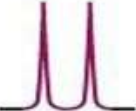


COSTANTE DI ACCOPPIAMENTO

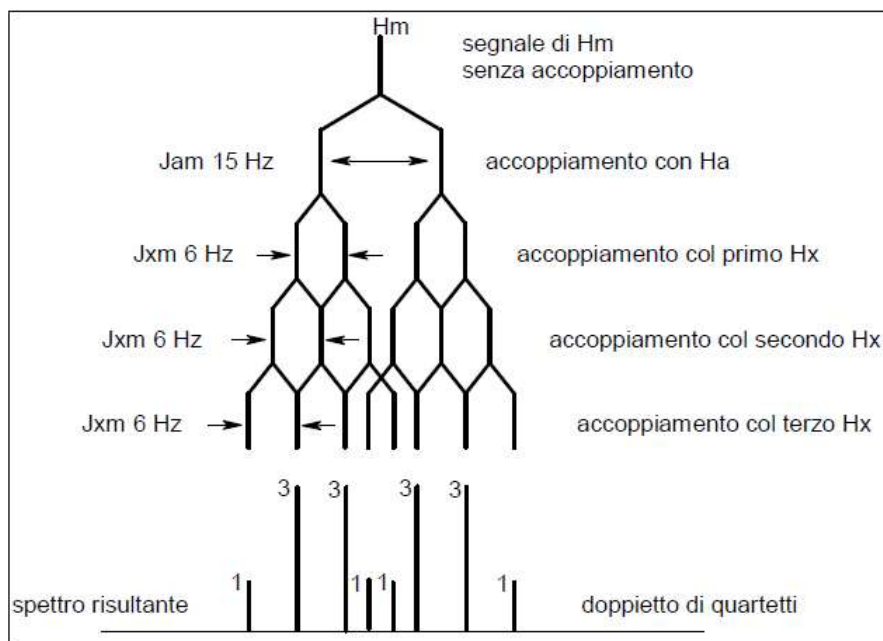
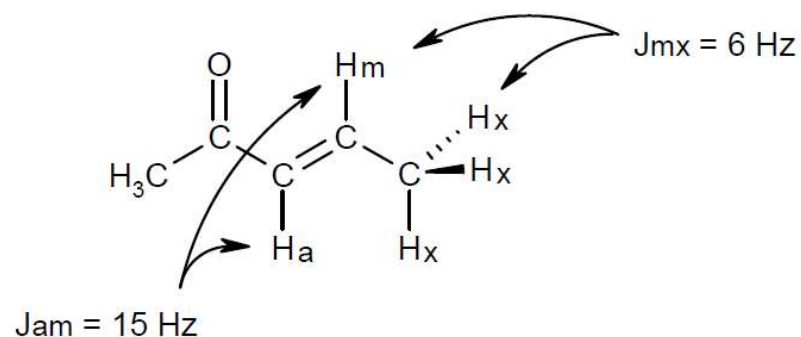
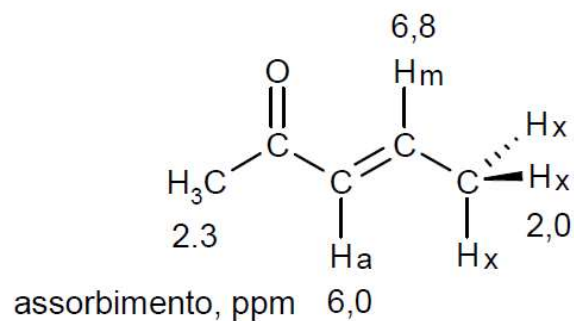
- Accoppiamento scalare: tra protoni non equivalenti
- Separati da due (2J) o tre legami (3J)
- Reciproco
- Due protoni che accoppiano hanno lo stesso valore di J nei rispettivi multipletti
- Accoppiamento con N protoni equivalenti:
 - Numero di rami $N+1$
 - Intensità: triangolo Pascal
 - La separazione tra i rami deve essere la stessa, ed è uguale al valore di J
- Accoppiamenti con protoni diversi non seguono la regola del $N+1$, neanche il triangolo di Pascal. Utilizziamo l'albero di frazionamento, iniziando a sdoppiare con la J più grande

Fino ad ora abbiamo visto sistemi di primo ordine: la differenza di chemical shift dei protoni accoppiati è molto più grande dalla costante di accoppiamento

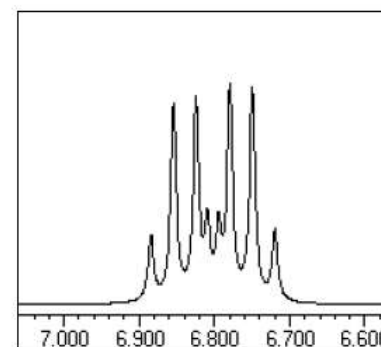
SOME COMMON SPLITTING PATTERNS

Splitting pattern for H_a	Structure	Splitting pattern for H_b
	CH-CH $\begin{array}{c} & \\ -C- & -C- \\ & \\ H_a & H_b \end{array}$	AX 
	CH ₂ -CH $\begin{array}{c} & \\ -C- & -C- \\ & \\ H_a & H_b \end{array}$	A ₂ X 
	CH ₂ -CH ₂ $\begin{array}{c} & \\ -C- & -C- \\ & \\ H_a & H_b \end{array}$	A ₂ X ₂ 
	CH ₃ -CH $\begin{array}{c} & \\ H_a-C- & -C- \\ & \\ H_a & H_b \end{array}$	A ₃ X 
	CH ₃ -CH ₂ $\begin{array}{c} & \\ H_a-C- & -C- \\ & \\ H_a & H_b \end{array}$	A ₃ X ₂ 
	CH ₃ -CH-CH ₃ $\begin{array}{c} & & \\ H_a-C- & -C- & -C- \\ & & \\ H_a & H_b & H_a \end{array}$	A ₆ X 

Accoppiamenti in sistemi con più complessi



M è un doppietto di quartetti



Costanti di accoppiamento $J(\text{H},\text{H})$

- Nello NMR protonico, in generale sono osservabili 2J e 3J . Accoppiamenti a lunga distanza sono visibili soltanto in casi particolari
- La costante di accoppiamento J è la distanza tra due rami consecutivi del multipletto. J si misura in Hz

- I valori di J danno informazione strutturale
- Le J possono essere positive o negative, ma negli esperimenti normali si misura solo il valore assoluto

<https://www.chem.wisc.edu/areas/reich/chem605/index.htm>

Proton-Proton Coupling -

$^2J_{HH}$ Alkenes (sp^2)

$^2J_{HH}$ Saturated

$^2J_{HH}$ Saturated - 3 ring

$^2J_{HH}$ Saturated - 4 ring

$^2J_{HH}$ Saturated - 5 ring

$^2J_{HH}$ Saturated - 6 ring

$^2J_{HH}$ Saturated - 7-8 ring

$^3J_{HH}$ Acetylene

$^3J_{HH}$ Aldehyde

$^3J_{HH}$ Alkene (acyclic)

$^3J_{HH}$ Alkene (cyclic)

$^3J_{HH}$ Allylic

$^3J_{HH}$ Aromatic

$^3J_{HH}$ Dienylic

$^3J_{HH}$ Saturated - 3 ring (sp^3)

$^3J_{HH}$ Saturated - 4 ring (sp^3)

$^3J_{HH}$ Saturated - 5 ring (sp^3)

$^3J_{HH}$ Saturated - 6 ring (sp^3)

$^3J_{HH}$ Saturated Acyclic (sp^3)

$^4J_{HH}$ Aromatic Long Range Coupling

$^4J_{HH}$ Dienylic Coupling

$^4J_{HH}$ "W" Coupling

$^4J_{HH}$ Allylic Coupling

$^4J_{HH}$ - $^9J_{HH}$ Long Range Acetylenic Couplings

$^4J_{HH}$ - $^5J_{HH}$ - $^6J_{HH}$ Long Range Allenic Couplings

$^4J_{HH}$ Long Range Benzylic Coupling

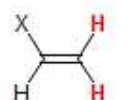
$^5J_{HH}$ Long Range Homoallylic Couplings

Web page created and maintained by:

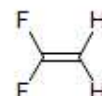
H. J. Reich using WINPLT

© 2005-2020 Hans J. Reich, All Rights Reserved

$^2J_{HH}$ Alkenes (sp^2)



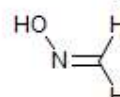
X	2J
Li	+7.4
MgBr	+7.4
SiMe ₃	+3.8
SnVi ₃	+2.8
H	+2.5
Me	+2.1
PVi ₂	+2.0
CO ₂ H	+1.3
CN	+0.9
Ph	+1.1
SMe	-0.3
NC	-0.5
Cl	-1.4
I	-1.5
Br	-1.8
NO ₂	-2.0
OAc	-1.5
OMe	-2.2
F	-3.2



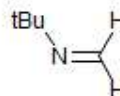
-4.7 JACS 1972, 34



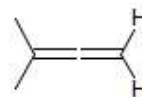
+40.2



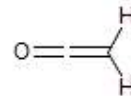
+8.0



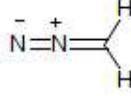
+16.5



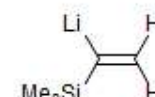
-9.0



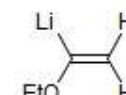
-15.8



4.6

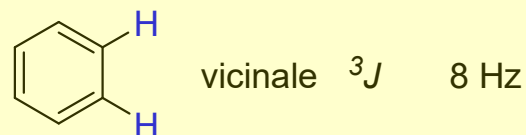
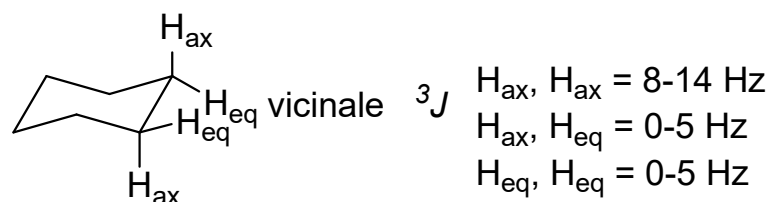
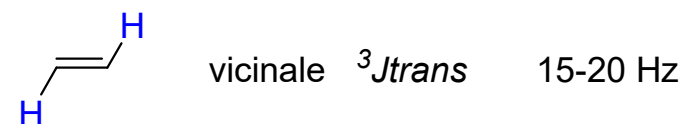
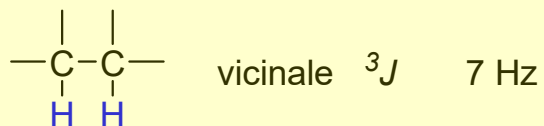
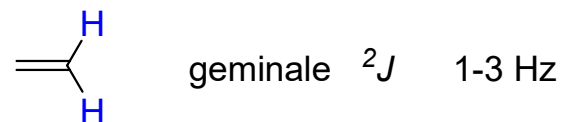
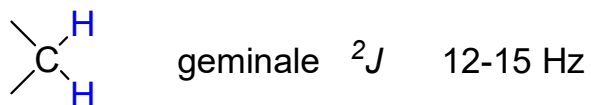


9.8

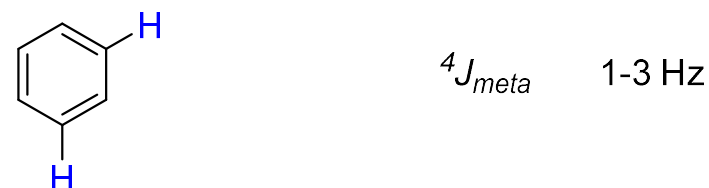


0



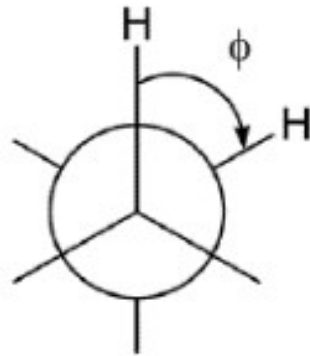


Lunga distanza

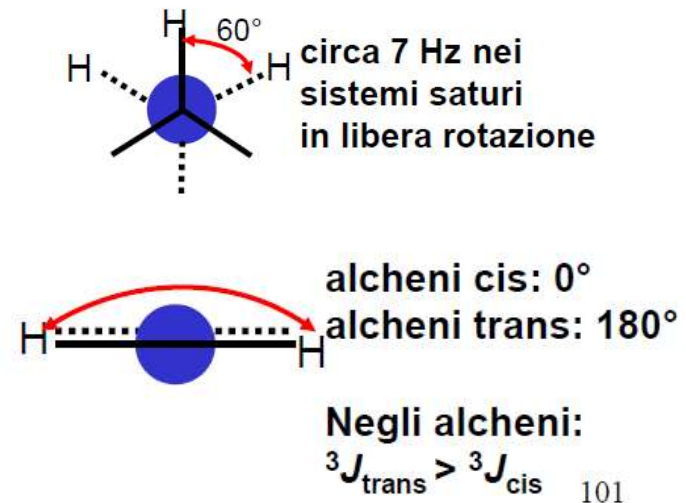
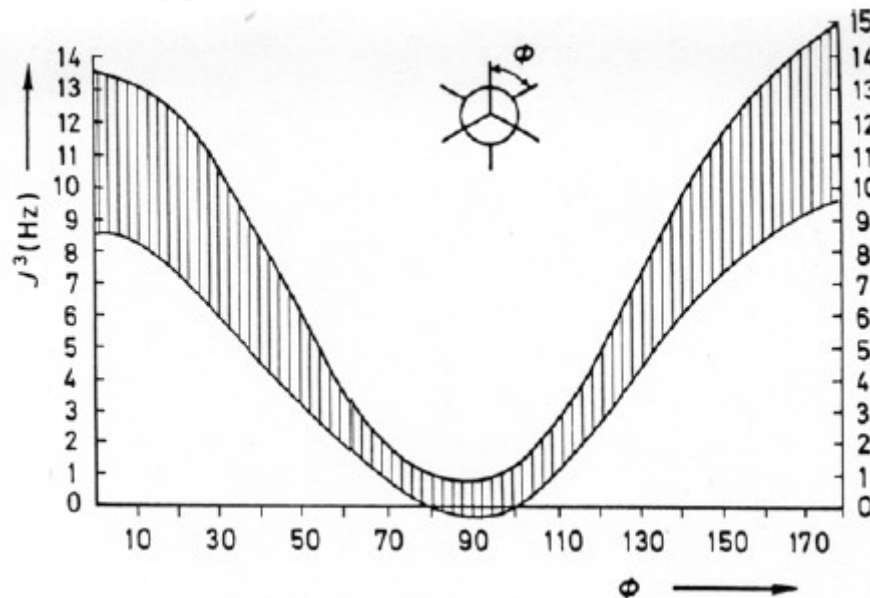


