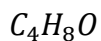


Esercizio 1 – Soluzione

L'esercizio fornisce già la formula del composto da identificare e, poiché la somma dei pesi atomici degli elementi è uguale al peso molecolare indicato, si tratta della formula molecolare e non della formula minima.

La prima cosa da fare, accertato questo, è calcolare il grado di insaturazione del composto.



$$UN = c - \frac{h}{2} + \frac{n}{2} + 1$$

In cui:

c = n° atomi tetraivalenti (C, Si...)

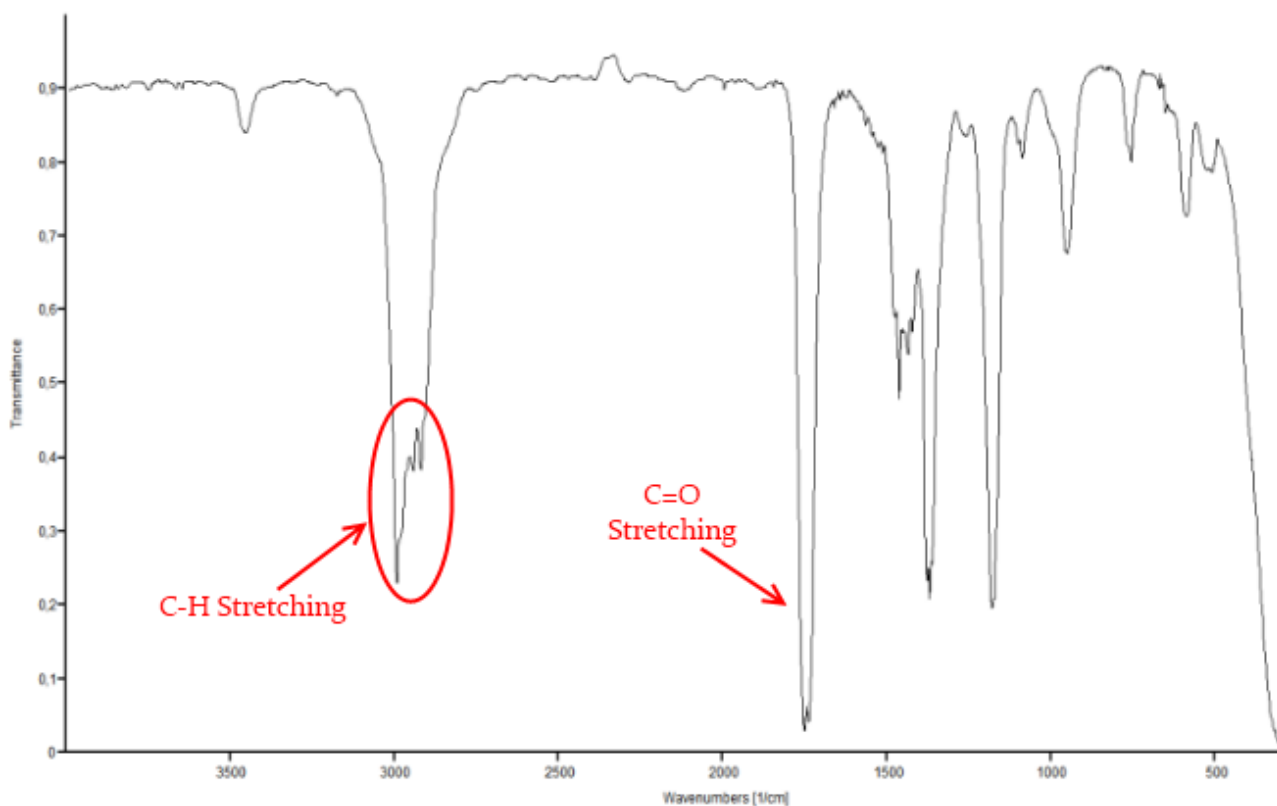
h = n° atomi monovalenti (H, alogeni...)

n = n° atomi trivalenti (N, P...)

e quindi
$$UN = 4 - \frac{8}{2} + 1 = 1$$

Concludendo nel composto è presente un'insaturazione oppure un ciclo.

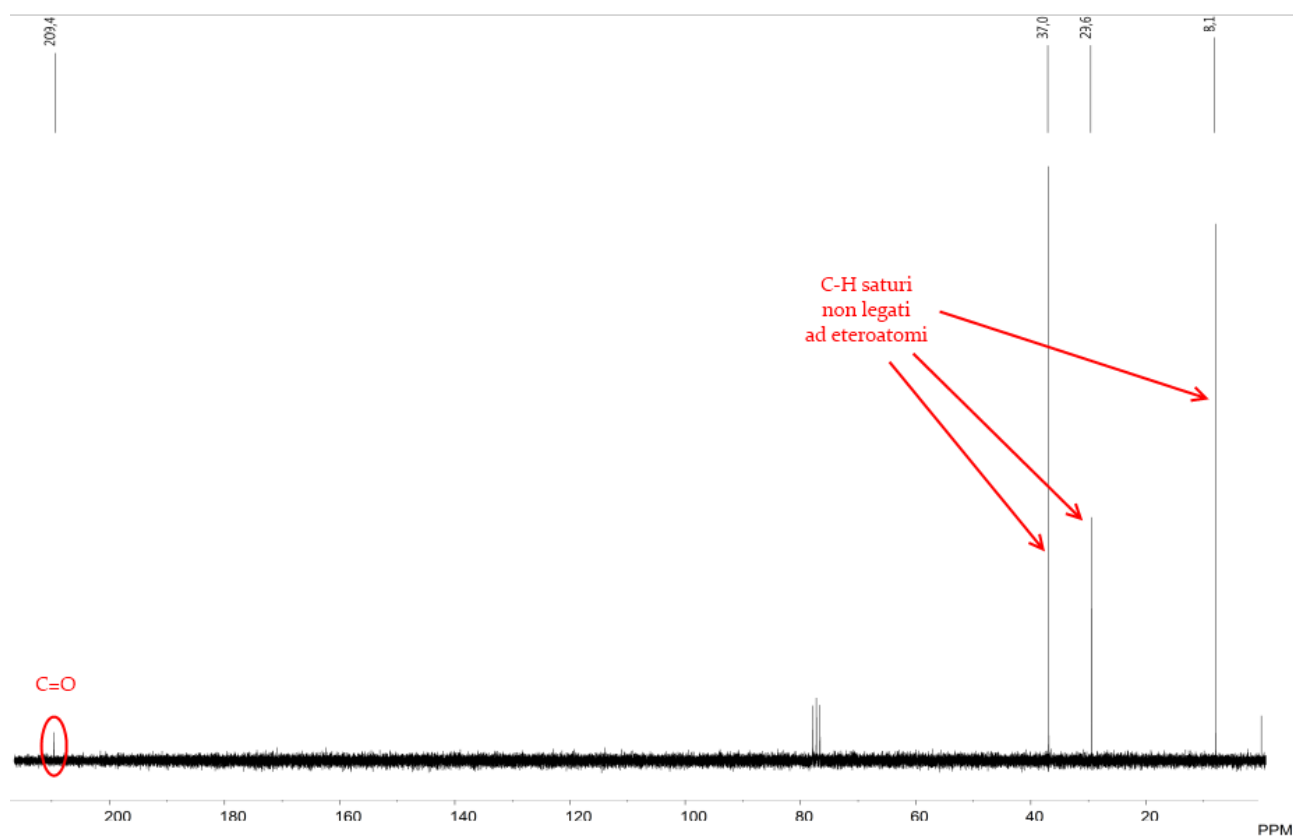
Iniziando l'analisi dallo spettro IR si possono individuare ed attribuire, attraverso l'uso delle tabelle di correlazione, le bande principali del composto:



Le bande a 2991,8; 2939,8 e 2917,3 cm^{-1} sono dovute allo stretching dei legami C-H e, poichè si trovano al di sotto dei 3000 cm^{-1} , possiamo ipotizzare appartengano tutte a degli atomi di carbonio saturi; questa ipotesi è confermata dall'analisi della banda più intensa a 1718 cm^{-1} dovuta allo stretching di un C=O poichè da ciò consegue che, avendo calcolato una sola insaturazione per la molecola ed avendo identificato un doppio legame C=O, si esclude definitivamente la possibilità di alcheni o cicli.

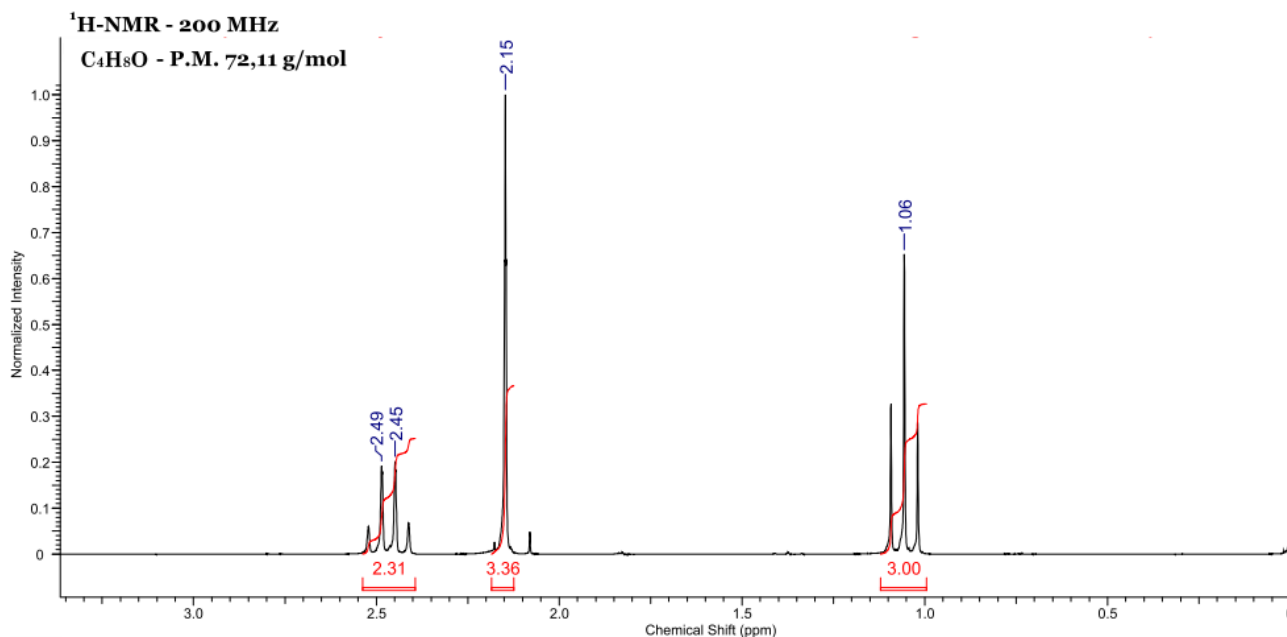
Il fatto che non ci siano altri atomi di ossigeno o eteroatomi nella molecola restringe il campo delle possibilità ad un chetone o ad un'aldeide, il valore del numero d'onda della banda (1718 cm^{-1}) ci suggerisce che possa essere vera la prima ipotesi che andrà comunque confermata dall'analisi degli altri spettri.

Lo spettro ^{13}C -NMR in sostanza ci conferma i dati ricavati fino ad ora;



Si contano 4 segnali così come gli atomi di carbonio presenti nella formula molecolare, pertanto, poichè ogni carbonio fornisce un segnale distinto, nella molecola non sono presenti simmetrie.

Lo studio dello spettro ^1H -NMR ci fornirà i frammenti mancanti e chiarirà la struttura finale della molecola.

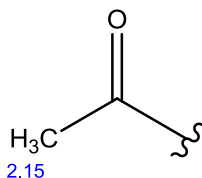


Iniziamo con l'analisi degli integrali; in questo caso possiamo notare come riportando i valori a numeri interi otteniamo non solo il rapporto tra i segnali ma anche il numero di protoni corrispondente ad ogni segnale (per i multipletti si riporta in tabella il valore di ppm al centro del segnale):

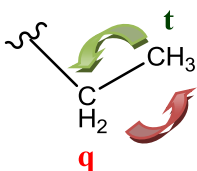
ppm	N° di H
1.06	3
2.15	3
2.47	2

La conferma ci è data dalla somma dei protoni trovati che corrisponde al numero di quelli presenti (8); se così non fosse stato si sarebbe dovuto provvedere a moltiplicare i rapporti per un numero intero fino a ritrovare un numero totale di protoni uguale a quelli della molecola.

Lo studio dei segnali ci dice invece che il picco a 2.15 ppm è un singoletto, ovvero non ci sono protoni a distanza massima di tre legami con cui i 3 idrogeni che lo originano possono accoppiare; pertanto concludiamo che si tratta di un residuo metilico legato alla funzione chetonica. Questa ipotesi è confermata dal valore di chemical shift (2.15 ppm) tipico per questa situazione come riportato nelle tavole di correlazione. Abbiamo quindi dedotto il frammento:



Il segnale a 1.06 ppm invece è un tripetto (t, intensità dei segnali 1:2:1), significa quindi che i suoi atomi di idrogeno accoppiano con altri due protoni; contemporaneamente il segnale a 2.47 ppm originato, come visto dagli integrali, da due atomi di idrogeno accoppia con 3 protoni vicinali essendo un quartetto (q, intensità dei segnali 1:3:3:1). Da ciò concludiamo che questi due segnali sono correlati ed unendoli ricaviamo un frammento etilico:



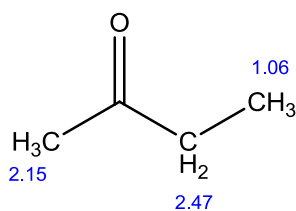
Possiamo ricavare anche la costante di accoppiamento 3J visto che abbiamo il chemical shift di due componenti del quartetto e la frequenza operativa dello strumento (200 MHz). Per definizione essa è la distanza, in frequenza, tra due picchi relativi allo stesso multipletto; in pratica se abbiamo il chemical shift in ppm possiamo fare la differenza tra i valori di questo e moltiplicare il risultato per la frequenza operativa dello strumento ottenendo il valore in Hz della J (tutto ciò presuppone che lo spettro sia del primo ordine come in questo caso):

$$J = (\nu_2 - \nu_1) \times 200 = (2,49 - 2,45) \times 200 = 8 \text{ Hz}$$

(dove ν_1 e ν_2 sono espressi in ppm in modo che il fattore 10^{-6} si elida con il 10^6 dei MHz). Il valore trovato, è coerente con quello teorico di circa 7 Hz e probabilmente sarebbe stato ulteriormente preciso avendo a disposizione le frequenze di risonanza esatte.

Uno studio analogo sulle frequenze dei picchi del tripletto deve restituire lo stesso valore trovato in quanto la costante di accoppiamento è la stessa.

Unendo i frammenti identificati si ottiene:



2-Butenone

Possiamo verificare che i protoni del CH_2 sono deschermati dal legame diretto con il carbonile ed il chemical shift è coerente con il valore tabulato per questa situazione; il valore del CH_3 ad esso legato, invece, si trova nella regione dei residui metilici legati ad un altro atomo di carbonio.

Questo esercizio contiene due profili riscontrati comunemente anche nell'interpretazione degli spettri relativi a molecole più complesse; il riferimento è al chemical shift di un metile legato ad un carbonile che ha un valore tipico intorno ai 2.1 ppm ed al pattern di segnali tipico di un frammento etilico (quartetto che integra 2 + tripletto che integra 3). Il riconoscimento di queste situazioni all'interno di spettri più complessi può semplificare molto la loro risoluzione.