

Risonanza magnetica nucleare

Si ricavano informazioni dallo studio delle proprietà magnetiche dei nuclei

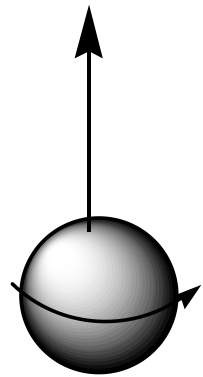
Lo spin nucleare

Molti (ma non tutti) i nuclei atomici si comportano come se ruotassero sul loro asse.

Il vettore momento angolare è orientato lungo l'asse della rotazione.

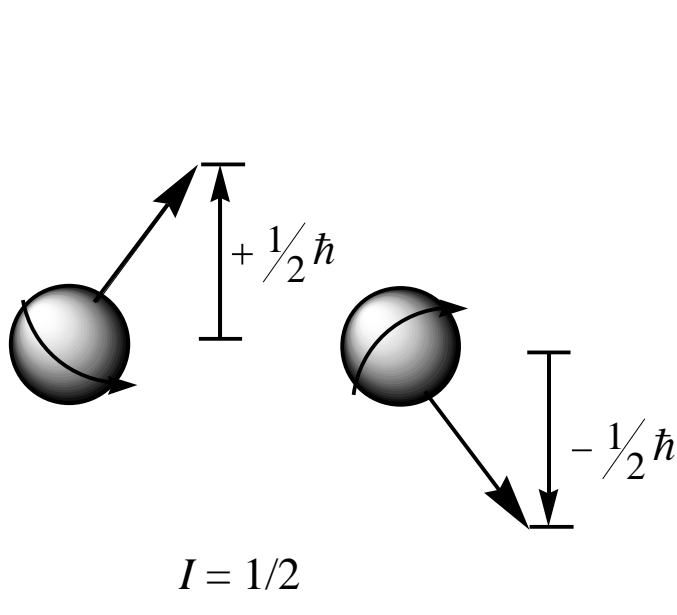
Il modulo P del vettore \mathbf{P} è quantizzato, e dipende dal numero quantico di spin I . Il numero quantico di spin può assumere valore 0 (in questo caso non c'è spin nucleare), $\frac{1}{2}$, 1, , e così via fino a 6.

P ed I sono fissi per ogni nucleo e non variano mai.



$$P = \sqrt{I(I+1)}\hbar$$

$$\hbar = h/2\pi$$

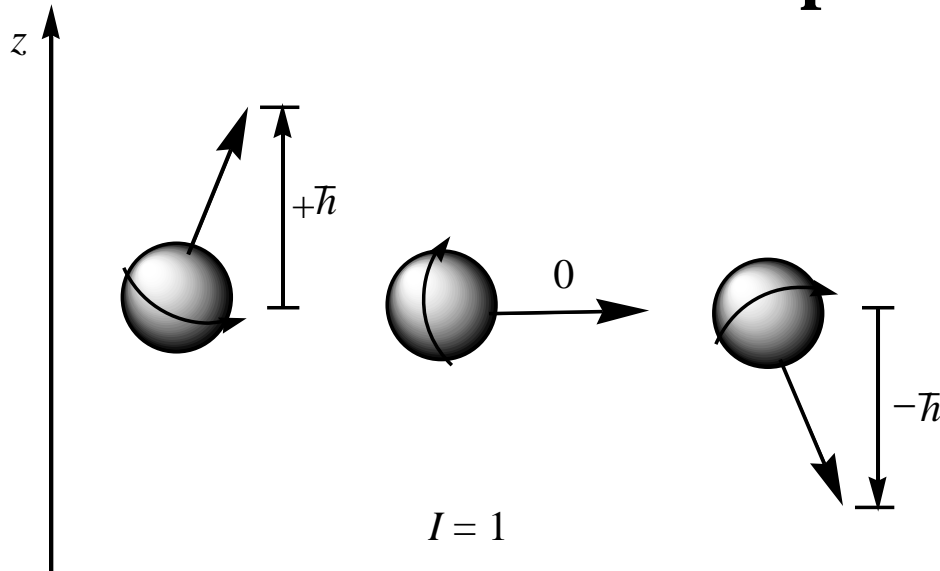


Però può cambiare la orientazione che il vettore momento di spin può assumere nei confronti di una direzione esterna z .

Anche questa orientazione è quantizzata, ed il vettore momento di spin può assumere solo $2I+1$ orientazioni (quindi 2 orientazioni per nuclei con spin $\frac{1}{2}$) definite dal numero quantico di spin m .

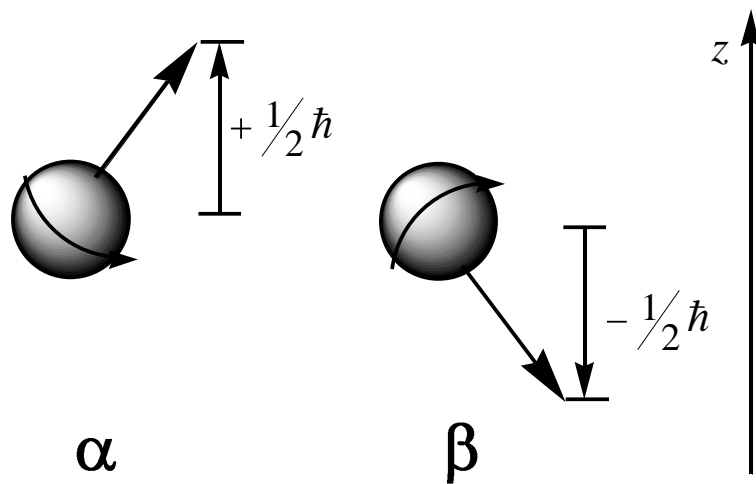
Il numero quantico m può assumere i valori $-I, -I+1, \dots, +I-1, +I$ (quindi solo $-\frac{1}{2}$ e $+\frac{1}{2}$ per i nuclei con spin $\frac{1}{2}$)

Lo spin nucleare



Un nucleo con spin 1 ha invece tre possibili orientazioni del momento di spin, corrispondenti a valori di m pari a -1 , 0 , e $+1$.

Tuttavia tratteremo solo i nuclei con spin $1/2$.



Per ogni orientazione, m rappresenta la componente del vettore \mathbf{P} lungo z , detta P_z :

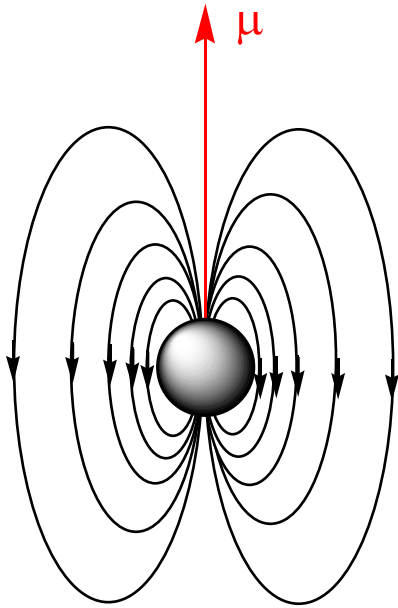
$$P_z = m\hbar$$

Per i nuclei con spin $1/2$:

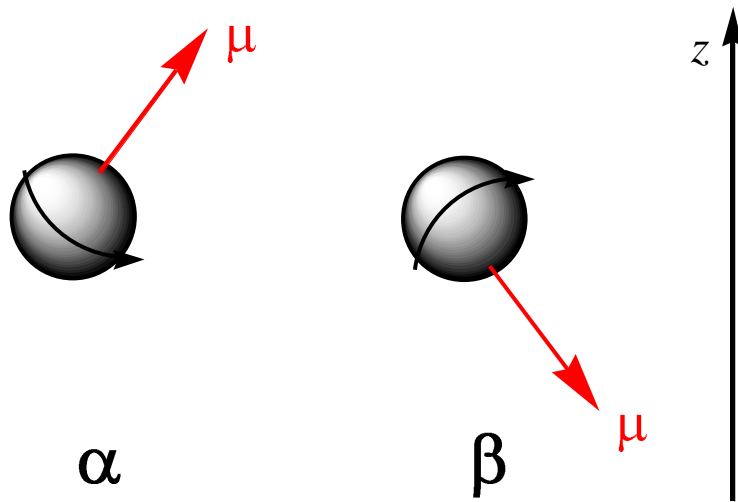
lo stato di spin con $m = +1/2$ è detto stato parallelo o stato α

lo stato di spin con $m = -1/2$ è detto stato antiparallelo o stato β

Il momento magnetico nucleare

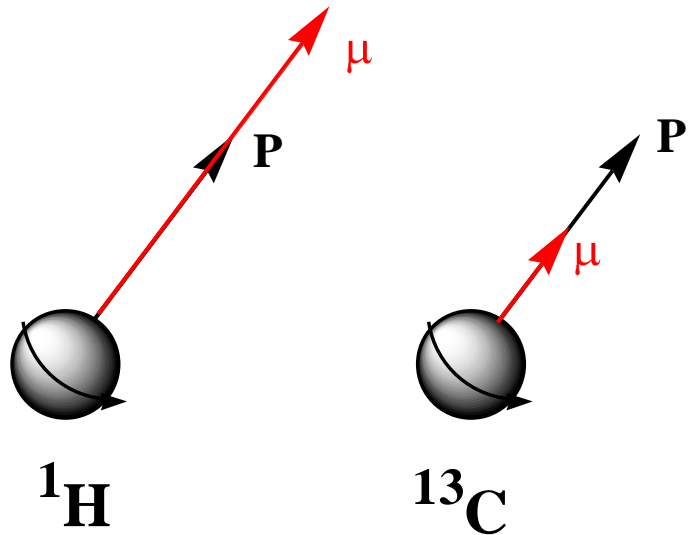


Il nucleo atomico è carico, e ogni carica in movimento genera un campo magnetico, ogni nucleo dotato di spin si comporta come un piccolo magnete, è cioè dotato di un momento magnetico μ .



Il momento magnetico μ è proporzionale al momento di spin e ne ha la stessa direzione: quindi il suo modulo non può variare, e può assumere solo due possibili orientazioni per un nucleo con $I = 1/2$.

Il momento magnetico nucleare



La costante di proporzionalità tra il momento magnetico μ ed il momento di spin \mathbf{P} è detta rapporto giromagnetico (o rapporto magnetogirico) ed è indicata con il simbolo γ :

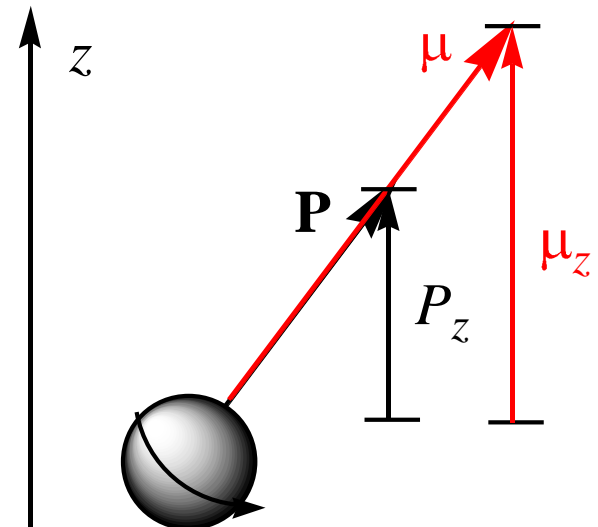
$$\mu = \gamma \mathbf{P}$$

il rapporto giromagnetico γ è una caratteristica intrinseca del nucleo, è diverso da nucleo a nucleo, e non può essere previsto teoricamente, ma solo misurato.

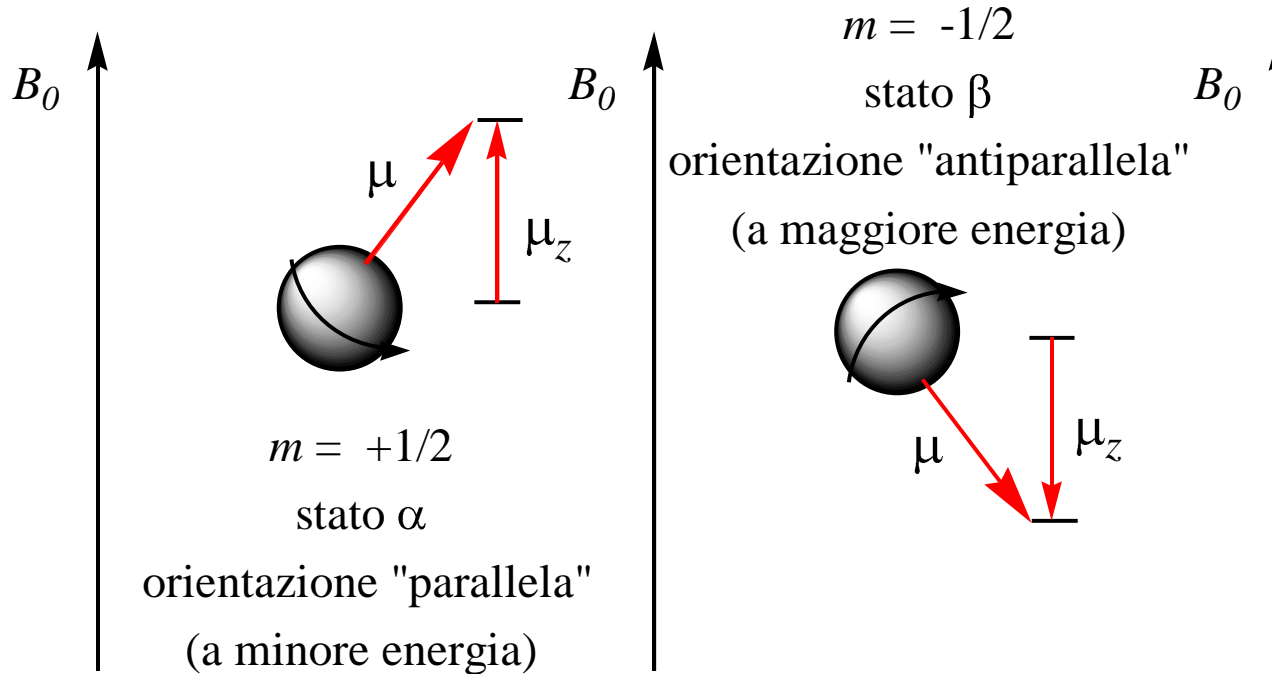
Per esempio, γ è molto maggiore per il nucleo ^1H che per il ^{13}C .

La proporzionalità tra momento magnetico e momento di spin vale anche per le loro componenti lungo l'asse z :

$$\mu_z = \gamma P_z = m \gamma \hbar$$



Nuclei in un campo magnetico



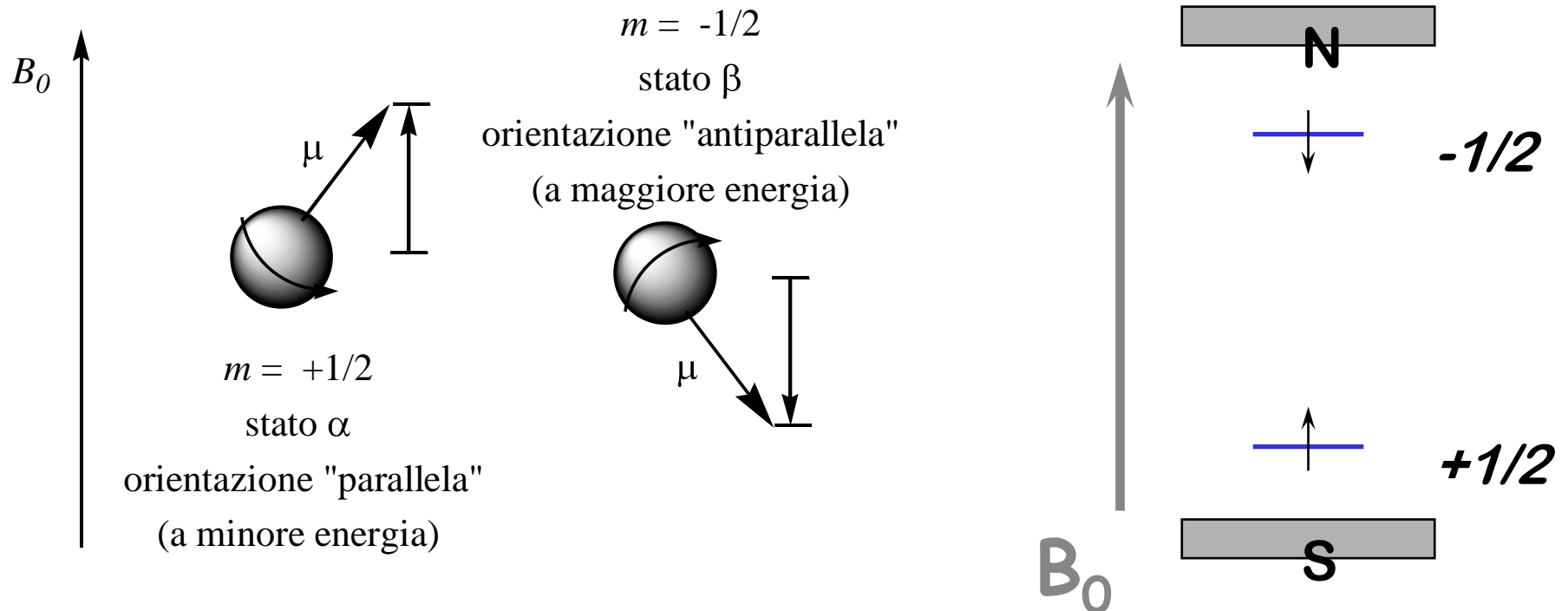
I due stati di spin α e β di un nucleo hanno la stessa energia, a meno che il nucleo non sia in un campo magnetico.

In questo caso, lo stato α assume un'energia minore dello stato β , ed è possibile pensare a un tipo di spettroscopia che sfrutta il passaggio tra gli stati α e β del nucleo.

Questo tipo di spettroscopia è detta spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR).

Energia di un nucleo

In assenza di un campo magnetico esterno, i vari possibili stati di spin hanno la stessa energia, e non è quindi possibile alcuna interazione con la radiazione elettromagnetica. Tuttavia, se il nucleo è messo in presenza di un campo magnetico, i due stati di spin hanno diversa energia: se il momento magnetico μ è "parallelo" (nucleo nello stato $+\frac{1}{2}$ o α) al campo magnetico si ha una interazione favorevole tra i due, e l'energia del nucleo scende; se invece μ è "antiparallelo" (nucleo nello stato $-\frac{1}{2}$ o β) l'interazione è sfavorevole e l'energia del nucleo sale.



Numeri di spin di alcuni nuclei

Gli isotopi più abbondanti del C e dell' O non possiedono spin.



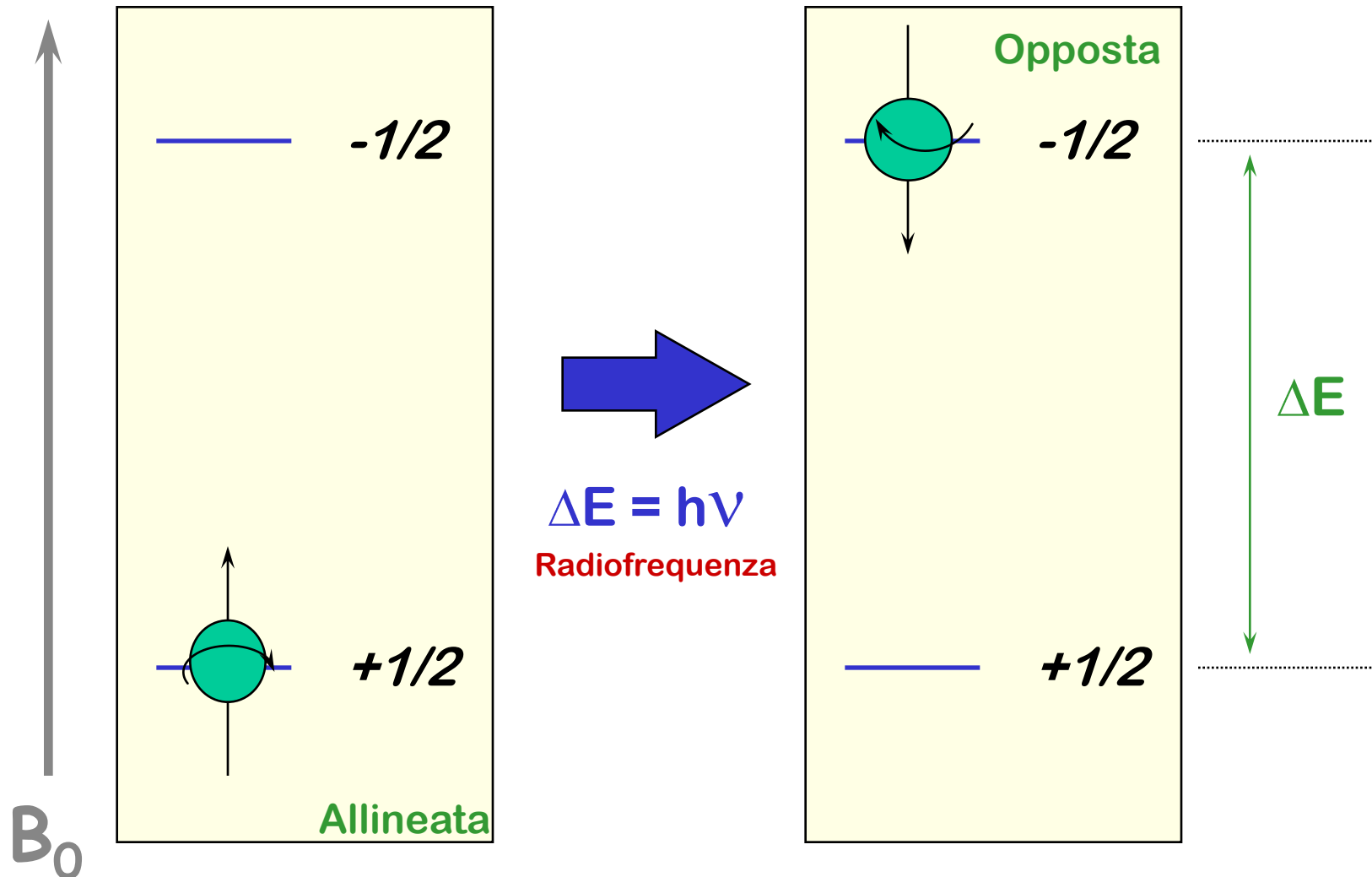
| | | | | | | | | |
|-------------------------------|--------------|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Elemento | ^1H | ^2H | ^{12}C | ^{13}C | ^{14}N | ^{16}O | ^{17}O | ^{19}F |
| Numero quantico di spin (I) | 1/2 | 1 | 0 | 1/2 | 1 | 0 | 5/2 | 1/2 |
| Orientazioni | 2 | 3 | 0 | 2 | 3 | 0 | 6 | 2 |

Elementi con numero di massa o numero atomico dispari sono dotati di "spin nucleare".

Il Fenomeno della risonanza

Assorbimento di Energia

quantizzata



Poiché i due stati di spin hanno energia diversa, è quindi possibile indurre il passaggio da uno stato all'altro mediante un quanto di radiazione elettromagnetica di frequenza

$$\nu = \Delta E/h$$

Nell'NMR la differenza di energia tra gli stati nucleari è indotta dal campo magnetico esterno, e può quindi essere variata.

