

Esercizio 2 – Soluzione

Poiché il testo non ci fornisce la formula molecolare del composto incognito, per prima cosa dobbiamo ricavarla a partire dai dati dell'analisi elementare.

Con questa tecnica otteniamo le percentuali degli elementi presenti nel campione tranne quella dell'ossigeno che può essere ottenuta dalla differenza tra il totale e la somma di quelle fornite. Nel caso particolare abbiamo

C 68%

H 13,7%

Poiché la somma di questi valori non restituisce il 100% la differenza sarà la percentuale relativa all'elemento ossigeno

$$68 + 13,7 = 81,7$$

$$100 - 81,7 = 18,3 \text{ \% O}$$

Per ricavare la formula procediamo come di seguito:

1) dividiamo le percentuali trovate per il peso atomico dei rispettivi elementi

$$68/12 = 5,67$$

$$13,7/1,008 = 13,59$$

$$18,3/15,999 = 1,14$$

2) normalizziamo i valori trovati dividendo per il più piccolo di essi

$$5,67/1,14 = 4,97$$

$$13,59/1,14 = 11,92$$

$$1,14/1,14 = 1$$

Arrotondando a numeri interi abbiamo trovato il rapporto in cui stanno i rispettivi elementi, quindi la formula minima



Il peso molecolare ottenuto sommando i pesi atomici degli elementi nei rapporti trovati coincide con quello fornito per il composto incognito, pertanto la formula minima calcolata coincide con la formula molecolare.

Risaliamo adesso al numero di insaturazioni (cicli o legami multipli) presenti nella struttura da determinare; per farlo applichiamo la seguente formula

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

Dove:

$c = n^\circ$ atomi tetraivalenti (C, Si...)

$h = n^\circ$ atomi monovalenti (H, alogeni...)

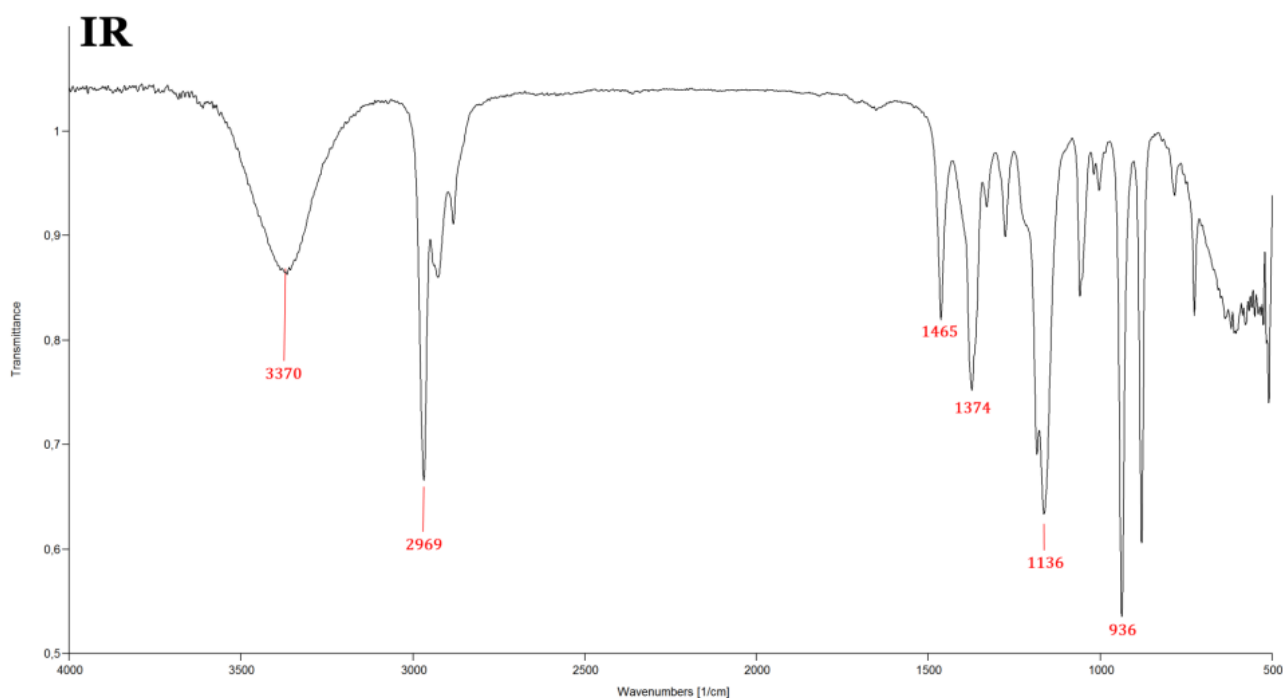
$n = n^\circ$ atomi trivalenti (N, P...)

Quindi nel nostro caso

$$5 - 12/2 + 1 = 0$$

Non sono presenti insaturazioni.

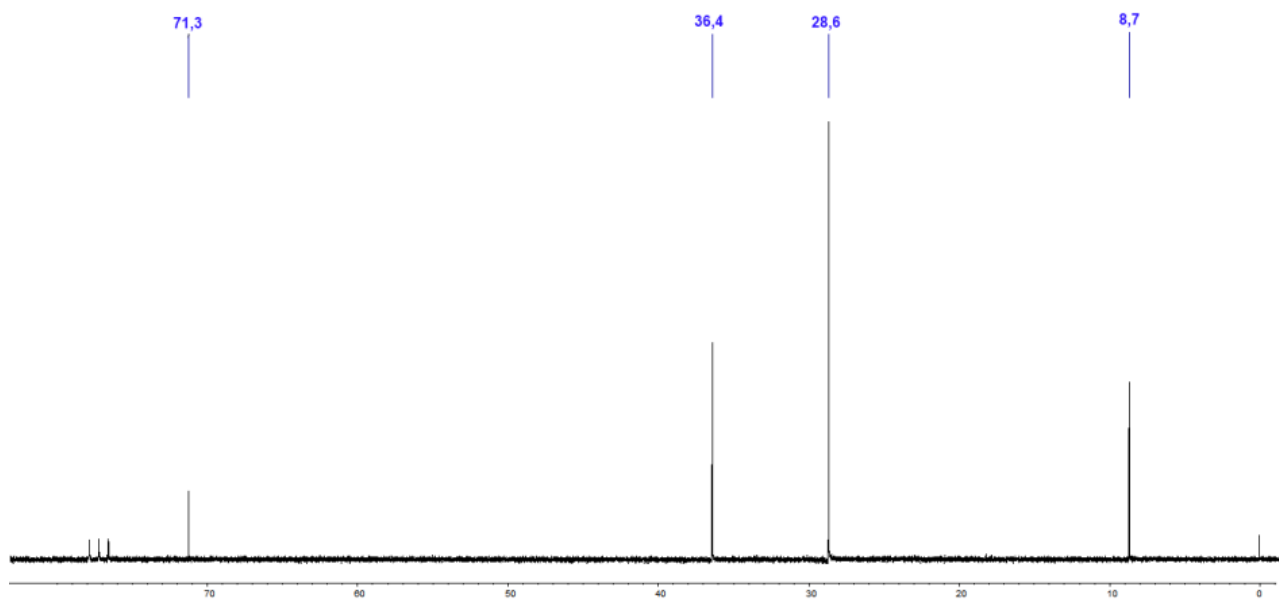
Analizzando lo spettro IR si notano subito la banda a 3370 cm^{-1} dalla forma allargata tipica del gruppo OH; i segnali al di sotto dei 3000 cm^{-1} appartenenti agli stretching dei legami C-H saturi, ed inoltre la banda a 1136 cm^{-1} che, una volta identificato il gruppo OH, possiamo attribuire al legame C-OH.



L'assenza di stretching caratteristici dei legami multipli carbonio-carbonio e del doppio legame C=O (escluso peraltro dal fatto che l'unico ossigeno presente nella formula è stato già assegnato ad un gruppo OH) sono in accordo con il calcolo delle insaturazioni fatto in precedenza.

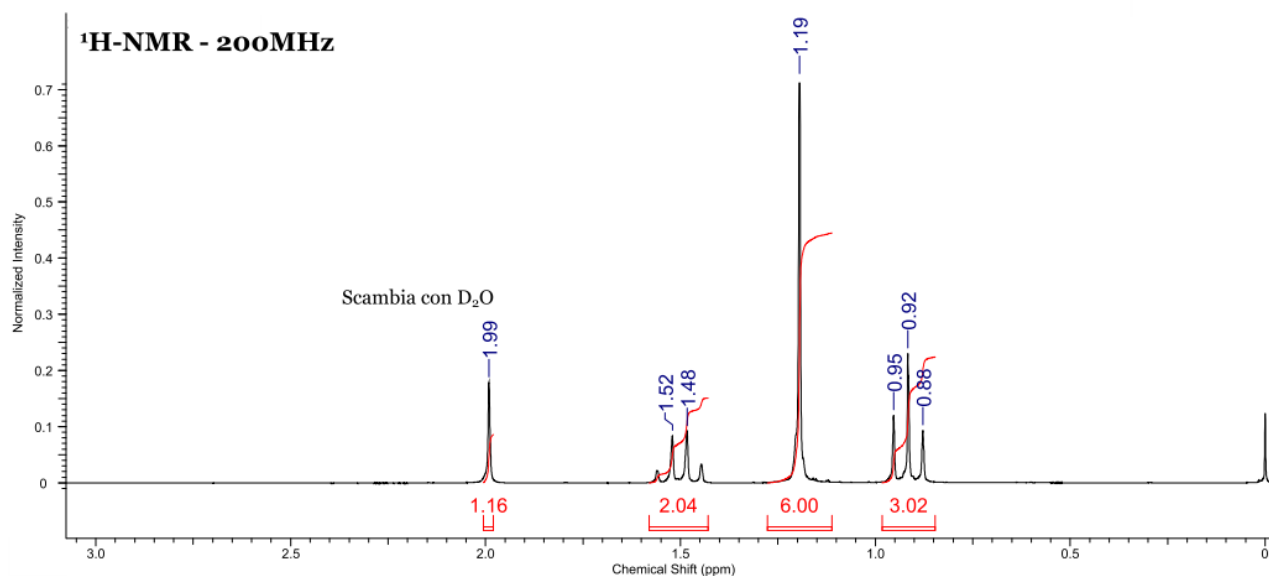
Proseguendo con l'analisi degli spettri passiamo al ^{13}C -NMR; lo spettro presenta 4 segnali invece dei 5 attesi guardando il numero di atomi di carbonio nella formula molecolare: questo significa quindi che sotto uno di questi segnali si nascondono due atomi di carbonio identici.

$^{13}\text{C-NMR}$ - 50MHz



Guardando invece i valori di chemical shift a sinistra troviamo 71.3 ppm, corrispondente all'atomo di C legato alla funzione alcolica, mentre gli altri segnali che incontriamo spostandoci verso destra appartengono tutti ad atomi di carbonio saturi.

Dallo spettro $^1\text{H-NMR}$ possiamo ricavare i frammenti mancanti e la connettività di questi così da ipotizzare una struttura che poi sarà confermata solamente se concordante con tutte le analisi a disposizione.



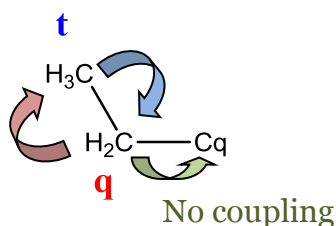
Può essere utile riportare su una tabella le informazioni che possiamo ricavare dall'analisi dei segnali (per un ripasso su come ottenere queste informazioni a partire dallo spettro si rimanda all'appendice alla fine di questo testo):

Chemical Shift (ppm)	Integrazione	Segnale	J Coupling (Hz)
1.99	1 H	s	
1.50	2 H	q	8
1.19	6 H	s	
0.92	3 H	t	8

dove q=quartetto, s=singoletto e t=tripletto.

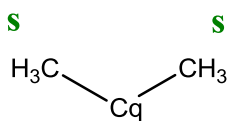
Innanzitutto notiamo come il segnale a 1.99 ppm sia quello relativo al protone alcolico poiché, come riportato sullo spettro, in presenza di D₂O si ha una reazione di scambio che permette di identificarlo con certezza visto che il chemical shift per questo tipo di protoni può essere variabile.

Il segnale a 1.50 ppm è originato invece da 2 atomi di idrogeno che ne vedono altri 3 (segnale quartetto) mentre il segnale a 0.92 ppm è dato da 3 protoni che risentono dell'influenza di due atomi di idrogeno vicinali: possiamo quindi scrivere un frammento etilico -CH₂-CH₃. Proseguendo con il ragionamento possiamo affermare anche che il CH₂ è legato ad un atomo privo di idrogeni in quanto quello con il metile è l'unico accoppiamento osservato.

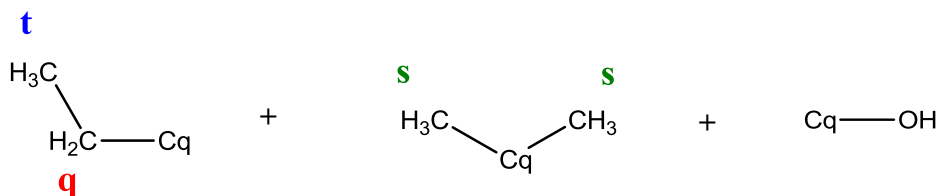


(Cq indica un carbonio quaternario, non legato direttamente ad atomi di idrogeno).

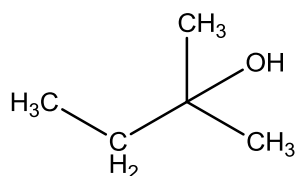
L'altro segnale è invece un singoletto, ovvero i protoni che originano il segnale non vedono altri atomi di idrogeno chimicamente diversi con i quali dare accoppiamento; i 6 atomi devono quindi appartenere a due residui metilici legati ad un atomo che a sua volta non ha legami diretti con dei protoni



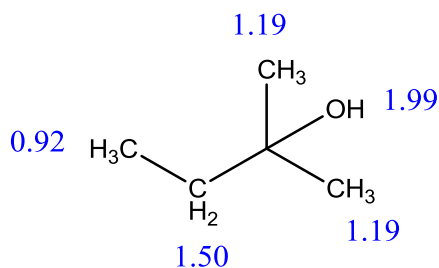
Siamo adesso in grado di unire tutti i frammenti del puzzle:



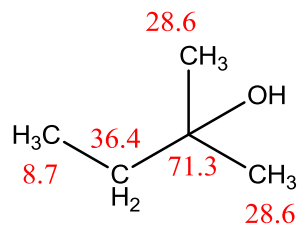
Poiché contando gli atomi si ottiene per ogni elemento un numero coincidente con quello della formula molecolare non sono presenti ulteriori frammenti o gruppi funzionali; inoltre, poiché ciascuno dei pezzi presenta un solo possibile punto di attacco, questo deve essere il punto di congiunzione per tutti e tre. Queste considerazioni ci consentono di scrivere la struttura finale:



2-Metil-2-Butanolo



Attribuzione dei protoni



Attribuzione degli atomi di carbonio

La molecola proposta è in accordo con tutte le informazioni sperimentali riportate.

APPENDICE

Analisi dei segnali ed ottenimento delle principali informazioni dallo spettro $^1\text{H-NMR}$.

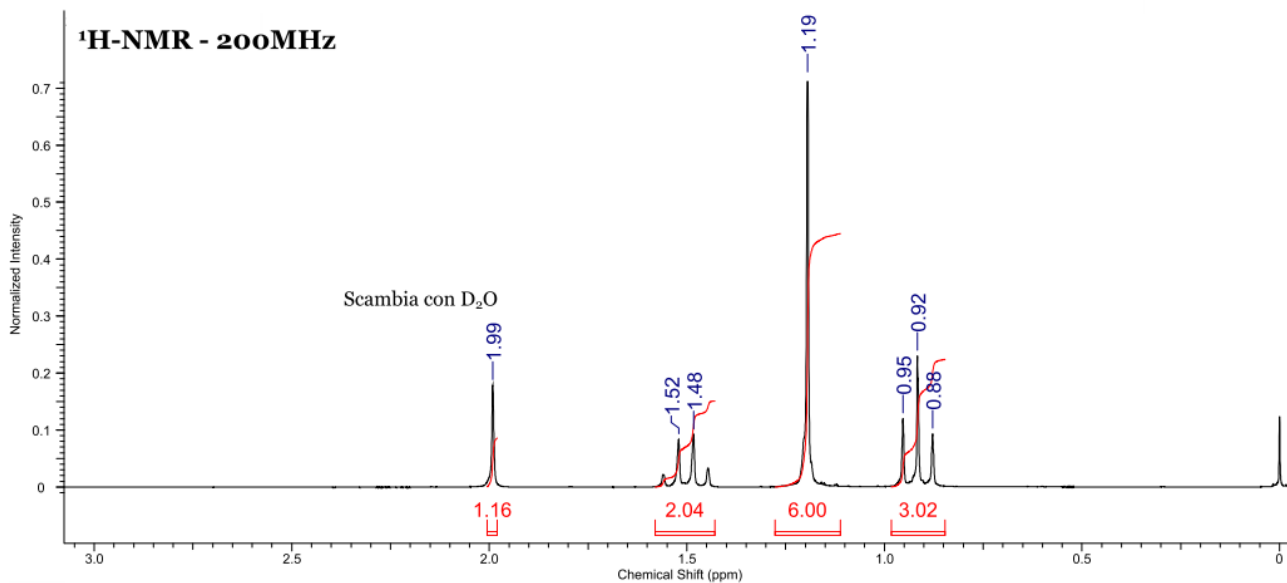
Prima di cominciare è necessario sottolineare che questa appendice è solamente un riepilogo delle regole per ricavare le principali informazioni da uno spettro $^1\text{H-NMR}$ e non ha nessuna pretesa di sostituirsi allo studio della teoria che resta alla base dello svolgimento di qualsiasi esercizio e per la quale si rimanda ai libri di testo, al materiale fornito dai docenti della materia oppure a pratiche guide disponibili in rete.

I parametri che si devono osservare per ogni picco dello spettro sono la forma con cui si presenta, il chemical shift a cui risuona e l'area sottostante al picco (l'integrazione); a questi va poi aggiunto, in caso di accoppiamento, il valore della costante di accoppiamento J .

Vediamo per prima cosa come ricavare il numero di atomi di idrogeno corrispondente ad ogni segnale.

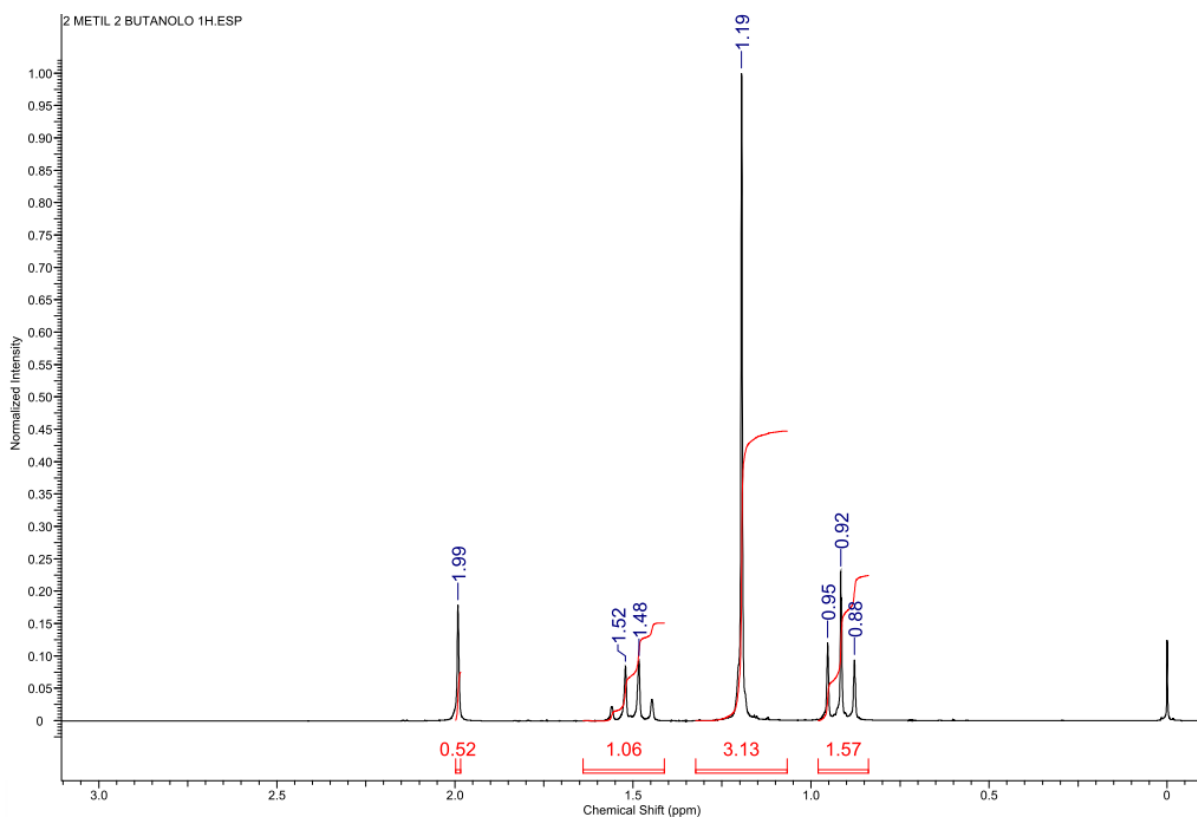
Nello spettro vengono riportati solitamente i valori degli integrali che non corrispondono però al numero di protoni che originano quel segnale ma semplicemente stanno ad indicare il rapporto tra le aree dei picchi che sarà poi lo stesso degli atomi che li originano.

Prendiamo per esempio lo spettro di questo esercizio:



in questo caso la situazione è particolarmente semplice poiché possiamo notare come arrotondando i valori riportati ad interi si ottiene un numero di protoni totale uguale a quello della formula molecolare pertanto gli atomi di idrogeno sotto ad ogni picco sono uguali all'integrale riportato adeguatamente arrotondato.

Se così non fosse stato però, ad esempio prendendo lo stesso spettro ma con diversi valori per gli integrali, ci saremmo dovuti ricondurre al numero di atomi reale.



Possiamo procedere così: dividiamo tutti i numeri per il valore più piccolo trovando i rapporti tra i segnali (che saranno gli stessi tra i protoni)

$$0.52/0.52 = 1$$

$$1.06/0.52 = 2.04$$

$$3.13/0.52 = 6.02$$

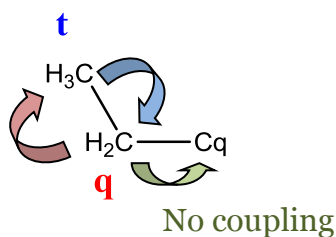
$$1.57/0.52 = 3.02$$

Arrotondando questi valori otteniamo 1, 2, 6 e 3.

In questo procedimento l'ipotesi non espressa è che all'integrale minore corrisponda un solo protone; tale ipotesi ovviamente andrà verificata confrontando la somma dei protoni trovati con il totale degli atomi di idrogeno della formula molecolare. La loro somma è uguale al numero di protoni nella formula molecolare per cui abbiamo già trovato il numero cercato per ogni segnale; se non ci fosse stata la corrispondenza, invece, avremmo dovuto considerare i multipli dei valori trovati fino ad ottenere l'identità tra la somma ed i protoni totali (ad esempio moltiplicare tutto per 2 nel caso di un'ipotetica formula $C_{10}H_{24}O_2$).

Riguardo alla forma dei segnali va ricordato che questa dipende semplicemente dal numero di protoni che si trovano a distanza (in generale) di due o tre legami dall'idrogeno che origina il segnale, quindi dal numero di protoni che l'idrogeno considerato "sente" nelle immediate vicinanze. La molteplicità del segnale sarà uguale al numero di protoni visti +1 (es un tripletto si origina quando gli atomi di idrogeno nelle vicinanze sono due, quartetto se sono tre e così via...); l'intensità è invece ricavabile dal triangolo di Tartaglia

$$\begin{array}{ccccccc} & & & 1 & & & \\ & & & & 1 & & 1 \\ & & 1 & & 2 & & 1 \\ & 1 & & 3 & & 3 & & 1 \\ & 1 & 4 & & 6 & & 4 & & 1 \\ 1 & & 5 & 10 & & 10 & 5 & & 1 \end{array}$$



(Cq indica un carbonio quaternario, non legato direttamente ad atomi di idrogeno).

Se però l'accoppiamento avviene con più gruppi di protoni differenti tra loro i segnali derivati da questi danno vita ad un unico picco dalla forma più complessa (doppietto di doppietto, doppietto di tripletto e così via), fino al caso di un multipletto in cui i segnali non sono facilmente distinguibili ed attribuibili.

Questo ci introduce all'ultimo punto: le costanti di accoppiamento.

Se infatti le costanti per ciascuno degli accoppiamenti sono uguali tra loro il segnale apparirà con la stessa molteplicità che avrebbe nel caso si trattasse di protoni identici; ad esempio un doppietto di doppietto in cui le due J sono identiche appare in realtà con la stessa forma di un tripletto. Tanto più le costanti hanno valori diversi tanto più i segnali multipli sono invece facilmente riconoscibili come tali.

Per definizione la costante di accoppiamento J è la distanza, in frequenza, tra due picchi relativi allo stesso multipletto; in pratica se abbiamo il chemical shift in ppm possiamo calcolare la differenza tra i valori di due componenti del multipletto 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 altrimenti non è possibile ricavare nessuna informazione).

Ad esempio nel caso di uno strumento a 200 MHz

$$J = (\nu_2 - \nu_1) \times 200 = \text{valore della } J \text{ in Hz}$$

dove ν_1 e ν_2 sono i chemical shift espressi in ppm così che il fattore 10^{-6} si elida con il 10^6 dei MHz ed il risultato sia espresso in Hz.