

sección I
QUIMICA (4)

**W. SIMON
T. CLERC**

Profesores de la Escuela Técnica Superior
Laboratorio de Química Orgánica, Zurich

Q. Fernando de J. Amézquita, L.

Amézquita

ELUCIDACION ESTRUCTURAL DE COMPUESTOS ORGANICOS POR METODOS ESPECTROSCOPICOS

**TOMO I
tablas**

Versión española de

José Castells

Jefe de la Sección de Espectroscopia del Centro de
Investigación y Desarrollo del Patronato «Juan de la Cierva»
Profesor de Espectroscopia Orgánica de la Universidad
Autónoma de Barcelona

Francisco Camps

Colaborador Científico del Centro de Investigación
y Desarrollo del Patronato «Juan de la Cierva»

editorial alhambra, s. a.

MADRID
BARCELONA
BUENOS AIRES
MEXICO

INDICE

Págs.

Tablas combinadas para la interpretación de espectros de IR, UV, RMN y masas

Tipo de compuestos:

Alcano.....	3
Alqueno.....	6
Alquino.....	8
Aromático.....	9
Eter.....	12
Alcohol, fenol, ácido carboxílico.....	14
Aldehído.....	17
Cetona.....	20
Ester, lactona.....	23
Acido carboxílico.....	27
Amida, lactama.....	29
Amina.....	32
α -Aminoácido.....	34
Compuestos con C, H, S.....	36
Compuestos con S, O.....	37
Compuestos con C, P, O.....	38
Compuestos con N, O.....	39
Compuestos C-halógeno.....	40
Bibliografía.....	41

Tablas especiales de IR

Regiones no utilizables de algunos de los disolventes y medios de suspensión más corrientes en espectroscopia IR.....	43
Vibraciones de tensión (<i>stretching</i>) C—H.....	44
Vibraciones de tensión (<i>stretching</i>) $X\equiv Y$ y $X=Y=Z$	44
Vibraciones esqueléticas de grupos metilo geminales.....	45
Absorción de compuestos olefinicos.....	46
Absorción de compuestos aromáticos.....	47
Bibliografía.....	50

Tablas especiales de UV

Absorción UV de cromóforos simples.....	52
Absorción UV de dienos y polienos.....	53
Compuestos carbonílicos α , β -insaturados.....	56
Compuestos aromáticos y heterocíclicos aromáticos.....	62
Bibliografía.....	63

Tablas especiales de RMN

Espectros de disolventes y sustancias de referencia corrientes.....	64
Corrimiento químico: tablas sinópticas.....	68
Corrimiento químico de grupos CH_2 y CH	70
Corrimiento químico de protones olefinicos.....	71
Corrimiento químico de protones aromáticos.....	73
Constantes de acoplamiento.....	74
Corrimiento químico de protones en heterociclos.....	77
Interacciones spin-spin.....	81
Protones del tipo $-\text{OH}$, $-\text{NH}$ y $-\text{SH}$	83
Bibliografía.....	85

Tablas especiales de EM

Fragmentos de aparición frecuente.....	87
Abundancia natural de isótopos.....	91
Picos isotópicos de fragmentos conteniendo cloro y bromo.....	93
Bibliografía.....	94

INTRODUCCIÓN

En las tablas siguientes se ha evitado en gran parte el uso de abreviaturas, con el fin de ahorrar largas explicaciones. Sin embargo, son convenientes las observaciones generales siguientes.

IR: Espectroscopia infrarroja

Los datos se expresan en números de onda $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] de los máximos de absorción para disoluciones en disolventes poco polares, como CCl_4 , CS_2 , CHCl_3 , etc. Para la asignación de bandas de absorción destacadas, así como para la expresión de la intensidad, se han utilizado las abreviaturas siguientes:

<i>s</i>	fuerte
<i>m</i>	media
<i>w</i>	débil
<i>v</i>	variable
<i>st</i>	vibración de tensión (<i>stretching</i>)
<i>esq</i>	vibración esquelética
<i>def</i>	vibración de deformación
<i>as</i>	asimétrica
<i>sim</i>	simétrica

UV: Espectroscopia ultravioleta y visible (espectroscopia electrónica)

Los datos se expresan en longitudes de onda $\lambda_{\text{máx}}$ [nm] de los máximos de absorción para disoluciones en etanol, y como logaritmos decimales, $\lg \epsilon$, de los coeficientes molares de extinción ϵ a las correspondientes longitudes de onda.

RMN: Espectroscopia de resonancia protónica

Los datos se expresan en corrimientos químicos δ [ppm], respecto al tetrametilsilano (TMS), como referencia interna en disoluciones en CDCl_3 o CCl_4 y constantes de acoplamiento J , expresadas en Hz (ciclos por segundo).

EM: Espectrometría de masas

Los datos se expresan como relación de masa a carga, m/e , de los correspondientes fragmentos. El ion molecular se designará como M .

TABLA 1

Tipo de compuesto: alcano, C-C

	Posición	Asignación	Observaciones
IR	2 960...2 850 cm ⁻¹ s.	CH st.	→ Tabla 21 Cf. también:  : ~ 3 050 cm ⁻¹ H—C—Hal : ~ 3 010 cm ⁻¹ CH ₃ O— : 2 830...2 815 cm ⁻¹ CH ₃ N— : ~ 2 800 cm ⁻¹ —O—CH ₂ —O— : ~ 2 780 cm ⁻¹ H—C— : 2 880...2 650 cm ⁻¹ O (generalmente dos bandas)
	~ 1 460 cm ⁻¹ m.	{CH ₃ def. as.}	También en la misma región: =C—H st.; ArH st.; OH asociado st.
		{CH ₂ def.}	Los grupos CH ₂ «activados», como los contiguos a C=C, C=O, Ar absorben a 1 440...1 400 cm ⁻¹ .
	~ 1 380 cm ⁻¹ m.	CH ₃ def. sim.	Doblete en el caso de grupos metilos geminales → tabla 23.
	1 350...1 100 cm ⁻¹ v.	{C—C st. esq.}	No se observa en compuestos sin grupos metilo.
		{CH def. esq.}	En metilcetonas, ésteres metílicos, acetatos a 1 360...1 340 cm ⁻¹ .
	~ 720 cm ⁻¹ v.	CH def. esq.	Sin importancia práctica, excepto para grupos CH ₃ geminales → tabla 23.
			Rocking de —CH ₂ —. Presente cuando —(CH ₂) _n ≥ ₄ . Para n < 4 esta banda aparece a frecuencia mayor (hasta 800 cm ⁻¹), siendo poco intensa y a menudo no apreciable.
			Cf. también: —O—(CH ₂) _n ≥ ₄ : ~ 740 cm ⁻¹ .
			También en la misma región: =CH def. (fuera del plano); ArH def. (fuera del plano); NH ₂ def. (fuera del plano); NO def.; CS st.; SO st.; PC st.; CCl st.; Deformación anular; —OC(CH ₃) ₃ esq.

3

(Véanse los datos de UV, RMN y EM en la página siguiente.)

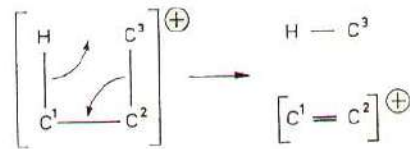
TABLE 1 (cont.)

	Posición	Asignación	Observaciones
UV	Sin absorción por encima de 210 nm		Para hidrocarburos saturados.
RMN	0,8...1,2 ppm 1,1...1,8 ppm	$\left\{ \begin{array}{c} \text{C}-\text{CH}_3 \\ \text{C}-\text{CH}_2-\text{C} \\ \text{C}-\text{CH}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array} \right\}$	Seudotriplete característico en el caso de $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$. Estimación del corrimiento químico $\rightarrow$ tabla 41. En compuestos alicíclicos con un mínimo de seis miembros en el anillo se observa generalmente una señal ancha no resuelta. Cf. también: $\text{H}-\triangle : -0,3...0,8 \text{ ppm}$. $J_{\text{CH-CH}}$: 6...7 Hz si existe libre rotación; $\rightarrow$ tabla 44.
EM		Ion molecular Fragmentos	<i>n</i>-Alcanos: débil <i>Isoalcanos</i>: muy débil $\left\{ \begin{array}{l} \frac{m}{e} = 14n + 2. \end{array} \right.$ <i>Monociclanos</i>: intensidad moderada $\frac{m}{e} = 14n$. <i>n</i>-Alcanos: $\frac{m}{e} = 29, 43, 57, 71, 85...14n + 1$; secuencia de intensidades constante; máximo a $\frac{m}{e} = 43$ ó 57; mínimo a $\frac{m}{e} = M - 15$. <i>Isoalcanos</i>: $\frac{m}{e} = 29, 43, 57, 71, 85...14n + 1$; secuencia de intensidades irregular; máximo relativo producido por fragmentación en el lugar de la ramificación. La carga positiva queda preferentemente en el fragmento más sustituido. La misma secuencia de picos se da también en los compuestos carbonílicos alifáticos.

Monociclanos: $\frac{m}{e} = 27, 41, 55, 69, 83 \dots 14n - 1$; máximo relativo producido por fragmentación en el carbono sustituido del anillo.
La misma secuencia de picos se da también en los alquenos y alcoholes.

n-Alcanos: Ninguna.

Isoalcanos: Frecuente transposición $1 \rightarrow 3$, $\frac{m}{e} = 14 n$.



La transposición ocurre con mayor facilidad según el orden:

1. C²: cuaternario > terciario > secundario
2. C³: cuaternario > terciario > secundario
3. C¹: terciario > secundario > primario.

Monociclanos: Frecuente transposición $1 \rightarrow 3$, $\frac{m}{e} = 14n - 2$.

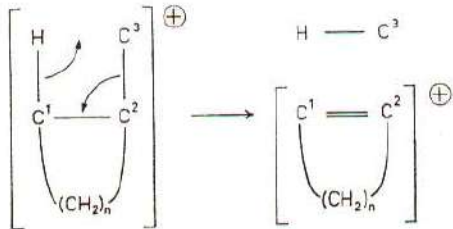


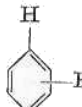
TABLA 2.

Tipo de compuesto: alqueno, $C=C$

	Posición	Asignación	Observaciones
IR	3 100...2 975 cm^{-1} m.	$=CH$ st.	→ Tabla 21. Frecuentemente, varias bandas. No se presenta en dobles enlaces tetrasustituídos. También absorben en la misma región: ArH st.; $H-\triangle$ st.; $HCHal$ st.; OH asociado st.
	1 690...1 640 cm^{-1} v.	$C=C$ st.	Poco intensa en el caso de dobles enlaces tetrasustituídos, no se presenta en casos de gran simetría; intensa en $O=C=C$ y $N=C=C$. A menudo se puede determinar el tipo de sustitución, → tabla 24. También absorben en la misma región: $C=O$ conjugado st.; NH def. (en el plano); $C=N$ st.; NO st.
	1 420...1 290 cm^{-1} w. 990... 675 cm^{-1} s.	$=CH$ def. (en el plano) $=CH$ def. (fuera del plano)	<i>Enoles:</i> $C=C$ st.: 1 605 cm^{-1} ; $C=O$ st.: $\sim 1\ 640\ \text{cm}^{-1}$ → tabla 8. <i>Dienos conjugados:</i> Dos bandas a $\sim 1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ y $\sim 1\ 600\ \text{cm}^{-1}$; → tabla 29; → tabla 30. <i>Polienos conjugados:</i> Bandas anchas a 1 650...1 580 cm^{-1} ; → tabla 29; → tabla 30. Sin importancia práctica. A veces, dos bandas. No se presenta en dobles enlaces tetrasustituídos. A menudo se puede determinar el tipo de sustitución → tabla 24. También absorben en la misma región: $-(CH_2)_n$ esq.; ArH def. (fuera del plano); CH def. (fuera del plano); OH asociado def. (fuera del plano); $C-C$ esq.; NH_2 def. (fuera del plano); NO def.; CS st.; SO st.; PC st.; CCl st.; deformación anular; $-OC(CH_3)_3$ esq.; $C-H$ def. (fuera del plano). Cf. también: $CH_2-C=C$ def.: 1 445...1 430 cm^{-1} .
UV	sin absorción por encima de 210 nm		Para dobles enlaces aislados; si están muy sustituidos se presenta a menudo una absorción final $> 210\ \text{nm}$. <i>Polienos conjugados:</i> $> 220\ \text{nm}$ ($\lg \epsilon = 4...5$) $\pi \rightarrow \pi^*$; → tabla 30. Estimación de λ_{max} : → tabla 29.

RMN	4,5...8,0 ppm	$C=C-H$	Estimación del corrimiento químico: → tabla 42. J_{C-H} : 0...3,5 Hz J_{H-H} : 5...14 Hz J : 12...18 Hz $J_{CH-C=CH}$: 0... 3 Hz Cf. también : $CH_3-C=C$: 1,6...1,8 ppm; $CH_2-C=C$: 1,7...2,4 ppm. Las constantes de acoplamiento dependen de la electronegatividad de los sustituyentes en el doble enlace: → tabla 44.
EM		Ion molecular Fragmentos Transposiciones	Intensidad moderada $\frac{m}{e} = 14\ n$ $\frac{m}{e} = 27, 41, 55, 69, 83, ... 14\ n - 1$; en muchos casos el pico base se origina por fragmentación entre la posición α y β al doble enlace. Atención: el doble enlace migra fácilmente. La misma secuencia de picos se da en monociclanos y alcoholes. Frecuente transposición $1 \rightarrow 3$, $\frac{m}{e} = 14\ n - 2$. $\left[\begin{array}{c} H \\ \\ C^1 \\ \\ C^2 \end{array} \begin{array}{c} C^3=C^4 \\ \\ R \end{array} \right]^+ \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} H-C^3=C^4 \\ C^1=C^2 \end{array} \right\}^+$ Formación del ion preferentemente estabilizado. En ciclohexenos se da también a menudo una reacción «retro-Diels-Alder»: $\left[\text{Ciclohexeno} \right]^+ \rightarrow \left\{ \text{Dien} + \text{Dienófilo} \right\}^+$ Formación del ion preferentemente estabilizado.

TABLA 4 (cont.)

	Posición	Asignación	Observaciones
UV	205...260 nm (lg ϵ = ~ 4) 260...300 nm (lg ϵ = 2,5...3,5)		→ Tabla 34, → tabla 35. → Tabla 36. La conjugación aumenta ϵ y desplaza $\lambda_{\max}$ a longitudes de onda más altas.
RMN	6,5...8,5 ppm	ArH	Estimación del corrimiento químico: → tabla 42.  $J_{\text{orto}}: 7...10 \text{ Hz};$ $J_{\text{meta}}: 2... 3 \text{ Hz}$ $J_{\text{para}}: 0... 1 \text{ Hz}$ Cf. también: $\text{CH}_3\text{—Ar}$: 2,2...2,5 ppm singlete $\text{C—CH}_2\text{—Ar}$: 2,3...2,8 ppm
EM		Ion molecular Fragmentos	Muy intenso, a menudo es el pico base. $\frac{m}{e} = 39, 50...53, 63...65, 75...78$; a mayor sustitución se observan desplazamientos a valores más bajos. Con frecuencia se presentan iones con doble carga. Según la sustitución en el anillo aromático aparecen los picos intensos siguientes:  $\frac{m}{e} = 90...92$  $\frac{m}{e} = 91...93$

Transposiciones

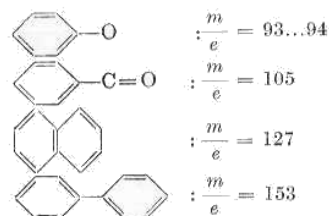
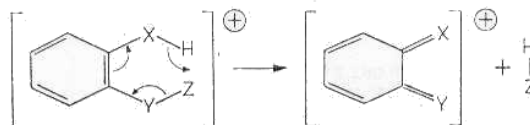
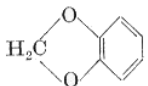
En ciertos compuestos aromáticos *o*-sustituídos tiene lugar la transposición de McLafferty:con X , por ejemplo: CH_2 , O, NR, etc. YZ , por ejemplo: C—OR , C—Hal , etc.

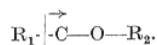
TABLA 5

Tipo de compuesto: éter, C-O-C

	Posición	Asignación	Observaciones
IR	1 275...1 020 cm^{-1} s.	C—O st.	1 150...1 070 cm^{-1} : $\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ \end{array}$ st. as. $\begin{array}{l} 1\ 275\ldots 1\ 200\ \text{cm}^{-1} \\ 1\ 075\ldots 1\ 020\ \text{cm}^{-1} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} =\text{C}-\text{O}-\text{C}; \text{Ar}-\text{O}-\text{C} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{st. as.} \\ \text{st. sim.} \end{array}$ También en la misma región: C—O st. de alcoholes, ácidos carboxílicos, ésteres; NO st.; C=S st.; CF st. Cf. también: $-\text{O}(\text{CH}_2)_n$: $\sim 740\ \text{cm}^{-1}$ w. $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$: $920\ldots 800\ \text{cm}^{-1}$ s. $-\text{OCH}_3$: $2\ 830\ldots 2\ 815\ \text{cm}^{-1}$ $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$: $\sim 2\ 780\ \text{cm}^{-1}$.
UV	sin absorción por encima de 210 nm		
RMN	3,3...4,0 ppm	$\begin{cases} \text{CH}_3-\text{O} \\ -\text{CH}_2-\text{O}- \end{cases}$	Singlete Cf. también: CH_3OAr : $\sim 3,8$ ppm, singlete $\text{C}-\text{CH}_2\text{OAr}$: 4,1...4,6 ppm  : $\sim 6,0$ ppm, singlete muy agudo.
EM		Ion molecular	<i>Alifático</i> : poco intenso; a menudo el pico $M + 1$ es más intenso que el M . <i>Aromático</i> : intenso.

