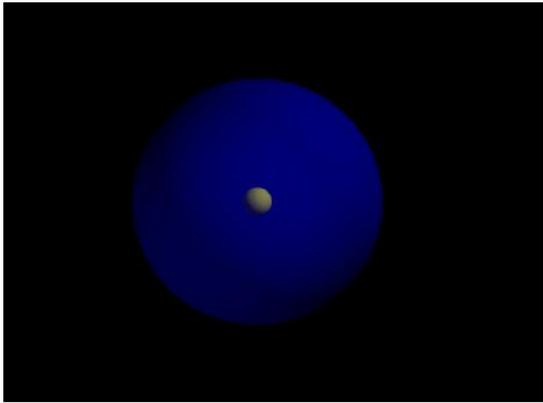


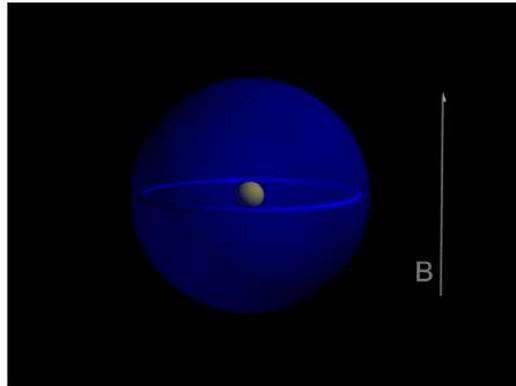
CHEMICAL SHIFT

Informazione: intorno chimico del nucleo osservato

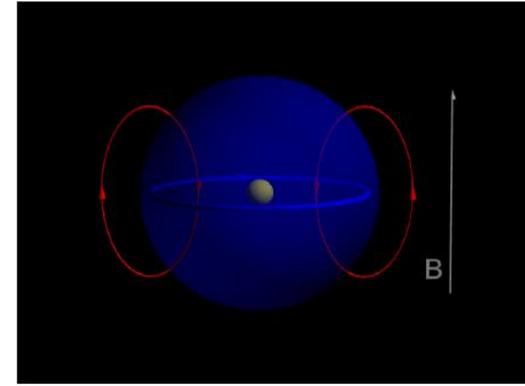
Lo schermo molecolare



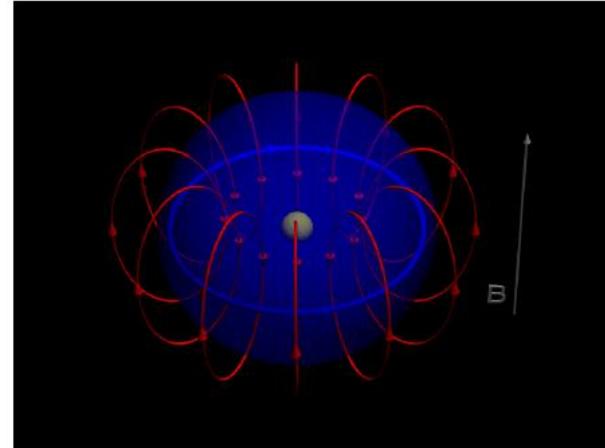
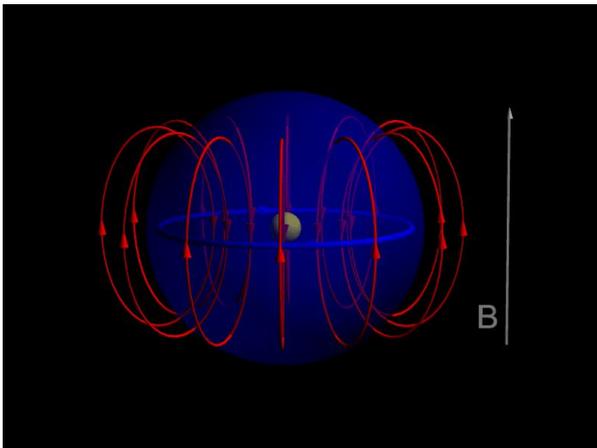
In assenza di un campo magnetico esterno, gli elettroni si muovono in maniera disordinata, formando una nube elettronica uniforme intorno al nucleo.



In presenza del campo magnetico esterno, gli elettroni si muovono su un'orbita perpendicolare al campo magnetico. (*corrente elettronica*)



La corrente elettronica produce a sua volta un campo magnetico indotto che ha direzioni diverse in punti diversi dello spazio.



All'interno della nuvola elettronica, il campo magnetico indotto si oppone al campo magnetico applicato, ed il nucleo subisce un campo magnetico totale minore di B_0 : il nucleo risulta schermato.

Una nube di elettroni scherma il nucleo che si trovi al suo interno

Lo schermo molecolare

Riassumendo, il campo magnetico applicato causa un movimento degli elettroni nella nube elettronica, che produce un campo magnetico indotto che scherma il nucleo.

Ciascun nucleo i in una molecola risente di un campo magnetico effettivo $B_{\text{eff}}(i)$ minore di B_0 secondo una quantità determinata dalla costante di schermo $\sigma(i)$

$$B_{\text{eff}}(i) = B_0 - B_0 \sigma_i = B_0(1 - \sigma_i)$$

La σ_i è tanto maggiore quanto maggiore è la densità elettronica intorno al nucleo.

Di conseguenza la condizione di risonanza per il nucleo i -esimo diventa:

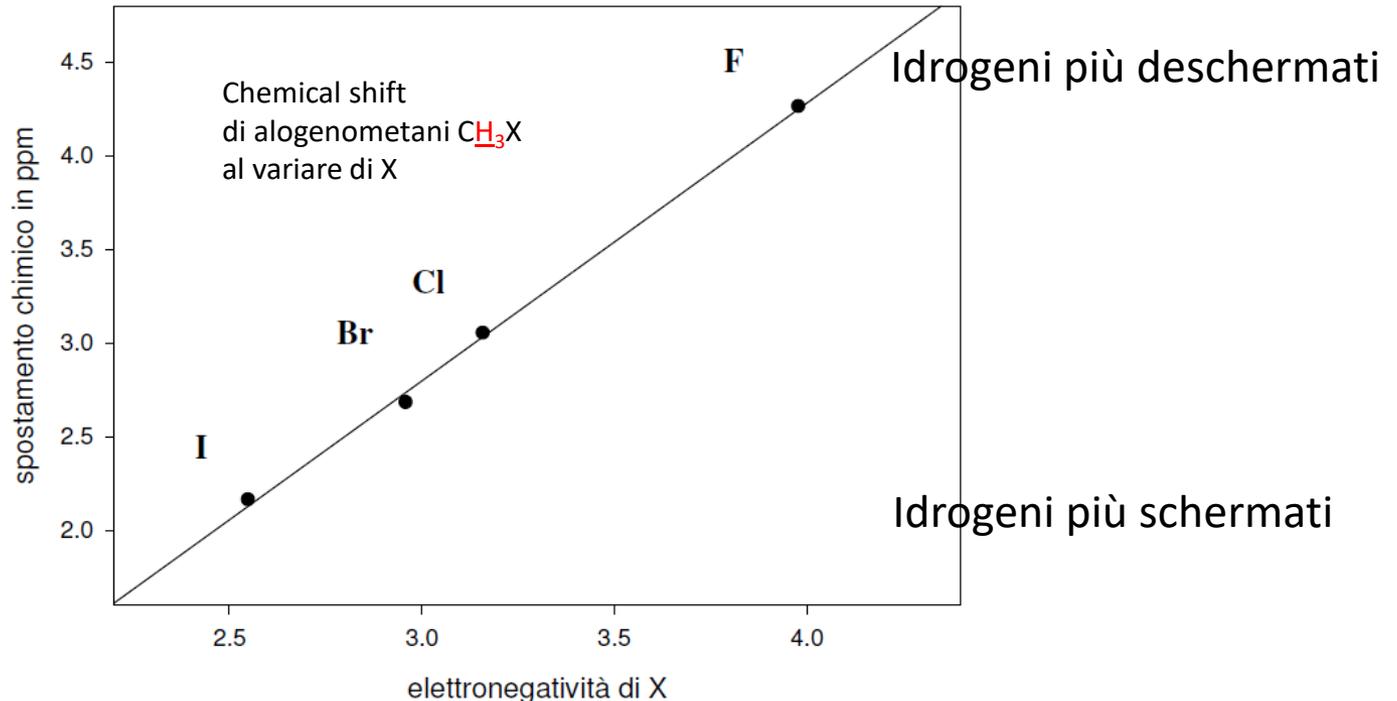
$$\nu_{\text{eff}}(i) = \gamma/2\pi B_0(1 - \sigma_i)$$

