

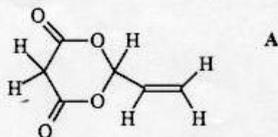
EXAMEN DE DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (Teoría)

Grupo D

Fecha: 08-02-01

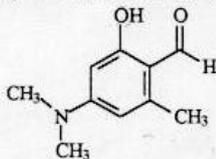
APELLIDOS..... NOMBRE.....

1.- Indicar el número de grupos de señales en el espectro de protón que presentará el compuesto A. Para cada uno indicar el desplazamiento químico teórico, su multiplicidad y las correspondientes constantes de acoplamiento.



2.- a) El espectro de UV de la 3-buten-2-ona muestra un máximo de absorción a 226 nm en solución de hexano. Prediga en que dirección se desplazaría la absorción si el espectro se registrara en etanol. Razone la respuesta.

b) Predecir el λ de absorción para el siguiente compuesto



3.- La cloración radicalaria del propano usando un mol de C_3H_8 y dos moles de cloro da lugar a una mezcla compleja de productos de cloración. Por destilación fraccionada de la mezcla se pueden aislar cuatro dicloropropanos A, B, C y D. Deducir sus estructuras a partir de sus espectros de 1H RMN.

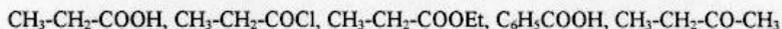
Isómero A: $\delta = 2.4$ (s, 6H).

Isómero B: $\delta = 1.2$ (t, 3H), 1.9 (quintuplete, 2H), 5.8 (t, 1H)

Isómero C: $\delta = 1.4$ (d, 3H), 3.8 (d, 2H), 4.3 (sextuplete, 1H)

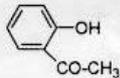
Isómero D: $\delta = 2.2$ (quintuplete, 2H), 3.7 (t, 4H).

4.- Ordene de mayor a menor los valores de las absorciones del carbonilo en el IR para los siguientes compuestos. Razone la respuesta.



5.- Un compuesto se cree puede tener las estructuras de 3,3-dimetil-2-butanol o la de su isómero 2-metil-3-pentanol. Si se sabe que en el espectro de masas muestra picos a 102 (2%), 87 (30%), y 45 (85%). Indicar cual es la estructura mas probable del compuesto. Justificar los fragmentos observados.

6.- La posición de la resonancia del OH del fenol varía con la concentración de la disolución, como se muestra en la tabla siguiente. Por otra parte, el hidrógeno hidroxílico de la o-hidroxiacetofenona aparece a $\delta = 12.05$ ppm y no muestra desplazamientos apreciables cuando se modifica la concentración. Explique la diferencia observada en los valores de desplazamiento químico y el efecto de la modificación de la concentración.

	conc. p/v en CCl_4	δ (ppm)	
	100%	7.45	 $\delta = 12.05$ ppm
	20%	6.75	
	10%	6.45	
	5%	5.95	
	2%	4.88	
	1%	4.37	

EXAMEN DE DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL

Grupo A

2ª convocatoria

Fecha 6-7-01

APELLIDOS Nombre.....

1.- a) El benceno experimenta una absorción en el ultravioleta a $\lambda_{\text{máx}} = 204$ nm, y la p-metilnilina la tiene a $\lambda_{\text{máx}} = 235$ nm. ¿Cómo se explica esta diferencia?

b) Cuando se mide el espectro de UV de la p-metilnilina en presencia de una pequeña cantidad de HCl, $\lambda_{\text{máx}}$ disminuye a 207 nm, un valor cercano al del benceno. ¿Cómo se explica el efecto del ácido?. (1 punto)

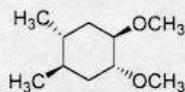
2.- a) ¿A qué vibraciones son debidas las bandas de los grupo NO_2 que aparecen alrededor de 1550 y 1350 cm^{-1} respectivamente?

b) ¿Por qué las bandas anteriormente citadas aparecen a un número de ondas inferior que la del grupo carbonilo?

c) ¿De qué factores depende la posición de una absorción en el IR?. ¿Y la intensidad de la banda?

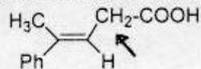
d) ¿Por qué los enlaces O-H y N-H aparecen en la zona comprendida entre 3200 y 3600 cm^{-1} ?. (1 punto)

3.- Indicar cuantas señales correspondientes a hidrógenos químicamente no equivalentes esperarías observar en el espectro de ^1H RMN del siguiente compuesto. ¿Cuál sería la multiplicidad de cada señal?. (1 punto)



4.- a) Indicar razonadamente como se podrían distinguir usando ^{13}C RMN los tres isómeros del nitrobenzaldehído.

b) ¿Cuál sería el valor teórico de δ del carbono marcado del siguiente compuesto?



5.- Indicar las diferencias más importantes que observaría en las parejas de compuestos que a continuación se indican usando las técnicas señaladas.

a) propanoato de metilo y acetofenona usando ^{13}C RMN

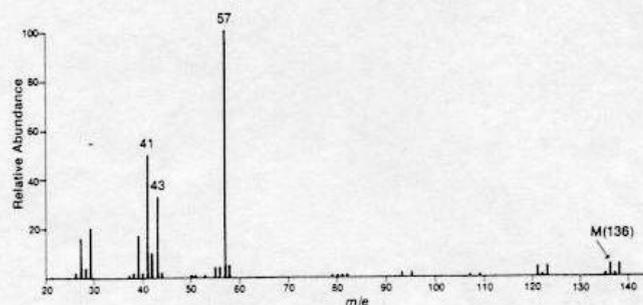
b) 2,6-dimetilnitrobeneno y 2,5-dimetilnitrobeneno usando ^1H RMN

c) 2,3-dimetilciclohexanona y 2,3-dimetil-2-ciclohexenona usando UV

d) ácido 2-fenilpropanoico y ácido 2,3-dimetilbenzoico usando IR.

(1 punto).

6.- Justifique la aparición de los fragmentos indicados en el espectro de masas del 1-bromo-2-metilpropano que se muestra a continuación.

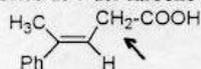


EXAMEN DE DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL

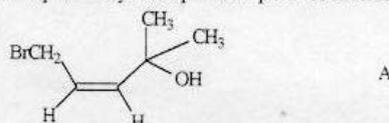
Grupo D 2ª convocatoria Fecha 6-7-01

APELLIDOS Nombre.....

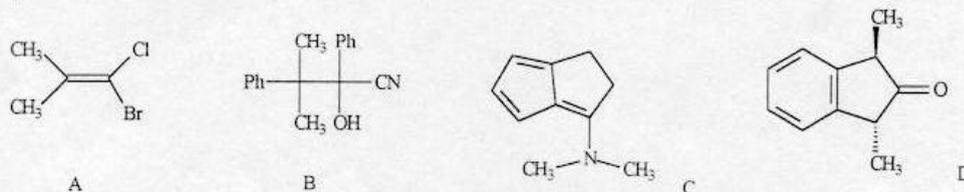
- 1.- La ciclopentanona muestra una fuerte banda de absorción a 1750 cm⁻¹ mientras que la ciclobutanona la banda aparece a 1775 cm⁻¹. El ciclopenteno muestra una banda característica a 1610 cm⁻¹ y el ciclobuteno a 1570 cm⁻¹. Dar una explicación a estos hechos.
- 2.- a) El benceno experimenta una absorción en el ultravioleta a $\lambda_{\text{max}} = 204$ nm, y la p-metilnilina la tiene a $\lambda_{\text{max}} = 235$ nm. ¿Cómo se explica esta diferencia?
b) Cuando se mide el espectro de UV de la p-metilnilina en presencia de una pequeña cantidad de HCl, λ_{max} disminuye a 207 nm, un valor cercano al del benceno. ¿Cómo se explica el efecto del ácido?
- 3.- a) ¿Qué dimensiones tiene el desplazamiento químico δ en RMN? ¿Depende su valor del tipo de aparato?
b) ¿En qué región espera que aparezca el desplazamiento químico de los grupos metileno de -CH₂-Ph y -CH₂-O- ?
- 4.- a) Indicar razonadamente como se podrían distinguir usando ¹³C RMN los tres isómeros del nitrobenzaldehído.
b) ¿Cuál sería el valor teórico de δ del carbono marcado del siguiente compuesto?



- 5.- Indicar las diferencias más importantes que observaría en las parejas de compuestos que a continuación se indican usando las técnicas señaladas:
a) 2,3-dimetilciclohexanona y 2,3-dimetil-2-ciclohexenona usando UV
b) ácido 2-fenilpropanoico y ácido 2,3-dimetilbenzoico usando IR.
- 6.- Indicar desplazamientos químicos esperados y multiplicidad para los diferentes hidrógenos del compuesto A.



- 7.- a) Indique dos ejemplos de núcleo con spin 1/2, dos ejemplos con spin 1 y dos ejemplos con spin 0. ¿Cuántas orientaciones pueden adoptar en el seno de un campo magnético cada uno de ellos?
- 8.- Indicar en qué caso los grupos metilo de los compuestos A, B, C y D, se muestran como señales diferentes y a qué se debe tal diferencia.



- 9.- Dibujar la región del ión molecular esperada para el cloruro de metilo indicando los valores m/e de los diferentes picos. (composición isotópica ¹²C 98,89% ; ¹³C 1,11% ; ³⁵Cl 75,53% ; ³⁷Cl 24,47%)
- 10.- Haciendo uso de un diagrama de acoplamiento spin-spin indicar la multiplicidad e intensidad de las señales del multiplete correspondiente al hidrógeno H_A del compuesto siguiente

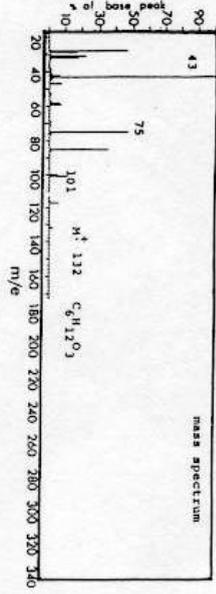
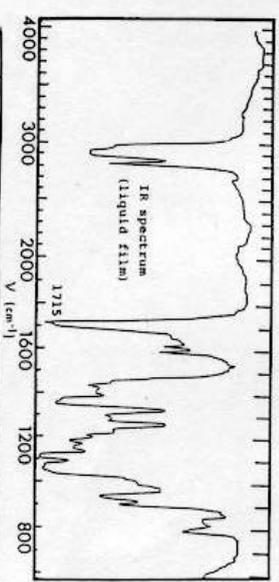
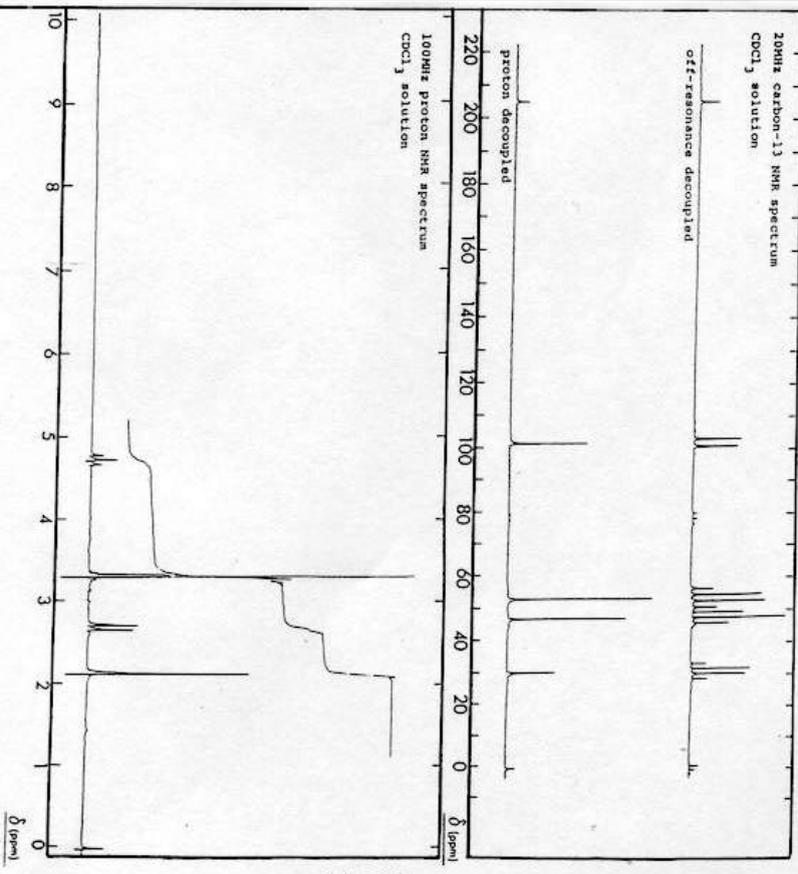


EXAMEN DE DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL

Fecha 6-7-01

APELLIDOS Nombre.....

1.- Los espectros que a continuación aparecen corresponden a un compuesto de fórmula molecular $C_6H_{12}O_3$. a) Proponer razonadamente una estructura para dicho compuesto. b) Calcular los desplazamientos químicos teóricos para las señales que aparecen a 3,2 y 4,8 ppm. c) Calcular el valor del desplazamiento químico en ^{13}C RMN para el carbono que aparece a 100 ppm y justificar el aspecto del espectro de off-resonance. d) Indicar las fragmentaciones de masas que conducen a los picos a 101 y 43.



2.- Los espectros que a continuación aparecen corresponden a un compuesto de fórmula molecular $C_7H_7NO_5$. a) Proponer razonadamente una estructura para dicho compuesto. b) Calcular los desplazamientos químicos teóricos para las señales de los carbonos aromáticos. c) Indicar en IR las tres bandas más características. d) Indicar las fragmentaciones de masas que conducen a los picos a 105 y 135. e) Medir los valores de las constantes de acoplamiento de los hidrógenos aromáticos y justificar los desdoblamientos observados.

