

Lo spettro ^1H NMR

Protoni magneticamente equivalenti e non-equivalenti.

Come si è detto nell'introduzione alla spettroscopia NMR, uno spettro al protone (^1H NMR) è costituito da tanti segnali quanti sono i protoni con intorno chimico diverso. *Protoni che hanno lo stesso intorno chimico sono magneticamente equivalenti e risuonano allo stesso valore di δ .*

Protoni che hanno diverso intorno chimico sono magneticamente non-equivalenti e risuonano a diversi valori di δ . Generalmente, tutti i segnali sono compresi tra 0 e 10 δ e si trovano a sinistra del segnale del TMS, che rappresenta lo zero della scala ($\delta = 0$).

Il primo problema che si pone è: *come faccio a capire se due protoni sono equivalenti o non-equivalenti?*

1. protoni simmetrici rispetto a un *piano di simmetria*, chiamati **protoni omotopici**, sono *equivalenti*. Se risulta difficile individuare l'eventuale piano di simmetria è utile ricorrere al metodo della doppia sostituzione: sostituendo alternativamente uno e l'altro protone con un gruppo R si ottiene lo stesso composto. Sono omotopici protoni del tipo $\text{A-CH}_2\text{-A}$ e A-CH_3 . I tre protoni del gruppo metile sono sempre omotopici (equivalenti).

2. i protoni non sono simmetrici rispetto ad un piano di simmetria. Possono essere equivalenti o non-equivalenti. Si distinguono:

a) **Protoni regioisomerici**: sostituendo alternativamente uno e l'altro protone con un gruppo R si ottengono due regioisomeri. *Protoni regioisomerici sono non-equivalenti*, quindi hanno diverso δ e cadono in zone diverse dello spettro. Lo spettro del $\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{-Cl}$ mostra due segnali a δ 2.2 e 4.7 (il segnale a $\delta = 0$ è quello dello standard, il TMS). Il segnale a δ 2.2 è dovuto ai 3 protoni del CH_3 , regioisomerici rispetto a quelli del CH_2 che generano il segnale a δ 4.7.

b) **protoni enantiotopici**: sostituendo alternativamente uno e l'altro protone con un gruppo R si ottengono due enantiomeri. *Protoni enantiotopici sono equivalenti*. Sono enantiotopici protoni del tipo $\text{A-CH}_2\text{-B}$, purchè la molecola non sia chirale. Ricordiamo che la presenza di uno stereocentro è condizione sufficiente, ma non necessaria, per determinare la chiralità. Esempi di molecole chirali che non hanno stereocentri si ritrovano negli alleni e nei bifenili disostituiti stericamente impediti. Nello spettro del $\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{-Cl}$ i due protoni del metilene sono enantiotopici.

c) **protoni diasterotopici**: sostituendo alternativamente uno e l'altro protone con un gruppo R si ottengono due diastereoisomeri. *Protoni diasterotopici sono non-equivalenti*. Protoni di gruppi metilenici di molecole chirali sono diasterotopici. Quindi, sono diasterotopici protoni del tipo $\text{A-CH}_2\text{-B}$ se nella molecola esiste uno stereocentro. Nello spettro del $\text{CH}_3\text{-SO-CH}_2\text{-Cl}$ il segnale a δ 2.3 è dovuto ai tre protoni equivalenti del metile. I 2 protoni del metilene, a causa della presenza del gruppo -SO- , che è un centro chirale, sono diasterotopici e hanno chemical shift diversi. Un protone risuona a δ 3.9, l'altro a δ 4.3. Il perchè ciascuno dei due segnali non sia formato da un'unica riga verrà discusso nel prossimo paragrafo.

Sono diastereotopici anche i protoni geminali di cicloalcani non-planari. Il cicloesano fornisce un singoletto: tutti i protoni sono equivalenti poichè la molecola, a causa della rapida interconversione tra le due forme a sedia, è mediamente planare. Tuttavia, nel decaclorocicloesano i due protoni geminali (assiale ed equatoriale) risultano diversi a causa del rallentato moto di interconversione. Notare la complessità dello spettro del triclorometilcicloesano, determinata dalla presenza di protoni regioisomerici e diastereotopici.

Chemical shifts

Poichè il chemical shift è determinato dall'intorno chimico, è possibile correlare il chemical shift ai gruppi funzionali legati in posizione geminale e vicinale al protone. Generalizzando, è possibile affermare che i gruppi elettron attrattori hanno effetto schermante: il protone risuonerà a campi più bassi (o frequenze più alte), quindi a valori maggiori di δ .

Struttura fine dei segnali: l'accoppiamento spin-spin

Consideriamo un protone A localizzato in qualche parte di una molecola immersa in un campo B_0 . Come sappiamo, il protone A, a causa dello schermo magnetico prodotto dall'intorno chimico, risente di un campo $B_s < B_0$ e risuona ad una certa frequenza ν_s .

Il sistema AX

Supponiamo ora che nella molecola si trovi un altro protone, che chiamiamo X (il sistema che stiamo considerando si chiama *sistema AX*). Sappiamo che i protoni generano un campo magnetico μ . Il protone A risente del campo magnetico generato da X; sia $\mu' < \mu$ l'intensità del campo generato da X e sentito da A. μ' tende rapidamente a zero e ha un valore significativo solo se X e A sono vicini (in termini di numero di legami, non di spazio). Ad esempio, X deve essere un protone *geminale* di A (legato allo stesso atomo di carbonio) o *vicinale* (legato ad un atomo di carbonio adiacente).

La proiezione di μ' rispetto al campo B_s può assumere i due valori $+1/2\mu'$ (protone X nello stato α) e $-1/2\mu'$ (protone X nello stato β). Poichè i due stati sono quasi ugualmente popolati (eccesso di popolazione di 1 su 10^4), statisticamente metà dei protoni A sarà vicino ad un protone X nello stato α , l'altra metà sarà vicino ad un protone X nello stato β . Il campo sentito da A non è più B_s , ma $B_s \pm 1/2\mu'$: metà dei protoni A sente un campo $B_s + 1/2\mu'$, l'altra metà sente un campo $B_s - 1/2\mu'$. I protoni A non risuonano più alla frequenza $\nu_s = (\gamma/2\pi)B_s$, ma a frequenza $\nu_1 = (\nu_s + \Delta\nu) = (\gamma/2\pi)(B_s + 1/2\mu')$ e $\nu_2 = (\nu_s - \Delta\nu) = (\gamma/2\pi)(B_s - 1/2\mu')$. La differenza $J = (\nu_1 - \nu_2)$ è chiamata *costante di accoppiamento* di A con X ed è misurata in Hertz. Il risultato è che nello spettro il protone A si presenta come doppietto costituito da due righe di uguale altezza a frequenza ν_1 e ν_2 , simmetriche rispetto alla frequenza ν e separate tra loro di una quantità J. La costante di accoppiamento è indipendente dal campo B_0 e dipende esclusivamente dalla quantità di campo generato da X sentito da A.

Risulta ovvio che se A risente del campo μ' generato da X, anche X risente della stessa quantità di campo μ' generato da A. Quindi se A accoppia con X con una costante J, X accoppia con A con la stessa costante J.

Il sistema **AXY**

Consideriamo ora un sistema formato da tre protoni A, X e Y (**Sistema AXY**). Il protone A risente del campo B_s , del campo μ' generato da X e del campo μ'' generato da Y. Esistono 4 combinazioni, tutte ugualmente probabili: il protone A ha vicino entrambi i protoni X e Y nello stato α , oppure entrambi nello stato β , oppure il protone X nello stato α e il protone Y nello stato β o, infine, il protone X nello stato β e il protone Y nello stato α . Esistono quindi 4 possibili valori di campo sentito, ai quali corrispondono 4 diverse frequenze di risonanza, tutte ugualmente probabili. Si ottengono 4 righe di intensità 1.1.1.1 (doppio doppietto)

$$\begin{aligned} \nu_1 &= (\gamma/2\pi)(B_s + 1/2\mu' + 1/2\mu''), & \nu_2 &= (\gamma/2\pi)(B_s + 1/2\mu' - 1/2\mu''), \\ \nu_3 &= (\gamma/2\pi)(B_s - 1/2\mu' + 1/2\mu''), & \nu_4 &= (\gamma/2\pi)(B_s - 1/2\mu' - 1/2\mu'') \end{aligned}$$

Il sistema **AX₂**.

