

CHEMICAL SHIFT

Informazione: intorno chimico del nucleo osservato

Frequenza di risonanza

Il chemical shift è la posizione di un segnale nello spettro, misurato in ppm, e riferito ad uno zero della scala.

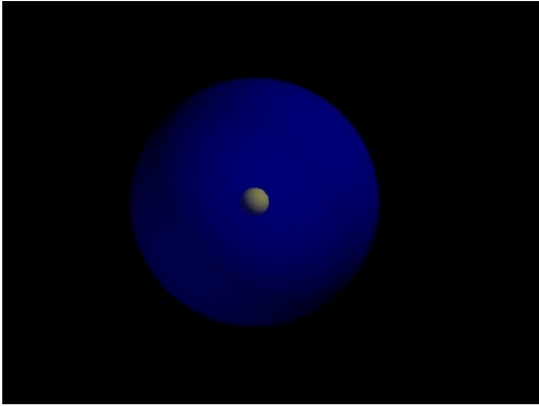
$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

Equazione di Larmor

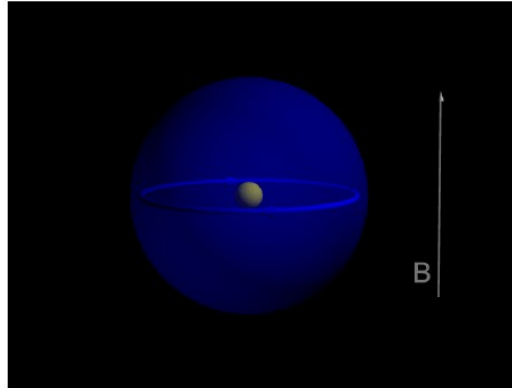
Frequenza di risonanza di
un nucleo isolato in un
campo magnetico B_0

In una molecola i nuclei sono circondati da elettroni

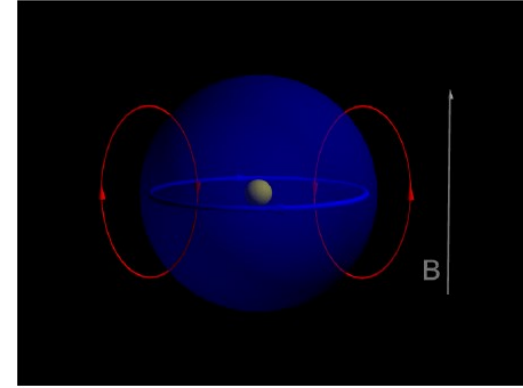
Lo schermo molecolare



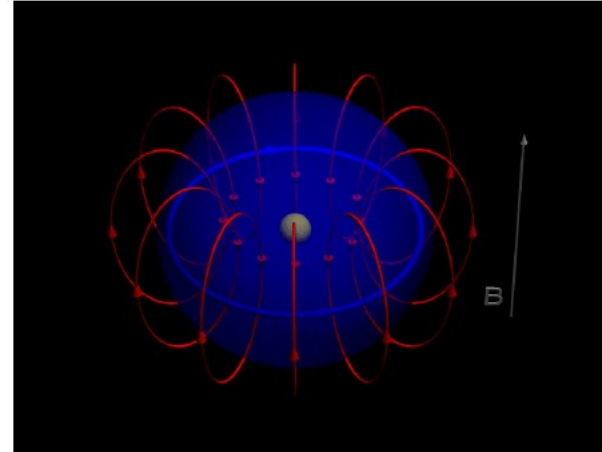
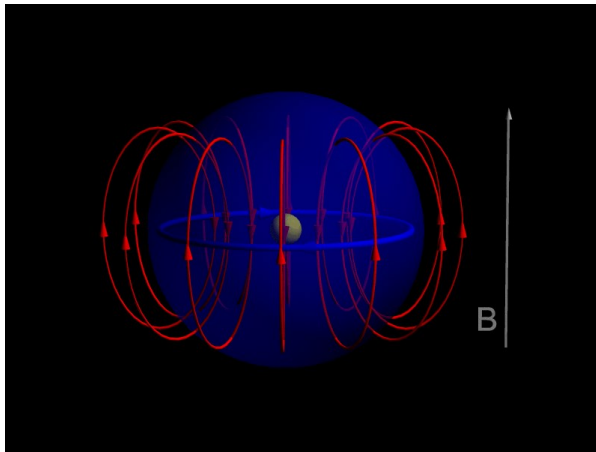
In assenza di un campo magnetico esterno, gli elettroni si muovono in maniera disordinata, formando una nube elettronica uniforme intorno al nucleo.



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.

Lo schermo è diverso per ogni nucleo della molecola dipendentemente dal suo intorno chimico.

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

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 $\sigma(i)$

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

Scala ^1H NMR: 0 – 10 ppm

Scala ^{13}C NMR: 0 – 250 ppm

Lo schermo molecolare

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

La costante di schermo di un nucleo atomico facente parte di una molecola si approssima come somma di diversi contributi

$$\sigma = \sigma_{\text{loc}} + \sigma_{\text{vic}} + \sigma_{\text{e}} + \sigma_{\text{m}}$$

dove

σ_{loc} = contributo locale, dovuto agli elettroni dell'atomo che contiene il nucleo

σ_{vic} = contributo dovuto ad elettroni di gruppi di atomi del resto della molecola

σ_{e} = effetto del campo elettrico di sostituenti polari

σ_{m} = effetto del mezzo (solvente o additivi)

A sua volta

$$\sigma_{\text{loc}} = \sigma_{\text{dia}} + \sigma_{\text{para}}$$

Per ^1H è molto importante σ_{dia}

Per ^{13}C è molto importante σ_{para}

$$\sigma_{\text{vic}} = \sigma_{\text{anisotropia}} + \sigma_{\text{corrente d'anello}}$$

^1H CHEMICAL SHIFT

CHEMICAL SHIFT DELL'¹H

E' influenzato dalla densità elettronica intorno ai protoni, che a sua volta dipende dall'intorno chimico

- **Schermo:** Una densità elettronica elevata intorno al protone lo scherma dal campo applicato. Gli idrogeni più schermati danno segnali a valori più bassi di chemical shift, si dice che risuonano **a campo alto**..
- **Deschermo:** Una ridotta densità elettronica intorno al protone lo descherma. Gli idrogeni più deschermati danno segnali a valori più alti di ppm, si dice che risuonano **a campo basso**.

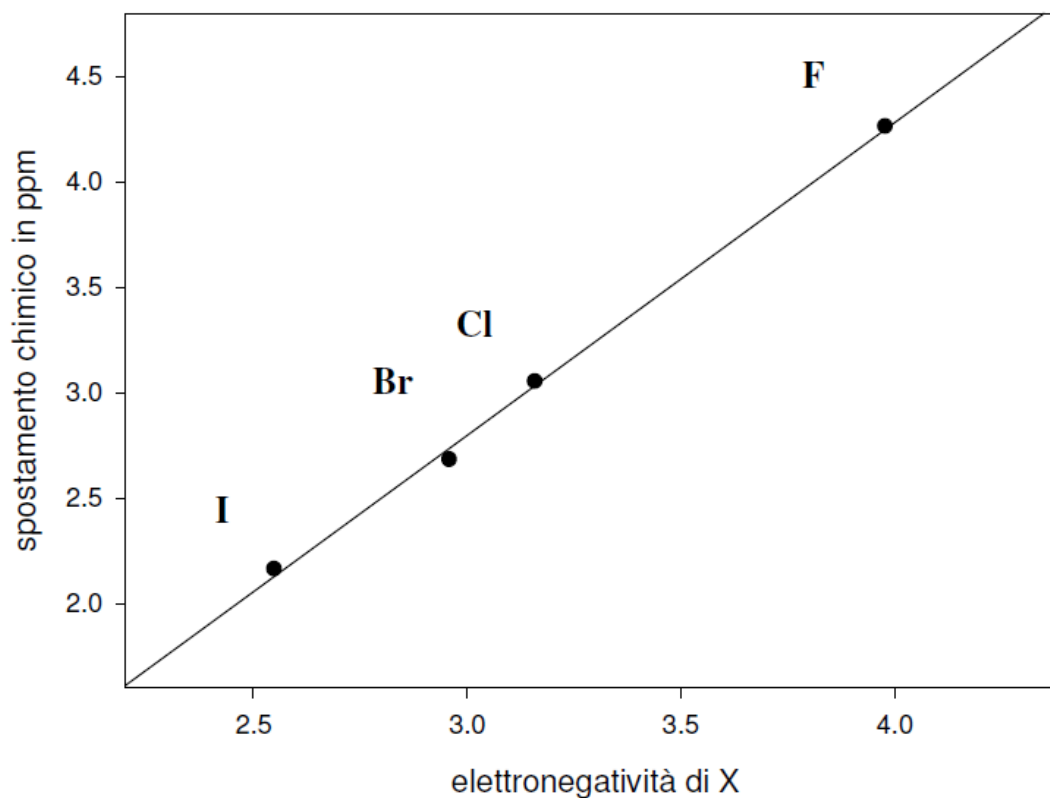
FATTORI CHE INFLUENZANO IL CHEMICAL SHIFT DEL PROTONE

- ☐ EFFETTI INDUTTIVI e DI RISONANZA
- ☐ IBRIDAZIONE DEL C
- ☐ ANISOTROPIA DIAMAGNETICA DEI LEGAMI π E CORRENTE D'ANELLO
- ☐ LEGAMI IDROGENO

Scala ^1H NMR: 0 – 10 ppm

Effetti induttivi

- **Atomi Elettronegativi**
- Protoni legati ad atomi di carbonio vicini ad atomi elettronegativi (ossigeno, azoto, alogeni) sono deschermati



Chemical shift degli idrogeni di alogenometani CH_3X al variare di X

Effetti induttivi

	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

	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


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

Effetti induttivi

	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

Effetti induttivi

Chemical shift di CH_3X al variare di X

	δ , ppm	
CH_3Li	-1.00	
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	0.00	
$\text{CH}_3\text{-H}$	0.40	
$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	0.80	
$\text{CH}_3\text{-COOH}$	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	

Elettronegatività

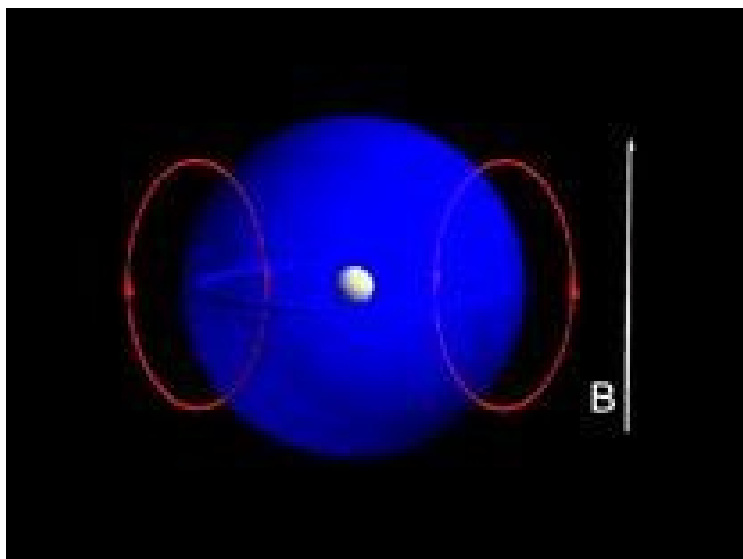
ANISOTROPIA DIAMAGNETICA

CH_3CH_3 $\delta = 0.80 \text{ ppm}$

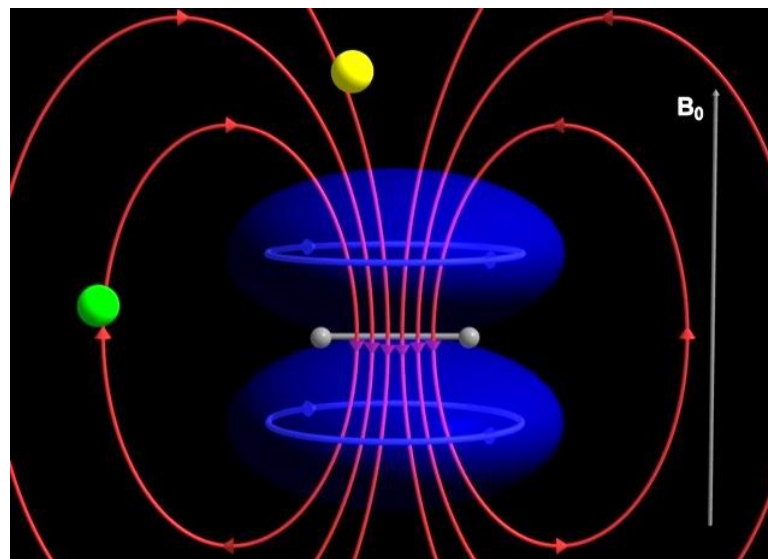
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ $\delta = 5.28 \text{ ppm}$

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

Non spiegabile sulla base degli effetti induttivi

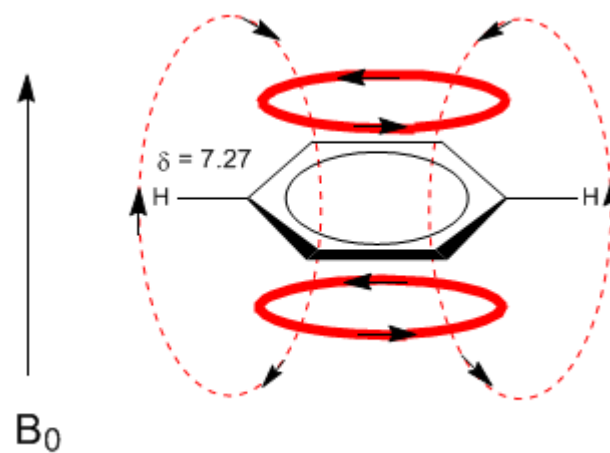
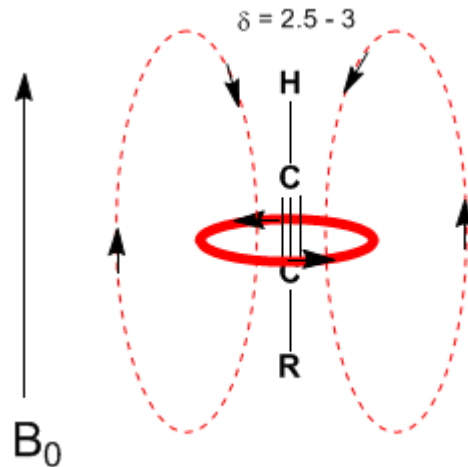
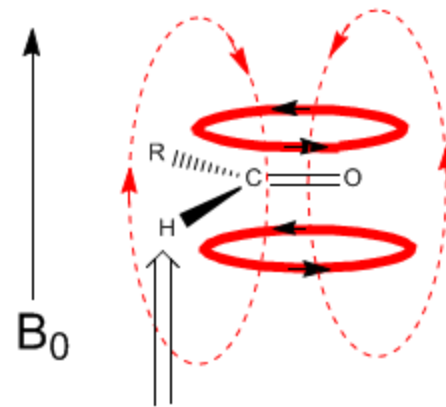
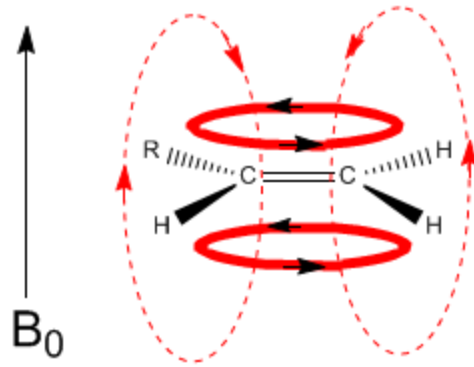


L'effetto di una nuvola elettronica sferica su un nucleo al suo centro è isotropo



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

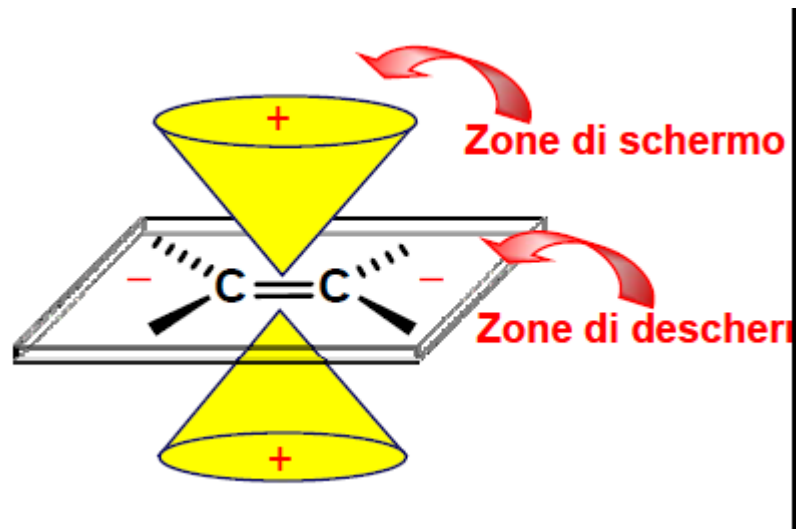
ANISOTROPIA DIAMAGNETICA



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

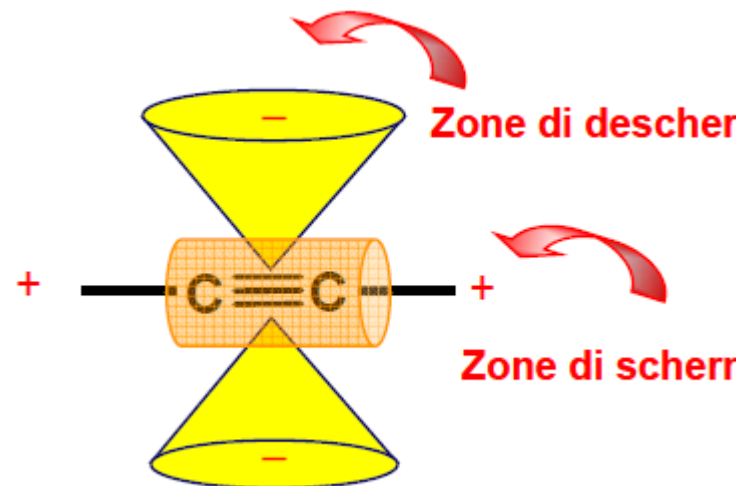
In soluzione, protoni corrispondenti di molecole uguali hanno tutti lo stesso chemical shift.

Anisotropia dei legami



Legame doppio

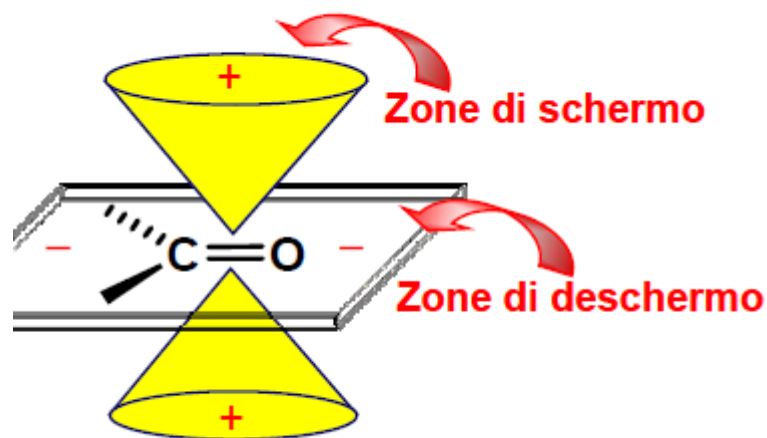
Etilene: $\delta = 5.28$ ppm



Legame triplo

Acetilene: $\delta = 2.28$ ppm

Anisotropia dei legami

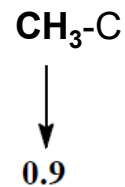
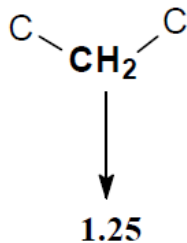
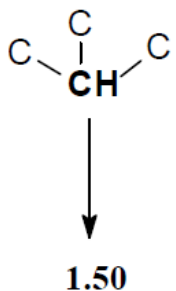
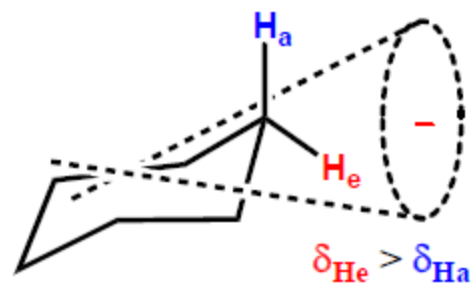


