

# PROVA TEÓRICA



**51st — International  
Chemistry Olympiad  
France — Paris — 2019**

Making science together!

2019-07-26



	MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE ET DE LA JEUNESSE	MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR, DE LA RECHERCHE ET DE L'INNOVATION
---	---	--

## Instruções Gerais

- Esta prova teórica contém 60 páginas.
- Pode iniciar a prova assim que ouvir a ordem **Start**.
- Tem **5 horas** para completar a prova.
- Todos os resultados e respostas devem ser escritos de forma clara, **a esferográfica e nos espaços reservados**. Respostas escritas foras das caixas de resposta não serão classificadas.
- Se necessitar de papel de rascunho utilize a parte de trás das folhas desta prova. Lembre-se que **respostas foras dos espaços reservados não são classificadas**.
- Utiliza apenas a esferográfica e a calculadora fornecidas.
- Encontra-se disponível a **versão oficial em inglês desta prova**. Pode ser solicitada para clarificação de algum detalhe.
- Se necessitar de sair da sala (para ir à casa de banho, para comer ou beber) agite o respetivo cartão. Um dos supervisores irá ter consigo para o acompanhar.
- Nas questões de múltipla escolha: se quiser alterar a sua resposta, preencha a caixa de resposta completamente e, em seguida, crie uma nova caixa de resposta vazia ao lado.
- O supervisor informará quando faltarem 30 min para que o sinal de **Stop** seja dado.
- Deve terminar imediatamente de trabalhar assim que ouvir o sinal de **Stop**. Se não terminar de escrever a prova será anulada.
- Após ser dada a ordem de **Stop**, coloque a prova no envelope e aguarde no seu lugar até que o supervisor venha fechar o envelope à sua frente e recolhe-lo.

**Bom Trabalho!**

## Índice

Esta prova teórica é constituída por 9 problemas independentes. A seu peso relativo encontra-se indicado entre parenteses.

Problema T1: Poço infinito e butadieno	(6%)	p. 8
Problema T2: Produção de hidrogénio por decomposição da água	(7%)	p. 13
Problema T3: Sobre o cloreto de prata	(5%)	p. 19
Problema T4: Da pólvora à descoberta do iodo	(7%)	p. 24
Problema T5: Complexos azobenzeno- $\beta$ -ciclodextrina na formação de nanomáquinas	(8%)	p. 30
Problema T6: Caracterização de um copolímero de bloco	(8%)	p. 39
Problema T7: Movimento de anéis no [2]catenano	(6%)	p. 47
Problema T8: Identificação e síntese de inositóis	(6%)	p. 52
Problema T9: Síntese da levobupivacaína	(7%)	p. 57

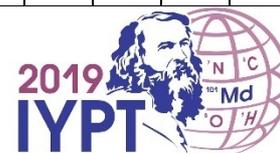
**Constantes Físicas e equações**

Nesta prova assume-se que as atividades de todas as espécies em solução aquosa podem ser descritas em boa aproximação às respetivas concentrações  $\text{mol dm}^{-3}$ . No sentido de simplificar as expressões e fórmulas, a concentração standard  $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$  é omitida.

Constante de Avogadro:	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de gases ideais:	$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Pressão Padrão:	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Pressão Atmosférica:	$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Escala Zero Celsius:	273,15 K
Constante de Faraday:	$F = 9,649 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Watt:	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
Kilowatt hora:	$1 \text{ kWh} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J}$
Constante Planck:	$h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Velocidade de Luz no vazio:	$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Carga elementar:	$e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Electrão-Volt:	$1 \text{ eV} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Potência eléctrica:	$P = \Delta E \times I$
Eficiência Potência:	$\eta = P_{\text{obtida}}/P_{\text{aplicada}}$
Relação de Planck-Einstein:	$E = hc/\lambda = h\nu$
Equação de gases ideais:	$pV = nRT$
Energia livre de Gibbs:	$G = H - TS$
	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$
	$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$
	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$
Quociente da reação $Q$ para a reação $a A(\text{aq}) + b B(\text{aq}) \rightleftharpoons c C(\text{aq}) + d D(\text{aq})$ :	$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$
Equação Henderson–Hasselbalch:	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$
Equação Nernst–Peterson:	$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$
onde $Q$ é o quociente da reação de semi-redução	at $T = 298 \text{ K}$ , $\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,059 \text{ V}$
Lei de Beer–Lambert:	$A = \varepsilon lc$
Leis da velocidade (forma integrada):	
- Ordem Zero:	$[A] = [A]_0 - kt$
- Primeira ordem:	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
- Segunda ordem:	$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$
Tempo de meia-vida para um processo de primeira ordem:	$t_{1/2} = \ln 2/k$
Massa molar numérica média $M_n$ :	$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$
Massa molar ponderal média $M_w$	$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$
Índice de polidispersividade $I_p$ :	$I_p = \frac{M_w}{M_n}$

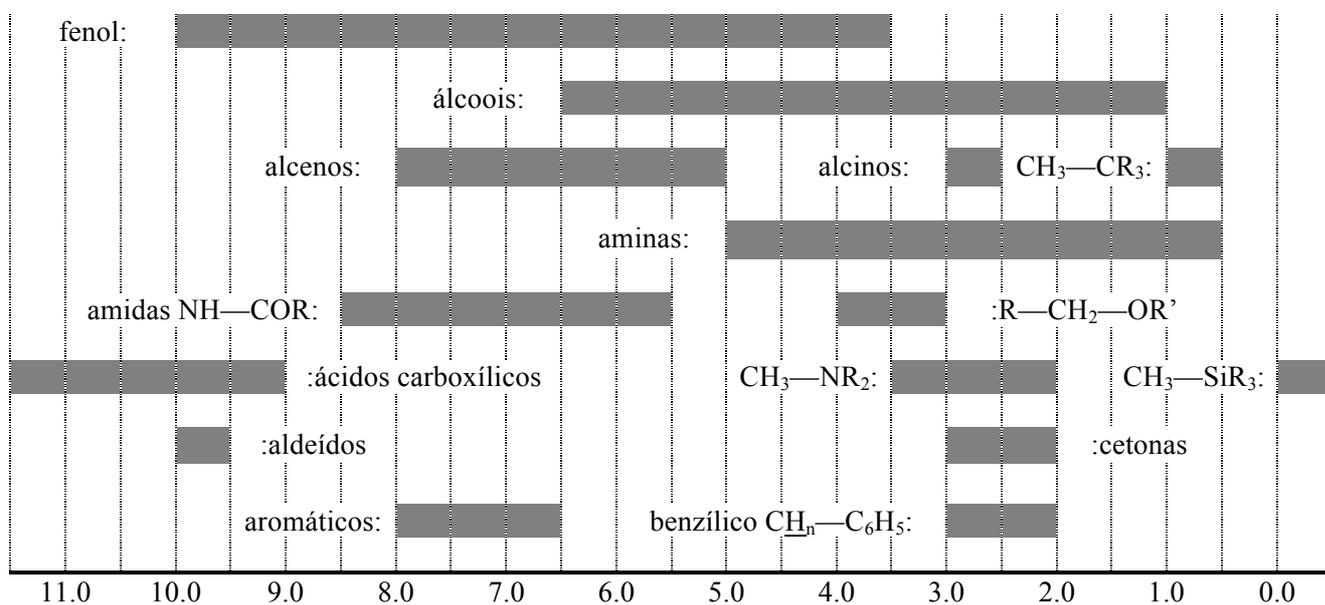
## Periodic table

1 H 1,008	2 He 4,003											13	14	15	16	17	18
3 Li 6,94	4 Be 9,01											5 B 10,81	6 C 12,01	7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 19,00	10 Ne 20,18
11 Na 22,99	12 Mg 24,31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,97	16 S 32,06	17 Cl 35,45	18 Ar 39,95
19 K 39,10	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,87	23 V 50,94	24 Cr 52,00	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,93	28 Ni 58,69	29 Cu 63,55	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,63	33 As 74,92	34 Se 78,97	35 Br 79,90	36 Kr 83,80
37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,95	43 Tc -	44 Ru 101,1	45 Rh 102,9	46 Pd 106,4	47 Ag 107,9	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,6	53 I 126,9	54 Xe 131,3
55 Cs 132,9	56 Ba 137,3	57-71	72 Hf 178,5	73 Ta 180,9	74 W 183,8	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,1	79 Au 197,0	80 Hg 200,6	81 Tl 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 209,0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -
57 La 138,9	58 Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm -	62 Sm 150,4	63 Eu 152,0	64 Gd 157,3	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,3	69 Tm 168,9	70 Yb 173,0	71 Lu 175,0			
89 Ac -	90 Th 232,0	91 Pa 231,0	92 U 238,0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -			



RMN de  $^1\text{H}$ 

## Desvios químicos do próton (em ppm / TMS)



## Constantes de acoplamento H-H (em Hz)

Tipo de Protão	$ J_{ab} $ (Hz)
$\text{R}_2\text{CH}_a\text{H}_b$	4-20
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C}-\text{CR}_2\text{H}_b$	2-12 se tiver rotação livre: 6-8 ax-ax (ciclo-hexano): 8-12 ax-eq ou eq-eq (ciclo-hexano): 2-5
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C}-\text{CR}_2-\text{CR}_2\text{H}_b$	se tiver rotação livre: < 0,1 outro (rígido): 1-8
$\text{RH}_a\text{C}=\text{CRH}_b$	<i>cis</i> : 7-12 <i>trans</i> : 12-18
$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_a\text{H}_b$	0,5-3
$\text{H}_a(\text{CO})-\text{CR}_2\text{H}_b$	1-3
$\text{RH}_a\text{C}=\text{CR}-\text{CR}_2\text{H}_b$	0,5-2,5

eq = equatorial, ax = axial

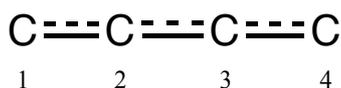
## Tabela de espectroscopia de Infra-vermelho

Modo vibracional	$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade
álcool O—H (alongamento)	3600-3200	forte
ácido carboxílico O—H (alongamento)	3600-2500	forte
N—H (alongamento)	3500-3350	forte
≡C—H (alongamento)	3300	forte
=C—H (alongamento)	3100-3000	fraca
C—H (alongamento)	2950-2840	fraca
-(CO)—H (alongamento)	2900-2800	fraca
C≡N (alongamento)	2250	forte
C≡C (alongamento)	2260-2100	variável
aldeído C=O (alongamento)	1740-1720	forte
anidrido C=O (alongamento)	1840-1800; 1780-1740	fraca; forte
éster C=O (alongamento)	1750-1720	forte
cetona C=O (alongamento)	1745-1715	forte
amida C=O (alongamento)	1700-1500	forte
alceno C=C (alongamento)	1680-1600	fraca
aromático C=C (alongamento)	1600-1400	fraca
CH <sub>2</sub> (flexão)	1480-1440	média
CH <sub>3</sub> (flexão)	1465-1440; 1390-1365	média
C—O—C (alongamento)	1250-1050	forte
C—OH (alongamento)	1200-1020	forte
NO <sub>2</sub> (alongamento)	1600-1500; 1400-1300	forte

Problema	Questão	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Total
T1	Cotação	3	4	4	2	3	2	2	4.5	2.5	3	3	33
6%	Classificação												

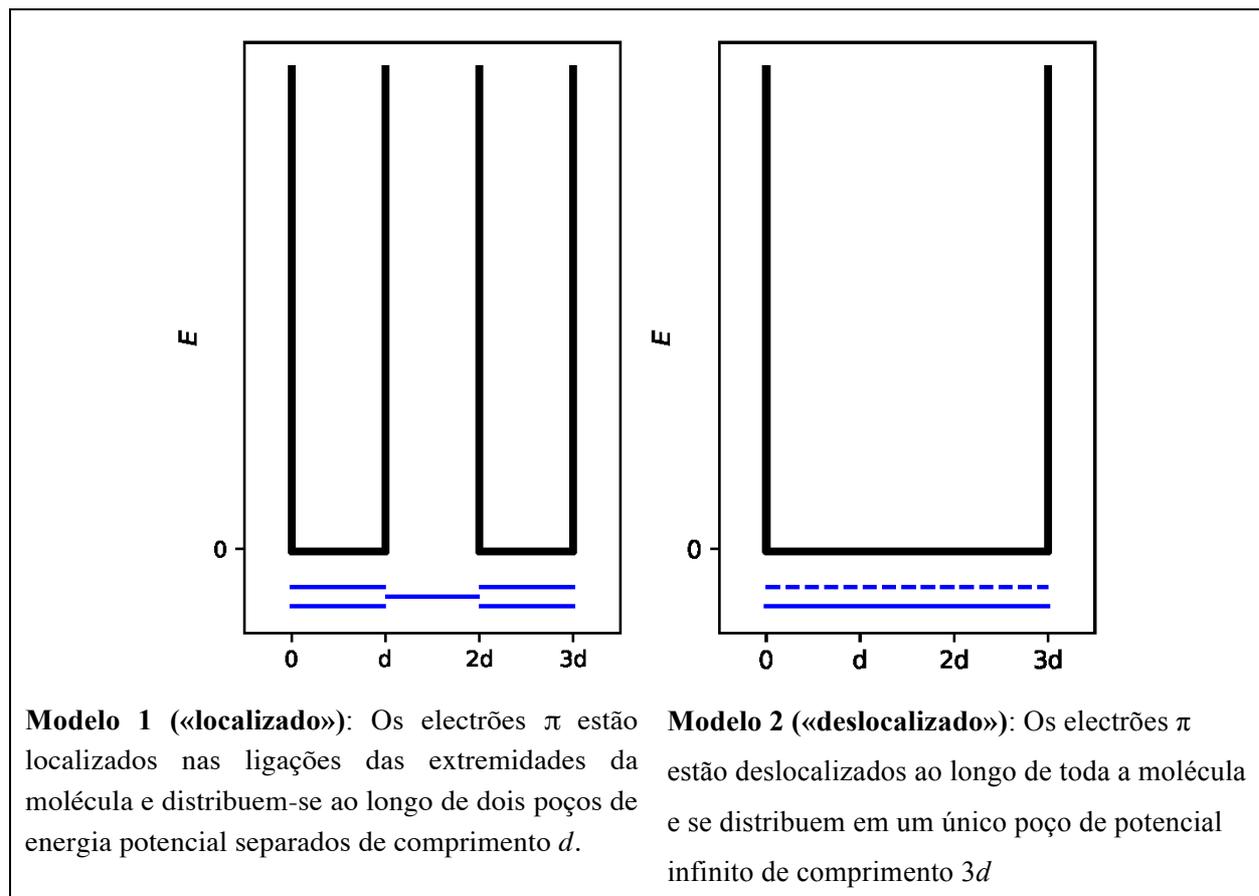
## Problema T1: Poço infinito e butadieno

A molécula de buta-1,3-dieno é frequentemente escrita como  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , com as ligações simples e duplas alternadas. No entanto, a sua reatividade química não é consistente com esta descrição pois os electrões  $\pi$  estão distribuídos ao longo das três ligações.



Este sistema pode ser descrito como uma caixa 1D (*i.e.* poço infinito) na qual os electrões estão livres. A energia de um electrão num poço infinito de comprimento  $L$  é  $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$ , onde  $n$  é um inteiro positivo **diferente de zero**.

- Serão estudados dois modelos diferentes. **Esquematize** pelo menos os três níveis de mais baixa energia,  $E_n$ , **para cada modelo** nos respetivos diagramas, mostrando como os níveis de energia diferem entre si dentro de um mesmo modelo e entre os modelos.



- Considere** os electrões  $\pi$  do modelo 1 do diagrama anterior e **indique** a expressão da energia total do sistema  $\pi$  no modelo 1, em função de  $h$ ,  $m_e$ , e  $d$ .

$$E(1) =$$

3. **Considere** os electrões  $\pi$  do modelo 2 do diagrama anterior e **indique** a expressão da energia total do sistema  $\pi$  no modelo 2, em função de  $h$ ,  $m_e$ , e  $d$

$$E(2) =$$

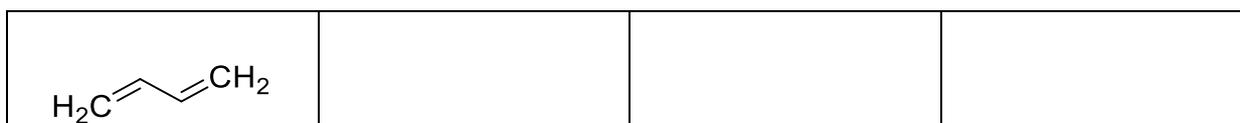
A energia de conjugação é a energia total do sistema  $\pi$  real, menos a soma das energias de moléculas de etileno envolvendo o mesmo número de electrões.

