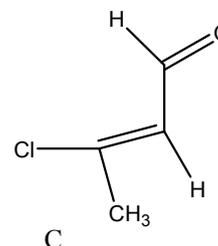
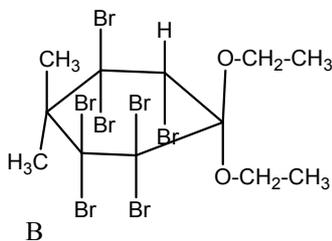
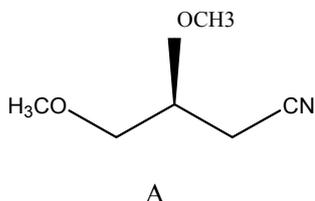


**DETERMINACION ESTRUCTURAL**  
(5 de julio de 2005) Grupo...A.....

**TIPO A**

Apellidos..... Nombre

1. Indique el número de señales y la multiplicidad que presentarán los compuestos siguientes en  $^1\text{H-RMN}$ . Justificar.



*El compuesto A tiene 7 señales, ya que los H de los CH<sub>2</sub> son diastereotópicos. Los dos grupos metoxilo salen como singuletes. Los cuatro hidrógeno de los metilenos salen como dobles dobles. El CH sale como dddd.*

*El compuesto B tiene 9, ya que los dos etilos son diferentes y los H de sus grupos CH<sub>2</sub> son diastereotópicos. Los CH<sub>3</sub> de los etilos salen como dos dobles dobles por la vecindad de hidrógenos diastereotópicos. Los H de los metilenos salen como dobles cuadrupletes. Los CH<sub>3</sub> del ciclohexano como singuletes y el CHBr como singulete.*

*El compuesto C tiene 3 señales. Este es un ejemplo de acoplamiento alílico y homoalílico  $^4J$  y  $^5J$ . El CH<sub>3</sub> sale como dd (alílica y homoalílica). Los dos H salen como dobles cuadrupletes (uno de ellos vecinal + alílica y el otro vecinal + homoalílica).*

2. a) Indique y explique el espectrómetro de RMN mínimo (60, 100, 200, 300, 400, 500, o 600MHz) que será necesario utilizar, para que dos señales a  $\delta$  2,20 ppm (triplete,  $J = 6\text{Hz}$ ) y otra a 2,25 ppm (cuadruplete,  $J = 8\text{Hz}$ ) puedan aparecer resueltas. b) ¿Qué espectrómetro mínimo las resolvería si las dos señales fuesen cuadrupletes con  $J = 7\text{Hz}$ ?

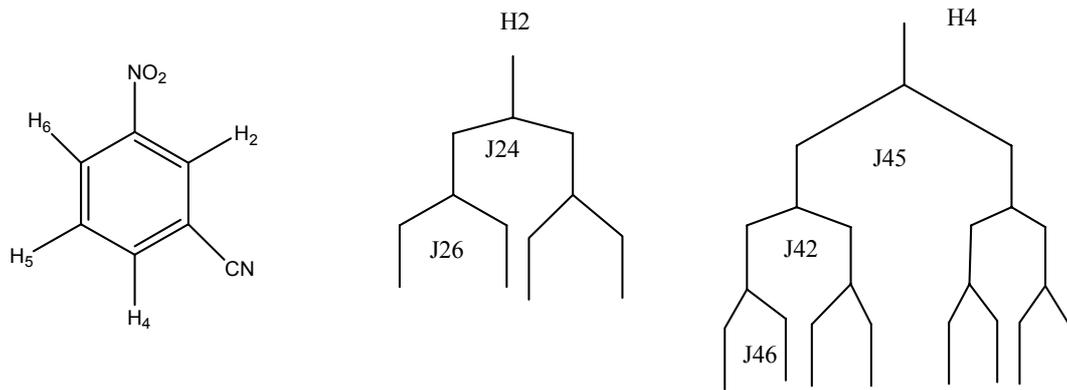
*a) Si consideramos las constantes de acoplamiento de los multipletes y los valores de J que se indican se deduce que como mínimo debe haber una separación mayor de 18 Hz entre las señales para que se vean resueltas. Como la diferencia en ppm entre 2,25 y 2,2 es de 0,05 ppm, el número de Hz entre estas 0,05 ppm debería ser mayor que 18 Hz. Esto requiere un espectrómetro mayor que 360MHz.. El de 400 MHz daría las señales resueltas.*

*b) En el caso de dos cuadrupletes con  $J = 7\text{Hz}$  el mínimo sería de 420 MHz, luego el de 500 MHz resolvería las señales.*

3. a) Haciendo uso de un valor aproximado para las constantes de acoplamiento orto, meta y para en bencenos sustituidos, dibuje (sistema de árbol) la forma que presentarán los multipletes de los hidrógenos del compuesto **3-ciano-1-nitrobenzoceno** en un espectrómetro de H-RMN de 200MHz.

b) ¿Cuál de los hidrógenos H-2 ó H-5 saldrá a mayor valor de delta?

a)



b)  $H_2 > H_5$

$$H_2 = 7,26 + 0,93 + 0,25$$

$$H_5 = 7,26 + 0,26 + 0,18$$

4. a) Indicar para el compuesto  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-F}$  la multiplicidad de las señales en H-RMN en un espectrómetro de 200MHz. ( $^2J_{\text{HF}} = 46,4$ ;  $^3J_{\text{HF}} = 25,2$ ;  $^3J_{\text{HH}} = 6,7$  Hz). (F spin  $\frac{1}{2}$ )

b) Utilizando el mismo espectrómetro se observa que en  $^{13}\text{C}$ -RMN dicho compuesto presenta dos señales una a 80,1 ppm y otra 15,8 ppm. Indicar la multiplicidad de estas dos señales (espectro desacoplado de hidrogeno).

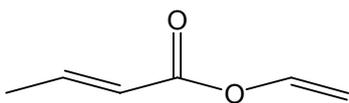
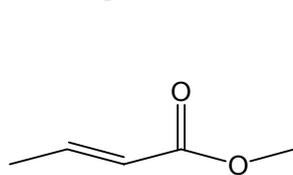
Indicar también la separación en ppm que existirá entre las señales del multiplete que aparece a 80,1 ppm, sabiendo que el valor de las constantes de acoplamiento C-F son:  $^1J_{\text{CF}} = 163\text{Hz}$  y  $^2J_{\text{CF}} = 20\text{Hz}$  y que la razón giromagnética del  $^{13}\text{C}$  tiene un valor que es la cuarta parte del  $^1\text{H}$ .

H-RMN  $\text{CH}_3$  dt ( $J = 25,2$  y  $6,7$ ) ;  $\text{CH}_2$  dq ( $J = 46,4$  y  $6,7$ )

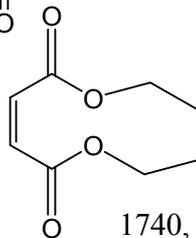
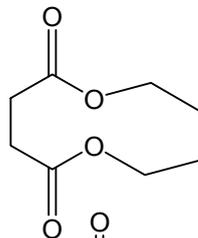
C-RMN  $\text{CH}_3$  d ( $^2J_{\text{CF}} = 19,5$  Hz) ;  $\text{CH}_2$  d ( $^1J_{\text{CF}} = 163,3$  Hz)

Teniendo en cuenta razón giromagnética del C (1/4 del H) en un espectrómetro de 200 MHz 1 ppm son 50 Hz, luego 163,3 Hz son 3,26 ppm.

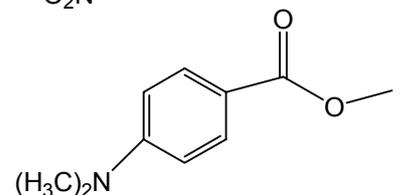
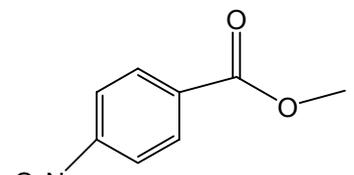
5. Asignar las frecuencias del grupo carbonilo en IR que se dan para cada pareja de compuestos. Justificar la respuesta.