Legame doppio
carbonilico

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

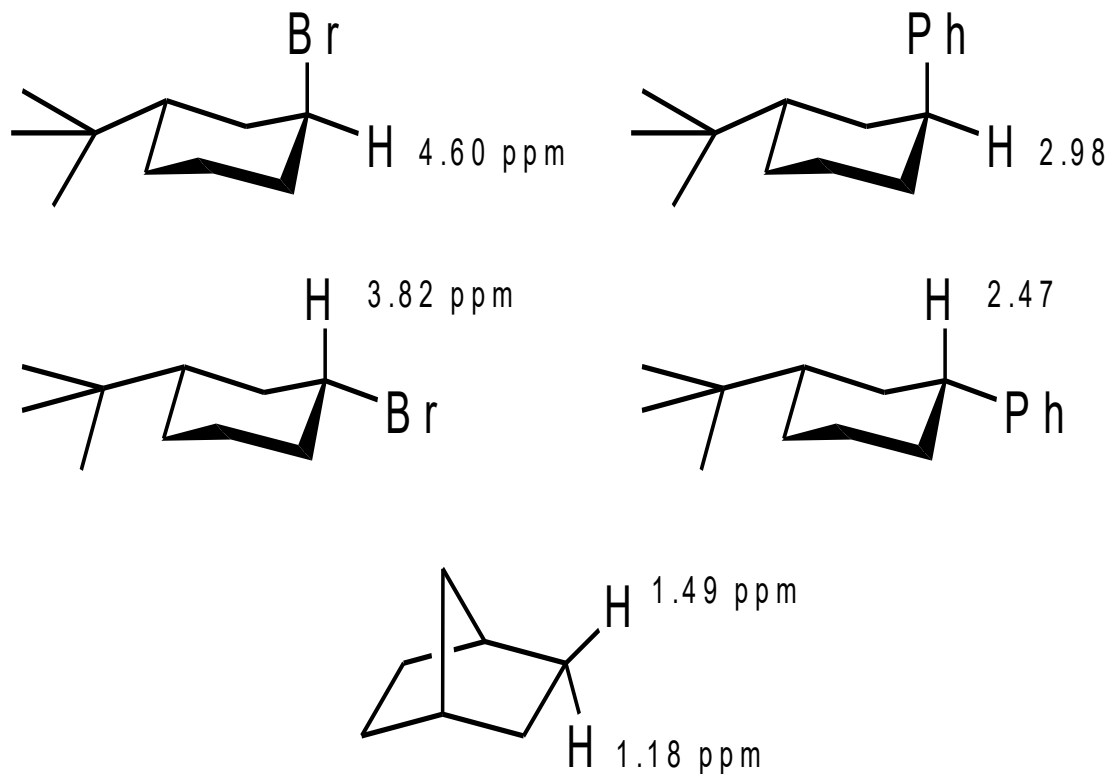
Anisotropia dei legami

Legame singolo

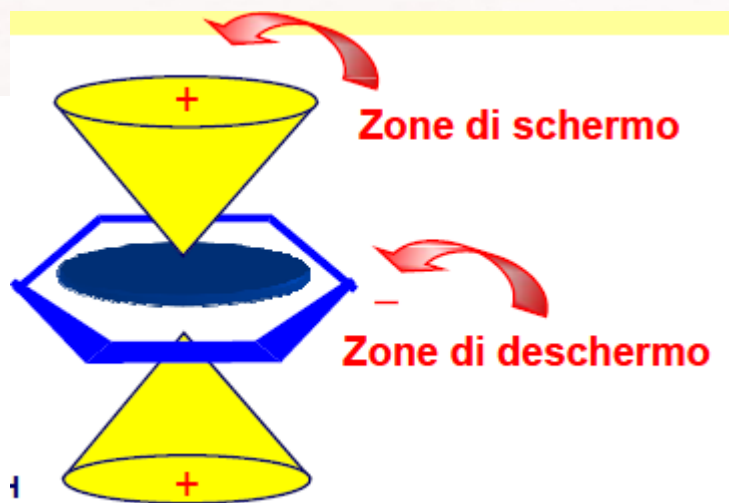
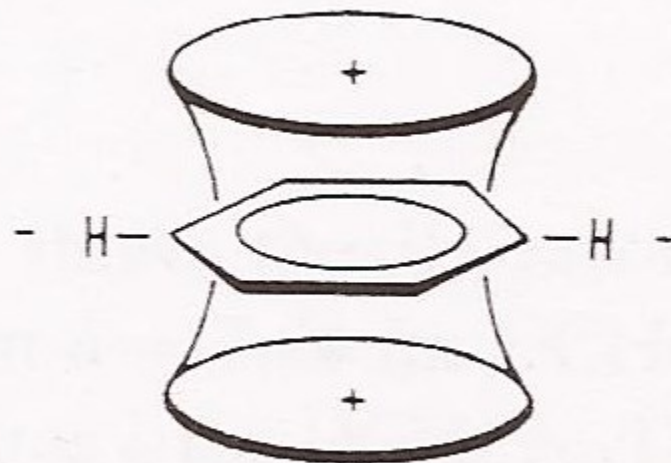
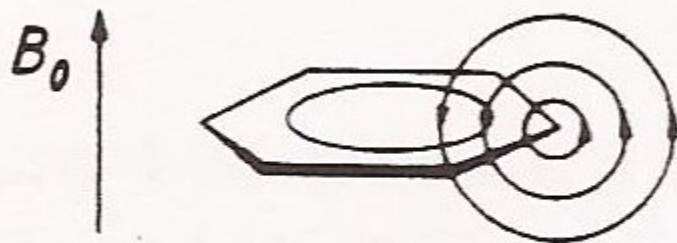


Anisotropia dei legami

Legame singolo

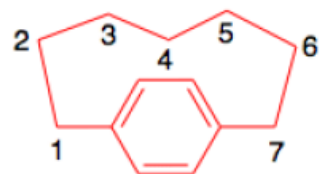
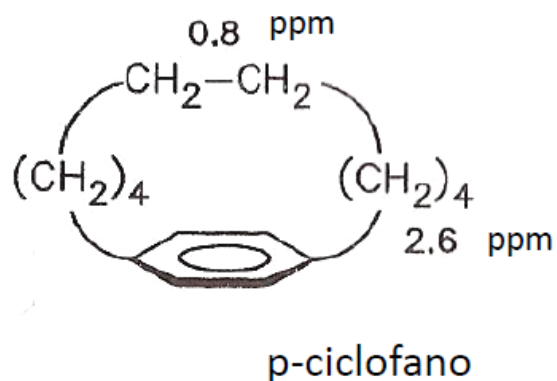


Corrente d'anello

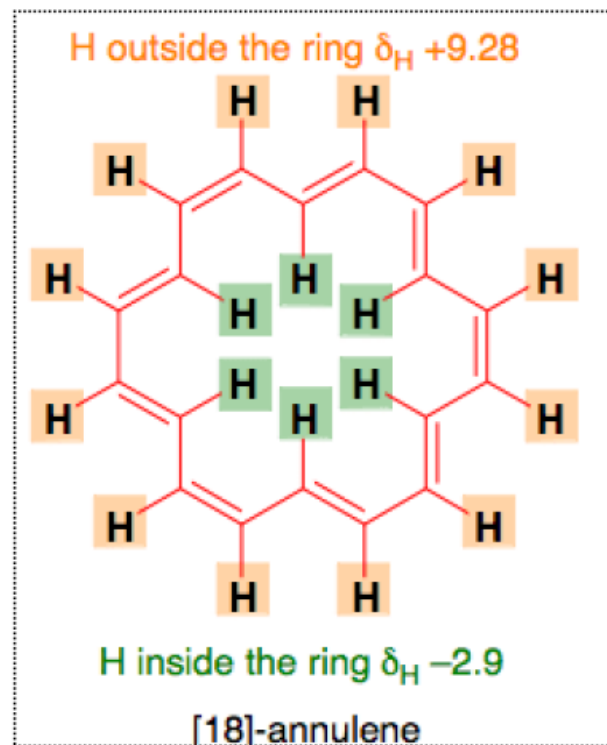
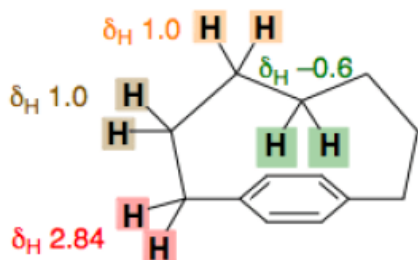


Benzene: $\delta = 7.27$ ppm

Corrente d'anello



[7]-*para*-cyclophane



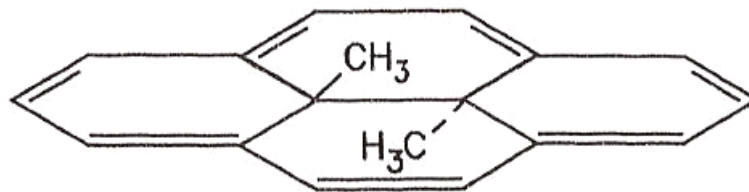
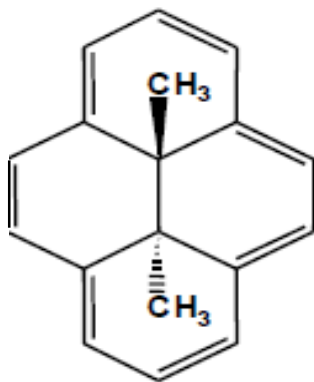
<https://www.chemtube3d.com/claydenannulene/>

Corrente d'anello



NON AROMATICO

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



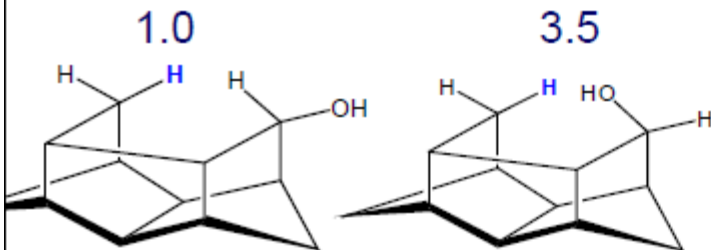
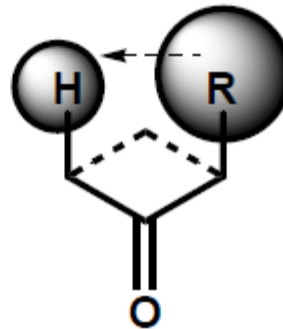
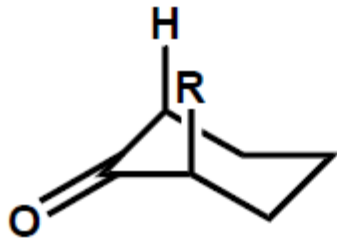
$$\delta(\text{CH}_3) = -4.25 \text{ ppm}$$

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

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

Chemical shift di cicloalcani

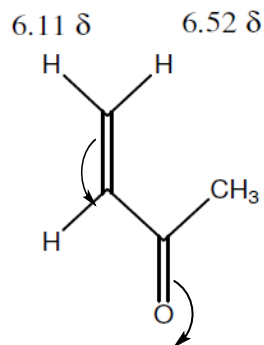
Table 2-2.

^1H chemical shifts δ [ppm] of cycloalkanes.

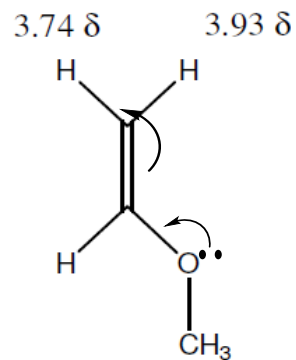
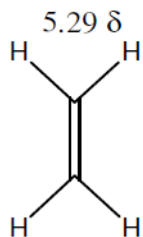
Compound	δ
Cyclopropane	0.22
Cyclobutane	1.94
Cyclopentane	1.51
Cyclohexane	1.44
Cycloheptane	1.54
Cyclooctane	1.54

EFFETTO DELLA RISONANZA SUL CHEMICAL SHIFT

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

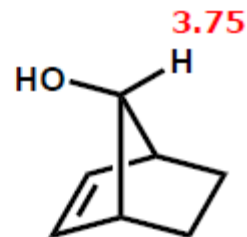
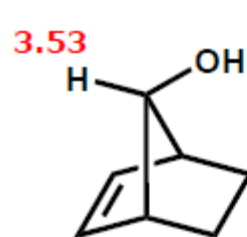
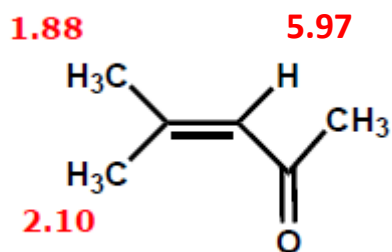
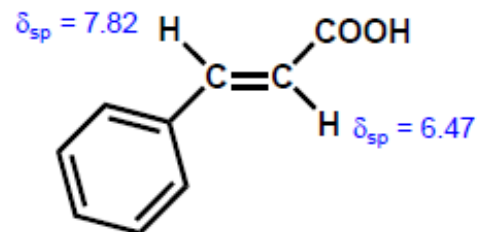
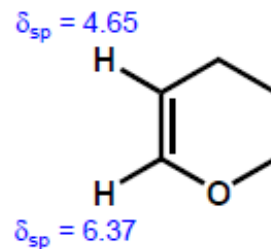
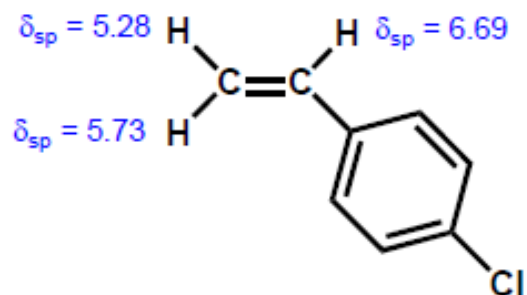
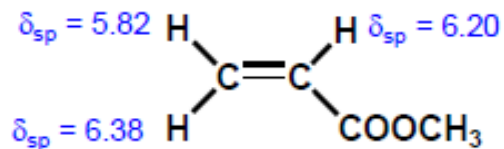


Effetto -R

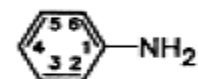
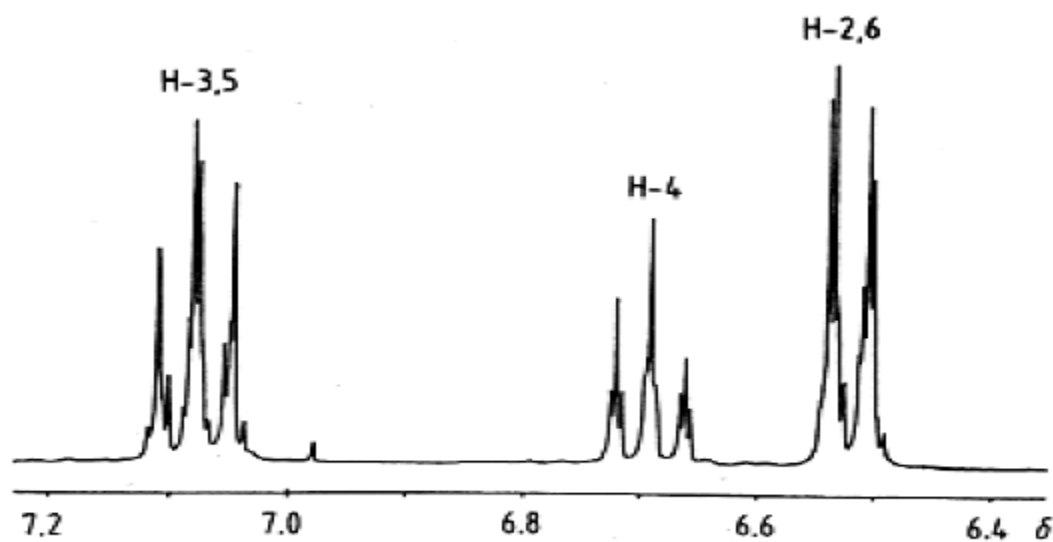
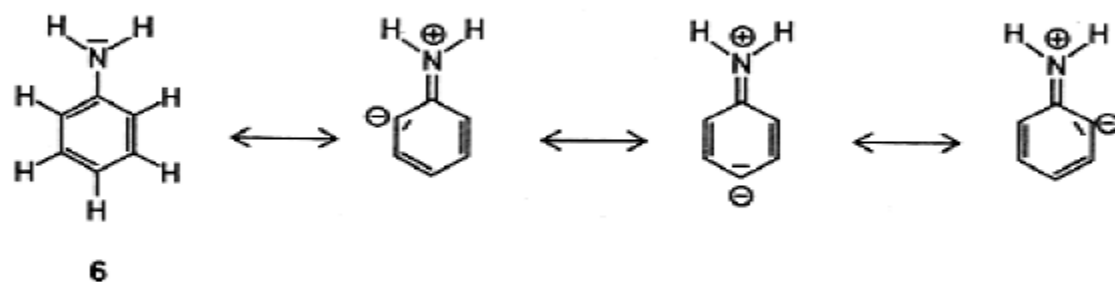


Effetto +R

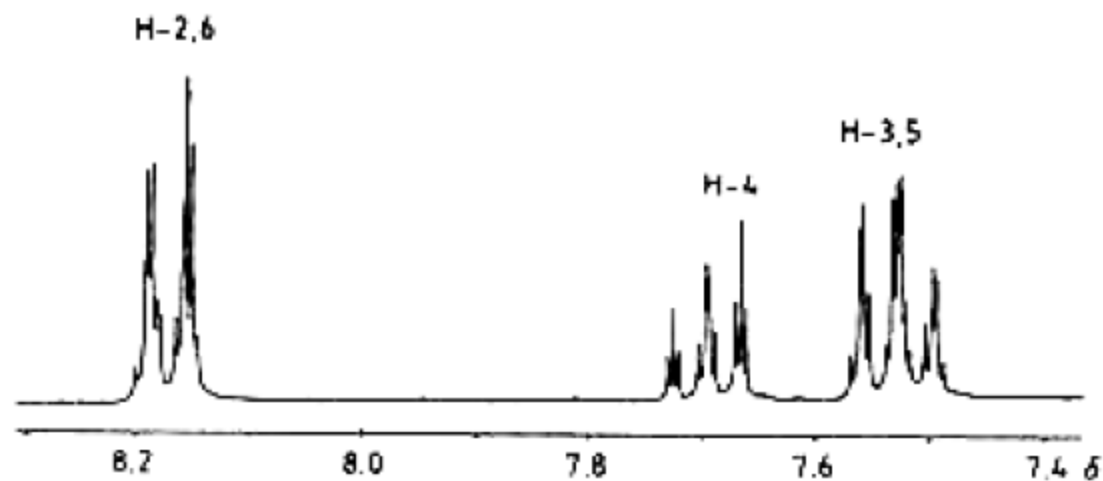
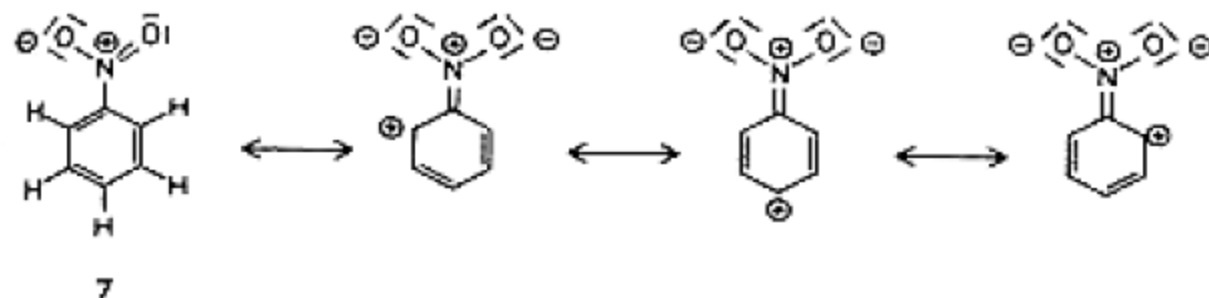
Chemical shift di alcheni



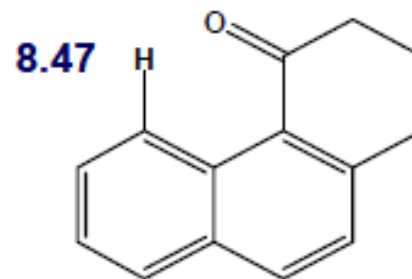
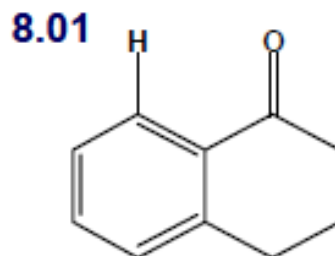
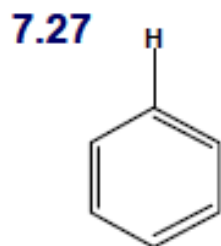
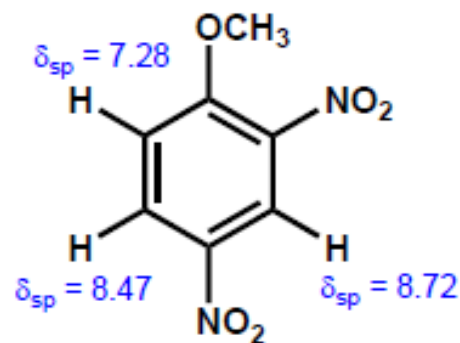
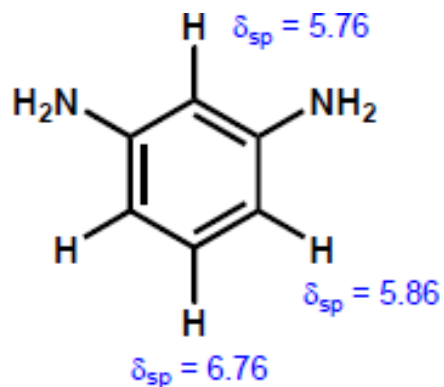
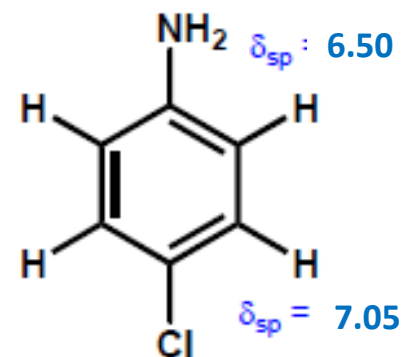
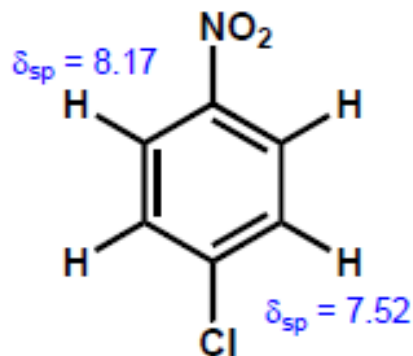
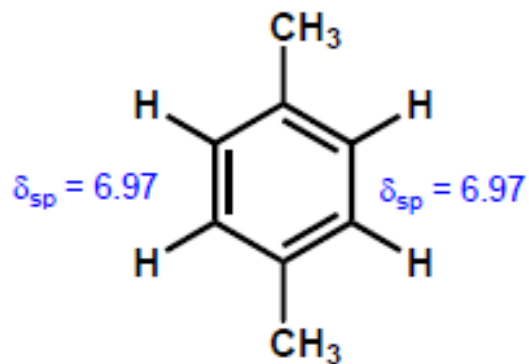
EFFETTO DELLA RISONANZA SUL CHEMICAL SHIFT



EFFETTO DELLA RISONANZA SUL CHEMICAL SHIFT



Chemical shift di benzeni



CHEMICAL SHIFT DELL' ^1H

Regioni principali

- **0-1.5 ppm (Alcani):** Protoni legati a C saturi ibridizzati sp^3
- **2-3 ppm:** Protoni legati ad atomi di C vicini a atomi di carbonio sp^2 ($\text{CH}-\text{C}(\text{sp}^2)$) o ad atomi poco elettronegativi (N), protoni di alchini terminali
- **3-5 ppm:** Protoni legati a C legati ad atomi fortemente elettronegativi (O, alogeni)
- **> 5 ppm:** Protoni vinilici o aromatici

