G0-1

Português - BR (Brazil)

Instruções Gerais

- Use apenas a caneta para escrever. Sua calculadora deve ser não programável.
- Este caderno de exame teórico contém 65 páginas, sem incluir as instruções gerais.
- Este exame possui **9 problemas.**
- Você tem **5 horas** para resolver o exame.
- **Inicie** apenas quando o comando de iniciar (**START)** for dado.
- Todos os resultados devem ser escritos nos quadros apropriados, à caneta, nas áreas designadas nas **folhas de resposta**. Use o verso das folhas de exame se você precisar de papel para rascunho. Lembre-se que respostas escritas fora das caixas de resposta não serão pontuadas.
- Escreva os cálculos relevantes nos quadros apropriados, quando necessário. A pontuação total só é dada para respostas corretas quando seu trabalho é mostrado.
- O aplicador anunciará um aviso de **30 minutos** antes do comando de parar (Stop).
- Você **deve parar** de escrever quando o comando **STOP** for dado. Continuar escrevendo vai levar à anulação do seu exame.
- A versão oficial desse exame em inglês está disponível sob demanda para esclarecimentos.

- Você não está autorizado a sair de seu local de exame sem permissão. Se precisar de alguma assistência (calculadora quebrada, banheiro, etc), levante a mão e espere até que um aplicador chegue.

BOA SORTE!

G0-2

Português - BR (Brazil)

Problemas e Informações sobre Pontuação

Problema n°	Título	Pontuação Total	% da Pontuação Total
1	Duas Belezas da Turquia: o gato Van Turco e o gato Angorá	**24**	**8**
2	Um conto de um Intermediário de Reação	**77**	**10**
3	(±)-Coerulescine	**51**	**8**
4	Simetria Importa!	**66**	**10**
5	Cônia, Cenoura, Beta-caroteno, Vitamina A, Sistema Imunológico, Visão	**100**	**14**
6	Termodinâmica através de uma jornada Interestelar	**80**	**12**
7	Ftalocianinas	**85**	**12**
8	Compostos de Boro e Armazenamento de Hidrogênio	**58**	**14**
9	Quantificação de íons de Metais Pesados	**100**	**12**
	TOTAL	**641**	**100**

G0-3

Português - BR (Brazil)

Autores

ALANYALIOĞLU, Murat, *Atatürk University*

AYDOĞAN, Abdullah, *İstanbul Technical University*

BURAT, Ayfer Kalkan, *İstanbul Technical University*

DAĞ, Ömer, *Bilkent University*

DAŞTAN, Arif, *Atatürk University*

KILIÇ, Hamdullah, *Atatürk University*

METİN, Önder, *Koç University*

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*

TÜRKMEN, Yunus Emre, *Bilkent University*

ÜNLÜ, Caner, *İstanbul Technical University*

YILMAZ, İsmail, *İstanbul Technical University*

YURTSEVER, Mine, *İstanbul Technical University*

Editor

SARAÇOĞLU, Nurullah, Atatürk University

G0-4

Português - BR (Brazil)

Constantes Físicas e Equações

Constante de Avogadro	$N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1,3807 \times 10^{23} \text{JK}^{-1}$
Constante Universal dos Gases	$R = 8,3145\ \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} = 0,08205\ \text{atm LK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
Velocidade da luz	$c = 2,9979 \times 10^{8} \text{ms}^{-1}$
Constante de Planck	$h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{Js}$
Constante de Faraday	$F = 9,6485 \times 10^{4} \text{C mol}^{-1}$
Massa do elétron	$m_e = 9,1093 \times 10^{-31}$ kg
Pressão Padrão	$P = 1bar = 10^5$ Pa
Pressão Atmosférica	$Patm = 1,01325 \times 10^5\ Pa = 760$ mmHg$= 760$ torr
Zero da escala Celsius	$273,15\ K$
1 picômetro (pm)	10^{-12} m; $1\mathring{A} = 10^{-10}$ m
1 nanômetro (nm)	$10^{-9}m$
	$1\,eV = 1,6 \times 10^{-19}$ J
	$1\,cal = 4,184$ J
Unidade de Massa Atômica (amu)	$1\,amu = 1,6605 \times 10^{-27}$ kg
Carga de um elétron	$1,6021 \times 10^{-19}$ C
Equação dos Gases Ideais	$PV = nRT$

G0-5

Português - BR (Brazil)

Constantes Físicas e Equações

Entalpia	$H = U + PV$
Energia Livre de Gibbs	$G = H - TS$
	$\Delta_r G = \Delta G^0 + RTlnQ$
	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE^0_{cell}$
Variação da Entropia	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, em que q_{rev} é o calor trocado em um processo reversível
Variação da Entropia	$\Delta S = nR \ln \frac{v_2}{v_1}$ (para a expansão isotérmica de um gás ideal)
Equação de Nernst	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{oxidação}}}{C_{\text{redução}}}$
Energia de um fóton	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Leis de velocidade integradas	
Ordem Zero	$[A] = [A]_0 - kt$
Primeira Ordem	$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$
Segunda Ordem	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Equação de Arrhenius	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Equação para curva de calibração linear	$y = mx + n$
Equação de Lambert–Beer	$A = \varepsilon lc$

G0-6

Português - BR (Brazil)

Tabela Periódica dos Elementos

1																	18
1 H 1.008	2		atomic number Symbol atomic weight									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 -

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 -

2019 IYPT
International Year of the Periodic Table of Chemical Elements

IUPAC

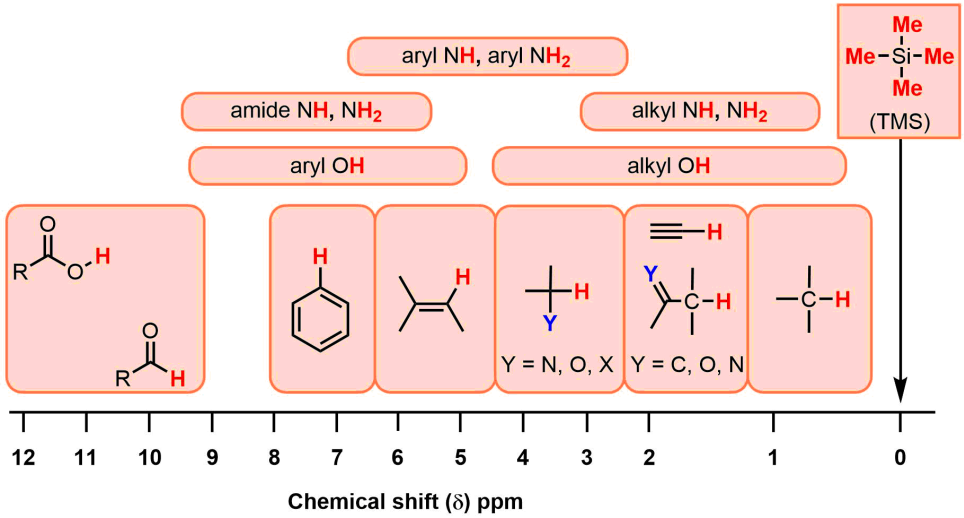
Copyright © 2018 International Union of Pure and Applied Chemistry

Reproduced by permission of the International Union of Pure and Applied Chemistry

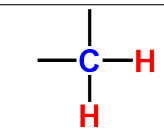
G0-7

Português - BR (Brazil)

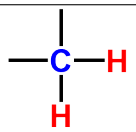
Deslocamento Químico de RMN de ^{1}H



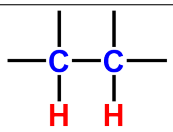
Constantes de acoplamento típicas



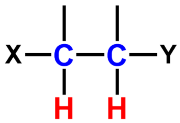
geminal
^{2}J = 0 Hz
(hidrogênios homotópicos)



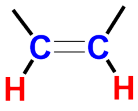
geminal
^{2}J = 2–15 Hz
(hidrogênios diasterotópicos)



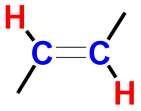
vicinal
^{3}J = 6–8 Hz



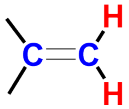
vicinal
^{3}J = 2–12 Hz
(depende do ângulo diedro)



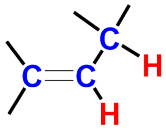
cis
^{3}J = 7–12 Hz



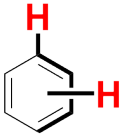
trans
^{3}J = 12–18 Hz



geminal
^{2}J = 0.5–3 Hz



alílico
^{3}J = 3–11 Hz
(depende do ângulo diedro)



^{3}J = 6–9 Hz (orto)
^{4}J = 1–3 Hz (meta)
^{5}J = 0–1 Hz (para)

G0-8

Português - BR (Brazil)

Deslocamento Químico de RMN de ^{13}C

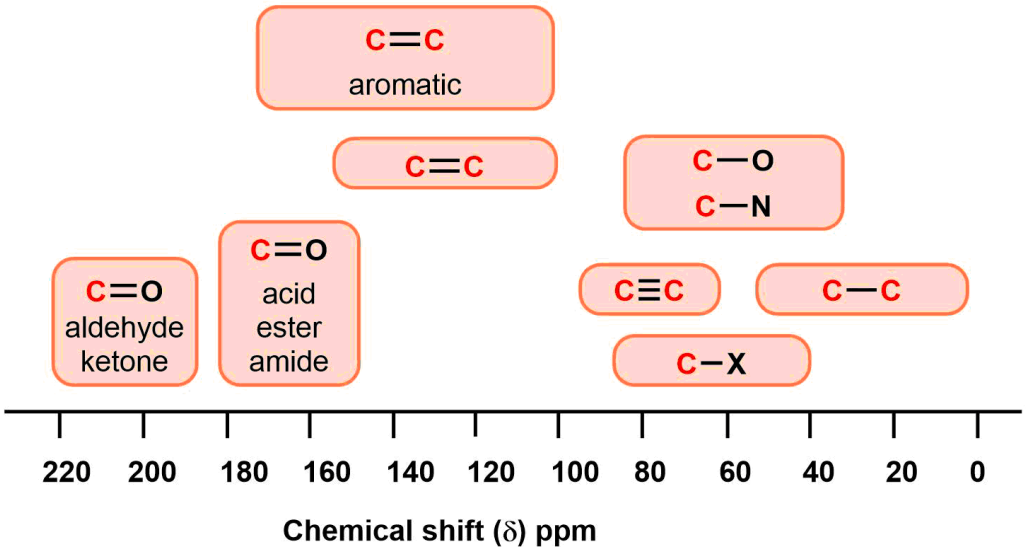


Tabela de Frequência de Absorção no Infravermelho

Grupo Funcional	Tipo de Vibração	Região da Frequência de absorção (cm^{-1})	Intensidade
Álcoois			
O–H	(estiramento, com ligação de hidrogênio)	3600–3200	forte, larga
	(estiramento, livre)	3700–3500	forte, fina
C–O	(estiramento)	1150–1050	forte
Alcanos			
C–H	estiramento	3000–2850	forte
	dobramento	1480–1350	variável
Alcenos			
=C–H	estiramento	3100–3010	média
	dobramento	1000–675	forte
C=C	estiramento	1680–1620	variável
Haletos de alquila			
C–F	estiramento	1400–1000	forte
C–Cl	estiramento	800–600	forte
C–Br	estiramento	600–500	forte
C–I	estiramento	500	forte
Alcinos			
C–H	estiramento	3300	forte, fino
C≡C	estiramento	2260–2100	variável, ausente em alcinos simétricos

G0-10

Português - BR (Brazil)

Tabela de Frequência de Abosrção no Infravermelho

Aminas			
N–H	estiramento	3500–3300	média (aminas primárias possuem duas bandas; aminas secundárias possuem uma banda, normalmente muito fraca)
C–N	estiramento	1360–1080	média-fraca
N–H	dobramento	1600	média
Aromáticos			
C–H	estiramento	3100–3000	média
C=C	estiramento	1600–1400	média-fraca, múltiplas bandas
Carbonílicos			
C=O	estiramento	1820–1670	forte
Ácidos			
C=O	estiramento	1725–1700	forte
O–H	estiramento	3300–2500	forte, muito larga
C–O	estiramento	1320–1210	forte
Aldeídos			
C=O	estiramento	1740–1720	forte
C–H	estiramento	2850–2820 & 2750–2720	média, dois picos
Amidas			
C=O	estiramento	1690–1640	forte
N–H	estiramento	3500–3100	não substituídas têm duas bandas
	dobramento	1640–1550	

G0-11

Português - BR (Brazil)

Tabela de Frequência de Abosrção no Infravermelho

Anidridos			
C=O	estiramento	1830–1800 & 1775–1740	duas bandas
Ésteres			
C=O	estiramento	1750–1735	forte
C–O	estiramento	1300–1000	duas bandas ou mais
Cetonas			
acíclicas	estiramento	1725–1705	forte
cíclicas	estiramento	anel de 3 membros - 1850	forte
	estiramento	anel de 4 membros - 1780	forte
	estiramento	anel de 5 membros - 1745	forte
	estiramento	anel de 6 membros - 1715	forte
	estiramento	anel de 8 membros - 1705	forte
α,β-insaturadas	estiramento	1685–1665	forte
conjugação desloca a absorção para menores números de onda			
cetonas arílicas	estiramento	1700–1680	forte
Éteres			
C–O	estiramento	1300–1000 (1150–1070)	forte
Nitrilas			
C≡N	estiramento	2260–2210	média
Nitro			
N–O	estiramento	1560–1515 & 1385-1345	forte, duas bandas

Q1-1

Português - BR (Brazil)

Duas belezas da Turquia: o gato Van da Turquia e o gato Angorá

O mais bonito dos gatos, o gato Van da Turquia é uma raça pura que vive apenas na bacia do lago Van. Outra raça endêmica de gatos é o gato de Ancara. Eles são chamados de gato Angorá. A característica mais importante desses gatos são seus olhos, cada um de uma cor diferente.

