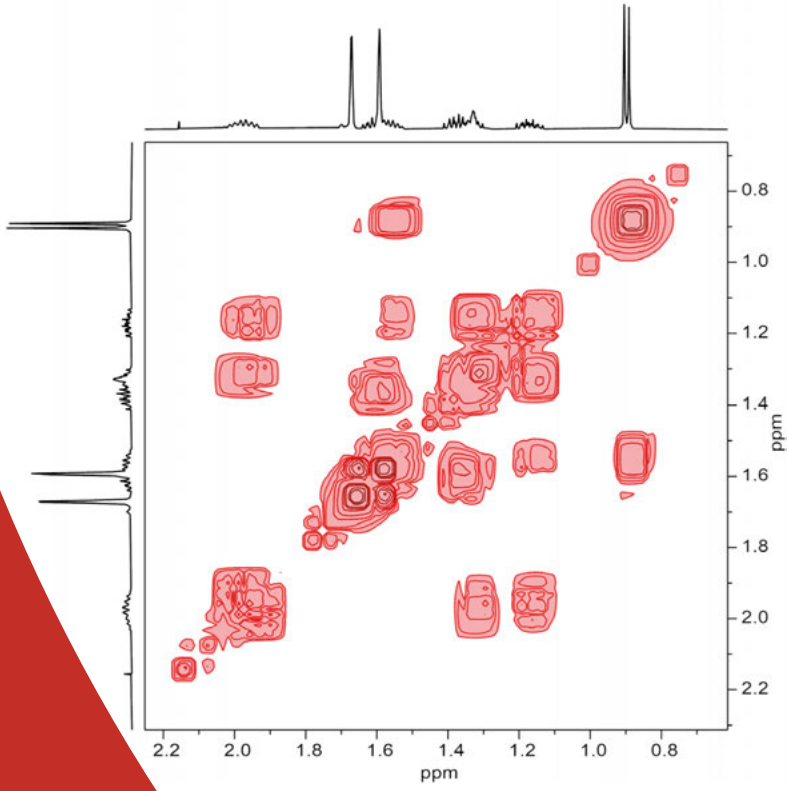
acadèmica

Problemas de determinación estructural de compuestos orgánicos

Vicente Martí Centelles | Santiago V. Luis Lafuente



edUPV
Universitat Politècnica de València

Vicente Martí Centelles
Santiago V. Luis Lafuente

Problemas de determinación estructural de compuestos orgánicos

edUPV
Universitat Politècnica de València

Colección Académica

http://tiny.cc/edUPV_aca

Para referenciar esta publicación utilice la siguiente cita:
Martí Centelles, V., Luis Lafuente, S.V. (2023). *Problemas de determinación estructural de compuestos orgánicos*. edUPV.

© Vicente Martí Centelles
Santiago V. Luis Lafuente

© 2023, edUPV

Venta: www.lalibreria.upv.es / Ref.: 6425_01_01

ISBN: 978-84-1396-097-5 (versión impresa)
ISBN: 978-84-1396-098-2 (versión electrónica)

Maquetación: Enrique Mateo, *Triskelion Diseño Editorial*

Si el lector detecta algún error en el libro o bien quiere contactar con los autores, puede enviar un correo a edicion@editorial.upv.es

edUPV se compromete con la ecoimpresión y utiliza papeles de proveedores que cum-plen con los estándares de sostenibilidad medioambiental,
https://editorialupv.webs.upv.es/compromiso-medioambiental

La Editorial UPV autoriza la reproducción, traducción y difusión parcial de la presente pu-blicación con fines científicos, educativos y de investigación que no sean comerciales ni de lucro, siempre que se identifique y se reconozca debidamente a la Editorial UPV, la publica-ción y los autores. La autorización para reproducir, difundir o traducir el presente estudio, o compilar o crear obras derivadas del mismo en cualquier forma, con fines comerciales/lucra-tivos o sin ánimo de lucro, deberá solicitarse por escrito al correo edicion@editorial.upv.es

AUTORES

VICENTE MARTÍ CENTELLES

Licenciado en Química por la Universitat Jaume I de Castellón (UJI). Tras completar su doctorado, en 2013 recibió un contrato postdoctoral de la Generalitat Valenciana para trabajar en la Universitat Jaume I y la University of Oxford. Después trabajó como investigador postdoctoral en la Universidad de Edimburgo y obtuvo un contrato Marie Curie IF en el grupo McClenaghan en el CNRS/Universidad de Burdeos. Actualmente es Investigador distinguido CIDEGENT en la Universitat Politècnica de València (UPV). Sus intereses de investigación incluyen química supramolecular, reconocimiento molecular, liberación controlada, nanoquímica, y aplicaciones bilógicas de sistemas químicos.

SANTIAGO V. LUIS LAFUENTE

Licenciado en Química por la Universidad de Zaragoza y doctorado en la Universidad de Valencia (UV) en 1983 bajo la dirección del Prof. F. Gaviña. Tras una estancia postdoctoral en 1985 en la Universidad de Pittsburgh (EEUU) bajo la dirección del Prof. J. Rebek, consiguió una plaza fija en la Universidad de Valencia (UV) y, posteriormente, una cátedra en la Universitat Jaume I (UJI). Durante más de 30 años ha liderado el grupo de Química Supramolecular y Sostenible de la UJI, trabajando en las áreas de química supramolecular, pseudopéptidos, catálisis y química sostenible, habiendo representado a la RSEQ en las Divisiones de Química y Medio Ambiente y de Química Verde y Sostenible de EUCHEMS.

RESUMEN

La determinación estructural de compuestos orgánicos se basa en la aplicación de los fundamentos teóricos de las diferentes técnicas espectroscópicas para la resolución de problemas. En ella los estudiantes analizan distintos tipos de espectros facilitados por el profesor para elucidar la estructura química de los compuestos orgánicos. La colección de problemas de este libro permite a los estudiantes una mejor asimilación de los conceptos teóricos a través de la resolución de los problemas. Estos consisten en una serie de datos espectroscópicos-infrarrojo, ultravioleta-visible, espectrometría de masas, análisis elemental y resonancia magnética nuclear y la resolución de estos problemas consiste en la obtención de la estructura química del compuesto orgánico correspondiente a partir de diferentes datos del problema. Dichos problemas están clasificados por nivel de dificultad (niveles: básico, intermedio, avanzado, y experto) para facilitar la asimilación de los conceptos por parte de los alumnos

Agradecimientos

Vicente Martí Centelles agradece el apoyo económico del proyecto CIDEGENT/ 2020/031 financiado por la Generalitat Valenciana.

Vicente Martí Centelles y Santiago V. Luis Lafuente agradecen al programa de formación de profesorado novel de la Unitat de Suport Educatiu de la Universitat Jaume I por el proyecto mejora e innovación educativa 2533/11. Se agradece la ayuda prestada en la colaboración para la adquisición de algunos de los espectros incluidos en esta colección de problemas: María Ángeles Izquierdo Arcusa, Víctor Fabregat Tena, Ana Vanessa Saura Centelles, Inés Martí Vidal, Diana Flor Izquierdo Henríquez, Alicia Beltrán Beltrán, Laura González Mendoza, Ahmed Hajjaj Mohamed Ahmed, Mrituanjay D. Pandey, Silvia Montolio Breva, y Noèlia Carbó Mestre.

Índice

Introducción 1

Problemas resueltos 3
- Compuesto 1 3
- Compuesto 2 15

Problemas propuestos 25
- Compuesto 3 25
- Compuesto 4 30
- Compuesto 5 35
- Compuesto 6 40
- Compuesto 7 44
- Compuesto 8 49
- Compuesto 9 56
- Compuesto 10 62
- Compuesto 11 66
- Compuesto 12 72
- Compuesto 13 78
- Compuesto 14 83
- Compuesto 15 88
- Compuesto 16 92
- Compuesto 17 97
- Compuesto 18 101
- Compuesto 19 105
- Compuesto 20 109
- Compuesto 21 113
- Compuesto 22 117

Compuesto 23 121
Compuesto 24 125
Compuesto 25 129
Compuesto 26 133
Compuesto 27 136
Compuesto 28 139
Compuesto 29 143
Compuesto 30 147
Compuesto 31 151
Compuesto 32 155
Compuesto 33 159
Compuesto 34 163
Compuesto 35 171
Compuesto 36 175
Compuesto 37 180
Compuesto 38 185
Compuesto 39 190

Tablas 195
Bandas de infrarrojo para grupos funcionales 196
Desplazamientos químicos de ^{1}H y ^{13}C para grupos funcionales 199
Estimación del desplazamiento químico de ^{1}H en carbonos sp^3 200
Estimación del desplazamiento químico de ^{1}H en carbonos tipo CHXYZ y CH_2XY 203
Estimación del desplazamiento químico de ^{1}H en carbonos sp^2 204
Estimación del desplazamiento químico de ^{1}H en bencenos substituidos 206
Estimación del desplazamiento químico de ^{13}C en carbonos sp^3 208
Estimación del desplazamiento químico de ^{13}C en carbonos sp^2 210
Estimación del desplazamiento químico de ^{13}C en bencenos substituidos 212
Picos residuales de los disolventes en espectros de RMN 216
Masas exactas y abundancia relativa de algunos elementos 217
Tablas de masas exactas 219

Soluciones a los problemas propuestos 263

Bibliografía 269

Introducción

El libro *Problemas de determinación estructural de compuestos orgánicos* surge de la combinación de los de más de 30 años de experiencia en docencia de la asignatura de determinación estructuras del profesor Santiago V. Luis Lafuente y los de más de 10 años de experiencia en aplicación práctica de la determinación estructural en proyectos de investigación del investigador Vicente Martí Centelles. La idea de hacer este libro surge por la escasez de materiales de problemas de determinación estructural que hay en la bibliografía con problemas de un nivel medio con experimentos bidimensionales de resonancia magnética nuclear (RMN), ver las referencias [1,2,3,4,5,6,7] de la bibliografía, en concreto solo existe un libro en español con estas características [7].

Los destinatarios de este libro son los estudiantes de asignaturas de química orgánica y determinación estructural, tanto de estudios de grado y máster, como de cursos de doctorado. En este sentido, nuestro libro permite que los estudiantes practiquen los conceptos de experimentos bidimensionales de RMN con ejemplos sencillos, en contraposición a otros donde solo se proporcionan experimentos bidimensionales de RMN en problemas de dificultad avanzada, haciendo difícil la asimilación de los conceptos fundamentales de las técnicas bidimensionales de RMN.

El libro se organiza en una colección de 39 problemas con estructuras químicas de diferente complejidad, desde moléculas sencillas hasta otras más complejas. Para que el alumno se familiarice con la estrategia lógica en la resolución de problemas, se han incluido dos de éstos resueltos paso a paso con una explicación detallada del proceso de resolución. Para ésta, se emplean las tablas correspondientes que permiten identificar grupos funcionales, disolventes, fórmula molecular, etc., que se encontrarán al final del libro y se deben consultar para la resolución de los diferentes problemas propuestos.

