

COMPUESTOS HETEROCICLICOS Y ANALISIS ESTRUCTURAL

Guía Espectroscopia

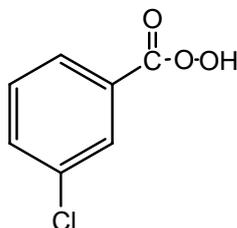
^1H -RMN y ^{13}C -RMN

Profesora Carolina Jullian

1.- Los ácidos peroxicarboxílicos se utilizan en la epoxidación de dobles enlaces, siendo uno de los más utilizados el ácido *m*-cloro perbenzoico.

En relación a esto dibuje el patrón de acoplamiento espectral de ^1H -RMN para dicho sistema aromático, indicando el desplazamiento químico aproximado de cada uno de los protones.

Utilice diagramas de árbol que indiquen la multiplicidad de cada uno de los protones aromáticos.

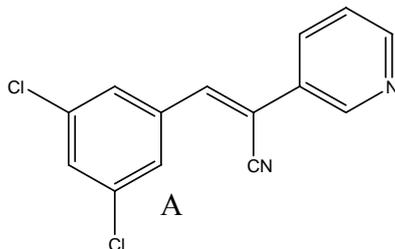


Dato:

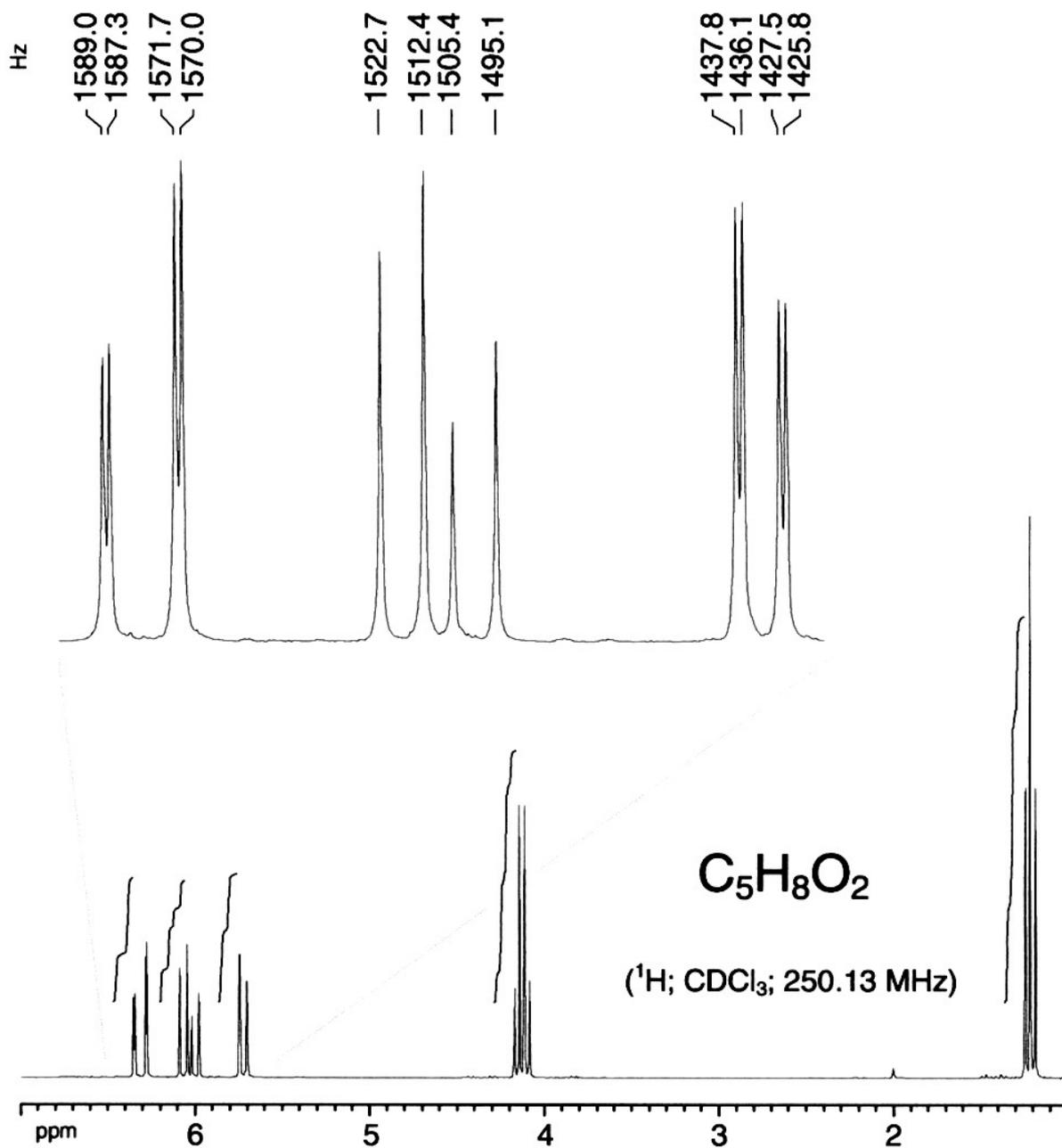
Asuma $J_{\text{orto}} = 8\text{Hz}$, $J_{\text{meta}} = 2\text{Hz}$, $J_{\text{para}} = 0\text{Hz}$

2.- Dibuje el espectro de ^1H -RMN del compuesto A, tomando en cuenta: desplazamiento químico, intensidad y multiplicidad.

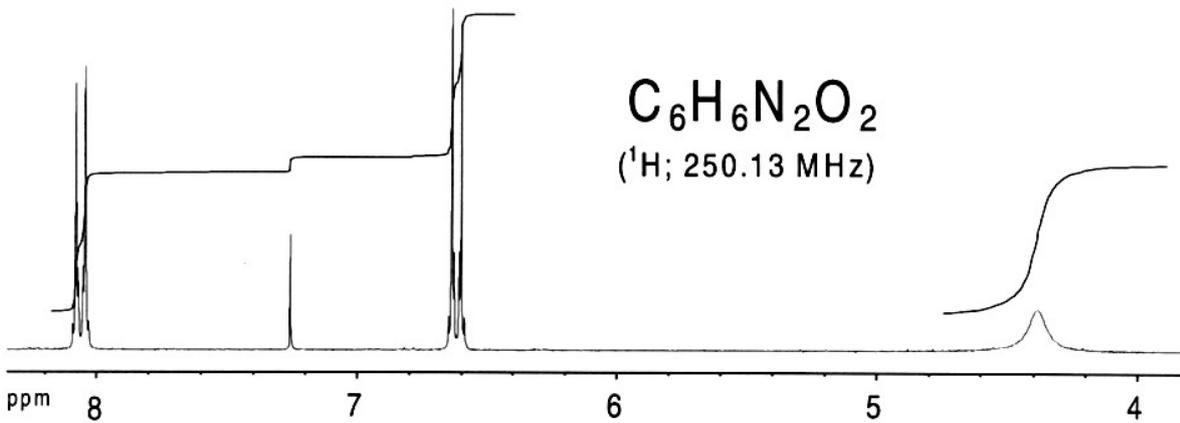
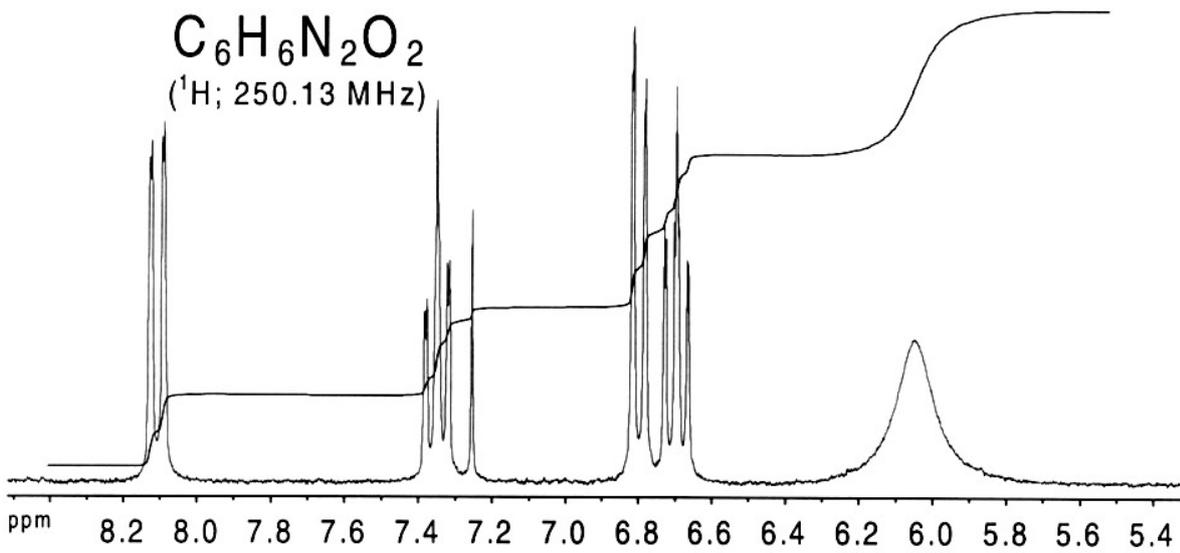
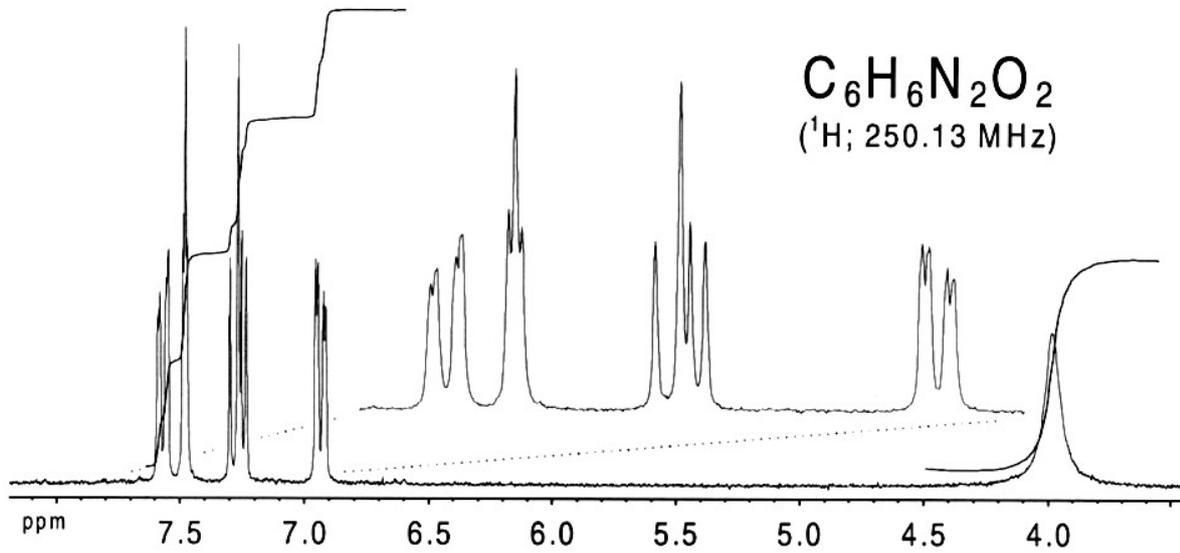
Indique los valores de J utilizados.



3.-Determine la estructura y la correcta estereoquímica del siguiente compuesto.



4.- Distinga los tres isómeros de los bencenos sustituidos



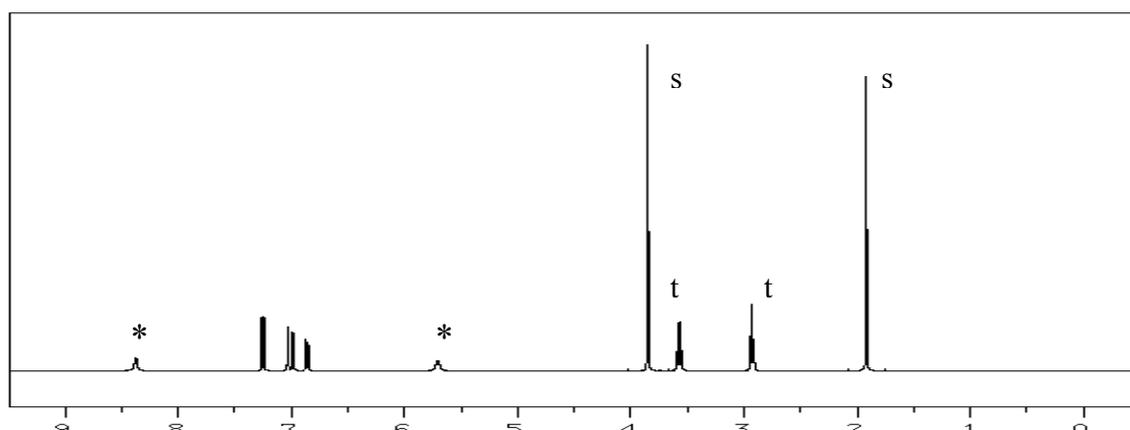
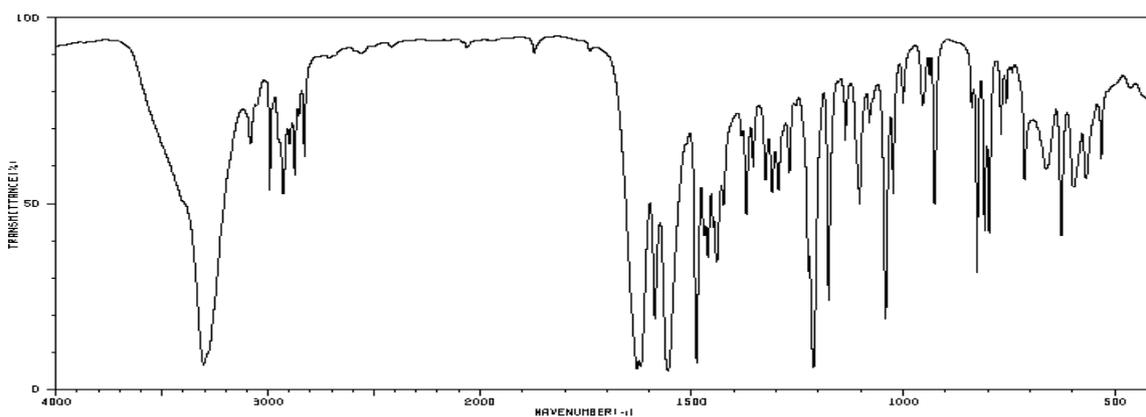
5.-Los siguientes espectros IR y RMN corresponden a un compuesto **X** de formula molecular $C_{13}H_{16}N_2O_2$, conocido derivado serotoninérgico.

Proponga una estructura que este de acuerdo a los datos entregados y asigne los átomos de su estructura con las señales de los espectros de 1H -RMN y ^{13}C -RMN.

Para una mejor interpretación considere la siguiente información:

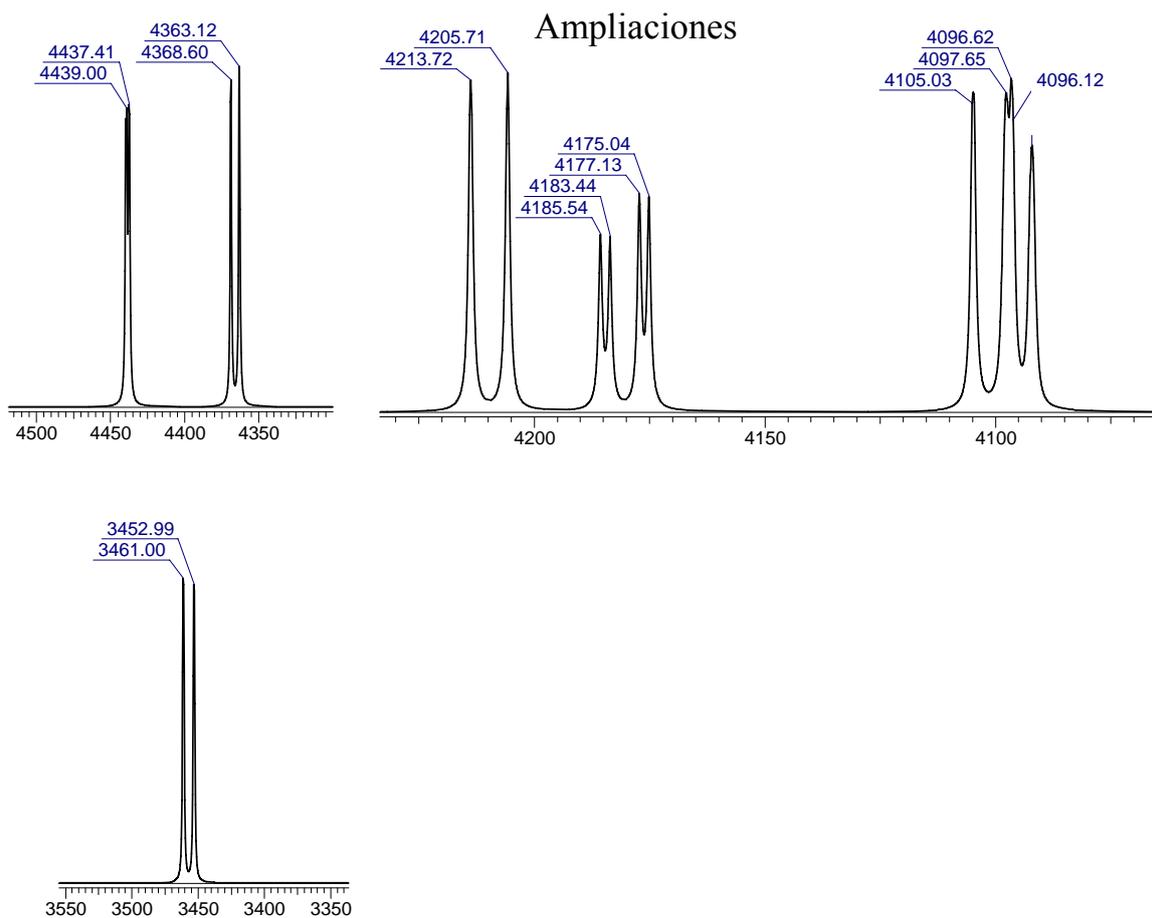
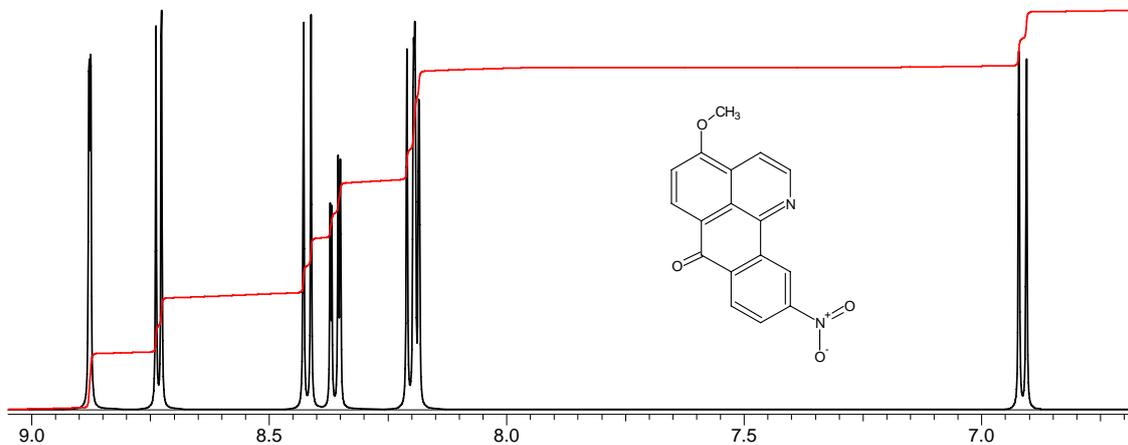
- En el espectro 1H -RMN, en la zona de 6.5-7.5 ppm se observan 4 señales con las siguientes características, la de campo alto corresponde a un doblodoblete con constantes de acoplamiento $J = 8$ y $J = 2$ Hz. Luego hay un doblete con $J = 2$ Hz, un singulete y finalmente un doblete con $J = 8$ Hz.
- Las señales marcadas con * corresponden a protones que se intercambian con D_2O .
- El espectro de ^{13}C -RMN tiene las siguientes señales:

170.16; 154.13; 131.70; 127.82; 122.85; 112.66; 112.41; 112.05; 100.64;
56.00; 39.85; 25.33; 23.35 ppm

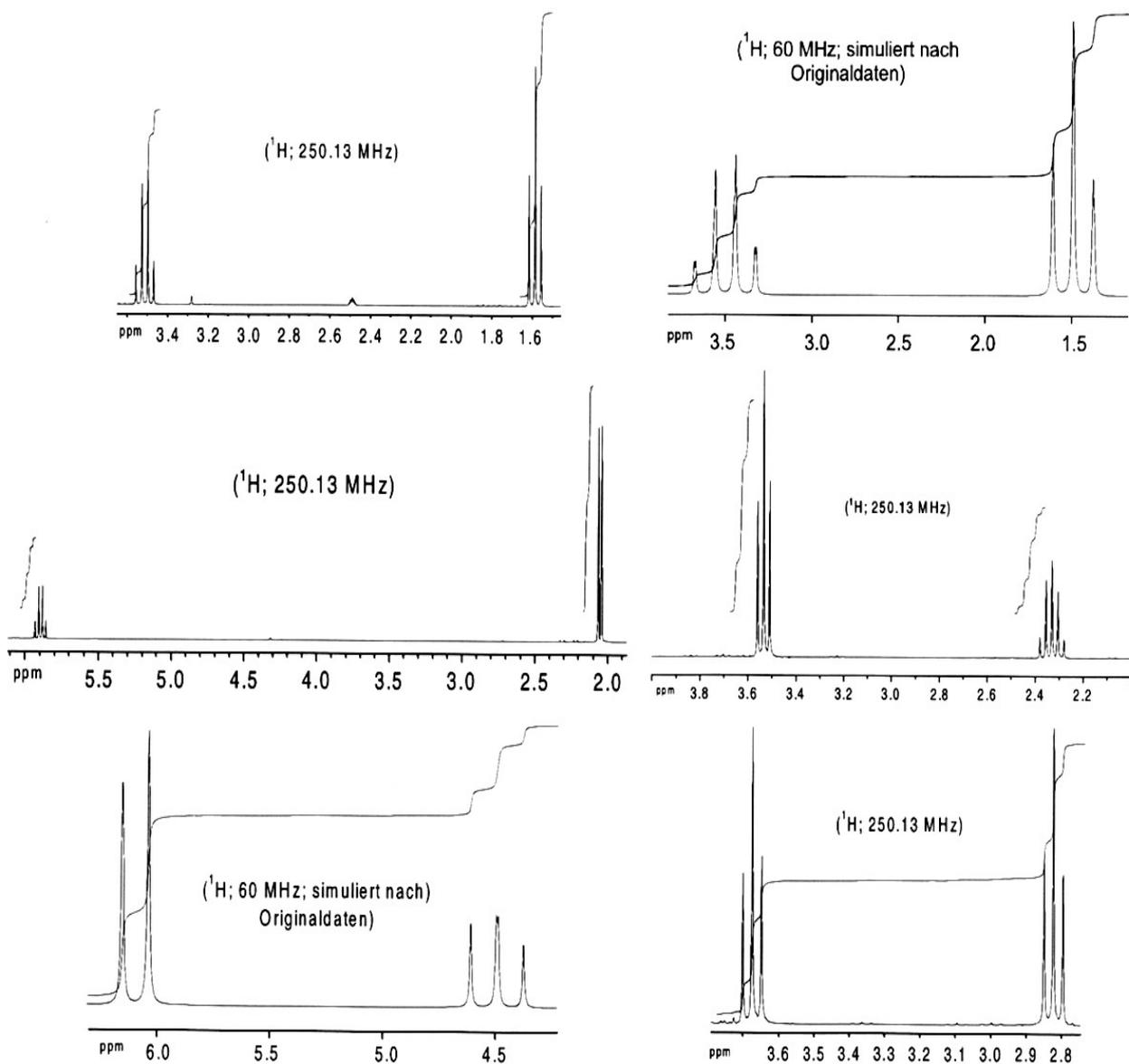


Integración 1 1 1 1 1 1 3 2 2 3

6.-A un compuesto heterocíclico se le registró un espectro ^1H -RMN en un equipo de 500MHz. En la figura se observa solo la parte aromática del espectro. En base a un detallado análisis del espectro, asigne cada una de las señales a los protones de la estructura del heterociclo.

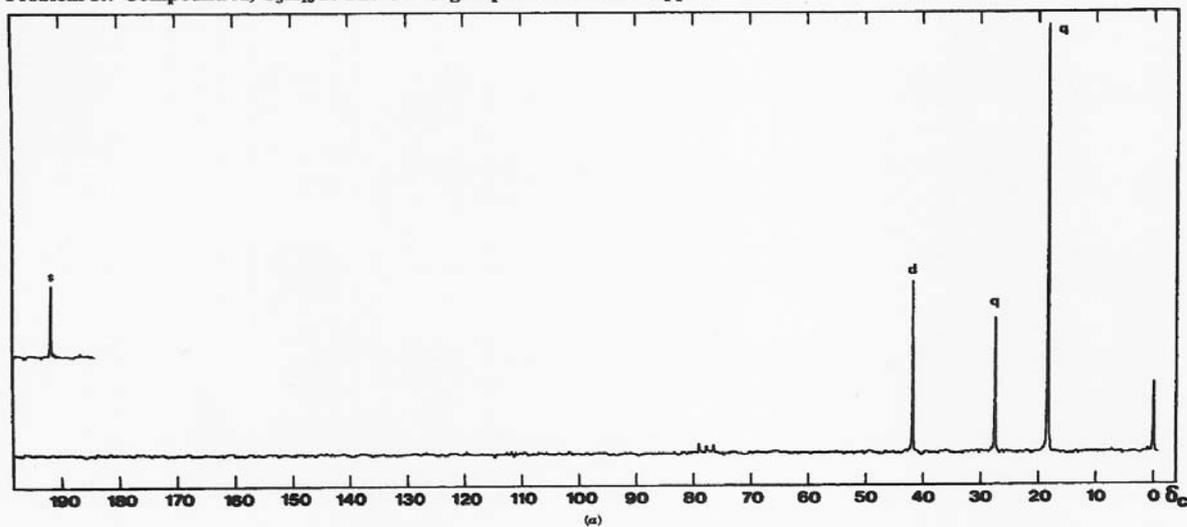


7.- Los siguientes espectros corresponden a algunas de las siguientes fórmulas:
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{ClCHCH}_2\text{CHCl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCN}$, $\text{CHCl}_2\text{CHClCHCl}_2$, CHCl_2CHO , $\text{N}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$,
 $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$, CH_3CHCl_2 y $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$.
 Asígnelas correctamente justificando su elección.

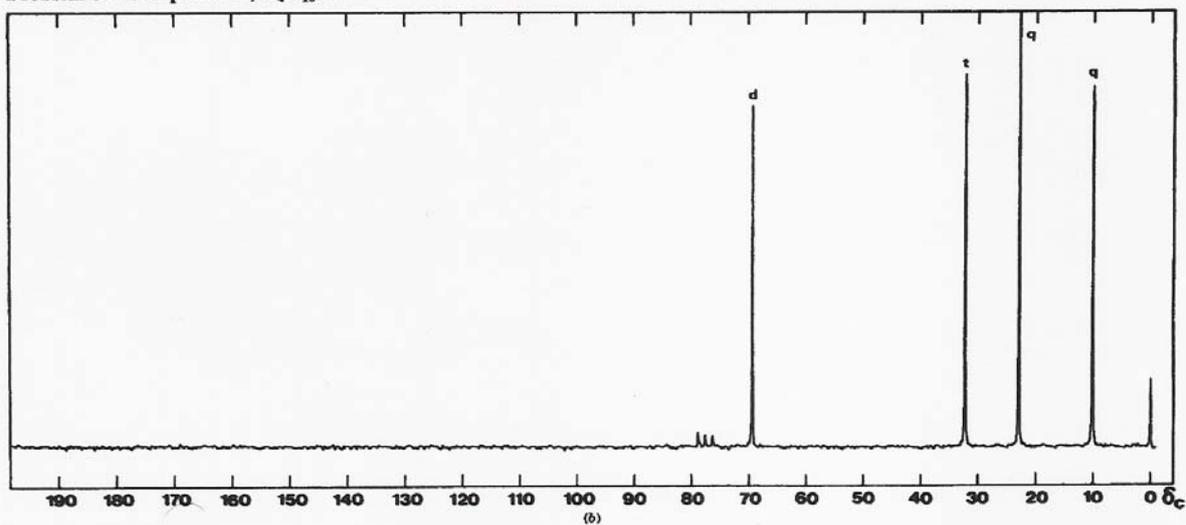


8.- Deduzca las estructuras de los compuestos **A–H** y asigne las señales de ^{13}C .
Las multiplicidades están abreviadas, s = singulete, d = doblete, t = triplete, q = cuarteto.
Los espectros están tomados en CDCl_3 a 25.2 MHz

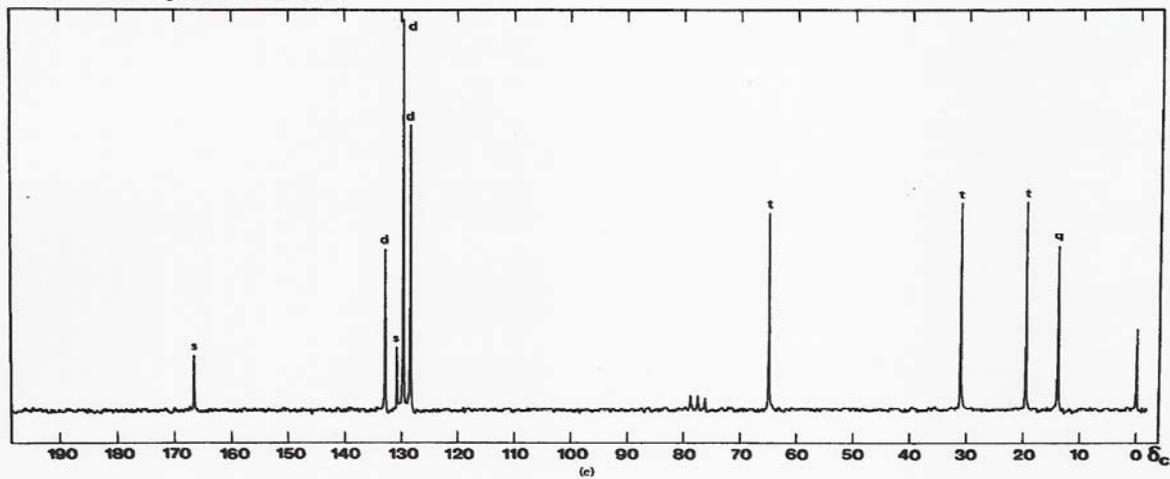
Problem 5.7 Compound A, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. The $\text{C}=\text{O}$ group is offset at 211.8 ppm.



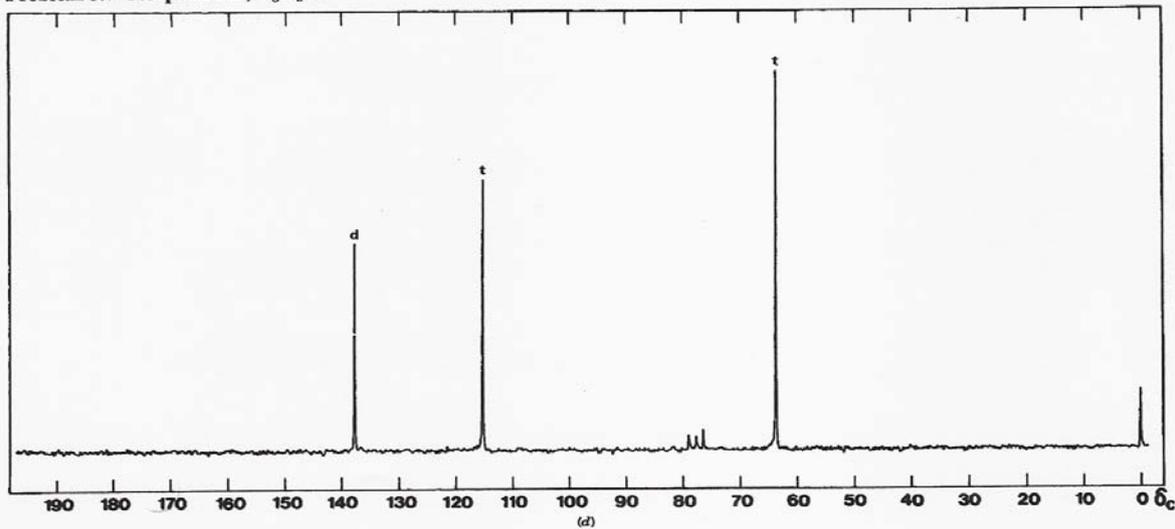
Problem 5.7 Compound B, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.



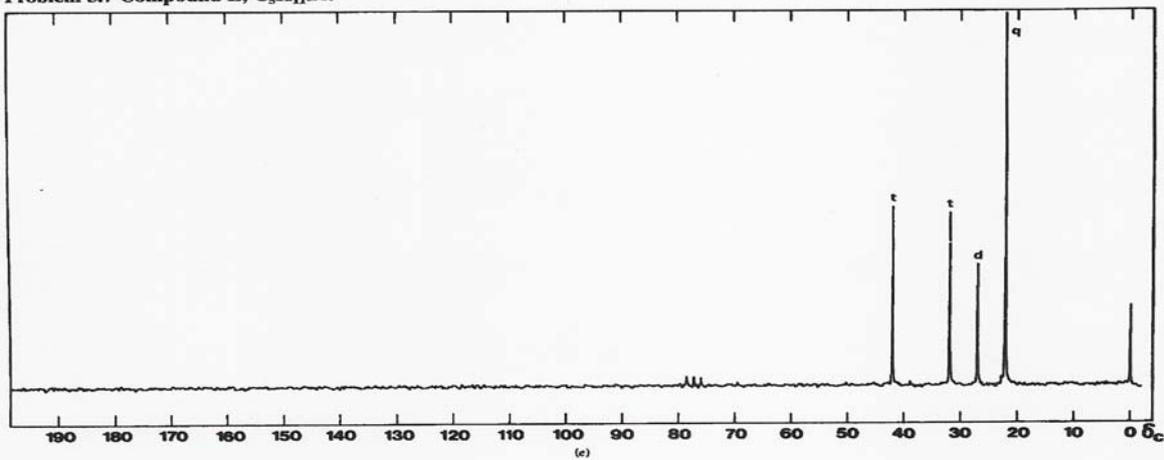
Problem 5.7 Compound C, $C_{11}H_{14}O_2$.



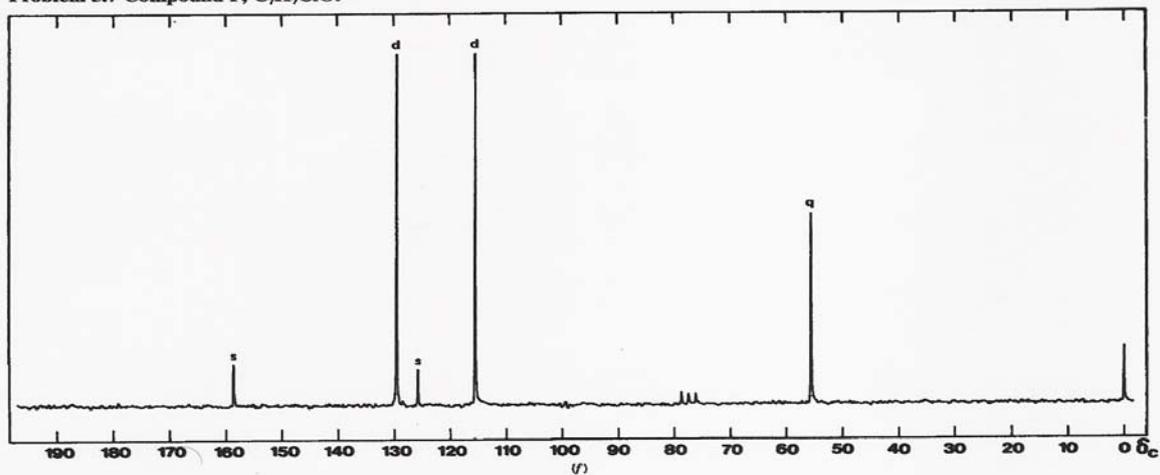
Problem 5.7 Compound D, C_3H_6O .



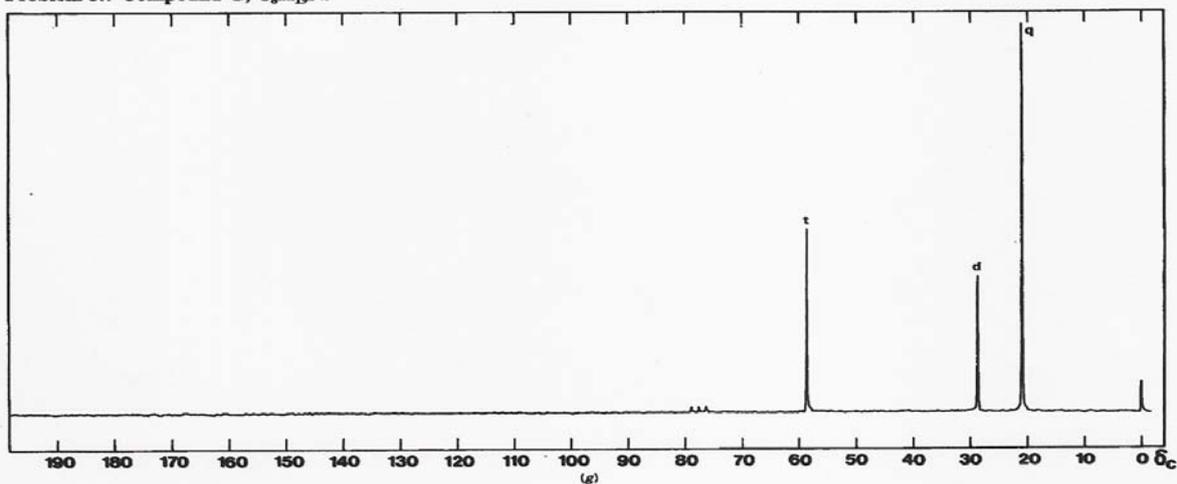
Problem 5.7 Compound E, $C_5H_{11}Br$.



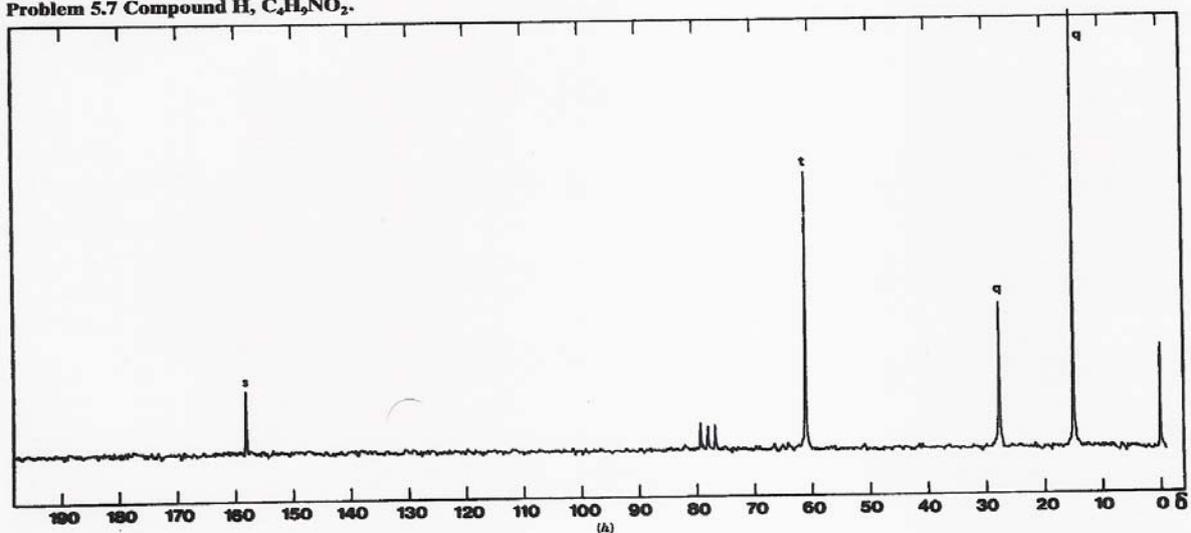
Problem 5.7 Compound F, C_7H_7ClO .



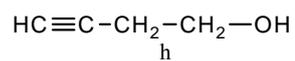
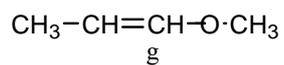
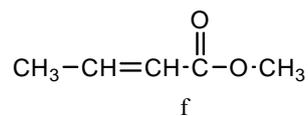
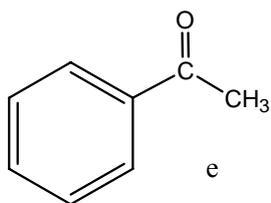
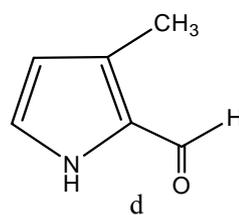
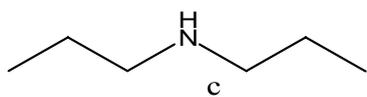
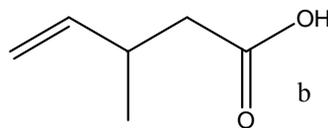
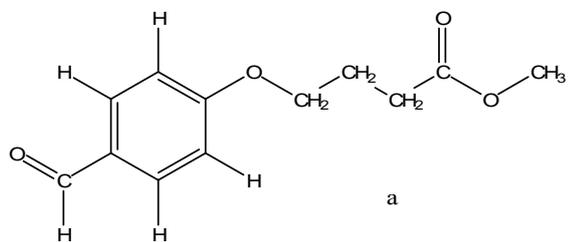
Problem 5.7 Compound G, $C_8H_{19}N$.



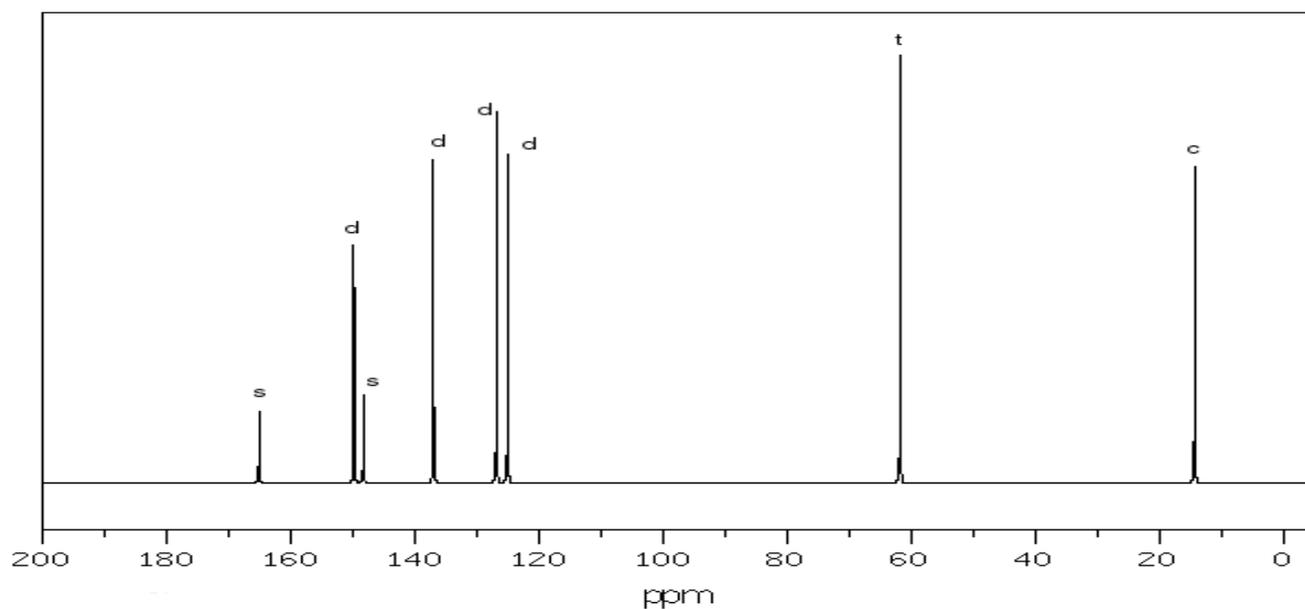
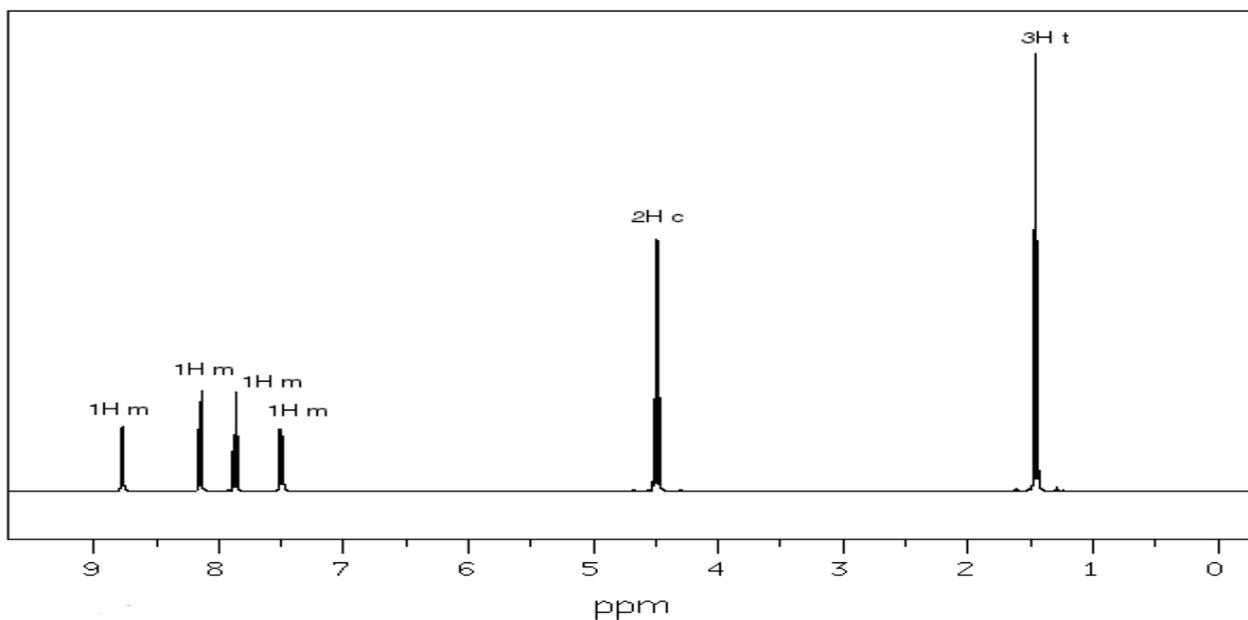
Problem 5.7 Compound H, $C_4H_9NO_2$.



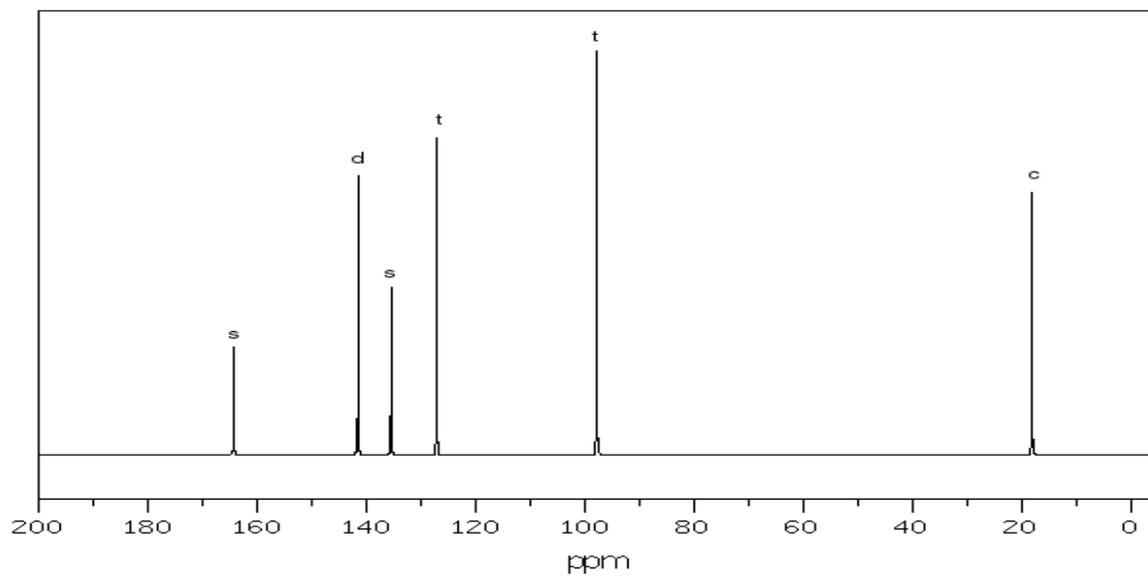
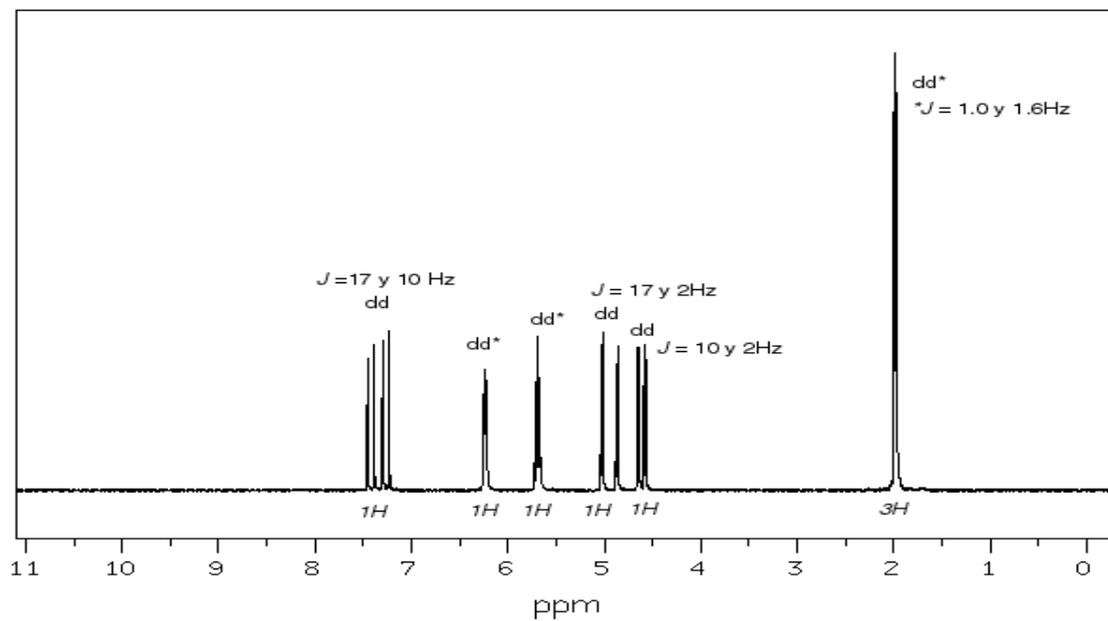
9.- Dibuje los espectros ^1H y ^{13}C desacoplado de protones y designe sus multiplicidades de los siguientes compuestos:



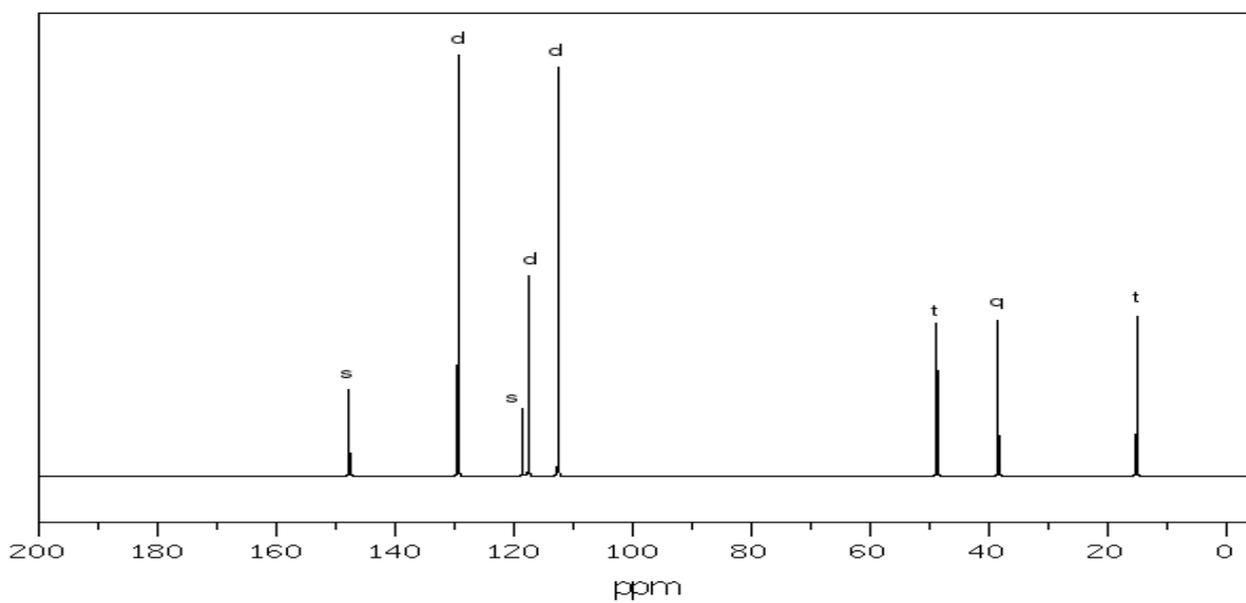
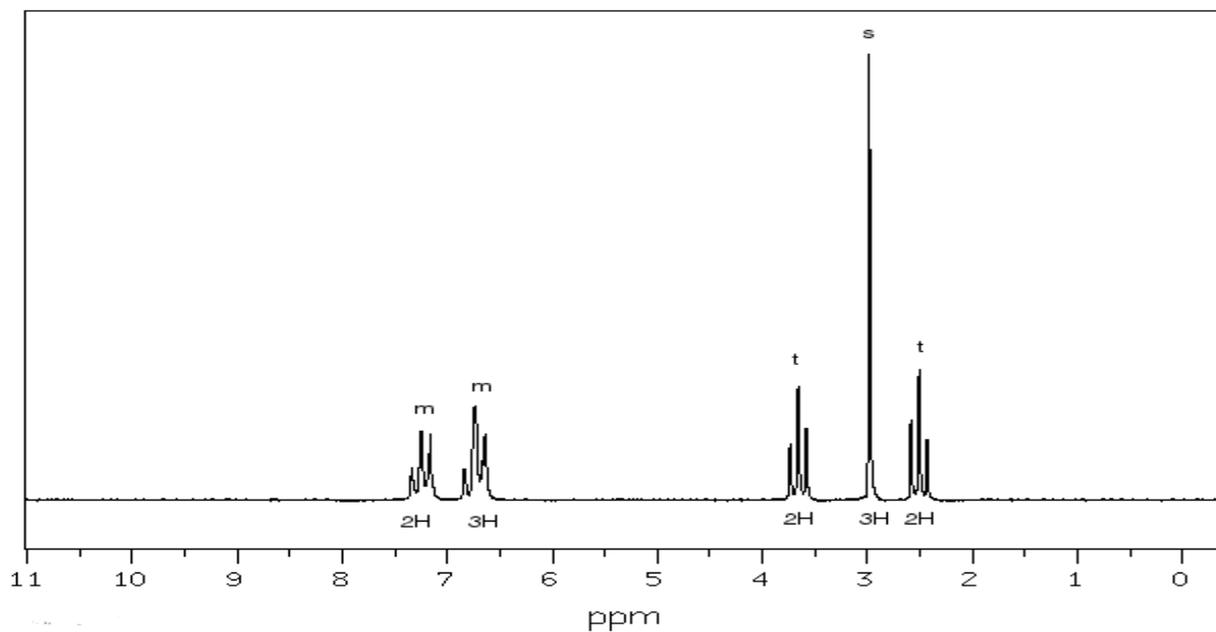
10.-Un compuesto de formula molecular $C_8H_9NO_2$ presenta los siguientes espectros de 1H -RMN y ^{13}C -RMN en $CDCl_3$. (El espectro de ^{13}C esta acoplado de protones, s = singulete, d = doblete, t = triplete, c = cuarteto, m = multiplete) Las constantes de acoplamiento de la zona aromática tienen valores entre 1-8Hz. En base a un detallado análisis de todos los espectros, proponga una estructura para este compuesto. Asigne completamente los espectros de 1H -RMN y ^{13}C -RMN.



11.-Un compuesto de fórmula molecular $C_6H_8O_2$ presenta los siguientes espectros de 1H -RMN y ^{13}C -RMN en $CDCl_3$. (El espectro de ^{13}C está acoplado de protones, s = singulete, d = doblete, t = triplete, c = cuarteto, dd = dobledobletes.) Proponga una estructura para este compuesto. Asigne completamente los espectros de 1H -RMN y ^{13}C -RMN.

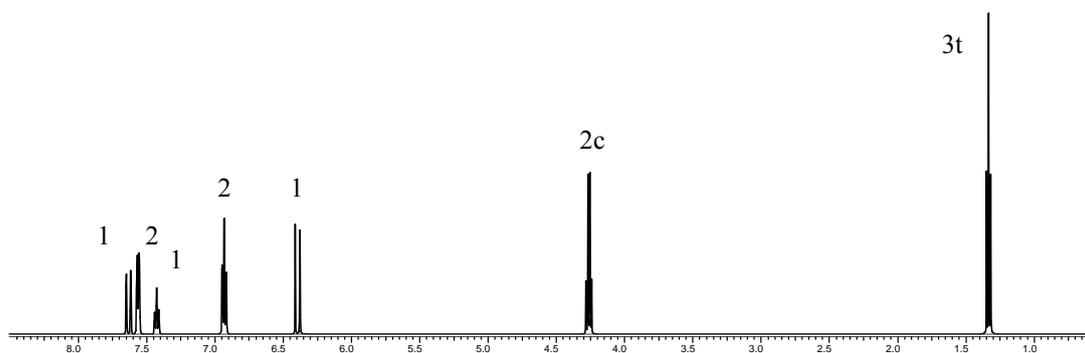


12.-Un compuesto de fórmula molecular $C_{10}H_{12}N_2$ presenta los siguientes espectros de 1H -RMN y ^{13}C -RMN en $CDCl_3$. (El espectro de ^{13}C está acoplado de protones, s = singulete, d = doblete, t = triplete, c = cuarteto, m = multiplete.) Proponga una estructura para este compuesto. Asigne completamente los espectros de 1H -RMN y ^{13}C -RMN.

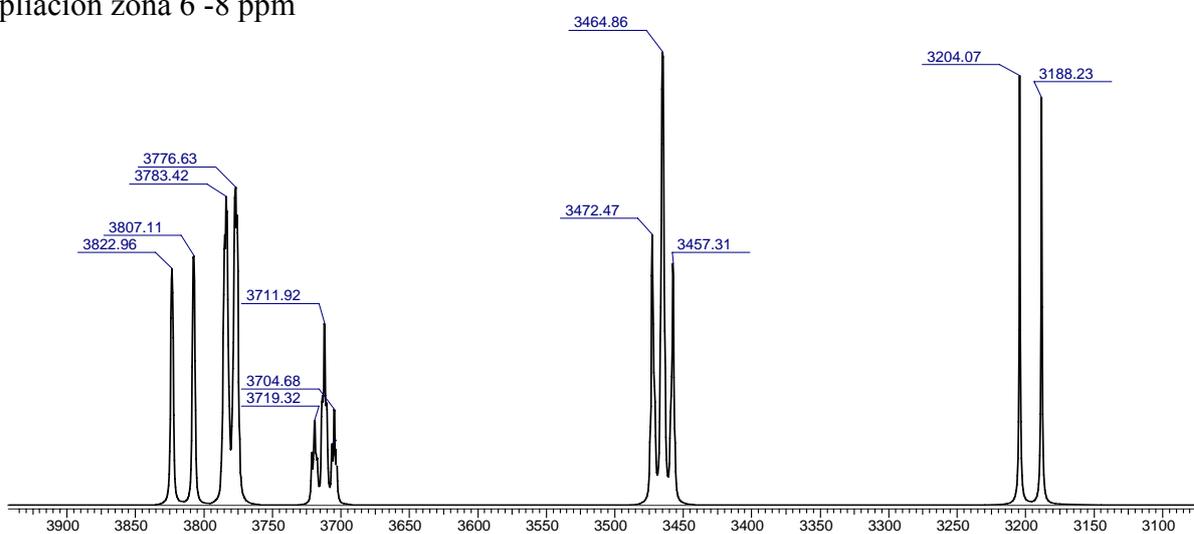


13.- Un compuesto de fórmula molecular $C_{11}H_{12}O_2$ presenta los siguientes espectros de 1H y ^{13}C en un equipo de 500MHz.

En base a los espectros entregados proponga una estructura y haga una asignación inequívoca de las señales de los espectros de protones como de carbono.

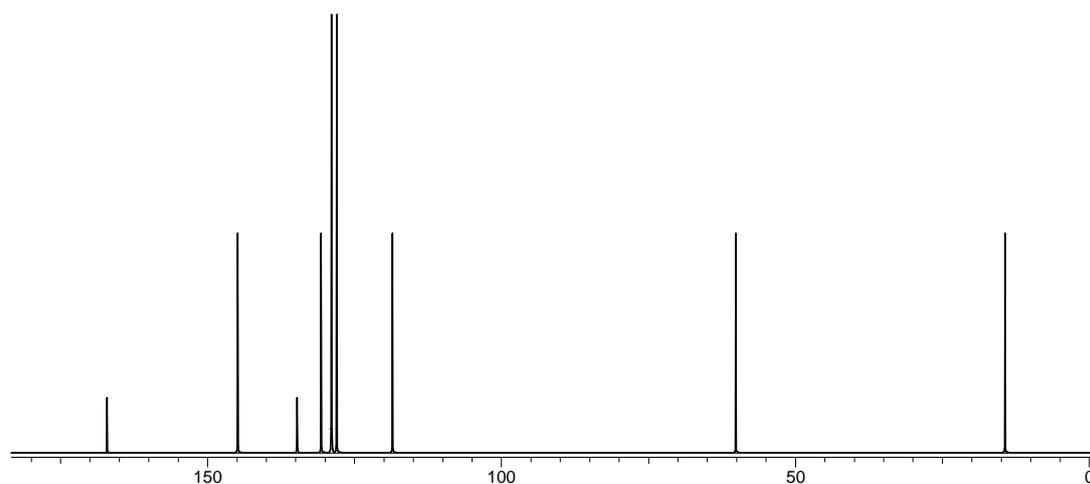


Ampliación zona 6 -8 ppm



Espectro ^{13}C desacoplado protones

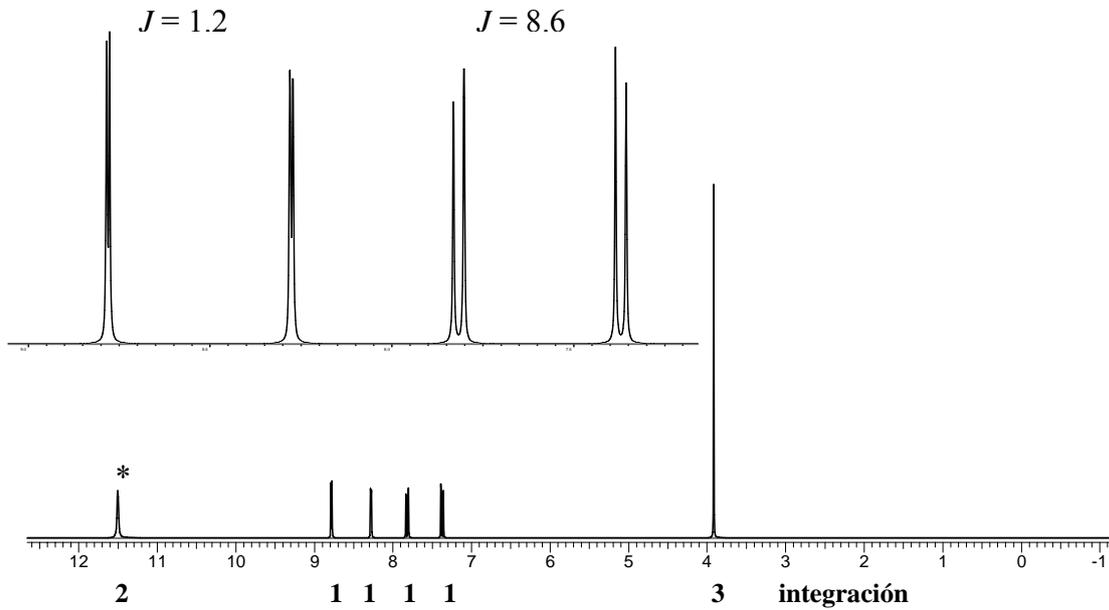
Las señales del espectro de carbono son: 14.3; 60.1; 118.5; 127.9; 128.9; 130.6; 134.7; 144.8; 167.0 ppm



14.- Un inhibidor sintético derivado de un producto natural posee por fórmula molecular $C_{11}H_9NO_4$.

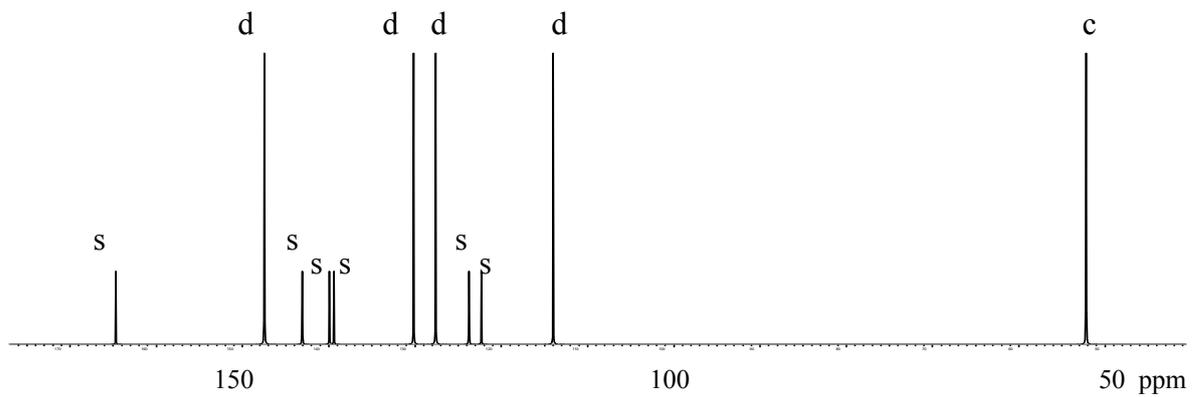
En base a los espectros de 1H -RMN y ^{13}C -RMN desacoplados en protones proponga una estructura del heterociclo y haga una asignación inequívoca del espectro de protones.

Espectro 1H -RMN con ampliación de la zona aromática:

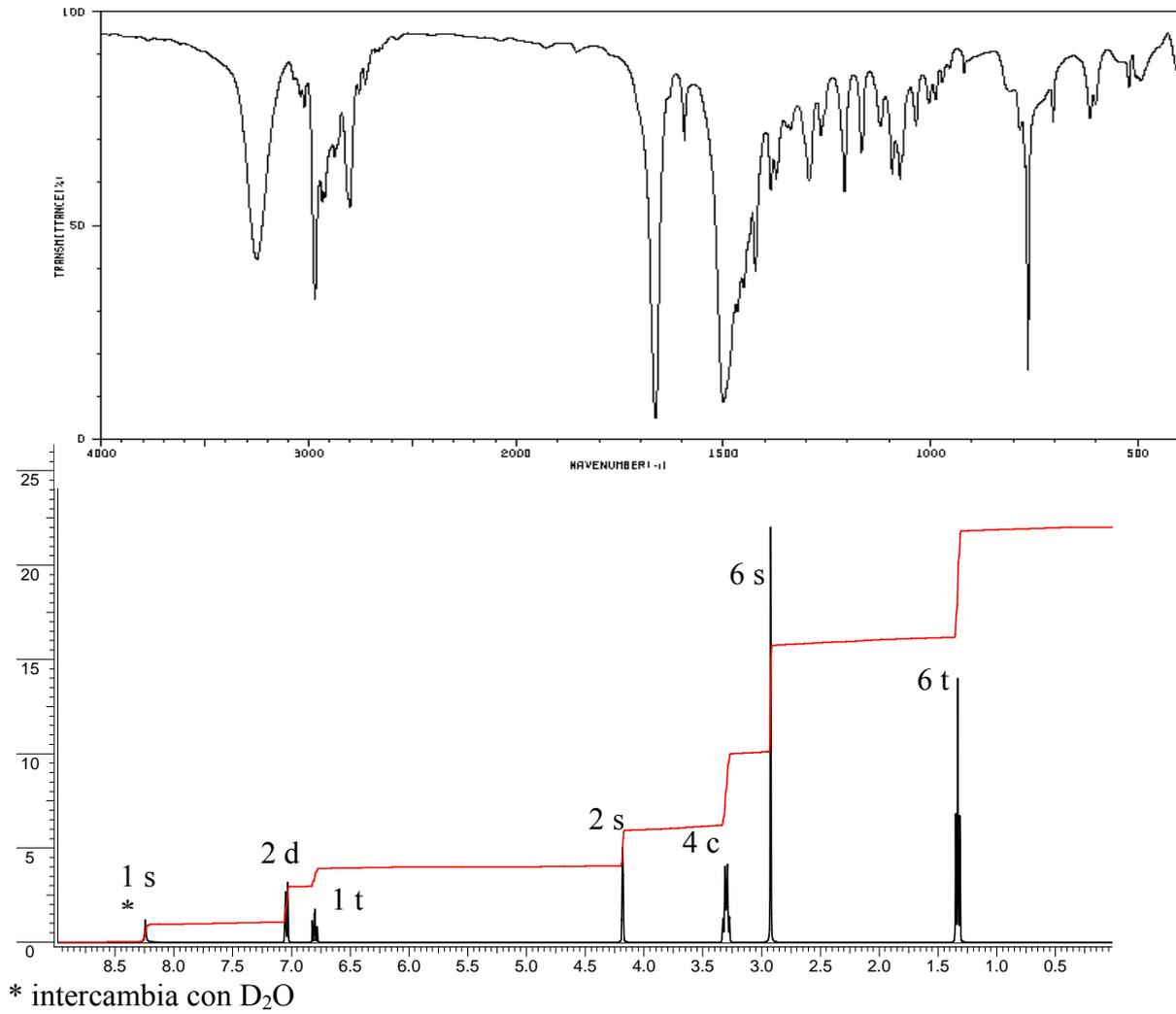


*se intercambia con D_2O

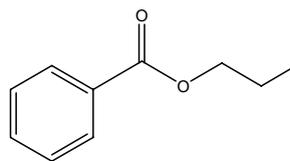
Espectro ^{13}C desacoplado de protones:



15.-Un compuesto de formula molecular $C_{14}H_{22}N_2O$ tiene los siguientes espectros IR, 1H -RMN y ^{13}C -RMN.
 En base a un análisis detallado proponga una estructura que este de acuerdo a los datos entregados.



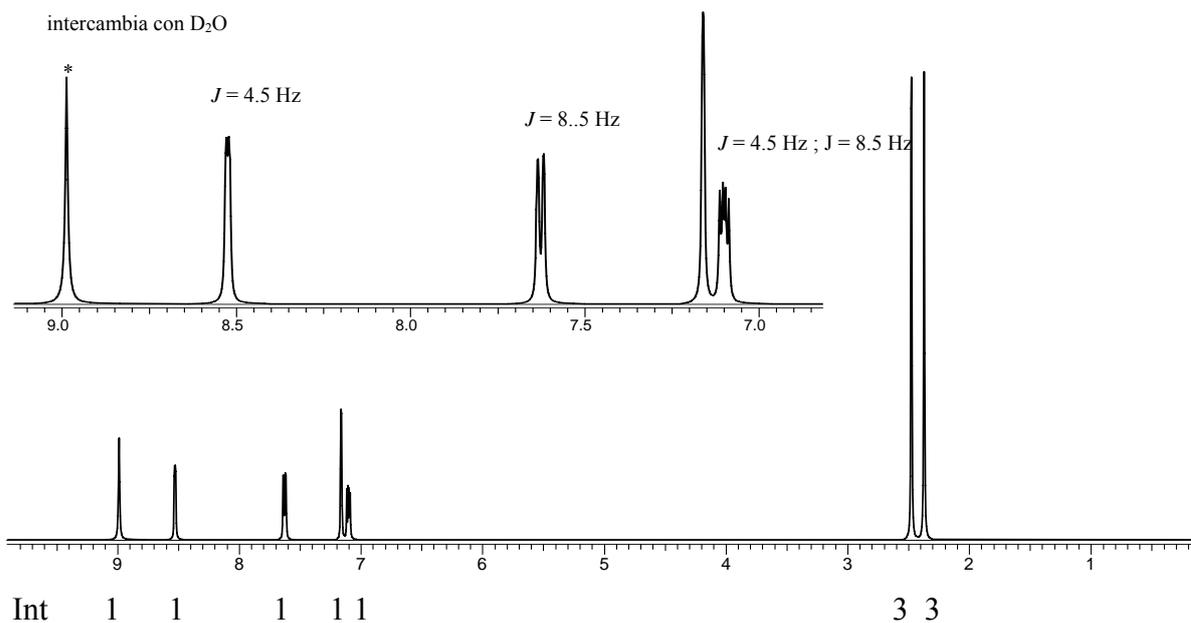
16.-Para el benzoato de propilo, cuya estructura es:



- Prediga las bandas principales del IR y calcule su λ_{\max} en UV.
- Dibuje el espectro de ^1H y ^{13}C del benzoato de propilo, indicando desplazamiento químico, multiplicidad e integración cuando corresponda.
- Prediga los principales fragmentos del espectro de masa con las ecuaciones correspondientes.

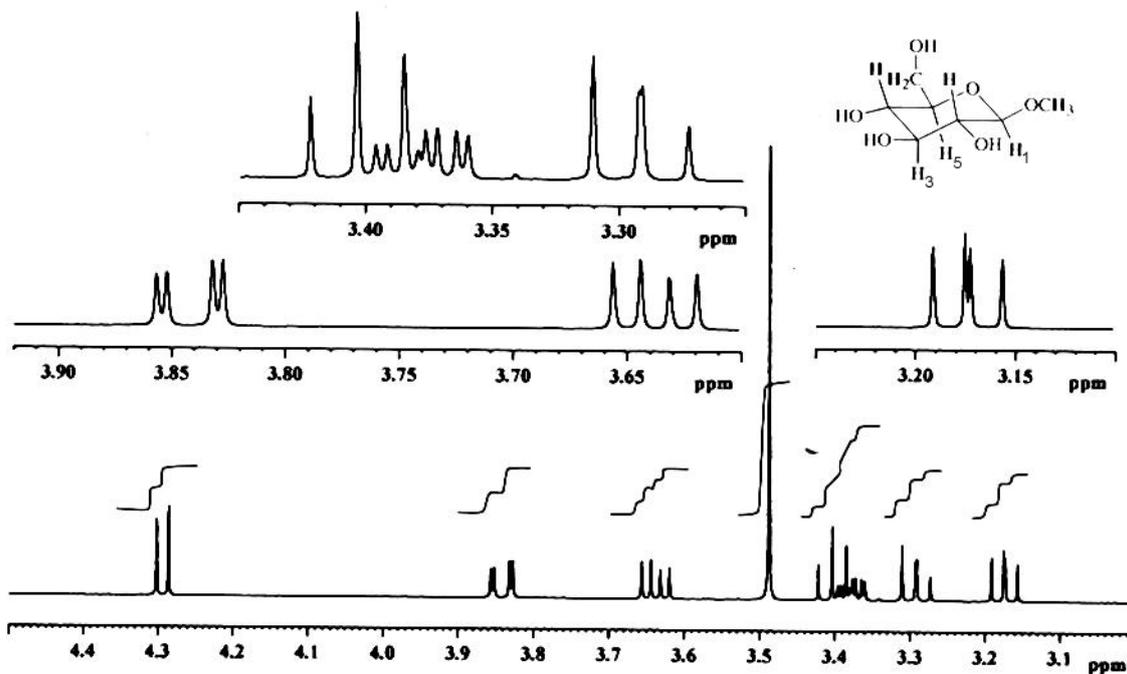
17.-Un derivado quinolínico de formula molecular $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}$ tiene el siguiente espectro ^1H -RMN.

Proponga una estructura en base a los desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento justificando su elección.



18.- Dado el siguiente espectro ^1H -RMN de metil- β glucopiranosido, registrado en un equipo de 500 MHz en D_2O .

Asigne cada uno de los protones de la estructura con el espectro ^1H -RMN en base al desplazamiento químico y sus constantes de desplazamiento



NOTA:

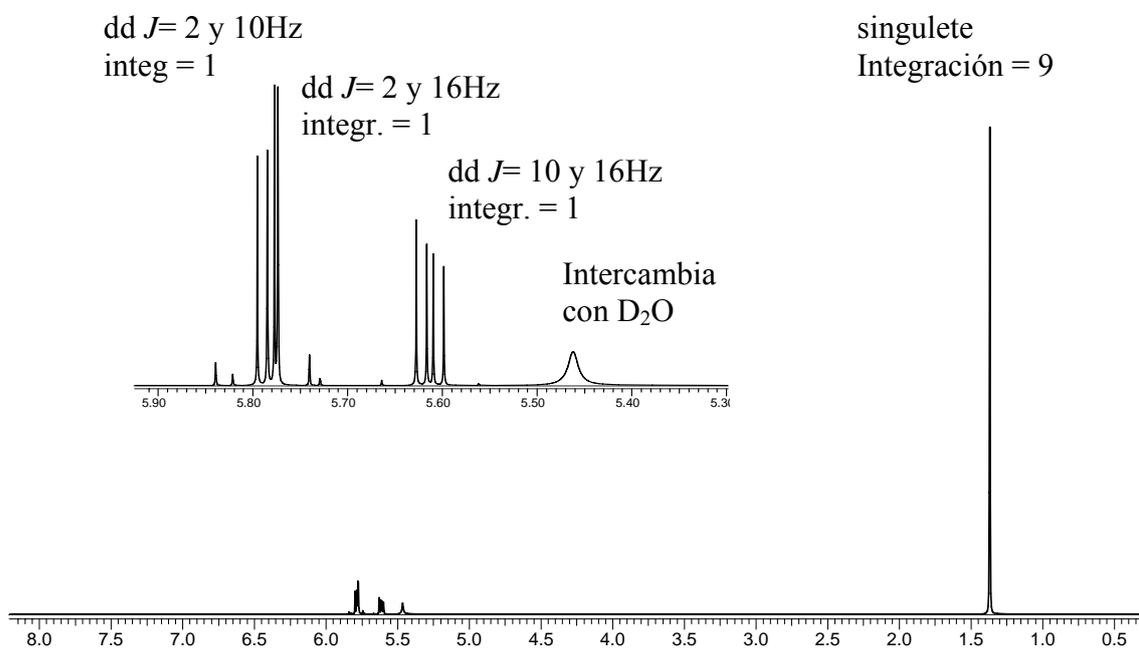
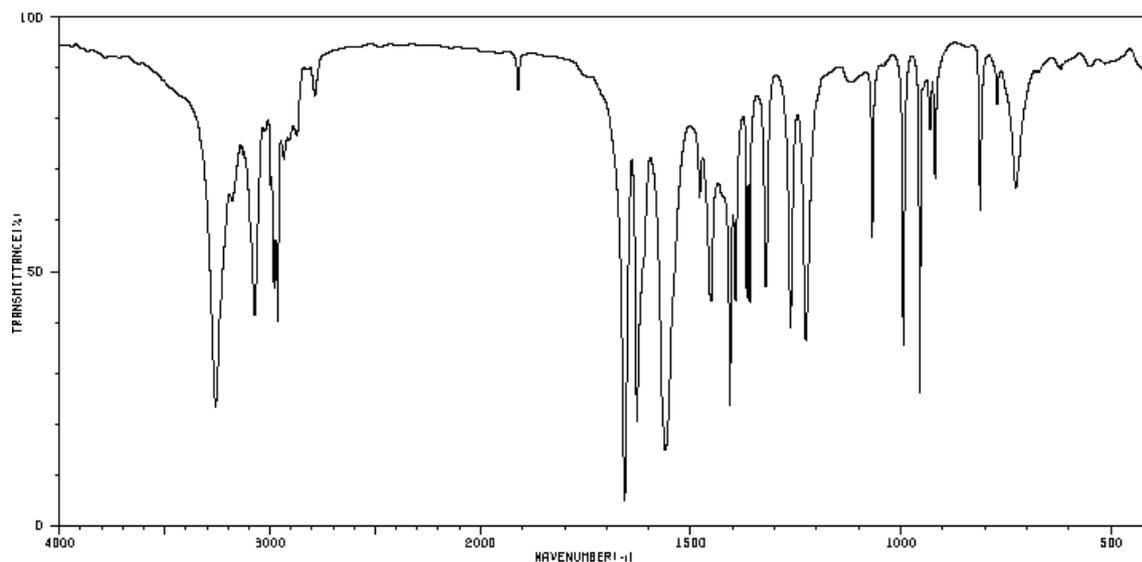
Como el espectro es registrado en D_2O , todos los grupos hidroxilos se han intercambiado por deuterio (OD), perdiéndose todo tipo de acoplamiento.

Los valores de las constantes de acoplamiento son las siguientes:

- 3.17 ppm dd $J = 9.8; 8.0$ Hz
- 3.29 ppm dd $J = 9.8; 9.2$ Hz
- 3.37 ppm ddd $J = 9.2; 6.0; 2.3$ Hz
- 3.40 ppm t $J = 9.2$ Hz
- 3.49 ppm s
- 3.63 ppm dd $J = 12.3; 6.0$ Hz
- 3.84 ppm dd $J = 12.3; 2.3$ Hz
- 4.29 ppm d $J = 8.0$ Hz

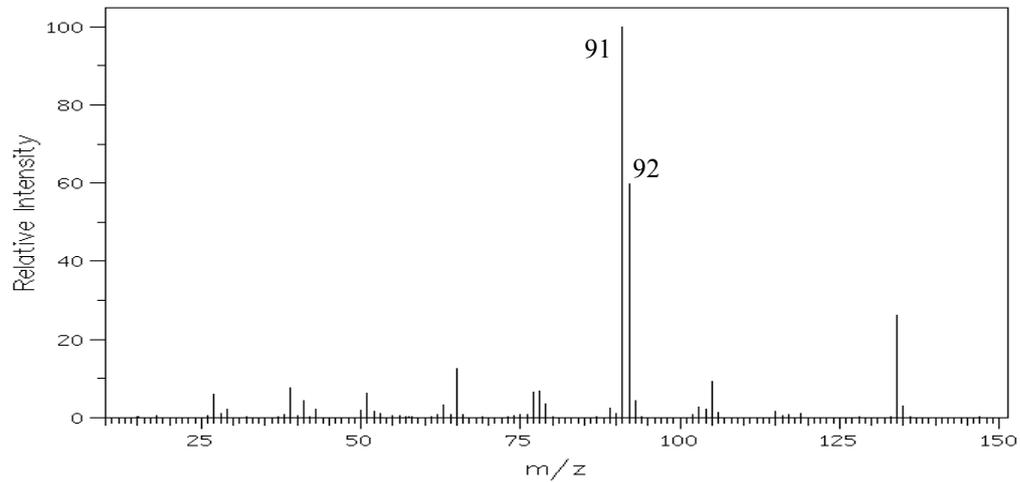
19.-Un compuesto de formula molecular $C_7H_{13}NO$, tiene los siguientes espectros de IR y 1H -RMN.

Proponga una estructura que esté de acuerdo a los datos entregados. Justifique su respuesta relacionando los protones de su estructura con los hidrogenos del espectro.



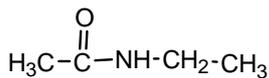
ESPECTROMETRIA DE MASA

1.-Un compuesto de formula molecular $C_{10}H_{14}$ tiene el siguiente espectro de masa a 70 eV. Proponga una estructura que justifique con ecuaciones apropiadas las dos señales más intensas del espectro.

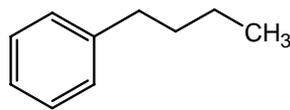


Con ecuaciones apropiadas en las que se señalen detalladamente los fragmentos precursores, resultantes, como la eliminación de fragmentos moleculares, responda al menos el origen de 3 de las señales más significativas que aparecen en el espectro.

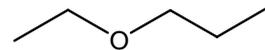
2.- Predecir el espectro de los siguientes compuestos:



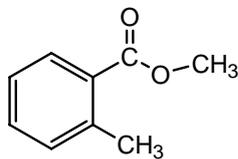
a



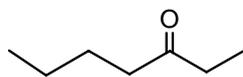
b



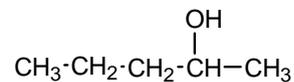
c



d

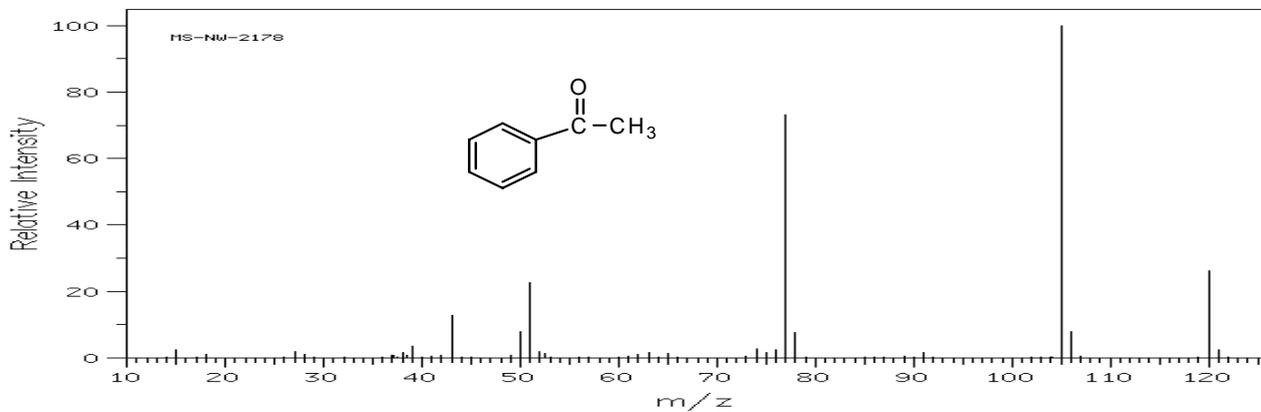
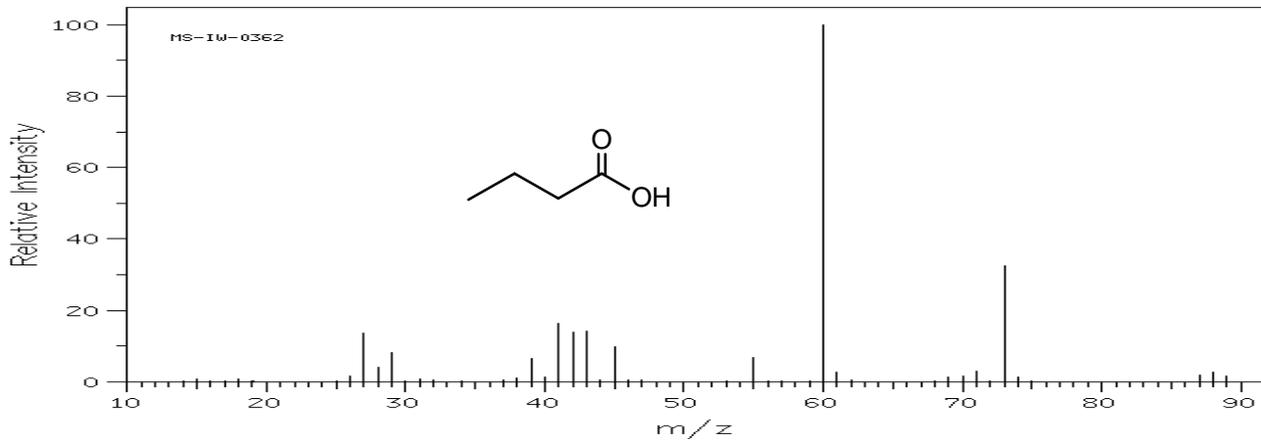


e

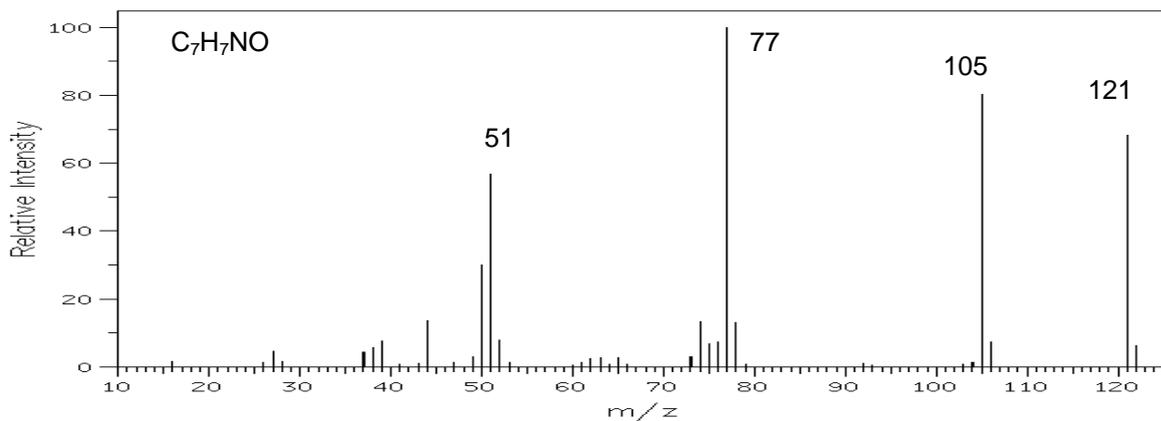


f

3.- Dado los siguientes espectros de masas de 70eV, asigne para cada compuesto las señales más representativas según sus fragmentaciones.

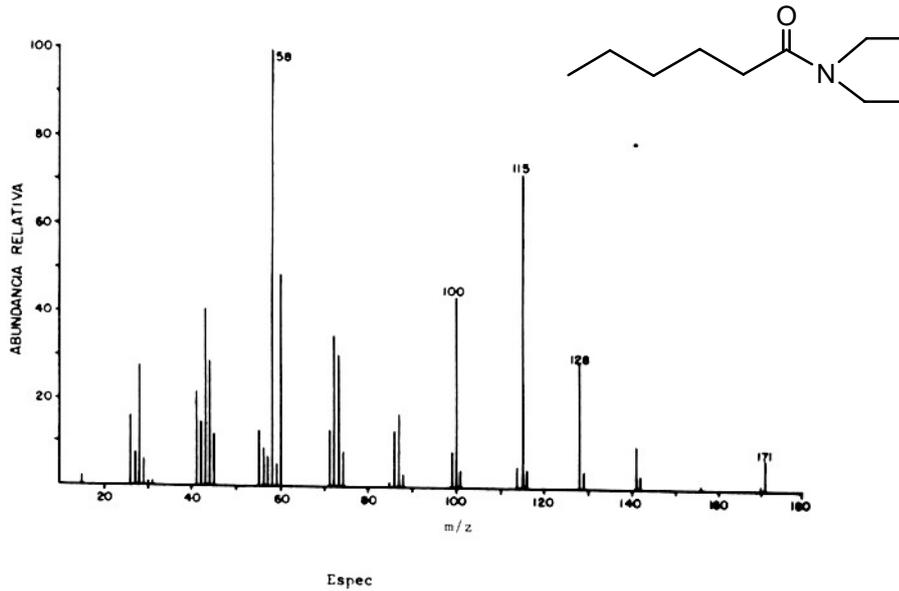


4.- El espectro de masa a 70eV de un compuesto X de formula molecular C_7H_7NO es el siguiente:



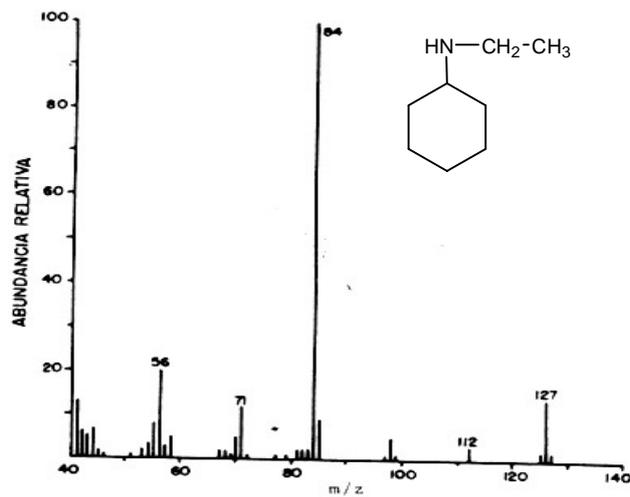
Proponga la estructura del compuesto X, fundamentando con ecuaciones apropiadas, el origen de las señales más significativas que aparecen en el espectro.

5.- El espectro de masa a 70eV del compuesto N,N dietilcaproamida corresponde a la siguiente figura:



con ecuaciones apropiadas en las que se señalen las partículas precursoras, resultantes y pérdidas en las fragmentaciones, informe el origen de las 3 señales más significativas que aparecen en el espectro de éste compuesto.

6.- El espectro de masas de 70eV del compuesto N-etilciclohexilamina es el siguiente:



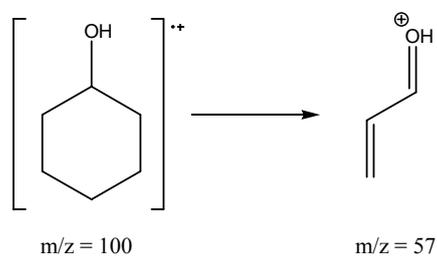
7.-Un compuesto de fórmula molecular $C_9H_{10}O_2$ presenta una banda en el IR a 1712 cm^{-1} y un máximo de absorción a 240nm en el UV.

El espectro de masa presenta las siguientes relaciones masa/carga

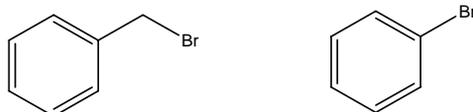
n/z	nt. %
91	45
19	100
50	30

Con estos datos, determine la estructura del compuesto X y mediante ecuaciones debidamente igualadas justifique los picos del espectro de masa.

8.- el espectro de masa del ciclo hexanol tiene como pico base una señal a $m/z = 57$. Con ecuaciones apropiadas de fragmentación fundamente la señal del pico base.

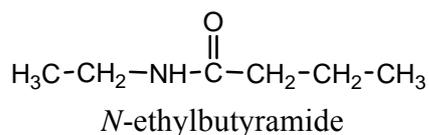


9.-Indique en base a que señales distinguiría por espectro de masa los siguientes compuestos.

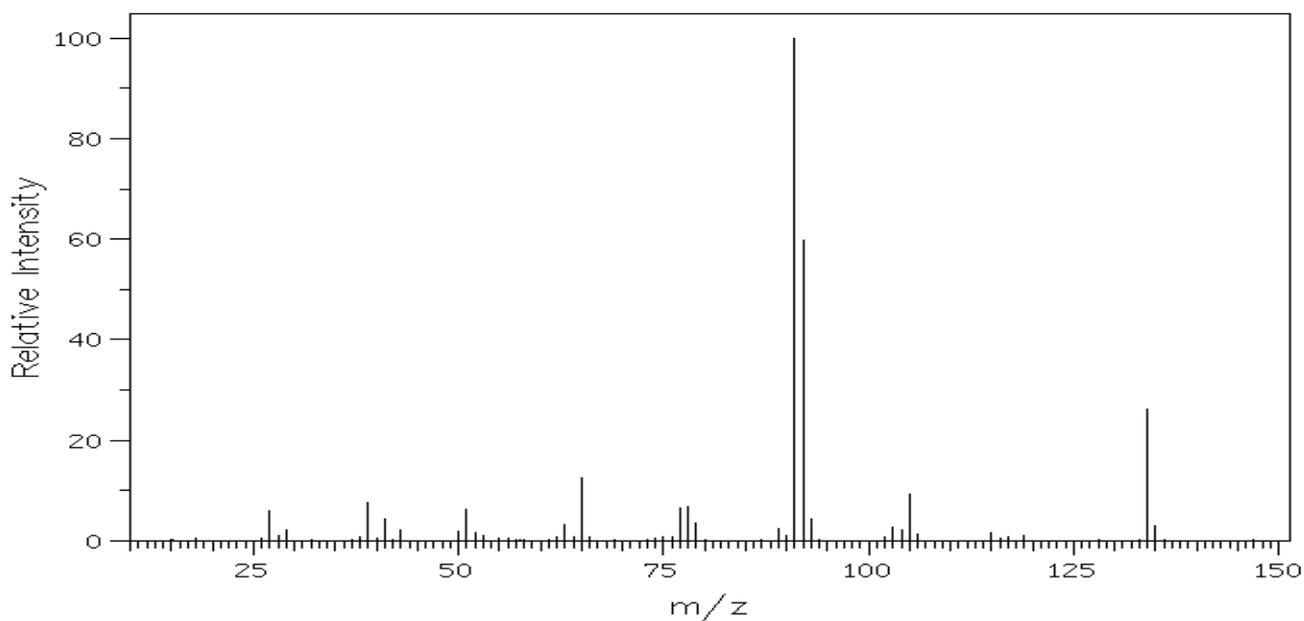


Fundamente su respuesta en base a los mecanismos de fragmentación correspondiente.

10.-Prediga el espectro de masa de 70 eV de N-etilbutiramida utilizando mecanismos adecuados de fragmentación e indique los fragmentos mas característicos.



11.-Un compuesto de formula molecular $C_{10}H_{14}$ tiene el siguiente espectro de masa a 70 eV. Proponga una estructura que justifique con ecuaciones apropiadas las dos señales mas intensas del espectro.

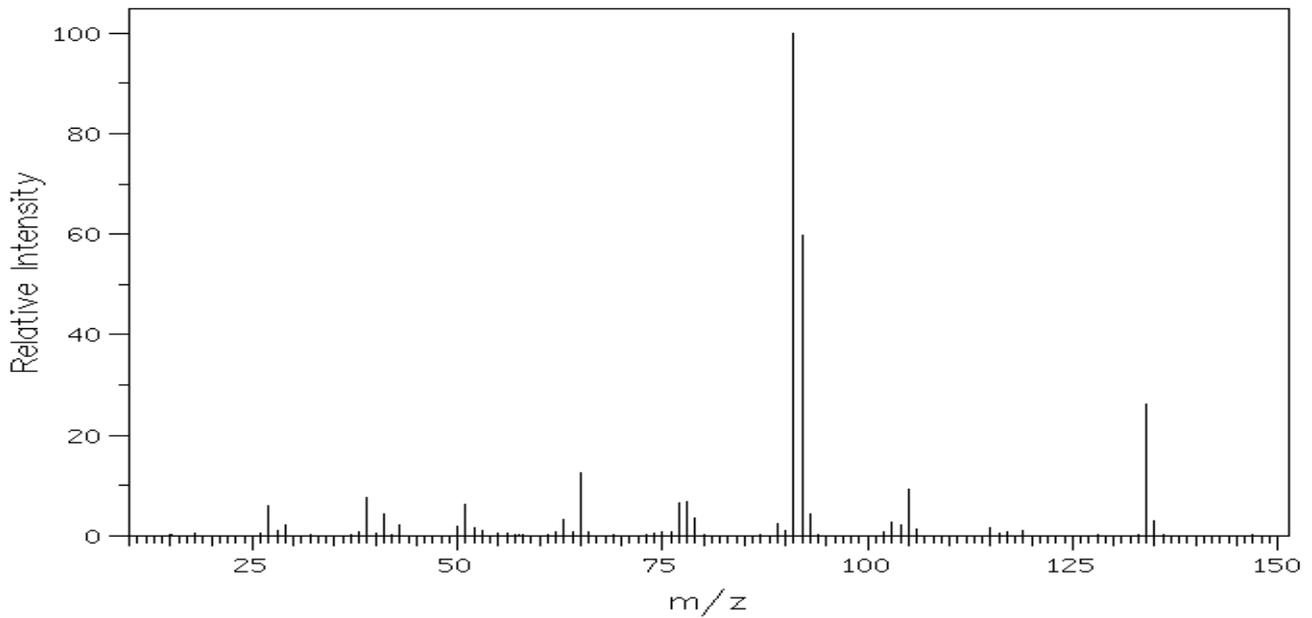


12.- El espectro de masa a 70eV del compuesto metil-isopropil-butilamina presenta las siguientes relaciones masa/carga:

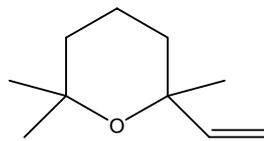
m/z	Int %
129	19
114	53
86	100
58	38
44	98

Con ecuaciones apropiadas en las que se señalen las partículas precursoras, resultantes y pérdidas en las fragmentaciones, informe el origen de las señales.

13.-Un compuesto de formula molecular $C_{10}H_{14}$ tiene el siguiente espectro de masa a 70 eV. Proponga una estructura que justifique con ecuaciones apropiadas las dos señales mas intensas del espectro.

