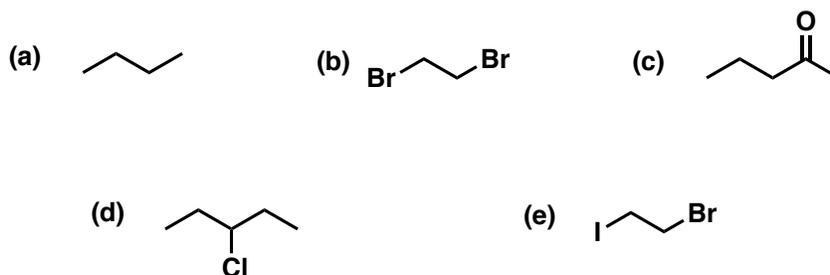


Lista de Exercícios 5 – Espectroscopia de RMN

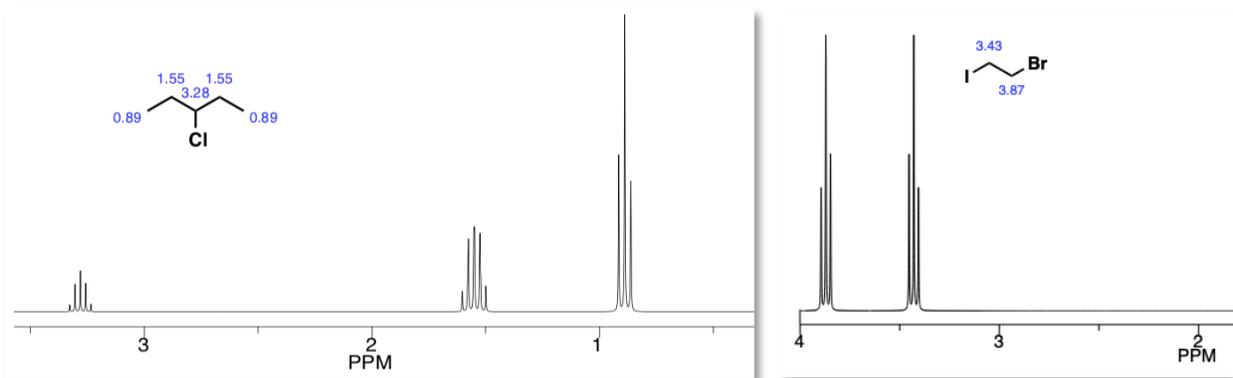
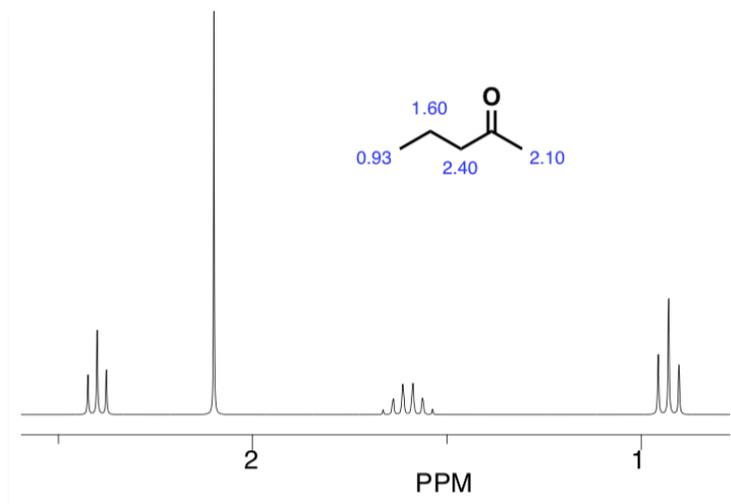
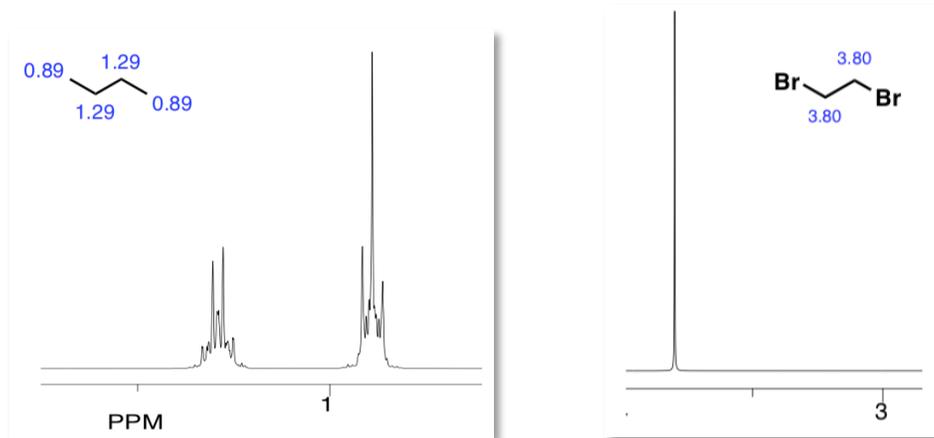
Prof^ª. Dr^ª. Patrícia B. Brondani
(@Patyqmc)

