

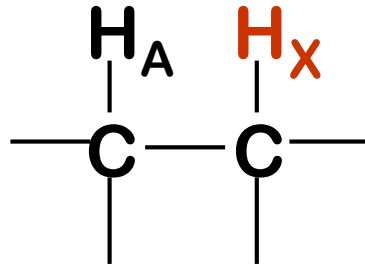
3. Molteplicità dei segnali

Accoppiamento spin-spin

- Interazione magnetica fra nuclei adiacenti che produce uno splitting del segnale in più righe (multipletto). Si trasmette attraverso gli elettroni dei legami che separano i nuclei in accoppiamento.
- E' chiamato accoppiamento **indiretto** o **scalare**.
- Può essere **omonucleare** (H,H) o **eteronucleare** (C,H)
- L'entità dell'accoppiamento è misurata dalla **costante di accoppiamento** J (Hz).

Accoppiamento spin-spin

Esempio:



Idrogeni A ed X
su atomi di carbonio adiacenti

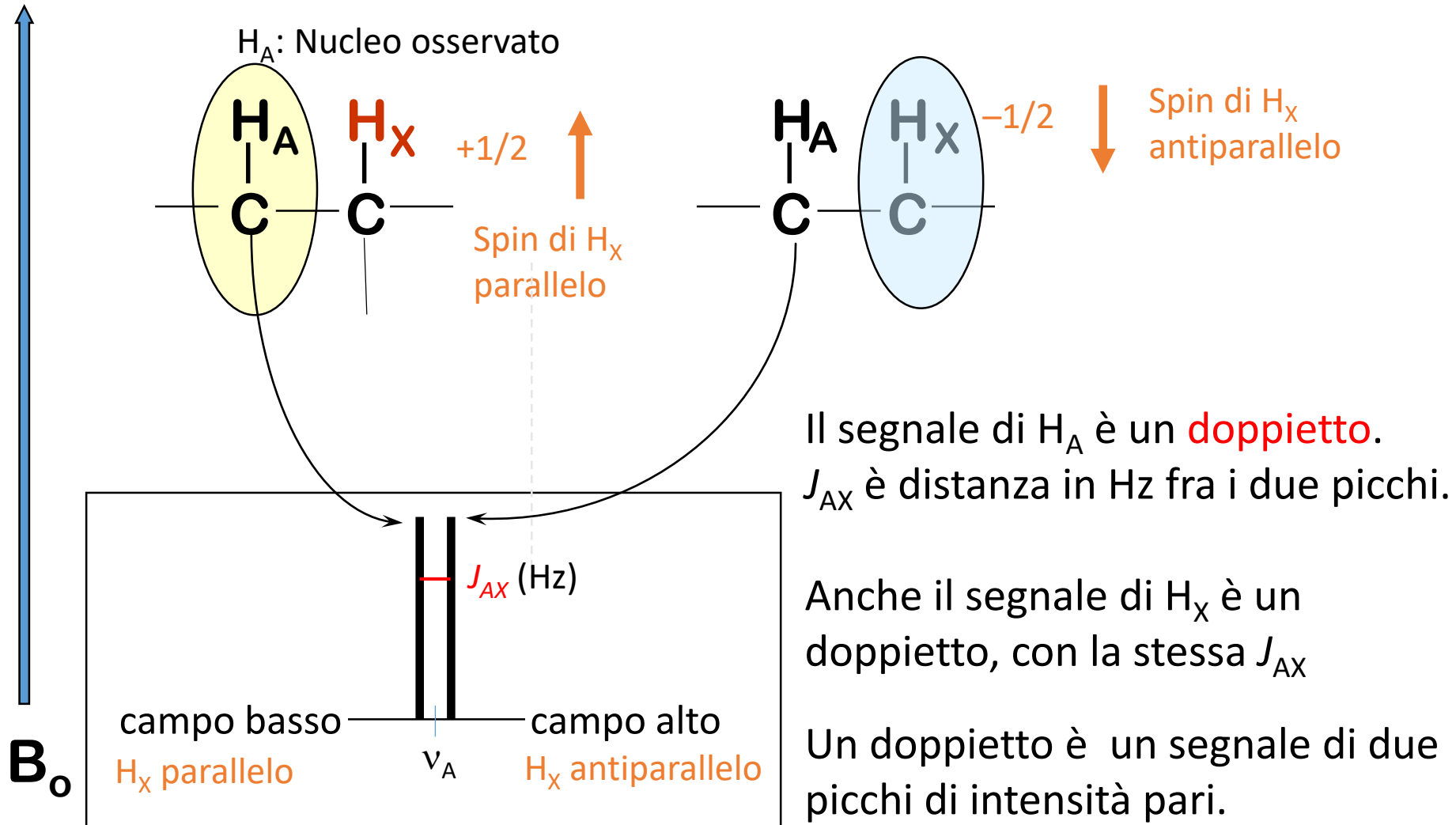
- H_A e H_X sono accoppiati scalarmente.
- Il campo magnetico su H_A è influenzato dalle due orientazioni, parallela e antiparallela rispetto a B_0 , dello spin di H_X (e viceversa).
- Il risultato dell'accoppiamento è una suddivisione dei segnali di H_A (e di H_X) in due picchi:



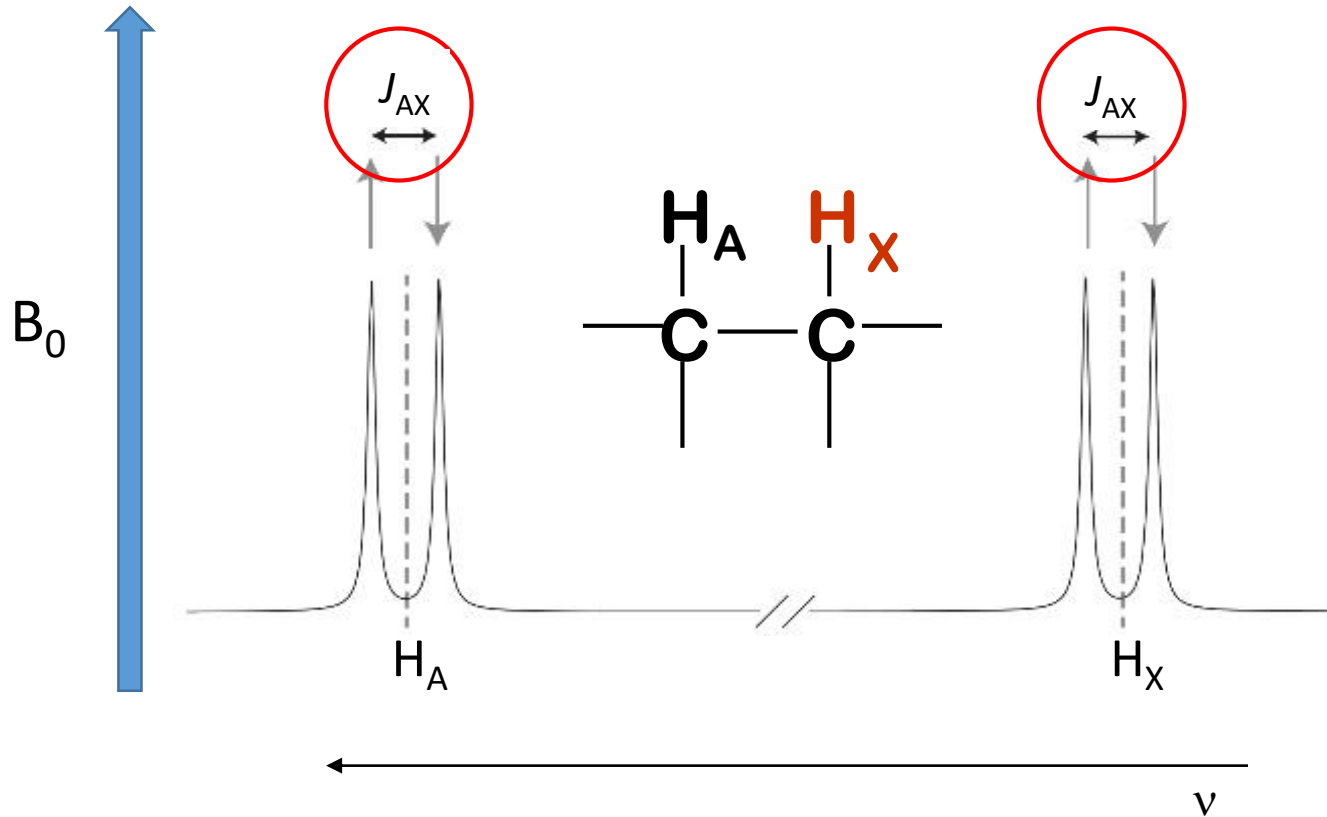
Accoppiamento spin-spin

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

1. Sistema CH_A-CH_X Sistema AX



Accoppiamento spin-spin

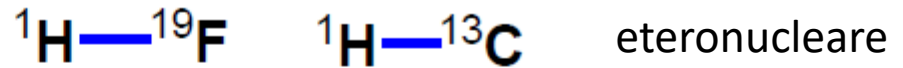


Costanti di accoppiamento J

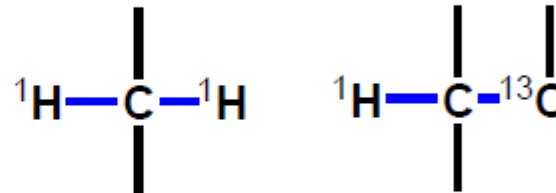
- Il valore della costante di accoppiamento diminuisce all'aumentare del numero di legami che separano i due nuclei in accoppiamento.
- In genere non si osservano accoppiamenti tra nuclei separati da più di tre legami.
- Tuttavia in particolari sistemi si possono osservare 4J e 5J chiamate costanti di «long range»
- **Le costanti di accoppiamento non dipendono da B_0 !**

Tipi di accoppiamento

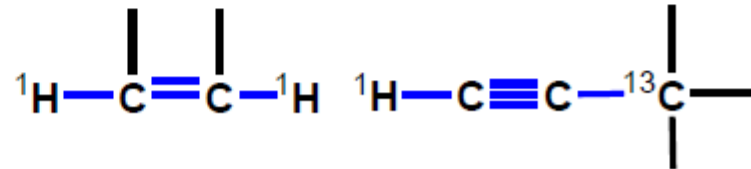
1) Accoppiamento diretto
un legame – 1J



2) Accoppiamento geminale
due legami – 2J



3) Accoppiamento vicinale
tre legami – 3J



- La costante di accoppiamento è indicata con il simbolo J ed è misurata in Hz.
- Per convenzione in apice davanti alla J è indicato il numero di legami che ci sono tra i due nuclei che accoppiano e in pedice dopo la J i simboli dei due nuclei che accoppiano es.:

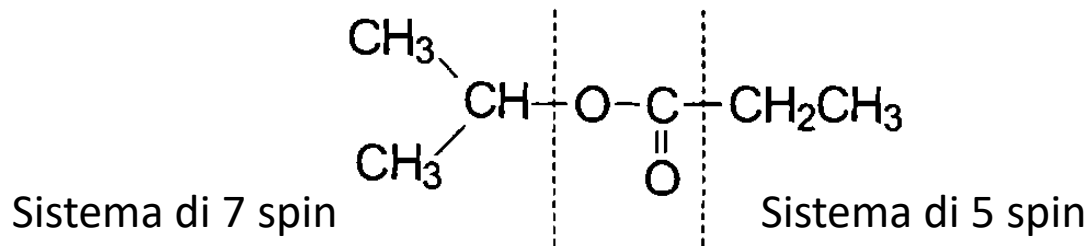
$$^2J = 2.7\text{Hz}$$

Sistemi di spin

Insiemi di nuclei accoppiati scalarmente tra loro

Sistemi di spin

- Un sistema di spin è un gruppo di protoni (nuclei) che accoppia tra di loro.
- Per esempio nell'isopropil propanoato troviamo due sistemi di spin separati
- Il gruppo estereo (-OCO-) impedisce l'accoppiamento delle due parti della molecola.



- I sistemi di spin vengono indicati con un sistema di nomenclatura chiamato nomenclatura di POPLE

Equivalenza chimica e magnetica

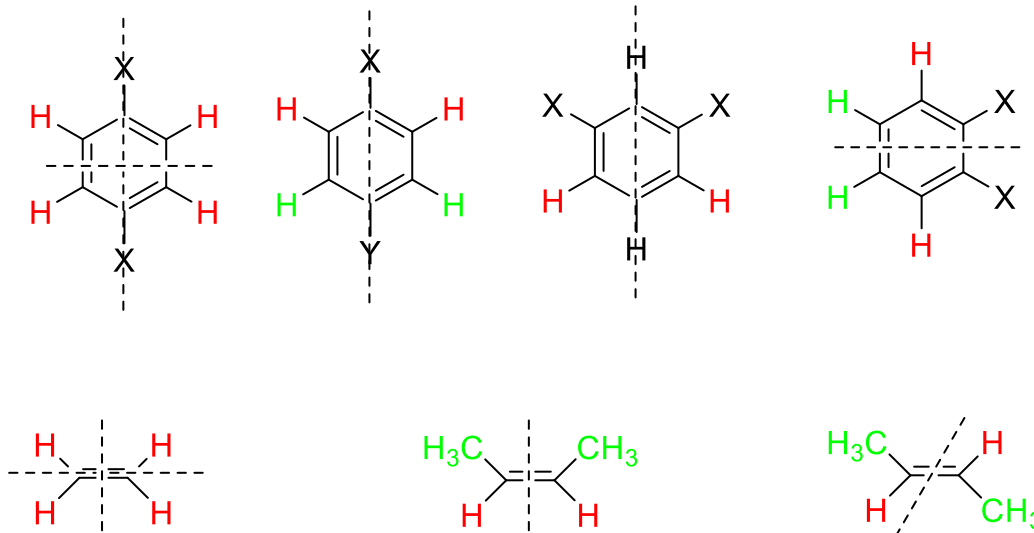
1. EQUIVALENZA CHIMICA:

Due protoni H_A e $H_{A'}$ sono chimicamente equivalenti quando sono scambiabili attraverso operazioni di simmetria o per rotazione rapida, o quando sono coincidenti.

Se H_A e $H_{A'}$ 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



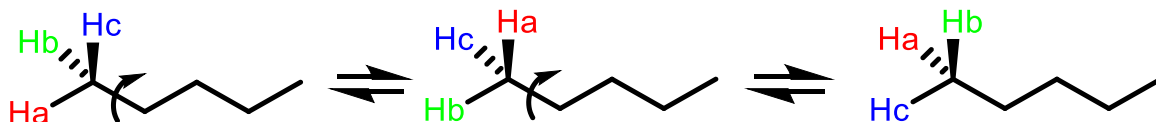
Equivalenza chimica e magnetica

1. EQUIVALENZA CHIMICA:

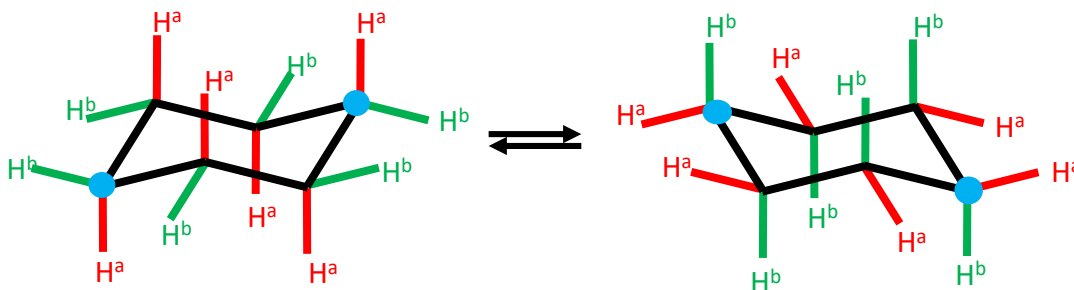
Due protoni H_A e $H_{A'}$ sono chimicamente equivalenti quando sono scambiabili attraverso qualsiasi operazione di simmetria o per rotazione rapida, o quando sono coincidenti.

NUCLEI CHIMICAMENTE EQUIVALENTI HANNO LO STESSO CHEMICAL SHIFT

Equivalenza per rotazione rapida



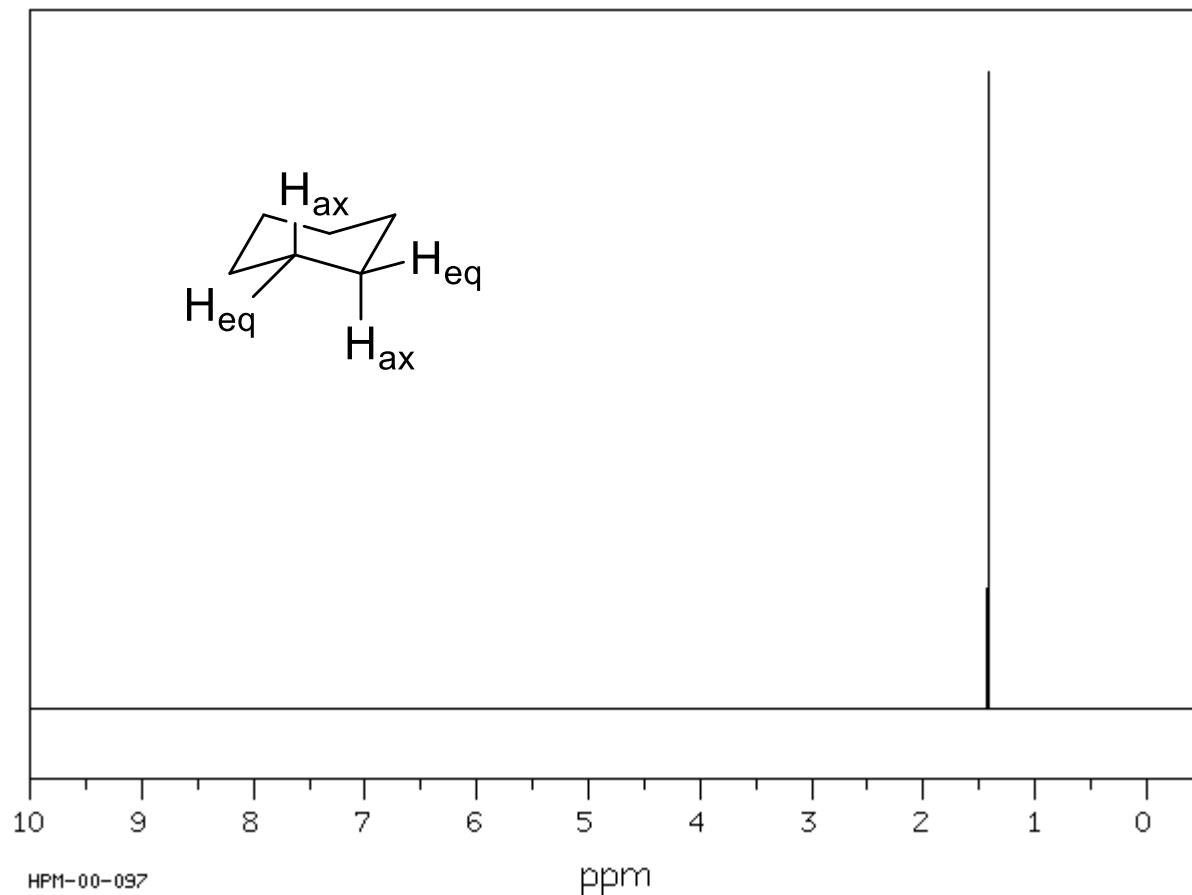
3H del CH₃ equivalenti per rotazione rapida:
Solo un segnale per il CH₃



12H equivalenti per rotazione rapida a $T > -90^\circ\text{C}$; 1 solo segnale

Spettro ^1H del cicloesano

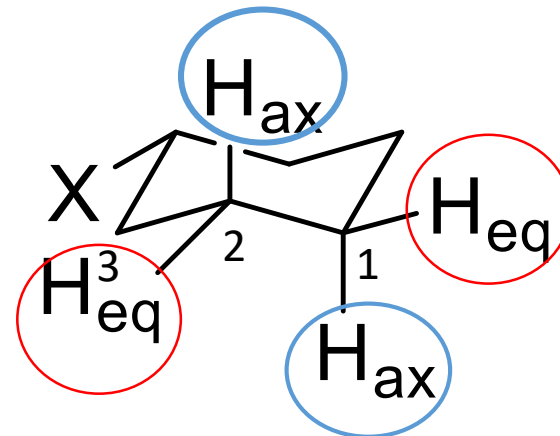
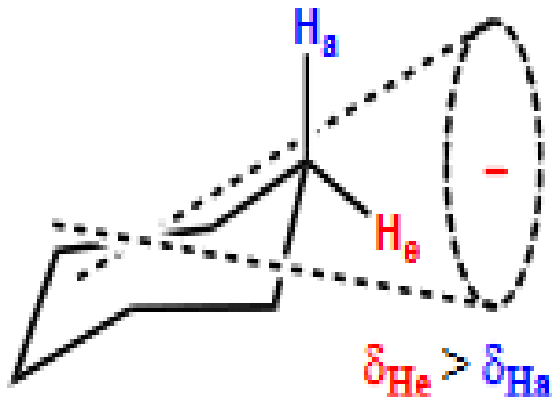
Il cicloesano a temperatura ambiente esiste nelle conformazioni a sedia, sovrapponibili, in rapido interscambio. Lo spettro mostra un unico segnale «mediato», i protoni assiali e equatoriali sono equivalenti.



