

**ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ
ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ**

ΦΑΣΜΑΤΑ $^1\text{H-NMR}$

Επίκουρος καθηγητής Ν. Αλιγιάννης

Εισαγωγή

- Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού NMR (Nuclear Magnetic Resonance) αποτελεί ένα είδος φασματοσκοπίας απορρόφησης
- Με την επίδραση ισχυρού μαγνητικού πεδίου, κάτω από τις κατάλληλες προϋποθέσεις, ένα δείγμα μπορεί να απορροφήσει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία της περιοχής των ραδιοσυχνοτήτων σε συχνότητες που εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά του δείγματος.
- Κεντρικό ρόλο στην μέθοδο αυτή κατέχουν οι πυρήνες και οι μαγνητικές τους ιδιότητες
- Ο πυρήνας είναι φορτισμένο σωματίδιο το οποίο ευρισκόμενο μέσα σε μαγνητικό πεδίο συμπεριφέρεται ως μαγνητικό δίπολο
- Κάθε είδος πυρήνα χαρακτηρίζεται από τον κβαντικό αριθμό spin I , το οποίο μπορεί να καθοριστεί από την ατομική μάζα και τον ατομικό αριθμό κάθε στοιχείου και μπορεί να πάρει τιμές $0, 1/2, 1, 3/2, 2 \dots$

- Οι πυρήνες των οποίων τα φάσματα μπορούν να ληφθούν γρήγορα διαθέτουν $I = 1/2$ και ομοιόμορφη σφαιρική κατανομή του φορτίου τους (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P , ^{19}F)
- Οι πυρήνες με $I \geq 1$ χαρακτηρίζονται από μη σφαιρική κατανομή του φορτίου τους γεγονός που επιδρά στην ποιότητα του ληφθέντος φάσματος
- Ο κβαντικός αριθμός σπιν προσδιορίζει τον προσανατολισμό της μαγνητικής ροπής του πυρήνα σε σχέση με το εξωτερικά εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο.
- Ο αριθμός των προσανατολισμών αυτών και άρα των ενεργειακών σταθμών στις οποίες μπορεί να βρεθεί ένας πυρήνας δίνεται από τη σχέση $2I+1$
- Για τον πυρήνα ^1H ($I = 1/2$) οι πιθανοί προσανατολισμοί είναι δύο, ο παράλληλος ($+1/2$, χαμηλής ενεργειακής στάθμης) και ο αντιπαράλληλος ($-1/2$, υψηλής ενεργειακής στάθμης)
- Η διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο προαναφερόμενων προσανατολισμών είναι σχετικά μικρή, γεγονός που εξηγεί την εφαρμογή ακτινοβολίας στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων ($\Delta E = h \nu$)
- Οι πυρήνες παρουσία του μαγνητικού πεδίου προσανατολίζονται και κατανέμονται στις δύο καταστάσεις σχεδόν ισόποσα.

ΧΗΜΙΚΗ ΜΕΤΑΤΟΠΙΣΗ

§ Τα πρωτόνια σε μια οργανική ουσία δεν συντονίζονται στην ίδια συχνότητα

§ Όσο μεγαλύτερη είναι η πυκνότητα των ηλεκτρονίων γύρω από τον πυρήνα του πρωτονίου, τόσο μεγαλύτερη είναι η προστασία - θωράκισή του (Διαμαγνητική θωράκιση)

$$H_{\text{πρ}} = H_0 - H_{\text{επ}} \implies H_{\text{πρ}} = H_0 - \sigma H_0 \implies$$

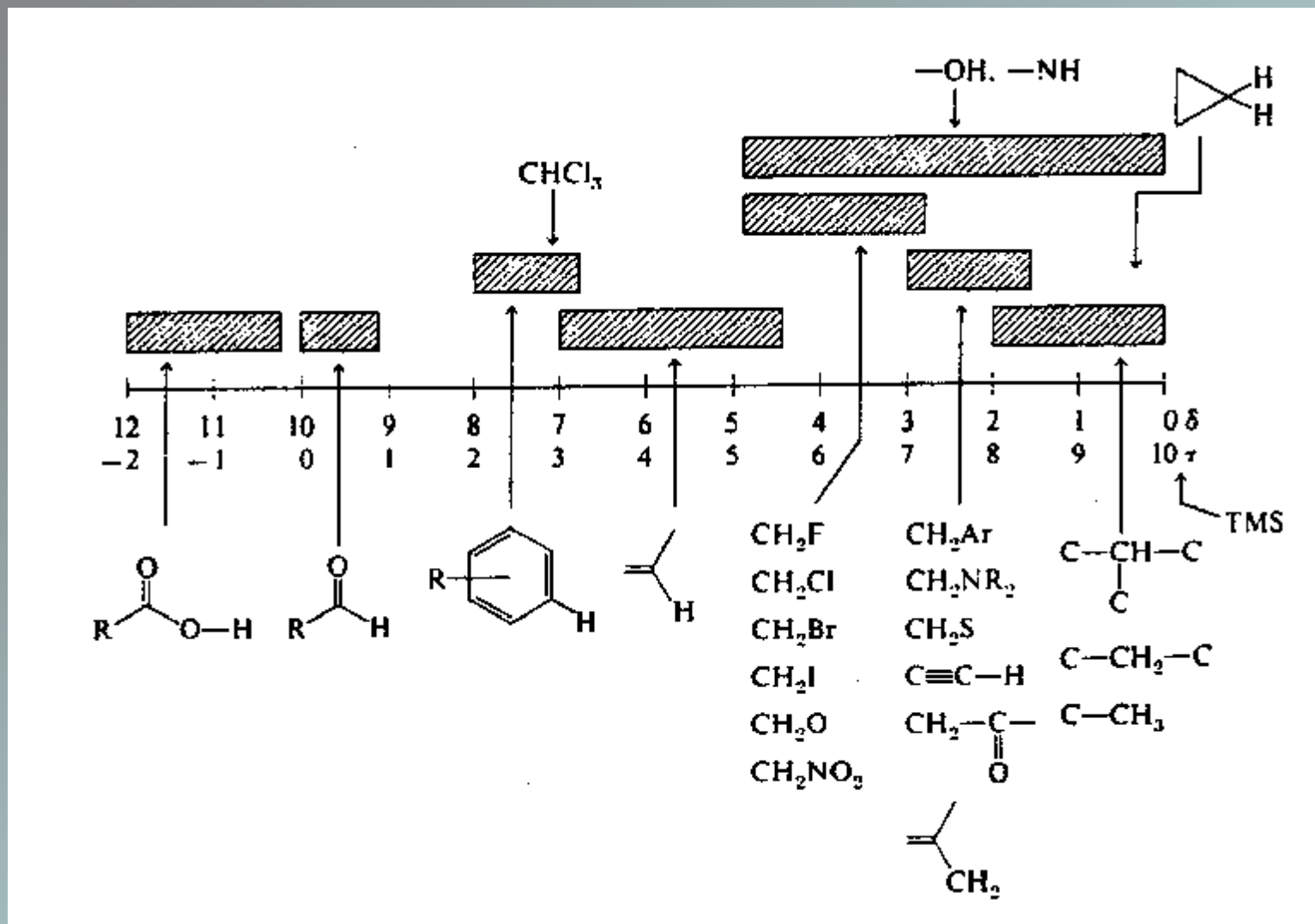
$$H_{\text{πρ}} = H_0 (1 - \sigma)$$

σ : διαμαγνητική σταθερά

§ Η μεταβολή της συχνότητα συντονισμού των πρωτονίων σε σχέση με το χημικό περιβάλλον ονομάζεται χημική μετατόπιση

$$\delta = (\Delta\nu/\nu_0) 10^6 = [(\nu_X - \nu_T)/\nu_0] 10^6 \text{ (ppm)}$$

Χημικό περιβάλλον: Σε κάθε διαφορετικό τύπο πυρήνων πρωτονίου αντιστοιχεί ορισμένη περιοχή τιμών δ



Παράγοντες που επηρεάζουν τη χημική μετατόπιση

A) Ηλεκτραρνητικότητα γειτονικών υποκαταστατών

§ Υποκαταστάτες που έχουν την τάση να έλκουν τα ηλεκτρόνια συντελούν στην απομάκρυνσή τους από τους πυρήνες πρωτονίου με αποτέλεσμα την απογύμνωση των τελευταίων (παραμαγνητική αποθωράκιση ή αποπροστασία)

COMPOUND CH ₃ X	CH ₃ F	CH ₃ OH	CH ₃ Cl	CH ₃ Br	CH ₃ I	CH ₄	(CH ₃) ₄ Si
ELEMENT X	F	O	Cl	Br	I	H	Si
ELECTRONEGATIVITY OF X	4.0	3.5	3.1	2.8	2.5	2.1	1.8
CHEMICAL SHIFT	δ 4.26 τ 5.74	3.40 6.60	3.05 6.95	2.68 7.32	2.16 7.84	0.23 9.77	0 10