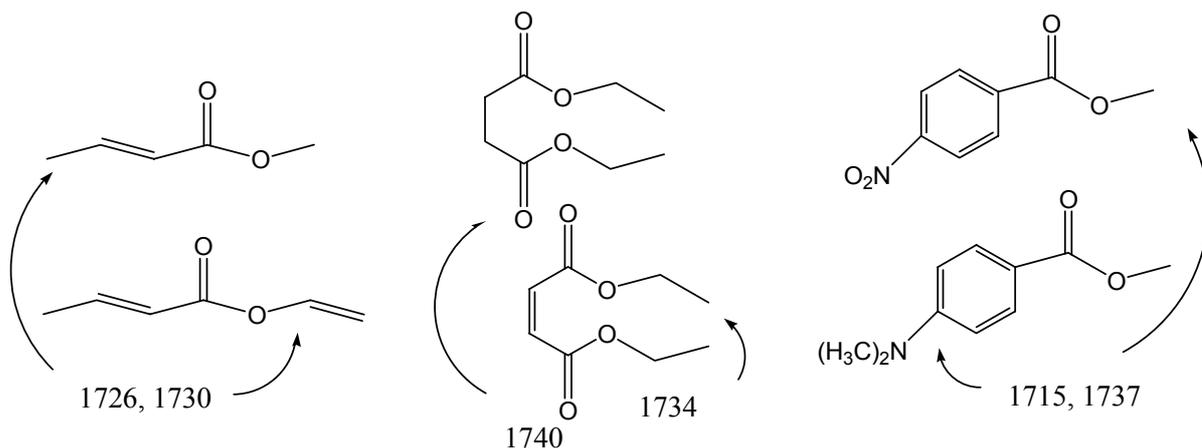
1730, 1726



1740, 1734



1715, 1737



6. a) Indique cómo influye en la frecuencia de IR, la masa de los átomos y la distancia de enlace.

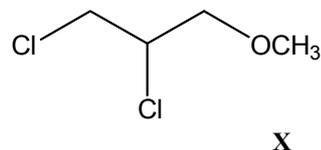
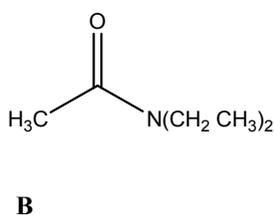
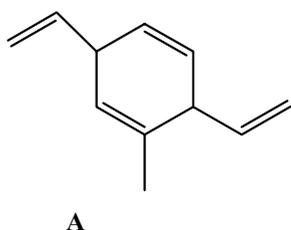
b) ¿Cuál esperaría que fuese la intensidad relativa de los picos del ión molecular de un compuesto de fórmula  $C_4H_8BrCl$  ?

a) La frecuencia es directamente proporcional a la fuerza del enlace e inversamente a la masa reducida ( $m_1 m_2 / m_1 + m_2$ ). Una mayor longitud de enlace disminuye la frecuencia. Los orbitales híbridos  $sp^3$  con mayor carácter  $p$  tienen frecuencias menores.

b) La intensidad relativa de los picos sería 3-4-1

7 a) ¿Cuántas señales en C-RMN presentarán los compuestos A y B ? Justificar.

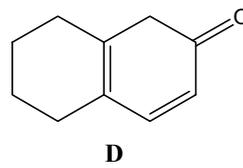
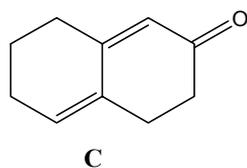
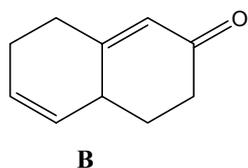
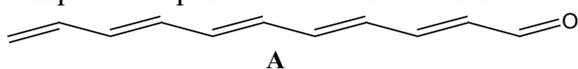
b) ¿Qué señal hay que irradiar en un experimento de doble resonancia para que el espectro de H-RMN de X presente tres señales singulete?



a)  $A = 11$   $B = 6$ ;

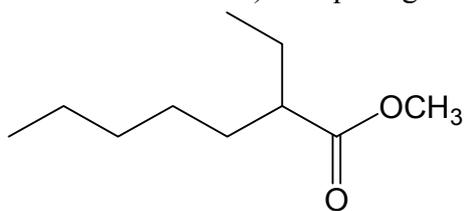
b) Hay que irradiar el  $CHCl$  en X para que muestre 3 singuletes

8. Ordenar de mayor a menor según  $\lambda$  máxima en UV. Justifique la respuesta. ¿qué compuesto espera absorba en el visible?

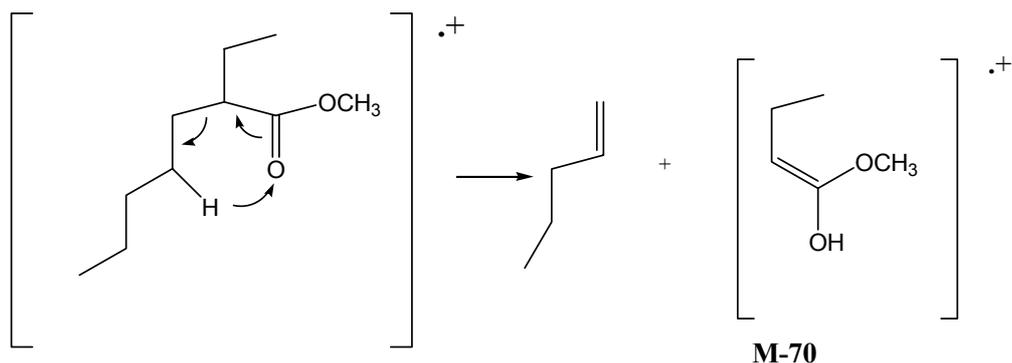


$A > D > C > B$ . D sistema conjugado homoanular. C sistema conjugado heteroanular. (pag 389). B no tiene doble enlace conjugado adicional.