1.43 ppm

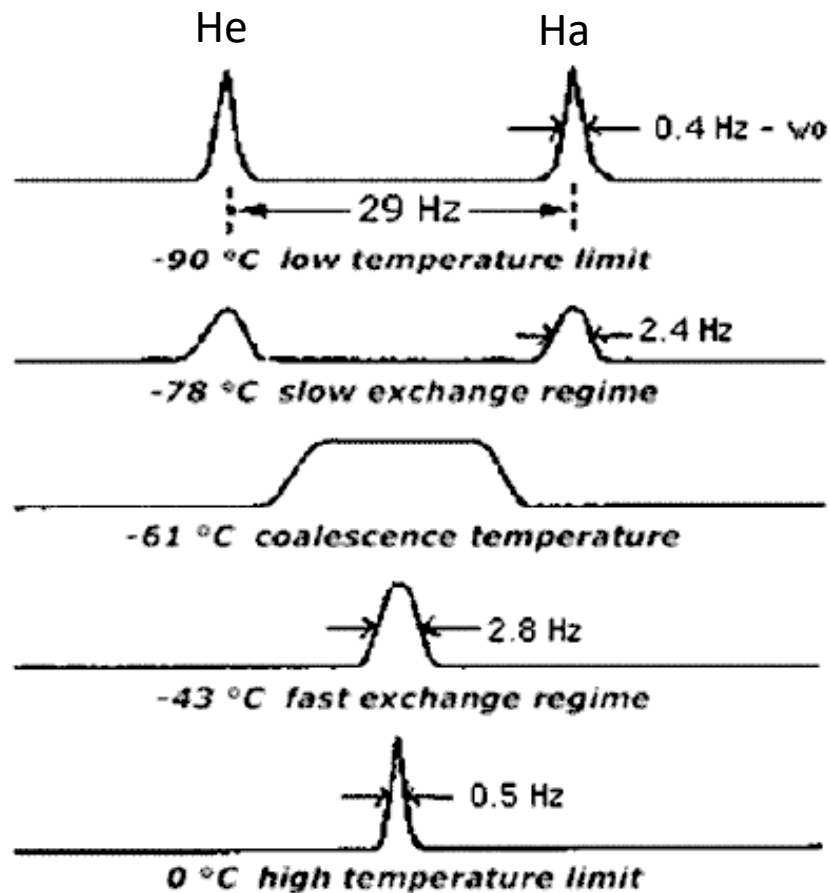
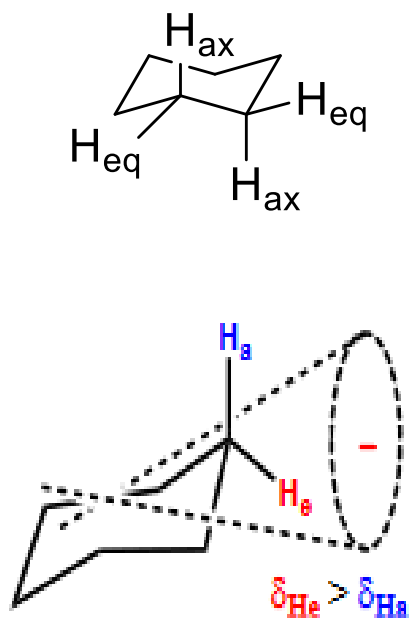
Cicloesani sostituiti in conformazione a sedia

I protoni **equatoriali** risuonano a ppm maggiori rispetto i protoni **assiali** perché si trovano all'interno del cono di deschermo dovuto al legame C2-C3
dovuto al legame C2-C3



Spettro ^1H del cicloesano

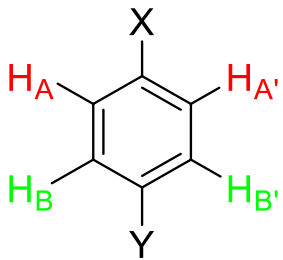
Solo a bassa temperatura appaiono due picchi, uno per i protoni assiali e uno per i protoni equatoriali.



EQUIVALENZA CHIMICA E MAGNETICA

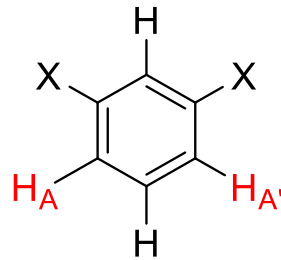
2. EQUIVALENZA MAGNETICA:

Due protoni H_A e $H_{A'}$ chimicamente equivalenti sono anche magneticamente equivalenti se hanno la stessa costante di accoppiamento J con tutti gli altri protoni della molecola.



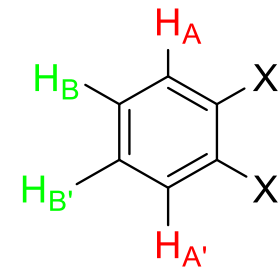
A, A' e B, B'
non magneticamente equivalenti

$$J_{H_A H_B} \neq J_{H_{A'} H_B}$$



A, A'
magneticamente equivalenti

$$J_{H_A H} = J_{H_{A'} H}$$



A, A' e B, B'
non magneticamente equivalent

$$J_{H_A H_B} \neq J_{H_{A'} H_B}$$

Notazione di Pople

- ❑ I nuclei chimicamente e magneticamente equivalenti sono denominati utilizzando **LETTERE MAIUSCOLE e PEDICI NUMERICI**. (A_n, B_m, C_p, \dots). 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: $\Delta\nu/J \ll 10$

Spettro del **primo ordine**

Spettro del **secondo ordine**

Esempi di sistemi di spin

A₂ Due nuclei chimicamente e magneticamente equivalenti

AX (AM) Due nuclei **non** chimicamente equivalenti debolmente accoppiati

AB Due nuclei **non** chimicamente equivalenti fortemente accoppiati

AA' Due nuclei chimicamente ma non magneticamente equivalenti

Ordine dei sistemi di spin

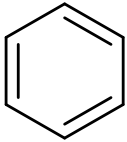
1° ORDINE: SISTEMI DI SPIN DEBOLMENTE ACCOPPIATI $\Delta\nu/J > 10$

I parametri chemical shift e J sono ricavabili dagli spettri

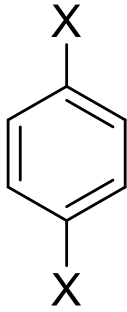
2° ORDINE: SISTEMI DI SPIN FORTEMENTE ACCOPPIATI $\Delta\nu/J \ll 10$

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

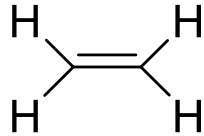
ESEMPI DI SISTEMI DI SPIN



A₆



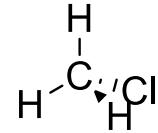
A₄



A₄

Idrogeni coincidenti

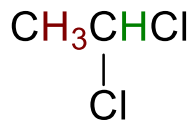
$$\Delta\nu = 0$$



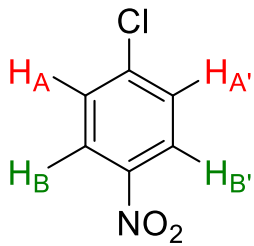
A₃



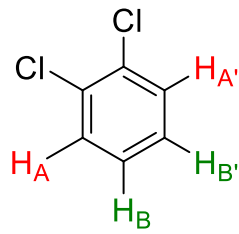
A₃X₂



A₃X



AA'BB'

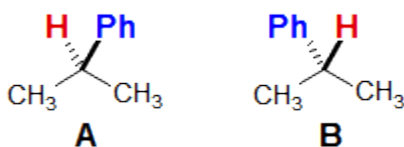
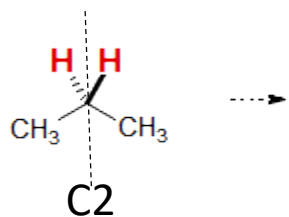


AA'BB'

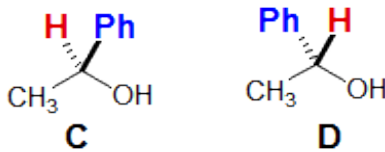
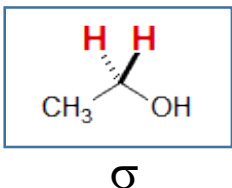
Tipi di idrogeni (o gruppi identici) legati allo stesso C

RELAZIONI DI TOPICITA' in sistemi CX_2

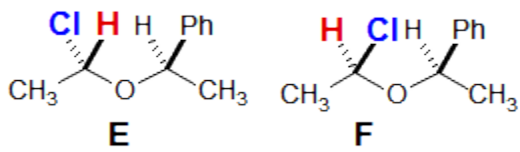
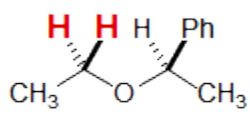
Prova di sostituzione



H,H OMOTOPICI: interscambiabili attraverso rotazione di 180° intorno ad un'asse (asse C2)
La loro sostituzione produce due molecole identiche
Chimicamente e magneticamente equivalenti

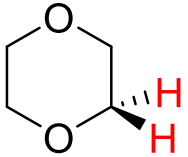


H,H ENANTIOTOPICI: interscambiabili attraverso riflessione rispetto a un piano σ .
La loro sostituzione produce due enantiomeri
Chimicamente e magneticamente equivalenti
in ambiente achirale

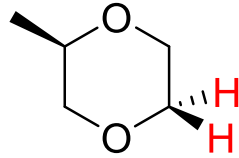


H,H DIASTEREOTOPICI. Non interscambiabili da alcuna operazione di simmetria
La loro sostituzione produce due diastereoisomeri
Chimicamente non equivalenti

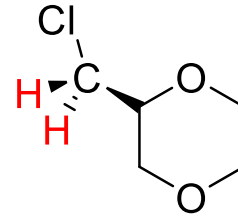
Esempi



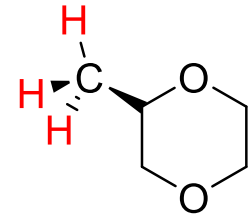
H,H enantiotopici
stesso chemical shift



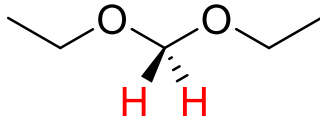
H,H diastereotopici
diverso chemical shift



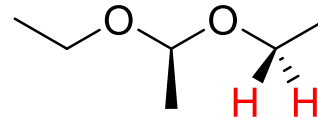
H,H diastereotopici
diverso chemical shift



H,H,H omotopici
stesso chemical shift

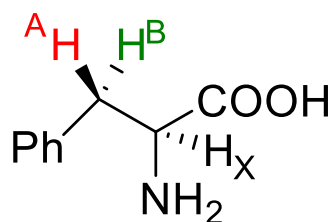


H,H omotopici
stesso chemical shift



H,H diastereotopici
diverso chemical shift

Idrogeni e gruppi CH₃ diastereotopici in molecole chirali

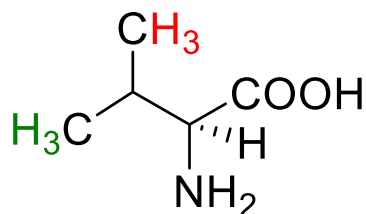


Phe

A e B diastereotopici

2 segnali

ABX

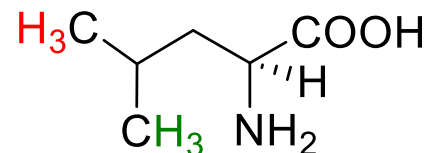


Val

CH₃ diastereotopici

2 segnali

A₃B₃X



Leu

CH₃ diastereotopici

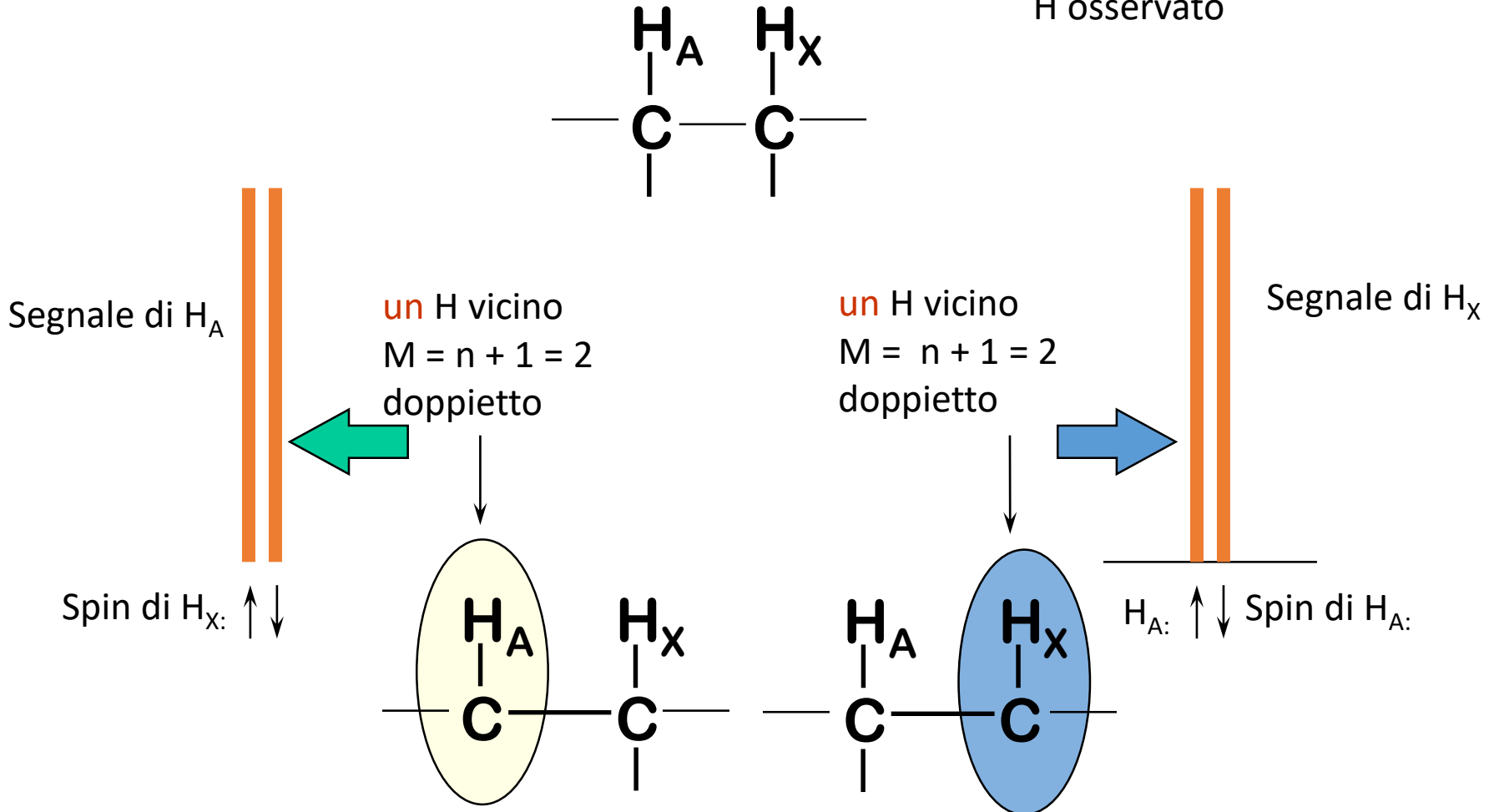
2 segnali

A₃B₃X

Accoppiamento spin-spin e regola di molteplicità $M = n + 1$

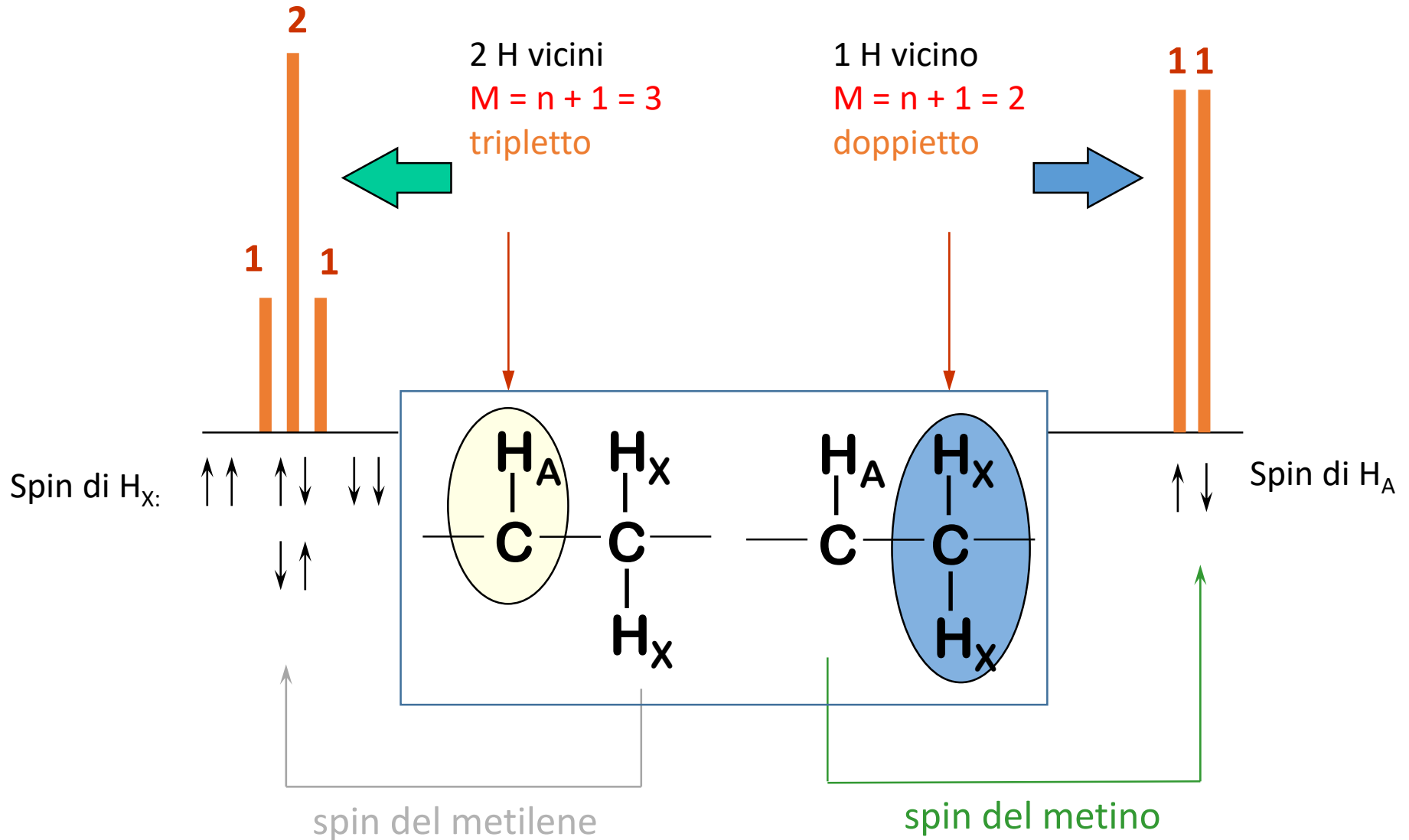
1. Sistema AX

M = Molteplicità del segnale
N = numero di H con cui accoppia il H osservato



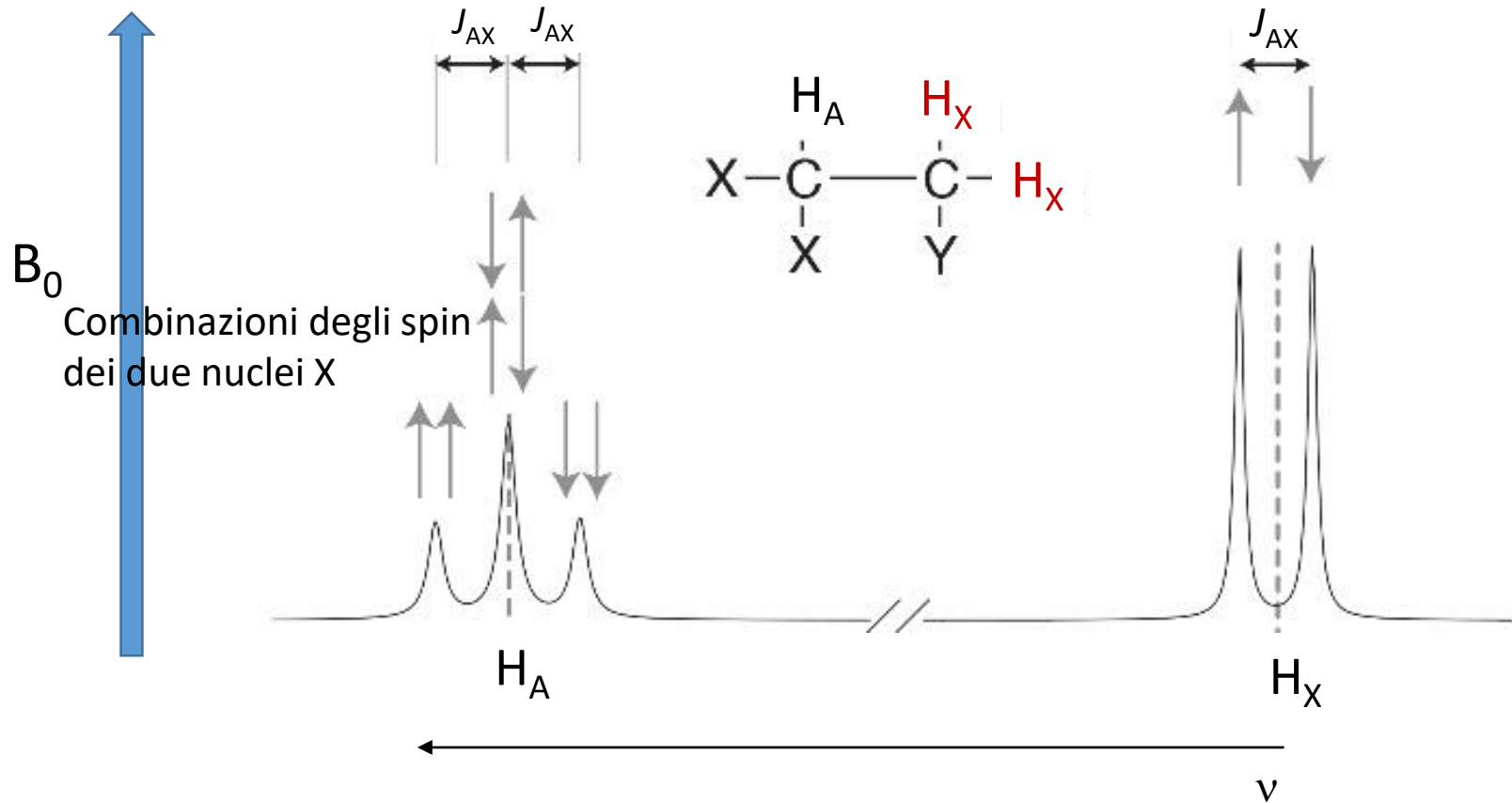
Accoppiamento spin-spin e regola di molteplicità $M = n + 1$

2. Sistema AX_2 - Un idrogeno A accoppia con la stessa J con 2 idrogeni X chimicamente e magneticamente equivalenti.



Accoppiamento spin-spin e regola di molteplicità $M = n + 1$

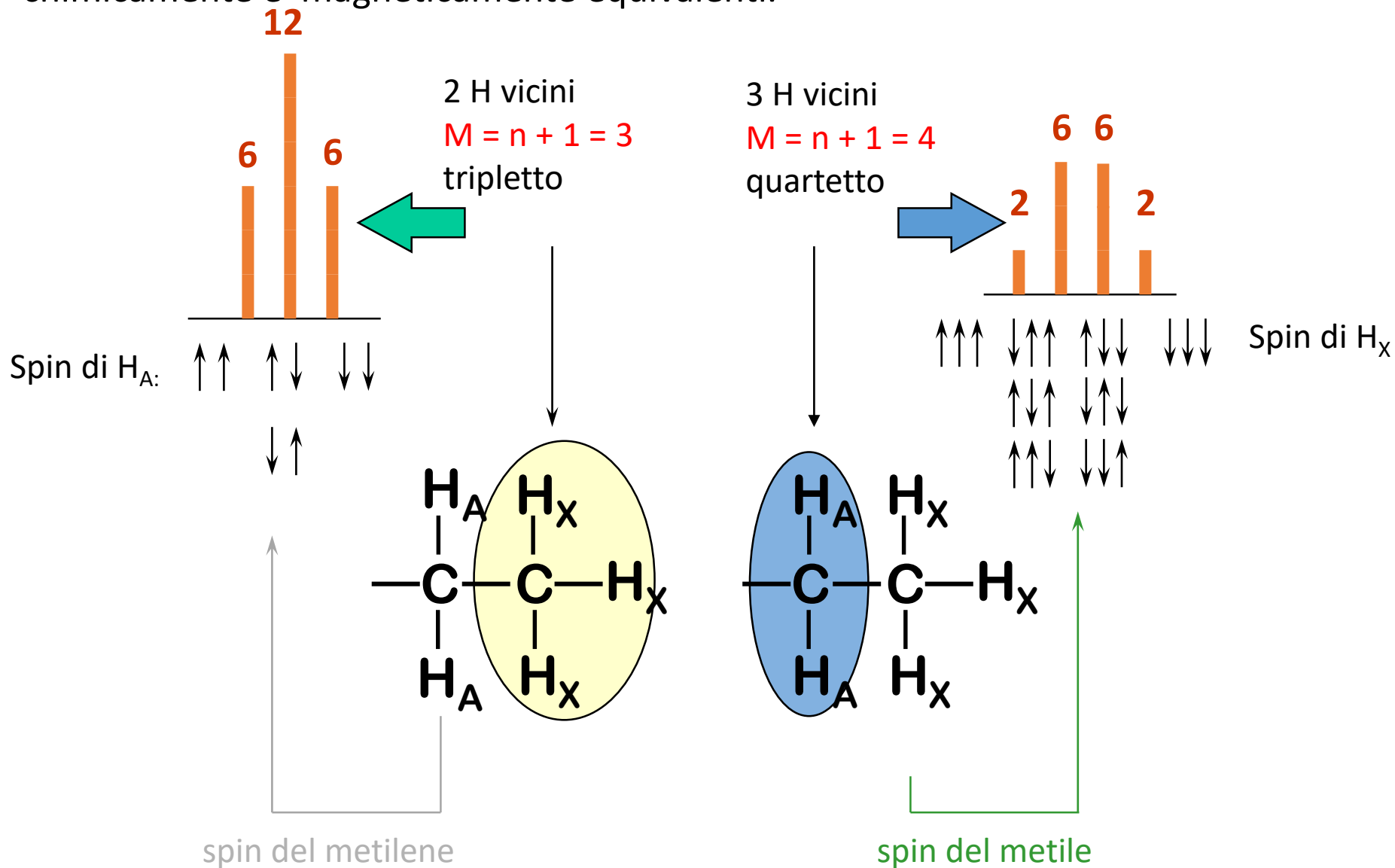
2) Sistema AX_2 - Un idrogeno A accoppia con la stessa J con 2 idrogeni X chimicamente e magneticamente equivalenti.



H_A ha la stessa costante di accoppiamento con i due nuclei H_X

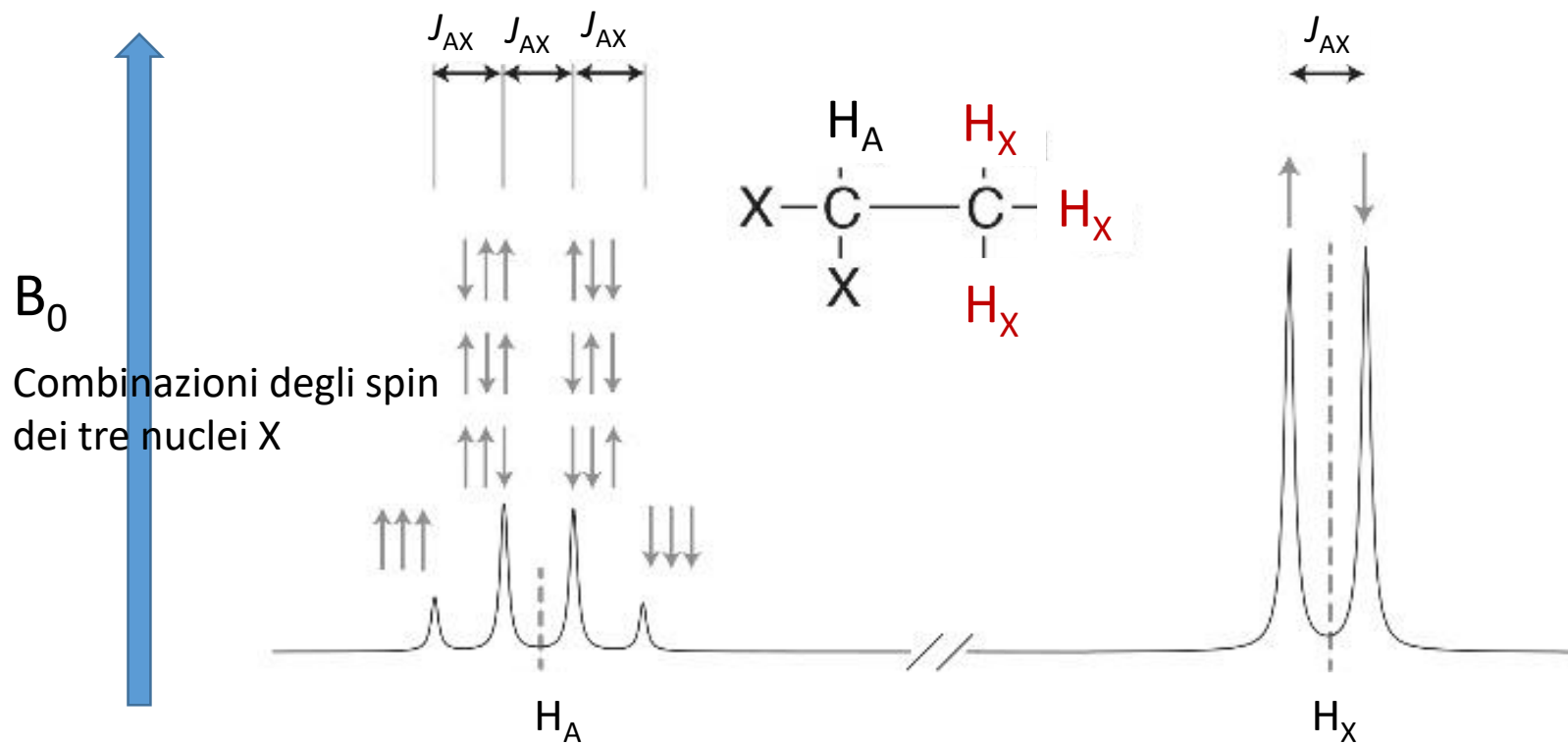
Accoppiamento spin-spin e regola di molteplicità $M = n + 1$

3. Sistema A_2X_3 - Un idrogeno A accoppia con la stessa J con 2 idrogeni X chimicamente e magneticamente equivalenti.



Accoppiamento spin-spin e regola di molteplicità $M = n + 1$

4) Sistema AX_3 - Un idrogeno A accoppia con la stessa J con 3 idrogeni X chimicamente e magneticamente equivalenti.



I tre idrogeni H_X hanno la stessa costante di accoppiamento con H_A

Regola di molteplicità $n + 1$

- La molteplicità M (il numero di picchi in un multipletto) è pari a $n+1$, con n uguale al numero di protoni vicini che accoppiano in modo uguale (hanno cioè la stessa costante di accoppiamento J)
- Questa regola vale solo per multipletti del 1° ordine
- La formula generale per tutti i nuclei, è







$$M = 2nI + 1$$

$$\text{se } I = \frac{1}{2}, M = n + 1$$

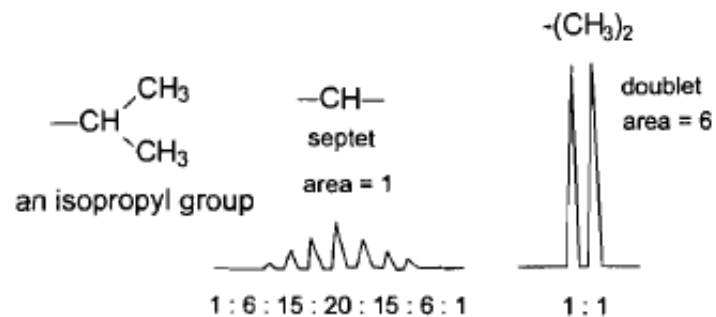
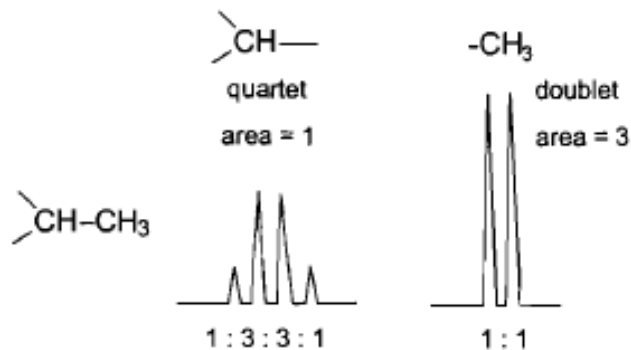
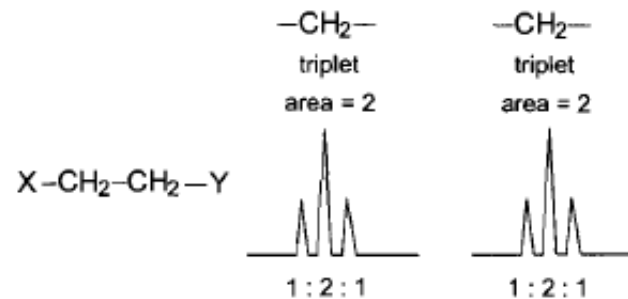
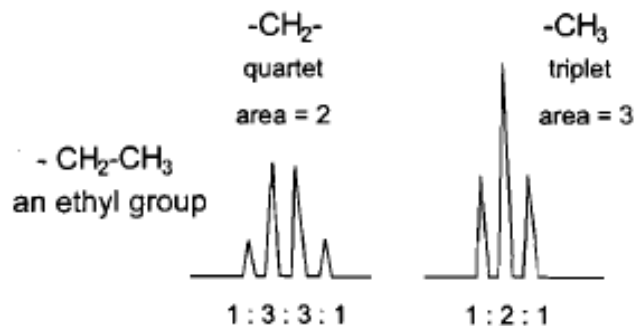
I è il numero quantico di spin dei nuclei che sono accoppiati a quello in osservazione

Intensità relative per semplici multipletti ($n + 1$)

Le **intensità relative** delle righe dei multipletti del primo ordine sono date dai coefficienti del triangolo di Pascal :

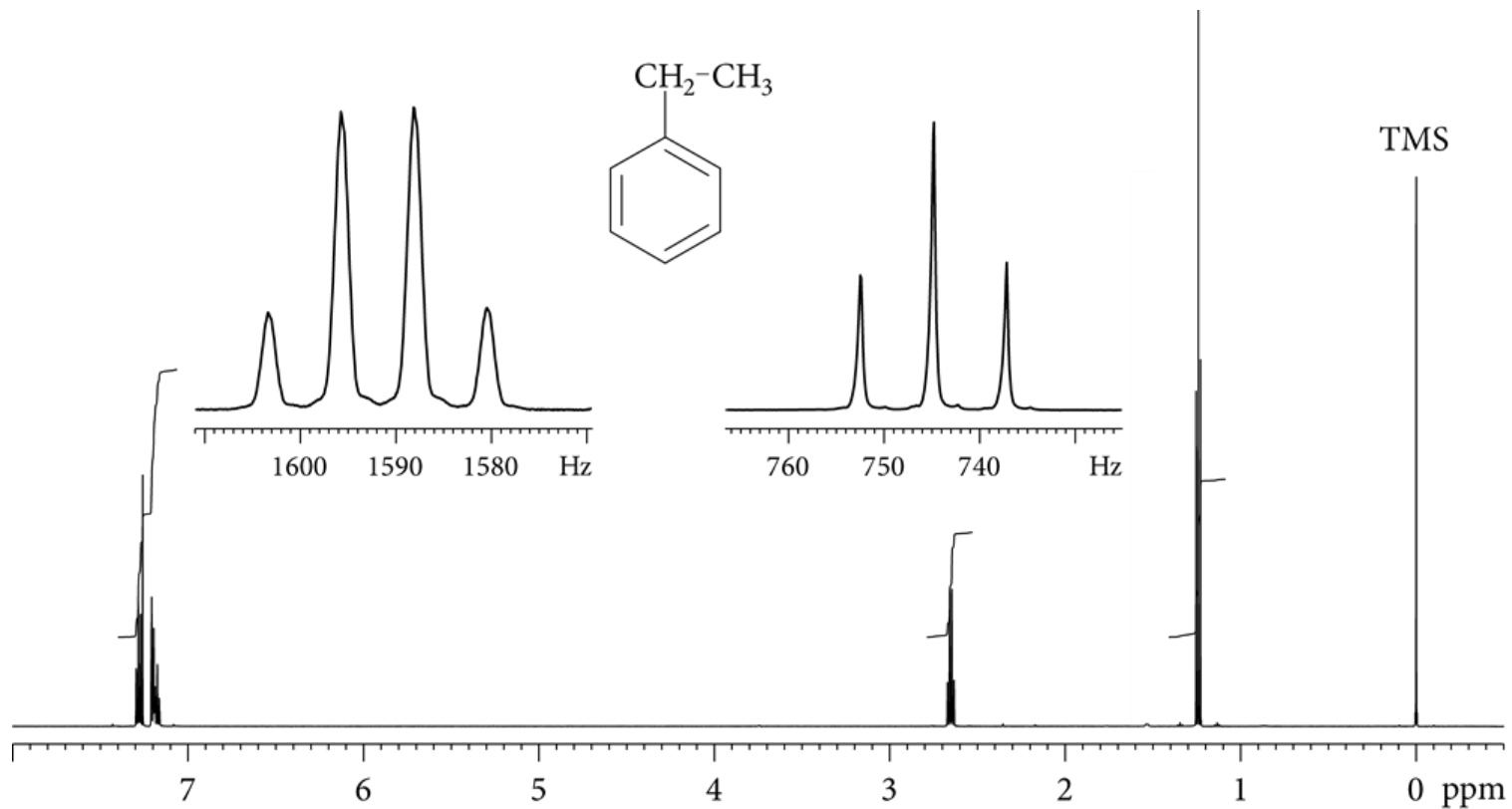
N. atomi ($l = 1/2$) accoppiati	Intensità relative dei rami					Nome del multipletto	Forma				
0	1					<i>singoletto</i>					
1	1		1			<i>doppietto</i>					
2	1	2		1		<i>tripletto</i>					
3	1	3	3		1		<i>quartetto</i>				
4	1	4	6		4	1		<i>quintetto</i>			
5	1	5	10		10		5	1		<i>sestetto</i>	

Segnali caratteristici di comuni sistemi per cui vale la regola n+1

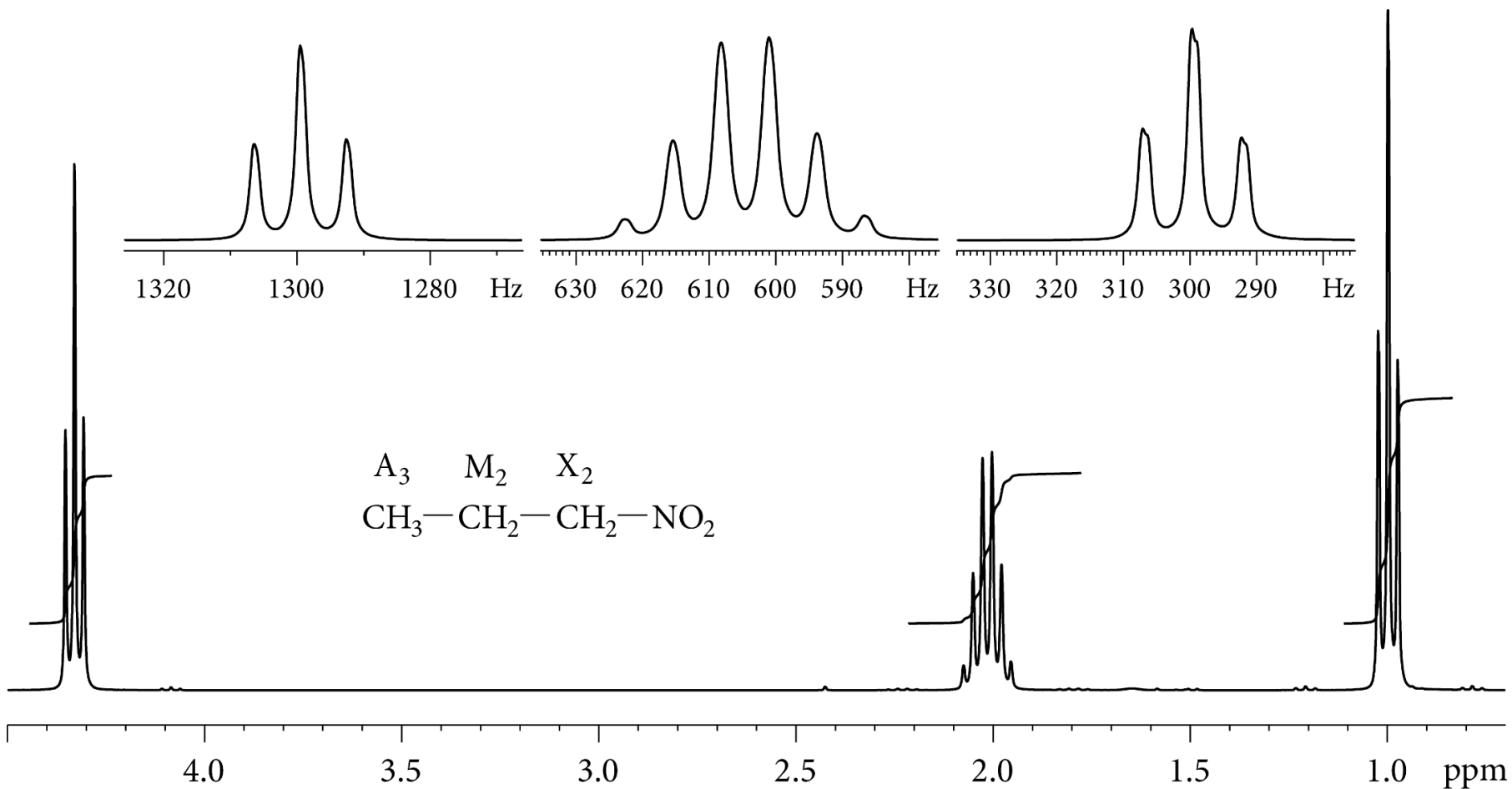


Spettro protonico NMR dell'etilbenzene in CDCl_3 a **600 MHz**.

Il gruppo etile è facilmente riconoscibile dal tripletto del CH_3 e dal quartetto del CH_2



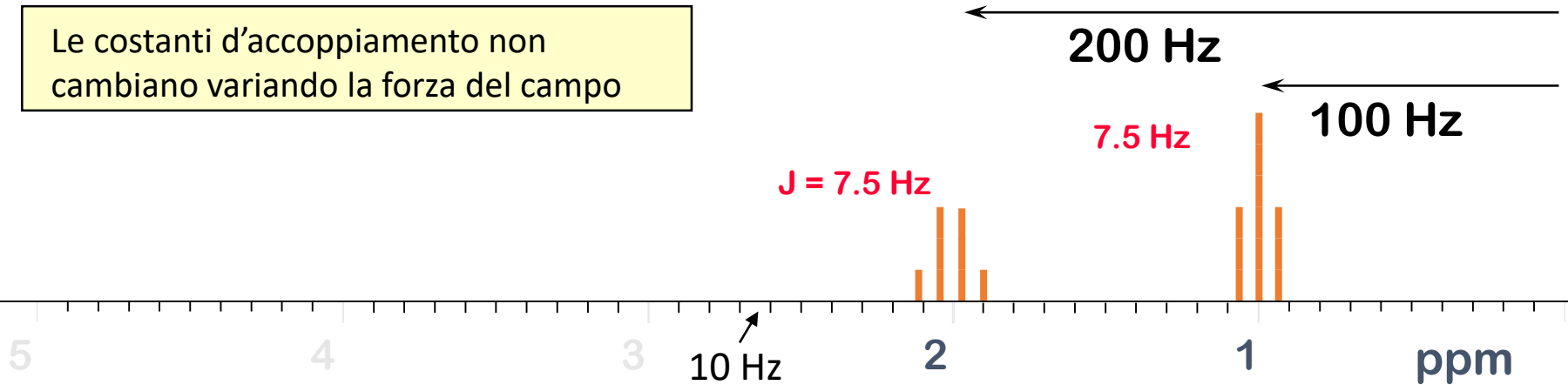
Spettro protonico NMR di 1-nitropropano in CDCl_3 a 300 MHz



Confronto fra campi

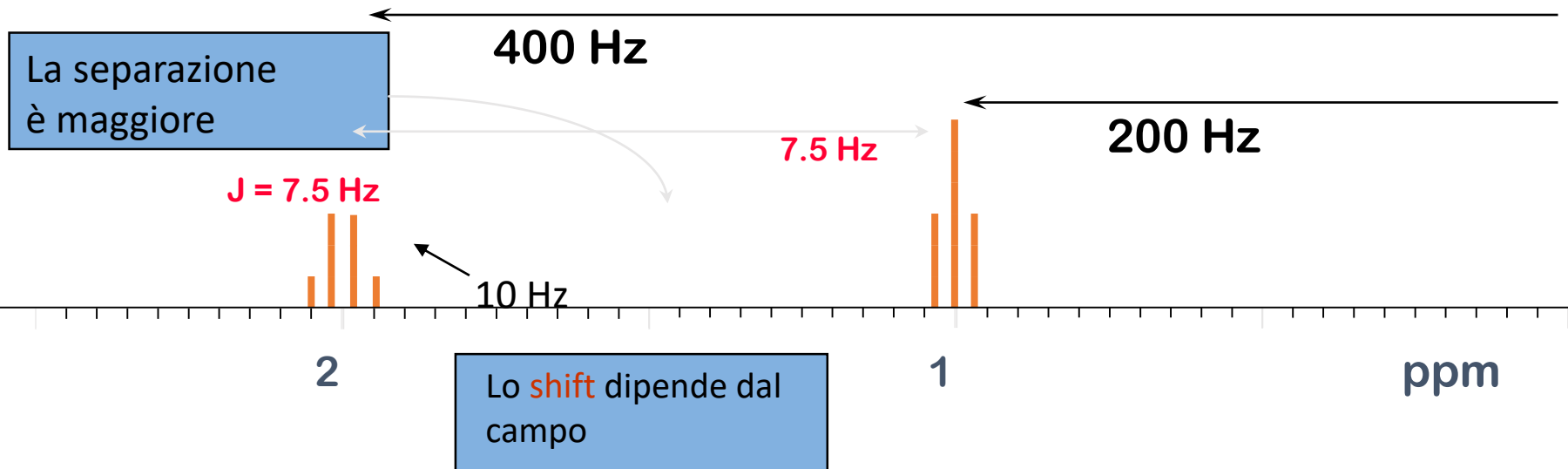
100 MHz

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



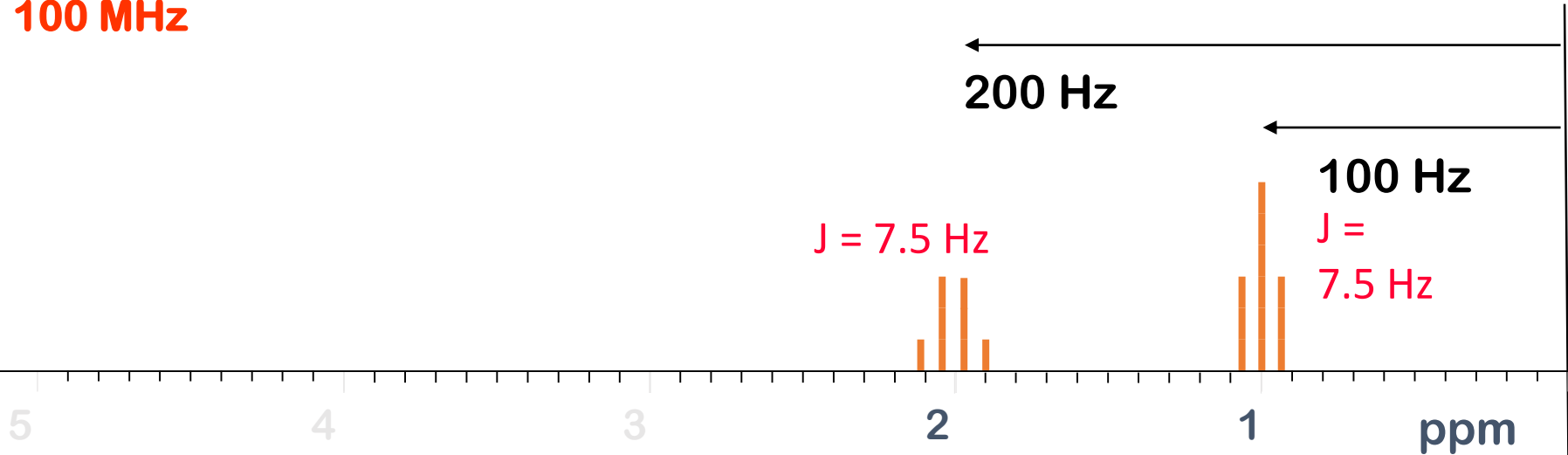
200 MHz

La separazione è maggiore



Confronto fra 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



Separazione maggiore =
Risoluzione maggiore

Confronto fra campi

t a 1.4 ppm

q a 1.8 ppm

t a 2.2 ppm

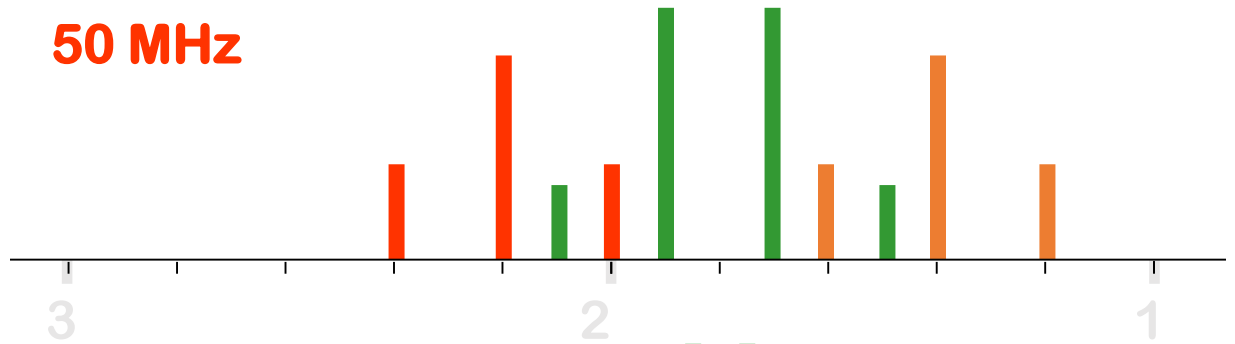
$J = 10 \text{ Hz}$

Gli spettri si
semplificano

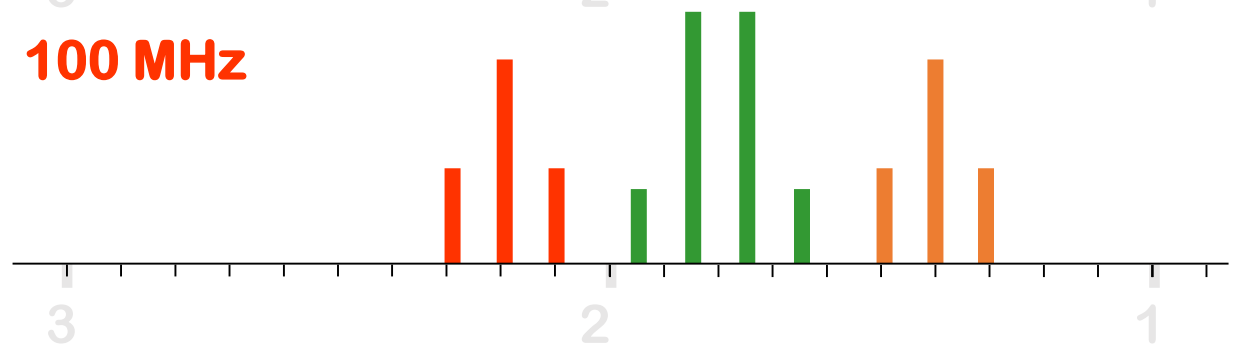
Multipletti che
sovrappongono
vengono separati

Gli effetti del
secondo ordine
sono minimizzati.

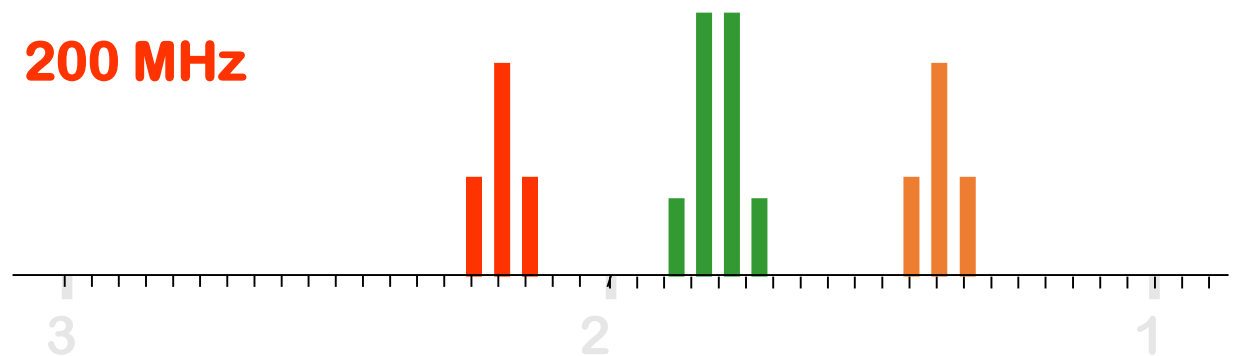
50 MHz



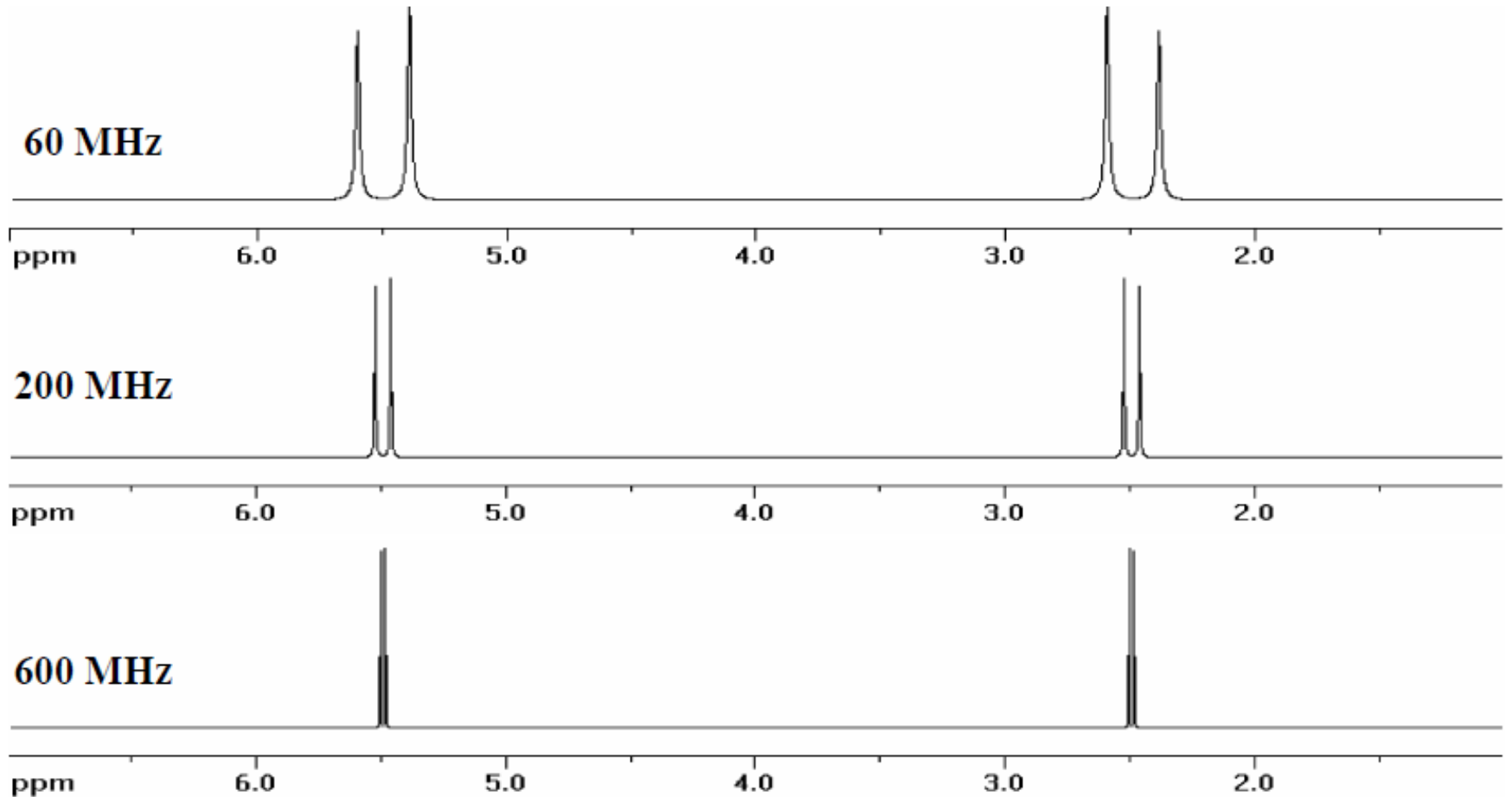
100 MHz



200 MHz



Confronto fra campi



Aumenta la $\Delta\nu$ (in Hz) mentre la J resta uguale (in Hz).

L'accoppiamento diventa più debole. Aumenta la separazione fra i segnali

SISTEMI DI SPIN

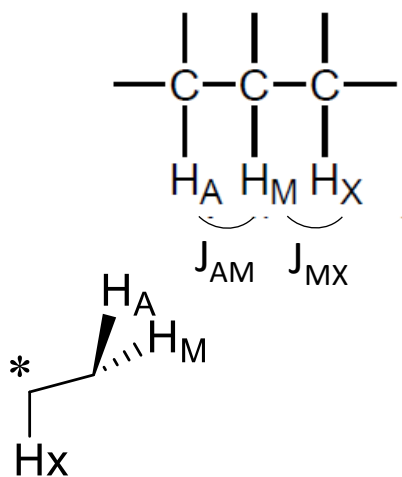
Accoppiamento di spin

Eccezioni alla regola n+1

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

Esempio: sistemi AMX

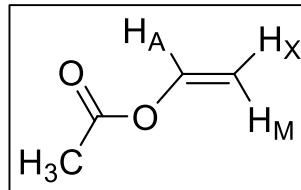


$J_{AM} \neq J_{MX}$ il segnale di H_M non è un tripletto!

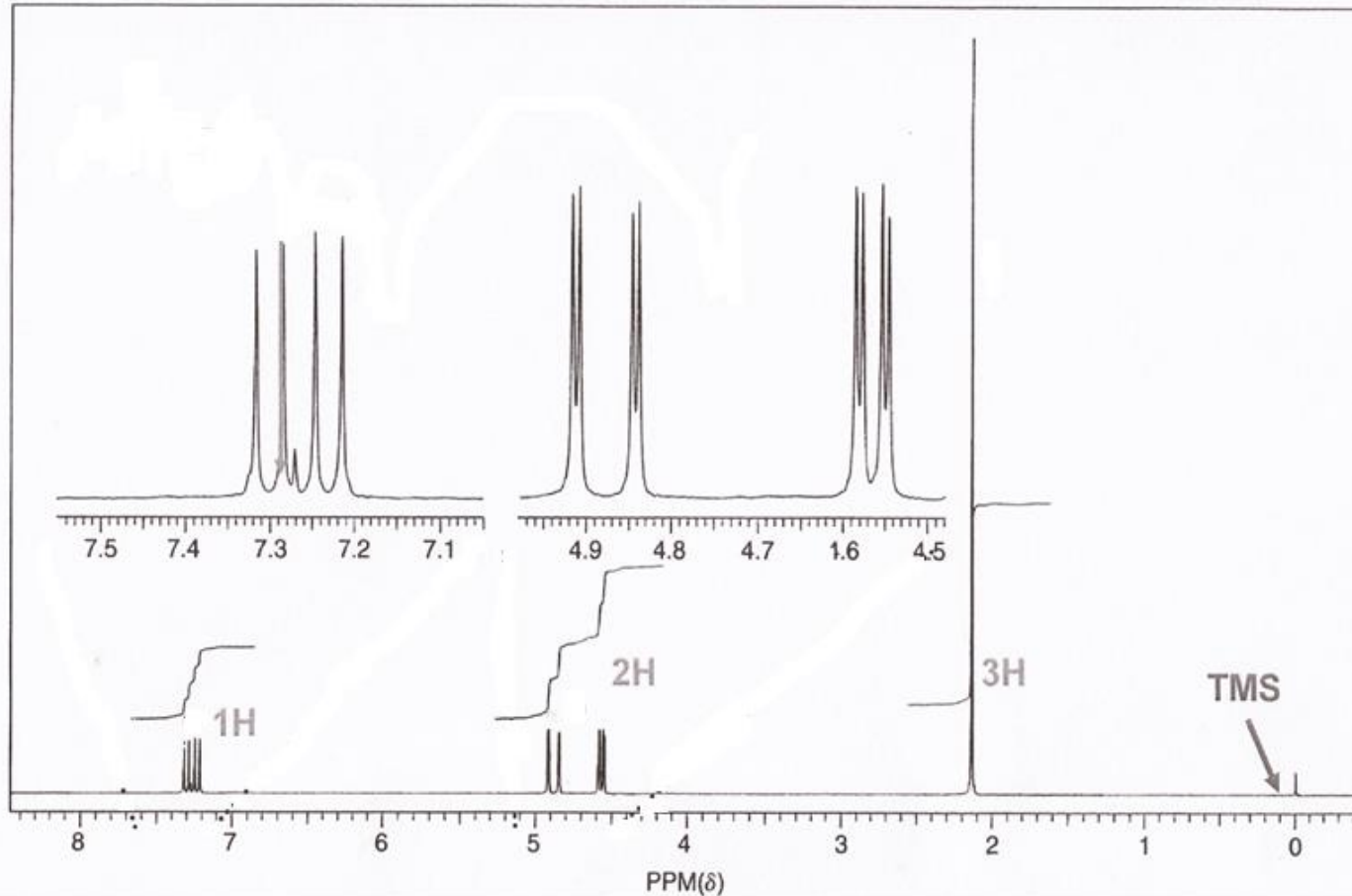
H_A e H_M : diastereotopici (magneticamente non equivalenti) il segnale di H_X non è un tripletto!

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

Sistema AMX

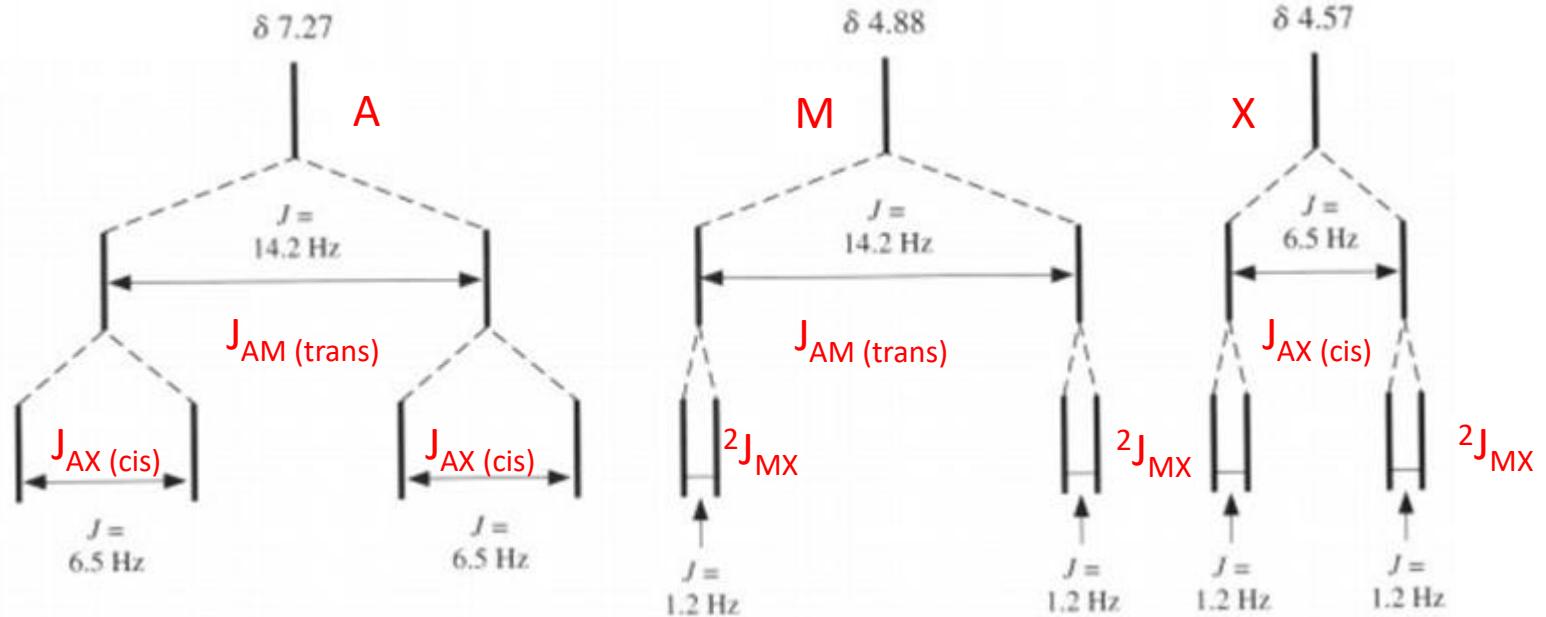
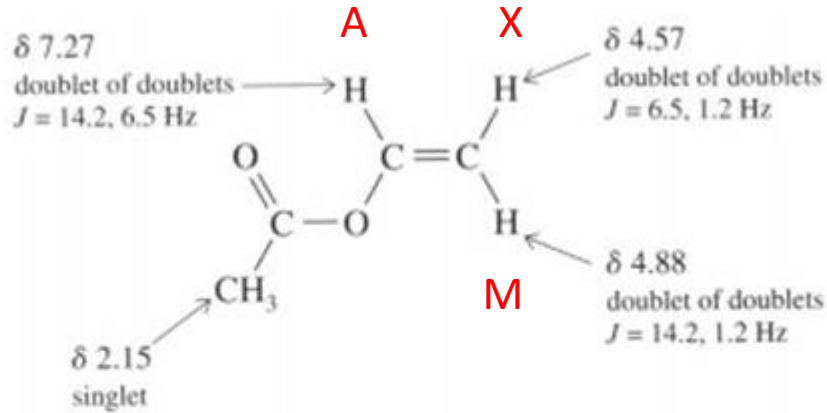


^1H NMR dell' Acetato di Vinile in CDCl_3 a 200MHz (4.7 T)

