

^{13}C NMR

¹³C NMR

- ¹²C non è NMR-attivo: $I = 0$
- ¹³C possiede spin, $I = \frac{1}{2}$
- I segnali del ¹³C sono circa 6000 volte più deboli di quelli del ¹H (basso valore di γ e scarsa abbondanza isotopica).

Nucleo	I	μ	γ (10^8 rad/Ts)	ν (MHz)*	Abbondanza isotopica naturale
¹ H	1/2	2.79268	2.675	200.000	99.9844
¹³ C	1/2	0.70220	0.673	50.288	1.108

$B_0 = 4.7$ Tesla

*frequenze di risonanza NMR in un campo magnetico applicato di 4.6975 Tesla

- La frequenza di risonanza del nucleo ¹³C viene calcolata dall'equazione di Larmor $\nu = (\gamma/2\pi)B_0$ ed è circa 1:4 di quella dell'¹H (perché $\gamma_{13C} = \frac{1}{4} \gamma_{1H}$) a parità di B_0

^{13}C NMR – Accoppiamenti

- Si ha accoppiamento ^{13}C - ^1H (1J accoppiamento diretto).
- I segnali seguono la regola di molteplicità $N+1$.
- La molteplicità del segnale dà informazioni sul numero di H legati al C.
- Non si ha accoppiamento ^{13}C - ^{13}C : a causa della scarsa abbondanza naturale del ^{13}C (1%) la probabilità di trovare atomi ^{13}C adiacenti fra loro risulta particolarmente bassa.
- L'accoppiamento ^1H - ^{13}C produce nello spettro ^1H NMR segnali troppo deboli per poter essere individuati

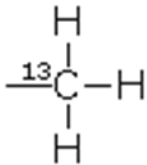
Accoppiamento 1J tra ^{13}C - ^1H

Si ha accoppiamento ^{13}C - ^1H (1J accoppiamento diretto)

I segnali seguono la regola $n+1$.

La suddivisione del segnale dà informazioni sul numero di H legati al C

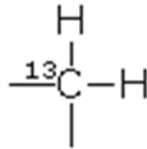
3 protoni



$$n + 1 = 4$$



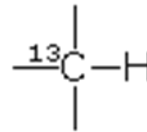
2 protoni



$$n + 1 = 3$$



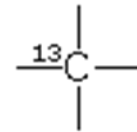
1 protone



$$n + 1 = 2$$



0 protoni



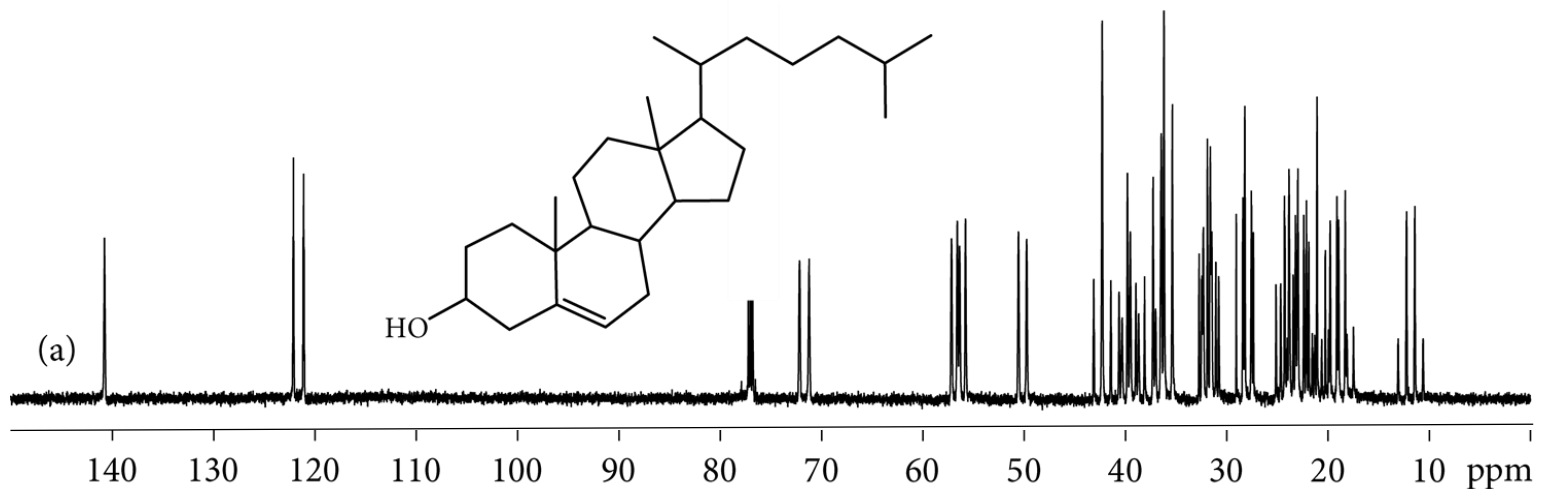
$$n + 1 = 1$$



$$^1J_{\text{CH}} = 110\text{-}320 \text{ Hz}$$

$$^2J_{\text{CH}} \text{ } ^{13}\text{C}\text{-C-}^1\text{H} \quad \text{e} \quad ^3J_{\text{CH}} \text{ } ^{13}\text{C}\text{-C-C-}^1\text{H} \quad (0\text{-}60 \text{ Hz})$$

Accoppiamento 1J tra ^{13}C - ^1H

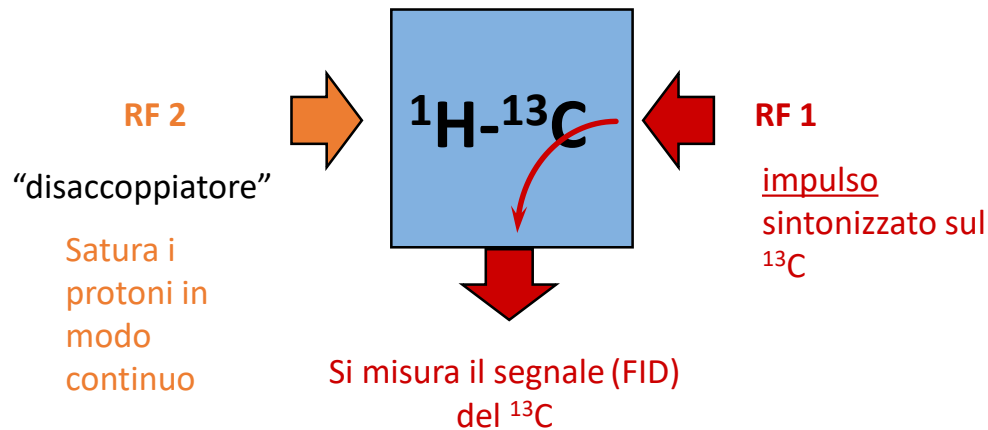


Spettro ^{13}C NMR del colesterolo accoppiato con il protone

Le $^1J_{\text{CH}}$ tra ^{13}C e ^1H sono molto grandi (110-320Hz), e sono apprezzabili anche le $^2J_{\text{CH}}$ ^{13}C - C - ^1H e $^3J_{\text{CH}}$ ^{13}C - C - C - ^1H (0-60 Hz), si può quindi avere sovrapposizione dei segnali rendendo difficile l'assegnazione dei multipletti.

Disaccoppiamento ^{13}C - ^1H (broad band)

- Bisogna quindi operare in condizioni di disaccoppiamento con gli H.
- Lo spettro più comune del ^{13}C viene registrato irraggiando tutti gli idrogeni della *molecola simultaneamente con una intensa radiazione della frequenza di risonanza del protone*.
- *Ciò richiede una seconda radiofrequenza (RF) (disaccoppiatore), sintonizzata sulla frequenza del ^1H , mentre la radiofrequenza primaria è sintonizzata sulla frequenza del ^{13}C .*



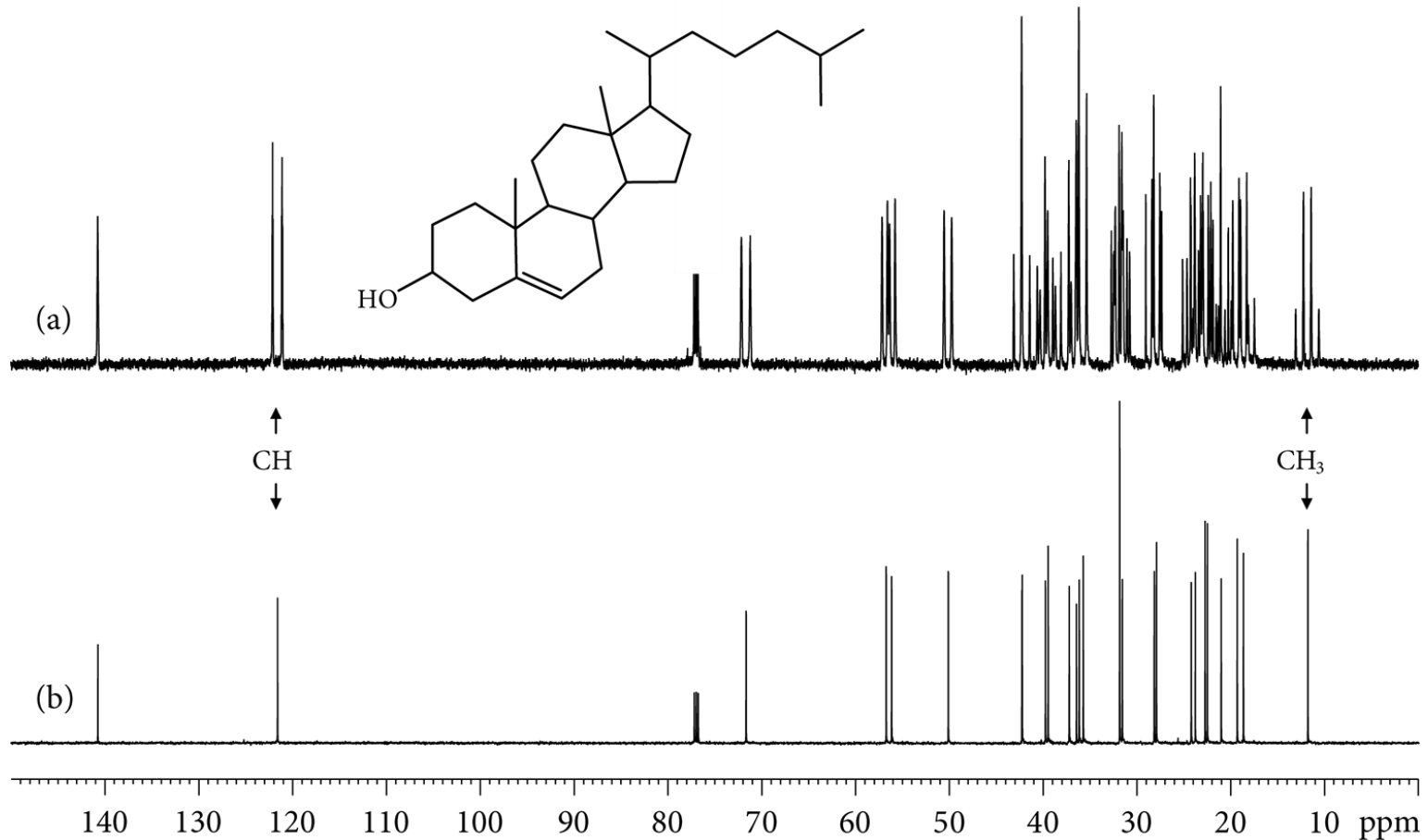
Vantaggi:

- Semplificazione dello spettro. In uno spettro disaccoppiato dagli H i segnali diventano singoletti.
- Intensificazione dei segnali (aumento della sensibilità).

Svantaggio:

- Perdita dell'informazione sul numero di H legati.

Disaccoppiamento ^{13}C - ^1H



- (a) Spettro ^{13}C NMR del colesterolo accoppiato con il protone
(b) Spettro ^{13}C NMR del colesterolo disaccoppiato dal protone

Caratteristiche degli spettri disaccoppiati ^{13}C

- L'intervallo di chemical shift del ^{13}C è maggiore di quello di ^1H

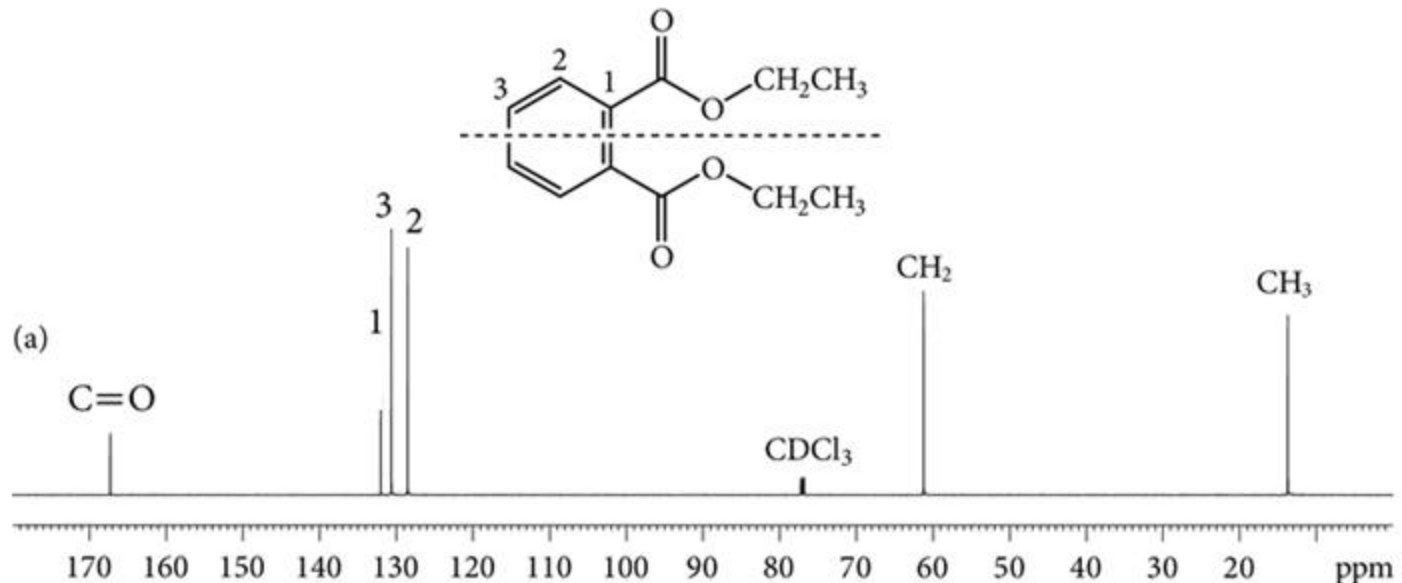
^1H	0 – 10 ppm
^{13}C	0 – 230 ppm

- A causa di questa più elevata ampiezza spettrale è poco probabile che due nuclei abbiano lo stesso chemical shift.
- Il numero di segnali indica orientativamente il numero di C della molecola in esame.
- L'intensità dei segnali, negli spettri ordinari, NON è correlata con il numero relativo dei diversi atomi di carbonio. Non ha senso l'integrazione.

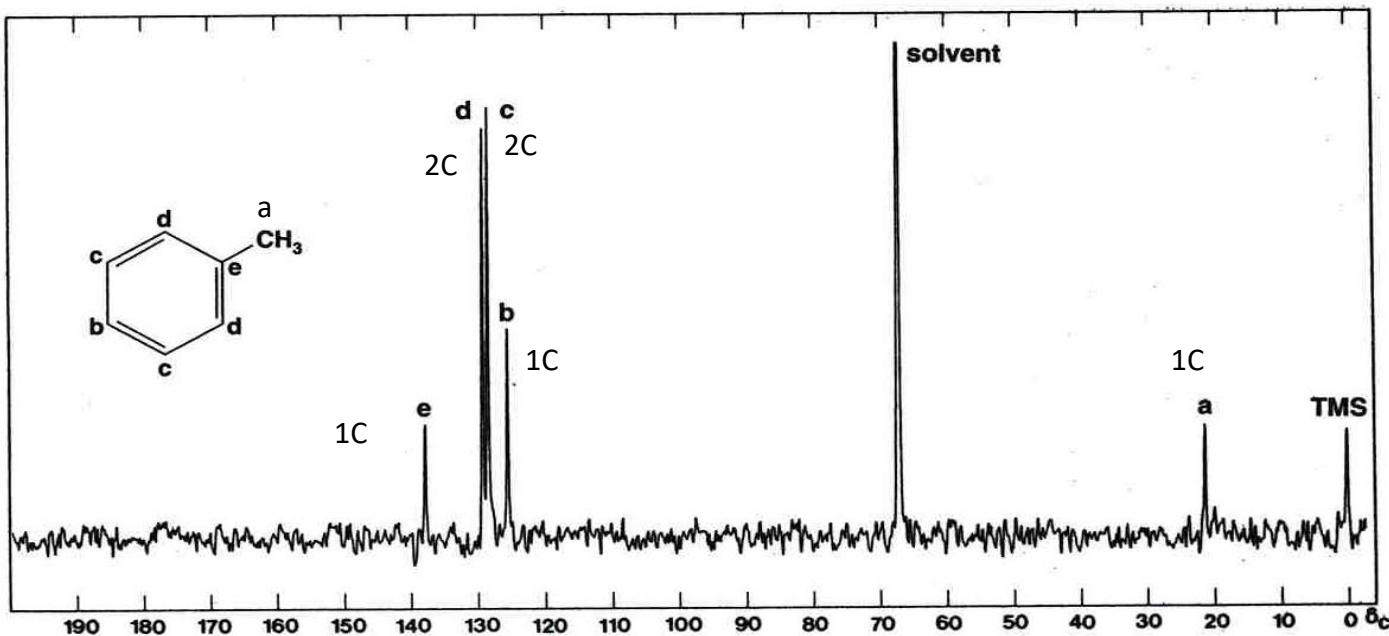
Intensità dei picchi

Negli spettri ^{13}C NMR disaccoppiati al protone, l'intensità dei segnali NON è correlata con il numero relativo dei diversi atomi di carbonio perché:

- Si ha effetto NOE dagli H al carbonio cui sono direttamente legati.
- I tempi di rilassamento longitudinale T_1 (rilassamento spin-reticolo) variano notevolmente a seconda della natura del ^{13}C (primario, secondario...) e del loro intorno chimico.
- I carboni quaternari hanno T_1 molto lunghi e non rilassano completamente fra una scansione e l'altra producendo picchi molto poco intensi.



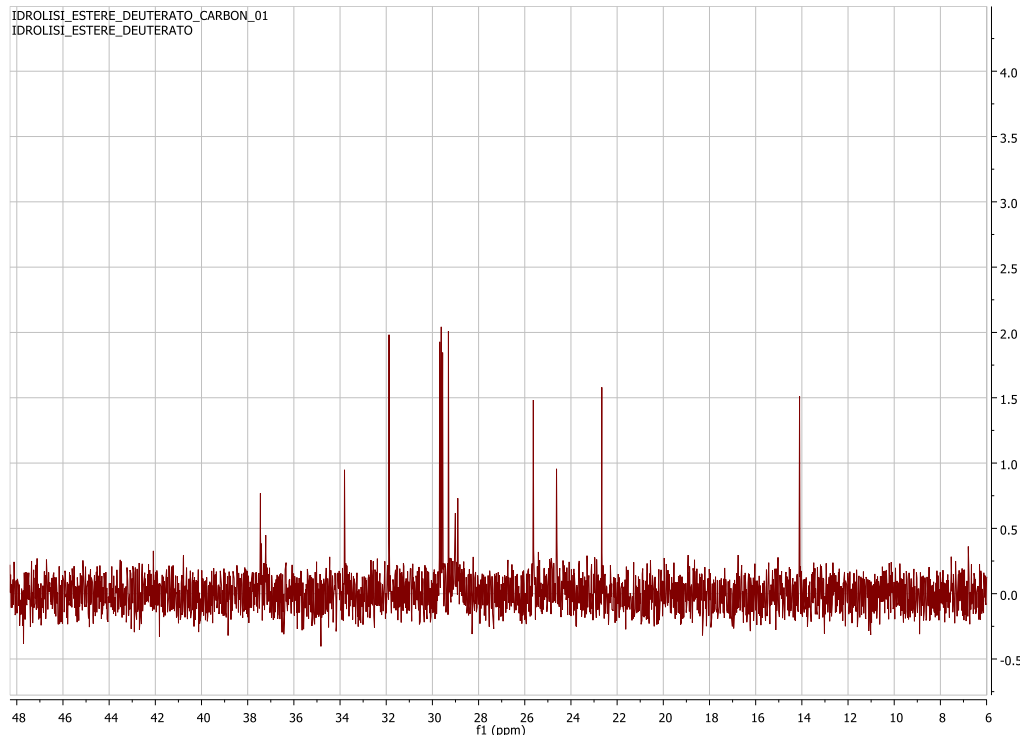
Intensità dei picchi



L' intensità dei segnali di c e d non è doppia rispetto a quella degli altri segnali

Sensibilità

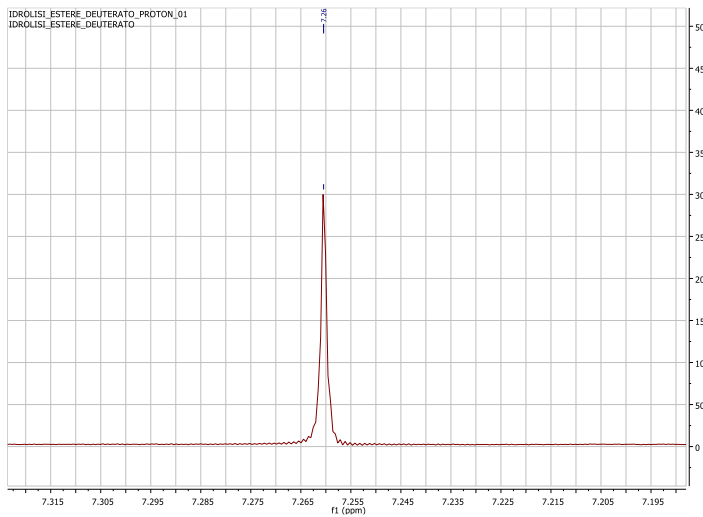
- I nuclei ^{13}C molto meno abbondanti e sensibili degli ^1H
- Si utilizzano campioni più concentrati e tempi di acquisizione più lunghi (maggiore numero di scansioni) per aumentare il rapporto segnale/rumore (S/N)



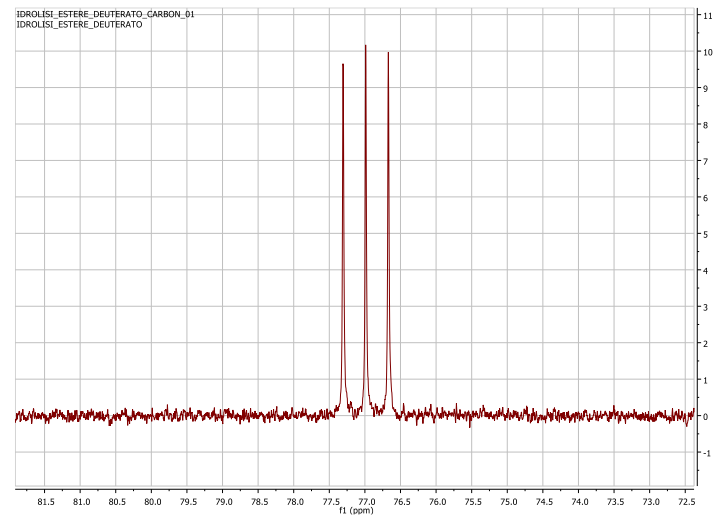
Solventi

- Il solvente più utilizzato è il CDCl_3

^1H NMR singoletto a 7.26 ppm
dovuto alla piccola quantità di CHCl_3



^{13}C NMR «tripletto» centrato a 77.16 ppm
dovuto all'accoppiamento ^{13}C -D con
il deuterio che ha numero di spin $I = 1$
 $2nI + 1 = 2 \times 1 \times 1 + 1 = 3$

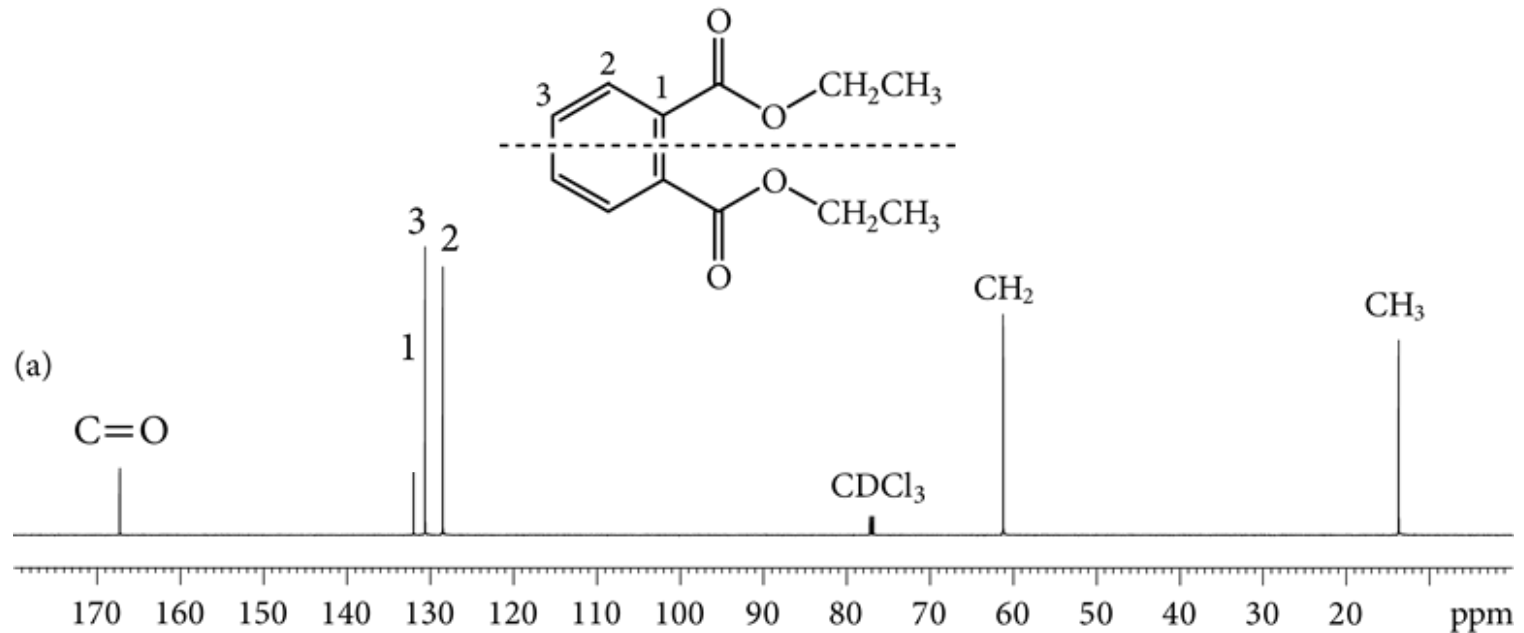


Solventi deuterati

Solvent	Formula	¹ H-NMR shift (ppm)	¹³ C-NMR shift (ppm)	Multiplet	J _{C-D} (Hz)	mp (°C)	bp(°C)	Comments
Chloroform-d	CDCl ₃	7.24	77.0	triplet	32	-64	61	
Acetone-d ₆	CD ₃ COCD ₃	2.04	29.8	septet	20	-95	56	
			206.3	multiplet	<1			appears as singlet mostly
Benzene-d ₆	C ₆ D ₆	7.26	128.0	triplet	24	6	80	carcinogen
Acetonitrile-d ₃	CD ₃ CN	1.93	1.3	septet	21	-45	82	
			117.7	multiplet	<1			appears as singlet mostly
Dichloromethane-d ₂	CD ₂ Cl ₂	5.32	53.5	quintet	21	-97	40	
Dimethylsulfoxide-d ₆	CD ₃ SOCD ₃	2.49	39.7	septet	21	19	189	
Methanol-d ₄	CD ₃ OD	3.35, 4.78	49.3	septet	21	-98	64	
Tetrahydrofuran-d ₈	C ₄ D ₈ O	1.73, 3.58	25.5	quintet	21	-108	66	
			67.7	quintet	22			
Toluene-d ₈	C ₇ D ₈	2.30, 7.19				-95	111	
Pyridine-d ₅	C ₅ D ₅ N	7.19, 7.55, 8.71	123.5	triplet	25	-42	115	
			135.5	triplet	24			
			149.5	triplet	27			
Water-d ₂	D ₂ O	4.65				0	100	
Acetic acid-d ₄	CD ₃ COOD	2.03, 11.53	20.0	septet	20	17	118	
			178.4	multiplet	<1			appears as singlet mostly
Trifluoroacetic acid-d	CF ₃ COOD	11.5	116.5	quartet	284	-15	72	C-F-coupling
			164.4	quartet	44			C-F-coupling
Dioxane-d ₈	C ₄ D ₈ O ₂	3.58	66.5	quintet	22	12	102	
Tetramethylsilane (TMS)	Si(CH ₃) ₄	0.00	0.00	singlet				internal reference

Equivalenza chimica

Interscambiabilità degli atomi mediante operazioni di simmetria provoca una diminuzione nel numero di picchi



Spettro ^{13}C NMR del dietil ftalato

Chemical shift

- I fattori principali che determinano il chemical shift del C sono:
- il tipo di ibridazione
- presenza di gruppi elettronegativi
- ingombro sterico dell'intorno

1. IBRIDAZIONE

Chemical shift $C_{sp^3} < C_{sp} < C_{sp^2}$

(sp^3 10-65 ppm; sp^2 115-210 ppm; sp 65-85 ppm)

Stesso trend dell 1H

2. Effetti del sostituito X

Il chemical shift del ^{13}C è estremamente sensibile all'effetto induttivo di sostituito in α (**deschermo**), ma questi effetti si trasmettono anche sui $\text{C}\beta$ (**deschermo**).

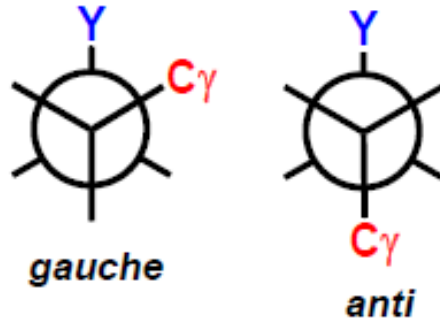
Sui $\text{C}\gamma$ agisce un effetto di **schermo** (**effetto gauche o effetto γ**). Quest'ultimo è un effetto sterico.

		α	β	γ
Elettronegatività	X	CH_2	CH_2	CH_2
	2.1	H	0	0
	2.5	Me	+9	+10
	2.5	SH	+11	+12
	3.0	NH_2	+29	+11
	3.0	Cl	+31	+11
	4.0	F	+68	+9

Contributo negativo: schermo
Contributo positivo deschermo

Effetto γ (gauche)

E' un effetto sterico di schermo



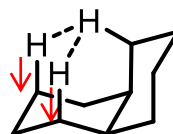
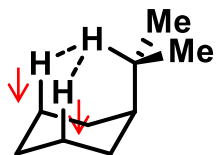
E' lo spostamento a chemical shift più bassi (campi alti) del segnale ^{13}C del carbonio γ dovuto alla compressione sterica risultante dalla interazione gauche tra due sostituenti posizionati su due carboni che si trovano reciprocamente in posizione γ

Non ha un corrispondente nel ^1H

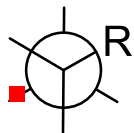
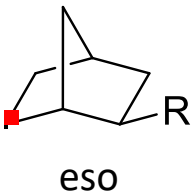
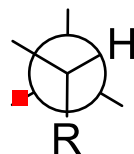
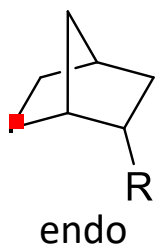
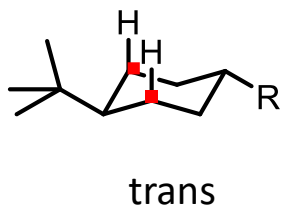
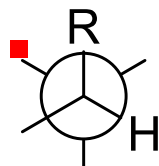
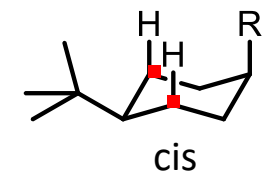
E' un effetto piccolo nel caso delle molecole lineari

Effetto γ (gauche)

E' importante nei sistemi ciclici

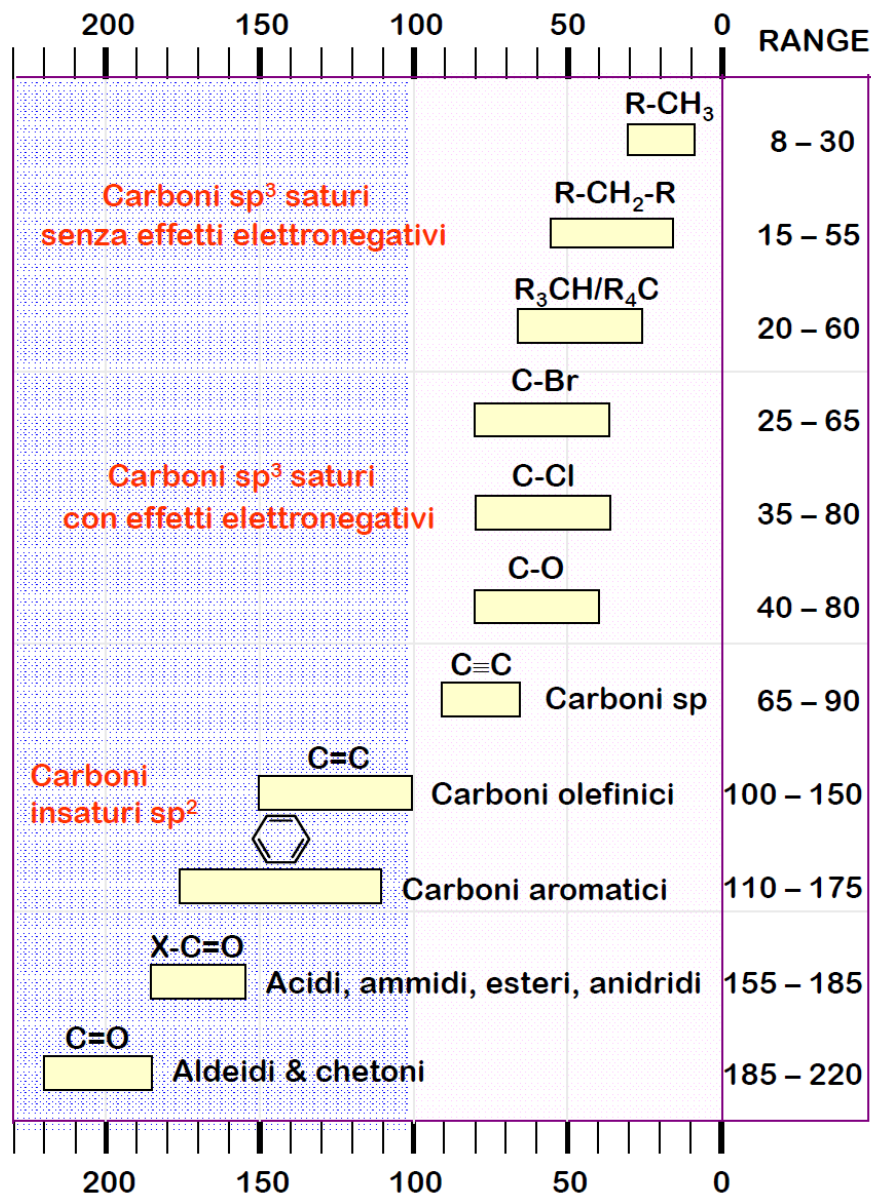


COMPRESSIONE STERICA

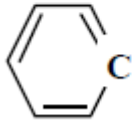


	CIS	TRANS
H		28.0
OH	21.0	25.7
F	21.5	25.3
Cl	21.2	27.8
SCH ₃	21.9	27.6
	endo	exo
H		30.1
CH ₃	22.4	29.0
OH	20.4	24.9
OCH ₃	20.5	27.6
NH ₂	20.6	27.0

Chemical shift

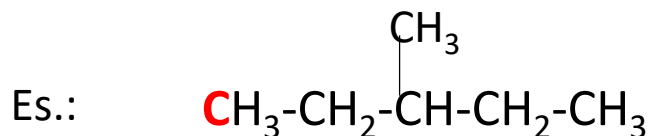
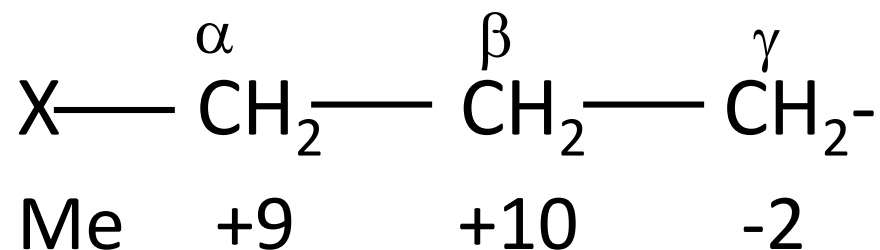


Chemical shift

$R-CH_3$	8-35	$C-O$	50-80
R_2CH_2	15-50	$C-N$	40-60
R_3CH	20-60	$C-Cl$	35-80
R_4C	30-40	$C-Br$	25-65
$\equiv C-$	65-85	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-NR_2 \end{array}$	165-175
$=C$	100-150	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-OR \end{array}$	165-175
	110-170	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-OH \end{array}$	175-185
$-C\equiv N$	120 - 130	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-H \end{array}$	190-200
		$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-R \end{array}$	205-220

Alcani

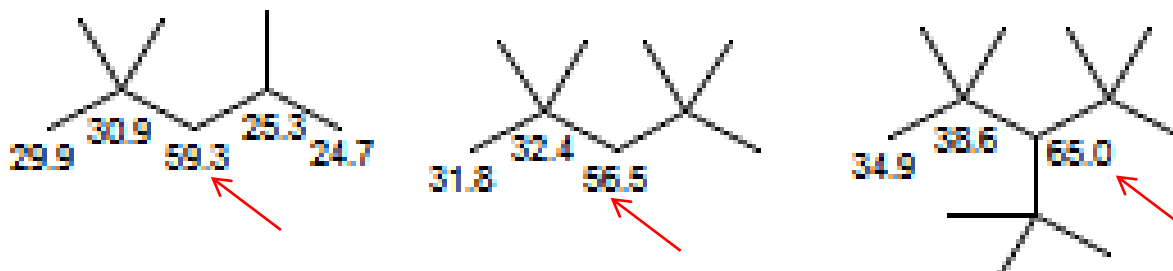
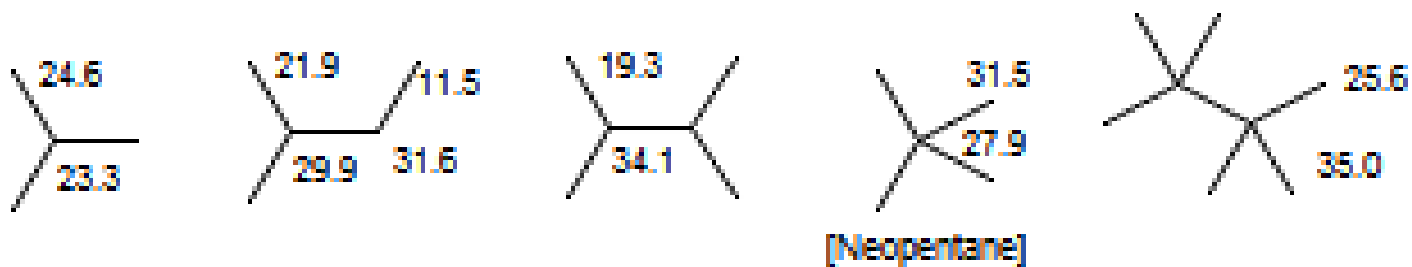
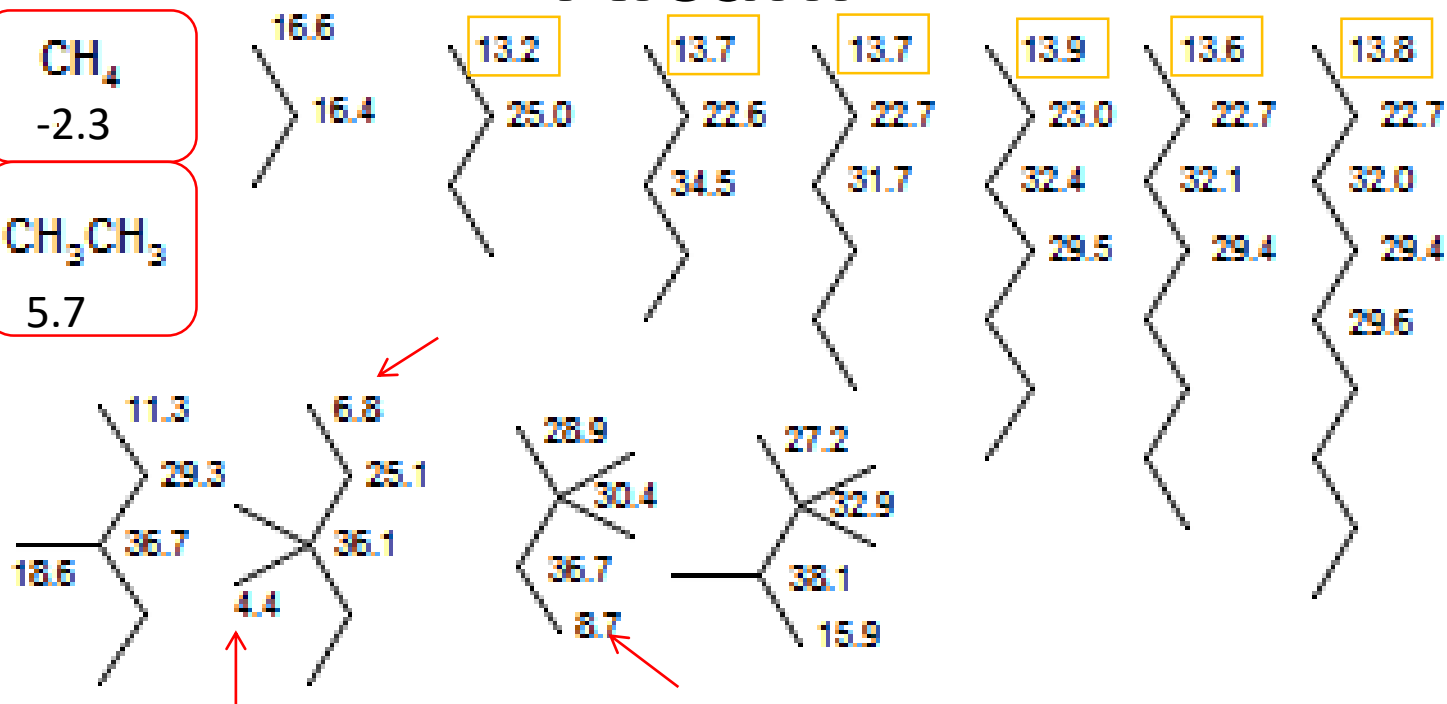
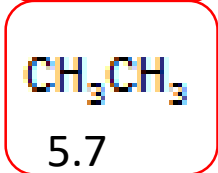
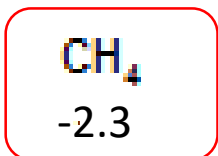
- Alcani lineari e ramificati
- CH₄ risuona a -2.5 ppm
- I gruppi alchilici risuonano nello spettro fino a circa 60 ppm
- Parametri di additività per predire i valori di chemical shift



δ **+11.3 ppm** = -2.5 + (9.1 x 1) + (9.4 x 1) + (-2.5 x 2) + (0.3 x 1)
C possiede un carbonio α , un carbonio β , 2 carboni γ e un carbonio δ

In accordo con il dato sperimentale

Alceni

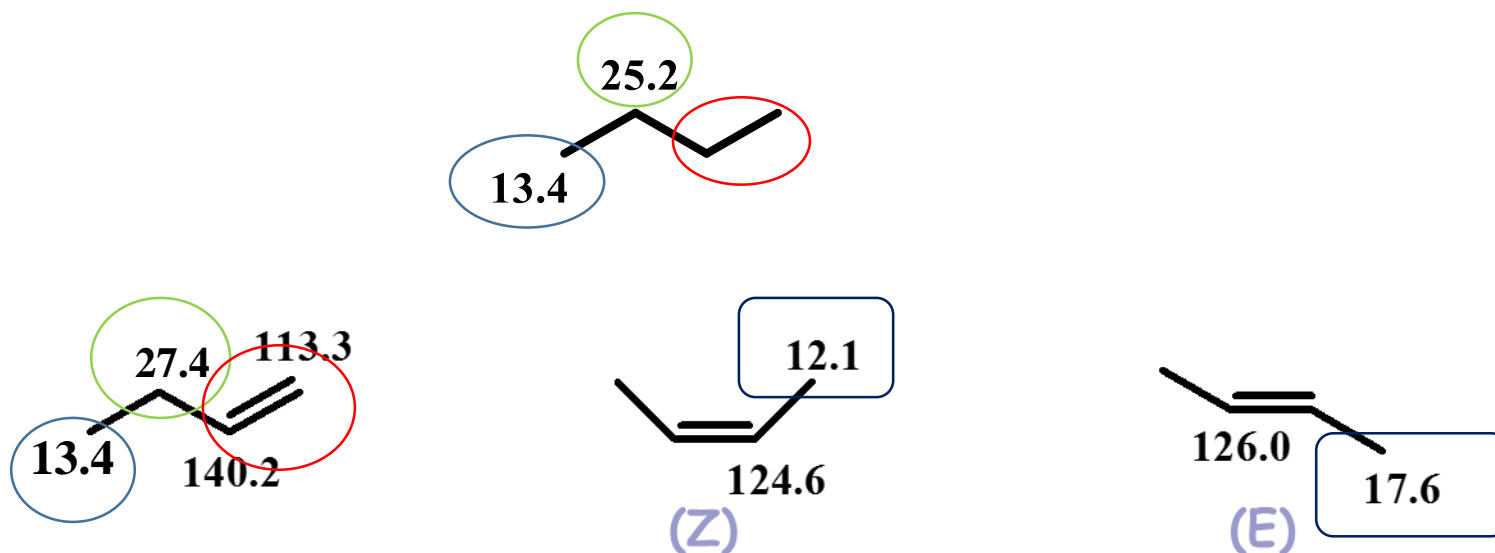


Alcheni

- Gli atomi di carbonio sp^2 di alcheni sostituiti con soli gruppi alchilici assorbono nell'intervallo

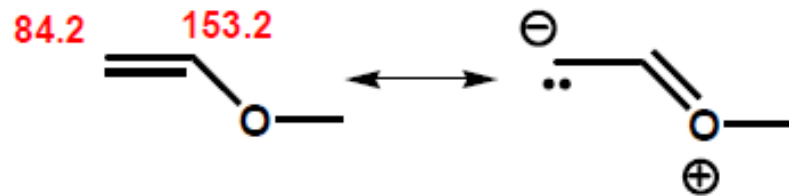
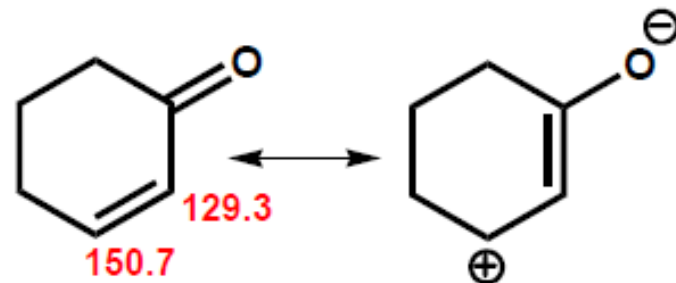
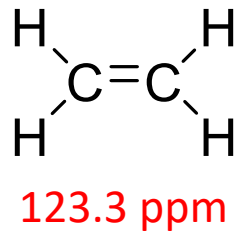
110-150 ppm

- Il doppio legame influenza poco i chemical shift dei carboni sp^3 della molecola



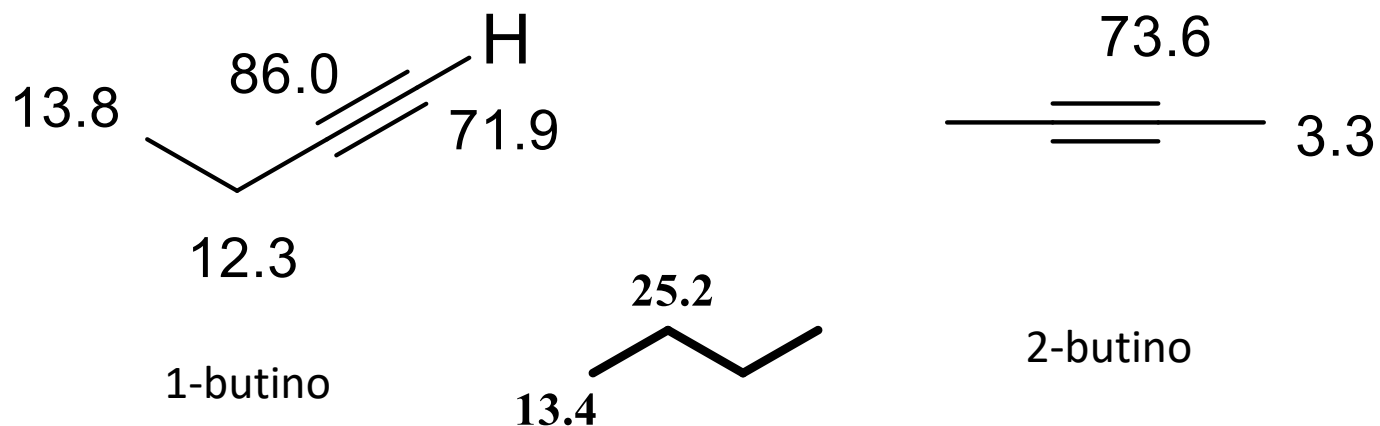
Effetto della risonanza

Mentre gli effetti induttivi si trasmettono in massima parte sul C α , quelli di risonanza agiscono maggiormente sul C β (sulle posizioni coniugate)



Alchini

- I chemical shift di alchini terminali sono più bassi rispetto al triplo legame interno

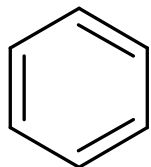


- Il triplo legame scherma i carboni sp^3 direttamente legati ad esso di circa 5-15 ppm rispetto al corrispondente alcano

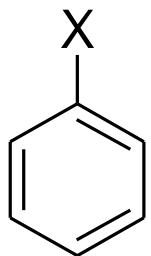
Composti aromatici

- Gli atomi del carbonio del benzene risuonano a 128.5 ppm
- I sostituenti causano una variazione del chemical shift fino a ± 65 ppm all'atomo di carbonio a cui sono legati (carbonio ipso).
- Gli spostamenti sono correlati con l'elettronegatività del sostituyente.
- La variazione per i carboni in meta al sostituyente è generalmente piccola
- La variazione per i carboni orto e para risente degli effetti di risonanza.

AROMATICI



Benzene: 128.5 ppm



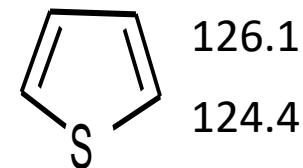
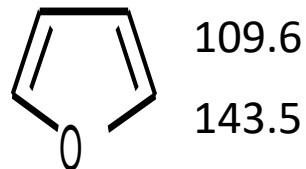
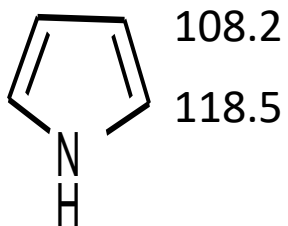
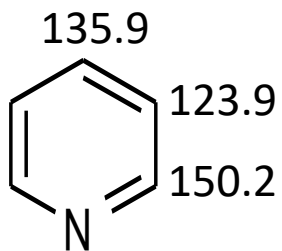
C-1 (C ipso) 97 – 168 (a seconda di di X)

C-orto range 15 ppm

C para range 15 ppm

C-meta 127.2 – 131.6

ETEROAROMATICI

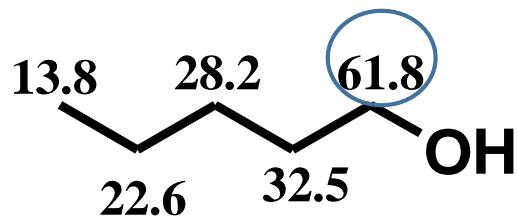


Effetto dei sostituenti sul chemical shift del benzene

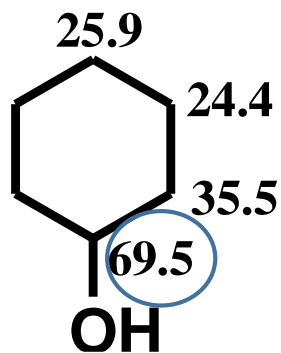
Sostituente	Shift relativi al benzene (128.5ppm)				
	C-1	C-2	C-3	C-4	C del sostituente
NO₂	+19.6	-5.3	+0.9	+6.0	
CHO	+8.2	+1.2	+0.6	+5.8	192.0
COCl	+4.6	+2.9	+0.6	+7.0	168.5
COOH	+2.9	+1.3	+0.4	+4.3	168.0
COOCH₃	+2.0	+1.2	-0.1	+4.8	51.0(CH ₃), 166.8
COCH₃	+7.8	-0.4	-0.4	+2.8	24.6(CH ₃), 195.7
CN	-16.0	+3.6	+0.6	+4.3	119.5
Ph	+12.1	-1.8	-0.1	-1.6	
I	-32.2	+9.9	+2.6	-7.3	
Br	-5.4	+3.4	+2.2	-1.0	
Cl	+6.4	+0.2	+1.0	-2.0	
F	+35.1	-14.3	+0.9	-4.5	
CH₃	+9.3	+0.7	-0.1	-2.9	21.3
CH₂OH	+13.3	-0.8	-0.6	-0.4	64.5
OCH₃	+31.4	-14.4	+1.0	-7.7	54.1
OCOCH₃	+22.4	-7.1	-0.4	-3.2	23.9(CH ₃), 169.7
OH	+26.6	-12.7	+1.6	-7.3	
NH₂	+19.2	-12.4	+1.3	-9.5	

il segno + indica uno spostamento a campo basso

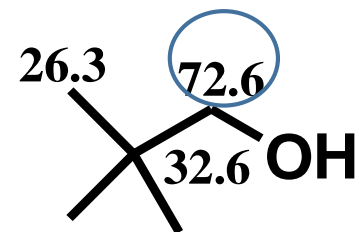
Alcoli



Alcol primario
1-pentanol

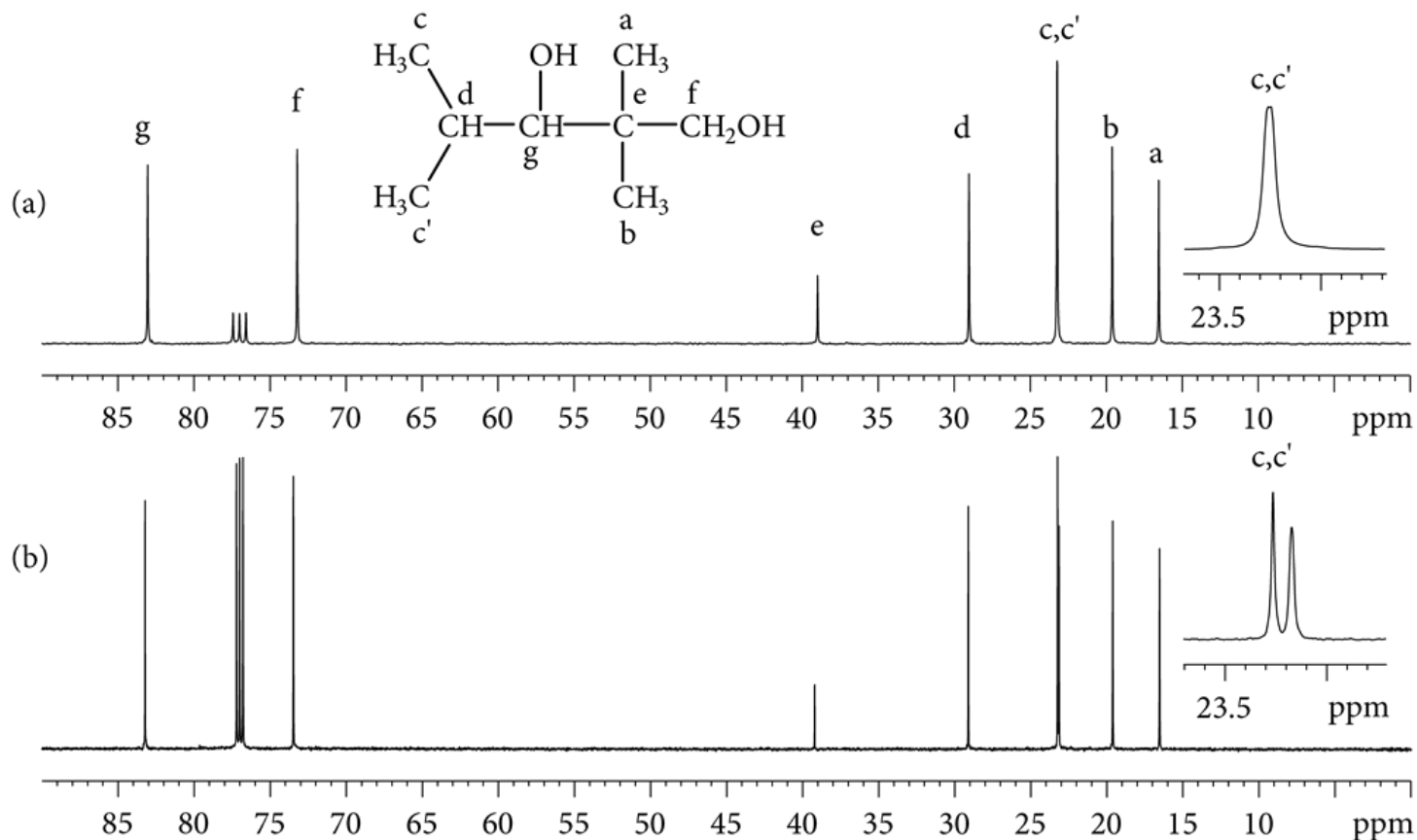


Alcol secondario
cicloesanol



Alcol primario
2,2-dimetil-1-propanolo

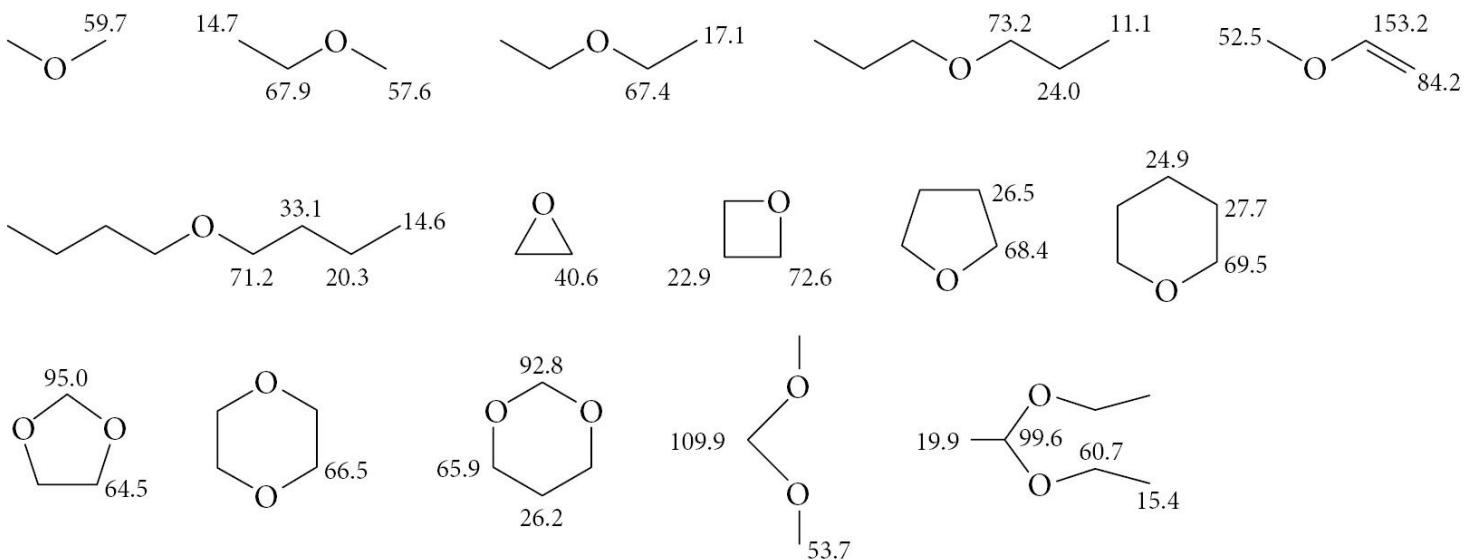
Alcoli



(a) Spettro ^{13}C NMR disaccoppiato dal protone del 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol in CDCl_3 alla frequenza di Larmor di 75.5 MHz. (b) Stesso spettro registrato a 150.9 MHz.

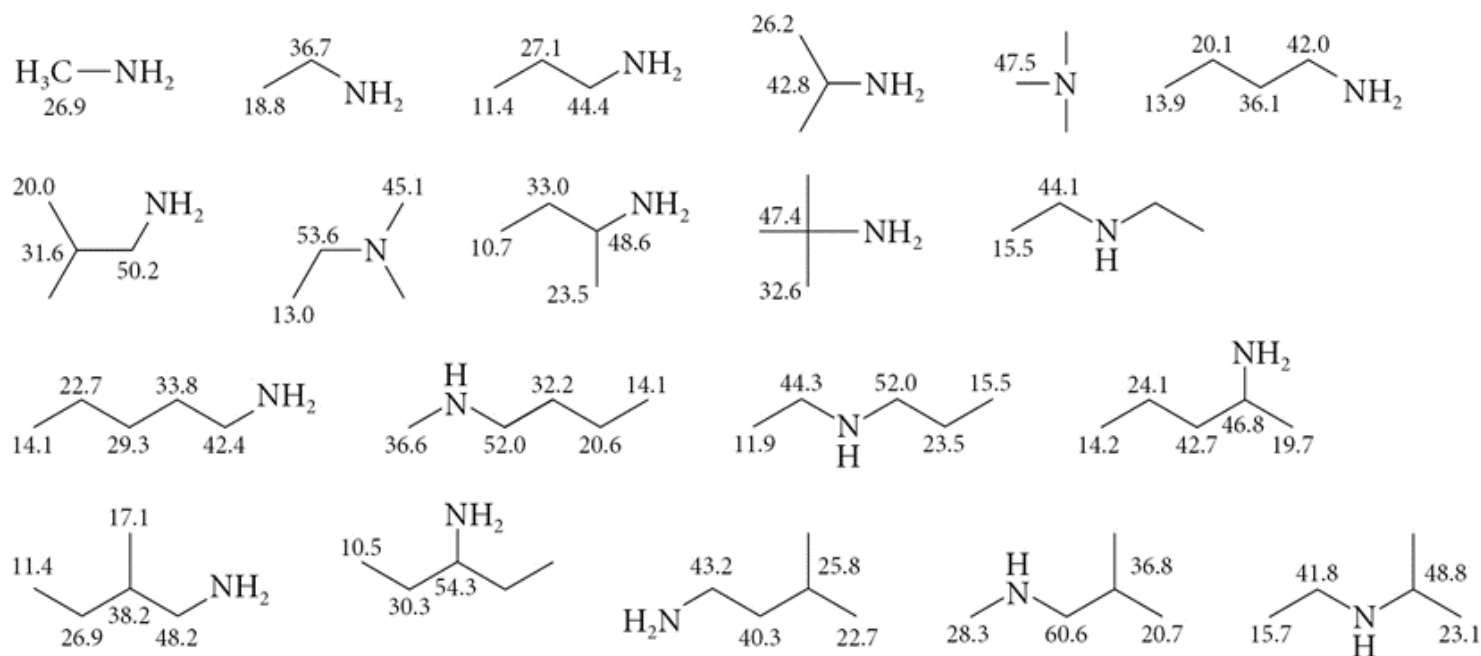
Eteri, acetali ed epossidi

TABELLA 4.15 Spostamenti chimici di atomi di carbonio di eteri, acetali ed epossidi (ppm riferiti a TMS).



Ammine

TABELLA 4.17 Spostamenti chimici ^{13}C di ammine acicliche e alicicliche (in CDCl_3 , ppm riferiti a TMS).



Alogeno derivati

Con Bromo e Iodio l'effetto sul C- α è di forte schermo: **effetto dell'atomo pesante**

	F	Cl	Br	I	
CH ₃ X	75	24.9	9.8	-20.8	ppm
CHX ₃	116	77	12.1	-139.9	ppm

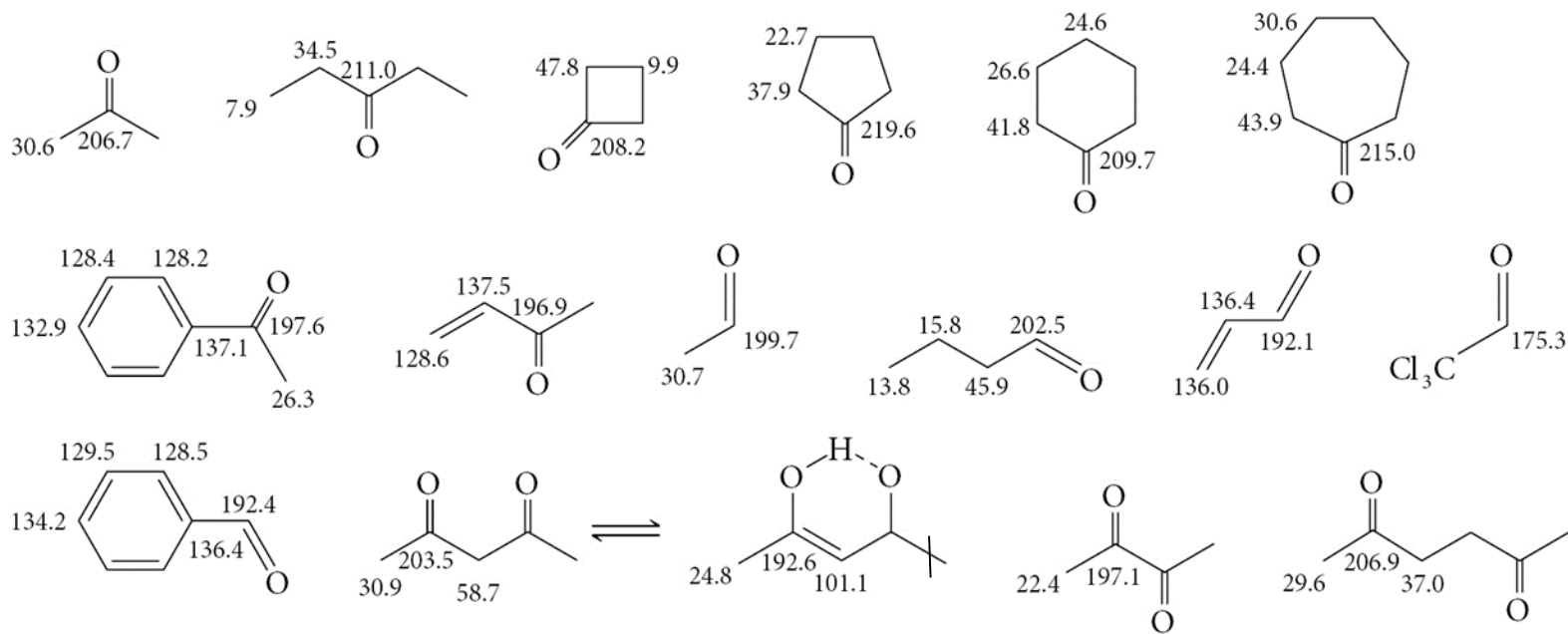
Elettronegatività di Br e I = 3

Aldeidi e chetoni

- Assorbimento a circa 200 ppm
- Il C=O dell'acetone assorbe a 206.7 ppm
- Il C=O dell'acetaldeide assorbe a 199.3 ppm
- La coniugazione con un sistema π abbassa il chemical shift

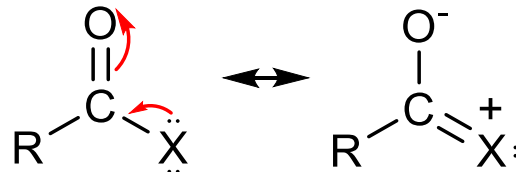
Aldeidi e chetoni

TABELLA 4.19 Spostamenti chimici ^{13}C del gruppo C=O e di altri atomi di carbonio di chetoni e aldeidi (ppm riferiti a TMS).



Acidi carbossilici, esteri, cloruri, anidridi, ammidi e nitrili

- Il C=O di questi composti risuona tra 150 e 185 ppm.



+R effetto di risonanza elettrondonatore

- Il C dei nitrili risuona tra 115 e 125 ppm.



