

①

Exercícios integrados (IV e RMN)

A. Infravermelho:

$$\begin{aligned} \nu(\text{CH } sp^3) &\sim 2950 \text{ cm}^{-1} & \nu(\text{CH, aromático}) &\sim 3000 \text{ cm}^{-1} \\ \nu(\text{C=C, ar}) &\sim 1600 \text{ e } 1450 \text{ cm}^{-1} & \nu(\text{NO}_2, \text{as}) &\sim 1510 \text{ cm}^{-1} \\ \nu(\text{NO}_2, \text{s}) &\sim 1350 \text{ cm}^{-1} & \nu(\text{C-O}) &\sim 1290 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

B. RMN de ^1H :

1. δ 3,81, 3H, s (provável em um CH_3 sem H próximo) $\text{O}-\text{CH}_3$?

↳ H próximo a átomo eletronegativo

2. $\delta = \frac{7,29 + 7,27}{2} = 7,28$, 1H, d (CH com 1H próximo)

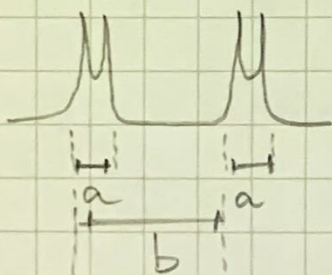
Região de aromáticos!

↳ $J = (7,29 - 7,27) \times 400 = 8 \text{ Hz}$

3. $\delta = \frac{8,121 + 8,120 + 8,101 + 8,100}{4} = 8,11$, 1H, dd

↳ Região de aromáticos

dd: duplete duplo (2 Js diferentes!)



a: $J = (8,121 - 8,120) \times 400 = (8,101 - 8,100) \times 400 = 0,4 \text{ Hz}$

b: $J = (8,121 - 8,101) \times 400 = (8,120 - 8,100) \times 400 = 8 \text{ Hz}$

⇒ Acopla com o 2!
($J_{AB} = J_{BA}$)

∴ CH próximo a 2 H que não são equivalentes entre si!

Pág. 2

$$4. \delta = \frac{8,321 + 8,320}{2} = \underline{8,32}, 1H, d \text{ (CH próximo a } 1H)$$

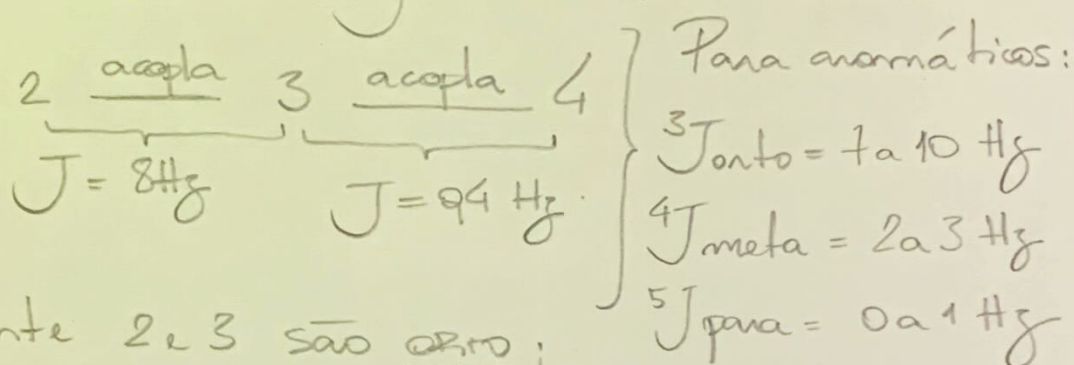
↳ aromático!

$$J = (8,321 - 8,320) \times 400 = \underline{0,4 \text{ Hz}} \Rightarrow \text{acopla com 3!}$$

Conclusão do RMN de 1H :

1 CH_3 ligado à átomos de 1H neg. e isolado

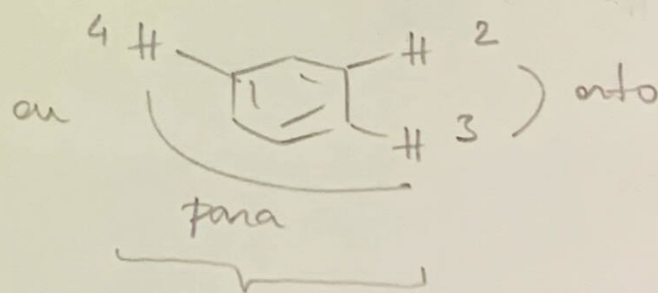
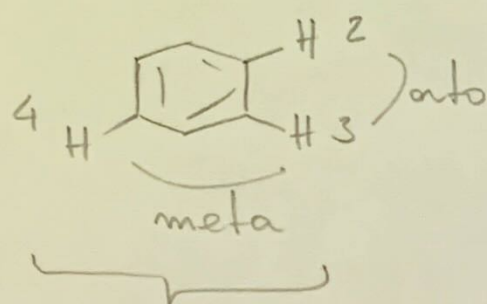
3 CH aromáticos do seguinte modo:



Provavelmente 2 e 3 são orto;

3 e 4 são meta ou para.

Então, o anel aromático será



Mais provável
de representar a
disposição do anel.

pouco provável, pois 2
acoplará com o 4 em meta,
e o RMN mostra que apenas
o $^3J_{orto} = 8 \text{ Hz}$ é observado
para o 2!

2: δ 7,28	↓ desblim- dado
3: δ 8,11	
4: δ 8,32	

(1)

Exercícios integrados

C. RMN de ^{13}C :

Σ sinais = 7 \therefore 7 conjuntos de carbonos equivalentes na molécula

1. $\delta \sim 55$ ppm (DEPT: CH_3)

5. $\delta \sim 125$ ppm (DEPT: CH)*

2. $\delta \sim 115$ ppm (DEPT: CH)*

6. $\delta \sim 141$ ppm (DEPT: C)

3. $\delta \sim 122$ ppm (DEPT: C)

7. $\delta \sim 161$ ppm (DEPT: C)

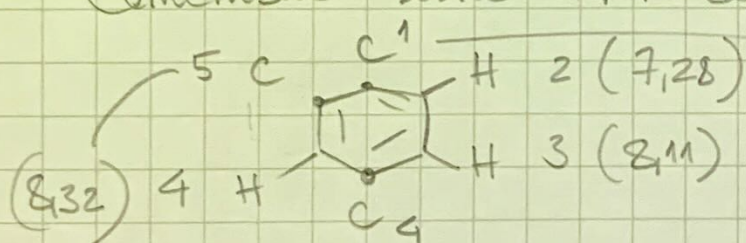
4. $\delta \sim 124$ ppm (DEPT: CH)*

* Exatidão está com informação ERRADA!

55 ppm: $\text{CH}_2, \text{CH}, \text{C-O}, \text{C-Cl}, \text{C-Br}$ } sp^3
 DEPT descarta \rightarrow $\text{CH}_3\text{-O!}$

115 a 161 ppm: aromáticos \rightarrow IV e RMN de ^1H !

Conclusão sobre RMN de ^{13}C e ^1H :



\rightarrow provável que 1 tenha grupo eletro-negativo ligado O, p, pois blindou 2! (O-CH_3)

$\delta \sim 161$

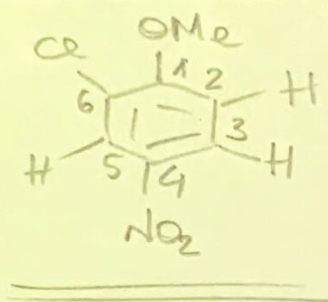
\rightarrow Provavelmente é um grupo muito eletro-negativo

\rightarrow Como o IV acusou um

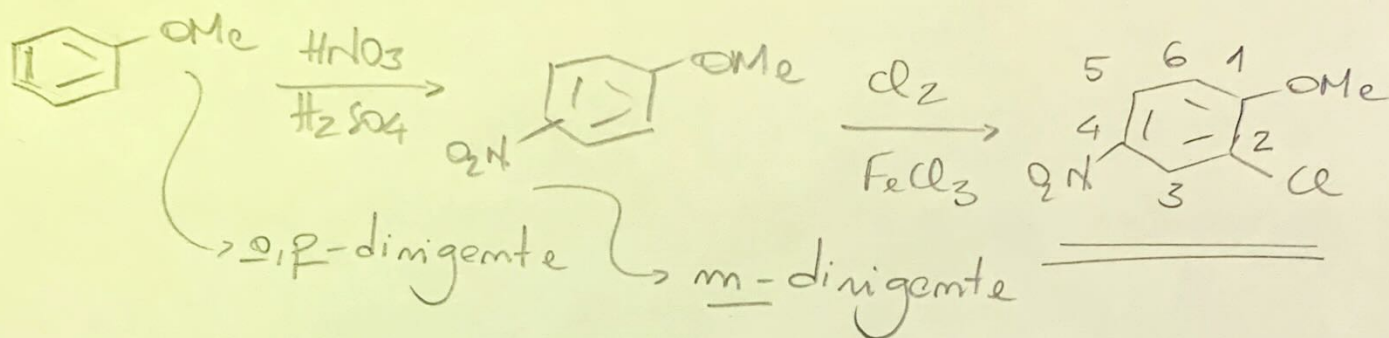
Como há uma reação de cloração, é provável que seja o cloro!

grupo NO_2 , é provável que esteja aqui

Então, um candidato de estrutura provável é:



\Rightarrow Faz sentido de acordo com o resultado esperado para a reação.



Exercícios integrados

A. Infra-vermelho:

$$\nu(\text{OH}): \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(\text{CH}; \text{sp}^3): 2950 \sim 2850 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(\text{C-O}): \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$$

> Alcool!apenas sp³B. RMN de ¹H:

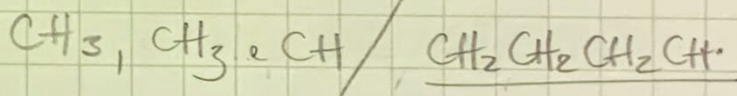
$$\underline{1.} \delta = \frac{0,949 + 0,931}{2} = \underline{0,94}, 3\text{H}, \text{d} \quad (\text{CH}_3 \text{ com } 1 \text{ H pr\u00f3x.})$$

$$J = (0,949 - 0,931) \times 400 = 7,2 \text{ Hz}$$

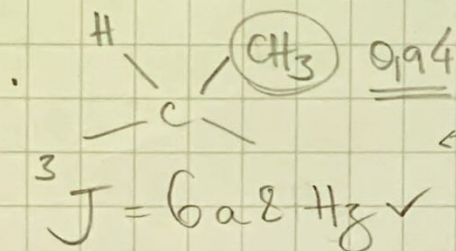
Ligado à C, pois não está desblindado.

$$\underline{2.} \delta 1,31, 3\text{H}, \text{s} \quad (\text{CH}_3 \text{ isolado mais desblindado})$$

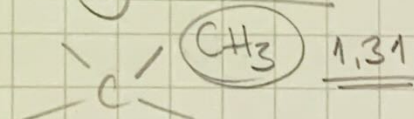
$$\underline{3.} \delta 1,70, 7\text{H}, \text{m} \quad (\text{grupos de hidrogênios ligados à C sp}^3 \text{ pr\u00f3ximos})$$



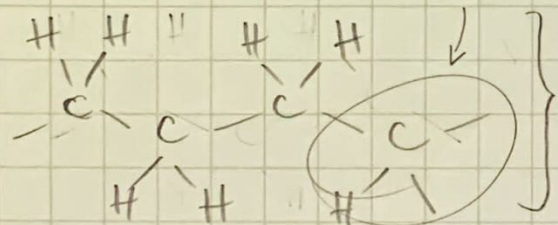
$$\underline{4.} \delta 4,49, 1\text{H}, \text{s} \quad (\text{OH! sinal pouco intenso})$$

Conclusão sobre ¹H: Fragmentos

$$^3J = 6 \text{ a } 8 \text{ Hz} \checkmark$$



Ligado à algo eletronegativo?

Mais provável, pois mais desblindados que CH₃ e o multipletto possui 3 "montes".

Σ sinais = 7 \therefore 7 conjuntos de carbonos equivalentes na molécula

1. $\delta \sim 16$ ppm (DEPT: CH_3)

2. $\delta \sim 21$ ppm (DEPT: CH_2)

3. $\delta \sim 28$ ppm (DEPT: CH_3)

4. $\delta \sim 32$ ppm (DEPT: CH_2)

5. $\delta \sim 41$ ppm (DEPT: CH_2)

6. $\delta \sim 44$ ppm (DEPT: CH)

7. $\delta \sim 83$ ppm (DEPT: C)

Conclusão sobre ^{13}C :

Confirma: $\overset{1}{\text{CH}_2} \overset{2}{\text{CH}_2} \overset{3}{\text{CH}_2} \overset{4}{\text{CH}}$ OH ? (IV!)

21 ppm 32 ppm 41 ppm 44 ppm

ligado ao
fragmento
 $\text{H} - \text{C} - \text{CH}_3$?

carbono a
mais?

ligado ao
fragmento

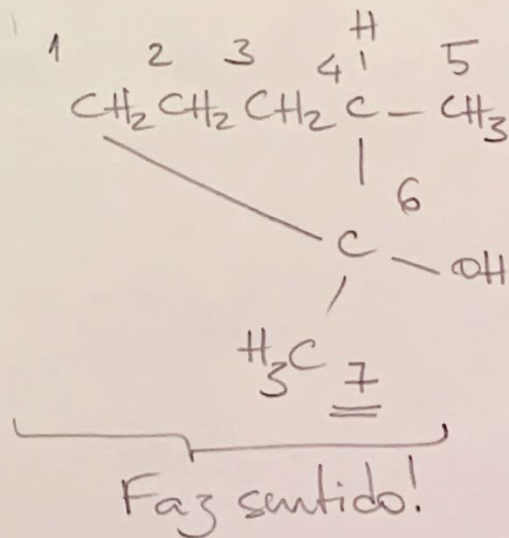
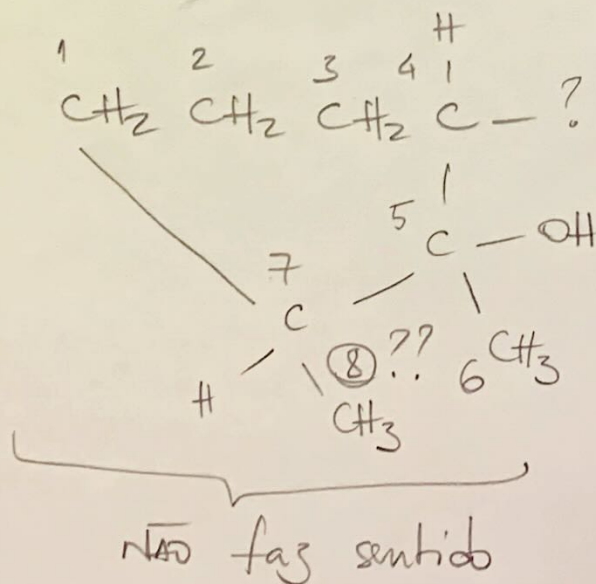
desblindagem
progressiva?

$\text{HO} - \text{C} - \text{CH}_3$?

mais desblindado

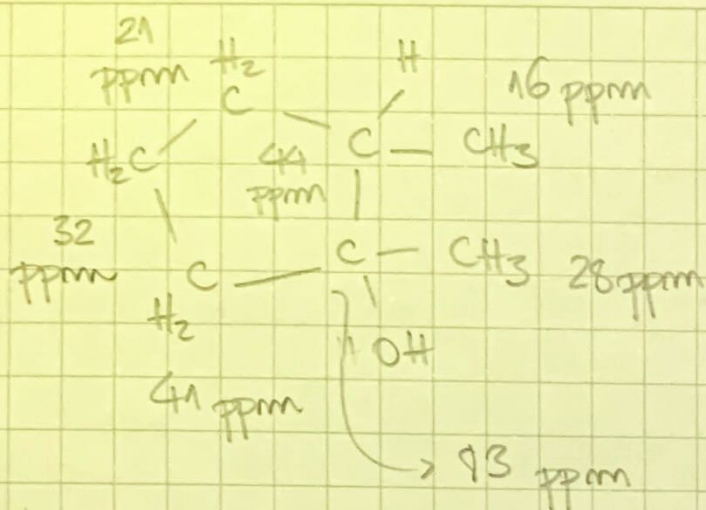
ciclo!

Proposta:



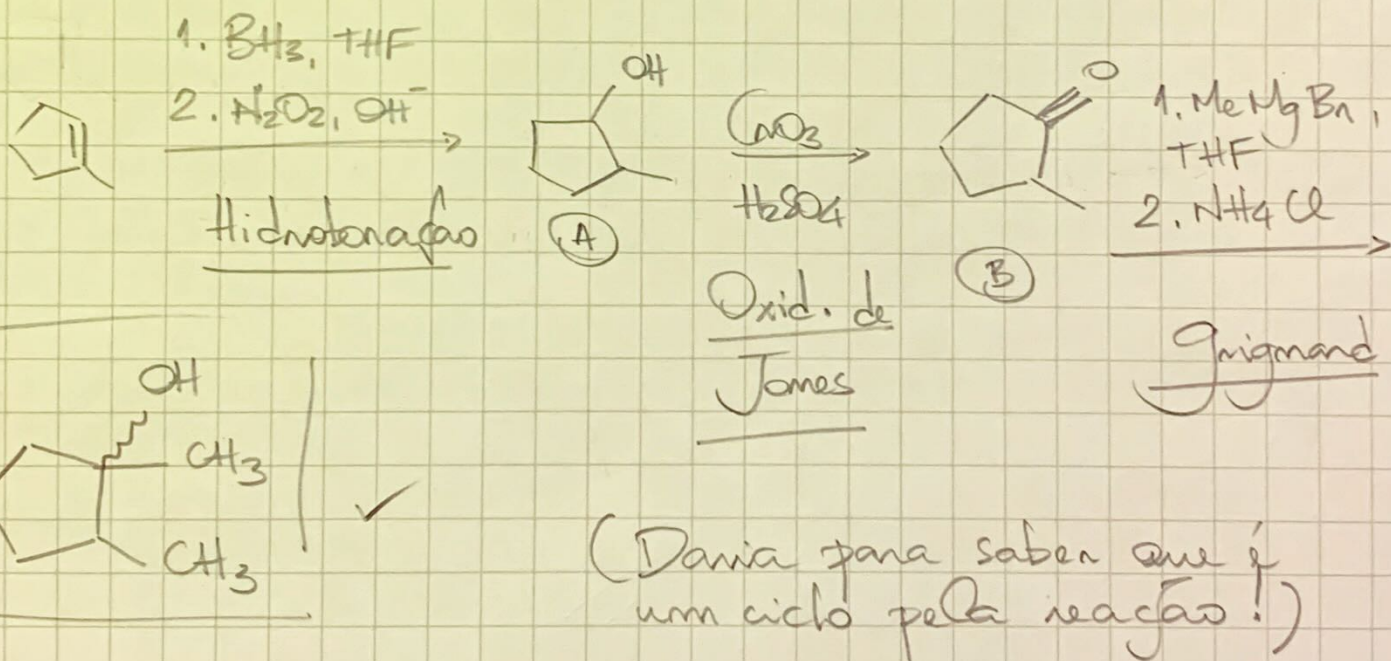
(2)

Exercícios integrados



A ordem dos δ de ^{13}C dos CH_2 ficou trocada!

Faz sentido com o exercício!



(3)

Exercícios integrados

A. Infravermelho:

$$\nu(\text{CH}, \text{sp}^2) \sim 3000 \text{ a } 3100 \text{ cm}^{-1} \quad \nu(\text{CH}, \text{sp}^3) \sim 2950 \text{ a } 2850 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(\text{C}=\text{C}) \sim 1650 \text{ cm}^{-1} \quad \nu(\text{C}=\text{C}, \text{an}) \sim 1600 \text{ e } 1520 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta(\text{CH de C}=\text{C}): \text{Possui } 1000 \text{ e } 900 \text{ (Vimil)} \quad \left. \begin{array}{l} \text{" } 700 \text{ (cis)} \end{array} \right\} ?$$

$$\delta(\text{CH de aromático}): \text{Possui } 850 \text{ (1,4)} \quad \left. \begin{array}{l} \text{" } 680 \text{ (m)} \text{ e } 900 \text{ (1,35)} \end{array} \right\} ?$$

B. RMN de ^1H :

1. δ 2,25, 3H, s (CH₃ isolado e desblindado
ligado ao anel?)

2. $\delta = \frac{5,145 + 5,142 + 5,118 + 5,115}{4} = \underline{5,13}$, 1H, dd

$$J(1) = (5,145 - 5,142) \times 400$$

$$= (5,118 - 5,115) \times 400 = \boxed{1,2 \text{ Hz}}$$

$$J(2) = (5,145 - 5,118) \times 400$$

$$= (5,142 - 5,115) \times 400 = 10,8 \text{ Hz}$$

Região de alenos!CH próximo a
2 H não equiva-
lentes!

3. $\bar{J} = \frac{5,864 + 5,861 + 5,819 + 5,816}{4} = \underline{5,84}$, 1H, dd pag 2.

$J(1) = (5,864 - 5,861) \times 400 = (5,819 - 5,816) \times 400 = \underline{1,2 \text{ Hz}}$

$J(2) = (5,864 - 5,819) \times 400 = (5,861 - 5,816) \times 400 = \underline{18 \text{ Hz}}$

→ CH próximo a 2H não equivalentes (um é o 2!)

4. $\bar{J} = \frac{6,857 + 6,829 + 6,811 + 6,784}{4} = \underline{6,82}$, 1H, dd
alcecos? aromáticos?

$J(1) = (6,857 - 6,829) \times 400 = (6,811 - 6,784) \times 400 = 11,2 \text{ Hz}$

$J(2) = (6,857 - 6,811) \times 400 = (6,829 - 6,784) \times 400 = \underline{18,4 \text{ Hz}}$

→ CH próximo a 2H não equivalentes (2. e 3.!)

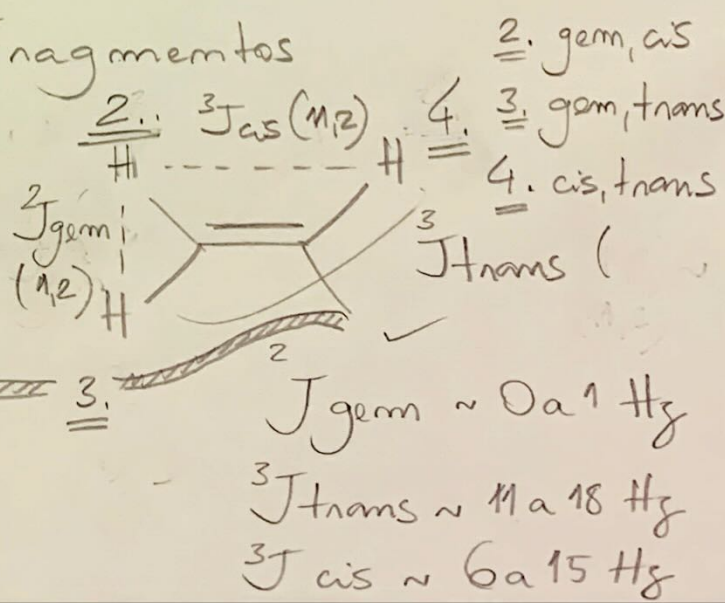
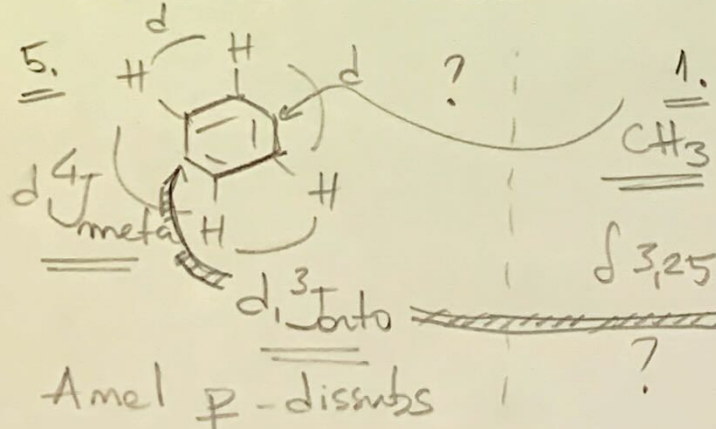
5. $\bar{J} = \frac{7,262 + 7,258 + 7,242 + 7,238}{4} = \underline{7,25}$, 4H, dd
anomáticos

$J(1) = (7,262 - 7,258) \times 400 = (7,242 - 7,238) \times 400 = 1,6 \text{ Hz}$

$J(2) = (7,262 - 7,242) \times 400 = (7,258 - 7,238) \times 400 = 8 \text{ Hz}$

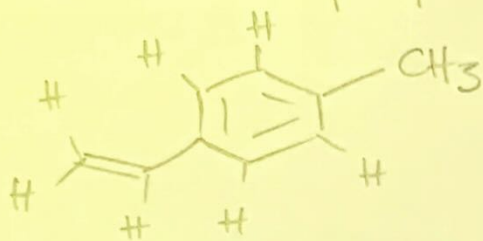
→ 4 Hs anomáticos com $^3J_{orto}$ e $^4J_{meta}$

Conclusão sobre 1H : Fragmentos



Estrutura proposta:

Pág 3.



→ Concorda com dados de IV e ^1H !

[C.] RMN de ^{13}C : Δ sinais = 7

1. $\delta \sim 22$ ppm (DEPT: CH_3)

5. $\delta \sim 135$ ppm (DEPT: C)

2. $\delta \sim 113$ ppm (DEPT: CH_2)

6. $\delta \sim 136$ ppm (DEPT: CH)

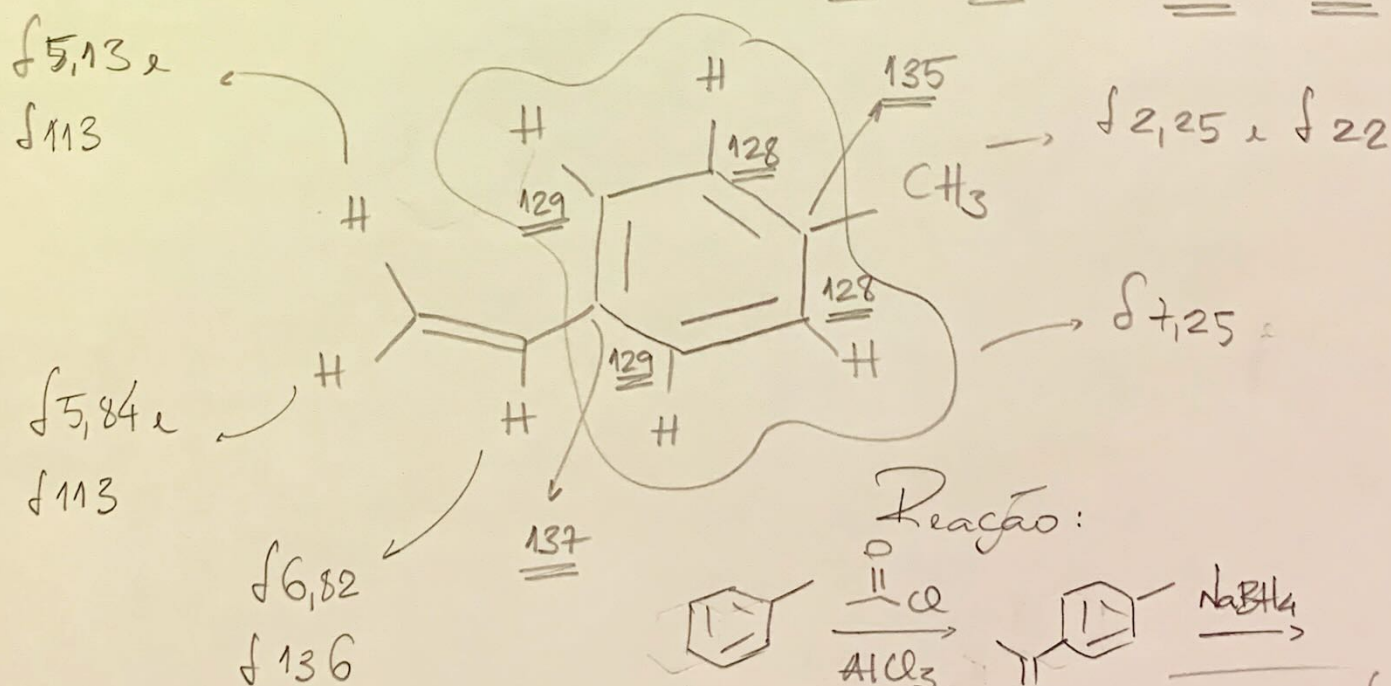
3. $\delta \sim 128$ ppm (DEPT: CH_2)

7. $\delta \sim 137$ ppm (DEPT: C)

4. $\delta \sim 129$ ppm (DEPT: CH_2)

1. : (CH_3) 3. e 4. → aromáticos (mesma intensidade e δ próximo)

5. e 6. → aromáticos 2. e 6. → $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$



Reação:

