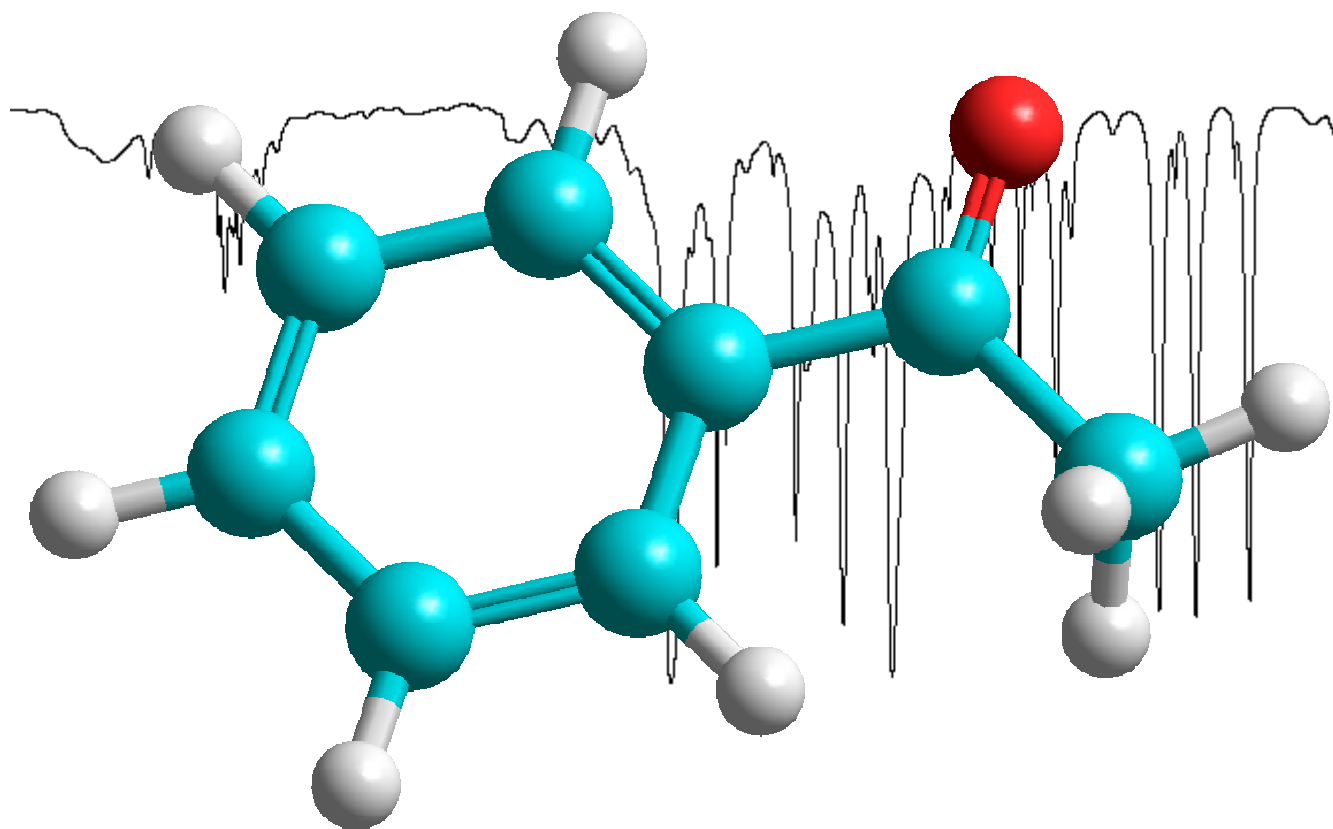


Mauro Tonellato

Soluzioni guidate ai
Problemi di
spettroscopia
IR – NMR



Premessa

In questa dispensa sono presentate le soluzioni guidate ai 20 problemi di spettroscopia IR e NMR pubblicati sul sito pianetachimica il 22 gennaio 2023.

Nel descrivere il procedimento con cui si risolvono i problemi abbiamo dato per conosciute le basi teoriche minimali della spettroscopia IR e NMR. Se non siete ferrati in materia, vi consiglio di consultare queste due dispense che si possono trovare nel sito pianetachimica:

Interpretare gli spettri IR e Spettroscopia NMR

Questi 20 problemi riguardano molecole molto semplici, ma anche così mettono alla prova la vostra abilità nella interpretazione dei dati.

Dalla **formula bruta** potete individuare gli atomi presenti nella molecola e il suo grado di insaturazione.

Dallo **spettro IR** potete identificare i gruppi funzionali della molecola.

Dallo **spettro C-NMR** potete identificare quanti tipi di carboni 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.

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 vi permette di indagare a fondo la struttura molecolare.

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.

Prima di leggere le soluzioni contenute in questa dispensa, provate a risolvere da soli i problemi e poi confrontate la vostra soluzione con quella proposta qui.

In appendice trovate le tabelle riassuntive degli assorbimenti IR ed NMR.

Vi invito a **calcolare gli assorbimenti teorici NMR** dei vari tipi di idrogeni usando i dati della **tabella B**.

Ricordate che, nella spettrometria **C-NMR**, le aree dei picchi **non** sono proporzionali al numero di carboni che li hanno prodotti, mentre, nella spettrometria **H-NMR**, le **aree** dei picchi **sono proporzionali al numero di idrogeni** che li hanno generati.

Inoltre, nella spettrometria **C-NMR**, i picchi sono privi di molteplicità (non danno accoppiamento di spin), mentre, nella spettrometria **H-NMR**, la molteplicità m di un picco indica il numero di idrogeni che, nella molecola, sono immediatamente vicini agli idrogeni che generano il picco: $H_{vicini} = m - 1$.

Per esempio, se un CH_3 produce un segnale di tripletto, significa che vicino a questo CH_3 ci sono 2 idrogeni ($3 - 1$), quindi significa che il CH_3 è legato ad un CH_2 .

Spero che questa dispensa vi possa essere di aiuto.

In bocca al lupo!

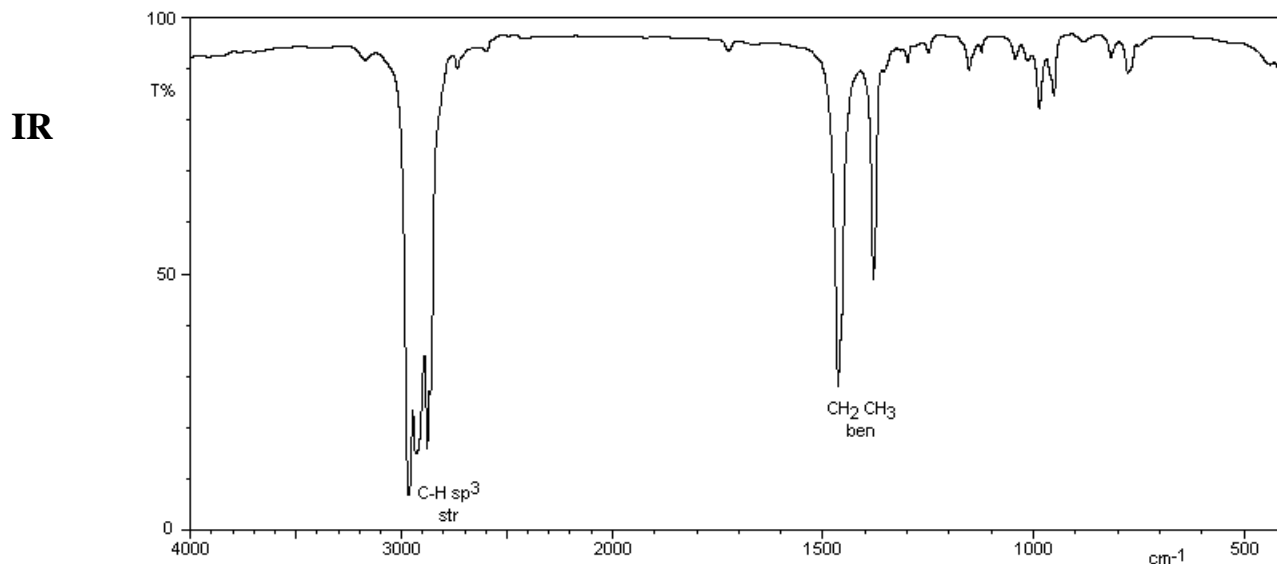
Prof Mauro Tonellato

29 gen 2023

Soluzione del problema 1

L'analisi della formula bruta C_6H_{14} ci dice che la molecola incognita è un alcano aciclico. Infatti, la sua formula bruta rispetta la formula generale C_nH_{2n+2} . Avendo 6 carboni, deve avere: $6 \cdot 2 + 2 = 14$ atomi di idrogeno. Questa osservazione è confermata dallo spettro IR dove vediamo solo i segnali tipici di un alcano:

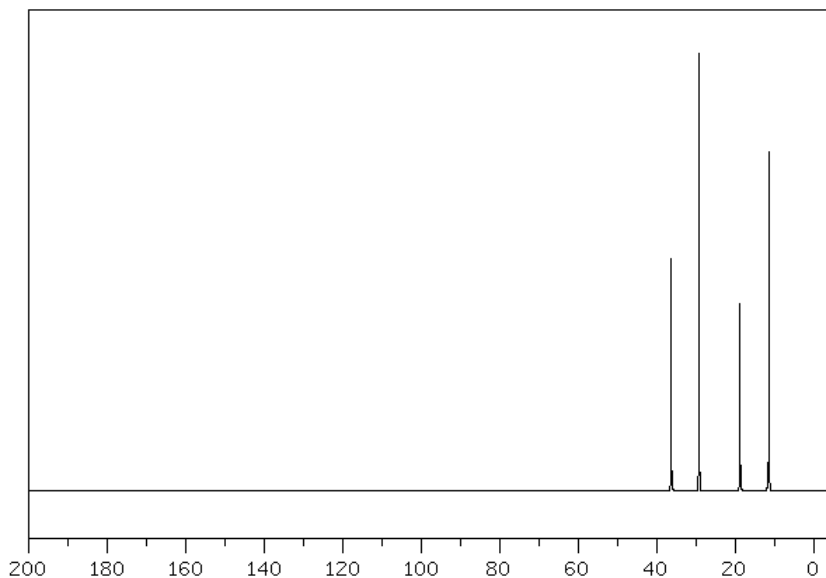
2950 cm^{-1} str C-H sp^3 ; 1450 e 1380 cm^{-1} ben $CH_2 CH_3$



Per capire la struttura esatta della catena dobbiamo esaminare gli spettri NMR.

Esaminando lo spettro C-NMR, vediamo che la molecola possiede solo 4 carboni distinguibili. Dato che, in totale, ha 6 carboni, deve contenere 2 coppie di carboni identici.

C-NMR



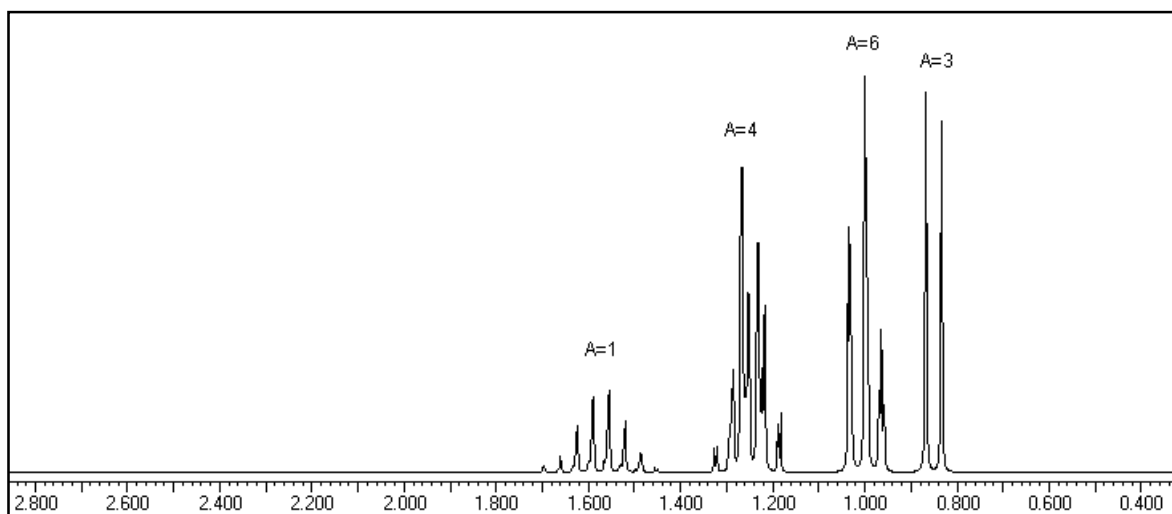
I due segnali sotto 20 ppm indicano due carboni primari cioè terminali (vedi Tabella NMR A)
I segnali a 29 e 37 ppm indicano carboni secondari e terziari rispettivamente.

Esaminando lo spettro H-NMR, vediamo che ci sono 4 segnali e quindi 4 tipi di idrogeni distinguibili.

La somma delle aree dei picchi è 14 e corrisponde al numero degli idrogeni della formula bruta.

La molecola, quindi, contiene un gruppo CH, due gruppi CH₂ equivalenti, e tre gruppi CH₃ di cui 2 equivalenti.

H-NMR



Ricordiamo che i gruppi CH₃, CH₂, CH risuonano rispettivamente a circa **0,9 ppm**, **1,3 ppm**, **1,7 ppm** come è riportato nella **Tabella NMR B** in appendice.

Cominciamo a leggere lo spettro da sinistra, cioè dai segnali a frequenza maggiore.

Il primo segnale è l'**ottetto** di area 1 a **1,57 ppm** che è dovuto a un **CH terziario** (assorbimento teorico a 1,7 ppm).

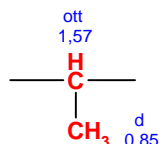
Il segnale ha molteplicità 8 quindi questo CH è **vicino a 7 idrogeni** (8 – 1).

Per capire a chi è legato il CH terziario, cerchiamo il segnale di un gruppo che sia legato solo a questo CH e quindi cerchiamo un segnale di **doppietto**.

A **0,85 ppm** vediamo un CH₃ che dà un segnale di **doppietto** e quindi è legato all'idrogeno terziario.

Un doppietto, infatti, ha molteplicità 2 e quindi è vicino ad un solo idrogeno (2 – 1).

La struttura determinata finora è:



A **1,25 ppm** vediamo un **quintetto** di area 4 dovuto a **due gruppi CH₂ equivalenti**.

L'assorbimento teorico di un CH₂ è di 1,3 ppm.

Il segnale ha molteplicità 5, quindi ognuno di questi CH₂ è vicino a 4 idrogeni (5 – 1), cioè è vicino ad un CH₃ e al CH terziario.

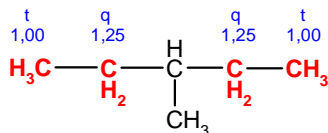
A **1,0 ppm** vediamo un **tripletto** di area 6 che è dovuto a **due gruppi CH₃ equivalenti**.

L'assorbimento teorico di un CH₃ è di 0,9 ppm.

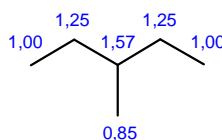
Il segnale ha molteplicità 3 quindi ognuno di questi CH₃ è vicino a 2 idrogeni (3 – 1), cioè è vicino al CH₂.

Questi due segnali indicano quindi **due gruppi etile equivalenti** legati al CH terziario.

La struttura della molecola è quindi:



La molecola incognita del problema 1 è: **3-metilpentano**



Soluzione del problema 2

L'analisi della formula bruta $C_5H_{11}Cl$ ci dice che la molecola incognita non ha insaturazioni. Infatti, una molecola satura e priva di anelli con 6 carboni ha: $5 \cdot 2 + 2 = 12$ idrogeni ($2n+2$).

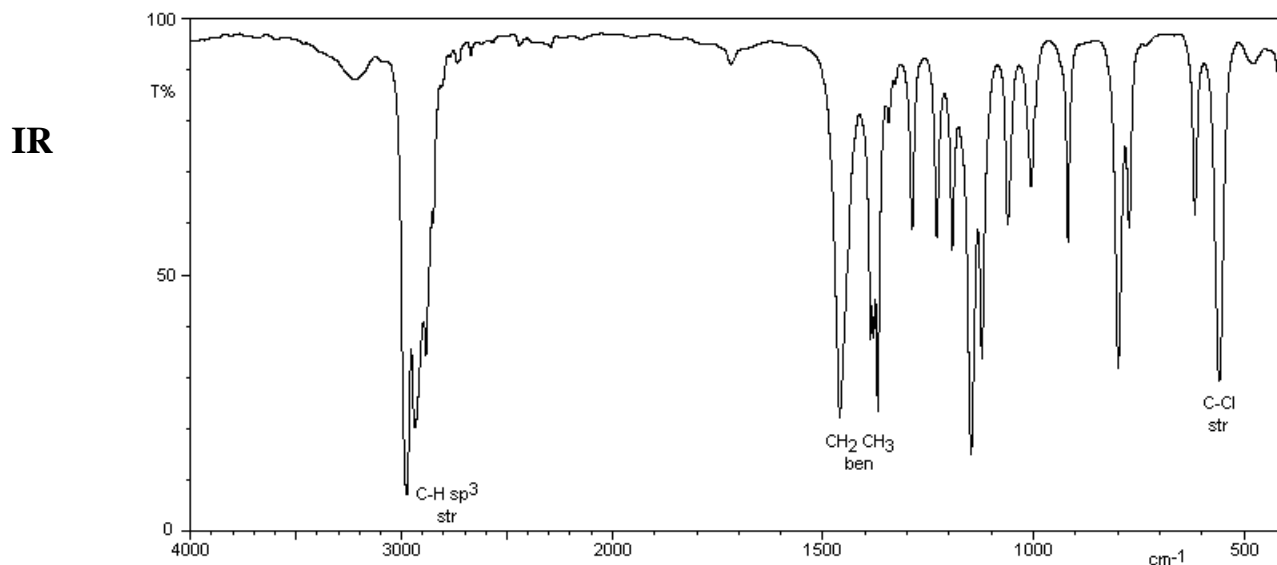
Dato che l'atomo di cloro sostituisce un idrogeno, gli idrogeni diventano 11.

La molecola $C_5H_{11}Cl$ ha 11 idrogeni, quindi è satura e non ha doppi legami nè anelli.

Questa deduzione è confermata dallo spettro IR dove vediamo solo i segnali tipici di una catena alchilica:

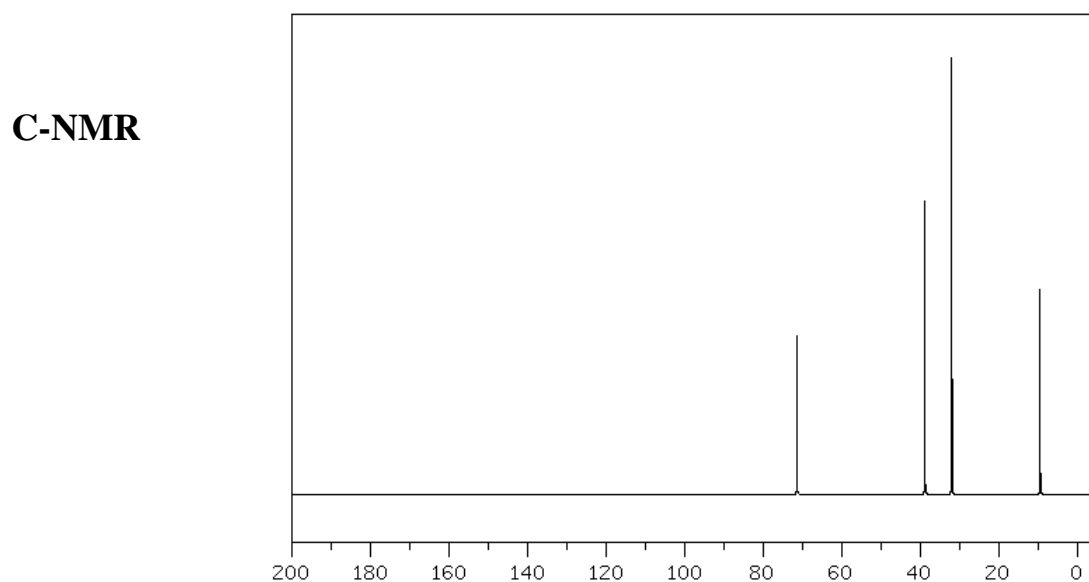
2950 cm^{-1} str C-H sp^3 ; 1450 e 1380 cm^{-1} ben CH_2 CH_3

Inoltre, a 550 cm^{-1} vediamo il segnale di stretching del legame C-Cl



Esaminando lo spettro C-NMR, vediamo che la molecola possiede 4 carboni distinguibili.

Dato che, invece, ha 5 carboni, deve contenere una coppia di carboni equivalenti.



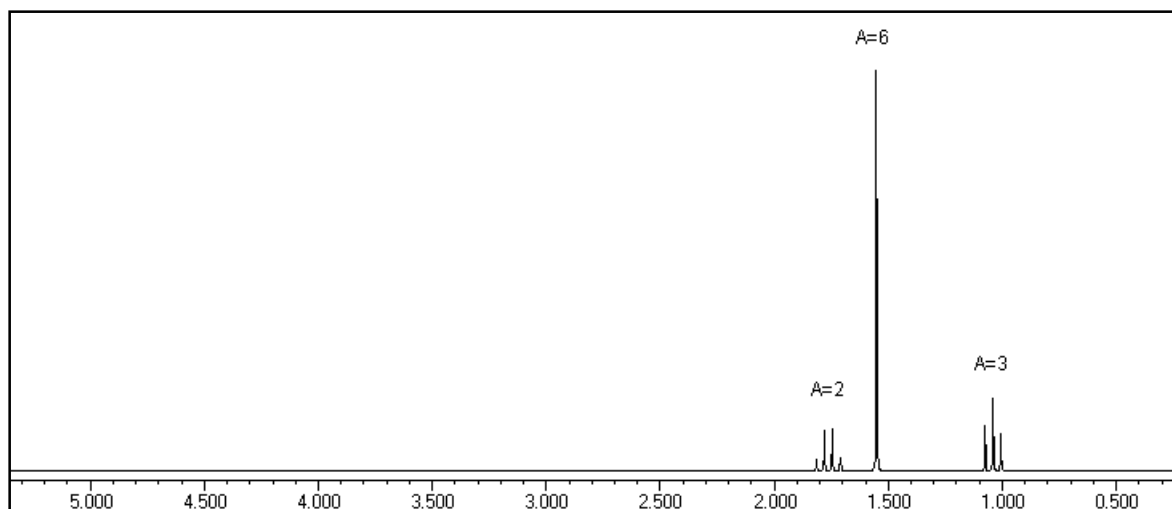
Il segnale a 9 ppm indica un carbonio primario (vedi Tabella C-NMR A)

I segnali a 32 e 38 ppm indicano carboni primari o secondari più vicini al cloro.

Il segnale a 71 ppm indica un carbonio legato al cloro elettronegativo.

Esaminando lo spettro H-NMR, vediamo che ci sono 3 segnali. La somma di tutte le aree nello spettro è 11. Dato che la molecola contiene 11 idrogeni, le aree indicate rappresentano il numero di idrogeni di ogni segnale. La molecola, quindi, contiene un CH₂ e tre CH₃ (due dei quali sono equivalenti). Quindi uno dei 5 carboni della molecola non regge idrogeni.

H-NMR



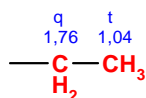
Cominciamo a leggere lo spettro da sinistra.

Il primo segnale che incontriamo è il **quartetto del CH₂ a 1,76 ppm**.

Questo CH₂ è un quartetto cioè è **vicino a 3 idrogeni** (4 – 1) quindi è **legato al CH₃ del tripletto a 1,04 ppm**.

In modo simmetrico, il CH₃ è un tripletto quindi è vicino a 2 idrogeni (3 – 1) cioè è vicino al CH₂.

I due segnali si dicono **accoppiati** tra loro e costituiscono un **gruppo etilico**.



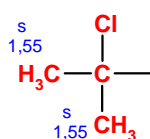
L'ultimo segnale da esaminare è il **singoletto** di area 6 a **1,55 ppm** che è dovuto a **due CH₃ equivalenti**.

Questi due CH₃ sono singoletti cioè sono **legati ad un carbonio privo di idrogeni**.

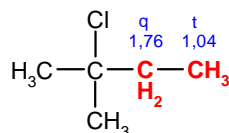
Il carbonio senza idrogeni deve essere **quello che regge il cloro** perchè gli idrogeni su un tale carbonio darebbero un segnale oltre 3 ppm: 1,7 (CH) + 2 = 3,7 ppm. Questo segnale, però, nello spettro manca.

Dato che il carbonio che regge il cloro non lega idrogeni, è un carbonio terziario.

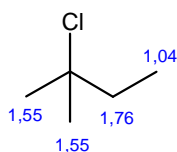
L'assorbimento teorico di questi due CH₃ è: 0,9 (CH₃) + 0,4 (beta Cl) = 1,3 ppm.



Sul quarto legame del carbonio terziario è legato il gruppo etilico visto sopra, infatti, il CH₂ del gruppo etilico è un **quartetto** quindi ha vicini solo i tre idrogeni del CH₃, l'altro carbonio a cui è legato deve essere senza idrogeni.



La molecola incognita del problema 2 è: **2-cloro-2-metilbutano**



Soluzione del problema 3

L'analisi della formula bruta $C_4H_{10}O$ ci dice che la molecola incognita non ha insaturazioni.

Infatti, una molecola saturata e priva di anelli con 4 carboni ha: $4 \cdot 2 + 2 = 10$ idrogeni ($2n+2$).

Dato che l'ossigeno non altera il numero di idrogeni, la molecola $C_4H_{10}O$ con 10 idrogeni è saturata, cioè è priva di doppi legami o di anelli.

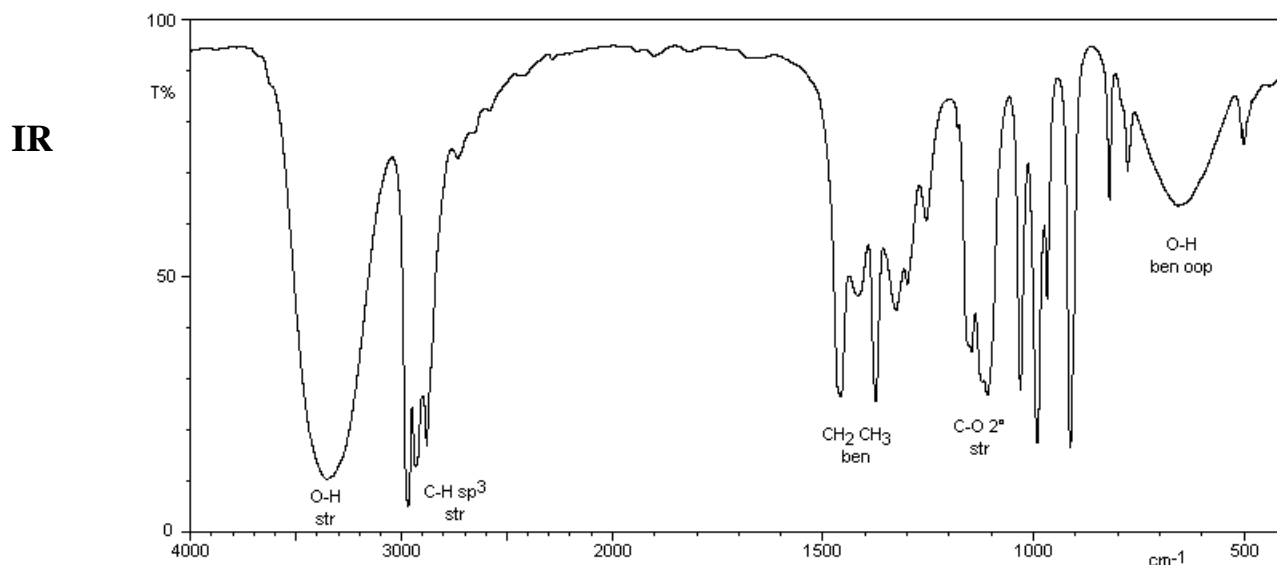
In questa molecola, l'atomo di ossigeno può essere quello di un alcol o di un etere.