Consideriamo ora un protone A che circondato da due protoni X (**Sistema AX₂**). Esistono 3 combinazioni: il protone A ha vicino entrambi i protoni X nello stato α , oppure entrambi nello stato β , oppure un protone X nello stato α e un protone X nello stato β . Quest'ultima combinazione ha una probabilità doppia rispetto alle precedenti due. Il protone A risente quindi di 3 diversi valori di campo e risuona quindi a 3 diverse frequenze; il numero di protoni che risuonano a frequenza ν_2 è doppio rispetto a quelli che risuonano a frequenza ν_1 o ν_3 . Si ottengono quindi tre righe (tripletto) di intensità 1.2:1.

$$\begin{aligned} \nu_1 &= (\gamma/2\pi)(B_s + 1/2\mu' + 1/2\mu'), \\ \nu_2 &= (\gamma/2\pi)(B_s + 1/2\mu' - 1/2\mu''), \\ \nu_3 &= (\gamma/2\pi)(B_s - 1/2\mu' - 1/2\mu'') \end{aligned}$$

Il sistema AX_n.

In generale, se il protone A accoppia con *la stessa costante di accoppiamento* con n protoni X, il sistema si definisce AX_n e il segnale sarà formato da n+1 righe di intensità relative determinate dal triangolo di Tartaglia. Si ottengono così quartetti, quintetti, sestetti, etc.. Se oltre agli n protoni X esiste anche un protone Y, ciascuna delle n+1 righe sarà ulteriormente sdoppiata. Si ottengono così doppi tripletti, doppi quartetti, etc.

Riportiamo alcuni esempi

Il sistema AB

Quanto detto per i sistemi AX, AX₂, AX₃, AX_n, AXY, etc. vale solo *se il chemical shift del protone A è molto diverso rispetto a quelli dei protoni X e Y.*

Quando due protoni che accoppiano tra loro hanno un $\Delta\delta$ (differenza di chemical shift) non molto diverso da J (costante di accoppiamento) danno origine ad un sistema AB, che non è più interpretabile secondo il modello semplificato usato per descrivere il sistema AX. Ciascun protone fornisce ancora un doppietto, ma le righe non sono di intensità 1:1.

Le righe centrali sono più alte delle righe laterali; la distorsione aumenta quanto più $\Delta\delta$ si avvicina a J.

Il rapporto tra le intensità delle due righe è dato da:

$$(v_4 - v_1) / (v_3 - v_2).$$

Il chemical shift dei due protoni, che non è più simmetrico tra le due righe, si ottiene dalla formula:

$$\Delta\delta = [(v_4 - v_1) \cdot (v_3 - v_2)] / 2$$

Quando $\Delta\delta = 0$ (i due protoni hanno lo stesso chemical shift) le due righe interne coincidono e l'intensità delle righe esterne diventa zero. Il sistema AB si è trasformato in sistema A₂ (due protoni equivalenti) e ha generato un singoletto.

Corollario: *protoni equivalenti non accoppiano tra loro. Il segnale fornito da n protoni equivalenti A ha la stessa molteplicità del segnale fornito da un solo protone A.* Ad esempio, i **3 protoni di un metile** sono sempre equivalenti tra loro. Quindi, se non esistono protoni vicinali forniscono un singoletto, se esiste un protone vicinale forniscono un doppietto, se esistono due protoni vicinali forniscono un tripletto.

I **2 protoni di un metilene** possono essere *enantiotopici* o *diasterotopici*. Nel primo caso sono equivalenti, e forniscono un singoletto, un doppietto, un tripletto, un quartetto, un quintupletto, etc., a seconda che accoppino con 0, 1, 2, 3, 4 protoni vicini. Ad esempio, un metilene legato ad un metile e a un altro metilene accoppia con 5 protoni e fornisce un sestupletto; se accoppia con due metili (gruppo isopropile) fornisce un settupletto. Se i protoni del metilene sono diasterotopici non sono equivalenti e accoppiano tra loro. Generalmente non hanno un chemical shift molto diverso e, anzichè fornire due doppietti, forniscono un sistema AB. Se in posizione vicinale c'è un protone, ciascuna riga del sistema AB è sdoppiata (sistema ABX), se ci sono due protoni è striplicata (sistema ABX₂), etc..

Valori tipici delle costanti di accoppiamento J

² J (protoni geminali)	ca. 12-14 Hz
³ J (protoni vicini)	ca. 7 Hz in alcani lineari 1-12 Hz in cicloalcani (regola di Karplus) ca. 5 Hz per accoppiamento allilico/vinilico
³ J (protoni vinilici)	ca. 10 Hz (protoni cis), ca. 15 Hz (protoni trans)
³ J (protoni benzenici)	ca. 8-9 Hz (protoni orto)
⁴ J (protoni benzenici)	ca. 1-3 Hz (protoni meta)
⁴ J (accoppiamento allilico)	ca. 0-2 Hz
⁴ J (accoppiamento propargilico)	2.5 Hz
⁵ J (accoppiamento omoallilico)	ca. 0-2 Hz

Il numero in alto a sinistra indica il numero di legami che separano i protoni che accoppiano tra loro. Protoni geminali non equivalenti danno frequentemente origine a un sistema AB, piuttosto che AX. La regola di Karplus stabilisce che la costante di accoppiamento in un cicloalcano dipende dall'angolo diedro compreso tra i piani formati: uno dai due atomi di carbonio a cui sono legati i protoni X e Y e dal protone X, l'altro dai due atomi di carbonio e dal protone Y. Le diverse costanti di accoppiamento tra protoni cis e protoni trans sono utili per definire la geometria E o Z in un alchene.

L'accoppiamento allilico si ha negli alcheni tra un protone vinilico legato al carbonio α e un protone di un metilene allilico legato al carbonio β .

Non si osserva sempre.

L'accoppiamento propargilico si ha tra un protone acetilenico e un metilene propargilico.

Di regola è di 2.5 Hz.

L'accoppiamento omoallilico si ha tra i protoni di due metileni allilici legati rispettivamente ai carboni α e β di un alchene. Non sempre si osserva.

Il rebus dell'accoppiamento AA'BB'.

In alcuni casi, come in etani disostituiti del tipo A-CH₂-CH₂-B, o in dieni (come il difenilbutadiene), si ottengono sistemi complessi che non sono razionalizzabili secondo la trattazione semplificata finora fatta. Ad esempio, il clorobromoetano non presenta due tripletti per i due metileni, come atteso, ma un sistema complesso caratterizzato dalla simmetria rispetto ad un asse centrale. Questi sistemi si chiamano AA'BB'; la distanza tra le righe non è riconducibile ad una costante di accoppiamento. L'analisi di questi sistemi è trattabile solo con modelli matematici.

L'area del picco

L'area integrata del picco è proporzionale al numero di protoni che l'hanno generato. L'integrazione dei picchi è strumentale: sullo spettro, in corrispondenza del picco, compare un gradino di altezza proporzionale all'area (*integrale*). I valori degli integrali non sono assoluti, ma relativi. Per conoscere il numero di protoni che hanno generato un segnale occorre prendere come riferimento l'integrale di valore più basso, che corrisponderà a un protone. Ad esempio, se nello spettro compare un gradino alto 1.2 cm, uno alto 2.4 e uno alto 3.6, si può concludere che i tre segnali sono originati rispettivamente da un CH, un CH₂ e un CH₃.

