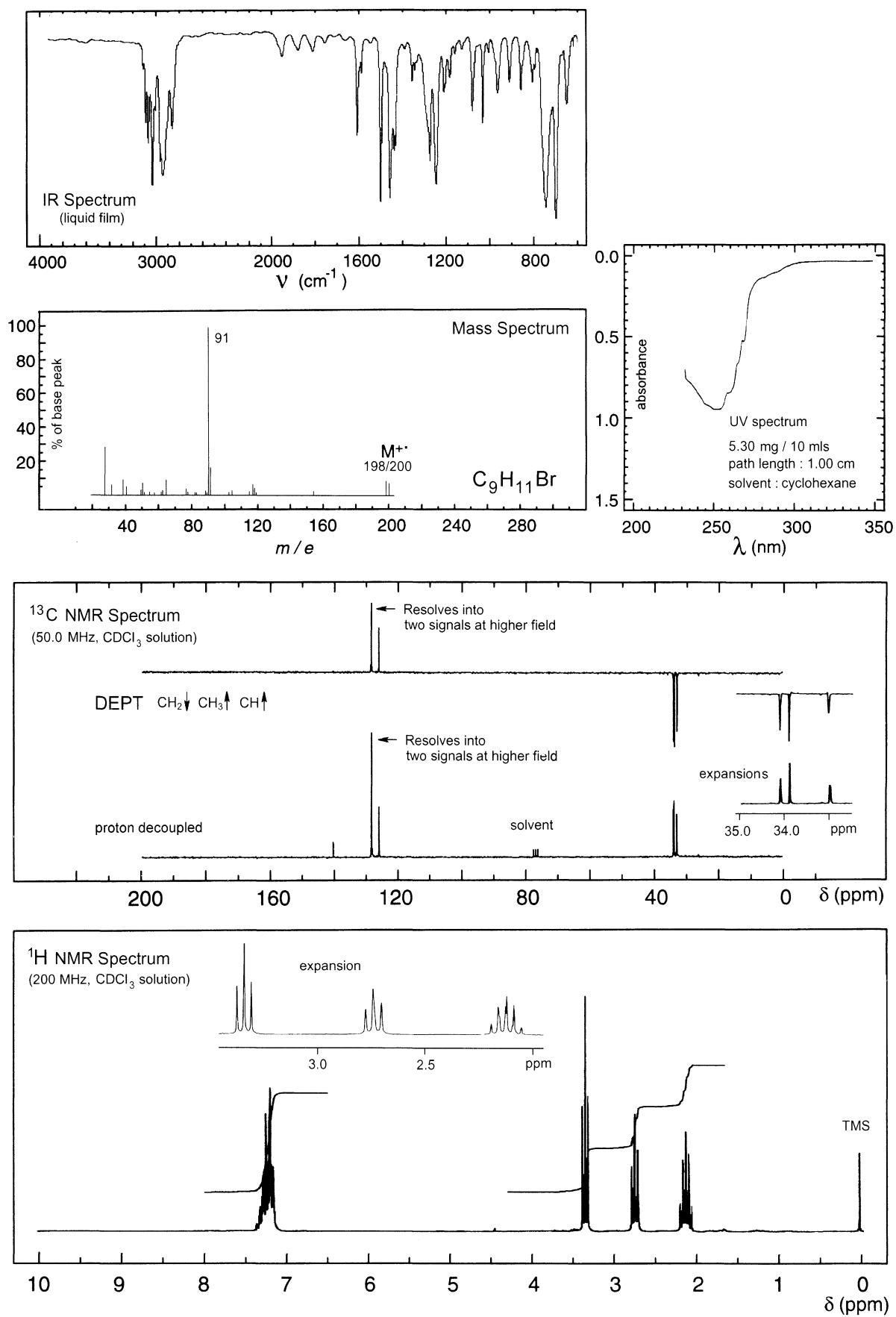


Esercizio 1



Spiegazione:

1) Operazioni di routine:

- (a) Spettro di massa: dal picco dello ione molecolare a 198 m/z si vede molto bene che un picco di intensità quasi pari a 200, tipico di composti contenenti 1 atomo di bromo. Ciò conferma la formula molecolare.

