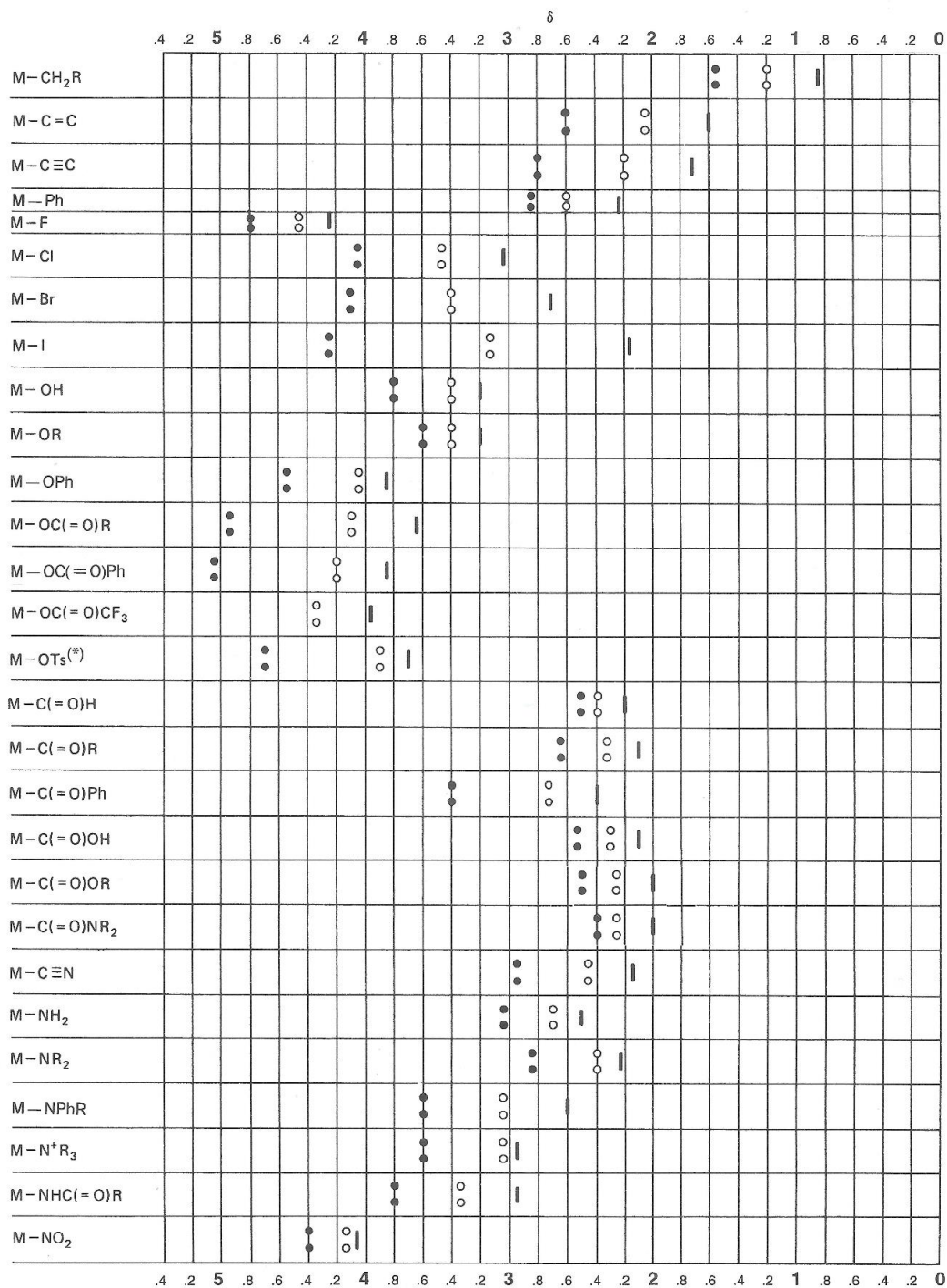


TAVOLA A.1 SPOSTAMENTI CHIMICI DI PROTONI SU UN ATOMO DI CARBONIO ADIACENTE (POSIZIONE α) A UN GRUPPO FUNZIONALE IN COMPOSTI ALIFATICI (M—Y)

