

Apellidos..... Nombre.....

1.- Que diferencias espera encontrar entre el $\text{H}_3\text{C-CHO}$ y el $\text{H}_3\text{C-CDO}$.

a) en sus espectros de masas.

El ión molecular aparecería a m/z 44 y 45 respectivamente. Una de las fragmentaciones más características sería $M-1$ en el primer caso y $M-2$ en el segundo.

b) en sus espectros de IR

El aumento de la masa reducida daría como resultado un número de onda menor para la vibración C-D y no se observaría el doblete de Fermi.

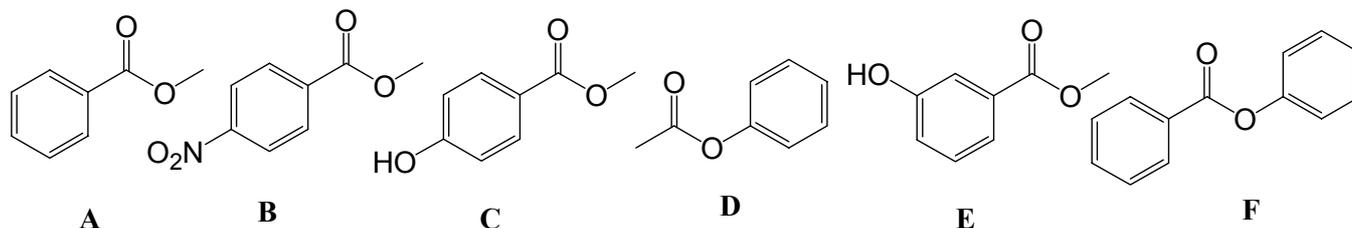
c) en sus espectros de RMN de ^1H .

El cuadruplete (COH) y doblete (CH₃) que aparecen en el espectro del etanal se convierten en un solo "triplete" (1:1:1) debido al metilo en el compuesto deuterado

d) en sus espectros de RMN de ^{13}C .

Los dos singuletes del etanal se convierten en sendos "tripletes" (1:1:1) en el compuesto deuterado, presentando la señal debida al COD una J mucho mayor

2.- Ordene de mayor a menor los valores de número de ondas que presenta la **tensión C=O** en la siguiente serie de compuestos (A, B, C, D, E y F). Razone la respuesta.



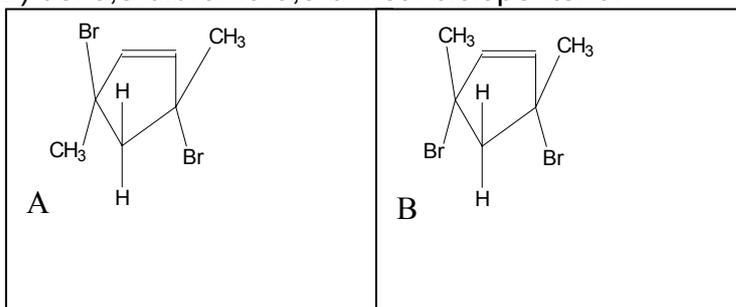
La conjugación del carbonilo reduce la frecuencia del mismo, ya que al escribir las formas resonantes se aprecia una disminución del orden de enlace. Grupos electrondonantes (OH) que extiendan la conjugación producirán un efecto más pronunciado, mientras que los electronatrayentes (nitro) disminuirán este efecto.

Por otro lado, la conjugación del oxígeno del ester, disminuye su participación en la conjugación con el carbonilo, ya que parte de la densidad electrónica (de los pares de electrones del oxígeno) se reparte por el sistema conjugado. En consecuencia el carbonilo se ve reforzado y su frecuencia aumentará.

3.- Son posibles dos diastereoisómeros (A y B) del 3,5-dibromo-3,5-dimetil-ciclopenteno.

En ^1H RMN, el grupo CH_2 aparece como un **singlete** en el compuesto **A**, mientras que en **B** es un **multiplete**.

- a) Dibujar las fórmulas tridimensionales de los dos isómeros.
b) Explicar el comportamiento observado.



El compuesto **B** cis presenta un plano de simetría, y el CH_2 es un carbono pseudoasimétrico y los dos H del metileno no equivalentes y en consecuencia en el espectro veremos el acoplamiento entre ellos.

