



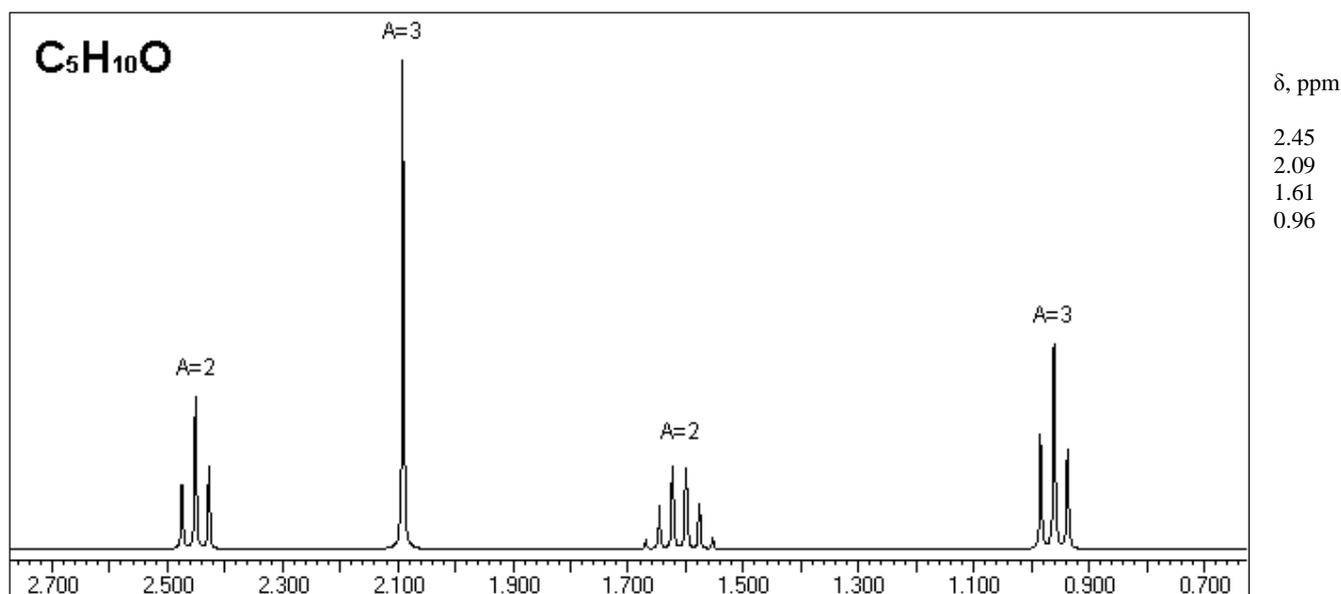
# Guida alla interpretazione degli spettri NMR

Per interpretare uno spettro NMR, è opportuno seguire la seguente procedura:

- 1) Contate il numero di picchi nello spettro. Corrispondono agli idrogeni magneticamente diversi nella molecola incognita.
- 2) 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.
- 3) Analizzate i chemical shift di ogni picco per capire che tipo di idrogeni sono presenti nella molecola. Usate le tabelle A e B in appendice per aiutarvi nell'interpretazione.
- 4) Analizzate la molteplicità  $m$  di ogni picco per capire quanti idrogeni sono vicini all'idrogeno in questione applicando la formula:  $n^\circ$  idrogeni vicini =  $m - 1$ .
- 5) Cominciate ad analizzare lo spettro da sinistra, cioè dagli idrogeni più deschermati, quelli legati ai gruppi funzionali.
- 6) 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.
- 7) Utilizzate i dati raccolti per ipotizzare una struttura molecolare.
- 8) Verificate che la formula bruta, i chemical shift, le aree dei picchi e le molteplicità per la molecola proposta siano compatibili con i dati dello spettro incognito.

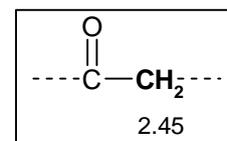
In appendice potete trovare la **tabella A** e la **tabella B** utili per l'attribuzione dei chemical shift.

Applichiamo questa procedura al seguente spettro NMR. La molecola analizzata ha formula bruta  $C_5H_{10}O$  e possiede un carbonile come si può dedurre dal suo spettro IR (non mostrato).

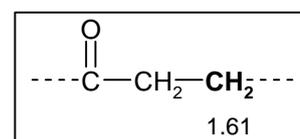


- 1) Nello spettro NMR sono presenti 4 segnali quindi nella molecola ci sono quattro tipi di idrogeni diversi.
- 2) La somma delle aree dei picchi è 10 quindi l'area dichiarata in cima ai picchi corrisponde al numero di idrogeni che producono quel segnale.
- 3) Dato che la molecola contiene un carbonile, i due segnali a **2,45 e 2,09 ppm** corrispondono ad idrogeni su 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.

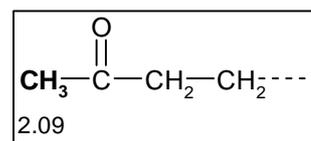
- 4) Cominciamo ad analizzare lo spettro da sinistra. Il primo segnale è il tripletto di area 2 a **2.45 ppm**. Il suo assorbimento ci dice che è un  $CH_2$  legato al carbonile. Infatti un  $CH_2$  in quella posizione, secondo i dati in tabella B, dovrebbe assorbire a:
 
$$1.3 CH_2 + 1.0 \text{ carbonile} = 2.3 \text{ ppm, un valore vicino a quello osservato.}$$



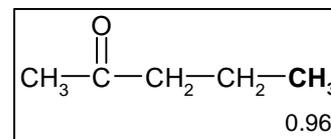
- 5) Dato che è un tripletto, questo  $CH_2$  ha 2 idrogeni vicini, quindi è legato ad un altro  $CH_2$ . L'unico possibile è il  $CH_2$  sestetto a **1.61 ppm**.



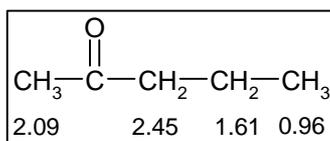
6) Il secondo segnale nello spettro è il singoletto di area 3 a **2.09 ppm**. Il suo assorbimento ci dice che è un  $\text{CH}_3$  legato al carbonile per il quale i dati in tabella B ci danno:  $0.9 \text{ CH}_3 + 1.0 \text{ carbonile} = 1.9 \text{ ppm}$ , un valore vicino a quello osservato. Il fatto che sia singoletto ci conferma che non ha idrogeni vicini, in accordo con la nostra previsione.



7) L'ultimo segnale nello spettro è il tripletto di area 3 a **0.96 ppm**. È un normale  $\text{CH}_3$  lontano dai gruppi funzionali, per questi  $\text{CH}_3$ , infatti, il valore atteso (tabella B) è 0.9 ppm. Dato che è un tripletto, ha due idrogeni vicini, quindi è legato al  $\text{CH}_2$  a 1.61 ppm.



8) Per confermare la struttura trovata fin qui, verifichiamo che anche la molteplicità del  $\text{CH}_2$  a 1.61 ppm sia giustificata. Questo è un sestetto, quindi ha 5 idrogeni vicini. Nella struttura proposta vediamo che ha vicino un  $\text{CH}_2$  a sinistra e un  $\text{CH}_3$  a destra, quindi ha vicini proprio 5 idrogeni. Questo ci permette di confermare la correttezza della molecola trovata. Si tratta di pentan-2-one

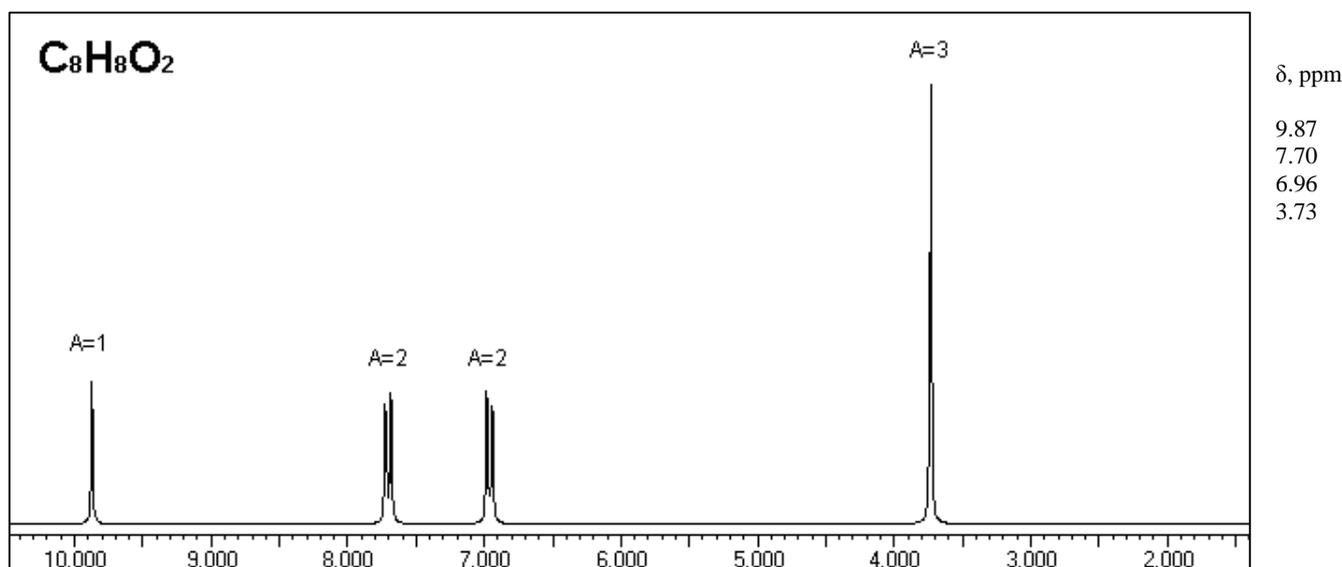


pentan-2-one

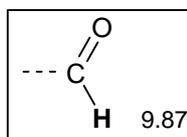
## PROBLEMA NMR n. 1 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta  $C_8H_8O_2$  osserviamo che, se la molecola fosse saturata 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**.

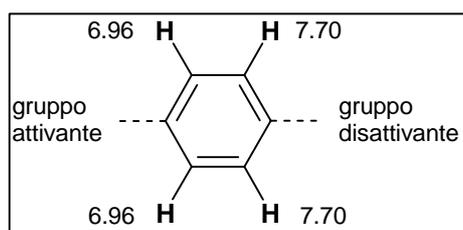
Dai segnali NMR tra **7 e 8 ppm** sappiamo che contiene un **anello aromatico**. Quindi le 5 insaturazioni sono dovute: 4 all'anello aromatico (1 per l'anello e 3 per i doppi legami dell'anello) e una al carbonile.



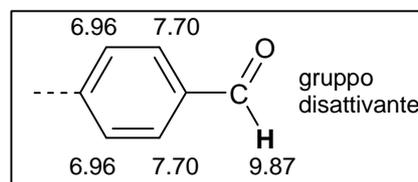
Cominciamo l'analisi dal lato sinistro dello spettro, dove vediamo il singoletto di area 1 a **9.87 ppm** tipico dell'**idrogeno di un'aldeide** che, essendo singoletto, non ha idrogeni vicini.



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.



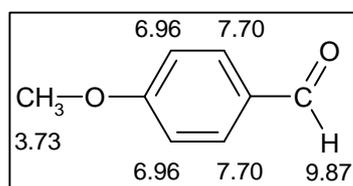
Rispetto agli idrogeni del benzene che assorbono a 7.3 ppm, **i due idrogeni a 7.70 ppm sono deschermati** e quindi sono adiacenti ad un sostituito **elettroattrattore** (un **disattivante** nelle reazioni di sostituzione elettrofila aromatica), mentre **i due idrogeni a 6,96 ppm sono schermati** e quindi sono vicini ad un sostituito **elettrodonatore** (un gruppo **attivante**).



Da questo deduciamo che il **gruppo aldeidico**, disattivante, che produce il segnale a **9.87 ppm**, si trova **legato a destra nell'anello**.

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 :  $2.5 O-Ph + 0.9 CH_3 = 3.4$  ppm. Il gruppo attivante, legato a sinistra nell'anello, è quindi il gruppo **metossi**.

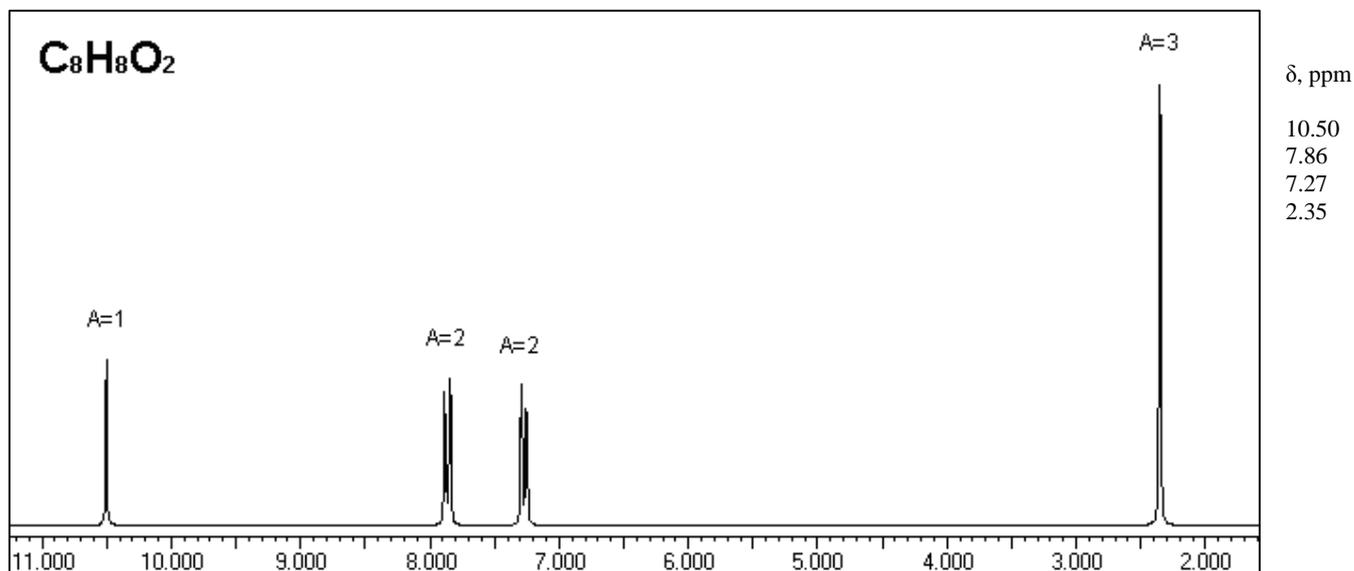
La molecola è così determinata, si tratta di **4-metossibenzaldeide**.



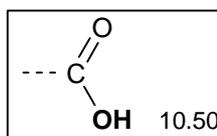
## PROBLEMA NMR n. 2 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta  $C_8H_8O_2$  osserviamo che, se la molecola fosse saturata 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**.

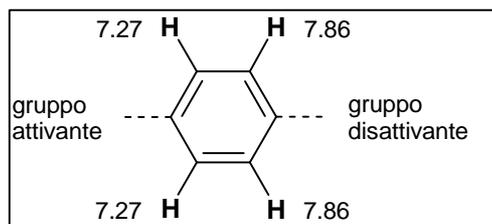
Dai segnali NMR tra **7 e 8 ppm** sappiamo che contiene un **anello aromatico**. Quindi le 5 insaturazioni sono dovute: 4 all'anello aromatico (1 per l'anello e 3 per i doppi legami dell'anello) e una al carbonile.



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**.

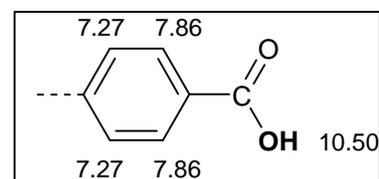


I due segnali successivi nello spettro sono i due doppietti di area 2 a **7.86 e 7.27 ppm** che sono nella zona degli idrogeni aromatici e sono tipici di un **anello benzenico para disostituito**. Infatti i due picchi sono dovuti a due coppie di idrogeni identici e, essendo **doppietti**, ciascun idrogeno ha un idrogeno vicino, come si vede in figura.



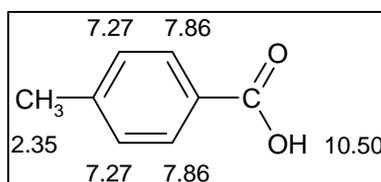
Rispetto agli idrogeni del benzene che assorbono a 7.3 ppm, **i due idrogeni a 7.86 ppm sono deschermati** e quindi sono adiacenti ad un sostituito **elettronattrattore** (un **disattivante** nelle reazioni di sostituzione elettrofila aromatica), mentre **i due idrogeni a 7.27 ppm sono un po' schermati** e quindi sono vicini ad un sostituito **elettron-donatore** (un gruppo debolmente **attivante**).

Da questo deduciamo che il **gruppo carbossilico**, disattivante, che produce il segnale a **10.50 ppm**, si trova **legato a destra nell'anello**.



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 **CH<sub>3</sub> benzilico**, per il quale la previsione con la Tabella B ci dà:  $1.5 \text{ Ph} + 0.9 \text{ CH}_3 = 2.4 \text{ ppm}$ . Si noti che il  $\text{CH}_3$  è un gruppo debolmente attivante.

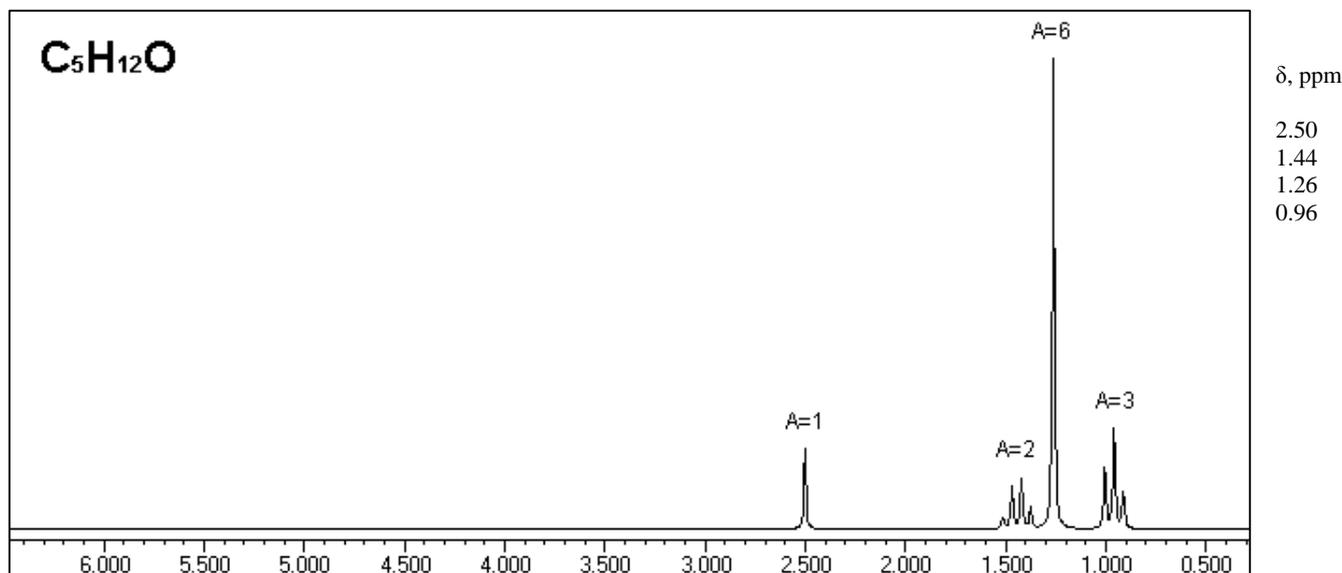
La molecola è così determinata, si tratta di **acido 4-metilbenzoico**.



## PROBLEMA NMR n. 3 – soluzione

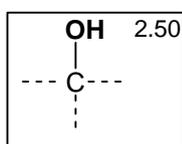
Dall'analisi della formula bruta  $C_5H_{12}O$ , deduciamo che se la molecola fosse saturata e priva di anelli, dovrebbe avere 12 idrogeni ( $2n+2 = 5+5+2$ ). La molecola è quindi **priva di insaturazioni**.

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

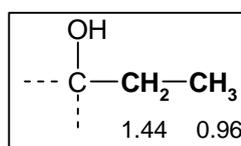


Cominciamo a leggere lo spettro da sinistra. Il singoletto di area 1 a **2.50 ppm** è tipico di un **idrogeno alcolico** e questo conferma che la molecola è un alcol.

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  $2.0\text{ OH} + 1.7\text{ CH} = 3.7$  ppm. La sua assenza indica che la molecola è un **alcol terziario**.

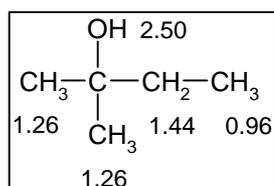


Il segnale successivo che incontriamo è il quartetto di area 2 a **1.44 ppm**. E' dovuto al **CH<sub>2</sub> legato al carbonio terziario**, in linea con la nostra previsione (tabella B):  $1.3\text{ CH}_2 + 0.2\text{ beta O} = 1.5$  ppm. Dato che questo CH<sub>2</sub> è un quartetto, ha 3 idrogeni vicini, quindi è accoppiato con il CH<sub>3</sub> tripletto a **0.96 ppm** con il quale forma un **gruppo etile** (q,A2 + t,A3).



Esaminiamo infine il singoletto di area 6 a **1.26 ppm**, è dovuto a **due CH<sub>3</sub> equivalenti** che non hanno idrogeni vicini. Questi due CH<sub>3</sub> sono gli altri due sostituenti del carbonio terziario per i quali l'assorbimento atteso è:  $0.9\text{ CH}_3 + 0.2\text{ beta O} = 1.1$  ppm.

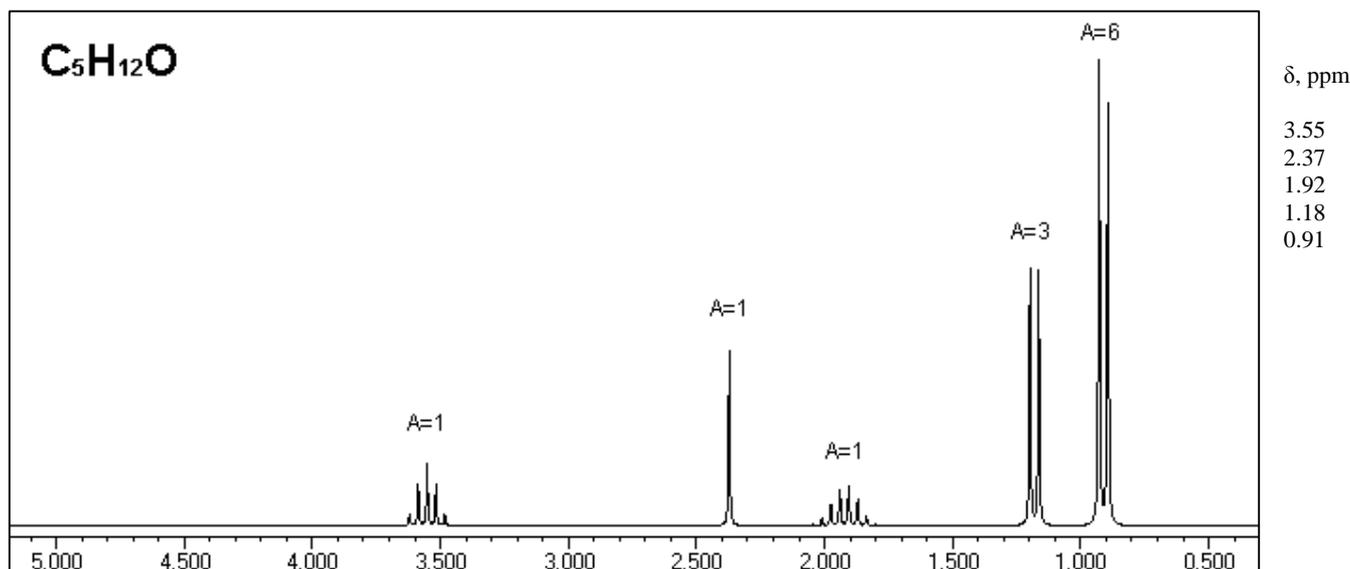
La molecola è così determinata, si tratta di **2-metil-2-butanolo**.



## PROBLEMA NMR n. 4 – soluzione

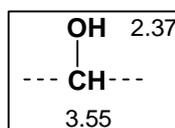
Dall'analisi della formula bruta  $C_5H_{12}O$ , deduciamo che se la molecola fosse saturata e priva di anelli, dovrebbe avere 12 idrogeni ( $2n+2 = 5+5+2$ ). La molecola è quindi **priva di insaturazioni**.

Il suo spettro IR mostra un picco un po' allargato a  $3300\text{ cm}^{-1}$  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 (tabella B) a  $2.0\text{ OH} + 1.7\text{ CH} = 3.7\text{ ppm}$ .

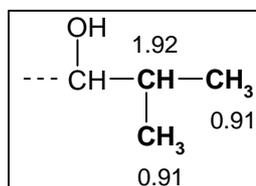
Il fatto che il gruppo OH sia legato ad un CH indica che la molecola è un **alcol secondario**.



Il segnale successivo nello spettro è il singoletto di area 1 a **2.37 ppm** 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.

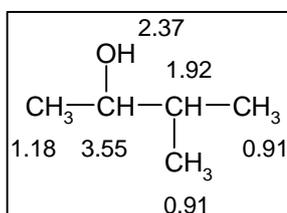
Il segnale successivo è l'ottetto di area 1 a **1.92 ppm**, è dovuto ad un CH legato sia al carbonio che regge l'ossidrile che ai due  $CH_3$  del doppietto a **0.91 ppm** (essendo doppietto sono vicini al CH) con i quali forma un gruppo isopropile (ott,A1 + d,A6). Il suo assorbimento è vicino a quello previsto (tabella B):

$1.7\text{ CH} + 0.2\text{ beta OH} = 1.9\text{ ppm}$ .



Resta da interpretare solo il doppietto di area 3 a **1.18 ppm**. È il  $CH_3$  che chiude la catena della molecola a sinistra. Il suo assorbimento è vicino a quello previsto (tabella B):  $0.9\text{ CH}_3 + 0.2\text{ beta OH} = 1.1\text{ ppm}$ .

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

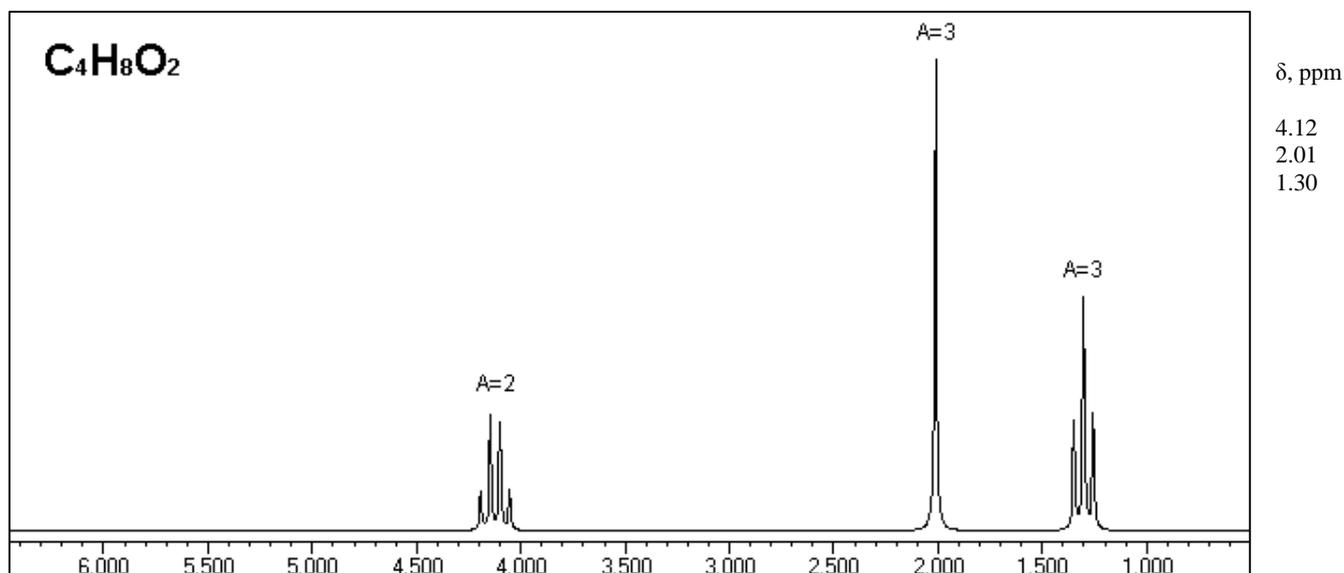


## PROBLEMA NMR n. 5 – soluzione

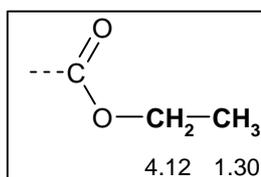
Dall'analisi della formula bruta  $C_4H_8O_2$  osserviamo che, se la molecola fosse saturata e priva di anelli, dovrebbe avere 10 idrogeni ( $2n+2 = 4+4+2$ ). Dato che ne ha 8, mancano 2 idrogeni, **una coppia**, quindi la molecola ha **una insaturazione**.

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

Il suo spettro NMR è il seguente:

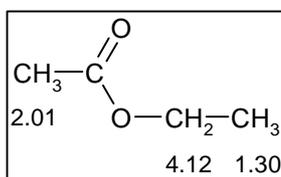


Cominciamo l'analisi dal lato sinistro dello spettro, dove troviamo il quartetto di area 2 a **4.12 ppm** che si trova nella zona degli idrogeni di carboni legati ad atomi elettronegativi. Risuona a frequenze alte tipiche di un  $CH_2$  legato all'ossigeno di un estere che, infatti, dovrebbe assorbire (tabella B) a:  $3.0 \text{ O-estere} + 1.3 \text{ CH}_2 = 4.3 \text{ ppm}$ . 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,A2 + t,A3). La previsione (tabella B) 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**, è dovuto ad un  $CH_3$  senza idrogeni vicini, legato al carbonile, per il quale la previsione (tabella B) è  $1.0 \text{ CO} + 0.9 \text{ CH}_3 = 1.9 \text{ ppm}$ .

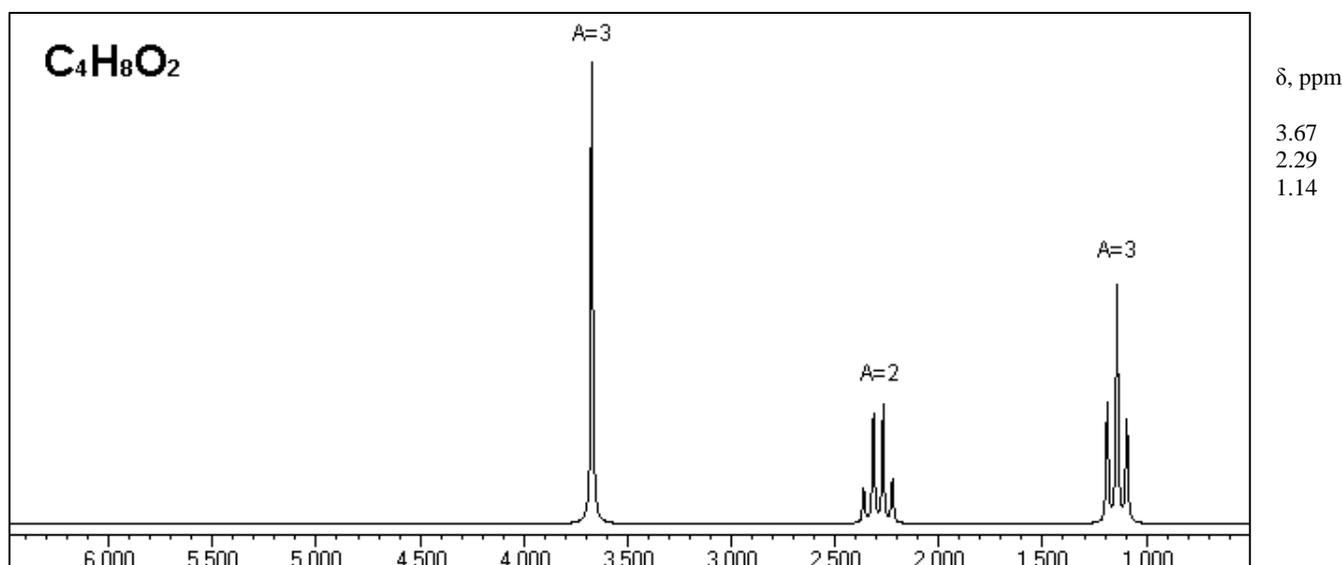
La molecola è così determinata: si tratta di **etil acetato**.



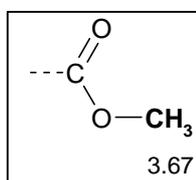
## PROBLEMA NMR n. 6 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta  $C_4H_8O_2$  osserviamo che, se la molecola fosse saturata 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:



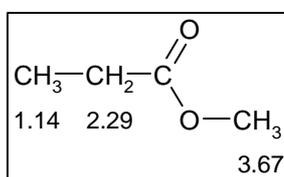
Cominciamo l'analisi dal lato sinistro dello spettro, quindi dal singoletto di area 3 a **3.67 ppm** che si trova nella zona degli idrogeni di carboni legati ad atomi elettronegativi. Risuona a frequenze alte tipiche di un  $CH_3$  legato all'ossigeno di un estere, in accordo con il valore previsto (tabella B):  $3.0 \text{ O-estere} + 0.9 \text{ } CH_3 = 3.9 \text{ ppm}$ .



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 (tabella B) a:  $1.0 \text{ CO} + 1.3 \text{ } CH_2 = 2.3 \text{ ppm}$ .

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,A2 + t,A3).

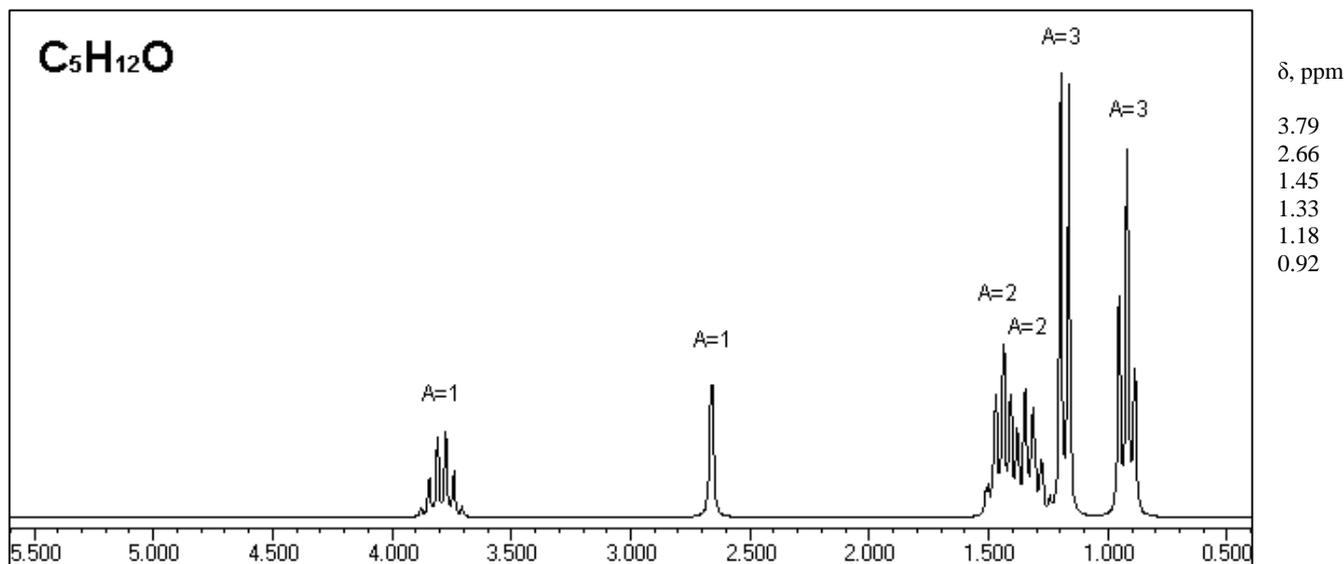
La molecola è così determinata, si tratta di **metil propanoato**.



## PROBLEMA NMR n. 7 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta  $C_5H_{12}O$  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**.

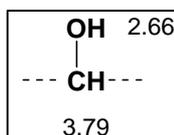
Il suo spettro IR mostra un picco un po' allargato a  $3300\text{ cm}^{-1}$  dovuto allo stretching del legame OH alcolico, quindi la molecola è un **alcol**. Il suo spettro NMR è il seguente:



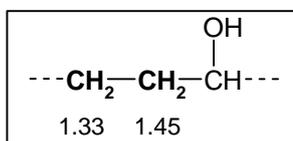
Esaminiamo lo spettro cominciando da sinistra, dal sestetto di area 1 a **3.79 ppm** che si trova nella zona degli idrogeni di carboni legati ad atomi elettronegativi. Si tratta del CH che regge l'OH alcolico per il quale prevediamo un assorbimento (tabella B) di:  $2.0\text{ OH} + 1.7\text{ CH} = 3.7\text{ ppm}$ .

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.

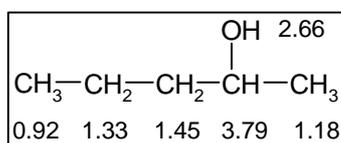


I due segnali successivi sono parzialmente sovrapposti e la loro molteplicità non è facilmente leggibile. Sono comunque dei multipletti di area 2 a **1.45** e **1.33 ppm**. Sono due gruppi  $CH_2$  consecutivi nella catena idrocarburica dell'alcol in accordo con il valore previsto: (primo  $CH_2$ ):  $1.3\text{ CH}_2 + 0.2\text{ beta O} = 1.5\text{ ppm}$  (secondo  $CH_2$ ):  $1.3\text{ ppm}$ .



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 con la tabella B 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 sulla sinistra, Dato che ha due idrogeni vicini, infatti, è un tripletto. Il suo assorbimento è vicino a quello base  $0.9\text{ ppm}$ . La molecola è così determinata, si tratta di **pentan-2-olo**



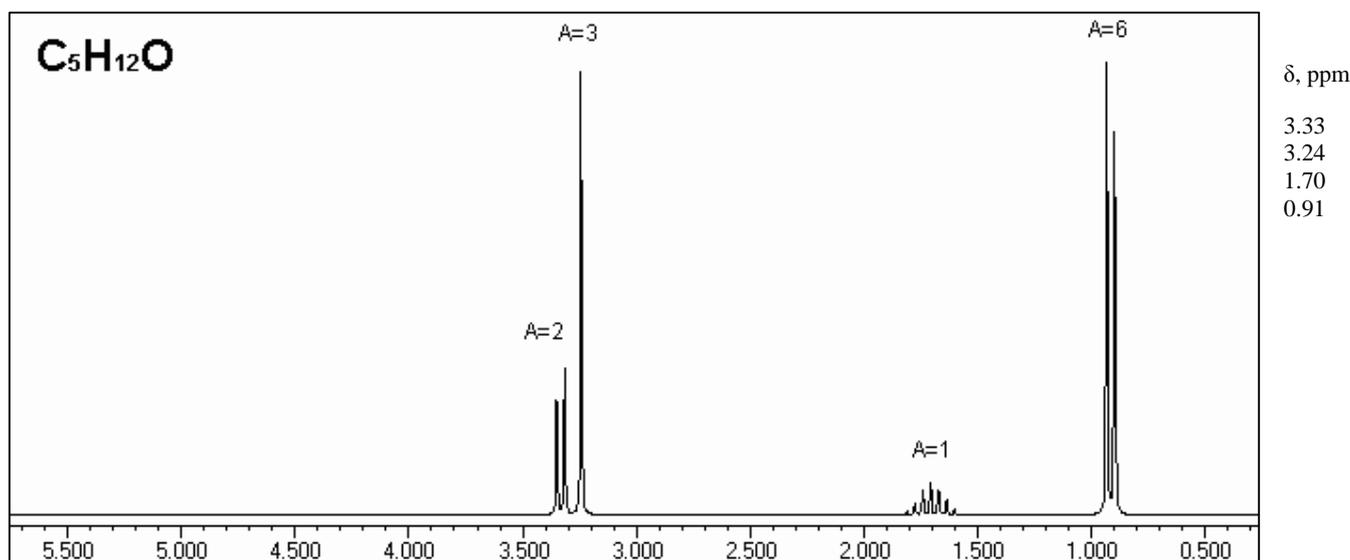


## PROBLEMA NMR n. 9 - soluzione

Dall'analisi della formula bruta  $C_5H_{12}O$  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**.

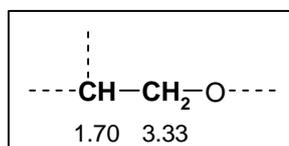
Dato che il suo spettro IR non mostra il tipico segnale a  $3300\text{ cm}^{-1}$  dello stretching del legame OH, deduciamo che la molecola non è un alcol, quindi è un **etere**.

Il suo spettro NMR è il seguente:



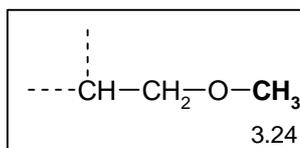
Cominciamo l'analisi dal lato sinistro dello spettro. Il primo segnale che troviamo è il doppietto di area 2 a **3.33 ppm**, è dovuto ad un **CH<sub>2</sub> legato all'ossigeno** dell'etere in accordo con la nostra stima (tabella B):

$2.0\text{ O} + 1.3\text{ CH}_2 = 3.3\text{ ppm}$ . Questo segnale, essendo doppietto, è accoppiato col CH multipletto a **1.70 ppm**.



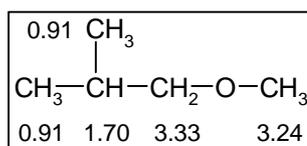
Il segnale successivo dello spettro è il singoletto di area 2 a **3.24 ppm**, si tratta di un CH<sub>3</sub> legato all'ossigeno sul lato destro della molecola, il suo assorbimento è leggermente superiore a quello previsto con la tabella B:

$2.0\text{ O} + 0.9\text{ CH}_3 = 2.9\text{ ppm}$ .



L'ultimo segnale da interpretare nello spettro è il doppietto di area 6 a **0.91 ppm** che è attribuibile ai due CH<sub>3</sub> che, essendo doppietto, sono legati al CH multipletto a 1.70 ppm.

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

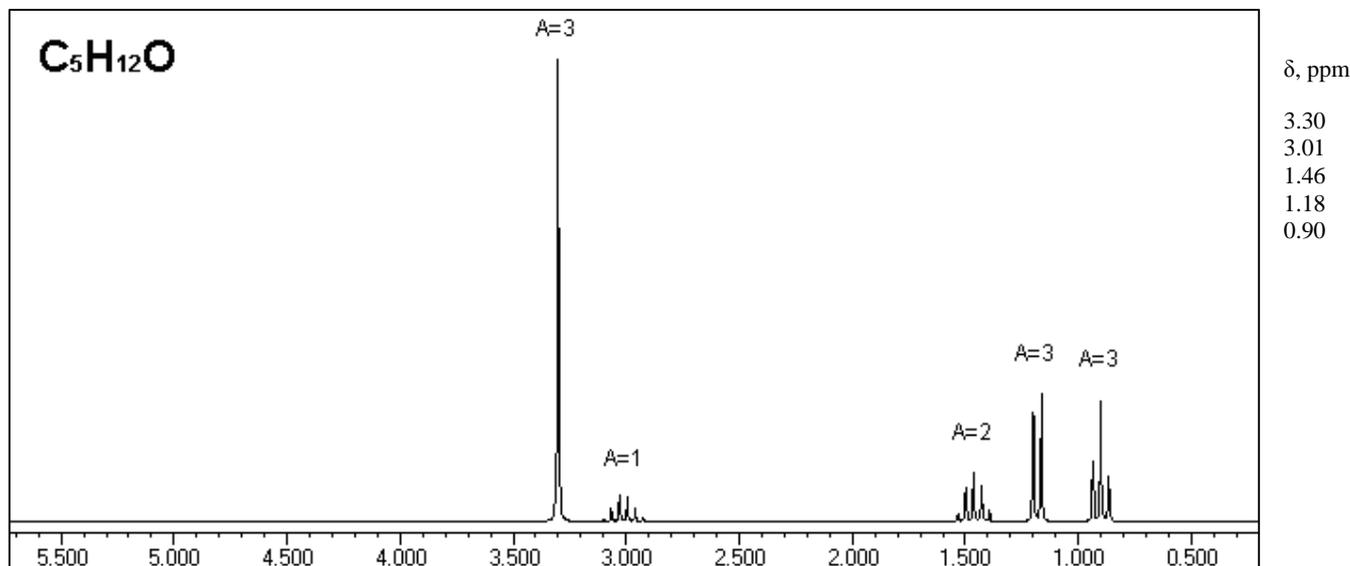


## PROBLEMA NMR n. 10 - soluzione

Dall'analisi della formula bruta  $C_5H_{12}O$  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  $3300\text{ cm}^{-1}$  dello stretching del legame OH, deduciamo che la molecola non è un alcol, quindi è un **etere**.

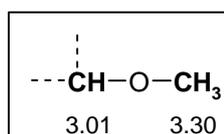
Il suo spettro NMR è il seguente:



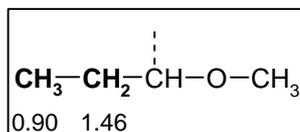
Cominciando ad analizzare lo spettro da sinistra, il primo segnale che incontriamo è il singoletto di area 3 a **3.30 ppm**. E' dovuto ad un **CH<sub>3</sub> legato all'ossigeno** dell'etere, anche se assorbe ad un valore leggermente superiore alla nostra stima (tabella B):  $2.0\text{ O} + 0.9\text{ CH}_3 = 2.9\text{ ppm}$ .

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:  $2.0\text{ O} + 1.7\text{ CH} = 3.7\text{ ppm}$ , infatti è legato anche a due carboni che compensano in parte l'effetto elettronattrattore dell'ossigeno.

La struttura individuata finora è quindi:



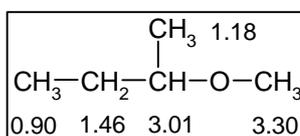
Il segnale seguente nello spettro è il **CH<sub>2</sub> quintetto a 1.46 ppm**, essendo un quintetto è vicino a 4 idrogeni, quindi è legato al CH appena trattato a 3.01 ppm e al CH<sub>3</sub> tripetto a **0.90 ppm** (che a sua volta è tripetto, quindi è legato a questo CH<sub>2</sub>).



L'ultimo segnale da interpretare è il CH<sub>3</sub> doppietto a **1.18 ppm**, essendo doppietto è vicino ad un idrogeno, quello del CH a 3.01 ppm, che, del resto è l'ultimo punto della molecola che aspettava un sostituito. Il suo assorbimento a 1.18 ppm è in linea con la previsione secondo la tabella B infatti si ha:

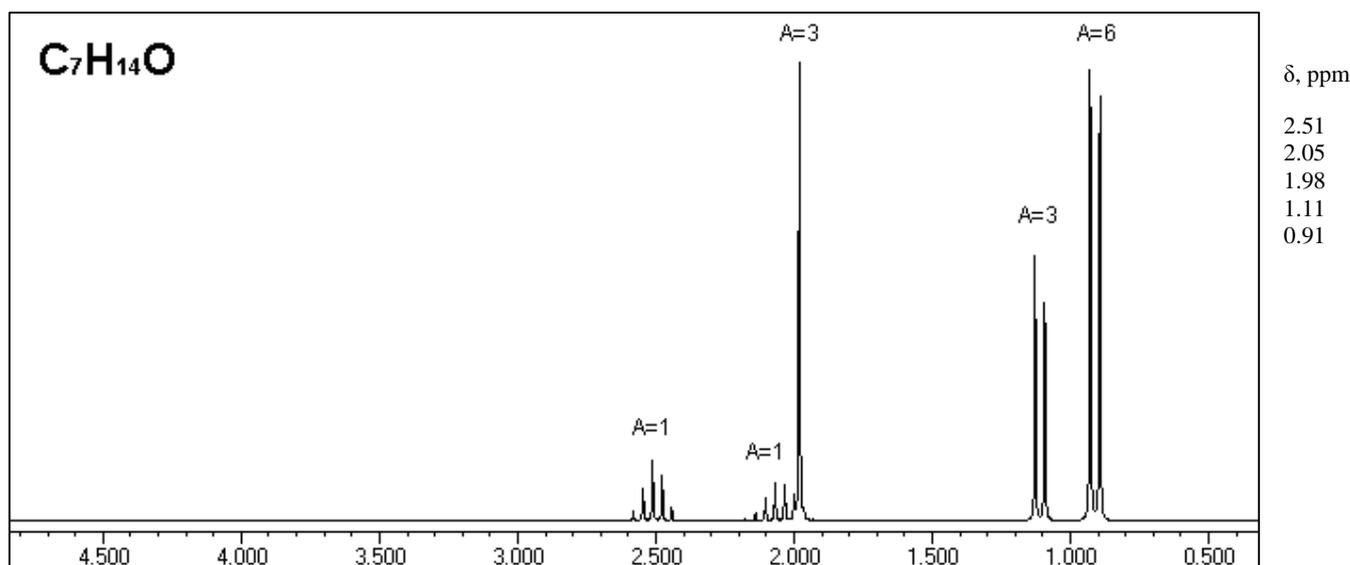
$0.9\text{ CH}_3 + 0.2\text{ beta O} = 1.1\text{ ppm}$ .

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

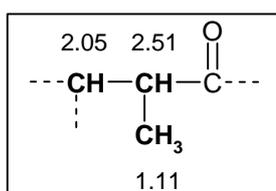


## PROBLEMA NMR n. 11 - soluzione

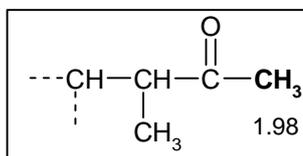
Dall'analisi della formula bruta  $C_7H_{14}O$  osserviamo che, se la molecola fosse saturata e priva di anelli, dovrebbe avere 16 idrogeni ( $2n+2 = 7+7+2$ ). Dato che ne ha 14, mancano 2 idrogeni, una coppia, quindi la molecola ha **una insaturazione**. Lo spettro IR mostra un picco intenso a circa  $1700\text{ cm}^{-1}$  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 che incontriamo è il quintetto di area 1 a **2.51 ppm**, è dovuto ad un **CH legato al carbonile** per il quale, infatti, stimiamo, usando la tabella B:  $1.0\text{ CO} + 1.7\text{ CH} = 2.7\text{ ppm}$ . Questo segnale, essendo un quintetto, è vicino a 4 idrogeni, un CH e un  $CH_3$ , quindi il **CH multipletto a 2.05 ppm** e il  **$CH_3$  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:  $1.7\text{ CH} + 0.2\text{ beta CO} = 1.9\text{ ppm}$  (per il CH a 2.05 ppm)  $0.9\text{ CH}_3 + 0.2\text{ beta CO} = 1.1\text{ ppm}$  (per il  $CH_3$  a 1.11 ppm)

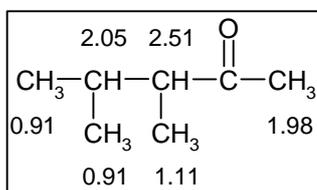


Il segnale seguente nello spettro è il singoletto di area 3 a **1.98 ppm**, si tratta di un  **$CH_3$  legato al carbonile**, il suo assorbimento è in accordo con la nostra previsione (tabella B):  $1.0\text{ CO} + 0.9\text{ CH}_3 = 1.9\text{ ppm}$ .



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**.



