

## Tema 1

# INTRODUCCIÓN AL EMPLEO DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS EN LA DILUCIDACIÓN DE ESTRUCTURAS ORGÁNICAS

1. Usando los datos de la siguiente tabla que ilustra el efecto de la electronegatividad del heteroátomo sustituyente sobre el desplazamiento químico de protones indique:

|          |                                       |                  |
|----------|---------------------------------------|------------------|
| <b>1</b> | <b>CH<sub>3</sub>F</b>                | <b>4,26 ppm</b>  |
| <b>2</b> | <b>CH<sub>3</sub>Cl</b>               | <b>3,05 ppm</b>  |
| <b>3</b> | <b>CH<sub>3</sub>Br</b>               | <b>2,68 ppm</b>  |
| <b>4</b> | <b>CH<sub>3</sub>I</b>                | <b>2,16 ppm</b>  |
| <b>5</b> | <b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>   | <b>5,30 ppm</b>  |
| <b>6</b> | <b>CHCl<sub>3</sub></b>               | <b>7,27 ppm</b>  |
| <b>7</b> | <b>CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub></b>  | <b>2,70 ppm</b>  |
| <b>8</b> | <b>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C</b>  | <b>0,86 ppm</b>  |
| <b>9</b> | <b>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si</b> | <b>0,00 ppm*</b> |

\* Por definición

- a) ¿Cómo varía el desplazamiento químico de los protones, en los compuestos **1** a **4**, con la electronegatividad del halógeno?
- b) ¿Cómo varía el desplazamiento químico con el número de halógenos vecinos, en los compuestos **2**, **5** y **6**?
- c) Comparando los compuestos **6** y **7**, establecer cómo se modifica el corrimiento químico de un protón con la distancia de un átomo electronegativo.
- d) Explique por qué (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si absorbe a campos más altos (desplazamiento químico más bajo) que cualquier otra molécula de la Tabla. ¿Podría imaginar una molécula cuyos protones tengan un desplazamiento químico a campos más altos que el TMS, es decir un valor negativo de  $\delta$ ?

2. ¿Cuántas señales de absorción RMN <sup>1</sup>H se observarían en el espectro de los siguientes compuestos?

- a) bromuro de *t*-butilo
- b) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-CCl(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- c) 2-cloro-2-metoxipropano

3. Dadas las siguientes fórmulas moleculares determinar el índice de deficiencia de hidrógenos IDH (número de insaturaciones y cierres de anillo)

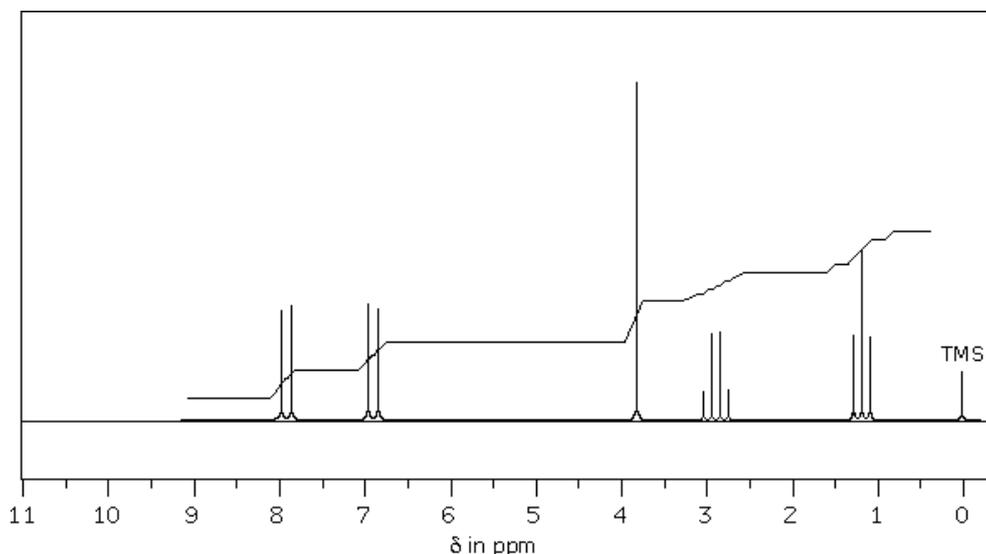
$$\text{IDH} = \frac{2C - H - X + N + 2}{2}$$

donde C = cantidad de átomos de C; H = cantidad de átomos de H; X = cantidad de átomos de halógenos; N = cantidad de átomos de N.

- a. C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O; b. C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>; c. C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N; d. C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O; e. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>

4. Un compuesto desconocido de fórmula molecular C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Br tiene un espectro <sup>1</sup>H RMN consistente en dos líneas, una a  $\delta$  1,01 ppm (integral relativa 4,5) y la otra a  $\delta$  3,17 ppm (integral relativa 1). Proponga la estructura de ese compuesto.

5. Proponer la estructura de los compuestos que responde a los siguientes datos:
- Un compuesto  $C_7H_{15}Cl$  tiene dos señales RMN  $^1H$  a  $\delta$  1,08 y  $\delta$  1,59 con integración relativa 3:2, respectivamente.
  - Un compuesto  $C_5H_9Cl_3$  tiene tres señales RMN  $^1H$  a  $\delta$  1,99;  $\delta$  4,31 y  $\delta$  6,55 con integración relativa 6:2:1, respectivamente.
6. Prediga el espectro  $^1H$  RMN de  $CH_3CHCl_2$ , analizando el modelo de multiplicidad para una serie equivalente de protones *a* en presencia de tres protones equivalentes adjuntos *b*. Incluya un análisis de la intensidad relativa de cada línea del modelo de partición. Asuma que las constantes de acoplamiento son aproximadamente las mismas que las encontradas en el bromuro de etilo.
7. Predecir el espectro  $^1H$  RMN de los siguientes compuestos:
- $(CH_3)_2CH-I$
  - $Cl_2CH-CH_2-Cl$
  - $Cl-CH_2-C(CH_3)_2Cl$
  - $CH_3-O-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_3$
8. Proponer la estructura para los siguientes compuestos:
- $C_4H_8Cl_2$ ,  $^1H$  RMN:  $\delta$  1,60 (3H, d,  $J=7,5$  Hz); 2,15 (2H, c,  $J=7,5$  Hz); 3,72 (2H, t,  $J=7,5$  Hz); 4,27 (1H, sexteto,  $J=7,5$  Hz).
  - $C_3H_7Br$ ,  $^1H$  RMN:  $\delta$  1,03 (3H, t,  $J=7$  Hz);  $\delta$  1,88 (2H, sexteto,  $J=7$  Hz);  $\delta$  3,40 (2H, t,  $J=7$  Hz).
  - $C_2H_3Cl_3$ ,  $^1H$  RMN:  $\delta$  3,98 (2H, d,  $J=7$  Hz);  $\delta$  5,87 (1H, t,  $J=7$  Hz).
  - $C_5H_8Br_4$ ,  $^1H$  RMN:  $\delta$  3,36 (s, la única línea del espectro).
9. El siguiente diagrama corresponde a la simulación de un espectro de  $^1H$  RMN de un compuesto de fórmula molecular  $C_{10}H_{12}O_2$ .