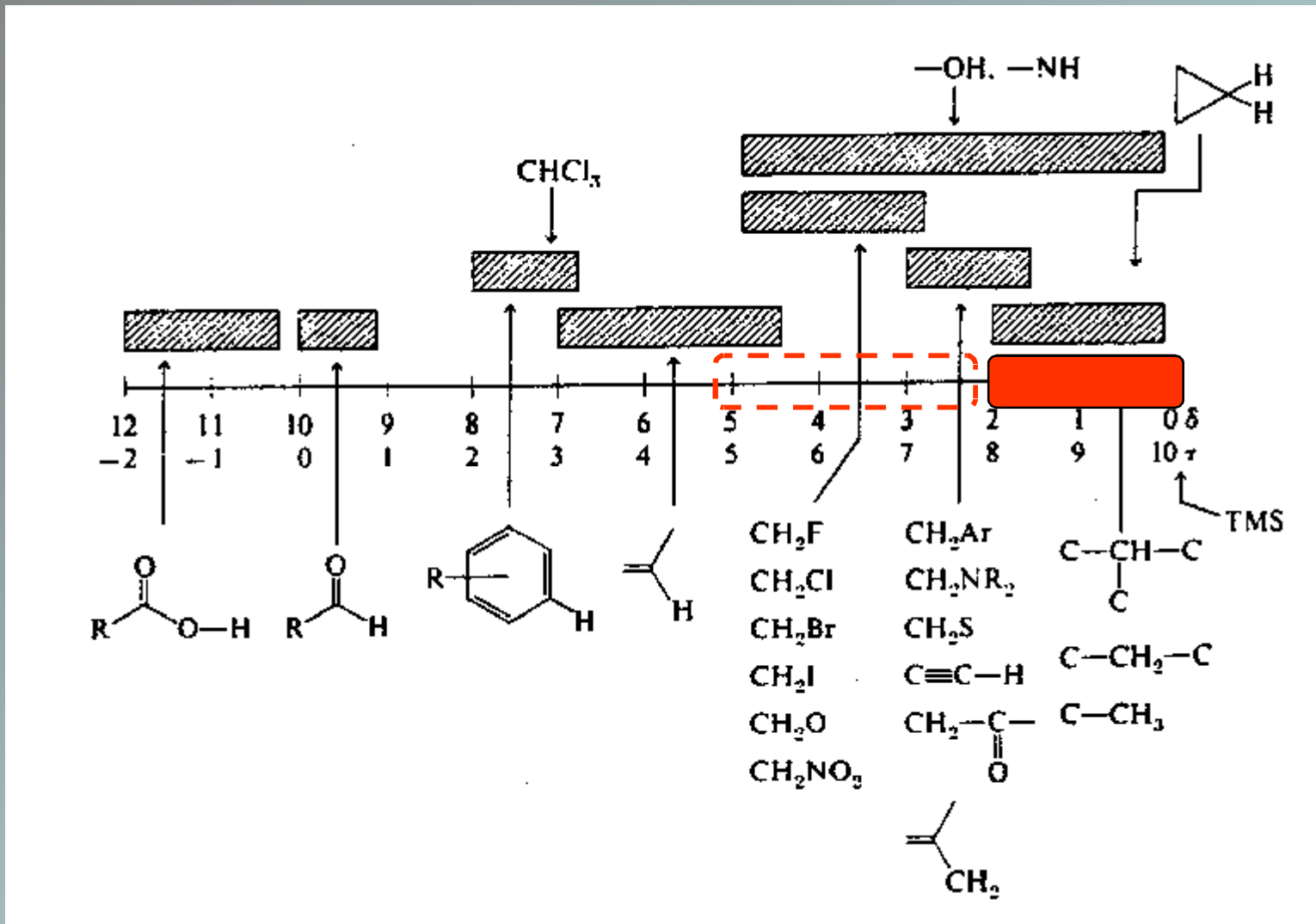
§ Η επίδραση είναι μεγαλύτερη σε περιπτώσεις πολλαπλής υποκατάστασης με ηλεκτραρνητικά άτομα

§ Όσο πιο απομακρυσμένος είναι ο εξεταζόμενος πυρήνας από τον ηλεκτραρνητικό υποκαταστάτη τόσο μικρότερη είναι η επίδραση

	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	CH ₃ Cl	-CH ₂ Br	-CH ₂ -CH ₂ Br	-CH ₂ -CH ₂ CH ₂ Br
δ	7.27	5.30	3.05	3.30	1.69	1.25
τ	2.73	4.70	6.95	6.70	8.31	8.75

B) Υβριδισμός άνθρακα στον οποίο βρίσκεται ο εξεταζόμενος πυρήνας πρωτονίου

∅ Sp^3 υβριδισμός



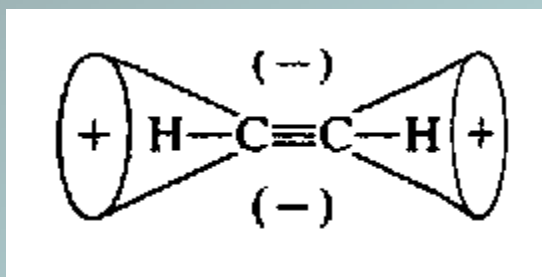
∅ Sp² υβριδισμός

Ο S χαρακτήρας είναι μεγαλύτερος και επομένως τα ηλεκτρόνια συγκρατούνται πιο κοντά στον πυρήνα άνθρακα και πιο μακριά από το πρωτόνιο με το οποίο συνδέεται

$$\delta_{\text{CH}} = 7.0-4.5 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{O=CH}} = 10.0-9.0 \text{ ppm (Sp}^2 \text{ υβριδισμός + ηλεκτραρνητικότητα)}$$

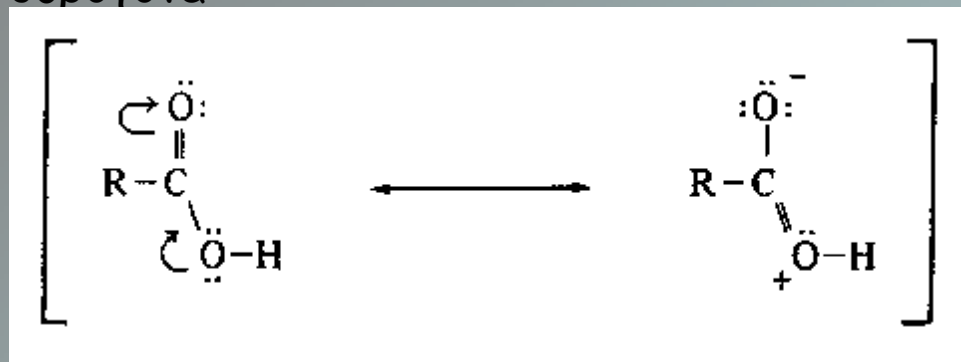
∅ Sp υβριδισμός



Η επίδραση της μαγνητικής ανισοτροπίας υπερισχύει του υβριδισμού

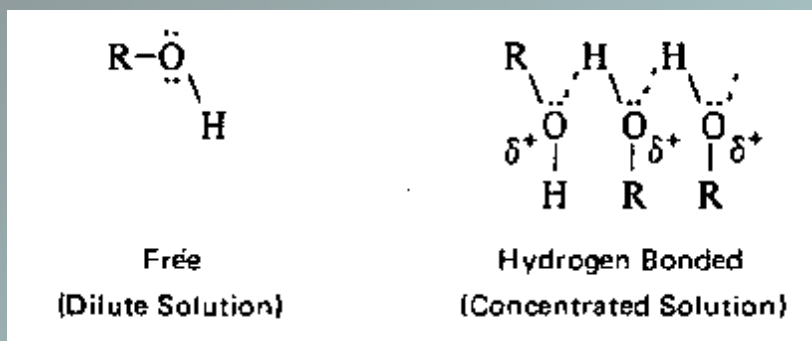
Γ) Όξια και εναλλάξιμα πρωτόνια - Δεσμός υδρογόνου

§ Όξια υδρογόνα



Ο συντονισμός και η ηλεκτραρνητικότητα του οξυγόνου απομακρύνουν τα ηλεκτρόνια από το όξινο πρωτόνιο

§ Δεσμός υδρογόνου



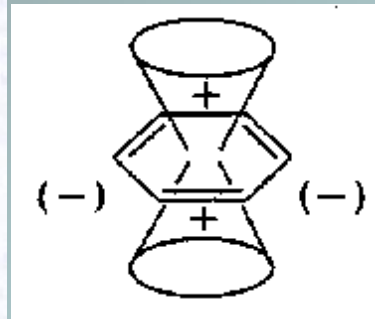
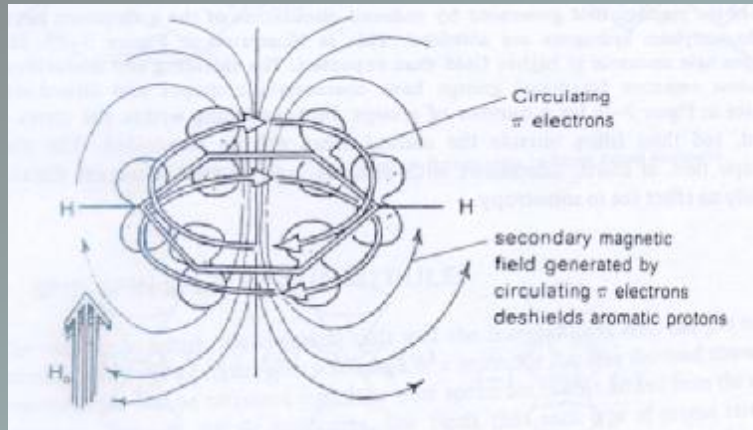
Acids	RCOOH	10.5–12.0 δ
Phenols	ArOH	4.0–7.0
Alcohols	ROH	0.5–5.0
Amines	RNH_2	0.5–5.0
Amides	RCONH_2	5.0–8.0
Enols	$\text{CH}=\text{CH}-\text{OH}$	> 15

ΰΣε αραιωμένα διαλύματα καταργούνται οι δεσμοί υδρογόνου με αποτέλεσμα τη θωράκιση

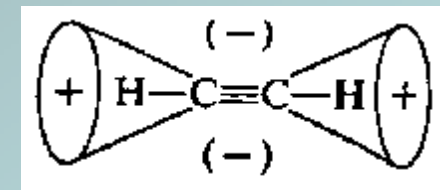
Δ) Μαγνητική ανισοτροπία

Φαινόμενο που χαρακτηρίζει ενώσεις με ακόρεστα συστήματα, όπου τα ηλεκτρόνια των δεσμών δημιουργούν ισχυρά επαγόμενα μαγνητικά πεδία, τα οποία κατά περίπτωση θωρακίζουν ή αποθωρακίζουν τα πρωτόνια που είναι γύρω τους

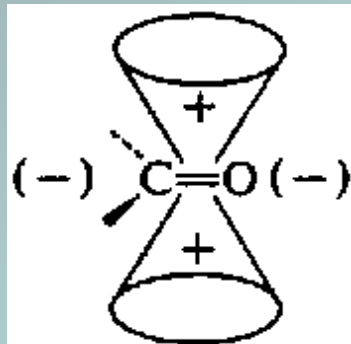
§ Αρωματικός πυρήνας



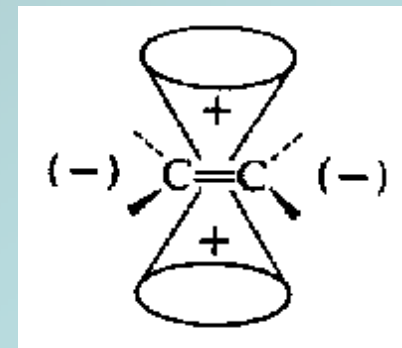
§ Αλκίνια

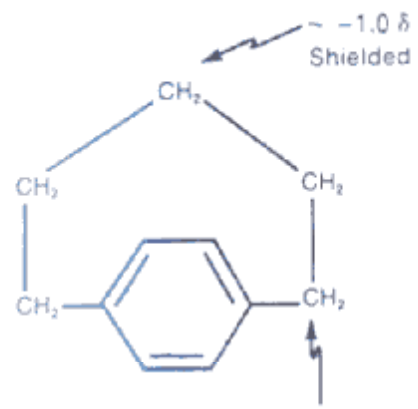


§ Καρβονύλιο

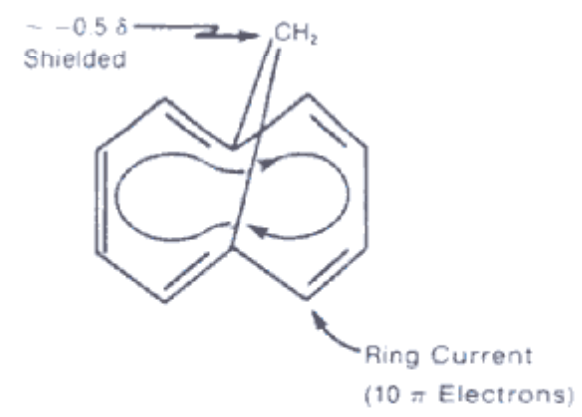
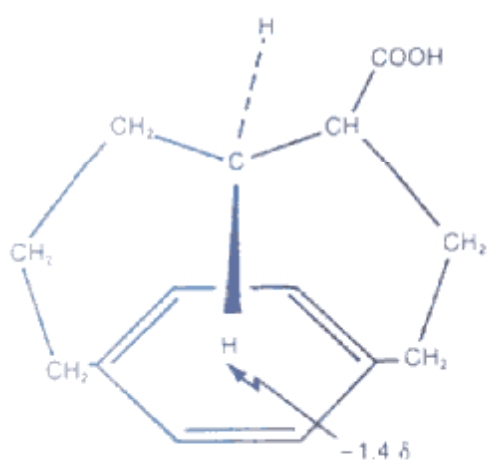
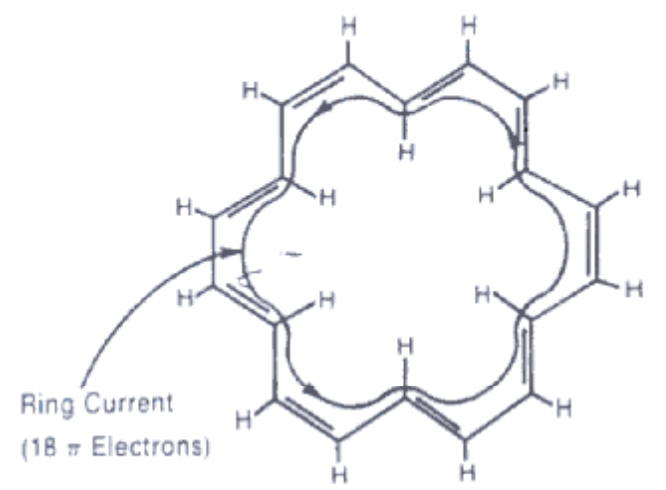