Nello spettro IR vediamo chiaramente che la molecola è un alcol per la presenza del segnale a 3300 cm^{-1} di **stretching dell'O-H** tipico degli alcoli che ha un aspetto inconfondibile allargato e arrotondato per la presenza di legami a idrogeno variabili tra le molecole.

Il segnale a 1120 cm^{-1} di **str C-O** ci dice che l'alcol è secondario (gli stretching di un alcol 1° , 2° e 3° sono rispettivamente 1050 , 1100 , 1150 cm^{-1}).

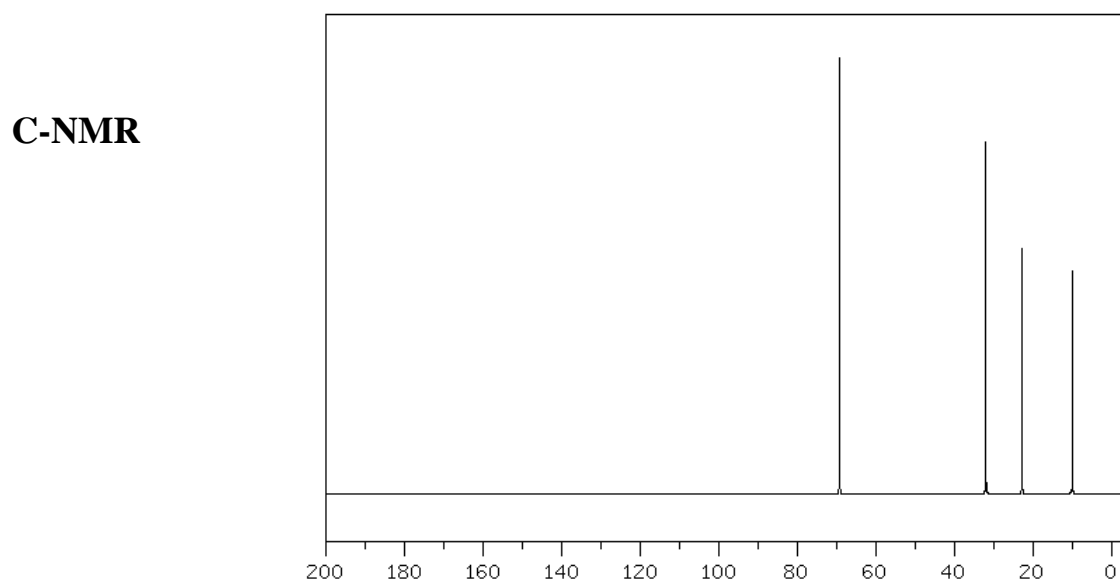
Gli altri segnali dello spettro IR sono quelli tipici di una catena alchilica:

2950 cm^{-1} str C-H sp^3 ; 1450 e 1380 cm^{-1} ben CH_2 CH_3



Esaminando lo spettro C-NMR, vediamo che la molecola possiede 4 carboni distinguibili.

Dato che la molecola ha 4 carboni in totale, non ci sono coppie di carboni equivalenti.



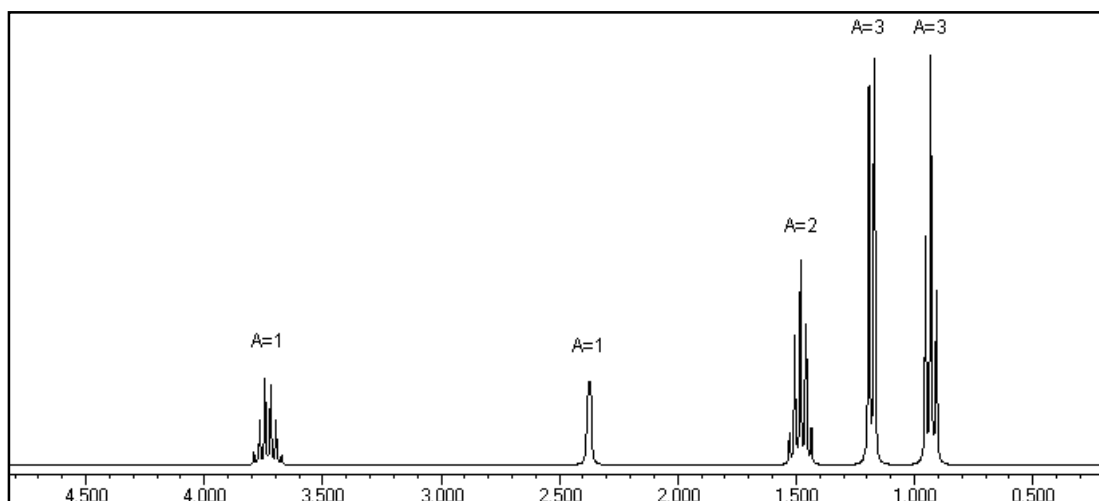
I due segnali a 10 e 22 ppm indicano due carboni primari, quello a 22 ppm è più vicino all'ossigeno.

Il segnale a 32 ppm indica un carbonio secondario.

Il segnale a 69 ppm indica un carbonio legato al gruppo OH dell'alcol.

Esaminando lo spettro H-NMR, vediamo che ci sono 5 segnali: 4 segnali sono riferiti a idrogeni legati ai 4 carboni, il quinto segnale indica l'idrogeno sull'OH alcolico.

H-NMR

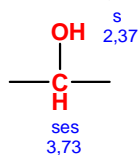


L'idrogeno dell'OH alcolico in generale non si accoppia con gli idrogeni vicini e quindi è il singoletto a **2,37 ppm**.

Cominciamo a leggere lo spettro da sinistra dove troviamo gli idrogeni legati ad atomi elettronegativi.

Il primo segnale è il **sestetto** di area 1 a **3,73 ppm** è dovuto ad un **CH legato all'OH alcolico**.

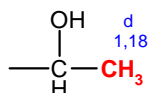
Infatti, un CH di questo tipo ha un assorbimento teorico di: $1,7 (\text{CH}) + 2 (\text{legato all'OH}) = 3,7 \text{ ppm}$.



Questo CH ha molteplicità 6, quindi è vicino a 5 idrogeni ($6 - 1$) che devono essere un CH_3 e un CH_2 .

Il CH_3 è presto individuato, si tratta del **doppietto** a **1,18 ppm** che, infatti, ha vicino 1 idrogeno ($2 - 1$)

Un CH_3 di questo tipo ha un assorbimento teorico di: $0,9 (\text{CH}_3) + 0,3 (\text{beta OH}) = 1,2 \text{ ppm}$.

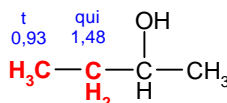


Restano due segnali da interpretare: il **CH_2 quintetto** a **1,48 ppm** e il **CH_3 tripletto** a **0,93 ppm**.

Questi sono **accoppiati tra loro** e quindi sono un **gruppo etilico**.

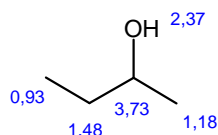
Infatti, il CH_3 è un tripletto e quindi ha 2 idrogeni vicini ($3 - 1$), quelli del CH_2 .

Il CH_2 è un quintetto e quindi ha 4 idrogeni vicini ($5 - 1$), quelli del CH_3 e del CH.



Un tale CH_2 ha un assorbimento teorico di: $1,3 (\text{CH}_2) + 0,3 (\text{beta OH}) = 1,6 \text{ ppm}$.

La molecola incognita del problema 3 è: **2-butano**



Soluzione del problema 4

L'analisi della formula bruta $C_6H_{14}O$ ci dice che la molecola incognita non ha insaturazioni.

Infatti, una molecola satura e priva di anelli con 6 carboni ha: $6 \cdot 2 + 2 = 14$ idrogeni ($2n+2$).

Dato che l'ossigeno non altera il numero di idrogeni, la molecola $C_6H_{14}O$ con 14 idrogeni è satura, cioè è priva di doppi legami o di anelli.

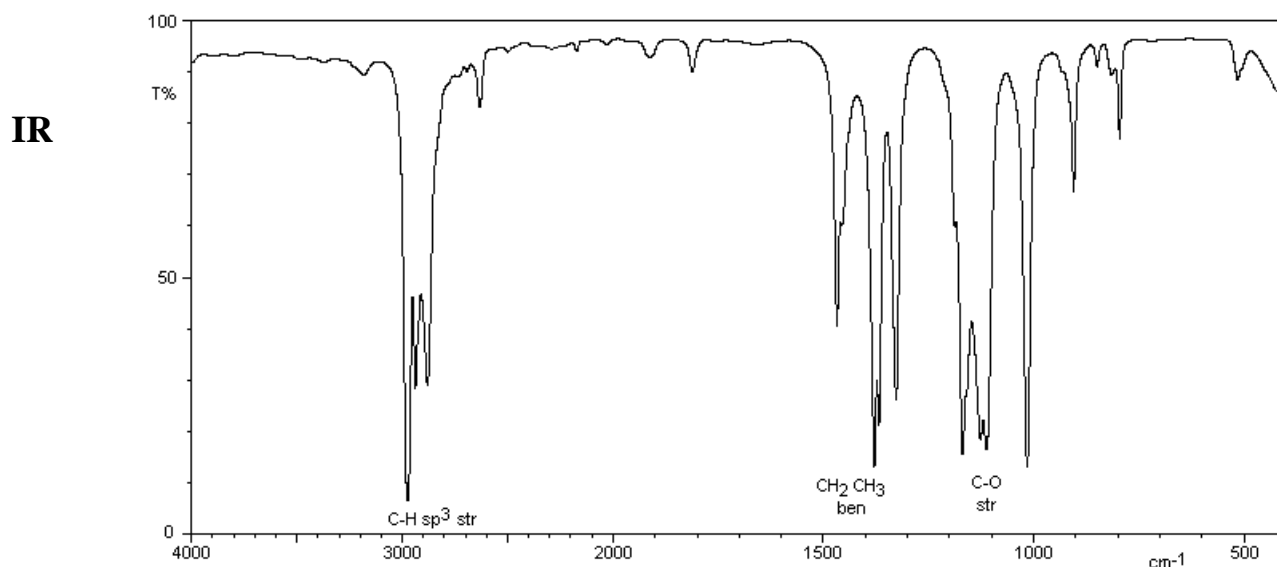
In questa catena, l'atomo di ossigeno può essere quello di un alcol o di un etere.

Nello spettro IR, però, non vediamo il segnale a 3300 cm^{-1} di **stretching dell'O-H** tipico degli alcoli, quindi la molecola può essere un etere.

Il segnale sdoppiato a 1120 cm^{-1} di **str C-O** ci conferma che si tratta di un etere che è formato da alcoli secondari (gli stretching di un alcol 1° , 2° e 3° sono rispettivamente 1050 , 1100 , 1150 cm^{-1}).

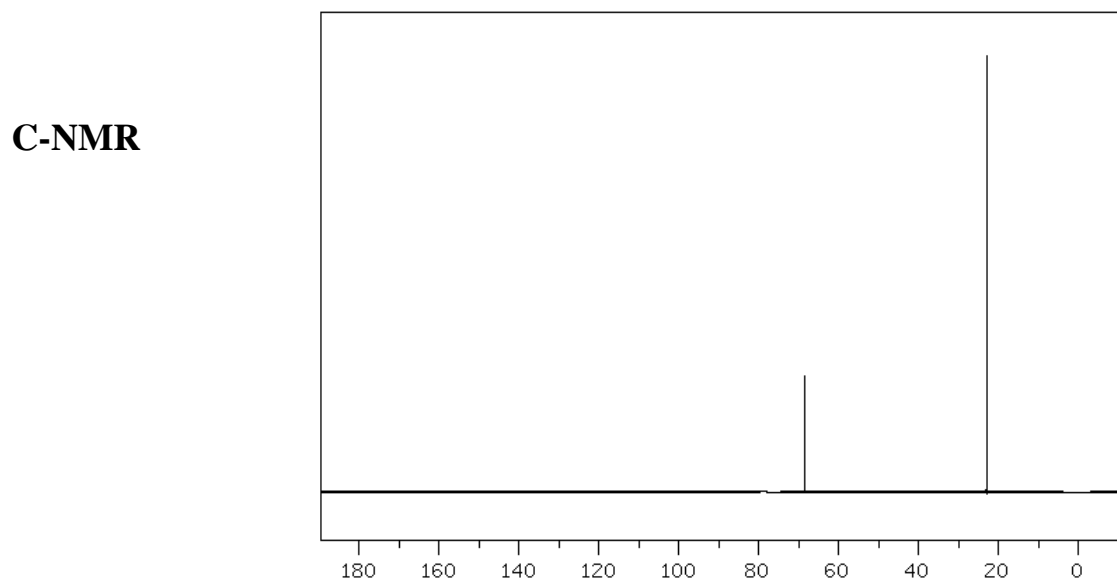
Gli altri segnali dello spettro IR sono quelli tipici di una catena alchilica:

2950 cm^{-1} str C-H sp^3 ; 1450 e 1380 cm^{-1} ben CH_2 CH_3



Esaminando lo spettro C-NMR, vediamo che la molecola possiede 2 tipi di carboni distinguibili.

Dato che ha 6 carboni in totale, sono molti i carboni equivalenti e ci aspettiamo una molecola simmetrica.



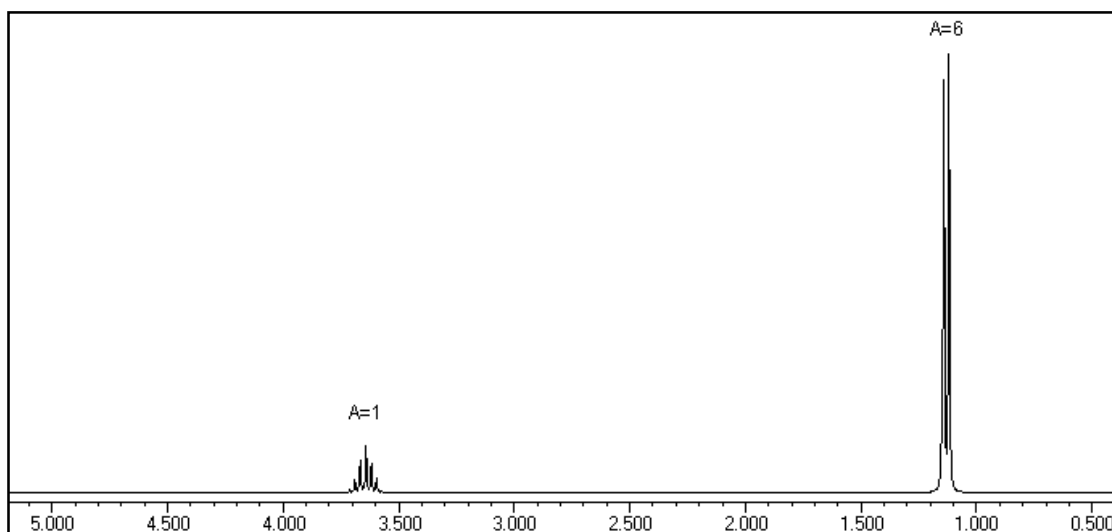
Il segnale a 22 ppm è tipico di un carbonio primario.

Il segnale a 68 ppm è tipico di un carbonio legato ad atomi elettronegativi, quindi questo carbonio lega l'ossigeno.

Esaminando lo spettro H-NMR, vediamo che ci sono solo due segnali.

Dato che la somma delle aree nello spettro è 7, mentre la molecola contiene 14 idrogeni, Il numero degli idrogeni in ogni segnale è il doppio dell'area indicata. La molecola quindi possiede due sostituenti identici composti da un CH e due CH₃. Probabilmente due gruppi isopropilici.

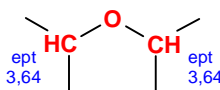
H-NMR



Questa intuizione è confermata dall'analisi dei segnali nello spettro.

A **3,64 ppm** troviamo un **eptetto** dovuto a **due gruppi CH equivalenti legati all'ossigeno**.

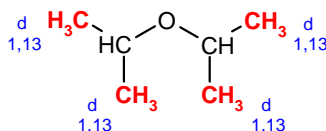
Un CH di questo tipo, infatti, ha un assorbimento teorico di: $1,7 (\text{CH}) + 2 (\text{legato ad O}) = 3,7 \text{ ppm}$.



Questo segnale è un eptetto, quindi ognuno di questi CH è vicino a 6 idrogeni ($7 - 1$).

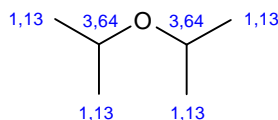
Ogni gruppo CH è legato ai **due CH₃** equivalenti del **doppietto a 1,13 ppm**.

In modo simmetrico, questi CH₃ sono un doppietto, cioè sono vicini ad un solo idrogeno ($2 - 1$), quello del CH.



Un CH₃ di questo tipo ha un assorbimento teorico di: $0,9 (\text{CH}_3) + 0,3 (\text{beta O}) = 1,2 \text{ ppm}$.

La molecola incognita del problema 4 è: **diisopropil etere** (2-isopropossipropano)



Soluzione del problema 5

L'analisi della formula bruta $C_6H_{12}O$ ci dice che la molecola incognita ha un'insaturazione.

Infatti, una molecola satura e priva di anelli con 6 carboni ha: $6 \cdot 2 + 2 = 14$ idrogeni ($2n+2$).

Dato che l'ossigeno non altera il numero di idrogeni, la molecola $C_6H_{12}O$ ha due idrogeni meno di una molecola satura, quindi ha un doppio legame o un anello.

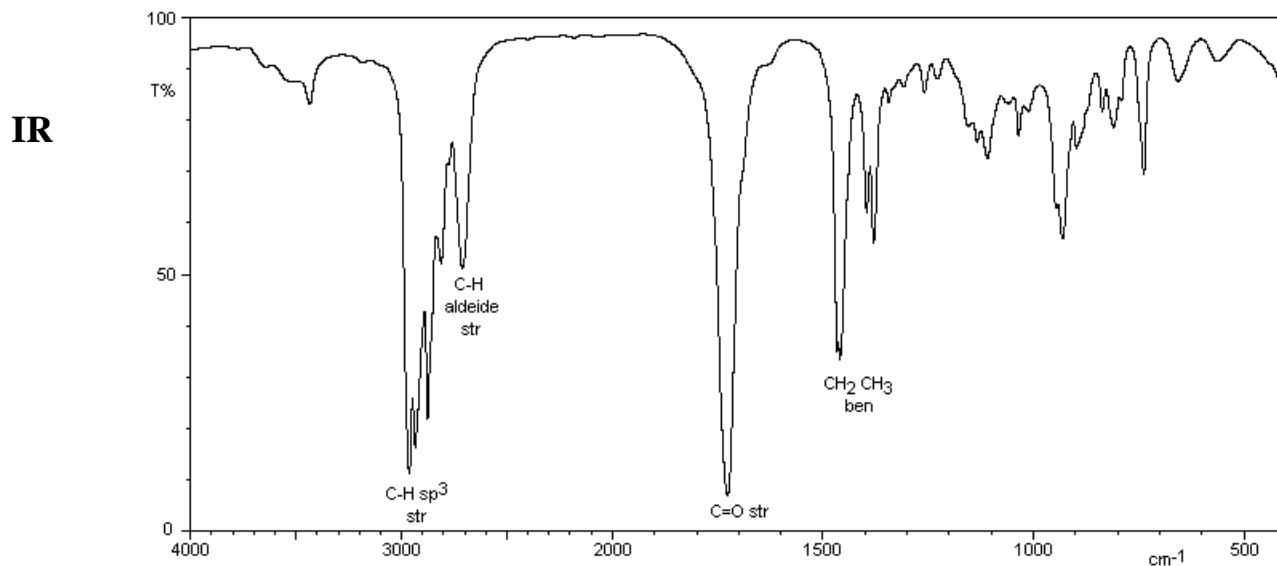
Esaminando lo spettro IR, si nota a 1720 cm^{-1} lo **stretching del doppio legame C=O**, un segnale intenso e inconfondibile, quindi il doppio legame è un carbonile.

Dato che la molecola possiede un solo atomo di ossigeno, può essere un chetone o un'aldeide.

A 2720 cm^{-1} vediamo lo **stretching del C-H aldeidico**, un segnale caratteristico presente solo nelle aldeidi.

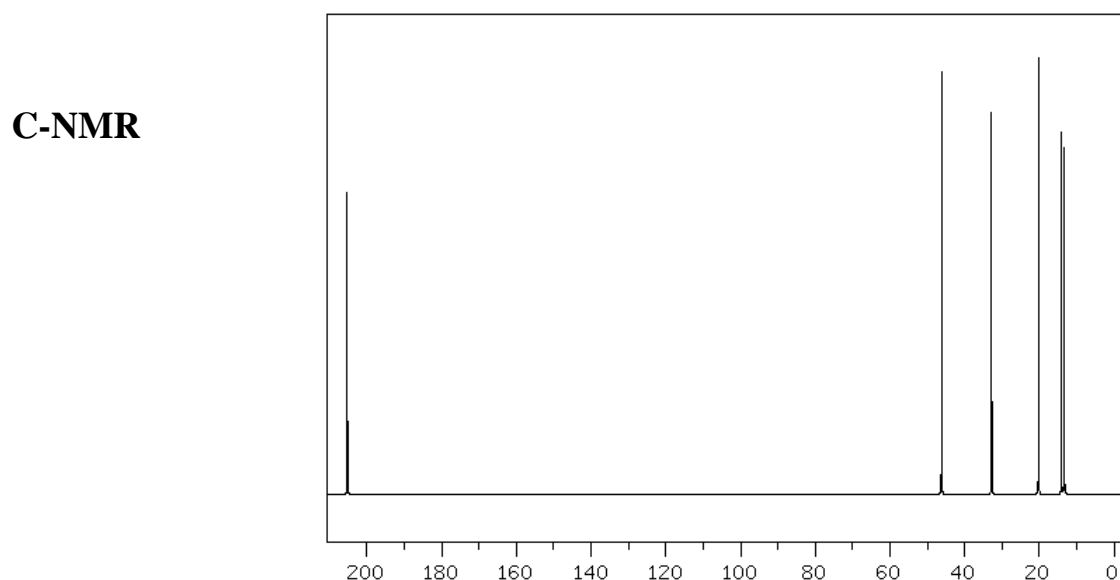
Gli altri segnali dello spettro IR sono quelli tipici di una catena alchilica:

2950 cm^{-1} str C-H sp^3 ; 1450 e 1380 cm^{-1} ben CH_2 CH_3



Esaminando lo spettro C-NMR, vediamo che la molecola possiede 6 tipi di carboni distinguibili.

Dato che ha 6 carboni in totale, non possiede coppie di carboni equivalenti.



A 205 ppm vediamo il carbonio del carbonile dell'aldeide.

A 12 e 13 ppm vediamo 2 carboni primari, quindi la molecola ha un metile come ramificazione.

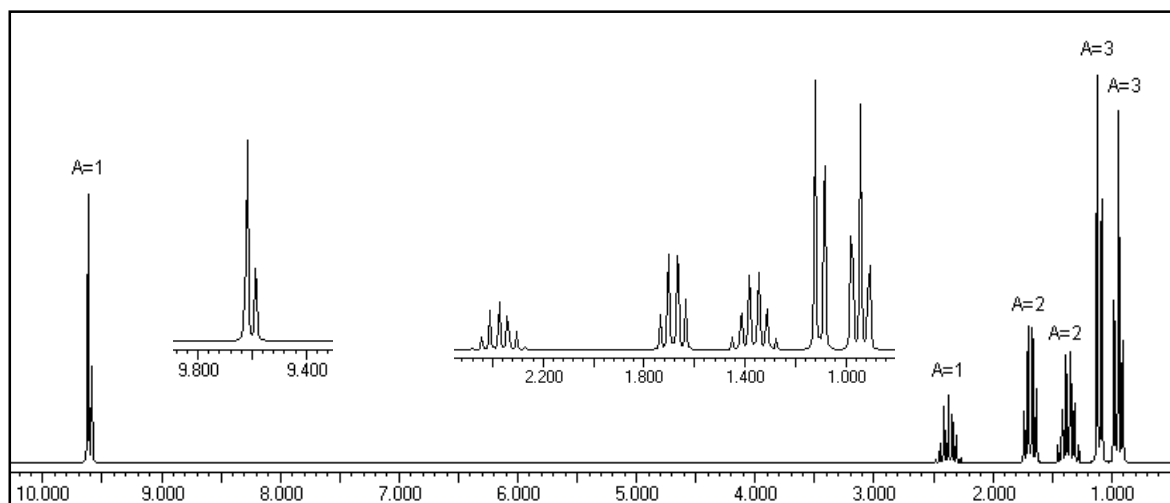
A 20 e 33 ppm vediamo 2 carboni secondari.

A 47 ppm vediamo un carbonio terziario vicino al carbonile.

La struttura della molecola è già delineata.

Esaminando lo spettro H-NMR, vediamo che ci sono 6 segnali, quindi 6 gruppi diversi di idrogeni, uno per ogni carbonio della molecola. La somma delle aree dei picchi è 12 come il numero degli idrogeni, quindi la molecola possiede due gruppi CH, due CH₂ e due CH₃.

H-NMR

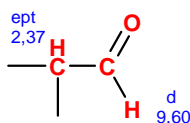


Cominciamo a leggere lo spettro da sinistra.

Il primo segnale che vediamo è il **doppietto** di area 1 a **9,60 ppm**, un segnale a frequenze molto alte che indica un **idrogeno aldeidico**.

Dato che è un doppietto, è vicino ad un solo idrogeno, quindi a ridosso del carbonile dell'aldeide abbiamo un **carbonio terziario CH** il cui idrogeno dà il segnale di **eptetto** a **2,37 ppm**.

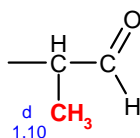
Un CH di questo tipo ha un assorbimento teorico di: 1,7 (CH) + 1 (vicino a C=O) = 2,7 ppm



Sul carbonio terziario è legata la ramificazione. Questa deve essere il **CH₃** che dà il **doppietto** a **1,10 ppm**.

Infatti, questo CH₃, essendo un doppietto, è vicino ad un solo idrogeno, quello del CH terziario.

Un tale CH₃ ha un assorbimento teorico di: 0,9 (CH₃) + 0,3 (beta C=O) = 1,2 ppm

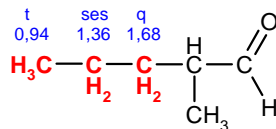


A questo punto la catena prosegue linearmente con

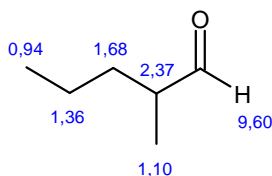
il **CH₂ quartetto** a **1,68 ppm** che ha un assorbimento teorico di: 1,3 (CH₂) + 0,3 (beta C=O) = 1,6 ppm

seguito dal **CH₂ sestetto** a **1,36 ppm**

e viene chiusa dal **CH₃ terzetto** a **0,94 ppm**.



La molecola incognita del problema 5 è: **2-metilpentanale**



Soluzione del problema 6

L'analisi della formula bruta $C_5H_{10}O_2$ ci dice che la molecola incognita ha un'insaturazione.

Infatti, una molecola satura e priva di anelli con 5 carboni ha: $5 \cdot 2 + 2 = 12$ idrogeni ($2n+2$).

Dato che l'ossigeno non altera il numero di idrogeni, la molecola $C_5H_{10}O_2$ ha due idrogeni in meno di una molecola satura, quindi ha un doppio legame o un anello.

Esaminando lo spettro IR, si nota a 1710 cm^{-1} lo **stretching del doppio legame C=O**, un segnale intenso e inconfondibile, quindi il doppio legame della molecola è un carbonile.

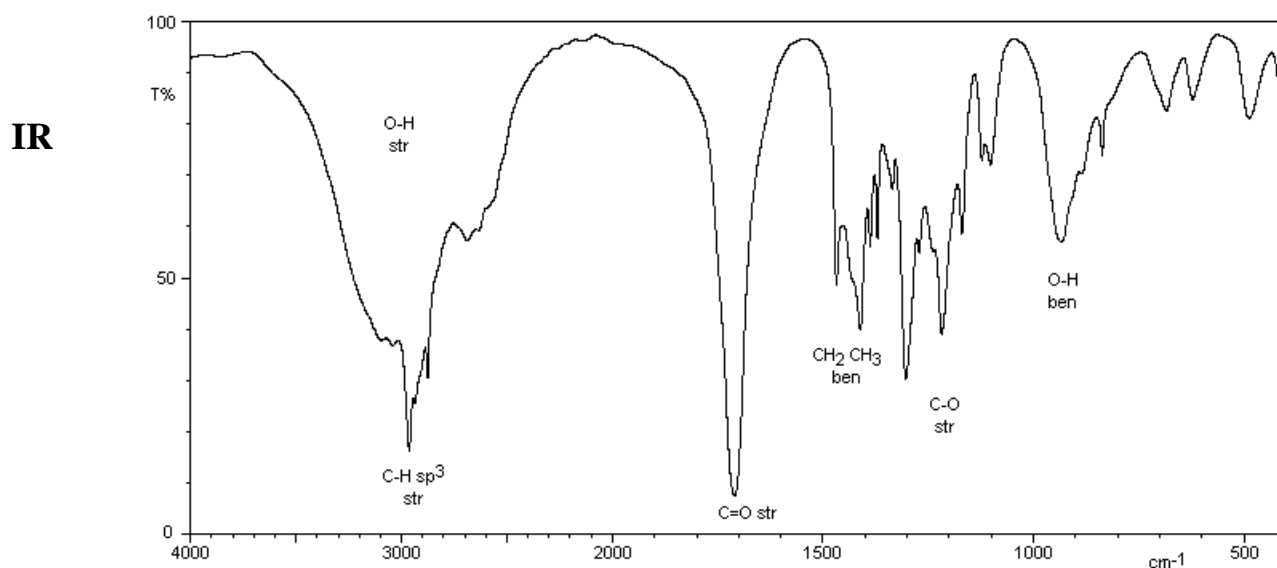
Dato che la molecola possiede 2 atomi di ossigeno, può essere un acido carbossilico, un estere o un idrossi-chetone.

A 3000 cm^{-1} vediamo lo **stretching dell'O-H di un acido carbossilico**, un segnale caratteristico, largo e intenso.

A 1220 cm^{-1} troviamo lo **stretching C-O**, a 930 cm^{-1} troviamo il **bending O-H**.

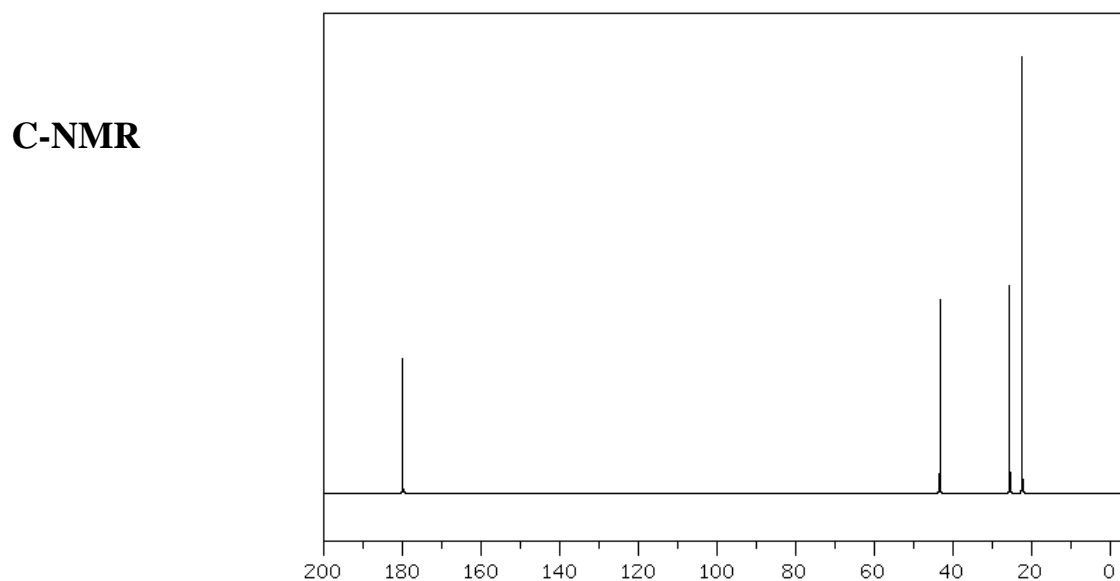
Gli altri segnali dello spettro IR sono quelli tipici di una catena alchilica:

2950 cm^{-1} str C-H sp^3 ; 1450 e 1380 cm^{-1} ben CH_2 CH_3



Esaminando lo spettro C-NMR, vediamo che la molecola possiede 4 tipi di carboni distinguibili.

Dato che ha 5 carboni in totale, contiene una coppia di carboni equivalenti.



A 22 ppm vediamo il segnale di un carbonio primario.

A 26 ppm vediamo un carbonio secondario.

A 43 ppm troviamo un carbonio terziario.

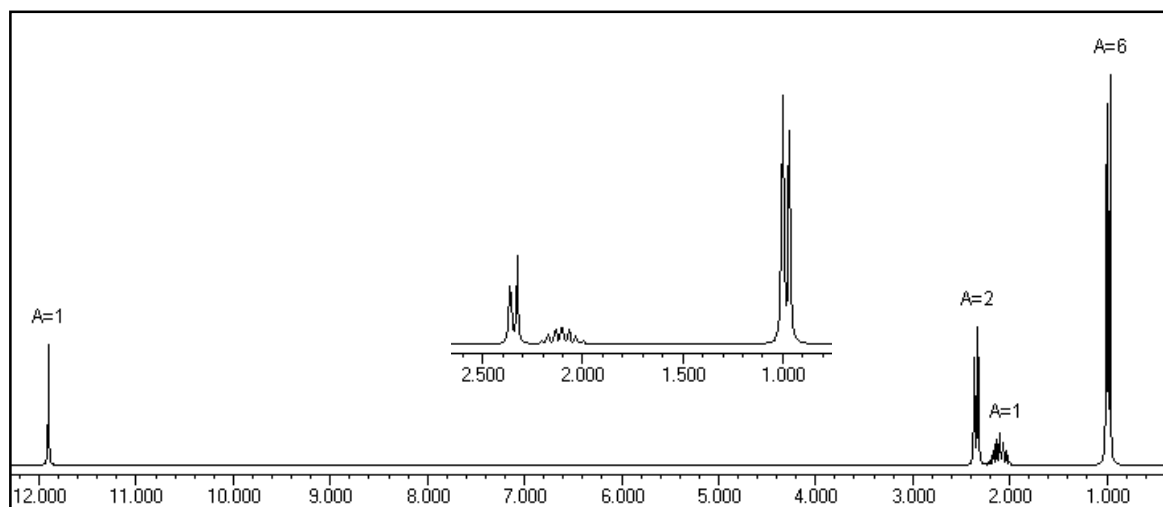
A 180 ppm troviamo il carbonio del carbossile.

Esaminando lo spettro H-NMR vediamo che ci sono 4 segnali, quindi 4 gruppi diversi di idrogeni.

La somma delle aree dei picchi è 10 come il numero degli idrogeni.

La molecola, quindi, possiede due gruppi CH_3 equivalenti, un CH_2 , un CH e un idrogeno acido sul carbossile.

H-NMR

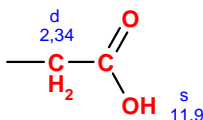


Cominciamo a leggere lo spettro da sinistra.

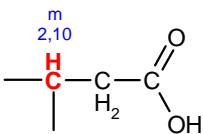
Il **singoletto a 11,9 ppm** è quello dell'**idrogeno acido del carbossile**.

Il segnale successivo è quello del **CH_2 doppietto a 2,34 ppm** che si trova **legato al carbossile**.

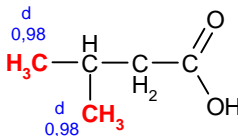
Infatti, un tale CH_2 ha un assorbimento teorico: $1,3 (\text{CH}_2) + 1$ (vicino a $\text{C}=\text{O}$) = 2,3 ppm.



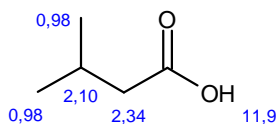
Dato che questo CH_2 è un doppietto, è legato ad un carbonio con un solo idrogeno, quindi è legato al **CH terziario del multipletto a 2,10 ppm**. Un tale CH ha un assorbimento teorico: $1,7 (\text{CH}) + 0,3$ (beta $\text{C}=\text{O}$) = 2,0 ppm.



A quest'ultimo carbonio sono legati i **due CH_3 equivalenti del doppietto a 0,98 ppm**. Essendo un doppietto, questi CH_3 sono vicini al CH terziario.



La molecola incognita del problema 6 è: **acido 3-metilbutanoico**



Soluzione problema 7

L'analisi della formula bruta C_9H_{12} ci dice che la molecola incognita ha 4 insaturazioni.

Infatti, una molecola satura e priva di anelli con 9 carboni ha: $9 \cdot 2 + 2 = 20$ idrogeni ($2n+2$).

La molecola C_9H_{12} ha 8 idrogeni in meno di una molecola satura, quindi potrebbe avere 2 legami doppi e uno triplo, oppure 3 legami doppi e un anello, come il benzene.

Esaminando lo spettro IR, si vedono i segnali tipici dell'**anello benzenico**.

A 3050 cm^{-1} si vede lo **stretching del legame C-H sp^2** .

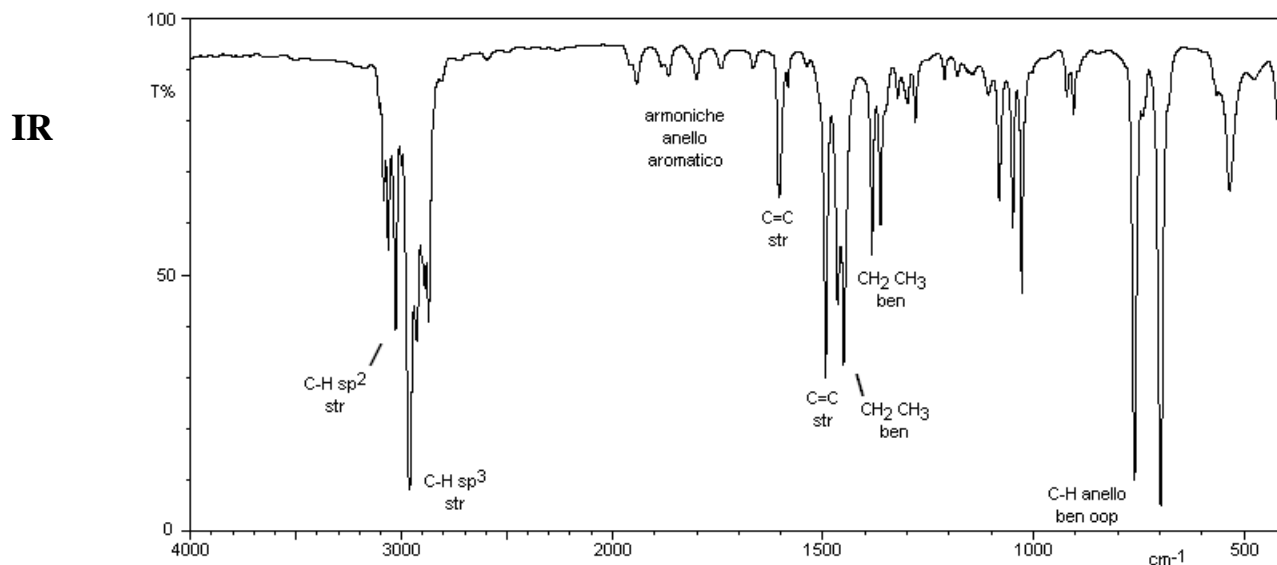
Tra 2000 e 1800 cm^{-1} si vedono i segnali poco intensi delle **armoniche** dei bending out of plane degli idrogeni dell'anello (800 cm^{-1}).

A 1600 e 1500 cm^{-1} troviamo gli **stretching dei C=C** dell'anello

A 700 e 780 cm^{-1} troviamo i **bending out of plane** dei C-H dell'anello benzenico

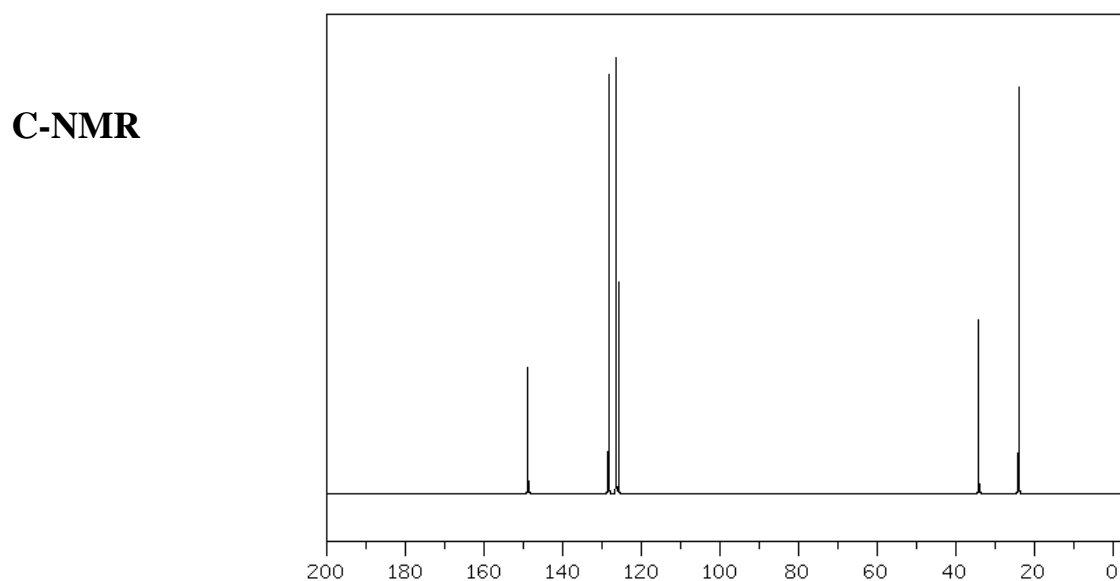
Vediamo poi i segnali tipici di una catena alchilica (quindi la molecola è un benzene con sostituenti alchilici):

2950 cm^{-1} str C-H sp^3 ; 1450 e 1380 cm^{-1} ben $CH_2 CH_3$



Esaminando lo spettro C-NMR, vediamo che la molecola possiede 6 tipi di carboni distinguibili.

Dato che ha 9 carboni in totale, contiene 3 coppie di carboni equivalenti.



A 23 ppm troviamo il segnale di un carbonio alchilico primario o secondario.

A 34 ppm troviamo il segnale di un carbonio alchilico terziario

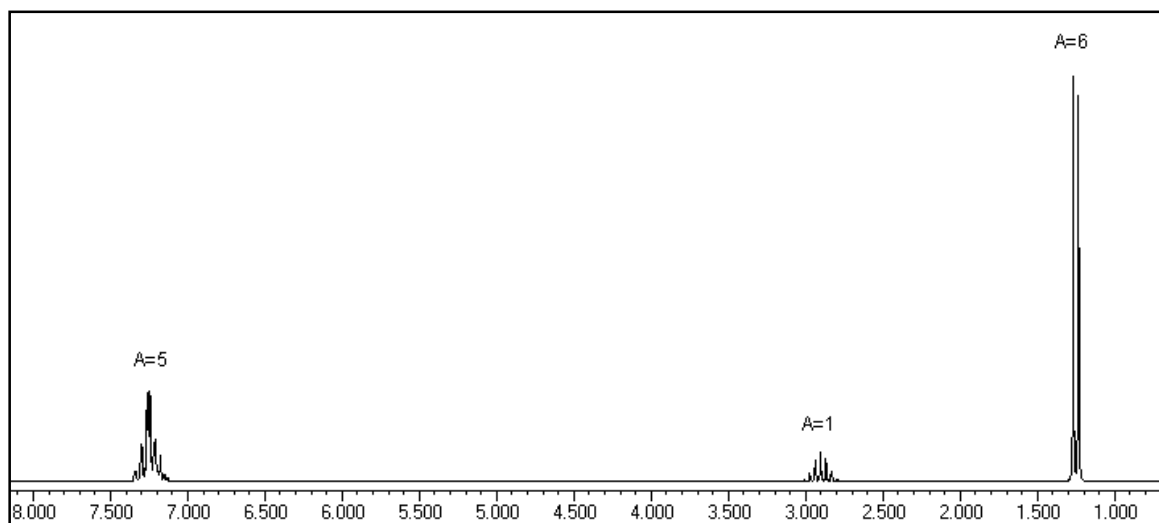
Intorno ai 130 ppm vediamo i segnali dei carboni dell'anello benzenico.

A 149 ppm vediamo il segnale del carbonio dell'anello su cui è legato il sostituito alchilico.

Esaminando lo spettro H-NMR vediamo che ci sono 3 segnali, uno (intorno a 7,25 ppm) è relativo agli idrogeni dell'anello e gli altri due descrivono il sostituente alchilico.

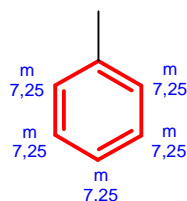
La somma delle aree dei picchi è 12 e corrisponde al numero degli idrogeni, quindi la molecola possiede 5 idrogeni aromatici, un gruppo CH e due gruppi CH₃ equivalenti.

H-NMR



Cominciamo a leggere lo spettro da sinistra.

Il segnale complesso intorno a **7,25 ppm** (area 5) è dovuto ai **5 idrogeni di un anello benzenico monosostituito**. I loro segnali sono così vicini che non si possono distinguere.



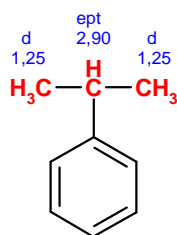
A **2,9 ppm** troviamo un **eptetto** prodotto ad un **CH terziario**.

Infatti, un tale CH ha un assorbimento teorico di: 1,7 (CH) + 1,5 (legato al benzene) = 3,2 ppm.

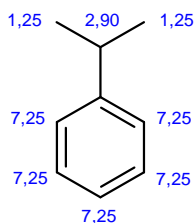
Questo segnale è accoppiato con il **doppietto a 1,25 ppm** dei **due CH₃** equivalenti.

Infatti, un eptetto è vicino a 6 idrogeni (7 - 1), mentre un doppietto è vicino ad un solo idrogeno.

Questi due segnali, quindi, individuano un **gruppo isopropilico** legato al benzene.



La molecola incognita del problema 7 è: **isopropilbenzene** (cumene)



Soluzione del problema 8

L'analisi della formula bruta $C_6H_{12}O$ ci dice che la molecola incognita ha un'insaturazione.

Infatti, una molecola satura e priva di anelli con 6 carboni ha: $6 \cdot 2 + 2 = 14$ idrogeni ($2n+2$).

Dato che l'ossigeno non altera il numero di idrogeni, la molecola $C_6H_{12}O$ ha due idrogeni in meno di una molecola satura, quindi ha un doppio legame o un anello.

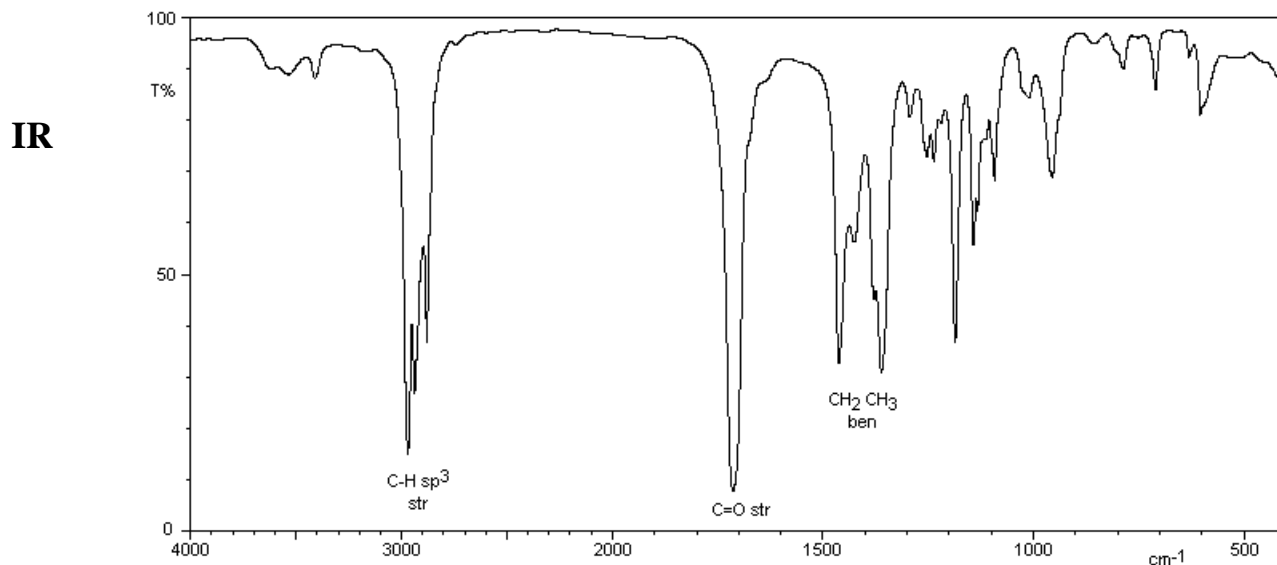
Esaminando lo spettro IR, si nota a 1720 cm^{-1} lo **stretching del doppio legame C=O**, un segnale intenso e inconfondibile, quindi il doppio legame della molecola è un carbonile.

La molecola possiede un solo atomo di ossigeno, quindi può essere un chetone o un'aldeide.

Dato che **manca** il segnale a 2720 cm^{-1} di **stretching del C-H aldeidico**, la molecola incognita è un **chetone**.

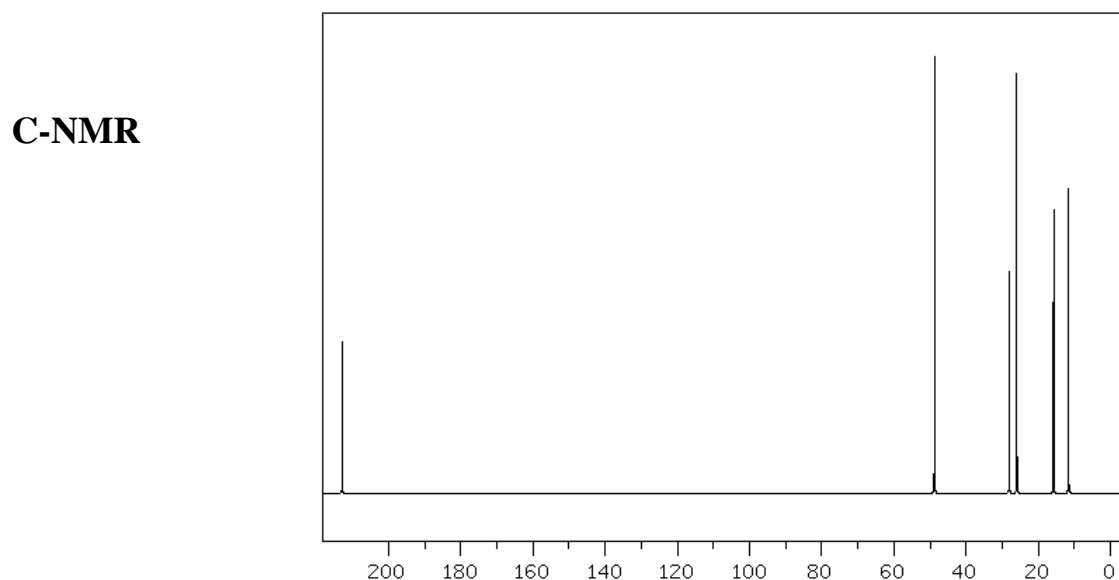
Gli altri segnali dello spettro IR sono quelli tipici di una catena alchilica:

2950 cm^{-1} str C-H sp^3 ; 1450 e 1380 cm^{-1} ben CH_2 CH_3



Esaminando lo spettro C-NMR, vediamo che la molecola possiede 6 tipi di carboni distinguibili.

Dato che ha 6 carboni in totale, non contiene coppie di carboni equivalenti.



A 212 ppm si vede il segnale del carbonio del carbonile di un chetone

A 12 e 16 ppm troviamo due carboni primari lontani dal carbonile

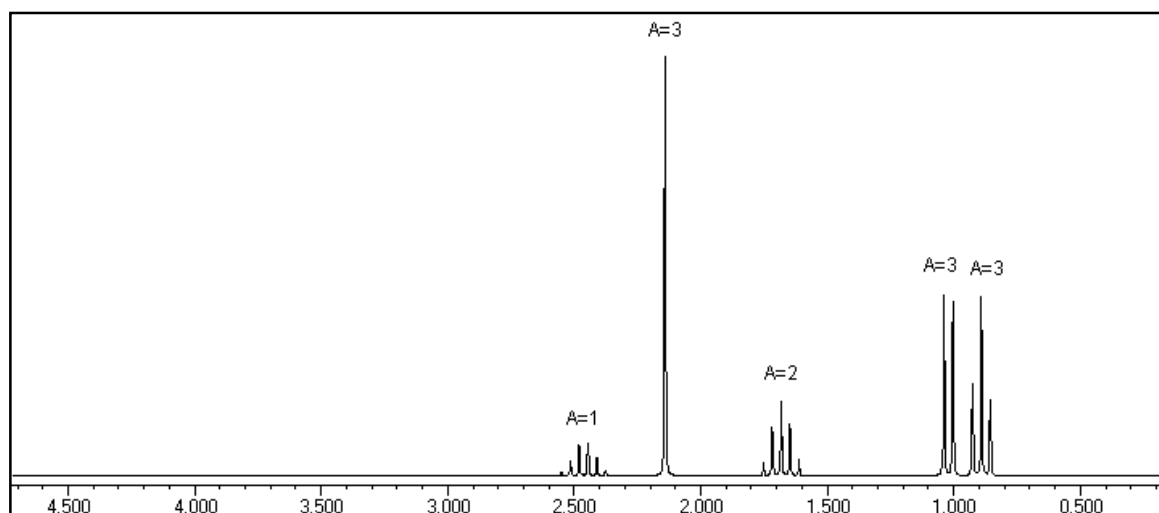
A 49 ppm troviamo il segnale di un carbonio terziario vicino al carbonile

A 25 e 27 ppm troviamo un carbonio primario vicino al carbonile e un carbonio secondario

Esaminando lo spettro H-NMR, vediamo che ci sono 5 segnali, uno per ogni carbonio della molecola escluso quello dal carbonile.