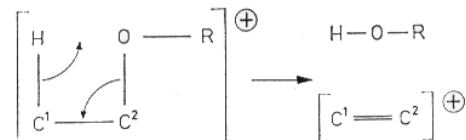
Fragmentos

$\frac{m}{e} = 31, 45, 59, 73 \dots 14n + 3$; el pico base se origina generalmente en los éteres alifáticos por fragmentación en posición β al átomo de oxígeno.



Transposiciones

En los éteres alifáticos se presentan frecuentemente transposiciones 1 $\rightarrow$ 3:



En éteres arilalquílicos con grupos alquilo iguales o superiores al etilo se da la transposición de McLafferty:

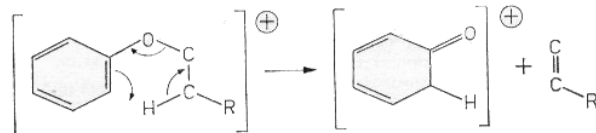


TABLA 6

Tipo de enlace: alcohol, fenol, ácido carboxílico, C—OH

	Posición	Asignación	Observaciones
IR	3 670...2 500 cm ⁻¹ v.	OH st.	3 670...3 500 cm ⁻¹ : OH libre. Banda aguda. A elevada dilución en los disolventes denominados «apolares» (CCl ₄ , CHCl ₃ , etc.): ~ 3 640 cm ⁻¹ : alcoholes primarios. ~ 3 630 cm ⁻¹ : alcoholes secundarios. ~ 3 620 cm ⁻¹ : alcoholes terciarios. ~ 3 610 cm ⁻¹ : Fenoles; → tabla 4. ~ 3 550 cm ⁻¹ : Ácidos carboxílicos; → tabla 10. 3 600...3 200 cm ⁻¹ : OH asociado intermolecularmente. La intensidad relativa depende de la concentración. 3 600...3 450 cm ⁻¹ : Dímero. Banda muy aguda. Con puentes de hidrógeno con el disolvente también se presenta absorción en esta región. 3 400...3 200 cm ⁻¹ : Polímeros. Banda ancha. En los espectros de líquidos y de sólidos se presenta generalmente sólo esta banda. 3 600...3 500 cm ⁻¹ : OH asociado intramolecularmente. La intensidad relativa no depende de la concentración. 3 600...3 500 cm ⁻¹ : O—H...O—H, O—H...O=C, etc. 3 200...2 500 cm ⁻¹ : OH asociado intramolecularmente en quelatos. 3 200...2 500 cm ⁻¹ : O—H...O=C (cetonas β-dicarbónicas, etc.), banda ancha a menudo difícil de reconocer. También absorben en la misma región: NH st.; CH st.; armónico (overtone) de C=O st.; H ₂ O. Sin valor práctico. Muy intensa. La posición es muy sensible a la ramificación, a la clase de sustitución y a la presencia de doble enlace en la posición α.
	1 500...1 250 cm ⁻¹ m. 1 300...1 000 cm ⁻¹ s.	OH def. (en el plano) C—O st.	
			~ 1 250 cm ⁻¹ Ácidos carboxílicos, → tabla 10. ~ 1 200 cm ⁻¹ Fenoles, → tabla 4. ~ 1 150 cm ⁻¹ Alcoholes terciarios. ~ 1 100 cm ⁻¹ Alcoholes secundarios. ~ 1 050 cm ⁻¹ Alcoholes primarios. También absorben en la misma región: C—O st. de éteres y ésteres, NO st.; C=S st.; CF st.
UV	Sin absorción por encima de 210 nm		
RMN	0,5...16 ppm	—OH	→ Tabla 47. Alcoholes, la mayor parte a: 0,5...5,5 ppm. Fenoles, la mayor parte a: 4,5...7,0 ppm; cf. H—Ar: 6,5...8,5 ppm. Ácidos carboxílicos: 9,5...13 ppm; cf. HC—COO: 2,0...2,5 ppm. Quelatos } Enoles } 10...16 ppm.
EM		Ion molecular	Alcoholes: poco intenso, en alcoholes muy ramificados y primarios a menudo no se presenta. En este caso los picos a número másico superior corresponden la mayoría de las veces a M—18 y/o M—15. Fenoles: Intenso; en algunas ocasiones M—1 es más intenso que M.
		Fragmentos	Alcoholes: $\frac{m}{e} = 31, 45, 59...$; M—46, M—33, M—18. Frecuentemente es válido: Alcoholes primarios: $\frac{m}{e} = 31 > \frac{m}{e} = 45, \frac{m}{e} = 59$. Alcoholes secundarios: $\frac{m}{e} = 31 < \frac{m}{e} = 45 > \frac{m}{e} = 59$. Alcoholes terciarios: $\frac{m}{e} = 31, \frac{m}{e} = 45 \ll \frac{m}{e} = 59$. Secuencias de picos parecidas en alquenos y monociclanos.

TABLA 6 (cont.)

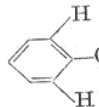
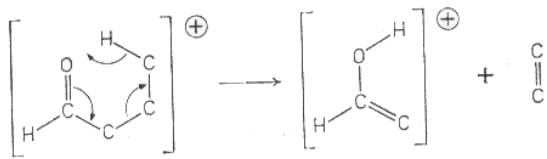
	Asignación	Posición	Observaciones
EM		Fragmentos	<i>Fenoles:</i> $\left[\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \right]^{\oplus}$; con frecuencia se presentan picos metastables producidos por la pérdida de 28 (CO) y 29 (HCO).
		Transposiciones	<i>Alcoholes:</i> Eliminación de agua, $M - 18$. <i>Fenoles:</i> Si existe un sustituyente apropiado en posición <i>orto</i> tiene lugar la transposición de McLafferty: con Y-Z, por ejemplo: $\text{C}-\text{OR}$; $\text{C}-\text{Hal}$; OR, etc.

TABLA 7

Tipo de compuesto: aldehído, $\text{C}-\text{C}-\text{H}$ 

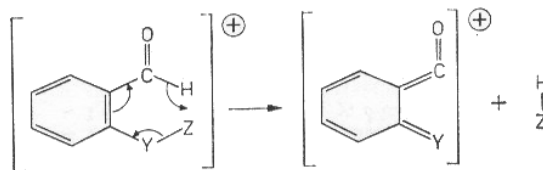
	Posición	Asignación	Observaciones
IR	2 880...2 650 cm^{-1} m.	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}-\text{H} \text{ st.} \end{array}$	→ Tabla 21. A menudo se presentan dos bandas a $\sim 2 820 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 2 720 \text{ cm}^{-1}$. También aparecen en la misma región: CH_3O st.; CH_3N st.; $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ st. $\sim 1 730 \text{ cm}^{-1}$: aldehídos alifáticos. $\sim 1 700 \text{ cm}^{-1}$: aldehídos aromáticos; → tabla 4. $\sim 1 690 \text{ cm}^{-1}$: aldehídos α, β-insaturados $\sim 1 675 \text{ cm}^{-1}$: aldehídos $\alpha\beta, \gamma\delta$-insaturados } → tabla 2. $\sim 1 660 \text{ cm}^{-1}$: $\text{H}-\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}$; → tablas 6 y 12. También aparecen en la misma región: $\text{C}=\text{O}$ st. de otros derivados carbonílicos; $\text{C}=\text{C}$ st.; $\text{C}=\text{N}$ st.; NO st. A menudo se presentan varias bandas sin valor práctico. Sin valor práctico. Cf. también: $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$: 1 440...1 400 cm^{-1}.
	1 730...1 650 cm^{-1} s.	$\text{C}=\text{O}$ st.	
UV	1 440...1 160 cm^{-1} m. 975... 780 cm^{-1} w.	CHO def. (fuera del plano)	A menudo es difícil de observar a causa de su poca intensidad. <i>Aldehídos α, β insaturados:</i> → tabla 31. 210...235 nm ($\lg \epsilon = 3,7 \dots 4,3$); $\pi \rightarrow \pi^*$. 310...325 nm ($\lg \epsilon = 1 \dots 1,8$); $n \rightarrow \pi^*$. <i>Aldehídos aromáticos mononucleares:</i> → tabla 34. 250 nm ($\lg \epsilon = 4 \dots 4,5$); → tabla 36. 280 nm ($\lg \epsilon = 3$); la mayoría de las veces enmascarada por la banda a $\sim 250 \text{ nm}$.
	270... 300 nm ($\lg \epsilon = 1 \dots 1,5$)	$n \rightarrow \pi^*$	

TABLA 7 (cont.)

	Posición	Asignación	Observaciones
RMN	2,0...2,5 ppm 9,4...10 ppm	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{C}-\text{H} \\ \\ \text{O} \end{array}$	$J_{\text{CH}-\text{CHO}}: 1...3 \text{ Hz.}$ Aldehídos α,β -insaturados: $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$: 6,5...7,2 ppm. Aldehídos aromáticos:  $\sim 8,0 \text{ ppm.}$
EM		Ion molecular Fragmentos Transposiciones	Presente; en aldehídos alifáticos tiene una intensidad media; en aldehídos aromáticos se presenta con gran intensidad, acompañado de un pico a $M-1$, asimismo muy intenso. $\frac{m}{e} = M-1, M-18, M-28, \dots$; el pico base se origina en los aldehídos alifáticos frecuentemente por una transposición de McLafferty, mientras que en los aldehídos aromáticos este pico corresponde la mayoría de las veces a M o $M-1$. Aldehídos alifáticos: Transposición de McLafferty: 

Si la posición α no está sustituida: $\frac{m}{e} = 44$
 en caso contrario, $\frac{m}{e}$ más alta, de acuerdo con el sustituyente.

Aldehídos aromáticos: Con sustituyentes apropiados en posición *orto* se presenta la transposición de McLafferty:



con YZ , por ejemplo: $\text{C}-\text{OR}$; $\text{C}-\text{Hal}$; $\text{O}-\text{R}$, etc.

TABLA 8

Tipo de compuesto: cetona, $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ 

	Posición	Asignación	Observaciones
IR	1 780...1 550 cm^{-1} s. 1 325...1 075 cm^{-1} m.	C=O st.	$1\ 780\ldots 1\ 700\ \text{cm}^{-1}: \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C---C---C---} \\ \quad \quad \end{array}$ $\sim 1\ 780\ \text{cm}^{-1}$: Ciclobutanonas. $\sim 1\ 755\ \text{cm}^{-1}$: α, α'-Dihalogenocetonas. $\sim 1\ 745\ \text{cm}^{-1}$: Ciclopentanonas. $\sim 1\ 735\ \text{cm}^{-1}$: α-Halógeno—; α, α-dihalogenocetonas. $\sim 1\ 720\ \text{cm}^{-1}$: α; β-dicetonas; con frecuencia aparece un doblete. $\sim 1\ 715\ \text{cm}^{-1}$: Cetonas alifáticas; γ-dicetonas; ciclohexanonas. $\sim 1\ 705\ \text{cm}^{-1}$: Cetonas cíclicas de siete o más miembros. $1\ 700\ldots 1\ 645\ \text{cm}^{-1}$: $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$. $\sim 1\ 690\ \text{cm}^{-1}$: Arilcetonas; $\rightarrow$ tabla 4. $\sim 1\ 675\ \text{cm}^{-1}$: Cetonas α, β-insaturadas; $\rightarrow$ tabla 2; quinonas 1,2 y 1,4. $\sim 1\ 665\ \text{cm}^{-1}$: Cetonas α, β, γ, δ-insaturadas; $\rightarrow$ tabla 2, diarilcetonas; $\rightarrow$ tabla 4. $1\ 675\ldots 1\ 550\ \text{cm}^{-1}$: $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}$; $\rightarrow$ tablas 6 y 12. $\sim 1\ 675\ \text{cm}^{-1}$: α-Dicetonas enolizadas; $\text{C}=\text{C}$ st.: $\sim 1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ s. $\sim 1\ 650\ \text{cm}^{-1}$: β-Dicetonas enolizadas. $\sim 1\ 615\ \text{cm}^{-1}$: β-Dicetonas queladas; $\text{C}=\text{C}$ st.: $\sim 1\ 605\ \text{cm}^{-1}$ s. También aparecen en la misma región: $\text{C}=\text{O}$ st. de otros derivados carbonílicos; $\text{C}=\text{C}$ st.; $\text{C}=\text{N}$ st.; NO st. A menudo se presentan varias bandas sin valor práctico.
UV	270...300 nm (lg $\epsilon = 1\ldots 1,5$)	$n \rightarrow \pi^*$	Debido a su poca intensidad es a veces difícil de observar.

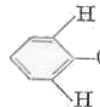
			Cetonas α, β-insaturadas: $\rightarrow$ tabla 31. 210...235 nm (lg ϵ 3,7...4,3) $\pi \rightarrow \pi^*$. 310...325 nm (lg ϵ 1...1,8) $n \rightarrow \pi^*$. Para la estimación de $\lambda_{\text{máx}}$ en cetonas α, β-insaturadas $\rightarrow$ tabla 33. Cetonas aromáticas mononucleares: $\rightarrow$ tabla 34. 250 nm (lg $\epsilon = 4\ldots 4,5$); $\rightarrow$ tabla 36. 280 nm (lg $\epsilon = \sim 3$), la mayor parte de las veces enmascarada por la banda a 250 nm.
RMN	2,0...2,5 ppm	$\begin{cases} \text{CH}_2-\text{C}=\text{O} \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{O} \end{cases}$	Singlete. Cetonas α, β-insaturadas: $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$: 6,5...7,2 ppm. Cetonas aromáticas:  ~ 8 ppm.
EM		Ion molecular Fragmentos	Presente; en las cetonas aromáticas es muy intenso. La fragmentación del enlace contiguo al grupo carbonilo está favorecida: $\text{R}_1-\text{C} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{C}-\text{R}_2$ En las cetonas aromáticas esta fragmentación produce en la mayoría de casos el pico base: $\text{R}_1-\text{C} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5$ en fenilos no sustituidos: $\frac{m}{e} = 105$; en caso contrario, $\frac{m}{e}$ más alto, según la sustitución. En cetonas alifáticas se presenta la transposición de McLafferty.
		Transposiciones	

TABLA 8 (cont.)

	Posición	Asignación	Observaciones
EM		Transposiciones	Si la posición α no está sustituida: metilcetonas: $\frac{m}{e} = 58$; etilcetonas: $\frac{m}{e} = 72$; en caso contrario, $\frac{m}{e}$ aparece a posición más alta, de acuerdo con la sustitución en α.

TABLA 9

Tipo de compuesto: éster, lactona, $\text{C}-\text{C}-\text{O}$

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{C}-\text{O} \end{array}$

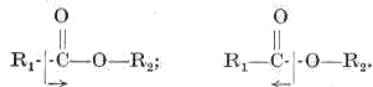
	Posición	Asignación	Observaciones
IR	1 880...1 635 cm^{-1} s.	C=O st.	$\sim 1\ 880\ \text{cm}^{-1}$: γ-Lactona β, γ-insaturada; $\rightarrow$ tabla 2. $\sim 1\ 825\ \text{cm}^{-1}$: β-Lactona. $\sim 1\ 770\ \text{cm}^{-1}$: Éster vinílico; $\rightarrow$ tabla 2. Éster fenólico; $\rightarrow$ tabla 4. γ-Lactona. $\sim 1\ 760\ \text{cm}^{-1}$: δ-Lactona γ, δ-insaturada; $\rightarrow$ tabla 2. $\sim 1\ 750\ \text{cm}^{-1}$: γ-Lactona α, β-insaturada; $\rightarrow$ tabla 2. Cuando existe un H en la posición α aparecen dos bandas a $\sim 1\ 755\ \text{cm}^{-1}$ y $\sim 1\ 785\ \text{cm}^{-1}$. $\sim 1\ 745\ \text{cm}^{-1}$: α-Cetoéster. ArCOOAr; $\rightarrow$ tabla 4. $\sim 1\ 735\ \text{cm}^{-1}$: Éster alifático. δ-Lactona. β-Cetoéster. $\sim 1\ 720\ \text{cm}^{-1}$: Éster α, β-insaturado; $\rightarrow$ tabla 2. Éster aromático; $\rightarrow$ tabla 4. δ-Lactona α, β-insaturada; $\rightarrow$ tabla 2. 1 670...1 635 cm^{-1}: OC=O $\cdots$ H; $\rightarrow$ tablas 6 y 12. También aparecen en la misma región: C=O st. de los otros derivados carbonílicos; C=C st.; C=N st.; NO st.
	1 300...1 050 cm^{-1} s.	C—O st.	Dos bandas intensas: C—O st. as. y C—O st. sim.; la banda de C—O st. as. aparece a mayor número de onda y generalmente es más intensa que la de C—O st. sim.

