

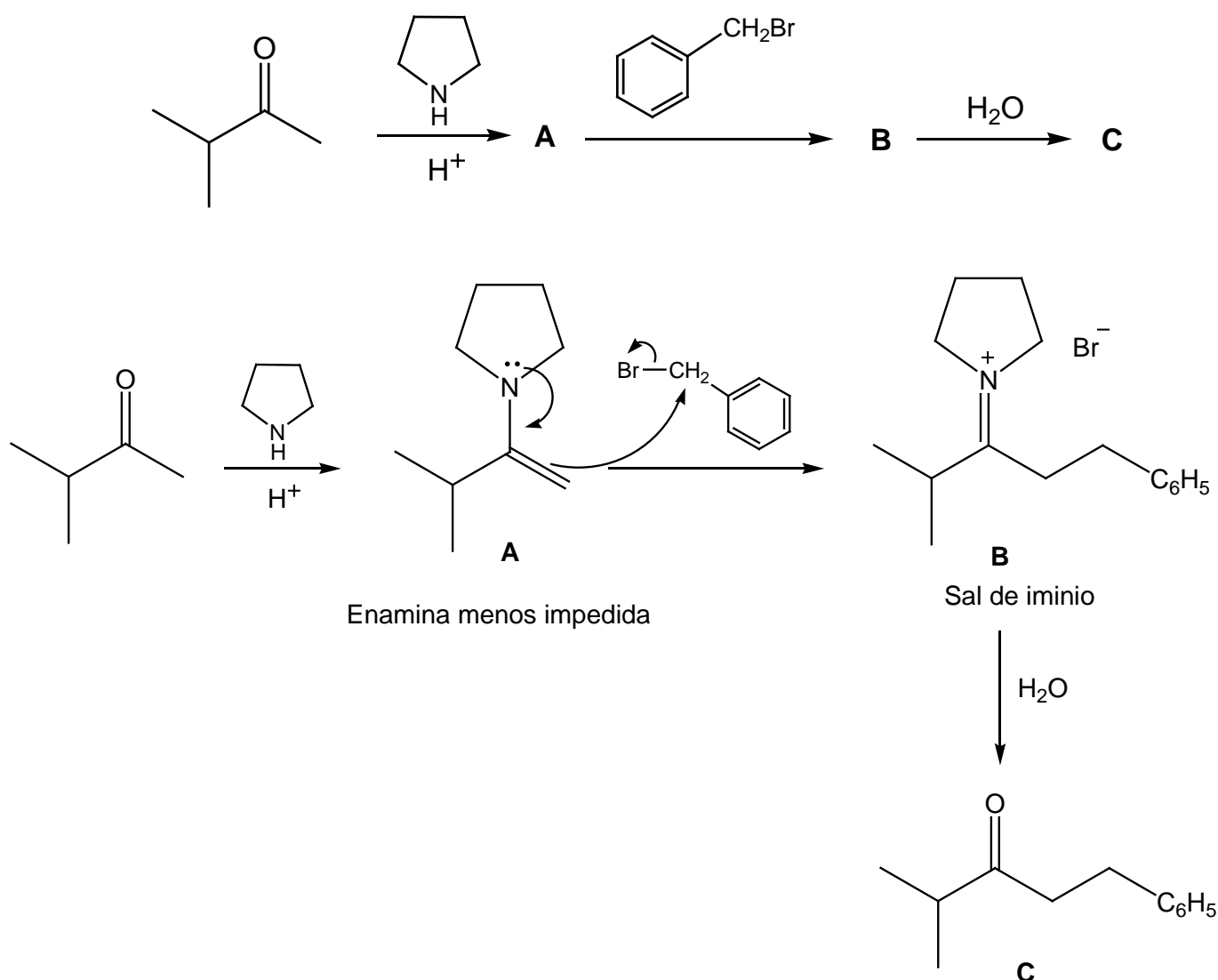
**MATERIAL DIDÁCTICO AUTORIZADO:** SOLO SE PERMITE LA UTILIZACIÓN DE LOS DOS TEXTOS SIGUIENTES:

- 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:

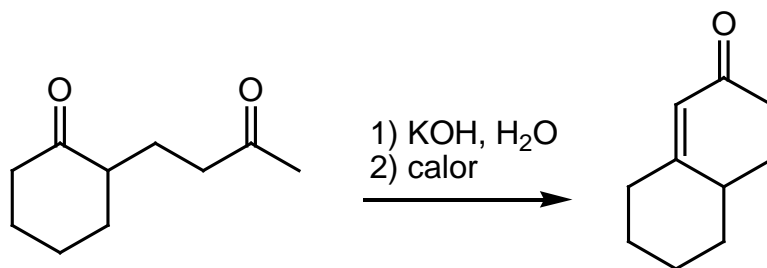
a) Completar el siguiente esquema de síntesis explicando las reacciones que han tenido lugar (1 punto):



En primer lugar se produce una reacción de adición de la pirrolidina que actúa como nucleófilo al carbono carbonílico (electrófilo) que después de eliminación de H<sub>2</sub>O da lugar a la formación de la enamina. De las dos posibles enaminas se forma preferentemente la menos sustituida por ser menos impedida. A continuación tiene lugar una reacción de sustitución nucleófila S<sub>N</sub>2 en el que la enamina actúa como nucleófilo y el bromuro de bencilo como agente electrófilo. Se forma la sal de iminio que por hidrólisis da lugar a la formación de la cetona. El esquema completo corresponde a una reacción de alquilación en α de una cetona vía enamina.

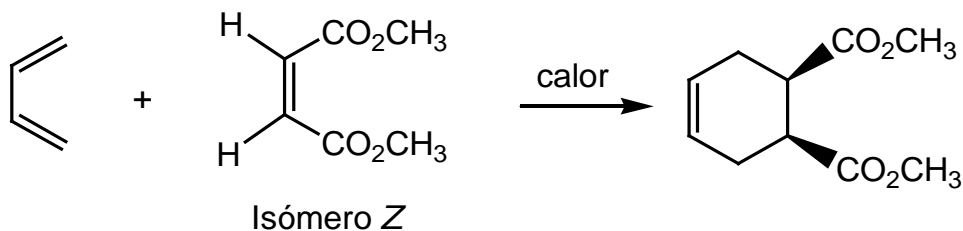
**b)** Formular los productos que se obtienen o los reactivos y condiciones necesarias para llevar a cabo las siguientes reacciones (2 puntos):

**b1)**



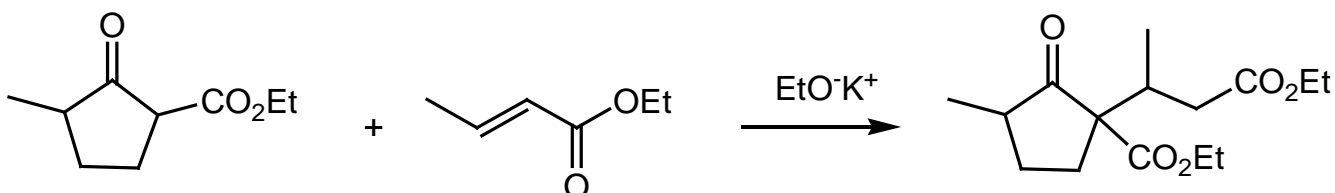
Condensación aldólica intramolecular

**b2)**

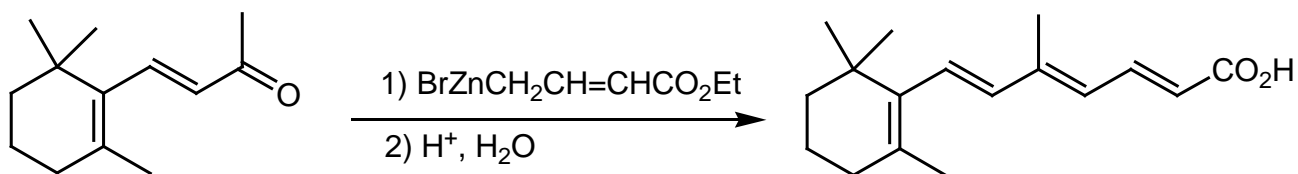


Isómero Z

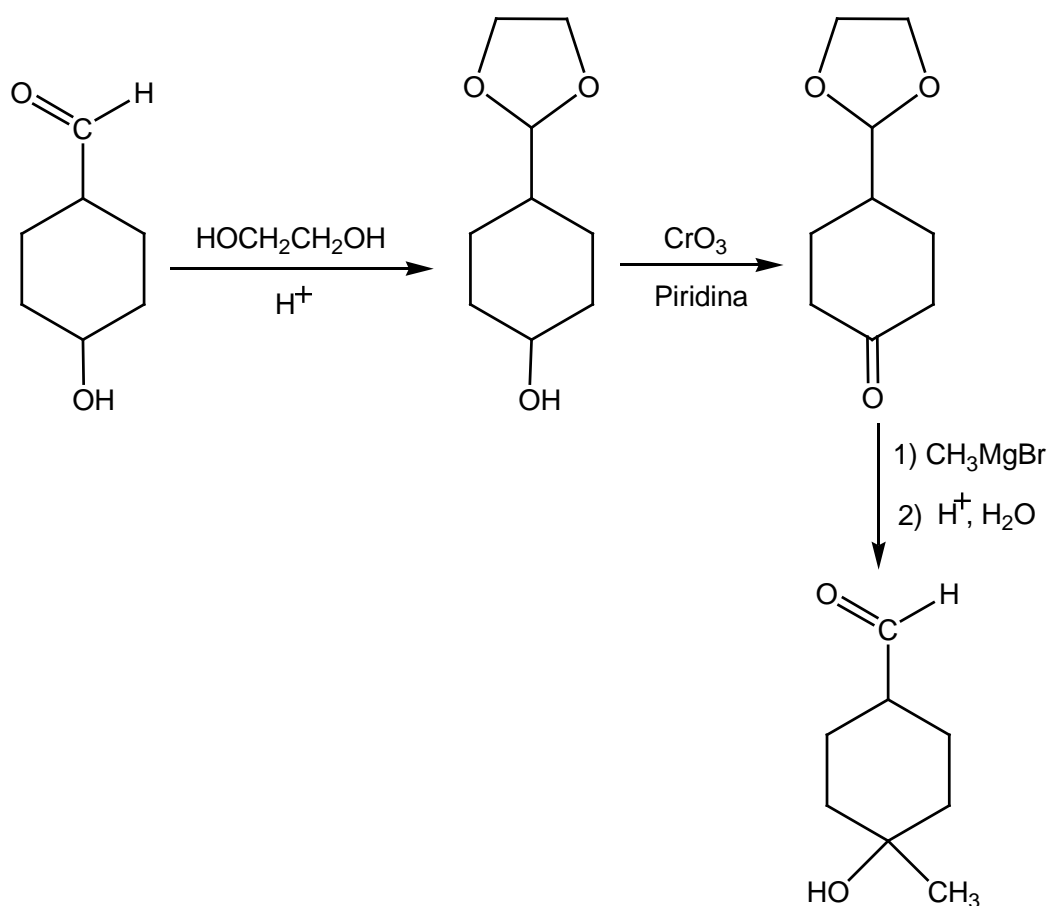
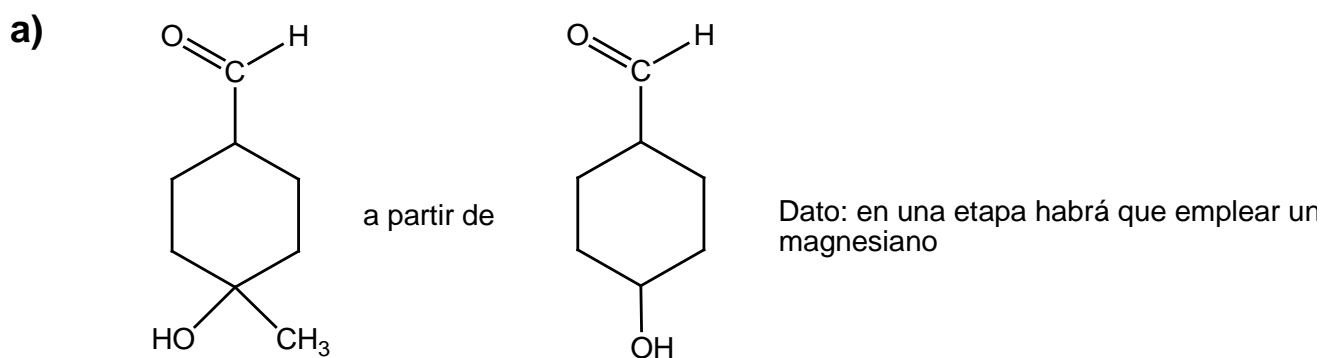
**b3)**

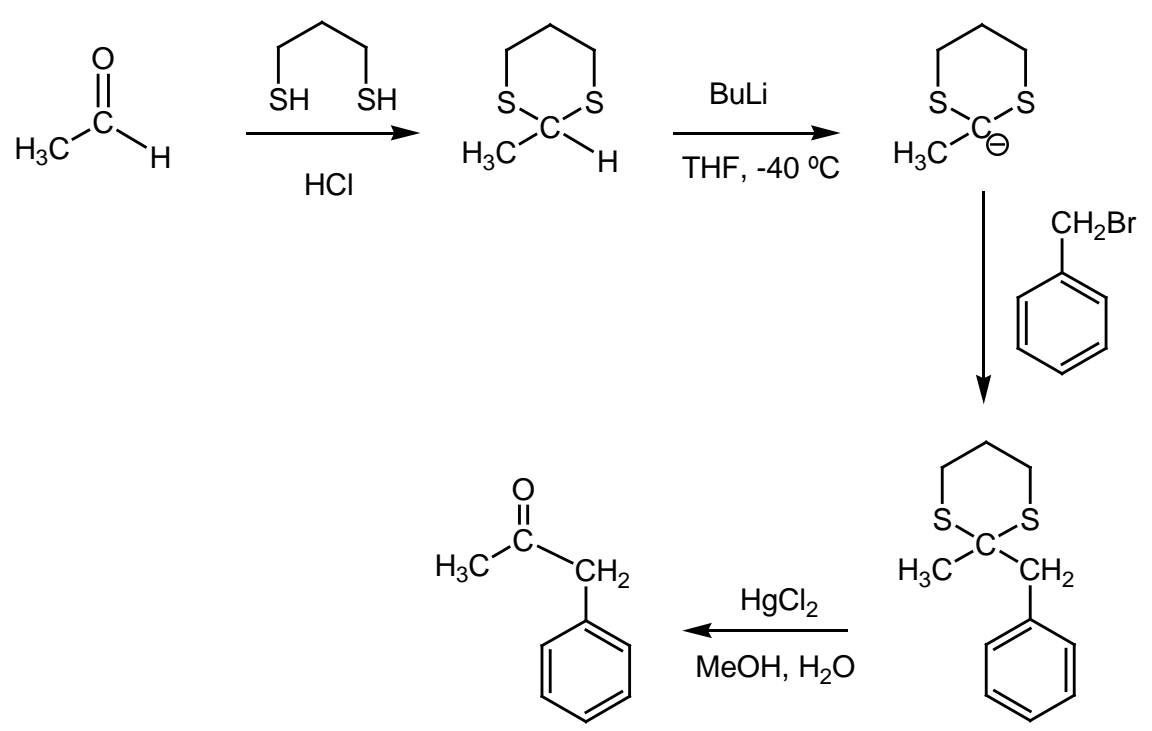
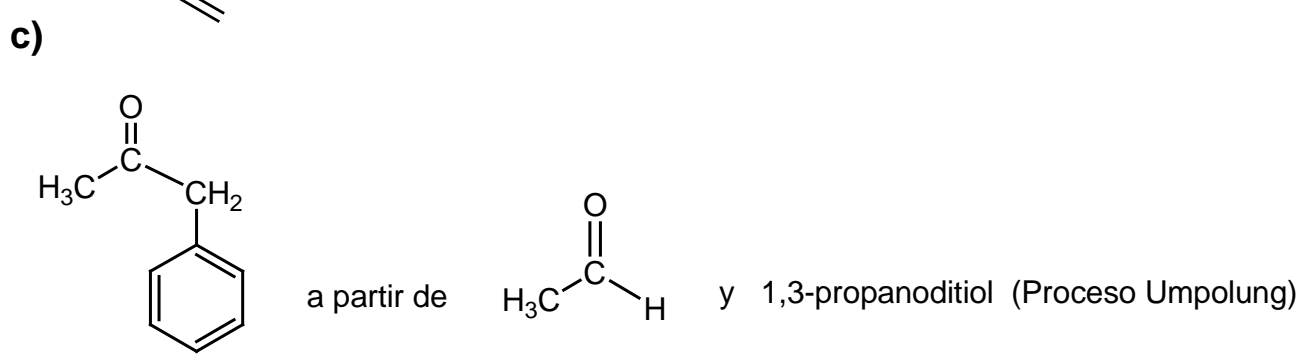
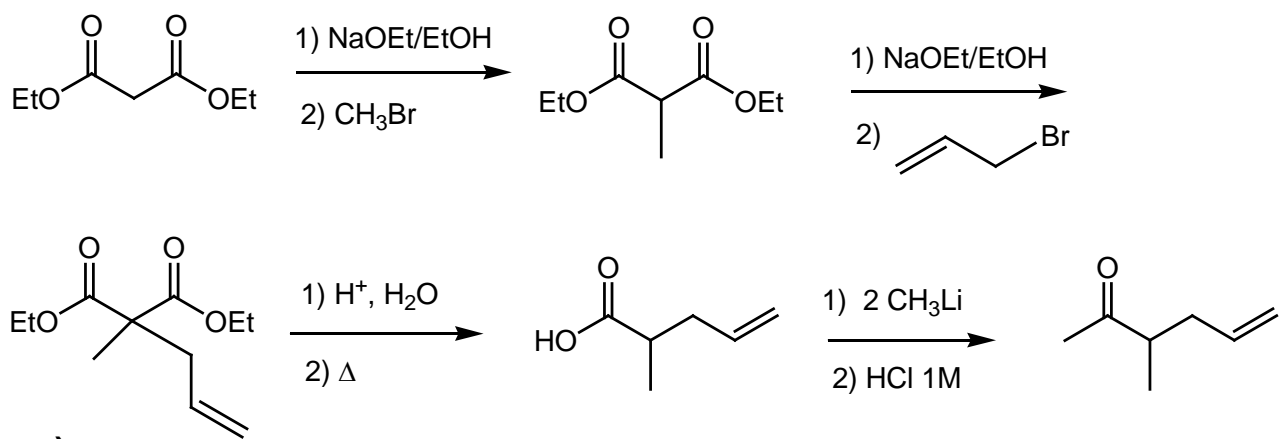
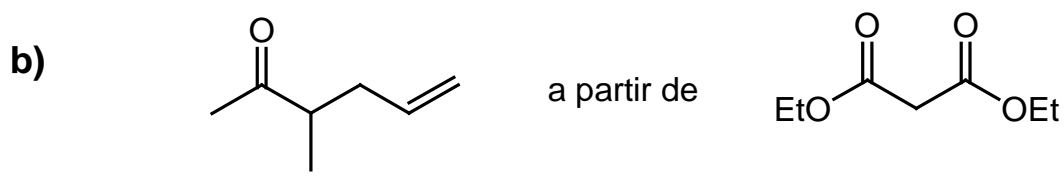


b4)



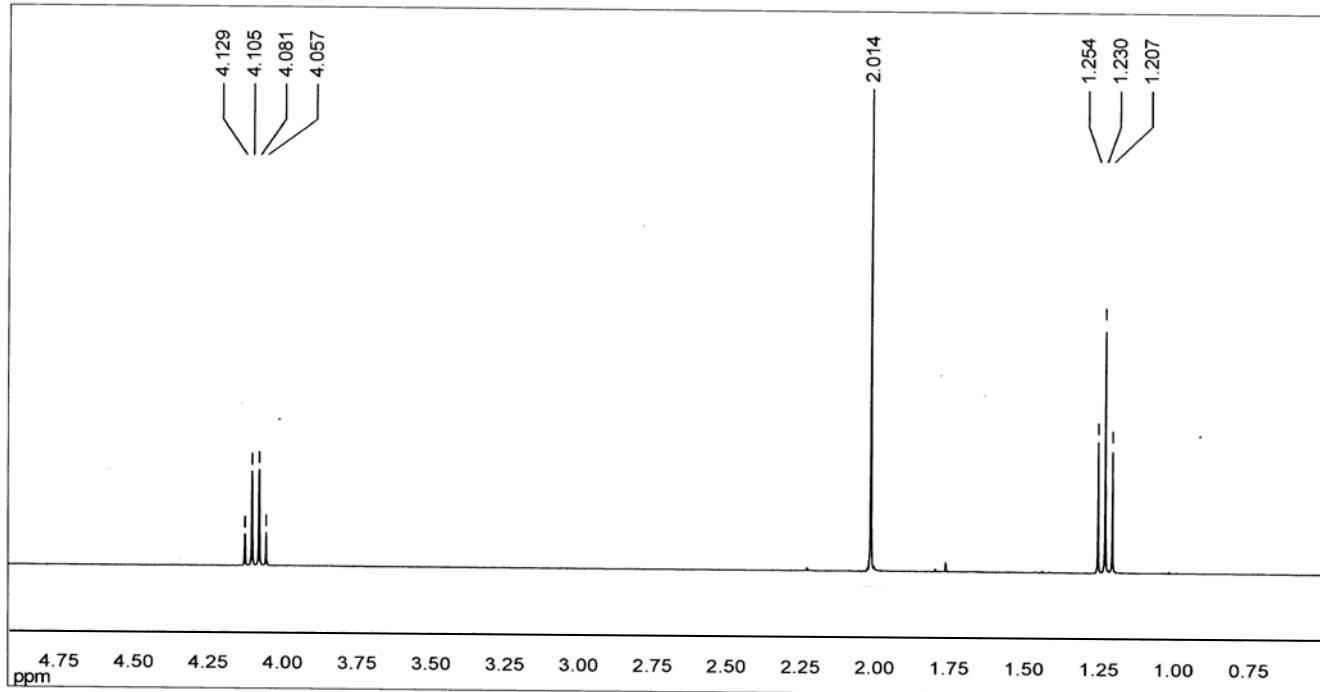
2. Proponer una síntesis para los siguientes compuestos a partir del producto que se indica (2 puntos):





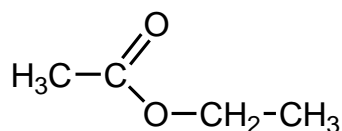
3. Cuando se registra en un espectrómetro de 300 MHz un espectro de RMN de protón de un éster de fórmula molecular  $C_4H_8O_2$  se obtiene el espectro que se muestra. Dibujar la estructura del éster al que corresponde el espectro **razonando la respuesta** y explicando el desdoblamiento de cada una de las señales (multiplicidad) y asignando el valor del desplazamiento químico a cada protón. (1.5 puntos)

$^1H$  RMN (300 MHz,  $CDCl_3$ )

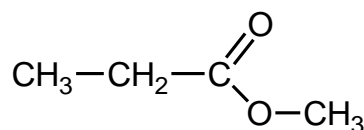


En primer lugar calculamos el número de insaturaciones y/o anillos (Nede) =  $(4 \times 2 - 8 + 2) / 2 = 1$ . Por tanto hay una insaturación o anillo. Como nos indican que es un éster dicha insaturación es la del grupo carbonilo  $C=O$ .

En el espectro de protón se observan tres señales: un triplete a 1.23 ppm (centro del triplete); un singlete a 2.01 ppm y un cuadruplete a 4.09 ppm (calculado en el centro del cuadruplete). Por tanto, está presente la agrupación  $CH_3-CH_2$  que daría lugar al triplete para los protones del  $CH_3$  (por acoplamiento con el  $CH_2$ ) y al cuadruplete para los protones del  $CH_2$  (por acoplamiento con el  $CH_3$ ). Como solo hay 4 carbonos y uno pertenece al carbono carbonílico del grupo éster, no hay más posibilidades que el otro carbono corresponda a un grupo  $CH_3$  y debe corresponder a la señal singlete por lo que al no acoplarse con otros protones debe estar unido al  $C=O$  o al O del éster. Por tanto, hay dos posibilidades:

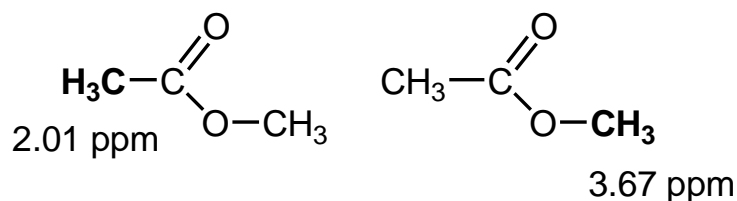


Acetato de etilo



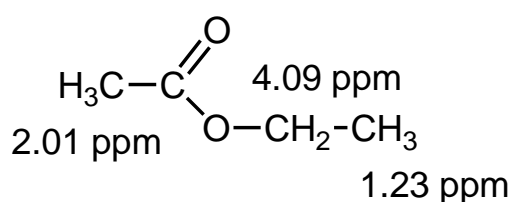
Propionato de metilo

Para poder diferenciarlos hay que consultar el libro de Tablas de Pretsch. En la tabla de desplazamientos químicos de protón en alcanos monosustituidos podemos ver que la señal del CH<sub>3</sub> singlete saldría a aproximadamente:



Por tanto, como la señal singlete aparece en el espectro a 2.01 podemos afirmar que se trata del acetato de etilo.

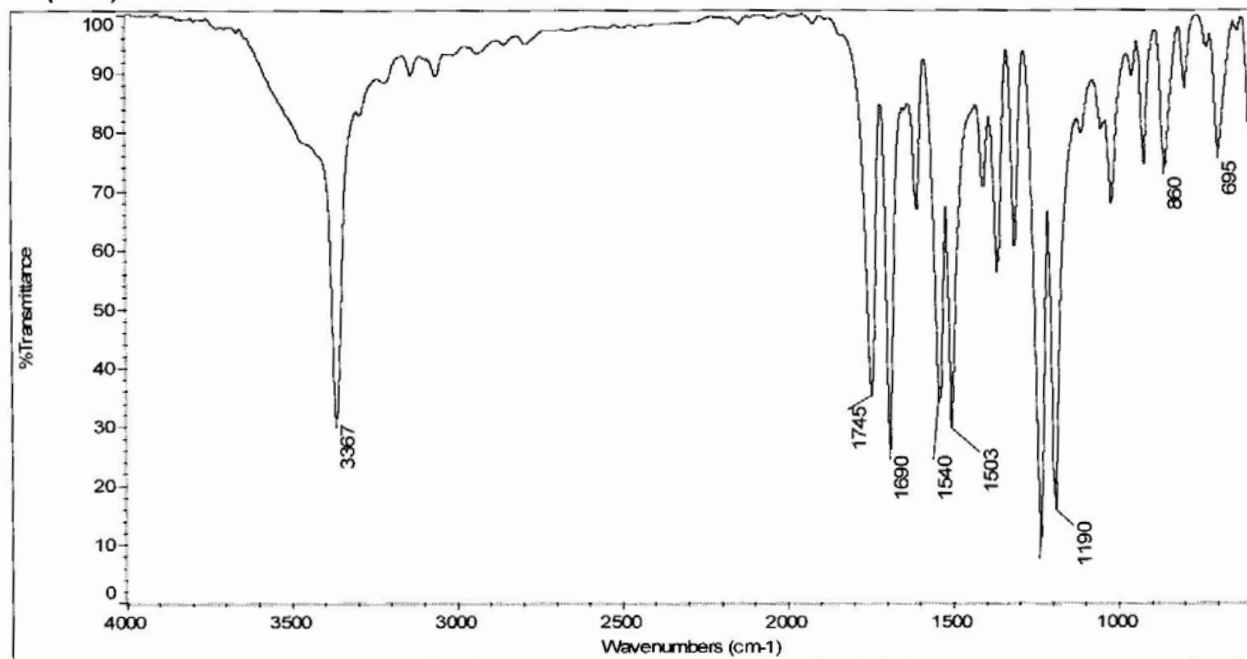
La asignación final será:



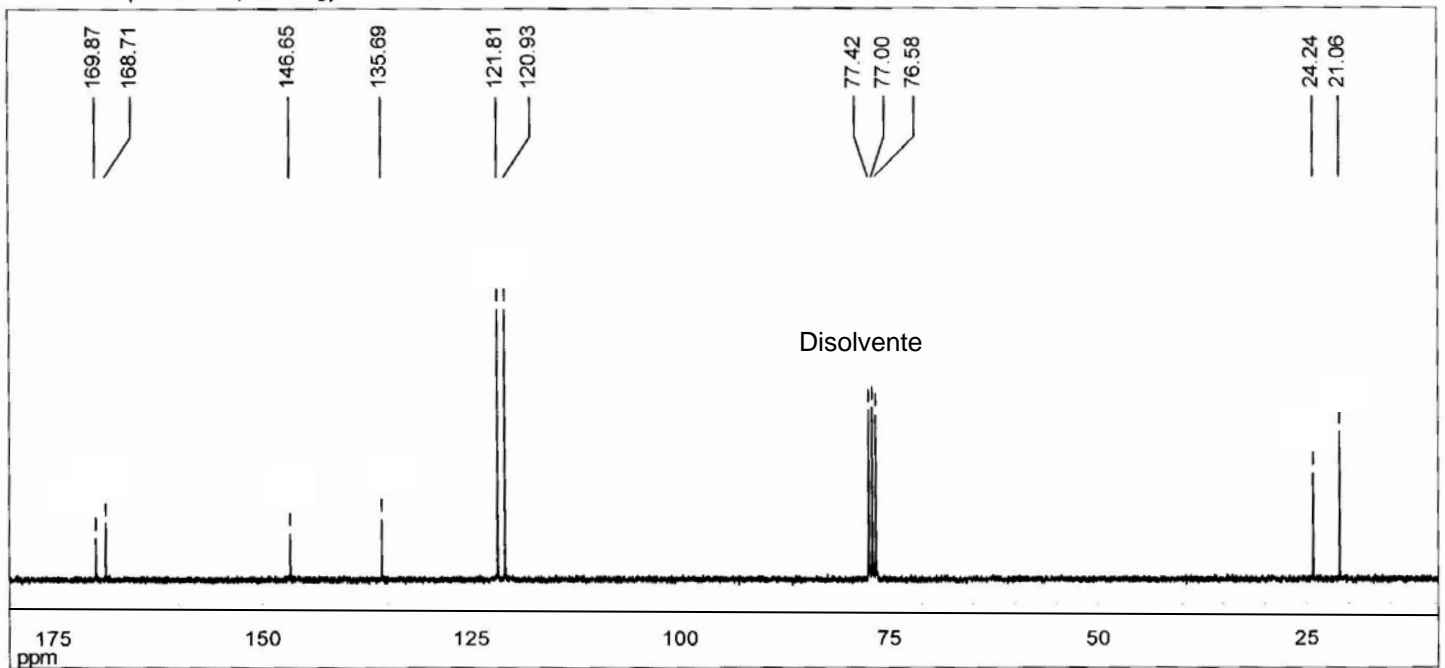
También se podría haber deducido sabiendo que la señal más desapantallada (mayor desplazamiento químico) debe corresponder a los protones más próximos al oxígeno (por efecto atrayente de electrones). Como es la señal que corresponde al cuadruplete el CH<sub>2</sub> debe estar unido al oxígeno y, por ello, correspondería al acetato de etilo.

4. Determinar la estructura del compuesto con fórmula molecular C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> al que corresponden los siguientes espectros (IR, <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C en CDCl<sub>3</sub>). **Explicar razonadamente** la respuesta (3.5 puntos).

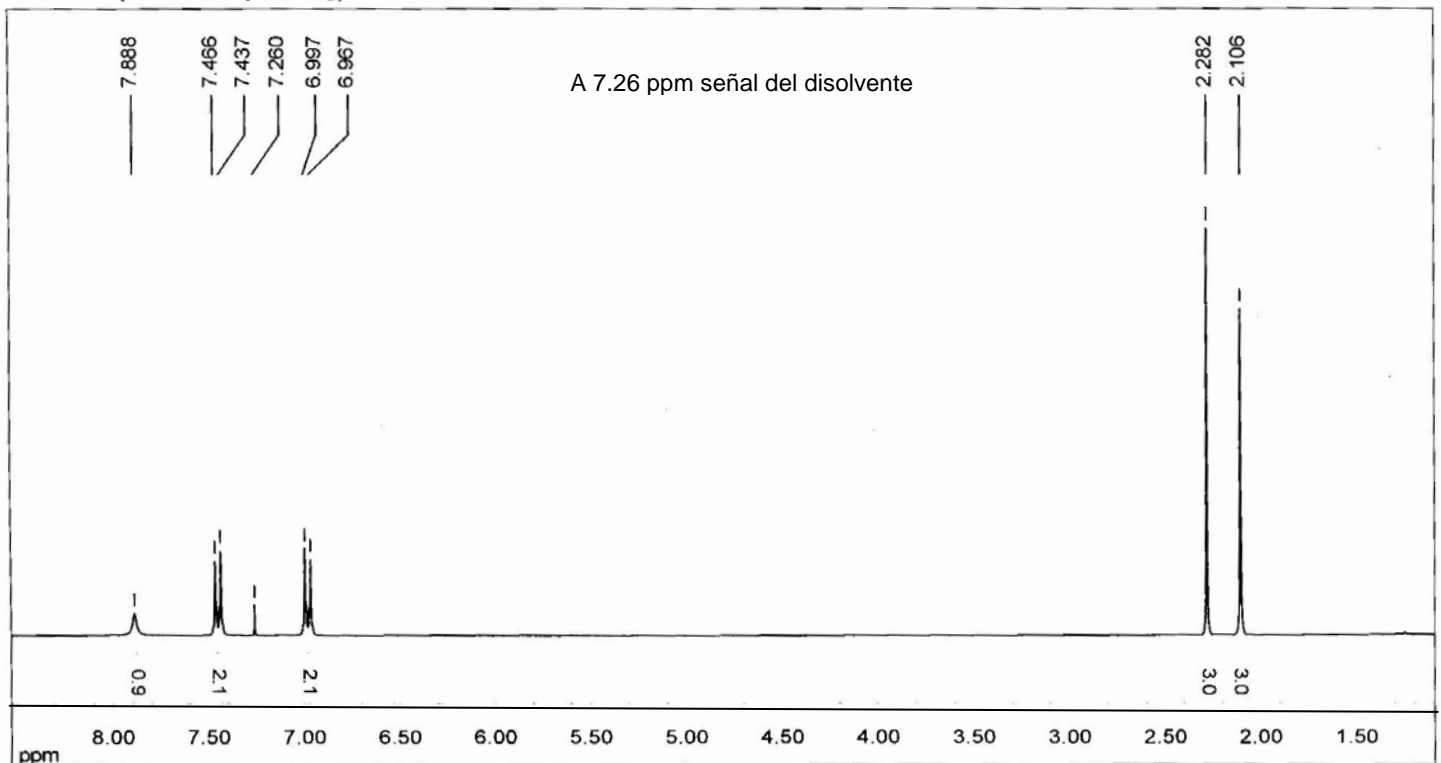
IR (KBr)



$^{13}\text{C}$  RMN (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



$^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



Cálculo Nede =  $(10 \times 2 - 11 + 1 + 2)/2 = 6$ . Al ser tan elevado el número de insaturaciones es muy probable que haya un anillo aromático que supone 4 de las 6.

El espectro IR muestra absorciones características de tensión  $\text{C}=\text{O}$  ( $1745$  y  $1690\text{ cm}^{-1}$ ). También se observa una absorción muy intensa a  $3367\text{ cm}^{-1}$  de tensión  $\text{OH}$  o  $\text{NH}$ . Igualmente se observan absorciones a  $1540$  y  $1503\text{ cm}^{-1}$ .

El espectro de protón muestra las siguientes señales:

Desplazamiento (ppm)	Multiplicidad	Integral
2.11	singlete	3H
2.28	singlete	3H
6.98	Apariencia doblete	2H
7.45	Apariencia doblete	2H
7.89	singlete	1H

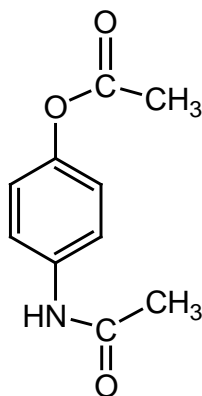
Las señales a 6.98 y 7.45 ppm que integran cada una por 2H sugiere un sistema aromático *para* sustituido, de ahí que se trate de un sistema de espines AA'XX' con apariencia de doblete pero que si se tuviera una ampliación de dichas señales se vería un sistema más complejo. Y las señales a 2.11 y 2.28 ppm que integran cada una a 3H sugieren dos CH<sub>3</sub>. Por último la señal a 7.89 ppm que integra 1H, al ser una señal ancha sugiere la presencia de un OH o un NH (concuerda con lo observado en el IR).

En cuanto al espectro de carbono-13 muestra 8 señales. Las más apantalladas a 21.1 y 24.2 ppm deben corresponder a los dos grupos CH<sub>3</sub>. Las dos más intensas a 120.9 y 121.8 a los CH del sistema aromático *para* sustituido. Las señales más desapantalladas a 168.7 y 169.9 ppm deben corresponder a los dos grupos carbonilo que se observan también en el espectro de IR.

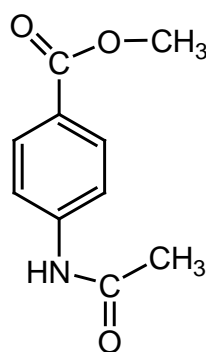
A partir de los datos anteriores se deducen dos CO, dos grupos CH<sub>3</sub> diferentes y el fragmento aromático *para* sustituido C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>. Para completar la fórmula molecular hace falta incorporar los átomos HON.

Por tanto, se puede pensar en la presencia de un grupo éster –CO-O- y un grupo amida –CO-NH-.

De esta forma ya se han podido situar los átomos H, O y N que faltaban. Estas consideraciones pueden dar lugar a dos posibles estructuras:



**A**

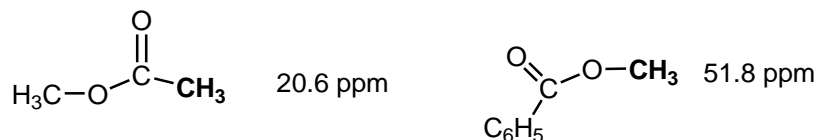


**B**



Hay que descartar las estructuras con la agrupación  $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_3$  porque en este caso en la señal del metilo se observaría un acoplamiento  $^3J$  con el protón amídico con un valor comprendido entre 5 y 7 Hz.

Para deducirlo, vamos a calcular el desplazamiento químico de  $^{13}\text{C}$  del grupo  $\text{CH}_3$  del éster.



Por tanto, como en el espectro no hay ninguna señal alrededor de 52 ppm y sí en torno a 21 ppm, se trata de la molécula **A**: acetato de 4-acetamidofenilo.