La somma delle aree dei picchi è 12 e corrisponde al numero degli idrogeni, quindi la molecola possiede 3 gruppi CH_3 , un gruppo CH_2 e un CH .

H-NMR



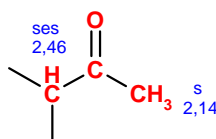
I due segnali più a sinistra nello spettro appartengono agli idrogeni sui carboni adiacenti al carbonile.

A **2,46 ppm** troviamo un **sestetto** di area 1 che indica un **CH terziario adiacente al carbonile**.

Un tale CH ha un assorbimento teorico di: $1,7 (\text{CH}) + 1 (\text{adiacente a C=O}) = 2,7 \text{ ppm}$.

A **2,14 ppm** troviamo un **singoletto** di area 3 che indica un **CH_3 legato sull'altro lato del carbonile**.

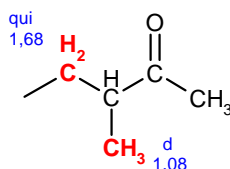
Un CH_3 di questo tipo ha un assorbimento teorico di: $0,9 (\text{CH}_3) + 1 (\text{adiacente a C=O}) = 1,9 \text{ ppm}$.



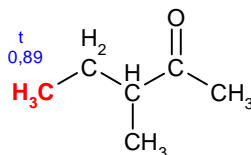
Dato che il CH terziario è un **sestetto**, è **vicino a 5 idrogeni** ($6 - 1$).

Quindi il CH terziario è vicino al **CH_3 doppietto a 1,08 ppm** e al **CH_2 quintetto a 1,68 ppm**.

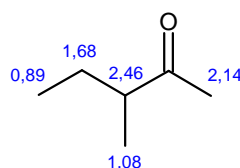
L'assorbimento teorico del CH_2 quintetto è di: $1,3 (\text{CH}_2) + 0,3 (\text{beta C=O}) = 1,6 \text{ ppm}$.



Infine a **0,89 ppm** troviamo l'ultimo segnale, un **tripletto** di area 3 che indica un **CH_3 vicino a due idrogeni**, quindi vicino al CH_2 del quintetto a 1,68 ppm.



La molecola incognita del problema 8 è: **3-metil-2-pentanone**:



Soluzione del problema 9

L'analisi della formula bruta C_6H_{10} ci dice che la molecola incognita ha due insaturazioni.

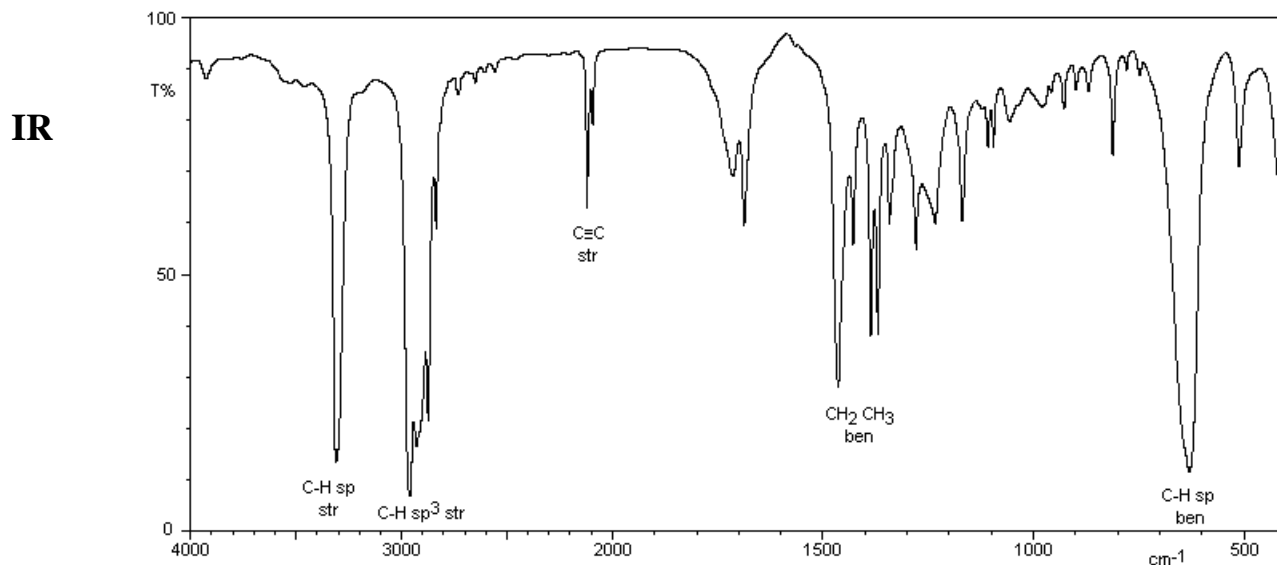
Infatti, una molecola satura e priva di anelli con 6 carboni ha: $6 \cdot 2 + 2 = 14$ idrogeni ($2n+2$).

Dato che l'ossigeno non altera il numero di idrogeni, la molecola C_6H_{10} ha 4 idrogeni in meno di una molecola satura, quindi ha due doppi legami, un triplo legame o un doppio legame più un anello.

Esaminando lo spettro IR, si nota subito a 3300 cm^{-1} lo **stretching del legame C-H sp di un alchino terminale**, un segnale intenso e stretto. La presenza del triplo legame è confermata dallo **stretching del $C\equiv C$ a 2120 cm^{-1}** , e dal **bending del C-H sp di un alchino terminale a 630 cm^{-1}** , anche questo intenso e caratteristico.

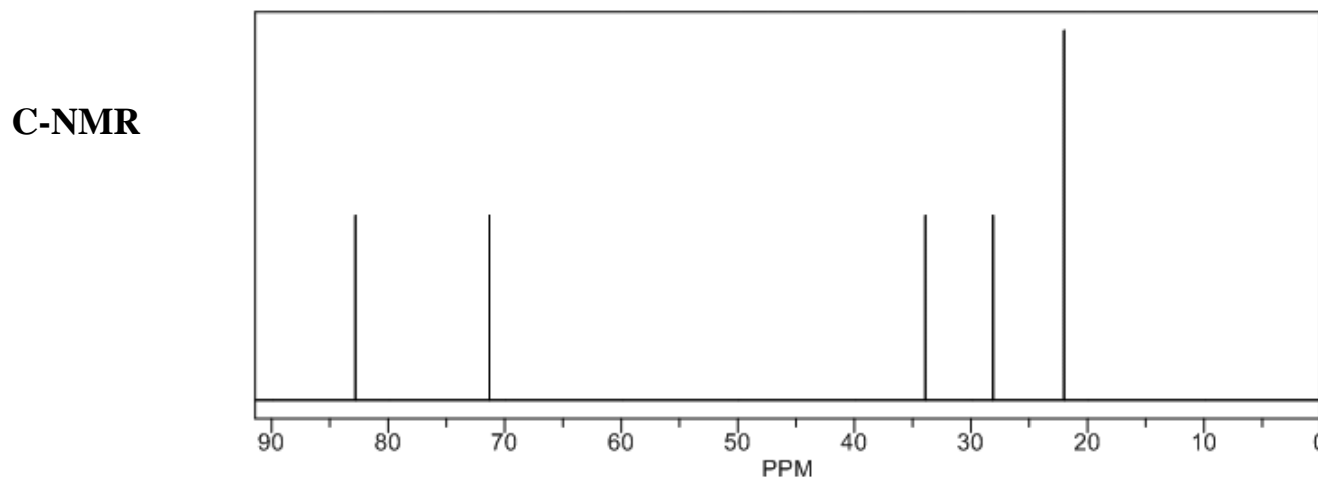
Gli altri segnali dello spettro IR sono quelli tipici di una catena alchilica:

2950 cm^{-1} str C-H sp^3 ; 1450 e 1380 cm^{-1} ben CH_2 CH_3



Esaminando lo spettro C-NMR, vediamo che la molecola possiede 5 tipi di carboni distinguibili.

Dato che ha 6 carboni in totale, contiene una coppia di carboni equivalenti.



A 83 ppm vediamo il carbonio secondario del triplo legame $C\equiv C$

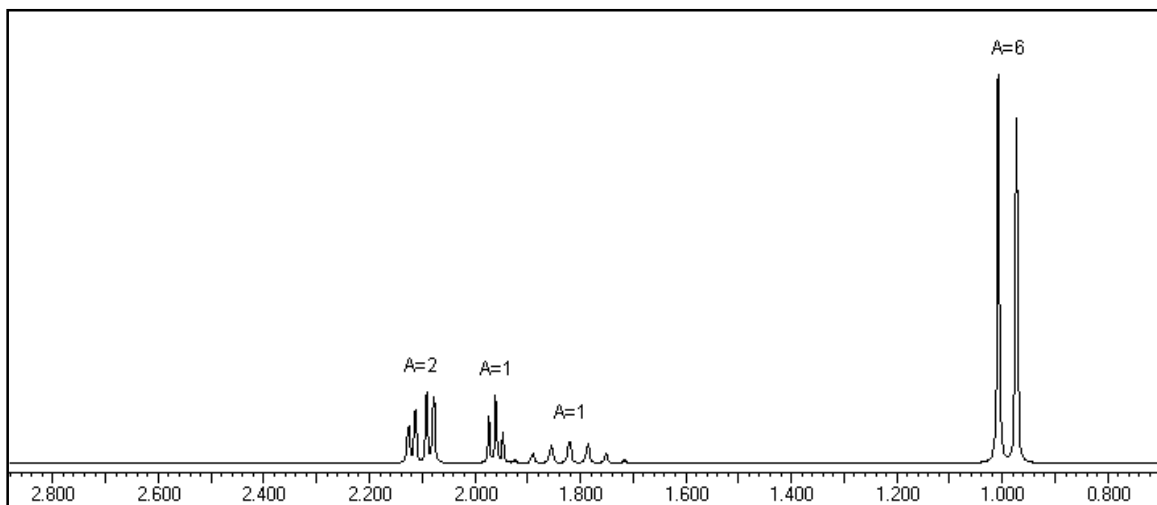
A 72 ppm troviamo il carbonio primario (terminale) del triplo legame $C\equiv C$

A 34 ppm troviamo il carbonio secondario adiacente al triplo legame

A 28 ppm troviamo il carbonio terziario e a 22 ppm il carbonio primario

Esaminando lo spettro H-NMR, vediamo che ci sono 4 segnali, mentre sono 6 i carboni della molecola. Uno dei carboni del triplo legame è senza idrogeni e poi ci sono due gruppi CH₃ equivalenti. La somma delle aree dei picchi è 10 e corrisponde al numero degli idrogeni della formula bruta, quindi la molecola possiede 2 gruppi CH₃, un gruppo CH₂ e due CH.

H-NMR



Notiamo che alcuni segnali hanno picchi più distanziati (per esempio il doppietto a 0,99 ppm), mentre altri hanno picchi più ravvicinati (per esempio il tripletto a 1,96 ppm).

I segnali NMR si sdoppiano in più picchi a causa dell'**accoppiamento di spin**.

In questo spettro, alcuni segnali si accoppiano con una **costante di accoppiamento J** più grande (J = distanza tra i picchi in Hertz), mentre altri segnali mostrano una costante di accoppiamento J più piccola (picchi meno distanziati). Ricordiamo che due segnali si accoppiano tra loro con la **stessa J di accoppiamento**.

L'idrogeno sp terminale dell'alchino si accoppia con una piccola costante di accoppiamento agli idrogeni adiacenti al triplo legame. Questo rende più facile identificare gli idrogeni adiacenti.

A **1,96 ppm** vediamo il **tripletto** di area 1 dovuto all'**idrogeno terminale dell'alchino** $\equiv\text{CH}$.

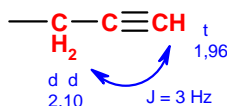
Questo segnale ha picchi molto stretti (J piccola = 3 Hz).

Per capire con chi è accoppiato dobbiamo cercare un altro segnale che mostri la stessa J piccola.

La stessa J la vediamo nel segnale a **2,10 ppm** di un **CH₂** che quindi è **adiacente al triplo legame**.

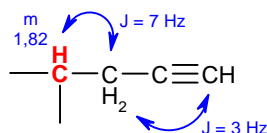
Questo segnale è complesso: è un **doppietto di doppietti**.

Un CH₂ di questo tipo ha un assorbimento teorico di: 1,3 (CH₂) + 1 (vicino C \equiv C) = 2,3 ppm.

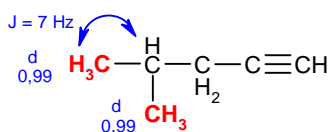


Il doppietto di doppietti è sdoppiato con $J = 3$ Hz dall'H dell'alchino, poi è ulteriormente sdoppiato con $J = 7$ Hz dall'idrogeno del **CH multipletto a 1,82 ppm** che possiede, infatti, picchi ben separati (con la stessa $J = 7$ Hz).

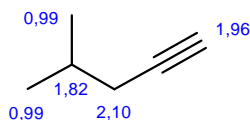
Un CH di questo tipo ha un assorbimento teorico di: 1,7 (CH) + 0,2 (beta C \equiv C) = 1,9 ppm.



Questo CH terziario a 1,82 ppm è accoppiato con $J = 7$ Hz ai due **CH₃ del doppietto** di area 6 a **0,99 ppm**.



La molecola incognita del problema 9 è: **4-metil-1-butino**.



Soluzione del problema 10

L'analisi della formula bruta $C_5H_{10}O_2$ ci dice che la molecola incognita ha un'insaturazione.

Infatti, una molecola satura e priva di anelli con 5 carboni ha: $5 \cdot 2 + 2 = 12$ idrogeni ($2n+2$).

Dato che l'ossigeno non altera il numero di idrogeni, la molecola $C_5H_{10}O_2$ ha 2 idrogeni in meno di una molecola satura, quindi ha un doppio legame o un anello.

Esaminando lo spettro IR, si nota a 1750 cm^{-1} lo **stretching del doppio legame C=O**, un segnale intenso e inconfondibile, quindi il doppio legame della molecola è un carbonile.

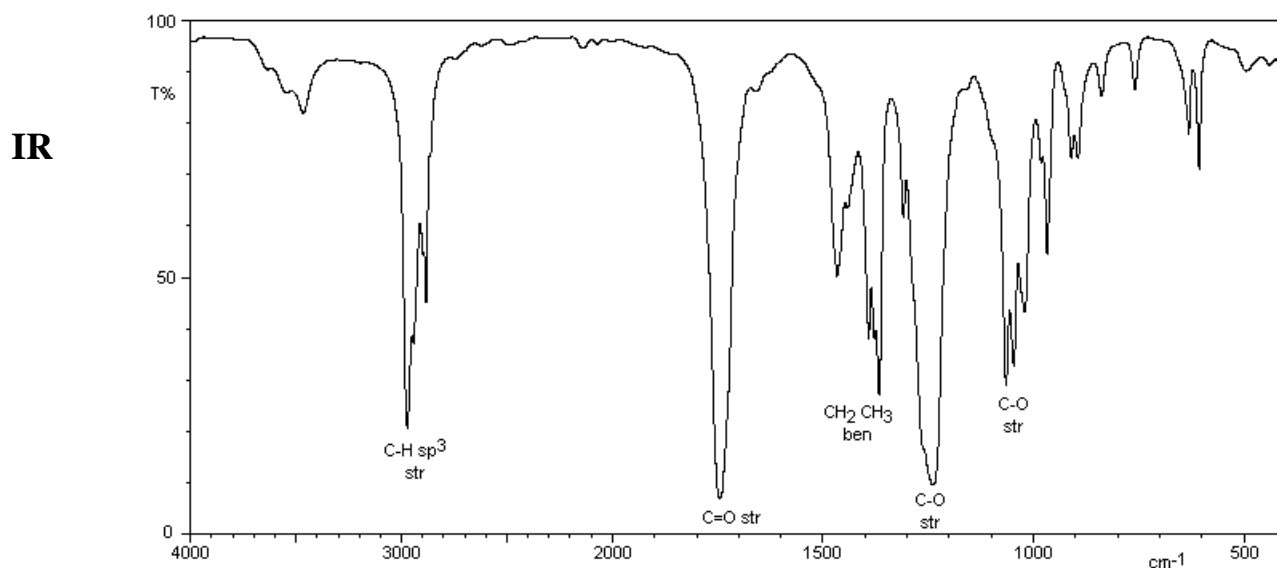
Dato che la molecola possiede 2 atomi di ossigeno, può essere un acido carbossilico, un estere o un idrossi-chetone.

Dato che a 3000 cm^{-1} **manca lo stretching dell'O-H di un acido**, la molecola non è un acido carbossilico.

A 1250 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} vediamo due segnali di **stretching C-O**, tipici degli esteri che hanno la sequenza C-O-C: il picco a frequenza maggiore è il legame C-O verso il carbonile (sp^2), quello a frequenza minore è il legame C-O verso l'alcol dell'estere (sp^3).

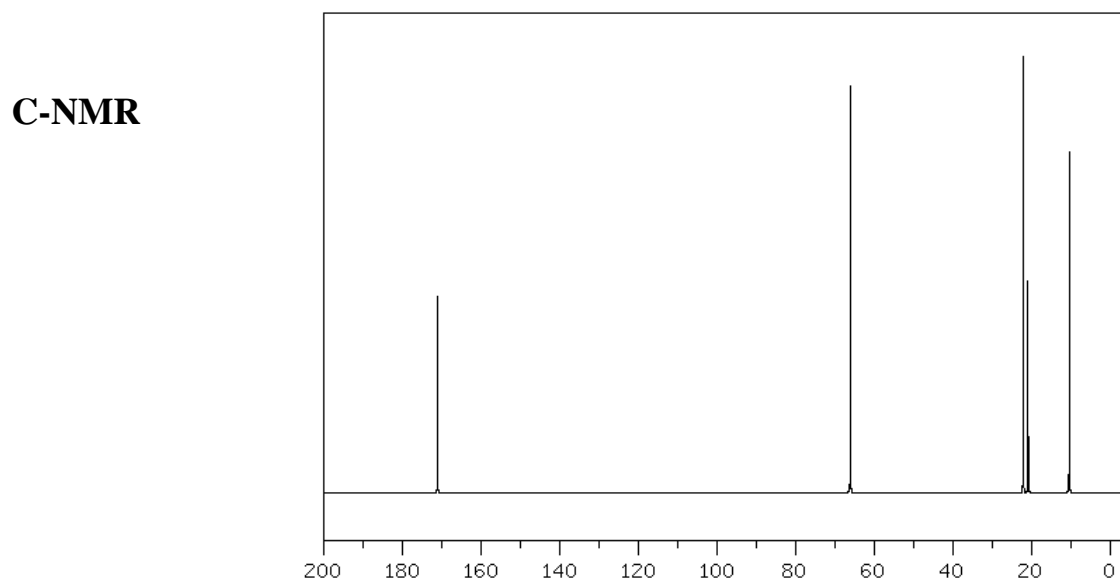
Gli altri segnali dello spettro IR sono quelli tipici di una catena alchilica:

2950 cm^{-1} str C-H sp^3 ; 1450 e 1380 cm^{-1} ben CH_2 CH_3 .



Esaminando lo spettro C-NMR, vediamo che la molecola possiede 5 tipi di carboni distinguibili.

Dato che ha 5 carboni in totale, non contiene coppie di carboni equivalenti.



A 171 ppm vediamo il segnale del carbonio del carbonile dell'estere (un chetone assorbe oltre 200 ppm)

A 67 ppm troviamo il carbonio legato all'ossigeno alcolico.

Intorno a 20 ppm troviamo il carbonio vicino al carbonile e un carbonio secondario.

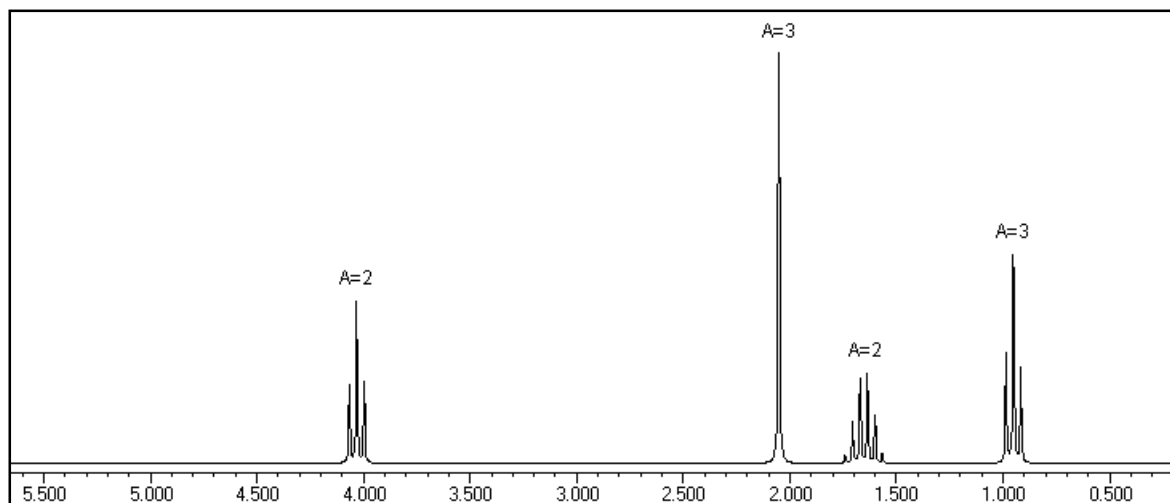
A 10 ppm vediamo il segnale di un carbonio primario.

Esaminando lo spettro H-NMR, vediamo che ci sono 4 segnali, mentre sono 5 i carboni della molecola.

Il carbonio del carbonile, infatti, non lega idrogeni.

La somma delle aree dei picchi è 10 e corrisponde al numero degli idrogeni della formula bruta, quindi la molecola possiede 2 gruppi CH_3 e due gruppi CH_2 .

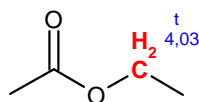
H-NMR



Cominciamo a leggere lo spettro da sinistra.

A **4,03 ppm** incontriamo un **tripletto** di area 2 prodotto dal **CH_2 legato all'ossigeno alcolico dell'estere**.

Un CH_2 di questo tipo, infatti, ha un assorbimento teorico di: $1,3 (\text{CH}_2) + 3 (\text{legato all'O dell'estere}) = 4,3 \text{ ppm}$.

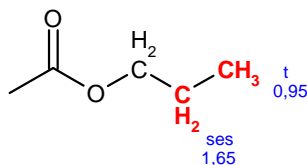


Notiamo tre segnali accoppiati tra loro: **tripletto a 4,03 ppm**, **sestetto a 1,65 ppm**, **tripletto a 0,95 ppm**.

Il **tripletto del CH_2 a 4,03 ppm** è vicino a 2 idrogeni ($3 - 1$) quindi è **legato al CH_2 a 1,65 ppm**.

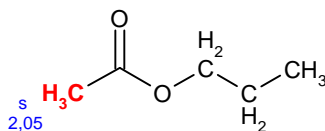
Anche il **tripletto del CH_3 a 0,95 ppm** è vicino a 2 idrogeni ($3 - 1$), quindi anch'esso è **legato al CH_2 a 1,65 ppm**.

Questi tre carboni, quindi costituiscono una **catenella propilica**.

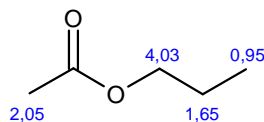


Il segnale del **singoletto a 2,05 ppm**, invece, si riferisce ad un **CH_3 isolato** che si trova **legato al carbonile**.

Un CH_3 di questo tipo, infatti, ha un assorbimento teorico di: $0,9 (\text{CH}_3) + 1 (\text{legato al C=O}) = 1,9 \text{ ppm}$.



La molecola incognita del problema 10 è: **propil acetato**.



Soluzione del problema 11

L'analisi della formula bruta $C_8H_{10}O$ ci dice che la molecola incognita ha 4 insaturazioni.

Infatti, una molecola satura e priva di anelli con 8 carboni ha: $8 \cdot 2 + 2 = 18$ idrogeni ($2n+2$).

La molecola $C_8H_{10}O$ ha 8 idrogeni in meno di una molecola satura, quindi potrebbe avere 4 doppi legami o 3 doppi legami più un anello, come il benzene.

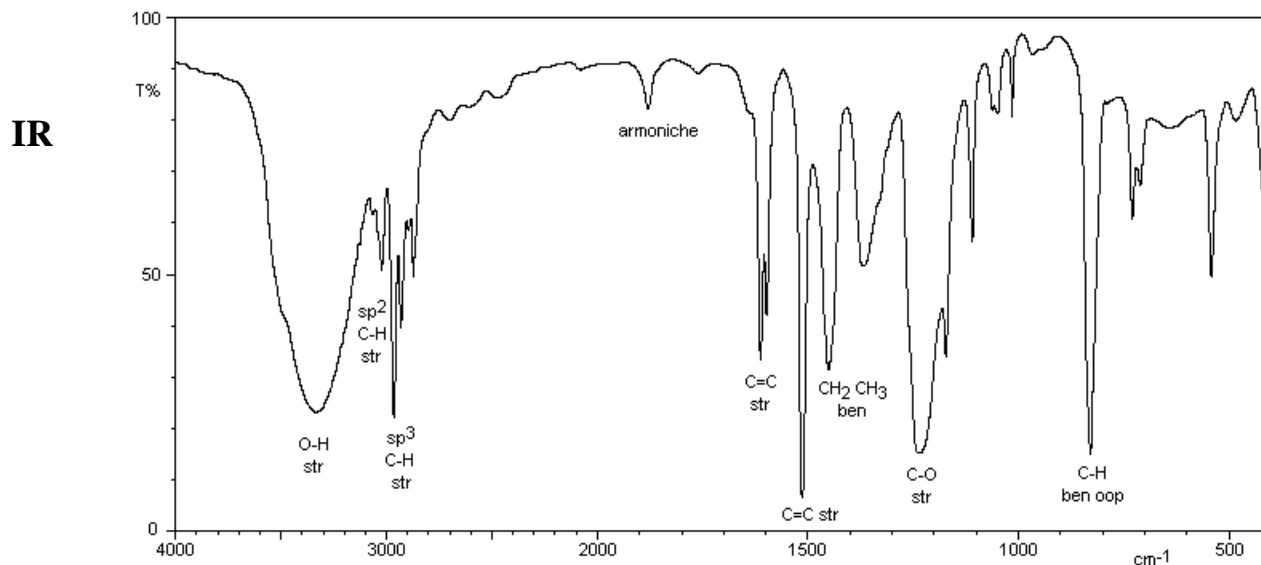
Esaminando lo spettro IR, si vedono i segnali tipici dell'**anello benzenico**.

3050 cm^{-1} stretching C-H sp^2 , tra **2000 e 1800 cm^{-1}** segnali poco intensi delle **armoniche** dell'anello (800 cm^{-1}),

1600 e 1500 cm^{-1} stretching dei C=C dell'anello, **820 cm^{-1} bending out of plane** dei C-H dell'anello benzenico.