- Ignorando la señal del TMS a  $\delta = 0$ , ¿cuántos grupos de señales hay en el espectro?
- ¿Cuál es la multiplicidad (s, d, t, c, q) de la señal más apantallada del espectro?
- ¿Qué unidad estructural corresponde al singulete a  $\delta = 3.8$  ppm?  
 A)  $CH_3-C=O$    B)  $-CH_2-$    C)  $-O-H$    D)  $-O-CH_3$    E)  $C-CH_3$    F)  $C=C-H$

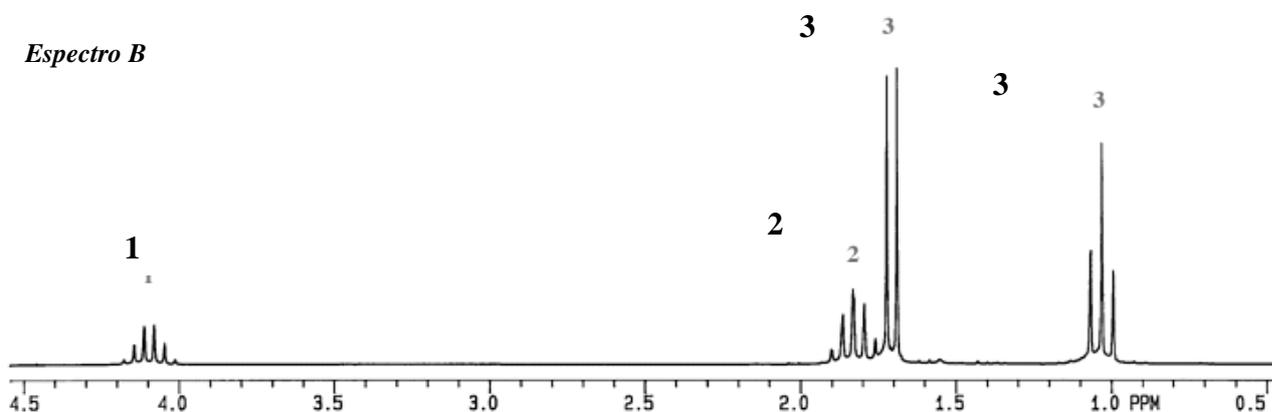
d) A partir de la separación de las líneas (J), ¿qué señal está acoplada con el cuarteto a  $\delta = 2.9$  ppm? A)  $\delta = 1.2$  ppm B)  $\delta = 3.8$  ppm C)  $\delta = 6.9$  ppm D)  $\delta = 7.9$  ppm

e) Utilizando el trazo de integración y la fórmula molecular, asigne un número entero de protones a cada una de las señales que se indican a continuación:

7.9 ppm; 6.9 ppm; 3.8 ppm; 2.9 ppm; 1.2 ppm

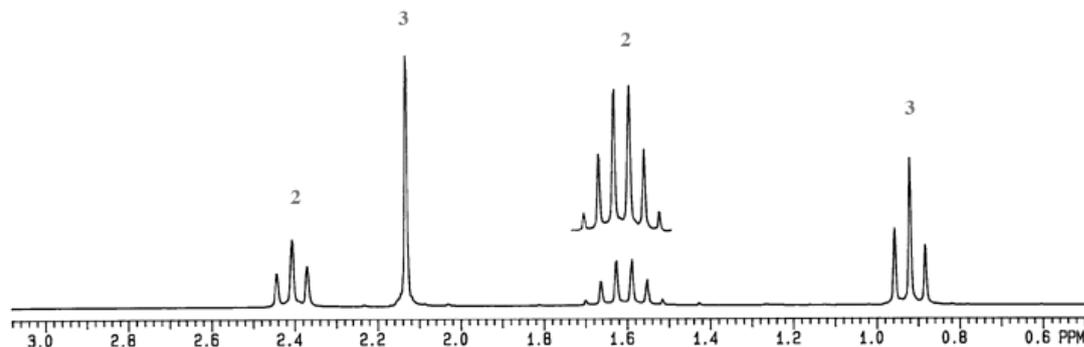
g) Proponer una estructura para el compuesto.

10. Imagina que en tu mesada de laboratorio existen dos frascos rotulados como “isómeros  $C_4H_9Br$ ” que contienen una sustancia líquida incolora. El espectro de  $^1H$  RMN del compuesto **A** se presenta como un singulete a  $\delta 1,63$ , y el espectro  $^1H$  RMN del compuesto **B** se diagrama a continuación. ¿Qué estructura esperarías para **A** y **B**?

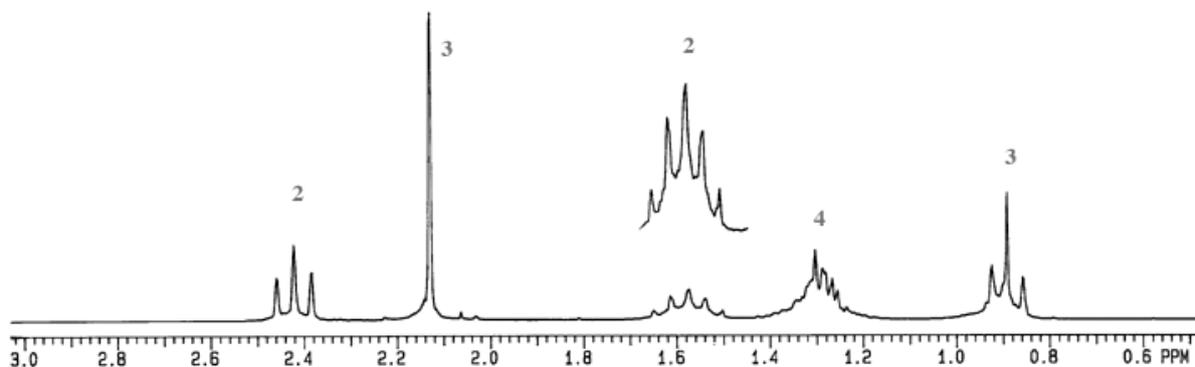


11. Dos isómeros de un compuesto de fórmula molecular  $C_3H_5OCl$ , presentan en sus espectros de  $^1H$  RMN tres señales: un singulete que integra para tres hidrógenos entre 3,5 y 4 ppm y sendos dobletes que integran cada uno para un hidrógeno entre 5 y 6,5 ppm. Al amplificar esta zona se pudo observar que para isómero **A** la constante de acoplamiento era de 7,0 Hz, mientras que para el isómero **B** era de 13,1 Hz. Proponer la estructura de ambos compuestos.

12. Un compuesto de fórmula molecular  $C_5H_{10}O$  presenta el siguiente espectro de  $^1H$  RMN:

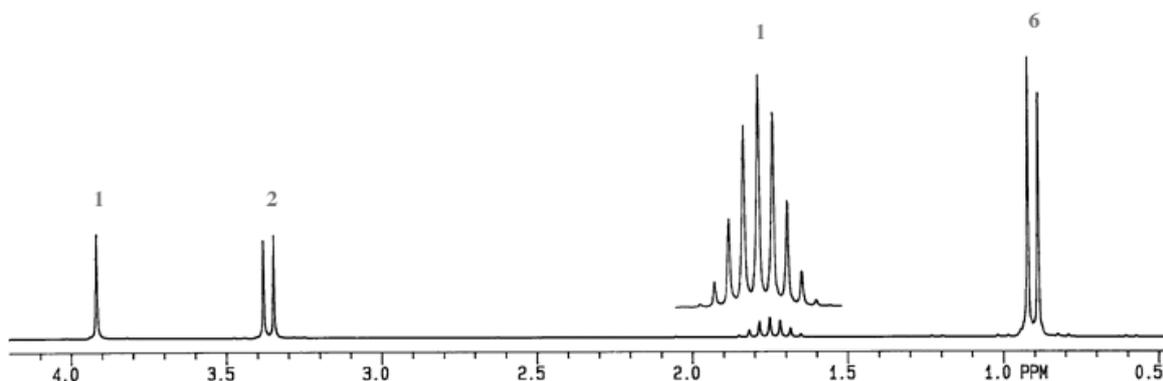


Mientras que otro de fórmula molecular  $C_7H_{14}O$  con propiedades fisicoquímicas muy similares responde al espectro:



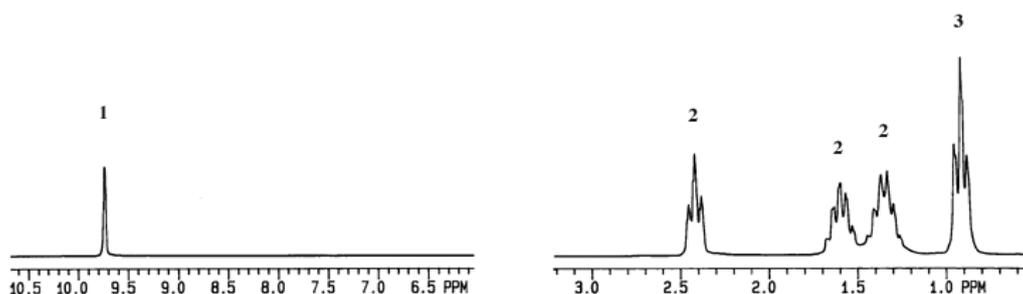
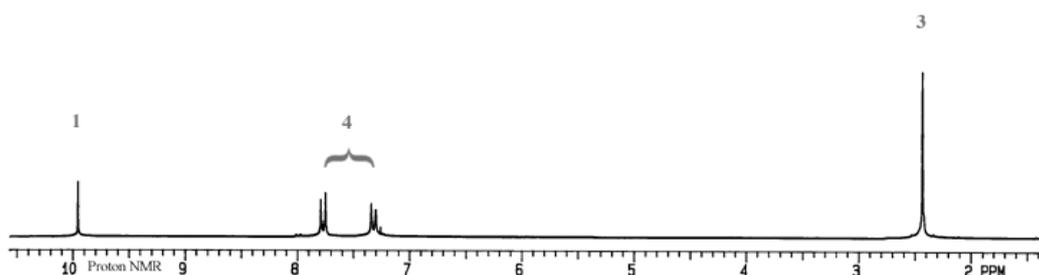
Proponer la estructura de ambos compuestos carbonílicos y dar una explicación de por qué en el segundo caso las señales a 1,3 ppm y 1,58 ppm se observan tan “distorsionadas”.

13. Proponer la estructura de una molécula oxigenada que posee cuatro átomos de carbono, que presenta en su espectro IR una notable banda de estiramiento  $-OH$  ( $3339\text{ cm}^{-1}$ ) y responde al siguiente espectro de  $^1H$  RMN:

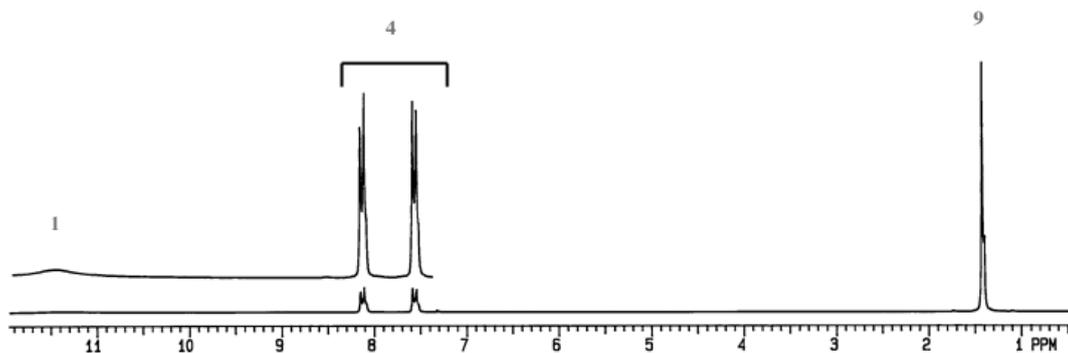
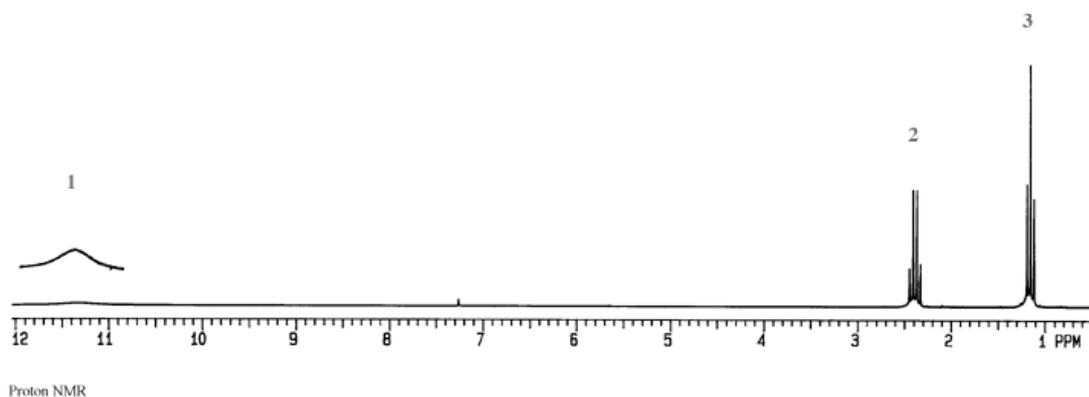


14. ¿En qué solución el protón del grupo hidroxilo de etanol se presenta como un triplete? A) Etanol absoluto; B) Etanol en  $CDCl_3$ . Fundamenta tu respuesta.

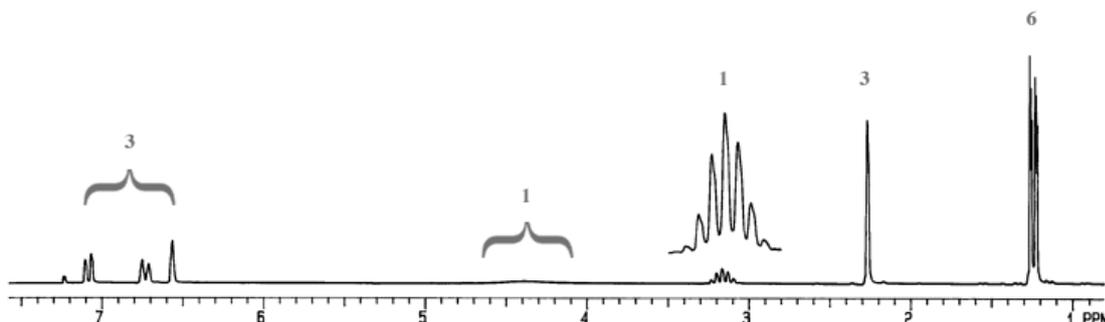
15. Inequívocamente, los siguientes espectros de  $^1H$  RMN corresponden a dos aldehídos como lo indica la presencia de los singuletes que se observan en zonas de campos bajos (alrededor de 10 ppm). Esto se confirma puesto que en los dos espectros IR se detectan bandas en la zona de  $2700-2750\text{ cm}^{-1}$  (estiramiento C-H de grupo  $H-C=O$ ) y los típicos estiramientos  $C=O$  en la zona de  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Además uno de ellos posee anillo aromático con un característico patrón de sustitución en posición *para*, mientras que el otro es un compuesto alifático. Proponer la estructura para cada uno de los aldehídos y asignar las señales presentes en cada uno de los espectros.