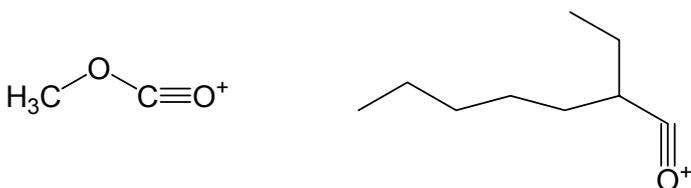
9 a) El compuesto que se muestra en la figura presenta un pico a  $[M-70]^+$ . Justificar mecanísticamente. b) Indique alguna otra fragmentación característica de ésteres.



a) Rotura con transposición de Mc Lafferty

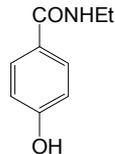
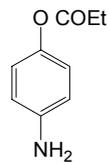
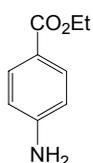
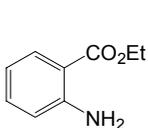


b) Otras fragmentaciones características de ésteres son las roturas en alfa del CO.



10. Un espectro de H-RMN ( con adición de D2O ) de unos de los compuestos que se muestran presenta las siguientes señales:

7,8 ( 2H, d, J= 8Hz), 6,6 (2H, d, J= 8Hz), 4,2 ( 2H, c, J=7Hz), 1,3 (3H, t, J=7Hz). Indicar a que compuesto corresponde y justificar la elección.



Se trata del segundo compuesto, *p*-amino benzoato de etilo.

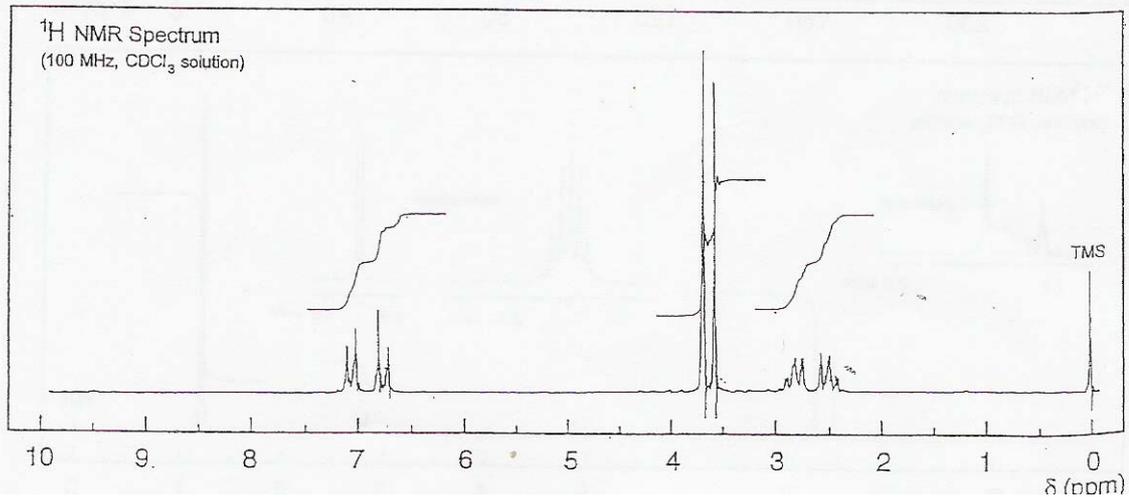
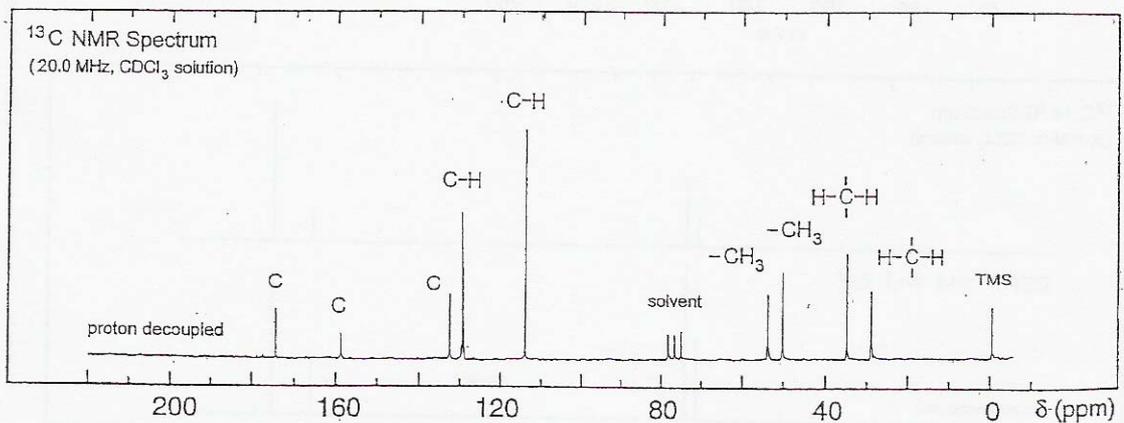
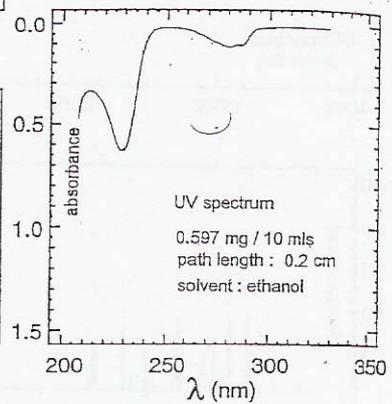
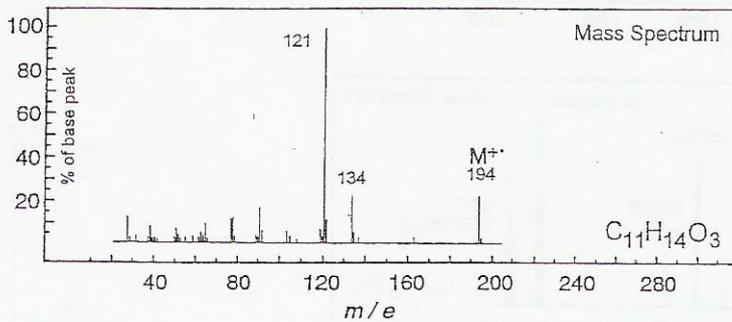
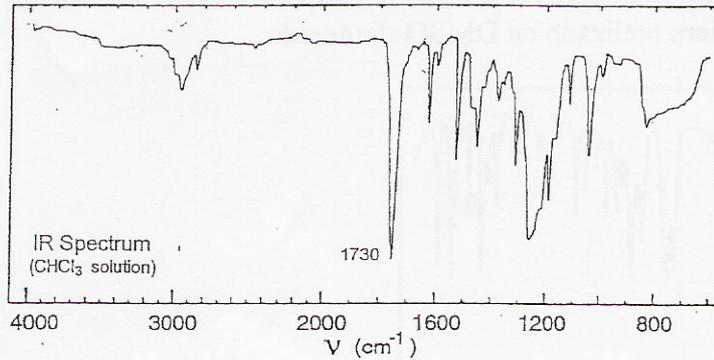
Dos señales de hidrógenos aromáticos como dobletes de igual J y valores de delta que justifican sustituyente (7,8 ppm) en orto electrónatrayente y (6,6 ppm) sustituyente en orto electrodonante. Señales triplete y cuadruplete características de CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>- y desplazamiento químico para el CH<sub>2</sub> típico de un éster CO-O-CH<sub>2</sub>.

DETERMINACION ESTRUCTURAL. PROBLEMAS (5 Julio 2005)

NOMBRE

Grupo.....

- 1.- a) Proponga razonadamente la estructura del compuesto.
- b) Asigne en la estructura propuesta qué hidrógeno/ o hidrógenos corresponden a la señal doblete a 6,8 ppm.
- c) Indique el valor teórico esperado para la señal que aparece a 29 ppm en el  $^{13}\text{C}$ -RMN
- d) Justificar la fragmentación que origina el pico a 121 en MS.

