

# **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.

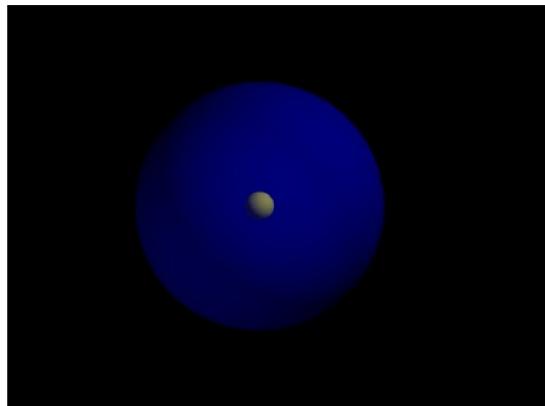
$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

Equazione di Larmor

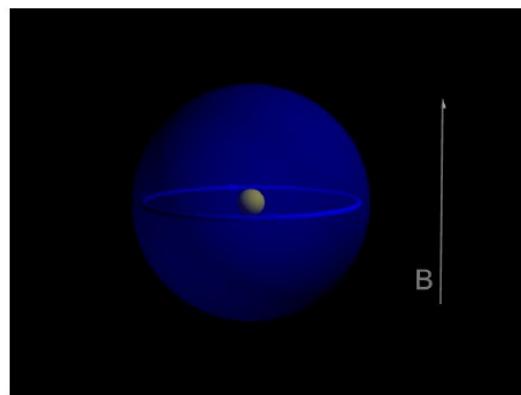
Frequenza di risonanza di  
un nucleo isolato in un  
campo magnetico  $B_0$

In una molecola i nuclei sono circondati da elettroni

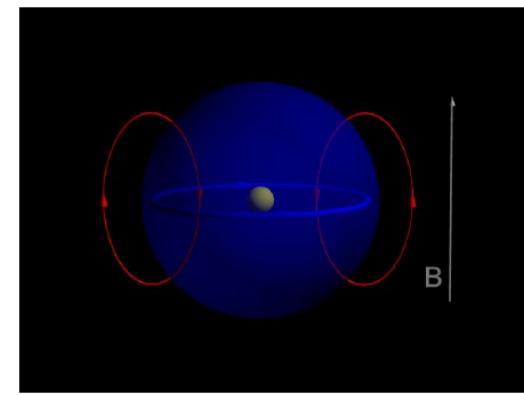
# Lo schermo molecolare



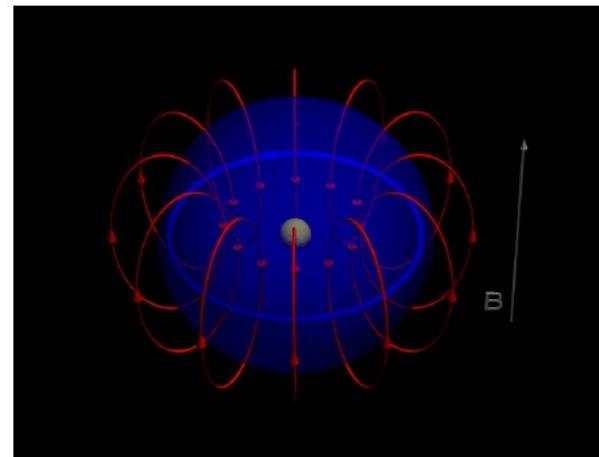
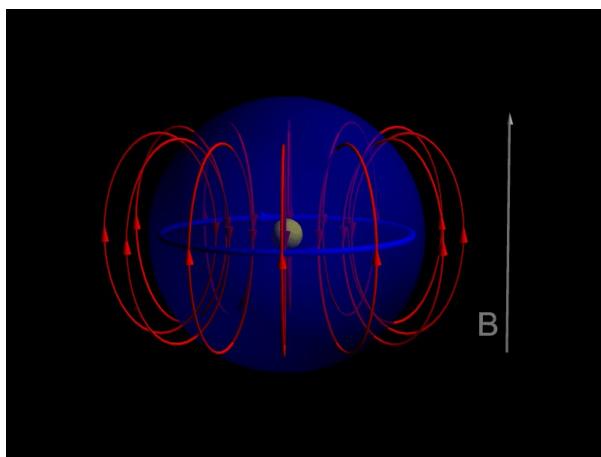
In assenza di un campo magnetico esterno, gli elettroni si muovono in maniera disordinata, formando una nube elettronica uniforme intorno al nucleo.



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 una 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  $i$  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  $\sigma_i$  è tanto maggiore quanto maggiore è la densità elettronica intorno al nucleo.

Scala  $^1\text{H}$  NMR: 0 – 10 ppm

Scala  $^{13}\text{C}$  NMR: 0 – 250 ppm

# Lo schermo molecolare

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

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

$$\sigma = \sigma_{\text{loc}} + \sigma_{\text{vic}} + \sigma_e + \sigma_m$$

dove

$\sigma_{\text{loc}}$  = contributo locale, dovuto agli elettroni dell'atomo che contiene il nucleo

$\sigma_{\text{vic}}$  = contributo dovuto ad elettroni di gruppi di atomi del resto della molecola

$\sigma_e$  = effetto del campo elettrico di sostituenti polari

$\sigma_m$  = effetto del mezzo (solvente o additivi)

A sua volta

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

Per  $^1\text{H}$  è molto importante  $\sigma_{\text{dia}}$

Per  $^{13}\text{C}$  è molto importante  $\sigma_{\text{para}}$

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

# **$^1\text{H}$ CHEMICAL SHIFT**

# CHEMICAL SHIFT DELL'<sup>1</sup>H

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.**

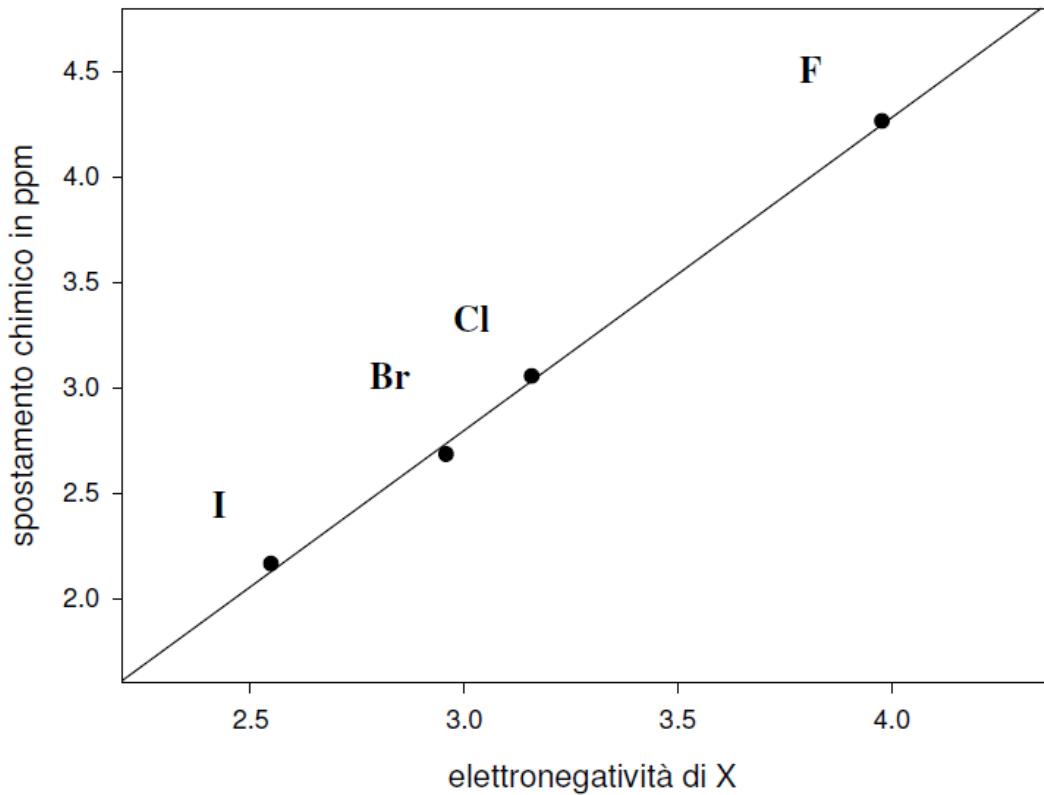
# FATTORI CHE INFLUENZANO IL CHEMICAL SHIFT DEL PROTONE

- EFFETTI INDUTTIVI e DI RISONANZA
- IBRIDAZIONE DEL C
- ANISOTROPIA DIAMAGNETICA DEI LEGAMI  $\pi$  E CORRENTE D'ANELLO
- LEGAMI IDROGENO

Scala  $^1\text{H}$  NMR: 0 – 10 ppm

# Effetti indutti

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



Chemical shift degli idrogeni di alogenometani  $\text{CH}_3\text{X}$  al variare di X

## Effetti induttivi

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

	$\text{CH}_4$	$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CHCl}_3$
$\delta$ :	0.23	3.05	5.33	7.26
$\Delta\delta$ :		2.82	2.28	1.93

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

# Effetti induttivi

	$\mathbf{CH_3X}$	$\mathbf{CH_2X_2}$	$\mathbf{CHX_3}$
F	<b>4.27</b>	<b>5.45</b>	<b>7.49</b>
Cl	<b>3.06</b>	<b>5.30</b>	<b>7.24</b>
Br	<b>2.69</b>	<b>4.94</b>	<b>6.83</b>
I	<b>2.15</b>	<b>3.90</b>	<b>4.91</b>

## Effetti induttivi

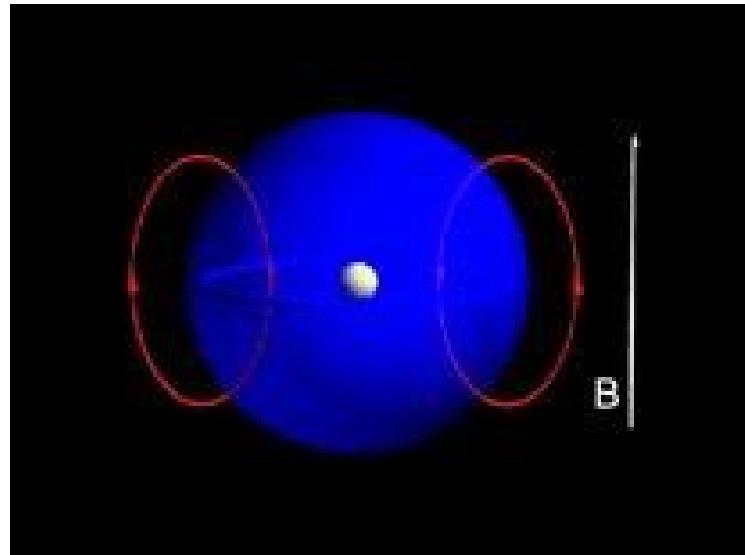
# Chemical shift di $\text{CH}_3\text{X}$ al variare di X

	$\delta$ , ppm	
$\text{CH}_3\text{Li}$	-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	Elettronegatività
$\text{CH}_3\text{-OH}$	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	

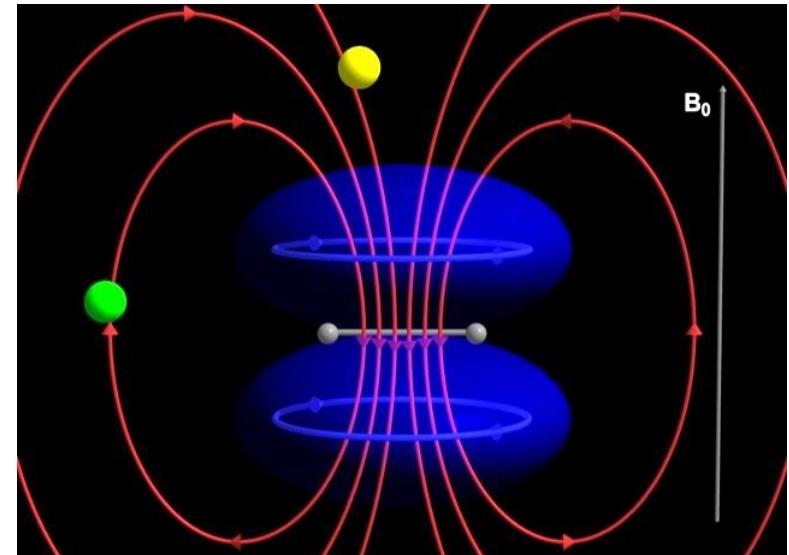
# ANISOTROPIA DIAMAGNETICA



Non spiegabile sulla base degli effetti induttivi

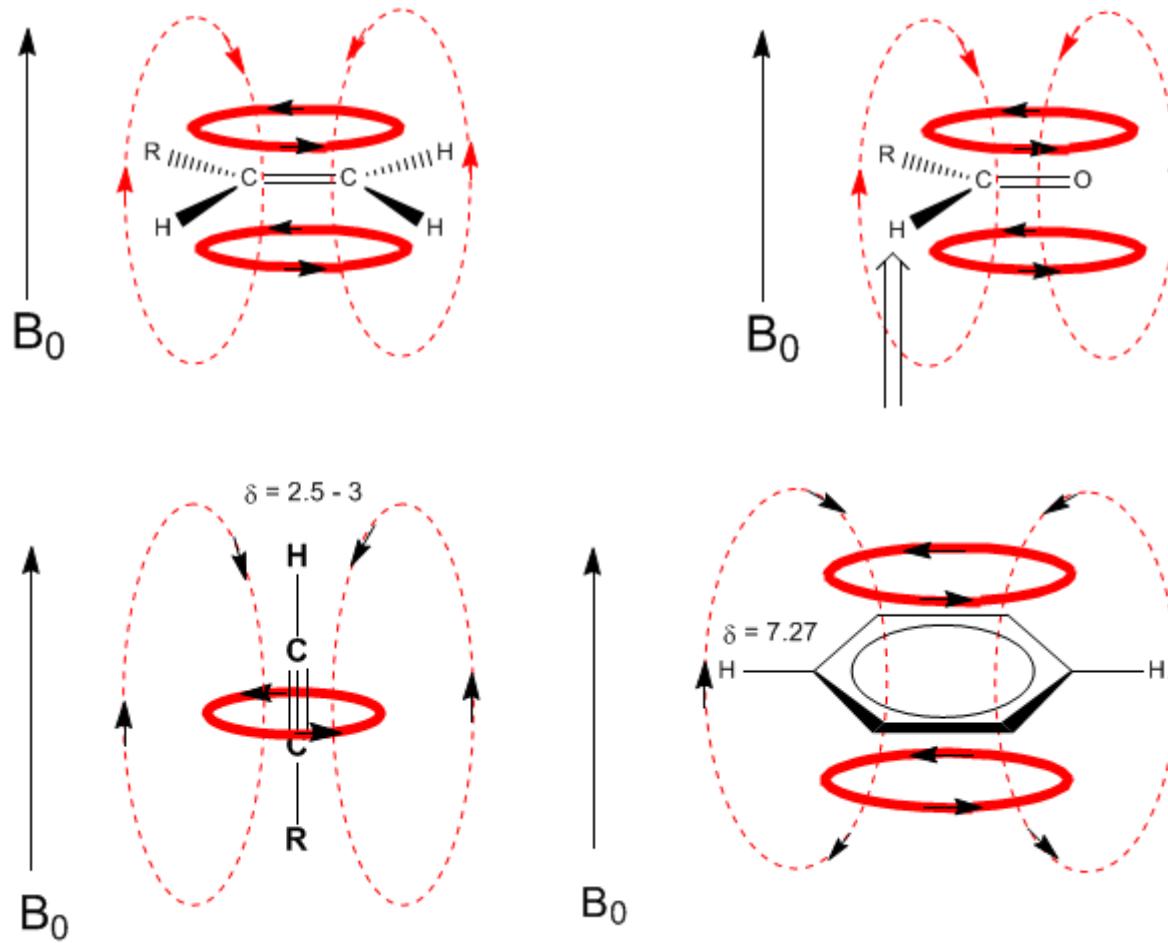


L'effetto di una nuvola elettronica sferica su un nucleo al suo centro è isotropo



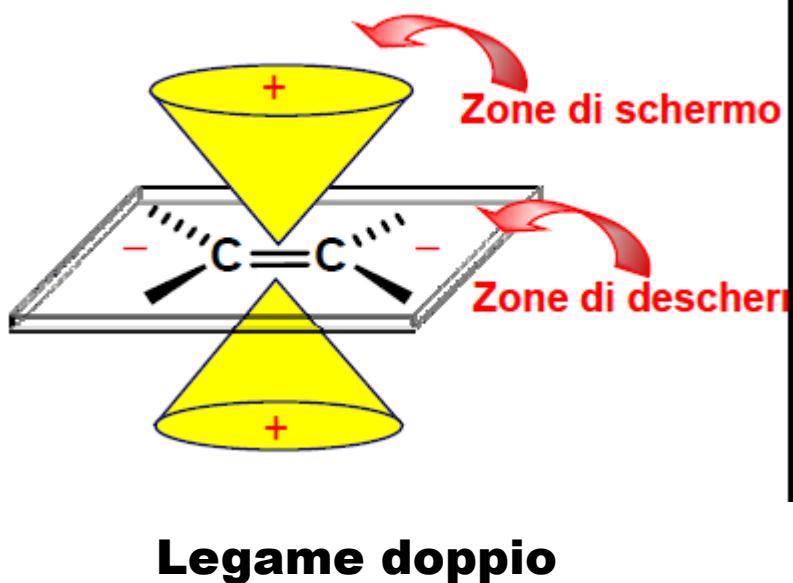
Il protone in giallo è schermato ed il protone in verde è deschermato dalla nuvola  $\pi$

# ANISOTROPIA DIAMAGNETICA

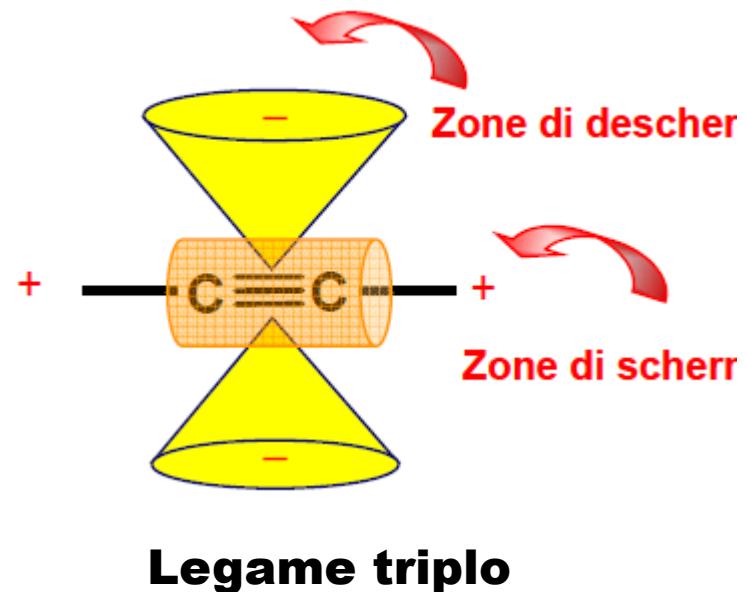


**Se lo spettro è effettuato in soluzione, la rotazione della molecola è così veloce che quello che si misura è il chemical shift medio.**  
In soluzione, protoni corrispondenti di molecole uguali hanno tutti lo stesso chemical shift.

# Anisotropia dei legami

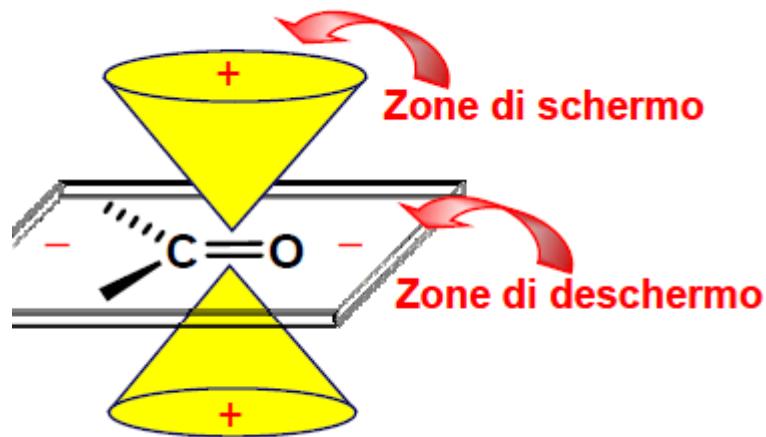


Etilene:  $\delta = 5.28$  ppm



Acetilene:  $\delta = 2.28$  ppm

# Anisotropia dei legami

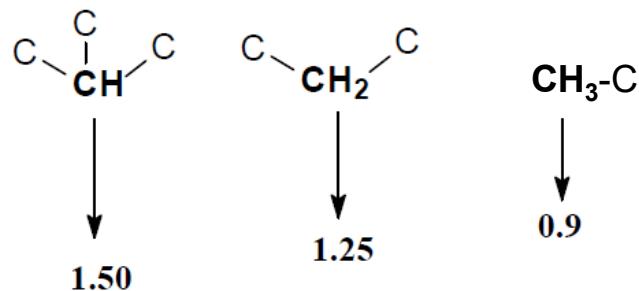
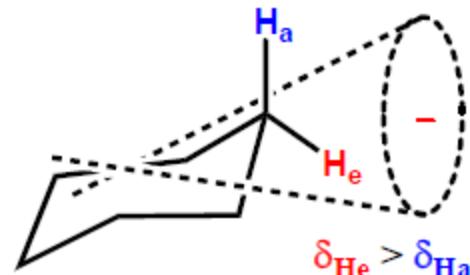
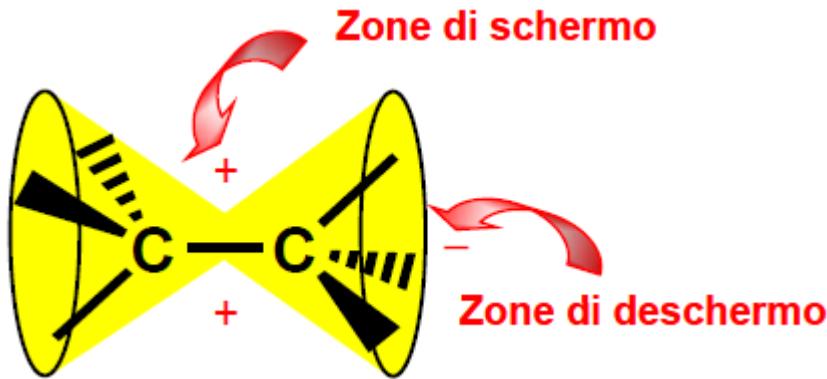


Legame doppio  
carbonilico

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

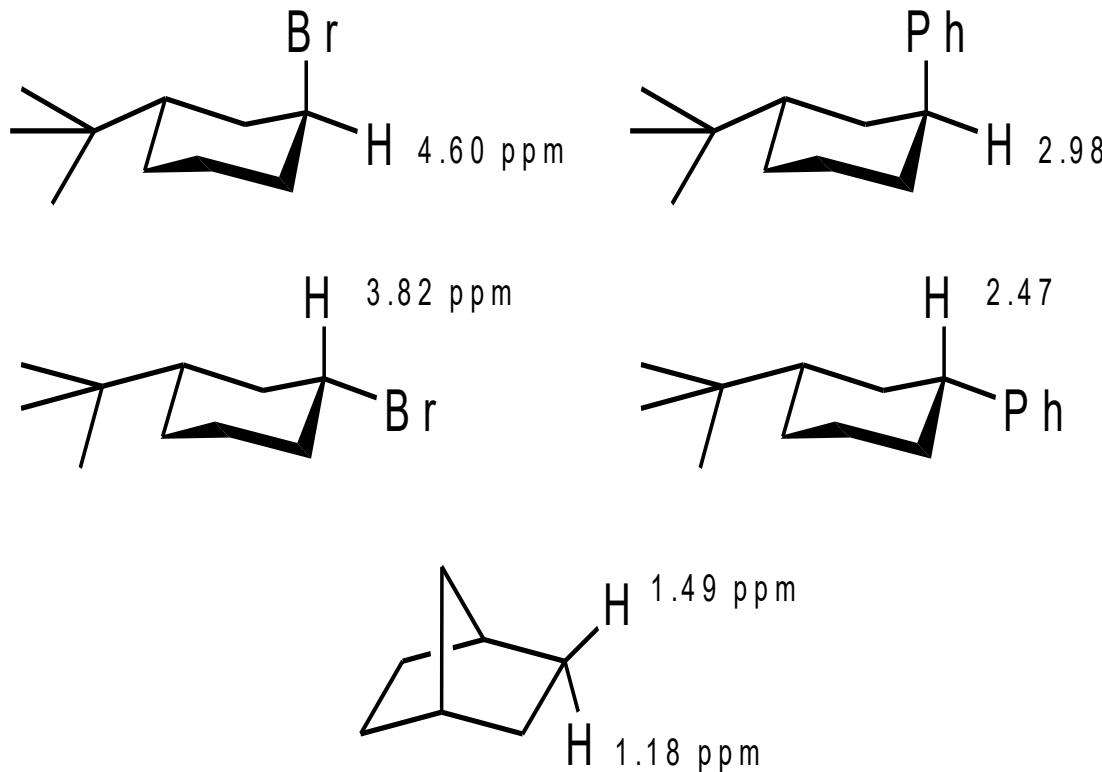
# Anisotropia dei legami

## Legame singolo

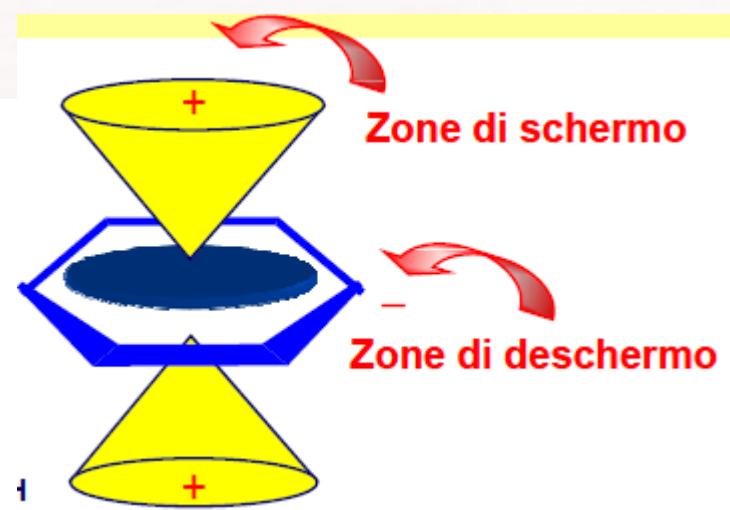
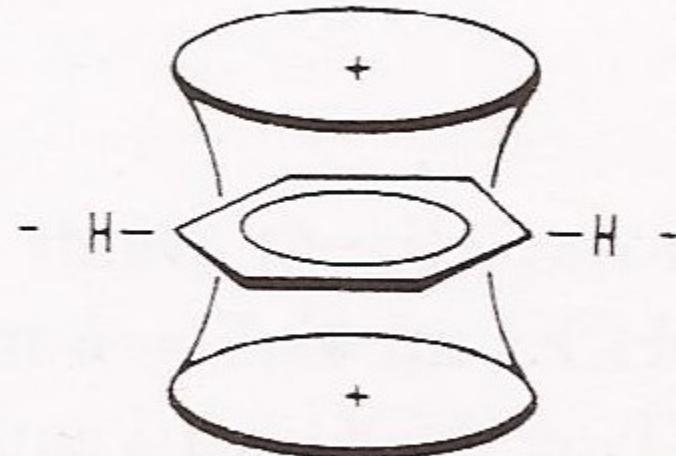
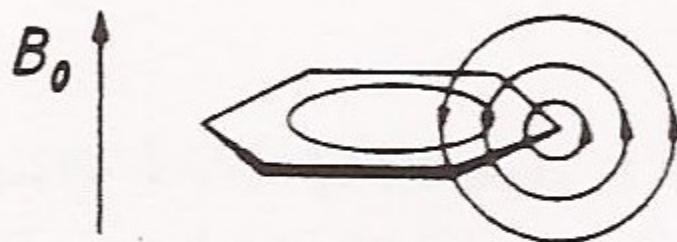


# Anisotropia dei legami

## Legame singolo

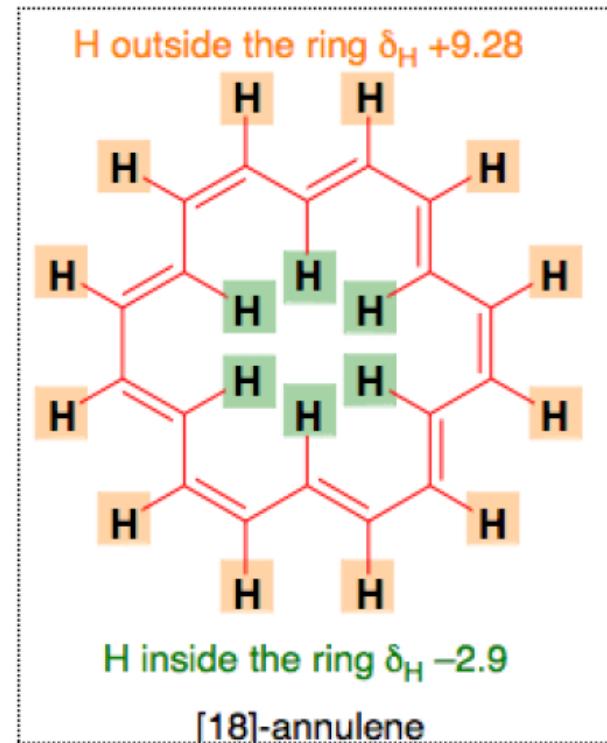
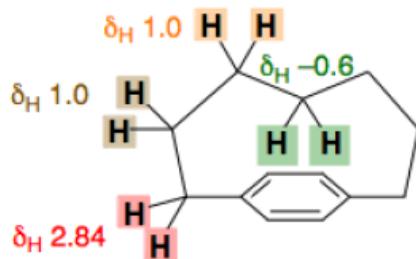
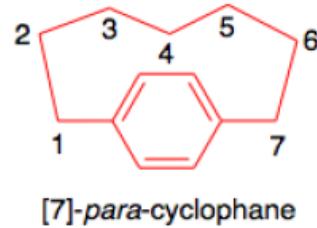
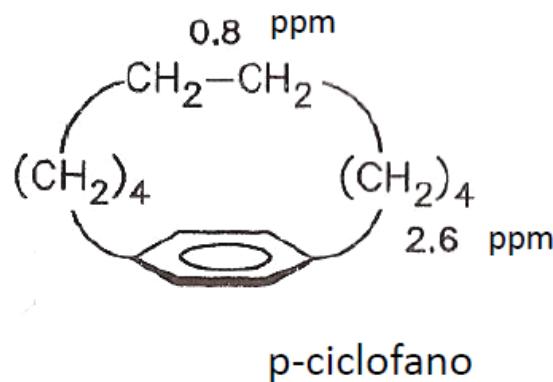