16. A diferencia de la señal de los aldehídos los hidrógenos ácidos no presentan picos agudos sino que, si se observan, se ven ensanchados y aún más desprotegidos (más de 11 ppm). Proponer las estructuras de los dos ácidos carboxílicos que se corresponden con los siguientes espectros de  $^1\text{H}$  RMN sabiendo que sus PM son 74 y 178 respectivamente.



17. Asignar la estructura de un compuesto con propiedades ácidas cuya fórmula molecular es  $C_{10}H_{14}O$  (PM 150) y su espectro de  $^1H$  RMN se grafica a continuación. El compuesto en cuestión presenta una ancha banda en la región del espectro IR comprendida entre los  $3500-3200cm^{-1}$ .



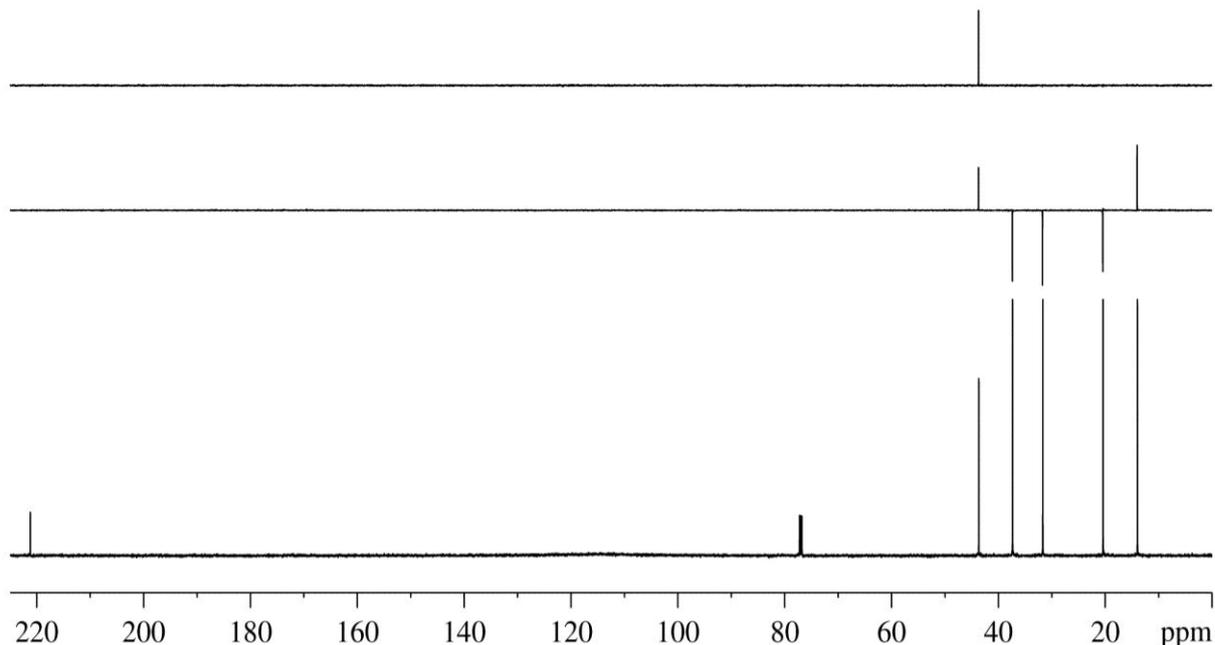
18. Se tienen tres viales sin etiqueta, cada uno de ellos contiene un isómero del triclorobenceno (1,2,3-triclorobenceno; 1,2,4-triclorobenceno y 1,3,5-triclorobenceno). Con el fin de identificar correctamente cada compuesto y poner la etiqueta correcta a cada vial, has registrado sus espectros de  $^{13}C$  RMN. ¿Qué espectro corresponde a cada compuesto si el espectro **A** presenta dos señales entre  $\delta 125$  y  $140$  ppm, el **B** seis señales entre  $\delta 125$  y  $140$  ppm y el **C** cuatro señales entre  $\delta 125$  y  $140$  ppm?

19. Se tienen cuatro viales sin etiqueta, cada uno de ellos contiene un isómero del dicloropropano (1,1-dicloropropano; 2,2-dicloropropano; 1,2-dicloropropano y 1,3-dicloropropano). Con el fin de identificar correctamente cada compuesto y poner la etiqueta correcta a cada vial, has registrado sus espectros de  $^{13}C$  y  $^1H$  RMN. ¿Qué espectro corresponde a cada compuesto si:

- El espectro de  $^{13}C$  RMN **A** presenta tres señales entre  $\delta 0$  y  $60$  ppm y el de  $^1H$  RMN **A** tres señales entre  $\delta 0$  y  $5$  ppm, siendo la señal más desapantallada un sexteto.
- El espectro de  $^{13}C$  RMN **B** presenta dos señales entre  $\delta 0$  y  $70$  ppm y el de  $^1H$  RMN **B** un singlete a  $\delta 1.2$  ppm.
- El espectro de  $^{13}C$  RMN **C** presenta dos señales entre  $\delta 0$  y  $70$  ppm y el de  $^1H$  RMN **C** dos señales entre  $\delta 0$  y  $10$  ppm, siendo la señal más desapantallada un triplete.
- El espectro de  $^{13}C$  RMN **D** presenta tres señales entre  $\delta 0$  y  $70$  ppm y el de  $^1H$  RMN **D** tres señales entre  $\delta 0$  y  $10$  ppm, siendo la señal más desapantallada un triplete.

20. El siguiente es el espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN, DEPT90 y DEPT135 de 2-metilciclopentanona. Asigna cada uno de los picos.

$^{13}\text{C}/\text{DEPT 150.9 MHz}$

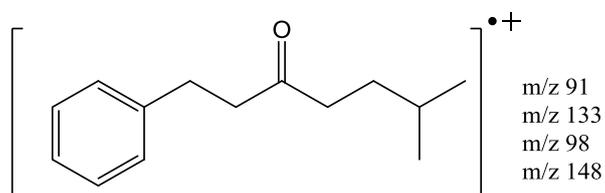


21. Los modernos espectrómetros de masas de alta resolución son capaces de distinguir iones que difieren tan solo en unas pocas milésimas de unidades de masa. Por lo tanto, se puede determinar la masa exacta de cualquier ión molecular o fragmento iónico. Esto es así tanto que las principales editoriales están aceptando las mediciones de HRMS (espectrometría de masa de alta resolución) para reemplazar los datos que se obtienen del análisis elemental.

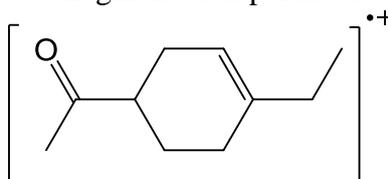
Compuestos con las siguientes fórmulas moleculares:  $\text{C}_7\text{H}_{14}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$  y  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2$  poseen la misma masa nominal, es decir, el mismo número entero redondeado, y por lo tanto los cuatro deberían presentar un ion molecular a  $m/z$  98. Sin embargo si calculamos las masas atómicas de los elementos a partir de las masas exactas de sus isótopos naturales es factible distinguirlos y aproximarse a los valores experimentales que se obtienen por HRMS. Calcular el PM de los diferentes compuestos haciendo uso de los valores de masa tabulados.

|                           |                            |                            |
|---------------------------|----------------------------|----------------------------|
| $^1\text{H}$ : 1,00783    | $^{16}\text{O}$ : 15,9949  | $^{37}\text{Cl}$ : 36,9659 |
| $^{12}\text{C}$ : 12,0000 | $^{32}\text{S}$ : 31,9721  | $^{79}\text{Br}$ : 78,9183 |
| $^{14}\text{N}$ : 14,0031 | $^{35}\text{Cl}$ : 34,9689 | $^{81}\text{Br}$ : 80,9163 |

