

# PROGRAMA NACIONAL OLIMPIADAS DE QUÍMICA

## OLIMPIADA BRASILEIRA DE QUÍMICA

### OBQ-2017 – FASE VI

## Caderno de Problemas

Tabela Periódica com massas atômicas relativas

1 1 H 1.008	2																18 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 21 páginas, e o caderno de respostas tem 28 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.
- 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.....  $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

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 .....  $pV = nRT$

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.....  $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

Energia de Gibbs.....  $\Delta G^\circ = -RT \ln K = -z F E^\circ_{cel}$

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

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

Varição 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 Henderson-Hasselbach .....  $\text{pH} = \text{pK}_a + \log [A^-]/[HA]$

Equação de Nernst-Peterson .....  $E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}} = E^o + \frac{0.059 \text{ V}}{n} \log \frac{c_{ox}}{c_{red}}$

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 .....  $E = h \cdot c \cdot \lambda^{-1}$

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

Lei de Lambert-Beer .....  $A = \log I_0/I = \varepsilon \cdot b \cdot C$

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

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

Leis integradas de velocidade:

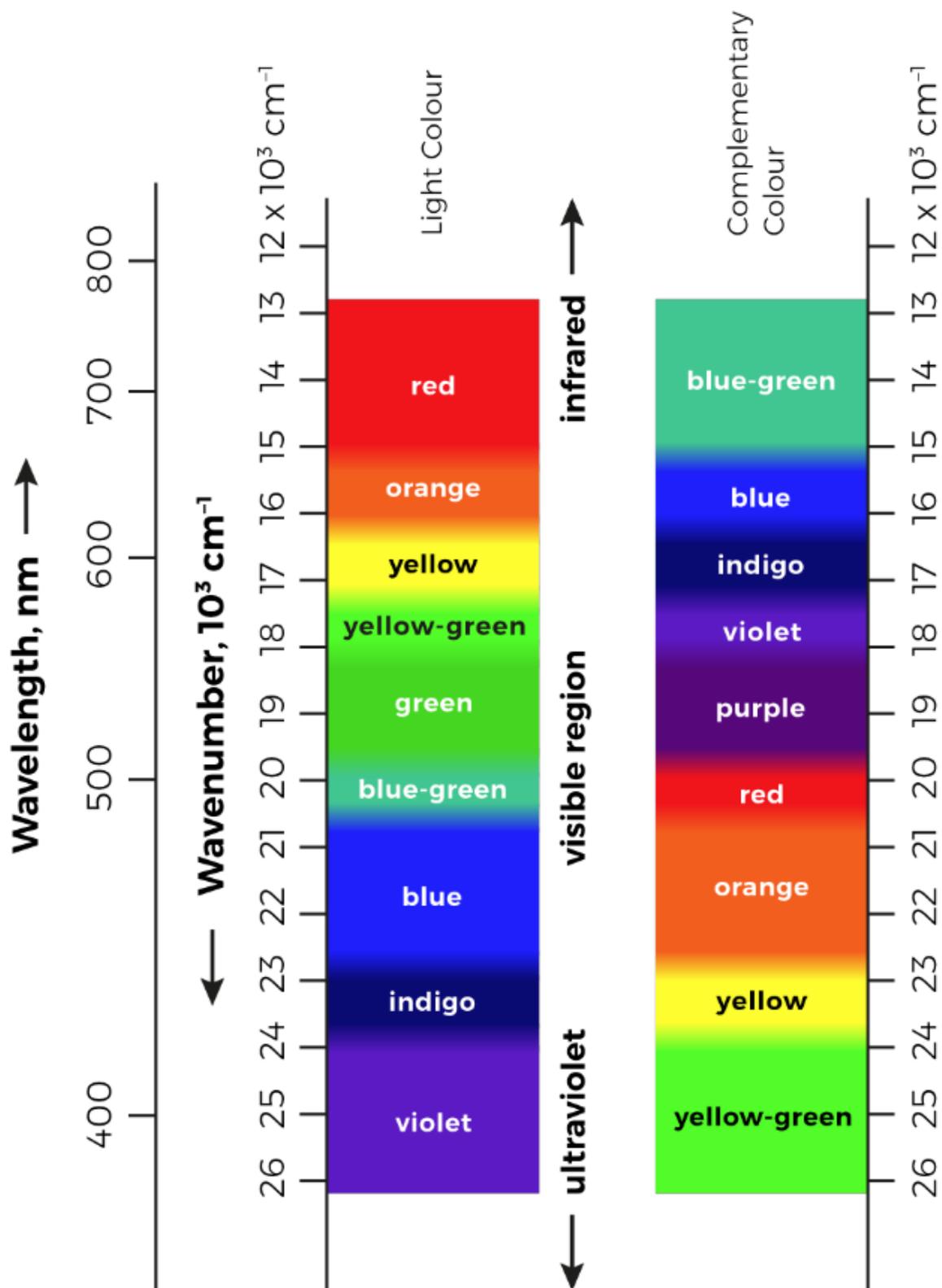
Ordem zero .....  $[A] = [A]_0 - kt$

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

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

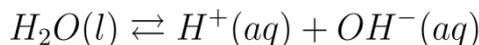
Equação de Arrhenius .....  $k = A e^{-E_a/RT}$

# Espectro da luz visível



**Problema 1****12% do total**

A água sofre um processo de auto ionização que pode ser descrito pela equação



ou pela reação de troca de íons hidrogênio, conforme representado a seguir



A extensão dessa reação é pequena, e a constante de ionização, comumente chamada de constante do produto iônico da água, é

$$K_w = a_{H^+} a_{OH^-} / a_{H_2O}$$

em que a atividade da água líquida é igual a 1 ( $a_{H_2O}$ ).

A partir do conhecimento de  $K_w$  e de sua dependência com a temperatura, as grandezas termodinâmicas  $\Delta_r G^\circ$ ,  $\Delta_r H^\circ$  e  $\Delta_r S^\circ$ , para a reação de ionização padrão podem ser calculadas.

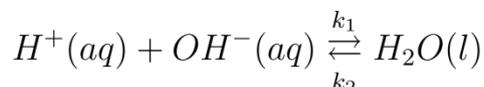
A dependência da constante do produto iônico da água ( $K_w$ ) com a temperatura foi determinada experimentalmente [J. Chem. Educ., 45, 231 (1968)] e se ajusta à seguinte equação

$$\log K_w(T) = 948,876 - \frac{24746,26 K}{T} - 405,8639 \log(T/K) + 0,487961(T/K) - 0,0002371 (T^2/K^2) \quad 283,15K < T < 428,15K$$

**1.1.1.** Calcule os valores de  $\Delta_r G^\circ$ ,  $\Delta_r H^\circ$  e  $\Delta_r S^\circ$  para essa reação a 60 °C .

**1.1.2.** Calcule o pH da água líquida pura a 60 °C.

A composição de um sistema em equilíbrio depende da temperatura. Esse fato é usado para calcular as constantes de velocidade de uma reação ultrarrápida. Considere a reação de neutralização representada a seguir.



Quando uma descarga abrupta de um capacitor de alta voltagem, cerca de 1  $\mu$ s, atravessa uma solução, ocorre um aumento de temperatura de  $T_1$  para  $T_2$  (tipicamente a diferença  $T_2 - T_1$  está entre 3 K e 10 K). Essa técnica é conhecida como método de relaxação, e o significado científico de relaxação é a aproximação do sistema para um novo estado de equilíbrio depois que ele é perturbado. As constantes de velocidade da reação de neutralização são determinadas por meio de métodos de relaxação com um salto de temperatura, como descrito acima.

**1.2.1.** Sabendo que, a 25 °C,  $k_1 = 1,4 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e  $\rho_{H_2O} = 1,000 \text{ g cm}^{-3}$ , determine o valor de  $k_2$ .

A relaxação pode ser descrita por meio de uma nova variável,  $x$ , que representa o desvio da concentração de uma espécie em relação ao novo estado de equilíbrio:

$$x = [H_2O]_{eq} - [H_2O] = [OH^-] - [OH^-]_{eq} = [H^+] - [H^+]_{eq}$$

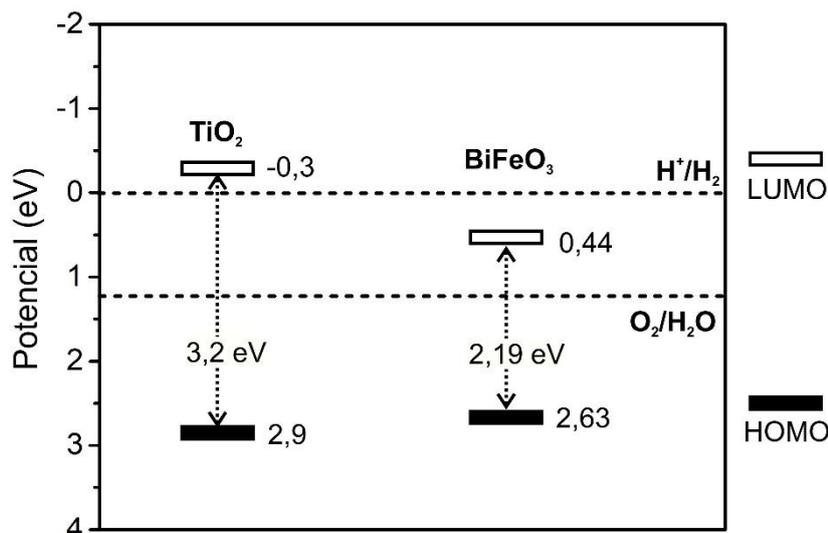
**1.3.1.** Determine a expressão para variação de  $x$  com o tempo ( $dx/dt$ ) em função de  $x$  e das concentrações das espécies no novo equilíbrio. Considere que o termo em  $x^2$  é desprezível.

**1.3.2.** O tempo de relaxação é definido como o tempo que o desvio da concentração de uma espécie em relação ao novo equilíbrio ( $x$ ) leva para cair até  $1/e$  do seu valor inicial. Determine o tempo de relaxação para a reação de neutralização.

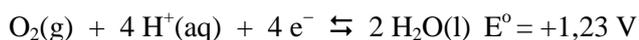
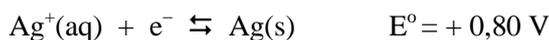
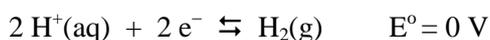
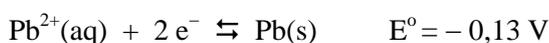
## Problema 2

## 12% do total

Dispositivos fotoeletroquímicos tem sido largamente utilizados em diversas aplicações como a geração de energia elétrica, produção de hidrogênio, degradação de poluentes orgânicos, ou redução de gás carbônico e metais pesados. Essas células fotoeletroquímicas são baseadas no uso de compostos semicondutores, em que a incidência de radiação com energia suficiente permite que elétrons dos orbitais moleculares ocupados de mais alta energia (HOMO) sejam excitados para os orbitais moleculares não ocupados de mais baixa energia (LUMO). Esta transição eletrônica leva a formação de “buracos” de carga positiva nos orbitais HOMO, e elétrons excitados nos orbitais LUMO. O diagrama abaixo mostra, de maneira simplificada, os níveis de energia de dois semicondutores clássicos, o  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{BiFeO}_3$ .



Células fotoeletroquímicas para redução de metais presentes em solução podem ser construídas a partir de dois recipientes contendo eletrólitos, interligados por uma ponte salina para condução de íons  $\text{H}^+$ . O cátodo é constituído por uma placa de platina, e o ânodo por um eletrodo metálico inerte (p.ex. Au) recoberto por uma fina camada do material semiconductor. No lado anódico é adicionado um reagente de sacrifício (p.ex. metanol) que tem o papel de fornecer elétrons aniquilando os “buracos” (cargas positivas) formados no eletrodo semiconductor. No lado catódico, íons de diferentes metais ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ) estão presentes no eletrólito. Valores de potenciais padrão de redução são mostrados abaixo:



**2.1.1.** Para cada um dos semicondutores representados no diagrama acima, calcule o comprimento de onda máximo da radiação necessária para promover a excitação de elétrons entre os níveis HOMO/LUMO.

