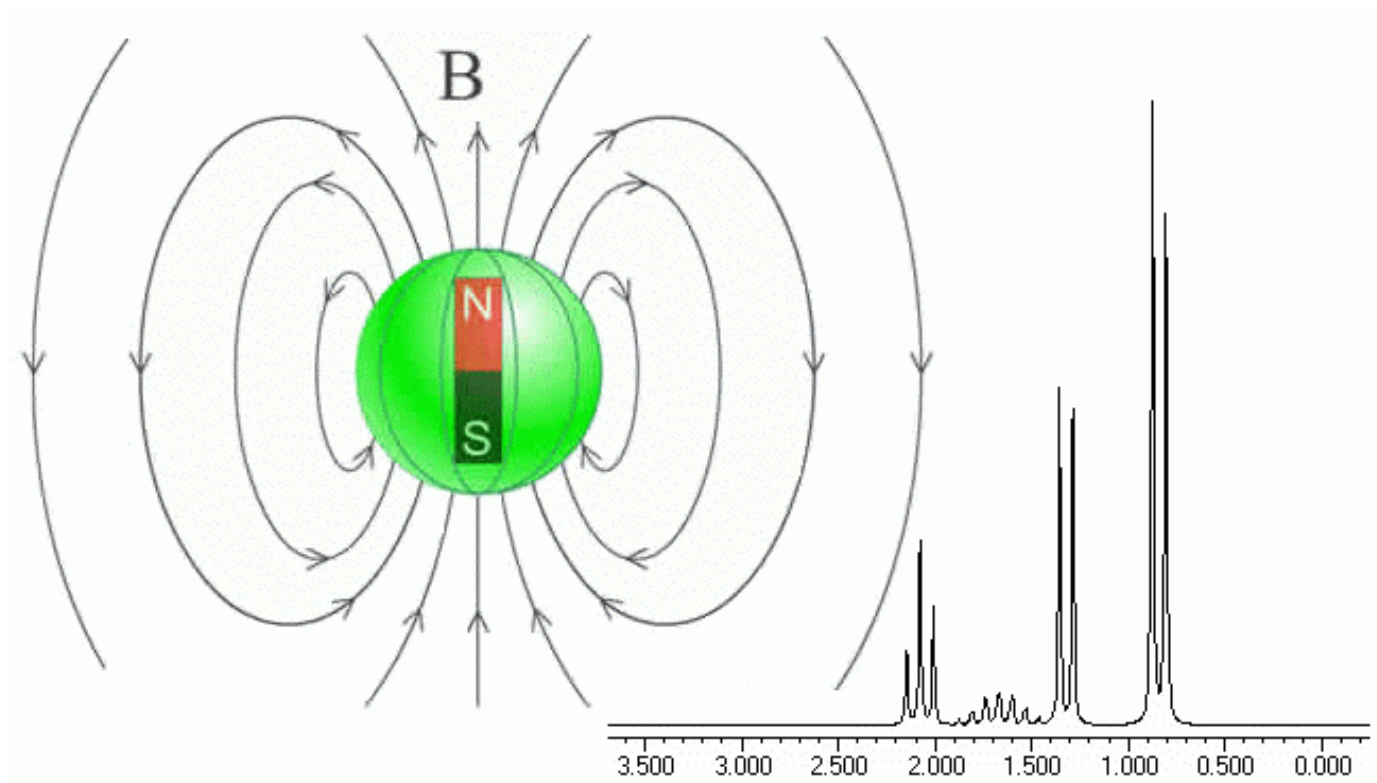


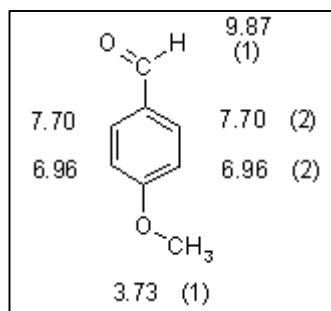
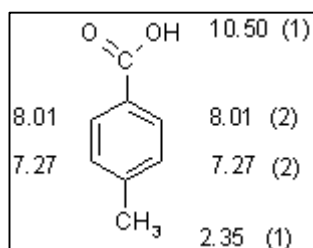
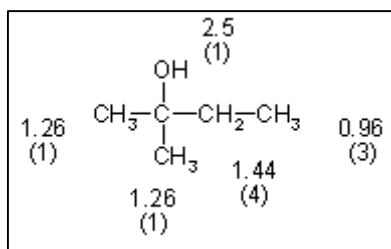
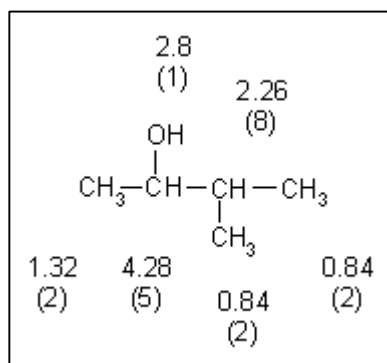
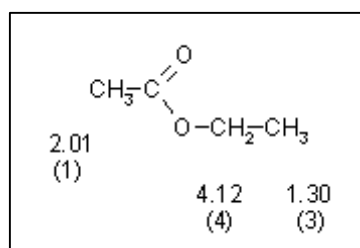
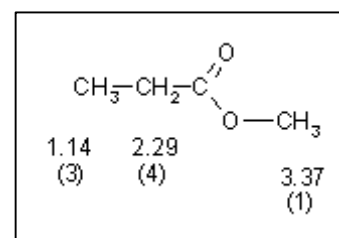
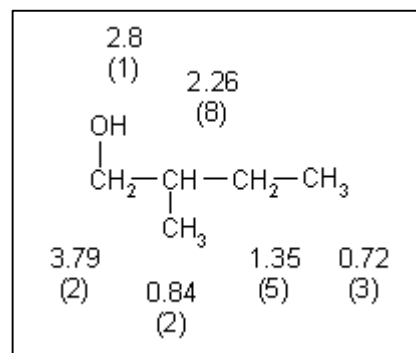
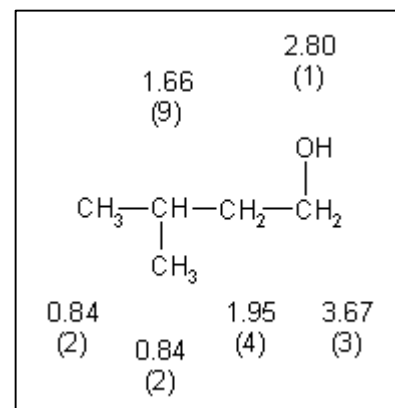
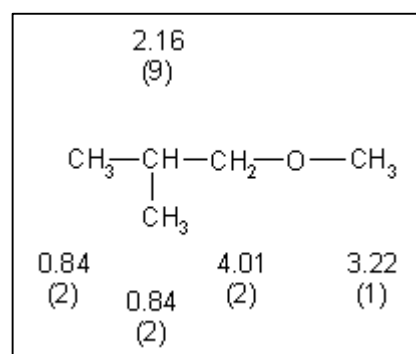
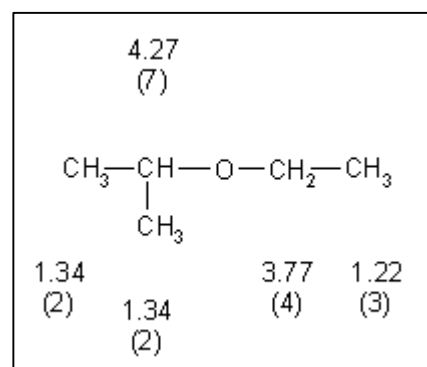
Mauro Tonellato

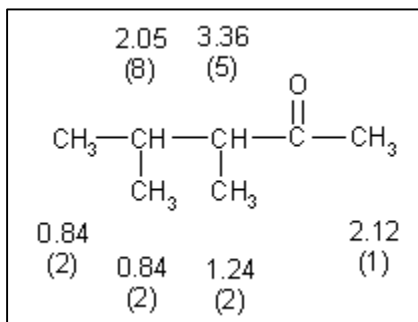
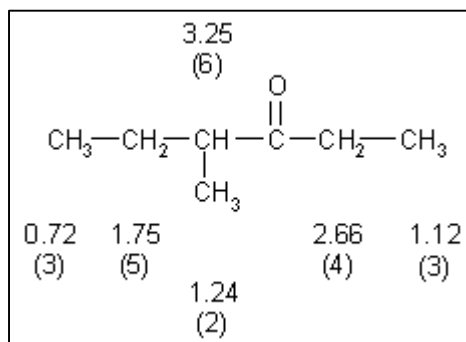
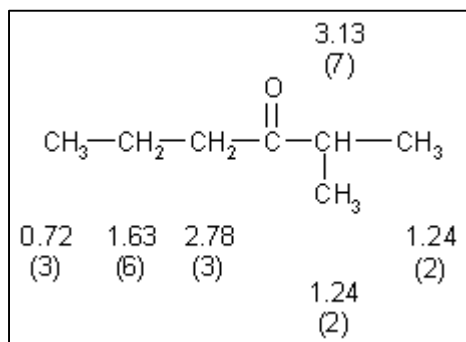
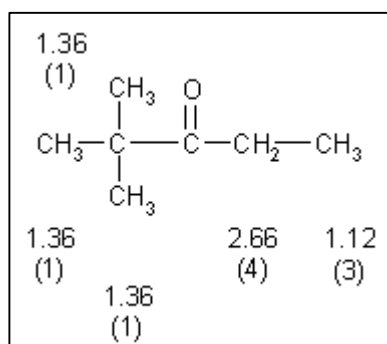
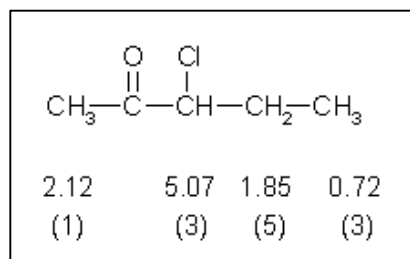
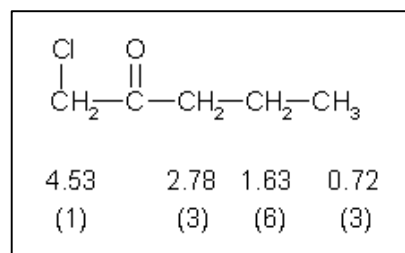
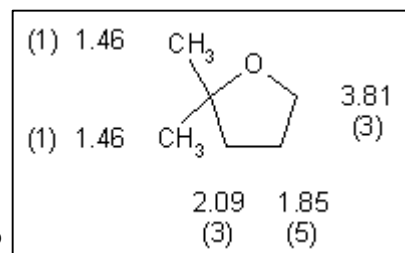
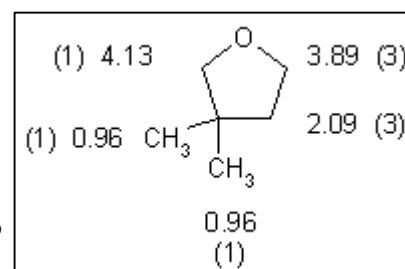
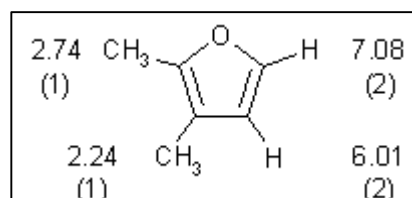
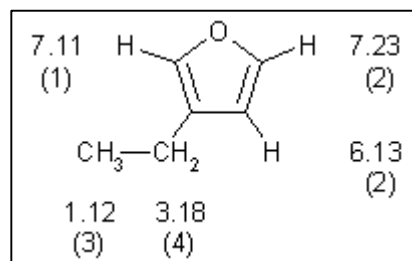
SOLUZIONI DEI
PROBLEMI DI

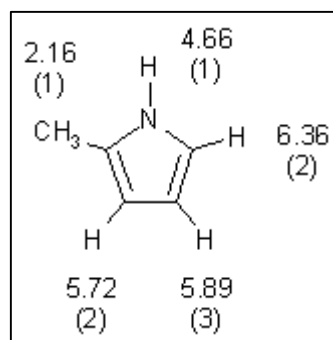
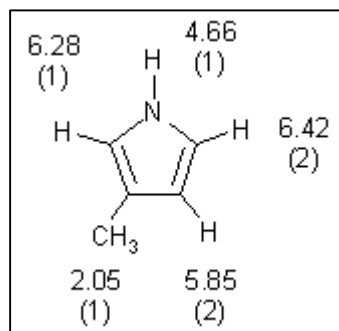
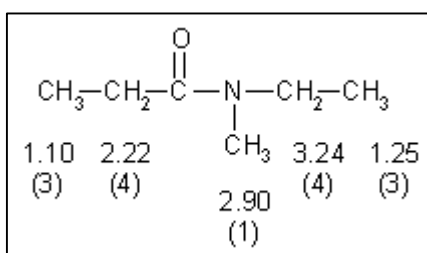
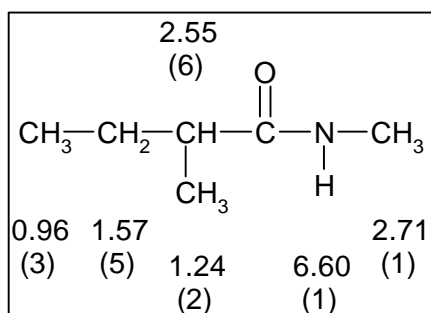
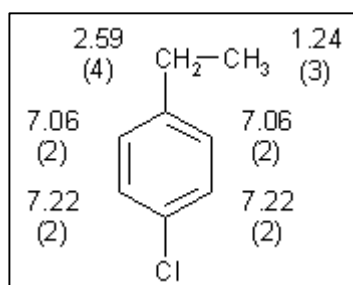
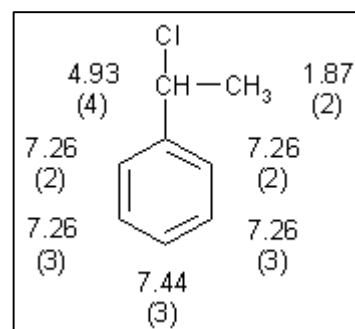
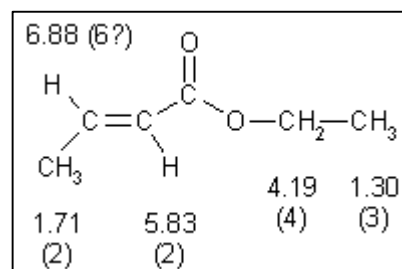
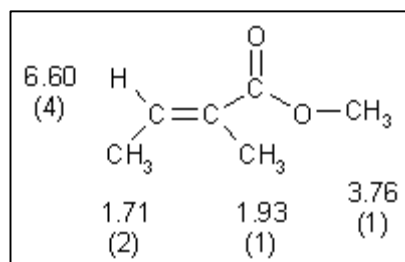
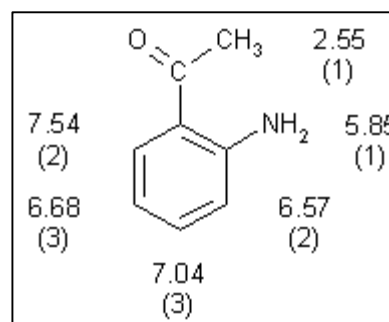
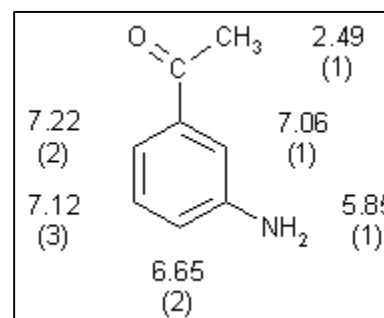
SPETTROSCOPIA ^1H -NMR

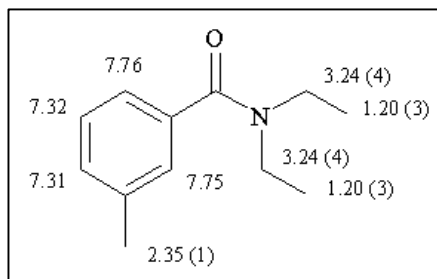
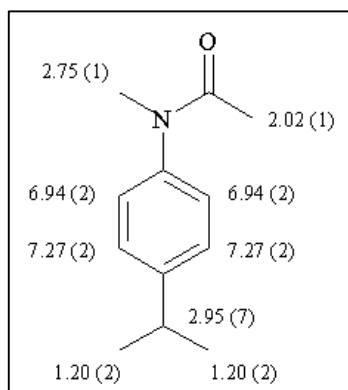
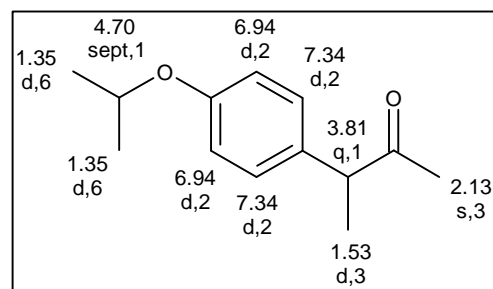
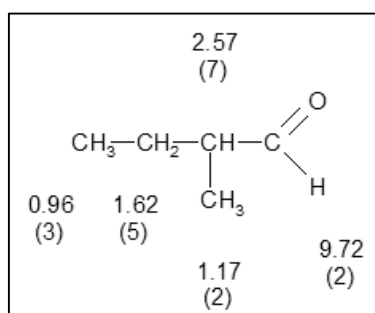
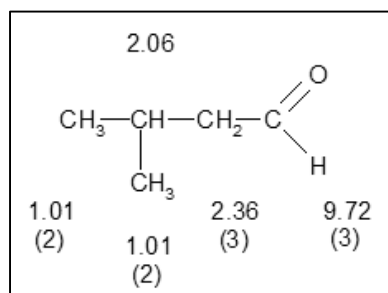
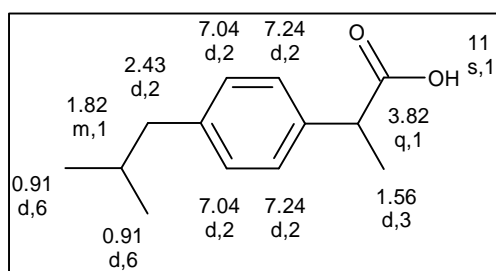


www.PianetaChimica.it

P. 1**C₈H₈O₂****4-metossibenzaldeide****P. 2****C₈H₈O₂****Acido 4-metilbenzoico****P. 3****C₅H₁₂O****2-metil-2-butanolo****P. 4****C₅H₁₂O****3-metil-2-butanolo****P. 5****C₄H₈O₂****Etil acetato****P. 6****C₄H₈O₂****Metil propanoato****P. 7****C₅H₁₂O****2-metil-1-butanolo****P. 8****C₅H₁₂O****3-metil-1-butanolo****P. 9****C₅H₁₂O****Isobutil metil etere****P. 10****C₅H₁₂O****Isopropil etil etere**

P. 11**C₇H₁₄O****3,4-dimetil-
2-pentanone****P. 12****C₇H₁₄O****4-metil-
3-esanone****P. 13****C₇H₁₄O****2-metil-
3-esanone****P. 14****C₇H₁₄O****2-2-dimetil-
3-pentanone****P. 15****C₅H₉ClO****3-cloro-
2-pentanone****P. 16****C₅H₉ClO****1-cloro-
2-pentanone****P. 17****C₆H₁₂O****2,2-dimetil
tetraidrofurano****P. 18****C₆H₁₂O****3,3-dimetil
tetraidrofurano****P. 19****C₆H₈O****2,3-dimetil
furano****P. 20****C₆H₈O****3-etilfurano**

P. 21**C₅H₇N****2-metilpirrolo****P. 22****C₅H₇N****3-metilpirrolo****P. 23****C₆H₁₃NO****N-etil-N-metilpropanamide****P. 24****C₆H₁₃NO****N,2-dimetilbutanamide****P. 25****C₈H₉Cl****1-cloro-4-etilbenzene****P. 26****C₈H₉Cl****(1-cloroetil)benzene****P. 27****C₆H₁₀O₂****etil 2-butenato****P. 28****C₆H₁₀O₂****metil 2-metil-2-butenato****P. 29****C₈H₉NO****2-amminoacetofenone****P. 30****C₈H₉NO****3-amminoacetofenone**

P. 31**C₁₂H₁₇NO****N,N-diethyl-3-metilbenzamide
(autan)****P. 32****C₁₂H₁₇NO****N-(4-isopropilfenil)-
N-metilacetamide****P. 36****C₁₃H₁₈O₂****3-(4-isopropilossifenil)-butan-2-one****P. 33****C₅H₁₀O****2-metilbutanale****P. 34****C₅H₁₀O****3-metilbutanale****P. 35****C₁₃H₁₈O₂****acido 2-(4-isobutilfenil)-propanoico
(ibuprofen)**

PROBLEMA NMR n. 1 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta $C_8H_8O_2$ deduciamo che la molecola ha **5 insaturazioni**, infatti se fosse satura avrebbe formula bruta C_8H_{18} , mancano quindi 10 idrogeni, **5 coppie** (gli ossigeni hanno valenza due e non alterano il numero degli idrogeni).

Dall'analisi dello spettro IR sappiamo che la molecola possiede un **carbonile**.

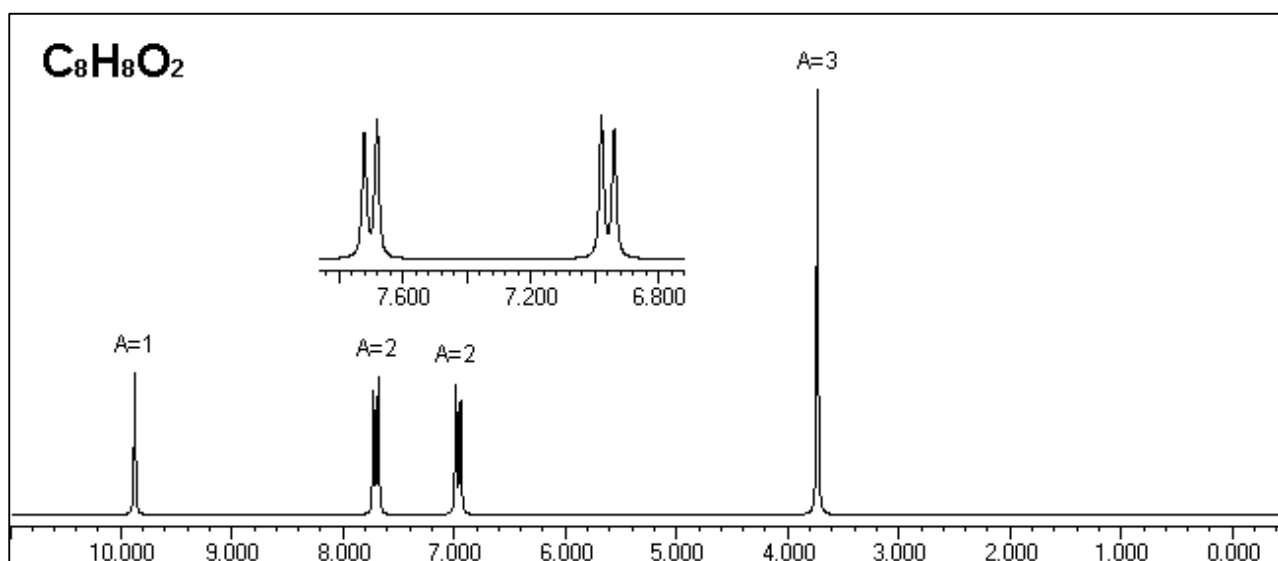
Osservando lo spettro NMR, dal picco a δ **9.87** deduciamo che è un'**aldeide**.

Dai picchi tra δ 7 e 8 sappiamo che contiene un **anello aromatico**.

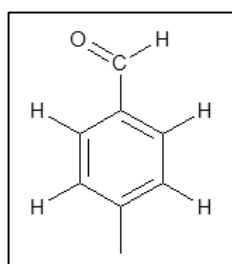
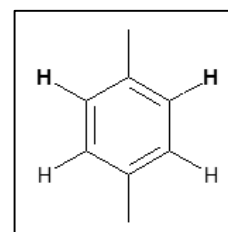
Possiamo concludere che le **cinque** insaturazioni sono dovute: **una** al carbonile e **quattro** all'anello aromatico (4 perchè: 1 per l'anello e 3 per i tre doppi legami dell'anello).

La molecola deve essere quindi un'**aldeide aromatica**.

Il suo spettro NMR è riportato qui di seguito:



L'esame più dettagliato dei segnali a δ **6.96** e δ **7.70** ci fa capire che si tratta di un **anello benzenico para disostituito**. Infatti i due picchi sono dovuti a due coppie di idrogeni identici (hanno area 2) e sono doppietti cioè hanno un solo idrogeno vicino.

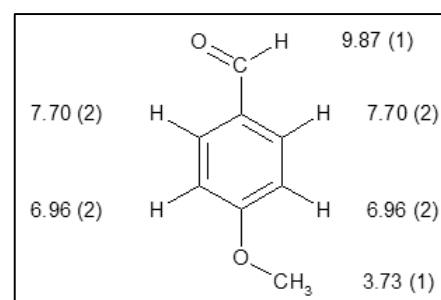


Ad un capo di questa struttura sarà legato il carbonile dell'aldeide il cui idrogeno produce il segnale a δ **9.87**.

Con questo abbiamo assegnato sette carboni, un ossigeno e cinque idrogeni.

Restano ancora da assegnare un ossigeno, un carbonio e tre idrogeni, cioè un ossigeno e il CH_3 che produce il segnale a δ **3.73**. Questo spostamento chimico è tipico degli idrogeni legati a carboni vicini ad atomi elettronegativi. Quindi il CH_3 deve essere legato all'ossigeno (del resto questa è l'unica situazione possibile a questo punto).

La molecola del problema 1 è quindi: **4-metossibenzaldeide**.



4-metossibenzaldeide

A fianco degli idrogeni nella molecola è riportato lo spostamento chimico e, tra parentesi, la molteplicità.

PROBLEMA NMR n. 2 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta $C_8H_8O_2$ deduciamo che la molecola ha **5 insaturazioni**, infatti se fosse satura avrebbe formula bruta C_8H_{18} , mancano quindi 10 idrogeni, **5 coppie** (gli ossigeni hanno valenza due e non alterano il numero degli idrogeni).

Dall'analisi dello spettro IR sappiamo che la molecola possiede un **carbonile**.

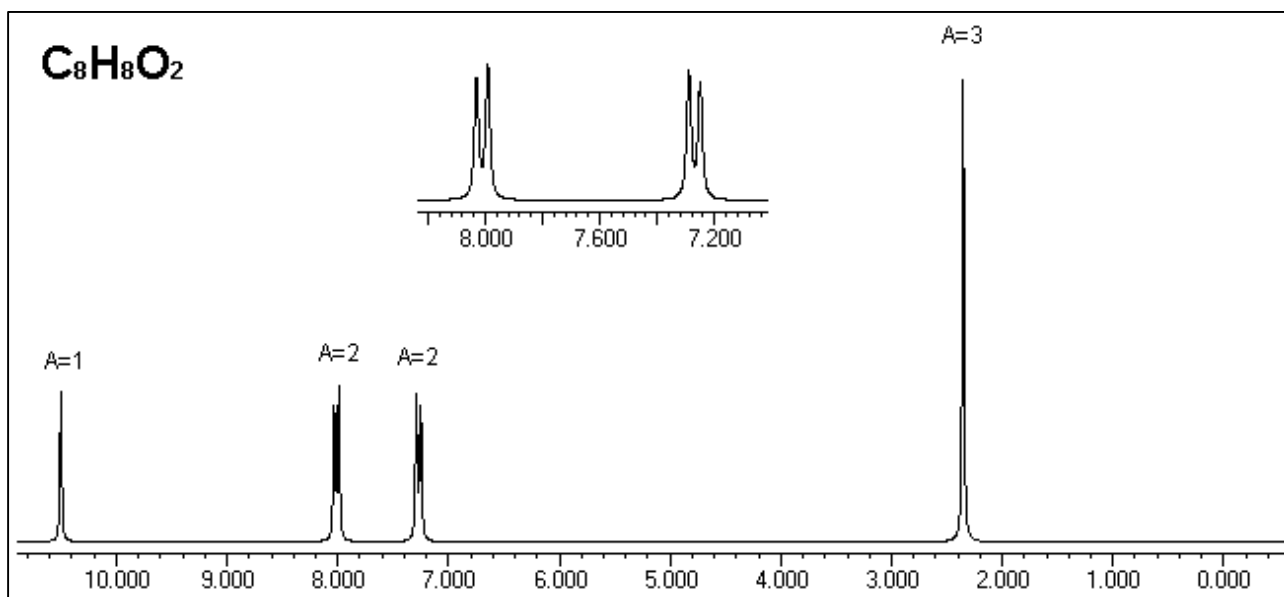
Osservando lo spettro NMR, dal picco a δ **10.50** deduciamo che è un **acido carbossilico**.

Dai picchi tra δ **7 e 8** sappiamo che contiene un **anello aromatico**.

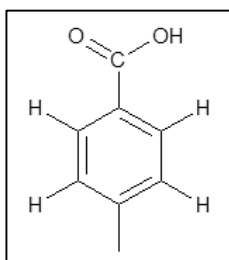
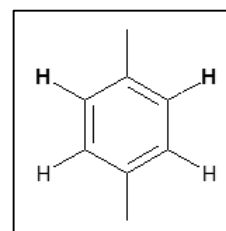
Possiamo concludere che le **cinque** insaturazioni sono dovute: **una** al carbonile e **quattro** all'anello aromatico (**4** perché: **1** per l'anello e **3** per i tre doppi legami dell'anello).

La molecola deve essere quindi un **acido carbossilico aromatico**.

Il suo spettro NMR è riportato qui di seguito:



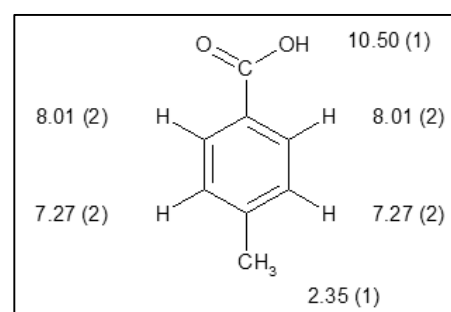
L'esame più dettagliato dei segnali a δ **6.96** e δ **7.70** ci fa capire che si tratta di un **anello benzenico para disostituito**. Infatti i due picchi sono dovuti a due coppie di idrogeni identici (hanno area 2) e sono doppietti cioè hanno un solo idrogeno vicino.



Ad un capo di questa struttura sarà legato il carbossile il cui idrogeno produce il segnale a δ **10.50**.

Con questo abbiamo assegnato sette carboni, due ossigeni e cinque idrogeni.

Restano ancora da assegnare un carbonio e tre idrogeni, cioè il CH_3 che produce il segnale a δ **2.35**. Questo spostamento chimico è tipico degli idrogeni benzilici. Quindi il CH_3 deve essere legato all'anello (del resto questa è l'unica situazione possibile a questo punto). La molecola del problema 2 è quindi: **acido 4-metilbenzoico**.



acido 4-metilbenzoico

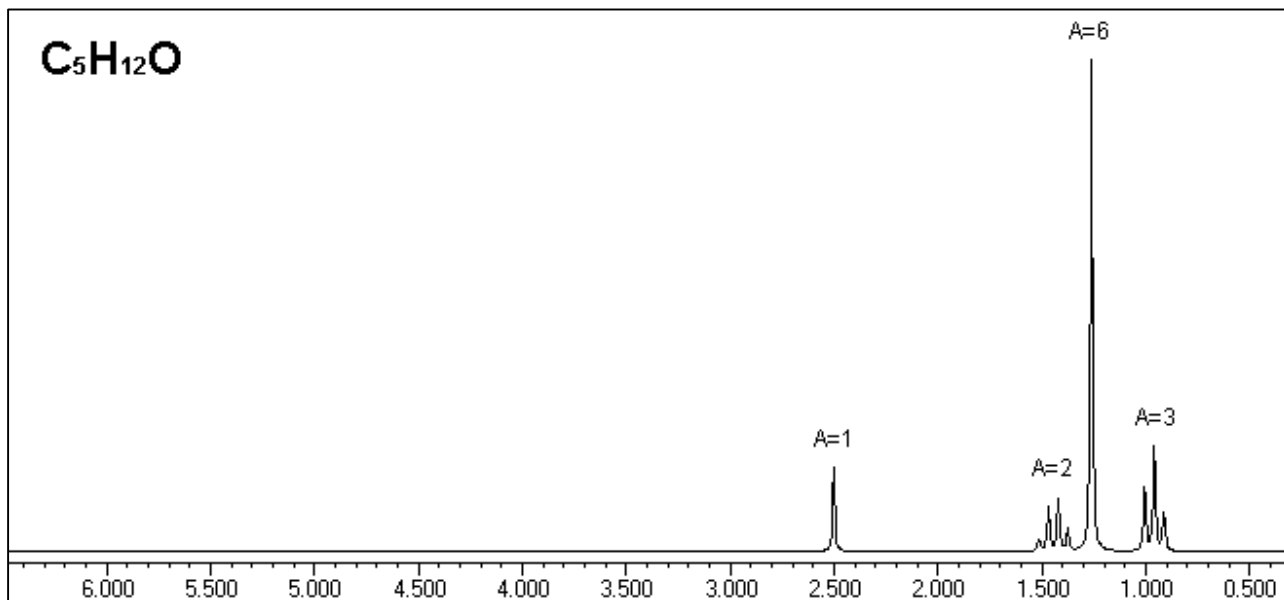
A fianco degli idrogeni nella molecola è riportato lo spostamento chimico e, tra parentesi, la molteplicità.

PROBLEMA NMR n. 3 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta $C_5H_{12}O$ deduciamo che la molecola **non ha insaturazioni**.

Il suo spettro IR mostra un picco un po' allargato a 3300 cm^{-1} dovuto allo stretching del legame OH tipico degli **alcoli**.

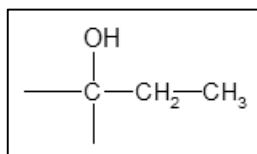
Il suo spettro NMR è il seguente:



Il picco a δ 2.50 tipico dell'idrogeno alcolico conferma che la molecola è un **alcol** (per la verità questo picco avrebbe dovuto essere più basso e allargato)

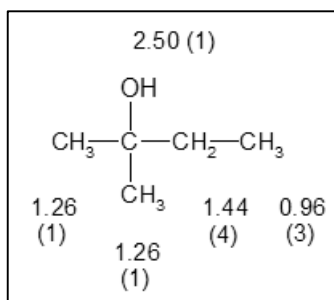
In questo spettro manca il segnale di idrogeni legati sul carbonio che regge l'OH. Questo segnale sarebbe stato intorno a δ 3.5. Deduciamo che si tratta di un **alcol terziario**.

Osserviamo poi che i segnali del CH_2 e del CH_3 a δ 1.44 e δ 0.96 sono accoppiati tra loro e quindi indicano che si tratta di un **gruppo etilico**, infatti la molteplicità del CH_2 è 4 (3 H vicini) e quella del CH_3 è 3 (2 H vicini). Questo etile è uno dei sostituenti del carbonio terziario dell'alcol.



Esaminiamo infine il singoletto a δ 1.26: è dovuto a due CH_3 equivalenti che non hanno H vicini. Questi due CH_3 sono gli altri due sostituenti del carbonio terziario.

La struttura della molecola del problema 3 è così determinata, si tratta di **2-metil-2-butanol**.



2-metil-2-butanol

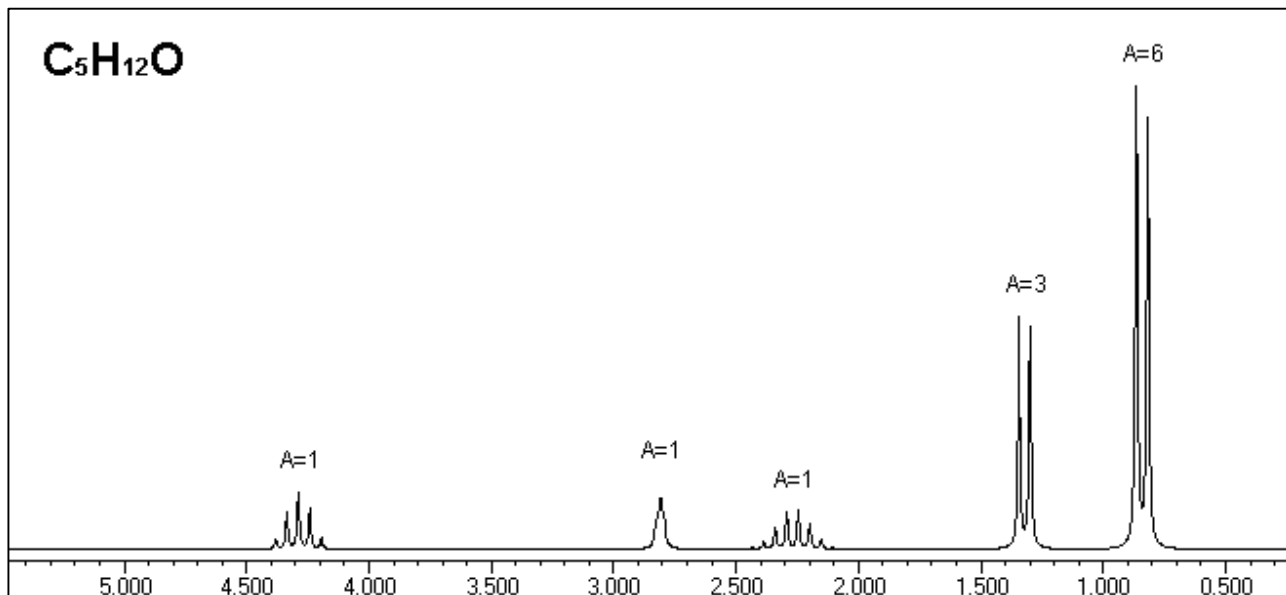
A fianco degli idrogeni nella molecola è riportato lo spostamento chimico e, tra parentesi, la molteplicità.

PROBLEMA NMR n. 4 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta $C_5H_{12}O$ deduciamo che la molecola **non ha insaturazioni**.

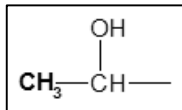
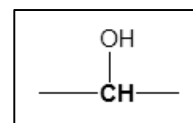
Il suo spettro IR mostra un picco un po' allargato a 3300 cm^{-1} dovuto allo stretching del legame OH tipico degli **alcoli**.

Il suo spettro NMR è il seguente:



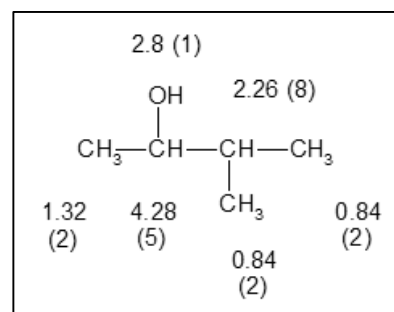
Il picco a δ **2.80** tipico dell'idrogeno alcolico conferma che la molecola è un **alcol** (per la verità questo picco avrebbe dovuto essere più basso e allargato).

Consideriamo ora il segnale a δ **4.28**, dovuto all'idrogeno del CH che regge il gruppo alcolico OH. Dato che ha **area 1** (un solo H), deduciamo che l'**alcol è secondario**.



Osserviamo ora il segnale del CH_3 a δ **1.32**, è un **doppietto**, quindi è vicino ad un solo idrogeno. Sembra l'unico candidato per chiudere la catena su un lato dell'alcol.

Dall'altro lato della molecola c'è il CH del segnale a δ **2.26** che regge i due CH_3 del segnale a δ **0.84**. Notiamo infatti che il segnale dei due CH_3 è un doppietto, questo indica che sono vicini ad un solo idrogeno. La molecola del problema 4 è quindi **3-metil-2-butanol**.



3-metil-2-butanol

A fianco degli idrogeni nella molecola è riportato lo spostamento chimico e, tra parentesi, la molteplicità.

Notate che l'H dell'**OH alcolico** (δ 2.80) è un **singoletto** perché **non è accoppiato** con l'H sul carbonio adiacente. Quindi anche questo H (δ 4.28) non è accoppiato con l'OH alcolico e ha molteplicità 5 (4 H con cui si accoppia e non 5 escludendo l'OH).

Da cosa dipende questo strano comportamento dell'H alcolico?

Il mancato accoppiamento di spin è dovuto al fatto che l'idrogeno alcolico, durante il tempo della misura dello spettro NMR, viene scambiato più volte tra le molecole di alcol e quindi il suo spin non resta costante in una molecola e il suo contributo al campo magnetico si annulla. L'idrogeno alcolico risulta quindi disaccoppiato dagli altri idrogeni della molecola.

PROBLEMA NMR n. 5 – soluzione

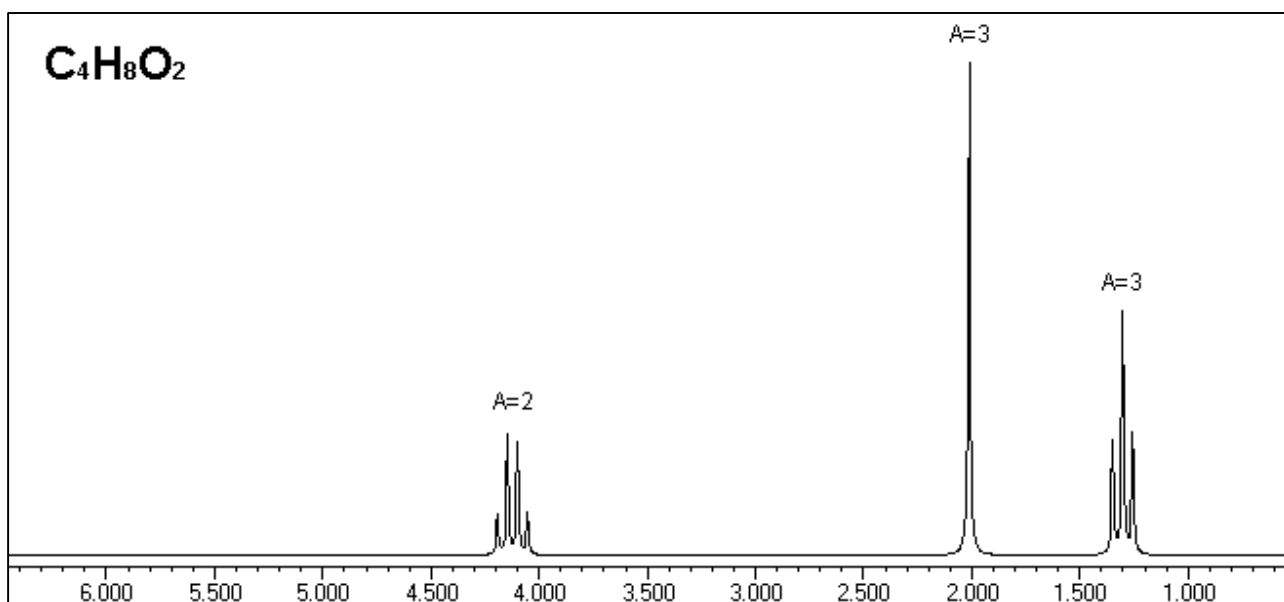
Dall'analisi della formula bruta $C_4H_8O_2$ osserviamo che la molecola ha **una insaturazione**.

Dall'analisi dello spettro IR sappiamo che la molecola possiede un **carbonile**.

Esaminando lo spettro NMR, osserviamo che mancano i segnali degli acidi carbossilici e degli alcoli a δ 11 e a δ 2.5 rispettivamente.

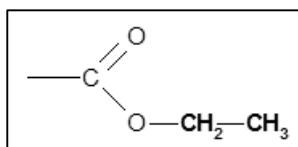
Deduciamo che probabilmente la molecola è un **estere**.

Il suo spettro NMR è il seguente:



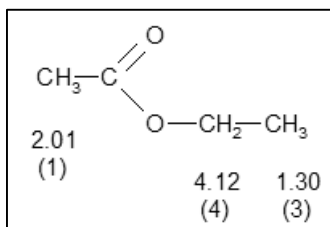
Esaminiamo per primo il picco a delta maggiore, il quartetto a δ 4.12 che si trova nella zona degli idrogeni di carboni legati ad atomi elettronegativi. Si tratta dunque di un CH_2 legato **direttamente all'ossigeno**.

Questo CH_2 ha 3 idrogeni vicini ($m = 4$) quindi è accoppiato con il CH_3 che dà il segnale di tripletto a δ 1.30 ($m = 3$). Insieme costituiscono un **gruppo etilico** legato direttamente all'ossigeno dell'estere.



Resta da interpretare il picco a δ 2.01, si tratta di un CH_3 **singoletto**, senza idrogeni vicini, nella zona degli idrogeni di carboni legati ad un carbonile. D'altra parte, questo è il solo posto dove lo possiamo legare.

La struttura della molecola risulta così determinata: si tratta di **etil acetato**.



etil acetato

A fianco degli idrogeni nella molecola è riportato lo spostamento chimico e, tra parentesi, la molteplicità.

PROBLEMA NMR n. 6 – soluzione

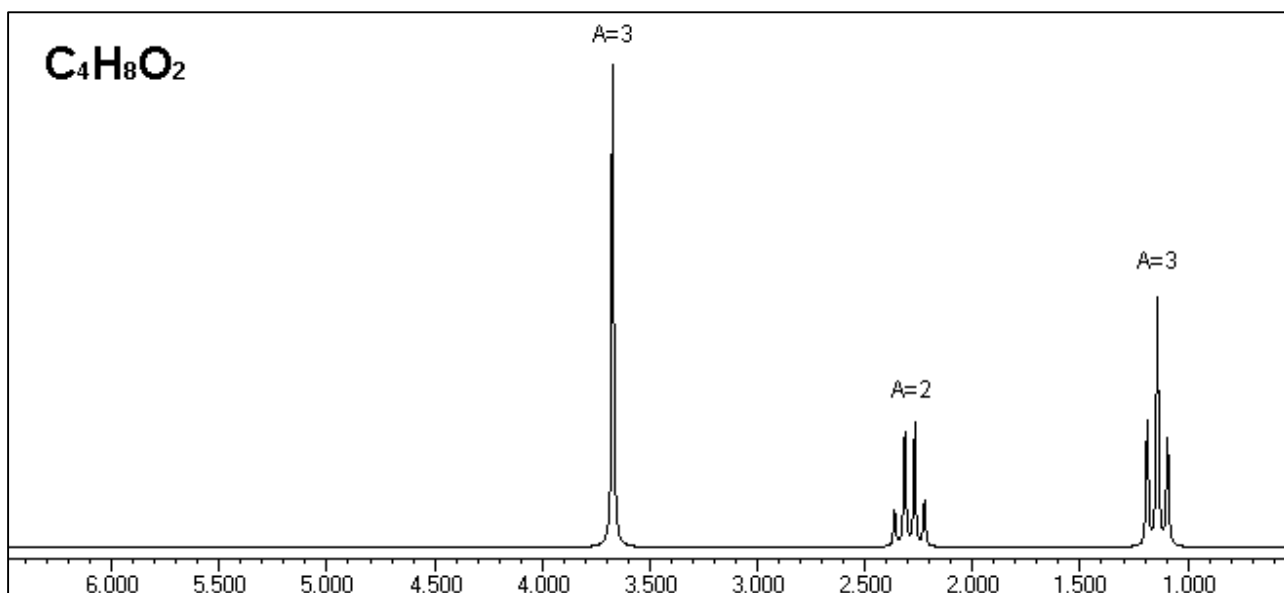
Dall'analisi della formula bruta $C_4H_8O_2$ osserviamo che la molecola ha **una insaturazione**.

Dall'analisi dello spettro IR sappiamo che la molecola possiede un **carbonile**.

Esaminando lo spettro NMR, osserviamo che mancano i segnali degli acidi carbossilici e degli alcoli a δ 11 e a δ 2.5 rispettivamente.

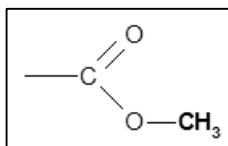
Deduciamo che probabilmente la molecola è un **estere**.

Il suo spettro NMR è il seguente:



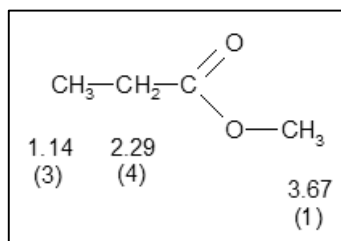
Esaminiamo per primo il picco a delta maggiore, il **singoletto** a δ 3.67 che si trova nella zona degli idrogeni di carboni legati ad atomi elettronegativi.

Si tratta dunque di un CH₃ legato **direttamente all'ossigeno dell'estere**.



Gli altri due segnali sono chiaramente accoppiati tra loro. Il CH₂ a δ 2.29 ha un chemical shift che ci dice che è vicino ad un carbonile. Questo CH₂ ha **molteplicità 4**, quindi ha 3 idrogeni vicini, è accoppiato con il CH₃ a δ 1.14 che infatti è un **tripletto**. Insieme costituiscono un gruppo etilico legato al carbonile.

La molecola del problema 6 è quindi **metil propanoato**.



metil propanoato

A fianco degli idrogeni nella molecola è riportato lo spostamento chimico e, tra parentesi, la molteplicità.

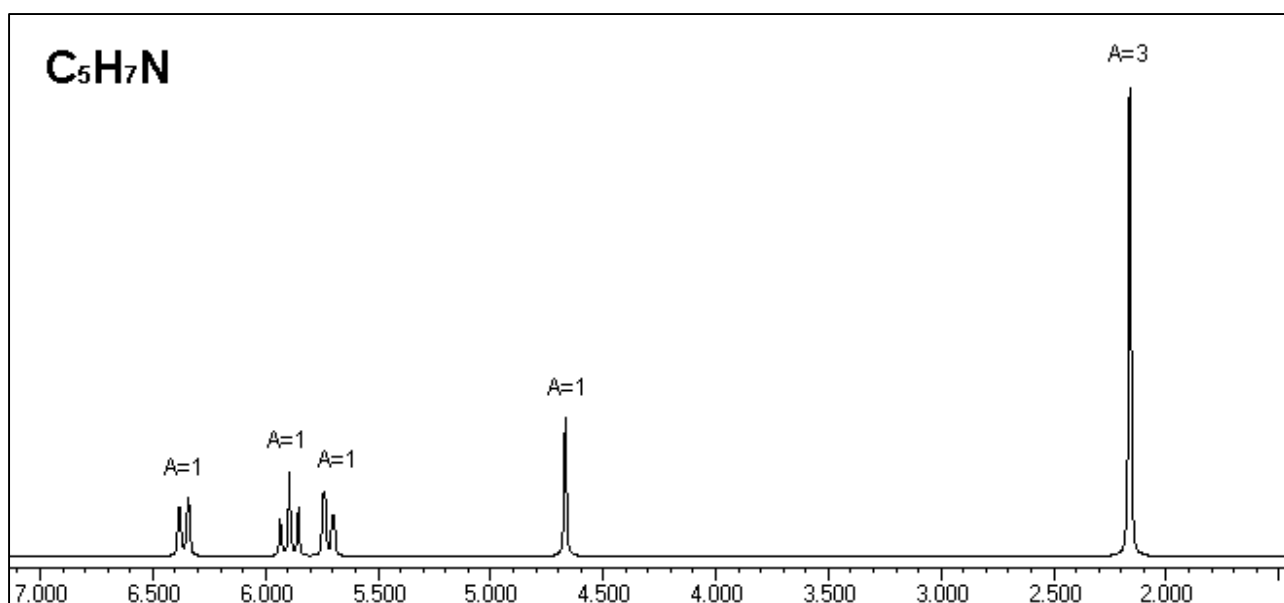
PROBLEMA NMR n. 21 - soluzione

Dall'analisi della formula bruta C_5H_7N osserviamo che la molecola ha 6 idrogeni in meno di una ammina satura (che avrebbe formula bruta $C_5H_{13}N$) quindi deduciamo che ha **tre insaturazioni**, potrebbe possedere tre doppi legami o due doppi legami ed un anello o infine un doppio ed un triplo legame.

Dato che nella molecola c'è un CH_3 con δ 2.16, con i restanti 4 carboni non si possono realizzare 3 doppi legami, né ci può essere un legame triplo dato che manca un segnale attorno a δ 3.

Resta la sola possibilità che la molecola incognita possieda **due doppi legami e un anello**. L'anello deve essere costituito dai 4 carboni e dall'atomo di azoto. Un anello così con due doppi legami è un pirrolo. La molecola del problema 21 deve allora essere un **pirrolo metil sostituito**.

Lo spettro NMR del problema 21 è riportato di seguito:

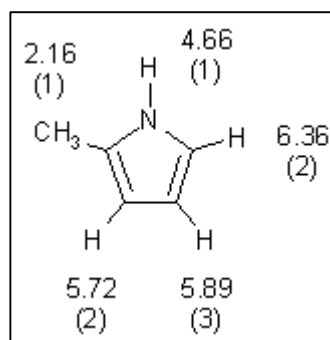


Se il metile fosse legato all'azoto, gli idrogeni in anello darebbero due soli segnali per questioni di simmetria, dato che si osservano invece tre segnali diversi tra δ 5.5 e δ 6.5, concludiamo che **il gruppo metilico deve essere legato all'anello**.

I tre idrogeni legati all'anello danno rispettivamente i tre segnali a δ 6.36, δ 5.89 e δ 5.72 con il segnale di tripletto dovuto all'idrogeno centrale. **Questi idrogeni** sono tutti accoppiati tra loro e quindi **sono contigui**. Deduciamo che **il metile** deve essere in **posizione 2 nell'anello**.

Si noti che **l'idrogeno legato all'azoto** (come negli alcoli) **non risulta accoppiato** con l'idrogeno vicino quindi il segnale a δ 6.36 è solo un doppietto e il segnale a δ 4.66 è un singoletto

La struttura della molecola del problema 21 risulta quindi:



2-metilpirrolo

A fianco degli idrogeni nella molecola è riportato lo spostamento chimico e, tra parentesi, la molteplicità.

PROBLEMA NMR n. 22 - soluzione

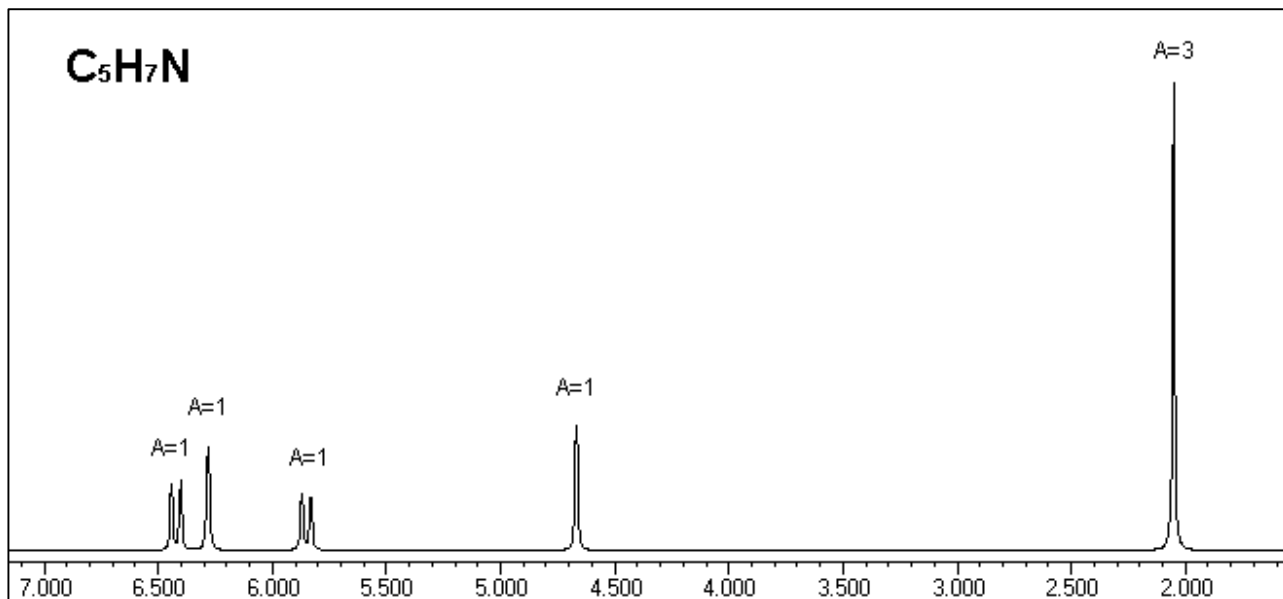
Dall'analisi della formula bruta C_5H_7N osserviamo che la molecola ha 6 idrogeni in meno di un'ammina satura (che avrebbe formula bruta $C_5H_{13}N$) quindi deduciamo che ha **tre insaturazioni**, potrebbe possedere tre doppi legami o due doppi legami ed un anello o infine un doppio e un triplo legame.

Dato che nella molecola c'è un CH_3 con **d 2.05**, con i restanti 4 carboni non si possono realizzare 3 doppi legami, né ci può essere un legame triplo dato che manca un segnale attorno a δ 3.

Resta la sola possibilità che la molecola incognita possieda **due doppi legami e un anello**. L'anello deve essere costituito dai 4 carboni e dall'atomo di azoto e deve possedere due doppi legami.

La molecola del problema 22 deve allora essere un **pirrolo metil sostituito**.

Lo spettro NMR del problema 22 è riportato di seguito:



Se il metile fosse legato all'azoto, gli idrogeni in anello darebbero due soli segnali per questioni di simmetria, dato che si osservano invece tre segnali diversi tra δ 5.5 e δ 6.5, concludiamo che **il gruppo metilico deve essere legato all'anello**.

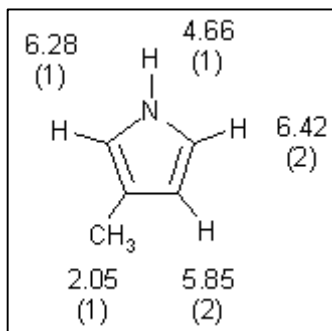
I tre idrogeni legati all'anello danno rispettivamente i tre segnali a δ 6.42, δ 6.28 e δ 5.85.

Il **singoletto a δ 6.28** si riferisce ad un **idrogeno isolato** e quindi per forza in **posizione 2** compreso tra l'azoto e il **gruppo metile** che quindi si trova in **posizione 3**.

I **due doppietti a δ 6.42 e δ 5.85** si riferiscono a due idrogeni **accoppiati tra loro** che quindi devono essere nelle **posizioni 4 e 5** avendo da un lato il metile e dall'altro l'azoto.

Si noti che l'**idrogeno legato all'azoto** (come negli alcoli) **non risulta accoppiato** con gli idrogeni vicini quindi i segnali a δ 6.28 e a δ 4.66 sono dei singoletti, mentre il segnale a δ 6.42 è un doppietto.

La struttura della molecola del problema 22 risulta quindi:



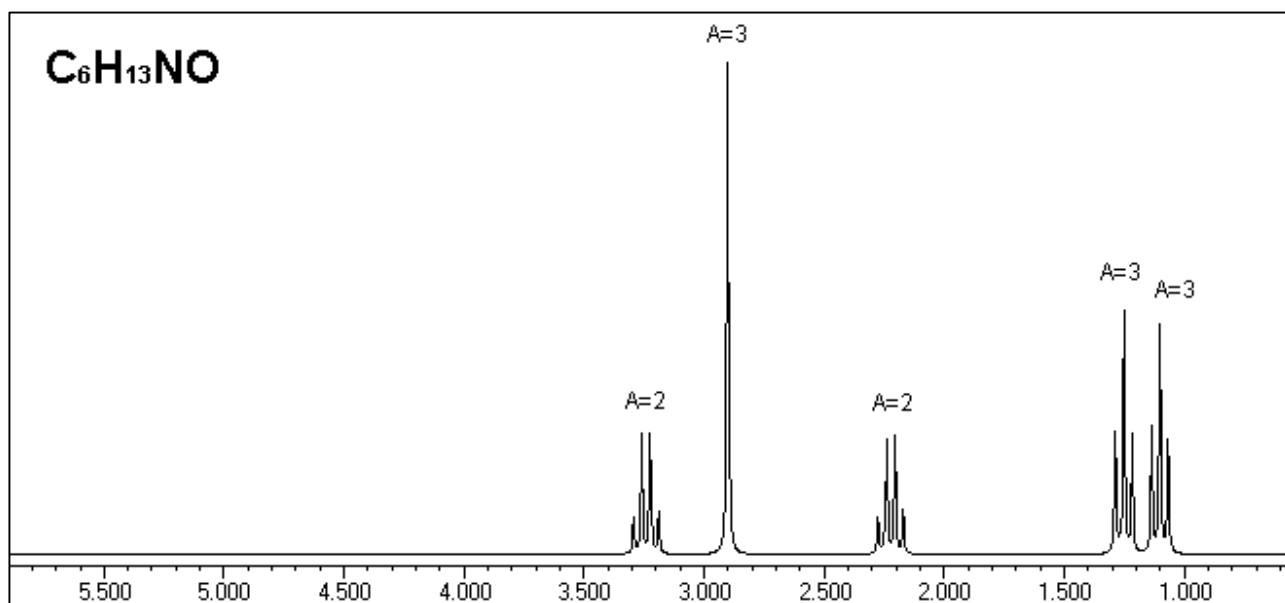
3-metilpirrolo

A fianco degli idrogeni nella molecola è riportato lo spostamento chimico e, tra parentesi, la molteplicità.

PROBLEMA NMR n. 23 - soluzione

Dall'analisi della formula bruta $C_6H_{13}NO$ osserviamo che la molecola ha 2 idrogeni in meno di una molecola satura, quindi deduciamo che ha **una insaturazione**, e poiché contiene un **carbonile** (segnale IR intenso a circa 1700 cm^{-1}) concludiamo che questo è l'**unico doppio legame presente**. L'analisi dello spettro NMR indica l'**assenza di idrogeni legati all'azoto**. La molecola potrebbe essere una amide N,N disostituita o un chetone con una ammina terziaria. L'assenza di più segnali di singoletto esclude il chetone con l'ammina. La molecola è quindi una amide N,N disostituita

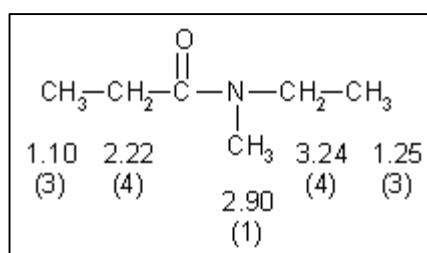
Lo spettro NMR del problema 23 è riportato di seguito:



I due segnali a campi più alti intorno a δ 3 - 3.5 sono attribuibili ad un CH_3 e ad un CH_2 direttamente legati all'azoto dell'amide.

Il segnale a δ 2.22 è attribuibile ad un CH_2 legato al carbonile. I due CH_2 sono poi collegati con i due CH_3 il cui segnale compare a δ 1.25 e δ 1.10.

La molecola del problema 23 è allora:



N-etil-N-metilpropanamide

A fianco degli idrogeni nella molecola è riportato lo spostamento chimico e, tra parentesi, la molteplicità.

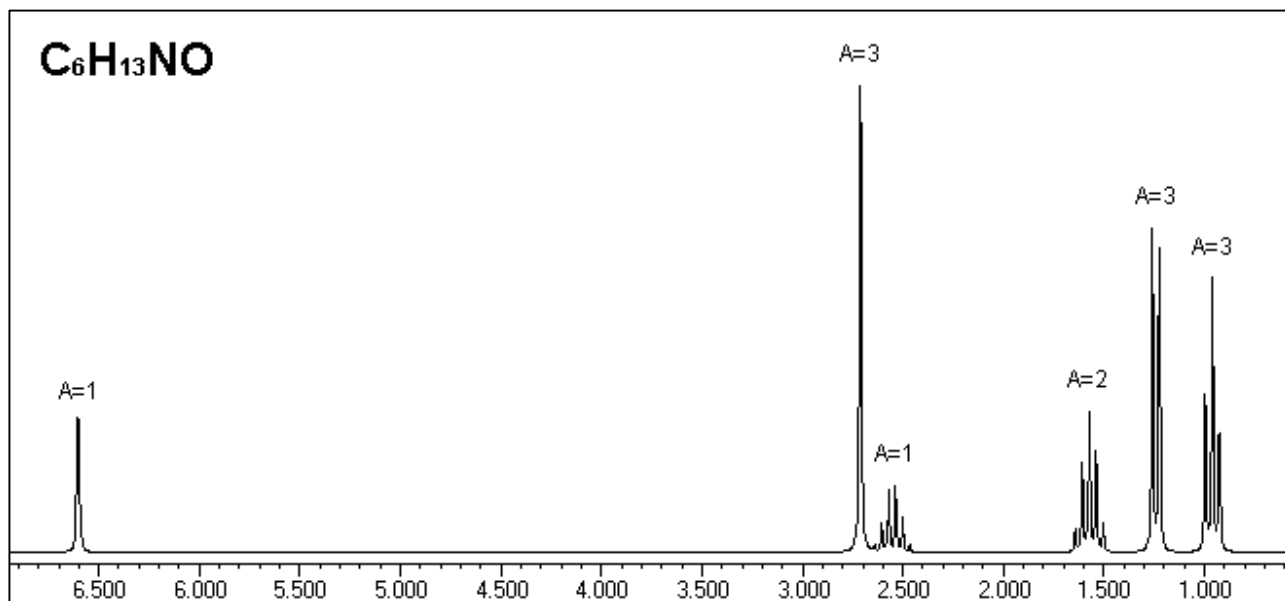
PROBLEMA NMR n. 24 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta $C_6H_{13}NO$ osserviamo che la molecola ha 2 idrogeni in meno di una molecola satura, quindi deduciamo che ha **una insaturazione**, e poiché contiene un **carbonile** (segnale IR intenso a circa 1700 cm^{-1}) concludiamo che questo è l'**unico doppio legame presente**.

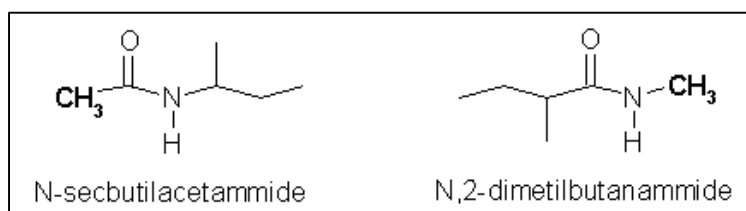
L'analisi dello spettro NMR indica la presenza di un **NH di una amide** (singoletto a δ 6.60).

Gli altri picchi indicano la presenza di un CH_3 isolato (singoletto a δ 2.71) e di un di un gruppo secbutilico formato da un CH (sestetto a δ 2.55) legato ad un CH_2 e ad un CH_3 da una parte e ad un CH_3 dall'altra.

Lo spettro NMR del problema 24 è riportato di seguito:



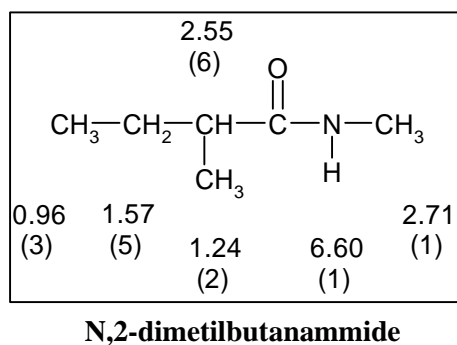
Questi dati possono indicare due diverse strutture molecolari. Il CH_3 isolato (il singoletto δ 2.71) potrebbe essere legato dalla parte del carbonile e allora avremmo N-secbutilacetammide, oppure potrebbe essere legato dalla parte dell'azoto e così avremmo N,2-dimetilbutanammide.



Osserviamo i **due picchi tra delta 2,5 e delta 3**. L'analisi dei chemical shift (vedi tabella) ci porta ad individuare la seconda delle due molecole, infatti gli idrogeni in alfa ad un carbonile assorbono a δ 2 - 3, mentre quelli in alfa ad un azoto assorbono a δ 2.5 - 4.

Concludiamo quindi che **il segnale a delta maggiore** (il singoletto a δ 2.71) è attribuibile ad un **CH_3 vicino ad un azoto** mentre quello a delta minore (il sestetto a δ 2.55) è attribuibile al CH vicino al carbonile.

La molecola del problema 24 è allora:

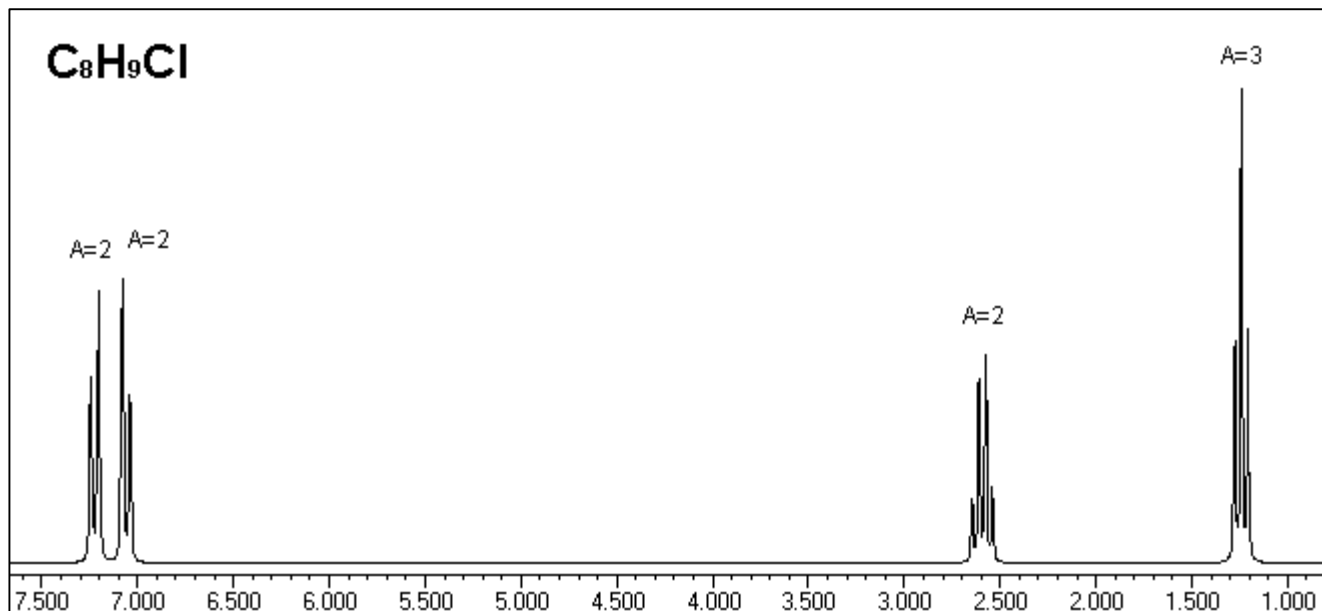


PROBLEMA NMR n. 25 - soluzione

Dall'analisi della formula bruta C_8H_9Cl osserviamo che la molecola ha **quattro insaturazioni** e questo fa pensare ad un **anello aromatico**.

Confermiamo questa deduzione osservando i due **doppietti** a δ 7.22 e δ 7.06 che sono dovuti a due coppie di idrogeni tra loro equivalenti tipici di un **benzene para di-sostituito**.

Lo spettro NMR del problema 25 è riportato qui di seguito:

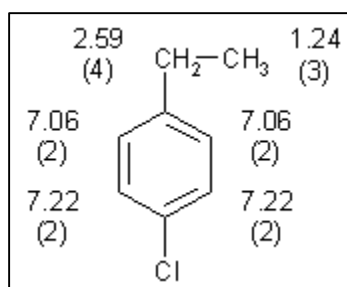


I due segnali nella parte destra dello schermo appartengono ad un CH_2 **benzilico** a δ 2.59 e ad un CH_3 a δ 1.24 legati tra di loro, come si deduce dalla loro molteplicità.

Abbiamo individuato così un **gruppo etilico legato all'anello**.

Il cloro deve essere legato nella posizione para dell'anello.

I dati fin qui raccolti indicano che la molecola del problema 25 è:



1-cloro-4-etilbenzene

A fianco degli idrogeni nella molecola è riportato lo spostamento chimico e, tra parentesi, la molteplicità.

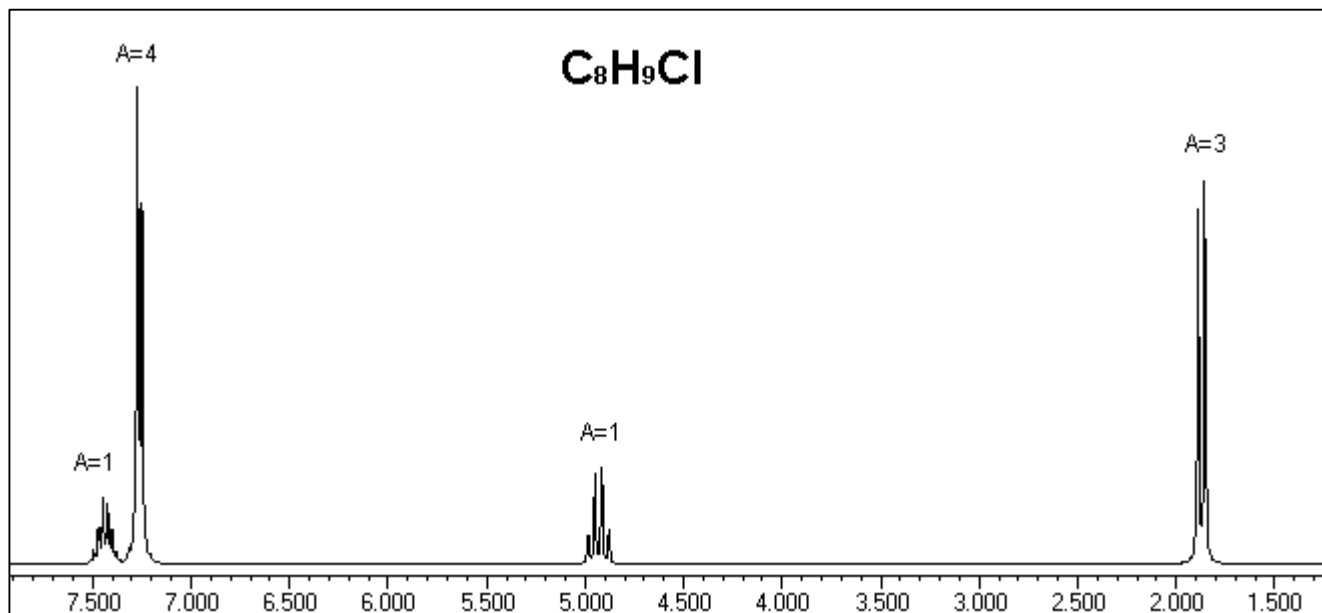
PROBLEMA NMR n. 26 - soluzione

Dall'analisi della formula bruta C_8H_9Cl osserviamo che la molecola ha **quattro insaturazioni** e questo fa pensare ad un **anello aromatico**.

Confermiamo questa deduzione osservando i due segnali a δ 7.44 e δ 7.26 che sono tipici del benzene.

Osserviamo inoltre che, avendo 5 idrogeni legati, l'**anello benzenico** deve essere **mono-sostituito**.

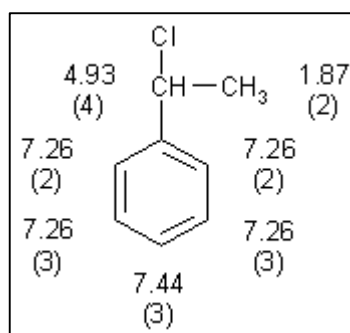
Lo spettro NMR del problema 26 è riportato qui di seguito:



All'anello benzenico è legato il CH a δ 4.93 e a questo è legato il CH_3 a δ 1.87.

Possiamo stabilire che l'atomo di **cloro è legato al CH benzilico** osservando che lo spostamento chimico del CH a δ 4.93 è insolitamente alto, infatti gli idrogeni benzilici risuonano intorno a δ 2.5.

Dalle osservazioni fatte, la molecola del problema 26 risulta essere:



(1-cloroetil)benzene

A fianco degli idrogeni nella molecola è riportato lo spostamento chimico e, tra parentesi, la molteplicità.

PROBLEMA NMR n. 27 - soluzione

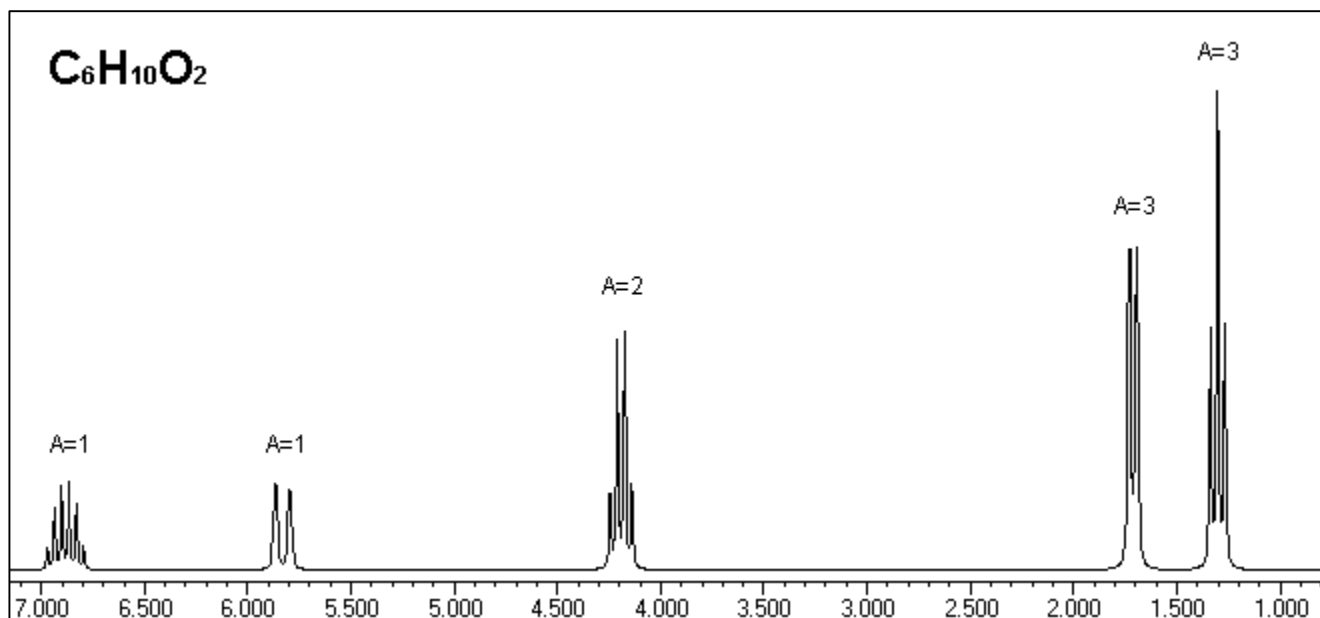
I dati dello spettro IR indicano la presenza di un **carbonile**.

Dall'analisi della formula bruta $C_6H_{10}O_2$ deduciamo che la molecola ha **due insaturazioni**.

Di queste una è dovuta al carbonile, la seconda potrebbe essere dovuta o ad un doppio legame o ad un anello.

I picchi a δ **6.88** e a δ **5.83** si trovano in una zona tipica degli idrogeni vinilici e indicano la presenza di un doppio legame con due idrogeni vinilici e quindi un **doppio legame di-sostituito**.

Lo spettro NMR del problema 27 è riportato qui di seguito:



La molecola possiede anche un secondo ossigeno, ma siamo certi che non possiede gruppi OH (né alcolici né acidi) dato che nello spettro non se ne osservano i segnali.

Il quadrupletto a δ **4.19** indica un gruppo CH_2 legato all'ossigeno da un lato, e dall'altro lato legato al CH_3 posto a δ **1.30** (molteplicità = 3). Da questo deduciamo che la molecola è un **etil estere**, infatti l'ossigeno deve essere adiacente al carbonile dato che nella molecola mancano altri gruppi CH_2 .

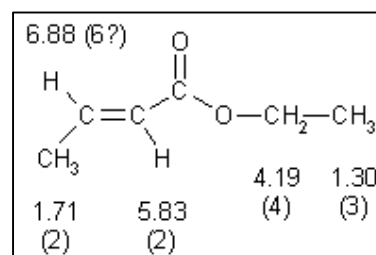
L'altro segnale sulla destra dello spettro, il **doppietto** a δ **1.71**, indica un gruppo CH_3 legato ai carboni del doppio legame che avevamo indicato bi-sostituito. In particolare, dato che è un doppietto, si rivela accoppiato con un solo idrogeno adiacente e questo deve essere l'idrogeno vinilico a δ **6.88** che infatti ha molteplicità 6.

La sua molteplicità ci racconta un accoppiamento con l'altro idrogeno vinilico a δ **5.83** (che avviene con una grande costante di accoppiamento J), e anche con il metile a δ **1.30** (con il quale ha una minore costante di accoppiamento J). Questo produce un picco dalla forma irregolare con molteplicità 6.

Le due diverse costanti di accoppiamento sono evidenti osservando i due picchi dell'idrogeno vinilico a δ **5.83** che appaiono più distanziati rispetto ai due picchi del metile posto a δ **1.71**.

Dall'analisi fatta la molecola del problema 27 è: **etil 2-butenato**

Qui è rappresentato l'isomero E, ma dai dati in nostro possesso non siamo in grado di decidere se la molecola abbia struttura Z o E, cioè se il doppio legame sia cis o trans.



A fianco degli idrogeni nella molecola è riportato lo spostamento chimico e, tra parentesi, la molteplicità.

PROBLEMA NMR n. 28 - soluzione

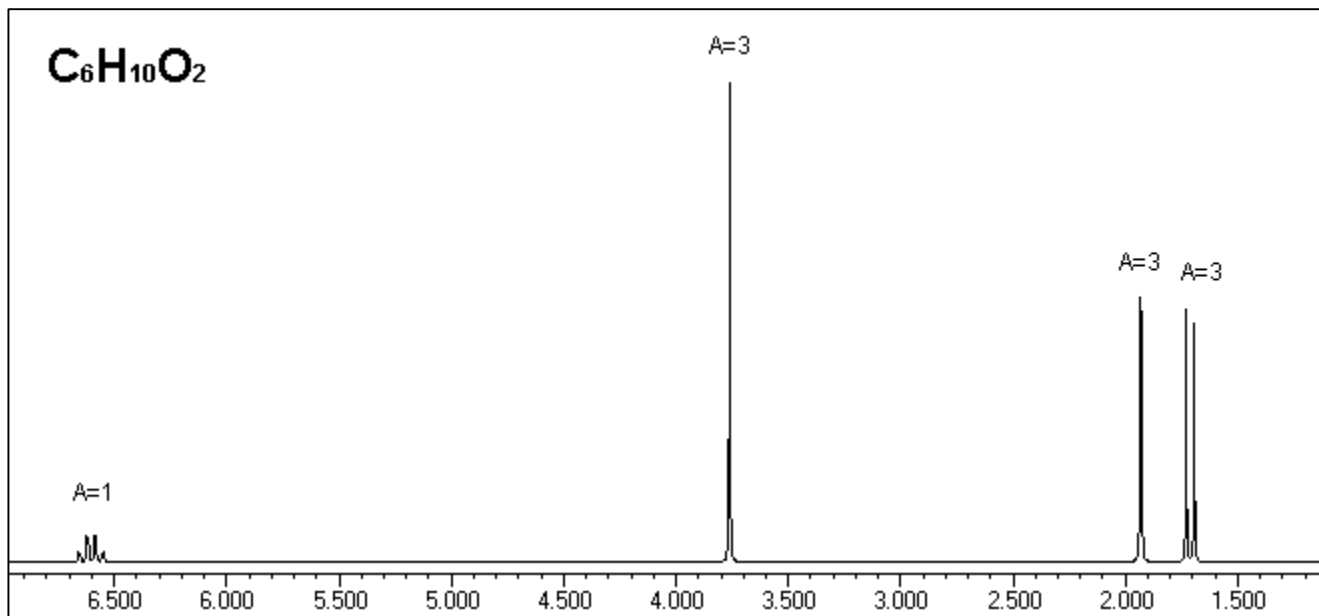
I dati dello spettro IR indicano la presenza di un **carbonile**.

Dall'analisi della formula bruta $C_6H_{10}O_2$ osserviamo che la molecola ha **due insaturazioni**.

Di queste una è dovuta al carbonile, la seconda potrebbe essere dovuta o ad un doppio legame o ad un anello.

Il picco a δ **6.60** si trova in una zona tipica degli idrogeni vinilici e, avendo area 1, indica la presenza di un doppio legame con un solo idrogeno vinilico e quindi un **doppio legame tri-sostituito**.

Lo spettro NMR del problema 28 è riportato qui di seguito:

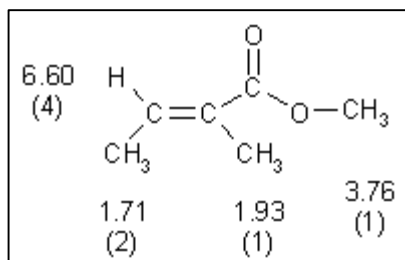


La molecola possiede anche un secondo ossigeno, ma siamo certi che non possiede gruppi OH (né alcolici né acidi) dato che nello spettro non se ne osservano i segnali.

Il **singoletto** a δ **3.76** indica un gruppo CH_3 legato all'ossigeno, da questo deduciamo che la molecola è un **metil estere**. Infatti l'ossigeno deve essere adiacente al carbonile dato che nella molecola mancano gruppi CH_2 .

Gli altri due segnali sulla destra dello spettro indicano i due gruppi CH_3 che sono legati ai carboni del doppio legame che avevamo indicato tri-sostituito. In particolare il doppietto a δ **1.71** si rivela accoppiato con un idrogeno adiacente e questo deve essere l'idrogeno vinilico a δ **6.60** che infatti ha molteplicità 4.

Dall'analisi fatta la molecola del problema 28 è:



metil 2-metil-2-butenato

Qui è rappresentato l'isomero E, ma dai dati in nostro possesso non siamo in grado di decidere se la molecola abbia struttura Z o E, cioè se il doppio legame sia cis o trans.

A fianco degli idrogeni nella molecola è riportato lo spostamento chimico e, tra parentesi, la molteplicità.

PROBLEMA NMR n. 29 - soluzione

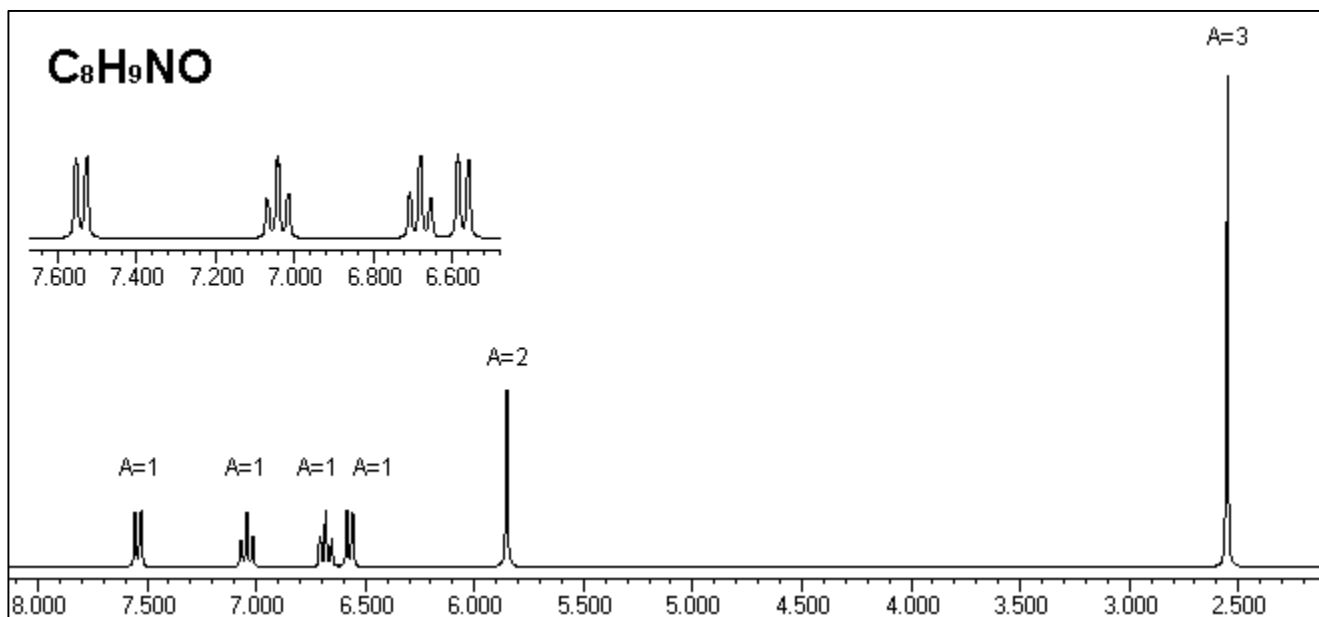
I dati dello spettro IR indicano la presenza di un **carbonile**.

Dall'analisi della formula bruta C_8H_9NO osserviamo che la molecola ha 5 insaturazioni, una di queste è attribuibile al carbonile, le restanti quattro fanno pensare ad un **anello aromatico**.

Questa ipotesi è confermata dai quattro segnali che si osservano tra δ 6.5 e δ 7.5 nella zona tipica degli idrogeni aromatici.

Osservando le aree di questi picchi deduciamo che all'anello sono legati 4 idrogeni, quindi si tratta di un **benzene di-sostituito**.

Lo spettro NMR del problema 29 è riportato qui di seguito:

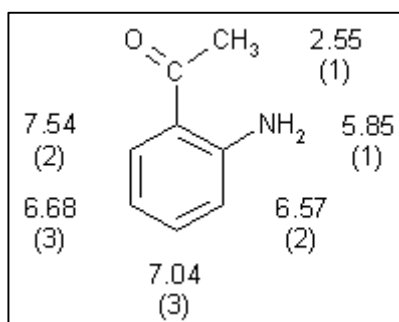


Osservando la porzione ingrandita dello spettro NMR che contiene i segnali dei quattro idrogeni aromatici, possiamo concludere che si tratta di un benzene orto di-sostituito dato che i 4 idrogeni appaiono contigui uno all'altro. Questo particolare lo si desume dal fatto che i quattro picchi hanno la struttura di doppietto, tripletto, tripletto, doppietto.

I due idrogeni a δ 5.85 appartengono ad un gruppo NH_2 legato direttamente all'anello (se il gruppo NH_2 fosse legato al carbonile per formare una amide, assorbirebbe intorno a δ 7.5).

Il gruppo CH_3 che osserviamo come singoletto a δ 2.55 deve essere invece legato al carbonile, il solo posto ancora disponibile.

Dalle osservazioni fatte la molecola del problema 29 risulta essere:



1-(2-aminofenil)etanone
orto amminoacetofenone

A fianco degli idrogeni nella molecola è riportato lo spostamento chimico e, tra parentesi, la molteplicità.

PROBLEMA NMR n. 30 - soluzione

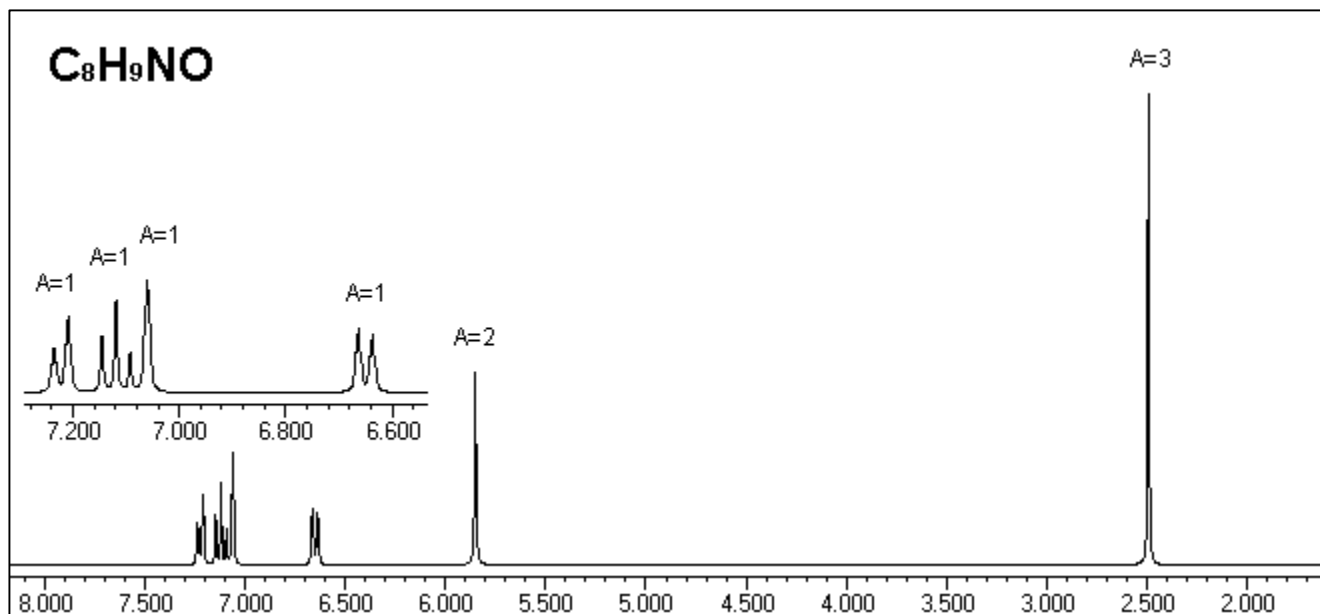
I dati dello spettro IR indicano la presenza di un **carbonile**.

Dall'analisi della formula bruta C_8H_9NO osserviamo che la molecola ha 5 insaturazioni, una di queste è attribuibile al carbonile, le restanti quattro fanno pensare ad un **anello aromatico**.

Questa ipotesi è confermata dai quattro segnali che si osservano tra δ 6.5 e δ 7.5 nella zona tipica degli idrogeni aromatici.

Osservando le aree di questi picchi deduciamo che all'anello sono legati 4 idrogeni, quindi si tratta di un **benzene di-sostituito**.

Lo spettro NMR del problema 30 è riportato qui di seguito:

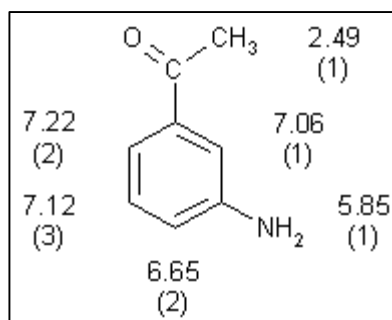


Osservando la porzione ingrandita dello spettro NMR che contiene i segnali dei quattro idrogeni aromatici, possiamo concludere che si tratta di un **benzene meta di-sostituito** dato che i 4 idrogeni appaiono distribuiti in due gruppi, tre idrogeni sono contigui uno all'altro e il quarto è isolato. Questo particolare lo si desume dal fatto che tre picchi hanno la struttura di doppietto (δ 7.22), tripletto (δ 7.12), doppietto (δ 6.65), mentre il quarto è un singoletto (δ 7.06).

I due idrogeni a δ 5.85 appartengono ad un gruppo NH_2 legato direttamente all'anello (se il gruppo NH_2 fosse legato al carbonile per formare una ammide, assorbirebbe intorno a δ 7.5).

Il gruppo CH_3 , che osserviamo come **singoletto** a δ 2.49, deve essere invece legato al carbonile, il solo posto ancora disponibile.

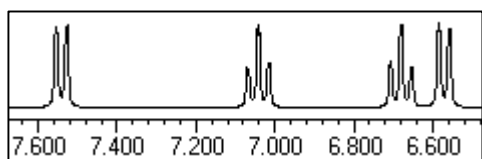
Dalle osservazioni fatte la molecola del problema 30 risulta essere:



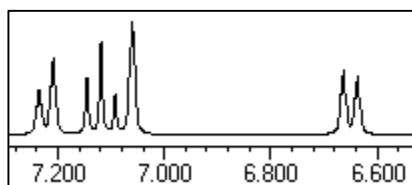
1-(3-amminofenil)etanone
meta amminoacetofenone

A fianco degli idrogeni nella molecola è riportato lo spostamento chimico e, tra parentesi, la molteplicità.

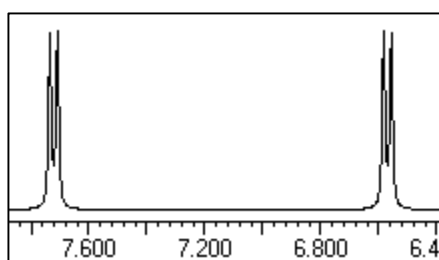
E' interessante riassumere qui il profilo dei segnali degli idrogeni aromatici in anelli orto, meta e para di-sostituiti:



sostituzione **orto**
(4 idrogeni contigui)



sostituzione **meta**
(3 idrogeni contigui, uno isolato, singoletto)



sostituzione **para**
(simmetrica: 2 coppie di idrogeni contigui)

PROBLEMA NMR n. 31 - soluzione

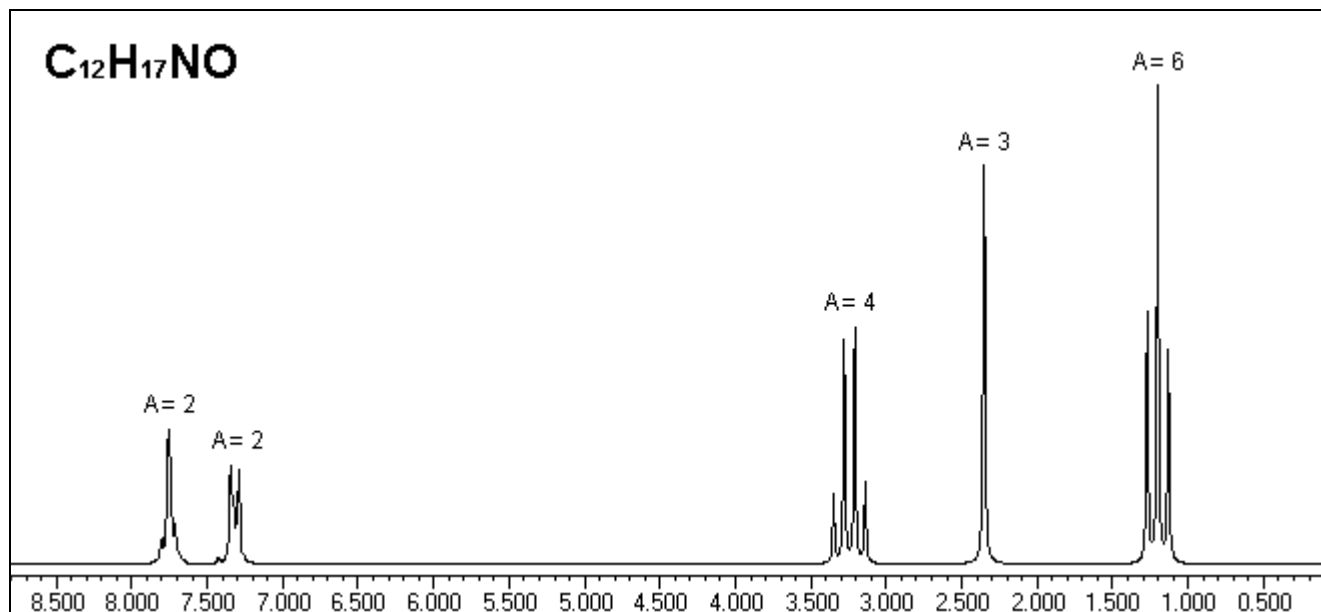
I dati dello spettro IR indicano la presenza di un **carbonile**.

Dall'analisi della formula bruta $C_{12}H_{17}NO$ osserviamo che la molecola ha 5 insaturazioni, una di queste è attribuibile al carbonile, le restanti quattro fanno pensare ad un **anello aromatico**.

Questa ipotesi è confermata dai due segnali complessi che si osservano a δ 7.32 e δ 7.75 nella zona tipica degli idrogeni aromatici.

Osservando le aree di questi picchi deduciamo che all'anello sono legati 4 idrogeni, quindi si tratta di un **benzene di-sostituito**.

Lo spettro NMR del problema 31 è riportato qui di seguito:

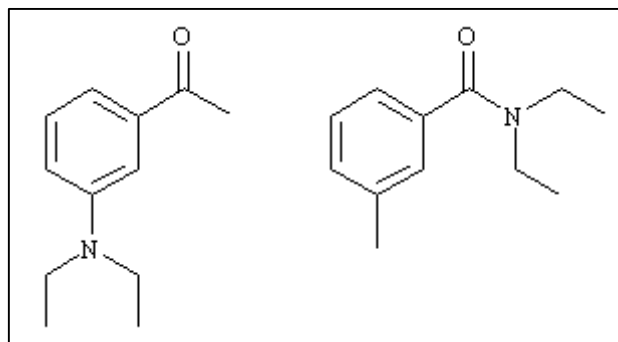


Per prima cosa osserviamo che l'azoto è sostituito e non lega idrogeni, infatti mancano i picchi degli idrogeni amminici (intorno a δ 5) e ammidici (tra δ 6.5 e 9). Osserviamo poi che i due segnali a δ 3.24 e 1.20 sono accoppiati tra di loro e si riferiscono ai CH_2 e CH_3 di due etili identici. E' facile quindi dedurre che l'azoto è sostituito da due gruppi etilici.

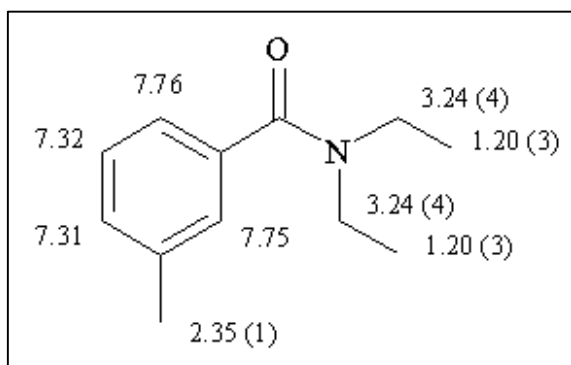
Esaminiamo ora la parte sinistra dello spettro NMR che contiene i segnali dei quattro idrogeni aromatici. La sola cosa che possiamo concludere è che **non si tratta di un benzene para di-sostituito** dato che i 4 idrogeni non formano due doppietti simmetrici. In questa particolare molecola i segnali sono parzialmente sovrapposti e non ci permettono di decidere tra disostituzione orto e meta (qui optiamo per la meta).

Il singoletto a δ 2.35 è attribuibile ad un metile non accoppiato che quindi potrebbe essere legato direttamente all'anello o al carbonile.

Si prospettano quindi le due seguenti molecole, nella prima il metile è legato al carbonile e l'azoto è legato all'anello, nella seconda queste posizioni sono invertite e l'azoto legato al carbonile forma una amide. Ricordando che la molecola incognita è neutra optiamo per questa seconda ipotesi. Infatti la prima molecola, essendo un'ammina aromatica terziaria, sarebbe leggermente basica.



Dalle osservazioni fatte, a parte l'incertezza sulla meta disostituzione, la molecola del problema 31 risulta essere:



N,N-diethyl-3-metilbenzamide
nome commerciale: Autan

A fianco degli idrogeni nella molecola è riportato lo spostamento chimico e, tra parentesi, la molteplicità.

PROBLEMA NMR n. 32 - soluzione

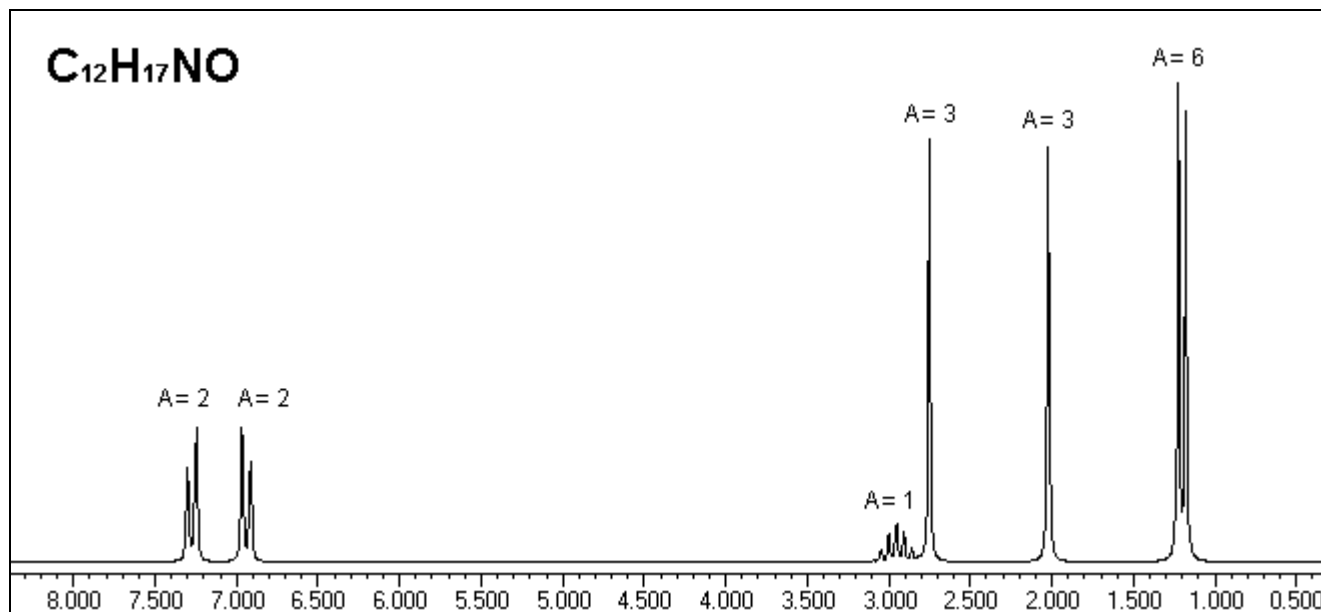
I dati dello spettro IR indicano la presenza di un **carbonile**.

Dall'analisi della formula bruta $C_{12}H_{17}NO$ osserviamo che la molecola ha 5 insaturazioni, una di queste è attribuibile al carbonile, le restanti quattro fanno pensare ad un **anello aromatico**.

Questa ipotesi è confermata dai due doppietti che si osservano a δ 7.32 e δ 7.27 nella zona tipica degli idrogeni aromatici.

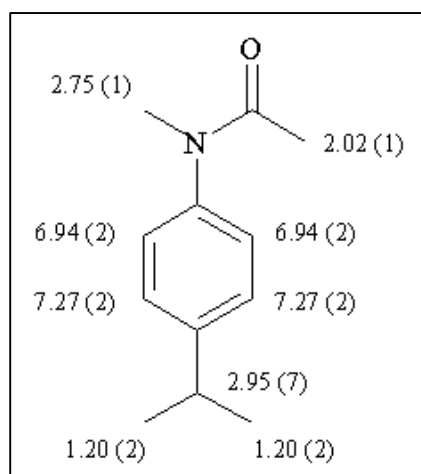
Osservando le aree di questi picchi deduciamo che all'anello sono legati 4 idrogeni, quindi si tratta di un **benzene di-sostituito**. I due doppietti simmetrici indicano una disostituzione **para**.

Lo spettro NMR del problema 32 è riportato qui di seguito:



Per prima cosa osserviamo che l'azoto è sostituito e non lega idrogeni, infatti mancano i picchi degli idrogeni amminici (intorno a δ 5) e ammidici (tra δ 6.5 e 9).

Osserviamo poi che i due segnali a δ 2.95 e 1.20 sono accoppiati tra loro e quindi identificano il CH e i due CH_3 di un gruppo isopropilico: il picco a δ 2.95 ha area 1, cioè è dovuto ad un solo idrogeno, è un CH, inoltre ha molteplicità 7, cioè questo idrogeno è vicino a 6 idrogeni, i due CH_3 .



Lo spostamento chimico particolarmente elevato, δ 2.95, del CH ci fa capire che il gruppo isopropilico è legato all'anello benzenico.

Restano ancora da interpretare i due gruppi CH_3 che danno i due singoletti a δ 2.75 e δ 2.02. Questi CH_3 devono essere legati uno all'azoto e l'altro al carbonile. L'azoto deve quindi essere legato all'anello e a questo deve poi essere legato il carbonile.

L'azoto deve essere di tipo ammidico perchè la molecola è neutra.

Dalle osservazioni fatte, la molecola del problema 32 risulta essere: **N-(4-isopropilfenil)-N-metilacetammide**

A fianco degli idrogeni nella molecola è riportato lo spostamento chimico e, tra parentesi, la molteplicità.

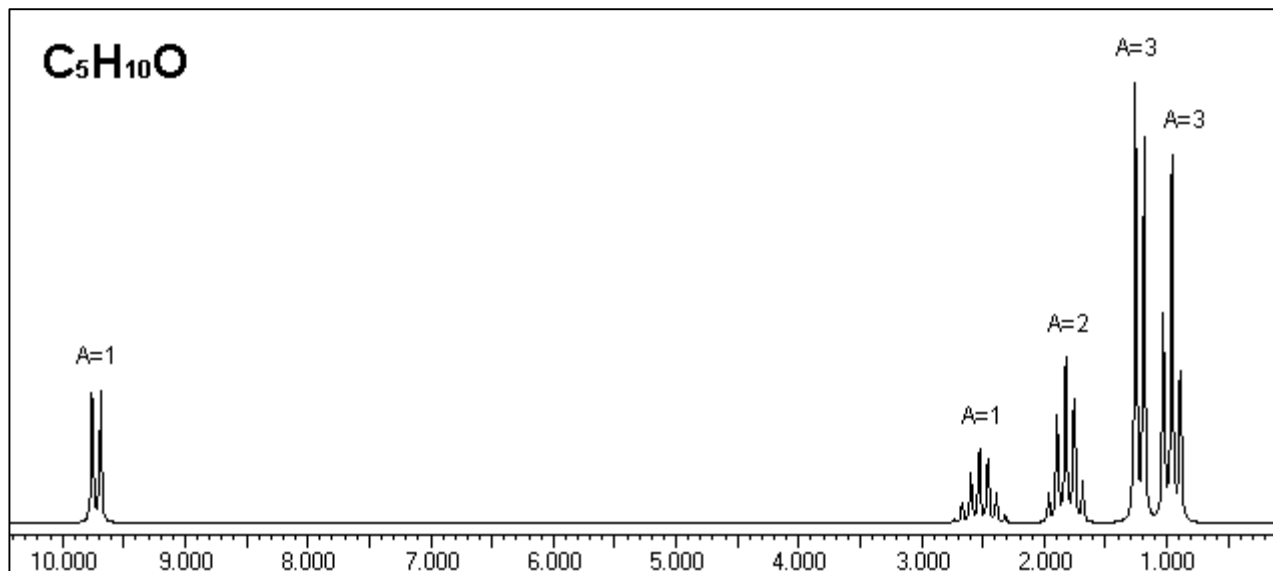
PROBLEMA NMR n. 33 – soluzione

I dati dello spettro IR indicano la presenza di un **carbonile**.

Dall'analisi della formula bruta $C_5H_{10}O$ osserviamo che la molecola ha **una sola insaturazione** che quindi deve essere attribuita al carbonile. Nella molecola non ci sono anelli o altri doppi legami.

La presenza del segnale a δ 9.72 indica che si tratta di una **aldeide**.

Lo spettro NMR del problema 33 è riportato qui di seguito:



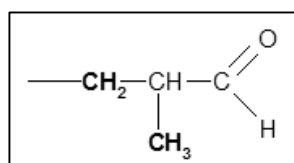
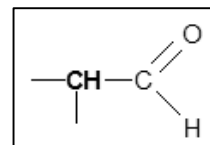
Esaminiamo gli spostamenti chimici dei picchi cominciando da sinistra. Il primo picco, a δ 9.72, rappresenta il segnale dell'H aldeidico; a δ 2.52 abbiamo gli idrogeni in alfa al carbonile; infine a δ 1.62, 1.17, 0.96, abbiamo i segnali dei normali idrogeni alchilici secondari e primari.

Ricordiamo che la molteplicità **m** di un picco è legata al numero di idrogeni vicini **H** per mezzo della relazione: **H = m-1**

Osserviamo che il segnale dell'aldeide a δ 9.72 è un **doppietto**. Sappiamo che l'idrogeno aldeidico si accoppia con gli idrogeni in alfa dell'aldeide.

Il doppietto (m = 2) indica quindi che c'è **un solo idrogeno in alfa** (m-1 = 2-1 = 1).

Nella posizione alfa ci deve essere quindi una **ramificazione**.



L'idrogeno alfa in questione è quello che dà il segnale a δ 2.52, si tratta di un multipletto con molteplicità 7.

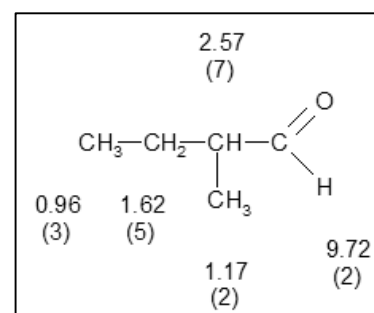
Quindi questo idrogeno ha **6 H** vicini (7-1 = 6): **1 H** aldeidico e altri **5 H**, probabilmente un CH₃ e un CH₂.

Il CH₃ in questione è quello a δ 1.17, infatti è un **doppietto** e quindi è accoppiato al solo idrogeno in alfa.

I due picchi rimasti, il CH₂ a δ 1.62 e il CH₃ a δ 0.96, sono accoppiati tra loro e costituiscono quindi un **gruppo etilico**.

Notiamo infatti che il CH₃ a δ 0.96 è un **tripletto** quindi è vicino al CH₂.

La molecola è così determinata, si tratta di **2-metilbutanale**.



A fianco degli idrogeni nella molecola è riportato lo spostamento chimico e, tra parentesi, la molteplicità.

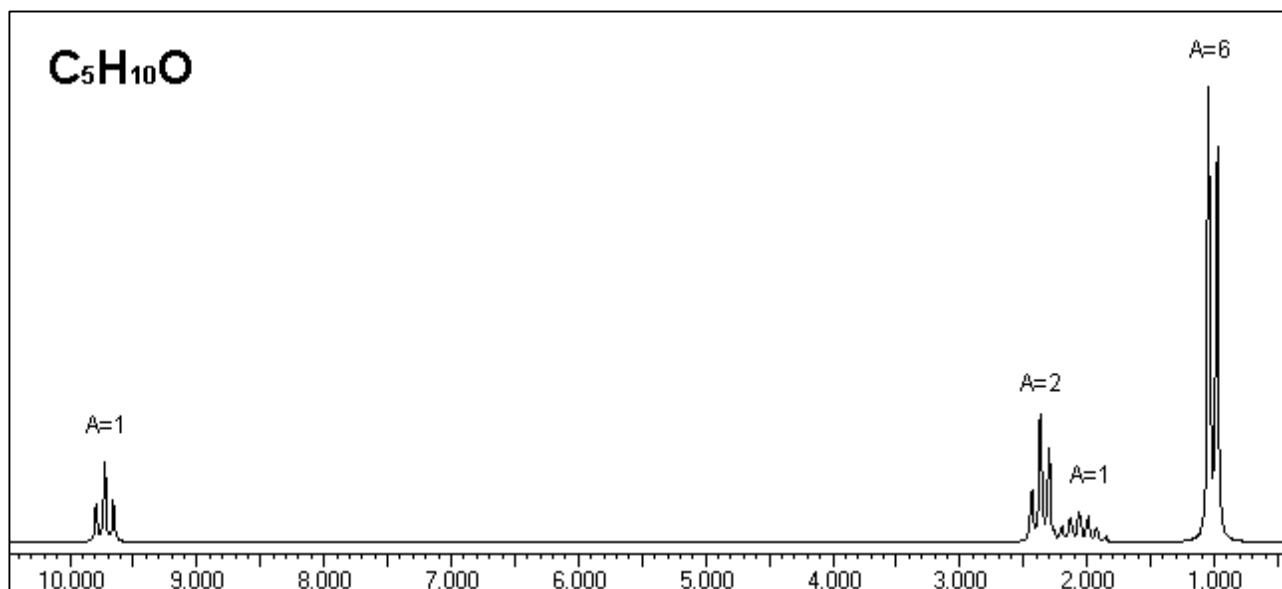
PROBLEMA NMR n. 34 – soluzione

I dati dello spettro IR indicano la presenza di un **carbonile**.

Dall'analisi della formula bruta $C_5H_{10}O$ osserviamo che la molecola ha **una sola insaturazione** che quindi deve essere attribuita al carbonile. Nella molecola non ci sono anelli o altri doppi legami.

La presenza del segnale a δ 9.72 indica che si tratta di una **aldeide**.

Lo spettro NMR del problema 34 è riportato qui di seguito:

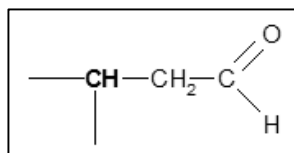
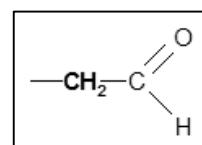


Esaminiamo gli spostamenti chimici dei picchi cominciando da sinistra. Il primo picco, a δ 9.72, rappresenta il segnale dell'H aldeidico; a δ 2.36 abbiamo gli idrogeni in alfa al carbonile; infine a

δ 2.06 e 1.01 abbiamo i segnali dei normali idrogeni alchilici terziari, secondari e primari.

Ricordiamo che la molteplicità m di un picco è legata al numero di idrogeni vicini H per mezzo della relazione: $H = m - 1$

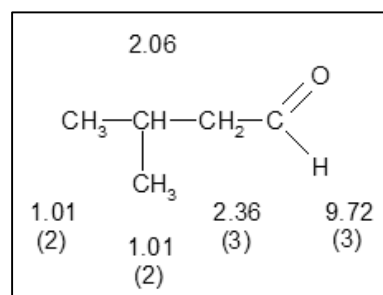
Osserviamo che il segnale dell'aldeide a δ 9.72 è un **tripletto**. Sappiamo che l'idrogeno aldeidico si accoppia con gli idrogeni in alfa dell'aldeide. Il tripletto ($m=3$) indica che ci sono **due idrogeni in alfa** ($m-1 = 3-1 = 2$). Nella posizione alfa c'è quindi un CH_2 .



Gli idrogeni in alfa danno il segnale a δ 2.36 che ha molteplicità 3. Quindi questi idrogeni hanno **2 H** vicini ($3-1 = 2$): **1 H** aldeidico più **1 H** a valle attribuibile ad un **CH terziario** che ha il segnale multipletto a δ 2.06.

Resta solo l'ultimo segnale da interpretare, il **doppietto** a δ 1.01 attribuibile a due CH_3 identici legati al CH terziario.

La molecola è così determinata. Si tratta di **3-metilbutanale**.

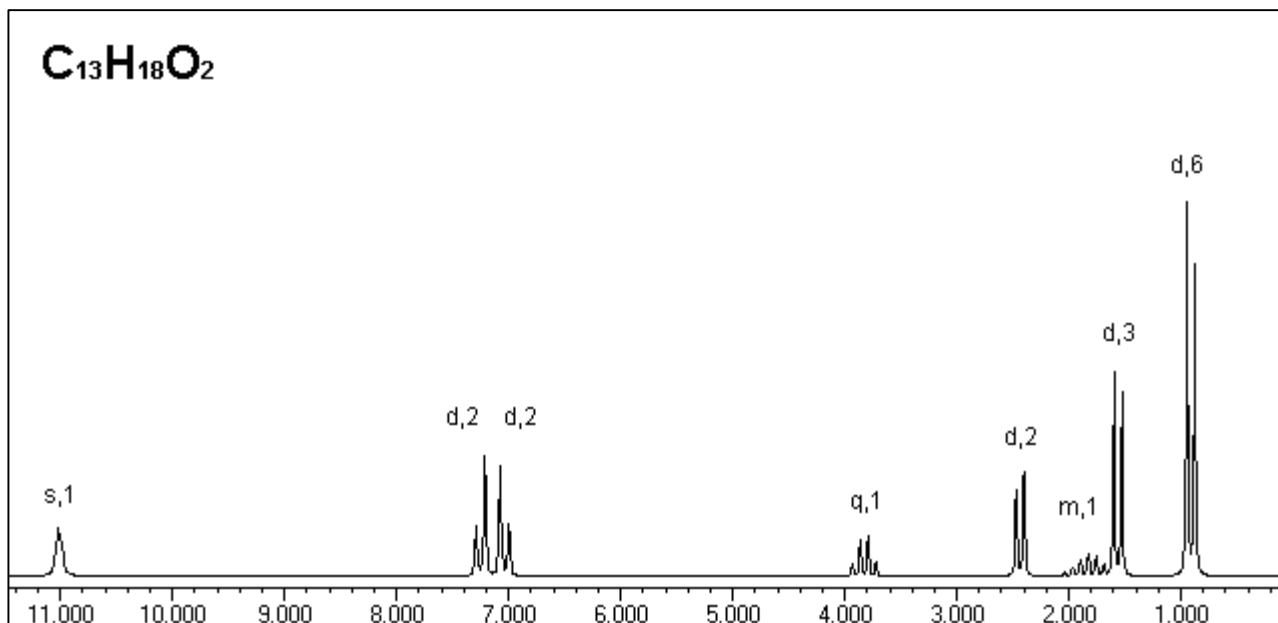


A fianco degli idrogeni nella molecola è riportato lo spostamento chimico e, tra parentesi, la molteplicità.

PROBLEMA NMR n. 35 – soluzione

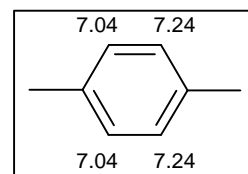
I dati dello spettro IR indicano la presenza di un **carbonile**.

Dall'analisi della formula bruta $C_{13}H_{18}O_2$ osserviamo che se la molecola fosse priva di insaturazioni dovrebbe avere 28 idrogeni ($13+13+2$). Invece ne ha 18, quindi le mancano 10 H e ha **5 insaturazioni**. Una di queste è attribuibile al carbonile, quattro insaturazioni sono attribuibili ad un anello aromatico che si deduce anche dai segnali tra δ 7 e 8.

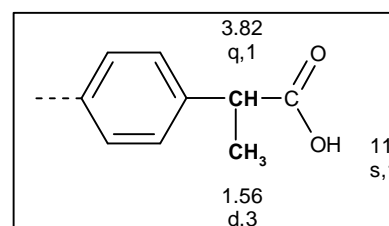


Iniziando a leggere lo spettro da sinistra, si nota il segnale a δ 11 dovuto all'idrogeno di un acido carbossilico, quindi il carbonile è presente nel **gruppo COOH**.

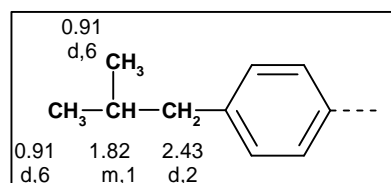
Si notano poi i due segnali a δ 7.04 e 7.24 che indicano un **anello benzenico para disostituito** visto che sono due doppietti di area due.



Il quartetto a δ 3.82 ha area 1, quindi si deve accoppiare con un doppietto, probabilmente il doppietto di area 3 a δ 1.56 che infatti si alza verso sinistra. Il quartetto di area 1 a δ 3.82, inoltre, ha un chemical shift così elevato che deve essere compreso tra l'anello benzenico e il carbossile. La struttura individuata fin qui è dunque quella di un acido propanoico legato al benzene:

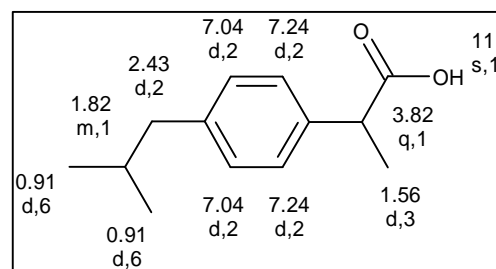


Restano da attribuire tre segnali. Tra questi il doppietto di area 2 a δ 2.43 ha il delta più elevato quindi è il CH_2 legato al benzene. Questo CH_2 , essendo un doppietto, è legato al CH multipletto di area 1 a δ 1.82. Questo a sua volta lega i due CH_3 del tripletto di area 6 a δ 0.91.



La molecola è così determinata. Si tratta di **acido 2-(4-isobutilfenil)-propanoico**.

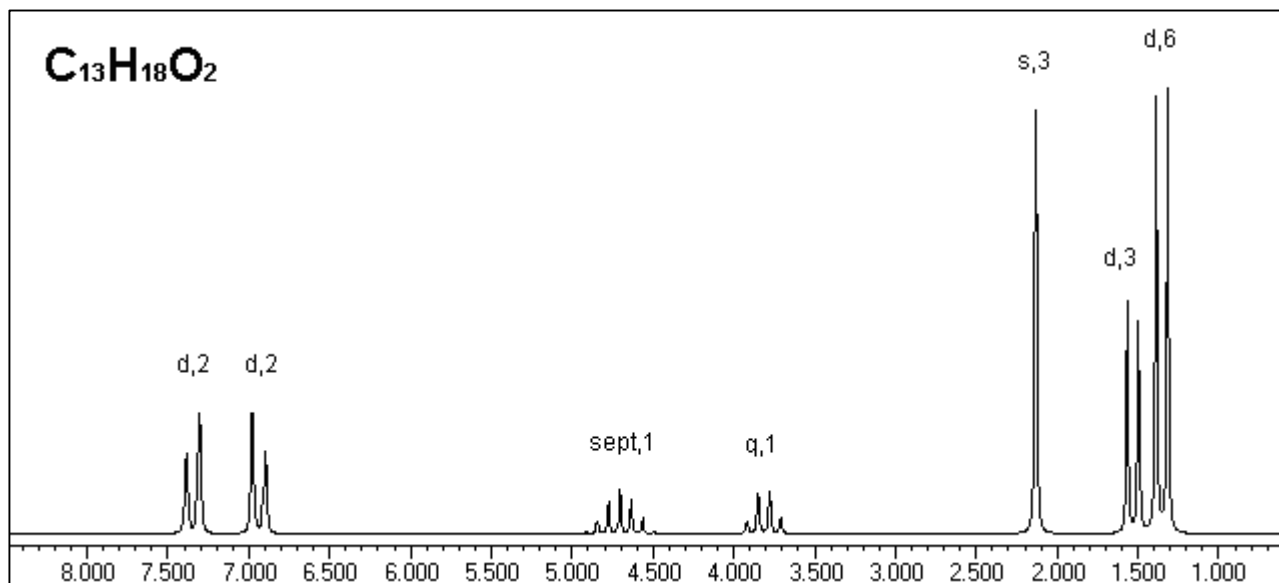
Il suo nome commerciale è **ibuprofen**, una molecola usata come farmaco antiinfiammatorio.



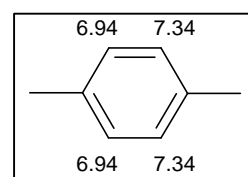
PROBLEMA NMR n. 36 – soluzione

I dati dello spettro IR indicano la presenza di un **carbonile**.

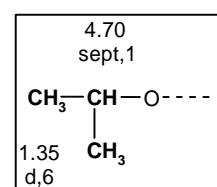
Dall'analisi della formula bruta $C_{13}H_{18}O_2$ osserviamo che se la molecola fosse priva di insaturazioni dovrebbe avere 28 idrogeni ($13+13+2$). Invece ne ha 18, quindi le mancano 10 H e ha **5 insaturazioni**. Una di queste è attribuibile al carbonile, quattro insaturazioni sono attribuibili ad un anello aromatico che si deduce anche dai segnali tra δ 6.9 e 8.



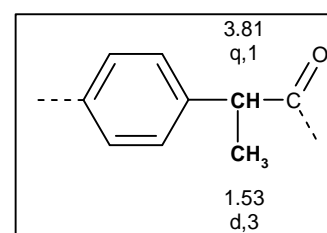
Iniziando a leggere lo spettro da sinistra, si notano i due segnali a δ 6.94 e 7.34 che indicano un **anello benzenico para disostituito** (due doppietti di area 2).



Il segnale successivo è il septetto di area 1 a δ 4.70 che indica un CH legato ad un atomo molto elettronegativo, il secondo ossigeno. Questo CH è vicino ai 6 idrogeni del doppietto di area 6 a δ 1.35. Questo individua la seguente struttura:



Proseguendo verso destra si incontra il quartetto di area 1 a δ 3.81. Indica un CH compreso tra l'anello e il carbonile, per questo si trova a delta così elevati. Questo CH è un quartetto, quindi è vicino a tre idrogeni, quindi è accoppiato al doppietto di area 3 a δ 1.53. Questo individua la seguente struttura:



L'ultimo segnale da attribuire è il singoletto di area 3 a δ 2.13. Si tratta di un CH_3 che deve essere legato a una delle due posizioni tratteggiate nella figura precedente. Potrebbe essere legato al carbonile e quindi formare un chetone o essere legato all'anello in posizione para.

Se fosse legato all'anello, però, avrebbe un delta più elevato (circa 2.4) mentre un CH_3 vicino al carbonile assorbe a **delta più vicini a 2** (2.13 in questo caso).

La molecola è quindi determinata:
si tratta di **3-(4-isopropilossifenil)-butan-2-one**.