Los problemas recogidos presentan una serie de datos espectroscópicos adquiridos para cada una de las moléculas problema—infrarrojo (IR, o IR-ATR cuando se trata de un espectro IR adquirido con un equipo de reflectancia total atenuada), ultravioleta-visible

(UV–Vis), espectrometría de masas (EM o MS), análisis elemental y resonancia magnética nuclear (RMN)—y la resolución de éstos consiste en la obtención de la estructura química del compuesto orgánico correspondiente a partir de los datos que se proporcionan. Dichos problemas están clasificados por nivel de dificultad (niveles: básico, intermedio, avanzado, y experto) para facilitar la asimilación de los conceptos tratados. Dicho nivel ha sido asignado en función de las calificaciones obtenidas por los estudiantes en la resolución de cada problema. De esta forma se ha obtenido una colección de problemas hecha a medida, donde se explica cada concepto de forma clara y sencilla con el nivel de dificultad ajustado a las habilidades de los alumnos. Como referencia, los conocimientos previos o requisitos para saber si el alumno forma parte de un nivel son los que se muestran a continuación:

- **Nivel de dificultad básico**: identificación de grupos funcionales mediante RMN de protón y carbono monodimensionales, uso de RMN de NOE para comprobación de la proximidad de grupos funcionales, identificación de grupos funcionales standard en espectroscopia infrarroja, identificación de la masa molecular en un espectro de masas.
- **Nivel de dificultad intermedio**: interpretación de espectros bidimensionales de RMN tipo COSY, HMQC, y HMBC, identificación de grupos funcionales complejos en espectroscopia infrarroja, identificación de fragmentaciones en un espectro de masas.
- **Nivel de dificultad avanzado**: identificación de grupos funcionales mediante una combinación simultánea de información de datos de RMN de espectros bidimensionales y espectros de protón y carbono. En los problemas de este nivel el uso de espectros bidimensionales es fundamental para poder obtener la estructura, es decir, no es posible obtener la estructura usando únicamente espectros monodimensionales.
- **Nivel de dificultad experto**: uso de RMN tipo NOE para obtener información química, identificación de grupos funcionales con el uso simultáneo de información de datos de RMN, espectroscopia infrarroja, y espectrometría de masas.

Hay que destacar que los conocimientos que se listan en los diferentes niveles de dificultad son acumulativos, por ejemplo, el nivel de dificultad experto requiere también todos los conocimientos de los niveles inferiores avanzado, intermedio y básico. Se recomienda que el alumno comience a resolver los problemas de nivel de dificultad básico, y cuando pueda resolverlos con fluidez, pase al siguiente, así sucesivamente hasta llegar al nivel de experto.

Finalmente se proporciona la solución para todos los problemas a fin de facilitar la autoevaluación de manera que el alumno pueda seguir su progreso. Es fundamental que las soluciones solo se consulten cuando se haya trabajado y resuelto el problema.

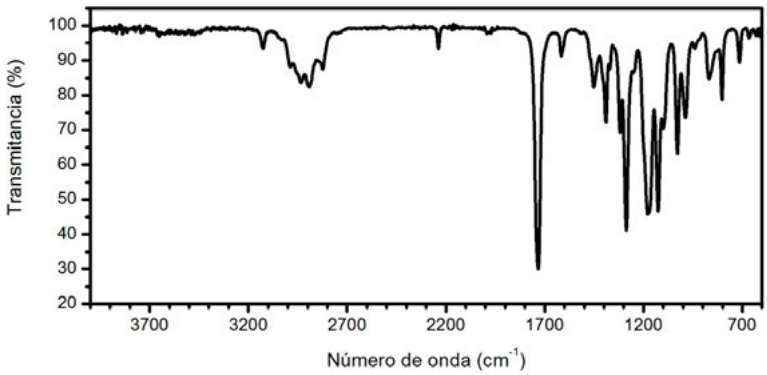
Problemas resueltos

El enunciado de todos los problemas es el mismo y simula una situación real en un laboratorio de química cuando se trabaja en la preparación de un nuevo compuesto químico. En este sentido, tras su síntesis se debe confirmar la estructura a partir de datos espectroscópicos, y en muchas ocasiones, la formación de subproductos completamente desconocidos requiere la elucidación de su estructura a partir de estos datos.

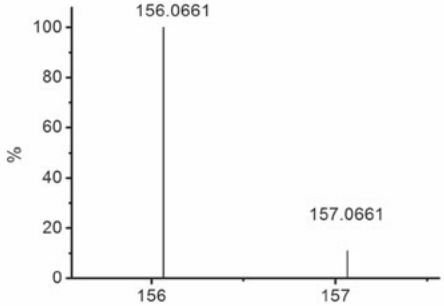
En esta colección de problemas, el alumno debe obtener la estructura de cada compuesto químico a partir de los datos que se proporcionan (espectro de infrarrojo, espectro de masas, y diferentes espectros de RMN). Una vez el alumno haya obtenido la estructura del compuesto, debe verificar que la estructura propuesta es correcta realizando la comprobación mediante las tablas que se proporcionan a partir de la página 195 de este libro.

Compuesto 1

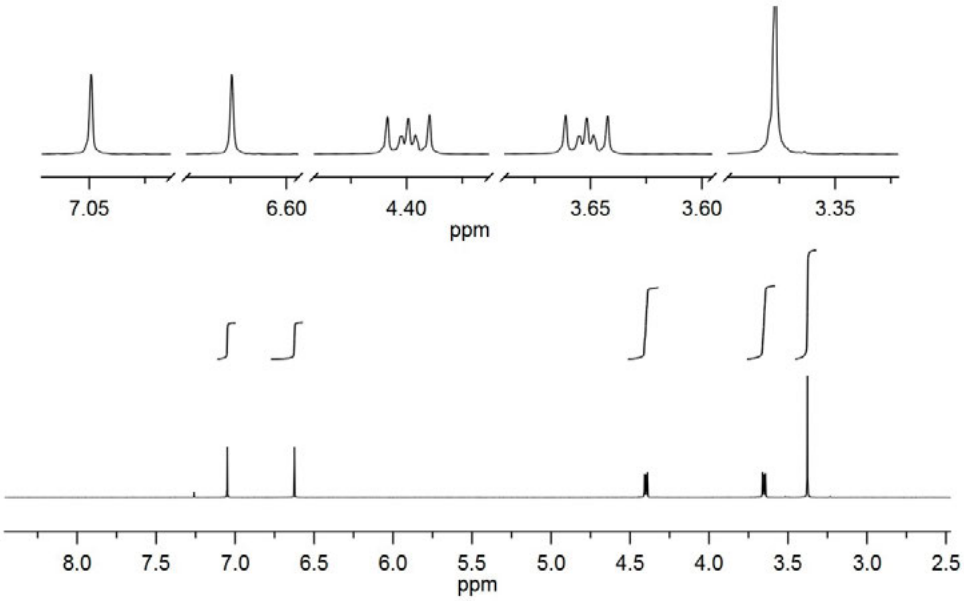
Nivel de dificultad experto



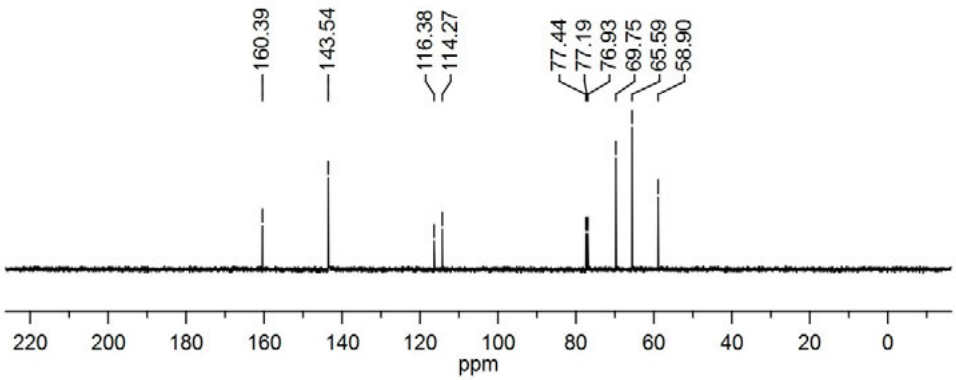
Compuesto 1. Espectro de IR–ATR.



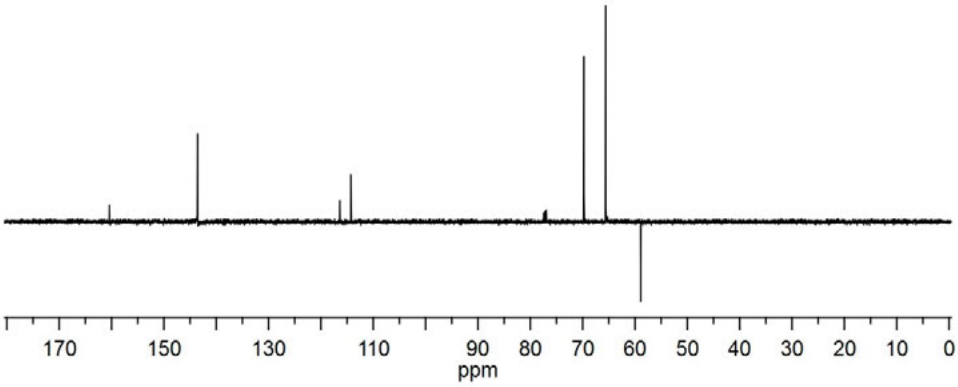
Compuesto 1. Espectro de ESI–MS$^+$.



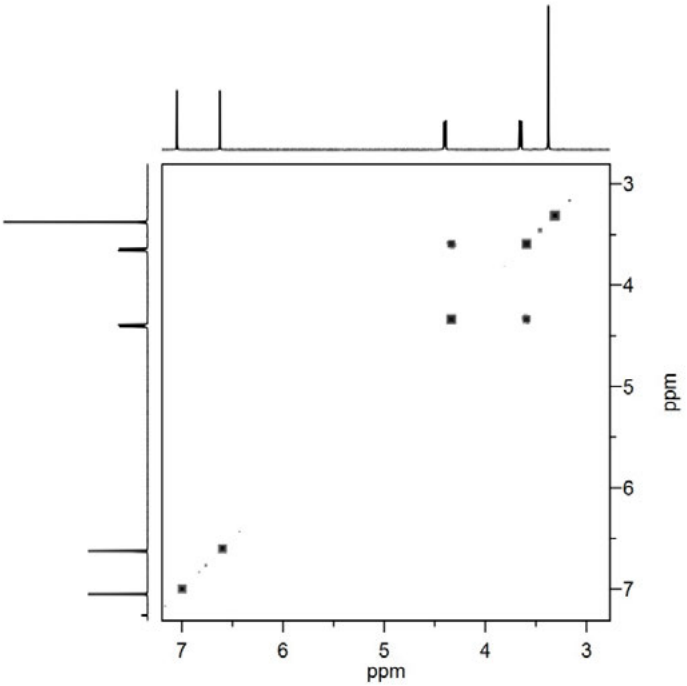
Compuesto 1. Espectro RMN de ^{1}H en $CDCl_3$.



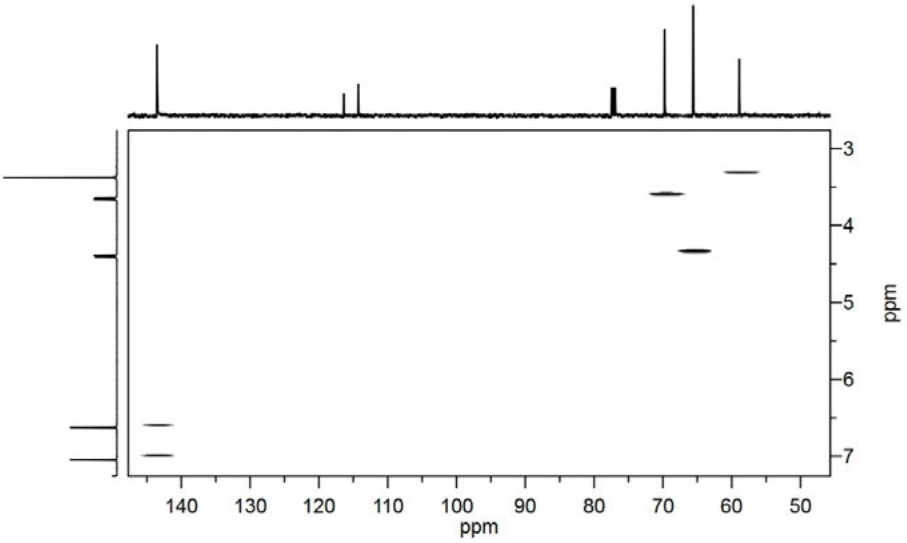
Compuesto 1. Espectro RMN de ^{13}C en $CDCl_3$.



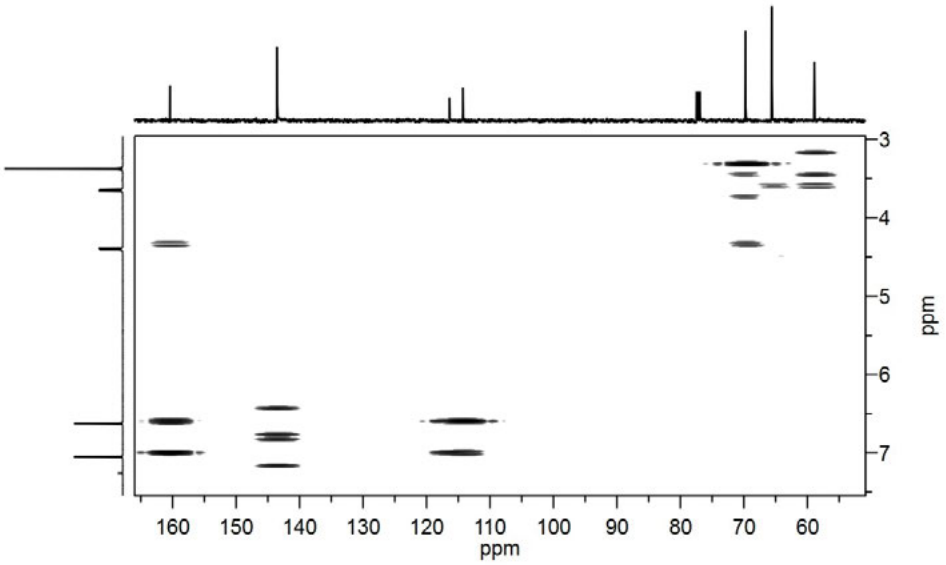
Compuesto 1. Espectro RMN APT en $CDCl_3$.



Compuesto 1. Espectro RMN COSY en $CDCl_3$.



Compuesto 1. Espectro RMN HMQC en $CDCl_3$.



Compuesto 1. Espectro RMN HMBC en $CDCl_3$.

Resolución

La resolución del problema involucra 4 diferentes fases que se deben de realizar de forma sistemática en el orden indicado para poder extraer toda la información que proporciona cada uno de los diferentes espectros, y de esta forma, resolver un "puzzle" químico cuya solución es la estructura molecular del compuesto químico problema.

Fase 1

El estudiante tiene que examinar con detalle todos los espectros y debe obtener la información más relevante y asignar el grupo funcional correspondiente.

Masa Exacta

A partir de la masa exacta 156.0661 y las tablas de la página 219 se obtiene que $[M+H]^+$ es $C_7H_{10}NO_3$ y por tanto la fórmula molecular del compuesto es $C_7H_9NO_3$.

IR

A partir de las bandas principales del espectro de infrarrojo se deduce que la molécula contiene los siguientes grupos funcionales con ayuda de las tablas de infrarrojo de la página 196:

> 3000 cm^{-1}: Csp^2–H

< 3000 cm^{-1}: Csp^3–H

2200 cm^{-1}: N≡C–

1710 cm^{-1}: (C=O)–O–

^{13}C RMN

A partir de las todas las señales del espectro de ^{13}C el estudiante debe asigna el tipo de carbono con ayuda de las tablas de las páginas 200, y 208–212.

Señal A: 59 ppm → CH_3 (se deduce por el APT)

Señal B: 66 ppm → CH_2 (alifático)

Señal C: 69 ppm → CH_2 (alifático)

Señal D: 114 ppm → C cuaternario de doble enlace o nitrilo (en el HMQC no se observa ningún protón)

Señal E: 116 ppm → C cuaternario de doble enlace o nitrilo (en el HMQC no se observa ningún protón)

Señal F: 143 ppm → CH_2= doble enlace (en HMQC se observa que tiene 2 H)

Señal G: 160 ppm → (C=O)–O– ester

Total de C: 7 (coincide con la formula molecular $C_7H_9NO_3$ por tanto no existe simetría en la molécula).

^{1}H RMN

A partir de las todas las señales del espectro de ^{13}H se asigna el tipo de protón con ayuda de las tablas de las páginas 200–206.

Señal 1: 3.38 ppm, 3H, singulete → CH_3–X (X = grupo funcional sin H electronegativo)

Señal 2: 3.66 ppm, 2 H, multiplete → –CH_x–$\mathbf{CH_2}$–X alifatico unido a un grupo electronegativo y otro grupo con hidrogenos

Señal 3: 4.41 ppm, 2 H, multiplete → –CH_x–**CH_2**–X alifatico unido a un grupo electronegativo y otro grupo con hidrogenos

Señal 4: 6.62 ppm, 1 H, singulete → –CH= de doble enlace

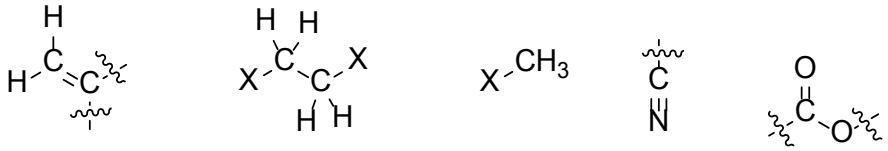
Señal 5: 7.05 ppm, 1 H, singulete → –CH= de doble enlace

Total de H: 9 (coincide con la formula molecular $C_7H_9NO_3$ por tanto no existe simetría en la molécula).

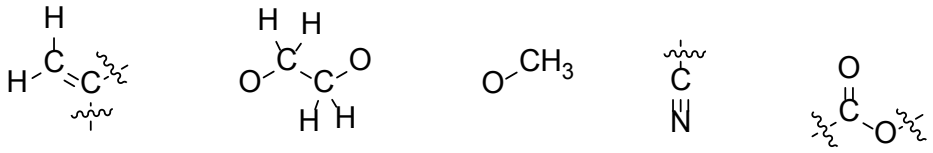
Fase 2

El estudiante tiene que asignar los fragmentos a partir de los grupos funcionales que a obtenido en la fase 1.

Combinando los grupos funcionales obtenidos en la fase 1, los fragmentos que se obtienen son los siguientes:



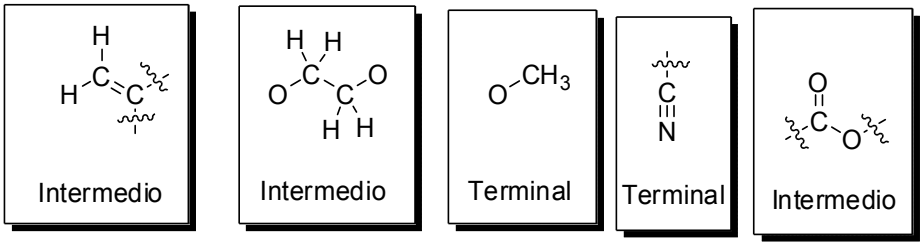
Para reducir el número de estructuras que hay que proponer en la fase 3, ahora es conveniente comprobar si es posible con las diferentes anotaciones que se han realizado en las fases anteriores asignar algún fragmento. Por ejemplo, el grupo CH_3– que aparece en el espectro de RMN de protón a 3.38 ppm esta unido a un grupo electronegativo, que tiene ser un oxígeno. Un razonaminto similar se puede aplicar a los grupos CH_2 que aparecen a 4.41 y 3.66 ppm. Por tanto los fragmentos resultantes son:



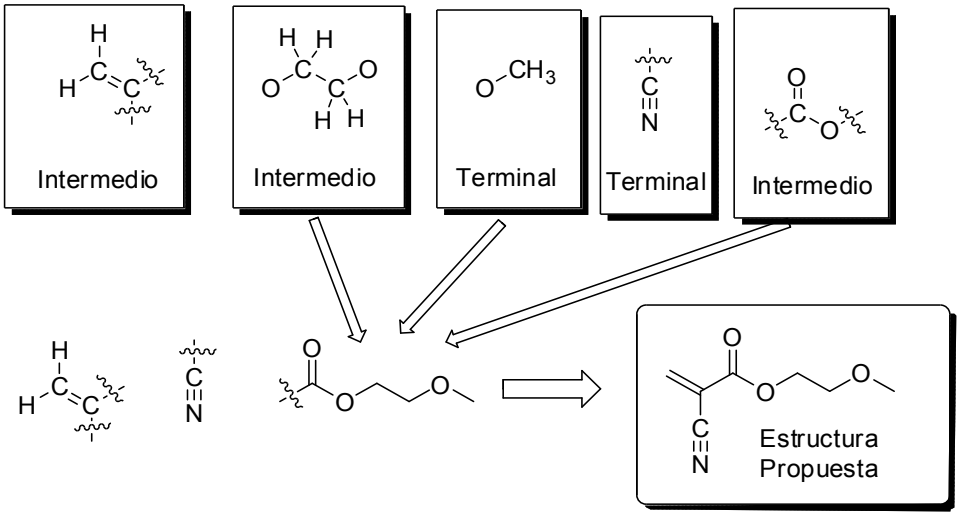
Fase 3

El estudiante tiene que proponer la estructura o las estructuras posibles a partir de los fragmentos de la fase 2.

Para unir los fragmentos es útil clasificarlos como terminales o intermedios.



Si nos fijamos, uno de los fragmentos intermedios tiene dos átomos de oxígeno terminales, y por tanto los otros dos fragmentos que contienen dos átomos de oxígeno deben de estar unidos a este. Por tanto, solo hay una forma de unir los tres nuevos fragmentos.



Fase 4

El estudiante tiene que realizar la comprobación de la estructura o las estructuras planteadas en la fase 3 y elegir la estructura correcta.

Fórmula Molecular y Masa Exacta

A partir de la estructura química propuesta se tiene que comprobar el número de átomos que contiene. La estructura propuesta tiene la fórmula molecular $C_7H_{10}NO_3$ que coincide con la fórmula molecular del compuesto $C_7H_9NO_3$ obtenida a partir de la masa exacta.

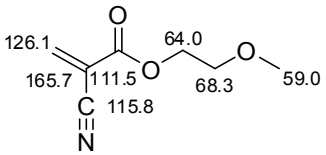
IR

La comprobación del espectro de infrarrojo se realiza con ayuda de las tablas de infrarrojo de la página 196 y los grupos funcionales que contiene la molécula:

Grupo funcional	Experimental	Teórico
Csp^2–H	> 3000 cm^{-1}	> 3000 cm^{-1}
Csp^3–H	< 3000 cm^{-1}	< 3000 cm^{-1}
N≡C–	2200 cm^{-1}	2200 cm^{-1}
(C=O)–O–	1710 cm^{-1}	1710 cm^{-1}

^{13}C RMN

La comprobación del espectro de ^{13}C de RMN se realiza con ayuda de las tablas de las páginas 208–212 y la estructura química de la molécula.



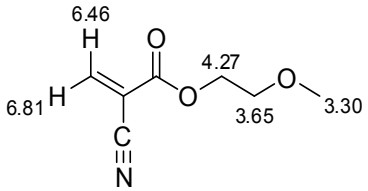

```
Node        Shift     Base + Inc.    Comment (ppm rel. to TMS)

C           165.7        166.0       1-carboxyl
                           4.0       1 -C=C
                          -5.0       1 -C from O-carboxyl
                           0.7       general corrections


CH2         64.0          -2.3       aliphatic
                           9.1       1 alpha -C
                          54.9       1 alpha -O-C=O
                          10.1       1 beta -O
                          -2.1       1 gamma -C=C
                          -2.5       1 gamma -C
                          -0.5       1 delta -C+N
                          -2.7       general corrections
```

CH2	68.3	-2.3	aliphatic
		9.1	1 alpha -C
		49.0	1 alpha -O
		9.4	1 beta -C
		6.5	1 beta -O-C=O
		0.4	1 delta -C=C
		-3.8	general corrections
CH3	59.0	-2.3	aliphatic
		49.0	1 alpha -O
		9.4	1 beta -C
		-2.5	1 gamma -C
		0.0	1 delta -O-C=O
		5.4	general corrections
C	115.8	117.7	1-nitrile
		-0.5	1 -C=C
		-1.4	general corrections
C	111.5	123.3	1-ethylene
		5.3	1 -C(=O)-O-C-C
		-17.1	1 -C+N
CH2	126.1	123.3	1-ethylene
		7.0	1 -C(=O)-O-C-C
		14.2	1 -C+N
		-18.4	general corrections

Señal de Carbono	Experimental		Calculado	
	Desplazamiento químico (ppm)	*Tipo*	*Desplazamiento químico (ppm)*	*Tipo*
A	59	CH_3	59	CH_3
B	66	CH_2	64	CH_2
C	69	CH_2	68	CH_2
D	114	C	112	C
E	116	C	116	C
F	143	CH_2=	126	CH_2=
G	160	(C=O)–O–	169	(C=O)–O–

^{1}H RMN

La comprobación del espectro de ^{1}H de RMN se realiza con ayuda de las tablas de las páginas 209–215 y la estructura química de la molécula.




```
Node        Shift     Base + Inc.    Comment (ppm rel. to TMS)

CH2         4.27          1.37       methylene

                          2.82       1 alpha -OC(=O)C=C

                          0.13       1 beta -O-C

                         -0.05       general corrections


CH2         3.65          1.37       methylene

                          2.04       1 alpha -O-C

                          0.24       1 beta -OC(=O)C=C
```

```
CH3          3.30          0.86       methyl
                           2.38       1 alpha -O-C
                           0.06       general corrections

H            6.46          5.25       1-ethylene
                           0.75       1 -C+N cis
                           0.46       1 -C(=O)O-R trans

H            6.81          5.25       1-ethylene
                           0.55       1 -C+N trans
                           1.01       1 -C(=O)O-R cis
```

Señal de Protón	Experimental				Calculado			
	δ *(ppm)*	*Tipo*	*Mult.*	*Nº de H*	δ *(ppm)*	*Tipo*	*Mult.*	*Nº de H*
1	3.38	CH_3	s	3	3.30	CH_3	s	3
2	3.66	CH_2	m	2	3.65	CH_2	m	2
3	4.41	CH_2	m	2	4.27	CH_2	m	2
4	6.62	CH=	s	1	6.46	CH=	s	1
5	7.05	CH=	s	1	6.81	CH=	s	1

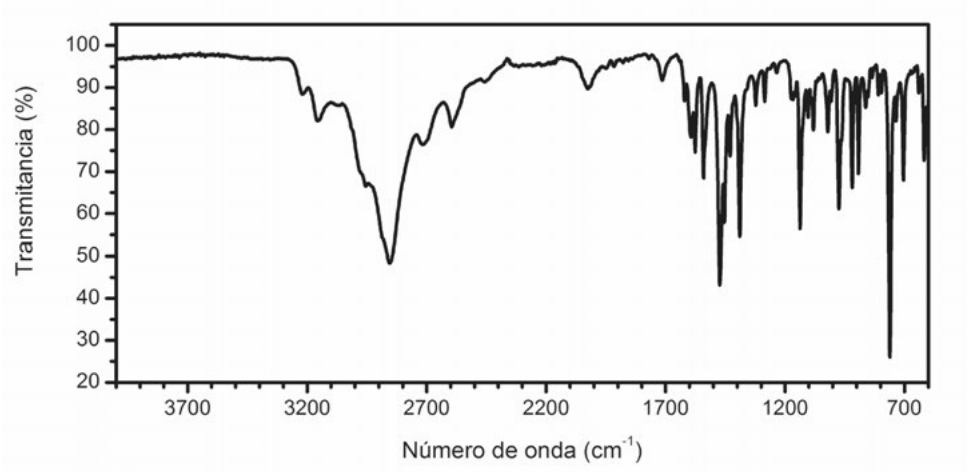
Compuesto 2

Nivel de dificultad experto

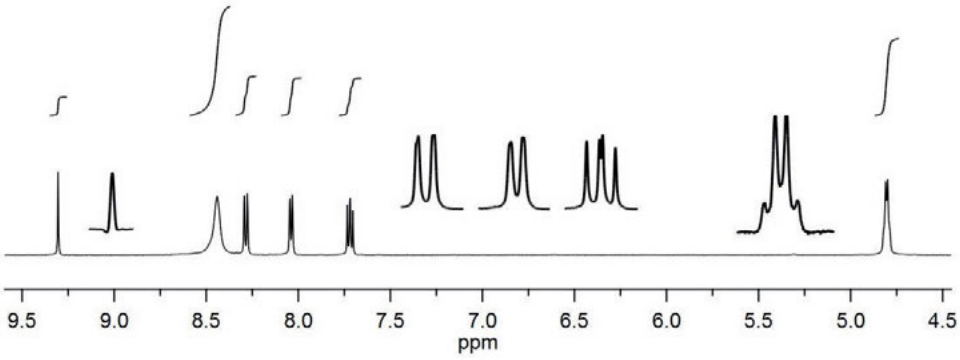
Masa exacta del **Compuesto 2**: 237.1266

Análisis elemental del **Compuesto 2**: C, 58.07; H, 5.52; N, 13.55.

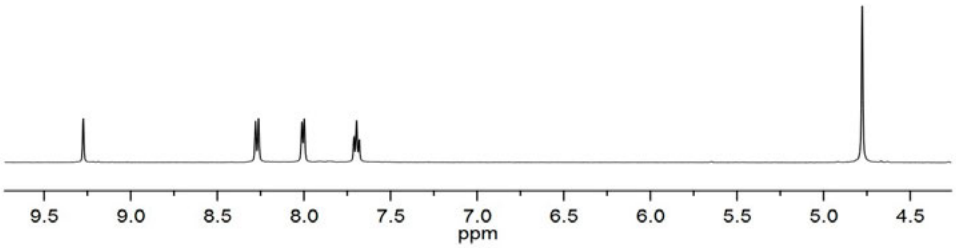
No se observa correlación NOE entre la señal 9.30 ppm y la de 4.80 ppm del espectro de protón, pero sí de la señal de 9.30 ppm y la señal de 8.28 ppm.



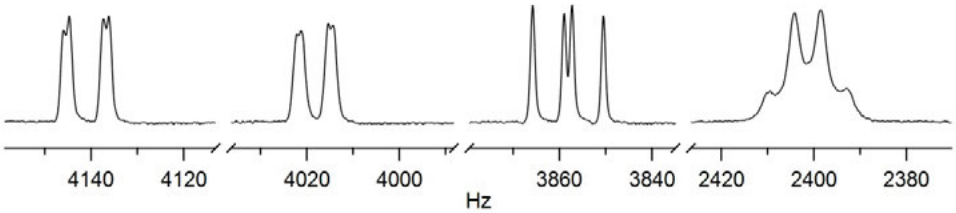
Compuesto 2. Espectro de IR–ATR.



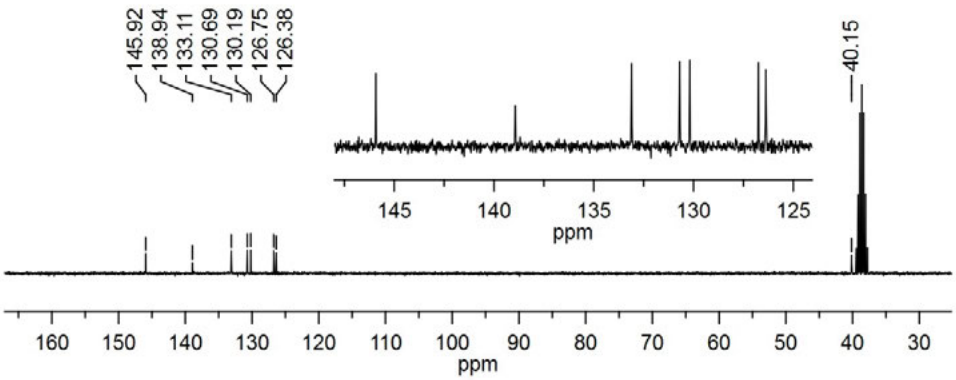
Compuesto 2. Espectro RMN de ^{1}H en DMSO-d_6.



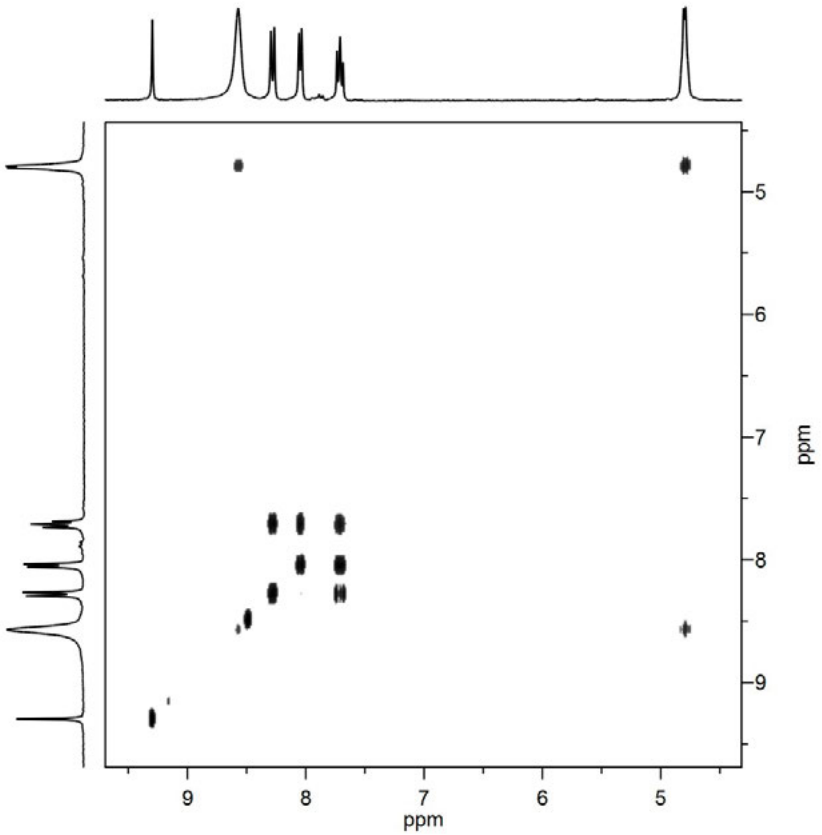
Compuesto 2. Espectro RMN de ^{1}H en DMSO-d_6 + 5% de D_2O.



Compuesto 2. Ampliación de la zona aromática del espectro RMN de ^{1}H en DMSO-d_6.



Compuesto 2. Espectro RMN de ^{13}C en DMSO-d_6.



Compuesto 2. Espectro RMN COSY en DMSO-d_6.

Resolución

La resolución del problema involucra 4 diferentes fases que se deben de realizar de forma sistemática en orden para poder extraer toda la información que proporcionas los diferentes espectros.

Fase 1

A partir de los espectros obtener la información más relevante y asignar el grupo funcional correspondiente.

Para seguir leyendo, inicie el proceso de compra, click aquí