Dalla formula molecolare possiamo calcolare il GDI. Per farlo sostituiamo il Br con un H.

$GDI = 9 - 12/2 + 1 = 4$. Questo indica che la molecola contiene 4 legami π e/o anelli. Un GDI di 4 molte volte è anche segnale di un fenile.

- (b) Spettro 1H NMR: calcolare l'integrazione usando un righello o facendo a occhio. Per esempio, i tre segnali tra 4-2 ppm sono di altezza uguale, mentre il segnale a 7 ppm è alto come 2.5 dei tre segnali a 4-2 ppm. Possiamo quindi concludere che ciascuno dei segnali tra 4-2 ppm corrisponde a 2 H (classico, ci sono molti CH_2 nelle molecole!), mentre il picco a 7 ppm corrisponde a 5 H. Protoni totali = $6 + 5 = 11$. Corrisponde alla formula molecolare.
- (c) Spettro ^{13}C NMR: ci dice che ci sono 7 carboni differenti, mentre dovrebbero essercene 9. I restanti 2 Carboni sono pertanto nello stesso ambiente chimico dovuto alla simmetria della molecola.

2) Analisi degli spettri:

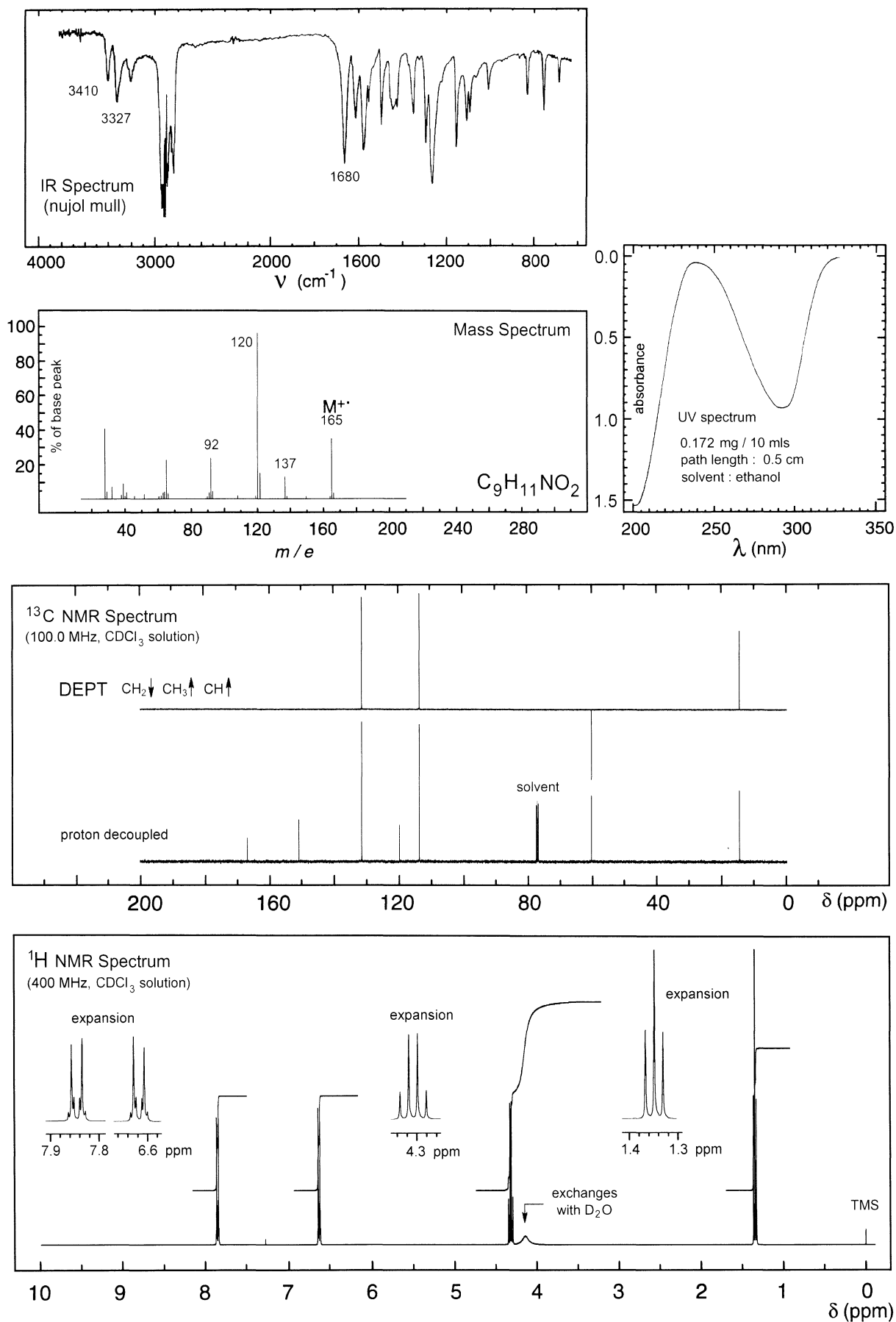
- (a) Spettro 1H NMR: Il picco degli aromatici integra 5H ed è asimmetrico, con un pattern tipico di un fenile mono-sostituito. I segnali tra 4-2 ppm sembrerebbero tipici di un sistema $-CH_2-CH_2-CH_2-Br$ con un tripletto a *ca.* 3.5 ppm del CH_2-Br .
- (b) Spettro ^{13}C NMR: ci dice che dei 7 carboni differenti, 4 sono aromatici e sono CH (CH_3 aromatici non esistono). Di solito questo è indice di un fenile mono-sostituito il che sarebbe coerente con un GDI di 4 e lo spettro 1H NMR. Gli altri 3 segnali sono alifatici e sono tutti CH_2 ; anche questo è coerente con lo spettro 1H NMR.

3) Sembrerebbe che la molecola sia $Ph-CH_2-CH_2-CH_2-Br$. Di certo gli NMR supportano bene quest'ipotesi, ma verificiamola utilizzando gli spettri di massa e IR.

- (a) Spettro di massa: $Ph-CH_2-CH_2-CH_2-Br$ dovrebbe dare il tipico frammento benzile $Ph-CH_2-$ (91 m/z). C'è? Sì.
- (c) Spettro IR: Vediamo chiaramente sia gli stretching dei CH aromatici che alifatici. In più vediamo 2 picchi intensi sotto gli 800 cm^{-1} probabilmente del C-Br.

Possiamo concludere che la molecola sia $Ph-CH_2-CH_2-CH_2-Br$ (1-bromo-3-fenilproano).

Esercizio 2



Spiegazione:

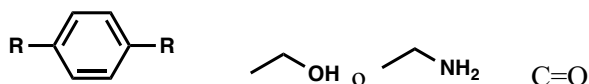
1) Operazioni di routine:

- (a) Spettro di massa: dal picco dello ione molecolare a 165 m/z. C'è 1 N quindi il peso molecolare è dispari. Dalla formula molecolare possiamo calcolare il GDI. $GDI = 9 - 11/2 + 1/2 + 1 = 5$. Questo indica che la molecola contiene 5 legami π e/o anelli. Potrebbe essere un fenile (GDI = 4) più un altro doppio legame.
- (b) Spettro 1H NMR: calcolare l'integrazione usando un righello o facendo a occhio. Per esempio, il segnale a ca. 4.5 ppm ha l'integrale il più alto (attenzione che sono due segnali separati ma integrati assieme: un quartetto + un segnale basso e largo tipico di OH o NH), quelli a 6.5 e 8 ppm sono alti la metà, e quello a 1.5 ppm è alto 3.4 di quello a 4.5 ppm. Sapendo che in tutto abbiamo 11H, i due segnali a 6.5 e 8 ppm integrano per 2H ciascuno, il segnale a 4.5 ppm integra 4H (2H per il quartetto e 2H per il segnale basso e largo) ed il segnale a 1.5 ppm integra per 3H. Quindi, $2 + 2 + 4 + 3 = 11$.
- (c) Spettro ^{13}C NMR: ci dice che ci sono 7 carboni differenti, mentre dovrebbero essercene 9. I restanti 2 Carboni sono pertanto nello stesso ambiente chimico dovuto alla simmetria della molecola.

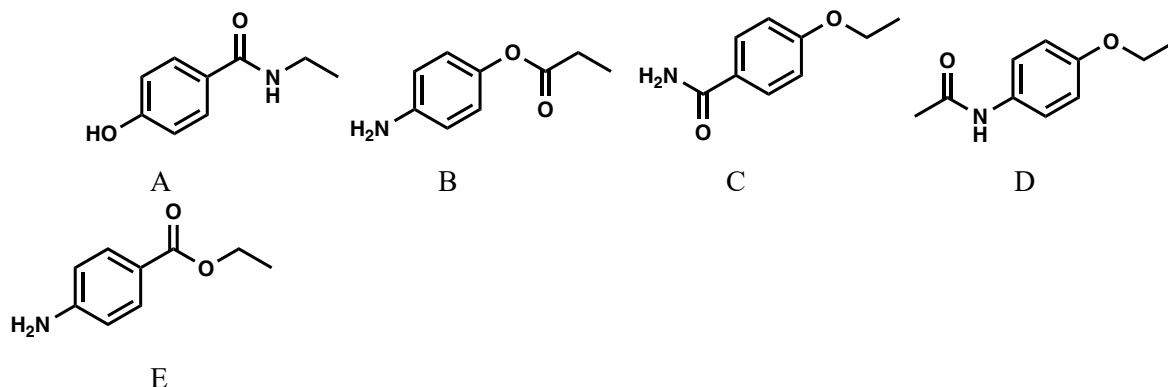
2) Analisi degli spettri:

- (a) Spettro 1H NMR: Il picco degli aromatici integra 4H ed è simmetrico, con un pattern tipico di un fenile para-sostituito (di-sostituito). Il segnale a ca. 4.5 ppm è un quartetto che integra 2H mentre il segnale a ca. 1.5 ppm è un tripletto che integra 3H. Questo sembrerebbe un tipico sistema CH_2-CH_3 . Come già discusso prima il segnale basso e largo a ca. 4 ppm è tipico di un OH o NH, integrando 2H sembrerebbe indicare un NH_2 .
- (b) Spettro ^{13}C NMR: ci dice che dei 7 carboni differenti, quello a ca. 15 ppm sembrerebbe essere il CH_3 e quello a ca. 60 ppm sembrerebbe essere il corrispondente CH_2 . Dei 5 segnali a ca. 120 ppm e oltre, 3 non appaiono nel DEPT indicando che sono probabilmente carboni quaternari ($C=O$, $C\equiv C$, o C aromatici sostituiti), mentre 2 sono alti e positivi indicando probabilmente i 2 segnali tipici di un fenile para-sostituito (di-sostituito). Il tutto sembrerebbe indicare che 2 dei carboni quaternari sono C aromatici sostituiti, mentre il terzo segnale, visto il GDI, potrebbe proprio essere di un $C=O$.
- (c) Spettro IR: ci fa vedere un segnale molto intenso a 1680 cm^{-1} , che potrebbe essere di un'amide o di un estere. Ci fa anche vedere chiaramente 2 picchi a 3410 e 3327 cm^{-1} tipici di un $-NH_2$, indicando che la molecola potrebbe avere un estere ed un'ammina piuttosto che un'amide. Tutto ciò conferma l'analisi degli spettri 1H e ^{13}C NMR.

3) Riassumendo, i gruppi identificati sono:



Come li possiamo mettere assieme? Teniamo la mente aperta e scriviamo tutte le strutture che ci vengono in mente. Ricordiamoci che possiamo sempre aver fatto delle ipotesi sbagliate!



A) MW = 165, formula molecolare $C_9H_{11}NO_2$. Potrebbe essere.

B) MW = 165, formula molecolare $C_9H_{11}NO_2$. Potrebbe essere.

C) MW = 165, formula molecolare $C_9H_{11}NO_2$. Potrebbe essere.

D) MW = 179, formula molecolare $C_{10}H_{13}NO_2$. Scartata.

E) MW = 165, formula molecolare $C_9H_{11}NO_2$. Potrebbe essere.

Possiamo scartare anche la (A). Infatti ci aspetteremmo un chiaro segnale dell'OH nello spettro IR e 2 differenti segnali per OH e NH nello spettro 1H NMR.

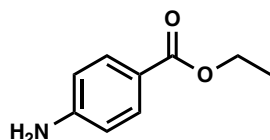
(B), (C) ed (E) sono molto simili. Tuttavia il problema può essere risolto con l'ausilio delle tabelle del 1H NMR. Un $-CH_2-OR$ (etere) cade attorno ai 3.5-4.0 ppm, un $-CH_2-(C=O)-OR$ anche questo attorno ai 2.5-3.5 ppm, mentre un $R-(C=O)-O-CH_2-$ (estere) cade proprio attorno ai 4.2 ppm. La molecola sembrerebbe pertanto la (E).

Oltretutto, lo spettro 1H NMR indica chiaramente che i protoni scambiano. I protoni di un'amide richiederebbero alta temperatura o catalisi basica per scambiare.

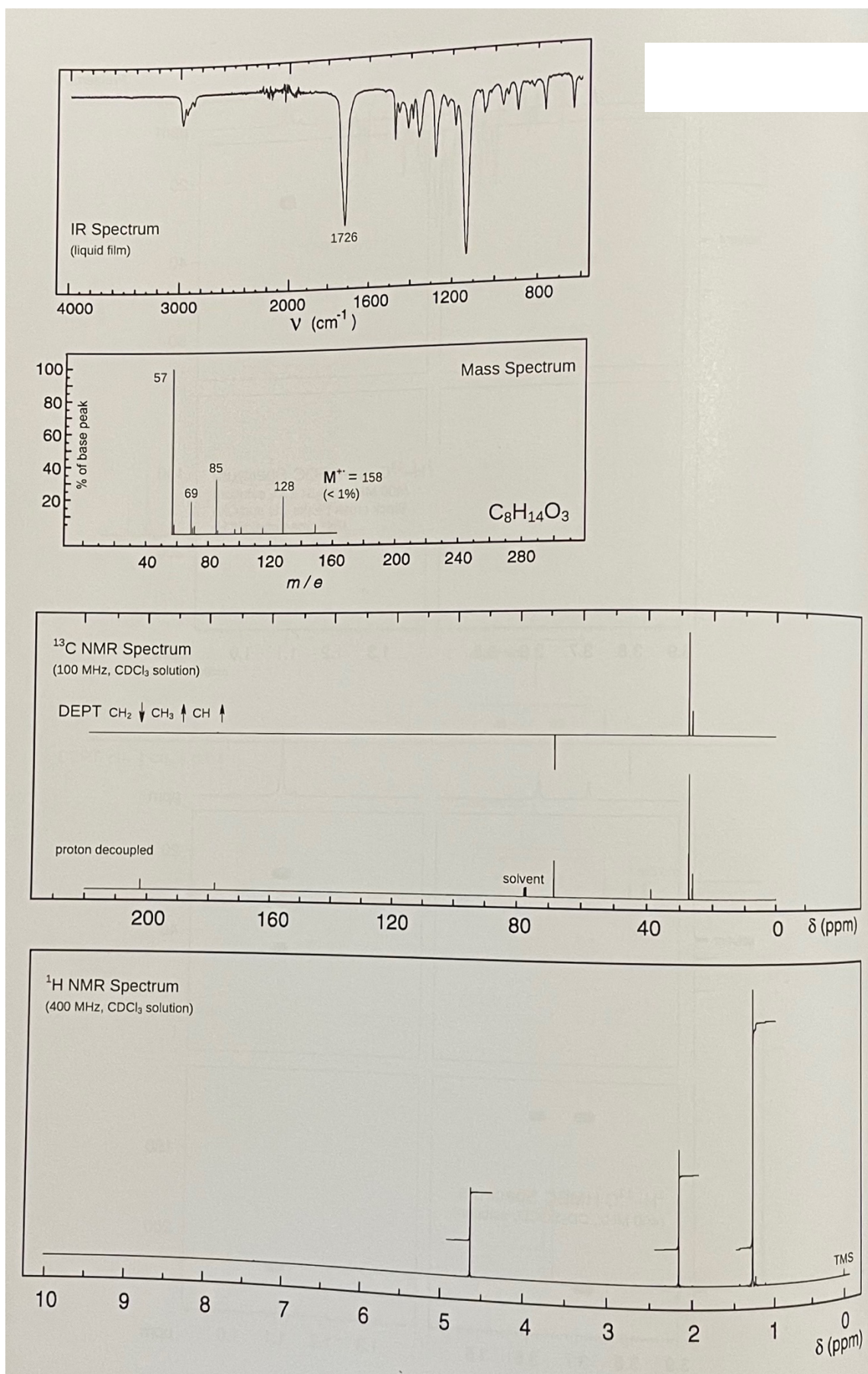
Lo spettro di massa come sempre ci può dare conferma di ciò. Infatti la molecola può perdere l' $O-CH_2-CH_3$ ($120 + 45 = 165$ m/z), e perdita di $O-CH_2-CH_3$ seguita da perdita di CO ($92 + 28 + 45 = 165$ m/z).

Se la molecola fosse stata la (B) ci sarebbe stata la perdita di $CH_3-CH_2-(C=O)-$ ($57 + 108 = 165$), ma decisamente non si vedono questi picchi.

La molecola è:



Esercizio 3



Spiegazione:

1) Operazioni di routine:

- (a) Spettro di massa: il picco dello ione molecolare a 158 m/z è piccolissimo. Abbiamo a che fare con un alcol?

Dalla formula molecolare possiamo calcolare il GDI. $GDI = 8 - 14/2 + 1 = 2$. Questo indica che la molecola contiene 2 legami π e/o anelli.

- (b) Spettro 1H NMR: calcolare l'integrazione usando un righello o facendo a occhio. Il segnale a 4.6 ppm sembra indicare 2H, il segnale a 2.1 ppm sembra indicare 3H, e il segnale a 1.3 ppm indica 9H. $2H + 3H + 9H = 14H$. Ci siamo.

- (c) Spettro ^{13}C NMR: ci dice che ci sono 6 carboni differenti, mentre dovrebbero essercene 8. I restanti 2 Carboni sono pertanto nello stesso ambiente chimico dovuto alla simmetria della molecola.

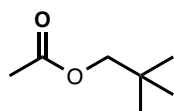
2) Analisi degli spettri:

- (a) Spettro 1H NMR: tutti i picchi sono singoletti.

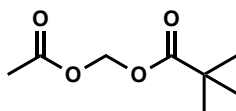
- (b) Spettro ^{13}C NMR: ci dice che dei 6 carboni differenti, i 2 a 200 e 180 ppm sono quaternari ($C=O$, $C\equiv C$, o C aromatici sostituiti), quello a 70 ppm è un CH_2 , mentre i due segnali a 30 ppm sono CH o CH_3 .

- (c) Spettro FTIR: Ci indica chiaramente la presenza di $C=O$ probabilmente acido (1726 cm^{-1}), a 1100 cm^{-1} c'è un forte segnale dovuto ad un $C-O-C$. Non sembrano esserci C-H aromatici ma solo C-H alifatici.

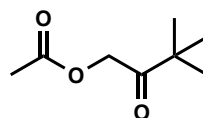
3) Proviamo a disegnare delle molecole:



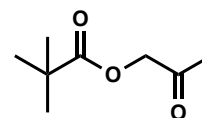
A



B



C



D

Tutte le molecole danno 3 segnali 1H NMR che integrano 3H 2H e 9H. Tuttavia:

A) MW = 130, formula molecolare $C_7H_{14}O_2$. Scartata. Inoltre GDI = 1.

B) MW = 174, formula molecolare $C_8H_{14}O_4$. GDI = 2 ma massa sbagliata. Scartata.

C) MW = 158, formula molecolare $C_8H_{14}O_3$. Potrebbe essere.

D) MW = 158, formula molecolare $C_8H_{14}O_3$. Potrebbe essere.

Sia (C) che (D) sono in genere coerenti con i ragionamenti fatti sopra. Come al solito la massa ci aiuta. Sapendo che l'estere tende a rompere il legame ($C=O$)-OR l'unica struttura che giustifica il picco a 85 m/z è la (D). Il picco a 85 m/z è dato dal $tBu-C\equiv O^+$.

La molecola è:

