

## PRIMEIRA LISTA DE EXERCÍCIOS SOBRE RMN DE H

- 1) Os seguintes sinais foram observados nos espectros de RMN de H. Esses espectros foram obtidos com um espectrômetro de 400 MHz. Converta esses sinais para a escala de ppm .

Recordando:

$$\delta = \frac{\text{frequência do sinal em Hz}}{\text{frequência do instrumento em Hz}} \times 10^6$$

1a)  $\text{CHCl}_3$  1451 Hz  $\delta = 3,63$  ppm

1b)  $\text{CH}_3\text{OH}$  693 Hz  $\delta = 1,73$  ppm

- 2) O espectro da butanona-2 foi obtido com um espectrômetro de 300 MHz. Nesse espectro, havia um sinal em cerca de 2,1 ppm.

- a) Qual a distância, em Hz, desse sinal com relação à referência TMS (tetrametilsilano) ?

$$x = \frac{\text{frequência do sinal em Hz}}{300 \times 10^6 \text{ Hz}} \times 10^6$$

$$\text{frequência do sinal em Hz} = x \text{ (ppm)} \times 300$$

Portanto :  $2,1 \times 300 = 630$  Hz

- b) Se tivesse sido utilizado um espectrômetro de 400 MHz, seria observado um deslocamento químico diferente em Hertz ?
- c) Se tivesse sido utilizado um espectrômetro de 400 MHz, seria observado um deslocamento químico diferente em ppm?

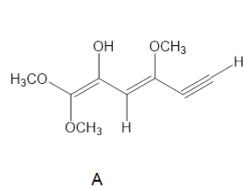
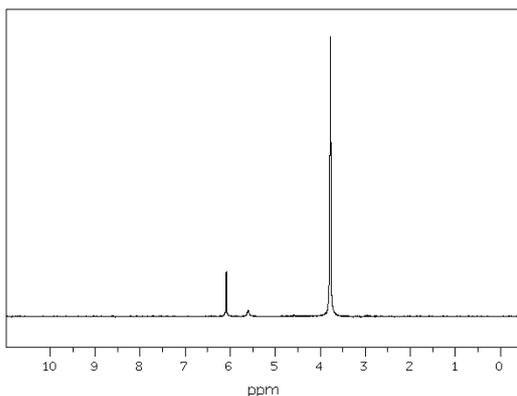
Resposta para os itens b e c :

O deslocamento químico medido em Hz seria diferente mas, em ppm seria o mesmo. Esta é a vantagem de se utilizar a escala  $\delta$  em ppm. Espectros registrados em diferentes instrumentos, apresentarão o sinal para um determinado próton no mesmo deslocamento químico em ppm.

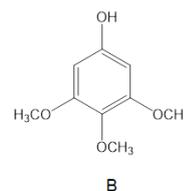
Continua ....

Para confirmar suas respostas para os exercícios 3 e 4, utilize as tabelas de efeito de substituintes, apresentadas no 3º. vídeo sobre RMN.

3) Um estudante deve decidir, com base no espectro RMN de H de um determinado composto, entre as seguintes fórmulas estruturais:



ou



???????

Você pode ajudá-lo a decidir? Qual é a letra da estrutura correta?

Não pode ser a estrutura com próton acetilênico. O sinal de um próton acetilênico deveria estar na região de aproximadamente 1,7-2,5 ppm. Mesmo que, devido à conjugação com a dupla ligação a posição desse próton tivesse se alterado para próximo de 4 ppm, a integração não corresponderia. O sinal próximo de 4 é o de maior integração (mesmo sem aparecer a integral no espectro, podemos ver que este é o sinal de maior área).

Vamos verificar se o espectro pode corresponder ao fenol:

Deslocamento químico para os prótons do grupo OCH<sub>3</sub> =

$$0,90 + 2,95 = 3,85 \text{ ppm (OK!)}$$

(Na tabela, 2,95 é o incremento para -OAr)

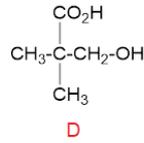
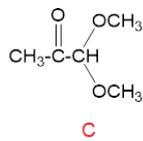
Para os prótons aromáticos:

$$7,36 - 0,45 - 0,07 - 0,41 = 6,43 - 0,53 \text{ (Z orto-, meta- e para- para o grupo OMe e Z orto- para OH) = 5,90 ppm}$$

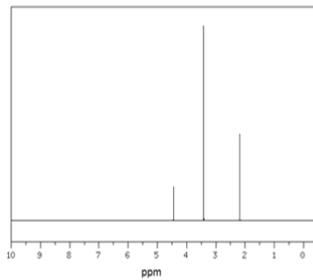
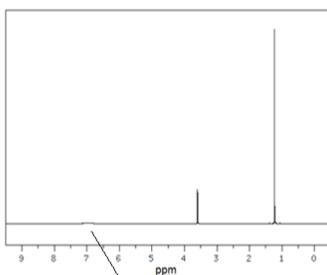
O pequeno sinal alargado, em aproximadamente 5,7 ppm, corresponde ao próton fenólico (O-H)

Continua...

- 4) Os espectros que se seguem correspondem, não necessariamente na ordem da apresentação, a dois compostos isoméricos, de fórmula  $C_5H_{10}O_3$ . Estes compostos são:



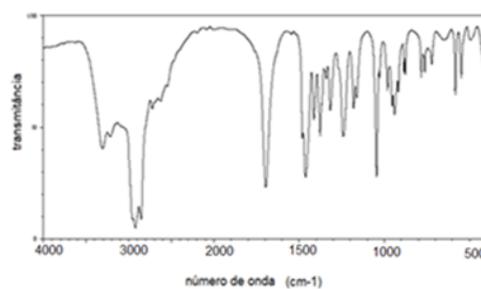
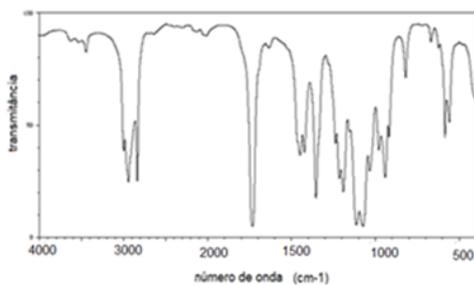
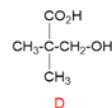
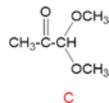
- a) Simule, utilizando cálculos de deslocamento químico, o espectro de RMN de H para cada um desses compostos.



este é o sinal do próton do grupo OH. O do ácido estaria em cerca de 10 ppm

**PS:** o grupo CH do composto **C** está ligado a 3 grupos atraentes de elétrons, o que deverá afetar a exatidão dos cálculos.

- b) Associe, a cada fórmula, os espectros de infravermelho e de massas reproduzidos abaixo.



Continua...

c) Indique o fragmento que corresponde ao pico base do espectro de massas de cada um dos dois compostos.