4. **Indique** a expressão da energia de conjugação  $E_c$  do butadieno, em função de  $h$ ,  $m_e$ , e  $d$ .

$$E_c =$$

Os modelos 1 e 2 são muito simplistas. Um novo modelo será detalhado a seguir.

5. **Represente** três outras estruturas de ressonância do butadieno usando a notação de Lewis



Considerando o tamanho dos átomos de carbono, o modelo 2 é modificado obtendo-se um modelo 3 com as seguintes características:

- o novo comprimento do poço é  $L$  e está localizado entre a abcissa 0 e  $L$ ;
- Os átomos de carbono estão localizados nos pontos de abcissas  $L/8$ ,  $3L/8$ ,  $5L/8$  e  $7L/8$ .

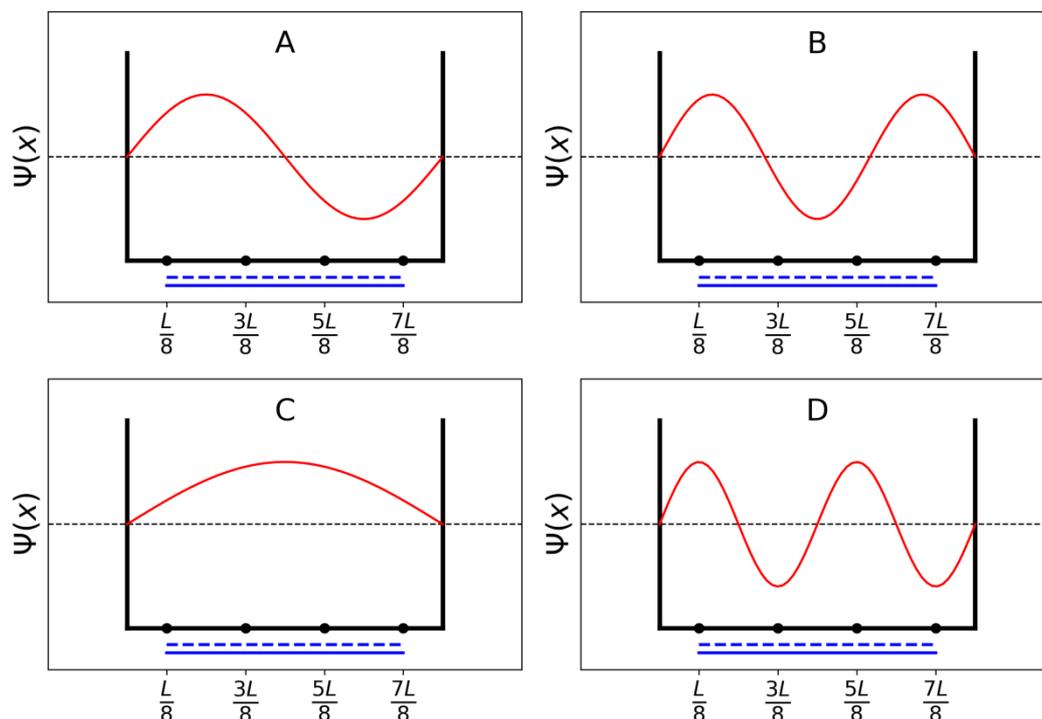
Para cada nível  $n$ , a função de onda dos electrões  $\pi$  é dada por:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \text{sen} \left( \frac{n\pi x}{L} \right)$$

e a densidade dos electrões  $\pi$  para um sistema com  $N$  electrões  $\pi$  é:

$$\rho(x) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(x)|^2$$

Os gráficos das quatro funções de onda relativas aos electrões  $\pi$ , que correspondem às orbitais moleculares do sistema  $\pi$ , são mostrados abaixo (**ordem arbitrária**).



6. **Ordene** as energias das quatro funções de onda relativas aos electrões  $\pi$ . ( $E_A, E_B, E_C, E_D$ ).

< < <

7. **Indique** as letras (A, B, C ou D) correspondentes aos gráficos em as orbitais estão preenchidos com electrões no butadieno.

8. Considerando o modelo 3, **indique** os valores das funções de onda  $\psi_n$  relativas aos electrões  $\pi$  em função de  $L$ , para os níveis ocupados, nas posições  $0, L/4$ , e  $L/2$ , para  $n = 1$  e  $n = 2$

$$\psi_1(0) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{2}\right) =$$

$$\psi_2(0) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{2}\right) =$$

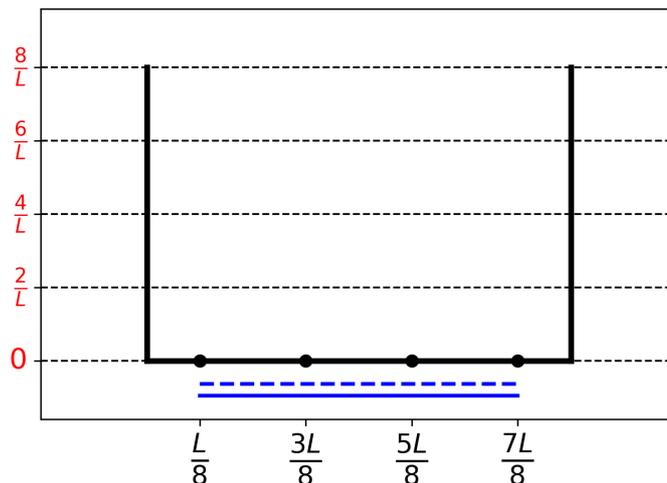
9. Considerando o modelo 3, **indique** o valor da densidade de elétrons  $\pi$  nas posições 0,  $L/4$ , e  $L/2$ .

$$\rho(0) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{2}\right) =$$

10. **Represente** a densidade dos elétrons  $\pi$  entre 0 e  $L$ .



11. **Ordene** as seguintes ligações CC (B1, B2, ..., B5) em ordem crescente de comprimento, usando os símbolos = ou <:

- B1: C1C2 na molécula de butadieno
- B2: C2C3 na molécula de butadieno
- B3: C3C4 na molécula de butadieno
- B4: CC na molécula de etano
- B5: CC na molécula de eteno

Problema	Questão	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Total
T2 7%	Cotação	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
	Classificação											

## Problema T2: Produção de hidrogénio por decomposição da água

### Dados:

Composto	H <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(l)	H <sub>2</sub> O(g)	O <sub>2</sub> (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	0	-285,8	-241,8	0
$S_m^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	130,6	69,9	188,7	205,2

O hidrogénio molecular (H<sub>2</sub>) pode ser usado como alternativa aos combustíveis emissores de dióxido de carbono. Portanto, baixar o custo e o impacto ambiental da produção de H<sub>2</sub> é um grande desafio. Assim, a decomposição da água é uma alternativa tecnologia promissora.

- Escreva** a equação acertada da reação de decomposição da água líquida usando o coeficiente estequiométrico 1 para a água.

- Usando apenas os dados termodinâmicos fornecidos, **justifique numericamente** se essa reação é termodinamicamente favorável a 298 K

Cálculos:

Reação termodinamicamente favorável?

Sim
  Não

A decomposição da água pode ser realizada eletroquimicamente usando dois elétrodos num banho contendo água acidificada (Fig. 1). Bolhas de gás são formadas em ambos os elétrodos.

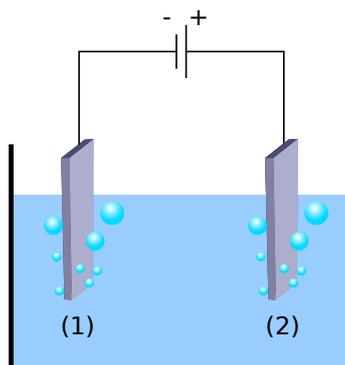


Fig. 1 – Célula eletroquímica de decomposição da água.

3. **Escreva** as semi-equações acertadas que ocorrem em cada elétrodo.

No elétrodo (1):

No elétrodo (2):

4. Utilizando apenas os dados termodinâmicos fornecidos (ou questão 2) **deduza** que condição a diferença de potencial aplicada entre os elétrodos,  $\Delta E_{applied}$  comparando com o valor  $\Delta E_{th}$  (a determinar) deve satisfazer de modo a que processo seja termodinamicamente favorável a 298 K, com todos os reagentes e produtos nos seus estados padrão. **Marque** a condição correta e **forneça** o valor numérico com 3 casas decimais

Cálculos:

- $\Delta E_{applied} = \Delta E_{th}$   
  $\Delta E_{applied} > \Delta E_{th}$       onde  $\Delta E_{th} = \dots\dots\dots$  V (dê o resultado com 3 casas decimais)  
  $\Delta E_{applied} < \Delta E_{th}$

*Se não conseguiu calcular  $\Delta E_{th}$ , utilize o valor 1,200 V nas restantes questões*

Experimentalmente, é necessária uma alta voltagem para se observar a decomposição da água. Para um dado cátodo de Pt, a diferença de potencial mínima necessária para observar a decomposição da água,  $\Delta E_{min}$ , depende da natureza do ânodo, como mostrado na tabela abaixo:

Ânodo	$\Delta E_{min}$ (V)
IrO <sub>x</sub>	1,6
NiO <sub>x</sub>	1,7
CoO <sub>x</sub>	1,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,9

A diferença entre  $\Delta E_{min}$  e  $\Delta E$  é a responsável pelas perdas de eficiência no dispositivo.

5. **Indique** a expressão da eficiência de potência do dispositivo  $\eta_{elec}$  (fração da potência usada para a decomposição da água) em função de  $\Delta E_{th}$  e  $\Delta E_{min}$ . Considerando um valor de corrente  $I$  igual, **calcule** a eficiência de potência da eletrólise da água quando são usados um cátodo de Pt e um ânodo de  $Fe_2O_3$ . **Indique** ainda qual dos ânodos é o mais eficiente.

$\eta_{elec} =$

Eficiência de potência quando um elétrodo de Pt e um de  $Fe_2O_3$  são usados:

$\eta_{elec} =$  %

Ânodo mais eficiente:

*Se não conseguiu calcular  $\Delta E_{th}$ , utilize o valor  $\eta_{elec} = 75\%$  nas restantes questões.*

Uma alternativa à eletrólise da água é a sua decomposição fotocatalítica. Esta utiliza um semiconductor que pode ser ativado pela absorção de luz.

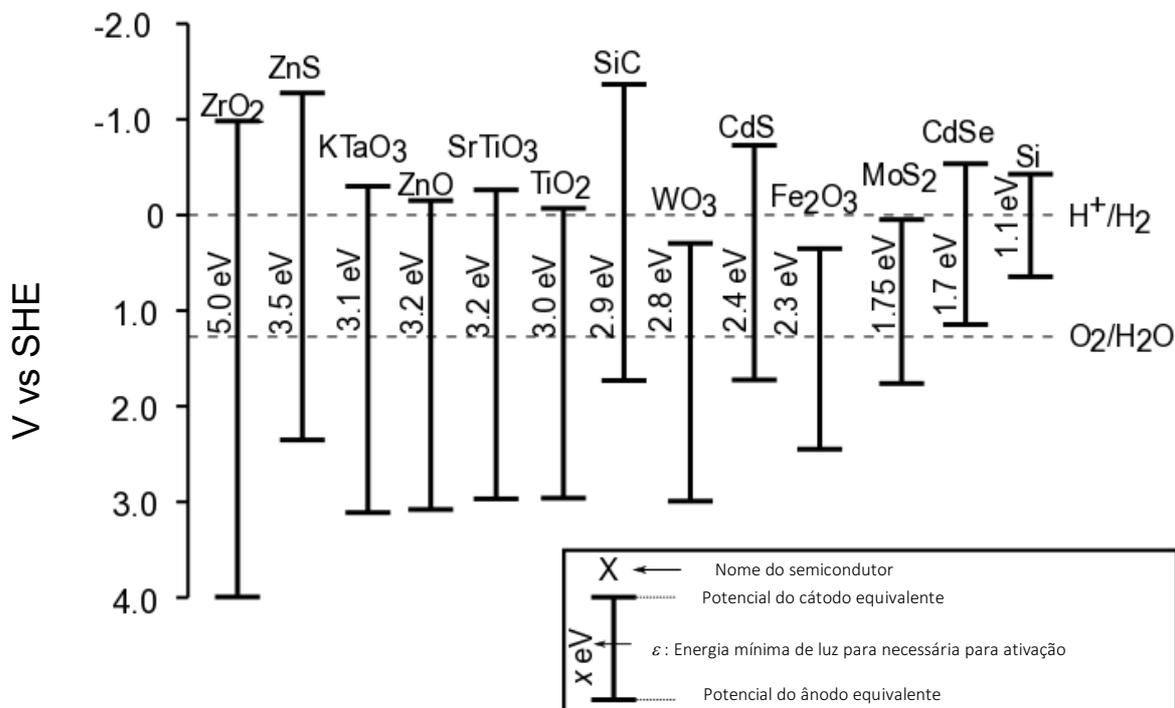


Fig. 2 – Condição de ativação e potenciais de elétrodo equivalentes de diferentes semicondutores. As linhas tracejadas correspondem aos potenciais de oxidação e redução da água. SHE = Elétrodo Padrão de Hidrogénio (do inglês, Standard Hydrogen Electrode)

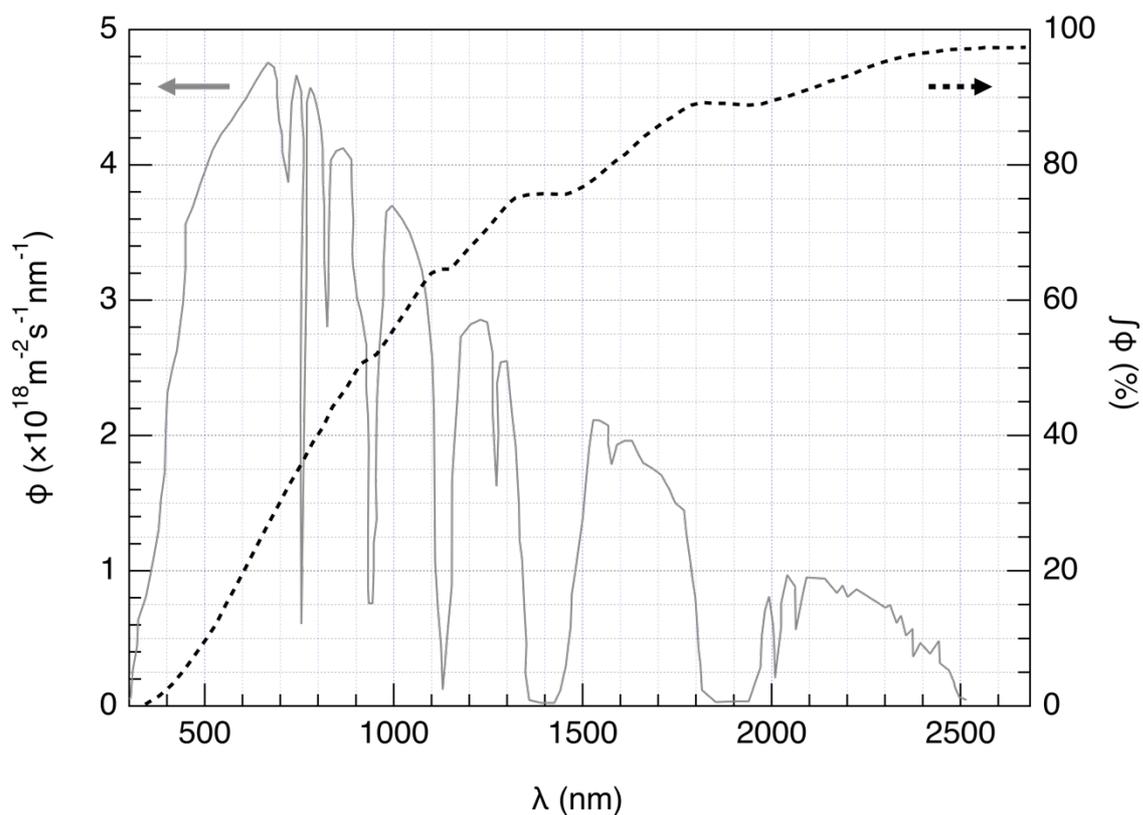


Fig. 3 –Eixo esquerdo: Distribuição espectral do fluxo de fótons solares,  $\phi$ . O fluxo de fótons é o número de fótons por unidade de área por unidade de tempo que chegam ao semiconductor. Eixo direito e linha tracejada: Fluxo de fótons acumulado (i.e. fração do fluxo de fótons com menor comprimento de onda).

