

Task 26 Stoichiometry and Structure Determination

26.1: Determinare la formula chimica di A sapendo che contiene solo C, H, O, MM = 166,2 g/mol, in peso, C è il 65,0%, O è il 28,9%

La % di H è $100 - 65,0 - 28,9 = 6,1\%$

In 100 g vi sono quindi $65,0/12 = 5,42$ mol di C; $6,1/1,008 = 6,05$ mol di H; $28,9/16 = 1,81$ mol di O

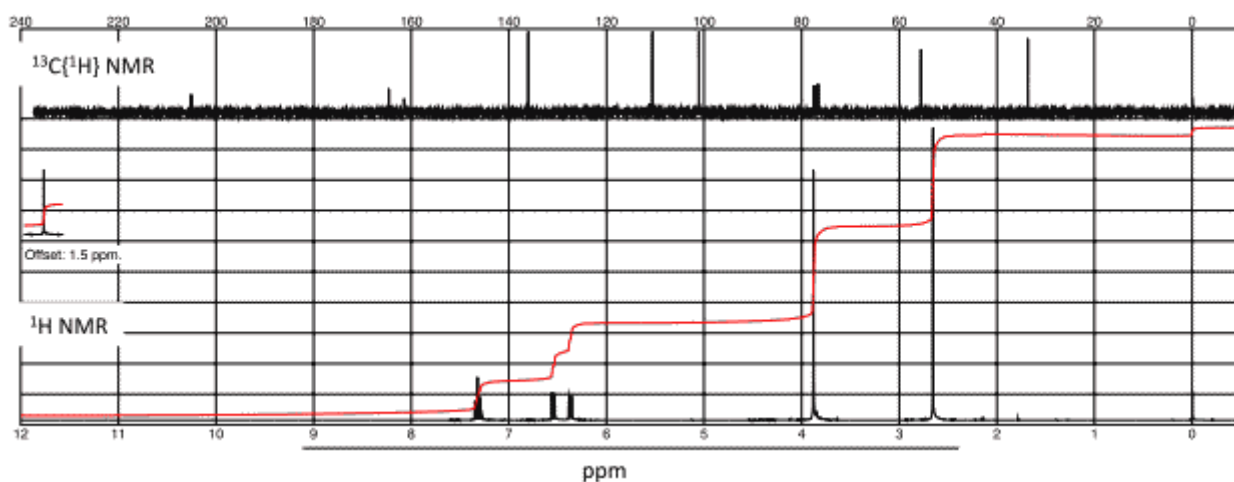
Dividendo questi valori per il minore ottengo

$5,42/1,81 = 3$ mol di C $6,05/1,81 = 3,34$ mol di H $1,81/1,81 = 1$ mol di O

Moltiplicando questi valori per 3 ottengo numeri piccoli e interi: $C_9H_{10}O_3$ (formula minima)

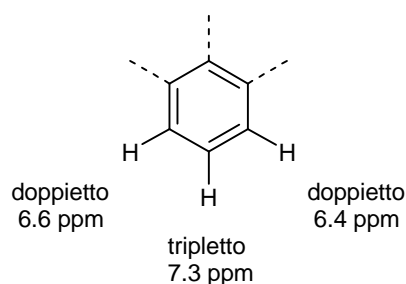
Questa è anche la formula chimica di A dato che ha MM = 166 g/mol $C_9H_{10}O_3$ (formula chimica di A)

26.2: Determinare A sapendo che è un fenolo, ha legami H intramolecolari, ha i seguenti spettri CNMR e HNMR

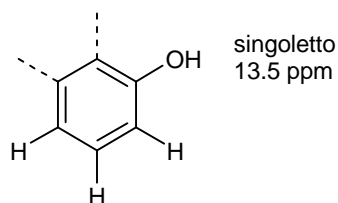


Se A fosse satura avrebbe formula $C_9H_{20}O_3$, noto che in $C_9H_{10}O_3$ mancano 10 H quindi ha 5 insaturazioni che possono essere un anello benzenico (4 ins) e un carbonile (1 ins).

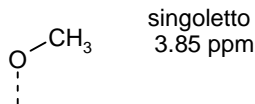
La presenza del carbonile è confermata dal segnale CNMR a 205 ppm, mentre la presenza dell'anello benzenico è confermata dai segnali HNMR tra 6.4 e 7.4 ppm. Questi sono segnali di area 1 accoppiati tra loro come doppietto, tripletto, doppietto. Indicano tre idrogeni consecutivi legati all'anello, vicini a sostituenti molto attivanti (6.4 ppm).



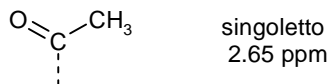
Uno dei sostituenti è un gruppo OH dato che sappiamo che la molecola è un fenolo, e deve essere vicino all'idrogeno doppietto a 6.4 ppm, quello vicino al gruppo più attivante. Il suo segnale è il singoletto a 13.5 ppm che si trova così a sinistra nello spettro per il carattere acido del fenolo e per l'effetto descheramante dell'anello.



Il successivo segnale di area 3 a 3.85 ppm è dovuto ad un CH₃ legato all'ossigeno di un etere aromatico, infatti:
0.9 (CH₃) + 2.5 (etere aromatico) = 3.4 ppm.

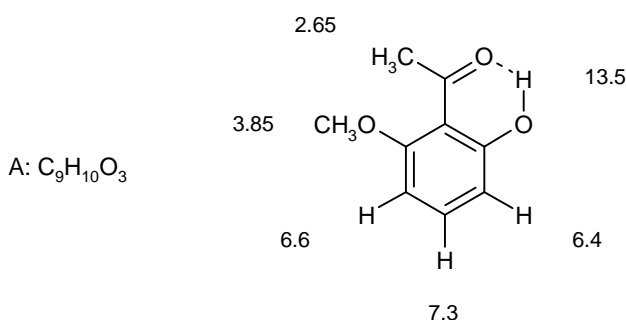


Infine il segnale di area 3 a 2.65 ppm, dato che restano due carboni e un ossigeno da sistemare, è dovuto ad un CH₃ legato ad un carbonile a sua volta legato al benzene, infatti:
0.9 (CH₃) + 1.0 (carbonile) + 0.4 (anello in beta) = 2.3 ppm.

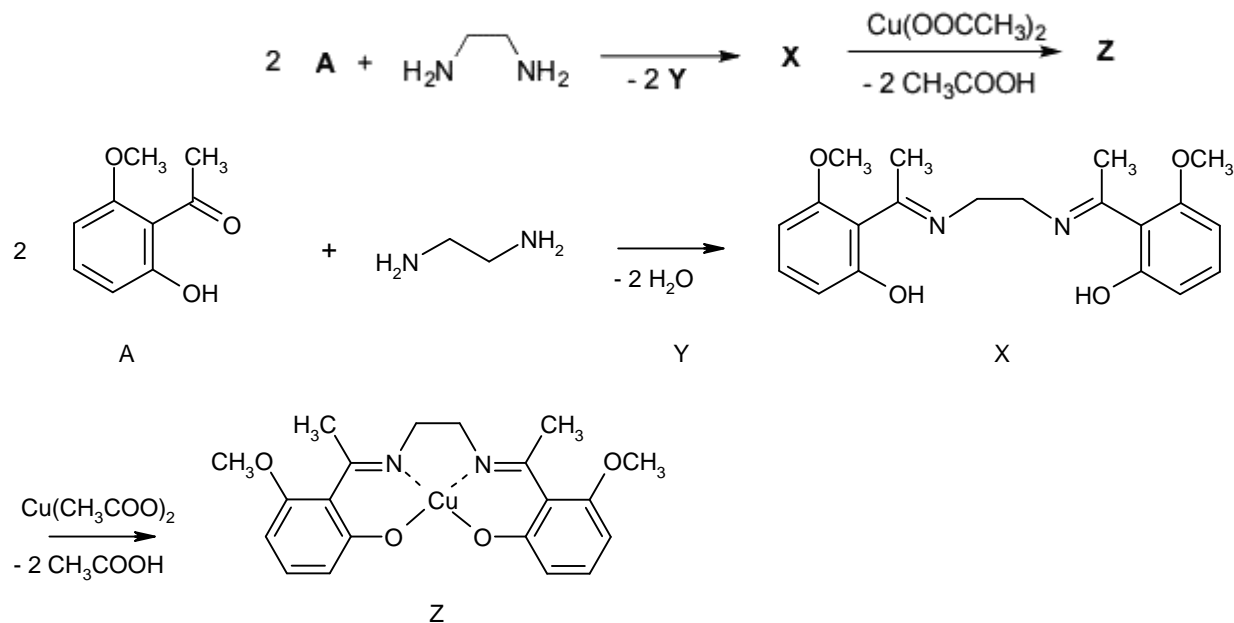


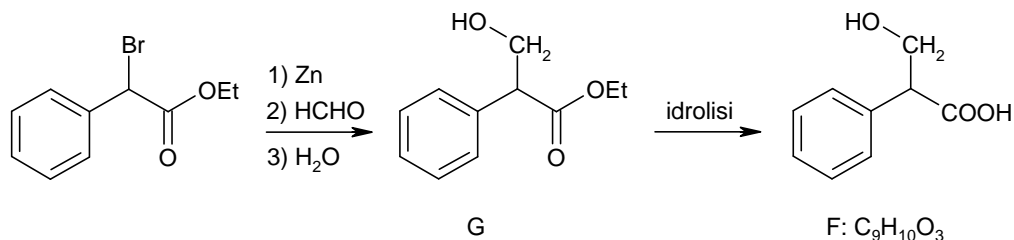
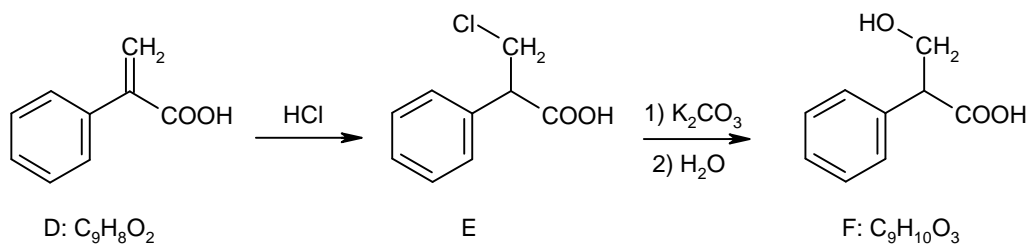
Questi due sostituenti vanno posti come nella figura qui sotto perché così l'ossigeno del carbonile può fare il legame H intramolecolare, mentre il sostituito OCH₃, attivante dell'anello, giustifica l'assorbimento a 6,6 ppm dell'H che ha vicino nell'anello.

La molecola A è quindi 3-metossi-2-acetil-fenolo. Il legame H è mostrato tratteggiato.

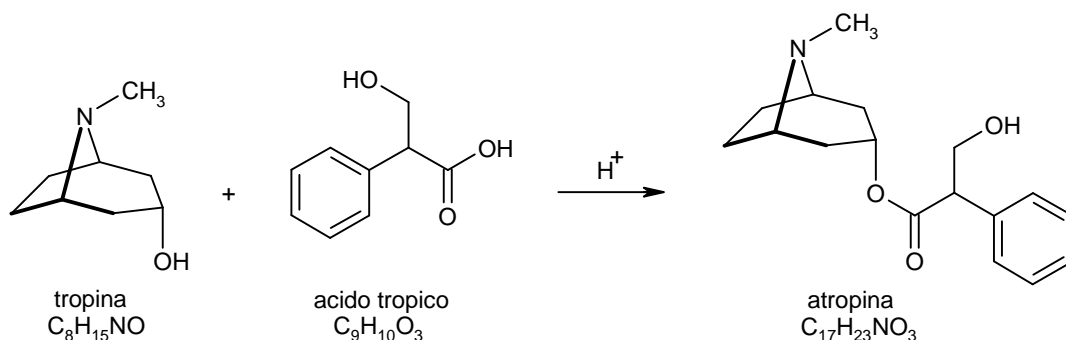
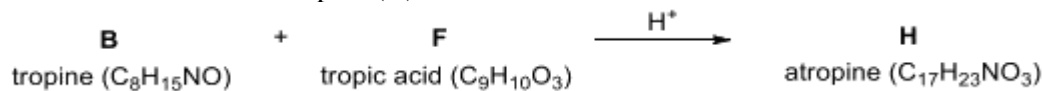


26.3: Completare lo schema seguente con le strutture di X, Y, Z.





27.3: Quando la tropina viene fatta reagire con acido tropico in ambiente acido, si forma atropina. Scrivere la formula di struttura dell'atropina (H).

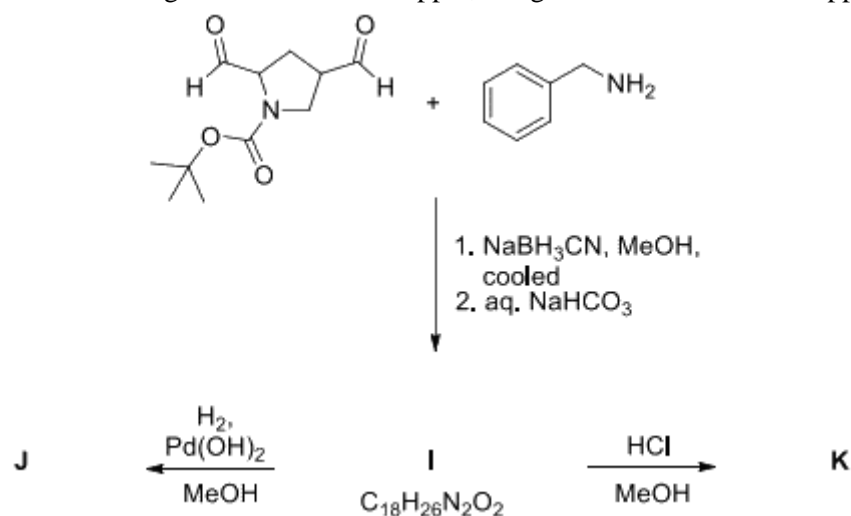


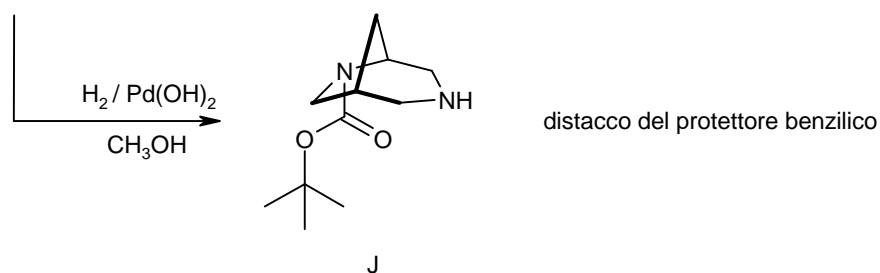
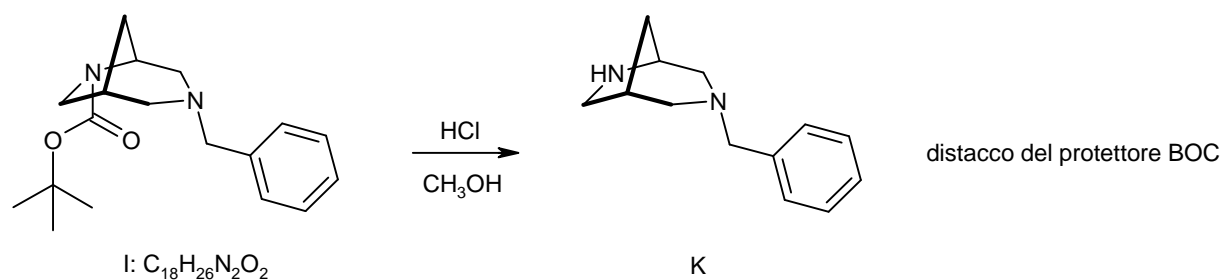
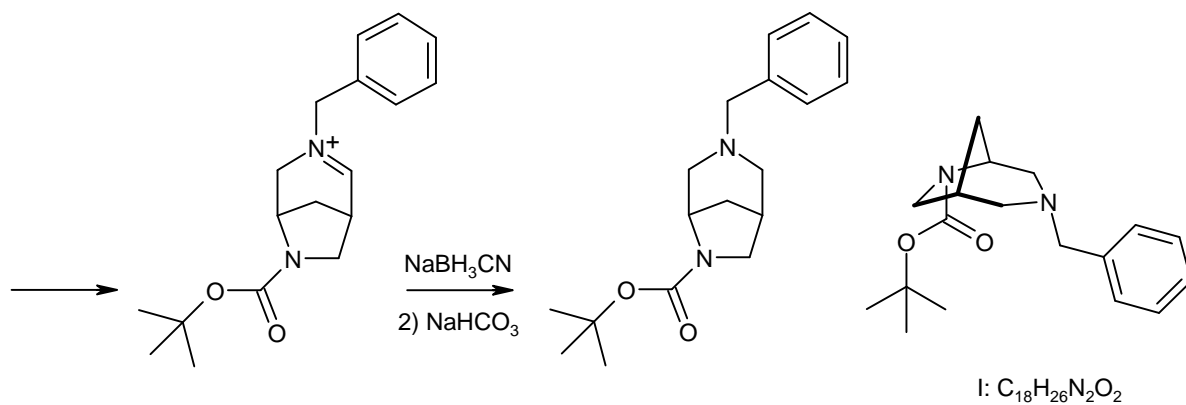
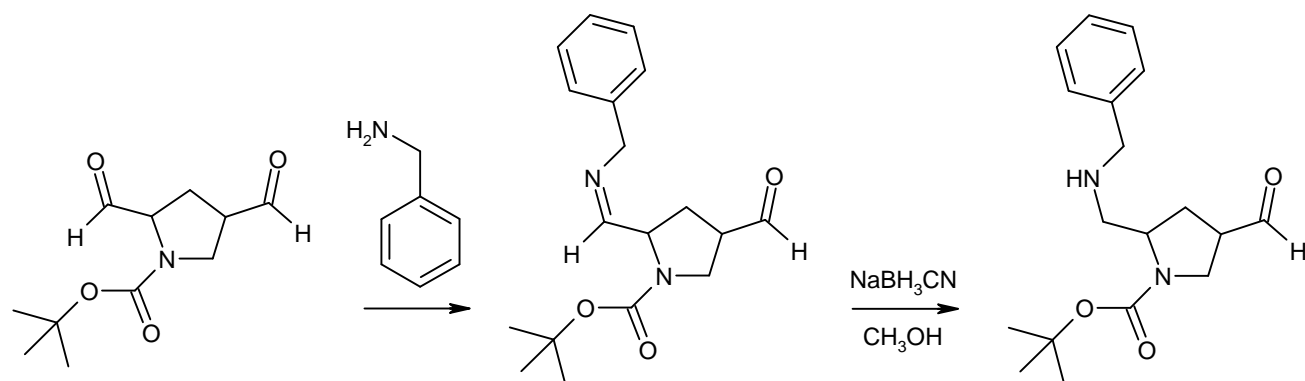
27.4: Predire i prodotti J, I, K della reazione mostrata qui sotto.

Lo spettro CNMR di I mostra 9 segnali nella zona 0-80 ppm, 4 segnali nella zona 120-140 ppm, un segnale a 155 ppm.

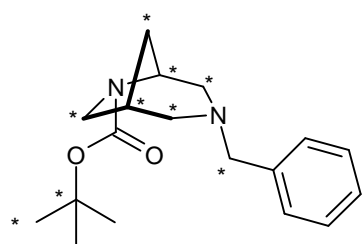
Lo spettro CNMR di J mostra 8 segnali nella zona 0-80 ppm, un segnale a 155 ppm.

Lo spettro CNMR di K mostra 7 segnali nella zona 0-80 ppm, 4 segnali nella zona 120-140 ppm.

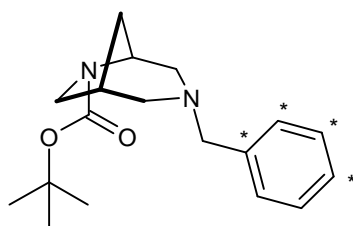




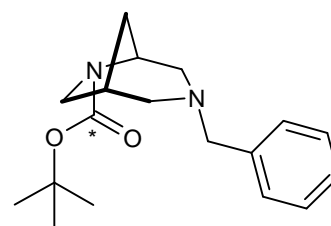
I dati CNMR per il composto I vanno interpretati come è indicato qui sotto e confermano l'identità della struttura proposta.



9 C alchilici
tra 0 e 80 ppm



4 C aromatici o vinilici
tra 120 e 140 ppm

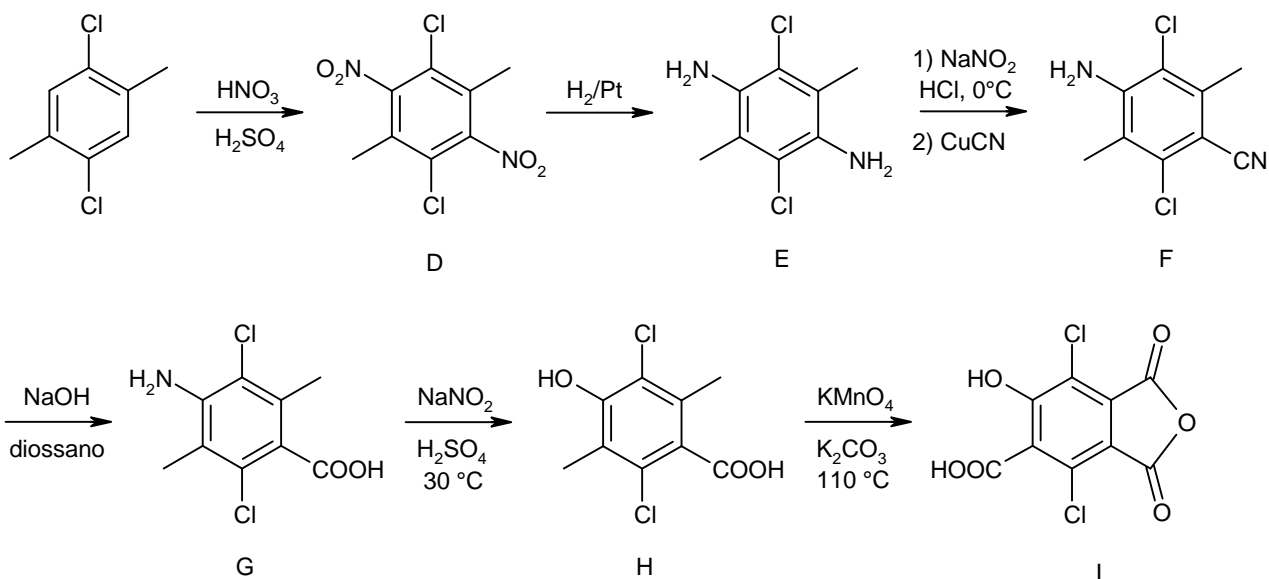
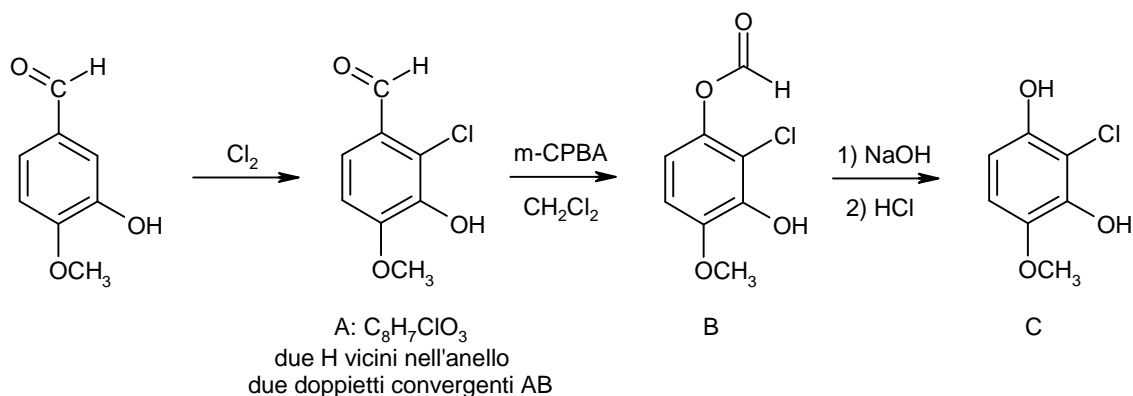
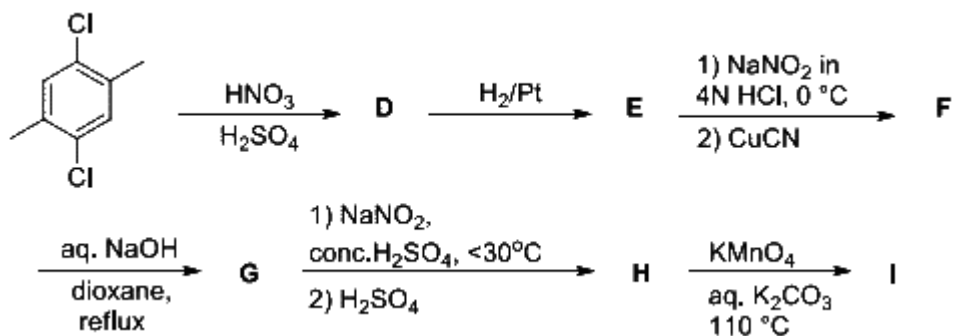
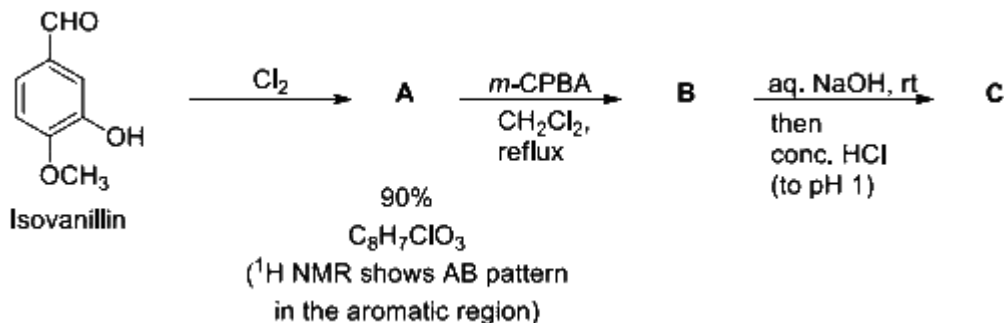


1 C carbonile di un estere
a 155 ppm

Task 28 Synthesis of Building Blocks for Fluorescent Markers

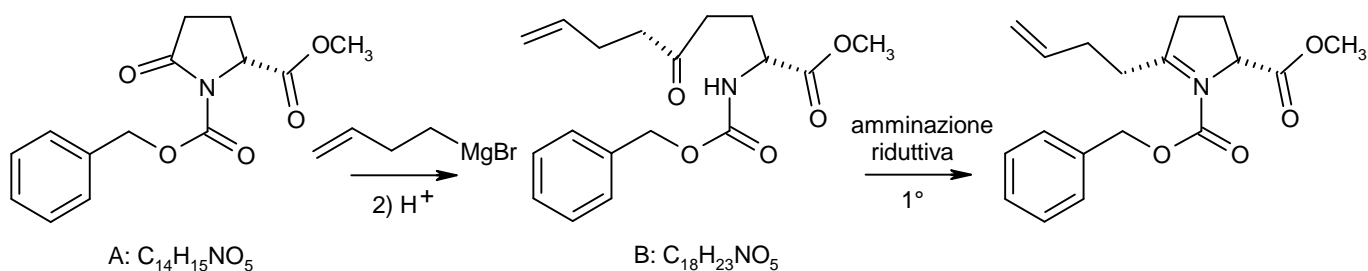
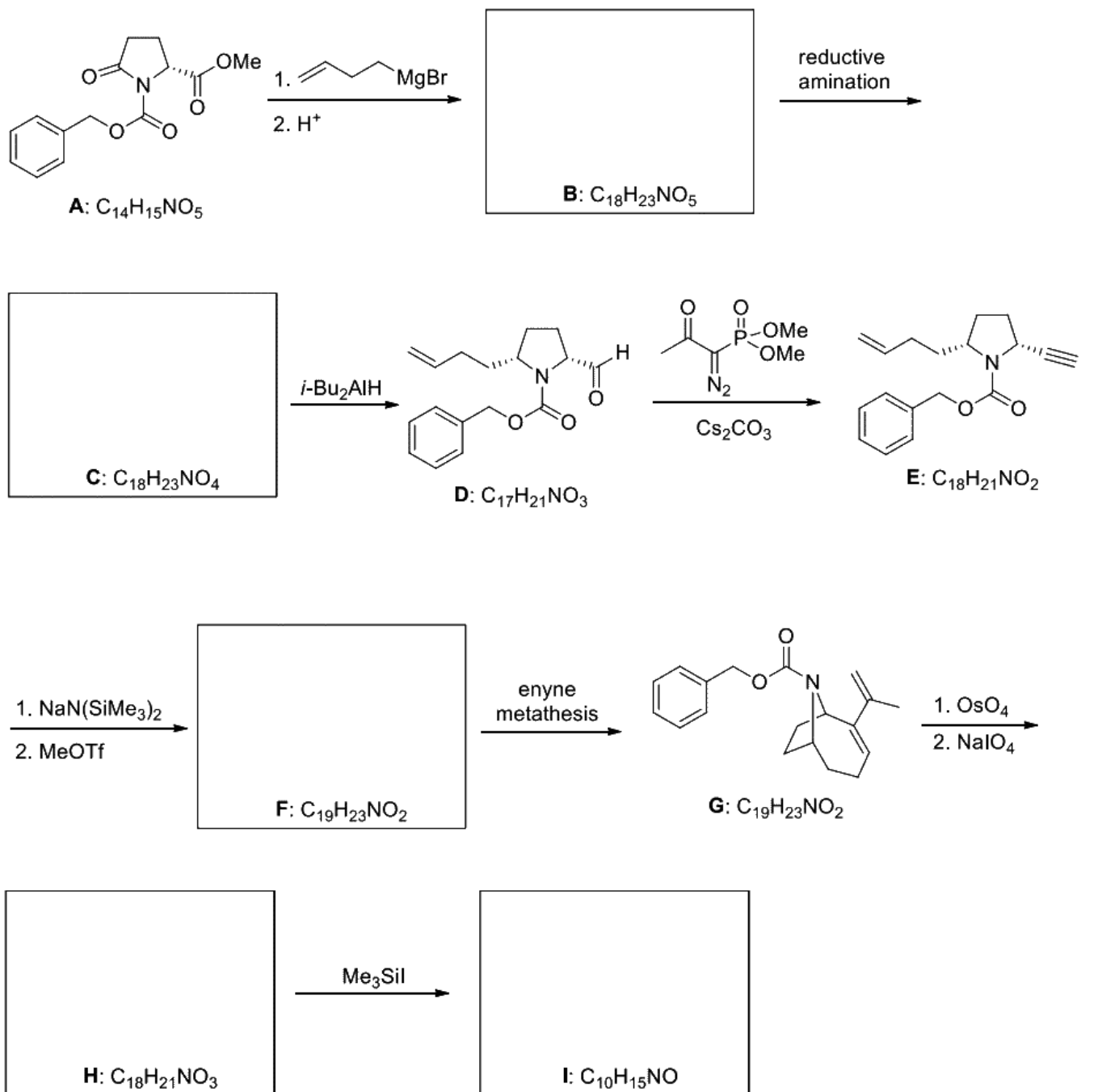
I coloranti fluorescenti funzionalizzati con gruppi carbossilici si sono rivelati importanti come marcatori di composti biologicamente attivi. Per la loro sintesi sono necessari due precursori (C e I) che si possono preparare con le sintesi mostrate qui sotto.

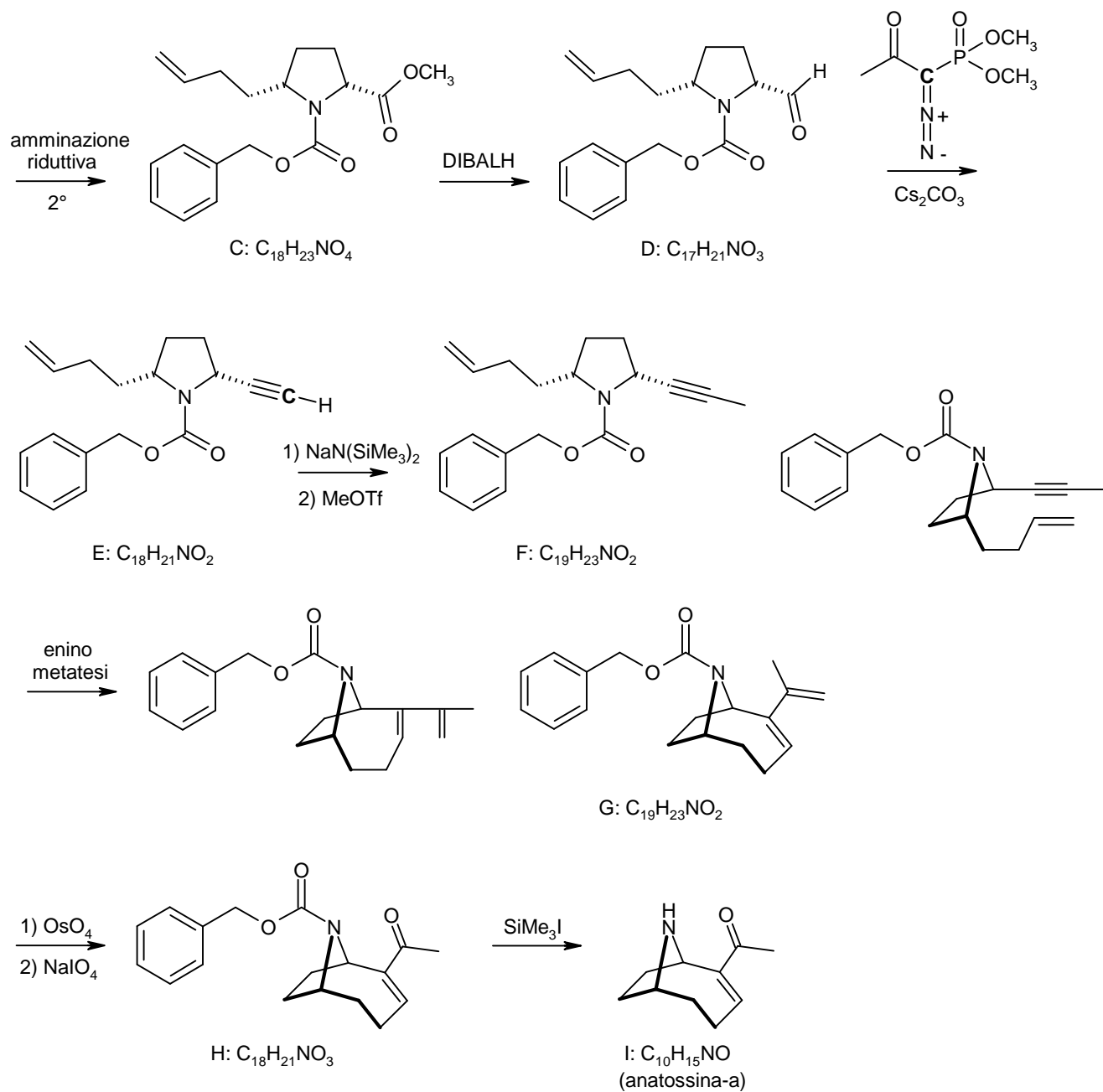
Identificare i composti A – I.



Task 29 Synthesis towards Anatoxin-a

L'anatossina-a (composto I) è un'ammina secondaria alcaloide molto tossica che può causare la morte per paralisi respiratoria. Questo composto è prodotto da diversi generi di cianobatteri in tutto il mondo. Nel 2004 Brenneman ha proposto la seguente sintesi che parte da un composto disponibile in commercio metil D-piropglutammato che viene facilmente convertito nel composto A. Scrivere le formule di struttura dei composti B, C, F, H, I.



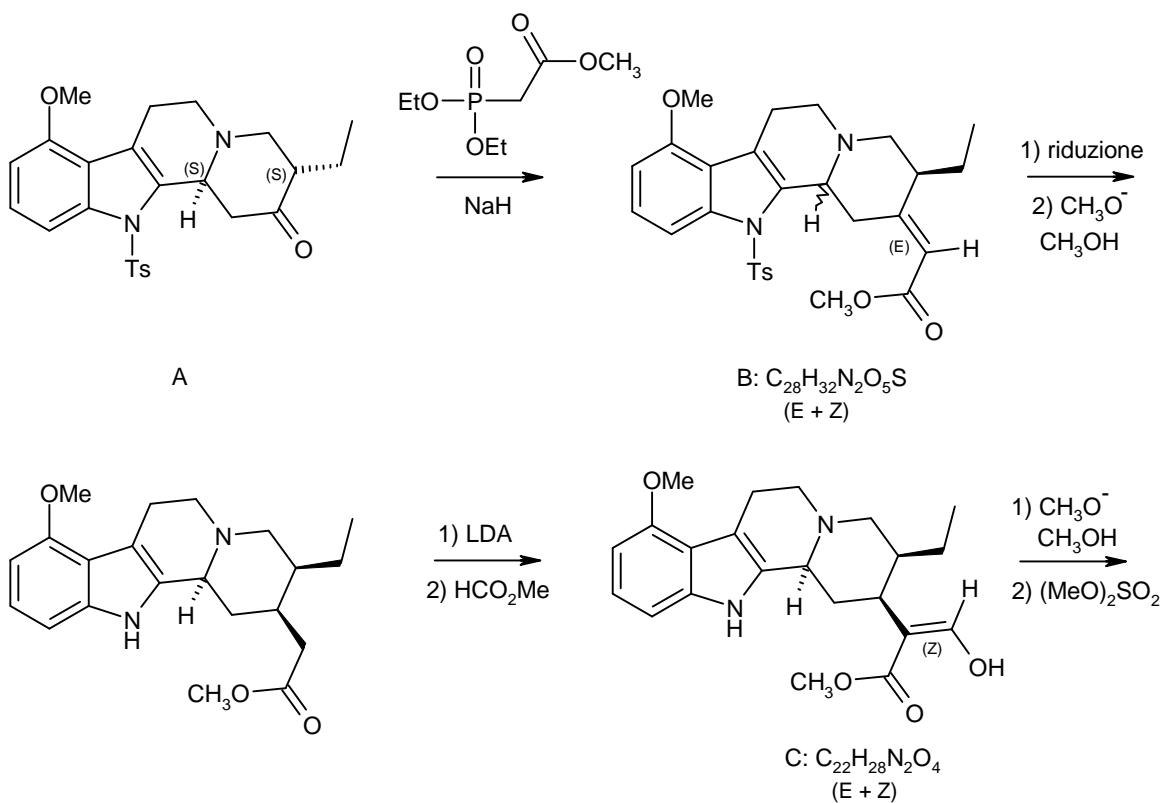
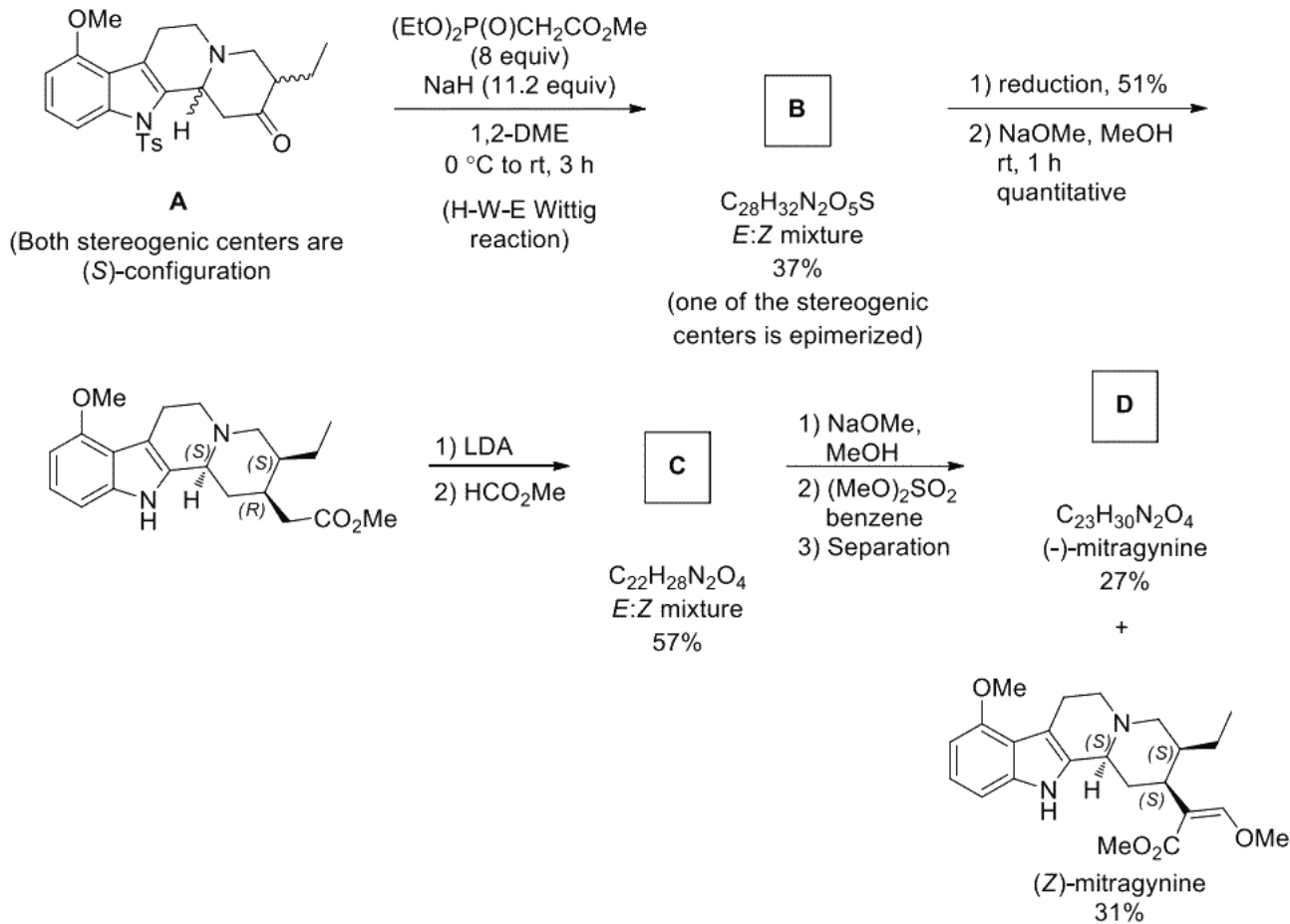


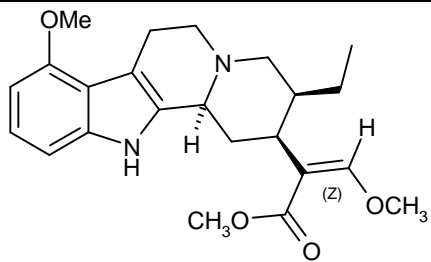
Task 31 Total Synthesis of μ -Opioid Receptor (MOR) Agonists

Nello schema qui sotto è riportata la sintesi della mitraginina, un alcaloide che si vuole utilizzare per il controllo del dolore.

31.1 Scrivere la struttura corretta del composto A

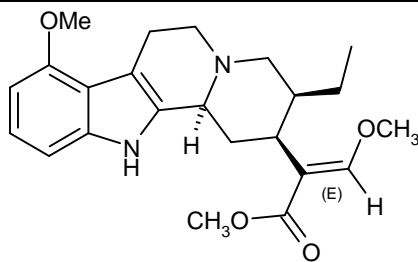
31.2 Identificare le strutture B-D con la corretta stereochimica





(Z)-mitraginina

+



D: C₂₃H₃₀N₂O₄