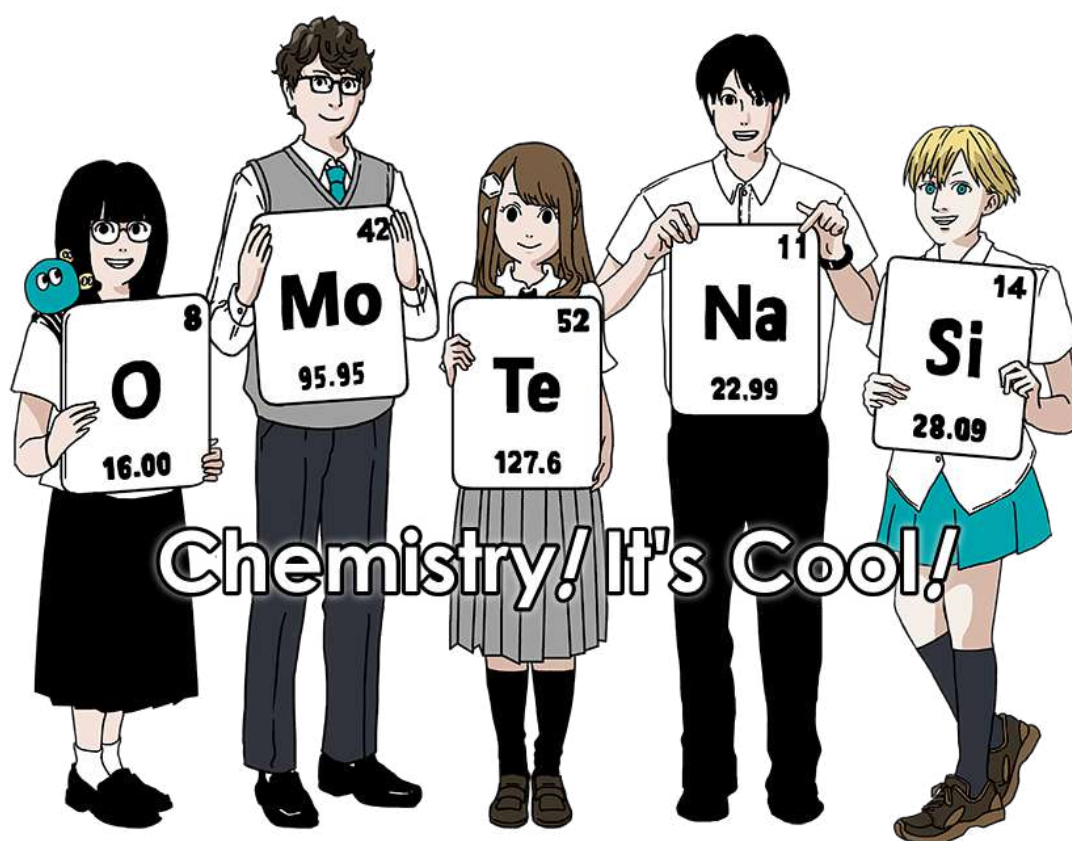


International Chemistry Olympiad 2021 Japan

53rd ICHO2021 Japan

25th July – 2nd August, 2021

<https://www.icho2021.org>





BRA-2 C-0 G-2

G0-2
Brazilian Portuguese (Brazil)

Instruções Gerais

- Use apenas a caneta para escrever.
- Sua calculadora deve ser não programável.
- Este exame possui **9 problemas**.
- Você pode resolver os problemas em qualquer ordem.
- Você tem **5 horas** para resolver os problemas.
- **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!

Problemas e Informações sobre Pontuação

	Título	Pontuação Total	Porcentagem
1	Hidrogênio em uma Superfície Metálica	24	11
2	Cápsula do Tempo Isotópica	35	11
3	Lei de Lambert-Beer?	22	8
4	A Química Redox do Zinco	32	11
5	Silício Misterioso	60	12
6	A Química de Estado Sólido dos Metais de Transição	45	13
7	Jogando com aromaticidade não-benzenóide	36	13
8	Moléculas Orgânicas Dinâmicas e suas Quiralidades	26	11
9	Os Likes e Dislikes de uma Cápsula	23	10
Total		300	100

Constantes Físicas e Equações

Constantes

Velocidade da luz no vácuo	$c = 2,99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Constante de Planck	$h = 6,62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Carga elementar	$e = 1,602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$
Massa do elétron	$m_e = 9,10938370 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Constante elétrica (permissividade no vácuo)	$\varepsilon_0 = 8,85418781 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
Constante de Avogadro	$N_A = 6,02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1,380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Constante de Faraday	$F = N_A \times e = 9,64853321233100184 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Constante Universal dos Gases	$R = N_A \times k_B = 8,31446261815324 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $= 8,2057366081 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Unidade de Massa Atômica	$u = 1 \text{ Da} = 1,66053907 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Pressão Padrão	$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Pressão Atmosférica	$p_{\text{atm}} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
Zero graus Celsius	$0^\circ \text{C} = 273,15 \text{ K}$
Ångstrom	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Picômetro	$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$
Elétron-volt	$1 \text{ eV} = 1,602176634 \times 10^{-19} \text{ J}$
Parte por milhão	$1 \text{ ppm} = 10^{-6}$
Parte por bilhão	$1 \text{ ppb} = 10^{-9}$
Parte por trilhão	$1 \text{ ppt} = 10^{-12}$
pi	$\pi = 3,141592653589793$
A base do logaritmo natural (Número de Euler)	$e = 2,718281828459045$

Equações

Lei dos gases ideais	$PV = nRT$, onde P é a pressão, V é o volume, n é a quantidade de substância, T é a temperatura absoluta do gás ideal.
Lei de Coulomb	$F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2}$, onde F é a força eletrostática, $k_e (\approx 9,0 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2})$ é a constante de Coulomb, q_1 e q_2 são as magnitudes das cargas e r é a distância entre as cargas.
Primeira lei da termodinâmica	$\Delta U = q + w$, onde ΔU é a variação da energia interna, q é o calor fornecido, w é o trabalho realizado.
Entalpia H	$H = U + PV$
Entropia baseada no princípio de Boltzmann S	$S = k_B \ln W$, onde W é o número de microestados.
Variação da entropia ΔS	$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$, onde q_{rev} é o calor para o processo reversível.
Energia livre de Gibbs G	$G = H - TS$ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$, onde K é a constante de equilíbrio, z é o número de elétrons, E° é o potencial padrão do eletrodo.
Quociente de reação Q	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ Para uma reação $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$, onde $[A]$ é a concentração de A.

Troca de calor Δq	$\Delta q = nc_m \Delta T$, onde c_m é a capacidade calorífica molar independente da temperatura.
Equação de Nernst para reação redox	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$, onde C_{ox} é a concentração da substância oxidada, C_{red} é a concentração da substância reduzida.
Equação de Arrhenius	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, onde k é a constante de velocidade, A é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação. $\exp(x) = e^x$
Equação de Lambert-Beer	$A = \varepsilon lc$, onde A é a absorbância, ε é o coeficiente de absortividade molar, l é o caminho óptico, c é a concentração da solução.
Equação de Henderson-Hasselbalch	Para um equilíbrio $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$, onde a constante de equilíbrio é K_a , $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
Energia de um fóton	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$, onde ν é a frequência, λ é o comprimento de onda da luz.
A soma de uma série geométrica	Quando $x \neq 1$, $1 + x + x^2 + \dots + x^n = \sum_{i=0}^n x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Equação para aproximação que pode ser usada para resolver os problemas	Quando $x \ll 1$, $\frac{1}{1 - x} \simeq 1 + x$

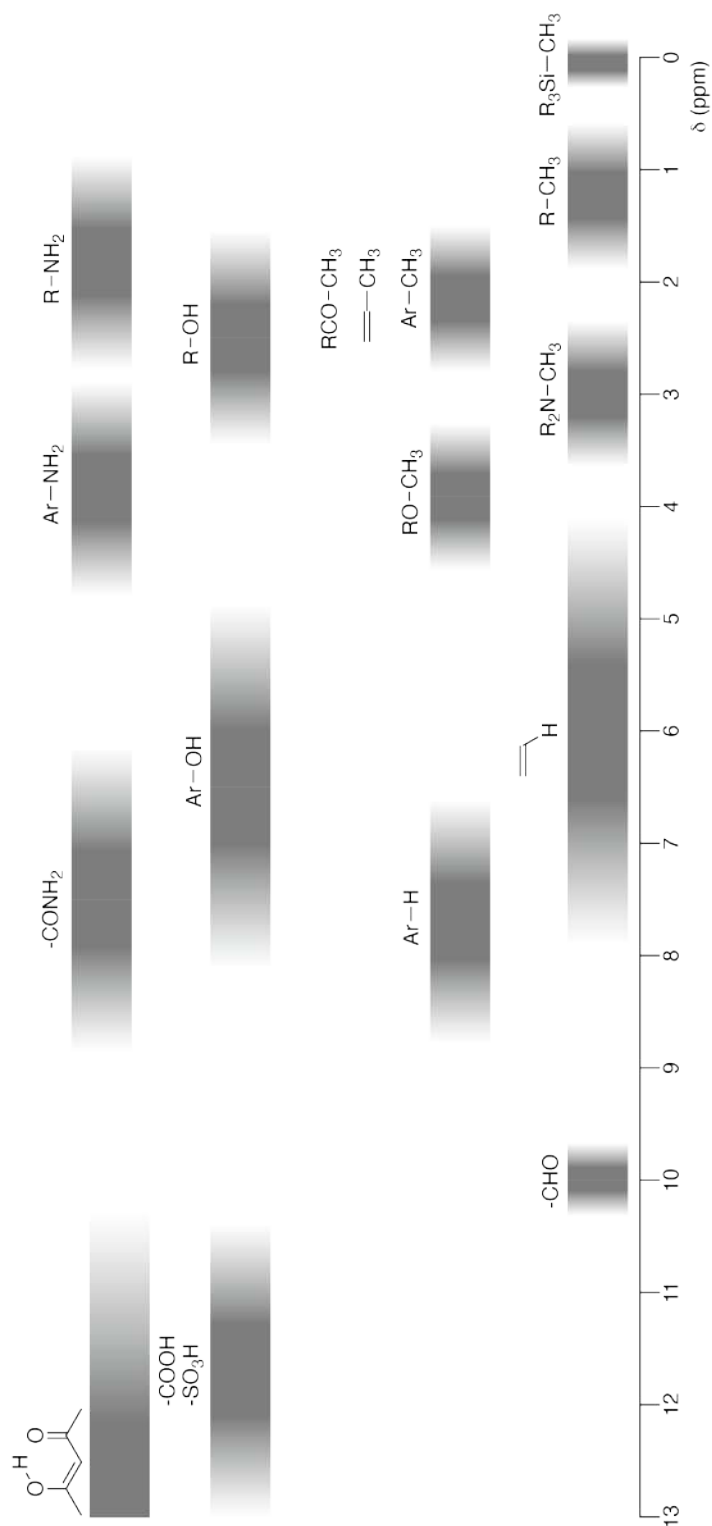
Tabela Periódica

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.968	4 Be Beryllium 9.012															9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.306															17 Cl Chlorine 35.452	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium [99]	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.293
55 Cs Caesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 La-Lu Lanthanoids	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.384	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium [210]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89-103 Ac-Lr Actinoids	104 Rf Rutherfordium [267]	105 Db Dubnium [268]	106 Sg Seaborgium [271]	107 Bh Bohrium [272]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [276]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [278]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [293]	118 Og Oganesson [294]
		57-71 La-Lu Lanthanoids	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.045	71 Lu Lutetium 174.967	
		89-103 Ac-Lr Actinoids	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [239]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [252]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [262]	

Key:

113 Nh Nihonium [278]	atomic number	Symbol	name	atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]
--------------------------------	---------------	--------	------	--

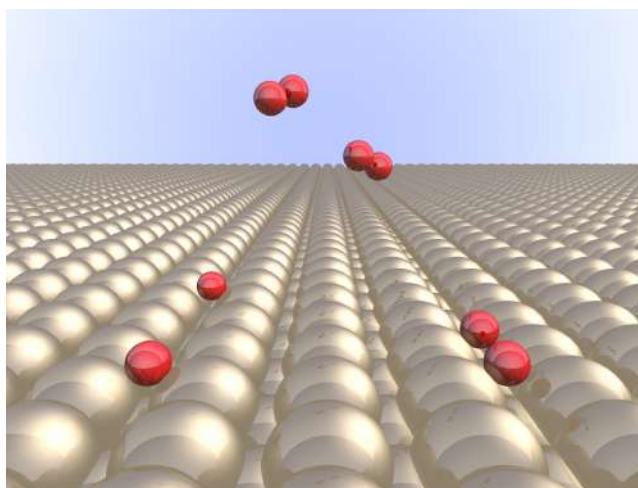
Deslocamento químico para RMN de ¹H



Δδ para a substituição por um grupo alquila: ca. +0,4 ppm

Hidrogênio em uma Superfície Metálica

11 % do total							
Questão	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Total
Pontos	6	4	5	3	3	3	24
Nota							



Espera-se que o hidrogênio seja uma fonte de energia futura que não depende de combustíveis fósseis. Aqui, consideraremos o processo de armazenamento de hidrogênio em um metal, que está relacionado à tecnologia de transporte e armazenamento de hidrogênio.

Parte A

Como o hidrogênio é absorvido em sua maior parte em um metal por meio de sua superfície, vamos primeiro considerar o processo de adsorção de hidrogênio na superfície do metal, $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$, em que os estados gasoso e adsorvido do hidrogênio são representados como (g) e (ad), respectivamente. Moléculas de hidrogênio (H_2) que alcançam a superfície do metal (M) sofrem dissociação na superfície e são adsorvidos como átomos de H (Fig. 1). Aqui, a energia potencial do H_2 é representada por duas variáveis: a distância interatômica, d , e a altura relativa à superfície do metal, z . Considera-se que o eixo ao longo dos dois átomos de H é paralelo à superfície e que o centro de gravidade está sempre na linha tracejada vertical na Fig. 1. A Fig. 2 mostra o gráfico de contorno da energia potencial para a dissociação na superfície. Os valores numéricos representam a energia potencial em unidades de kJ mol^{-1} de H_2 . O espaçamento entre as linhas sólidas é de 20 kJ mol^{-1} , o espaçamento entre as linhas tracejadas é de 100 kJ mol^{-1} , e o espaçamento entre uma linha sólida e uma tracejada é de 80 kJ mol^{-1} . A energia vibracional no ponto zero é ignorada.

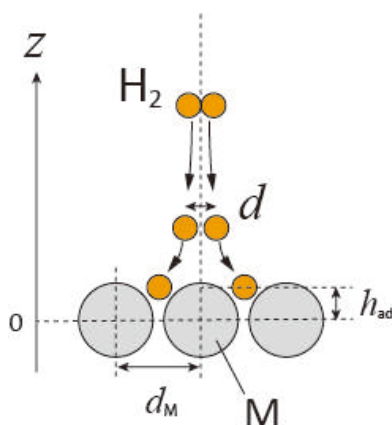


Fig.1 Definição das variáveis. A figura não está em escala.

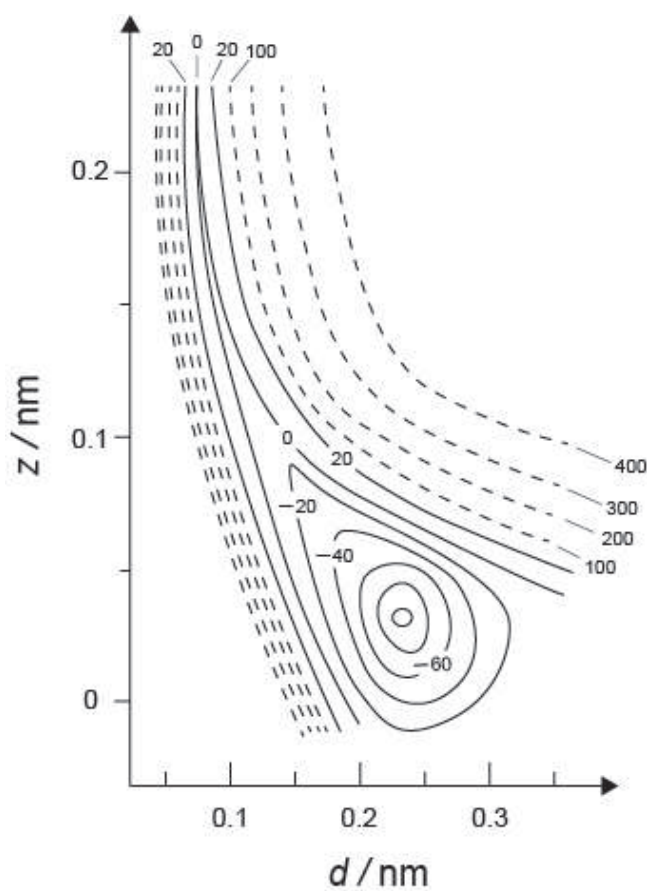


Fig.2

- A.1** **Selecione**, dentre os valores mostrados entre A–G, o valor mais próximo à resposta correspondente a cada um dos itens a seguir (i)–(iii), 6pt
- (i) A distância interatômica em uma molécula de H_2 gasoso
 - (ii) A distância interatômica entre os átomos de metal (d_M na Fig. 1)
 - (iii) A distância dos átomos de H adsorvidos para os átomos da superfície (h_{ad} na Fig. 1)

A. 0,03 nm	B. 0,07 nm	C. 0,11 nm	D. 0,15 nm
E. 0,19 nm	F. 0,23 nm	G. 0,27 nm	

- A.2** **Selecione**, dentre os valores apresentados de A–H, aquele que corresponde ao valor mais próximo à resposta correspondente a cada um dos itens a seguir (i)–(ii). 4pt
- (i) a energia necessária para a dissociação do H_2 gasoso em H gasoso [$\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{g})$]
 - (ii) a energia liberada na adsorção do H_2 gasoso [$\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$]

A. 20 kJ mol^{-1}	B. 40 kJ mol^{-1}	C. 60 kJ mol^{-1}	D. 100 kJ mol^{-1}
E. 150 kJ mol^{-1}	F. 200 kJ mol^{-1}	G. 300 kJ mol^{-1}	H. 400 kJ mol^{-1}

Parte B

Os átomos de hidrogênio adsorvidos são então absorvidos na parte interna do metal (bulk) ou recombinados e dessorvidos de volta à fase gasosa, conforme mostrado nas reações (1a) e (1b). H(ab) representa um átomo de hidrogênio absorvido internamente (no bulk).



As velocidades de reação por sítio da superfície para a adsorção, dessorção e absorção são $r_1[\text{s}^{-1}]$, $r_2[\text{s}^{-1}]$ e $r_3[\text{s}^{-1}]$, respectivamente. Elas são expressas como:

$$r_1 = k_1 P_{\text{H}_2} (1 - \theta)^2 \quad (2)$$

$$r_2 = k_2 \theta^2 \quad (3)$$

$$r_3 = k_3 \theta \quad (4)$$

em que $k_1 [\text{s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}]$, $k_2 [\text{s}^{-1}]$ e $k_3 [\text{s}^{-1}]$ são as constantes de velocidade de reação e P_{H_2} é a pressão do H_2 . Entre os sítios disponíveis na superfície, θ ($0 \leq \theta \leq 1$) é a fração ocupada pelos átomos de H. Considera-se que a adsorção e a dessorção são rápidas quando comparadas à absorção ($r_1, r_2 \gg r_3$) e que θ permanece constante.

B.1 r_3 pode ser expresso como:

5pt

$$r_3 = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\frac{1}{P_{\text{H}_2} C}}} \quad (5)$$

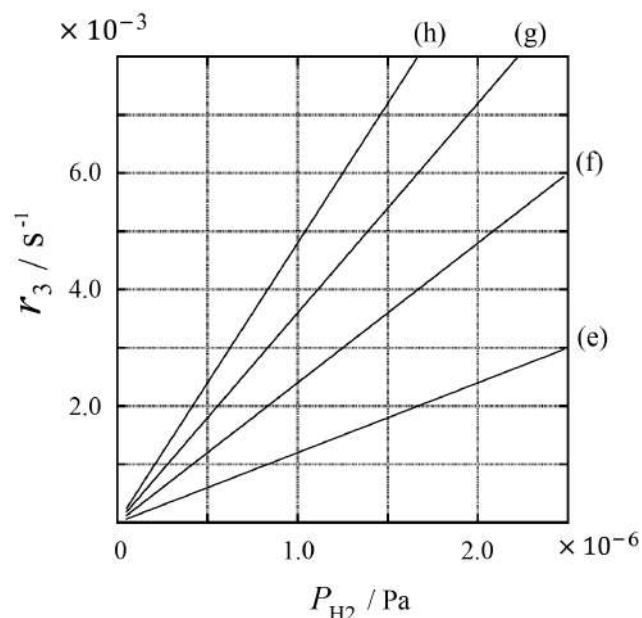
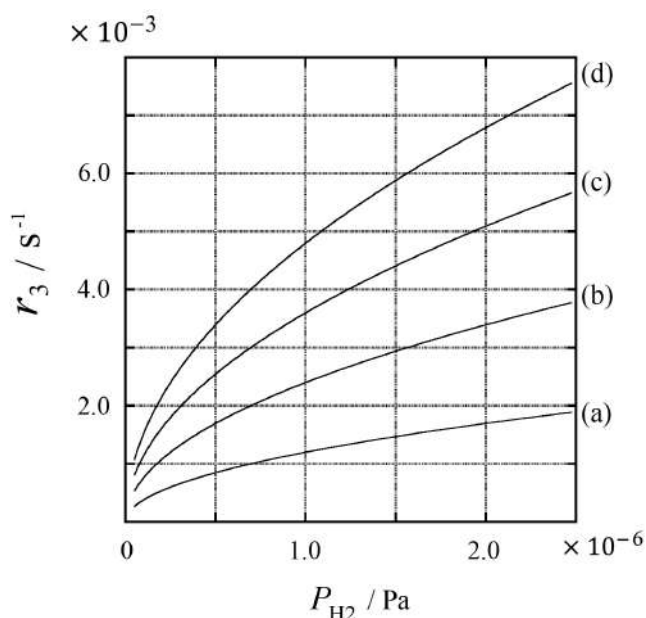
Expresse C em função de k_1 e k_2 .

Uma amostra de metal com área superficial $S = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ foi colocado em um recipiente de 1 L ($1\text{L} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$) contendo H_2 ($P_{\text{H}_2} = 1,0 \times 10^2 \text{ Pa}$). A densidade dos sítios de adsorção de átomos de hidrogênio na superfície é dada por $N = 1,3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$. A temperatura na superfície foi mantida constante em $T = 400 \text{ K}$. À medida que a reação (1) avança, P_{H_2} diminuiu a uma velocidade constante de $v = 4,0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$. Considere que o H_2 é um gás ideal e que o volume da amostra do metal é desprezível.

B.2 Calcule a quantidade de matéria de átomos de H absorvidos por unidade de área da superfície por unidade de tempo, A [$\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$]. 3pt

B.3 Em $T = 400 \text{ K}$, C é igual a $1,0 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}$. Calcule o valor de k_3 a 400 K . Se você não conseguiu obter a resposta em **B.2**, use $A = 3,6 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. 3pt

B.4 A uma temperatura T diferente, são dados $C = 2,5 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$ e $k_3 = 4,8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Para r_3 como função de P_{H_2} nessa temperatura, selecione o gráfico correto dentre as opções mostradas em (a)–(h). 3pt



Cápsula do Tempo Isotópica

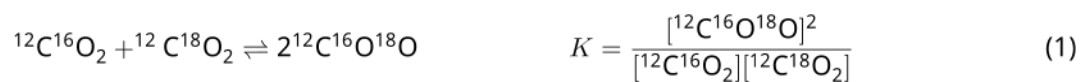
11 % do total					
Questão	A.1	A.2	A.3	A.4	Total
Pontos	8	8	10	9	35
Nota					



Entidades moleculares que diferem entre si apenas na composição isotópica, como CH_4 and CH_3D por exemplo, são chamadas de isotopólogos. Considera-se que isotopólogos têm as mesmas características químicas. Na natureza, no entanto, existe uma pequena diferença.

Considere que todas as substâncias mostradas nesta questão estejam em fase gasosa.

Consideremos agora o seguinte equilíbrio:



A entropia, S , aumenta com o aumento do número de estados microscópicos possíveis de um sistema, W :

$$S = k_B \ln W \quad (2)$$

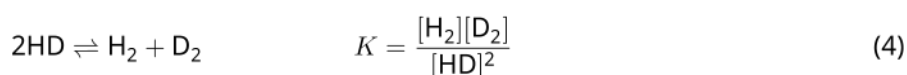
$W = 1$ para $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ e $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$. Em contraste, $W = 2$ para uma molécula de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ porque os átomos de oxigênio são distinguíveis nessa molécula. Como o lado direito do equilíbrio na eq. 1 tem duas moléculas de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ então $W = 2^2 = 4$.

- A.1** A variação de entalpia, ΔH , da eq. 3 é positiva independentemente de qual seja a temperatura. 8pt



Calcule as constantes de equilíbrio, K , para a eq. 3 em uma temperatura muito baixa ($T \rightarrow 0$) e em uma temperatura muito alta ($T \rightarrow +\infty$). Considere que a reação permanece inalterada nessas temperaturas e que ΔH converge para um valor constante em altas temperaturas.

O ΔH do seguinte processo pode ser explicado por vibrações moleculares.