- Il valore di costante di accoppiamento dipende del numero di legami che separano i due protoni
- La costante di accoppiamento vicinale dipende
 1. dall'angolo diedro tra i due protoni
 2. Dalla presenza di gruppi elettrone-accettore (diminuiscono il valore) o elettrone-donatori (aumentano il valore)

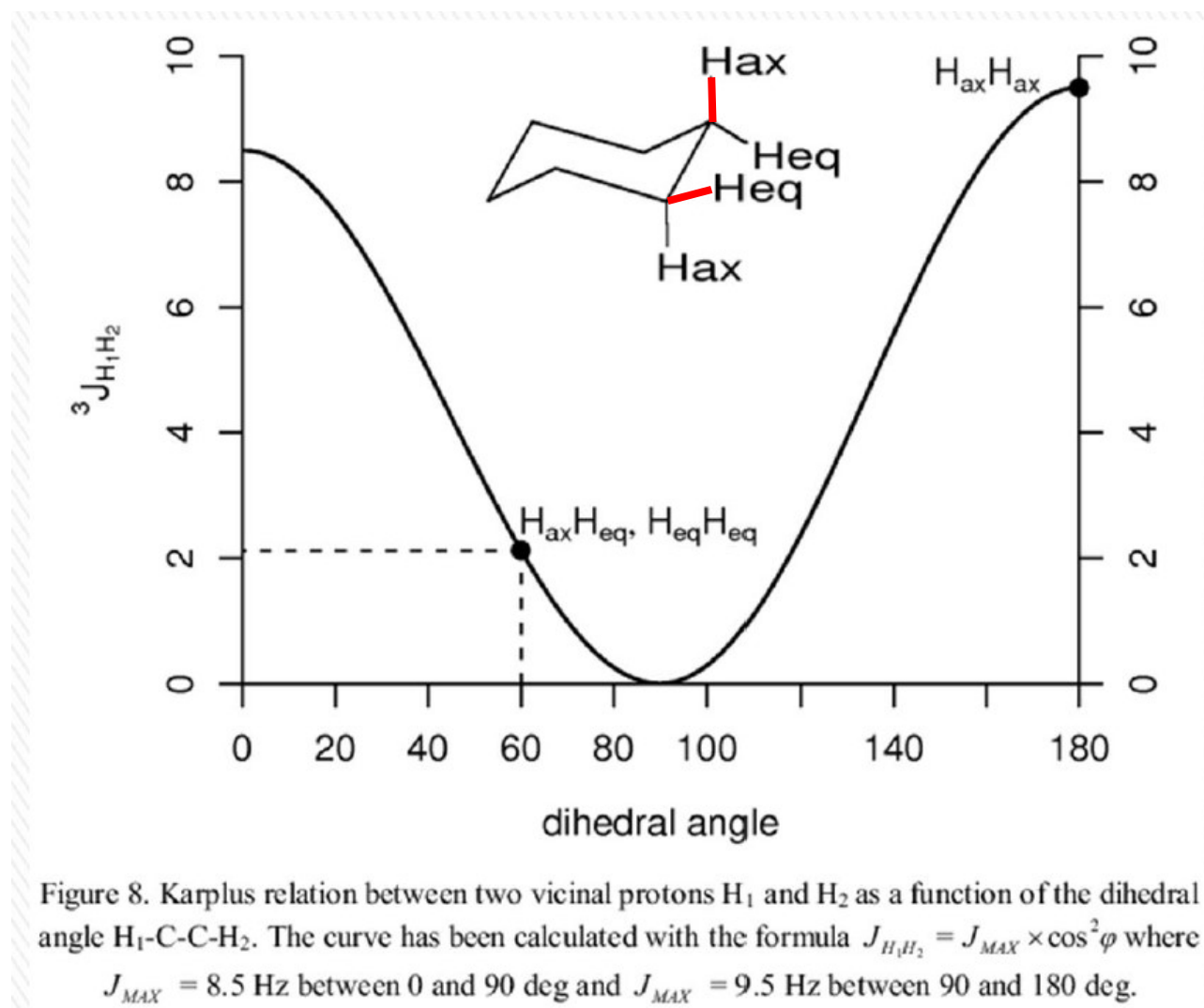
Equazione di Karplus



- La costante di accoppiamento vicinale dipende dall'angolo diedro tra i due protoni (ma non solo, anche i sostituenti contano).
- Come si vede nel grafico, è piccola per idrogeni gauche ($\phi=60^\circ$), ed è grande per idrogeni anti ($\phi=180^\circ$).



Equazione di Karplus

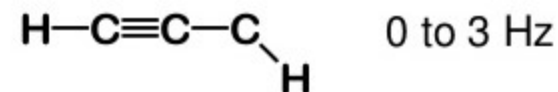
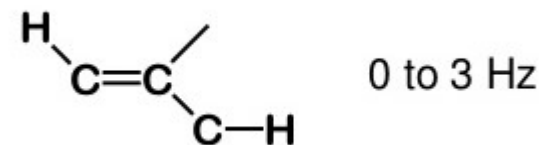
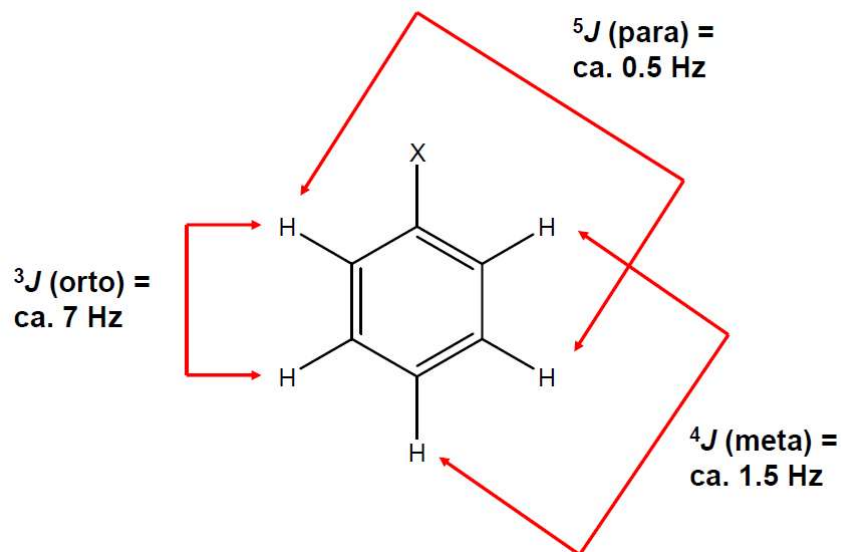


Costanti di accoppiamento a lunga distanza

4J : 0-3 Hz.

Si osserva solo nei sistemi insaturi o nei sistemi saturi rigidi (non in rotazione) tra **atomi separati da 4 legami disposti a W o M**

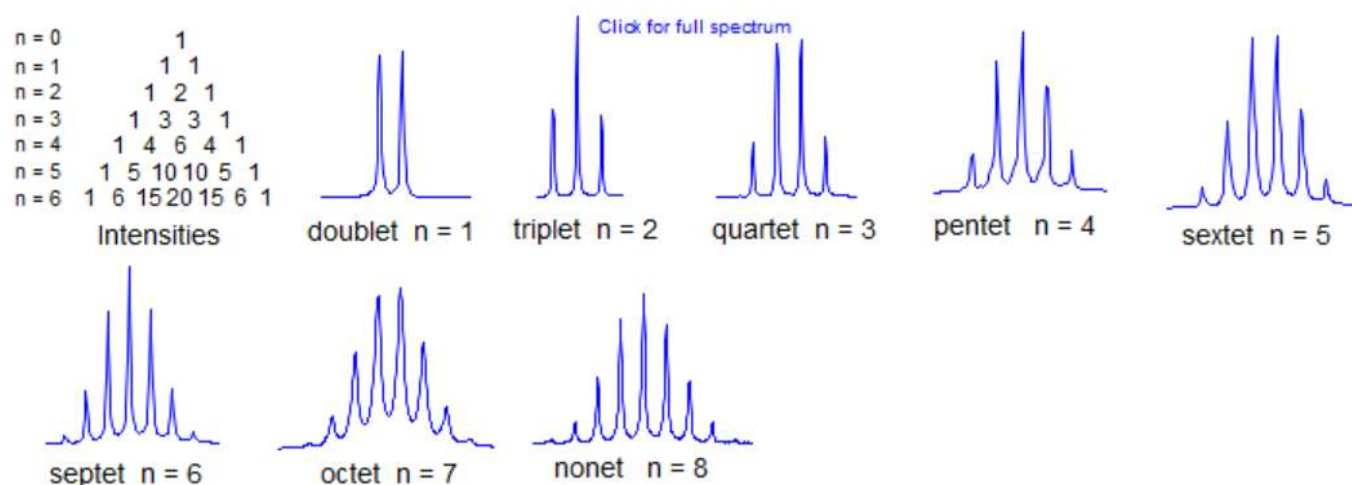
5J : raramente si osserva nei sistemi aromatici (H in para); 0-1 Hz



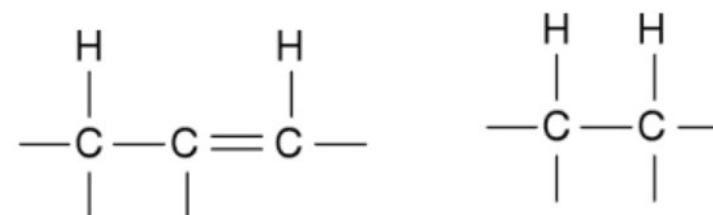
Consideriamo un protone che ha N protoni equivalenti vicini

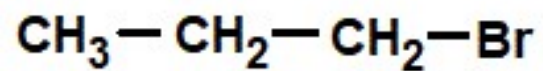
$\Delta \nu / J > 10$

- Il segnale del protone osservato si sdoppia in N+1 picchi, con intensità relativa data dal triangolo di Pascal



- Lo accoppiamento si osserva solo tra protoni non equivalenti
- Si osservano bene accoppiamenti tra protoni separati da 2 o 3 legami, accoppiamenti a lunga distanza solo in sistemi rigidi che coinvolgono sistemi π (accopp. Allilico, aromatici)