TABLA 9 (cont.)

	Posición	Asignación	Observaciones
IR	1300...1050 cm ⁻¹ s.	C—O st.	Posiciones aproximadas para st. as.: ~ 1 260 cm ⁻¹ : Ester αβ-insaturado; → tabla 2. Ester aromático; → tabla 4. ~ 1 240 cm ⁻¹ : Acetatos; cf.: CH ₃ COO: 1 380...1 365 cm ⁻¹ ; RMN: CH ₃ COO: 2,1 ppm singlete. ~ 1 210 cm ⁻¹ : Ester vinílico; → tabla 2. Ester fenólico; → tabla 4. ~ 1 180 cm ⁻¹ : γ-, δ-Lactonas. ~ 1 185 cm ⁻¹ : Formiatos, propionatos, ésteres alifáticos superiores. ~ 1 165 cm ⁻¹ : Ésteres metílicos; Cf. CH ₃ OCO: ~ 1 360 cm ⁻¹ , ~ 1 440 cm ⁻¹ ; RMN: CH ₃ OCO: ~ 3,7 ppm singlete. También aparecen en la misma región C—O st. de alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos; NO st.; C=S st.; C—F st. Cf. también: —O—(CH ₂) _n ≥4: ~ 740 cm ⁻¹ —OC(CH ₃) ₃ : 920...800 cm ⁻¹ s. CH ₂ C=O: 1 440...1 400 cm ⁻¹
UV	Sin absorción por encima de 210 nm		En ésteres de ácidos α, β-insaturados aparece una absorción a < 230 nm (lg ε = 4): π → π*; → tabla 32.
RMN	2,1...2,6 ppm 4,0...4,5 ppm	CH ₂ —COO CH ₂ —OOC	Cf. también: CH ₃ COO: 2,0...2,6 ppm singlete. CH ₃ OOC: 3,5...4,0 ppm singlete.
EM		Ion molecular	Presente; en ésteres aromáticos, intenso; siendo algunas veces el pico M + 1 más intenso que M.

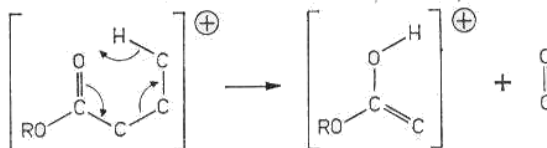
Fragmentos

La fragmentación de los enlaces contiguos al grupo carbonilo está favorecida:



Transposiciones

En ésteres alifáticos se produce la transposición de McLafferty:

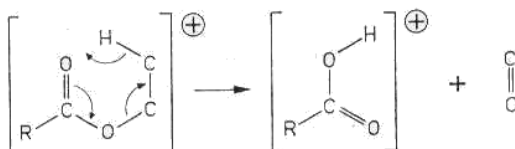


Cuando el ácido no está sustituido en la posición α aparecen las bandas a:

$$\text{Ésteres metílicos } \frac{m}{e} = 74$$

$$\text{Ésteres etílicos } \frac{m}{e} = 88$$

En caso de sustitución en la posición α estas bandas se desplazan a m/e superiores, de acuerdo con el tipo de sustituyente.



$$\text{En acetatos } \frac{m}{e} = 60$$

TABLA 9 (cont.)

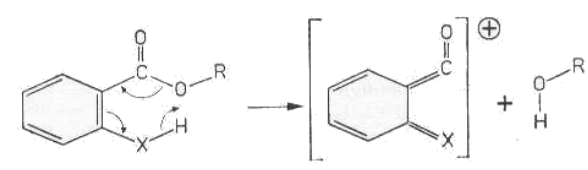
	Posición	Asignación	Observaciones
EM		Transposiciones	En ésteres de ácidos aromáticos con un sustituyente apropiado en la posición <i>orto</i>:  con X, por ejemplo: CH₂, O, NR, etc.

TABLA 10

Tipo de compuesto: ácido carboxílico, $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \end{smallmatrix} \text{C}-\text{OH}$

	Posición	Asignación	Observaciones
IR	3 550...2 500 cm ⁻¹ w. 1 720...1 690 cm ⁻¹ s. 1 420 cm ⁻¹ w. 1 300...1 200 cm ⁻¹ s. 920 cm ⁻¹ v.	OH st. C=O st. OH def. C—O st. O—H def. (fuera del plano)	<i>Asociado:</i> Bandas anchas o grupos de bandas de forma característica. <i>Libre:</i> ~ 3 550 cm⁻¹. También aparecen en la misma región: OH st. de otros compuestos hidroxílicos; NH st.; bandas de armónicos (<i>overtones</i>) de C=O st.; H₂O. <i>Dimero.</i> El monómero aparece a ~ 1 760 cm⁻¹; en ácidos α, β-insaturados aromáticos a ~ 1 720 cm⁻¹. <i>Carboxilato:</i> C=O st. as.: 1 620...1 520 cm⁻¹, muy intensa. C=O st. sim.: 1 520...1 370 cm⁻¹ s. <i>Anhídrido:</i> 2 Bandas: 1 870...1 780 cm⁻¹ s. 1 790...1 725 cm⁻¹ s. <i>Haluro de ácido:</i> 1 800...1 750 cm⁻¹ s. Sin valor práctico. Ancha. Cf. también: CH₂C=O: 1 440...1 400 cm⁻¹.
UV	Sin absorción por encima de 210 nm		Ácidos α, β-insaturados: < 230 nm (lg ε = 3...4); π → π* → tabla 32.
RMN	2,1...2,5 ppm 9,5...13 ppm	CH ₂ COO COOH	→ Tabla 47.
EM		Ion molecular	<i>Alifático:</i> reconocible. <i>Aromático:</i> intenso.

TABLA 10 (cont.)

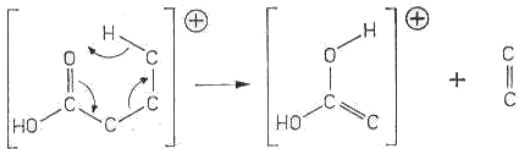
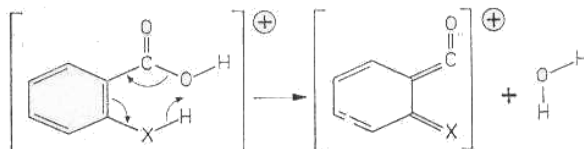
	Posición	Asignación	Observaciones
EM		Fragmentos	Alifático: $\frac{m}{e} = 31, 44, 45; M - 45, M - 18, M - 17.$ Aromático: $\frac{m}{e} = M - 45, M - 44, M - 17.$
		Transposiciones	Alifático: Transposición de McLafferty:  Si la posición α no está sustituida: $\frac{m}{e} = 60$; en caso contrario se observa un desplazamiento a $\frac{m}{e}$ más alta, según el sustituyente. Aromático: Cuando está presente un sustituyente en la posición <i>orto</i>, que lleve H, se presenta un pico a $\frac{m}{e} = M - 18$ en lugar de $\frac{m}{e} = M - 17$:  $\frac{m}{e} = M - 18$

TABLA 11

Tipo de enlace: amida, lactama, $\text{C}-\text{C}-\text{N}$

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}$

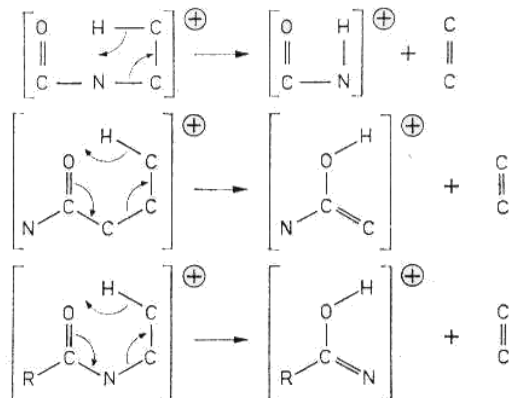
	Posición	Asignación	Observaciones
IR	3 500...3 000 cm^{-1} v.	NH st.	3 500...3 400 cm^{-1}: <i>libre</i>. Amidas primarias: dos bandas. Amidas secundarias: una banda a $\sim 3\,400\text{ cm}^{-1}$. Amidas terciarias: no aparece. 3 300...3 000 cm^{-1}: <i>asociado</i>. Amidas primarias: varias bandas a 3 200...3 000 cm^{-1}. Amidas secundarias: dos bandas a $\sim 3\,300\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 3\,070\text{ cm}^{-1}$. Lactamas: dos bandas a $\sim 3\,175\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 3\,070\text{ cm}^{-1}$. Amidas terciarias: no aparece. Absorben también en la misma región: =CH st., OH; NH st. de otros compuestos con enlaces NH; bandas de armónicos (<i>overtones</i>) de C=O st.; $\equiv\text{CH}$ st., H_2O.
	1 690...1 650 cm^{-1} s.	«Amida I»	Amidas primarias: <i>libre</i>: $\sim 1\,690$; <i>asociado</i>: $\sim 1\,650\text{ cm}^{-1}$. Amidas secundarias: <i>libre</i>: $\sim 1\,680\text{ cm}^{-1}$; <i>asociado</i>: $\sim 1\,655\text{ cm}^{-1}$. Amidas terciarias: <i>libre</i>: $\sim 1\,650\text{ cm}^{-1}$; <i>asociado</i>: $\sim 1\,650\text{ cm}^{-1}$. Aparecen también en la misma región: C=O st. de otros compuestos carbonílicos; C=C st.; C=N st.; NO st.; C=S st.
	1 640...1 530 cm^{-1} s.	«Amida II»	Amidas primarias: <i>libre</i>: $\sim 1\,600\text{ cm}^{-1}$; <i>asociado</i>: $\sim 1\,640\text{ cm}^{-1}$. Amidas secundarias: <i>libre</i>: $\sim 1\,530\text{ cm}^{-1}$; <i>asociado</i>: $\sim 1\,550\text{ cm}^{-1}$. Amidas terciarias: no aparece. Absorben también en la misma región: C=C st.; Ar esq.; NH def. de otros compuestos con enlaces NH; C=O $\cdots$ H st.; NO st.

TABLA 11 (cont.)

	Posición	Asignación	Observaciones
IR	1 640...1 530 cm ⁻¹ s.	«Amida II»	Cf. también: Amidas primarias: ~ 1 410 cm ⁻¹ Amidas secundarias: 1 300...1 200 cm ⁻¹ «Amida III» 720... 620 cm ⁻¹ «Amida IV» CH ₃ -C=O: 1 440...1 400 cm ⁻¹ CH ₃ -N: 2 820...2 760 cm ⁻¹
UV	Sin absorción por encima de 210 nm		Amidas de ácidos α, β-insaturados: < 230 nm (lg ε = 3...4) π → π*
RMN	2,0...2,6 ppm 3,2...3,8 ppm 5,0...8,5 ppm	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{N} \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{N}-\text{CH}_3 \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{NH} \end{array}$	Cf. también: CH ₃ -C(=O)-N: ~ 1,9 ppm singlete $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{N}-\text{CH}_3 \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{NH} \end{array}$ ~ 2,9 ppm singlete → Tabla 47. Señales en general muy anchas, que a menudo sólo son reconocibles con la ayuda de la integral.
EM		Ion molecular Fragmentos	Presente; es muy intenso en las amidas aromáticas. Cuando el número de átomos de nitrógeno es impar, M es impar. Fragmentaciones favorecidas: $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_1-\text{C}-\text{N}-\text{R}_2 \\ \downarrow \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_1-\text{C}-\text{N}-\text{R}_2 \\ \uparrow \end{array}$

Transposiciones

Son frecuentes transposiciones 1 → 3 y de McLafferty:



En amidas aromáticas o-sustituidas:

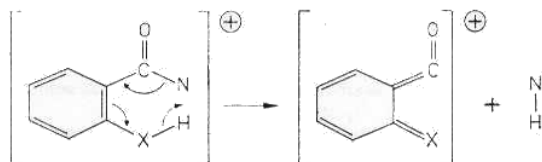

 con X, por ejemplo: CH₃, O, NR, etc.

TABLA 12

Tipo de compuesto: amina, C-N

	Posición	Asignación	Observaciones
IR	3 500...3 100 cm ⁻¹ v.	NH st.	Aminas primarias: En general aparecen dos bandas a ~ 3 500 cm ⁻¹ y ~ 3 400 cm ⁻¹ . Aminas secundarias: En general aparece una banda; en los N-heterociclos es poco intensa. Aminas terciarias: No aparece. Absorben también en la misma región: NH st. de otros derivados con el grupo NH; OH st.; =CH st.; bandas de armónicos (<i>overtone</i>) de C=O st.; H ₂ O.
	1 640...1 490 cm ⁻¹ v.	NH def. (en el plano)	Aminas primarias: ≥ 1 560 cm ⁻¹ Aminas secundarias: ≤ 1 580 cm ⁻¹ Aminas terciarias: No aparece. Absorben también en la misma región: C=C st.; Ar esq.; NH def. de otros derivados con el grupo NH; NO st.
	1 360...1 030 cm ⁻¹ m. 900... 650 cm ⁻¹ w.	C—N st. NH def. (fuera del plano)	Sin valor práctico; en las aminas terciarias y aromáticas aparecen dos bandas. Banda ancha, sin valor práctico. No se presenta en las aminas terciarias. Cf. también: CH ₃ —N: ~ 2 800 cm ⁻¹ .
UV	<220 nm (lg ε = ~ 2,5)	n → σ*	Sin valor práctico
RMN	2,2...2,7 ppm 0,5...6,0 ppm	CH ₂ —N C—NH	Cf. también: CH ₃ —N: ~ 2,3 ppm singlete. → Tabla 47.

EM

Ion molecular

No aparece en general en las aminas alifáticas, mientras que en las aminas aromáticas es intenso.
Si el número de átomos de nitrógeno es impar, *M* es impar.

Fragmentos

Aminas alifáticas: $\frac{m}{e} = 30$; aparecen muchos iones de masa par.

Fragmentación favorecida: $\text{N}-\text{C}^+-\text{R}$

Aminas aromáticas: $\left[\text{C}_6\text{H}_5-\text{N} \right]^+$

Transposiciones

Aminas alifáticas: Se presentan frecuentemente transposiciones 1 → 3:

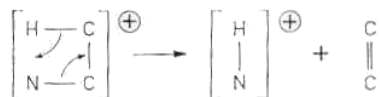


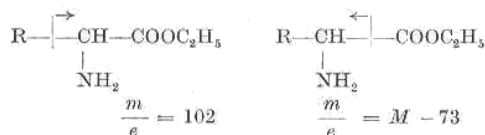
TABLA 13

Tipo de compuesto: α -aminoácido (zwitterion, hidrocloreuro), NH_2O
 —C—C—OH

	Posición	Asignación	Observaciones
IR	3 130...2 500 cm^{-1} m. 2 150...2 000 cm^{-1} w. 1 755...1 560 cm^{-1} s. 1 660...1 590 cm^{-1} w. 1 550...1 485 cm^{-1} v. 1 335...1 300 cm^{-1} m.	NH_3^+ st. C=O st. NH_3^+ def. as. NH_3^+ def. sim.	Varias bandas o banda ancha. Zwitterion: A menudo no se observa. Zwitterion: $\leq 1\,600\text{ cm}^{-1}$ Hidrocloruro: $\geq 1\,730\text{ cm}^{-1}$ Zwitterion: $\geq 1\,610\text{ cm}^{-1}$ Hidrocloruro: $\leq 1\,610\text{ cm}^{-1}$
UV	Sin absorción por encima de 210 nm		
RMN	~ 3,8 ppm	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C—COO} \\ \\ \text{N} \end{array}$	En D_2O .
EM	Los aminoácidos libres son poco apropiados para la determinación de espectros de masa a causa de su termolabilidad y de su escasa volatilidad. Los datos que se indican a continuación se refieren a ésteres etílicos de α -aminoácidos.		
	Ion molecular	Muy débil, casi siempre acompañado de $M+1$; la relación de intensidades depende en gran manera de las condiciones de medida del espectro.	
	Fragmentos	$\frac{m}{e} = 30, 44...$ muchos iones de masa par.	

Transposiciones

Fragmentaciones más importantes:



Subsiguientemente a la fragmentación simple tienen lugar con frecuencia transposiciones 1 $\rightarrow$ 3 y de McLafferty:

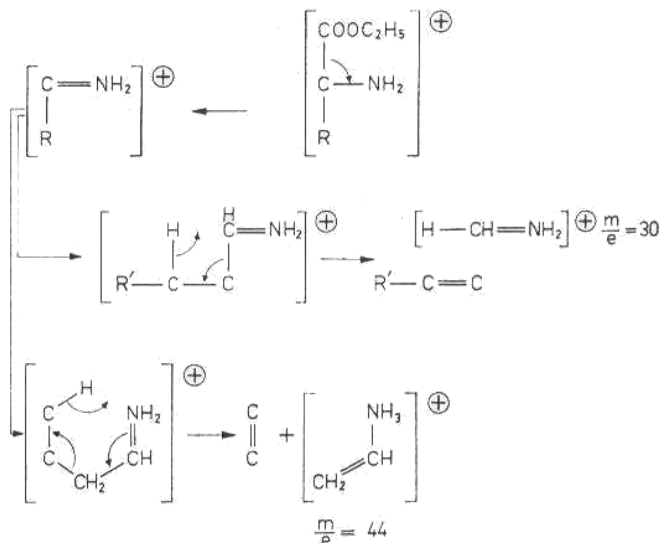


TABLA 14

Tipo de compuesto: compuestos con C, H, S

	Posición	Asignación	Observaciones
IR	2 600...2 550 cm ⁻¹ w. 1 200...1 050 cm ⁻¹ s.	S—H st. C=S st.	Cuando existe asociación se presenta a números de onda más bajos. C—N: 1 550...1 460 cm ⁻¹ corresponde a la absorción «Amida II». S No aparece cuando N es terciario. S 1 300...1 100 cm ⁻¹ corresponde a la absorción «Amida I».
	800... 570 cm ⁻¹ w. 500... 450 cm ⁻¹ w.	C—S st. S—S st.	Cf. también: CH ₂ —S: 2 700...2 630 cm ⁻¹ ~ 1 420 cm ⁻¹ CH ₃ —S: 1 325...1 300 cm ⁻¹
UV	≤ 250 nm (lg ε = ~ 2,5)	n → σ*	C—N: 250 nm (lg ε = ~ 4) S
RMN	1...2 ppm	SH	→ Tabla 47. Tioenoles: 3...5 ppm bandas generalmente anchas. Cf. también: CH ₃ S: 2,0...2,4 ppm singlete CH ₂ S: 2,4...3,0 ppm
EM		Ion molecular Fragmentos Transposiciones	Presente. Característica: El pico a M + 2 tiene un porcentaje de intensidad, con respecto al pico molecular, aproximadamente igual a 4,4 veces el número de átomos de S presentes en la molécula. $\frac{m}{e} = 33, 34, 47, 48, 61, 75...; M - 34.$ Las fragmentaciones ocurren esencialmente de manera análoga como en los correspondientes derivados oxigenados. Esencialmente de manera análoga como en los correspondientes derivados oxigenados.

TABLA 15

Tipo de compuesto: compuestos con S, O

	Posición	Asignación	Observaciones
IR	1 400...1 310 cm ⁻¹ s. 1 230...1 040 cm ⁻¹ s. 900... 700 cm ⁻¹ s.	SO ₂ st. as. SO ₂ st. sim. S=O st. S—O st.	
UV	≤ 230 nm		SO ₂ : < 210 nm SO: 210...230 nm (lg ε = ~ 3,6)
RMN	~ 2,8 ppm 2,5...3,5 ppm	CH ₂ —SO CH ₂ —SO ₂	CH ₃ SO ₂ : 2,5 ppm singlete
EM		Ion molecular Fragmentos Transposiciones	Pico isotópico característico a M + 2 con un porcentaje de intensidad, relativa al pico molecular, aproximadamente igual a 4,4 veces el número de átomos de S presentes en la molécula. $\frac{m}{e} = M - 48.$

TABLA 16

Tipo de compuesto: compuestos con C, P, O

	Posición	Asignación	Observaciones
IR	2 440...2 350 cm ⁻¹ m. 1 300...1 180 cm ⁻¹ s. ~ 1 050 cm ⁻¹ s. 970... 910 cm ⁻¹ ~ 750 cm ⁻¹ s.	P—H st. P=O st. P—O—C st. as. P—O—P P—O—C st. sim.	P=S st.: 800...650 cm ⁻¹ w. Bandas anchas.
UV	Sin absorción por encima de 210 nm		
RMN	~ 4 ppm ~ 7 ppm	CH ₂ —O—P H—P	J _{CH-O-P} = 10... 15 Hz J _{H-P} = 450...550 Hz
EM		Ion molecular Fragmentos Transposiciones	} Existe demasiado poco material experimental para formular generalizaciones.

TABLA 17

Tipo de compuesto: compuestos con N, O

	Posición	Asignación	Observaciones
IR	1 600...1 500 cm ⁻¹ s. 1 400...1 300 cm ⁻¹ s.	{ NO st. NO ₂ st. as. NO ₂ st. sim.	Atención: Para nitroderivados aromáticos no es apropiada la tabla 25.
UV			→ Tabla 28.
RMN			→ Tablas 41 y 43.
EM		Ion molecular Fragmentos Transposiciones	Para ArNO ₂ : $\frac{m}{e} = 30, 46; M - 46, M - 30.$

TABLA 19

Utilización conjunta de las espectroscopias infrarroja, de resonancia magnética nuclear, de masas y electrónica

BIBLIOGRAFÍA ESCOGIDA

- BRAND, J. C. D., y G. EGLINTON: *Applications of Spectroscopy to Organic Chemistry*. Oldbourne Press, Londres, 1965.
- DIXON, R. N.: *Spectroscopy and Structure*. Methuen & Co. Ltd., Londres, 1965.
- DYER, J. R.: *Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds*. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1965.
- FREEMAN, S. K. (ed): *Interpretative Spectroscopy*. Reinhold Publishing Corp., Nueva York, 1965.
- MATHIESON, D. W.: *Interpretation of Organic Spectra*. Academic Press, Londres, Nueva York, 1965.
- PHILLIPS, J. P.: *Spectra-Structure Correlation*. Academic Press, Nueva York, Londres, 1964.
- SCHWARZ, J. C. P. (ed.): *Physical Methods in Organic Chemistry*. Oliver & Boyd, Edimburgo, Londres, 1964.
- SILVERSTEIN, R. M., y G. C. BASSLER: *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, Londres, 1963.
- YUKAWA, Y. (ed): *Handbook of Organic Structural Analysis*. W. A. Benjamin, Inc. Nueva York, Amsterdam, 1965.

TABLA 20

Regiones no utilizables de algunos de los disolventes y medios de suspensión más corrientes en espectroscopia IR

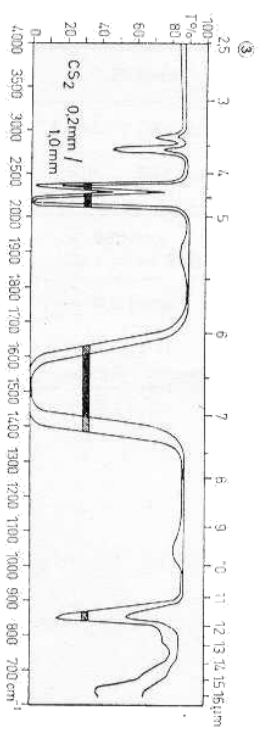
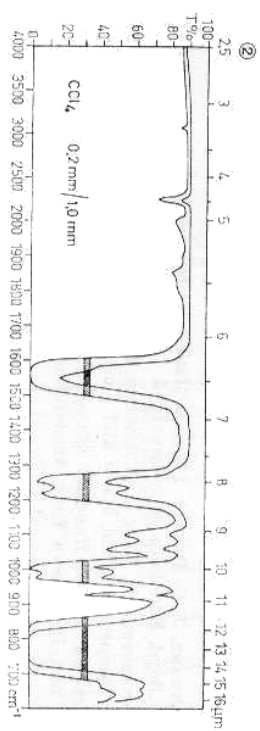
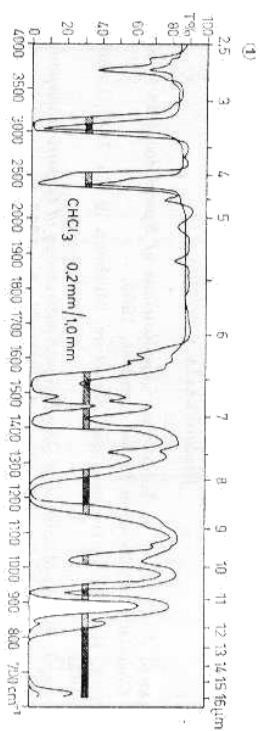
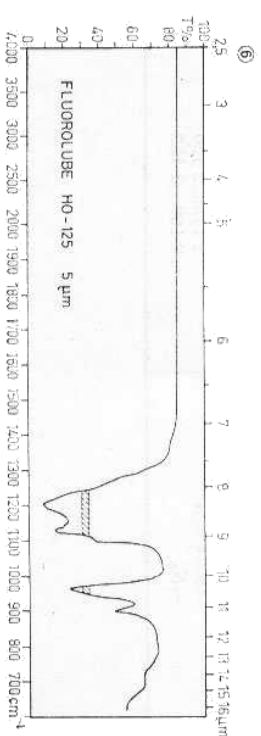
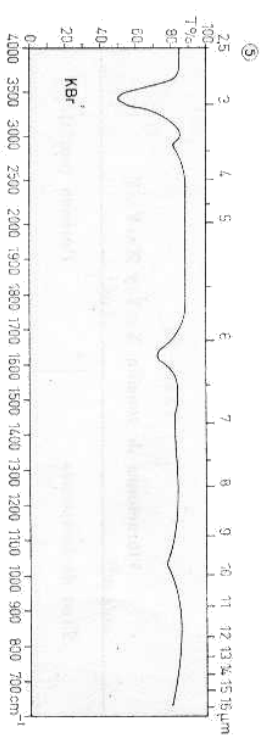
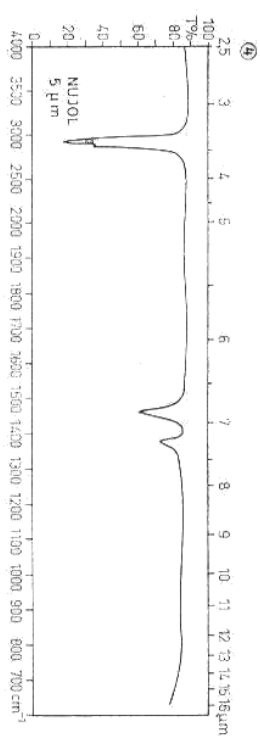


TABLA 20 (cont.)

Regiones no utilizables de algunos de los disolventes y medios de suspensión más corrientes en espectroscopia IR



IR

TABLA 21

Vibraciones de tensión C—H

<i>Tipo de compuesto</i>	<i>Posición (cm⁻¹)</i>	
C—CH ₃	2 875...2 950	2 885...2 860
C—CH ₂ —C	2 935...2 915	2 865...2 845
O—CH ₃	2 990...2 950	2 830...2 815
O—CH ₂ —O	2 950...2 915	2 820...2 710
Hal—C—H	3 065...3 045	2 990...2 965
O C—H	2 850...2 810	2 745...2 710
Δ	3 100...3 010	2 950...2 840
Ar	3 100...3 000	
=CH ₂	3 095...3 075	
=CH	3 040...3 010	

TABLA 22

Vibraciones de tensión X≡Y y X=Y=Z

<i>Tipo de compuesto</i>	<i>Posición (cm⁻¹)</i>
—C≡C—	2 260...2 190
—C≡C—H	2 140...2 100
—C=C=C	1 975...1 910
—C≡N	2 260...2 210
—N=C=O	2 275...2 250
—N=C=S	2 140...1 990
—S—C≡N	2 175...2 120
—N ₃	2 160...2 120

TABLA 23

Vibraciones esqueléticas de los compuestos del tipo $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

(Las bandas a $1\,380\text{ cm}^{-1}$ aparecen desdobladas)

<i>Tipo de compuesto</i>	<i>Posición (cm^{-1})</i>	<i>Observaciones</i>
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$1\,170\text{ s.}$ $1\,150$	Espalda
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$1\,255\text{ s.}$ $1\,250\text{...}1\,200\text{ s.}$ 925	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$1\,215$ $1\,195\text{ s.}$	Espalda

TABLA 24

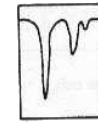
Absorción infrarroja de compuestos del tipo C=C (cm⁻¹)

IR

Tipo de compuesto	Asignación				
	=CH st.	Armónico (overtone) de CH def. (fuera del plano)	C=C st.	CH def. (en el plano)	CH def. (fuera del plano)
CHR=CH ₂	3 095...3 075 m. 3 040...3 010 m.	1 850...1 800 m.	1 645...1 640 v.	1 420...1 410 w. 1 300...1 290 w.	995...985 m. 915...905 s.
CHR=CHR cis	3 040...3 010 m.		1 665...1 635 v.	1 420...1 400 w.	730...665 s.
CHR=CHR trans	3 040...3 010 m.		1 675...1 665 v.	1 310...1 290 w.	980...960 s.
CR ₂ =CH ₂	3 095...3 075 m.	1 800...1 780 m.	1 660...1 640 v.	1 420...1 410 w.	895...885 s.
CR ₂ =CHR	3 040...3 010 m.		1 690...1 670		850...790 m.
CR ₂ =CR ₂	—	—	1 690...1 670	—	—
Ar—C=C.			1 635...1 615		
O=C—C=C			1 665...1 585		
(C=C) ₂ ... ₃			1 650 1 600		
(C=C) _n ≥ 4			1 650...1 580 ancha		

TABLA 25

Absorción infrarroja de compuestos aromáticos, en cm⁻¹. Tipo de sustitución

	Mono	o-Di	m-Di	p-Di	1, 2, 3-Tri	1, 2, 4-Tri
ArH def. (en el plano), a menudo no se presen- tan todas las bandas, sin significación prác- tica.	1 170...1 125 w. 1 110...1 070 w. 1 070...1 000 w.	1 225...1 175 w. 1 125...1 090 w. 1 070...1 000 w. 1 070... 960 w.	1 175...1 125 w. 1 110...1 070 w. 1 070...1 000 w.	1 225...1 175 w. 1 125...1 090 w. 1 070...1 000 w. 1 070...1 000 w.	1 175...1 125 w. 1 110...1 070 w. 1 070...1 000 w. 1 000... 960 w.	1 225...1 175 w. 1 175...1 125 w. 1 125...1 090 w. 1 070...1 000 w. 1 070...1 000 w. 1 000... 960 w.
ArH def. (fuera del plano) Def. anular.	910... 890 s. (a menudo no aparece) 770... 730 s. 710... 690 s.	770... 735 s.	900... 860 m. 810... 750 s. 725... 680 m. (a menudo no aparece)	860... 800 s.	810... 750 s. 725... 680 m. (a menudo no aparece)	900... 860 m. 860... 800 s.
Vibraciones de combinación en la región de 2 000...1 660 cm ⁻¹						

IR

TABLA 25 (cont.)

Absorción infrarroja de compuestos aromáticos, en cm^{-1} . Tipo de sustitución

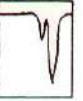
	1, 3, 5-Tri	1, 2, 3, 4-Tetra	1, 2, 3, 5-Tetra	1, 2, 4, 5-Tetra	Penta	Hexa
ArH def. (en el plano), a menudo no se presentan todas las bandas, sin significación práctica.	1 175...1 125 w. 1 070...1 000 w.					
ArH def. (fuera del plano) Def. anular.	900... 860 m. 865... 810 s. 730... 690 s.	820... 800 s.	860... 840 m.	800... 850 m.	900... 860 m.	—
Vibraciones de combinación en la región de $2\ 000\text{...}1\ 660\text{ cm}^{-1}$						

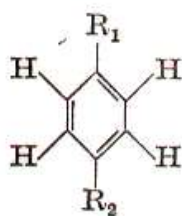
TABLA 25 (cont.)

Absorción infrarroja de compuestos aromáticos, en cm^{-1}

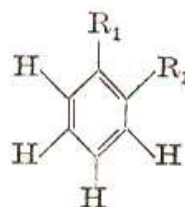
Para heterociclos como piridina, quinoleína, etc., las correlaciones dadas también son útiles; considérese el heteroátomo como un sustituyente; en general se cumple para ArH def. (fuera del plano):

5 átomos de H vecinales	770...730 cm^{-1}
4 átomos de H vecinales	770...735 cm^{-1}
3 átomos de H vecinales	810...750 cm^{-1}
2 átomos de H vecinales	860...800 cm^{-1}
1 átomo de H aislado	900...860 cm^{-1}

En los tipos de sustitución



y



las señales de los protones aromáticos, en el espectro de RMN, presentan un plano de simetría.

Atención: En presencia de sustituyentes con una marcada conjugación con el sistema anular (grupos carbonilo, nitro) no son válidos los límites dados.

TABLA 26
Espectroscopia infrarroja

BIBLIOGRAFÍA ESCOGIDA: *Textos y monografías*

- BELLAMY, L. J.: *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*. Methuen & Co., Ltd., Londres, y John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1960.
- BRÜGEL, W.: *Einführung in die Ultrarotspektroskopie*. Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1962.
- *COLTHUP, N. B., L. H. DALY y S. E. WIBERLEY: *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Academic Press, Nueva York, Londres, 1964.
- CROSS, A. D.: *Introduction to Practical Infra-Red Spectroscopy*. Butterworths Scientific Publications, Londres, 1960.
- *NAKANISHI, K.: *Infrared Absorption Spectroscopy, Practical*. Holden-Day, Inc., San Francisco, y Nankodo Company Ltd., Tokio, 1962.
- OTTING, W.: *Spektrale Zuordnungstafel der Infrarot-Absorptionsbanden*. Springer-Verlag, Berlín, Gotinga, Heidelberg, 1963.
- SZYMANSKI, H. A.: *Interpreted Infrared Spectra*, vols. I y II. Plenum Press, Nueva York, 1964 y 1966.

* Especialmente recomendable para la interpretación de espectros de compuestos orgánicos.

TABLA 27

Espectroscopia infrarroja

BIBLIOGRAFÍA ESCOGIDA: *Colecciones de espectros*

- HERSHENSON, H. M.: *Infrared Absorption Spectra*, Indice para 1958 a 1962. Academic Press, Nueva York, Londres, 1964.
- HERSHENSON, H. M.: *Infrared Absorption Spectra*, Indice para 1945 a 1957. Academic Press, Nueva York, Londres, 1964.
- Dokumentation der Molekülspektroskopie (DMS-Kartei). *Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie*, Dortmund. Verlag Chemie GmbH, Weinheim.
- American Society for Testing Materials. Wyandotte Punched Card Index to Infrared Absorption Spectra, ASTM, Filadelfia.
- Sadtler Standard Spectra. Sadtler Research Laboratories, Filadelfia.
- American Petroleum Institute Research Project 44, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh.
- Standard Infrared Spectral Data Cards (IRDC Cards [Japan]), The Infrared Data Committee of Japan, Infrared and Raman Discussion group, Tokio.

Absorción UV de cromóforos simples

<i>Cromóforo</i>	<i>Compuesto</i>	<i>Transición</i>	$\lambda_{\text{máx}}$ [nm]	$\lg \epsilon$	<i>Disolvente</i>
C=C	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\pi \rightarrow \pi^*$	162,5	4,2	Heptano
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$\pi \rightarrow \pi^*$	196,5	4,1	Heptano
C=O	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	$n \rightarrow \pi^*$	279	1,2	Ciclohexano
		$\pi \rightarrow \pi^*$	188	3,3	Ciclohexano
	$\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$	$n \rightarrow \pi^*$	197	1,8	Hexano
	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3\text{C}=\text{O} \end{array}$				
C=N	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{OH}$		193	3,3	Etanol
N=N	$\text{CH}_3-\text{N}=\text{N}-\text{CH}_3$	$n \rightarrow \pi^*$	345	0,7	Etanol
N=O	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{N}=\text{O}$		300	2,0	Eter etílico
			665	1,3	Eter etílico
NO_2	CH_3NO_2		278	1,3	Eter etílico
$\text{C}\equiv\text{C}$	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\pi \rightarrow \pi^*$	173	3,8	Fase gaseosa
$\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$		<190		Líquido
C-C	CH_3-CH_3	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	135	alto	Fase gaseosa
C-O	CH_3-OH	$n \rightarrow \sigma^*$	177	2,3	Hexano
	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$		<185		Hexano
C-Cl	CH_3-Cl	$n \rightarrow \sigma^*$	173	2,3	Hexano
C-Br	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{Br}$	$n \rightarrow \sigma^*$	208	2,5	Hexano
C-I	CH_3-I	$n \rightarrow \sigma^*$	259	2,6	Hexano
C-S	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_3$		194	3,7	Hexano
			215	3,2	Hexano
S-S	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_3$		194	3,7	Hexano
			250	2,6	Hexano

TABLA 29

Absorción UV de dienos y polienos *

(Reglas de Woodward para la transición $\pi \rightarrow \pi^*$)

Dienos heteroanulares o polienos del tipo



— Valor básico para un dieno heteroanular:

214 nm

Dienos homoanulares o polienos del tipo



— Valor básico para un dieno homoanular:

253 nm

— Incremento: por cada sustituyente

por cada doble enlace exocíclico

por cada doble enlace conjugado adicional

por cada grupo polar: —OAc:

—O alquil:

—S alquil:

—Cl, —Br:

—N(alquil)₂:

+ 5 nm

+ 5 nm

+ 30 nm

0 nm

+ 6 nm

+ 30 nm

+ 5 nm

+ 60 nm

— Corrección debida al disolvente

0 nm

— En sistemas con conjugación cruzada debe calcularse el valor del cromóforo que absorba a mayor longitud de onda.

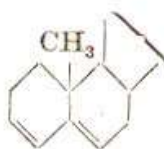
* R. B. WOODWARD: *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1123 (1941); **64**, 72, 76 (1942) L. F. FIESER, M. FIESER: *Natural Products Related to Phenanthrene*, págs. 184-198, Reinhold Publishing Company, Nueva York 1949; A. I. SCOTT: *Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products*, Pergamon Press, Oxford, Londres, Edimburgo, Nueva York, París, Francfort, 1964.

UV

TABLA 29 (cont.)

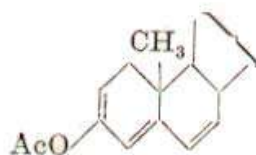
Absorción UV de dienos y polienos

Ejemplos:



Calculado: 234 nm = (214 + 3 · 5 + 5) nm

Hallado: 234 nm (lg ε = 4,3) (éter) para Δ³,⁵-colestadieno



Calculado: 303 nm = (253 + 3 · 5 + 5 + 30) nm

Hallado: 304 nm (lg ε = 4,2) (etanol) para el acetato de enol de la Δ⁴,⁶,²²-ergosta-trien-3-ona.

TABLA 30

Espectros de absorción UV (en etanol)

Cromóforo: C=C—C=C (cf. también tabla 29)

Compuesto	$\lambda_{\text{máx}}$ [nm]	lg ε
CH ₂ =CH—CH=CH ₂	217	4,3
CH ₃ =CR—CH=CH ₂	220	4,3
RCH=CH—CH=CH ₂	223	4,4
CH ₃ =CR—CR=CH ₂	226	4,3
RCH=CH—CH=CHR	227	4,4
 =CH—CH=CH ₂	237	3,9
 =CH—CH= 	247	4,3
CH ₃ —(CH=CH) ₃ —CH ₃ trans	275	4,5
CH ₃ —(CH=CH) ₄ —CH ₃ trans	310	4,9
CH ₃ —(CH=CH) ₅ —CH ₃ trans	341	5,1

TABLA 31

Espectros de absorción UV (*en etanol*)Cromóforo: $C=C-C=O$ (cf. también tabla 33)

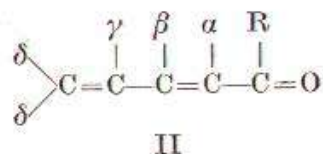
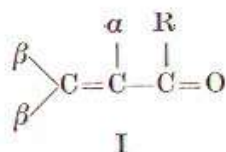
Compuesto	$\lambda_{\text{máx}}$ [nm] $\pi \rightarrow \pi^*$	lg ϵ	$\lambda_{\text{máx}}$ [nm] $n \rightarrow \pi^*$	lg ϵ
$CH_2=CH-CHO$	208	4,0	328	1,1
$CH_3-CH=CH-CHO$	220	4,2	322	1,4
$CH_3-(CH=CH)_2-CHO$	271	4,4	no apreciable	
$CH_2=CH-CO-CH_3$	212	3,5	324	1,3
$CH_2=C(CH_3)-CO-CH_3$	218	3,9	319	1,4
$CH_3-CH=CH-CO-CH_3$	224	4,0	315	1,6
$(CH_3)_2C=CH-CO-CH_3$	235	4,2	314	1,8

TABLA 32

Espectros de absorción UV (*en etanol*)Cromóforo: $C=C-COOR$

Compuesto	$\lambda_{\text{máx}}$ [nm]	lg ϵ
$CH_2=CH-COOH$	<200	—
$CH_3-CH=CH-COOH$	205	4,2
$(CH_3)_2C=CH-COOH$	216	4,1
$(CH_3)_2C=C(CH_3)-COOH$	221	4,0
$CH_3-(CH=CH)_2-COOH$	254	4,4
$CH_3-(CH=CH)_3-COOH$	294	4,6
$CH_3-(CH=CH)_4-COOH$	327	4,7
$CH_2=CH-COOR$	<200	—
$CH_3-CH=CH-COOR$	205	4,2
$(CH_3)_2C=CH-COOR$	217	4,2
<i>cis</i>	205	3,9
$ROOC-CH=CH-COOR$		
<i>trans</i>	211	4,2

TABLA 33

Absorción UV de cetonas α , β -insaturadas *(Reglas de Woodward para la transición $\pi \rightarrow \pi^*$)

— Sistema básico I:

Doble enlace en anillo de seis miembros o acíclico: 215 nm

Doble enlace en anillo de cinco miembros: 202 nm

— Sistema básico II: anillo de seis miembros o acíclico: 245 nm

— Incremento por cada sustituyente en la posición α : 10 nm β : 12 nm γ : 18 nm δ (y más alejadas): 18 nm

por cada doble enlace exocíclico: 5 nm

por cada doble enlace conjugado: 30 nm

por cada componente homodiénico: 39 nm

por cada grupo polar : —OH en la posición α : 35 nm β : 30 nm δ : 50 nm—OAc en la posición α , β , δ : 6 nm—OMe en la posición α : 35 nm β : 30 nm γ : 17 nm δ : 31 nm—S alquil en la posición β : 85 nm—Cl en la posición α : 15 nm β : 12 nm—Br en la posición α : 25 nm β : 30 nm—N (alquil)₂ en la posición β : 95 nm

* R. B. WOODWARD: *J. Amer. Chem. Soc.* 63, 1123 (1941); 64, 72, 76 (1942); L. F. FIESER, M. FIESER: *Natural Products Related to Phenanthrene*, págs. 184-198, Reinhold Publishing Company, Nueva York, 1949; A. I. SCOTT: *Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products*, Pergamon Press, Oxford, Londres, Edimburgo, Nueva York, Paris, Francfort, 1964.

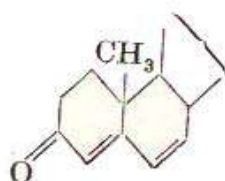
TABLA 33 (cont.)

Absorción UV de cetonas α , β -insaturadas

— Corrección debida al disolvente: Etanol	0 nm
Metanol	0 nm
Dioxano	— 5 nm
Cloroformo	— 1 nm
Eter	— 7 nm
Agua	+ 8 nm
Hexano	— 11 nm
Ciclohexano	— 11 nm

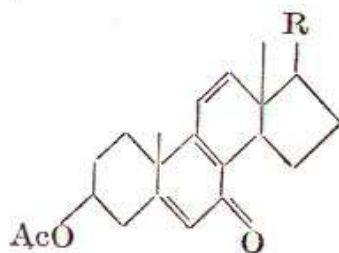
— En sistemas con conjugación cruzada debe calcularse el valor del cromóforo que absorba a mayor longitud de onda.

Ejemplos:



Calculado: $280 \text{ nm} = (215 + 30 + 12 + 18 + 5) \text{ nm}$

Hallado: 283 nm ($\lg \epsilon = 4,3$) (etanol) para la 6-dehidrocorticosterona

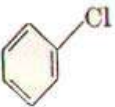
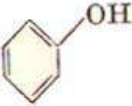
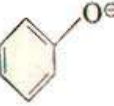
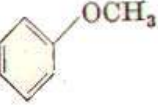
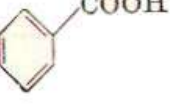
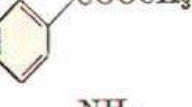


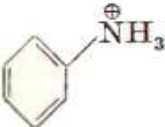
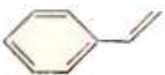
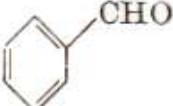
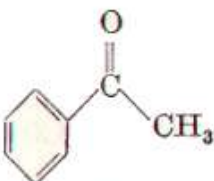
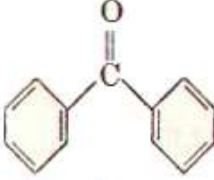
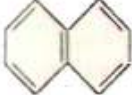
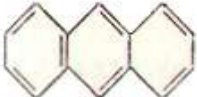
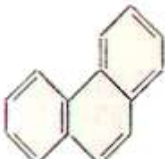
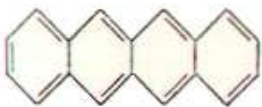
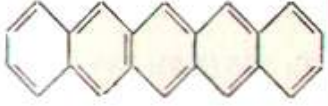
Calculado: $324 \text{ nm} = (215 + 30 + 10 + 12 + 18 + 39) \text{ nm}$

Hallado: 256 nm y 327 nm (etanol)

Espectros de absorción UV (en etanol)

Cromóforo: Aromático (véase también tabla 35)

Compuesto		$\lambda_{\text{máx}}$ nm (lg ϵ) de las bandas a mayor longitud de onda
	Benceno	255 (2,5)
	Tolueno	262 (2,3)
	Clorobenceno	264 (2,3)
	Nitrobenceno	261 (3,8); 333 s. (2,3)
	Fenol	275 (3,7)
	Ion fenolato	290 (3,5)
	Anisol	272 (3,3)
	Acido benzoico	271 (2,9); 279 (2,7)
	Ion benzoato	262 (2,8); 269 (2,8)
	Benzoato de metilo	273 (3,0); 280 (2,9)
	Anilina	284 (3,2)

	Ion anilinio *	253 (2,2)
	Estireno	275 (3,1); 286 (3,0); 297 (2,8)
	<i>trans</i> -Estilbeno	295 (4,4)
	Acido cinámico	267 (4,3)
	Difenilo	250 (4,2)
	Benzaldehído	278 (3,0); 320 (1,7)
	Acetofenona	280 (3,2); 317 (1,8)
	Benzofenona	252 (4,3); 330 (2,3)
	Naftaleno	275 (3,8); 319 (1,0)
	Antraceno	252 (5,3); 310 (3,1); 335 (3,5); 338 (3,7); 357 (3,9); 375 (3,9)
	Fenantreno	245 (4,6); 251 (4,7); 259 (4,5); 274 (4,1); 282 (3,8); 293 (4,0); 300 (3,5); 338 (2,5); 375 (2,3);
	Naftaceno	264 (5,0); 274 (5,5); 293 (4,4); 373 (3,0); 393 (3,4); 415 (3,7) 441 (3,9); 471 (4,0)
	Pentaceno	310 (5,5); 333 (3,8); 373 (2,4); 419 (2,7); 465 (3,0); 490 (3,5); 534 (3,9); 580 (4,1)

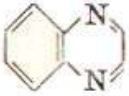
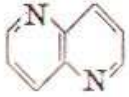
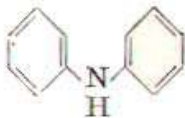
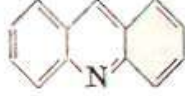
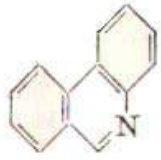
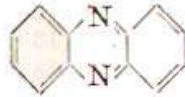
* en HCl 0,1 N.

Espectros de absorción UV (en etanol)

Cromóforo: heterociclo

Compuesto		$\lambda_{\text{máx}}$ [nm] (lg ϵ)
	Furano	<210
	Tiofeno	215 (3,8); 231 (3,9)
	Pirrol	<220
	Indol	218 (4,4); 271 (3,8); 278 (3,8); 287 (3,7)
	Piridina	235 (3,0); 239 (3,1); 246 (3,3); 250 (3,3); 257 (3,4); 263 (3,3)
	Piridazina	243 (3,2); 248 (3,2); 311 (2,5)
	Pirimidina	243 (3,5); 280 (2,6)
	Pirazina	256 (3,7); 260 (3,7); 266 s.(3,6); 311 (2,8); 316 (2,8)
	Quinoleína	228 (4,4); 232 (4,4); 275 (3,5); 305 (3,4); 315 (3,4)
	Isoquinoleína	217 (4,7); 248 s.(3,3); 258 (3,5); 265 (2,5); 280 (3,3); 295 (3,1); 300 (3,2); 305 (3,3); 315 (3,3); 320 (3,5)
	Cinolina *	276 (3,5); 286 (3,4); 309 (3,3); 317 (3,2); 323 (3,3); 390 (2,4)
	Quinazolina *	260 (3,3); 265 (3,3); 280 (3,2); 300 (3,2); 305 (3,2); 315 (3,3); 335 s. (2,3); 355 s. (1,8); 370 (1,3)

Espectros de absorción UV

Compuesto		$\lambda_{\text{máx}}$ [nm] (lg ϵ)
	Quinoxalina *	230 (4,5); 305 (3,7); 315 (3,8); 350 (2,8); 355 (2,7); 360 (2,6); 370 (2,3); 380 (1,9)
	Ftalazina *	250 s. (3,5); 260 (3,6); 270 s. (3,5);; 275 s. (3,2); 292 (2,9); 298 (2,9); 305 (2,9); 360 (1,8); 385 (1,3)
	1,5-Naftiridina*	235 (3,8); 295 (3,5)
	Carbazol	234 (4,6); 245 (4,4); 257 (4,3); 293 (4,2); 324 (3,5); 337 (3,5)
	Acridina	250 (5,4); 344 (3,9); 355 (4,0); 385 s. (3,5)
	Fenantridina	245 (4,7); 290 (3,9); 330 (3,3); 345 (3,3)
	Fenazina	250 (5,3); 350 s. (4,0); 360 (4,2); 390 s. (3,5)
		s = espalda

* en ciclohexano.

TABLA 36

Absorción UV de compuestos aromáticos *

(Bandas de transferencia de carga)

Disolvente: etanol

R			
<i>Sistema básico:</i>		<i>Incremento por cada sustituyente:</i>	
—CO-alquilo	246 nm	—Alquilo o anillo	<i>o-, m-</i> 3 nm
—CO-anillo	246 nm		<i>p-</i> 10 nm
—COH	250 nm	—OH, —OMe, —OAlq	<i>o-, m-</i> 7 nm
—COOH	230 nm		<i>p-</i> 25 nm
—COO-alquilo	230 nm	—O ⁻	<i>o-</i> 11 nm
—COO-anillo	230 nm		<i>m-</i> 20 nm
—CN	224 nm		<i>p-</i> 78 nm
		—Cl	<i>o-, m-</i> 0 nm
			<i>p-</i> 10 nm
		—Br	<i>o-, m-</i> 2 nm
			<i>p-</i> 15 nm
		—NH ₂	<i>o-, m-</i> 13 nm
			<i>p-</i> 58 nm
		—NHAc	<i>o-, m-</i> 20 nm
			<i>p-</i> 45 nm
		—NHMe	<i>p-</i> 73 nm
		—NMe ₂	<i>o-, m-</i> 20 nm
			<i>p-</i> 85 nm

* A. I. SCOTT: *Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products*. Pergamon Press, Oxford, Londres, Edimburgo, Nueva York, París, Francfort, 1964.

TABLA 37

Espectroscopia en la región espectral UV y visible

BIBLIOGRAFÍA ESCOGIDA: *Textos y monografías*

- GILLAM, A. E. y E. S. STERN: *An Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry*. Edward Arnold (Publishers) Ltd., Londres, 1957.
- JAFFÉ, H. H., y M. ORCHIN: *Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy*. J. Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1962.
- MURRELL, J. N.: *The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules*. Methuen & Co., Ltd., Londres, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1964.
- *SCOTT, A. I.: *Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products*. Pergamon Press, Oxford, Londres, Edimburgo, Nueva York, París, Francfort, 1964.

TABLA 38

Espectroscopia en la región espectral UV y visible

BIBLIOGRAFÍA ESCOGIDA: *Colección de espectros*

- FRIEDEL, R. A., y M. ORCHIN: *Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds*. J. Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1951. Ed. revisada, 1958.
- LANG, L.: *Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region*. Academic Press, Nueva York, 1961.
- HERSHENSON, H. M.: *Ultraviolet and Visible Absorption Spectra Indices para 1930-1954, 1955-1959*. Academic Press, Nueva York, 1956, 1961.
- KAMLET, M. J., y H. E. UNGNADE (eds.): *Organic Electronic Spectral Data*, vol. I: 1946-1952; vol. II: 1953-1955. Interscience, Nueva York, 1960.
- NEUDERT, W., y H. RÖPKE: *Steroid-Spektrenatlas*. Springer-Verlag, Berlín, Heidelberg, Nueva York, 1965.
- American Petroleum Institute, Project 44, Ultraviolet Spectral Data. Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pa.
- Sadtler Ultraviolet Spectra, Collection of 11.000 Ultraviolet Spectra. Sadtler Research Laboratories, Filadelfia, Pa., Heyden & Son, Ltd., Londres.

* Especialmente recomendable para la interpretación de espectros de compuestos orgánicos.

RMN

TABLA 39

Espectros de RMN de disolventes y sustancias de referencia corrientes, medidos a 60 MHz

Correcciones para la conversión de corrimientos químicos δ_x (ppm) medidos respecto a diversas referencias X, en corrimientos químicos tomando TMS como patrón interno:

$$\delta_{\text{TMS}} = \delta_x + K_x$$

X	K_x	
	Externo	Interno
Ciclohexano	1,60	1,43
Dioxano	3,80	3,70
Agua	5,20	4,79
Cloruro de metileno	5,80	5,30
Benceno	6,90	7,27
Cloroformo	7,70	7,27

Espectro núm. 1. 2,2-dimetil-2-silapentano-5-sulfonato (DSS) sódico
 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$ en D_2O

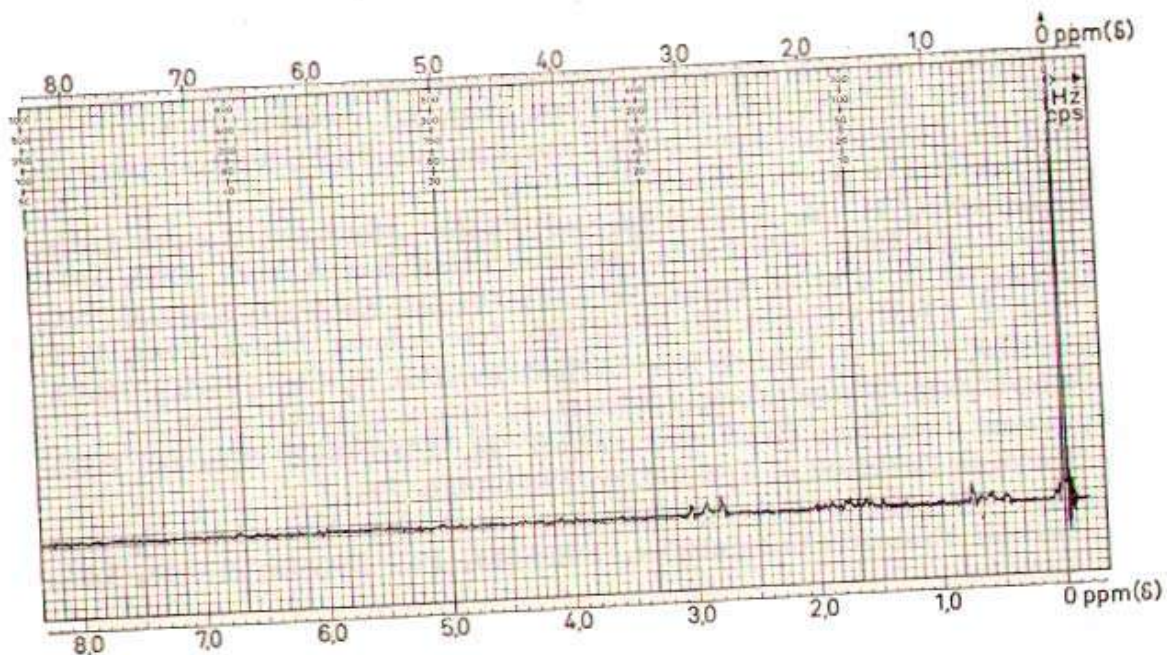
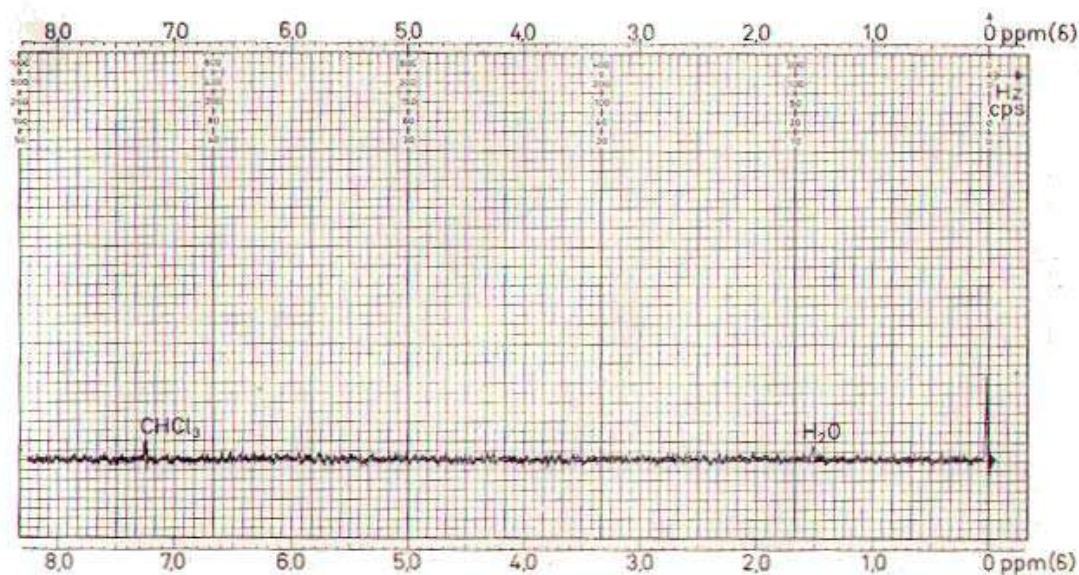


TABLA 39 (cont.)

Espectros de RMN de disolventes y sustancias de referencia corrientes, medidos a 60 MHz

Espectro núm. 2. Deuteriocloroformo, CDCl_3



Espectro núm. 3. Oxido de deuterio, D_2O

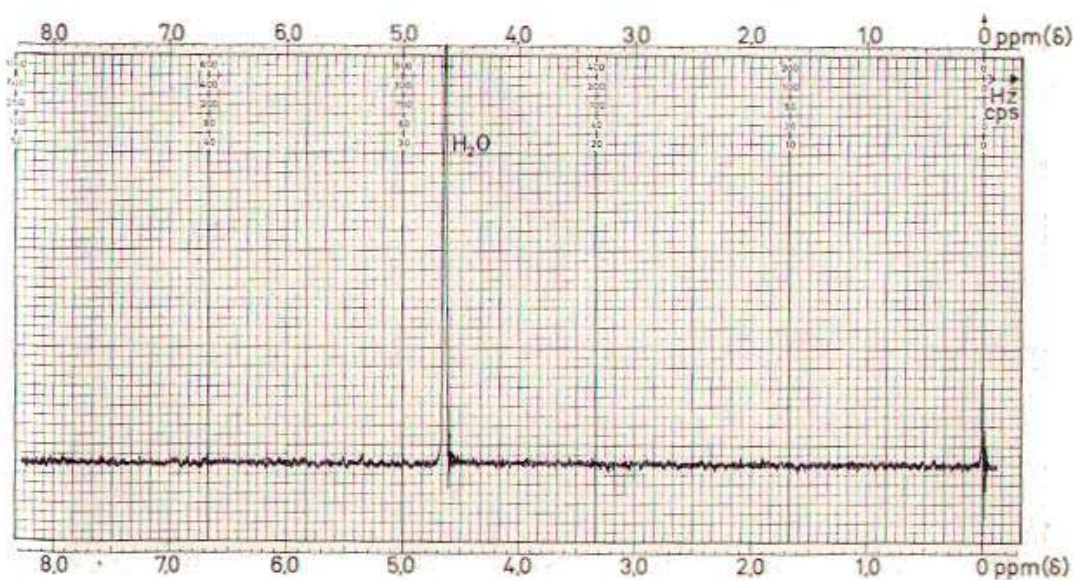
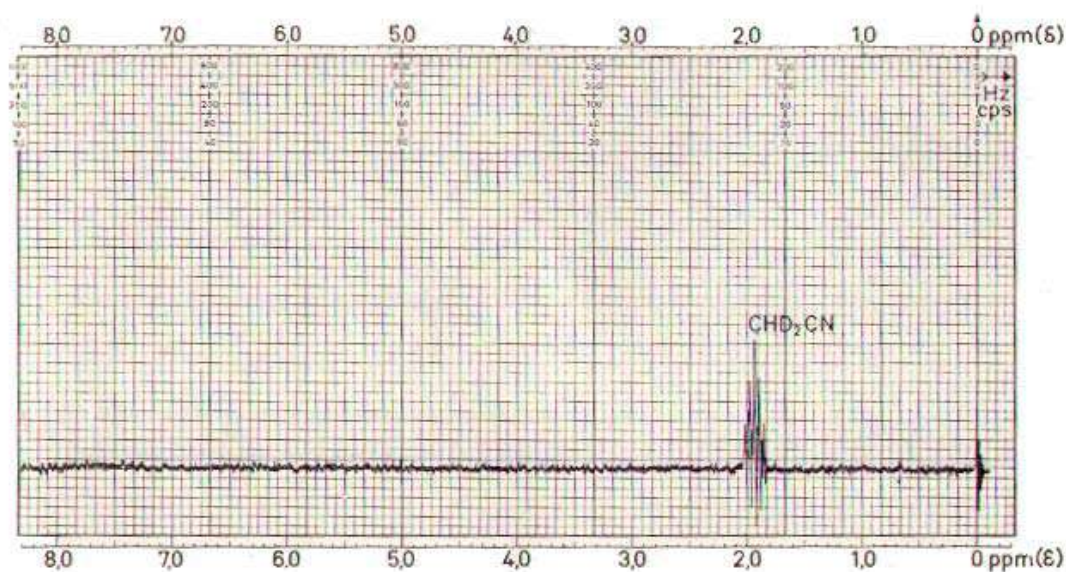


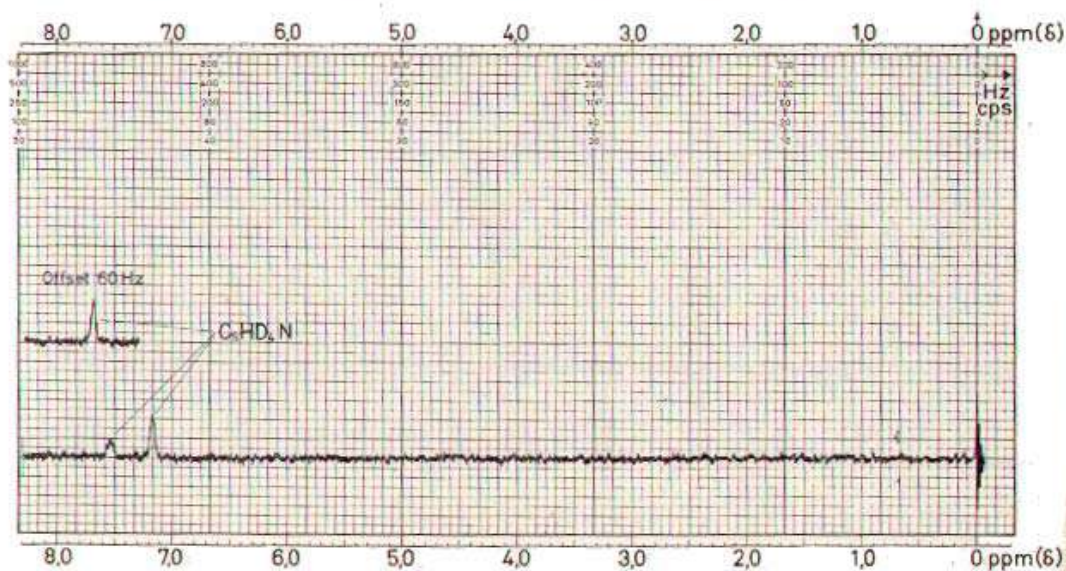
TABLA 39 (cont.)

Espectros de RMN de disolventes y sustancias de referencia corrientes, medidos a 60 MHz

Espectro núm. 4. Trideuterioacetoniitrilo, acetoniitrilo d_3 , CD_3CN



Espectro núm. 5. Pentadeuteriopiridina, piridina d_5 , C_5D_5N



RMN

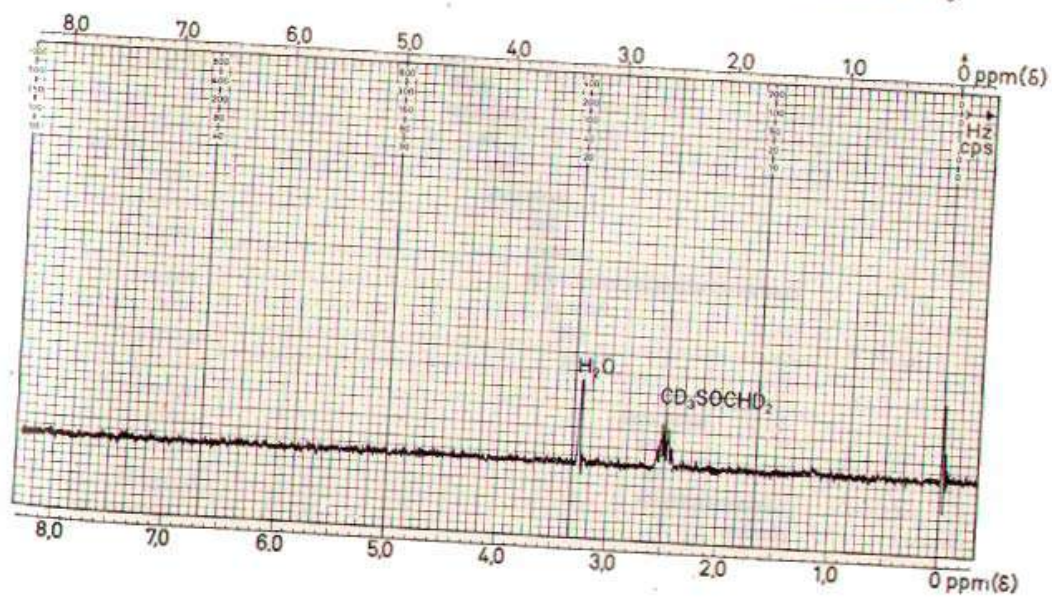
TABLA 39 (cont.)

Espectros de RMN de disolventes y sustancias de referencia corrientes, medidos a 60 MHz

Espectro núm. 6. Hexadeuterioacetona, acetona d_6 , CD_3COCD_3



Espectro núm. 7. Hexadeuteriodimetilsulfóxido, dimetilsulfóxido d_6 , CD_3SOCD_3

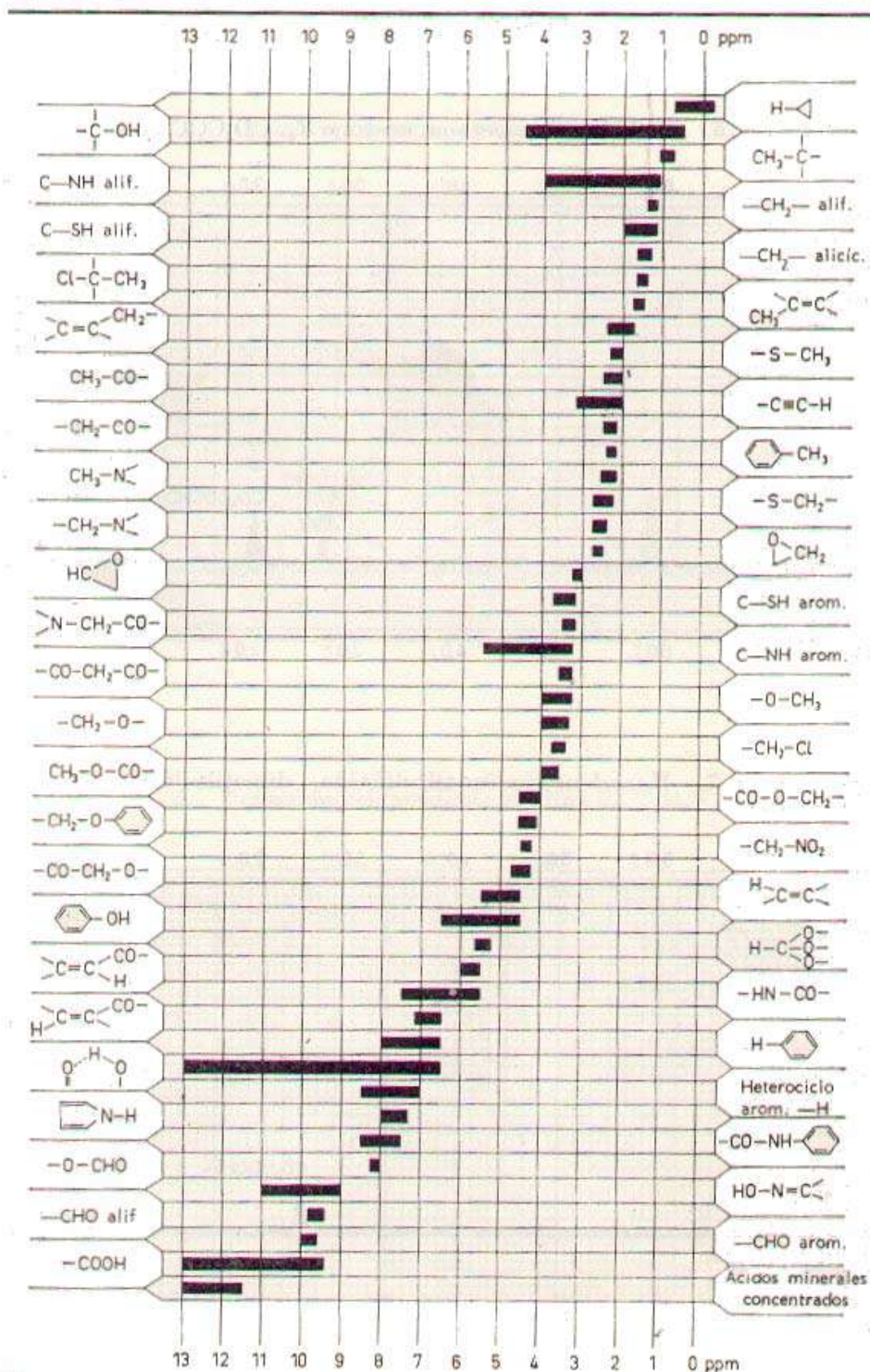


RMN

TABLA 40

Corrimientos químicos δ de diversos tipos de protones en ppm referidos a tetrametilsilano

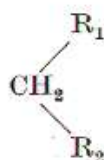
Los límites señalados son válidos sólo cuando no hay sustituyentes electronegativos adicionales próximos.



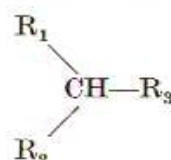
RMN

TABLA 41

Estimación del corrimiento químico δ para protones de grupos $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}-$
(en ppm, referido a tetrametilsilano; reglas de Shoolery modificadas)



$$\delta_{\text{CH}_2} = 1,25 + \sum a_i$$

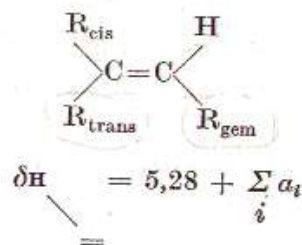


$$\delta_{\text{CH}} = 1,5 + \sum a_i$$

(Estimación más insegura)

R_i	a_i	R_i	a_i
—Alquilo	0,00		1,3
—C=C	0,75	—Br	1,9
—C≡C	0,90	—Cl	2,0
—COOH, —COOR	0,7	—OR, —OH	1,7
—CO—R, —CN	1,2	—O—CO—R	2,7
—S—R	1,0		2,3
—NH ₂ , —NR ₂	1,0	—NO ₂	3,0
—I	1,4		

Estimación del corrimiento químico δ para protones unidos a un doble enlace * (en ppm, referido a tetrametilsilano)



Sustituyente R	a_i para		
	R_{gem}	R_{cis}	R_{trans}
—Alquilo	0,44	—0,26	—0,29
—Alquilo-anillo	0,71	—0,33	—0,30
—CH ₂ O, —CH ₂ I	0,67	—0,02	—0,07
—CH ₂ S	0,53	—0,15	—0,15
—CH ₂ Cl, —CH ₂ Br	0,72	0,12	0,07
—CH ₂ N	0,66	—0,05	—0,23
—C=C	0,50	0,35	0,10
—C≡N	0,23	0,78	0,58
—C≡C solo	0,98	—0,04	—0,21
—C=C conj.	1,26	0,08	—0,01
—C=O solo	1,10	1,13	0,81
—C=O conj.	1,06	1,01	0,75
—COOH solo	1,00	1,35	0,74
—COOH conj.	0,69	0,97	0,39
—COOR solo	0,84	1,15	0,56
—COOR conj.	0,68	1,02	0,33
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$	1,03	0,97	1,21

* C. PASCUAL, J. MEIER y W. SIMON: *Helv.* 49, 164 (1966).

TABLA 42 (cont.)

Estimación del corrimiento químico δ para protones unidos a un doble enlace

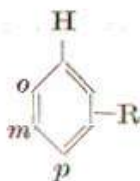
Sustituyente R	a_i para		
	R_{gem}	R_{cis}	R_{trans}
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$	1,10	1,41	0,99
—OR, R: alif.	1,18	—1,06	—1,28
—OR, R: conj.	1,14	—0,65	—1,05
—OCOR	2,09	—0,40	—0,67
—Aromático	1,35	0,37	—0,10
—Cl	1,00	0,19	0,03
—Br	1,04	0,40	0,55
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{N, R: alif.} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$	0,69	—1,19	—1,31
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{N}-\text{C}-\text{R} \end{array}$	1,50	—0,73	—0,81
—SR	1,00	—0,24	—0,04
—SO ₂	1,58	1,15	0,95
$\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$	1,37	0,93	0,35

Nota a la tabla 42. Los incrementos para «R conj.» se utilizarán en vez de los correspondientes «R solo», cuando el sustituyente R o el doble enlace considerado estén conjugados con otros sustituyentes. Los incrementos «alquilo-anillo» han de utilizarse cuando el sustituyente considerado forme parte de anillo junto con el doble enlace.

TABLA 43

Estimación del corrimiento químico δ para protones aromáticos *

(en ppm, referido a tetrametilsilano)



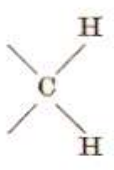
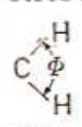
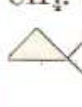
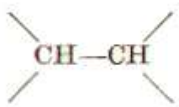
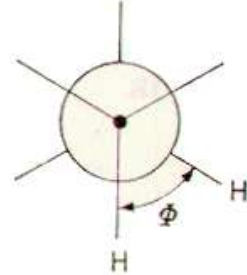
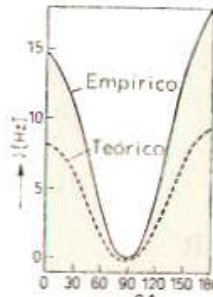
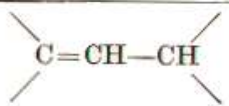
$$\delta_{\text{ArH}} = 7,27 + \sum a_i$$

Sustituyente R	a_i para R en		
	orto	meta	para
—CH ₃	—0,15	—0,1	—0,1
—C=C	0,2	0,2	0,2
—COOH, —COOR	0,8	0,15	0,2
—CN	0,3	0,3	0,3
—CO—NH ₂	0,5	0,2	0,2
—CO—R	0,6	0,3	0,3
—S—R	0,1	—0,1	—0,2
—NH ₂	—0,8	—0,15	—0,4
—N(CH ₃) ₂	—0,5	—0,2	—0,5
—I	0,3	—0,2	—0,1
—CHO	0,7	0,2	0,4
—Br	0	0	0
—NH—CO—R	0,4	—0,2	—0,3
—Cl	0	0	0
—NH ⁺ ₃	0,4	0,2	0,2
—OR	—0,2	—0,2	—0,2
—OH	—0,4	—0,4	—0,4
—O—CO—R	0,2	—0,1	—0,2
—NO ₂	1,0	0,3	0,4

* P. L. CORIO y B. P. DAILEY: *J. Amer Chem. Soc.* 78, 3043 (1956).
J. S. MARTIN y B. P. DAILEY: *J. chem. Phys.* 39, 1723 (1963).

Constantes de acoplamiento *

 $|J|$ en Hz

Estructura	J	Observaciones
	10...18	J_{gem} depende del ángulo Φ, entre otros factores:  CH_2: $J = 12,4 \text{ Hz}$ $\Phi = 109^\circ$  : $J = 4 \text{ Hz}$ $\Phi = 118^\circ$
	2... 9	J depende del ángulo Φ **:  
	6... 7	Cuando existe libre rotación
	4...10	

* A. A. BOTHNER-By, en *Advances in Magnetic Resonance*, ed. J. S. WAUGH. Academic Press. Nueva York, Londres, 1965.

** M. KARPLUS: *J. Chem. Phys.* **30**, 11 (1959).

Constantes de acoplamiento

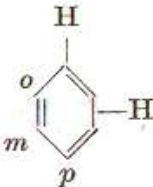
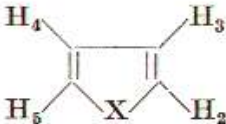
$|J|$ en Hz

Estructura	J	Observaciones
	10...13	
	0... 3,5	Los valores de J_{gem} , J_{cis} y J_{trans} están muy influenciados por la electronegatividad de los sustituyentes
	12...18	
	5...14	
	1... 3	
	2... 3	Revisión sobre acoplamiento a larga distancia *
	0... 3	
	0... 1,6	
	J_{ee} : 2... 4 J_{ea} : 2... 4 J_{aa} : 6...13	

TABLA 44 (cont.)

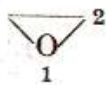
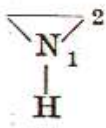
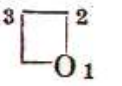
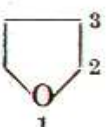
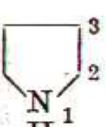
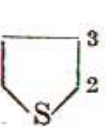
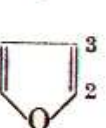
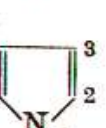
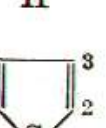
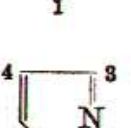
Constantes de acoplamiento

$|J|$ en Hz

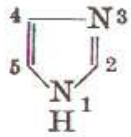
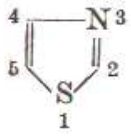
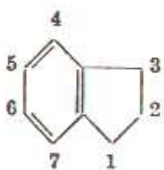
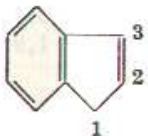
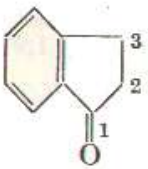
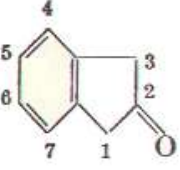
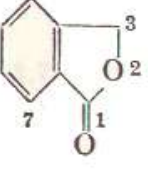
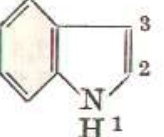
Estructura	J	Observaciones																				
	$o:$ 7...10 $m:$ 2... 3 $p:$ 0... 1																					
	0,9... 4,7	<table><tr><th>X</th><th>J_{23}</th><th>J_{34}</th><th>J_{24}</th><th>J_{25}</th></tr><tr><td>O</td><td>2,0</td><td>3,5</td><td>0,9</td><td>1,5</td></tr><tr><td>N</td><td>2,7</td><td>2,1</td><td>1,3</td><td>—</td></tr><tr><td>S</td><td>4,7</td><td>3,4</td><td>1,0</td><td>2,9</td></tr></table>	X	J_{23}	J_{34}	J_{24}	J_{25}	O	2,0	3,5	0,9	1,5	N	2,7	2,1	1,3	—	S	4,7	3,4	1,0	2,9
X	J_{23}	J_{34}	J_{24}	J_{25}																		
O	2,0	3,5	0,9	1,5																		
N	2,7	2,1	1,3	—																		
S	4,7	3,4	1,0	2,9																		

* S. STERNHELL: *Rev. Pure Appl. Chem.* 14, 15 (1964).

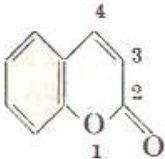
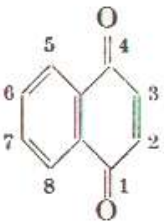
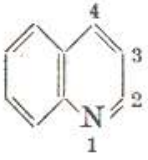
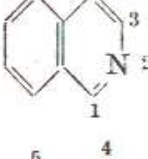
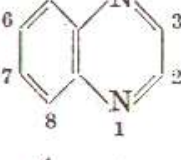
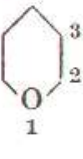
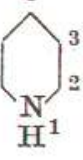
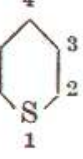
Corrimientos químicos de protones en heterociclos

		Protón	δ [ppm]
	Oxirano	2:	2,7
	Aziridina	1: 2:	0,0 1,6
	Oxetano	2: 3:	4,7 2,7
	Tetrahidrofurano	2: 3:	3,7 1,8
	Pirrolidina	2: 3:	3,1 1,9
	Tetrahidrotiofeno	2: 3:	2,8 1,9
	Furano	2: 3:	7,4 6,4
	Pirrol	1: 2: 3:	8,0 6,7 6,2
	Tiofeno	2: 3:	7,3 7,1
	Pirazol	1: 3: 4:	12,5 7,6 6,3

Corrimientos químicos de protones en heterociclos

		Protón	δ [ppm]
	Imidazol	1: 2: 4: 5:	13,4 7,7 7,2 7,2
	Tiazol	2: 4: 5:	8,8 8,0 7,4
	Indano	1: 2: 3: 4...7:	2,9 2,0 2,9 7,2
	Indeno	1: 2: 3:	3,3 6,5 6,8
	1-Indanona	2: 3:	2,6 3,1
	2-Indanona	1,3: 4...7:	3,5 7,3
	1-Isocumaranona	3: 7:	5,3 7,9
	Indol	1: 2: 3:	7,4 6,8 6,1

Corrimientos químicos de protones en heterociclos

		Protón	δ [ppm]
	Cumarina	3: 4:	6,4 7,7
	1,4-Naftoquinona	2,3: 5,8: 6,7:	7,0 8,1 7,8
	Quinoleína	2: 3: 4:	9,0 7,5 8,0
	Isoquinoleína	1: 3: 4:	9,1 8,4 7,5
	Quinoxalina	2: 5: 6:	8,8 8,1 7,8
	Oxano	2: 3: 4:	3,9 1,9 1,9
	Piperidina	1: 2: 3: 4:	1,4 2,8 1,5 1,5
	Tiano	2: 3: 4:	2,6 1,7 1,7

Corrimientos químicos de protones en heterociclos

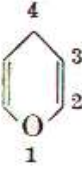
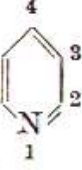
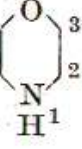
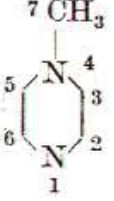
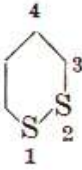
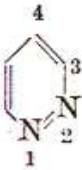
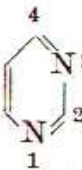
		Protón	δ [ppm]
	γ -Pirano	2: 3: 4:	6,2 4,6 2,7
	Piridina	2: 3: 4:	8,6 7,0 7,6
	Morfolina	1: 2: 3:	1,9 2,9 3,9
	N-Metilpiperazina	1: 2: 3: 7:	2,1 2,9 2,4 2,3
	1,2-Ditiano	3: 4:	5,5 4,6
	Piridazina	3: 4:	9,2 7,5
	Pirimidina	2: 4: 5:	9,2 8,6 7,2
	Pirazina	2:	8,5

TABLA 46

Observaciones sobre la interacción spin-spin en la resonancia protónica

La interpretación simple viene determinada por la relación entre la diferencia en los corrimientos químicos Δ [Hz] y las constantes de acoplamiento J [Hz]. Se cumple que:

$$\text{Espectros de orden superior: } \frac{\Delta}{J} \leq \sim 10 \quad [1]$$

En general, estos espectros no son interpretables directamente. Existen espectros calculados para diversos valores de la relación Δ/J^* .

$$\text{Espectros de primer orden: } \frac{\Delta}{J} \geq \sim 10 \quad [2]$$

En este caso, para un sistema del tipo A_mX_n (m núcleos magnéticamente equivalentes A , que están en interacción con n núcleos magnéticamente equivalentes X), en el que se presupone que cada uno de los m núcleos del grupo A está acoplado de una misma manera con cada uno de los n núcleos del grupo X , se cumplen las reglas sencillas siguientes:

a) Los núcleos de un grupo, que son magnéticamente equivalentes, no dan en el espectro ninguna interacción aparente.

b) La multiplicidad de la banda de A viene determinada por el número n de núcleos X y por su spin I , según la fórmula $2nI + 1$; por tanto, para protones, la multiplicidad es $n + 1$. Si el grupo A está, además, al mismo tiempo en interacción con un tercer grupo Y , la multiplicidad de la banda de A es igual al producto de las multiplicidades debidas a X e Y . Si las constantes de acoplamiento J_{AX} y J_{AY} son iguales, aparece para A un multiplete, como si los grupos X o Y fueran equivalentes.

c) El multiplete de A forma un grupo simétrico de líneas equidistantes, cuyas intensidades, en el caso que el núcleo X tenga spin $1/2$, siguen el orden correspondiente a los coeficientes binomiales (por ejemplo: 1:1, 1:2:1, 1:3:3:1, 1:4:6:4:1, 1:5:10:10:5:1, 1:6:15:20:15:6:1, etc.). Por la gran disminución de la intensidad de dentro hacia fuera, las líneas más externas de un multiplete superior pueden ser inapreciables.

d) La constante de acoplamiento corresponde a la distancia medida en hertz entre dos líneas vecinas del multiplete.

e) El corrimiento químico de un multiplete corresponde a la posición de su punto medio.

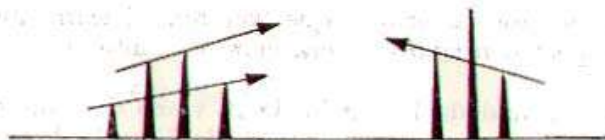
f) Las constantes de acoplamiento son independientes de la intensidad del campo magnético.

TABLA 46 (cont.)

Observaciones sobre la interacción spin-spin en la resonancia protónica

g) Toda interacción spin-spin es recíproca, es decir, también la banda del grupo X estará desdoblada por A en un multiplete, cuyo número de líneas viene dado por el número y spin del núcleo A . Ambos multipletes resultantes tienen la misma constante de acoplamiento.

h) Cuando A y X pertenecen a la misma clase de núcleo, se dan con frecuencia situaciones intermedias entre [1] y [2], pero más próximas a la segunda, en las que las intensidades relativas de las líneas en el interior de un multiplete no corresponden ya exactamente a los coeficientes binomiales. La simetría de la distribución binomial se pierde, siendo las líneas de A que están más cercanas al multiplete de X más intensas que las correspondientes líneas más alejadas de X . Aspecto análogo presenta el multiplete de X . En la interpretación de espectros este efecto puede prestar un buen servicio.



* K. B. WIBERG, B. J. NIST: *The Interpretation of NMR Spectra*. W. A. Benjamin, Inc. Nueva York, 1962.

TABLA 47

Observaciones sobre las bandas de los protones de —OH, —NH y —SH

	Desde 0,5 hasta 4,5 ppm. A campo menor para enoles. Los enoles con puente de hidrógeno aparecen normalmente desde 11 hasta 16 ppm. Las bandas no son siempre agudas. La posición de las bandas depende de la concentración y de la temperatura de la disolución, así como de la clase de disolvente.	
R—OH	Puro	{ La señal del OH debería aparecer como un multiplete, a causa del acoplamiento con los protones vicinales; sin embargo, aparece generalmente como un singlete ligeramente ensanchado.
	Traza de ácido	{ La señal es aguda y aparece, a causa de un rápido intercambio, entre las frecuencias esperadas para R—OH y el protón ácido. La posición de la banda depende de la concentración del ácido.
HO— 	Aproximadamente a 4,5 ppm. Con puentes de hidrógeno intermoleculares aparece hacia 1 ppm a campo más bajo. Con puentes de hidrógeno intramoleculares el corrimiento químico aparece hasta a unos 12 ppm. La posición de la banda depende de la concentración y de la temperatura.	
R—COOH	Desde 9,5 hasta 13 ppm. La posición de la señal del OH es independiente de la concentración (en el intervalo del 5-10 por 100) en disolventes no polares. La posición de la señal se desplaza por adición de una traza de piridina.	
R—SH	Desde 1 hasta 2 ppm. A campo menor (aproximadamente a 5 ppm) para tioenoles. En este caso las bandas pueden ser anchas. La posición de las bandas depende de la concentración y de la temperatura de la disolución, así como de la clase de disolvente.	

83

RMN

TABLA 47 (cont.)

Observaciones sobre las bandas de los protones de —OH, —NH y —SH

	Desde 1 hasta 4 ppm. Las líneas son en general anchas.  —NH ₂ : 3,5 a 6 ppm, o más.	
R—NH ₂ R—NH—R'	Puro	{ Las bandas no aparecen desdobladas, a causa de intercambio. La señal normalmente es aguda, aunque también puede ser ancha. La posición depende del disolvente.
	Con una traza de ácido	{ La señal aparece entre las posiciones esperadas para —NH y el protón ácido.
R—NH ₂ + ácido concentrado R—NH ₃ ⁺	La protonación completa impide el intercambio, y la señal de los protones unidos al nitrógeno se desdobra, a causa del acoplamiento con el nitrógeno ($I = 1$), en tres bandas de la misma intensidad (gran constante de acoplamiento: $J_{NH} = \text{aprox. } 50 \text{ Hz}$).	
RR'—NH ₂ R ₃ —NH ⁺	Banda aguda a campo bajo. En las aminas secundarias y terciarias protonadas es grande la relajación del nitrógeno, de manera que no se observa ningún acoplamiento con los protones unidos a él.	
R—CO—NH ₂	Desde 5 hasta 8,5 ppm. Bandas a menudo muy anchas (incluso no observables). Pueden obtenerse señales más agudas por catálisis alcalina del intercambio protónico. La posición de la señal depende del disolvente.	
R—CO—NH—R'	Posición de la señal como en el caso anterior. Normalmente las señales son más agudas que las de las amidas primarias.	
R—CO—NH—CO—R'	Desde 9 hasta 12 ppm. Bandas anchas.	
—N—OH	Desde 10 hasta 12 ppm. Las bandas pueden ser anchas.	

84

RMN

TABLA 49

Espectroscopia de resonancia protónica

BIBLIOGRAFÍA ESCOGIDA: *Colecciones de espectros*

- HERSHENSON, H. M.: *Nuclear Magnetic Resonance and Electron Spin Resonance Spectra*, Índice para 1958-1963. Academic Press, Nueva York, Londres, 1965.
- HOWELL, M. G., A. S. KENDE y J. S. WEBB (eds.): *Formula Index to NMR Literature Data*; vol. 1: *References prior to 1961*; vol. 2: *1961-1962 References*. Plenum Press, Nueva York, 1965, 1966.
- NEUDERT, W., y H. RÖPKE: *Steroid-Spektrenatlas*. Springer-Verlag, Berlín, Heidelberg, Nueva York, 1965.

Tabla 50

Fragmentos de aparición frecuente

<i>m/e</i>	<i>Fragmento</i>	<i>m/e</i>	<i>Fragmento</i>
14	CH ₂	42	C ₂ H ₆ , CH ₂ CO
15	CH ₃	43	C ₂ H ₇ , CH ₃ C=O, CONH
16	O, CH ₄		H
17	OH, NH ₃	44	CH ₃ C=O+H, CH ₃ CHNH ₂ , CO ₂
18	H ₂ O, NH ₄		CH ₃
19	F	45	CHOH, CH ₃ CH ₂ OH, CH ₃ OCH ₃ ,
20	HF		O
26	C≡N, C ₂ H ₂		
27	C ₂ H ₃		C—OH, CH ₃ CH—O+H
28	C ₂ H ₄ , CO, N ₂	46	NO ₂
29	C ₂ H ₅ , COH	47	CH ₃ SH, CH ₃ S
30	CH ₂ NH ₂ , NO	48	CH ₃ S+H
31	CH ₃ OH, OCH ₃	49	CH ₃ Cl (también <i>m/e</i> = 51)
33	SH	54	CH ₃ CH ₂ C≡N
34	H ₂ S	55	C ₄ H ₇ , CH ₃ =CH—C=O ó C ₂ H ₃ O
35	Cl (también <i>m/e</i> = 37)	56	C ₄ H ₉ , C ₃ H ₄ O
36	HCl (también <i>m/e</i> = 38)	57	C ₄ H ₉ , C ₂ H ₅ C=O
39	C ₃ H ₃	58	CH ₃ —C(=O)—CH ₂ +H, C ₂ H ₅ CHNH ₂ ,
40	CH ₃ C≡N, Ar		(CH ₃) ₂ NCH ₂ , C ₂ H ₅ NHCH ₂
41	C ₃ H ₃ , CH ₂ C≡N+H		

BT

EM

TABLA 50 (cont.)

Fragmentos de aparición frecuente

EM

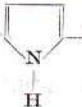
<i>m/e</i>	<i>Fragmento</i>	<i>m/e</i>	<i>Fragmento</i>
59	$(\text{CH}_3)_2\text{COH}, \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5,$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{OCH}_3, \text{NH}_2\text{C}-\text{O} + \text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	74	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{OCH}_3 + \text{H} \end{array}$
60	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array} + \text{H}, \text{CH}_2\text{ONO}$	75	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 + 2\text{H}, \text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5 \end{array}$
61	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} + 2\text{H}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}, \text{CH}_2\text{SCH}_3 \end{array}$	77	C_4H_5
68	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$	78	$\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}$
69	$\text{C}_5\text{H}_9, \text{CF}_3, \text{C}_4\text{H}_5\text{O}$	79	$\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{H}, \text{Br}$ (también <i>m/e</i> = 81)
70	C_9H_{10}	80	 $\text{CH}_2, \text{CH}_3\text{SS} + \text{H}, \text{HBr}$ (también <i>m/e</i> = 82)
71	$\text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_3\text{H}_7\text{C}=\text{O}$	81	
72	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{C} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} + \text{H}, \text{C}_3\text{H}_7\text{CHNH}_2$	82	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$
73	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5, \text{CH}_2-\text{C}-\text{OCH}_3 \end{array}$	83	C_6H_{11}
		85	$\text{C}_6\text{H}_{13}, \text{C}_4\text{H}_9\text{C}=\text{O}$
		86	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_3\text{H}_7\text{C} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} + \text{H}, \text{C}_4\text{H}_9\text{CHNH}_2$

TABLA 50 (cont.)

Fragmentos de aparición frecuente

<i>m/e</i>	<i>Fragmento</i>	<i>m/e</i>	<i>Fragmento</i>
87	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5, \text{CH}_2-\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5, \text{CH}-\text{C}-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	98	
88	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{H} \end{array}$	99	C_7H_{15}
91		104	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHONO}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$
92	 $+ \text{H},$ 	105	 $\text{C}=\text{O},$ 
94	 $+ \text{H},$ 	111	
95		119	$\text{CF}_3\text{CF}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2$
96	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$		$\text{CH}_3\text{CH}, \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2$
97	$\text{C}_7\text{H}_{13}, \text{C}_4\text{H}_9\text{SCH}_2$		 $\text{C}=\text{O},$ 

EM

Fragmentos de aparición frecuente

<i>m/e</i>	<i>Fragmento</i>	<i>m/e</i>	<i>Fragmento</i>
121		139	
123		149	
127	I		
128	HI		
131	C ₆ F ₅		

TABLA 51

Abundancia natural de isótopos

(referida a la abundancia del isótopo de menor masa)

<i>Ele- mento</i>	<i>Masa P del isótopo de menor masa</i>	<i>Masa del isótopo</i>	
		<i>P + 1</i>	<i>P + 2</i>
		<i>Abundancia (porcentaje)</i>	<i>Abundancia (porcentaje)</i>
C	12	1,11	—
H	1	0,015	—
O	16	—	0,2
N	14	0,37	—
S	32	0,78	4,4
F	19	—	—
Cl	35	—	32,5
Br	79	—	97,9

La intensidad relativa de un pico isotópico, que está condicionada por la presencia simultánea de un átomo de la clase *A* (masa del isótopo más ligero, P_A ; abundancia del isótopo de masa $P_A + 1$: x ; del de masa $P + 2$: y) y de un átomo de la clase *B* (masa del isótopo más ligero, P_B ; abundancia del isótopo de masa $P_B + 1$: r ; del de masa $P_B + 2$: s), puede calcularse por el esquema adjunto,

Abundancia natural de isótopos

(referida a la abundancia del isótopo de menor masa)

Masa isotópica	Abundancia relativa		P_A	$P_A + 1$	$P_A + 2$		
	de los isótopos de B:	de los isótopos de A:	1	x	y		
		↓ →					
P_B	1		1 · 1	1 · x	1 · y		
$P_B + 1$	r			r · 1	r · x	r · y	
$P_B + 2$	s				s · 1	s · x	s · y
Suma = Intensidad relativa de los picos isotópicos de A + B			1	$x + r$	$y + (r \cdot x) + s$	$(r \cdot y) + (s \cdot x)$	$s \cdot y$
Masa, referida a la masa M de la especie que sólo contiene isótopos ligeros.			M	M + 1	M + 2	M + 3	M + 4

Las cifras en negrita provienen de la multiplicación sucesiva de los términos de la fila de la abundancia isotópica por los términos de la columna de abundancia isotópica, con el correspondiente desplazamiento hacia la derecha.

Para la extensión del esquema de cálculo a combinaciones de tres y más átomos, la intensidad relativa de los picos isotópicos de cualquier combinación de átomos puede tomarse como si fuera la relativa abundancia isotópica de un solo átomo.

TABLA 52

Picos isotópicos de fragmentos conteniendo cloro y bromo

(La masa de la especie que sólo contiene isótopo ligero se indica por M)

	—	Cl	Cl ₂	Cl ₃
—				
Br				
Br ₂				
Br ₃				

TABLA 53

Espectrometría de masas

BIBLIOGRAFÍA ESCOGIDA: *Textos y monografías*

- BEYNON, J. H.: *Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry*. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, Londres, Nueva York, 1960.
- *BIEMANN, K.: *Mass Spectrometry Organic Chemical Applications*. McGraw-Hill Book Company, Inc., Nueva York, San Francisco, Toronto, Londres, 1962.
- BRUNNÉE, C., y H. VOSHAGE: *Massenspektrometrie*. Verlag Karl Thiemig KG., Munich, 1964.
- *BUDZIKIEWICZ, H., C. DJERASSI y D. H. WILLIAMS: *Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds*. Holden-Day, Inc., San Francisco, 1964.
- BUDZIKIEWICZ, H., C. DJERASSI y D. H. WILLIAMS: *Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry*; vol. 1: *Alkaloids*; vol. 2: *Steroids, Terpenoids, Sugars and Miscellaneous Classes*. Holden-Day, Inc., San Francisco, Londres, Amsterdam, 1964.
- McLAFFERTY, F. W.: *Mass Spectrometry of Organic Ions*. Academic Press, Inc., Nueva York, Londres, 1963.
- McLAFFERTY, F. W.: *Mass Spectral Correlations (Advances in Chemistry Series 40)*. American Chemical Society, Washington, 1963.
- REED, R. I.: *Ion Production by Electron Impact*. Academic Press, Londres, Nueva York, 1962.
- SPITELLER, G.: *Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen*. Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1966.

* Especialmente recomendable para la interpretación de espectros de compuestos orgánicos.

TABLA 54

Espectrometría de masas

BIBLIOGRAFÍA ESCOGIDA: *Colecciones de espectros*

- BEYNON, J. H., y A. E. WILLIAMS: *Mass and Abundance Tables for Use in Mass Spectrometry*. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, Londres, Nueva York, 1963.
- CORNU, A., y R. MASSOT: *Compilation of Mass Spectral Data*. Heyden & Son Ltd., Londres, 1966.
- Catalog of Mass Spectral Data, Manufacturing Chemists Association. Research Project, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pa.
- Catalog of Mass Spectral Data, American Petroleum Institute. Research Project 44, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, pa.
- ASTM Index of Mass Spectral Data. Heyden & Son Limited, Londres.