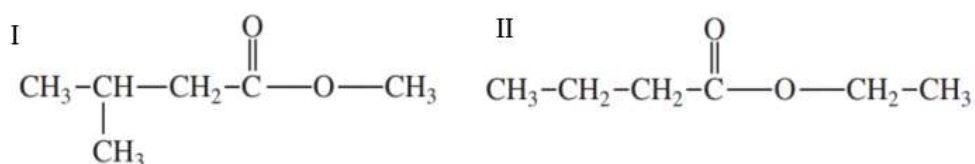


QFL 1345 - Fundamentos de Espectroscopia e Métodos
Espectroscópicos

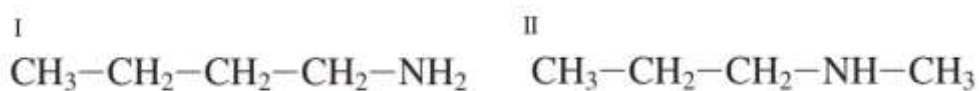
Espectrometria de Massas - Lista de exercícios 2

1) A partir dos isômeros abaixo, explique como você pode diferenciá-los pelos seus espectros de massas, indicando os possíveis íons fragmentários gerados.

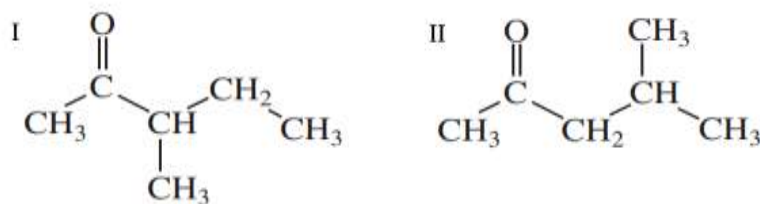
a)



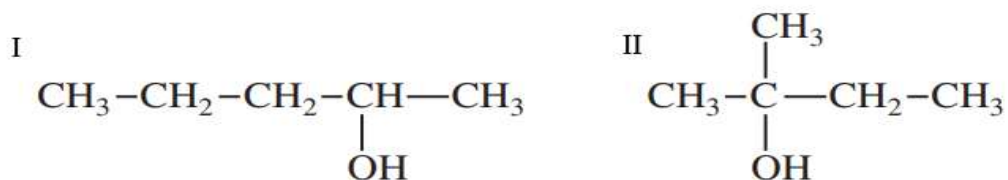
b)



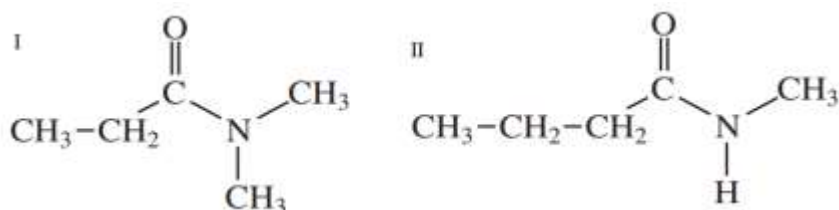
c)

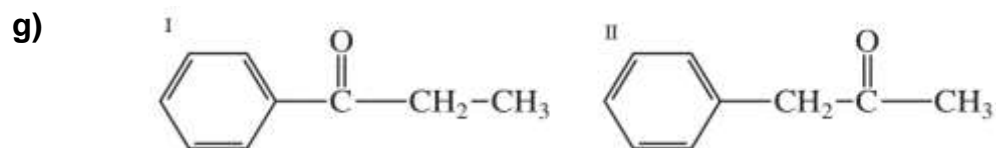
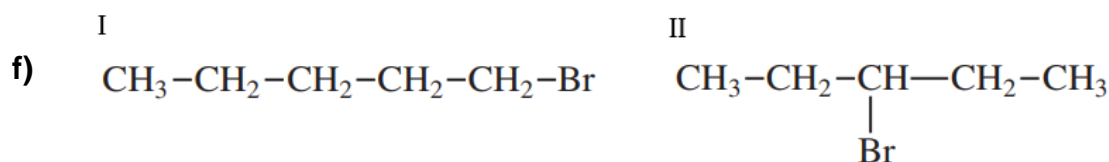


d)

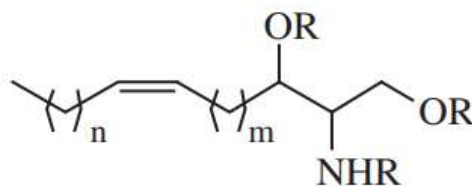


e)





2) Um extrato obtido em metanol, proveniente da esponja *Haliclona vansoesti*, é tóxico para *Artemia salina*, um crustáceo de água salgada usada em ensaios de letalidade geral. Este extrato foi submetido à etapas cromatográficas para se para isolar o principal componente. Para caracterizá-lo, foram empregadas as técnicas de IV e RMN de ^1H , e a substância foi determinada como sendo a mostrada abaixo, com $\text{R} = \text{H}$. A substância isolada foi peracetilada ($\text{R} = \text{CH}_3\text{COO}^-$) e foi derivatizada com dimetil dissulfeto, para se obter um derivado usado para se localizar a ligação dupla (através da formação do derivado sulfeto de metila). Este derivado foi analisado por CG-EM, resultando em um espectro com um íon molecular em $m/z = 463$ e dois fragmentos iônicos em $m/z = 145$ e $m/z = 318$ que são importantes para se localizar a posição da ligação dupla. Empregando as informações do texto e a estrutura abaixo, determine a posição da ligação dupla presente no produto natural.



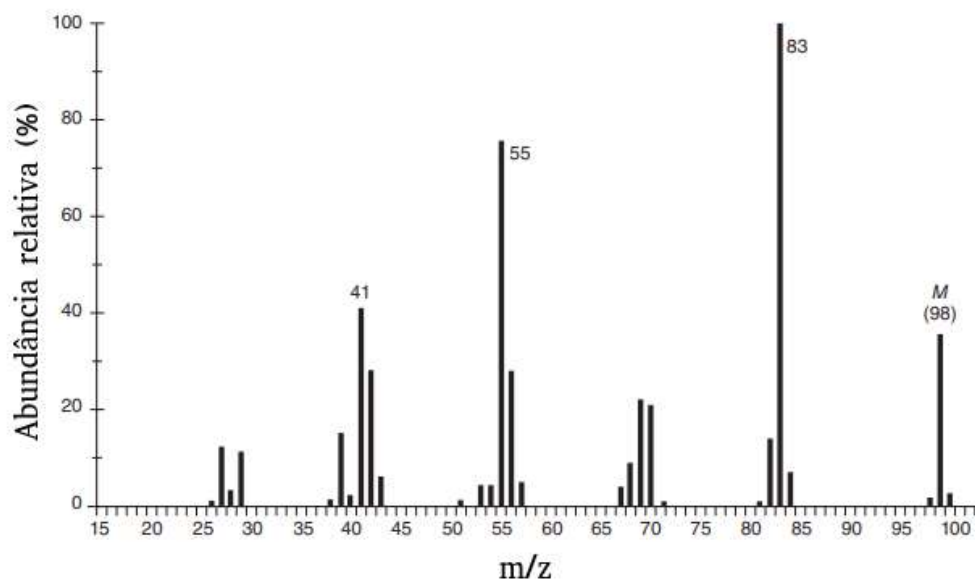
Obs: \mathbf{m} e \mathbf{n} se referem a quantidade de carbonos existentes na cadeia alifática e é o que você deve determinar. A soma de $\mathbf{m} + \mathbf{n} = 8$.

Para mais informações sobre a derivatização, vide:

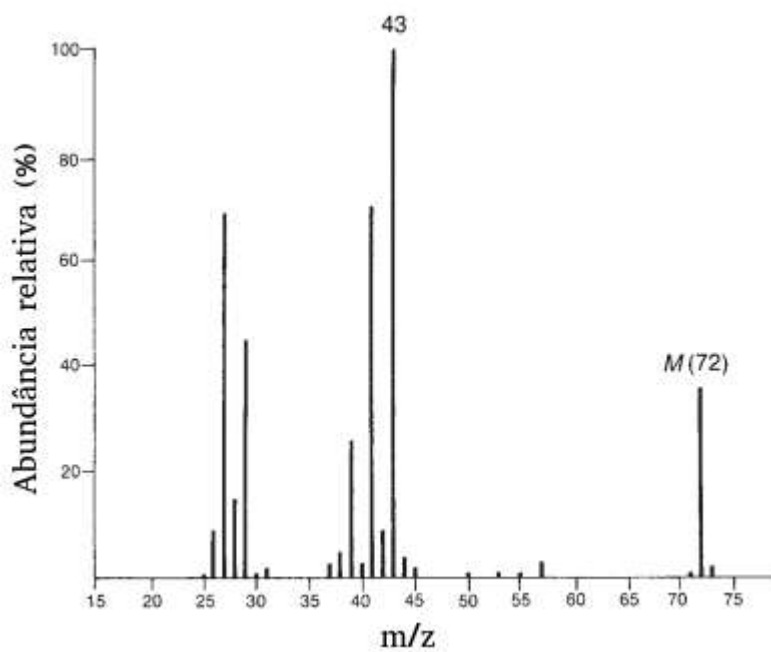
https://www.lipidmaps.org/resources/lipidweb/lipidweb_html/ms/basics/ms-begin-1/index.htm

3) Dê as possíveis estruturas para substâncias que apresentam os seguintes espectros de massas. Empregue as informações observadas nos espectros no infravermelho para elucidar as estruturas, além da regra dos treze e o índice de deficiência de hidrogênio.

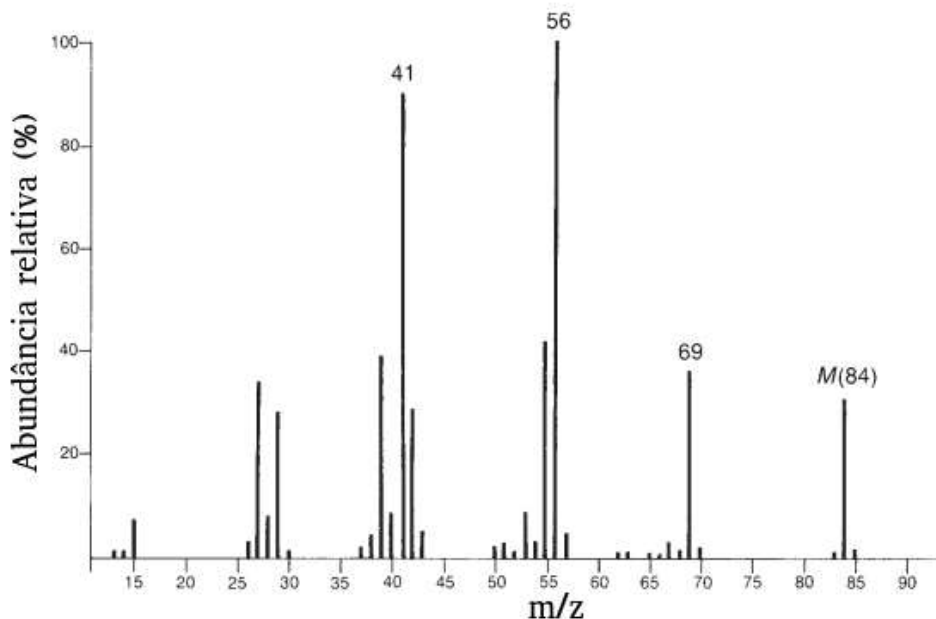
a) Pelo espectro no IV, só existem estiramentos e deformações angulares de C-H.



b) O único sinal característico no IV é uma banda forte em 1720 cm^{-1} .

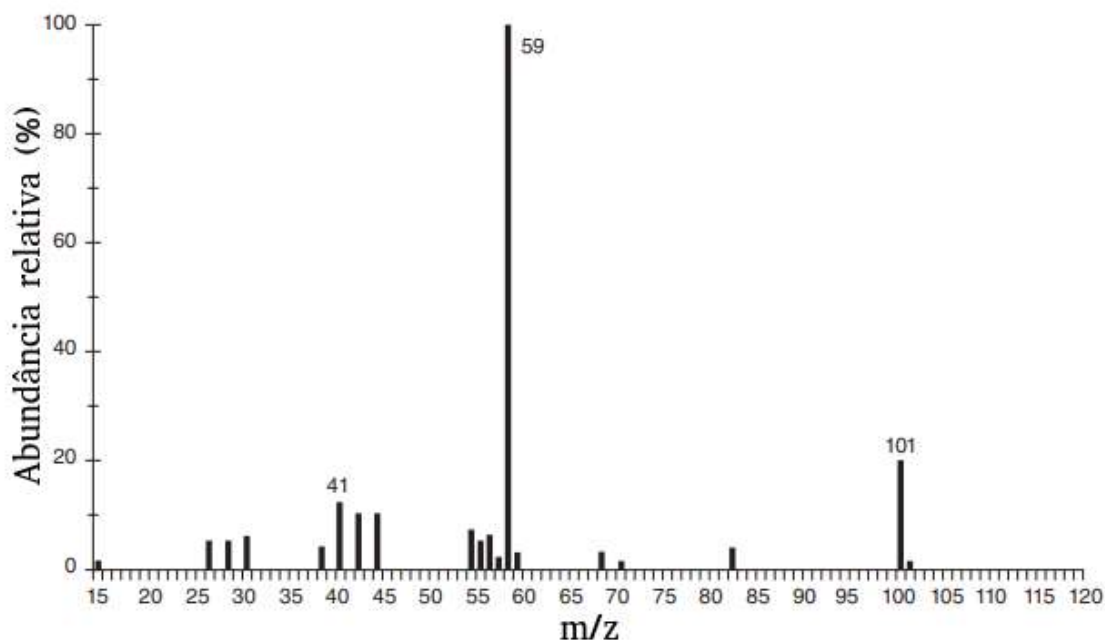


c) O espectro no IV desta substância apresenta dois picos característicos: um em 1650 cm^{-1} e outro em 880 cm^{-1} , esse relativo à deformação ligação C-H para fora do plano.



d) Existem dois picos importantes no IV: um largo, em 3370 cm^{-1} e um intenso em 1159 cm^{-1} . O pico molecular não aparece nesse espectro de massas, mas é possível deduzir o íon molecular a partir do íon em m/z 101, cujo resulta da perda de um radical metílico a partir da molécula intacta. Sugira a estrutura para o íon molecular dessa substância.

a



e) Para este espectro no IV, também só se observa um pico forte por volta de 1720 cm^{-1} .