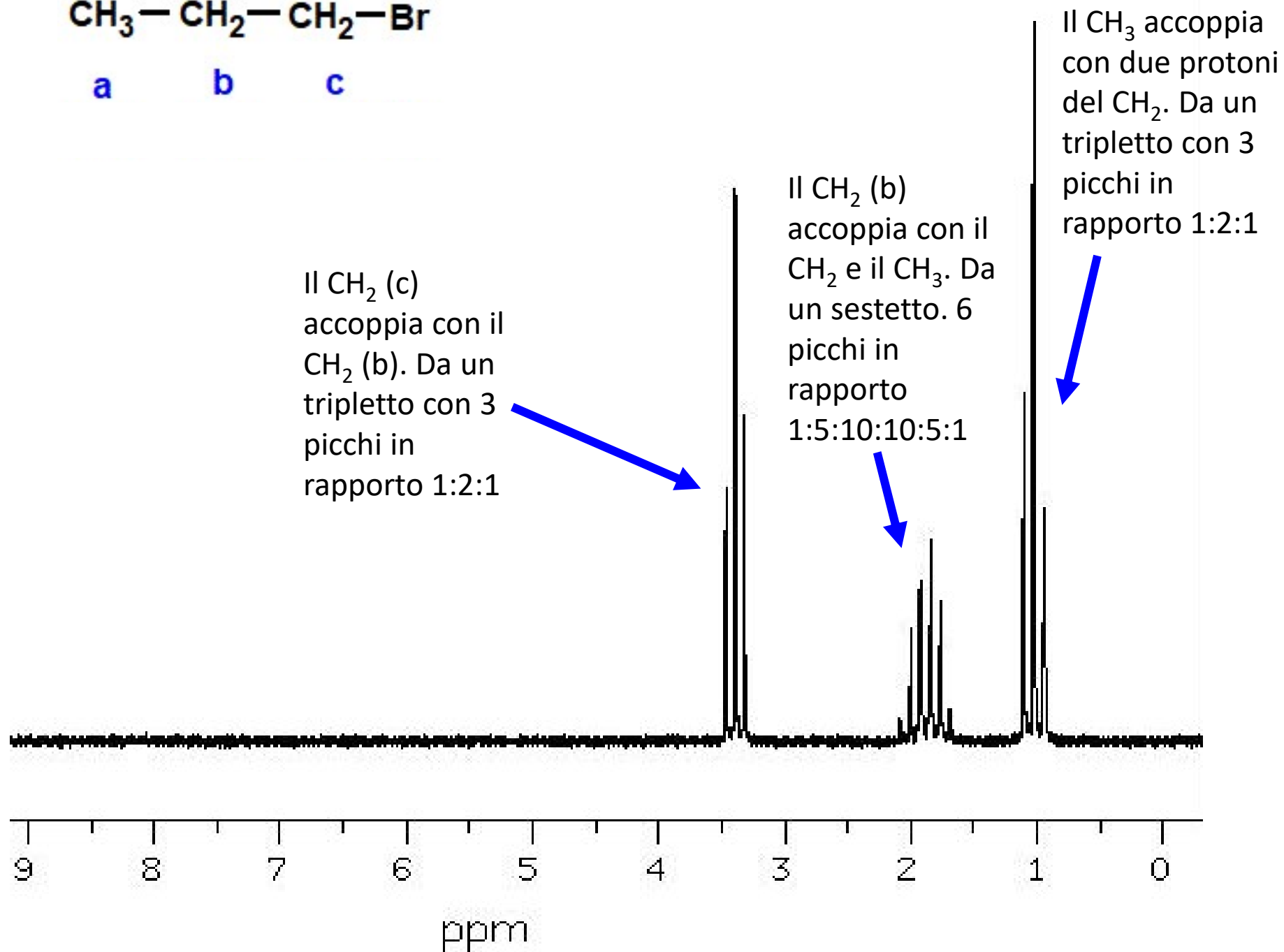


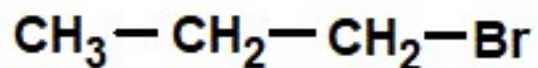


a

b

c



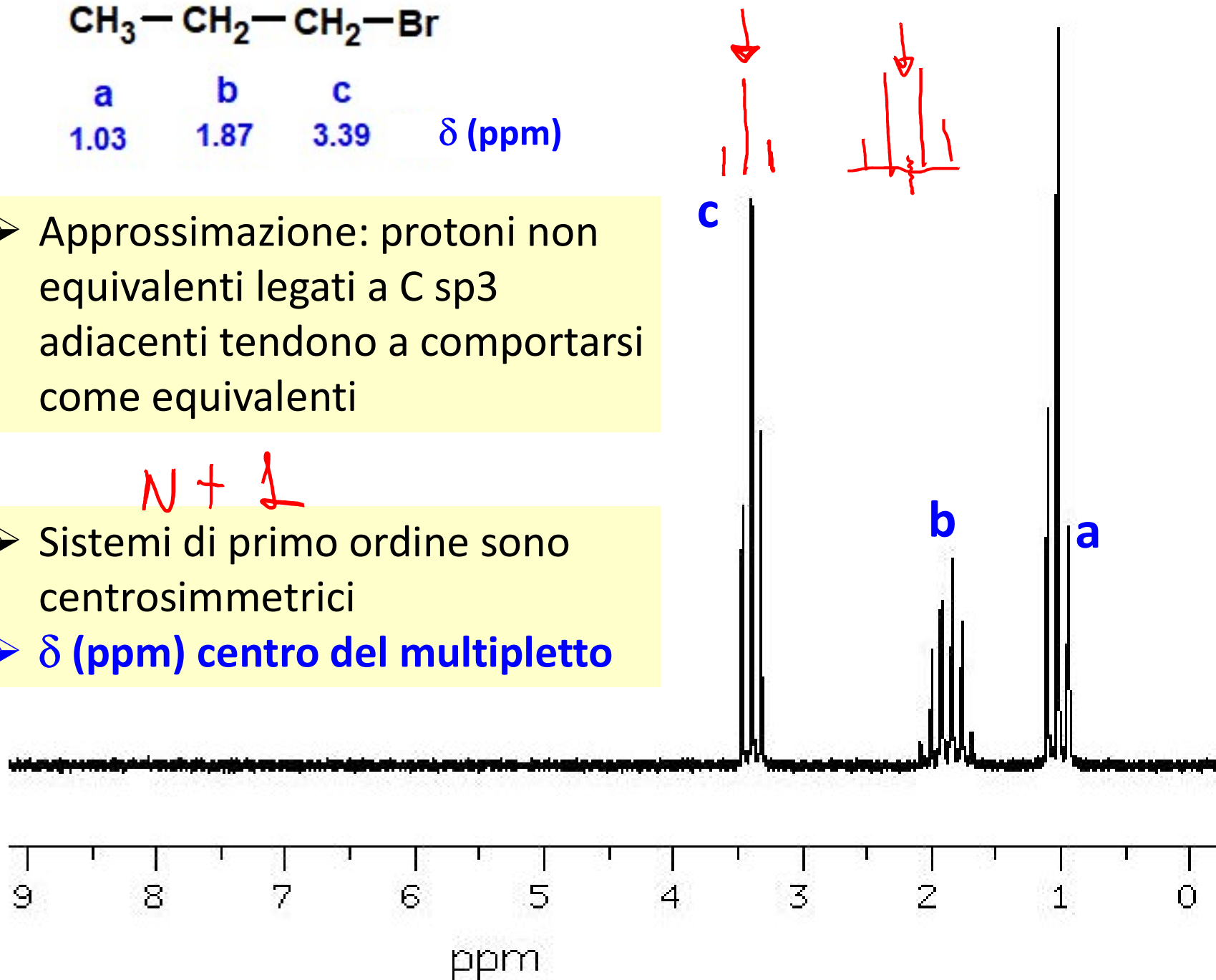


a	b	c	
1.03	1.87	3.39	δ (ppm)

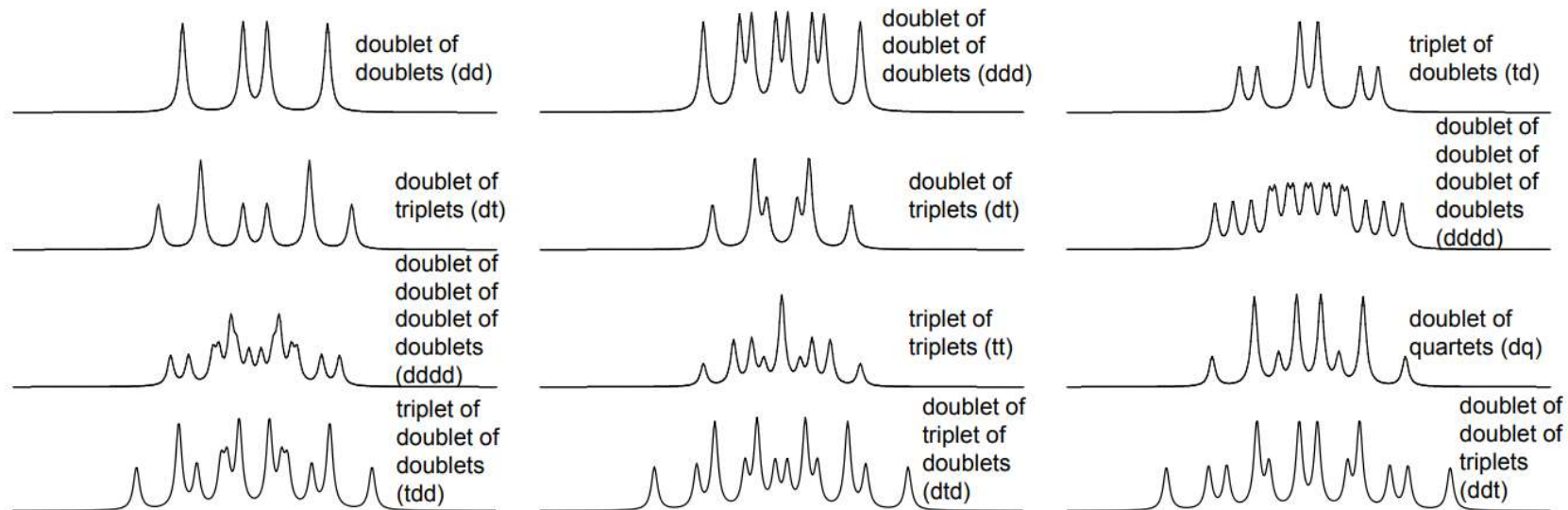
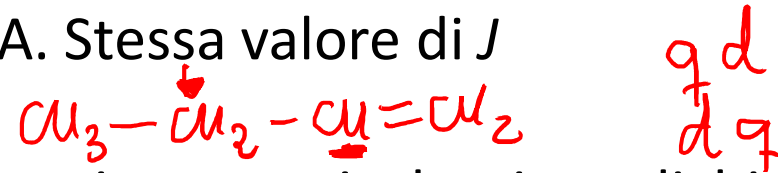
- Approssimazione: protoni non equivalenti legati a C sp³ adiacenti tendono a comportarsi come equivalenti