L'energia di un nucleo in un campo magnetico

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0$$

$$E = -\mu_z B_0 \longrightarrow E = -m\gamma\hbar B_0$$

Per un nucleo con $I = \frac{1}{2}$, m può essere $+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$, per cui i due suoi possibili livelli energetici sono:

$$E_{+1/2} = -1/2\gamma\hbar B_0 \qquad E_{-1/2} = +1/2\gamma\hbar B_0$$

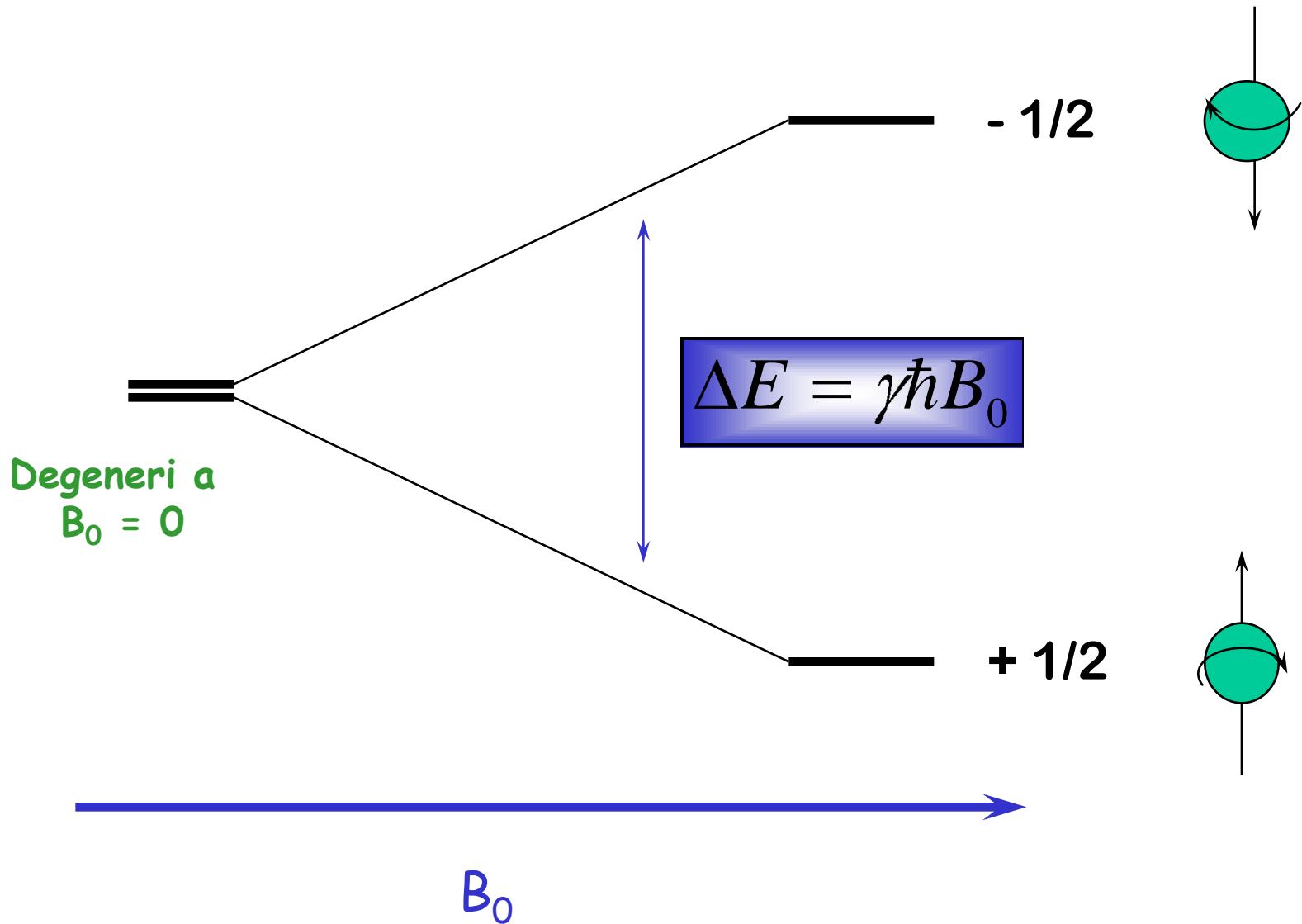
La differenza di energia tra i due livelli nucleari è:

$$\Delta E = \gamma\hbar B_0$$

la frequenza di assorbimento è:

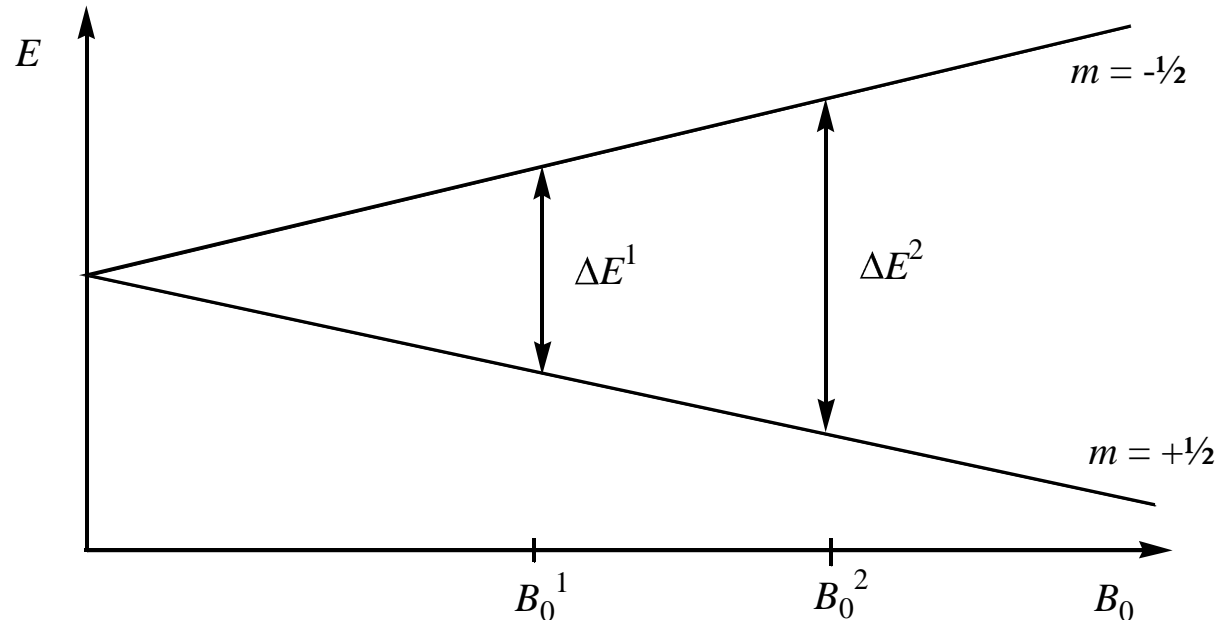
$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\gamma\hbar B_0}{h} = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

La differenza di Energia dipende da B_0 e γ



Nuclei in un campo magnetico

È importante notare che mentre nella spettroscopia UV e IR la differenza di energia tra i due stati elettronici o vibrazionali è *fissa*, e dipende solo dalla struttura della molecola, nell'NMR la differenza di energia tra gli stati nucleari è *indotta dal campo magnetico esterno*, e può quindi essere variata.

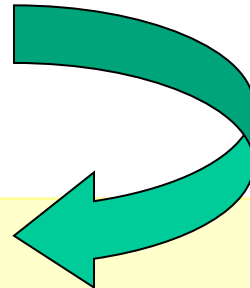


La differenza di energia ΔE tra i due stati di spin (e quindi la frequenza di assorbimento) è direttamente proporzionale alla intensità del campo magnetico esterno B_0 ed è anche proporzionale a γ .

In ogni caso la differenza di energia ΔE è molto piccola rispetto a quelle in gioco nella spettroscopia UV e IR, e di conseguenza le frequenze usate sono molto minori, dell'ordine dei MHz, e quindi nel campo delle radioonde, mentre le lunghezze d'onda sono dell'ordine dei metri (nell'IR si parla di μm , e nell'UV di nm).

La frequenza di Larmor!!!

poiché $\Delta E = h\nu$



Frequenza della radiazione che in grado di operare una transizione

$$\nu = \left(\frac{\gamma}{2\pi} \right) B_0$$

Rapporto giromagnetico γ

Campo magnetico applicato

γ è una costante per ciascun nucleo (H, C, N, etc)

La sensibilità

Principale problema della spettroscopia NMR

Distribuzione di Boltzmann

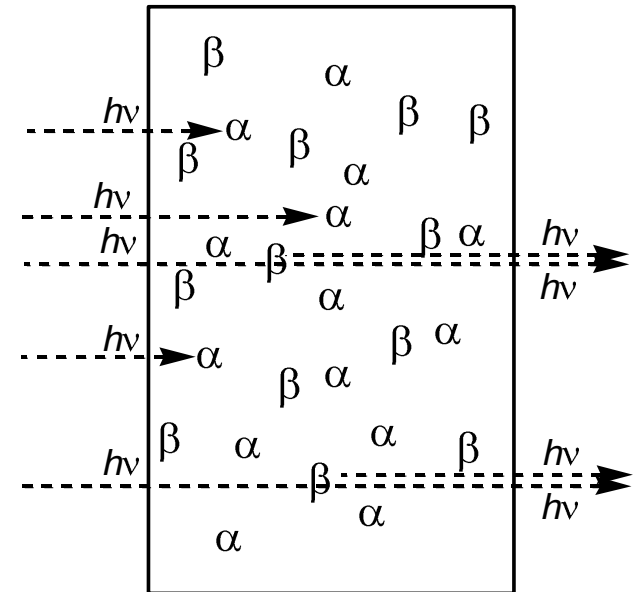
$$\Delta E \ll \ll kT$$

$$\frac{N_{\beta}}{N_{\alpha}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \cong 1 - \frac{\Delta E}{kT}$$

$$\frac{N_{\alpha} - N_{\beta}}{N_{\alpha}} \cong \frac{\gamma \hbar B_0}{kT}$$

$$\frac{N_{\beta}}{N_{\alpha}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

$$\frac{N_{\beta}}{N_{\alpha}} \cong 1 - \frac{\gamma \hbar B_0}{kT}$$



La sensibilità di un esperimento NMR aumenta all'aumentare del campo applicato; inoltre, nuclei con rapporto giromagnetico elevato sono più sensibili di nuclei con rapporto giromagnetico più basso.

Nuclei utili in chimica organica

I nuclei utilizzabili per l'NMR devono avere $I \neq 0$; in particolare sono utili i nuclei con spin $1/2$.

Tutti i nuclei con numero atomico pari e massa atomica pari hanno $I = 0$; tra questi ^{12}C ed ^{16}O .

Invece il nucleo dell'idrogeno (^1H , protone) è il nucleo più utilizzato per l'NMR, poiché ha il rapporto giromagnetico più alto di tutti i nuclei stabili, ed ha abbondanza isotopica del 100%.

Un altro nucleo utile in chimica organica è il ^{13}C . Il ^{13}C ha rapporto giromagnetico pari a circa $1/4$ di quello del protone, ed ha una abbondanza isotopica di solo l'1.1%, ma nonostante questo la spettroscopia ^{13}C NMR è molto utile perché il carbonio è l'elemento base della chimica organica.

Altri elementi utili sono ^{15}N (abbondanza isotopica solo 0.37%, ma l'abbondante ^{14}N ha $I = 1$), ^{31}P (abbondanza isotopica 100%), ^{19}F (abbondanza isotopica 100%).

| | | |
|--------------|------|-----------------------------|
| ^1H | 100% | γ_{H} elevato |
|--------------|------|-----------------------------|

| | | |
|-----------------|------|---|
| ^{13}C | 1.1% | $\gamma_{\text{C}} \approx 1/4 \gamma_{\text{H}}$ |
|-----------------|------|---|

Il chemical shift

Tutti i nuclei di un certo tipo (per esempio ^1H) sono esattamente identici, e quindi risuonano esattamente alla stessa frequenza *se sottoposti allo stesso campo magnetico*.

Però in una molecola i nuclei non sono isolati, ma sono all'interno degli atomi e quindi circondati da una nube di elettroni.

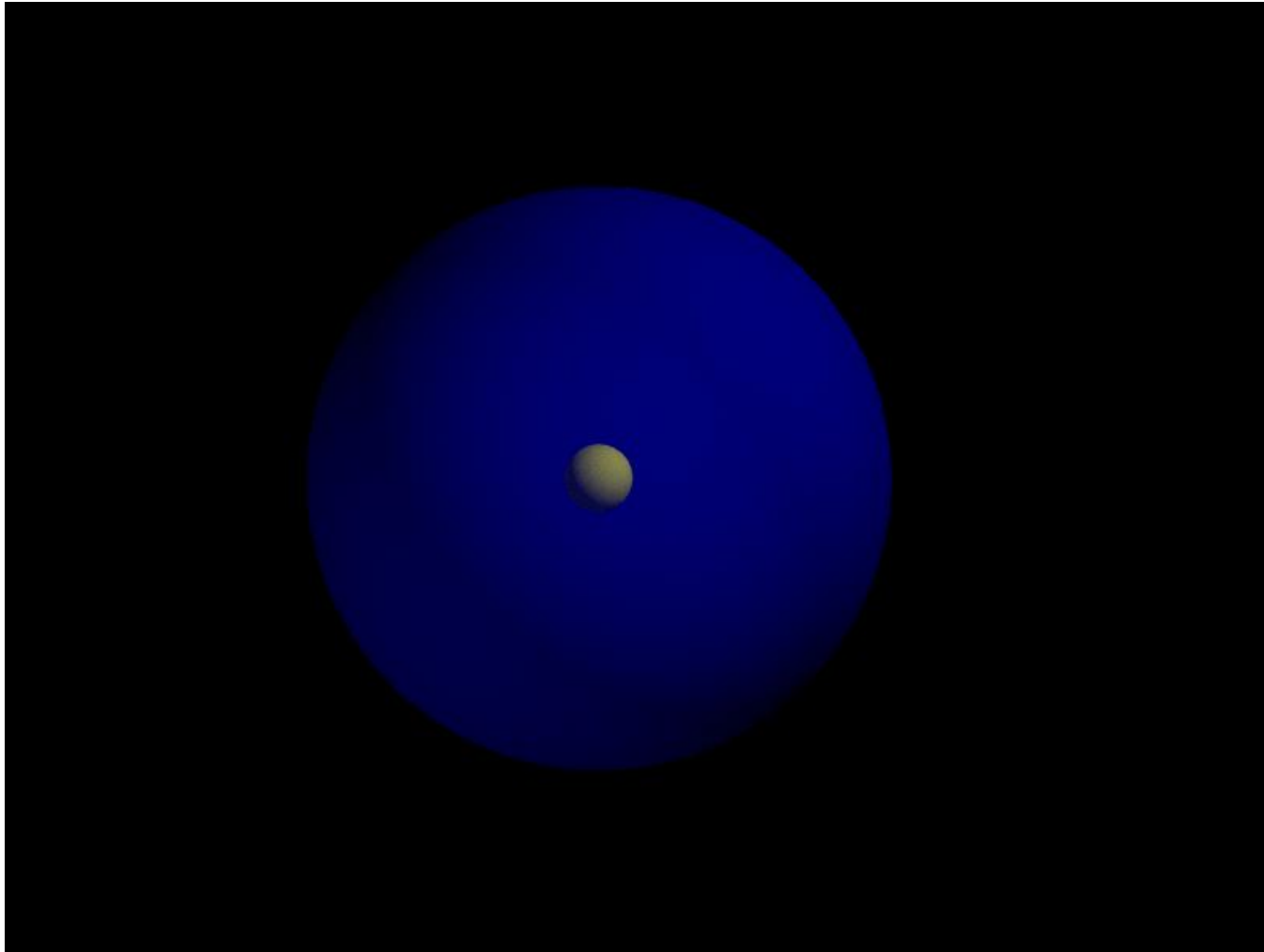
Una nube di elettroni *intorno ad un nucleo* è in grado di diminuire leggermente il campo magnetico subito dal nucleo, cioè di *schermare* il nucleo nei confronti del campo magnetico esterno.

Sono proprio gli elettroni a far sì che nuclei chimicamente differenti risuonino a frequenze leggermente diverse, poiché subiscono campi magnetici leggermente diversi.

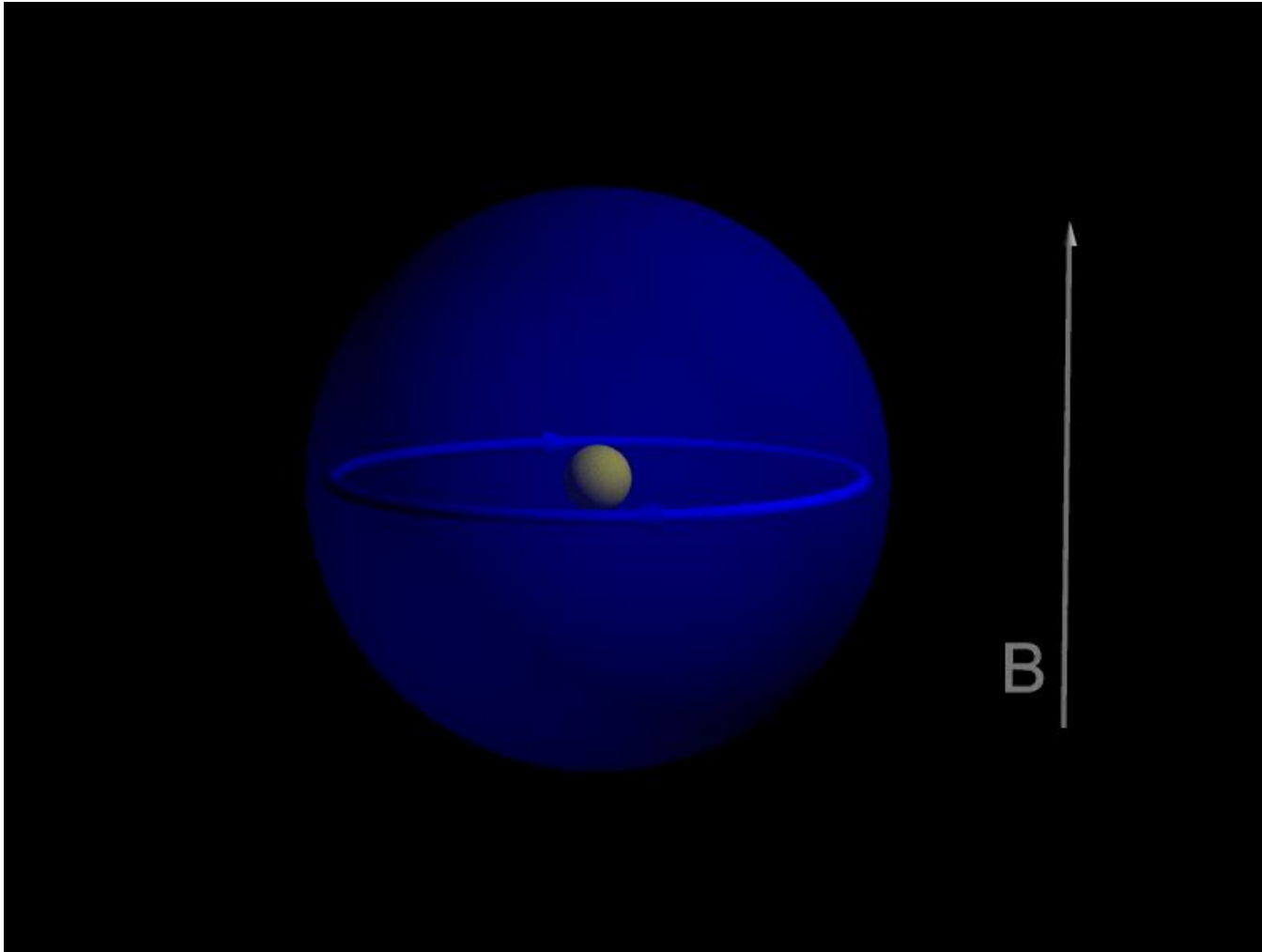
Le differenze di frequenza sono molto piccole, solo centinaia o migliaia di Hz rispetto alle centinaia di MHz della radiazione elettromagnetica, ma possono essere misurate molto accuratamente.

È possibile correlare la frequenza di risonanza dei nuclei alla distribuzione di elettroni nella molecola, e quindi alla struttura chimica.

