

PROGRAMA NACIONAL OLIMPIADAS DE QUÍMICA

OLIMPIADA BRASILEIRA DE QUÍMICA

2020 – FASE VI

Caderno de Problemas

Tabela Periódica com massas atômicas relativas

1 H 1.008																	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 24.30											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 -

Instruções

- O caderno de problemas tem 25 páginas, e o caderno de respostas tem 21 páginas.
- As questões são idênticas nos textos do caderno de problemas e do de respostas.
- Certifique-se de inserir seu código em todas as folhas do caderno de respostas.
- Todos os resultados devem ser escritos nas caixas apropriadas no caderno de respostas. Caso o espaço não seja suficiente, utilize o verso das folhas do caderno de respostas.
- Escreva os cálculos relevantes nas caixas apropriadas quando necessário. Se você fornecer apenas o resultado final para questões complicadas, você não receberá pontos.
- Use o verso das folhas do caderno de problemas se você precisar de rascunhos.
- A pontuação discriminada na tabela em cada problema, no caderno de resposta, refere-se apenas ao peso relativo das questões (itens) do problema e não à pontuação absoluta de cada item. A pontuação de cada problema, para composição da nota final, é dada na forma de porcentagem referente à pontuação total.
- É permitido o uso de calculadora científica não programável.
- Esta prova tem duração de 5 horas.
- Você pode ficar com o caderno de problemas.

Constantes físicas, Unidades, Fórmulas e Equações

Constante universal dos gases $R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

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

Pressão atmosférica $1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$

Pi $\pi = 3,14$

Mudança de base em logaritmos $\log x = \frac{1}{\ln 10} \ln x$

Zero na escala Celsius $273,15 \text{ K}$

Angstrom..... $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$

Massa do elétron..... $m_e = 9,1094 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Constante de Avogadro $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Boltzmann..... $k_B = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

Unidade de massa atômica $1 \text{ uma} = 1,661 \times 10^{-27} \text{ kg}$

Constante de Faraday $F = 96.485 \text{ C mol}^{-1}$

Elétron-volt..... $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J} = 96.485 \text{ J mol}^{-1}$

Constante de Planck $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$

Velocidade da luz $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Constante do produto iônico água a 25 °C $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$

Equação do gás ideal $pV = nRT$

Equação de van der Waals para os gases reais $p = \frac{nRT}{V-nb} - a \frac{n^2}{V^2}$

Primeira lei da termodinâmica $\Delta U = q + w$

Potência de entrada para um dispositivo eletrônico $P = UI$, onde U é a voltagem e I a corrente elétrica

Entalpia $H = U + pV$

Energia de Gibbs $G = H - TS$

Energia de Gibbs $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$

Energia de Gibbs $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nF E^\circ_{cel}$

Quociente da reação para uma reação $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

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

Variação de entropia..... $\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, onde q_{rev} é o calor para um processo reversível

Quantidade de calor para capacidade calorífica molar independente da temperatura $q = nC_m\Delta T$

Equação de Van't Hoff.....
$$\frac{d \ln K}{dt} = \frac{\Delta_r H_m}{RT^2} \Rightarrow -\frac{\Delta_r H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Equação de Clapeyron.....
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{trs}H}{T\Delta_{trs}V}$$

Equação de Clausius-Clapeyron.....
$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{vap}H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Equação de Henderson-Hasselbach.....
$$pH = pK_a + \log [A^-]/[HA]$$

Equação de Nernst-Peterson
$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^o - \frac{0.059 \text{ V}}{n} \log Q$$

Energia do fóton
$$E = h c \lambda^{-1}$$

Relação entre energia em eV e em J.....
$$E[\text{eV}] = E[\text{J}]/q_e$$

Lei de Lambert-Beer
$$A = \log I_0/I = \varepsilon l C$$

Transmitância vs Absorbância..... $T = I/I_0$; $A = -\log T$

Número de onda
$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Massa reduzida, μ , para uma molécula AX.....
$$\mu = \frac{m_A m_X}{m_A + m_X}$$

Leis integradas de velocidade:

Ordem zero
$$[A] = [A]_0 + kt$$

Primeira ordem
$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

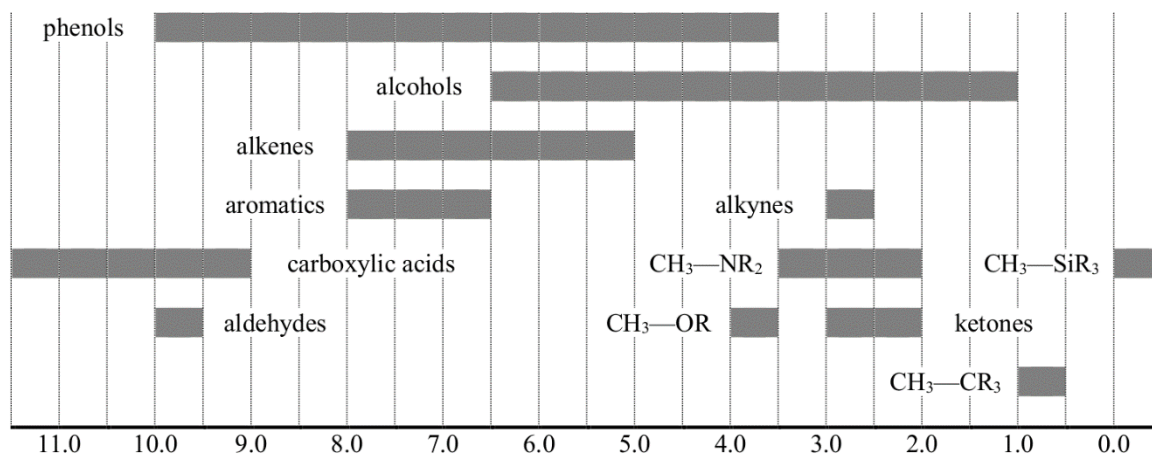
Segunda ordem
$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

Equação de Arrhenius
$$k = A e^{-E_a/RT}$$

Meia-vida para um processo de primeira ordem
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

RMN ^1H

Chemical shifts of hydrogen (in ppm /TMS)



Constantes de acoplamento H-H (em Hz)

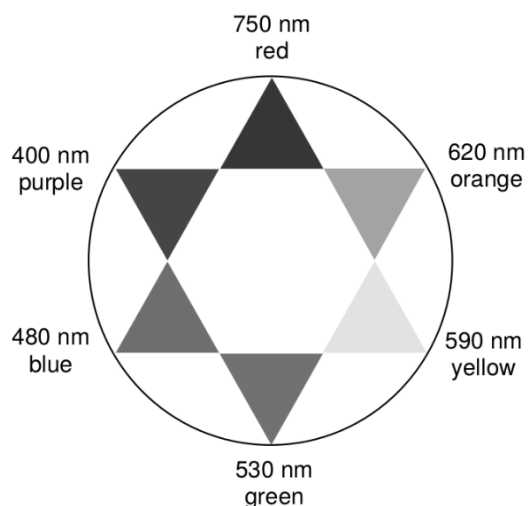
Hydrogen type	$ J_{ab} $ (Hz)
$\text{R}_2\text{CH}_a\text{H}_b$	4-20
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C}-\text{CR}_2\text{H}_b$	2-12 if free rotation: 6-8 ax-ax (cyclohexane): 8-12 ax-eq or eq-eq (cyclohexane): 2-5
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C}-\text{CR}_2-\text{CR}_2\text{H}_b$	if free rotation: < 0.1 otherwise (rigid): 1-8
$\text{RH}_a\text{C}=\text{CRH}_b$	cis: 7-12 trans: 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

Tabela de espectroscopia IV

Vibrational mode	σ (cm^{-1})	Intensity
alcohol O—H (stretching)	3600-3200	strong
carboxylic acid O—H (stretching)	3600-2500	strong
N—H (stretching)	3500-3350	strong
$\equiv\text{C}-\text{H}$ (stretching)	3300	strong
$=\text{C}-\text{H}$ (stretching)	3100-3000	weak
C—H (stretching)	2950-2840	weak
$-\text{(CO)}-\text{H}$ (stretching)	2900-2800	weak
$\text{C}\equiv\text{N}$ (stretching)	2250	strong