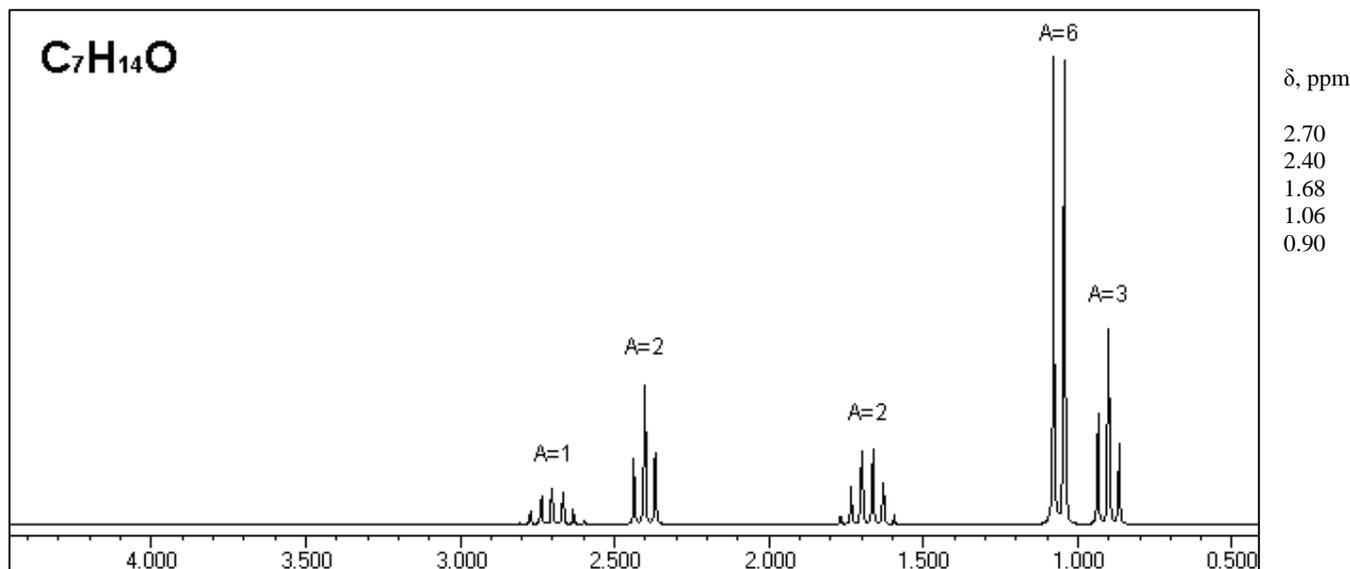


## PROBLEMA NMR n. 13 - soluzione

Dall'analisi della formula bruta  $C_7H_{14}O$  osserviamo che, se la molecola fosse saturata 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  $1700\text{ cm}^{-1}$  che indica la presenza di un **carbonile**.

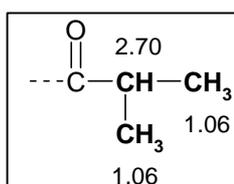
L'insaturazione è quindi dovuta al carbonile e, dato che manca il segnale delle aldeidi a 9 ppm, la molecola è un **chetone**. Il suo spettro NMR è il seguente:



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:  $1.0\text{ CO} + 1.7\text{ CH} = 2.7\text{ ppm}$ .

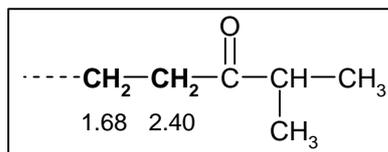
Dato che è un eptetto, è vicino a 6 idrogeni, due  $CH_3$ , quindi i due  $CH_3$  doppietto a **1.06 ppm**. Questi, essendo doppietto, sono vicini ad un idrogeno, quello del CH in esame a 2.70 ppm. L'assorbimento di questo segnale è in accordo con la nostra previsione (tabella B):

$$0.9\text{ CH}_3 + 0.2\text{ beta CO} = 1.1\text{ ppm}$$



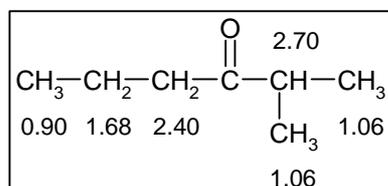
Il segnale successivo nello spettro è il tripletto di area 2 a **2.40 ppm**, si tratta di un **CH<sub>2</sub> legato al carbonile**, infatti il suo assorbimento è in accordo con la nostra previsione (tabella B):  $1.0\text{ CO} + 1.3\text{ CH}_2 = 2.3\text{ ppm}$ .

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 (tabella B):  $1.3\text{ CH}_3 + 0.2\text{ beta CO} = 1.5\text{ ppm}$ .



L'ultimo segnale nello spettro è il tripletto di area 3 a **0.90 ppm**, è dovuto al **CH<sub>3</sub>** che chiude la molecola a sinistra. Dato che è un tripletto, ha 2 idrogeni vicini, infatti è legato al  $CH_2$  multipletto a 1.68 ppm.

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

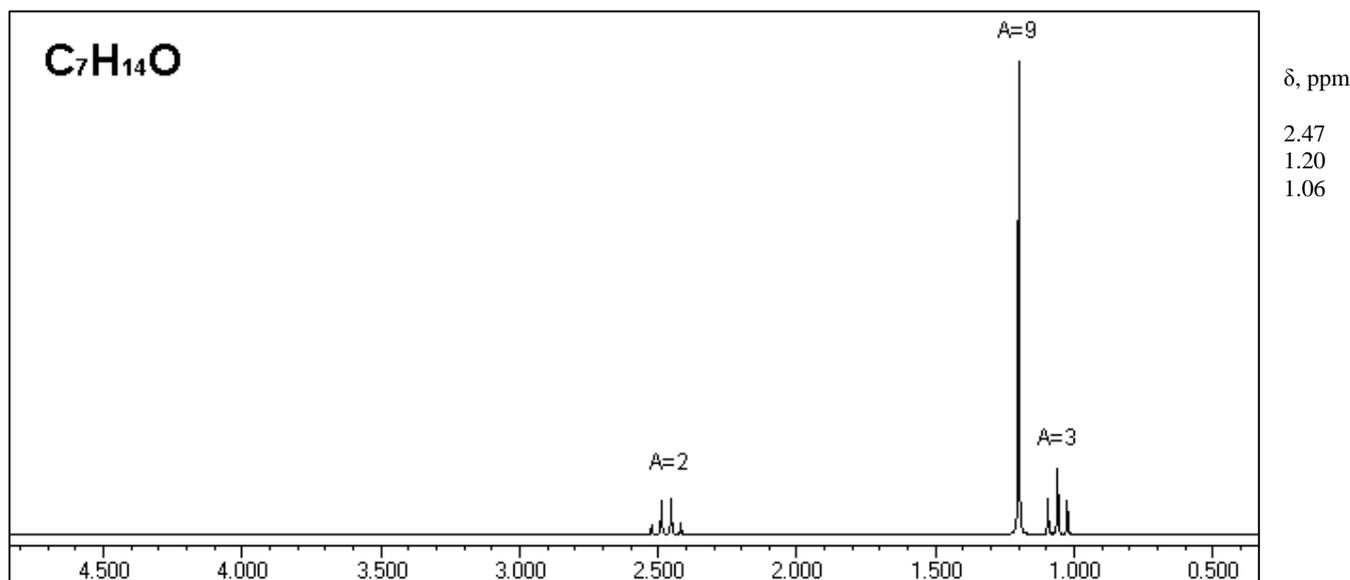


## PROBLEMA NMR n. 14 - soluzione

Dall'analisi della formula bruta  $C_7H_{14}O$  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  $1700\text{ cm}^{-1}$  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:

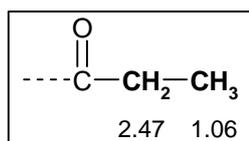


Cominciamo l'analisi dal lato sinistro dello spettro. Il primo segnale è il quartetto di area 2 a **2.47 ppm**, è dovuto ad un **CH<sub>2</sub> legato al carbonile** che, infatti, dovrebbe assorbire a (tabella B):  $1.0\text{ CO} + 1.3\text{ CH}_2 = 2.3\text{ ppm}$ .

Dato che il CH<sub>2</sub> è un quartetto, è vicino a 3 idrogeni, quindi è legato al CH<sub>3</sub> tripetto a **1.06 ppm**. Questo, essendo tripetto, è vicino a due idrogeni, quelli del CH<sub>2</sub> in esame a 2.47 ppm. Insieme costituiscono un **gruppo etile** (q,A2 + t,A3). L'assorbimento di questi due segnali è in accordo con i valori attesi:

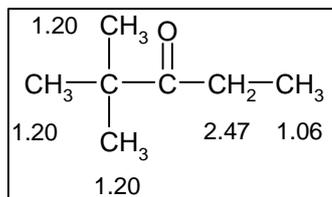
(CH<sub>2</sub> a 2.47 ppm):  $1.0\text{ CO} + 1.3\text{ CH}_2 = 2.3\text{ ppm}$

(CH<sub>3</sub> a 1.06 ppm):  $0.9\text{ CH}_3 + 0.2\text{ beta CO} = 1.1\text{ ppm}$



Il segnale successivo, nello spettro, è il singoletto di area 9 a **1.20 ppm**, è dovuto a tre CH<sub>3</sub> che, essendo singoletti sono legati ad un carbonio senza idrogeni e quindi formano un **gruppo terzbutile** legato dall'altro lato del carbonile.

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

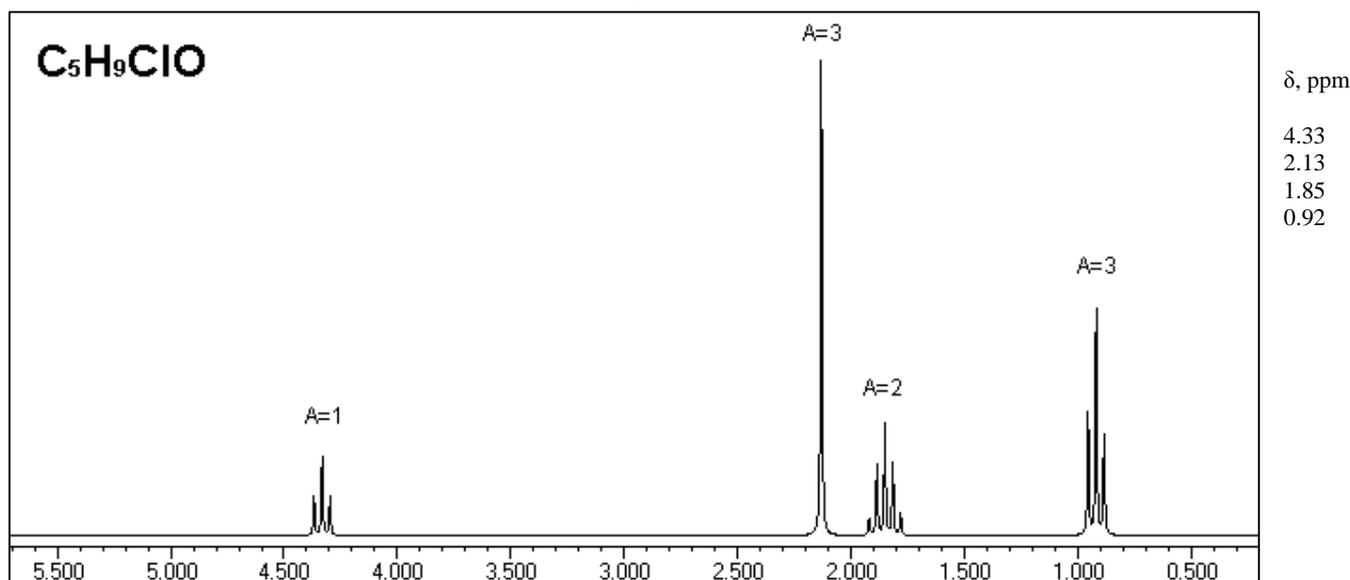


## PROBLEMA NMR n. 15 - soluzione

Dall'analisi della formula bruta  $C_5H_9ClO$  osserviamo che, se la molecola fosse saturata 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  $1700\text{ cm}^{-1}$  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:

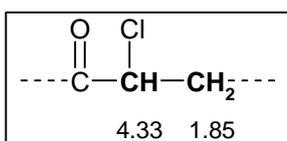


Cominciamo l'analisi dal lato sinistro dello spettro. Il primo segnale è il tripletto di area 1 a **4.33 ppm**. Dato che assorbe a frequenze insolitamente alte, è dovuto ad un CH legato sia al carbonile che al cloro, come si deduce dai dati in tabella B:  $1.0\text{ CO} + 2.0\text{ Cl} + 1.7\text{ CH} = 4.7\text{ ppm}$ . Quindi deduciamo che la molecola è un **chetone clorurato in alfa**.

Dato che questo CH è un tripletto, è vicino a 2 idrogeni, quindi è legato al  $CH_2$  quintetto a **1.85 ppm**.

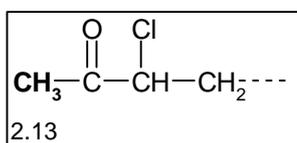
L'assorbimento di questo segnale è in accordo con il valore atteso:

$$1.3\text{ CH}_2 + 0.2\text{ beta CO} + 0.2\text{ beta Cl} = 1.7\text{ ppm}$$



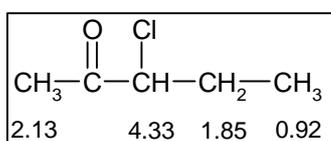
Il segnale successivo nello spettro è il singoletto di area 3 a **2.13 ppm**, si tratta di un  $CH_3$  legato al carbonile, infatti il suo assorbimento è in accordo con la nostra previsione (tabella B):

$$1.0\text{ CO} + 0.9\text{ CH}_3 + 0.2\text{ beta Cl} = 2.1\text{ ppm}$$



L'ultimo segnale da interpretare è il tripletto di area 3 a **0.92 ppm**, 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 1.85 ppm.

La molecola è così determinata, si tratta di **3-cloropentan-2-one**:

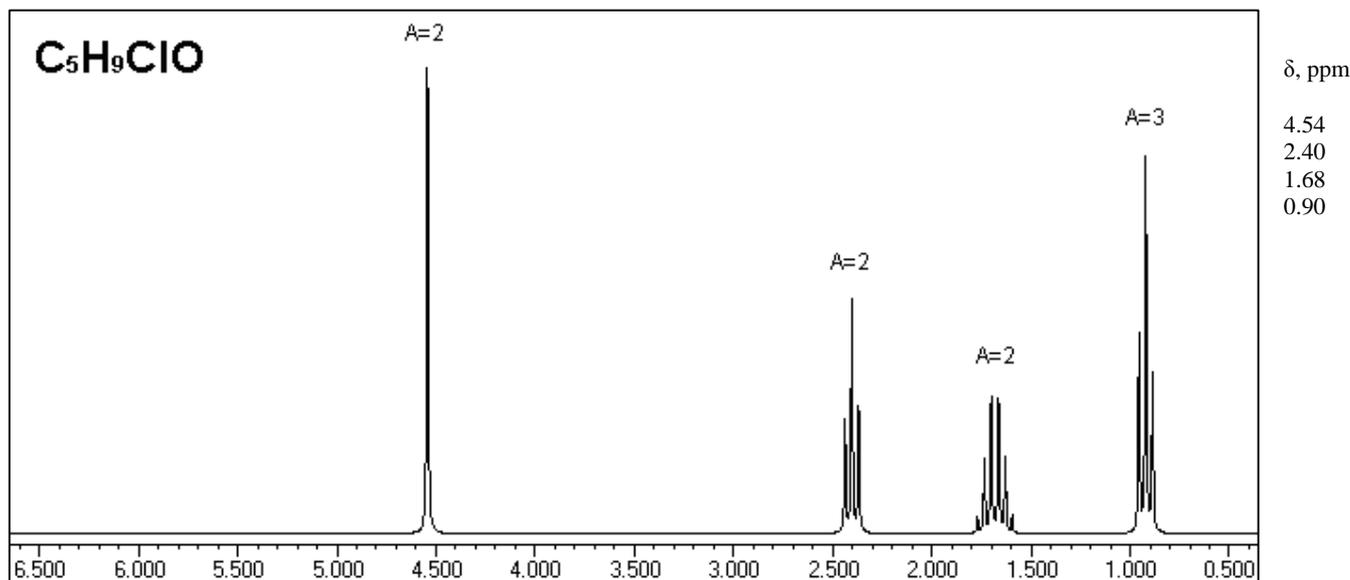


## PROBLEMA NMR n. 16 - soluzione

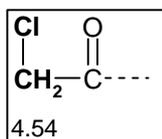
Dall'analisi della formula bruta  $C_5H_9ClO$  osserviamo che, se la molecola fosse saturata e priva di anelli, dovrebbe avere 12 idrogeni ( $2n+2 = 5+5+2$ ). Dato che ne ha 10 (considerando il cloro come un idrogeno), mancano 2 idrogeni, **una coppia**, quindi la molecola ha **una insaturazione**.

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

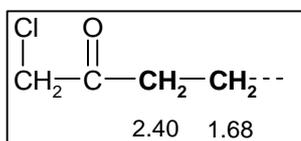
L'insaturazione è quindi dovuta al carbonile e, dato che manca il segnale delle aldeidi a 9 ppm, deduciamo che la molecola è un **chetone o un cloruro acilico**. Il suo spettro NMR è il seguente:



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:  $1.0\text{ CO} + 2.0\text{ Cl} + 1.3\text{ CH}_2 = 4.3\text{ ppm}$ . Dato che è un singoletto, non ha altri idrogeni vicini. Quindi deduciamo che la molecola è un **chetone clorurato in alfa**.

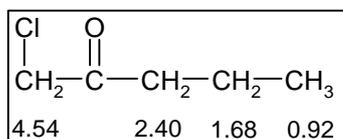


Il segnale successivo nello spettro è il tripletto di area 2 a **2.40 ppm**, si tratta di un  $CH_2$  legato al carbonile, infatti il suo assorbimento è in accordo con la previsione (tabella B):  $1.0\text{ CO} + 1.3\text{ CH}_2 + 0.2\text{ beta Cl} = 2.1\text{ ppm}$ . Dato che è un tripletto, è vicino 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:  $1.3\text{ CH}_2 + 0.2\text{ beta CO} = 1.5\text{ ppm}$ .



L'ultimo segnale da interpretare è il tripletto di area 3 a 0.90 ppm, 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**.



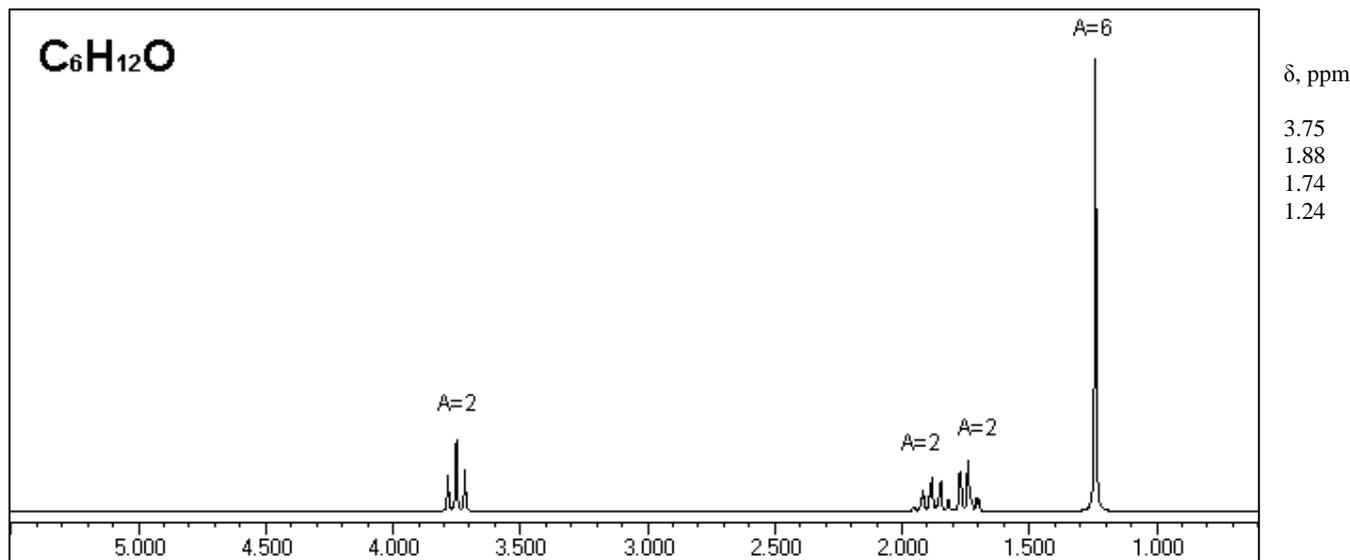
## PROBLEMA NMR n. 17 - soluzione

Dall'analisi della formula bruta  $C_6H_{12}O$  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.

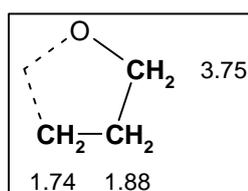
Dall'analisi dello spettro NMR deduciamo che non è un alcol (manca il segnale dell'H alcolico) e quindi deve essere un **etere**, deduciamo inoltre che non possiede doppi legami (mancano i segnali di H vinilici) e quindi deve avere **struttura ciclica**. I sei idrogeni equivalenti a 1.24 ppm indicano 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**, è dovuto ad un  **$CH_2$  legato all'ossigeno**, come si deduce dai dati in tabella B:  $2.0 O + 1.3 CH_2 = 3.3$  ppm.

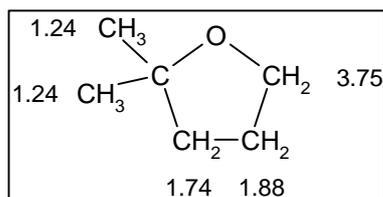
Il fatto che sia tripletto ci dice che è vicino a due idrogeni, quindi è vicino al  **$CH_2$  quintetto a 1.88 ppm**. Questo a sua volta è accoppiato anche con l'ultimo  **$CH_2$  tripletto a 1.74 ppm**. Questi due  $CH_2$  hanno assorbimenti molto vicini, infatti sono entrambi in posizione beta rispetto all'ossigeno, in accordo con la nostra stima basata sui dati in tabella B:  $1.3 CH_2 + 0.2 \text{ beta } O = 1.5$  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'ultimo posto disponibile in anello. Il loro assorbimento è in accordo con la nostra previsione.

$0.9 CH_3 + 0.2 \text{ beta } O = 1.1$  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**:



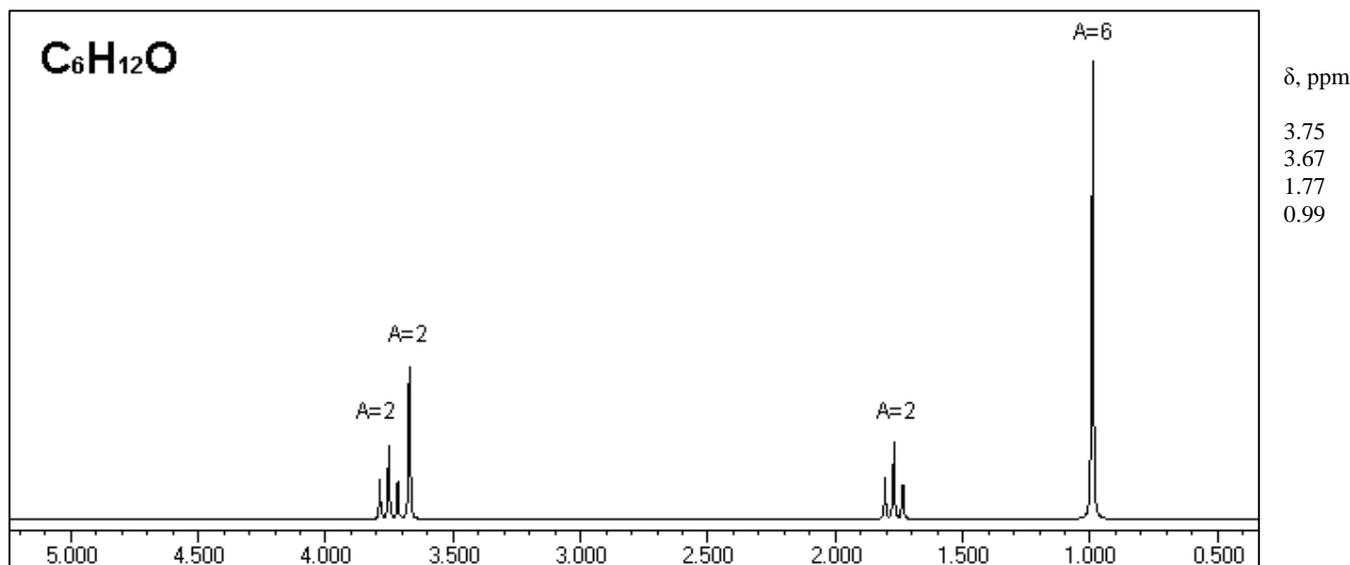
## PROBLEMA NMR n. 18 - soluzione

Dall'analisi della formula bruta  $C_6H_{12}O$  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.

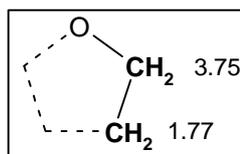
Dall'analisi dello spettro NMR deduciamo che non è un alcol (manca il segnale dell'H alcolico) e quindi deve essere un **etere**, deduciamo inoltre che non possiede doppi legami (mancano i segnali di H vinilici) e quindi deve avere **struttura ciclica**. I sei idrogeni equivalenti a 1.24 ppm indicano 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:

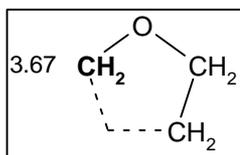


Cominciamo l'analisi dal lato sinistro dello spettro. Il primo segnale è il tripletto di area 2 a **3.75 ppm**, è dovuto ad un  **$CH_2$  legato all'ossigeno**, come si deduce dai dati in tabella B:  $2.0 O + 1.3 CH_2 = 3.3$  ppm. Il fatto che sia tripletto ci dice che è vicino a due idrogeni, quindi 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:

$1.3 CH_2 + 0.2 \text{ beta } O = 1.5$  ppm

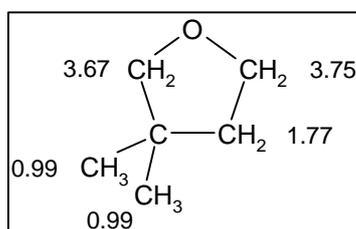


Il segnale successivo nello spettro è il singoletto di area 2 a **3.67 ppm**. E' un  **$CH_2$  legato all'ossigeno**, come si deduce dai dati in tabella B:  $2.0 O + 1.3 CH_2 = 3.3$  ppm. Il fatto che sia singoletto ci dice che non ha idrogeni vicini.



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 di un normale  $CH_3$ , circa 0.9 ppm.

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



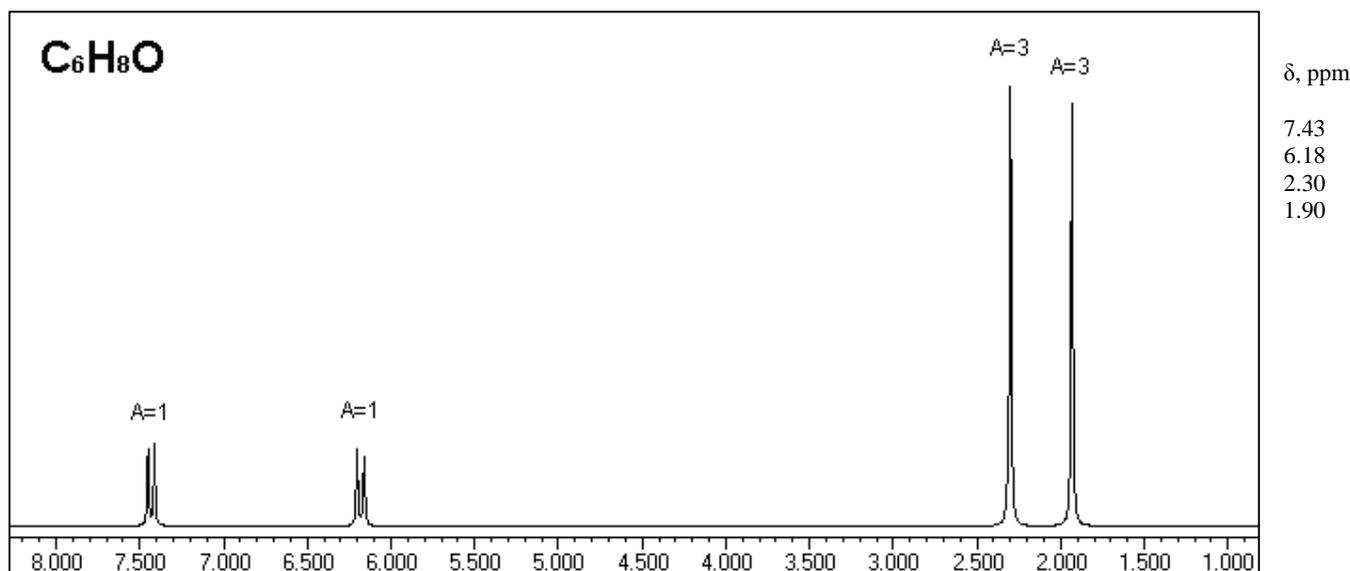
## PROBLEMA NMR n. 19 - soluzione

Dall'analisi della formula bruta  $C_6H_8O$  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.

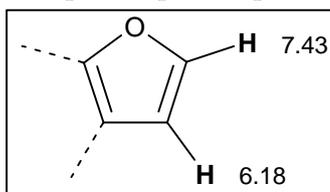
Dal suo spettro IR deduciamo che non possiede un carbonile.

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**.



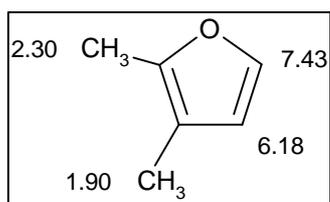
Cominciamo ad analizzare lo spettro da sinistra, il primo segnale è il doppietto di area 1 a **7.43 ppm**. Questo idrogeno assorbe a frequenze particolarmente alte, tipiche degli idrogeni aromatici. Essendo un doppietto, ha un idrogeno vicino, quello del doppietto di area 1 a 6.18 ppm, un altro idrogeno 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**, Si tratta di 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 della tabella B che si riferiscono al benzene.

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



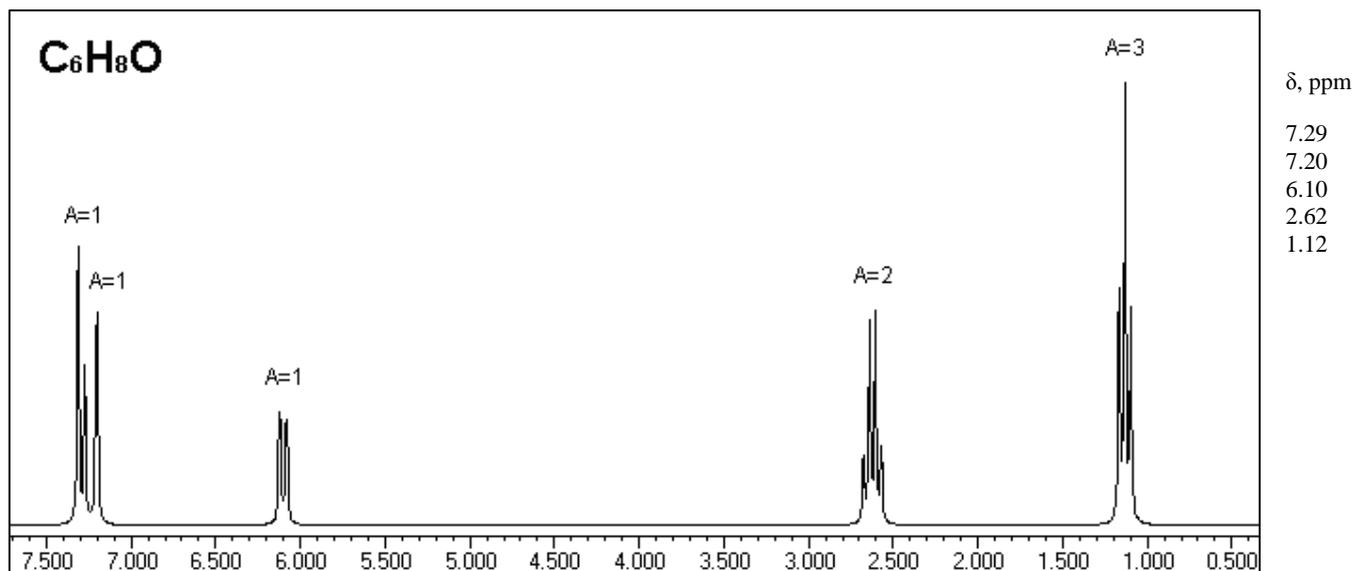
## PROBLEMA NMR n. 20 - soluzione

Dall'analisi della formula bruta  $C_6H_8O$  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.

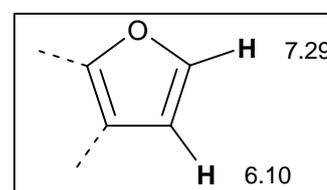
Dal suo spettro IR deduciamo che non possiede un carbonile.

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, 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**.

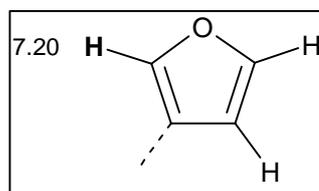


Cominciamo ad analizzare lo spettro da sinistra. Il primo segnale è il doppietto di area 1 a **7.29 ppm**. Questo idrogeno assorbe a frequenze particolarmente alte, tipiche degli idrogeni aromatici. Essendo un doppietto, ha un idrogeno vicino, quello del doppietto di area 1 a **6.10 ppm**, anche questo 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:

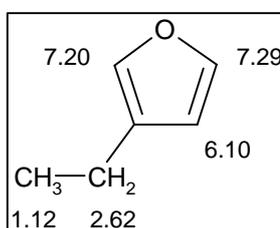
- 1) assorbe a frequenze molto alte vicine ai 7.29 ppm dell'altro idrogeno vicino all'ossigeno
- 2) essendo singoletto, non è accoppiato con gli altri idrogeni aromatici e quindi non può essere nella posizione adiacente all'idrogeno a 6.10 ppm.



Il segnale seguente nello spettro è il quadrupletto di area 2 a **2.62 ppm**. Si tratta di 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 orto 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.

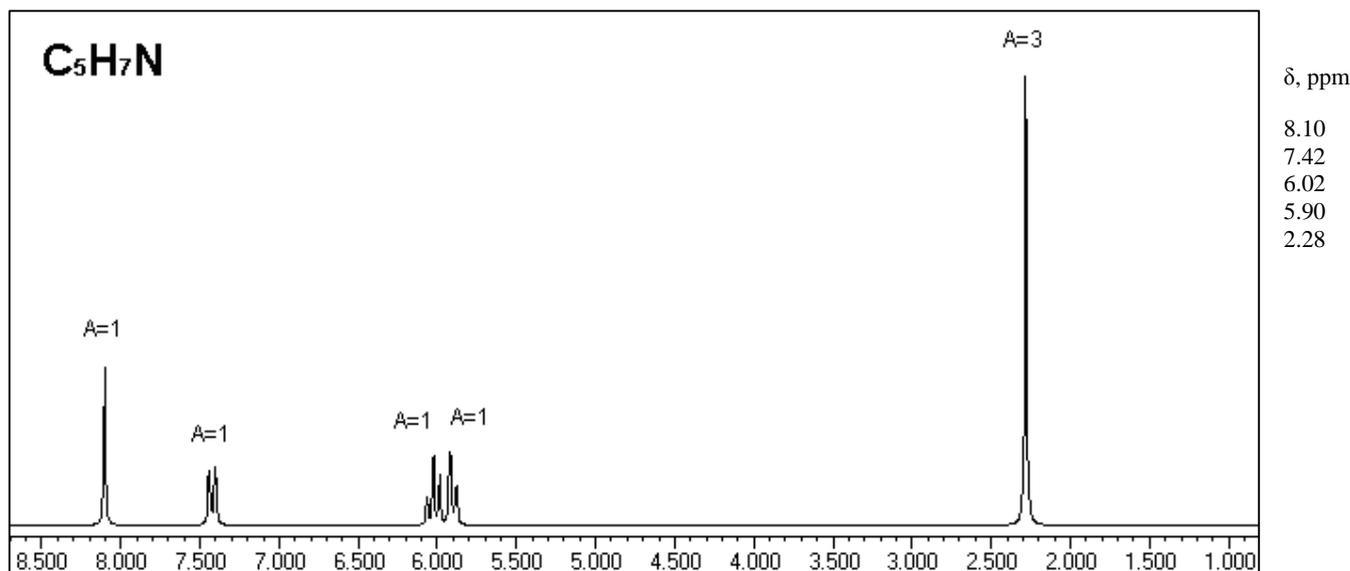
La molecola è così determinata, si tratta di **3-etilfurano**.



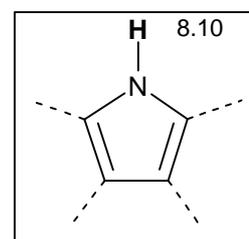
## PROBLEMA NMR n. 21 - soluzione

Dall'analisi della formula bruta  $C_5H_7N$  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**.

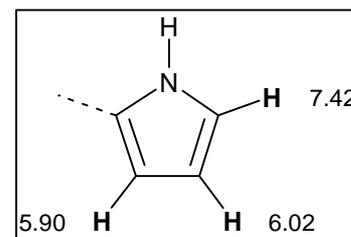
Dato che uno dei carboni è il  $CH_3$  a 2.28 ppm, l'anello aromatico è formato dai restanti 4 carboni e dall'azoto, quindi si tratta di un **anello pirrolico metil sostituito**. Lo spettro NMR è riportato qui sotto:



Cominciamo ad analizzare lo spettro da sinistra. Il primo segnale è il singoletto di area 1 a **8.10 ppm**. È 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.



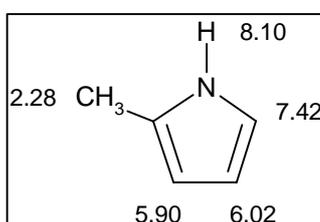
Il segnale successivo nello spettro è il doppietto di area 1 a **7.42 ppm**, è dovuto ad un **idrogeno aromatico vicino all'azoto**. Si nota inoltre che i tre idrogeni aromatici, a **7.42, 6.02 e 5.90 ppm**, sono accoppiati tra loro e quindi **sono consecutivi** essendo doppietto, tripletto, doppietto.



L'ultimo segnale da interpretare nello spettro è il singoletto di area 3 a **2.28 ppm**. Si tratta di un  $CH_3$  legato nella posizione 2 dell'anello, la sola rimasta. L'effetto di donazione elettronica per iperconiugazione del metile porta elettroni in orto 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.

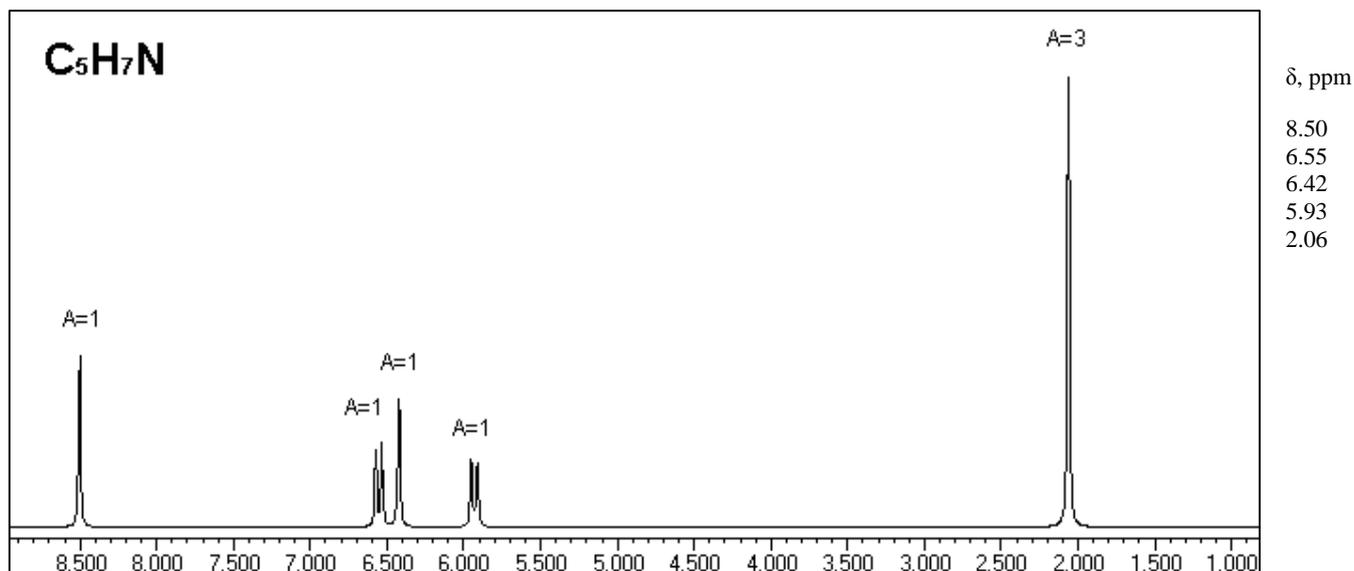
La molecola è così determinata, si tratta di **2-metilpirrolo**.



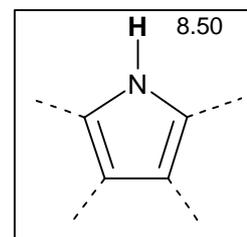
## PROBLEMA NMR n. 22 - soluzione

Dall'analisi della formula bruta  $C_5H_7N$  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**.

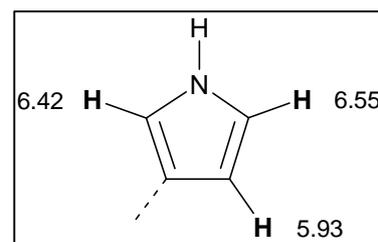
Dato che uno dei carboni è il  $CH_3$  a 2.28 ppm, l'anello aromatico è formato dai restanti 4 carboni e dall'azoto, quindi si tratta di un **anello pirrolico metil sostituito**. Lo spettro NMR è riportato qui sotto:



Cominciamo ad analizzare lo spettro da sinistra. Il primo segnale è il singoletto di area 1 a **8.50 ppm**. È una frequenza particolarmente alta, tipica degli idrogeni eccezionalmente schermati, 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.



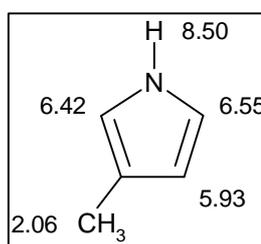
I segnali successivi nello spettro sono i tre segnali dei 3 idrogeni aromatici. I primi due, il doppietto a **6.55 ppm** e il singoletto a **6.42 ppm** essendo a frequenza maggiore, sono quelli vicini all'azoto. L'idrogeno a 6.42 ppm essendo singoletto è isolato, mentre l'altro a 6.55 ppm è doppietto 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**. Si tratta di un  $CH_3$  legato nella posizione 3 dell'anello, la sola rimasta. L'effetto di donazione elettronica per iperconiugazione del metile porta elettroni in orto 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) non risulta accoppiato con gli idrogeni vicini.

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



## PROBLEMA NMR n. 23 - soluzione

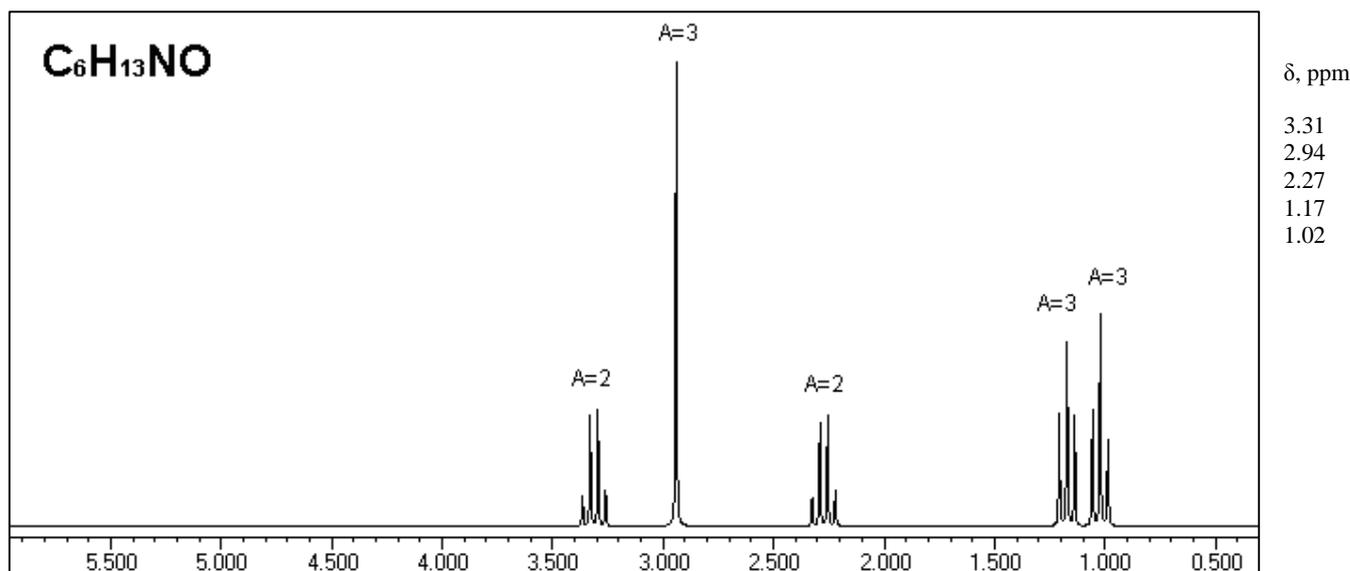
Dall'analisi della formula bruta  $C_6H_{13}NO$  osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 15 idrogeni ( $2n+2+1_{\text{azoto}} = 6+6+2+1$ ). Dato che ne ha 13, mancano 2 idrogeni, una coppia, quindi la molecola ha **una insaturazione**.

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**.

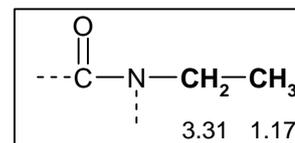


Cominciamo l'analisi dal lato sinistro dello spettro. Il primo segnale che incontriamo è il quartetto di area 2 a **3.31 ppm**, è attribuibile ad un **CH<sub>2</sub> legato all'azoto ammidico** per il quale la nostra previsione è (tabella B):

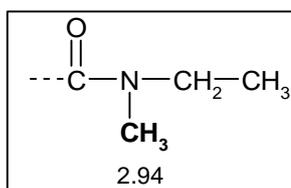
$$2.0 \text{ N(ammide)} + 1.3 \text{ CH}_2 = 3.3 \text{ ppm.}$$

Essendo un quartetto, questo CH<sub>2</sub> ha 3 idrogeni vicini, quindi è legato al CH<sub>3</sub> tripletto a **1.17 ppm**, insieme al quale forma un **gruppo etile** (q,A2 + t,A3).

Per questo CH<sub>3</sub> la nostra previsione è:  $0.9 \text{ CH}_3 + 0.2 \text{ beta N} = 1.1 \text{ ppm}$



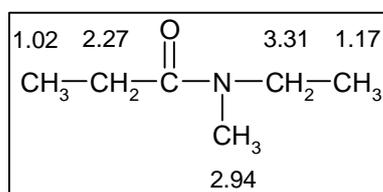
Il segnale successivo nello spettro è il singoletto di area 3 a **2.94 ppm**. E' attribuibile ad un **CH<sub>3</sub> legato all'azoto** disostituito, in buon accordo con la previsione (tabella B):  $2.0 \text{ N(ammide)} + 0.9 \text{ CH}_3 = 2.9 \text{ ppm}$ .



Il segnale successivo nello spettro è il quartetto di area 2 a **2.27 ppm**. E' attribuibile ad un **CH<sub>2</sub> legato al carbonile** per il quale infatti la previsione è (tabella B):  $1.0 \text{ CO} + 1.3 \text{ CH}_2 = 2.3 \text{ ppm}$ .

Questo, essendo un quartetto, è vicino a 3 idrogeni, quindi è legato al CH<sub>3</sub> tripletto a **1.02 ppm** e insieme costituiscono un **gruppo etile** (q,A2 + t,A3).

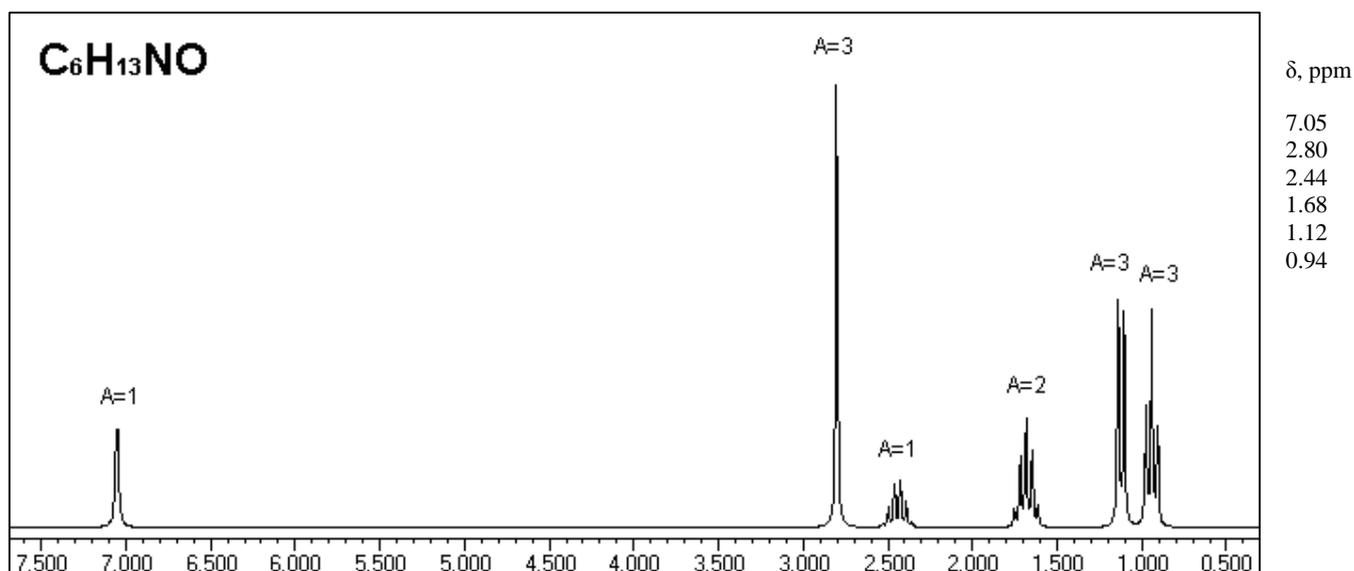
La molecola è così determinata, si tratta di **N-etil-N-metilpropanammide**.



## PROBLEMA NMR n. 24 – soluzione

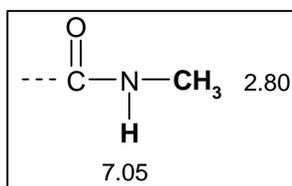
Dall'analisi della formula bruta  $C_6H_{13}NO$  osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 15 idrogeni ( $2n+2+1_{\text{azoto}} = 6+6+2+1$ ). Dato che ne ha 13, mancano 2 idrogeni, una coppia, quindi la molecola ha **una insaturazione**.

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.



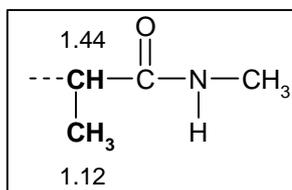
Cominciamo l'analisi dal lato sinistro dello spettro. Il primo segnale che incontriamo è il singoletto di area 1 a **7.05 ppm**. E' attribuibile ad un **idrogeno ammidico** per il quale infatti si prevedono 7 ppm.

Il segnale successivo nello spettro è il singoletto di area 3 a **2.80 ppm**. E' attribuibile ad un **CH<sub>3</sub> legato all'azoto** ammidico, in buon accordo con la previsione (tabella B):  $2.0 N(\text{ammide}) + 0.9 CH_3 = 2.9$  ppm.



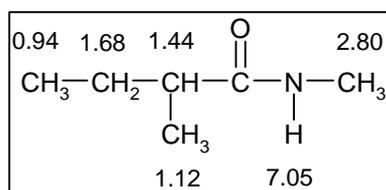
Il segnale successivo nello spettro è il sestetto di area 1 a **2.44 ppm**. E' attribuibile ad un **CH legato al carbonile** che in teoria dovrebbe assorbire (tabella B) a:  $1.0 CO + 1,7 CH = 2.7$  ppm.

Questo CH è legato al CH<sub>3</sub> doppietto a 1.12 ppm, che infatti, essendo doppietto, è vicino ad un idrogeno, quindi al CH appena discusso.



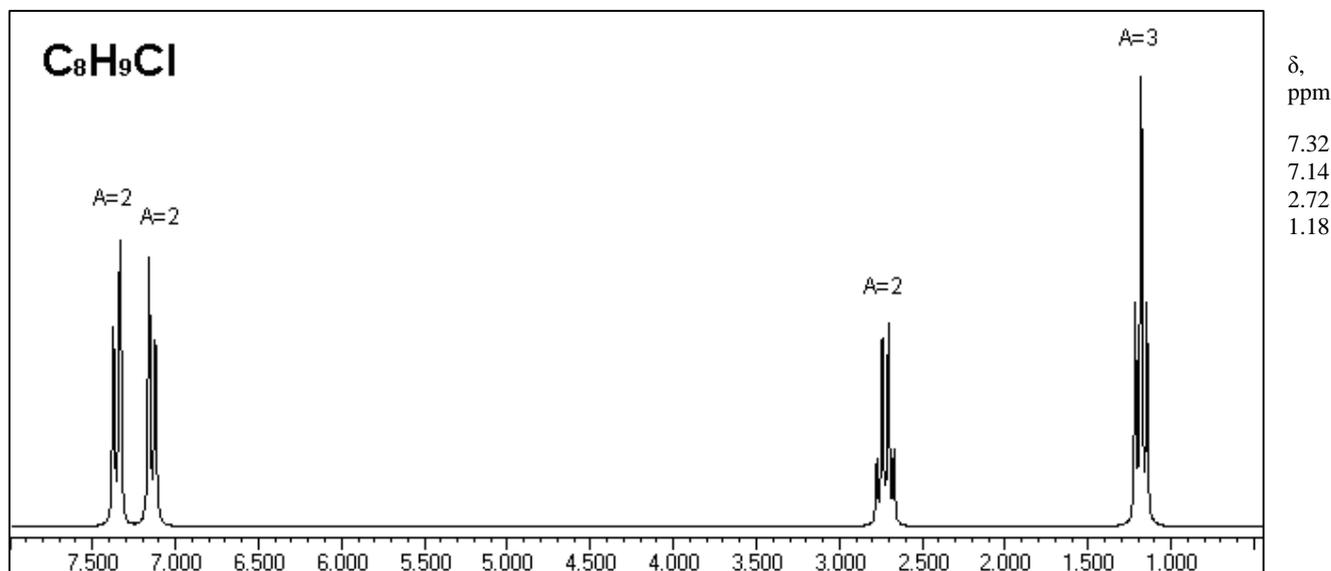
Il segnale successivo nello spettro è il quintetto di area 2 a **1.68 ppm**. E' attribuibile ad un CH<sub>2</sub> legato in posizione beta rispetto al carbonile che infatti dovrebbe assorbire a (tabella B):  $1,3 CH_2 + 0.2 \text{ beta CO} = 1.5$  ppm. Questo CH<sub>2</sub>, essendo quintetto, è vicino a 5 idrogeni, quindi è legato oltre al CH<sub>2</sub> a 1.44 ppm anche al CH<sub>3</sub> a **0.94 ppm** (che infatti è tripletto).

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

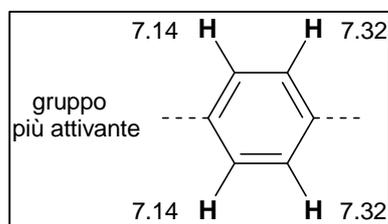


## PROBLEMA NMR n. 25 - soluzione

Dall'analisi della formula bruta  $C_8H_9Cl$  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 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 che troviamo 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 in figura.



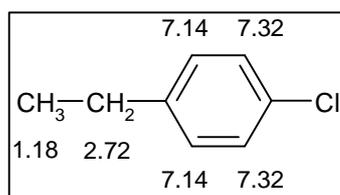
Gli idrogeni dell'anello che assorbono a frequenze minori (7.14 ppm) sono quelli più schermati, quindi il sostituito vicino a loro è quello più elettrone donatore o più attivante (nelle reazioni di sostituzione elettrofila).

Il segnale successivo nello spettro è il quartetto di area 2 a **2.72 ppm**. Si tratta di un **CH<sub>2</sub> legato all'anello** come conferma la nostra previsione (tabella B):  $1.5 \text{ Ph} + 1.3 \text{ CH}_2 = 2.8 \text{ ppm}$ . Questo CH<sub>2</sub> è accoppiato col CH<sub>3</sub> tripletto a 1.18 ppm col quale forma un **gruppo etile** (q,A2 + t,A3).

Per questo CH<sub>3</sub> 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.

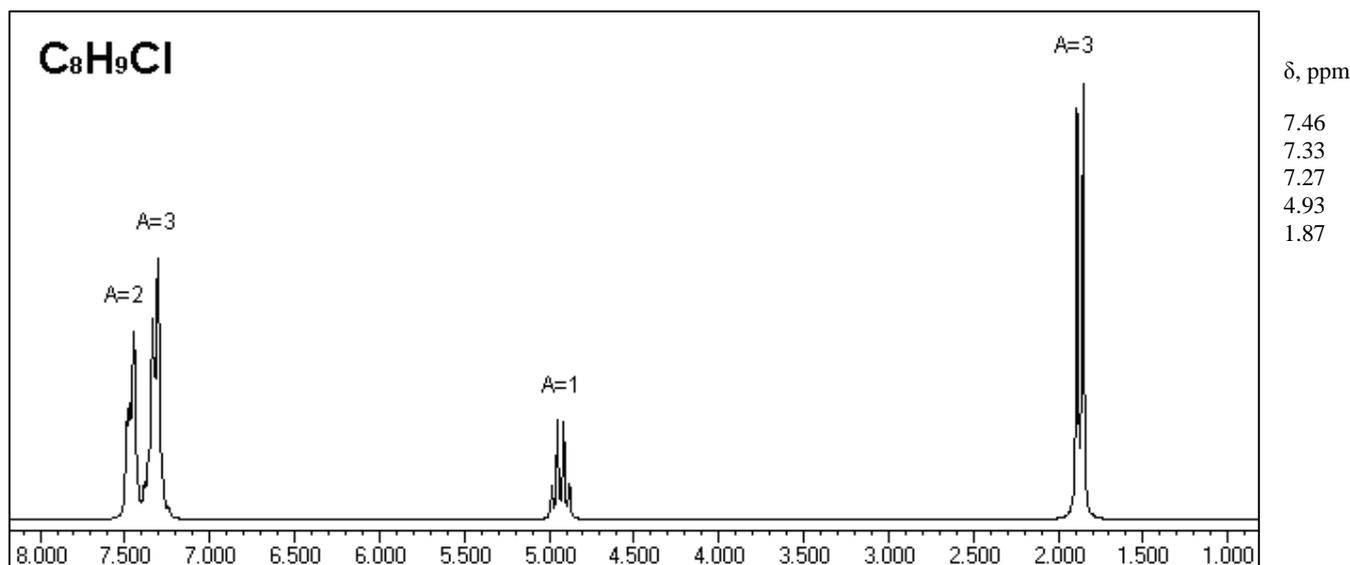
La molecola è così determinata, si tratta di **1-cloro-4-etilbenzene**.



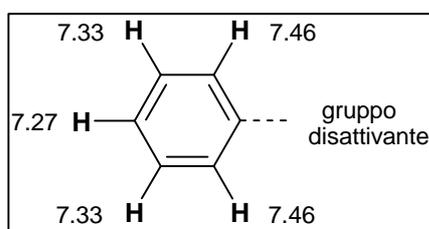
## PROBLEMA NMR n. 26 - soluzione

Dall'analisi della formula bruta  $C_8H_9Cl$  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 a **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 al benzene (7.3 ppm), deduciamo che il sostituito è elettron attrattore, quindi è un **disattivante** delle reazioni di sostituzione elettrofila aromatica.

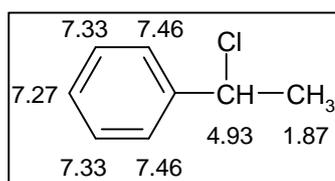


Il segnale successivo nello spettro è il quartetto di area 1 a **4.93 ppm**. Si tratta di un **CH legato sia all'anello che al cloro** e per questo assorbe a frequenze particolarmente alte come conferma la nostra previsione (tabella B):  $1.5 Ph + 2.0 Cl + 1.7 CH = 5.2 ppm$ . Questo CH è un quartetto, quindi è vicino a 3 idrogeni, infatti è accoppiato col  $CH_3$  tripletto a **1.87 ppm** col quale forma un **gruppo etile** (q,A2 + t,A3).

Per questo  $CH_3$  la nostra previsione è un po' più bassa:  $0.9 CH_3 + 0.2 \beta Ph + 0.2 \beta Cl = 1.3 ppm$

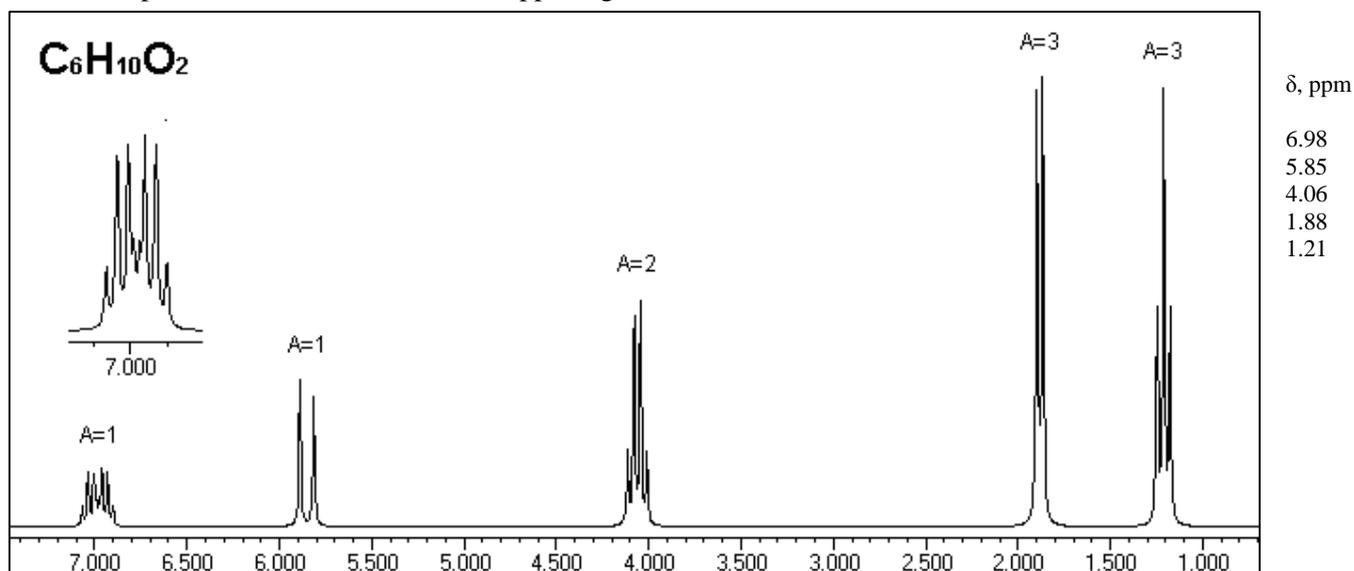
Il sostituito cloroetile che abbiamo individuato, è come previsto, elettron attrattore per la presenza del cloro sul carbonio legato all'anello.

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

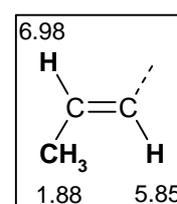


## PROBLEMA NMR n. 27 - soluzione

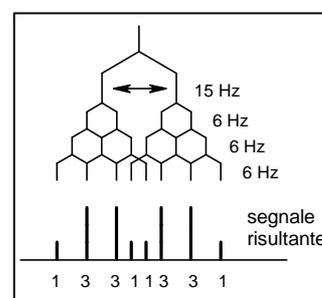
Dall'analisi della formula bruta  $C_6H_{10}O_2$  osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 14 idrogeni ( $2n+2 = 6+6+2$ ). Dato che ne ha 10, mancano 4 idrogeni, 2 coppie, quindi la molecola ha **2 insaturazioni**. I dati dello spettro IR indicano la presenza di un **carbonile** che, quindi, è la prima insaturazione, la seconda potrebbe essere dovuta ad un doppio legame o ad un anello.



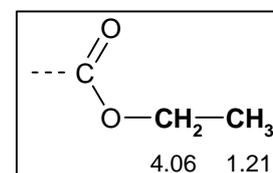
Cominciamo l'analisi dal lato sinistro dello spettro. Il primo segnale che incontriamo è il doppietto di quartetti di area 1 a **6.98 ppm** che è attribuibile ad un **idrogeno vinilico**. La sua struttura complessa ci indica che è accoppiato con due segnali diversi con J diverse. E' accoppiato con l'altro **idrogeno vinilico** 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 quadrupletti a 6.98 ppm.



Il segnale 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:  $1.0 \text{ vinile} + 0.9 \text{ } CH_3 = 1.9 \text{ ppm}$ . 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.

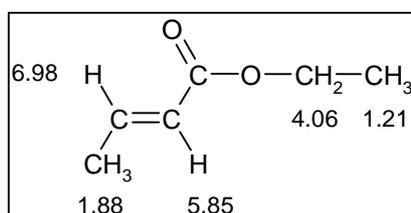


Il prossimo segnale nello spettro è il quartetto di area 2 a **4.06 ppm**. La sua grande frequenza di assorbimento ci dice che è un  **$CH_2$  legato all'ossigeno di un estere**, infatti (tabella B) si ha:  $3.0 \text{ O-estere} + 1.3 \text{ } CH_2 = 4.2 \text{ ppm}$ . Inoltre, essendo quartetto, è accoppiato con il  $CH_3$  a **1.21 ppm** con il quale forma un **gruppo etile** (q,A2 + t,A3).



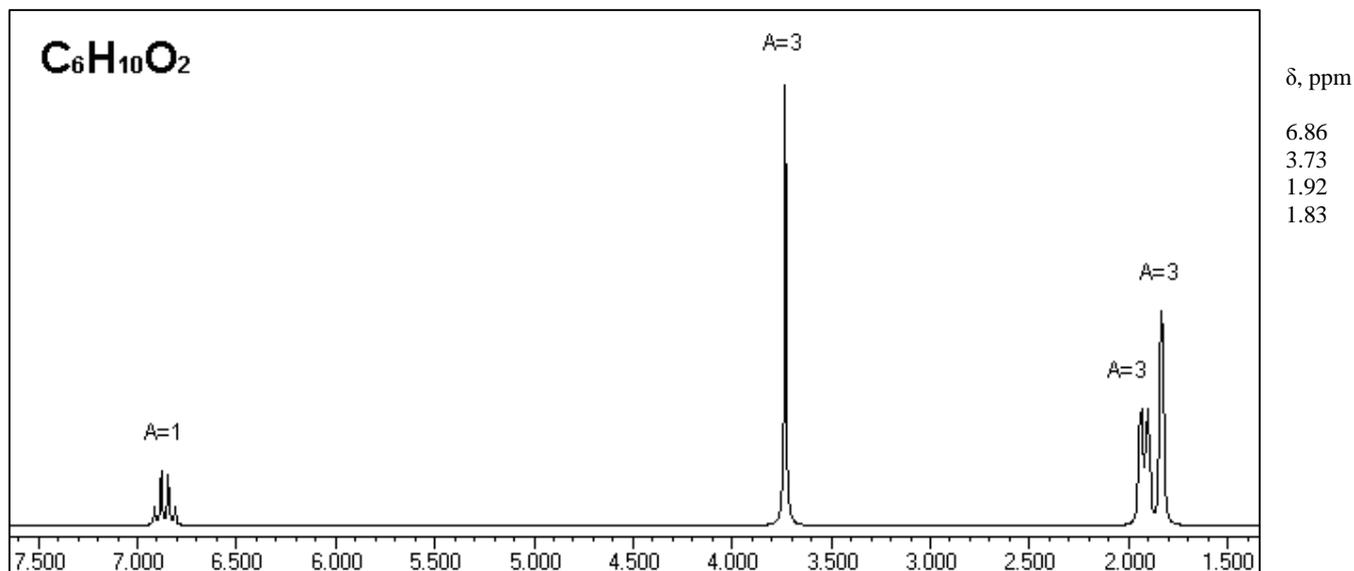
I due frammenti individuati finora vanno legati tra loro per formare un **estere alfa beta insaturo**. Questo spiega perchè l'assorbimento dell'**idrogeno vinilico a 6.98 ppm**, è a frequenze più alte del normale (5.8 ppm). Su questo idrogeno, infatti, può arrivare una parziale carica positiva per risonanza col carbonile (+0.5 ppm) e inoltre è in posizione cis rispetto al carbonile, quindi sente l'effetto descherante degli elettroni p greco (+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 etil but-2-enoato**.

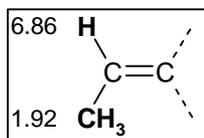


## PROBLEMA NMR n. 28 - soluzione

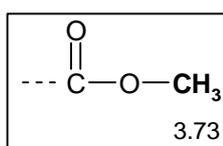
Dall'analisi della formula bruta  $C_6H_{10}O_2$  osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 14 idrogeni ( $2n+2 = 6+6+2$ ). Dato che ne ha 10, mancano 4 idrogeni, 2 coppie, quindi la molecola ha **2 insaturazioni**. I dati dello spettro IR indicano la presenza di un **carbonile** che, quindi, è la prima insaturazione, la seconda potrebbe essere dovuta ad un doppio legame o ad un anello.



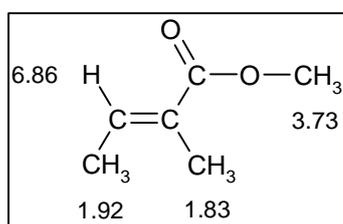
Cominciamo l'analisi dal lato sinistro dello spettro NMR. Il primo segnale è il quartetto di area 1 a **6.86 ppm** che si trova nella zona degli idrogeni vinilici (5.8 ppm) e, avendo area 1, indica la presenza di un doppio legame con un solo idrogeno vinilico e quindi un **doppio legame trisostituito**, ma particolarmente **deschermato** (+1 ppm). Essendo quartetto, ha tre idrogeni vicini, quindi è vicino al  $CH_3$  doppietto (vicino ad un idrogeno) a **1.92 ppm**.



Il segnale successivo nello spettro è il singoletto di area 3 a **3.73 ppm**. Si tratta di un  $CH_3$  legato all'ossigeno di un **estere**, in accordo con i dati in tabella B: 3.0 O-estere + 0.9  $CH_3$  = 3.9 ppm. Quindi la molecola è un **estere metilico**.



L'ultimo segnale nello spettro è il singoletto di area 3 a **1.83 ppm**. Si tratta di un  $CH_3$  legato al doppio legame infatti il suo assorbimento è vicino a quello previsto: 1.0 vinile + 0.9  $CH_3$  = 1.9 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, concludiamo che questo valore è maggiore di 1 ppm rispetto ai 5.8 previsti. Questo si verifica perchè, essendo in **posizione beta** rispetto al carbonile, 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 è quindi: 5.8 H su vinile sostituito + 0.5 risonanza con CO + 0.5 cis con CO = 6.8 ppm. La molecola è così determinata, si tratta di **(2E) metil 2-metilbut-2-enoato**.



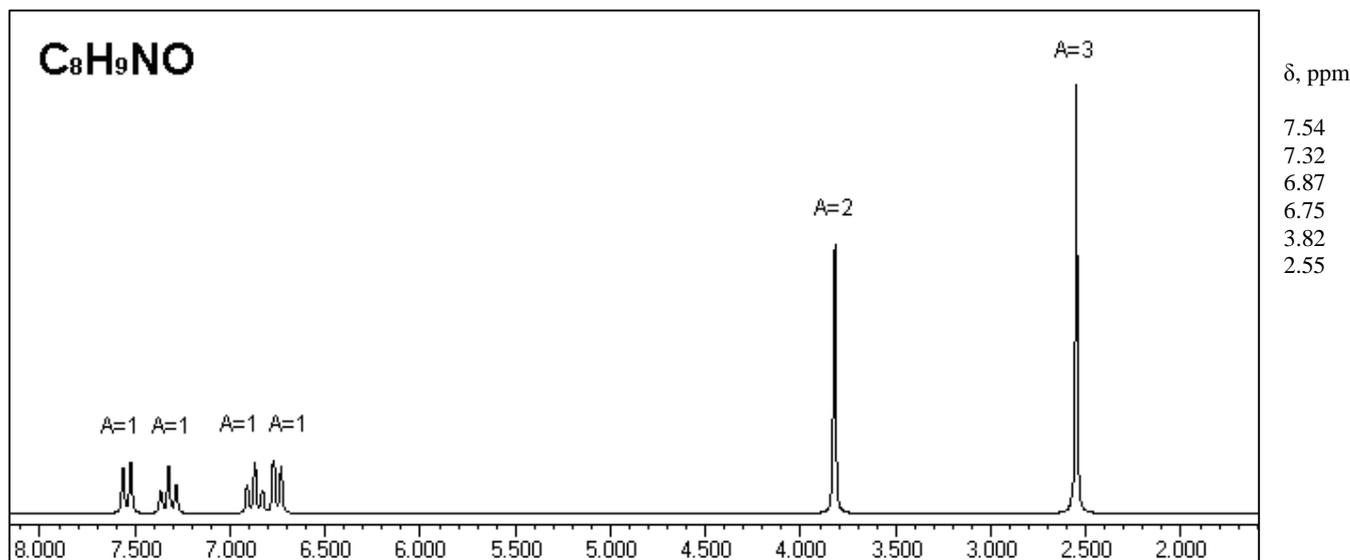
## PROBLEMA NMR n. 29 - soluzione

Dall'analisi della formula bruta  $C_8H_9NO$  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**.

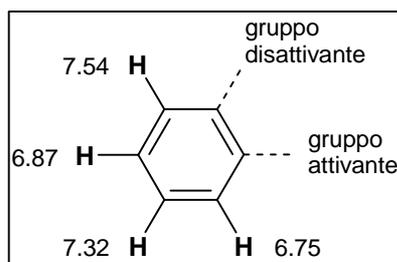
I dati dello spettro IR indicano la presenza di un **carbonile**.

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 più deschermato e si trova vicino ad un gruppo elettron attrattore (disattivante).

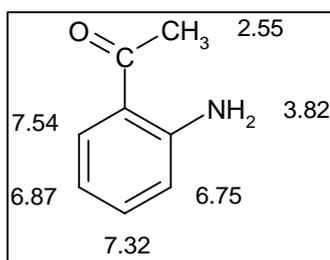


Il segnale successivo nello spettro è il singoletto di area 2 a **3.82 ppm**. E' dovuto ai due idrogeni di un  **$NH_2$  legato all'anello**, è questo, quindi, il gruppo elettron donatore, attivante. Se  $NH_2$  fosse legato al carbonile per formare una ammido, assorbirebbe tra 6 e 7 ppm e sarebbe stato disattivante.

L'ultimo segnale è il singoletto di area 3 a **2.55 ppm**, è dovuto ad un  $CH_3$  legato al carbonile e forma un **gruppo acetile** legato all'anello. Il suo assorbimento è leggermente maggiore della nostra previsione (tabella B):

$0.9 CH_3 + 1.0 CO + 0.2 \text{ beta Ph} = 2.1 \text{ ppm}$ .

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



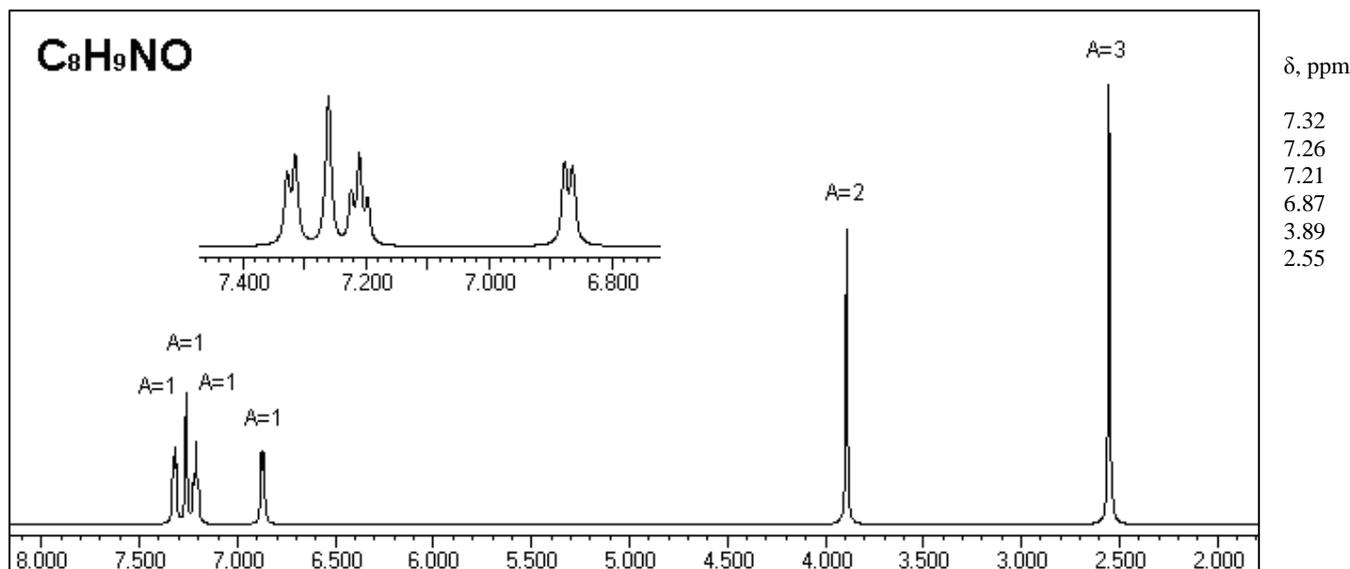
## PROBLEMA NMR n. 30 - soluzione

Dall'analisi della formula bruta  $C_8H_9NO$  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**.

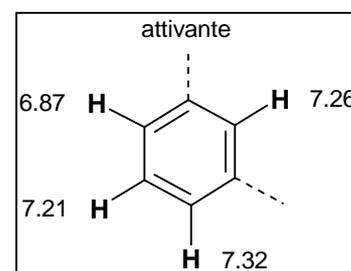
I dati dello spettro IR indicano la presenza di un **carbonile**.

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.

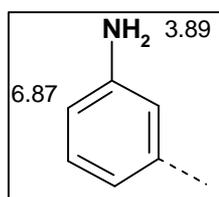
Lo spettro NMR è stato eseguito a 600 MHz per avere una miglior risoluzione degli idrogeni aromatici:



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 particolarmente deschermato, quindi vicino ad un gruppo molto elettrone donatore (attivante).

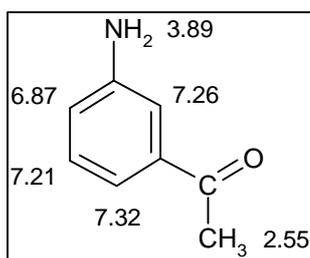


Il segnale successivo nello spettro è il singoletto di area due a **3.89 ppm**. Si tratta del segnale tipico degli idrogeni di un **NH<sub>2</sub> legato all'anello aromatico**, che infatti è un sostituito attivante nell'anello benzenico.



L'ultimo segnale nello spettro è il singoletto di area 3 a **2.55 ppm** che è dovuto ad un **CH<sub>3</sub> legato al carbonile**, e quindi forma un gruppo acetile legato all'anello. Il suo assorbimento è leggermente superiore a quello previsto:  $0.9 CH_3 + 1.0 CO + 0.2 \text{ beta Ph} = 2.2 \text{ ppm}$ .

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



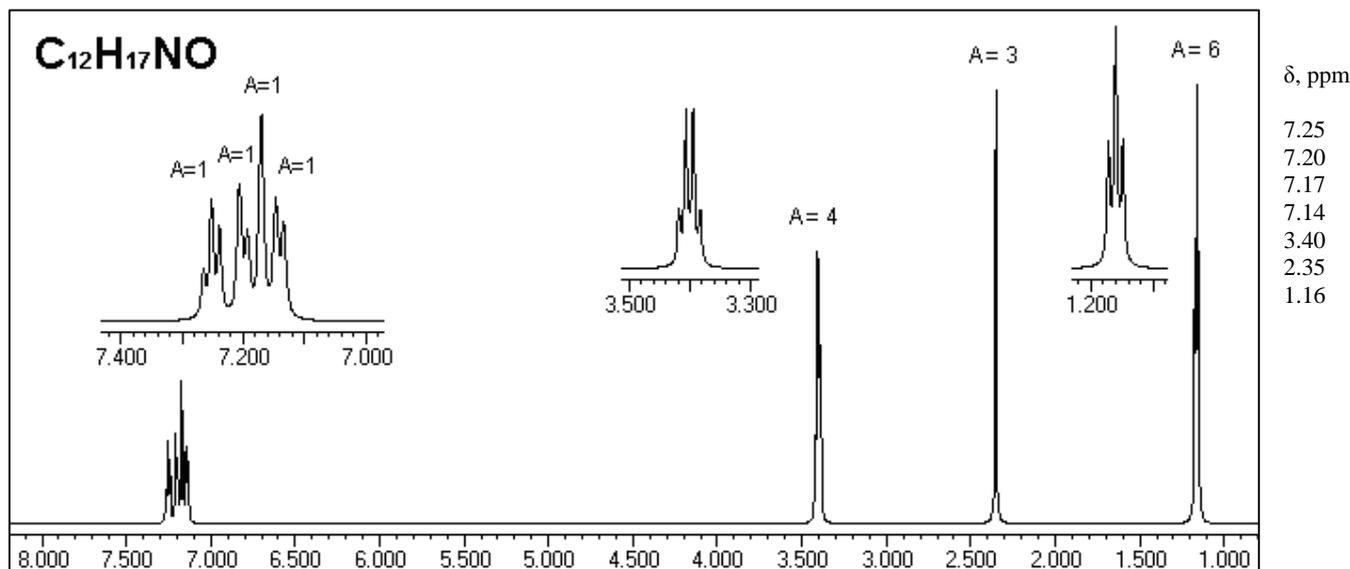
## PROBLEMA NMR n. 31 - soluzione

Dall'analisi della formula bruta  $C_{12}H_{17}NO$  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**.

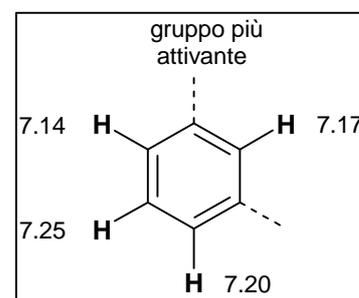
I dati dello spettro IR indicano la presenza di un **carbonile**.

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.



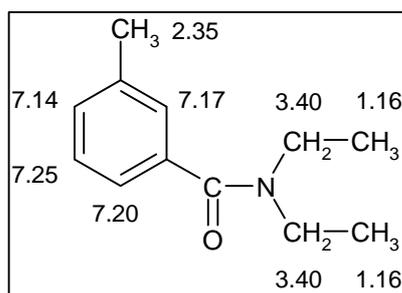
L'azoto non può essere legato all'anello perchè questo sarebbe molto più attivato. Inoltre, dato che mancano i segnali di idrogeni amminici (**4 ppm**) e ammidici (**6 ppm**), l'azoto deve essere disostituito.

Il segnale successivo nello spettro è il quartetto di area 4 a **3.40 ppm**. E' dovuto a due gruppi **CH<sub>2</sub> identici legati ad un azoto ammidico** come si intuisce dalla nostra previsione:  $1.3 CH_2 + 2.0 N(\text{ammide}) = 3.3 \text{ ppm}$ .

Essendo quadrupletti i CH<sub>2</sub> sono vicini a tre idrogeni, quindi sono legati ai due CH<sub>3</sub> del tripletto di area 6 a **1.16 ppm**. Insieme costituiscono **due gruppi etile** legati all'azoto (q,A4 + t,A6)

L'ultimo segnale da interpretare è il singoletto di area 3 a **2.35 ppm**, è attribuibile ad un CH<sub>3</sub> legato all'anello [ $0.9 CH_3 + 1.5 Ph = 2.4 \text{ ppm}$ ]. 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-diethyl-3-metilbenzammide**, un famoso repellente per insetti (Autan):

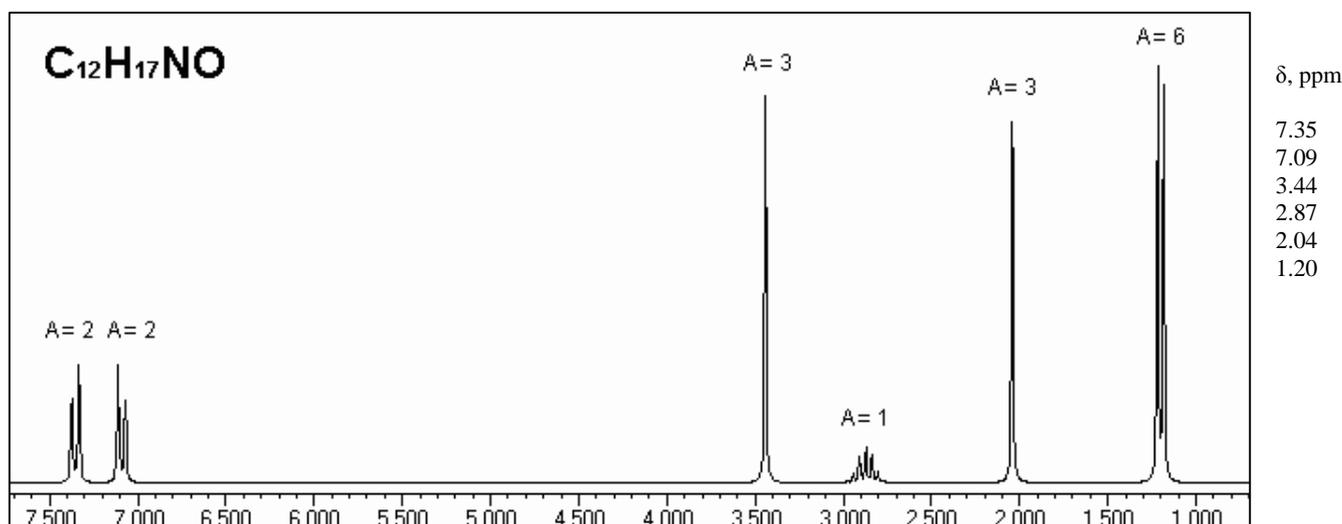


## PROBLEMA NMR n. 32 - soluzione

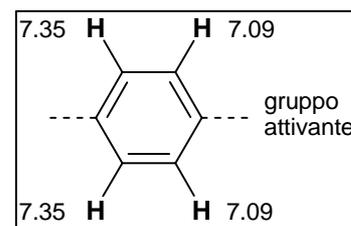
Dall'analisi della formula bruta  $C_{12}H_{17}NO$  osserviamo che, se la molecola fosse saturata e priva di anelli, dovrebbe avere 27 idrogeni ( $2n+2+1_{\text{azoto}} = 12+12+2+1$ ). Dato che ne ha 17, mancano 10 idrogeni, 5 coppie, quindi la molecola ha **5 insaturazioni**.

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.



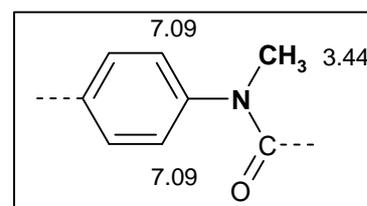
Analizziamo lo spettro cominciando dal lato sinistro. I primi due segnali sono due doppietti di area 2 a **7.35 e 7.09 ppm** che sono dovuti a due coppie di idrogeni aromatici identici accoppiati tra loro. Indicano un **anello benzenico para disostituito**. Tra i due idrogeni più schermati (7.09 ppm) deve esserci un sostituyente attivante.



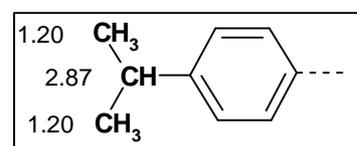
Dato che mancano i segnali di idrogeni amminici (**4 ppm**) e ammidici (**6 ppm**), l'azoto deve essere disostituito.

Il segnale successivo nello spettro è il singoletto di area 3 a **3.44 ppm**. Assorbe a frequenze più alte di quelle di un  $CH_3$  legato ad un normale azoto ammidico [ $0.9 CH_3 + 2.0 N_{\text{(ammide)}} = 2.9 \text{ ppm}$ ], quindi è legato ad un **azoto ammidico in risonanza con l'anello** [ $0.9 CH_3 + 2.0 N_{\text{(ammide)}} + 0.5 \text{ risonanza} = 3.4 \text{ ppm}$ ].

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 semplice benzene assorbe a 7.3 ppm).

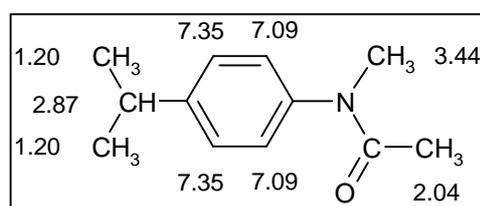


Il segnale seguente è l'eptetto di area 1 a **2.87 ppm**, è un **CH legato all'anello** [ $1.7 CH + 1.5 Ph = 3.2 \text{ ppm}$ ], questo CH è legato ai due  $CH_3$  del doppietto di area 6 a **1.20 ppm** con i quali forma un **gruppo isopropilico**: il CH ha molteplicità 7, cioè è vicino a 6 idrogeni, 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**, si tratta di un  **$CH_3$  legato al carbonile** dell'ammide [ $0.9 CH_3 + 1.0 CO = 1.9 \text{ ppm}$ ].

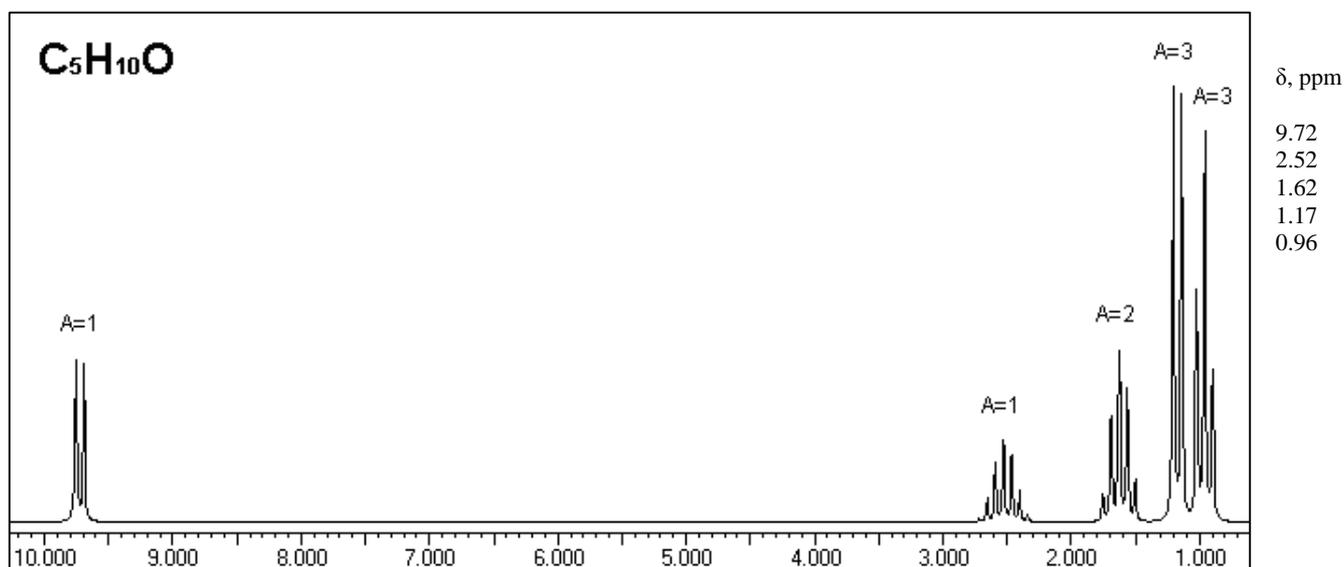
La molecola è così determinata, si tratta di: **N-(4-isopropilfenil)-N-metilacetammide**.



## PROBLEMA NMR n. 33 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta  $C_5H_{10}O$  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**.

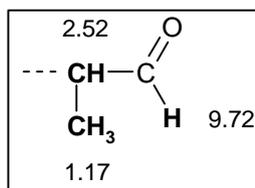
I dati dello spettro IR indicano la presenza di un **carbonile** che è il responsabile della insaturazione osservata. La molecola, quindi, non possiede anelli, nè altri doppi legami.



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 una aldeide**. Questo, essendo doppietto, è vicino ad un idrogeno, quindi è legato al CH eptetto a **2.52 ppm**.

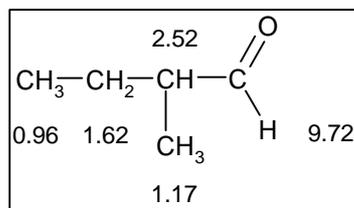
Il segnale seguente è l'eptetto di area 1 a **2.52 ppm**, è il **CH legato al carbonile** e il suo assorbimento è in accordo con questa interpretazione:  $1.7 \text{ CH} + 1.0 \text{ CO} = 2.7 \text{ ppm}$ .

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:  $0.9 \text{ CH}_3 + 0.2 \text{ beta CO} = 1.1 \text{ ppm}$ .



Il segnale successivo nello spettro è il quintetto di area 2 a **1.62 ppm**, è un  $CH_2$  legato sia al CH a 2.52 ppm che al  $CH_3$  tripletto a **0.96 ppm**. Questo  $CH_3$ , infatti, essendo tripletto, è vicino a due idrogeni e quindi conferma il suo legame col  $CH_2$  a 1.62 ppm.

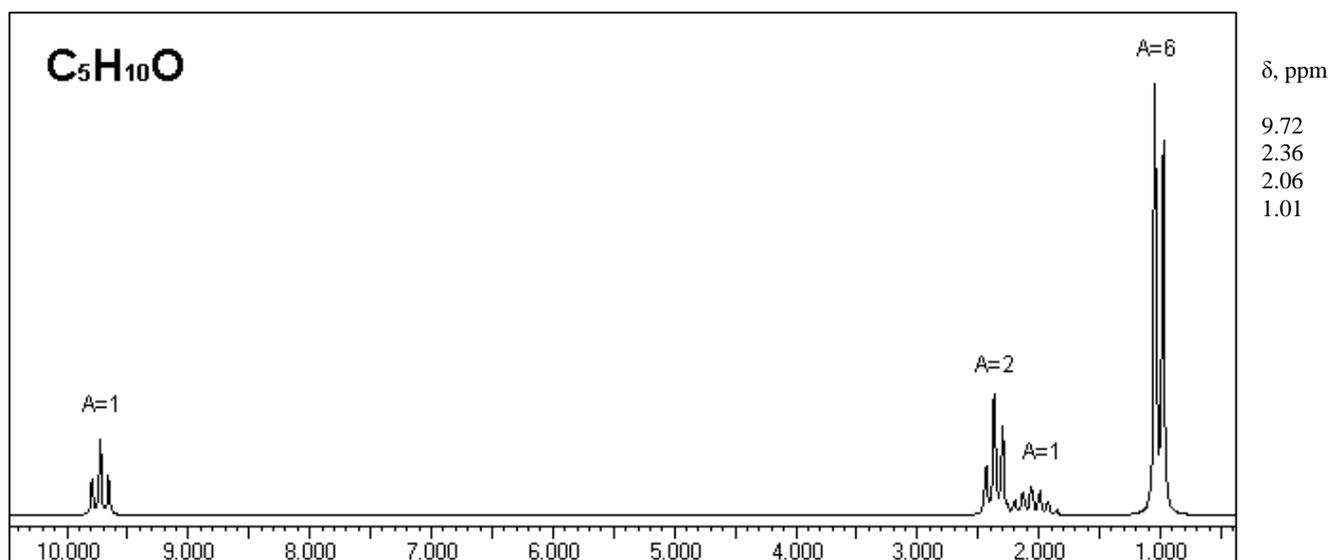
La molecola è così determinata, si tratta di **2-metilbutanale**.



## PROBLEMA NMR n. 34 – soluzione

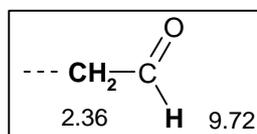
Dall'analisi della formula bruta  $C_5H_{10}O$  osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 12 idrogeni ( $2n+2 = 5+5+2$ ). Dato che ne ha 10, mancano 2 idrogeni, una coppia, quindi la molecola ha **una insaturazione**.

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.



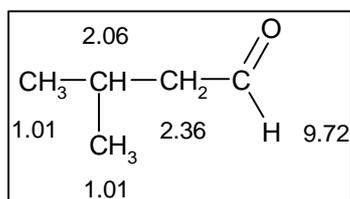
Analizziamo lo spettro cominciando da sinistra. Il primo segnale è il tripletto di area 1 a **9.72 ppm**, è dovuto all'**idrogeno di una aldeide** che, essendo tripletto, è vicino ad altri due idrogeni, quindi è legato al  $CH_2$  tripletto a **2.36 ppm**.

L'assorbimento di questo  $CH_2$  è in linea con la nostra previsione (tabella B):  $1.3 CH_2 + 1.0 CO = 2.3$  ppm



Il prossimo segnale dello spettro è il multipletto di area 1 a **2.06 ppm**. E' un **CH legato ai due  $CH_3$**  del doppietto di area 6 a **1.01 ppm** (questi  $CH_3$ , 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 doppietto ha vicino 2 idrogeni: quello dell'aldeide e quello del CH a 2.06 ppm.

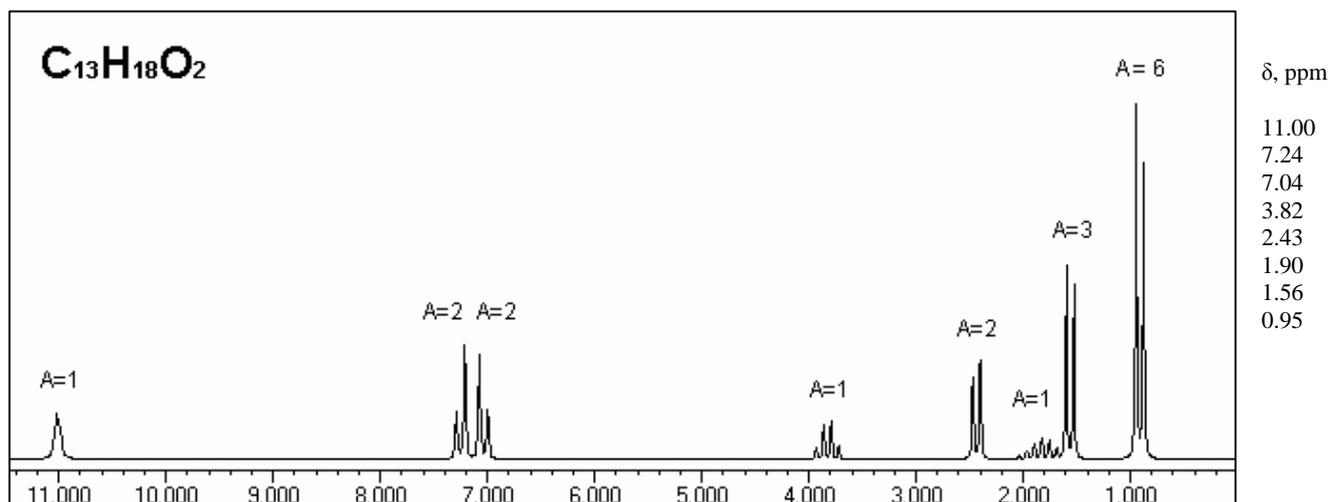
La molecola è così determinata, si tratta di **3-metilbutanale**.



## PROBLEMA NMR n. 35 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta  $C_{13}H_{18}O_2$  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**.

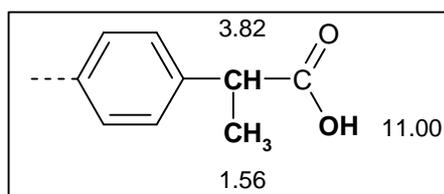
Dai segnali NMR tra **7 e 8 ppm** sappiamo che contiene un **anello aromatico**. Quindi le **5 insaturazioni** sono dovute: **4** all'anello aromatico (1 per l'anello e 3 per i doppi legami dell'anello) e **una** al carbonile.



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**. Si tratta di 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 al **più elettrone donatore** (attivante) tra i due sostituenti dell'anello.

Il segnale successivo è il quartetto di area 1 a **3.82 ppm**, è dovuto ad un **CH legato sia al carbossile che all'anello**. Un tale idrogeno, infatti dovrebbe assorbire a (tabella B):  $1.7 \text{ CH} + 1.0 \text{ CO} + 1.5 \text{ benzene} = 4.2 \text{ ppm}$ . Questo CH, dato che è quartetto, è vicino a 3 idrogeni, quindi è legato al **CH<sub>3</sub> doppietto a 1.56 ppm** (doppietto: vicino ad un CH).



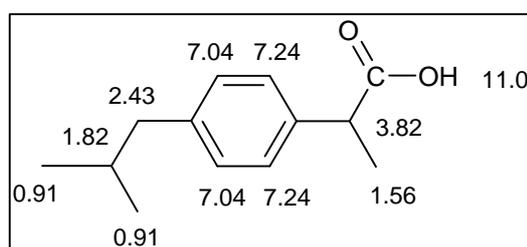
Il prossimo segnale nello spettro è il doppietto di area 2 a **2.43 ppm**, è dovuto ad un **CH<sub>2</sub> legato al benzene** nella posizione para, per il quale stimiamo (tabella B):

$$1.3 \text{ CH}_2 + 1.5 \text{ benzene} = 2.8 \text{ ppm.}$$

Questo CH<sub>2</sub>, essendo un doppietto, ha un idrogeno vicino, quindi è legato al **CH multipletto a 1.82 ppm**. Questo, a sua volta, lega i **due CH<sub>3</sub> doppietto a 0.91 ppm** (vicini ad un idrogeno).

Questi frammenti 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.

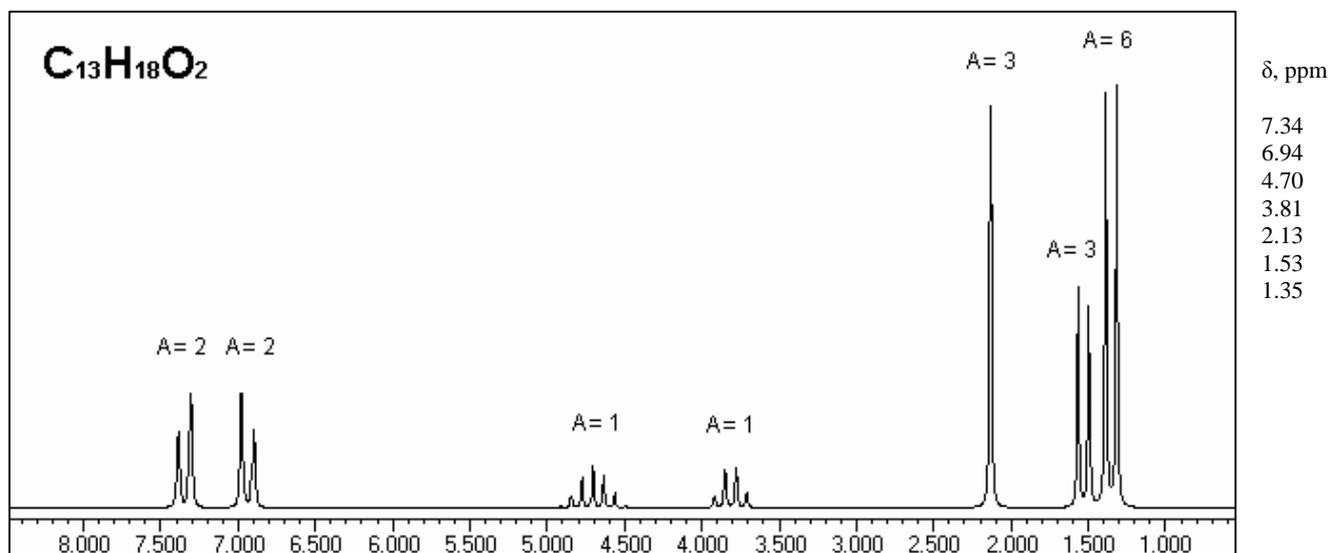
La molecola è così determinata, si tratta di **acido 2-(4-isobutilfenil)-propanoico**. Il suo nome commerciale è **ibuprofen**, uno dei più noti anti-infiammatori.



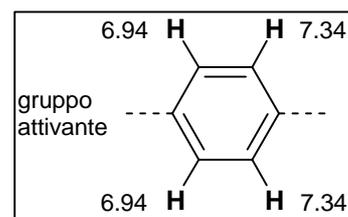
## PROBLEMA NMR n. 36 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta  $C_{13}H_{18}O_2$  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**.

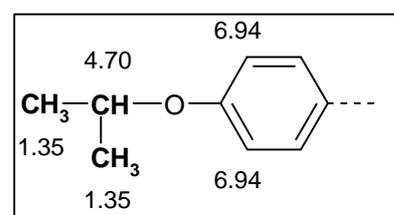
Dai segnali NMR tra **7 e 8 ppm** sappiamo che contiene un **anello aromatico**. Quindi le **5 insaturazioni** sono dovute: **4** all'anello aromatico (1 per l'anello e 3 per i doppi legami dell'anello) e **una** al carbonile.



Cominciamo l'analisi dello spettro NMR dal lato sinistro. I primi due segnali che incontriamo sono i due doppietti di area 2 a **7.34 e 6.94 ppm**. Si tratta di 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 nè attivante nè disattivante in quanto assorbono a 7.34 ppm come il benzene.



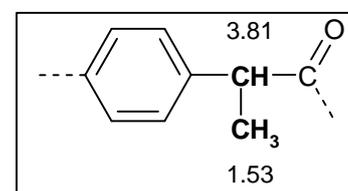
Il segnale successivo nello spettro è l'eptetto di area 1 a **4.70 ppm**, è un **CH** che forma un **gruppo isopropilico** con i **due CH<sub>3</sub> doppietto a 1.35 ppm** (ept,A1 + d,A6). Il CH assorbe a frequenze così alte che deve essere legato all'ossigeno. Se formasse un fenil etere assorbirebbe a:  $1.7 \text{ CH} + 2.5 \text{ O-Ph} = 4.2 \text{ ppm}$   
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**.



Il segnale successivo è il quartetto di area 1 a **3.81 ppm** è un **CH** legato al **CH<sub>3</sub> doppietto a 1.53 ppm** come si deduce dalla loro molteplicità.

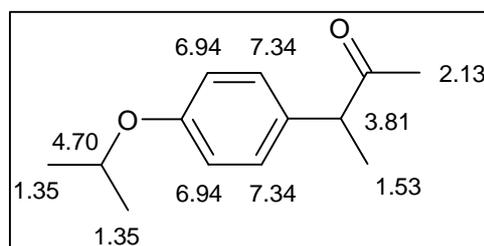
Il CH a 3.81 ppm, per assorbire a frequenze così elevate, deve essere legato tra l'**anello** e il **carbonile** come si deduce dalla tabella B:

$$1.7 \text{ CH} + 1.0 \text{ CO} + 1.5 \text{ benzene} = 4.2 \text{ ppm}$$



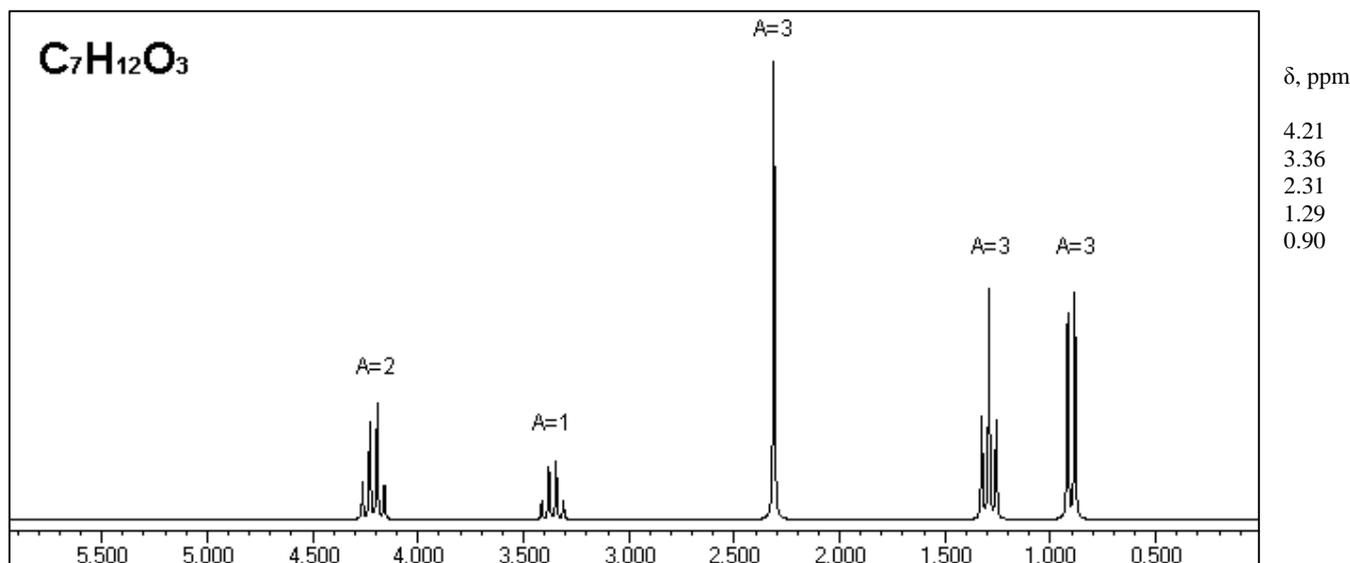
Il prossimo segnale, l'ultimo da attribuire, è il singoletto di area 3 a **2.13 ppm**. E' un **CH<sub>3</sub> legato al carbonile** e chiude la catena sul lato destro. L'assorbimento previsto per questo CH<sub>3</sub> è di:  $0.9 \text{ CH}_3 + 1.0 \text{ CO} = 1.9 \text{ ppm}$ .

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



## PROBLEMA NMR n. 37 – soluzione

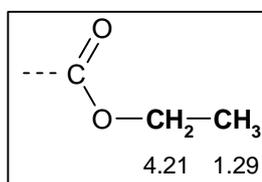
Dall'analisi della formula bruta  $C_7H_{12}O_3$  osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 16 idrogeni ( $2n+2 = 7+7+2$ ). Dato che ne ha 12, mancano 4 idrogeni, 2 coppie, quindi ha **2 insaturazioni**. I dati dello spettro IR indicano la presenza di **due carbonili** 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**.

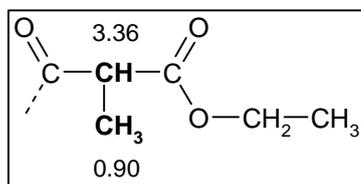
E' dovuto ad un **CH<sub>2</sub> legato all'ossigeno di un estere** come si deduce dalla tabella B:

$3.0 \text{ estere} + 1.3 \text{ CH}_2 = 4.3 \text{ ppm}$ . Essendo quadrupletto, questo CH<sub>2</sub> è vicino a 3 idrogeni, quindi è legato al CH<sub>3</sub> tripletto a **1.29 ppm** col quale costituisce un gruppo etile (q,A3 + t,A2). Abbiamo quindi un **estere etilico**:



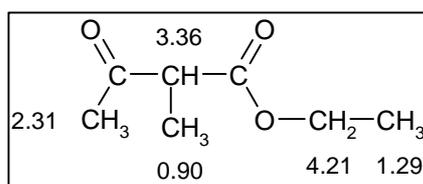
Il segnale successivo è il quadrupletto di area 1 a **3.36 ppm**, si tratta di un CH legato al CH<sub>3</sub> del doppietto a **0.90 ppm** (q,A1 + d,A3). L'assorbimento a 3.36 ppm è a frequenze insolitamente alte e questo indica che è circondato da due carbonili come si deduce dai dati in tabella B:

$1.0 \text{ CO} + 1.0 \text{ CO} + 1.7 \text{ CH} = 3.7 \text{ ppm}$ .



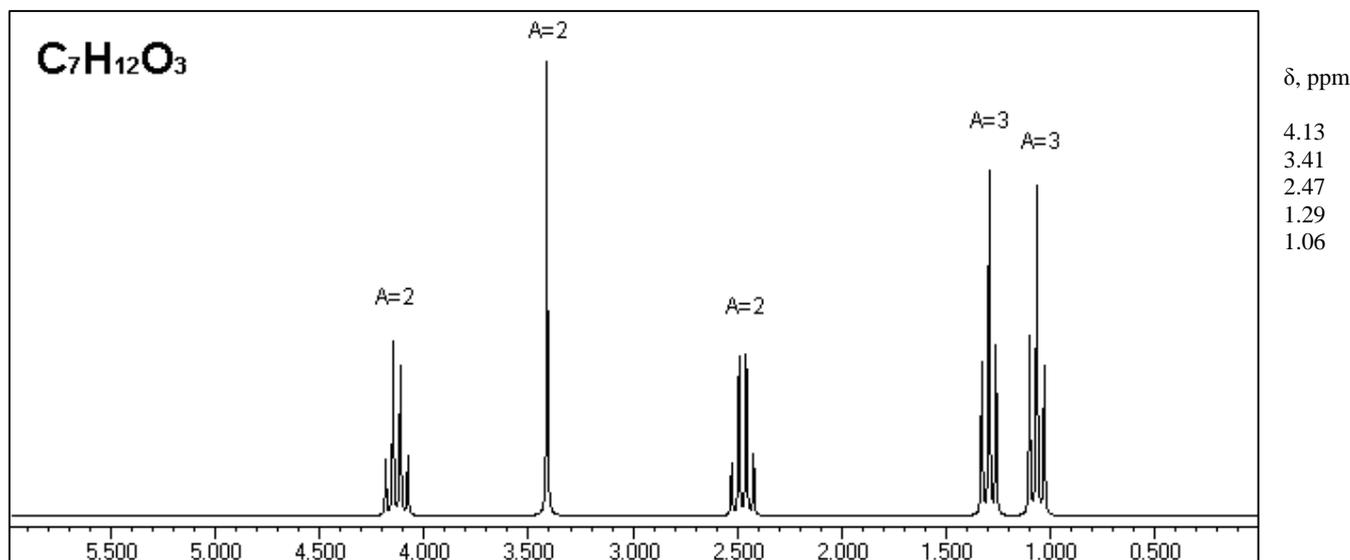
Resta ancora da attribuire il singoletto di area 3 a **2.31 ppm**. Questo è un CH<sub>3</sub> legato al carbonile di sinistra ed assorbe ad una frequenza un po' superiore al previsto:  $1.0 \text{ CO} + 0.9 \text{ CH}_3 = 1.9 \text{ ppm}$ .

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

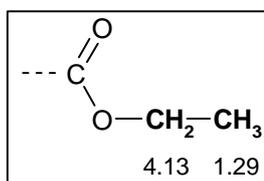


## PROBLEMA NMR n. 38 – soluzione

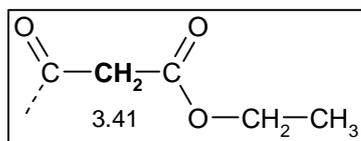
Dall'analisi della formula bruta  $C_7H_{12}O_3$  osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 16 idrogeni ( $2n+2 = 7+7+2$ ). Dato che ne ha 12, mancano 4 idrogeni, 2 coppie, quindi ha **2 insaturazioni**. I dati dello spettro IR indicano la presenza di **due carbonili** 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 **4.13 ppm**. E' tipico di un **CH<sub>2</sub> legato all'ossigeno di un estere** in accordo con la nostra previsione (tabella B):  $3.0 \text{ estere} + 1.3 \text{ CH}_2 = 4.3 \text{ ppm}$ . Questo CH<sub>2</sub> è legato anche al CH<sub>3</sub> tripletto a **1.29 ppm** col quale costituisce un **gruppo etile** (q,A2 + t,A3). Abbiamo quindi un **estere etilico**:

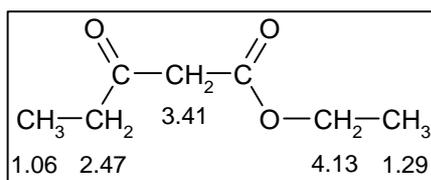


Il segnale successivo è il singoletto di area 2 a **3.41 ppm**, E' prodotto da un CH<sub>2</sub> che assorbe a frequenze insolitamente alte e questo indica che è compreso tra due carbonili, in accordo con la previsione (tabella B):  $1.0 \text{ CO} + 1.0 \text{ CO} + 1.3 \text{ CH}_2 = 3.3 \text{ ppm}$ .



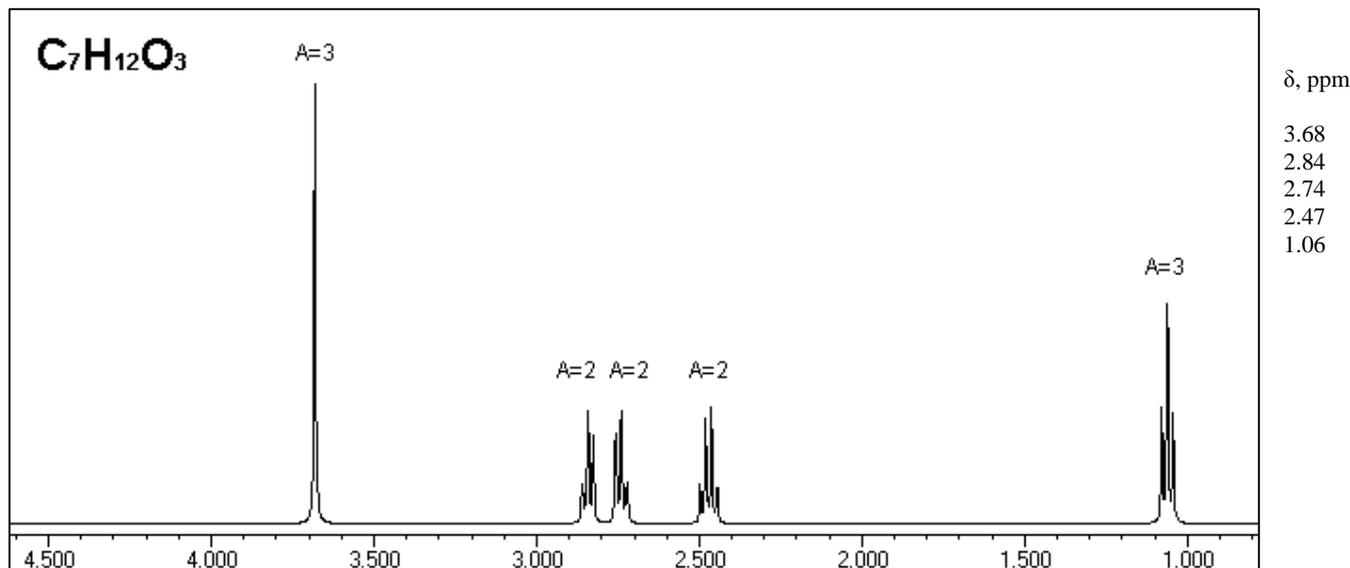
Il segnale successivo è il quartetto di area 2 a **2.47 ppm** che indica un CH<sub>2</sub> legato ad un carbonile per il quale la previsione con la tabella B è:  $1.0 \text{ CO} + 1.3 \text{ CH}_2 = 2.3 \text{ ppm}$ . Questo CH<sub>2</sub>, essendo quartetto, è vicino a 3 idrogeni, quindi è legato al CH<sub>3</sub> del tripletto a **1.06 ppm** col quale forma un **gruppo etile**.

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

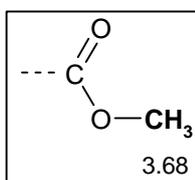


## PROBLEMA NMR n. 39 – soluzione

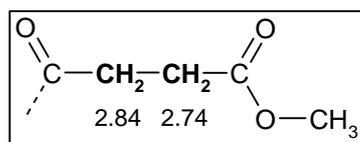
Dall'analisi della formula bruta  $C_7H_{12}O_3$  osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 16 idrogeni ( $2n+2 = 7+7+2$ ). Dato che ne ha 12, mancano 4 idrogeni, 2 coppie, quindi ha **2 insaturazioni**. I dati dello spettro IR indicano la presenza di **due carbonili** 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 singoletto di area 3 a **3.68 ppm**. E' dovuto ad un **CH<sub>3</sub> legato all'ossigeno di un estere** in accordo con la previsione (tabella B):  $3.0 \text{ estere} + 0.9 \text{ CH}_3 = 3.9 \text{ ppm}$ . Essendo singoletto, non ha altri idrogeni vicini, quindi si tratta di un **estere metilico**:



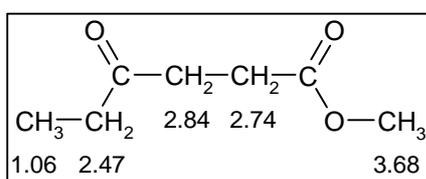
I due segnali successivi sono due tripletti di area 2 a **2.84 e 2.74 ppm** che indicano due  $CH_2$  accoppiati tra di loro. I segnali sono tipici di  $CH_2$  vicini a carbonili secondo la nostra previsione (tabella B):  $1.0 \text{ CO} + 1.3 \text{ CH}_2 + 0.2 \text{ beta CO} = 2.5 \text{ ppm}$ .



Al  $CH_2$  di destra attribuiamo l'assorbimento a frequenza minore 2.74 ppm perchè il carbonile dell'estere è meno elettrone attrattore a causa della risonanza col secondo ossigeno.

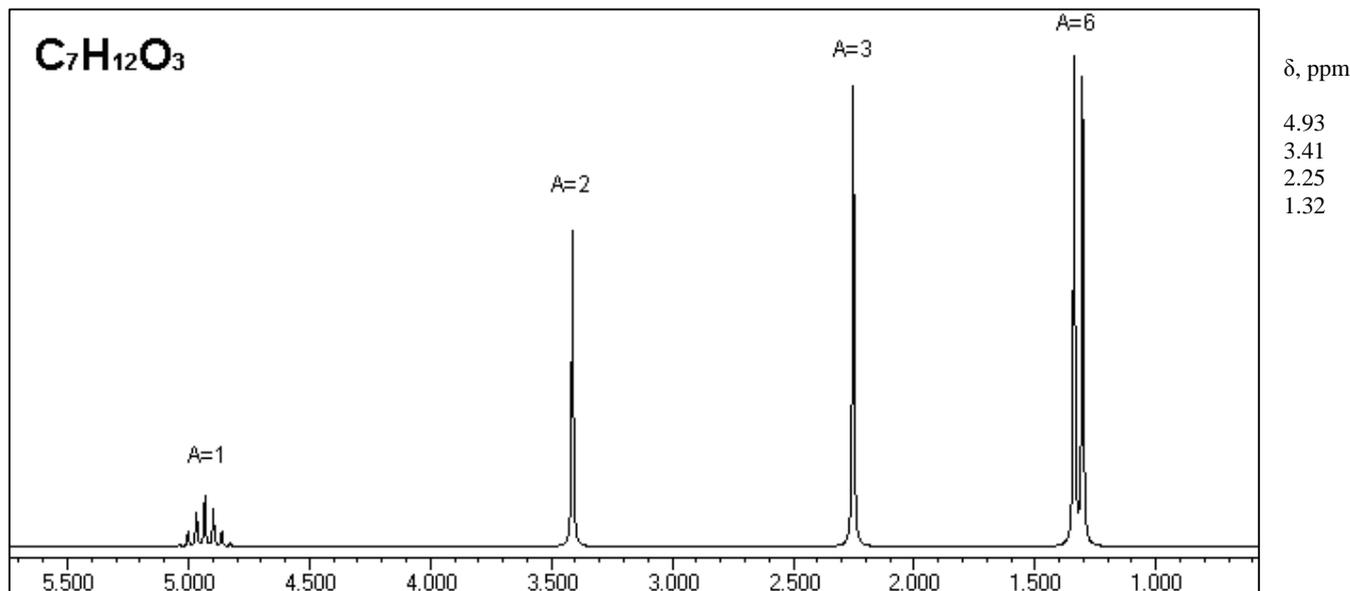
Proseguendo verso destra si incontra il quartetto di area 2 a **2.47 ppm**. E' dovuto ad un  $CH_2$  vicino ad un carbonile in accordo con la previsione (tabella B):  $1.0 \text{ CO} + 1.3 \text{ CH}_2 = 2.3 \text{ ppm}$ . Questo  $CH_2$  è anche accoppiato col  $CH_3$  che forma un tripletto a **1.06 ppm**. Si tratta quindi di un **gruppo etile** (q,A2 + t,A3) legato al carbonile di sinistra.

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

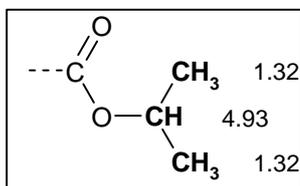


## PROBLEMA NMR n. 40 – soluzione

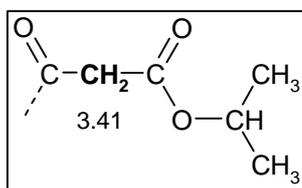
Dall'analisi della formula bruta  $C_7H_{12}O_3$  osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 16 idrogeni ( $2n+2 = 7+7+2$ ). Dato che ne ha 12, mancano 4 idrogeni, 2 coppie, quindi ha **2 insaturazioni**. I dati dello spettro IR indicano la presenza di **due carbonili** che sono i responsabili delle due insaturazioni. La molecola, quindi, non possiede anelli, nè altri doppi legami.



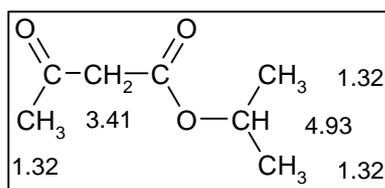
Iniziamo a leggere lo spettro da sinistra e consideriamo l'epetto di area 1 a **4.93 ppm**. E' dovuto ad un **CH legato all'ossigeno di un estere** come si deduce dai valori riportati in tabella B:  $3.0 \text{ estere} + 1.7 \text{ CH} = 4.7 \text{ ppm}$ . Essendo epetto è vicino a sei idrogeni, quindi è legato ai due  $CH_3$  del doppietto a **1.32 ppm**, questi, insieme, costituiscono un gruppo isopropilico (ept,A1 + d,A6). Si tratta, quindi, di un estere isopropilico:



Il segnale successivo è il singoletto di area 2 a **3.41 ppm**. E' prodotto da un  $CH_2$  che assorbe a frequenze insolitamente alte e questo indica che è compreso tra due carbonili come indica la nostra previsione (tabella B):  $1.0 \text{ CO} + 1.0 \text{ CO} + 1.3 \text{ CH}_2 = 3.3 \text{ ppm}$ .



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 previsione secondo la tabella B è:  $1.0 \text{ CO} + 1.3 \text{ CH}_2 = 2.3 \text{ ppm}$ . La molecola è così determinata, si tratta di **3-oxobutanoato di isopropile**.

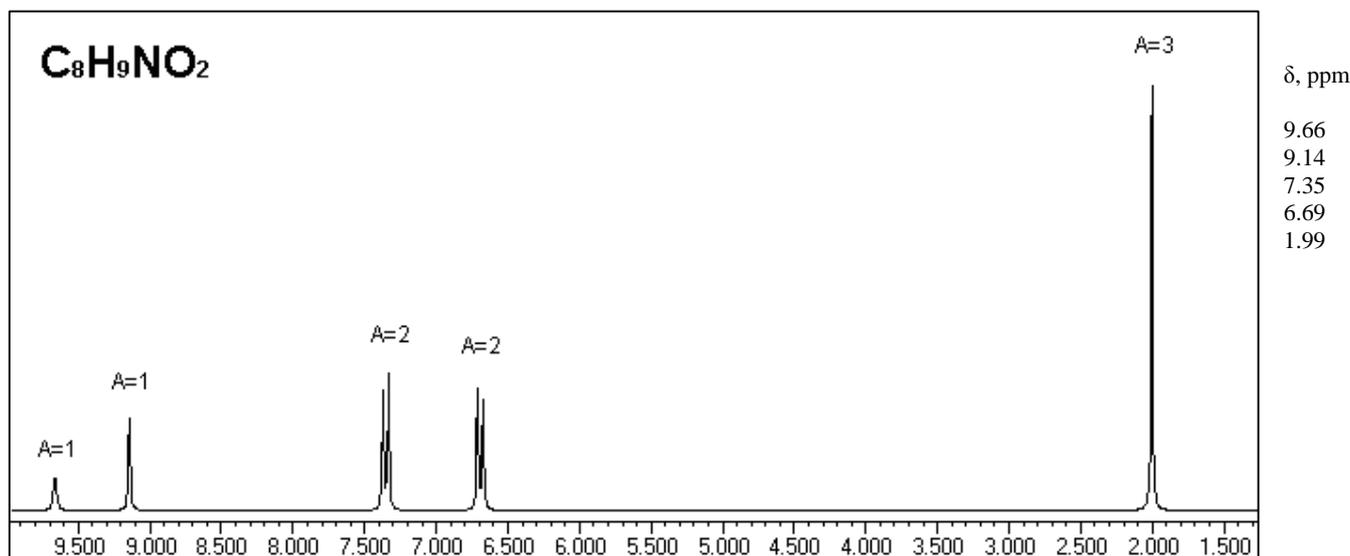


## PROBLEMA NMR n. 41 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta  $C_8H_9NO_2$  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.

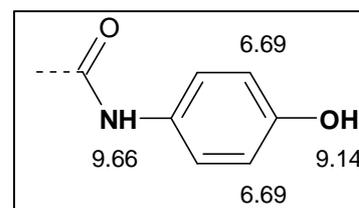


Iniziamo a leggere lo spettro dai due doppietti a 7.35 e 6.69 ppm, tipici degli idrogeni di un **anello aromatico para disostituito**. I due idrogeni a 6.69 ppm sono più schermati di quelli del benzene (7.3 ppm), quindi sono adiacenti ad un gruppo elettrondonatore, un attivante delle reazioni di sostituzione elettrofila aromatica. Nella posizione opposta dell'anello, invece, vi è un gruppo moderatamente attivante dato che i due idrogeni risuonano a 7.35 ppm.



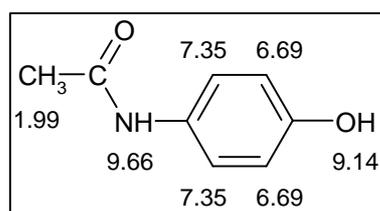
Leggiamo ora lo spettro cominciando da sinistra. Osserviamo i due segnali a **9.66 e 9.14 ppm**. Si tratta di **due idrogeni legati ad atomi molto elettronegativi**. Dato che, nella molecola, sono presenti un atomo di ossigeno e uno di azoto, questi due segnali si riferiscono ad un OH e ad un NH.

Il gruppo NH di una amide, che di solito assorbe a 6.5 ppm, se è legato ad un anello benzenico, assorbe a 7.5 ppm a causa della 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 a causa della risonanza. Se si trovano insieme legati all'anello, questi due gruppi hanno entrambi una **risonanza più forte** per l'effetto induttivo dell'altro. Qui li troviamo entrambi sopra 9 ppm. Quello a **9.66 ppm** è l'**NH dell'amide**, quello a **9.14 ppm** è l'**OH fenolico**. Naturalmente quest'ultimo va legato dove è atteso il gruppo più attivante.



L'ultimo segnale da interpretare è il singoletto di area 3 a **1.99 ppm**, indica un  $CH_3$  legato al carbonile per il quale, infatti, la previsione secondo la tabella B è:  $1.0 CO + 0.9 CH_3 = 1.9 ppm$ .

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



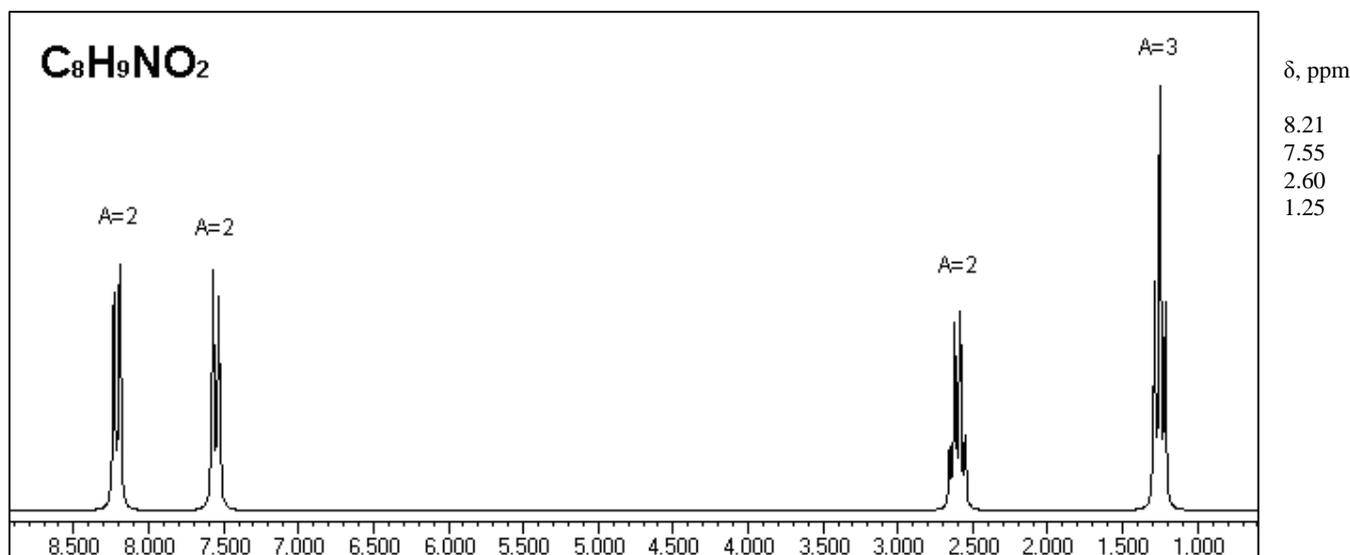
## PROBLEMA NMR n. 42 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta  $C_8H_9NO_2$  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 che non c'è un carbonile.

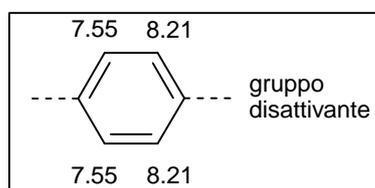
Quattro insaturazioni sono attribuibili ad un **anello aromatico** (3 doppi legami più un anello).

La presenza di un anello benzenico è confermata anche dai segnali NMR a 8.21 e 7.55 ppm.

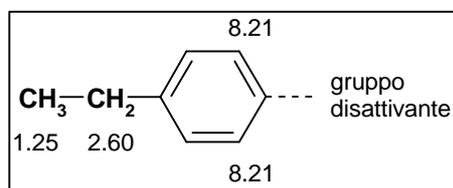
La quinta insaturazione deve essere determinata.



Iniziamo a leggere lo spettro da sinistra e consideriamo i due doppietti **8.21 e 7.55 ppm**. Questi ci raccontano non solo che abbiamo un **anello aromatico para disostituito**, ma osservando il valore insolitamente alto di risonanza dei due idrogeni a **8.21 ppm**, deduciamo che sono adiacenti ad un sostituito particolarmente elettrone attrattore, quindi un **gruppo fortemente disattivante** nelle reazioni di sostituzione elettrofila aromatica.

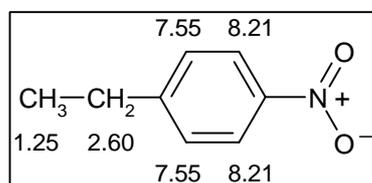


Il prossimo segnale nello spettro è il quadrupletto di area 2 a **2.60 ppm**. È dato da un  $CH_2$  legato all'anello che infatti dovrebbe assorbire (tabella B) a:  $1.5 \text{ Ph} + 1.3 \text{ CH}_2 = 2.8 \text{ ppm}$ . Dato che è quadrupletto, ha vicino 3 idrogeni, quindi è legato al  $CH_3$  tripuletto a **1.25 ppm** con il quale forma un **gruppo etilico** (q,A2 + t,A3). Dato che questo gruppo non è disattivante, va legato a sinistra nell'anello.



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**.

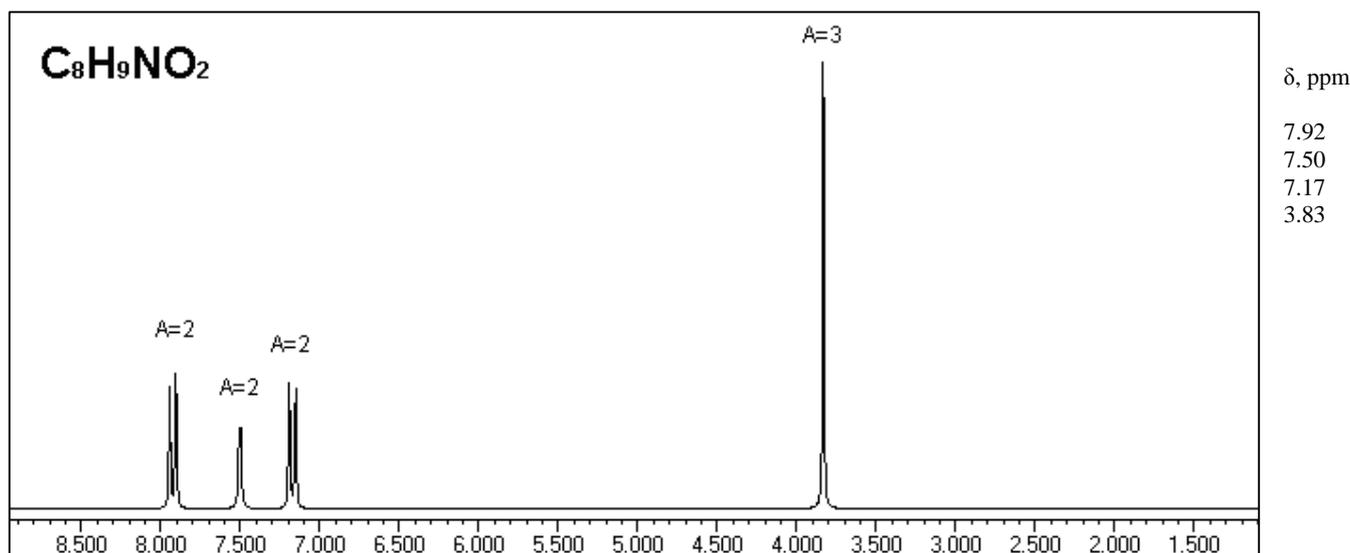


## PROBLEMA NMR n. 43 – soluzione

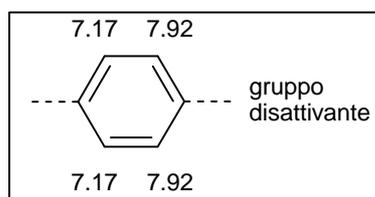
Dall'analisi della formula bruta  $C_8H_9NO_2$  osserviamo che, se la molecola fosse satura e priva di anelli, dovrebbe avere 19 idrogeni ( $2n+2+1_{\text{azoto}} = 8+8+2+1$ ). Dato che ne ha 9, mancano 10 idrogeni, 5 coppie, quindi ha **5 insaturazioni**.

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

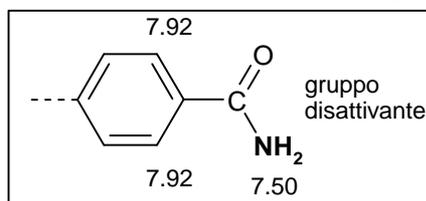
Dai segnali NMR tra **7 e 8 ppm** sappiamo che contiene un **anello aromatico**. Quindi le 5 insaturazioni sono dovute: 4 all'anello aromatico (3 per i doppi legami dell'anello e una per l'anello) e una al carbonile.



Iniziamo a leggere lo spettro da sinistra e consideriamo il doppietto di area 2 a **7.92**. E' dovuto a due idrogeni aromatici, è accoppiato col doppietto di area 2 a **7.17 ppm**. Sono 4 idrogeni aromatici che ci dicono non solo che abbiamo un **anello benzenico para disostituito**, ma osservando il valore insolitamente alto di risonanza dei due idrogeni a **7.92 ppm**, deduciamo che sono adiacenti ad un sostituyente molto elettron attrattore, quindi un **gruppo disattivante** nelle reazioni di sostituzione elettrofila aromatica.

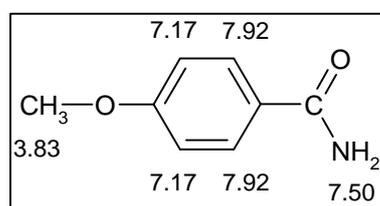


Il segnale successivo è il singoletto di area 2 a 7.50 ppm. Non possono essere idrogeni aromatici perchè li abbiamo già identificati tutti e inoltre perchè, essendo singoletto, non è accoppiato con gli altri. Un segnale a frequenze così elevate da interessare la zona aromatica può appartenere solo al gruppo  $NH_2$  di una 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):  $2.5 O-Ph + 0.9 CH_3 = 3.4$  ppm.

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

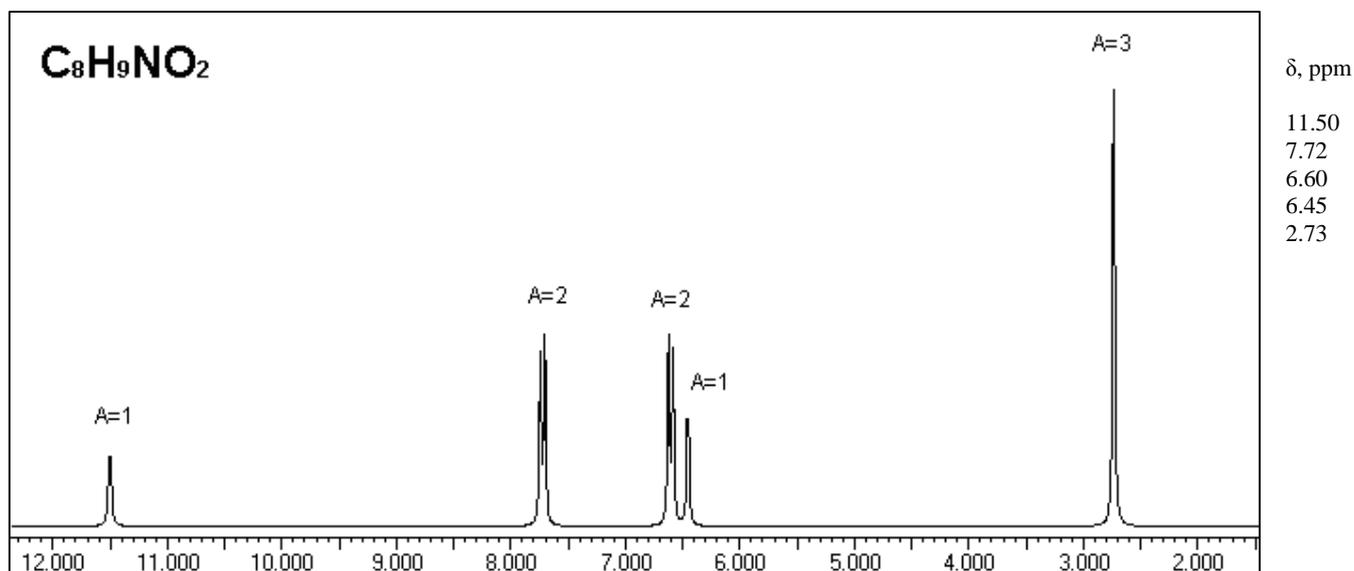


## PROBLEMA NMR n. 44 – soluzione

Dall'analisi della formula bruta  $C_8H_9NO_2$  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**.

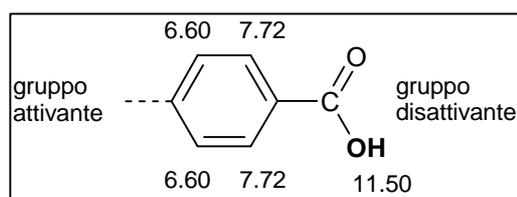
Dai segnali NMR tra **7 e 8 ppm** sappiamo che contiene un **anello aromatico**. Quindi le 5 insaturazioni sono dovute: 4 all'anello aromatico (3 per i doppi legami dell'anello e una per l'anello) e una al carbonile.



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**. È dovuto a due idrogeni aromatici, ed è accoppiato col doppietto di area 2 a **6.60 ppm**. In totale 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 elettrone donatore e attivante (vicino agli idrogeni a 6.60 ppm) e l'altro elettrone attrattore e disattivante (vicino agli idrogeni a 7.72 ppm).

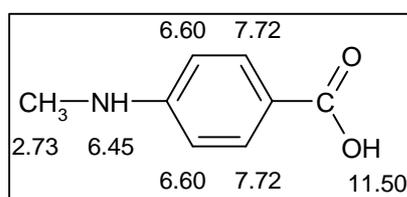
Il **gruppo carbossilico** individuato prima, essendo elettrone attrattore e disattivante, si lega nella posizione vicina ai due idrogeni che assorbono a **7.72 ppm**.



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 di ammidi). Questo gruppo NH è legato infine al  $CH_3$  che produce il singoletto di area 3 a **2.73 ppm**. Questo assorbe vicino al valore previsto secondo la Tabella B:

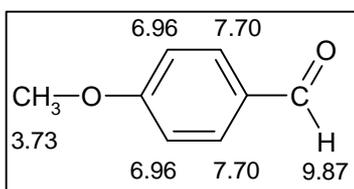
$2.0 \text{ NH-Ph} + 0.9 \text{ CH}_3 = 2.9 \text{ ppm}$  e non si accoppia con l'idrogeno dell'ammina.

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

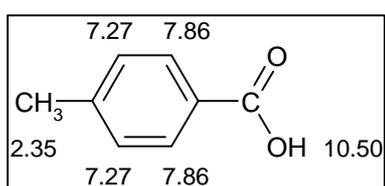


# Riassunto delle soluzioni

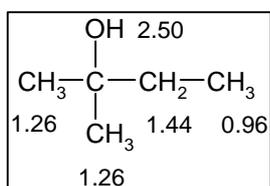
Problema 1  $C_8H_8O_2$   
4-metossibenzaldeide



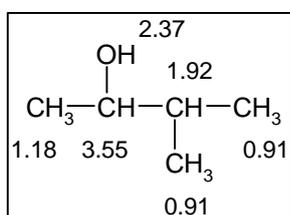
Problema 2  $C_8H_8O_2$   
acido 4-metilbenzoico



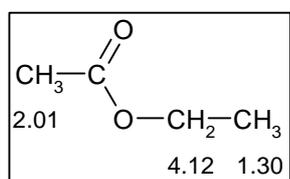
Problema 3  $C_5H_{12}O$   
2-metil-2-butanolo



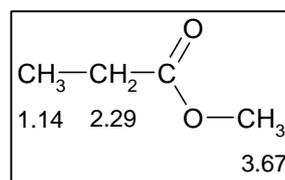
Problema 4  $C_5H_{12}O$   
3-metil-2-butanolo



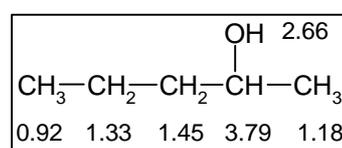
Problema 5  $C_4H_8O_2$   
etil acetato



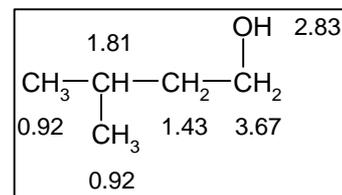
Problema 6  $C_4H_8O_2$   
metil propanoato



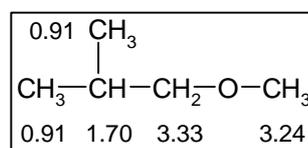
Problema 7  $C_5H_{12}O$   
pentan-2-olo



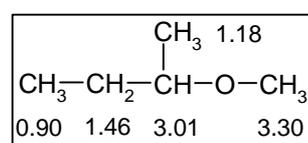
Problema 8  $C_5H_{12}O$   
3-metil-1-butanolo



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

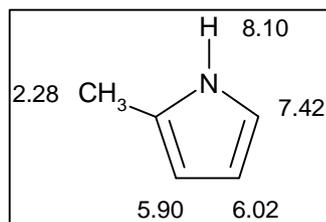


Problema 10  $C_5H_{12}O$   
2-metossibutano

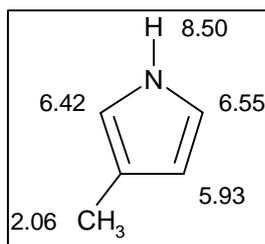




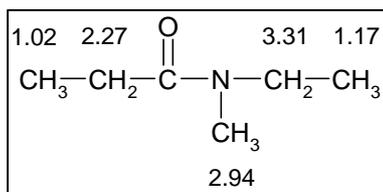
Problema 21  $C_5H_7N$   
2-metilpirrolo



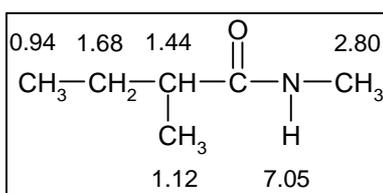
Problema 22  $C_5H_7N$   
3-metilpirrolo



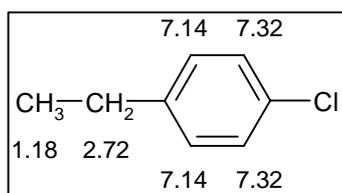
Problema 23  $C_6H_{13}NO$   
N-etil-N-metil-propanammide



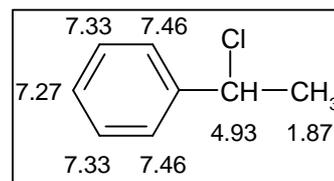
Problema 24  $C_6H_{13}NO$   
N,2-dimetil-butanammide



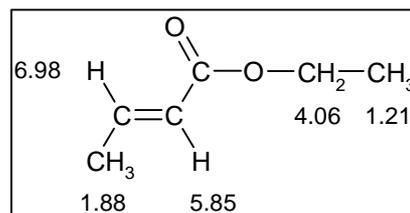
Problema 25  $C_8H_9Cl$   
1-cloro-4-etilbenzene



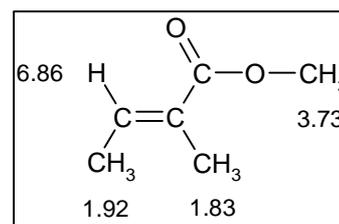
Problema 26  $C_8H_9Cl$   
(1-cloroetil)benzene



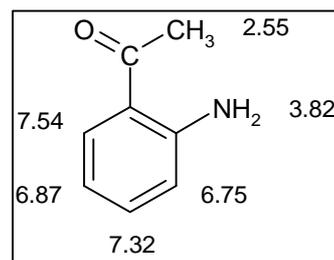
Problema 27  $C_6H_{10}O_2$   
etil 2-butenato



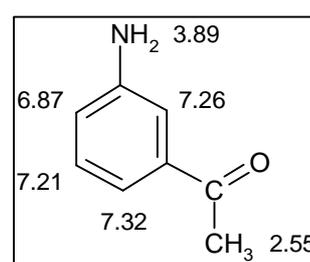
Problema 28  $C_6H_{10}O_2$   
metil 2-metil-2-butenato



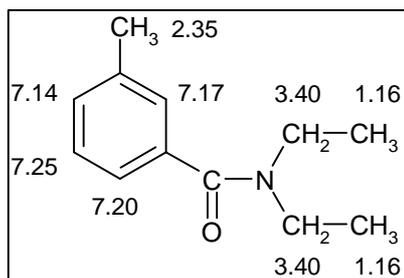
Problema 29  $C_8H_9NO$   
2-ammino-acetofenone



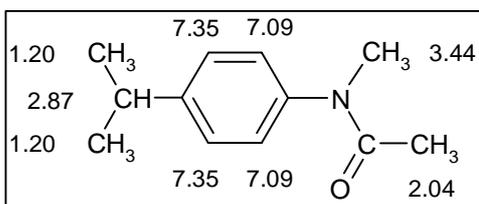
Problema 30  $C_8H_9NO$   
3-ammino-acetofenone



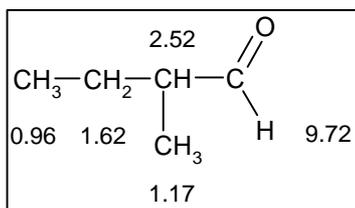
Problema 31  $C_{12}H_{17}NO$   
N,N-dietil-3-metilbenzammide (Autan)



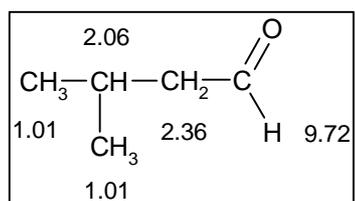
Problema 32  $C_{12}H_{17}NO$   
N-(4-isopropilfenil)-N-metilacetammide



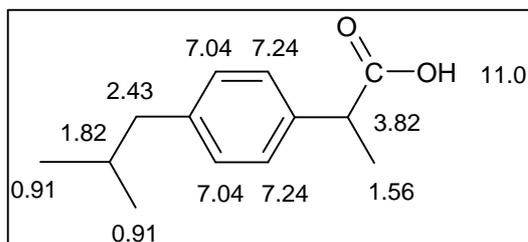
Problema 33  $C_5H_{10}O$   
2-metilbutanale



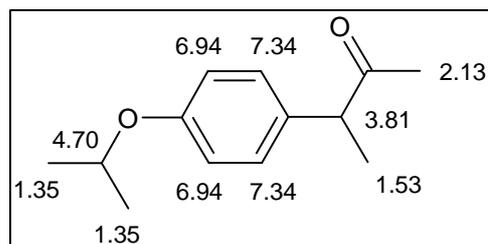
Problema 34  $C_5H_{10}O$   
3-metilbutanale



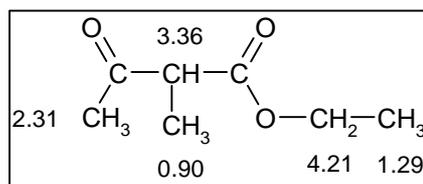
Problema 35  $C_{13}H_{18}O_2$   
acido 2-(4-isobutilfenil)-propanoico (ibuprofen)



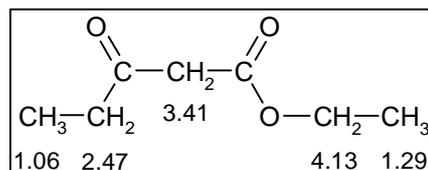
Problema 36  $C_{13}H_{18}O_2$   
3-(4-isopropilossifenil)-butan-2-one



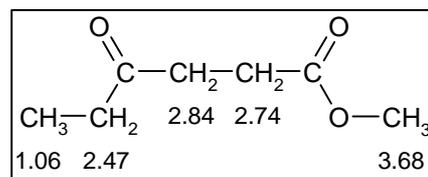
Problema 37  $C_7H_{12}O_3$   
2-metil-3-oxobutanoato di etile



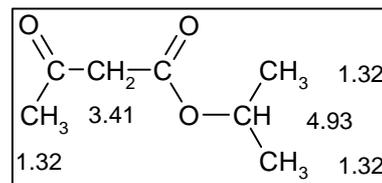
Problema 38  $C_7H_{12}O_3$   
3-oxopentanoato di etile



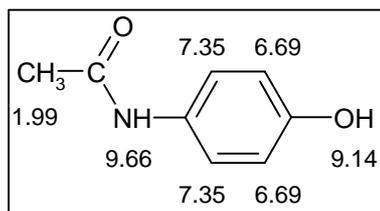
Problema 39  $C_7H_{12}O_3$   
4-oxoesanoato di metile



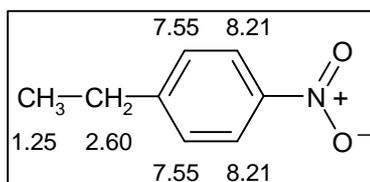
Problema 40  $C_7H_{12}O_3$   
3-oxobutanoato di isopropile



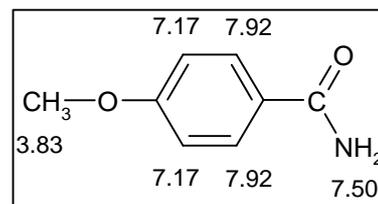
Problema 41  $C_8H_9NO_2$   
4-idrossi-acetanilide



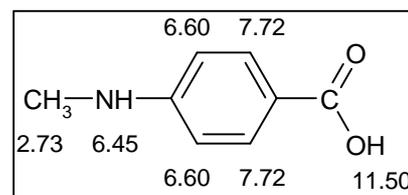
Problema 42  $C_8H_9NO_2$   
4-etil-1-nitrobenzene



Problema 43  $C_8H_9NO_2$   
3-metossi-benzammide



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



## Tabella A

### spostamenti chimici H-NMR

Spostamenti chimici dei vari gruppi funzionali:

