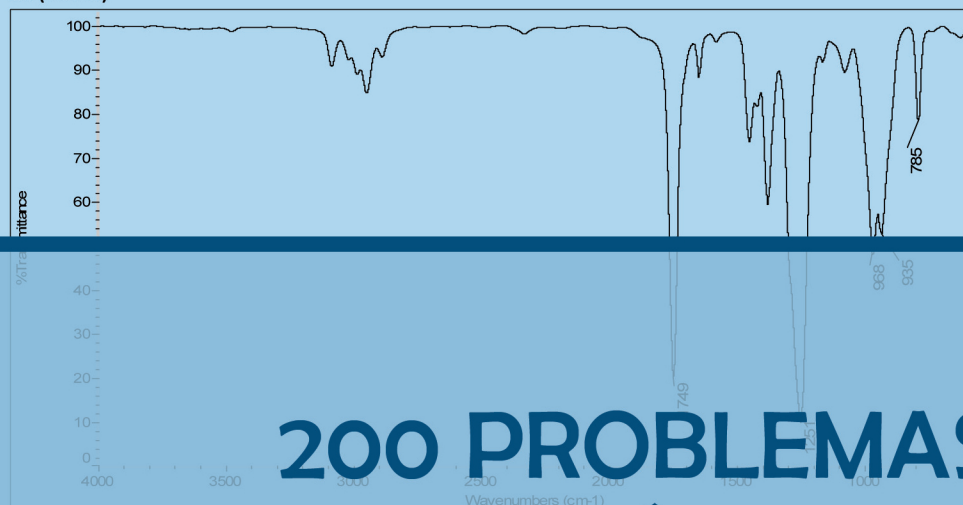
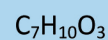


IR (NaCl)



PROBLEMA 91

Fórmula molecular:

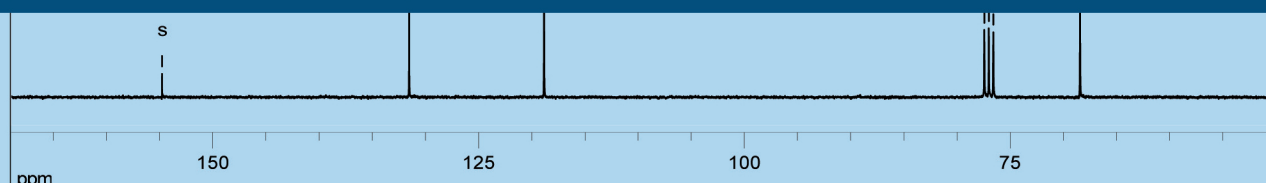


200 PROBLEMAS

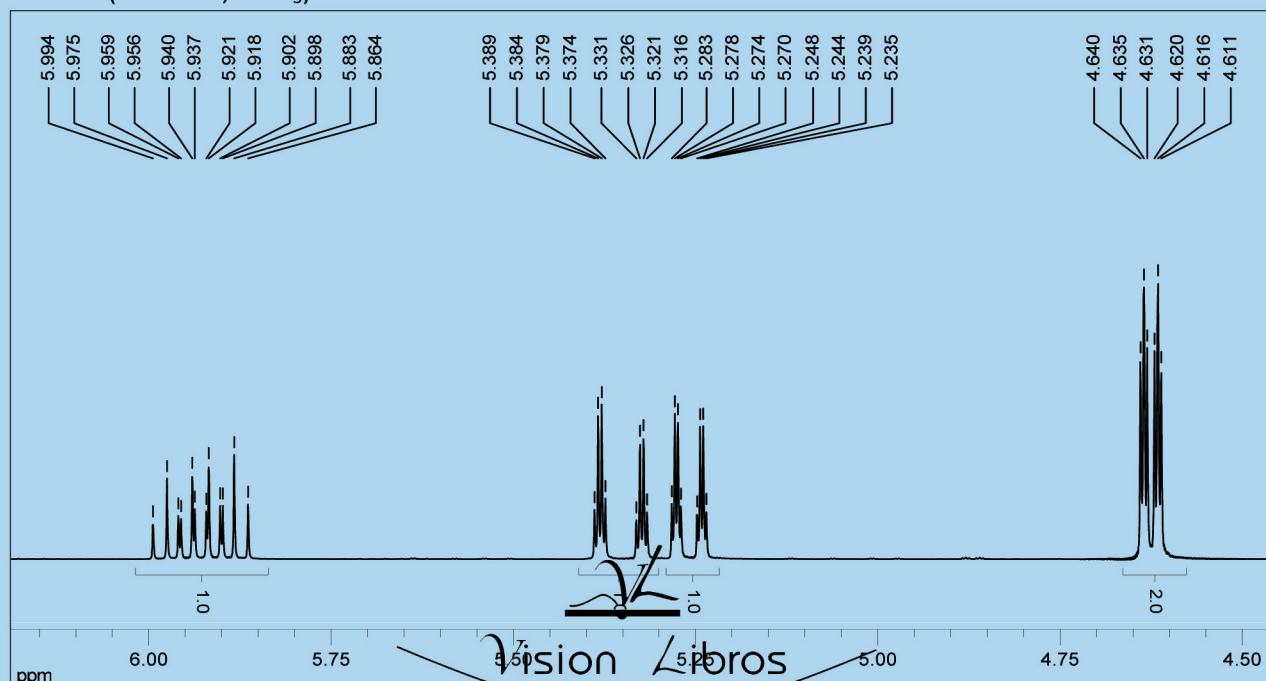
DE DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

José Ramón Pedro

Gonzalo Blay



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



**200 PROBLEMAS
DE DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL
DE COMPUESTOS ORGÁNICOS**

**200 PROBLEMAS
DE DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL
DE COMPUESTOS ORGÁNICOS**

José Ramón Pedro

Gonzalo Blay



200 Problemas de determinación estructural de compuestos orgánicos

© José Ramón Pedro Llinares y Gonzalo Blay Llinares

© Editorial: Vision Libros

C/ San Benito 21 Local, 28029 Madrid (España)

Tel: 0034 91 3117696 url: www.visionlibros.com

Vision Libros es una marca registrada propiedad de Vision Netware

ISBN: 978-84-9983-994-3

Descargado de: www.visionlibros.com

Distribuye y produce:

Distribuidora de publicaciones C/ Magnolias 35 Bis, Local
28029 Madrid.

Pedidos a pedidos@visionnet.es

www.distribuciondigital.com

Reservados todos los derechos. Esta publicación no puede ser reproducida, ni registrada, sin el permiso previo por escrito de los titulares del copyright.

PRÓLOGO

Con la implantación de los nuevos planes de estudio de Graduado en Química se está produciendo una disminución de los contenidos de las diferentes materias. No obstante, la determinación estructural de compuestos orgánicos a partir de datos espectroscópicos sigue constituyendo una parte importante en los estudios de Química, que se inicia en las asignaturas propias de Química Orgánica y que se completa, a mayor o menor nivel, con carácter obligatorio u optativo, en la asignatura Determinación Estructural.

Es bien conocido que la mejor manera de aprender Determinación Estructural es mediante la resolución de problemas. El objeto de este libro es proporcionar a los estudiantes una amplia colección de problemas, con espectros reales de buena calidad, que les permita ejercitarse en el aprendizaje de la Determinación Estructural de compuestos orgánicos a partir de datos espectroscópicos.

El libro va dirigido a los estudiantes del Grado en Química, pero también puede ser de gran utilidad para los estudiantes de Farmacia, Bioquímica, Ingenierías, etc., y en general para todos aquellos estudiantes que se enfrenten por primera vez con la Determinación Estructural.

Los problemas presentados en este libro se centran en las técnicas utilizadas más frecuentemente en la determinación estructural de compuestos orgánicos, es decir, espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H y de ^{13}C y de infrarrojo (IR), de tal manera que la utilización conjunta de ambas técnicas, junto con el dato de la fórmula molecular, permita al estudiante una determinación lógica y razonada de la estructura del compuesto orgánico. Con la finalidad de mostrar al estudiante el camino a seguir, se dan las soluciones razonadas de los cincuenta primeros problemas. Las soluciones de los 150 problemas restantes se pueden obtener solicitándolas a los autores por e-mail (jose.r.pedro@uv.es y gonzalo.blay@uv.es).

Los espectros presentados en este libro fueron obtenidos en las condiciones indicadas en cada caso. Todos los espectros de RMN de ^1H fueron obtenidos a 300 MHz y los de ^{13}C a 75 MHz en un espectrómetro Bruker Avance 300. Los espectros IR fueron registrados en un espectrómetro Nicolet Avatar 320 FT-IR.

Las referencias recogidas en la sección correspondiente son fuentes útiles de datos espectroscópicos de compuestos orgánicos y han sido utilizadas en la resolución de los cincuenta primeros problemas. Para especificar la multiplicidad de las señales, se ha utilizado a lo largo del libro las notaciones “doblete de doblete”, “doblete de tripletes”, “triplete de dobletes” etc., tal como se explica en la referencia 3 (página 79).

La preparación de este libro, con 200 espectros originales de IR, RMN de ^1H y RMN de ^{13}C ha supuesto un enorme esfuerzo. Queremos agradecer a nuestros estudiantes de doctorado (Alicia Marco, Santiago Barroso, Carlos Vila, Víctor Hernández) su colaboración, por habernos facilitado alguno de los

espectros de los problemas más desafiantes situados al final del libro. En especial a Alicia Monleón y Amparo Sanz que han preparado un buen número de muestras para el registro de los espectros de RMN.

También queremos agradecer a nuestras familias su comprensión por el tiempo que la preparación de este libro les ha robado.

Los autores estaremos encantados de recibir sugerencias, tanto de profesores como de estudiantes que puedan utilizar este libro, que conduzcan a posteriores mejoras del texto.

Prof. Dr. José Ramón Pedro Llinares
Catedrático de Universidad
Departament de Química Orgànica
Facultat de Química
Universitat de València

Dr. Gonzalo Blay Llinares
Profesor Titular de Universidad
Departament de Química Orgànica
Facultat de Química
Universitat de València

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

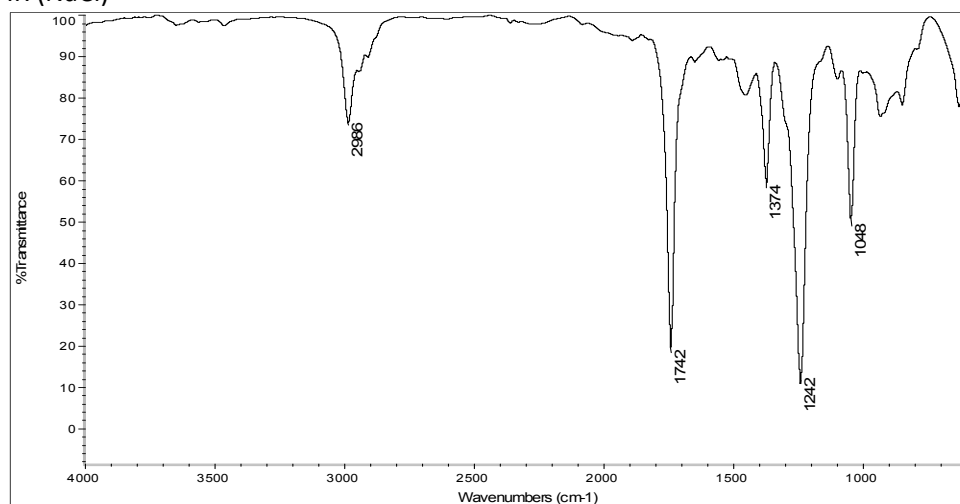
1. E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher. *Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data. 4th Completely Revised Edition*. Springer-Verlag: Heidelberg, **2009**.
2. M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh . *Métodos Espectroscópicos en Química Orgánica. Adaptación Española 2ª Edición*. Editorial Síntesis: Madrid, **2005**.
3. R. J. Anderson, D. J. Bendell, P. Groundwater. *Organic Spectroscopic Analysis. Tutorial Chemistry Texts*. RSC: Cambridge, **2004**.

SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS N° 1-50

Problema N° 1	Acetato de etilo
Problema N° 2	2,2-Dimetilpropanal (pivalaldehído)
Problema N° 3	γ -Butirolactona
Problema N° 4	Formiato de <i>n</i> -butilo
Problema N° 5	Diisopropiletilamina
Problema N° 6	1-Hexino
Problema N° 7	2-Undecanol
Problema N° 8	4-Bromobutanoato de etilo
Problema N° 9	Anhídrido glutárico
Problema N° 10	3-Metiloxobutanoato de etilo
Problema N° 11	1-Feniletanamina
Problema N° 12	1-Fenilpropan-1-ol
Problema N° 13	4-Fenil-1-butino
Problema N° 14	4-Fenil-2-oxobutanoato de etilo
Problema N° 15	1-Feniletano-1,2-diol
Problema N° 16	Isobutirofenona
Problema N° 17	Acetato de <i>p</i> -acetamidofenilo
Problema N° 18	3-(<i>p</i> -Cianofenil)propanonitrilo
Problema N° 19	1-Tosilpropan-2-ona
Problema N° 20	2-Hidroxibenzoato de metilo (salicilato de metilo)
Problema N° 21	<i>m</i> -Nitrobenzaldehído
Problema N° 22	2-Hidroxí-5-nitrobenzaldehído (aldehído 5-nitrosalicílico)
Problema N° 23	<i>o</i> -Hidroxibenzaldehído (aldehído salicílico)
Problema N° 24	<i>m</i> -Bromobenzaldehído
Problema N° 25	2,4-Dimetoxibenzaldehído
Problema N° 26	3-Cloro-2-nitrobenzaldehído
Problema N° 27	3-Metoxi-2-nitrobenzaldehído
Problema N° 28	3,5-Di- <i>terc</i> -butil-2-hidroxibenzaldehído

Problema N° 29	Indeno
Problema N° 30	<i>m</i> -Nitrobenzofenona
Problema N° 31	Ácido 3-(<i>p</i> -cianofenil)-2-propenoico
Problema N° 32	Ácido (<i>E</i>)-3-(4'-hidroxi-3'-metoxifenil)prop-2-enoico
Problema N° 33	2-Metoxiprop-1-eno
Problema N° 34	(<i>E</i>)-5-Metilhex-3-en-2-ona
Problema N° 35	(<i>Z</i>)-Pent-2-enonitrilo
Problema N° 36	<i>p</i> -Cloroestireno
Problema N° 37	Acetato de alilo
Problema N° 38	1-Fenil-1-trimetilsililoxieteno
Problema N° 39	Etil vinil éter
Problema N° 40	6,7-Dihidroxi-2 <i>H</i> -cromen-2-ona
Problema N° 41	2 <i>H</i> -Cromen-2-ona
Problema N° 42	2-Acetilnaftaleno
Problema N° 43	3-Formiltiofeno
Problema N° 44	2-Acetilfurano
Problema N° 45	1-Metilpirrol
Problema N° 46	2-Trimetilsililoxifurano
Problema N° 47	2-Acetilpiridina
Problema N° 48	4-Dimetilaminopiridina
Problema N° 49	Indol
Problema N° 50	7-Cloroindol

IR (NaCl)

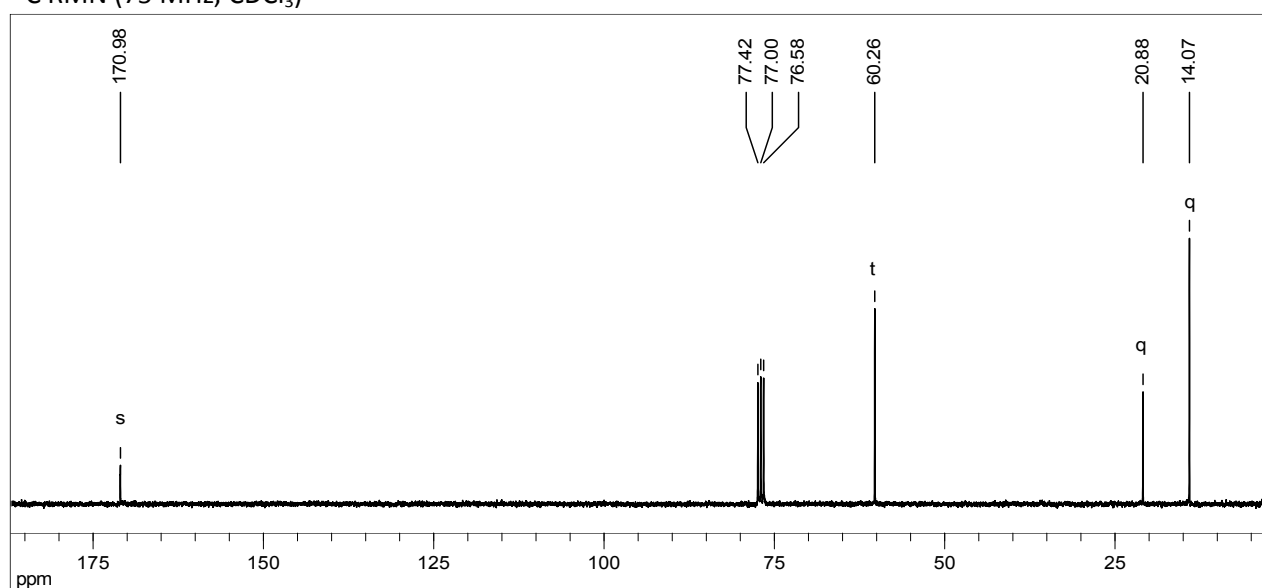


PROBLEMA 1

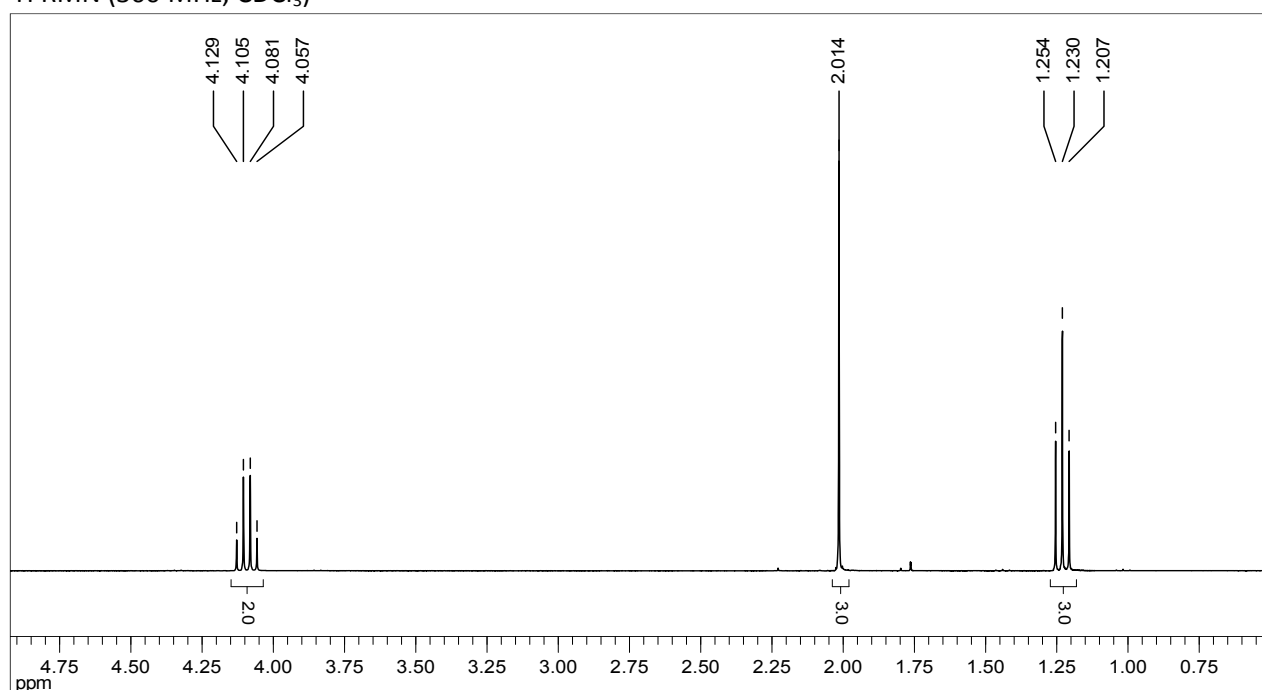
ión molecular:

$m/z = 88$

¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃)



¹H RMN (300 MHz, CDCl₃)

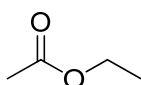


PROBLEMA N° 1. Ión molecular a $m/z = 88$.

- A partir del ión molecular ($m/z = 88$) y aplicando la “regla del 13” se llega a las siguientes fórmulas moleculares posibles: C_6H_{16} (imposible), $C_5H_{12}O$, $C_4H_8O_2$...
- El espectro de IR muestra un grupo carbonilo $C=O$ (1742 cm^{-1}), pero no grupos $-OH$ (ausencia de absorciones por encima de 3200 cm^{-1}) ni dobles enlaces $C=C$ (alrededor de 1600 cm^{-1}).
- El espectro de RMN de ^{13}C muestra cuatro tipos de C, incluyendo un $C=O$ (posiblemente de éster, $170,98\text{ ppm}$), y tres átomos de C en la zona alifática. Según el DEPT dos son de tipo CH_3 ($20,88$ y $14,07\text{ ppm}$) y uno de tipo CH_2 ($60,26\text{ ppm}$), éste último bastante desapantallado, posiblemente por estar unido a un átomo de oxígeno. Estos datos, junto con la integración del RMN de ^1H , serían consistentes con una fórmula molecular $C_4H_8O_2$ (IDH = 1, debido al grupo carbonilo).
- El espectro de RMN de ^1H muestra tres tipos de señales

δ/ppm	multiplicidad	integr.	asignación
4,09	cuadruplete ($J = 7,2\text{ Hz}$)	2	CH_2 acoplado a 3H y desapantallado por O
2,01	singlete	3	CH_3 aislado, ligeramente desapantallado
1,23	triplete ($J = 7,2\text{ Hz}$)	3	CH_3 acoplado a 2H

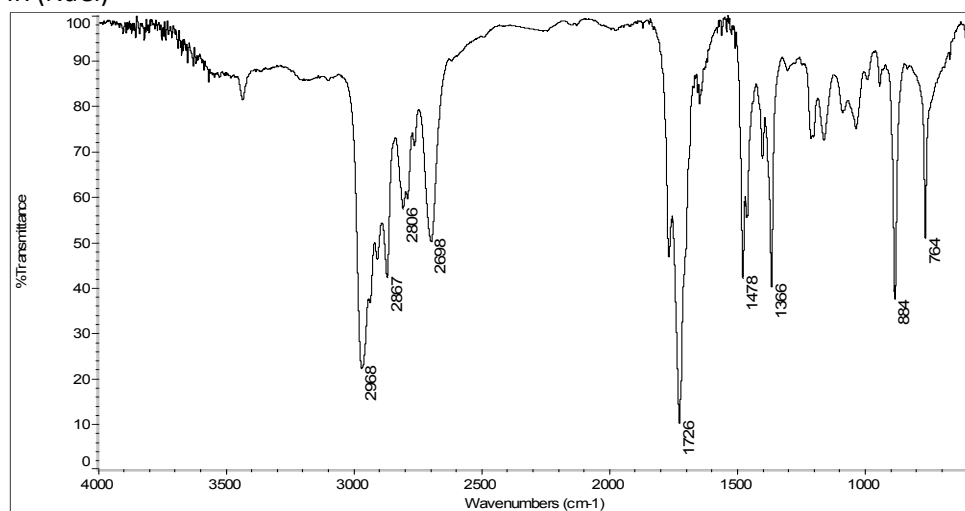
- Las señales de tipo cuadruplete (a $4,09\text{ ppm}$) y de tipo triplete (a $1,23\text{ ppm}$) son características de un grupo etilo unido a oxígeno, mientras que la señal de tipo singlete (a $2,01\text{ ppm}$) es típica de un grupo acetilo.
- A partir de estos fragmentos sólo se puede construir una estructura:



Acetato de etilo

- Si comprobamos el espectro de RMN de ^1H podemos ver que los esquemas de acoplamiento observados son consistentes con un $-CH_3$ aislado y ligeramente desapantallado ($2,01\text{ ppm}$) por un grupo carbonilo y un grupo $-CH_2CH_3$ con el $-CH_2-$ desapantallado ($4,09\text{ ppm}$) por el átomo de oxígeno del grupo éster.
- En el espectro de RMN de ^{13}C las señales a $60,26$ y $14,07\text{ ppm}$ corresponden a los átomos de carbono del CH_2 y CH_3 del grupo etoxilo y la señal a $20,88\text{ ppm}$ corresponde al metilo del grupo acetilo.

IR (NaCl)

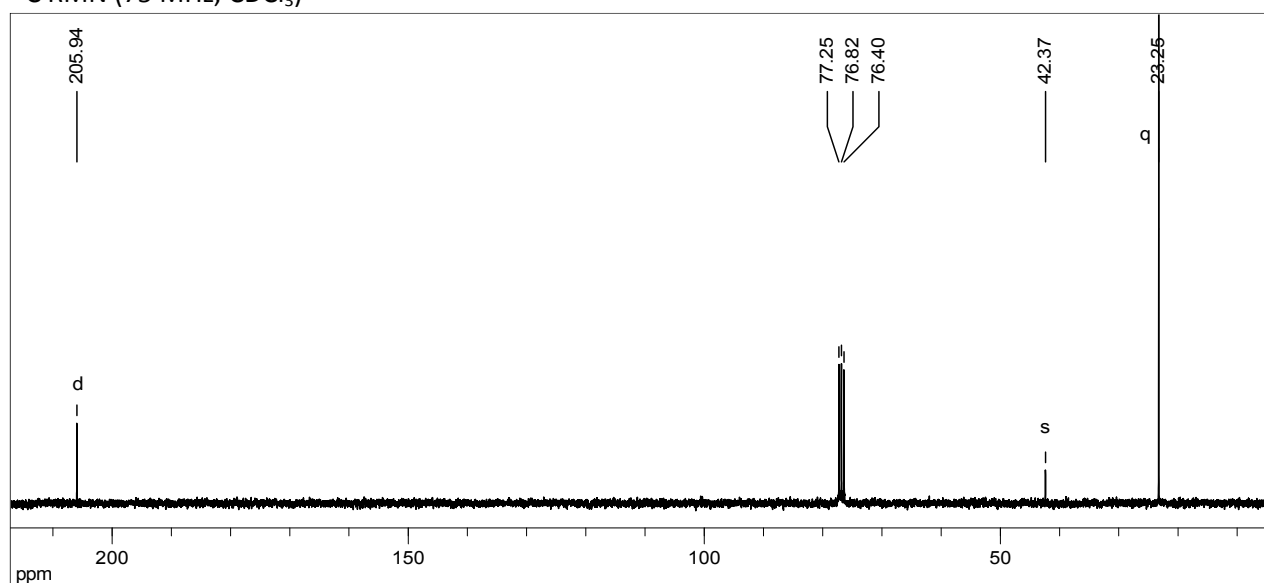


PROBLEMA 2

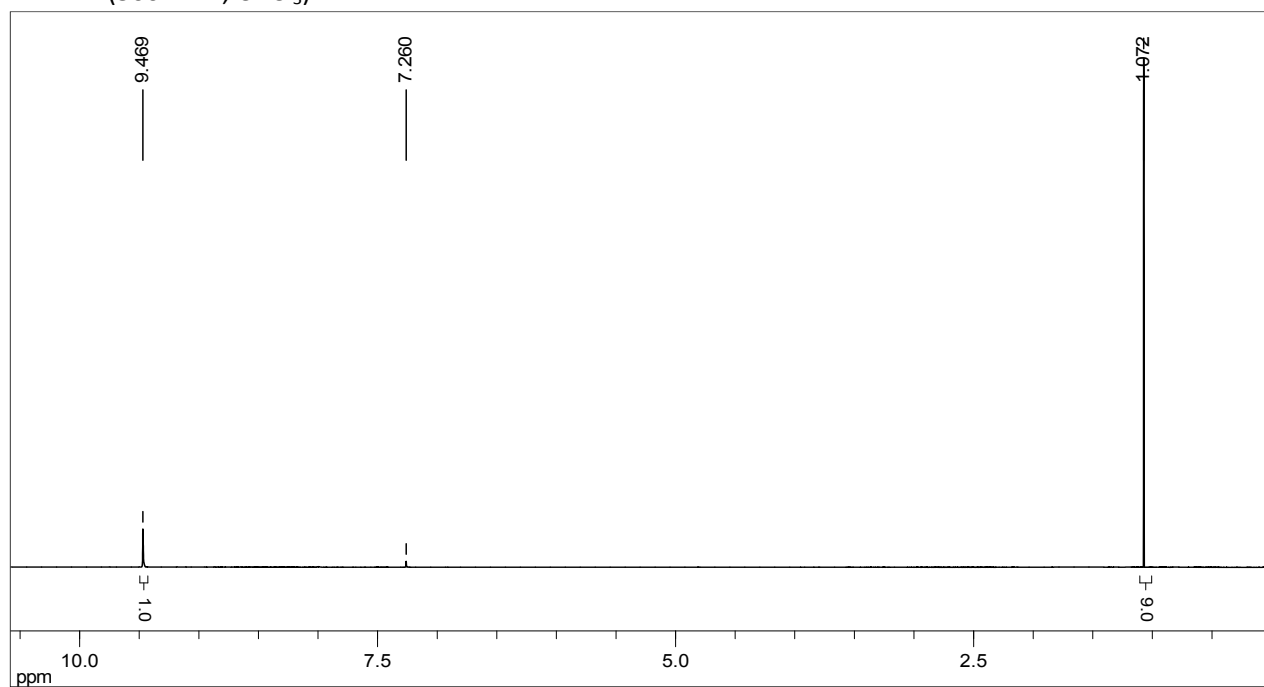
Íon molecular:

$m/z = 86$

¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃)



¹H RMN (300 MHz, CDCl₃)

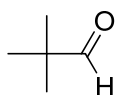


PROBLEMA N° 2. Ión molecular a $m/z = 86$.

- A partir del ión molecular ($m/z = 86$) y aplicando la “regla del 13” se llega a las siguientes fórmulas moleculares posibles: C_6H_{14} , $C_5H_{10}O$, ...
- El espectro de IR muestra un grupo carbonilo $C=O$ (1726 cm^{-1}), pero no grupos $-OH$ (ausencia de absorciones por encima de 3200 cm^{-1}) ni dobles enlaces $C=C$ (alrededor de 1600 cm^{-1}).
- El espectro de RMN de ^{13}C muestra tres tipos de C. Según el DEPT la señal a 205,94 ppm es de tipo CH por lo que debe tratarse de un aldehído (las señales a 2806 y 2698 cm^{-1} en el espectro IR también estarían de acuerdo con esta asignación). Las otras dos señales son de carbono cuaternario (42,37 ppm) y de carbono de tipo CH_3 (23,25 ppm), que junto con la integración del RMN de ^1H podrían ser indicativas de un grupo *terc*-butilo. Estos datos serían consistentes con una fórmula molecular $C_5H_{10}O$ (IDH = 1, debido al grupo carbonilo).
- El espectro de RMN de ^1H muestra dos tipos de señales

δ/ppm	multiplicidad	integr.	asignación
9,47	singlete	1	CHO
1,07	singlete	9	3 CH_3 aislados, $(CH_3)_3C$

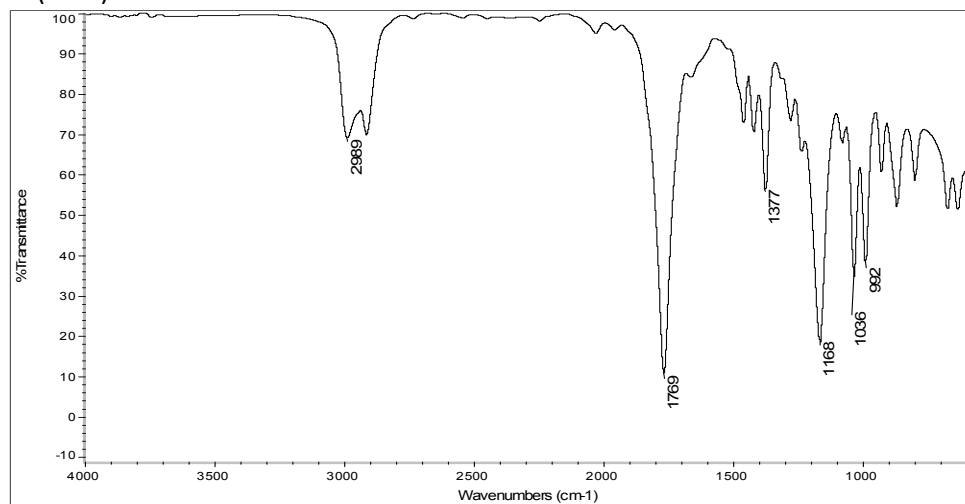
- La señal a 9,47 ppm corrobora la presencia de un aldehído.
- El singlete a 1,07 ppm que integra nueve protones y las señales en el espectro de RMN de ^{13}C de carbono cuaternario y de CH_3 indican claramente la presencia de un grupo *terc*-butilo.
- Con estos dos fragmentos sólo se puede construir una estructura.



2,2-Dimetilpropanal
(pivalaldehído)

- En el espectro de RMN de ^1H se puede comprobar la ausencia de acoplamiento entre las señales de los grupos metilo y $-CHO$, consistente con la presencia del grupo *terc*-butilo, y en definitiva con la estructura del pivalaldehído.

IR (NaCl)

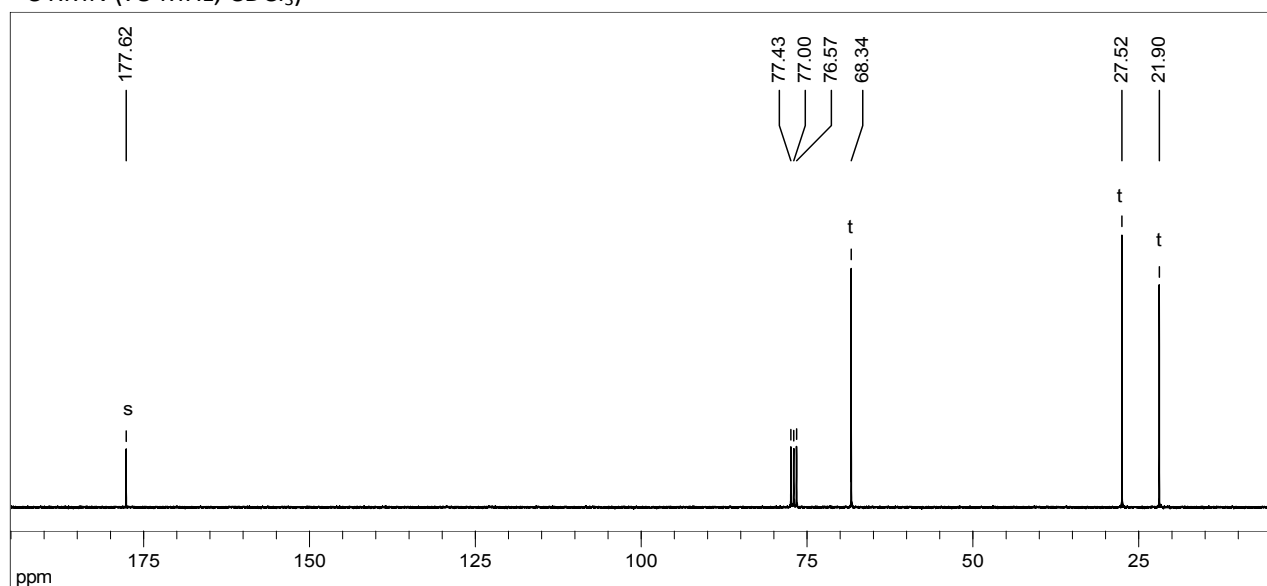


PROBLEMA 3

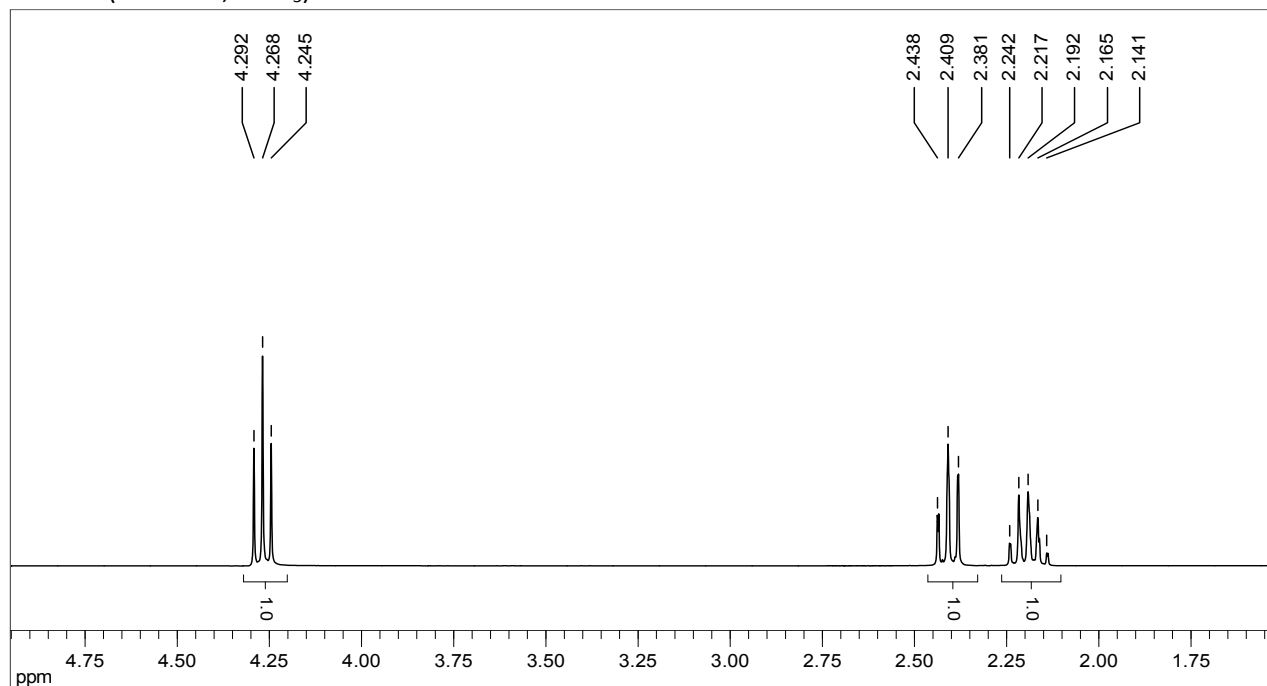
Íon molecular:

$m/z = 86$

¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃)



¹H RMN (300 MHz, CDCl₃)

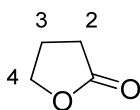


PROBLEMA N° 3. Ión molecular a $m/z = 86$.

- A partir del ión molecular ($m/z = 86$) y aplicando la “regla del 13” se llega a las siguientes fórmulas moleculares posibles: C_6H_{14} , $C_5H_{10}O$, $C_4H_6O_2$...
- El espectro de IR muestra un grupo carbonilo $C=O$ (1769 cm^{-1}) y $C-O$ (1168 cm^{-1}), pero no grupos $-OH$ (ausencia de absorciones por encima de 3200 cm^{-1}) ni dobles enlaces $C=C$ (alrededor de 1600 cm^{-1})
- El espectro de RMN de ^{13}C muestra cuatro tipos de C, incluyendo un $C=O$ (posiblemente de éster, $177,62\text{ ppm}$), y otros tres átomos de C de tipo metileno ($68,34$, $27,52$ y $21,90\text{ ppm}$) el primero desapantallado por un átomo de oxígeno. Estos datos, junto con la integración del RMN de ^1H serían consistentes con una fórmula molecular $C_4H_6O_2$ (IDH = 2, una de las cuales se debería al grupo carbonilo).
- El espectro de RMN de ^1H muestra tres tipos de señales

δ/ppm	multiplicidad	integr.	asignación
4,27	triplete ($J = 7,2\text{ Hz}$)	2	CH_2 acoplado a 2H, desapantallado por O
2,41	triplete ($J = 7,2\text{ Hz}$)	2	CH_2 acoplado a 2H
2,19	multiplete	2	CH_2 acoplado a varios H

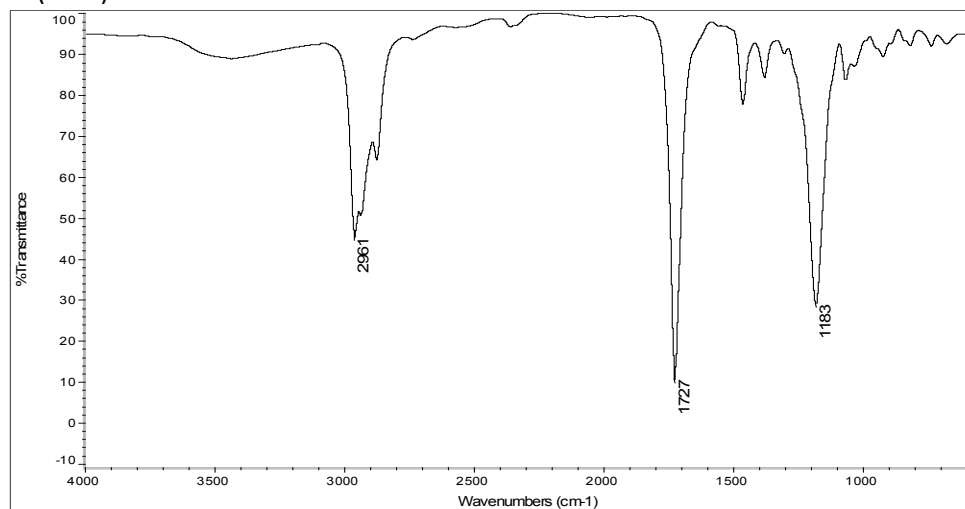
- La señal de tipo triplete a $4,27\text{ ppm}$ es característica de un CH_2 desapantallado por oxígeno y contiguo a otro metileno ($-CH_2-CH_2-O$). Igualmente la señal triplete a $2,41\text{ ppm}$ es característica de un CH_2 ligeramente desapantallado por un carbonilo y contiguo a otro metileno ($-CH_2-CH_2-CO$).
- Con estos fragmentos sólo es posible construir una estructura cíclica con un grupo funcional lactona, con lo que explicaríamos las dos instauraciones de la molécula.



γ -Butirolactona

- En el espectro de RMN de ^1H se puede comprobar que la señal del $-CH_2-$ central ($2,19\text{ ppm}$) es realmente una señal de cinco líneas puesto que tiene un total de 4 átomos de hidrógeno vecinos similares. El $-O-$ de la lactona desapantalla al $-CH_2-$ contiguo ($4,27\text{ ppm}$).
- En el espectro de RMN de ^{13}C las señales a $68,34$, $27,52$ y $21,90\text{ ppm}$ de tipo CH_2 corresponden a los carbonos 4, 2 y 3 respectivamente.

IR (NaCl)

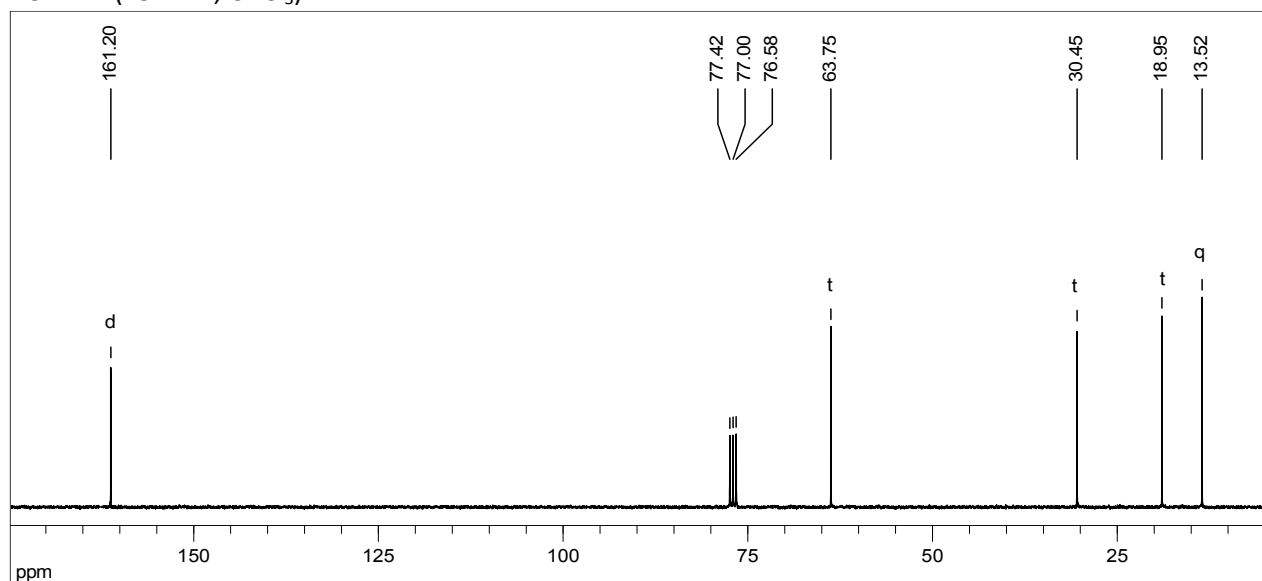


PROBLEMA 4

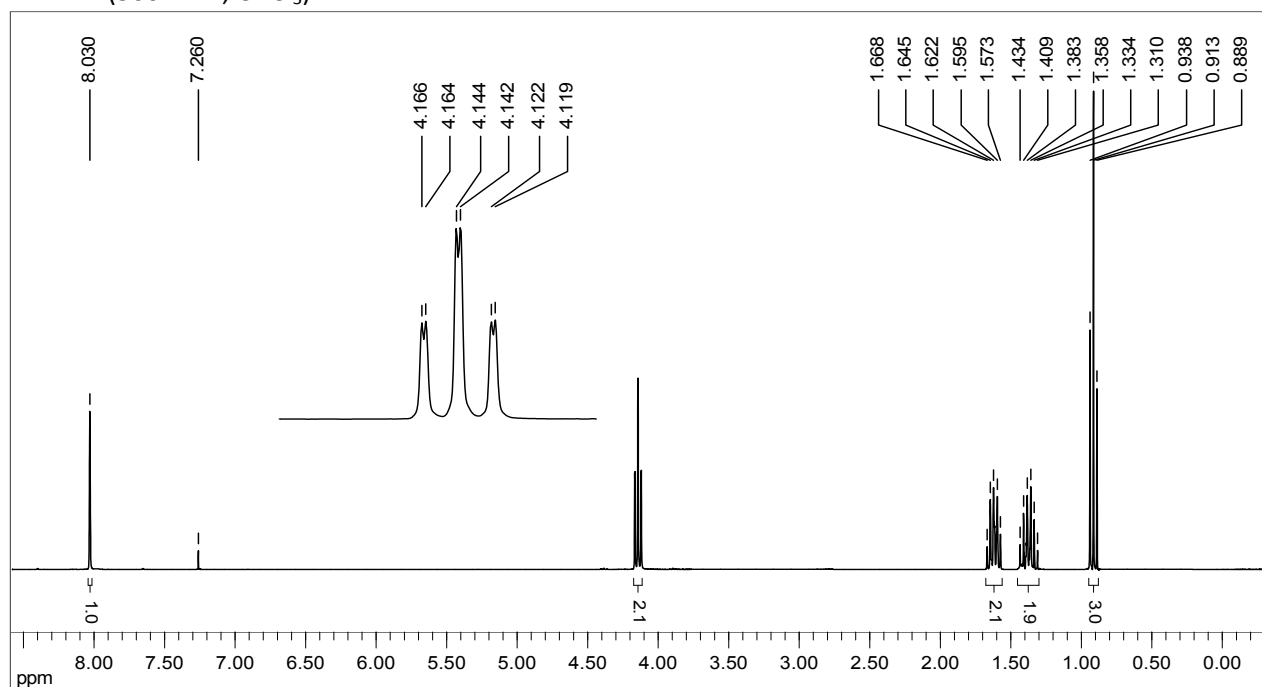
Íon molecular:

$m/z = 102$

¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃)



¹H RMN (300 MHz, CDCl₃)

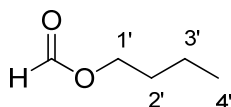


PROBLEMA N° 4. Ión molecular a $m/z = 102$.

- A partir del ión molecular ($m/z = 102$) y aplicando la “regla del 13” se llega a las siguientes fórmulas moleculares posibles: C_7H_{18} (imposible), $C_6H_{14}O$, $C_5H_{10}O_2$...
- El espectro de IR muestra un grupo C=O (1727 cm^{-1}) y C-O (1183 cm^{-1}), pero no grupos -OH (ausencia de absorciones por encima de 3200 cm^{-1}) ni dobles enlaces C=C (1600 cm^{-1})
- El espectro de RMN de ^{13}C muestra cinco tipos de C. Según el DEPT, uno es de tipo CH a 161,20 ppm (posiblemente de éster, por lo tanto se trataría de un formiato), otro de tipo CH_3 a 13,52 y otros tres de tipo metileno (63,75, 30,45 y 18,95) el primero desapantallado por un átomo de oxígeno. Estos datos, junto con la integración del RMN de ^1H serían consistentes con una fórmula molecular $C_5H_{10}O_2$ (IDH = 1).
- El espectro de RMN de ^1H muestra cinco tipos de señales

δ/ppm	multiplicidad	integr.	asignación
8,03	singlete	1	H-CO-
4,14	triplete ($J = 7,5\text{ Hz}$)	2	CH_2 acoplado a 2H, desapantallado por O
1,62	quintuplete ($J = 7,5\text{ Hz}$)	2	CH_2 acoplado a 4H
1,37	sextuplete ($J = 7,5\text{ Hz}$)	2	CH_2 acoplado a 5H
0,91	triplete ($J = 7,5\text{ Hz}$)	3	CH_3 acoplado a 2H

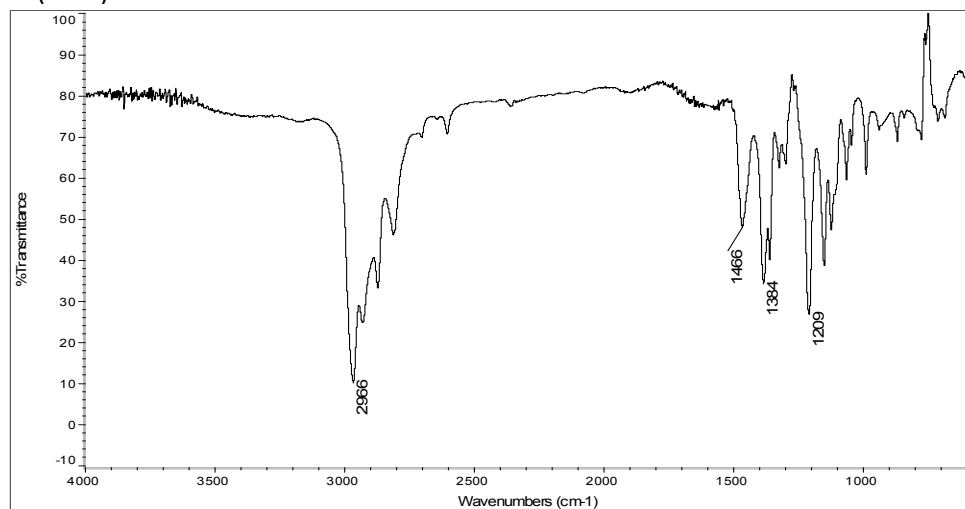
- La señal a 4,14 ppm, desapantallada por O es, en realidad, un triplete de dobletes ($J = 7,5$ y $0,6\text{ Hz}$) y es característica de un CH_2 de un formiato, resultante del acoplamiento con el metileno contiguo y de un acoplamiento a larga distancia con el H del formiato ($HCOO-CH_2-CH_2$). La señal a 0,91(t) es característica de un CH_3 contiguo a otro metileno.
- Teniendo en cuenta la fórmula molecular estos fragmentos nos conducen a una única estructura:



Formiato de *n*-butilo

- En el espectro de RMN de ^1H se puede comprobar que el desdoblamiento de la señal del $-CH_2-$ a 1,62 ppm es debido al acoplamiento con dos metilenos con constantes muy similares. Asimismo el desdoblamiento de la señal del metileno a 1,37 se debe al acoplamiento con un metilo y un metileno
- En el espectro de RMN de ^{13}C las señales a 63,75, 30,45 y 18,95 ppm de tipo CH_2 corresponden a los carbonos 1', 2' y 3' respectivamente.

IR (NaCl)

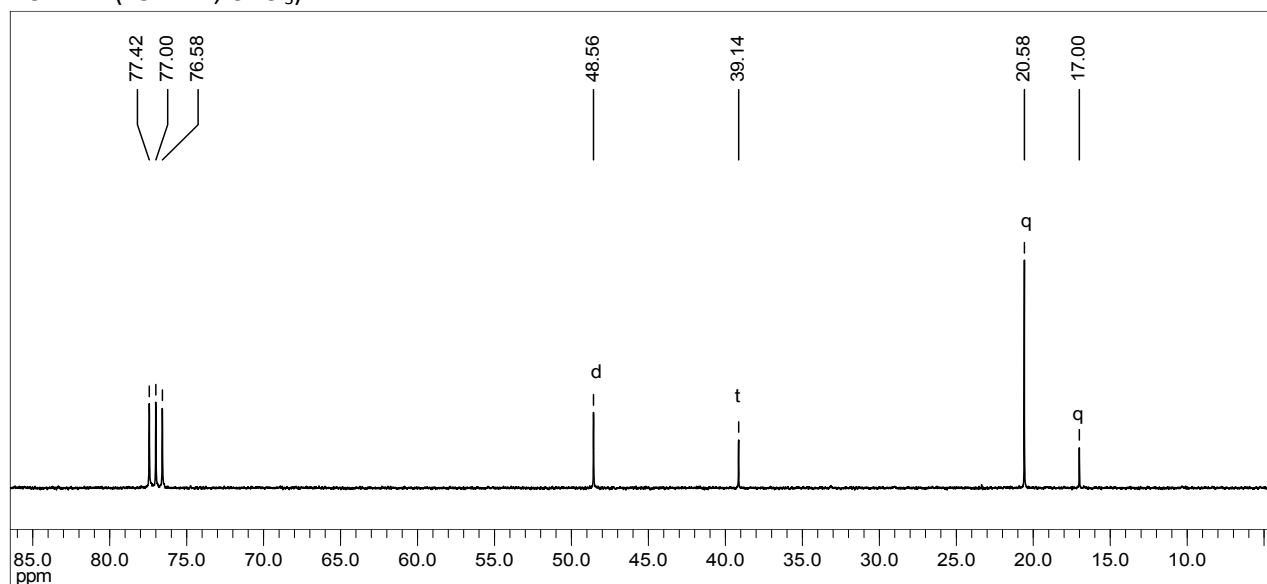


PROBLEMA 5

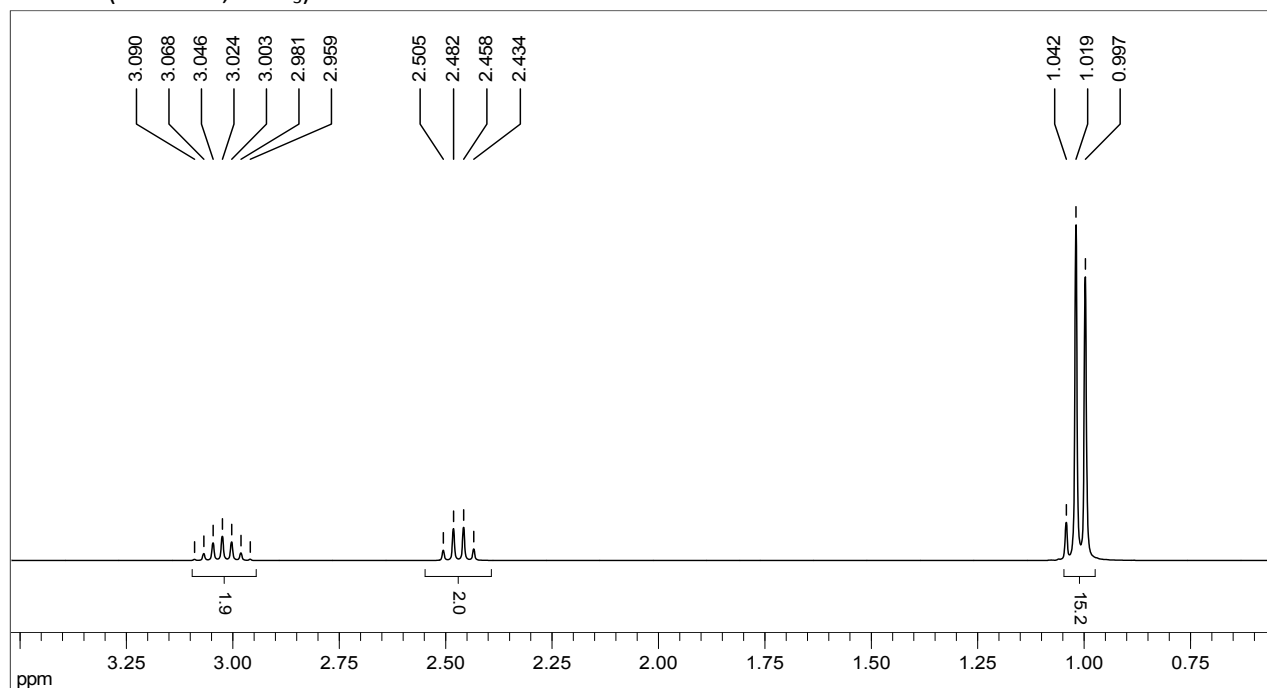
ión molecular:

$m/z = 129$

¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃)



¹H RMN (300 MHz, CDCl₃)

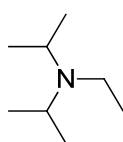


PROBLEMA N° 5. Ión molecular a $m/z = 129$.

- A partir del ión molecular ($m/z = 129$) y aplicando la “regla del 13” se llega a la fórmula molecular C_9H_{21} (imposible). Puesto que el ion molecular es impar, lo cual indica la presencia de un átomo de N, la fórmula molecular debería ser $C_8H_{19}N$ (un CH_2 ha sido reemplazado por un N) (IDH = 0), la cual se ajusta bien a la integración del RMN de ^1H .
- El espectro de IR no muestra grupo carbonilo ni dobles enlaces, lo cual es lógico teniendo en cuenta IDH = 0. Tampoco muestra grupos N-H (ausencia de absorciones por encima de 3300 cm^{-1}), por lo que debe tratarse de una amina terciaria.
- El espectro de RMN de ^{13}C muestra sólo cuatro tipos de átomos de C. Según el DEPT dos señales son de tipo CH_3 (20,58 y 17,00 ppm) y otras dos más desapantalladas son de tipo CH (48,56 ppm) y CH_2 (39,14 ppm) debidas posiblemente a átomos de carbono enlazados a nitrógeno.
- El espectro de RMN de ^1H muestra cuatro tipos de señales

δ/ppm	multiplicidad	integr.	asignación
3,02	septuplete ($J = 6,6\text{ Hz}$)	2	CH unido a 2 CH_3 (grupo isopropilo) desapantallado por N (2 grupos)
2,47	cuadruplete ($J = 7,2\text{ Hz}$)	2	CH_2 acoplado a 3H, desapantallado por N
1,01	doblete ($J = 6,6\text{ Hz}$) solapado con triplete	15	4 CH_3 acoplados a 1H (2 grupos isopropilo) solapados con un CH_3 acoplado al CH_2

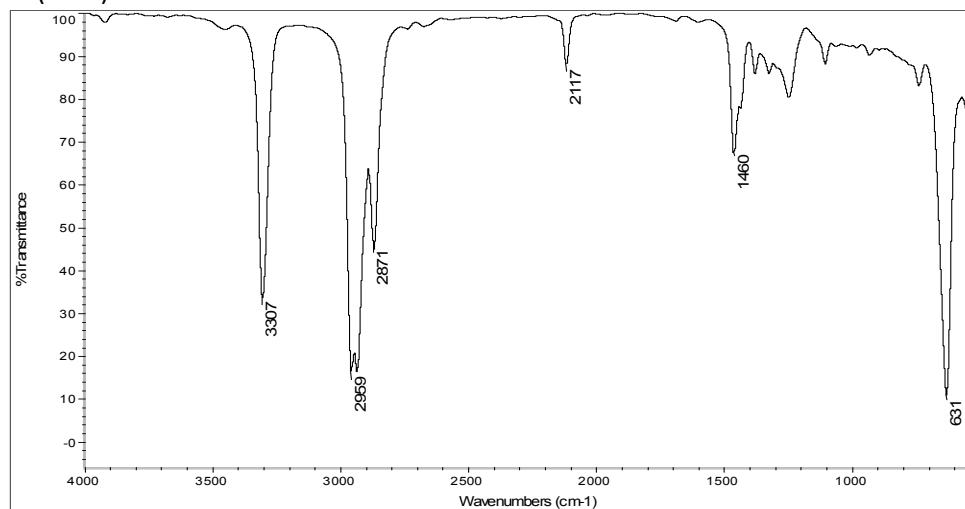
- Con estos fragmentos (2 grupos isopropilo, 1 grupo etilo y un átomo de nitrógeno sólo es posible construir una estructura:



Diisopropiletilamina

- En la señal a 1,01 ppm en el espectro de RMN de ^1H , se observa perfectamente el doblete correspondiente a los cuatro CH_3 de los dos grupos isopropilo mientras que el triplete del grupo CH_3 del grupo etilo aparece parcialmente solapado.
- En el espectro de RMN de ^{13}C , la señal a 20,58 ppm corresponde a los cuatro CH_3 de los dos grupos isopropilo y la señal a 17,00 ppm corresponde al CH_3 del grupo etilo.

IR (NaCl)

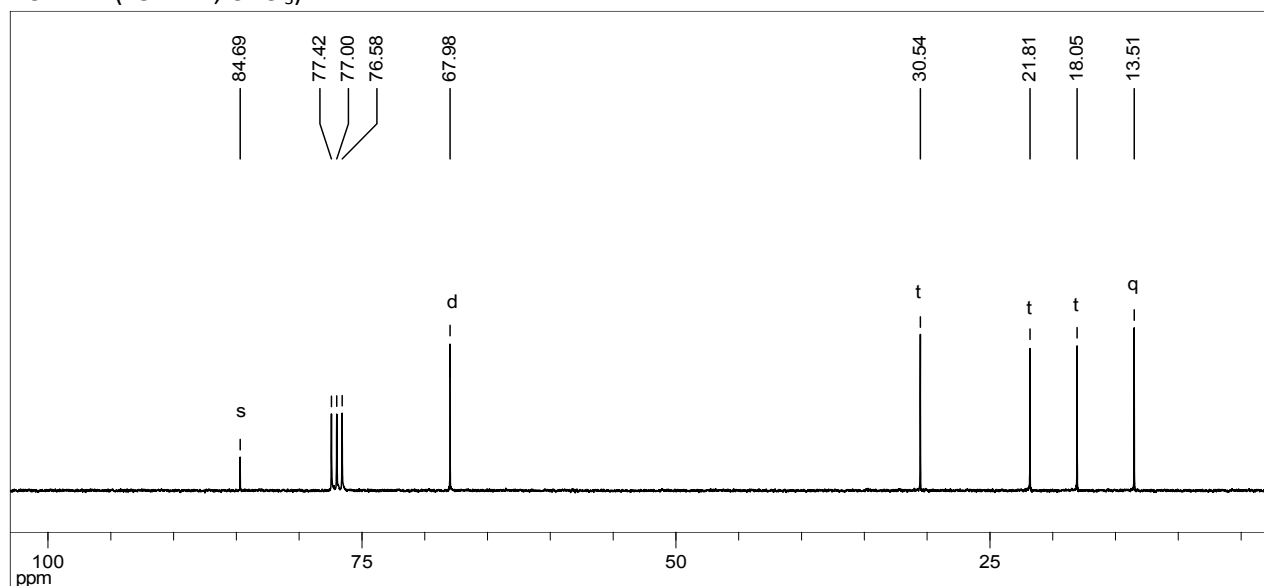


PROBLEMA 6

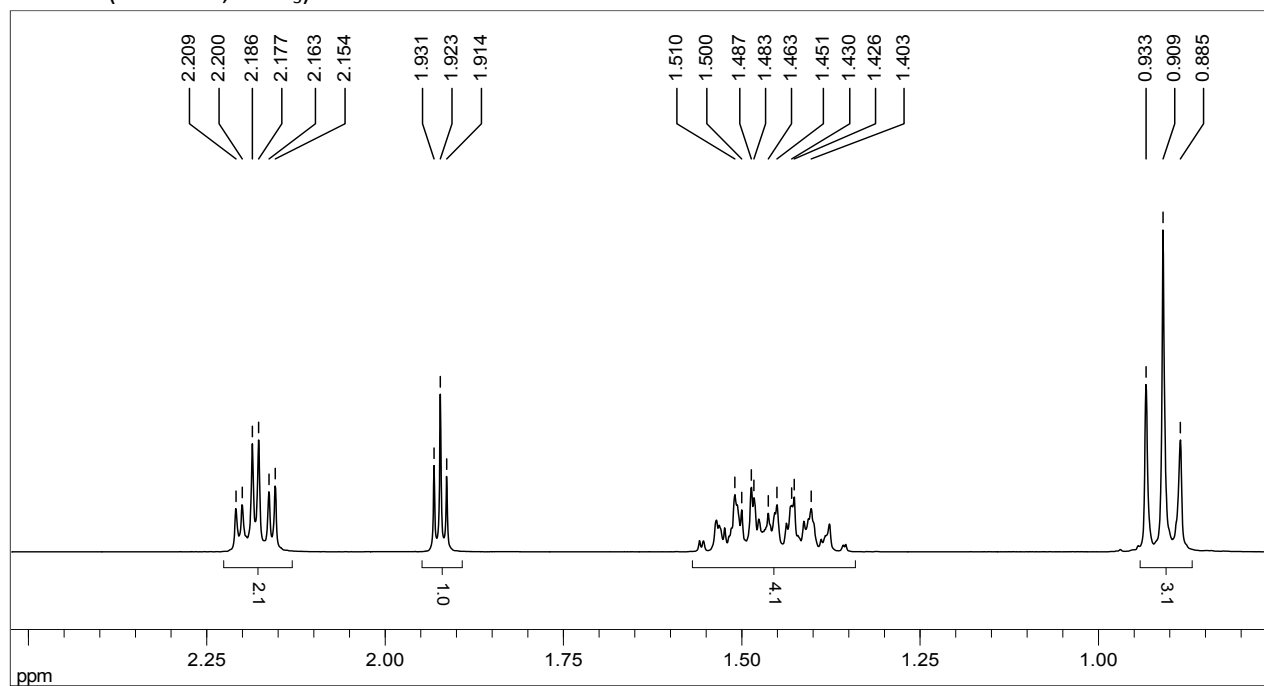
ión molecular:

$m/z = 82$

¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃)



¹H RMN (300 MHz, CDCl₃)

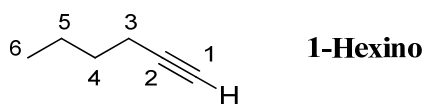


PROBLEMA N° 6. Ión molecular a $m/z = 82$.

- A partir del ión molecular ($m/z = 82$) y aplicando la “regla del 13” se llega a las siguientes fórmulas moleculares posibles: C_6H_{10} , C_5H_6O ...
- El espectro de IR muestra banda de tensión $C\equiv C$ a 2117 cm^{-1} y banda de tensión $\equiv C - H$ a 3307 cm^{-1} (alquino terminal) pero no grupo carbonilo ni dobles enlaces $C=C$.
- El espectro de RMN de ^{13}C muestra seis tipos de C, por lo tanto la fórmula molecular debe ser C_6H_{10} (IDH = 2). Dos átomos de carbono a 84,69 (cuaternario) y 67,98 (de tipo CH) ppm, (ver nota aclaratoria) junto con el IR, claramente indican un alquino terminal. Se completa el espectro con tres señales de tipo $-CH_2-$ (30,54, 21,81 y 18,05 ppm) y otra a 13,51 ppm de un grupo CH_3 .
- El espectro de RMN de ^1H muestra cuatro tipos de señales

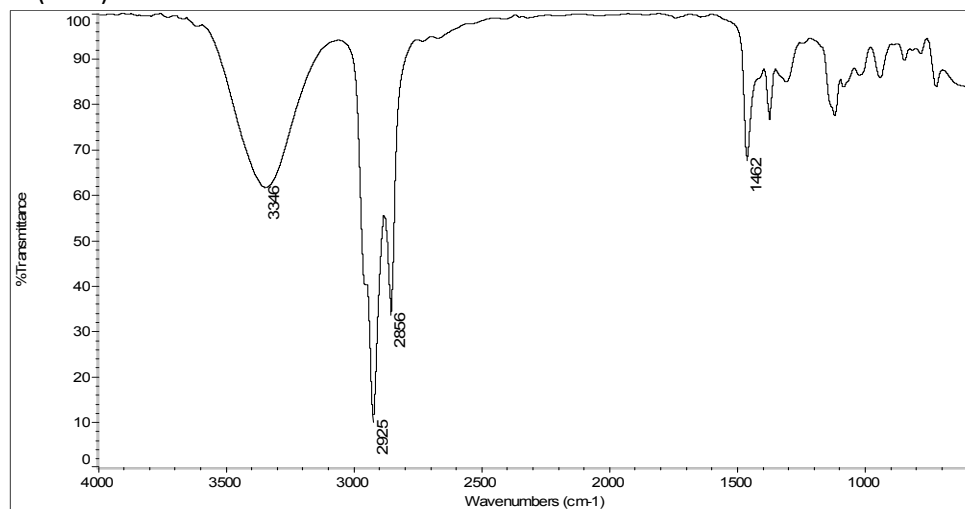
δ/ppm	multiplicidad	integr.	asignación
2,18	triplete de dobletes ($J = 6,9$ y $2,7$ Hz)	2	CH_2 ligeram. desapantallado, acoplado a 2H vecinales, y a 1H a larga distancia
1,92	triplete ($J = 2,4$ Hz)	1	H acoplado a larga distancia con 2H
1,46	multiplete	4	2 grupos CH_2 acoplados a varios H
0,91	triplete ($J = 7,2$ Hz)	3	CH_3 acoplado a 2H

- A partir de la señal a 2,18 ppm parece evidente el fragmento $CH_2-CH_2- C\equiv CH$ y a partir de la señal a 0,91 ppm es evidente el fragmento CH_3-CH_2- .
- Con estos dos fragmentos sólo es posible construir una estructura:



- En el espectro de RMN de ^1H se puede comprobar que la señal a 2,18 ppm es consistente con el grupo $-CH_2-$ en la posición 3; da lugar a una señal triplete por acoplamiento con el $-CH_2-$ en la posición 4 ($J = 6,9$ Hz), y cada una de estas señales se desdobla en dos por acoplamiento con el H del alquino terminal ($J = 2,7$ Hz). El triplete a 1,92 ppm es debido al H del alquino terminal, desdoblado por el $-CH_2-$ de la posición 3 ($J = 2,4$ Hz).
- **NOTA ACLARATORIA.** Debido a las inusuales constantes de acoplamiento entre el hidrogeno y los carbonos acetilénicos en el espectro DEPT-135 se produjo una disminución en la intensidad de la señal correspondiente al C-H acetilénico mientras que no se observó la anulación de la señal del C acetilénico cuaternario.

IR (NaCl)

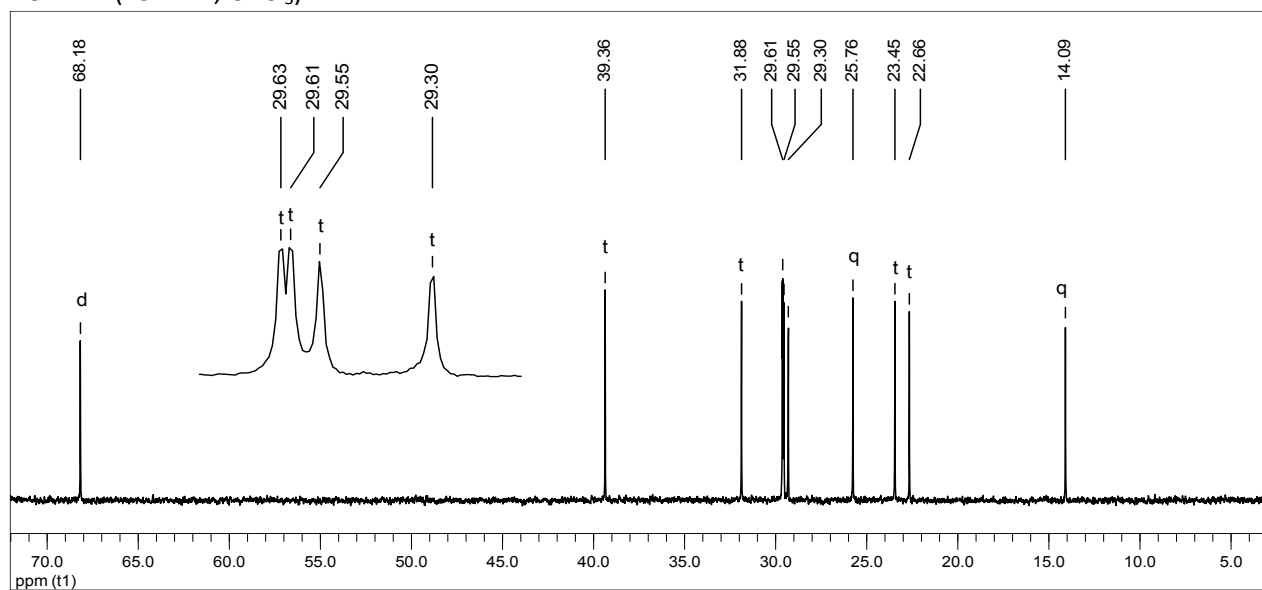


PROBLEMA 7

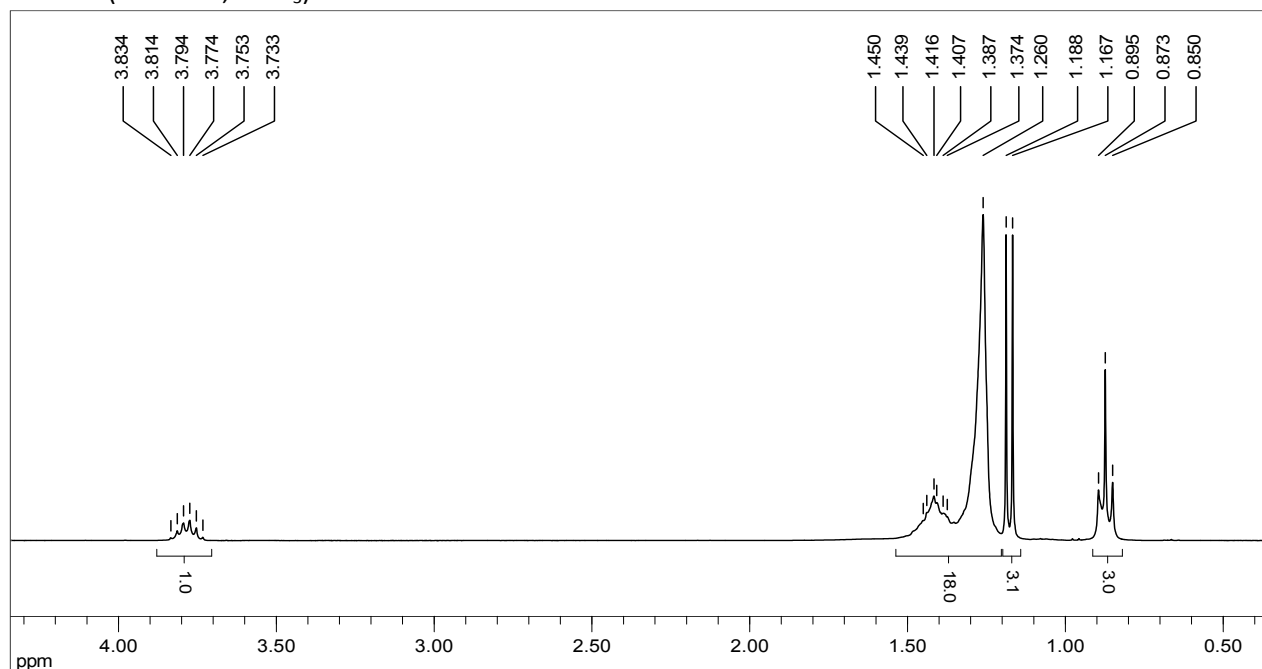
ión molecular:

$m/z = 172$

¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃)



¹H RMN (300 MHz, CDCl₃)

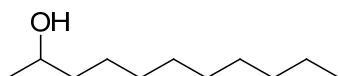


PROBLEMA N° 7. Ión molecular a $m/z = 172$.

- A partir del ión molecular ($m/z = 172$) y aplicando la “regla del 13” se llega a las siguientes fórmulas moleculares posibles: $C_{13}H_{16}$, $C_{12}H_{12}O$...
- El espectro de IR muestra un grupo hidroxilo (banda ancha centrada a 3346 cm^{-1}), pero no grupos carbonilo (ausencia de absorciones en la zona $1650\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$) ni dobles enlaces $C=C$ (alrededor de 1600 cm^{-1}).
- El espectro de RMN de ^{13}C muestra once tipos de C, incluyendo un CH a 68,18 ppm posiblemente unido al oxígeno del alcohol, ocho carbonos metilénicos (indicativo de una cadena hidrocarbonada no ramificada) y dos carbonos de tipo metilo, uno de los cuales a 25,76 ppm podría asignarse a un grupo CH_3C-OH y el otro a 14,09 ppm que debe estar situado al final de la cadena hidrocarbonada. A la vista de estas consideraciones (el compuesto es claramente alifático) y también de la integración del RMN de ^1H la fórmula molecular del compuesto debe ser $C_{11}H_{24}O$ (IDH = 0)
- El espectro de RMN de ^1H muestra cinco tipos de señales

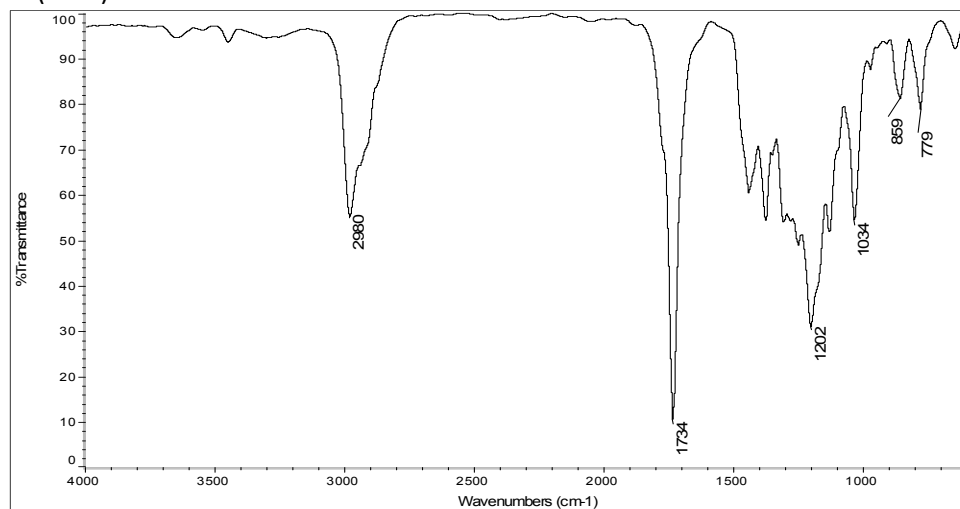
δ/ppm	multiplicidad	integr.	asignación
3,78	sextuplete ($J = 6,0\text{ Hz}$)	1	CH acoplado a 5H, desapant., geminal a O
1,50- 1,20	señales complejas, no resueltas	18	CH_2 de cadena alifática
1,17	doblete ($J = 6,3\text{ Hz}$)	3	CH_3 acoplado a 1H
0,87	triplete ($J = 6,6\text{ Hz}$)	3	CH_3 acoplado a 2H,

- A partir de estos datos, podemos empezar a construir la molécula basándonos en los esquemas de acoplamiento y en los desplazamientos químicos. Parece evidente los fragmentos $CH_3-CHOH-$, CH_3-CH_2- , y $(-CH_2-)_8$.
- Con estos fragmentos sólo es posible construir una estructura:



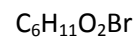
2-Undecanol

IR (NaCl)