1. Indique o número de sinais e a multiplicidade de cada sinal nos espectros de RMN ^1H de cada composto abaixo.



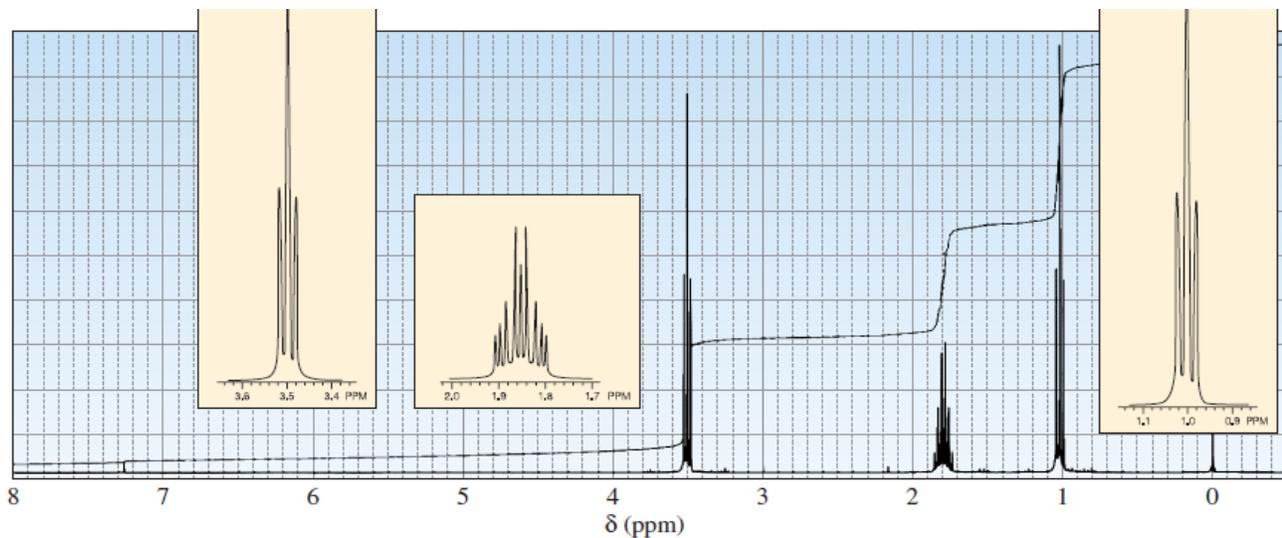
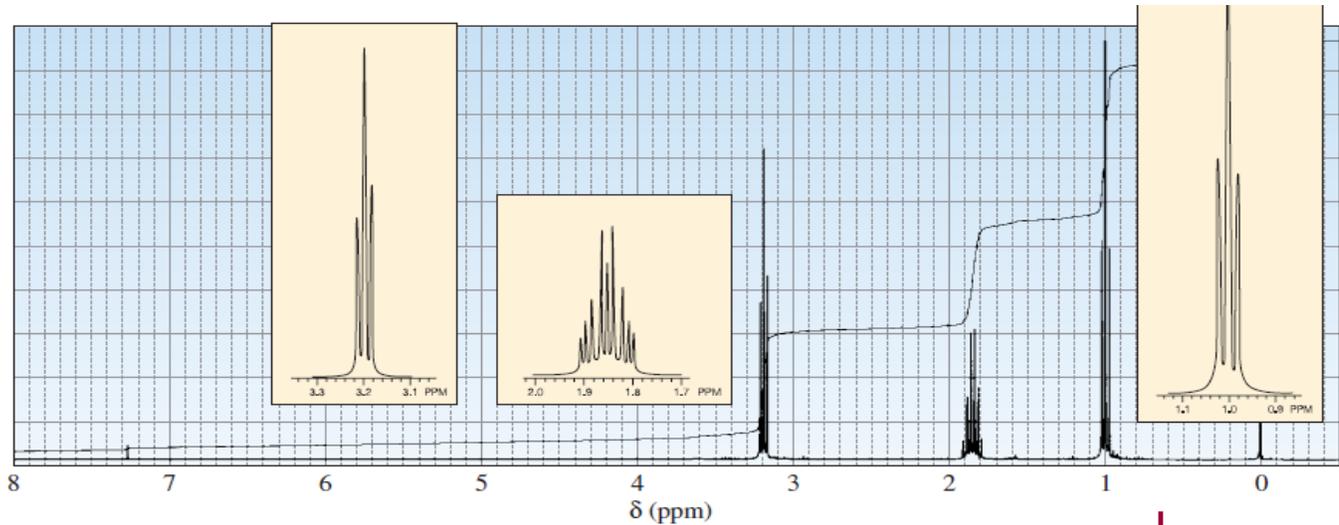
- (a) 2 sinais: um quarteto referente aos dois CH_2 equivalentes entre si e, um tripleto referente a duas metilas equivalentes entre si.
- (b) 1 sinal: um singleto, pois os dois grupos CH_2 são equivalentes entre si e não acoplam.
- (c) 4 sinais: um singleto referente a metila vizinha a carbonila, um tripleto referente a outra metila, outro tripleto referente ao CH_2 vizinho a carbonila e, um sinal que é aproximadamente um sexteto referente ao outro CH_2 (ele acopla com um CH_3 e outro CH_2 e as constantes de acoplamento são bastante similares).
- (d) 3 sinais: as duas metilas são equivalentes e geram tripletos. Os dois grupos CH_2 (equivalentes entre si) geram um quinteto (a constante de acoplamento com o CH e com o CH_3 são muito próximas). O CH gera um outro quinteto pelo acoplamento com os dois grupos CH_2 .
- (e) 2 sinais: os grupos CH_2 não são equivalentes, cada um gera um tripleto.

2. Para as moléculas acima, calcule os deslocamentos e racionalize a blindagem ou desblindagem.



Hidrogênios mais próximos a grupos retiradores de elétrons como a carbonila, e os halogênios, aparecem mais desblindados. Isso ocorre, pois, esses grupos diminuem o campo local de elétrons em volta do hidrogênio em questão e ele sente mais o campo externo, entrando em ressonância em frequências maiores.

3. Dados os espectros abaixo, indique aquele que pertence ao 1-cloropropano e o que pertence ao 1-iodopropano. Comente sobre as multiplicidades observadas.



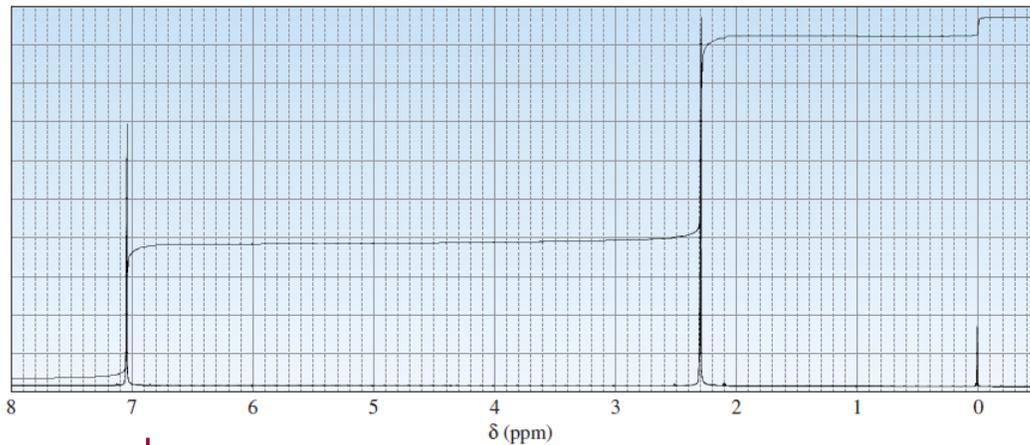
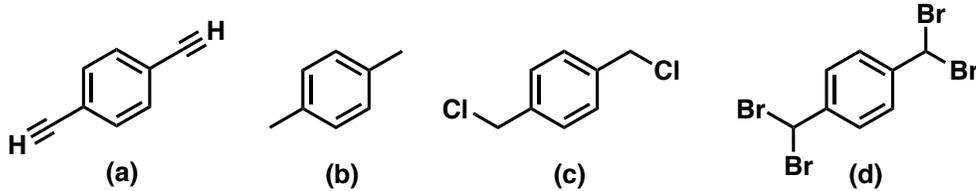
A multiplicidade e o número de sinais será o mesmo, comparando as duas moléculas. O que difere as duas é o efeito do halogênio. Como o cloro é mais eletronegativo, ele desblinda um pouco mais o CH₂ ligado a ele. Sendo assim, o espectro referente ao 1-cloropropano é o segundo. Sobre os sinais e suas multiplicidades, podemos comentar brevemente:

*Metila leva a um triplete por acoplamento com o grupo CH₂ (J aproximadamente 7,5 Hz);

*O grupo CH₂ central acopla com um CH₃ em um quarteto de J aproximadamente 7,5 e com um CH₂ em um triplete com J aproximadamente 7,3 Hz. Sendo assim, o sinal é mais complexo do que os demais. O desenho do sinal deve iniciar pelo quarteto, de maior constante de acoplamento e, cada linha do quarteto gera um triplete. Como as constantes são bastantes similares, algumas linhas se cruzam:

* O CH₂ ligado ao halogênio gera outro triplete, pelo acoplamento com o CH₂ vizinho. Esse triplete é o mais desblindado devido a proximidade com o halogênio.

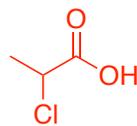
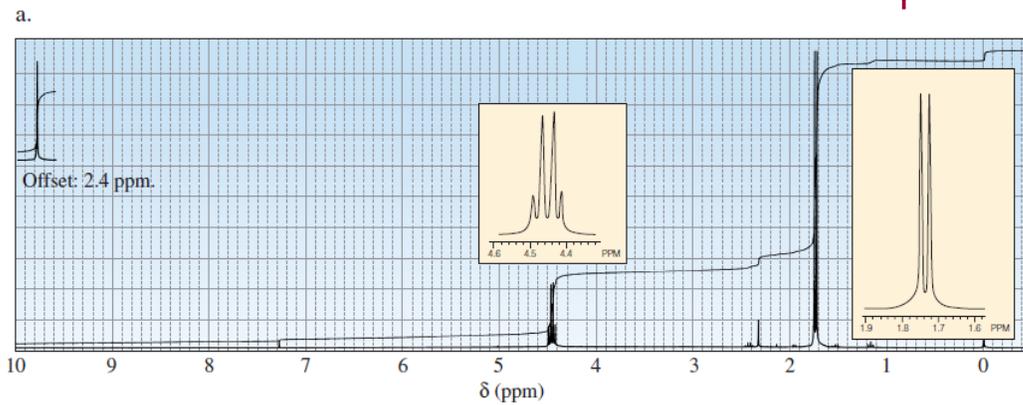
4. Sem consultar tabelas de deslocamentos químicos responda: a qual dos compostos abaixo corresponde o espectro de RMN ¹H dado? Justifique sua resposta.



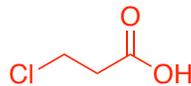
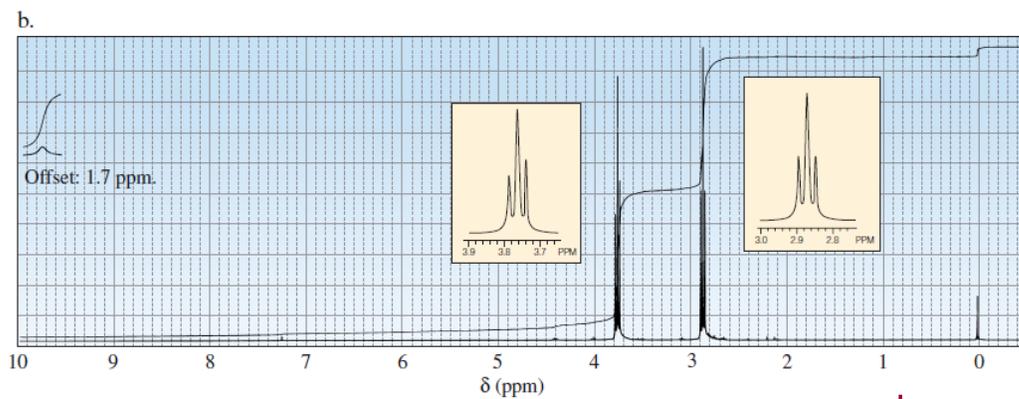
Composto B. Única alternativa possível para a integração 3:2 H (devido aos 6 Hs das metilas e os 4 Hs do aromático). Os sinais são um singleto em 2,3 ppm (CH₃) e outro em 7,1 ppm (H_{Ar}).

5. Os espectros de RMN ¹H de dois ácidos carboxílicos com fórmula molecular C₃H₅O₂Cl são dados abaixo. Identifique os ácidos carboxílicos responsáveis por cada espectro e justifique sua resposta.

Para resolver essa questão, desenhe as possibilidades para a fórmula em questão e depois tente racionalizar como seriam as multiplicidades dos sinais gerados. Assim, será só comparar aos espectros depois para saber a resposta.

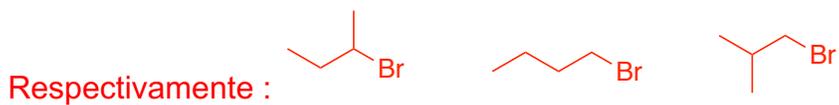
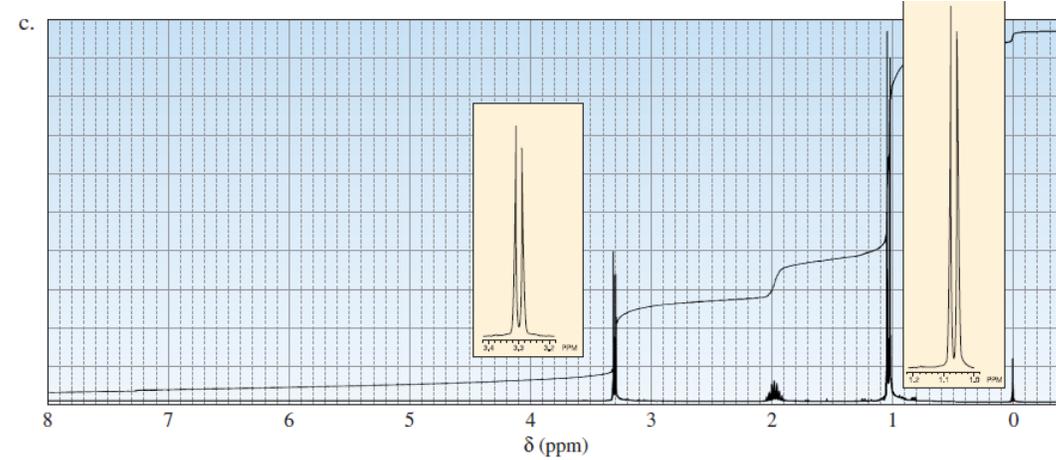
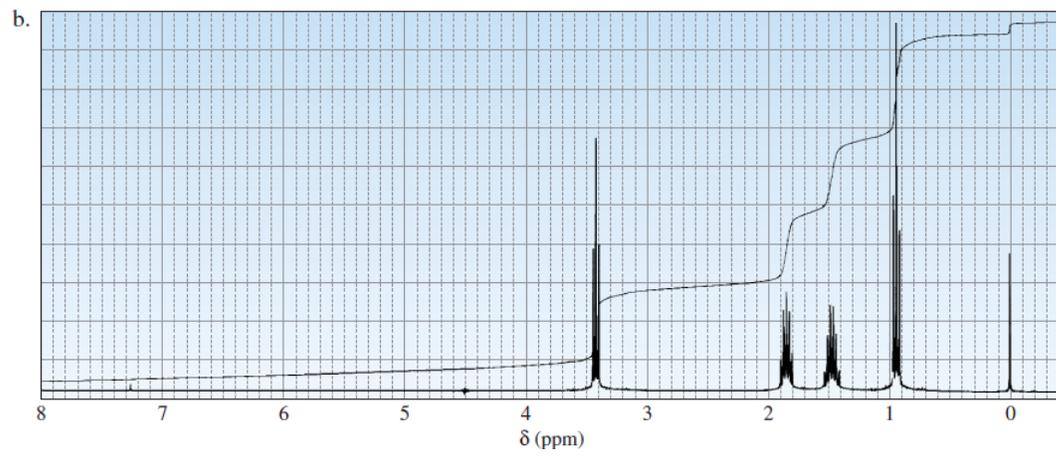
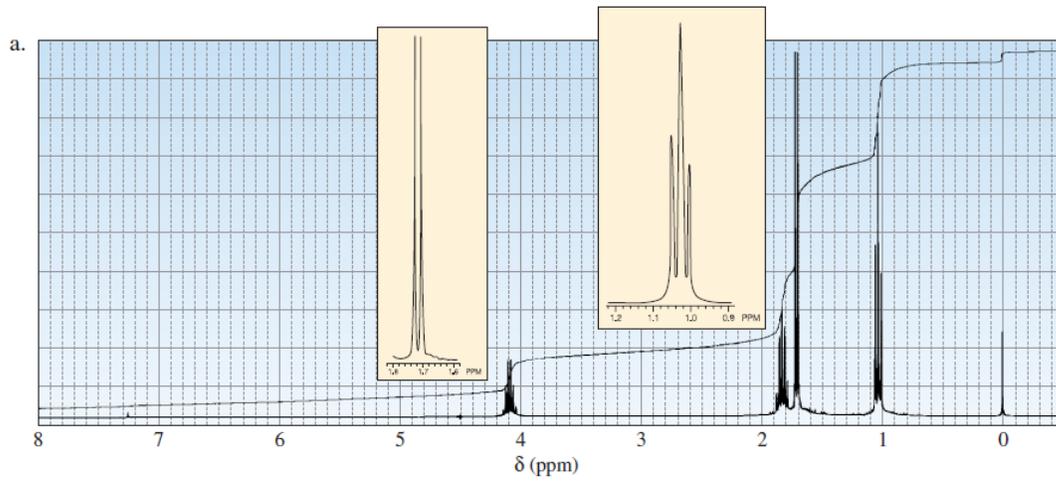


CH_3 leva a um duplete por acoplamento com o CHCl e o CH , leva a um quarteto por acoplamento com a metila. Temos esses sinais no espectro, sendo que o duplete tem intensidade 3 vezes maior do que o quarteto, sendo condizente com o número de hidrogênios que gerou cada sinal.



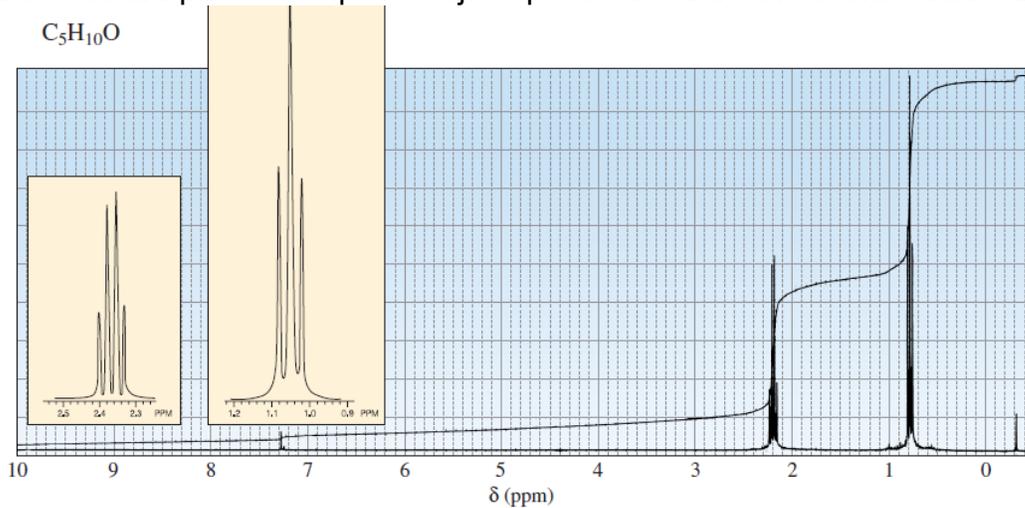
Deve-se observar dois sinais com mesma integral, pois foram gerados pelo mesmo número de hidrogênios. Cada sinal é um tripleto pelo acoplamento com o grupo CH_2 vizinho.

6. Os espectros de RMN ^1H de três isômeros com fórmula $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ são dados abaixo. Qual isômero produz cada espectro?

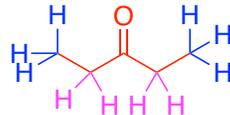


Racionalização e justificativas no mesmo estilo da questão anterior.

7. Proponha a estrutura para o composto cujo espectro de RMN ¹H está mostrado abaixo.

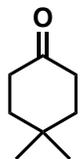


IDH = 1, mas não tem dupla C=C. Como possui oxigênio, deve ser uma carbonila, de cetona, pois não aparece sinal de aldeído. A carbonila não está na posição dois, pois não existe um singleto. A molécula deve ser simétrica:

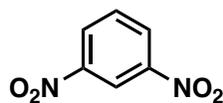


Os dois grupos CH₂ são equivalentes e geram um sinal, um quarteto. A região do sinal condiz com a região de hidrogênio α a carbonila. As duas metilas são também equivalentes e geram um sinal somente, um tripleto.

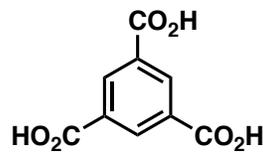
8. Para cada um dos compostos abaixo indique o número de hidrogênios e carbonos distintos (ou seja, não equivalentes).



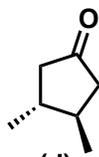
(a)



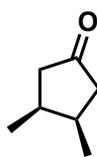
(b)



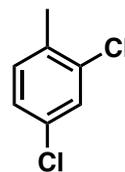
(c)



(d)

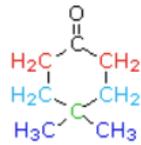


(e)

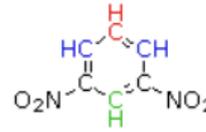


(f)

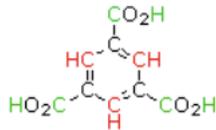
(a) 5 grupos de carbonos diferentes e 3 de hidrogênio.



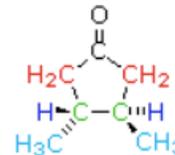
(b) Carbono: 4 e Hidrogênio: 3



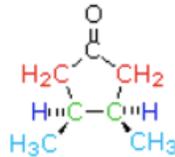
(c) Carbono: 3 e Hidrogênio: 2



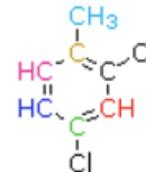
(d) Carbono: 4 e Hidrogênio: 3



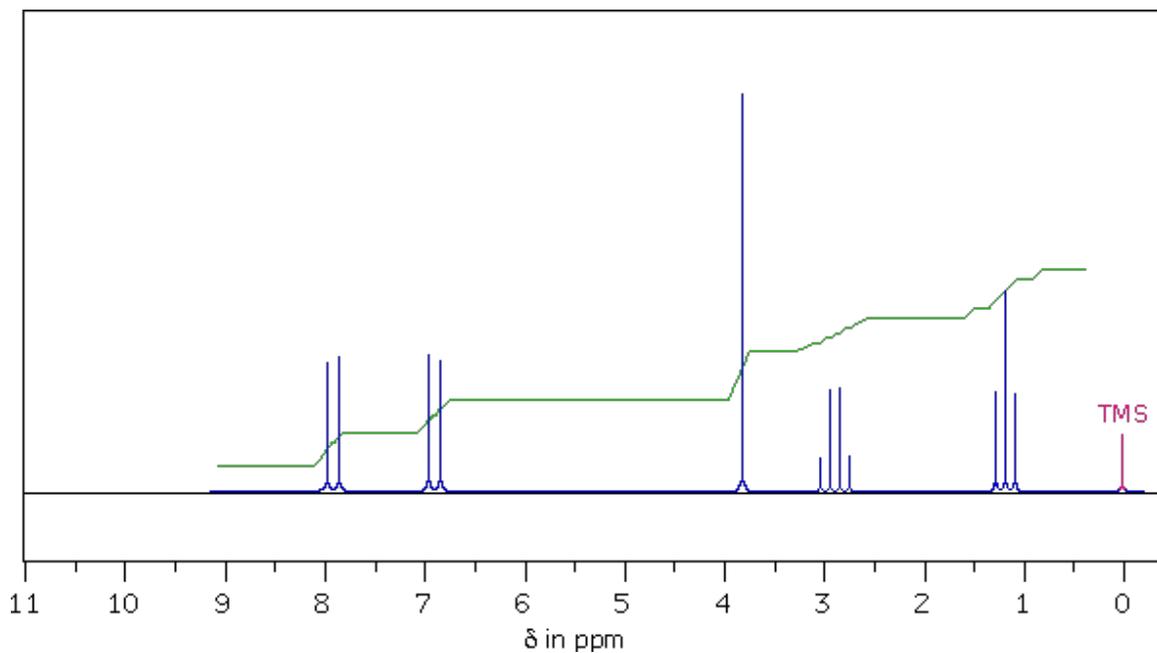
(e) Carbono: 4 e Hidrogênio: 3



(f) Carbono: 7 e Hidrogênio: 4



9. O seguinte espectro foi obtido por análise em 90 MHz a partir de um composto de fórmula $C_{10}H_{12}O_2$.

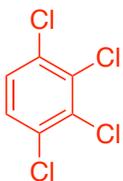
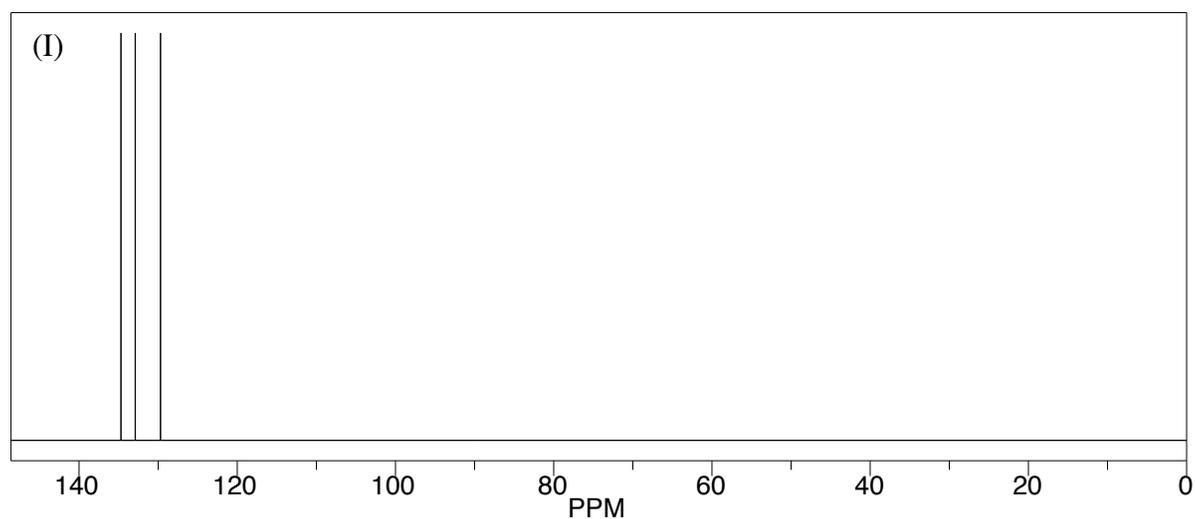


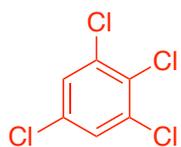
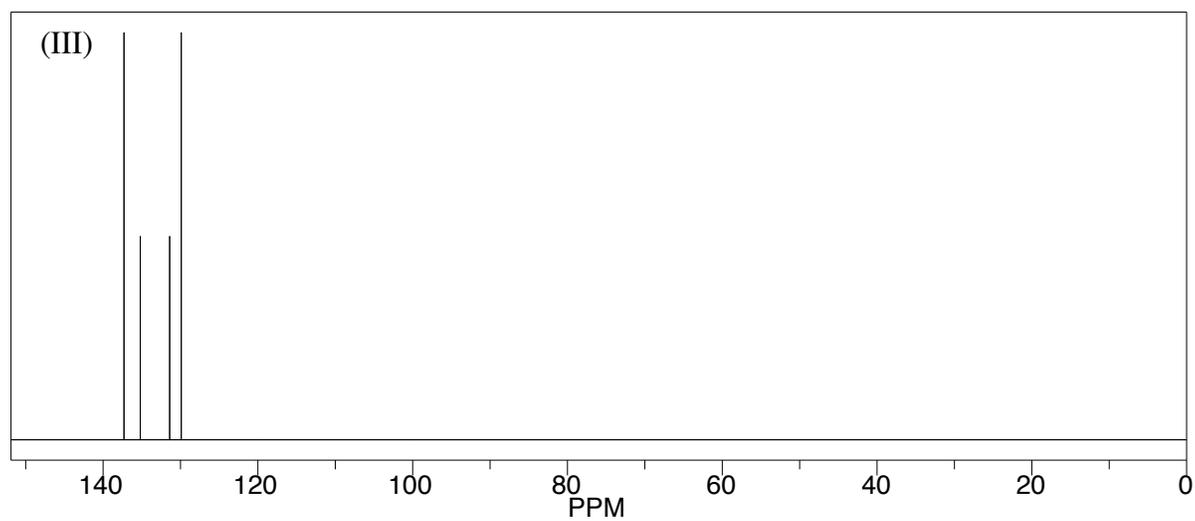
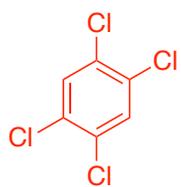
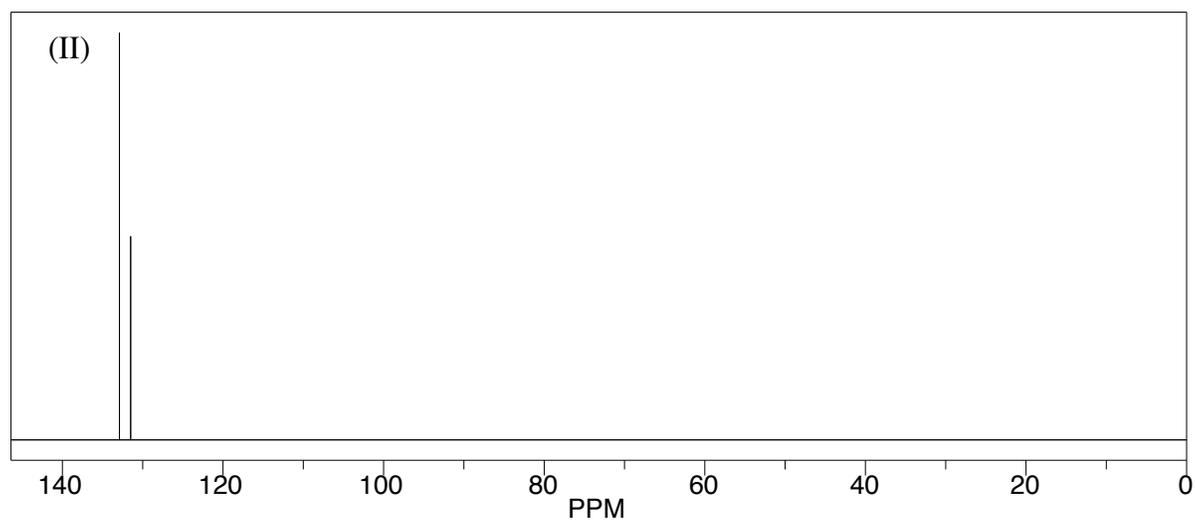
Qual a estrutura do composto que gerou esse espectro?



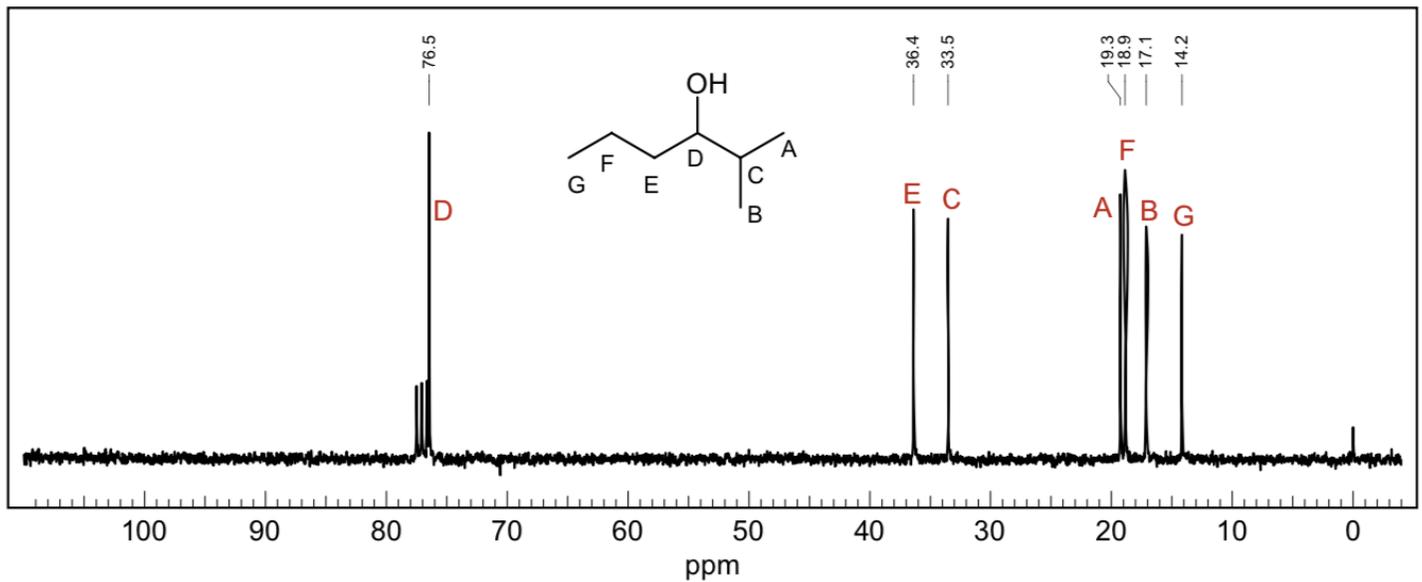
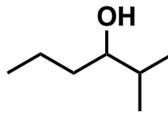
10. Você possui três frascos não rotulados contendo isômeros do tetraclorobenzeno. Para identificar corretamente cada composto e rotular os frascos você realizou uma análise de RMN ¹³C. Relacione cada espectro ao correspondente isômero.

- (a) 1,2,3,4-tetraclorobenzeno
- (b) 1,2,3,5-tetraclorobenzeno
- (c) 1,2,4,5-tetraclorobenzeno

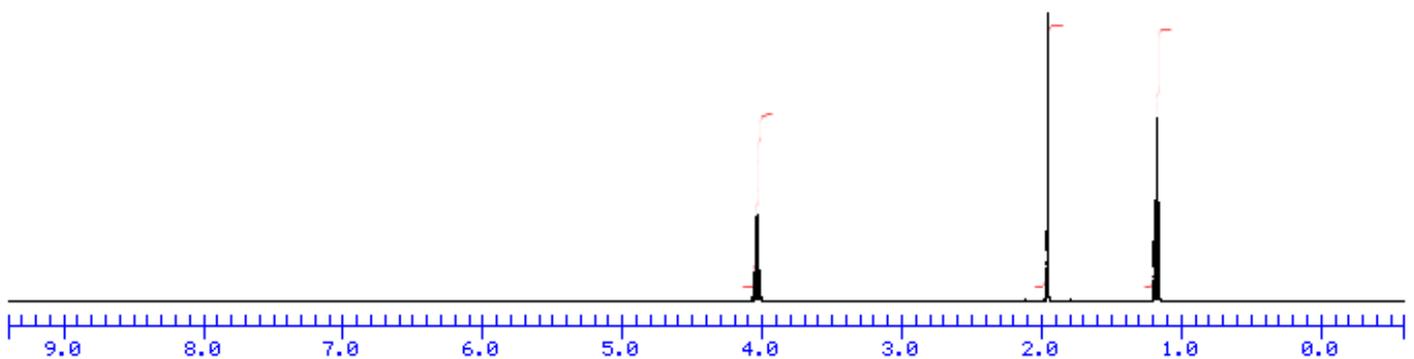




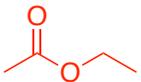
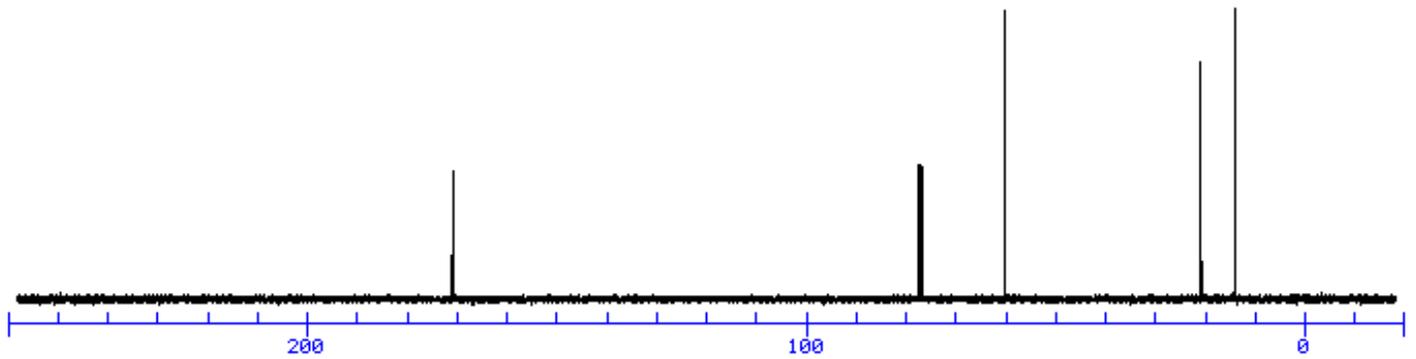
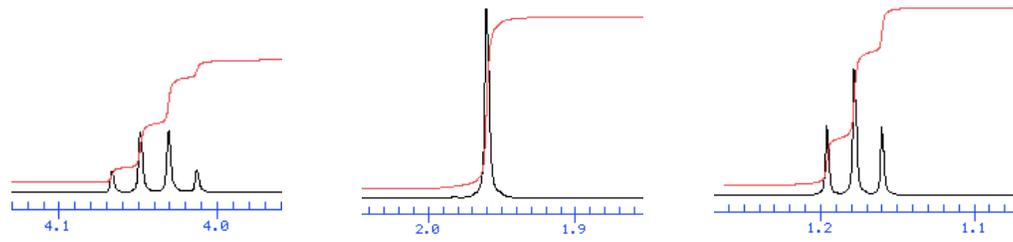
11. Considere o espectro de RMN ¹³C, realizado em 75 MHz e com a amostra dissolvida em CDCl₃. Sabendo que o composto que gerou o espectro é a estrutura desenhada abaixo, relacione cada sinal com o respectivo carbono.



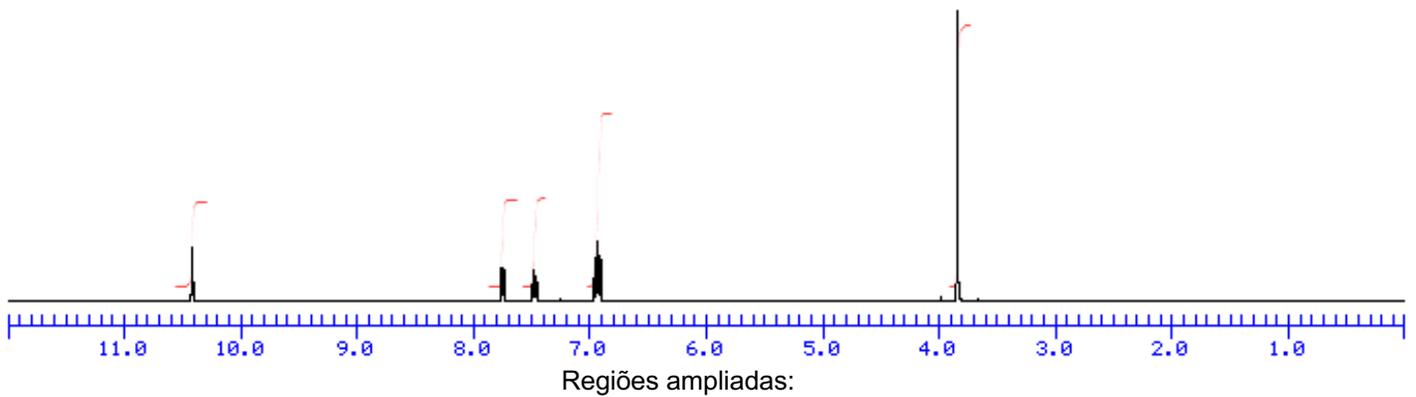
12. Determine a estrutura do composto que gerou os seguintes espectros de RMN, sabendo que sua fórmula molecular é C₄H₈O₂.

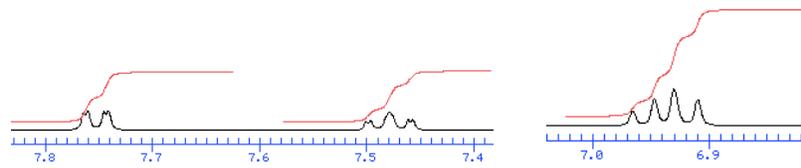


Regiões ampliadas:

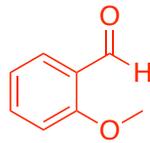
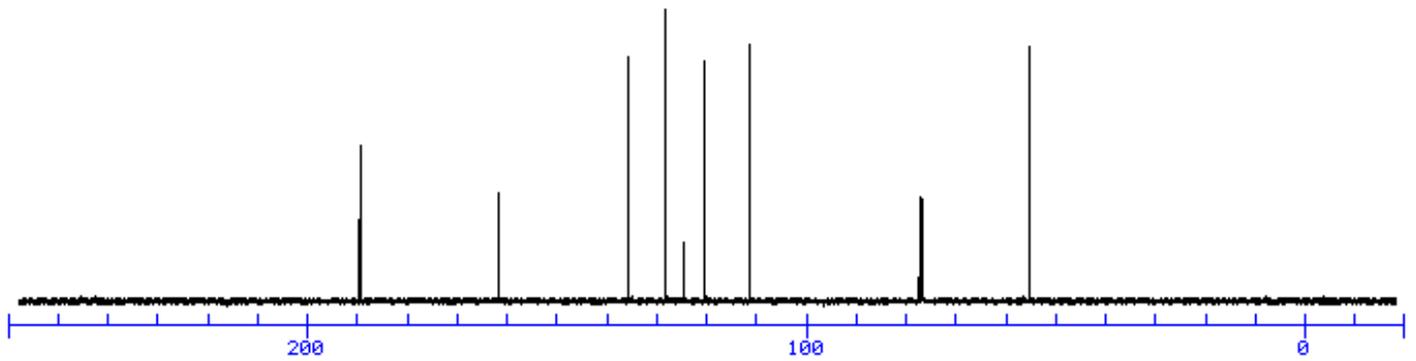


13. Determine a estrutura do composto que gerou os seguintes espectros de RMN, sabendo que sua fórmula molecular é $C_8H_8O_2$.

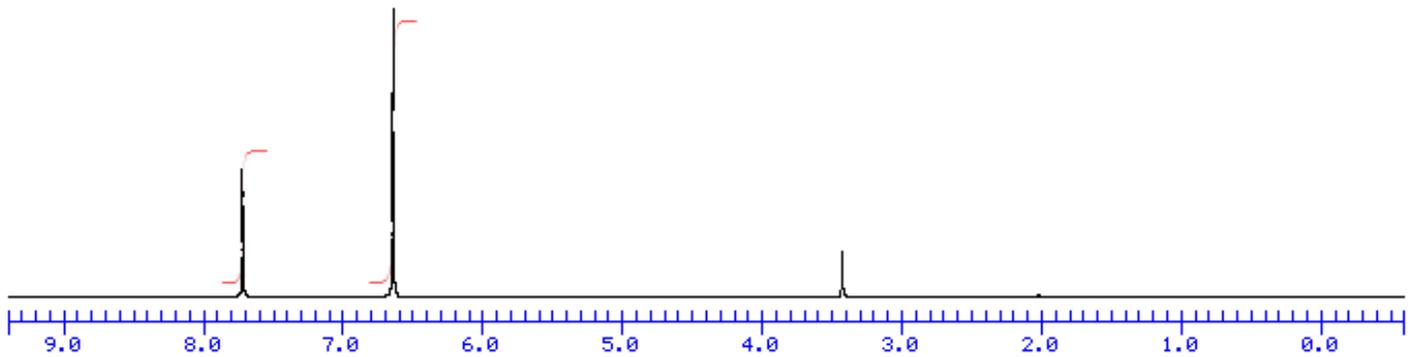




OBS: Os outros sinais não ampliados são singletos.



14. Determine a estrutura do composto que gerou os seguintes espectros de RMN, sabendo que sua fórmula molecular é $C_6H_6O_2$.



OBS: Os sinais são singletos.

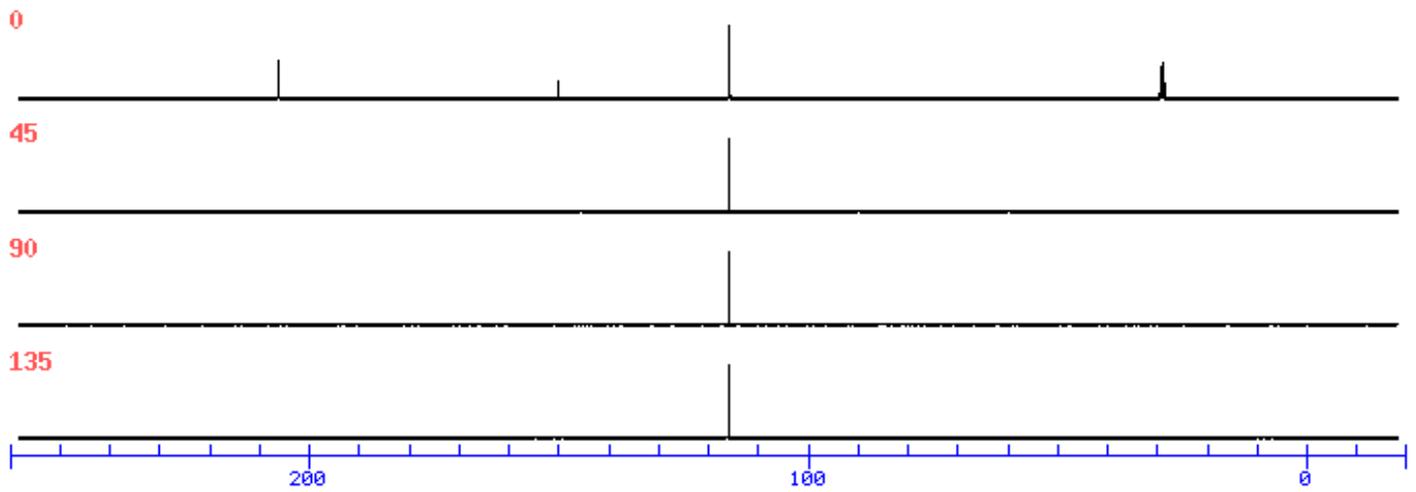


Figura referente a experimento de: ^{13}C , DEPT 45, DEPT 90 e DEPT 135, respectivamente.



15. Determine a estrutura do composto que gerou os seguintes espectros de RMN, sabendo que sua fórmula molecular é $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$.