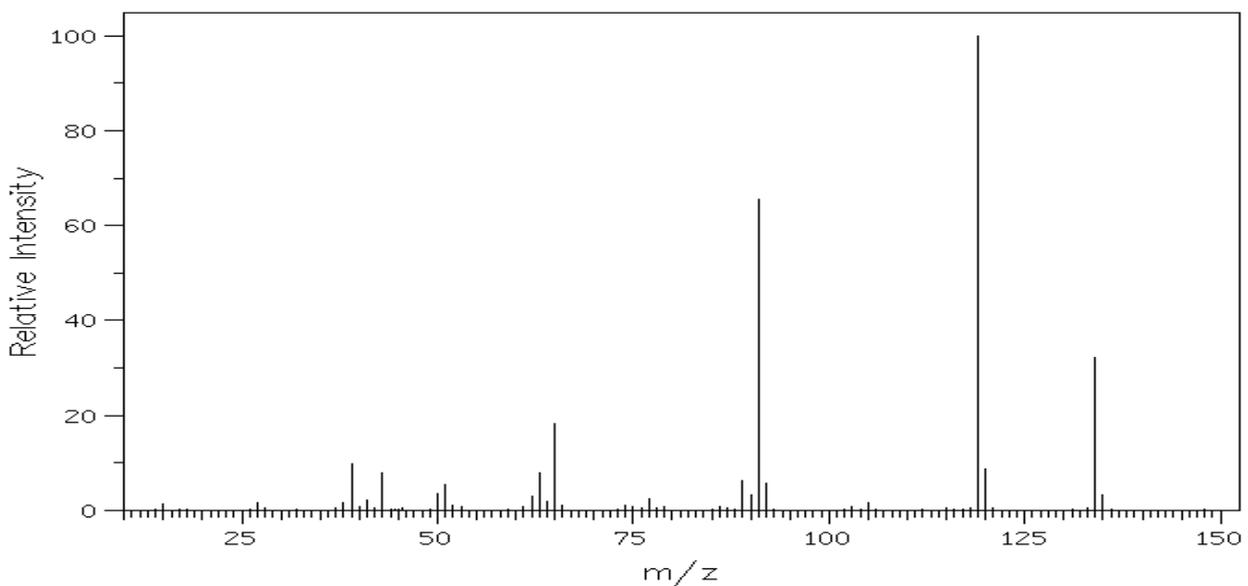


14.- Prediga el espectro de masa del siguiente compuesto:



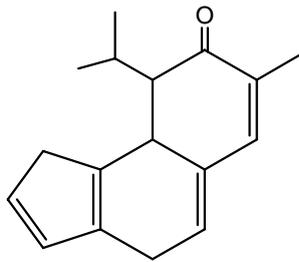
Indique con ecuaciones apropiadas el mecanismo de fragmentación y la masa/carga de las señales.

15.- Un compuesto X presenta un máximo de absorción a 260nm, su espectro de masa a 70 eV es el siguiente. En base a los datos entregados proponga una estructura y justifique con el máximo de absorción y con mecanismos de fragmentación debidamente escritos.

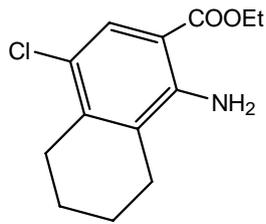


UV-Visible e Infrarrojo

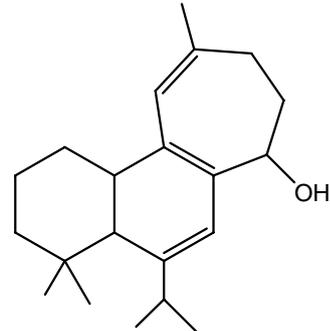
1.-Para los compuestos que se muestran a continuación, calcule el λ_{\max} e indique cual de ellos absorbe mas cerca del espectro visible.



A

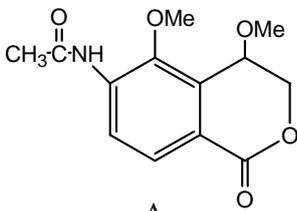


B

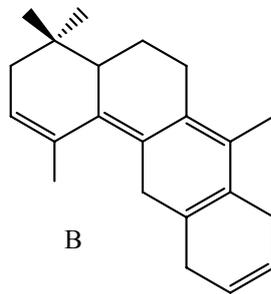


C

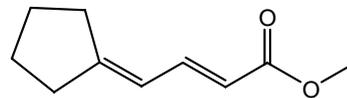
2.-Calcule el λ_{\max} de los siguientes compuestos e indique cuál de ellos absorbe más lejos del espectro visible.



A

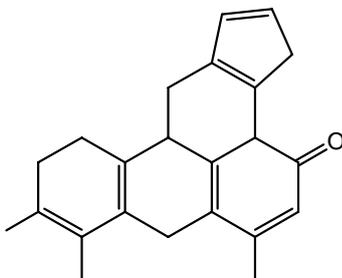


B

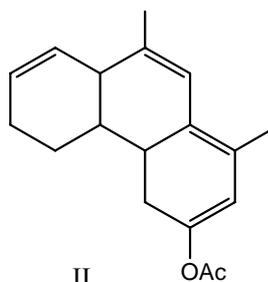


C

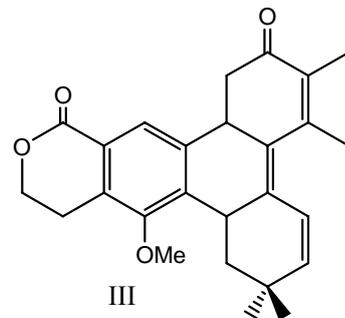
3.-Calcule el λ_{\max} para los compuestos I, II y III y ordénelos en orden creciente de energía.



I

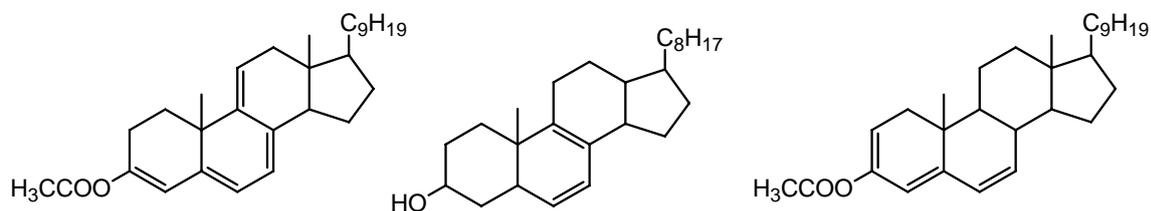


II

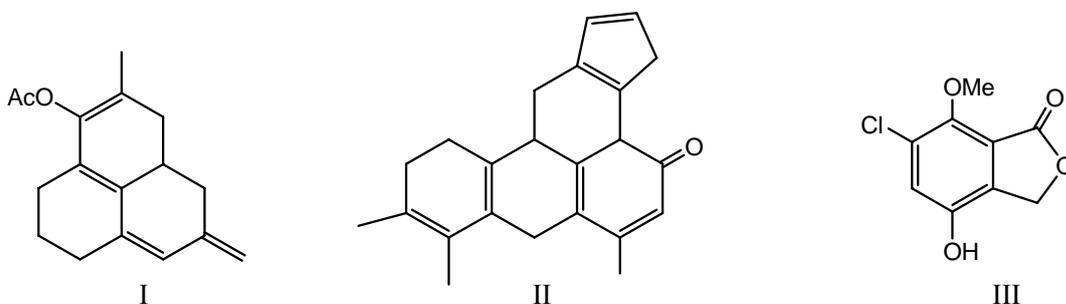


III

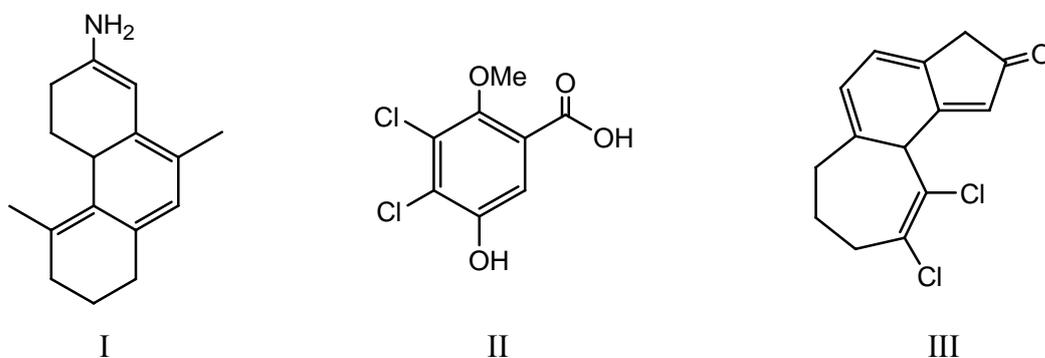
4.-Asigne a las tres estructuras esteroideas los siguientes valores de $\lambda_{\text{max}}^{\text{hexano}}$: Compuesto A, 275nm; Compuesto B, 304 nm y Compuesto C, 326 nm.



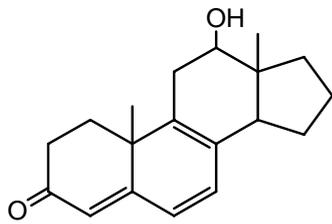
5.-Calcule el λ_{max} para los compuestos I, II y III y ordénelos en orden creciente de energía.



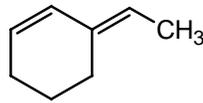
6.-Calcule el λ_{max} para los compuestos I, II y III y ordénelos en orden decreciente de energía:



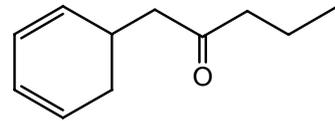
7.-Calcule el λ_{\max} para los compuestos e indique cuál de ellos absorbe mas lejos del espectro visible



A

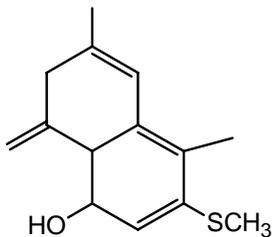


B

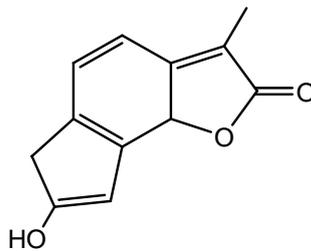


C

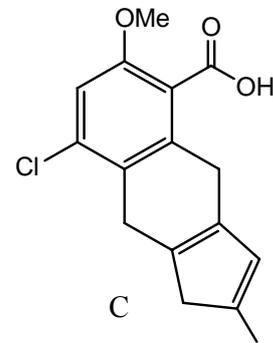
8.-Calcule el λ_{\max} para los siguientes compuestos y ordénelos en orden creciente de energía:



A

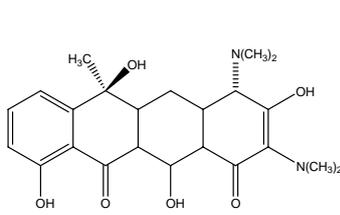


B

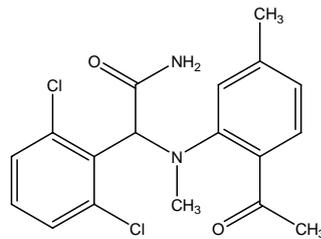


C

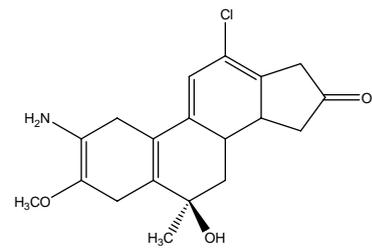
9.-De los siguientes compuestos A,B y C, determine el λ_{\max} teórico en EtOH para cada uno de ellos.



A

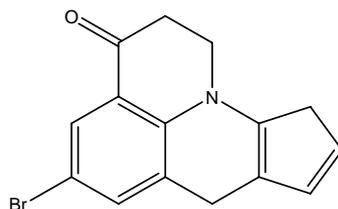


B

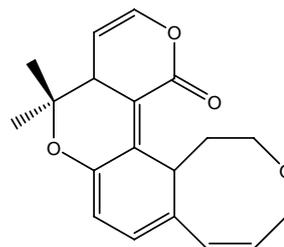


C

10.- Para los siguientes compuestos A y B determine su longitud de onda máxima en metanol:



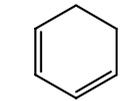
A



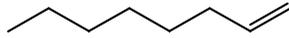
B

IR

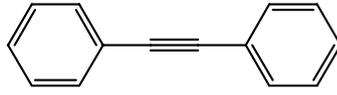
1.- Identifique los siguientes espectros de acuerdo a los siguientes compuestos. Fundamente su elección justificando con las bandas correspondientes y sus frecuencias de vibración



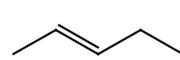
1,3 cyclohexadiene



1-octene

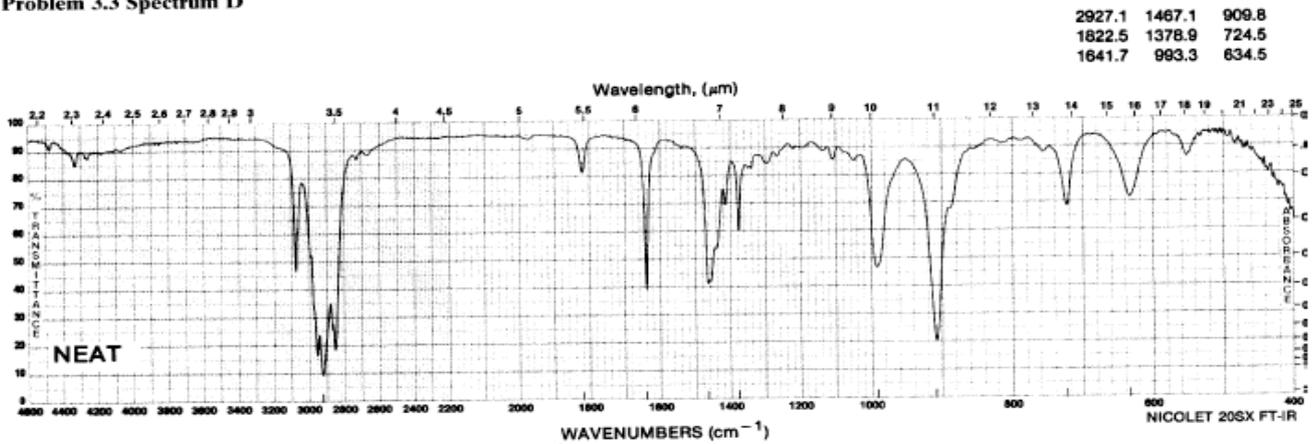


diphenylacetylene

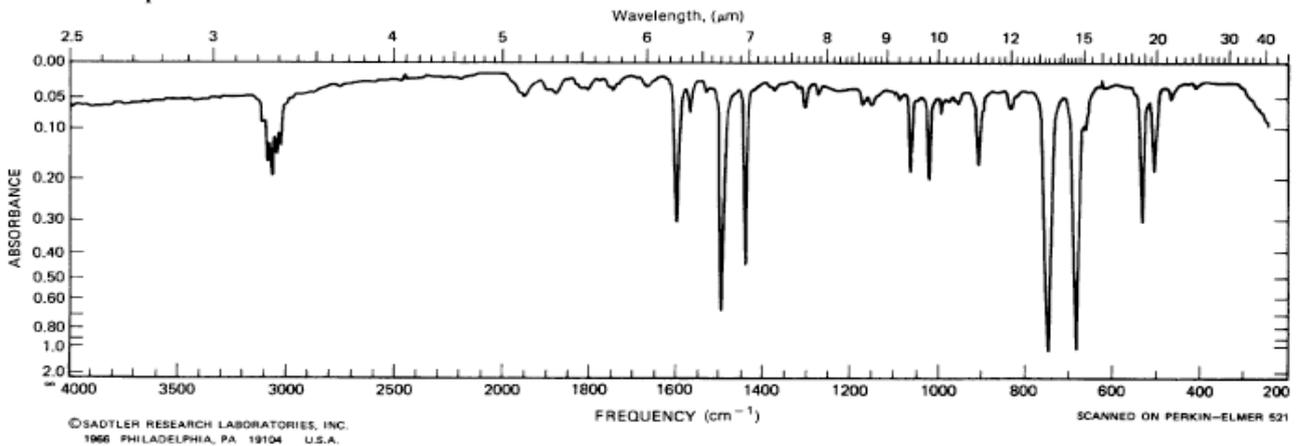


2-pentene

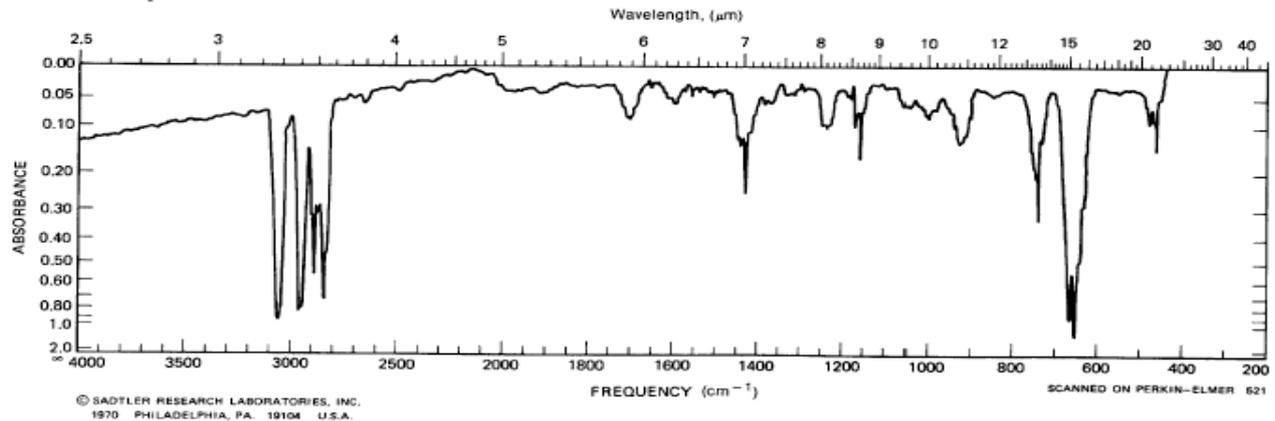
Problem 3.3 Spectrum D



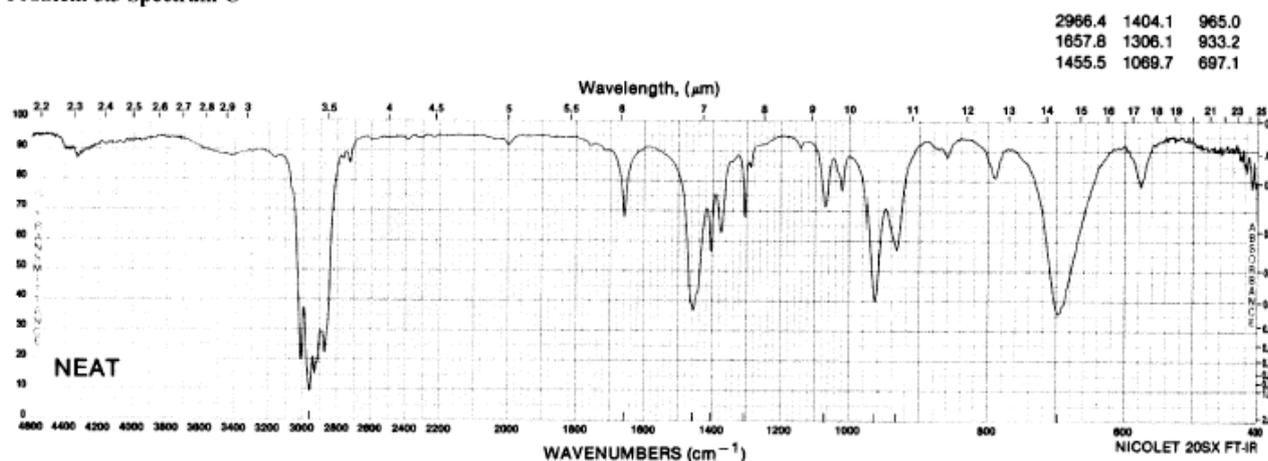
Problem 3.3 Spectrum A



Problem 3.3 Spectrum B

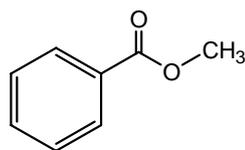


Problem 3.3 Spectrum C

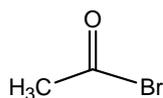


2.- Dada la formula $C_8H_8O_3$: Proponga dos estructuras isoméricas teóricas que concuerden con la formula empírica. Asigne su IR teórico. (5 bandas)

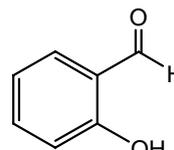
3.- Buscar las frecuencias $\nu(\text{cm}^{-1})$ de vibración de $C=O$ y $C-O$. Asigne para cada una de las estructuras los valores diferenciados.



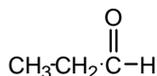
Benzoic acid methyl ester



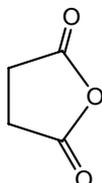
Acetyl bromide



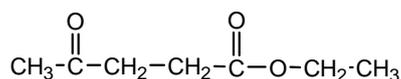
2-Hydroxy-benzaldehyde



Propionaldehyde

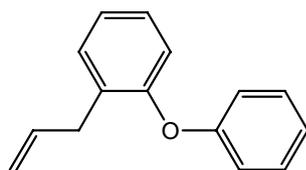


Dihydro-furan-2,5-dione

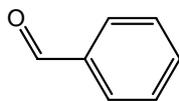


4-Oxo-pentanoic acid ethyl ester

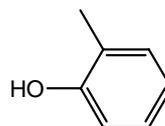
4.- Identifique los siguientes espectros de acuerdo a los siguientes compuestos. Fundamente su elección justificando con las bandas correspondientes y sus frecuencias de vibración



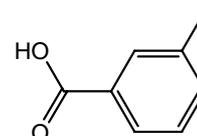
allyl phenylether



benzaldehyde

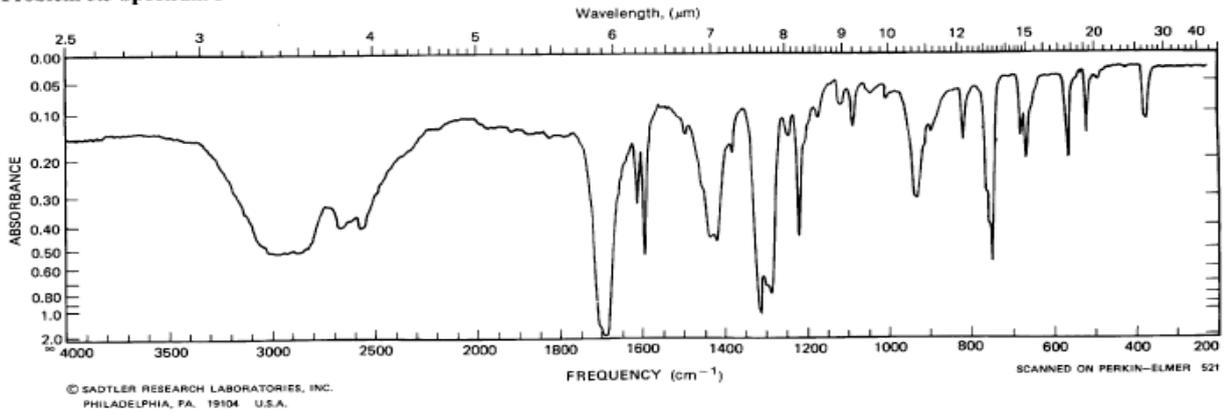


o-cresol

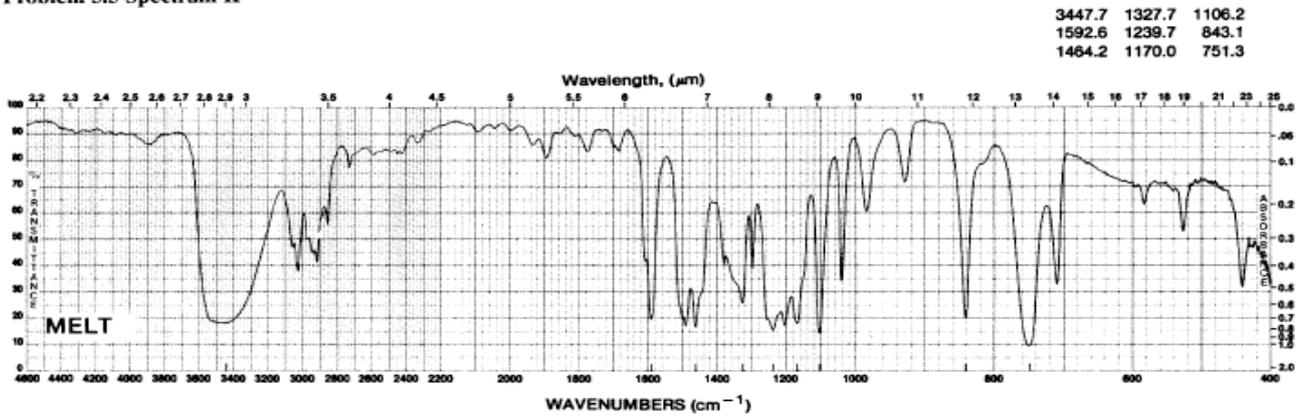


m-toluicacid

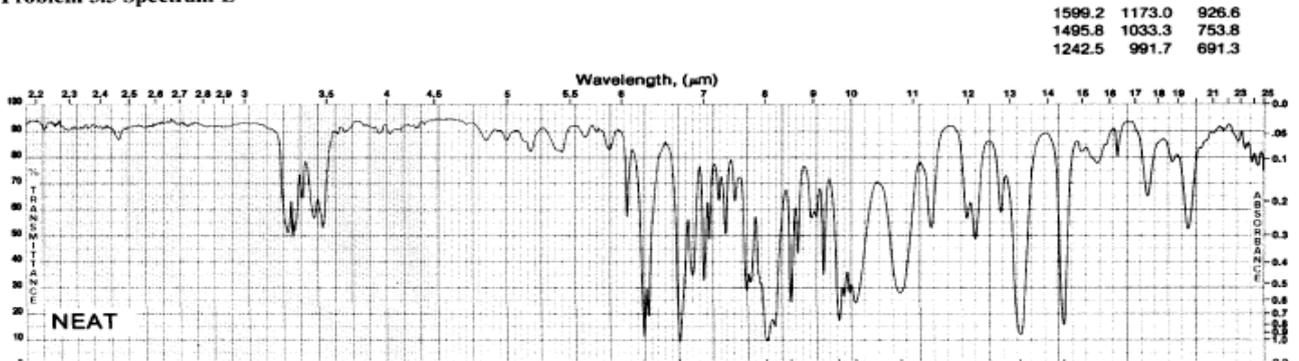
Problem 3.5 Spectrum J



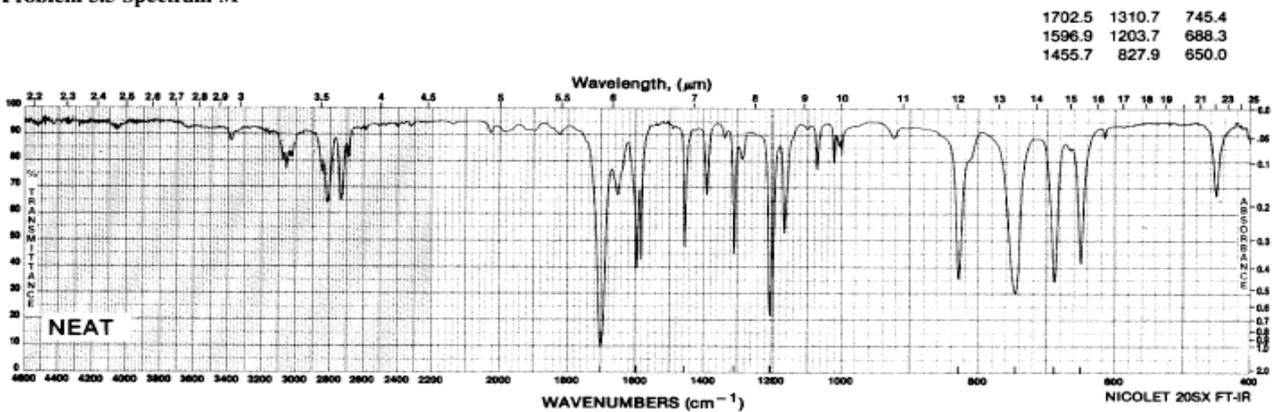
Problem 3.5 Spectrum K



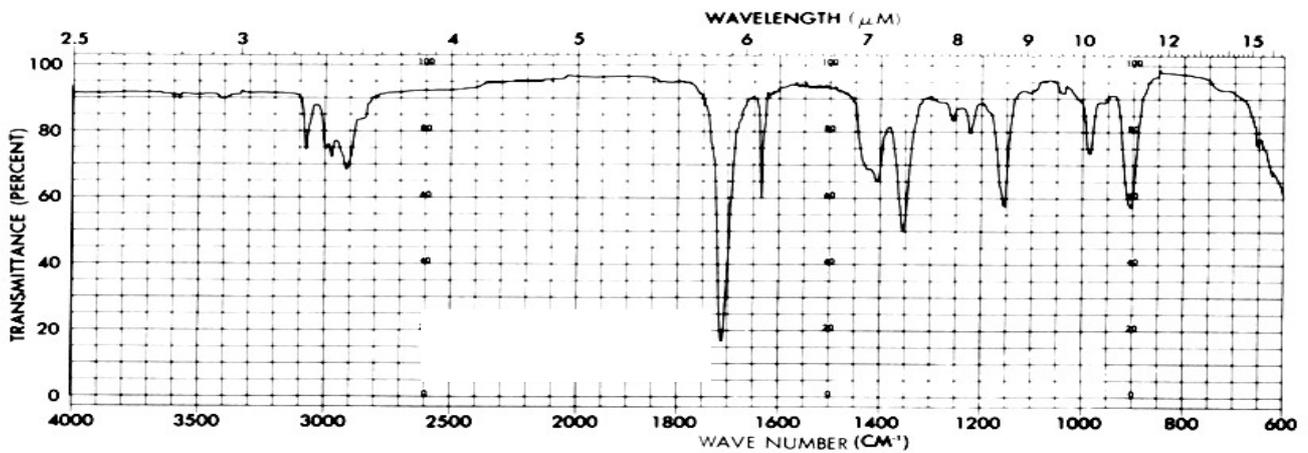
Problem 3.5 Spectrum L



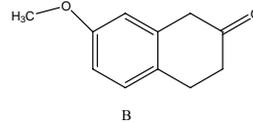
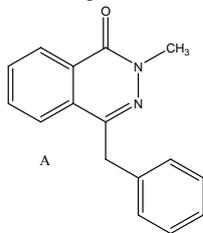
Problem 3.5 Spectrum M



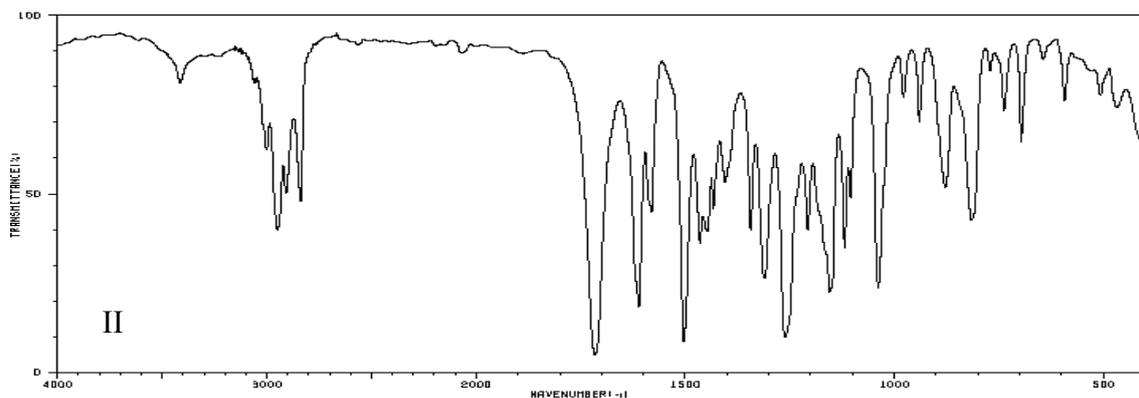
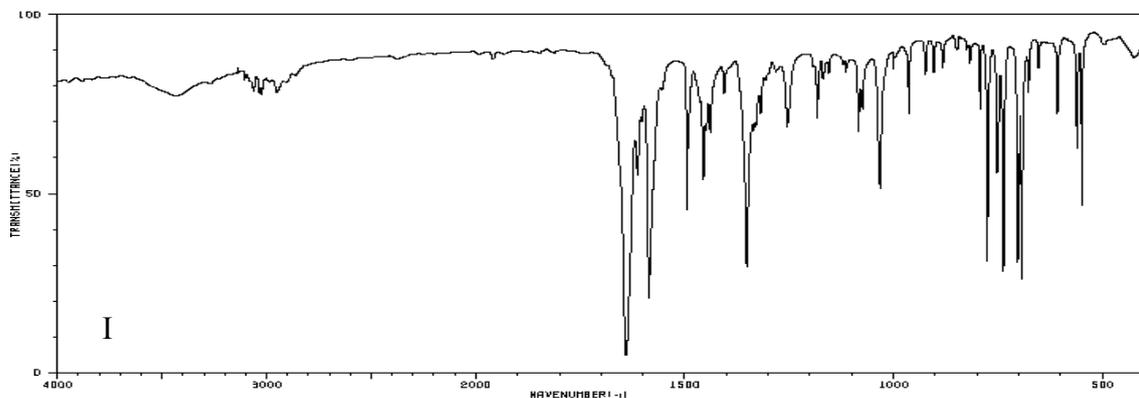
5.- Un compuesto de fórmula molecular $C_6H_{10}O$ presenta el siguiente espectro IR.
 En base a esta información postule dos estructuras razonablemente probables desde un punto de vista espectroscópico y luego descarte una (de razones para quedarse con la acertada)
 En esta estructura final asigne 4 bandas fundamentales.



6.- Los espectros infrarrojos dados corresponden a las siguientes estructuras.



Asigne correctamente los espectros a las estructuras propuestas, justificando fundamentadamente dicha elección.



7.- El espectro IR que se muestra a continuación corresponde a una de las moléculas postuladas, A, B o C.

Indique cual es y asigne las principales bandas.

De las moléculas que descartó justifique porqué lo hizo.

