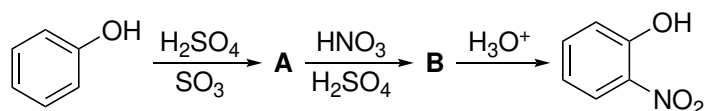


MFQO - Métodos Físicos em Química Orgânica: P2 (M1/M2)		Pontuação ↓
Data: 23/10/2025	Questões: 3	Pontos totais: 3
Matrícula:	Nome:	

Questão	Pontos	Nota
1	1	
2	1	
3	1	
Total:	3	

1. (1 ponto) O fenol, ao reagir com ácido sulfúrico (H_2SO_4) *oleum*, ou seja, com alto teor de SO_3 , produziu o composto **A** que, ao reagir com uma mistura de ácido nítrico (HNO_3) e sulfúrico (H_2SO_4) concentrados, produziu o composto **B**. Por fim, na presença de meio ácido aquoso, esperou-se obter o 2-nitrofenol como produto majoritário.



- (a) Ao reproduzir a reação, um aluno de iniciação científica obteve o espectro no infravermelho e o espectro de massas, apresentados nas **Figuras 1 e 2**.

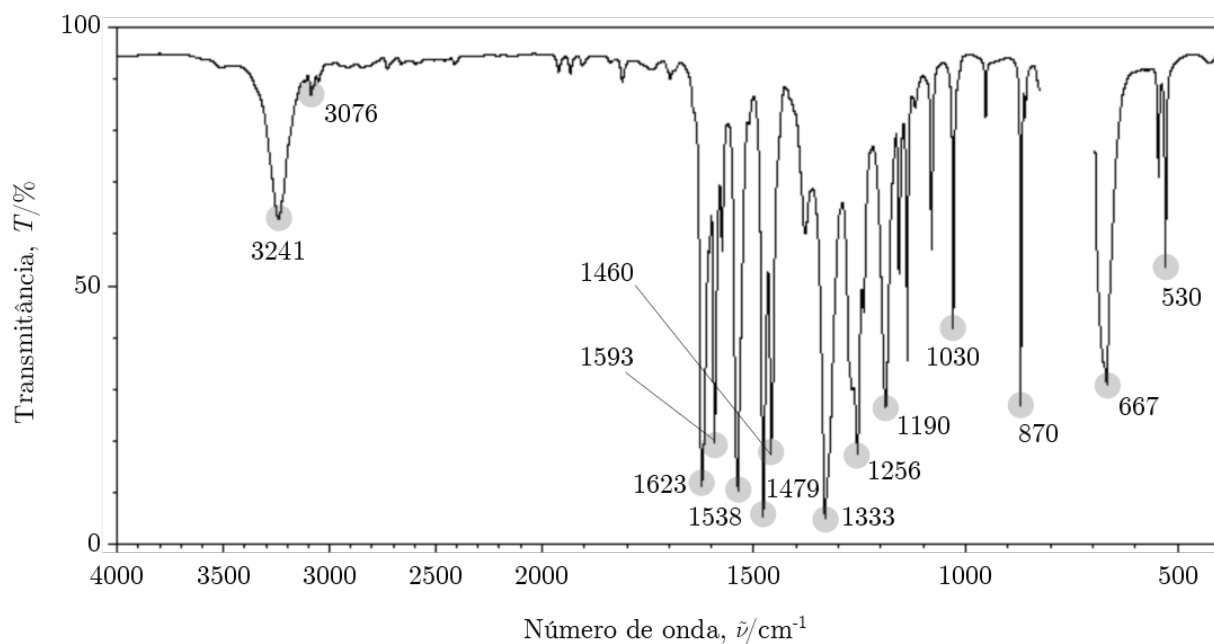


Figura 1: Espectro no infravermelho do produto majoritário obtido pela transformação química de **B** em meio aquoso ácido. Algumas bandas foram assinaladas para melhor visualização.

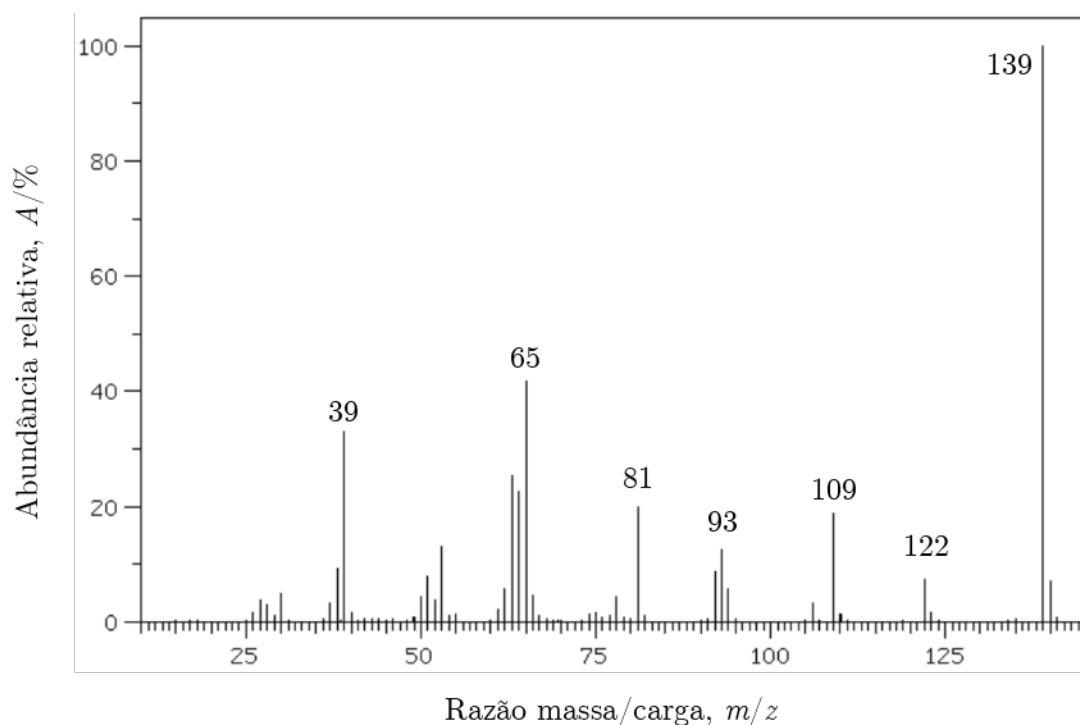


Figura 2: Espectro de massas do produto majoritário obtido na transformação química de **B** em meio aquoso ácido. O espectro foi obtido com ionização eletrônica (75 eV).

Com base nos dados, o 2-nitrofenol foi obtido com sucesso? Mostre as principais evidências espectroscópicas e espectrométricas, ou a falta delas, que embasam o seu argumento.

- (b) Caso o aluno tentasse reagir o fenol com uma mistura de ácido nítrico e sulfúrico concentrados, uma mistura de regioisômeros seria formada. Quais produtos seriam esses e como poderiam ser diferenciados pelas técnicas de espectrometria de massas e de espectroscopia no infravermelho? Essas técnicas seriam adequadas para essa diferenciação?

Resposta:

Na letra a, o 2-nitrofenol foi obtido com sucesso, pois o espectro no infravermelho apresenta as bandas características dos grupos fenol, nitro e aromático. Além disso, o espectro de massas mostra o pico do íon molecular e o pico base com $m/z = 139$, que coincide com a massa molar do produto.

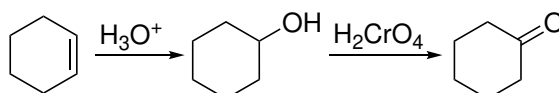
Em específico, as bandas relevantes do espectro no infravermelho para a elucidação estrutural do composto são:

- Banda em 3241 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação OH (ν_{OH});
- Banda em 3076 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação C–H de carbonos com hibridação sp^2 ou benzênicos ($\nu_{\text{CH,ar}}$);

- Bandas em 1623 cm^{-1} , 1593 cm^{-1} e 1460 cm^{-1} , referentes aos estiramentos da ligação CC de anéis benzênicos ($\nu_{\text{CC,ar}}$);
- Bandas em 1538 cm^{-1} e 1333 cm^{-1} , referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico, respectivamente, do grupo NO_2 ($\nu_{\text{as,NO}_2}$ e $\nu_{\text{s,NO}_2}$).

Na letra b, a reação do fenol com a mistura nitrante forneceria, majoritariamente, os isômeros 2-nitrofenil e 4-nitrofenol, devido ao caráter diretor *orto/para* do grupo OH. Desse modo, a espectrometria de massas não seria capaz de diferenciá-los, pois teriam fórmulas moleculares idênticas. A espectroscopia no infravermelho, embora pudesse diferenciá-los pelo número de onda do dobramento fora do plano da ligação C–H do anel aromático ($\rho_{\text{CH,ar}}$), não seria recomendada para esse caso, pois trata-se de uma região propensa a possui várias bandas que podem se sobrepor.

2. (1 ponto) Ao reagir o cicloexeno com uma solução aquosa ácida (H_3O^+), obteve-se o cicloexanol como produto majoritário. Ao submeter o álcool a tratamento com uma solução de ácido crômico (H_2CrO_4), a cicloexanona foi obtida como produto majoritário.



Caso essa reação fosse monitorada por espectroscopia na região do infravermelho, quais seriam as principais bandas e alterações observadas ao produzir-se o cicloexanol a partir do cicloexeno e a cicloexanona a partir do cicloexanol?

Resposta:

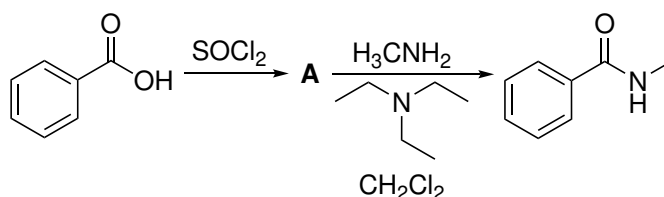
As principais mudanças entre o espectro no infravermelho do cicloexano e do cicloexanol seriam:

- Ausência de uma banda na região de 3000 cm^{-1} , relativa ao estiramento da ligação C–H de carbono com hibridação sp^2 ($\nu_{\text{C-H,sp}^2}$);
- Ausência de uma banda na região de 1600 cm^{-1} a 1660 cm^{-1} , relativa ao estiramento da ligação C=C de alcenos ($\nu_{\text{C=C}}$);
- Presença de uma banda, possivelmente larga, na região de 3000 cm^{-1} a 3600 cm^{-1} , associada ao estiramento da ligação O–H ($\nu_{\text{O-H}}$).

As principais mudanças entre o espectro no infravermelho do cicloexanol e da cicloexanona seriam:

- Ausência de uma banda, possivelmente larga e serrilhada, na região de 3000 cm^{-1} a 3600 cm^{-1} , associada ao estiramento da ligação O–H ($\nu_{\text{O-H}}$);
- Presença de uma banda na região de 1715 cm^{-1} , relativa ao estiramento da ligação C=O de carbonila de cetonas ($\nu_{\text{C=O}}$). Essa banda provavelmente não sofreria deslocamentos, pois o ciclo de 6 membros apresenta baixa tensão de anel.

3. (1 ponto) Ao reagir ácido benzóico com cloreto de tionila (SOCl_2), obteve-se **A** como produto majoritário. **A**, na presença de metilamina (H_3CNH_2), trietilamina e diclorometano (CH_2Cl_2), gerou a *N*-metilbenzamida como produto majoritário.



- (a) Ao reproduzir a reação, uma aluna de iniciação científica obteve o espectro no infravermelho e o espectro de massas, apresentados nas **Figuras 3 e 4**. Com base nos dados, o produto foi obtido com sucesso? Mostre as principais evidências espectroscópicas e espectrométricas, ou a falta delas, que embasam o seu argumento.

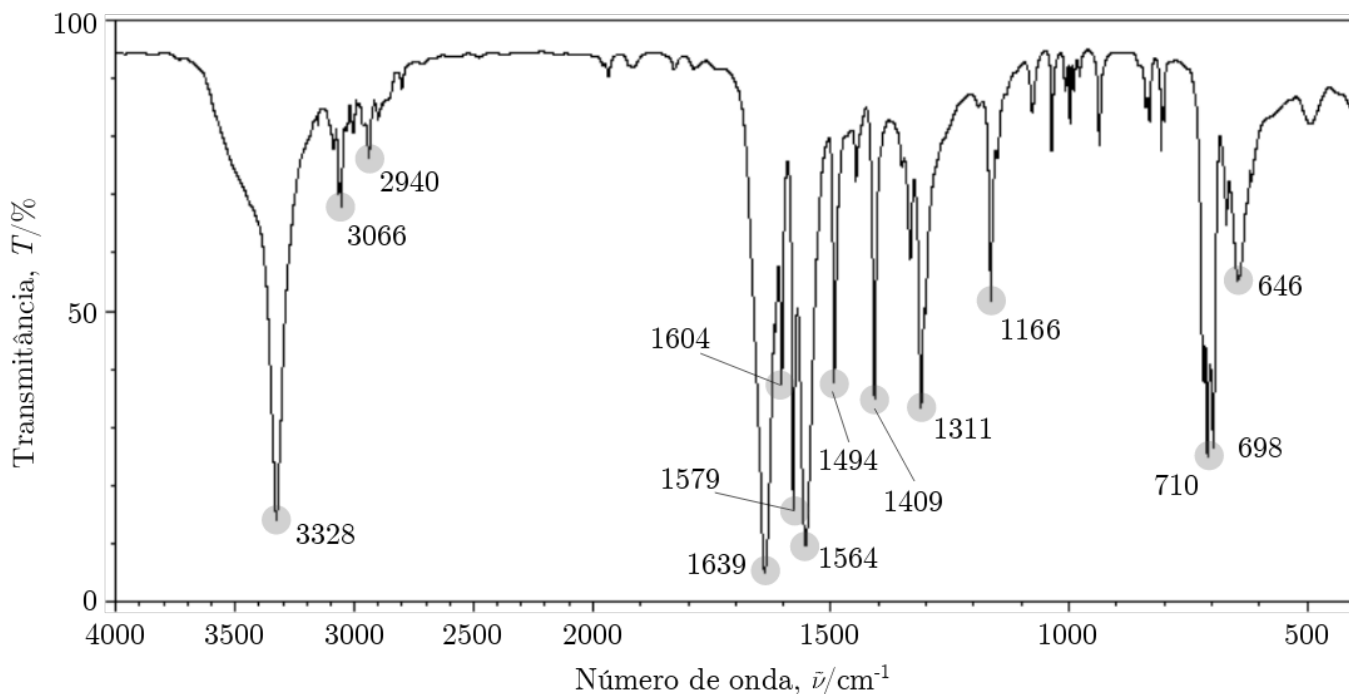


Figura 3: Espectro no infravermelho do produto majoritário obtido pela reação de **A** com metilamina em trietilamina e diclorometano. Algumas bandas foram assinaladas para melhor visualização.

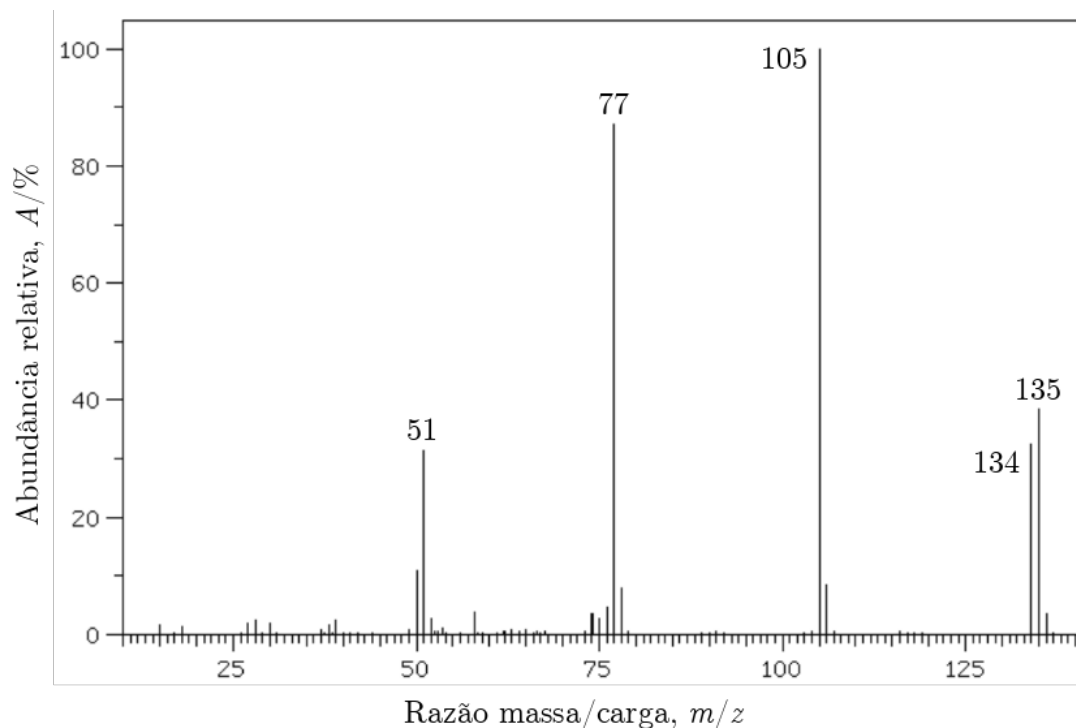


Figura 4: Espectro de massas do produto majoritário obtido pela reação de **A** com metilamina em trietilamina e diclorometano. O espectro foi obtido com ionização eletrônica (75 eV).

- (b) Caso a aluna tentasse reagir o ácido benzóico com metilamina na presença de trietilamina e diclorometano, quais seriam as principais diferenças entre o espectro no infravermelho obtido e o observado na reação a partir de **A**?

Resposta:

Na letra a, a *N*-metilbenzamida foi obtida com sucesso, pois o espectro no infravermelho apresenta as bandas características dos grupos amida e aromático. Além disso, o espectro de massas mostra o pico do íon molecular com $m/z = 135$, que coincide com a massa molar do produto.

Em específico, as bandas relevantes do espectro no infravermelho para a elucidação estrutural do composto são:

- Banda em 3328 cm^{-1} , relativa ao estiramento da ligação N–H de aminas/amidas secundárias ($\nu_{\text{N-H}}$);
- Banda em 3066 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação C–H de carbonos com hibridação sp^2 ou benzênicos ($\nu_{\text{CH,ar}}$);
- Banda em 2940 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação C–H de carbonos com hibridação sp^3 ($\nu_{\text{CH,sp}^3}$);

- Banda em 1639 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação C=O de amidas ($\nu_{\text{C=O}}$);
- Bandas em 1604 cm^{-1} e 1494 cm^{-1} , referentes aos estiramentos da ligação C=C de carbonos benzênicos, ($\nu_{\text{CC,ar}}$).

Na letra b, se a aluna tentasse reagir o ácido benzóico diretamente com a trietilamina, apenas uma reação ácido-base ocorreria, na qual a trietilamina desprotonaria o ácido benzóico, formando benzoato de trietilamônio. Dessa forma, o espectro desse sal apresentaria:

- Manutenção da banda relativa ao estiramento da ligação N–H, porém com número de onda diferente;
- Manutenção das bandas relativas aos estiramentos das ligações C–H dos carbonos benzênicos e de hibridação sp^3 ;
- Manutenção da banda relativa ao estiramento da ligação C=O, porém com número de onda diferente.

Ou seja, pode-se perceber que as bandas relativas aos grupos funcionais seriam similares, mas o número de onda associado a elas seria significativamente diferente.