Em $T = 0$ K, a energia vibracional de uma molécula diatômica cuja frequência de vibração é ν [s^{-1}] é expressa como:

$$E = \frac{1}{2} h\nu \quad (5)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6)$$

Em que k é a constante de força e μ a massa reduzida, que é expressa em função da massa dos dois átomos na molécula diatômica, m_1 e m_2 , de acordo com:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (7)$$

- A.2** A vibração do H_2 está em $4161,0 \text{ cm}^{-1}$ quando expressa como número de onda. 8pt
Calcule o ΔH da seguinte equação em $T = 0$ K na unidade de J mol^{-1} .



Considere que:

- apenas a energia vibracional contribui para o ΔH .
- os valores de k para H_2 , HD , e D_2 são idênticos.
- a massa do H seja 1 Da e a massa do D seja 2 Da.

A razão molar de H_2 , HD, e D_2 depende da temperatura em um sistema em equilíbrio. Aqui, Δ_{D_2} é definida como a variação da razão molar de D_2 .

$$\Delta_{\text{D}_2} = \frac{R_{\text{D}_2}}{R_{\text{D}_2}^*} - 1 \quad (9)$$

Aqui, R_{D_2} se refere a $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ na amostra e $R_{\text{D}_2}^*$ se refere a $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ em $T \rightarrow +\infty$. Deve-se notar aqui que a distribuição dos isótopos torna-se aleatória em $T \rightarrow +\infty$.

A.3 **Calcule** Δ_{D_2} com a abundância natural D quando a troca isotópica está em equilíbrio na temperatura na qual K na eq. 4 é 0,300. Considere que as razões de abundâncias naturais de D e H são $1,5576 \times 10^{-4}$ e $1 - 1,5576 \times 10^{-4}$, respectivamente. 10pt

Em geral, a razão molar do isotópologo duplamente substituído que contém dois átomos pesados em uma molécula, aumenta com a diminuição da temperatura. Consideremos a razão molar das moléculas de CO_2 com massas moleculares de 44 e 47, que são descritas como $\text{CO}_2[44]$ e $\text{CO}_2[47]$ abaixo. A grandeza Δ_{47} é definida como:

$$\Delta_{47} = \frac{R_{47}}{R_{47}^*} - 1 \quad (10)$$

R_{47} se refere a $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ na amostra e R_{47}^* se refere a $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ em $T \rightarrow +\infty$. As abundâncias naturais dos átomos de carbono e oxigênio são mostradas abaixo; ignore os isótopos que não são mostrados aqui.

	^{12}C	^{13}C
abundância natural	0,988888	0,011112

	^{16}O	^{17}O	^{18}O
abundância natural	0,997621	0,0003790	0,0020000

A dependência de Δ_{47} com a temperatura é mostrada a seguir, em que T é dada como a temperatura absoluta na unidade K:

$$\Delta_{47} = \frac{36.2}{T^2} + 2.920 \times 10^{-4} \quad (11)$$

- A.4** O R_{47} de um fóssil de plâncton obtido do fundo do mar Antártico foi $4,50865 \times 10^{-5}$. **Estime** a temperatura usando esse valor de R_{47} . Essa temperatura é interpretada como a temperatura atmosférica durante a era na qual o plâncton viveu. Considere apenas o isotópologo mais comum do $\text{CO}_2[47]$ para esse cálculo. 9pt

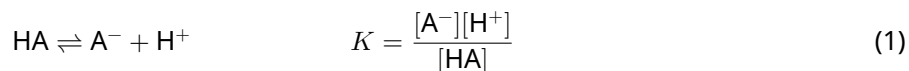
Lei de Lambert-Beer?

8 % do total				
Questão	A.1	B.1	B.2	Total
Pontos	10	6	6	22
Nota				

Neste problema, ignore a absorção da cela e do solvente. As temperaturas de todas as soluções e gases são mantidas constantes a 25 °C.

Parte A

Uma solução aquosa **X** foi preparada usando HA e NaA. As concentrações $[A^-]$, $[HA]$, e $[H^+]$ na solução **X** são $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, e $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente, as quais são correlacionadas por meio do equilíbrio ácido-base:



O caminho óptico é l na Parte A. Ignore a mudança de densidade que ocorre com a diluição. Considere que nenhuma reação química, além da eq 1, está ocorrendo.

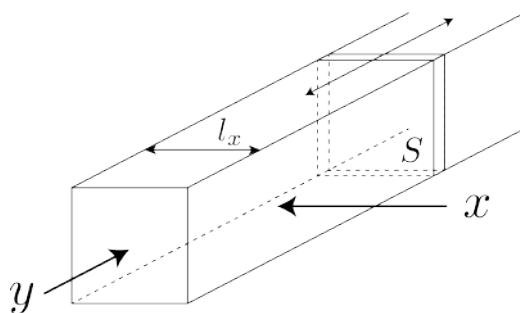
- A.1** A absorbância de **X** foi A_1 no comprimento de onda λ_1 . Em seguida, a solução **X** foi diluída para duas vezes seu volume inicial usando-se ácido clorídrico de pH = 2,500. Depois da diluição, a absorbância ainda era A_1 em λ_1 . **Determine** a razão $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, em que ε_{HA} e ε_{A^-} representam os coeficientes de absorção de HA e de A^- , respectivamente, em λ_1 . 10pt

Parte B

Consideremos o seguinte equilíbrio em fase gasosa.



O gás puro D é inserido em um recipiente cubóide que tem um êmbolo móvel transparente com área de seção S (veja a figura abaixo) a uma pressão P , e o equilíbrio é estabelecido enquanto a pressão total é mantida constante em P . A absorvância do gás é $A = \varepsilon(n/V)l$, em que ε , n , V , e l são o coeficiente de absorção, quantidade de matéria de gás (em mol), volume de gás e caminho óptico, respectivamente. Considere que todos os componentes da mistura gasosa se comportam como gases ideais.



Use as seguintes definições, se necessário.

	Estado inicial		Depois do equilíbrio	
	D	M	D	M
Pressão parcial	P	0	p_D	p_M
Quantidade de matéria (em mol)	n_0	0	n_D	n_M
Volume	V_0		V	

B.1 A absorvância do gás em λ_{B1} medida na direção x ($l = l_x$) foi A_{B1} tanto no estado inicial quanto depois do equilíbrio. **Determine** a razão $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ em λ_{B1} , em que ε_D e ε_M representam os coeficientes de absorção de D e de M, respectivamente. 6pt

B.2 A absorvância do gás em λ_{B2} medida na direção y foi A_{B2} tanto no estado inicial ($l = l_{y0}$) quanto depois do equilíbrio ($l = l_y$). **Determine** a razão $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ em λ_{B2} . 6pt

A Química Redox do Zinco

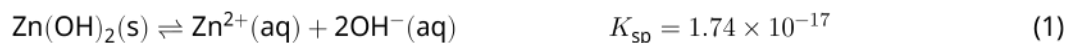
11 % do total							
Questão	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Total
Pontos	6	5	4	3	5	9	32
Nota							



O zinco é usado há muito tempo em ligas para materiais de latão e aço. O zinco contido nas águas de resíduos industriais é separado por precipitação para desintoxicar a água, e o precipitado obtido é reduzido para recuperá-lo e reutilizá-lo como zinco metálico.

Parte A

O equilíbrio de dissolução do hidróxido de zinco $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$ a 25 °C e as constantes de equilíbrio relevantes são dados nas equações 1–4.



A solubilidade, S , de zinco (concentração de zinco em uma solução aquosa saturada) é dada na equação 5.

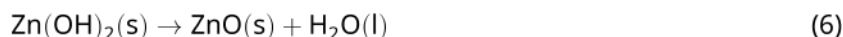
$$S = [\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] + [\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})] \quad (5)$$

A.1 Quando os equilíbrios das equações 1–4 são atingidos, calcule a faixa de pH na qual $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$ é a maior dentre $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]$, $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$ e $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})]$. 6pt

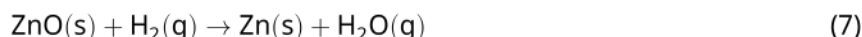
A.2 Uma solução aquosa saturada de $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ com pH = 7.00 foi preparada e filtrada. NaOH foi adicionado a esse filtrado para aumentar seu pH para 12.00. Calcule a porcentagem molar de zinco que precipita com o aumento do pH de 7.00 para 12.00. Ignore as mudanças de volume e temperatura. 5pt

Parte B

A seguir, o hidróxido de zinco recuperado é aquecido para se obter óxido de zinco de acordo com a reação abaixo:



Então, o óxido de zinco é reduzido a zinco metálico pela reação com hidrogênio:



B.1 Para que a reação (7) aconteça a uma pressão parcial de hidrogênio mantida a 1 bar, é necessário reduzir a pressão parcial do vapor de água gerado. Calcule o limite superior para a pressão parcial do vapor de água para que a reação (7) ocorra à 300 °C. Considere que as energias de Gibbs de formação de óxido de zinco e de vapor de água à 300 °C e 1 bar para todas as espécies gasosas são $\Delta G_{\text{ZnO}}(300^\circ\text{C}) = -2,90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(300^\circ\text{C}) = -2,20 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente. 4pt

Zinco metálico é usado como material para eletrodo negativo (ânodo) em baterias de metal-ar. O eletrodo consiste de Zn e ZnO. Ele usa a reação redox à seguir para gerar eletricidade com uma força eletromotriz (f.e.m.) a 25 °C e pressão de 1 bar, E° .



B.2 Uma bateria de zinco-ar foi descarregada com 20 mA por 24 horas. Calcule a mudança de massa no eletrodo negativo (ânodo) da bateria. 3pt



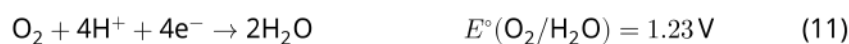
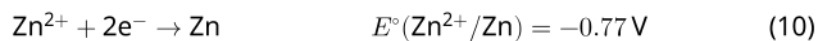
Monte Fuji

- B.3** Considere que a mudança da f.e.m. de uma bateria de zinco-ar depende do meio. **Calcule** a f.e.m. no pico do Monte Fuji, onde as temperatura e altitude são -38°C (fevereiro) e 3776 m, respectivamente. A pressão atmosférica é representada por 5pt

$$P [\text{bar}] = 1.013 \times \left(1 - \frac{0.0065h}{T + 0.0065h + 273.15} \right)^{5.257} \quad (9)$$

numa altitude h [m] e temperatura T [$^\circ\text{C}$]. A fração molar de oxigênio na atmosfera é 21%. A variação da energia de Gibbs da reação (8) é $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^\circ\text{C}) = -3,26 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ a -38°C e 1 bar.

- B.4** **Calcule** a variação da energia de Gibbs para a reação (6) a 25°C . Note que os potenciais de redução padrão, $E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})$ e $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ a 25°C e 1 bar são dados em (10) e (11), respectivamente. 9pt



Silício Misterioso

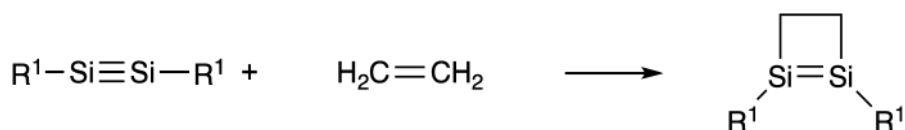
12 % do total								
Questão	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	Total
Pontos	9	7	6	10	5	15	8	60
Nota								



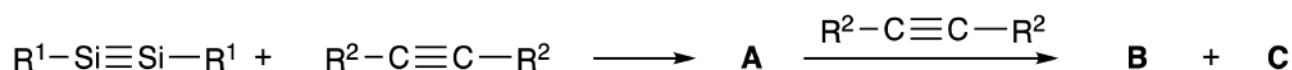
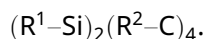
Ainda que silício também seja um elemento do grupo 14 como o carbono, suas propriedades diferem significativamente.

Parte A

Diferente da ligação tripla carbono-carbono, a ligação tripla silício-silício em um composto formulado como $R^1-Si \equiv Si-R^1$ (R: substituinte orgânico) é extremamente reativa. Por exemplo, ele reage com etileno para formar um produto cíclico que contém um anel com 4 membros.



Quando $R^1-Si \equiv Si-R^1$ reage com um alcino ($R^2-C \equiv C-R^2$), o composto **A**, com anel de quatro membros, é formado como um intermediário inicial. Uma reação posterior de outra molécula de $R^2-C \equiv C-R^2$ com **A** gera os isômeros **B** e **C**, ambos possuindo estruturas conjugadas cíclicas semelhantes ao benzeno, chamadas 'disilabenzenos' que contém um anel de seis membros e podem ser formulados como



A análise de RMN de ^{13}C dos esqueletos de anel de seis membros Si_2C_4 correspondentes mostra dois sinais para **B** e um sinal para **C**.

A.1 **Desenhe** as formulas estruturais de **A**, **B**, e **C** usando R^1 , R^2 , Si, e C, com uma das possíveis estruturas de ressonância. 9pt

A.2 **Calcule** a energia de estabilização aromática (ASE) para o benzeno e para o composto **C** (no caso de $R^1 = R^2 = H$) como valores positivos, considerando as variações da entalpia em algumas reações de hidrogenação de sistemas insaturados mostradas abaixo (Fig. 1). 7pt

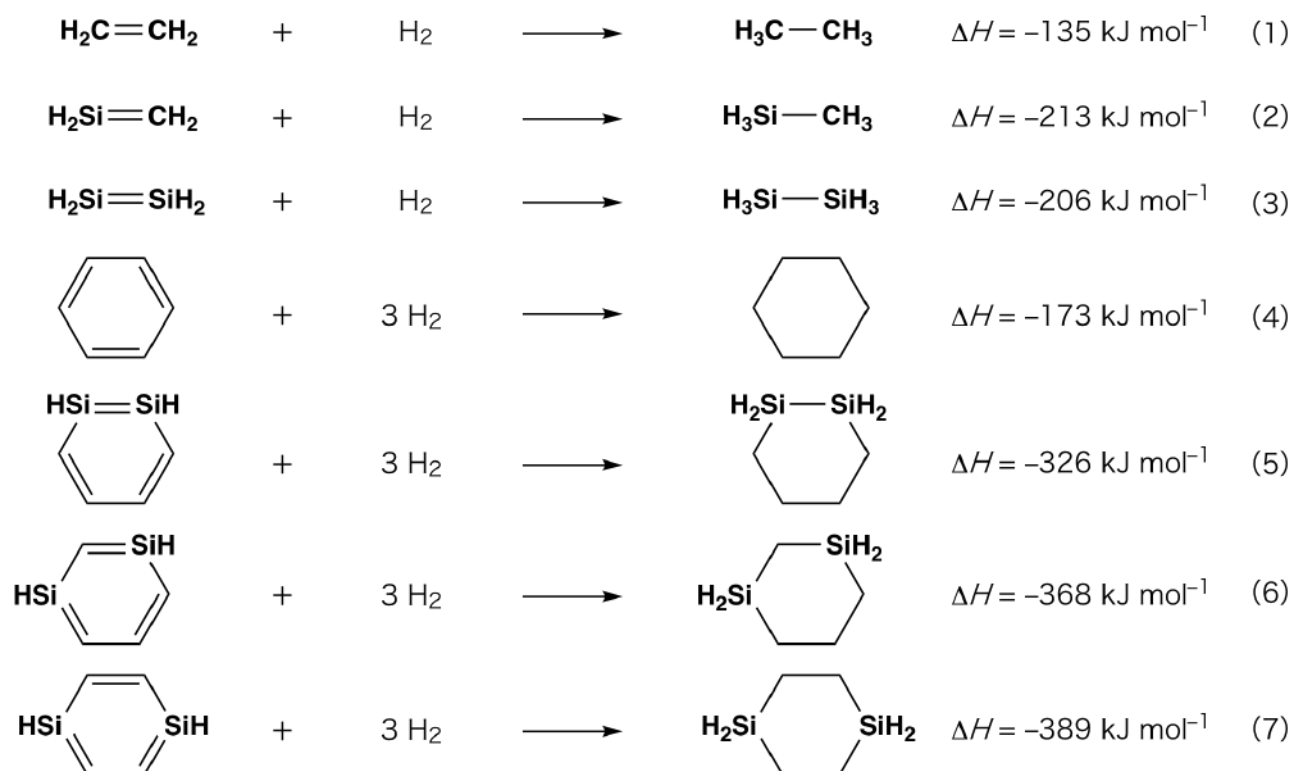


Fig. 1

Quando uma solução de **C** em Xileno é aquecida ele sofre isomerização para formar uma mistura em equilíbrio dos compostos **D** e **E**. A razão molar é **D** : **E** = 1 : 40,0 a 50,0 °C e **D** : **E** = 1 : 20,0 a 120,0 °C.

A.3 Calcule o ΔH para a transformação de **D** para **E**. Assuma que o ΔH não depende da temperatura. 6pt

A isomerização de **C** para **D** e para **E** acontece através de transformações das ligações π em ligações σ sem que se quebre nenhuma ligação σ . Uma análise de RMN de ^{13}C revelou um sinal para o esqueleto Si_2C_4 de **D** e dois sinais para o esqueleto de **E**. O esqueleto de **D** não contém nenhum anel de três membros enquanto o do **E** tem dois anéis de três membros que compartilham uma aresta.

A.4 Desenhe as fórmulas estruturais de **D** e **E** usando R^1 , R^2 , Si, e C. 10pt

Parte B

O silício é capaz de formar compostos altamente coordenados (> 4 substituintes) com elementos eletro-negativos como flúor. Assim como os fluoretos metálicos são normalmente usados como agentes de fluoração, fluoretos de silício altamente coordenados também atuam como reagentes para fluoração.

A reação de fluoração do CCl_4 usando Na_2SiF_6 foi realizada como descrito a seguir.

• Padronização da solução de Na_2SiF_6 :

• Preparação

Solução aquosa **F**: 0,855 g de Na_2SiF_6 ($188,053 \text{ g mol}^{-1}$) dissolvido em água (volume total: 200 mL).

Solução aquosa **G**: 6,86 g de $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ ($568,424 \text{ g mol}^{-1}$) dissolvido em água (volume total: 200 mL).

• Procedimento

Titulação de precipitação de uma da solução **F** (50,0 mL) por adição gota a gota da solução **G** na presença de alaranjado de xilenol, que coordena com Ce^{3+} , como um indicador. Após a adição de 18,8 mL da solução **G**, a cor da solução muda de amarelo para magenta. O precipitado gerado é um composto binário que contém Ce^{3+} , e o único composto de silício resultante é $\text{Si}(\text{OH})_4$.

B.1 Escreva a reação balanceada para a reação de Na_2SiF_6 com $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$. 5pt

• Reação do CCl_4 com Na_2SiF_6 :

(Perdas de substâncias através de evaporação, por exemplo, são desprezíveis nas operações seguintes.)

Na_2SiF_6 ($x \text{ [g]}$) foi adicionado a CCl_4 (500,0 g) e aquecido a 300 °C em um frasco de reação vedado resistente à pressão. O Na_2SiF_6 que não reagiu e o NaCl gerado foram removidos por filtração. O filtrado foi diluído para um volume total de 1,00 L com CCl_4 (solução **H**). Os espectros de RMN de ^{29}Si e ^{19}F da solução **H** mostraram SiF_4 como o único composto de silício. No espectro de RMN de ^{19}F foram observados, além do SiF_4 , sinais correspondentes a CFCl_3 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl , e CF_4 (confira Tabela 1). As razões de integração no espectro de RMN de ^{19}F são proporcionais aos números de núcleos de flúor.

Tabela 1

Dados de RMN de ^{19}F	CFCl_3	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
Razão de integração	45,0	65,0	18,0	2,0

SiF_4 é hidrolisado formando H_2SiF_6 de acordo com a eq. 8 a seguir:



Solução **H** (10 mL) foi adicionada a uma quantidade em excesso de água, o que resultou na hidrólise completa do SiF_4 . Após a separação, o H_2SiF_6 gerado na hidrólise em solução aquosa foi neutralizado e convertido completamente em Na_2SiF_6 (solução aquosa **J**).

O precipitado contendo o Na_2SiF_6 que não reagiu e NaCl , que foi removido por filtração na etapa inicial (sublinhada) foi completamente dissolvido em água resultando em uma solução aquosa (solução **K**; 10,0 L).

Então, titulações de precipitação adicionais usando a solução **G** foram realizadas e os pontos finais das titulações com **G** foram os seguintes:

• Para a solução **J** (quantidade total): 61,6 mL.

• Para 100 mL da solução **K**: 44,4 mL.

Deve-se notar aqui que a coexistência de NaCl ou SiO_2 não tem nenhum efeito na titulação de precipitação.

B.2	Calcule a massa de NaCl produzida no frasco de reação (informação sublinhada), e calcule a massa (x [g]) do Na_2SiF_6 usado como reagente de partida.	15pt
------------	---	------

B.3	77,8% do CCl_4 usado como reagente de partida não reagiu. Calcule a massa de CF_3Cl gerado.	8pt
------------	---	-----

A Química de Estado Sólido dos Metais de Transição

13% do total											
Questão	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	Total
Pontos	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	45
Nota											



Vulcão na ilha de Sakurajima

Parte A

O Japão é um dos países com maior número de vulcões ativos. Quando os silicatos cristalizam a partir do magma, uma parte dos íons de metais de transição (M^{n+}) do magma é incorporada nos silicatos. Os íons M^{n+} estudados nesse problema são coordenados por íons óxido (O^{2-}) e adotam uma geometria tetraédrica tetracoordenada (T_d) no magma e uma geometria octaédrica hexacoordenada (O_h) nos silicatos, ambas numa configuração eletrônica de spin-alto. O coeficiente de distribuição dos íons M^{n+} entre os silicatos e o magma, D , é definido pela seguinte expressão:

$$D = \frac{[M]_s}{[M]_l}$$

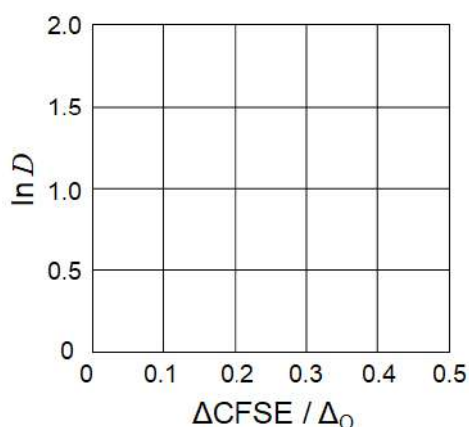
onde $[M]_s$ e $[M]_l$ são as concentrações de M^{n+} nos silicatos e no magma, respetivamente. A tabela a seguir mostra os valores de D dos íons Cr^{2+} e Mn^{2+} como exemplos.

	Cr^{2+}	Mn^{2+}
D	7.2	1.1

Sejam Δ_o e $EECC^O$ a energia de separação das orbitais d do íon M^{n+} e a energia de estabilização do campo cristalino num campo O_h , respectivamente. Sejam Δ_T e $EECC^T$ as respectivas energias num campo T_d .

- A.1** **Calcule** $|EECC^O - EECC^T| = \Delta EECC$ em função de Δ_o para Cr^{2+} , Mn^{2+} , e Co^{2+} ; 6pt
assuma que $\Delta_T = 4/9\Delta_o$.

- A.2** Podemos observar uma relação linear no gráfico de $\ln D$ em função de $\Delta EECC/\Delta_o$ (indicado no gráfico como $\Delta CFSE/\Delta_o$) usando o sistema de coordenadas cartesianas que se segue. **Estime** o valor de D para Co^{2+} . 3pt



Os óxidos metálicos MO (M : Ca, Ti, V, Mn ou Co) cristalizam numa estrutura do tipo Halita onde os íons M^{n+} adotam uma geometria octaédrica com uma configuração eletrônica de spin alto. A entalpia de rede destes óxidos é governada majoritariamente por interações Coulômbicas baseadas no raio e carga dos íons e em algumas contribuições da $EECC$ do íon M^{n+} no campo O_h .

- A.3** **Escolha** a opção certa dentre as opções (a) - (f) para as entalpias de rede [kJ mol⁻¹]. 3pt

	CaO	TiO	VO	MnO	CoO
(a)	3460	3878	3913	3810	3916
(b)	3460	3916	3878	3810	3913
(c)	3460	3913	3916	3810	3878
(d)	3810	3878	3913	3460	3916
(e)	3810	3916	3878	3460	3913
(f)	3810	3913	3916	3460	3878

Parte B

Um óxido metálico misto **A**, que contém La^{3+} e Cu^{2+} , cristaliza numa célula unitária tetragonal representada na Fig. 1. No octaedro $[\text{CuO}_6]$ a distância Cu-O ao longo do eixo z (l_z) é maior do que a distância ao longo do eixo x (l_x), ou seja, o octaedro $[\text{CuO}_6]$ encontra-se distorcido relativamente a uma geometria O_h regular. Esta distorção remove a degenerescência dos orbitais e_g ($d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}).

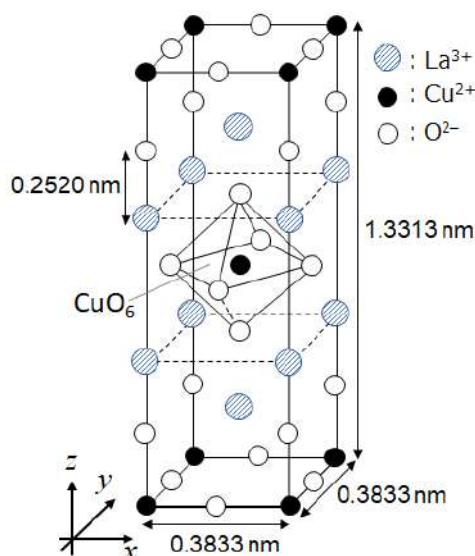


Fig. 1

A pode ser sintetizado através da decomposição térmica (pirólise) do complexo **B**. O complexo **B** é obtido pela mistura de cloretos metálicos numa solução diluída de amoníaco contendo ácido esquárico $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ que é um diácido. A pirólise de **B** em ar seco revela uma perda de 29,1% de massa até aos 200°C atribuída à perda das águas de cristalização, seguida por uma perda até 700°C atribuída à liberação de CO_2 . A perda total de massa na transformação de **B** em **A** é de 63,6%. Salienta-se que apenas são liberados água e CO_2 durante a reação de pirólise.

B.1 Escreva as fórmulas químicas de **A** e **B**.

6pt

B.2 Calcule l_x e l_z através da Fig. 1.

4pt

B.3 Para o íon Cu^{2+} no octaédro distorcido $[\text{CuO}_6]$ no composto **A** da Fig. 1, escreva o nome dos orbitais e_g ($d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}) nos campos (i) e (ii), e desenhe a configuração eletrônica na caixa pontilhada de seu caderno de respostas.

O óxido **A** é um isolante. Quando um íon La^{3+} é substituído por um íon Sr^{2+} forma-se uma vacância na estrutura cristalina capaz de conduzir eletricidade. Deste modo, um óxido **A** dopado com Sr^{2+} apresenta supercondutividade abaixo dos 38K. Quando se realizou uma reação de substituição em **A** foram criadas $2,05 \times 10^{27}$ vacâncias. m^{-3} .

B.4 Calcule a porcentagem de substituição de La^{3+} por Sr^{2+} tendo por base a razão molar da reação de substituição. Note que as valências dos íons constituintes e a estrutura cristalina não são alteradas. 4pt

Parte C

O $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ é composto por quatro ligantes CH_3CO_2^- coordenados a dois íons Cu^{2+} (Fig. 2A). $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ exibe uma elevada simetria estrutural, com dois eixos de simetria que passam pelos átomos de carbono dos quatro grupos CH_3CO_2^- e um eixo de simetria que passa pelos dois átomos de Cu^{2+} , todos ortogonais entre si. Quando um ligante dicarboxilato é usado em vez de CH_3CO_2^- forma-se um “complexo gaiola”. O complexo gaiola $\text{Cu}_4(\text{L1})_4$ é constituído pelo ligante planar dicarboxilato **L1** (Fig. 2B) e por Cu^{2+} (Fig. 2C). O ângulo θ entre as direções de coordenação dos dois carboxilatos, indicadas pelas setas na Fig. 2B, determina a estrutura do complexo. θ é 0° para **L1**. Note que os átomos de hidrogénio não foram representados na Figura 2.

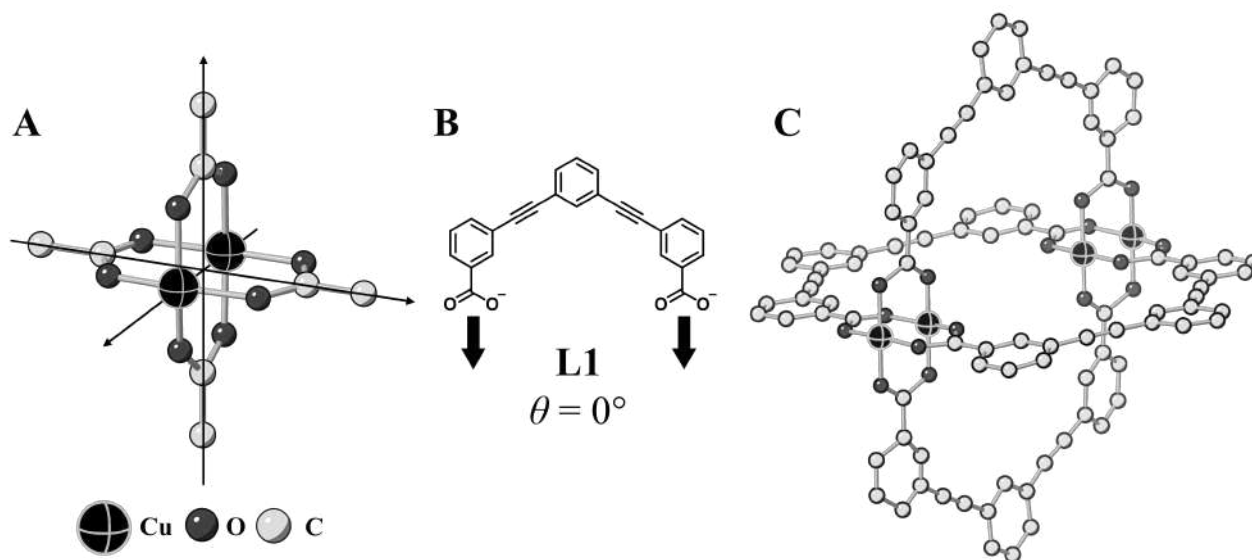
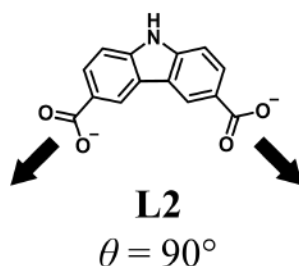


Fig. 2

- C.1** O ângulo θ do dicarboxilato planar **L2**, abaixo, é fixo em 90° . Assumindo que a composição do complexo gaiola formado por **L2** e Cu^{2+} é $\text{Cu}_n(\text{L2})_m$, **indique** qual a menor combinação possível de números inteiros n e m para o complexo. Assuma que apenas os grupos CO_2^- em **L2** coordenam com os íons Cu^{2+} . 5pt



Um complexo de zinco, $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$, contém quatro íons Zn^{2+} em geometria tetraédrica, seis CH_3CO_2^- e um O^{2-} (Fig. 3A). Neste complexo $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$, o O^{2-} encontra-se localizado na origem do referencial, e os três eixos, ortogonais entre si, passam pelos átomos de carbono dos grupos CH_3CO_2^- . Quando o ligante *p*-benzenodicarboxilato (Fig. 3B, **L3**, $\theta = 180^\circ$) é usado em vez de CH_3CO_2^- , os grupos de Zn^{2+} ligam-se entre si para formar um sólido cristalino (**X**) chamado de “polímero poroso de coordenação” (Fig. 3C). A composição de **X** é $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{L3})_3]_n$, e apresenta uma estrutura cristalina cúbica com poros nanométricos. Um desses poros é representado como uma esfera na Fig. 3D, e cada cluster tetraédrico de Zn^{2+} está representado como um poliedro cinza escuro nas Fig. 3C e 3D. Note que os átomos de hidrogênio foram omitidos na Figura 3.

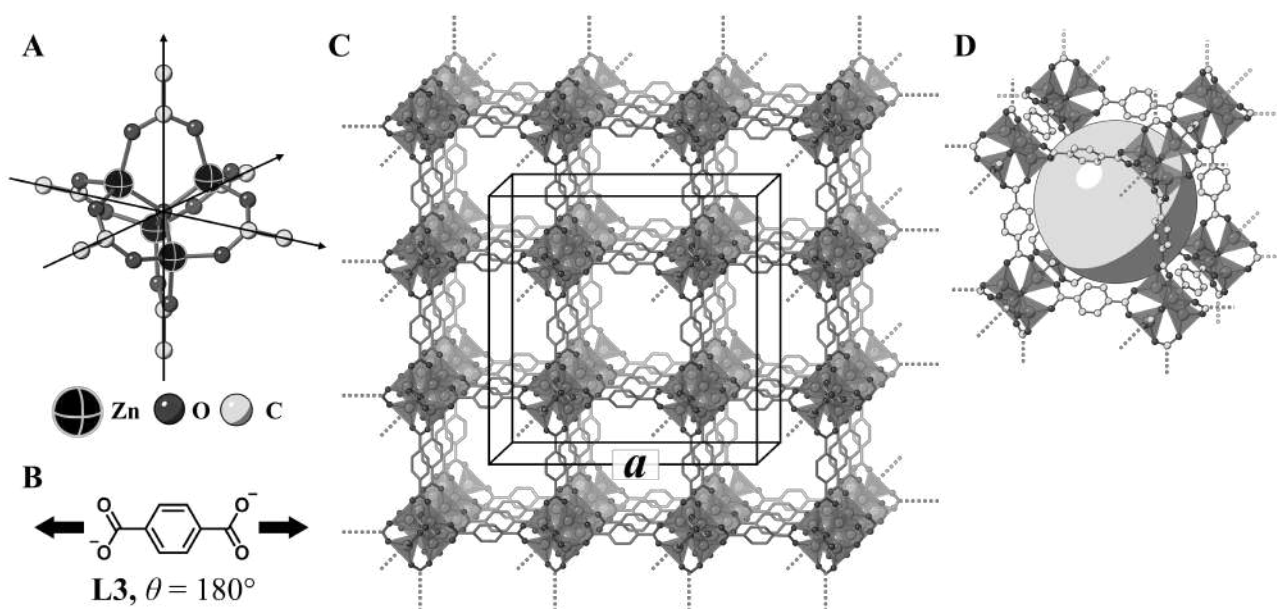


Fig. 3

C.2 O polímero **X** tem uma célula unitária cúbica de lado *a* (Fig. 3C) e uma densidade de 0,592 g cm⁻³. **Calcule** *a* em [cm]. 5pt

C.3 O polímero **X** contém um número considerável de poros. 1g de **X** pode acumular em seus poros $3,0 \times 10^2$ mL de gás CO₂ a 1 bar e 25 °C. **Calcule** o número médio de moléculas de CO₂ por poro. 5pt

Jogando com aromaticidade não-benzenóide

13 % do total					
Questão	A.1	A.2	A.3	B.1	Total
Pontos	5	2	19	10	36
Nota					

Prof. Nozoe (1902 - 1996) inaugurou o campo de pesquisa de compostos aromáticos não-benzenóides, que agora são populares em Química Orgânica.



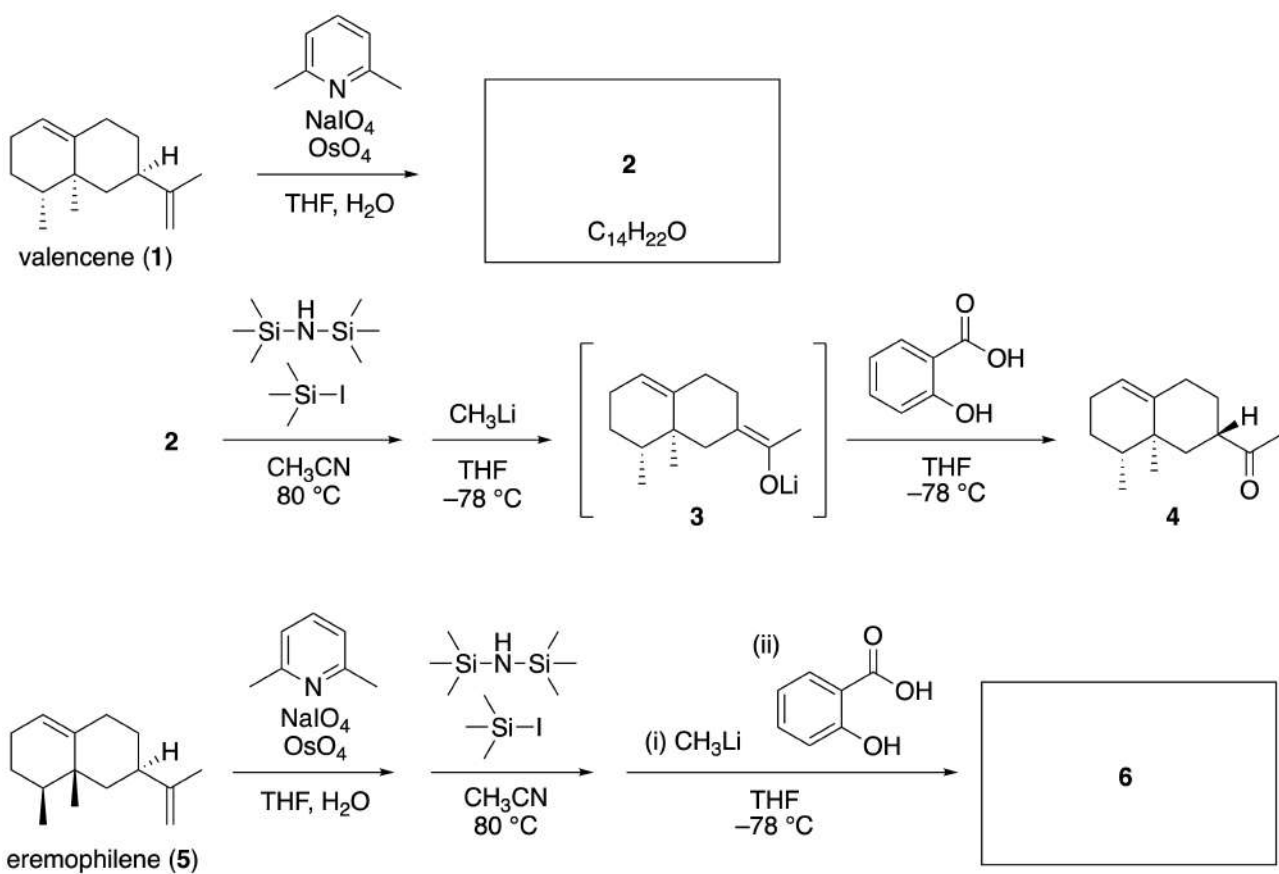
Foto cortesia: Universidade de Tohoku

Parte A

Lineariifolianona é um produto natural com uma estrutura única, que foi isolada da *Inula linariifolia*. A partir do valenceno (**1**), uma conversão em uma etapa fornece **2**, antes de uma conversão em três etapas via **3** que fornece a cetona **4**. O Eremofileno (**5**) é convertido em **6** realizando-se a mesma conversão de quatro etapas.



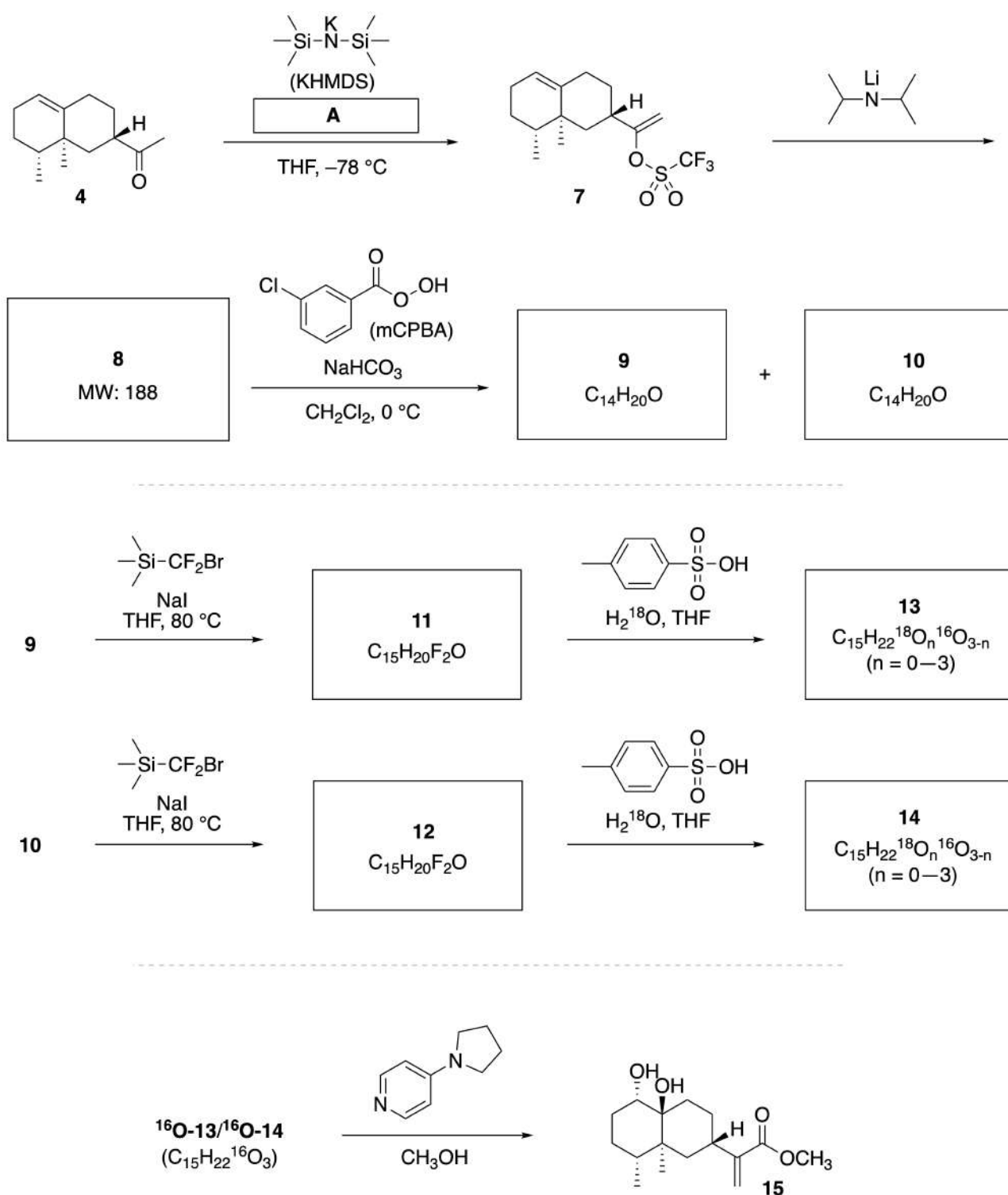
Inula linariifolia



A.1 **Desenhe** as estruturas de **2** e **6** e identifique claramente a estereoquímica onde necessário. 5pt

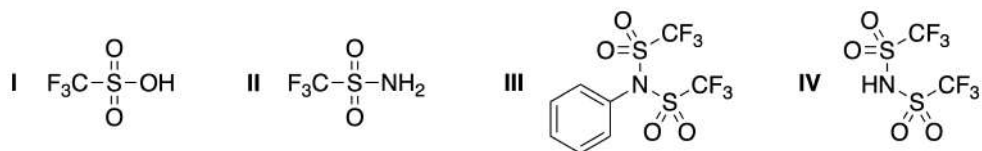
A seguir, a cetona **4** é convertida no éster **15**. O composto **8** (peso molecular: 188) retem todos os estereocentros de **7**. Os compostos **9** e **10** possuem cinco estereocentros e nenhuma ligação dupla

carbono-carbono. Assuma que H_2^{18}O é usada ao invés de H_2^{16}O para a síntese das lineariifolianonas **13** e **14**, marcadas com ^{18}O , a partir de **11** e **12**, respectivamente. Os compostos **13** e **14** são isotopômeros marcados com ^{18}O . Ignorando a marcação isotópica, ambos compostos **13** e **14** fornecem o mesmo produto **15** com estereoquímica idêntica.



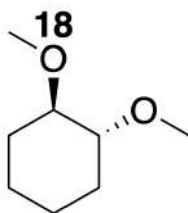
A.2 Escolha a estrutura apropriada para **A**.

2pt



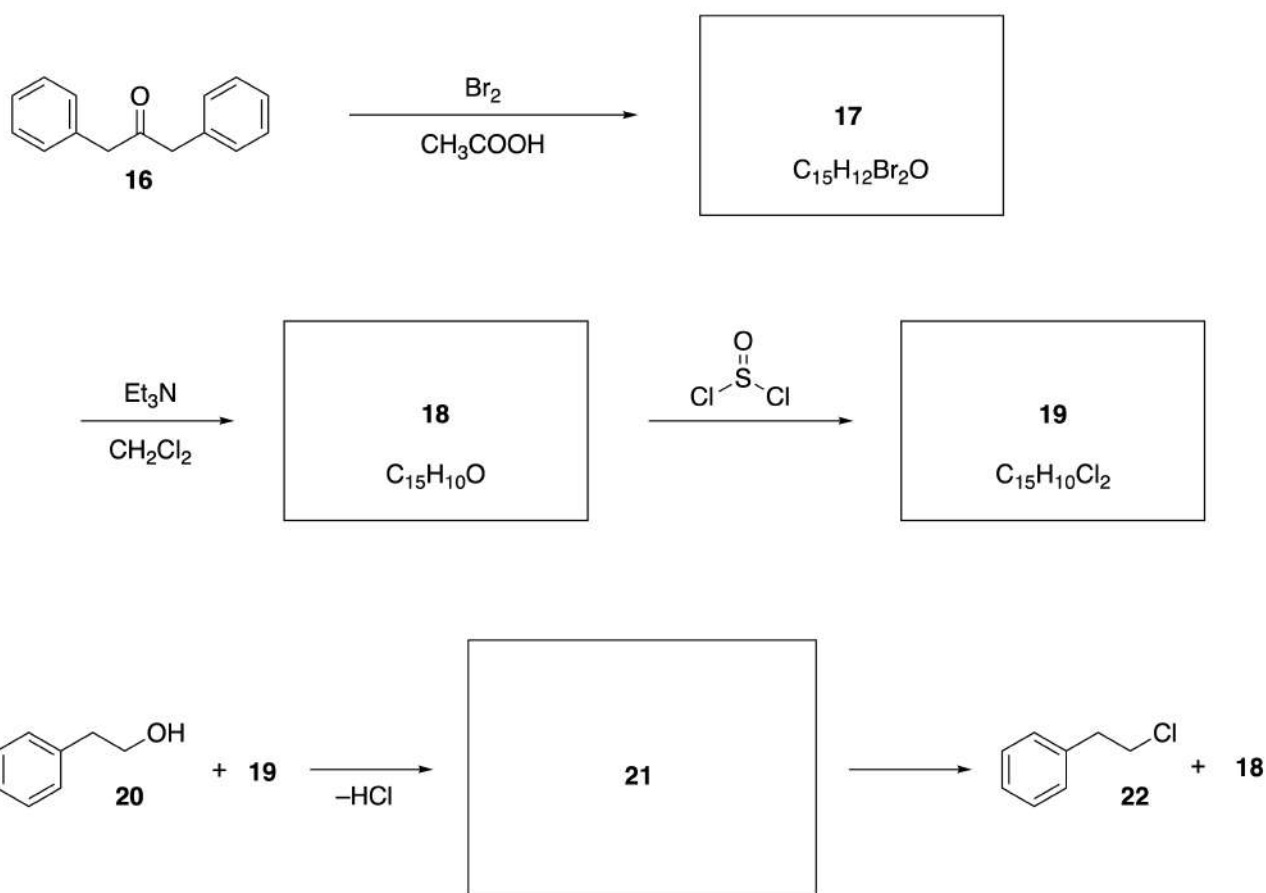
A.3 Desenhe as estruturas de **8-14** e identifique claramente a estereoquímica onde necessário. Também, indique o átomo de ^{18}O introduzido em **13** e **14** como mostrado no exemplo abaixo.

19pt



Parte B

O composto **19** é sintetizado como mostrado abaixo. Em relação à aromaticidade não-benzenóide, **19** pode ser usado como um ativador para álcoois, e **20** foi convertido em **22** via o par iônico intermediário **21**. Embora a formação de **21** seja observada por RMN, **21** gradualmente se decompõe gerando **18** e **22**.



^1H NMR (CD_3CN , ppm) **20**: δ 7.4–7.2 (5H), 3.7 (2H), 2.8 (2H), 2.2 (1H)

21: δ 8.5–7.3 (15H), 5.5 (2H), 3.4 (2H)

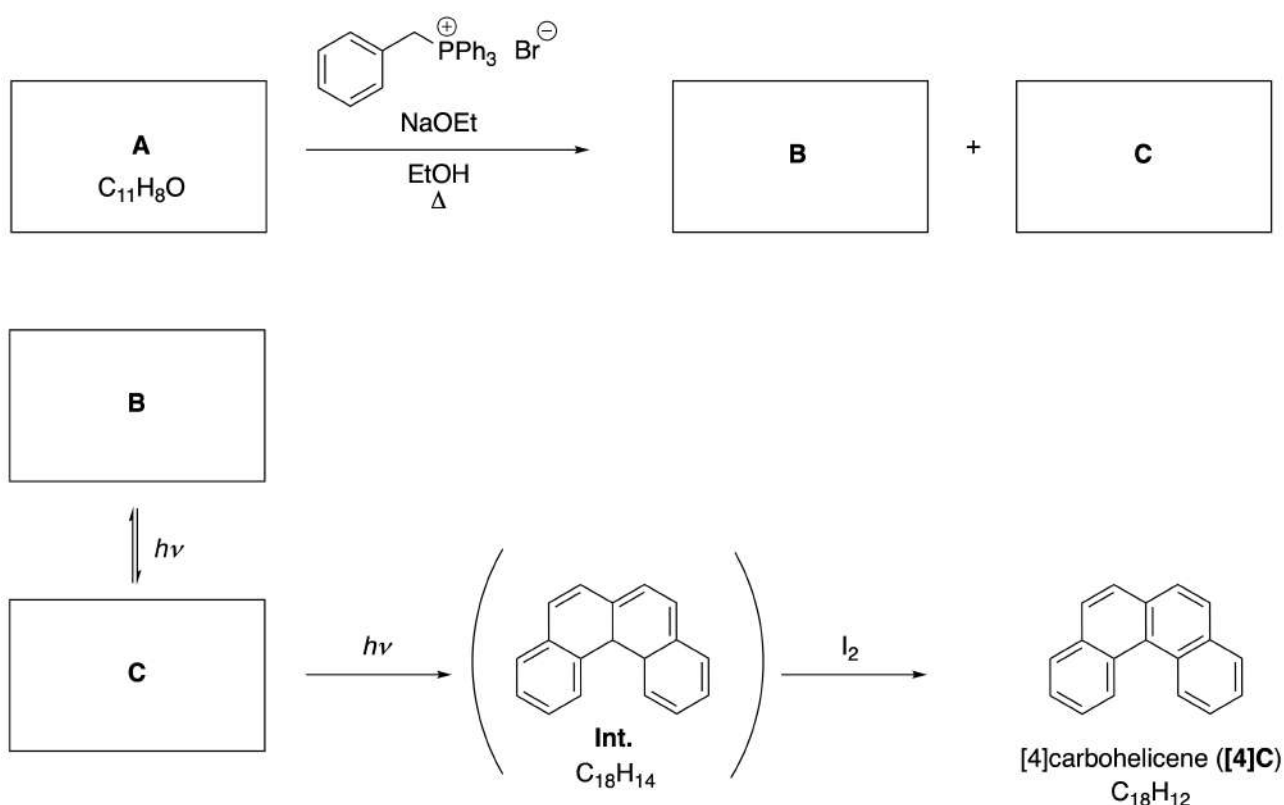
B.1 **Desenhe** as estruturas de **17–19** e **21**. A identificação da estereoquímica não é necessária. 10pt

Moléculas Orgânicas Dinâmicas e suas Quiralidades

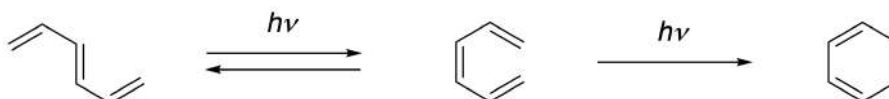
11 % do total						
Questão	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	Total
Pontos	9	3	7	3	4	26
Nota						

Parte A

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos com sucessivas conexões na posição orto são chamados [n]carbohelicenos (aqui, n representa o número de anéis de seis membros) (veja abaixo). O [4]Carboheliceno (**[4]C**) é eficientemente preparado por uma rota usando uma fotoreação como mostrado abaixo, via um intermediário (**Int.**) que é prontamente oxidado pelo iodo.



A fotoreação procede de maneira similar ao seguinte exemplo.

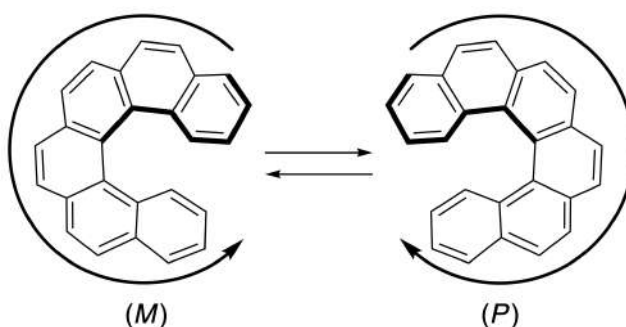


Nota: Para toda a Questão 8, por favor desenhe ligações simples e duplas alternadas em suas respostas para os problemas, como mostrado nos exemplos de carboheliceno. Não use círculos para sistemas π conjugados.

A.1 Desenhe as estruturas de **A-C**. Estereoisômeros devem ser distinguidos. 9pt

A.2 A tentativa de sintetizar [5]carboheliceno a partir do mesmo sal de fosfônio e um composto de partida apropriado, resultou na formação de somente uma quantidade traço de [5]carboheliceno, e ao contrário favoreceu a formação do produto **D** cujo peso molecular foi 2 Da menor do que aquele do [5]carboheliceno. Os deslocamentos químicos de RMN ^1H de **D** são listados abaixo. Desenhe a estrutura de **D**.
[**D** (δ , ppm em CS_2 , temperatura ambiente r.t.), 8,85 (2H), 8,23 (2H), 8,07 (2H), 8,01 (2H), 7,97 (2H), 7,91 (2H)] 3pt

[5]- e maiores [n]carbohelicenos tem quiralidade helicoidal e a interconversão entre os enantiômeros destes helicenos é significativamente lenta à temperatura ambiente. A quiralidade de [n]carbohelicenos é definida como (*M*) ou (*P*) como mostrado abaixo.

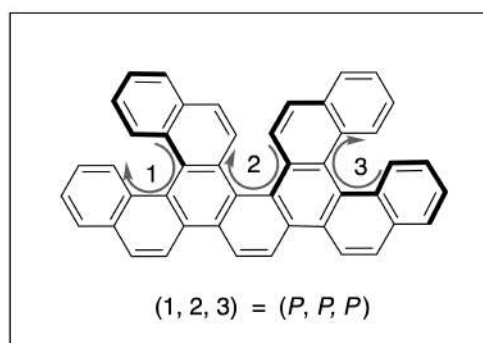
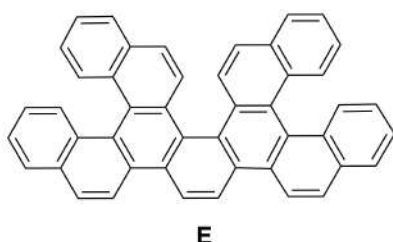


[n]Carbohelicenos com n maior do que 4 podem ser enantiomericamente separados por uma coluna cromatográfica quiral, que foi desenvolvida pelo Prof. Yoshio Okamoto.

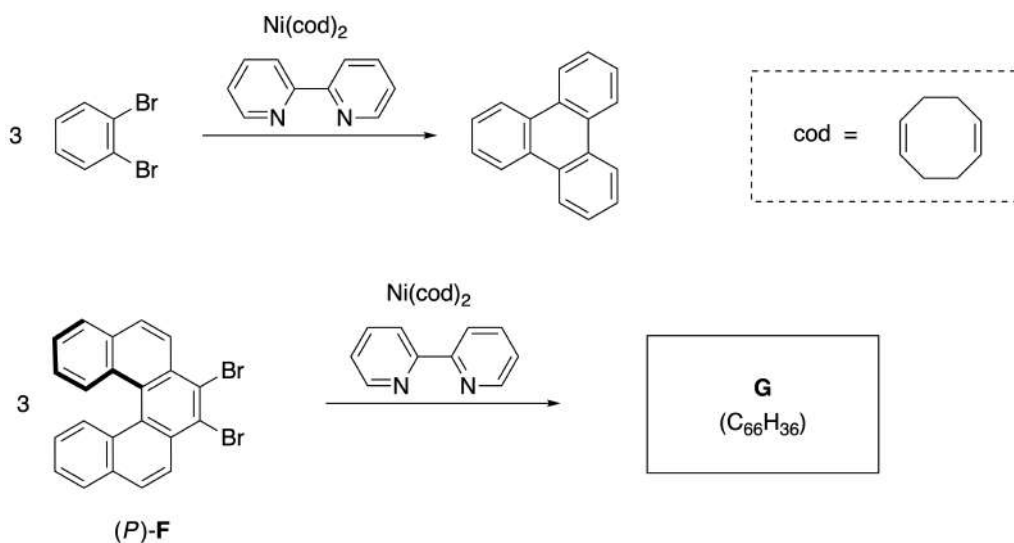


Foto cortesia: Fundação "Japan Prize"

Helicenos múltiplos são moléculas que contêm duas ou mais estruturas do tipo heliceno. Se sua quiralidade helicoidal é considerada, vários estereoisômeros existem em um heliceno múltiplo. Por exemplo, o composto **E** contém três porções do tipo [5]carboheliceno em uma molécula. Um destes estereoisômeros é descrito como (*P, P, P*) como mostrado abaixo.



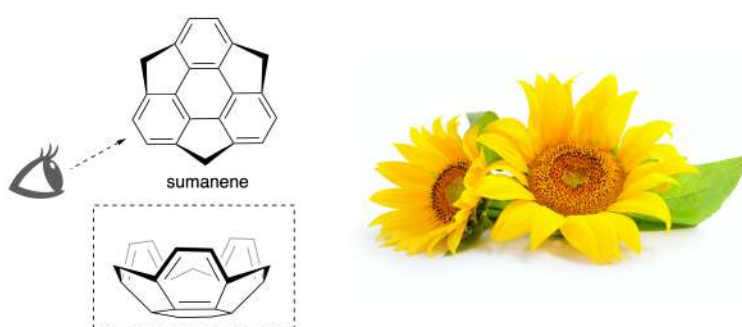
- A.3** A trimerização mediada por níquel de 1,2-dibromobenzeno gera trifenileno. 7pt
Quando a mesma reação é aplicada para um enantiômero de **F**, (*P*)-**F**, o heliceno múltiplo **G** ($C_{66}H_{36}$) é obtido. Dada que a conversão entre estereoisômeros não ocorre durante a reação, **identifique todos** os possíveis estereoisômeros de **G** formado neste processo, sem duplicação. Como uma referência, um isômero deve ser desenhado completamente com a quiralidade definida conforme o exemplo acima, com rótulos numéricos; os outros estereoisômeros devem ser listados com os números das localizações e os rótulos *M* e *P* de acordo com a mesma numeração. Por exemplo, os outros estereoisômeros de **E** devem ser listados como (1, 2, 3) = (*P, M, P*), (*P, M, M*), (*P, P, M*), (*M, M, M*), (*M, M, P*), (*M, P, P*), e (*M, P, M*).



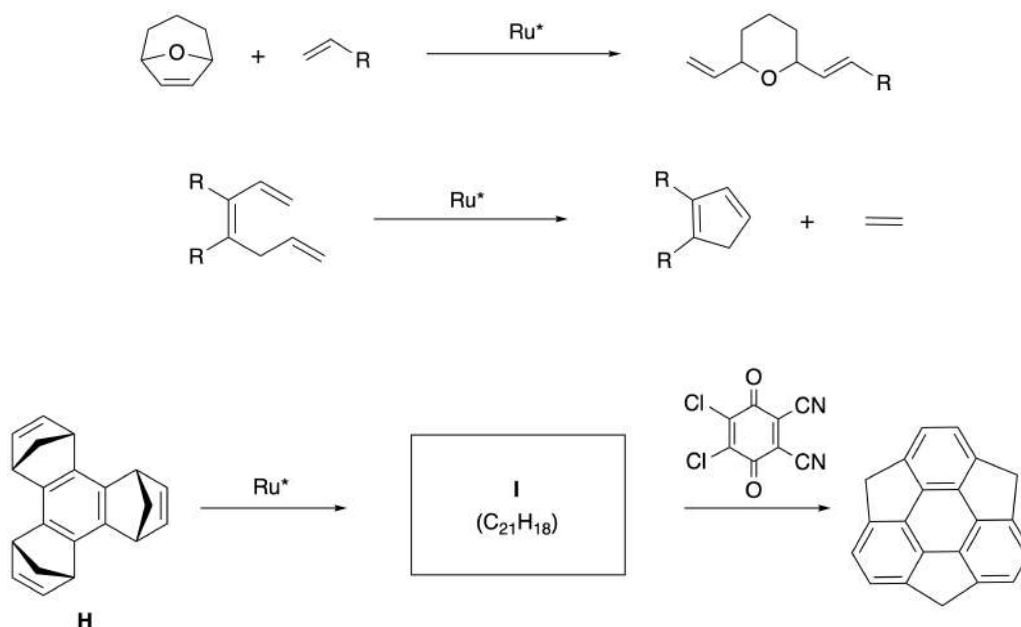
Parte B

O sumaneno é um hidrocarboneto em formato de tigela (bowl) que foi primeiro reportado no Japão em 2003. O nome "sumaneno" deriva de uma palavra Sânscrito-Hindi "suman" que significa girassol.

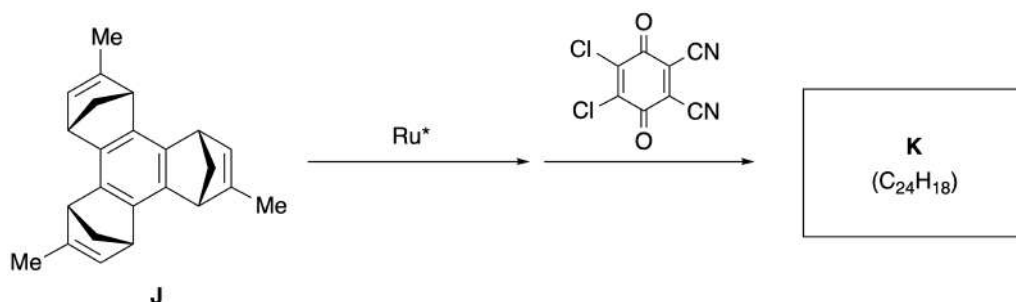
A síntese do sumaneno foi realizada pela sequência de reações que consistem de uma metátese de abertura e fechamento de anel.



Reações representativas da metátese catalisada por um catalisador de rutênio (Ru^*) são mostradas abaixo.



B.1 **Desenhe** a estrutura do intermediário **I** (sua estereoquímica não é requerida). 3pt



B.2 Iniciando do precursor opticamente ativo **J**, a mesma sequência de reações fornece o derivado do sumaneno opticamente ativo **K**. Os estereocentros em **J** não sofrem inversão durante a reação de metátese. **Desenhe** a estrutura de **K** com a estereoquímica apropriada. 4pt

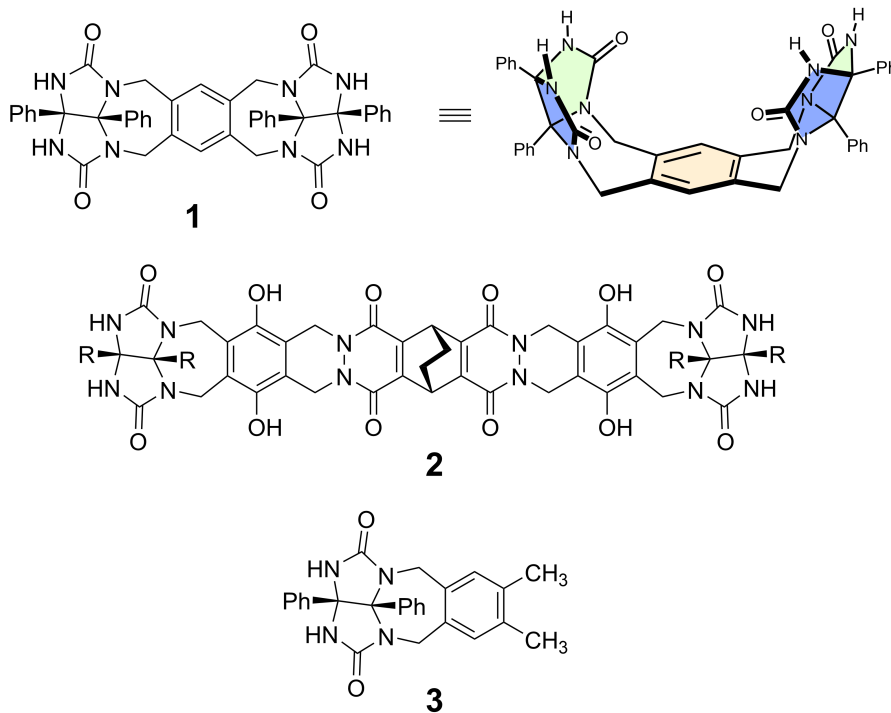
Os Likes e Dislikes de uma Cápsula

10 % do total						
Questão	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	Total
Pontos	13	2	2	3	3	23
Nota						

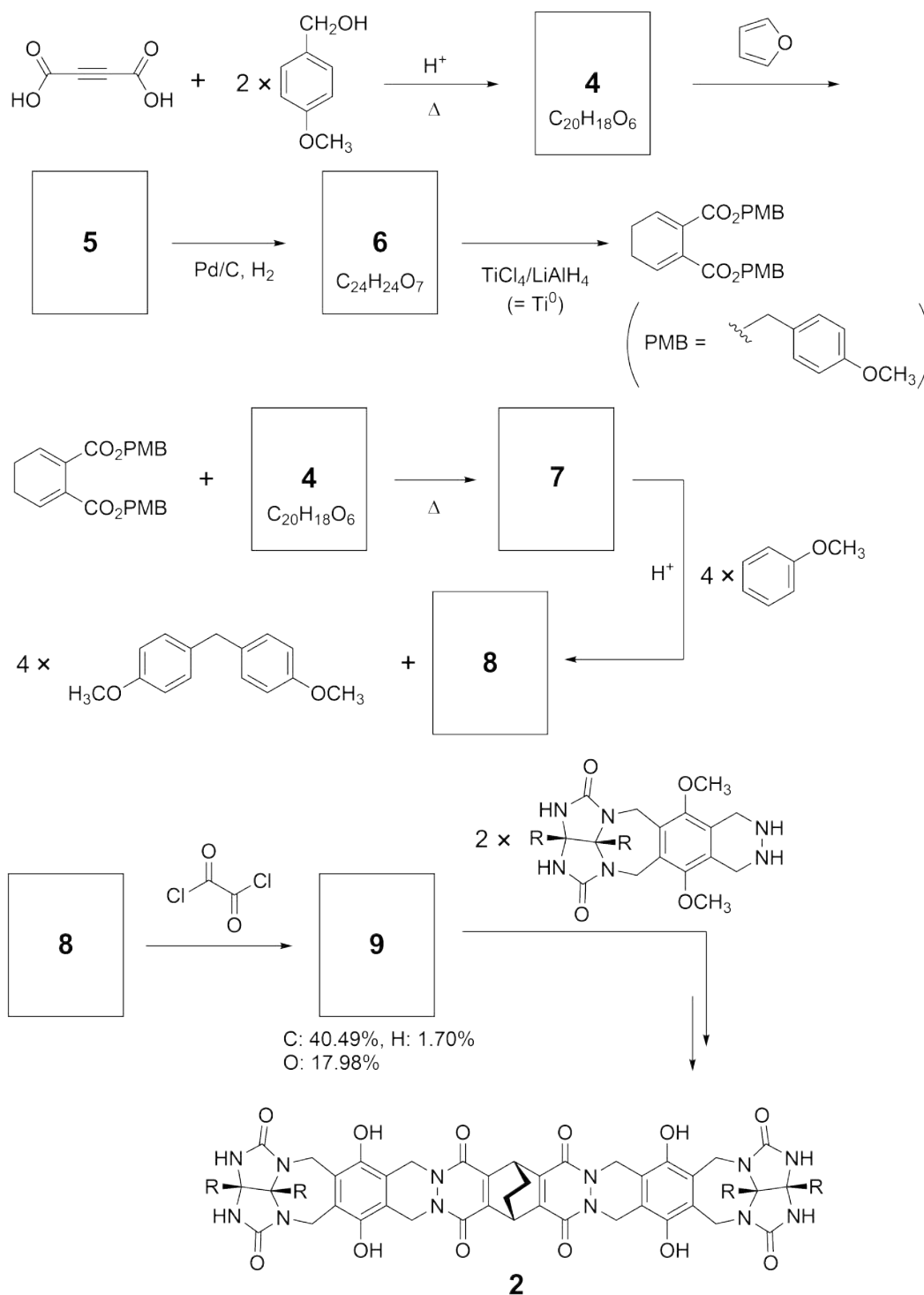
Jovens, não façam isso, mas se descosturarem uma bola de tênis vocês poderiam desmontá-la em dois pedaços em forma de U.



Tendo por base esta ideia, sintetizaram-se os compostos **1** e **2** como moléculas em forma de U de diferentes tamanhos. O composto **3** foi preparado para comparação com **1** e o potencial de encapsulação destes compostos foi investigado.



A rota sintética para o composto **2** é mostrada abaixo. A composição elementar em massa do composto **9** é: C; 40.49%, H; 1.70%, and O; 17.98%.



A.1 **Desenhe** as estruturas 4-9; não é necessário indicar a estereoquímica. Use "PMB" como grupo substituinte em vez de desenhar a estrutura do grupo *p*-metoxibenzil mostrado no esquema acima. 13pt



Q9-4

Brazilian Portuguese (Brazil)

No espectro de massas do composto **1** foi observado claramente o pico correspondente ao seu dímero (1_2). Contudo, não se observou o pico correspondente ao 3_2 no espectro de **3**.

Nos espectros de RMN de ^1H de uma solução de 1_2 todos os prótons NH provenientes de **1** foram observados como quimicamente equivalentes e seu deslocamento químico foi significativamente diferente dos prótons NH do composto **3**. Estes dados indicam que se formam ligações de hidrogénio entre os grupos NH do composto **1** e os átomos **X** de outra molécula de **1** que forma a cápsula dimérica.

A.2	Circule o(s) átomo(s) X apropriados no composto 1 .	2pt
------------	--	-----

A.3	Indique qual é o número de ligações de hidrogénio na cápsula dimérica (1_2).	2pt
------------	---	-----

A cápsula dimérica de **1** (**1**₂) tem um espaço interno no qual uma molécula pequena Z, de tamanho apropriado, pode ser encapsulada. Este fenômeno de encapsulação é expresso pela equação que se segue:

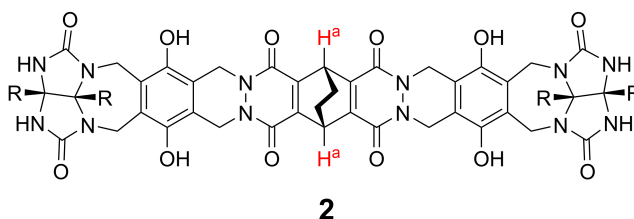


A constante de equilíbrio da encapsulação de Z em **1**₂ é dada pela seguinte fórmula:

$$K_a = \frac{[Z@ \mathbf{1}_2]}{[Z][\mathbf{1}_2]} \quad (2)$$

A encapsulação de uma molécula numa cápsula pode ser monitorada por espectroscopia de RMN. Por exemplo, **1**₂ em C₆D₆ apresenta sinais diferentes no espectro de RMN de ¹H antes e após a adição de CH₄.

O composto **2** também forma uma cápsula dimérica (**2**₂), rígida e maior. Mediu-se o espectro de RMN de ¹H de **2**₂ em C₆D₆, C₆D₅F e em uma mistura de C₆D₆/C₆D₅F; todas as demais condições foram mantidas constantes. Os deslocamentos químicos dos prótons H^a do composto **2** nos diferentes solventes encontram-se descritos a seguir e nenhum outro sinal de H^a em **2** (além dos descritos) foi observado. Assuma que o interior da cápsula está sempre preenchido com o maior número possível de moléculas de solvente, e que cada sinal no espectro corresponde a uma espécie diferente da cápsula preenchida.



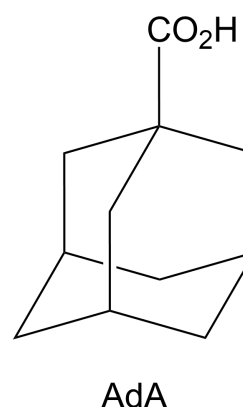
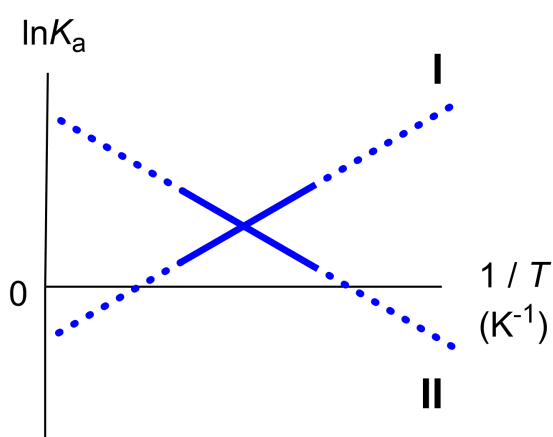
Solvente	δ (ppm) de H ^a
C ₆ D ₆	4.60
C ₆ D ₅ F	4.71
C ₆ D ₆ / C ₆ D ₅ F	4.60, 4.71, 4.82

A.4 **Determine** o número de moléculas de C₆D₆ e C₆D₅F encapsuladas em **2**₂ para cada sinal H^a na tabela. 3pt

As medidas de RMN de ^1H em C_6D_6 revelaram que o composto 2_2 pode incorporar uma molécula de ácido 1-adamantanocarboxílico (AdA) e foram determinadas as constantes de associação (K_a , expressa abaixo) a várias temperaturas. $[\text{solvent}@2_2]$ denota uma espécie contendo uma ou mais moléculas de solvente encapsulado.

$$K_a = \frac{[\text{Z}@2_2]}{[\text{Z}][\text{solvent}@2_2]} \quad (3)$$

Do mesmo modo, determinaram-se por RMN de ^1H os valores de K_a (equação 2) entre CH_4 e 1_2 em C_6D_6 a várias temperaturas. Os gráficos das duas constantes de associação ($\ln K_a$ vs $1/T$) encontram-se abaixo.

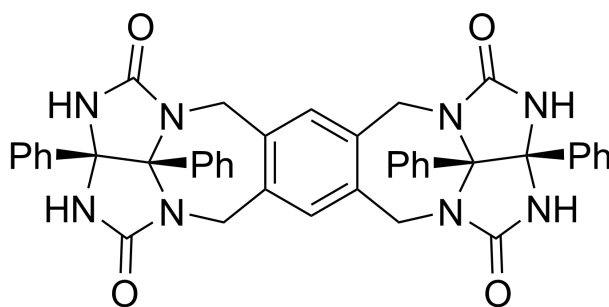


Nenhuma molécula de C_6D_6 está encapsulada em 1_2 . Na reta **II**, a variação de entropia (ΔS) é (1) e a variação de entalpia (ΔH) é (2), indicando que o principal fator responsável pela encapsulação na reta **II** é (3). Assim, a reta **I** corresponde a (4) e a reta **II** corresponde a (5).

A.5 Para cada uma das lacunas de (1)-(5) escolha a resposta entre A e B que preenche corretamente 3pt

	A	B
(1)	positivo	negativo
(2)	positivo	negativo
(3)	ΔS	ΔH
(4)	1_2 e CH_4	2_2 e AdA
(5)	1_2 e CH_4	2_2 e AdA

A.2 (2 pt)



A.3 (2 pt)

A.4 (3 pt)

δ (ppm) de H ^a	número de C ₆ D ₆	número de C ₆ D ₅ F
4.60 ppm		
4.71 ppm		
4.82 ppm		

A.5 (3 pt)

(1) : _____ (2) : _____ (3) : _____

(4) : _____ (5) : _____