

COMPUESTOS HETEROCICLICOS Y ANALISIS ESTRUCTURAL

Guía Espectroscopia

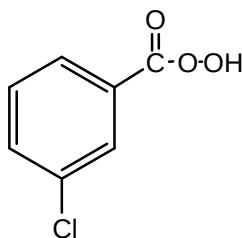
^1H -RMN y ^{13}C -RMN

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.

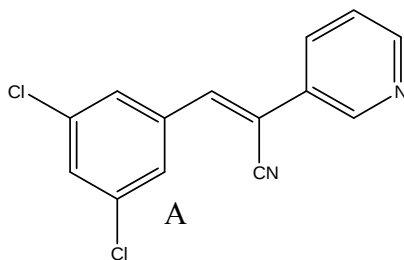


Dato:

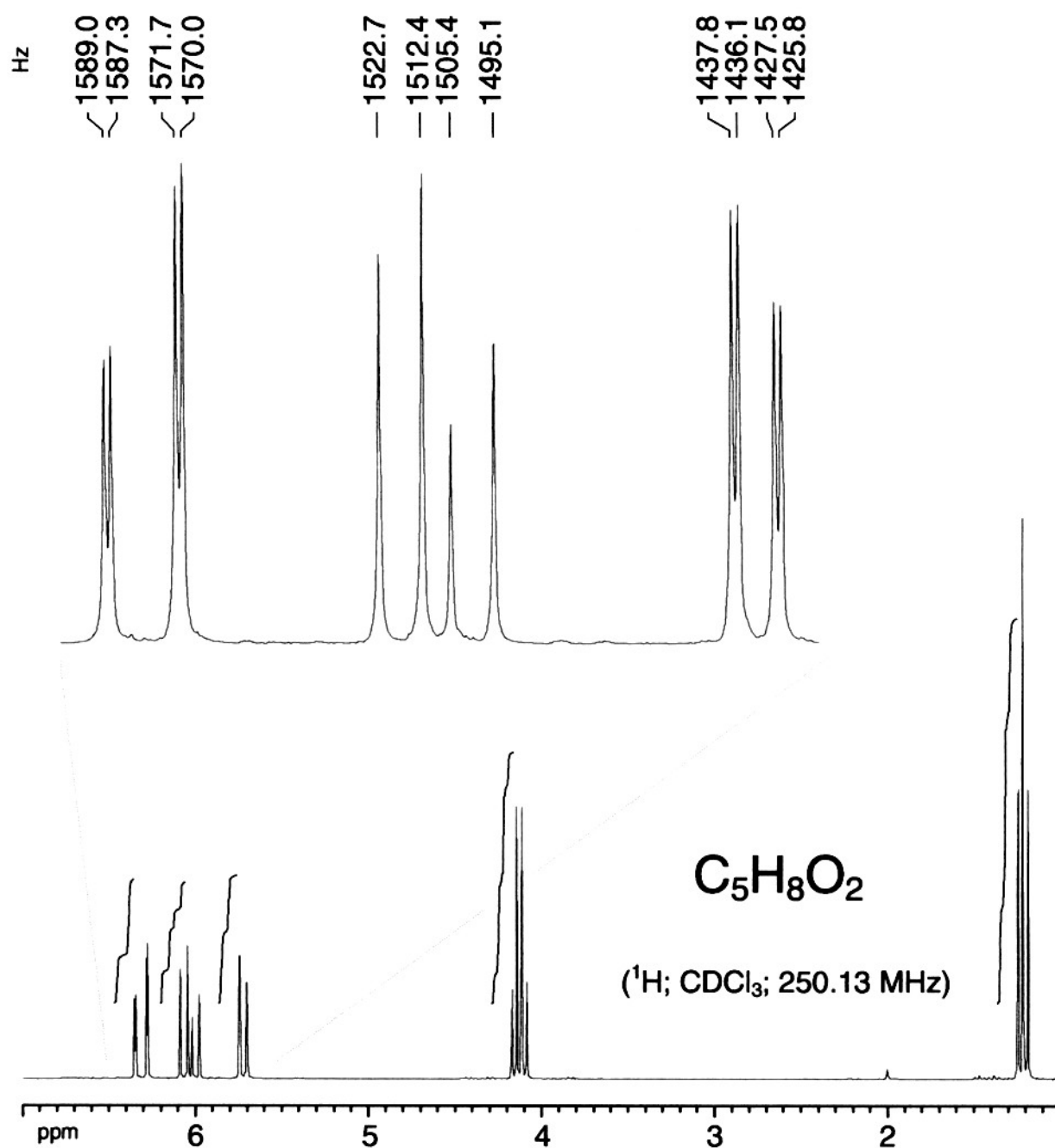
Asuma $J_{\text{orto}} = 8\text{Hz}$, $J_{\text{meta}} = 2\text{Hz}$, $J_{\text{para}} = 0\text{Hz}$

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

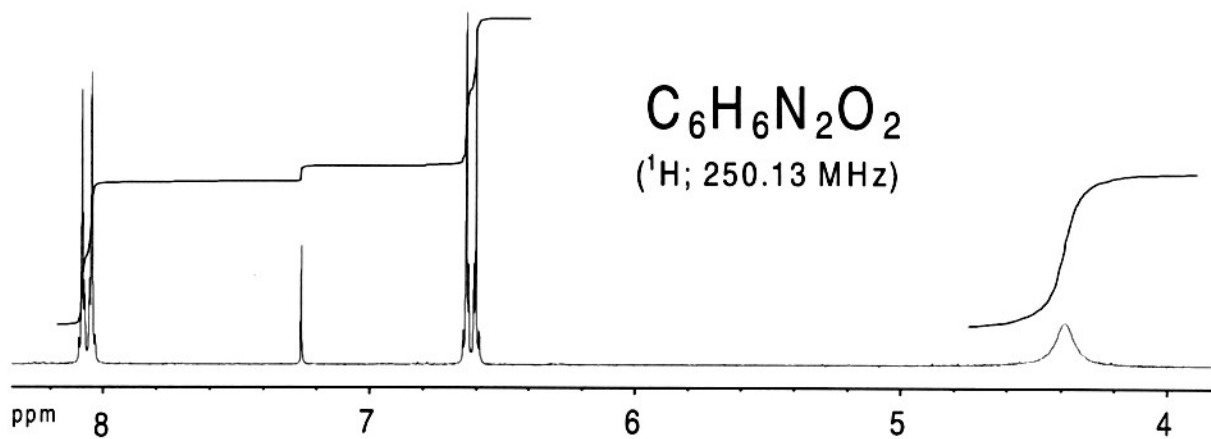
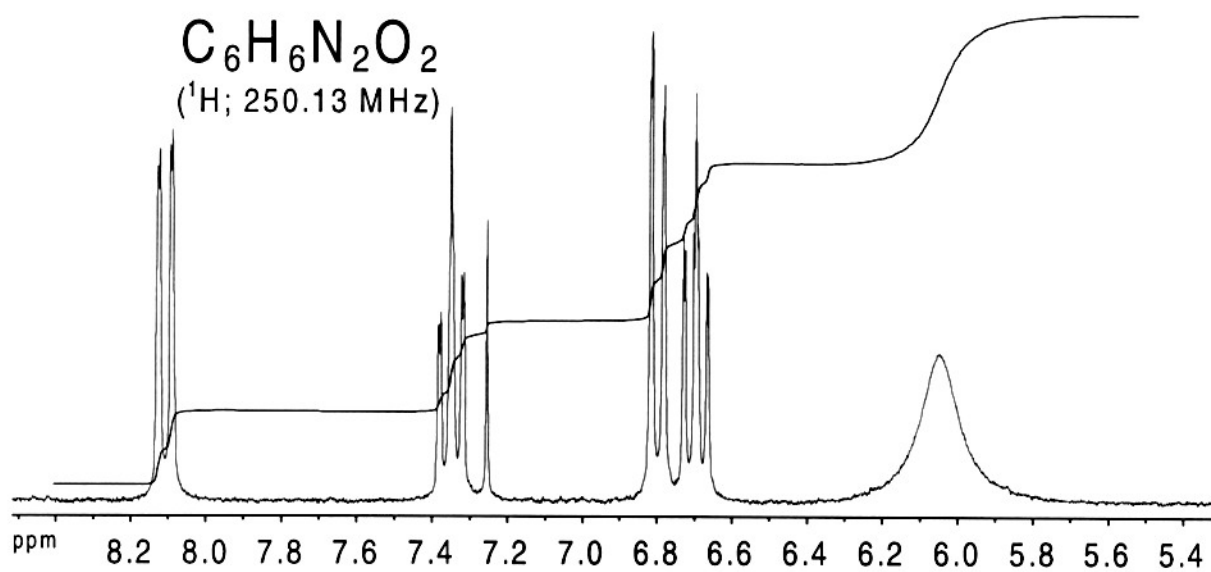
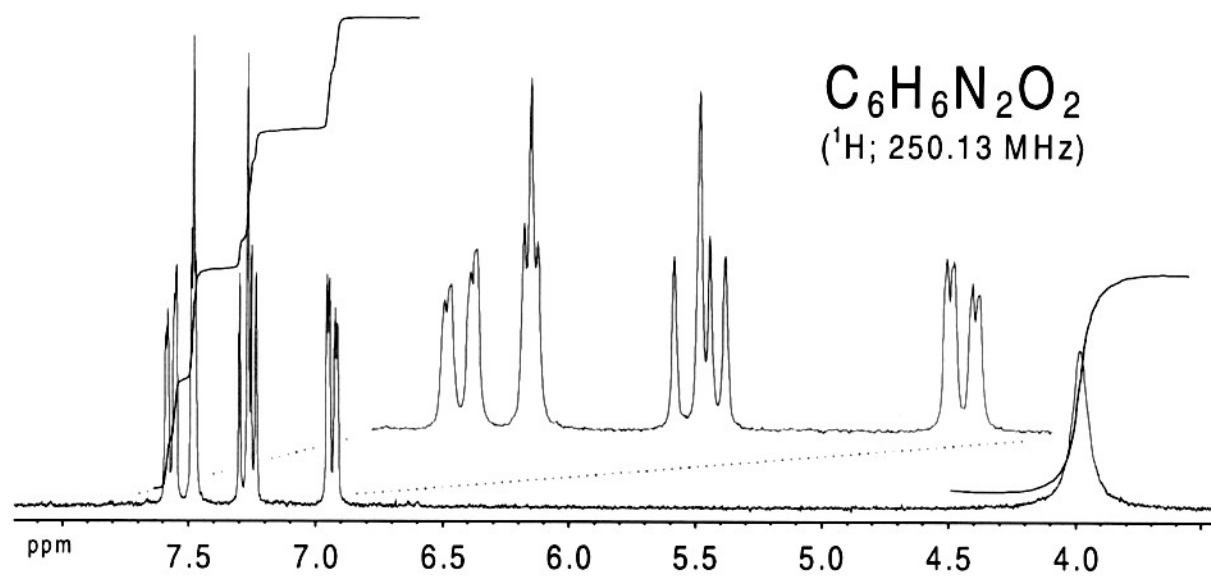
Indique los valores de J utilizados.



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



4.- Distinga los tres isómeros de los bencenos sustituidos



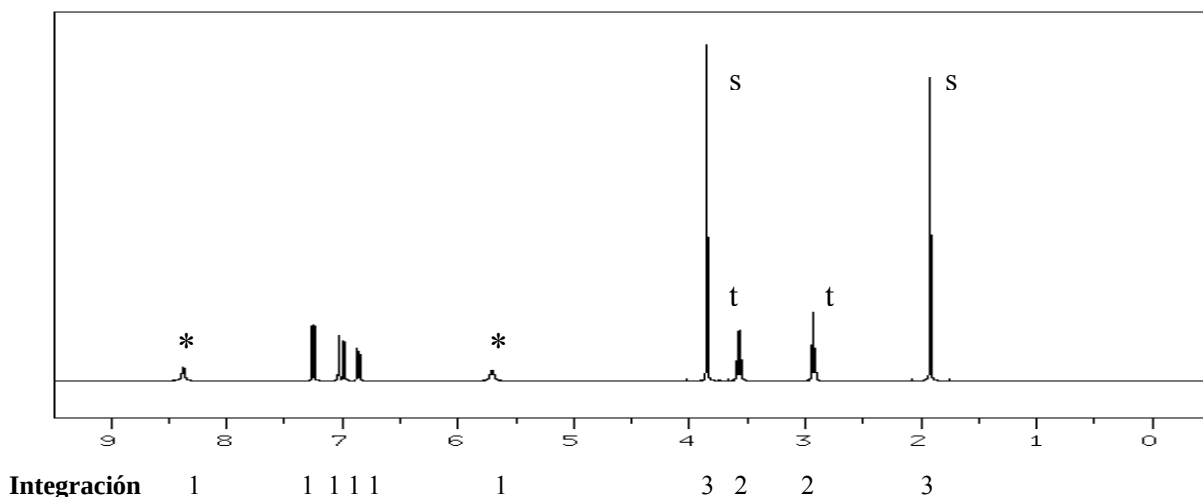
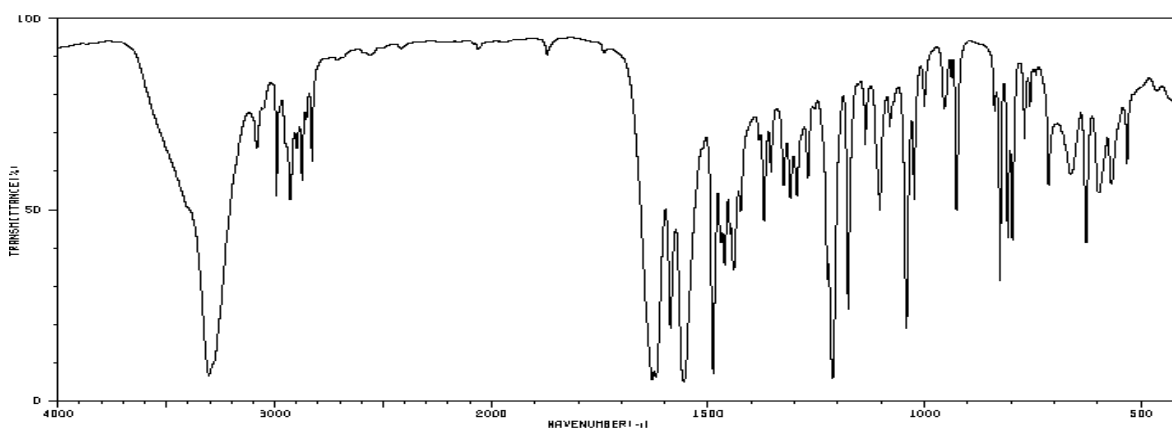
5.-Los siguientes espectros IR y RMN corresponden a un compuesto **X** de formula molecular $C_{13}H_{16}N_2O_2$, conocido derivado serotoninérgico.

