

SPETTROSCOPIA NMR

Valori tipici dei chemical shift e calcolo approssimato dei chemical shift

Sistemi alifatici del tipo $CH_3 - X$

$$\delta_{CH_3} = \delta_{Hbas} + \sum \sigma_X = \mathbf{0,90} + \sigma_X$$

Sistemi alifatici del tipo $CH_3 - C_\beta - C_\gamma$

Qui consideriamo che il sostituito X sia legato al carbonio β o al carbonio γ

$$\delta_{CH_3} = \delta_{Hbas} + \sum \sigma_X = \mathbf{0,90} + \sigma_{\beta X} (\sigma_{\gamma X})$$

Se abbiamo più sostituenti allora bisogna considerare la sommatoria

SPETTROSCOPIA NMR

Valori tipici dei chemical shift e calcolo approssimato dei chemical shift

Sistemi alifatici del tipo $X - CH_2 - Y$

$$\delta_{CH_2} = \delta_{Hbase} + \sum \sigma_X = 1,20 + \sigma_X + \sigma_Y$$

Sistemi alifatici del tipo $X - \overset{H}{\underset{W}{C}} - Y$

$$\delta_{CH} = \delta_{Hbas} + \sum \sigma_X = 1,50 + \sigma_X + \sigma_Y + \sigma_X$$

Table 1. Estimation of sp^3 C-H Chemical Shifts*

α = directly attached substituent- α
 β = once-removed substituent- β
 γ = twice-removed substituent- γ

X	α	β	γ
R-	0.0	0.0	0.0
R ₂ C=CR-	0.8	0.2	0.1
RC=C-	0.9	0.3	0.1
Ar-	1.4	0.4	0.1
F-	3.2	0.5	0.2
Cl-	2.2	0.5	0.2
Br-	2.1	0.7	0.2
I-	2.0	0.9	0.1
HO-	2.3	0.3	0.1
RO-	2.1	0.3	0.1
R ₂ C=CRO-	2.5	0.4	0.2
ArO-	2.8	0.5	0.3
RCO ₂ -	2.8	0.5	0.1
ArCO ₂ -	3.1	0.5	0.2
ArSO ₃ -	2.8	0.4	0.0
H ₂ N-	1.5	0.2	0.1
RCONH-	2.1	0.3	0.1
O ₂ N-	3.2	0.8	0.1
HS-	1.3	0.4	0.1
RS-	1.3	0.4	0.1
OHC-	1.1	0.4	0.1
RCO-	1.2	0.3	0.0
ArCO-	1.7	0.3	0.1
HO ₂ C-	1.1	0.3	0.1
RO ₂ C-	1.1	0.3	0.1
H ₂ NOC-	1.0	0.3	0.1
ClOC-	1.8	0.4	0.1
N=C-	1.1	0.4	0.2
RSO-	1.6	0.5	0.3
RSO ₂ -	1.8	0.5	0.3

*Multiple substituent parameters for protons within three carbons of consideration.

SPETTROSCOPIA NMR

Valori tipici dei chemical shift e calcolo approssimato dei chemical shift

Sistemi olefinici

Le regole di Schoolery ci permettono di calcolare i chemical shift approssimativi anche dei composti olefinici. Abbiamo però bisogno un diverso valore di base: 5,25 ppm.

INOLTRE i valori dei parametri di sostituenti NON sono quelli visti prima. Uno stesso sostituente ha parametri differenti a seconda che sia in posizione geminale (legato allo stesso carbonio del protone che esaminiamo) oppure in posizione *cis* o *trans*. I parametri per uno stesso sostituente possono anche avere segni differenti!

$$\delta_H = \delta_{H_{base}} + \sum \sigma_{gem-X} + \sigma_{cis-X} + \sigma_{trans-X}$$

sostituente	σ_{gem}	σ_{cis}	σ_{trans}
-H	0	0	0
-R	0,45	-0,22	-0,28
-OR	1,21	-0,60	-1,0
-COOH	0,8	0,98	0,32
-Ar	1,38	0,36	-0,07
-C=C-	1,24	0,02	-0,05
-OH	1,22	-1,07	-1,21
-Cl	1,08	-0,40	-1,02

SPETTROSCOPIA NMR

Valori tipici dei chemical shift e calcolo approssimato dei chemical shift

Sistemi aromatici

Le regole di Schoolery ci permettono di calcolare i chemical shift approssimativi anche dei composti aromatici.

Abbiamo però bisogno un diverso valore di base: 7,27 ppm che corrisponde al benzene.

INOLTRE i valori dei parametri di sostituito NON sono quelli visti prima. Uno stesso sostituito ha parametri differenti a seconda che sia in posizione orto meta o para, i parametri possono anche avere segni differenti!

$$\delta_H = \delta_{H_{base}} + \sum \sigma_{orto-x} + \sigma_{meta-x} + \sigma_{para-x}$$

Sostituito	σ_{ortho}	σ_{meta}	σ_{para}
-H	0	0	0
-CH ₃	-0,17	-0,09	-0,18
-NO ₂	0,95	0,17	0,33
-COOH	0,8	0,14	0,20
-OCH ₃	-0,43	-0,09	-0,37
-Cl	0,02	-0,06	-0,04
-F	-0,30	-0,02	-0,22
-NH ₂	-0,75	-0,24	-0,63
-C ₆ H ₅	0,18	0	0,08