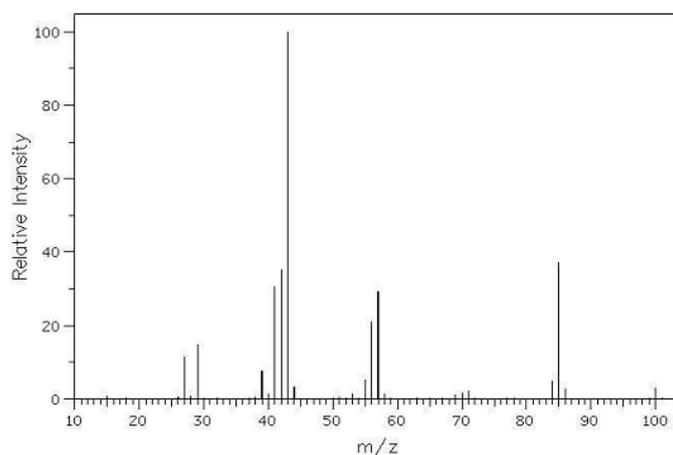
22. Aplicando las reglas de fragmentación formula los cuatro cationes radicales que debieran dar origen a los picos de mayor abundancia en el EM del siguiente compuesto:  
6-metil-1-fenilheptan-3-ona.



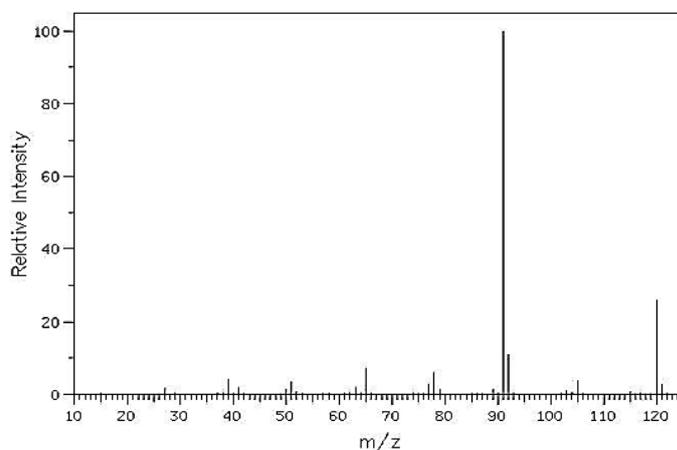
23. El ión molecular mostrado en la figura siguiente al fragmentarse rinde un pico muy intenso de  $m/z$  70. Plantear el mecanismo de fragmentación por medio del cual se justifica su aparición.



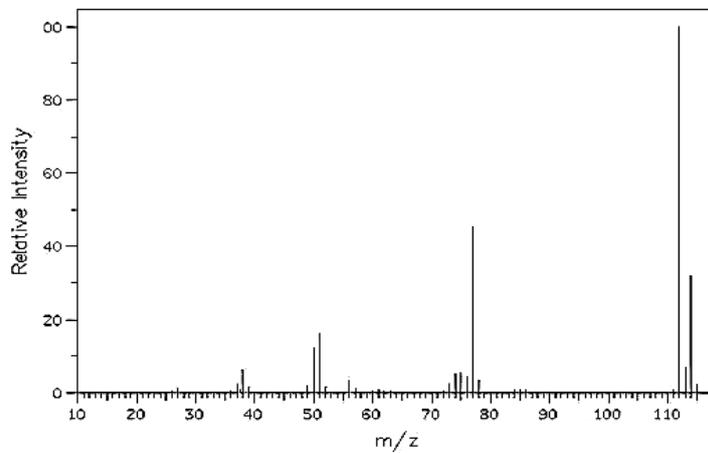
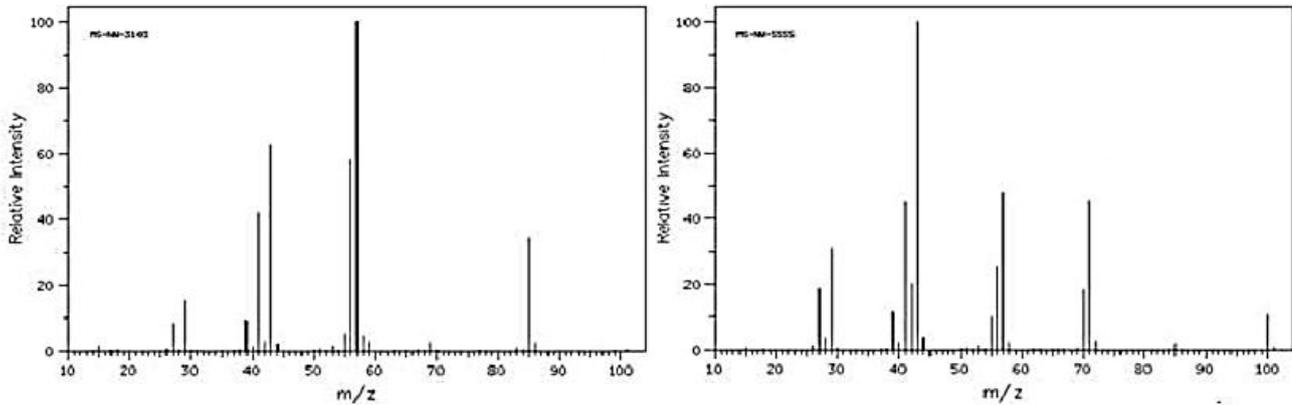
24. El siguiente es el espectro de masas del 2-metilhexano. Representa las posibles estructuras de los fragmentos que dan lugar a los picos de  $m/z=85,57$  y 43.



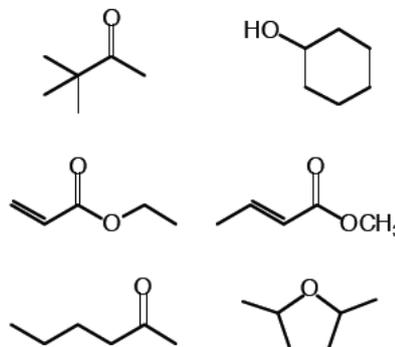
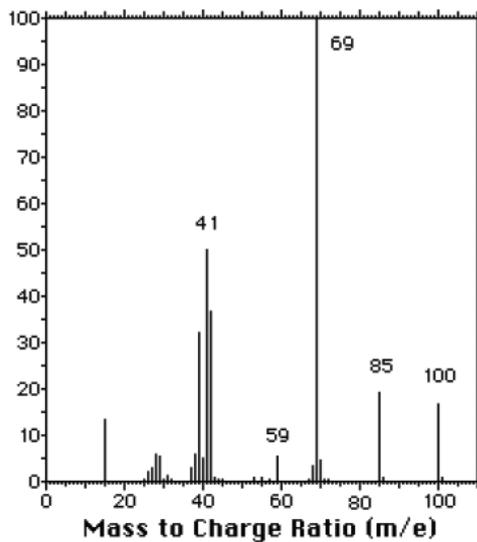
25. Plantea la estructura del compuesto aromático que dio origen al siguiente espectro de masas.