El compuesto **A** trans presenta un eje binario de simetría que interconvierte estos dos hidrógenos haciéndolos homotópicos y en consecuencia solo observaremos un singlete que integra ambos hidrógenos.

- c) ¿Qué diferencias, entre los dos isómeros, aparecen para las señales de los otros protones?

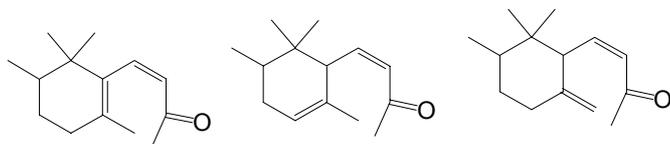
Tanto el plano como el eje de simetría interconvierten el resto de protones, por lo que no es de esperar diferencias importantes entre el resto de protones.

4.- Los siguientes isómeros absorben en UV. Indique el compuesto que absorbería a la longitud de onda máxima.

A

B

C



El compuesto A

5.- En el espectro de masas del BromoCloroFluorometano:

3

- a) ¿Cuántos picos cabe esperar en la región del ión molecular?

- b) ¿Cuál será el valor de m/z para cada uno de ellos?

146 148 150

- c) Qué intensidades relativas presentan cada uno de esos picos (Considerad sólo la relación isotópica de los halógenos). 3 : 4 : 1

El Cl se presenta como isótopos 35 y 37 (relación 3:1) y el Br como 79, 81 (1:1)

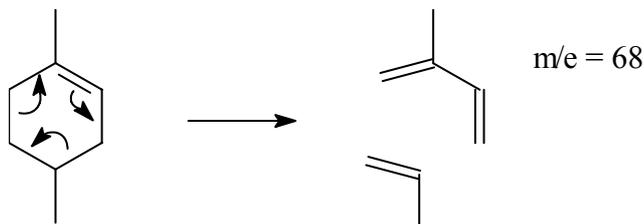
Así el pico 150 (37+81) es el de menor porcentaje, digamos 1.

Al pico 148 contribuyen tanto 37+79 (1) como 35+81 (3), en total porcentaje 4

El pico 146 esta formado por 35+79 que tiene 3 veces más porcentaje que 150, es decir, 3

6.- En el espectro de masas del 1,4-dimetilciclohexeno aparece un pico a m/z 68. Justificar con detalle la fragmentación que conduce al ión responsable de la aparición de ese pico.

Se trata de un retro-Diels-Alder

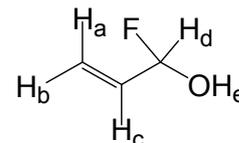


7.- Considerando el siguiente compuesto en las condiciones habituales:

a) ¿Cuántas señales aparecen en el espectro de ^1H RMN?

5

b) ¿Cuál es la multiplicidad de cada una de las señales?



Si considero acoplamiento a 2, 3 y 4 enlaces (alílico y que el F tiene spin 1/2..

Ha dddd Hb dddd Hc dddd Hd dddd He s

c) ¿Cómo se modificaría esta multiplicidad si empleamos un producto y disolvente muy puros y en ausencia de trazas de ácidos?

Se apreciará el acoplamiento con el H del hidroxilo

Hd dddd y He dd

d) Ordenar las constantes de acoplamiento entre los protones según su valor absoluto.

$J_{a,c} > J_{b,c} > J_{d,c} > J_{ab} > J_{da} = J_{db}$

e) Si **irradiamos** a la frecuencia de H_c durante unos segundos mientras obtenemos el espectro de ^1H RMN. Qué cambios observaríamos en el espectro.

H_c desaparece del espectro.

También sus acoplamientos es decir, Ha ddd Hb ddd Hd ddd He s

Aquellos protones que estén cerca de H_c incrementarán de intensidad por efecto NOE, es decir Hb y Hd.

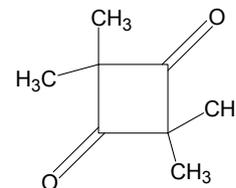
f) ¿Qué observaríamos en el espectro de ^{13}C RMN desacoplado de hidrógeno?

Seguiría existiendo acoplamiento con F. Los tres carbonos como dobletes con valor de J disminuyendo con la distancia en enlaces.

g) ¿Y si este espectro se obtuviese con desacoplamiento “**off resonance**”?

El $=\text{CH}_2$ como un triplete, el $=\text{CH}$ doble doblete, el CH doble doblete.

8.- Considerando el siguiente compuesto:



a) ¿**Cuántas señales** espera en su espectro de $^1\text{H RMN}$?

b) ¿**Cuántas señales** espera en su espectro de $^{13}\text{C RMN}$?

¿Porqué, en su espectro de **IR** aparece **dos bandas** a 1750 y 1720 cm^{-1} ?

Porque se observa las bandas de vibración simétrica y antisimétrica debido al acoplamiento entre los dos carbonilos separados por un par de enlaces.

9.- Indique si son ciertas o no las afirmaciones siguientes y justifíquelo brevemente debajo:

	V	F
a) En el espectro de $^1\text{H RMN}$ se puede observar acoplamiento de los protones con ^{31}P en posiciones vecinales.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Verdadero, el electron acopla con nucleos magneticamente activos

b) En el IR la frecuencia de una banda de tensión de enlace aumenta al aumentar la masa reducida de los átomos enlazados.....	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
---	--------------------------	--------------------------

Falso, son inversamente proporcionales

c) Dos núcleos separados por 3 enlaces apenas presentan constante de acoplamiento si éstos forman un ángulo dihedral de 0°	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
---	--------------------------	--------------------------

Falso, eso ocurre a 90°

d) Los isómeros, por tener la misma masa molecular, conducen a espectros de masas idénticos.....	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
--	--------------------------	--------------------------

Falso, presentaran fragmentaciones diferentes

e) El aumento de polaridad del disolvente siempre provoca el desplazamiento de las bandas de UV a longitud de onda más larga	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
--	--------------------------	--------------------------

Falso, las bandas debidas a transición n a pi antienlazante, disminuyen de longitud de onda con la polaridad del disolvente.

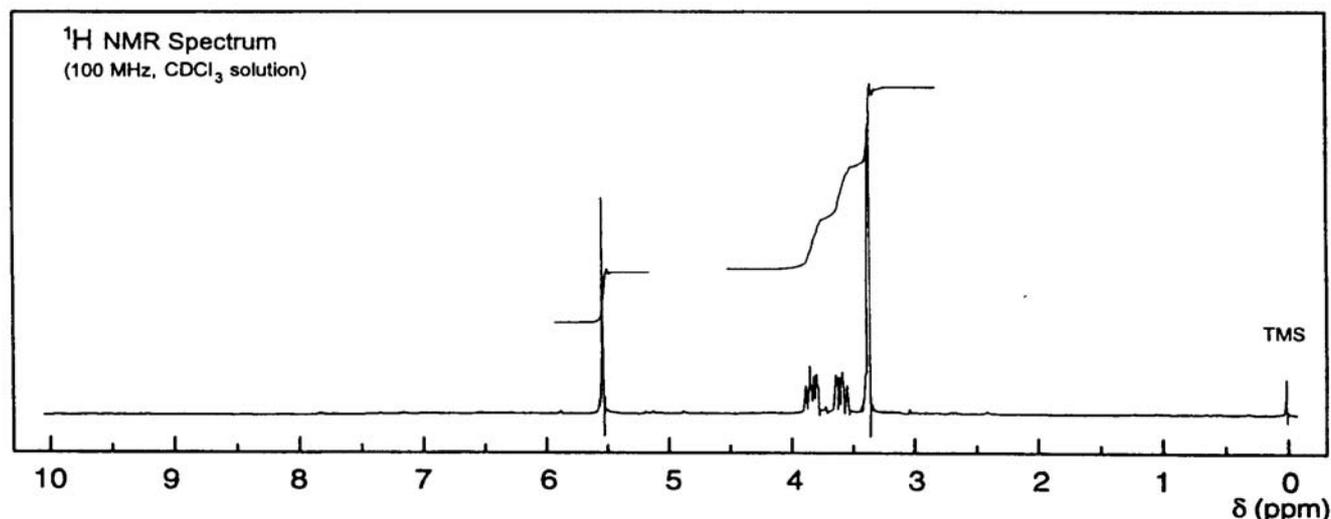
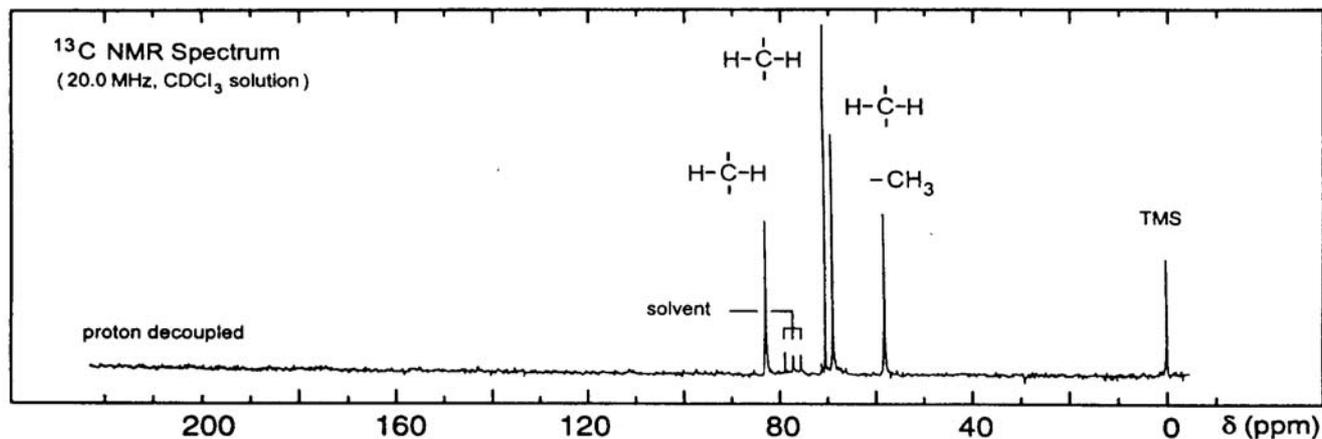
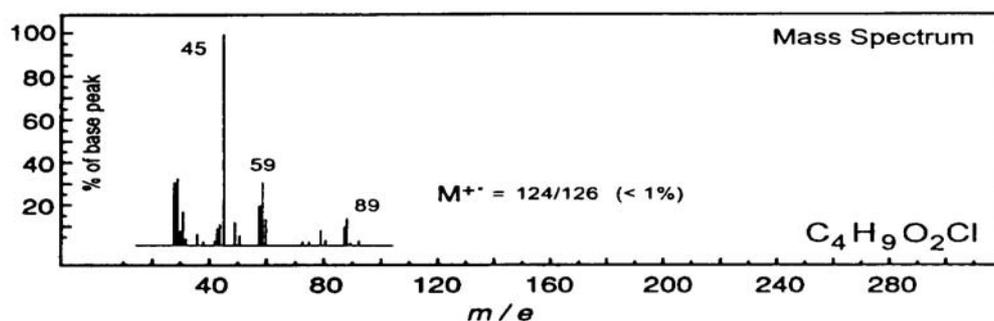
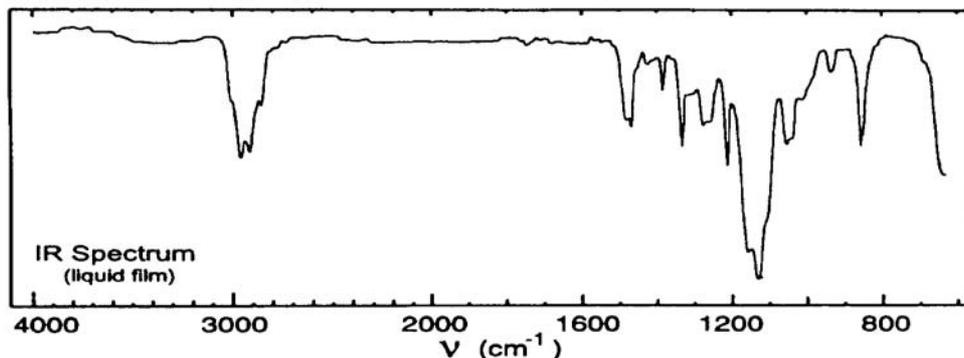
DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (Problemas)

CURSO 2003-2004, GRUP A

9 febrero 2004

Apellidos..... Nombre

1.- Los espectros siguientes corresponden a un compuesto de fórmula $C_4H_9O_2Cl$. a) Proponga razonadamente su estructura. b) Calcule el desplazamiento químico teórico para la señal que aparece a 82 ppm en el espectro de carbono. c) Calcule el desplazamiento químico teórico para la señal que aparece a 5,5 ppm en el espectro de protón. d) Indique qué iones pueden corresponder a los picos a 126, 124, 89, 59 y 45 unidades de masa.



PROBLEMA 1 RESUELTO

Número de insaturaciones = 0, Saturado

Información destacada de espectros:

IR Ausencia de grupos OH

^{13}C CH₃ CH₂ CH₂ CH₂ . Numero de carbonos e hidrógenos igual al de fórmula molecular.

^1H

ppm	5,5	3,8	3,6	3,4
Nº de H	2 H	2 H	2 H	3 H
Multiplicidad	s	m	m	s

O-CH₂-CH₂-O como multipletes . Sistema A₂B₂

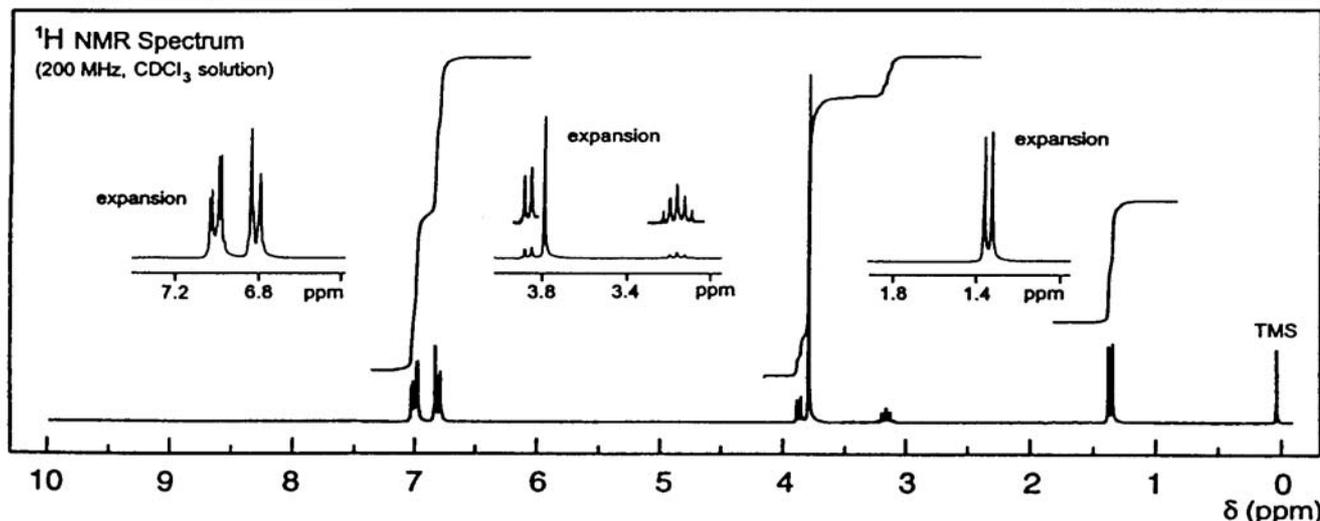
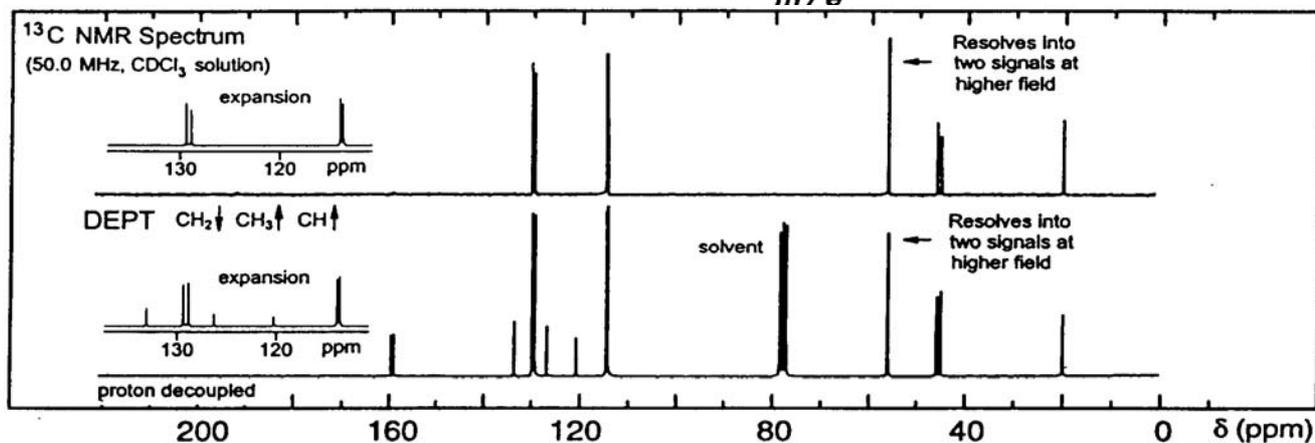
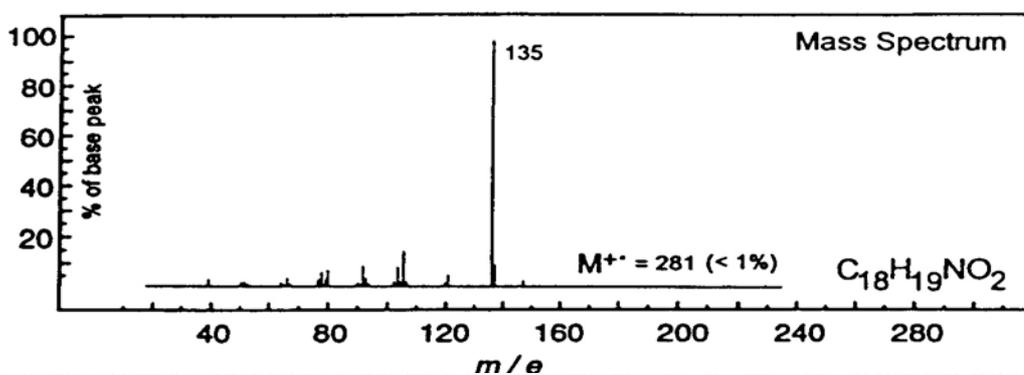
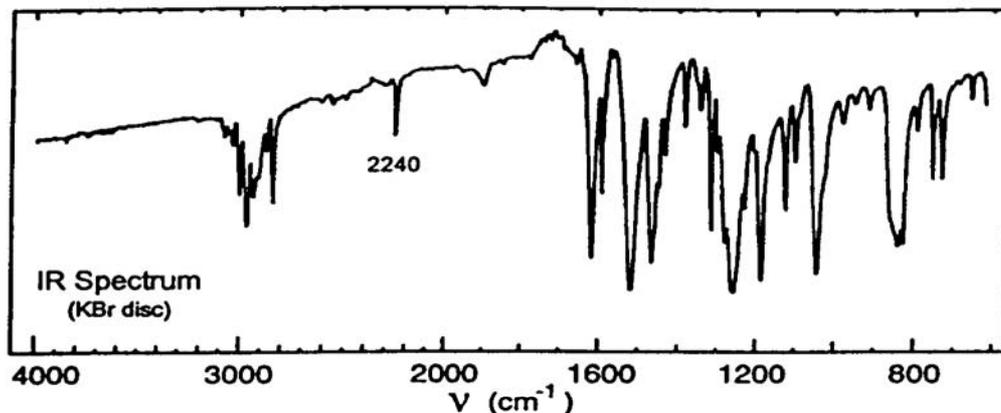
a) Estructura propuesta $\text{Cl}-\underset{\text{a}}{\text{CH}_2}-\text{O}-\underset{\text{b}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{c}}{\text{CH}_2}-\text{O}-\underset{\text{d}}{\text{CH}_3}$

b) Teórico $\delta_{\text{Ca}} = -2,3 + 31 + 49 + 9,4 - 2,5 + 0,3 = 85,9$; real 82

c) Teórico $\delta_{\text{Ha}} = 1,37 + 2,04 + 2,05 - 0,04 = 5,55$. δ_{Ha} real 5,5

d) $[\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3]^+$ 124-126 por Cl-35 y por Cl- 37
 $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{O}}=\text{CH}_2$ 89
 $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2^+$ 59
 $\text{CH}_3-\overset{+}{\text{O}}=\text{CH}_2$ 45

2.- Los siguientes espectros corresponden a un compuesto de fórmula $C_{18}H_{19}NO_2$. a) Proponga razonadamente su estructura. b) Calcule el desplazamiento químico teórico para los carbonos aromáticos. c) Indique las bandas más características del IR. d) Indique qué fragmento corresponde al pico base del espectro de masas y explica su estabilidad. e) Mida las constantes de acoplamiento y justifique las multiplicidades observadas en los protones alifáticos.



PROBLEMA 2 RESUELTO

Nº de instauraciones 10

IR $\text{CN} \delta$; $=\text{C-H}$; $3000\text{-}3100 \text{ cm}^{-1}$

La información complementaria de H-RMN y de C-RMN indica en ^{13}C :

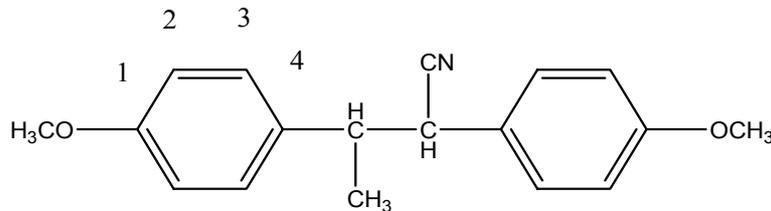
161	160	133	129	128	127	120	114,2	114	56,1	56	46	45	20
C	C	C	CH	CH	C	C	CH	CH	CH_3	CH_3	CH	CH	CH_3

14 señales, faltan 4 carbonos = simetría

En H-RMN :

ppm	7	6,8	3,85	3,8	3,2	1,8
Nº H	4	4	1	6	1	3
Multiplicidad	d	d	d	s	quintuplete	d
Asignación	p-C ₆ H ₄ -	p-C ₆ H ₄ -	CH	2x OCH ₃	CH	CH ₃

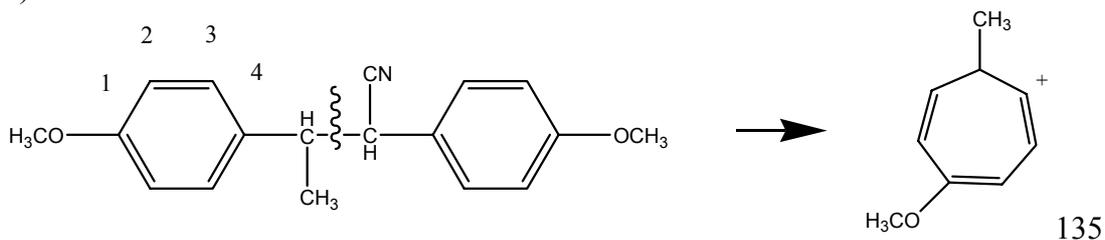
a)



b) $\delta \text{C1} = 128,5 + 33,5 - 2,8 = 160,2$
 $\delta \text{C2} = 128,5 + 14,4 - 0,3 = 142,6$
 $\delta \text{C3} = 128,5 + 1 - 2,2 = 127,3$
 $\delta \text{C4} = 128,5 - 7,7 + 20,2 = 141$

c) IR $3000\text{-}3100 =\text{C-H}$; 2240 CN ; $1600,1500$ aromático.

d)



e) 0,1 ppm 20 Hz

Aromático p-disustituído $J_{\text{orto}} = 8\text{ Hz}$

$\text{CH}_3\text{-CH}$ (vecinal) $^3J = 8 \text{ Hz}$