Van cat

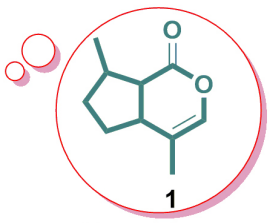
Ankara cat

Nepeta cataria (catnip)

Semelhante aos humanos ,os gatos podem algumas vezes ficar estressados ou raivosos. Assim como as pessoas ficam alegres através da ação da melatonina, o estresse dos gatos pode ser reduzido e eles podem se tornar felizes graças a um produto natural. Nepetalactona é um composto orgânico isolado da planta erva dos gatos (*Nepeta cataria*), que age como um atrativo para os gatos. A Nepetalactona é um composto monoterpenóide bicíclico com dez carbonos, derivado do isopreno com dois anéis fundidos: um ciclopentano e uma lactona.

Cat eating catnip in the garden

Cat's dream



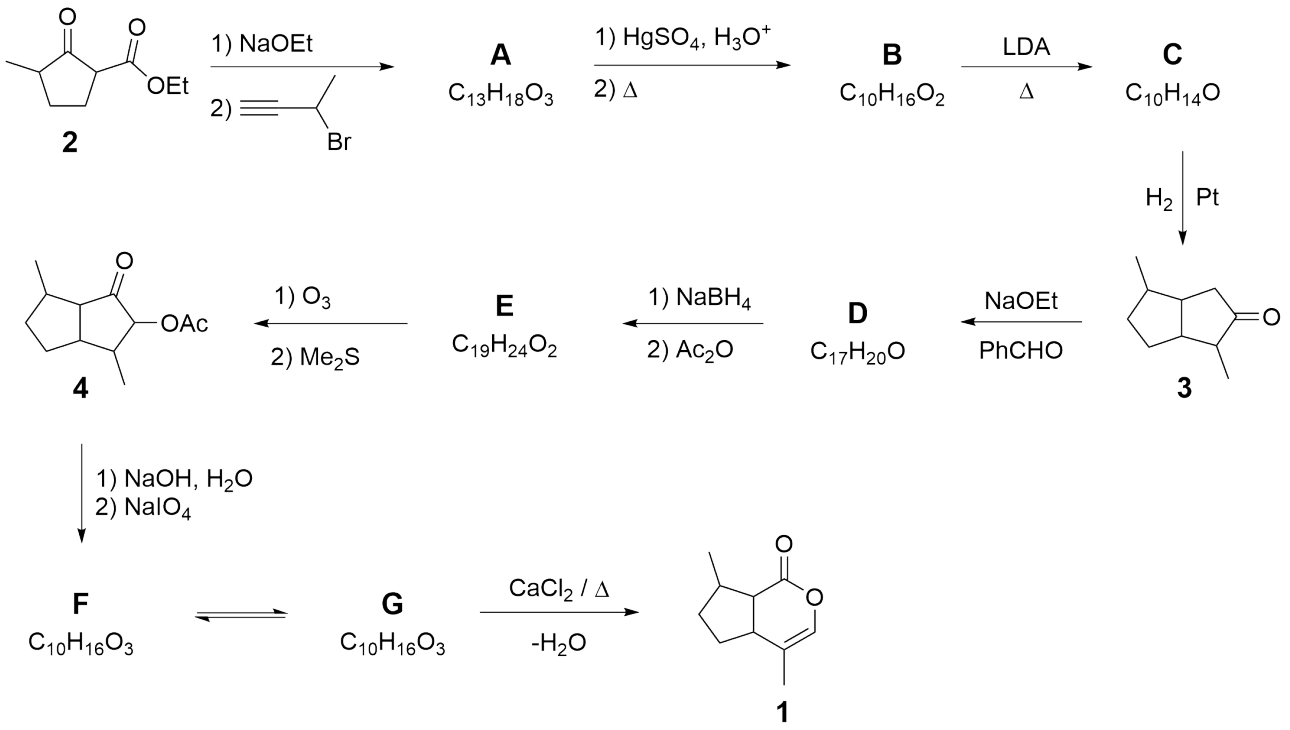
1

Nepetalactone

Q1-2

Português - BR (Brazil)

Síntese total da Nepetalactona



1.1	O esquema acima descreve a síntese total de nepetalactona. **Desenhe** as estruturas de **A-G**, sem os detalhes estereoquímicos.	14.0pt

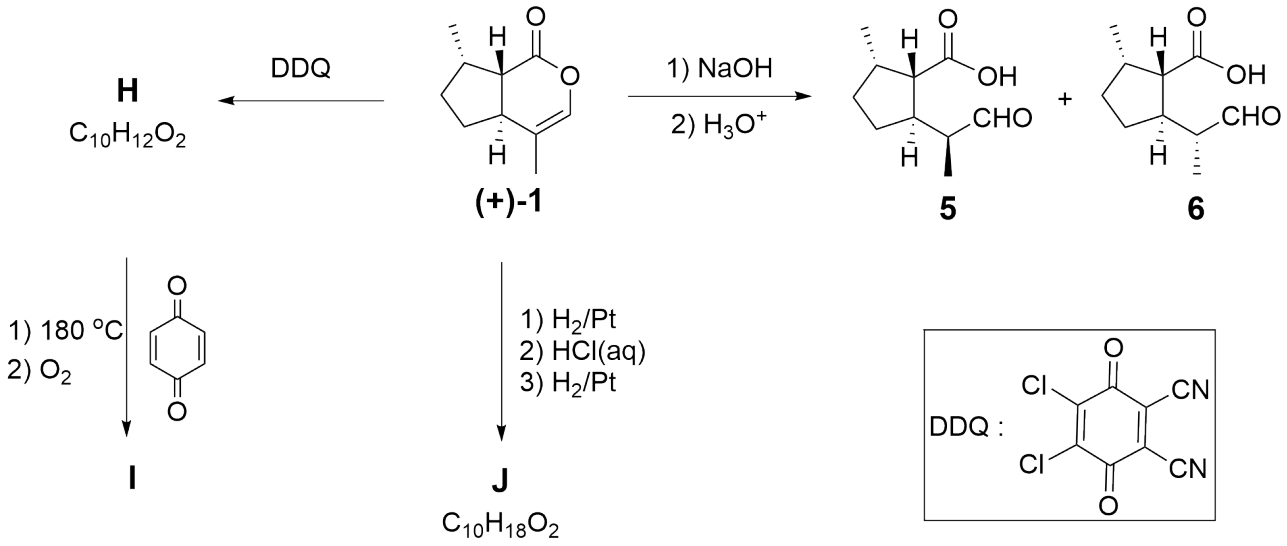
Dicas:

- O composto **A** tem uma banda forte e estreita em 3300 cm^{-1} no espectro infravermelho.
- **A**, **B**, e **F** são monocíclicos, enquanto **C**, **D**, **E** e **G** são compostos bicíclicos.
- **F** tem um dubleto em 9,8 ppm no espectro RMN de ^1H.

Q1-3

Português - BR (Brazil)

Reações da Nepetalactona



O esquema acima inclui algumas reações de um dos isômeros enantiopuros da nepetalactona **1**.

Três dos produtos de reação (**5**, **6** e **J**) são utilizados como repelentes de insetos na indústria.

1.2	Para a relação entre **5** e **6**, qual das alternativas a seguir é/são verdadeiras? **Marque** nas caixas próximas à(s) resposta(s) correta(s) na sua folha de respostas.	4.0pt

A reação de **1** com DDQ produz um composto altamente conjugado **H**. Além disso, a reação térmica do composto **H** com a p-quinona produz **I** com massa molar de 226,28 g/mol.

1.3	Desenhe as estruturas de **H**, **I** e **J** indicando a estereoquímica.	6.0pt

Dicas:

- Durante a formação de **I**, ocorrem reações sequenciais pericíclicas e uma reação de oxidação (devido à presença de O_2) e um gás bastante conhecido se forma durante a reação.
- **J** possui uma banda forte e muito larga entre 3300 e 2500 cm^{-1} no espectro de infravermelho.

A1-1

Português - BR (Brazil)

Duas belezas da Turquia: o gato Van da Turquia e o gato Angorá

1.1 (14.0 pt)

A	**B**
C	**D**
E	**F**
G	

A1-2

Português - BR (Brazil)

1.2 (4.0 pt)

- ☐ Enantiômeros
- ☐ Diastereoisômeros
- ☐ Idênticos
- ☐ Estereoisômeros

1.3 (6.0 pt)

H	**I**
J	

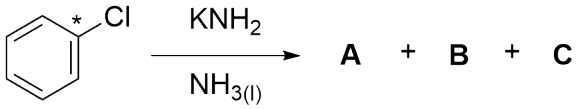
Q2-1

Português - BR (Brazil)

Um conto de um Intermediário de Reação

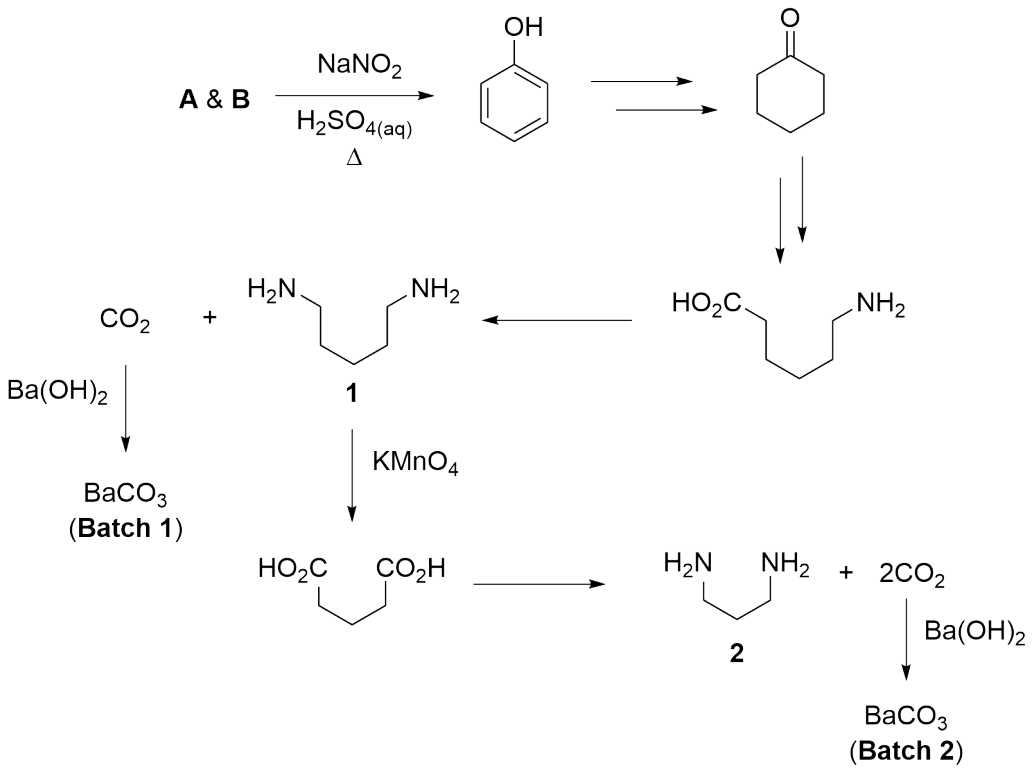
As arinas constituem uma classe especial de intermediários de reação. A primeira evidência experimental para a estrutura de uma arina (benzina) foi demonstrada em 1953 através dos elegantes experimentos de marcação por John D. Roberts e colaboradores.