$N + 1$

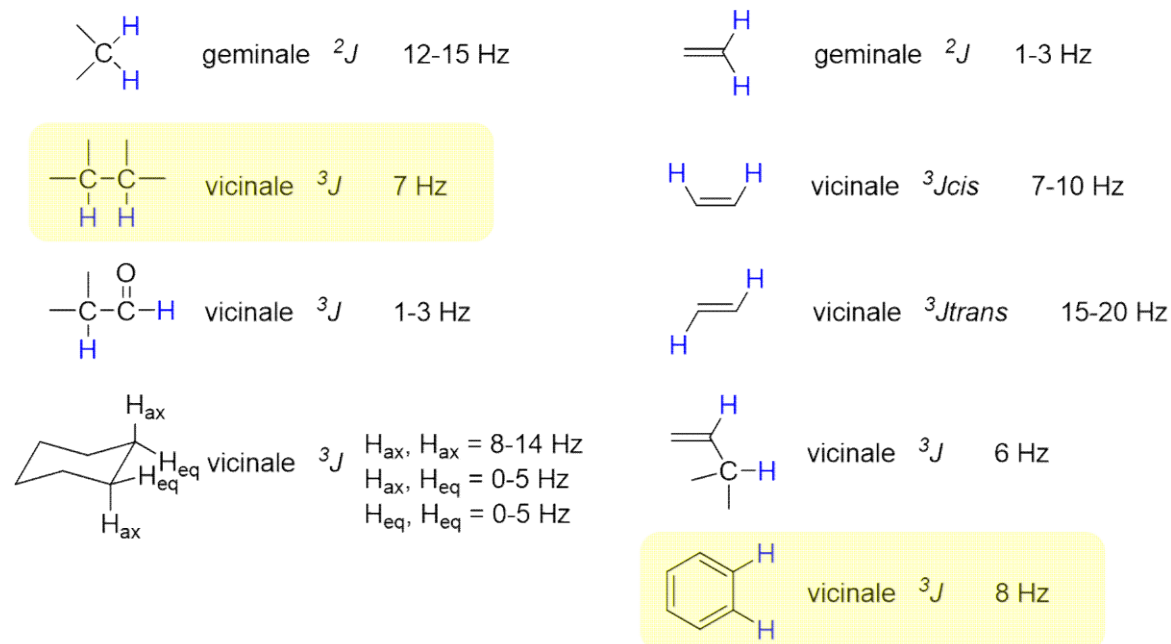
- Sistemi di primo ordine sono centrosimmetrici
- δ (ppm) centro del multipletto

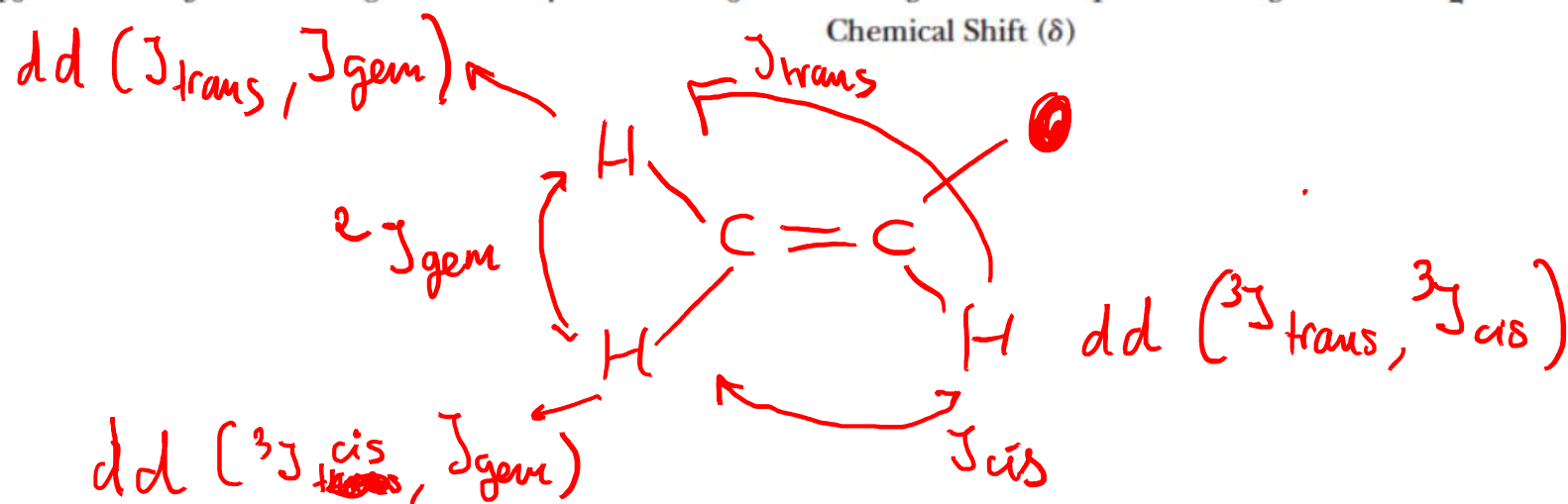
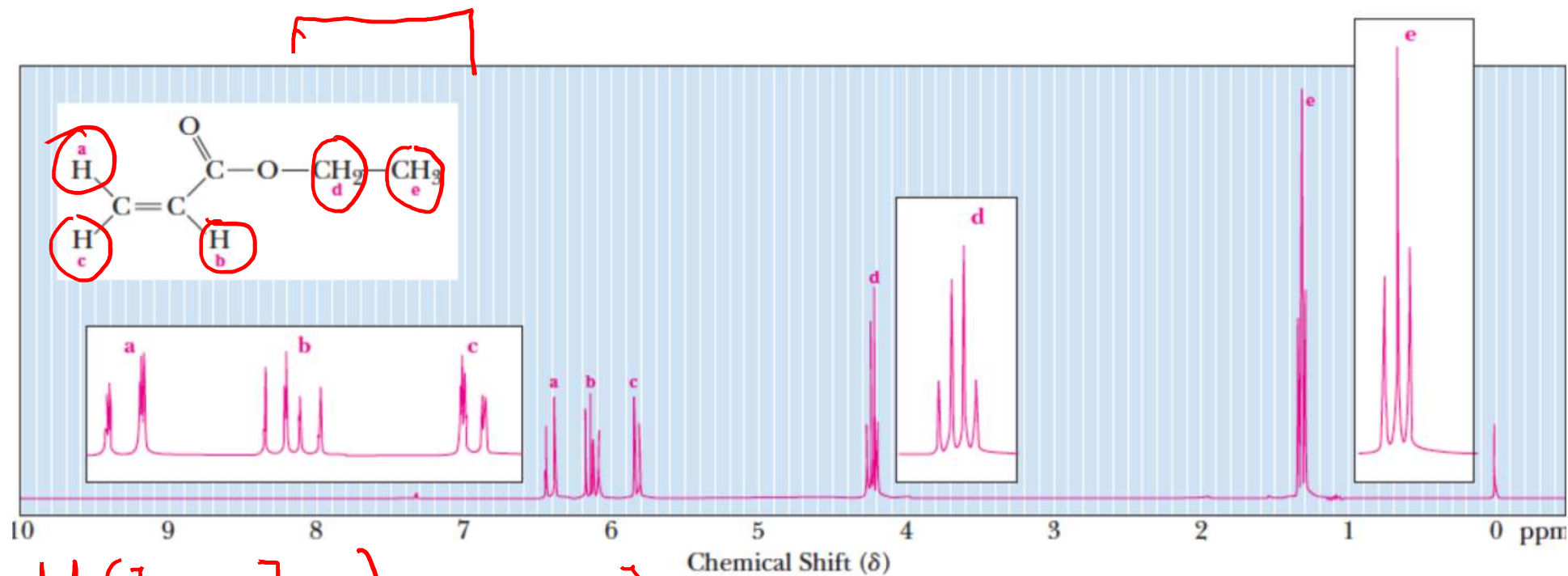


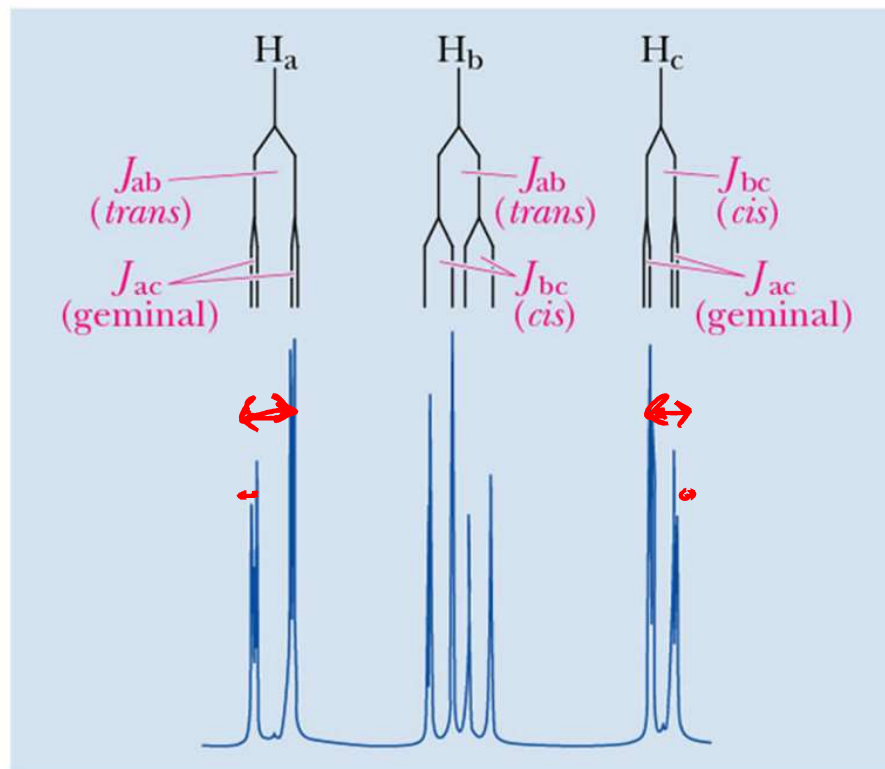
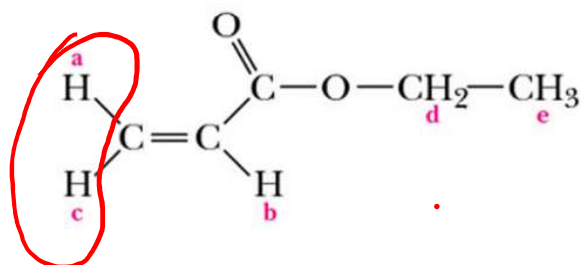
- L'accoppiamento è reciproco: un protone A accoppia con B dello stesso modo che B accoppia con A. Stessa valore di J
- Accoppiamenti con uno o più protoni non equivalenti: applichiamo la regola del $n+1$ separatamente ai diversi set di protoni. Le costanti di accoppiamento saranno diverse. Sistemi complessi. Analisi tramite albero di frazionamento



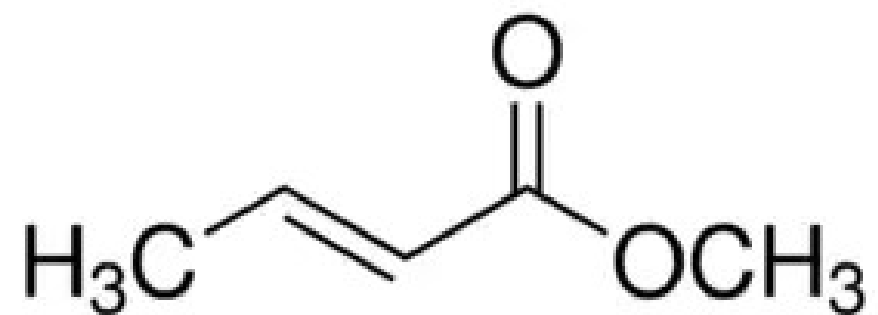
- L'accoppiamento è reciproco: un protone A accoppia con B dello stesso modo che B accoppia con A. Stessa valore di J
- La distanza in Hz tra due rami consecutivi di un multipletto è la costante di accoppiamento (J , informazione strutturale)
- Accoppiamenti con uno o più protoni non equivalenti: applichiamo la regola del $n+1$ separatamente ai diversi set di protoni



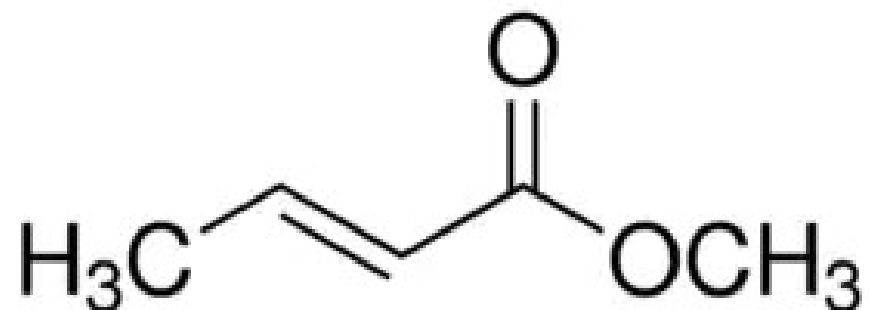




- In sistemi di primo ordine la distanza tra i due rami più esterni a destra o sinistra è sempre una J
- Regolarità: se il valore di J è corretto, ogni picco avrà un altro picco a destra o sinistra separato da quel valore di J (Hz)
- Se il protone accoppia in totale con N protoni (sumo tutti i protoni dei diversi set) **la somma della intensità dei picchi è 2^N**



Protoni	integrale	δ (ppm)	molteplicità	J(Hz)



4 segnali

CH₃O; s, 3H, alifatico deschermato

CH₃-C=, zona alifatica, 3H, ³J (7 Hz), ⁴J allilico (0-2 Hz), dd,

CH= in beta, zona doppi legami, ³J trans (14-17 Hz), ³J col metile (7 Hz), dq

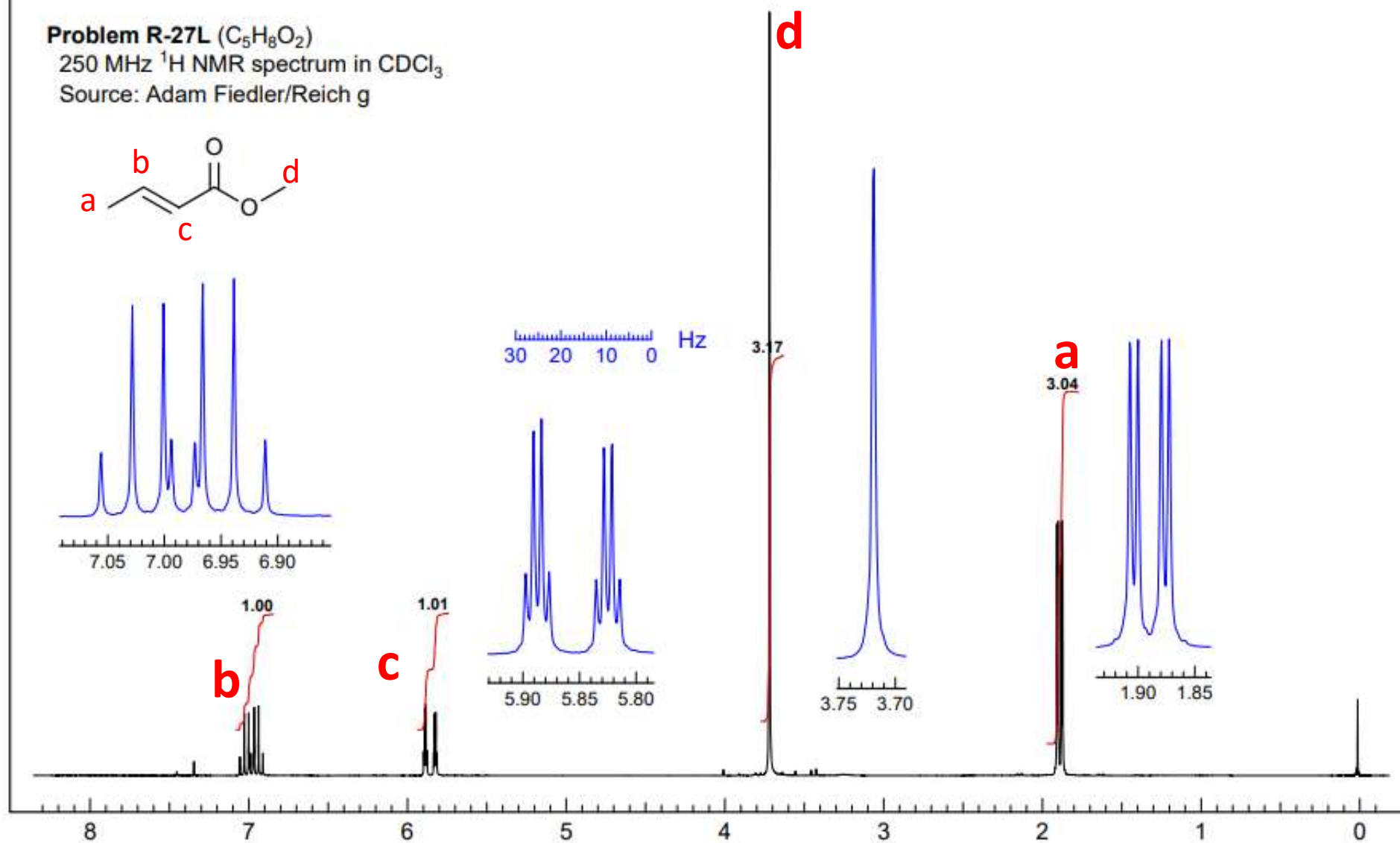
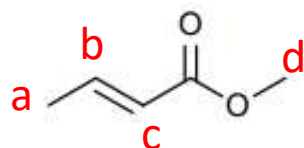
CH= in alpha, zona doppi legami, ³J trans (14-17 Hz), ⁴J allilico (0-2 Hz) dq

Protone olefinico in beta più deschermato

Problem R-27L ($C_5H_8O_2$)

250 MHz 1H NMR spectrum in $CDCl_3$

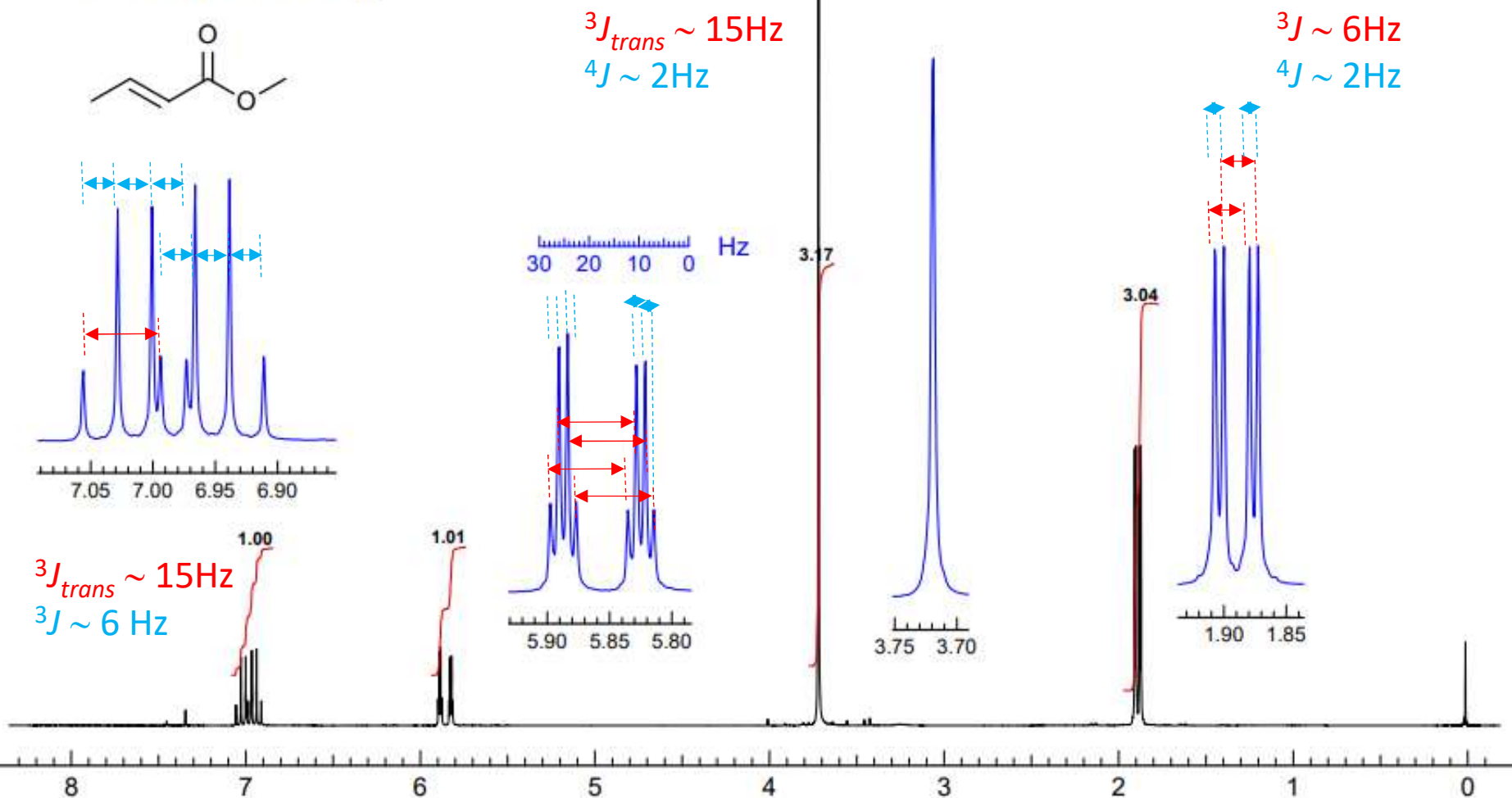
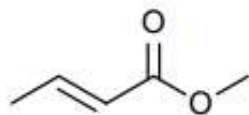
Source: Adam Fiedler/Reich g



Problem R-27L (C₅H₈O₂)

250 MHz ¹H NMR spectrum in CDCl₃

Source: Adam Fiedler/Reich g



Problem R-19M ($C_7H_3Cl_3O$)
270 MHz 1H NMR spectrum ($CDCl_3$)
Source: Reich (digitized hard copy) g

Aromatico sostituito con 2 cloro e 1 gruppo $-CO-Cl$
Quale è la disposizione relativa degli idrogeni aromatici?