6. **Deduza** a fração do fluxo solar de fótons que pode ativar os seguintes semicondutores:  $\text{TiO}_2$ , CdS, Si. **Mostre** explicitamente as equações e unidades usadas nos cálculos

Dedução / Cálculos:



$\eta_{\text{direct}} =$  \_\_\_\_\_ %

*Se não conseguiu calcular  $\eta_{\text{direct}}$ , utilize o valor  $\eta_{\text{direct}} = 10\%$   
nas restantes questões*

Dois modos de converter energia solar em hidrogénio podem ser comparados: fotocatalise direta e foto-eletrólise indireta combinando um painel fotovoltaico com um eletrólisador. A eficiência dos painéis fotovoltaicos existentes no mercado é cerca de  $\eta_{\text{panels}} = 20\%$

10. **Compare** as eficiências de potência dos dois modos,  $\eta_{\text{direct}}$  e  $\eta_{\text{indirect}}$ , usando elétrodos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e Pt na eletrólise.

Cálculos:

$\eta_{\text{direct}} > \eta_{\text{indirect}}$

$\eta_{\text{direct}} \approx \eta_{\text{indirect}}$

$\eta_{\text{direct}} < \eta_{\text{indirect}}$

Problema	Questão	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Total
T3 5%	Cotação	1	3	3	3	4	2	7	2	2	3	4	6	40
	Classificação													

## Problema T3: Sobre o cloreto de prata

### Dados a 298 K:

$$pK_{s1}(\text{AgCl}) = 9,7; pK_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$$

$$\text{Constante de formação do complexo } [\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+: \beta_n = 10^{7,2}$$

Potenciais padrão em relação ao elétron de hidrogénio:

$$\text{Potencial padrão de } \text{Ag}^+/\text{Ag(s)}: E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0,80 \text{ V}$$

$$\text{Potencial aparente de } \text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq}) \text{ (na água do mar)}: E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})) = 0,75 \text{ V}$$

### Parte A: Citações de uma aula de química de Louis Joseph Gay-Lussac

As citações a seguir transcritas de uma aula de química de Louis Joseph Gay-Lussac (químico e físico francês, 1778–1850) tratam de algumas propriedades do cloreto de prata.

**Citação A:** “Falarei sobre o cloreto de prata, um sólido branco. Ele é facilmente obtido despejando-se ácido clorídrico numa solução aquosa de nitrato de prata.”

**Citação B:** “Esse sal não tem sabor algum, já que é insolúvel.”

**Citação C:** “Esse composto é completamente insolúvel em álcool e até mesmo em ácidos, exceto em ácido clorídrico concentrado, que o dissolve completamente.”

**Citação D:** “Por outro lado, o cloreto de prata é completamente solúvel numa solução aquosa de amoníaco.”

**Citação E:** “Logo, podemos fazer o cloreto de prata aparecer novamente adicionando-se um ácido que reage com o amoníaco.”

**Citação F:** “Se usar-se uma tigela feita de prata para evaporar água salgada do mar, obter-se-á cloreto de sódio impuro, misturado com um sólido branco.

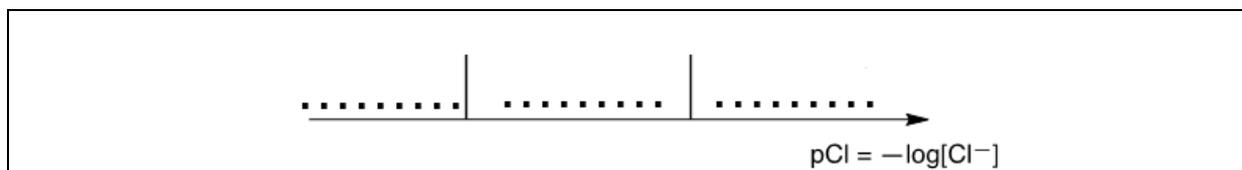
1. **Citação A:** Escreva a equação química devidamente acertada da síntese do  $\text{AgCl(s)}$ .

2. **Citação B:** Calcule a solubilidade do  $\text{AgCl(s)}$  em água a 298 K em  $\text{mol dm}^{-3}$ .

Cálculos:

$s =$   $\text{mol dm}^{-3}$

3. **Citação C:** Numa solução muito concentrada de íões cloreto, um complexo bem definido de estequiometria 1:2 é formado. No eixo qualitativo a seguir (no qual pCl aumenta da esquerda para a direita), indique em cada um dos três espaços a espécie que contém prata que é predominante (ou que existe, no caso de sólidos).



**Citação D:** Quando o amoníaco é adicionado ao cloreto de prata, um complexo de estequiometria  $n$  é formado.

4. **Escreva** a equação devidamente acertada correspondente à síntese do complexo  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$  a partir de cloreto de prata e **calcule** a constante de equilíbrio correspondente.

Equação:

Cálculos:

$$K =$$

*Se não conseguiu calcular  $K$ , utilize o valor  $K = 10^{-3} \eta_{\text{direct}} = 10\%$  nas restantes questões*

5. É adicionado amoníaco a 1 L de uma solução contendo 0,1 mol de cloreto de prata até que o último grão de sólido desapareça. Nesse momento,  $[\text{NH}_3] = 1,78 \text{ mol dm}^{-3}$ . **Determine** a estequiometria do complexo desprezando efeitos de diluição.

cálculos:

$$n =$$

6. **Escreva** a equação química devidamente acertada correspondente à **citação E**.

7. Considerando que a água do mar é levemente básica e rica em dióxigênio, e que a prata metálica pode reduzir o dióxigênio nestas condições, **escreva** a equação química devidamente acertada que represente a formação do sólido mencionado na **citação F**. Um coeficiente estequiométrico igual a 1 deve ser escolhido para o dióxigênio. **Calcule** a constante de equilíbrio para essa reação a 298 K.

Equação:

Cálculos:

$K =$

### Part B: O método Mohr

O método Mohr é baseado na titulação colorimétrica do  $\text{Cl}^-$  com  $\text{Ag}^+$  na presença de cromato de potássio ( $2\text{K}^+$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ). Três gotas ( $\sim 0,5$  mL) de uma solução de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  cuja concentração é cerca de  $7,76 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  são adicionadas a  $V_0 = 20,00$  mL de uma solução de cloreto de sódio de concentração desconhecida  $C_{\text{Cl}}$ . Essa solução é então titulada com nitrato de prata ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) de concentração  $C_{\text{Ag}} = 0,050 \text{ mol dm}^{-3}$ , que imediatamente resulta na formação do sólido **A**. Um precipitado vermelho (sólido **B**) aparece quando  $V_{\text{Ag}} = 4,30$  mL

8. **Escreva** as equações devidamente acertadas das duas reações que ocorrem durante o titulação. **Calcule** as constantes de equilíbrio correspondentes a essas reações.

$K^{\circ}_1 =$
$K^{\circ}_2 =$

9. **Identifique** os sólidos.

Sólido **A**:

Sólido **B**:

10. **Calcule** a concentração desconhecida,  $C_{Cl}$ , de íões cloreto na solução de cloreto de sódio.

Cálculos:

$C_{Cl} =$  mol L<sup>-1</sup>

*Se não conseguiu calcular  $C_{Cl}$ , utilize o valor  $C_{Cl} = 0,010 \text{ mol dm}^{-3}$  nas restantes questões.*

11. **Calcule** o volume mínimo  $V_{Ag}(\text{min})$  necessário para que  $\text{AgCl}(\text{s})$  precipite

Cálculos:

$$V_{Ag}(\text{min}) = \quad \text{mL}$$

12. **Calcule** a concentração residual  $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$  de íões cloreto quando a prata começa a precipitar. **Justifique** porque  $\text{CrO}_4^{2-}$  é um bom indicador para o ponto final da titulação comparando matematicamente os dois valores.

Cálculos:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{res}} = \quad \text{mol dm}^{-3}$$

$\text{CrO}_4^{2-}$  é um bom indicador porque:



Para obter **A**, foram adicionados 262,2 g do composto sólido **C** a uma solução contendo 442,8 g de **B**. Sabe-se que **B** está em excesso. Como resultado, 190,0 g de um precipitado branco **D** foram formados e removidos da solução por filtração. O filtrado foi evaporado e a mistura sólida obtida, **E**, foi aquecida até que a massa da amostra (contendo apenas nitritos,  $\text{NO}_2^-$ ) seja constante. O único produto gasoso obtido foi o dióxigênio: 60,48 L a 0 °C e 1 atm. (o dióxigênio pode ser considerado como um gás ideal).

2. **Calcule** a composição (% em massa de cada componente) da mistura **E** considerando que contém apenas os compostos **A** e **B** e nenhuma outra impureza, e que a amostra **C** utilizada era pura e anidra.

% em massa de <b>A</b> :                      e de <b>B</b> :
---

3. **Determine** as fórmulas dos compostos **C** e **D** e **escreva** a equação da reação devidamente acertada entre **B** e **C**.

--

C:	e D:
Reação entre B e C:	

Em 1811, quando trabalhou com cinzas de algas, Courtois observou que recipientes de cobre se desgastaram mais rapidamente que o normal. Enquanto estudava esse fenómeno, o seu gato entrou no laboratório e derrubou uma solução de ácido sulfúrico concentrado nas cinzas de algas secas e vapores violetas instantaneamente saíram do recipiente (**1**, ácido sulfúrico é o agente oxidante): o iodo ( $I_2$ ) acabava de ser descoberto! O iodo foi a causa da corrosão do cobre (**2**). No entanto, devido às aplicações medicinais do iodo, Courtois abriu uma nova fábrica para produzi-lo a partir da reação de algas com cloro (**3**).

Hoje em dia, o iodo é preparado a partir do conjunto de reagentes ( $NO_3^-$ ,  $I^-$ ,  $H^+$ ) (**4**) ou ( $IO_3^-$ ,  $I^-$ ,  $H^+$ ) (**5**).

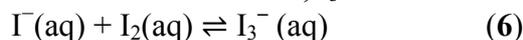
4. **Escreva** as equações devidamente acertadas para as reações **1–5**.

<b>1</b>
<b>2</b>
<b>3</b>

4

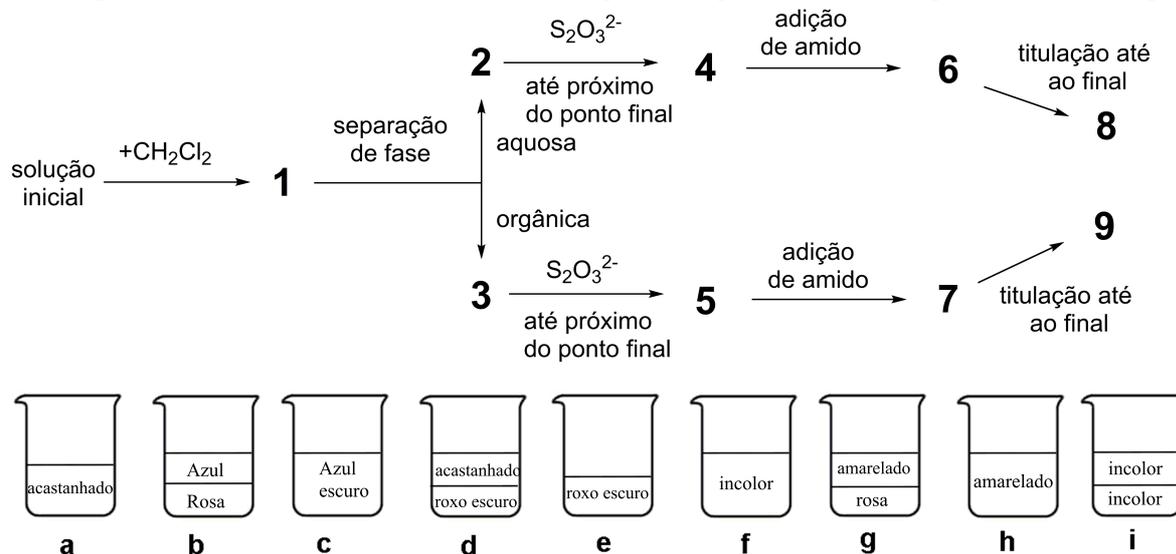
5

A solubilidade do iodo em água é muito baixa, mas aumenta significativamente quando íons iodeto são adicionados. Juntos formam o triiodeto,  $I_3^-$ :



O equilíbrio (6) pode ser estudado por meio da extração de  $I_2$  com diclorometano. Na verdade,  $I^-$  e  $I_3^-$  não se dissolvem em solventes orgânicos, mas o  $I_2$  dissolve-se e, quando extraído, encontra-se 15 vezes mais concentrado em diclorometano que em água.

Foi realizada a seguinte experiência. Para preparar a solução inicial, alguns cristais de iodo foram dissolvidos em 50,0 mL de uma solução aquosa de iodeto de potássio (0,1112 g). Em seguida, 50,0 mL de diclorometano foram adicionados, e a mistura foi agitada vigorosamente até que ficasse em equilíbrio. Depois da separação de fases, cada fase foi titulada, na presença de amido) com uma solução aquosa padrão de tiosulfato de sódio penta-hidratado (1,000 L da solução contém 14,908 g de sal penta-hidratado) tendo-se utilizado 16,20 mL na titulação da fase orgânica e 8,00 mL na titulação da fase aquosa. O processo está esquematizado a seguir:



**Encontre** a correspondência entre os estados no esquema (1–9) e as figuras esquemáticas que os representam (a–i).

estados	Figura
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

5. **Escreva** equações devidamente acertadas para as duas reações químicas possíveis na fase aquosa durante a titulação envolvendo as espécies de iodo e o tiosulfato de sódio.

6. **Calcule** a massa de iodo usada para preparar a solução inicial.

$m(\text{I}_2) =$  g

7. **Calcule** a constante de equilíbrio  $K^\circ$  para a reação em equilíbrio (6).

$K^\circ =$

Problema	Questão	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Total
T5 8%	Cotação	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
	Classificação													

## Problema T5: Complexos azobenzeno- $\beta$ -ciclodextrina na formação de nanomáquinas

As nanomáquinas são conjuntos moleculares que permitem a transformação de uma fonte de energia em nano-movimento para aplicações como seja a entrega de princípios ativos. Inúmeras nanomáquinas utilizam a isomerização em consequência de irradiação de compostos azo ( $R-N=N-R'$ ).

- Represente** os estereoisómeros do azobenzeno ( $H_5C_6-N=N-C_6H_5$ ) e desenhe uma linha entre os dois átomos de carbono que estão mais afastados. **Compare** essas duas distâncias ( $d_{trans}$  and  $d_{cis}$ ).

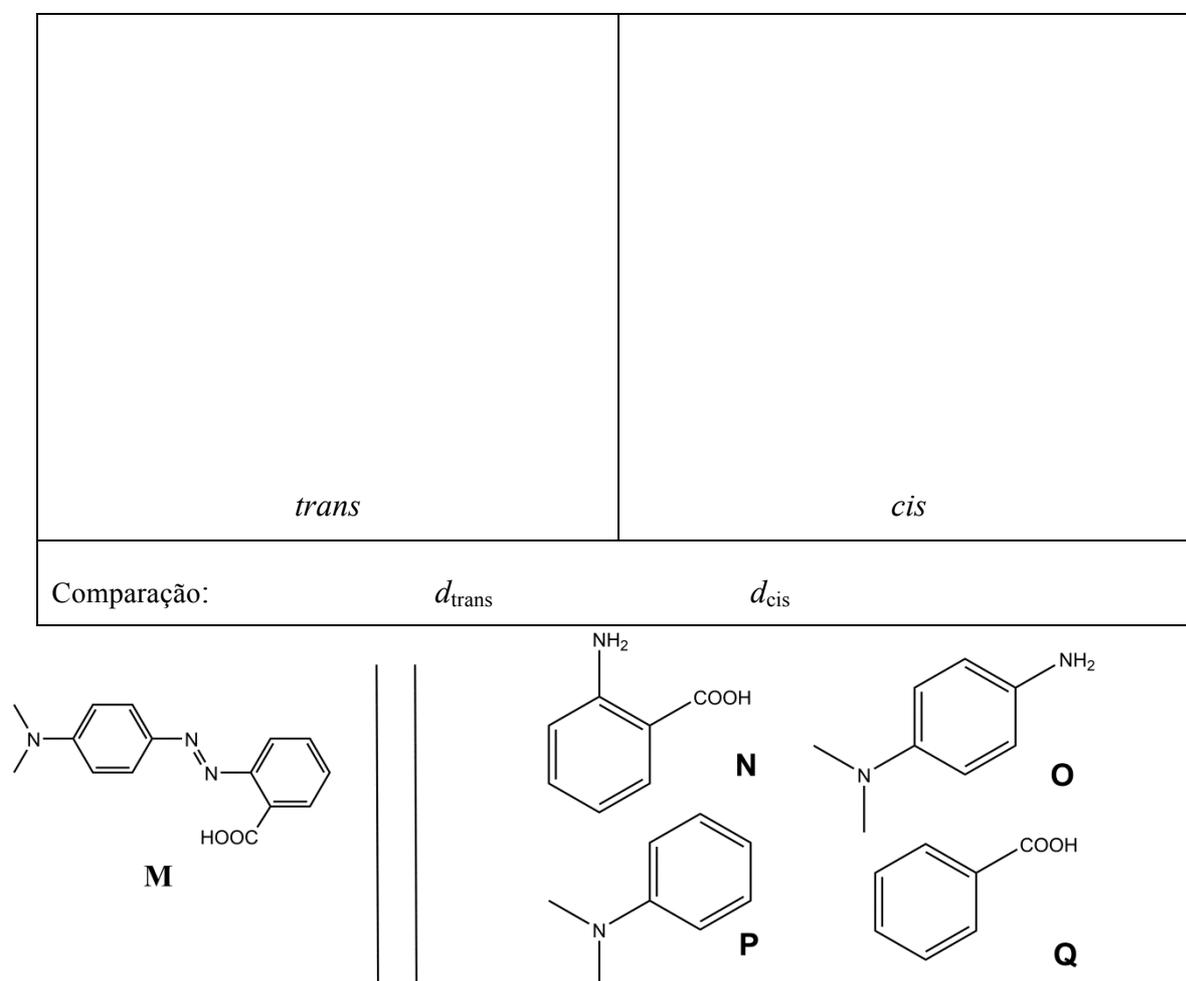


Fig. 1 – Possíveis reagentes para a síntese de **M**.

- O composto **M** pode ser sintetizado em duas etapas a partir de reagentes simples (Fig. 1). **Escolha** entre os reagentes sugeridos (**N** a **Q**), aqueles que podem fornecer **M** uma alta regioselectividade. O nitrito de sódio ( $NaNO_2$ ) em ácido clorídrico aquoso a frio é utilizado como reagente para o primeiro passo da síntese.

Reagentes:

e

**Determinação da constante de associação  $K_t$** 

A  $\beta$ -ciclodextrina (**C**, Fig. 2) é um heptâmetro cíclico de glucose, que pode formar complexos de inclusão com compostos azo. Nas questões 3 a 6, determinar-se-á por espectroscopia a constante de associação  $K_t$ , correspondente à formação do complexo de inclusão  $CM_{trans}$ , conforme representado na Fig. 2.

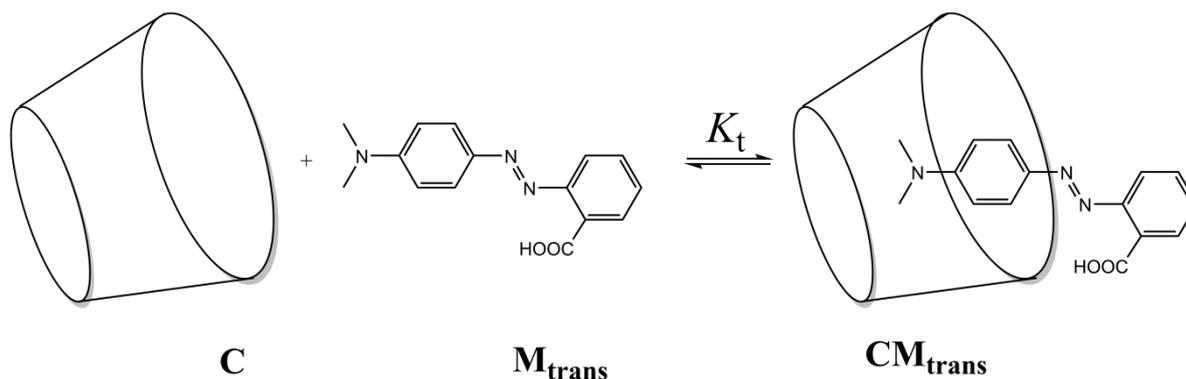


Fig. 2 – Formação de complexos de inclusão  $CM_{trans}$ .

Várias soluções são preparadas pela mistura de **C** e  $M_{trans}$  em diferentes proporções para atingir as concentrações iniciais  $[C]_0$  e  $[M_{trans}]_0$ . Enquanto  $[M_{trans}]_0$  é idêntico para todas as soluções,  $[C]_0$  varia. Seguiu-se a evolução da diferença de absorvência  $\Delta A$ , a um comprimento de onda fixo, entre a absorvência de cada solução e a solução pura de  $M_{trans}$ . Determinou-se os coeficientes absorvidade molar de  $CM_{trans}$  e  $M_{trans}$ ,  $\epsilon_{CM_{trans}}$  e  $\epsilon_{M_{trans}}$ , respectivamente.  $L$  é o caminho ótico do feixe através da amostra. A absorvência de **C** ( $\epsilon_C$ ) é desprezável.

3. **Demonstre** que  $\Delta A = \alpha \cdot [CM_{trans}]$  e **exprima**  $\alpha$  em função de constante(s) conhecida(s).

Demonstração:

$$\alpha =$$

4. **Demonstre** que, quando **C** está em grande excesso em relação a **M<sub>trans</sub>** (*i.e.*  $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$ ), a concentração de **C** pode ser considerada como constante,  $[C] \approx [C]_0$

Demonstração:

5. **Demonstre** que, quando **C** está em grande excesso em relação a **M<sub>trans</sub>** (*i.e.*  $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$ ),

$\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$  e **exprima**  $\beta$  em função de constante(s) e concentração(ções) inicial.

Demonstração:

$$\beta =$$

6. **Determine**  $K_t$  usando a seguinte curva de calibração experimental (Fig. 3).

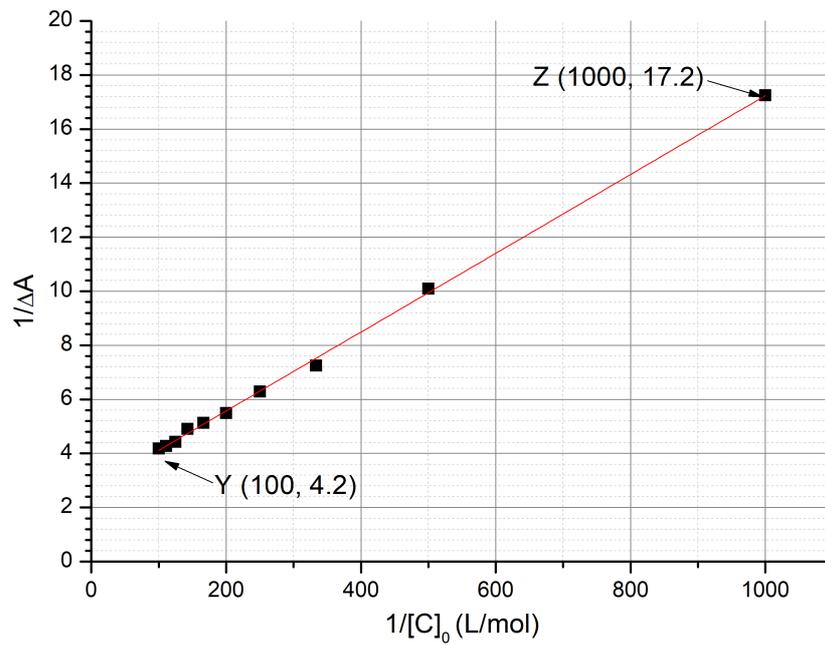


Fig. 3 – Evolução de  $1/\Delta A$  em função de  $1/[C]_0$ .

Cálculos:

$$K_t =$$

### Determinação da constante de associação $K_c$

Nas questões 7 a 9, determinar-se-á por estudos cinéticos a constante de associação  $K_c$ , correspondente à formação do complexo de inclusão com  $M_{cis}$ ,  $CM_{cis}$ . Uma contendo apenas  $M_{trans}$  é irradiada, produzindo assim uma quantidade conhecida de  $M_{cis}$ ,  $[M_{cis}]_0$ . O  $M_{cis}$  (livre ou dentro do complexo de inclusão) isomeriza termicamente em  $M_{trans}$ . Na ausência de  $C$ , a isomerização segue uma cinética de primeira ordem com uma constante de velocidade  $k_1$ . Todos os equilíbrios de complexação são mais rápidos que os processos de isomerização. O esquema cinético correspondente a esta experiência é fornecido na Fig. 4.

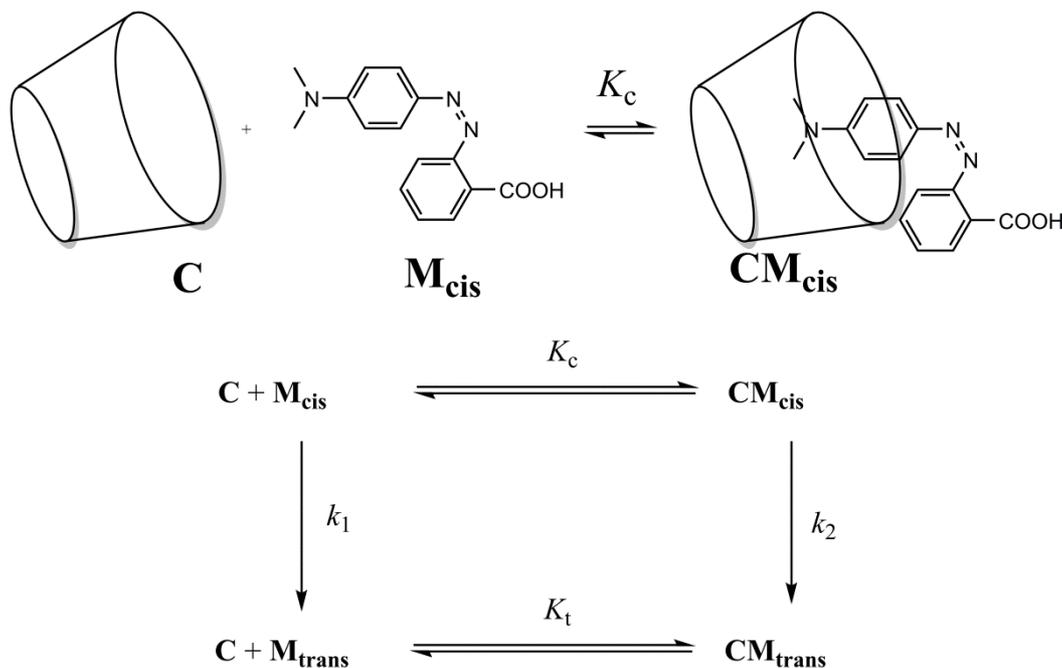


Fig. 4 – Esquema cinético para isomerização de  $M_{cis}$  na presença de  $C$ .

A velocidade de desaparecimento  $r$  para a quantidade total de  $M_{cis}$  (livre e complexada) é definida como

$$r = k_1[M_{cis}] + k_2[CM_{cis}]$$

Experimentalmente,  $r$  segue uma aparente lei cinética de primeira ordem com uma constante de velocidade aparente  $k_{obs}$ :

$$r = k_{obs}([M_{cis}] + [CM_{cis}])$$

7. **Demonstre** que  $k_{obs} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2[C]}{1 + K_c[C]}$  e **exprima**  $\gamma$  e  $\delta$  em termos de constantes(s) conhecida(s).

Demonstração:

$$\gamma = \quad \quad \quad e \quad \quad \quad \delta =$$

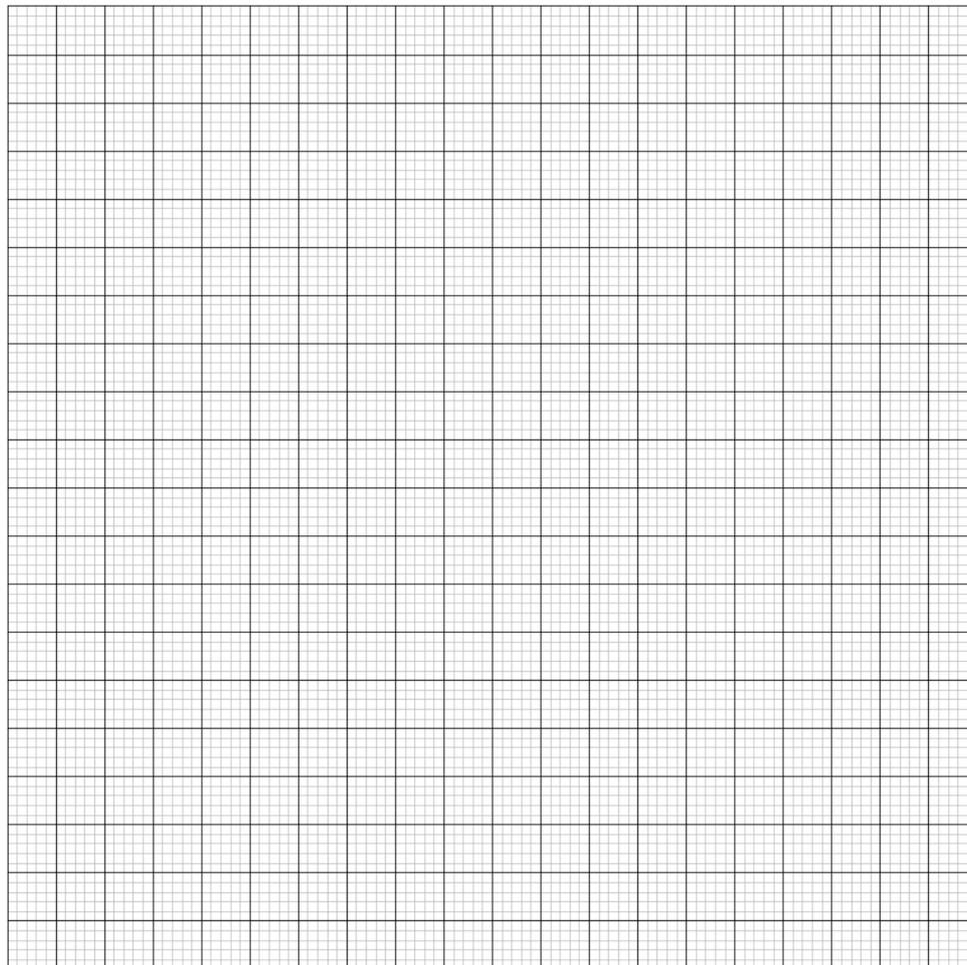
8. **Escolha** quais condição(ões) de meia-vida  $t_{1/2}$  que correspondem a  $k_{\text{obs}}$  e que pode ser expressa como  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c[\text{C}]_0)$  dado que  $[\text{C}]_0 \gg [\text{M}_{\text{cis}}]_0$ . **Justifique** matematicamente a sua resposta.

- Isomerização muito lenta de  $\text{M}_{\text{cis}}$  com ciclodextrina
- Isomerização muito lenta de  $\text{M}_{\text{cis}}$  livre.
- $\text{CM}_{\text{cis}}$  muito estável
- $\text{CM}_{\text{trans}}$  muito estável

Demonstração:

9. Assumindo a(s) condição(ões) satisfeitas na questão 8, **determine**  $K_c$  por regressão linear usando os dados abaixo. Pode usar a calculadora ou traçar um gráfico.

$[C]_0$ (mol L <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (s)	$[C]_0$ (mol L <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (s)
0	3,0	$3,0 \cdot 10^{-3}$	5,9
$1,0 \cdot 10^{-4}$	3,2	$5,0 \cdot 10^{-3}$	7,7
$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,6	$7,5 \cdot 10^{-3}$	9,9
$1,0 \cdot 10^{-3}$	4,1	$1,0 \cdot 10^{-2}$	12,6



Equação da regressão linear:

$$K_c =$$

### Formação de nanomáquinas

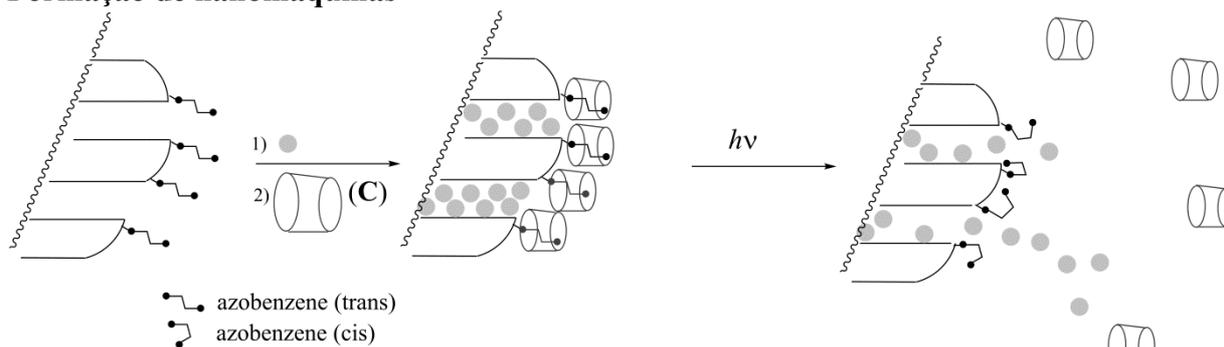


Fig. 5 – Clivagem de um complexo de inclusão de azobenzeno–ciclodextrina induzido por uma isomerização acionada por luz, que permite a libertação do corante (esfera cinza).

Outro composto de azobenzeno (para o qual  $K_c \ll K_t$ ), inicialmente na forma *trans*, é ligado á sílica covalentemente (Fig. 5). Os poros de sílica são preenchidos com um corante (rodamina B, círculos cinzentos na Fig. 5). Após a adição de C, forma-se um complexo de inclusão que bloqueia os poros e impede a libertação do corante.

10. **Escolha** a condição mais apropriada (apenas uma escolha) para que os poros sejam inicialmente bloqueados na presença de C, e o corante possa ser libertado após a irradiação.

- |                          |                           |
|--------------------------|---------------------------|
| <input type="checkbox"/> | $K_t \gg 1$               |
| <input type="checkbox"/> | $K_t \gg 1$ e $K_c \ll 1$ |
| <input type="checkbox"/> | $K_t / K_c \ll 1$         |
| <input type="checkbox"/> | $K_t \gg 1$ e $K_c \gg 1$ |
| <input type="checkbox"/> | $K_c \ll 1$               |

Este pó de azobenzeno-sílica carregado com um corante é colocado no canto de uma cuvette (Fig. 6) de modo que este pó não se possa mover na solução. O pó é irradiado a um comprimento de onda  $\lambda_1$  para acionar a libertação do corante dos poros (Fig. 5). Para monitorizar essa libertação por espectroscopia de absorvência, mediu-se a absorvência da solução ao comprimento de onda  $\lambda_2$ .

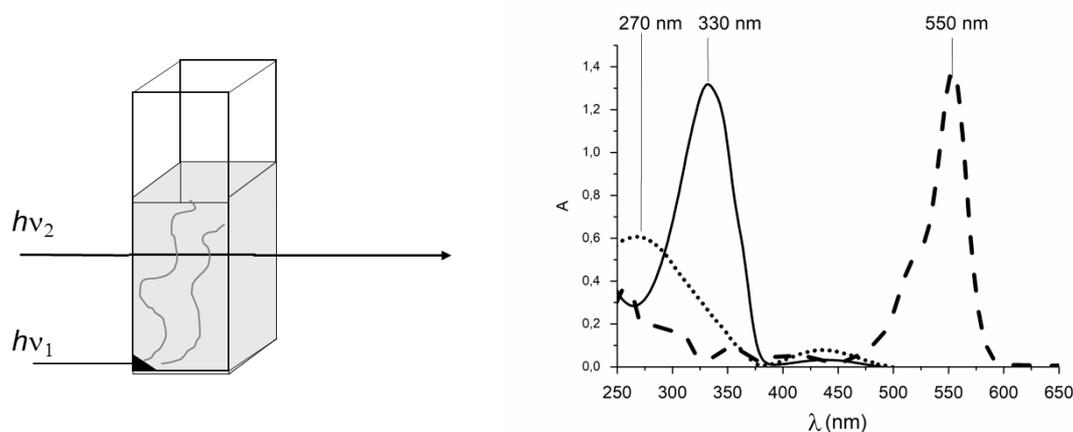


Fig. 6 – Esquerda: configuração experimental usada para monitorizar a libertação do corante; à direita: espectros de absorção do *trans*-azobenzeno (linha a cheio), *cis*-azobenzeno (linha pontilhada) e rodamina B (linha tracejada).

11. **Determine**  $\lambda_1$ .

$\lambda_1 =$             nm

12. **Determine**  $\lambda_2$ .

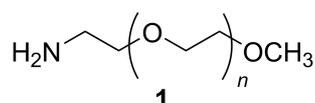
$\lambda_2 =$             nm

Problema T6 8%	Questão	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
	Cotação	4	4	5	3	10	2	9	6	5	48
	Classificação										

## Problema T6: Caracterização de um copolímero de bloco

Os copolímeros de bloco são obtidos pela ligação de diferentes polímeros (blocos) e possuem propriedades únicas, como a capacidade de se auto-montar. Neste problema, a síntese e caracterização de tais macromoléculas será estudada.

### Estudo do primeiro bloco



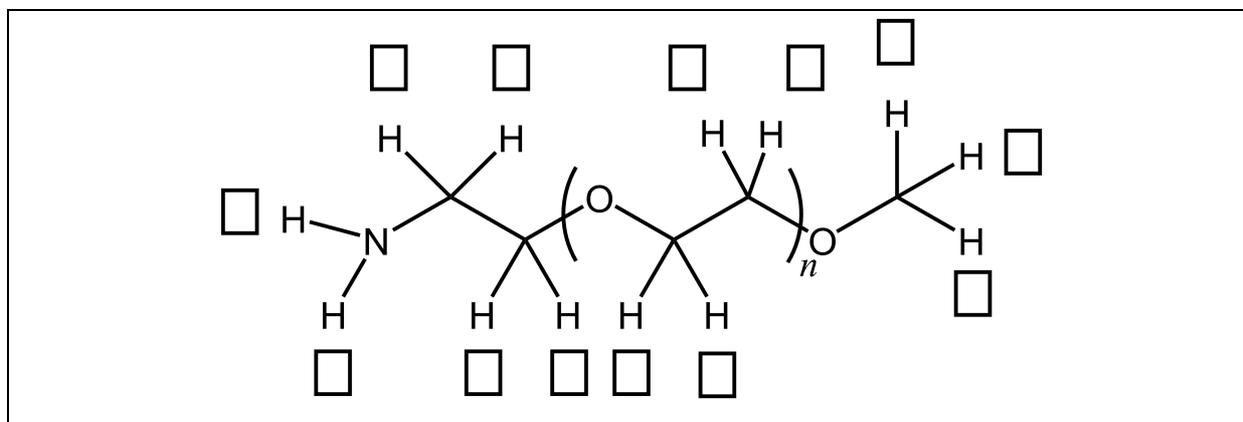
Nesta primeira parte, vamos estudar o homopolímero **1** solúvel em água ( $\alpha$ -metoxi- $\omega$ -aminopoli(etilenoglicol))

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **1** (DMSO- $d_6$ , 60 °C, 500 MHz) contém os seguintes sinais:

Index	$\delta$ (ppm)	Integral
a	2,7*	0,6
b	3,3	0,9
c	3,4	0,6
d	~ 3,5	133,7

Tabela 1, \*na presença de  $D_2O$ , o sinal a 2,7 ppm desaparece

- Faça** a correspondência dos sinais de RMN de  $^1\text{H}$  (a, b, c, d) da Tabela 1 com cada um dos prótons da figura.



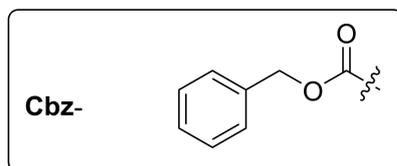
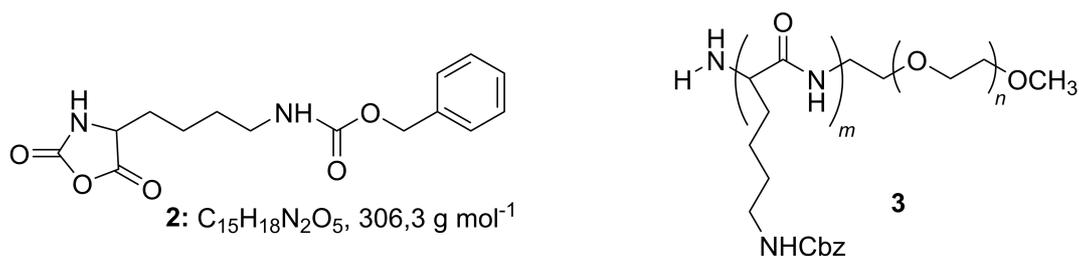
2. **Exprima** o grau médio de polimerização  $n$  em função do integral  $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$  do sinal de RMN da unidade de repetição e do integral  $A_{\text{OCH}_3}$  do sinal de RMN do grupo terminal de metoxilo. **Calcule**  $n$ .

$n =$

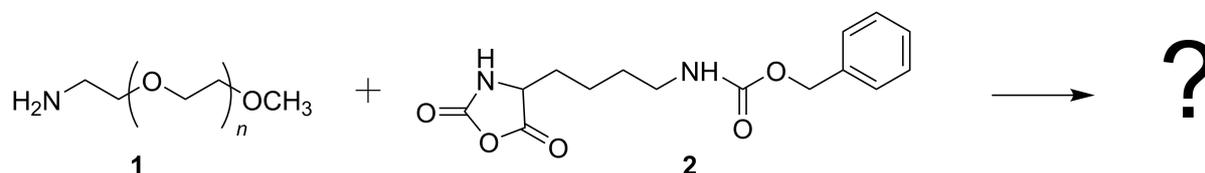
*Se não conseguiu calcular  $n$ , utilize o valor  $n = 100$  nas restantes questões*

### Estudo de um copolímero de dibloco

A síntese do segundo bloco do copolímero é realizada através da reação de **1** com **2** ( $\epsilon$ -(benziloxicarbonil)-lisina  $N$ -carboxianidrido). Desta forma produz-se o copolímero de bloco **3**.

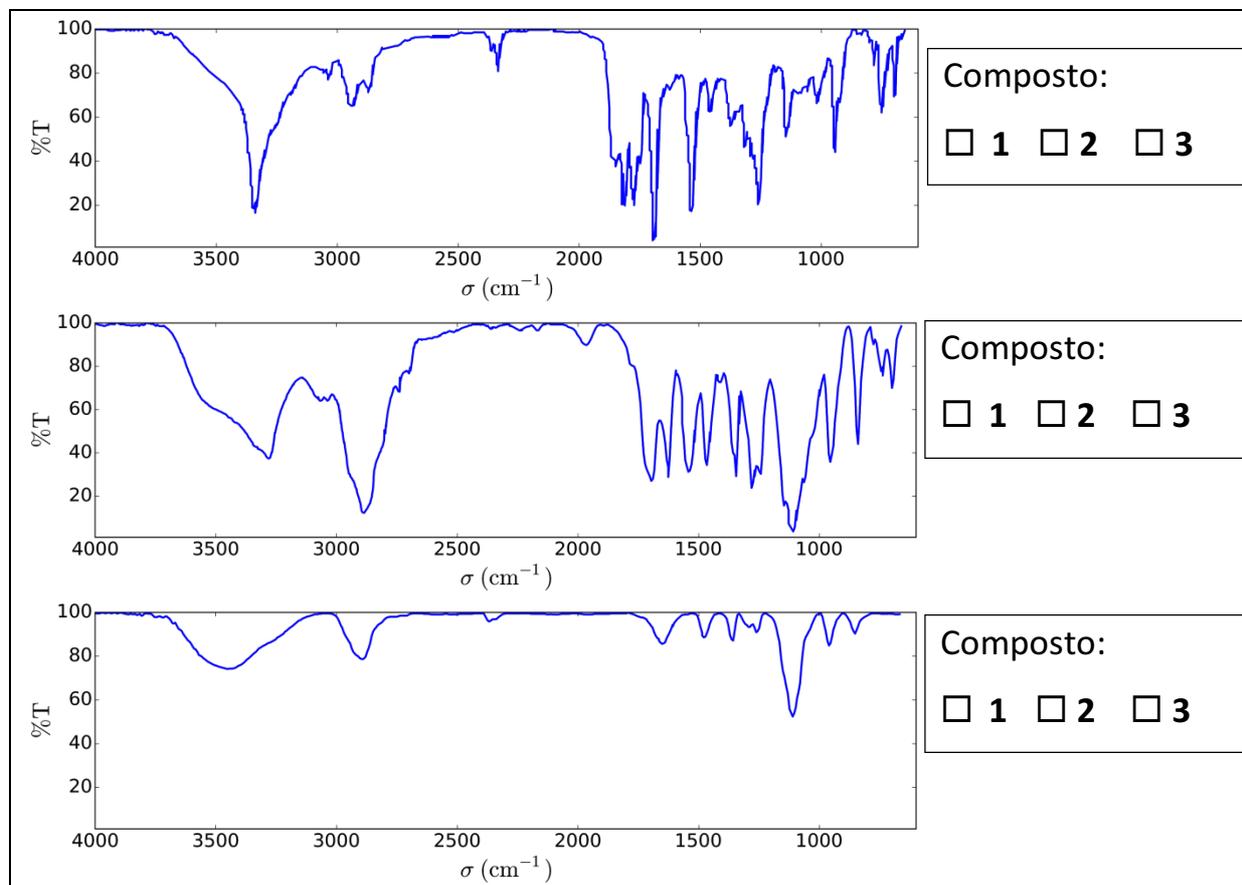


3. Na primeira etapa da adição de **1** a **2** forma-se um intermediário ?. A segunda etapa do mecanismo leva à formação de uma molécula de gás, **G**. **Represente** ambas as estruturas.



G:

4. O infravermelho (IV) é utilizado para caracterizar este tipo de compostos. **Associe** os três espectros de IV aos compostos **1**, **2** e **3**.



5. O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do copolímero **3** (em  $\text{DMSO-d}_6$ , a  $60^\circ\text{C}$ , 500 MHz) é apresentado na Fig. 1. Usando alguns ou todos os sinais de RMN, cujos integrais são reportados na Tabela 2, **calcule** a sua massa molar numérica média  $M_n$ , considerando o  $n$  da questão 2. Para os seus cálculos, **desenhe** um círculo em torno do (s) grupo (s) de átomos que usou e **faça corresponder** o(s) símbolo (s) respectivos ( $\alpha$ ,  $\beta$ , ...).

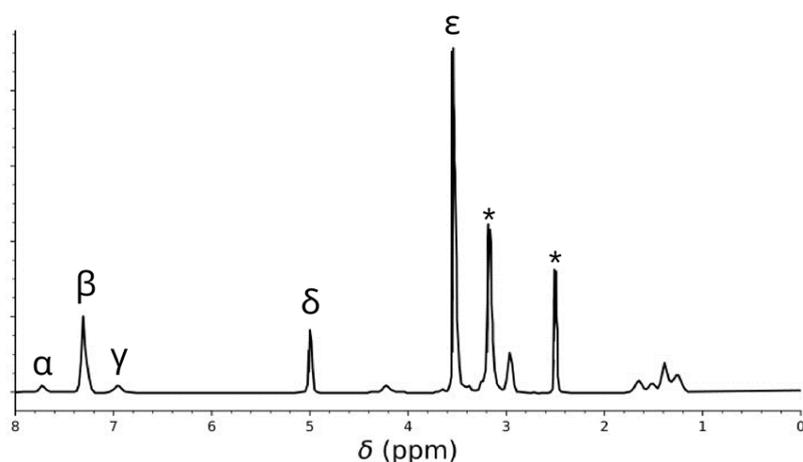
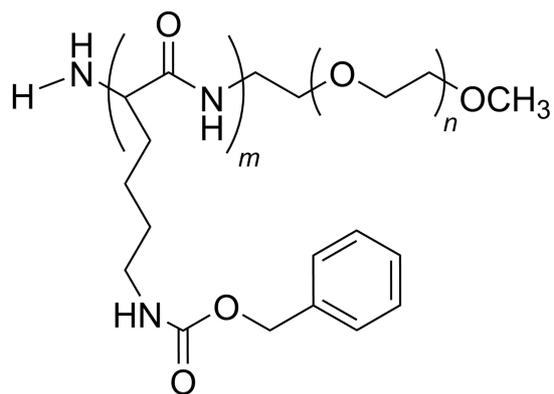


Tabela 2

Sinal	Integral
$\alpha$	22,4
$\beta$	119
$\gamma$	23,8
$\delta$	47,6
$\epsilon$	622

Fig. 1 – os sinais marcados com \* correspondem ao solvente e a água.



$M_n =$  \_\_\_\_\_  $\text{kg mol}^{-1}$   
Escreva as suas respostas com duas casas decimais.

Esta reação de **1** com **2** produziu os copolímeros **3a** após 20 h, **3b** após 25 h e **3c** após 30 h de reação, a 40 °C. Os resultados obtidos na cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) estão apresentados na Fig. 2.

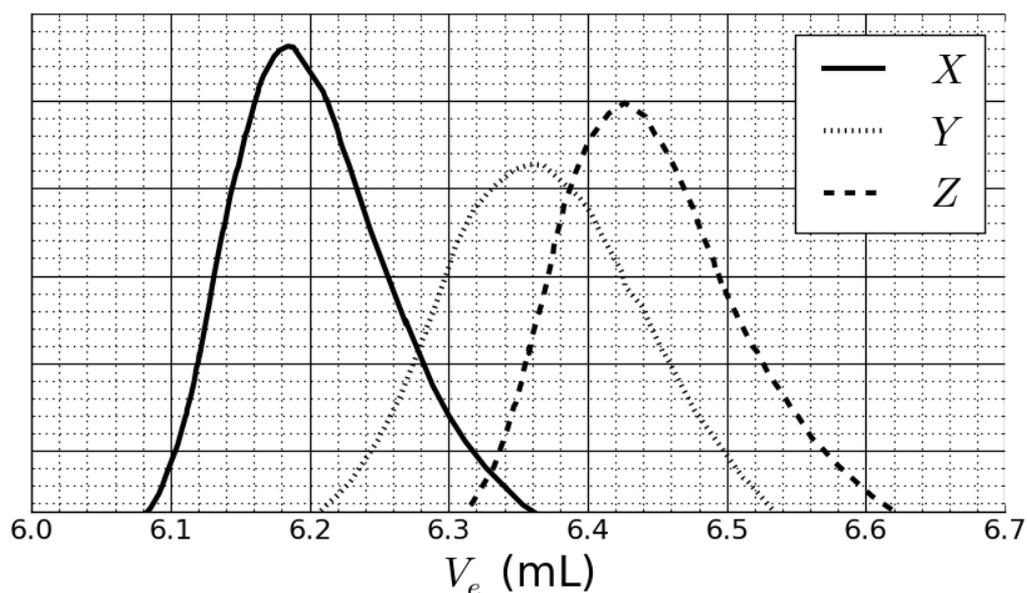


Fig. 2 – Cromatogramas SEC de **3a**, **3b** e **3c** em função do volume de eluição,  $V_e$ .

6. **Faça a correspondência** dos sinais da Fig. 2 com os copolímeros **3a**, **3b** e **3c**.

<b>3a:</b>	<input type="checkbox"/> X	<input type="checkbox"/> Y	<input type="checkbox"/> Z
<b>3b:</b>	<input type="checkbox"/> X	<input type="checkbox"/> Y	<input type="checkbox"/> Z
<b>3c:</b>	<input type="checkbox"/> X	<input type="checkbox"/> Y	<input type="checkbox"/> Z

Para calibrar o cromatograma, foi estudada uma mistura de polímeros padrão de massas conhecidas (3, 30, 130, 700 e 7000  $\text{kg mol}^{-1}$ ) (Fig. 3).

O valor do logaritmo da massa molar é função linear do volume de eluição,  $V_e$ .

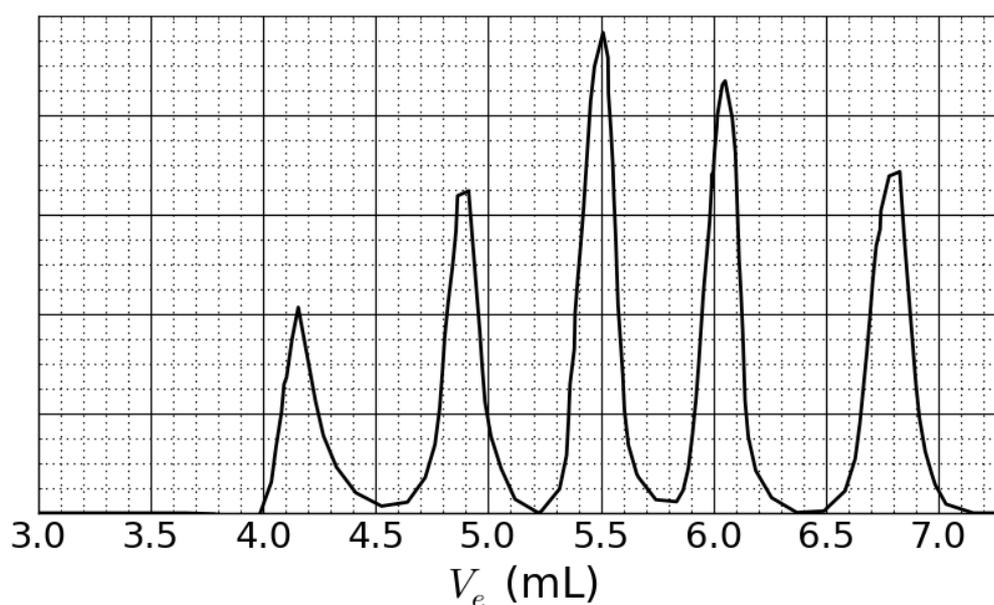
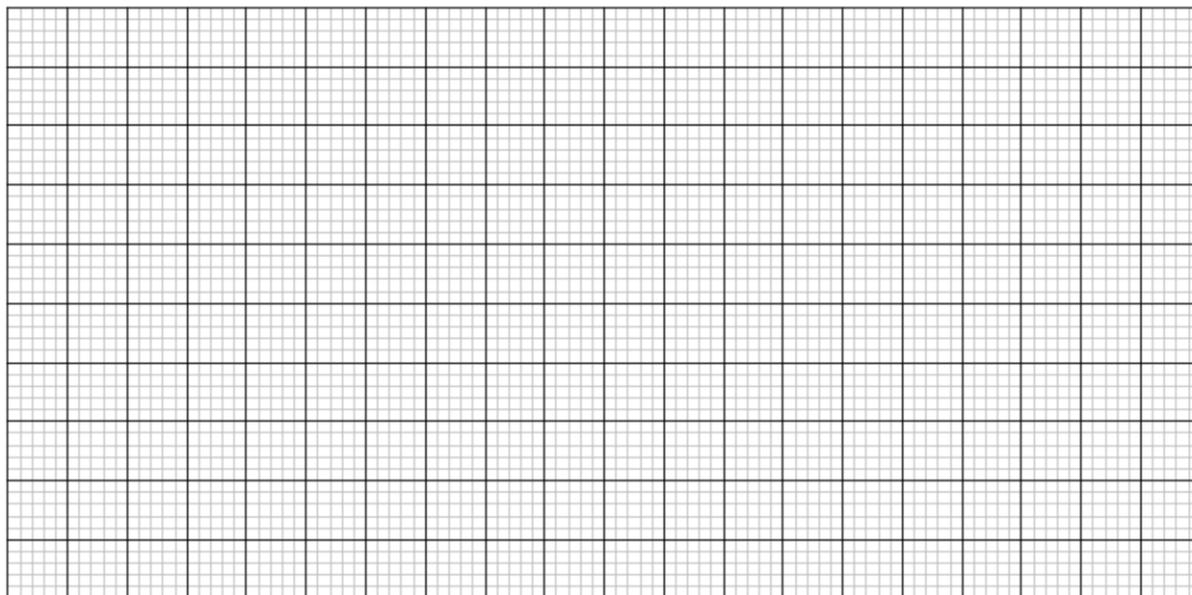


Fig. 3 – Cromatograma SEC da mistura dos padrões utilizados.

7. Com base nos cromatogramas SEC das Fig. 2 e 3, **determine**  $V_e$  do polímero correspondente à curva  $X$  e use-o para **estimar** o grau de polimerização  $m$  deste segundo bloco. Apresente o **cálculo detalhado**; poderá usar uma calculadora ou traçar um gráfico.

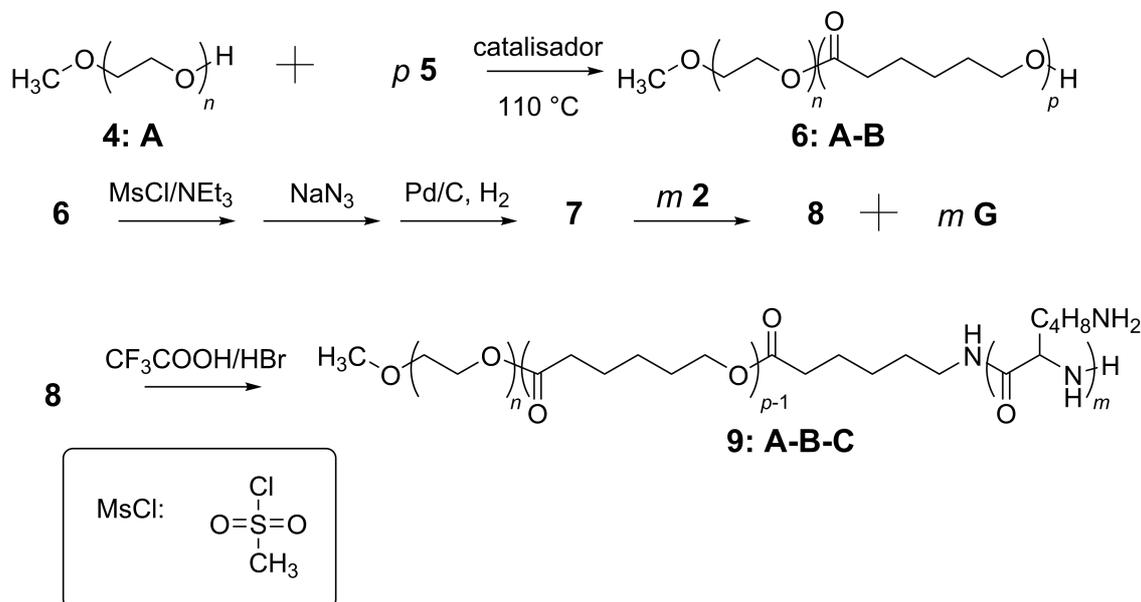
 $V_e =$ 

mL

 $m =$

### Síntese de copolímero de tribloco

Para aplicações biológicas, envolvendo a formação de micelas, um copolímero de tribloco **9** pode ser sintetizado através da introdução de um bloco intermediário, **B**, usando monómero **5**.



8. **Represente** as estruturas dos composto **5**, **7** e **8**.

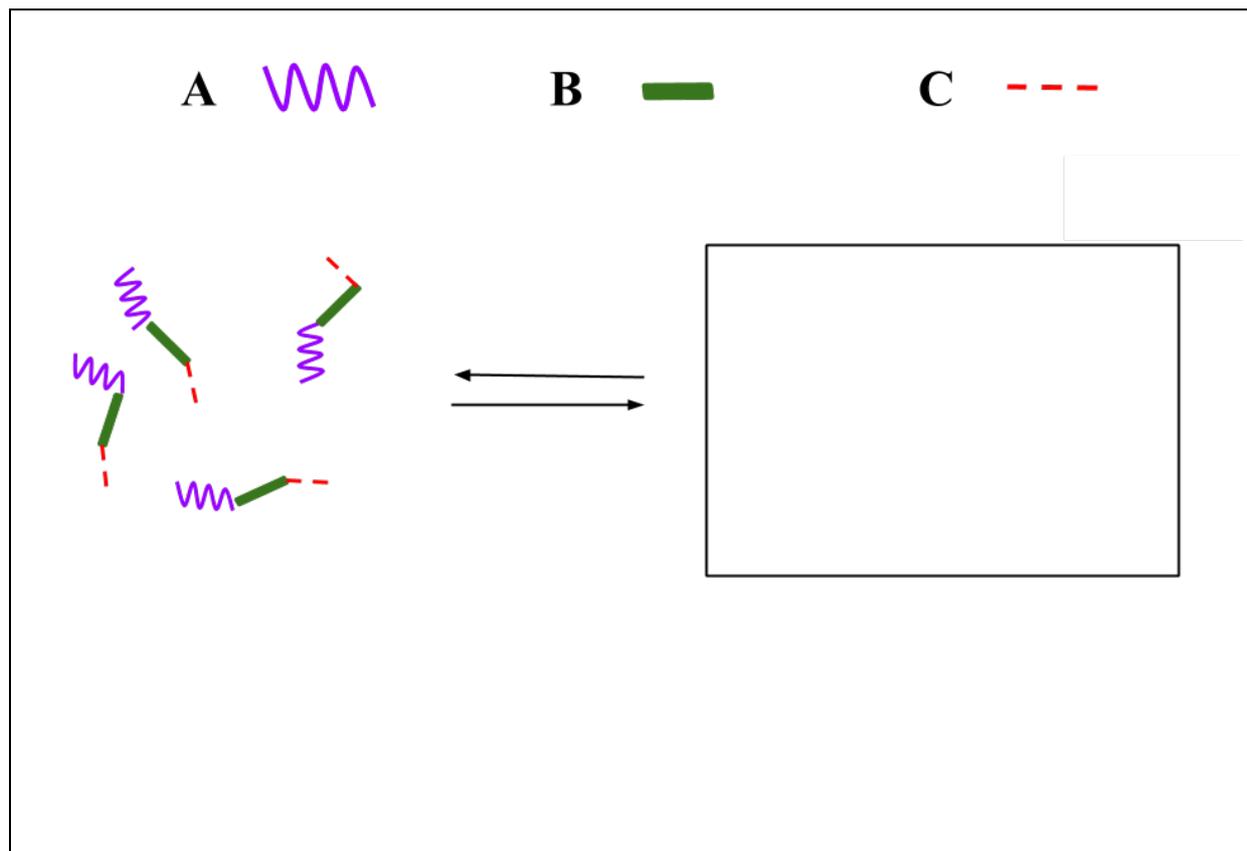
**5** (nenhum outro produto além **6:A-B** é obtido)

**7** (forma-se um gás no final)

**8**

9. Os copolímeros de bloco anfífilicos, tais como **9: A-B-C**, podem ser usados para aplicações medicinais, pois formam micelas em água (pH = 7), que podem ser usados como transportadores de fármacos. **Faça corresponder** cada bloco do copolímero a uma propriedade. **Desenhe** um esquema da micela com apenas 4 cadeias poliméricas.

<b>A:</b>	<input type="checkbox"/> hidrofóbico	<input type="checkbox"/> hidrofílico
<b>B:</b>	<input type="checkbox"/> hidrofóbico	<input type="checkbox"/> hidrofílico
<b>C:</b>	<input type="checkbox"/> hidrofóbico	<input type="checkbox"/> hidrofílico



Problema	Questão	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Total
T7 6%	Cotação	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
	Classificação												

## Problema T7: Movimento de anéis no [2]catenano

Em 2016, J.-P. Sauvage, Sir J. F. Stoddart e B. L. Feringa foram galardoados com o Prémio Nobel de Química pela "*concepção e síntese de máquinas moleculares*". Um exemplo disso é o [2]catenano, uma molécula que consiste em dois anéis interligados. Neste sistema, um dos macrociclos contém um único ligando de fenantrolina (bidentado) e o segundo macrociclo contém dois ligandos: uma fenantrolina e um ligando de terpiridina (tridentado). O íon cobre coordena com um ligando de cada macrociclo. Dependendo do estado de oxidação do cobre (+ I ou + II) as duas configurações são obtidas (Fig. 1).

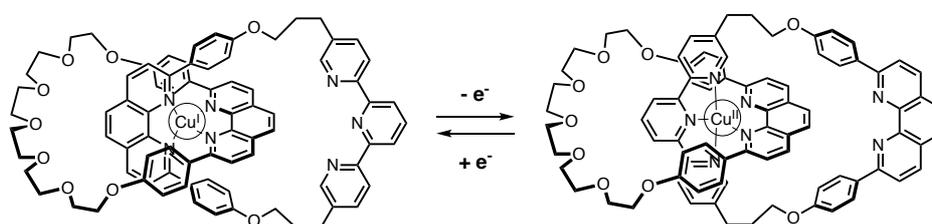
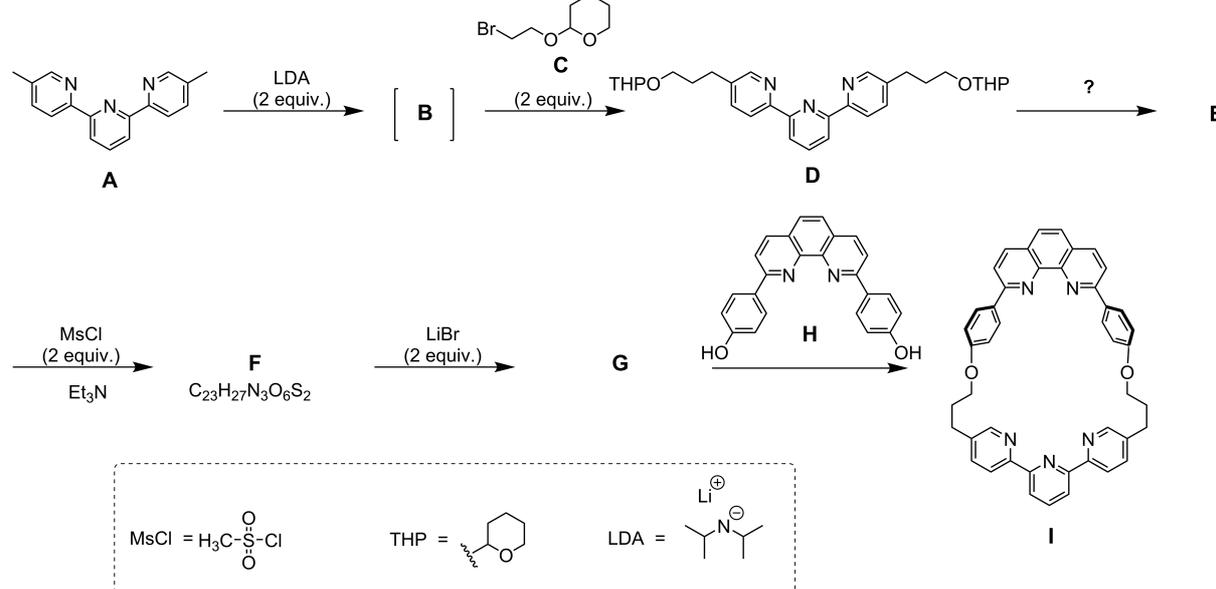


Fig. 1 – configurações estáveis do anel no [2]catenano.

