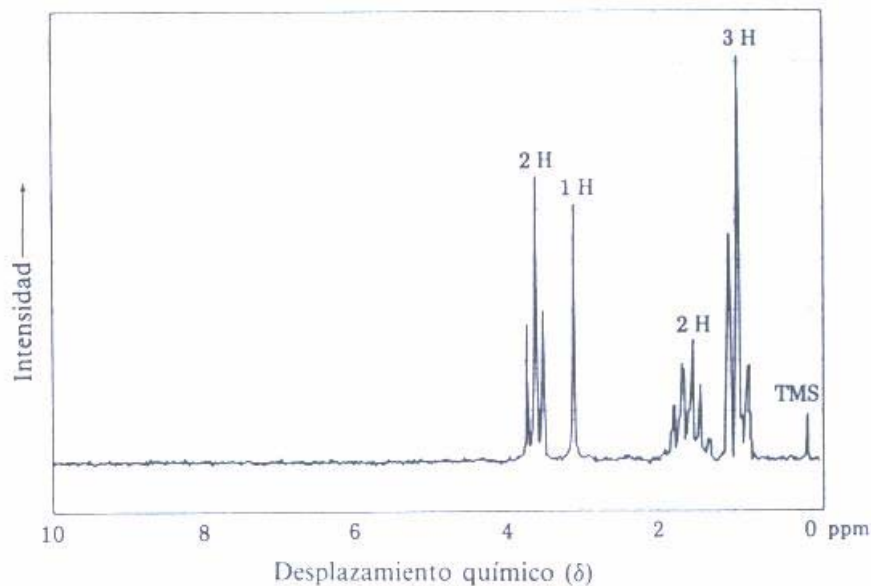


EJERCICIOS DE ESPECTROSCOPIA DE ^1H -RMN

Ejercicio 1.- Proponer una estructura para el alcohol de fórmula molecular C_3H_8O y cuyo espectro de RMN de 1H es el que se indica:

(a) C_3H_8O



Solución:

En este espectro podemos observar las siguientes señales:

- Un triplete con integral para 3 H situado aproximadamente a $\delta = 1,00$ ppm.
- Un multiplete con integral de 2 H (se observan 5 picos) situado aproximadamente a $\delta = 1,75$ ppm.
- Un singulete con una integral de 1 H situado aproximadamente a $\delta = 3,10$ ppm.
- Un triplete con integral para 2 H situada aproximadamente a $\delta = 3,80$ ppm.

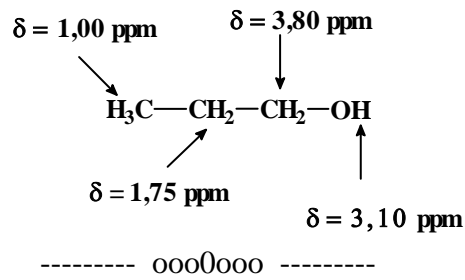
Veamos el número de insaturaciones que presenta la estructura del C_3H_8O .

$$\text{n}^\circ \text{ de insaturaciones} = \frac{2 \times C + 2 - H}{2} = \frac{2 \times 3 + 2 - 8}{2} = 0$$

Se trata de un alcohol saturado.

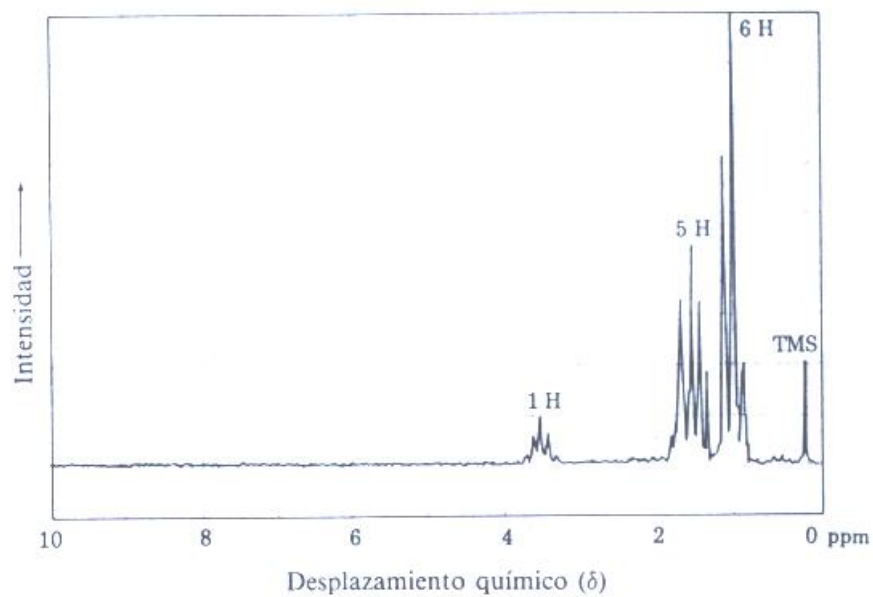
De acuerdo con lo que se observa en el espectro es de suponer que el singulete a 3,10 ppm corresponderá la protoón del grupo OH. La señal a 1,75 ppm corresponderá a un grupo metileno (- CH_2 -) que deberá *ver* a cuatro hidrógenos y por la zona en que aparece debe de estar próxima a algún grupo que ejerce efector de desprotección. Este efecto es mayor en el caso de la señal a 3,80 ppm que también será un metileno que al desdoblarse como un triplete debe de *ver* a 2 protones.

En consecuencia debemos proponer la este compuesto la siguiente estructura:



Ejercicio 2.- Proponer una estructura para el alcohol de fórmula molecular $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, cuyo espectro de ^1H -RMN es el que se indica.

(b) $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$



Solución:

En este espectro se observan las siguientes señales:

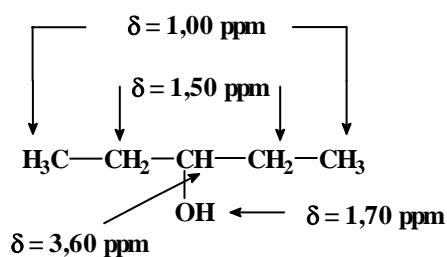
- Un triplete con una integral de 6 protones a $\delta = 1,00$ ppm.
- Un multiplete con una integral de 5 protones centrado aproximadamente a valor de $\delta = 1,50$ ppm.
- Un multiplete (se pueden observar 5 picos) aproximadamente a $\delta = 3,60$ ppm.

El número de insaturaciones para esta estructura serían:

$$\text{n}^\circ \text{ de insaturaciones} = \frac{2 \times \text{C} + 2 - \text{H}}{2} = \frac{2 \times 5 + 2 - 12}{2} = 0$$

Al igual que en caso anterior se trata de un alcohol saturado.

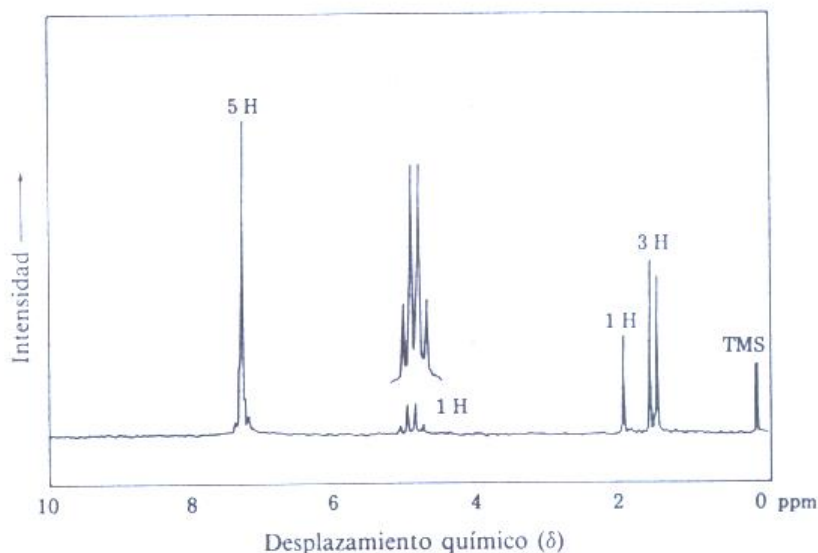
Un estudio de las señales nos indicaría que en la señal a 1,50 ppm que integra a 5 protones, uno de ellos podría ser el protón del grupo OH, con lo que nos quedaría un multiplete para 4 protones, que podría corresponde a un cuartete que junto con el triplete a 1,00 ppm y podría tratarse de un grupo etilo, pero como las integrales son para 4 y 6 protones podríamos pensar que se trata de una molécula simétrica con dos grupos etilo y como la señal más a campo bajo, 1 protón a 3,60 ppm, sobre ese carbono debería estar situado el grupo OH, con lo cual se puede concluir que la estructura posibles es la siguiente:



----- 0000000 -----

Ejercicio 3.- Determinar la estructural del compuestos $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$, sabiendo que se trata de un alcohol cuyo espectro de ^1H -RMN es el que se adjunta.

(c) $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$



Solución:

Las señales que se pueden observar en el espectro son:

- Un doblete que integra a dos protones centrado aproximadamente a 1,5 ppm.
- Un singulete con una integral de 1 H situado a un valor de 1,90 ppm.

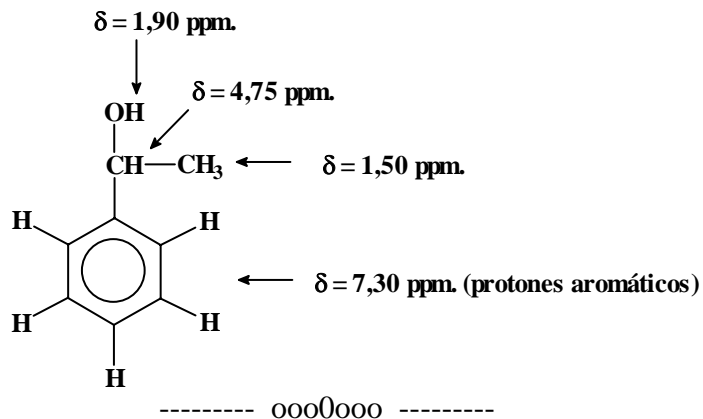
- Un cuartete que también integra a un protón centrado aproximadamente a un valor de 4,75 ppm.
- Un singlete intenso con una integral de 5 protones situado a 7,30 ppm.

El número de insaturaciones correspondientes a la fórmula molecular indicada sería:

$$\text{n}^\circ \text{ de insaturaciones} = \frac{2 \times C + 2 - H}{2} = \frac{2 \times 8 + 2 - 10}{2} = 4$$

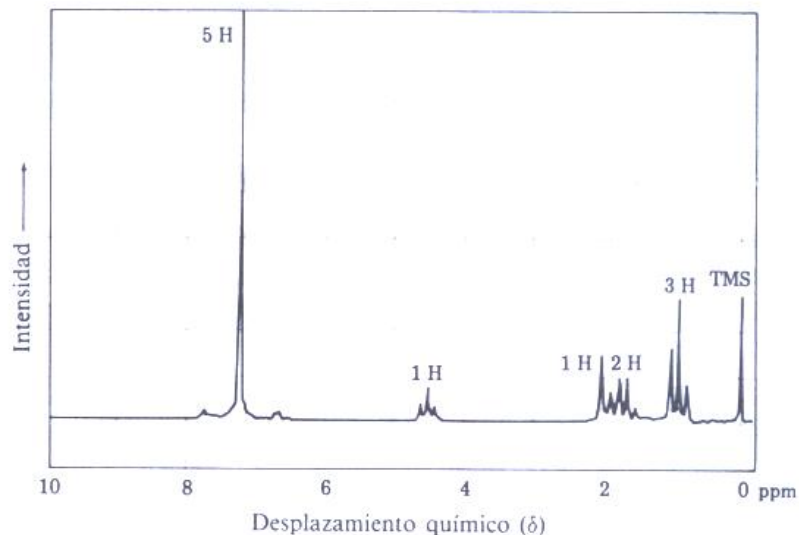
De una primera observación del espectro de RMN de protones podemos deducir que se trata de un anillo aromático monosustituido (singlete a $\delta = 7,30$ ppm.). La señal presente a campo más alto es un doblete que integra a 3 H (un grupo $-\text{CH}_3$), por lo tanto estará acoplado con un protón que en consecuencia se desdoblara en un cuartete ($\delta = 4,75$ ppm), el cual a estar a campo tan bajo sufrirá el efecto de desprotección del oxígeno del grupo OH y del anillo bencénico. Finalmente el singlete presente a 1,90 ppm corresponderá al protón del grupo OH.

Por todo ello la estructura propuesta sería la siguiente:



Ejercicio 4.- Obtener la estructura del alcohol de fórmula molecular $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$, cuyo espectro de ^1H -RMN es el que se adjunto.

(a) $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$



Solución:

En el espectro se observan las siguientes señales:

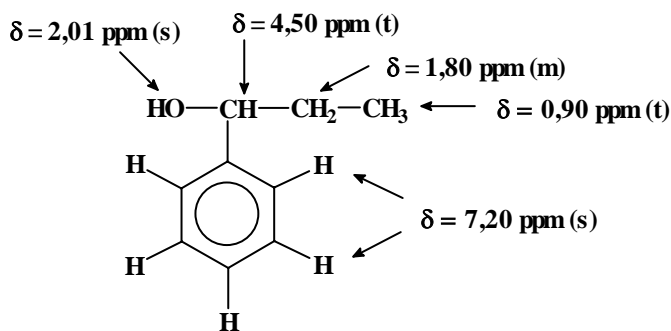
- Un triplete que integra a 3 protones a 0,90 ppm.
- Un cuartete con una integral para 2 protones a 1,80 ppm.
- Un singulete que integra un protón a 2,01 ppm.
- Un triplete que integra a un protón a 4,50 ppm.
- Un singulete intenso que integra a 5 protones a 7,20 ppm.

El número de insaturaciones que corresponde a esta fórmula sería:

$$\text{n}^\circ \text{ de insaturaciones} = \frac{2 \times C + 2 - H}{2} = \frac{2 \times 9 + 2 - 12}{2} = 4$$

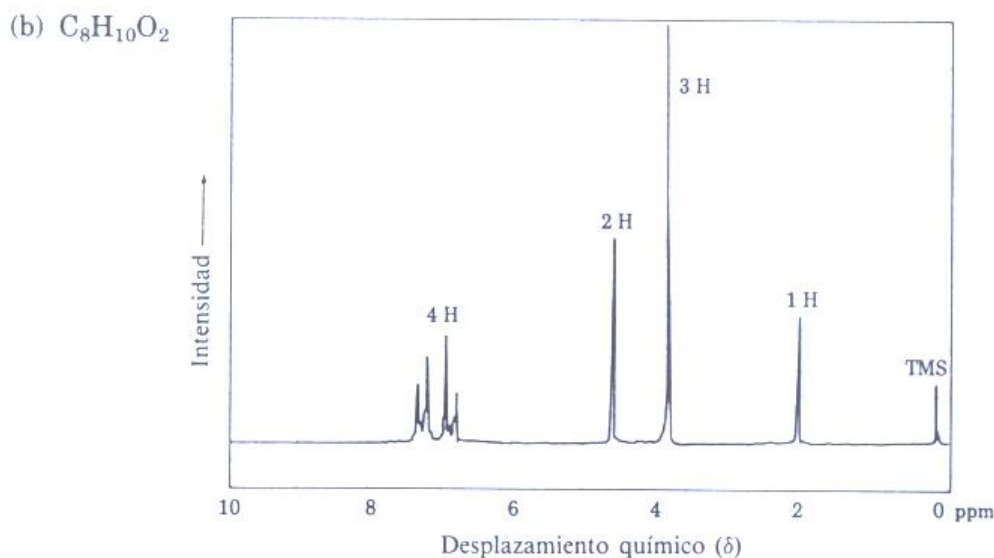
Al igual que en el problema anterior el singulete a 7,20 nos indica que podría tratarse de un anillo bencénico monosustituido. El triplete y el cuartete corresponderían a un grupo etilo, mientras que el singulete a 2,01 ppm correspondería al protón del grupo OH, aunque en realidad y sería un quintuplete. Finalmente el pequeño triplete a 4,50 ppm indica que está acoplado con dos protones, luego deberá estar unido al grupo $-\text{CH}_2-$, del etilo y como está a campo tan bajo es de esperar que este también esté sobre el carbono que se une al grupo OH y al anillo bencénico.

En consecuencia la estructura propuesta sería:



----- ooo0ooo -----

Ejercicio 5.- Indicar cual sería la estructura de un alcohol de fórmula molecular $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$, a partir del espectro de ^1H -RMN que se indica.



Solución:

Las señales que se observan en el espectro son las siguientes:

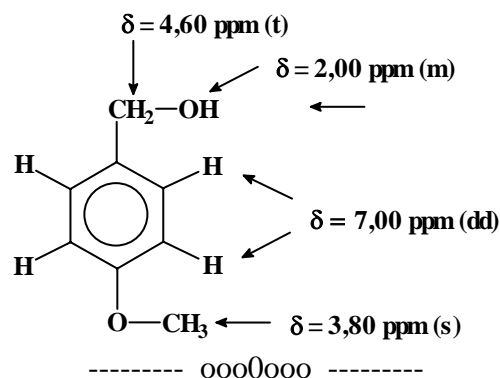
- Un singulete que integra a un protón a 2,00 ppm.
- Un singulete intenso con una integral de 1 protón a 3,80 ppm.
- Un singulete que integra a un protón a 4,60 ppm.
- Un doble doblete centrado a 7,00 ppm que integra a 4 protones.

El número de insaturaciones que corresponden a la fórmula indicada sería:

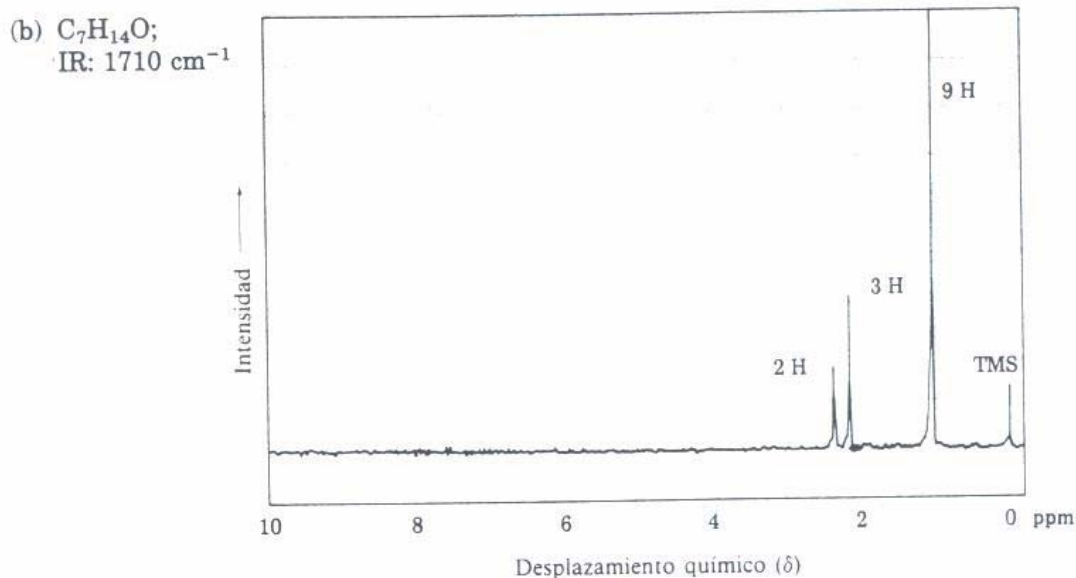
$$\text{n}^\circ \text{ de insaturaciones} = \frac{2 \times C + 2 - H}{2} = \frac{2 \times 8 + 2 - 10}{2} = 4$$

La presencia de singuletes nos indica que los distintos tipos de protones no se acoplan entre sí. El doble doblete en la zona de los protones aromáticos nos indica que el compuesto podría tratarse de un anillo aromático para di-sustituido, es decir, cuatro protones. El singulete que integra un protón a 2,00 ppm podríamos asignarlo al protón del grupo OH, mientras que el singulete correspondiente a tres protones que se encuentra a 3,80 ppm podríamos asignarlo a un grupo metilo (- CH₃) que esta bastante desprotegido por lo que teniendo en cuenta que la fórmula presenta dos oxígenos, uno de ellos podría corresponder a un grupo metoxi (- OCH₃) que además debería estar unido al anillo aromático ya que esta a campo bastante bajo.

Finalmente el singulete a 4,60 ppm que aparece a campo más bajo integrando a 2 protones podríamos asignarlo a un grupo metileno (- CH₂ -) sobre el cual se situaría el grupo OH y además estaría unido al anillo aromático, por lo cual la estructura propuesta sería:



Ejercicio 6.- Determinar la estructura del compuesto cuyo espectro de ^1H -RMN se adjunta, sabiendo que su fórmula molecular es $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ y que su espectro IR presenta una señal intensa y característica a 1710 cm^{-1} .



Solución:

La señal del espectro Infrarrojo podría indicar que se trata de un grupo carbonilo ($-\text{C}=\text{O}$). Si observamos el espectro de ^1H -RMN no se observan las señales del protón de aldehído o de ácido carboxílico y como no hay ninguna señal en la región entre 3 y 4 ppm y a campo más bajo descartamos que pueda tratarse de un éter o un éster, por lo cual descartamos estas posibilidades y por lo tanto podría tratarse de una cetona.

El número de insaturaciones que presenta la fórmula molecular sería:

$$\text{n}^\circ \text{ de insaturaciones} = \frac{2 \times \text{C} + 2 - \text{H}}{2} = \frac{2 \times 7 + 2 - 14}{2} = 1$$

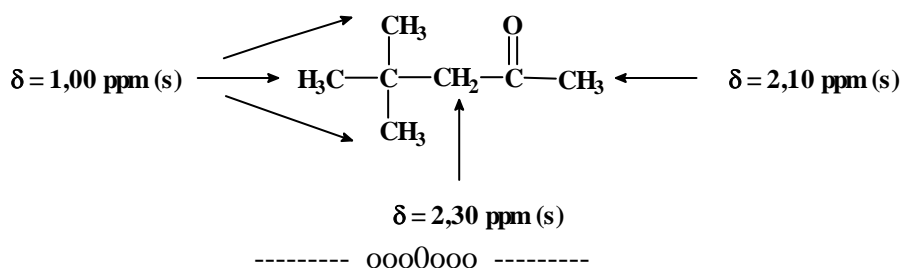
Esta insaturación podríamos asignarla al doble enlace del grupo carbonilo.

En el espectro de ^1H -RMN se observan las siguientes señales:

- Un singlete intenso que integra a 9 protones aproximadamente a 1,00 ppm.
- Un singlete con una integral de 3 protones aproximadamente a 2,10 ppm.
- Un singlete con una integral de 2 protones a un valor aproximado de 2,30 ppm.

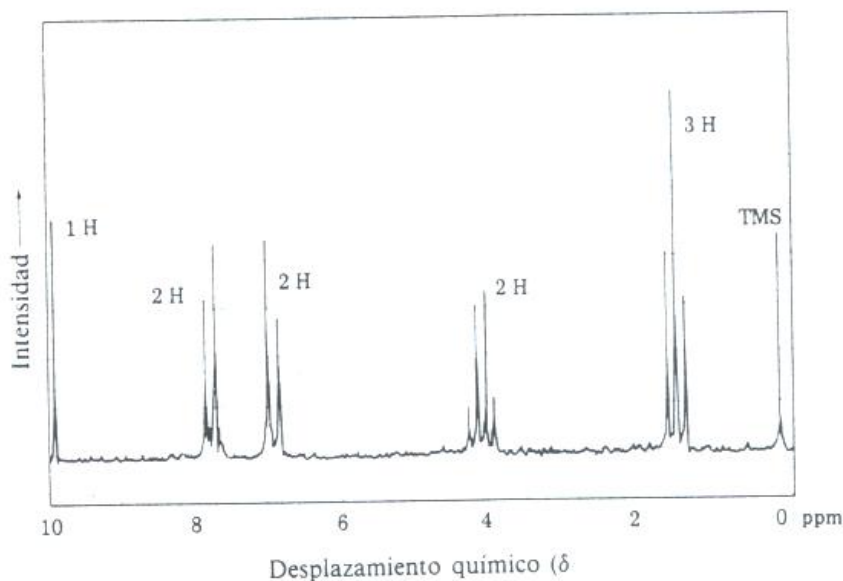
De acuerdo con todos estos datos tenemos tres tipos de protones, los cuales al presentarse como singletes nos indican que no se acoplan (no se *ven* entre sí). La señal correspondiente a 9 protones podría tratarse de un grupo *terc*-butilo, que es también el grupo que aparece a campo más alto y por lo tanto la tiene menor efecto de desprotección.

Los otros dos singletes corresponderían a un grupo metilo (- CH₃) y un grupo metileno (- CH₂ -) que por estar situado a campo más bajo entre 2-3 ppm podríamos suponer que están asociados a un grupo carbonilo, por todo lo cual la estructura propuesta sería:



Ejercicio 7.- A partir de los datos del espectro de ¹H-RMN que se adjunta y sabiendo que se espectro IR presentan una banda intensa y característica a 1695 cm⁻¹, y que su fórmula molecular es C₉H₁₀O₂, proponer una estructura para el compuestos.

(c) C₉H₁₀O₂;
IR: 1695 cm⁻¹



Solución:

La banda del espectro IR podríamos asignarla a un grupo carbonilo y como el compuesto tiene dos oxígenos una posibilidad sería que se trate de un éster pero como la banda aparece por debajo de los 1735 cm^{-1} podría tratarse de un éster que estuviese conjugado con un doble enlace. Sin embargo, podemos descartar esa posibilidad ya que en el espectro de $^1\text{H-RMN}$ se observa un singulete a $9,90\text{ ppm}$ que es indicativa de la presencia del protón de un grupo aldehído.

El número de insaturaciones es:

$$\text{n}^\circ \text{ de insaturaciones} = \frac{2 \times \text{C} + 2 - \text{H}}{2} = \frac{2 \times 9 + 2 - 10}{2} = 5$$

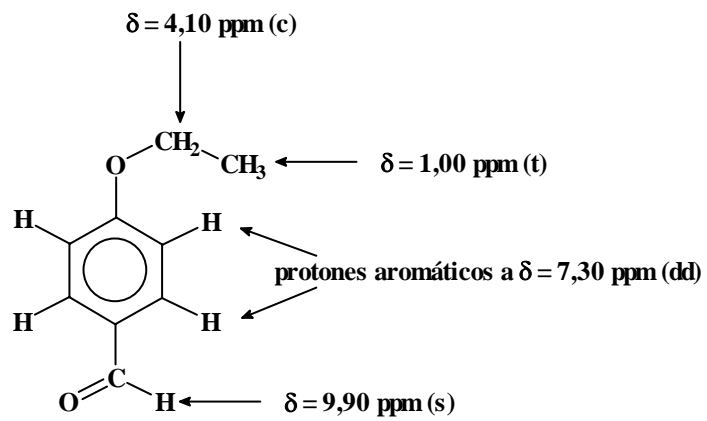
En principio estas 5 insaturaciones se podrían asignar teniendo en cuenta que en el espectro de RMN se observa en la zona de los protones aromáticos un doble doblete característico de un anillo bencénico para-disustituido, al cual corresponderían cuatro insaturaciones y la que queda se le puede asignar al carbonilo del grupo aldehído.

El espectro de $^1\text{H-RMN}$ presenta las siguientes señales:

- Un triplete (t) que integra a 3 protones a valores de $1,00\text{ ppm}$.
- Un cuartete (c) con una integral de 2 protones centrado a $4,10\text{ ppm}$.
- Doble doblete (dd) centrado a $7,30\text{ ppm}$ aproximadamente que integra a cuatro protones.
- Un singulete (s) con una integral de 1 protón a $9,90\text{ ppm}$.

El triplete nos indica que se trata de un metilo (3 H) acoplados con 2 protones (se desdobla en tres señales), mientras que el cuartete se trataría de un metileno (2 H) acoplados con 3 protones (se desdobla en cuatro señales), por lo tanto estas señales podemos asignarlas a un grupo etilo ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), donde el grupo $-\text{CH}_2-$, que es el que aparece a campo más bajo, por su posición podríamos suponerlo situado sobre un oxígeno y sobre el anillo aromático que son los grupos que ejercen desprotección, por esa razón aparece a campo tan bajo ($4,10\text{ ppm}$).

Las otras dos señales como ya hemos indicado corresponderían a un anillo bencénico para-disustituido y al protón del grupo aldehído (formilo). Por lo tanto la estructura propuesta sería:



----- ooo0ooo -----

PROBLEMAS DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS
EXPERIMENTACIÓN EN QUÍMICAS II
CURSO 2004-2005

1.- Determinar la estructura de un compuesto orgánico sabiendo que su fórmula molecular es $C_9H_{12}O$ y cuyos datos espectroscópicos se indican.

2.- **Idem** para un compuesto de fórmula molecular $C_{10}H_{12}O$.

3.- **Idem** para un compuesto de fórmula molecular $C_5H_{12}O_2$.

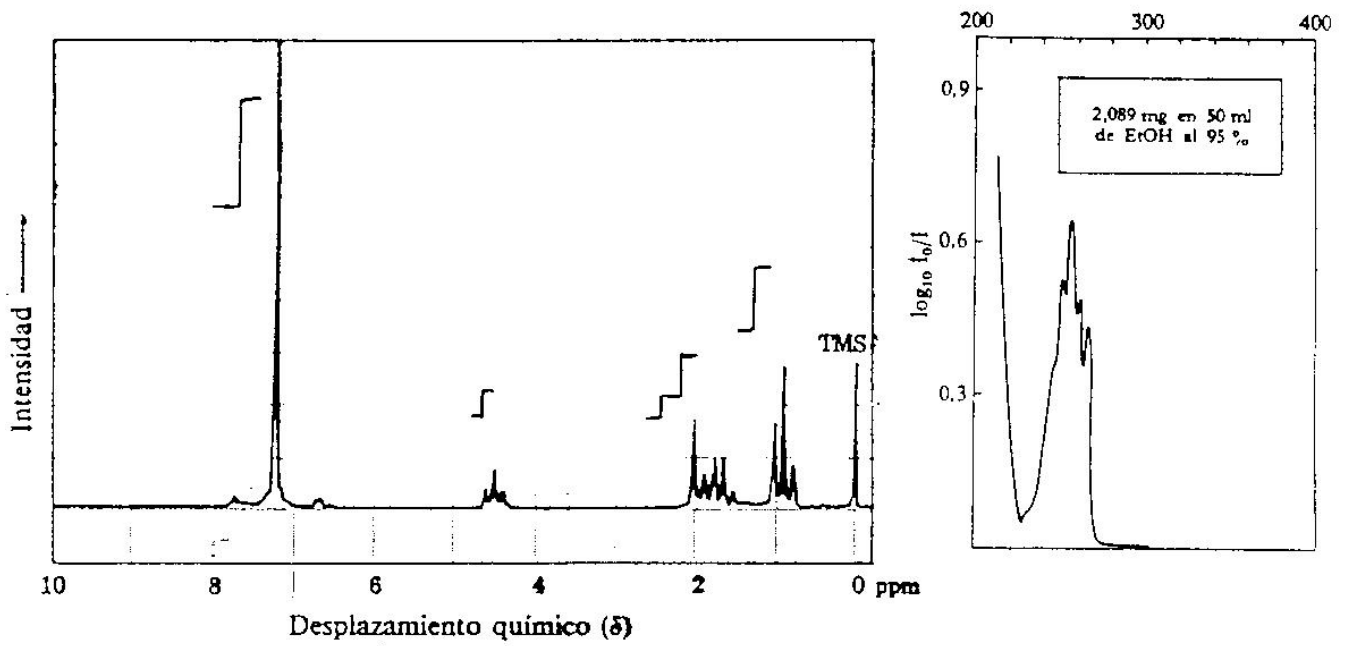
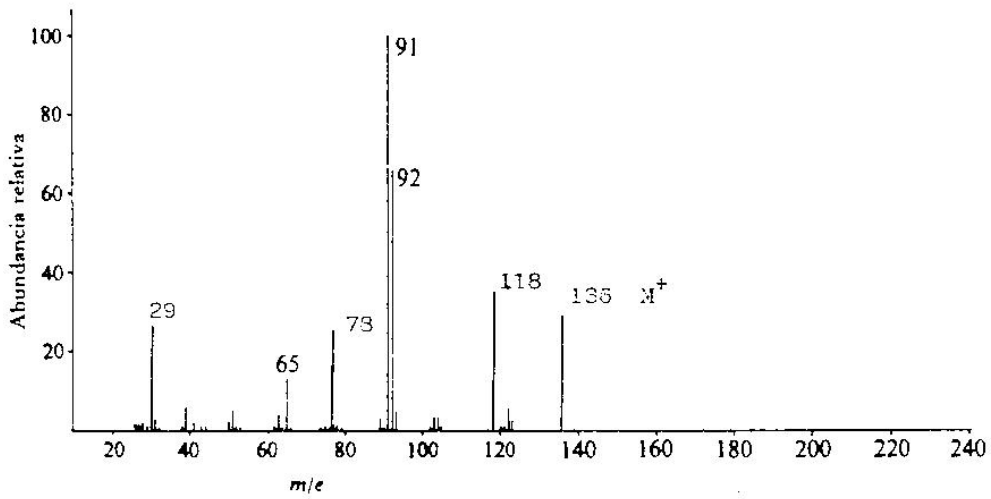
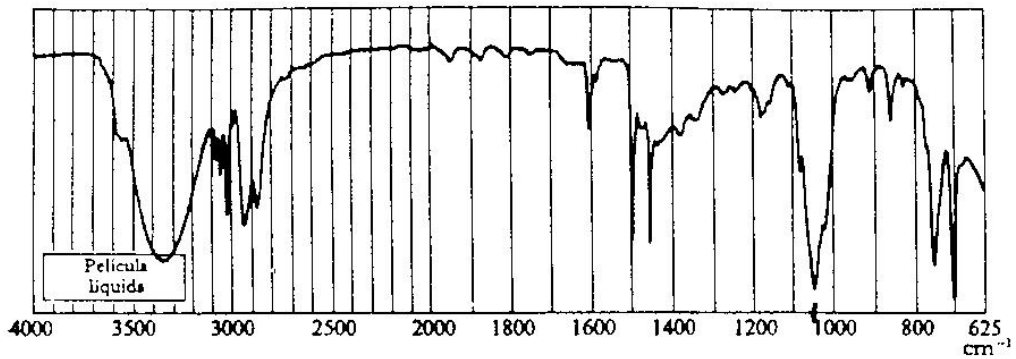
4.- Deducir *razonando cada espectro* la estructura del compuesto orgánico al que corresponden los datos espectroscópicos que se indican en los datos que se adjuntan y sabiendo que el análisis de su composición centesimal es: **C**: 53,10%; **H**: 6,20%; **N**: 12,34% y **O**: 28,32%.

Datos: P. at (C) = 12; P. at (O) = 16; P. at (H) = 1; P. at (N) = 14.

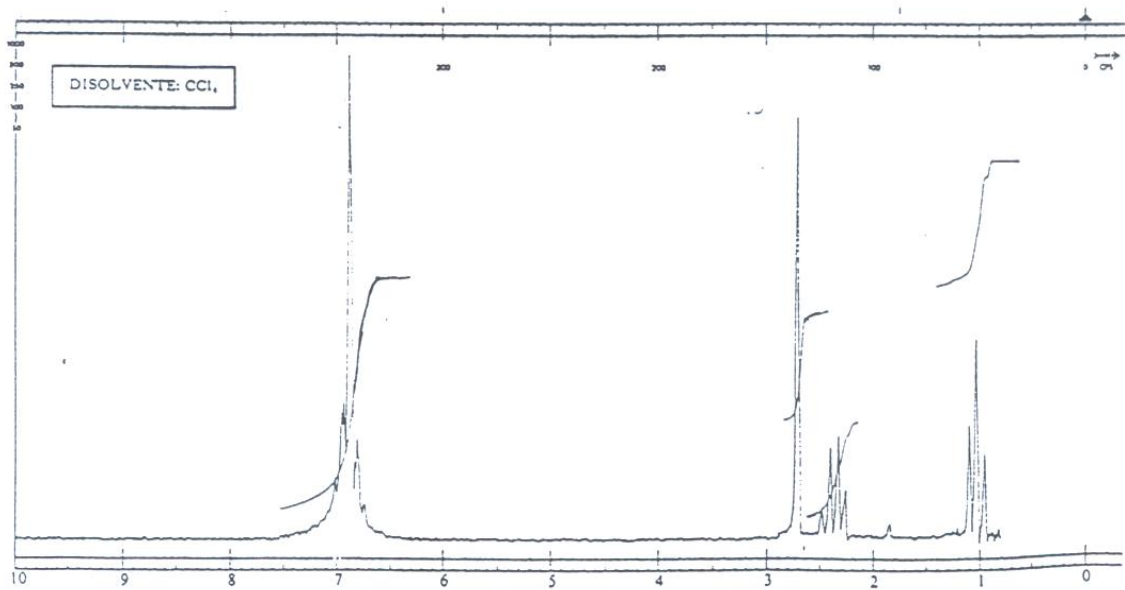
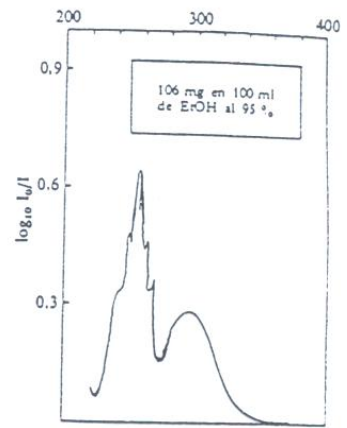
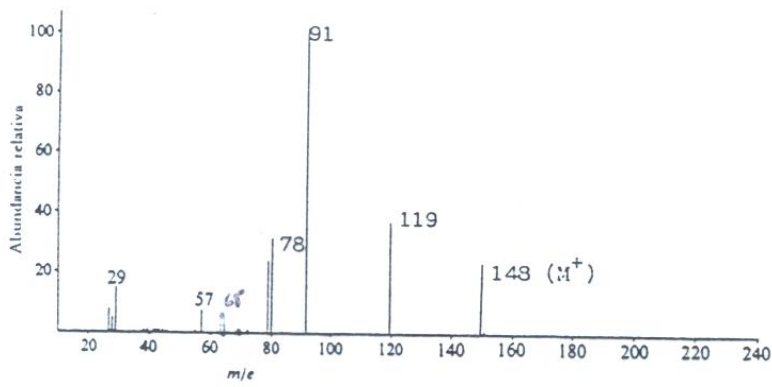
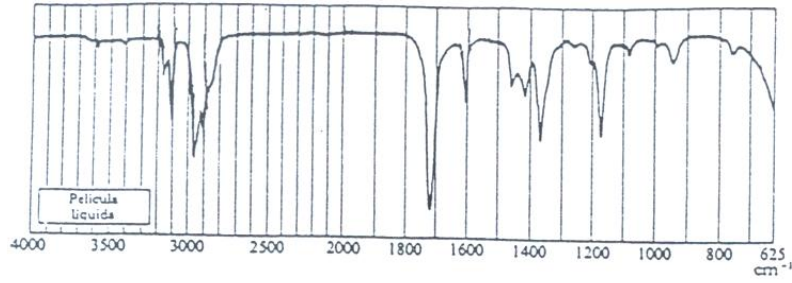
5.- Deducir *razonando cada espectro* cual será la estructura que corresponde al compuesto cuyos datos espectroscópicos se indican y cuya composición centesimal viene dada por los siguientes datos:

C: 68,1%; **H**: 7,2%; **O**: 24,7%.

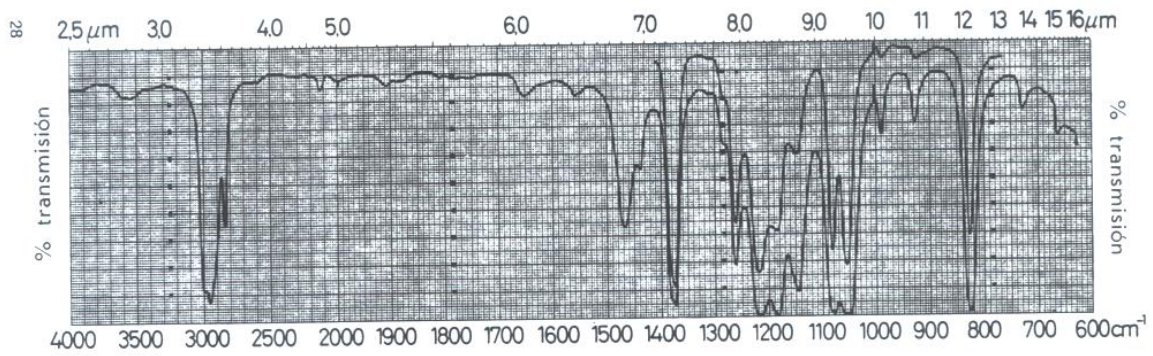
Problema 1.



Problema 2.



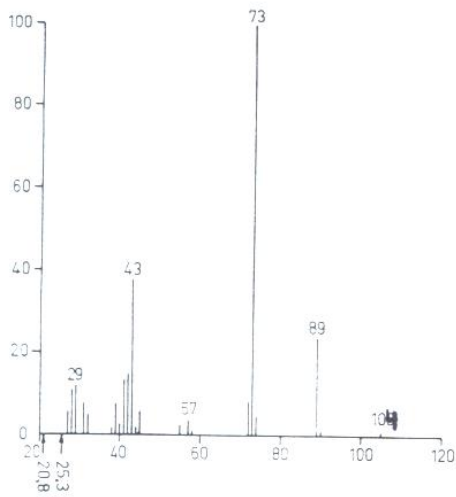
Problema 3.



IR: Perkin-Elmer
Mod. 21
Film líquido



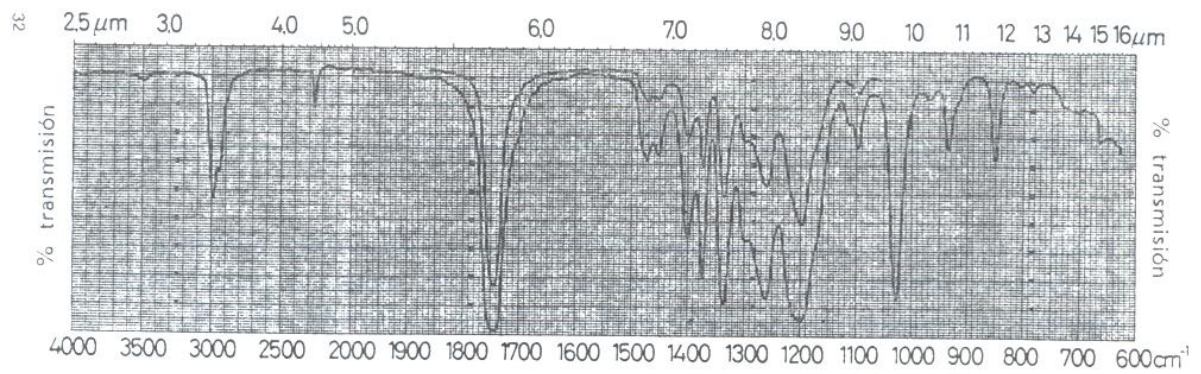
RMN: Varian
Mod. A-60
Medido en CCl_4
Amplitud de barrido:
500 Hz



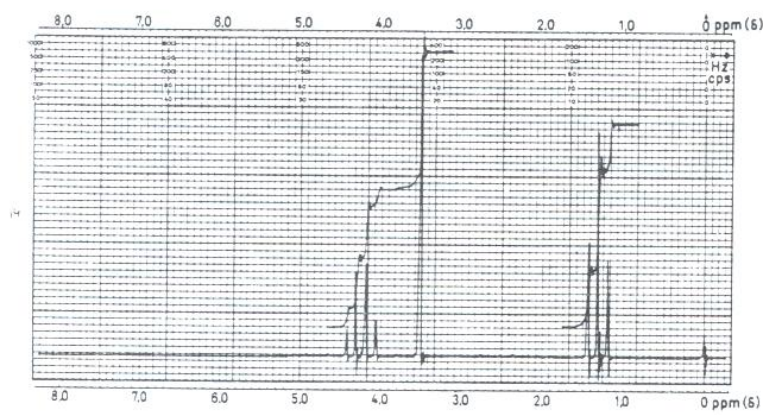
EM: Hitachi Perkin-
Elmer
Mod. RMU-6A

UV: Perkin-Elmer
Mod. 137 UV
Medido en $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
> 210 nm transparente

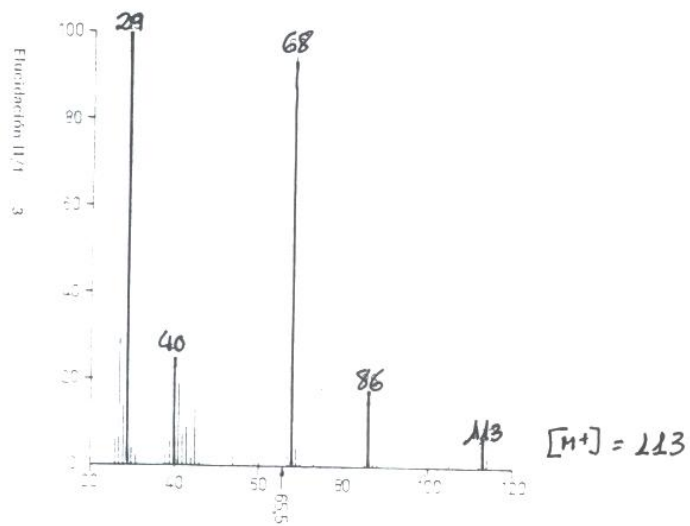
Problema 4.



IR: Perkin-Elmer
Mod. 21
Film líquido



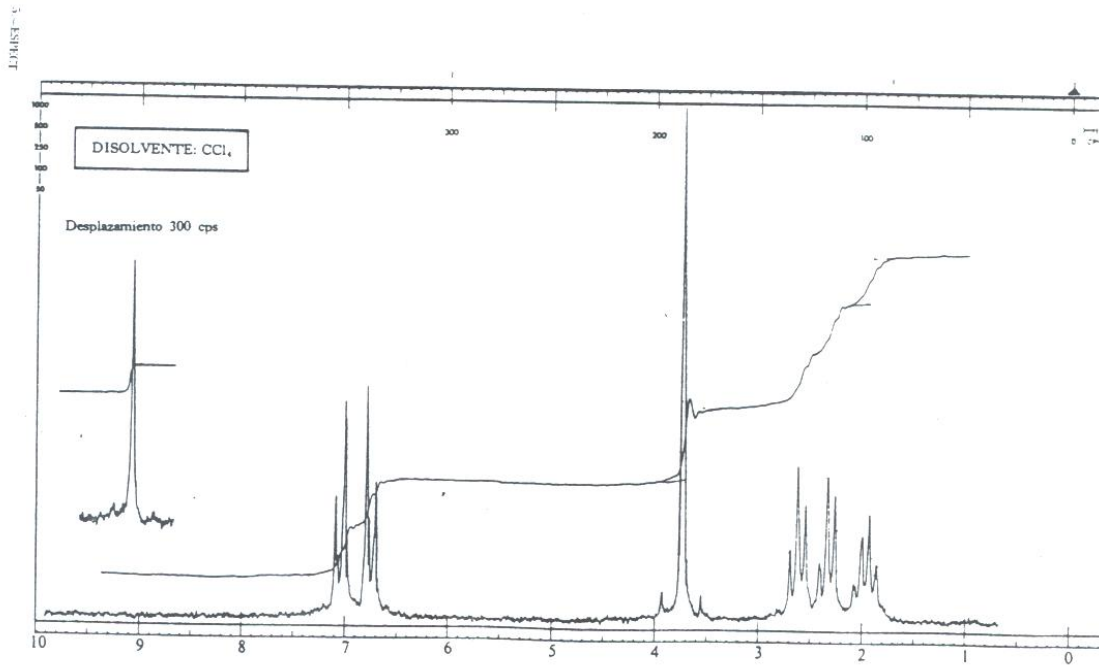
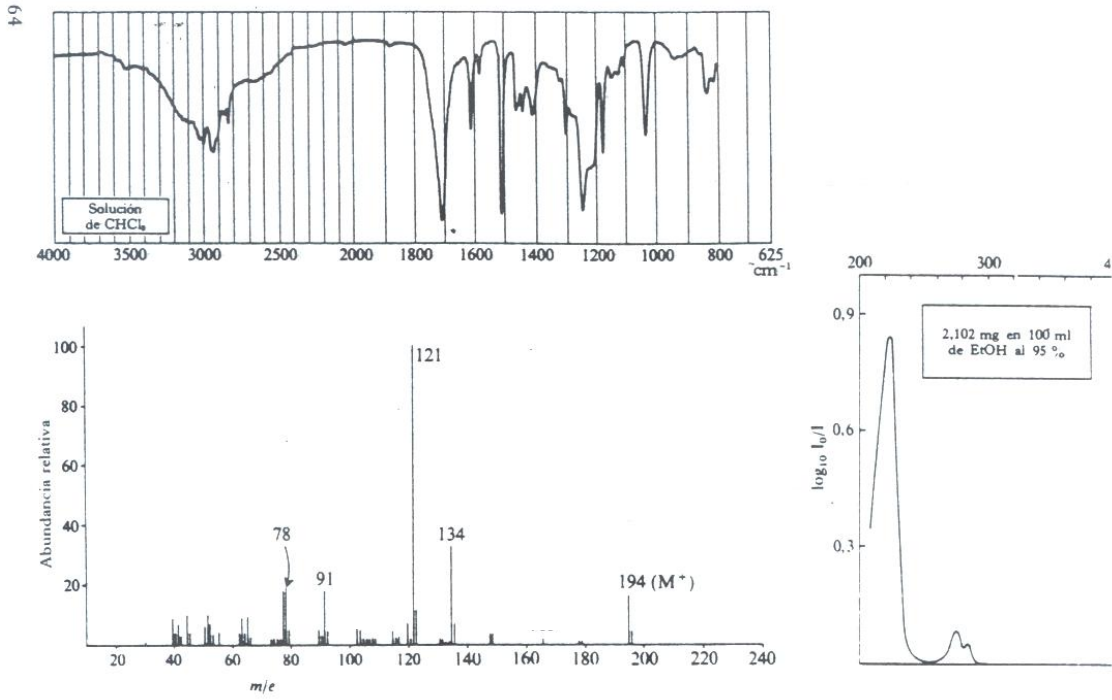
RMN: Varian
Mod. A-60
Medido en CCl₄
Amplitud de barrido:
500 Hz



EM: Hitachi Perkin-
Elmer
Mod. RMU-6A

UV: Perkin-Elmer
Mod. 137 UV
Medido en C₂H₅OH
> 210 nm transparente

Problema 5.



Problema 1.- El compuesto presenta una fórmula molecular $C_9H_{12}O$. Procedemos a determinar el número de Insaturaciones que presenta:

$$\text{n}^\circ \text{ de insaturaciones} = \frac{2 \times C + 2 - H}{2} = \frac{2 \times 9 + 2 - 12}{2} = 4$$

El estudio de los diferentes espectros nos proporciona la siguiente información:

Espectro de IR.-

Se observan las siguientes bandas características:

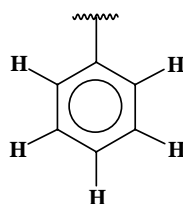
A 3300 cm^{-1} se observa una banda ancha característica del grupo $-OH$ del alcohol.

A 3020 y 1600 cm^{-1} bandas características del doble enlace conjugado, más concretamente de un anillo aromático.

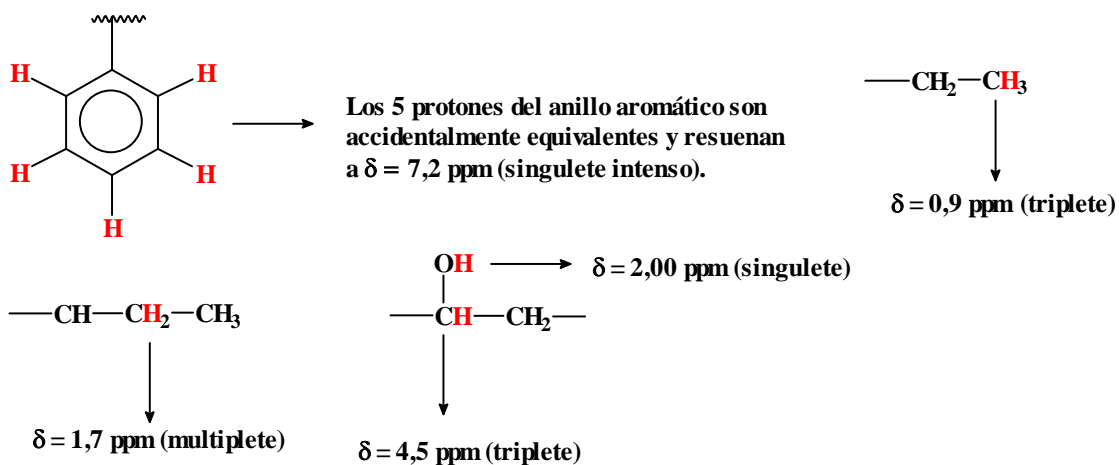
Espectro de 1H -RMN.-

- $\delta = 0,9$ ppm (triplete, t) que integra a 3 H ($-CH_3$).
- $\delta = 1,7$ ppm (multiplete, m) que integra a 2 H ($-CH_2-$).
- $\delta = 2,0$ ppm (singulete, s) que integra a 1 H que asignamos al protón del grupo hidroxilo ($-OH$).
- $\delta = 4,5$ ppm (triplete, t) que integra a 1 H.
- $\delta = 7,2$ ppm (singulete intenso, s) que integra a 5 H.

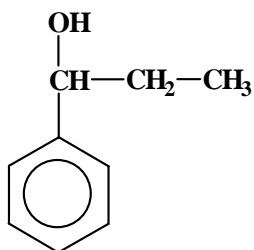
El estudio de estas señales podríamos decir que el singulete a $0,9$ ppm correspondería a un grupo metilo que *ve* a dos protones, es decir, $-CH_2-CH_3$. El multiplete que se observa a $1,7$ ppm (dos protones) esta muy próximo al singulete a $2,0$ ppm por lo que habría que considerar la posibilidad de que en lugar de un cuartete pudiese ser un quintuple ya que algún pico puede quedar tapado por el singulete intenso que se asignaría al protón del grupo $-OH$. Por ello podría ser en principio el grupo metileno ($-CH_2-$) del grupo etilo. La señal a $4,5$ ppm es un triplete que integra a un protón, por ello debe de tratarse de un protón que *ve* a dos hidrógenos ($-CH-CH_2-$). Finalmente la señal a $7,2$ ppm por su situación (protones aromáticos) y al tratarse de un singulete que integra a 5 hidrógenos debería corresponder a un anillo bencénico monosustituido.



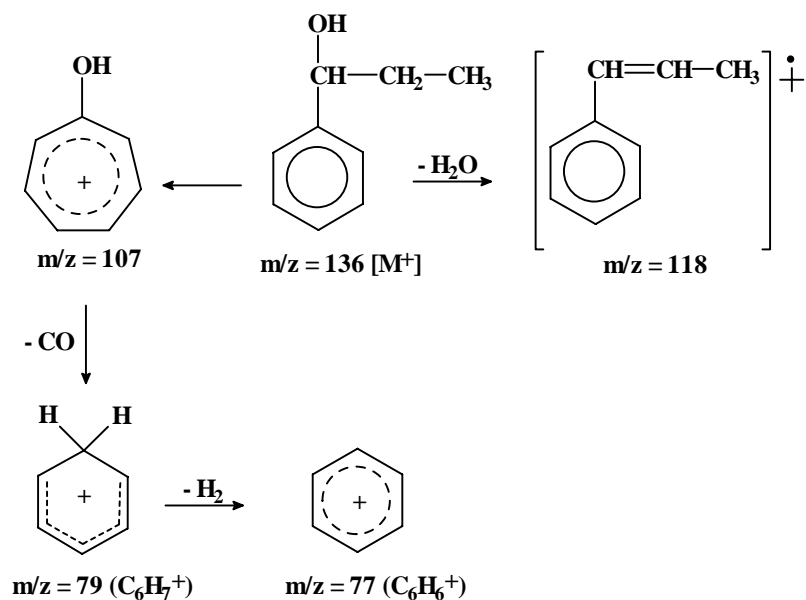
Resumiendo, el espectro de $^1\text{H-RMN}$ nos proporciona la siguiente información sobre los grupos presentes en la estructura:



De acuerdo con los datos de que disponemos podemos proponer la siguiente estructura:



Veamos el esquema de fragmentación del espectro de masas:



----- 0000000 -----

Problema 2.- Partiendo de la fórmula molecular del compuesto, $C_{10}H_{12}O$, calculamos el número de posibles insaturaciones:

$$\text{n}^\circ \text{ de insaturaciones} = \frac{2 \times C + 2 - H}{2} = \frac{2 \times 10 + 2 - 12}{2} = 5$$

Una vez conocidas las posibles insaturaciones y si observamos el espectro de 1H -RMN podemos concluir que el compuesto presenta protones aromáticos. Un anillo aromático son 4 insaturaciones, por lo tanto queda una insaturación por asignar.

Veamos los datos espectroscópicos:

Espectro de IR.-

En este espectro se observan las siguientes bandas características:

A $\sim 3100 \text{ cm}^{-1}$ se observa una banda que podemos asignar a un enlace $-C-H$ sobre doble enlace, $-C=C-H$.

A $\sim 2990 \text{ cm}^{-1}$ banda característica del enlace $-C-H$ sobre enlace sencillo.

A $\sim 1715 \text{ cm}^{-1}$ banda característica del grupo carbonilo, la cual al no observarse ninguna otra señal complementaria podemos plantear que se trate de una cetona.

A ~ 1600 banda que corresponde a dobles enlaces de sistemas conjugados (anillo aromático).

A $\sim 1180 \text{ cm}^{-1}$ se observa una banda intensa que se podría asignar a un enlace $-C-O$.

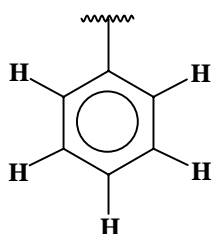
Espectro de 1H -RMN.

En el espectro de resonancia magnética nuclear de protones se observan las siguientes señales:

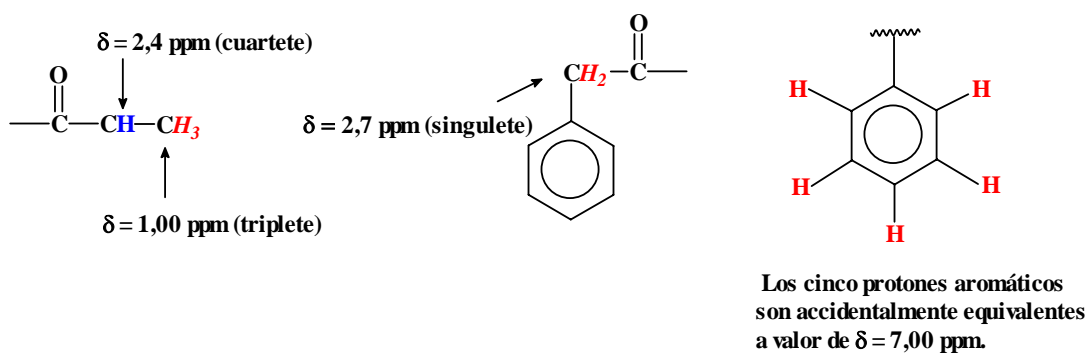
- $\delta = 1,00$ ppm (triplete, t), que integra a 3 H ($-CH_3$).
- $\delta = 2,4$ ppm (cuartete, c), que integra a 2 H ($-CH_2-$).
- $\delta = 2,7$ ppm (singulete, s), que integra a 2 H ($-CH_2$). Por la situación de esta señal a campo bajo podemos deducir que esta bastante desprotegida, y de acuerdo con el espectro IR, la desprotección sería debida al grupo carbonilo por un lado y al anillo aromático por otro lado.
- $\delta = 7,00$ ppm (singulete intenso, s), que integra a 5 H.

Del análisis de estas señales podríamos concluir que las señales a 1,00 ppm (triplete) y a 2,4 ppm (cuartete) corresponderían a un grupo etilo ($-CH_2-CH_3$). La señal correspondiente al $-CH_2-$, indica que esta unido al grupo carbonilo por su

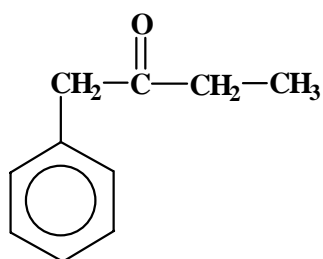
saturación a campo bajo. El singlete a 2,7 ppm por su posición podríamos asignarlo a un grupo metileno (- CH₂ -) unido por un extremo al grupo carbonilo y por el otro al anillo aromático. Por último, el singlete intenso a 7,00 ppm correspondería a un anillo aromático monosustituido



En consecuencia los diferentes grupos presentes serían:

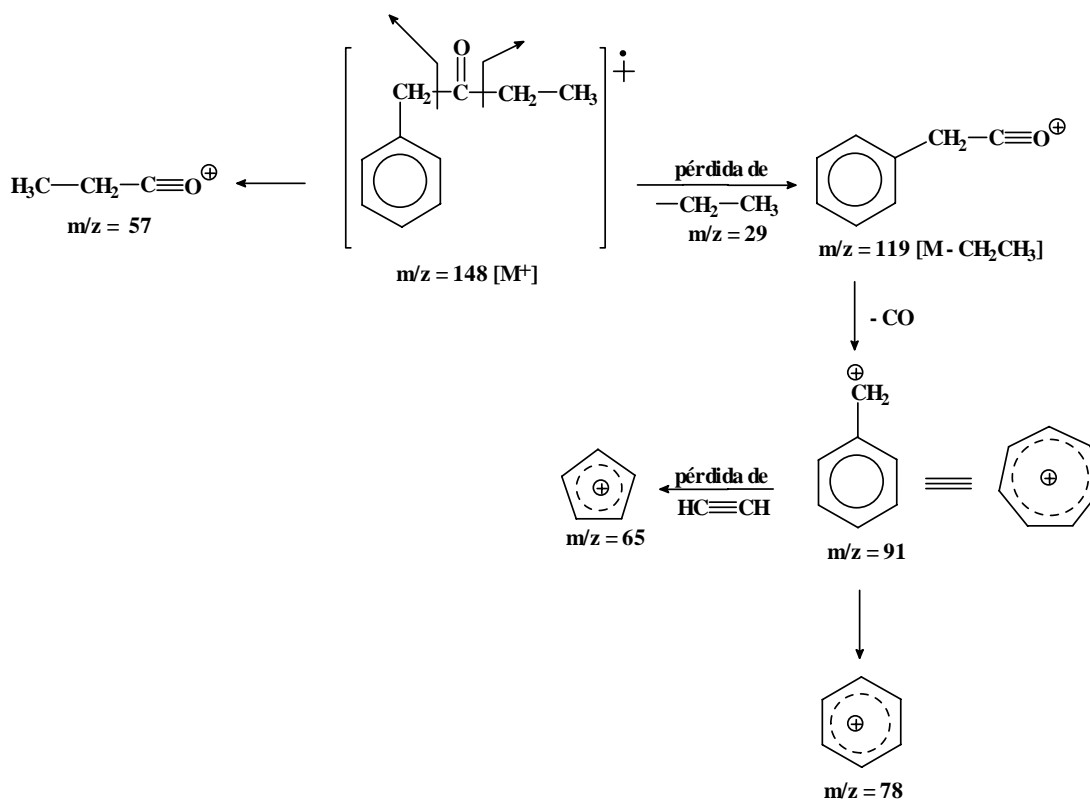


Por lo tanto, la estructura propuesta sería:



Espectro de masas.

El esquema de fragmentación del espectro de masas presenta como señales más características las siguientes:



Problema 3.- La fórmula molecular del compuesto es $C_5H_{12}O_2$, por lo tanto el número de insaturaciones sería:

$$\text{n}^\circ \text{ de insaturaciones} = \frac{2 \times C + 2 - H}{2} = \frac{2 \times 5 + 2 - 12}{2} = 0$$

Al tratarse de un compuesto saturado podría tratarse bien de un alcohol o un éter. Si observamos el IR podemos descartar que se trate de un alcohol ya que no se observa la señal ancha característica alrededor de 3300 cm^{-1} .

Espectro de IR.-

Se observan las siguientes señales características:

A 2950 cm^{-1} una banda ancha característica de las vibraciones de tensión del enlace carbono-hidrógeno sobre doble enlace ($-C=C-H$).

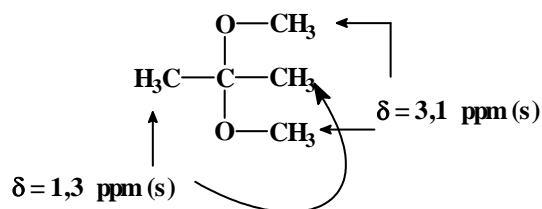
Entre $1250-1000 \text{ cm}^{-1}$ una serie de bandas anchas que podrían ser indicativas de un enlace $-C-O$ característico de un éter.

Espectro de 1H -RMN.

Las señales que se observan son dos, lo cual nos indica que hay dos tipos de protones, los cuales no provocan un desdoblamiento de las señales, por lo tanto no hay acoplamiento los cuales se sitúan a:

- $\delta = 1,3$ ppm (singulete, s) que integra a 6 H (2 grupos - CH₃).
- $\delta = 3,1$ ppm (singulete, s) que integra a 6 H.

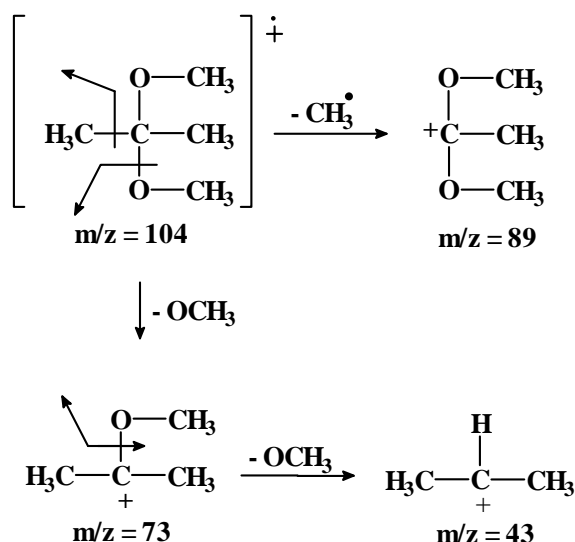
Del estudio de estas señales podemos deducir que los grupos presentes son grupos metilos, dos por cada señal, de los cuales los que presentan la señal a 3,1 ppm podrían corresponder a grupos - O - CH₃ por su desplazamiento a campo alto, mientras que los otros dos a 1,3 ppm a grupos - CH₃. De acuerdo con estas señales y teniendo en cuenta que la estructura presenta 5 carbonos podemos proponer la siguiente estructura.



Espectro de Masas.

El espectro de masas presente un ión molecular muy débil a $[M^+] = 104$. Después se observan picos a $m/z = 89$ ($104 - 15$) que podría corresponder a la pérdida de un grupo metilo y a $m/z = 73$ ($104 - 31$) que se podría asignar a la pérdida de un grupo metoxi (- O - CH₃).

El esquema de fragmentación sería el siguiente:



Fijarse que la pérdida del radical metoxi (- OCH₃) da lugar a un carbocación (2°) más estable que la pérdida del radical metilo que da un carbocación (1°), lo cual se refleja en la intensidad de las señales.

----- ooo0ooo -----

Problema 4.- Procedemos a la obtención de la fórmula molecular de dicho compuesto a partir de los datos de la composición centesimal:

$$C = \frac{53,10}{12} = 4,425 \text{ atm-gr C}$$

$$H = \frac{6,20}{1} = 6,200 \text{ atm-gr C}$$

$$N = \frac{12,34}{14} = 0,881 \text{ atm-gr C}$$

$$O = \frac{28,32}{16} = 1,770 \text{ atm-gr C}$$

Para calcular primero la fórmula empírica procedemos al cálculo del número de átomos de cada elemento dividiendo el nº de átomo-gr por la cantidad menor de las obtenidas.

$$C = \frac{4,425}{0,881} = 5,022 \text{ atm-gr C}$$

$$H = \frac{6,200}{0,881} = 7,037 \text{ atm-gr C}$$

$$N = \frac{0,881}{0,881} = 1,000 \text{ atm-gr C}$$

$$O = \frac{1,770}{0,881} = 2,008 \text{ atm-gr C}$$

De acuerdo con estos datos la fórmula empírica propuesta es: $C_5H_7O_2N$. El peso molecular para esta estructura sería 113 que coincide con el valor del ion molecular $[M^+]$ observado en el espectro de masas. Por lo tanto la fórmula molecular sería la misma.

El número de insaturaciones para esa estructura sería:

$$\text{n}^\circ \text{ de insaturaciones} = \frac{2 \times C + 2 - H}{2} = \frac{2 \times (5+0,5) + 2 - 7}{2} = 3$$

El estudio de los diferentes espectros nos proporciona la siguiente información:

Espectro IR.-

En el espectro infrarrojo se pueden observar las siguientes bandas más características:

A $\sim 2280 \text{ cm}^{-1}$ se observa un señal podríamos asignar a un triple enlace $-C \equiv C-$ ó bien $-C \equiv N$. Como no se observa ninguna señal en la zona de 3300 cm^{-1} que podemos asociar al triple enlace carbono-carbono y teniendo en cuenta que la estructura presenta un átomo de N, podemos plantear que se trate de un grupo nitrilo ($-C \equiv N$).

A $\sim 1745 \text{ cm}^{-1}$ se observa una señal intensa característica del grupo carbonilo. Un examen más detallado de dicho espectro nos permite asignar dicho grupo carbonilo a un **éster** fundamentalmente por el valor (encima de 1735) y porque no se observa ninguna otra señal característica de otro grupo funcional como puede ser ácido carboxílico (no se observa banda ancha intensa centrada en 3000 cm^{-1}), aldehído (no se observan los dos picos característicos del enlace $\text{C} - \text{H}$ del grupo formilo) y descartamos la cetona por aparecer la señal a 1745 cm^{-1} .

A $\sim 1200\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ se observan una serie de señales que se pueden asignar a los enlaces $\text{C} - \text{O}$.

Espectro $^1\text{H-RMN}$.

Se observa las siguientes señales:

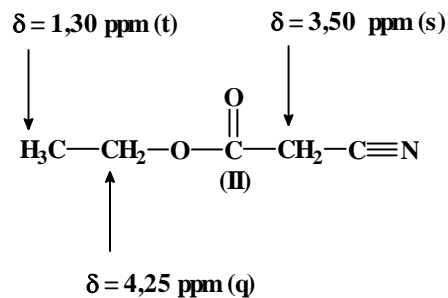
- $\delta = 1,30 \text{ ppm}$ (triplete, t) que integra a 3 H ($-\text{CH}_3$).
- $\delta = 3,50 \text{ ppm}$ (singulete, s) que integra a 2 H ($-\text{CH}_2-$).
- $\delta = 4,25 \text{ ppm}$ (cuartete, q) que integra a 2 H ($-\text{CH}_2-$).

El análisis de estas señales nos permite deducir que el triplete a $1,30 \text{ ppm}$ y el cuartete a $4,25 \text{ ppm}$ podrían corresponder a un grupo etilo ($-\text{CH}_2 - \text{CH}_3$), donde al estar el grupo metileno ($-\text{CH}_2-$) a campo tan bajo sería indicativo de que está bastante desprotegido. El singulete a $3,50 \text{ ppm}$ que integra 2 protones por su situación indica bastante grado de desprotección.

A partir de estos datos podemos plantear dos posibles estructuras que serían:



Para elegir la opción más adecuada hemos de tener en cuenta que en la estructura (I) el grupo $-\text{CH}_2-$, del grupo etilo está enlazado a un grupo carbonilo que forma parte de un éster, por lo tanto dicha señal debería observarse entre a δ cerca de 3 ppm . En la propuesta (II) el metileno ($-\text{CH}_2-$) presenta un mayor grado de desprotección al estar enlazado al oxígeno del grupo éster y por ello debería observarse a un valor de δ cerca de 4 ppm , por ello la estructura más adecuada de acuerdo con las señales sería la (II).

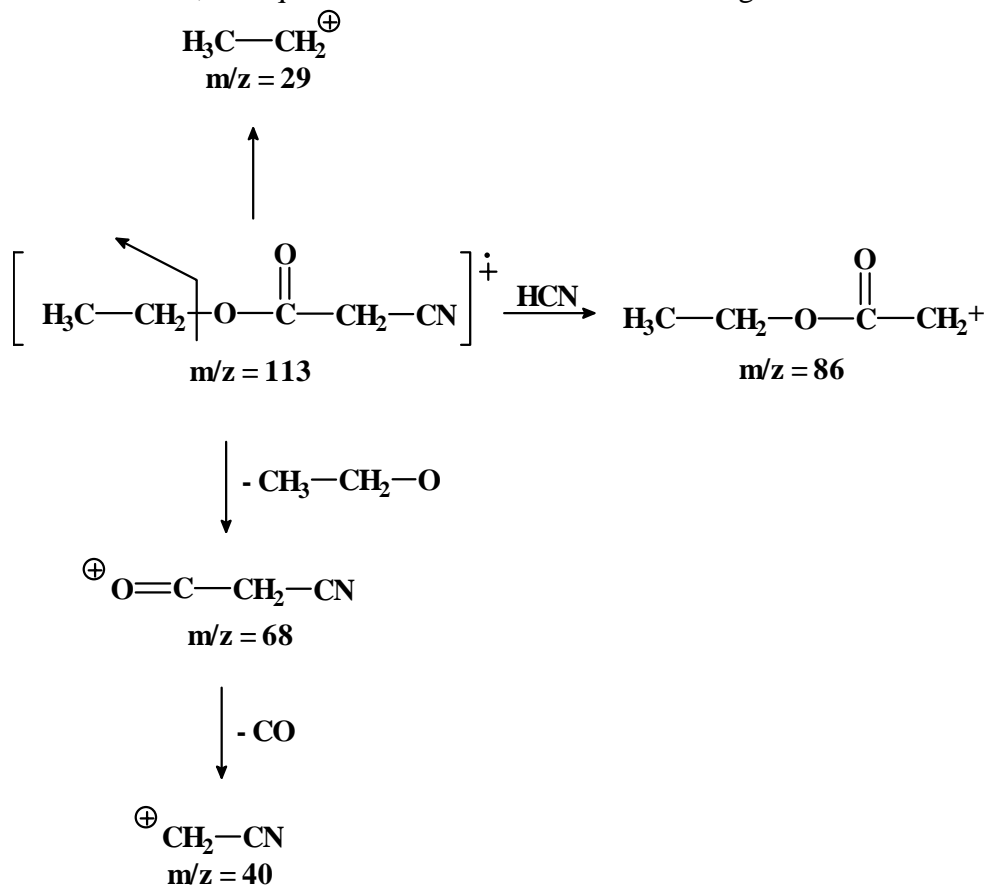


Espectro de Masas.-

El espectro de masa presenta un ión molecular con un valor impar $[M^+] = 113$, lo cual es indicativo de presencia de nitrógeno como se puede deducir también a partir del análisis elemental.

Una ruptura característica de los nitrilos es la pérdida de HCN, que en este caso daría lugar al pico de intensidad relativa a m/z 86 ($[M^+] = 113 - \text{HCN}$). Los otros picos presentes son característicos de los ésteres, en este caso la pérdida de un grupo etóxido ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-$) da lugar al pico $m/z = 68$ ($[M^+] = 113 - \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$) al igual que el pico a $m/z = 40$ ($[M^+] = 113 - \text{CH}_2 - \text{CN}$). Finalmente el pico a $m/z = 29$ correspondería al grupo etilo.

Resumiendo, el esquema de fraccionamiento sería el siguiente:



----- ooo0ooo -----

Problema 5.- Obtengamos a la fórmula empírica a partir de la composición centesimal indicada:

$$C = \frac{68,1}{12} = 5,675 \text{ atm-gr de C}$$

$$H = \frac{7,2}{1} = 7,200 \text{ atm-gr de H}$$

$$O = \frac{24,7}{16} = 1,544 \text{ atm-gr de O}$$

Para calcular el número de átomos de cada elemento dividimos los atm-gr de cada uno de ellos por el valor menor y tenemos que:

$$C = \frac{5,675}{1,544} = 3,675$$

$$H = \frac{7,200}{1,544} = 4,663$$

$$O = \frac{1,544}{1,544} = 1$$

Como el número de átomos tiene que ser un número entero habrá que multiplicar cada uno de estos valores por un mismo número entero de forma que el resultado sea entero ó bien que la aproximación no suponga mucho error. En este caso si multiplicamos todos por 3 tendremos que:

$$C = \frac{5,675}{1,544} = 3,675 \times 3 = 11,025 = 11$$

$$H = \frac{7,200}{1,544} = 4,663 \times 3 = 13,989 = 14$$

$$O = \frac{1,544}{1,544} = 1 \times 3 = 3$$

Luego la fórmula empírica sería: $C_{11}H_{14}O_3$. Si calculamos su peso molecular tenemos que: $Pm(C_{11}H_{14}O_3) = 11 \times 12 + 14 \times 1 + 3 \times 16 = 194$. Si observamos el espectro de masa vemos que este valor coincide con el del ión molecular $[M^+] = 194$, por lo tanto esta será también la fórmula molecular.

Procedemos al cálculo del número de insaturaciones:

$$\text{n}^\circ \text{ de insaturaciones} = \frac{2 \times C + 2 - H}{2} = \frac{2 \times 11 + 2 - 14}{2} = 5$$

Veamos los datos espectroscópicos.

Espectro IR.-

El en espectro infrarrojo las bandas más características que se observan son:

Una señal ancha centrada a 3000 cm^{-1} es indicativa del grupo - OH de un ácido carboxílico, lo cual se puede confirmar observando el espectro de $^1\text{H-RMN}$.

A 1700 cm^{-1} se observa una señal intensa característica del grupo carbonilo.

A 1600 cm^{-1} se observa una señal característica del doble enlace aromático que se debería confirmar por una señal entre $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ que en este caso es un poco difícil de ver ya que es oscurecida por la señal del -OH del ácido carboxílico.

Entre $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ se observan algunas señales indicativas de un posible enlace C - O.

Luego podemos concluir que según el espectro infrarrojo se trata de un ácido carboxílico.

Espectro UV.-

En el espectro Ultravioleta se distinguen dos bandas, una pequeña entre $270\text{-}300\text{ nm}$, que sería una señal característica del anillo bencenoide y una señal a $220\text{-}230\text{ nm}$ que correspondería al grupo carbonilo.

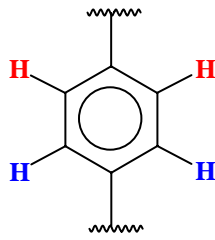
Espectro de $^1\text{H-RMN}$.

El espectro de Resonancia Magnética Nuclear presenta las siguientes señales:

- $\delta = 2,00\text{ ppm}$ (un multiplete, m) que integra a 2 H (- CH_2 -).
- $\delta = 2,35\text{ ppm}$ (un triplete, t) que integra a 2 H (- CH_2 -).
- $\delta = 2,60\text{ ppm}$ (triplete, t) que integra a 2 H (- CH_2 -).
- $\delta = 3,75\text{ ppm}$ (singulete intenso, s) que integra a 3 H (- CH_3).
- $\delta = 6,90\text{ ppm}$ (doble doblete, dd) que integra a 4 H y que por la forma podría tratarse de un anillo aromático para-disustituido.

$\delta =$ Señal fuera de escala indicando un desplazamiento de 300 pps, lo cual equivaldría a un valor de $\delta = 11,5\text{ ppm}$. Esta sería la señal correspondiente al protón de grupo - OH del ácido carboxílico.

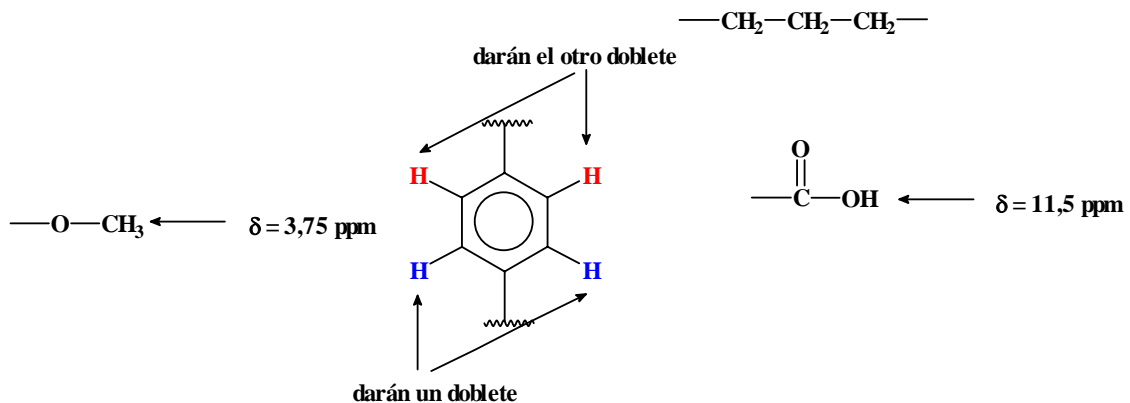
De acuerdo con todos estos datos podemos plantear que se trata de un ácido carboxílico con un anillo aromático para-disustituido, como así lo indican las señales a $11,5\text{ ppm}$ (singulete) que corresponde al H del grupo - OH del ácido. El doble doblete centrado a $6,90\text{ ppm}$ corresponde a los cuatro protones del anillo aromático para-disustituido.



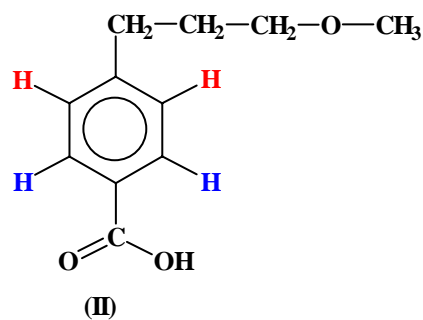
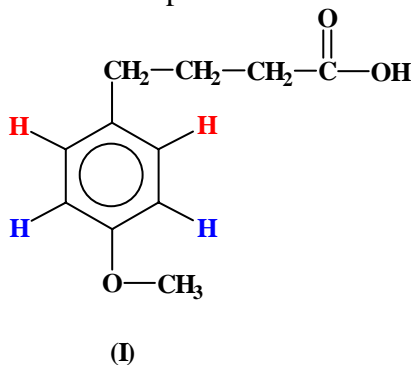
Un doblete correspondería a un par de electrones y el otro al otro par de electrones, los cuales dependiendo que quién sea el grupo que se encuentre en las posiciones para (1,4) estará más ó menos desplazadas.

El singulete intenso que integra a 3 protones y situado a 3,75 ppm por la posición entre 3-4 ppm correspondería a un metilo unido a un átomo de oxígeno, un metoxi ($\text{CH}_3\text{O}-$). Los dos tripletes corresponderán a dos átomos de H que “ven” a otros dos y se desdoblan como tripletes y que al estar entre 2-3 ppm podrían ser grupos metileno ($-\text{CH}_2-$) que pueden estar próximo a un grupo carbonilo (el del ácido), además de que el anillo aromático también presenta efecto de desprotección. En concreto podrí tratarse de un agrupamiento $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, ya que de esta forma los metilenos de los extremos “ven” a otros dos protones y se desdoblan como un triplete, mientras que el grupo metileno central “verá” a cuatro protones (dos de cada lado) y debería aparecer como un quintuplete.

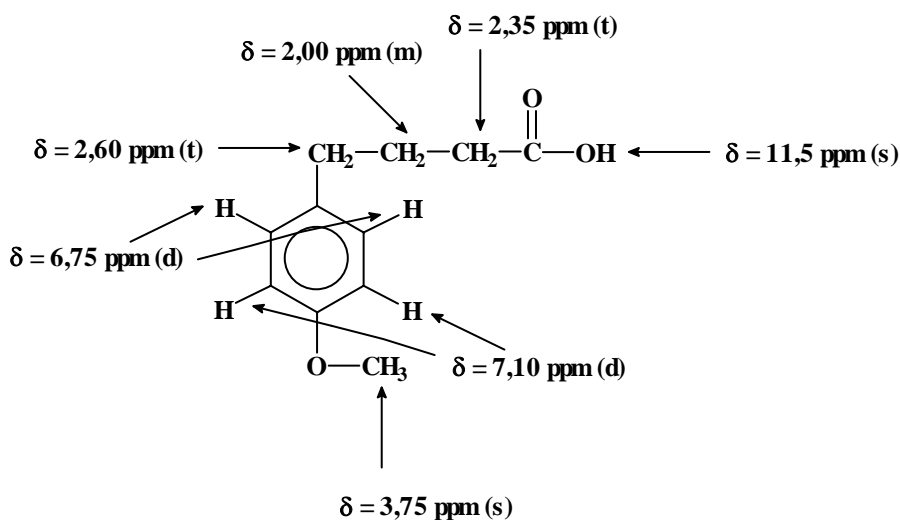
Resumiendo tenemos lo siguiente:



Con estos datos la posible estructura sería:

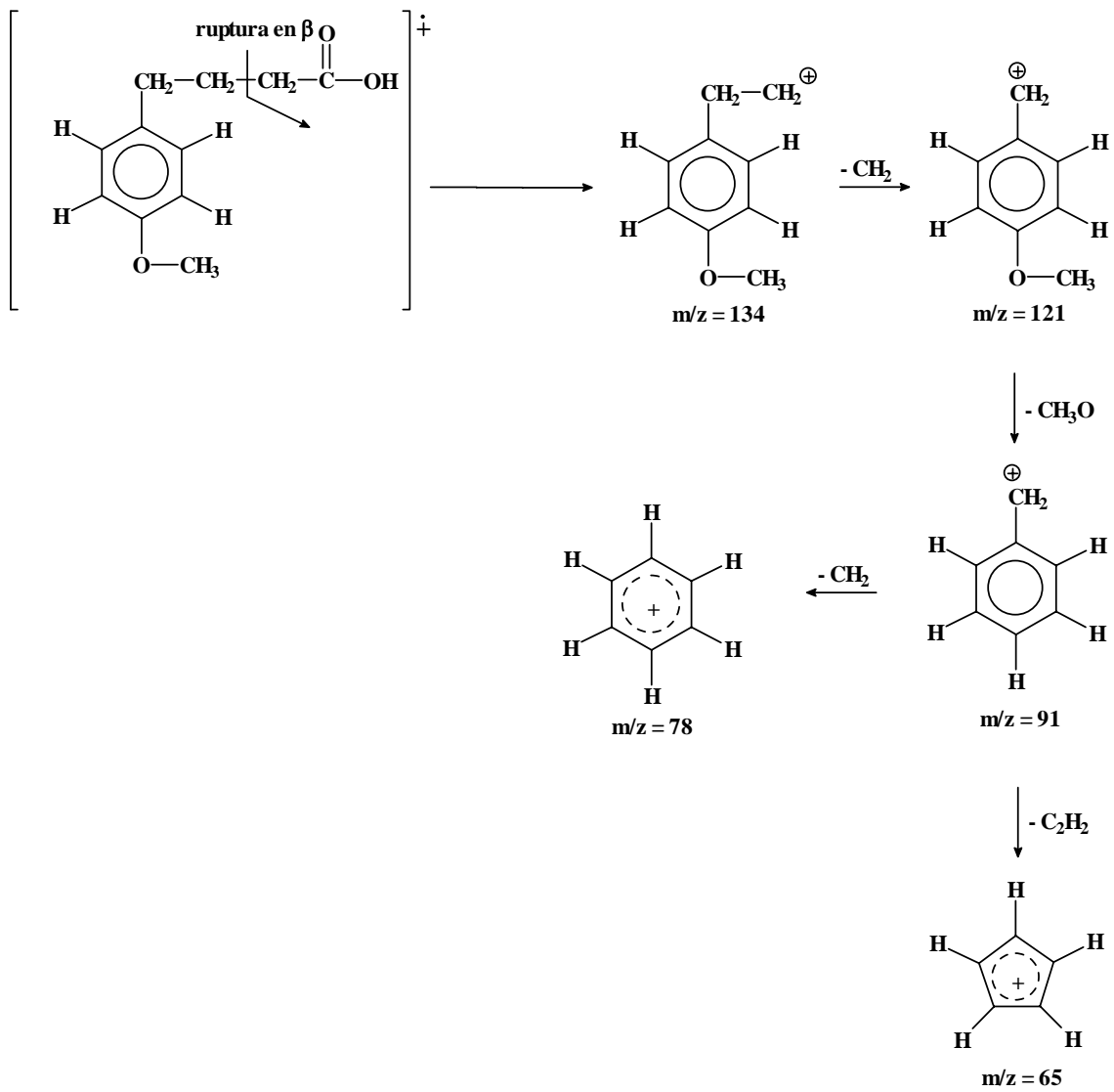


La estructura que se corresponde con el espectro de Resonancia Magnética Nuclear es la estructura (I), ya que uno de los grupos CH_2 , concretamente el que está unido al grupo carbonilo debería estar situado entre 2-3 ppm, más bien cerca de 3 ppm ya que se encuentra próximo del oxígeno del grupo OH. Mientras que en la otra estructura, ese mismo grupo al estar unido al oxígeno debería aparecer como un triplete entre 3-4 ppm, cosa que no se observa ya que en esa zona aparece un singulete que integra a 3 H y que se corresponde con el CH_3 del grupo ($-\text{OCH}_3$). Por lo tanto podemos concluir con que la estructura sería:



Espectro de masas.

El espectro de masas revela la presencia de un ión molecular relativamente intenso característico de los ácidos, aunque la pérdida del grupo COOH (45 unidades) no es muy intensa. Se observan la ruptura en β con respecto al grupo carbonilo y los fragmentos de aromáticos con cadenas laterales (91 y 78 unidades). El esquema de fragmentación sería el siguiente:



----- 0000000 -----