

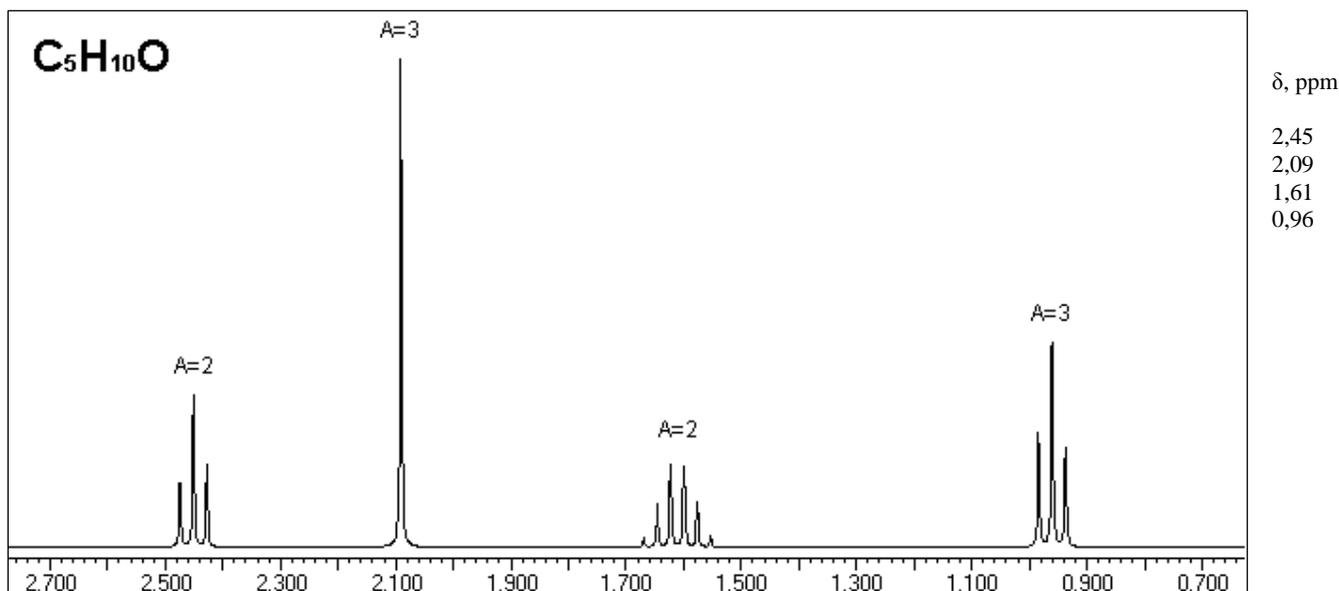
Guida all'interpretazione degli spettri $^1\text{H-NMR}$

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.

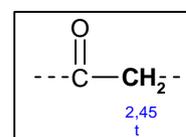
Applichiamo questa procedura al seguente spettro $^1\text{H-NMR}$ relativo ad una molecola incognita la cui formula bruta è $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ e che possiede un carbonile come si può dedurre dal suo spettro IR (non mostrato).



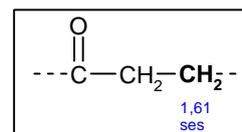
- 1) Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ osserviamo che, se la molecola fosse saturata e priva di anelli, dovrebbe avere 12 idrogeni ($2n+2 = 5+5+2$). Dato che ha 10 idrogeni, ne mancano 2, 1 coppia, quindi la molecola ha **una insaturazione** che è attribuibile al suo **carbonile**. La parte restante della molecola è saturata e senza anelli.
- 2) 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.
- 3) 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.
- 4) 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.

- 5) 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 CH_2 legato al carbonile. Infatti un CH_2 in quella posizione, secondo i dati in tabella B, dovrebbe assorbire a:

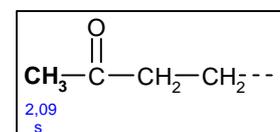
$1,3 (\text{CH}_2) + 1,0 (\text{C}=\text{O}) = 2,3 \text{ ppm}$, un valore vicino a quello osservato.



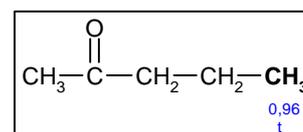
- 5) Dato che questo CH_2 a 2,45 ppm è un tripletto, ha 2 idrogeni vicini, quindi è legato ad un altro CH_2 . L'unico possibile è il CH_2 sestetto (ses) a **1,61 ppm**.



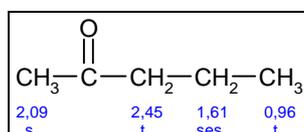
- 6) Il secondo segnale nello spettro è il singoletto (s) di area 3 a **2,09 ppm** che è dovuto ad un CH_3 legato a sinistra del carbonile per il quale i dati in tabella B ci danno: $0,9 (\text{CH}_3) + 1,0 (\text{C}=\text{O}) = 1,9 \text{ ppm}$, un valore vicino a quello osservato. Il fatto che sia singoletto conferma che non ha idrogeni vicini.



- 7) L'ultimo segnale nello spettro è il tripletto di area 3 a **0,96 ppm** che è dovuto ad un normale 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 CH_2 a 1,61 ppm.



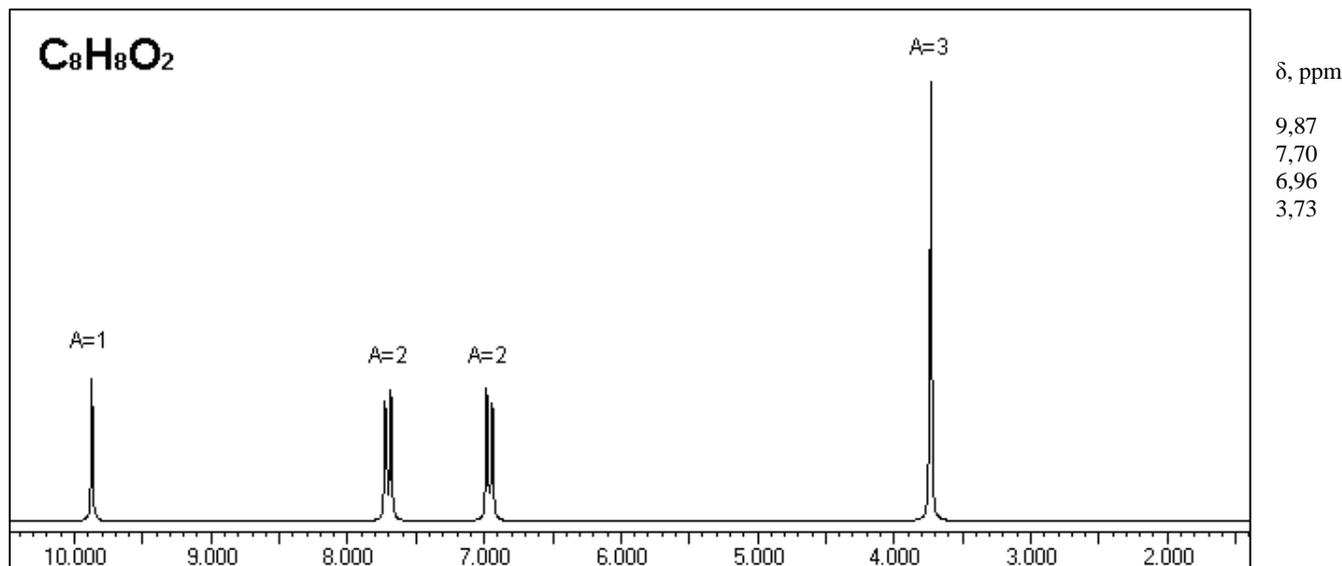
- 8) Per confermare la struttura trovata fin qui, verificiamo che anche la molteplicità del CH_2 a 1,61 ppm sia giustificata. Questo è un sestetto, quindi ha 5 idrogeni vicini. Nella struttura proposta vediamo che questo CH_2 ha un CH_2 a sinistra e un CH_3 a destra, quindi in totale ha 5 idrogeni vicini. Questo ci permette di confermare la correttezza della molecola trovata. Si tratta di **pentan-2-one**.



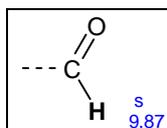
Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 1 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 18 idrogeni ($2n+2 = 8+8+2$). Dato che ne ha 8, mancano 10 idrogeni, **5 coppie**, quindi la molecola ha **5 insaturazioni**. Dall'analisi dello spettro IR sappiamo che la molecola possiede un **carbonile**.

Dai segnali NMR tra **7 e 8 ppm** sappiamo che contiene un **anello aromatico**. Quindi le 5 insaturazioni sono dovute: 4 all'anello aromatico (1 per l'anello e 3 per i doppi legami dell'anello) e una al carbonile.

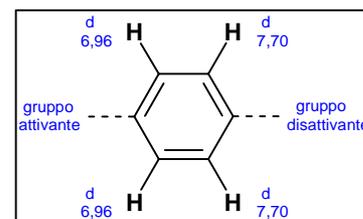


Cominciamo l'analisi dal lato sinistro dello spettro, dove vediamo il singoletto di area 1 a **9,87 ppm** tipico dell'**idrogeno di un'aldeide** che, essendo singoletto, non ha idrogeni vicini.

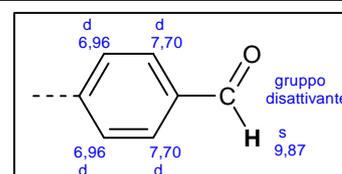


I due segnali successivi nello spettro sono i due doppietti di area 2 a **7,70 e 6,96 ppm** che sono nella zona degli idrogeni aromatici e sono tipici di un **anello benzenico para disostituito**. Infatti i due picchi sono dovuti a due coppie di idrogeni identici e, essendo **doppietti**, ciascun idrogeno ha un idrogeno vicino, come si vede in figura.

Rispetto agli idrogeni del benzene che assorbono a 7,3 ppm, **i due idrogeni a 7,70 ppm sono deschermati** e quindi sono adiacenti ad un sostituito **elettronattrattore** (un **disattivante** nelle reazioni di sostituzione elettrofila aromatica), mentre **i due idrogeni a 6,96 ppm sono schermati** e quindi sono vicini ad un sostituito **elettron donatore** (un gruppo **attivante**).



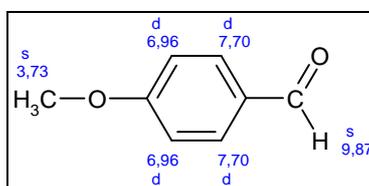
Da questo deduciamo che il **gruppo aldeidico**, che produce il segnale a **9,87 ppm**, si trova **legato a destra nell'anello** dato che è disattivante



L'ultimo segnale nello spettro è il CH_3 singoletto a **3,73 ppm** che risuona a frequenze alte, tipiche di un **etere aromatico**, per il quale la previsione (tabella B) ci dà: $0,9 (\text{CH}_3) + 2,5 (\text{O-Ph}) = 3,4 \text{ ppm}$.

Il gruppo attivante, legato a sinistra nell'anello, quindi, è il gruppo **metossi**.

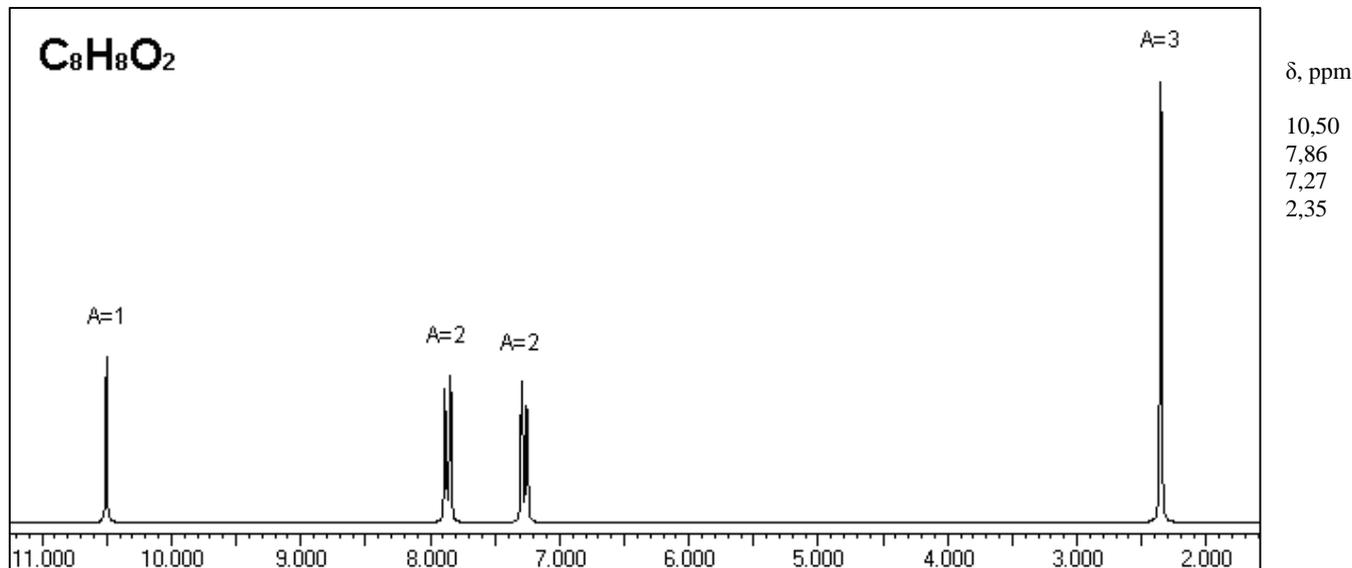
La molecola è così determinata, si tratta di **4-metossibenzaldeide**.



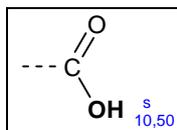
Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 2 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 18 idrogeni ($2n+2 = 8+8+2$). Dato che ne ha 8, mancano 10 idrogeni, **5 coppie**, quindi la molecola ha **5 insaturazioni**. Dall'analisi dello spettro IR sappiamo che la molecola possiede un **carbonile**.

Dai segnali NMR tra **7 e 8 ppm** sappiamo che contiene un **anello aromatico**. Quindi le 5 insaturazioni sono dovute: 4 all'anello aromatico (1 per l'anello e 3 per i doppi legami dell'anello) e una al carbonile.

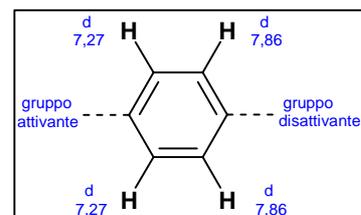


Cominciamo l'analisi dal lato sinistro dello spettro, dove vediamo il singoletto di area 1 a **10,50 ppm** tipico dell'**idrogeno acido di un carbossile**.

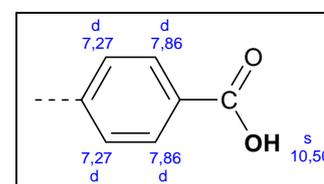


I due segnali successivi nello spettro sono i due doppietti di area 2 a **7,86 e 7,27 ppm** che sono nella zona degli idrogeni aromatici e sono tipici di un **anello benzenico para disostituito**. Infatti i due picchi sono dovuti a due coppie di idrogeni identici e, essendo **doppietti**, ciascun idrogeno ha un idrogeno vicino, come si vede in figura.

Rispetto agli idrogeni del benzene che assorbono a 7,3 ppm, **i due idrogeni a 7,86 ppm sono deschermati** e quindi sono adiacenti ad un sostituito **elettron-attrattore (disattivante)** nelle reazioni di sostituzione elettrofila aromatica), mentre **i due idrogeni a 7,27 ppm sono un po'schermati** e quindi sono vicini ad un sostituito **elettron-donatore** (un gruppo debolmente **attivante**).

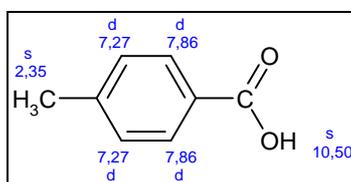


Da questo deduciamo che il **gruppo carbossilico**, che produce il segnale a **10,50 ppm**, si trova **legato a destra nell'anello** dato che è disattivante.



L'ultimo segnale che troviamo nello spettro è il singoletto di area 3 a **2,35 ppm**, è un valore compatibile con quello di un **CH₃ benzilico**, per il quale la previsione con la tabella B ci dà: $0,9 (\text{CH}_3) + 1,5 (\text{Ph}) = 2,4 \text{ ppm}$. Si noti che il CH_3 è un gruppo debolmente attivante.

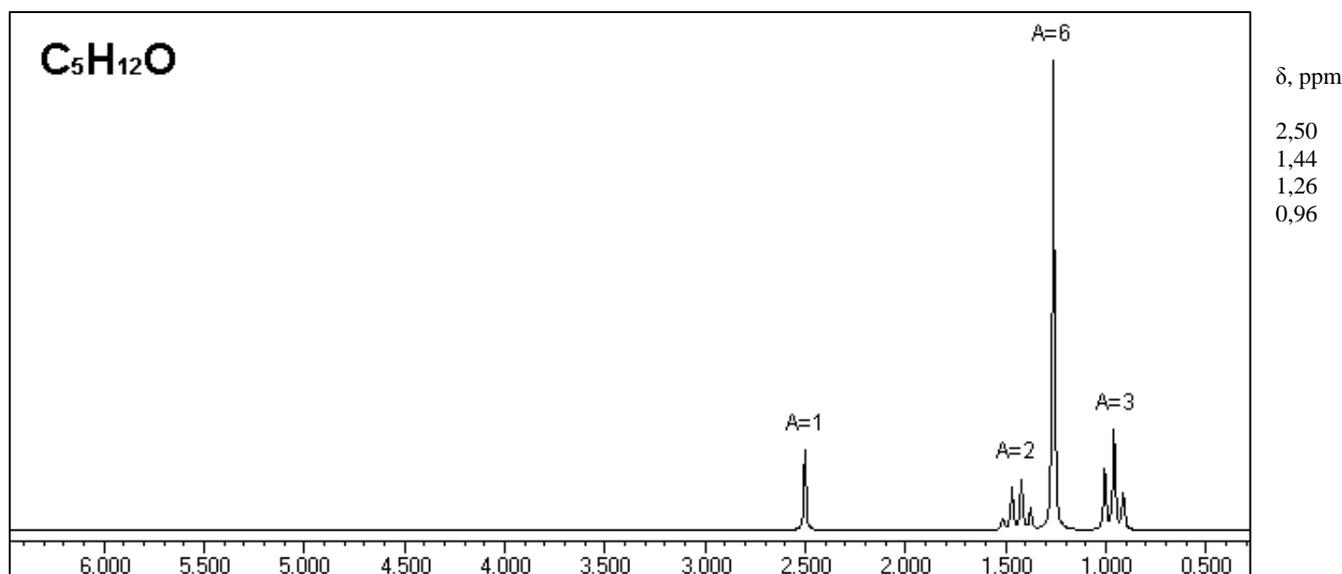
La molecola è così determinata, si tratta di **acido 4-metilbenzoico**.



Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 3 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, deduciamo che se la molecola fosse saturata e priva di anelli, dovrebbe avere 12 idrogeni ($2n+2 = 5+5+2$). La molecola è quindi **priva di insaturazioni**.

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

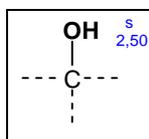


Cominciamo a leggere lo spettro da sinistra. Il singoletto di area 1 a **2,50 ppm** è tipico di un **idrogeno alcolico** e questo conferma che la molecola è un alcol.

Nello spettro manca il segnale degli idrogeni legati al carbonio che regge l'OH.

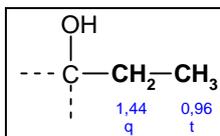
Questo segnale, per gli alcoli secondari, è atteso (tabella B) attorno a: $1,7\text{ (CH)} + 2,0\text{ (OH)} = 3,7\text{ ppm}$.

La sua assenza indica che la molecola è un **alcol terziario**.



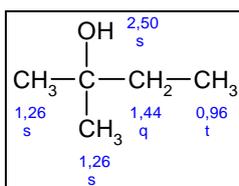
Il segnale successivo che incontriamo è il quartetto di area 2 a **1,44 ppm**. E' dovuto al **CH_2 legato al carbonio terziario**, in linea con la nostra previsione: $1,3\text{ (CH}_2) + 0,2\text{ (beta O)} = 1,5\text{ ppm}$.

Dato che questo CH_2 è un quartetto, ha 3 idrogeni vicini, quindi è accoppiato con il CH_3 tripletto a **0,96 ppm** con il quale forma un **gruppo etile** (q, $A=2 + t$, $A=3$).



Esaminiamo infine il singoletto di area 6 a **1,26 ppm** che è dovuto a **due CH_3 equivalenti** che non hanno idrogeni vicini. Questi due CH_3 sono gli altri due sostituenti del carbonio terziario per i quali l'assorbimento atteso è: $0,9\text{ (CH}_3) + 0,2\text{ (beta O)} = 1,1\text{ ppm}$.

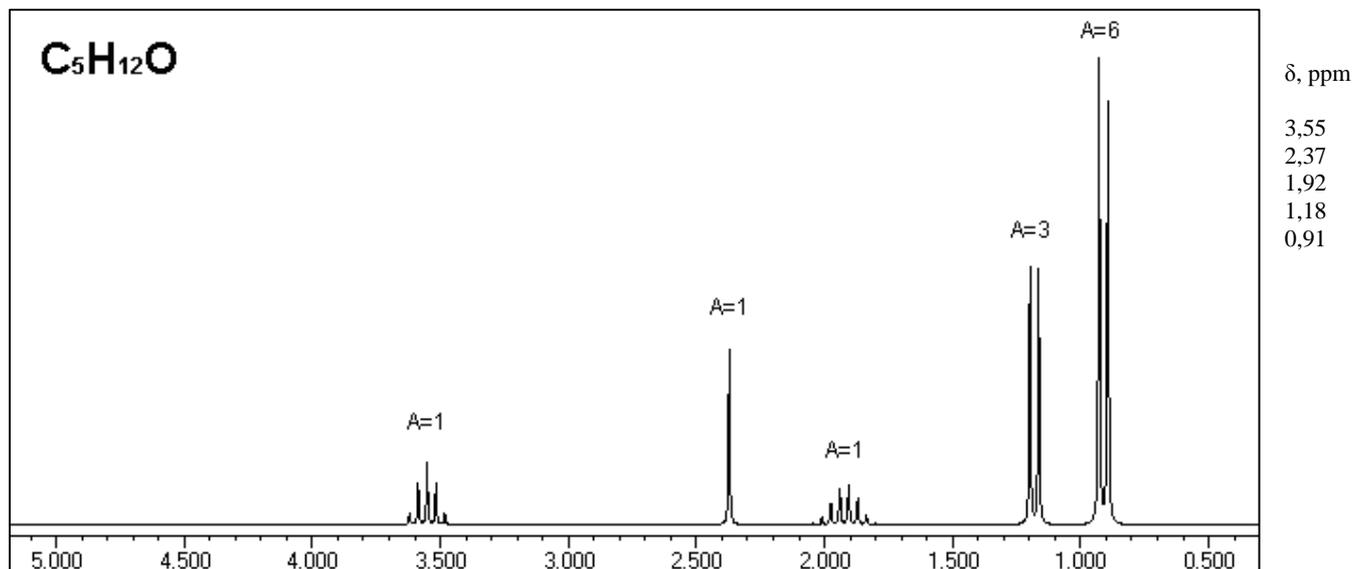
La molecola è così determinata, si tratta di **2-metil-2-butanolo**.



Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 4 – soluzione

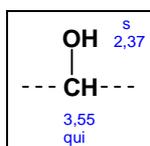
Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, deduciamo che se la molecola fosse saturata e priva di anelli, dovrebbe avere 12 idrogeni ($2n+2 = 5+5+2$). La molecola è quindi **priva di insaturazioni**.

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



Cominciamo l'analisi dal lato sinistro dello spettro e quindi consideriamo il quintupletto di area 1 a **3,55 ppm**. Questo segnale è dovuto all'idrogeno del **CH che regge il gruppo alcolico OH**, che, infatti, dovrebbe assorbire, secondo la tabella B, a: $1,7\text{ (CH)} + 2,0\text{ (OH)} = 3,7\text{ ppm}$.

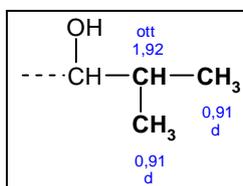
Il fatto che il gruppo OH sia legato ad un CH indica che la molecola è un **alcol secondario**.



Il segnale successivo nello spettro è il singoletto di area 1 a **2,37 ppm** che è attribuibile all'idrogeno alcolico. Notiamo che non è accoppiato con l'idrogeno adiacente del CH a 3,55 ppm, infatti a causa della leggera acidità degli alcoli, questo idrogeno viene scambiato più volte durante il tempo di lettura dell'analisi NMR e si può presentare alternativamente con spin allineato o contrario al campo e questo cancella ogni accoppiamento con gli altri idrogeni della molecola.

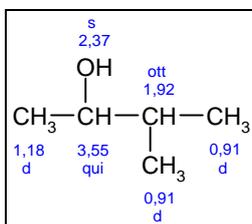
Il segnale successivo è l'ottetto di area 1 a **1,92 ppm**, è dovuto ad un CH legato sia al carbonio che regge l'OH, sia ai due CH_3 del doppietto a **0,91 ppm** (essendo doppietto sono vicini al CH) con i quali forma un gruppo isopropile (ott, A=1 + d, A=6). Il suo assorbimento è vicino a quello previsto:

$1,7\text{ (CH)} + 0,2\text{ (beta OH)} = 1,9\text{ ppm}$.



Resta da interpretare solo il doppietto di area 3 a **1,18 ppm** che è dovuto al CH_3 che chiude la catena della molecola a sinistra. Il suo assorbimento è vicino a quello previsto: $0,9\text{ (CH}_3) + 0,2\text{ (beta OH)} = 1,1\text{ ppm}$.

La molecola è così determinata, si tratta di **3-metil-2-butano**lo.

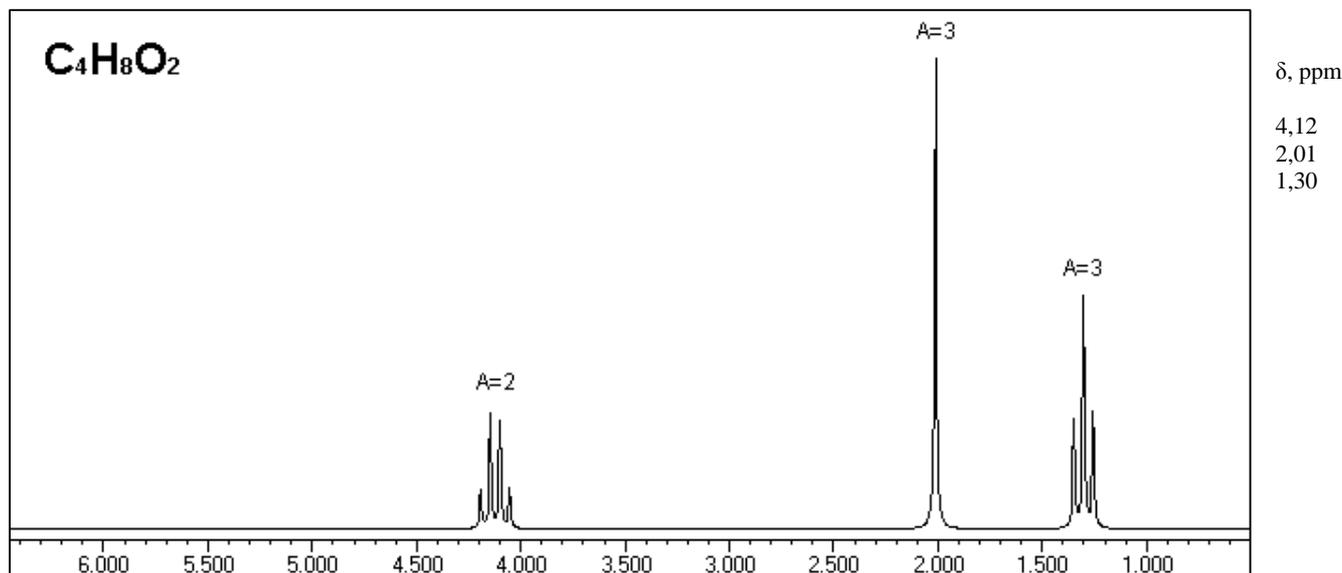


Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 5 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 10 idrogeni ($2n+2 = 4+4+2$). Dato che ne ha 8, mancano 2 idrogeni, **una coppia**, quindi la molecola ha **una insaturazione**.

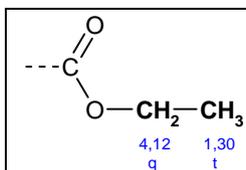
Dall'analisi dello spettro IR sappiamo che possiede un **carbonile** quindi è questa l'insaturazione.

Il suo spettro NMR è il seguente:



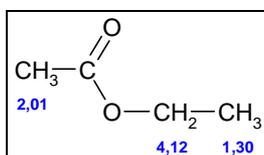
Cominciamo l'analisi dal lato sinistro dello spettro, dove troviamo il quartetto di area 2 a **4,12 ppm** che si trova nella zona degli idrogeni di carboni legati ad atomi elettronegativi. Risuona a frequenze alte tipiche di un CH_2 legato all'ossigeno di un estere che, infatti, dovrebbe assorbire (tabella B) a: $1,3 (\text{CH}_2) + 3,0 (\text{O-estere}) = 4,3 \text{ ppm}$. Questo CH_2 , essendo quadrupletto, ha 3 idrogeni vicini, quindi è accoppiato con il CH_3 tripletto a **1,30 ppm**. Insieme costituiscono un **gruppo etilico** legato all'ossigeno dell'estere (q, $A=2 + t$, $A=3$).

La previsione per questo CH_3 è: $0,9 (\text{CH}_3) + 0,2 (\text{beta O}) = 1,1 \text{ ppm}$.



Resta da interpretare il singoletto di area 3 a **2,01 ppm** che è dovuto ad un CH_3 senza idrogeni vicini, legato al carbonile, per il quale la previsione è: $0,9 (\text{CH}_3) + 1,0 (\text{C=O}) = 1,9 \text{ ppm}$.

La molecola è così determinata: si tratta di **acetato di etile**.

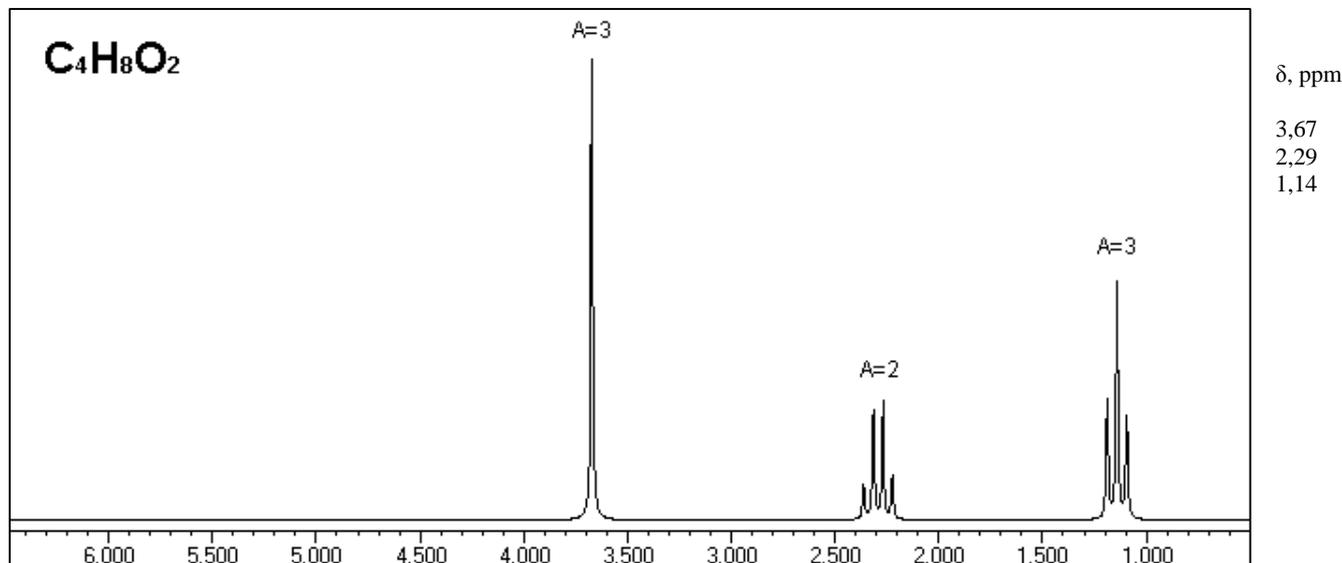


Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 6 – soluzione

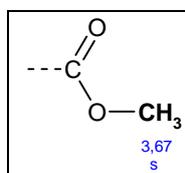
Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 10 idrogeni ($2n+2 = 4+4+2$). Dato che ne ha 8, mancano 2 idrogeni, **una coppia**, quindi la molecola ha **una insaturazione**.

Dall'analisi dello spettro IR sappiamo che possiede un **carbonile** quindi è questa l'insaturazione

Il suo spettro NMR è il seguente:



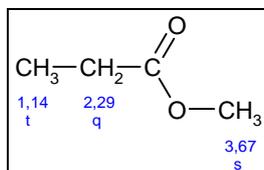
Cominciamo l'analisi dal lato sinistro dello spettro, quindi dal singoletto di area 3 a **3,67 ppm** che si trova nella zona degli idrogeni su carboni legati ad atomi elettronegativi. Risuona a frequenze alte tipiche di un CH_3 legato all'ossigeno di un estere, in accordo con il valore previsto (tabella B): $0,9 (\text{CH}_3) + 3,0 (\text{O-estere}) = 3,9 \text{ ppm}$.



Il segnale successivo nello spettro è il quartetto di area 2 a **2,29 ppm**, si tratta di un CH_2 legato al carbonile, che infatti dovrebbe assorbire a: $1,3 (\text{CH}_2) + 1,0 (\text{CO}) = 2,3 \text{ ppm}$.

Questo CH_2 è accoppiato al CH_3 del tripletto di area 3 a **1,14 ppm** col quale costituisce un gruppo etilico legato al carbonile (q, $A=2 + t$, $A=3$).

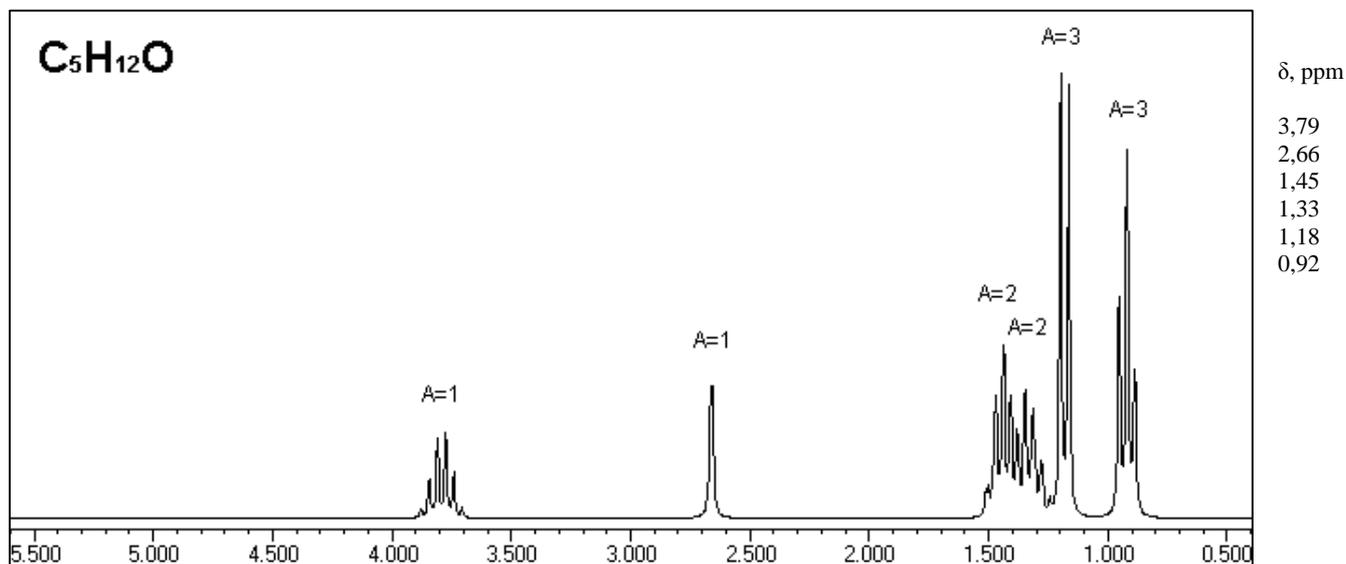
La molecola è così determinata, si tratta di **propanoato di metile**.



Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 7 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ osserviamo che, se la molecola fosse saturata e priva di anelli, dovrebbe avere 12 idrogeni ($2n+2 = 5+5+2$). La molecola è quindi **priva di insaturazioni**.

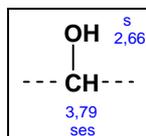
Il suo spettro IR mostra un picco un po' allargato a 3300 cm^{-1} dovuto allo stretching del legame OH alcolico, quindi la molecola è un **alcol**. Il suo spettro NMR è il seguente:



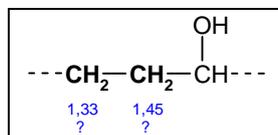
Esaminiamo lo spettro cominciando da sinistra, dal sestetto di area 1 a **3,79 ppm** che si trova nella zona degli idrogeni di carboni legati ad atomi elettronegativi. Si tratta del CH che regge l'OH alcolico per il quale prevediamo un assorbimento (tabella B) di: $1,7 (\text{CH}) + 2,0 (\text{OH}) = 3,7\text{ ppm}$.

Dato che l'OH è legato ad un CH, la molecola è un **alcol secondario**.

Il segnale dell'OH alcolico è il singoletto di area 1 a **2,66 ppm** che non è accoppiato col CH perchè l'idrogeno alcolico, durante il tempo della misura dello spettro NMR, viene scambiato più volte tra le molecole di alcol e quindi il suo spin non resta costante in una molecola e il suo contributo al campo magnetico sentito dagli idrogeni vicini si annulla.



I due segnali successivi sono parzialmente sovrapposti e la loro molteplicità non è facilmente leggibile. Sono comunque dei multipletti di area 2 a **1,45 e 1,33 ppm**. Sono due gruppi CH_2 consecutivi nella catena idrocarburica dell'alcol in accordo con il valore previsto. Per il primo CH_2 si prevedono: $1,3 (\text{CH}_2) + 0,2 (\text{beta O}) = 1,5\text{ ppm}$
Per il secondo CH_2 si prevedono: $1,3\text{ ppm}$ senza correzioni.



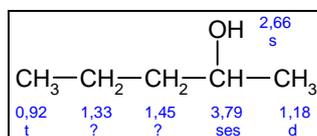
Il prossimo segnale nello spettro è il doppietto di area 3 a **1,18 ppm**, si tratta del CH_3 che è legato al CH che regge l'OH alcolico, avendo un idrogeno vicino, infatti, è un doppietto.

L'assorbimento previsto è: $0,9 (\text{CH}_3) + 0,2 (\text{beta O}) = 1,1\text{ ppm}$.

L'ultimo segnale nello spettro è il tripletto di area 3 a **0,92 ppm**, si tratta del CH_3 che chiude la catena a sinistra.

È un tripletto, infatti ha due idrogeni vicini. Il suo assorbimento è vicino a quello base $0,9\text{ ppm}$.

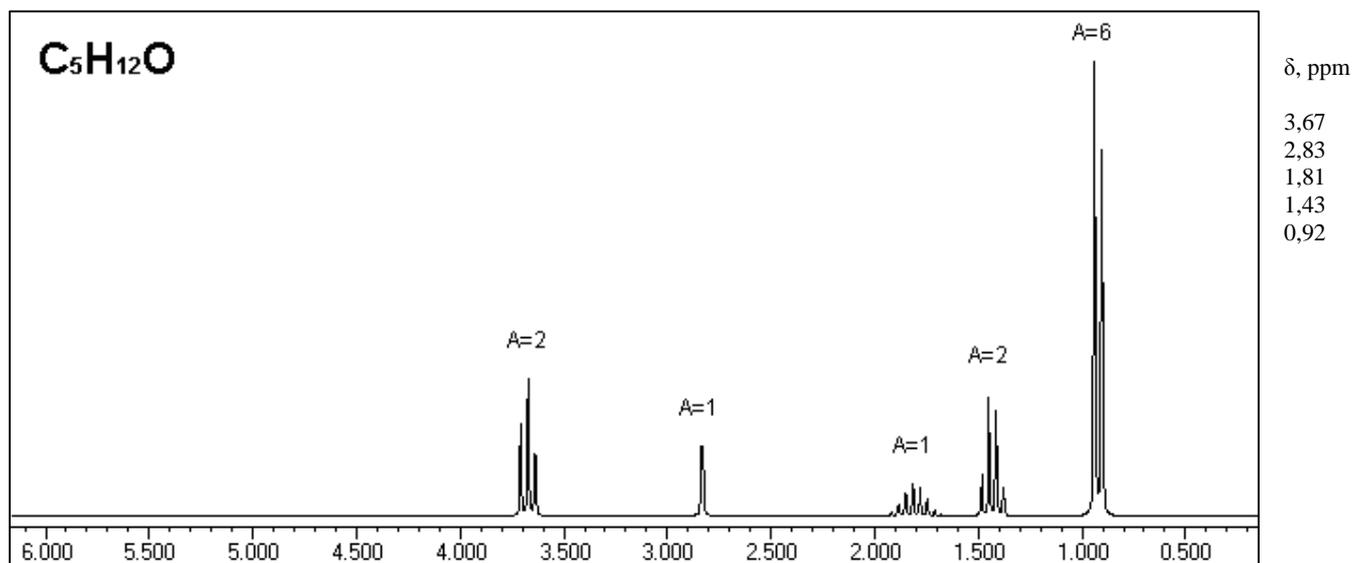
La molecola è così determinata, si tratta di **pentan-2-olo**



Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 8 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ osserviamo che, se la molecola fosse saturata e priva di anelli, dovrebbe avere 12 idrogeni ($2n+2 = 5+5+2$). La molecola è quindi **priva di insaturazioni**.

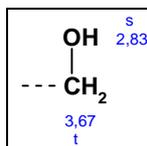
Il suo spettro IR mostra un picco un po' allargato a 3300 cm^{-1} dovuto allo stretching del legame OH alcolico, quindi la molecola è un **alcol**. Il suo spettro NMR è il seguente:



Cominciamo l'analisi dal lato sinistro dello spettro, quindi dal tripletto di area 2 a **3,67 ppm** che si trova nella zona degli idrogeni di carboni legati ad atomi elettronegativi. Si tratta del CH_2 che regge l'OH alcolico che infatti dovrebbe assorbire (tabella B) a: $1,3 (\text{CH}) + 2,0 (\text{OH}) = 3,3\text{ ppm}$.

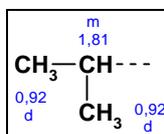
Dato che l'OH è legato a un CH_2 , si tratta di un **alcol primario**.

Il segnale successivo nello spettro è il singoletto di area 1 a **2,83 ppm** che è dovuto all'OH alcolico e non è accoppiato col CH_2 perchè l'idrogeno alcolico, durante il tempo della misura dello spettro NMR, viene scambiato più volte tra le molecole di alcol e quindi, in una molecola, il suo spin non resta costante e il suo contributo al campo magnetico sentito dagli idrogeni vicini si annulla. La struttura determinata finora è la seguente:



Il segnale seguente nello spettro è il multipletto di area 1 a **1,81 ppm** che è dovuto ad un CH legato ai due CH_3 del doppietto di area 6 a **0,92 ppm** (infatti questi, essendo doppietto, sono vicini al CH).

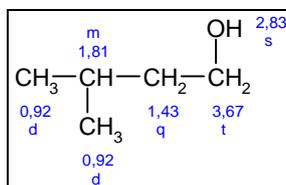
Questo rappresenta un gruppo isopropilico con cui si chiude la molecola sul lato sinistro.



Il segnale successivo nello spettro, l'ultimo da interpretare, è il quartetto di area 2 a **1,43 ppm**, è dovuto ad un gruppo CH_2 che si trova in mezzo ai due gruppi individuati fin qui, la sua molteplicità è 4 e ci dice che è vicino a 3 idrogeni, infatti abbiamo a destra il CH_2 che regge l'OH e a sinistra il CH che assorbe a 1,81 ppm.

Il suo assorbimento è in linea con le nostre previsioni: $1,3 (\text{CH}_2) + 0,2 (\text{beta O}) = 1,5\text{ ppm}$.

La molecola è così determinata, si tratta di **3-metil-1-butanol**:

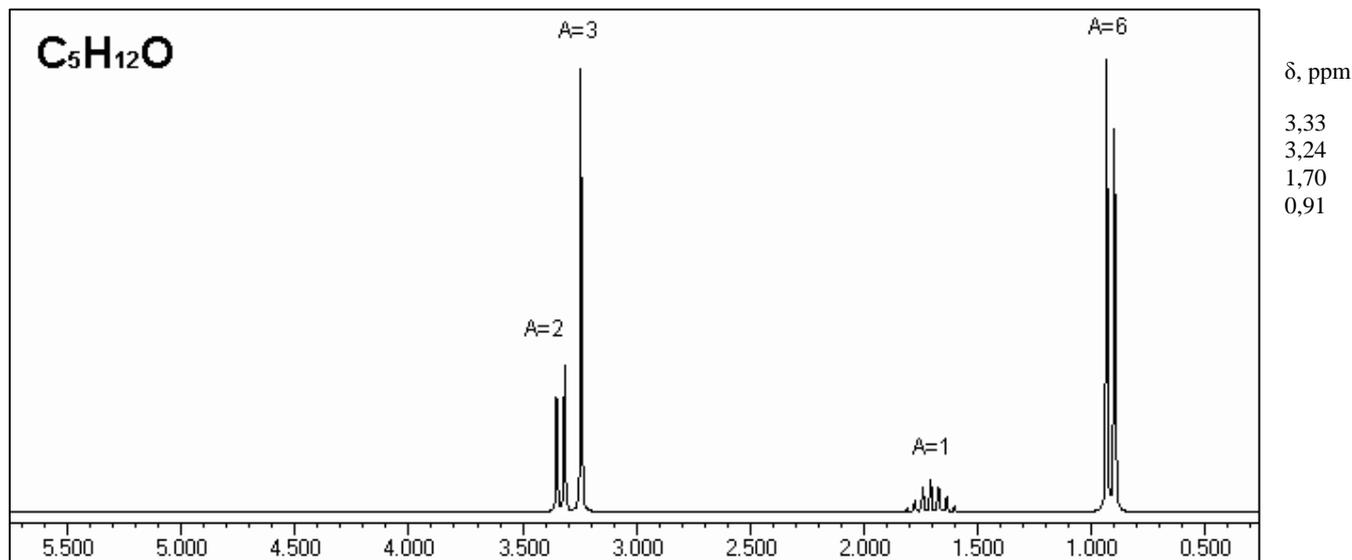


Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 9 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ osserviamo che, se la molecola fosse saturata e priva di anelli, dovrebbe avere 12 idrogeni ($2n+2 = 5+5+2$). La molecola è quindi **priva di insaturazioni**.

Dato che il suo spettro IR non mostra il tipico segnale a 3300 cm^{-1} dello stretching del legame OH, deduciamo che la molecola non è un alcol, quindi è un **etere**.

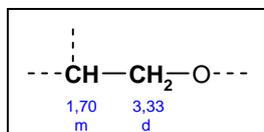
Il suo spettro NMR è il seguente:



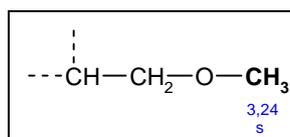
Cominciamo l'analisi dal lato sinistro dello spettro.

Il primo segnale che troviamo è il doppietto di area 2 a **3,33 ppm** che è dovuto ad un **CH_2 legato all'ossigeno** dell'etere in accordo con la nostra stima (tabella B): $1,3 (\text{CH}_2) + 2,0 (\text{O}) = 3,3\text{ ppm}$.

Questo segnale, essendo doppietto, è accoppiato col CH multipletto di area 1 a **1,70 ppm**.

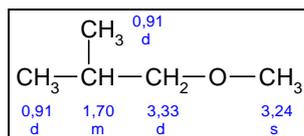


Il segnale successivo dello spettro è il singoletto di area 2 a **3,24 ppm** che è dovuto ad un **CH_3 legato all'ossigeno** sul lato destro della molecola, il suo assorbimento è leggermente superiore a quello previsto: $0,9 (\text{CH}_3) + 2,0 (\text{O}) = 2,9\text{ ppm}$.



L'ultimo segnale da interpretare nello spettro è il doppietto di area 6 a **0,91 ppm** che è attribuibile ai due **CH_3** che, essendo doppietto, sono legati al CH multipletto a 1,70 ppm.

La molecola è così determinata, si tratta di **2-metil-1-metossipropano**.

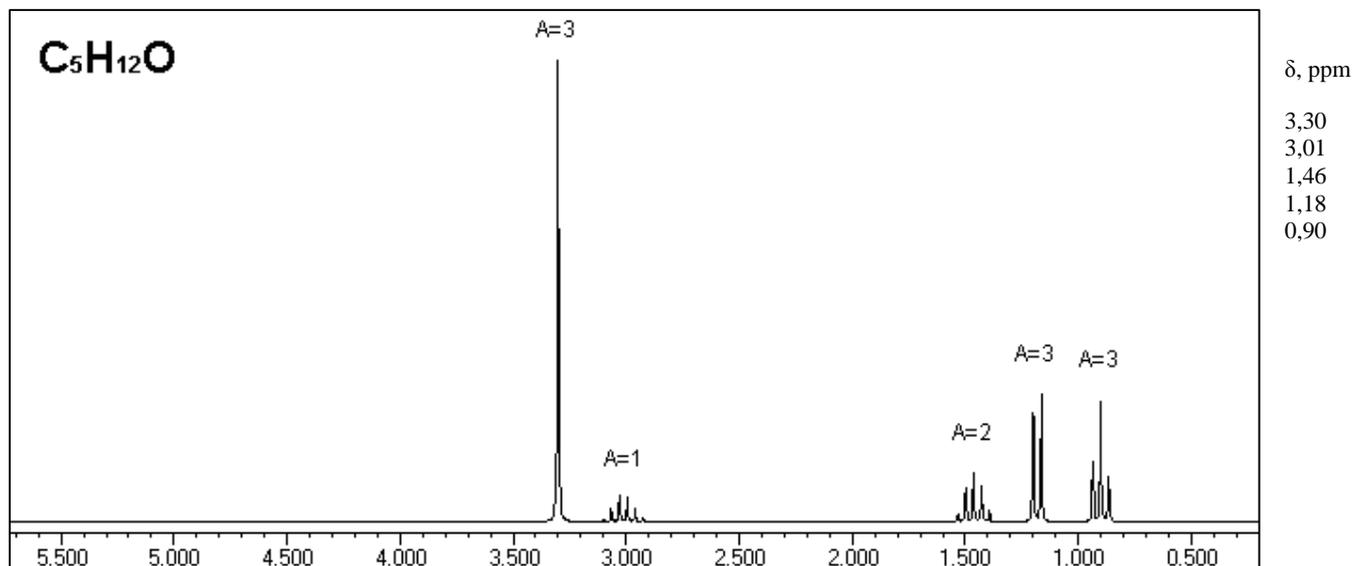


Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 10 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 12 idrogeni ($2n+2 = 5+5+2$). La molecola è quindi **priva di insaturazioni**.

Dato che il suo spettro IR non mostra il tipico segnale a 3300 cm^{-1} dello stretching del legame OH, deduciamo che la molecola non è un alcol, quindi è un **etere**.

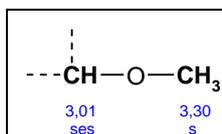
Il suo spettro NMR è il seguente:



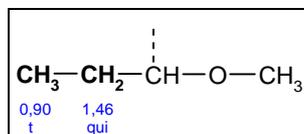
Cominciando ad analizzare lo spettro da sinistra, il primo segnale è il singoletto di area 3 a **3,30 ppm** che è dovuto ad un **CH_3 legato all'ossigeno** dell'etere, anche se assorbe ad un valore leggermente superiore alla nostra stima secondo la tabella B: $0,9 (\text{CH}_3) + 2,0 (\text{O}) = 2,9\text{ ppm}$.

Il segnale seguente, il sestetto di area 1 a **3,01 ppm**, è dovuto ad un **CH legato all'ossigeno**, che assorbe ad una frequenza leggermente minore di quella prevista: $1,7 (\text{CH}) + 2,0 (\text{O}) = 3,7\text{ ppm}$, infatti è legato anche a due carboni che compensano in parte l'effetto elettronattrattore dell'ossigeno.

La struttura individuata finora è quindi:



Il segnale seguente nello spettro è il **CH_2 quintetto** a **1,46 ppm** che, essendo un quintetto, è vicino a 4 idrogeni, quindi è legato al CH appena trattato a 3,01 ppm e al CH_3 tripletto a **0,90 ppm** (che a sua volta è tripletto, quindi è legato a questo CH_2).

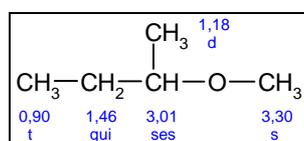


L'ultimo segnale da interpretare è il **CH_3 doppietto** a **1,18 ppm** che, essendo doppietto, è vicino ad un idrogeno, quello del CH a 3,01 ppm, questo era l'ultimo punto della molecola che aspettava un sostituto.

Il suo assorbimento a 1,18 ppm è in linea con la nostra previsione:

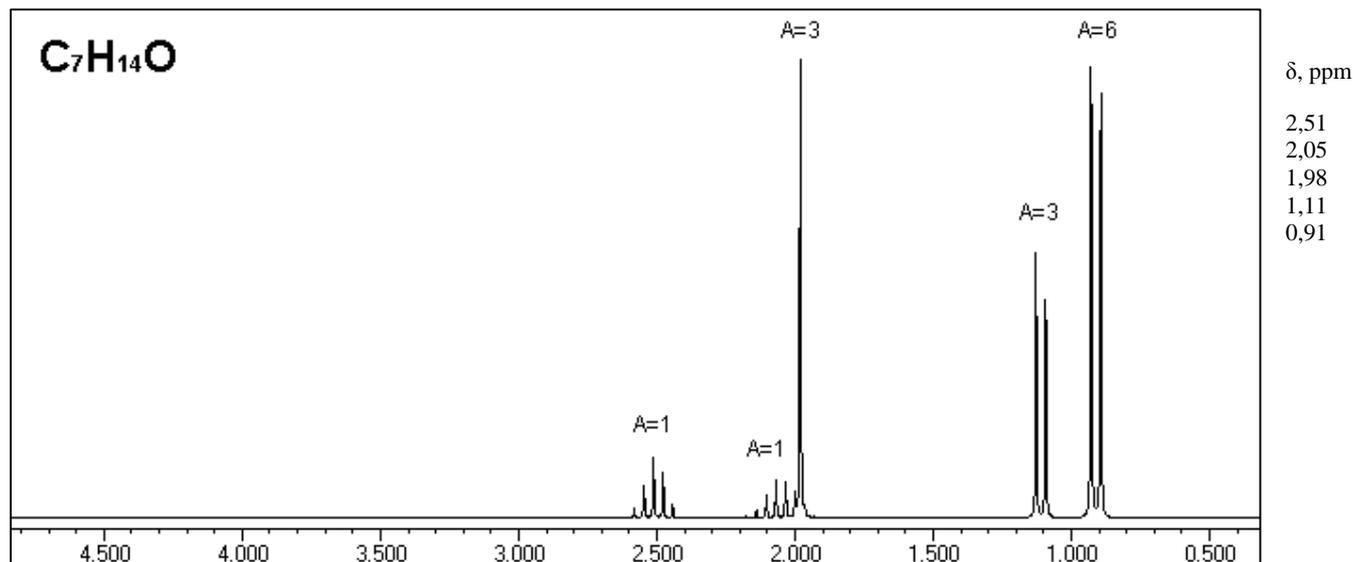
$0,9 (\text{CH}_3) + 0,2 (\text{beta O}) = 1,1\text{ ppm}$.

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



Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 11 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 16 idrogeni ($2n+2 = 7+7+2$). Dato che ne ha 14, mancano 2 idrogeni, una coppia, quindi la molecola ha **una insaturazione**. Lo spettro IR mostra un picco intenso a circa 1700 cm^{-1} che indica la presenza di un **carbonile**. L'insaturazione è quindi dovuta al carbonile e, dato che manca il segnale delle aldeidi a 9 ppm, la molecola è un **chetone**. Il suo spettro NMR è il seguente:

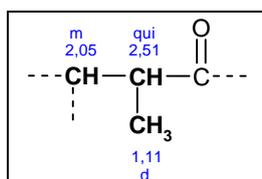


Cominciamo l'analisi dal lato sinistro dello spettro. Il primo segnale è il quintetto di area 1 a **2,51 ppm** che è dovuto ad un **CH legato al carbonile** per il quale, infatti, stimiamo, usando la tabella B: $1,7 (\text{CH}) + 1,0 (\text{C}=\text{O}) = 2,7\text{ ppm}$. Questo CH, essendo un quintetto, è vicino a 4 idrogeni, un CH e un CH_3 , quindi è vicino al **CH multipletto a 2,05 ppm** e al **CH_3 doppietto a 1,11 ppm**. Questo, essendo doppietto, è vicino ad un idrogeno, quello del CH in esame a 2,51 ppm.

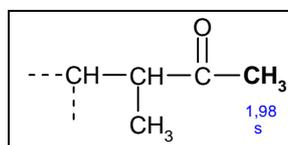
L'assorbimento di questi segnali è in accordo con la nostra stima:

$$1,7 (\text{CH}) + 0,2 (\text{beta C}=\text{O}) = 1,9\text{ ppm (per il CH a 2,05 ppm)}$$

$$0,9 (\text{CH}_3) + 0,2 (\text{beta C}=\text{O}) = 1,1\text{ ppm (per il CH}_3 \text{ a 1,11 ppm)}$$

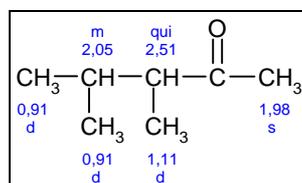


Il segnale seguente nello spettro è il singoletto di area 3 a **1,98 ppm**, si tratta di un **CH_3 legato al carbonile**, il suo assorbimento è in accordo con la nostra previsione: $0,9 (\text{CH}_3) + 1,0 (\text{C}=\text{O}) = 1,9\text{ ppm}$.



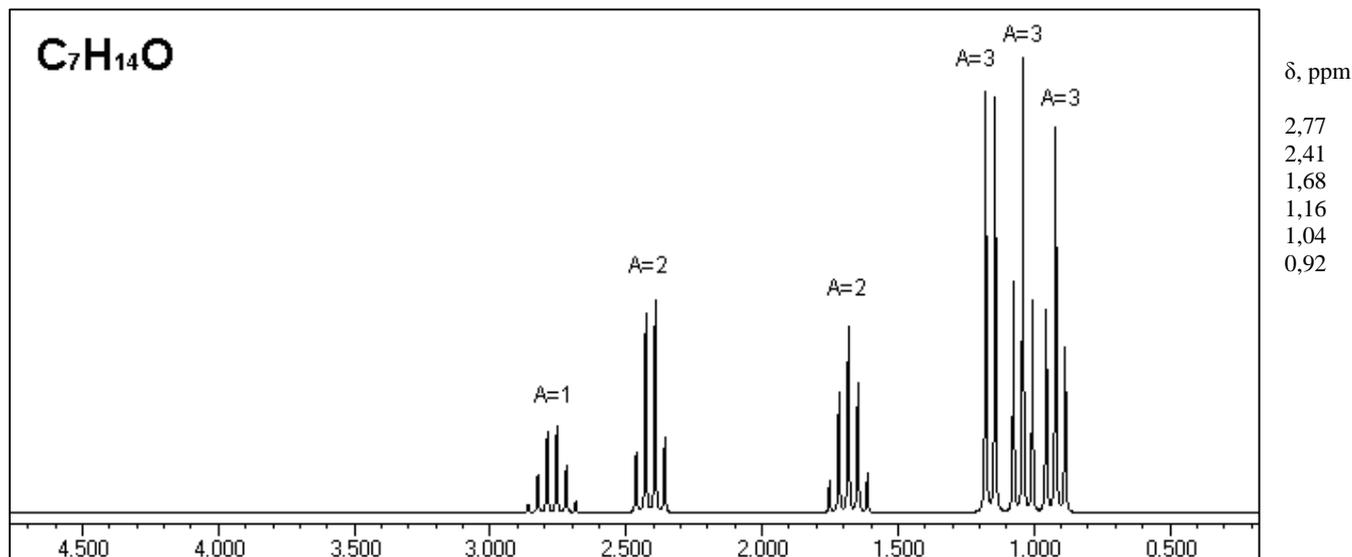
L'ultimo segnale da interpretare nello spettro è il doppietto di area 6 a **0,91 ppm**. E' attribuibile ai due CH_3 legati al CH multipletto a 2,05 ppm, proprio i due punti della molecola che aspettavano atomi da legare. Il fatto che il segnale sia un doppietto conferma il legame con il CH che possiede un solo idrogeno.

La molecola è così determinata, si tratta di **3,4-dimetilpentan-2-one**.



Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 12 – soluzione

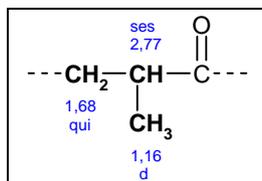
Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 16 idrogeni ($2n+2 = 7+7+2$). Dato che ne ha 14, mancano 2 idrogeni, una coppia, quindi la molecola ha **una insaturazione**. Lo spettro IR mostra un picco intenso a circa 1700 cm^{-1} che indica la presenza di un **carbonile**. L'insaturazione è quindi dovuta al carbonile e, dato che manca il segnale delle aldeidi a 9 ppm, la molecola è un **chetone**. Il suo spettro NMR è il seguente:



Cominciamo l'analisi dal lato sinistro dello spettro. Il primo segnale è il sestetto di area 1 a **2,77 ppm** che è dovuto ad un **CH legato al carbonile** per il quale, infatti, stimiamo (tabella B): $1,7 (\text{CH}) + 1,0 (\text{C}=\text{O}) = 2,7\text{ ppm}$. Dato che è un sestetto, è vicino a 5 idrogeni, un CH_2 e un CH_3 , quindi è vicino al **CH_2 quintetto a 1,68 ppm** e al **CH_3 doppietto a 1,16 ppm**. Questo, essendo doppietto, è vicino ad un idrogeno, quello del CH in esame a 2,77 ppm. L'assorbimento di questi segnali è in accordo con la nostra previsione:

(CH_2 a 1,68 ppm): $1,3 (\text{CH}_2) + 0,2 (\text{beta C}=\text{O}) = 1,5\text{ ppm}$

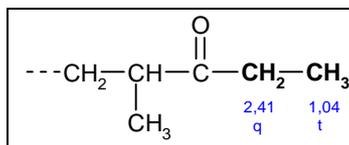
(CH_3 a 1,16 ppm): $0,9 (\text{CH}_3) + 0,2 (\text{beta C}=\text{O}) = 1,1\text{ ppm}$



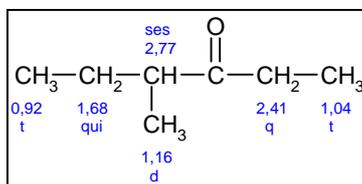
Il segnale seguente nello spettro è il quadrupletto di area 2 a **2,41 ppm** che è dovuto ad un CH_2 legato al carbonile. Il suo assorbimento è in accordo con la nostra previsione: $1,3 (\text{CH}_2) + 1,0 (\text{C}=\text{O}) = 2,3\text{ ppm}$.

Questo CH_2 è legato anche con uno dei due CH_3 tripletti sul lato destro dello spettro con il quale forma un gruppo etile (q, $A=2 + t$, $A=3$) quello a **1,04 ppm** per il quale stimiamo:

$0,9 (\text{CH}_3) + 0,2 (\text{beta C}=\text{O}) = 1,1\text{ ppm}$.



L'ultimo segnale da interpretare è il tripletto di area 3 a **0,92 ppm** che è attribuibile al CH_3 che chiude la molecola a sinistra. Dato che è un tripletto, ha 2 idrogeni vicini, infatti è legato al CH_2 quintetto a **1,68 ppm** visto prima. La molecola è così determinata, si tratta di **4-metilesan-3-one**.

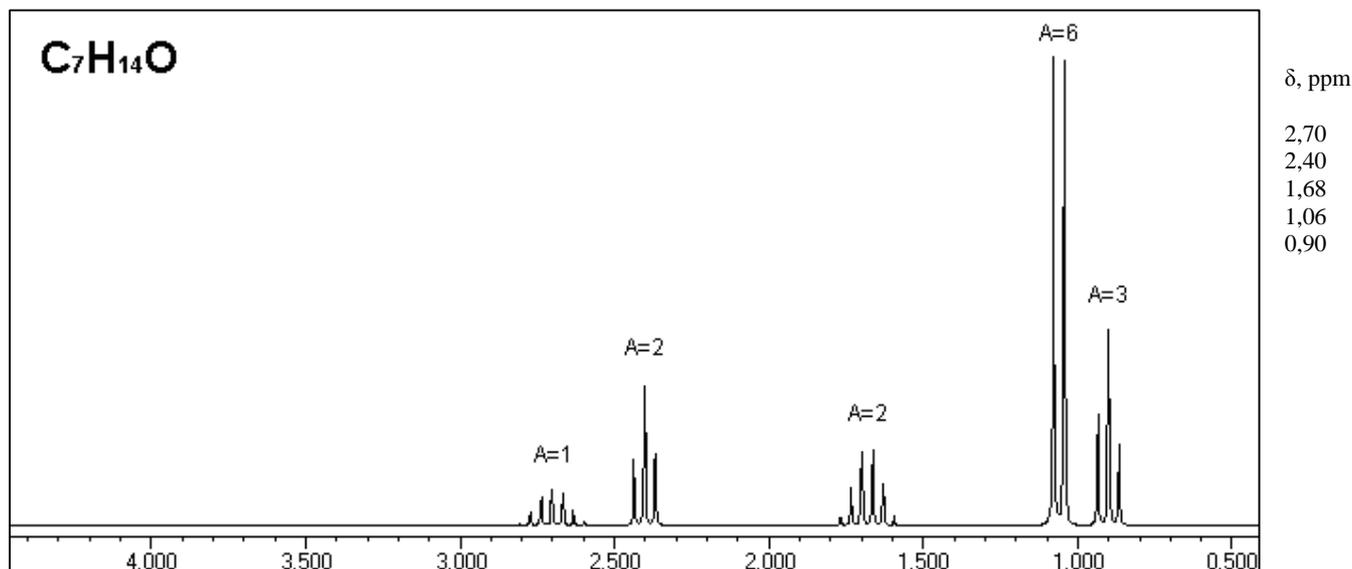


Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 13 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 16 idrogeni ($2n+2 = 7+7+2$). Dato che ne ha 14, mancano 2 idrogeni, una coppia, quindi la molecola ha **una insaturazione**.

Lo spettro IR mostra un picco intenso a circa 1700 cm^{-1} che indica la presenza di un **carbonile**.

L'insaturazione è quindi dovuta al carbonile e, dato che manca il segnale delle aldeidi a 9 ppm, la molecola è un **chetone**. Il suo spettro NMR è il seguente:



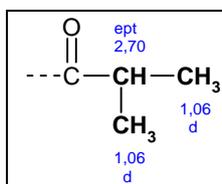
Cominciamo l'analisi dal lato sinistro dello spettro. Il primo segnale è l'eptetto di area 1 a **2,70 ppm**, è dovuto ad un **CH legato al carbonile** per il quale, infatti, stimiamo, usando la tabella B: $1,7 (\text{CH}) + 1,0 (\text{C}=\text{O}) = 2,7\text{ ppm}$.

Dato che è un eptetto, è vicino a 6 idrogeni, due CH_3 , quindi è vicino ai due CH_3 doppietto a **1,06 ppm**.

Questi, essendo doppietto, sono vicini ad un idrogeno, quello del CH in esame a 2,70 ppm.

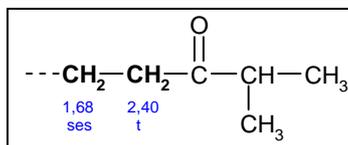
L'assorbimento di questo segnale è in accordo con la nostra previsione:

$0,9 (\text{CH}_3) + 0,2 (\text{beta C}=\text{O}) = 1,1\text{ ppm}$



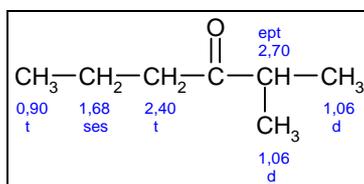
Il segnale successivo nello spettro è il tripletto di area 2 a **2,40 ppm** che è dovuto ad un **CH₂ legato al carbonile**, infatti il suo assorbimento è in accordo con la nostra previsione: $1,3 (\text{CH}_2) + 1,0 (\text{C}=\text{O}) = 2,3\text{ ppm}$.

Questo CH_2 , essendo tripletto, è vicino a 2 idrogeni, quindi è legato anche con il CH_2 sestetto a **1,68 ppm** per il quale stimiamo: $1,3 (\text{CH}_3) + 0,2 (\text{beta C}=\text{O}) = 1,5\text{ ppm}$.



L'ultimo segnale nello spettro è il tripletto di area 3 a **0,90 ppm** che è dovuto al **CH₃** che chiude la molecola a sinistra. Dato che è un tripletto, ha 2 idrogeni vicini, infatti è legato al CH_2 sestetto a 1,68 ppm.

La molecola è così determinata, si tratta di **2-metilesan-3-one**.

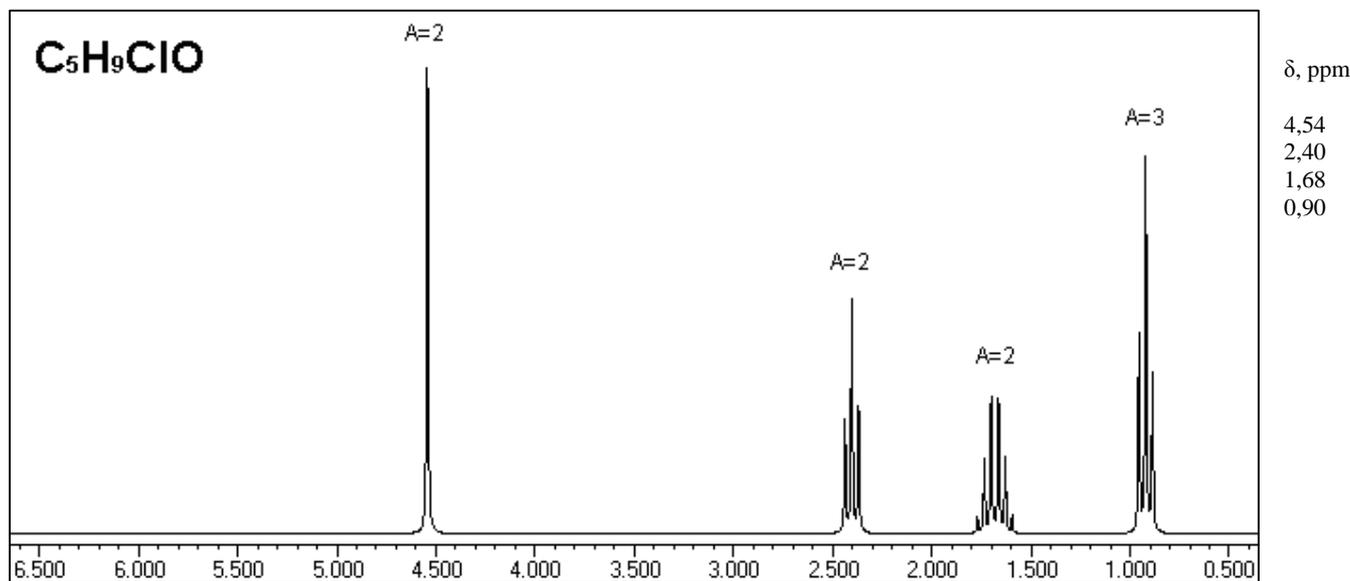


Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 16 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_5\text{H}_9\text{ClO}$ osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 12 idrogeni ($2n+2 = 5+5+2$). Dato che ne ha 10 (considerando il cloro come un idrogeno), mancano 2 idrogeni, **una coppia**, quindi la molecola ha **una insaturazione**.

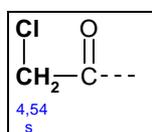
Lo spettro IR mostra un picco intenso a circa 1700 cm^{-1} che indica la presenza di un **carbonile**.

L'insaturazione è quindi dovuta al carbonile e, dato che manca il segnale delle aldeidi a 9 ppm, deduciamo che la molecola è un **chetone o un cloruro acilico**. Il suo spettro NMR è il seguente:



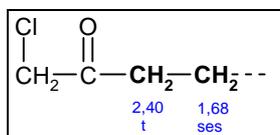
Cominciamo l'analisi dal lato sinistro dello spettro. Il primo segnale è il singoletto di area 2 a **4,54 ppm**. Dato che assorbe a frequenze insolitamente alte, è dovuto ad un **CH_2 legato sia al carbonile che al cloro**, come si deduce dai dati in tabella B: $1,3 (\text{CH}_2) + 1,0 (\text{C=O}) + 2,0 (\text{Cl}) = 4,3\text{ ppm}$.

Dato che è un singoletto, non ha altri idrogeni vicini. La molecola, quindi, è un **alfa cloro chetone**.



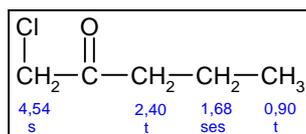
Il segnale successivo nello spettro è il tripletto di area 2 a **2,40 ppm** che è dovuto ad un CH_2 legato al carbonile, infatti il suo assorbimento è in accordo con la previsione: $1,3 (\text{CH}_2) + 1,0 (\text{C=O}) + 0,2 \text{ beta Cl} = 2,1\text{ ppm}$.

Dato che è un tripletto, è vicino a 2 idrogeni, quindi è legato al CH_2 sestetto a **1,68 ppm**. Anche l'assorbimento di questo gruppo è in accordo con il valore atteso: $1,3 (\text{CH}_2) + 0,2 (\text{beta C=O}) = 1,5\text{ ppm}$.



L'ultimo segnale da interpretare è il tripletto di area 3 a 0,90 ppm che è attribuibile al CH_3 che chiude la molecola a destra. Dato che è un tripletto, ha 2 idrogeni vicini, infatti è legato al CH_2 quintetto a 1,68 ppm.

La molecola è così determinata, si tratta di **1-cloropentan-2-one**.



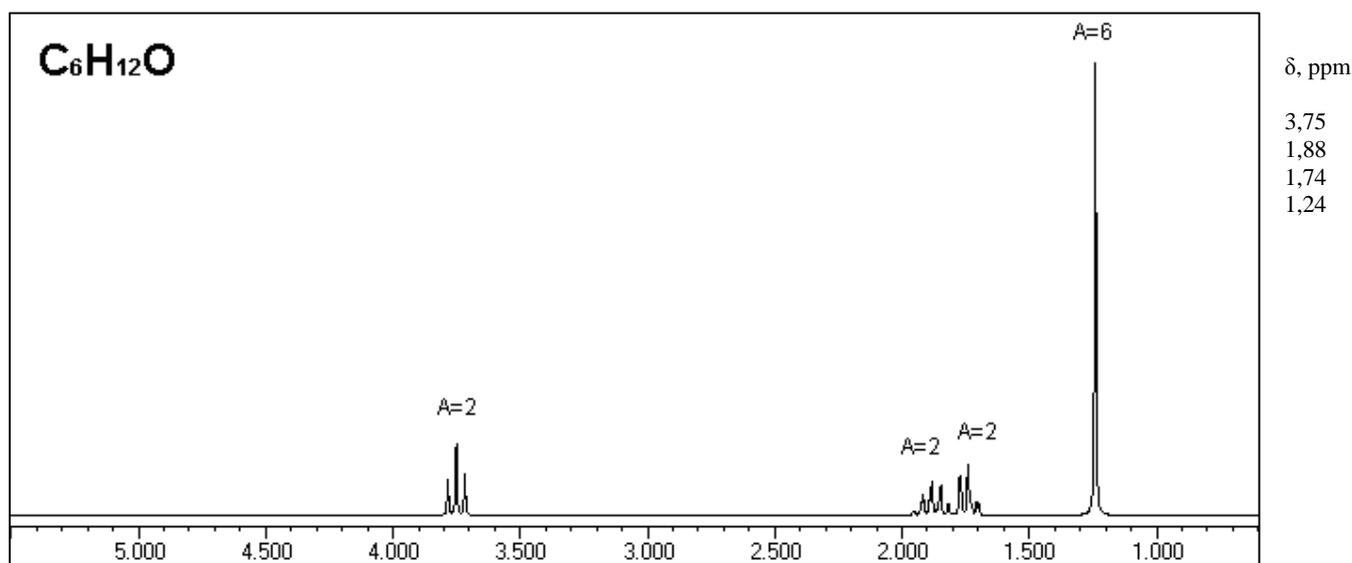
Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 17 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 14 idrogeni ($2n+2 = 6+6+2$). Dato che ne ha 12, mancano 2 idrogeni, **una coppia**, quindi la molecola ha **una insaturazione** e possiede un doppio legame oppure un anello.

Dal suo spettro IR deduciamo che non possiede un carbonile.

Dall'analisi dello spettro NMR deduciamo che non è un alcol (manca il segnale dell'H alcolico) e quindi deve essere un **etere**, deduciamo inoltre che non possiede doppi legami (mancano i segnali di H vinilici) e quindi deve avere **struttura ciclica**. I sei idrogeni equivalenti a 1,24 ppm indicano due CH_3 equivalenti esclusi dall'anello, quindi questo deve essere composto da 4 carboni e un ossigeno.

Da tutto questo deduciamo che la molecola è un **tetraidrofurano**. Il suo spettro NMR è il seguente:

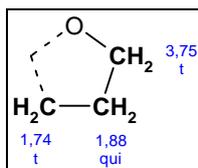


Cominciamo ad analizzare lo spettro da sinistra. Il primo segnale che troviamo è il tripletto di area 2 a **3,75 ppm** che è dovuto ad un **CH_2 legato all'ossigeno**, come si deduce dai dati in tabella B: $1,3 (\text{CH}_2) + 2,0 (\text{O}) = 3,3 \text{ ppm}$.

Il fatto che sia tripletto ci dice che è vicino a due idrogeni, quindi è vicino al **CH_2 quintetto a 1,88 ppm**.

Questo a sua volta è accoppiato anche con l'ultimo **CH_2 tripletto a 1,74 ppm**.

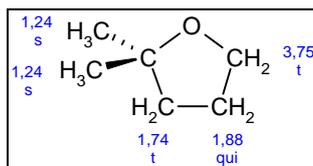
Questi due CH_2 hanno assorbimenti molto vicini, infatti sono entrambi in posizione beta rispetto all'ossigeno, in accordo con la nostra stima basata sui dati in tabella B: $1,3 (\text{CH}_2) + 0,2 (\text{beta O}) = 1,5 \text{ ppm}$



L'ultimo segnale da interpretare è il singoletto di area 6 a **1,24 ppm**. E' dovuto a due CH_3 identici legati nell'ultima posizione disponibile in anello. Il loro assorbimento è in accordo con la nostra previsione:

$0,9 (\text{CH}_3) + 0,2 (\text{beta O}) = 1,1 \text{ ppm}$. Il fatto che i due CH_3 diano un segnale di singoletto ci dice che non hanno idrogeni vicini come appunto si verifica se entrambi sono legati allo stesso carbonio.

La molecola è così determinata: si tratta di **2,2-dimetiltetraidrofurano**:



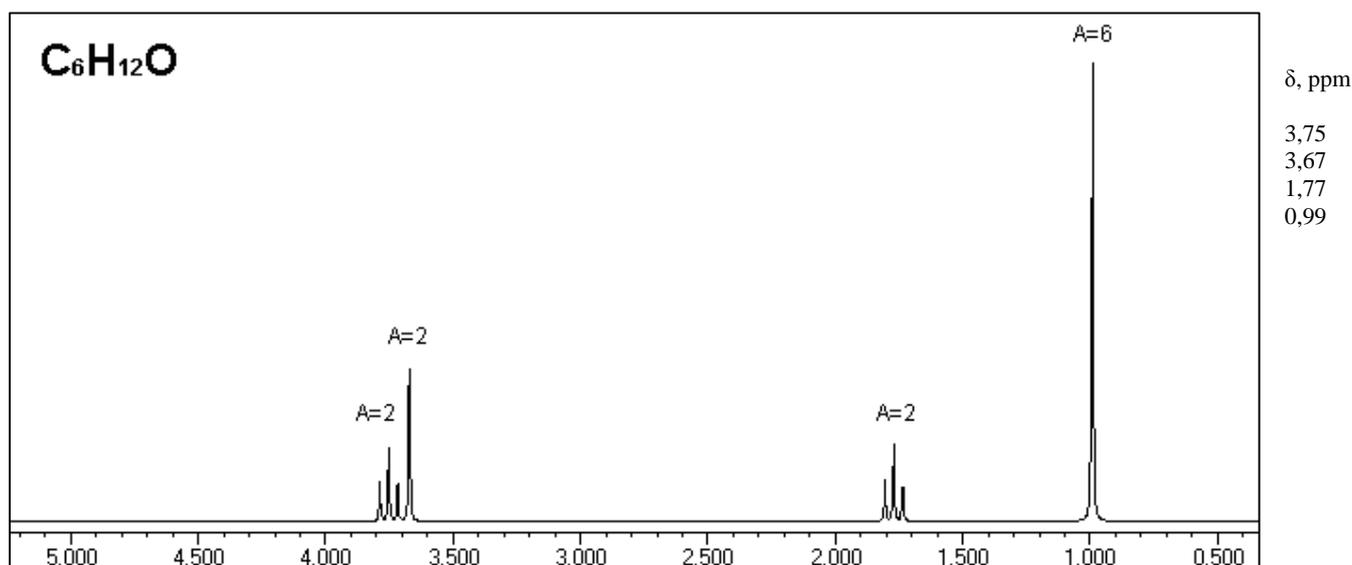
Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 18 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 14 idrogeni ($2n+2 = 6+6+2$). Dato che ne ha 12, mancano 2 idrogeni, **una coppia**, quindi la molecola ha **una insaturazione** e possiede un doppio legame oppure un anello.

Dal suo spettro IR deduciamo che non possiede un carbonile.

Dall'analisi dello spettro NMR deduciamo che non è un alcol (manca il segnale dell'H alcolico) e quindi deve essere un **etere**, deduciamo inoltre che non possiede doppi legami (mancano i segnali di H vinilici) e quindi deve avere **struttura ciclica**. I sei idrogeni equivalenti a 1,24 ppm indicano due CH_3 equivalenti esclusi dall'anello, quindi questo deve essere composto da 4 carboni e un ossigeno.

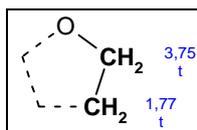
Da tutto questo deduciamo che la molecola è un **tetraidrofurano**. Il suo spettro NMR è il seguente:



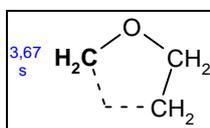
Cominciamo l'analisi dal lato sinistro dello spettro. Il primo segnale è il tripletto di area 2 a **3,75 ppm** che è dovuto ad un **CH_2 legato all'ossigeno**, come si deduce dai dati in tabella B: $1,3 (\text{CH}_2) + 2,0 (\text{O}) = 3,3 \text{ ppm}$.

Il fatto che sia tripletto ci dice che è vicino a due idrogeni, quindi è vicino al CH_2 tripletto a **1,77 ppm**.

Questo, essendo un tripletto, è vicino a due idrogeni, quindi al CH_2 appena considerato a 3,75 ppm, e quindi non ha altri idrogeni vicini lungo l'anello. Questo CH_2 ha un assorbimento in accordo con la nostra stima basata sui dati in tabella B: $1,3 (\text{CH}_2) + 0,2 \text{ beta O} = 1,5 \text{ ppm}$.

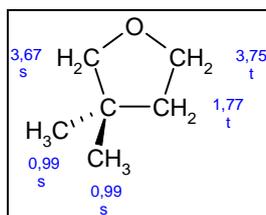


Il segnale successivo nello spettro è il singoletto di area 2 a **3,67 ppm**. E' un **CH_2 legato all'ossigeno**, come si deduce dalla nostra previsione: $1,3 (\text{CH}_2) + 2,0 (\text{O}) = 3,3 \text{ ppm}$. Dato che è un singoletto non ha idrogeni vicini.



L'ultimo segnale nello spettro è il singoletto di area 6 a 0,99 ppm. E' dovuto a due CH_3 identici legati all'anello in posizione 3. Il loro assorbimento è in accordo con quello previsto: $0,9 (\text{CH}_3) + 0,2 (\text{beta O}) = 1,1 \text{ ppm}$.

La molecola è così determinata, si tratta di **3,3-dimetiltetraidrofurano**.



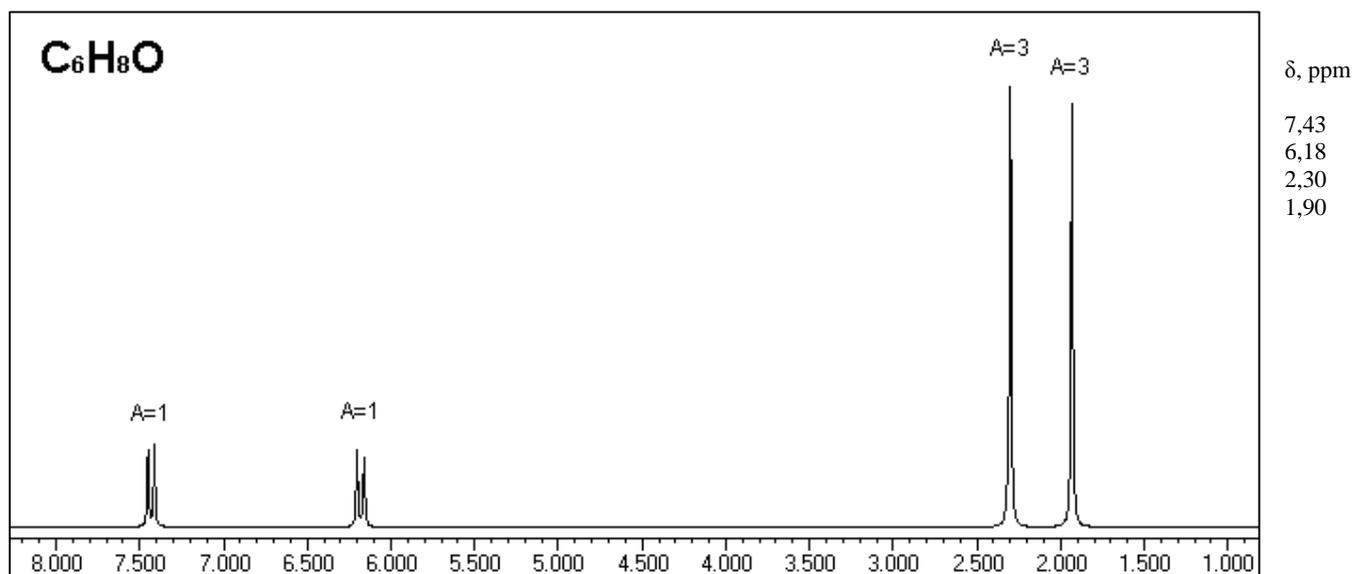
Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 19 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 14 idrogeni ($2n+2 = 6+6+2$). Dato che ne ha 8, mancano 6 idrogeni, **3 coppie**, quindi la molecola ha **3 insaturazioni** e potrebbe possedere 3 doppi legami o 2 doppi legami ed un anello.

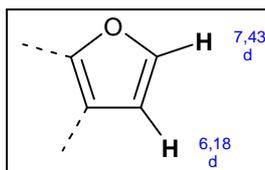
Dal suo spettro IR deduciamo che non possiede un carbonile.

Dall'analisi dello spettro NMR deduciamo che non è un alcol (manca il segnale dell'H alcolico) e quindi deve essere un **etere**. Deduciamo inoltre, dai due segnali a 7,43, e 6,18 ppm, che possiede due idrogeni aromatici e quindi deve avere un **anello aromatico** diverso dal benzene.

Dato che nella molecola vi sono due CH_3 a 2,30 e 1,90 ppm, deduciamo che l'anello aromatico deve essere formato dai rimanenti 4 carboni e dall'ossigeno. Da tutto questo emerge la struttura di un **furano sostituito**.



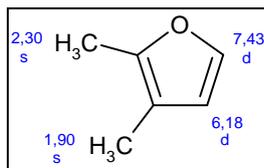
Cominciamo ad analizzare lo spettro da sinistra, il primo segnale è il doppietto di area 1 a **7,43 ppm**. Questo idrogeno assorbe a frequenze particolarmente alte, tipiche degli idrogeni aromatici. Essendo un doppietto, ha un idrogeno vicino, quello del doppietto di area 1 a 6,18 ppm, un altro idrogeno aromatico. L'idrogeno a 6,18 ppm assorbe a frequenze minori dell'altro per la maggior distanza dall'ossigeno e perchè si trova in posizione orto rispetto al sostituito CH_3 come vedremo tra poco e quindi è più ricco di elettroni e più schermato.



Il segnale successivo nello spettro è il singoletto di area 3 a **2,30 ppm** che è dovuto ad un **CH_3 legato all'anello in posizione 2**, la più vicina all'ossigeno, mentre il singoletto successivo di area 3 a **1,90 ppm** è un **CH_3 legato all'anello in posizione 3**, l'ultima possibile. Entrambi sono singoletti infatti non hanno idrogeni vicini.

La tabella B qui non ci aiuta a fare previsioni affidabili perchè il furano è meno aromatico del benzene e quindi non possiamo trasferire al furano i dati che nella tabella sono riferiti al benzene.

La molecola è così determinata, si tratta di **2,3-dimetilfurano**.



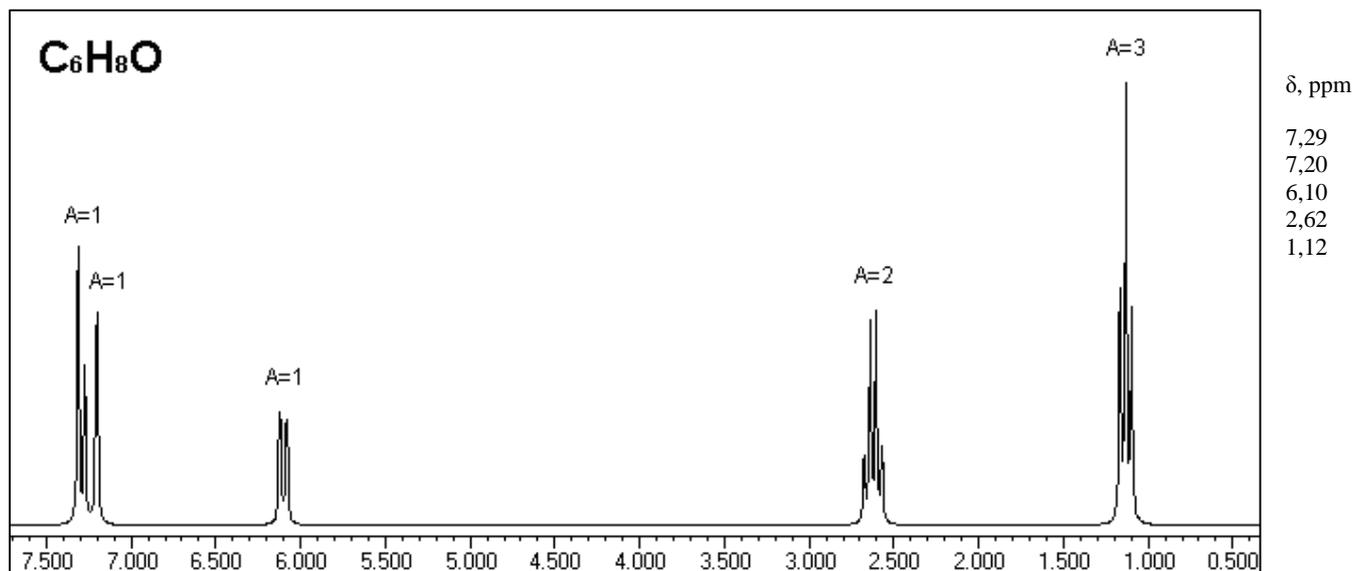
Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 20 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 14 idrogeni ($2n+2 = 6+6+2$). Dato che ne ha 8, mancano 6 idrogeni, **3 coppie**, quindi la molecola ha **3 insaturazioni** e potrebbe possedere 3 doppi legami o 2 doppi legami ed un anello.

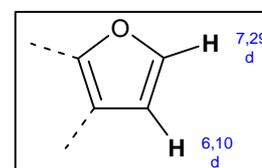
Dal suo spettro IR deduciamo che non possiede un carbonile.

Dall'analisi dello spettro NMR deduciamo che non è un alcol (manca il segnale dell'H alcolico) e quindi deve essere un **etere**. Deduciamo inoltre, dai tre segnali a 7,29, 7,20 e 6,10 ppm, che possiede 3 idrogeni aromatici e quindi deve avere un **anello aromatico** diverso dal benzene.

Dato che nella molecola vi è un CH_2 e un CH_3 a 2,62 e 1,12 ppm accoppiati tra loro che formano un gruppo etilico, deduciamo che l'anello aromatico deve essere formato dai rimanenti 4 carboni e dall'ossigeno. Da tutto questo emerge la struttura di un **furano sostituito**.

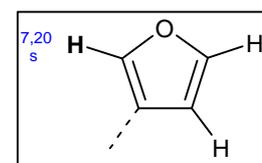


Cominciamo ad analizzare lo spettro da sinistra. Il primo segnale è il doppietto di area 1 a **7,29 ppm**. Questo idrogeno assorbe a frequenze particolarmente alte, tipiche degli idrogeni aromatici. Essendo un doppietto, ha un idrogeno vicino, quello del doppietto di area 1 a **6,10 ppm**, anche questo è un idrogeno aromatico. L'idrogeno a 6,10 ppm assorbe a frequenze minori dell'altro per la maggior distanza dall'ossigeno e perchè si trova in posizione orto rispetto al sostituito etile, come vedremo tra poco, e quindi è più ricco di elettroni e più schermato.



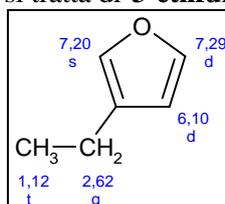
Il segnale seguente nello spettro è il singoletto di area 1 a **7,20 ppm**. Anche questo è un idrogeno aromatico, sappiamo che si trova vicino all'ossigeno da due indizi:

- 1) assorbe a frequenze molto alte vicine ai 7,29 ppm dell'altro idrogeno vicino all'ossigeno
- 2) essendo singoletto, non è accoppiato con gli altri idrogeni aromatici e quindi non può essere nella posizione adiacente all'idrogeno a 6,10 ppm.



Il segnale seguente nello spettro è il quadrupletto di area 2 a **2,62 ppm** che è dovuto ad un CH_2 legato alla posizione 3 dell'anello. Dalla sua molteplicità deduciamo che è vicino al CH_3 a **1,12 ppm** che, essendo tripletto, è accoppiato col CH_2 . Si tratta di un **gruppo etile** legato alla posizione 3 dell'anello.

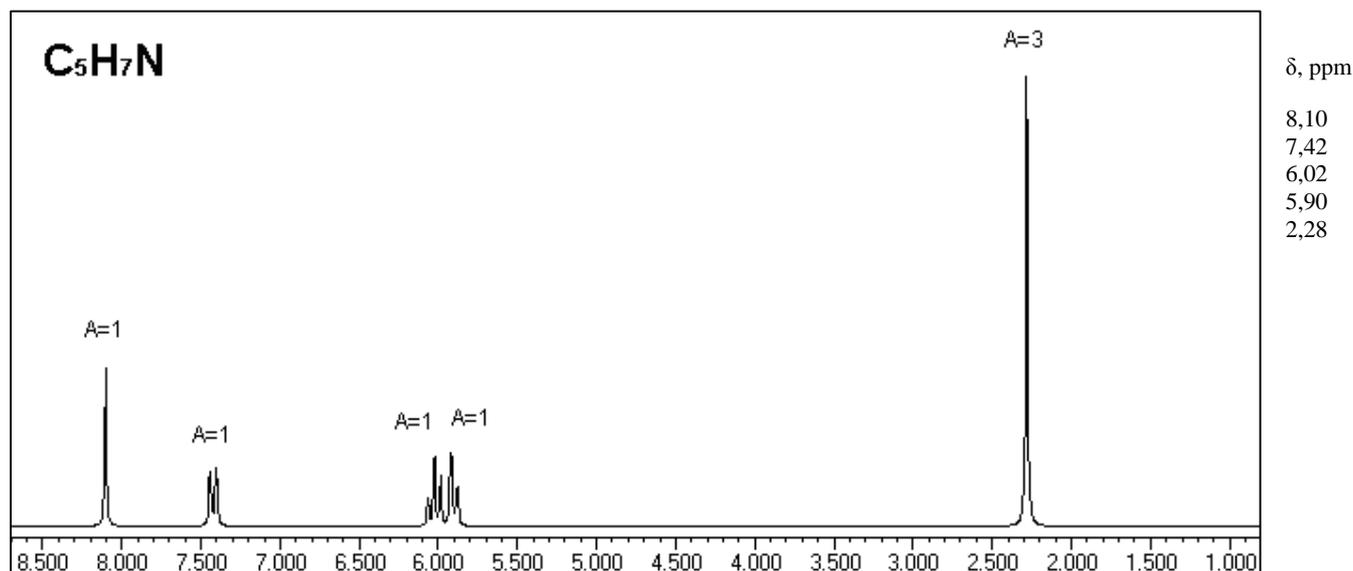
La sua leggera donazione di elettroni alle posizioni adiacenti dell'anello ne abbassa leggermente la frequenza di assorbimento, per esempio l'idrogeno in posizione 2 assorbe a 7,20 ppm invece dei 7,29 ppm dell'altro idrogeno in posizione 5. La molecola è così determinata, si tratta di **3-etilfurano**.



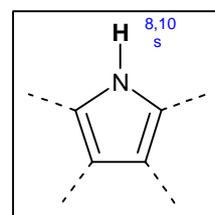
Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 21 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}$ osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 13 idrogeni ($2n+2+1_{\text{azoto}} = 5+5+2+1$). Dato che ne ha 7, mancano 6 idrogeni, tre coppie, quindi la molecola ha 3 insaturazioni e potrebbe possedere 3 doppi legami o 2 doppi legami ed un anello o infine un doppio ed un triplo legame. Dato che nello spettro NMR si osservano i segnali di idrogeni aromatici tra 6 e 7,5 ppm, la molecola è un **anello aromatico che contiene due doppi legami**.

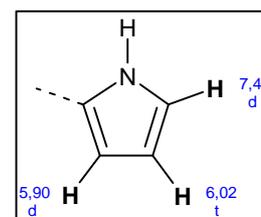
Dato che uno dei carboni è il CH_3 a 2,28 ppm, l'anello aromatico è formato dai restanti 4 carboni e dall'azoto, quindi si tratta di un **anello pirrolico metil sostituito**. Lo spettro NMR è riportato qui sotto:



Cominciamo ad analizzare lo spettro da sinistra. Il primo segnale è il singoletto di area 1 a **8,10 ppm**. Si trova ad una frequenza particolarmente alta, tipica degli idrogeni molto deschermati, come l'idrogeno acido del pirrolo che deve la sua particolare acidità al fatto che la carica negativa che resta sulla molecola quando perde H^+ , può essere delocalizzata su tutti e cinque gli atomi dell'anello.



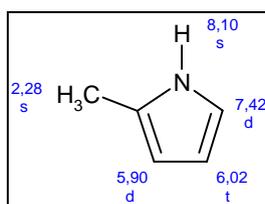
Il segnale successivo nello spettro è il doppietto di area 1 a **7,42 ppm** che è dovuto ad un **idrogeno aromatico** sul carbonio **vicino all'azoto**. Si nota inoltre che i tre idrogeni aromatici, a **7,42**, **6,02** e **5,90 ppm**, sono accoppiati tra loro e quindi **sono consecutivi** essendo doppietto, tripletto, doppietto.



L'ultimo segnale da interpretare nello spettro è il singoletto di area 3 a **2,28 ppm** che è dovuto ad un CH_3 legato alla posizione 2 dell'anello, la sola rimasta libera. L'effetto di donazione elettronica per iperconiugazione del metile porta elettroni nelle posizioni adiacenti e questo giustifica l'assorbimento a frequenze più basse, 5,90 ppm, dell'idrogeno in posizione 3 rispetto a quello in posizione 4 (6,02 ppm).

Si noti che l'idrogeno legato all'azoto (come negli alcoli) **non è accoppiato** con l'idrogeno vicino quindi il segnale a 8,10 ppm è un singoletto e il segnale a 7,42 ppm è solo un doppietto.

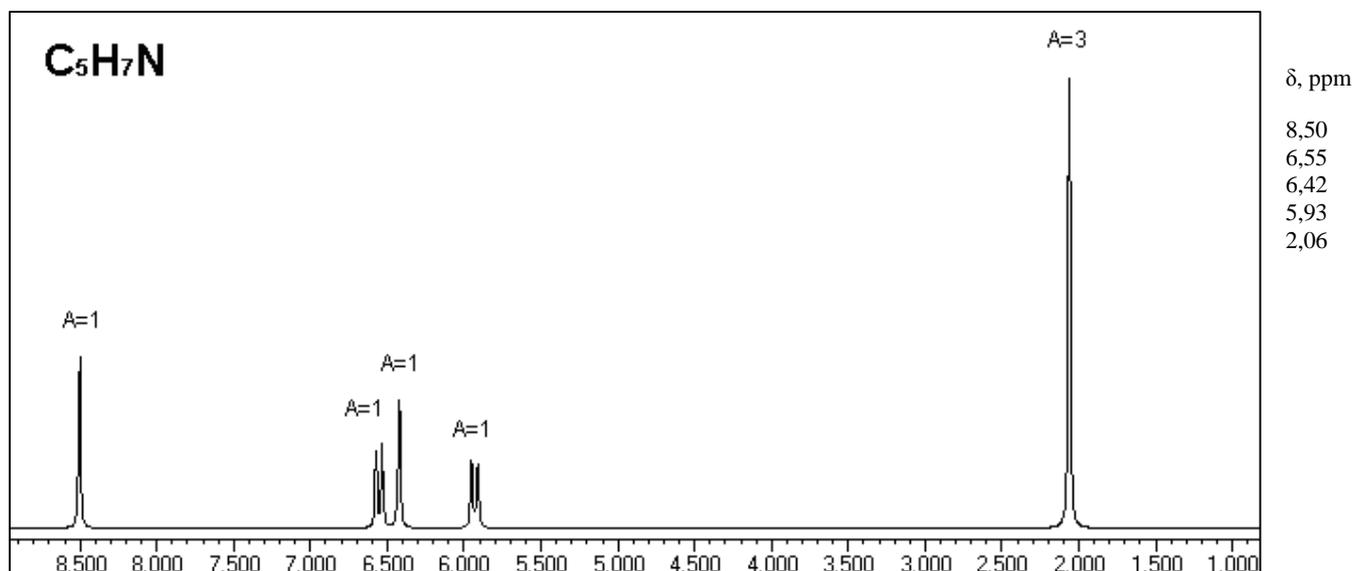
La molecola è così determinata, si tratta di **2-metilpirrolo**.



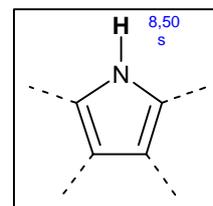
Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 22 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}$ osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 13 idrogeni ($2n+2+1_{\text{azoto}} = 5+5+2+1$). Dato che ne ha 7, mancano 6 idrogeni, tre coppie, quindi la molecola ha 3 insaturazioni e potrebbe possedere 3 doppi legami o 2 doppi legami ed un anello o infine un doppio ed un triplo legame. Dato che nello spettro NMR si osservano i segnali di idrogeni aromatici tra 6 e 7,5 ppm, la molecola è un **anello aromatico che contiene due doppi legami**.

Dato che uno dei carboni è il CH_3 a 2,28 ppm (un normale metile), l'anello aromatico è formato dai restanti 4 carboni e dall'azoto, quindi si tratta di un **anello pirrolico metil-sostituito**. Lo spettro NMR è riportato qui sotto:

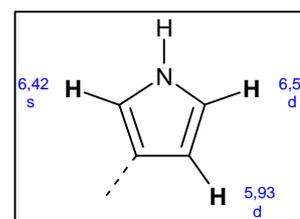


Cominciamo ad analizzare lo spettro da sinistra. Il primo segnale è il singoletto di area 1 a **8,50 ppm**. E' una frequenza particolarmente alta, tipica degli idrogeni eccezionalmente deschermati, come l'idrogeno acido del pirrolo che deve la sua particolare acidità al fatto che la carica negativa che resta sulla molecola quando perde H^+ , può essere delocalizzata su tutti e cinque gli atomi dell'anello.



I segnali successivi nello spettro sono i tre segnali dei 3 idrogeni aromatici.

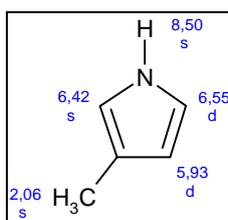
I primi due, il doppietto a **6,55 ppm** e il singoletto a **6,42 ppm** essendo a frequenza maggiore, sono quelli vicini all'azoto. L'idrogeno a 6,42 ppm essendo singoletto è isolato, mentre l'altro a 6,55 ppm è doppietto ed è vicino all'altro idrogeno doppietto a **5,93 ppm**.



L'ultimo segnale da interpretare nello spettro è il singoletto di area 3 a **2,06 ppm** che è dovuto ad un CH_3 legato alla posizione 3 dell'anello, la sola rimasta libera. L'effetto di donazione elettronica per iperconiugazione del metile porta elettroni nelle posizioni adiacenti e questo giustifica l'assorbimento a frequenze più basse, 6,42 ppm, dell'idrogeno in posizione 2 rispetto a quello in posizione 5 (6,55 ppm).

Si noti che l'idrogeno legato all'azoto (come negli alcoli) è un singoletto q quindi non è accoppiato con gli idrogeni vicini.

La molecola è così determinata, si tratta di **3-metilpirrolo**:



Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 23 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}$ osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 15 idrogeni ($2n+2+1_{\text{azoto}} = 6+6+2+1$). Dato che ne ha 13, mancano 2 idrogeni, una coppia, quindi la molecola ha **una insaturazione**.

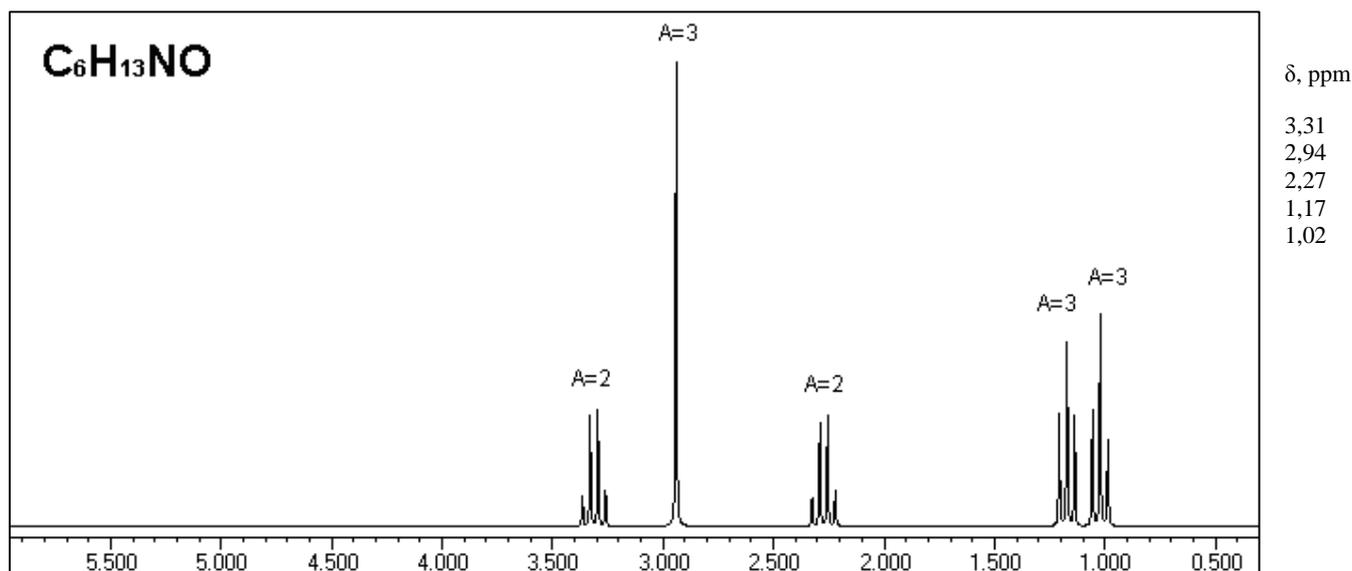
I dati dello spettro IR indicano la presenza di un **carbonile** che è il responsabile dell'insaturazione osservata.

La molecola, quindi, non possiede anelli, nè altri doppi legami.

L'analisi dello spettro NMR indica l'assenza di idrogeni legati all'azoto (che assorbirebbero tra 4 e 8 ppm). La molecola potrebbe essere una ammido N,N disostituita oppure un chetone con un'ammina terziaria.

L'assenza di più segnali di singoletto esclude il chetone con l'ammina terziaria.

La molecola è quindi una **ammide N,N disostituita**.

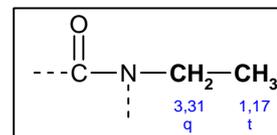


Cominciamo l'analisi dal lato sinistro dello spettro. Il primo segnale che incontriamo è il quartetto di area 2 a **3,31 ppm**, è attribuibile ad un **CH₂ legato all'azoto ammidico** per il quale la nostra previsione è (tabella B):

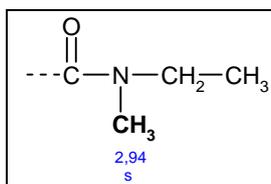
$1,3 (\text{CH}_2) + 2,0 (\text{N ammido}) = 3,3 \text{ ppm}$.

Essendo un quartetto, questo CH₂ ha 3 idrogeni vicini, quindi è legato al CH₃ tripoletto a **1,17 ppm**, insieme al quale forma un **gruppo etile** (q, A=2 + t, A=3).

Per questo CH₃ la nostra previsione è: $0,9 (\text{CH}_3) + 0,2 (\text{beta N}) = 1,1 \text{ ppm}$



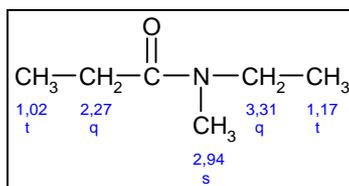
Il segnale successivo è il singoletto di area 3 a **2,94 ppm** che è attribuibile ad un **CH₃ legato all'azoto disostituito**, in buon accordo con la previsione: $0,9 (\text{CH}_3) + 2,0 (\text{N ammido}) = 2,9 \text{ ppm}$.



Il segnale successivo è il quartetto di area 2 a **2,27 ppm** che è attribuibile ad un **CH₂ legato al carbonile** per il quale infatti la previsione è: $1,3 (\text{CH}_2) + 1,0 (\text{C=O}) = 2,3 \text{ ppm}$.

Questo, essendo un quartetto, è vicino a 3 idrogeni, quindi è legato al CH₃ tripoletto a **1,02 ppm** e insieme costituiscono un **gruppo etile** (q, A=2 + t, A=3).

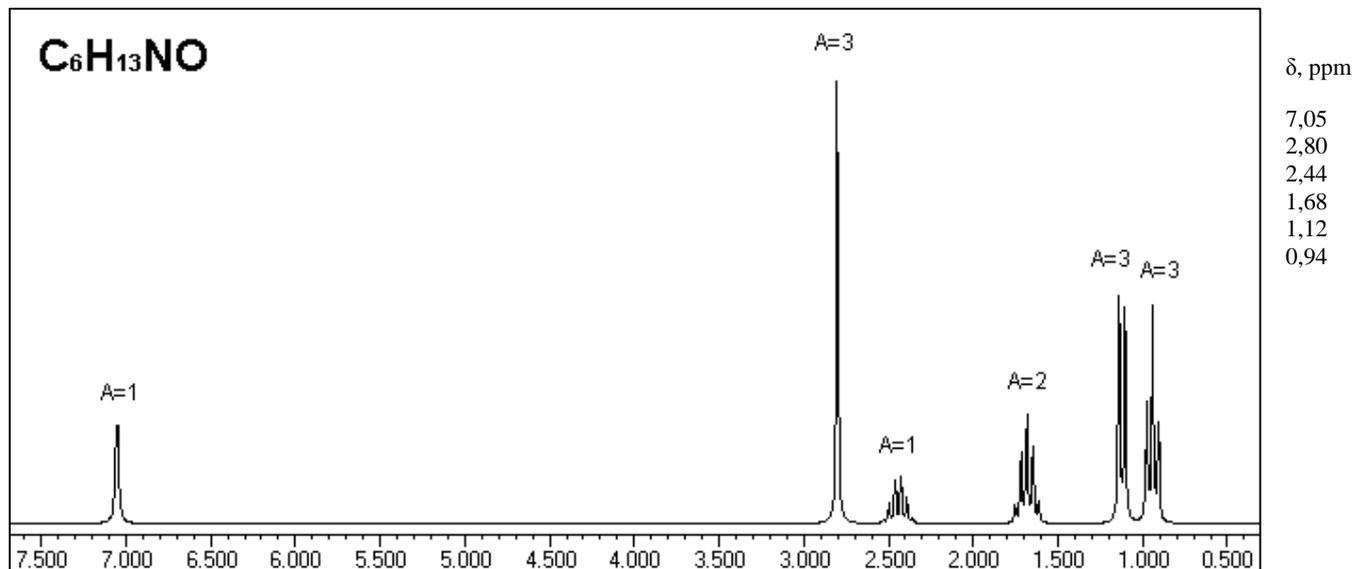
La molecola è così determinata, si tratta di **N-etil-N-metilpropanammide**.



Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 24 – soluzione

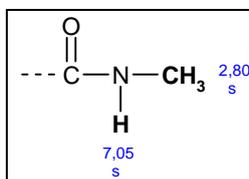
Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}$ osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 15 idrogeni ($2n+2+1_{\text{azoto}} = 6+6+2+1$). Dato che ne ha 13, mancano 2 idrogeni, una coppia, quindi la molecola ha **una insaturazione**.

I dati dello spettro IR indicano la presenza di un **carbonile** che è il responsabile dell'insaturazione osservata. La molecola, quindi, non possiede anelli, nè altri doppi legami.



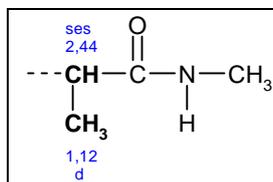
Cominciamo l'analisi dal lato sinistro dello spettro. Il primo segnale che incontriamo è il singoletto di area 1 a **7,05 ppm**. E' attribuibile ad un **idrogeno ammidico** per il quale infatti si prevedono circa 7 ppm.

Il segnale successivo nello spettro è il singoletto di area 3 a **2,80 ppm**. E' attribuibile ad un **CH₃ legato all'azoto** ammidico, in buon accordo con la previsione (tabella B): $0,9 (\text{CH}_3) + 2,0 (\text{N ammidico}) = 2,9 \text{ ppm}$.



Il segnale successivo è il sestetto di area 1 a **2,44 ppm** che è attribuibile ad un **CH legato al carbonile** che in teoria dovrebbe assorbire a: $1,7 (\text{CH}) + 1,0 (\text{C=O}) = 2,7 \text{ ppm}$.

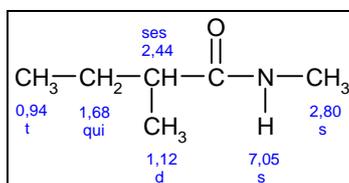
Questo CH è legato al CH₃ doppietto a **1,12 ppm**, che infatti, essendo doppietto, è vicino ad un idrogeno, quindi al CH appena discusso.



Il segnale successivo nello spettro è il quintetto di area 2 a **1,68 ppm** che è attribuibile ad un CH₂ legato in posizione beta rispetto al carbonile che infatti dovrebbe assorbire a: $1,3 (\text{CH}_2) + 0,2 (\text{beta C=O}) = 1,5 \text{ ppm}$.

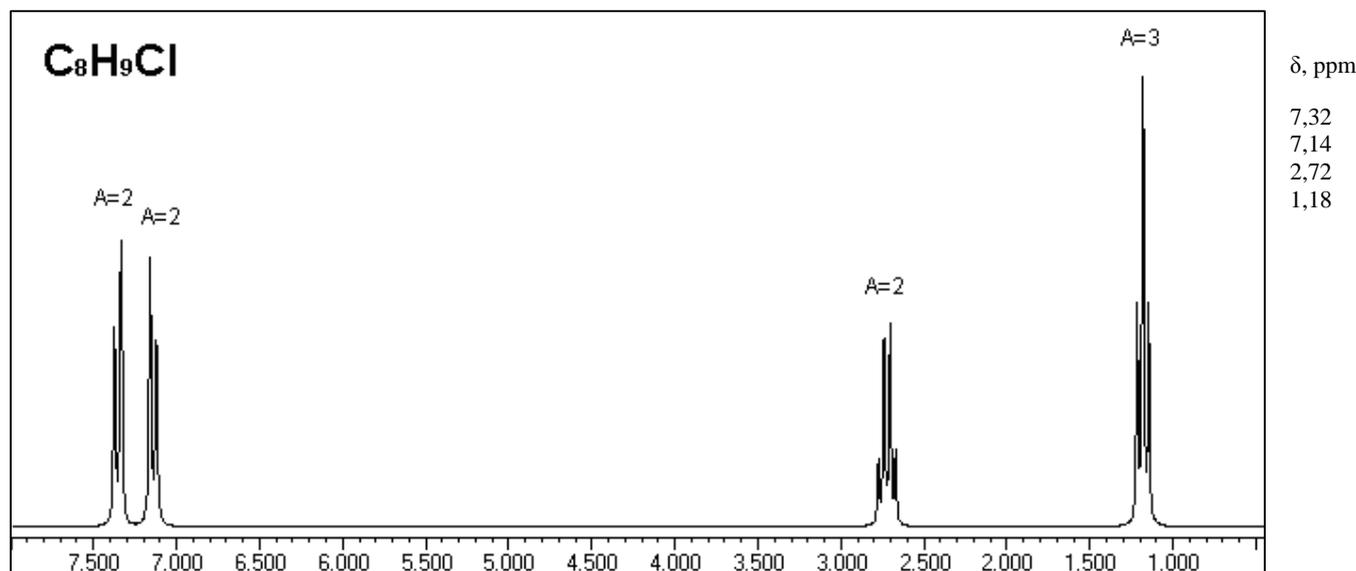
Questo CH₂, essendo quintetto, è vicino a 5 idrogeni, quindi è legato al CH a 2,44 ppm e anche al **CH₃ a 0,94 ppm** (che infatti è tripetto).

La molecola è così determinata, si tratta di **N,2-dimetilbutanammide**



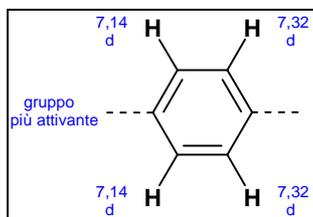
Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 25 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_8\text{H}_9\text{Cl}$ osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 18 idrogeni ($2n+2 = 8+8+2$). Dato che ne ha 10 (contando il cloro come un idrogeno), mancano 8 idrogeni, 4 coppie, quindi la molecola ha **4 insaturazioni** e questo fa pensare ad un **anello benzenico** (3 doppi legami e un anello). Questa deduzione è confermata dai due doppietti a 7,32 e 7,14 ppm che sono dovuti a due coppie di idrogeni aromatici tipici di un **benzene para di-sostituito**. Lo spettro NMR è il seguente:



Cominciamo l'analisi dal lato sinistro dello spettro. I primi due segnali sono due doppietti di area 2 a **7,32 e 7,14 ppm** che sono nella zona degli **idrogeni aromatici**. Sono tipici di un **anello benzenico para disostituito**, infatti, avendo area 2, ciascun picco è dovuto a una coppia di idrogeni identici, inoltre, essendo doppietti, ogni idrogeno ha un idrogeno vicino, come si vede nella figura seguente.

I due idrogeni dell'anello che assorbono a frequenze minori (7,14 ppm) sono più schermati, quindi il sostituito vicino a loro è più elettron-donatore o più attivante (nelle reazioni di sostituzione elettrofila).



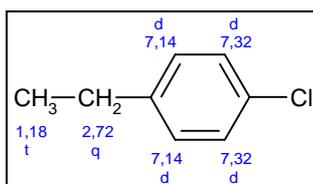
Il segnale successivo nello spettro è il quartetto di area 2 a **2,72 ppm** che è dovuto ad un **CH_2 legato all'anello** come conferma la nostra previsione (tabella B): $1,3 (\text{CH}_2) + 1,5 (\text{Ph}) = 2,8 \text{ ppm}$.

Questo CH_2 è accoppiato col CH_3 tripletto a 1,18 ppm col quale forma un **gruppo etile** ($q, A=2 + t, A=3$).

Per questo CH_3 la nostra previsione è: $0,9 (\text{CH}_3) + 0,2 (\text{beta Ph}) = 1,1 \text{ ppm}$

I due sostituenti dell'anello sono quindi un etile e un cloro. Il gruppo più attivante è quello etilico e va legato a sinistra dell'anello tra i due idrogeni che assorbono a frequenze minori.

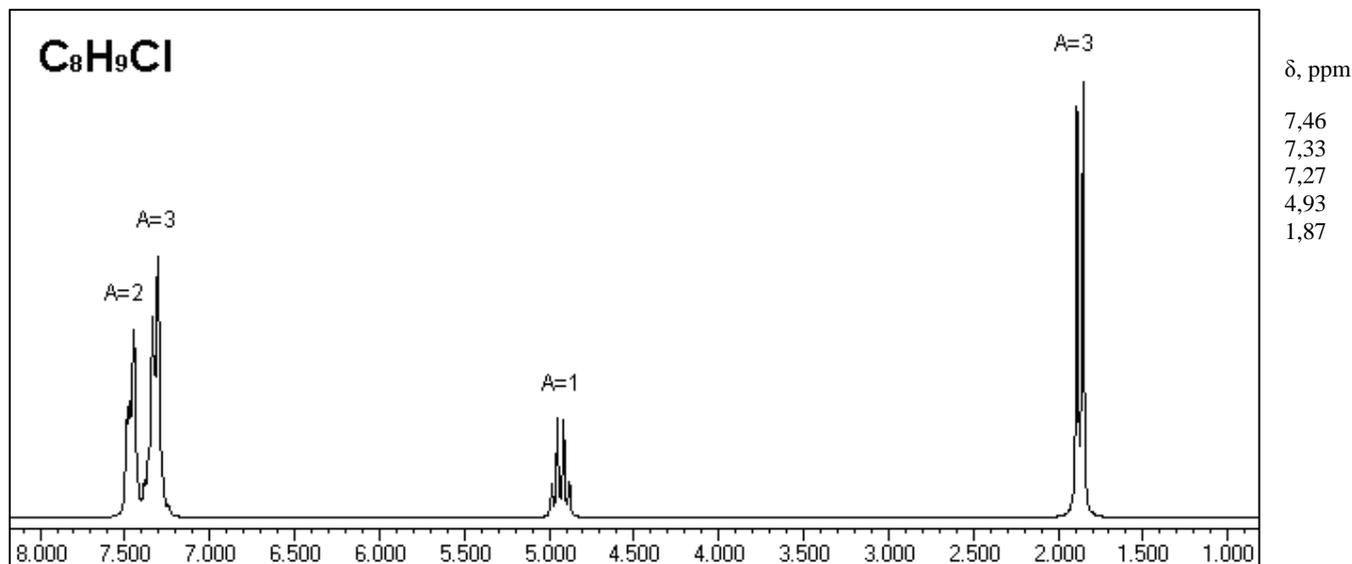
La molecola è così determinata, si tratta di **1-cloro-4-etilbenzene**.



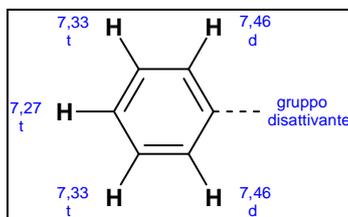
Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 26 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_8\text{H}_9\text{Cl}$ osserviamo che, se la molecola fosse saturata e priva di anelli, dovrebbe avere 18 idrogeni ($2n+2 = 8+8+2$). Dato che ne ha 10 (contando il cloro come un idrogeno), mancano 8 idrogeni, 4 coppie, quindi la molecola ha **4 insaturazioni** e questo fa pensare ad un **anello benzenico** (3 doppi legami e un anello).

Questa deduzione è confermata dalla presenza dei due segnali NMR tra 7 e 8 ppm che si trovano nella zona tipica degli **idrogeni aromatici**. Osservando inoltre che questi idrogeni sono 5, deduciamo che la molecola è un **anello benzenico monosostituito**. Lo spettro NMR è il seguente:



Cominciamo l'analisi dal lato sinistro dello spettro. I primi due segnali che incontriamo non sono ben definiti, hanno area 2 e 3 rispettivamente a **7,46** e **7,33 – 7,27 ppm**. Sono nella zona degli **idrogeni aromatici** e, dato che sono dovuti a 5 idrogeni, indicano un **anello benzenico monosostituito**. Inoltre, dato che due idrogeni assorbono a 7,46 ppm, una frequenza più elevata rispetto ai 7,3 ppm del benzene, il sostituente è elettrone attrattore, quindi è un **disattivante** delle reazioni di sostituzione elettrofila aromatica.



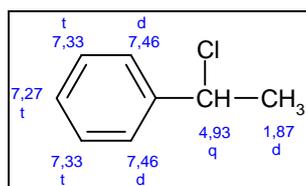
Il segnale successivo nello spettro è il quartetto di area 1 a **4,93 ppm** che è dovuto ad un **CH legato sia all'anello che al cloro** e per questo assorbe a frequenze particolarmente alte come conferma la nostra previsione (tabella B): $1,7 (\text{CH}) + 1,5 (\text{Ph}) + 2,0 (\text{Cl}) = 5,2 \text{ ppm}$.

Questo CH è un quartetto, quindi è vicino a 3 idrogeni, infatti è accoppiato col CH_3 doppietto a **1,87 ppm**.

Per questo CH_3 la nostra previsione è un po' più bassa: $0,9 (\text{CH}_3) + 0,2 (\text{beta Ph}) + 0,2 (\text{beta Cl}) = 1,3 \text{ ppm}$

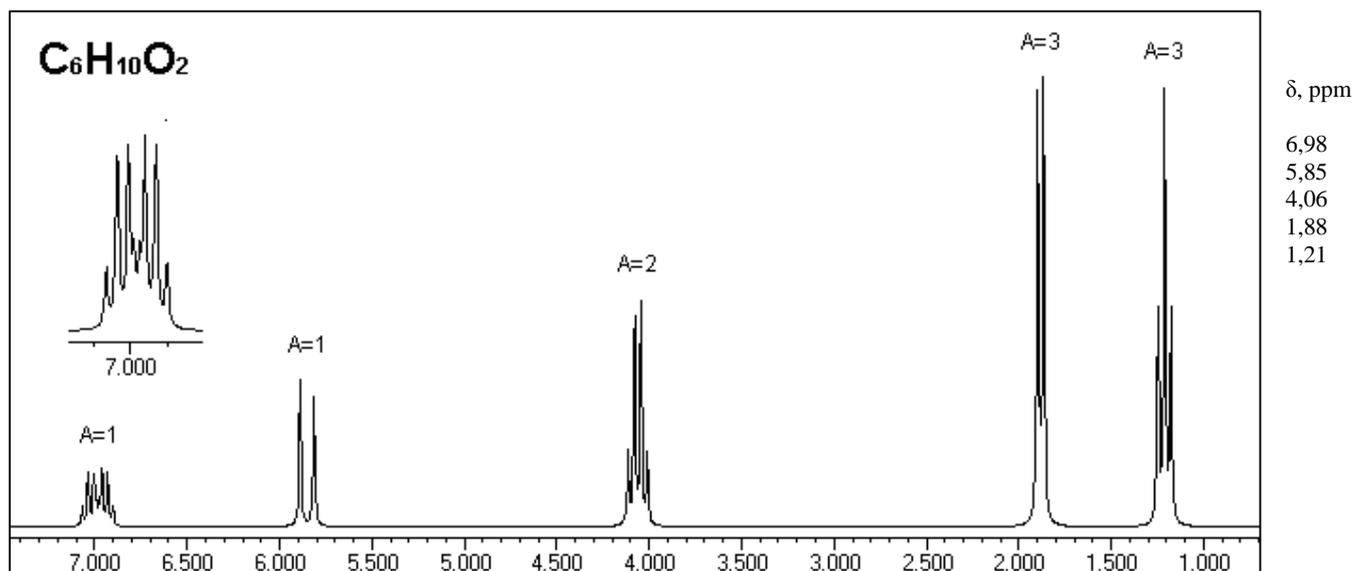
Il sostituente cloroetile che abbiamo individuato, è come previsto, elettrone-attrattore per la presenza del cloro sul carbonio legato all'anello.

La molecola è così determinata, è **(1-cloroetil)-benzene**:



Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 27 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 14 idrogeni ($2n+2 = 6+6+2$). Dato che ne ha 10, mancano 4 idrogeni, 2 coppie, quindi la molecola ha **2 insaturazioni**. I dati dello spettro IR indicano la presenza di un **carbonile** che, quindi, è la prima insaturazione, la seconda potrebbe essere dovuta ad un doppio legame o ad un anello.



Cominciamo l'analisi dal lato sinistro dello spettro. Il primo segnale che incontriamo è il doppietto di quartetti di area 1 a **6,98 ppm** che è attribuibile ad un **CH vinilico**.

La sua struttura complessa indica che è accoppiato con due segnali con diversa costante di accoppiamento J.

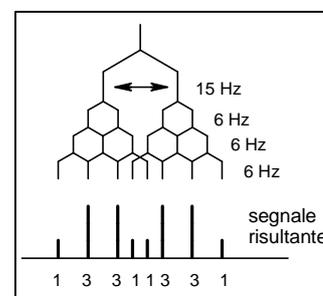
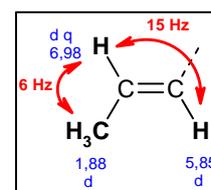
Il CH a 6,98 ppm è accoppiato con l'altro **CH vinilico** doppietto a **5,85 ppm** con una grande costante di accoppiamento J (15 Hz) tipica di idrogeni vinilici in **posizione trans**.

Si noti, nello spettro, la grande separazione (15 Hz) tra i due picchi del doppietto a 5,85 ppm che coincide con la grande separazione tra le punte dei due quartetti a 6,98 ppm.

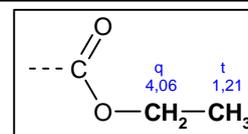
Il CH a 6,98 ppm è anche accoppiato con una J più piccola (6 Hz) al CH_3 doppietto a **1,88 ppm** che quindi è un **CH_3 legato al primo carbonio vinilico**.

Essendo doppietto è vicino ad un idrogeno, e il suo assorbimento è così spiegabile secondo la tabella B: $0,9 (\text{CH}_3) + 1,0 (\text{C}=\text{C}) = 1,9 \text{ ppm}$.

L'accoppiamento dell'idrogeno a 6,98 ppm con un idrogeno e con tre idrogeni con diverse costanti J produce un doppietto di quartetti come è facile verificare con la tecnica dell'albero di frazionamento mostrata qui a fianco.



Il prossimo segnale è il quartetto di area 2 a **4,06 ppm**. La sua grande frequenza di assorbimento ci dice che è un **CH_2 legato all'ossigeno di un estere**, infatti stimiamo: $1,3 (\text{CH}_2) + 3,0 (\text{O-estere}) = 4,2 \text{ ppm}$. Inoltre, essendo quartetto, è accoppiato con il CH_3 a **1,21 ppm** con il quale forma un **gruppo etile** (q, $A=2 + t$, $A=3$).

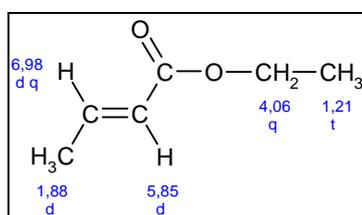


I due frammenti individuati finora vanno legati tra loro per formare un **estere alfa beta insaturo**. Questo spiega perchè l'assorbimento dell'**idrogeno vinilico a 6,98 ppm**, è a frequenze più alte del normale (5,8 ppm).

Su questo idrogeno può arrivare una parziale carica positiva per risonanza col carbonile (+0,5 ppm) e inoltre è in posizione cis rispetto al carbonile, quindi sente l'effetto deschermante degli elettroni pigreco (+0,5 ppm).

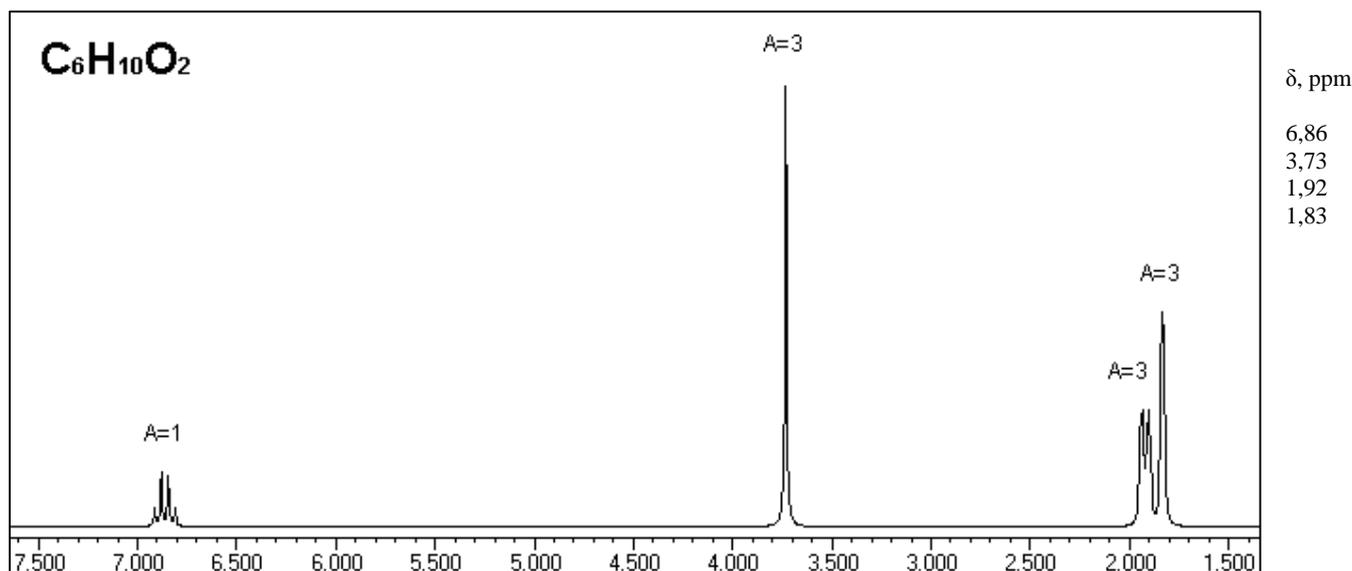
Quindi la previsione diventa: $5,8 (\text{H su vinile sostituito}) + 0,5 (\text{risonanza con CO}) + 0,5 (\text{cis con CO}) = 6,8 \text{ ppm}$.

La molecola è così determinata. Si tratta di **trans-but-2-enoato di etile**.

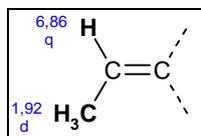


Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 28 – soluzione

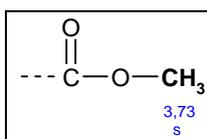
Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 14 idrogeni ($2n+2 = 6+6+2$). Dato che ne ha 10, mancano 4 idrogeni, 2 coppie, quindi la molecola ha **2 insaturazioni**. I dati dello spettro IR indicano la presenza di un **carbonile** che, quindi, è la prima insaturazione, la seconda potrebbe essere dovuta ad un doppio legame o ad un anello.



Cominciamo l'analisi dal lato sinistro dello spettro NMR. Il primo segnale è il quartetto di area 1 a **6,86 ppm** che si trova nella zona degli idrogeni vinilici (5,8 ppm) e, avendo area 1, indica la presenza di un doppio legame con un solo idrogeno vinilico e quindi un **doppio legame trisostituito** e particolarmente **deschermato** (+1 ppm). Essendo quartetto, ha tre idrogeni vicini, quindi è vicino al **CH_3 1,92 ppm** che infatti è un doppietto (notate la loro costante di accoppiamento J molto stretta).



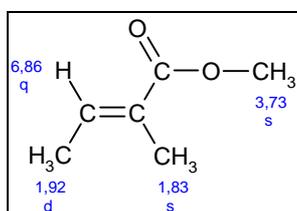
Il segnale successivo è il singoletto di area 3 a **3,73 ppm** che è dovuto ad un **CH_3 legato all'ossigeno di un estere**, in accordo con la nostra stima in base alla tabella B: $0,9 (\text{CH}_3) + 3,0 (\text{O-estere}) = 3,9 \text{ ppm}$. Quindi la molecola contiene un **estere metilico**.



L'ultimo segnale è il singoletto di area 3 a **1,83 ppm** che è dovuto ad un altro **CH_3 legato al doppio legame** infatti il suo assorbimento è vicino a quello previsto: $0,9 (\text{CH}_3) + 1,0 (\text{C=C}) = 1,9 \text{ ppm}$.

Ora sulle due posizioni libere del doppio legame dobbiamo legare il carbonile dell'estere e il CH_3 appena trovato. Osservando l'assorbimento dell'idrogeno vinilico a 6,86 ppm, vediamo che questo valore è maggiore di 1 ppm rispetto ai 5,8 previsti. Questo si verifica perchè, è in **posizione beta** rispetto al carbonile, quindi è parzialmente positivo per risonanza (+0,5 ppm), e anche perchè è in **posizione cis** rispetto al carbonile e ne sente l'effetto deschermante degli elettroni pigreco (+0,5 ppm). Il suo assorbimento previsto quindi è: $5,8 (\text{H su vinile sostituito}) + 0,5 (\text{risonanza con C=O}) + 0,5 (\text{cis con C=O}) = 6,8 \text{ ppm}$.

La molecola è così determinata, si tratta di **(2E)-2-metilbut-2-enoato di metile**.



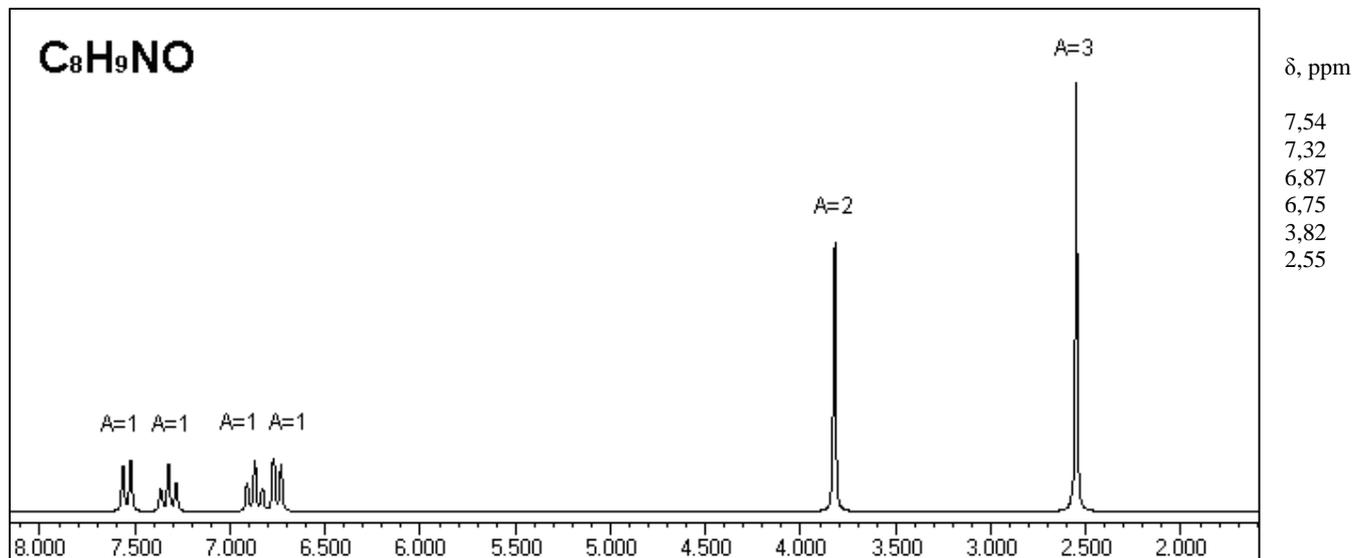
Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 29 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$ osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 19 idrogeni ($2n+2+1_{\text{azoto}} = 8+8+2+1$). Dato che ne ha 9, mancano 10 idrogeni, 5 coppie, quindi la molecola ha **5 insaturazioni**.

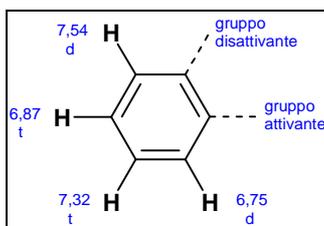
I dati dello spettro IR indicano la presenza di un **carbonile**.

Dai segnali NMR tra **6,5 e 8 ppm** sappiamo che contiene un **anello aromatico**. Quindi le 5 insaturazioni sono dovute: 4 all'anello aromatico (1 per l'anello e 3 per i doppi legami dell'anello) e una al carbonile.

Lo spettro NMR è riportato qui di seguito:



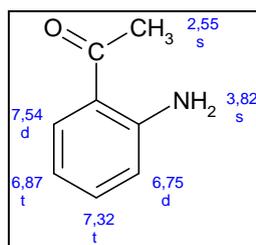
Cominciamo l'analisi dello spettro NMR dal lato sinistro. I primi segnali che si incontrano, sono quelli degli idrogeni aromatici a **7,54, 7,32, 6,87 e 6,75 ppm**. Si tratta di **quattro idrogeni aromatici contigui** uno all'altro perchè sono doppietto, tripletto, tripletto, doppietto, quindi si tratta di un **benzene orto disostituito**. Gli idrogeni doppietti sono ai capi del sistema e quello che assorbe a **6,75 ppm** è particolarmente schermato (benzene 6,3 ppm) quindi si trova adiacente ad un gruppo elettron-donatore (attivante), mentre l'altro idrogeno doppietto a **7,54 ppm** è deschermato e si trova vicino ad un gruppo elettron-attrattore (disattivante).



Il segnale successivo è il singoletto di area 2 a **3,82 ppm** che è dovuto ai due idrogeni di un **NH_2 legato all'anello**, è questo, quindi, il gruppo elettron-donatore, attivante. Se NH_2 fosse legato al carbonile per formare un'amide, avrebbe avuto un assorbimento tra 6 e 7 ppm e sarebbe stato disattivante.

L'ultimo segnale è il singoletto di area 3 a **2,55 ppm** che è dovuto ad un **CH_3 legato al carbonile** e forma un **gruppo acetile** legato all'anello che è il gruppo disattivante che attendevamo. Il suo assorbimento è leggermente maggiore della nostra previsione (tabella B): $0,9 (\text{CH}_3) + 1,0 (\text{C=O}) + 0,2 (\text{beta Ph}) = 2,1 \text{ ppm}$.

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



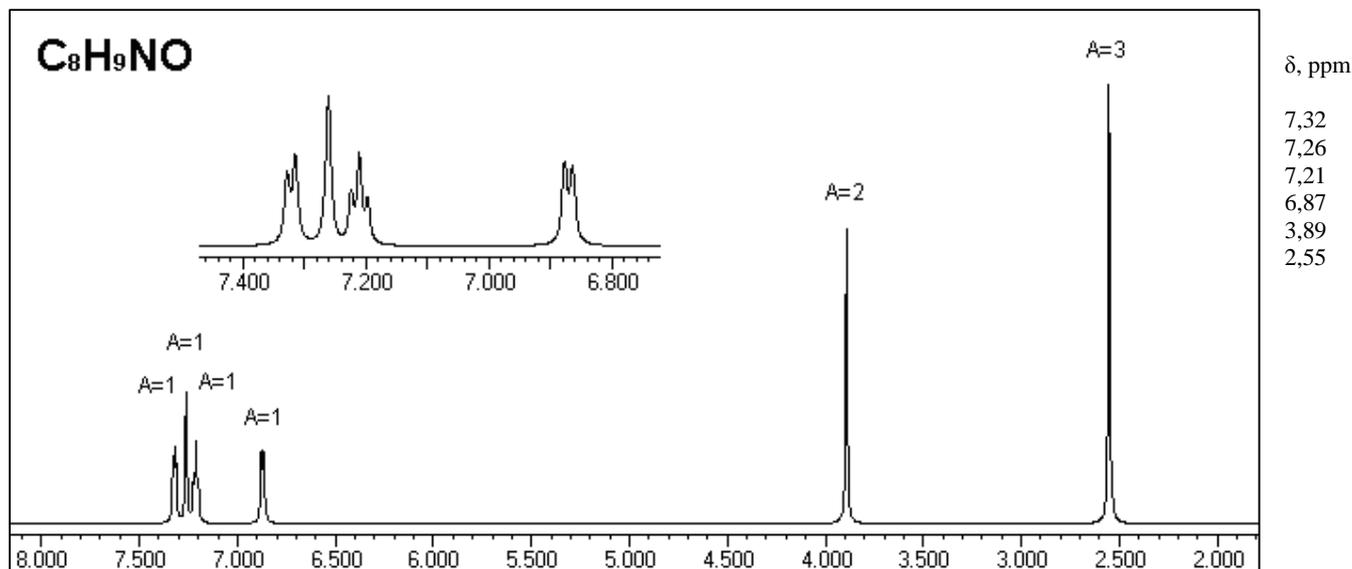
Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 30 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$ osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 19 idrogeni ($2n+2+1_{\text{azoto}} = 8+8+2+1$). Dato che ne ha 9, mancano 10 idrogeni, 5 coppie, quindi la molecola ha **5 insaturazioni**.

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

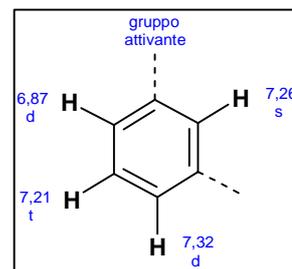
Dai segnali NMR tra **6,5 e 8 ppm** sappiamo che contiene un **anello aromatico**. Quindi le 5 insaturazioni sono dovute: 4 all'anello aromatico (1 per l'anello e 3 per i doppi legami dell'anello) e una al carbonile.

Lo spettro NMR è stato eseguito a 600 MHz per avere una miglior risoluzione degli idrogeni aromatici:

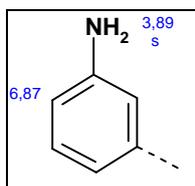


Analizziamo lo spettro cominciando dal lato sinistro. Notiamo 4 segnali di area 1, nella zona degli idrogeni aromatici, tre sono accoppiati tra loro e sono doppietto, tripletto, doppietto a **7,32, 7,21, 6,87 ppm**, e rappresentano 3 idrogeni aromatici **consecutivi**. Il quarto è il singoletto di area 1 a **7,26 ppm** un idrogeno aromatico **isolato**. Questa configurazione corrisponde ad un **benzene meta disostituito**.

Il doppietto a 6,87 ppm si riferisce ad un idrogeno molto deschermato e quindi vicino ad un gruppo molto elettron-donatore (attivante).

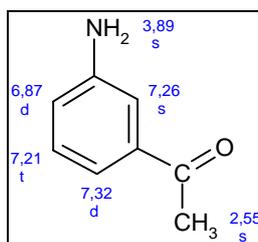


Il segnale successivo è il singoletto di area due a **3,89 ppm** che è tipico degli idrogeni di un **NH_2 legato all'anello aromatico**, che infatti è un sostituyente attivante dell'anello benzenico.



L'ultimo segnale nello spettro è il singoletto di area 3 a **2,55 ppm** che è dovuto ad un **CH_3 legato al carbonile**, e quindi forma un gruppo acetile legato all'anello. Il suo assorbimento è leggermente superiore a quello previsto: $0,9 (\text{CH}_3) + 1,0 (\text{C}=\text{O}) + 0,2 (\text{beta Ph}) = 2,2 \text{ ppm}$.

La molecola è così determinata, si tratta di **3-acetilaniлина**:



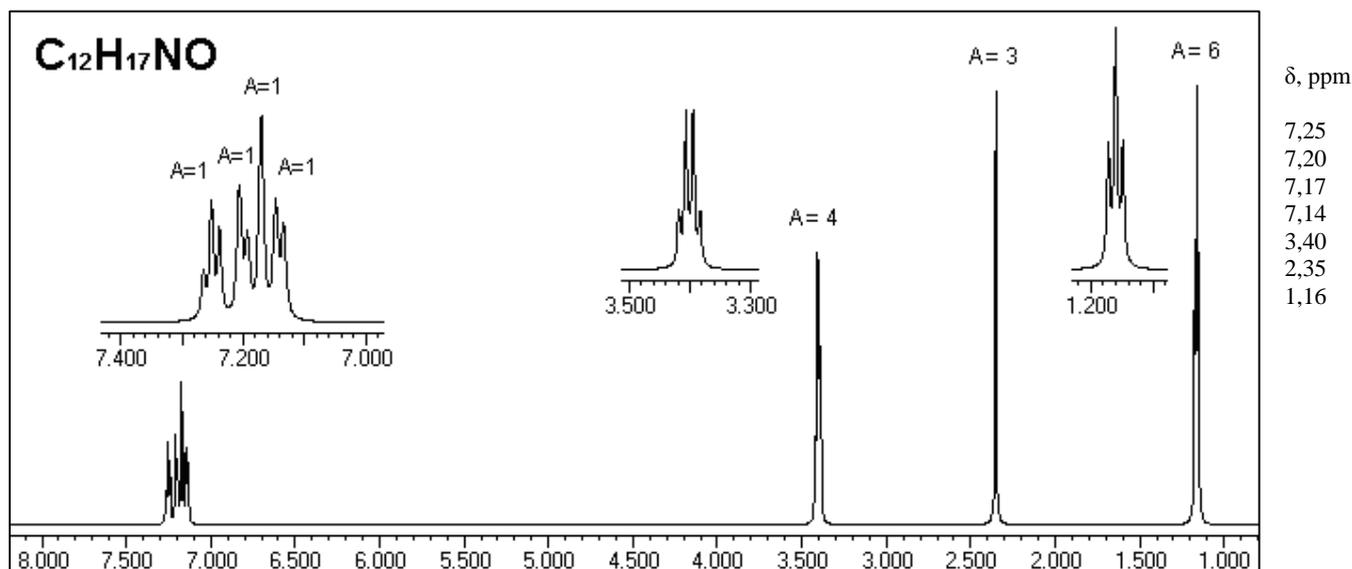
Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 31 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}$ osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 27 idrogeni ($2n+2+1_{\text{azoto}} = 12+12+2+1$). Dato che ne ha 17, mancano 10 idrogeni, 5 coppie, quindi la molecola ha **5 insaturazioni**.

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

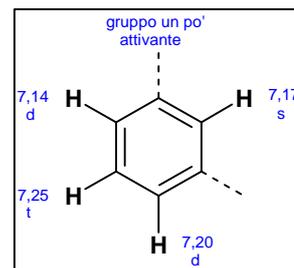
Dai segnali NMR tra **7 e 8 ppm** sappiamo che contiene un **anello aromatico**. Quindi le 5 insaturazioni sono dovute: 4 all'anello aromatico (1 per l'anello e 3 per i doppi legami dell'anello) e una al carbonile.

Lo spettro NMR è stato eseguito a 600 MHz per avere una miglior risoluzione degli idrogeni aromatici.



Analizziamo lo spettro cominciando dal lato sinistro. Notiamo 4 segnali di area 1 nella zona degli idrogeni aromatici, tre sono accoppiati tra loro e sono tripletto, doppietto, doppietto a **7,25, 7,20, 7,14 ppm**, e rappresentano 3 idrogeni aromatici **consecutivi**. Il quarto è il singoletto di area 1 a **7,17 ppm**, un idrogeno aromatico **isolato**. Questa configurazione corrisponde ad un **benzene meta disostituito**.

L'idrogeno aromatico doppietto a 7,14 ppm, essendo il più schermato, si trova vicino ad un sostituito leggermente elettron-donatore, un moderato attivante.



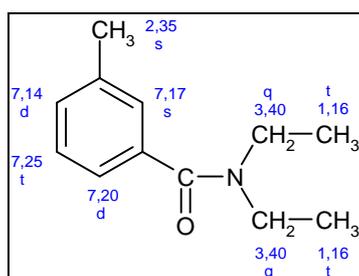
L'azoto non può essere legato all'anello perchè sarebbe troppo attivante. Inoltre l'azoto deve essere disostituito, dato che mancano i segnali di idrogeni amminici (**4 ppm**) e ammidici (**6 ppm**).

Il segnale successivo nello spettro è il quartetto di area 4 a **3,40 ppm** che è dovuto a due gruppi **CH₂ identici legati ad un azoto ammidico** come si intuisce dalla nostra previsione: $1,3 (\text{CH}_2) + 2,0 (\text{N ammidico}) = 3,3 \text{ ppm}$. Essendo quadrupletti i CH_2 sono vicini a tre idrogeni, quindi sono legati ai due CH_3 del tripletto di area 6 a **1,16 ppm**. Insieme costituiscono **due gruppi etile** legati all'azoto (q, $A=4 + t$, $A=6$).

L'ultimo segnale da interpretare è il singoletto di area 3 a **2,35 ppm**, è attribuibile ad un CH_3 legato all'anello che dovrebbe assorbire a: $0,9 (\text{CH}_3) + 1,5 (\text{Ph}) = 2,4 \text{ ppm}$.

Dato che il metile è un gruppo moderatamente attivante, va posto vicino all'idrogeno che risuona a 7,14 ppm.

La molecola è quindi **N,N-dietil-3-metilbenzamide**, il repellente per zanzare noto come Autan:

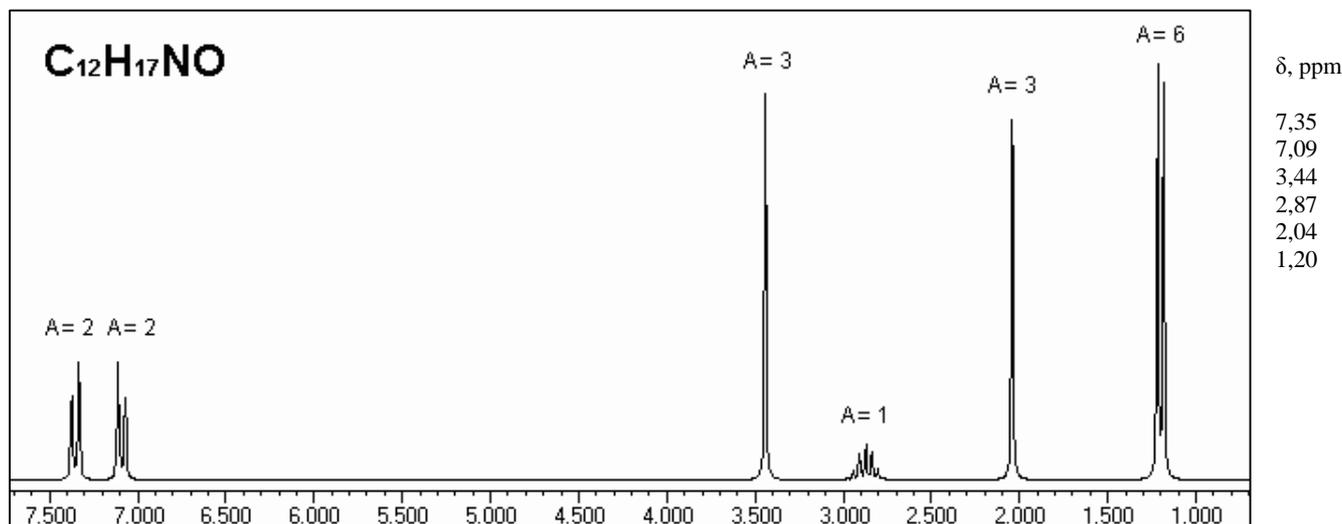


Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 32 – soluzione

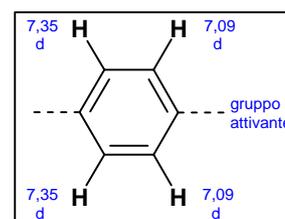
Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}$ osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 27 idrogeni ($2n+2+1_{\text{azoto}} = 12+12+2+1$). Dato che ne ha 17, mancano 10 idrogeni, 5 coppie, quindi la molecola ha **5 insaturazioni**.

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

Dai picchi tra **7 e 8 ppm** sappiamo che contiene un **anello aromatico**. Quindi le 5 insaturazioni sono dovute: 4 all'anello aromatico (1 per l'anello e 3 per i doppi legami dell'anello) e una al carbonile.

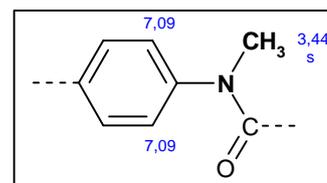


Analizziamo lo spettro cominciando dal lato sinistro. I primi due segnali sono due doppietti di area 2 a **7,35** e **7,09 ppm** che sono dovuti a due coppie di idrogeni aromatici identici accoppiati tra loro. Indicano un **anello benzenico para disostituito**. Tra i due idrogeni più schermati (7,09 ppm) deve esserci un sostituito attivante perché assorbono a frequenze più basse del benzene (7,3 ppm).

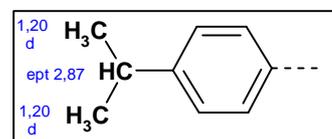


Dato che mancano i segnali di idrogeni amminici (**4 ppm**) e ammidici (**6 ppm**), l'azoto deve essere disostituito.

Il segnale successivo è il singoletto di area 3 a **3,44 ppm** che assorbe a frequenze più alte di quelle di un CH_3 legato ad un normale azoto ammidico (tabella B): $0,9 (\text{CH}_3) + 2,0 (\text{N ammidico}) = 2,9 \text{ ppm}$ e quindi è legato ad un **azoto ammidico in risonanza con l'anello**: $0,9 (\text{CH}_3) + 2,0 (\text{N ammidico}) + 0,5 (\text{risonanza}) = 3,4 \text{ ppm}$. La conclusione che l'azoto ammidico è legato all'anello si ottiene anche osservando che una delle coppie di idrogeni aromatici assorbe a **7,09 ppm**, un valore tipico di **benzeni attivati** (il benzene assorbe a 7,3 ppm).

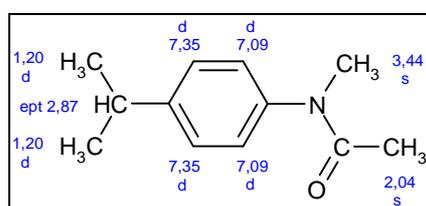


Il segnale seguente è l'eptetto di area 1 a **2,87 ppm**, è un **CH legato all'anello**: $1,7 (\text{CH}) + 1,5 (\text{Ph}) = 3,2 \text{ ppm}$. Questo CH è legato ai due CH_3 del doppietto di area 6 a **1,20 ppm** con i quali forma un **gruppo isopropilico**, infatti il CH ha molteplicità 7, cioè è vicino a 6 idrogeni, e i due CH_3 hanno molteplicità 2 cioè sono vicini ad un idrogeno.



L'ultimo segnale da interpretare è il singoletto di area 3 a **2,04 ppm** che è dovuto ad un **CH_3 legato al carbonile** dell'ammide: $0,9 (\text{CH}_3) + 1,0 (\text{C=O}) = 1,9 \text{ ppm}$.

La molecola è così determinata, si tratta di: **N-(4-isopropilfenil)-N-metilacetammide**.

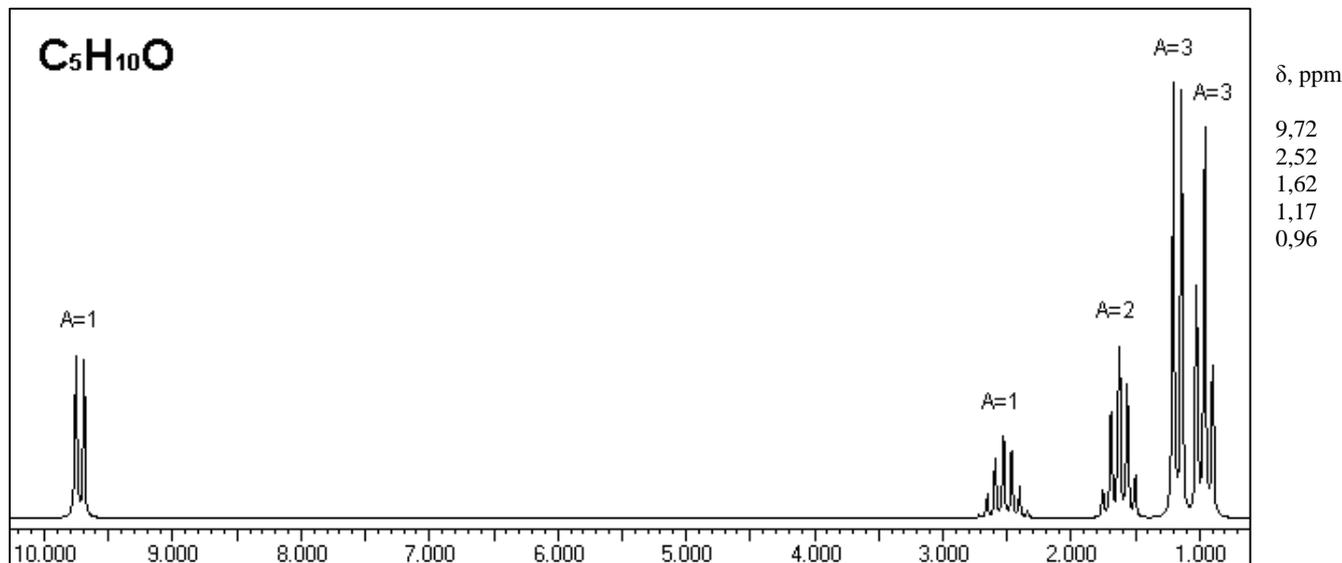


Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 33 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 12 idrogeni ($2n+2 = 5+5+2$). Dato che ne ha 10, mancano 2 idrogeni, una coppia, quindi la molecola ha **una insaturazione**.

I dati dello spettro IR indicano la presenza di un **carbonile** che è il responsabile della insaturazione osservata.

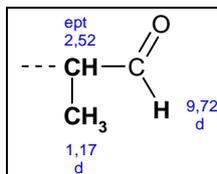
La molecola, quindi, non possiede anelli, nè altri doppi legami.



Analizziamo lo spettro cominciando dal lato sinistro. Il primo segnale che troviamo è il doppietto di area 1 a **9,72 ppm** che è dovuto all'**idrogeno di un'aldeide**. Questo, essendo doppietto, è vicino ad un idrogeno, quindi è legato al CH eptetto a **2,52 ppm**.

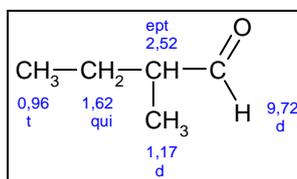
Il segnale seguente è l'eptetto di area 1 a **2,52 ppm** che è dovuto al **CH legato al carbonile**. Il suo assorbimento è in accordo con questa interpretazione (tabella B): $1,7 (\text{CH}) + 1,0 (\text{C=O}) = 2,7 \text{ ppm}$.

Questo CH è legato anche al CH_3 doppietto a **1,17 ppm** (doppietto: vicino ad un idrogeno) per il quale la nostra previsione è: $0,9 (\text{CH}_3) + 0,2 (\text{beta C=O}) = 1,1 \text{ ppm}$.



Il segnale successivo nello spettro è il quintetto di area 2 a **1,62 ppm** che è dovuto ad un CH_2 legato sia al CH a 2,52 ppm che al CH_3 tripetto a **0,96 ppm**. Questo CH_3 , infatti, essendo tripetto, è vicino a due idrogeni e quindi conferma il suo legame col CH_2 a 1,62 ppm.

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

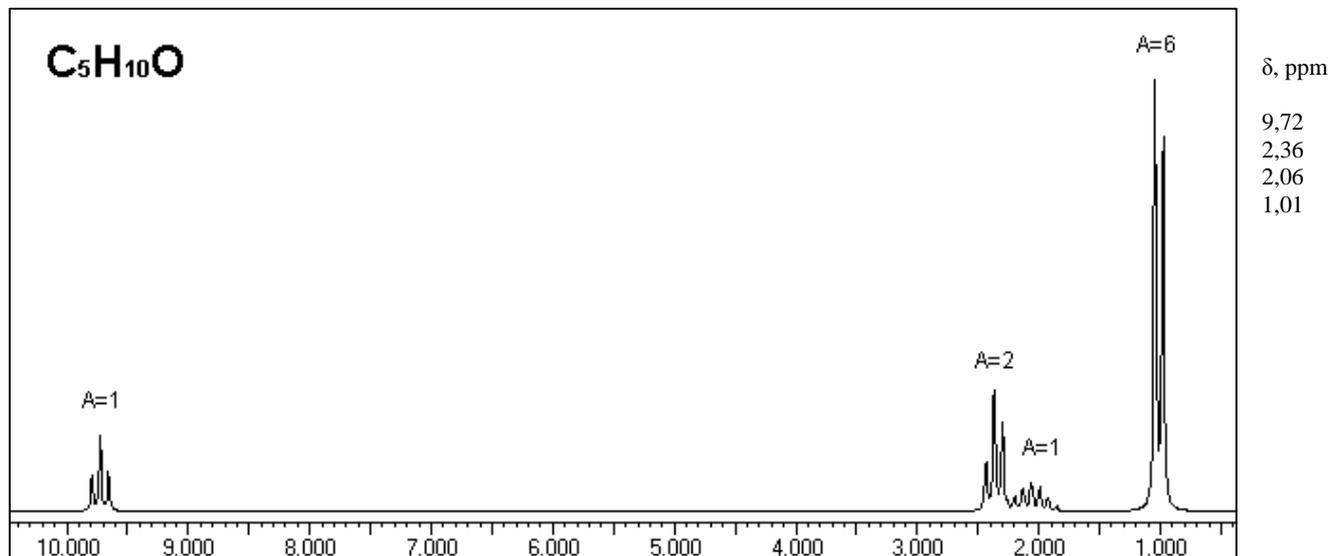


Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 34 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 12 idrogeni ($2n+2 = 5+5+2$). Dato che ne ha 10, mancano 2 idrogeni, una coppia, quindi la molecola ha **una insaturazione**.

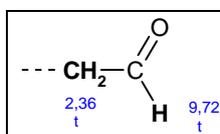
I dati dello spettro IR indicano la presenza di **un carbonile** che è il responsabile della insaturazione osservata.

La molecola, quindi, non possiede anelli, nè altri doppi legami.



Analizziamo lo spettro cominciando da sinistra. Il primo segnale è il tripletto di area 1 a **9,72 ppm** che è dovuto all'**idrogeno di un'aldeide** che, essendo tripletto, è vicino ad altri due idrogeni, quindi è legato al CH_2 tripletto a **2,36 ppm**.

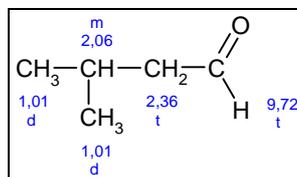
L'assorbimento di questo CH_2 è in linea con la nostra previsione (tabella B): $1,3 (\text{CH}_2) + 1,0 (\text{C}=\text{O}) = 2,3$ ppm.



Il prossimo segnale dello spettro è il multipletto di area 1 a **2,06 ppm** che è dovuto ad un **CH legato ai due CH_3** del doppietto di area 6 a **1,01 ppm** (questi due CH_3 , essendo doppietto, sono vicini ad un idrogeno, quindi al CH a 2,06 ppm).

Il CH a 2,06 ppm è legato anche al CH_2 a 2,36 ppm, infatti questo essendo tripletto ha vicino 2 idrogeni: quello dell'aldeide e quello del CH a 2,06 ppm.

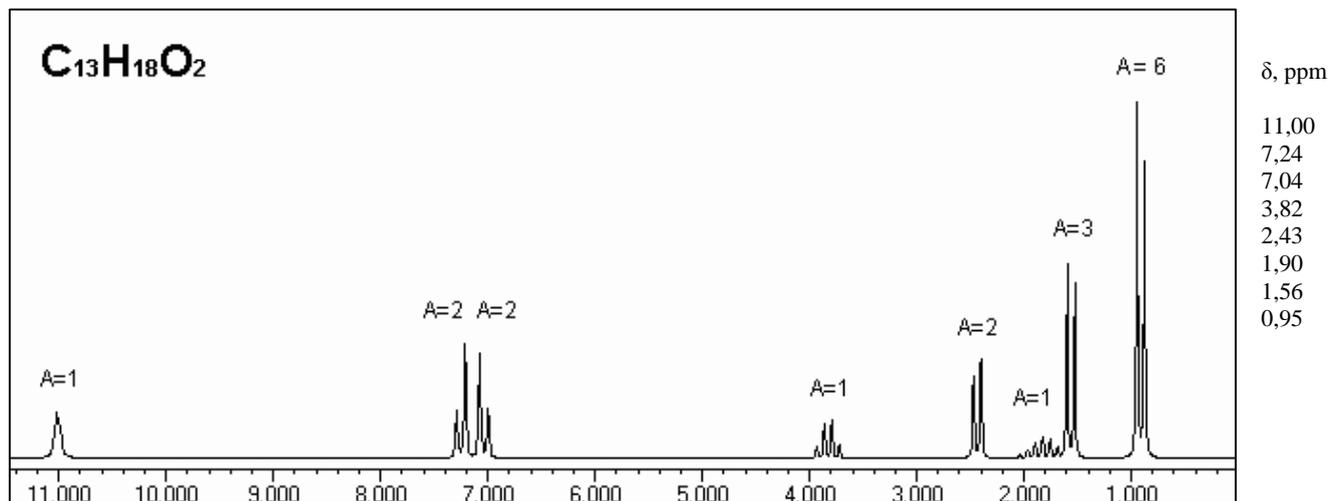
La molecola è così determinata, si tratta di **3-metilbutanale**.



Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 35 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 28 idrogeni ($2n+2 = 13+13+2$). Dato che ne ha 18, mancano 10 idrogeni, 5 coppie, quindi la molecola ha **5 insaturazioni**. I dati dello spettro IR indicano la presenza di un **carbonile**.

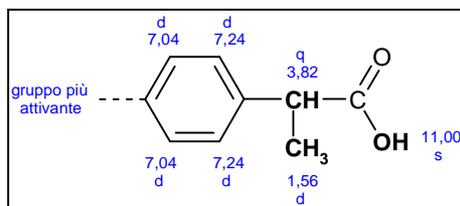
Dai segnali NMR tra **7 e 8 ppm** sappiamo che contiene un **anello aromatico**. Quindi le **5 insaturazioni** sono dovute: **4** all'anello aromatico (1 per l'anello e 3 per i doppi legami dell'anello) e **una** al carbonile.



Cominciamo l'analisi dello spettro NMR dal lato sinistro. Il primo segnale è il singoletto di area 1 a **11,0 ppm** che è dovuto all'idrogeno di un **acido carbossilico**.

I successivi due segnali sono i due doppietti di area 2 a **7,24 e 7,04 ppm** che sono dovuti a due coppie di idrogeni aromatici accoppiati tra loro, una situazione tipica di un **benzene meta disostituito**. I due idrogeni a **7,04 ppm** sono lievemente più schermati e quindi sono vicini sostituenti **più elettrondonatore** (attivante).

Il segnale successivo è il quartetto di area 1 a **3,82 ppm** che è dovuto ad un **CH legato sia al carbossile che all'anello**. Un tale idrogeno, infatti, dovrebbe assorbire (tabella B) a: $1,7 (\text{CH}) + 1,0 (\text{C}=\text{O}) + 1,5 (\text{Ph}) = 4,2 \text{ ppm}$. Questo CH è un quartetto, quindi è vicino a 3 idrogeni, dunque è legato al **CH₃ doppietto a 1,56 ppm** (doppietto: vicino ad un CH).



Il prossimo segnale nello spettro è il doppietto di area 2 a **2,43 ppm**, è dovuto ad un **CH₂ legato al benzene** nella posizione para, per il quale stimiamo:

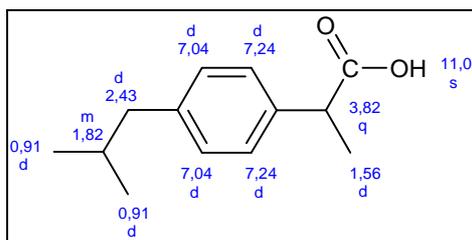
$$1,3 (\text{CH}_2) + 1,5 (\text{benzene}) = 2,8 \text{ ppm.}$$

Questo CH₂ è un doppietto, ha un idrogeno vicino, quindi è legato al **CH multipletto a 1,82 ppm**. Questo, a sua volta, lega i **due CH₃ doppietto a 0,91 ppm** (vicini ad un idrogeno).

Questi atomi costituiscono un **gruppo isobutilico**, che essendo leggermente attivante, va legato tra gli idrogeni dell'anello che assorbono a 7,04 ppm come abbiamo detto prima.

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

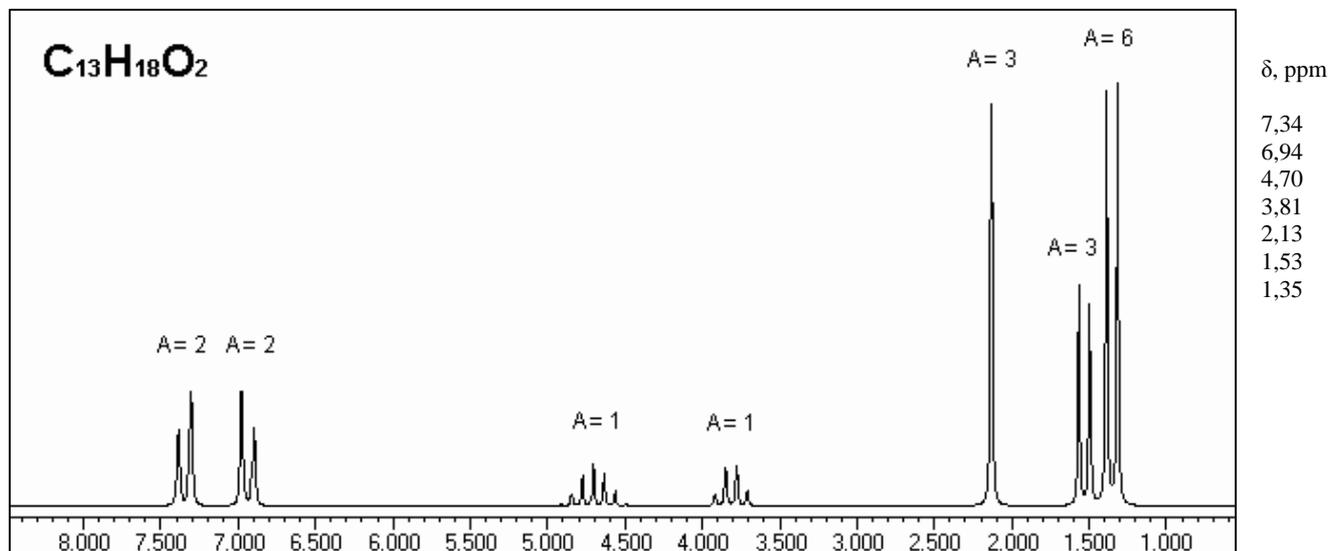
Il suo nome commerciale è **ibuprofen**, uno dei più noti anti-infiammatori non steroidei.



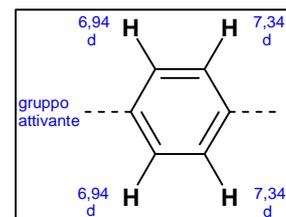
Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 36 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 28 idrogeni ($2n+2 = 13+13+2$). Dato che ne ha 18, mancano 10 idrogeni, 5 coppie, quindi la molecola ha **5 insaturazioni**. I dati dello spettro IR indicano la presenza di un **carbonile**.

Dai segnali NMR tra **7 e 8 ppm** sappiamo che contiene un **anello aromatico**. Quindi le **5 insaturazioni** sono dovute: **4** all'anello aromatico (1 per l'anello e 3 per i doppi legami dell'anello) e **una** al carbonile.



Cominciamo l'analisi dello spettro NMR dal lato sinistro. I primi due segnali sono i due doppietti di area 2 a **7,34 e 6,94 ppm** che sono dovuti a due coppie di idrogeni aromatici accoppiati tra loro, una situazione tipica di un **benzene meta disostituito**. I due idrogeni a **6,94 ppm** sono più schermati e quindi sono vicini ad un **gruppo fortemente elettron-donatore** (attivante), gli altri due invece sono vicini ad un gruppo **attivante** δ disattivante in quanto assorbono a 7,34 ppm come il benzene.

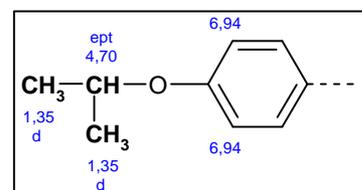


Il segnale successivo è l'eptetto di area 1 a **4,70 ppm** che è dovuto ad un **CH** che forma un **gruppo isopropilico** con i **due CH₃ del doppietto a 1,35 ppm** (ept, $A=1 + d$, $A=6$). Il CH assorbe a frequenze così alte che deve essere legato anche all'ossigeno. Se formasse un fenil etere assorbirebbe (tabella B) a:

$$1,7 (\text{CH}) + 2,5 (\text{O-Ph}) = 4,2 \text{ ppm}$$

$$\text{Se formasse un estere assorbirebbe a: } 1,7 (\text{CH}) + 3,0 (\text{O estere}) = 4,7 \text{ ppm.}$$

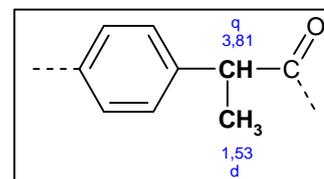
Dato che nell'anello è legato un gruppo attivante, deve essere un **fenil etere** che ha un ossigeno elettron-donatore per risonanza verso l'anello.



Il segnale successivo è il quartetto di area 1 a **3,81 ppm** che è dovuto ad un **CH** legato al **CH₃ doppietto a 1,53 ppm** come si deduce dalla loro molteplicità.

Il CH a 3,81 ppm, per assorbire a frequenze così elevate, deve essere legato tra l'**anello** e il **carbonile** come si deduce dalla stima:

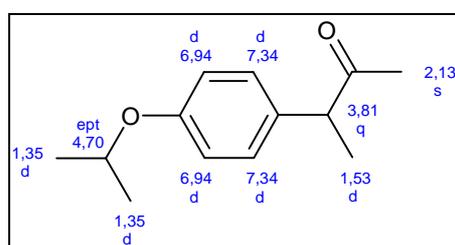
$$1,7 (\text{CH}) + 1,0 (\text{C=O}) + 1,5 (\text{benzene}) = 4,2 \text{ ppm.}$$



Il prossimo segnale, l'ultimo da attribuire, è il singoletto di area 3 a **2,13 ppm** che è dovuto ad un **CH₃ legato al carbonile** e chiude la catena sul lato destro. L'assorbimento previsto per questo CH₃ è:

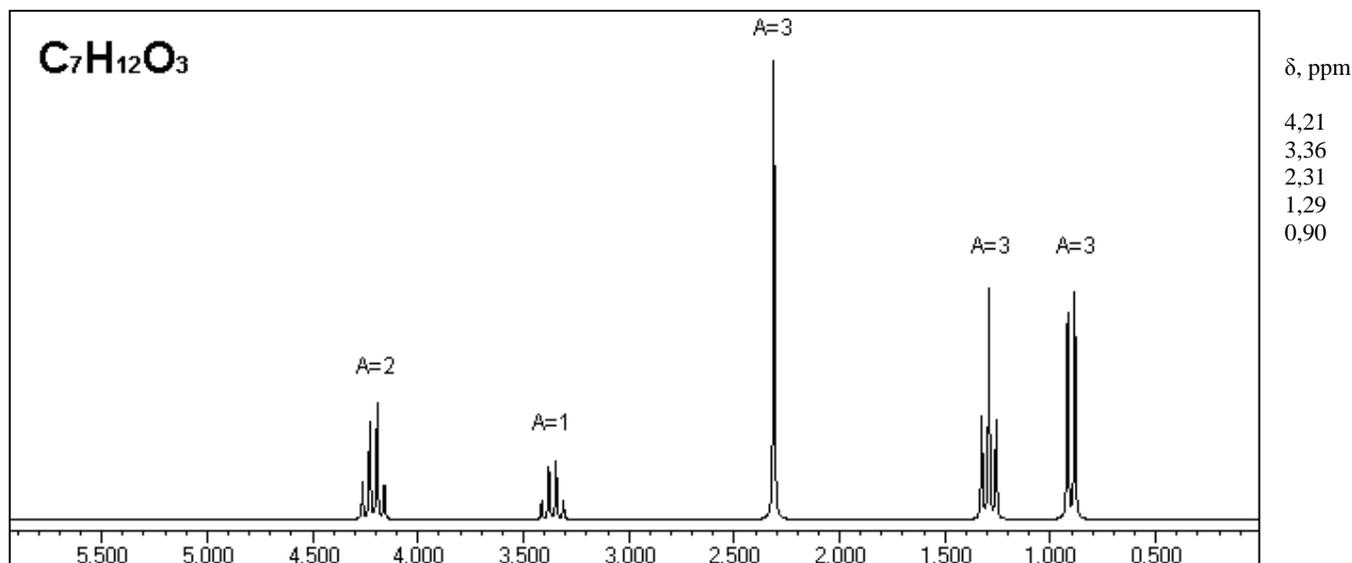
$$0,9 (\text{CH}_3) + 1,0 (\text{C=O}) = 1,9 \text{ ppm.}$$

La molecola è così determinata, si tratta di: **3-[4-(isopropilossi)fenil]-butan-2-one**.



Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 37 – soluzione

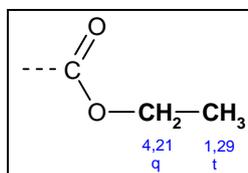
Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$ osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 16 idrogeni ($2n+2 = 7+7+2$). Dato che ne ha 12, mancano 4 idrogeni, 2 coppie, quindi ha **2 insaturazioni**. I dati dello spettro IR indicano la presenza di **due carbonili** che sono i responsabili delle due insaturazioni. La molecola, quindi, non possiede anelli, nè altri doppi legami.



Iniziamo a leggere lo spettro da sinistra e consideriamo il quadrupletto di area 2 a **4,21 ppm** che è dovuto ad un **CH_2 legato all'ossigeno di un estere** come si deduce dalla nostra previsione in base alla tabella B:

$1,3 (\text{CH}_2) + 3,0 (\text{O estere}) = 4,3 \text{ ppm}$.

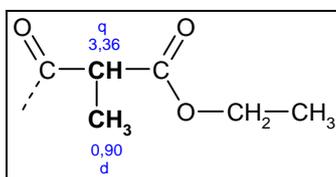
Essendo quadrupletto, questo CH_2 è vicino a 3 idrogeni, quindi è legato al CH_3 tripletto a **1,29 ppm** col quale costituisce un gruppo etile (q, $A=3 + t$, $A=2$). Abbiamo quindi un **estere etilico**:



Il segnale successivo è il quadrupletto di area 1 a **3,36 ppm** che è dovuto ad un **CH legato al CH_3 del doppietto a 0,90 ppm** (q, $A=1 + d$, $A=3$). L'assorbimento a 3,36 ppm è a frequenze insolitamente alte e questo indica che è circondato da due carbonili come si deduce dalla nostra stima:

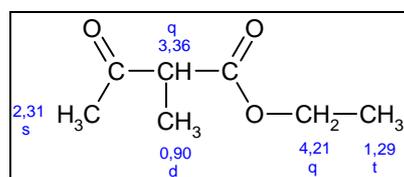
$1,7 (\text{CH}) + 1,0 (\text{C=O}) + 1,0 (\text{C=O}) = 3,7 \text{ ppm}$.

Il suo assorbimento è a frequenze un po' minori di 3,7 ppm perchè è un idrogeno leggermente acido a causa della doppia risonanza con i due carbonili.



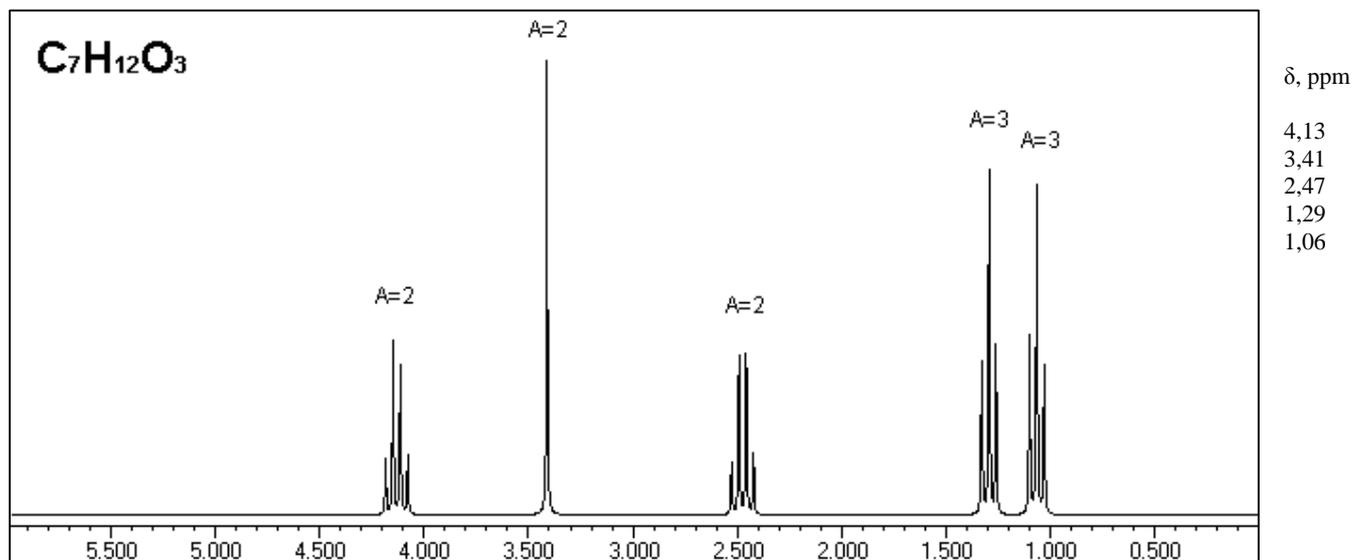
Resta ancora da attribuire il singoletto di area 3 a **2,31 ppm** che è dovuto ad un **CH_3 legato al carbonile di sinistra** ed assorbe ad una frequenza un po' superiore al previsto: $0,9 (\text{CH}_3) + 1,0 (\text{C=O}) = 1,9 \text{ ppm}$.

La molecola è così determinata, si tratta di **2-metil-3-oxobutanoato di etile**:

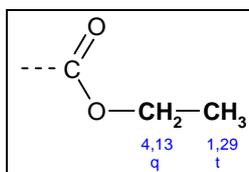


Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 38 – soluzione

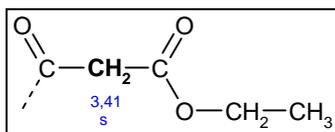
Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$ osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 16 idrogeni ($2n+2 = 7+7+2$). Dato che ne ha 12, mancano 4 idrogeni, 2 coppie, quindi ha **2 insaturazioni**. I dati dello spettro IR indicano la presenza di **due carbonili** che sono i responsabili delle due insaturazioni. La molecola, quindi, non possiede anelli, nè altri doppi legami.



Iniziamo a leggere lo spettro da sinistra e quindi dal quadrupletto di area 2 a **4,13 ppm** che è dovuto ad un **CH₂ legato all'ossigeno di un estere** in accordo con la previsione (tabella B): $1,3 (\text{CH}_2) + 3,0 (\text{O estere}) = 4,3 \text{ ppm}$. Questo CH₂ è legato anche al CH₃ tripletto a **1,29 ppm** col quale costituisce un **gruppo etile** (q, A=2 + t, A=3). $0,9 (\text{CH}_3) + 0,3 (\text{beta O estere}) = 1,2 \text{ ppm}$ Abbiamo quindi un **estere etilico**:

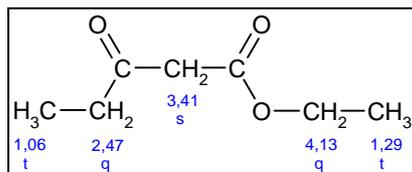


Il segnale successivo è il singoletto di area 2 a **3,41 ppm** che è dovuto ad un CH₂ che assorbe a frequenze insolitamente alte e questo indica che è compreso tra due carbonili, in accordo con la nostra previsione: $1,3 (\text{CH}_2) + 1,0 (\text{C=O}) + 1,0 (\text{C=O}) = 3,3 \text{ ppm}$.



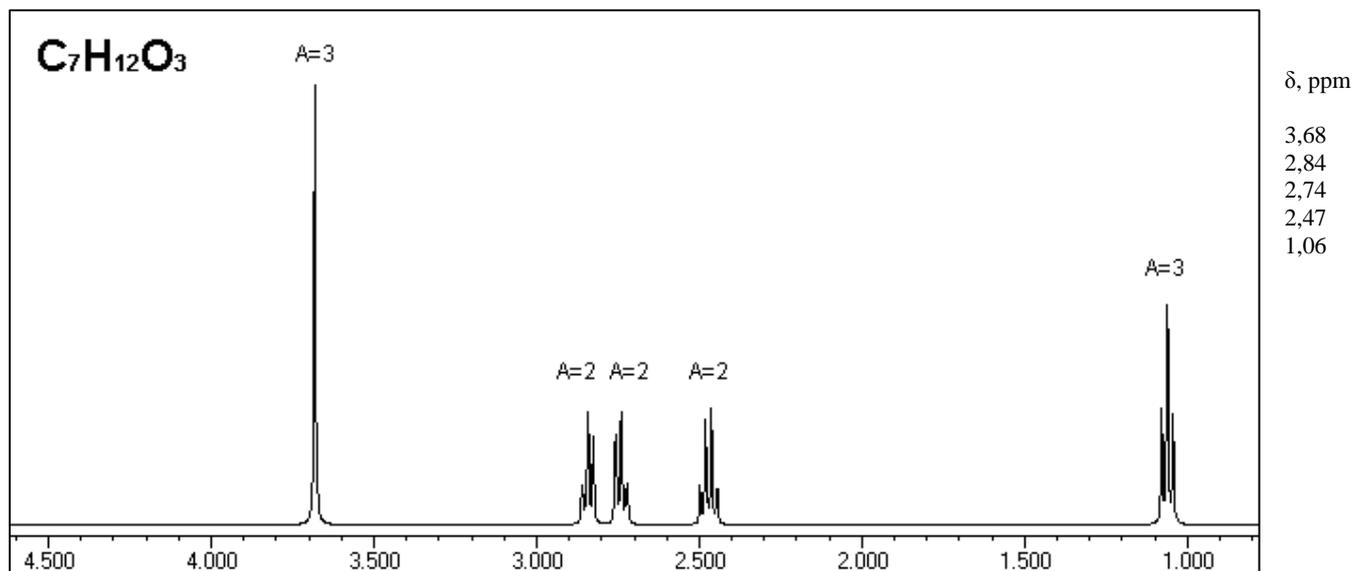
Il segnale successivo è il quartetto di area 2 a **2,47 ppm** che indica un CH₂ legato ad un carbonile per il quale la nostra previsione è: $1,3 (\text{CH}_2) + 1,0 (\text{C=O}) = 2,3 \text{ ppm}$. Questo CH₂, essendo quartetto, è vicino a 3 idrogeni, quindi è legato al CH₃ del tripletto a **1,06 ppm** col quale forma un **gruppo etile**.

La molecola è così determinata, si tratta di **3-oxopentanoato di etile**.

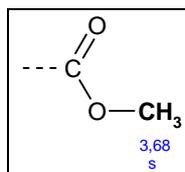


Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 39 – soluzione

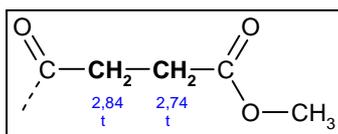
Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$ osserviamo che, se la molecola fosse saturata e priva di anelli, dovrebbe avere 16 idrogeni ($2n+2 = 7+7+2$). Dato che ne ha 12, mancano 4 idrogeni, 2 coppie, quindi ha **2 insaturazioni**. I dati dello spettro IR indicano la presenza di **due carbonili** che sono i responsabili delle due insaturazioni. La molecola, quindi, non possiede anelli, nè altri doppi legami.



Iniziamo a leggere lo spettro da sinistra e consideriamo il singoletto di area 3 a **3,68 ppm** che è dovuto ad un **CH_3 legato all'ossigeno di un estere** in accordo con la previsione (tabella B): $0,9 (\text{CH}_3) + 3,0 (\text{O estere}) = 3,9 \text{ ppm}$. Essendo singoletto, non ha altri idrogeni vicini, quindi abbiamo individuato un **estere metilico**:



I due segnali successivi sono due tripletti di area 2 a **2,84 e 2,74 ppm** che indicano due CH_2 accoppiati tra di loro. I segnali sono tipici di CH_2 vicini a carbonili secondo la nostra previsione: $1,3 (\text{CH}_2) + 1,0 (\text{C=O}) + 0,2 (\text{beta C=O}) = 2,5 \text{ ppm}$.



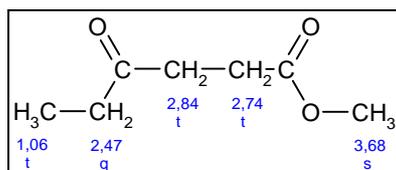
Al CH_2 di destra attribuiamo l'assorbimento a frequenza minore 2,74 ppm perchè il carbonile dell'estere è meno elettron-attrattore a causa della risonanza col secondo ossigeno.

Proseguendo verso destra si incontra il quartetto di area 2 a **2,47 ppm** che è dovuto ad un CH_2 vicino ad un carbonile in accordo con la nostra previsione: $1,3 (\text{CH}_2) + 1,0 (\text{C=O}) = 2,3 \text{ ppm}$.

Questo CH_2 è anche accoppiato al CH_3 che forma un tripetto a **1,06 ppm**.

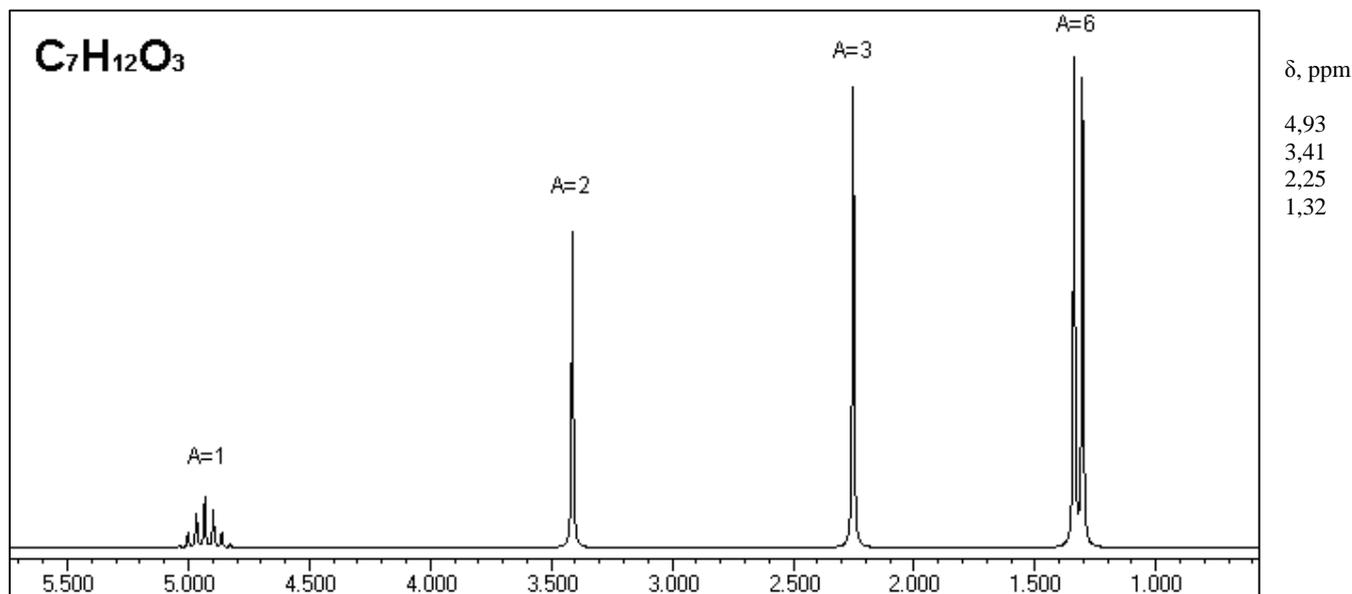
Questi costituiscono, quindi, un **gruppo etile** (q, $A=2 + t$, $A=3$) legato al carbonile di sinistra.

La molecola è così determinata, si tratta di **4-oxoesanoato di metile**.

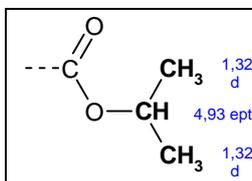


Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 40 – soluzione

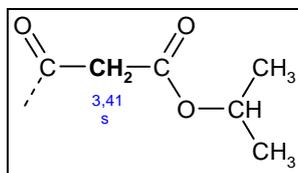
Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$ osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 16 idrogeni ($2n+2 = 7+7+2$). Dato che ne ha 12, mancano 4 idrogeni, 2 coppie, quindi ha **2 insaturazioni**. I dati dello spettro IR indicano la presenza di **due carbonili** che sono i responsabili delle due insaturazioni. La molecola, quindi, non possiede anelli, nè altri doppi legami.



Iniziamo a leggere lo spettro da sinistra e consideriamo l'eptetto di area 1 a **4,93 ppm** che è dovuto ad un **CH legato all'ossigeno di un estere** come si deduce dai valori in tabella B: $1,7 (\text{CH}) + 3,0 (\text{O estere}) = 4,7 \text{ ppm}$. Essendo un eptetto, questo CH è vicino a sei idrogeni, quindi è legato ai due CH_3 del doppietto a **1,32 ppm**. Questi costituiscono un gruppo isopropilico (ept, $A=1 + d$, $A=6$). Abbiamo individuato, quindi, un estere isopropilico:

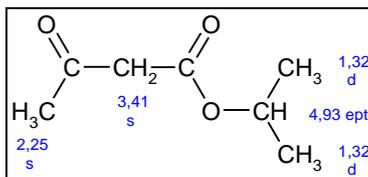


Il segnale successivo è il singoletto di area 2 a **3,41 ppm** che è prodotto da un CH_2 che assorbe a frequenze insolitamente alte e questo indica che è compreso tra due carbonili come conferma la previsione (tabella B): $1,3 (\text{CH}_2) + 1,0 (\text{C=O}) + 1,0 (\text{C=O}) = 3,3 \text{ ppm}$.



Proseguendo verso destra si incontra il singoletto di area 3 a **2,25 ppm** che indica un CH_3 legato al carbonile per il quale la nostra previsione è: $1,3 (\text{CH}_2) + 1,0 (\text{C=O}) = 2,3 \text{ ppm}$.

La molecola è così determinata, si tratta di **3-oxobutanoato di isopropile**.

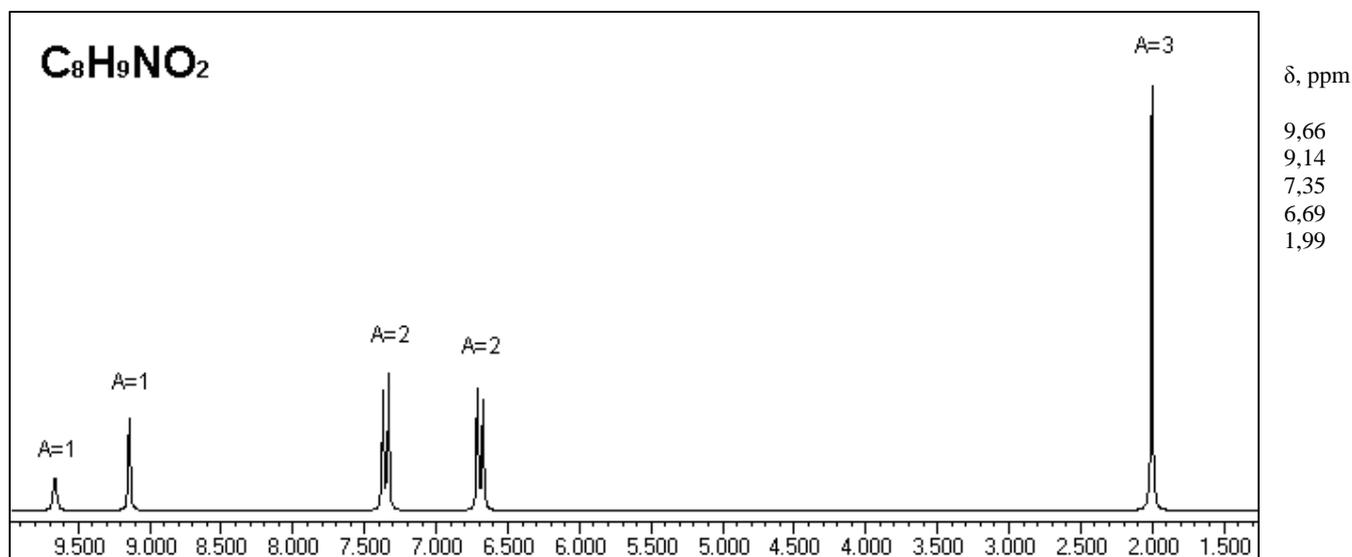


Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 41 – soluzione

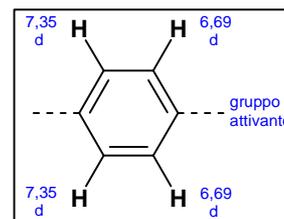
Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$ osserviamo che, se la molecola fosse saturata e priva di anelli, dovrebbe avere 19 idrogeni ($2n+2+1_{\text{azoto}} = 8+8+2+1$). Dato che ne ha 9, mancano 10 idrogeni, 5 coppie, quindi ha **5 insaturazioni**.

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

Dai segnali NMR tra **6,5 e 8 ppm** sappiamo che contiene un **anello aromatico**. Quindi le 5 insaturazioni sono dovute: 4 all'anello aromatico (una per l'anello e 3 per i doppi legami dell'anello) e una al carbonile.



Iniziamo a leggere lo spettro dai due doppietti a **7,35 e 6,69 ppm**, tipici degli idrogeni di un **anello aromatico para disostituito**. I due idrogeni a 6,69 ppm sono più schermati di quelli del benzene (7,3 ppm), quindi sono adiacenti ad un gruppo elettron-donatore, un **attivante** delle reazioni di sostituzione elettrofila aromatica. Nella posizione opposta dell'anello, invece, vi è un gruppo moderatamente attivante dato che i due idrogeni risuonano a 7,35 ppm.



Leggiamo ora lo spettro cominciando da sinistra. Osserviamo i due segnali a **9,66 e 9,14 ppm**. Si tratta di **due idrogeni legati ad atomi molto elettronegativi**. Dato che, nella molecola, sono presenti un atomo di ossigeno e uno di azoto, questi due segnali si riferiscono ad un OH e ad un NH.

Il gruppo NH di un'ammide, che di solito assorbe a 6,5 ppm, se è legato ad un anello benzenico, assorbe a 7,5 ppm perchè dona elettroni all'anello per risonanza.

L'OH di un alcol, che di solito assorbe intorno a 3 ppm, se è legato all'anello benzenico assorbe a 5,5 ppm perchè dona elettroni all'anello per risonanza.

Se questi due gruppi si trovano entrambi legati all'anello, assorbono a **frequenze più alte** per l'effetto induttivo reciproco. Qui li troviamo entrambi sopra i 9 ppm.

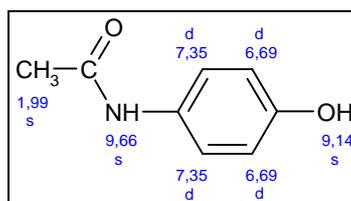
Quello a **9,66 ppm** è l'**NH dell'ammide**, quello a **9,14 ppm** è l'**OH fenolico**.

Naturalmente l'OH va legato dove è atteso il gruppo più attivante.

L'NH dell'ammide è meno attivante perchè dona elettroni non solo all'anello, ma anche al carbonile

L'ultimo segnale da interpretare è il singoletto di area 3 a **1,99 ppm** che indica un CH_3 legato al carbonile per il quale, infatti, la nostra previsione secondo la tabella B è: $0,9 (\text{CH}_3) + 1,0 (\text{C}=\text{O}) = 1,9 \text{ ppm}$.

La molecola è così determinata, si tratta di **4-idrossiacetanilide**:



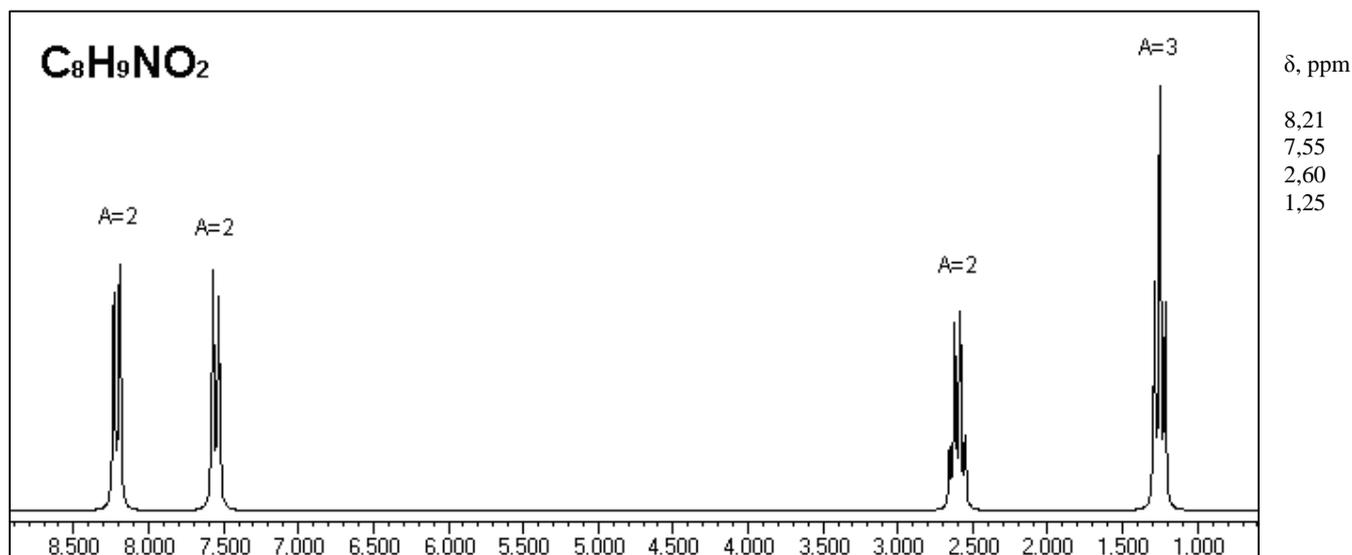
Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 42 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$ osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 19 idrogeni ($2n+2+1_{\text{azoto}} = 8+8+2+1$). Dato che ne ha 9, mancano 10 idrogeni, 5 coppie, quindi ha **5 insaturazioni**. I dati dello spettro IR indicano che non c'è un carbonile.

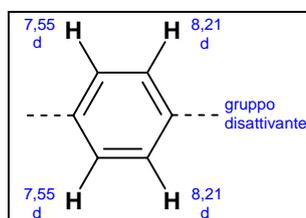
Quattro insaturazioni sono attribuibili ad un **anello aromatico** (3 doppi legami più un anello).

La presenza di un anello benzenico è confermata anche dai segnali NMR a 8,21 e 7,55 ppm.

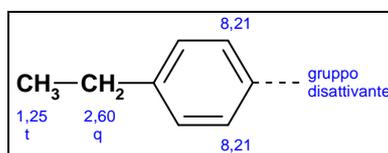
La quinta insaturazione deve essere determinata.



Iniziamo a leggere lo spettro da sinistra e consideriamo i due doppietti **8,21 e 7,55 ppm** che sono dovuti ad un **anello aromatico para disostituito**. Inoltre, osservando il valore insolitamente alto di risonanza dei due idrogeni a **8,21 ppm**, deduciamo che sono adiacenti ad un sostituito molto elettron-attrattore, quindi un **gruppo fortemente disattivante** nelle reazioni di sostituzione elettrofila aromatica.

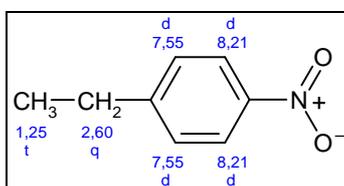


Il successivo segnale nello spettro è il quadrupletto di area 2 a **2,60 ppm** che è dato da un CH_2 legato all'anello che infatti dovrebbe assorbire (tabella B) a: $1,3 (\text{CH}_2) + 1,5 (\text{Ph}) = 2,8 \text{ ppm}$. Dato che è un quadrupletto, ha vicino 3 idrogeni, quindi è legato al CH_3 tripletto a **1,25 ppm** con il quale forma un **gruppo etilico** (q, $A=2 + t$, $A=3$). Dato che questo gruppo non è disattivante, va legato a sinistra nell'anello.



Dalla formula bruta, restano ancora da attribuire un azoto, due ossigeni e un doppio legame, che devono formare un gruppo fortemente disattivante, quindi si tratta di un **nitro gruppo**. Questo non avendo idrogeni, non lascia segnali diretti nello spettro HNMR.

La molecola è così determinata, si tratta di **4-etil-1-nitrobenzene**.

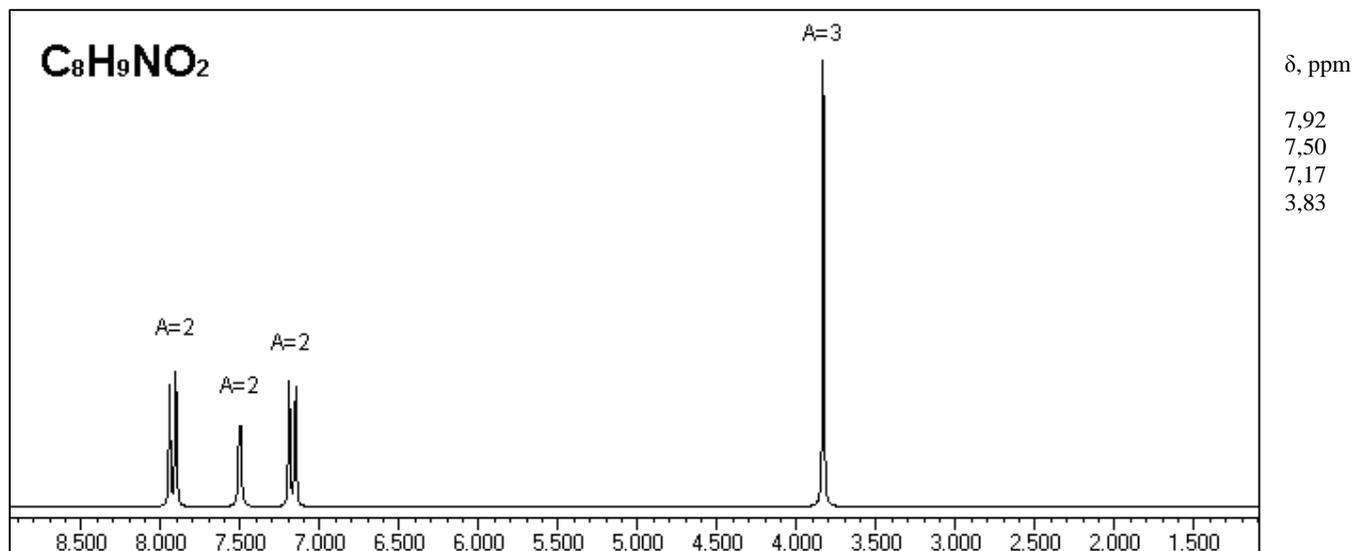


Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 43 – soluzione

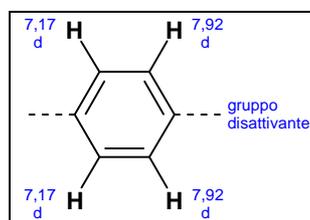
Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$ osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 19 idrogeni ($2n+2+1_{\text{azoto}} = 8+8+2+1$). Dato che ne ha 9, mancano 10 idrogeni, 5 coppie, quindi ha **5 insaturazioni**.

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

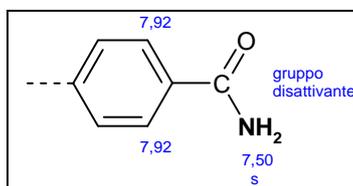
Dai segnali NMR tra **7 e 8 ppm** sappiamo che contiene un **anello aromatico**. Quindi le 5 insaturazioni sono dovute: 4 all'anello aromatico (3 per i doppi legami dell'anello e una per l'anello) e una al carbonile.



Iniziamo a leggere lo spettro da sinistra e consideriamo il doppietto di area 2 a **7,92** che è dovuto a due idrogeni aromatici ed è accoppiato col doppietto di area 2 a **7,17 ppm**. Questi sono i 4 idrogeni aromatici che di un **anello benzenico para disostituito** e inoltre, osservando il valore molto alto di risonanza dei due idrogeni a **7,92 ppm**, deduciamo che sono adiacenti ad un sostituito molto elettrone-attrattore, quindi un **gruppo disattivante** nelle reazioni di sostituzione elettrofila aromatica.

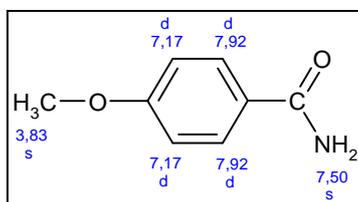


Il segnale successivo è il singoletto di area 2 a **7,50 ppm**. Non possono essere idrogeni aromatici perchè li abbiamo già identificati tutti e inoltre perchè, essendo singoletto, non è accoppiato con gli altri. Un segnale a frequenze così elevate da interessare la zona aromatica può appartenere solo al gruppo NH_2 di un'amide. Questa deve essere legata all'anello col carbonile è così diventa il gruppo disattivante che cercavamo.



Proseguendo verso destra si incontra il singoletto di area 3 a **3,83 ppm** che indica un CH_3 legato ad un ossigeno fenolico, infatti un tale gruppo dovrebbe assorbire (tabella B): $0,9 (\text{CH}_3) + 2,5 (\text{O-Ph}) = 3,4 \text{ ppm}$.

La molecola è così determinata, si tratta di **3-metossibenzammide**:

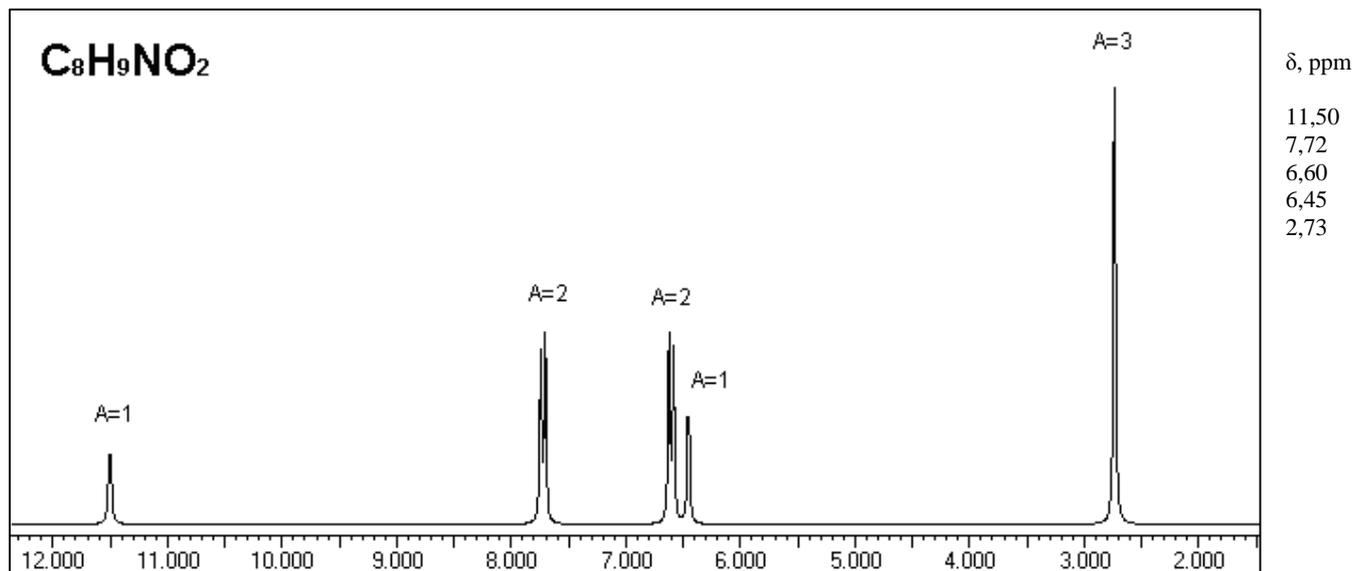


Problema $^1\text{H-NMR}$ n. 44 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$ osserviamo che, se la molecola fosse saturata e priva di anelli, dovrebbe avere 19 idrogeni ($2n+2+1_{\text{azoto}} = 8+8+2+1$). Dato che ne ha 9, mancano 10 idrogeni, 5 coppie, quindi ha **5 insaturazioni**.

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

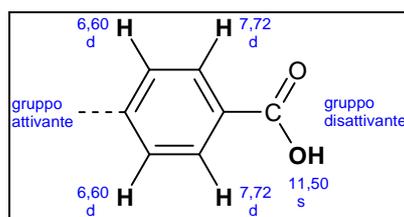
Dai segnali NMR tra **7 e 8 ppm** sappiamo che contiene un **anello aromatico**. Quindi le 5 insaturazioni sono dovute: 4 all'anello aromatico (3 per i doppi legami dell'anello e una per l'anello) e una al carbonile.



Iniziamo a leggere lo spettro da sinistra e consideriamo il singoletto di area 1 a **11,50 ppm** che è dovuto all'**idrogeno acido di un carbossile**. Abbiamo così individuato la posizione del carbonile nella molecola.

Il segnale successivo è il doppietto di area 2 a **7,72 ppm** che è dovuto a due idrogeni aromatici, ed è accoppiato col doppietto di area 2 a **6,60 ppm**. Questi sono **4 idrogeni aromatici** che ci dicono non solo che abbiamo un **anello benzenico para disostituito**, ma ci dicono anche che i due sostituenti sono uno molto elettron-donatore e attivante (quello vicino agli idrogeni a 6,60 ppm) e l'altro elettron-attrattore e disattivante (quello vicino agli idrogeni a 7,72 ppm).

Il **gruppo carbossilico** individuato prima, essendo elettron-attrattore e disattivante, va collocato nella posizione vicina ai due idrogeni che assorbono a **7,72 ppm**.

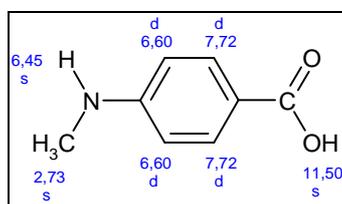


Proseguendo verso destra si incontra il singoletto di area 1 a **6,45 ppm**. Dato che nell'anello attendiamo un gruppo molto attivante, interpretiamo questo segnale come dovuto al gruppo **NH di una ammina aromatica** (in questa zona risuonano anche gli idrogeni delle ammidi).

Questo gruppo NH, infine, è legato al CH_3 che produce il singoletto di area 3 a **2,73 ppm**.

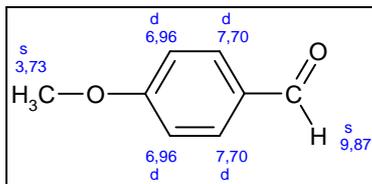
Questo assorbe vicino al valore previsto secondo la tabella B: $0,9 (\text{CH}_3) + 2,0 (\text{NH-Ph}) = 2,9 \text{ ppm}$ e non si accoppia con l'idrogeno dell'ammina.

La molecola è così determinata, si tratta di **acido 4-(metilammino)benzoico**.

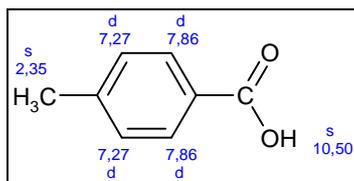


Riassunto delle soluzioni

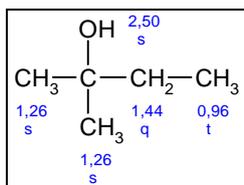
Problema 1 $C_8H_8O_2$
4-metossibenzaldeide



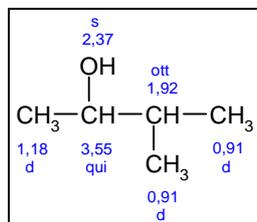
Problema 2 $C_8H_8O_2$
acido 4-metilbenzoico



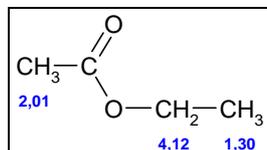
Problema 3 $C_5H_{12}O$
2-metil-2-butanol



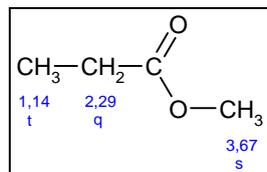
Problema 4 $C_5H_{12}O$
3-metil-2-butanol



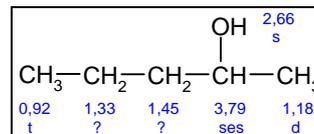
Problema 5 $C_4H_8O_2$
acetato di etile



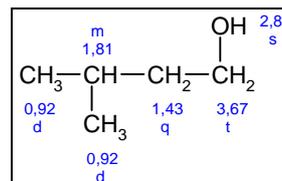
Problema 6 $C_4H_8O_2$
propanoato di metile



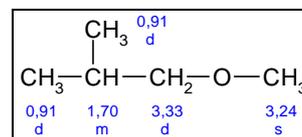
Problema 7 $C_5H_{12}O$
pentan-2-olo



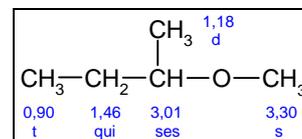
Problema 8 $C_5H_{12}O$
3-metil-1-butanol



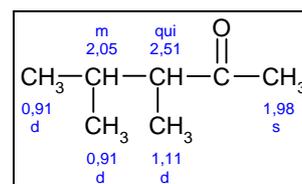
Problema 9 $C_5H_{12}O$
2-metil-1-metossipropano



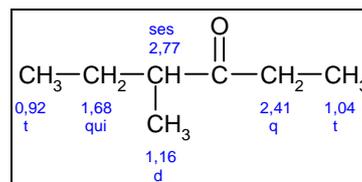
Problema 10 $C_5H_{12}O$
2-metossibutano



Problema 11 $C_7H_{14}O$
3,4-dimetilpentan-2-one

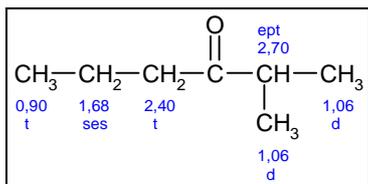


Problema 12 $C_7H_{14}O$
4-metilesan-3-one

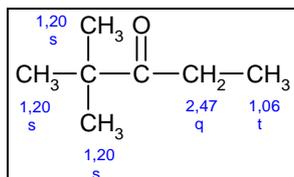


Problema 13 C₇H₁₄O

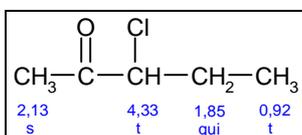
2-metilesan-3-one

Problema 14 C₇H₁₄O

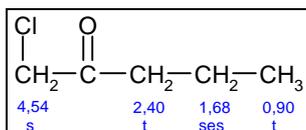
2-2-dimetilpentan-3-one

Problema 15 C₅H₉ClO

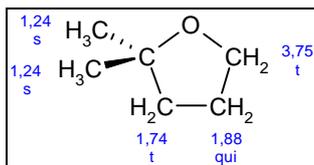
3-cloropentan-2-one

Problema 16 C₅H₉ClO

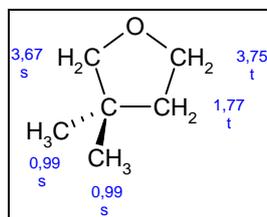
1-cloropentan-2-one

Problema 17 C₆H₁₂O

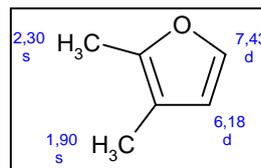
2,2-dimetiltetraidrofurano

Problema 18 C₆H₁₂O

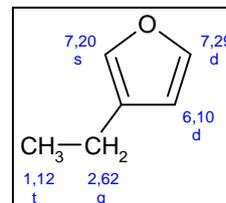
3,3-dimetiltetraidrofurano

Problema 19 C₆H₈O

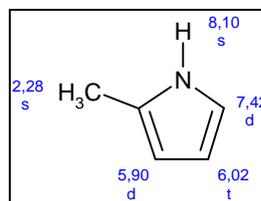
2,3-dimetilfurano

Problema 20 C₆H₈O

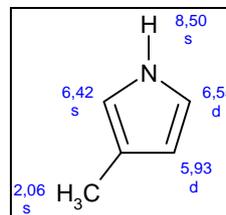
3-etilfurano

Problema 21 C₅H₇N

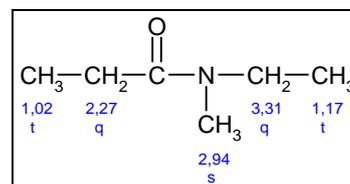
2-metilpirrolo

Problema 22 C₅H₇N

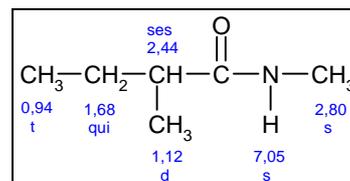
3-metilpirrolo

Problema 23 C₆H₁₃NO

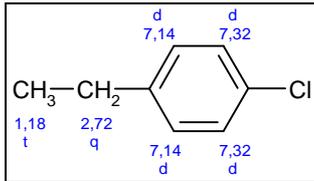
N-etil-N-metilpropanammide

Problema 24 C₆H₁₃NO

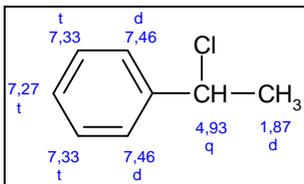
N,2-dimetilbutanammide



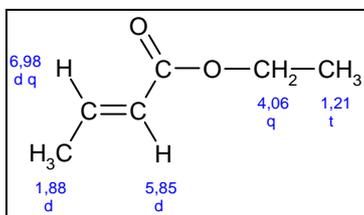
Problema 25 C_8H_9Cl
1-cloro-4-etilbenzene



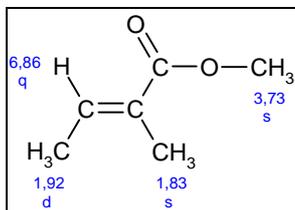
Problema 26 C_8H_9Cl
(1-cloroetil)-benzene



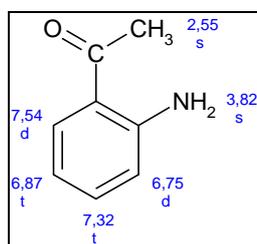
Problema 27 $C_6H_{10}O_2$
trans 2-butenato di etile



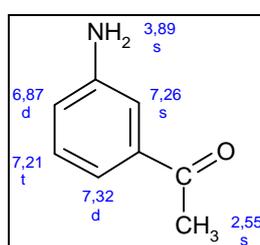
Problema 28 $C_6H_{10}O_2$
2-metil-2-butenato di metile



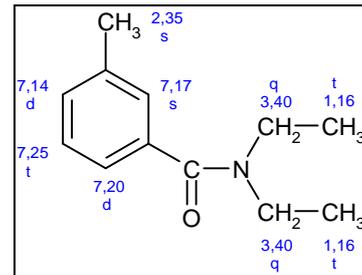
Problema 29 C_8H_9NO
2-acetilaniлина



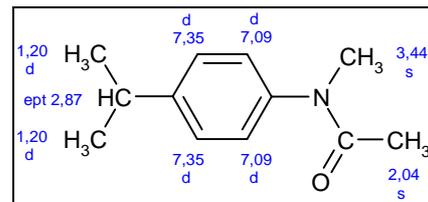
Problema 30 C_8H_9NO
3-acetilaniлина



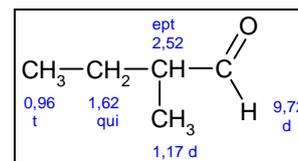
Problema 31 $C_{12}H_{17}NO$
N,N-diethyl-3-metilbenzamide (Autan)



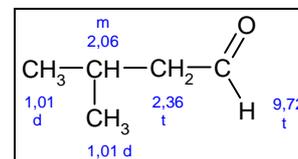
Problema 32 $C_{12}H_{17}NO$
N-(4-isopropilfenil)-N-metilacetammide



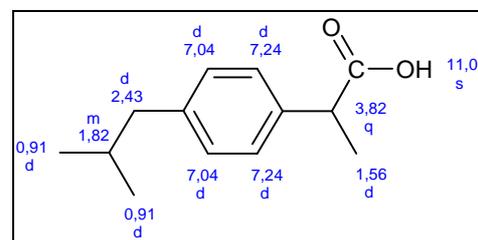
Problema 33 $C_5H_{10}O$
2-metilbutanale



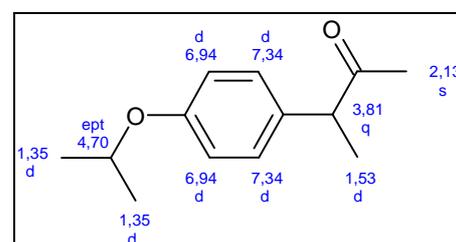
Problema 34 $C_5H_{10}O$
3-metilbutanale



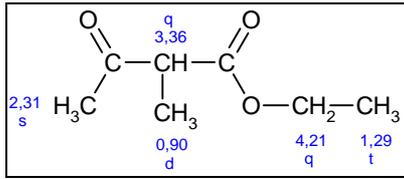
Problema 35 $C_{13}H_{18}O_2$
acido 2-(4-isobutilfenil)-propanoico (ibuprofen)



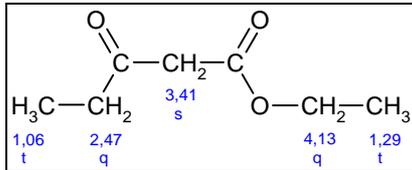
Problema 36 $C_{13}H_{18}O_2$
3-(4-isopropilossifenil)-butan-2-one



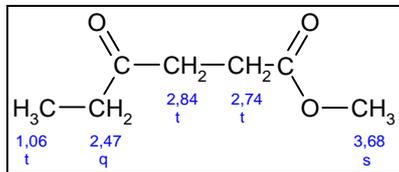
Problema 37 $C_7H_{12}O_3$
2-metil-3-oxobutanoato di etile



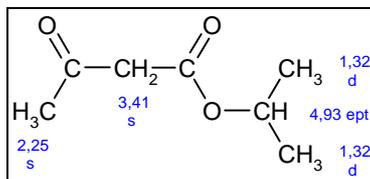
Problema 38 $C_7H_{12}O_3$
3-oxopentanoato di etile



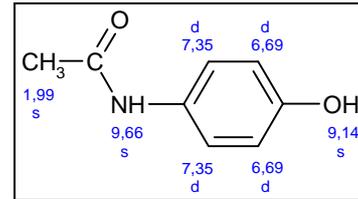
Problema 39 $C_7H_{12}O_3$
4-oxoesanoato di metile



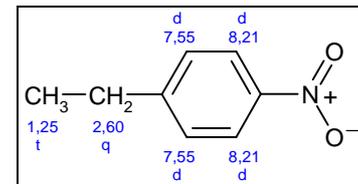
Problema 40 $C_7H_{12}O_3$
3-oxobutanoato di isopropile



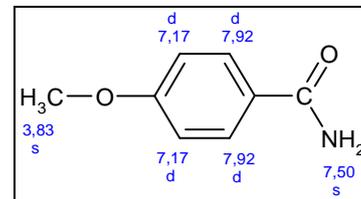
Problema 41 $C_8H_9NO_2$
4-idrossiacetanilide



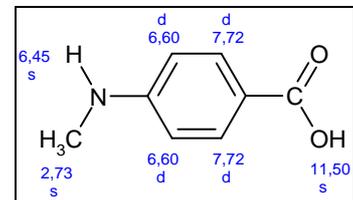
Problema 42 $C_8H_9NO_2$
4-etil-1-nitrobenzene



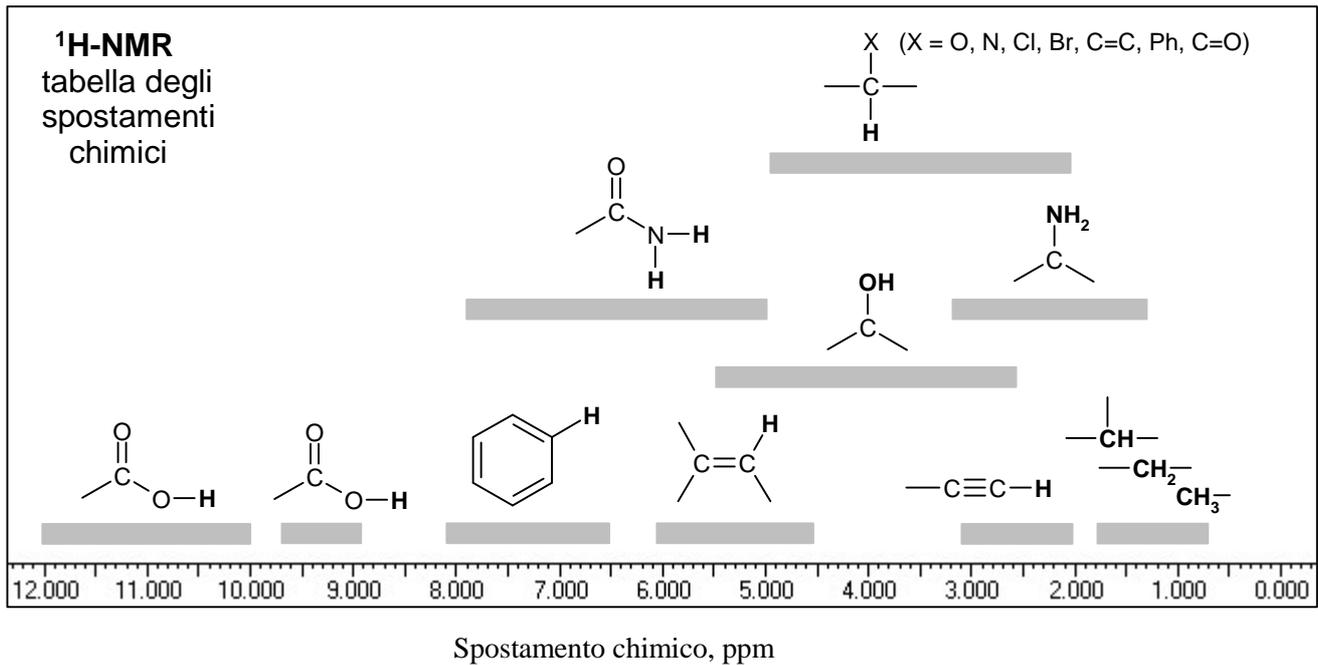
Problema 43 $C_8H_9NO_2$
3-metossibenzammide



Problema 44 $C_8H_9NO_2$
acido 4-(metilammino)benzoico



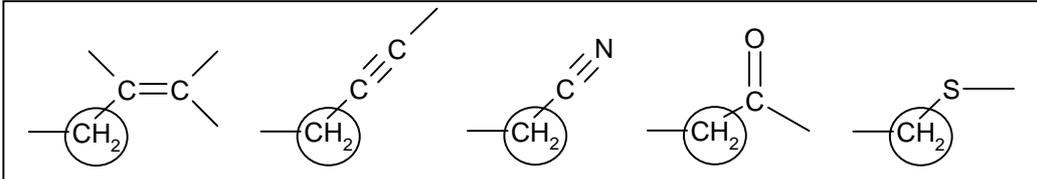
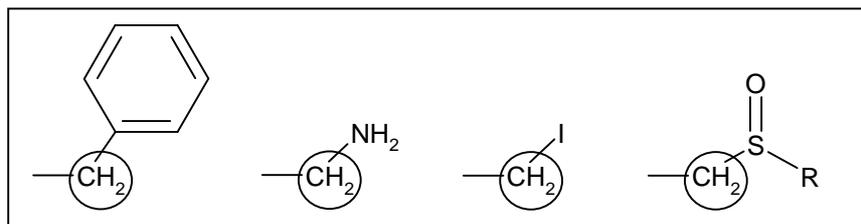
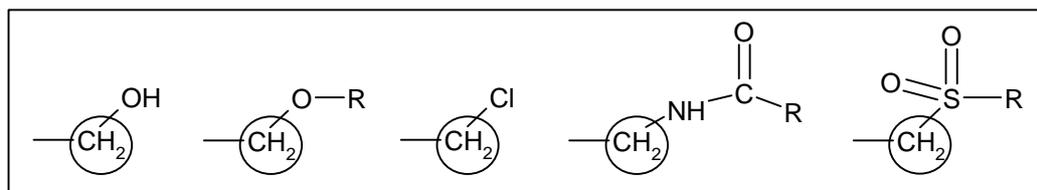
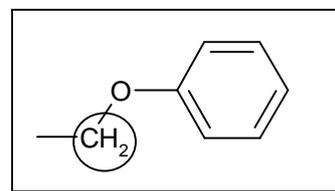
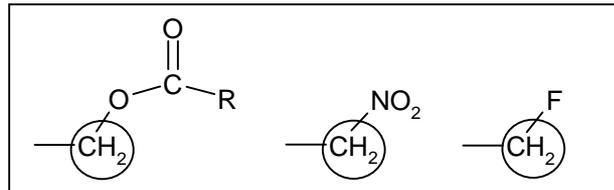
¹H-NMR – Tabella A



¹H-NMR – Tabella B

Calcolo degli spostamenti chimici

Gli spostamenti della tabella B vanno **sommati** ai valori base di 0,9 per i CH₃, 1,3 per i CH₂, 1,7 per i CH.

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