Tutti i nuclei di una molecola risuonano a frequenze minori dei rispettivi nuclei isolati.

Lo schermo molecolare

Diversi fattori determinano la σ_i
Il primo è la densità elettronica intorno al nucleo.

$$B_{\text{eff}}(i) = B_0(1 - \sigma_i)$$



Minore è la densità elettronica più deschermato è il nucleo. I cosiddetti effetti di deschermo sono quelli che diminuiscono la densità elettronica intorno al nucleo in osservazione.

Deschermo: frequenze (ppm) maggiori, campi più bassi

CHEMICAL SHIFT DELL' ^1H

- EFFETTI INDUTTIVI e DI RISONANZA
- ANISOTROPIA DIAMAGNETICA DEI LEGAMI
- EFFETTI STERICI

Chemical shift di CH_3X al variare di X

	δ , ppm	
CH_3Li	-1.0	
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	0.0	
$\text{CH}_3\text{-H}$	0.2	
$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	0.8	
$\text{CH}_3\text{-COOH}$	2.08	
$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	2.36	
$\text{CH}_3\text{-OH}$	3.38	
$\text{CH}_3\text{-I}$	2.16	
$\text{CH}_3\text{-Br}$	2.70	
$\text{CH}_3\text{-Cl}$	3.05	
$\text{CH}_3\text{-F}$	4.25	
$\text{CH}_3\text{-NO}_2$	4.33	

Electronegatività

ELETTRONEGATIVITA'

	CH₃X	CH₂X₂	CHX₃
F	4.27	5.45	7.49
Cl	3.06	5.30	7.24
Br	2.69	4.94	6.83
I	2.15	3.90	4.91

ELETTRONEGATIVITA'

	CH_4	CH_3Cl	CH_2Cl_2	CHCl_3
δ :	0.23	3.05	5.33	7.26
$\Delta\delta$:		2.82	2.28	1.93

	CH_3Cl	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$
δ :	3.05	1.42	1.04

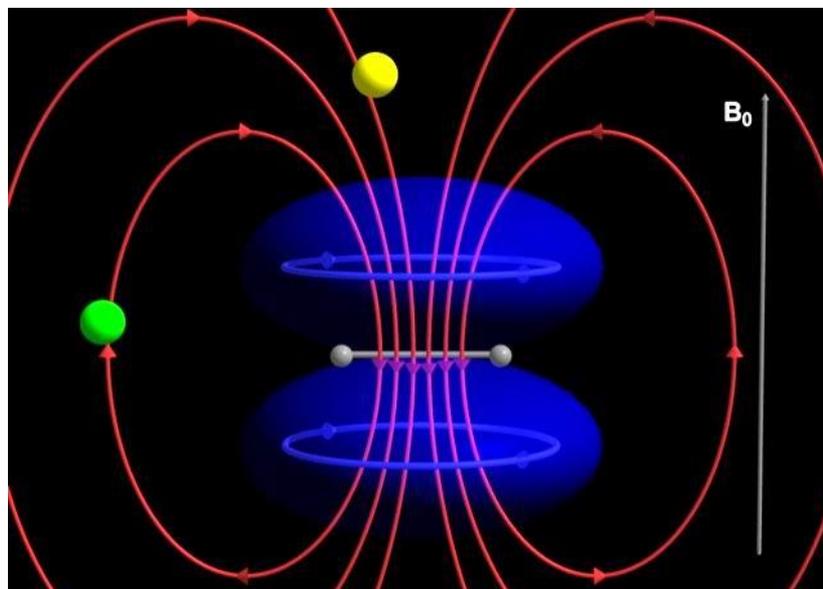
ANISOTROPIA DIAMAGNETICA

CH_3CH_3 $\delta = 0.80$ ppm

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ $\delta = 5.28$ ppm

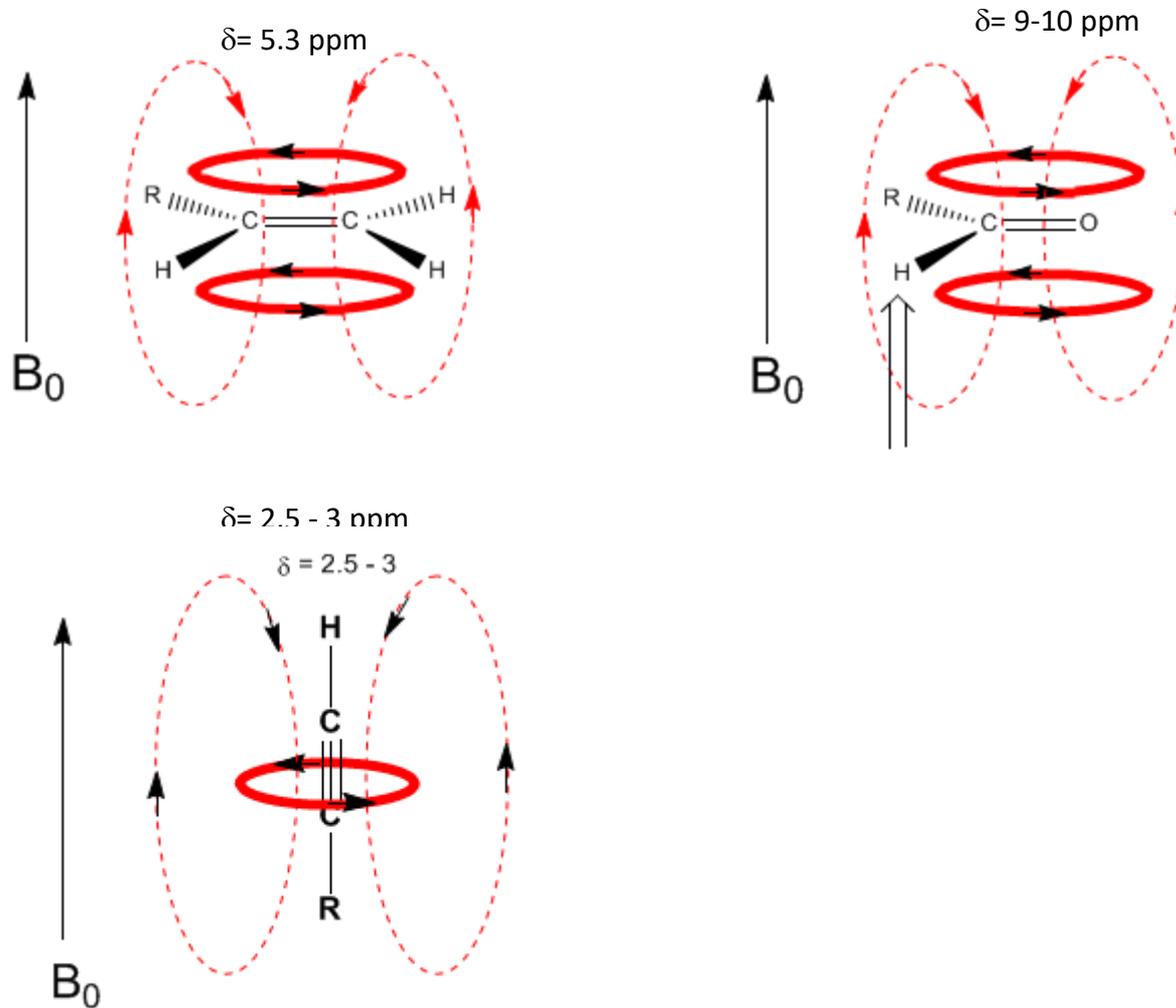
Non spiegabile sulla base degli effetti induttivi

$\text{HC}\equiv\text{CH}$ $\delta = 2.28$ ppm



**Il protone in giallo è schermato ed il
protone in verde è deschermato dalla
nuvola π**

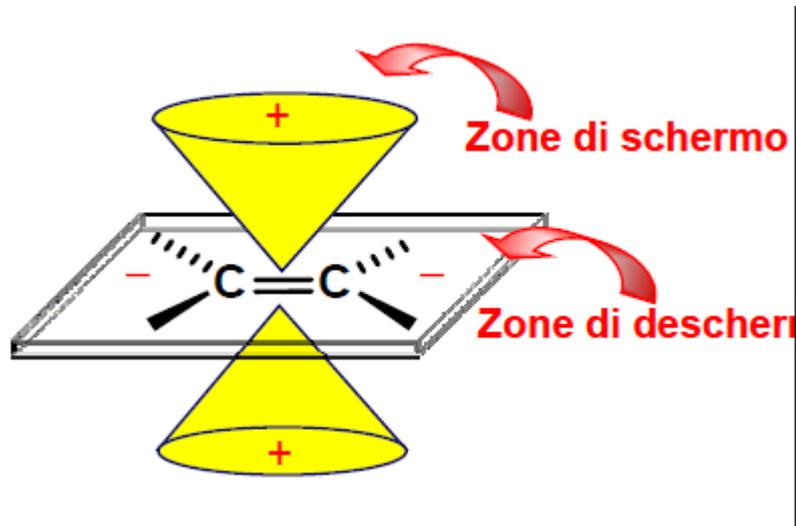
ANISOTROPIA DIAMAGNETICA



Se lo spettro è effettuato in soluzione, la rotazione della molecola è così veloce che quello che si misura è il chemical shift medio.

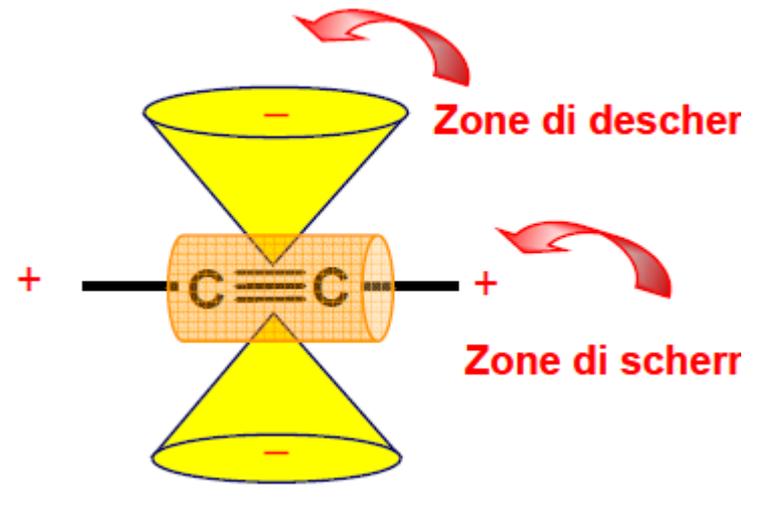
In soluzione, protoni corrispondenti di molecole uguali hanno tutti lo stesso chemical shift.

Anisotropia dei legami



Legame doppio

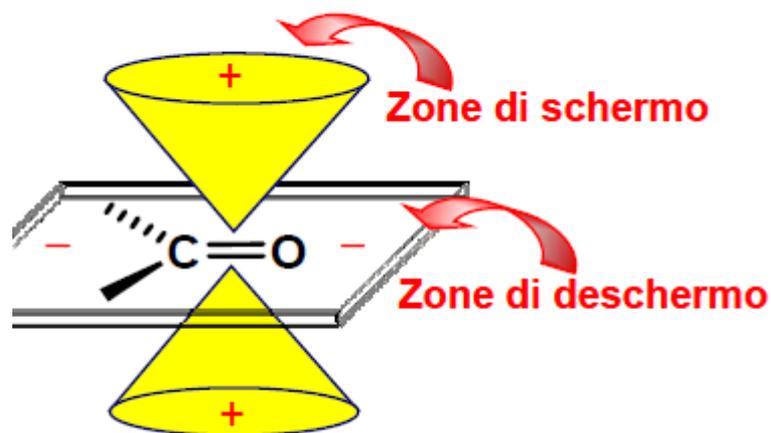
Etilene: $\delta = 5.28$ ppm



Legame triplo

Acetilene: $\delta = 2.28$ ppm

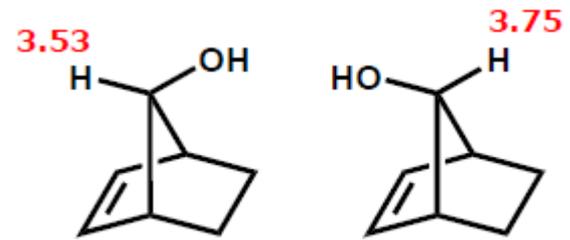
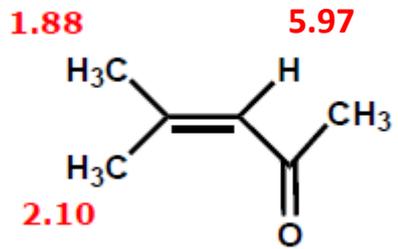
Anisotropia dei legami



Legame doppio
carbonilico

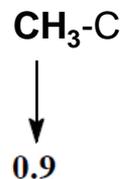
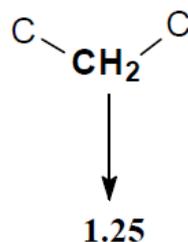
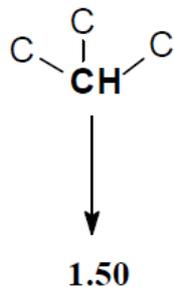
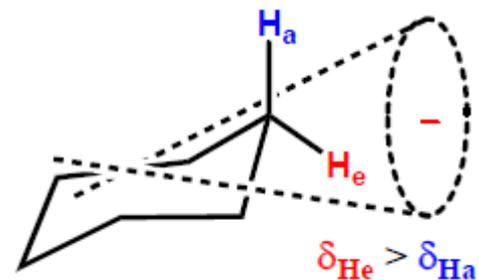
Idrogeno aldeidico: $\delta = 9-10$ ppm