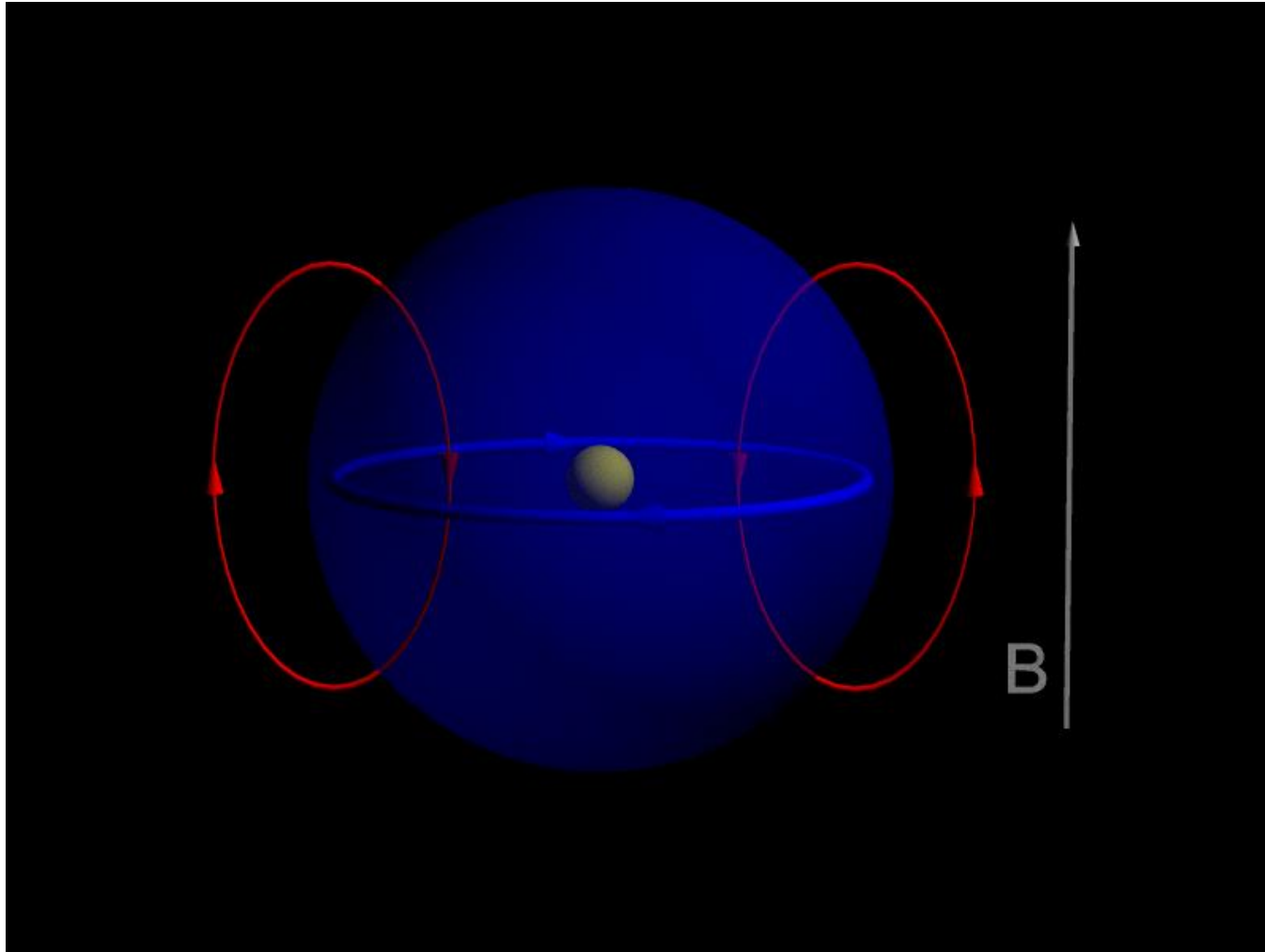
Il chemical shift



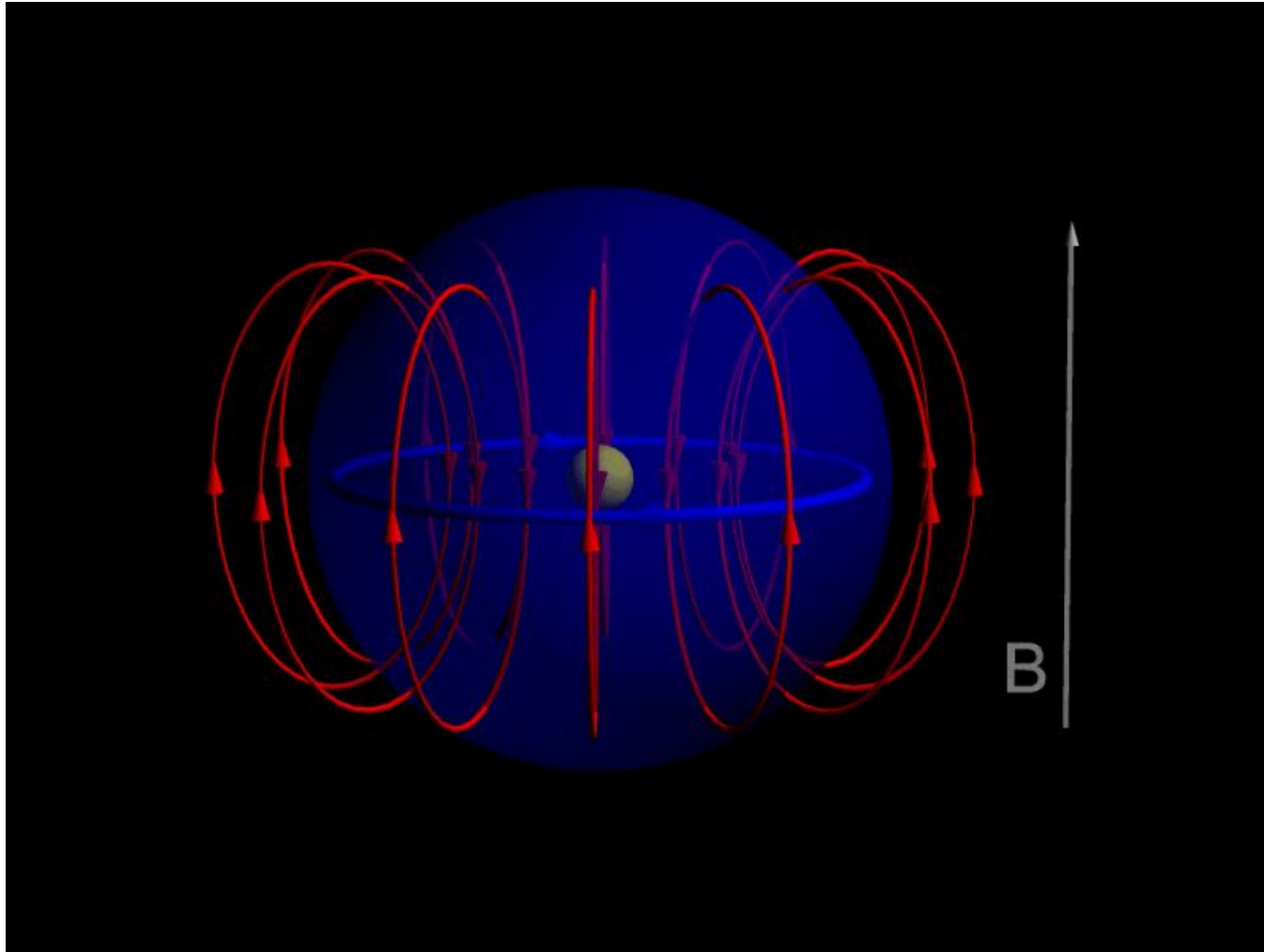
In assenza di campo magnetico, gli elettroni si muovono in maniera disordinata formando una nube elettronica intorno al nucleo.



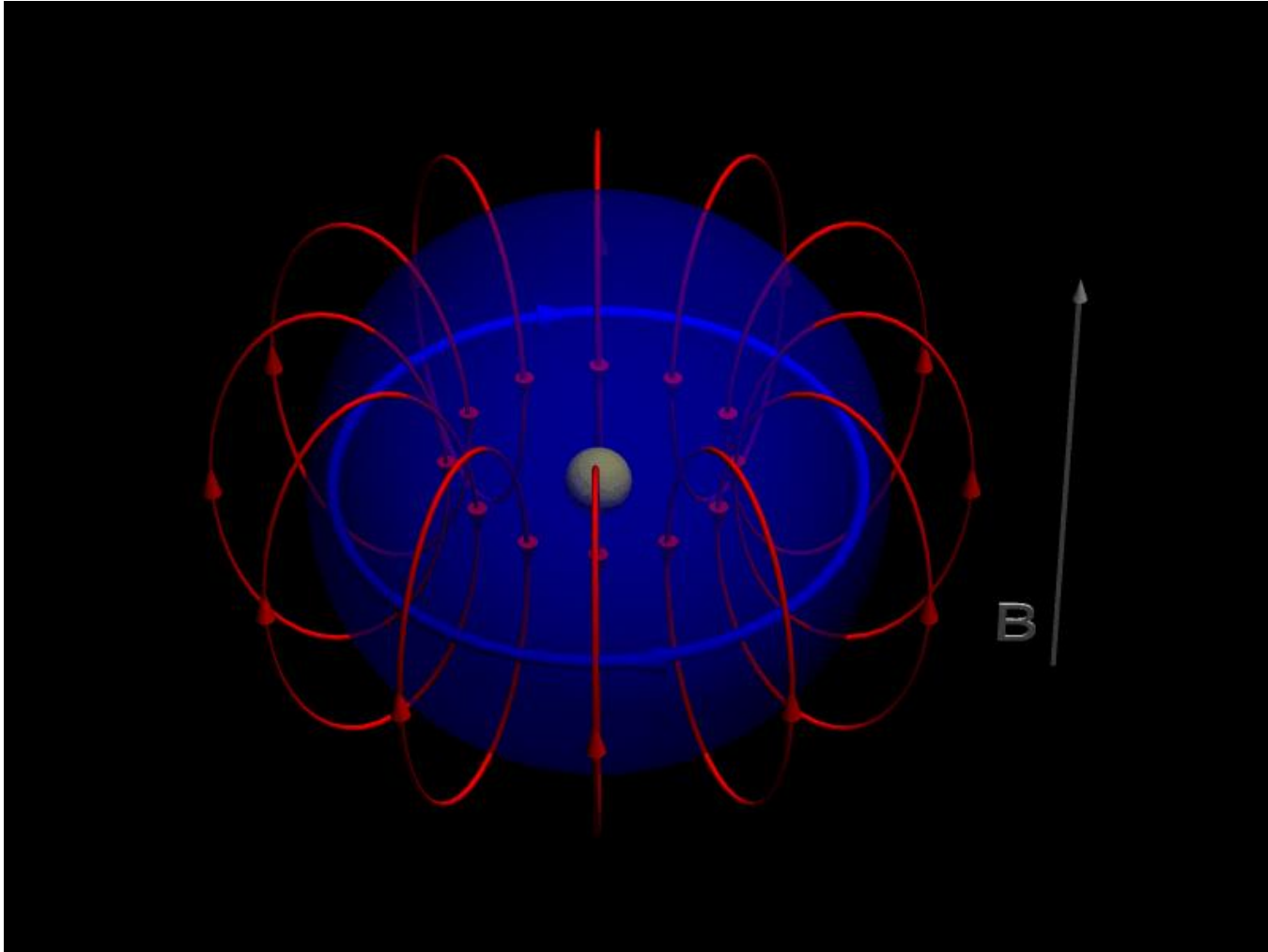
Il campo magnetico *induce* un movimento più ordinato degli elettroni, *come se* percorressero un'orbita su un piano perpendicolare al campo magnetico.



Il movimento degli elettroni produce a sua volta un campo magnetico (che è quindi *indotto* dal campo magnetico esterno). Le linee di forza di questo campo magnetico sono indicate in rosso.



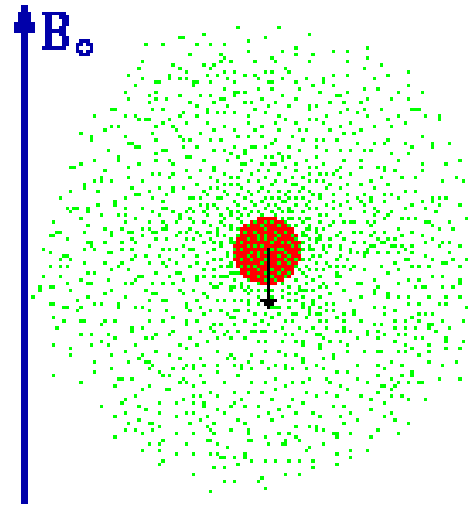
All'interno della nuvola elettronica, il campo magnetico *indotto* si oppone al campo magnetico applicato, ed il nucleo è *schermato*. Una nube di elettroni *intorno* ad un nucleo scherma il nucleo.



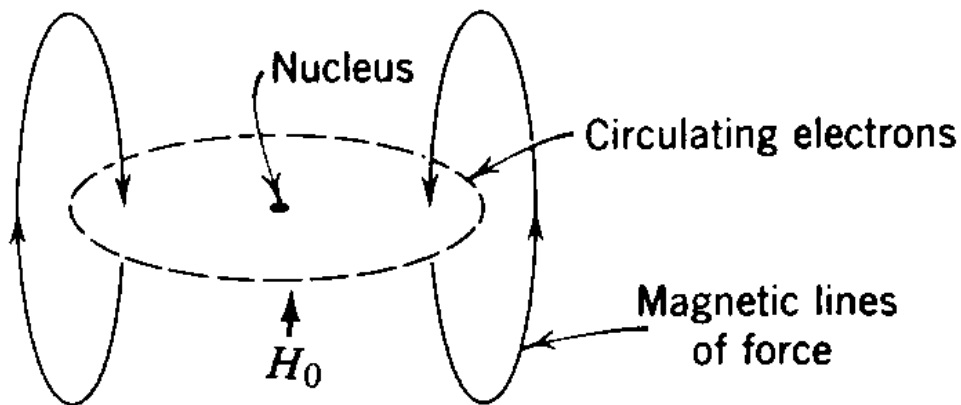
Invece, *intorno* alla nuvola elettronica il campo magnetico è nella stessa direzione del campo magnetico esterno. Un nucleo che si trovasse in questa zona sarebbe *deschermato*.

Il chemical shift

Nonostante tutti i nuclei di una certo tipo (per esempio ^1H) siano esattamente identici, essi risuonano a frequenze leggermente diverse purchè si trovino in intorni chimici differenti.



Sotto l'influenza del campo magnetico esterno gli elettroni tendono ad assumere un movimento rotatorio, e ruotando generano essi stessi un campo magnetico.



$$B = B_0 (1 - \sigma)$$

Il campo magnetico generato si oppone al campo magnetico esterno nella zona centrale dell'orbitale, mentre si somma nella sua periferia. Poiché il nucleo si trova al centro dell'atomo, esso sarà sottoposto ad un campo magnetico effettivo minore di quello applicato, è cioè *schermato* dagli elettroni.

Il chemical shift

Riassumendo, il campo magnetico esterno induce un movimento degli elettroni all'interno della nube elettronica. Questo movimento produce un campo magnetico che all'interno della nube elettronica si oppone al campo magnetico applicato, mentre intorno alla nube elettronica si somma al campo magnetico applicato.

La leggera differenza della frequenza di risonanza di nuclei in ambienti chimici diversi è chiamata *spostamento chimico* o, più spesso, in inglese *chemical shift*.

$$\nu = \left(\frac{\gamma}{2\pi} \right) \mathbf{B}$$

Gli elettroni intorno ad un nucleo schermano il nucleo
quindi

i protoni circondati da una alta densità elettronica risuonano a frequenza inferiore di protoni circondati da una bassa densità elettronica

Il chemical shift

La frequenza di risonanza dei protoni è quindi collegata alla struttura chimica della molecola. Ci sono però due problemi per utilizzare questi dati:

La frequenza di risonanza dipende dalla intensità del campo magnetico applicato. Non è quindi possibile semplicemente riportare la frequenza di risonanza di un protone in Hz. Piccole differenze nel campo magnetico dello spettrometro possono generare differenze nella frequenza di risonanza di protoni molto maggiori dei chemical shift.

Questo problema si risolve usando una sostanza di riferimento, il tetrametilsilano (TMS), e misurando le frequenze di risonanza di un protone ν come differenza rispetto alla frequenza di risonanza ν_{TMS} dei protoni del TMS (che quindi è considerata 0).

In questo modo una piccola differenza di campo magnetico modifica non solo la frequenza di risonanza del protone in esame, ma anche quella dei protoni del TMS, e la differenza rimane (più o meno) costante.

Tutti i chemical shift protonici (e ^{13}C) sono sempre riferiti al TMS; per altri nuclei ci sono altre sostanze di riferimento.

Quindi il chemical shift è (per ora):

$$\nu - \nu_{\text{TMS}}$$

Il chemical shift

L'altro problema è che gli stessi **chemical shift** *sono generati da campi magnetici indotti*, e quindi **sono proporzionali al campo magnetico** applicato.

Questo rende non paragonabili i dati ottenuti su due spettrometri diversi, anche se il campo magnetico è quasi uguale.

Quindi se in uno spettrometro a 100 MHz un protone risuona a frequenza maggiore di 260 Hz rispetto al TMS, a 200 MHz lo stesso protone risuonerà a frequenza maggiore di 520 Hz rispetto al TMS.

Quindi nemmeno la grandezza $(\nu - \nu_{TMS})$ è indipendente dalle condizioni della misura, perché è direttamente proporzionale al campo magnetico applicato.

Se però dividiamo questa grandezza per la frequenza di risonanza (anch'essa direttamente proporzionale al campo magnetico applicato) otteniamo una grandezza finalmente indipendente dalle condizioni sperimentali. È questa la scala dei δ , che è definita così:

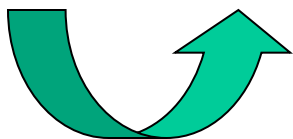
$$\delta = \frac{\nu - \nu_{TMS}}{\nu} \cdot 10^6$$

Il fattore 10^6 è necessario perché i chemical shift sono molto piccoli rispetto alle frequenze di risonanza.

Usando i numeri visti sopra, il chemical shift sarebbe δ 2.6 in entrambi i casi.

Misura del chemical shift

Dipende dal campo



$$\delta = \frac{\nu - \nu_{TMS}}{\nu} \cdot 10^6$$

$$\delta = \frac{100 \text{ Hz}}{60 \text{ MHz}} \cdot 10^6 = \frac{500 \text{ Hz}}{300 \text{ MHz}} \cdot 10^6 = 1.66 \text{ ppm}$$

Indipendente dalle condizioni sperimentali

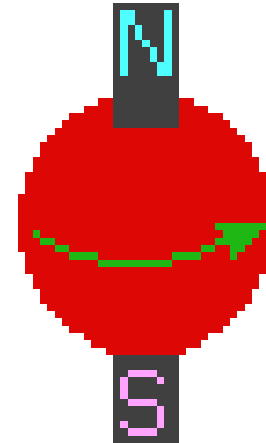


Perché il TMS?

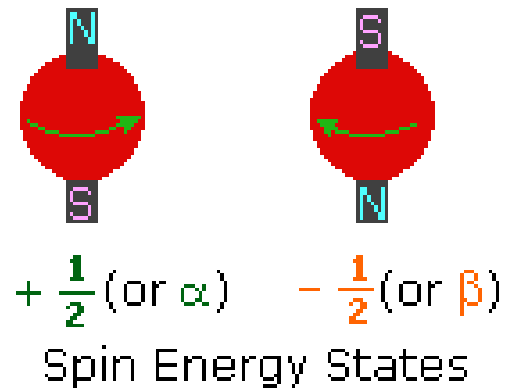
- dodici protoni equivalenti e molto schermati
- solubile nella maggior parte dei solventi organici
- facilmente allontanabile

Riassumendo

- Alcuni nuclei sono dotati di spin (I diverso da zero)
- Il momento magnetico μ è proporzionale allo spin



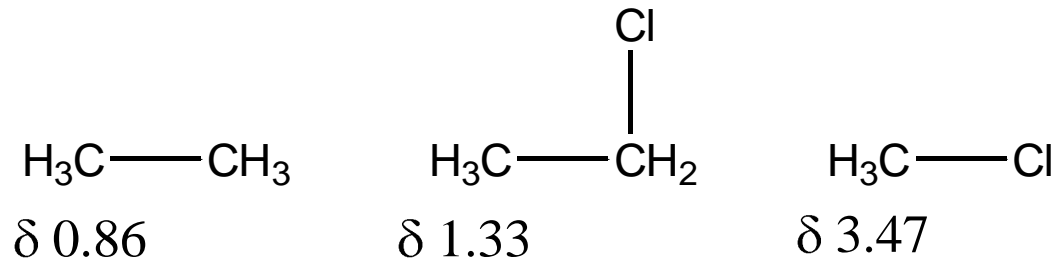
- In presenza di B_0 le due possibili orientazioni non sono degeneri
- La ΔE che si genera **non è uguale** per tutti i protoni di una molecola organica ma dipende dalla **loro situazione elettronica locale**



Chemical shift protonico

La maggior parte dei protoni di una molecola organica risuonano in un intervallo di 10 ppm, tra δ 0 e δ 10.

Il principale fattore che determina il chemical shift di un protone è la densità elettronica del relativo idrogeno: atomi elettronegativi legati nelle vicinanze dell'idrogeno riducono la sua densità elettronica, e quindi l'effetto schermante degli elettroni, per cui il chemical shift aumenta.

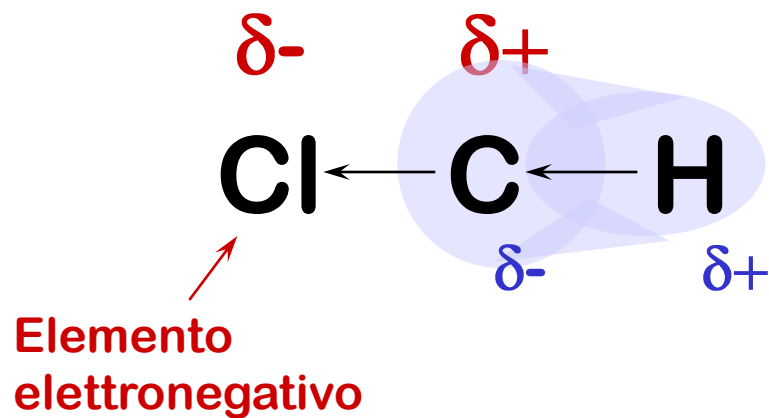


I protoni olefinici (legati a carboni sp^2) hanno chemical shift molto più alto dei protoni legati a carboni sp^3 , con valori tipici di δ 5-6. Questo perché i C ibridati sp^2 sono più elettronegativi dei C ibridati sp^3 , ma non solo.

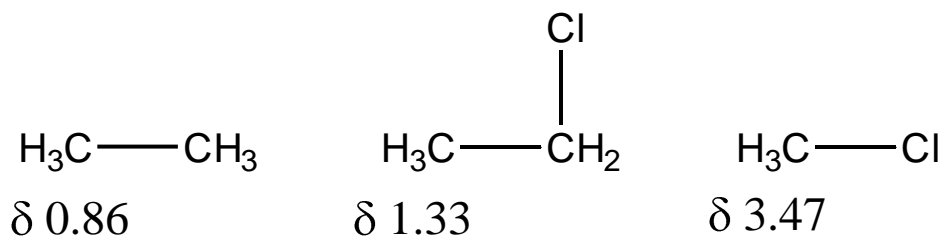
Infatti i protoni degli alchini (legati a C ibridati sp) risuonano a δ 2-3.

Ci sono quindi altri fattori che influenzano il chemical shift: gli effetti schermanti e deschermanti di altre nuvole elettroniche oltre a quella intorno al protone.

Il chemical shift protonico



Il principale fattore che determina il chemical shift di un protone è la densità elettronica del relativo idrogeno.



| Composto CH_3X | CH_3F | CH_3OH | CH_3Cl | CH_3Br | CH_3I | CH_4 | $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ |
|--------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|---------------|----------------------------|
| Elemento X | F | O | Cl | Br | I | H | Si |
| Elettronegatività of X | 4.0 | 3.5 | 3.1 | 2.8 | 2.5 | 2.1 | 1.8 |
| Chemical shift δ | 4.26 | 3.40 | 3.05 | 2.68 | 2.16 | 0.23 | 0 |

Più deschermati

← TMS

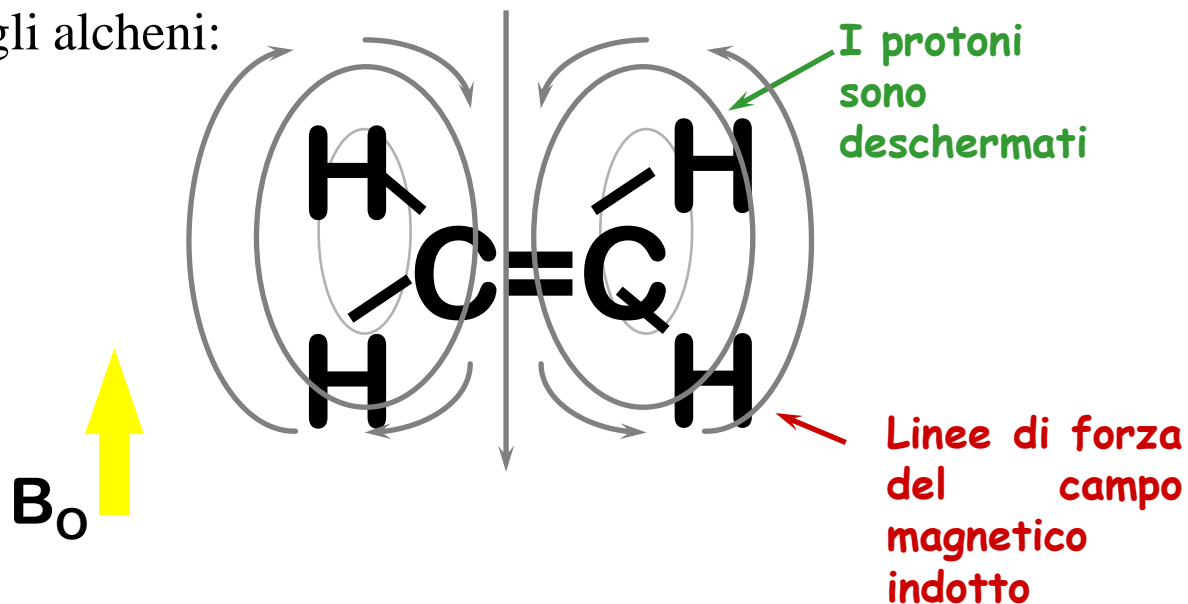
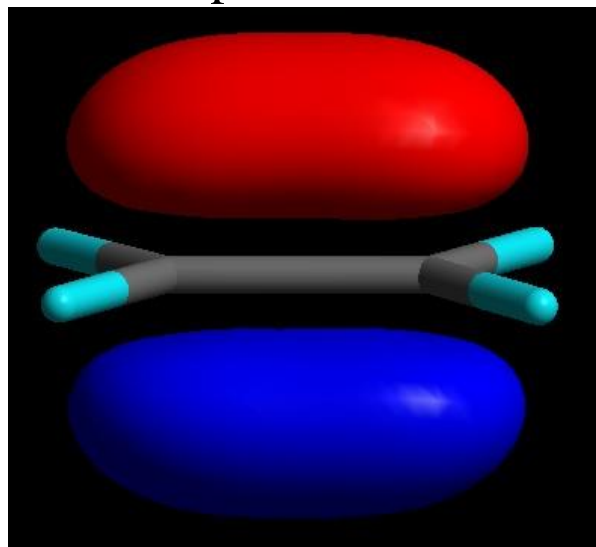
Il potere deschermante aumenta con l'elettronegatività di X

Effetti anisotropi sul chemical shift

La densità elettronica *intorno* all'idrogeno ha più o meno simmetria sferica, ed il protone al suo interno è schermato qualunque sia la orientazione della molecola rispetto al campo magnetico esterno.

Tuttavia nubi elettroniche di altro tipo (tipicamente quelle dovute agli elettroni π , più mobili) possono anche deschermare il protone, se la molecola è orientata opportunamente rispetto al campo magnetico.

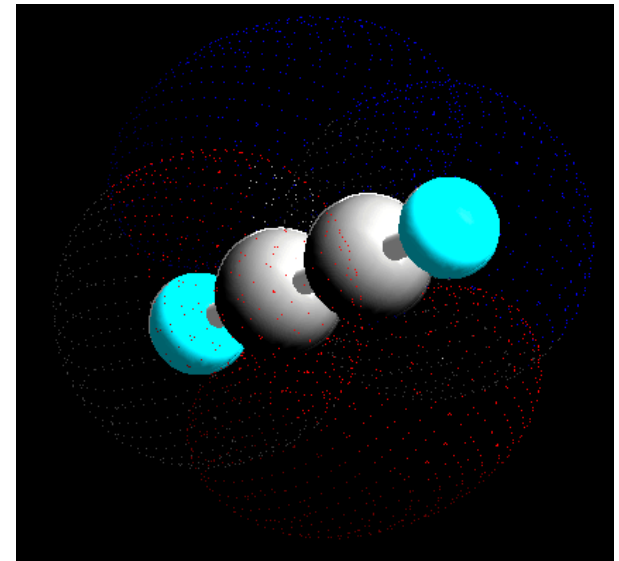
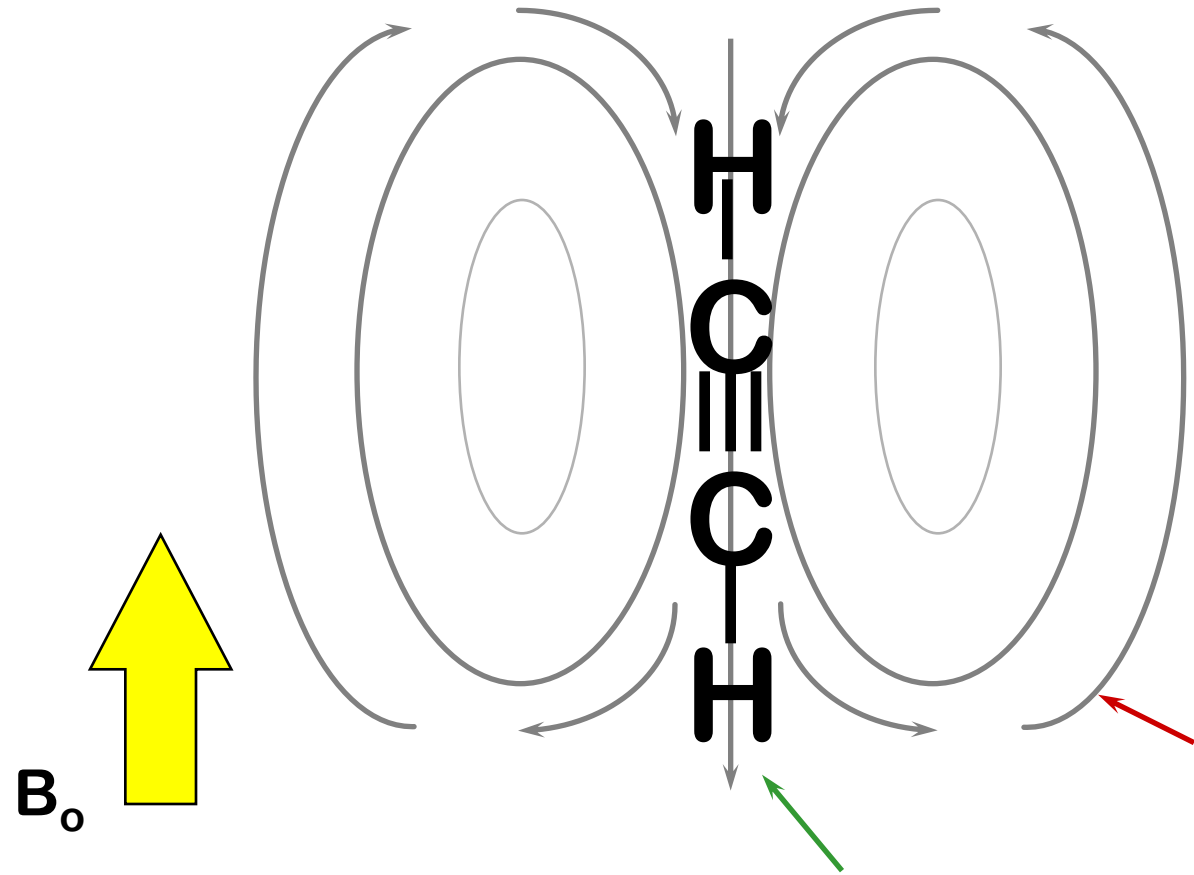
Un esempio è l'orbitale π degli alcheni:



In questo caso, se il piano dell'alchene è perpendicolare alla direzione del campo magnetico, gli elettroni possono muoversi efficacemente rimanendo nell'orbitale, ed i protoni olefinici risultano deschermati, come si vede nella figura a destra. Perciò i protoni olefinici sono più deschermati di quanto dovrebbero essere sulla base dei soli effetti di elettronegatività.

Alchini

Densità elettronica a simmetria cilindrica intorno all'asse del legame $C\equiv C$. Come si può vedere i protoni si trovano in una zona in cui il campo magnetico generato dagli elettroni in movimento si oppone al campo magnetico esterno, per cui risultano schermati.

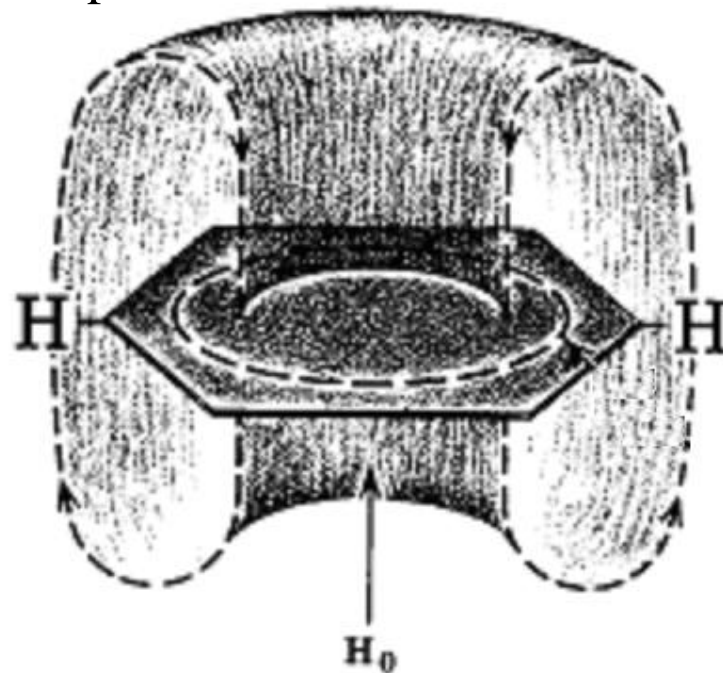
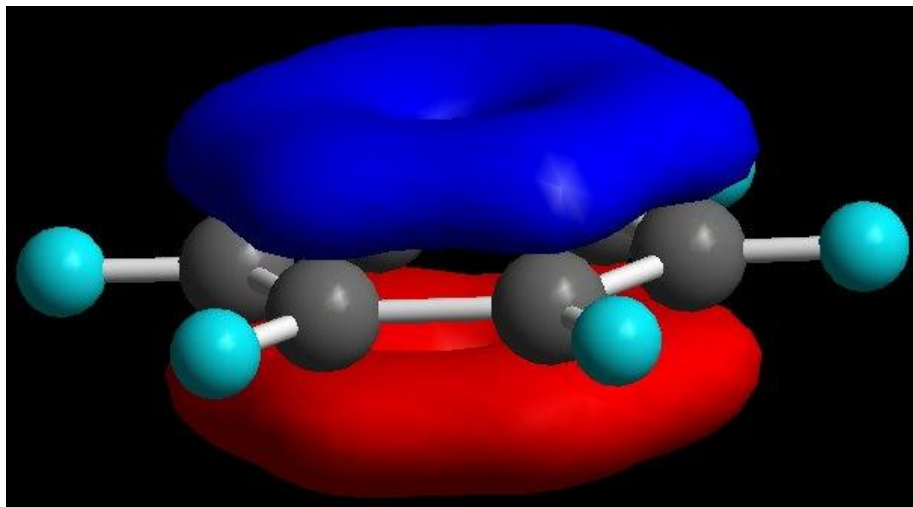


Linee di forza del campo magnetico indotto

I protoni sono schermati

Effetti anisotropi sul chemical shift

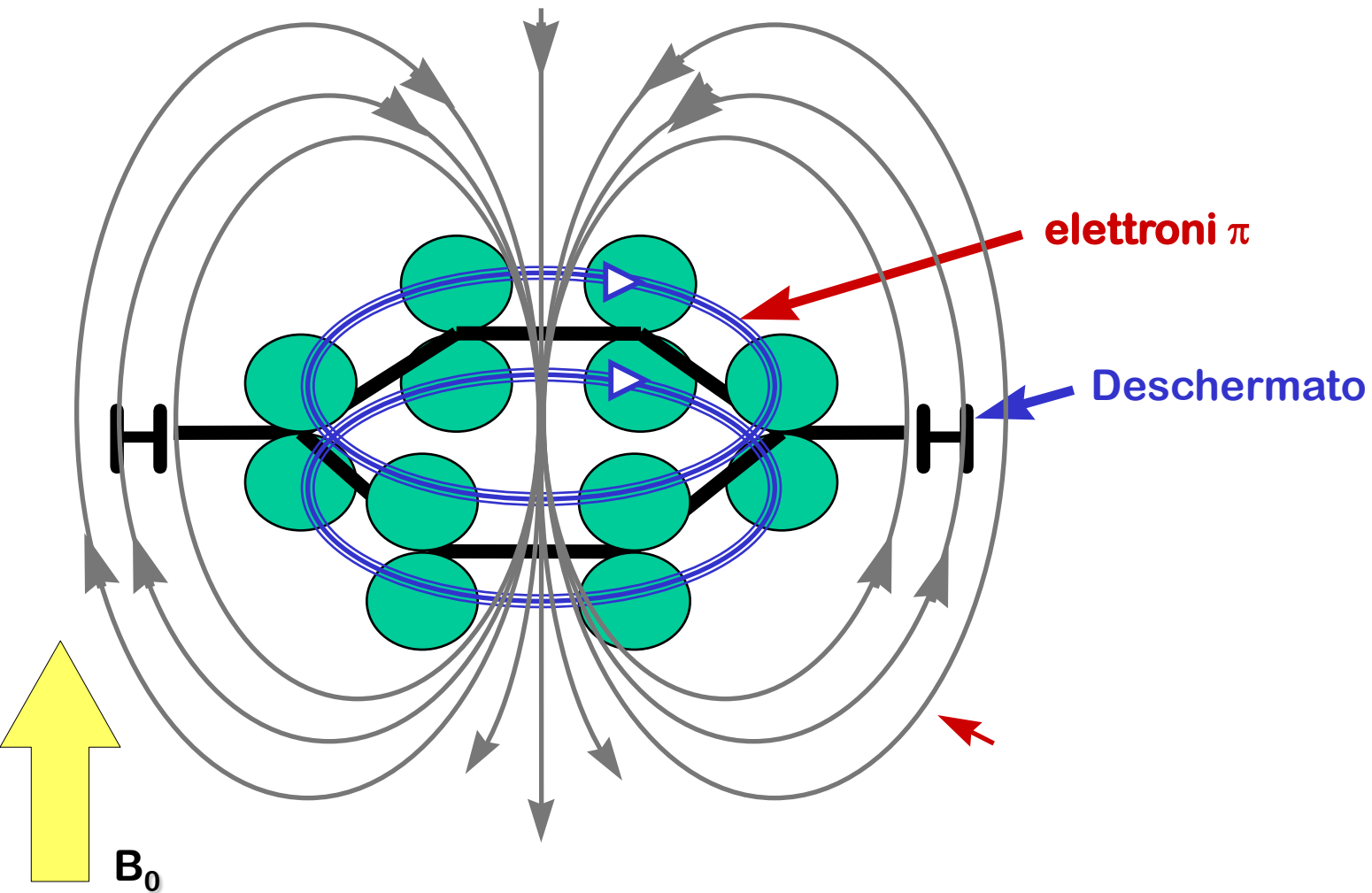
Quando il benzene è perpendicolare al campo magnetico, i 6 elettroni π delocalizzati possono generare una intensa corrente elettronica (corrente d'anello), che ha un forte effetto deschermante sui protoni aromatici

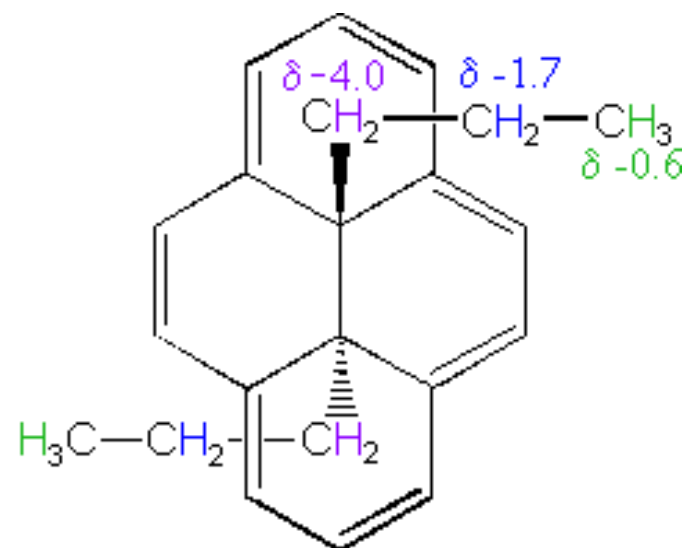
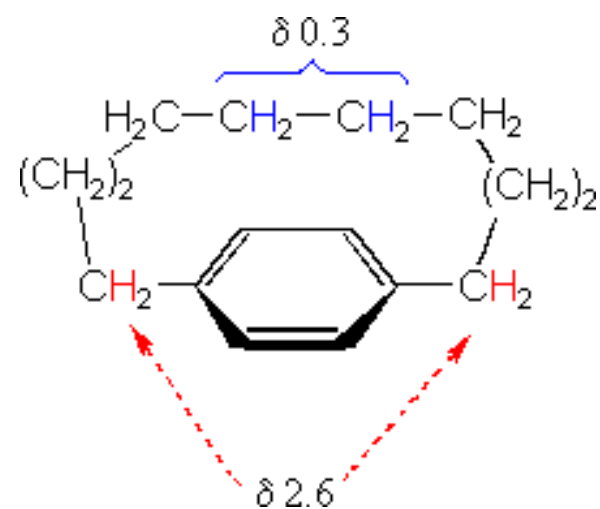
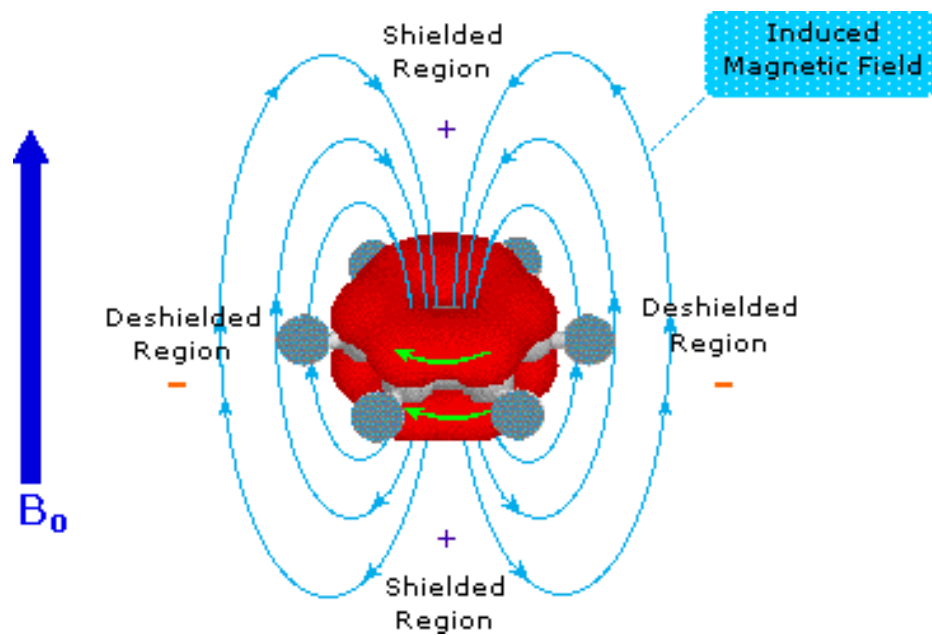


Infatti i protoni aromatici risuonano circa 2 ppm al di sopra dei normali alcheni, e la presenza di protoni particolarmente deschermati, e quindi di corrente di anello, è una delle migliori prove sperimentali dell'aromaticità.

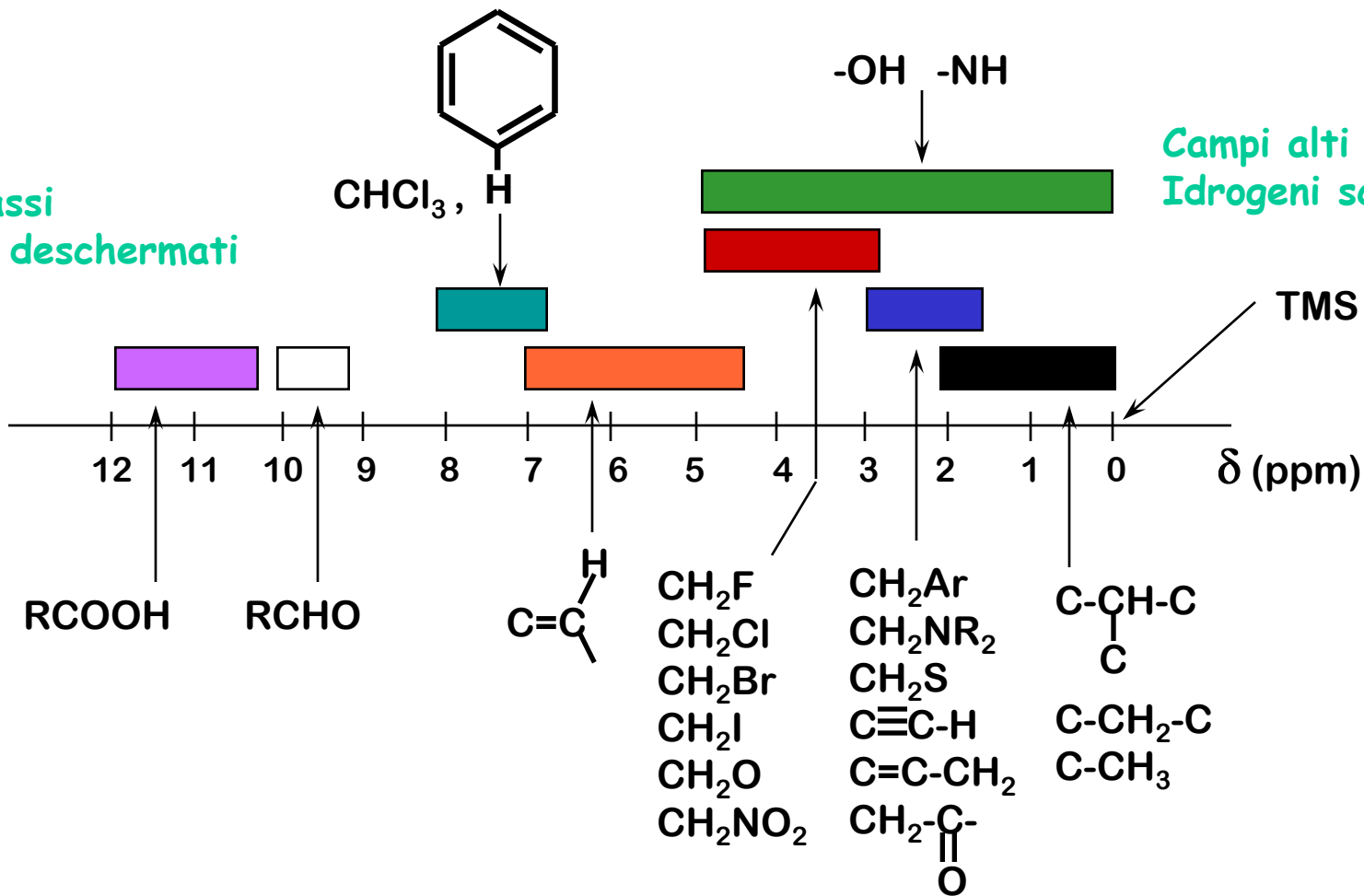
Naturalmente il benzene non è sempre perpendicolare al campo magnetico; quando è parallelo, i protoni possono anche essere schermati dagli elettroni π , ma l'effetto è molto piccolo, perché per avere corrente elettronica gli elettroni devono attraversare il piano nodale; quando il benzene è perpendicolare, come abbiamo detto, l'effetto deschermante è molto grande. In media, quindi, i protoni vengono sicuramente deschermati.

Corrente di anello nel benzene





Campi bassi
Idrogeni deschermati



Campi alti
Idrogeni schermati

CHEMICAL SHIFTS (ppm)

$R-CH_3$ 0.7 - 1.3

$R-CH_2-R$ 1.2 - 1.4

R_3CH 1.4 - 1.7

$R-\overset{|}{\underset{|}{C}}=\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$ 1.6 - 2.6

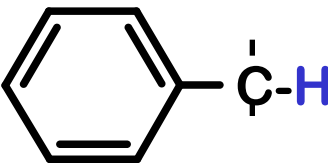
$R-\overset{O}{\parallel}{C}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$ 2.1 - 2.4

$RO-\overset{O}{\parallel}{C}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$ 2.1 - 2.5

$HO-\overset{O}{\parallel}{C}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$ 2.1 - 2.5

$N\equiv C-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$ 2.1 - 3.0

$R-C\equiv C-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$ 2.1 - 3.0

 2.3 - 2.7

$R-C\equiv C-H$ 1.7 - 2.7

$R-N-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$ 2.2 - 2.9

$R-S-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$ 2.0 - 3.0

$I-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$ 2.0 - 4.0

$Br-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$ 2.7 - 4.1

$Cl-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$ 3.1 - 4.1

$RO-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$ 3.2 - 3.8

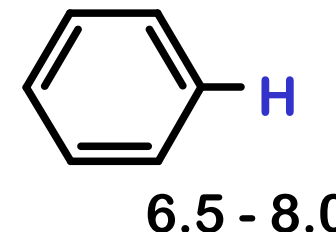
$HO-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$ 3.2 - 3.8

$R-\overset{O}{\parallel}{C}-O-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$ 3.5 - 4.8

$O_2N-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$ 4.1 - 4.3

$F-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$ 4.2 - 4.8

$R-\overset{|}{\underset{|}{C}}=\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$
4.5 - 6.5

 6.5 - 8.0

$R-\overset{O}{\parallel}{C}-\overset{|}{\underset{|}{N}}-H$
5.0 - 9.0

$R-\overset{O}{\parallel}{C}-H$
9.0 - 10.0

$R-\overset{O}{\parallel}{C}-O-H$
11.0 - 12.0

$R-\overset{|}{\underset{|}{N}}-H$ 0.5 - 4.0

$Ar-\overset{|}{\underset{|}{N}}-H$ 3.0 - 5.0

$R-S-H$ 1.0 - 4.0

$R-O-H$ 0.5 - 5.0

$Ar-O-H$ 4.0 - 7.0

$R-S-H$ 1.0 - 4.0

Chemical shift protonici tipici

Protoni su carboni sp^3

| | |
|---|---------------|
| Un metile senza particolari sostituenti risuona a | δ 0.8 |
| un metilene a | δ 1.25 |
| un metino a | δ 1.50 |

Il chemical shift può variare per:

Sostituenti elettronegativi in β : +0.3

C=C in α : +0.8

C=O in α : +1.0

Anello aromatico in α : +1.3

Ossigeno o alogeni in α : (alcoli, eteri, eteri aromatici,
esteri, esteri aromatici) +2-4

Metilene legati a due gruppi subiscono aumenti più o meno additivi:

p.e. il metilene dell'acido malonico risuona a δ 3.4

Chemical shift protonici tipici

Protoni su carboni sp^2

Alcheni (non coniugati, coniugati, coniugati a CO) δ 4.5-6.5 (tipico δ 5.3)

Composti aromatici: δ 6.5-8.5 (tipico δ 7.3)

Aldeidi: δ 9.5

Effetti di donazione o attrazione elettronica per risonanza possono far variare questi valori in maniera abbastanza prevedibile.

Protoni su carboni sp :

Alchini terminali: δ 1.7-2.7

Protoni su eteroatomi:

Chemical shift variabili con concentrazione, solvente e temperatura per la formazione di legami idrogeno. I segnali sono quindi poco diagnostici, anche se il protone del COOH appare abbastanza costantemente intorno a δ 10.5 (perché si forma la specie dimerica molto stabile)

I segnali sono spesso larghi e non mostrano accoppiamento con protoni vicini (protoni scambiabili).

I segnali spariscono se si aggiunge D_2O (scambio con deuterio).

NON DOBBIAMO RICORDARE TUTTI I VALORI A MEMORIA !!!!

| | | | | | | | |
|---------------|----------------|---------------|-----------------|---|--|------------------|---|
| acidi COOH | aldeidi CHO | benzene CH | alcheni =C-H | C-H dove C è legato ad un atomo elettronegativo X-C-H | CH vicino a un legame π X=C-C-H | alifatico C-H | |
| 10 | 9 | 7 | 6 | 4 | 3 | 2 | 0 |

Molti spettri possono essere interpretati riferendoci a questo schema