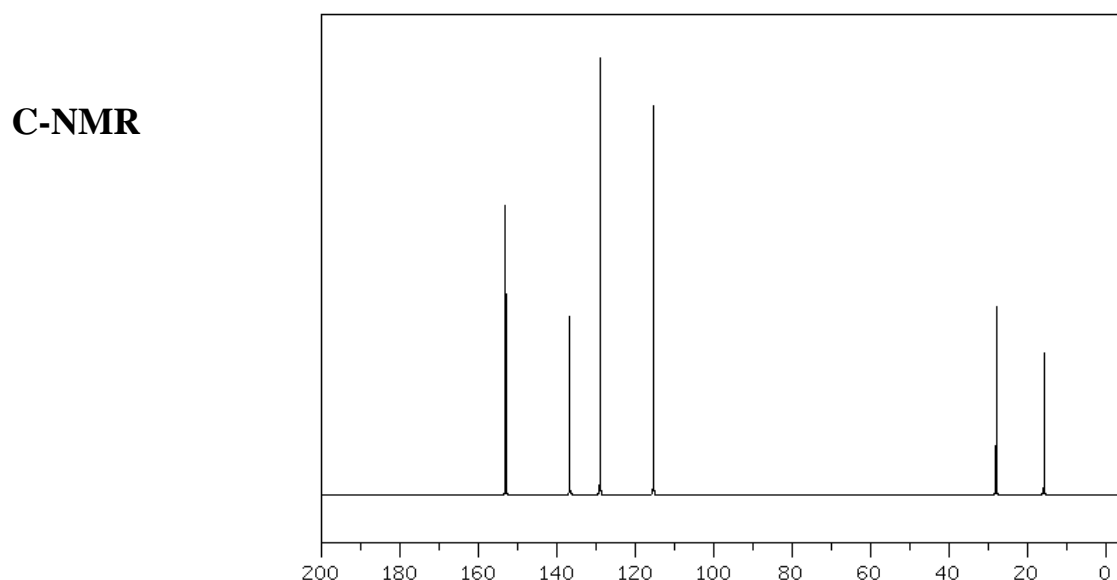
Inoltre, a **3300 cm^{-1}** è evidente il segnale di **stretching del legame O-H di un alcol**, intenso, largo e arrotondato.

A **1220 cm^{-1}** si vede lo **stretching del legame C-O** su un carbonio sp^2 , questo suggerisce che l'OH sia legato all'anello e quindi che la molecola sia un **fenolo**.



Esaminando lo spettro C-NMR, vediamo che la molecola possiede 6 tipi di carboni distinguibili.

Dato che ha 8 carboni in totale, contiene due coppie di carboni equivalenti.



I segnali da 115 a 154 ppm si riferiscono a carboni dell'anello benzenico, tra questi, il carbonio che regge l'OH fenolico è quello a frequenza maggiore: 154 ppm.

I due segnali a 16 e 28 ppm sono dovuti a carboni alchilici. A 16 ppm abbiamo un carbonio primario.

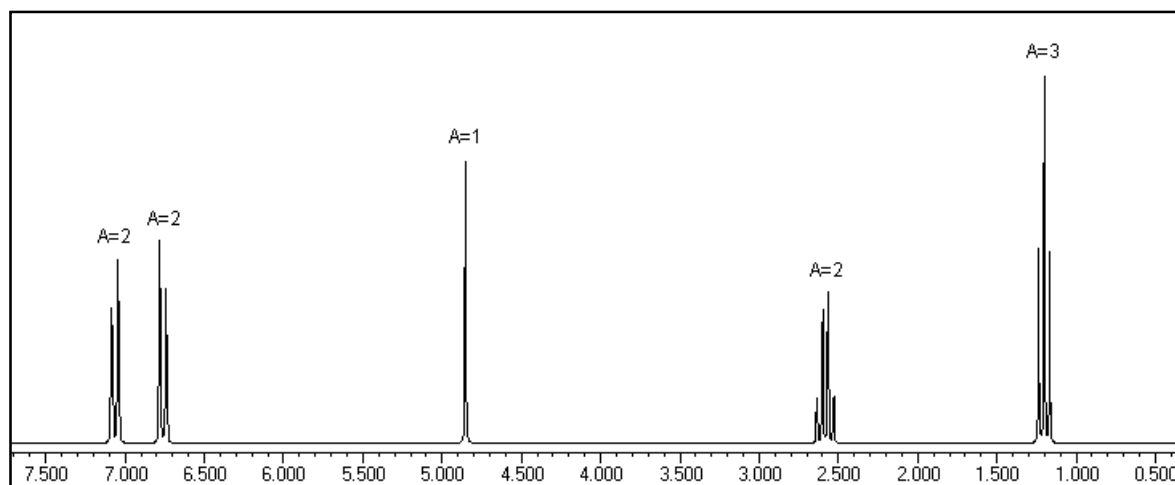
A 28 ppm abbiamo un carbonio legato direttamente all'anello.

Esaminando lo spettro H-NMR, vediamo che ci sono 4 segnali, mentre sono 5 i carboni della molecola.

Il carbonio del carbonile, infatti, non lega idrogeni.

La somma delle aree dei picchi è 10 e corrisponde al numero degli idrogeni della formula bruta, quindi la molecola possiede un CH₃, un CH₂, un idrogeno alcolico e 4 idrogeni aromatici

H-NMR

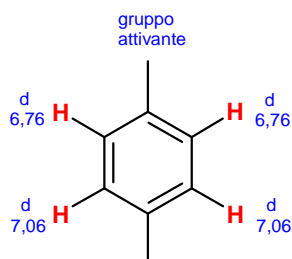


Cominciamo a leggere lo spettro da sinistra.

I due doppietti a 7,06 e 6,76 ppm sono dovuti ai 4 idrogeni dell'anello aromatico e indicano un benzene para disostituito.

Essendo doppietti questi idrogeni hanno un solo idrogeno vicino, inoltre gli idrogeni sono a due a due equivalenti.

Due idrogeni assorbono a frequenze molto minori (6,76 ppm) di quelle di un normale benzene (7,3 ppm), quindi sono vicini ad un gruppo fortemente attivante, elettrondonatore per risonanza, e per questo sono più schermati dal campo magnetico applicato.

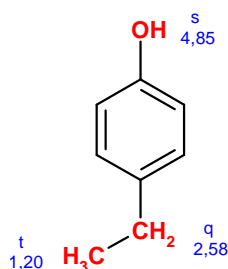


Il singoletto a 4,85 ppm è dovuto all'idrogeno alcolico fenolico. E' questo il gruppo sostituito attivante.

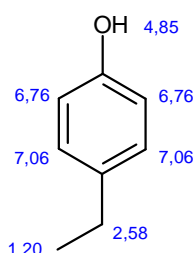
Nella posizione 4 dell'anello è legato il gruppo etilico individuato dai due segnali accoppiati tra loro:

a 2,58 ppm il CH₂ quartetto (vicino a 3 H) con assorbimento teorico: 1,3 (CH₂) + 1,5 (vicino a fenile) = 2,8 ppm

a 1,20 ppm il CH₃ tripletto (vicino a 2 H) con assorbimento teorico: 0,9 (CH₃) + 0,3 (beta fenile) = 1,2 ppm



La molecola incognita del problema 11 è: **4-etilfenolo**



Soluzione del problema 12

L'analisi della formula bruta $C_5H_{13}N$ ci dice che la molecola incognita non ha insaturazioni.

Infatti, una molecola satura e priva di anelli con 5 carboni ha: $5 \cdot 2 + 2 = 12$ idrogeni ($2n+2$).

Dato che l'azoto introduce un idrogeno in più, il numero di idrogeni sale a 13.

La molecola $C_5H_{13}N$ ha 13 idrogeni, quindi è satura e non ha doppi legami nè anelli.

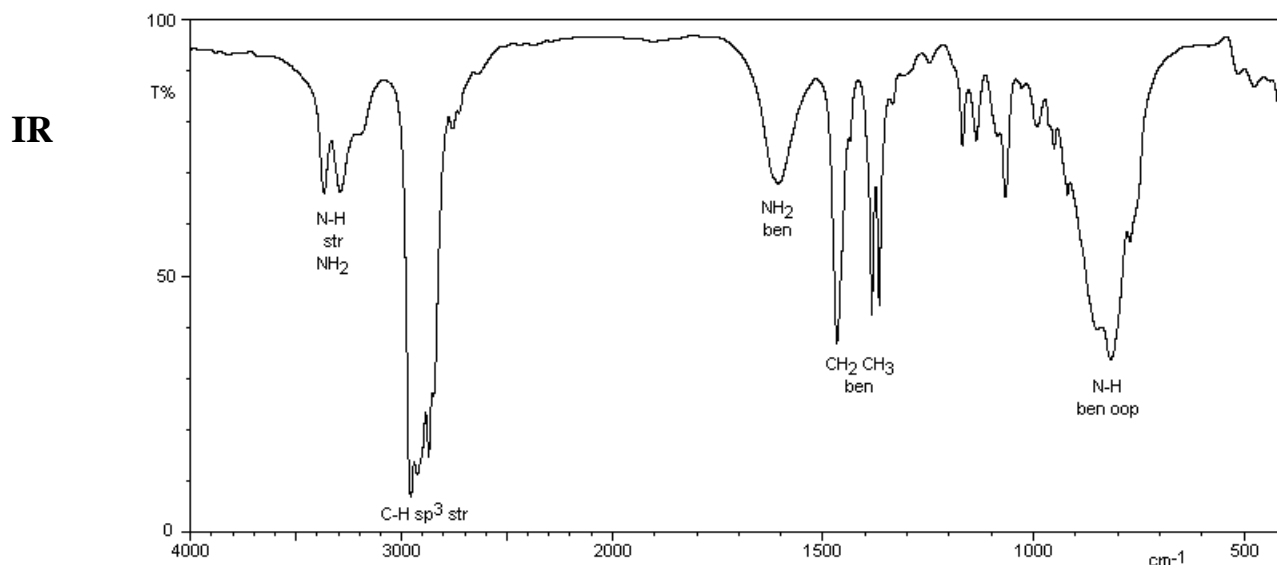
Esaminando lo spettro IR, notiamo a 3350 cm^{-1} lo **stretching del legame N-H sdoppiato**, un segnale caratteristico del gruppo NH_2 delle ammine primarie o delle ammidi non sostituite.

Dato che a 1700 cm^{-1} **manca lo stretching del carbonile C=O**, la molecola non può essere un'amide e quindi è un'**ammina primaria**.

Questa osservazione è confermata a 1610 cm^{-1} dal **bending NH_2** (a forbice), e a 820 cm^{-1} dal **bending NH_2 fuori dal piano** (piegamento di entrambi i legami N-H in alto o in basso).

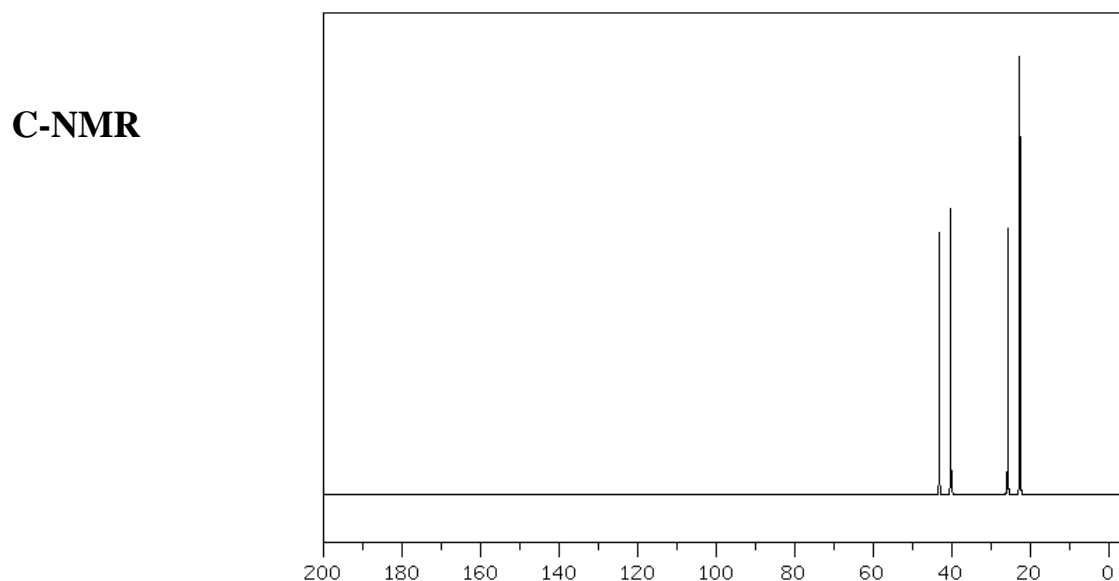
Gli altri segnali dello spettro IR sono quelli tipici di una catena alchilica:

2950 cm^{-1} str C-H sp^3 ; 1450 e 1380 cm^{-1} ben CH_2 CH_3 .



Esaminando lo spettro C-NMR, vediamo che la molecola possiede 4 tipi di carboni distinguibili.

Dato che ha 5 carboni in totale, contiene una coppia di carboni equivalenti, quindi ha una struttura ramificata.



A 44 ppm troviamo il carbonio legato all'azoto dell'ammina.

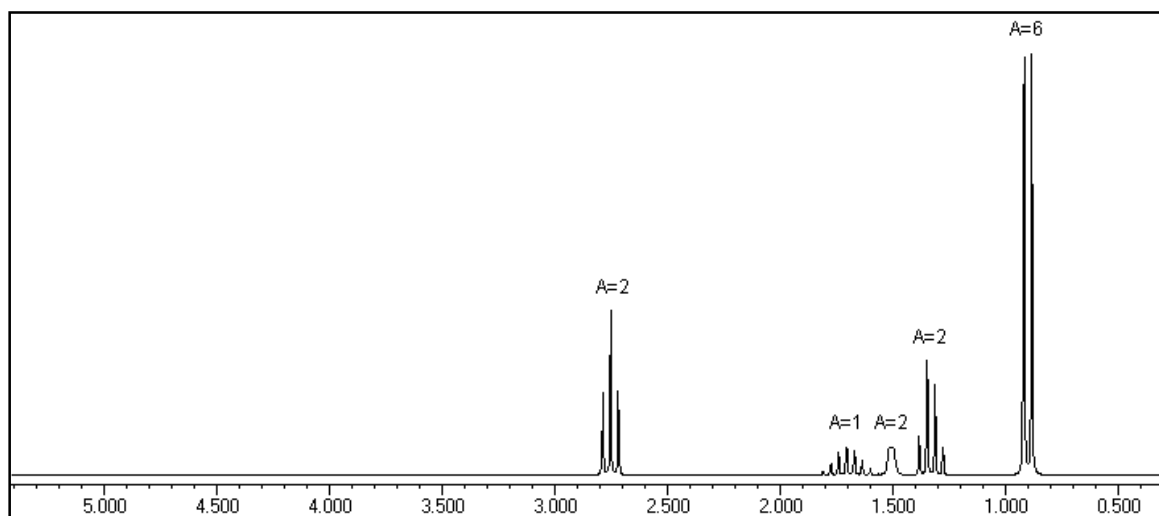
A 40 ppm troviamo un carbonio terziario.

Tra i 20 e i 30 ppm troviamo un carbonio primario e uno secondario.

Esaminando lo spettro H-NMR, vediamo che ci sono 5 segnali, quello basso e allargato è dato dagli idrogeni del gruppo amminico NH_2 . Questi idrogeni possono essere scambiati da molecola a molecola, quindi non si accoppiano con gli altri idrogeni della catena.

La molecola, quindi, possiede due CH_3 equivalenti, due CH_2 , un gruppo CH e un NH_2 .

H-NMR

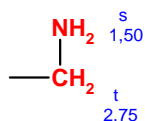


Cominciamo a leggere lo spettro da sinistra.

Il CH_2 **tripletto a 2,75 ppm** è quello che regge il gruppo amminico.

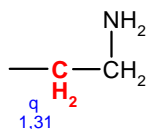
Infatti, un CH_2 di questo tipo ha un assorbimento teorico di: $1,3 (\text{CH}_2) + 1,5 (\text{vicino ad } \text{NH}_2) = 2,8 \text{ ppm}$

Il segnale del **gruppo amminico NH_2** è il **singoletto di area 2 a 1,50 ppm**. È basso, allargato e non si accoppia con gli idrogeni adiacenti (a causa dei legami idrogeno e degli scambi di protoni tra NH_2).



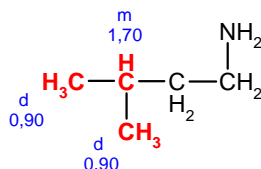
Il CH_2 **tripletto a 2,75 ppm** è vicino a 2 idrogeni ($3 - 1$). Poiché non si accoppia con NH_2 , gli idrogeni vicini sono quelli di un altro gruppo CH_2 .

Il solo CH_2 possibile è quello del **quartetto di area 2 a 1,31 ppm**.

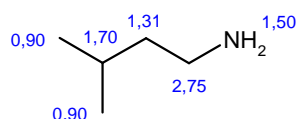


I due segnali che restano da interpretare sono tipici di un **gruppo isopropilico**, infatti, vediamo un **CH terziario** che dà il **multipletto a 1,70 ppm** accoppiato con i **due CH_3 del doppietto a 0,90 ppm**.

Il doppietto indica che vicino c'è un solo idrogeno (quello del CH), il multipletto indica che ci sono molti idrogeni vicini (6 idrogeni dei due CH_3 , più 2 idrogeni del precedente CH_2).



La molecola incognita del problema 12 è: **3-metil-1-butanamina**



Soluzione del problema 13

L'analisi della formula bruta C_5H_{10} ci dice che la molecola incognita ha un'insaturazione.

Infatti, una molecola satura e priva di anelli con 5 carboni ha: $5 \cdot 2 + 2 = 12$ idrogeni ($2n+2$).

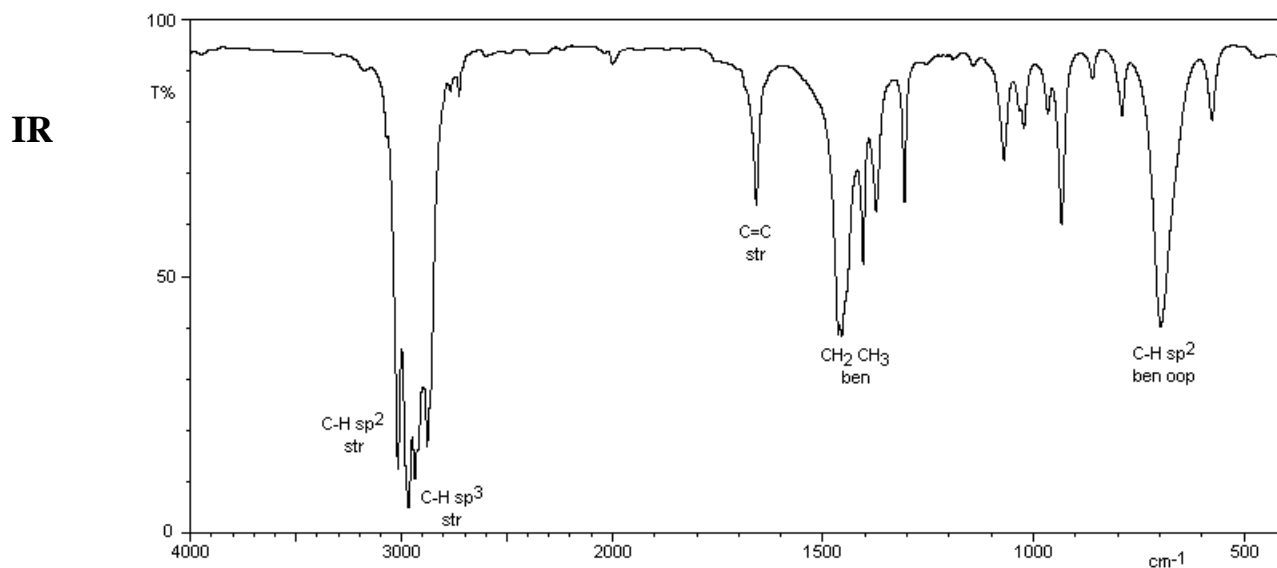
La molecola C_5H_{10} ha 2 idrogeni in meno di una molecola satura, quindi ha un doppio legame o un anello.

Esaminando lo spettro IR, notiamo a 3050 cm^{-1} lo **stretching del legame C-H sp^2** tipico degli alcheni o degli anelli aromatici, dato però che la molecola ha una sola insaturazione, questa è dovuta a un doppio legame C=C.

La presenza di un doppio legame C=C è confermata dal picco a 1680 cm^{-1} di **stretching C=C** tipico degli alcheni cis o comunque con doppio legame polare. Inoltre vediamo a 700 cm^{-1} il segnale di **bending out of plane dei C-H sp^2** del doppio legame.

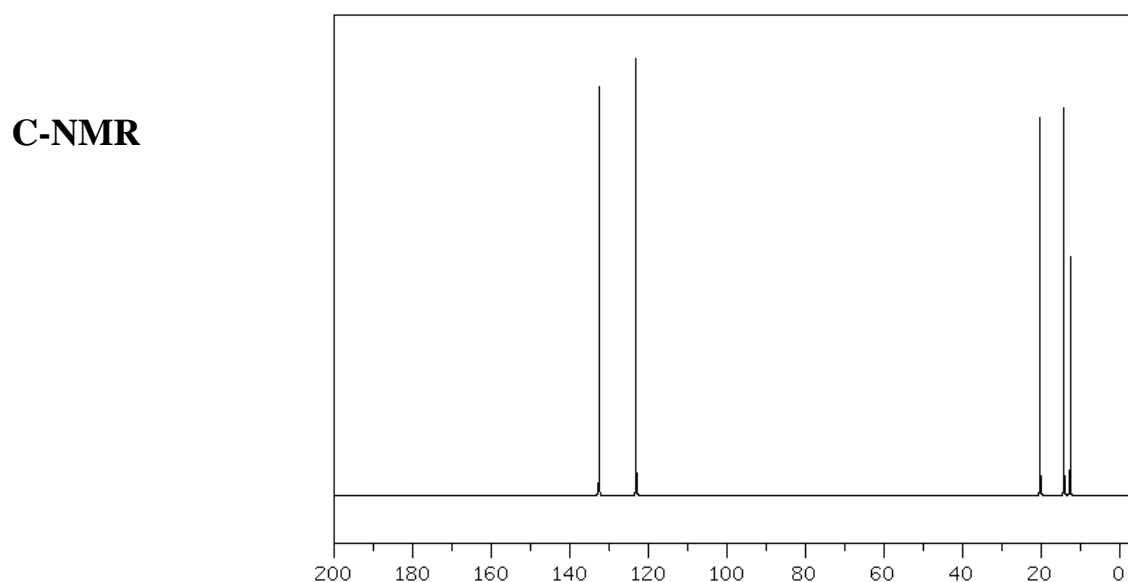
Gli altri segnali dello spettro IR sono quelli tipici di una catena alchilica:

2950 cm^{-1} str C-H sp^3 ; 1450 e 1380 cm^{-1} ben CH_2 CH_3 .



Esaminando lo spettro C-NMR, vediamo che la molecola possiede 5 tipi di carboni distinguibili.

Dato che ha 5 carboni in totale, non contiene coppie di carboni equivalenti.



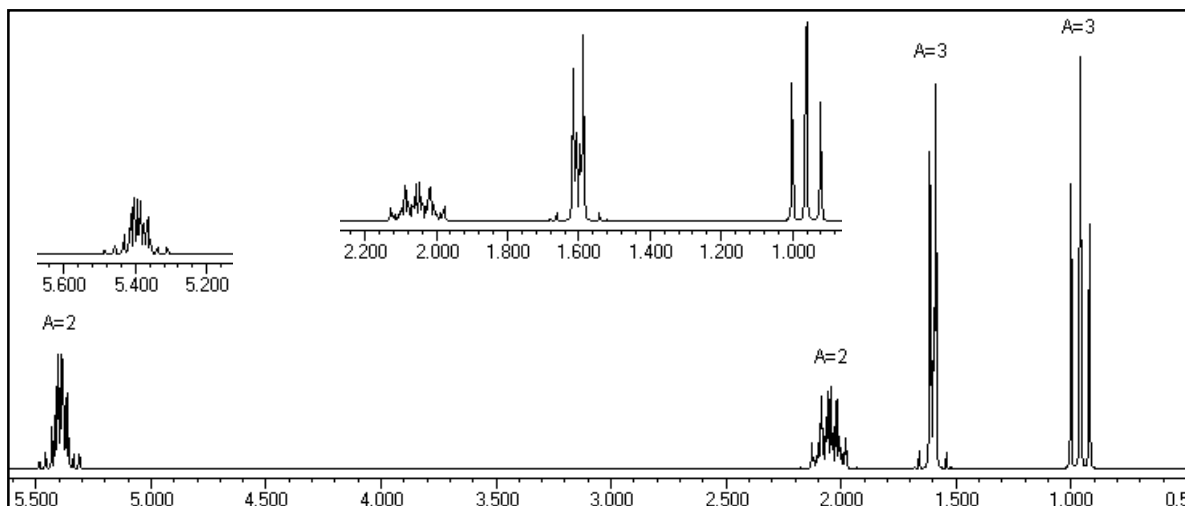
A 133 e 122 ppm troviamo i due carboni del doppio legame.

A 12 e 13 ppm troviamo due carboni primari della catena.

A 20 ppm troviamo un carbonio secondario.

Esaminando lo spettro H-NMR, vediamo che ci sono 4 segnali, i due idrogeni vinilici danno un segnale complesso non ben risolto attorno a 5,4 ppm. Nello spettro, oltre ai due idrogeni vinilici, vediamo due CH_3 e un CH_2 .

H-NMR

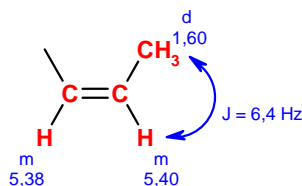


Notiamo che molti segnali sono complessi a causa di costanti di accoppiamento diverse tra i vari tipi di idrogeni. A **5,4 ppm circa** vediamo i **due idrogeni vinilici** che sono diversi tra loro, ma hanno assorbimenti così vicini da formare un segnale non leggibile. Questi si accoppiano tra di loro con $J = 10,9$ Hz, e inoltre si accoppiano con gli idrogeni adiacenti al doppio legame con $J = 6,4$ Hz.

Quando due segnali si accoppiano tra loro si formano dei picchi separati in modo uguale in entrambi i segnali, cioè con la stessa J in entrambi i segnali.

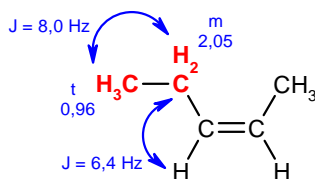
Per esempio il **doppietto** del CH_3 a **1,60 ppm** ha i due picchi molto vicini tra loro ($J = 6,4$ Hz).

E' facile dedurre, quindi, che questo CH_3 è **legato al doppio legame**.



Sull'altro lato del doppio legame la catena prosegue con il CH_2 del **segnale complesso a 2,05 ppm**.

La complessità del segnale indica che il CH_2 si accoppia sia con un **idrogeno del doppio legame** (con $J = 6,4$ Hz), sia con il CH_3 del **tripletto a 0,96 ppm** (con $J = 8,0$ Hz) (tripletto = adiacente ai due idrogeni del CH_2).



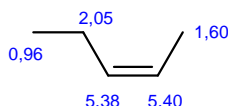
Notate che il CH_3 **tripletto a 0,96 ppm** è formato da **picchi più spazati**, infatti, si accoppia al CH_2 multipletto a 2,05 ppm con una costante di accoppiamento maggiore ($J = 8,0$ Hz).

L'indizio più chiaro che la molecola ha una **configurazione cis** sul doppio legame viene dallo spettro IR.

Se il doppio legame fosse stato **trans**, i due dipoli tra i carboni del doppio legame e i sostituenti in **trans** si sarebbero annullati vettorialmente uno con l'altro. Lo stiramento del doppio legame $\text{C}=\text{C}$ a 1680 cm^{-1} sarebbe sparito dallo spettro perchè non avrebbe fatto variare il momento di dipolo della molecola.



La molecola incognita del problema 13 è: **cis-2-pentene**



Soluzione del problema 14

L'analisi della formula bruta $C_5H_{11}NO$ ci dice che la molecola incognita ha un'insaturazione.

Infatti, una molecola satura e priva di anelli con 5 carboni ha: $5 \cdot 2 + 2 = 12$ idrogeni ($2n+2$).

Dato che l'azoto introduce un idrogeno in più, il numero di idrogeni sale a 13.

La molecola $C_5H_{11}NO$ ha due idrogeni in meno di una molecola satura, quindi ha un doppio legame o un anello.

Esaminando lo spettro IR, notiamo a 3300 cm^{-1} lo **stretching del legame N-H sdoppiato** (simmetrico e asimmetrico), un segnale caratteristico del gruppo NH_2 delle ammine primarie o delle ammidi non sostituite.

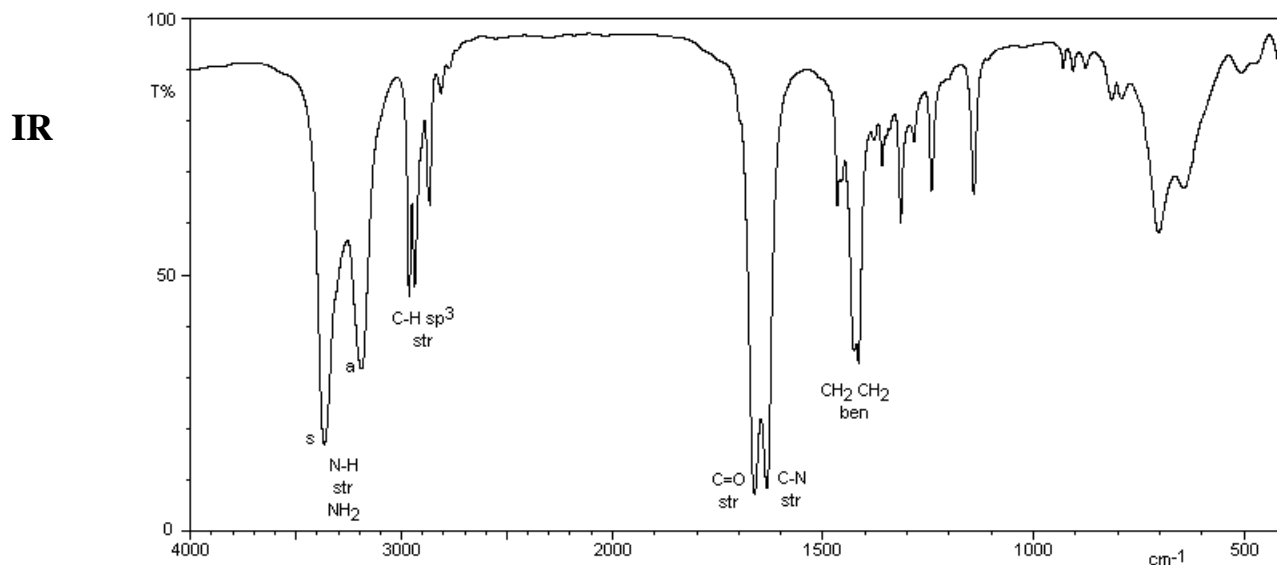
Dato che a 1670 cm^{-1} è presente lo **stretching del carbonile C=O**, la molecola è un'ammide.

Se fosse stata un chetone con un gruppo amminico, lo stretching C=O sarebbe stato oltre 1700 cm^{-1} .

Il gruppo NH_2 dell'ammide è confermato a 1620 cm^{-1} dallo **stretching C-N** che si trova a frequenze così alte perchè il legame C-N è parzialmente doppio per risonanza.

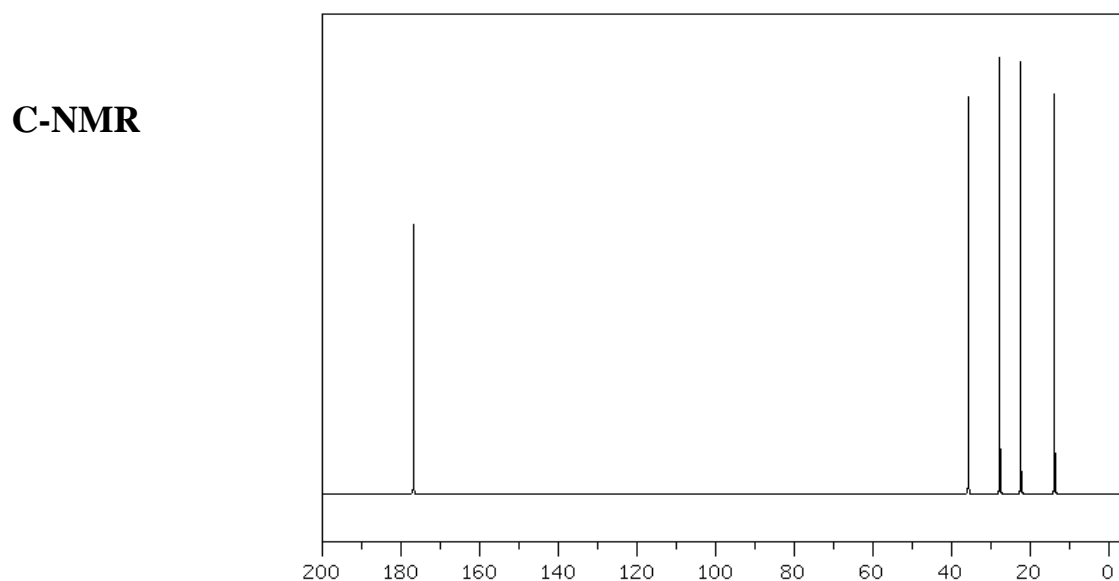
Gli altri segnali dello spettro IR sono quelli tipici di una catena alchilica:

2950 cm^{-1} str C-H sp^3 ; 1450 e 1380 cm^{-1} ben CH_2 CH_3 .



Esaminando lo spettro C-NMR, vediamo che la molecola possiede 5 tipi di carboni distinguibili.

Dato che ha 5 carboni in totale, non contiene coppie di carboni equivalenti.



A 177 ppm vediamo il carbonio del carbonile di un'ammide (il carbonile di un chetone assorbirebbe oltre 200 ppm)

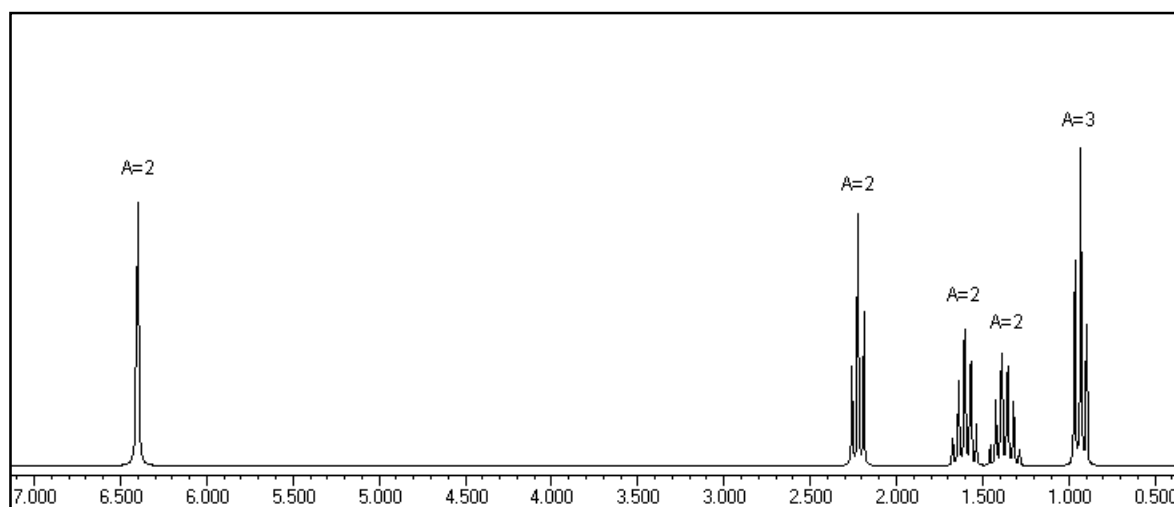
A 13 ppm troviamo un carbonio primario. Tra 20 e 30 ppm troviamo due carboni secondari.

A 36 ppm troviamo il carbonio legato direttamente al carbonile.

Esaminando lo spettro H-NMR vediamo che ci sono 5 segnali per un totale di 11 idrogeni.

Il segnale più a sinistra è quello degli idrogeni del gruppo NH_2 ammidico che si trovano a un capo della catena sul carbonile, poi vediamo tre gruppi CH_2 che compongono una catena lineare e infine il CH_3 che chiude la catena.

H-NMR



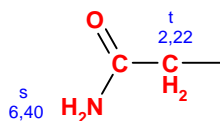
Cominciamo a leggere lo spettro da sinistra.

Il **singoletto** di area 2 a **6,40 ppm** è dovuto agli idrogeni del gruppo NH_2 dell'ammide.

L'ordine con cui si presentano gli altri segnali corrisponde alla sequenza degli idrogeni che si allontanano dal carbonile lungo la catena.

Il **CH_2 tripletto** a **2,22 ppm** è legato al carbonile.

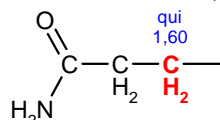
Un CH_2 di questo tipo ha un assorbimento teorico di: $1,3 (\text{CH}_2) + 1 (\text{vicino a C=O}) = 2,3 \text{ ppm}$.



Dato che questo CH_2 è un **tripletto**, è vicino a **2 idrogeni** ($3 - 1$), quindi è seguito da un altro CH_2 .

Questo è il **CH_2 quintetto** a **1,60 ppm** che lo segue nella catena.

Un CH_2 di questo tipo, infatti, ha un assorbimento teorico di: $1,3 (\text{CH}_2) + 0,3 (\text{beta C=O}) = 1,6 \text{ ppm}$.

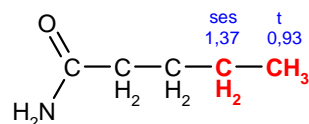


Dato che quest'ultimo CH_2 è un **quintetto**, è vicino a **4 idrogeni** ($5 - 1$), cioè è vicino al CH_2 che lo precede e a quello che lo segue nella catena.

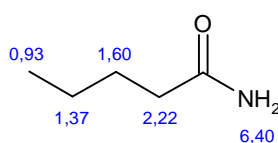
Il **CH_2 successivo** è il **sestetto** a **1,37 ppm**.

Dato che questo CH_2 è un **sestetto**, ha **5 idrogeni vicini** ($6 - 1$), cioè è vicino al CH_2 che lo precede e a un CH_3 che lo segue nella catena.

Quindi la catena termina col **CH_3 del terzetto** a **0,93 ppm**.



La molecola incognita del problema 14 è: **pentanammide**



Soluzione del problema 15

L'analisi della formula bruta $C_{10}H_{12}O$ ci dice che la molecola incognita ha 5 insaturazioni.

Infatti, una molecola satura e priva di anelli con 10 carboni ha: $10 \cdot 2 + 2 = 22$ idrogeni ($2n+2$).

La molecola $C_{10}H_{12}O$ ha 10 idrogeni in meno di una molecola satura, quindi potrebbe avere 5 doppi legami o 4 doppi legami più un anello.

Esaminando lo spettro IR, a 1690 cm^{-1} vediamo il segnale molto intenso di **stretching del doppio legame C=O**.

Uno dei doppi legami della molecola, quindi, è il carbonile. Restano da attribuire le altre 4 insaturazioni

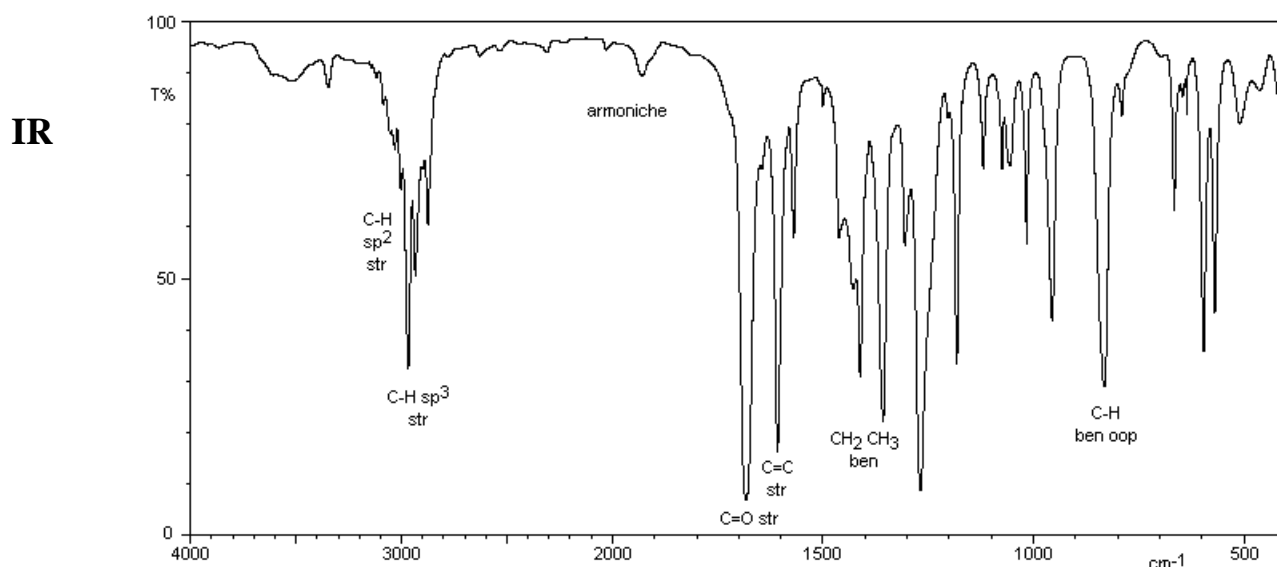
Nello spettro si vedono i segnali tipici dell'**anello benzenico** (che ha 3 doppi legami e un anello)

3050 cm^{-1} **stretching C-H sp^2** , tra 2000 e 1800 cm^{-1} segnali poco intensi delle **armoniche** dell'anello (800 cm^{-1}),

1600 cm^{-1} **stretching dei C=C** dell'anello, 820 cm^{-1} **bending out of plane** dei C-H dell'anello benzenico.

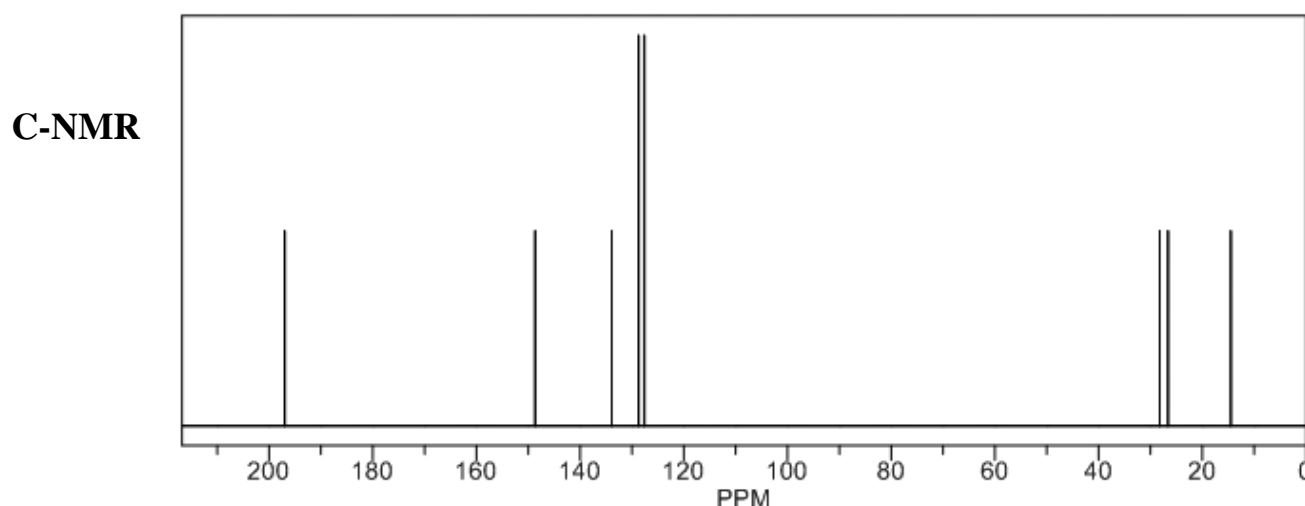
Gli altri segnali dello spettro IR sono quelli tipici di una catena alchilica:

2950 cm^{-1} str C-H sp^3 ; 1450 e 1380 cm^{-1} ben CH_2 CH_3 .



Esaminando lo spettro C-NMR, vediamo che la molecola possiede 8 tipi di carboni distinguibili.

Dato che ha 10 carboni in totale, contiene due coppie di carboni equivalenti.



A 197 ppm vediamo il carbonio di un carbonile di un chetone aromatico. L'anello, per risonanza, abbassa leggermente il segnale del chetone che sarebbe stato oltre 200 ppm .

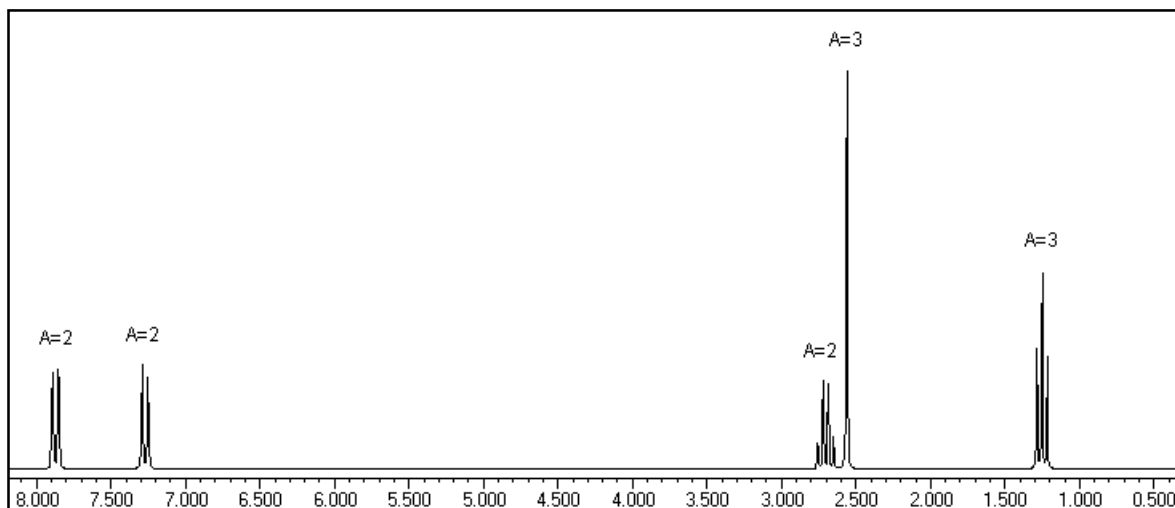
Tra 127 e 149 ppm vediamo i carboni dell'anello: sono 4 segnali e non 6, quindi due carboni sono degeneri e indicano un benzene para disostituito.

A 14 ppm vediamo un carbonio alchilico primario.

A 27 e 28 ppm vediamo altri due carboni alchilici, uno secondario, l'altro forse adiacente al carbonile.

Nello spettro H-NMR vediamo 5 segnali che in totale hanno area 12, e quindi corrispondono agli idrogeni presenti. I segnali più a sinistra sono dovuti agli idrogeni dell'anello aromatico, poi vediamo un CH₂ e due CH₃.

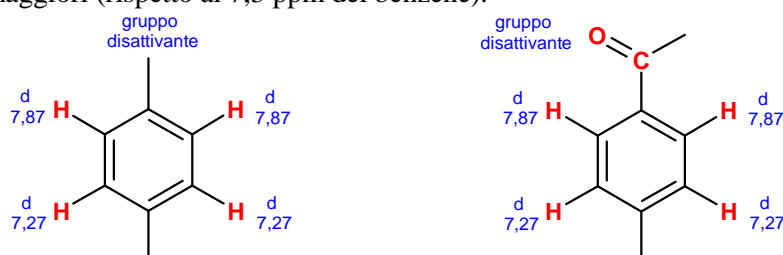
H-NMR



Cominciamo a leggere lo spettro da sinistra.

I due **doppietti di area 2 a 7,87 e 7,27 ppm** sono dovuti agli **idrogeni dell'anello benzenico** che individuano un anello **para disostituito** perchè ogni idrogeno ha un solo idrogeno vicino (doppietto) e gli idrogeni su un lato sono equivalenti a quelli sul lato opposto (area 2).

I due idrogeni che assorbono a frequenze maggiori (**7,87 ppm**) sono vicini ad un gruppo disattivante (elettron-attrattore) e per questo sono meno schermati dal campo magnetico applicato, sentono un campo più intenso e risuonano a frequenze maggiori (rispetto ai 7,3 ppm del benzene).

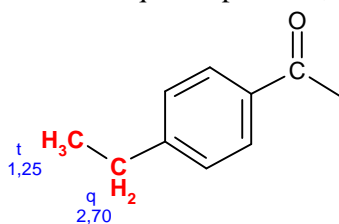


Il gruppo disattivante deve essere il carbonile, sappiamo, infatti, che i chetoni aromatici sono circa 500 volte meno reattivi del benzene nelle reazioni di sostituzione elettrofila aromatica.

Proseguendo verso destra nello spettro, a **2,70 ppm** troviamo un **CH₂ quartetto** che, quindi, è accoppiato con il successivo **CH₃ del terzetto a 1,25 ppm**.

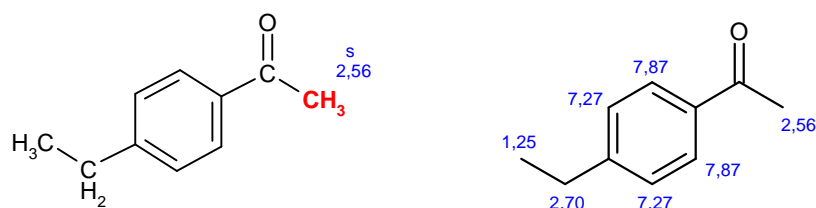
Questi costituiscono un **gruppo etilico** legato nella posizione **para** dell'anello.

L'assorbimento del CH₂ a 2,70 ppm è in accordo con questa ipotesi: 1,3 (CH₂) + 1,5 (vicino al benzene) = 2,8 ppm.



Infine resta il **CH₃ del singoletto a 2,55 ppm**.

Questo CH₃ è legato al carbonile, infatti, la previsione è: 0,9 (CH₃) + 1,5 (vicino C=O con anello) = 2,4 ppm



La molecola incognita del problema 15 è: **4-etilacetofenone**

Soluzione del problema 16

L'analisi della formula bruta $C_6H_{13}NO$ ci dice che la molecola incognita ha un'insaturazione.

Infatti, una molecola satura e priva di anelli con 6 carboni ha: $6 \cdot 2 + 2 = 14$ idrogeni ($2n+2$).

Dato che l'azoto introduce un idrogeno in più, il numero di idrogeni sale a 15.

La molecola $C_6H_{13}NO$ ha due idrogeni in meno di una molecola satura, quindi ha un doppio legame o un anello.

Esaminando lo spettro IR, notiamo a 3300 cm^{-1} lo **stretching del legame N-H non sdoppiato**, un segnale caratteristico del gruppo NH delle ammine secondarie o delle ammidi N-monosostituite.

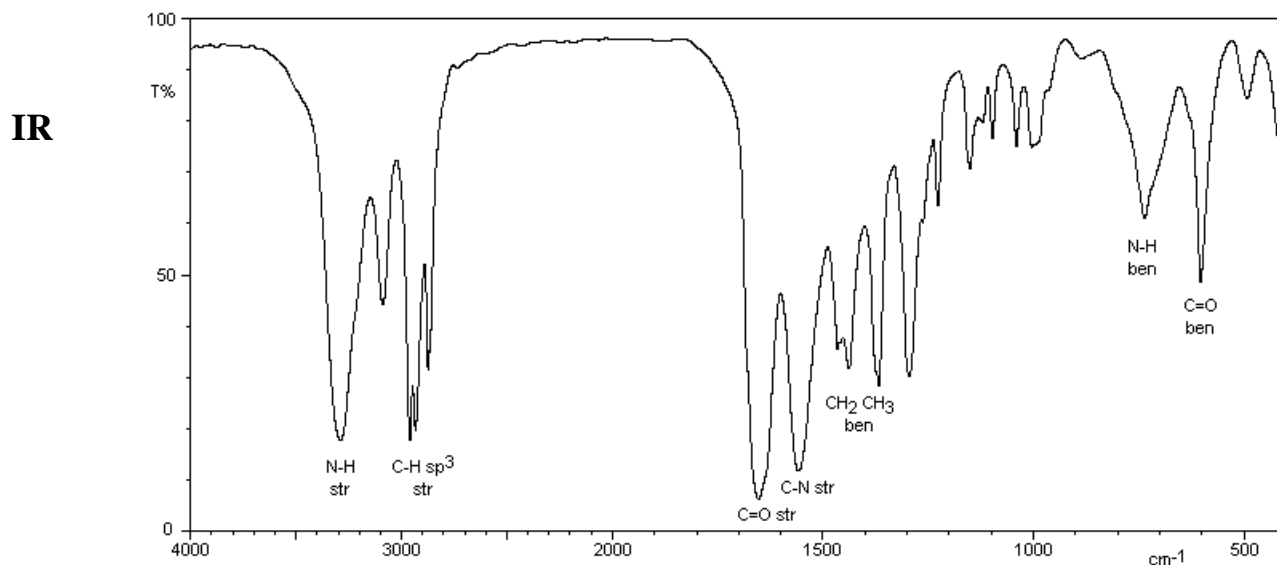
Dato che a 1670 cm^{-1} troviamo lo **stretching del carbonile C=O**, la molecola è un'ammide.

Se fosse un chetone con un gruppo amminico, lo stretching C=O sarebbe stato a 1700 cm^{-1} .

Che il gruppo NH appartenga ad una ammido è confermato a 1550 cm^{-1} dallo stretching C-N (legame parzialmente doppio per risonanza) e a 720 cm^{-1} dal **bending NH** fuori dal piano dell'ammide

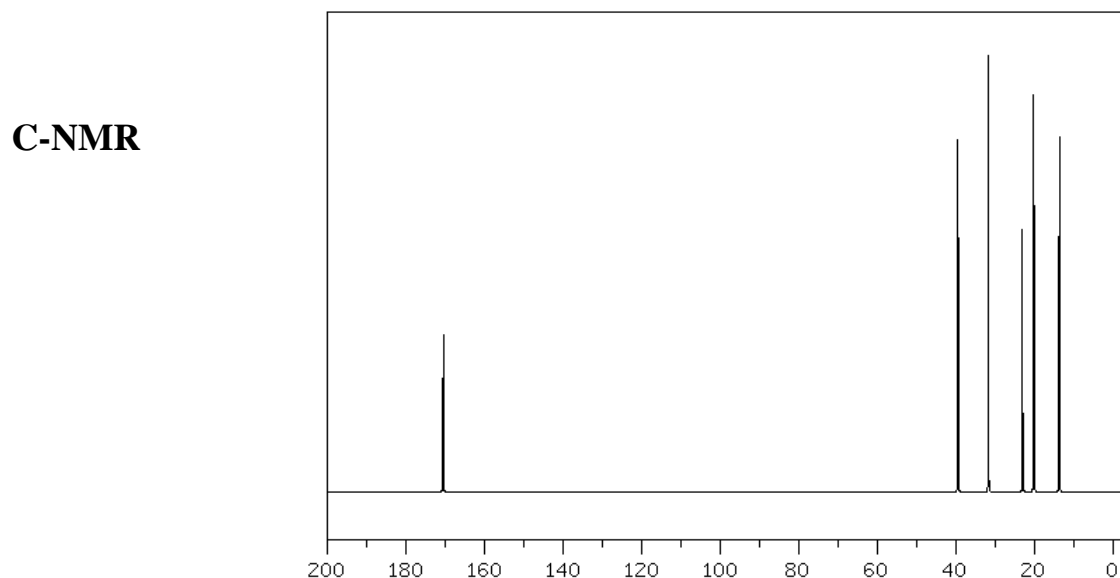
Gli altri segnali dello spettro IR sono quelli tipici di una catena alchilica:

2950 cm^{-1} str C-H sp^3 ; 1450 e 1380 cm^{-1} ben CH_2 CH_3 .



Esaminando lo spettro C-NMR, vediamo che la molecola possiede 6 tipi di carboni distinguibili.

Dato che ha 6 carboni in totale, non contiene coppie di carboni equivalenti.



A 170 ppm vediamo il carbonio del carbonile dell'ammide (se fosse un chetone assorbirebbe oltre 200 ppm)

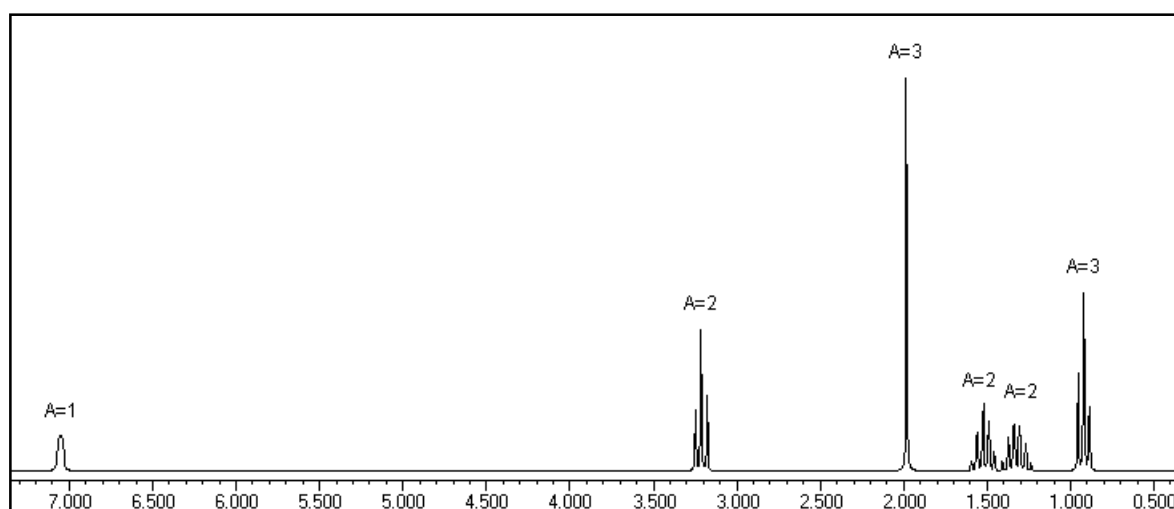
A 40 ppm troviamo un carbonio legato ad un atomo elettronegativo, quindi legato all'azoto.

A 31 ppm troviamo il carbonio legato al carbonile. Intorno a 20 ppm vediamo due carboni secondari.

A 13 ppm vediamo un carbonio primario.

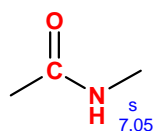
Nello spettro H-NMR vediamo 6 segnali che in totale hanno area 12, e quindi corrispondono agli idrogeni presenti. Il segnale più a sinistra è dovuto all'idrogeno dell'ammide, poi vediamo tre CH₂ e due CH₃.

H-NMR



Cominciamo a leggere lo spettro da sinistra.

Il **singoleto di area 1 a 7,05 ppm** è dovuto all'idrogeno dell'ammide. Il picco è un po' allargato a causa della formazione di legami idrogeno e non è accoppiato con il sostituito legato all'azoto.



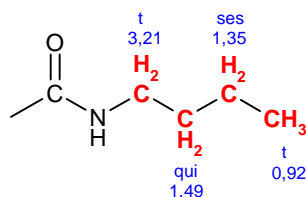
Proseguendo verso destra vediamo una serie di picchi accoppiati tra loro che formano una catenella di 4 carboni distinta dalla catenella di un solo carbonio rappresentata dal CH₃ singoletto a 1,98 ppm.

Ora dobbiamo decidere quale delle due catene è legata all'azoto e quale è legata al carbonile.

Il **CH₂ del tripetto a 3,21 ppm** è sicuramente **legato all'azoto** ammidico dato che questo provoca uno spostamento aggiuntivo di 2 ppm. L'assorbimento teorico è: 1,3 (CH₂) + 2 (vicino ad N ammidico) = 3,3 ppm

Questo CH₂ è un **tripetto**, ha 2 idrogeni vicini (3 - 1) e quindi è **legato al CH₂ quintetto a 1,49 ppm**.

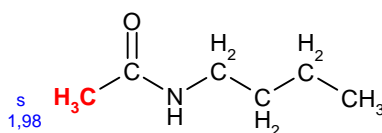
Questo a sua volta è legato al **CH₂ sestetto a 1,35 ppm** e infine questo è legato al **CH₃ tripetto a 0,92 ppm**.



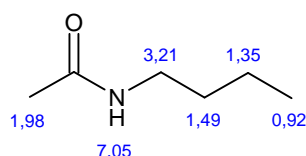
Sull'altro lato della molecola troviamo il **CH₃ singoletto a 1,98 ppm**. Questo non poteva essere legato all'azoto perchè avrebbe dovuto trovarsi a: 0,9 (CH₃) + 2 (vicino ad N ammidico) = 2,9 ppm

L'assorbimento previsto per un CH₃ legato al carbonile, invece, è:

0,9 (CH₃) + 1 (vicino a C=O) = 1,9 ppm un valore in accordo con quello sperimentale.



La molecola incognita del problema 16 è: **N-butilacetamide**



Soluzione del problema 17

L'analisi della formula bruta $C_6H_{10}O_3$ ci dice che la molecola incognita ha due insaturazioni.

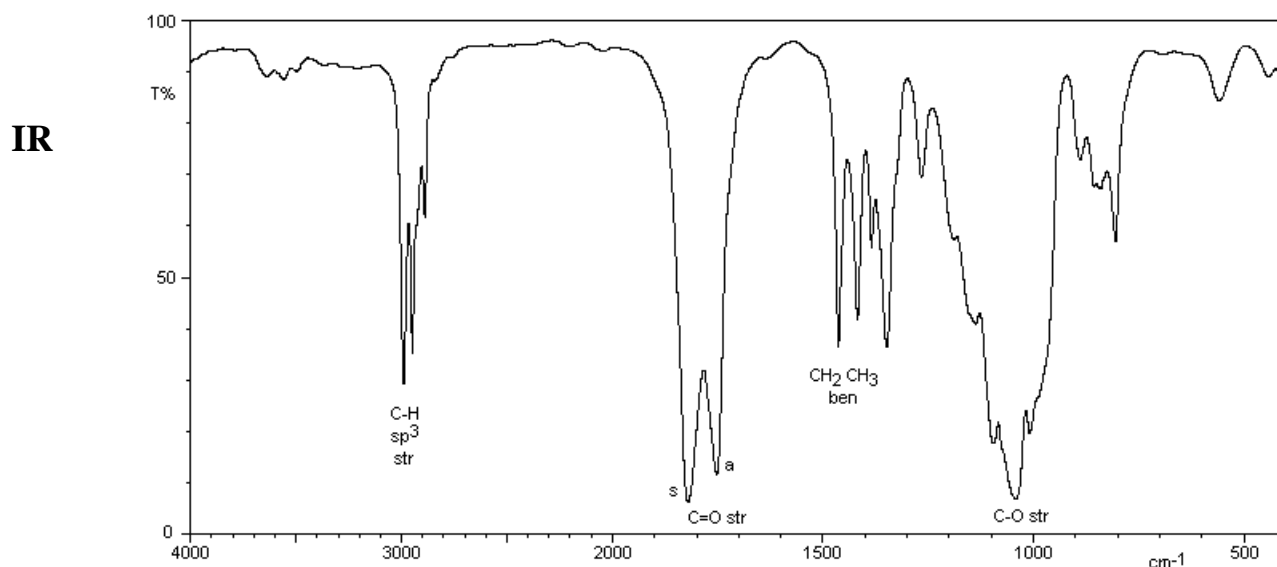
Infatti, una molecola satura e priva di anelli con 6 carboni ha: $6 \cdot 2 + 2 = 14$ idrogeni ($2n+2$).

Dato che l'ossigeno non altera il numero di idrogeni, la molecola $C_6H_{10}O_3$ ha 4 idrogeni in meno di una molecola satura, quindi ha un triplo legame, due doppi legami o un doppio legame più un anello.

Esaminando lo spettro IR, a 1790 cm^{-1} vediamo lo **stretching del carbonile C=O sdoppiato**. Questo carbonile assorbe ad una frequenza molto alta, tipica dei **derivati più reattivi** degli acidi carbossilici come cloruri o anidridi. Questa molecola non contiene cloro, ma ha tre atomi di ossigeno e ha due insaturazioni quindi potrebbe essere un'anidride. A conferma di questa ipotesi vediamo intorno a 1100 cm^{-1} lo stretching complesso del legame C-O tipico delle anidridi.

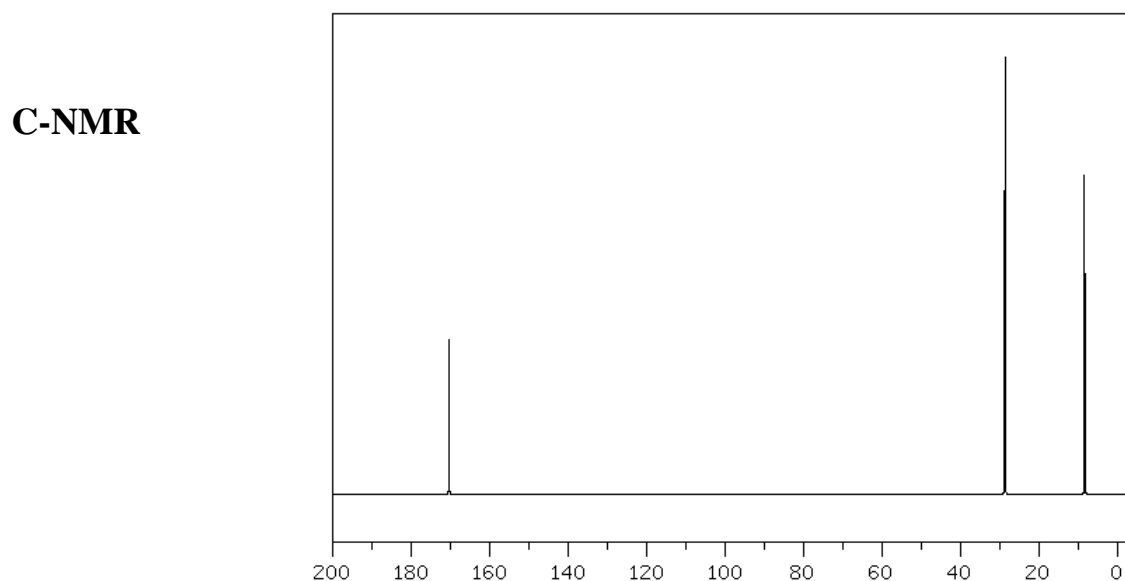
Non vediamo altri segnali nello spettro IR a parte quelli tipici di una catena alchilica:

2950 cm^{-1} str C-H sp^3 ; 1450 e 1380 cm^{-1} ben CH_2 CH_3 .



Esaminando lo spettro C-NMR, vediamo che la molecola possiede 3 tipi di carboni distinguibili.

Dato che ha 6 carboni in totale, contiene 3 coppie di carboni equivalenti.



A 170 ppm vediamo il carbonio del carbonile dell'anidride.

A 29 ppm troviamo un carbonio legato al carbonile.

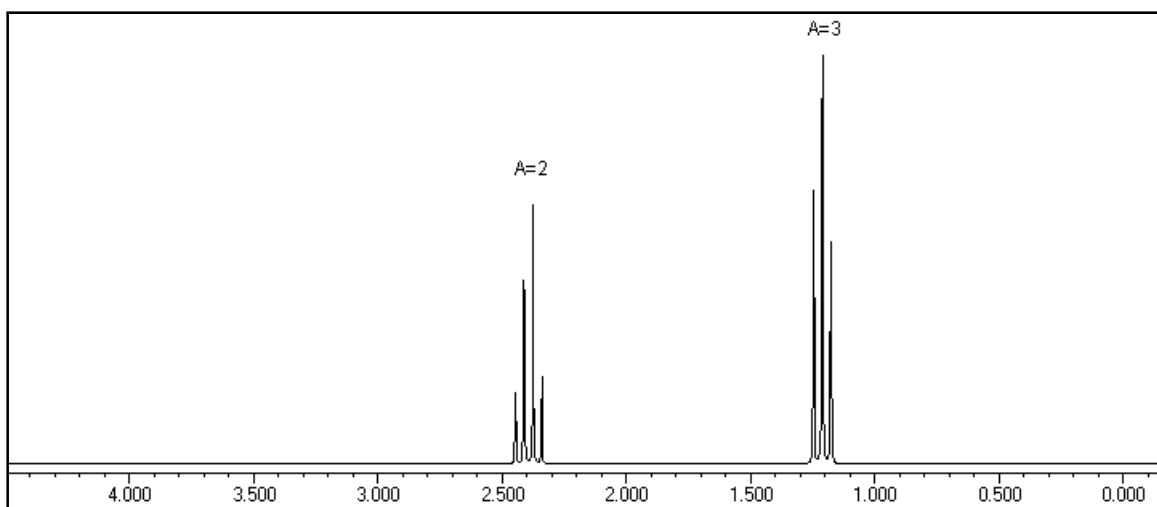
A 8 ppm vediamo un carbonio primario.

Nello spettro H-NMR vediamo 2 segnali che in totale hanno area 5.

Dato che la molecola contiene 10 idrogeni, il numero degli idrogeni è il doppio dell'area indicata.

Nella molecola ci sono, quindi, due gruppi CH_2 equivalenti e due gruppi CH_3 equivalenti.

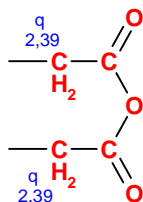
H-NMR



Cominciamo a leggere lo spettro da sinistra.

Il **quartetto di area 2 a 2,39 ppm** è dovuto a **due gruppi CH_2 equivalenti legati ai due carbonili**.

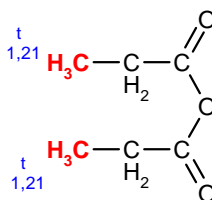
Il loro assorbimento teorico è: $1,3 (\text{CH}_2) + 1$ (vicino a $\text{C}=\text{O}$) = 2,3 ppm ed è in accordo col dato sperimentale.



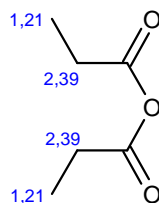
Questi CH_2 sono un **quartetto** e, quindi, sono **vicini ai 3 idrogeni** ($4 - 1$) **dei CH_3 tripetto a 1,21 ppm**.

In modo simmetrico, i due CH_3 sono un **tripetto**, quindi sono vicini ai 2 idrogeni ($3 - 1$) dei due CH_2 .

Questi gruppi sono legati tra loro e costituiscono due **gruppi etilici equivalenti**, uno per catena.



La molecola incognita del problema 17 è: **anidride propanoica**



Soluzione del problema 18

L'analisi della formula bruta C_5H_9N ci dice che la molecola incognita ha due insaturazioni.

Infatti, una molecola satura e priva di anelli con 5 carboni ha: $5 \cdot 2 + 2 = 12$ idrogeni ($2n+2$).

Dato che l'azoto introduce un idrogeno in più, il numero di idrogeni sale a 13.

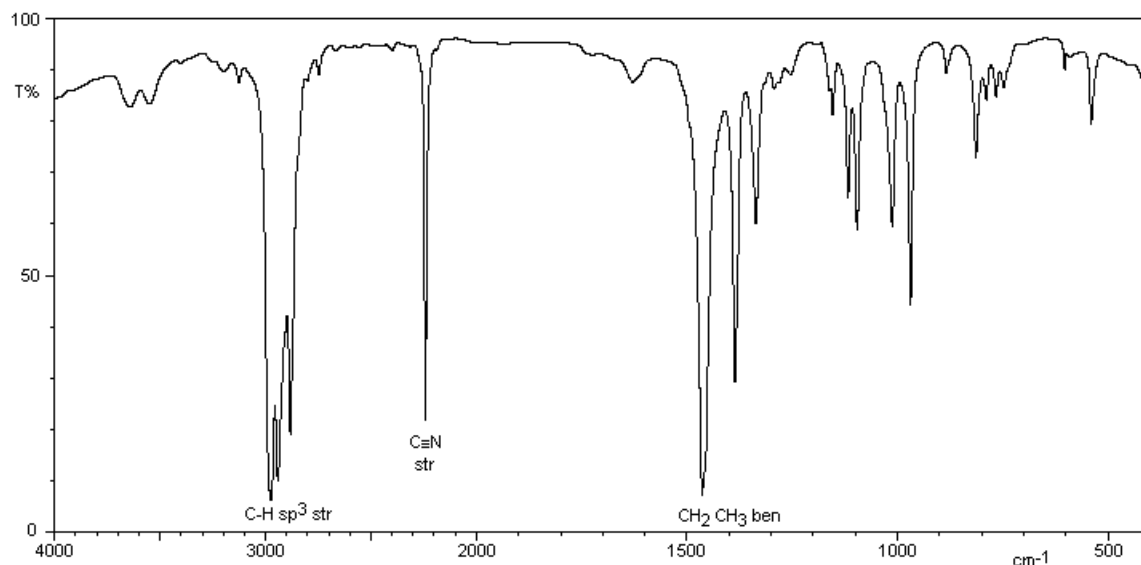
La molecola C_5H_9N ha 4 idrogeni in meno di una molecola satura, quindi ha un triplo legame, due doppi legami, o un doppio legame più un anello.

Esaminando lo spettro IR, a 2120 cm^{-1} vediamo lo **stretching del triplo legame $C\equiv N$** , che spiega le due insaturazioni.

Non vediamo altri segnali nello spettro IR a parte quelli tipici di una catena alchilica:

2950 cm^{-1} str C-H sp^3 ; 1450 e 1380 cm^{-1} ben CH_2 CH_3 .

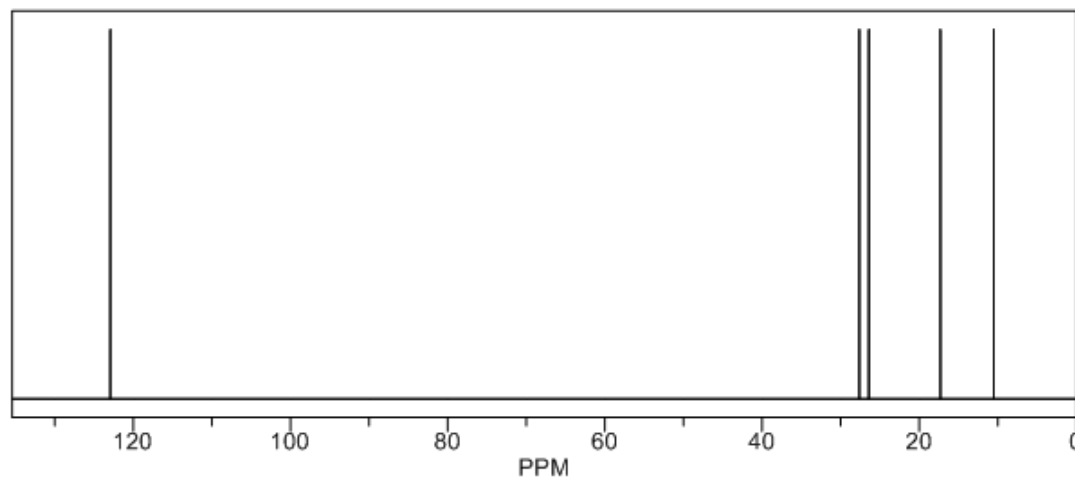
IR



Esaminando lo spettro C-NMR, vediamo che la molecola possiede 5 tipi di carboni distinguibili.

Dato che ha 5 carboni in totale, non contiene coppie di carboni equivalenti.

C-NMR



A 124 ppm vediamo il carbonio del gruppo nitrile $C\equiv N$

Tra 25 e 30 ppm troviamo 2 carboni secondari o terziari, uno dei quali è legato al nitrile.

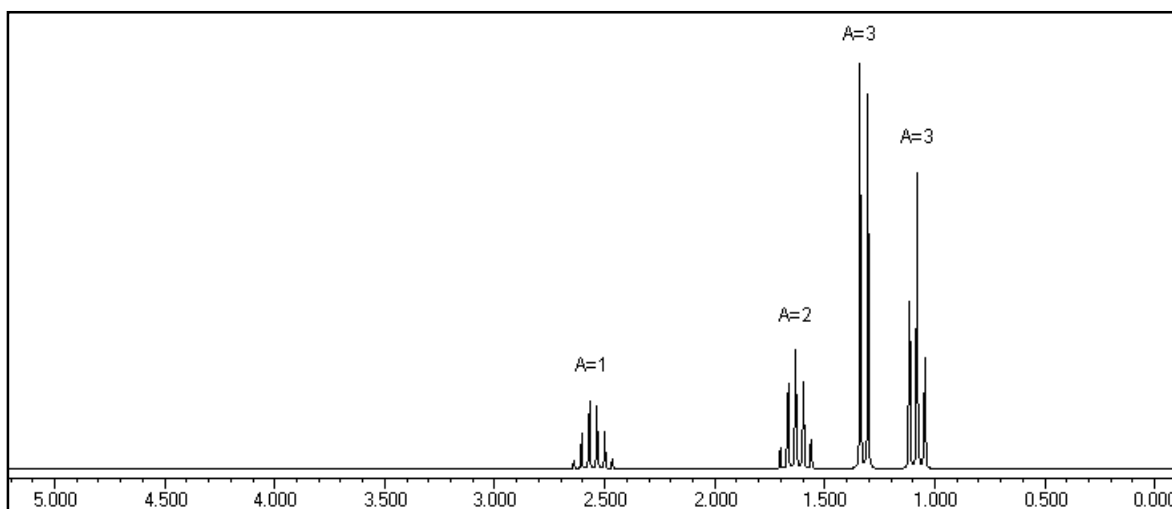
A 11 e a 17 ppm troviamo due carboni primari.

Nello spettro H-NMR vediamo 4 segnali, Dato che la molecola contiene 5 carboni, e il carbonio del nitrile non lega idrogeni, i restanti 4 carboni legano idrogeni e danno un loro segnale.

La somma di tutte le aree nello spettro è 9. Dato che la molecola contiene 9 idrogeni, le aree indicate rappresentano il numero di idrogeni di ogni segnale.

Nella molecola ci sono, quindi, due gruppi CH_3 , un CH_2 e un CH .

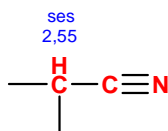
H-NMR



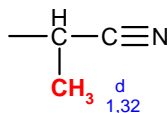
Cominciamo a leggere lo spettro da sinistra.

Il **CH sestetto a 2,55 ppm** è dovuto ad un **CH terziario legato direttamente al gruppo nitrile**.

Infatti, un idrogeno di questo tipo ha un assorbimento teorico di: $1,7 (\text{CH}) + 1 (\text{vicino al } \text{C}\equiv\text{N}) = 2,7 \text{ ppm}$.

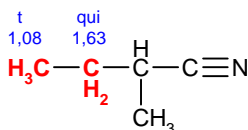


Questo CH ha un solo idrogeno, quindi è **accoppiato al CH_3 del doppietto a 1,32 ppm** (doppietto = 1 H vicino)



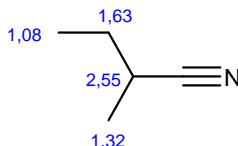
Dato che il **CH terziario a 2,55 ppm** è un sestetto, è **vicino a 5 idrogeni** ($6 - 1$), quindi è vicino, oltre che al CH_3 già individuato, anche ad un CH_2 .

Questo è il **CH_2 quintetto a 1,63 ppm** che è accoppiato anche con il **CH_3 tripletto (vicino a 2 H) a 1,08 ppm**.



L'assorbimento teorico del CH_2 quintetto a 1,63 ppm è: $1,3 (\text{CH}_2) + 0,3 (\text{beta CN}) = 1,6 \text{ ppm}$

La molecola incognita del problema 18 è: **2-metilbutanonitrile**



Soluzione del problema 19

L'analisi della formula bruta $C_8H_{10}O_2$ ci dice che la molecola incognita ha 4 insaturazioni.

Infatti, una molecola satura e priva di anelli con 8 carboni ha: $8 \cdot 2 + 2 = 18$ idrogeni ($2n+2$).

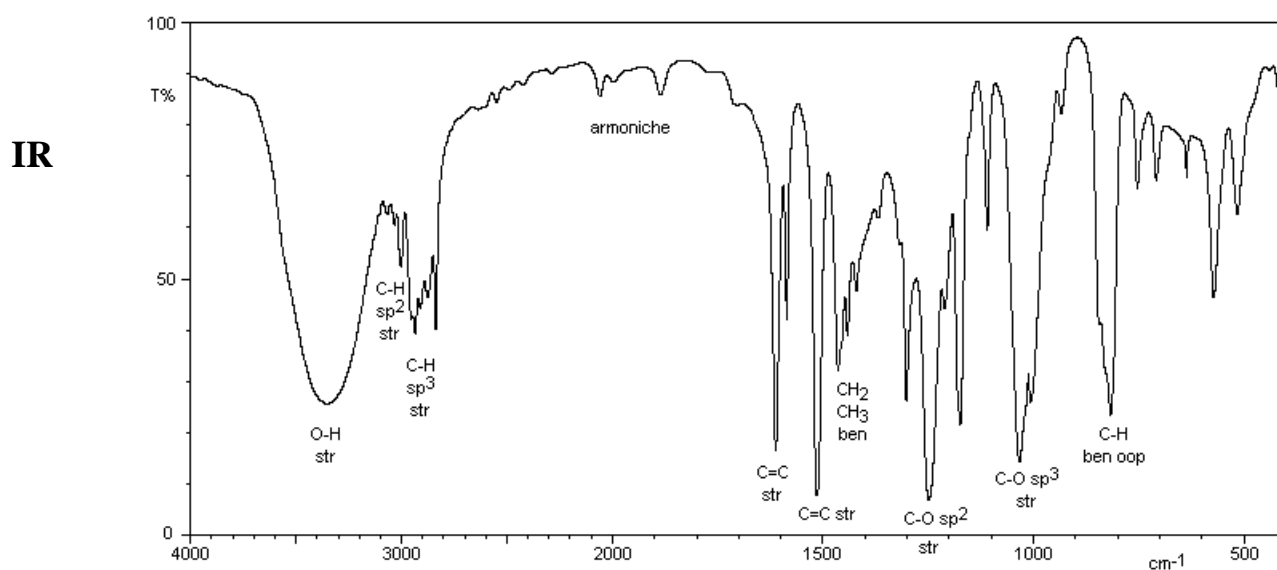
La molecola $C_8H_{10}O_2$ ha 8 idrogeni in meno di una molecola satura, quindi potrebbe avere 4 doppi legami o 3 doppi legami più un anello.

Esaminando lo spettro IR si vedono i segnali tipici dell'**anello benzenico** (che ha 3 doppi legami e un anello): **3050 cm^{-1} stretching C-H sp^2** , tra **2000 e 1800 cm^{-1}** segnali poco intensi delle **armoniche** dell'anello (800 cm^{-1}), **1600 e 1500 cm^{-1} stretching dei C=C** dell'anello, **820 cm^{-1} bending out of plane** dei C-H dell'anello benzenico. Il segnale più evidente nello spettro è a 3350 cm^{-1} ed è lo stretching del legame O-H di un alcol, un segnale caratteristico perchè è allargato e arrotondato (a causa dei legami a idrogeno) e spiega il ruolo di uno dei due ossigeni della molecola.

Nello spettro si vedono due segnali di **stretching C-O**, uno è a **1250 cm^{-1}** ed è tipico del C-O su un carbonio sp^2 quindi sull'anello, l'altro è a **1050 cm^{-1}** ed è tipico degli alcoli primari con C-O su un carbonio sp^3 .

Gli altri segnali dello spettro IR sono quelli tipici di una catena alchilica:

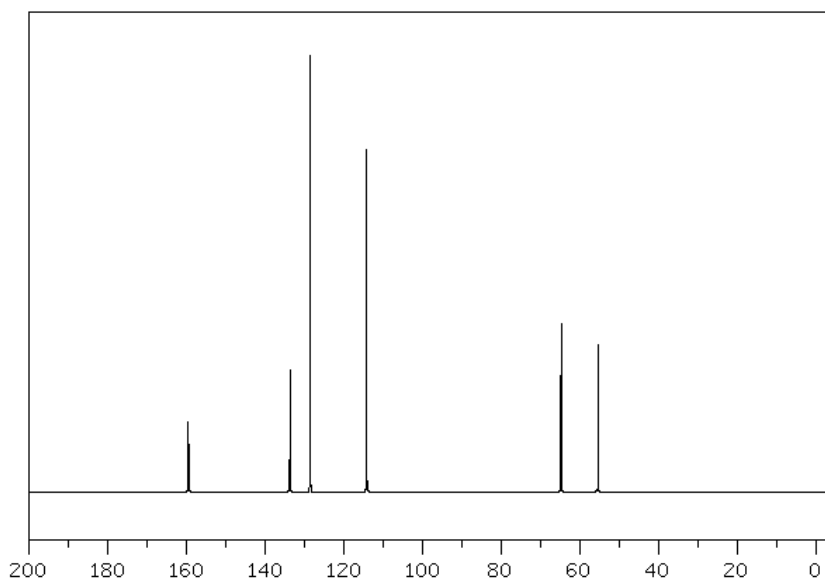
2950 cm^{-1} str C-H sp^3 ; **1450 e 1380 cm^{-1} ben CH_2 CH_3** .



Esaminando lo spettro C-NMR, vediamo che la molecola possiede 6 tipi di carboni distinguibili.

Dato che ha 8 carboni in totale, contiene due coppie di carboni equivalenti.

C-NMR



A 160 ppm vediamo il carbonio dell'anello benzenico legato all'ossigeno.

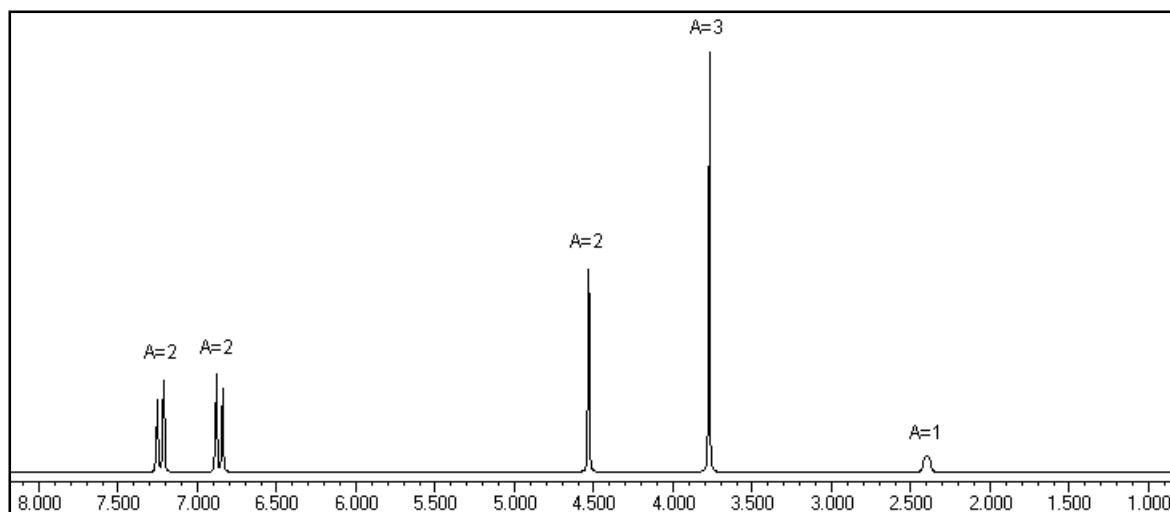
Tra 114 e 134 ppm vediamo tre tipi di carboni dell'anello benzenico che indicano un benzene para disostituito.

A 55 e 65 ppm troviamo carboni legati all'ossigeno.

Nello spettro H-NMR vediamo 5 segnali. La somma di tutte le aree nello spettro è 10. Dato che la molecola contiene 10 idrogeni, le aree indicate rappresentano il numero di idrogeni di ogni segnale.

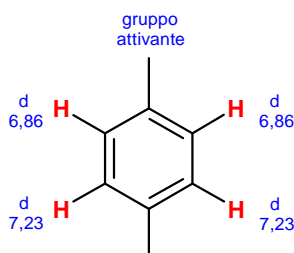
A sinistra dello spettro vediamo 4 idrogeni aromatici, poi troviamo un CH₂, un CH₃ e sulla destra un idrogeno alcolico che dà un segnale basso e allargato.

H-NMR

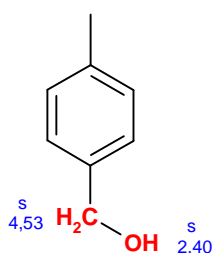


Cominciamo a leggere lo spettro da sinistra.

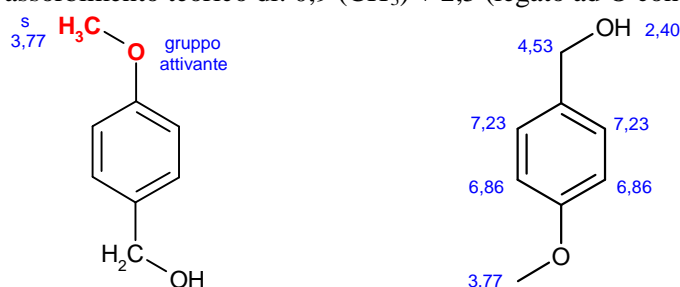
I due doppietti di area 2 a 7,23 e 6,86 ppm indicano i quattro idrogeni di un **anello benzenico para disostituito**. **Due idrogeni** assorbono a frequenze molto minori (6,86 ppm) di un normale benzene (7,3 ppm), quindi sono **vicini ad un gruppo fortemente attivante dell'anello**, elettrondonatore per risonanza, e quindi sono più schermati e sentono un campo magnetico minore.



Dato che uno solo dei due sostituenti è attivante, nella posizione in basso non può essere legato un ossigeno, ma un carbonio, quindi è legato il **CH₂ singoletto a 4,53 ppm** che poi **regge l'OH alcolico del singoletto a 2,40 ppm**. L'assorbimento teorico del CH₂ a 4,53 ppm, infatti, è: 1,3 (CH₂) + 1 (legato all'anello) + 2 (legato a O) = 4,3 ppm.



Il **gruppo attivante** in alto è un **ossigeno legato all'anello** a sua volta legato al **CH₃ del singoletto a 3,77 ppm**. Un CH₃ di questo tipo ha un assorbimento teorico di: 0,9 (CH₃) + 2,5 (legato ad O con anello) = 3,4 ppm



La molecola incognita del problema 19 è: **alcol 4-metilossibenzilico**.

Soluzione del problema 20

L'analisi della formula bruta $C_6H_{10}O_3$ ci dice che la molecola incognita ha due insaturazioni.

Infatti, una molecola satura e priva di anelli con 6 carboni ha: $6 \cdot 2 + 2 = 14$ idrogeni ($2n+2$).

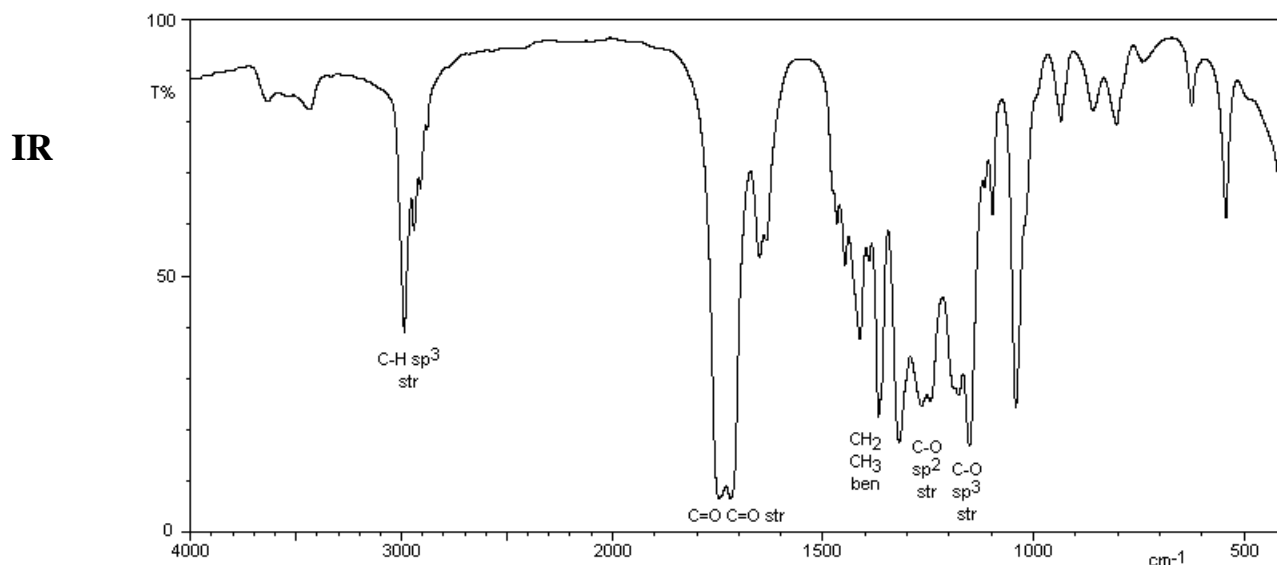
Dato che l'ossigeno non altera il numero di idrogeni, la molecola $C_6H_{10}O_3$ ha 4 idrogeni in meno di una molecola satura, quindi ha due doppi legami o un doppio legame più un anello.

Esaminando lo spettro IR, si nota a 1730 cm^{-1} lo **stretching del doppio legame C=O**, un segnale intenso e inconfondibile, che sembra **sdoppiato** quindi le due insaturazioni potrebbero essere **due carbonili diversi**.

Dato che la molecola possiede 3 atomi di ossigeno, potrebbe essere un'anidride, oppure un chetone sul primo carbonile e un acido carbossilico o un estere sul secondo carbonile. **Non può essere un'anidride** perchè dovrebbe avere il C=O str più sdoppiato e il C-O str più complesso. **Non può essere un acido carbossilico** perchè manca a 3000 cm^{-1} lo stretching dell'O-H di un acido. **E' un estere** perchè a 1250 cm^{-1} e 1120 cm^{-1} ha più segnali di **stretching C-O**, tipici degli esteri che hanno la sequenza C-O-C: il picco a frequenza maggiore è il legame C-O verso il carbonile sp^2 , quello a frequenza minore è il legame C-O verso l'alcol dell'estere sp^3 .

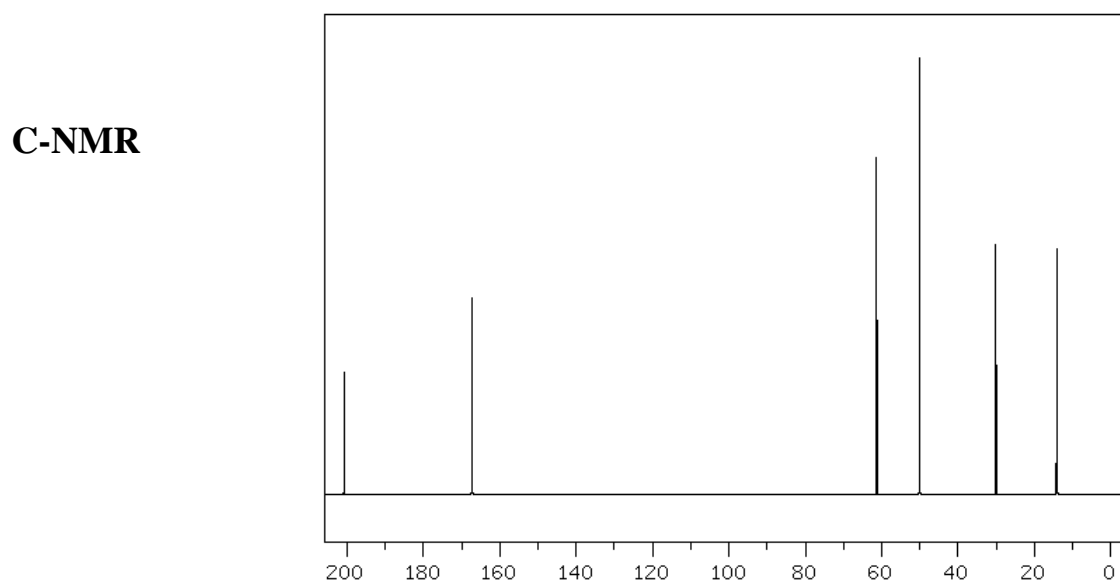
Gli altri segnali dello spettro IR sono quelli tipici di una catena alchilica:

2950 cm^{-1} str C-H sp^3 ; 1450 e 1380 cm^{-1} ben CH_2 CH_3 .



Esaminando lo spettro C-NMR, vediamo che la molecola possiede 6 tipi di carboni distinguibili.

Dato che ha 6 carboni in totale, non contiene carboni equivalenti.



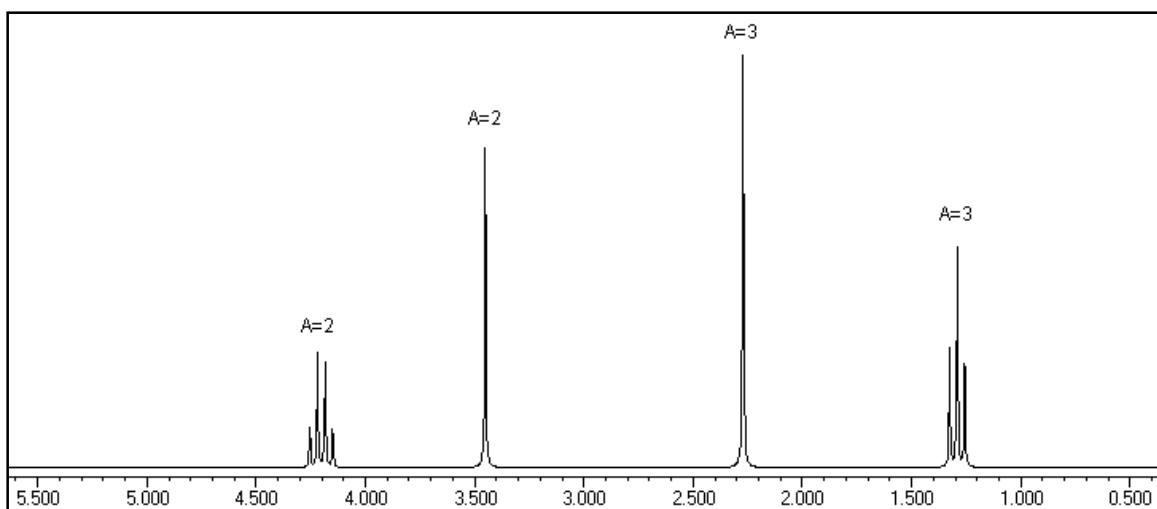
A 200 ppm vediamo il carbonio del C=O di un chetone. A 168 ppm vediamo il carbonio del C=O di un estere.

A 14 ppm vediamo che la molecola ha un solo carbonio primario alchilico.

Tra 30 e 50 ppm vediamo carboni vicini a carbonili. A 61 ppm troviamo un carbonio vicino ad un ossigeno.

Nello spettro H-NMR vediamo 4 segnali. La somma di tutte le aree nello spettro è 10. Dato che la molecola contiene 10 idrogeni, le aree indicate rappresentano il numero di idrogeni di ogni segnale. La molecola, quindi, possiede due CH_2 e due CH_3 .

H-NMR



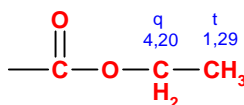
Cominciamo a leggere lo spettro da sinistra.

A **4,20 ppm** troviamo un **CH_2 quadrupletto** che è **accoppiato** con il **CH_3 tripletto a 1,29 ppm**.

Questi, insieme, costituiscono un gruppo etilico $-\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Lo **spostamento chimico** del CH_2 (**4,20 ppm**) è **molto forte** e può essere spiegato solo ammettendo che sia **legato all'ossigeno di un estere**, infatti, l'assorbimento teorico di un CH_2 in questo caso sarebbe:

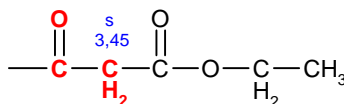
$1,3 (\text{CH}_2) + 3 (\text{legato all'O di un estere}) = 4,3 \text{ ppm}$.



Il **singoletto a 3,45 ppm** indica un **CH_2 isolato**. Inoltre il suo spostamento chimico è alto e indica che è **compresso tra due carbonili**, infatti, lo spostamento teorico in questo caso sarebbe di:

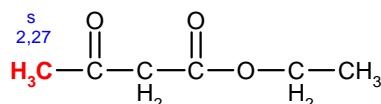
$1,3 (\text{CH}_2) + 1 (\text{legato a C=O}) + 1 (\text{legato ad un altro C=O}) = 3,3 \text{ ppm}$.

Questa osservazione ci aiuta a collocare il secondo carbonile della molecola.

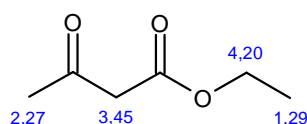


L'ultimo segnale da assegnare è quello del **CH_3 singoletto a 2,27 ppm**. Questo è **legato al carbonile** che si trova sul lato sinistro della molecola, infatti il suo assorbimento teorico in questo caso sarebbe di:

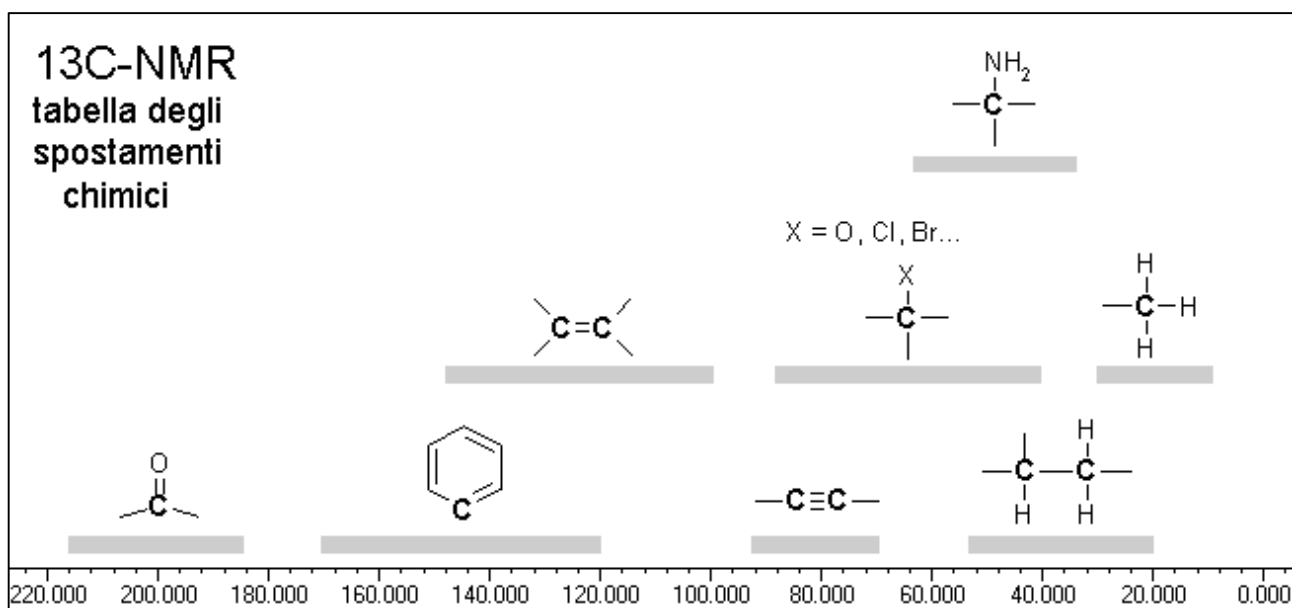
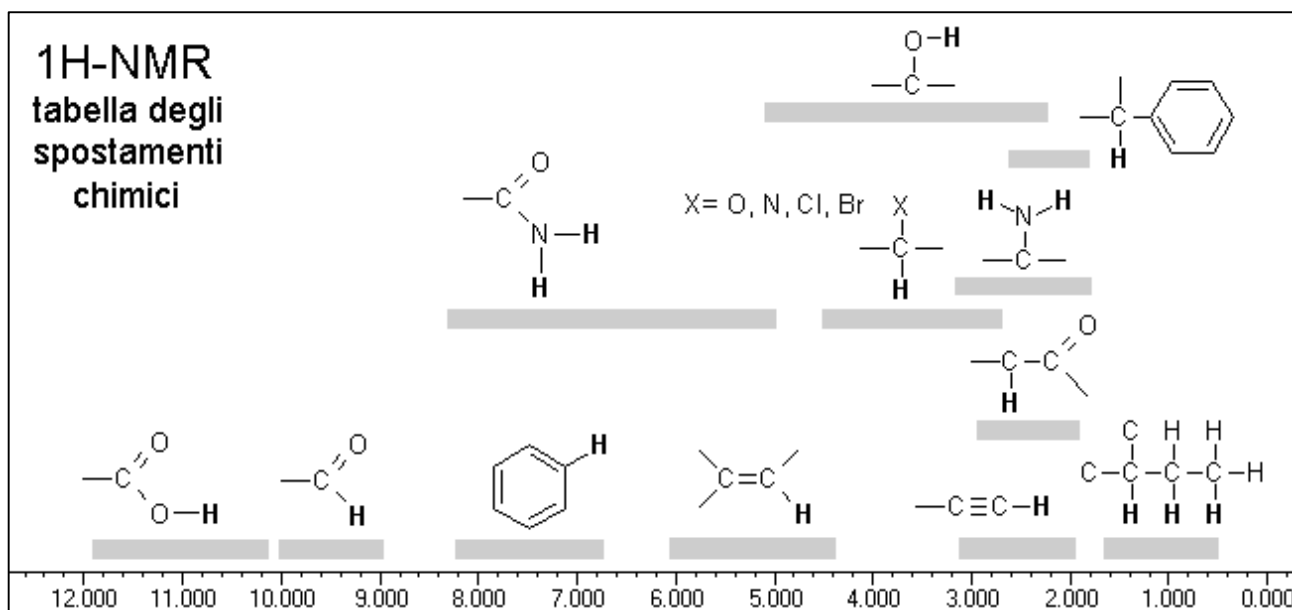
$0,9 (\text{CH}_3) + 1 (\text{legato a C=O}) = 1,9 \text{ ppm}$.



La molecola incognita del problema 20 è: **acetil acetato di etile** (3-oxobutanoato di etile)



H-MR - Tabella A



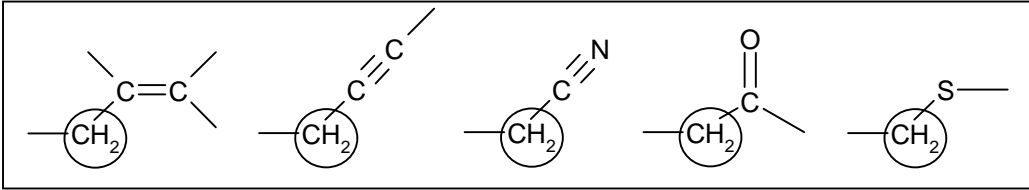
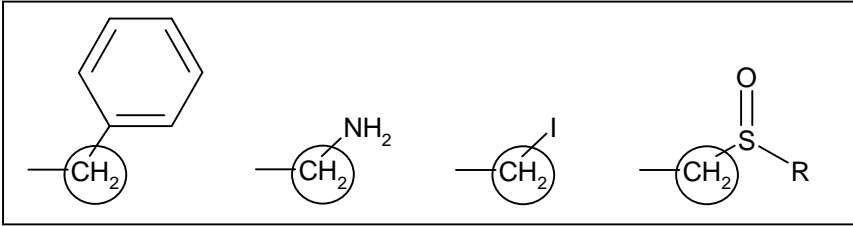
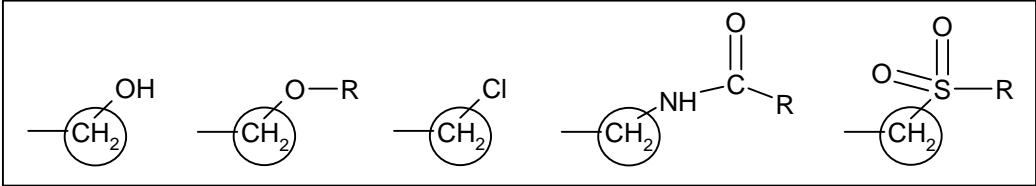
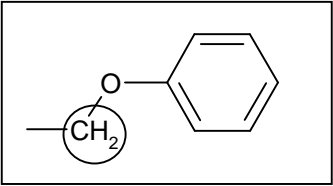
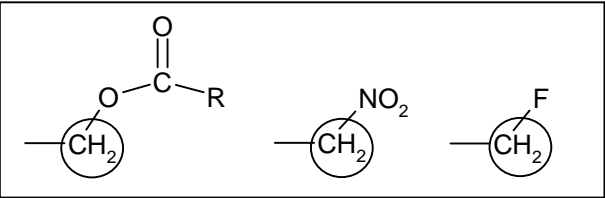
1. Gli idrogeni legati ad atomi elettronegativi sono deschermati, quindi risentono di un campo magnetico più forte e hanno spostamenti chimici più alti.
2. Gli elettroni π di alcheni, anelli aromatici e carbonili, portano ad un aumento del campo magnetico in corrispondenza degli idrogeni legati intorno. Quindi si osservano spostamenti chimici maggiori rispetto a quelli degli idrogeni legati ad atomi solo elettronegativi.
3. Dalla molteplicità m di un segnale si può risalire al numero di idrogeni vicini all'idrogeno in questione applicando la regola $H_{\text{vicini}} = m - 1$. 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** (CH) ppm.

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.

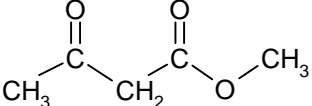
| | | | |
|----------------|---|------------------|----------------|
| |  | | |
| δ calcolato | 1,9 (0,9+1) | 3,3 (1,3+1+1) | 3,9 (0,9+3) |
| δ sperimentale | 2,1 | 3,3 | 3,6 |

Tabella degli assorbimenti IR