Attraverso gli integrali è possibile anche fare analisi quantitative mediante l'uso di standard interni. Si aggiunge una quantità nota di standard (S) (ad esempio toluene) a un campione contenente 1,1-difeniletilene in quantità incognita X. Si registra lo spettro, si misurano gli integrali corrispondenti ai 3 protoni del metile di S e ai due protoni del metilene di X. La quantità di x è: $\text{moliX} = (3/2) \cdot \text{moliS} \cdot (\text{areaX}/\text{areaS})$

Come si descrive uno spettro.

Elencare i chemical shift dei vari segnali, indicando tra parentesi il numero di protoni che lo determinano, il tipo di segnale ed, eventualmente, la J.

Esempio 1. Alcol n-propilico

¹H NMR, δ 0.85 (3H, t), 1.5 (2H, sestupletto), 1.8 (1H, s largo, OH), 3.5 (2H, t)

Esempio 2. Iso-butil ammina

¹H NMR, δ 0.8 (6H, d), 1.7 (1H, nonupletto), 2.6 (2H, d), 5.25 (2H, s largo, NH₂)

Esempio 3. (E)-1-Fenil-3-metilbutadiene

¹H NMR, δ 1.05 (6H, d), 2.35 (1H, ottupletto), 5.6 (1H, parte A di un sistema ABX), 5.7 (parte B di un sistema AB), 7.1-7.5 (5H, m)

Esempio 4. 4-Cloro-2-metossipropil metil solfuro

¹H NMR, δ 2.1 (3H, s; S-Me), 2.55 (1H, parte A di un sistema ABX, JAB= 10 Hz, JAX=8.5 Hz; S-CH₂), 2.75 (1H, parte B di un sistema ABX, JAB= 10 Hz, JBX=3.5 Hz; S-CH₂), 3.15-3.6 (1H, m), 3.45 (3H, s; OMe), 3.55 (1H, parte A di un sistema ABX, JAB= 12 Hz, JAX=3 Hz; Cl-CH₂), 3.75 ((1H, parte B di un sistema ABX, JAB= 12 Hz, JBX=7.5 Hz; Cl-CH₂)

Esempio 5. 3-Bromo-3-fenilpropanale.

^1H NMR, δ 2.9 (1H, parte A di un sistema ABXY), 3.1 (1H, parte B di un sistema ABXY), 5.3 (1H, dd), 7.3 (5H, m), 10.6 (1H, t).

Esempio 6. 1,3-Dibromopent-1-en-4-ino

^1H NMR, δ 2.51 (1H, d, $J = 2.5$ Hz), 4.85 (1H, ddd, $J = 1.2, 2.5, 7$ Hz), 6.0 (1H, parte A di un sistema ABX, $J_{AB} = 15$ Hz, $J_{AX} = 7.5$ Hz), 6.25 (1H, parte B di un sistema ABX, $J_{AB} = 15$ Hz, $J_{BX} = 1.2$ Hz)

Esempio 7.

Spettro precedente disaccoppiato a δ 4.85.

Tecniche strumentali particolari:

Il disaccoppiamento spin-spin e l'effetto n.O.e.

Mentre si registra lo spettro si può irradiare un segnale con una radiazione corrispondente alla sua frequenza di risonanza. Se l'intensità della radiazione è sufficientemente alta, il segnale si "satura", scomparendo dallo spettro. La saturazione del segnale ha due conseguenze notevoli, la cui trattazione teorica esula dagli scopi di questo corso, ma che possono essere riassunti in questi termini:

a) gli accoppiamenti degli altri protoni presenti sulla molecola con il protone irradiato scompaiono (tecnica di disaccoppiamento); questa tecnica permette di semplificare i multipletti complessi determinati da più accoppiamenti (vedi Esempio 7).

b) La velocità di rilassamento di protoni spazialmente vicini a quello irradiato aumenta (l'aumento diminuisce con la distanza alla sesta potenza). Questo effetto favorisce il ripristino della popolazione di Boltzmann, cioè favorisce il ritorno dei nuclei allo stato a, e si traduce in un aumento dell'intensità del segnale (effetto n.O.e.; nOe sta per "Nuclear Overhauser Enhancement"). Questa tecnica è molto utile per studiare la sia la regio- che la stereochimica di molecole, ad esempio la struttura E o Z di alcheni.

Shift-reagents

Per determinare la struttura molecolare è molto utile anche l'utilizzo di shift reagents. Sono sostanze che, aggiunte al campione, si legano a specifici siti della molecola, ad esempio gruppi amminici, acidi, tiolici, etc., determinando un forte spostamento del segnale dei protoni vicini.