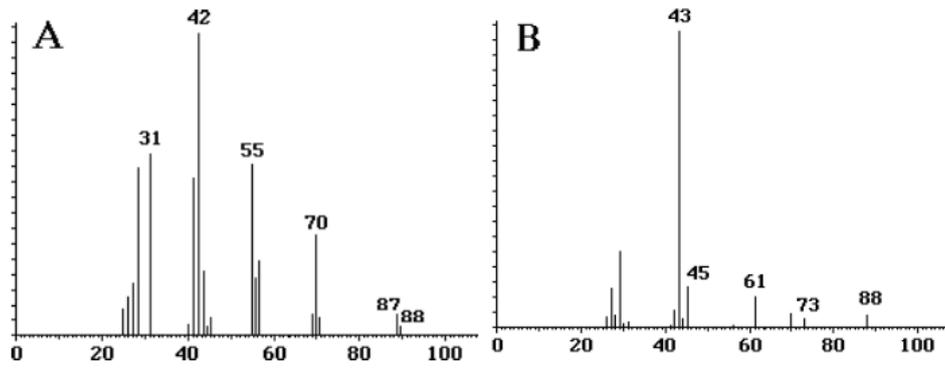
26. Indica cuál de los siguientes espectros de masa corresponde a heptano y cuál a 2,2,3-trimetilbutano. Justificar la respuesta.



23. ¿Cuál de las siguientes moléculas dio origen espectro de masas que se ilustra a continuación? Asignar al menos tres picos, proponiendo las rutas de fragmentación adecuadas.



24. ¿Cuál de los siguientes espectros corresponde a 1-pentanol y cuál a acetato de etilo? Asignar al menos dos picos proponiendo las rutas de fragmentación adecuadas para cada uno de ellos.



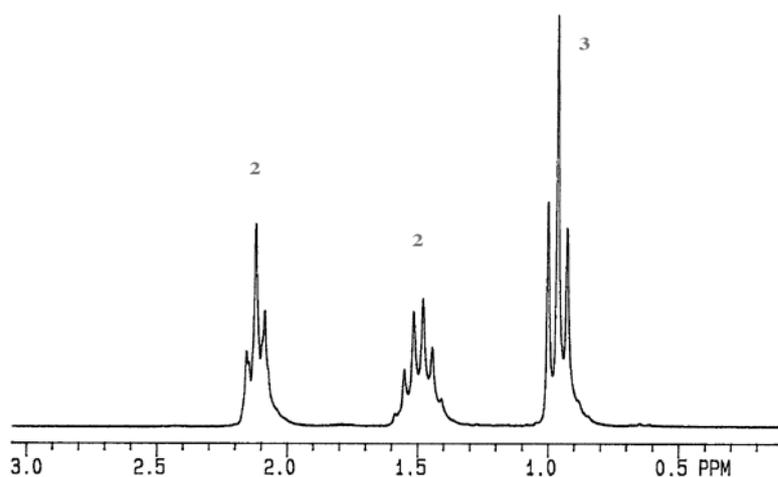
### EJERCICIOS COMPLEMENTARIOS

1. Cuando 3-bromopropeno se deja reaccionar con HBr en presencia de peróxidos se forma un compuesto **A** que presenta el siguiente espectro RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$ 3,60 (4H, t,  $J=6$  Hz);  $\delta$ 1,38 (2H, quinteto,  $J=6$  Hz).

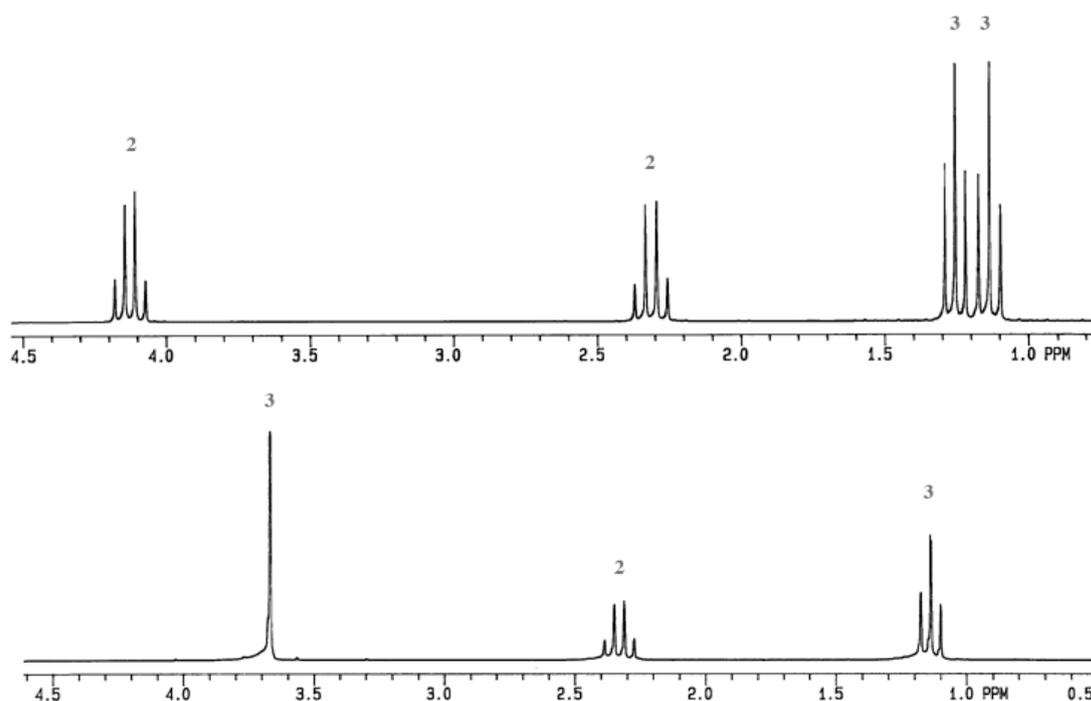
a) Teniendo en cuenta la reacción, ¿qué estructura esperarías para el producto **A**?

b) Utiliza los datos del espectro  $^1\text{H}$  RMN para confirmar o refutar tu hipótesis.

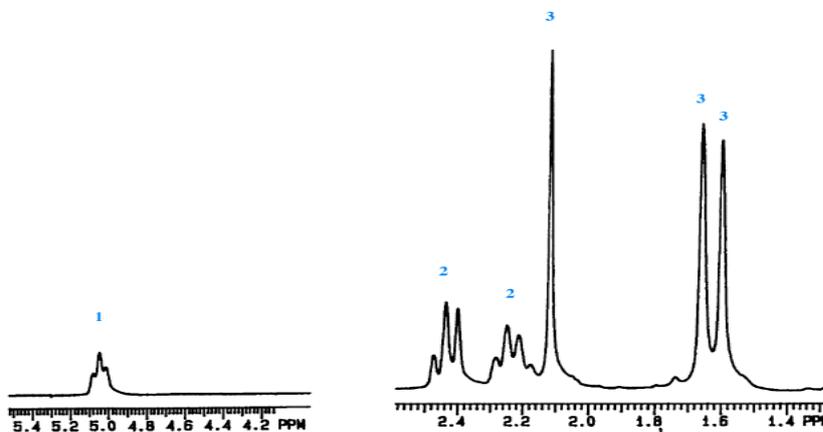
2. Un hidrocarburo insaturado de fórmula molecular  $\text{C}_8\text{H}_{14}$  presenta el siguiente espectro de  $^1\text{H}$  RMN. La molécula presenta un plano de simetría. Proponer la estructura para el mismo.



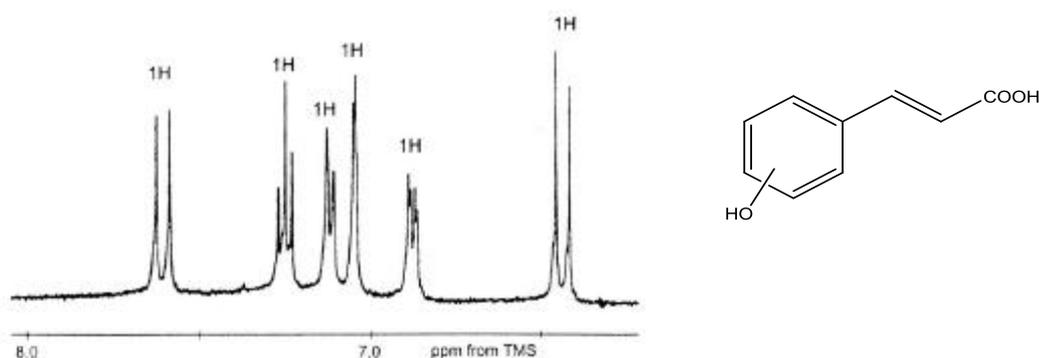
3. Los siguientes espectros de  $^1\text{H}$  RMN corresponden a un par de compuestos saponificables que como característica más notable de sus espectros IR presentan una banda en la zona de  $1740\text{ cm}^{-1}$  atribuible a estiramientos  $\text{C}=\text{O}$ . Proponer la estructura de ambos compuestos sabiendo que sus fórmulas moleculares son  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  y  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ .



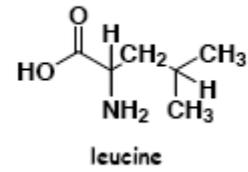
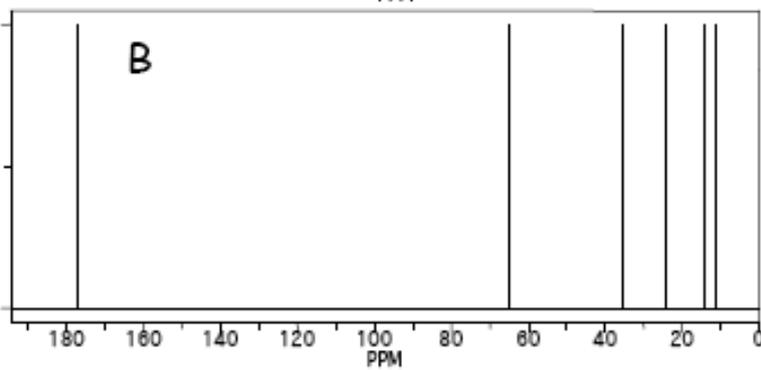
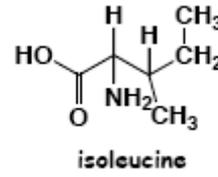
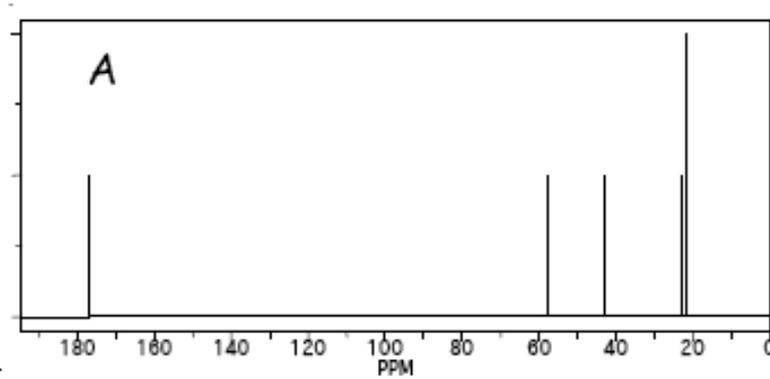
4. Un compuesto carbonílico (banda a  $1720\text{ cm}^{-1}$  en el espectro IR correspondiente a estiramiento C=O, probablemente de cetona), de fórmula molecular  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$  (PM 126) presenta el siguiente espectro de  $^1\text{H}$  RMN. Proponer una estructura que justifique la aparición de cada una de sus señales.



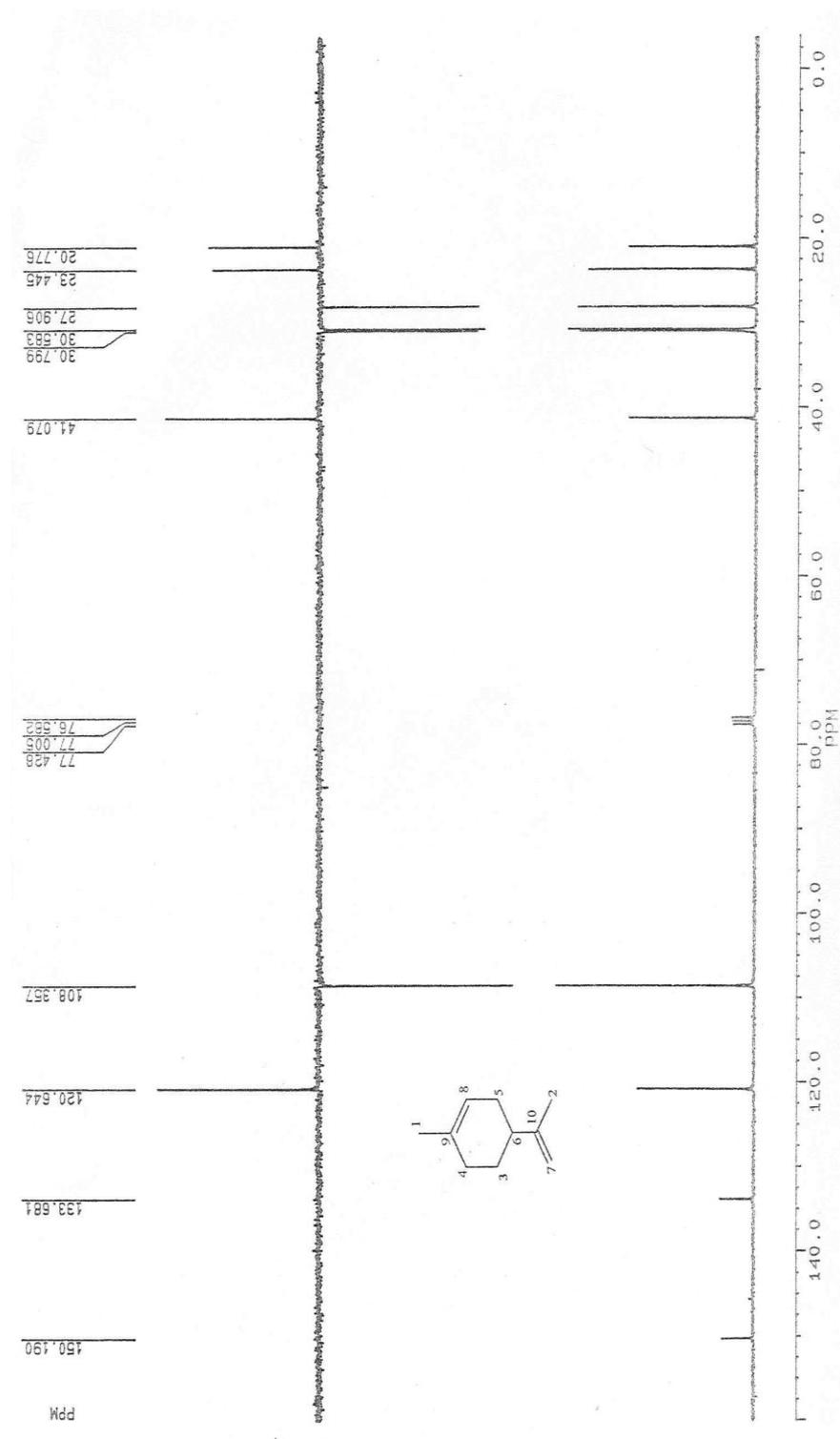
5. El siguiente es el espectro de un derivado hidroxilado en el anillo aromático de ácido cinámico, realizado en un espectrómetro Bruker operado a 400 MHz, utilizando  $\text{CDCl}_3$  como disolvente y una gota de  $\text{D}_2\text{O}$ . Determina la posición de hidroxilación en base a la asignación de las señales de los hidrógenos aromáticos.



6. ¿Podrías indicar cuál de los espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN que se muestran a continuación corresponde al aminoácido leucina y cual a isoleucina? Justifica tu respuesta.

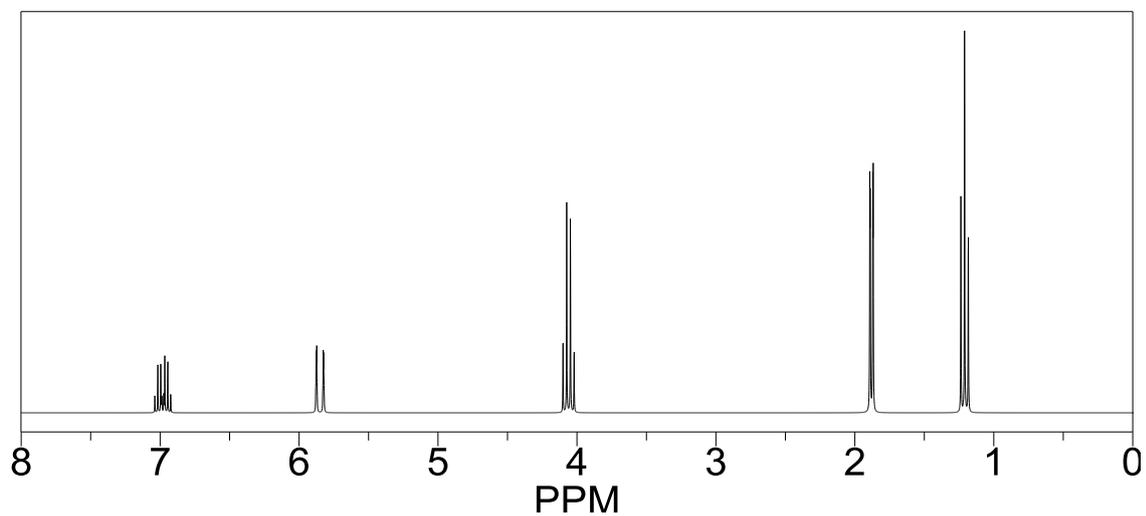


7. En la representación del espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN y DEPT135 (*Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer*) del monoterpeno limoneno indica qué señales corresponden a carbonos cuaternarios, CH,  $\text{CH}_2$  y cuáles a  $\text{CH}_3$ .

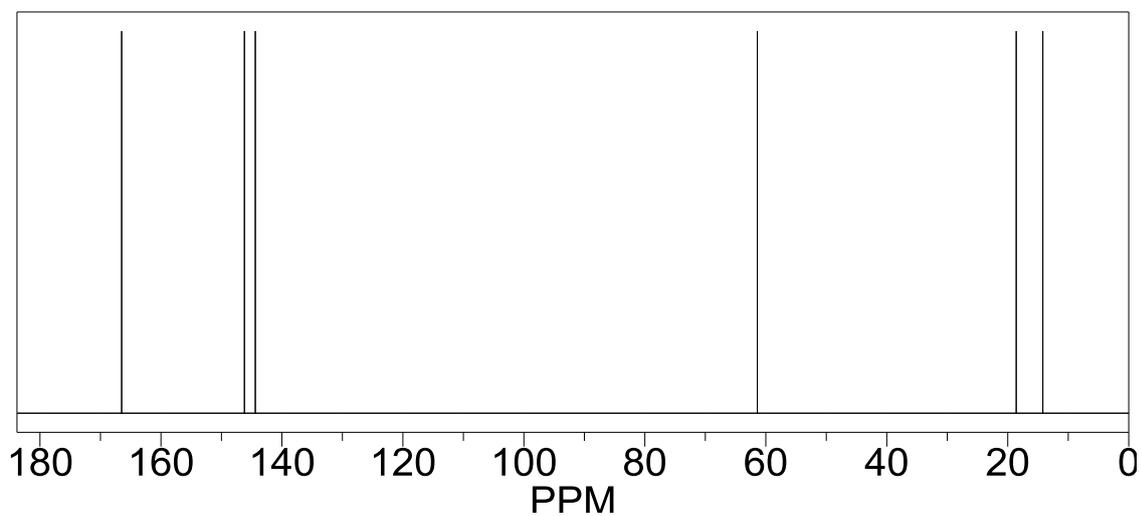


8. Haciendo uso de los espectros bidimensionales COSY (*Correlated Spectroscopy*) y HETCOR (*Heteronuclear Correlated spectroscopy*) asigna todas las señales de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  RMN del compuesto 2-butenato de etilo.

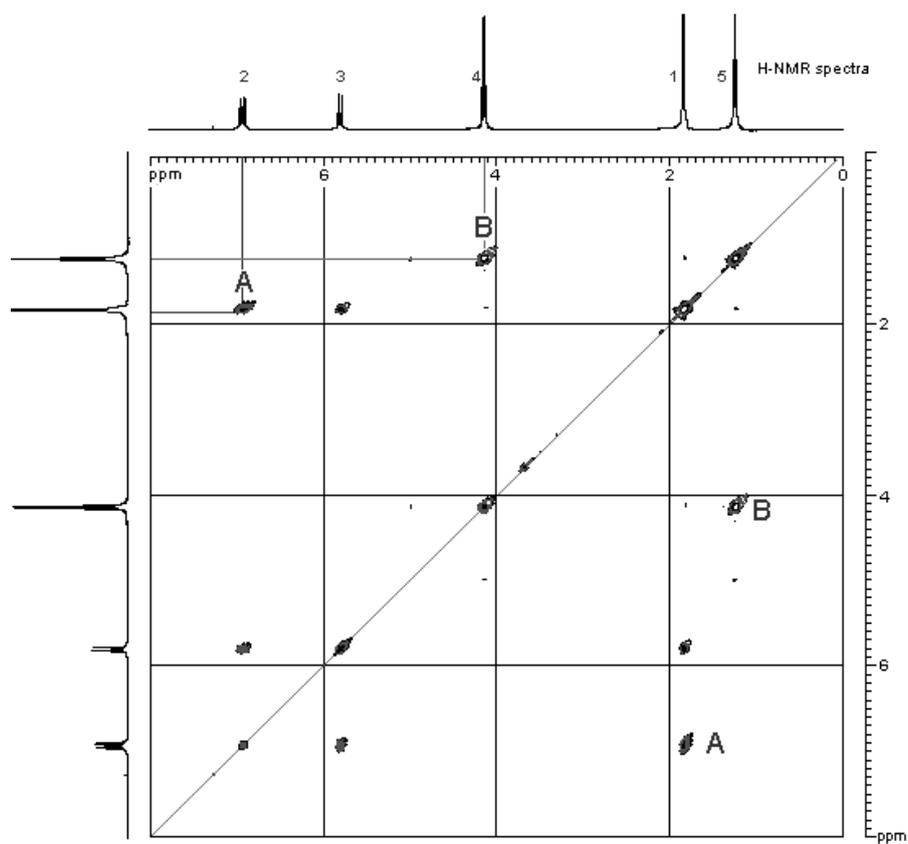
$^1\text{H}$  RMN



$^{13}\text{C}$  RMN



**COSY**



**HETCOR**