● = metile
○ = metilene
| = metino



APPENDICE A (Seguito)

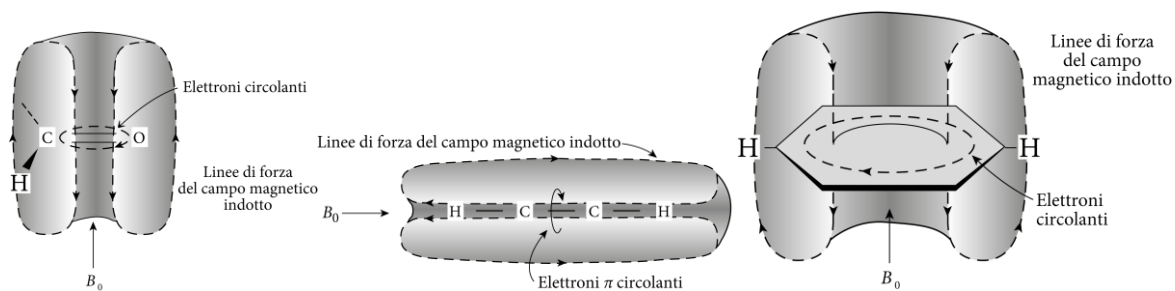
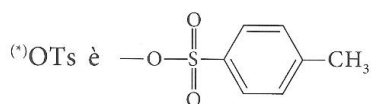
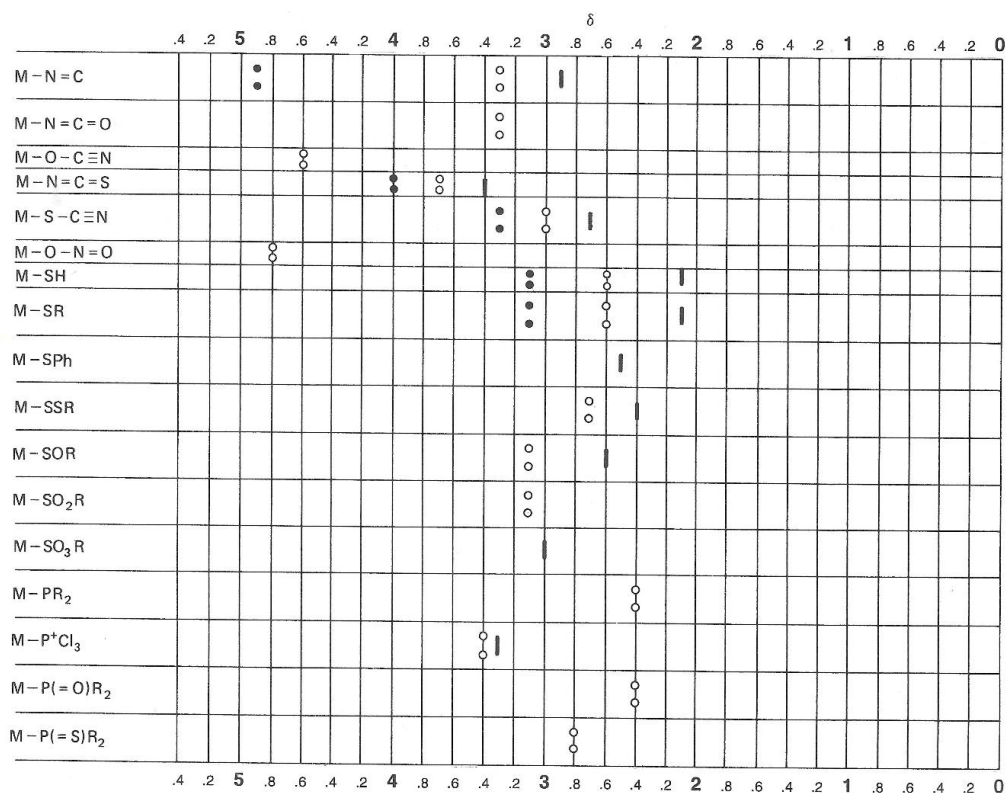
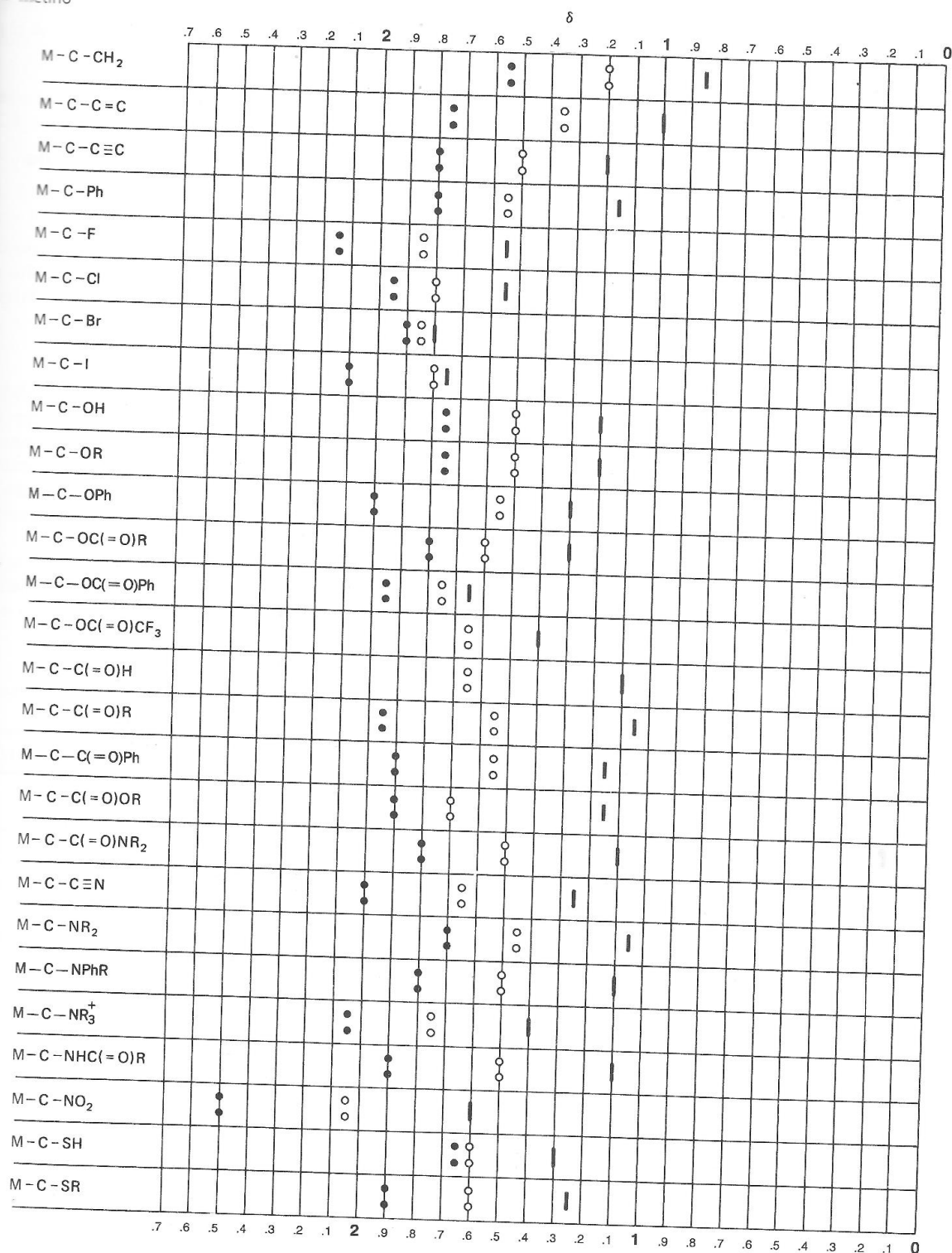