A síntese do macrociclo segue o esquema seguinte:



1. **Represente** a estrutura do composto **B**.

**B**

2. **Represente** as estruturas dos compostos **E**, **F** e **G**.

<b>E</b>
<b>F</b>
<b>G</b>

3. Das condições reacionais seguintes, **escolha** aquela(s) que permitem obter **E** partindo de **D**:

- |   |
|---|
| <input type="checkbox"/> $\text{H}^+$ , $\text{H}_2\text{O}$<br><input type="checkbox"/> $\text{OH}^-$ , $\text{H}_2\text{O}$<br><input type="checkbox"/> $\text{NaBH}_4$ , $\text{CH}_3\text{OH}$<br><input type="checkbox"/> $\text{H}_2$ , Pd/C, THF |
|---|

4. Na estratégia sintética apresentada, MsCl é utilizado para se obter:

- |  |
|--|
| <input type="checkbox"/> um bom grupo que sai<br><input type="checkbox"/> um grupo protetor<br><input type="checkbox"/> um grupo desativante<br><input type="checkbox"/> um grupo orientador |
|--|

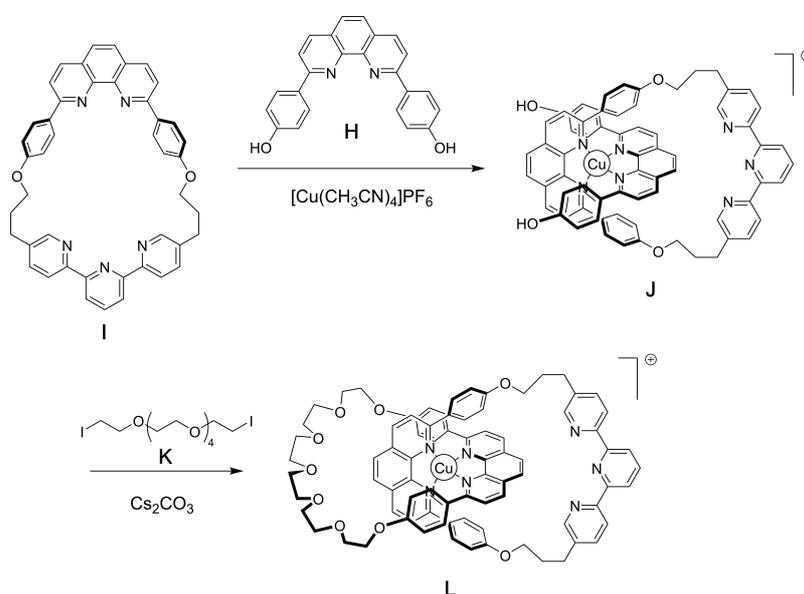
5. O composto **G** é obtido por reação entre o composto **F** e LiBr em acetona. Esta reação é:

- |   |
|---|
| <input type="checkbox"/> substituição aromática electrofílica<br><input type="checkbox"/> substituição aromática nucleofílica<br><input type="checkbox"/> $\text{S}_{\text{N}}1$<br><input type="checkbox"/> $\text{S}_{\text{N}}2$ |
|---|

6. **Represente** o estado de transição que determina o passo limitante da reação  $F \rightarrow G$ , mostrando a sua geometria em 3D. Represente apenas 1 centro reacional. A cadeia principal pode ser representada como se tratando do grupo R.

Estado de Transição:

A síntese do [2]catenano **L** aproveita o efeito molde induzido pelo complexo de cobre:



7. **Escreva** a configuração eletrônica completa do  $\text{Cu}(0)$  no estado fundamental. Apresente o estado de oxidação do Cu no complexo **J** e escreva a configuração eletrônica desse íon Cu coordenado em **J**.

Configuração eletrônica de  $\text{Cu}(0)$ :

Estado de oxidação de Cu em **J**:

Configuração eletrônica de Cu em **J**:

8. **Selecione** a geometria que o íon cobre adquire em **L**. Assumindo a geometria ideal dos ligandos ao redor do cobre central, **represente** os níveis eletrônicos das orbitais d sujeito ao campo cristalino. **Preencha** o diagrama das orbitais. **Apresente** o valor de spin máximo ( $S$ ) para este complexo.

A geometria do Cu em **L** é:

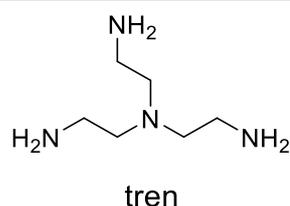
- Octaédrica  
 Tetraédrica  
 Quadrangular planar  
 Trigonal bipiramidal

Separe e preencha as orbitais d:

$S =$

9. Dos compostos seguintes, **escolha** o(s) que pode(m) remover o íon cobre de **L** para obter o [2]catenano livre:

- $\text{CH}_3\text{CN}$   
  $\text{NH}_4\text{PF}_6$   
  $\text{KCN}$   
 tren



Nos [2]catenanos **L**, o íon cobre pode estar nos dois estados de oxidação (+I) ou (+II), e cada um apresenta diferentes geometrias de coordenação (tetra- ou penta-coordenação, respetivamente).

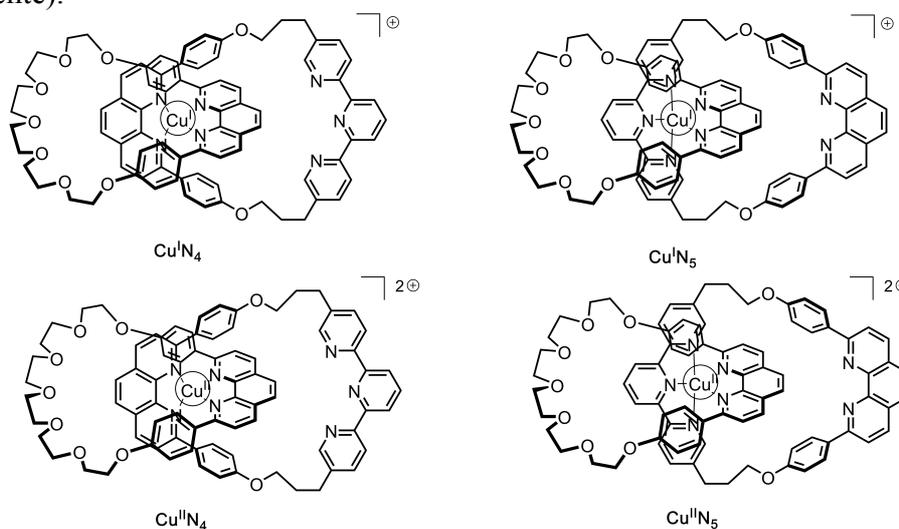


Fig. 2 – Estados do [2]catenano **L**

A estabilidade dos complexos de Cu(I) pode ser deduzida comparando as suas distribuições eletrónicas com a do gás nobre.

10. **Preencha** os espaços em branco com um número e assinale o quadrado com um “X”

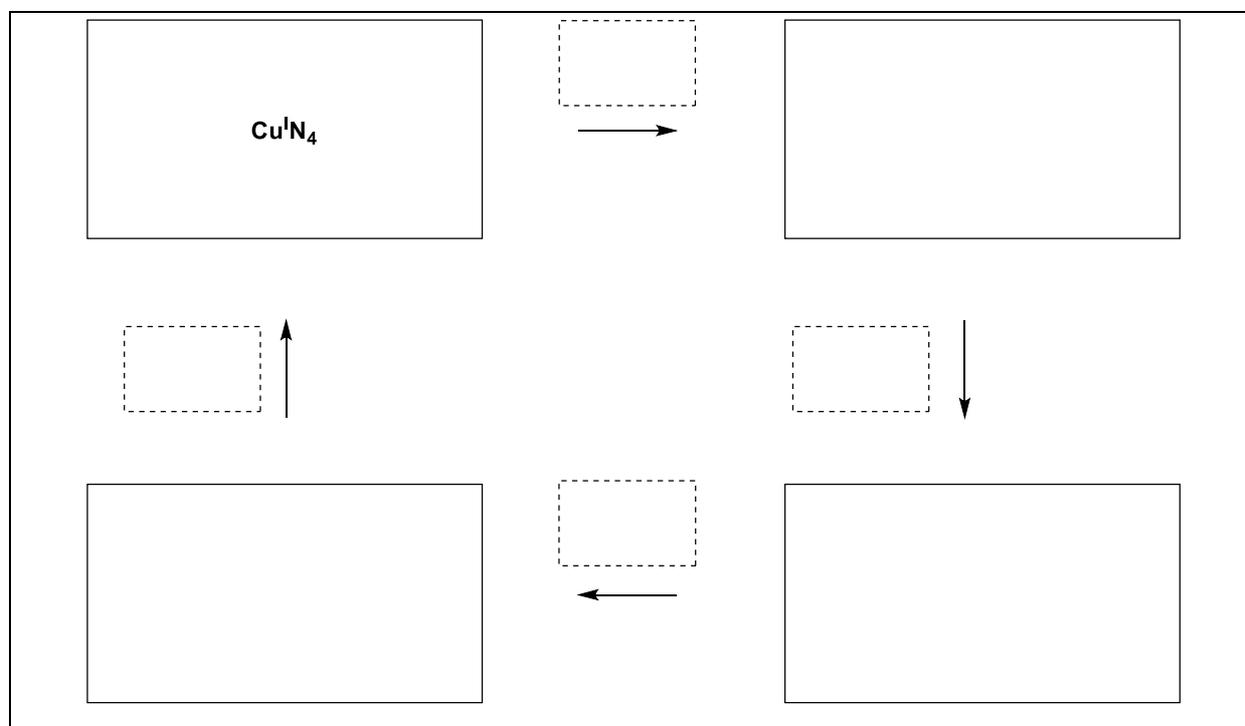
O complexo  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$  tem ... eletrões na geometria de coordenação do metal.

O complexo  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$  tem ... eletrões na geometria de coordenação do metal.

O complexo  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$  é  mais /  menos estável que o complexo  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ .

11. **Preencha** os quadrados com os complexos representados na Fig. 2 e **complete** a sequência de forma a ter o controlo eletroquímico do sistema. Utilize as designações dos complexos e não a estrutura. Utilize nos quadrados a tracejado a notação seguinte:

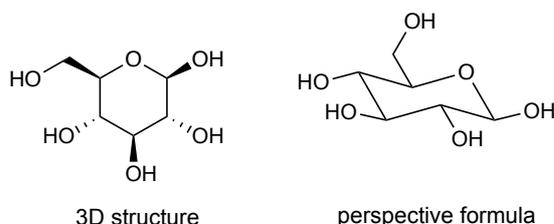
 (rotação);  $+ e^-$  ;  $- e^-$ .



Problema	Questões	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Total
T8 6%	Cotação	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Classificação																

## Problema T8: Identificação e síntese de inositóis

Neste problema definiu-se, as estruturas da  $\beta$ -glucose como sendo a “estrutura 3D” (3D structure) e a “conformação em cadeira” (perspective formula), ver a representação na figura.



Inositóis são ciclo-hexan-1,2,3,4,5,6-hexaóis. Alguns destes derivados de ciclo-hexano, em particular o *myo*-inositol, estão envolvidos num número considerável de processos biológicos.

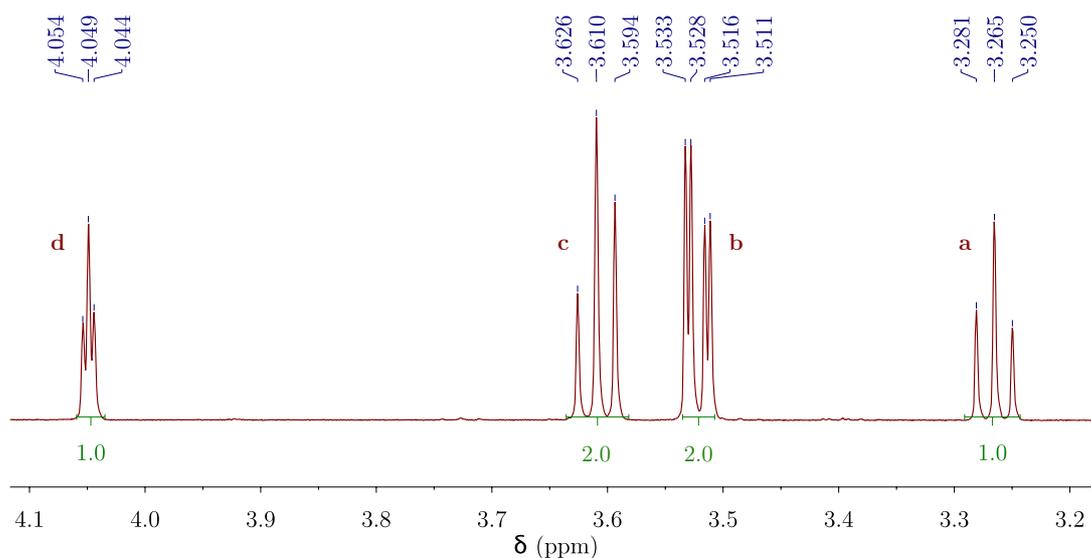
### Estrutura do *myo*-inositol

- Represente** a estrutura genérica de inositóis, sem detalhar a estereoquímica.

Esta família de moléculas tem 9 estereoisómeros diferentes, incluindo os enantiómeros.

- Represente** todas as estruturas 3D dos estereoisómeros que são opticamente ativos

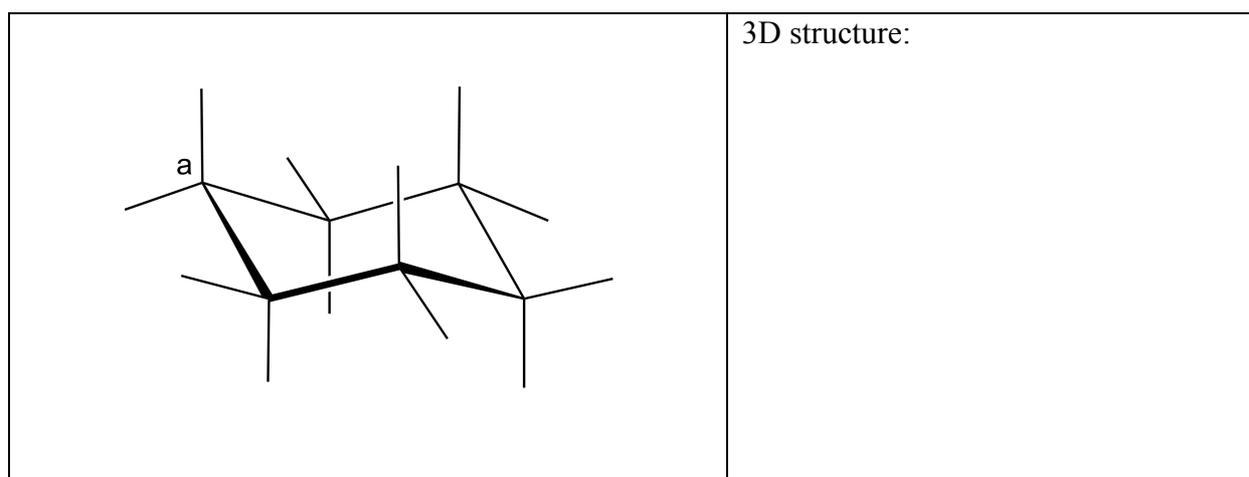
A estrutura de um inositol específico, o *myo*-inositol, é estudada aqui. Apenas um dos seus conformeros em cadeira é predominante e a sua estrutura pode ser deduzida pelo seu espectro de RMN de  $^1\text{H}$ . O espectro seguinte foi obtido a 600 MHz em  $\text{D}_2\text{O}$ . Nenhum outro sinal do solvente é detetado no espectro. A integração está indicada no espectro por baixo de cada sinal.



3. **Indique** a fórmula molecular do derivado de *myo*-inositol presente na amostra, e que é consistente com o número de prótons observados no espectro de RMN de  $^1\text{H}$ .

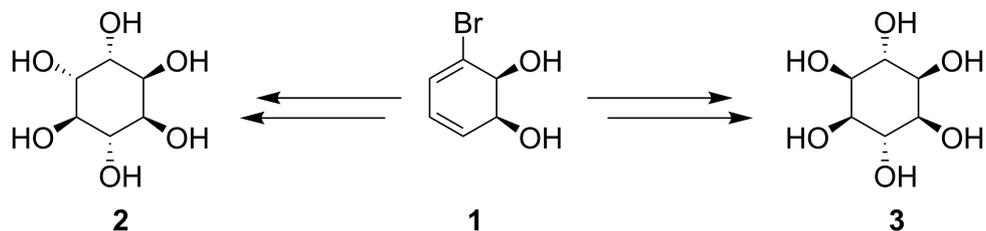
4. Tendo em consideração o número de sinais de prótons e a sua integração, **indique** o número de plano(s) de simetria presentes na molécula.

5. **Complete** a conformação em cadeira (perspective formula) representando a conformação mais estável do *myo*-inositol. Depois, de acordo com o espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , atribua a cada hidrogénio a letra correspondente (**a**, **b**, **c** ou **d**). Protão **a** deve ser o que está ligado ao carbono **a**. **Represente** também, a sua estrutura 3D.



## Síntese de inositóis

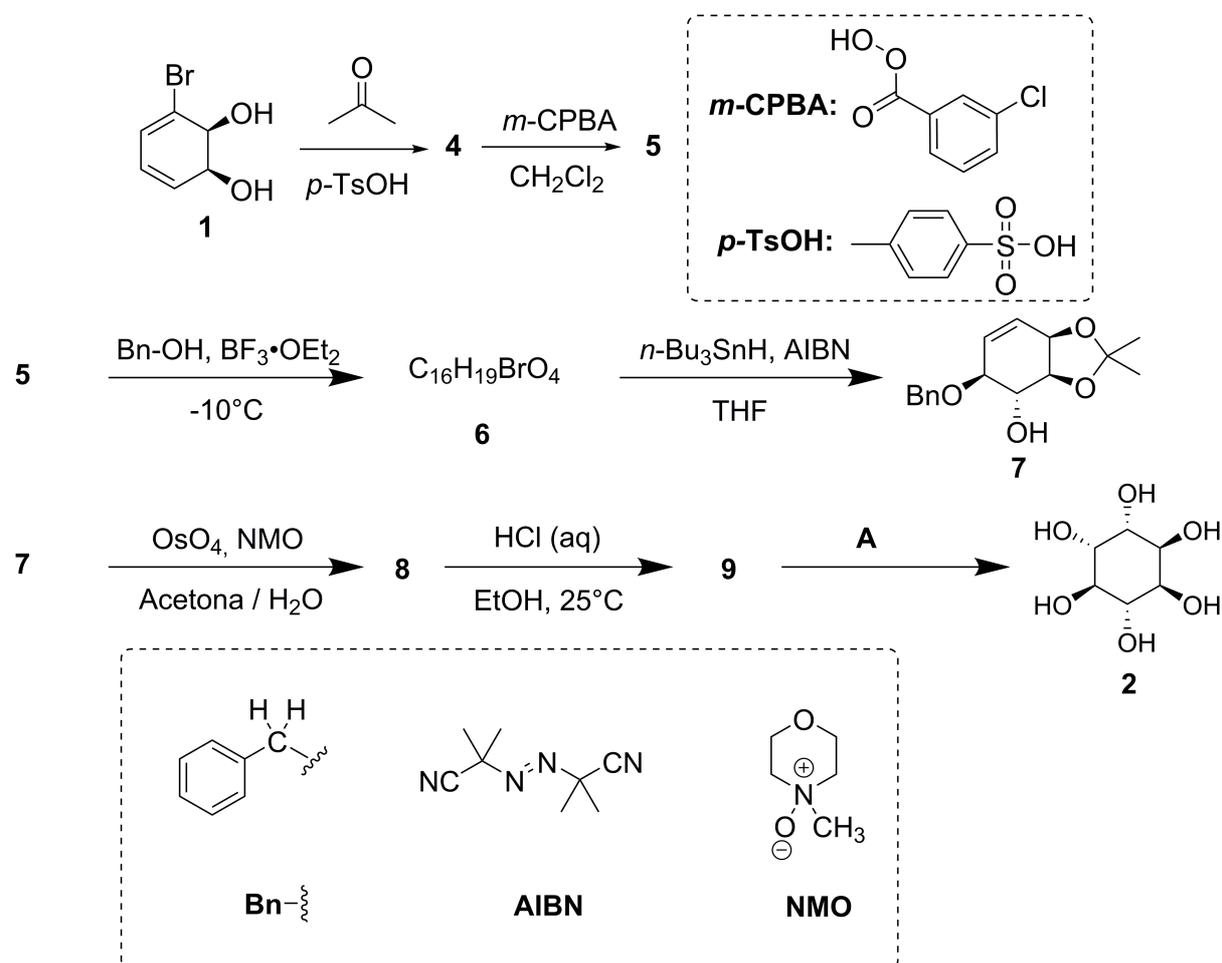
Para aplicações medicinais é útil sintetizar, em grande quantidade, alguns fosfatos de inositol. Vamos estudar a síntese do inositol **2** a partir do bromodiol **1**.



6. **Escolha** a(s) afirmação(ões) que define(m) corretamente a relação que existe entre os compostos **2** e **3**.

- |                          |                |
|--------------------------|----------------|
| <input type="checkbox"/> | enantiómeros   |
| <input type="checkbox"/> | epímeros       |
| <input type="checkbox"/> | diastereómeros |
| <input type="checkbox"/> | atropoisómeros |

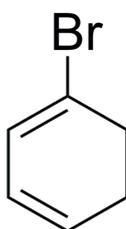
O inositol **2** pode ser obtido, em 7 passos, a partir do composto **1**.



7. **Represente** a estrutura 3D do composto **4**.

**4**

8. A reação que possibilita a formação do composto **5** ocorre na ligação dupla com maior densidade eletrônica. Considere a estrutura do 1-bromo-1,3-ciclo-hexadieno representado em baixo, que é a estrutura semelhante ao substrato **4**. **Assinale com um círculo** a dupla ligação que apresenta a maior densidade eletrônica. Em estruturas separadas **represente** todos os efeitos eletrônicos devidos ao átomo de bromo.



9. **Represente** a estrutura 3D do diastereoisómero maioritário do composto **5**.

**5**

10. **Indique** o número total de estereoisómeros do composto **5** que se pode obter por este processo de síntese, iniciado a partir do enantiómero puro **1**.

11. No passo da transformação de **5** em **6**, outro produto com a mesma fórmula molecular, designado por composto **6'**, pode ser formado. **Represente** a estrutura 3D dos compostos **6** e **6'**.

**6**

**6'**

12. **Represente** as estruturas 3D dos diastereoisómeros maioritários dos compostos **8** e **9**.

<b>8</b>	<b>9</b>
----------	----------

13. **Selecione** o par de condições **A** que possibilitam a síntese do composto **2**.

- H<sub>2</sub>, Pd/C
- K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HF
- HCOOH, H<sub>2</sub>O
- BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>

14. Se o átomo de bromo não estivesse presente no composto **1**, além do composto **2**, seria obtido outro estereoisómero. Considerando que a estereoseletividade da reação não sofre alteração e que os passos reacionais envolvem o mesmo número de equivalentes necessários para obter o composto **2**, **represente** a estrutura 3D deste novo estereoisómero e **indique** a sua relação com o composto **2**.

- enantiómeros
- epímeros
- diastereoisómeros
- atropoisómeros

15. Considere a síntese do composto **2** a partir do composto **1**, **escolha** os passos que envolvem a remoção de grupos protetores ou orientadores.

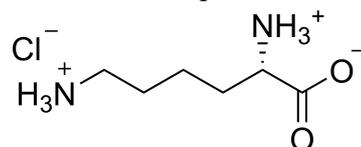
- 1 → 4
- 4 → 5
- 5 → 6
- 6 → 7
- 7 → 8
- 8 → 9
- 9 → 2

Problema	Questão	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Total
T9 7%	Cotação	2	2	4	3	2	17	1	1	2	4	2	2	2	44
	Classificação														

## Problema T9: Síntese da levobupivacaína

### Parte I.

O anestésico local bupivacaína (Marcaine<sup>®</sup>) está na lista de medicamentos essenciais difundida pela Organização Mundial de Saúde (WHO). Embora o medicamento seja vendido com a mistura racémica do princípio ativo, está demonstrado que um dos enantiômeros, a levobupivacaína, é menos cardiotóxica e, conseqüentemente, mais segura que a mistura racémica. Levobupivacaína pode ser sintetizada a partir do aminoácido natural, L-lisina.



Hidrocloreto de L-lisina

1. **Indique** a configuração absoluta do centro estereogénico do hidrocloreto de L-lisina e **justifique** a sua resposta indicando as prioridades dos substituintes.

Configuração:	Prioridade 1 > 2 > 3 > 4:
<input type="checkbox"/> R <input type="checkbox"/> S	

2. O prefixo L na L-lisina refere-se à configuração relativa. **Escolha** as afirmações corretas:

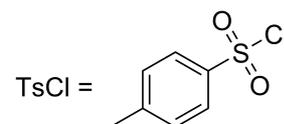
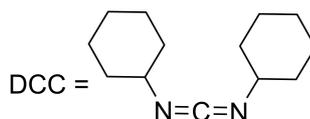
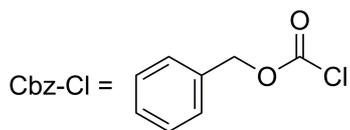
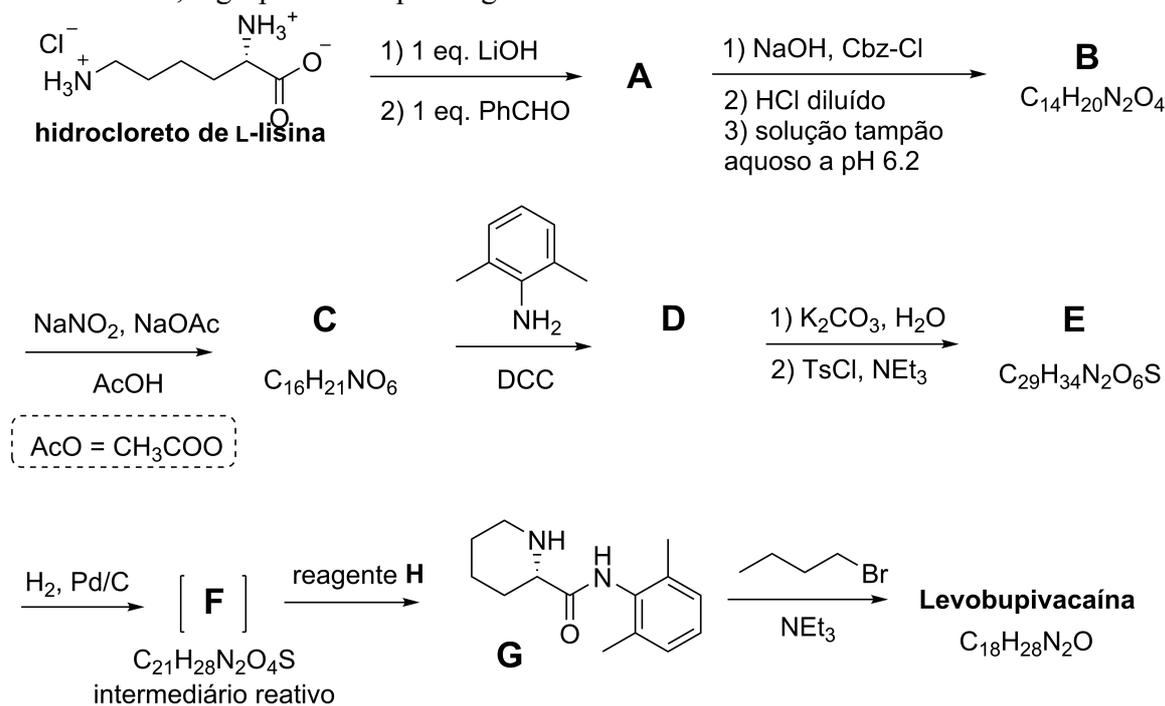
- |   |
|---|
| <input type="checkbox"/> Todos os L-aminoácidos naturais são levógiros.<br><input type="checkbox"/> Os L-aminoácidos naturais podem ser levógiros ou dextrógiros.<br><input type="checkbox"/> Todos os L-aminoácidos naturais são (S).<br><input type="checkbox"/> Todos os L-aminoácidos naturais são (R). |
|---|

Usualmente, queremos que apenas um dos grupos amino da L-lisina reaja. A adição de uma solução aquosa de um sal de Cu<sup>2+</sup> na presença de um excesso de hidróxido pode, seletivamente, impedir a reatividade de um dos grupos amino. Isto porque, após a formação do complexo só o grupo NH<sub>2</sub> não-complexado é que pode reagir.

3. Considerando que a L-lisina atua como ligando bidentado e que o ião Cu<sup>2+</sup> fica coordenado com duas L-lisinas na presença de uma solução aquosa alcalina, represente a estrutura do complexo de cobre formado.

Complexo

Afortunadamente, na síntese da levobupivacaína esquematizada em baixo, mesmo sem a adição do sal de  $\text{Cu}^{2+}$ , o grupo amino que reage é o mesmo.



(cloreto de benziloxicarboxílo) (N,N'-diciclo-hexilcarbodiimida) (cloreto de *p*-toluenosulfonilo)

A partir deste ponto, pode usar as abreviaturas indicadas em cima.

4. **Represente** a estrutura do composto **A**, incluindo a estereoquímica apropriada.

**A**

5. A transformação da L-lisina em **A** é (**escolha** a(s) resposta(s) correta(s)):

- Uma reação enantioespecífica.  
 Uma reação enantioselectiva.  
 Uma reação regioselectiva.

6. **Represente** as estruturas dos compostos **B** a **F**, incluindo a estereoquímica apropriada.

<b>B</b> $C_{14}H_{20}N_2O_4$	<b>C</b> $C_{16}H_{21}NO_6$
<b>D</b>	<b>E</b> $C_{29}H_{34}N_2O_6S$
<b>F</b> $C_{21}H_{28}N_2O_4S$	

7. Qual é o papel da DCC na transformação de **C** em **D**?

- Grupo protetor do grupo amino.
- Grupo protetor do grupo hidroxilo.
- Agente ativante para a formação da ligação amida.

8. O TsCl é usado na síntese para promover a:

- Substituição nucleofílica do grupo amino.
- Substituição electrofílica do grupo amino.
- Substituição nucleofílica do grupo hidroxilo.
- Substituição electrofílica do grupo hidroxilo.

9. **Assinale** todos os reagentes que poderiam ser usados como reagente **H**:

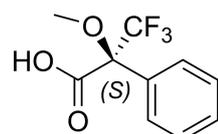
- |   |   |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> HCl diluído                    | <input type="checkbox"/> Zn/HCl                         |
| <input type="checkbox"/> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | <input type="checkbox"/> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| <input type="checkbox"/> KMnO <sub>4</sub> diluído      | <input type="checkbox"/> NaOH diluído                   |
| <input type="checkbox"/> SOCl <sub>2</sub>              | <input type="checkbox"/> PCl <sub>5</sub>               |

10. **Represente** a estrutura da levobupivacaína, incluindo a estereoquímica apropriada.

Levobupivacaína C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O

### Parte II.

A síntese da levobupivacaína requer a utilização da L-lisina enantiomericamente pura. O método mais usado para confirmar a pureza enantiomérica de aminoácidos utiliza o ácido de Mosher [ver figura com a representação do isómero (*S*)] para os transformar em amidas.



(*S*)- Ácido de Mosher's

11. **Represente** a estrutura da amida formada quando o grupo  $\alpha$ -amino da L-lisina é derivatizado com o (*S*)-ácido de Mosher. Represente claramente a estereoquímica de cada centro quiral.

12. **Quantos produtos se formam** na reação de uma mistura racémica de lisina com o (*S*)-ácido Mosher (considere que só o grupo  $\alpha$ -amino da lisina é derivatizado)?

- |  |
|--|
| <input type="checkbox"/> Dois diastereoisómeros.                                       |
| <input type="checkbox"/> Quatro diastereoisómeros.                                     |
| <input type="checkbox"/> Uma mistura racémica de dois enantiómeros.                    |
| <input type="checkbox"/> Quatro compostos: dois enantiómeros e dois diastereoisómeros. |

13. **Escolha** o(s) método(s) que podem ser usados para determinar quantitativamente a pureza enantiomérica da lisina, após a sua derivatização com o (*S*)- ácido Mosher:

- |  |
|--|
| <input type="checkbox"/> Espectroscopia de RMN.    |
| <input type="checkbox"/> Cromatografia Líquida.    |
| <input type="checkbox"/> Espectrometria de Massa.  |
| <input type="checkbox"/> Espectroscopia de UV-vis. |