# Corrente d'anello



Benzene:  $\delta = 7.27$  ppm

# Corrente d'anello



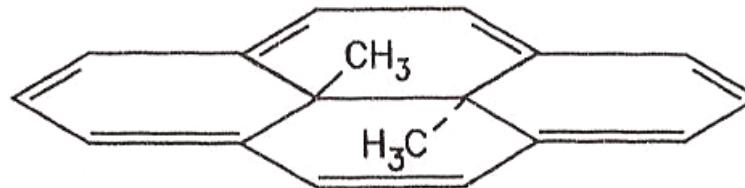
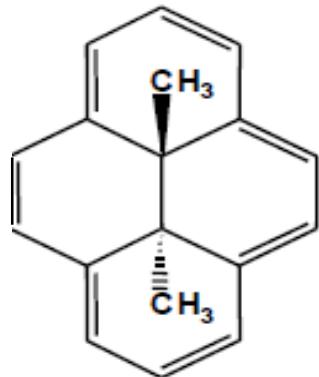
<https://www.chemtube3d.com/claydenannulene/>

# Corrente d'anello



NON AROMATICO

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



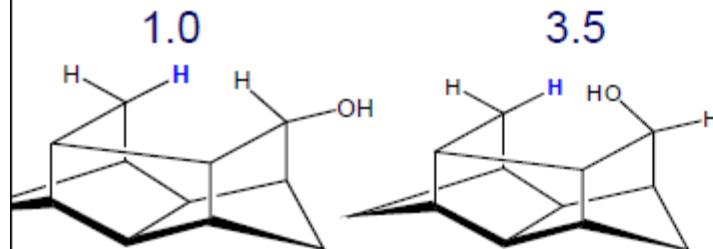
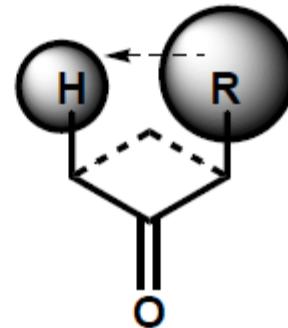
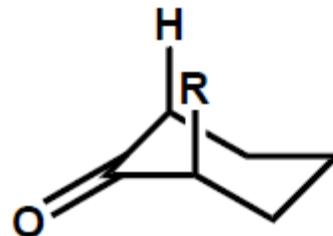
$$\delta(\text{CH}_3) = -4.25 \text{ ppm}$$

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

# 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 e produce uno shift a campi bassi

# Chemical shift di cicloalcani

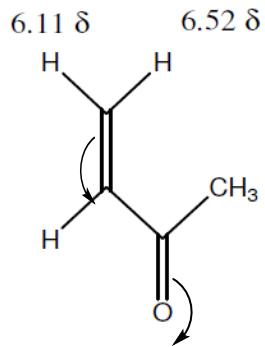
Table 2-2.

$^1\text{H}$  chemical shifts  $\delta$  [ppm] of cycloalkanes.

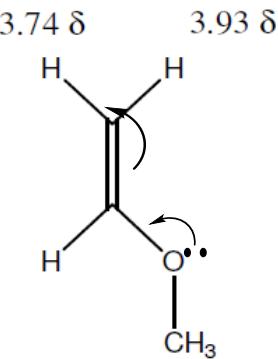
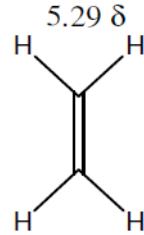
Compound	$\delta$
Cyclopropane	0.22
Cyclobutane	1.94
Cyclopentane	1.51
Cyclohexane	1.44
Cycloheptane	1.54
Cyclooctane	1.54

# EFFETTO DELLA RISONANZA SUL CHEMICAL SHIFT

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

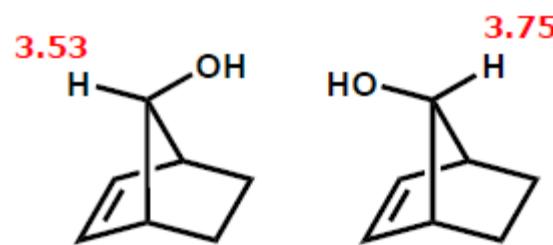
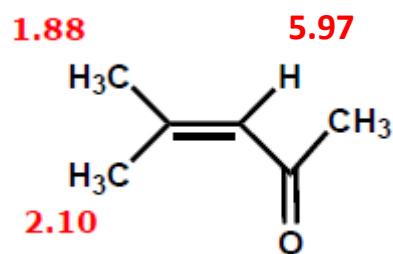
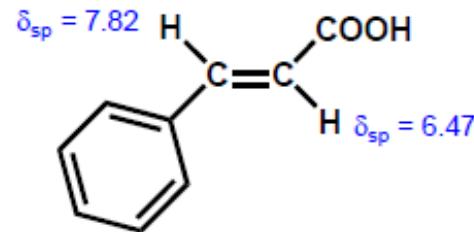
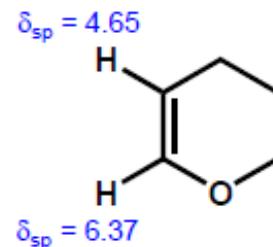
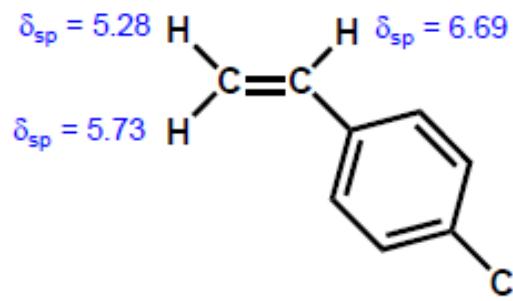
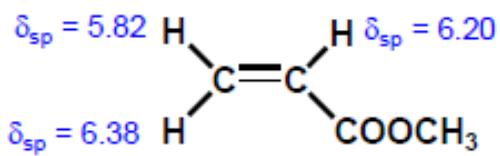


Effetto -R

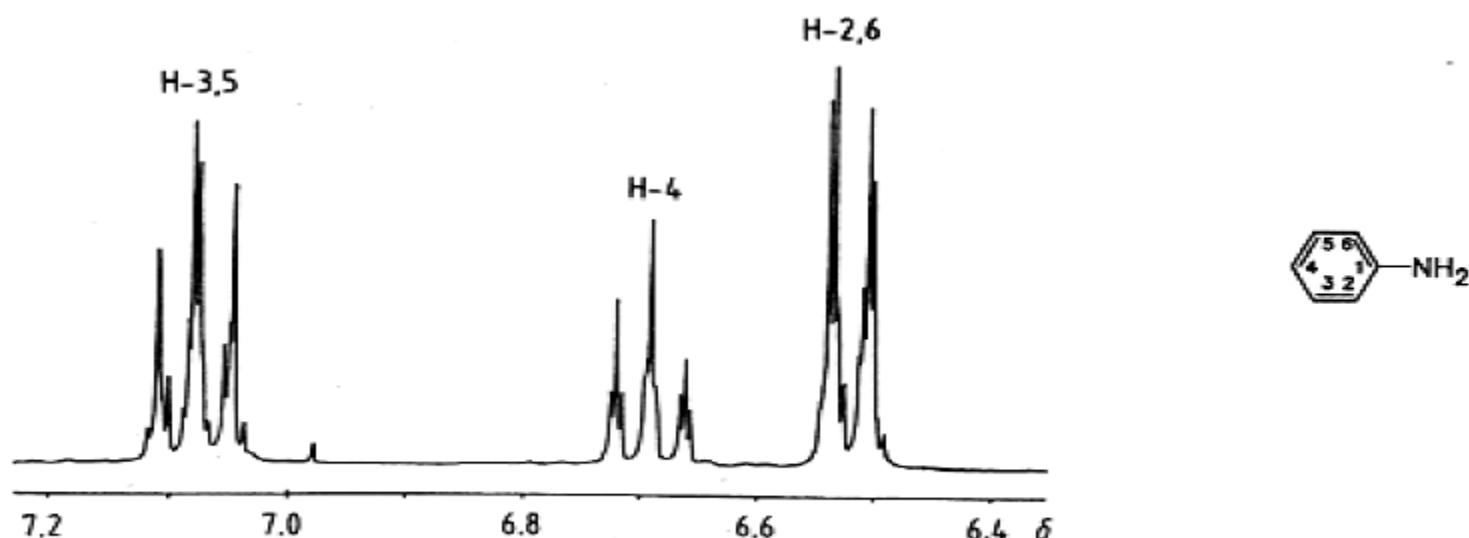
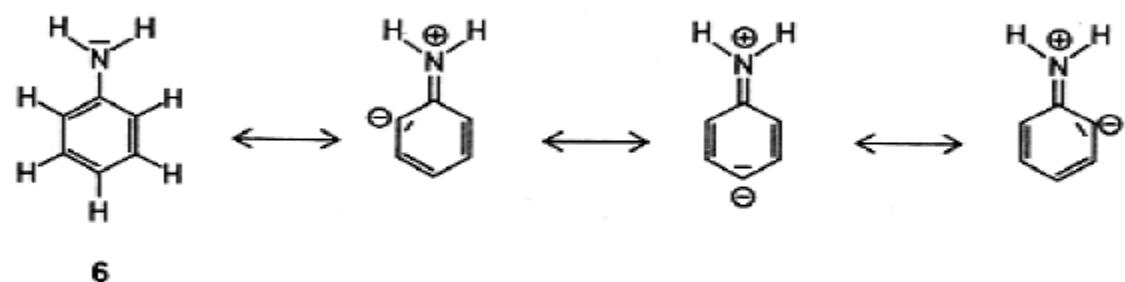


Effetto +R

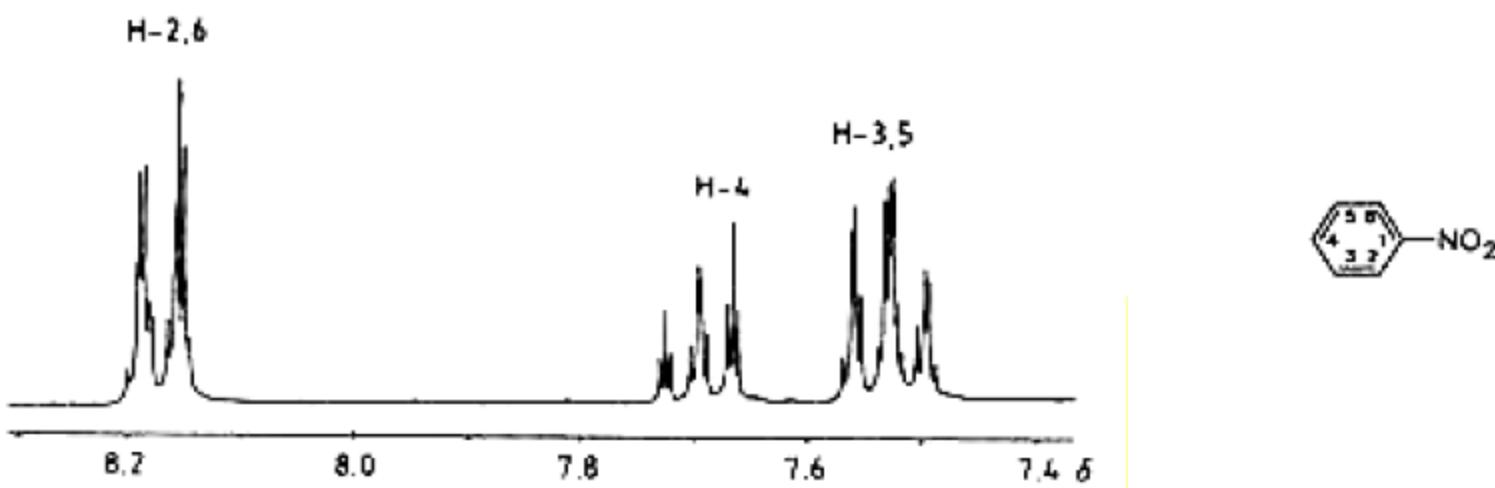
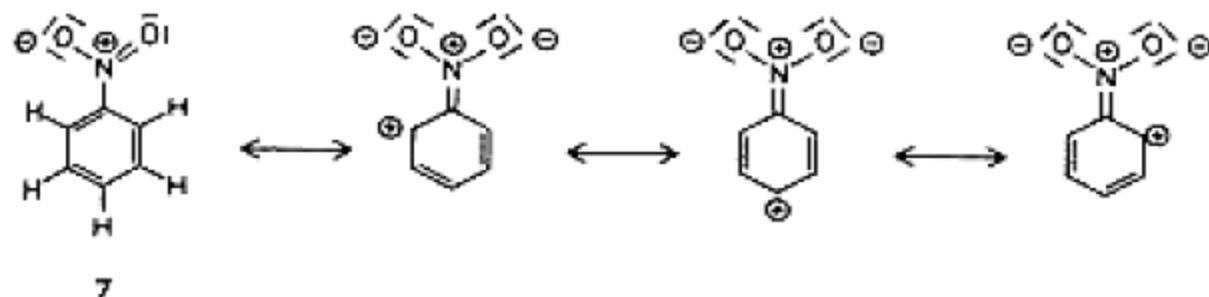
# Chemical shift di alcheni



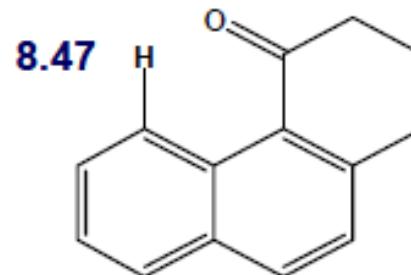
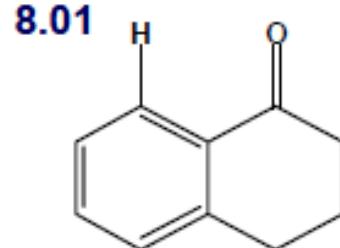
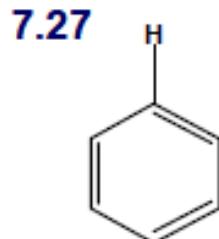
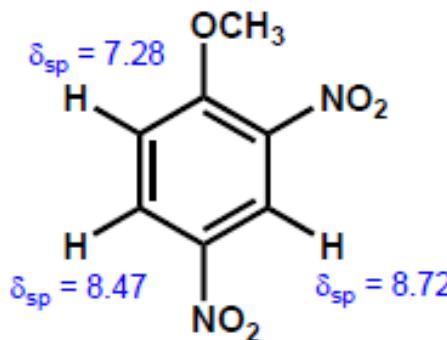
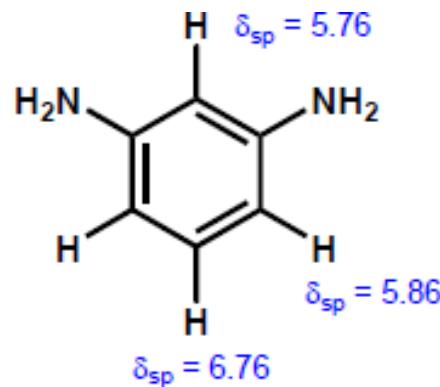
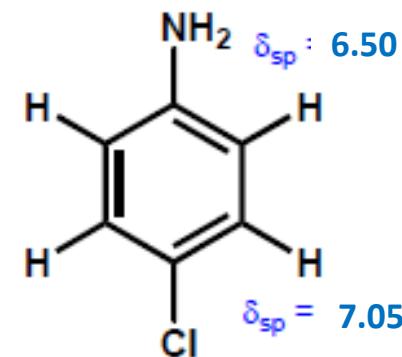
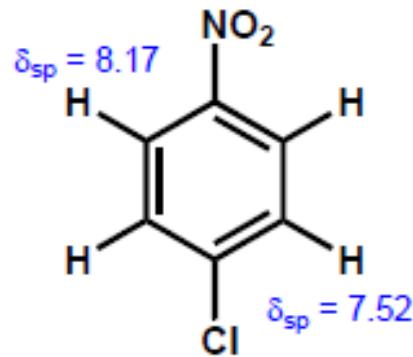
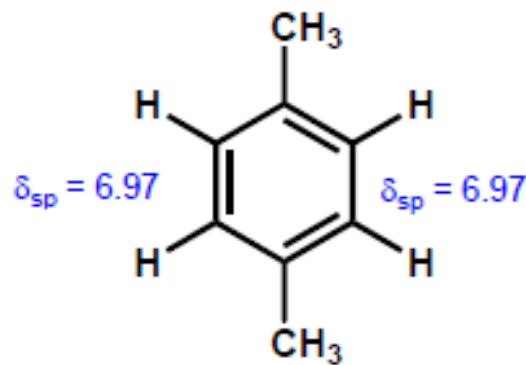
## EFFETTO DELLA RISONANZA SUL CHEMICAL SHIFT



## EFFETTO DELLA RISONANZA SUL CHEMICAL SHIFT



# Chemical shift di benzeni



# **CHEMICAL SHIFT DELL' $^1\text{H}$**

## **Regioni principali**

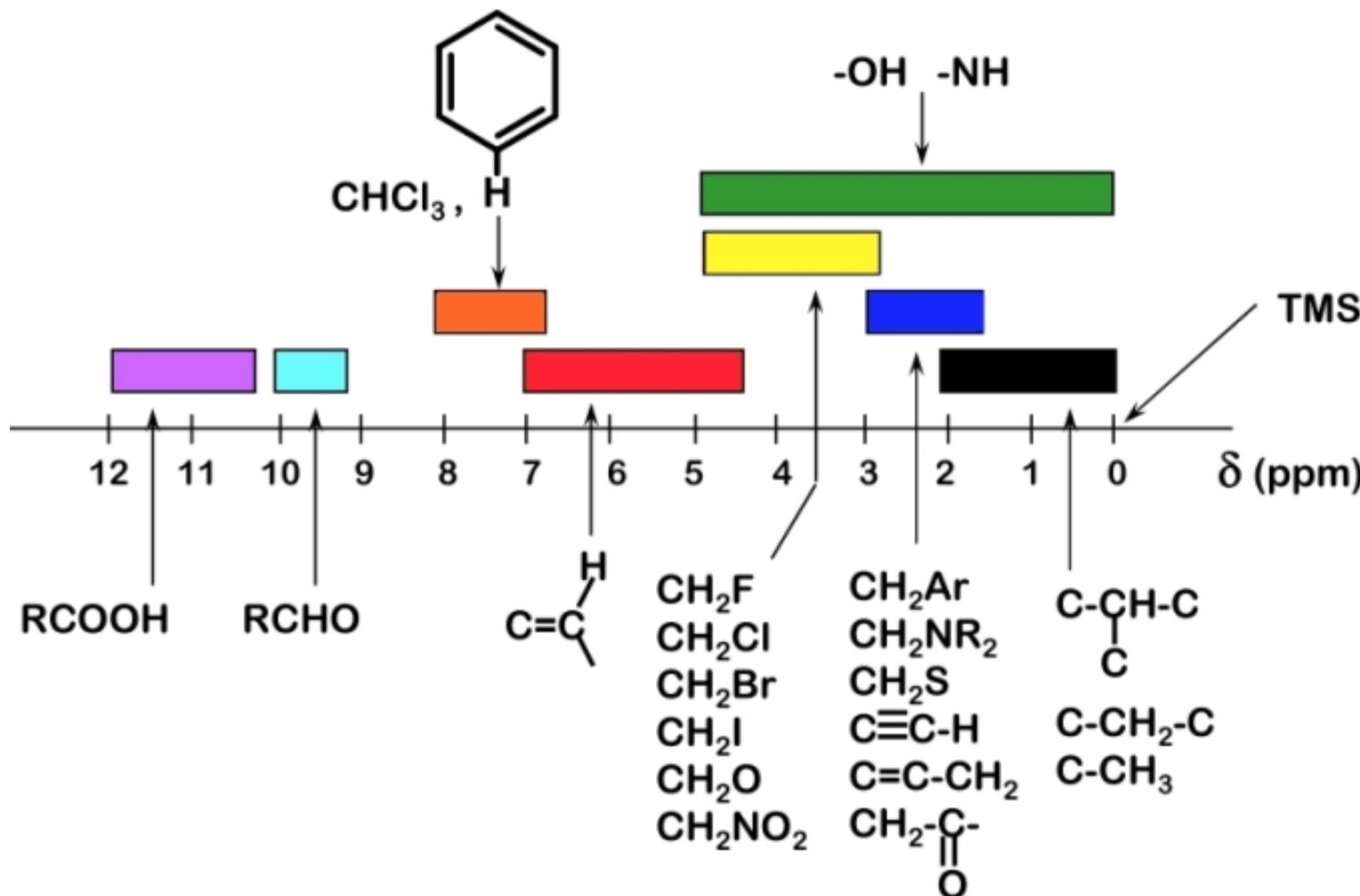
- **0-1.5 ppm (Alcani):** Protoni legati a C saturi ibridizzati sp3
- **2-3 ppm:** Protoni legati ad atomi di C vicini a atomi di carbonio sp2 ( $\text{CH-C(sp}2\text{)}$ ) o ad atomi poco elettronegativi (N), protoni di alchini terminali
- **3-5 ppm:** Protoni legati a C legati ad atomi fortemente elettronegativi (O, alogeni)
- > **5 ppm:** Protoni vinilici o aromatici

# CHEMICAL SHIFT DELL' $^1\text{H}$

Type of Hydrogen		$\delta$ (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):	$\text{R}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{R}$	1.6 – 1.9	Hydrogens adjacent to unsaturated groups
Benzyllic (next to a benzene ring):	$\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{R}$	2.2 – 2.5	
Carbonyl ( $\alpha$ hydrogens):	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	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	
Terminal alkene (vinyllic):	$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	4.6 – 5.0	
Internal alkene (vinyllic):	$\text{R}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{R}$	5.2 – 5.7	Hydrogens directly attached to unsaturated groups
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	
Aldehydic:	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{H}$	9.5 – 9.9	Variable due to hydrogen bonding; depends on concentration and solvent
Carboxylic:	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH}$	10.5 – 12	
Alcohol hydroxyl:	$\text{R}-\text{OH}$	0.5 – 5.0	
Amine:	$\text{R}-\text{NH}_2$	0.5 – 5.0	

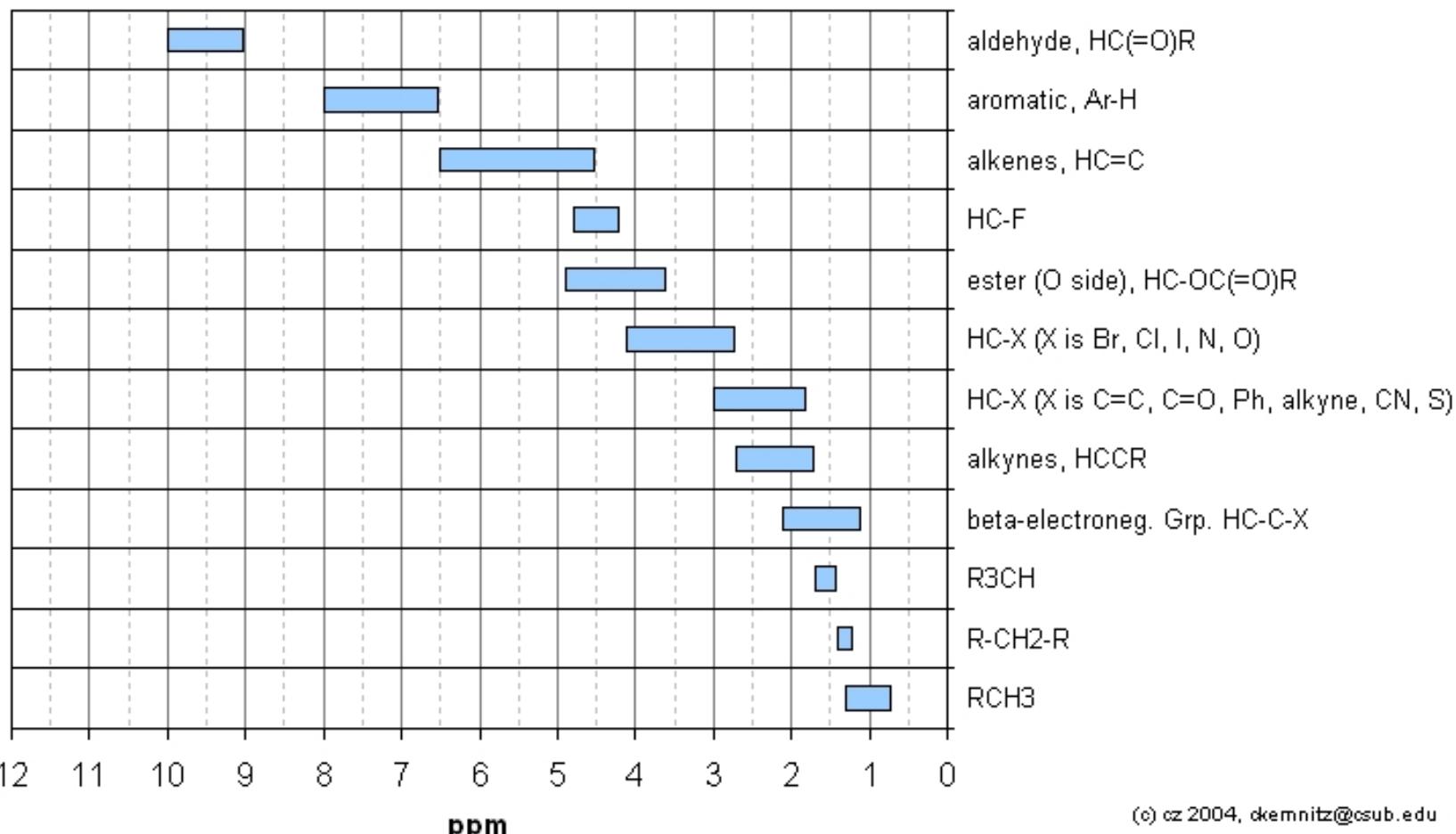
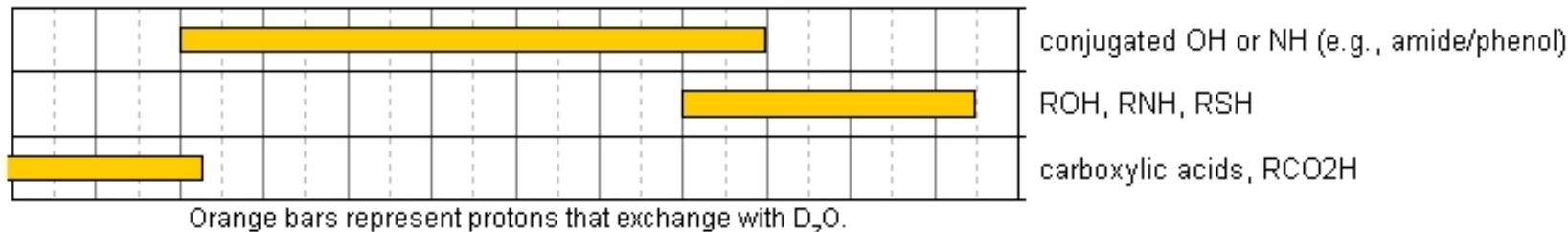
# CHEMICAL SHIFT DELL' $^1\text{H}$

## Tabelle di correlazione



# Tabelle di correlazione

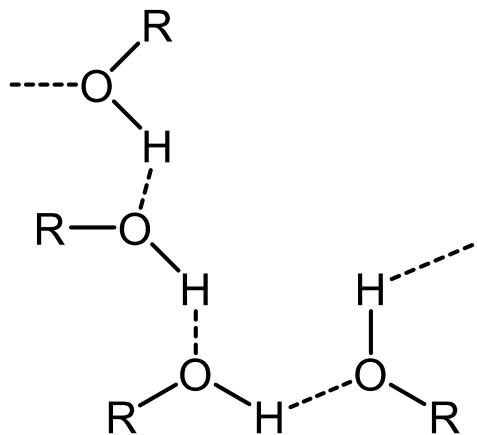
## Proton NMR, typical chemical shifts



# 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	$\delta$ (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

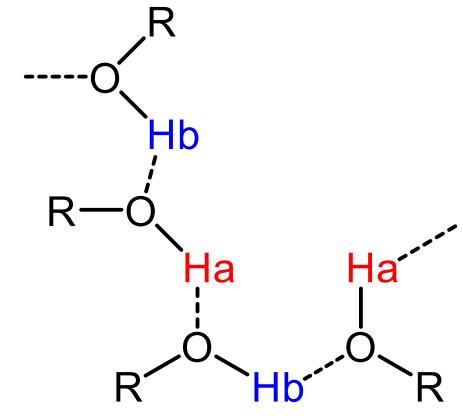
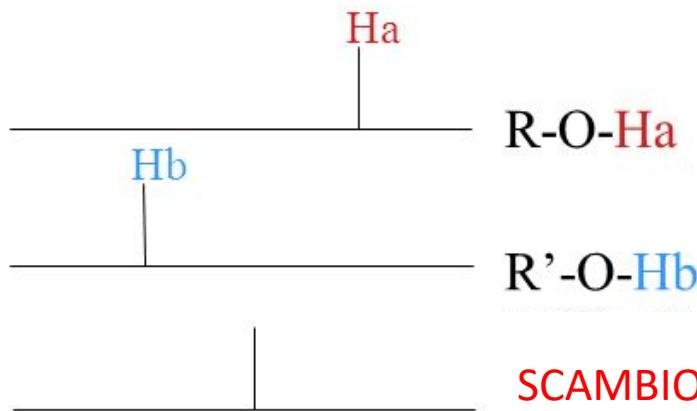
Il legame idrogeno diminuisce la densità elettronica,  
quindi ha effetto deschermante (aumenta il chemical shift)

Basse concentrazioni in solventi 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



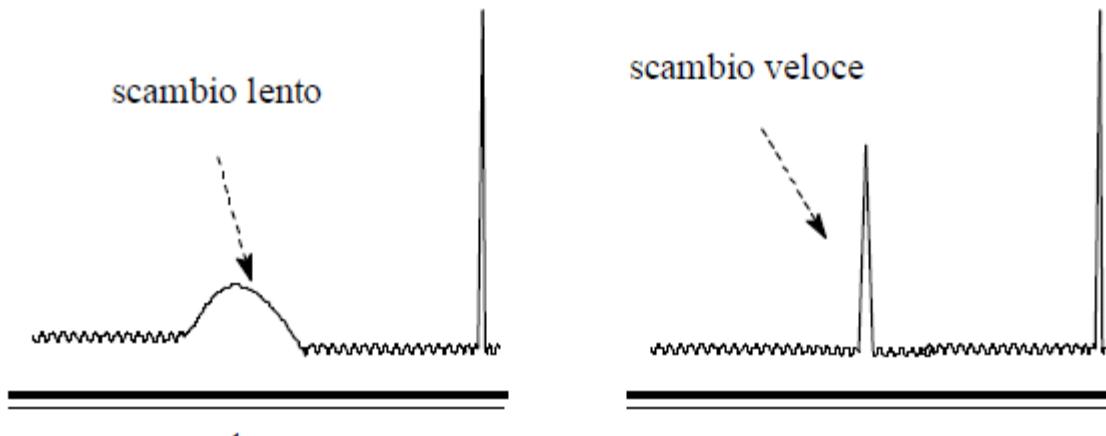
SCAMBIO VELOCE : la frequenza dello scambio è maggiore della  $\Delta\nu$  dei due segnali



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  $\text{CDCl}_3$  (presenza di HCl)

Scambio lento: in DMSO



Influenza sull'accoppiamento

Scambio con R-XH -  $\text{D}_2\text{O}$ : Semplificazione dello spettro (scomparsa del segnale di X-H)