C≡C (stretching)	2260-2100	variable
aldehyde C=O (stretching)	1740-1720	strong
anhydride C=O (stretching)	1840-1800; 1780-1740	weak; strong
ester C=O (stretching)	1750-1720	strong
ketone C=O (stretching)	1745-1715	strong
amide C=O (stretching)	1700-1500	strong
alkene C=C (stretching)	1680-1600	weak
aromatic C=C (stretching)	1600-1400	weak
CH ₂ (bending)	1480-1440	medium
CH ₃ (bending)	1465-1440; 1390-1365	medium
C—O—C (stretching)	1250-1050 (several)	strong
C—OH (stretching)	1200-1020	strong
NO ₂ (stretching)	1600-1500; 1400-1300	strong

Luz visível



Problema 1

14% do total

Para descrever o movimento rotacional de uma molécula diatômica, o modelo do rotor rígido costuma ser utilizado. Nesse modelo, considera-se que o comprimento de ligação (R) da molécula diatômica se mantém constante durante o movimento de rotação. Usando-se o modelo do rotor rígido, a energia rotacional de uma molécula diatômica é dada por

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

Em que h é a constante de Planck, I é o momento de inércia da molécula e J é um inteiro não negativo. O momento de inércia é dado por

$$I = \mu R^2$$

Em que μ é a massa reduzida e R é o comprimento de ligação da molécula diatômica. No espectro de microondas da molécula $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ o valor da frequência de menor energia é 635 GHz.

1.1. Calcule o comprimento de ligação da molécula de $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ em Å.

1.2. Calcule a frequência da absorção rotacional de menor energia para a molécula $^2\text{D}^{35}\text{Cl}$.

A energia rotacional molecular é distribuída pelos níveis de energia quantizados, e a razão de distribuição é proporcional ao seguinte fator:

$$e\left(-\frac{E_J}{k_B T}\right)$$

Em que k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. Esse fator é conhecido como fator de Boltzmann, e a soma desse fator para todos os níveis rotacionais é q_{rot} , que é chamada de função de partição rotacional.

1.3. Mostre que a função de partição rotacional para uma molécula diatômica é dada por

$$q_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} g_J e^{-\beta h B J(J+1)}$$

Em que g_J é a degenerescência de cada nível de energia rotacional ($2J+1$), β é igual a $1/k_B T$ e

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I}$$

É a chamada constante rotacional da molécula.

A grandeza

$$\theta_{rot} = \frac{hB}{k_B}$$

É chamada de **temperatura rotacional**.

1.4. Mostre que θ_{rot} tem unidade de temperatura.

1.5. Calcule a temperatura rotacional para a molécula de $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$.

O valor de θ_{rot}/T geralmente é bem pequeno em temperaturas comuns para moléculas diatômicas. Assim, a soma dada pela equação da questão X.3 pode ser aproximada pela seguinte integral em temperaturas comuns

$$q_{rot} = \int_{J=0}^{\infty} g_J e^{-\beta h B J(J+1)} dJ$$

cuja resolução nos leva a

$$q_{rot} = \frac{T}{\theta_{rot}}$$

A fração de moléculas que ocupa um determinado nível de energia é dada por

$$f_J = \frac{g_J e^{-\beta E_j}}{q_{rot}}$$

1.6. Calcule a fração de moléculas que ocupa os 5 primeiros níveis de energia rotacional para o $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ a 25°C .

1.7. Determine o nível de energia rotacional do $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ com maior fração de ocupação a 25°C .

Problema 2

17% do total

O dióxido de carbono (CO_2) é o principal gás de efeito estufa e, por esta razão, vários países estão em busca de novas estratégias para reduzir as emissões deste gás na atmosfera. Há um consenso mundial de que uma das maiores problemáticas ambientais da atualidade e que vem chamando atenção de pesquisadores e governos é a elevada concentração de gases de efeito estufa na atmosfera terrestre. O CO_2 apresenta-se como um dos principais gases causadores deste problema, tornando-se assim tema de estudos com a finalidade de encontrar rotas alternativas para a captura deste gás em correntes industriais. Assim, entre as opções tecnológicas para a mitigação dessas mudanças, a captura e o armazenamento de carbono (CCS) surgem como uma escolha interessante e promissora para a redução das emissões de gases do efeito estufa (GEE) a partir de grandes emissores, como termelétricas, refinarias de petróleo e fábricas de cimento.

Para gases que são ligeiramente solúveis em água, há uma relação proporcional entre a pressão parcial, P , e a fração molar, x , das moléculas de gás dissolvidas na água (lei de Henry):

$$P = k_H x$$

em que k_H é o coeficiente da lei de Henry. Em aplicações práticas, normalmente a lei de Henry é expressa em termos da molalidade, b , do soluto,

$$P = k_B b$$

em que k_B é o coeficiente da lei de Henry em termos da molalidade do soluto em mol kg^{-1} .

2.1. Sabendo que a constante da lei de Henry em termos da molalidade para o CO_2 em água a 25°C é igual $3,01 \times 10^3 \text{ kPa kg mol}^{-1}$, **determine** a solubilidade em mol L^{-1} do CO_2 em água, a 25°C , e sob a pressão parcial de 35 Pa, que é a pressão parcial do CO_2 na atmosfera ao nível do mar. (Admita que a densidade da solução é aproximadamente igual à densidade da água a 25°C , $d = 0,997 \text{ kg dm}^3$)

2.2. Determine o coeficiente da lei de Henry em termos de fração molar, k_H , para o CO_2 em água a 25°C .

2.3. Marque a alternativa que completa corretamente a seguinte frase:

“A fração molar de CO_2 dissolvido em água a 50°C é _____ que a mesma grandeza a 25°C .”

<input type="checkbox"/>	Menor
<input type="checkbox"/>	A mesma
<input type="checkbox"/>	Maior

2.4. Marque a alternativa que completa corretamente a seguinte frase:

“A constante da lei de Henry do CO₂ dissolvido em água a 50 °C é _____ que a mesma grandeza a 25 °C.

<input type="checkbox"/>	Menor
<input type="checkbox"/>	A mesma
<input type="checkbox"/>	Maior

2.5. Marque a alternativa que completa corretamente a seguinte frase:

“A entropia de um sistema fechado contendo do CO₂ dissolvido em água a 50 °C é _____ que a mesma grandeza a 25 °C.

<input type="checkbox"/>	Menor
<input type="checkbox"/>	A mesma
<input type="checkbox"/>	Maior

O processo de captura e sequestro de CO₂ pode ser realizado por diversas técnicas, porém a que se destaca, pela eficiência e viabilidade econômica, é o processo de adsorção. Na adsorção, o gás livre e o gás adsorvido estão em equilíbrio dinâmico. O grau de recobrimento da superfície, θ , é definido como

$$\theta = \frac{\text{número de sítios de adsorção ocupados}}{\text{número total de sítios de adsorção disponíveis}}$$

e depende da pressão do gás em equilíbrio.

O grau de recobrimento é também expresso em termos do volume de adsorvato adsorvido por

$$\theta = \frac{V}{V_{\infty}}$$

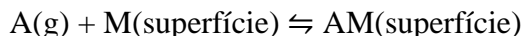
em que V_{∞} é o volume de adsorvato que corresponde ao recobrimento completo da amostra por uma camada monomolecular.

A variação de θ com a pressão, a uma temperatura constante, é uma isoterma de adsorção. A isoterma mais simples fisicamente plausível está baseada em três hipóteses:

- ✓ A adsorção não pode ir além do recobrimento com uma monocamada.
- ✓ Todos os sítios de adsorção são equivalentes.
- ✓ A capacidade de uma molécula ser adsorvida em um certo sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos (ou seja, não há interações entre as moléculas adsorvidas).

Esse tipo de isoterma é conhecido como **isoterma de Langmuir**.

O equilíbrio dinâmico é



com as constantes de velocidade k_a para a adsorção e k_d para a dessorção. A velocidade de variação do grau de recobrimento, $d\theta/dt$, provocada pela adsorção é proporcional à pressão parcial de A, P , e do número de sítios vagos.

2.6. Mostre que

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP}$$

em que $K = k_a/k_d$.

2.7. Mostre que K tem como unidade o inverso da unidade de pressão.

Na adsorção com dissociação, quando A_2 adsorve na forma de 2 A, a velocidade de adsorção é proporcional à pressão e à probabilidade de os dois fragmentos A encontrarem sítios e a velocidade de dessorção é proporcional à frequência de encontros de átomos sobre a superfície.

2.8. Escreva a expressão para θ em uma adsorção com dissociação em função de K e P .

2.9. O volume do CO_2 gasoso, medido a $0^\circ C$ e 101 kPa, adsorvido em 1,00 g de um carvão ativado, a $0^\circ C$, é de $0,284 \text{ cm}^3$ a 142,4 Torr e $1,480 \text{ cm}^3$ a 760 Torr. **Calcule** o valor de V_∞ . (A adsorção do CO_2 não ocorre com dissociação).

Caso você não tenha conseguido resolver o item anterior, para resolver os dois itens a seguir utilize $V_\infty = 70,00 \text{ cm}^3$.

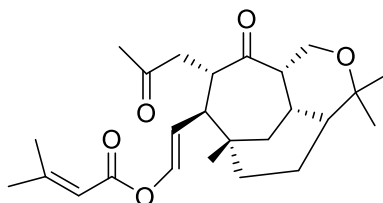
2.10. Uma monocamada de moléculas de CO_2 (área efetiva de cada molécula igual $0,197 \text{ nm}^2$) é adsorvida sobre a superfície de 1,00 g de um carvão ativado a $0^\circ C$. **Calcule** a área superficial do catalisador em $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ de carvão ativado. Admita que o volume de gás dessorvido corresponde ao volume de gás que estava adsorvido em uma camada monomolecular.

2.11. Sabendo que a constante de equilíbrio da adsorção do CO_2 nesse carvão ativado a $25^\circ C$ é $1,111 \text{ atm}^{-1}$, **determine** o volume de CO_2 adsorvido a $25^\circ C$ e 1 atm de pressão.

Problema 3

14% do total

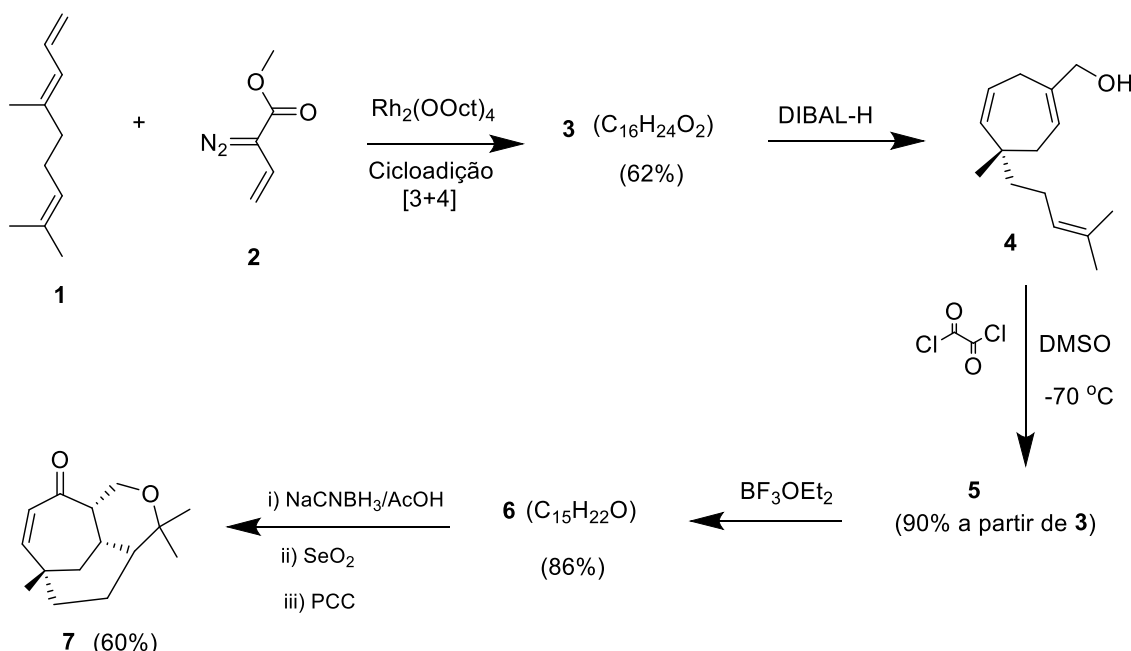
A vibsantina E é um produto natural extraído das folhas de *Viburnum odoratissimum*, uma planta originária do Japão, onde é conhecida como sangoju e pertence à família *Caprifoliaceae* (Figura 1). As vibsantinas apresentam atividades biológicas como: inibição do crescimento de plantas e citotoxicidade, entre outras.



Vibsantina E

Figura 1 – Estrutura da vibsantina E.

Como se pode observar a vibsantina possui uma estrutura complexa, altamente funcionalizada, possui vários centros de quiralidade e três anéis fundidos, o que torna a sua síntese um desafio. Esse composto foi sintetizado pela primeira vez por dois grupos de pesquisa, um do professor Huw M. L. Davies (USA) e o outro do professor Craig M. Williams (Austrália) que publicaram juntamente a síntese total da vibsantina E. A seguir está representado nos Esquemas 1 e 2 a rota de síntese efetuada na obtenção da vibsantina E racêmica por estes grupos de pesquisa.

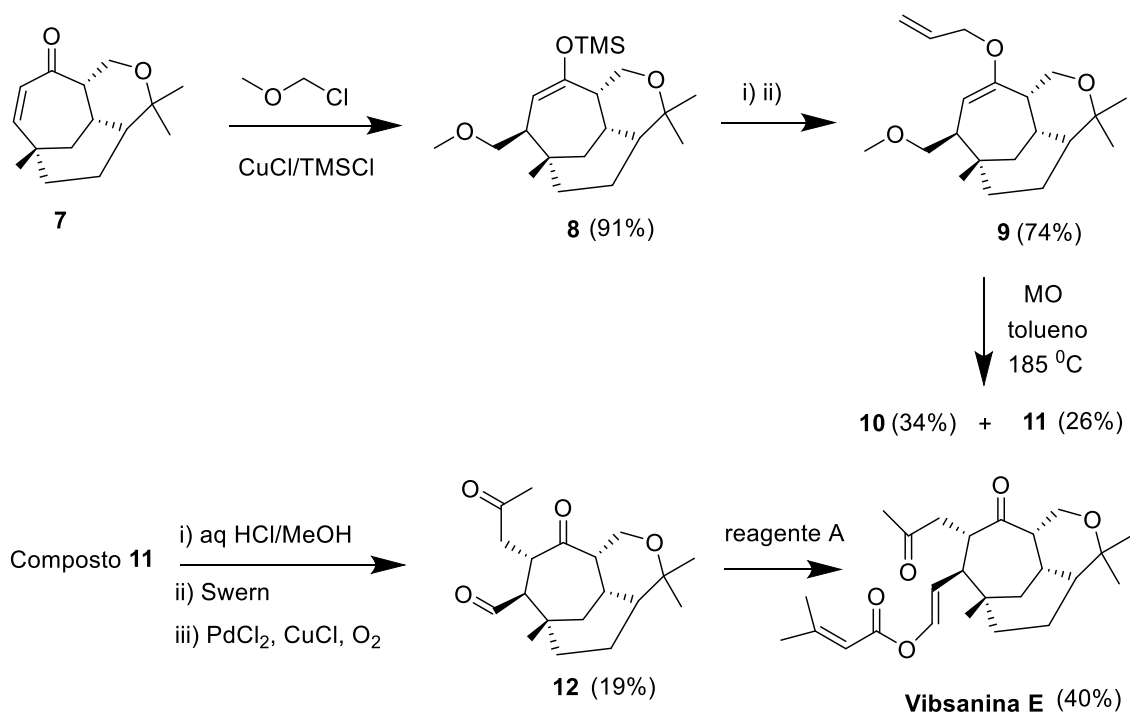


Esquema 1- Síntese do intermediário 7.

3.1. Forneça a fórmula estrutural do composto **3**, resultante da reação de cicloadição [3+4] entre o composto **1** e o vinildiazoacetato **2**, na presença do catalisador de ródio.

3.2. O álcool **4** sob as condições da reação de Swern conduziu ao composto **5**. Represente a fórmula estrutural do composto **5**.

3.3. O composto **5**, na presença do ácido de Lewis, conduz facilmente ao **6**, via uma cicloadição intramolecular. O composto **6** é obtido com a estereoquímica adequada para a obtenção da vibsanina E. Represente a fórmula estrutural do composto **6** com a estereoquímica correta.



Esquema 2- Conversão do intermediário **7** na vibsanina E.

3.4. A obtenção do composto **9** a partir do derivado sililado **8** pode ser realizada com os reagentes:

<input type="checkbox"/>	i) MeLi; ii) H ₂ C=CH ₂ CH ₂ Br
<input type="checkbox"/>	i) EtLi; ii) H ₃ CCH ₂ CH ₂ Br
<input type="checkbox"/>	i) MeOH; ii) H ₂ C=CH ₂ CH ₂
<input type="checkbox"/>	i) MeLi; ii) H ₂ C=CH ₂ CH ₂ OH
<input type="checkbox"/>	i) EtLi; ii) H ₂ C=CH ₂ CH ₂ Cl

3.5. O composto **9** quando submetido a uma irradiação de micro-ondas (MO) sofreu um rearranjo de Claisen, análogo ao rearranjo de Cope, e conduziu a uma mistura de dois epímeros (**10** e **11**), sendo o epímero majoritário o **10**, cuja fórmula molecular é $C_{20}H_{32}O_3$. No entanto, o epímero necessário para a obtenção da vibsanina E é o epímero **11**. Observou-se ainda que o epímero **10** pode ser convertido no **11** na presença de carbonato de potássio, metanol e irradiação de MO a 110 °C. Represente as fórmulas estruturais dos epímeros **10** e **11** com a esterequímica correta.

3.6. Represente a fórmula estrutural do reagente A.

3.7. Na última etapa da rota de síntese, na conversão do composto 12 na vibsanina E foi obtido um produto secundário cuja fórmula molecular é $C_{25}H_{36}O_5$. O espectro de RMN de 1H desse composto apresenta, dentre outros sinais, um simpleto em torno de 2,3 ppm, com uma integração para 3 hidrogênios. Represente a fórmula estrutural deste produto.

Códigos e fórmulas:

DIBAL-H - Hidreto de diisobutilalumínio

PCC – Clorocromato de piridínio

DMSO - Dimetissulfóxido

Problema 4

17% do total

A (-)-galantamina é uma substância pertencente à classe dos alcaloides, que são comumente encontrados em plantas da família *Amaryllidaceae*. Esse composto apresenta atividade inibitória seletiva sobre a enzima acetilcolinesterase (AChE), tendo potencial aplicação clínica para o tratamento da doença de Alzheimer. Seu uso como medicamento para o tratamento dessa doença já foi aprovado na Austrália, Estados Unidos da América e Europa.

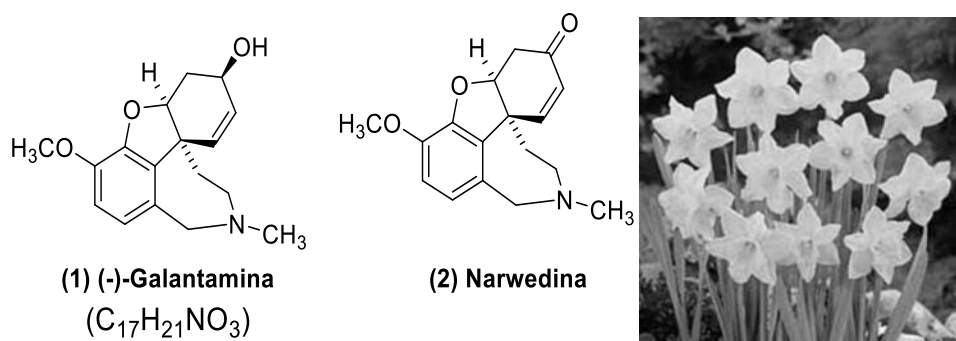
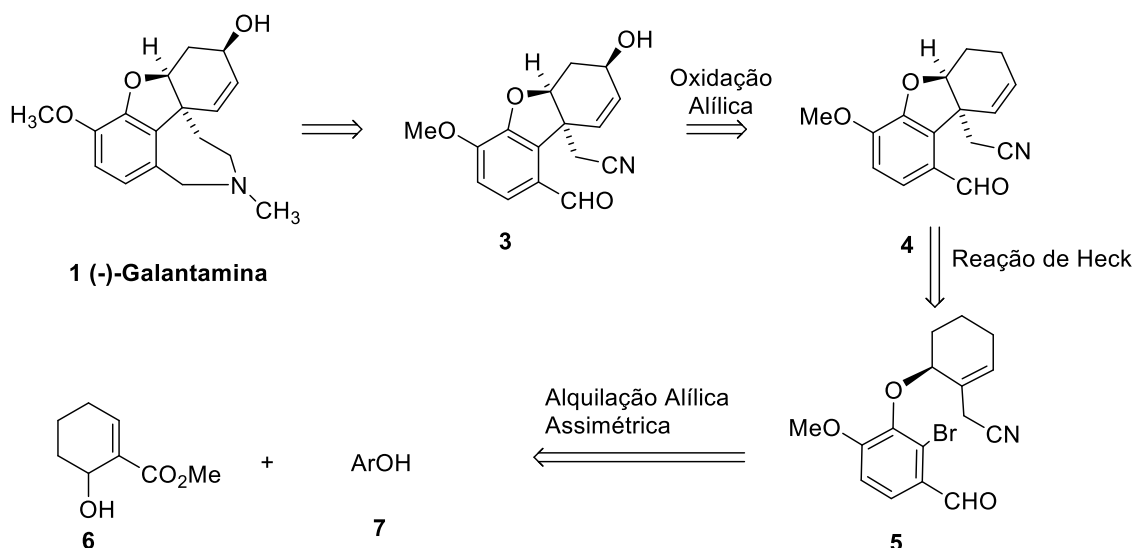
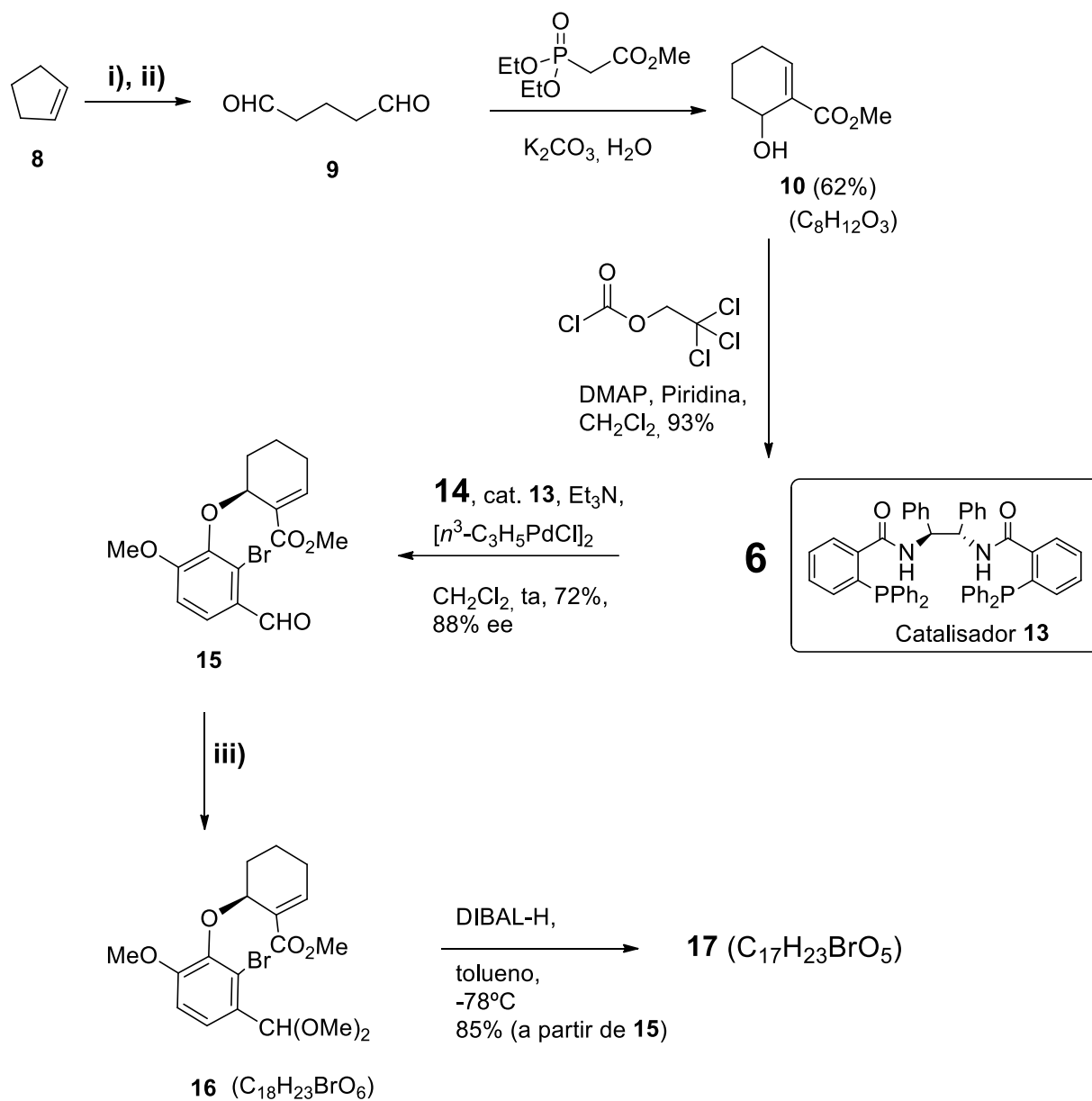


Figura 1 – Estruturas da (-)-galantamina (1) e da narwedina (2). Imagem de plantas da espécie *Narcissus cultivar Carlthon*, fonte de (1).

Devido à sua baixa concentração nas plantas, o que dificulta a sua obtenção em grande quantidade, diversas estratégias de síntese têm sido desenvolvidas para esse composto, bem como para seu análogo narwedina (2). Uma das estratégias sintéticas para a (-)-galantamina é baseada na análise retrossintética mostrada no Esquema 1, onde vários intermediários sintéticos são destacados. Essa estratégia foi ligeiramente modificada visando superar alguns dos problemas encontrados durante a síntese, ilustrada nos Esquemas 2 e 3.



Esquema 1 – Análise retrossintética para a (-)-galantamina.



Esquema 2- Síntese do intermediário 17.

4.1. Para transformar 8 em 9, quais dos seguintes reagentes podem ser usados nas etapas i) e ii)?

<input type="checkbox"/>	i) O_3 ; ii) Me_2S
<input type="checkbox"/>	i) O_3 ; ii) Ph_3P
<input type="checkbox"/>	i) O_2 ii) Me_2S
<input type="checkbox"/>	i) O_3 ; ii) $NaBH_4$
<input type="checkbox"/>	i) O_3 ; ii) H_2O_2

4.2. A conversão do composto **9** em **10** envolve a formação do intermediário **10a**, cuja fórmula é $C_{12}H_{23}O_7P$. Embora esse intermediário não tenha sido isolado, se o fosse, seu o espectro no infravermelho deveria apresentar uma banda larga e intensa centrada em torno de 3350 cm^{-1} (no espectro de RMN de 1H não foi observado nenhum sinal entre 9,5-10,5 ppm). **Proponha** uma fórmula estrutural para **10a** que seja consistente com os dados apresentados. **Indique** qual o grupo funcional presente responsável pela banda indicada.

4.3. Ainda durante a conversão de composto **9** em **10** (empregando o reagente $(EtO)_2POCH_2CO_2Et$ no lugar do éster metílico), observou-se formação de 20% de um composto **11** de fórmula molecular é $C_{13}H_{20}O_4$. O espectro de RMN de 1H desse composto apresenta, dentre outros, os seguintes sinais:

- 1,2 ppm, quarteto, $J = 7\text{ Hz}$
- 4,0 ppm, tripleto, $J = 7\text{ Hz}$
- 5,9 ppm, duplete, $J = 17\text{ Hz}$
- 6,9 ppm, duplete triplo, $J_1 = 17\text{ Hz}$; $J_2 = 7\text{ Hz}$

Proponha uma fórmula estrutural para o composto **11** consistente com os dados apresentados. A estereoquímica correta deve ser indicada.

4.4. Durante as várias experiências realizadas para fins de otimização da conversão de composto **9** em **10**, sob certas condições (empregando o reagente $(EtO)_2POCH_2CO_2Et$ no lugar do éster metílico), observou-se a formação do composto **12** de fórmula molecular é $C_9H_{14}O_3$. O espectro de RMN de 1H desse composto apresenta, dentre outros, um tripleto em torno de 9,7 ppm, além de dois sinais em 5,9 ppm (duplete) e em 6,9 ppm (duplete triplo).

Proponha uma fórmula estrutural para o composto **12** consistente com os dados apresentados. Não se preocupe com a estereoquímica.

4.5. Considerando as condições fornecidas para a conversão do composto **10** em **15**, **forneça** as fórmulas estruturais para os compostos **6** e **14** (C_8H_7BrO).

4.6. Para transformar **15** em **16**, quais dos seguintes reagentes (iii) podem ser usados?

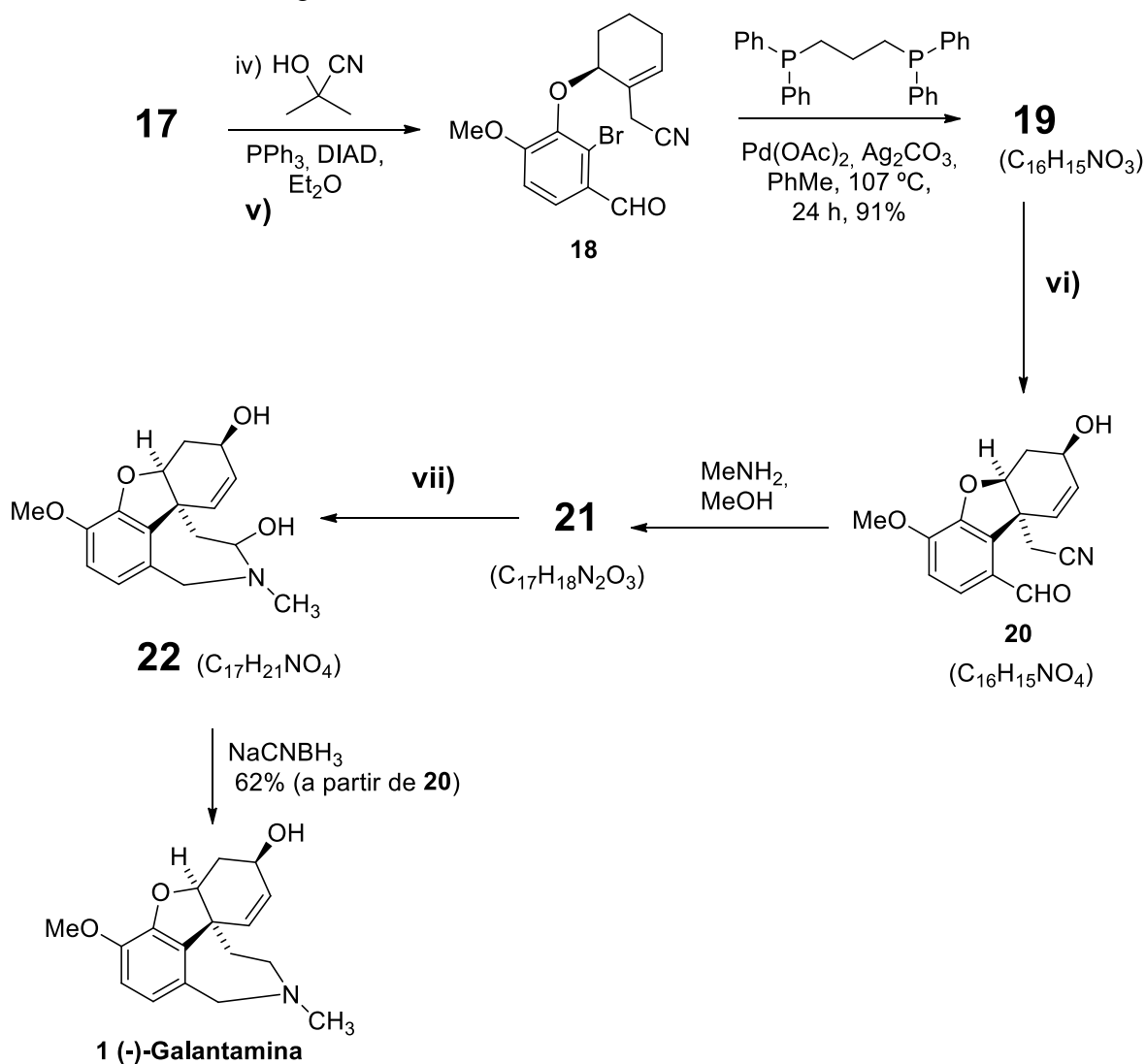
<input type="checkbox"/>	PTSA (cat.), $CH(OMe)_3$, MeOH
<input type="checkbox"/>	PTSA (cat.), $CH(OEt)_3$, EtOH
<input type="checkbox"/>	NaOH (cat.), $CH(OMe)_3$, MeOH
<input type="checkbox"/>	HCl (cat.), $CH(OMe)_3$, MeOH
<input type="checkbox"/>	PTSA, $CH(OEt)_3$, Tolueno

4.7. Escreva a fórmula estrutural para o composto **17** ($C_{17}H_{23}BrO_5$).

4.8. Considerando a conversão do composto **6** em **15**, represente a fórmula do composto que seria obtido se fosse empregado o enantiômero do composto **13** como catalisador.

4.9. Qual a configuração absoluta (*R/S*) do centro quiral do composto **15**?

No esquema 3 é apresentada uma sequência de reações que culminou na conversão do intermediário **17** na (-)-galantamina.



Esquema 3- Conversão do intermediário **17** na (-)-galantamina.

4.10 A conversão do composto **17** no aldeído **18** envolveu uma reação de Mitsunobu para a introdução do grupo CN, seguida da adição do reagente (v). Qual dos reagentes mostrados a seguir poderia ser empregado como (v)?

<input type="checkbox"/>	PTSA (cat.), THF, H ₂ O
<input type="checkbox"/>	PTSA 10 equiv., EtOH
<input type="checkbox"/>	H ₂ SO ₄ conc. a quente
<input type="checkbox"/>	NaOH _(aq.) a quente
<input type="checkbox"/>	LiAlH ₄ , seguido de HCl _(aq.)

4.11 Forneca as fórmulas estruturais para os compostos **19** e **21**.

4.12 Qual dos reagentes mostrados a seguir poderia ser empregado como **(vii)** para a conversão do intermediário **21** no composto **22**?

<input type="checkbox"/>	DIBAL-H, seguido de $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq.})$
<input type="checkbox"/>	DIBAL-H, seguido de H_2SO_4 conc., a quente
<input type="checkbox"/>	H_2SO_4 conc. a quente, seguido de LiAlH_4
<input type="checkbox"/>	$\text{NaOH}(\text{aq.})$ a quente
<input type="checkbox"/>	LiAlH_4 (2 equiv.), seguido de $\text{HCl}(\text{aq.})$

4.13 A conversão do composto **19** no álcool alílico **20** pode ser realizada com o reagente **(vi)**:

<input type="checkbox"/>	SeO_2 , NaH_2PO_4 , dioxano, sob aquecimento.
<input type="checkbox"/>	MnO_2 , seguido de H_2SO_4 conc., a quente
<input type="checkbox"/>	KMnO_4 em meio ácido a quente.
<input type="checkbox"/>	OsO_4 , seguido de Na_2SO_3 (aq.)
<input type="checkbox"/>	SeO_2 , KMnO_4 , em tolueno a frio.

4.14. Para transformar **1** em **2**, quais dos seguintes reagentes poderiam ser usados?

<input type="checkbox"/>	i) DMSO , $(\text{COCl})_2$, DCM , $-50\text{ }^\circ\text{C}$; ii) Et_3N , $0\text{ }^\circ\text{C}$
<input type="checkbox"/>	i) KMnO_4 a quente; ii) NaOH
<input type="checkbox"/>	i) OsO_4 ; ii) seguido de Na_2SO_3 (aq.)
<input type="checkbox"/>	i) Ácido <i>m</i> -cloroperbenzoico (2 equiv.)
<input type="checkbox"/>	i) H_2O_2 ; ii) H_3O^+

4.15. Represente a fórmula estrutural para a (+)-Galantamina e **indique** as configurações absolutas (*R/S*) dos centros assimétricos e a estereoquímica (*E/Z*) para a ligação dupla.

Códigos e fórmulas:

DIAD - Azodicarboxilato de diisopropila

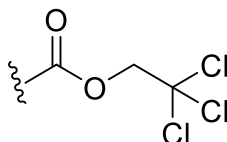
DMSO - Dimetilssulfóxido

PTSA – Ácido *para*-toluenossulfônico

DIBAL-H – Hidreto de diisobutilalumínio.

PhMe – Tolueno

Troc - 2,2,2-tricloroetoxicarbonil

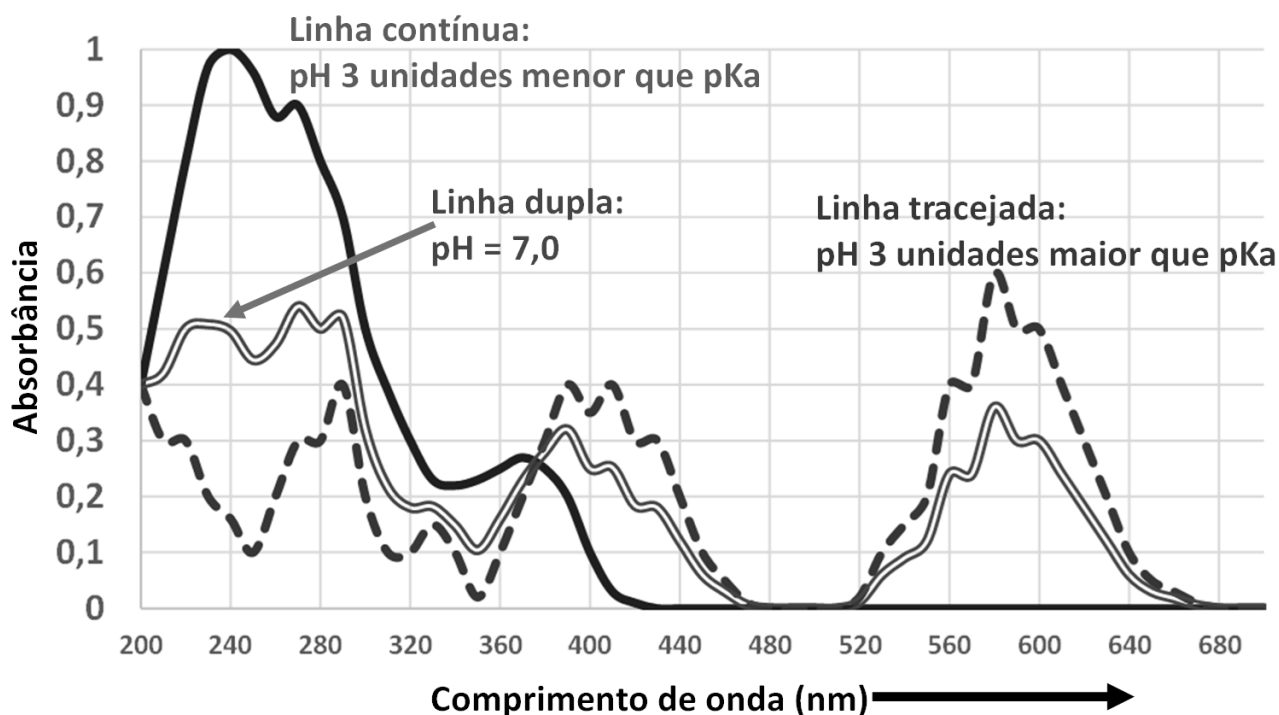


Problema 5

14% do total

A avaliação de sistemas químicos e equilíbrios envolvidos pode ser realizada por métodos espectroscópicos. No gráfico abaixo, pode-se visualizar alguns espectros UV-Vis obtidos em três diferentes condições de pH para uma solução aquosa contendo um ácido RCOOH hipotético.

Condições experimentais: Todas as curvas foram obtidas com solução de $2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ do ácido; utilizou-se cubeta espectrofotométrica de 1,0 cm de caminho óptico e feita de quartzo, vez que acrílico e vidro comum absorvem radiação na região UV.



5.1. **Calcule** a absorvidade molar para a espécie **protonada** no comprimento de onda de maior sensibilidade (apresente as unidades).

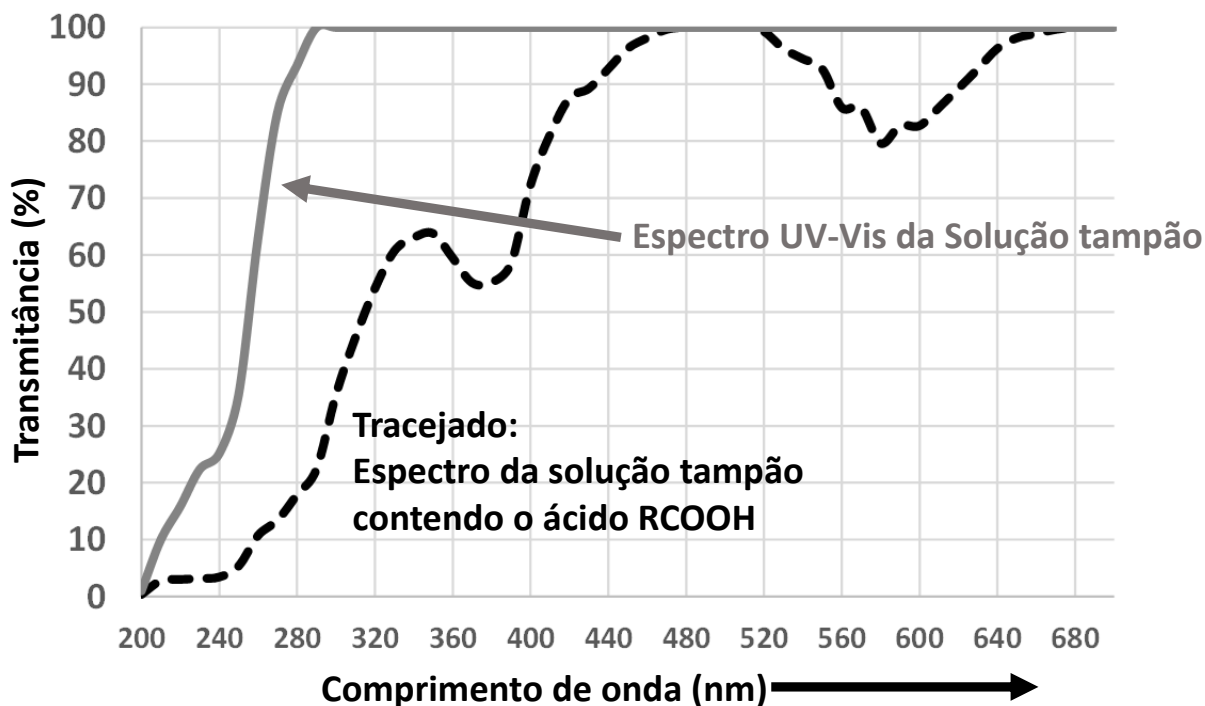
5.2. **Calcule** a absorvidade molar para a espécie **desprotonada** no comprimento de onda de maior sensibilidade (apresente as unidades).

Caso não tenha conseguido calcular a absorvidade molar dos itens anteriores, considera-las 4500 e 2500 (unidades não apresentadas propositalmente) para as espécies protonada e desprotonada, respectivamente.

5.3. **Calcule** o valor de pKa para o referido ácido.

Para os próximos itens, caso não tenha conseguido calcular o valor do pKa, utilize o valor 6,5.

Uma solução tampão foi preparada utilizando-se $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$ de uma base 'B' hipotética e $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$ de seu ácido conjugado. A 10,0 mL dessa solução, foi adicionado pequena quantidade do ácido RCOOH do item anterior (considerar nulo o efeito desse ácido sobre o pH). Na figura abaixo são apresentados alguns espectros UV-Vis de **transmitância** obtidos para esse problema.

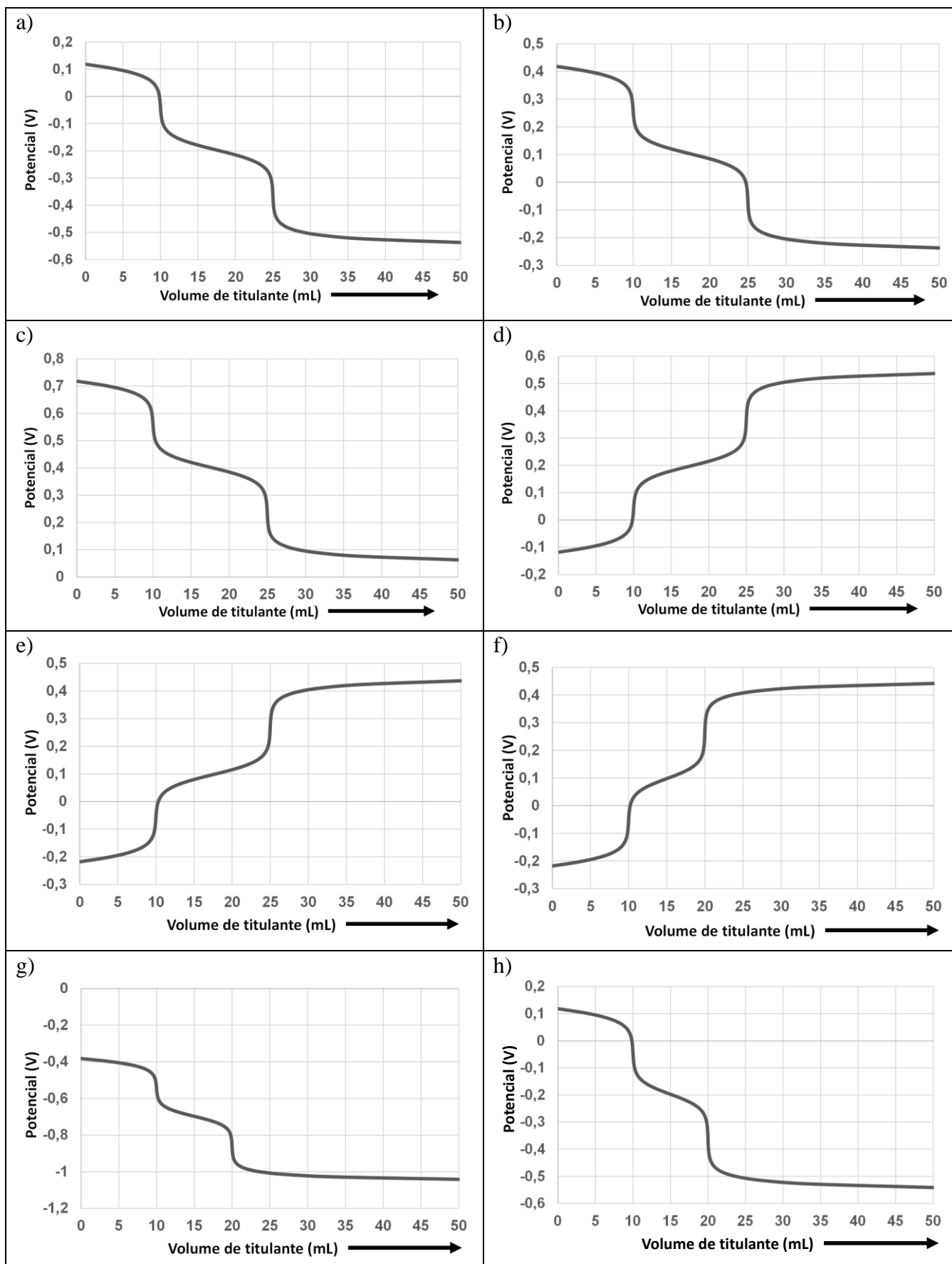


5.4. **Calcule** a quantidade de matéria do ácido RCOOH adicionado.

5.5. **Calcule** o pH da solução tampão.

5.6. Uma solução aquosa (20 mL) consistindo de uma mistura contendo ácido clorídrico e $0,0750 \text{ mol L}^{-1}$ do ácido RCOOH foi titulada com NaOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ e o potencial da solução foi monitorado com eletrodo de vidro íon seletivo para H^+ ($T = 25^\circ\text{C}$). Considerando $E^{\circ'} = 0,200 \text{ V}$ ($E^{\circ'} = E^\circ$ com correções necessárias ao eletrodo de pH), **indique** qual das curvas na próxima página poderia representar essa titulação.

Dados: $E = E^{\circ'} - 2,303 \cdot (RT/F) \cdot \text{pH}$



Problema 6

10% do total

6.1. Se $\Delta_f H^0$ (298K) para o MgCl é igual à -641 kJ mol^{-1} , **calcule** a energia de rede do MgCl₂.

Dados:

Entalpia de sublimação do Mg	$\Delta_s H^0 (\text{Mg}, \text{s}) = 146 \text{ kJ mol}^{-1}$
Entalpia de dissociação do Cl ₂	$\Delta_d H^0 (\text{Cl}, \text{g}) = 121 \text{ kJ mol}^{-1}$
1ª Energia de ionização do Mg ($\text{Mg}(\text{g}) \rightarrow \text{Mg}^+(\text{g}) + \text{e}^-$)	$EI_1 (\text{Mg}, \text{g}) = 737,7 \text{ kJ mol}^{-1}$
2ª Energia de ionização do Mg ($\text{Mg}^+(\text{g}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{g}) + \text{e}^-$)	$EI_2 (\text{Mg}, \text{g}) = 1451 \text{ kJ mol}^{-1}$
Afinidade Eletrônica do Cl	$\Delta_{\text{AE}} H (\text{Cl}, \text{g}) = -349 \text{ kJ mol}^{-1}$
Entalpia de formação do MgCl(s)	$\Delta_f H^0 (\text{MgCl}) = -641 \text{ kJ mol}^{-1}$

6.2. **Assinale** as alternativas corretas em relação a Constante de Madelung:

- considera apenas as interações de atração entre íons vizinhos mais próximos;
- o valor da constante específico para o tipo de estrutura, ou seja, a estrutura de Sal gema terá o mesmo valor da constante, independente do composto ser o NaCl ou AgBr;
- na estrutura do NaCl, considera-se apenas 6 Cl⁻, 12 Na⁺;
- é uma consideração de todos os fatores geométricos que ocorrem nas distâncias crescentes entre íons até que essas interações se tornem insignificantes.

6.3. Considerando um sólido metálico, composto por esferas rígidas e que se tocam, (a) **prove** a partir do cálculo do Fator de Empacotamento Atômico de uma célula unitária que a estrutura Cúbica de Face Centrada (CFC) é mais densa que a estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), e (b) então **escreva qual é o número de coordenação** dos átomos nas duas estruturas.

6.4. Marque as alternativas corretas sobre compostos de coordenação;

- ao solubilizar o sal cloreto de ferro (III) em água um composto de coordenação é formado;
- na teoria do campo cristalino, o composto de coordenação é resultado da interação atrativa entre o metal e os ligantes, e, também, da atração deste ligantes pelos orbitais d do metal ;
- os orbitais **d** não sentem as mesmas influências pela aproximação dos ligantes, e assim têm sua degenerescência orbital quebrada;
- na teoria do campo cristalino, ao calcular a energia de estabilização do campo cristalino, considera a energia dos orbitais d em relação ao baricentro do íon metálico isolado (livre de qualquer campo).

6.5. Calcule a Energia de Estabilização do Campo Cristalino para um complexo octaédrico de Fe²⁺ (Z = 26) em campo forte e em campo fraco, desconsidere a energia e emparelhamento eletrônico.

Problema 7

14% do total

Halogenoalcanos e halogenossilanos são fundamentais para a química fina, pois são precursores de diversos produtos de alta pureza com diferentes aplicações.

Dados de entalpias de ligação em kJ/mol: H-H: 435, H-F: 569, F-F: 159, C-O: 392, C=O: 532, O-H: 467, C-H: 413, C-F: 440

7.1. A reatividade de alguns compostos pode ser analisada a partir das entalpias de ligação. Analisando as entalpias de ligação, nota-se que os compostos CH_4 e CF_4 tem reatividades bem distintas em relação à reação de combustão. **Calcule** a entalpia necessária para quebrar as quatro ligações C-H no CH_4 e C-F no CF_4 e **indique** qual dos dois deve apresentar maior facilidade para entrar em combustão.

Quando consideramos o aspecto energético total da reação, deve-se levar em conta a entalpia da quebra das ligações dos reagentes e formação das ligações dos produtos. Baseado nisso, sua tarefa é calcular qual reação é mais favorável: a hidrólise completa do CH_4 ou do CF_4 .

7.2. Escreva as reações balanceadas de hidrólise completa do CH_4 e CF_4 . Na reação de hidrólise completa desses dois compostos formam-se apenas dois produtos, um deles é comum às duas reações e é um gás solúvel em soluções alcalinas.

7.3. Calcule a entalpia das duas reações e **indique** qual deve ser mais favorável.

7.4. Comparando o CF_4 com o SiF_4 , nota-se que a hidrólise do segundo é muito mais rápida. Um dos motivos é a possibilidade de o SiF_4 formar intermediários octaédricos neutros numa primeira etapa do ataque com água. **Desenhe** as estruturas de Lewis (levando em conta a geometria) dos dois isômeros desse intermediário.

7.5. SiF_4 também reage com $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ formando $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{SiF}_5]$. **Desenhe** a estrutura de Lewis do cátion e ânion desse produto e **responda** quantos sinais no espectro de RMN de ^{19}F seriam esperados para esse composto.

Halogenoalcanos (R_3CX) podem sofrer ataque de um nucleófilo de acordo com dois mecanismos expostos abaixo de substituição nucleofílica mono e bimolecular, $\text{S}_{\text{N}}1$ e $\text{S}_{\text{N}}2$, respectivamente:

<p>$\text{S}_{\text{N}}1$ $\text{R}_3\text{CX} \rightarrow \text{R}_3\text{C}^+ + \text{X}^-$ (etapa lenta) $\text{R}_3\text{C}^+ + \text{Nu}^- \rightarrow \text{R}_3\text{CNU}$</p>	<p>$\text{S}_{\text{N}}2$ $\text{R}_3\text{CX} + \text{Nu}^- \rightarrow \text{R}_3\text{CNU} + \text{X}^-$ (etapa única)</p>
---	---

O mecanismo da reação depende dos grupos R substituintes e pode ser determinado estudando-se a cinética da reação.

7.6. Esboce o diagrama de coordenada de reação para os dois mecanismos, **indique claramente** no diagrama a posição dos estados de transição e intermediários de reação e **desenhe** suas estruturas. Considere ambas as reações exotérmicas.

A cinética das reações S_N1 ou S_N2 é influenciada de maneira diferente pelos grupos R substituintes da cadeia.

7.7. Tendo-se os três halogenoalcanos: R_3CX , R_2HCX e RH_2CX , **determine** qual curva no gráfico a seguir corresponde à reação S_N2 de cada um desses halogenoalcanos.