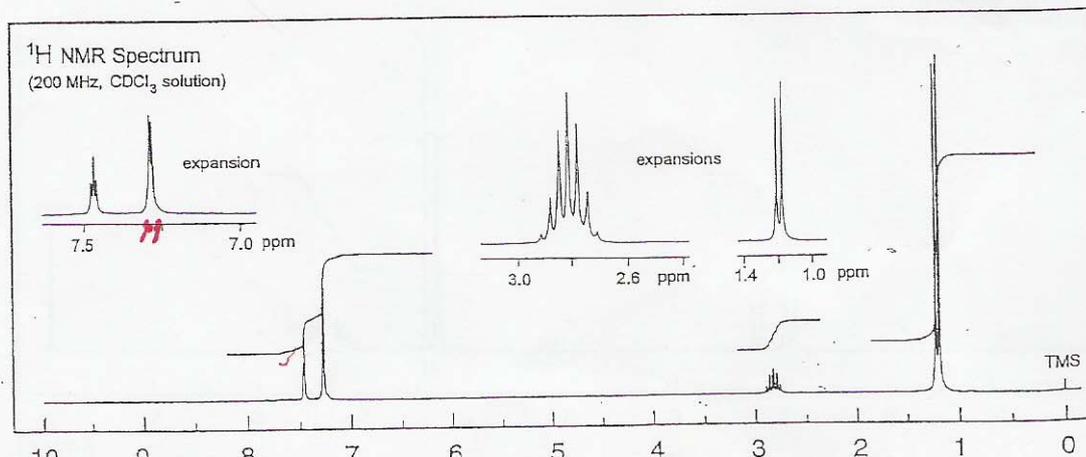
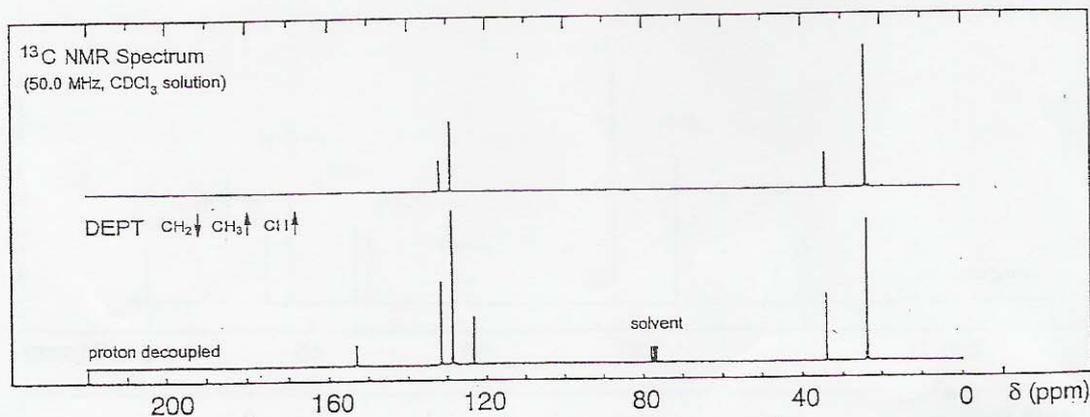
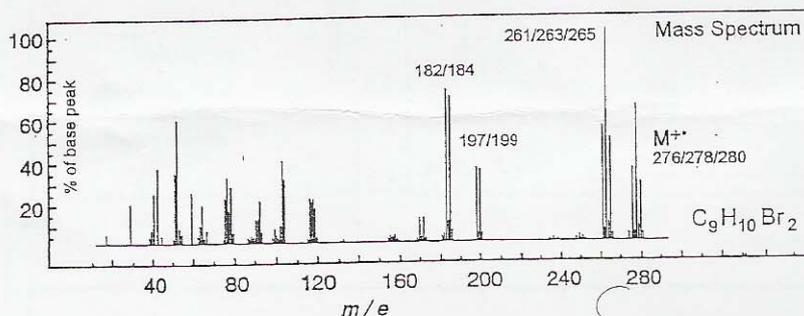
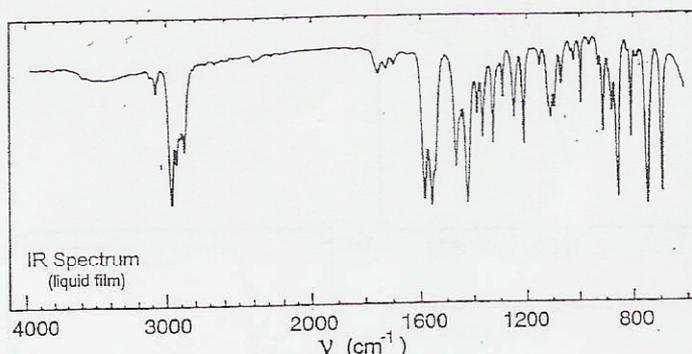


DETERMINACION ESTRUCTURAL. PROBLEMAS (5 Julio 2005)

NOMBRE

Grupo.....

- 2.- a) Proponga razonadamente una estructura para el compuesto  
 b) Justifique en el MS, el número de señales que presentan los diferentes iones que contienen bromo (solamente iones con masa mayor que 180) y a qué fragmentos corresponden.  
 c) Calcular el desplazamiento químico teórico en  $^1\text{H}$ -RMN de la señal a 7,5 ppm  
 d) El disolvente utilizado para realizar el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN del problema es cloroformo deuterado. Indique el valor en ppm de la señal correspondiente al disolvente en  $^{13}\text{C}$ -RMN si el espectro se hubiera realizado en DMSO-deuterado



PROBLEMA 1, RESUELTO

FORMULA MOLECULAR  $C_{11}H_{14}O_3$

Numero de insaturaciones (una insaturación de CO, ver IR y cuatro de anillo aromático, ver H.RMN y C-RMN)

Información IR : 3100-300  $cm^{-1}$  H aromáticos; 1600-1500 anillo bencénico; 1730  $\zeta$ ester $\zeta$

Información H-RMN :

4H aromáticos, benceno p-disustituido por dobletes simétricos a 7,2 y a 6,8 ppm.

3H singulete , 3,7 ppm (OCH3)

3H singulete 3,5 ppm (OCH3)

2H triplete 2,8 ppm (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)

2H triplete 2,5 ppm (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)

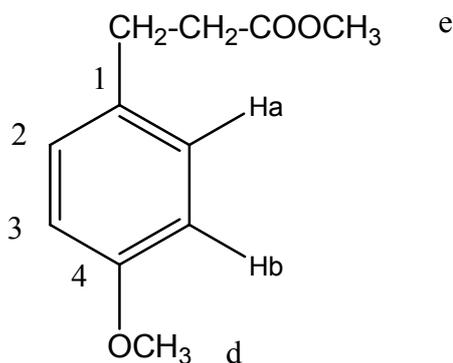
Información C-RMN :

9 señales, molécula con simetría. Las dos señales de carbonos aromáticos de CH deben corresponder a cuatro grupos CH de un benceno p-disustituido.

Señal a 164 ppm de carbono cuaternario de éster.

Señales a 50 y 55 ppm de OCH<sub>3</sub>

ESTRUCTURA PROPUESTA:



H-RMN

Señal	n°H	J	Asignación	ppm calculado
7,1	2	d, 8 Hz	Ha	$7,26 - 0,14 Z_2$ , $CH_2-CH_3 -0,11 Z_3$ OCH <sub>3</sub> = 7(pag182)
6,8	2	d, 8 Hz	Hb	$7,26 - 0,49 Z_2$ , OCH <sub>3</sub> -0,05 Z <sub>3</sub> , $CH_2-CH_3=6,72$ (pg182)
3,7	3	s	OCH <sub>3</sub> d	3,73 pg 162
3,6	3	s	OCH <sub>3</sub> e	3,67 pg162
2,9	2	t, 7Hz	CH <sub>2</sub> -Ph	$1,37 + 1,22 Ph- \alpha + 0,35 COO\beta = 2,94$ pg164
2,5	2	t, 7Hz	CH <sub>2</sub> -COO	$1,37 + 0,92 COO\alpha + 0,29 Ph\beta = 2,58$ pg164

## C-RMN

Señal	Asignación	ppm calculado
174	COO	$166+11(C\alpha)-5(C\alpha')+3(C\beta)=175$
159	C4	$128,5+33,5(Z1)-2,8(Z4)=159,2$
132	C1	$128,5+11,7(Z1)-7,7(Z4)=132,5$ pg 97
129	C2	$128,5+1(Z3)-0,6(Z2)=128,9$
113	C3	$128,5-14,4(Z2)-0,1(Z3)=114$
54	CH <sub>3</sub> -O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	54,8 pg 74
50	CH <sub>3</sub> -O-CO	$-2,3+56,5-2,5+0,3=52$ pg 78
35	CH <sub>2</sub> -COO	$-2,3+22,6+9,1+9,3-2,5=36,2$ pg 78
29	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	$-2,3+22,1+9,1+2+0,3=31,2$ pg 78

MS.- 121 fragmento CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub><sup>+</sup>

- b) La señal a 6,8 ppm al H en orto respecto de OCH<sub>3</sub>
- c) Valor teórico para la señal de 29 ppm en C-RMN es de 30,9
- d) La fragmentación del ión 121 es una rotura bencílica.

## PROBLEMA 2, RESUELTO

Fórmula molecular C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub>

Número de insaturaciones 4 (anillo bencénico, ver señales aromáticos en H-RMN y C-RMN)

Información IR : 3100-3000 cm<sup>-1</sup> =C-H ; bandas 1600-1500 y bandas en región 900-675 cm-1 benceno con posibilidad de información sobre número y posición de sustituyentes.

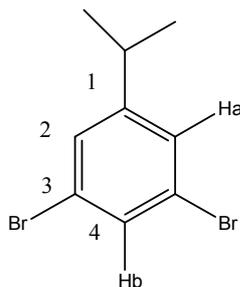
Información H.RMN: 4 tipos de H diferentes. 1H (singulete) y 2H (singulete) en region H aromáticos. 1H (septuplete), 6H (doblete) en alifáticos.

Indicativo de benceno trisustituido y grupo isopropilo.

Información de C-RMN : 6 señales para un compuesto con 9 carbonos (3 carbonos simétricos). Las señales aromáticas 2 CH y 2C , simetría. Una de los CH debe corresponder a 2 CH para un total de 3 H aromaticos. Una de las de C debe también corresponder a 2 carbonos para un total de 6 carbonos del anillo de benceno.

La señal a 24 ppm en C-RMN debe corresponder a 2 CH<sub>3</sub> que explica un total de 6H que se observan en H.RMN a 1,2 ppm.

ESTRUCTURA PROPUESTA:



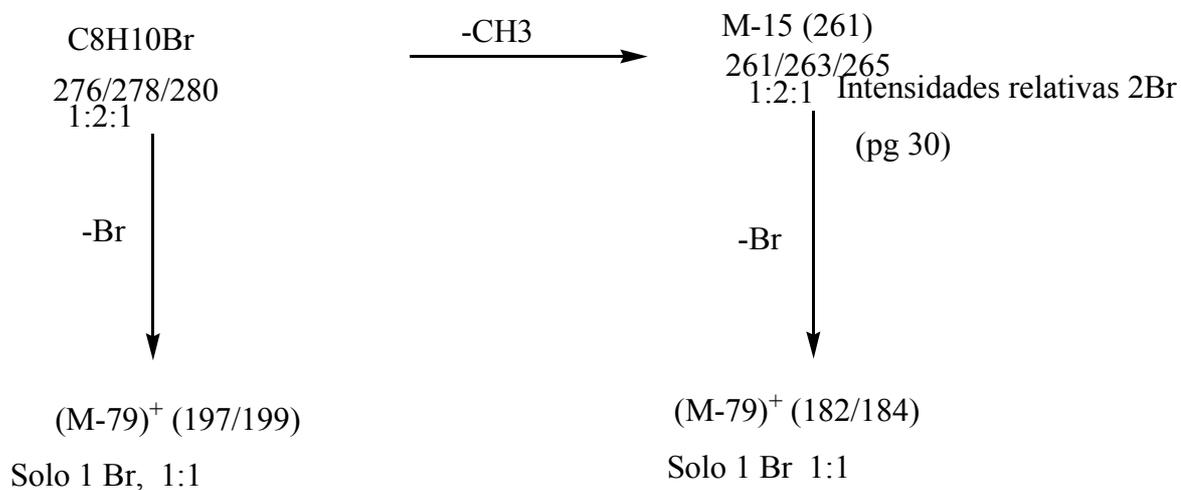
## H-RMN

Señal	n°H	J	Asignación	ppm calculado
7,5	1	s (ampliado t)	Hb	$7,26+0,17+0,17-0,18 = 7,42$ pg 182
7,2	2	s (ampliado d)	Ha	$7,26-0,13+0,17-0,06 = 7,24$ pg 182
2,8	1	septuplete 7 Hz	<u>CH</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,89 pg163
1,2	6	d 7 Hz	CH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,25 pg 163

## C-RMN

Señal	Asignación	ppm calculado
152	C1	$128,5+20,2$ (Z1 isopropilo)+ $2,2+2,2$ (2Z3 Br)=153,1 pg97
132	C4	$128,5++3,3+3,3$ ( 2Z <sub>2</sub> Br-2,8 (Z <sub>4</sub> isopropilo) =132,3
130	C2	$128,5+3,3$ (Z2 Br)- $2,2$ (Z2 isopropilo)- 1 (Z4-Br) = 128,6
122	C3	$128,5-5,4$ (Z1Br)+ $2,2$ (Z3Br)- $0,3$ (Z3 isopropilo) = 125
35	<u>CH</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	34,3 pg 75
23	CH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	24

b)



c) El desplazamiento teórico de la señal a 7,5 es 7,42  
 $7,26+0,17+0,17-0,18 = 7,42$

d) En DMSO-d<sub>6</sub> señal a 39,5 ppm (pg 158)