Esempi



Anisotropia dei legami

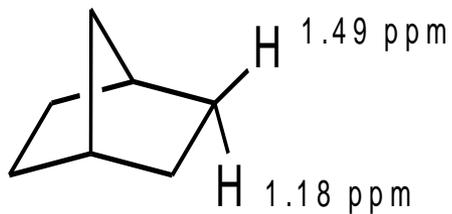
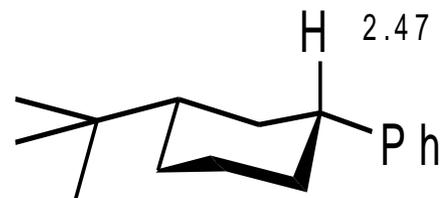
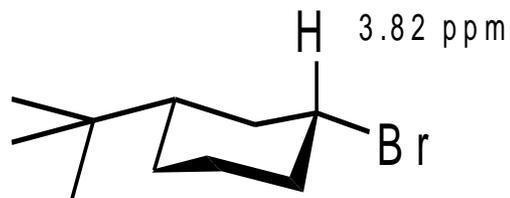
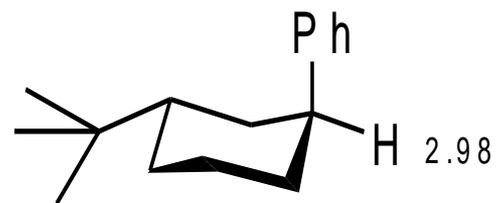
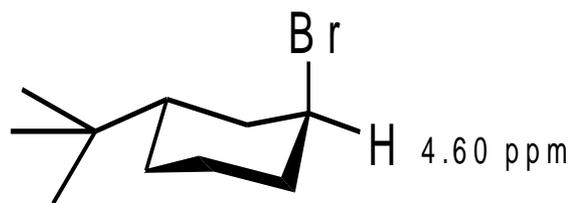
Legame singolo



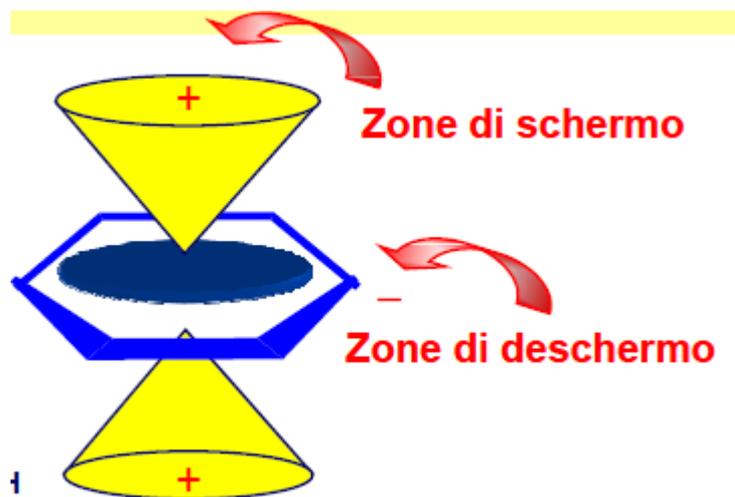
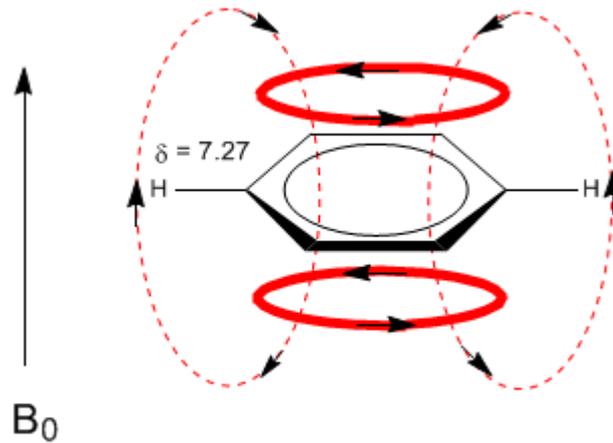
$\delta:$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	CH_3Cl
	4.13	3.51	3.05

Anisotropia dei legami

Legame singolo

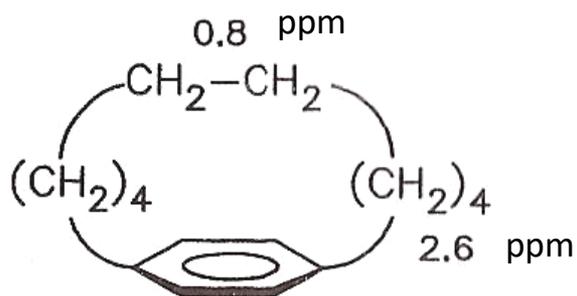


Corrente d'anello

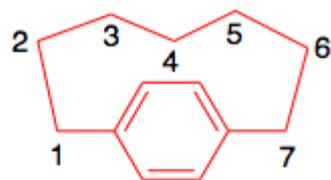


Benzene: $\delta = 7.27$ ppm

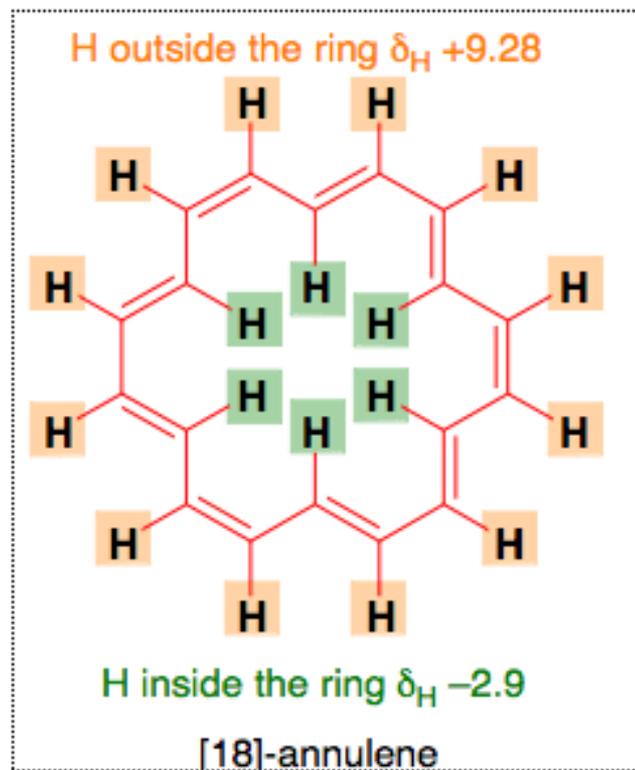
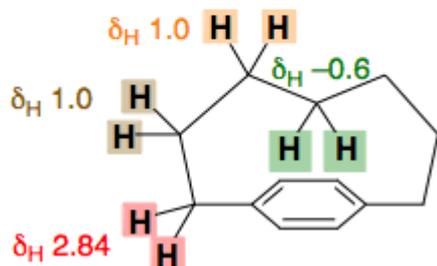
Corrente d'anello



p-ciclofano



[7]-para-cyclophane



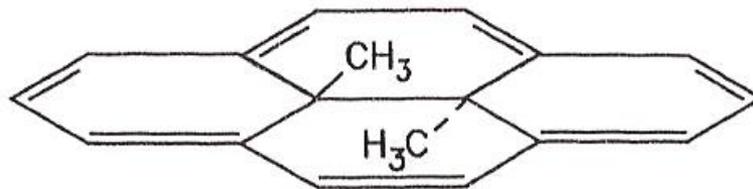
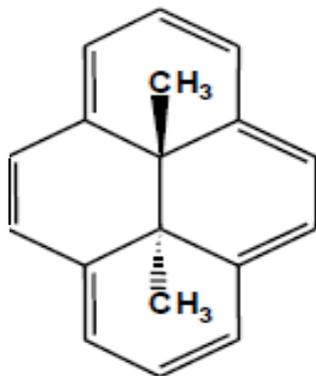
<https://www.chemtube3d.com/claydenannulene/>

Corrente d'anello



NON AROMATICO

$$\delta(\text{H}) = 5.7 \text{ ppm}$$

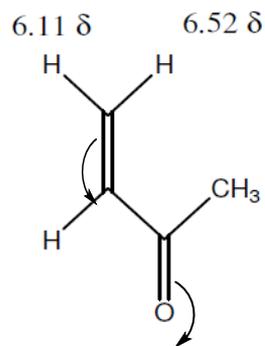


$$\delta(\text{CH}_3) = -4.25 \text{ ppm}$$

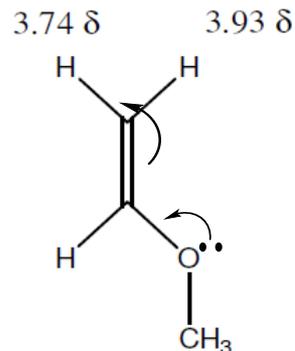
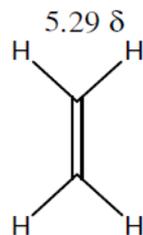
$$\delta(\text{ArH}) = 8.0 \text{ ppm}$$

EFFETTO DELLA RISONANZA SUL CHEMICAL SHIFT

Effetti di risonanza influenzano la densità elettronica intorno a un nucleo e quindi il suo chemical shift.

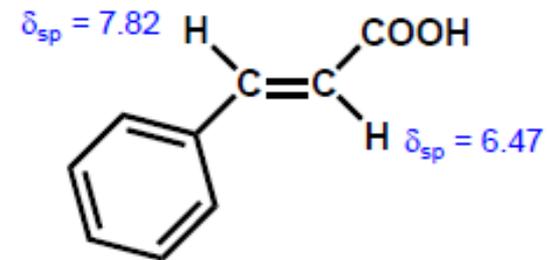
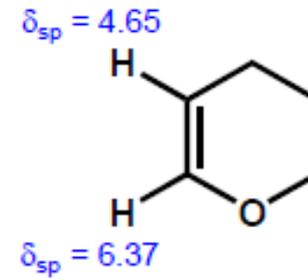
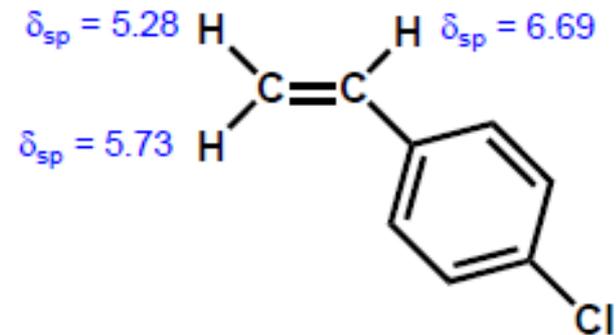
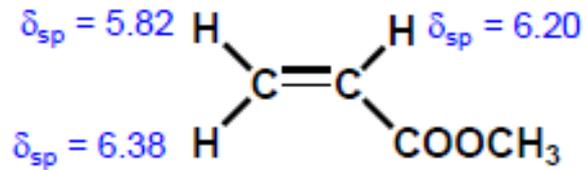


Effetto -R

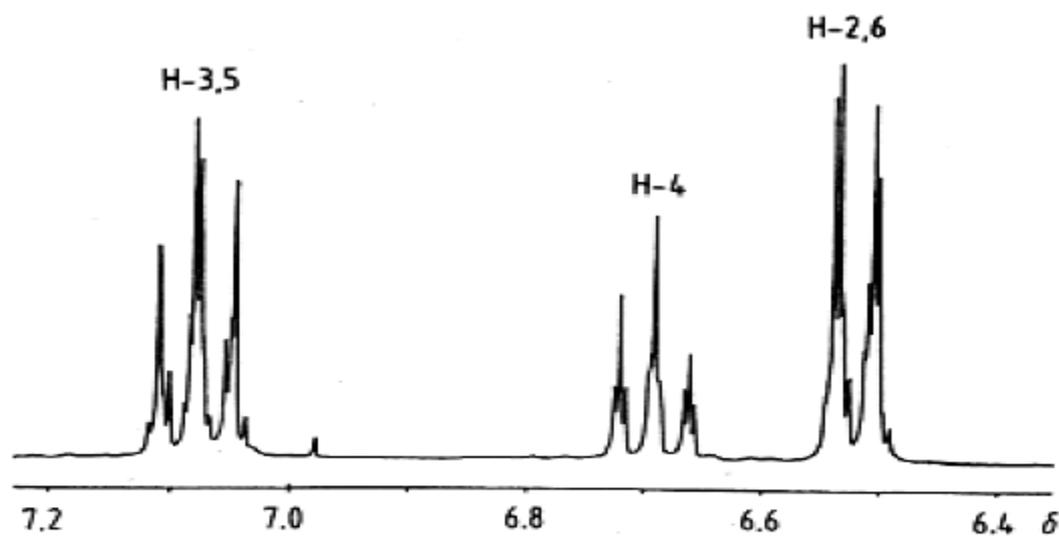
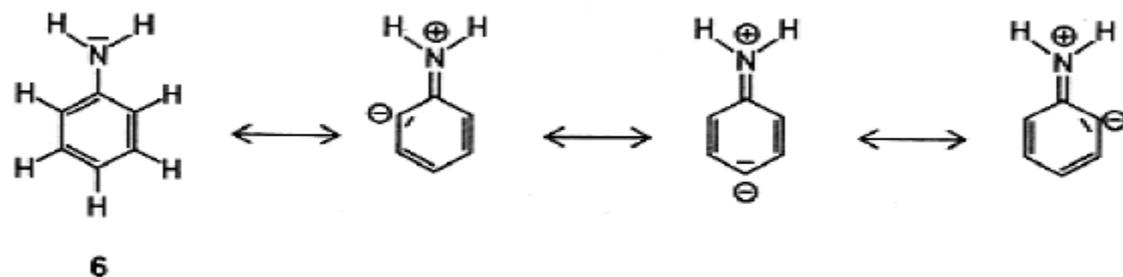


Effetto +R

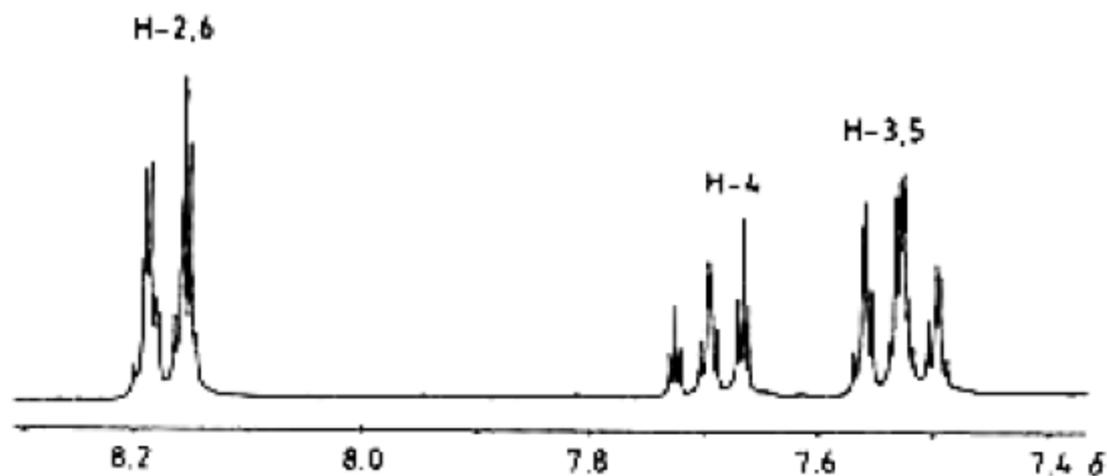
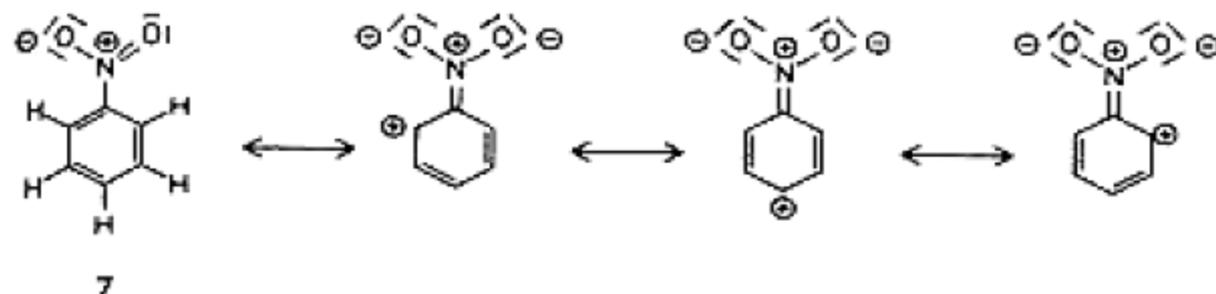
Chemical shift di idrogeni vinilici



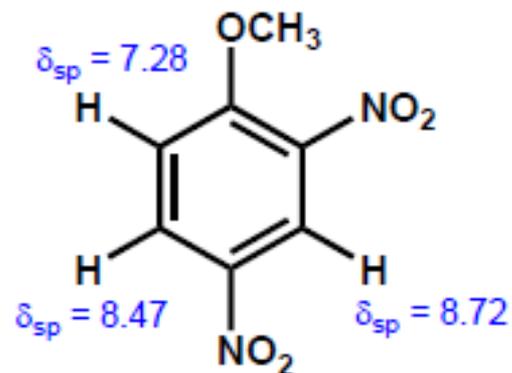
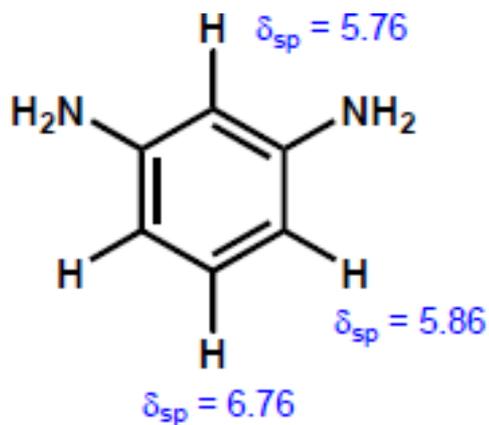
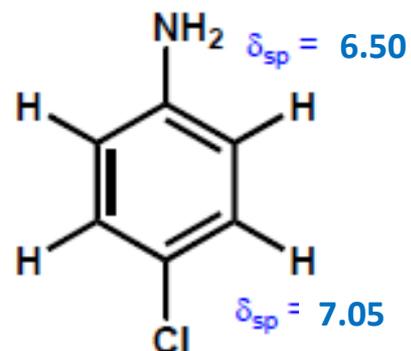
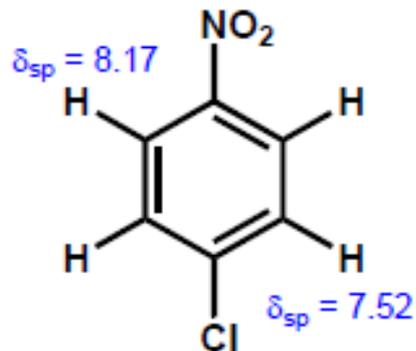
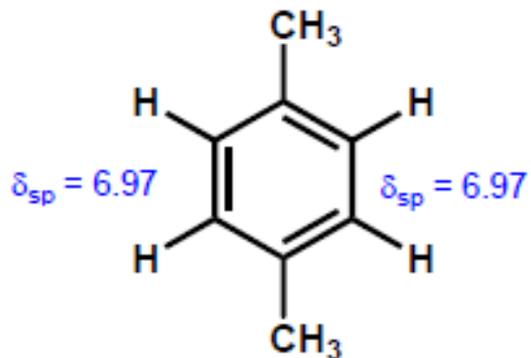
EFFETTO DELLA RISONANZA SUL CHEMICAL SHIFT



EFFETTO DELLA RISONANZA SUL CHEMICAL SHIFT



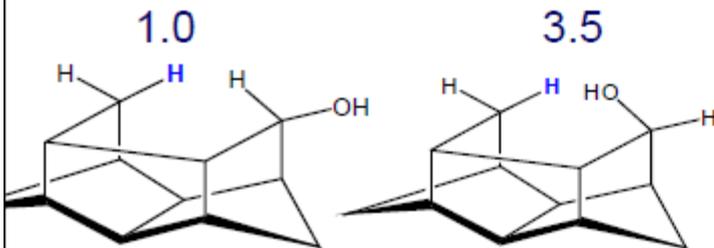
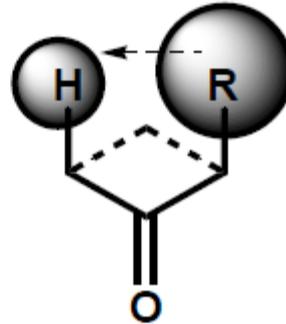
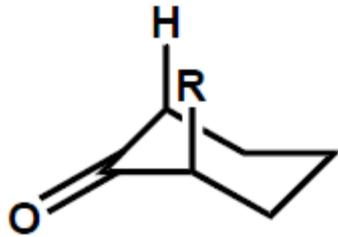
Chemical shift di benzeni



EFFETTI STERICI

Effetto di schermatura di Van der Waals

Se un protone all'interno di una molecola, per ragioni conformazionali, è vicino ad un altro atomo/gruppo ad una distanza inferiore rispetto alla somma dei raggi di VdW si ha un effetto di deschermo



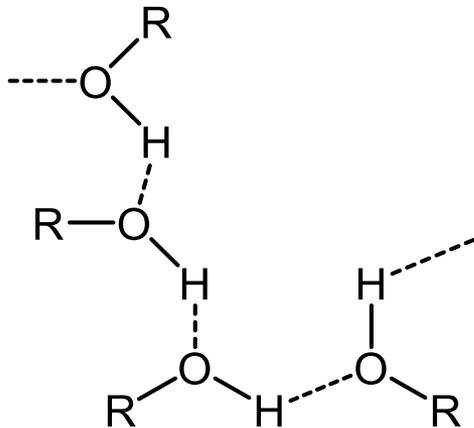
Nei pagodani è possibile evidenziare l'effetto della vicinanza tra i gruppi H...H o H...O che produce uno shift a campi bassi

Protoni di XH: OH, NH, SH (X: atomo elettronegativo)

Sono soggetti a legami idrogeno. Di conseguenza:

-Il chemical shift varia con concentrazione, solvente e temperatura.

-Possono essere scambiati



Compound types	δ (H) [ppm]
- OH: Alcohols	1 – 5
Phenols	4 – 10
Acids	9 – 13
Enols	10 – 17
- NH: Amines	1 – 5
Amides	5 – 6.5
Amido groups in peptides	7 – 10
- SH: Thiols	
aliph.	1 – 2.5
arom.	3 – 4

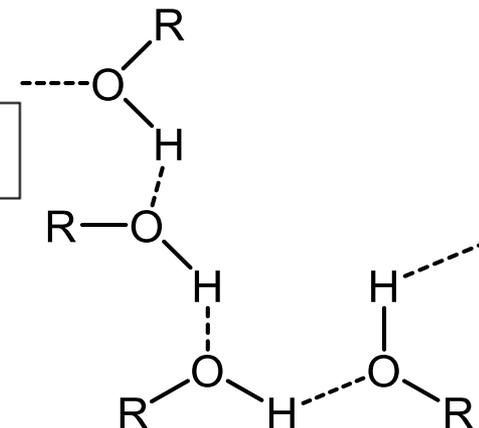
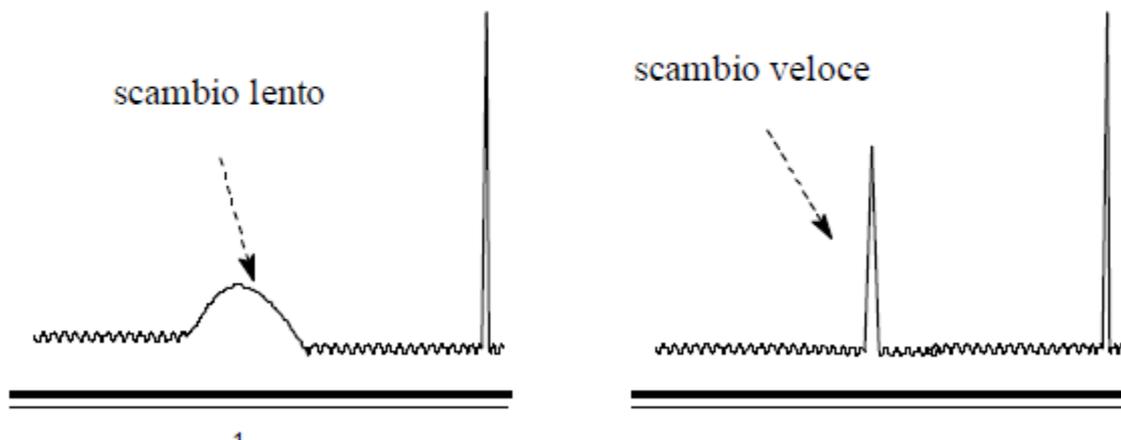
Il legame idrogeno diminuisce la densità elettronica, quindi ha effetto deschermante (aumenta il chemical shift)

Basse concentrazioni in solvent apolari e alte temperature: sfavoriscono il legame H, il chemical shift diminuisce. (e viceversa)

Scambio in OH, NH, SH

Gli H di un composto R-XH scambiano attraverso il legame H

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

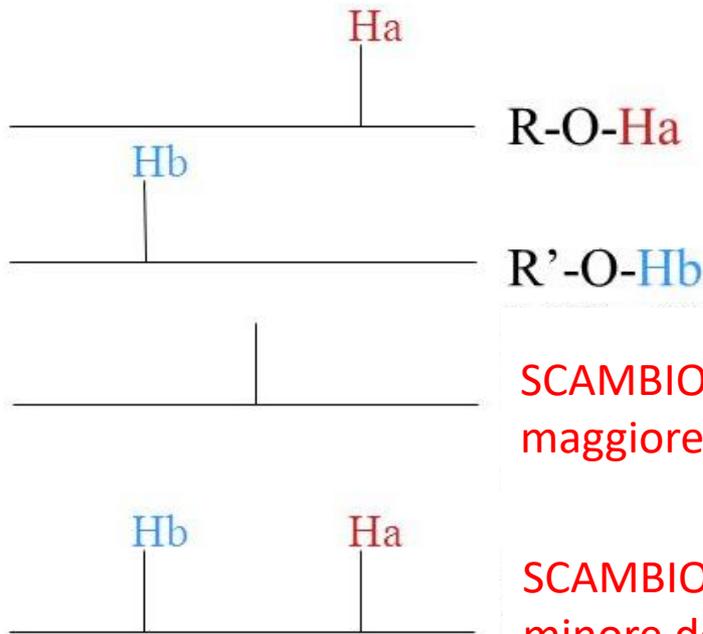
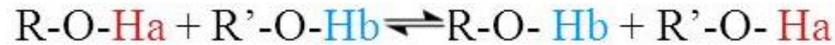
Scambio con R-XH - D_2O : Semplificazione dello spettro (scomparsa del segnale di X-H)

