

**MATERIAL DIDÁCTICO AUTORIZADO:** SOLO SE PERMITE LA UTILIZACIÓN DE LOS DOS TEXTOS SIGUIENTES:

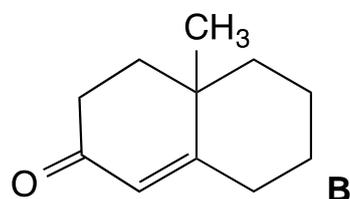
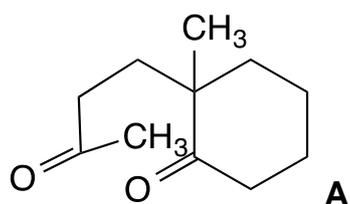
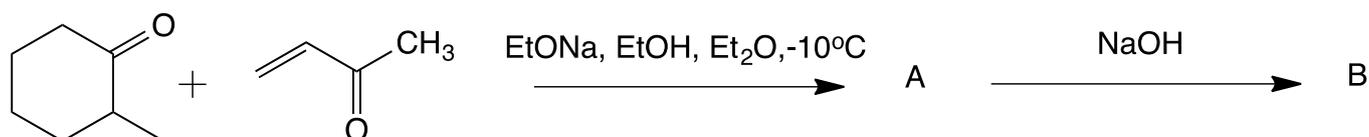
- GARCÍA FRAILE, A.; TESO VILAR, E.: **Análisis Orgánico** Editorial UNED. 1991. ISBN: 84-362-2804-9.
- PRETSCH, E.; BÜHLMANN, P.; AFFOLTER, C.; HERRERA, A. y MARTÍNEZ, R.: **“Determinación estructural de compuestos orgánicos”**, Elsevier-Masson, 2005, ISBN13: 978844581215-0. En su lugar, se puede utilizar cualquier versión de tablas de PRETSCH, E. para la determinación de compuestos orgánicos (en Español o en Inglés).

El presente ejercicio consta de cuatro preguntas, cada una de las cuales contribuye con la calificación indicada entre paréntesis. **Duración: 2 horas.**

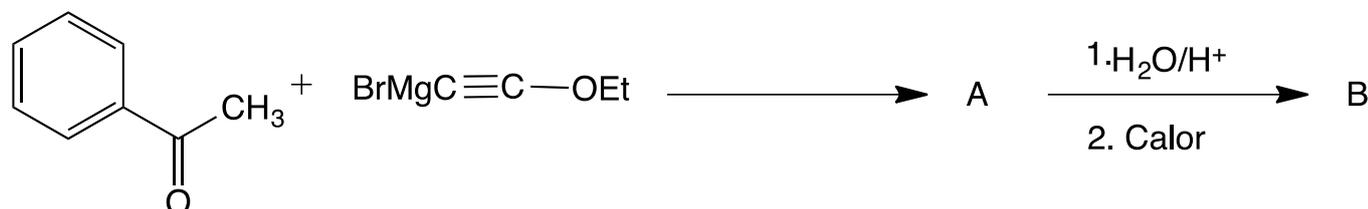
1. Responder a las siguientes cuestiones:

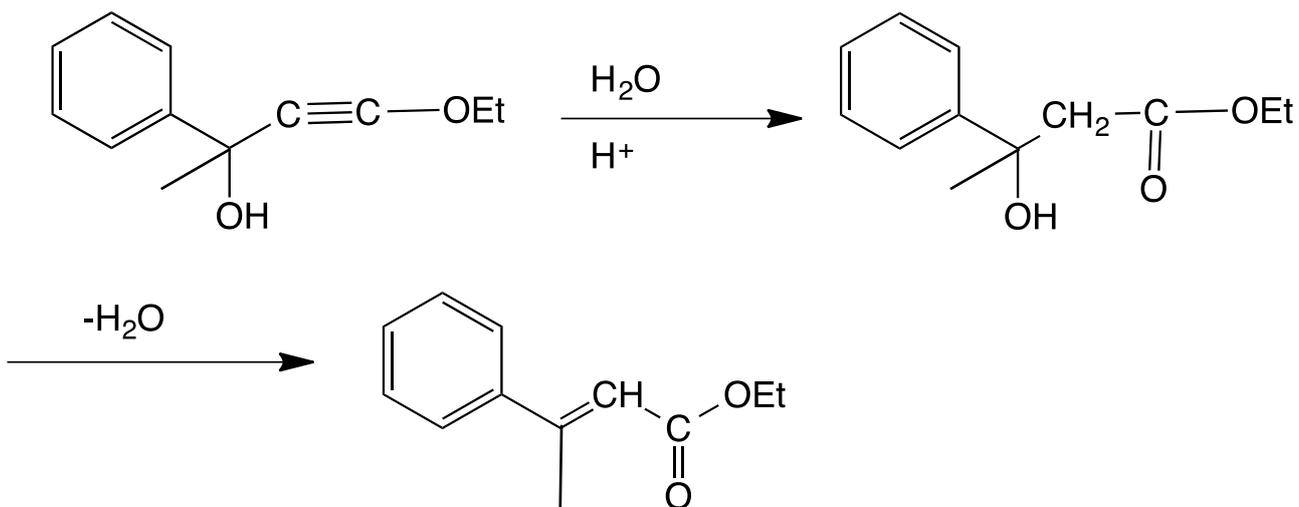
a) Completar los siguientes esquemas de síntesis explicando las reacciones que han tenido lugar (1 punto):

a1)

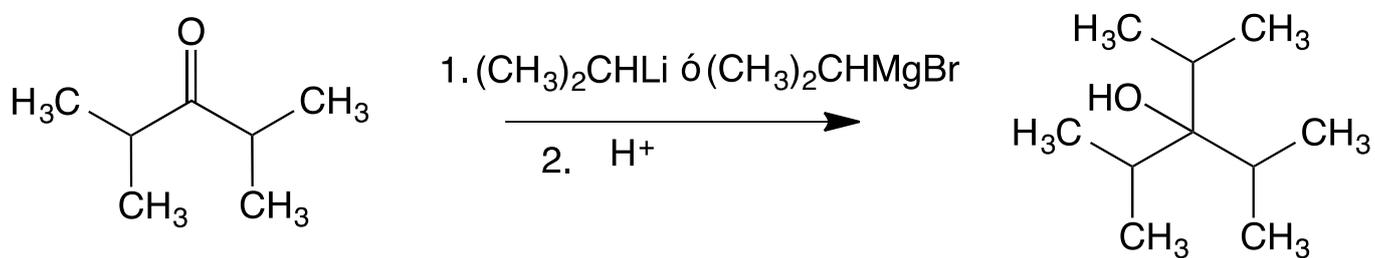
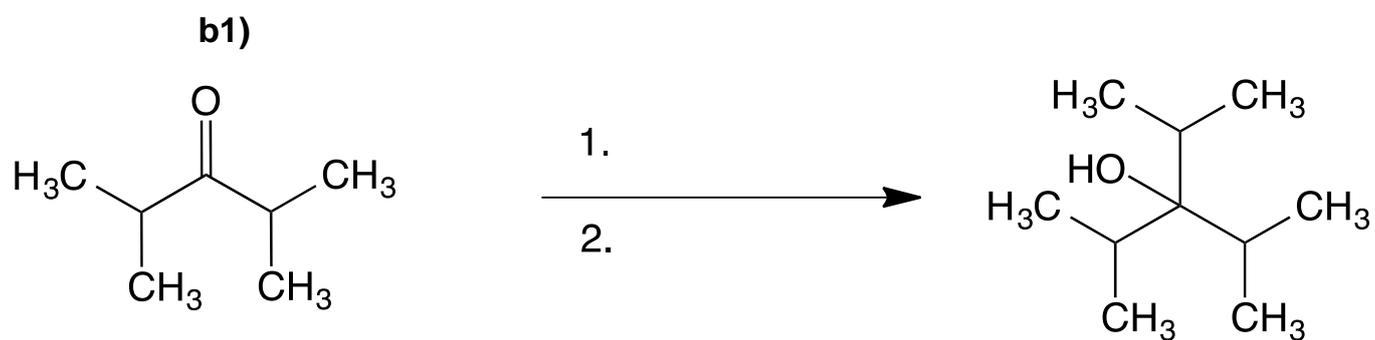


a2)

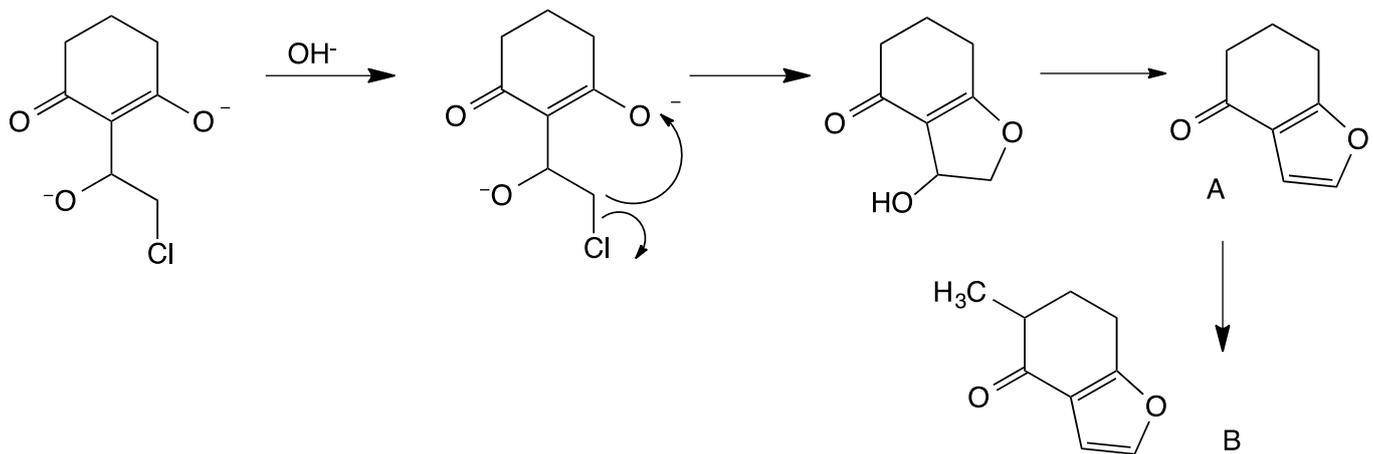
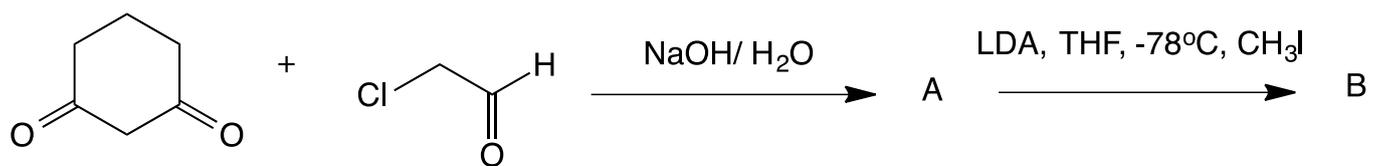




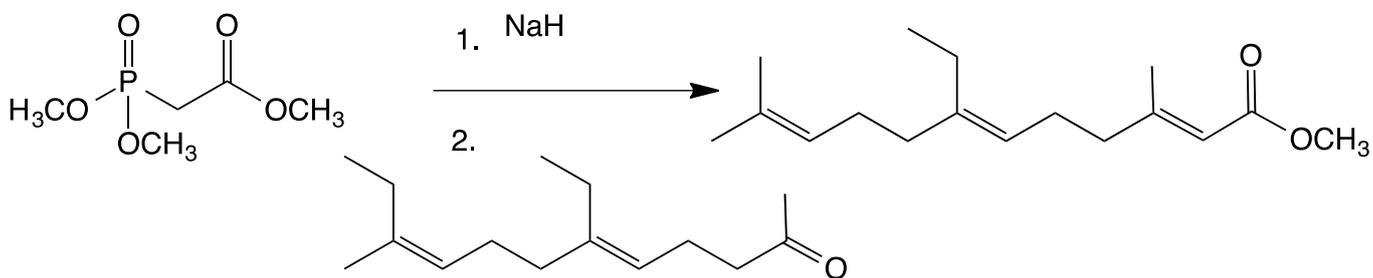
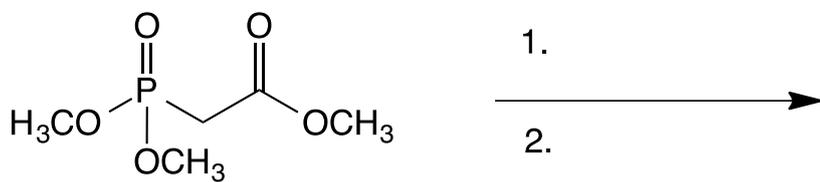
b) Formular los productos que se obtienen o los reactivos y condiciones necesarias para llevar a cabo las siguientes reacciones (2 puntos):



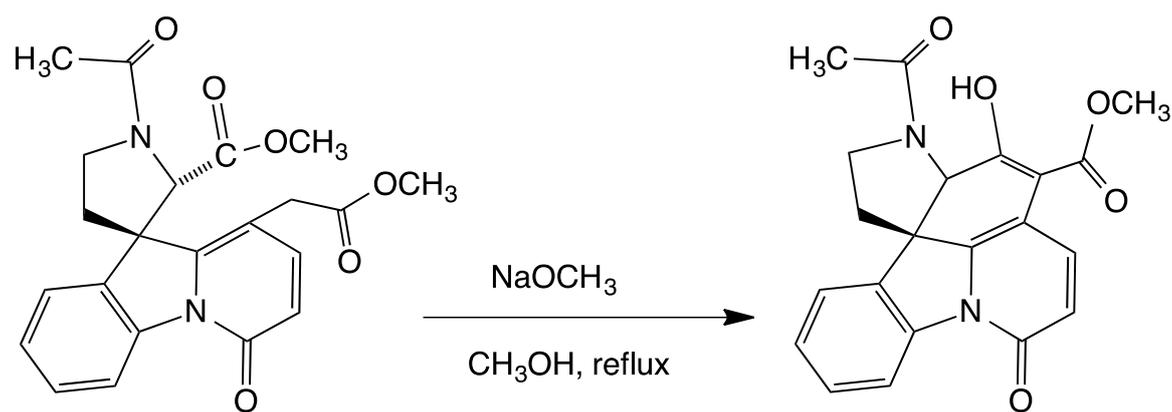
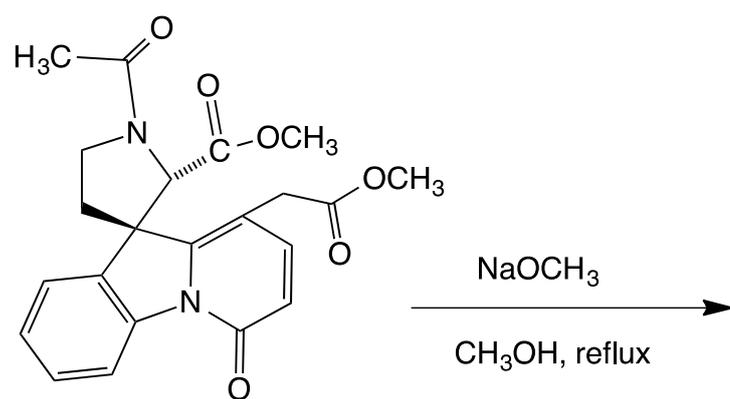
**b2)**



**b3)**

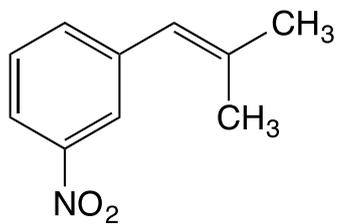


**b4)**

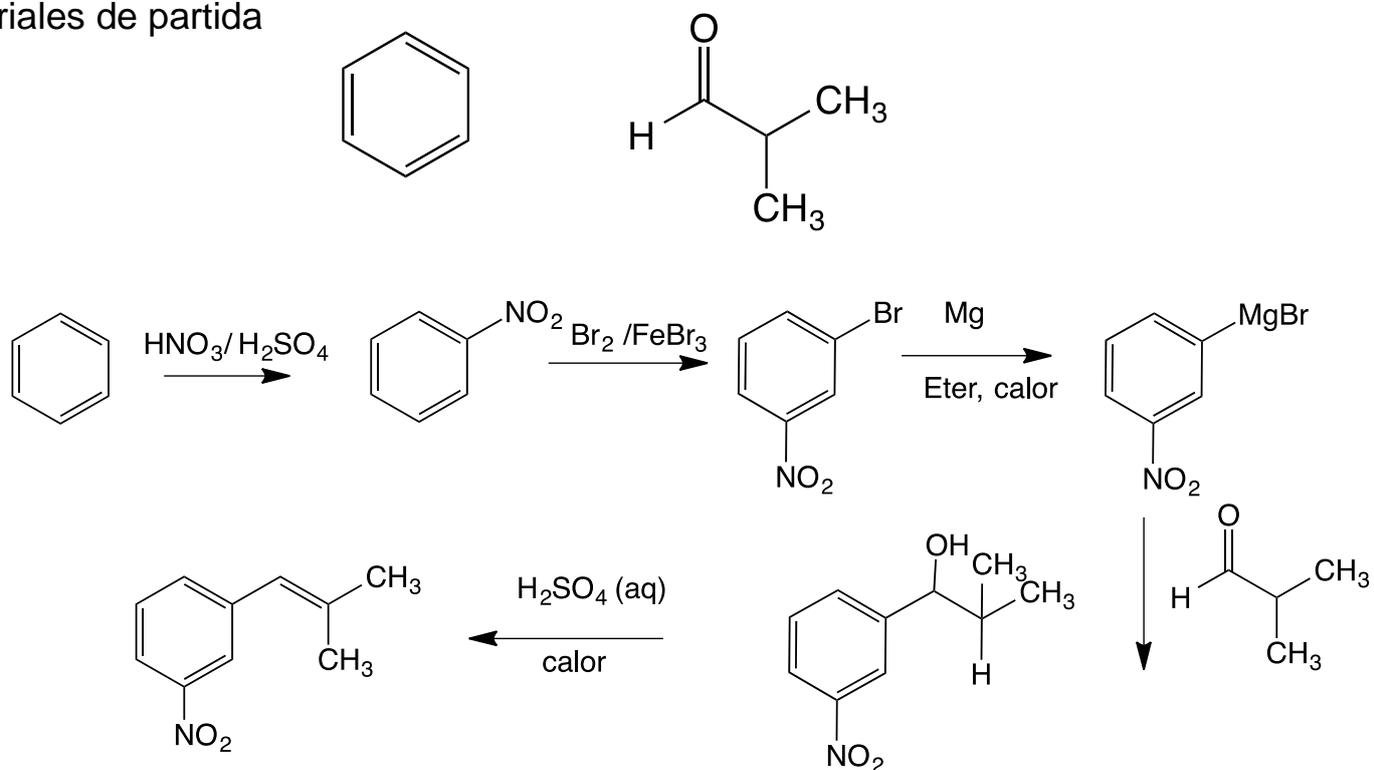




b)

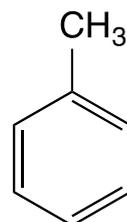
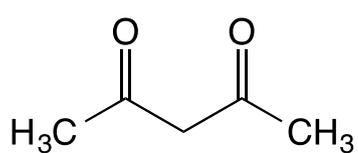
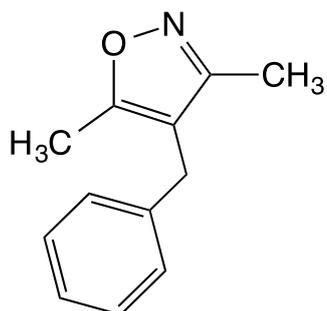


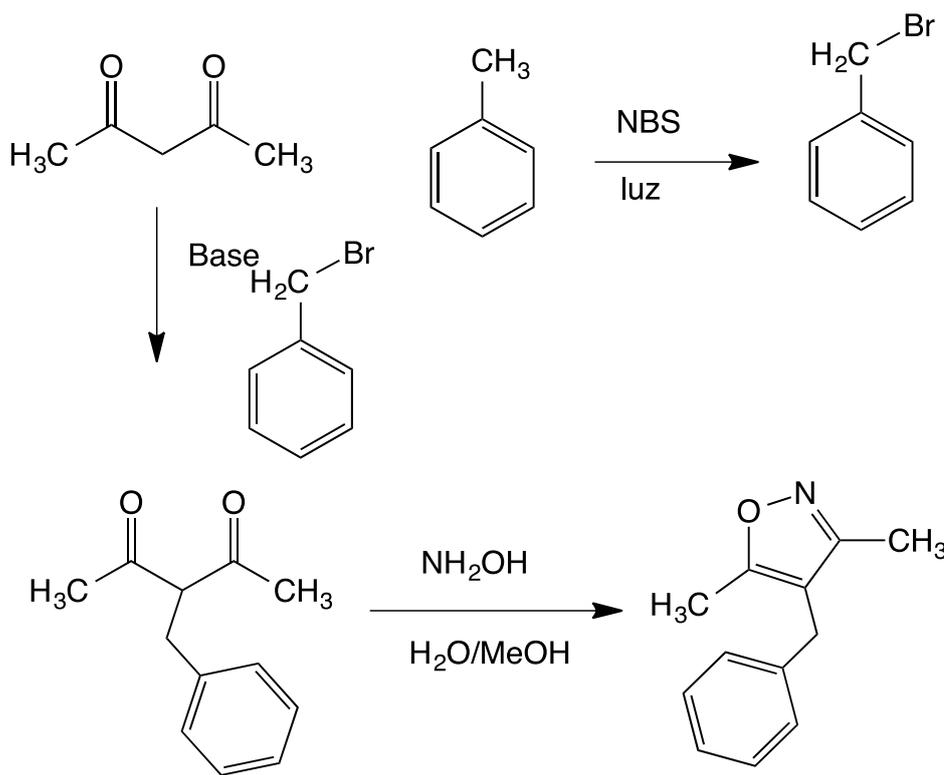
Materiales de partida



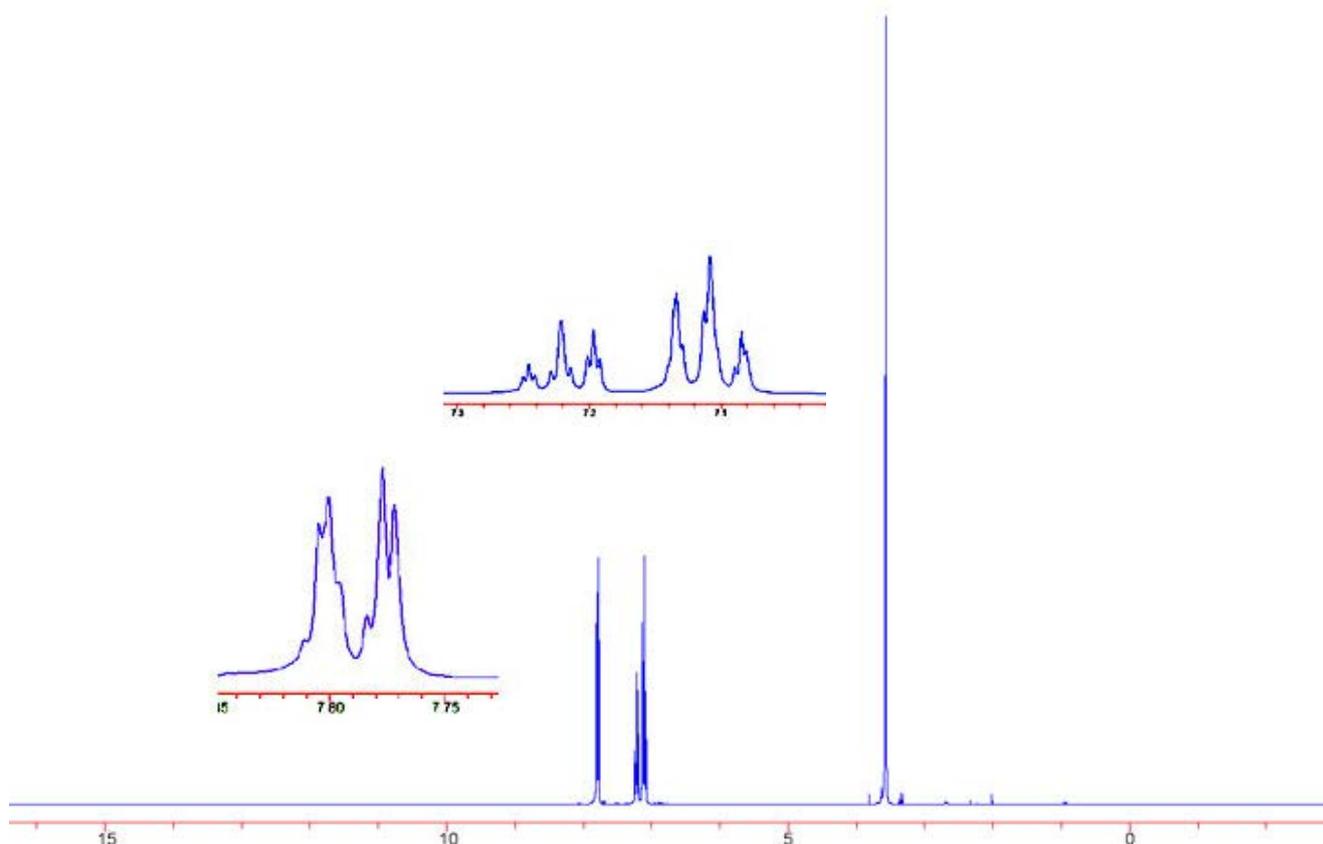
Materiales de partida

c)

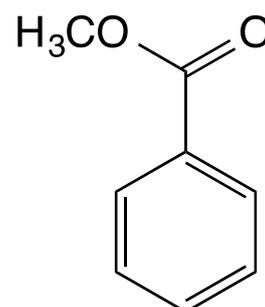




3. Cuando se registra un espectro de RMN de protón de un éster de fórmula molecular  $C_8H_8O_2$  se obtiene el espectro que se muestra. Dibujar la estructura del compuesto al que corresponde el espectro **razonando la respuesta** y explicando el desdoblamiento de cada una de las señales (multiplicidad) y asignando el valor del desplazamiento químico a cada protón. (1.5 puntos)



$\delta$ (ppm)	Integral
7.78	2
7.22	1
7.11	2
3.58	3



Lo primero que debemos hacer es calcular el NEDE

$$NEDE = \frac{(2 \times n^{\circ} \text{ átomos de C} + 2) - n^{\circ} \text{ átomos de H} - n^{\circ} \text{ átomos de X} + n^{\circ} \text{ átomos de N}}{2}$$

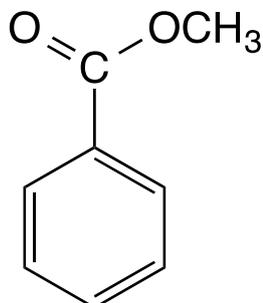
En este caso, sería  $NEDE = 16 + 2 - 8 / 2 = 10 / 2 = 5$

Tenemos 5 insaturaciones. Puede tratarse de un anillo bencénico sustituido. Esto consumiría 4 unidades de insaturación y una puede corresponder a algún tipo de doble enlace. El enunciado nos dice que se trata de un éster, con lo cual tendremos el siguiente fragmento, la insaturación corresponde al grupo carbonilo:

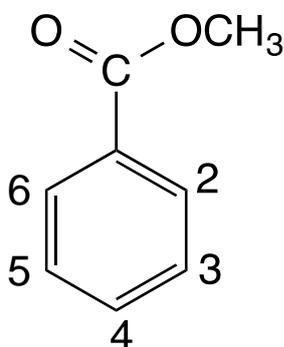
-COOCH<sub>3</sub>.

En el libro de tablas en la sección de ésteres tenemos un ejemplo de un éster metílico del ácido benzoico vemos que el desplazamiento químico del grupo metilo debe aparecer a 3.88 ppm (CH<sub>3</sub> de un éster metílico).

Como sabemos que se trata de un compuesto aromático, la estructura podría ser:



En el espectro de <sup>1</sup>H tenemos 4 tipos de señales, la del CH<sub>3</sub> (singlete) que integra 3 H, a 3.88 ppm, dos tripletes que integran 7.11 ppm (2H) y 7.22 (1H) y por último, otra señal poco resuelta a 7.78 ppm que integra 2H. Podemos calcular los desplazamientos con las tablas. Al ser probablemente un benceno monosustituido tendremos 3 tipos de señales (hay un plano de simetría: H2 equivalente a H6 y H-3 a H-5) tal y como vemos en el espectro.



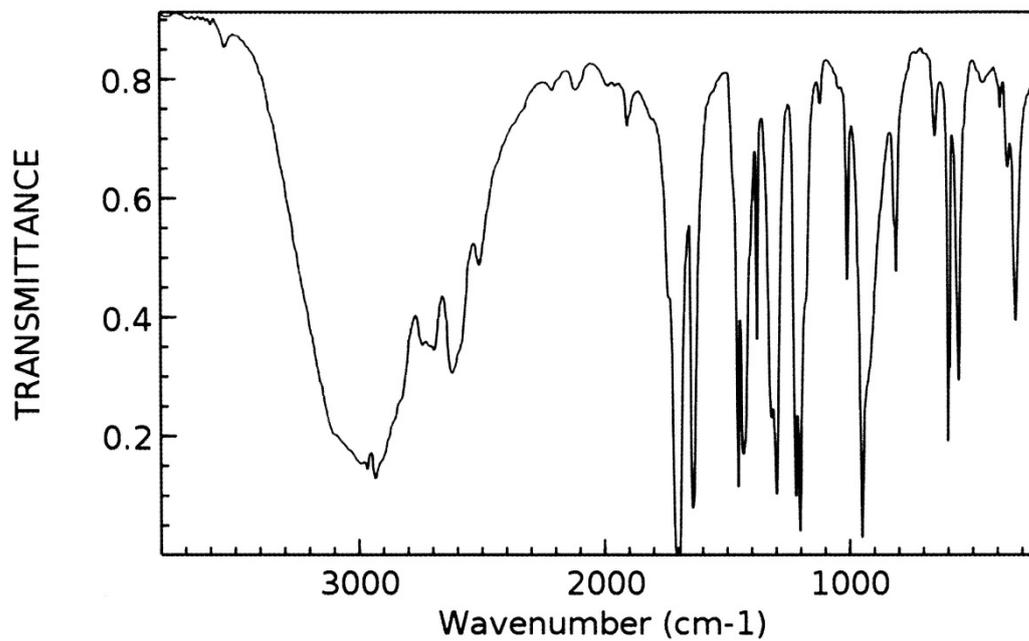
$\delta_{H2}=7.26+0.73=7.99$  ppm correspondería a la señal a 7.78 que integra 2H (doblete porque se acopla con el protón en *orto* (<sup>3</sup>J) en posición 3). Se observan acoplamiento más pequeños con los protones a cuatro enlaces.

$\delta_{H3}=7.26+0.11=7.37$  ppm correspondería a la señal a 7.11 que integra 2H (tripleto porque se acopla con los protones en *orto* enlaces 2 y 4).

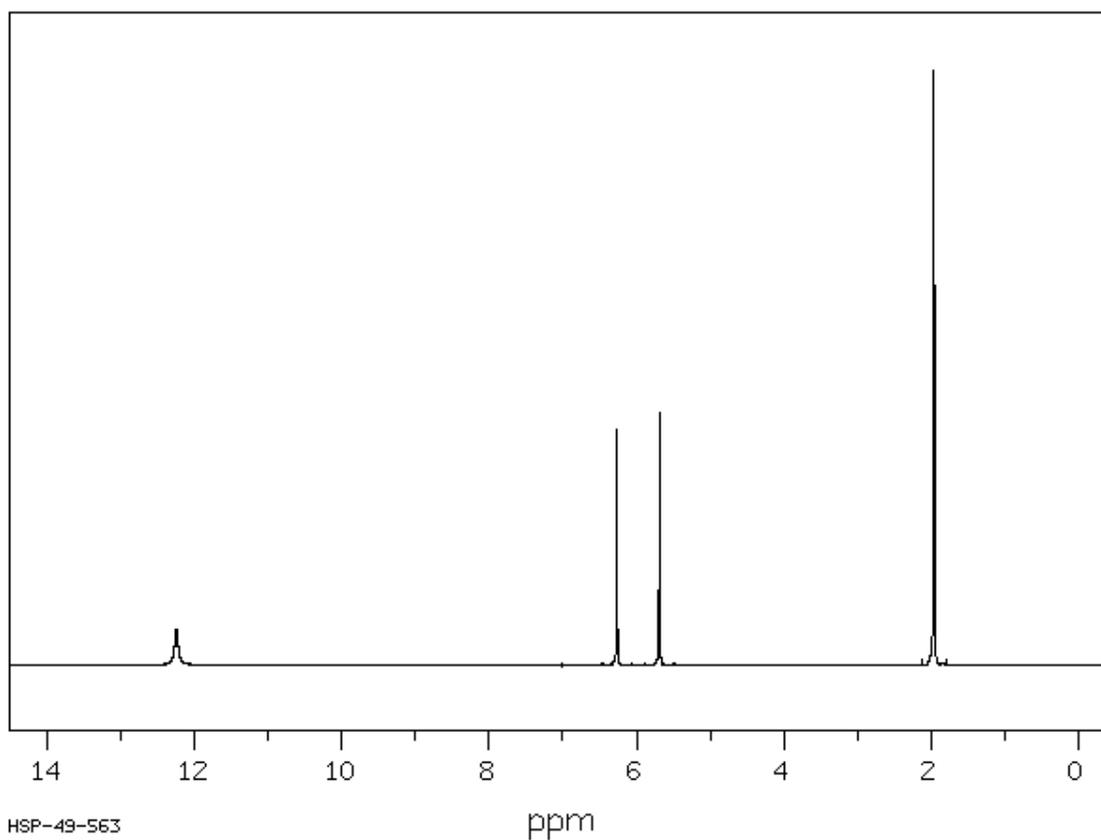
$\delta_{H4}=7.26+0.20=7.48$  ppm correspondería a la señal de 7.22 ppm, 1H (tripleto por acoplamiento con los protones en *orto* 3 y 5). Se observa que cada señal del tripleto se desdobra en otro tripleto. Se trata del acoplamiento a cuatro enlaces con los protones 2 y 6.

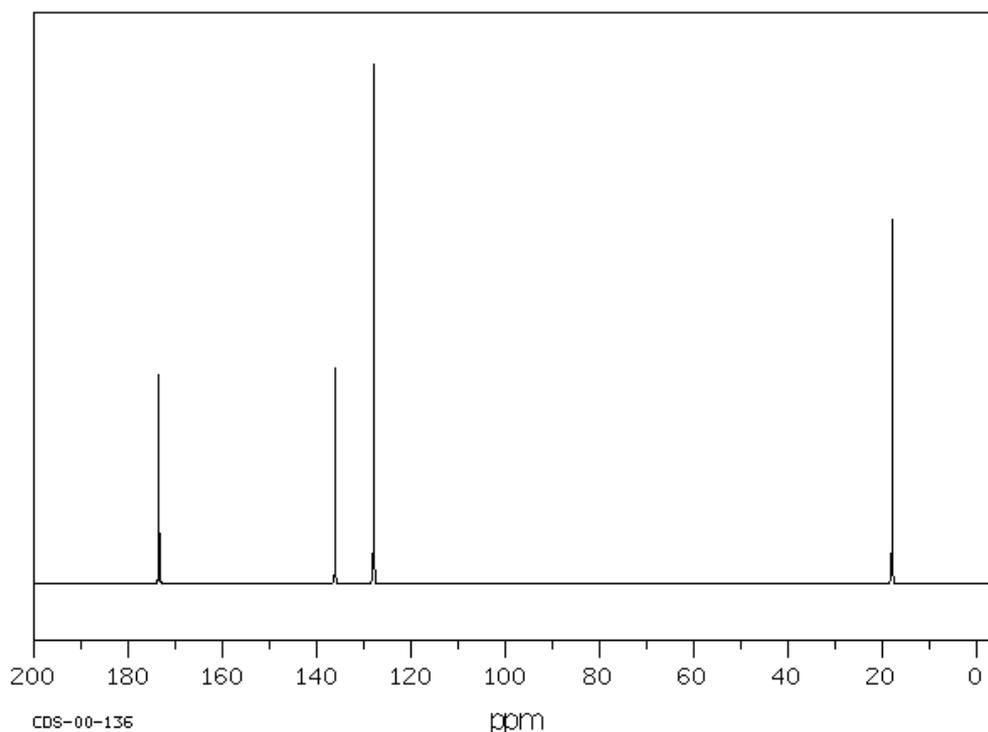
4. Determinar la estructura del compuesto con fórmula molecular  $C_4H_6O_2$  al que corresponden los siguientes espectros (IR,  $^1H$  y  $^{13}C$  en  $CDCl_3$ ). **Explicar razonadamente** la respuesta (3.5 puntos).

Espectro IR



$^1H$  RMN





En la tabla se indica la multiplicidad de las señales de carbono en un espectro sin desacoplamiento de protón.

Primero calculamos el NEDE.

$$\text{NEDE} = (8+2-6/2) = 2$$

Tenemos dos unidades de insaturación. En el espectro de IR podemos ver una serie de bandas que nos darán idea de los grupos funcionales que podemos tener:

1. Banda a  $1700 \text{ cm}^{-1}$  intensa, es indicio de grupo carbonilo probablemente de un ácido carboxílico no aromático, posiblemente conjugado con un doble enlace.  $\text{C}=\text{O}$  st  $\text{C}=\text{C}-\text{COOH}$   $1715-1650 \text{ cm}^{-1}$

2. Una vista rápida del espectro de <sup>1</sup>H RMN evidencia la existencia de una señal correspondiente a 1 H a 12.5 clara indicación de la presencia de un ácido carboxílico.

En el IR tenemos una banda ancha centrada alrededor de  $3000 \text{ cm}^{-1}$  que puede perfectamente corresponder a un ácido  $\text{COO}-\text{H}$  st

3. La segunda unidad de insaturación será un doble enlace.

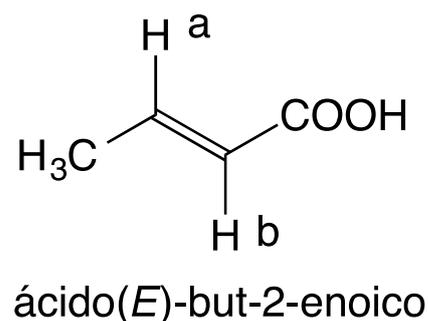
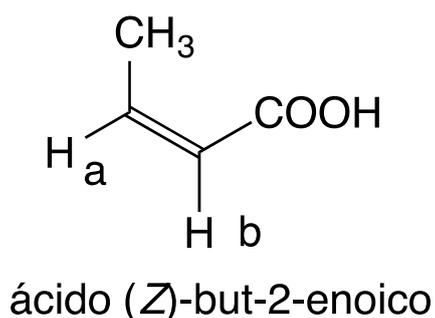
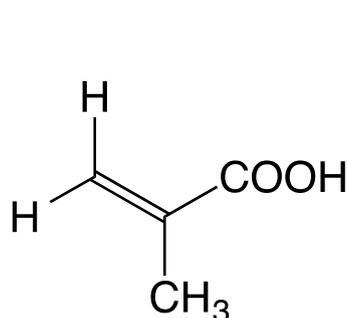
$\text{C}=\text{C}$  st de  $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$  lo encontramos a  $1660-1640 \text{ cm}^{-1}$  que puede verse en el espectro de IR

El espectro de <sup>1</sup>H NMR tiene 4 singletes.

$\delta(\text{ppm})$	Integral
12.5	1 COOH
6.22	1 CH=CCOOH
5.62	1 CH=CCH <sub>3</sub>
1.90	3 CH <sub>3</sub>

Los dos protones dan señales diferentes ya que su entorno químico es distinto

Las dos estructuras que podrían ser son:



Con las tablas podemos calcular los desplazamientos químicos de los dos alquenos. Ya por la disposición espacial de los grupos vemos que el único de los compuestos que presenta dos diastereómeros, *Z* y *E* es el situado a la izquierda.

1. a) Isómero *Z*

$$\delta_a = 5.25 + 0 + 0.45 + 0.71 = 6.41 \text{ ppm} \quad \delta_b = 5.25 + 0 + 0.97 - 0.28 = 5.94 \text{ ppm}$$

b) Isómero *E*

$$\delta_a = 5.25 + 0 + 1.41 + 0.45 = 7.11 \text{ ppm} \quad \delta_b = 5.25 + 0 + 0.97 - 0.22 = 6.0 \text{ ppm}$$

2. Ácido metacrílico (H en el mismo lado del plano que el grupo funcional que se indica)

$$\delta_{\text{HCH}_3} = 5.25 + 0 + 0.71 - 0.28 = 5.68 \text{ ppm} \quad \delta_{\text{HCOOH}} = 5.25 + 0 + 1.41 - 0.28 = 6.32 \text{ ppm}$$

Mirando los datos de los cálculos es posible que sea el ácido metacrílico.

Miremos ahora la multiplicidad de los carbonos del espectro de RMN de <sup>13</sup>C

$\delta(\text{ppm})$	Multiplicidad
173.7	Singlete
136.1	Singlete
128.0	Triplete
17.6	Cuadruplete

Tenemos 4 señales, correspondientes a cuatro tipos de carbono. La señal a 17,6 ppm es un cuadruplete y corresponde al grupo CH<sub>3</sub>, la señal a 173,1 corresponde al carbono del grupo carboxilo

Tenemos dos señales correspondientes a los C que forman el doble enlace, un triplete a 128.0 que debería corresponder a un grupo =CH<sub>2</sub> y un singlete correspondiente a un carbono terciario (no hay acoplamiento con protón). Esta es una prueba de que no se trata de las otras estructuras que darían dos dobletes al tener cada carbono del alqueno un protón cada uno.

Calculemos los desplazamientos de <sup>13</sup>C de los protones del alqueno

$$\delta_{\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3} = 123.3 - 7.9 + 8.9 = 124.3 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3} = 123.3 + 10.6 + 4.2 = 138.1 \text{ ppm}$$

Concuerdan con la estructura propuesta del ácido metacrílico.