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.

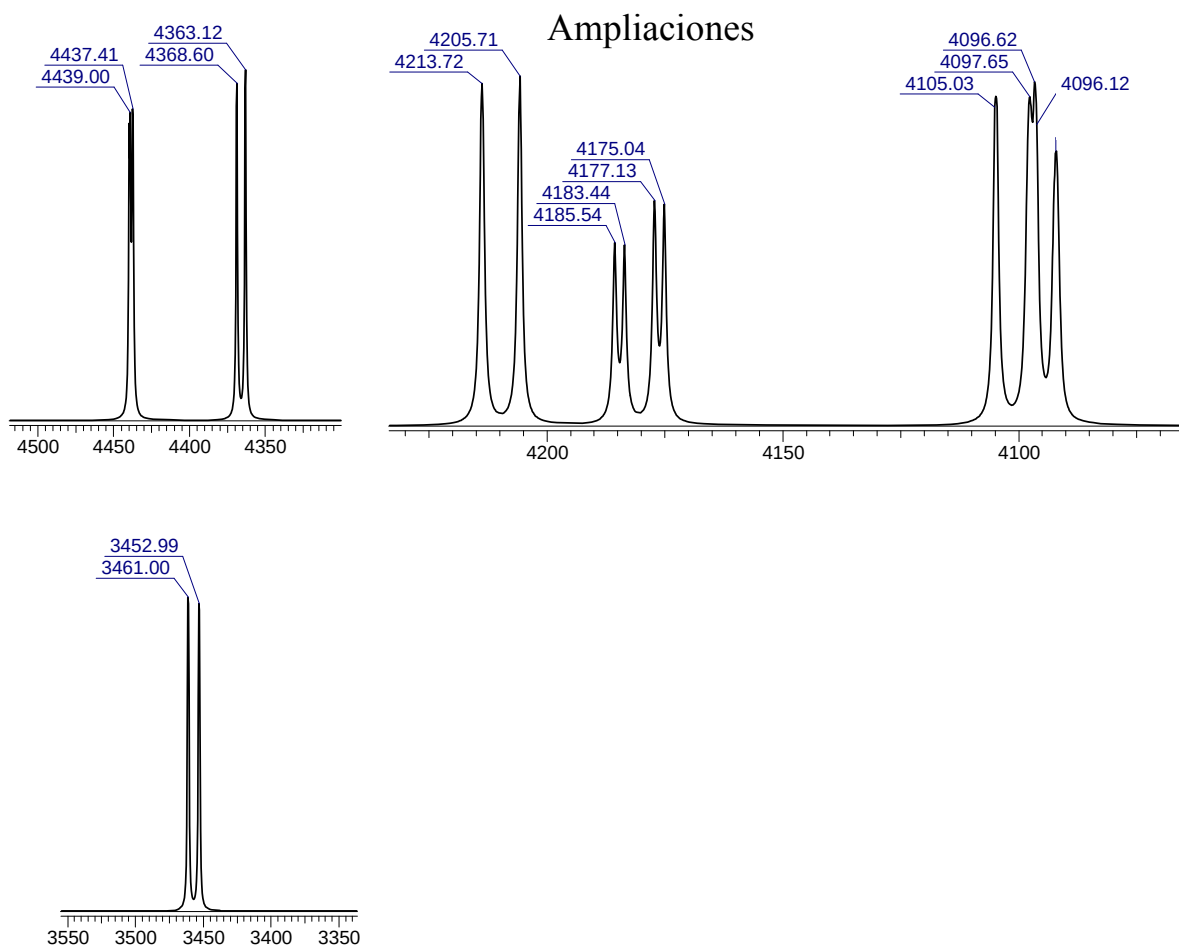
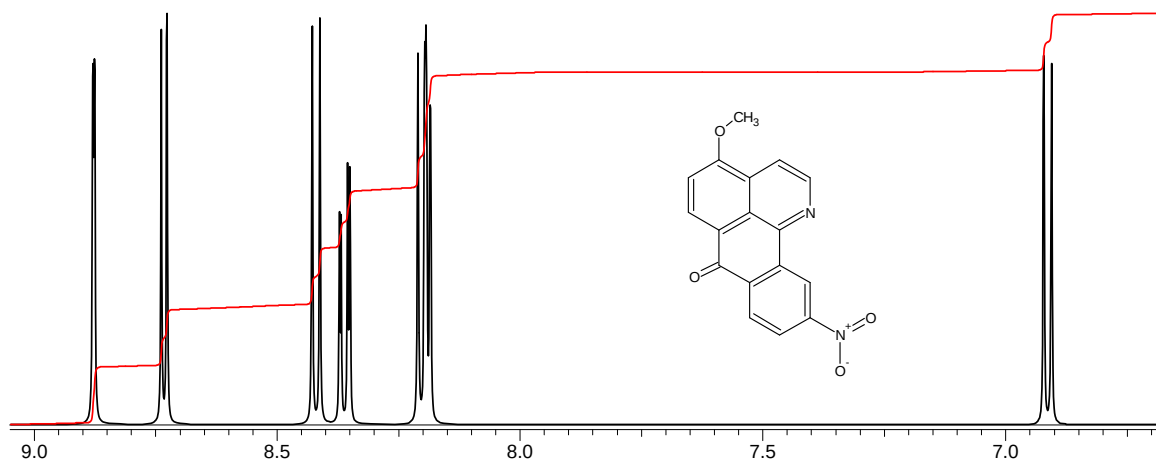
Para una mejor interpretación considere la siguiente información:

- 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 doblete 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:

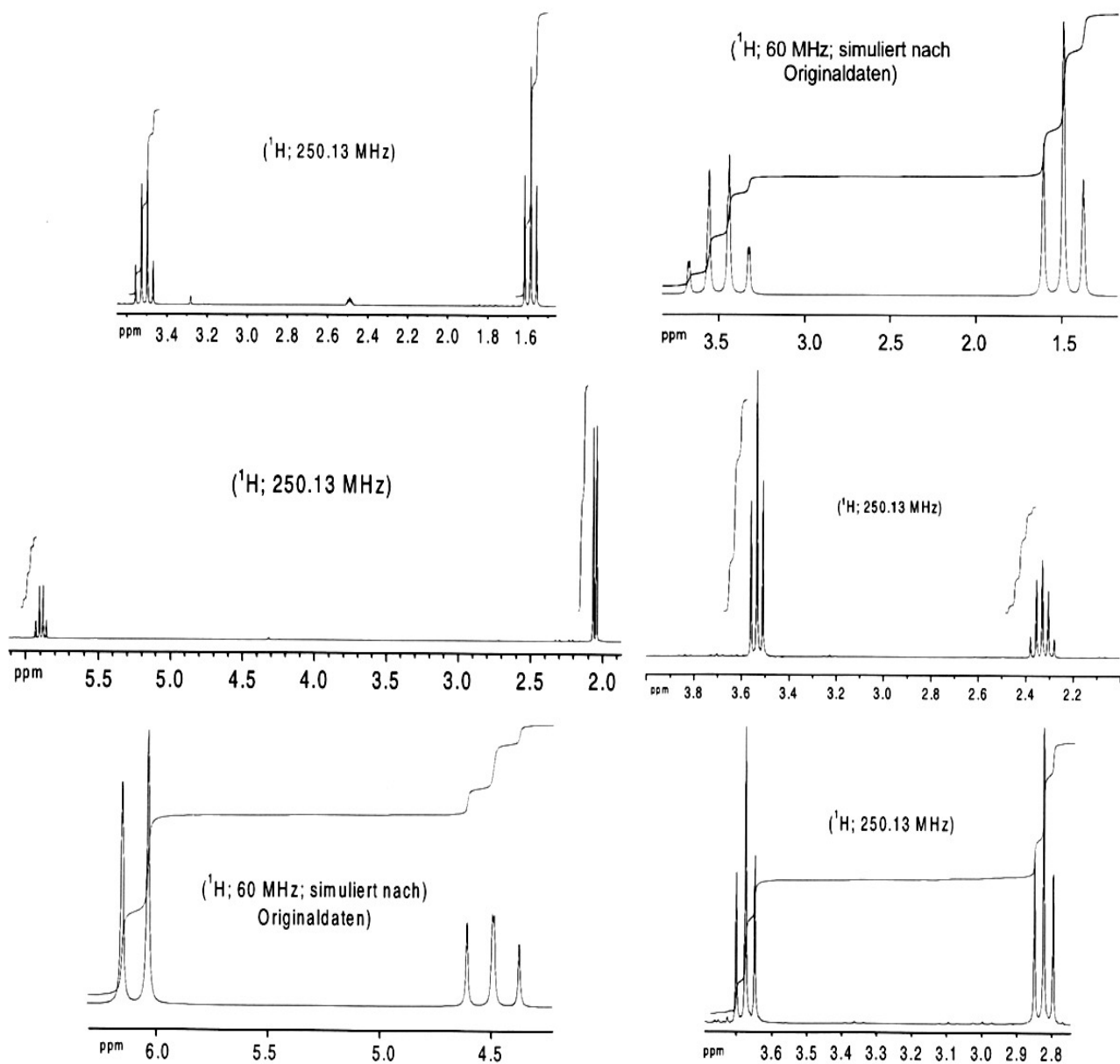
170.16; 154.13; 131.70; 127.82; 122.85; 112.66; 112.41; 112.05; 100.64;
56.00; 39.85; 25.33; 23.35 ppm



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.

