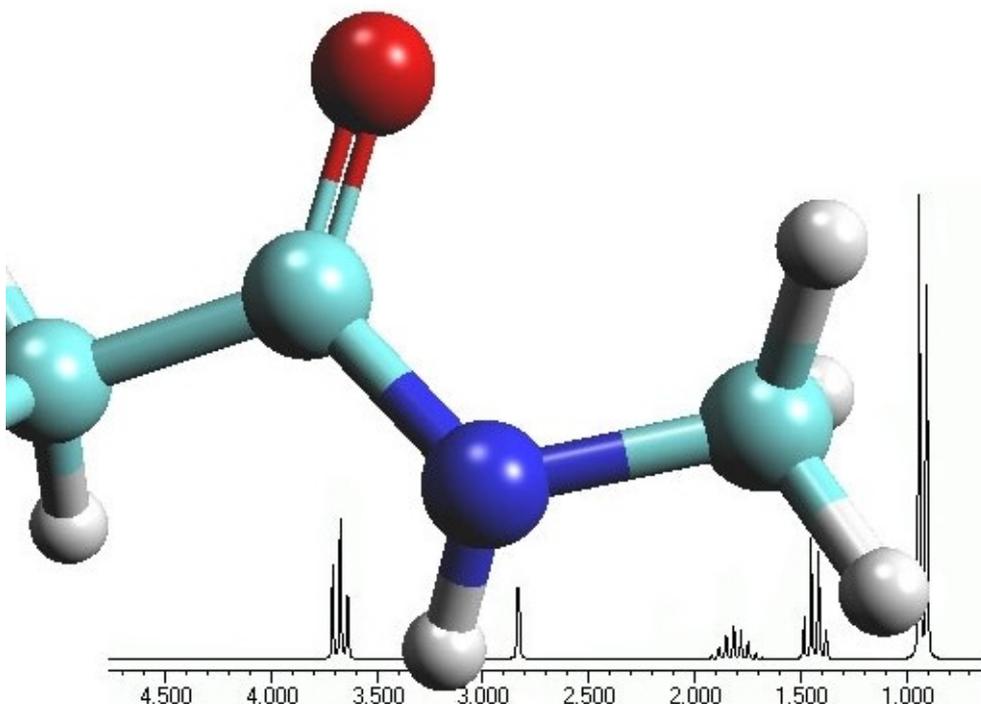


# Guida all'interpretazione degli spettri $^1\text{H-NMR}$

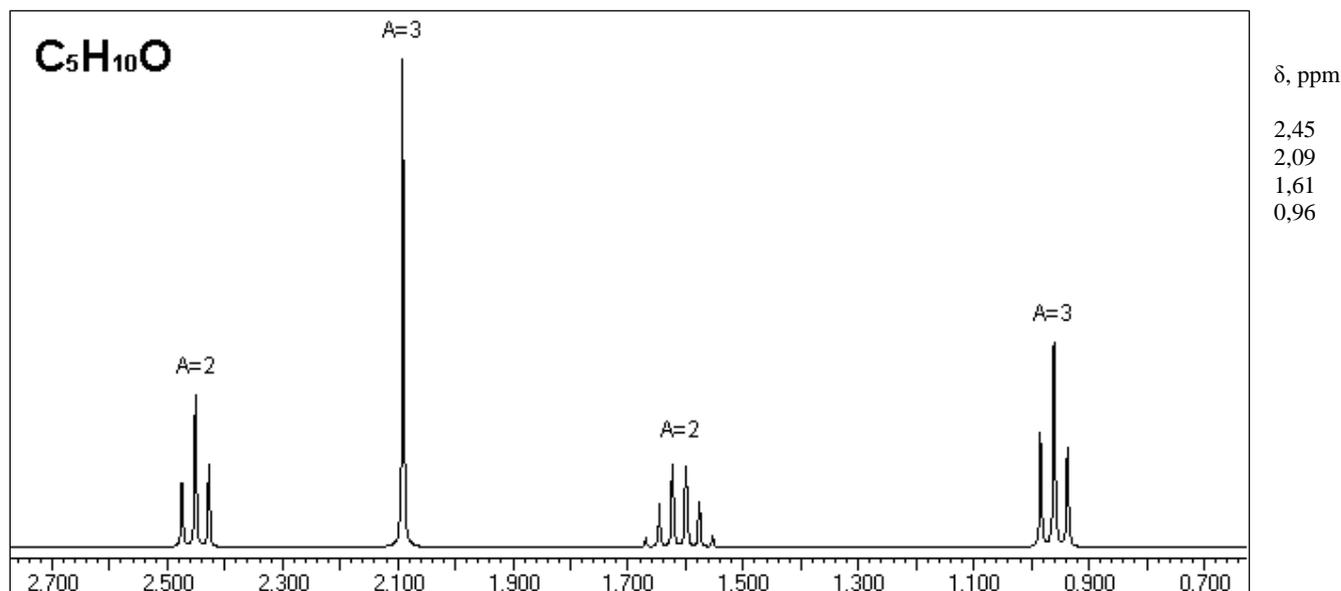


Per interpretare uno spettro  $^1\text{H-NMR}$ , conviene seguire questa procedura:

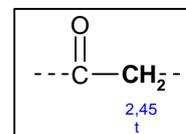
- 1) Analizzate la formula bruta per valutare quante insaturazioni ha la molecola, cioè quanti doppi legami od anelli contiene.
- 2) Contate il numero di picchi nello spettro. Corrispondono agli idrogeni magneticamente diversi nella molecola incognita.
- 3) Sommate l'area di tutti i picchi e confrontatela con il numero totale di idrogeni presenti nella formula bruta per capire a quanti idrogeni corrisponde ogni picco.
- 4) Analizzate i chemical shift di ogni picco per capire che tipo di idrogeni e di gruppi funzionali sono presenti nella molecola. Usate le tabelle A e B in appendice per aiutarvi nell'interpretazione.
- 5) Analizzate la molteplicità  $m$  di ogni picco per capire quanti idrogeni sono vicini all'idrogeno in questione applicando la formula:  $n^\circ \text{ idrogeni vicini} = m - 1$ .
- 6) Cominciate ad analizzare lo spettro da sinistra, cioè dagli idrogeni più deschermati, quelli legati ai gruppi funzionali e agli atomi più elettronegativi
- 7) Scrivete la struttura di ogni piccola porzione di molecola individuata, cominciando dal gruppo funzionale e individuando le sequenze di atomi concatenati sfruttando gli accoppiamenti di spin tra idrogeni vicini.
- 8) Utilizzate i dati raccolti per ipotizzare una struttura molecolare.
- 9) Verificate che la formula bruta, i chemical shift, le aree dei picchi e le molteplicità della molecola proposta siano compatibili con i dati dello spettro incognito.

In appendice potete trovare la **tabella A** e la **tabella B** utili per l'attribuzione dei chemical shift. Di seguito è mostrata, come esempio, un'applicazione pratica di questa procedura.

Applichiamo questa procedura al seguente spettro  $^1\text{H-NMR}$  relativo ad una molecola incognita la cui formula bruta è  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$  e che possiede un carbonile come si può dedurre dal suo spettro IR (non mostrato).

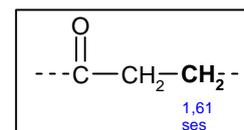


- Dall'analisi della formula bruta  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$  osserviamo che, se la molecola fosse saturata e priva di anelli, dovrebbe avere 12 idrogeni ( $2n+2 = 5+5+2$ ). Dato che ha 10 idrogeni, ne mancano 2, 1 coppia, quindi la molecola ha **una insaturazione** che è attribuibile al suo **carbonile**. La parte restante della molecola è saturata e senza anelli.
- Nello spettro NMR sono presenti 4 segnali quindi nella molecola ci sono quattro tipi di idrogeni diversi, uno per ogni carbonio della molecola ad eccezione del carbonile.
- La somma delle aree dei picchi è 10 quindi l'area dichiarata in cima ai picchi corrisponde al numero di idrogeni che producono quel segnale.
- Dato che la molecola contiene un carbonile, i due segnali a **2,45 e 2,09 ppm** corrispondono agli idrogeni sui carboni vicini al carbonile che assorbono nell'intervallo tra 2 e 3 ppm. Gli altri due picchi a 1,61 e 0,96 ppm corrispondono invece ad idrogeni su carboni primari e secondari.
- Cominciamo ad analizzare lo spettro da sinistra. Il primo segnale è il tripletto (t) di area 2 a **2,45 ppm** che è dovuto ad un  $\text{CH}_2$  legato al carbonile. Infatti un  $\text{CH}_2$  in quella posizione, secondo i dati in tabella B, dovrebbe assorbire a:

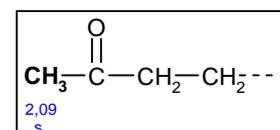


$1,3 (\text{CH}_2) + 1,0 (\text{C}=\text{O}) = 2,3 \text{ ppm}$ , un valore vicino a quello osservato.

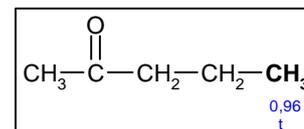
- Dato che questo  $\text{CH}_2$  a 2,45 ppm è un tripletto, ha 2 idrogeni vicini, quindi è legato ad un altro  $\text{CH}_2$ . L'unico possibile è il  $\text{CH}_2$  sestetto (ses) a **1,61 ppm**.



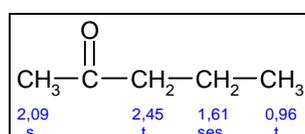
- Il secondo segnale nello spettro è il singoletto (s) di area 3 a **2,09 ppm** che è dovuto ad un  $\text{CH}_3$  legato a sinistra del carbonile per il quale i dati in tabella B ci danno:  $0,9 (\text{CH}_3) + 1,0 (\text{C}=\text{O}) = 1,9 \text{ ppm}$ , un valore vicino a quello osservato. Il fatto che sia singoletto conferma che non ha idrogeni vicini.



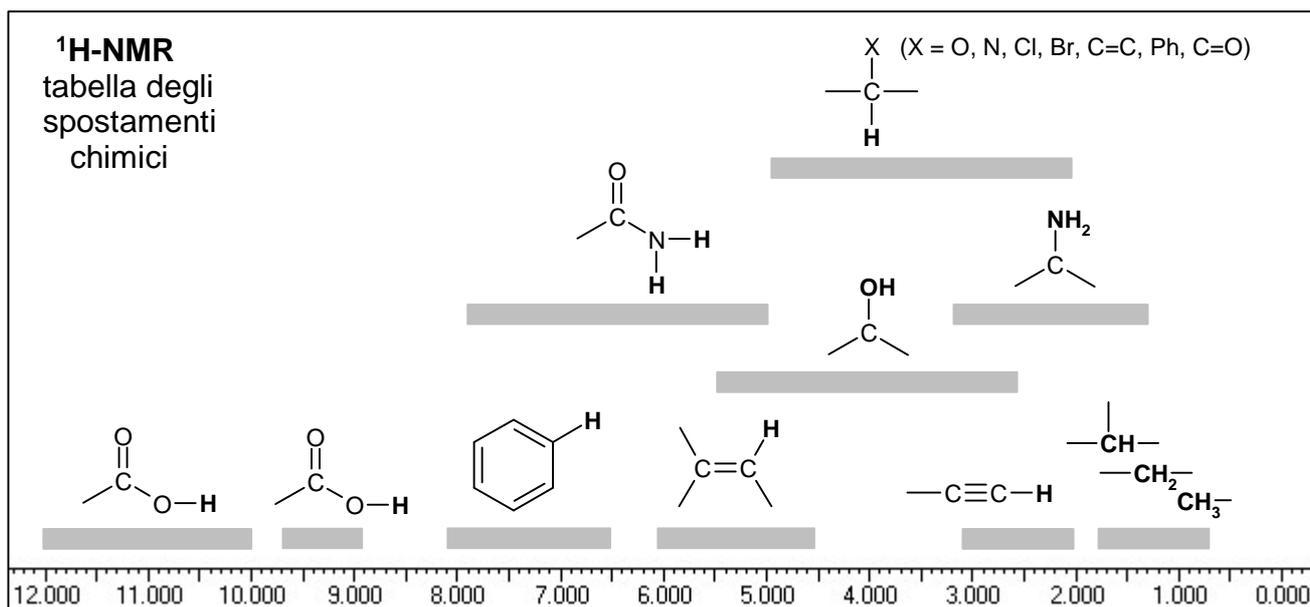
- L'ultimo segnale nello spettro è il tripletto di area 3 a **0,96 ppm** che è dovuto ad un normale  $\text{CH}_3$  lontano dai gruppi funzionali, infatti, assorbe a circa 0,9 ppm. Dato che è un tripletto, ha due idrogeni vicini, quindi è legato al  $\text{CH}_2$  a 1,61 ppm.



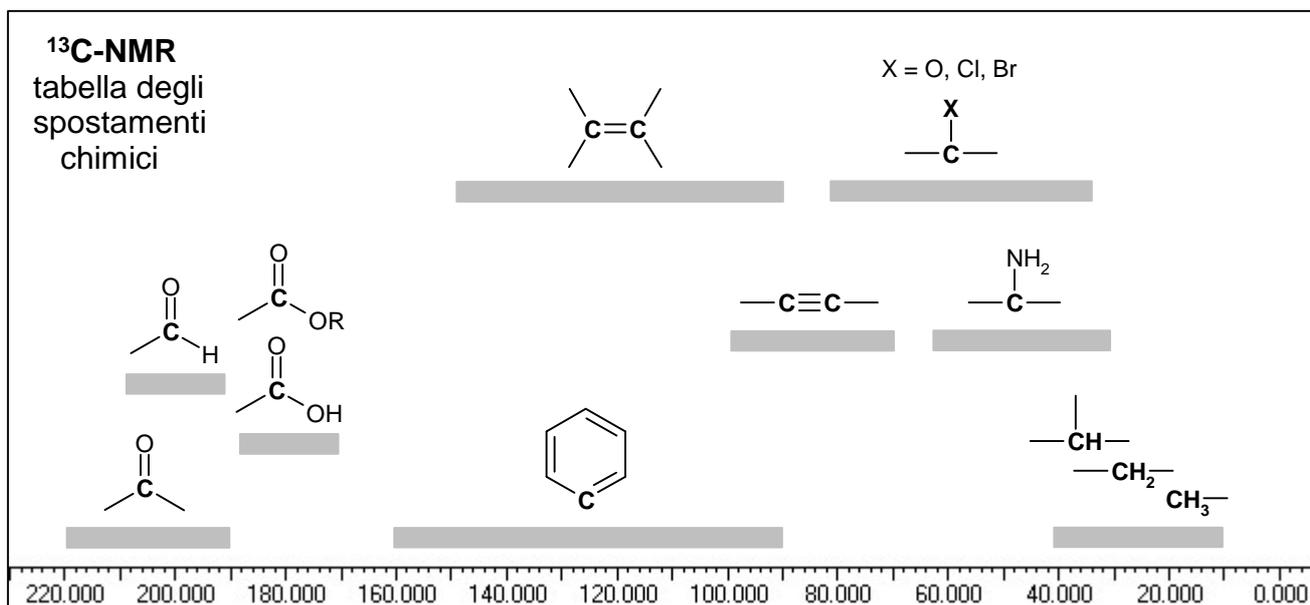
- Per confermare la struttura trovata fin qui, verifichiamo che anche la molteplicità del  $\text{CH}_2$  a 1,61 ppm sia giustificata. Questo è un sestetto, quindi ha 5 idrogeni vicini. Nella struttura proposta vediamo che questo  $\text{CH}_2$  ha un  $\text{CH}_2$  a sinistra e un  $\text{CH}_3$  a destra, quindi in totale ha 5 idrogeni vicini. Questo ci permette di confermare la correttezza della molecola trovata. Si tratta di **pentan-2-one**.