§ Αλκένια

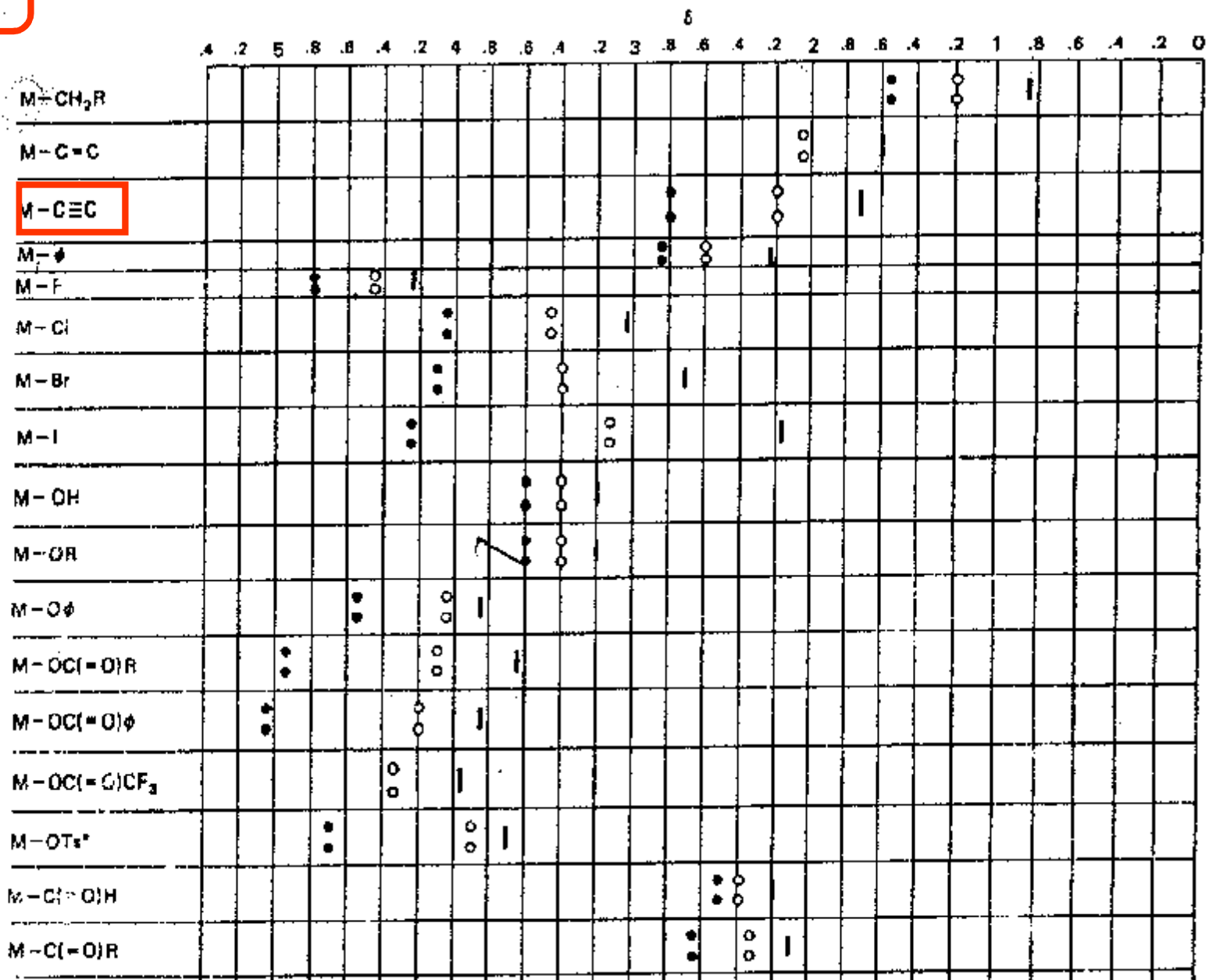


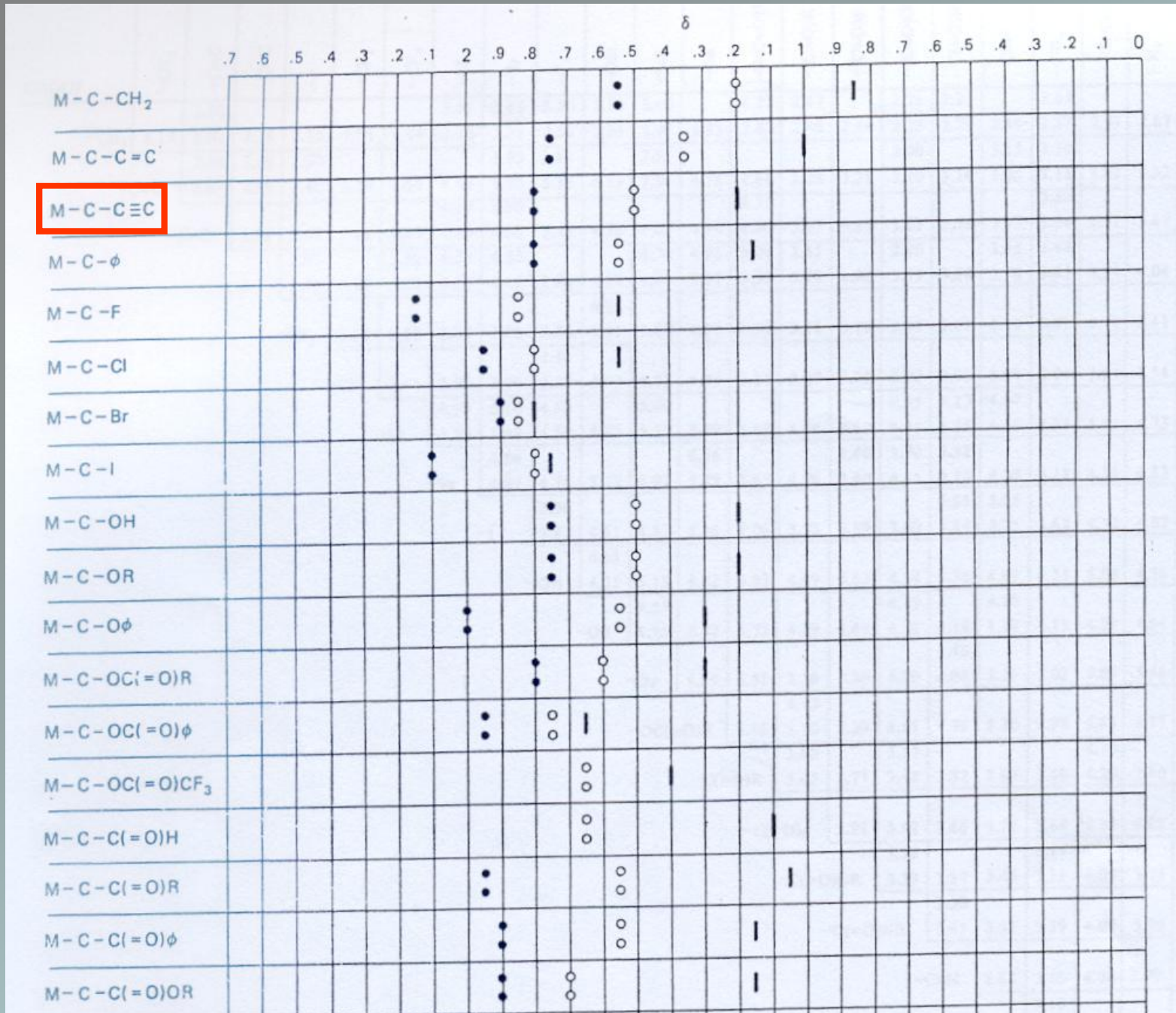


Ring Current (6π Electrons)
 $\sim 2.0 \delta$

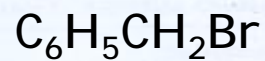


- | M = methyl
- 8 M = methylene
- : M = methine

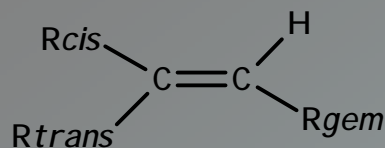




GROUP	-CH ₃	-CH ₂	-CH	-φ	-CF ₃	-CF ₂	-CF	-Cl	-Br	-I	-OH	-OR	-Oφ	-O(C=O)R	-C(=O)R	-C(=O)φ	-C(=O)OR	-C(=O)NR ₂	-C≡N	-NR ₂	-NHC(=O)R	-N ₃	-SR
-CH ₃	1.17	1.90	2.02	2.14	2.55	1.91	1.84	3.57	3.43	3.20	3.70	3.40		4.25	2.47	2.25	2.23		2.63	2.27	2.97	2.67	2.34
-CH ₂		2.60	3.39	3.30				3.21	3.03	2.52	3.26	3.06	3.93	3.83	2.40	2.54	2.25	2.29	2.40	2.27	2.97	2.67	2.34
-CH		2.87	2.99	3.40	2.76	2.69		4.01	3.88	3.37	4.13	3.91	4.78	4.68	3.25	3.39	3.10	3.14	3.25	3.12	3.82	3.52	3.19
-φ								4.01	3.90					4.71						3.50			
-CF ₃								4.21	4.00	3.49	4.28	4.03	4.90	4.80	3.37	3.51	3.22	3.26	3.37	3.24	3.97	3.67	3.31
-CF ₂								4.51	4.35					5.08	3.55		3.40		3.65	3.48			3.68
-CF								3.97	3.50	4.51	4.35	4.70	4.91	5.08	3.55		3.40		3.65	3.48			3.68
-Cl								3.93	3.29	3.22	4.61	4.41	3.90	5.21	3.78	3.92	3.63	3.66	3.78	3.65	4.34	4.04	3.72
-Br								4.94	4.89		4.01	4.01	4.01	4.57	3.12	3.28	2.99	3.03	3.12	3.01	3.71	3.41	3.08
-I								4.89	4.89		3.56	3.56	3.56	4.57	3.12	3.28	2.99	3.03	3.12	3.01	3.71	3.41	3.08
-OH								4.99	5.16	4.99	3.19	3.93	4.73	4.60	3.07	3.21	2.92	2.96	3.07	2.94	3.64	3.34	3.01
-OR								5.29	5.09	4.58	5.32	5.12	5.99	5.89	4.46	4.60	4.05	4.17	4.07				
-Oφ								4.94	4.89		4.55	4.55	4.55	5.89	4.46	4.60	4.05	4.17	4.07				
-O(C=O)R								4.89	4.89		4.35	4.35	4.35	5.89	4.46	4.60	4.05	4.17	4.07				
-C(=O)R								4.89	4.89		4.35	4.35	4.35	5.89	4.46	4.60	4.05	4.17	4.07				
-C(=O)φ								4.89	4.89		4.35	4.35	4.35	5.89	4.46	4.60	4.05	4.17	4.07				
-C(=O)OR								4.89	4.89		4.35	4.35	4.35	5.89	4.46	4.60	4.05	4.17	4.07				
-C(=O)NR ₂								4.89	4.89		4.35	4.35	4.35	5.89	4.46	4.60	4.05	4.17	4.07				
-C≡N								4.89	4.89		4.35	4.35	4.35	5.89	4.46	4.60	4.05	4.17	4.07				
-NR ₂								4.89	4.89		4.35	4.35	4.35	5.89	4.46	4.60	4.05	4.17	4.07				
-NHC(=O)R								4.89	4.89		4.35	4.35	4.35	5.89	4.46	4.60	4.05	4.17	4.07				
-N ₃								4.89	4.89		4.35	4.35	4.35	5.89	4.46	4.60	4.05	4.17	4.07				
-SR								4.89	4.89		4.35	4.35	4.35	5.89	4.46	4.60	4.05	4.17	4.07				

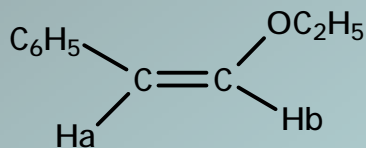


$$\delta \text{CH}_2 = 4.41 - 4.35$$



$$\delta_H = 5.28 + Z_{gem} + Z_{cis} + Z_{trans}$$

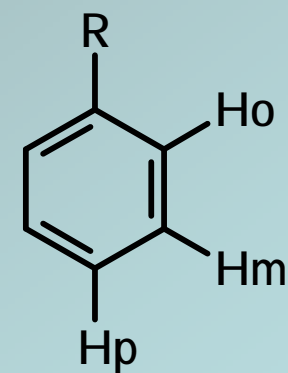
Substituent R	Z			Substituent R	Z		
	gem	cis	trans		gem	cis	trans
-H	0	0	0	-C(=O)H	1.03	0.97	1.21
-Alkyl	-0.44	-0.26	-0.29	-C(=O)N	1.37	0.93	0.35
-Alkyl-Ring ^a	0.71	-0.33	-0.30	-C(=O)Cl	1.10	1.41	0.99
-CH ₂ O, -CH ₂ I	0.67	-0.02	-0.07	-OR, R:aliph. ^b	1.18	-1.06	-1.28
-CH ₂ S	0.53	-0.15	-0.15	-OR, R:conj. ^b	1.14	-0.65	-1.05
-CH ₂ Cl, -CH ₂ Br	0.72	0.12	0.07	-OCOR	2.09	-0.40	-0.67
-CH ₂ N	0.66	-0.05	-0.23	-Aromatic	1.35	0.37	-0.10
-C≡C	0.50	0.35	0.10	-Cl	1.00	0.19	0.03
-C≡N	0.23	0.78	0.58	-Br	1.04	0.40	0.55
-C=C	0.98	-0.04	-0.21	-N(R) ₂ , R:aliph.	0.69	-1.19	-1.31
-C=C conj. ^b	1.26	0.08	-0.01	-N(R) ₂ , R:conj. ^b	2.30	-0.73	-0.81
-C=O	1.10	1.13	0.81	-SR	1.00	-0.24	-0.04
-C=O conj. ^b	1.06	1.01	0.95	-SO ₂	1.58	1.15	0.95
-COOH	1.00	1.35	0.74				
-COOH conj. ^b	0.69	0.97	0.39				
-COOR	0.84	1.15	0.56				
-COOR conj. ^b	0.68	1.02	0.33				



$$\delta_{H_a} = 5.28 + 1.35 + 0 - 1.28 = 5.35$$

$$\delta_{H_b} = 5.28 + 1.18 + 0 - 0.10 = 6.36$$

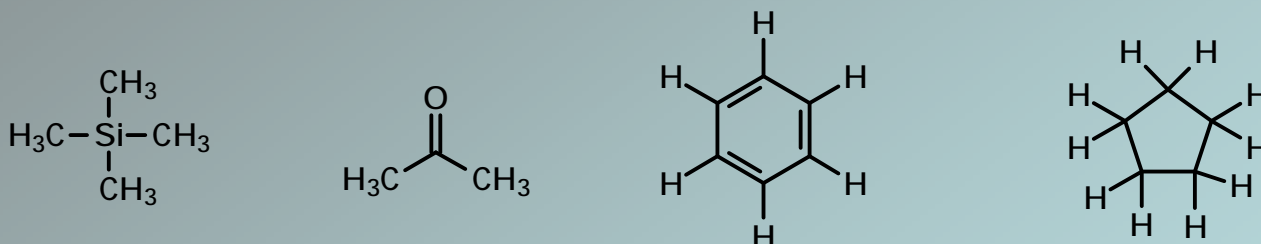
	9	8	.6	.4	.2	8	.8	.6	.4	.2	7	.8	.6	.4	.2	6	δ
Benzene										:							
CH ₃ (omp)										:							
CH ₃ CH ₂ (omp)										:							
(CH ₃) ₂ CH (omp)										:							
(CH ₃) ₃ C o,m,p										:	:	:					
C=CH ₂ (omp)										:							
C≡CH o, (mp)										:	:						
Phenyl o, m, p										:	:	:					
CF ₃ (omp)										:							
CH ₂ Cl (omp)										:							
CHCl ₂ (omp)										:							
CCl ₃ o, (mp)					:			:		:							
CH ₂ OH (omp)										:							
CH ₂ OR (omp)										:							
CH ₂ OC(=O)CH ₃ (omp)										:							
CH ₂ NH ₂ (omp)										:							
F m,p,o										:	:	:					
Cl (omp)										:							
Br o, (pm)										:	:						
I o,p,m							:		:	:	:						
OH m,p,o										:	:	:	:				
OR m, (op)										:	:	:	:				
OC(=O)CH ₃ (mp), o										:	:	:	:				



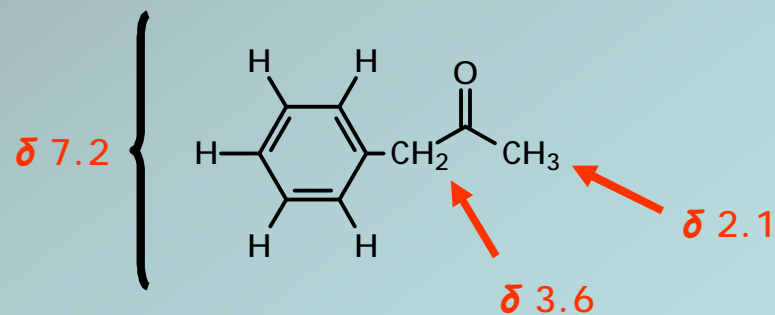
ΟΛΟΚΛΗΡΩΣΗ

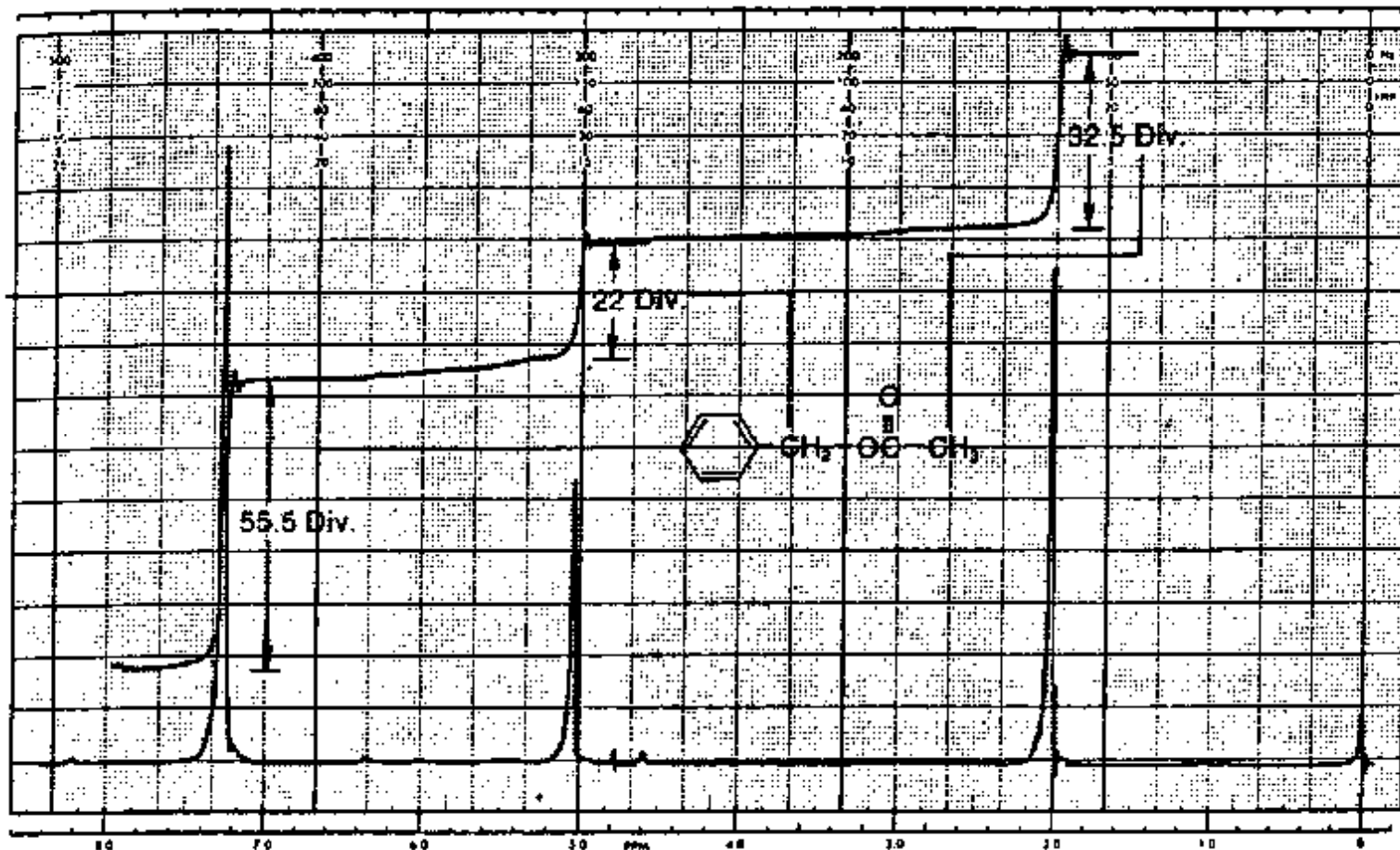
§ Το πλήθος των κορυφών σε ένα φάσμα $^1\text{H-NMR}$ αντικατοπτρίζει τον αριθμό των διαφορετικών πυρήνων πρωτονίου

§ Πρωτόνια τα οποία χαρακτηρίζονται από το ίδιο χημικό περιβάλλον (χημικά ισοδύναμα) εμφανίζουν την ίδια χημική μετατόπιση και επομένως δίνουν κοινή κορυφή στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$



§ Πρωτόνια με διαφορετικό χημικό περιβάλλον συντονίζονται σε διαφορετικό δ





§ Η επιφάνεια κάτω από κάθε κορυφή είναι ανάλογη του αριθμού ισοδύναμων πυρήνων που αντιστοιχούν σε αυτή

$$55.5 / 22 = 2.52$$

$$22 / 22 = 1.00$$

$$32.5 / 22 = 1.48$$

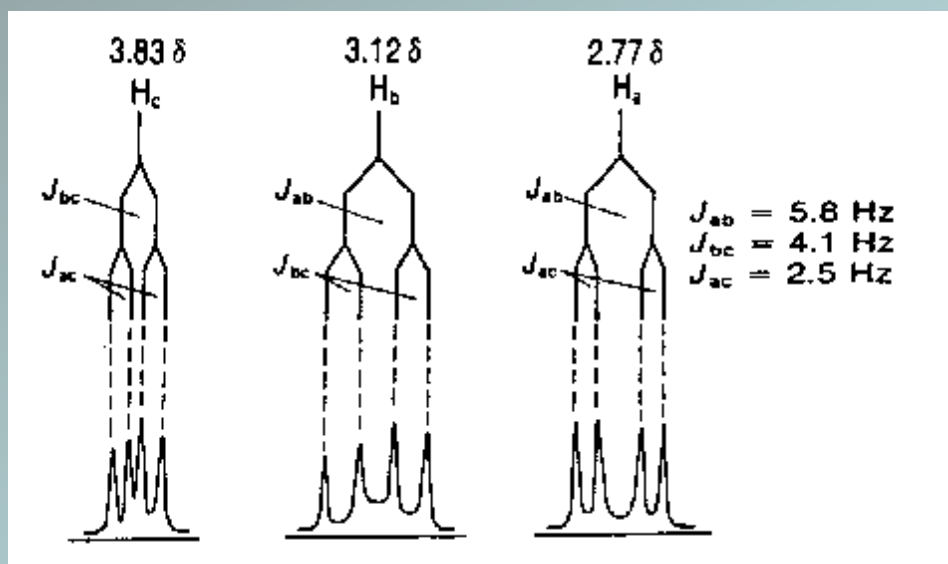
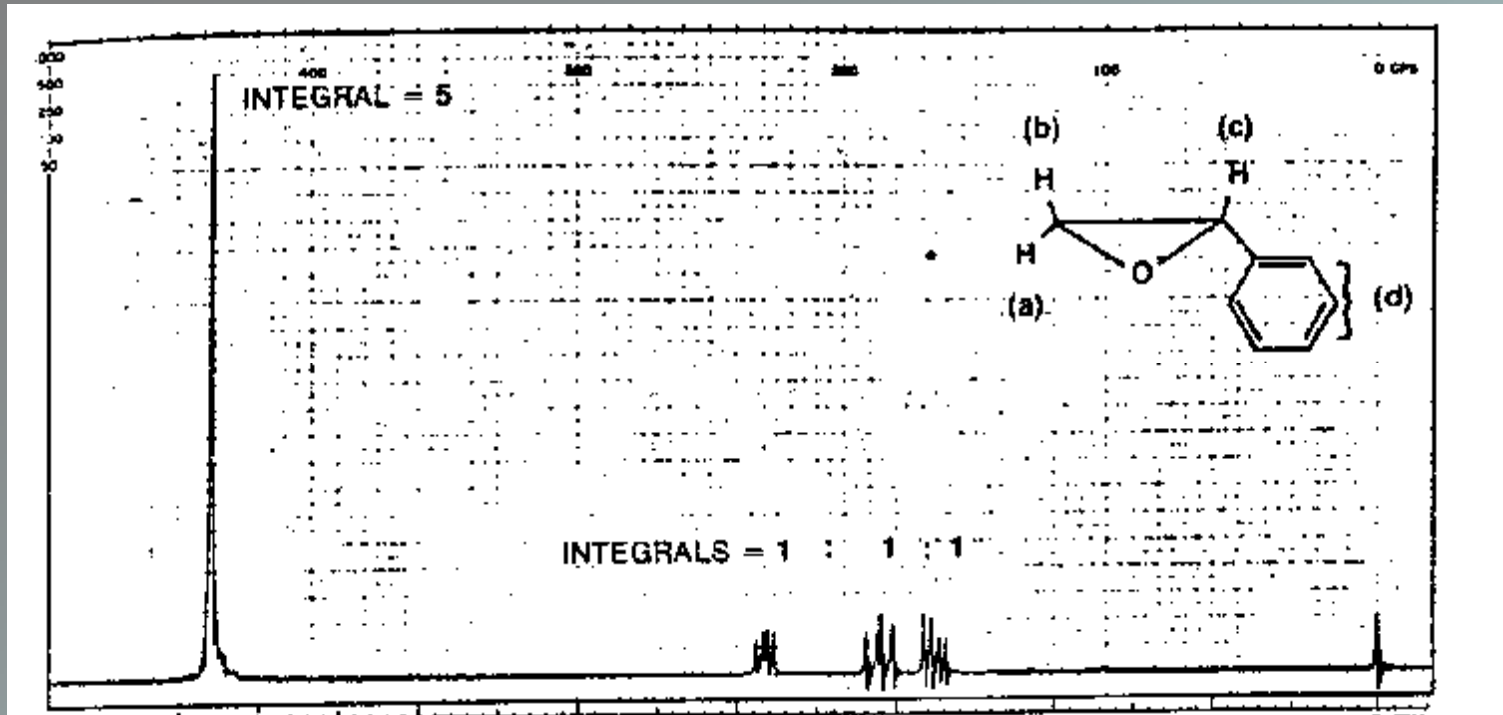
ΠΟΛΛΑΠΛΟΤΗΤΑ - SPIN-SPIN ΣΥΖΕΥΞΗ

Η αλληλεπίδραση (σύζευξη) των spin γειτονικών μαγνητικών πυρήνων, που μεταδίδεται μέσω των spin των δεσμών λέγεται spin-spin σύζευξη και εκφράζεται με τη σταθερά σύζευξης J (σε Hz)

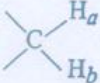
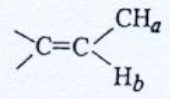
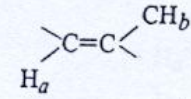
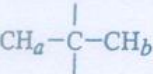
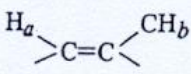

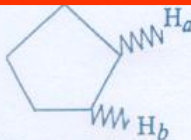
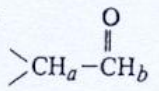
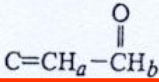
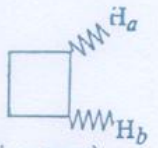
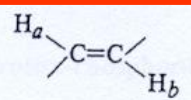
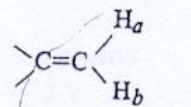
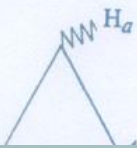
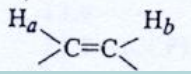
✓ Ο κανόνας 'n+1' ισχύει μόνο για χημικά ισοδύναμους πυρήνες

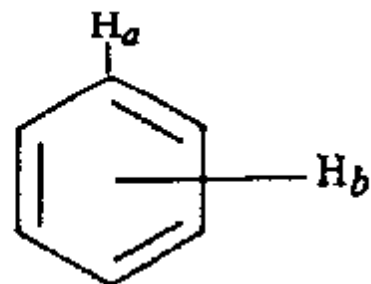
Singlet								1
Doublet							1	1
Triplet						1	2	1
Quartet					1	3	3	1
Quintet				1	4	6	4	1
Sextet			1	5	10	10	5	1
Septet		1	6	15	20	15	6	1

✓ Όταν έχουμε χημικά μη ισοδύναμους πυρήνες χρησιμοποιούμε τα διαγράμματα σύζευξης

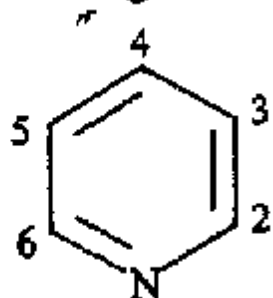


PROTON SPIN-SPIN-COUPLING CONSTANTS* (Absolute Values)[†]

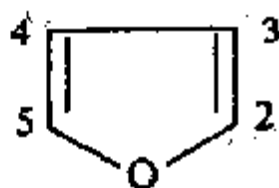
Type	J_{ab} (Hz)	J_{ab} Typical	Type	J_{ab} (Hz)	J_{ab} Typical
	0 to 30	12 to 15		4-10	7
CH_a-CH_b (free rotation)	6-8	7		0-3	1.5
	0-1	0		0-3	2
	6-14	8-10	$\text{C}=\text{CH}_a-\text{CH}_b=\text{C}$	9-13	10
<i>ax.-ax.</i>	6-14	8-10	$\text{CH}_a-\text{C}\equiv\text{CH}_b$	2-3	
<i>ax.-eq.</i>	0-5	2-3	$-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$	2-3	
<i>eq.-eq.</i>	0-5	2-3	CH_a-OH_b (no exchange)	4-10	5
	0-7	4-5		1-3	2-3
(<i>cis</i> or <i>trans</i>)				5-8	6
	6-10	8		12-18	17
(<i>cis</i> or <i>trans</i>)				0-3	0-2
				6-12	10



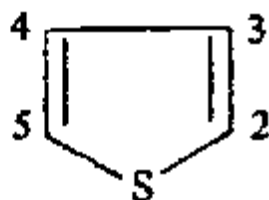
J (ortho)	6-10	9
J (meta)	1-3	3
J (para)	0-1	~0



J (2-3)	5-6	5
J (3-4)	7-9	8
J (2-4)	1-2	1.5
J (3-5)	1-2	1.5
J (2-5)	0-1	1
J (2-6)	0-1	~0



J (2-3)	1.3-2.0	1.8
J (3-4)	3.1-3.8	3.6
J (2-4)	0-1	~0
J (2-5)	1-2	1.5



J (2-3)	4.9-6.2	5.4
J (3-4)	3.4-5.0	4.0
J (2-4)	1.2-1.7	1.5
J (2-5)	3.2-3.7	3.4

ΦΑΣΜΑΤΑ ^{13}C -NMR

§ Η επεξεργασία των φασμάτων ^{13}C -NMR παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με αυτή των φασμάτων ^1H -NMR

§ Οι σημαντικότερες διαφορές πηγάζουν από το γεγονός ότι το σήμα συντονισμού των πυρήνων ^{13}C είναι 6000 φορές ασθενέστερο

- Το ισότοπο ^{13}C απαντάται στη φύση με συχνότητα 1.1 %

- Ο πυρήνας ^{13}C έχει μικρό γυρομαγνητικό λόγο μ

§ Στα φάσματα ^{13}C -NMR:

- Η κλίμακα των χημικών μετατοπίσεων είναι μεγαλύτερη (0-200 ppm)

- Απαιτείται περισσότερος χρόνος για τη λήψη φάσματος

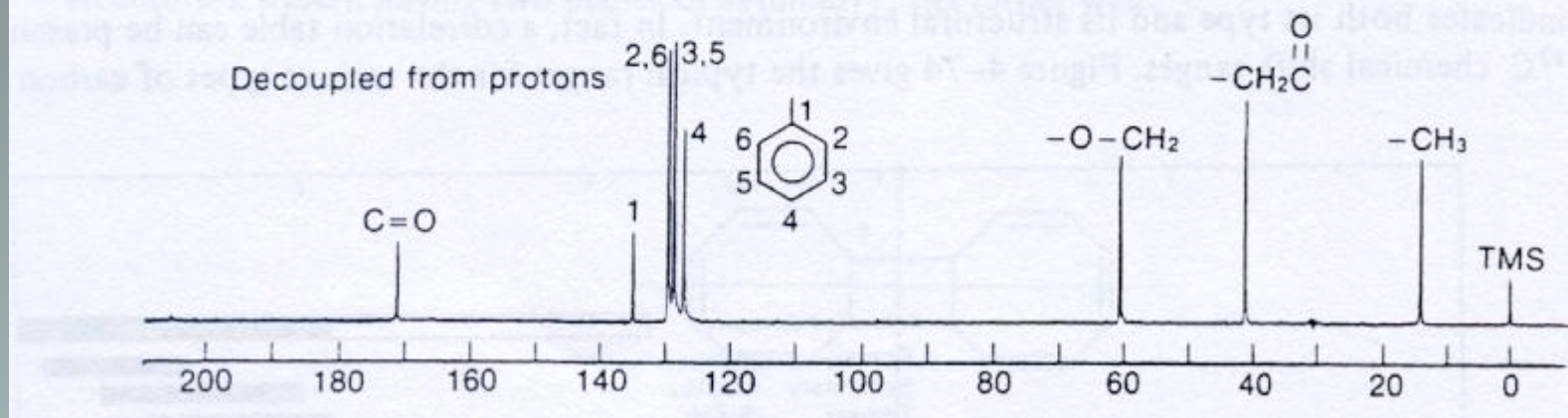
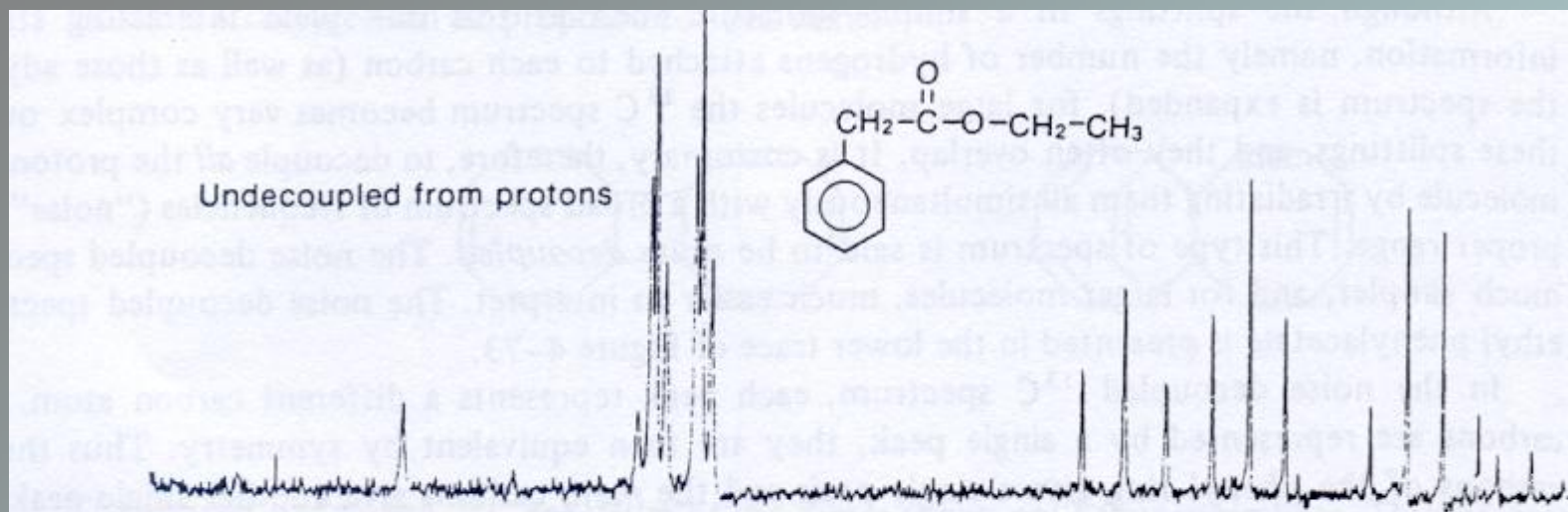
- Προσδιορίζουμε τους διαφορετικούς τύπους πυρήνων ^{13}C και τις αντίστοιχες χημικές μετατοπίσεις

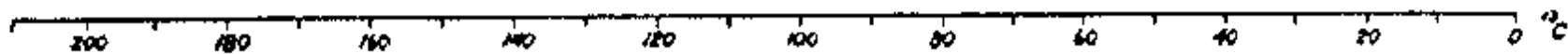
- Δεν πραγματοποιούμε ολοκλήρωση

- Δεν παρατηρούμε *spin-spin* συζεύξεις μεταξύ πυρήνων ^{13}C

- Η πολλαπλότητα των κορυφών οφείλεται στις *spin-spin* συζεύξεις μεταξύ πυρήνων ^{13}C και των αντίστοιχων πυρήνων ^1H

- Ισχύει ο κανόνας 'η+1'





ALDEHYDES

AROMATIC

CONJUGATED
OLEFINIC

TERMINAL METHYLENE

OLEFINIC

>CH-O

-CH₂-O

-O-CH₃

>CH-N<, -CH₂-N<, CH₃-N<

-C≡C-H

>CH-C≡C<, -CH₂-C≡C<, CH₃-C≡C<

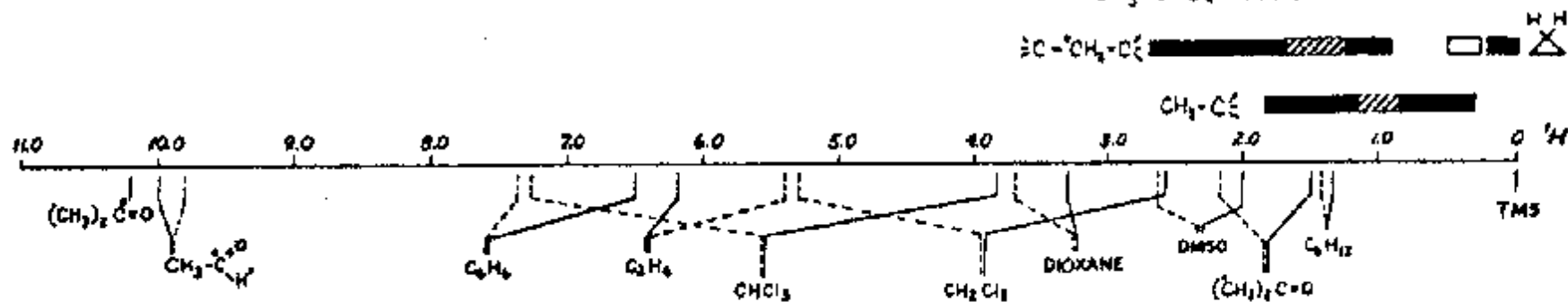
*CH₃-C=C<

≡C-CH₂-C≡C<

CH₃-C≡C<

■ ¹³C Shift Range
□ ¹H Shift Range
▨ Overlap Region

¹H and ¹³C Chemical Shifts

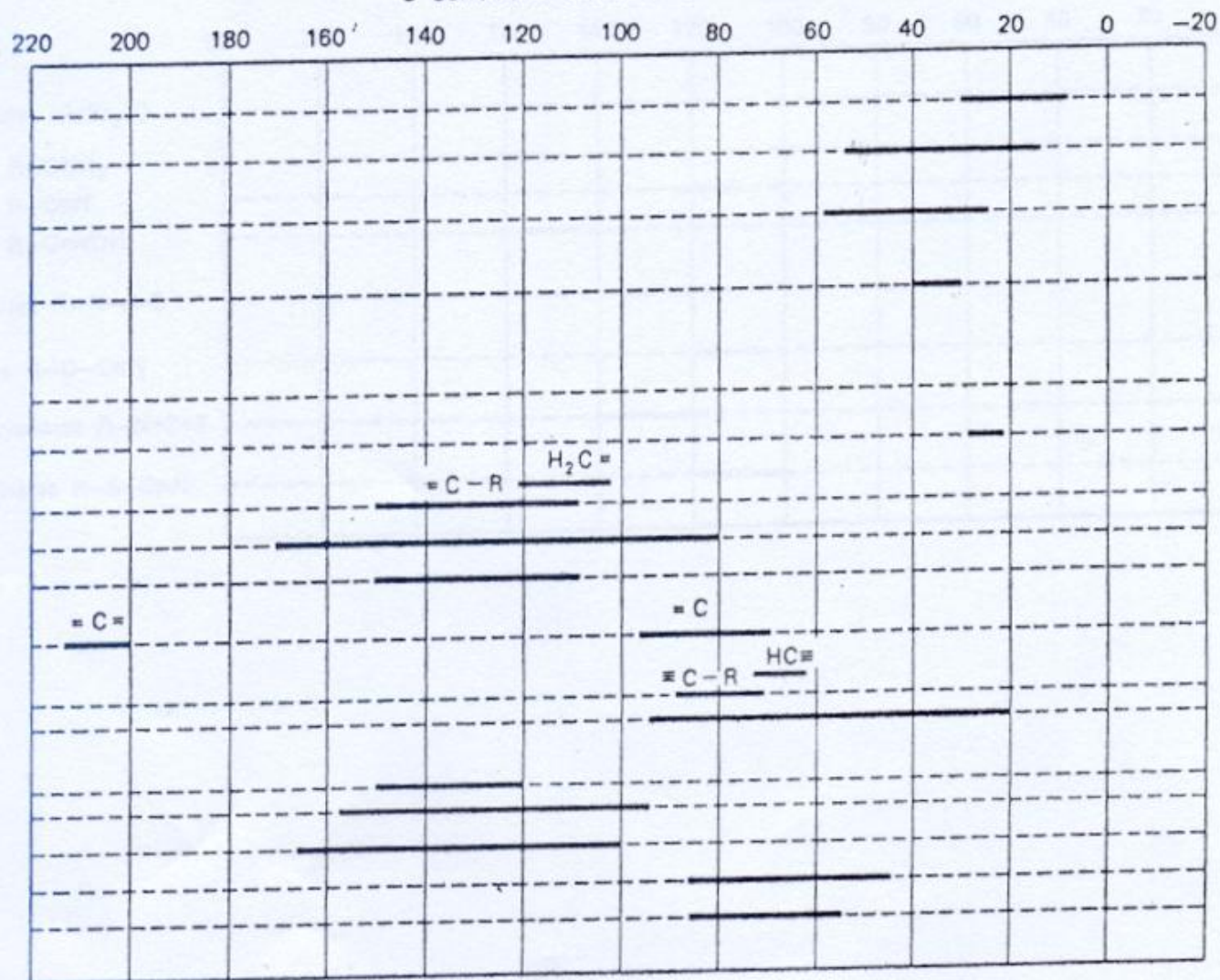


Legend: ¹H --- ¹³C —

^{13}C correlation chart for chemical classes.

R = H or alkyl substituents
Y = polar substituents

^{13}C Correlation Chart for Chemical Classes



Acyclic hydrocarbons



Alicyclic hydrocarbons



C₄H₈ to C₁₀H₂₀

Alkenes



Allenes



Alkynes



Aromatics



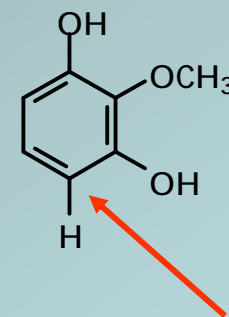
Heteroaromatics

Alcohols C-OH

Ethers C-O-C

Incremental Shifts of the Aromatic Carbon Atoms of Monosubstituted Benzenes (ppm from Benzene at 128.5 ppm, + downfield, - upfield), C Atom of Substituents in ppm from TMS

Substituent	C-1 (Attachment)	C-2	C-3	C-4	C of Substituent (ppm from TMS)
H ^b	0.0	0.0	0.0	0.0	
CH ₃ ^b	+8.9	+0.7	-0.1	-2.9	21.3
CH ₂ CH ₃ ^a	+15.6	-0.5	0.0	-2.6	29.2 (CH ₂), 15.8 (CH ₃)
CH(CH ₃) ₂ ^a	+20.1	-2.0	0.0	-2.5	34.4 (CH), 24.1 (CH ₃)
C(CH ₃) ₃ ^a	+22.2	-3.4	-0.4	-3.1	34.5 (C), 31.4 (CH ₃)
CH=CH ₂ ^a	+9.5	-2.0	+0.2	-0.5	135.5 (CH), 112.0 (CH ₂)
C≡CH ^b	-6.1	+3.8	+0.4	-0.2	
C ₆ H ₅ ^b	+13.1	-1.1	+0.4	-1.2	
CH ₂ OH ^a	+12.3	-1.4	-1.4	-1.4	64.5
CH ₂ OCCH ₃ ^c	+7.7	~0.0	~0.0	~0.0	20.7 (CH ₂), 66.1 (CH ₂), 170.5 (C=O)
OH ^b	+26.9	-12.7	+1.4	-7.3	
OCH ₃ ^b	+31.4	-14.4	+1.0	-7.7	54.1
OC ₆ H ₅ ^a	+29.2	-9.4	+1.6	-5.1	
OCCH ₃ ^a	+23.0	-6.4	+1.3	-2.3	
CO ^a	+8.6	+1.3	+0.6	+5.5	192.0
CCH ₃ ^b	+9.1	+0.1	0.0	+4.2	25.0 (CH ₃), 195.7 (C=O)
CC ₆ H ₅ ^b	+9.4	+1.7	-0.2	+3.6	
CCF ₃ ^b	-5.6	+1.8	+0.7	+6.7	
COH ^b	+2.1	+1.5	0.0	+5.1	172.6
COCH ₃ ^b	+1.3	-0.5	-0.5	+3.5	51.0 (CH ₃)
CCl ^b	+4.6	+2.4	0.0	+6.2	



$$\delta = 128.5 - 12.7 + 1.0 - 7.3 = 109.5$$