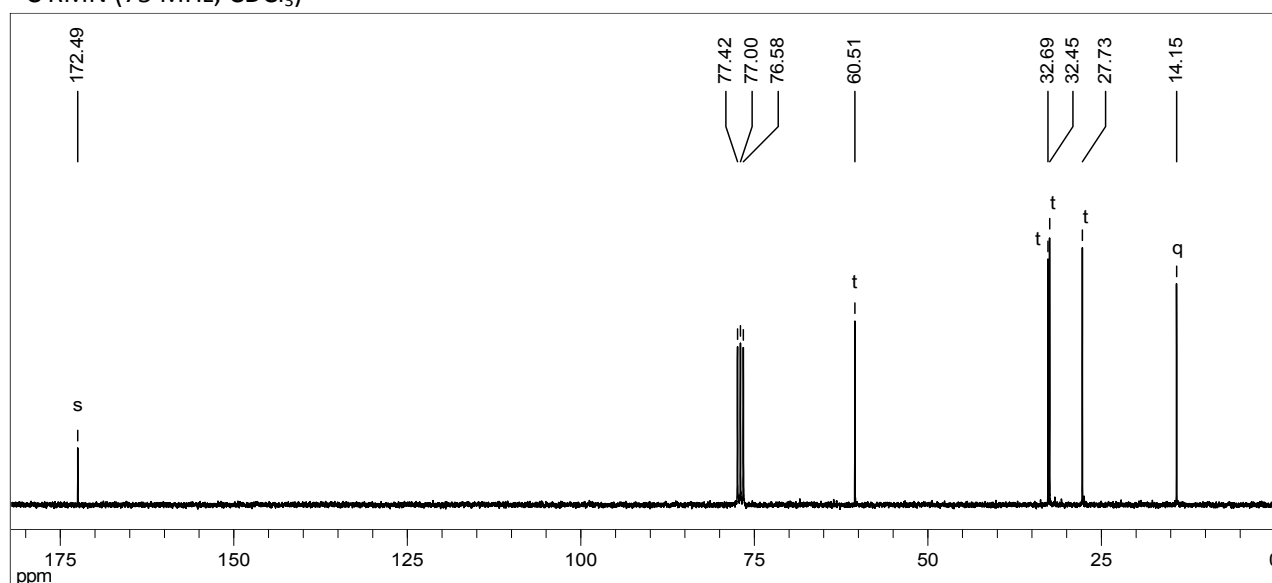


PROBLEMA 8

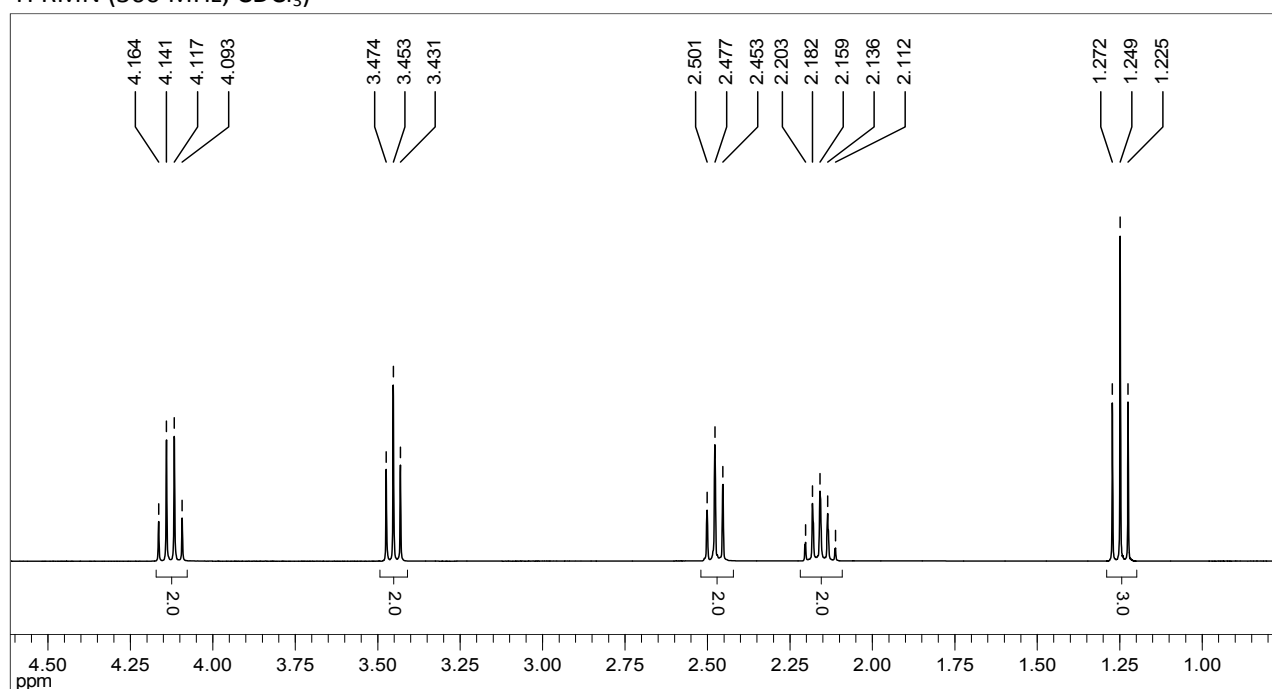
Fórmula molecular:



¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃)



¹H RMN (300 MHz, CDCl₃)

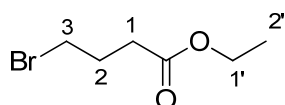


PROBLEMA N° 8. Fórmula molecular $C_6H_{11}O_2Br$, IDH = 1.

- El espectro de IR muestra claramente un grupo carbonilo $C=O$ (1734 cm^{-1}) y $C-O$ (1202 cm^{-1}), pero no grupos $-OH$ (ausencia de absorciones por encima de 3200 cm^{-1}) ni dobles enlaces $C=C$ (alrededor de 1600 cm^{-1}).
- El espectro de RMN de ^{13}C muestra seis tipos de C incluyendo un grupo carbonilo (posiblemente de éster a $172,49\text{ ppm}$) y cinco átomos de carbono en la zona alifática. De éstos, uno es de tipo CH_3 a $14,15\text{ ppm}$ y los otros cuatro de tipo metileno ($60,51$, $32,69$, $32,45$ y $27,73\text{ ppm}$) el primero desapantallado por un átomo de oxígeno.
- El espectro de RMN de ^1H muestra cinco tipos de señales

δ/ppm	multiplicidad	integr.	asignación
4,13	cuadruplete ($J = 7,2\text{ Hz}$)	2	CH_2 acoplado a 3H, desapantallado por O
3,45	tripleto ($J = 6,6\text{ Hz}$)	2	CH_2 acoplado a 2H, desapantallado por Br
2,48	tripleto ($J = 7,2\text{ Hz}$)	2	CH_2 acoplado a 2H, ligeram. desapantallado
2,16	quintuplete ($J = 6,9\text{ Hz}$)	2	CH_2 acoplado a 4H
1,25	tripleto ($J = 7,2\text{ Hz}$)	3	CH_3 acoplado a 2H

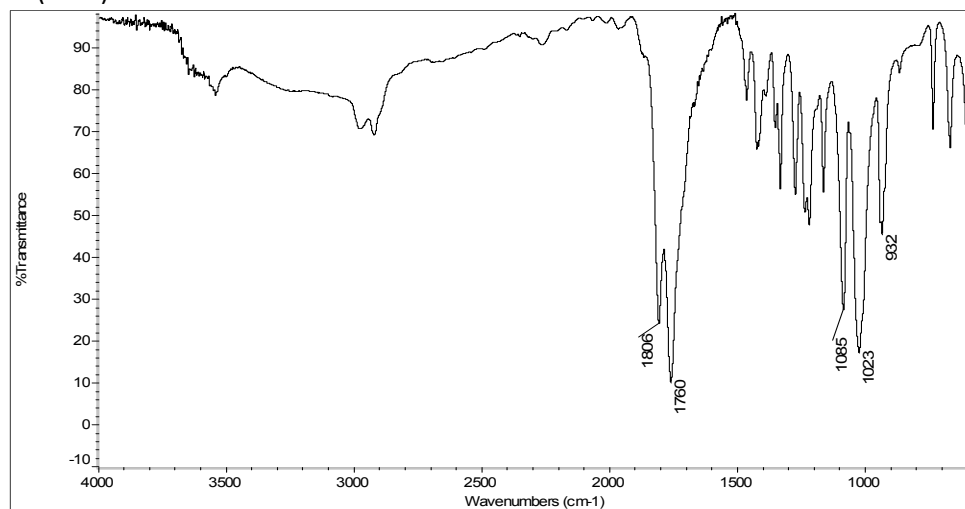
- La señal de tipo cuadruplete a $4,13\text{ ppm}$ es característica de un CH_2 desapantallado por oxígeno y contiguo a un metilo (CH_3-CH_2-O). La señal tripleto a $1,25\text{ ppm}$ es característica de este grupo CH_3 contiguo a metileno.
- Por su parte la señal de tipo tripleto a $3,45\text{ ppm}$ nos indicaría una agrupación $BrCH_2-CH_2-$ y la señal tripleto a $2,48\text{ ppm}$ nos indicaría una agrupación CH_2-CH_2-CO .
- Teniendo en cuenta la fórmula molecular estos fragmentos nos conducen a una única estructura:



4-Bromobutanoato de etilo

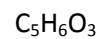
- En el espectro de RMN de ^1H se puede comprobar que el quintuplete del $-CH_2-$ a $2,16\text{ ppm}$ es debido al acoplamiento con dos grupos metileno con constantes muy similares
- En el espectro de RMN de ^{13}C las señales a $60,51$, $32,69/32,45$ y $27,73\text{ ppm}$ de tipo CH_2 corresponden a los carbonos $1'$, $2/4$ (o al revés) y 3 respectivamente.

IR (NaCl)

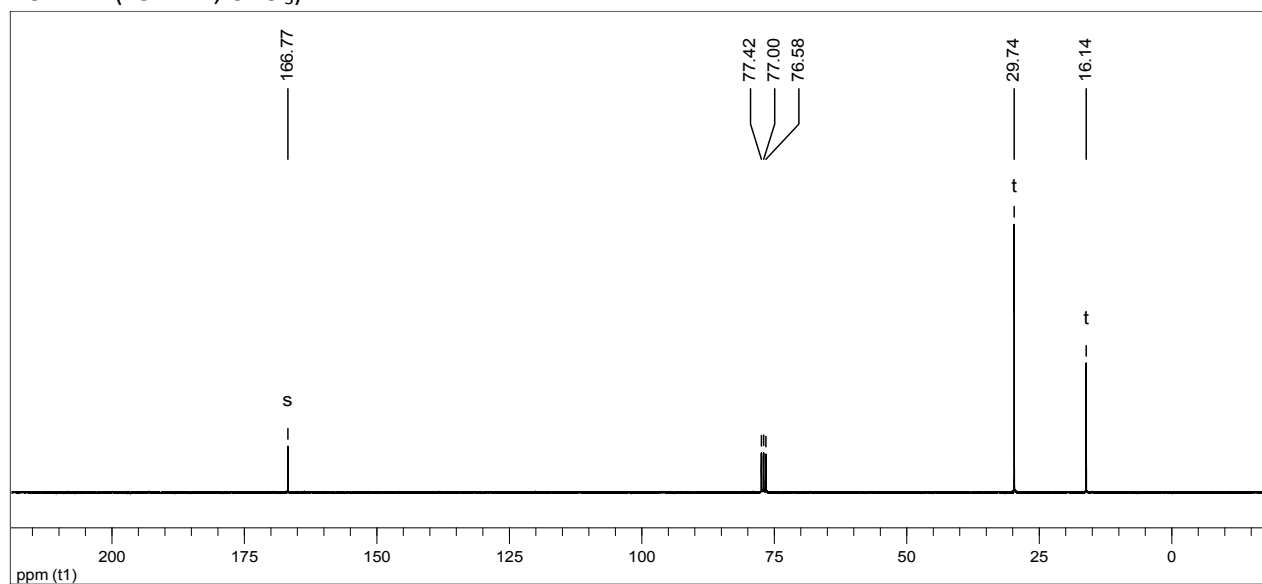


PROBLEMA 9

Fórmula molecular:



¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃)



¹H RMN (300 MHz, CDCl₃)