# <sup>1</sup>H-NMR – Tabella A



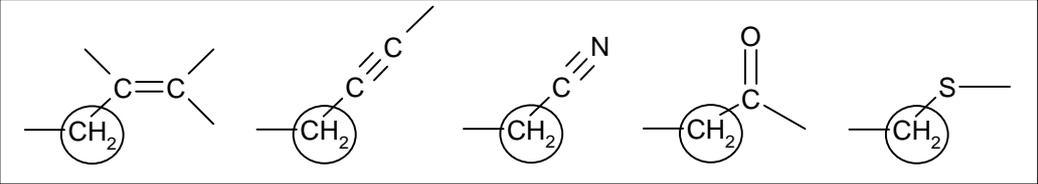
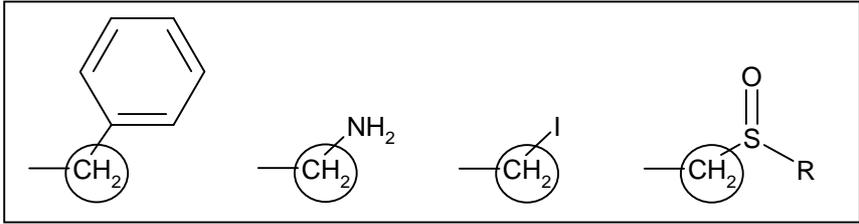
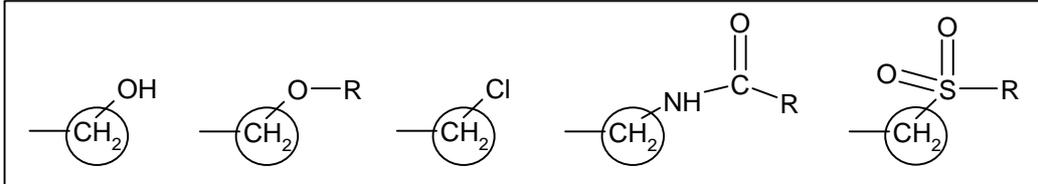
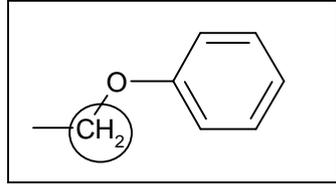
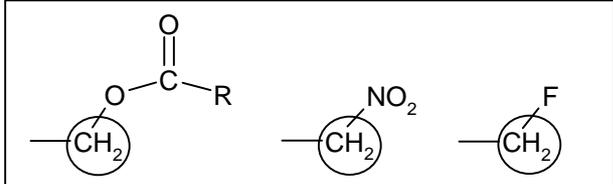
# <sup>13</sup>C-NMR – Tabella A



# <sup>1</sup>H-NMR – Tabella B

## Calcolo degli spostamenti chimici

Gli spostamenti della tabella B vanno **sommati** ai valori base di 0,9 per i CH<sub>3</sub>, 1,3 per i CH<sub>2</sub>, 1,7 per i CH.

spostamento di <b>1 ppm</b> ←	
	<p>achene                      alchino                      nitrile                      carbonile aldeidi, chetoni acidi e derivati                      solfuro o tiolo</p>
<b>1,5 ppm</b> ←	
	<p>anello aromatico                      ammina                      ioduro                      solfossido</p>
<b>2 ppm</b> ←	
	<p>alcol                      etere                      cloruro o bromuro                      ammide                      solfone</p>
<b>2,5 ppm</b> ←	
	<p>etere aromatico</p>
<b>3 ppm</b> ←	
	<p>estere                      nitro                      fluoruro</p>

Gli assorbimenti previsti 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.