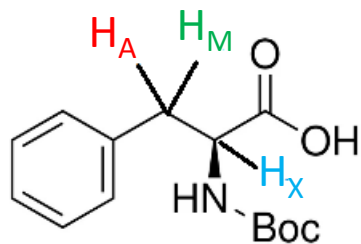


Sistema AMX

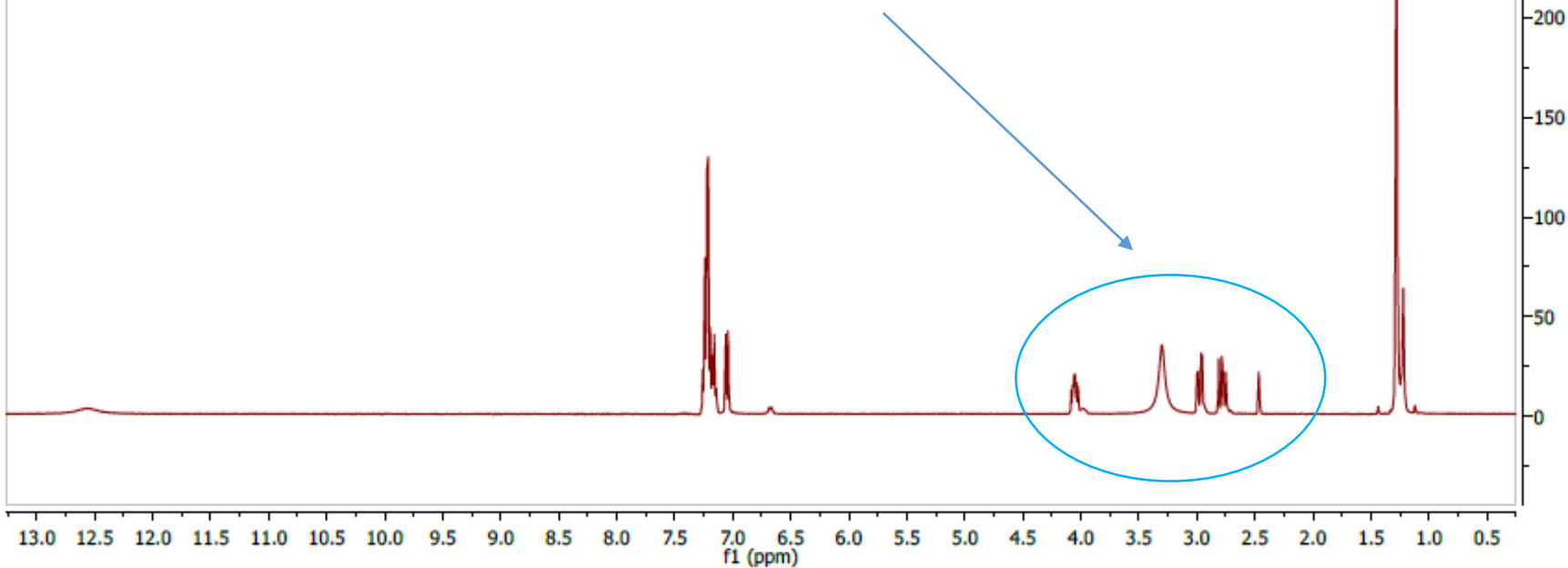
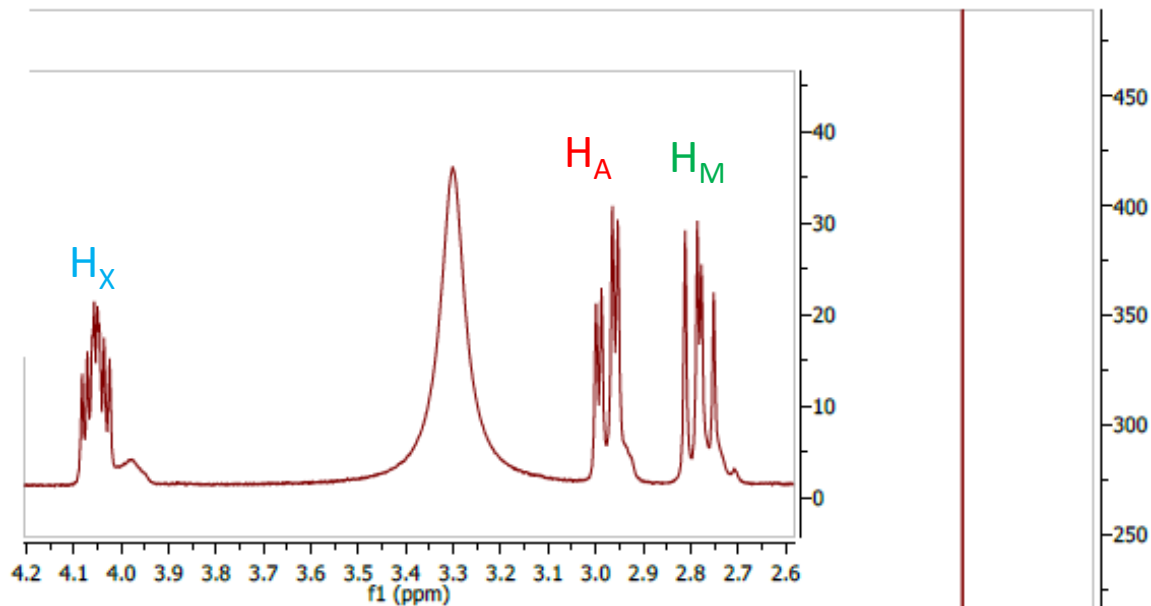
Si costruisce un diagramma ad albero partendo dai chemical shift.



Sistema AMX



H_A, H_M idrogeni diastereotopici



Multiplotti di multiplotti del primo ordine

Si riconoscono perchè:

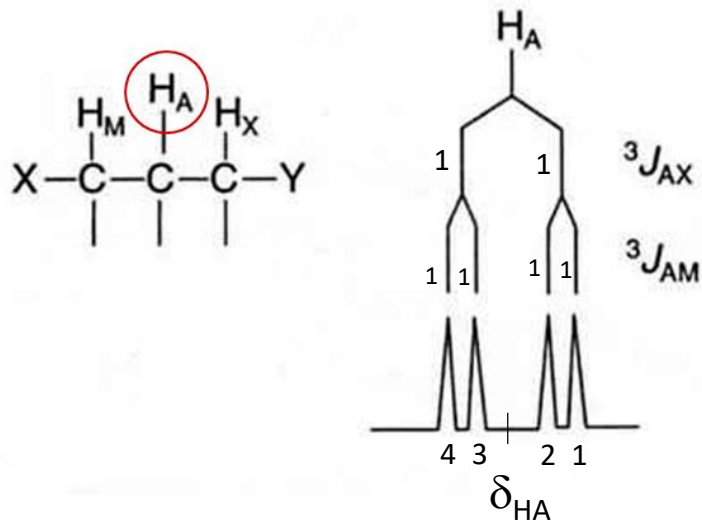
1. Sono centrosimmetrici rispetto al chemical shift del protone (o del gruppo di protoni) che generano il segnale

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

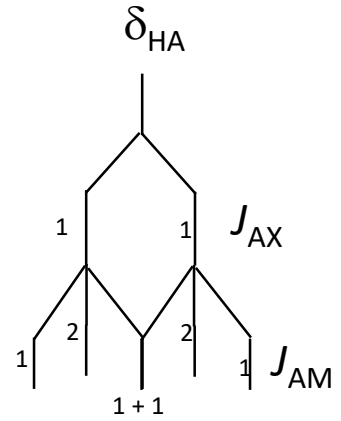
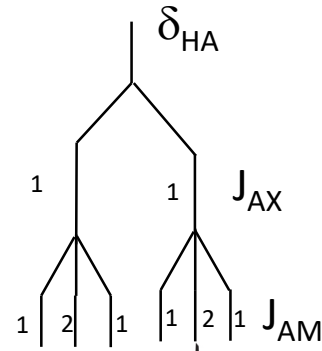
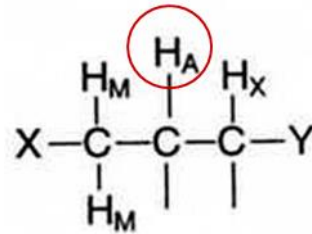
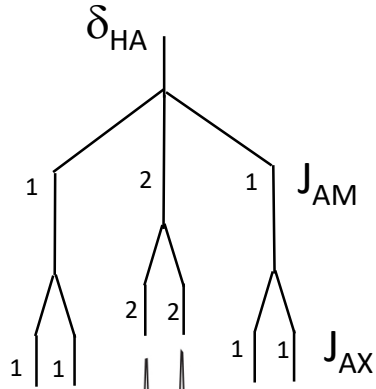
Ma A accoppia anche con M con $J_{AM} \neq J_{AX}$

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)**

Multipletti di multipletti del primo ordine



Tripletto di doppietti td

Doppietto di tripletti dt

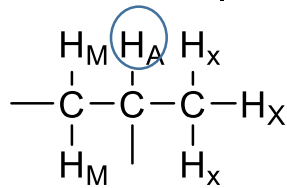
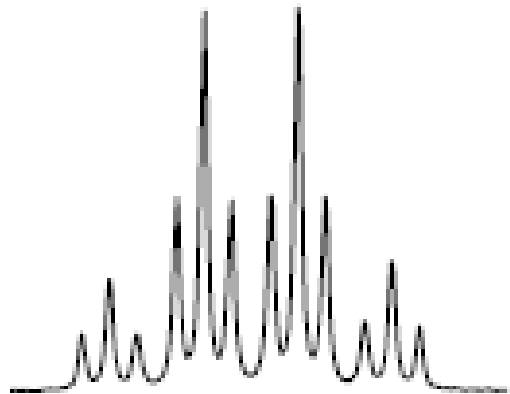
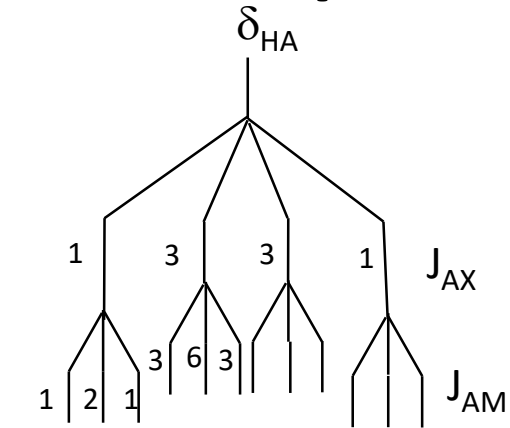
Doppietto di tripletti dt

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

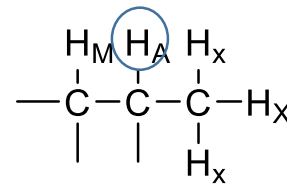
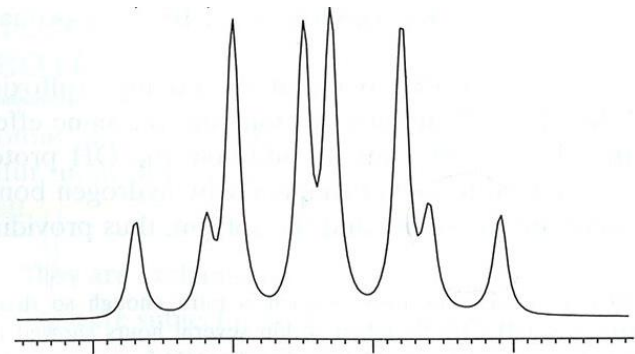
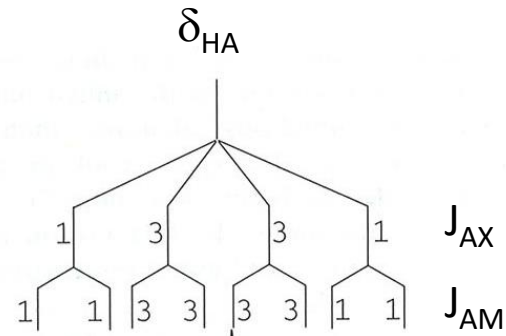
(doppietto $J_{AX} = 10$ Hz,
splittato
in un doppietto di $J_{AM} = 3$ Hz)

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

Multipletti di multipletti del primo ordine



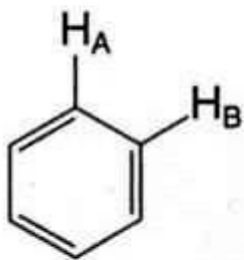
Quartetto di tripletti



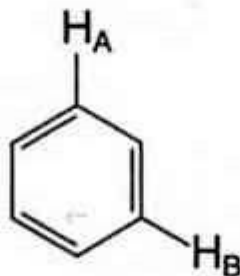
Quartetto di doppietti

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).



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

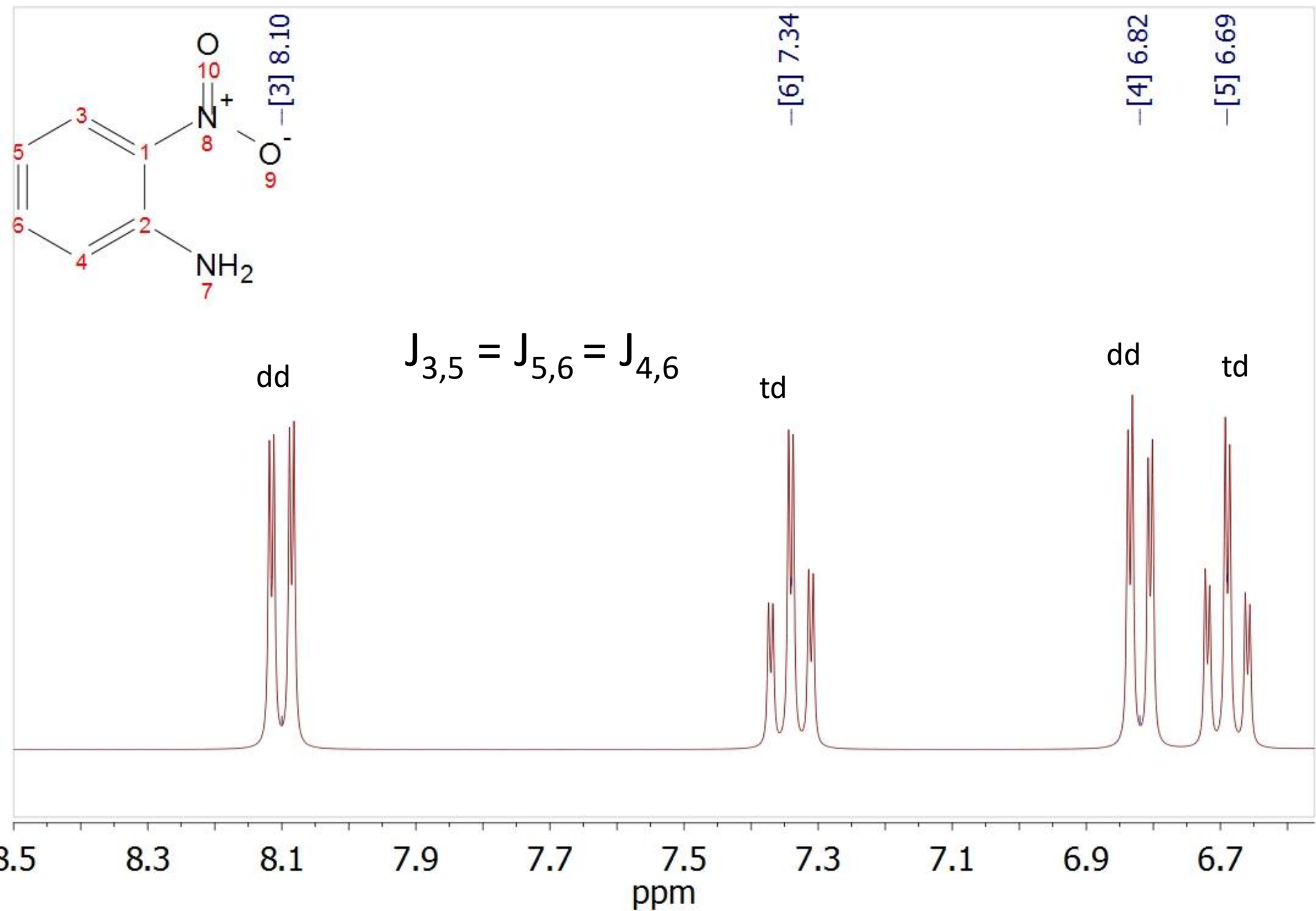


$${}^4J_{AB(\text{meta})} = 1 - 3 \text{ Hz}$$

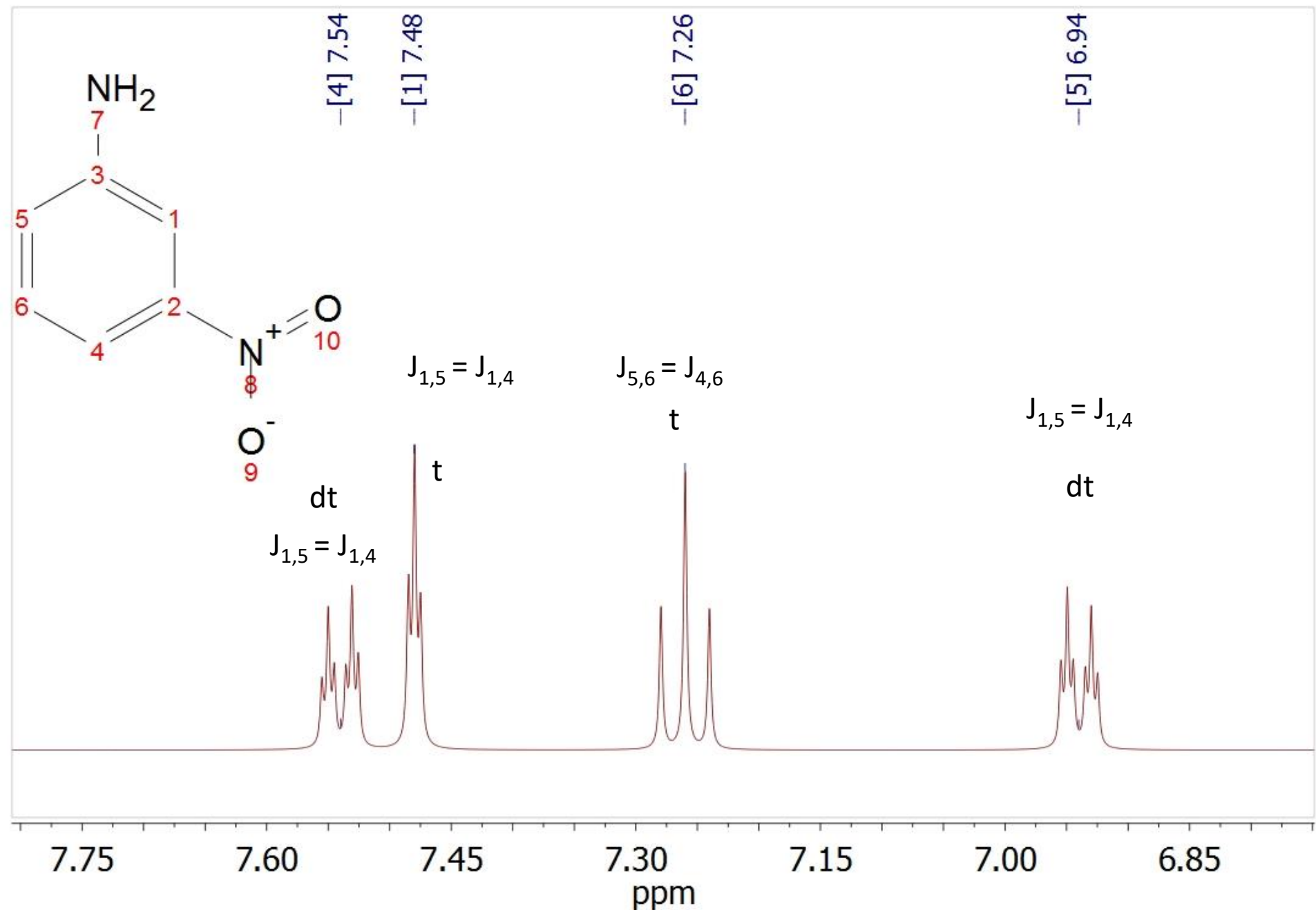


$${}^5J_{AB(\text{para})} = 0 - 1.5 \text{ Hz}$$

Accoppiamenti del 1° ordine in sistemi aromatici

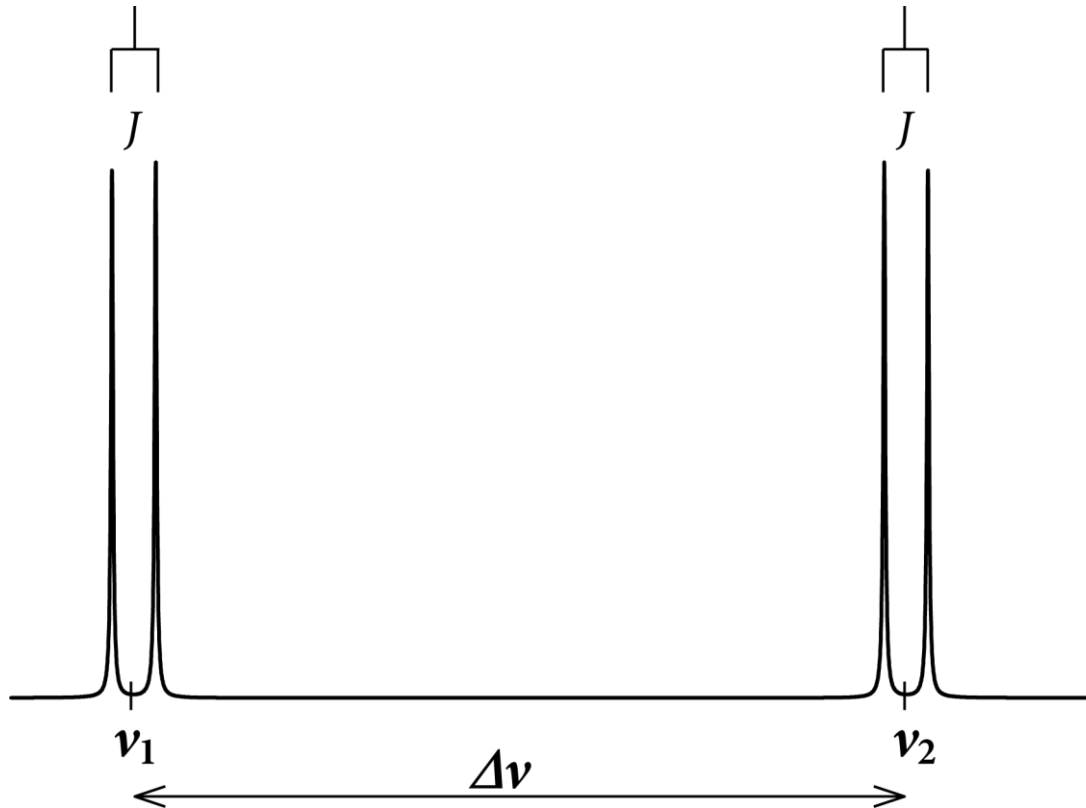


Accoppiamenti del 1° ordine in sistemi aromatici



Confronto fra spettri del 1° e del 2° ordine

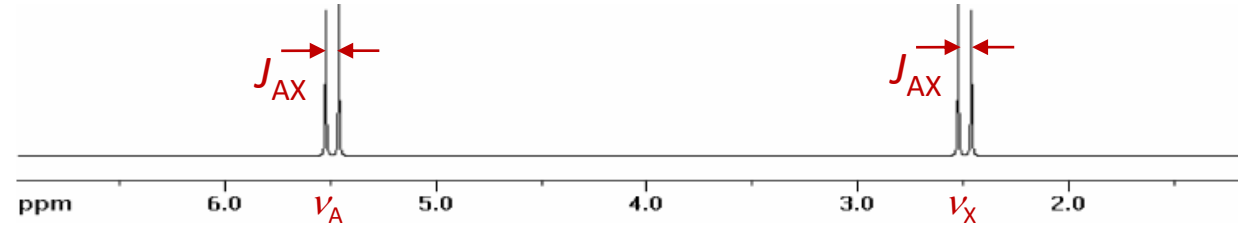
Sistema AX



Spettro NMR di due protoni accoppiati debolmente (sistema di spin AX).

$\Delta\nu \gg J$
1° ordine

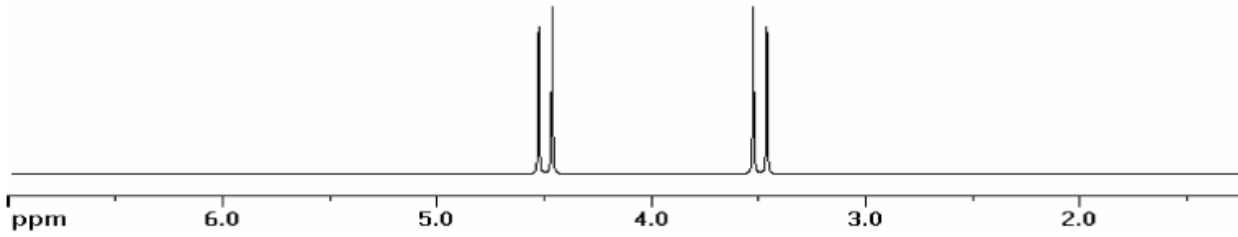
Sistema AX -> AB



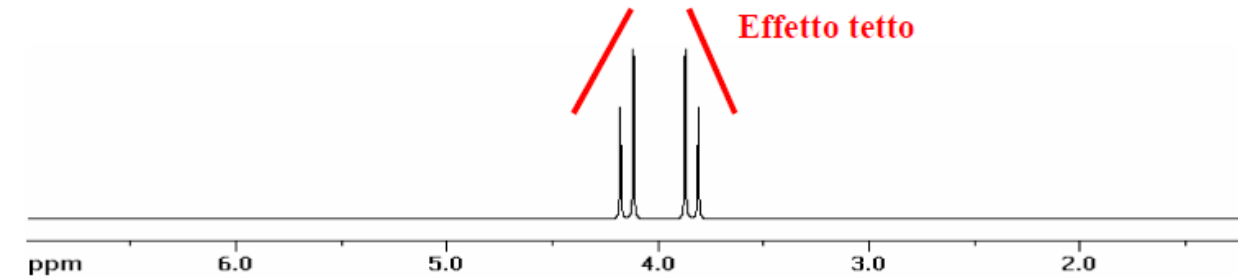
$$\Delta\nu/J = 20$$

Accoppiamento debole:
sistema AX

1° ordine



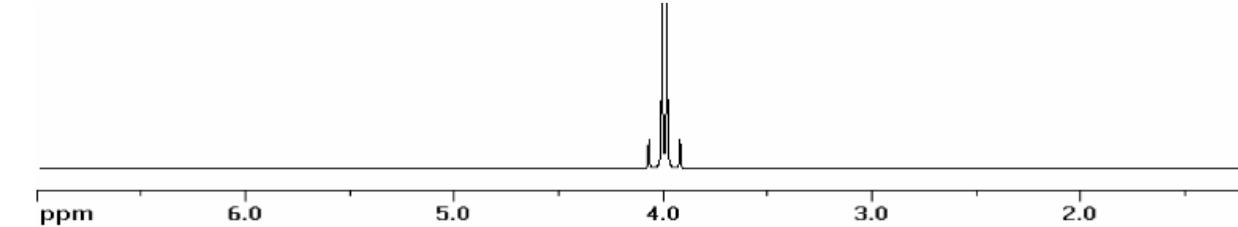
$$\Delta\nu/J = 5$$



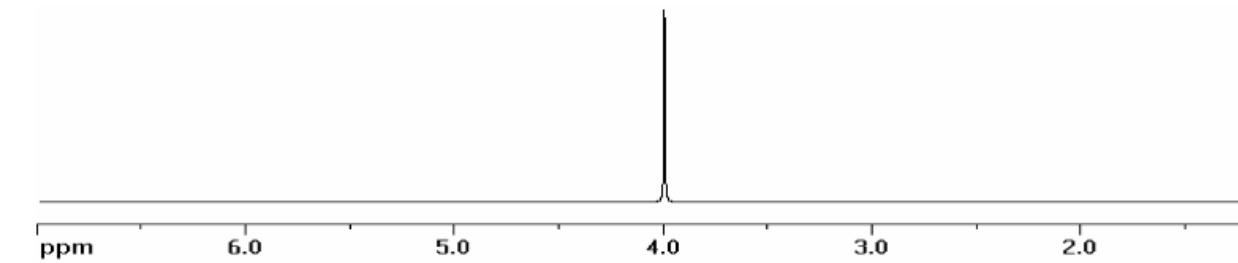
$$\Delta\nu/J = 3$$

Accoppiamento forte:
sistema AB

2° ordine



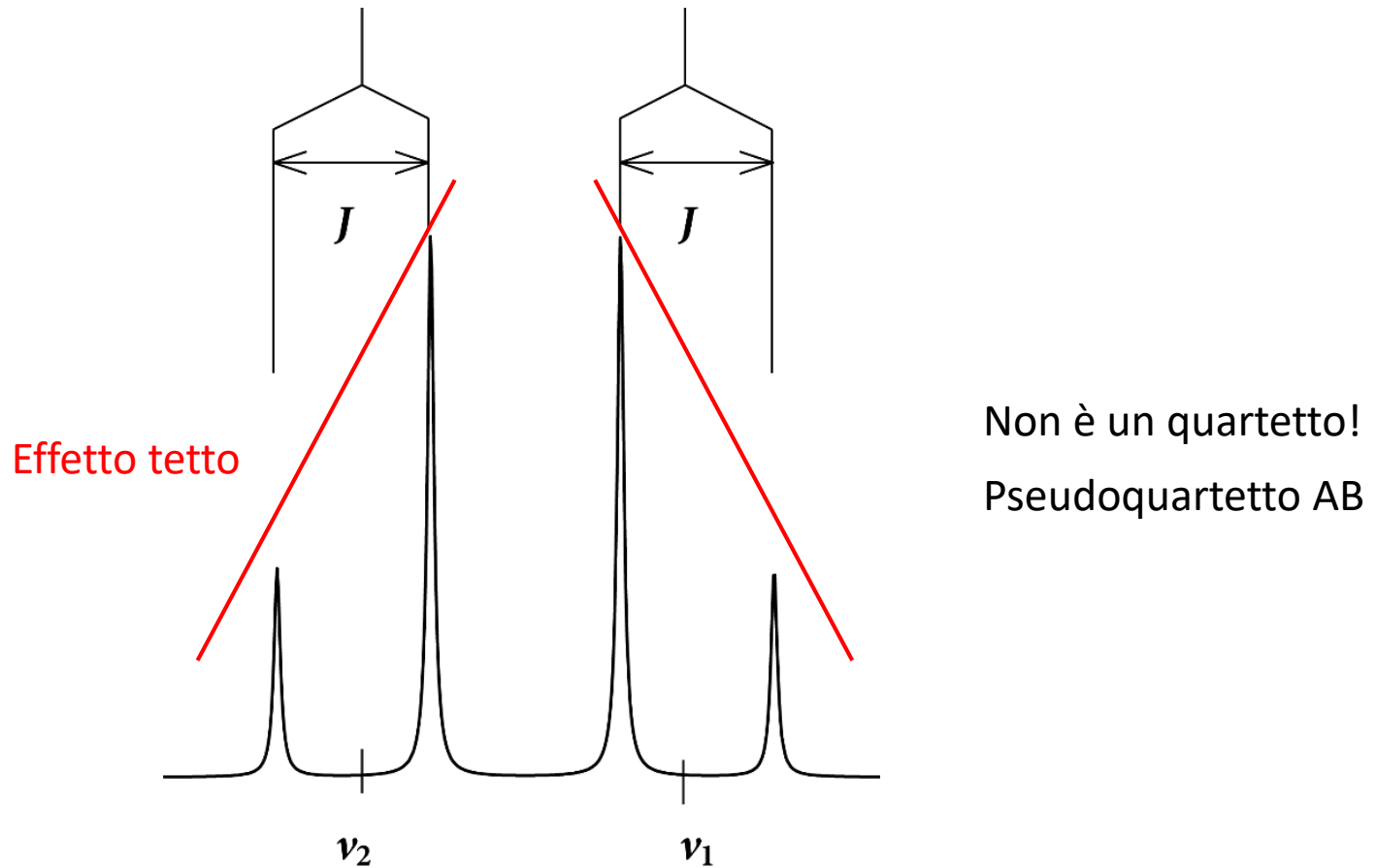
$$\Delta\nu/J = 0.8$$



$$\Delta\nu/J = 0$$

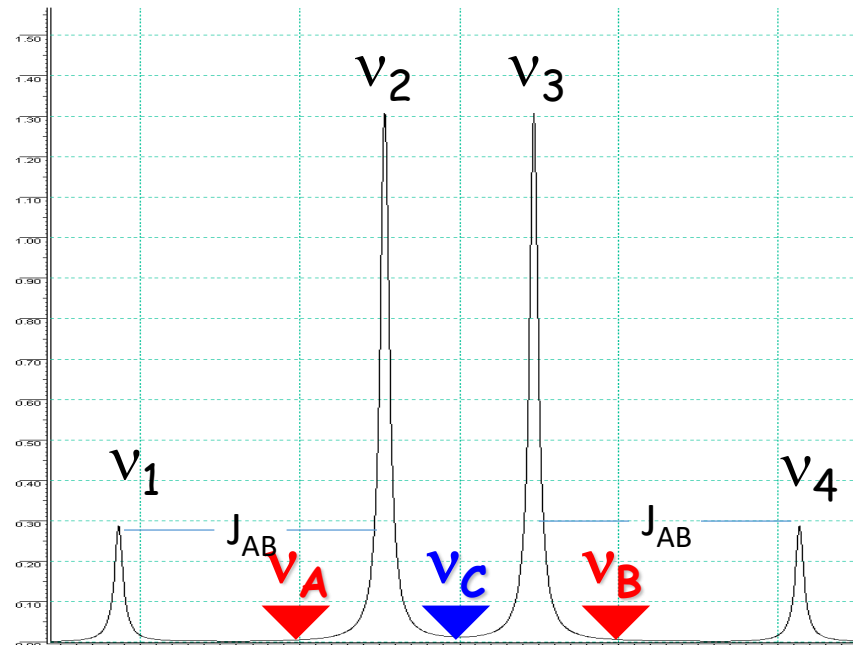
Coincidenza: sistema A_2

Sistema AB



Spettro NMR di due protoni accoppiati fortemente (sistema di spin AB).

Sistema AB



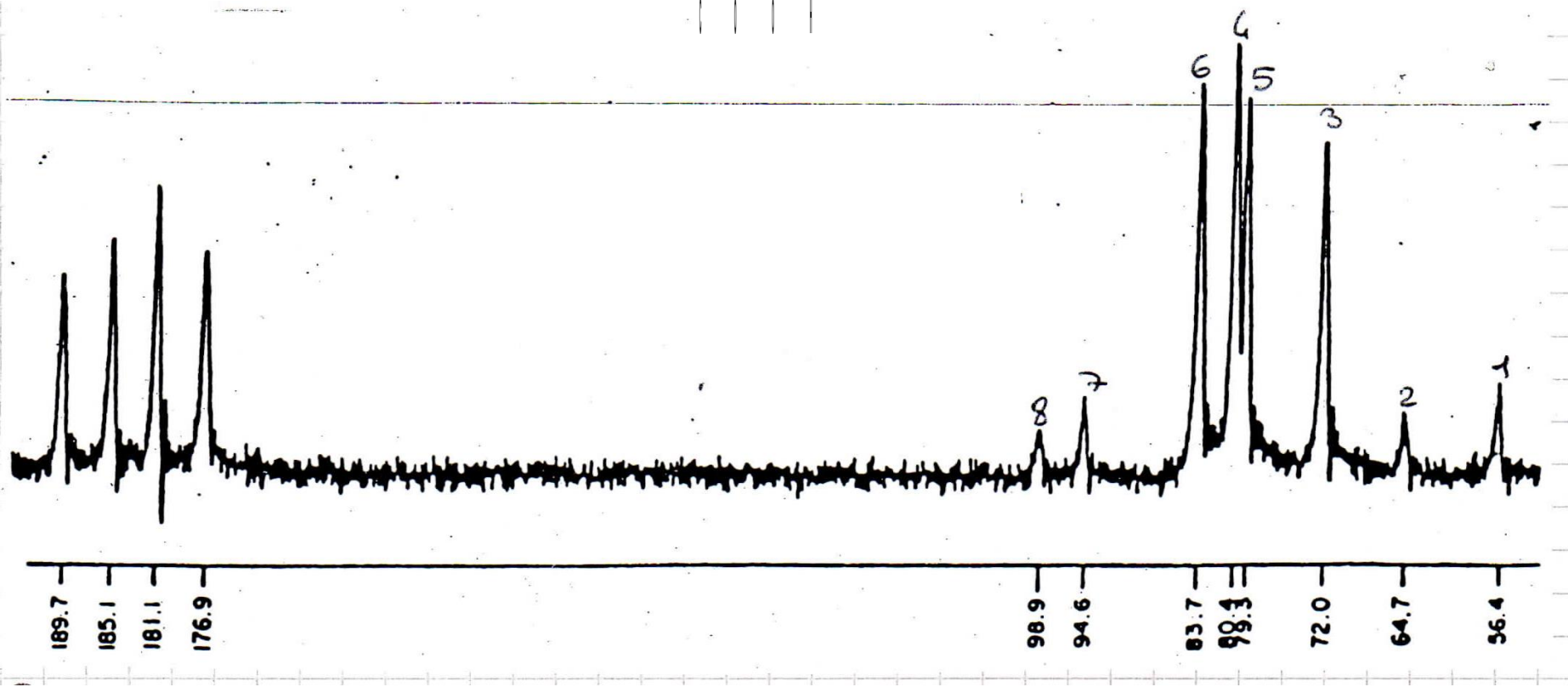
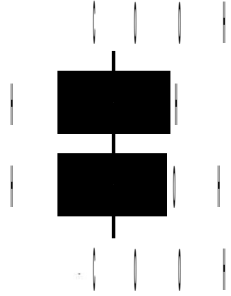
$$\Delta\nu_{AB} = (\nu_A - \nu_B) = \sqrt{(\nu_1 - \nu_4)(\nu_2 - \nu_3)} \text{ [Hz]}$$

$$J_{AB} = (\nu_1 - \nu_2) = (\nu_3 - \nu_4) \text{ [Hz]}$$

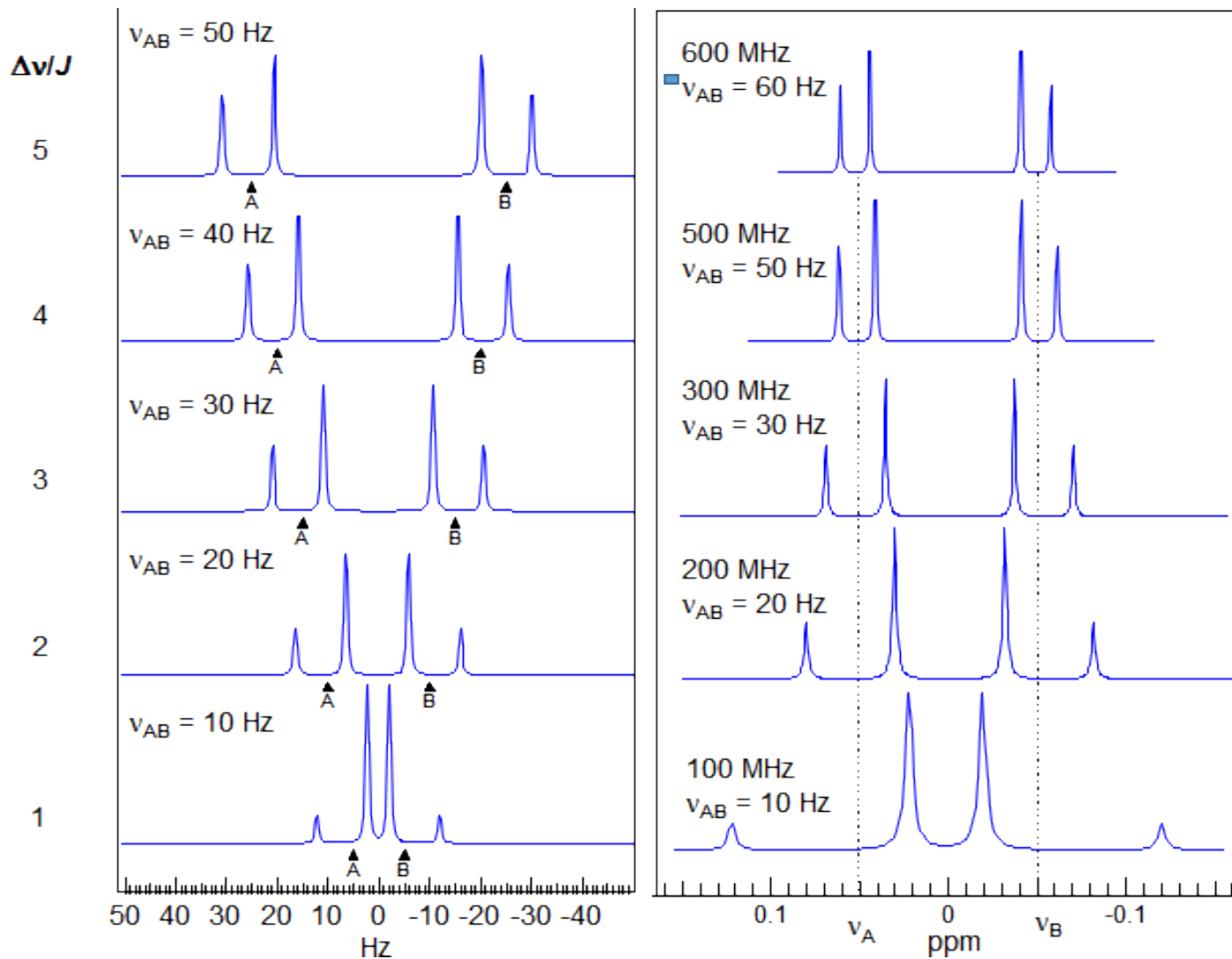
$$\nu_A = \nu_C + \frac{1}{2} \Delta\nu_{AB}$$

$$\nu_B = \nu_C - \frac{1}{2} \Delta\nu_{AB}$$

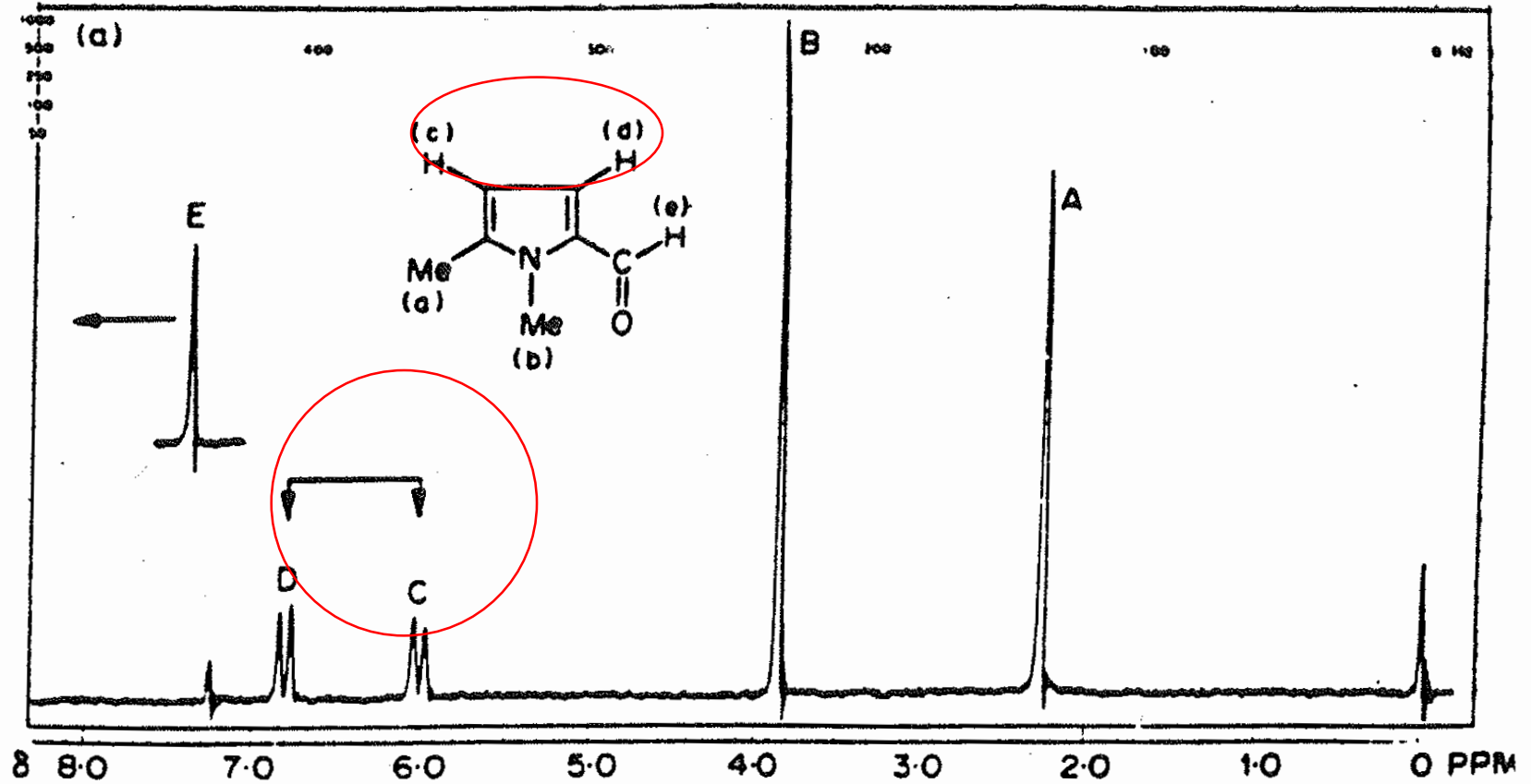
Sistema ABX



Sistema AX -> AB

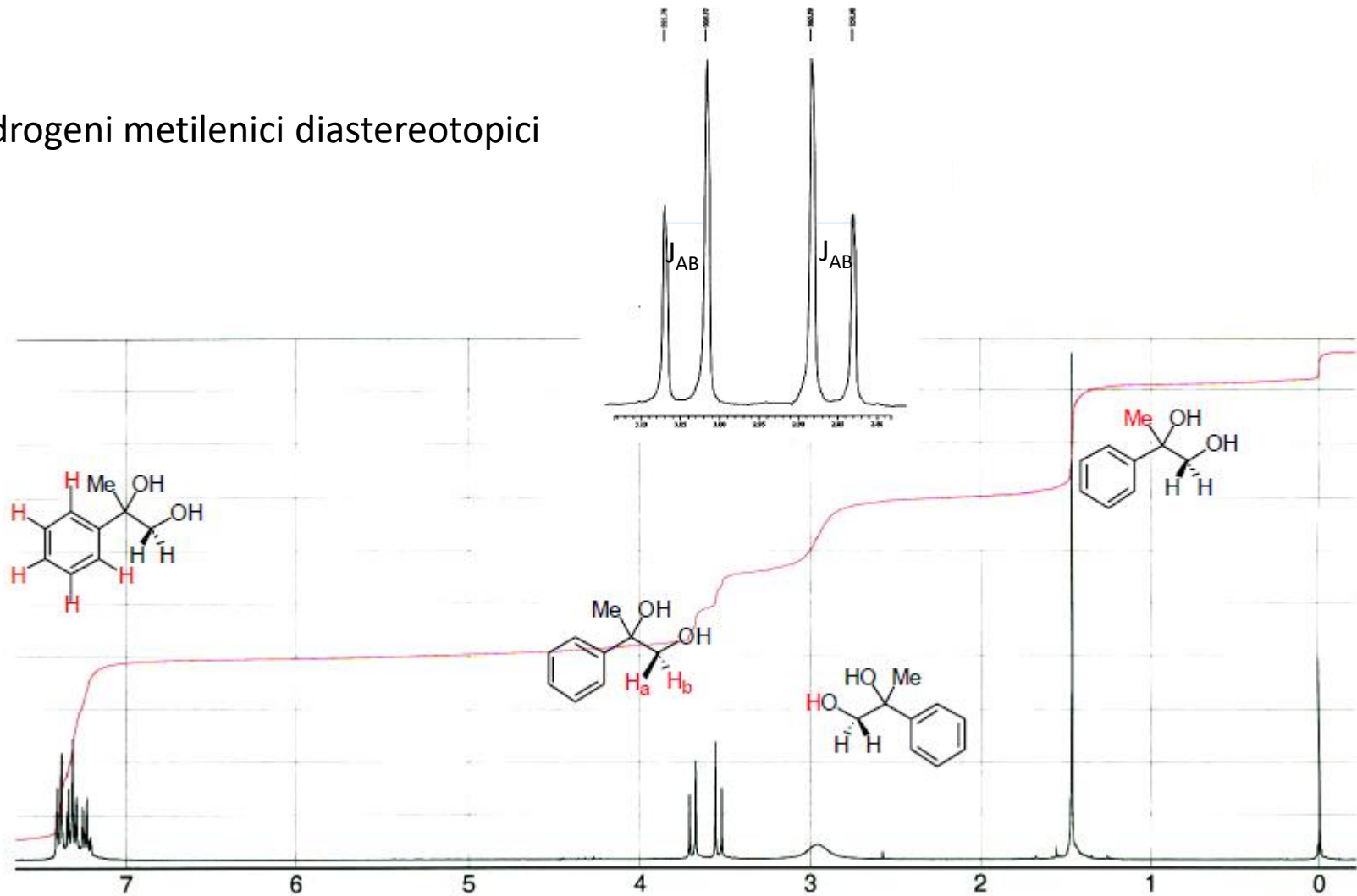


Sistema AX

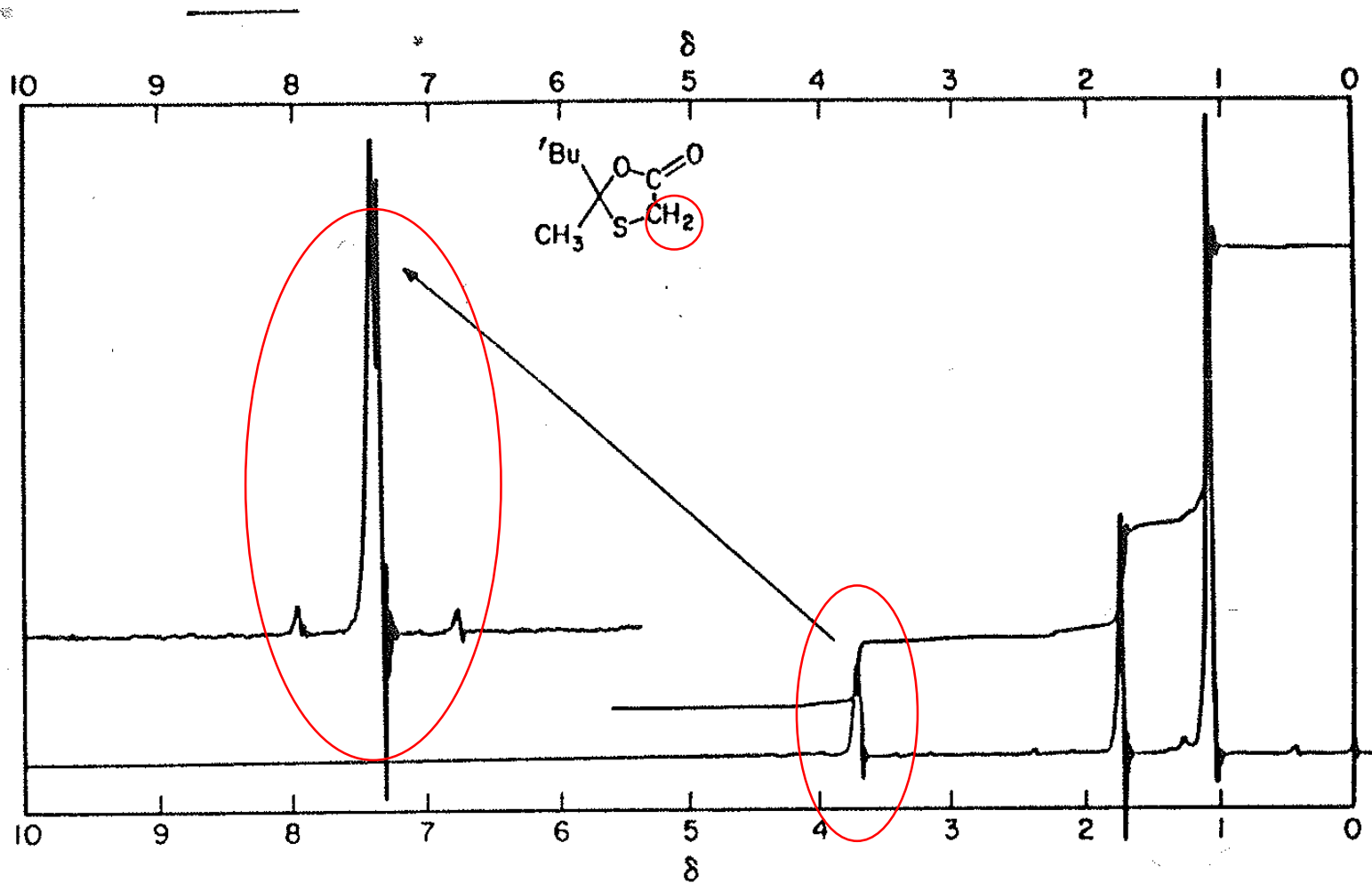


Sistema AB

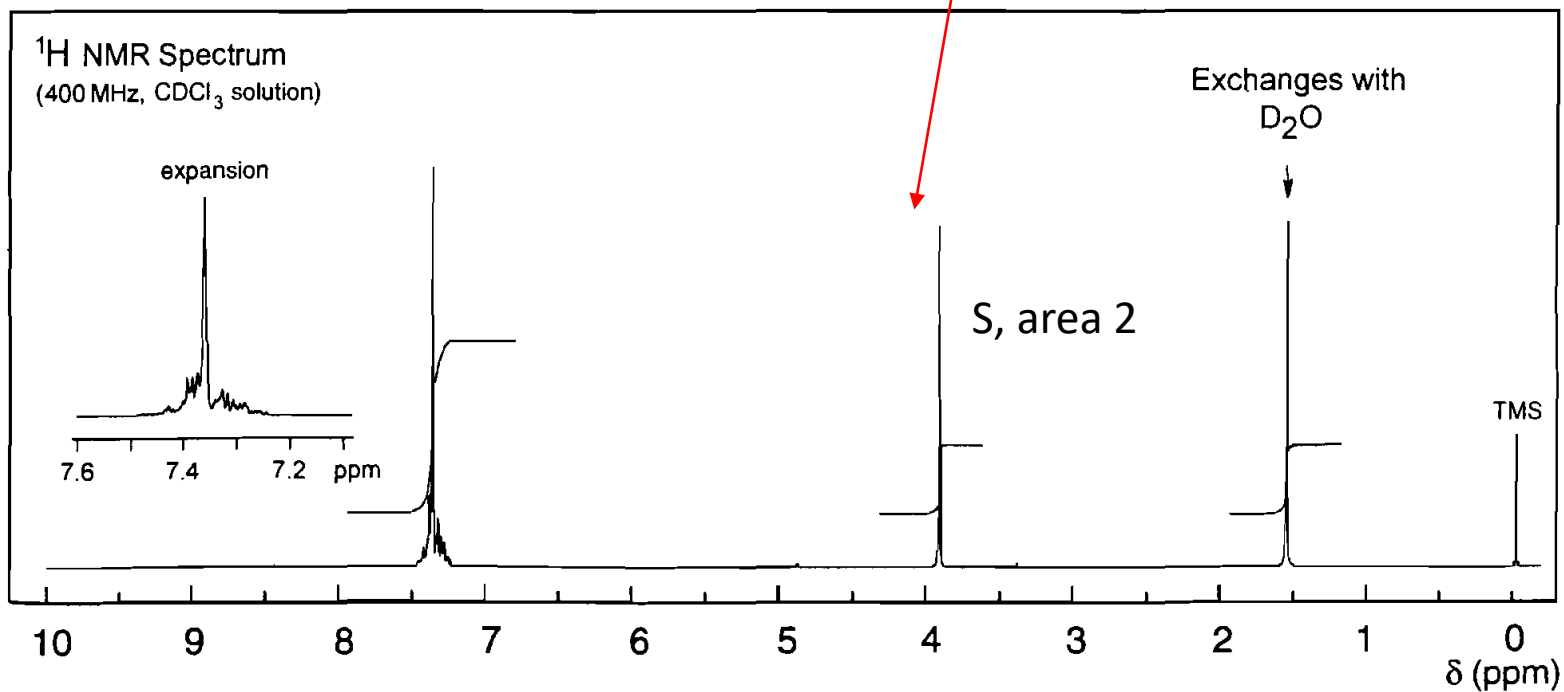
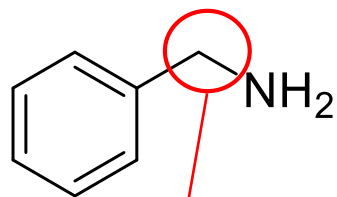
Idrogeni metilenici diastereotopici



Sistema AB



Sistema A₂



Molteplicità dei protoni residui in solventi deuterati

La formula generale della molteplicità per tutti i nuclei, è

$$M = 2nI + 1$$

Accoppiamenti H-D D: I = 1

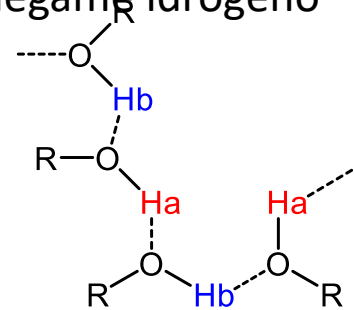
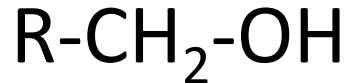
- Cloroformio-*d* (CDCl₃) CHCl₃ 7.26 ppm (s)
- Alcol metilico-*d*₄ (CD₃OD)
CD₂HOD 3.30 ppm (quintetto) $2nI + 1 = 2 \times 2 \times 1 + 1 = 5$
CD₃OH 4.78 (s)
- Acetone-*d*₆ (CD₃COCD₃)
- CD₂HCOCD₃ 2.04 ppm (quintetto)

Accoppiamenti di idrogeni legati ad eteroatomi (OH, NH, SH)

Gli idrogeni di questi gruppi scambiano fra una molecola l'altra (o con gli idrogeni dell'acqua eventualmente presente) attraverso il legame idrogeno

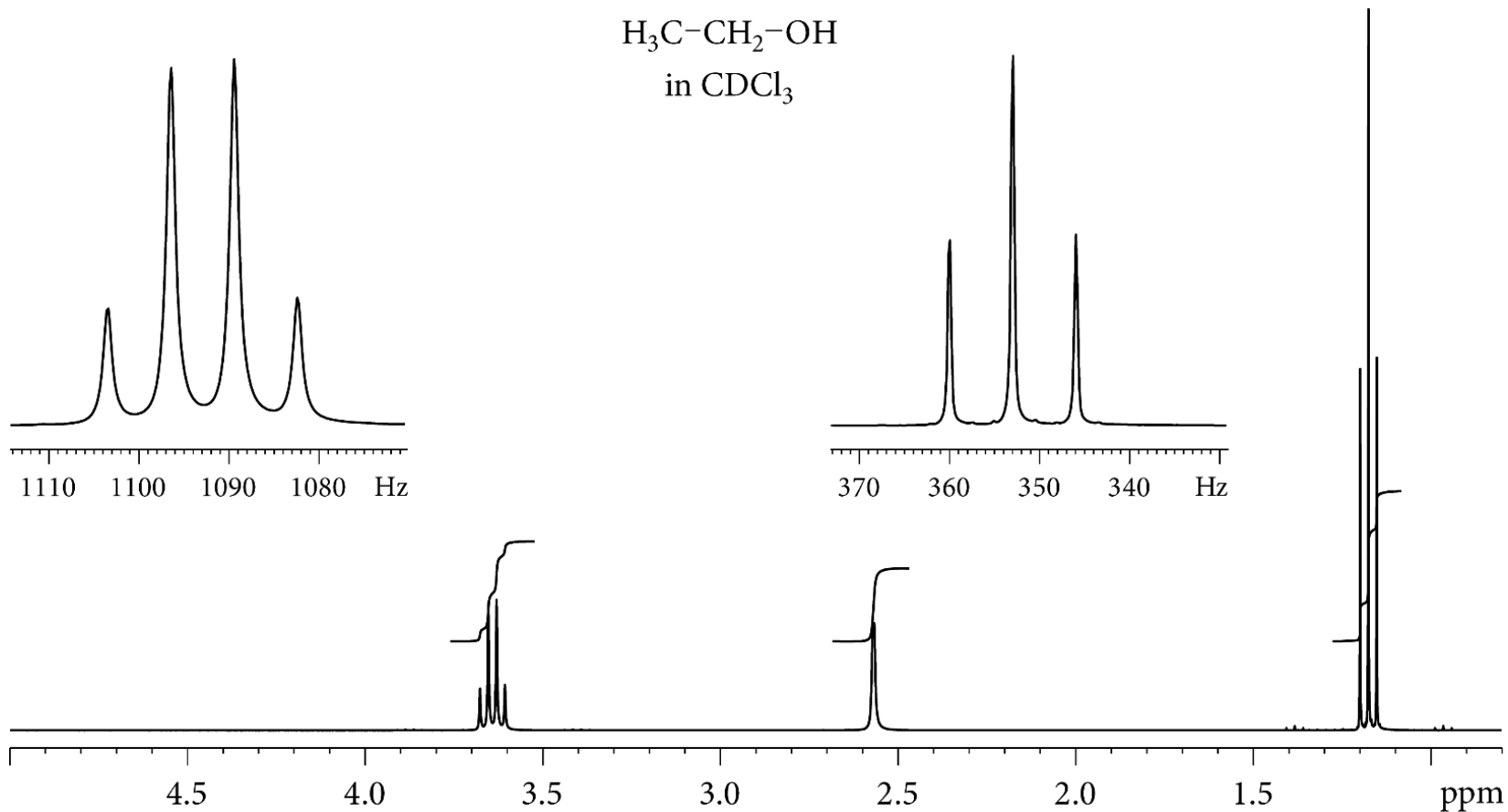
Conseguenze

1. Mancanza di accoppiamento

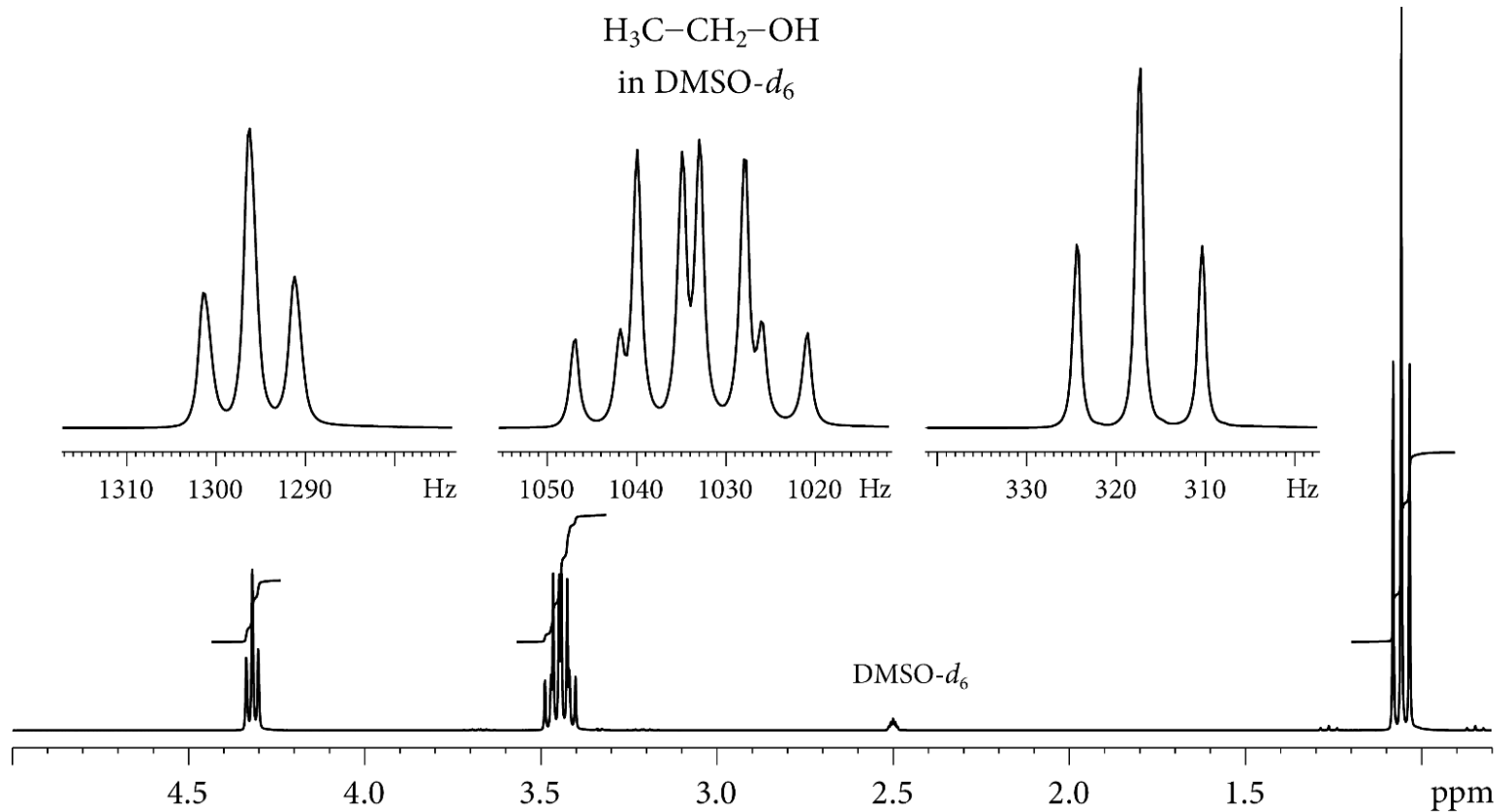


- Il protone OH non permane sull'atomo di ossigeno di una singola molecola abbastanza a lungo da risentire dei protoni metilenici, non si ha accoppiamento.
- L' idrogeno dell'OH di RCH_2OH risuona come un singoletto.
- Lo scambio è molto veloce in CDCl_3 per la presenza di HCl (DCl)
- Uso di solventi come DMSO-d_6 o diluizioni rallentano lo scambio e si osserva la molteplicità.
- **SCAMBIO VELOCE:** la frequenza dello scambio è maggiore della $\Delta\nu$ fra i segnali.
- **SCAMBIO LENTO:** la frequenza dello scambio è minore della $\Delta\nu$ dei due segnali

Spettro ^1H NMR di $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ in CDCl_3 a 300 MHz



Spettro ^1H NMR di $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ in $\text{DMSO-}d_6$ a 300 MHz

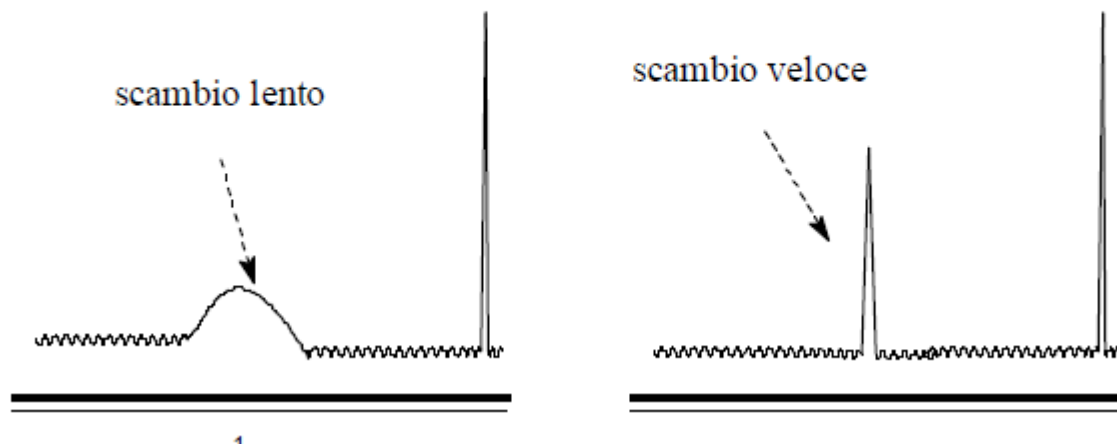


Spettro protonico NMR di $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ registrato in DMSO deuterato anidro a 300 MHz. Da sinistra a destra, i picchi rappresentano OH, CH_2 , CH_3 . Il debole segnale a 2.5 ppm è dovuto al protone residuo del $\text{DMSO-}d_6$

Scambio in OH, NH, SH

2. Allargamento del segnale OH

Segnale allargato -> scambio lento rispetto ai tempi NMR
Segnale stretto -> scambio veloce rispetto ai tempi NMR.



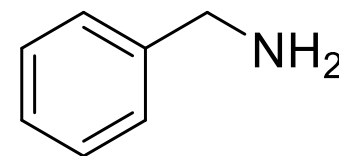
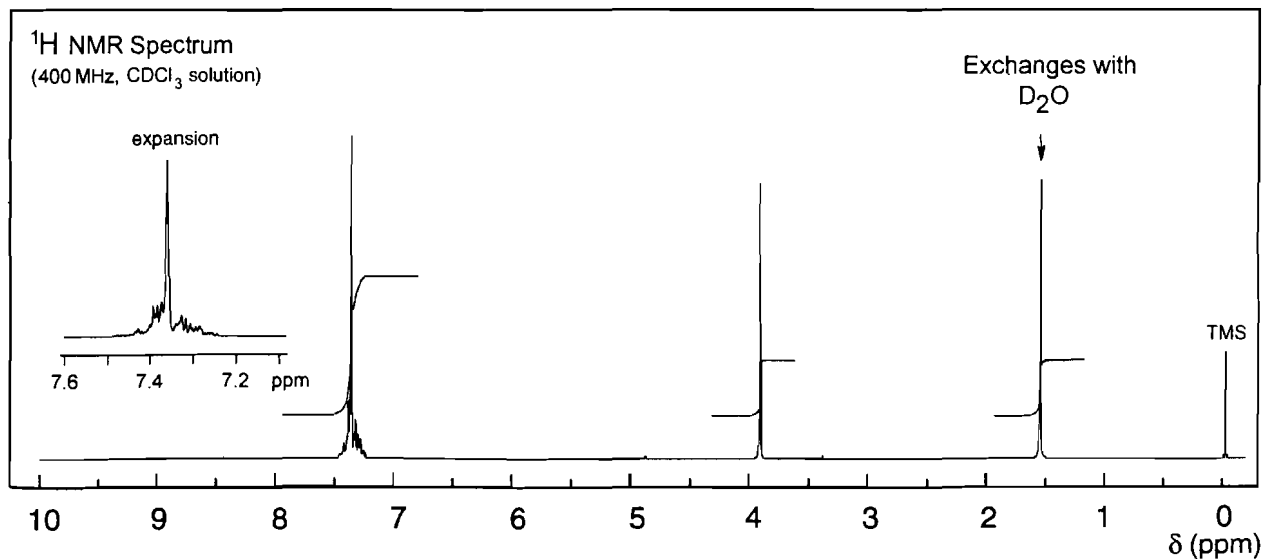
Singola molecola con gruppi scambiabili

Scambio veloce: in CDCl_3 (presenza di HCl)

Scambio lento: in DMSO

Idrogeni legati ad eteroatomi

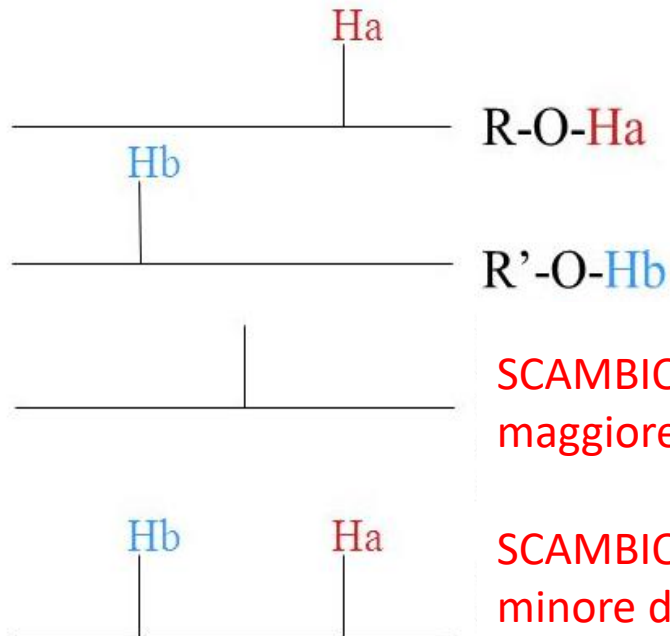
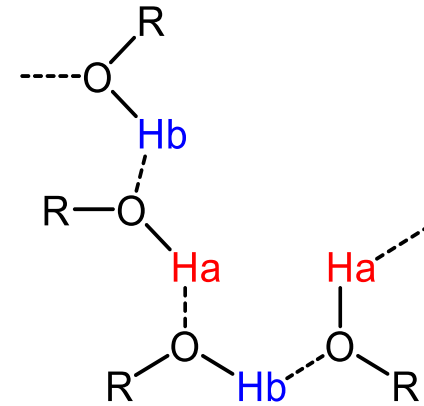
- Il segnale NMR di idrogeni acidi può essere rimosso agitando la soluzione con alcune gocce di D_2O .
- Apparirà il segnale tra 5.0 e 4.5 ppm relativo a HOD e scomparirà il segnale dell'OH
- Scambio $R-OH - D_2O \rightarrow R-OD + HOD$:
Semplificazione dello spettro



Scambio in OH, NH, SH

Effetti dello scambio

3. Segnale unico mediato in miscele di molecole o in molecole bifunzionali



SCAMBIO VELOCE : la frequenza dello scambio è maggiore della $\Delta\nu$ dei due segnali

SCAMBIO LENTO: la frequenza dello scambio è minore della $\Delta\nu$ dei due segnali

Costanti di accoppiamento

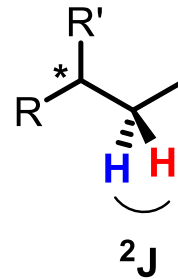
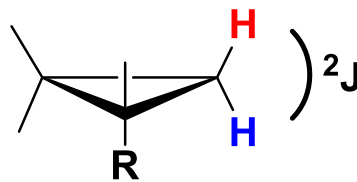
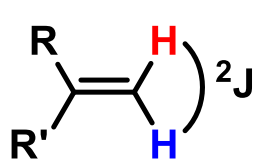
Costanti di accoppiamento

- ❑ L'accoppiamento è sempre reciproco:
se H_A è accoppiato con H_X , anche H_X è accoppiato con H_A e $J_{AX} = J_{XA}$
- ❑ Le costanti di accoppiamento sono misurate in Hz
- ❑ I valori delle costanti di accoppiamento sono indipendenti da B_0 . L'accoppiamento spin-spin è un'interazione tra i momenti magnetici nucleari μ , che sono indipendenti dal campo magnetico applicato (dipendono da γ e da I)

Accoppiamento geminale 2J

2J H-H osservata fra protoni di un gruppo CH_2 quando essi sono magneticamente non equivalenti, cioè in tre casi principali.

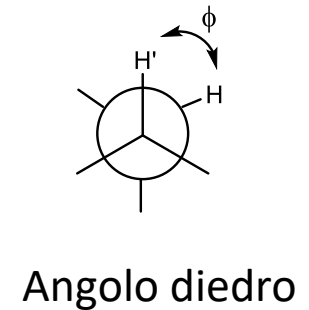
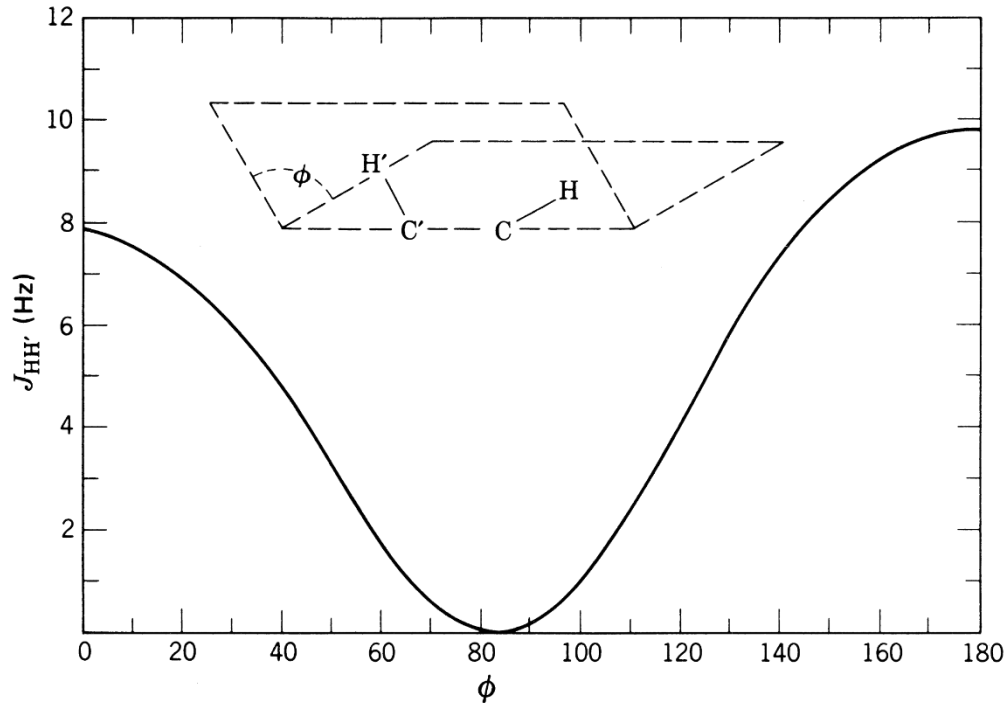
- CH_2 olefinici terminali
- CH_2 inseriti in una struttura rigida che impedisce la libera rotazione
- CH_2 diastereotopici per la presenza di un centro stereogenico



Le 2J variano in un range molto ampio e possono essere negative.

Accoppiamento vicinale 3J

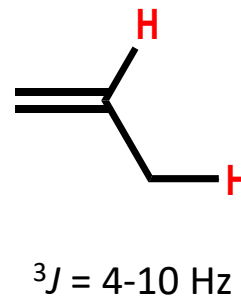
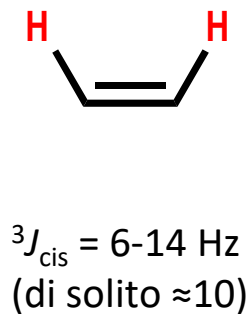
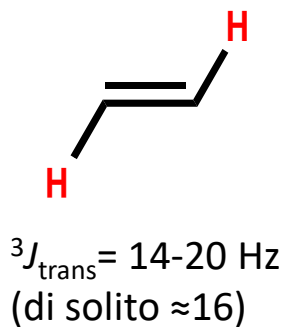
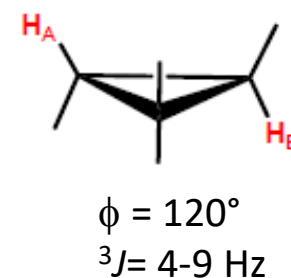
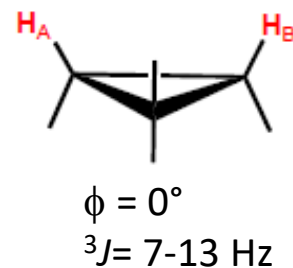
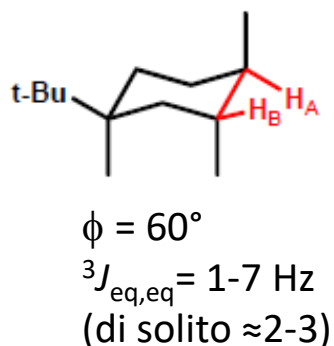
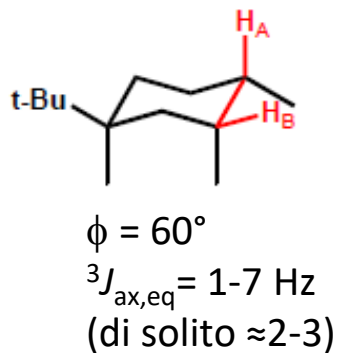
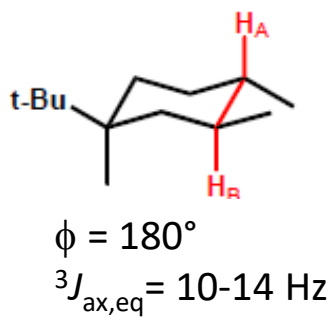
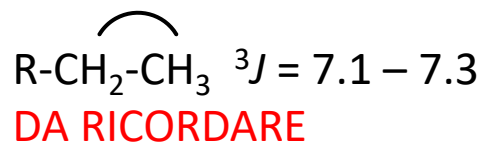
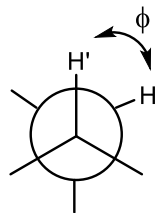
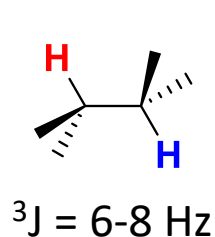
Equazione di Karplus



- E' l'accoppiamento tra protoni situati su atomi di carbonio adiacenti
- La 3J dipende principalmente dall'angolo diedro Φ tra i legami C-H e C-H'
- L'intensità di questi accoppiamenti diminuisce quando l'angolo torsionale è vicino a 90° mentre aumenta quando si avvicina a 0 e 180°

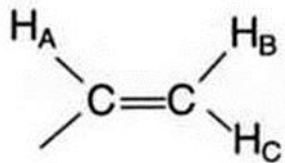
Accoppiamento vicinale 3J

Equazione di Karplus



3J in Alcheni

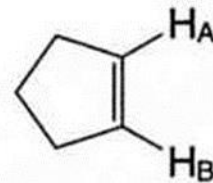
- La stereochimica di un doppio legame può essere determinata misurando le costanti di accoppiamento tra i protoni vinilici.
- Quando il doppio legame è contenuto in un ciclo la 3J tra i due protoni vinilici riflette la grandezza del ciclo.



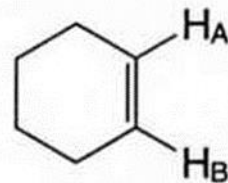
$$^3J_{AB(cis)} = 6 - 11 \text{ Hz}$$

$$^3J_{AC(trans)} = 12 - 19 \text{ Hz}$$

$$^2J_{BC(gem)} = 0 - 3 \text{ Hz}$$



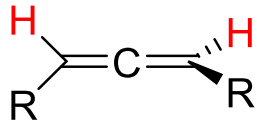
$$^3J_{AB(cis)} = 5 - 7 \text{ Hz}$$



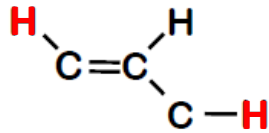
$$^3J_{AB(cis)} = 9 - 11 \text{ Hz}$$

Accoppiamento di long range 4J

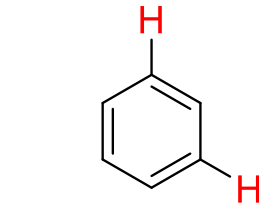
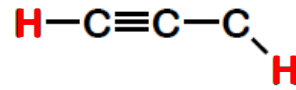
Sistemi insaturi



$^4J = 3 \text{ Hz}$ allenica

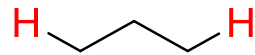


$^4J = 0-3 \text{ Hz}$ allilica

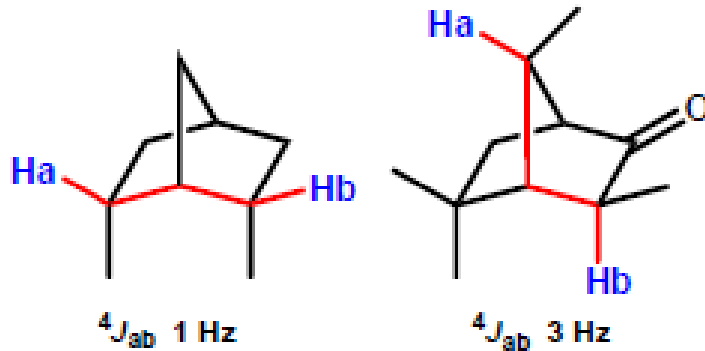


$^4J = 1-3 \text{ Hz}$ meta

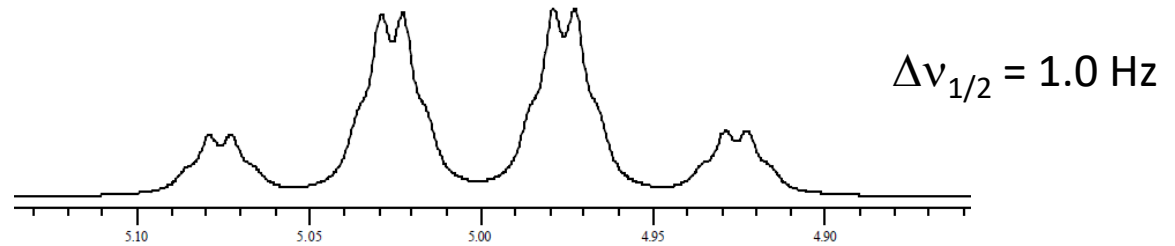
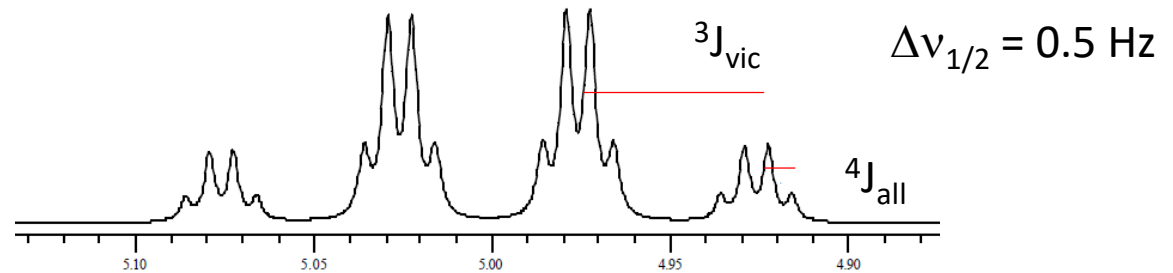
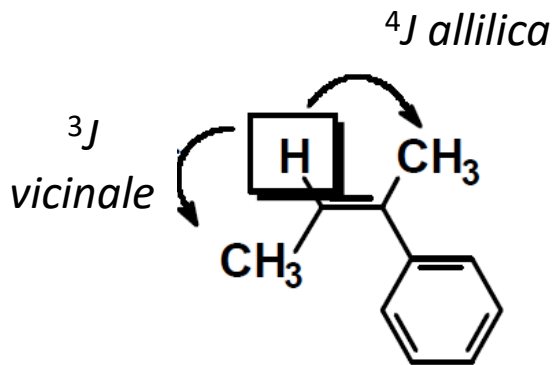
Sistemi saturi a W



$^4J = 1-7 \text{ Hz}$ (generalmente 1-3 Hz)

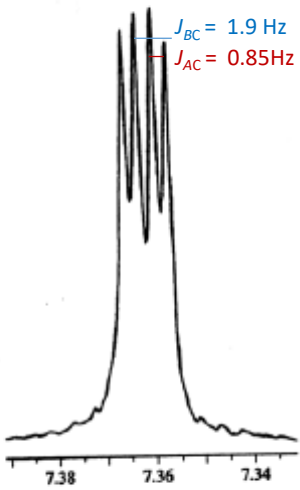
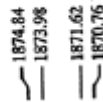
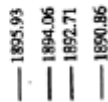
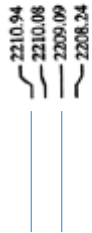


Accoppiamenti di long range



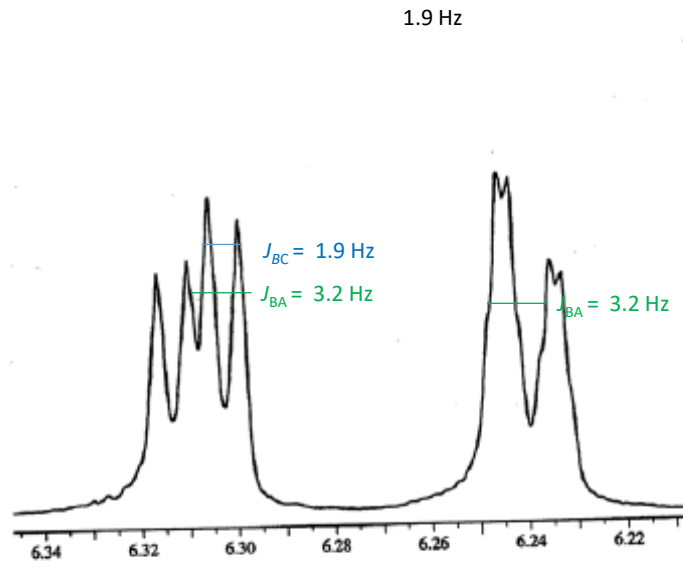
Quartetto di quartette (qq)

Accoppiamenti di long range



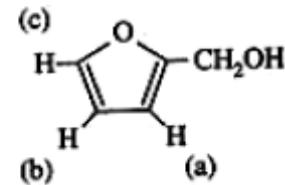
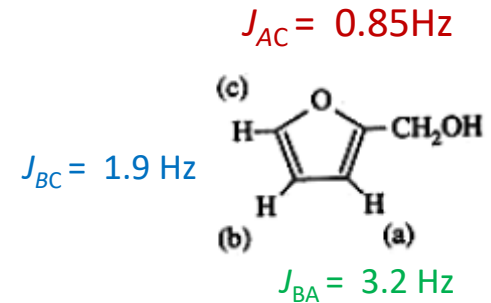
(c)

Doppietto di doppietti dd



(b)

Doppietto di doppietti dd



Spettro a 300 MHz
Calcolare le costanti di accoppiamento

Nota: Il protone (a) mostra un allargamento dovuto ad un accoppiamento allilico con il CH₂ alcolico