CHEMICAL SHIFT DELL' ^1H

Type of Hydrogen		δ (ppm)	
Primary (methyl):	$\text{R}-\text{CH}_3$	0.8 – 1.0	} Alkane and alkanelike hydrogens
Secondary (methylene):	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}$	1.2 – 1.4	
Tertiary (methine):	$\text{R}_3\text{C}-\text{H}$	1.4 – 1.7	
Allylic (next to a double bond):	$\text{R}_2\text{C}=\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{R} \end{matrix}$	1.6 – 1.9	} Hydrogens adjacent to unsaturated groups
Benzylic (next to a benzene ring):	$\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{R}$	2.2 – 2.5	
Carbonyl (α hydrogens):	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	2.1 – 2.6	
Chloroalkane:	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{Cl}$	3.6 – 3.8	} Hydrogens adjacent to electronegative atoms
Bromoalkane:	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{Br}$	3.4 – 3.6	
Iodoalkane:	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{I}$	3.1 – 3.3	
Alcohol:	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$	3.3 – 4.0	
Ether:	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{OR}$	3.3 – 3.9	} Hydrogens directly attached to unsaturated groups
Terminal alkene (vinyl):	$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	4.6 – 5.0	
Internal alkene (vinyl):	$\text{R}_2\text{C}=\text{C}-\text{H}$ R	5.2 – 5.7	
Alkynic:	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	1.7 – 3.1	
Aromatic (benzene ring):	$\text{Ar}-\text{H}$	6.0 – 9.5	} Variable due to hydrogen bonding; depends on concentration and solvent
Aldehydic:	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{H}$	9.5 – 9.9	
Carboxylic:	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{OH}$	10.5 – 12	
Alcohol hydroxyl:	$\text{R}-\text{OH}$	0.5 – 5.0	
Amine:	$\text{R}-\text{NH}_2$	0.5 – 5.0	

CHEMICAL SHIFT DELL' ^1H

Tabelle di correlazione

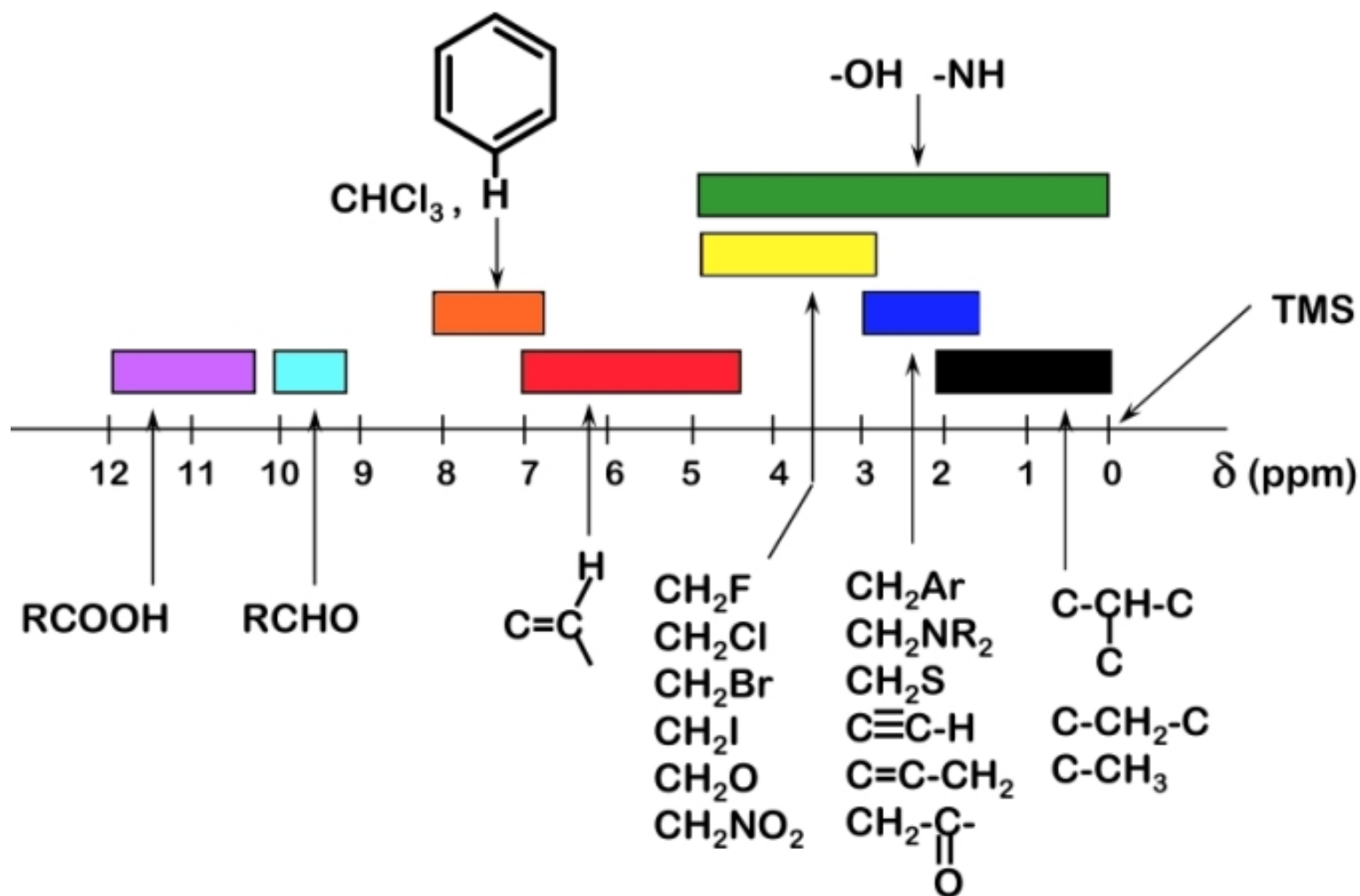
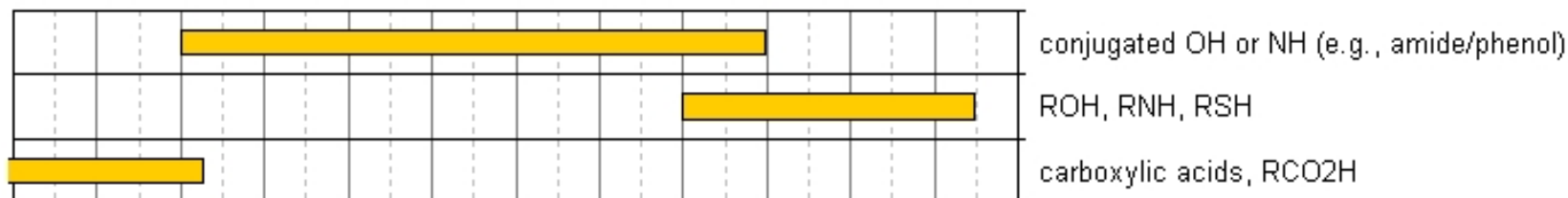
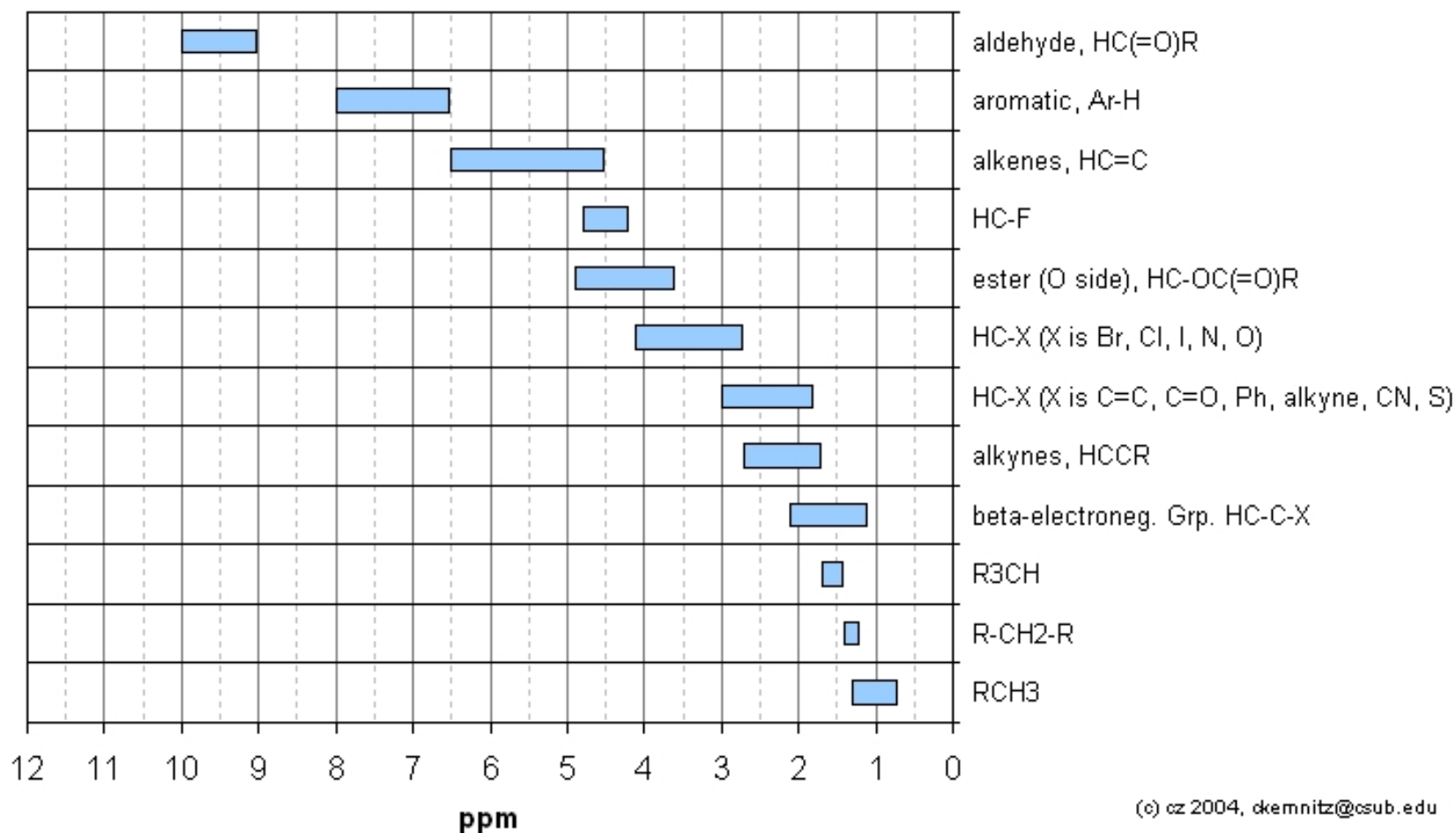


Tabelle di correlazione

Proton NMR, typical chemical shifts



Orange bars represent protons that exchange with D₂O.

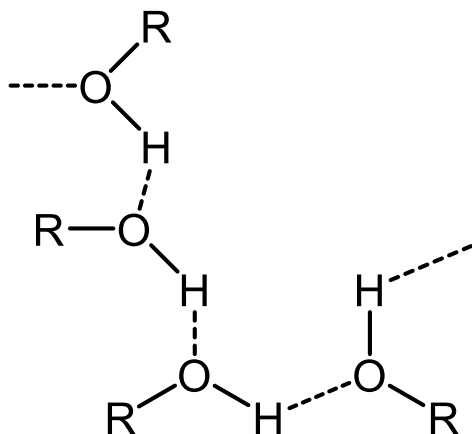


Protoni di XH: OH, NH, SH (X: atomo elettronegativo)

Sono soggetti a legami idrogeno. Di conseguenza:

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

-Possono essere scambiati



Compound types		δ (H) [ppm]
<hr/>		
– 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

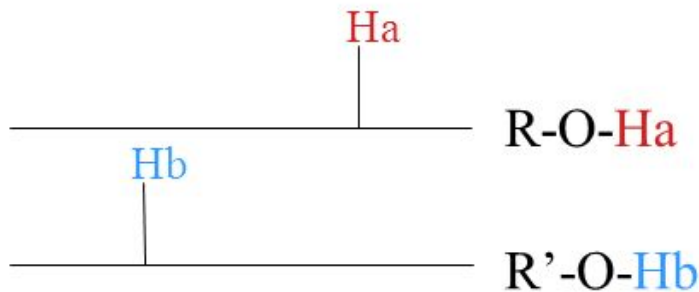
Il legame idrogeno diminuisce la densità elettronica,
quindi ha effetto deschermante (aumenta il chemical shift)

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

Scambio in OH, NH, SH

Miscele di molecole con X-H

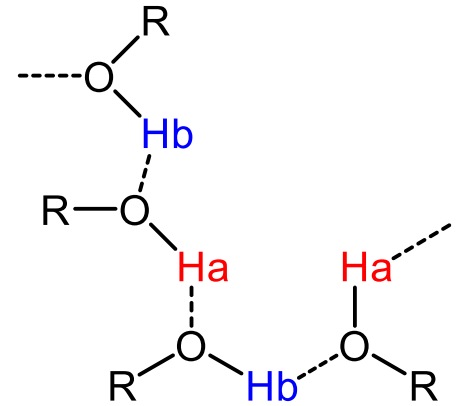
Molecole bifunzionali



SCAMBIO VELOCE : la frequenza dello scambio è maggiore della $\Delta\nu$ dei due segnali

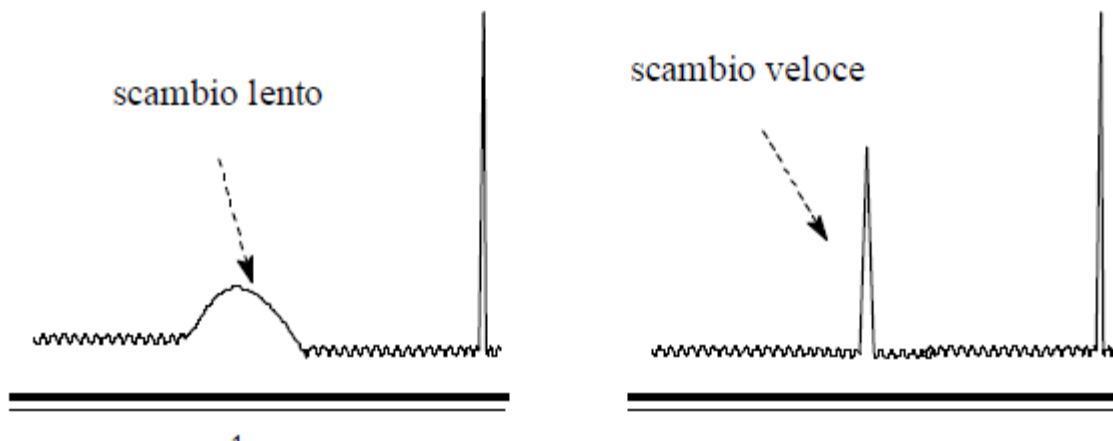


SCAMBIO LENTO: la frequenza dello scambio è minore della $\Delta\nu$ dei due segnali



Scambio in OH, NH, SH

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



Influenza sull'accoppiamento

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