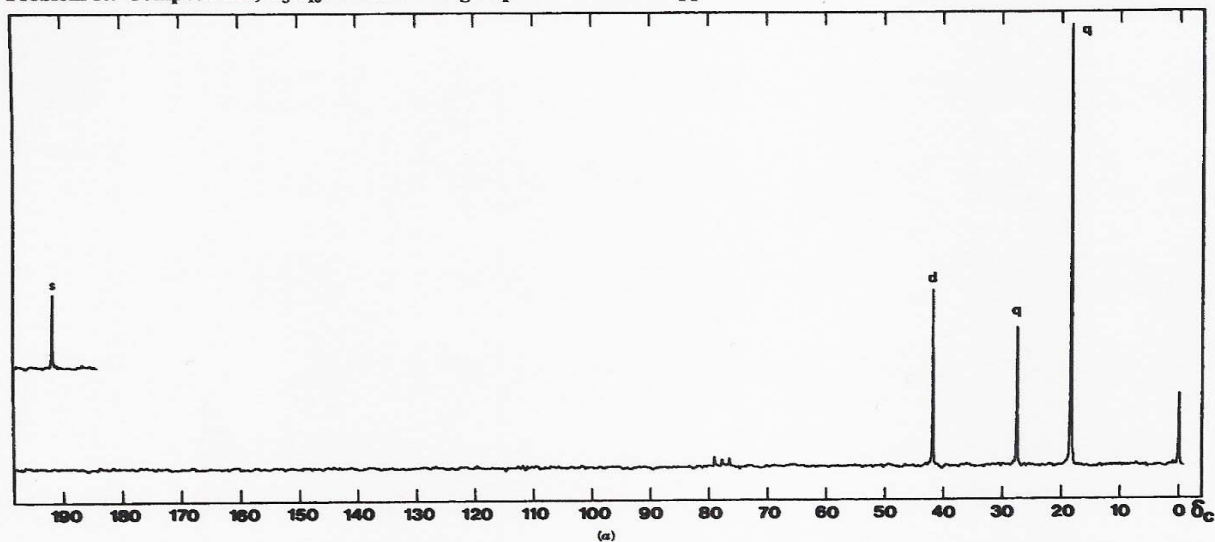


7.- Los siguientes espectros corresponden a algunas de las siguientes fórmulas:
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{ClCHCH}_2\text{CHCl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCN}$, $\text{CHCl}_2\text{CHClCHCl}_2$, CHCl_2CHO , $\text{NECCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$,
 $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$,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

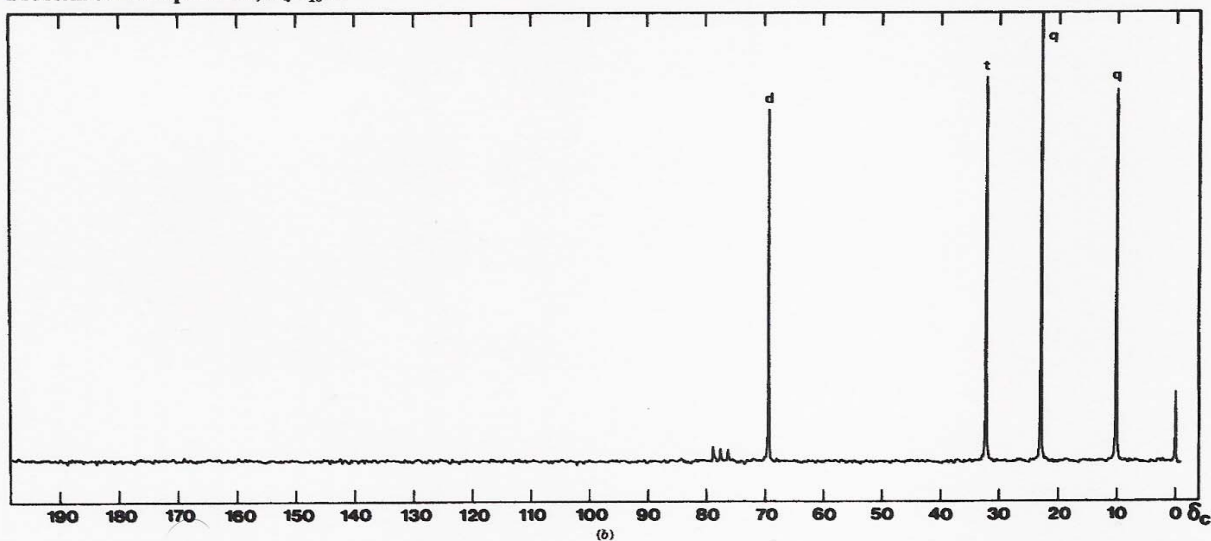


8.- Deduzca las estructuras de los compuestos **A–H** y asigne las señales de ^{13}C .
 Las multiplicidades están abreviadas, s = singulete, d = doblete, t = triplete, q = cuarteto.
 Los espectros están tomados en CDCl_3 a 25.2 MHz

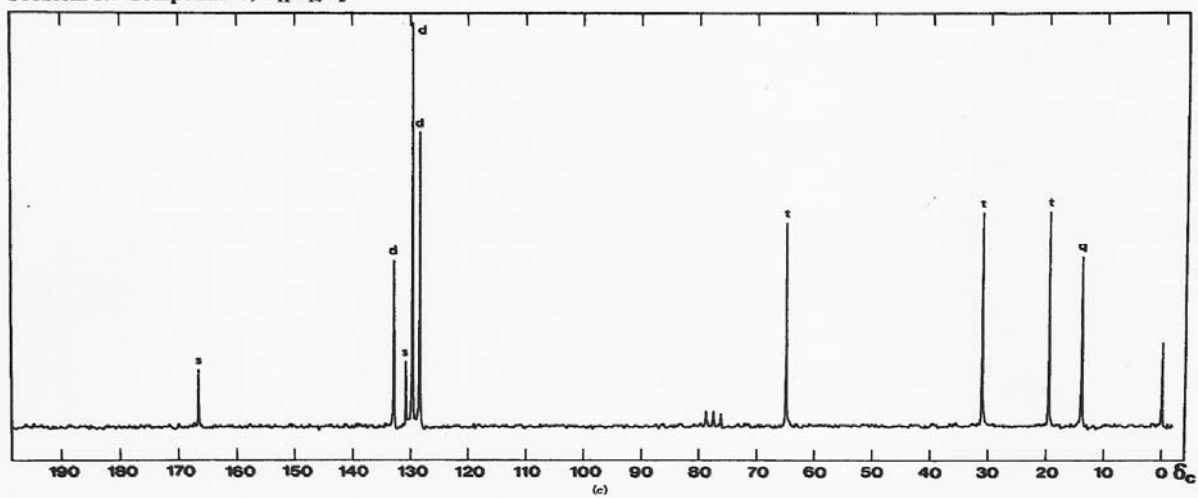
Problem 5.7 Compound A, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$. The $\text{C}=\text{O}$ group is offset at 211.8 ppm.



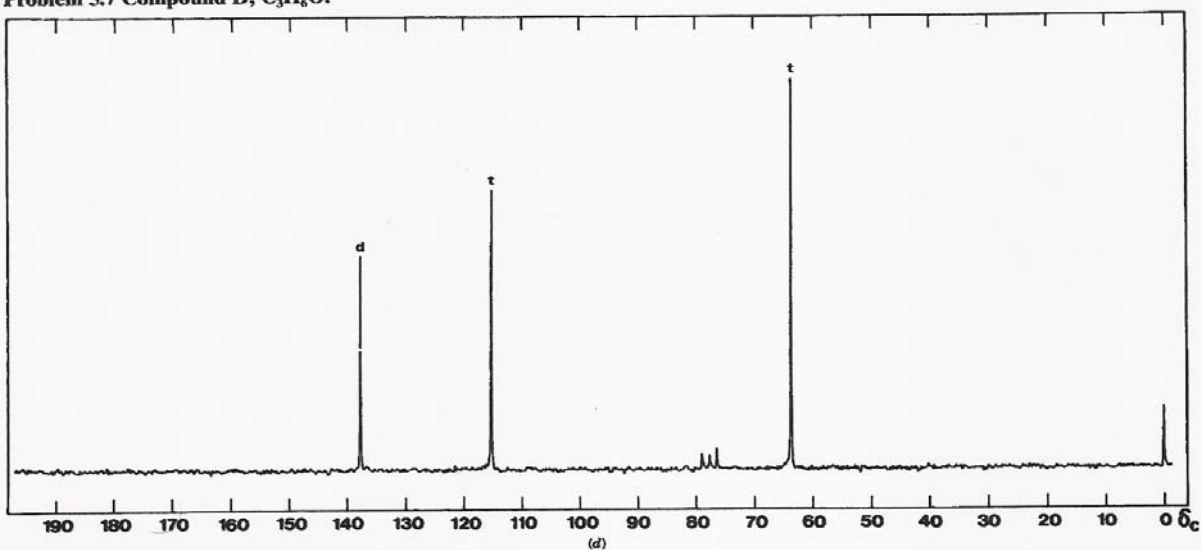
Problem 5.7 Compound B, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.



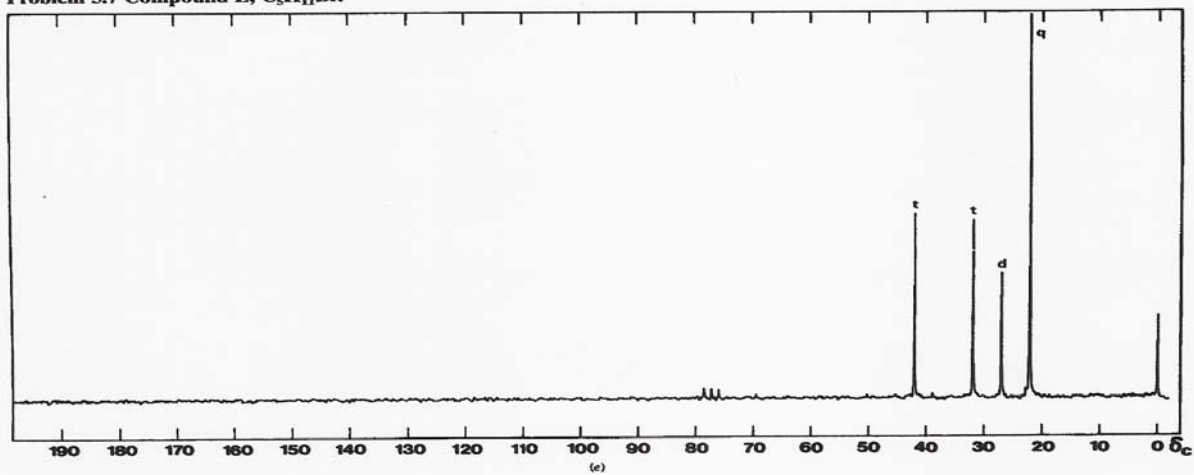
Problem 5.7 Compound C, $C_{11}H_{14}O_2$.



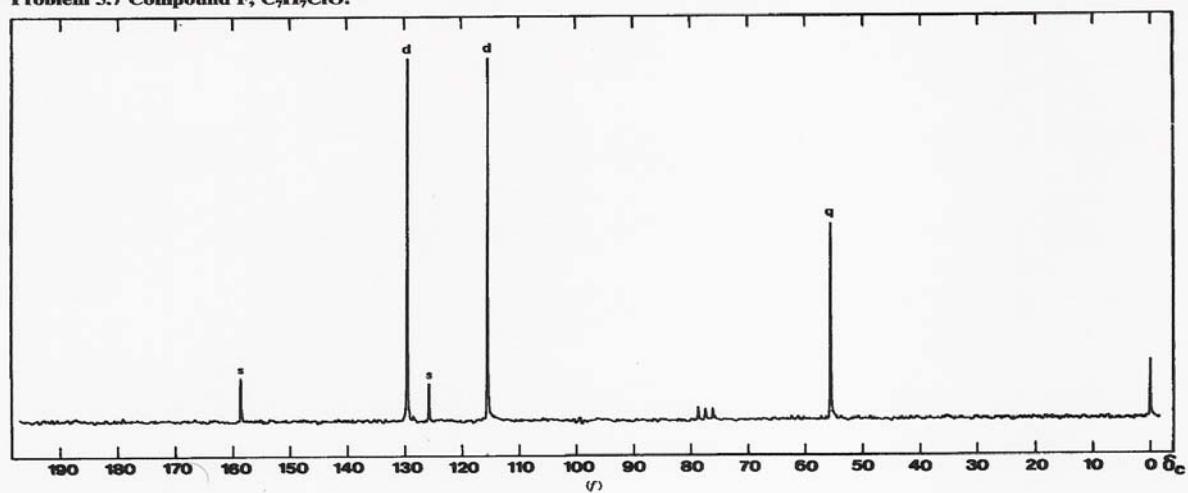
Problem 5.7 Compound D, C_8H_8O .



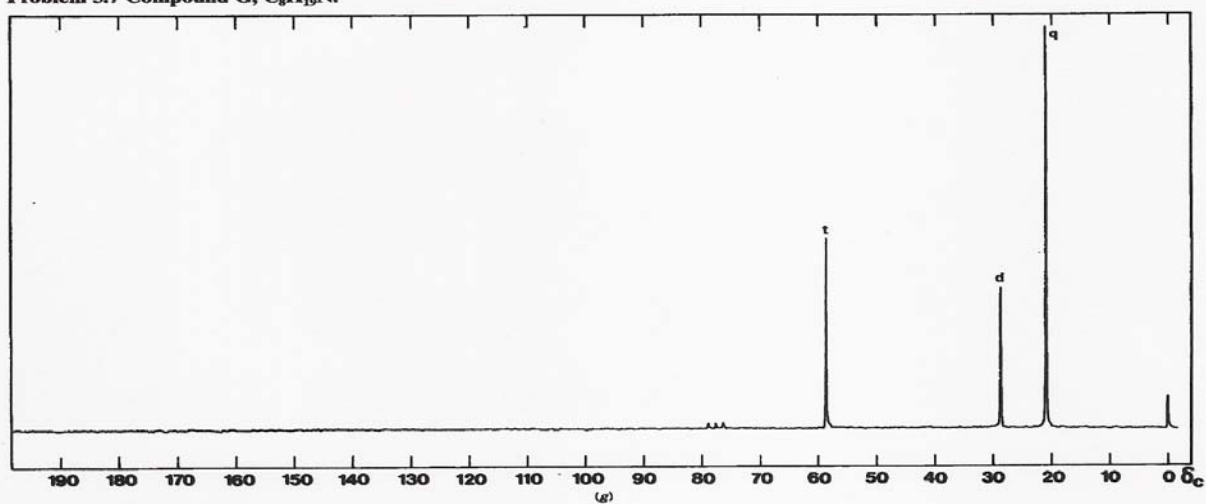
Problem 5.7 Compound E, $C_5H_{11}Br$.



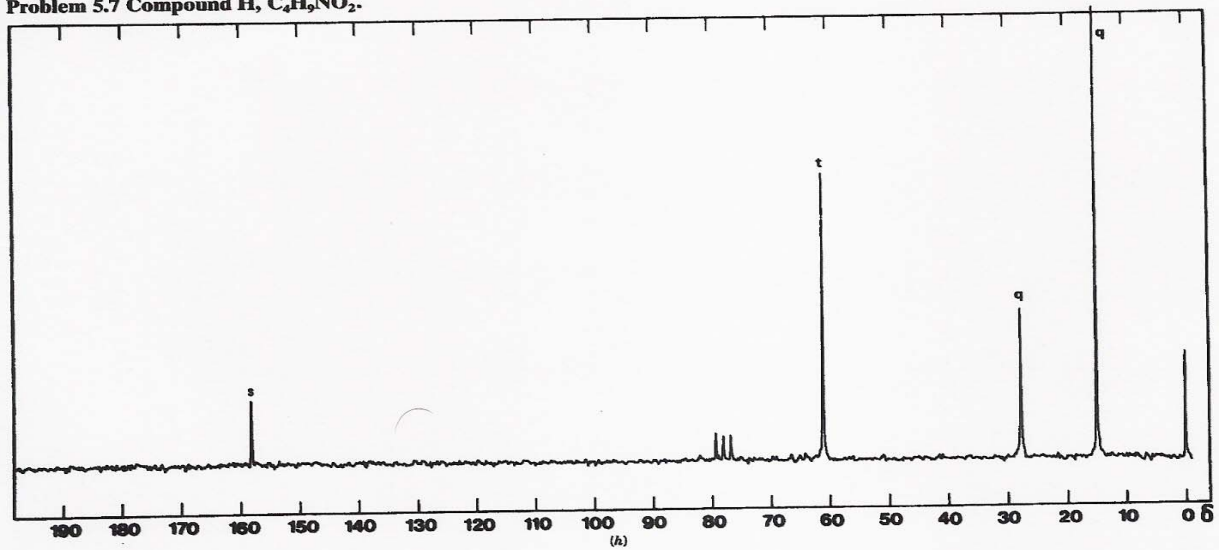
Problem 5.7 Compound F, C_7H_7ClO .



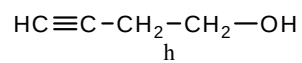
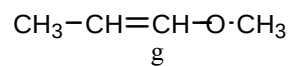
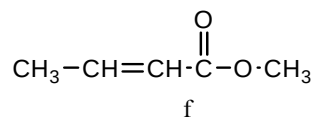
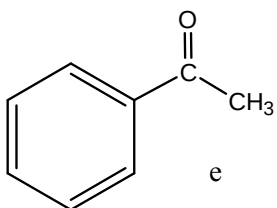
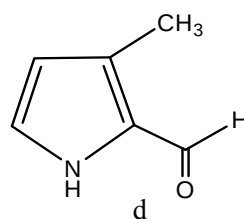
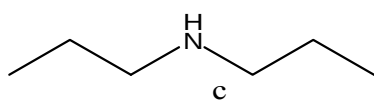
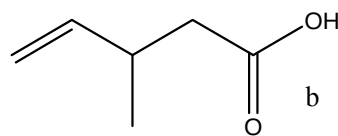
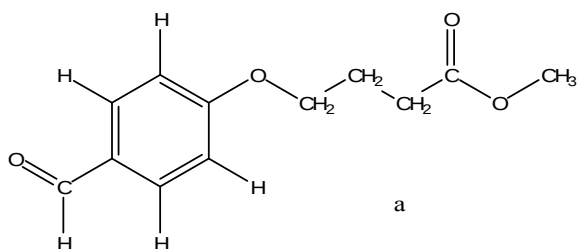
Problem 5.7 Compound G, $C_8H_{15}N$.



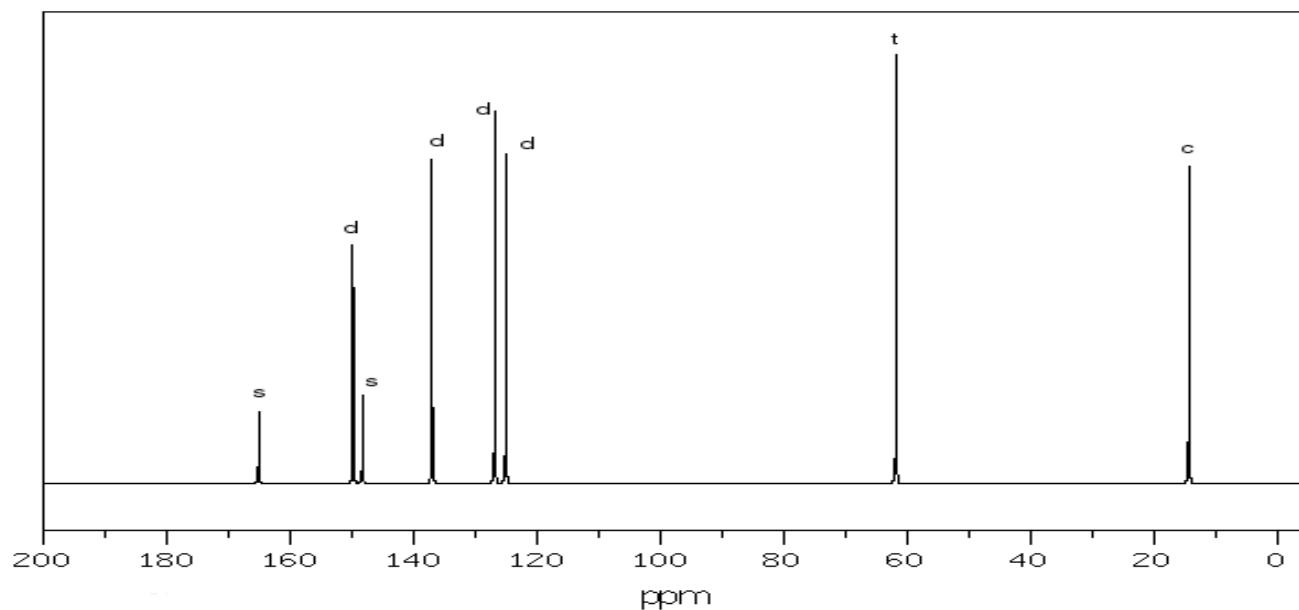
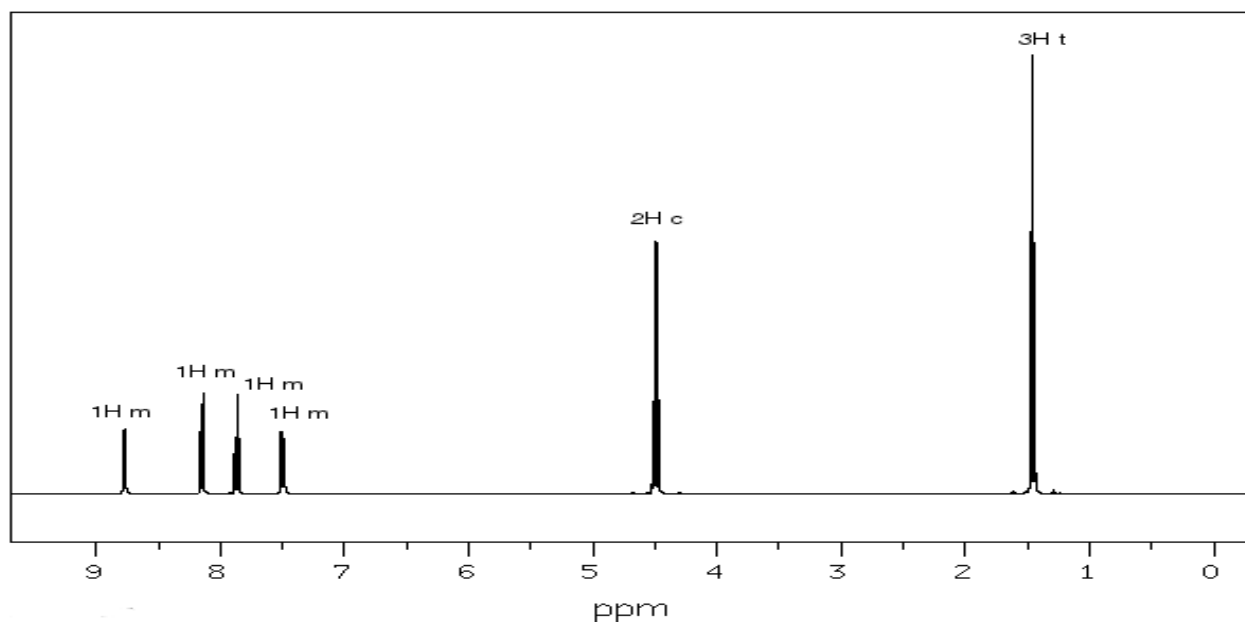
Problem 5.7 Compound H, $C_8H_9NO_2$.



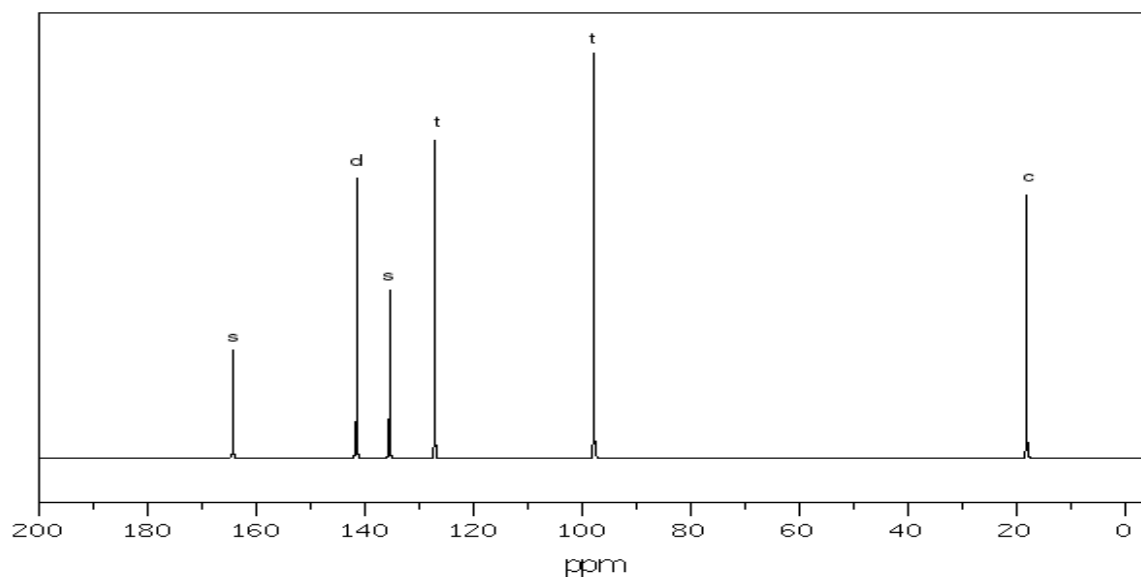
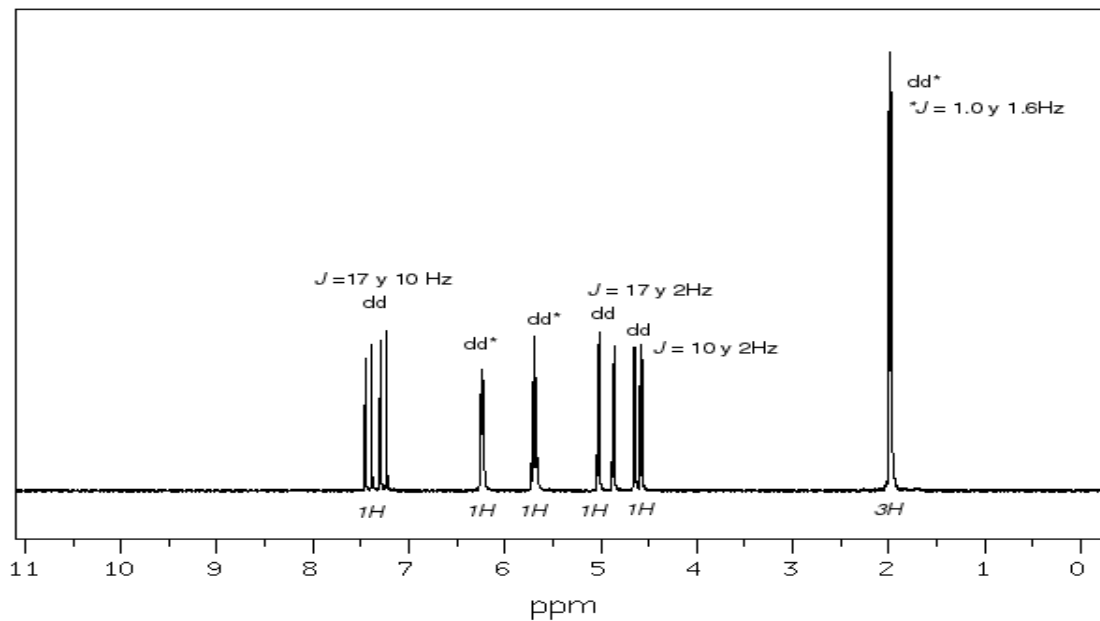
9.- Dibuje los espectros ^1H y ^{13}C desacoplado de protones y designe sus multiplicidades de los siguientes compuestos:



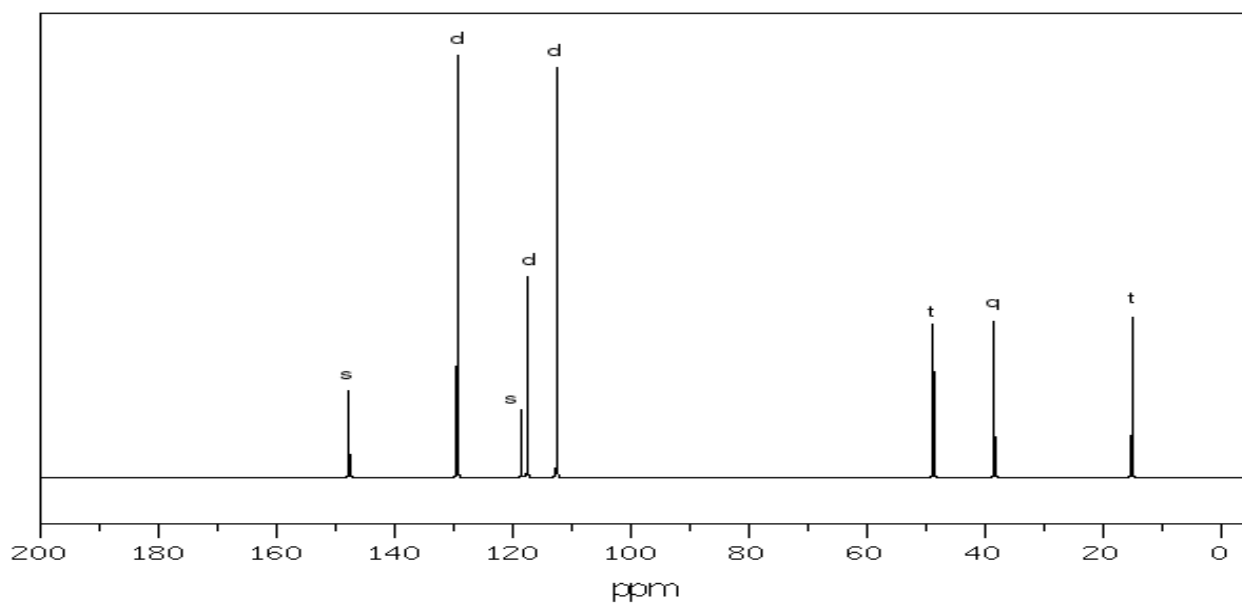
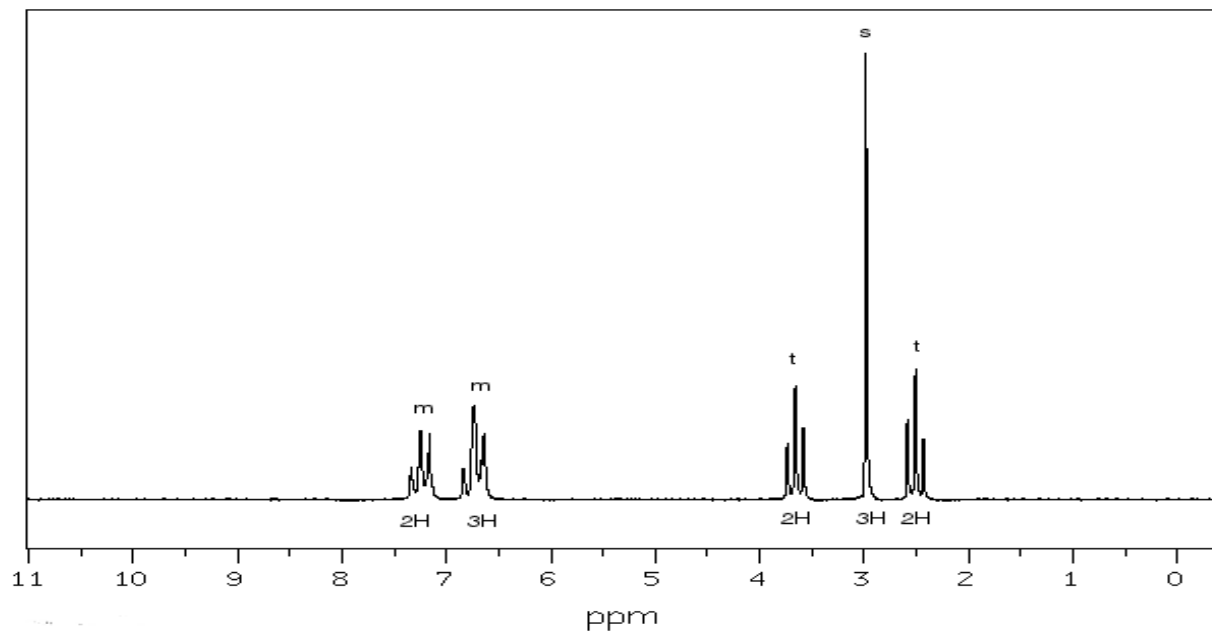
10.-Un compuesto de formula molecular $C_8H_9NO_2$ presenta los siguientes espectros de 1H -RMN y ^{13}C -RMN en $CDCl_3$. (El espectro de ^{13}C esta acoplado de protones, s = singulete, d = doblete, t = triplete, c = cuarteto, m = multiplete) Las constantes de acoplamiento de la zona aromática tienen 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.



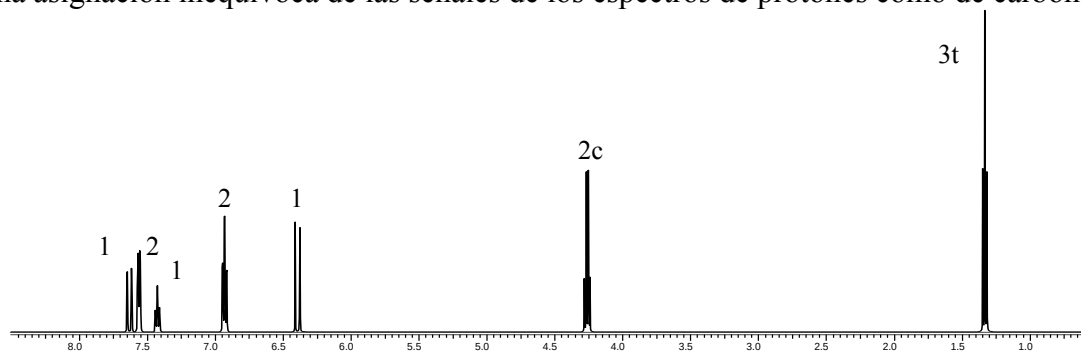
11.-Un compuesto de formula molecular $C_6H_8O_2$ presenta los siguientes espectros de 1H -RMN y ^{13}C -RMN en $CDCl_3$. (El espectro de ^{13}C esta acoplado de protones, s = singulete, d = doblete, t = triplete, c = cuarteto, dd = doblesdobletes.) Proponga una estructura para este compuesto. Asigne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



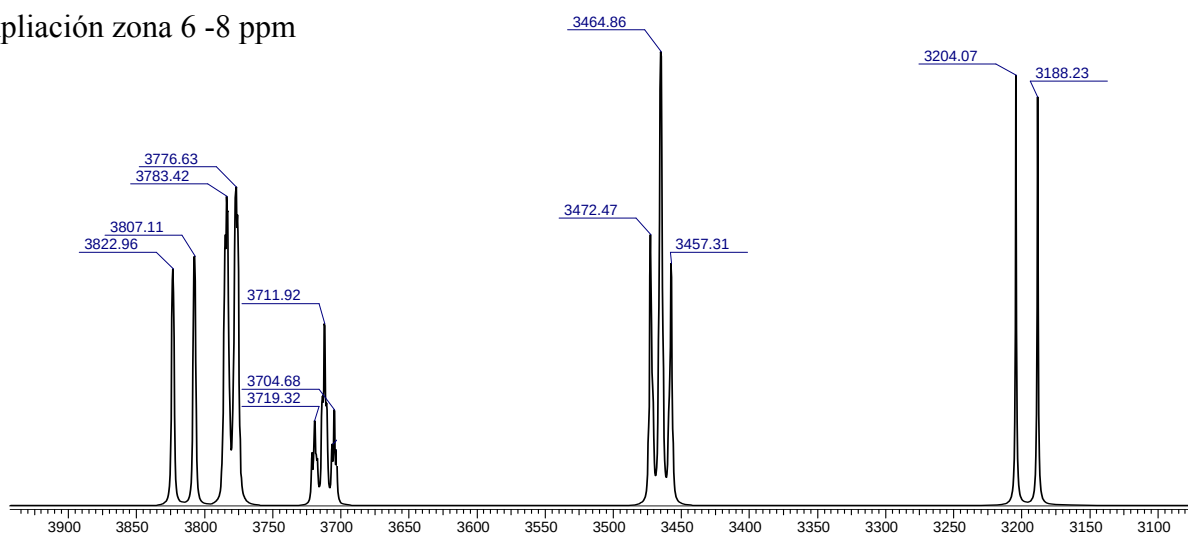
12.-Un compuesto de formula molecular $C_{10}H_{12}N_2$ presenta los siguientes espectros de 1H -RMN y ^{13}C -RMN en $CDCl_3$. (El espectro de ^{13}C esta acoplado de protones, s = singulete, d = doblete, t = triplete, c = cuarteto, m = multiplete.) Proponga una estructura para este compuesto. Asigne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

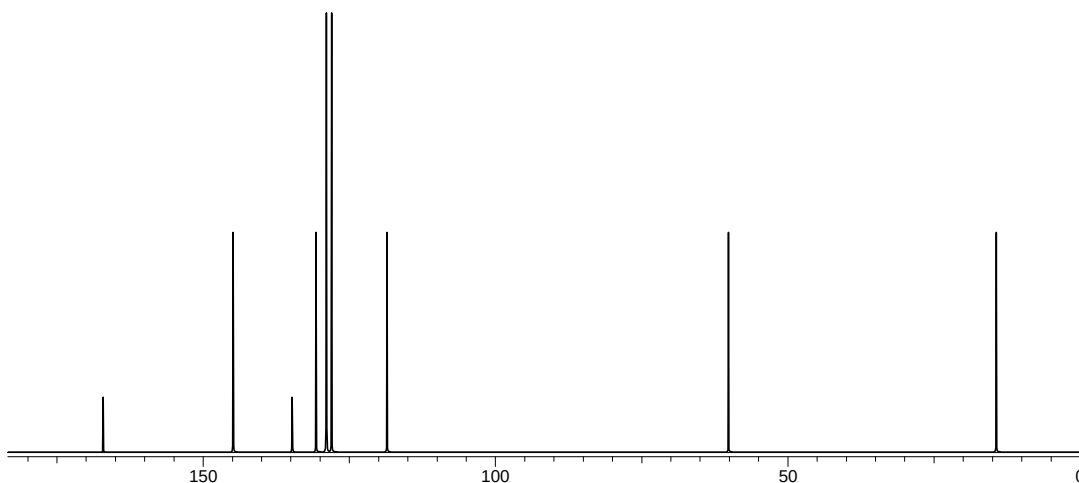


Ampliación zona 6 -8 ppm



Espectro ^{13}C desacoplado protones

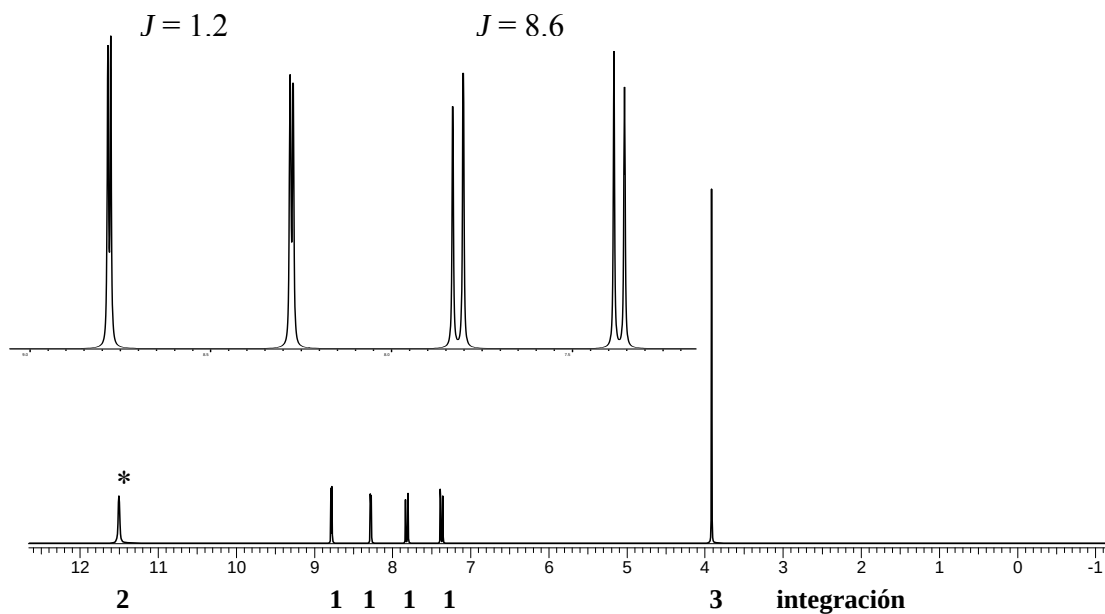
Las señales del espectro de carbono son: 14.3; 60.1; 118.5; 127.9; 128.9; 130.6; 134.7; 144.8; 167.0 ppm



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

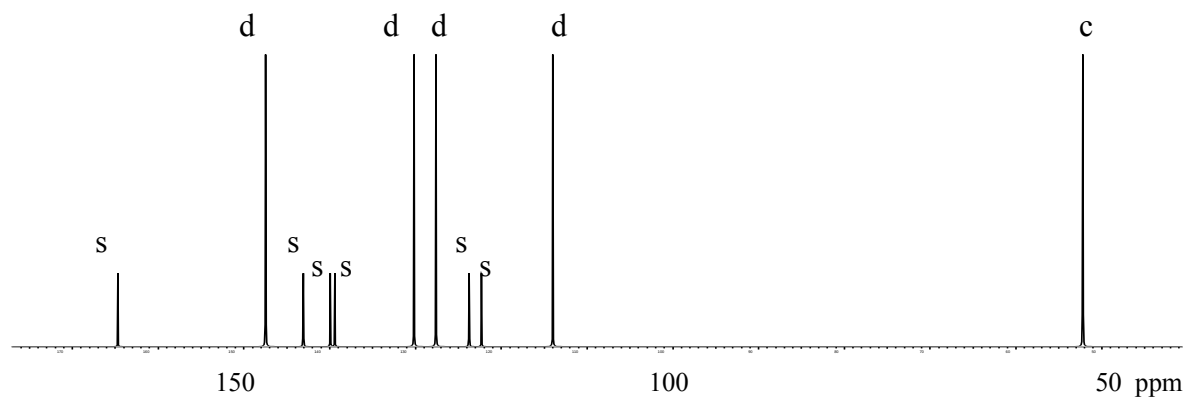
En base a los espectros de 1H -RMN y ^{13}C -RMN desacoplados en protones proponga una estructura del heterociclo y haga una asignación inequívoca del espectro de protones.

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

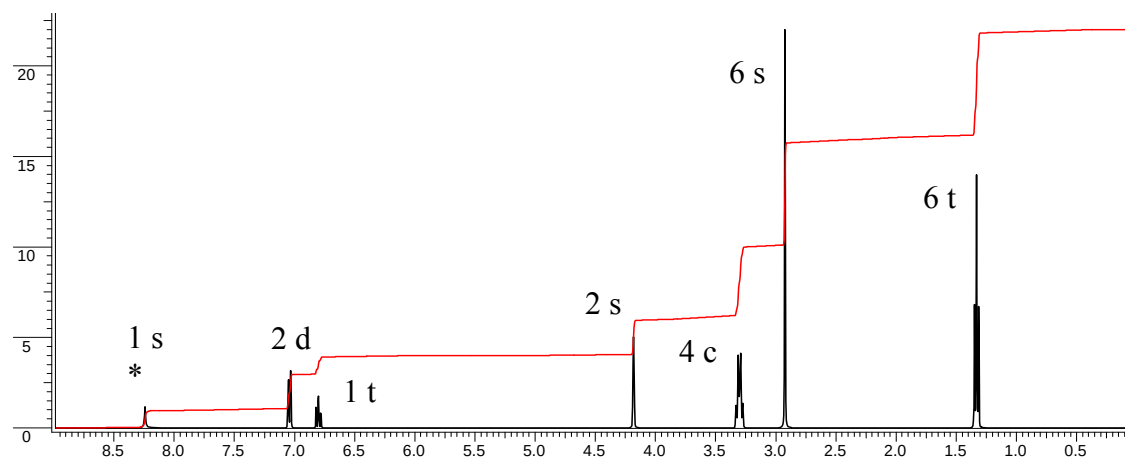
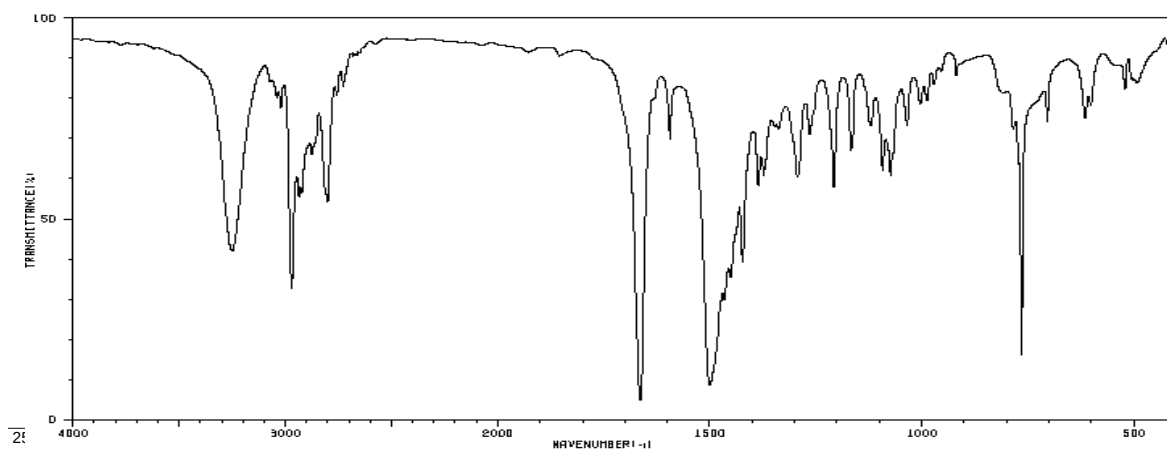


*se intercambia con D_2O

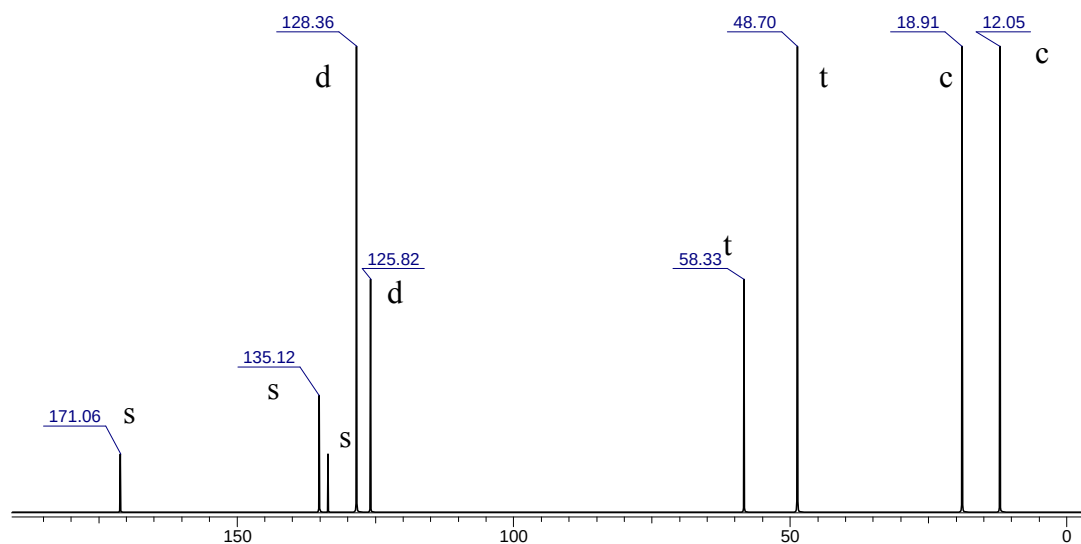
Espectro ^{13}C desacoplado de protones:



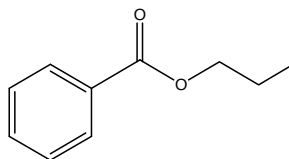
15.-Un compuesto de formula molecular $C_{14}H_{22}N_2O$ tiene los siguientes espectros IR, 1H -RMN y ^{13}C -RMN. En base a un análisis detallado proponga una estructura que este de acuerdo a los datos entregados.



* intercambia con D_2O



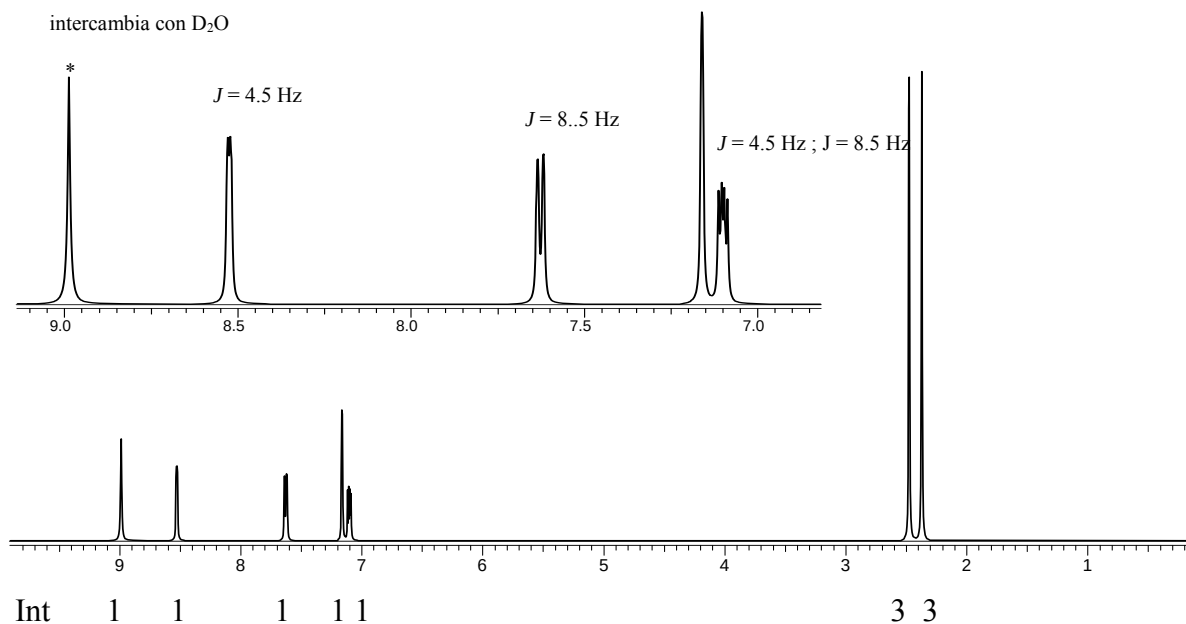
16.-Para el benzoato de propilo, cuya estructura es:



- 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.

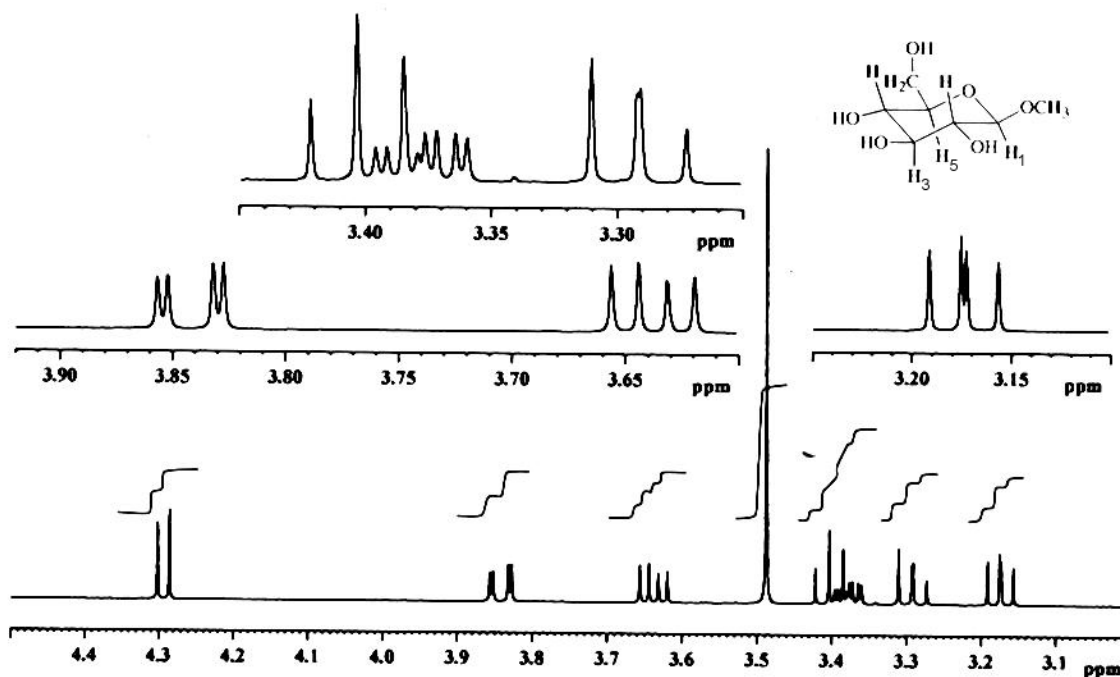
17.-Un derivado quinolínico de formula molecular $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}$ tiene el siguiente espectro ^1H -RMN.

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



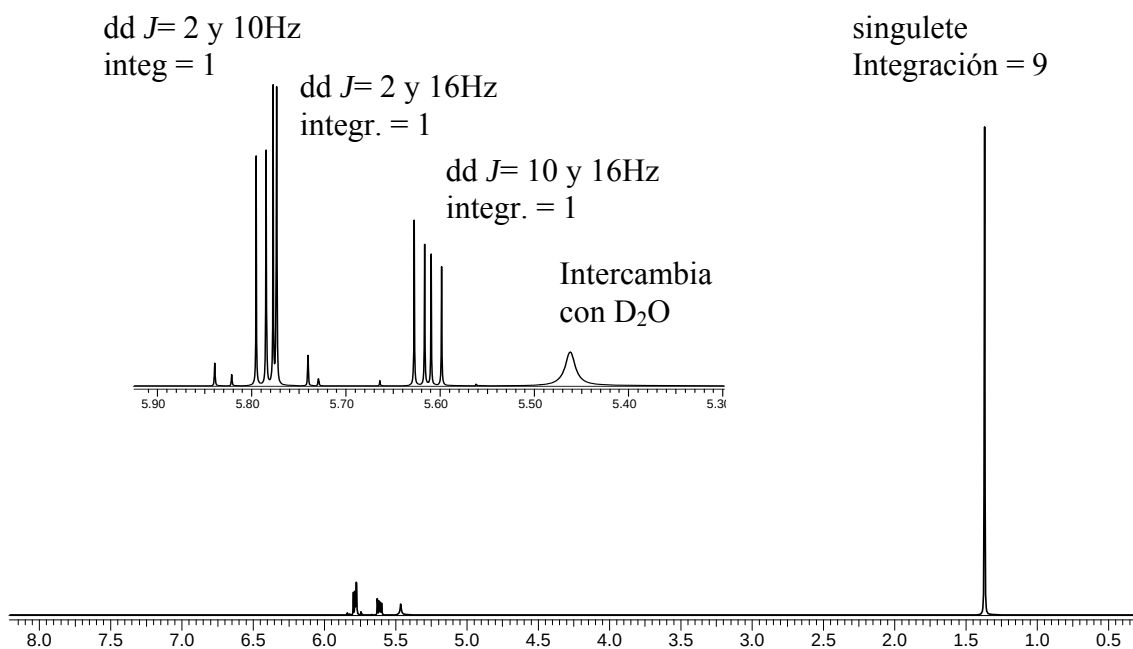
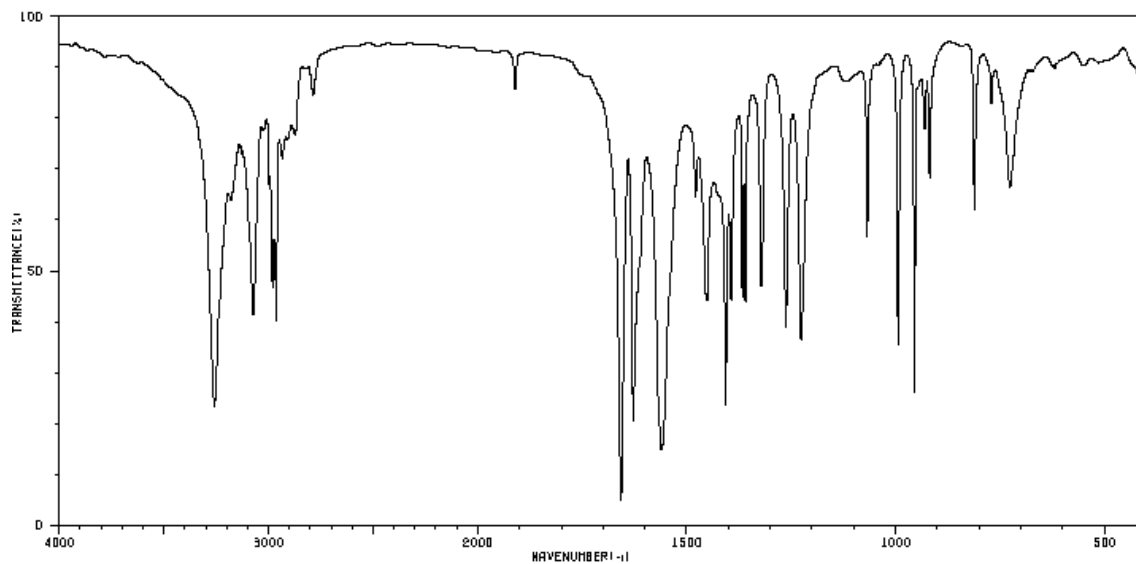
NOTA:

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:

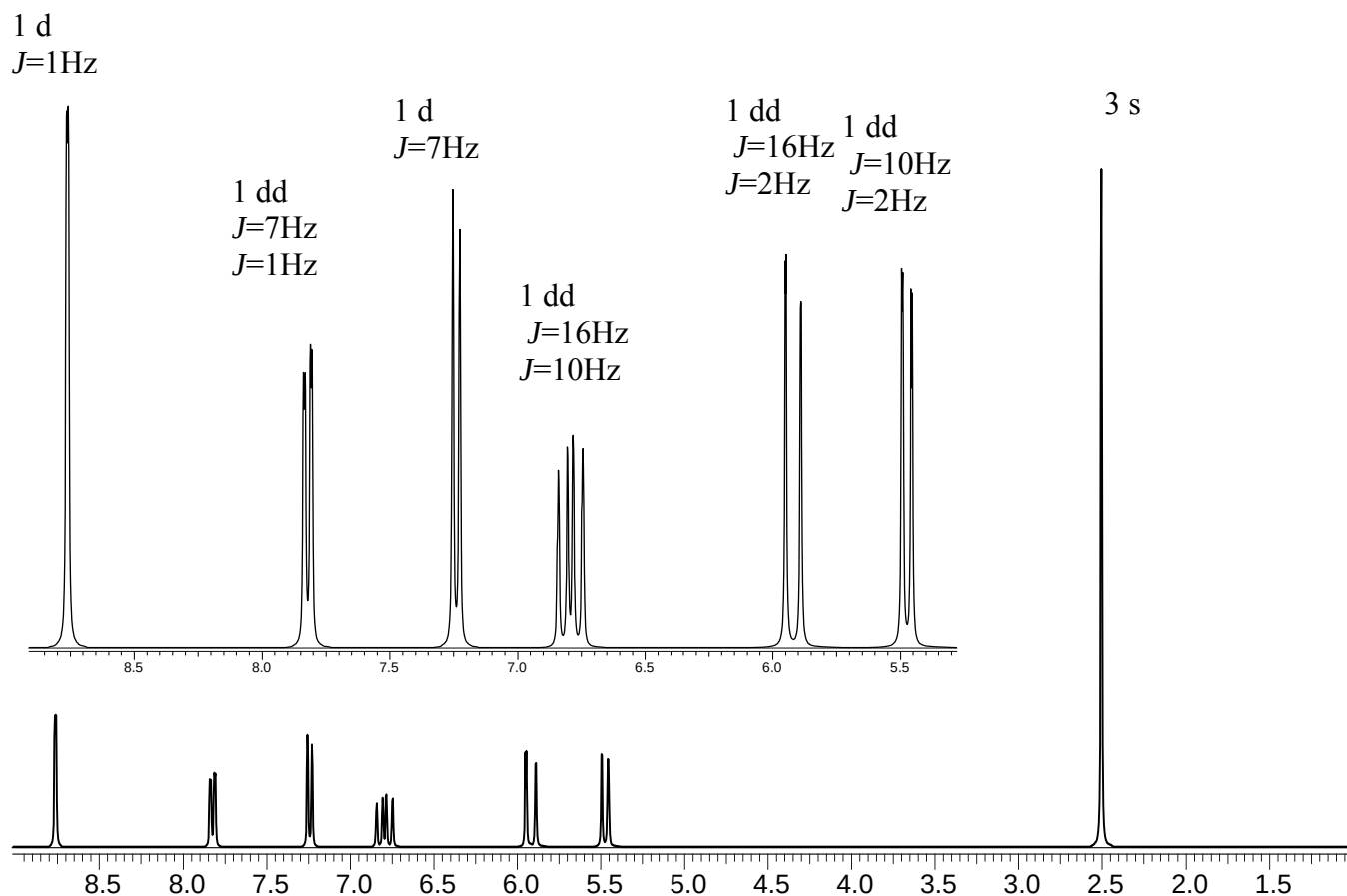
- 3.17 ppm dd $J = 9.8; 8.0$ Hz
- 3.29 ppm dd $J = 9.8; 9.2$ Hz
- 3.37 ppm ddd $J = 9.2; 6.0; 2.3$ Hz
- 3.40 ppm t $J = 9.2$ Hz
- 3.49 ppm s
- 3.63 ppm dd $J = 12.3; 6.0$ Hz
- 3.84 ppm dd $J = 12.3; 2.3$ Hz
- 4.29 ppm d $J = 8.0$ Hz

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.

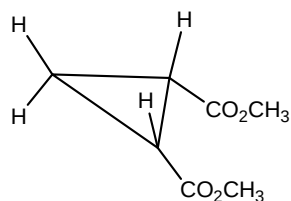


20.- Un compuesto de formula molecular C_8H_9N tiene el siguiente espectro 1H -RMN. Proponga una estructura que esté de acuerdo al espectro y a sus constantes de acoplamiento.

Justifique su respuesta relacionando los hidrógenos de su estructura con los protones del espectro. (Asigne)



21.- La 1,2 ciclopropancooxilato de metilo tiene la siguiente estructura:



Teniendo en cuenta las constantes de acoplamiento para ciclo propano:

$$J_{\text{cis}} = 8.5 \text{ Hz}$$

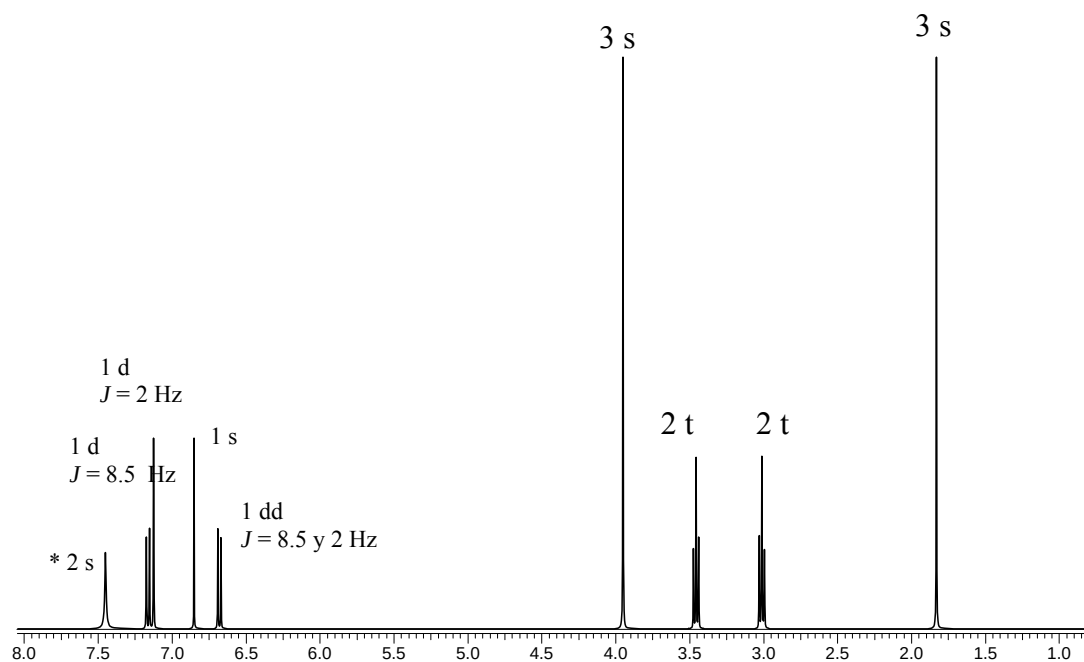
$$J_{\text{trans}} = 6.7 \text{ Hz}$$

$$J_{\text{gem}} = 5.1 \text{ Hz}$$

Dibuje los patrones de acoplamiento de cada uno de los protones presentes en base a los datos entregados.

