

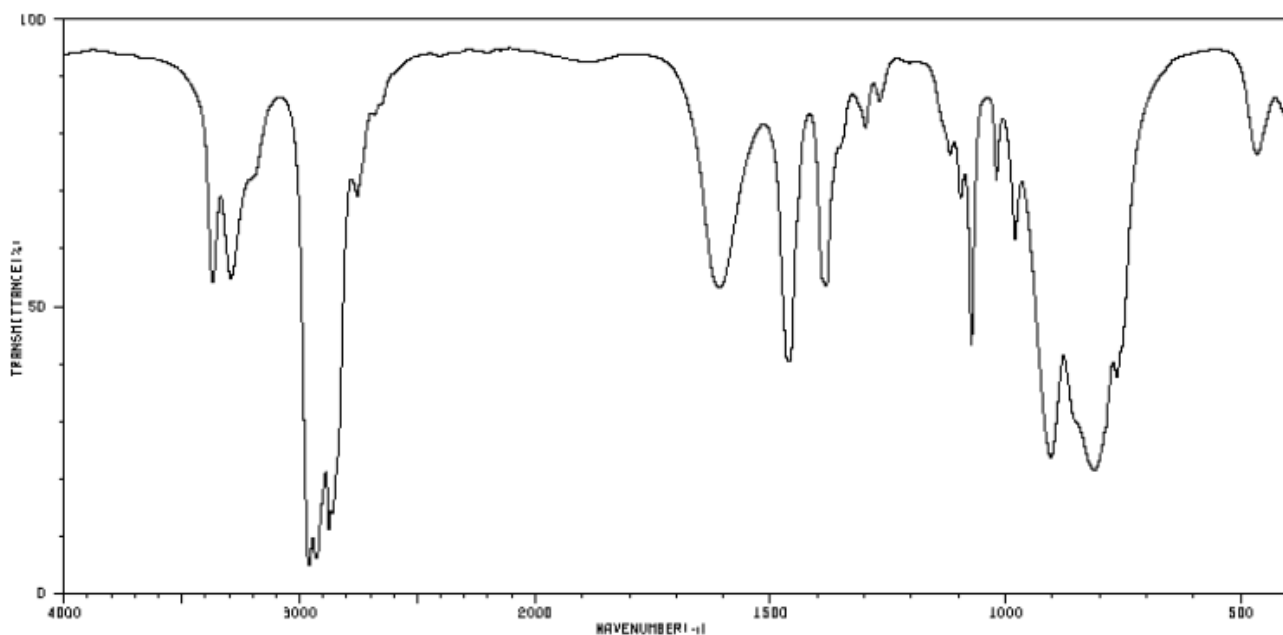
Lista de Exercícios 4 – Espectroscopia de IV e Espectrometria de Massas combinados

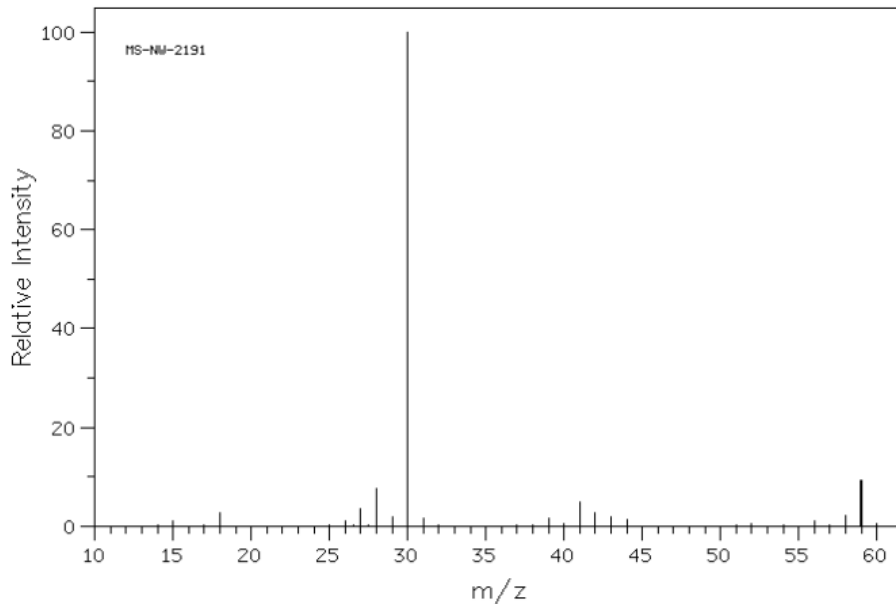
Prof^a. Dr^a. Patrícia B. Brondani
(@Patyqmc)

OBS: Você perceberá que, na maioria das vezes, há mais de uma opção de molécula possível para a combinação de IV e MS. Muitas vezes é necessário utilizar a técnica de RMN para tirar a dúvida. E, na grande maioria das vezes, espectros de RMN são necessários para publicação de produtos que são inéditos. No entanto, cabe ressaltar que quando você está realizando uma transformação química no laboratório há um indicativo de produto e as informações presentes nos espectros de IV e MS podem indicar se seu experimento deu certo ou não.

Determine a estrutura possível dos compostos baseado nos espectros de IV e MS para cada caso.

(1)





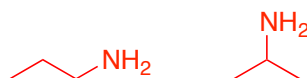
Informações do IV:

- * 2 bandas em 3300-3500 cm^{-1} : indicativo de amina primária (NH_2)
- * 2800-3000 cm^{-1} : sinais de C-H (sp^3)
- * banda em 1600-1650 cm^{-1} : indicando um grupo NH_2 (deformação)
- * banda alargada em 660-900 cm^{-1} : NH_2 (fora do plano)

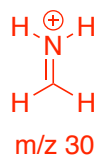
Informações do Massas:

- * Existe um sinal em m/z 59 que parece ser o M^+ (íon molecular). Como o valor é ímpar, indicaria um número ímpar de Nitrogênio (somente o NH_2 , portanto).
- * O grupo NH_2 tem massa de 16, ou seja, $59 - 16 = 43$, isso seria $3\text{C} + 7\text{H}$ (fora os dois H do NH_2). Com isso teríamos: $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ e o IDH seria zero (sem ciclo e sem insaturações).

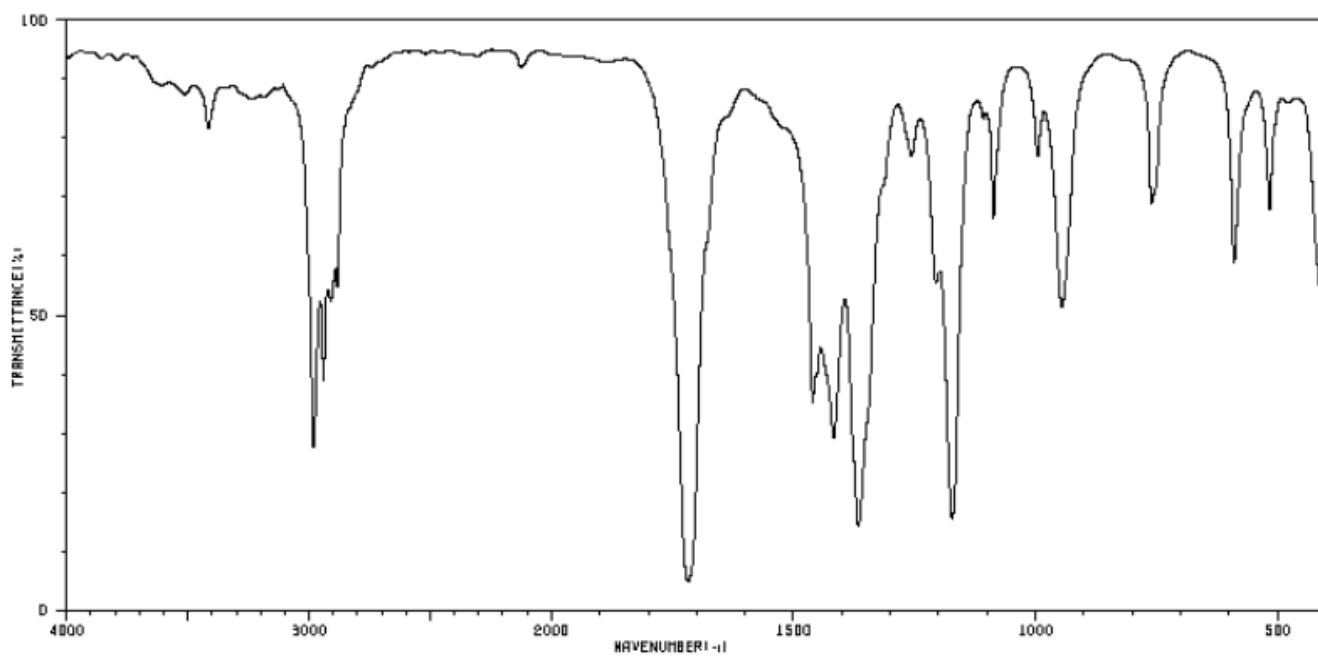
Bem, isso nos leva as estruturas possíveis:

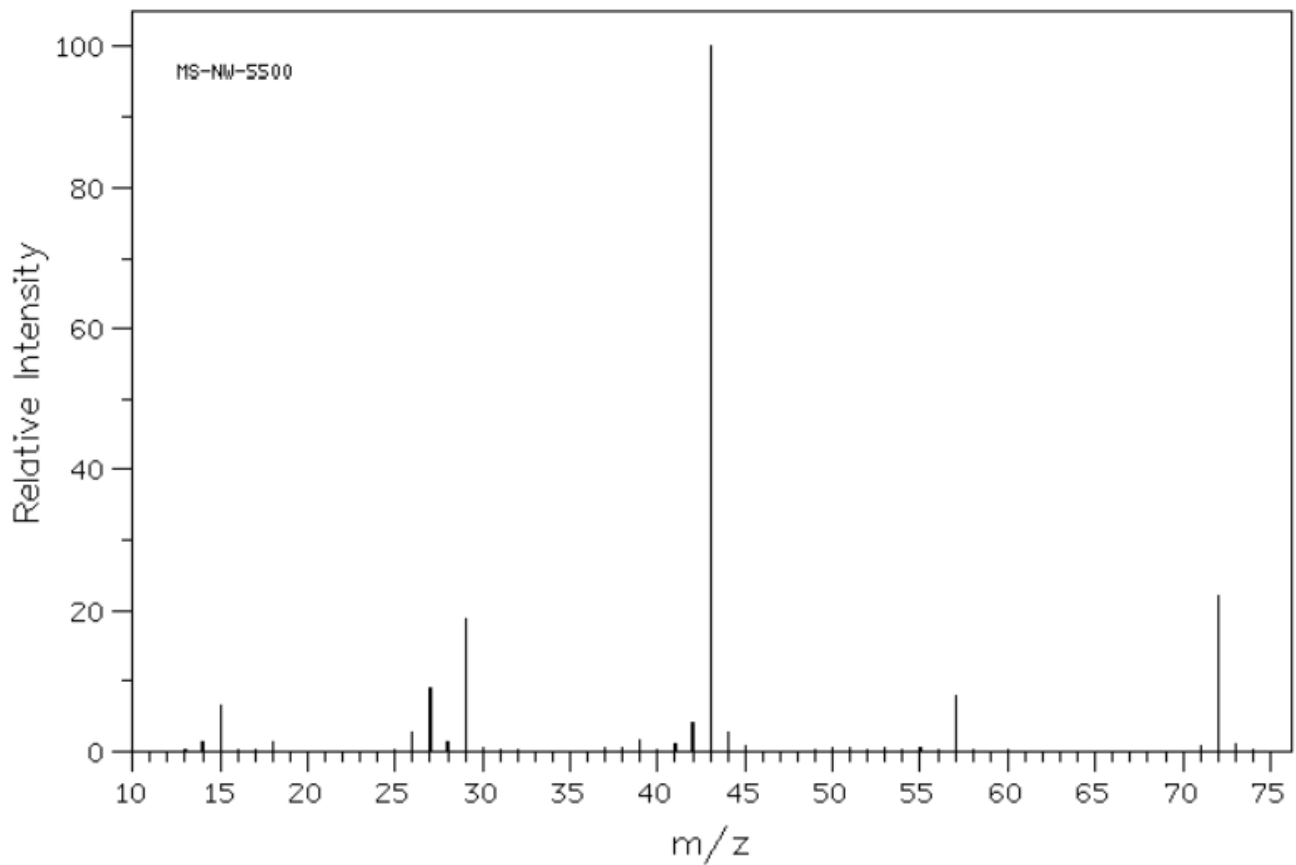


Não há como ter certeza somente utilizando IV e MS precisaríamos de RMN. No entanto, no espectro de massas, o pico base é 30 que é indicativo de clivagem α e do seguinte fragmento (com perda de radical etila):



(2)





Informações do IV:

* 2800-3000 cm^{-1} : C-H

* 1710 cm^{-1} : C=O (parece ser Cetona ou Aldeído)

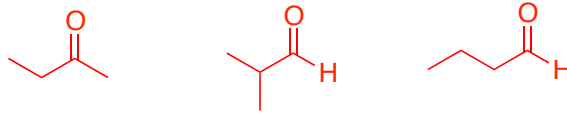
* Não aparece Ressonância de Fermi (mas pode estar escondida)

Informações do Massas:

* $m/z = 72$ que parece ser o M^+

* A C=O tem massa 28: $72-28 = 44$. Isso levaria a 3 carbonos e 8 hidrogênios. Ou seja, a fórmula é $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ e o IDH seria 1 (1 insaturação referente a carbonila).

As possíveis estruturas são:



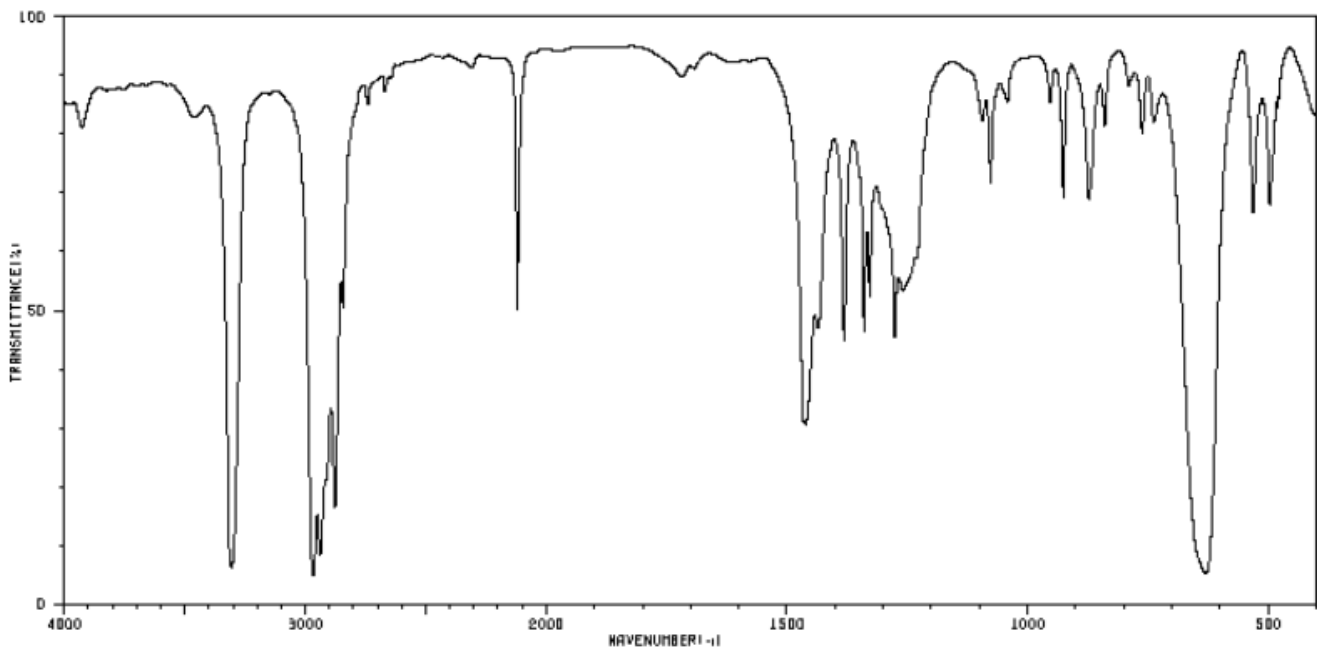
Não aparece o dubleto causado por Ressonância de Fermi no IV, isso indicaria uma cetona. No entanto esses sinais podem estar encobertos. Além disso, pelo deslocamento se parece mais com uma cetona.

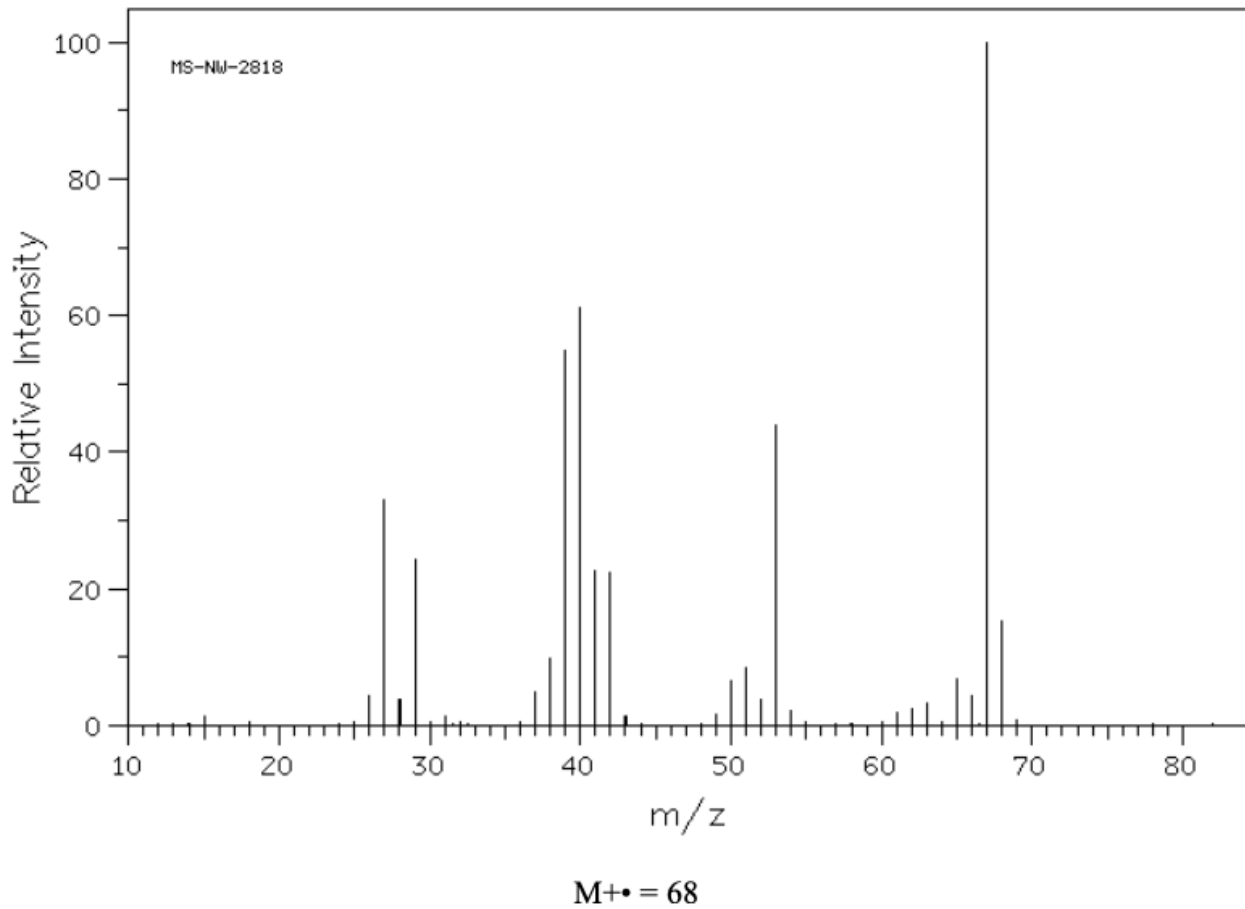
Além disso, o pico base de m/z 43 pode ser: $\text{O}^{\oplus}=\text{C}-\text{CH}_3$

Tudo indica que a estrutura é:

O Mais seguro seria verificar com outra técnica como RMN para saber quais das estruturas é.

(3)





Informações do IV:

* Banda em $2100-2200\text{ cm}^{-1}$ que pode ser de ligação tripla C-C ou C-N.

* Banda aguda em 3300 cm^{-1} que é típica de um alquino terminal. Com isso, o sinal em 2100 deve ser de uma tripla carbono-carbono (Alquino).


Informações do MS:

* m/z 68 que parece M⁺.

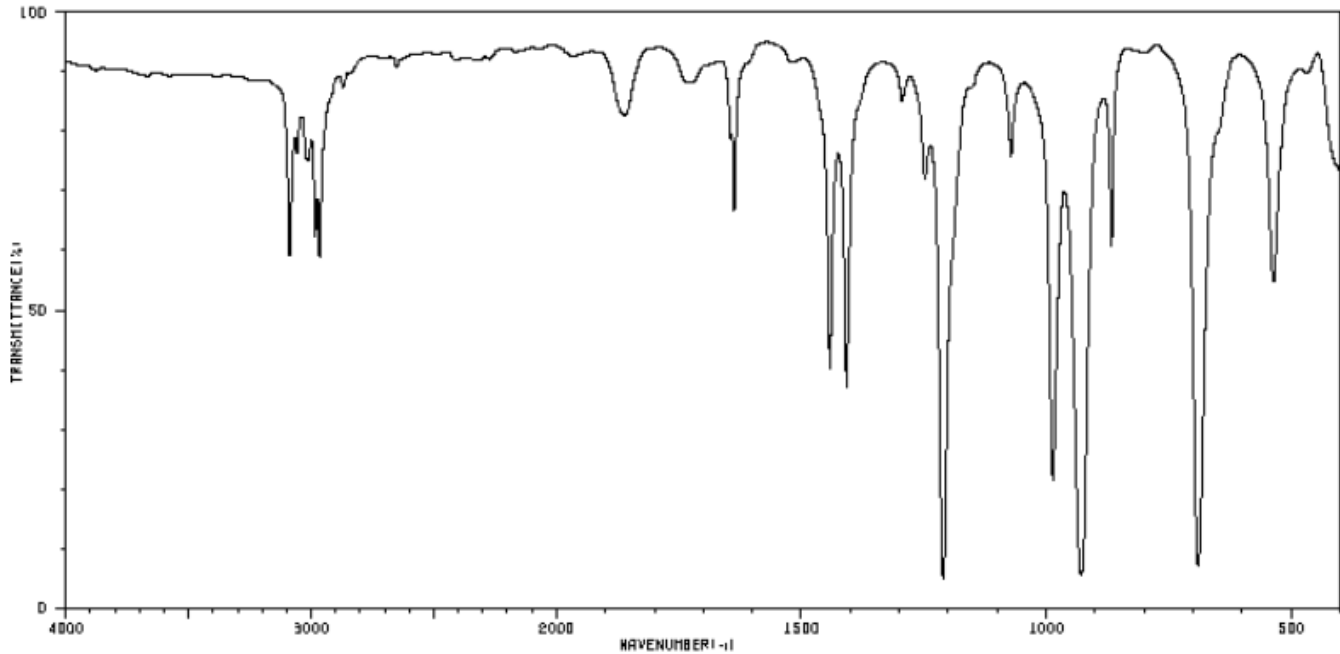
* 25 é a massa de C≡C-H, que parece estar definido pelo IV. Podemos fazer então: $68-25 = 43$. Isso leva a 3C e 7H. No total teríamos 5C e 8H (considerando o fragmento 25). O IDH para a fórmula C₅H₈ é 2 (referente as duas insaturações da tripla ligação).

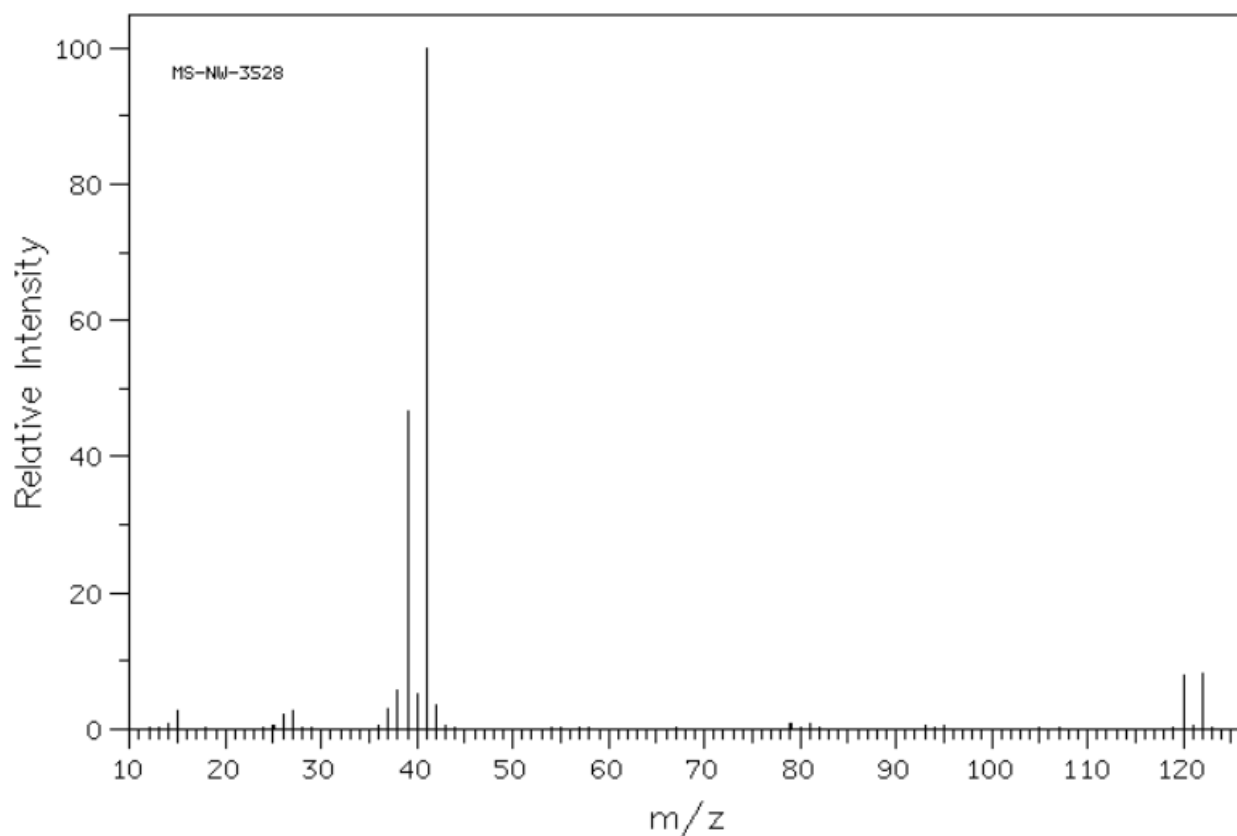
As estruturas possíveis são:



Se olharmos no slide 45 da aula, vemos que o espectro de massas é idêntico. Esse seria o caso que uma biblioteca resolveria a dúvida. Podemos comentar que o m/z 39 é  e que o m/z 53 é referente a perda de um radical metila.

(4)



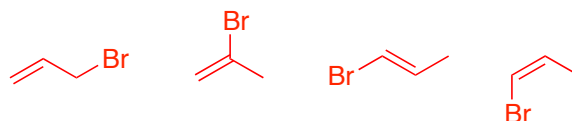


A massa é 120 e existe um sinal de M+2 cuja relação é 1:1. Isso indica a presença de Br. O sinal do Br aparece também (m/z 79 e m/z 81, pouco intensos). Se fizermos a massa total menos Br (120-79) sobra 41. Isso representa 3C e 5H.

Para a fórmula C_3H_5Br temos um IDH = 1.

Portanto, existe uma dupla ligação C=C que pode ser verificada pelo IV (banda 3100 cm^{-1}). Existem ainda uma banda pouco intensa em logo antes de 3000 cm^{-1} confirmando poucas ligações C(sp³)-H.

As estruturas possíveis são:



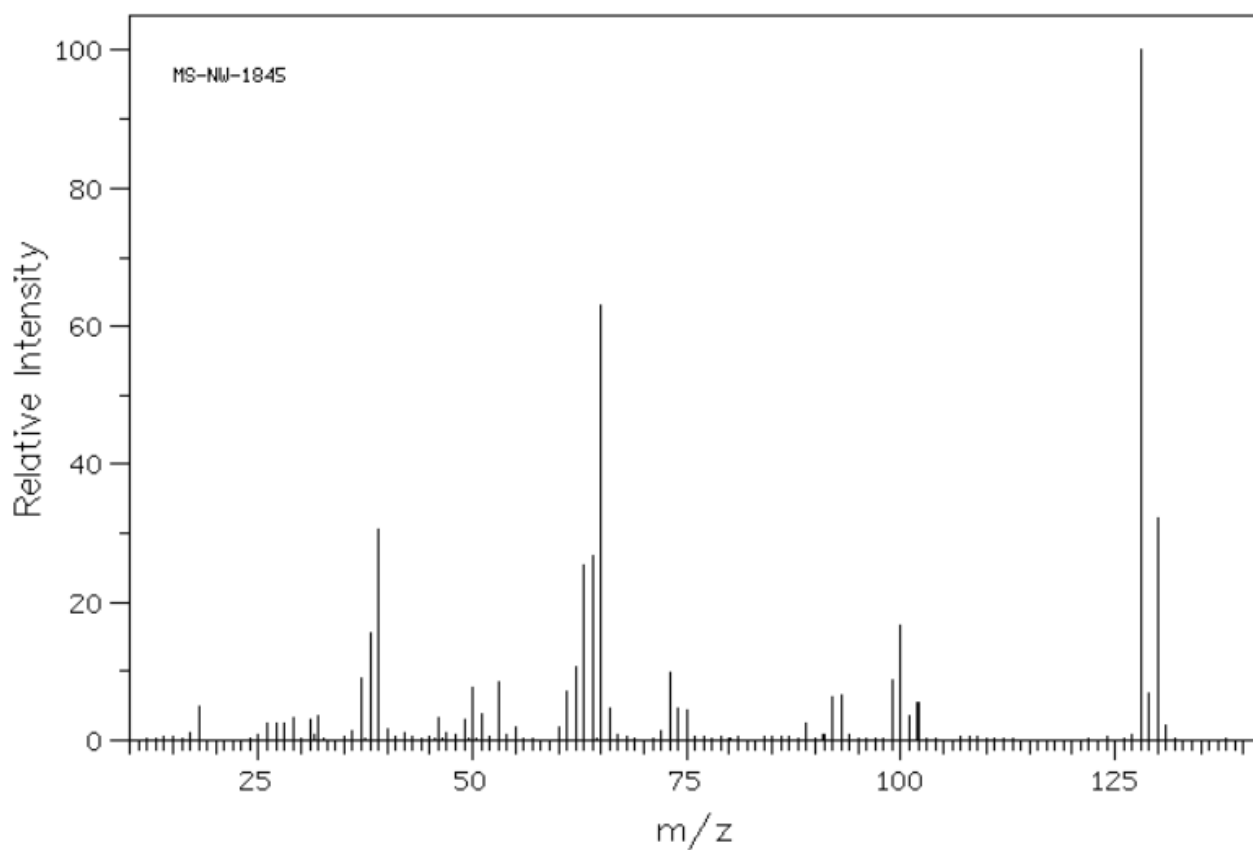
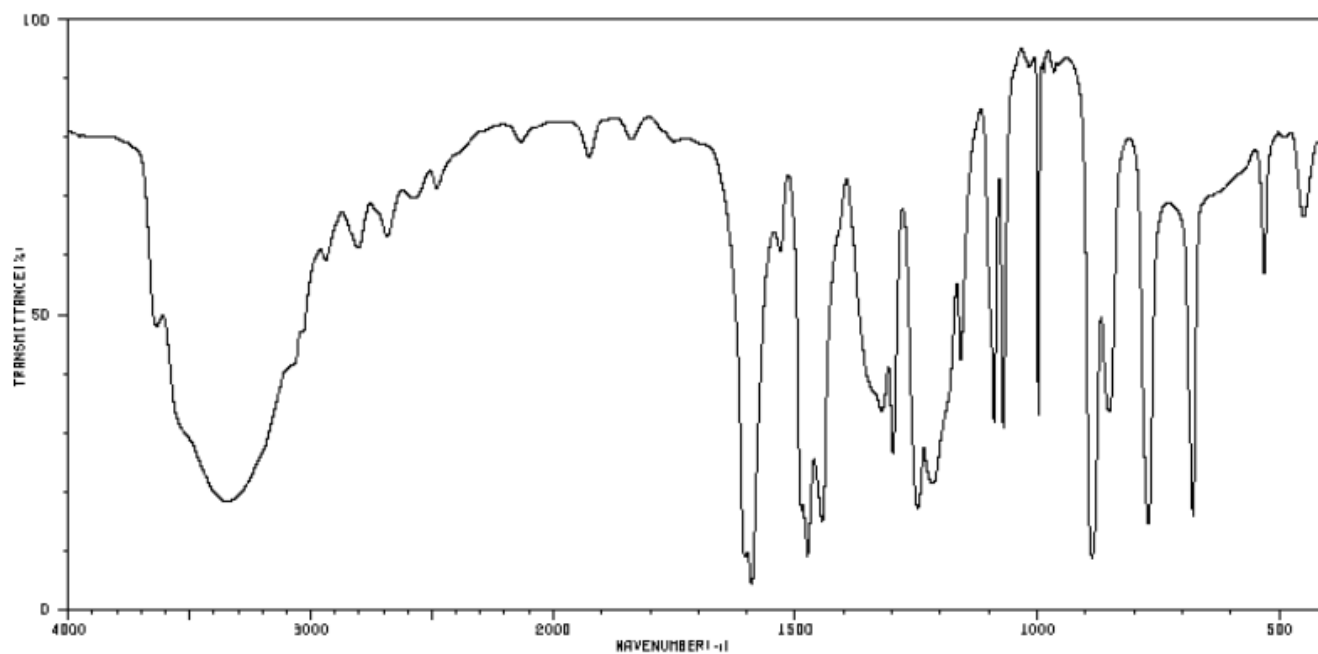
Próximo a 900 cm^{-1} existe uma banda intensa, isso pode indicar H geminais, ou seja, a segunda estrutura.

Podemos ainda reparar no MS que o pico base é 41, que pode ser referente ao cátion alílico, após a saída do Br:



No entanto, novamente é muito complexo se afirmar isso sem análise de RMN.

(5)



O espectro de Massas tem um sinal em 128 e existe um M+2 em 130 (3:1) indicando a presença de Cl.

No IV há uma banda alargada em 3200-2600 cm^{-1} indicando presença de OH.

Há ainda: 1450-1600 cm^{-1} que parece ser referente a C=C do benzeno.

Se fizermos a massa total (128) menos a massa do Cl (35) e menos a massa do grupo OH (17) ficamos com 76. Isso nos leva a 6C e 4 H, ou seja, indicando um benzeno dissubstituído. A fórmula seria $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClO}$, cujo IDH é 4 (3 insaturações e um ciclo = benzeno).

Os grupos OH e Cl podem estar *orto*, *para* ou *meta* um em relação ao outro. Pelo sinal de Harmônica parece ser *para*. A região próximo a 800 cm^{-1} tem muitos sinais, o que deixa confuso, pois poderia ser *meta*.