➡ Influenza sull'accoppiamento

Scambio in OH, NH, SH

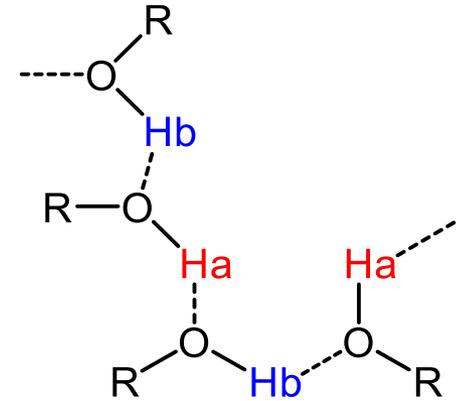
Miscela di molecole con X-H

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



Miscela equimolare di $R-OH_a$ e $R-OH_b$

CHEMICAL SHIFT DELL' ^1H

Tabelle di correlazione

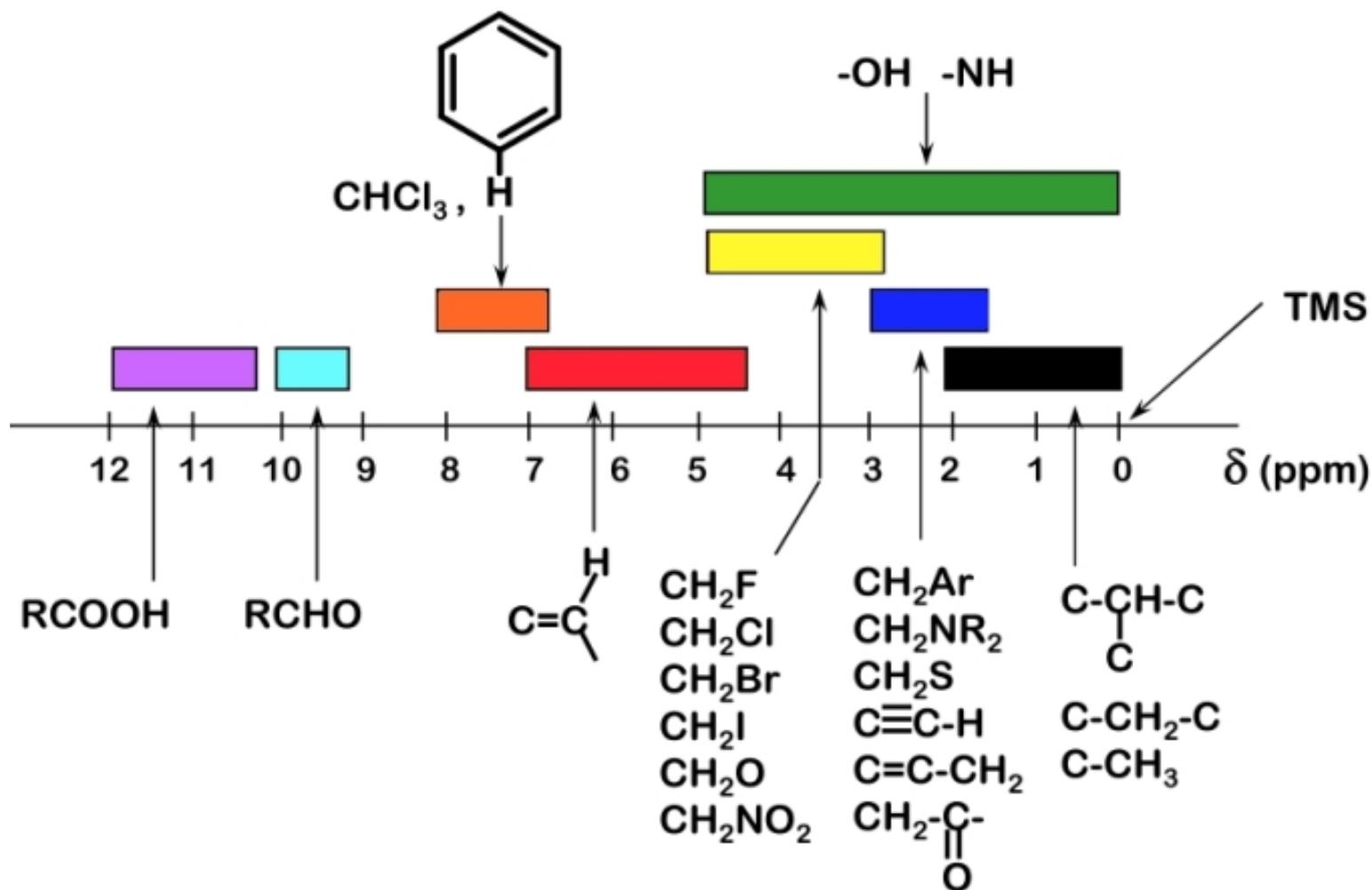
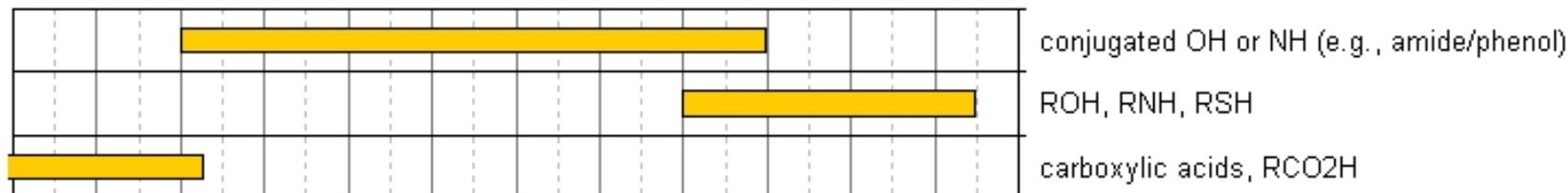


Tabelle di correlazione

Proton NMR, typical chemical shifts



Orange bars represent protons that exchange with D₂O.

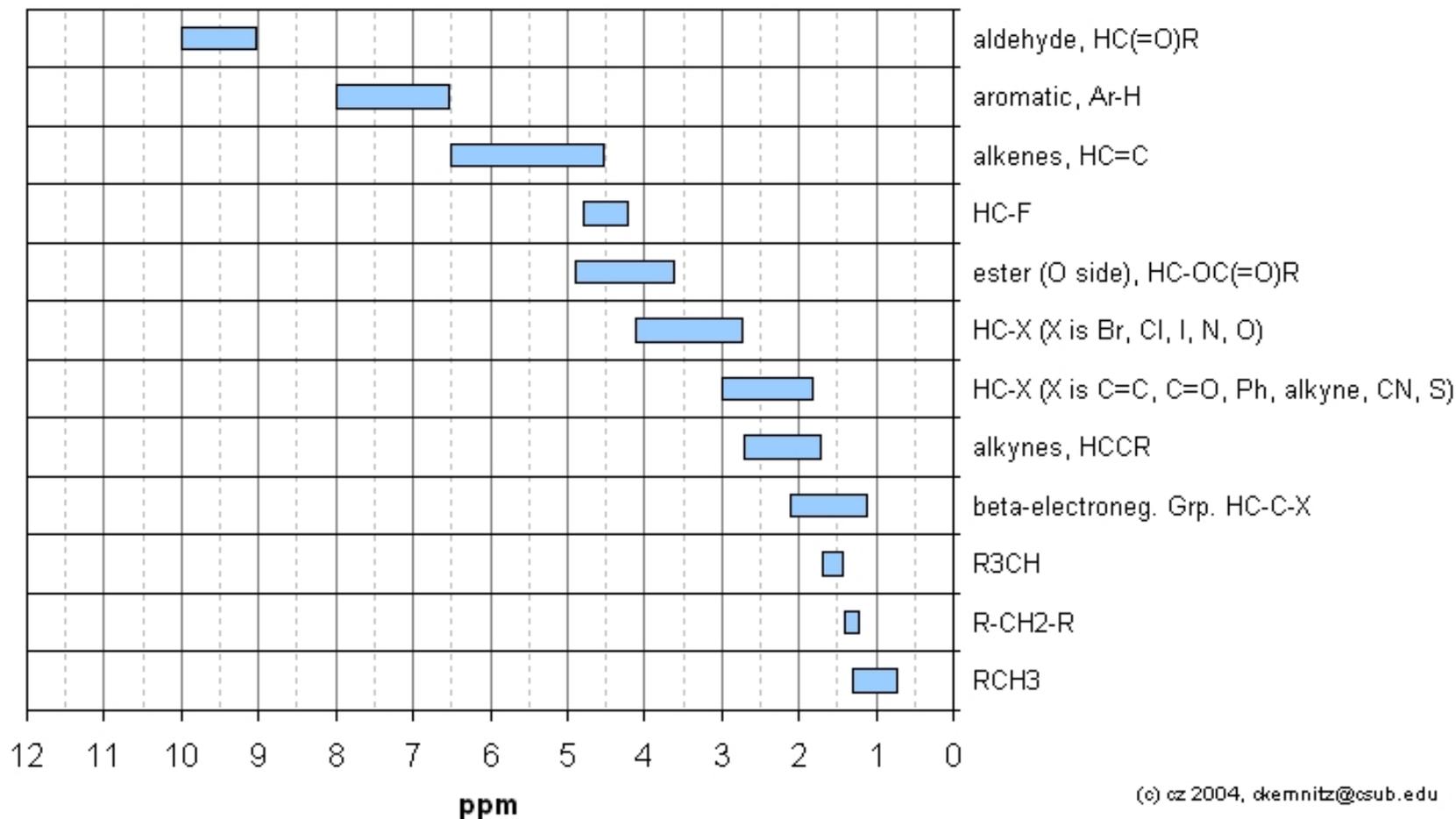


Tabelle di correlazione