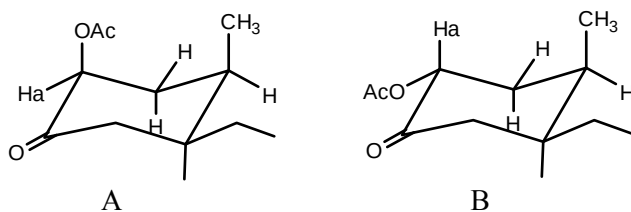
22.- Un compuesto X de Formula Molecular $C_{13}H_{16}N_2O_2$ de naturaleza indólico con marcado efecto bioactivo en la regulación del sueño, tiene el siguiente espectro de 1H -RMN.

Proponga una estructura que esté de acuerdo al espectro dado justificando cada una de las señales.



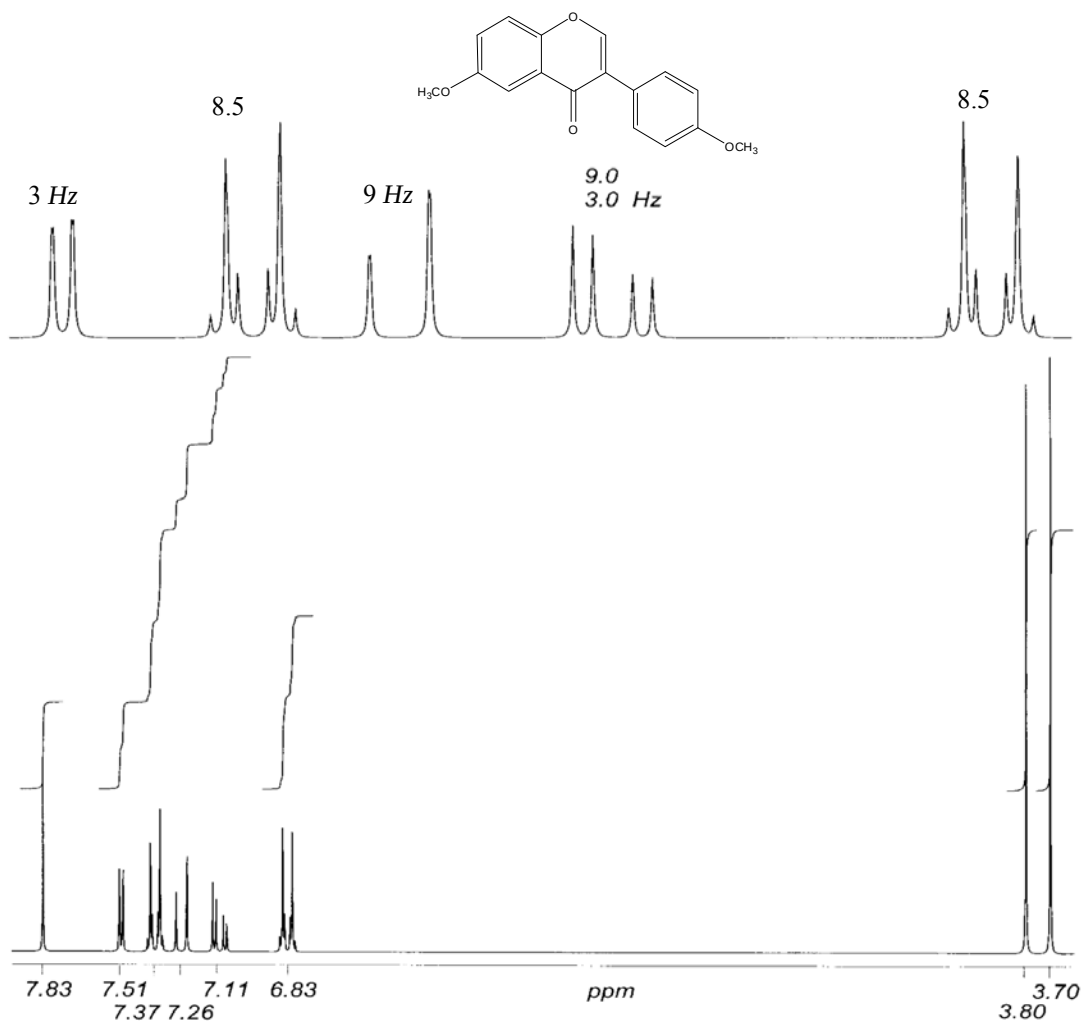
*intercambia con D_2O

23.- La conformación de los esteroides A y B debe ser identificada. La señal del protón Ha aparece como un doble de dobletes con constantes de acoplamiento de $J = 8.2$ y 3.4 Hz.

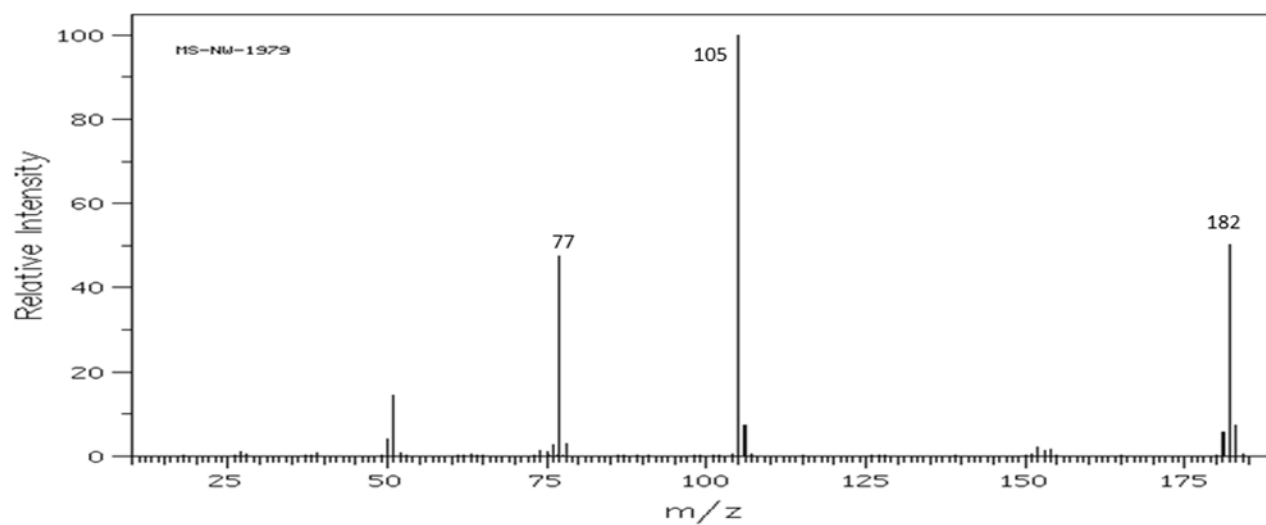
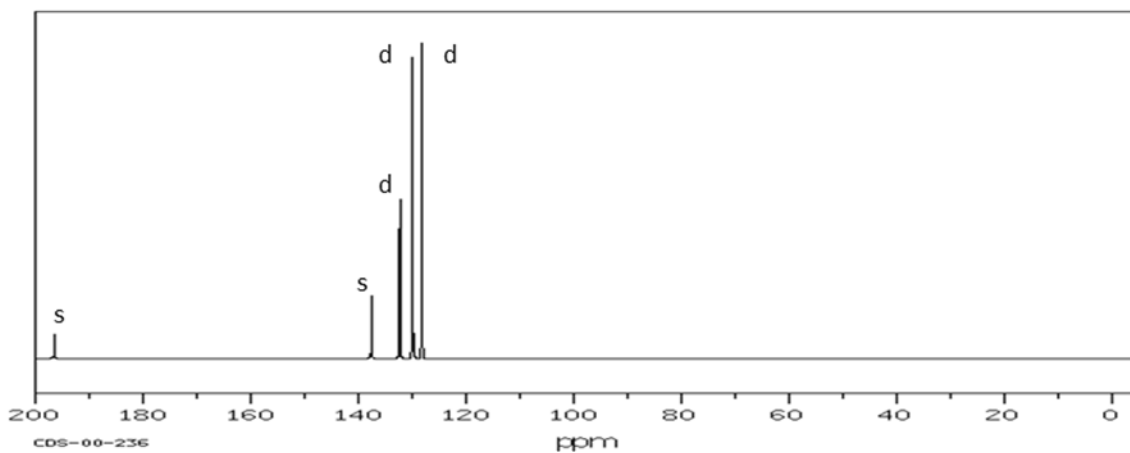


¿ Que conformación es consistente con estos datos?

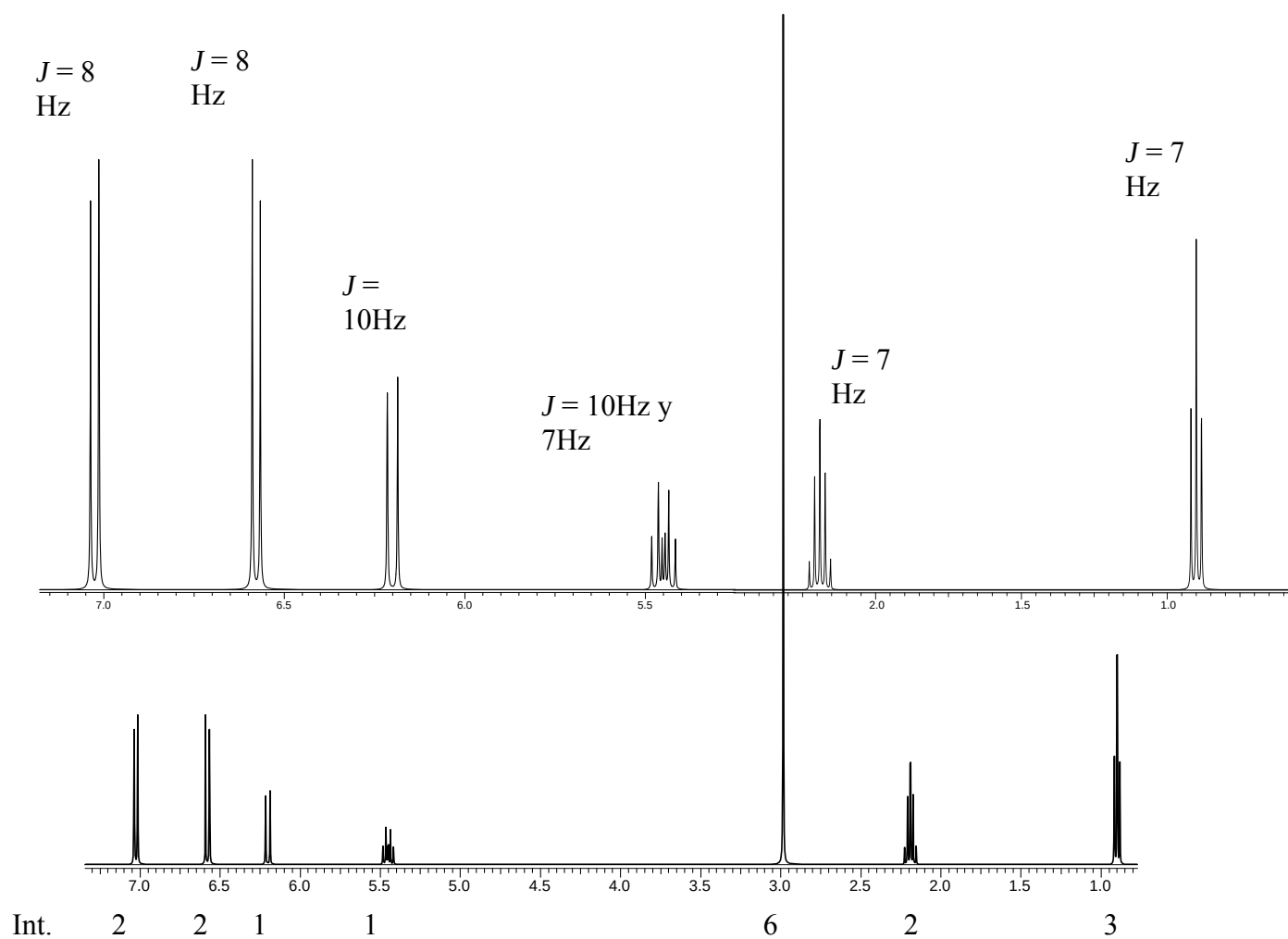
24.- El espectro ^1H -RMN corresponde a la 6,4' dimetoxi-isoflavona. De acuerdo a la información entregada, haga un exhaustivo análisis y asigne cada uno de los de los protones del espectro a la isoflavona justificando el desplazamiento de la señal además del valor de la constante de acoplamiento.



25.-Un compuesto de formula molecular $C_{13}H_{10}O$, tiene los siguientes espectros de carbono 13 y masa. Analice ambos espectros y proponga una estructura que esté de acuerdo a ellos justificando su elección con mecanismos de fragmentación.



26.-Un compuesto de formula molecular $C_{12}H_{17}N$ tiene el siguiente espectro de 1H -RMN. Proponga una estructura que esté de acuerdo a los datos entregados **justificando su elección.**



27.- Un compuesto de formula molecular C_7H_7NO tiene el siguiente espectro de 1H y ^{13}C RMN.

En base a los datos entregados, proponga una estructura y haga una correcta asignación de cada uno de los protones.