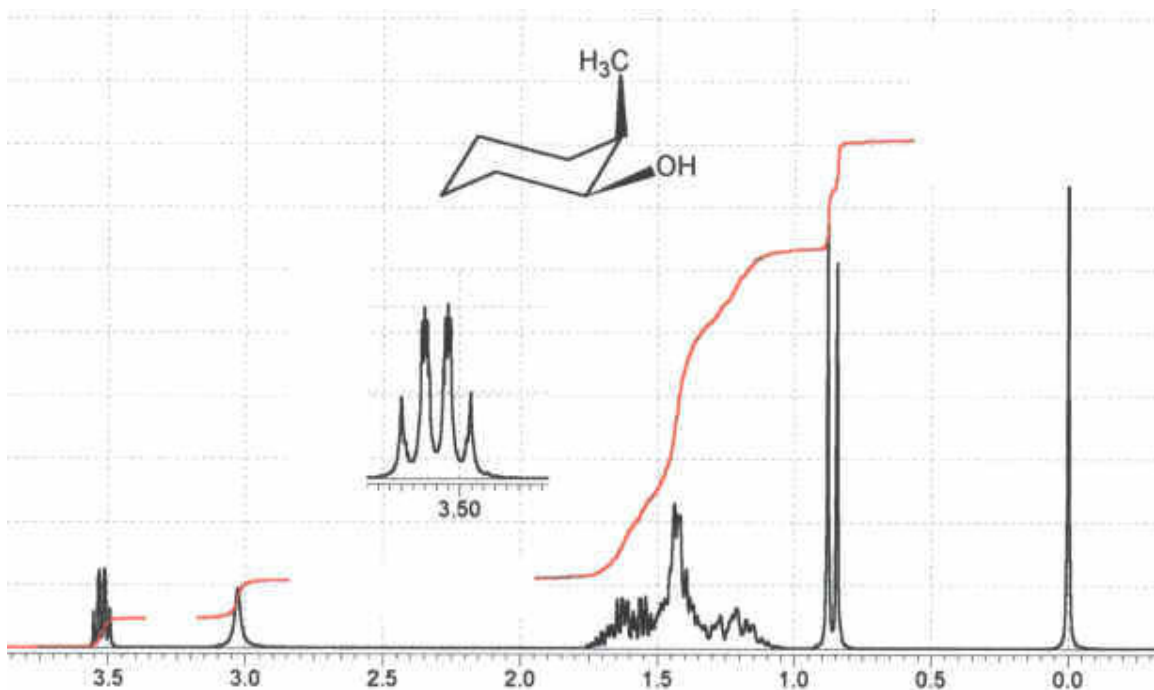
Spettri bidimensionali

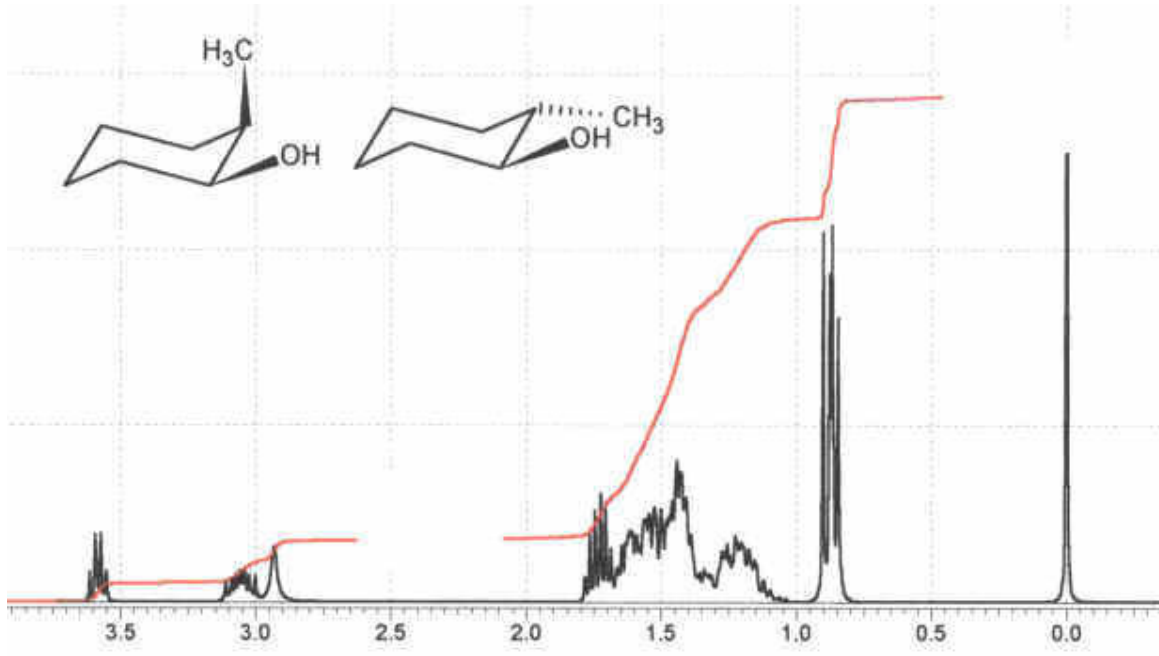
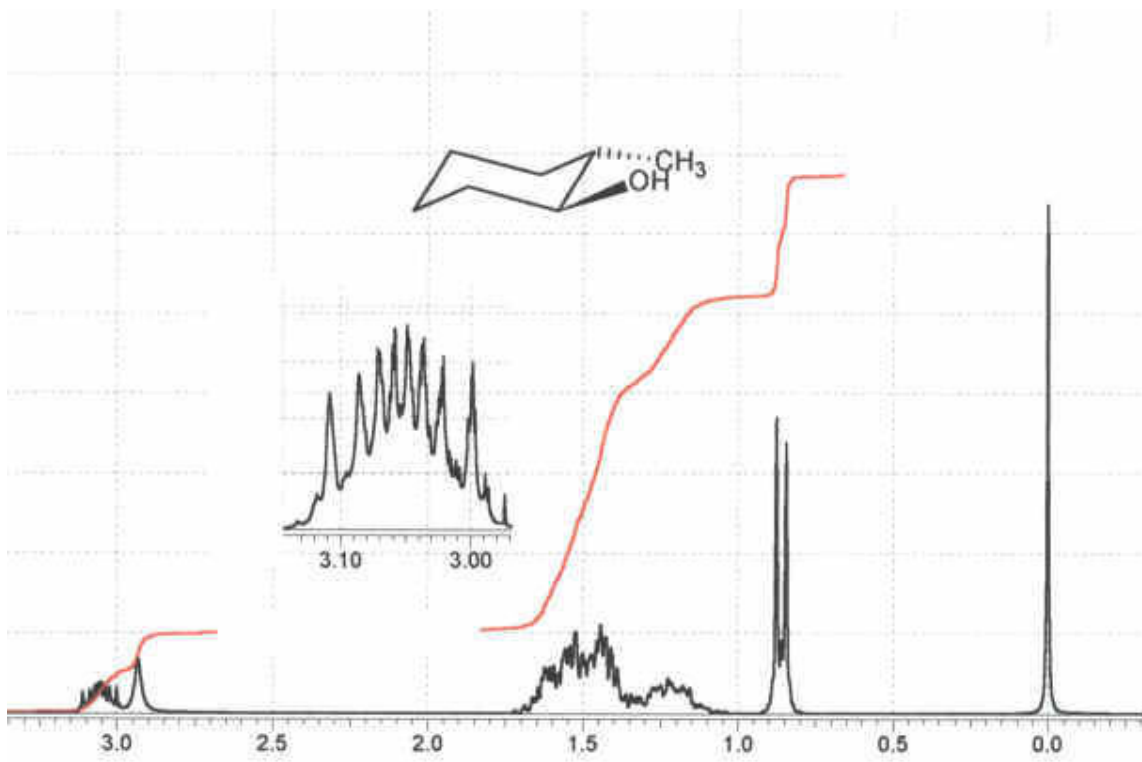
Una tecnica strumentale molto utilizzata per la determinazione strutturale è il cosiddetto NMR bidimensionale, la cui variante più usata è la tecnica COSY (COrrrelation SpectroscopY) che permette di correlare i $\delta(\text{H})$ contro i $\delta(\text{H})$ o contro i $\delta(\text{C})$. Lo spettro bidimensionale H/C si presenta come un grafico che ha in ascisse i $\delta(\text{C})$ e in ordinate i $\delta(\text{H})$; al centro, visualizzate come "macchie" o curve concentriche, si hanno i segnali aventi come coordinate i δ degli atomi di C e H correlati.

Consideriamo gli spettri più significativi dei prodotti sintetizzati in laboratorio:

1. *2-Metilcicloesano (miscela cis-trans)*

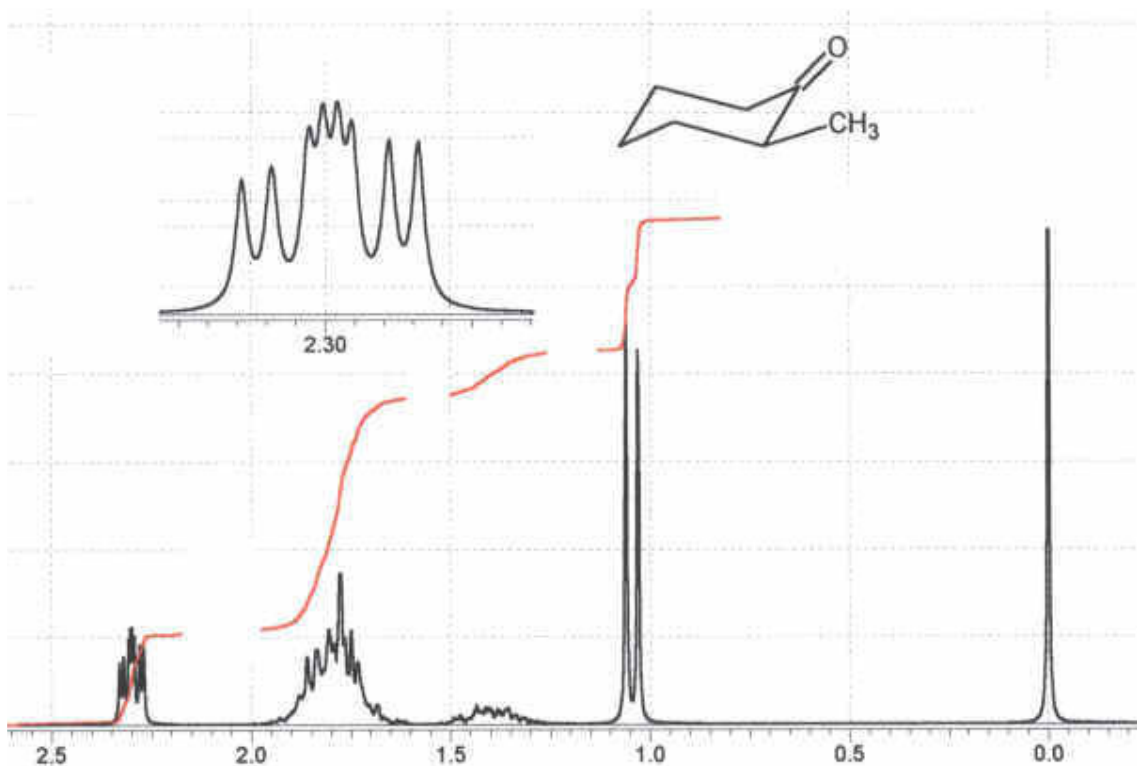
δ 0.8 (3H, d,; metile); 0.85 (3H, d; metile); 1.0-1.6 (18H, m; sono i protoni del cicloesano che, a causa dei diversi chemical shift e dei numerosi accoppiamenti, formano un multipletto non risolubile); 2.9 (singoletto largo, OH); 3.1 (1H, ddd; è il protone del CH legato all'ossigeno dell'isomero trans; accoppia con 3 protoni diversi; non si vede l'accoppiamento con l'OH); 3.6 (1H, q; è il protone del CH legato all'ossigeno dell'isomero cis; accoppia con 3 protoni diversi, ma con la stessa costante di accoppiamento).





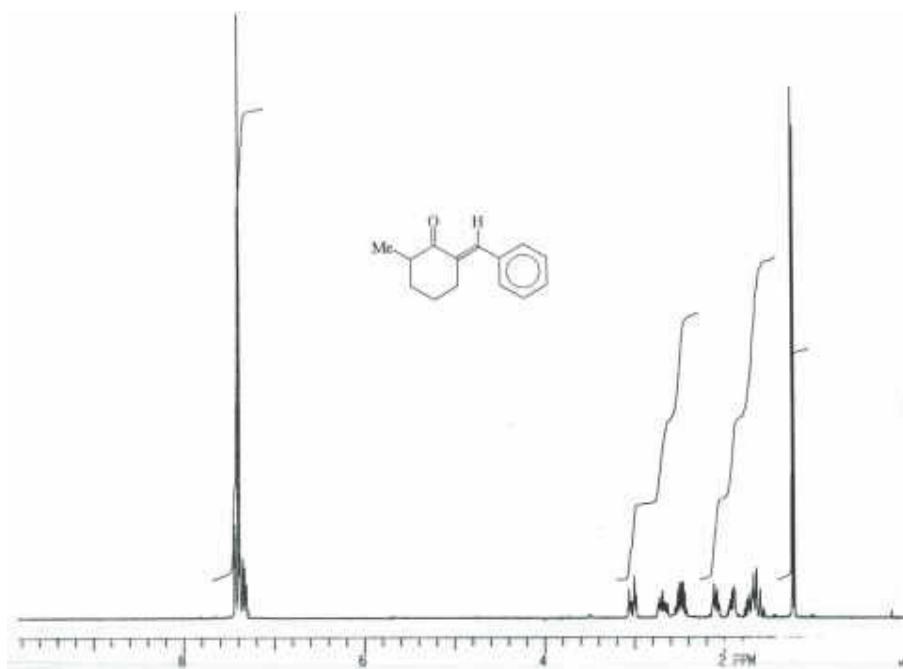
2. 2-Metlcicloesanone

δ 0.8 (3H, d), 1.4-1.5 (1H, m), 1.8-1.9 (6H, m), 2.3 (2H; sono i protoni del metilene in α che forniscono un sistema complesso interpretabile così: i due protoni hanno lo stesso δ , quindi non accoppiano tra loro, ma accoppiano con i protoni vicinali in modo diverso. Abbiamo un sistema AXY ($J_{AX}=7.5$, $J_{AY}=4.5$ Hz) sovrapposto a un sistema BXY ($J_{BX}=4.5$, $J_{BY}=3.5$ Hz) [A è il protone assiale, B quello equatoriale]. Il CH legato al metile, nonostante sia anch'esso in a la carbonile, cade nel multipletto a 1.8 a causa dell'effetto schermante del metile che lo sposta a campi alti.



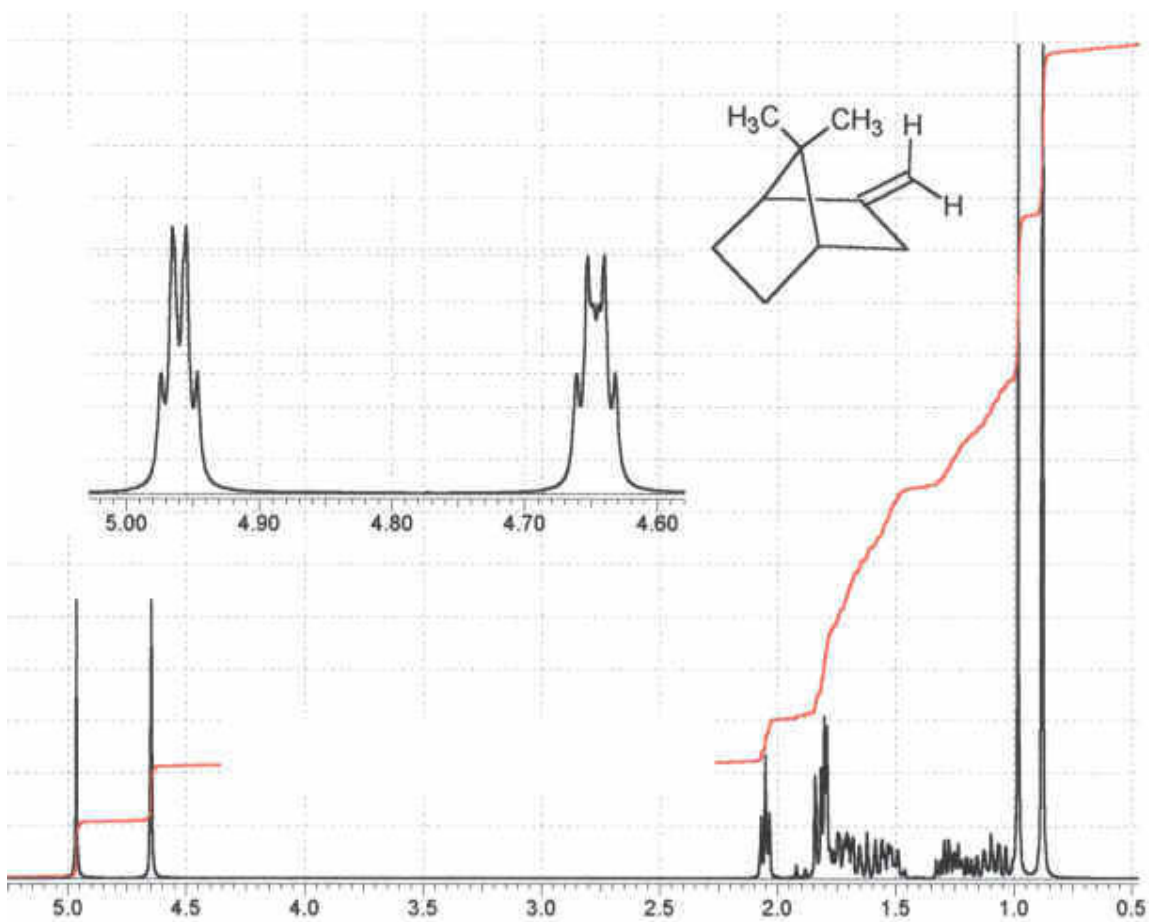
3. *(E)*-2-(fenilmetilene)-6-metilcicloesanonone

δ 1.6 (3H, d), 1.8-2.5 (7H, m), 7.2-7.4 (6H, m; protoni aromatici e protone vinilico, che risente del forte effetto deschermante del carbonile in cis).



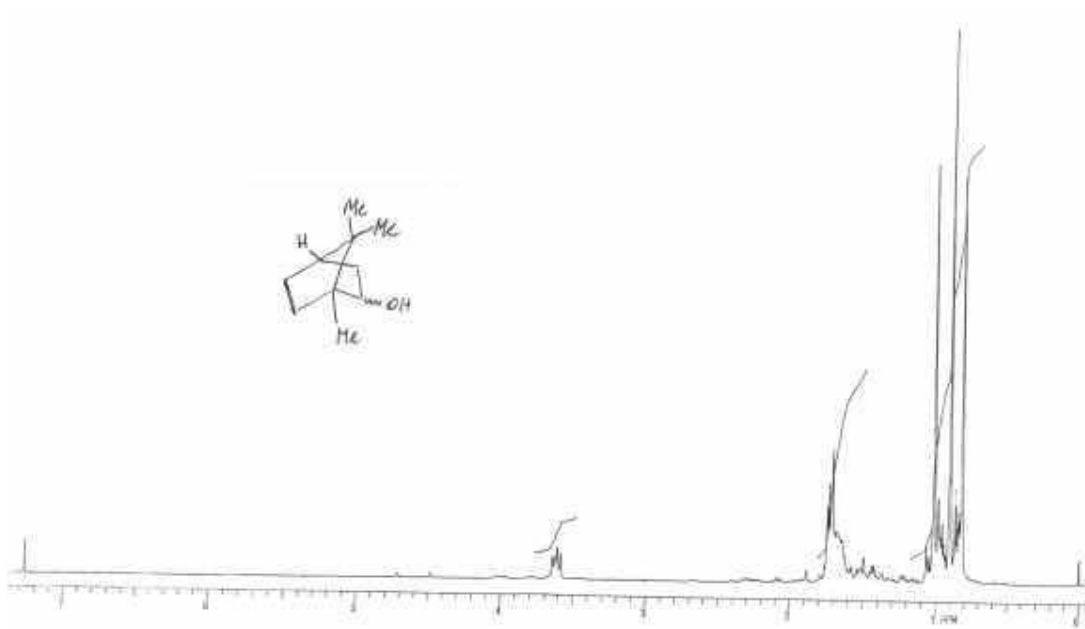
4. *Canfene*

δ 0.7 (3H, s), 0.95 (3H, s), 1.0-2.1 (8H, m), 4.65 (1H, singoletto largo), 4.95 (1H, singoletto largo).
Questi ultimi segnali sono dovuti ai protoni vinilici geminali. L'allargamento del segnale è dovuto al debole accoppiamento geminale (1-2 Hz) e al debole accoppiamento con i protoni allilici (0-2 Hz).



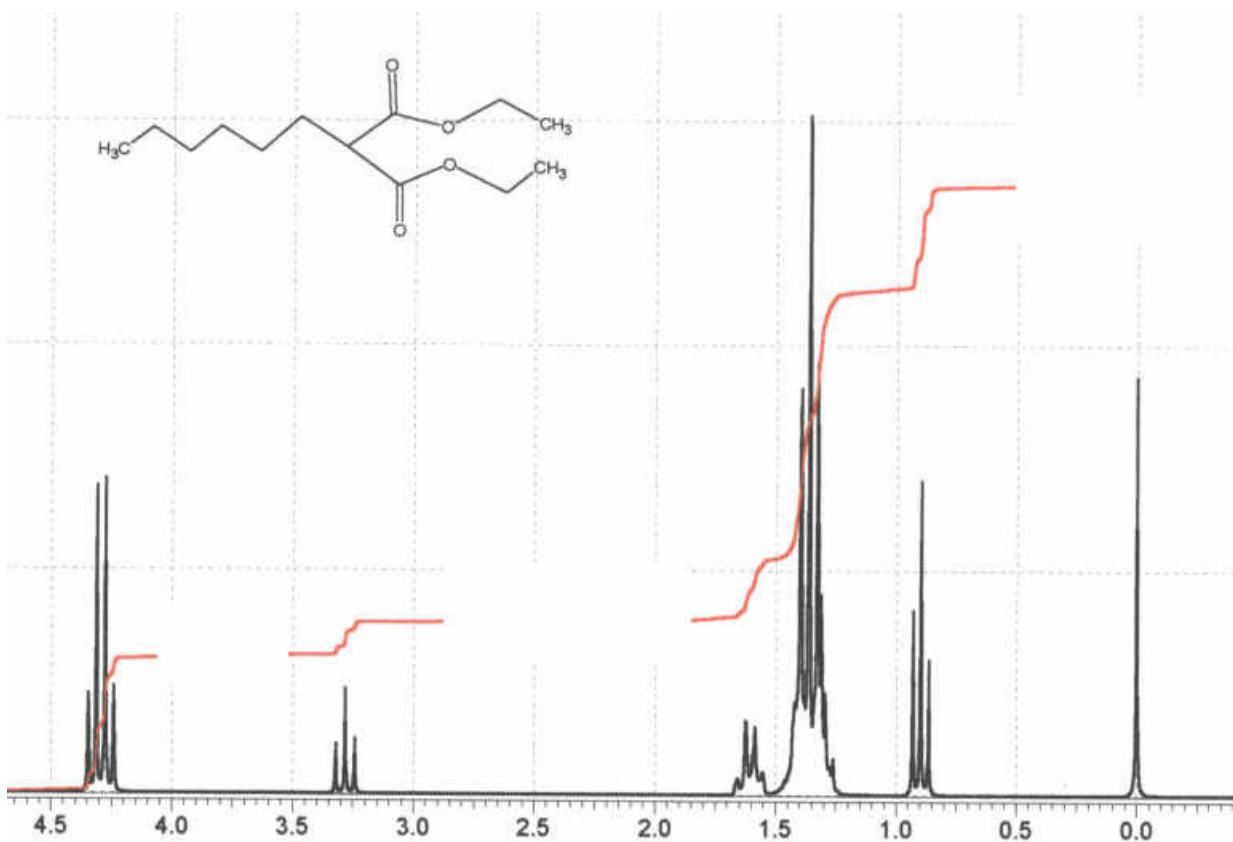
5. *Isoborneolo*

δ 0.8 (3H, s), 0.9 (3H, s), 1.0 (3H, s), 0.8-1.1 (m), 1.6-1.8 (m), 3.6 (1H, t).
Si osservano 3 singoletti, dovuti ai 3 metili, non equivalenti tra loro, sovrapposti a un multipletto. Troviamo un altro multipletto a δ 1.6-1.8. I multipletti sono determinati dai 7 protoni cicloesanicici. Il protone in α all'OH cade a δ 3.6 come tripletto mal risolto (accoppia con il CH₂ in α , ma le costanti di accoppiamento sono probabilmente simili, ma non uguali). Non si osserva il protone dell'OH.



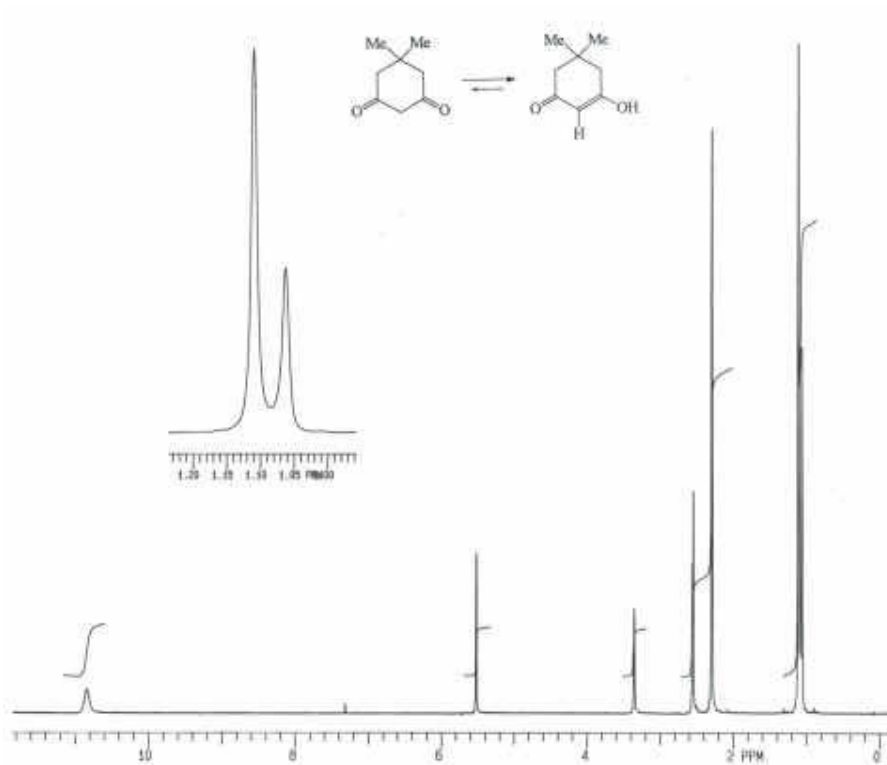
6. Dietil 2-esilmalonato

δ 0.9 (3H, t; metile terminale della catena esilica); 1.3 (6H, t; metili equivalenti dei gruppi etossi; lo spostamento a campi bassi è determinato dalla vicinanza dell'ossigeno); 1.2-1.5 (6H, m; 3 metilene centrali della catena alchilica che danno un sistema non risolto); 1,65 (2H, q; metilene legato al CH); 3.38 (1H, t; CH legato ai due carbonili); 4.30 (4H, q; metilene equivalenti legati all'ossigeno splittati dal metile)



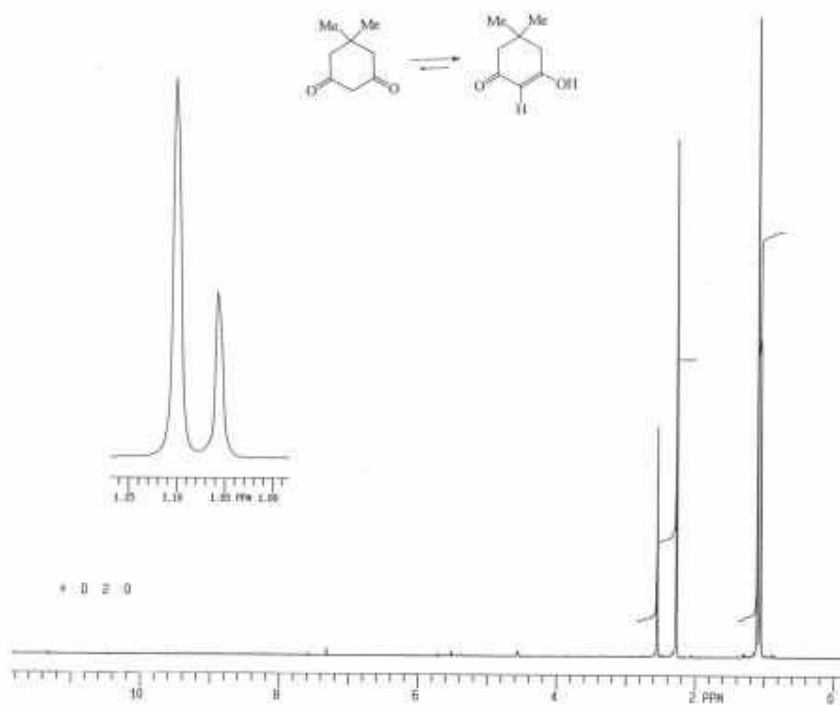
7. Dimedone

Questo spettro è particolare, perché in soluzione il dimedone è in equilibrio con la forma enolica. Il dimedone presenta segnali a δ 1.05 (6H, s; metili), 2.30 (4H, s; 2 gruppi metilenici equivalenti); 3.40 (2H, CH₂ legato ai due carbonili); la forma enolica ha segnali a δ 1.10 (6H, s; metili), 2.10 (4H, s; metileni), 5.5 (1H, s; protone vinilico).



Come è stato possibile fare l'assegnazione dei segnali? Attraverso lo scambio H/D. Si è aggiunto al campione una goccia di D₂O; i protoni acidi scambiano con il deuterio, formando così le specie deuterate. Il deuterio risuona in una zona completamente diversa dello spettro e pertanto i segnali dovuti ai protoni scambiati scompaiono. Sono scomparsi il segnale largo a δ 10.8 (OH), il protone vinilico a δ 5.5 e il metilene legato ai 2 carbonili.

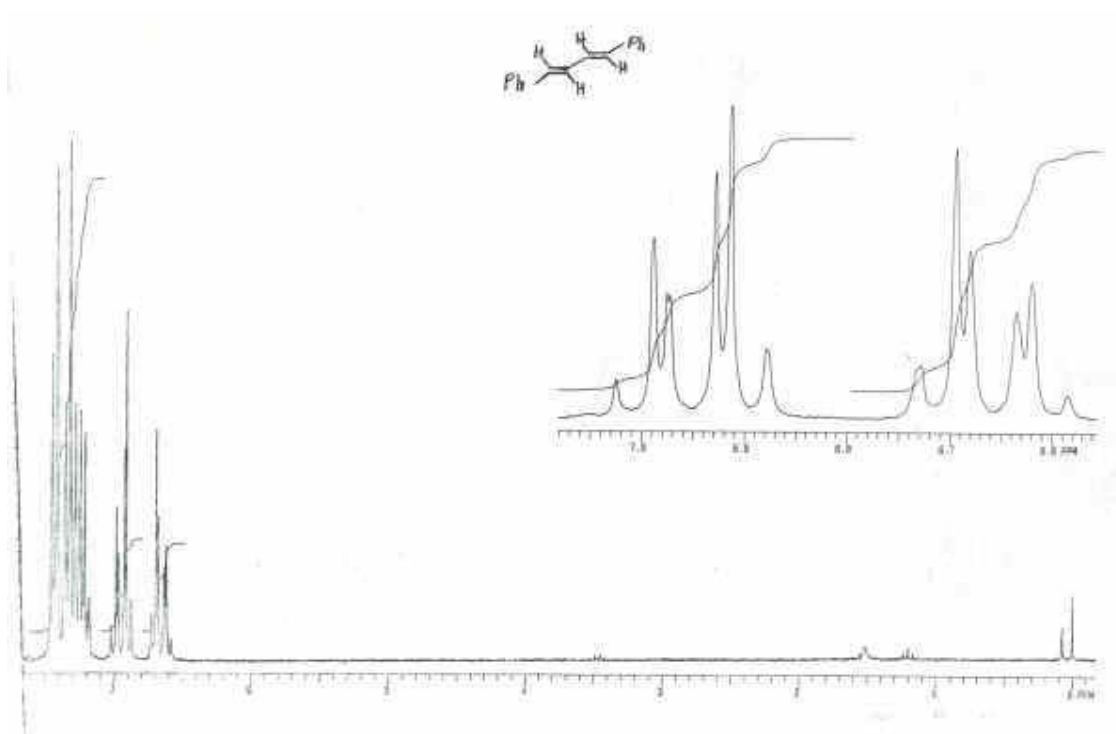
Sono rimasti solo i metili e i metileni non acidi, legati a un solo carbonile, a δ 2.1 e 2.3.



Come si fa a capire quali sono del dimedone e quali della forma enolica? Dall'integrale. Siccome i segnali della forma enolica a δ 10.8 e 5.5 sono senz'altro dovuti a 1H, i corrispondenti metileni devono corrispondere a 4H, quindi deve essere il segnale a δ 2.1, mentre i metili, che devono corrispondere a 6H, devono essere il segnale a δ 1.10. Dal rapporto tra i segnali dei gruppi metili, o dei gruppi metileni, si evince che le due forme si trovano all'equilibrio in rapporto circa 2:1. Perché i metileni della forma enolica sono equivalenti? Probabilmente perché lo scambio di protone tra i due ossigeni è molto veloce, e la molecola è "fotografata" in una situazione intermedia in cui il protone è "a ponte" tra i due atomi di ossigeno.

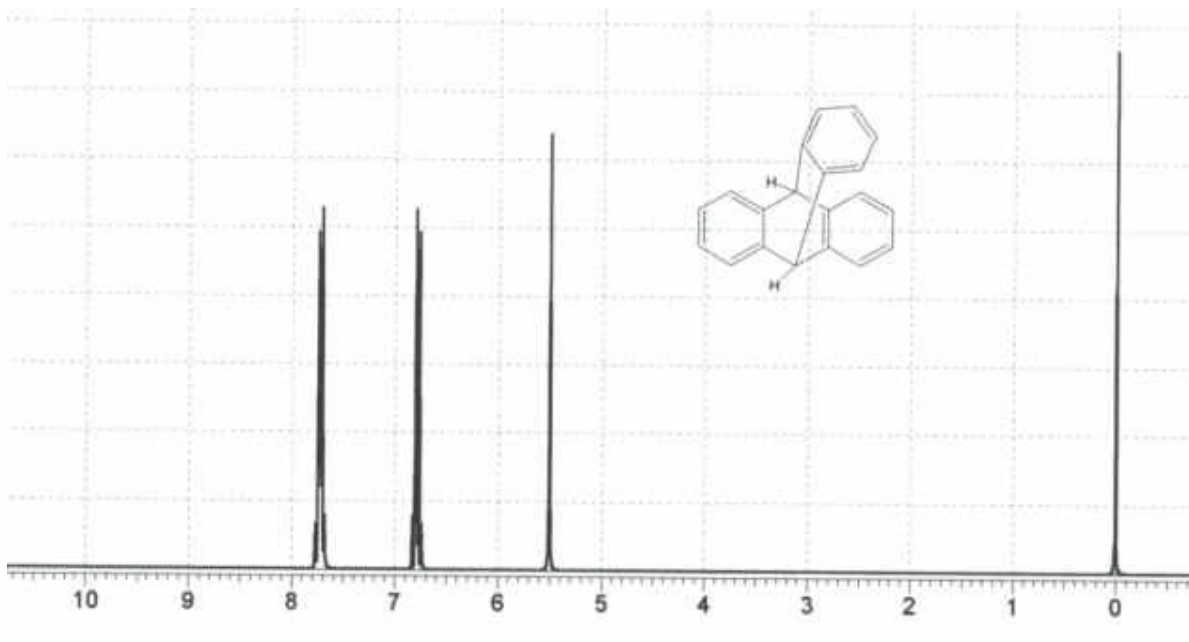
8. 1,4-Difenilbutadiene

Lo spettro presenta un multipletto a δ 7.3-7.6, dovuto ai 10 protoni aromatici, e un sistema complesso dovuto ai 4 protoni vinilici a δ 6.6-7.2. Il sistema è del tipo AA'BB', come si evince dalla simmetria; le distanze tra i picchi non sono riferite a reali valori di J. Si descrive come δ 6.6-7.2 (4H, sistema AA'BB')



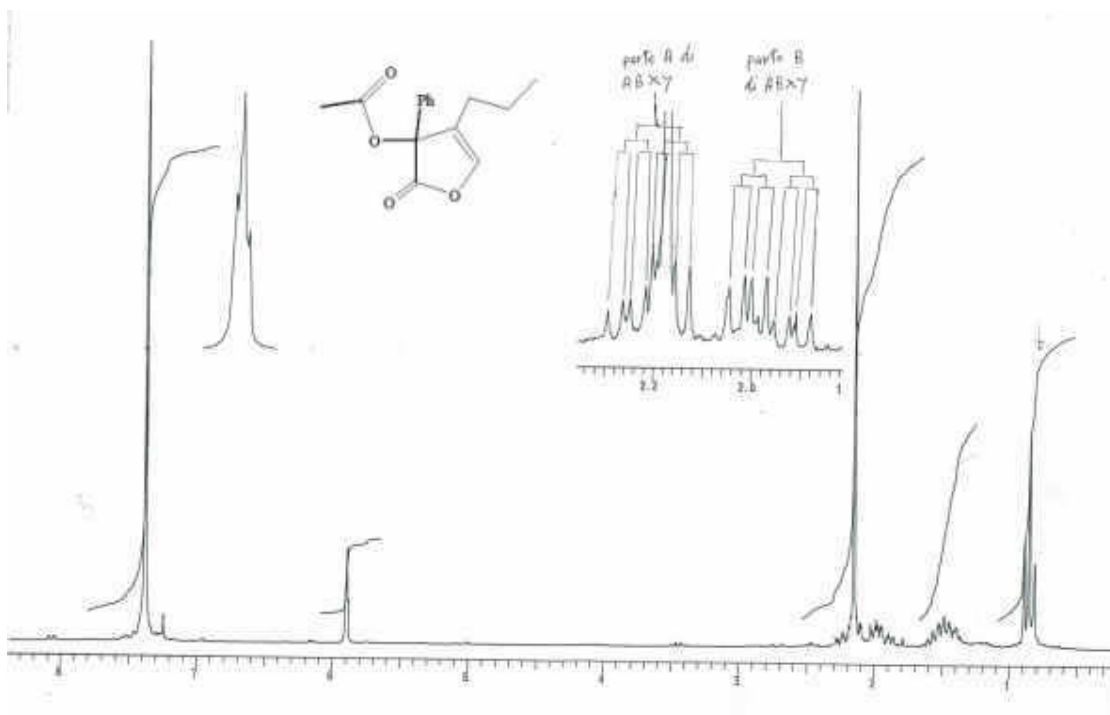
9. *Trypticene*

δ 5.5 (2H, protoni benilici equivalenti), 6.8 (6H, m), 7.8 (6H, m).



10. 3-Propil-5-acetossi-5-fenil-2(2H)furanone

δ 0.9 (3H, t; metile terminale della catena alchilica), 1.5 (2H, m; metilene centrale della catena propilica), 2.0 (1H, 8 righe; parte B di un sistema ABXY, $J_{AB} = 18$, $J_{BX} = 8.5$, $J_{BY} = 6$ Hz; le linee sono allargate per accoppiamento allilico con il protone vinilico a δ 5.9), 2.15 (3H, s; è il metile acetilico), 2.2 (1H, 8 righe; parte A di un sistema ABXY system, $J_{AB} = 18$, $J_{AX} = 9.5$, $J_{AY} = 6$ Hz; linee allargate per accoppiamento allilico a δ 5.9) (i protoni a δ 2.0 e 2.2 sono i protoni diastereotopici del metilene terminale propilico), 5.9 (1H, t; è il protone vinilico che si presenta come un tripletto con una costante molto piccola per accoppiamento con il metilene allilico), 7.4 (5H, m; protoni aromatici).



11. Acido 4,5-dicarbossicicloesene

La molecola è simmetrica rispetto a un piano di simmetria; si osservano quindi un protone vinilico, i due protoni diastereotopici del metilene allilico, il protone del CH chirale e il protone dell'OH carbossilico. Nella descrizione dello spettro si moltiplica tutto per due.

δ 2.5 (4H, sistema AB; righe sdoppiate per debole accoppiamento con il protone del CH vicinale), 3.1 (2H, t; debole accoppiamento con i protoni del metilene vicinale), 5.7 (1H, s), 10.3 (2H, singoletto largo)