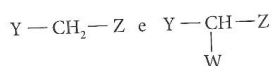
TAVOLA A.2 SPOSTAMENTI CHIMICI DI PROTONI SU UN ATOMO DI CARBONIO IN POSIZIONE β RISPETTO A UN GRUPPO FUNZIONALE IN COMPOSTI ALIFATICI (M—C—Y)

● = metile
○ = metilene
□ = metino



APPENDICE B TRE GRUPPI FUNZIONALI DIRETTAMENTE LEGATI

EFFETTO SULLO SPOSTAMENTO CHIMICO DA PARTE DI DUE O



Lo spostamento chimico di un gruppo metilenico legato a due gruppi funzionali può essere calcolato mediante le costanti dei sostituenti (valori σ) riportate nella tabella B.1. La regola di Shoolery^(*) stabilisce che la somma delle costanti dei gruppi funzionali legati venga sommata a 0.23 ppm, lo spostamento chimico del CH₄:

$$\delta(Y-CH_2-Z) = 0.23 + \sigma_Y + \sigma_Z$$

Come esempio, viene calcolato lo spostamento chimico dei protoni metilenici del C₆H₅CH₂Br impiegando i valori di σ riportati in tabella B.1.

$$\begin{array}{r} 0.23 \\ \sigma_{Ph} = 1.85 \\ \sigma_{Br} = 2.33 \\ \hline \delta = 4.41 \end{array} \quad \text{Trovato, 4.43 ppm}$$

Nella tabella B.1 le costanti originali di Shoolery sono state corrette ed estese. Gli spostamenti chimici osservati e calcolati per il 62% dei campioni esaminati differiscono di ± 0.2 ppm, per il 92% dei campioni differiscono di ± 0.3 ppm, per il 96% meno di 0.4 ppm e per il 99% di ± 0.5 ppm.^(**) La ta-

(*) Shoolery, J.N. (1959), *Varian Technical Information Bulletin*, Vol. 2, N° 3, Palo Alto, CA, Varian Associates.

(**) Dati tratti da Friedrich, E.C. e Runkle, K.G. (1984), *J. Chem. Educ.*, **61**, p. 830; (1986), **63**, p. 127.

TABELLA B.1 Costanti dei sostituenti per protoni alchil metilenici (e metilici).

Y o Z	Costanti dei sostituenti (σ)	Y o Z	Costanti dei sostituenti (σ)
-H	0.34	-OC(=O)R	3.01
-CH ₃	0.68	-OC(=O)Ph	3.27
-C=C	1.32	-C(=O)R	1.50
-C≡C	1.44	-C(=O)Ph	1.90
-Ph	1.83	-C(=O)OR	1.46
-CF ₂	1.12	-C(=O)NR ₂ (H ₂)	1.47
-CF ₃	1.14	-C≡N	1.59
-F	3.30	-NR ₂ (H ₂)	1.57
-Cl	2.53	-NHPh	2.04
-Br	2.33	-NHC(=O)R	2.27
-I	2.19	-N ₃	1.97
-OH	2.56	-NO ₂	3.36
-OR	2.36	-SR(H)	1.64
-OPh	2.94	-OSO ₂ R	3.13

bella B.1 contiene alcune costanti di sostituenti (Friedrich e Runkle, 1984) per i più comuni gruppi funzionali. Bisogna sottolineare che gli spostamenti chimici dei protoni metilenici possono essere calcolati utilizzando la costante di H (0.34). Per esempio, H-CH₂-Br equivale a CH₃Br.

