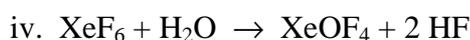
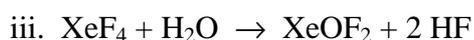
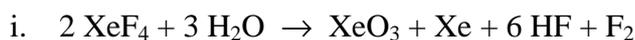


Selezione per le Olimpiadi Internazionali della Chimica 2011
Fase nazionale

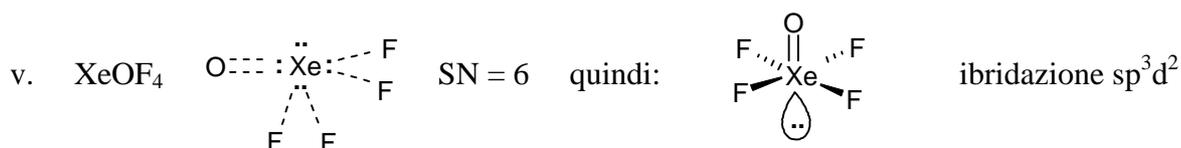
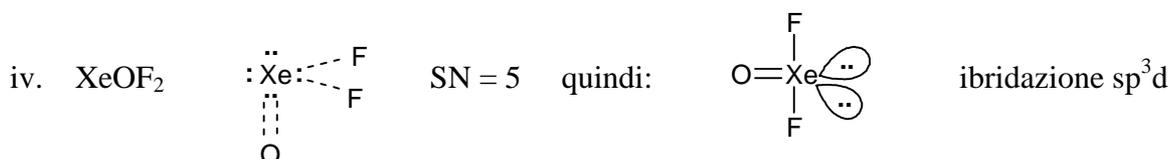
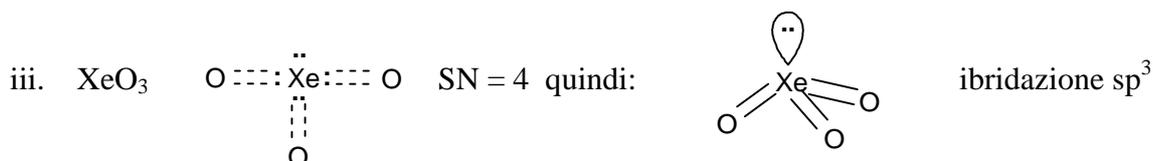
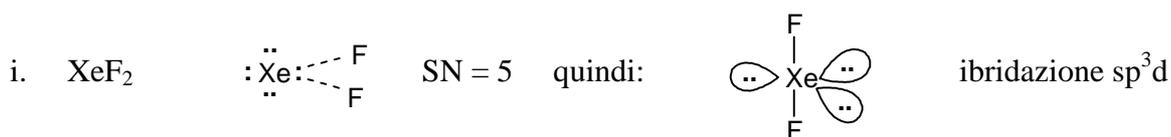
Soluzione dei problemi a risposta aperta

3. REATTIVITÀ E FORMA DELLE MOLECOLE: composti dello Xenon

a) Le reazioni bilanciate richieste sono:



b) Le strutture di Lewis delle molecole e l'ibridazione dell'atomo centrale sono:



Le coppie di non legame e gli atomi di ossigeno che fanno doppi legami si devono porre nelle posizioni dove c'è meno ingombro sterico, quindi nelle posizioni equatoriali della bipiramide trigonale (i, iv), e nelle posizioni assiali della struttura ottaedrica (ii, v).

4. ORGANICA

4.1 Risalire alla struttura di un disaccaride, il melibiosio:

- è uno zucchero riducente, quindi ha un anello semiacetalico
- viene idrolizzato da una α -galattosidasi in D-galattosio e D-glucosio, quindi questi due zuccheri sono uniti da legame α -glucosidico
- per ossidazione con acqua di bromo e successiva idrolisi si ottiene glucosio ossidato, quindi il glucosio è lo zucchero semiacetalico e lo disegneremo a destra nella struttura finale
- dopo metilazione degli OH liberi dell'acido melibionico e successiva idrolisi, risultano non metilati i seguenti gruppi OH:

sul **galattosio**

l'OH in posizione 1 (legame glucosidico) e 5 (chiude l'anello a 6 atomi)

e sul **glucosio**

l'OH in posizione 1 (acido) e 6 (lega il galattosio).

Da cui si deduce che il legame tra i due zuccheri è α -1,6

- ripetendo la stessa procedura sul melibiosio risultano non metilati i seguenti gruppi OH:

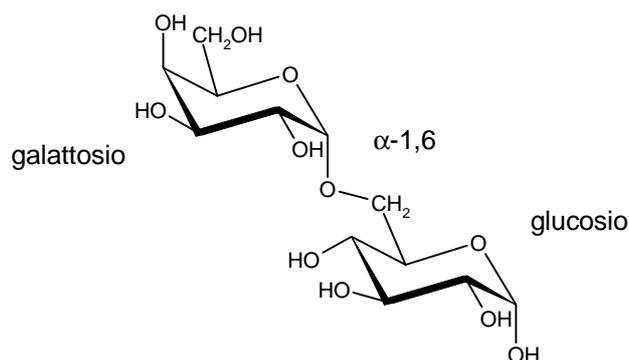
sul **galattosio**

gli OH in posizione 1 e 5

e sul **glucosio**

gli OH in posizione 1 (semiacetale), 5 (chiude l'anello a 6 atomi) e 6 (lega il galattosio).

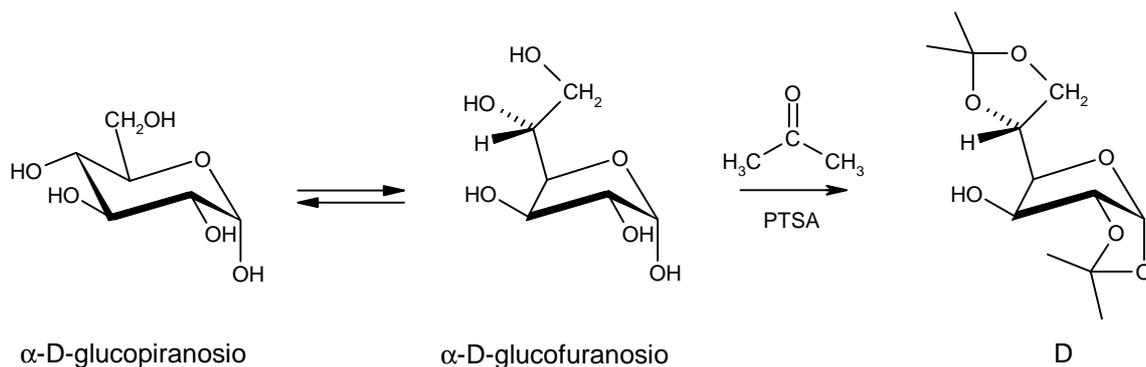
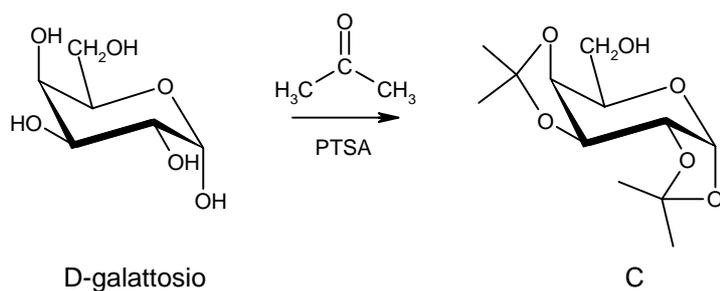
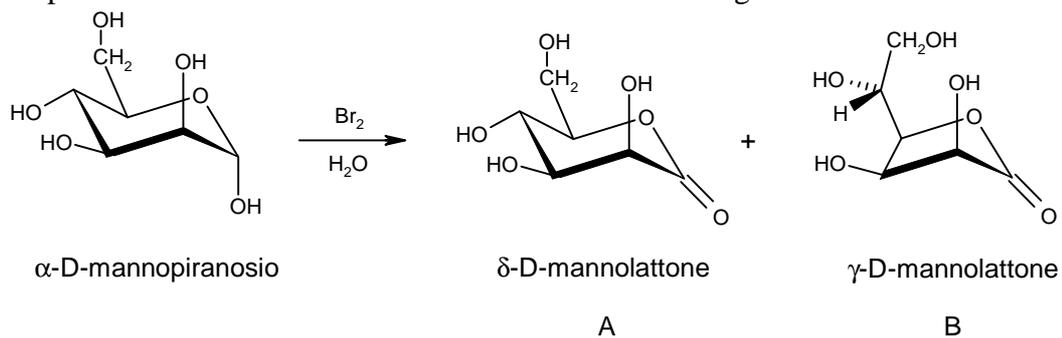
Il melibiosio è dunque:



L'OH in posizione 1 del glucosio può essere alfa (come in figura) o beta, infatti dà mutaritazione.

4.2 Piranosidi e furanosidi

La prima reazione di ossidazione del D-mannosio è la seguente



Nel composto D si nota che il legame con l'acetone sequestra l'OH sul C5 e quindi si forma l'anello furanosidico con l'OH sul C4.

5. DETERMINAZIONE DELLA STRUTTURA

5.1 Determinare la formula di struttura del composto 1 per il quale si hanno a disposizione i seguenti spettri: IR-MS, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$.

Il dato più elementare che si ottiene dallo **spettro MS** è la massa dello ione molecolare 144.

Dall'analisi dello **spettro $^{13}\text{C-NMR}$** (escludendo il picco del solvente) si individuano 7 segnali quindi nella molecola sono presenti 7 carboni di cui 2 sono carbonili, quello con δ 208 è di un chetone o di un'aldeide, quello con δ 172 è di un acido o di un estere.

Dall'analisi dello **spettro IR** si osserva l'assenza del segnale allargato degli acidi e del segnale a 2700 cm^{-1} delle aldeidi e lo spettro è compatibile con quello di un estere o di un chetone. Il segnale del carbonile a 1721 cm^{-1} è leggermente sdoppiato e conferma la presenza di due carbonili. Il segnale a 2700 cm^{-1} è dovuto allo stretching del legame C-H sp^3 ed esclude la presenza di doppi e tripli legami.

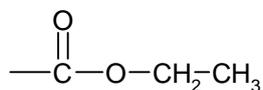
I segnali a 1445 e 1370 cm^{-1} sono dovuti al bending del legame C-H.

Intorno a 1200 cm^{-1} si osserva il segnale di stretching del legame C-O tipico degli esteri.

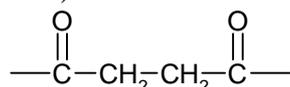
Dall'analisi dello **spettro $^1\text{H-NMR}$** si individuano 5 segnali.

Quello a δ 4,1 indica due idrogeni di un CH_2 vicino ad un atomo molto elettronegativo come l'ossigeno. Essendo un quadrupletto, questo CH_2 si trova vicino ai tre idrogeni del CH_3 a δ 1,2 che infatti è un tripletto e quindi i due segnali sono accoppiati tra loro.

Abbiamo così individuato la presenza di un gruppo etilico legato ad un ossigeno, quindi abbiamo individuato un estere etilico.

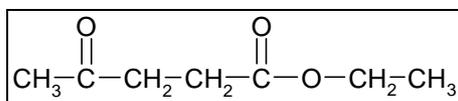


Gli altri due tripletti a δ 2,55 e 2,71 sono dovuti agli idrogeni di due CH_2 legati tra loro (tripletti) e ciascuno vicino ad un carbonile (δ tra 2 e 3).



Infine il singoletto a δ 2,15 indica un CH_3 vicino ad un carbonile.

La molecola è così determinata:



Si tratta di etil 4-oxo-pentanoato. La sua massa molecolare è 144 g mol^{-1} come si era visto nello spettro MS.

5.2 Indicare la struttura del composto 2 del quale si conoscono la formula molecolare $C_{12}H_{16}O_4$ e gli spettri IR e H-NMR

Dall'analisi della **formula bruta** si individuano 5 insaturazioni, la molecola satura infatti sarebbe stata $C_{12}H_{26}O_4$, i 10 H mancanti indicano le 5 insaturazioni.

Dall'analisi dello **spettro IR** si osserva a 3200 cm^{-1} il segnale un po' allargato di un alcol. Il segnale intorno a 3000 cm^{-1} dello stretching C-H indica (forse) anche la presenza di CH sp^2 che si trovano appena oltre 3000 cm^{-1} .

Tra 1800 e 2000 cm^{-1} si notano i piccoli segnali tipici di un anello aromatico.

A 1680 cm^{-1} si nota lo stretching C=O di un carbonile.

A 1600 e 1500 cm^{-1} si notano i segnali del C=C di un anello benzenico.

A 1400 1450 cm^{-1} si notano i segnali del bending C-H.

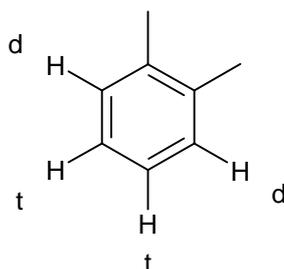
Tra 1200 e 1300 cm^{-1} si notano molti segnali attribuibili allo stretching del C-O di fenoli, di acidi o di esteri.

I segnali tra 700 e 1000 cm^{-1} confermano la presenza dell'anello benzenico che produce in questa zona bending fuori dal piano dei legami C-H dell'anello.

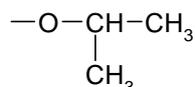
Le 5 insaturazioni sono quindi dovute all'anello benzenico (4 ins) e al carbonile (1 ins).

Dall'analisi dello **spettro $^1\text{H-NMR}$** si individuano 8 segnali. (Lo spettro è alla pagina seguente).

I segnali tra 7 e 8 ppm sono dovuti ai quattro H di un anello benzenico orto di sostituito infatti sono due singoletti e due tripletti

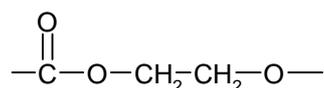


Il doppietto di 6 H a δ 1,13 indica due CH_3 equivalenti vicini ad un CH, quest'ultimo è quindi il septetto a δ 3,74, e questi due segnali individuano un gruppo isopropilico legato ad atomo molto elettronegativo quindi un ossigeno.

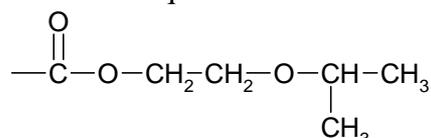


Restano da interpretare i due doppietti di due gruppi CH_2 accoppiati tra loro a δ 3,64 e 4,37.

Tutti e due si trovano a grandi chemical shift quindi devono essere legati ad atomi molto elettronegativi come l'ossigeno. Uno dei due si trova a campi ancora maggiori quindi potrebbe essere vicino anche al carbonile.



Il frammento molecolare individuato finora è quindi:

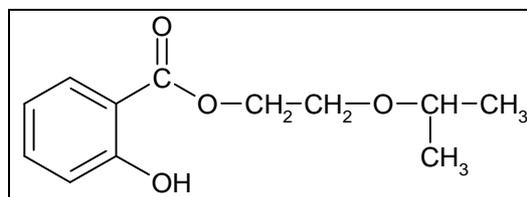


Questo frammento va legato direttamente all'anello benzenico, mentre l'altro sostituente nella posizione orto dell'anello deve essere il gruppo OH già individuato nello spettro IR.

Anche dalla formula bruta si deduce che ci deve essere questo quarto ossigeno nella molecola, anche se l'idrogeno dell'OH è stranamente assente dallo spettro NMR nel quale infatti manca all'appello un H, se ne contano infatti 15 mentre la formula bruta ne indica 16.

Questo fatto può essere attribuibile all'acidità dell'H fenolico e ai legami idrogeno che fa con altri OH che fanno allargare il picco fino a farlo sparire dallo spettro.

La molecola 2 è quindi un derivato dell'acido salicilico:

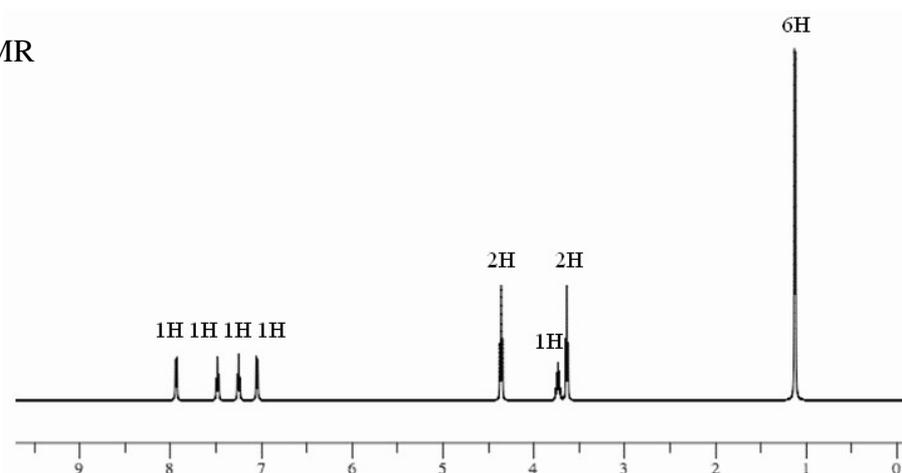


Questo concorda con i segnali a δ 7,05 e 7,95 dei due H dell'anello vicini ai sostituenti che sono molto diversi tra loro.

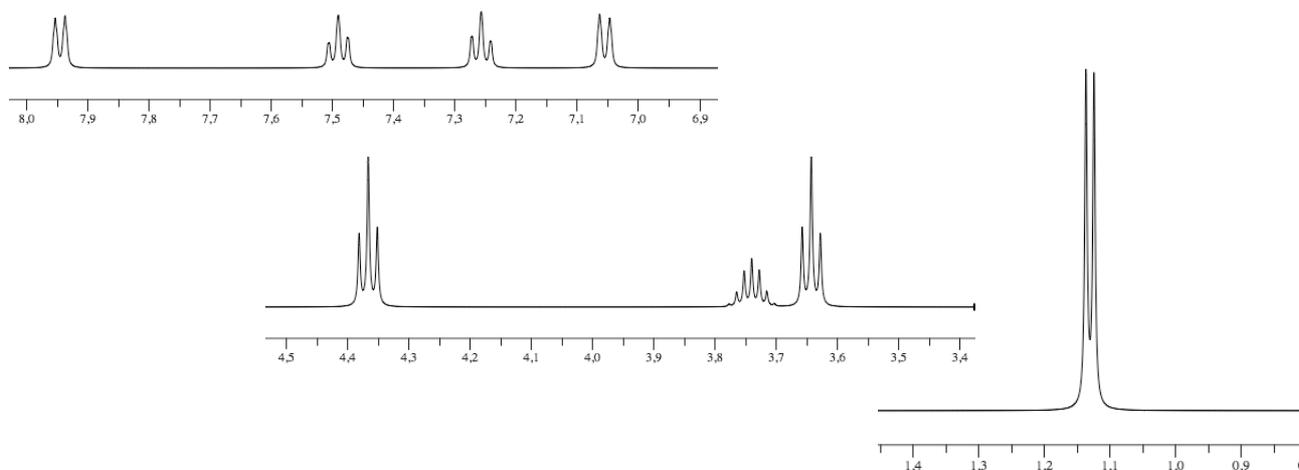
Il segnale a δ 7,95 è dovuto all'H dell'anello vicino al carbonile che risente oltre che della corrente di anello anche del campo magnetico indotto dal carbonile.

Il segnale a δ 7,05 è dovuto all'H dell'anello vicino all'OH.

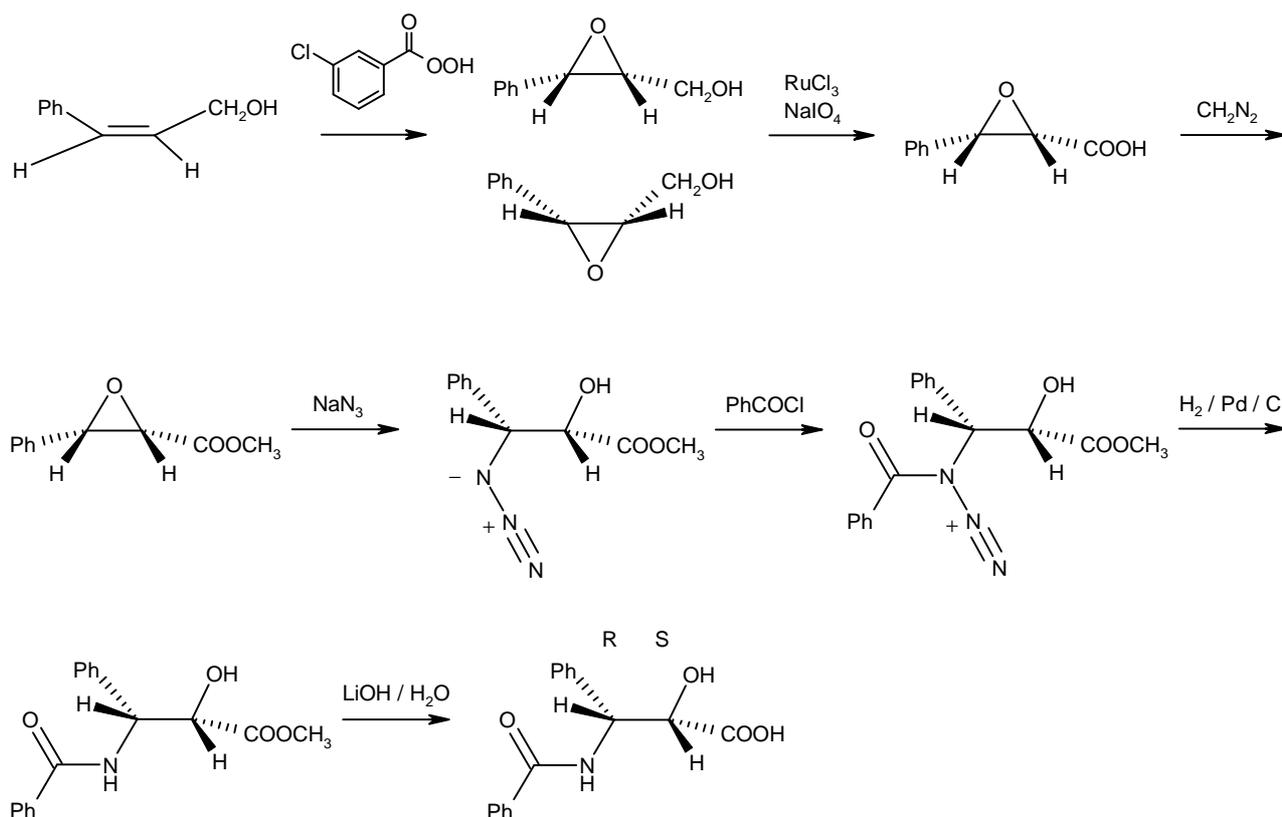
Spettro $^1\text{H-NMR}$



Ingrandimenti

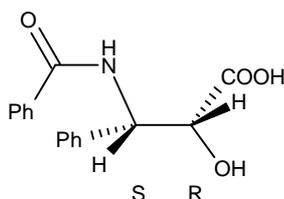


7. Sostanze naturali: il Tassolo



acido 3-benzamido-2-idrossi-3-fenilpropanoico

L'acido mostrato ha configurazione (2S,3R). L'acido alternativo che si ottiene dall'altro epossido mostrato nel primo passaggio della sintesi, ha dunque configurazione (2R,3S).



Soluzioni proposte da
Prof. Mauro Tonellato - Padova