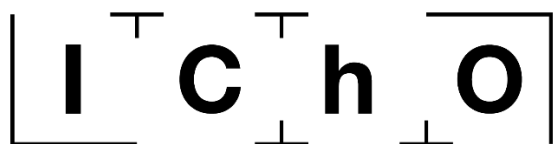


EXAME TEÓRICO



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

Making science together!

26-07-2019



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

Instruções Gerais

- Este caderno de exame teórico contém 65 páginas.
- Você pode iniciar seu exame assim que o comando **Start** for dado
- Você tem 5 horas para completar o exame.
- Todos os resultados e respostas devem ser escritos de forma clara, com caneta esferográfica, nos respectivos espaços reservados. O que for escrito fora das caixas de resposta não será considerado para pontuação.
- Se você necessitar de papel de rascunho, utilize a parte de trás das folhas deste caderno de exame. Lembre-se que for escrito fora das caixas de resposta não será considerado para pontuação.
- Utilize apenas a caneta esferográfica e a calculadora fornecidas
- Uma **versão oficial em inglês** do caderno de exame está disponível e poderá ser solicitada para esclarecimento de algum detalhe.
- Se você necessitar sair da sala (para ir ao banheiro, comer ou beber) levante o correspondente cartão da IChO. Um supervisor irá até você, para acompanhá-lo.
- Para questões de múltipla escolha: se você desejar alterar sua resposta, preencha a caixa de resposta completamente e, em seguida, crie uma nova caixa de resposta vazia ao lado dela.
- O supervisor informará quando faltarem 30 minutos para o comando **Stop** ser dado.
- Você deve terminar imediatamente de trabalhar assim que ouvir o comando **Stop**. Se não terminar de escrever em até $\frac{1}{2}$ minuto, sua prova será anulada.
- Após ser dado o comando **Stop**, coloque sua prova no envelope e aguarde no seu lugar. Um supervisor virá até você, selará o envelope na sua frente e o recolherá.

BOA SORTE!

Sumário

Este exame teórico é composto dos 9 problemas independentes a seguir. O peso relativo de cada problema está indicado em parênteses.

Problema T1: Poço infinito e butadieno	(6%)	p. 8
Problema T2: Produção de hidrogênio pela decomposição da água	(7%)	p. 13
Problema T3: Sobre o cloreto de prata	(5%)	p. 20
Problema T4: Da pólvora à descoberta do iodo	(7%)	p. 25
Problema T5: Complexos para a formação de nanomáquinas	(8%)	p. 32
Problema T6: Caracterização de um copolímero em bloco	(8%)	p. 41
Problema T7: Movimento de anéis no [2]catenano	(6%)	p. 49
Problema T8: Identificação e síntese de inositóis	(6%)	p. 54
Problema T9: Síntese de levobupivacaína	(7%)	p. 60

Constantes físicas e equações

Neste exame, assumimos que as atividades de todas as espécies aquosas são bem aproximadas por sua respectiva concentração em mol L⁻¹. Para simplificar ainda mais fórmulas e expressões, a concentração padrão $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ é omitida.

Constante de Avogadro:

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Constante Universal dos gases:

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Pressão padrão:

$$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

Pressão atmosférica:

$$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Zero na escala Celsius:

$$273,15 \text{ K}$$

Constante de Faraday:

$$F = 9,6485 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$$

Watt:

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$$

Kilowatt hora:

$$1 \text{ kWh} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Constante de Planck:

$$h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

Velocidade da luz no vácuo:

$$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Carga do elementar:

$$e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Eléron-volt

$$1 \text{ eV} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Potência elétrica:

$$P = \Delta E \times I$$

Eficiência de potência:

$$\eta = P_{\text{obtained}}/P_{\text{applied}}$$

Relação Planck-Einstein:

$$E = hc/\lambda = h\nu$$

Equação dos 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 de reação Q para a reação

$a \text{ A(aq)} + b \text{ B(aq)} = c \text{ C(aq)} + d \text{ D(aq)}$:

$$Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

Equação de Henderson–Hasselbalch:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Equação de Nernst–Peterson:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

Na qual Q é o quociente de reação da meia-reação de redução

$$\text{at } T = 298 \text{ K}, \frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,059 \text{ V}$$

Lei de Beer–Lambert:

$$A = \epsilon lc$$

Lei das velocidades na forma integrada:

- Ordem Zero:

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$$

- Primeira ordem:

$$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$$

- Segunda ordem:

$$1/[\text{A}] = 1/[\text{A}]_0 + kt$$

Meia-vida para um processo de primeira ordem:

$$\frac{\ln 2}{k}$$

Massa molar numérica média M_n :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Massa molar ponderada média M_w :

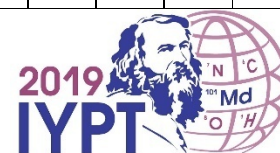
$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

Índice de polidispersão I_p :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

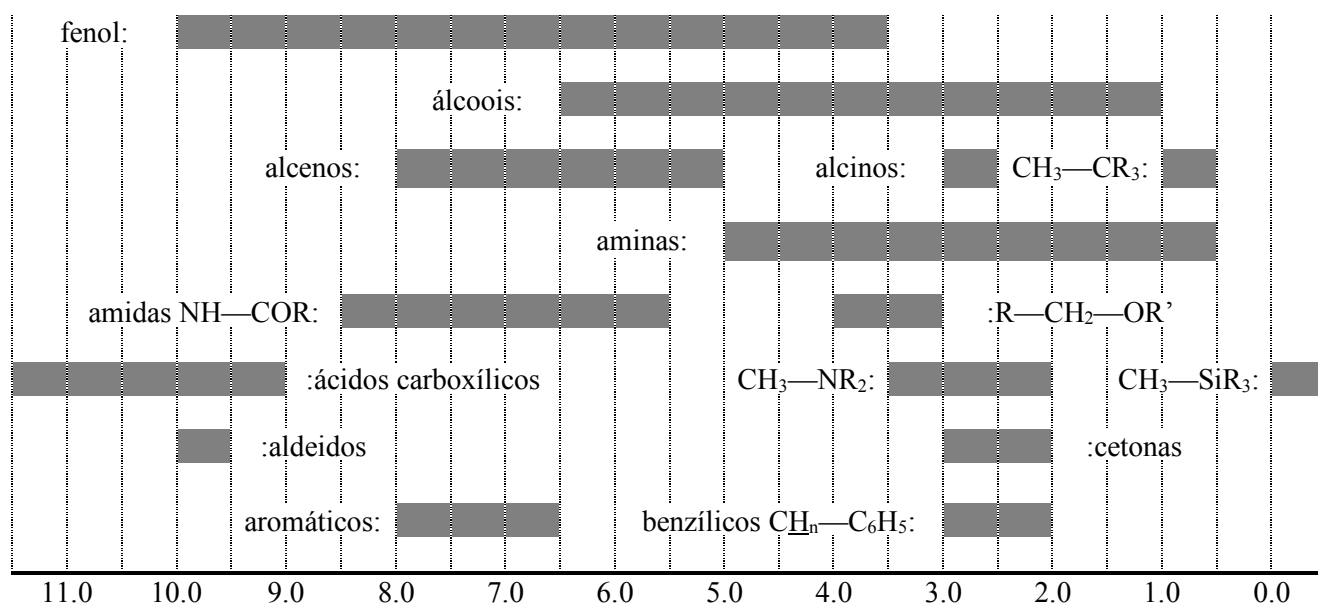
Tabela periódica

1																	18
1 H 1,008	2											13	14	15	16	17	2 He 4,003
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 -



RMN de ^1H

Deslocamentos químicos do próton (em ppm / TMS)



Constantes de acoplamento H-H (em Hz)

Tipo de Próton	$ 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

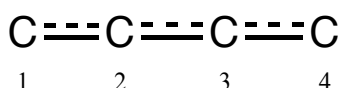
Tabela de espectroscopia de Infravermelho

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

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

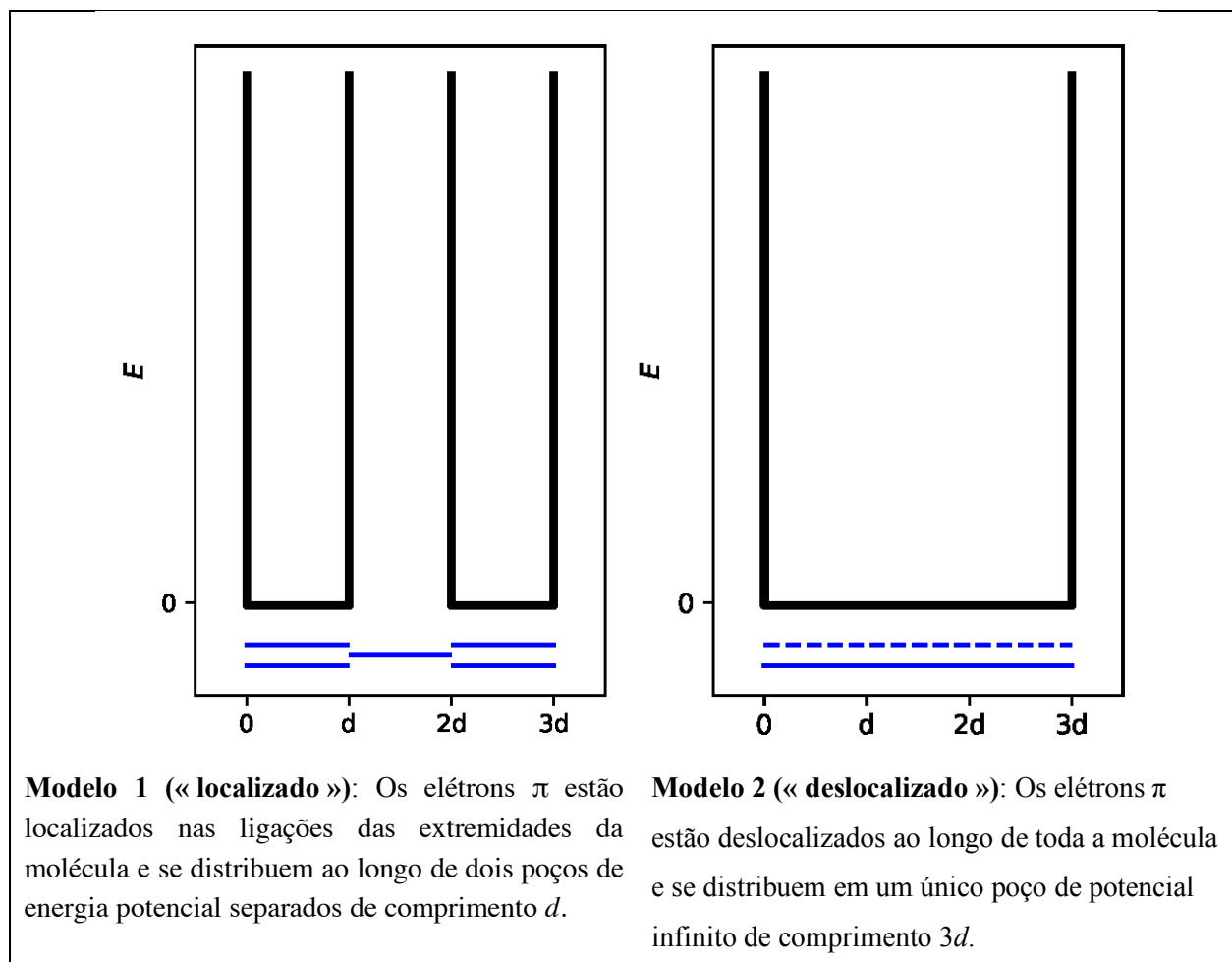
Problema T1: Poço infinito e butadieno

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, sua reatividade química não é consistente com essa descrição sendo melhor descrita por uma distribuição dos elétrons π ao longo das três ligações:



Esse sistema pode ser modelado como uma caixa 1D (i. e. poço infinito) na qual os elétrons estão livres. A energia de um elétron em um poço infinito de comprimento L é $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$, em que n é um inteiro positivo **diferente de zero**.

- Dois modelos diferentes serão estudados. **Esquematize** pelo menos os três níveis mais baixos de energia, E_n , **para cada modelo** nos respectivos diagramas, mostrando como os níveis relativos de energia diferem dentro de um mesmo modelo e entre os modelos.



2. **Represente** os elétrons π para o modelo 1 no diagrama anterior correspondente e **expresse** a energia total do sistema π no modelo 1, em função de h , m_e , e d .

$$E(1) =$$

3. **Represente** os elétrons π para o modelo 2 no diagrama anterior correspondente e **expresse** a energia total do sistema π no modelo 2, em função de h , m_e , e d .

$$E(2) =$$

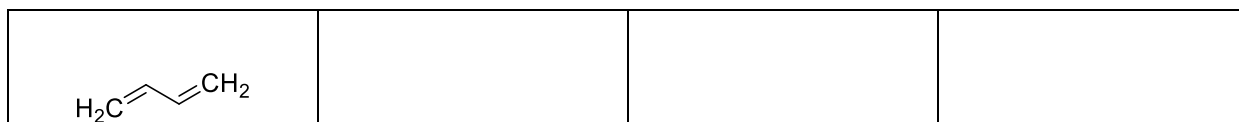
A energia de conjugação é a energia total do sistema π real, menos a soma das energias de moléculas de etileno envolvendo o mesmo número de elétrons.

4. **Expresse** a 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. **Desenhe** três outras estruturas de ressonância do butadieno usando a notação de Lewis.



Para levar em conta o tamanho dos átomos de carbono, o modelo 2 agora é modificado para o modelo 3 a seguir:

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

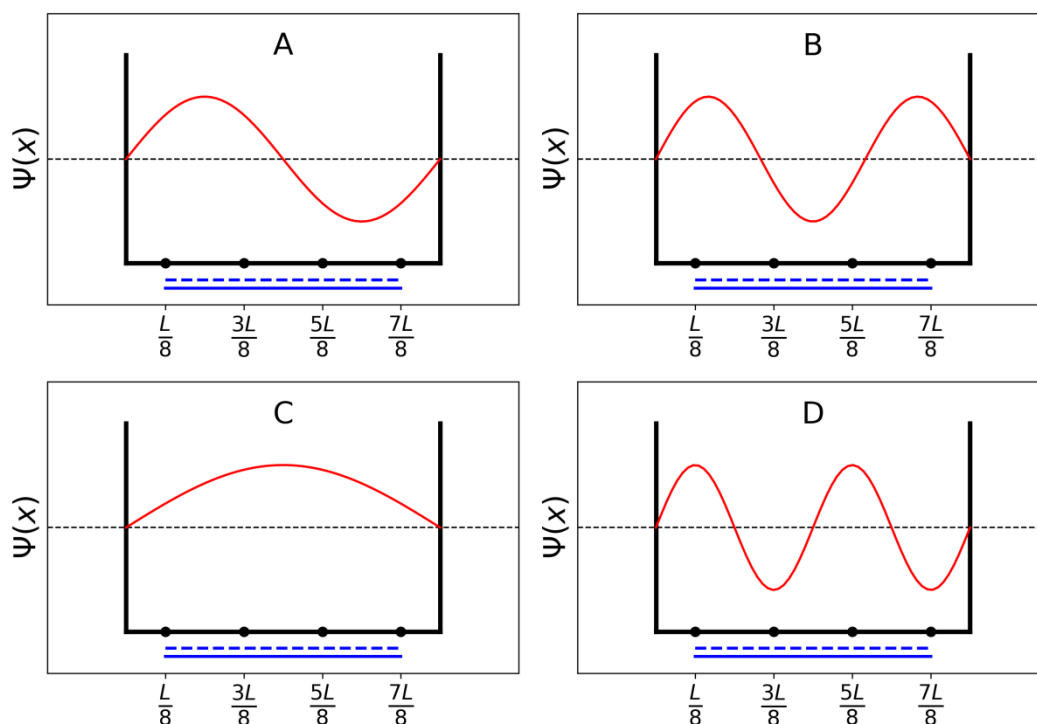
Para cada nível n , a função de onda dos elétrons π é:

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

e a densidade dos elétrons π para um sistema com N elétrons π é:

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

Os gráficos das quatro funções de onda relativas aos elétrons π , que correspondem aos orbitais moleculares do sistema π , são mostrados abaixo (**ordem arbitrária**).



6. **Ordene** as energias das quatro funções de onda relativas aos elétrons π . (E_A , E_B , E_C , E_D).

<
<
<

7. **Escreva abaixo** as letras correspondentes (A, B, C ou D) aos orbitais que estão preenchidos com elétrons no butadieno.

8. De acordo com modelo 3, **apresente** os valores das funções de onda ψ_n relativas aos elétrons π , para os níveis ocupados, nas posições 0, $L/4$, e $L/2$, para $n = 1$ e $n = 2$.

$$\psi_1(0) =$$

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

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

$$\psi_2(0) =$$

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

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

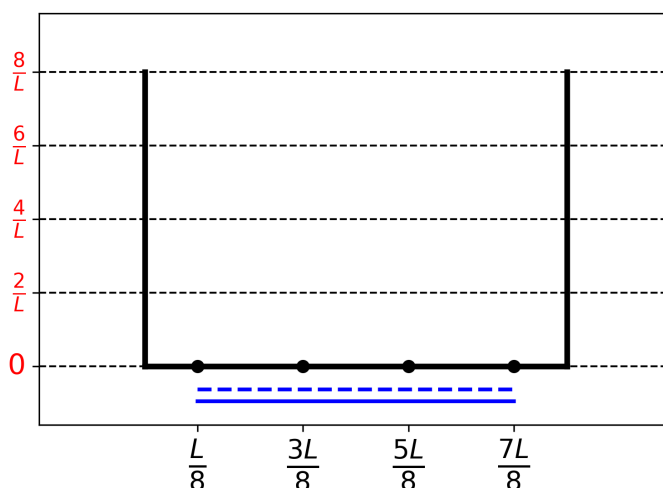
9. De acordo com o modelo 3, **apresente** o valor da densidade de elétrons π nas posições 0, $L/4$, e $L/2$.

$$\rho(0) =$$

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

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

10. **Desenhe** o gráfico da densidade de elétrons π 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	Pontos	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
7%	Nota											

Problema T2: Produção de hidrogênio pela decomposição da água

Dados:

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

Hidrogênio molecular (H₂) pode ser usado como uma alternativa a combustíveis emissores de dióxido de carbono. Portanto, baixar o custo e o impacto ambiental da produção de H₂ é um grande desafio. Nesse campo de pesquisa, a decomposição da água é uma candidata promissora a tecnologia a ser utilizada.

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

2. 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 eletrodos em um banho contendo água acidificada, conectados a um gerador (Fig. 1). Bolhas de gás são formadas em ambos os eletrodos.

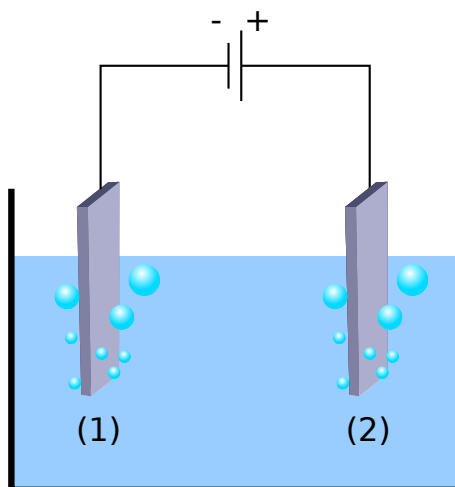


Fig. 1 – Célula eletroquímica de decomposição da água.

3. **Escreva abaixo** as meias-reações eletroquímicas líquidas balanceadas que ocorrem em cada eletrodo.

No eletrodo (1):

No eletrodo (2):

4. Usando apenas os dados termodinâmicos fornecidos (ou questão 2) **determine** a relação entre a voltagem que deve ser aplicada entre os eletrodos, $\Delta E_{\text{applied}}$, e o valor teórico, ΔE_{th} , (a ser calculado), para que o processo seja termodinamicamente favorável a 298 K, com todos os reagentes e produtos em seus estados padrão. **Marque** a relação correta e **apresente** o valor numérico com 3 casas decimais.

Cálculo:

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

Se você não conseguiu calcular ΔE_{th} , o valor 1,200 V pode ser usado no restante do problema.

Experimentalmente, uma voltagem maior é necessária para observar a decomposição da água. Para um dado cátodo de Pt, a voltagem mínima necessária para observar a decomposição da água, ΔE_{min} , depende da natureza do ânodo, como mostrado na tabela abaixo:

Ânodo	ΔE_{min} (V)
IrO _x	1,6
NiO _x	1,7
CoO _x	1,7
Fe ₂ O ₃	1,9

A diferença entre ΔE_{min} e ΔE_{th} é responsável por perdas de eficiência no dispositivo.

5. **Apresente** a expressão da eficiência de potência do dispositivo η_{elec} (fração da potência usada para a decomposição da água) como função de ΔE_{th} e ΔE_{min} . Considerando um valor de corrente I idêntico, **calcule** a eficiência de potência da eletrólise da água quando um cátodo de Pt e um ânodo de Fe₂O₃ são usados. **Indique** qual o ânodo mais eficiente.

$\eta_{elec} =$

Eficiência de potência quando um eletrodo de Pt e um de Fe₂O₃ são usados:

$\eta_{elec} =$ %

Ânodo mais eficiente:

Se você não conseguiu calcular η_{elec} , o valor $\eta_{elec} = 75\%$ pode ser usado no restante do problema.

Uma alternativa à eletrólise da água é a decomposição fotocatalítica da água. Ela usa um semicondutor que pode ser ativado pela absorção de luz.

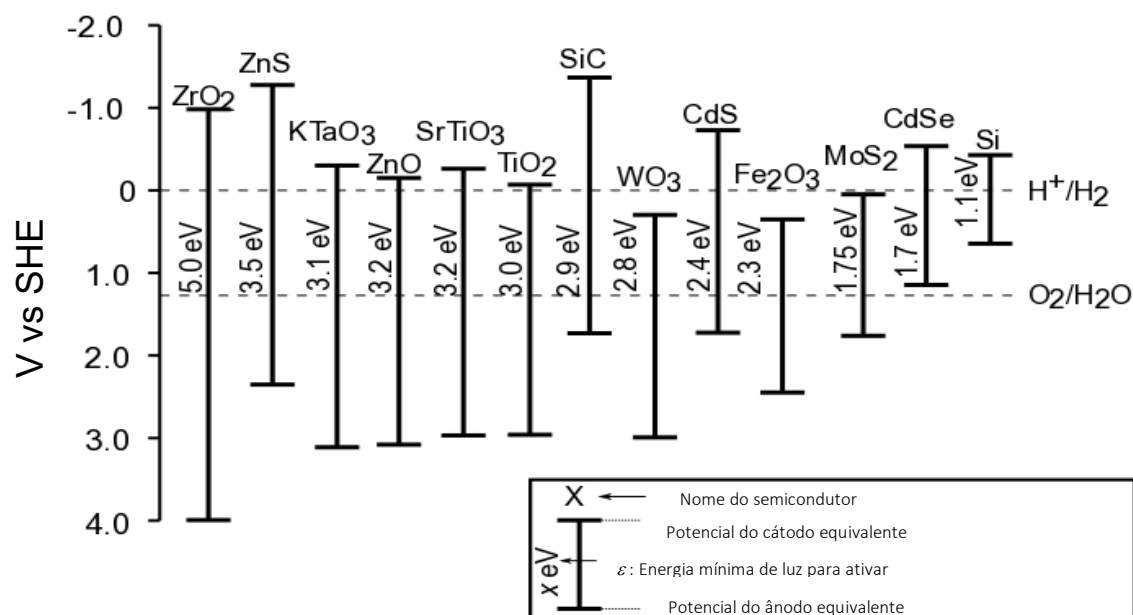


Fig. 2 – Condição de ativação e potenciais de eletrodo equivalentes de diferentes semicondutores. As linhas tracejadas correspondem aos potenciais de oxidação e redução da água. SHE = Eletrodo Padrão de Hidrogênio (do inglês, Standard Hydrogen Electrode)

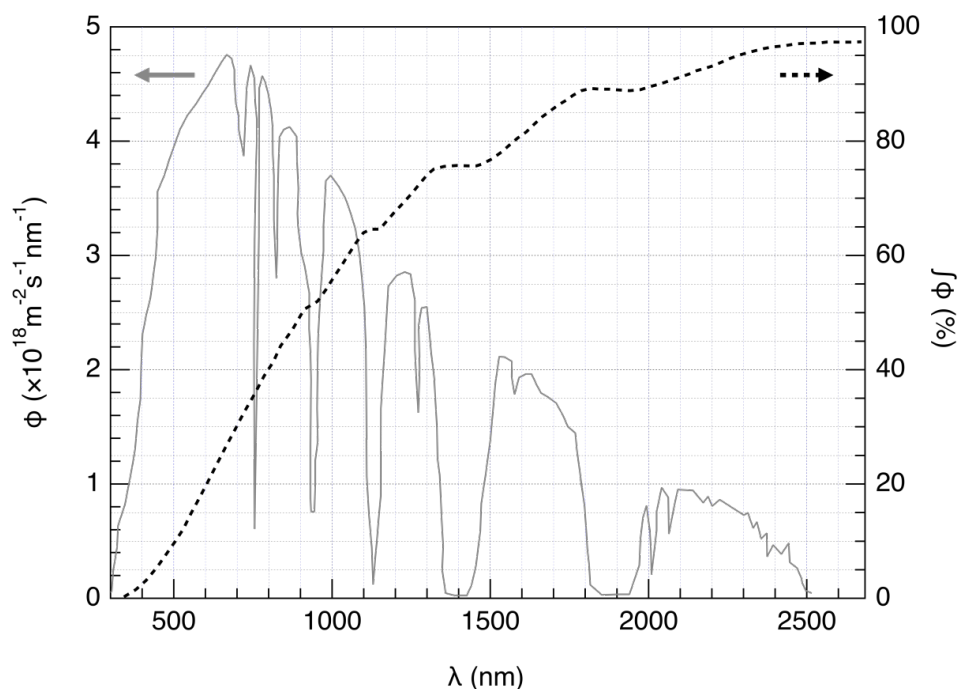


Fig. 3 – Eixo esquerdo: Distribuição espectral do fluxo de fótons solares, ϕ . O fluxo de fótons é o número de fótons por unidade de área por unidade de tempo que chegam ao semicondutor. Eixo direito e linha tracejada: Fluxo de fótons acumulado (i.e. fração do fluxo de fótons com menor comprimento de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

6. **Estime** a fração do fluxo solar de fótons que pode ativar os seguintes semicondutores: TiO_2 , CdS , Si . **Mostre** explicitamente as equações e unidades usadas nos cálculos.

Explicação / cálculo:

	Fração aproximada
TiO_2	%
CdS	%
Si	%

A ativação do semicondutor resulta em uma modificação dos potenciais da superfície, de modo que ele pode ser visto como dois eletrodos de potenciais diferentes.

7. Usando os dados da Fig. 2, **selecione** na lista seguinte o(s) semicondutor(es) que, uma vez ativado(s), pode(m) desempenhar ambos os papéis de ânodo e cátodo para a reação de decomposição da água.

☐ ZrO_2	☐ ZnO	☐ TiO_2	☐ WO_3
☐ CdS	☐ Fe_2O_3	☐ CdSe	☐ Si

8. **Indique** o semicondutor que, usado desempenhando ambos os papéis de cátodo e ânodo, espera-se que seja o mais eficiente para a decomposição da água sob um determinado brilho solar.

A evolução da formação de H_2 e O_2 quando um semicondutor é irradiado por luz solar simulada a $T = 25^\circ\text{C}$ e p_{atm} foi estudada recentemente. Usando uma luz incidente de potência $P = 1,0 \text{ kW m}^{-2}$ e um fotoeletrodo com uma superfície $S = 16 \text{ mm}^2$, a produção de $V = 0,37 \text{ cm}^3$ de $\text{H}_2(\text{g})$ foi medida depois de $\Delta t = 1$ hora de reação.

9. **Calcule** a eficiência de potência, η_{direct} , da conversão.

Cálculos:

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

Se você não conseguir calcular η_{direct} , o valor $\eta_{\text{direct}} = 10\%$ pode ser usado no restante do problema.

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

10. **Compare** as eficiências de potência dos dois modos, η_{direct} e $\eta_{indirect}$, usando eletrodos de Fe_2O_3 e Pt na eletrólise.

Cálculos:

☐ $\eta_{direct} > \eta_{indirect}$

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

☐ $\eta_{direct} < \eta_{indirect}$

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

Problema T3: Sobre o cloreto de prata

Dados a 298 K:

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

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

Potenciais padrão em relação ao eletrodo de hidrogênio:

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

Potencial aparente de $\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})$ (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 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 leitoso. Ele é facilmente obtido despejando-se ácido clorídrico em uma solução aquosa de nitrato de prata.”

Citação B: “Esse sal não tem sabor algum, já que ele 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, cloreto de prata é completamente solúvel em uma solução aquosa de amônia.”

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

Citação F: “Se você usar uma tigela feita de prata para evaporar água salgada do mar, você terá cloreto de sódio impuro misturado com um sólido branco leitoso.”

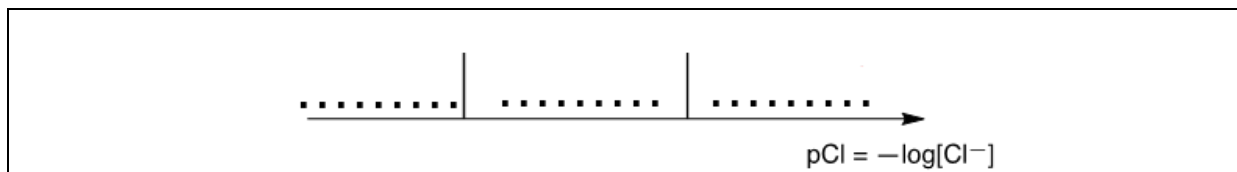
1. **Citação A:** Escreva a equação química balanceada da síntese do AgCl(s) .

2. **Citação B:** Calcule a solubilidade do AgCl(s) em água a 298 K em mol L^{-1} .

Cálculos:

$s =$ mol L^{-1}

3. **Citação C:** Em uma solução muito concentrada de íons 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). Valores de pCl , não são esperados nas fronteiras.



Citação D: Quando amônia é adicionada a cloreto de prata, um complexo bem definido de estequiometria n é formado.

4. **Escreva** a equação balanceada correspondente à síntese do complexo $[Ag(NH_3)_n]^+$ a partir de cloreto de prata e **calcule** a constante de equilíbrio correspondente.

Equação:

Cálculo:

$$K =$$

Se você não conseguir calcular K , o seguinte valor pode ser usado no restante do problema: $K = 10^{-3}$

5. Amônia é adicionada a 0,1 mol de cloreto de prata em 1 L de água até que o último grão de sólido desapareça. Nesse momento, $[NH_3] = 1,78 \text{ mol L}^{-1}$. **Determine** a estequiometria do complexo desprezando efeitos de diluição.

Cálculos:

$$n =$$

6. **Escreva** a equação química balanceada correspondente à **citação E**.

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

Equação:

Cálculos:

$K =$

Parte B: O método Mohr

O método Mohr é baseado na titulação colorimétrica do Cl^- por Ag^+ na presença de cromato de potássio (2K^+ , CrO_4^{2-}). Três gotas ($\sim 0,5$ mL) de uma solução de K_2CrO_4 cuja concentração é cerca de $7,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ são adicionadas a $V_0 = 20,00$ mL de uma solução de cloreto de sódio de concentração desconhecida C_{Cl} . Essa solução é então titulada por nitrato de prata (Ag^+ , NO_3^-) de concentração $C_{\text{Ag}} = 0,050 \text{ mol L}^{-1}$, 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 balanceadas das duas reações que ocorrem durante o experimento.
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 íons cloreto na solução de cloreto de sódio.

Cálculos:

$$C_{\text{Cl}} = \quad \text{mol L}^{-1}$$

Se você não conseguir calcular C_{Cl} , o valor $C_{\text{Cl}} = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$ pode ser usado no restante do problema.

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

Cálculos:

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

12. **Calcule** a concentração residual $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$ de íons cloreto quando a prata começa a precipitar. **Justifique** porque CrO_4^{2-} é um bom indicador para o ponto final da titulação comparando matematicamente os dois valores.

Cálculo:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{res}} = \quad \text{mol L}^{-1}$$

CrO_4^{2-} é um bom indicador do ponto final da titulação porque:

Problema	Questão	1	2	3	4	5	6	7	8	Total
T4 7%	Pontos	6	9	8	5	6	2	2	12	50
	Nota									

Problema T4: Da pólvora à descoberta do iodo

No século 19, o empreendedor francês B. Courtois, se especializou na produção do nitrato **A** ($\mathbf{M_A(NO_3)_m}$), usado na pólvora. Inicialmente importado da Ásia, **A** posteriormente passou a ser produzido a partir do nitrato **B** ($\mathbf{M_B(NO_3)_n}$) usando uma reação de troca com o composto **C**, obtido a partir de algas.

1. **Determine** as fórmulas dos nitratos **A** e **B** sabendo que eles são sais anidros de metais alcalino e alcalino-terroso ($\mathbf{M_A}$ e $\mathbf{M_B}$). Um dos nitratos contém menos de 1 % em massa de impurezas não metálicas enquanto que o outro contém entre 9 ± 3 % em massa de impurezas. O conteúdo dos metais $\mathbf{M_A}$ e $\mathbf{M_B}$ nas amostras é 38,4 % e 22,4 % em massa de metal, respectivamente. **Comprove** sua resposta com cálculos.

A:

e B:

Para obter **A**, 262,2 g do composto sólido **C** foram adicionados 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, NO_2^-) se mantivesse constante. O único produto gasoso foi o gás oxigênio: 60,48 L a 0°C e 1 atm. (o gás oxigênio pode ser considerado como um gás ideal)

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

% em massa de **A**: e de **B**:

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

C: **e D:**

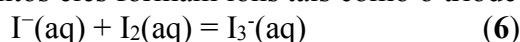
Reação entre **B** e **C**:

Em 1811, quando trabalhou com cinzas de algas, Courtois observou que recipientes de cobre se desgastaram mais rapidamente que o normal. Enquanto ele estava estudando esse fenômeno, seu gato entrou no laboratório e derrubou uma solução de ácido sulfúrico concentrado nas cinzas de algas secas: 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 balanceadas para as reações de 1 a 5.

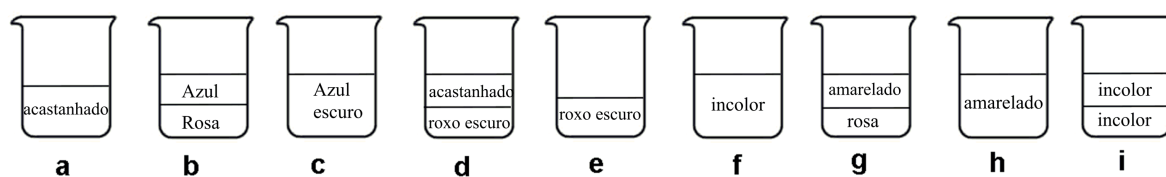
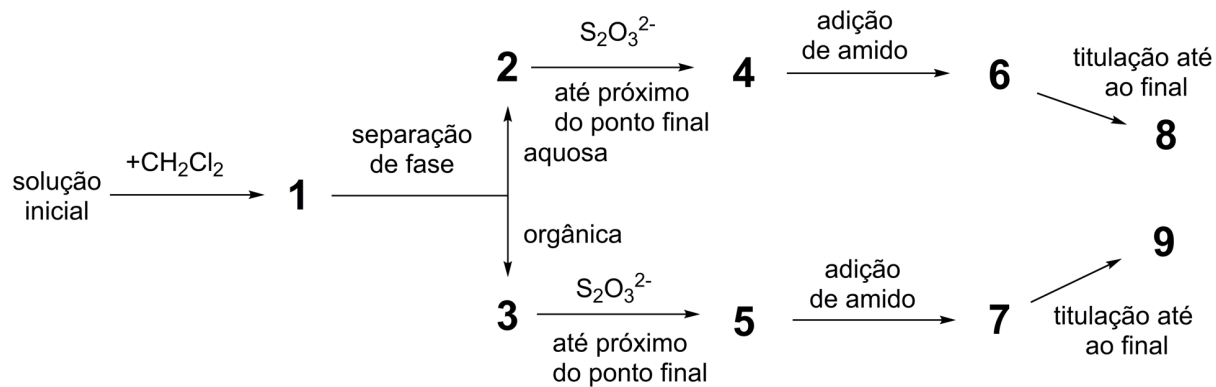
1
2
3
4
5

A solubilidade do iodo em água é muito baixa, mas aumenta significativamente quando íons iodeto são adicionados. Juntos eles formam íons tais como 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 se dissolve e, quando extraído, ele está 15 vezes mais concentrado no diclorometano que na água.

O seguinte experimento foi realizado. Para preparar a solução inicial, alguns poucos cristais de iodo sólido 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 por 16,20 mL (fase orgânica) e por 8,00 mL (fase aquosa) de solução aquosa padrão de tiosulfato de sódio pentahidratado (14,9080 g em 1,000 L de solução) na presença de amido. O processo é representado esquematicamente a seguir:



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

Estágios	Figura
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

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

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

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

8. **Calcule** a constante de equilíbrio K° para a reação em equilíbrio (6).

$$K^\circ =$$

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

Problema T5: Complexos Azobenzeno – β -ciclodextrina para a formação de nanomáquinas

As nanomáquinas são conjuntos moleculares que permitem a transformação de uma fonte de energia em um nano-movimento para aplicações como o transporte de fármacos. Várias nanomáquinas fazem uso da isomerização de compostos azo ($R - N = N - R'$) após irradiação.

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

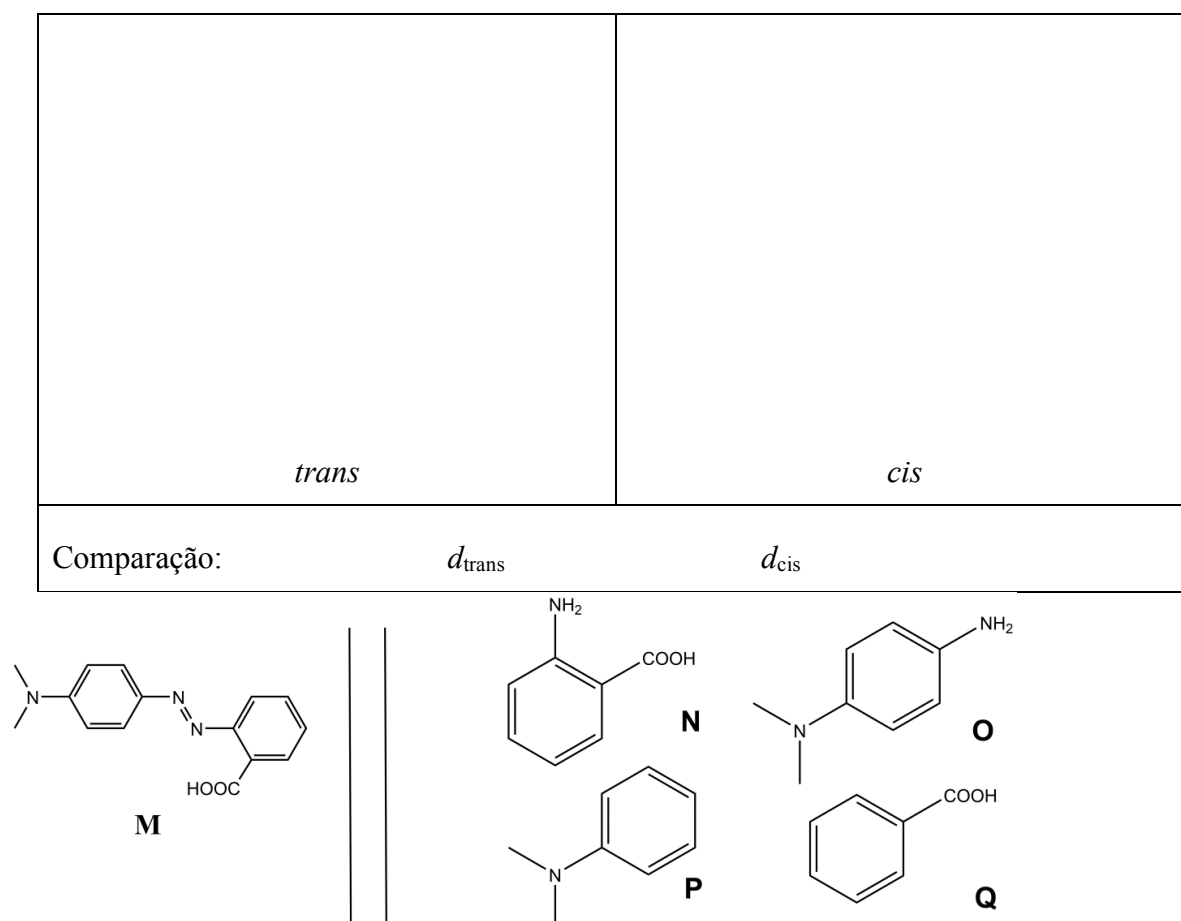


Fig. 1 – Possíveis reagentes para a síntese de **M**.

2. **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** com regiosseletividade muito alta. O nitrito de sódio ($NaNO_2$) em ácido clorídrico aquoso frio é utilizado como reagente para o primeiro passo da síntese.

Reagentes:	e
------------	---

Determinação da constante de associação K_t

A β -ciclodextrina (C, Fig. 2) é um heptâmero cíclico de glicose, que pode formar complexos de inclusão com compostos azo. Nos itens 3 a 6, determinaremos por espectroscopia a constante de associação K_t , correspondente à formação do complexo de inclusão CM_{trans} , conforme representado na Fig. 2.

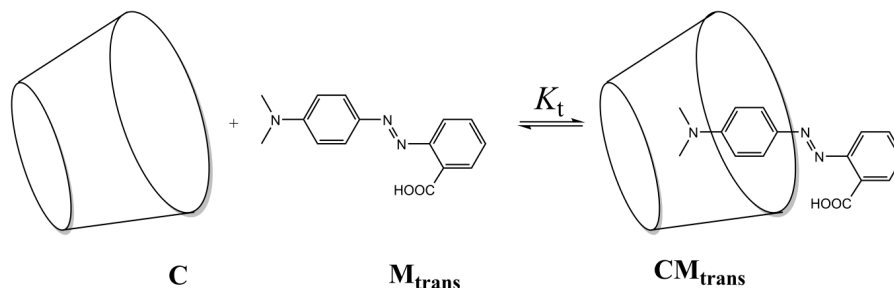


Fig. 2 – Formação de complexos de inclusão CM_{trans} .

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. Seguimos, em um comprimento de onda fixo, a evolução da diferença de absorvância ΔA entre a absorvância de cada solução e a solução pura de M_{trans} . Anotou-se os coeficientes de absorção molar de CM_{trans} e M_{trans} , $\epsilon_{CM_{trans}}$ e $\epsilon_{M_{trans}}$, respectivamente. L é o comprimento do caminho ótico do feixe através da amostra. A absorvância de C (ϵ_C) é insignificante.

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

Demonstração:

$$\alpha =$$

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

Demonstração:

5. **Demonstre** que, quando **C** está em grande excesso com relação a **M_{trans}** (*i.e.* $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$),
 $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$ e **expresse** β em termos de constante (s) e concentração(ões) inicial.

Demonstração:

$$\beta =$$

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

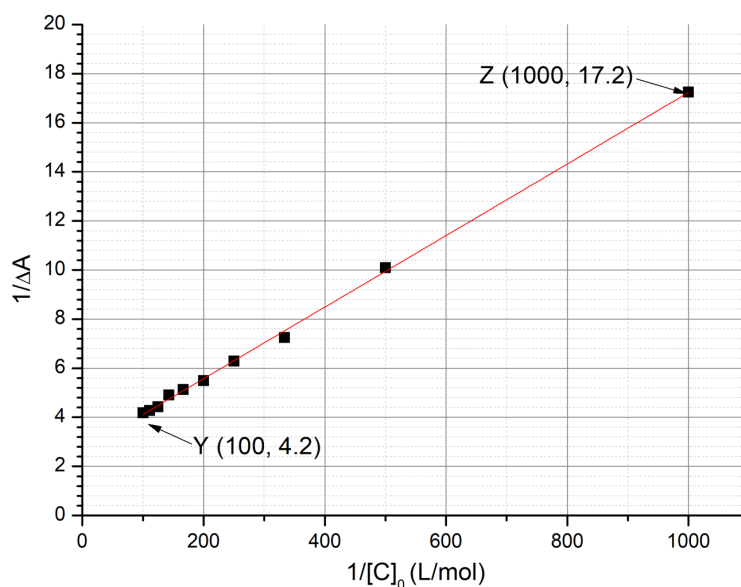


Fig. 3 – Evolução de $1/\Delta A$ como uma função de $1/[C]_0$.

Cálculos:

$$K_t =$$

Determinação da constante de associação K_c

Nos itens de 7 a 9, determinaremos por estudos cinéticos a constante de associação K_c , correspondente à formação do complexo de inclusão com M_{cis} , CM_{cis} . Uma amostra que contém apenas M_{trans} é irradiada, produzindo assim uma quantidade conhecida de M_{cis} , $[M_{cis}]_0$. Então, 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_I . 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.

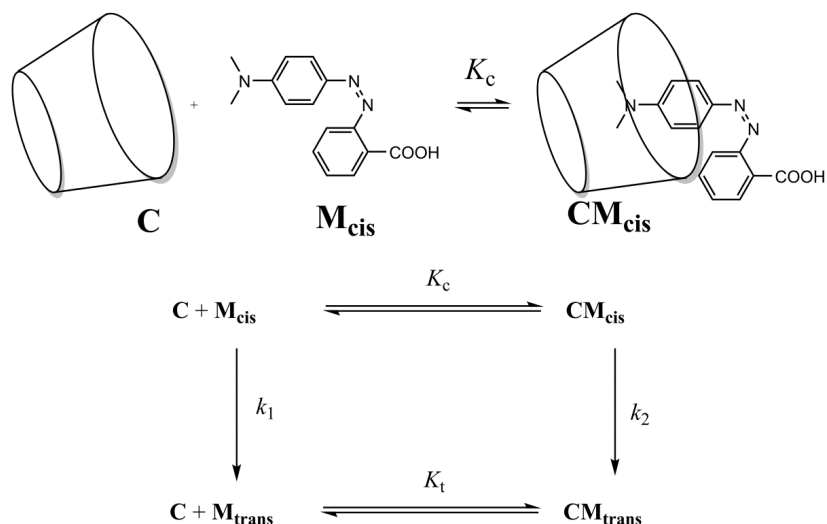


Fig. 4 – Esquema cinético para isomerização de M_{cis} na presença de C .

A taxa 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 taxa 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 **expresse** γ e δ em termos de constantes(s) conhecida(s).

Demonstração:

$$\gamma =$$

e

$$\delta =$$

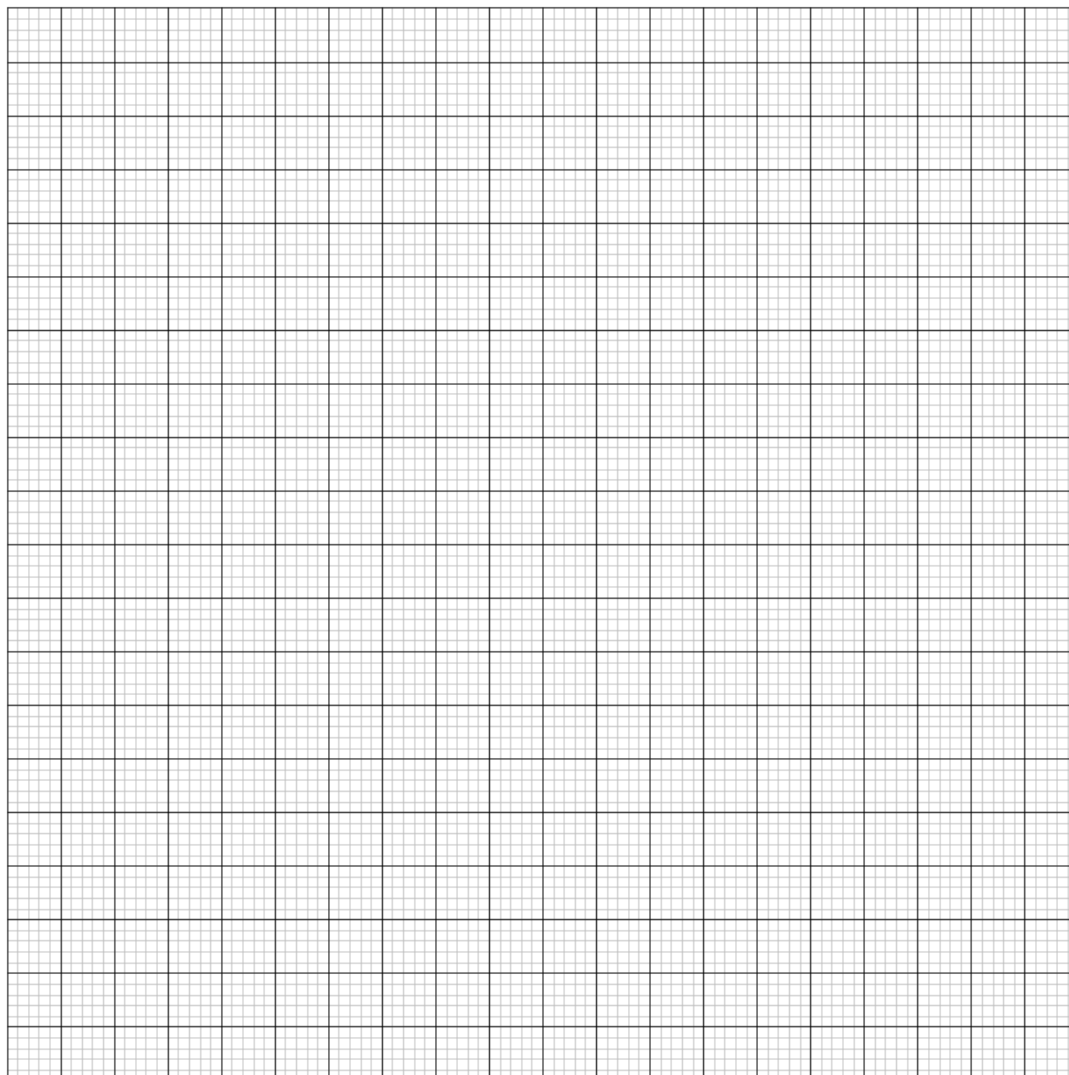
8. **Escolha** em que condição(ões) a meia-vida $t_{1/2}$ correspondente a k_{obs} pode ser expressa como $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c[\text{C}]_0)$ dado que $[\text{C}]_0 \gg [\text{M}_{\text{cis}}]_0$. **Justifique** matematicamente sua resposta.

- ☐ Isomerização muito lenta de M_{cis} dentro da ciclodextrina
☐ Isomerização muito lenta de M_{cis} livre.
☐ CM_{cis} muito estável
☐ CM_{trans} muito estável

Demonstração:

9. Assumindo a(s) condição(ões) satisfeitas no item 8, **determine** K_c por regressão linear usando os dados abaixo. Você pode usar a calculadora ou traçar um gráfico.

$[\text{C}]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)	$[\text{C}]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (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

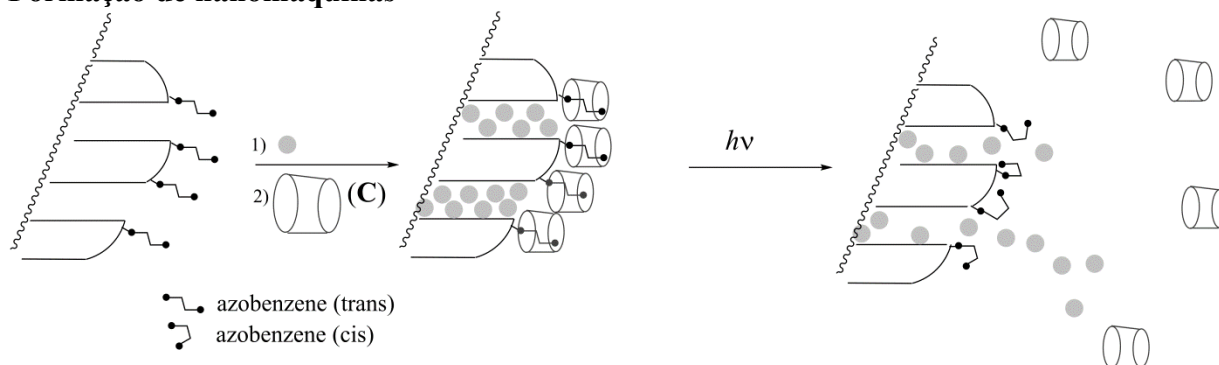


Fig. 5 – Clivagem de um complexo de inclusão de azobenzeno–ciclodextrina induzido por uma isomerização acionada por luz, que permite a liberação de um corante (esfera cinza).

Outro composto de azobenzeno (para o qual $K_c \ll K_t$), inicialmente na forma trans, é covalentemente enxertado em sílica (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 liberação 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 liberado após a irradiação.

- ☐ $K_t \gg 1$
☐ $K_t \gg 1$ e $K_c \ll 1$
☐ $K_t / K_c \ll 1$
☐ $K_t \gg 1$ e $K_c \gg 1$
☐ $K_c \ll 1$

Este pó de azobenzeno-sílica carregado com um corante é colocado no canto de uma cubeta (Fig. 6) de modo que esse pó não pode mover-se para a solução. O pó é irradiado em um comprimento de onda λ_1 para acionar a liberação do corante dos poros (Fig. 5). Para monitorar essa liberação por espectroscopia de absorbância, medimos a absorbância da solução no comprimento de onda λ_2 .

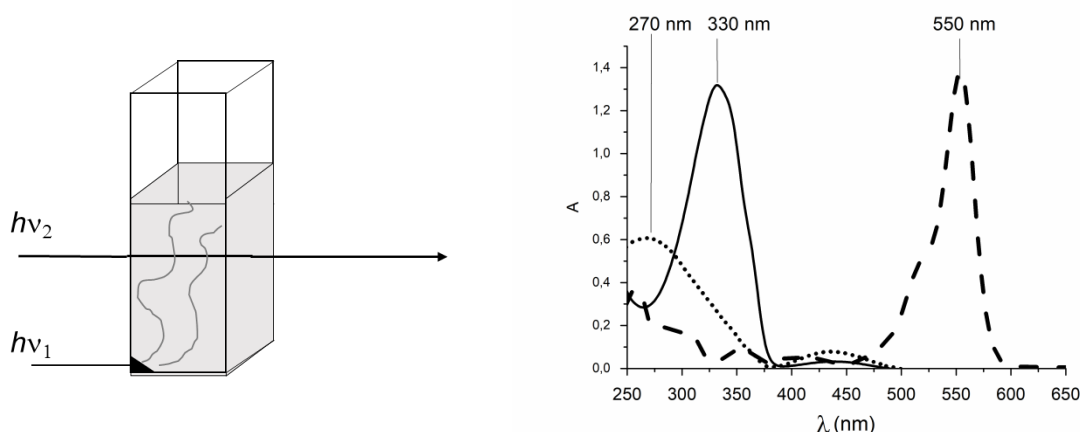


Fig. 6 – Esquerda: configuração experimental usada para monitorar a liberação do corante; à direita: espectros de absorção de trans-azobenzeno (linha contínua), cis-azobenzeno (linha pontilhada) e rodamina B (linha tracejada).

11. **Determine** λ_1 .

$\lambda_1 =$ nm

12. **Determine** λ_2 .

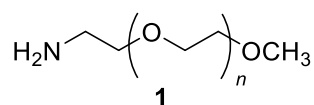
$\lambda_2 =$ nm

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

Problema T6: Caracterização de um copolímero em bloco

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

Estudo do primeiro bloco



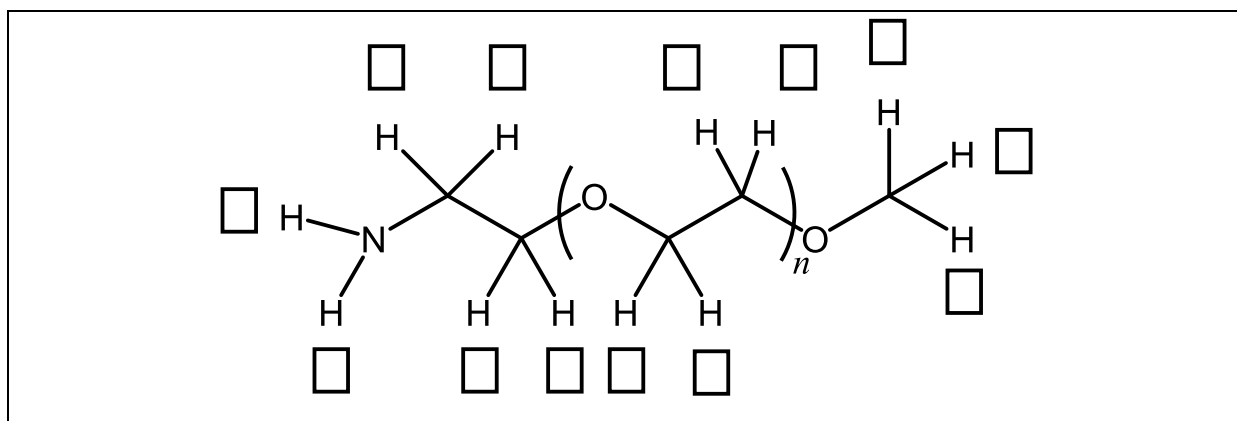
Nesta primeira parte, vamos estudar o homopolímero **1** solúvel em água (α -metoxi- ω -aminopoli(etilenoglicol)).

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

Sinal	δ (ppm)	Área do pico
a	2,7*	0,6
b	3,3	0,9
c	3,4	0,6
d	$\sim 3,5$	133,7

Tabela 1, *na presença de D_2O , o sinal em 2,7 ppm desaparece.

1. **Associe** os sinais de RMN ^1H (a, b, c, d) da Tabela 1 aos correspondentes prótons.



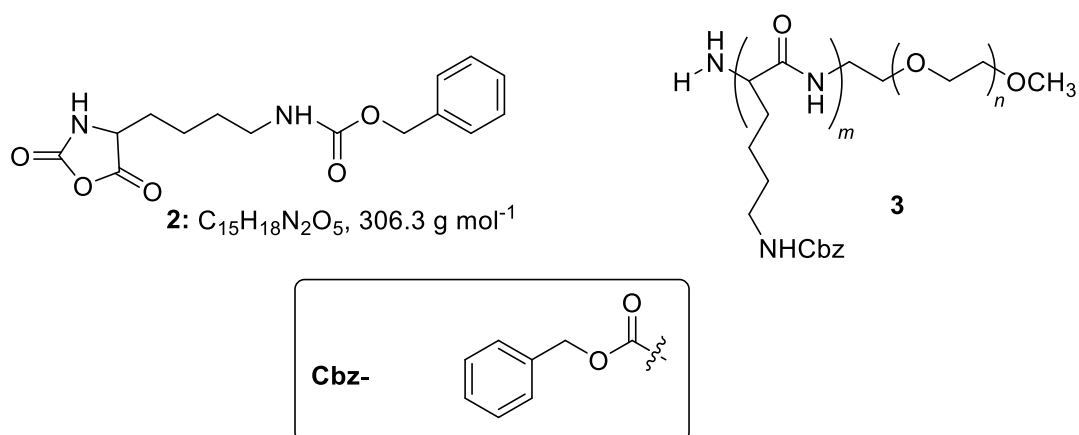
2. **Expresse** o grau médio de polimerização n em função da área $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$ do pico de RMN da unidade de repetição e da área A_{OCH_3} do pico de RMN do grupo terminal metoxil. **Calcule** n .

$$n =$$

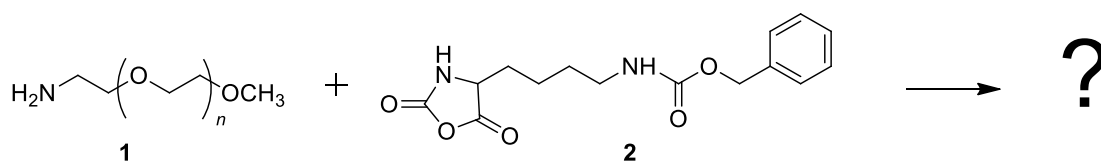
Se você não conseguiu calcular n , o valor de $n = 100$ pode ser usado no restante do problema.

Estudo de um copolímero-dibloco

A síntese do segundo bloco do copolímero é realizada através da reação de **1** com **2** (ϵ -(benziloxicarbonil)-lisina N -carboxianhídrido). Isto produz o copolímero em bloco **3**.

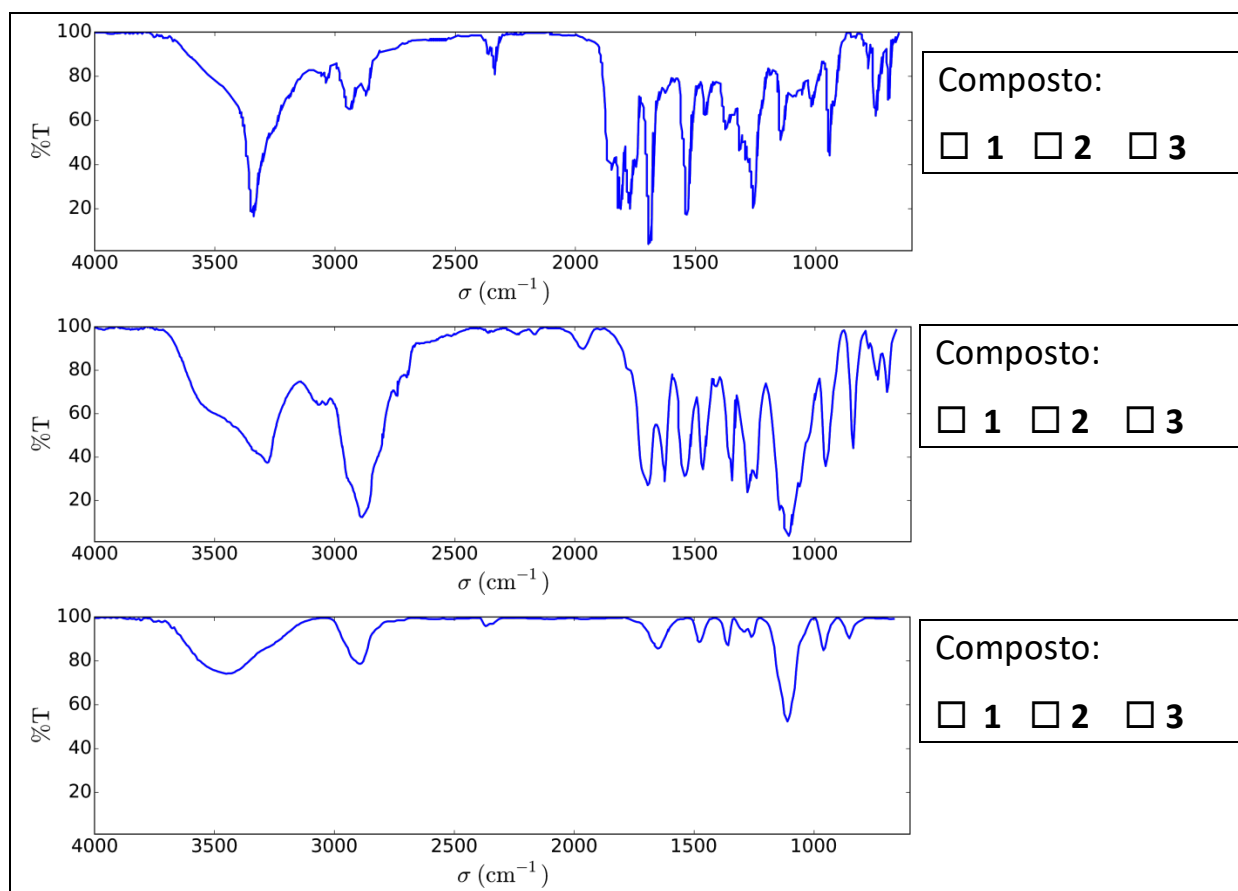


3. **Desenhe** o intermediário de reação intermediária que é formado na primeira etapa da adição de **1** a **2**. A segunda etapa do mecanismo leva à formação de uma molécula de gás, **G**. **Desenhe** sua estrutura.



G:

4. Medidas de infravermelho (IV) são realizadas para caracterizar os compostos. Associe os três espectros de IV com os compostos **1**, **2** e **3**.



5. O espectro de RMN ^1H do copolímero **3** (em DMSO- d_6 , a 60 ° C, 500 MHz) é mostrado na Fig. 1. Usando alguns ou todos os sinais de RMN, cujas áreas são relatadas na Tabela 2, calcule sua massa molar numérica média M_n , considerando n da questão 2. Para os seus cálculos, desenhe um círculo em torno do (s) grupo (s) de átomos que você usou e dê seu (s) símbolo (s) correspondente (α , β , ...).

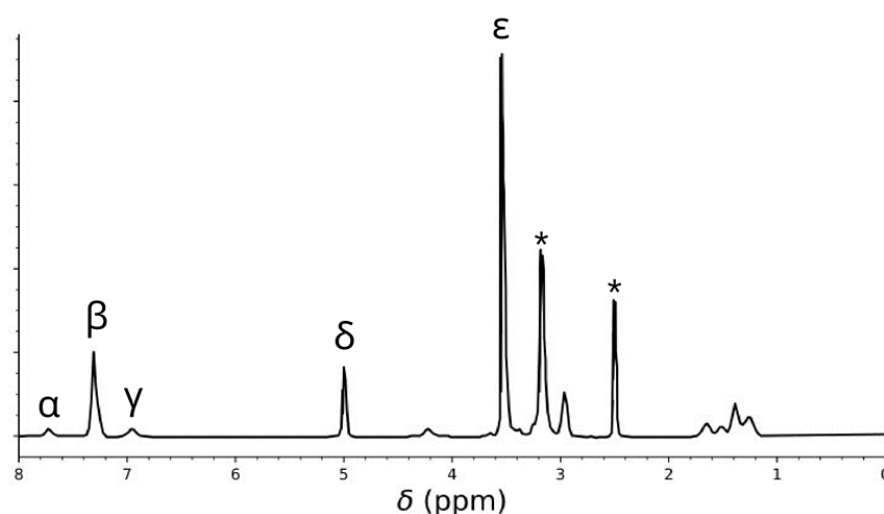
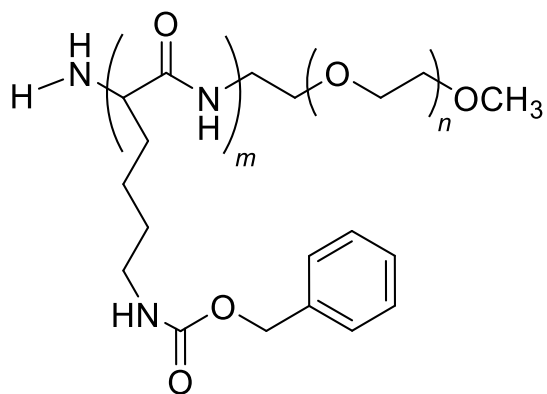


Tabela 2

Pico	Área
α	22,4
β	119
γ	23,8
δ	47,6
ϵ	622

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



$$M_n = \quad \text{kg mol}^{-1}$$

Escreva 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 de experimentos de cromatografia de exclusão por tamanho (SEC, do inglês Size Exclusion Chromatography) são apresentados na Fig. 2.

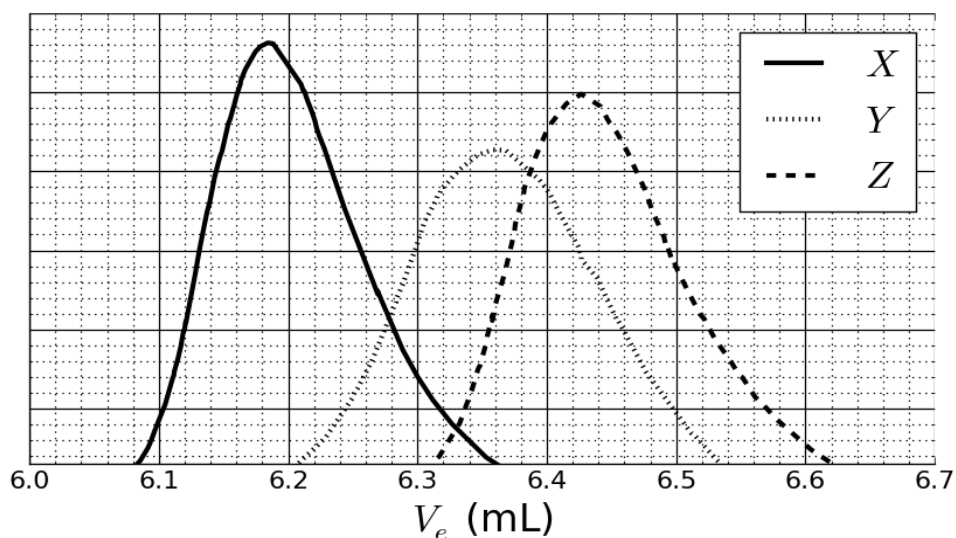


Fig. 2 – Cromatogramas SEC de **3a**, **3b** e **3c** como uma função do volume de eluição, V_e .

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

3a:	☐ X	☐ Y	☐ Z
3b:	☐ X	☐ Y	☐ Z
3c:	☐ X	☐ Y	☐ Z

Para calibrar o cromatograma, uma mistura de polímeros padrão de massas conhecidas (3, 30, 130, 700 e 7000 kg mol⁻¹) foi estudada (Fig. 3).

O valor do log da massa molar é uma função linear do volume de eluição, V_e .

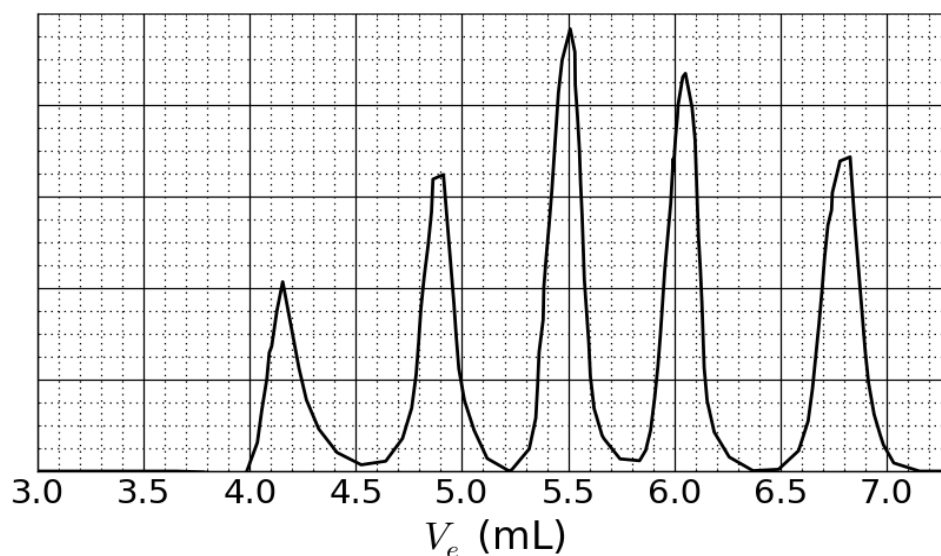
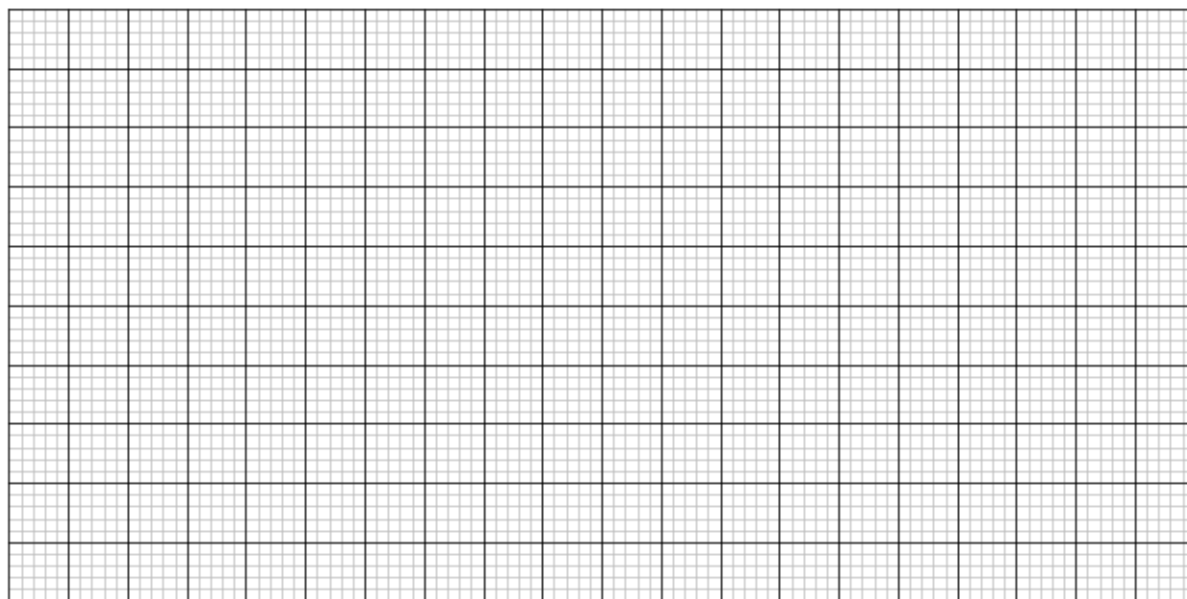


Fig. 3 – Cromatograma SEC da mistura de padrões.

7. Com base nas curvas 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 do segundo bloco. **Detalhe** seu cálculo; você pode usar uma calculadora ou plotar um gráfico

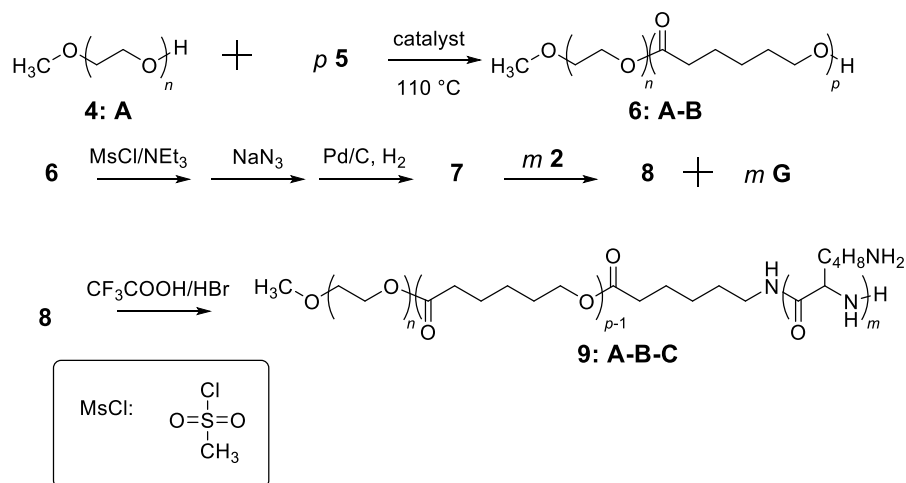
 $V_e =$

mL

 $m =$

Síntese de copolímero tribloco

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



8. **Desenhe** as estruturas de **5**, **7** e **8**.

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

7 (um gás é formado na etapa final)

8

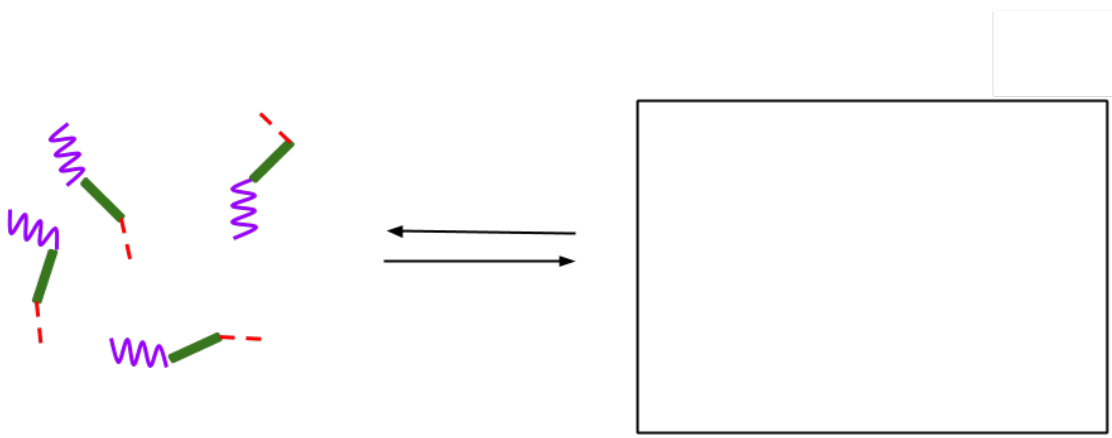
9. Os copolímeros em bloco anfifílicos, tais como **9: A-B-C**, podem ser usados para aplicações médicas, pois se auto-montam em micelas em água (pH = 7), que podem ser usadas como transportadores de fármacos. **Associe** cada bloco do copolímero a uma propriedade. **Desenhe** um esquema da micela com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

A:	☐ hidrofóbico	☐ hidrofílico
B:	☐ hidrofóbico	☐ hidrofílico
C:	☐ hidrofóbico	☐ hidrofílico

A 

B 

C 



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

Problema T7: Movimento de anéis no [2]catenano

Em 2016, J.-P. Sauvage, Sir J. F. Stoddart e B. L. Feringa foram laureados com o Prêmio 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 ligante de fenantrolina (bidentado) e o segundo macrociclo contém dois ligantes: uma fenantrolina e um ligante de terpiridina (tridentado). O íon cobre é coordenado por um ligante de cada macrociclo. Dependendo do estado de oxidação do cobre (+ I ou + II) as duas configurações são obtidas (Fig. 1).

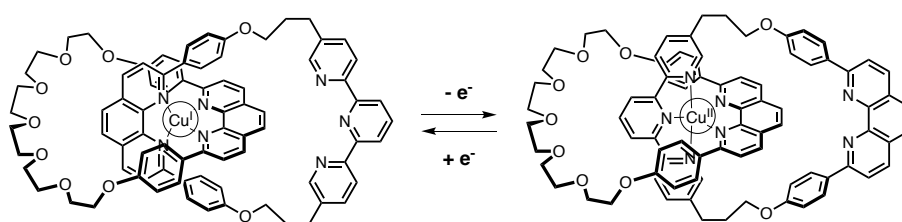
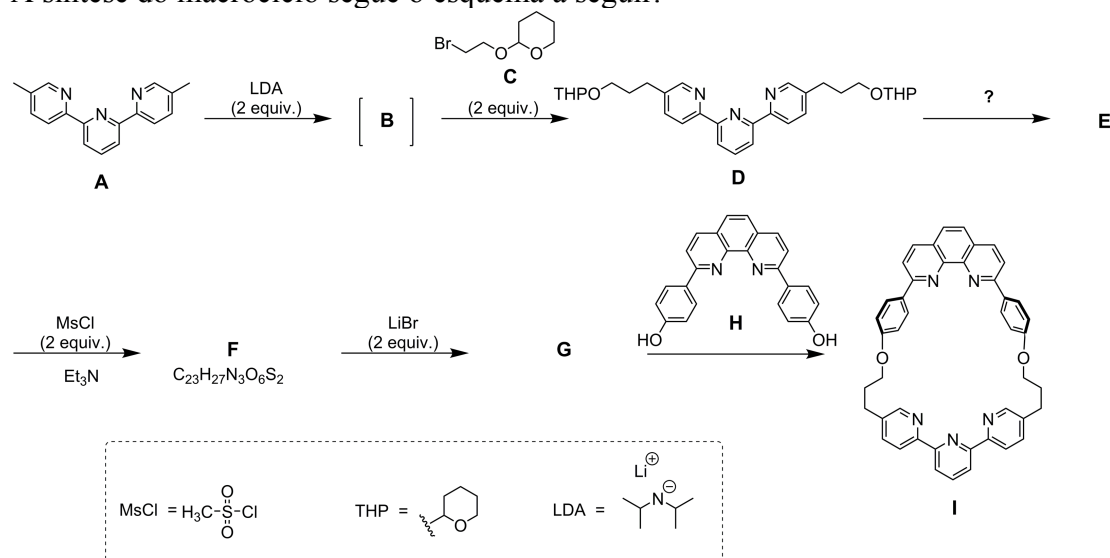


Fig. 1 – configurações estáveis do anel no [2]catenano.

A síntese do macrociclo segue o esquema a seguir:



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

B

2. **Desenhe** a estrutura dos compostos **E**, **F** e **G**.

E

F

G

3. Das condições reacionais a seguir, **escolha** aquela(s) que pode(m) produzir **E** a partir de **D**:

- ☐ H^+ , H_2O
- ☐ OH^- , H_2O
- ☐ NaBH_4 , CH_3OH
- ☐ H_2 , Pd/C , THF

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

- ☐ um grupo abandonador
- ☐ um grupo protetor
- ☐ um grupo desativante
- ☐ um grupo dirigente

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

- ☐ substituição aromática eletrofílica
- ☐ substituição aromática nucleofílica
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}1$
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}2$

6. **Desenhe** o estado de transição da etapa determinante da reação $F \rightarrow G$, mostrando a sua geometria 3D. Desenhe apenas 1 centro reacional. A cadeia carbônica principal pode ser representada como um grupo R.

Estado de Transição:

--

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

7. **Escreva** a configuração eletrônica completa do Cu(0) no estado fundamental. Apresente o estado de oxidação do Cu no complexo **J** e escreva a configuração eletrônica do Cu no íon livre correspondente a **J**.

Configuração eletrônica de 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 ligantes ao redor do cobre central, **represente** os níveis eletrônicos dos orbitais d sujeitos ao campo cristalino. **Preencha** o diagrama de orbitais. **Dê** o valor de spin máximo (S) para este complexo.

A geometria do Cu em **L** é:

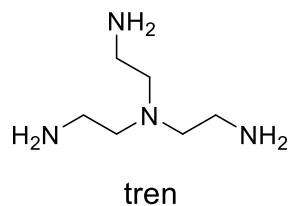
- ☐ Octaédrica
☐ Tetraédrica
☐ Quadrado planar
☐ Bipirâmide trigonal

Desdobramento e preenchimento dos orbitais d:

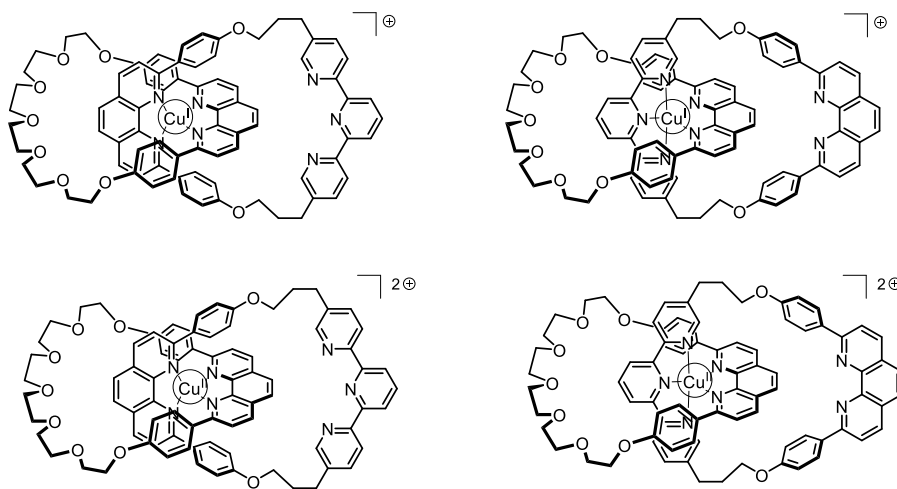
$S =$

9. Dentre os compostos a seguir, **selecione** aquele que pode remover o íon cobre em **L** para obter o [2]catenano livre:

- ☐ CH_3CN
☐ NH_4PF_6
☐ KCN
☐ tren



No [2]catenano **L**, o íon cobre pode existir em dois estados de oxidação (+I) ou (+II), e cada um deles exibe uma esfera de coordenação diferente (tetra- ou penta-coordenado, respectivamente).



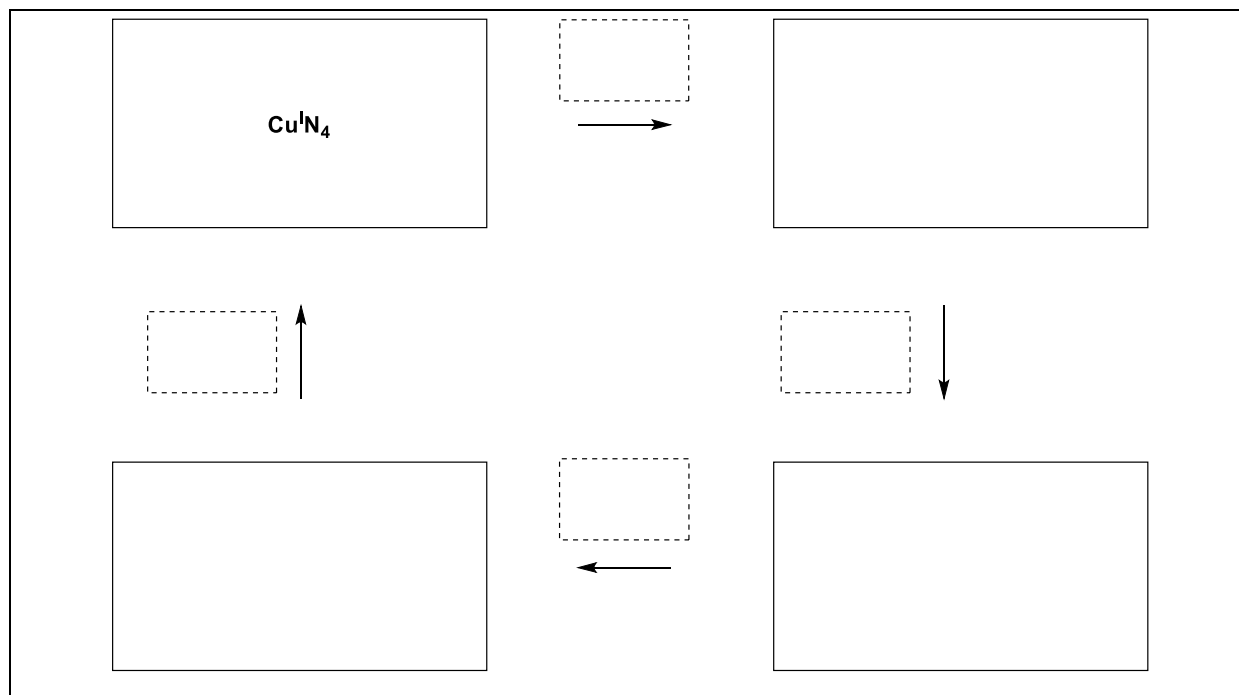
*Fig. 2 – Estados do [2]catenano **L***

A estabilidade dos complexos de Cu(I) pode ser inferida comparando-se suas estruturas eletrônicas àsquelas de um gás nobre.

10. **Preencha** os espaços em branco com um número e marque um dos quadrados:

O complexo $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ tem ... elétrons na esfera de coordenação do metal
 O complexo $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ tem ... elétrons na esfera de coordenação do metal.
 O complexo $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ é ☐ mais / ☐ menos estável que o complexo $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$.

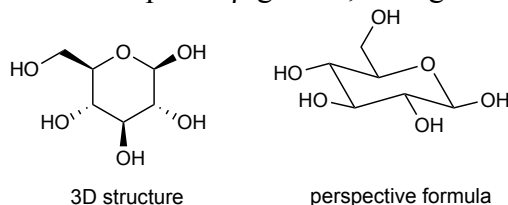
11. **Preencha** as caixas sólidas com a designação dos complexos envolvidos na Fig. 2 e **complete** a sequência para alcançar o controle eletroquímico do sistema usando a seguinte notação para as caixas tracejadas:  (rotação); $+e^-$; $-e^-$.



Problema	Questão	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Total
T8 6%	Pontos	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Nota																

Problema T8: Identificação e síntese de inositóis

Neste problema, definimos como “estrutura 3D” (3D structure) e “fórmula em perspectiva” (perspective formula), como indicado para a β -glicose, na seguinte figura



Inositóis são ciclo-hexan-1,2,3,4,5,6-hexóis. Alguns destes carbociclos de seis membros, em particular o *myo*-inositol, estão envolvidos em um número considerável de processos biológicos.

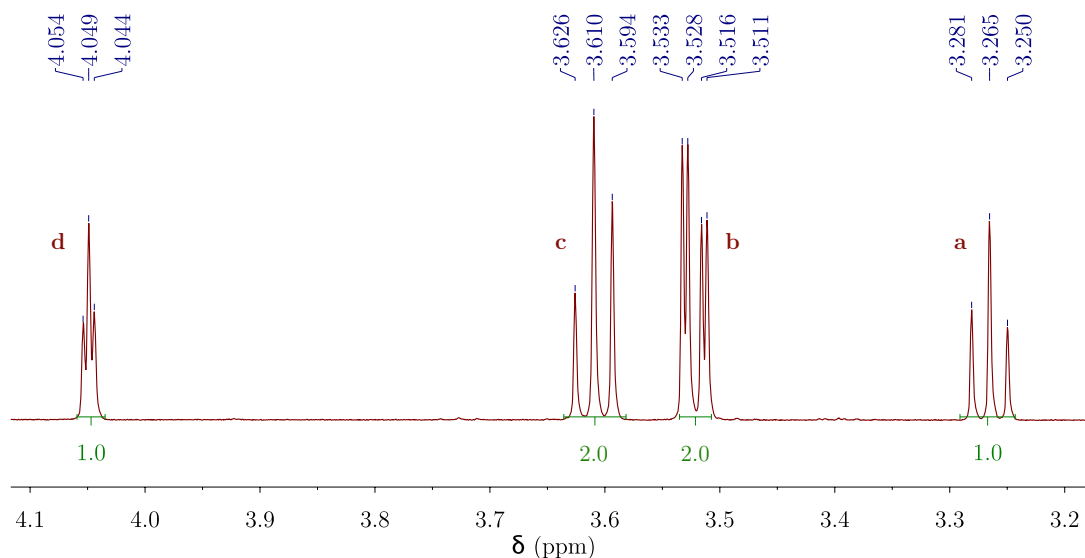
Estrutura do *myo*-inositol

1. **Desenhe** a estrutura dos inositóis, sem detalhar a estereoquímica.

Esta família de moléculas tem 9 estereoisômeros diferentes, incluindo os enantiômeros.

2. **Desenhe** todas as estruturas 3D dos estereoisômeros que são opticamente ativos

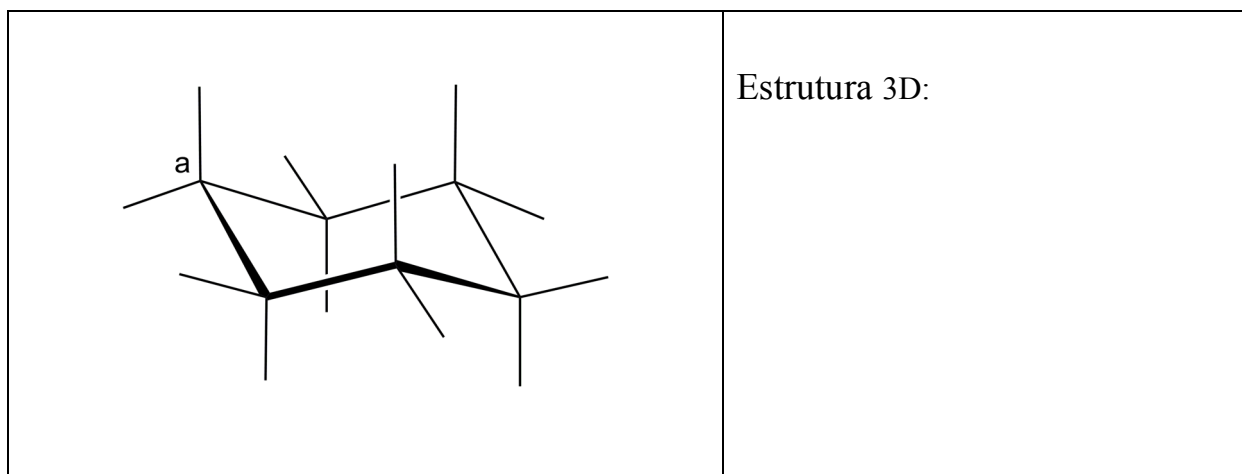
A estrutura de um inositol específico, o *myo*-inositol, é estudada aqui. Apenas um dos seus conformêros em cadeira é predominante e a sua estrutura pode ser deduzida a partir do seu espectro de RMN ^1H . O espectro a seguir foi obtido a 600 MHz em D_2O . Nenhum outro sinal desse composto foi observado no espectro. A integração é indicada no espectro abaixo de cada sinal.



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

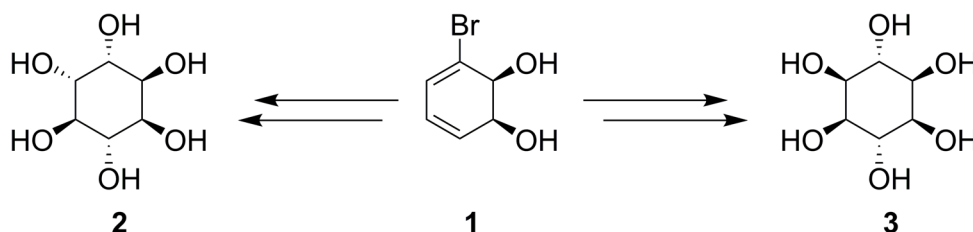
4. Tendo em consideração o número de sinais de prótons e a sua integração, **indique** o número de plano(s) de simetria presentes na molécula.

5. **Complete** a seguinte fórmula em perspectiva representando a conformação mais estável do *myo*-inositol. Depois, de acordo com o espectro de RMN ^1H , **atribua** a cada hidrogênio a letra correspondente (**a**, **b**, **c** ou **d**). O Próton **a** deve ser o que está ligado ao carbono **a**. **Desenhe** a sua estrutura 3D.



Síntese de inositóis

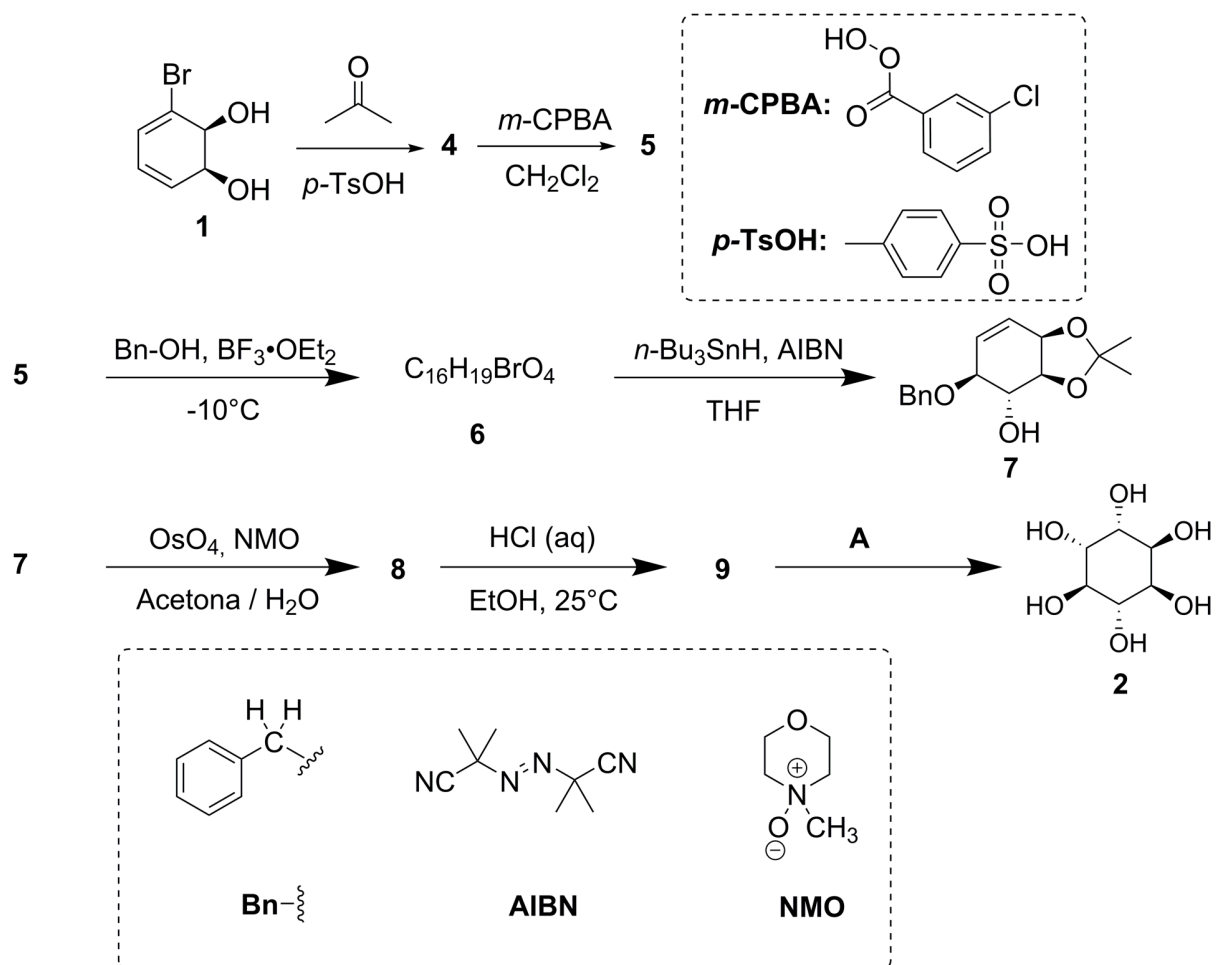
Para aplicações medicinais é útil sintetizar, em larga escala, alguns fosfatos de inositol. Vamos estudar a síntese do inositol **2** a partir do bromodiol **1**.



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

- | |
|---|
| ☐ enantiômeros
☐ epímeros
☐ diastereoisômeros
☐ atropoisômeros |
|---|

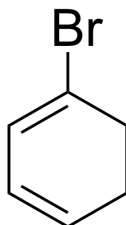
O inositol **2** pode ser obtido, em 7 passos, a partir do composto **1**.



7. **Desenhe** 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-ciclohexadieno representado a seguir, que é a estrutura do substrato **4**. **Circule** a dupla ligação que apresenta a maior densidade eletrônica. **Em estruturas separadas, represente** todos os efeitos eletrônicos devidos ao átomo de bromo.



9. **Desenhe** a estrutura 3D do diastereoisômero majoritário de **5**.

5

10. **Indique** o número total de estereoisômeros de **5** que podem ser obtidos por este processo de síntese, iniciado a partir do enantiômero puro **1**.

11. Na etapa da transformação de **5** em **6**, outro produto com a mesma fórmula molecular, designado por composto **6'**, pode ser formado. **Desenhe** a estrutura 3D dos compostos **6** e **6'**.

6

6'

12. **Desenhe** as estruturas 3D dos diastereoisômeros majoritários de **8** e **9**.

8	9
----------	----------

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

- ☐ H₂, Pd/C
☐ K₂CO₃, HF
☐ HCOOH, H₂O
☐ BF₃·OEt₂

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

-
- ☐ enantiômeros
☐ epímeros
☐ diastereoisômeros
☐ atropoisômeros

15. Considere a síntese do composto **2** a partir do composto **1**, **marque dentre as opções** as etapas que envolvem a remoção de grupos protetores ou dirigentes.

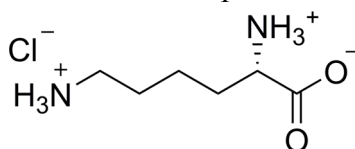
- ☐ **1** → **4**
☐ **4** → **5**
☐ **5** → **6**
☐ **6** → **7**
☐ **7** → **8**
☐ **8** → **9**
☐ **9** → **2**

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

Problema T9: Síntese da levobupivacaína

Parte I.

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



Hidrocloreto de L-lisina

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

Configuração:	Prioridade 1 > 2 > 3 > 4:
☐ R ☐ S	

2. O prefixo L na L-lisina refere-se à configuração relativa. **Marque** todas as afirmações que estiverem corretas:

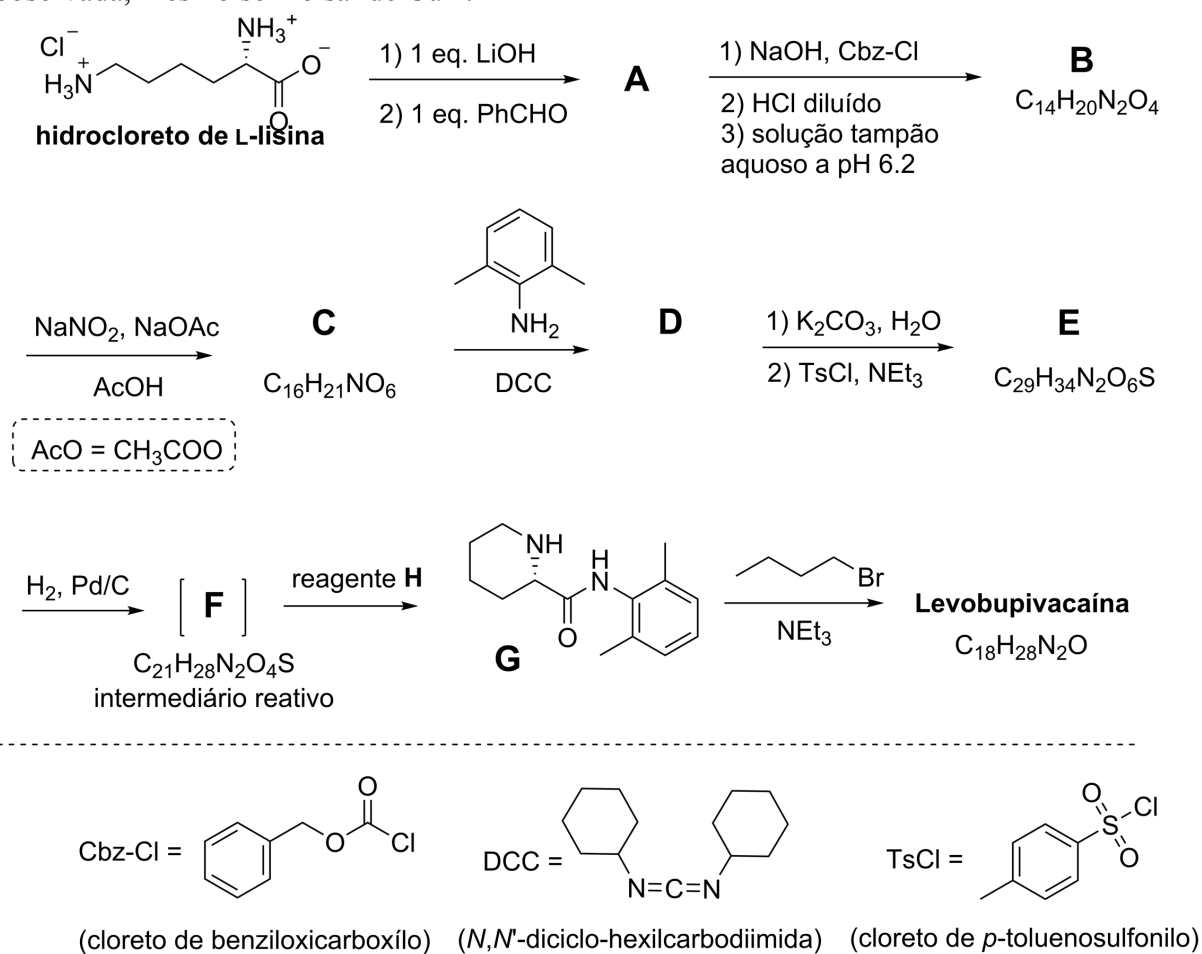
☐ Todos os L-aminoácidos naturais são levógiros. ☐ Os L-aminoácidos naturais podem ser levógiros ou dextrógiros. ☐ Todos os L-aminoácidos naturais são (S). ☐ Todos os L-aminoácidos naturais são (R).

Usualmente, queremos que apenas um dos grupos amino da L-lisina reaja. A adição de uma solução aquosa de um sal de Cu^{2+} 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_2 não-complexado é que pode reagir.

3. Considerando que a L-lisina atua como ligante bidentado e que o íon Cu^{2+} fica coordenado com duas L-lisinas na presença de uma solução aquosa alcalina, **desenhe** a estrutura do complexo de cobre formado.

Complexo

Felizmente, na síntese da levobupivacaína esquematizada abaixo, a mesma seletividade é observada, mesmo sem o sal de Cu^{2+} .



A partir deste ponto, você pode usar as abreviaturas indicadas no esquema acima.

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

A

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

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

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

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

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

- ☐ Grupo protetor do grupo amino.
- ☐ Grupo protetor do grupo hidroxila.
- ☐ Agente ativante para a formação de ligações amida.

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

- ☐ Substituição nucleofílica do grupo amino.
- ☐ Substituição eletrofílica do grupo amino.
- ☐ Substituição nucleofílica do grupo hidroxila.
- ☐ Substituição eletrofílica do grupo hidroxila.

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

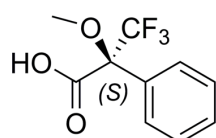
- | | |
|---|---|
| ☐ HCl diluído | ☐ Zn/HCl |
| ☐ K ₂ CO ₃ | ☐ H ₂ SO ₄ |
| ☐ KMnO ₄ diluído | ☐ NaOH diluído |
| ☐ SOCl ₂ | ☐ PCl ₅ |

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

Levobupivacaína C₁₈H₂₈N₂O

Parte II.

A síntese da levobupivacaína requer a utilização da L-lisina enantiomericamente pura. Um método comum para confirmar a pureza enantiomérica de aminoácidos é sua transformação em amidas usando o ácido de Mosher [ver a estrutura do isômero (*S*) abaixo].



(*S*)- Ácido de Mosher's

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

12. **Quantos produtos serão formados** na reação de uma mistura racêmica de lisina com o (*S*)-ácido de Mosher (considere que só o grupo α -amino da lisina é derivatizado)?

- | |
|---|
| ☐ Dois diastereoisômeros.
☐ Quatro diastereoisômeros.
☐ Uma mistura racêmica de dois enantiômeros.
☐ Quatro compostos: dois enantiômeros e dois diastereoisômeros. |
|---|

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

- | |
|---|
| ☐ Espectroscopia de RMN.
☐ Cromatografia Líquida.
☐ Espectrometria de Massa.
☐ Espectroscopia de UV-vis. |
|---|