Tabelle B.2a e B.2b: correzioni dello spostamento chimico per protoni metinici

Le tabelle B.2a e B.2b vengono utilizzate congiuntamente per i protoni metinici sostituiti con almeno due gruppi alchilici (o con altri gruppi a bassa polarità). Friedrich e Runkle hanno proposto la relazione

$$\delta_{CHXYZ} = \delta_{(CH_3)_2CHZ} + \Delta_{XY}$$

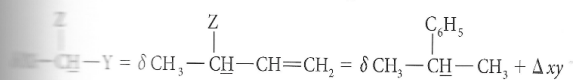
in cui i sostituenti X e Y sono gruppi alchilici o altri gruppi a bassa polarità. Il sostituito Z può indicare gruppi di varia polarità. Δ_{xy} è un fattore di correzione. La relazione stabilisce che lo spostamento chimico di un protone metinico con almeno due gruppi a bassa polarità è equivalente allo spostamento chimico di un protone metinico di un isopropile più un fattore di correzione.

Le costanti dei sostituenti per un gruppo Z su un protone metinico di un isopropile sono riportate nella tabella B.2a. I fattori di correzione Δ_{xy} sono riportati in tabella B.2b.

TABELLA B.2a Spostamenti chimici osservati dei protoni metinici di derivati isopropilici.

(CH ₃) ₂ CHZ		(CH ₃) ₂ CHZ	
Z	δ (ppm) oss	Z	δ (ppm) oss
H	1.33	HO	
H ₃ C	1.56	RO	
R	1.50	C ₆ H ₅ O	
XCH ₂	1.85	R(H)C(=O)O	
R(H)C(=O)	2.54	C ₆ H ₅ C(=O)O	
C ₆ H ₅ C(=O)	3.58	F ₃ CC(=O)O	
R(H)OC(=O)	2.52	ArSO ₂ O	
R ₂ (H ₂)NC(=O)	2.44		
C ₆ H ₅	2.89	R(H)S	
R ₂ (H ₂)C=CR(H)	2.62	RSS	
R(H)C≡C	2.59		
N≡C	2.67	F	
		Cl	
R ₂ (H ₂)N	3.07	Br	
R(H)C(=O)NH	4.01	I	
O ₂ N	4.67		

Gli esempi seguenti illustrano l'uso congiunto delle tabelle B.2a e B.2b, con CH_3 , $\text{CH}=\text{CH}_2$ e C_6H_5 come sostituenti. Il sostituente più polare viene sempre indicato con Z.

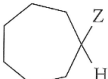
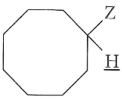


Dalla tabella B.2a risulta $\delta = 2.89$ ppm per $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_3$.

Dalla tabella B.2b risulta $\Delta_{xy} = 0.00$ per CH_3 , $\Delta_{xy} = 0.40$ per $\text{CH}=\text{CH}_2$.

Perciò, $\delta \text{CH}_3-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}=\text{CH}_2 = 2.89 + 0.00 + 0.40 = 3.29$ ppm (trovato: $\delta = 3.44$ ppm).

TABELLA B.2b Fattori di correzione per sostituenti metinici a bassa polarità.

Sistemi a catena aperta con protone metinico	Δ_{xy}	Sistemi ciclici con protone metinico	Δ_{xy}
$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{Z})-\text{CH}_3$	0.00		-1.0
$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{Z})-\text{R}$	-0.20		+0.40
$\text{R}-\text{CH}(\text{Z})-\text{R}$	-0.40		+0.20
$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{Z})-\text{CH}_2\text{X}$	+0.20		monosos. -0.20 H assiale -0.45
$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{Z})-\text{CH}=\text{CH}_2$	+0.4		H equat. +0.25 0.00
$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{Z})-\text{C}_6\text{H}_5$	+1.15		0.00
$\text{R}-\text{CH}(\text{Z})-\text{C}_6\text{H}_5$	+0.90		

APPENDICE C SPOSTAMENTI CHIMICI IN ANELLI ALICICLICI ED ETEROC**TABELLA C.1** Spostamenti chimici in anelli aliciclici.

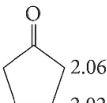
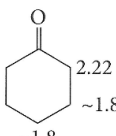
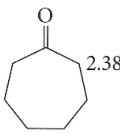
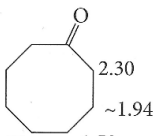
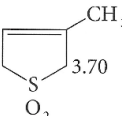
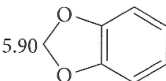
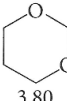
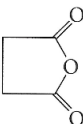
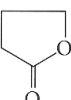
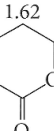
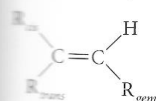
					
0.22	1.96	1.51	1.44	1.54	1.78
					
1.65	1.96 3.03	2.06 2.02	2.22 ~1.8	2.38	2.30 ~1.94 ~1.52 ~1.52

TABELLA C.2 Spostamenti chimici in anelli eterociclici.

 2.54	 2.72 4.73	 1.85 3.75	 1.51 3.52	
 1.62 N H 0.03	 H 2.38 N 2.23 3.54	 1.59 2.75 N H 2.01	 1.50 2.74 N H 1.84	
 2.27	 3.17 3.43	 1.93 2.82	 2.23 3.00 O ₂	 CH ₃ 1.90 S O ₂ 3.70
 R H 4.75-4.90	 5.90	 1.68 4.70 3.80	 3.55	
 3.01	 2.08 2.31 4.38	 1.62 2.27 4.06		

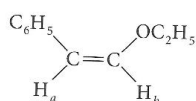
APPENDICE D SPOSTAMENTI CHIMICI IN SISTEMI INSATURI E AROMATICI

(Vedi tabella D.1)



$$\delta_H = 5.25 + Z_{gem} + Z_{cis} + Z_{trans}$$

Per esempio, gli spostamenti chimici dei protoni olefinici in



sono così calcolati:

H_a	$C_6H_5_{gem}$	1.35	5.25
	OR_{trans}	-1.28	0.07
		0.07	δ 5.32
H_b	OR_{gem}	1.18	5.25
	$C_6H_5_{trans}$	-0.10	1.08
		1.08	δ 6.33

TABELLA D.1 Costanti dei sostituenti (Z) per il calcolo degli spostamenti chimici di etileni sostituiti.

Sostituente R	Z			Sostituente R	Z		
	gem	cis	trans		gem	cis	trans
-H	0	0	0		1.03	0.97	1.21
-Alchilico	0.44	-0.26	-0.29		1.37	0.93	0.35
-Anello alchilico ^a	0.71	-0.33	-0.30		1.10	1.41	0.99
-CH ₂ O, -CH ₂ I	0.67	-0.02	-0.07	-OR, R: alifatico	1.18	-1.06	-1.28
-CH ₂ S	0.53	-0.15	-0.15	-OR, R: coniugato ^b	1.14	-0.65	-1.05
-CH ₂ Cl, -CH ₂ Br	0.72	0.12	0.07	-OCOR	2.09	-0.40	-0.67
-CH ₂ N	0.66	-0.05	-0.23	-Aromatico	1.35	0.37	-0.10
-C≡C	0.50	0.35	0.10	-Cl	1.00	0.19	0.03
-C≡N	0.23	0.78	0.58	-Br	1.04	0.40	0.55
-C=C	0.98	-0.04	-0.21		0.69	-1.19	-1.31
-C=C coniugato ^b	1.26	0.08	-0.01		2.30	-0.73	-0.81
-C=O	1.10	1.13	0.81	-SR	1.00	-0.24	-0.04
-C=O coniugato ^b	1.06	1.01	0.95	-SO ₂	1.58	1.15	0.95
-COOH	1.00	1.35	0.74				
-COOH coniugato ^b	0.69	0.97	0.39				
-COOR	0.84	1.15	0.56				
-COOR coniugato ^b	0.68	1.02	0.33				

^a"Anello alchilico" indica che il doppio legame fa parte dell'anello

^bIl fattore Z per il sostituente coniugato viene utilizzato quando il sostituente oppure il doppio legame sono coniugati anche con altri gruppi.

Fonte: Pascual, C., Meier, J. e Simon, W. (1966). *Helv. Chim. Acta*, **49**, 164.

TABELLA D.2 Spostamenti chimici di alcheni vari.

$\text{R} = \text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$			$\text{R} = \text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	$\text{R} = \text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$

TABELLA D.3 Spostamenti chimici di protoni alchidici.

$\text{HC}\equiv\text{CR}$	1.73-1.88	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{COH}$	2.23
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR}$	1.95	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	1.80
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{Ph}$	2.71-3.37	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CR}_2$	2.60-3.10

TABELLA D.4 Spostamenti chimici di protoni su anelli aromatici condensati.

--	--	--	--	--

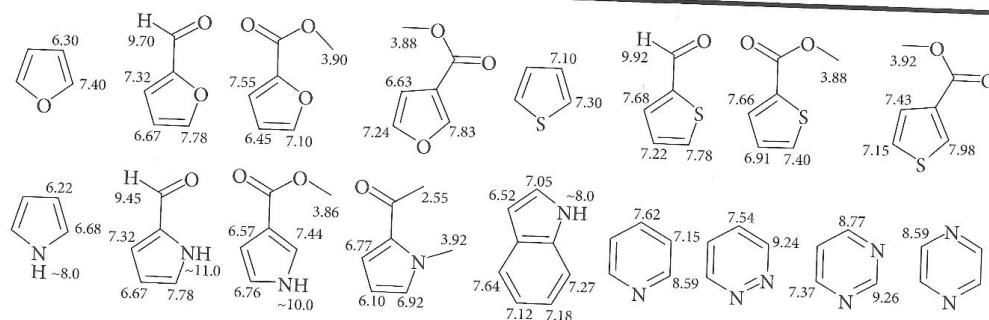
TAVOLA D.1 SPOSTAMENTI CHIMICI DI PROTONI SU ANELLI BENZENICI MONOSOSTITUITI

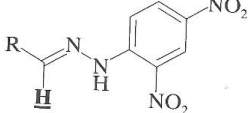
	9	.8	.6	.4	.2	8	.8	.6	.4	.2	7	.8	.6	.4	.2	6	δ
Benzene ^a																	
CH ₃ (omp)											:						
CH ₃ CH ₂ (omp)											:						
(CH ₃) ₂ CH (omp)											:						
(CH ₃) ₃ C o,m,p											:	:	:				
C=CH ₂ (omp)											:						
C≡CH o, (mp)											:	:					
Fenile o, m, p											:	:	:				
CF ₃ (omp)											:						
CH ₂ Cl (omp)											:						
CHCl ₂ (omp)											:						
CCl ₃ o, (mp)						:					:						
CH ₂ OH (omp)											:						
CH ₂ OR (omp)											:						
CH ₂ OC(=O)CH ₃ (omp)											:						
CH ₂ NH ₂ (omp)											:						
F m,p,o											:	:	:				
Cl (omp)											:						
Br o, (pm)											:						
I o,p,m						:					:	:	:				
OH m,p,o											:	:	:	:			
OR m, (op)											:	:	:				
OC(=O)CH ₃ m,p,o											:	:	:				
OTs ^b (mp), o											:	:	:				
CH(=O)o,p,m						:			:	:							
C(=O)CH ₃ o, (mp)						:			:								
C(=O)OH o, p, m						:			:	:							
C(=O)OR o, p, m						:			:	:							
C(=O)Cl o, p, m						:			:	:							
C≡N (omp)									:								
NH ₂ m,p,o											:	:	:				
N(CH ₃) ₂ m(op)											:	:	:				
NHC(=O)R o, p, m											:	:	:				
NH ₃ ⁺ o (mp)						:			:								
NO ₂ o,p,m						:			:	:							
SR (omp)									:								
N=C=O (omp)											:						

La posizione dell'anello benzenico si trova a δ 7.27 ppm, gli incrementi di spostamento vengono calcolati a partire da questo valore come mostrato alla fine del paragrafo 3.4.

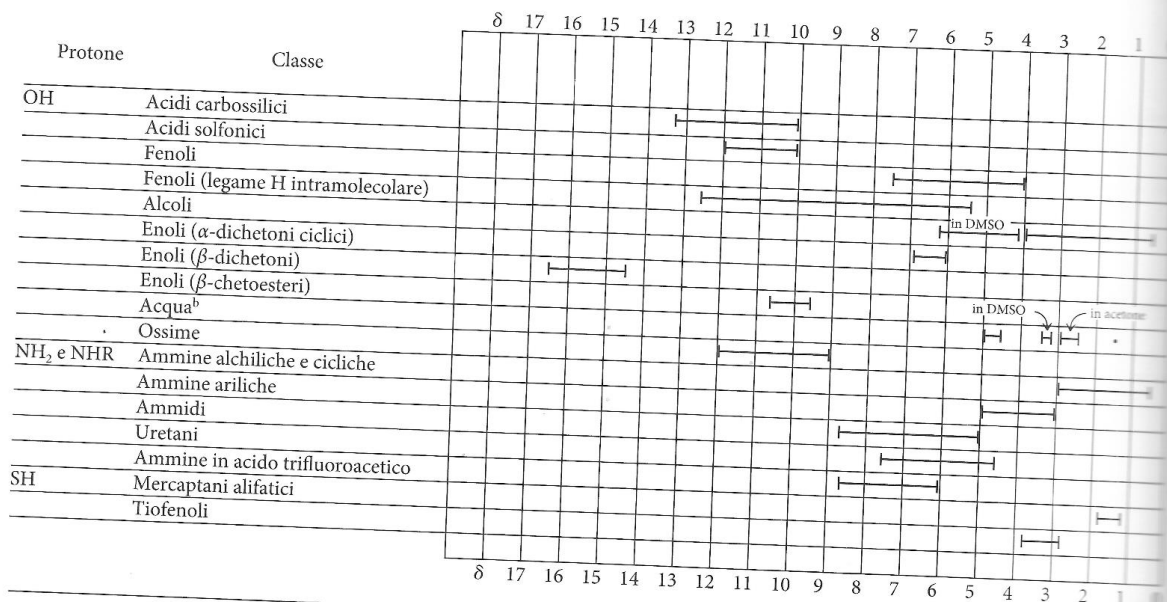
^bOTs = gruppo *p*-toluensolfonilossi.

TABELLA D.5 Spostamenti chimici di protoni su anelli eteroaromatici.

TABELLA D.6 Spostamenti chimici di protoni $\text{HC}=\text{O}$, $\text{HC}=\text{N}$ e $\text{HC}(\text{O})_3$.

$\text{RCH}=\text{O}$	9.70	$\text{HC}(=\text{O})\text{OR}$	8.05	$\text{RCH}=\text{NOH}$ <i>cis</i>	7.25
$\text{PhCH}=\text{O}$	9.98	$\text{HC}(=\text{O})\text{NR}_2$	8.05	$\text{RCH}=\text{NOH}$ <i>trans</i>	6.65
$\text{RCH}=\text{CHCH}=\text{O}$	9.78	$\text{HC}(\text{OR})_3$	5.00		6.05

PROTONI SOGGETTI AGLI EFFETTI DEL LEGAME A IDROGENO (PROTONI SU ETEROATOMI)^a



^a Solvente CDCl_3 . Gli spostamenti chimici variano all'interno di un intervallo in funzione della concentrazione.

^b Si veda il paragrafo 3.6.1.2.