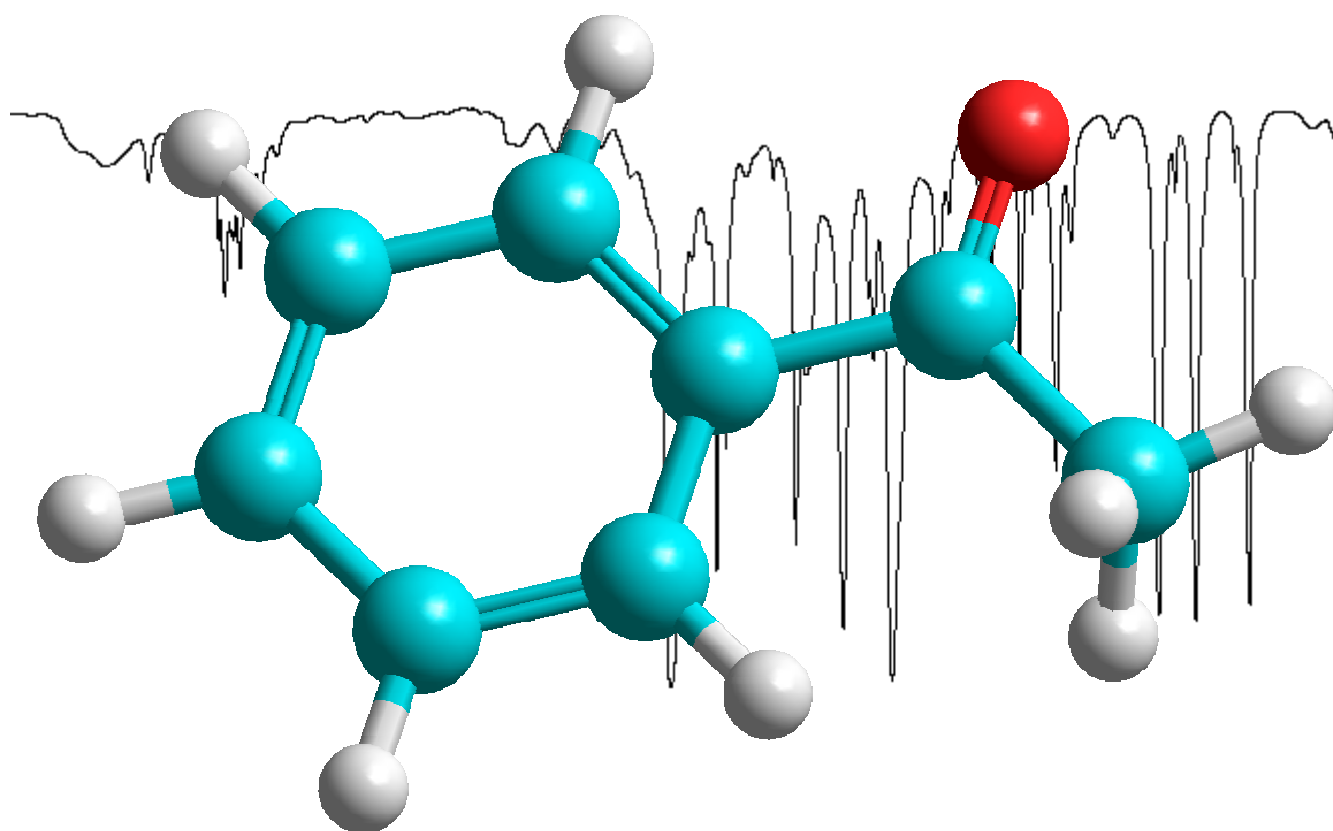


Mauro Tonellato

Problemi di spettroscopia IR – NMR



Premessa

Questa è una raccolta di 20 problemi di identificazione di molecole incognite, a partire dalla formula bruta e dagli spettri IR e NMR.

Prima di tentare di risolvere questi problemi, vi consiglio di leggere le due dispense che spiegano le basi della spettroscopia IR ed NMR che trovate nel sito pianetachimica:

Interpretare gli spettri IR e Spettroscopia NMR

Questi problemi riguardano molecole molto semplici che però metteranno alla prova la vostra abilità nella interpretazione dei dati:

- 1) dalla **formula bruta** potete individuare gli atomi componenti e il grado di insaturazione della molecola
- 2) dallo **spettro IR** potete identificare i gruppi funzionali della molecola
- 3) dallo **spettro C-NMR** potete identificare quanti tipi di carboni diversi sono presenti e stabilire se sono semplici carboni alchilici (primari, secondari o terziari), se sono legati ad atomi elettronegativi, se sono insaturi, se appartengono a carbonili ecc.
- 4) dallo **spettro H-NMR** potete capire quanti idrogeni sono presenti in ogni punto della molecola, se sono legati a carboni alchilici (primari, secondari o terziari), se sono legati ad atomi elettronegativi, se appartengono a doppi legami, ad anelli aromatici, a gruppi aldeidici, a carbossili. Inoltre per ciascun gruppo di idrogeni potete scoprire quanti idrogeni ci sono nelle immediate vicinanze. Questo permette di indagare a fondo la struttura della molecola. Gli spettri IR e C-NMR sono stati ottenuti dallo Spectral Database for Organic Compounds, SDBS gestito dal National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan.

Gli spettri H-NMR sono stati disegnati col programma gNMR a partire dai dati sperimentali dello Spectral Database for Organic Compounds, SDBS dell'AIST, Japan.

Presto seguirà una nuova dispensa con le **soluzioni guidate** di ognuno di questi problemi che descriverà, passo passo, come vanno letti gli spettri per arrivare alla determinazione della struttura incognita.

In ogni caso, provate a risolvere questi problemi, vi accorgete che sono un'ottima palestra per imparare a leggere con disinvoltura gli spettri IR ed NMR.

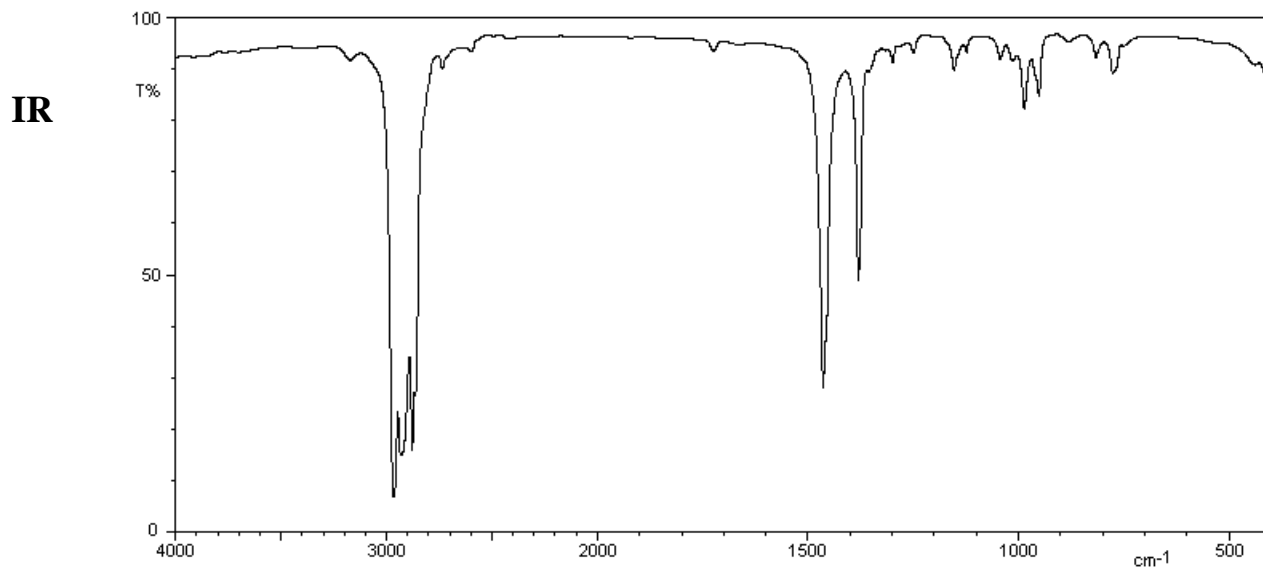
In fondo a questa dispensa ci sono le tabelle riassuntive degli assorbimenti IR ed NMR.

Iniziate, quindi, questa avventura e in bocca al lupo!

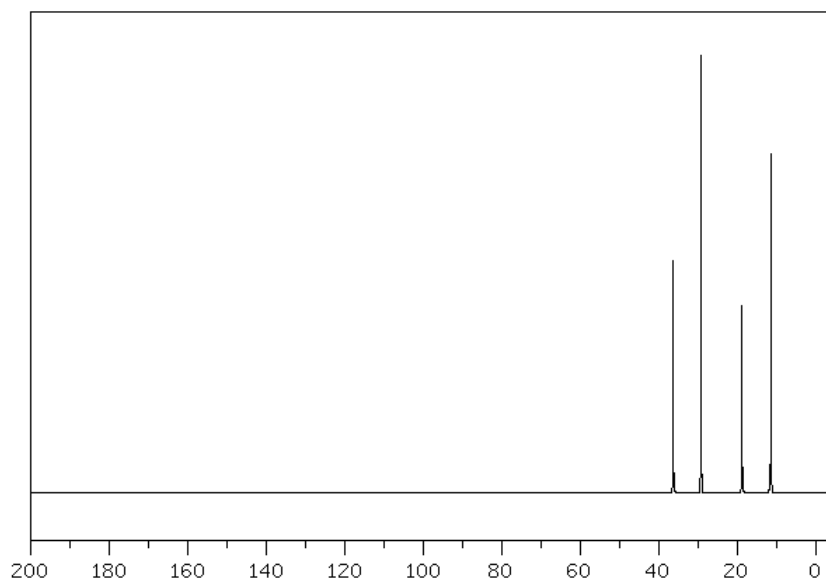
Prof Mauro Tonellato
22 gen 2023

Problema 1

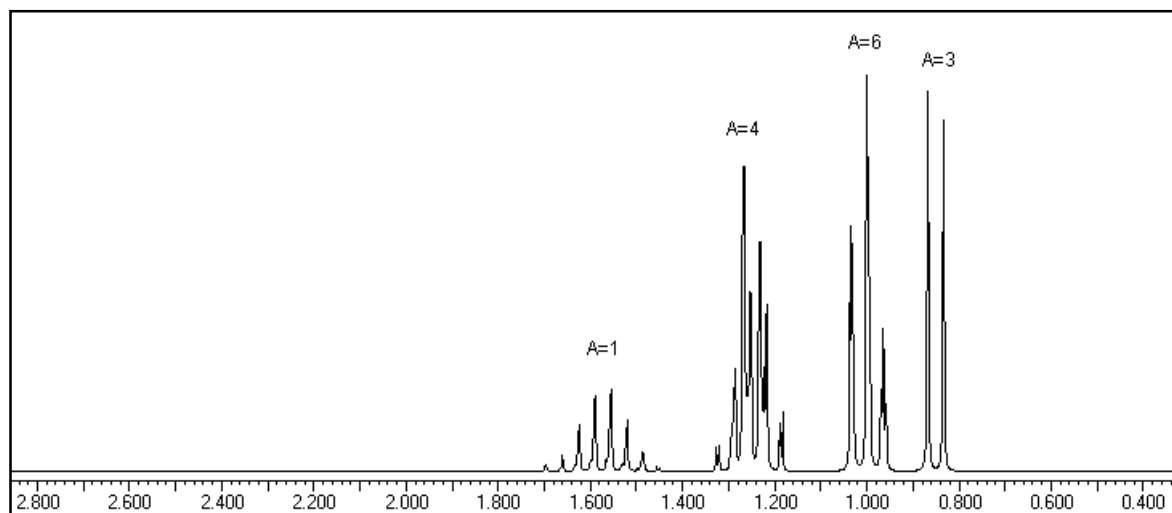
Determinare la struttura della molecola di formula bruta C_6H_{14} usando i seguenti spettri:



C-NMR

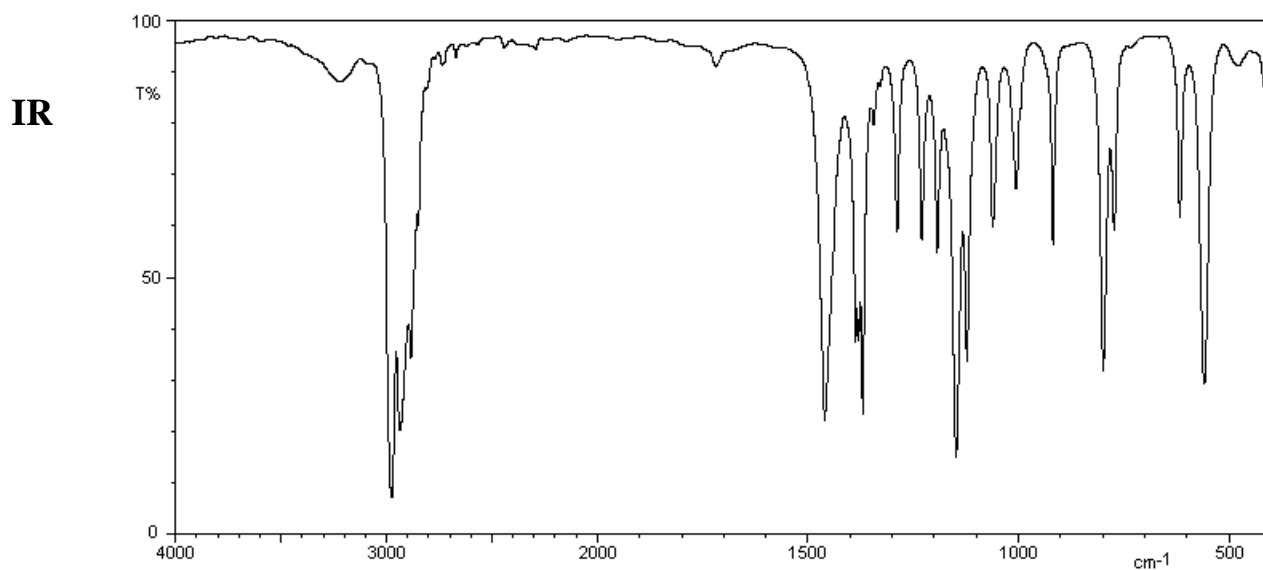


H-NMR

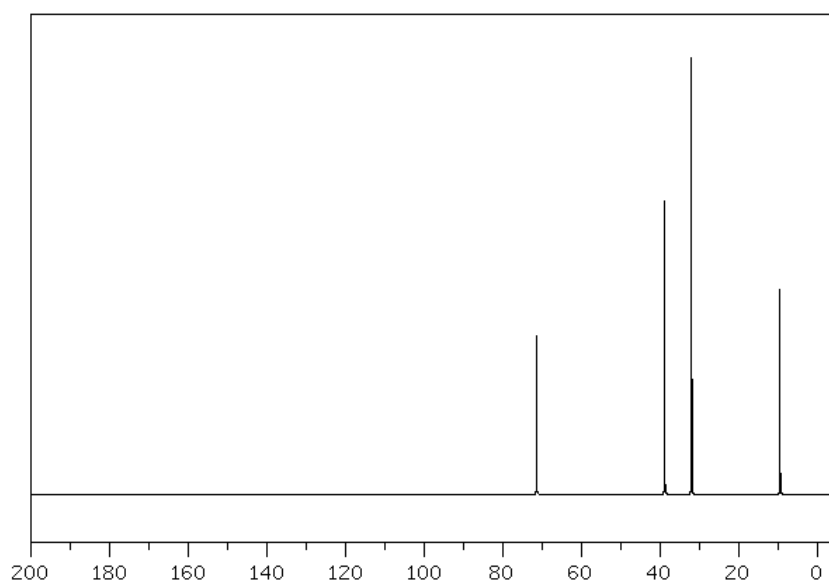


Problema 2

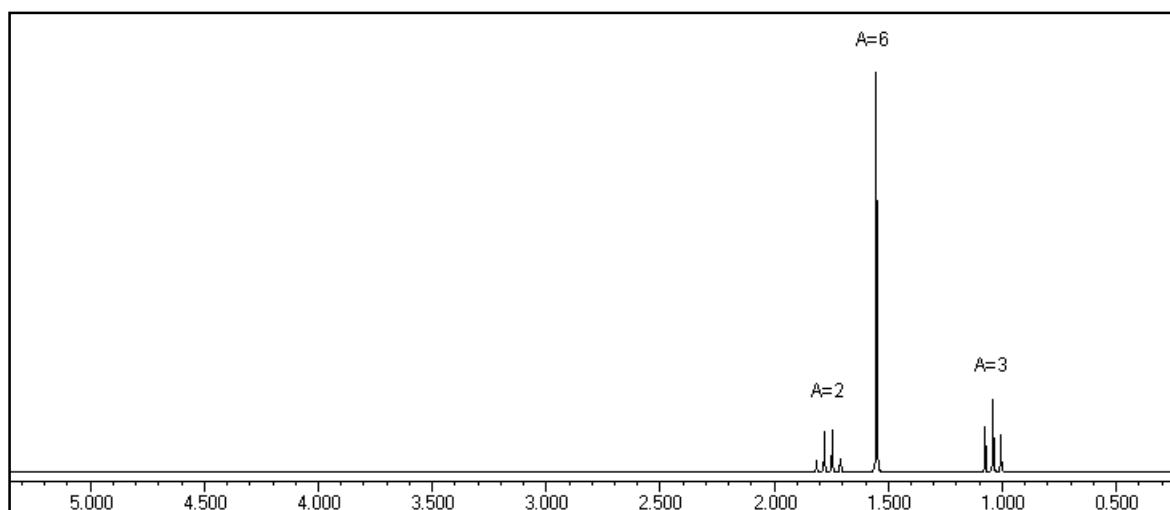
Determinare la struttura della molecola di formula bruta $C_5H_{11}Cl$ usando i seguenti spettri:



C-NMR

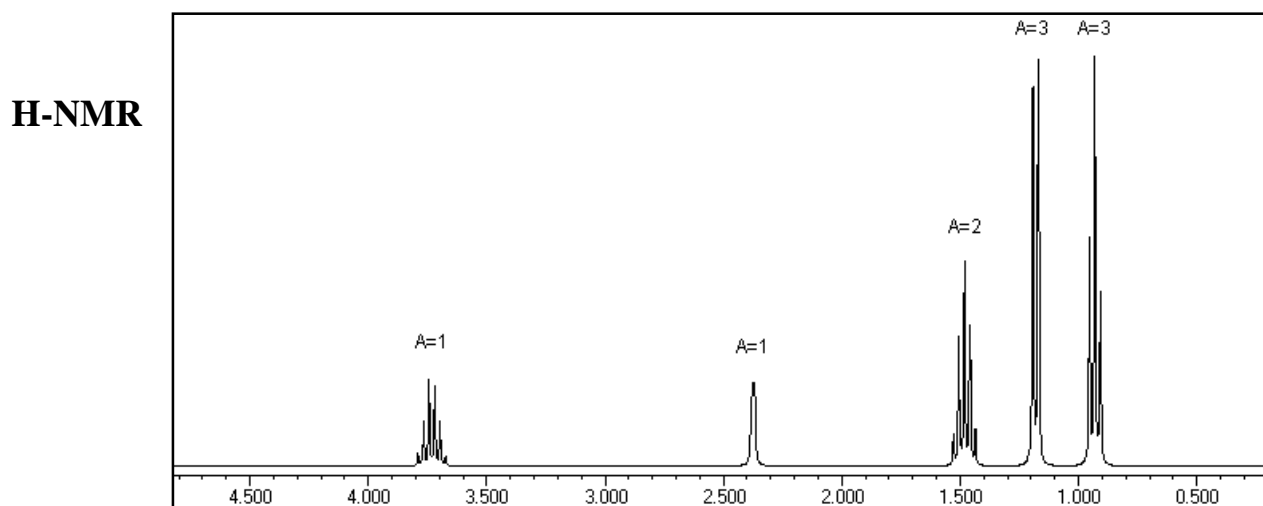
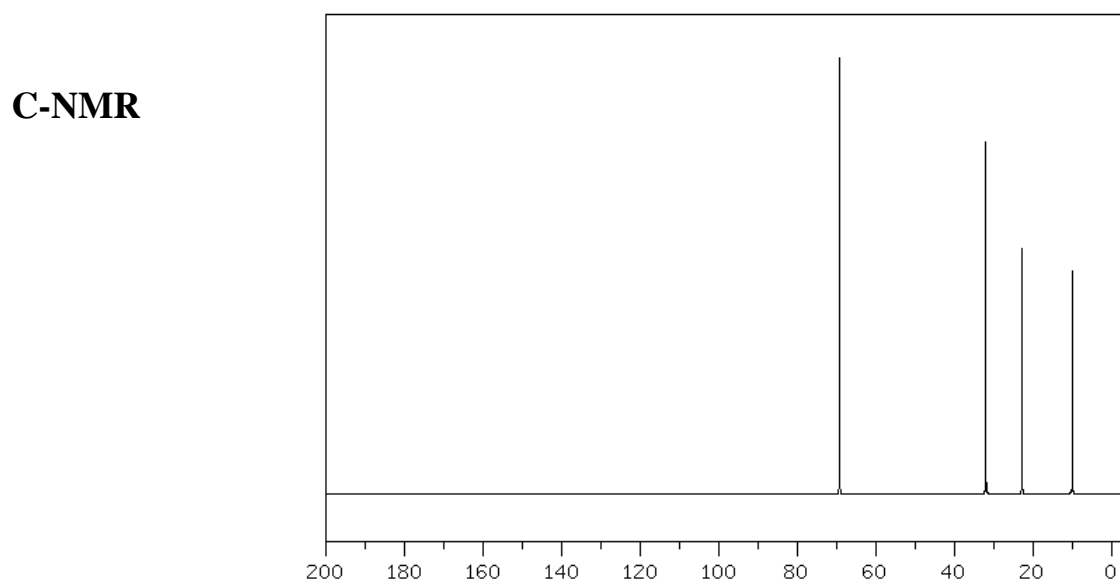
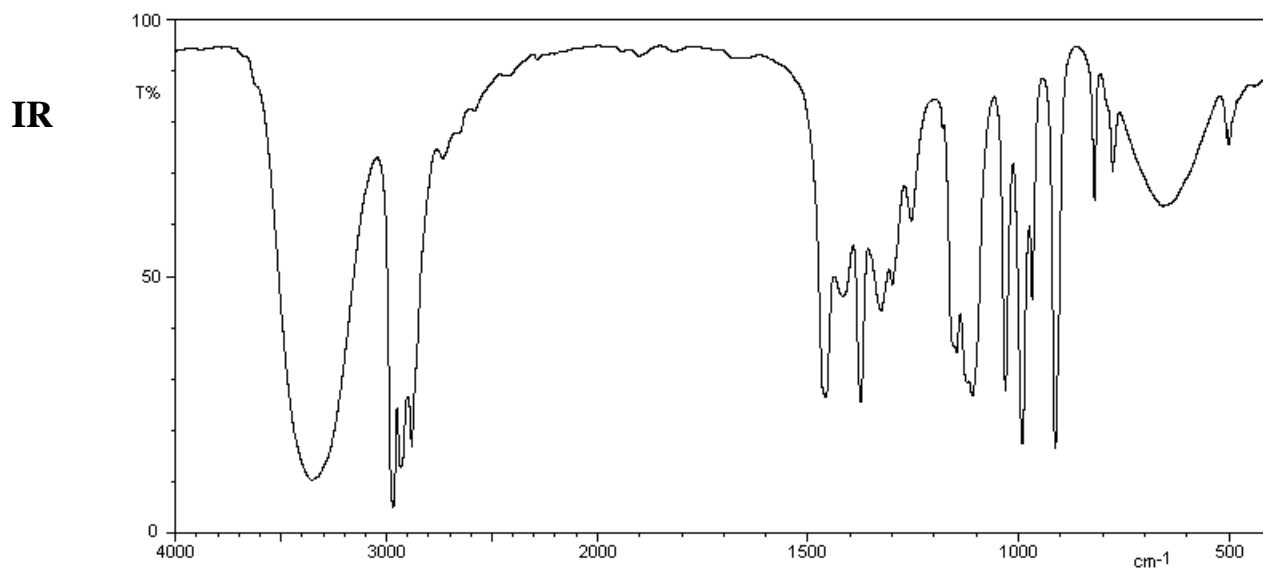


H-NMR



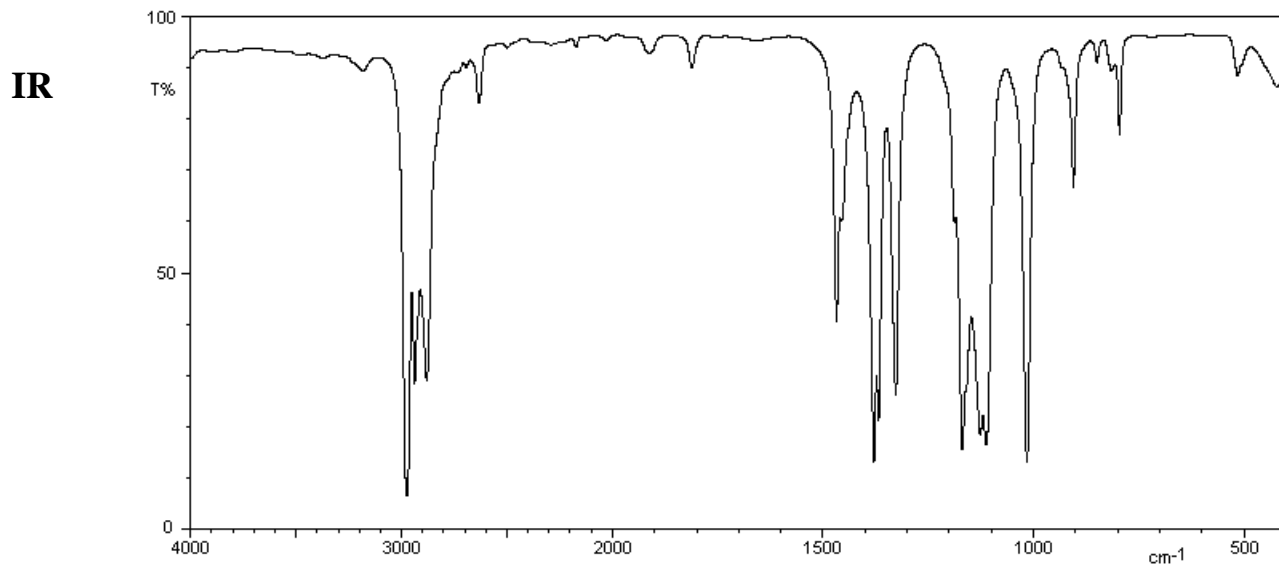
Problema 3

Determinare la struttura della molecola di formula bruta $C_4H_{10}O$ usando i seguenti spettri:

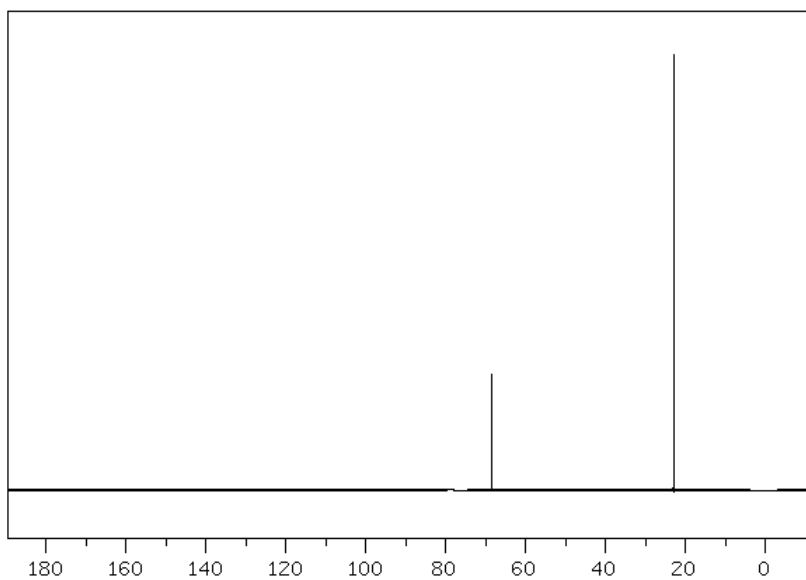


Problema 4

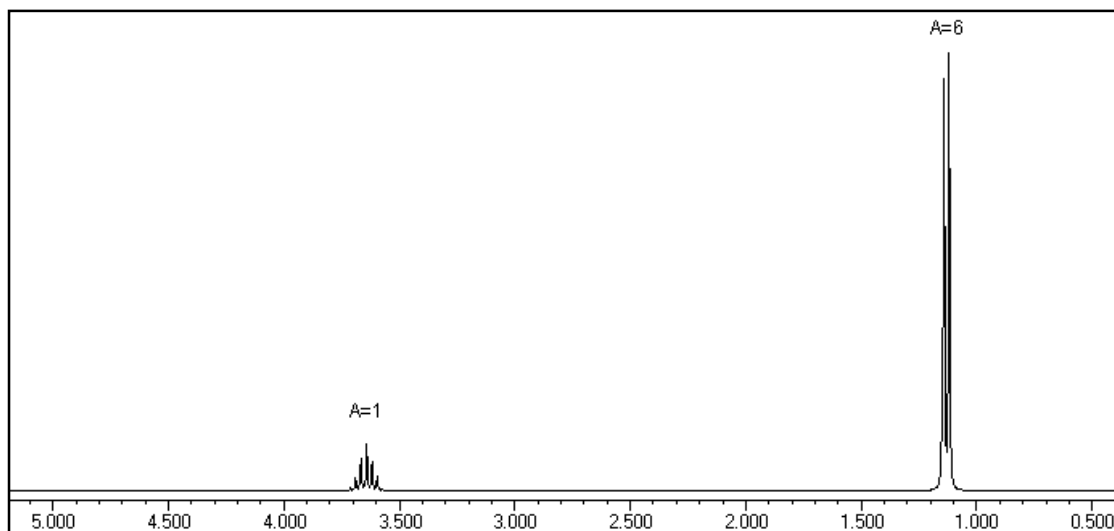
Determinare la struttura della molecola di formula bruta $C_6H_{14}O$ usando i seguenti spettri:



C-NMR

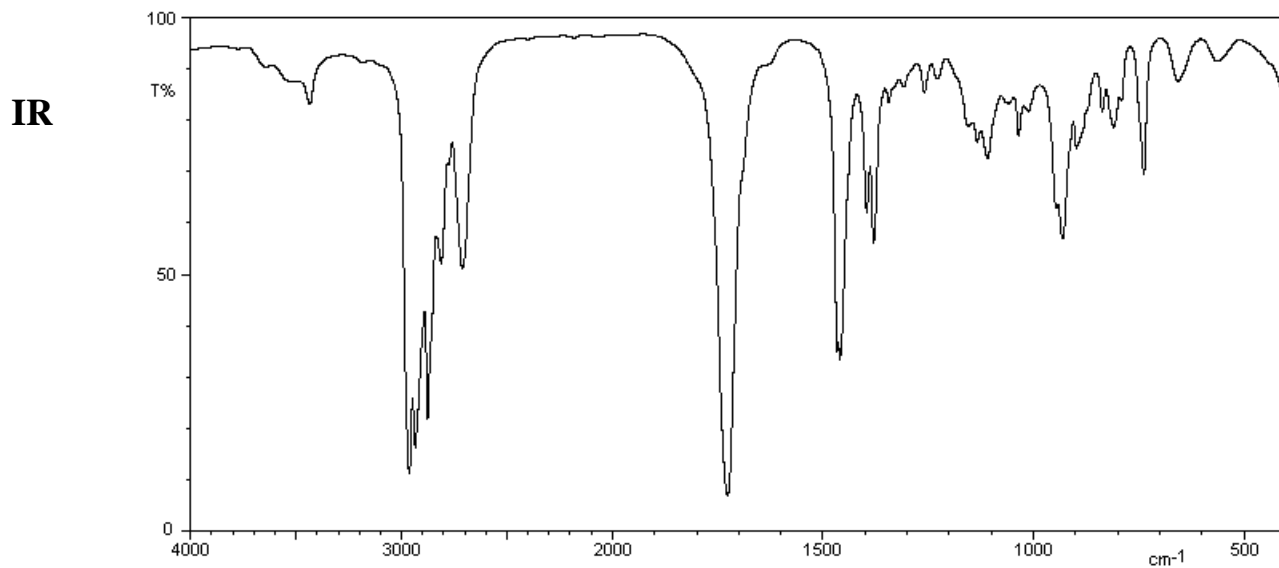


H-NMR

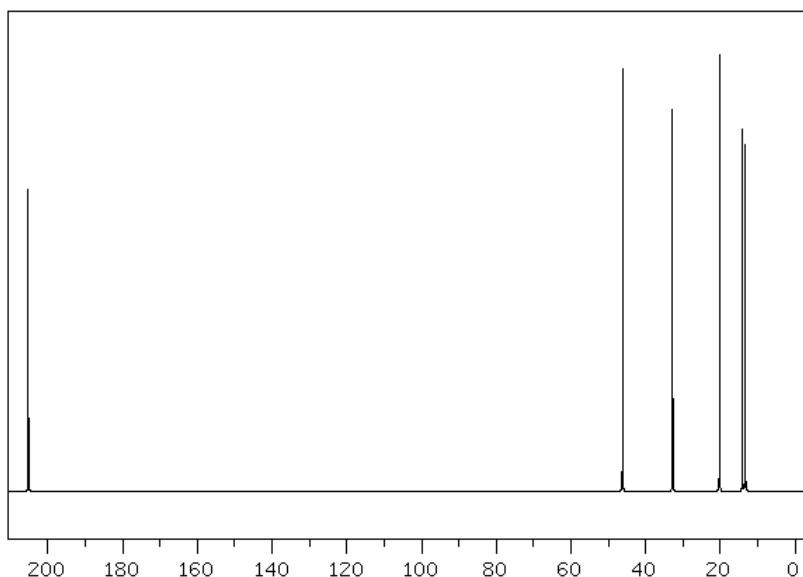


Problema 5

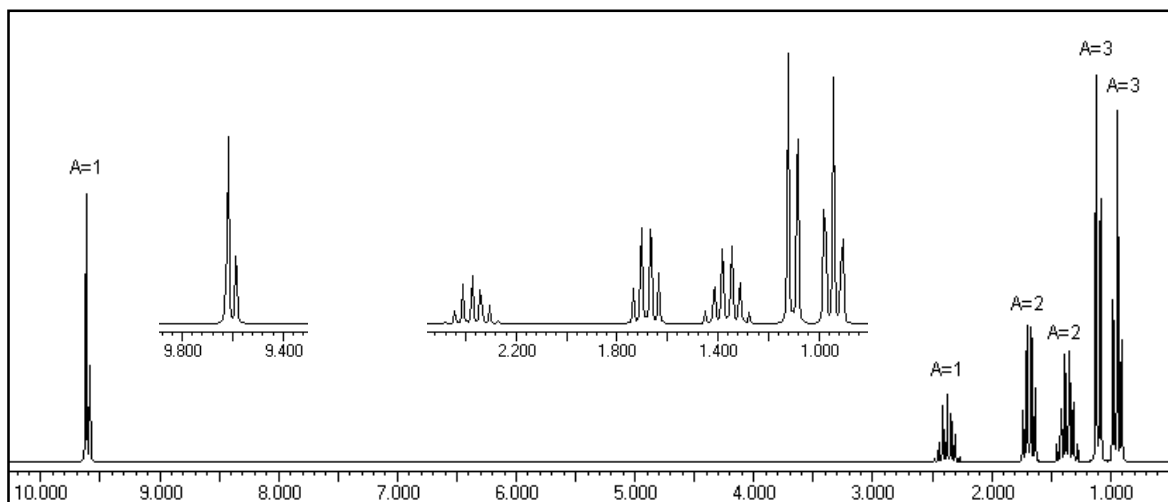
Determinare la struttura della molecola di formula bruta $C_6H_{12}O$ usando i seguenti spettri:



C-NMR

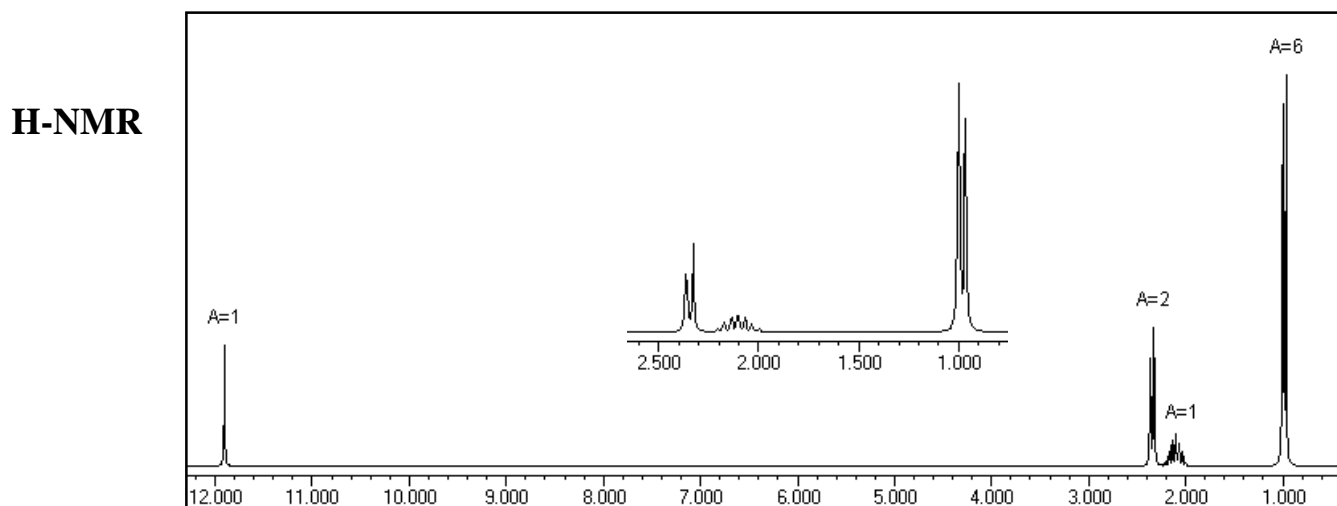
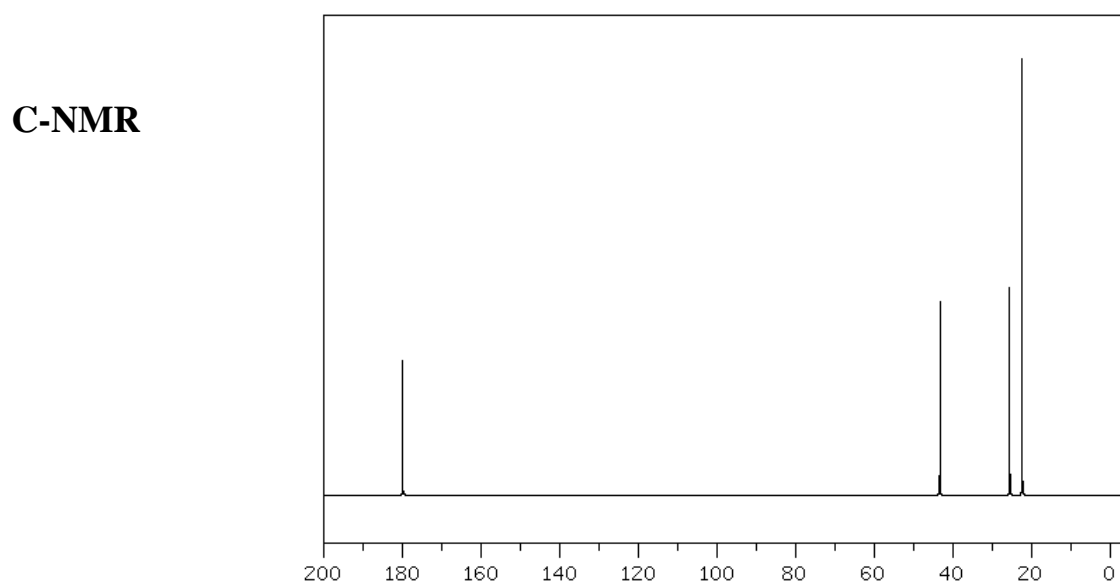
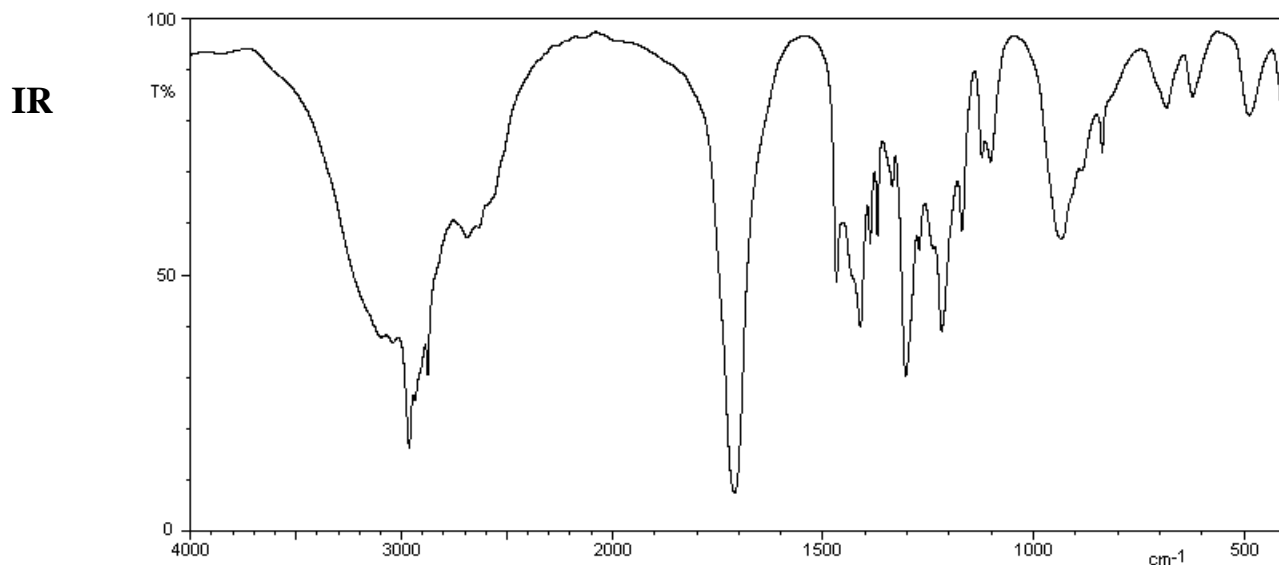


H-NMR



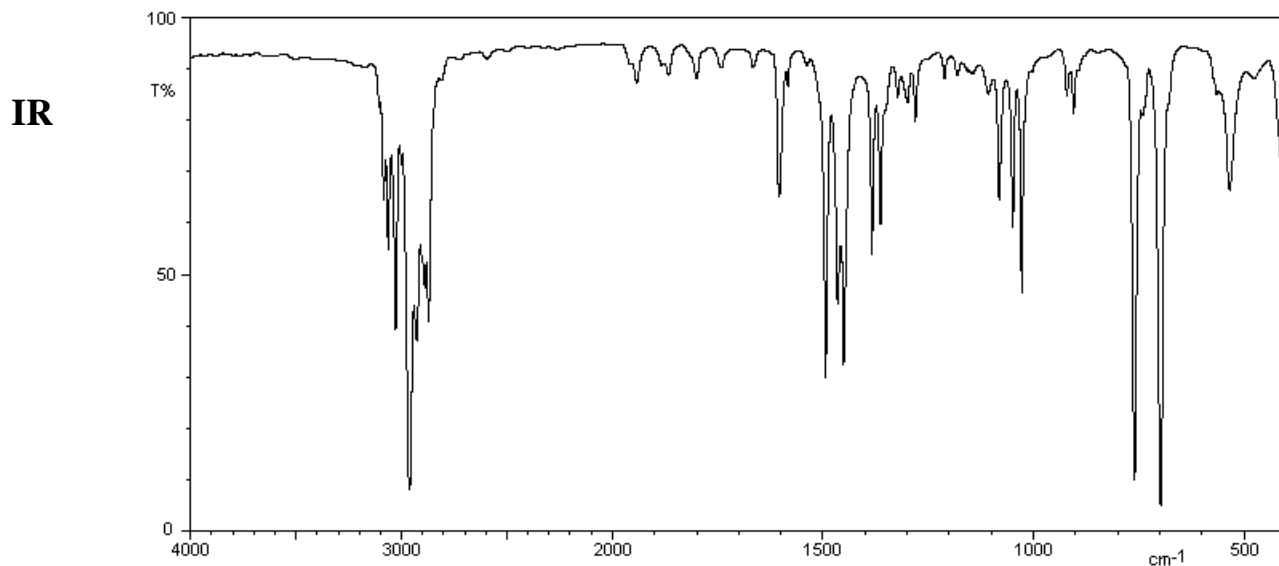
Problema 6

Determinare la struttura della molecola di formula bruta $C_5H_{10}O_2$ usando i seguenti spettri:

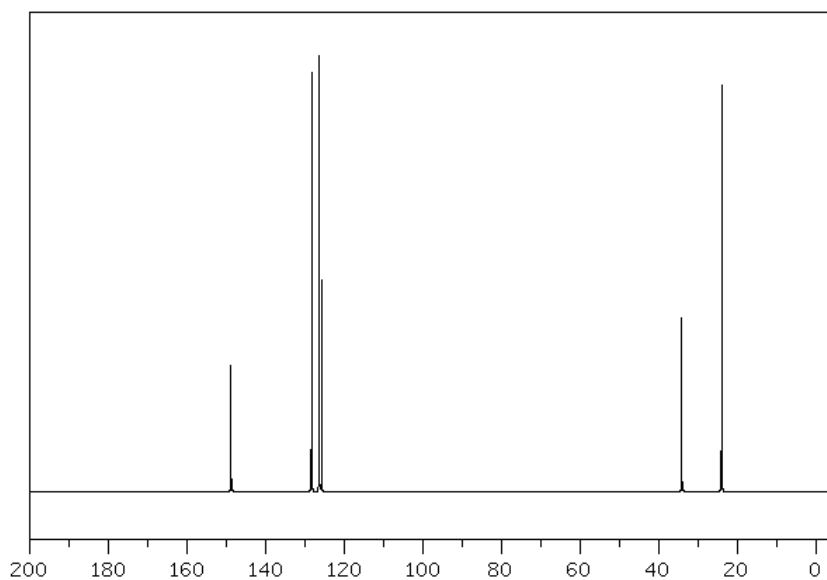


Problema 7

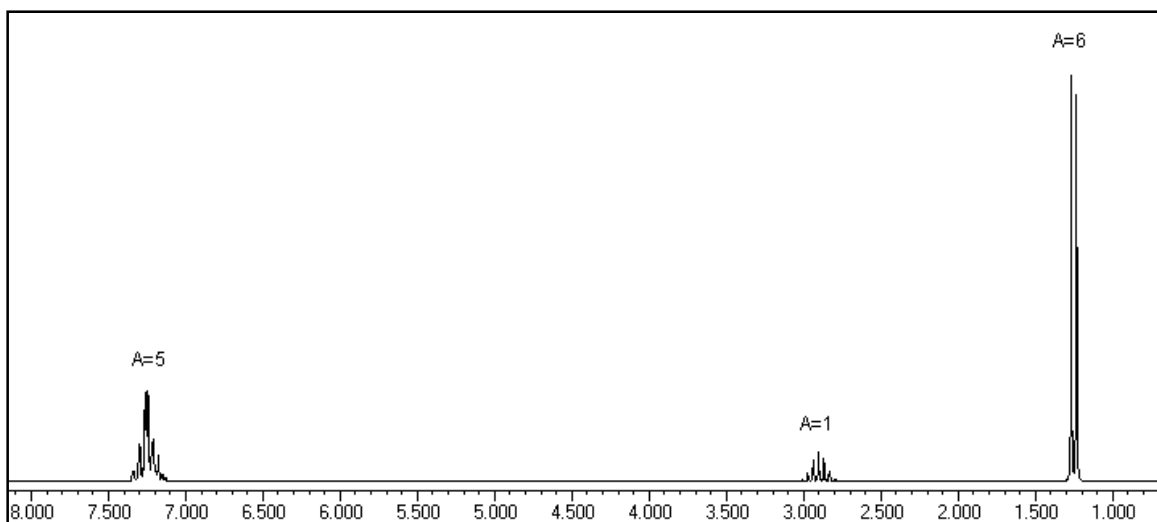
Determinare la struttura della molecola di formula bruta C_9H_{12} usando i seguenti spettri:



C-NMR

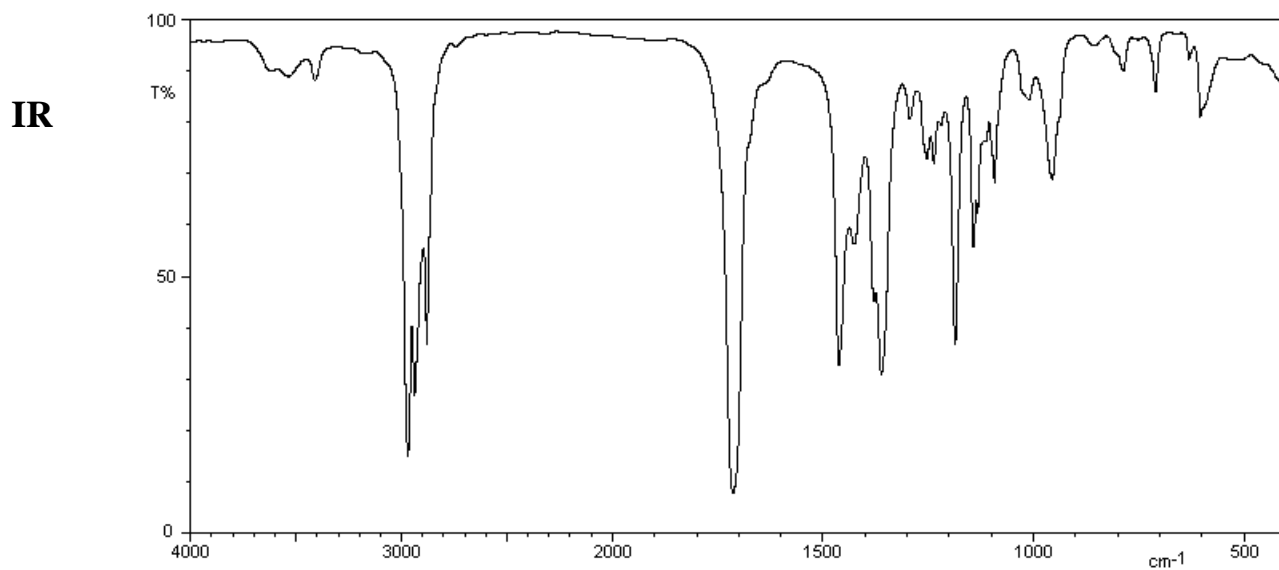


H-NMR

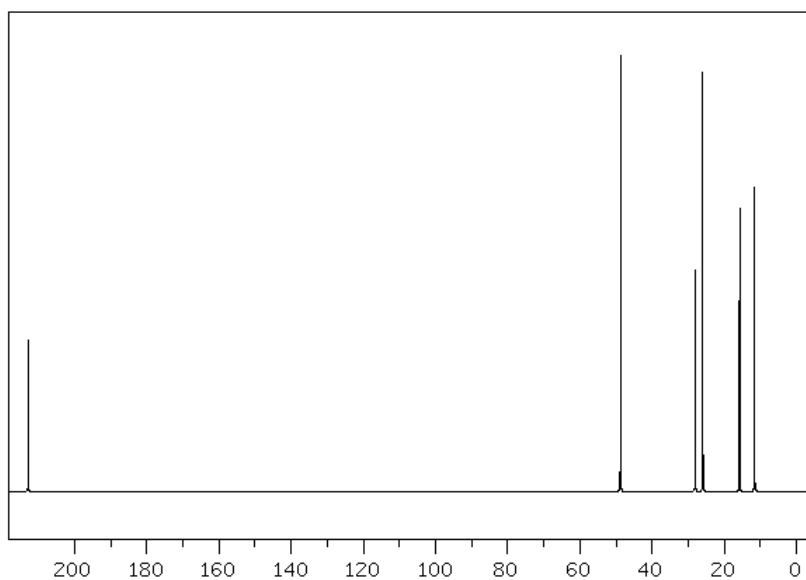


Problema 8

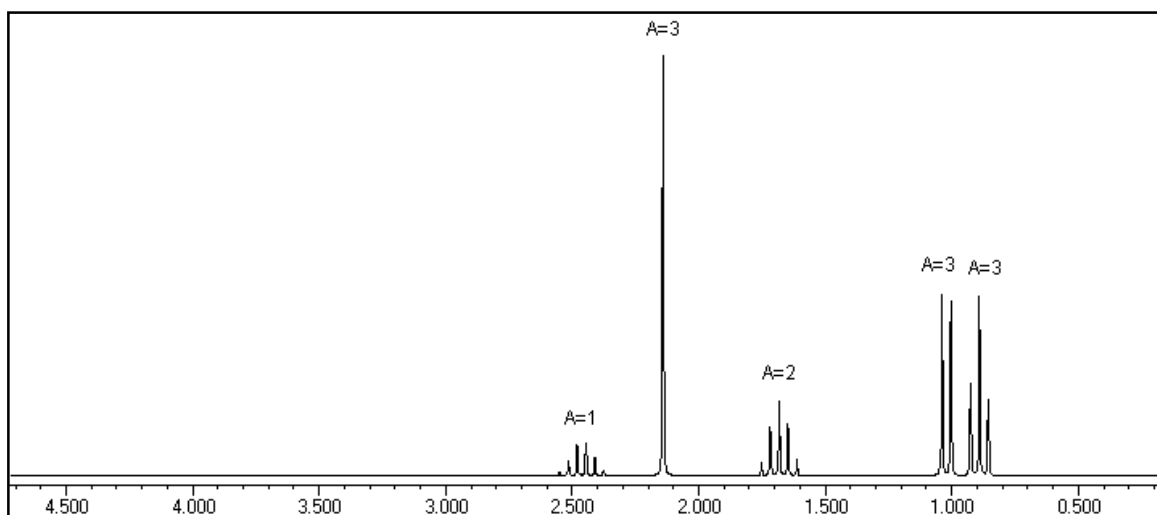
Determinare la struttura della molecola di formula bruta $C_6H_{12}O$ usando i seguenti spettri:



C-NMR

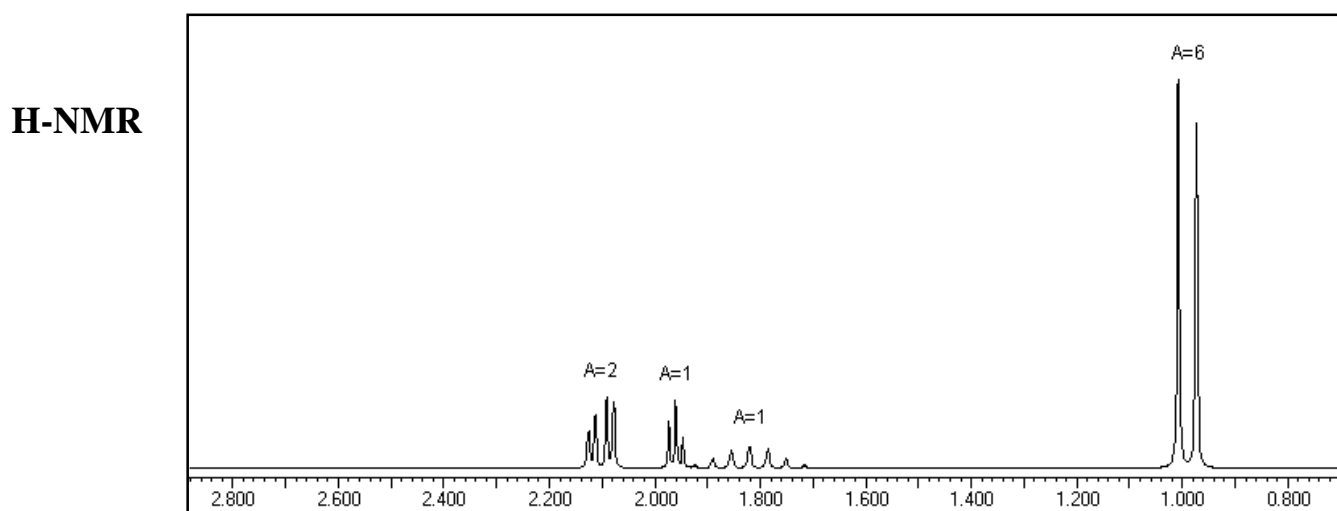
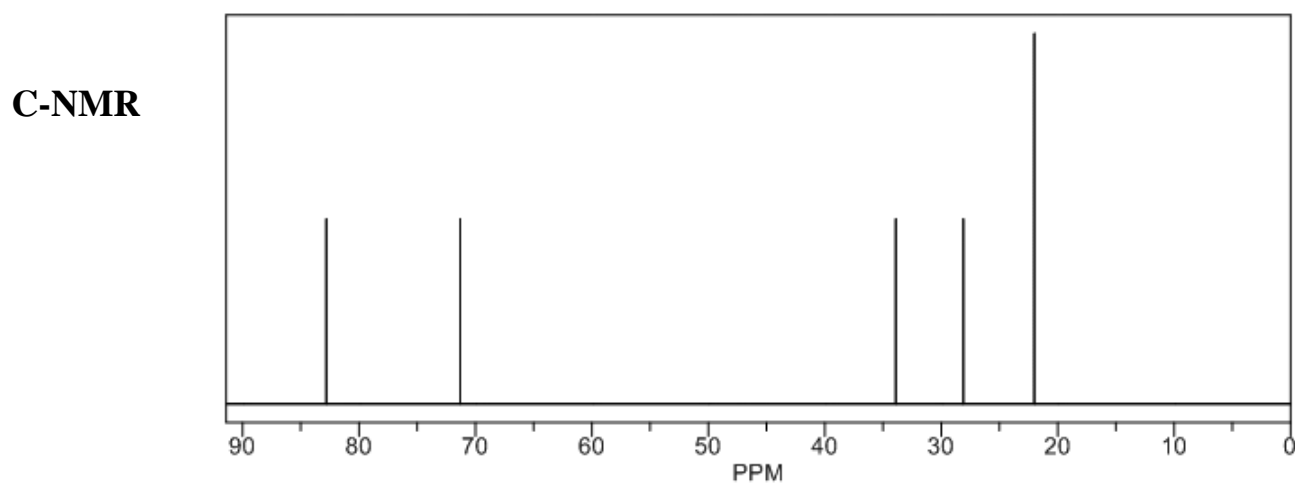
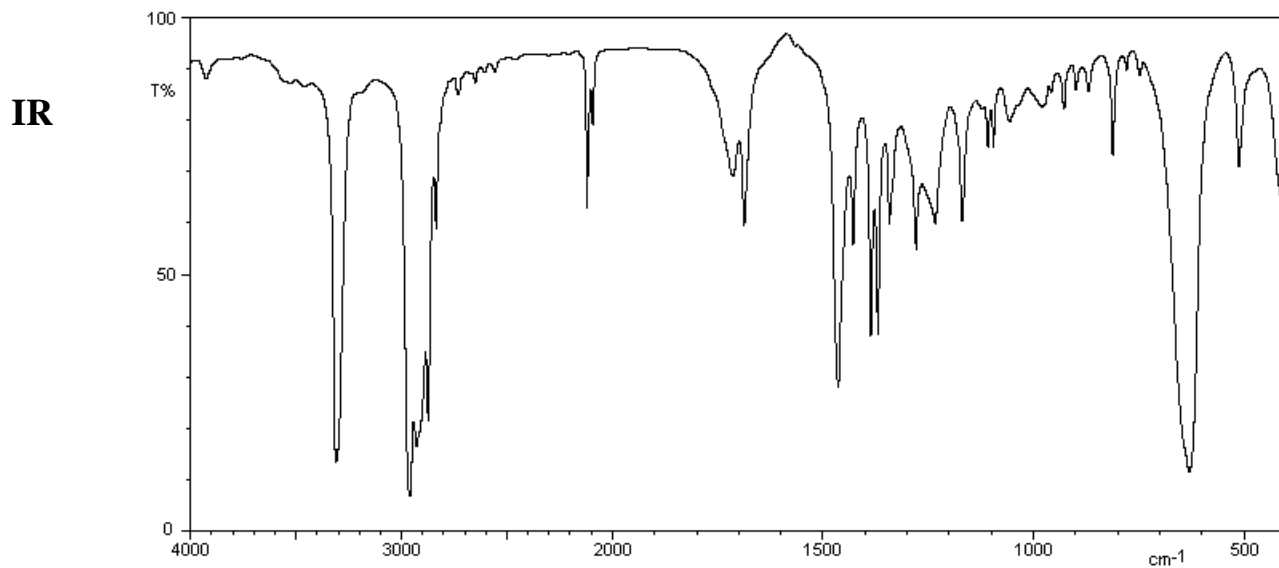


H-NMR



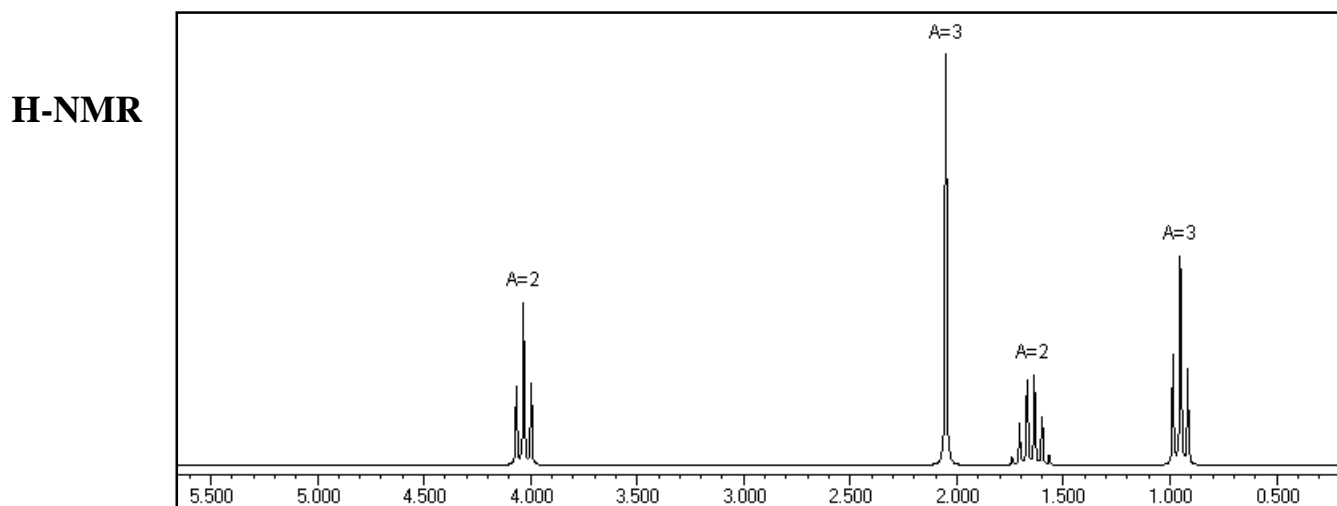
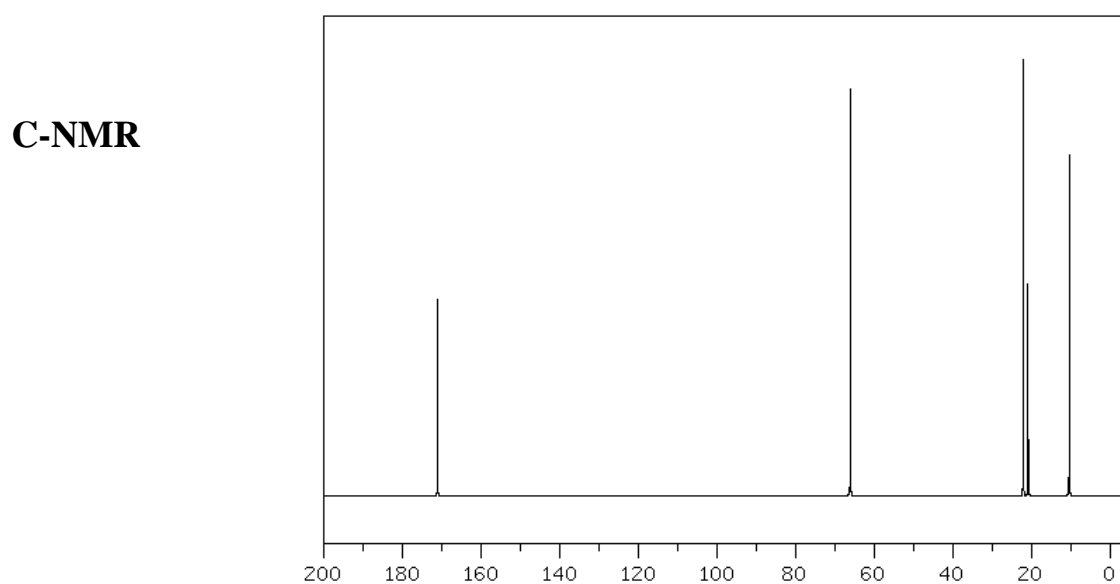
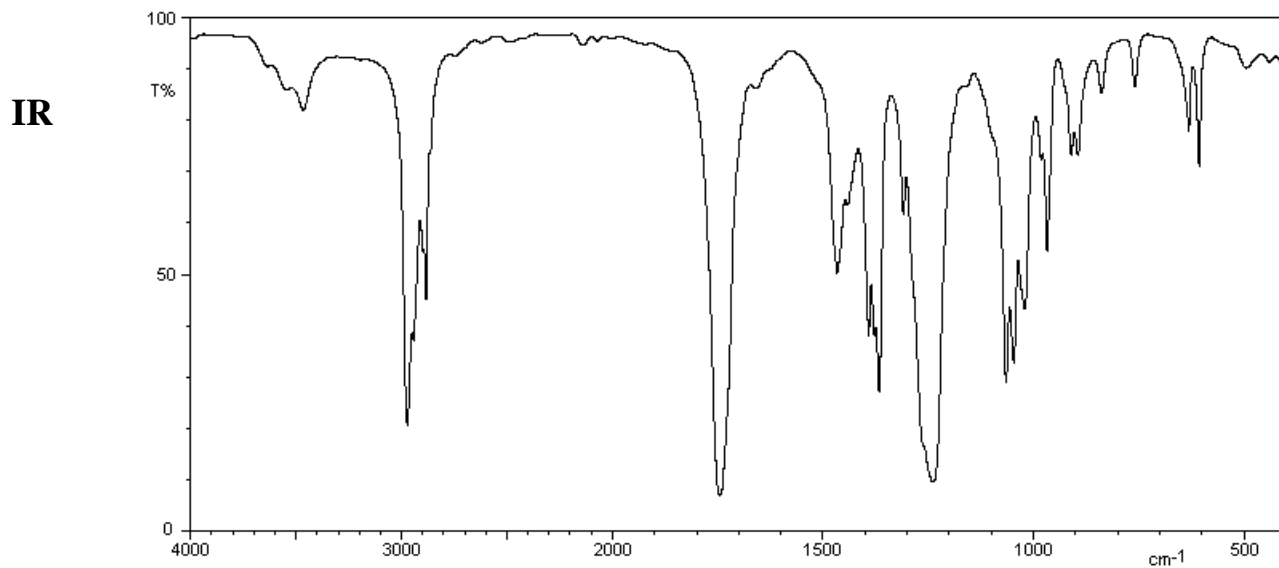
Problema 9

Determinare la struttura della molecola di formula bruta C_6H_{10} usando i seguenti spettri:



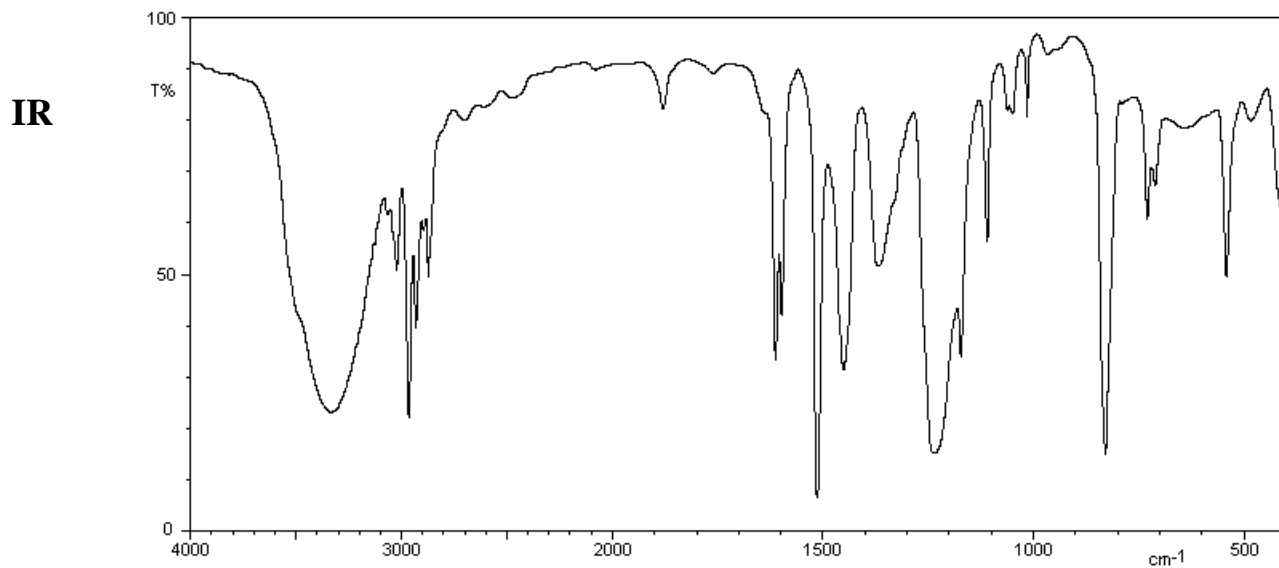
Problema 10

Determinare la struttura della molecola di formula bruta $C_5H_{10}O_2$ usando i seguenti spettri:

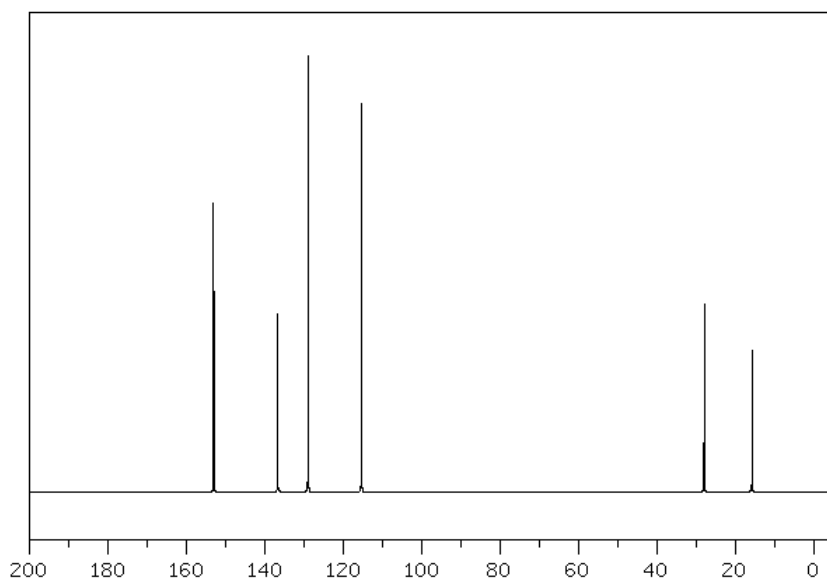


Problema 11

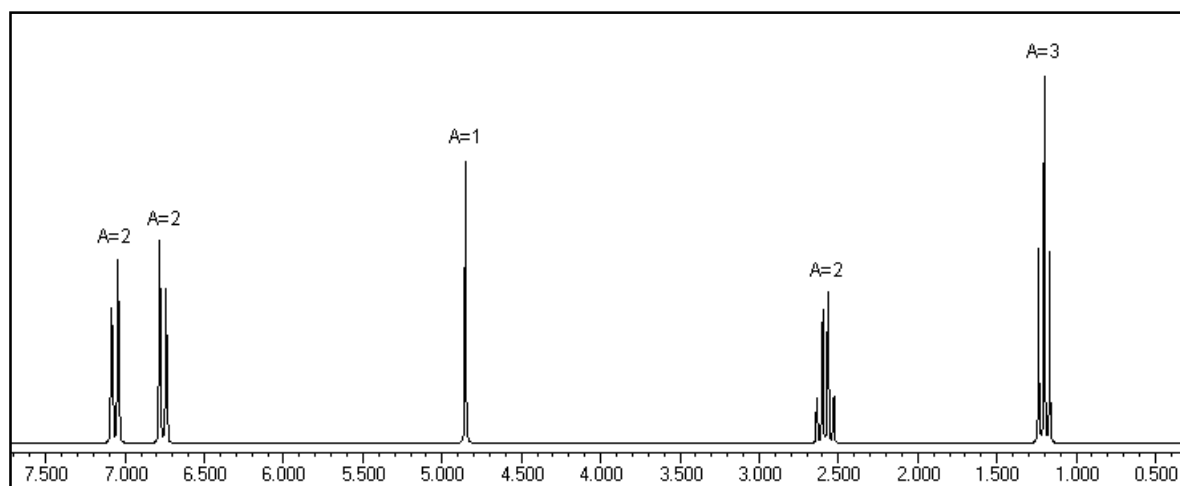
Determinare la struttura della molecola di formula bruta $C_8H_{10}O$ usando i seguenti spettri:



C-NMR

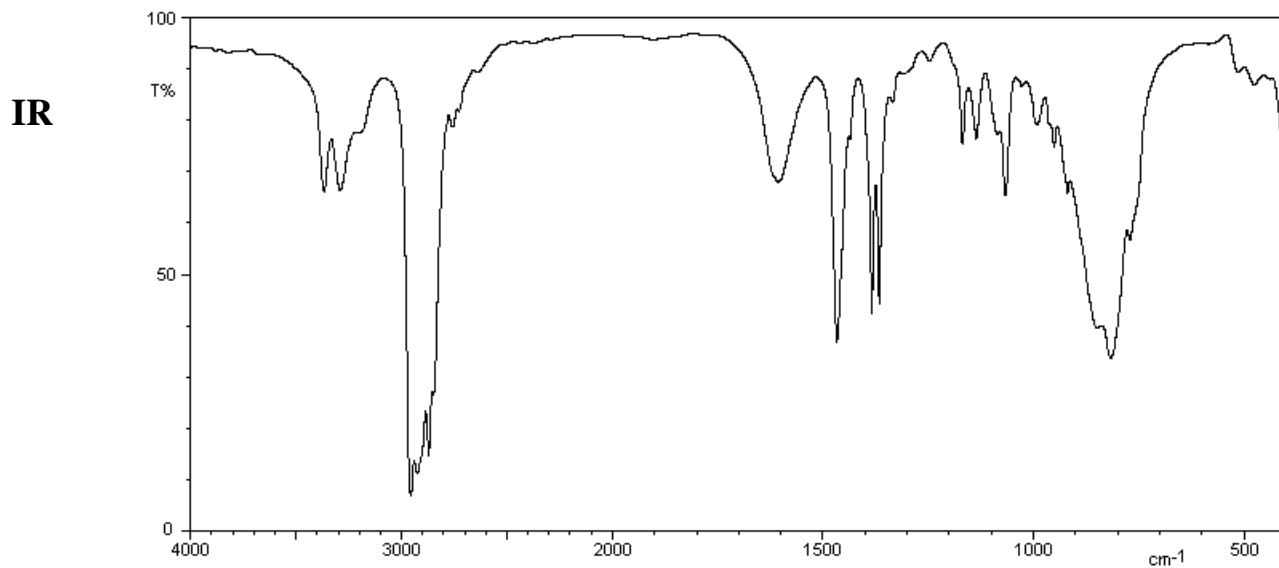


H-NMR

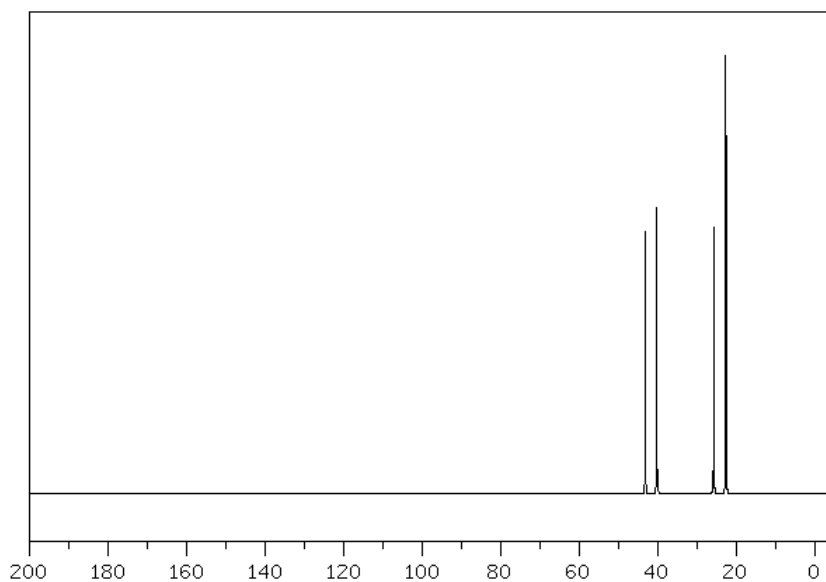


Problema 12

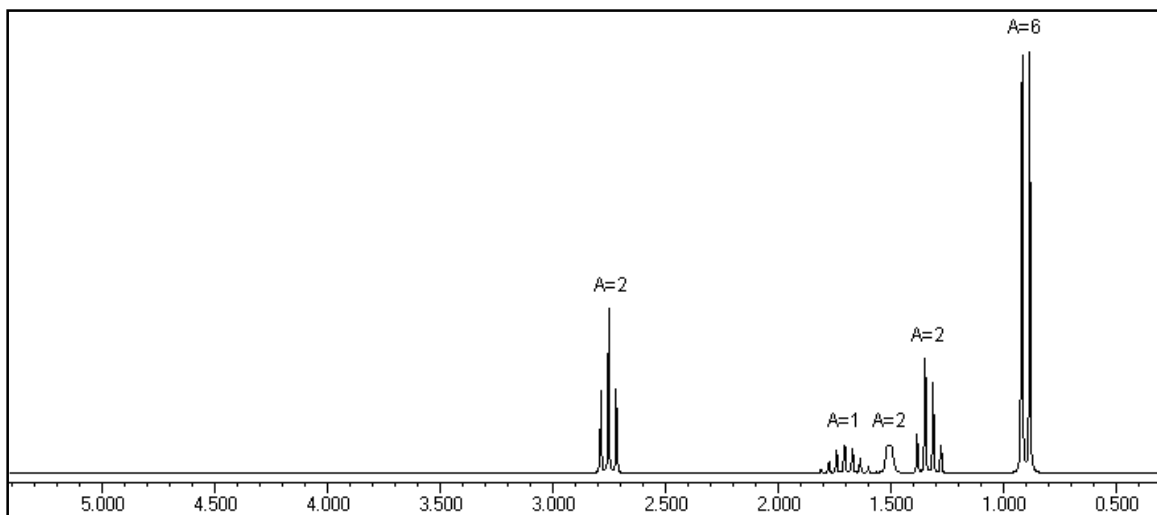
Determinare la struttura della molecola di formula bruta $C_5H_{13}N$ usando i seguenti spettri:



C-NMR

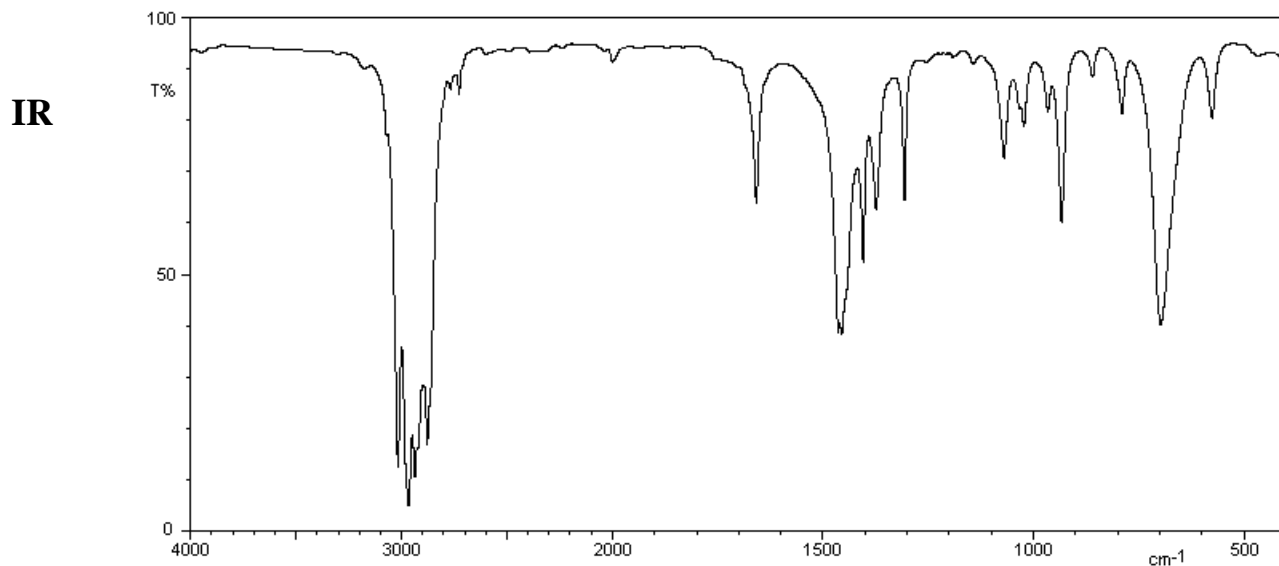


H-NMR

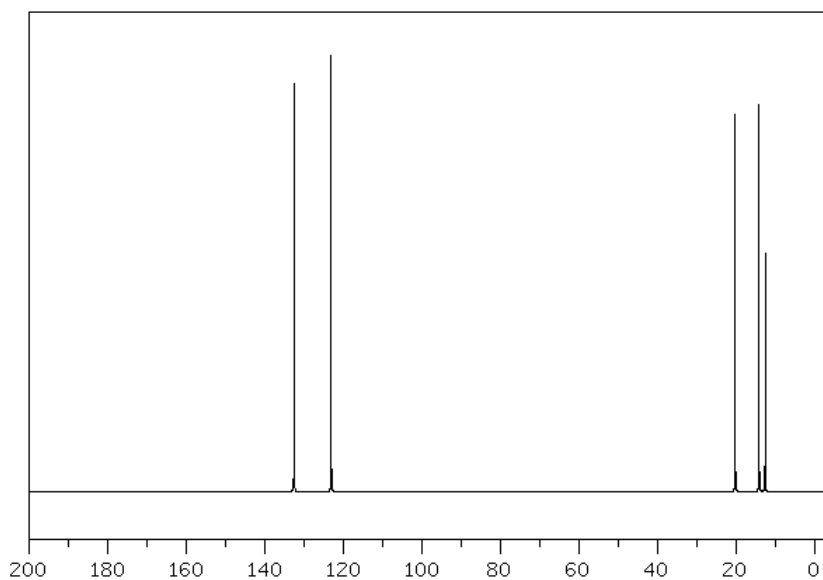


Problema 13

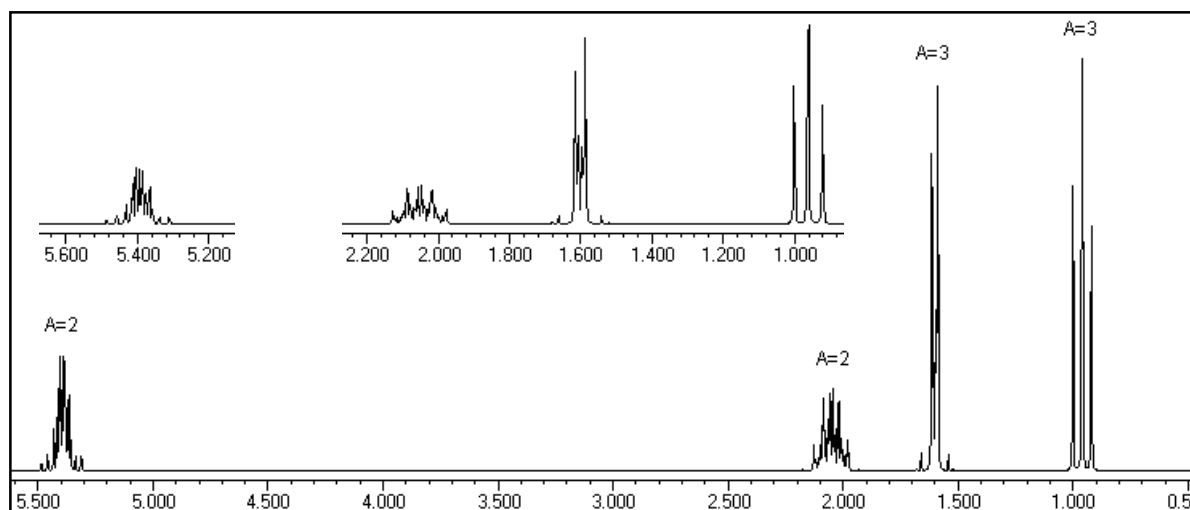
Determinare la struttura della molecola di formula bruta C_5H_{10} usando i seguenti spettri:



C-NMR

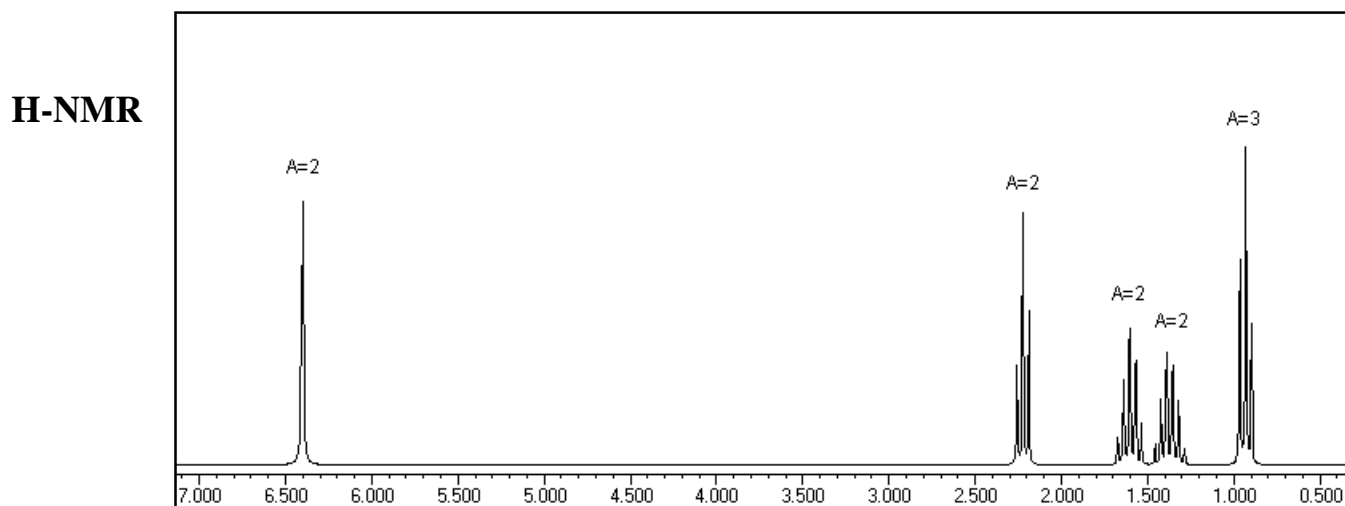
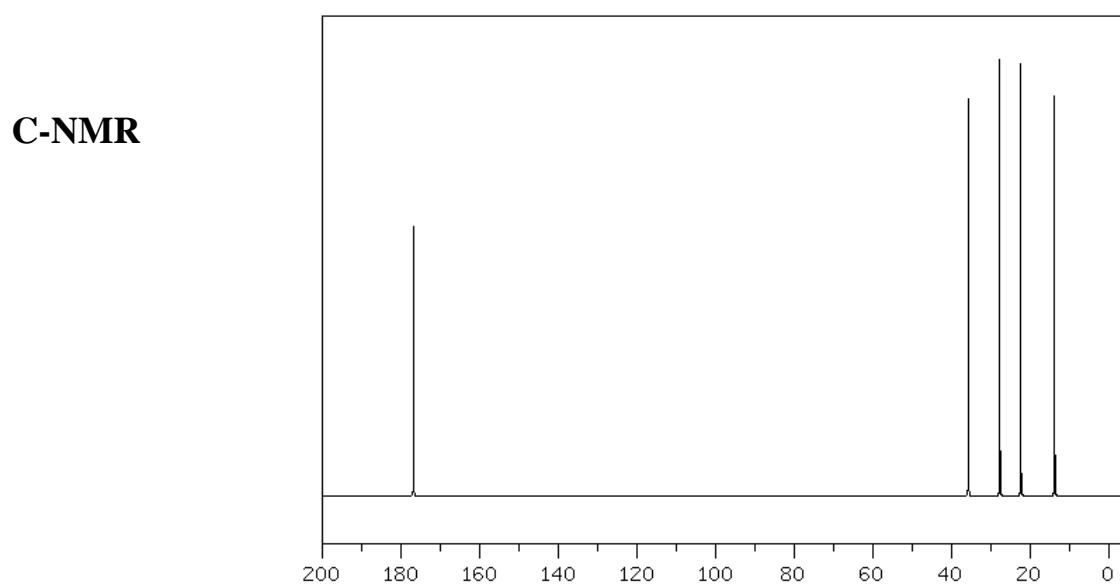
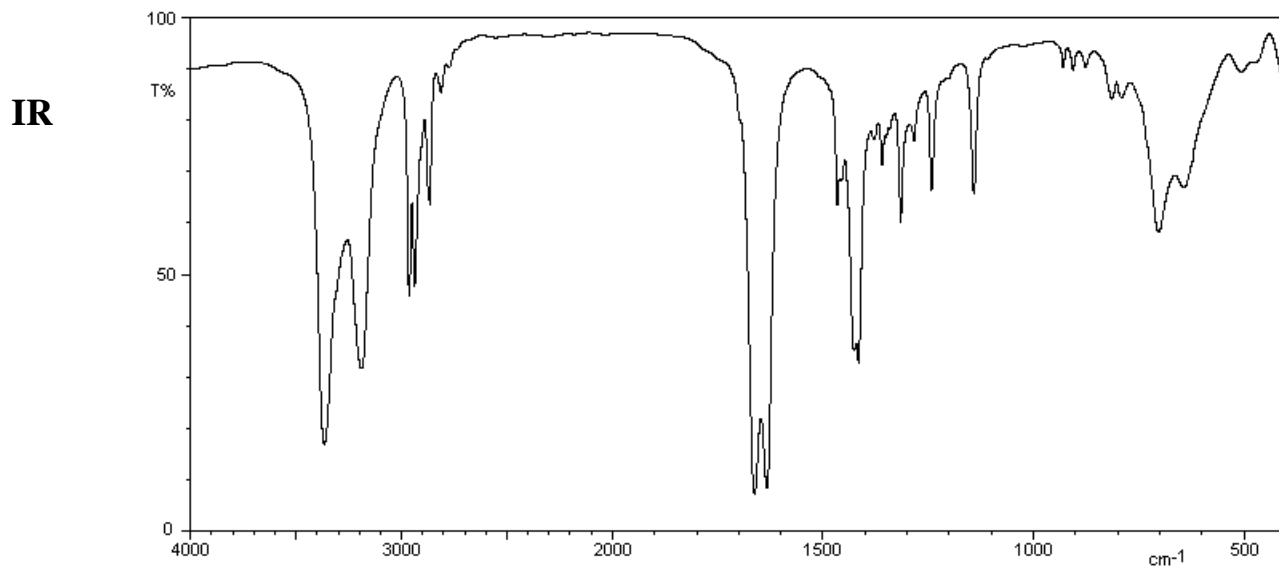


H-NMR



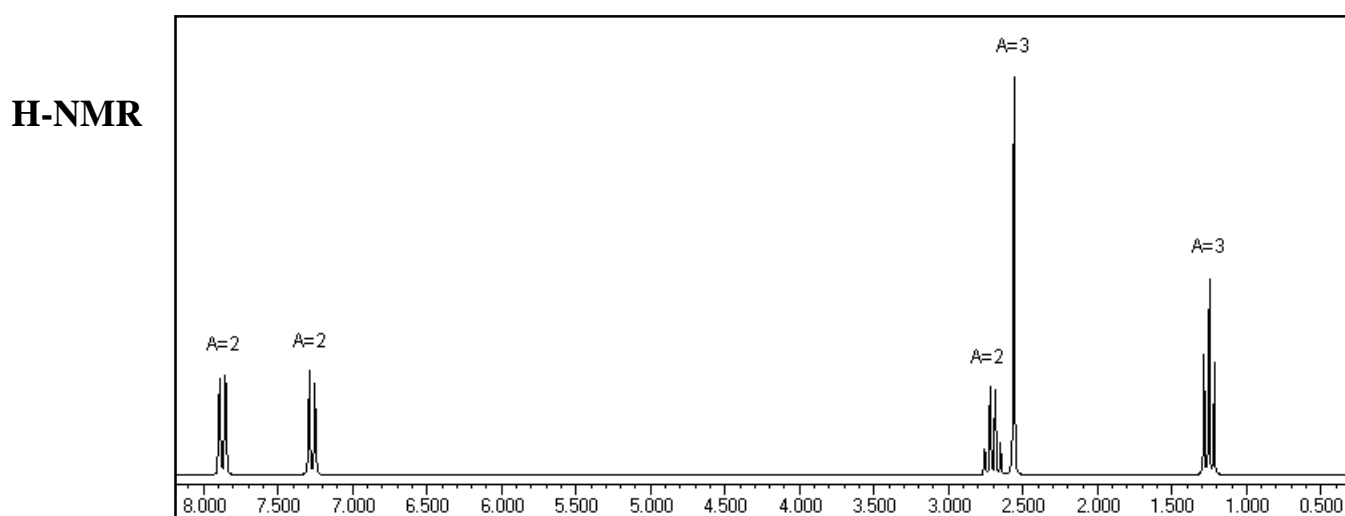
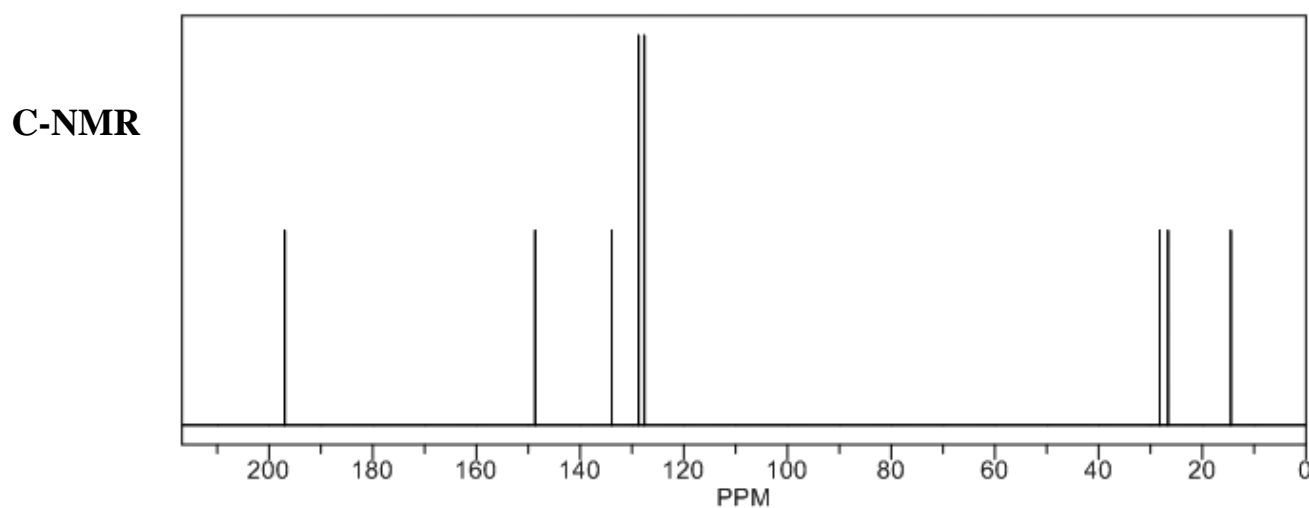
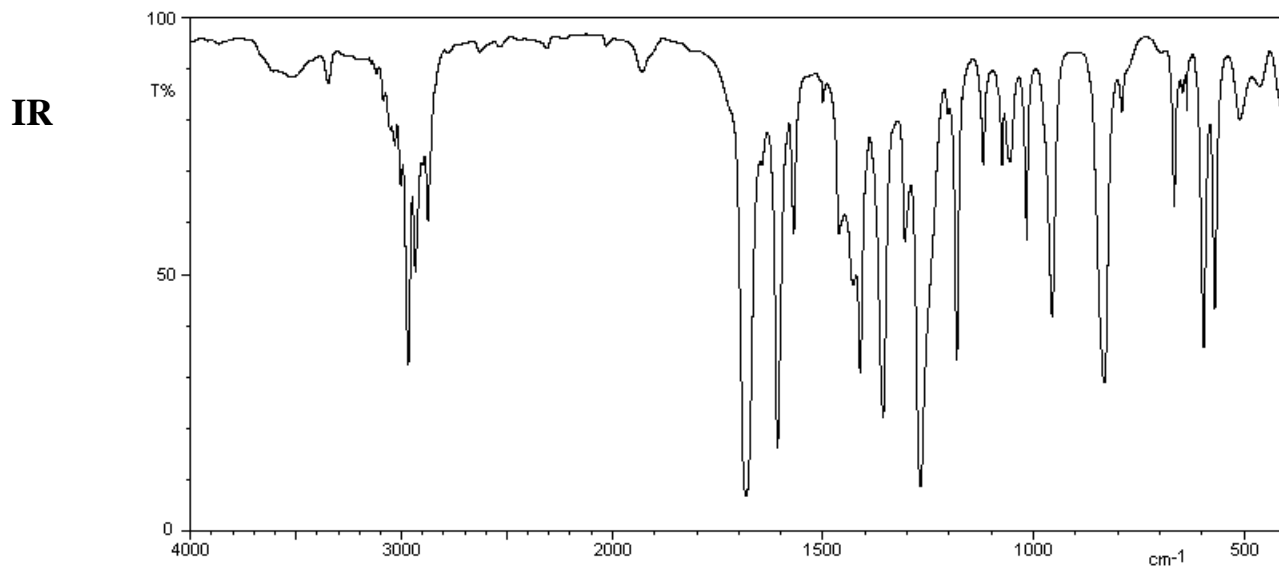
Problema 14

Determinare la struttura della molecola di formula bruta $C_5H_{11}NO$ usando i seguenti spettri:



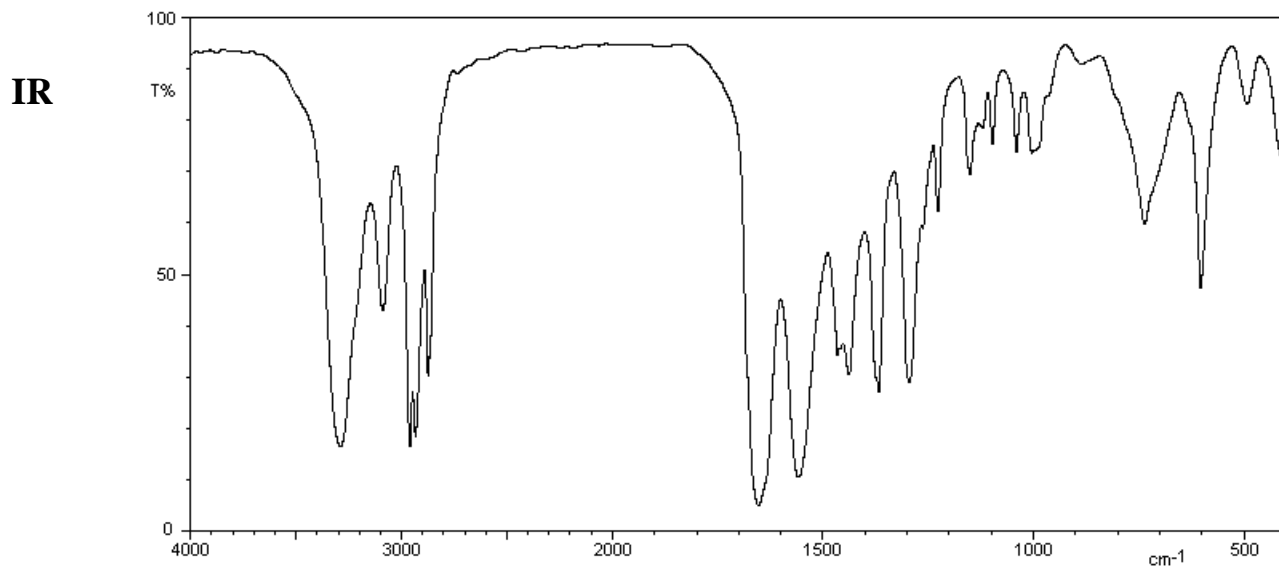
Problema 15

Determinare la struttura della molecola di formula bruta $C_{10}H_{12}O$ usando i seguenti spettri:

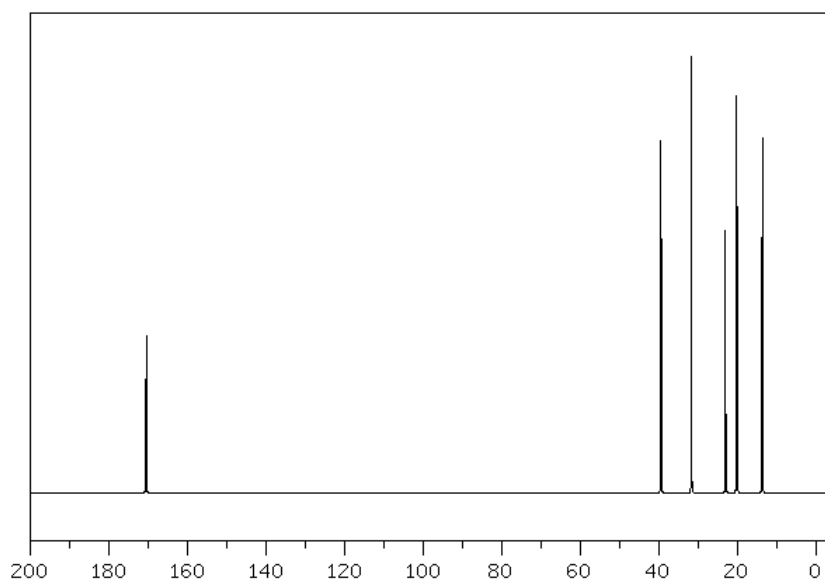


Problema 16

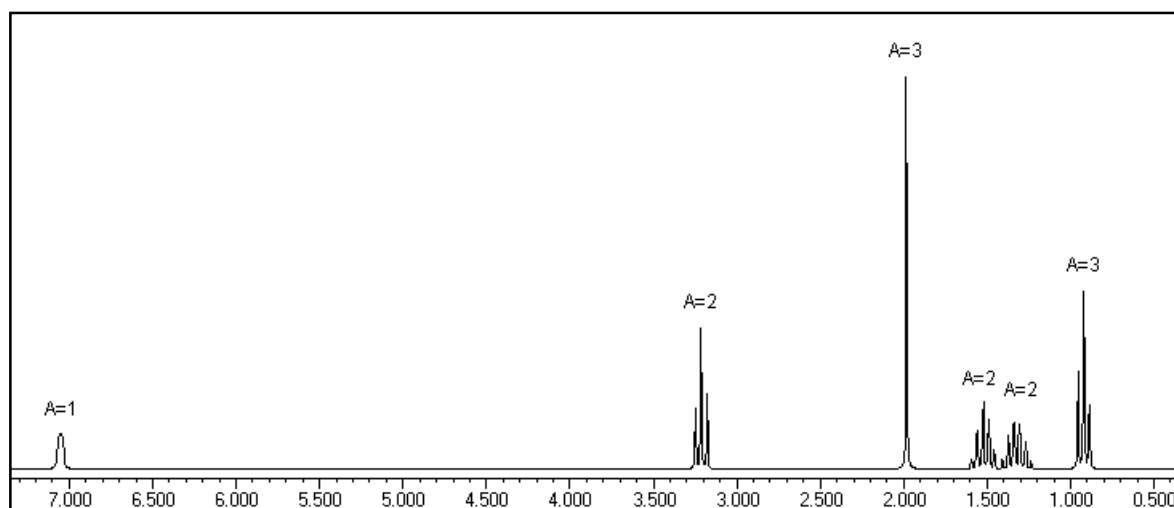
Determinare la struttura della molecola di formula bruta $C_6H_{13}NO$ usando i seguenti spettri:



C-NMR

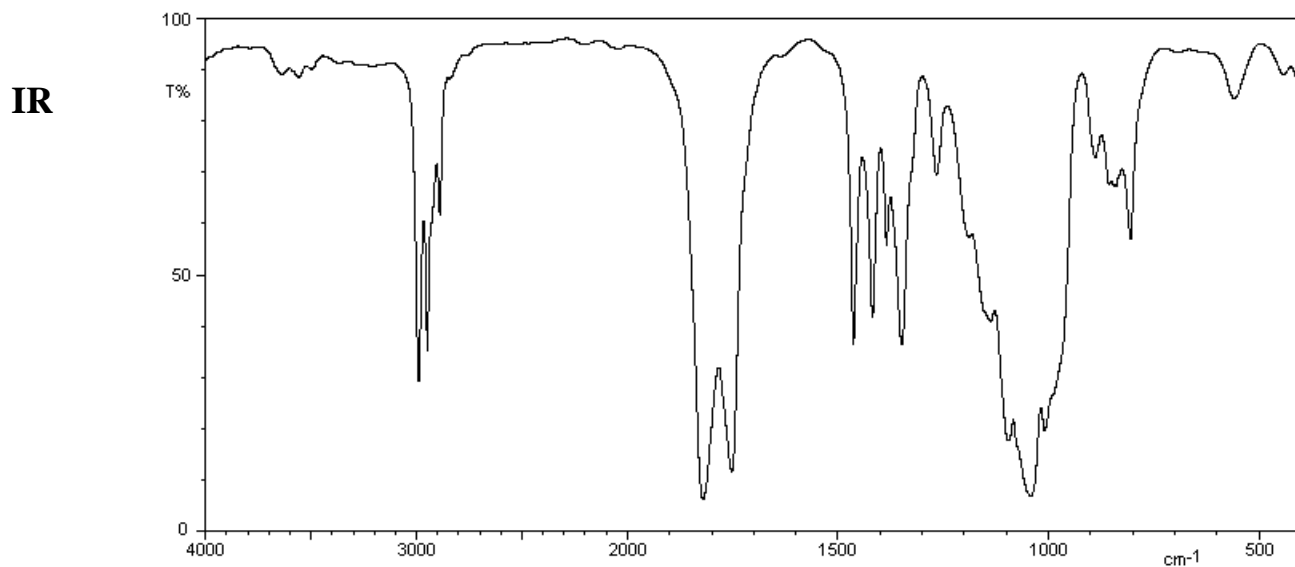


H-NMR

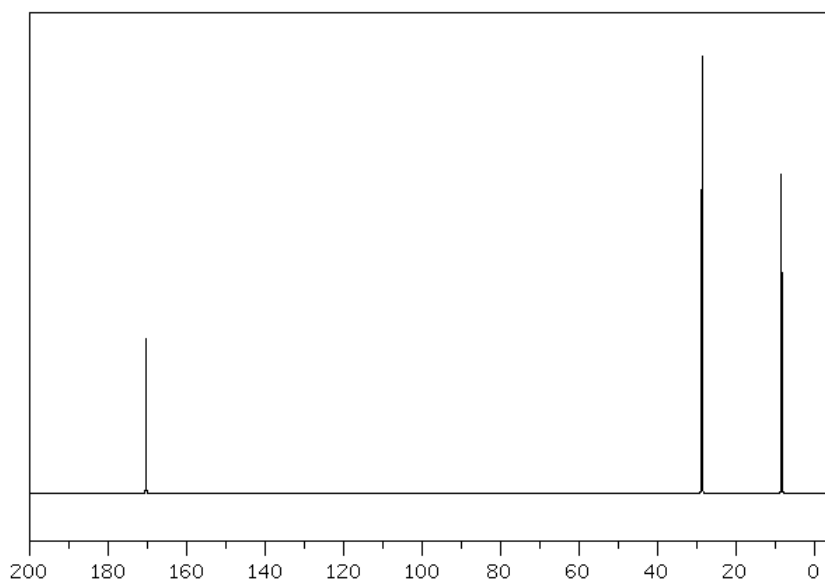


Problema 17

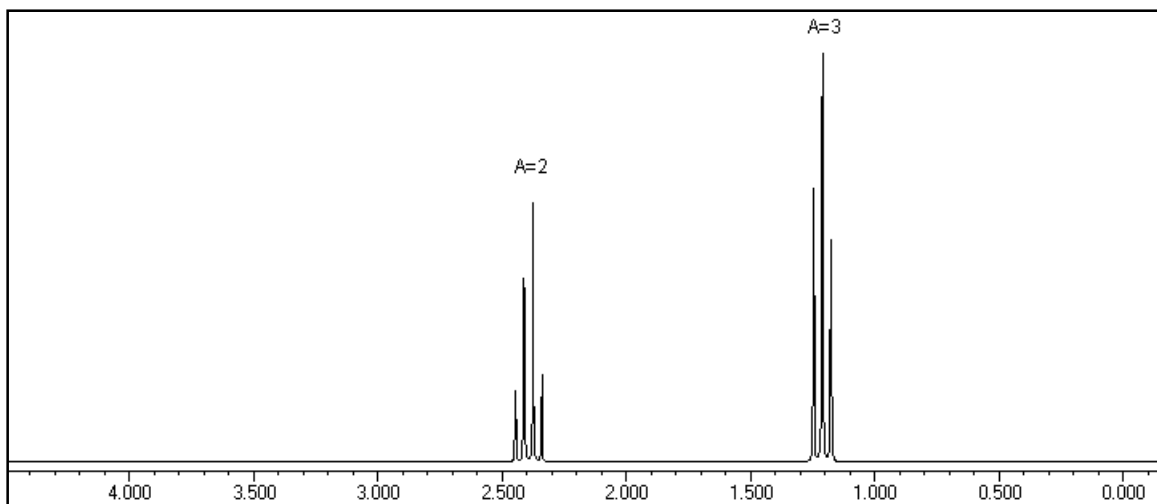
Determinare la struttura della molecola di formula bruta $C_6H_{10}O_3$ usando i seguenti spettri:



C-NMR

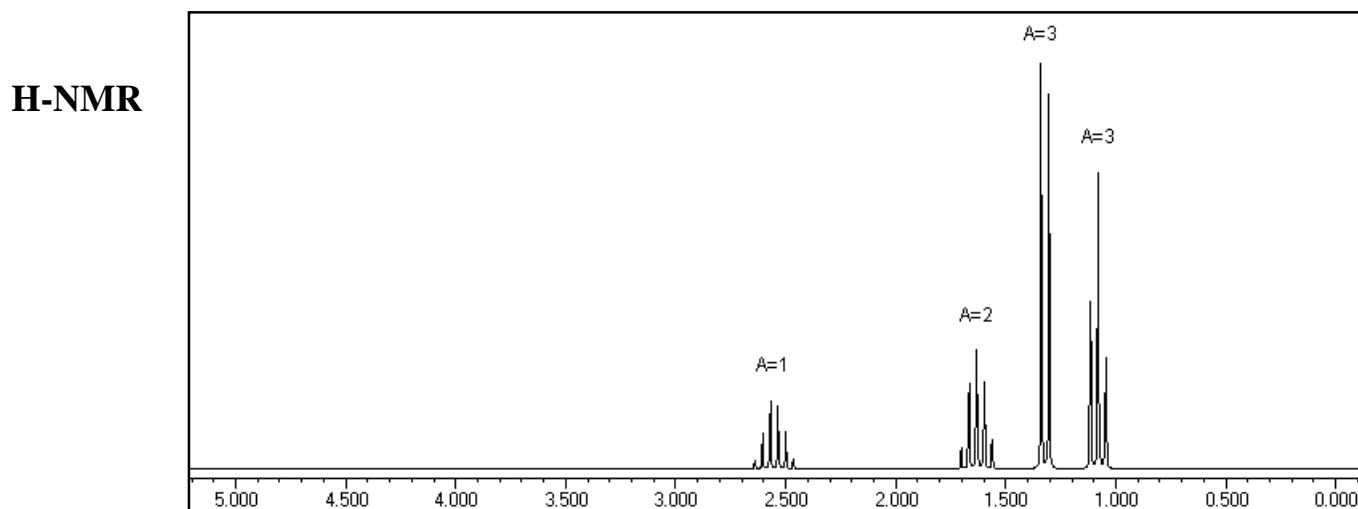
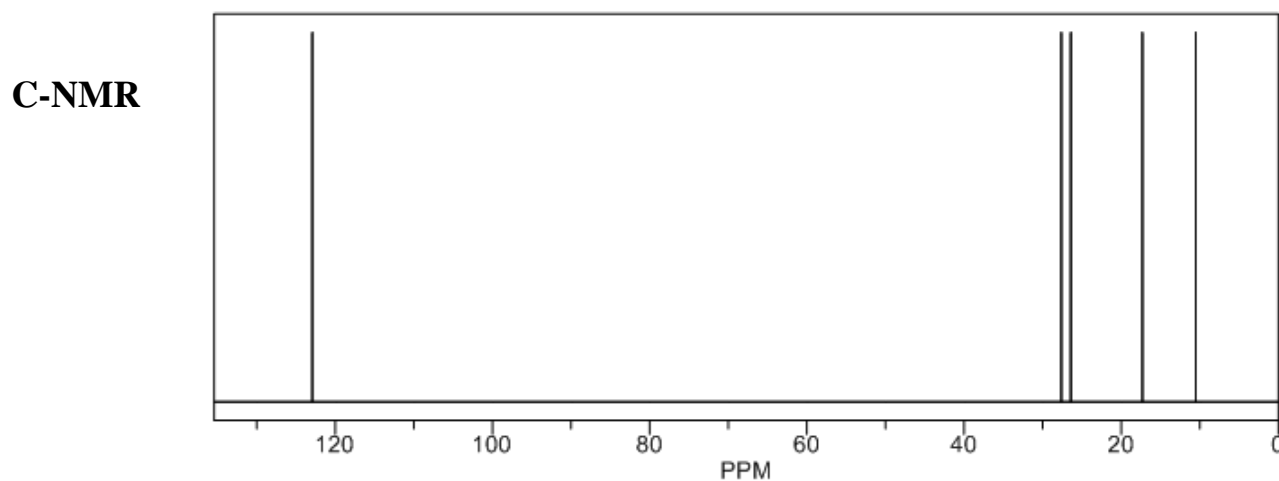
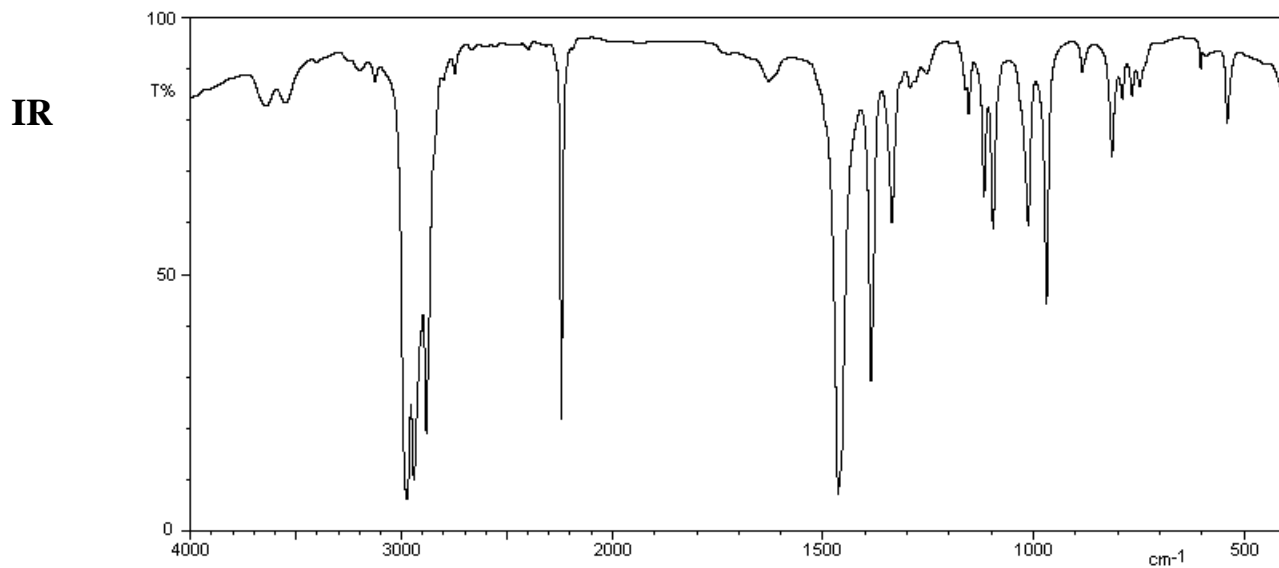


H-NMR



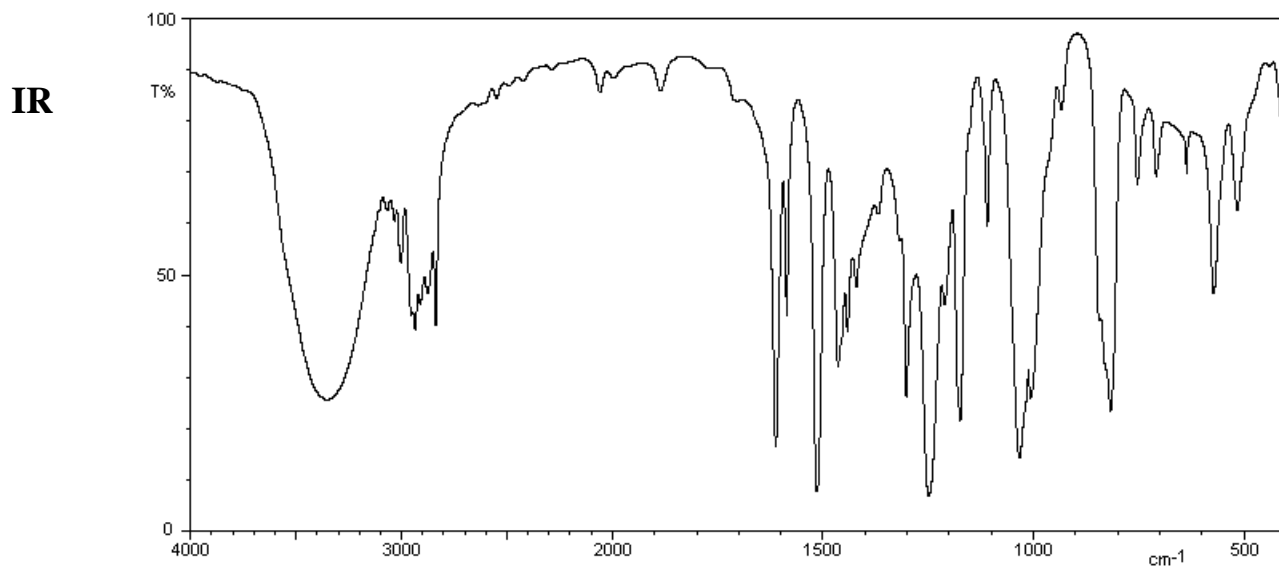
Problema 18

Determinare la struttura della molecola di formula bruta C_5H_9N usando i seguenti spettri:

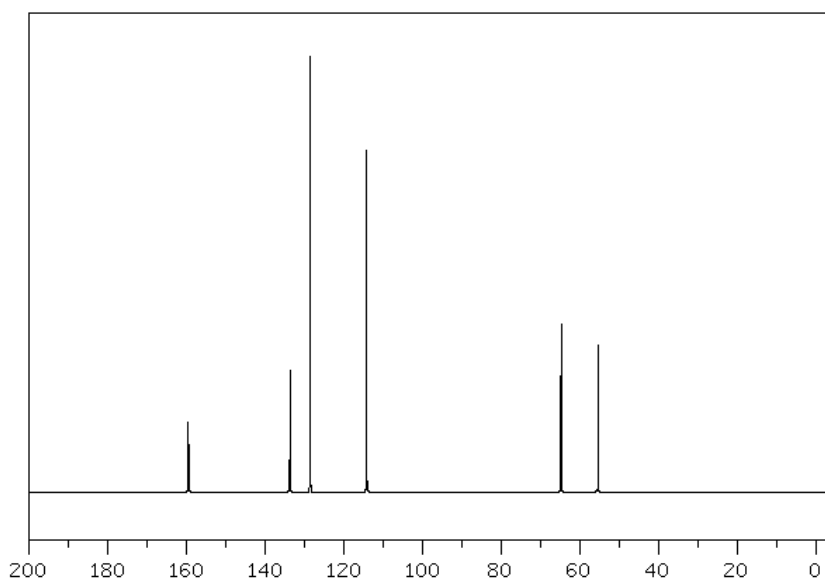


Problema 19

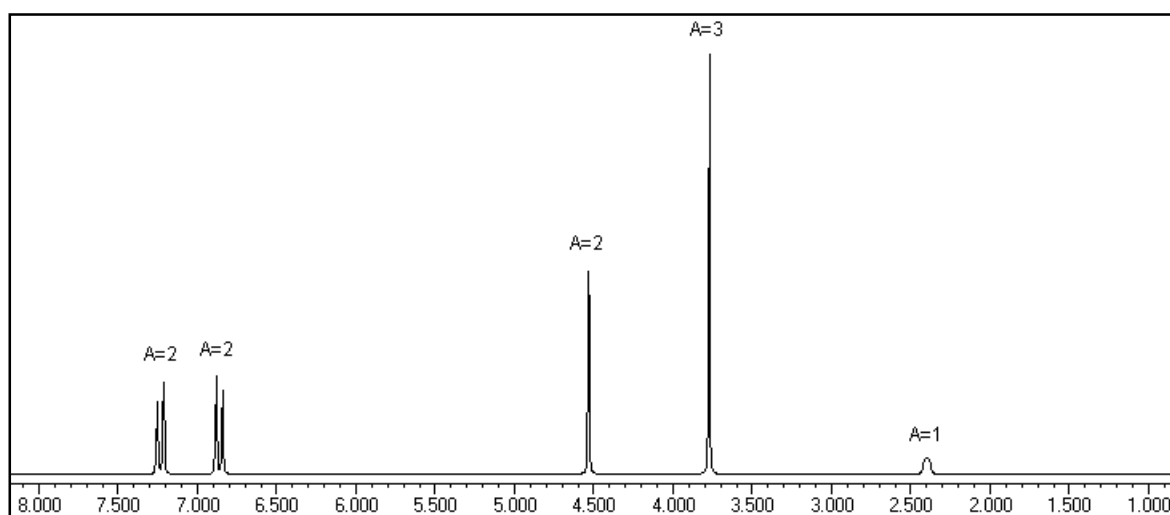
Determinare la struttura della molecola di formula bruta $C_8H_{10}O_2$ usando i seguenti spettri:



C-NMR

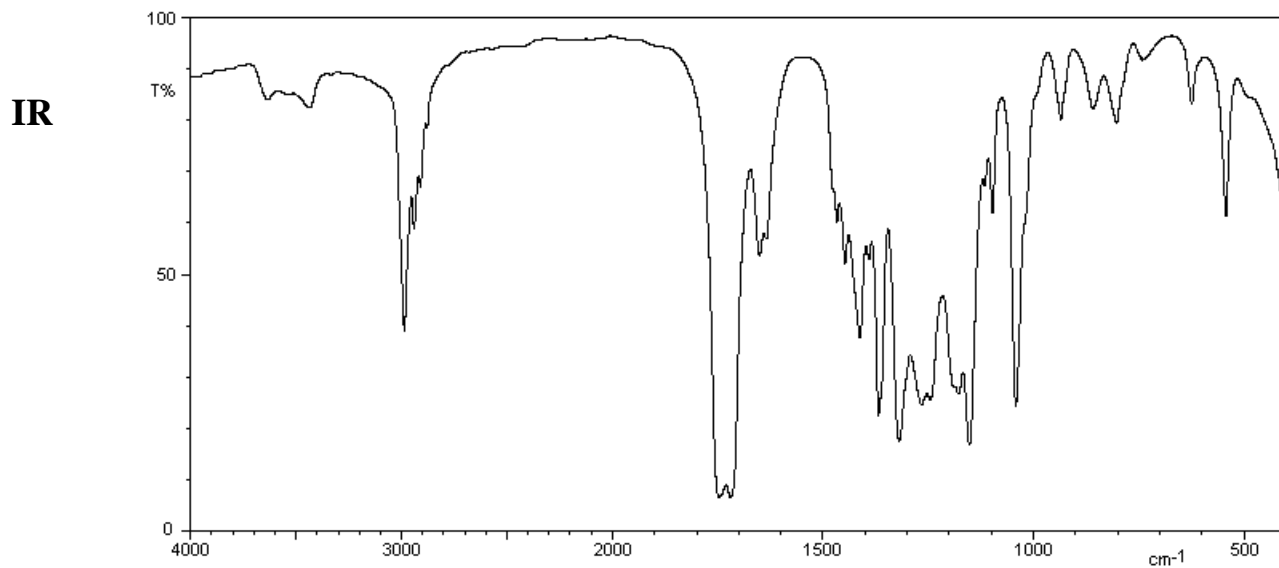


H-NMR

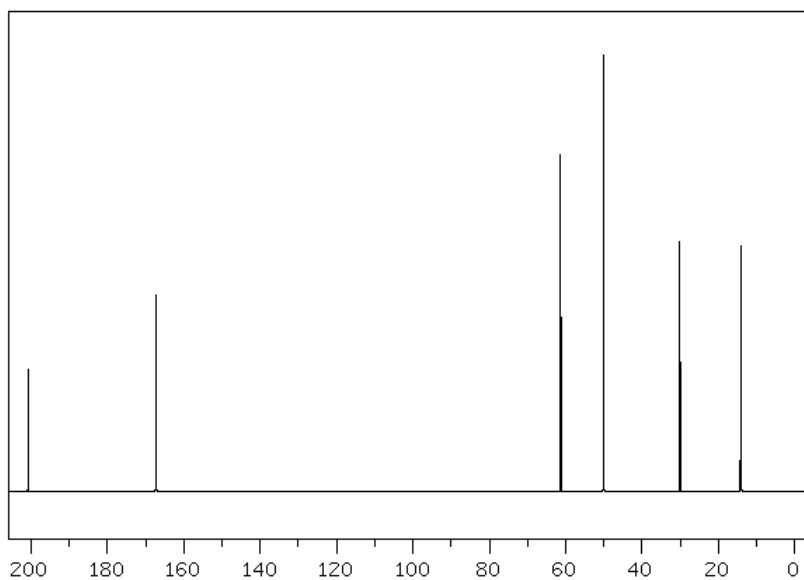


Problema 20

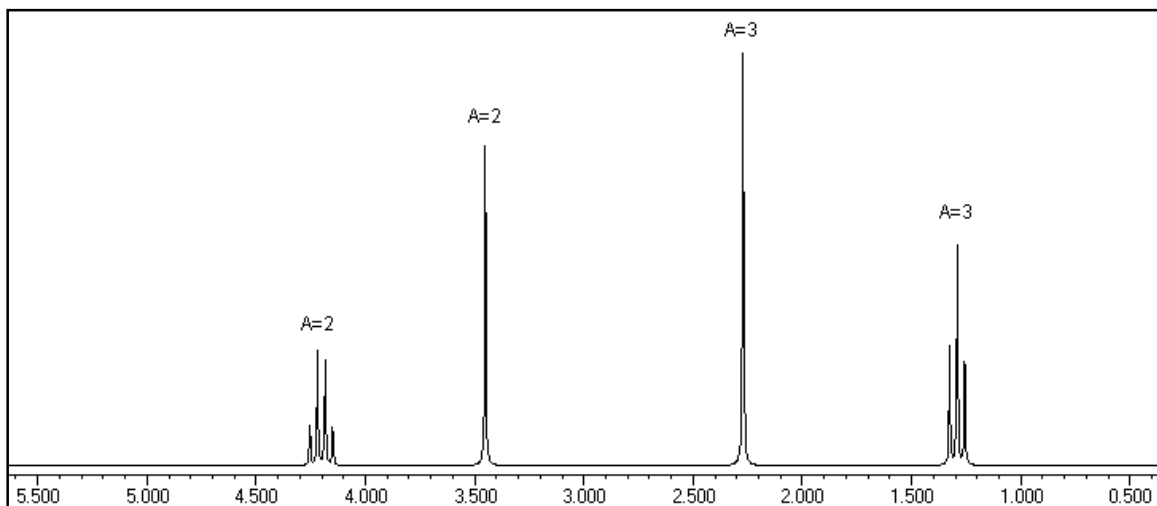
Determinare la struttura della molecola di formula bruta $C_6H_{10}O_3$ usando i seguenti spettri:



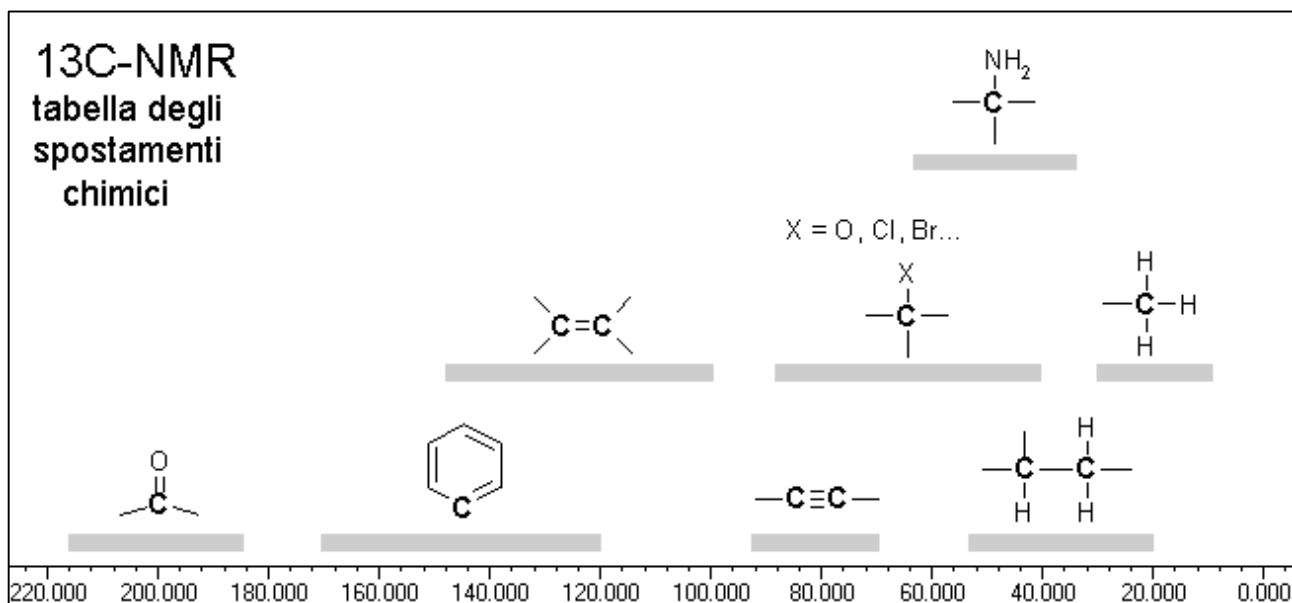
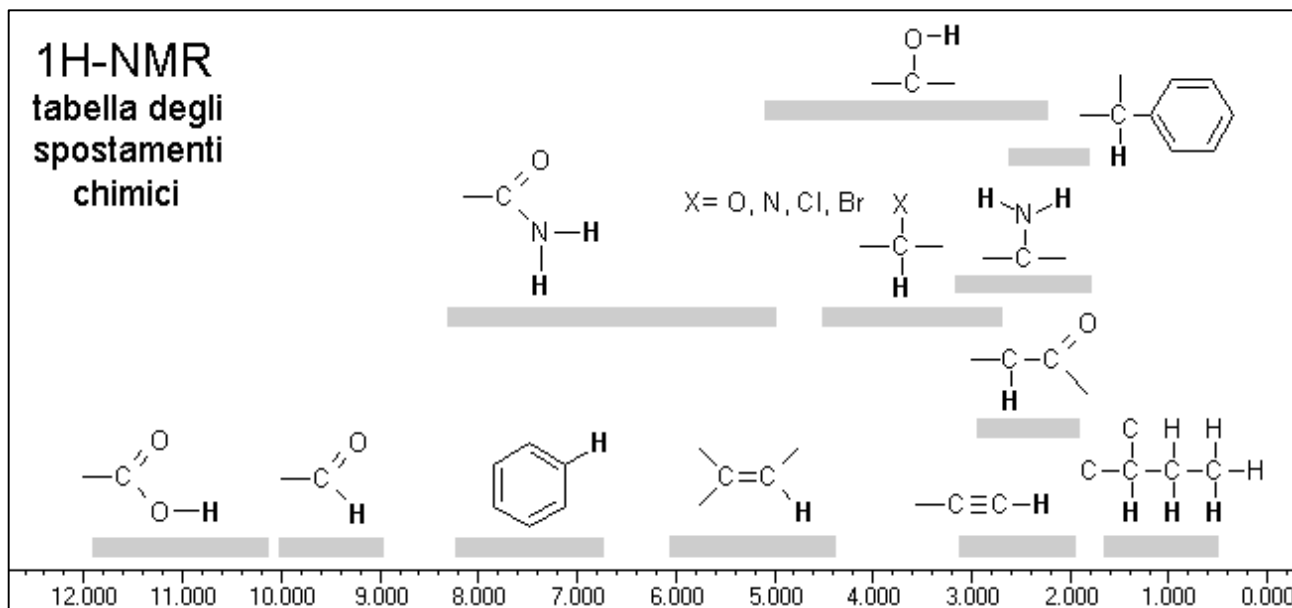
C-NMR



H-NMR



NMR - Tabella A



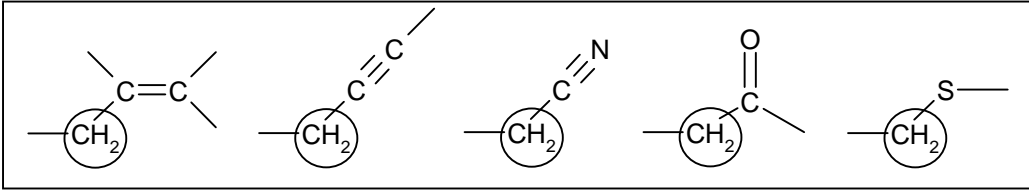
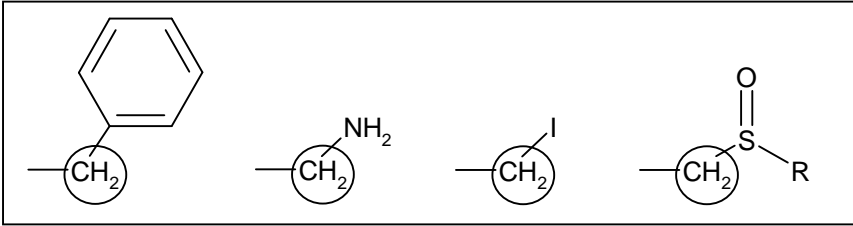
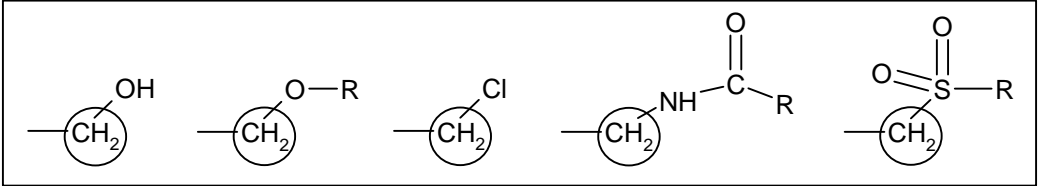
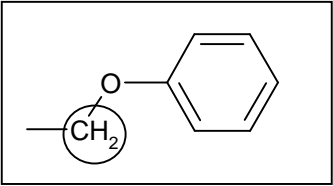
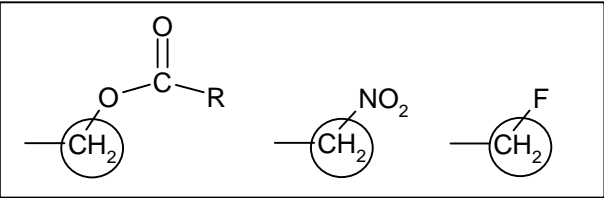
1. - Gli idrogeni legati ad atomi elettronegativi sono deschermati, quindi risentono di un più forte campo magnetico e hanno spostamenti chimici più alti.
2. - Gli elettroni π di alcheni, anelli aromatici e carbonili, portano ad un aumento del campo magnetico in corrispondenza degli idrogeni legati intorno. Quindi si osservano spostamenti chimici maggiori rispetto a quelli degli idrogeni legati ad atomi solo elettronegativi.
3. - Dalla molteplicità m di ogni segnale si può risalire al numero di idrogeni vicini applicando la regola $H_{vicini} = m-1$. Gli idrogeni alcolici, amminici e tiolici possono non accoppiarsi con gli H vicini.
4. - Gli idrogeni legati direttamente a ossigeno, azoto e zolfo possono formare legami idrogeno e vengono scambiati tra le molecole. Questo scambio è influenzato dalla diluizione, dalla temperatura e dall'ingombro sterico. Questi idrogeni possono avere o non avere accoppiamento di spin con gli idrogeni vicini e il loro segnale NMR può essere allargato e variabile.

H-NMR Tabella B

Calcolo degli spostamenti chimici

Gli spostamenti chimici di CH₃, CH₂, e CH in un **alcano** sono **0,9** (CH₃), **1,3** (CH₂) e **1,7 ppm** (CH).

Nelle altre molecole, a questi valori vanno **sommati** gli ulteriori **spostamenti dovuti all'intorno chimico**.

spostamento di 1 ppm ←	
	achene alchino nitrile carbonile aldeidi e chetoni acidi e derivati solfuro o tiolo
spostamento di 1,5 ppm ←	
	anello aromatico ammina alogenuro (ioduro) solfossido
spostamento di 2 ppm ←	
	alcol etere alogenuro Cl, Br ammido solfone
spostamento di 2,5 ppm ←	
	etere aromatico
spostamento di 3 ppm ←	
	estere nitro fluoruro

Gli assorbimenti calcolati sulla base di questo semplice schema non possono essere molto precisi, ma sono comunque una **buona stima del valore sperimentale**. Si ricordi inoltre che gli assorbimenti **sono additivi**. Il seguente esempio, con l'estere acetacetico, mostra come si applica il metodo.

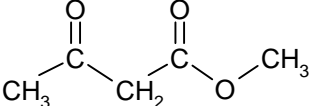
			
δ calcolato	1,9 (0,9+1)	3,3 (1,3+1+1)	3,9 (0,9+3)
δ sperimentale	2,1	3,3	3,6

Tabella degli assorbimenti IR