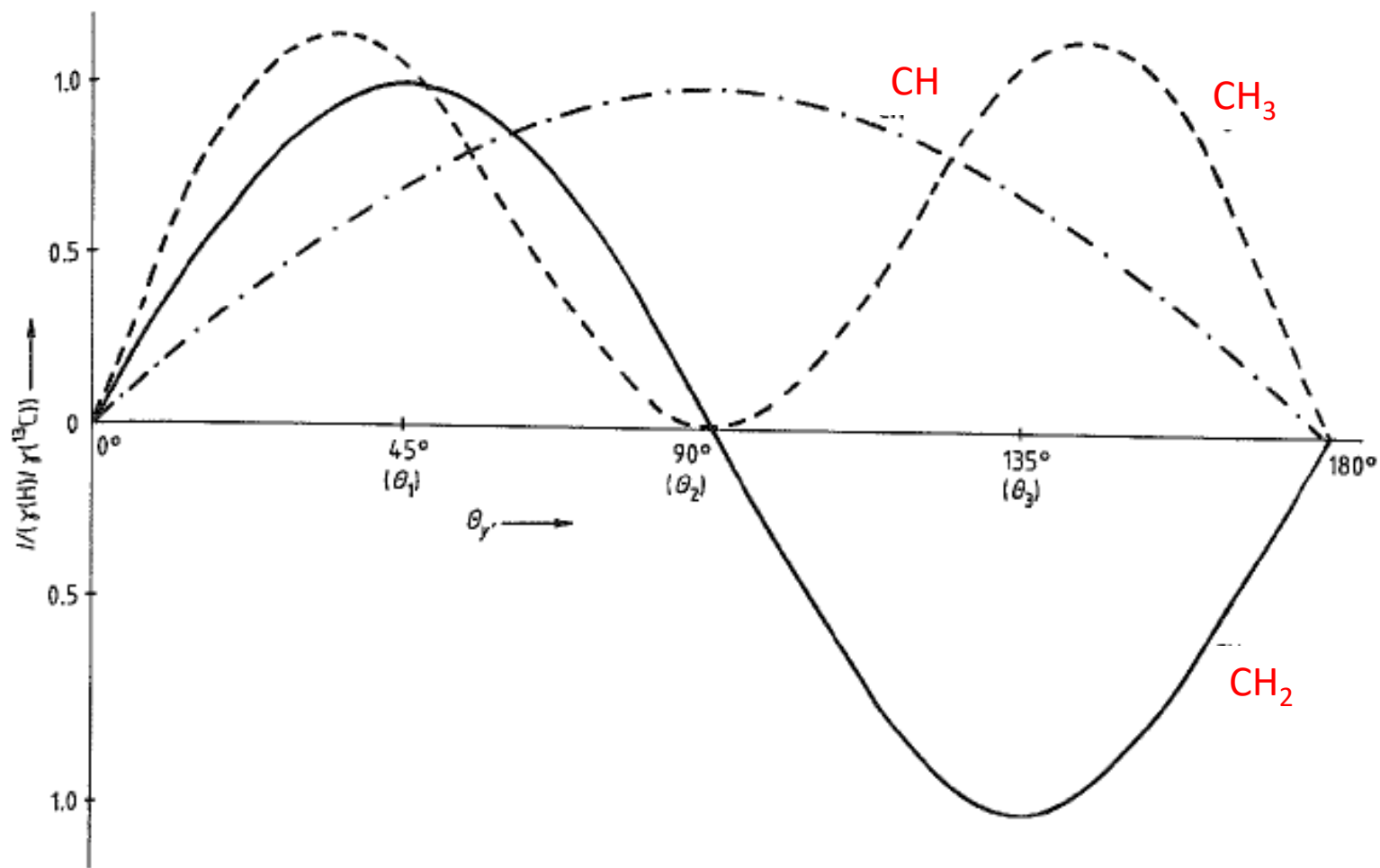
TABELLA 4.20 Spostamenti chimici ^{13}C del gruppo C=O e di altri atomi di carbonio di acidi carbossilici, esteri, lattoni, cloruri, anidridi, carbammati e nitrili (ppm riferiti a TMS).

$\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$ 178.1 20.6	$\text{Cl}_3\text{C}-\text{COOH}$ 168.0 89.1	$\text{C}(\text{Cl})_2-\text{COOH}$ 169.5 33.8	$\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{COOH}$ 34.1 18.8	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ 128.0 173.2 131.9
$\text{F}_3\text{C}-\text{COOH}$ 163.0 115.0	$\text{H}_3\text{C}-\text{COO Na}^+$ 181.5 in D_2O			
$\text{CH}_2(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ 17.2 51.5 176.5	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ 20.0 170.3 60.0 13.8	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 9.2 27.2 173.3 50.8	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ 14.3 23.4 32.2 25.5 33.9 172.1 51.1	
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ 21.4 170.0 66.8 20.4	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$ 128.7 129.9 164.5 52.0	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_3$ 20.8 168.0 142.4 97.4	$\text{F}_3\text{C}-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 114.1 158.1 61.0 14.1	$\text{C}_5\text{H}_5\text{COOCH}_3$ 132.8 52.3 135.0 39.5 132.8 133.0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$ 166.0 130.2 129.9 128.7 133.1 51.5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 169.4 130.3 130.3 128.7 134.0	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})\text{COCl}$ 167.9 133.3 131.4 129.1 135.4	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{COOCH}_3$ 167.3 20.2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 8.4 27.1 170.3
$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2$ 28.4 171.7	$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2$ 136.7 164.3	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ 125.3 131.1 165.5 136.1	$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2$ 27.7 177.9 22.2 68.6	$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2$ 29.8 171.2 19.1 69.4 22.7
$\text{C}(\text{NH}_2)=\text{O}$ 25.5 174.3	$\text{C}(\text{NH}_2)=\text{O}$ 31.1 162.4 36.2	$\text{C}(\text{NH}_2)=\text{O}$ 18.3 141.3 171.0 124.0	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$ 127.2 135.2 169.5 128.6 129.8 128.6 37.6 37.6	$\text{C}(\text{NH}_2)=\text{O}$ 166.3
$\text{C}(\text{NH}_2)=\text{O}$ 157.8 60.9 14.5				
$\text{C}\equiv\text{N}$ 1.3 117.7	CH_2CN 10.8 10.6 120.8	$\text{CH}=\text{CN}$ 18.8 149.3 101.2 117.6	$\text{CH}=\text{CN}$ 150.2 17.3 100.9 116.0	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ 118.7 112.3 132.7 132.0 129.1

DEPT Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer

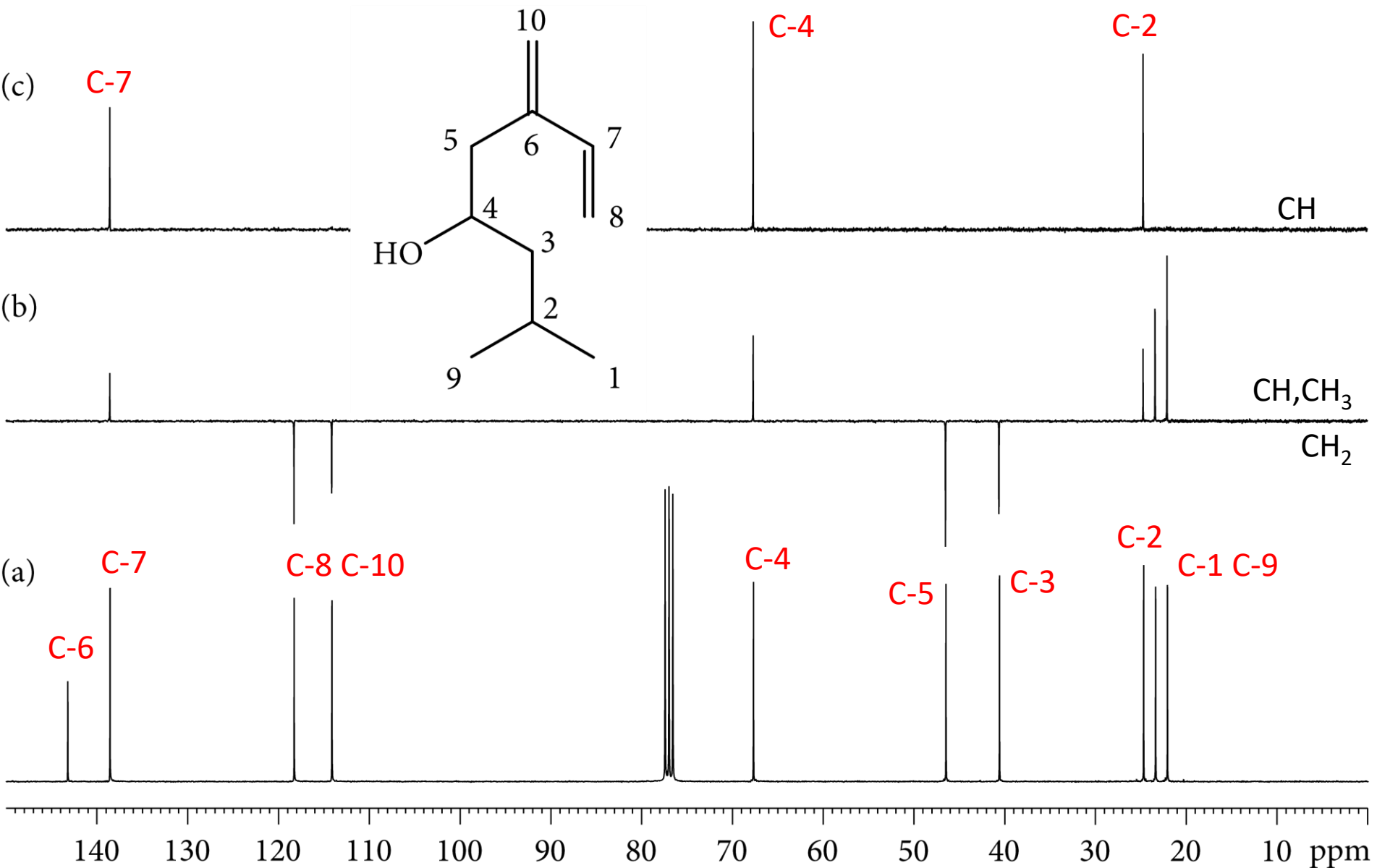
- La sequenza **DEPT** permette di determinare il numero di protoni direttamente legati ai diversi ^{13}C .
- Si ottengono spettri disaccoppiati
- **Editing dello spettro**: Vengono differenziati i segnali dei C primari, secondari, etc.
- Si ricorre a un valore variabile di angolo Θ dell'impulso sull' ^1H che viene impostato a 45° per un esperimento (DEPT 45) a 90° per un altro esperimento (DEPT 90) e a 135° per il terzo esperimento (DEPT 135).
- **Trasferimento di polarizzazione**: trasferimento di popolazione dal nucleo più sensibile (^1H) a quello meno sensibile con conseguente guadagno dell'intensità di segnale.

DEPT



DEPT

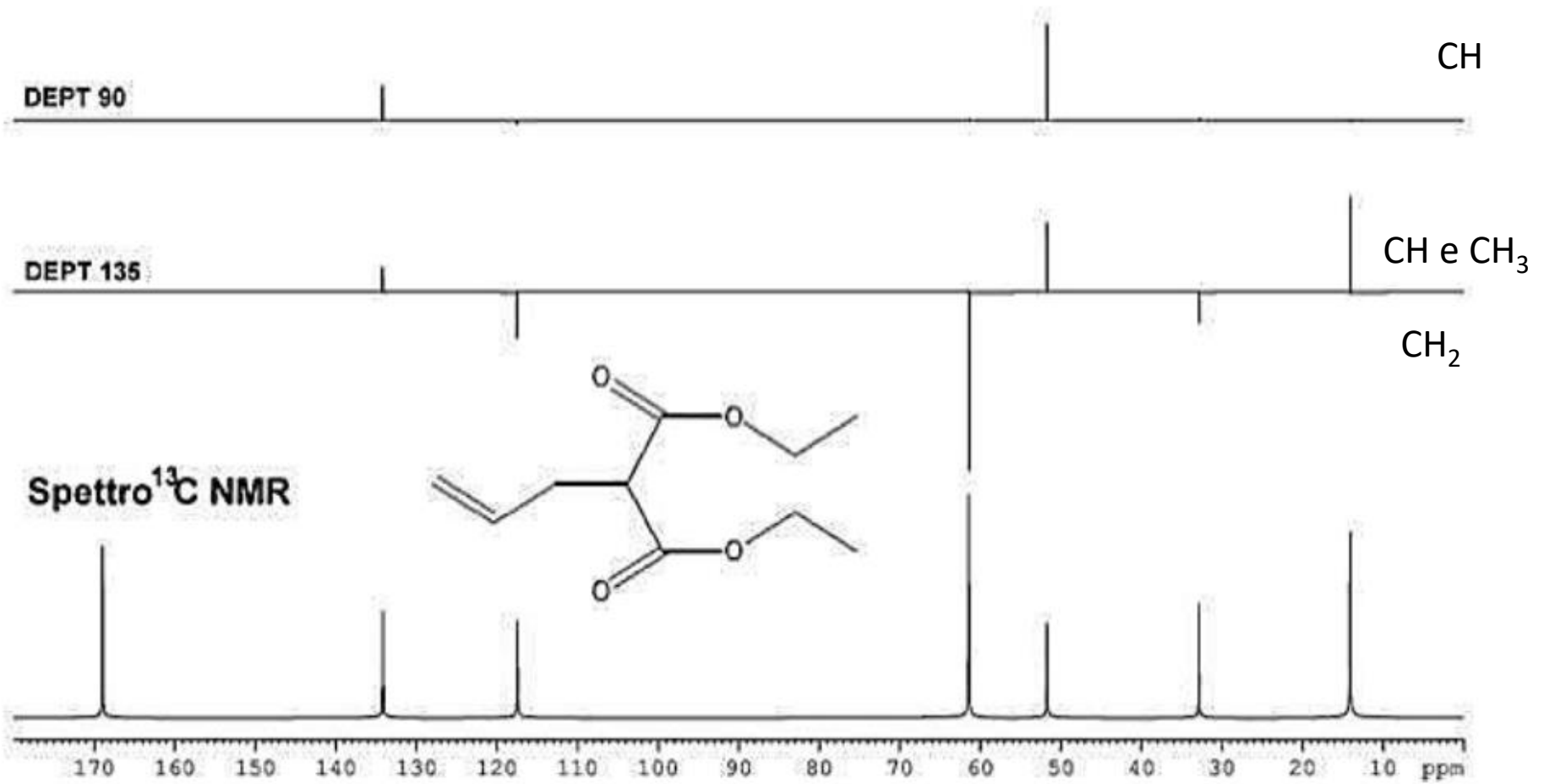
- Nello spettro DEPT 45 vengono rilevati tutti i carboni legati a protoni CH, CH₂ e CH₃, con la stessa fase. (= dalla stessa parte rispetto alla linea di base)
- Nello spettro DEPT 135 i segnali relativi ai CH₃ (q) e ai CH (d) compaiono con fase positiva mentre i CH₂ (t) compaiono in fase negativa
- Nello spettro DEPT 90 vengono rilevati solo i segnali relativi ai CH.
- I carboni quaternari non vengono rilevati. Li si ricava per confronto con lo spettro ¹³C completo.



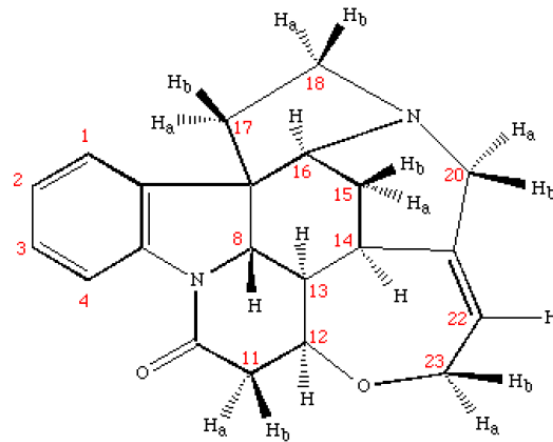
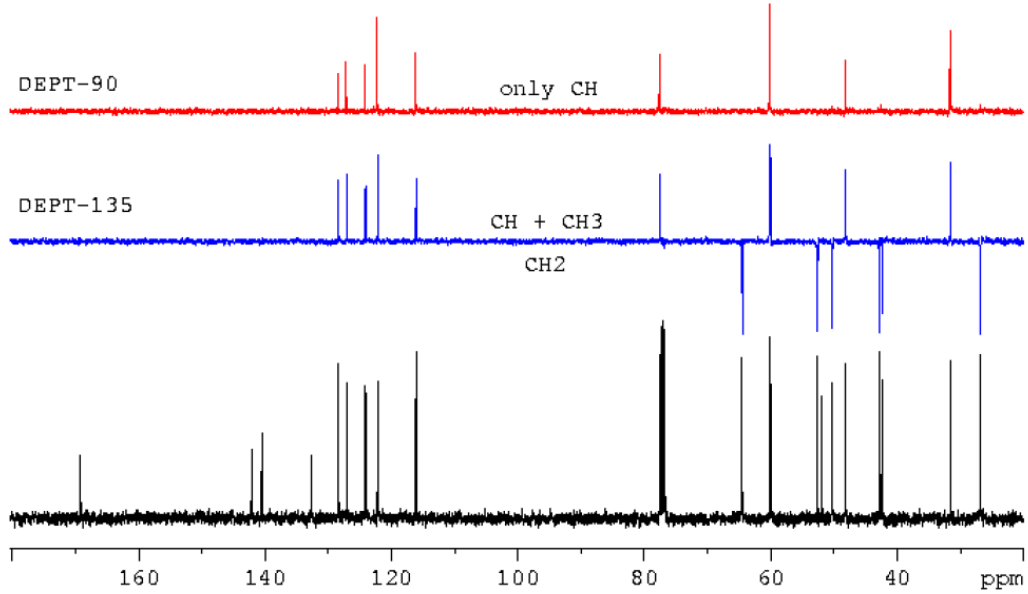
(a) Spettro ^{13}C NMR standard disaccoppiato del protone dell'iposenolo in CDCl_3 a 75.5 MHz

(b) Spettro DEPT 135 (c) spettro DEPT 90, solo CH

DEPT



DEPT

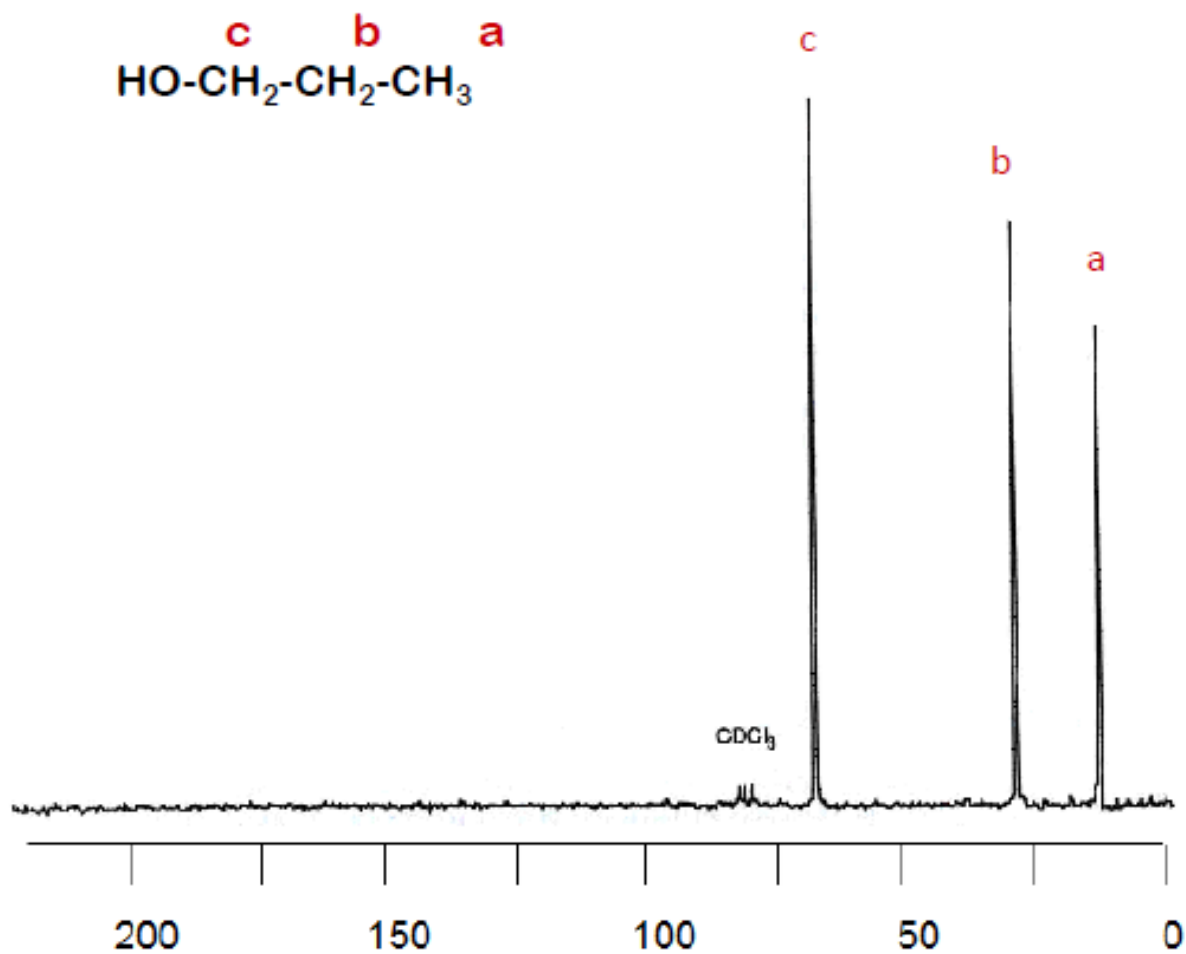


Stricnina

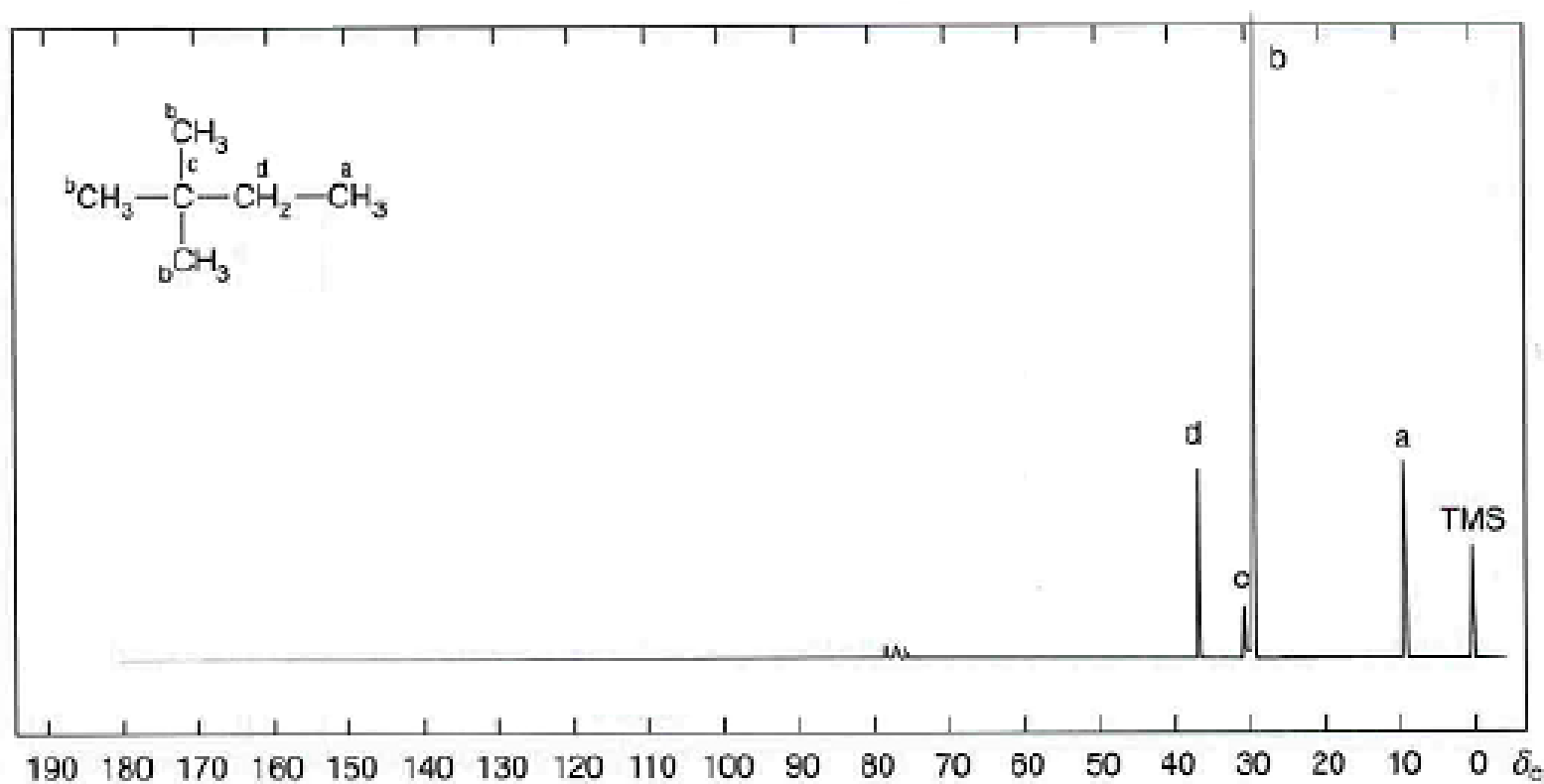
Attached proton test (APT)

- L'esperimento APT (attached proton test) è usato per distinguere i carboni quaternari e i CH_2 dai CH e CH_3 .
- I carboni quaternari (C) e i metileni (CH_2) con fase positiva
- I segnali dei metini (CH) e dei metili (CH_3) compaiono con la stessa fase negativa
- È meno sensibile del DEPT ma con un singolo esperimento si vedono tutti i carboni
- Il DEPT sopprime i carboni quaternari e richiede 3 differenti acquisizioni (DEPT 45, 90 e 135) per avere un risultato completo

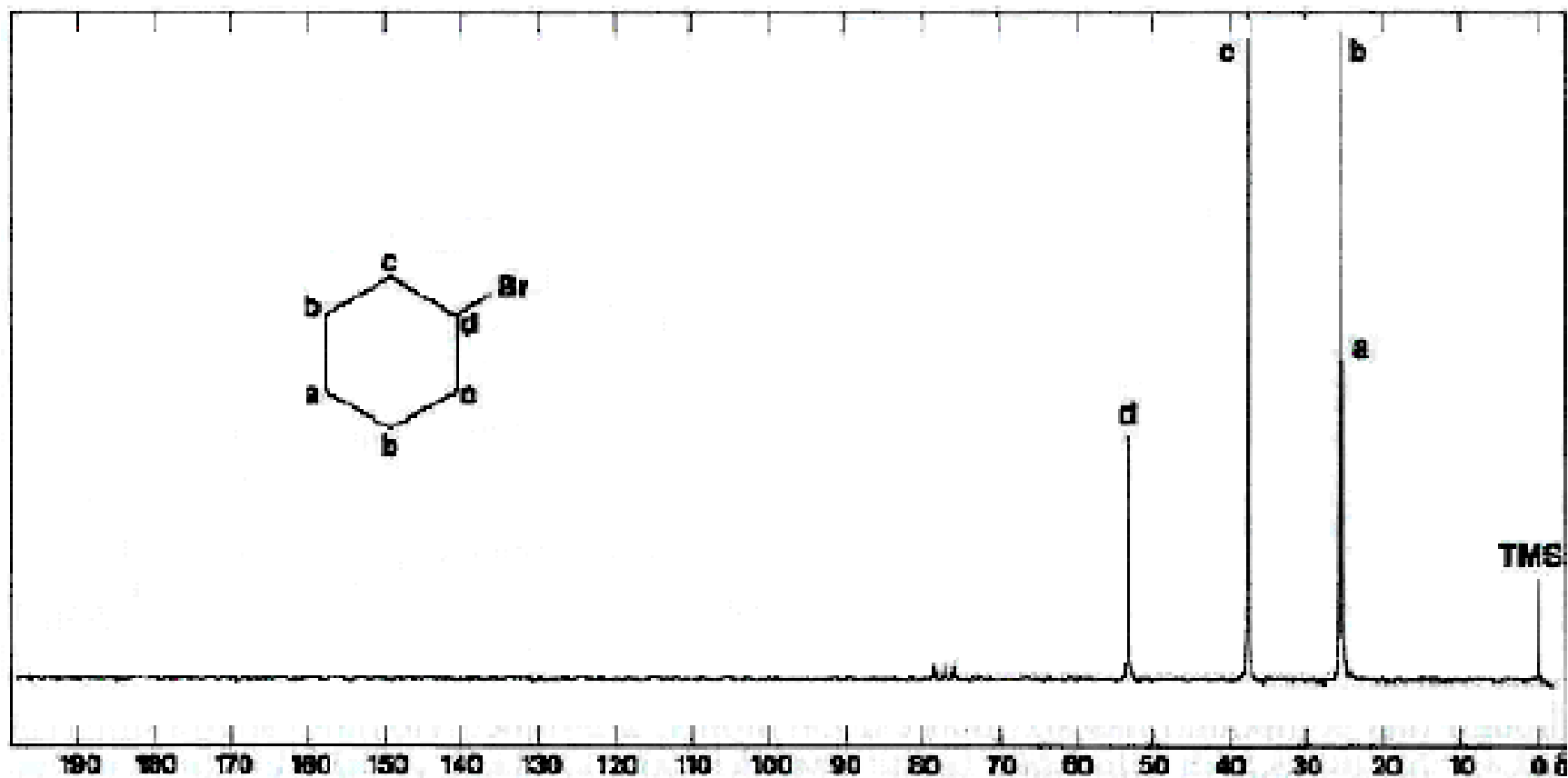
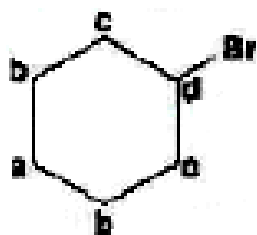
1-PROPANOLO



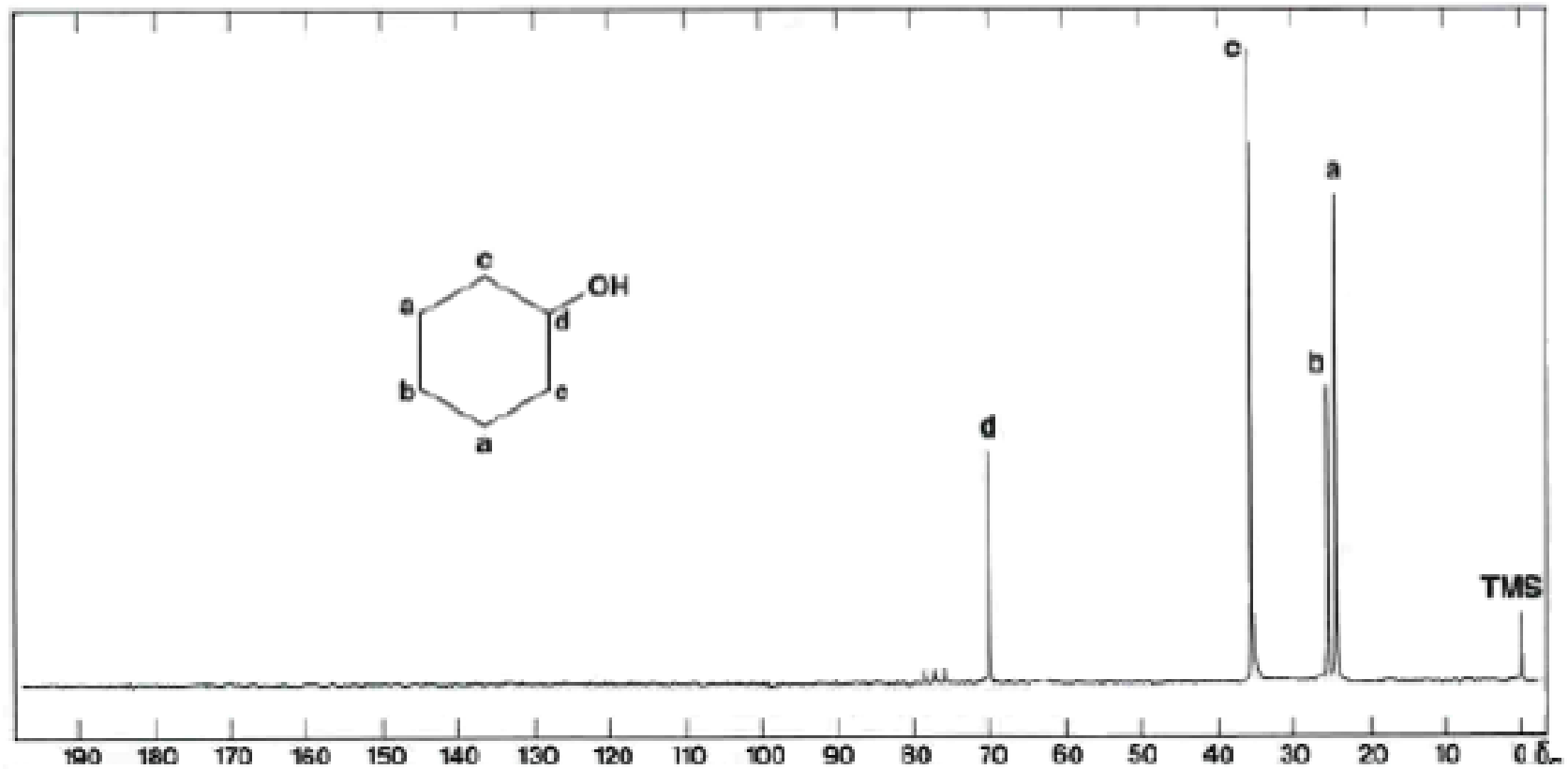
2,2-DIMETILBUTANO



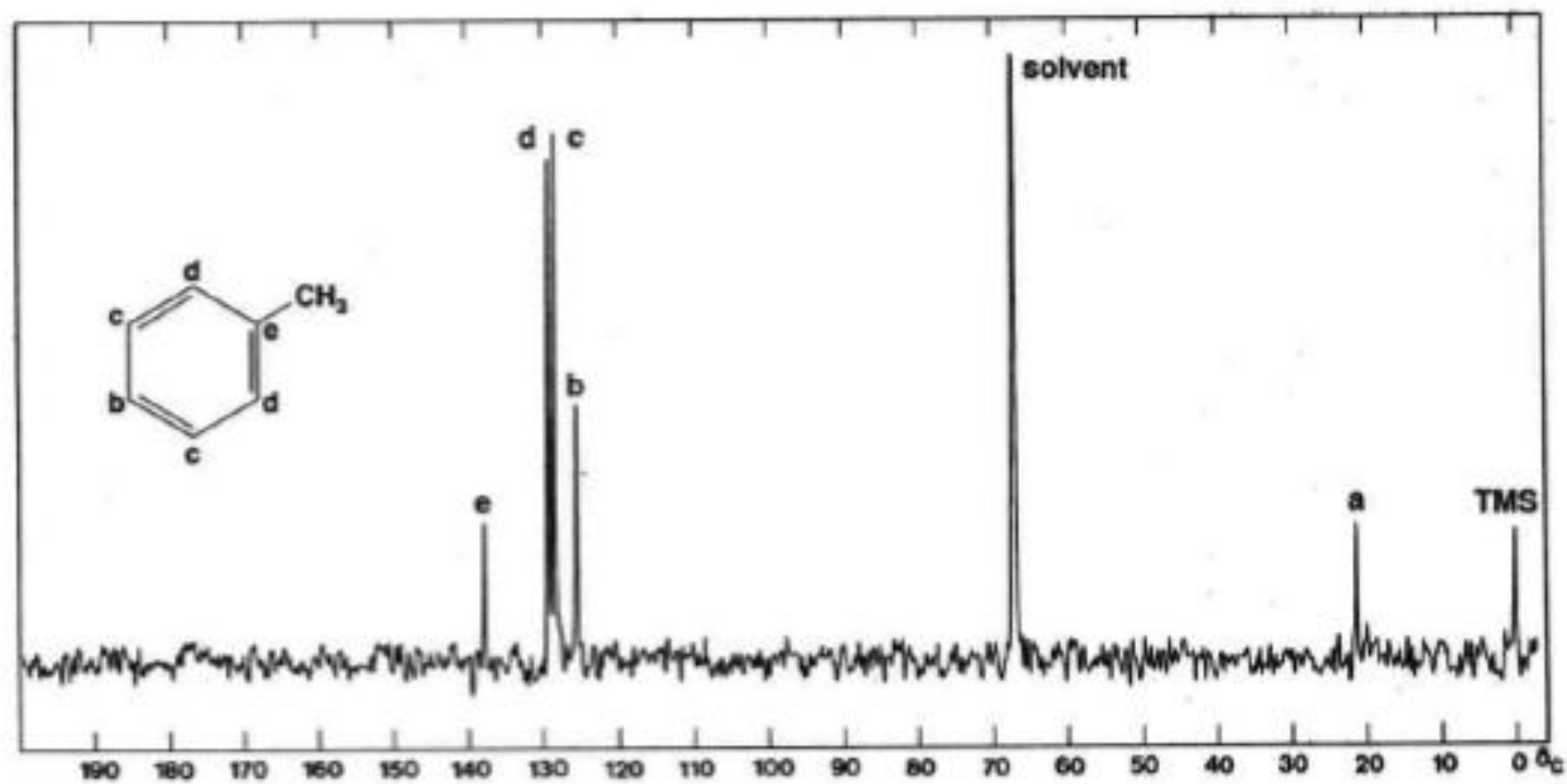
BROMOCICLOESANO



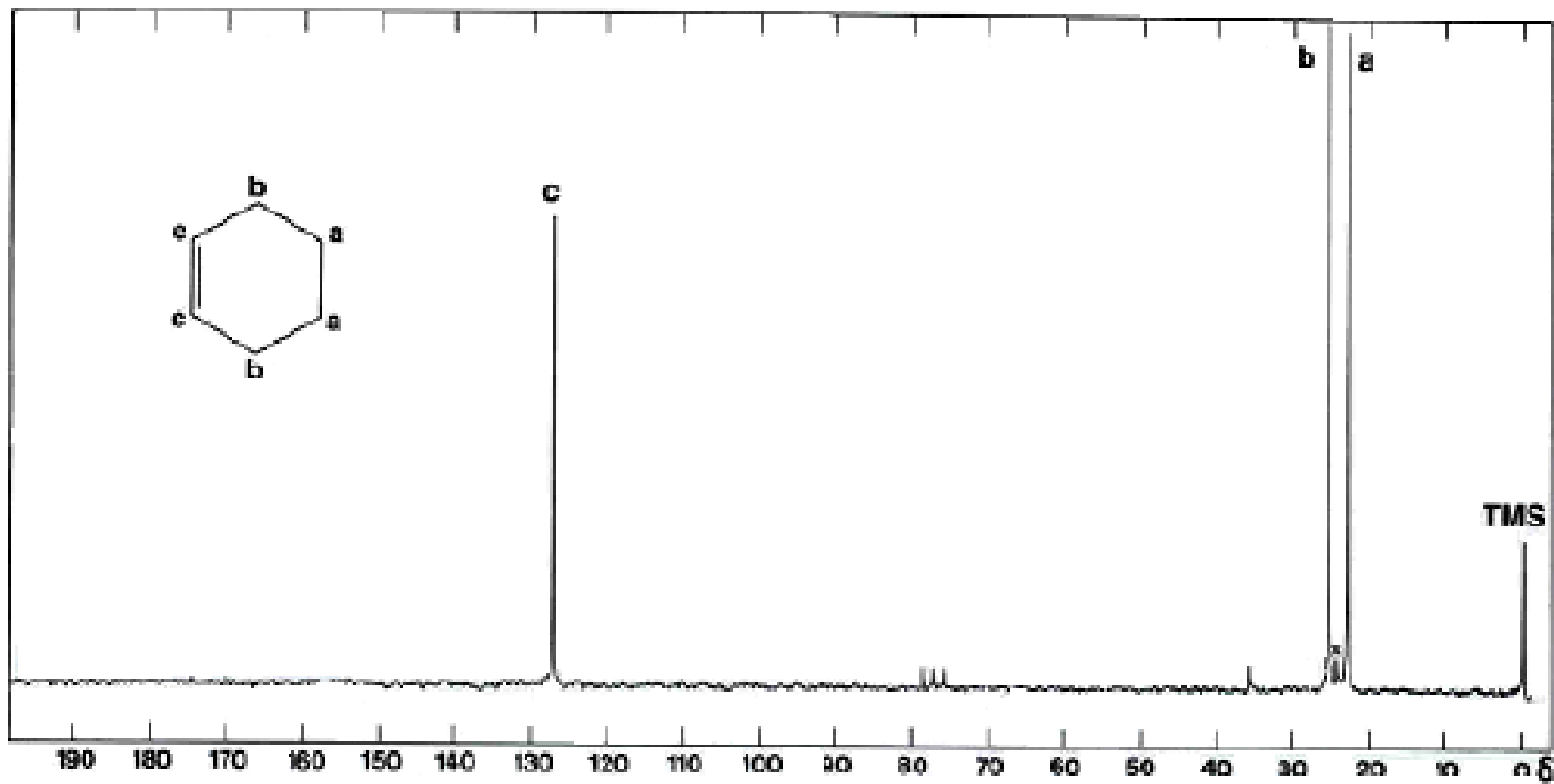
CICLOESANOLO



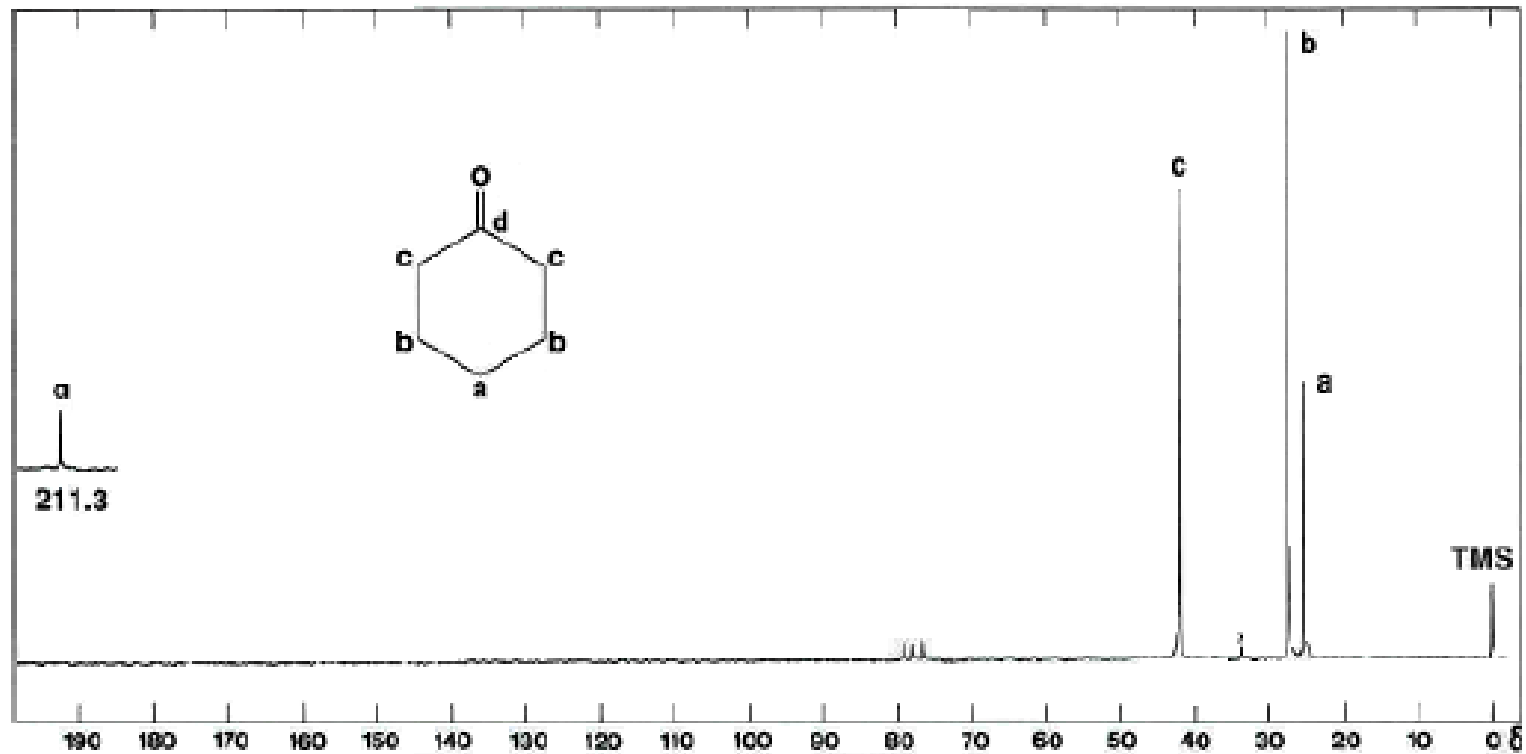
TOLUENE



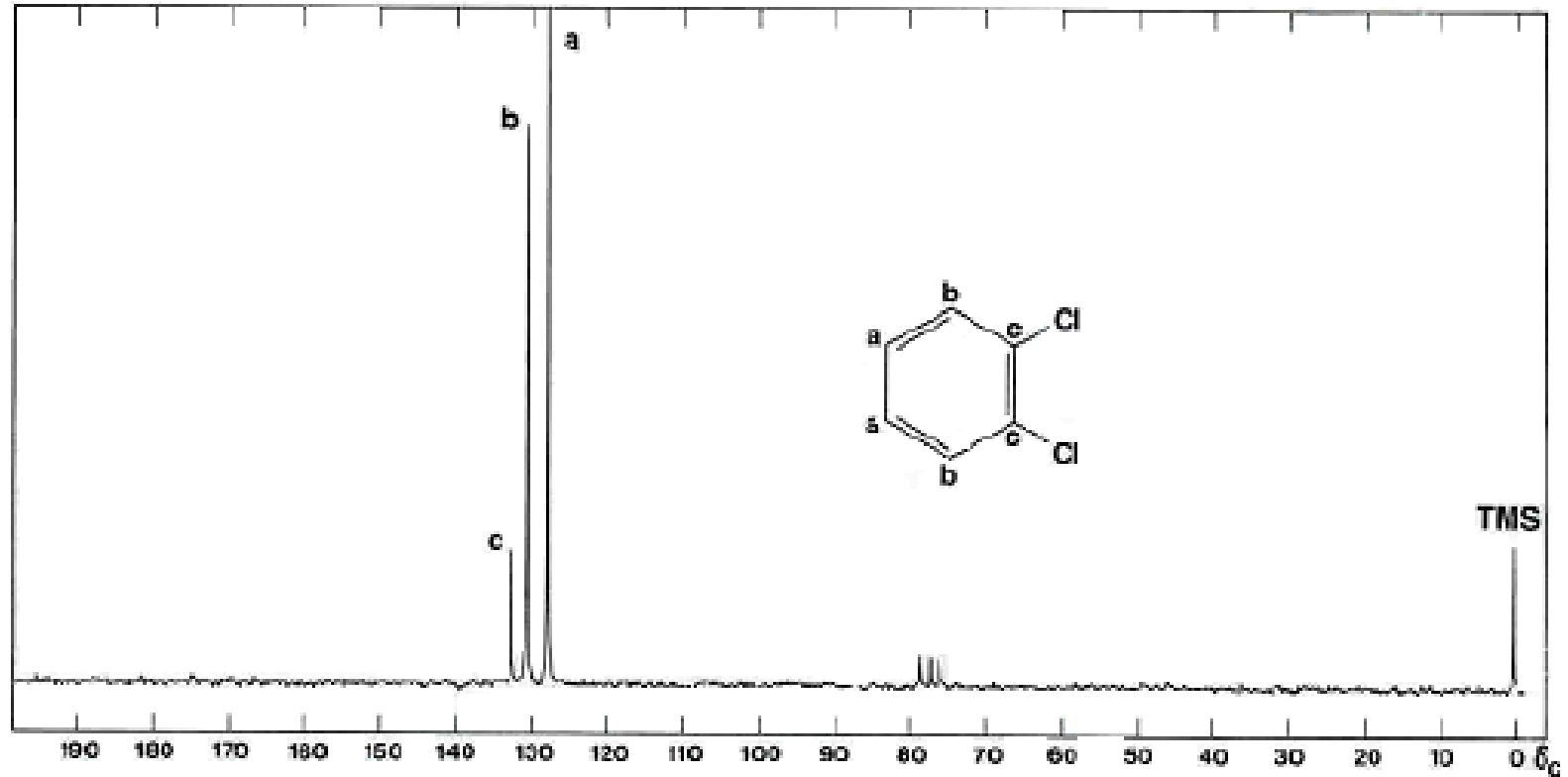
CICLOESENE



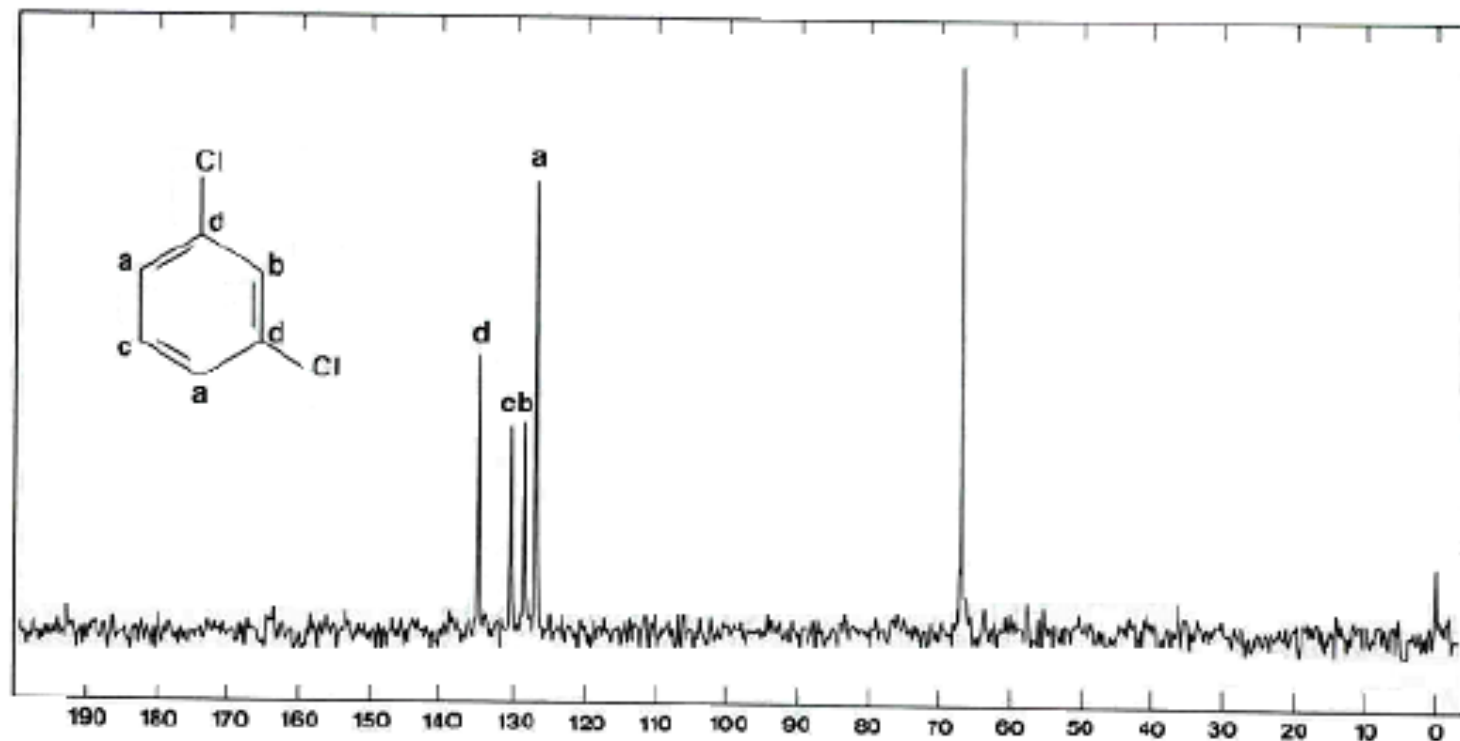
CICLOESANONE



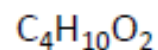
1,2-DICHLOROBENZENE



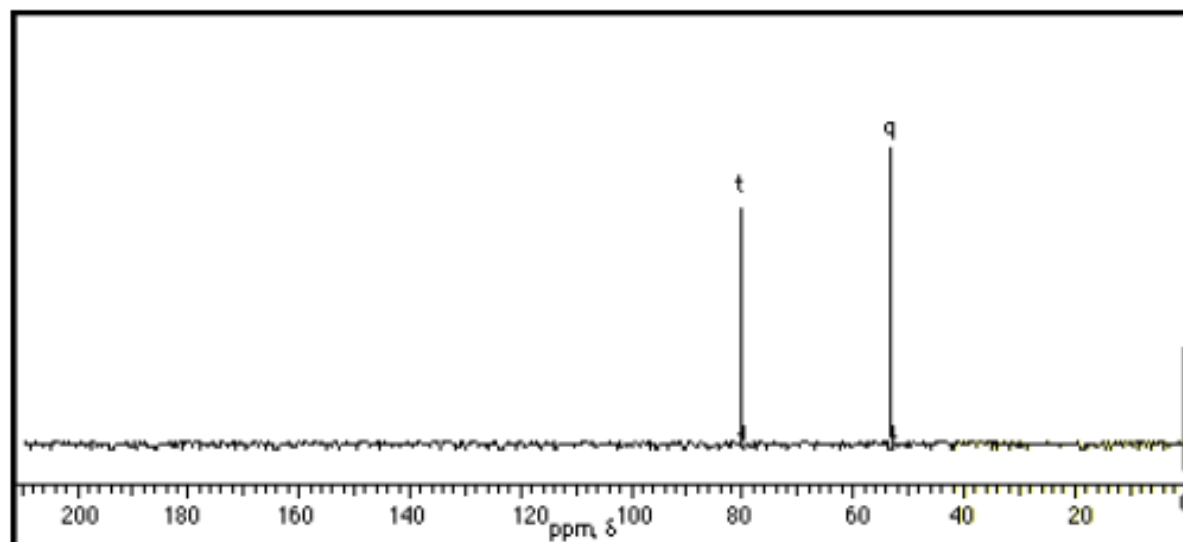
1,3-DICHLOROBENZENE



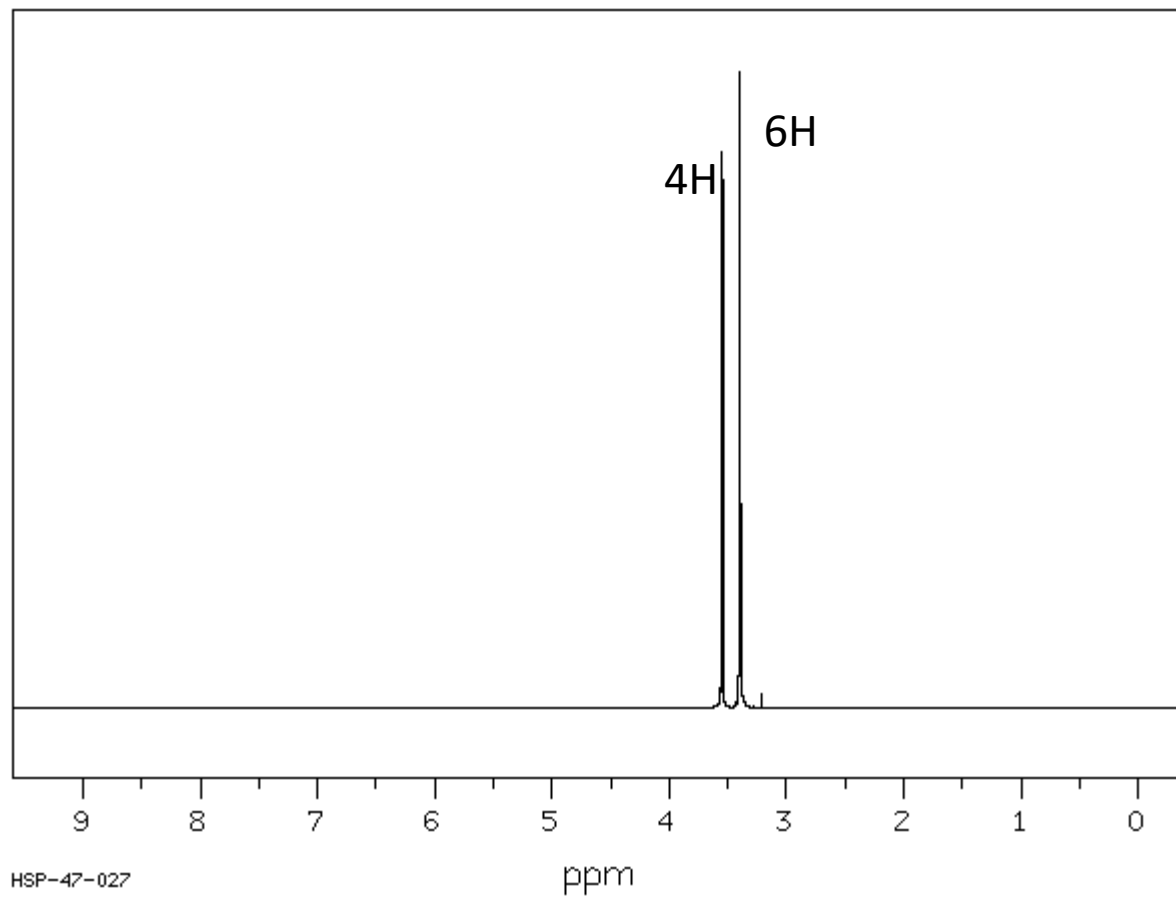
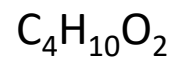
ESERCIZI



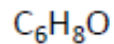
$$\text{UN} = 4 - 5 + 1 = 0$$



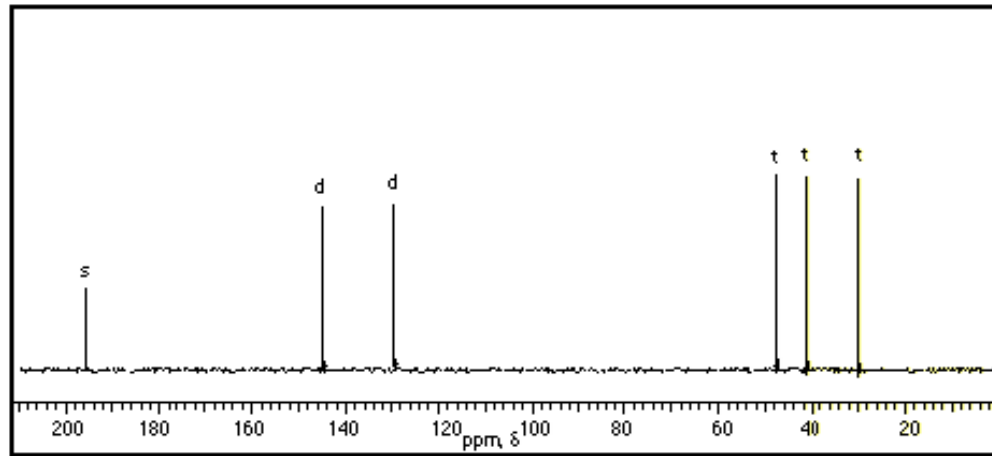
Lo spettro ^{13}C NMR ha due picchi, un quartetto a 46 ppm (un CH_3) e un tripletto a 80 ppm (un CH_2). Poiché la molecola ha 4 carboni e solo due picchi nello spettro ^{13}C NMR, ci deve essere una simmetria. Entrambi i picchi sono nelle zone nelle quali i carboni sono legati ad atomi elettronegativi (ossigeno).



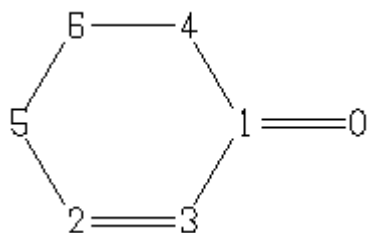
1,2-dimetossietano $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$



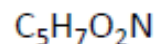
$$UN = 6 - 4 + 1 = 3$$



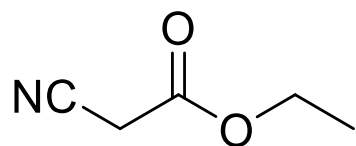
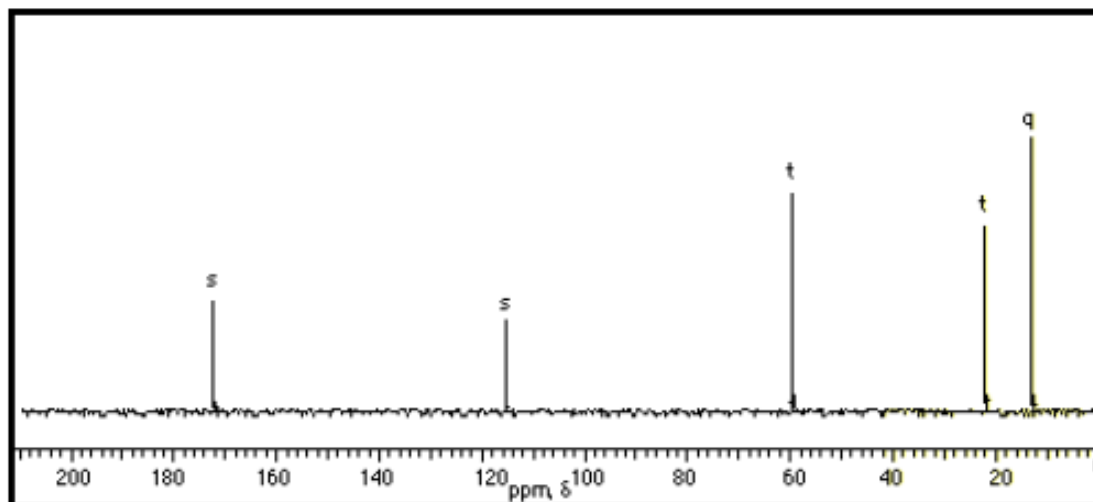
Lo spettro ^{13}C ha 6 picchi, tre tripletti (gruppi CH_2) a 30, 41 e 46 ppm, due doppietti (gruppi $=CH$), a 129 e 145 ppm, e un singoletto a 198 ppm. Poiché la molecola ha 6 carboni e 6 segnali NMR, non c'è simmetria. Il singoletto a 198 ppm è nella regione dei carbonili ed è un chetone. Due dei tre gruppi CH_2 sono spostati da gruppi elettronegativi, suggerendo una unità $X-CH_2-CH_2-CH_2-Y$. I doppietti a 129 e 145 sono nella regione dei carboni olefinici, suggerendo un gruppo $-CH=CH-$. I 3 gradi di insaturazione suggeriscono la presenza di un anello.



ppm	Int.	Assign.
199.65	197	1
150.86	524	2
129.84	863	3
38.13	978	4
25.72	870	5
22.79	1000	6

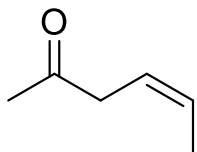
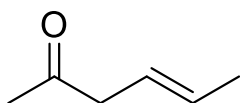
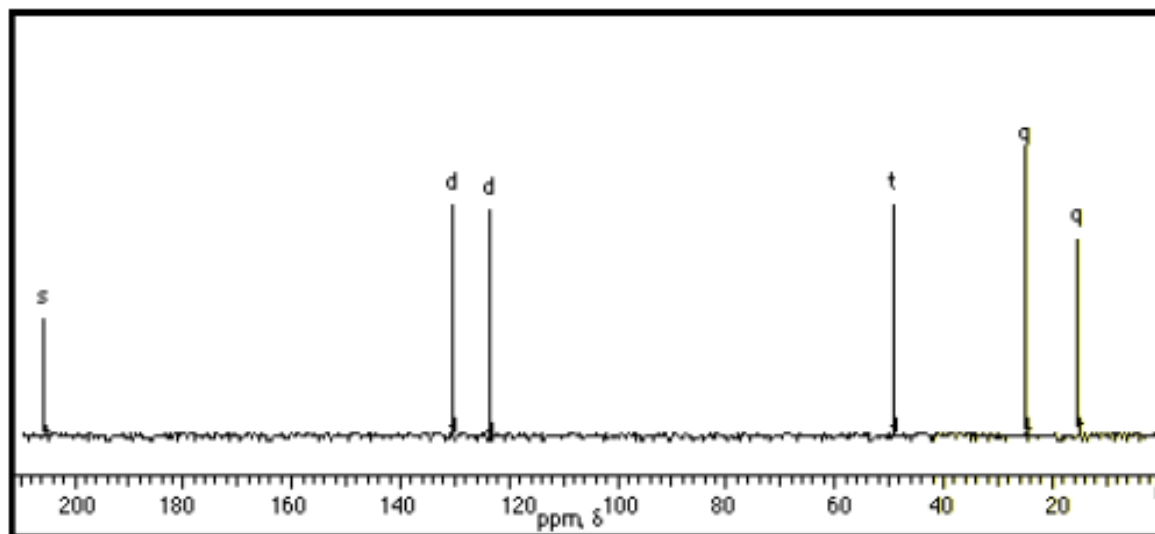


$$UN = 5 - 7/2 + 1/2 + 1 = 3$$

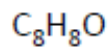


Lo spettro del ^{13}C ha 5 picchi, un quartetto a 14 ppm (CH_3), un tripletto a 59 ppm (CH_2), un altro tripletto a 22 ppm (un altro CH_2), e due singoletti, uno a 118 ppm e uno a 172 ppm. Poiché la molecola ha 5 carboni e 5 picchi, non vi sono simmetrie. Il singoletto a 172 ppm è nella regione del carbonile, molto probabilmente un acido o un estere. Il CH_2 a 59 ppm è nella regione di un carbonio legato a un atomo elettronegativo (ossigeno). Il CH_3 a 14 ppm suggerisce il residuo $-O-CH_2CH_3$. Il singoletto a 118 ppm è consistente con un carbonio nitrilico e il CH_2 a 22 ppm suggerisce che possa essere adiacente al carbonio sp del nitrile.

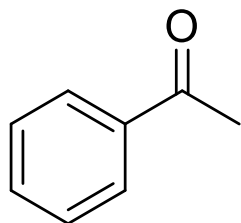
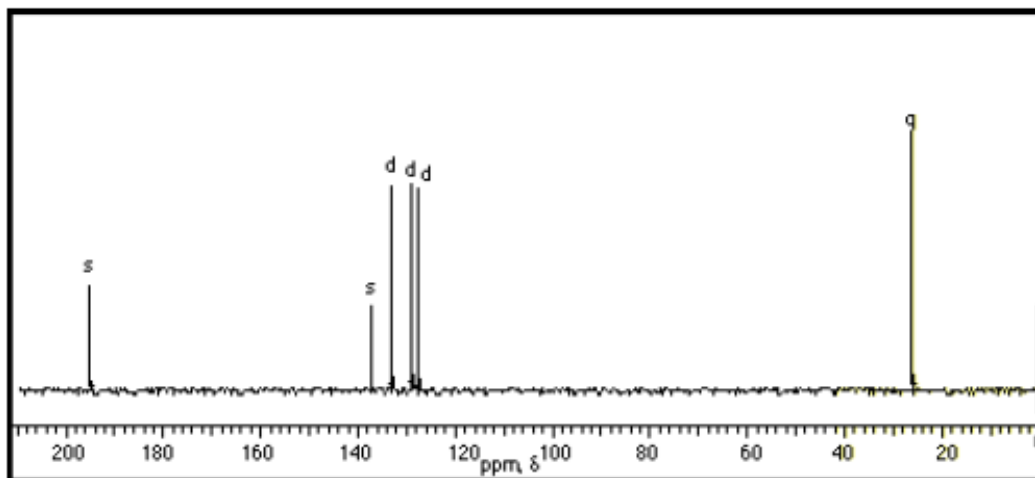
$$UN = 6 - 5 + 1 = 2 \quad C_6H_{10}O$$



Lo spettro ^{13}C ha 6 picchi, un quartetto a 15 ppm (un CH_3), un altro quartetto at 25 ppm (un altro CH_3), un tripletto a 49 ppm (un CH_2), due doppietti (2 =CH), uno a 124 ppm e uno a 131 ppm, e un singoletto a 207 ppm. Poiché la molecola ha 6 carboni e 6 segnali ^{13}C NMR, non vi sono simmetrie. Il singoletto a 207 ppm è un carbonile, un chetone. Il metile a 25 ppm è consistente con un metile leggermente spostato da un un gruppo debolmente elettronegativo ($C=O$?). I doppietti a 124 e 131 ppm sono nella regione degli alcheni, suggerendo un gruppo $CH=CH$. Il restante CH_2 a 49 ppm è probabilmente deschermato da gruppi elettronegativi.



$$\text{UN} = 8 - 4 + 1 = 5$$



Lo spettro del ^{13}C ha 6 picchi, un quartetto a 27 ppm (un CH_3), 3 doppietti (gruppi $=\text{CH}$) a 129, 128 e 133 ppm, e due singoletti, uno a 137 ppm e l'altro a 197 ppm. Poiché la molecola ha 8 carboni e 6 picchi, ci deve essere qualche simmetria. Il singoletto a 197 ppm è un $\text{C}=\text{O}$, un chetone. Il metile a 27 ppm è consistente con un metile terminale, leggermente shiftato da un gruppo debolmente elettronegativo. I doppietti a 129, 128 e 133 ppm e il singoletto a 137 ppm sono nella zona degli aromatici suggerendo un gruppo aromatico monosostituito, con simmetria su quattro dei 6 atomi di carbonio.