Em um típico experimento, clorobenzeno, cujo carbono na posição 1 foi marcado com ^{14}C radioativo, reagiu com KNH_2 em NH_3 líquida para formar quantidades iguais dos isômeros isotópicos **A** e **B** juntamente com o sal inorgânico **C**. Esta reação ocorre por meio da formação de uma arina intermediária **D**.



2.1	**Desenhe** as estruturas de **A**, **B** e **D**, e forneça a fórmula de **C**. Indique a(s) posição(ões) do(s) carbono(s) marcado ^{14}C com um asterisco (*) quando aplicável.	7.0pt

A análise do(s) produto(s) marcados com ^{14}C foi realizada via experimentos de degradação (os carbonos marcados com ^{14}C não são mostrados nas estruturas). A radioatividade dos intermediários e dos produtos finais foi examinada.

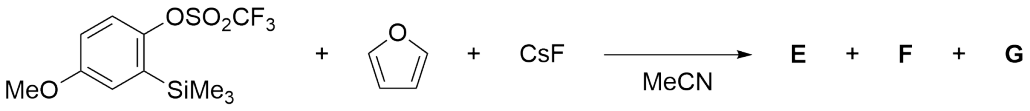


Q2-2

Português - BR (Brazil)

2.2 **Assinale** as caixas apropriadas na folha de respostas para os intermediários e produtos que você espera que apresentem radioatividade. 9.0pt

Com o objetivo de facilitar a formação de arinas, Kobayashi e colaboradores desenvolveram um protocolo de geração de arinas induzido por fluoreto. Usando esse método, o derivado de benzeno **3** reage com furano (**4**) na presença de CsF, resultando na formação de **E**, **F** e **G**.



3 **4**

- A análise por combustão de **E** revelou a seguinte composição atômica: 75,8% de Carbono, 5,8% de Hidrogênio e 18,4% de Oxigênio.
- **E** não possui um próton que seja substitutível com D_2O na espectroscopia de RMN de ^1H.
- **F** é um composto iônico.

2.3 **Determine** as estruturas de **E**, **F** e **G (sem detalhes estereoquímicos)**. 8.0pt

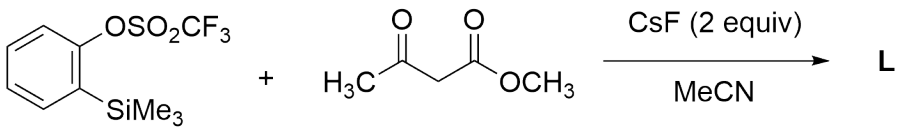
Na ausência de um nucleófilo ou capturador, arinas podem sofrer ciclodimerização do tipo [2+2] ou ciclotrimerização do tipo [2+2+2] sob condições favoráveis. O derivado da arina que é obtido quando o composto **3** é tratado com um equivalente de CsF em MeCN pode produzir, em princípio, quatro produtos diferentes de dimerização e trimerização (**H**-**K**).

- **H** possui dois planos de simetria.
- É esperado que **I** apresente 21 sinais em seu espectro de RMN de ^{13}C.
- Tanto **I** como **J** exibem um valor de m/z de 318,1 em seus espectros de massa.

2.4 **Determine** a estrutura dos compostos **H**-**K**. 16pt

Quando o composto **5** reage com o β-ceto-éster **6** na presença de 2 equivalentes de CsF a 80 °C, **L** é obtido como o produto majoritário. Os dados dos espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C registrados em $CDCl_3$ para o composto **L**, são mostrados a seguir:

- ^1H-NMR: δ 7,79 (dd, J = 7,6, 1,5 Hz, 1H), 7,47–7,33 (m, 2H), 7,25–7,20 (m, 1H), 3,91 (s, 2H), 3,66 (s, 3H), 2,56 (s, 3H) ppm.
- ^{13}C-NMR: δ 201,3, 172,0, 137,1, 134,4, 132,8, 132,1, 130,1, 127,5, 51,9, 40,2, 28,8 ppm.



5 **6**

Q2-3

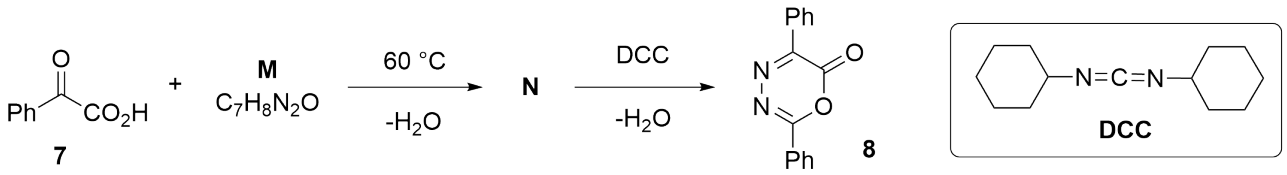
Português - BR (Brazil)

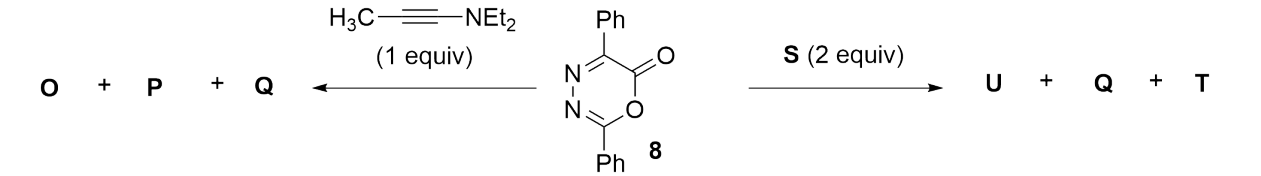
2.5	**Determine** a estrutura do composto **L**.	5.0pt

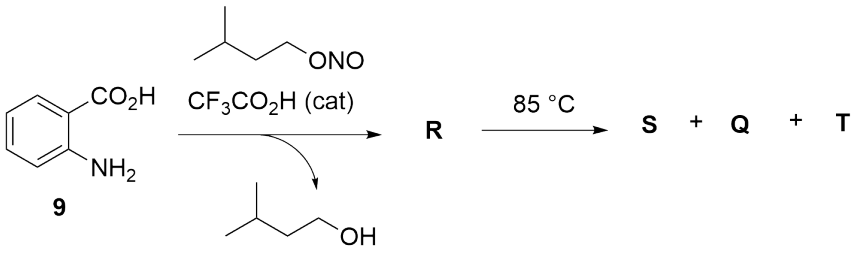
2.6	Na reação mostrada na tarefa **2.5**, qual(quais) afirmação(ões) na folha de respostas descreve(m) a(s) função(ões) do CsF? • Os valores de pK_a do HF e do β-ceto-éster **6** em dimetilsulfóxido (DMSO) são em torno de 15 e 14, respectivamente.	4.0pt

O derivado diazopirona **8** mostrou-se útil como reagente para a construção de uma variedade de redes cíclicas. Sua preparação a partir do ácido fenilglioxílico (**7**) e seu uso em duas diferentes reações é descrito a seguir.

- **Q** e **T** são gases nas condições ambientes.
- **O** e **P** são isômeros constitucionais.
- **Q** não apresenta nenhum sinal no espectro de infravermelho.
- O aquecimento de 1 mol de **R** a 85 °C gera 1 mol do reagente intermediário **S**.
- A reação do composto **8** com dois equivalentes de **S** forma os compostos **U**, **Q** e **T**.







Nota:

equiv= equivalente

cat= catalisador

2.7	**Determine** as estruturas dos compostos **M-U**.	28.0pt

A2-1

Português - BR (Brazil)

Um conto de um Intermediário de Reação

2.1 (7.0 pt)

A	**B**
C	**D**

2.2 (9.0 pt)

Considerando apenas **A**:	Considerando apenas **B**:
☐ Composto **1**	☐ Composto **1**
☐ $BaCO_3$ (Batch **1**)	☐ $BaCO_3$ (Batch **1**)
☐ Composto **2**	☐ Composto **2**
☐ $BaCO_3$ (Batch **2**)	☐ $BaCO_3$ (Batch **2**)

A2-2

Português - BR (Brazil)

2.3 (8.0 pt)

E	**F**
G	

2.4 (16.0 pt)

H	**I**
J	**K**

A2-3

Português - BR (Brazil)

2.5 (5.0 pt)

L

2.6 (4.0 pt)

- ☐ F^- hidrolisa o grupo trifluorometanosulfonato (O_3SCF_3) do composto **5**.
- ☐ F^- ataca o grupo –$SiMe_3$ do composto **5**.
- ☐ F^- como base para deprotonar o composto **6**.
- ☐ F^- atua como nucleófilo e ataca o grupo éster do composto **6**.

A2-4

Português - BR (Brazil)

2.7 (28.0 pt)

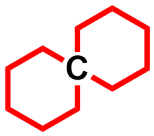
M	**N**
O e **P**	**Q**
R	**S**
T	**U**

Q3-1

Português - BR (Brazil)

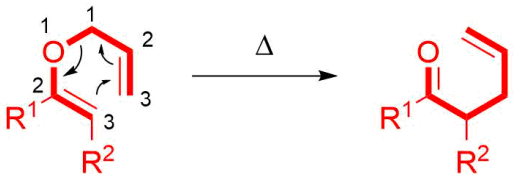
(±)-Coerulescine

Um composto *spiro* é tipicamente um composto orgânico contendo anéis ligados por um átomo comum (spiro-átomo) como o átomo de carbono em negrito na figura abaixo. O sistema spiro[pirrolidina-3,3'-oxoindol] é um esqueleto orgânico incorporado em diversos alcaloides citostáticos e outros compostos artificiais. Coerulescina (**1**) e horsfilina são os membros protótipos mais simples desta subfamília que demonstram atividade biológica diversa e podem ser sintetizados pela rota mostrada abaixo.



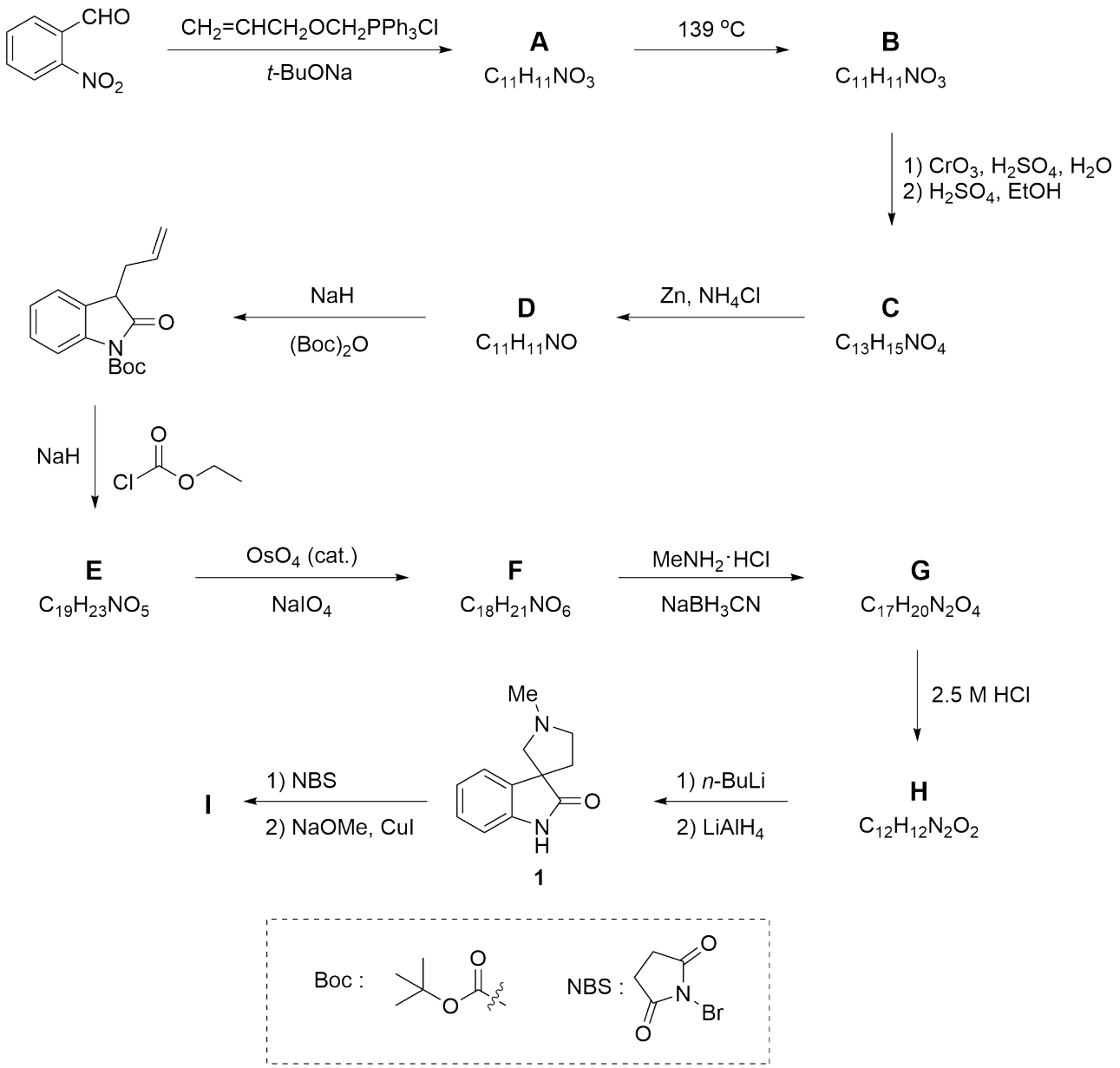
O rearranjo de Claisen, que é um rearranjo sigmatrópico-[3,3], é uma poderosa reação envolvendo formação de ligações carbono-carbono, na qual um éter alil vinil é convertido termicamente em um composto carbonílico insaturado, como mostrado no Esquema abaixo. Quando o composto **A** é aquecido, ele sofre o rearranjo de Claisen para formar o composto carbonílico **B**.

Para esta tarefa, as suas respostas podem ser dadas sem indicação estereoquímica.



Q3-2

Português - BR (Brazil)



Q3-3

Português - BR (Brazil)

3.1 **Desenhe** as estruturas dos compostos **A** e **B**. 8.0pt
- **A** é uma mistura inseparável de isômeros *cis/trans.*
- **B** tem uma absorção no espectro de infravermelho em 1726 cm^{-1}.

3.2 **Desenhe** as estruturas dos compostos **C**, **D**, **E**, e **F**. 16.0pt
- **D**–**F** têm uma estrutura bicíclica.

3.3 **Escolha** a ordem correta das etapas para a transformação de **F** em **G**. 4.0pt

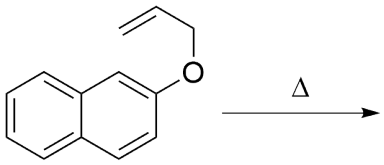
3.4 **Desenhe** as estruturas dos compostos **G** e **H** (ambos compostos *spiro*). 8.0pt

3.5 **Desenhe** a estrutura do intermediário produzido pelo tratamento com *n*-BuLi no passo **H** → **coerulescine (1)**. 5.0pt

Coerulescine (1), quando tratada com *N*-bromosuccinimida (NBS), produz o derivado bromado, que sob aquecimento com metóxido de sódio na presença de iodeto cuproso forma **horsfilina** (**I**) com um rendimento de 60%.

3.6 **Escolha** a estrutura correta para o composto **I** consistente com os seguintes dados de RMN de ^{1}H: δ 7,05 (d, *J* = 1,4 Hz, 1H), 6,78 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H), 6,72 (dd, *J* = 8,0, 1,4 Hz, 1H) ppm. 5.0pt

3.7 Quando o alil éter do 2-naftol é aquecido, um rearranjo sigmatrópico é provocado. **Escreva** a estrutura do produto majoritário isolado a partir desta reação. 5.0pt



A3-1

Português - BR (Brazil)

(±)-Coerulescine

3.1 (8.0 pt)

A	**B**

3.2 (16.0 pt)

C	**D**
E	**F**

A3-2

Português - BR (Brazil)

3.3 (4.0 pt)

- ☐ Formação de imina, depois redução, depois amidação
- ☐ Amidação, depois formação de imina, depois redução
- ☐ Redução, depois amidação, depois formação de imina

3.4 (8.0 pt)

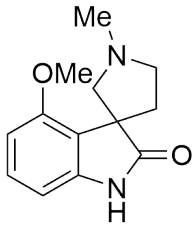
G	**H**

3.5 (5.0 pt)

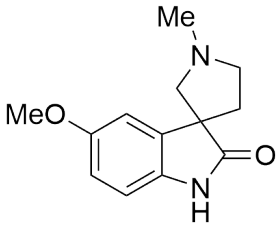
A3-3

Português - BR (Brazil)

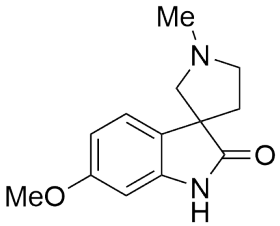
3.6 (5.0 pt)



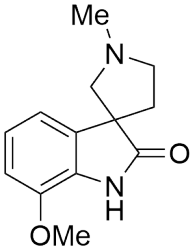
☐



☐



☐



☐

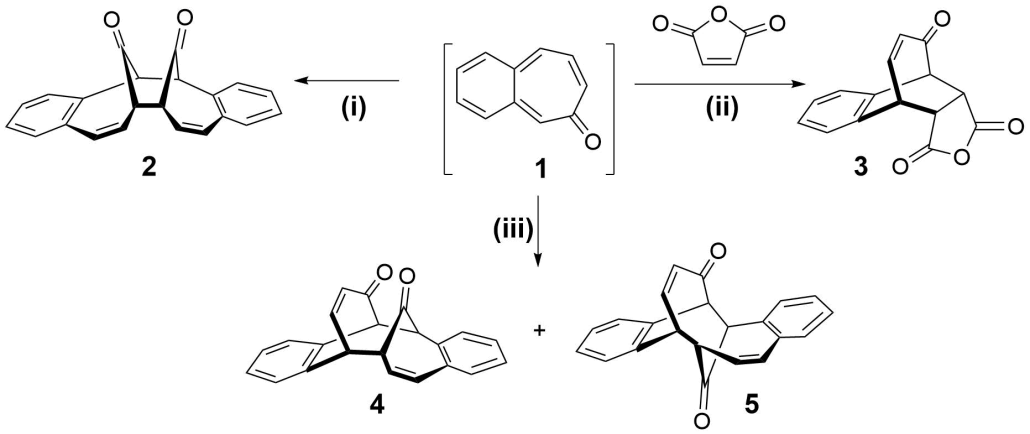
3.7 (5.0 pt)

Q4-1

Português - BR (Brazil)

Simetria importa!

Existem inúmeras reações na química orgânica, que ocorrem via estados de transição cíclico e são classificadas como reações pericíclicas. As regras de Woodward – Hoffmann, desenvolvidas por Robert B. Woodward e Roald Hoffmann, são usadas para racionalizar aspectos estereoquímicos e a energia de ativação de reações pericíclicas.



Regras de Woodward–Hoffmann				
	Reações eletrocíclicas		**Cicloadições**	
Número de elétrons	Térmica (Δ)	Fotoquímica ($h\nu$)	Térmica (Δ)	Fotoquímica ($h\nu$)
4*n* (n = 1, 2, ..)	Conrotatória (con)	Disrotatória (dis)	Desfavorável	Favorável
4*n*+2 (n = 1, 2, ..)	Disrotatória (dis)	Conrotatória (con)	Favorável	Desfavorável

4.1 **Preencha** a tabela para as reações (**i**)-(**iii**) ou produtos **2–5** 12.0pt

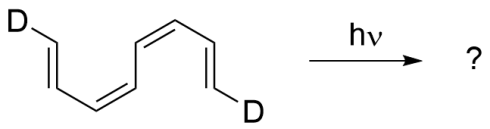
Existem três possíveis isômeros de benzotropona. Embora dois dos isômeros da benzotropona tenham sido isolados, o 3,4-benzotropona (1) não foi isolado. Sua instabilidade é atribuída à estrutura o-quinoidal de **1** porque não possui um sistema de sexteto de elétrons no anel benzeno.

4.2 **Desenhe** as estruturas dos isômeros estáveis da benzotropona **A** (que apresenta 6 sinais em seu espectro de RMN de ^{13}C) e **B** (que apresenta 11 sinais em seu espectro de RMN de ^{13}C). 6.0pt

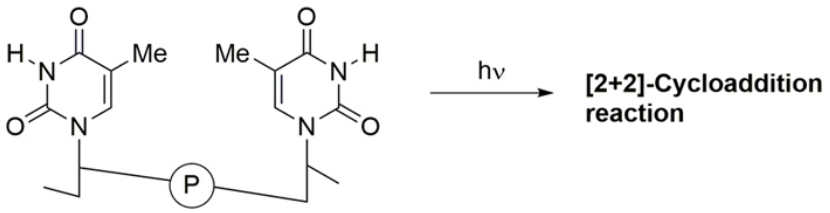
Q4-2

Português - BR (Brazil)

4.3 Quando o tetraeno abaixo, reage sob condições fotoquímicas, o(s) produto(s) permitidos por simetria, para três tamanhos diferentes de anel, podem se formar de acordo com as Regras de Woodward-Hoffmann. **Marque** a resposta correta em cada linha. 6.0pt



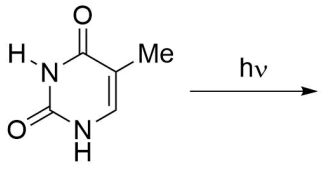
Prof. Dr. Aziz Sancar



O Prêmio Nobel de Química de 2015 foi concedido, em conjunto, ao cientista turco Aziz Sancar, ao cientista sueco Tomas Lindahl e ao cientista americano Paul Modrich por seus "estudos mecanísticos de reparo do DNA".

Bases pirimídicas encontradas no DNA podem sofrer uma **reação de cicloadição fotoquímica [2 + 2]** (ver figura acima) com a luz UV que atinge a pele de uma pessoa, causando danos ao DNA, o que pode levar ao câncer de pele. A pesquisa do professor Aziz Sancar concentrou-se no mecanismo de reparo do DNA para esse tipo de dano.

A timina (**T**) é uma das nucleobases que pode sofrer uma reação fotoquímica com a luz UV. Vamos supor que temos uma solução de timina livre que foi submetida à irradiação UV



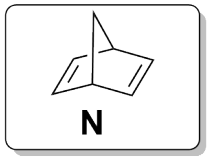
T

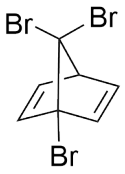
4.4 Considerando a estereoquímica, **desenhe** as estruturas de **todos os produtos possíveis** desta reação entre duas moléculas livres de timina (**T**). **Circule** o(s) composto(s) que é/são quiral(is). Desenhar apenas um enantiômero de um par enantiomérico é suficiente. Por favor, note que somente ligações C=C participam dessa reação. 16.0pt

Q4-3

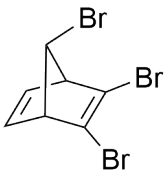
Português - BR (Brazil)

Uma ampla gama de derivados halogenados de norbornadieno (**N**) é conhecida na literatura. Tribromonorbornadieno ($C_7H_5Br_3$) possui seis isômeros aquirais (meso). Três desses isômeros (**6**, **7** e **8**) são dados abaixo.

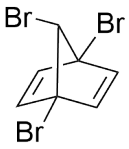




6



7

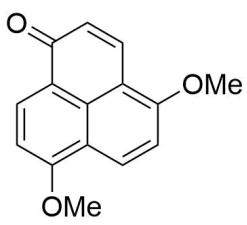


8

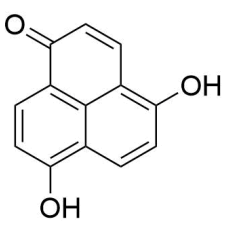
4.5	Quantos sinais você espera encontrar nos espectros de RMN de ^{13}C dos isômeros **6**, **7** e **8**? **Responda** nas respectivas caixas.	9.0pt

4.6	Ademais das estruturas **6 a 8** dadas nas caixas, **desenhe** as estruturas (**C**, **D** e **E**), dos outros três isômeros aquirais (meso) do tribromonorbornadieno ($C_7H_5Br_3$).	9.0pt

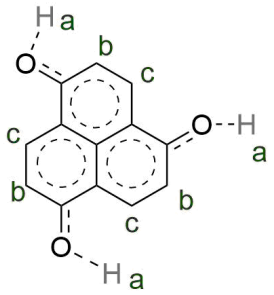
O espectro de RMN do éter **9** é complexo. Os dois grupos MeO- são diferentes, assim como todos os átomos de hidrogênio nos anéis. No entanto, o difenol **10** tem um espectro de RMN muito simples e existem apenas três tipos de prótons (marcados como a, b e c). Uma estrutura média que representa razoavelmente todas as estruturas de ressonância e sua simetria é mostrada em **11**.



9



10



11

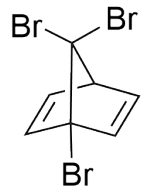
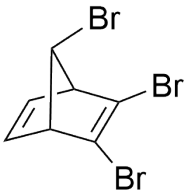
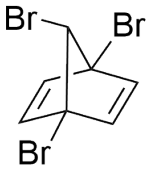
4.7	Quantos sinais você espera nos espectros de RMN de ^{13}C e de ^{1}H dos compostos **12** e **13**?	8.0pt

4

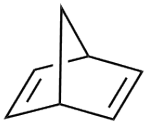
A4-3

Português - BR (Brazil)

4.5 (9.0 pt)

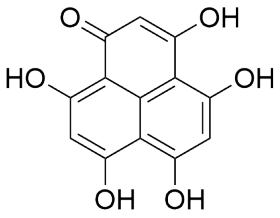
6	7	8
		

4.6 (9.0 pt)

C	D	E
		

4.7 (8.0 pt)

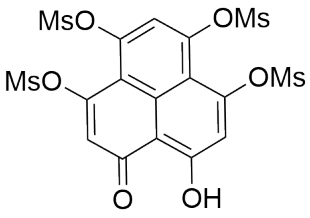
12



..... sinais no RMN de ^{13}C

..... sinais no RMN de ^{1}H

13



Ms = $MeSO_2$

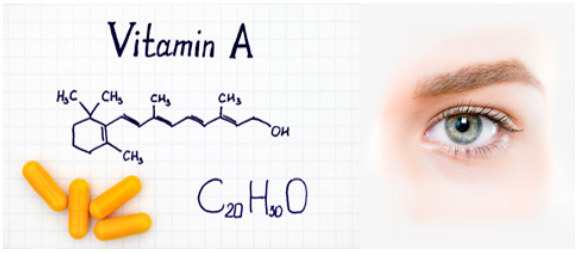
..... sinais no RMN de ^{13}C

..... sinais no RMN de ^{1}H

Q5-1

Português - BR (Brazil)

Cônia, Cenoura, Beta-Caroteno, Vitamina A, Sistema Imunológico, Visão



Mevlana (Rumi) foi um grande místico e poeta Sufi que viveu seus dias em Cônia no século 13. A relevância indireta de Cônia para a química é que a cidade provê 65% da produção de cenoura do país, a partir da qual uma das vitaminas essenciais (vitamina A) é obtida.

A cenoura é uma fonte importante de β-caroteno, o que confere ao vegetal sua cor laranja. Essa molécula é um pigmento vermelho alaranjado encontrado naturalmente em plantas e frutas e é uma provitamina A carotenoide. Ela é convertida em vitamina A, que é essencial para o crescimento e desenvolvimento normais, o sistema imunológico e a função da visão.

β-caroteno tem uma cadeia de polieno estendida de 22 átomos de carbono. É um sistema π conjugado com ligações simples e duplas alternadas. Seu comprimento de onda experimental de absorção máxima (λ_{max}) é 455 nm. Consideramos que todas as ligações entre C_1 e C_{22}são ligações conjugadas. Existem 22 elétrons π na molécula (Figura 1).

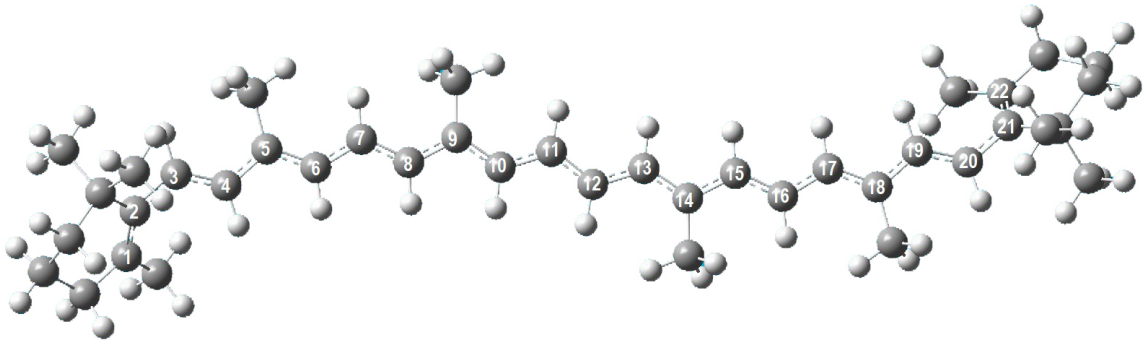


Figura 1. Representação bola e bastão da estrutura do β-caroteno. As esferas cinza e branca representam os átomos de carbono e hidrogênio, respectivamente. Os átomos de carbono numerados pertencem ao segmento linear π conjugado da molécula.

Em uma aproximação grosseira, pode-se considerar que os elétrons nos orbitais C-2Pz, os quais são perpendiculares ao plano molecular, movem-se ao longo de toda a molécula, sem interagir entre si. Eles se comportam como partículas independentes confinadas em uma molécula movendo-se ao longo do eixo *x* em uma dimensão. Essas características dos elétrons π os tornam candidatos a serem tratados pelo modelo mais simples chamado de modelo da **partícula na caixa unidimensional**.

A função de onda e as energias dos níveis quantizados para um elétron se movendo em uma caixa

Q5-2

Português - BR (Brazil)

unidimensional com paredes de potencial infinito são dadas a seguir:

$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}$ (Eq.1)

em que *n* é o número quântico, *n* = 1, 2, 3, 4, ..., ∞, e *L* é o comprimento da caixa.

$E_n = \frac{n^2 h^2}{8 m_e L^2}$ (Eq.2)

Em duas dimensões, dentro da mesma ideia da aproximação da partícula independente, a função de onda é expressa como o produto de funções de onda unidimensionais, e a energia é expressa como uma soma de energias unidimensionais. Os níveis de energia da caixa retangular bi-dimensional são dados por:

$E_{n_x,n_y} = [\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2}]\{\frac{h^2}{8m_e}\}$ (Eq.3)

em que n_x, n_y são números quânticos e eles são inteiros positivos. L_x, L_y são as dimensões da caixa no modelo 2D. Eles são números positivos.

5.1 Qual das duas sentenças abaixo estão corretas? **Marque** apenas uma resposta que inclui as sentenças corretas na folha de respostas. 13.0pt

A molécula de β-caroteno tem a cor laranja porque:

i) ela absorve na região do visível do espectro eletromagnético.

ii) A transição HOMO → LUMO ocorre pela absorção de um fóton infravermelho.

iii) o espaçamento entre o 22º e o 23º níveis de energia é igual à energia do fóton infravermelho no comprimento de onda laranja.

iv) ela absorve luz verde/azul e transmite cor vermelha/amarela.

v) ela absorve na região UV-visível já que a molécula não tem momento de dipolo líquido.

Embora seja altamente não realista, vamos assumir que o segmento conjugado da molécula seja linear e tratado com um modelo da partícula na caixa unidimensional, como mostrado na figura 2. Nesse caso, o comprimento da caixa pode ser aproximado por L=1,40×n_C (em Å), em que n_C é o número de átomos de carbono no segmento conjugado.

Use essa informação para responder às questões 5.2–5.6.

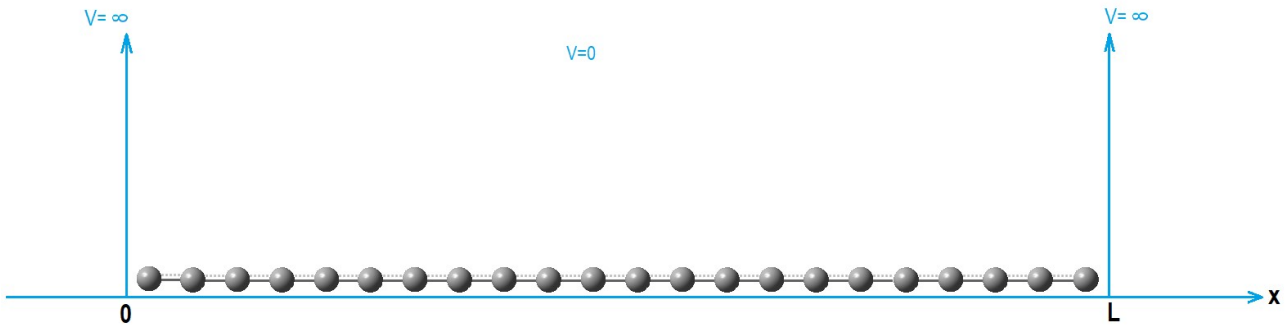


Figura 2. Representação esquemática do segmento linear conjugado formado por átomos de carbono do β-caroteno em uma caixa unidimensional de comprimento L.

Q5-3

Português - BR (Brazil)

5.2	**Calcule** as energias (em J) dos dois níveis de energia mais baixa.	13.0pt
5.3	**Desenhe** as funções de onda dos dois níveis de energia mais baixa colocando a legenda do eixo *x* de maneira apropriada.	15.0pt
5.4	**Faça um esquema** do diagrama de níveis de energia até *n* = 4 mostrando os espaçamentos relativos entre os níveis.	8.0pt
5.5	Qual a energia π total (em J) da molécula?	12.0pt
5.6	**Calcule** o comprimento de onda (em nm) no qual ocorre a transição entre o nível ocupado de maior energia e o nível desocupado de menor energia.	10.0pt

Use o modelo da partícula na caixa bi-dimensional para responder às questões 5.7–5.8.

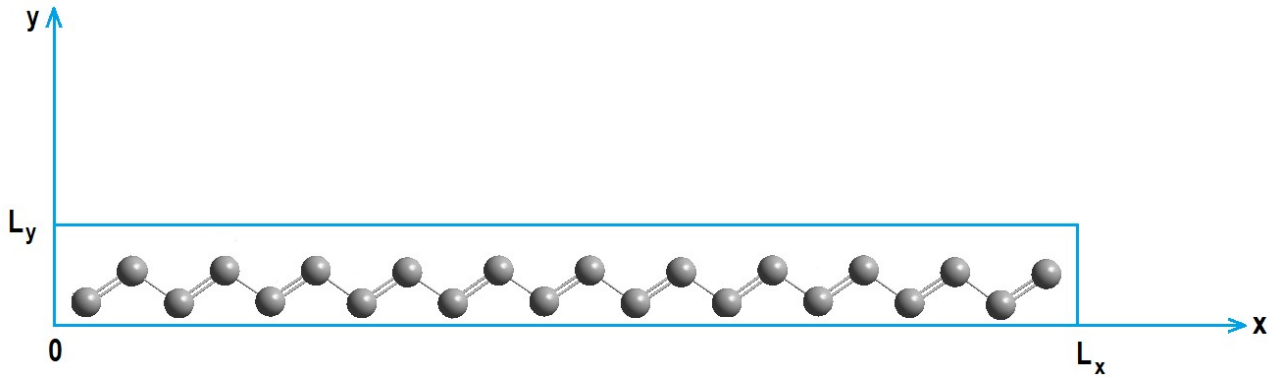


Figura 3. Representação esquemática do conjunto de átomos de carbono conjugados do β-caroteno em uma caixa bi-dimensional.

Considere que o segmento conjugado é formado por átomos de carbono que são todos *trans* entre si. O movimento dos elétrons π é estudado na caixa retangular bi-dimensional com dimensões L_x = 26,0 Å, L_y = 3,0 Å (Figura 3).

5.7	**Calcule** as energias (em J) do nível ocupado de maior energia e do nível desocupado de menor energia e o comprimento de onda (em nm) no qual ocorre a transição entre esses níveis de energia.	17.0pt
5.8	Qual deveria ser o valor de L_x (em Å) para que a molécula possa absorver luz no comprimento de onda experimental λ_{max} = 455 nm se L_y é mantido constante em 3,0 Å. (Considere que os números quânticos para HOMO e LUMO são os mesmos da questão 5.7.)	12.0pt

A5-1

Português - BR (Brazil)

Cônia, Cenoura, Beta-Caroteno, Vitamina A, Sistema Imunológico, Visão

5.1 (13.0 pt)

☐ **a)** i e ii	☐ **b)** i e iii	☐ **c)** i e iv	☐ **d)** i e v
☐ **e)** ii e iii	☐ **f)** ii e iv	☐ **g)** ii e v	☐ **h)** iii e iv
☐ **j)** iii e v	☐ k) iv e v		

5.2 (13.0 pt)

Cálculos:

5.3 (15.0 pt)

A5-2

Português - BR (Brazil)

5.4 (8.0 pt)

5.5 (12.0 pt)

A5-3

Português - BR (Brazil)

5.6 (10.0 pt)

Cálculos:

5.7 (17.0 pt)

Cálculos:

A5-4

Português - BR (Brazil)

5.8 (12.0 pt)

Q6-1

Português - BR (Brazil)

Termodinâmica através de uma viagem Interestelar

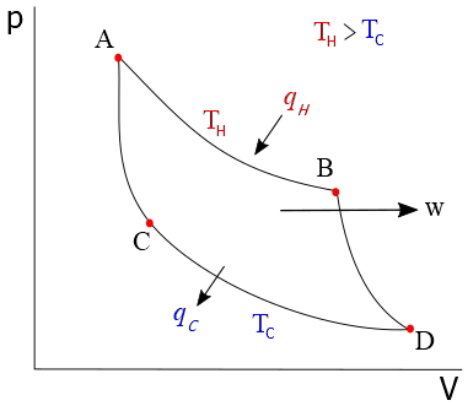
Parte 1

Em um universo hipotético, uma quantidade desconhecida de diborano participa da reação que se segue:

$$B_2H_6(g) + 6\ H_2O(l) \rightarrow 2\ H_3BO_3(s) + 6\ H_2(g)$$

Considere que, neste universo hipotético, o $H_3BO_3(s)$ obtido a partir dessa reação foi completamente sublimado a 300 K. A energia necessária para a sublimação foi obtida por meio do trabalho gerado em **um ciclo** completo de uma máquina térmica ideal, na qual 1 mol de um gás perfeito monoatômico flui de acordo com o ciclo descrito pelo diagrama pressão (p) - volume (V) a seguir:

- A→B; Expansão isotérmica reversível que absorve 250 kJ por transferência de calor (q_H) a uma temperatura de 1000 K (T_H) de uma fonte quente.
- B→D; expansão adiabática reversível.
- D→C; Compressão isotérmica reversível a uma temperatura de 300 K (T_C) liberando calor (q_C) para um reservatório frio.
- C→A; Compressão adiabática reversível.



Após transferências de energia por calor, a energia restante é produzida na forma de trabalho (w). Além disso, q_H e q_C estão relacionadas a T_C e T_H de acordo com:

$$\frac{|q_H|}{|q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

A eficiência do ciclo pode ser determinada dividindo o trabalho produzido por ciclo (w) pelo calor absorvido por ciclo (q_H).

É fornecida a variação de entalpia das reações a seguir, a 300 K.

Q6-2

Português - BR (Brazil)

(1) $B_2H_6(g) + 6\ Cl_2(g) \rightarrow 2\ BCl_3(g) + 6\ HCl(g)$ **$\Delta_r H$(1)= -1326 kJ mol^{-1}**

(2) $BCl_3(g) + 3\ H_2O(l) \rightarrow H_3BO_3(g) + 3\ HCl(g)$ **$\Delta_r H$(2)= -112,5 kJ mol^{-1}**

(3) $B_2H_6(g) + 6\ H_2O(l) \rightarrow 2\ H_3BO_3(s) + 6\ H_2(g)$ **$\Delta_r H$(3)= -493,4 kJ mol^{-1}**

(4) $\frac{1}{2}\ H_2(g) + \frac{1}{2}\ Cl_2(g) \rightarrow HCl(g)$ **$\Delta_r H$(4)= -92,3 kJ mol^{-1}**

6.1	**Calcule** a entalpia molar de sublimação (em kJ mol^{-1}) para o H_3BO_3 a 300 K.	5.0pt
6.2	**Calcule** $\Delta_r U$ (energia interna) em kJ mol^{-1} a 300 K para as reações (2) e (4) dadas as equações acima (assuma comportamento de gás ideal para cada espécie gasosa em cada reação).	12.0pt
6.3	**Calcule** o trabalho total produzido em um ciclo por uma máquina térmica ($\|w\|$) em J e a quantidade de calor total liberada em um ciclo para o reservatório frio ($\|q_C\|$) em J.	6.0pt
6.4	**Calcule** a eficiência da máquina térmica descrita acima.	3.0pt
6.5	**Calcule** a variação de entropia (ΔS) para os processos A→B e D→C na máquina térmica em J K^{-1}.	6.0pt
6.6	**Calcule** a variação da energia de Gibbs (ΔG) em J para os processos A→B e D→C na máquina térmica.	6.0pt
6.7	**Calcule** a razão entre a pressão nos pontos A e B no ciclo (pressão padrão 1 bar).	5.0pt
6.8	**Calcule** a quantidade de $H_2(g)$ (em mol) produzida de acordo com a reação dada no início do problema para um ciclo da máquina.	3.0pt

As viagens interestelares podem utilizar diborano como combustível de foguete. A combustão do diborano é apresentada a seguir:

$$B_2H_6\ (g) + 3O_2\ (g) \rightarrow B_2O_3\ (s) + 3H_2O\ (g)$$

A combustão do diborano foi realizada em um recipiente fechado de 100 L, a diferentes temperaturas, e as condições de equilíbrio registradas.

	8930 K	**9005 K**
$B_2H_6(g)$	0,38 mol	0,49 mol
$H_2O(g)$	0,20 mol	0,20 mol

Q6-3

Português - BR (Brazil)

A pressão parcial do O_2 (g) foi estabilizada a 1 bar e mantida constante em todas as condições. Assuma que neste universo hipotético: $\Delta_r S°$ e $\Delta_r H°$ são independentes da temperatura, a entropia padrão molar (S°) do B_2O_3(s) não varia com a pressão, todos os gases se comportam como um gás ideal, todas as espécies permanecem na mesma fase, sem qualquer decomposição adicional antes ou depois da reação, a todas as temperaturas. Responda as questões a seguir:

6.9	**Calcule** K_p (contante de equilíbrio em termos de pressão parcial) a 8930 K e 9005 K.	8.0pt

6.10	**Calcule** $\Delta_r G°$ da reação em kJ mol^{-1} a 8930 K e 9005 K. (Caso você não consiga encontrar K_p, por favor use K_p (8930 K) =2, K_p (9005 K) = 0,5).	6.0pt

6.11	**Calcule** $\Delta_r G°$ (em kJ mol^{-1}), $\Delta_r H°$ (em kJ mol^{-1}), e $\Delta_r S°$ (em J $mol^{-1} K^{-1}$) da reação de combustão a 298 K. (Caso você não consiga encontrar K_p, por favor use K_p (8930 K) =2, K_p (9005 K) = 0,5).	6.0pt

6.12	**Marque** a resposta correta na tabela determinando se as reações de combustão são favorecidas ou não à temperatura indicada abaixo sob pressão padrão (1 bar).	8.0pt

6.13	**Calcule** $\Delta_f H$ (kJ mol^{-1}) e S°(kJ mol^{-1} K^{-1}) da H_2O(g) usando os valores apresentados na tabela abaixo. ($\Delta_f H$ = entalpia de formação, S° = entropia padrão). (Caso você não consiga encontrar $\Delta_r H°$ e $\Delta_r S°$ da combustão, por favor use ΔH° = 1000 kJ mol-1, ΔS°= 150 J K^{-1} mol^{-1})	6.0pt

	$\Delta_f H$ (298 K)	S° (298 K)
B_2H_6 (g)	36,40 kJ mol^{-1}	0,23 kJ mol^{-1} K^{-1}
O_2 (g)	0,00 kJ mol^{-1}	0,16 kJ mol^{-1} K^{-1}
	–1273 kJ mol^{-1}	0,05 kJ mol^{-1} K^{-1}

A6-1

Português - BR (Brazil)

Termodinâmica através de uma viagem Interestelar

6.1 (5.0 pt)

Mostre seus cálculos:

6.2 (12.0 pt)

Mostre seus cálculos:

6.3 (6.0 pt)

Mostre seus cálculos:

A6-2

Português - BR (Brazil)

6.4 (3.0 pt)

Mostre seus cálculos:

6.5 (6.0 pt)

Mostre seus cálculos:

6.6 (6.0 pt)

Mostre seus cálculos:

A6-3

Português - BR (Brazil)

6.7 (5.0 pt)

Mostre seus cálculos:

6.8 (3.0 pt)

Mostre seus cálculos:

A6-4

Português - BR (Brazil)

6.9 (8.0 pt)

Mostre seus cálculos:

A6-5

Português - BR (Brazil)

6.10 (6.0 pt)

Mostre seus cálculos:

6.11 (6.0 pt)

Mostre seus cálculos:

A6-6

Português - BR (Brazil)

6.12 (8.0 pt)

	Favorece	Desfavorece
298 K	☐	☐
8930 K	☐	☐
9005 K	☐	☐
9100 K	☐	☐

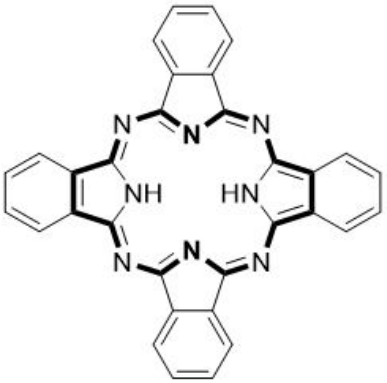
6.13 (6.0 pt)

Mostre seus cálculos:

Q7-1

Português - BR (Brazil)

Ftalocianinas



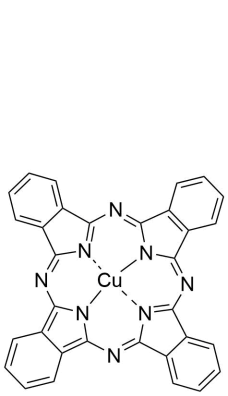
1

Emeritus Professor Özer Bekaroğlu

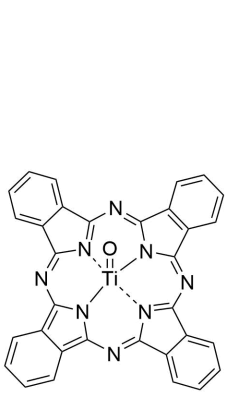
O termo ftalocianina (Pc) tem a sua origem no Grego ”naphtha”, que significa óleo mineral, e ”cyanine”, que significa azul escuro. O cientista turco Özer Bekaroğlu é considerado um dos pioneiros da química de ftalocianinas na Turquia.

A molécula de ftalocianina (**1**, H_2Pc) é um composto macrocíclico planar de fórmula molecular $(C_8H_4N_2)_4H_2$.

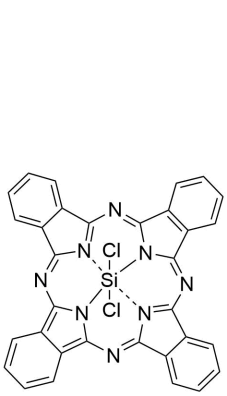
7.1	Quantos elétrons π tem a região em negrito da molecula H_2Pc no composto **1** mostrado acima?	4.0pt



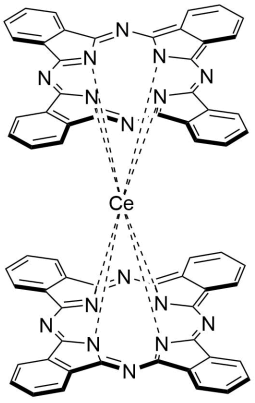
CuPc
2



TiOPc
3



$SiCl_2Pc$
4



$Ce(Pc)_2$
5

Q7-2

Português - BR (Brazil)

Ftalocianinas contendo um ou dois íons metálicos são chamadas de ftalocianinas metálicas (MPcs), e exibem diferentes geometrias como mostrado acima .

7.2	**Complete** a tabela em sua folha de respostas determinando o número de coordenação dos íons centrais nos compostos **2-5**.	8.0pt

7.3	**Complete** a tabela em sua folha de respostas determinando o número de oxidação de cada metal (Cu, Ti e Ce) nos compostos **2**, **3** e **5**.	6.0pt

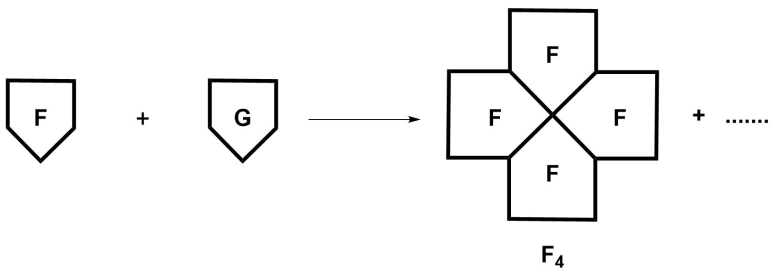
7.4	**Complete** a tabela em sua folha de respostas determinando a geometria dos compostos **2**-**5**.	8.0pt

7.5	**Complete** a tabela em sua folha de respostas determinando a propriedade magnética dos compostos **2**-**5**. • Use a letra "**p**" para propriedade paramagnética e a letra "**d**" para propriedade diamagnética.	8.0pt

7.6	**Escreva** a configuração do estado fundamental do íon silício (Si) no composto **4**, e **encontre** todos os números quânticos para os elétrons 2p no estado fundamental.	14.0pt

A molécula de ftalocianina (**1**, H_2Pc) é normalmente sintetizada por ciclotetramerização de ftalonitrilas. Por outro lado, Pcs contendo diferentes substituintes são chamadas de assimétricas e podem ser preparadas a partir da ciclização estatística de duas ftalonitrilas diferentes. Este método não é seletivo, e o produto é uma mistura de todos os isômeros possíveis.

7.7	**Desenhe** todos os produtos que podem ser formados pelo método da ciclização estatística usando **F** e **G**. Casos existam estereoisômeros identifique-os como *cis*- ou *trans*-. • **F** e **G** representam duas ftalonitrilas simétricas diferentes. • Um dos produtos obtidos é $\mathbf{F}_4$ como mostrado abaixo. • **Desenhe** os outros produtos da reação num formato semelhante ao $\mathbf{F}_4$.	19.0pt



$\mathbf{F}_4$

As Pcs são usadas como fotossensibilizadores em terapia fotodinâmica (PDT) de câncer devido à sua forte

Q7-3

Português - BR (Brazil)

absorção na região do visível do espectro com alto coeficiente de absortividade molar. A PDT consiste em três componentes essenciais: **fotossensibilizador**, luz e oxigênio. Embora nenhum dos componentes seja tóxico individualmente, juntos desencadeiam uma reação fotoquímica gerando oxigênio singleto ($^1O_2$) que é citotóxico, capaz de destruir as células do câncer.

(multiplicidade) $^1\mathbf{O}_2$

- A multiplicidade de um nível de energia é definida por $2S+1$
- Se os dois spins são paralelos (↑↑), $S = 1$; e se os dois spins são antiparalelos (↑↓), $S = 0$.

7.8 **Desenhe** o diagrama de orbitais moleculares do estado singleto de menor energia do dioxigénio ($^1O_2$) e calcule a ordem de ligação. 12.0pt

- **Não há elétrons desemparelhados neste estado!**

7.9 Considerando que o comprimento de onda da luz necessária para excitar o oxigênio tripleto a oxigênio singleto é de 1270 nm, **calcule** a energia (em kJ por mol) necessária para que esta transição ocorra. 6.0pt

A7-1

Português - BR (Brazil)

Ftalocianinas

7.1 (4.0 pt)

O número de elétrons π em uma H_2Pc:

7.2 (8.0 pt)

Íon central	Íon cobre	Íon titânio	Íon sillício	Íon cério
Número de coordenação				

7.3 (6.0 pt)

Metal nos compostos	2	3	5
Número de oxidação			

7.4 (8.0 pt)

Geometria	Composto
Octaédrica	
Prisma quadrado	
Piramidal quadrada	
Quadrado planar	

A7-2

Português - BR (Brazil)

7.5 (8.0 pt)

Composto	Propriedade magnética
2	
3	
4	
5	

7.6 (14.0 pt)

Configuração electrônica:				
Números quânticos dos elétrons 2p:	***n***	***l***	m_1	m_s

A7-3

Português - BR (Brazil)

7.7 (19.0 pt)

Produtos:

A7-4

Português - BR (Brazil)

7.8 (12.0 pt)

Diagrama de Orbitais Moleculares:

Ordem de ligação:

7.9 (6.0 pt)

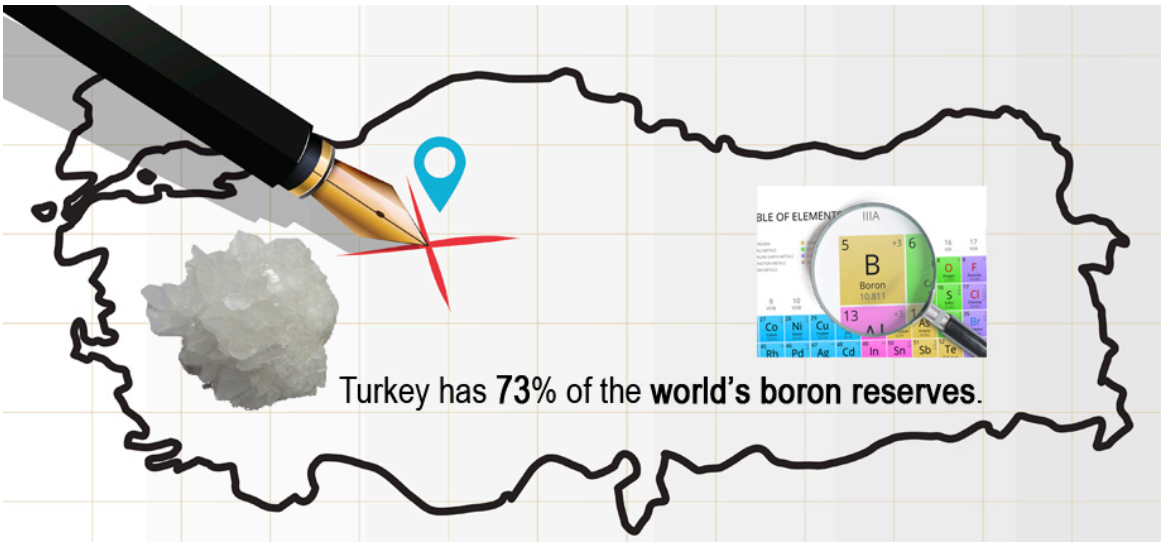
Apresente todos os cálculos efetuados:

Energia = ... kJ/mol

Q8-1

Português - BR (Brazil)

Compostos de Boro e Armazenamento de Hidrogênio



O borohidreto de sódio ($NaBH_4$) e o borano de amônia (ou borazano) (BNH_6) são os materiais mais estudados para o armazenamento químico de hidrogênio. Nesta questão, você irá explorar a química do boro e o uso de compostos de boro como materiais para armazenamento de hidrogênio.

O Bórax ($Na_2B_4O_7.nH_2O$) é um mineral de boro produzido pela companhia turca ETI Mining. O $NaBH_4$ pode ser sintetizado pela redução de bórax anidro com sódio metálico a 700 °C, sob alta pressão de hidrogênio gasoso na presença de dióxido de silício (sílica) ; o chamado processo de Bayer. Neste processo, todo o hidrogênio é armazenado no $NaBH_4$. Contudo, também é possível sintetizar borano de amônia (BNH_6) através da reação do $NaBH_4$ com sulfato de amônio em tetrahidrofurano seco (THF) a 40 °C. (**Dica:** A síntese de BNH_6 deve ser realizada numa capela de exaustão bem ventilada devido à formação de um gás inflamável como sub-produto).

Apesar de o $NaBH_4$ ser um composto iónico, o borano de amônia é um aduto ácido-base de Lewis.

8.1	**Escreva** a equação química balanceada para a síntese de $NaBH_4$ a partir do bórax anidro.	3.0pt
8.2	**Escreva** a equação química balanceada para a síntese do borano de amônia a partir do $NaBH_4$.	3.0pt
8.3	**Desenhe** a geometria molecular do íon BH_4^- e do BNH_6.	4.0pt
8.4	**Calcule** a quantidade de hidrogênio nos compostos $NaBH_4$ e BNH_6 como percentagem em massa (% (m/m)).	4.0pt

O hidrogênio armazenado em ambos os compostos pode ser liberado através de reações de hidrólise

Q8-2

Português - BR (Brazil)

na presença de catalisadores apropriados, à temperatura ambiente . Através da hidrólise de 1 mol de $NaBH_4$ e BNH_6, são liberados 4 e 3 mol de gás H_2, respectivamente, juntamente com ânion metaborato que inclui ligações B-O.

8.5	**Escreva** as reações químicas balanceadas para a hidrólise dos compostos $NaBH_4$ e BNH_6.	4.0pt

O trióxido de diboro (B_2O_3) é um dos boratos estáveis mais simples. Contudo, é possível formar boratos superiores como por exemplo o $B_3O_6^{3-}$ que possui estrutura cíclica com ligações B-O. Como o B_2O_3 é um composto ácido, ele reage facilmente com água para formar ácido bórico (H_3BO_3). Por outro lado, a reação entre o B_2O_3 e amônia em altas temperaturas e altas pressões produz nitreto de boro bidimensional, que consiste em folhas análogas à grafite com átomos de B e N alternados.

8.6	**Escreva** as reações químicas balanceadas para as sínteses dos compostos ácido bórico e nitreto de boro.	4.0pt

8.7	**Desenhe** as estruturas moleculares do íon $B_3O_6^{3-}$, do ácido bórico, e de uma única folha bidimensional de nitreto de boro **Dica:** represente pelo menos 10 átomos de B na estrutura do nitreto de boro.	6.0pt

Os compostos B-H, também designados por boranos, são também uma classe importante de compostos de boro. O borano estável mais simples é o diborano (B_2H_6), e muitos dos boranos de maior complexidade podem ser preparados a partir da pirolise do diborano. Por sua vez, o diborano pode ser sintetizado por uma reação de metátese entre um haleto de boro e uma fonte de hidreto.

8.8	**Escreva** a reação química balanceada para a síntese do diborano a partir do BF_3 e $LiBH_4$. **Dica:** ambos os produtos obtidos são compostos de boro.	3.0pt

8.9	**Desenhe** a geometria molecular da molécula de diborano. **Dica:** Não existe nenhuma ligação B-B na molécula.	2.0pt

O BH_3(borano) é uma molécula instável e muito reativa. Portanto não é possível isolá-la como BH_3 em condições convencionais. Contudo, ela pode ser estabilizada através da sua reação com monóxido de carbono para formar o composto borano-carbonil (BH_3CO), que é um aduto do borano. A preparação de BH_3CO desempenha um papel importante no desenvolvimento da química de boranos já que indica a existência da molécula de borano.

8.10	**Represente** a estrutura de Lewis do BH_3CO, indicando as cargas formais.	3.0pt

8.11	Qual das afirmações na folha de respostas representa o que é observado na ligação C−O da molécula CO quando ocorre a formação da ligação entre o BH_3 e o CO? **Assinale** a resposta correta na folha de respostas.	2.0pt

A borazina, de fórmula molecular $B_3N_3H_6$, consiste em unidades cíclicas B−N, com ligações simples e duplas, e hidrogênios ligados a esses átomos. Esta molécula é isoestrutural ao benzeno. A borazina pode ser sintetizada por um procedimento em duas etapas, incluindo a síntese de um derivado da borazina

Q8-3

Português - BR (Brazil)

clorada simetricamente tri-substituídos ($B_3N_3H_3Cl_3$) a partir da reação de cloreto de amônio e tricloreto de boro seguido da redução do $B_3N_3H_3Cl_3$ com $LiBH_4$ em THF.

8.12	**Escreva** as equações químicas baçanceadas para as duas etapas da síntese da borazina a partir do cloreto de amônio em THF (tetrahidrofurano). **Dica:** O THF estabiliza um dos produtos formando um aduto ácido-base de Lewis.	4.0pt

8.13	**Desenhe** as estruturas moleculares da borazina e do seu derivado clorado simetricamente tri-substituído.	4.0pt

Os catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade das reações ao proporcionar um mecanismo alternativo de menor energia. A sua atividade catalítica é determinada pelo número de renovação (número de *turnover*, *TOF*), calculado dividindo a quantidade molar de produto pelo número de mols de catalisador ativo multiplicado pelo tempo [TOF = mols de produto / (mols de catalisador x tempo)]. Realizou-se uma reação típica de hidrólise de 100,0 mM de BNH_6 em 10,0 mL de água, na presença de 5,0 mg de catalisador de CuPt/C (nanopartículas da liga CuPt suportadas em carbono, contendo 8,2% m/m de Pt). Gerou-se 67,25 mL de gás hidrogênio em 5 minutos.

8.14	Assumindo que a reação de hidrólise é realizada em condições padrão (1 atm e 273,15 K), **calcule** o TOF (min^{-1}) do catalisador CuPt/C, **relativamente apenas aos átomos de Pt** na hidrólise do BNH_6 considerando o volume de gás hidrogênio gerado.	4.0pt

Como resultado de uma análise cristalina detalhada de nanopartículas da liga Cu_xPt_y (os subscritos indicam as porcentagens molares dos átomos na estrutura da liga), foi determinado que a célula unitária cúbica de faces centradas (*fcc*) era formada por átomos de Pt. Os átomos de Pt nas faces da célula unitária são substituídos por Cu para formar as nanopartículas da liga de substituição Cu_xPt_y. Baseado nesta informação, responda às seguintes questões.

8.15	**Determine** a composição das nanoparticulas de Cu_xPt_y, através da determinação dos valores de x e y.	2.0pt

8.16	**Faça um esboço** da célula unitária da estrutura cristalina de Cu_xPt_y descrita acima, indicando a disposição dos átomos na célula unitária.	2.0pt

8.17	Um liga distinta tem composição Cu_2Pt_1. Assuma que esta liga também tem uma célula unitária *fcc* com uma aresta de 380 pm de comprimento, mas os átomos de Cu e Pt estão distribuídos aleatoriamente pelas posições atómicas. **Calcule** a densidade desta liga em g/cm^3.	4.0pt

A8-1

Português - BR (Brazil)

Compostos de Boro e Armazenamento de Hidrogênio

8.1 (3.0 pt)

8.2 (3.0 pt)

8.3 (4.0 pt)

8.4 (4.0 pt)

A8-2

Português - BR (Brazil)

8.5 (4.0 pt)

8.6 (4.0 pt)

8.7 (6.0 pt)

$B_3O_6^{3-}$	Ácido bórico	Nitreto de boro

A8-3

Português - BR (Brazil)

8.8 (3.0 pt)

8.9 (2.0 pt)

8.10 (3.0 pt)

A8-4

Português - BR (Brazil)

8.11 (2.0 pt)

- ☐ Aumenta porque haverá retrodoação π do BH_3 para o CO.
- ☐ Aumenta porque CO doa elétrons π ligantes para o BH_3.
- ☐ Nada ou pequena mudança na ligação porque o CO doa seus elétrons majoritariamente não ligantes para o BH_3.
- ☐ Encurta porque o CO doa elétrons π* anti-ligantes para o BH_3.

8.12 (4.0 pt)

8.13 (4.0 pt)

8.14 (4.0 pt)

A8-5

Português - BR (Brazil)

8.15 (2.0 pt)

8.16 (2.0 pt)

8.17 (4.0 pt)

A8-6

Português - BR (Brazil)

Q9-1

Português - BR (Brazil)

Quantificação de íons de metais pesados

Para análise quantitativa de íons de metais pesados em um tanque de águas residuais de uma fábrica, as seguintes etapas foram aplicadas por uma analista a 298 K:

Etapa 1) Amostras de 10 mL cada foram obtidas de cinco regiões diferentes em um tanque de águas residuais, misturadas em um béquer de 100 mL, e então agitadas por 5 minutos utilizando um agitador magnético.

Etapa 2) Uma amostra de 10 mL da solução foi tomada do béquer de 100 mL e 142 mg de Na_2SO_4 foi adicionado com agitação, seguida pela transferência para uma célula de um eletrodo triplo, conforme pode ser visto na Figura 1a. Nesta célula eletroquímica, fio de Pt, Ag/AgCl (3 M KCl), e folha de Pt serviram como eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra-eletrodo, respectivamente.

Etapa 3) Estes eletrodos foram conectados a um potenciostato e um potencial constante de -0,50 V vs. Ag/AgCl foi aplicado por 14 minutos, conforme pode ser visto na Figura 1b (linha horizontal). Assume-se que 14 minutos é suficiente para completar as reações eletroquímicas esperadas.

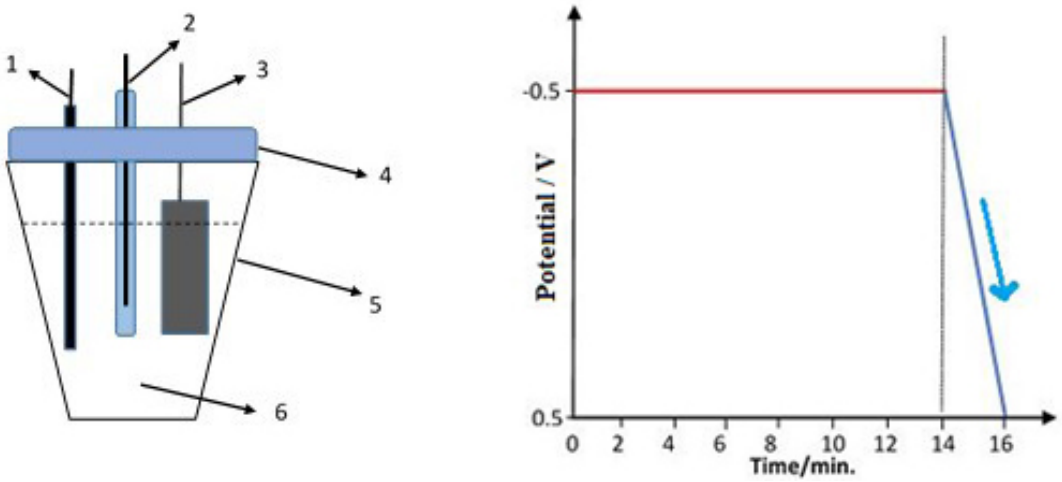


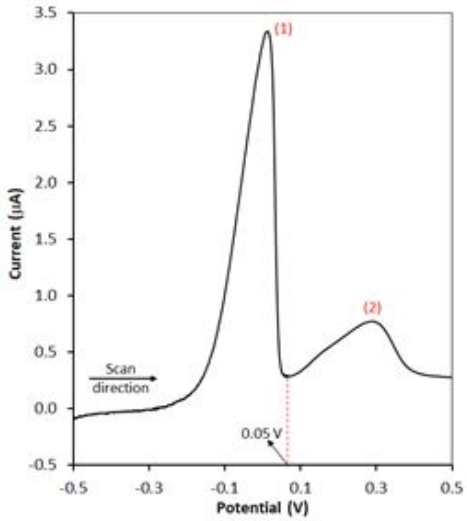
Figura 1. a) Planejamento da célula eletroquímica; 1) eletrodo de trabalho (fio de Pt), 2) eletrodo de referência (Ag/AgCl, 3 M KCl), 3) contra-eletrodo (folha de Pt), 4) tampa da célula, 5) célula eletroquímica, 6) solução de 10 mL da amostra. **b)** Variação de potencial do eletrodo de trabalho em função do tempo. Eixo-y: potencial/V vs. Ag/AgCl, eixo-x: tempo/min.

Etapa 4) Os eletrodos foram lavados com água destilada, colocados em uma outra célula eletroquímica contendo 10 mL de uma solução de H_2SO_4 0,1 M, e o potencial foi varrido entre -0,50 e +0,50 V como pode ser visto na Figura 1b (reta decrescente por 2 min). Os dados de corrente vs. Potencial para esta etapa são apresentados na Figura 2a, que assemelha-se bastante com uma visão do monte Ararat (Ağrı Dağı), a mais alta montanha da Turquia (Figura 2b).

Q9-2

Português - BR (Brazil)

(a)



(b)

Figura 2. a) varredura do potencial do eletrodo de trabalho como função da corrente em uma solução 0,1 M de H_2SO_4 após mantê-lo constante em um potencial de -0,50 V em uma amostra de água residual de 10 mL como visto na Figura 1b (linha horizontal). eixo-y: corrente/μA, eixo-x: potencial/V vs. Ag/AgCl, **b)** uma visão dos picos Ararat, grande e pequeno.

Etapa 5) Uma outra solução de 10 mL preparada na etapa 1 foi tomada e os processos explicados nas etapas 2 e 3 foram aplicados nesta ordem. Os eletrodos foram lavados com água destilada e colocados em 10 mL de solução de H_2SO_4 a 0,1 M. Então, o potencial do eletrodo de trabalho foi mantido constante a +0,05 V por 14 minutos. Assume-se que 14 minutos são suficientes para completar as reações eletroquímicas esperadas.

Etapa 6) Após a realização da etapa 5, a solução da célula eletroquímica foi colocada em um forno apropriado para evaporação a 150 °C, até a obtenção de um sólido seco.

Etapa 7) 5 mL de uma solução de ácido etilenodiamintetraacético (EDTA, H_4Y) (Figura 3) foi adicionada ao sólido obtido na etapa 6 e agitou-se até a dissolução. Sabe-se que 1 mL da solução de EDTA é equivalente a 3,85 mg/mL de $BaCO_3$. A seguir, o pH da solução foi ajustado para 10,0. O excesso de EDTA foi titulado com solução padrão 0,0010 M de $Ni(NO_3)_2$ e observou-se que 95,60 mL da solução de $Ni(NO_3)_2$ foi consumida até o ponto final.

Q9-3

Português - BR (Brazil)

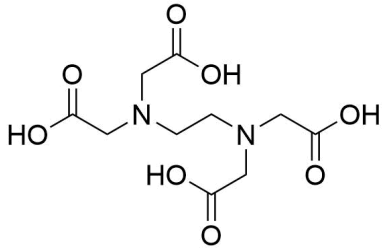


Figura 3. Estrutura química do EDTA (H_4Y).

- Em água saturada com H_2S, a concentração de equilíbrio de [H_2S] é 0,1 M.
- K_{ps}(NiS) = 4,0 × 10^{-20}; K_{ps}(CuS) = 1,0 × 10^{-36}
- K_{a1}(H_2S) = 9,6 × 10^{-8}; K_{a2} (H_2S) = 1,3 × 10^{-14}

Reação	**E˚/V (à 298 K)**
$2H_2O(l)+2e^- \rightarrow H_2(g)+2OH^-$ (aq)	-0,83
Ni^{2+} (aq)+$2e^- \rightarrow$ Ni(s)	-0,24
$2H^+$ (aq)+$2e^- \rightarrow H_2$ (g)	0,00
Cu^{2+} (aq)+$2e^- \rightarrow$ Cu(s)	+0,34
Ag^+ (aq)+$e^- \rightarrow$ Ag(s)	+0,80
O_2 (g)+$4H^+$ (aq)+$4e^- \rightarrow 2H_2O$(l)	+1,23

9.1 Qual das seguintes opções pode ser considerada para o pico 1 e o pico 2 na Figura 2a, respectivamente? **Marque** a caixa correta na folha de respostas. 5.0pt

9.2 Qual das situações é esperada, se o potencial aplicado fosse -1,2 V ao invés de -0,5 V na primeira etapa (linha horizontal) na Figura 1b? **Marque** a caixa correta na folha de respostas. 5.0pt

9.3 **Calcule** a velocidade de varredura dos dados apresentados na Figura 2a, em mV/s. 8.0pt

O potencial da seguinte célula é medido como 0,437 V.

Pt,H_2 (0,92 bar)|HCl($1,50\times10^{-2}$M),AgCl(sat)|Ag

9.4 **Calcule** o valor do potencial de eletrodo padrão da meia-célula de: $AgCl(s)+e^- \rightarrow Ag(s)+Cl^-$ (aq) a 298 K.
Nota: Você deve mostrar todos os cálculos. 16.0pt

9.5 Qual das sentenças representa o principal propósito da etapa 5 nesta análise? **Marque** a caixa correta na folha de respostas. 5.0pt

Q9-4

Português - BR (Brazil)

9.6	**Escreva** as equações iônicas globais para as reações de complexação e de retro-titulação da etapa 7 na sua folha de respostas.	6.0pt
9.7	**Calcule** a concentração de Ni^{2+} em *mg/L* nas águas residuais da fábrica. Nota: Você deve mostrar todos os cálculos.	25.0pt
9.8	**Calcule** o valor de pH mínimo para iniciar a precipitação dos íons Ni^{2+} na solução obtida na etapa 5 pela passagem de gás H_2S até a saturação na solução. Se você não resolveu a questão **9.7**, use uma concentração de amostra de 20 mg/L de Ni^{2+} para esta questão. Nota: Você deve mostrar todos os cálculos.	30.0pt

A9-1

Português - BR (Brazil)

Quantificação de íons de metais pesados

9.1 (5.0 pt)

- ☐ Pico 1: redução eletroquímica de Ni / Pico 2: redução eletroquímica de Cu
- ☐ Pico 1: redução eletroquímica de Cu / Pico 2: redução eletroquímica de Ni
- ☐ Pico 1: redução eletroquímica de Ni / Pico 2: oxidação eletroquímica de Cu
- ☐ Pico 1: oxidação eletroquímica de Ni / Pico 2: oxidação eletroquímica de Cu
- ☐ Pico 1: oxidação eletroquímica de Cu / Pico 2: oxidação eletroquímica de Ni

9.2 (5.0 pt)

- ☐ evolução de NO
- ☐ evolução de NO_2
- ☐ evolução de Nitrogênio
- ☐ evolução de Oxigênio
- ☐ evolução de Hidrogênio

9.3 (8.0 pt)

Mostre seus cálculos:

Velocidade de varredura = ... mV/s

A9-2

Português - BR (Brazil)

9.4 (16.0 pt)

Mostre seus cálculos:

Potencial padrão de eletrodo =..... V

9.5 (5.0 pt)

- ☐ Modificação do fio de Pt com um filme de uma liga de Ni–Cu
- ☐ Modificação do fio de Pt com um filme de Ni
- ☐ Redissolução eletroquímica de Cu e Ni de fios de platina modificados com Cu-Ni
- ☐ Redissolução eletroquímica de Cu de fios de platina modificados com Cu-Ni
- ☐ Redissolução eletroquímica de Ni de fios de platina modificados com Cu-Ni

9.6 (6.0 pt)

Complexação:

Retro-titulação:

A9-3

Português - BR (Brazil)

9.7 (25.0 pt)

Mostre seus cálculos:

Concentração de Ni^{2+}: ..... mg/L:

A9-4

Português - BR (Brazil)

9.8 (30.0 pt)

Mostre seus cálculos:

Valor de pH mínimo: .....