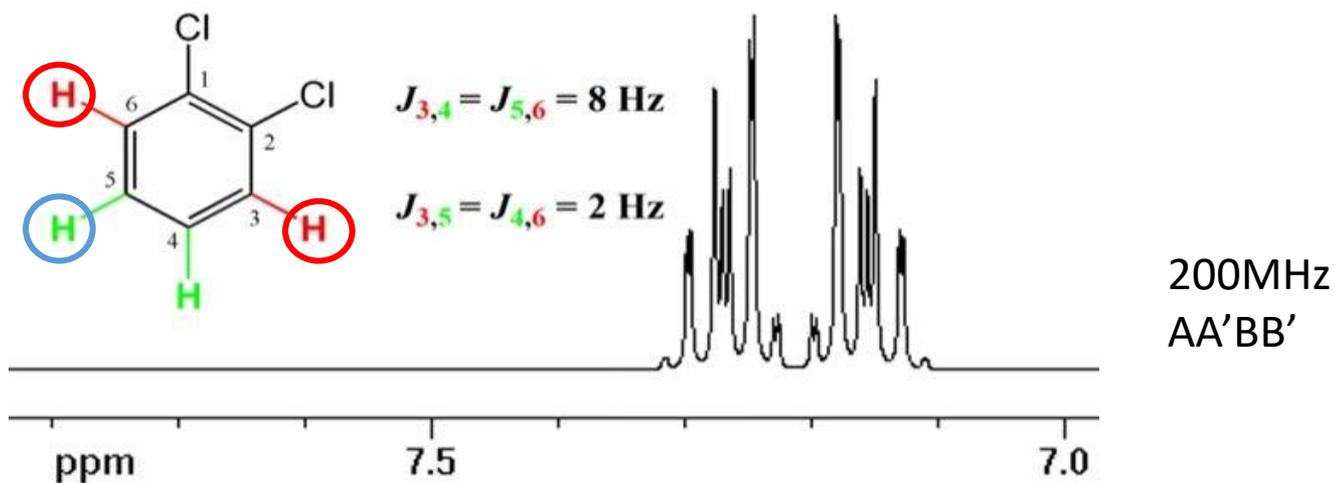


# Accoppiamenti del 1° ordine in sistemi aromatici



# **Sistemi del secondo ordine in benzeni sostituiti**

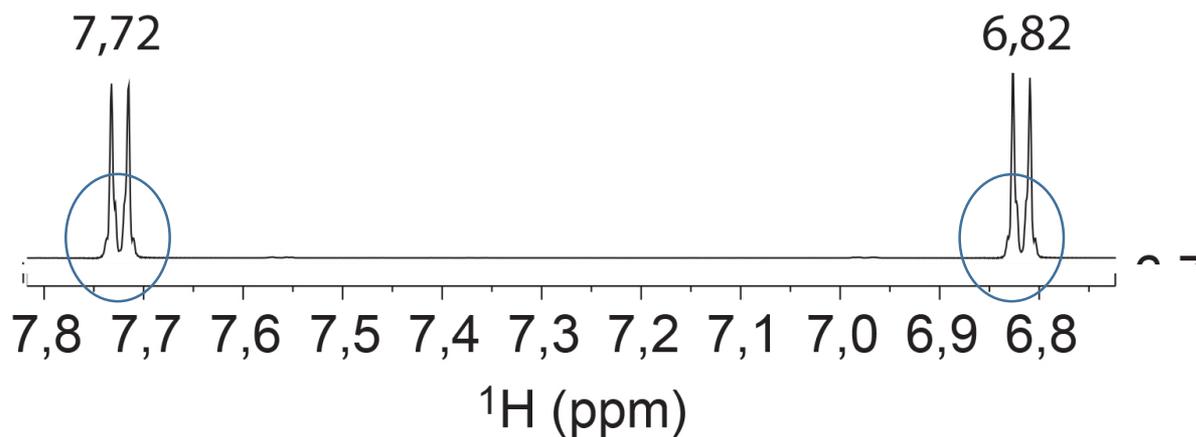
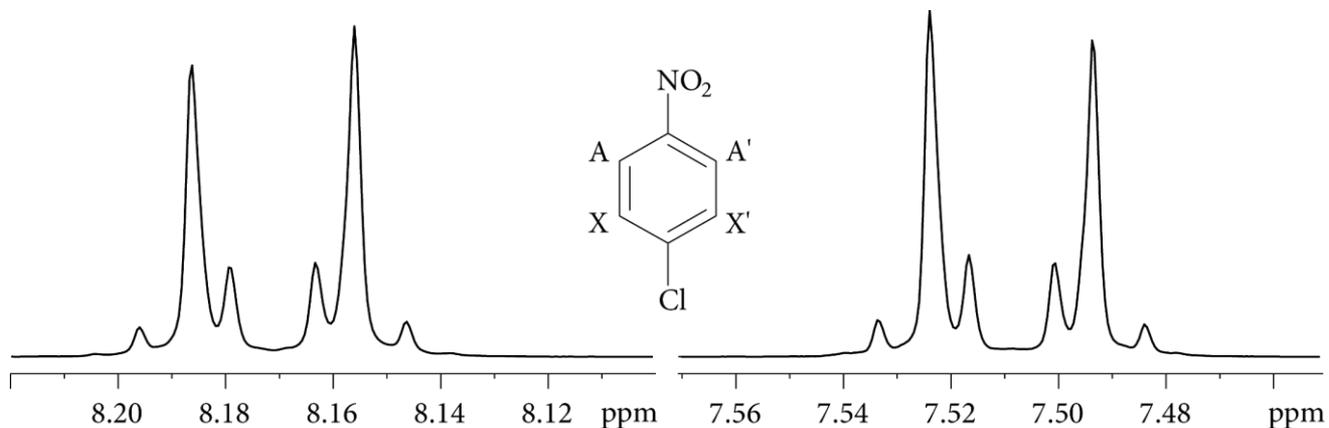
# Accoppiamenti del 2° ordine in sistemi aromatici



# Accoppiamenti del 2° ordine in sistemi aromatici

Si noti la simmetria dello spettro

sistema AA'XX'



Non sono doppietti!