**2.1.2.** Considere agora duas células fotoeletroquímicas para redução de metais, construídas como explicado acima e baseadas em eletrodos de  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{BiFeO}_3$ . Qual(is) célula(s) pode(m) operar por meio do uso de radiação ultravioleta? Qual(is) célula(s) pode(m) operar através do uso de radiação na região do visível (400 – 700 nm)?

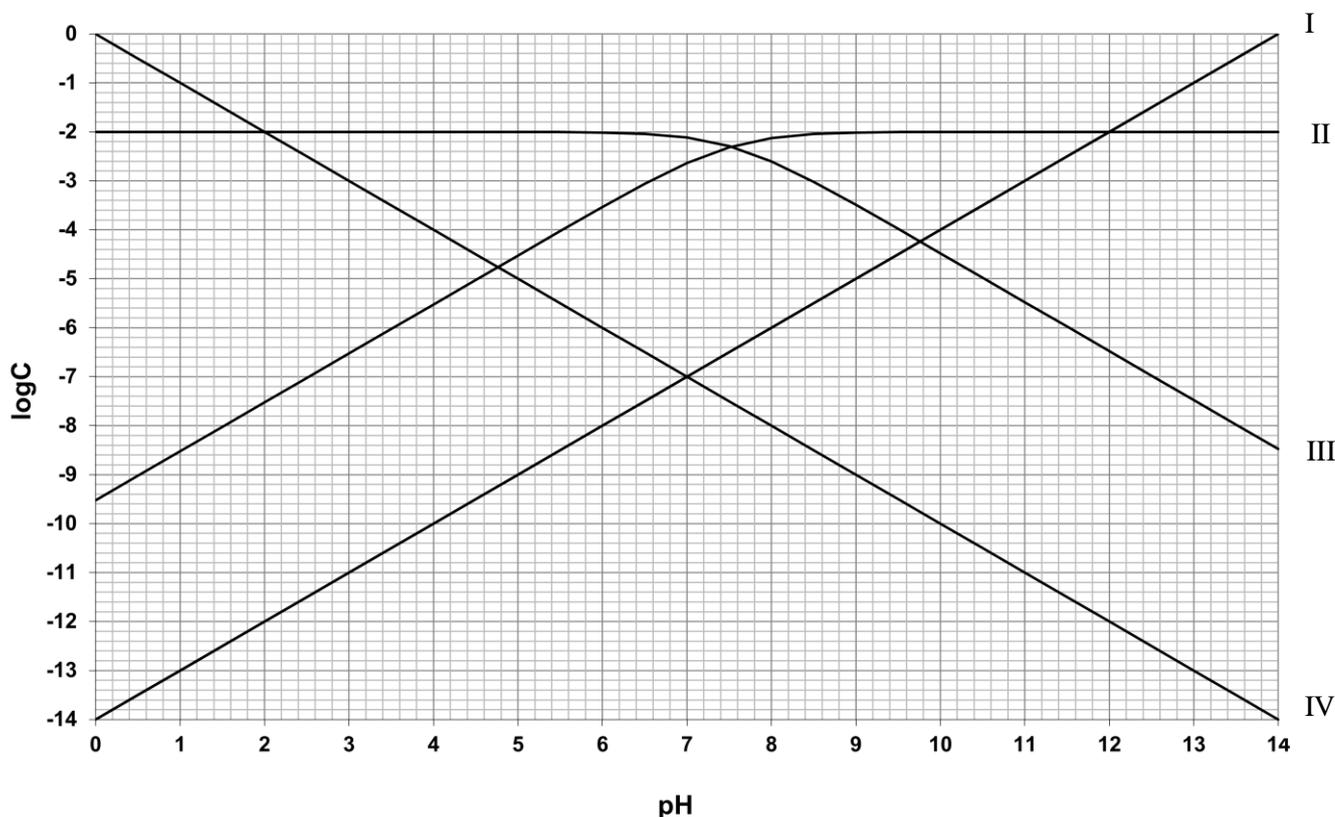
Durante a operação das células fotoeletroquímicas, ambos os eletrodos são interligados por um condutor (fio) metálico. A radiação incidente promove a excitação de elétrons para o estado LUMO. Os “buracos” formados são consumidos pelo reagente de sacrifício, enquanto os elétrons excitados são levados pelo condutor metálico até o cátodo de platina. No cátodo, estes elétrons podem promover a redução das espécies metálicas presentes em solução.

- 2.2.1.** Considere que uma célula formada por  $\text{TiO}_2$  no ânodo é submetida à radiação ultravioleta. Quais metais você espera que sejam reduzidos no cátodo?
- 2.2.2.** Considere agora que a célula formada por  $\text{TiO}_2$  no ânodo é submetida à radiação na região do visível. Quais metais você espera que sejam reduzidos no cátodo?
- 2.2.3.** Considere que uma célula formada por  $\text{BiFeO}_3$  no ânodo é submetida à radiação ultravioleta. Quais metais você espera que sejam reduzidos no cátodo?
- 2.2.4.** Considere agora que a célula formada por  $\text{BiFeO}_3$  no ânodo é submetida à radiação na região do visível. Quais metais você espera que sejam reduzidos no cátodo?

## Problema 3

## 12% do total

Soluções de hipoclorito de sódio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{NaClO}$ ;  $K_a = 3,0 \times 10^{-8}$ ) são amplamente utilizadas na composição de produtos comerciais para desinfecção e alvejamento. A capacidade de desinfecção máxima ocorre quando há quantidades equimolares das espécies  $\text{HClO}$  e  $\text{ClO}^-$ . O diagrama logaritmo da concentração de todas as espécies do hipoclorito em meio aquoso ( $\text{Log C}$ ) em função do pH está representado abaixo.



- 3.1.1.** Associe cada espécie química à sua respectiva representação (I, II, III, IV) no diagrama logaritmo. A partir do diagrama logaritmo pede-se:
- 3.2.1.** O pH da solução aquosa  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaClO}$  e as concentrações ( $\text{mol L}^{-1}$ ) de todas as espécies presentes.
- 3.2.2.** O pH ótimo para se obter a máxima capacidade de desinfecção.
- 3.3.1.** A partir do balanço de cargas e balanço de massas calcule pH da solução de  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaClO}$ . Demonstre a validade da(s) aproximação(ões) efetuada(s), e considere erro máximo de 5%.
- 3.4.1.** Calcule o volume (L) da solução aquosa  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaClO}$  que deverá ser adicionado a um reservatório cilíndrico de diâmetro 2,0 m contendo água até a altura de 2,5 m para que a concentração de  $\text{NaClO}$  seja de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ .

## Problema 4

## 12% do total

Atualmente, as ligas com memória de forma (SMAs, do inglês *Shape Memory Alloys*) têm encontrado inúmeras aplicações nas indústrias: automotiva, aeroespacial, robótica e eletrônica, devido às suas capacidades únicas de efeito de memória de forma e superelasticidade. Dentre as SMAs, destacam-se as ligas de níquel e titânio, denominadas *nitinóis*, que também apresentam aplicações biomédicas devido à alta resistência à corrosão, boa biocompatibilidade, entre outras qualidades. No trabalho de Ding *et al.* (2018) são utilizados dados experimentais de potenciais químicos de íons em solução aquosa e resultados de cálculos teóricos de potenciais químicos de sólidos para a obtenção dos diagramas de Pourbaix para as ligas de níquel e titânio: NiTi, Ti<sub>2</sub>Ni e Ni<sub>3</sub>Ti. As Figuras abaixo apresentam tais diagramas (as espécies têm atividade unitária; os diagramas se encontram nas mesmas escalas de potencial e pH):

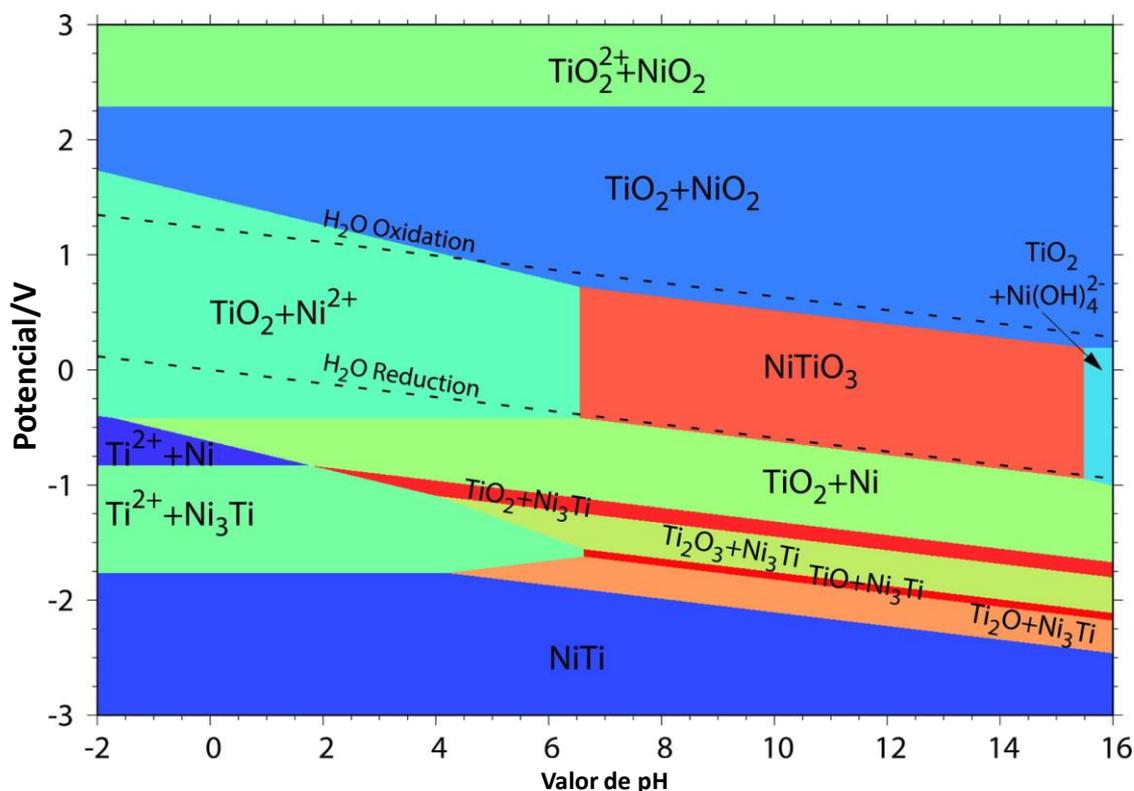


Figura 1: Diagrama de Pourbaix do sistema NiTi-H<sub>2</sub>O a 25 °C.

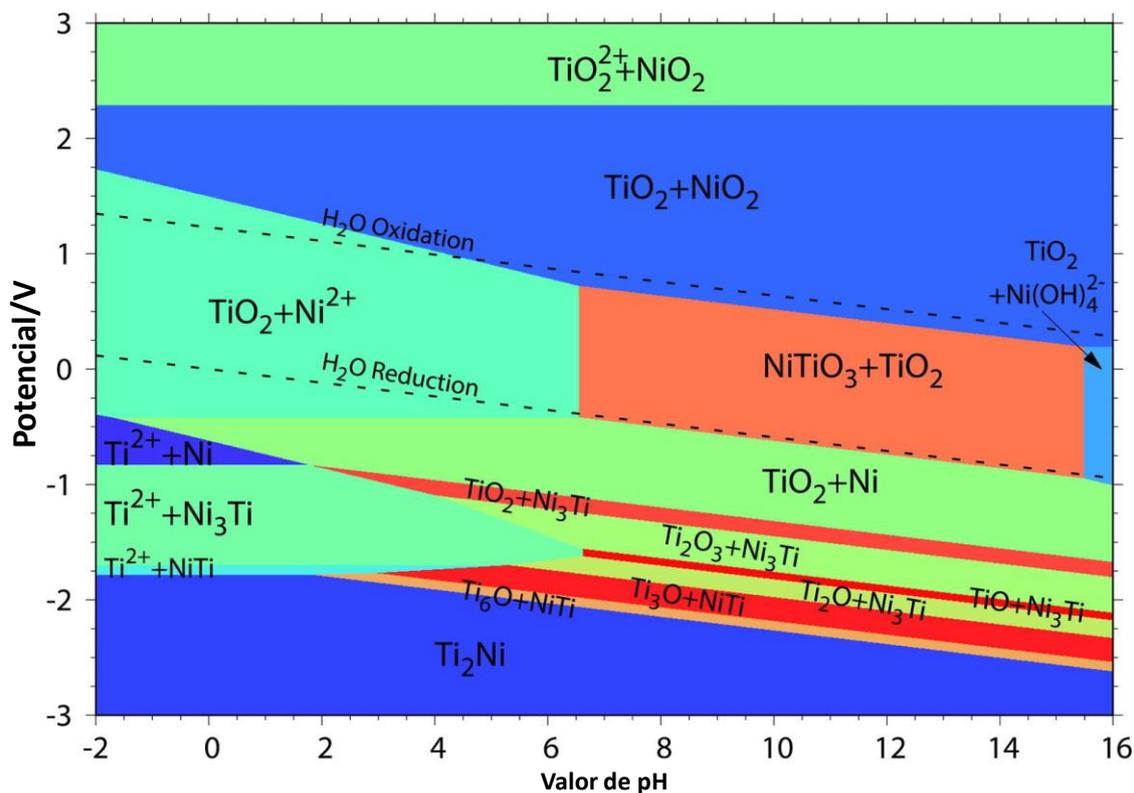


Figura 2: Diagrama de Pourbaix do sistema  $\text{Ti}_2\text{Ni-H}_2\text{O}$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

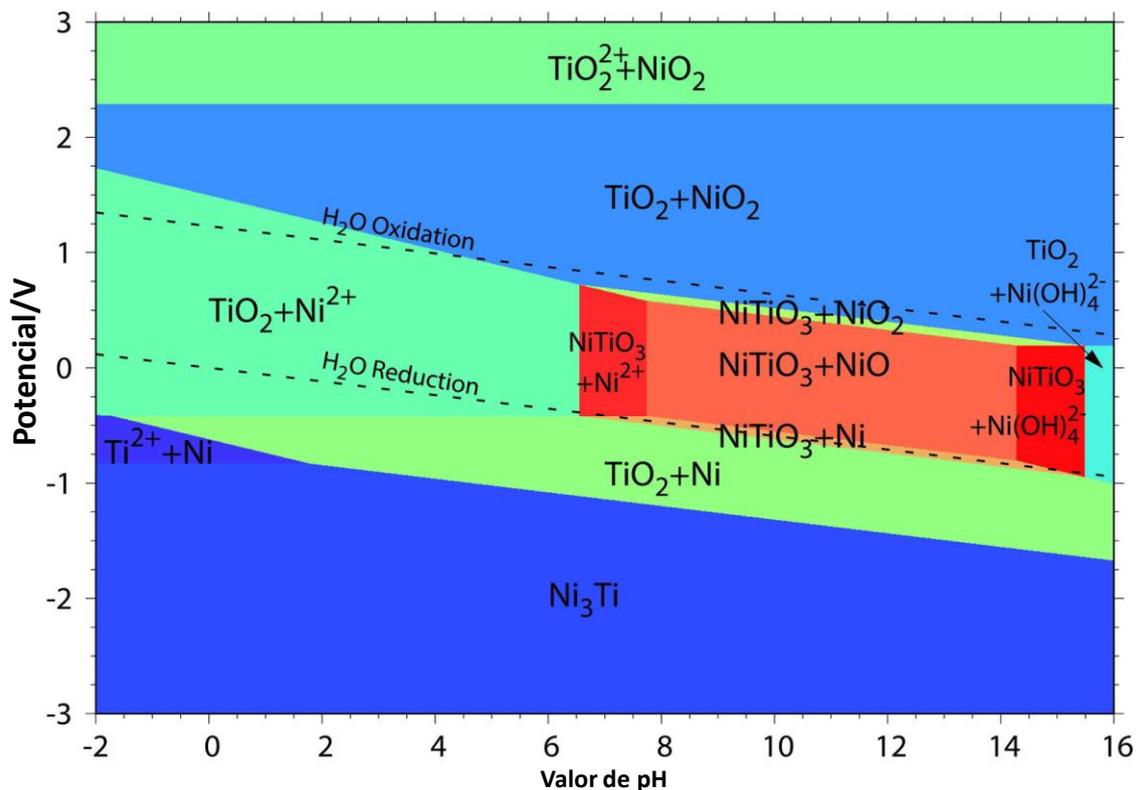
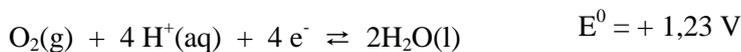
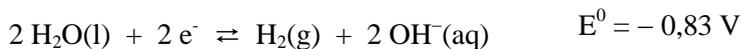


Figura 3: Diagrama de Pourbaix do sistema  $\text{Ni}_3\text{Ti-H}_2\text{O}$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

4.1. Escreva a equação química associada à linha, comum aos três diagramas, cujo potencial é independente do pH e possui valor de aproximadamente +2,25V.

4.2. Escreva as expressões matemáticas (potencial em função do pH) para as linhas relacionadas à oxidação-redução da água. Identifique as regiões de estabilidade (abaixo da linha de redução, entre as linhas e acima da linha de oxidação) dos participantes das reações, ou seja, os gases oxigênio, hidrogênio e a água líquida.

Dados:



4.3. Diante da análise dos diagramas, assinale V para VERDADEIRO e F para FALSO nas seguintes afirmações abaixo:

I- Os diagramas indicam que o aumento da fração molar do titânio promove uma maior estabilidade à corrosão da liga nitinol ( )

II- O potencial do equilíbrio de dissolução da liga NiTi é cerca de -1,75 V, em condições ácidas ( )

III- A corrosão das ligas nitinóis em meio ácido inicia pela dissolução do titânio seguida pela dissolução do níquel ( )

IV- Os diagramas evidenciam que em meio neutro ou alcalino, quando o potencial é baixo, há a formação de diversos óxidos que provavelmente promovem passivação na liga ( )

4.4. A partir dos diagramas de Frost para o Titânio e o Níquel (em pH 0 e 14), mostrados abaixo, desenhe os diagramas de Latimer das espécies, incluindo todas as “setas” possíveis. (ATENÇÃO: Estime os potenciais, a partir dos gráficos com o auxílio de uma régua e utilize uma casa decimal)

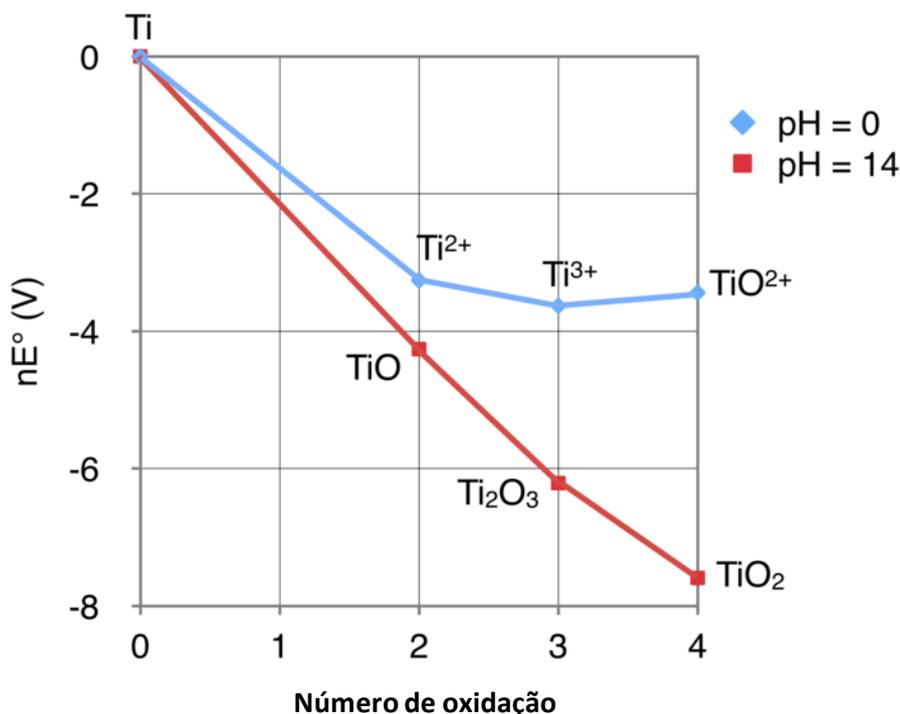


Figura 4: Diagrama de Frost para o Titânio.

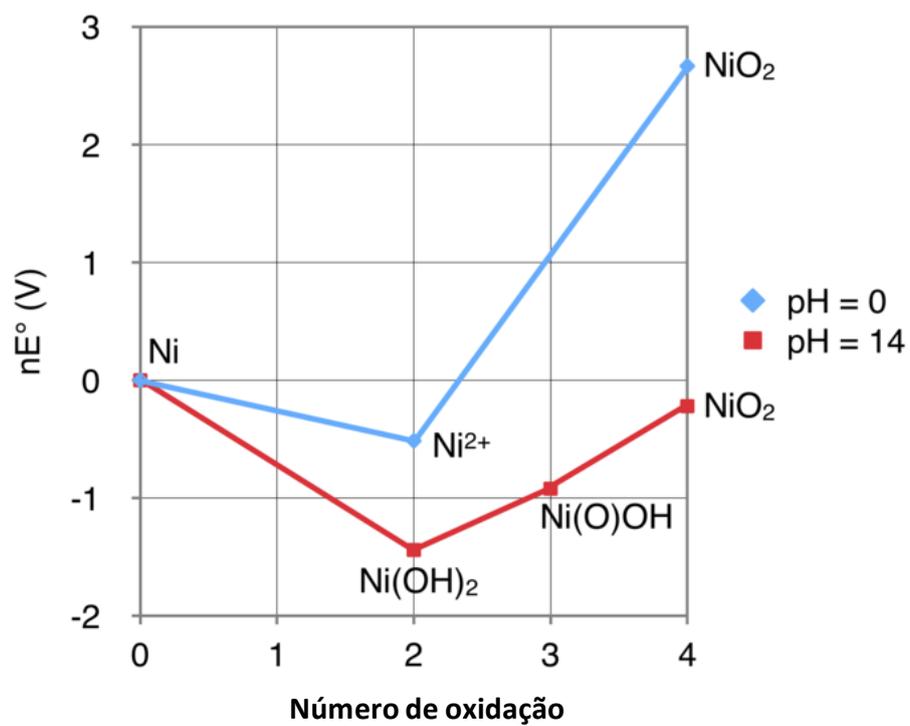


Figura 5: Diagrama de Frost para o Níquel.

## Problema 5

## 8% do total

Uma das estruturas cristalinas mais frequentes para óxidos que contêm metais de transição é aquela do mineral perovskita, cuja célula unitária cúbica é mostrada na Fig. 1.

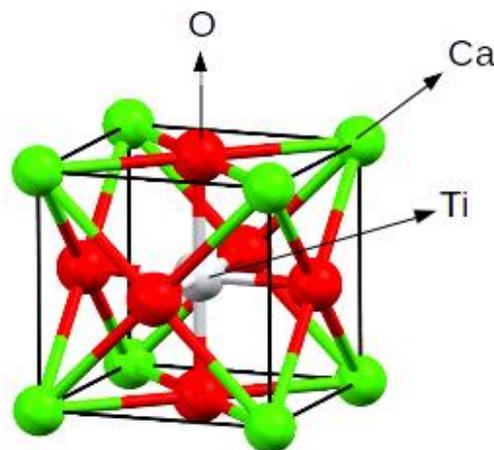


Figura 1. A estrutura cristalina do mineral perovskita. Esfera cinza: átomo de titânio (Ti); esferas verdes: átomos de cálcio (Ca); esferas vermelhas: átomos de oxigênio (O).

- 5.1.1. Determine a fórmula mínima do mineral perovskita.
- 5.1.2. Qual é o número de coordenação de cada átomo na estrutura, considerando apenas os primeiros vizinhos mais próximos, e os primeiros e segundos vizinhos mais próximos?
- 5.1.3. Calcule o valor da razão de raios iônicos  $\frac{r_{Ca}+r_O}{r_{Ti}+r_O}$  na estrutura da perovskita.

Os raios iônicos do  $Ca^{2+}$  e do  $O^{2-}$  são 1,34 Å e 1,40 Å respectivamente.

- 5.2.1. Calcule o parâmetro de rede  $a$  (em Å) da célula unitária da perovskita.
- 5.2.2. Calcule o raio iônico (em Å) do Ti nessa estrutura.
- 5.2.3. Calcule a eficiência do empacotamento cristalino da célula unitária.
- 5.2.4. Calcule a densidade do mineral perovskita.

Em todos os compostos que assumem a estrutura cristalina da perovskita, um dos cátions (digamos  $A$ ) é comparável em tamanho ao ânion  $O^{2-}$ , enquanto que o outro (digamos  $B$ ) é consideravelmente menor. Isso é esperado porque essas estruturas podem ser vistas como um arranjo de empacotamento compacto formada pelos cátions  $A$  e pelos ânions  $O^{2-}$ . Os cátions menores  $B$ , por sua vez, ocupam as posições intersticiais.

O raio iônico do  $Fe^{2+}$  é 0,92 Å.

- 5.3.1. Preveja se o composto no qual  $B$  é o cátion  $Fe^{2+}$  tem ou não a estrutura da perovskita. Justifique com os cálculos.

**Problema 6****7% do total**

**6.1.** Em 2000, um grupo de pesquisadores estudou as estruturas moleculares de fluoretos da terceira série de transição:  $\text{WF}_6$ ,  $\text{ReF}_6$ ,  $\text{OsF}_6$ ,  $\text{IrF}_6$ , and  $\text{PtF}_6$  (Richardson, A. D.; Hedberg, K.; Lucier, G. M. *Inorganic Chemistry*. v. 39 (13), 2787-2793, 2000).

Considerando a Teoria de Campo Cristalino (TCC), complete o quadro a seguir com as seguintes informações: configuração eletrônica do complexo segundo a TCC, energia de estabilização do campo cristalino (EECC, em função de  $\Delta_o$  e P) e se ocorre ou não efeito Jahn-Teller (sim ou não).

Complexo	Configuração Eletrônica	EECC	Efeito Jahn-Teller
$\text{WF}_6$			
$\text{ReF}_6$			
$\text{OsF}_6$			
$\text{IrF}_6$			
$\text{PtF}_6$			

**6.2.** Para os complexos que apresentam distorção da estrutura octaédrica no item 6.1., complete o quadro a seguir com as seguintes informações: fórmula do complexo, tipo de distorção (alongamento ou compressão), energia de estabilização do campo cristalino (EECC, em função de  $\Delta_o$ , P,  $\delta_1$  e  $\delta_2$ ).

Complexo	Tipo de distorção	EECC

**6.3.** Em 2007 a espécie química  $\text{Mg}_2\text{NaNiH}_6$  foi sintetizada (Kadir, K.; Noréus, D. *Inorganic Chemistry*. v. 46 (6), 2220-2223, 2007). Ela contém o seguinte íon complexo:  $[\text{NiH}_4]^{4-}$ .

Considerando a TCC, faça o diagrama de energia correspondente e calcule a EECC em função de  $\Delta$  e P. Indique se essa espécie é paramagnética ou diamagnética.

**6.4.** Em 2006 um grupo de pesquisadores investigou as transições eletrônicas para o complexo  $[\text{V}(\text{ureia})_6](\text{ClO}_4)_3$ , em que a ureia se coordena pelo átomo de oxigênio (Beaulac, R. et al. *Inorganic Chemistry*. v. 45 (8), 3399-3407, 2006). A transição eletrônica d-d para esse complexo ocorre em aproximadamente  $14.100 \text{ cm}^{-1}$ , e é caracterizada por uma banda de absorção alargada.

Considerando a TCC, indique a cor do complexo e faça o respectivo diagrama de energia. Explique o motivo para a presença de uma banda alargada.

**6.5.** O acetato de cobalto(III) em solução aquosa existe na forma de complexos com diferentes formas de coordenação (Jiao, X.-D.; Metelski, P. D.; Espenson, J. H. *Inorganic Chemistry*. v. 40 (13), 3228-3233, 2001). A reação entre uma solução aquosa de acetato de cobalto(III) e uma solução aquosa de ácido

bromídrico gera brometo de cobalto(II) e ácido acético, ambos em solução aquosa, e bromo elementar líquido.

Escreva a equação química balanceada, com os menores coeficientes estequiométricos inteiros, que representa o processo descrito.

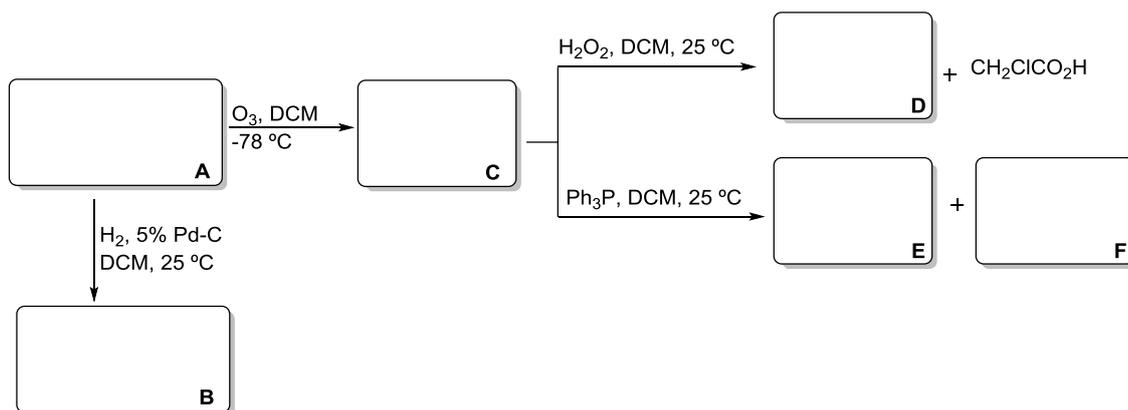
**6.6.** A espécie  $[\text{CuCl}_5]^{3-}$  pode apresentar as geometrias bipirâmide trigonal ou piramidal de base quadrada (Rakitin, Y. V. et al. Russian Journal of Coordination Chemistry. v. 33 (12), 891-895, 2007).

Faça o diagrama de energia que representa o desdobramento dos orbitais d para esse complexo em ambas as geometrias e indique se o mesmo é paramagnético ou diamagnético.

# Problema 7

# 12% do total

Um composto **A** (fórmula molecular  $C_8H_{14}Cl_2$ ), opticamente ativo, foi submetido à hidrogenação catalítica na presença de paládio, sendo convertido no composto **B** (fórmula molecular  $C_8H_{16}Cl_2$ ), opticamente inativo. A reação de **A** com ozônio resultou na formação do intermediário **C**, que ao ser tratado com peróxido de hidrogênio levou à formação de ácido cloroacético e de um ácido carboxílico opticamente ativo **D**. O tratamento do intermediário **C** com trifenilfosfina resultou na formação dos produtos **E** e **F**.

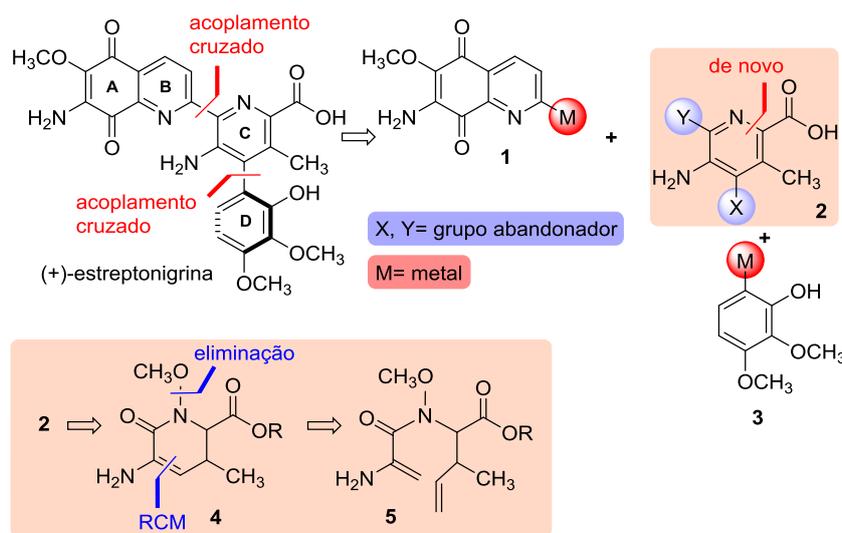


- 7.1. Considerando que o composto **D** apresenta configuração absoluta *R*, desenhe as fórmulas estruturais, com as estereoquímicas corretas, para os compostos **A**, **B**, **D**, **E** e **F**.
- 7.2. Represente a fórmula estrutural e o mecanismo para a formação do intermediário **C**.
- 7.3. A reação do composto **A** com quantidade catalítica de  $OsO_4$  e excesso de peróxido de hidrogênio resultou na formação de um par de diastereoisômeros **G** e **H**. Represente as fórmulas estruturais para esses compostos, indicando as configurações absolutas (*R*, *S*) de todos os centros assimétricos.

# Problema 8

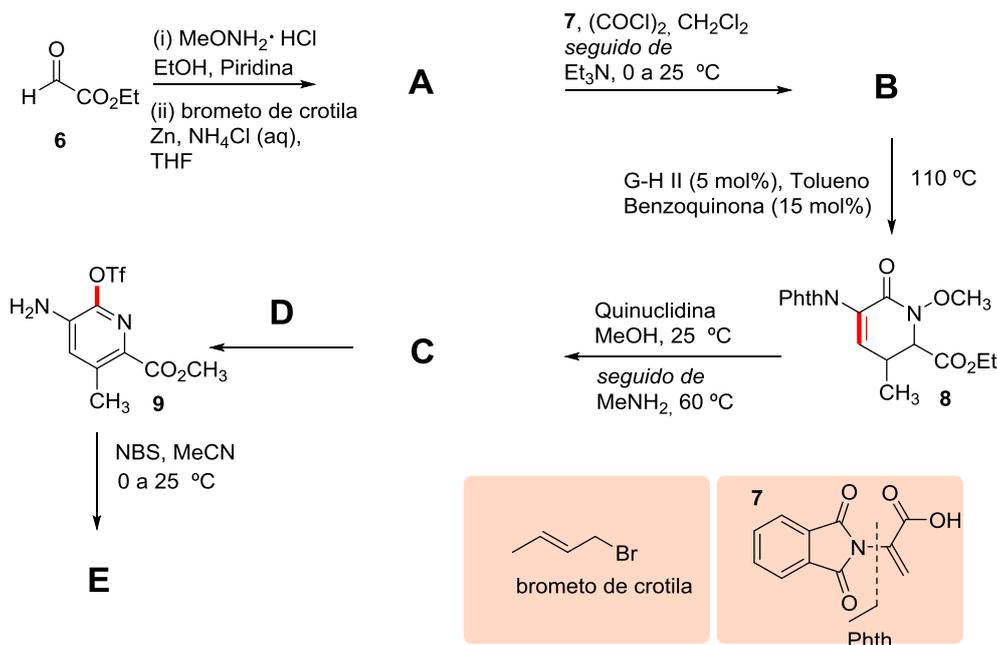
# 12% do total

A estreptonigrina é um antibiótico antitumoral isolado de *Streptomyces flocculus* em 1959 por Rao e Cullen. Sua estrutura foi estabelecida por Rao, Biemann e Woodward em 1963 por meio de análises espectroscópicas e por degradação química. Devido a sua estrutura complexa apresentar um desafio para os químicos orgânicos sintéticos, aliada às suas atividades biológicas, diversas sínteses para esse composto foram relatadas. A estratégia mais eficiente é baseada na análise retrossintética apresentada no esquema 1, que envolve duas etapas de acoplamento cruzado entre as subestruturas **1**, **2** e **3**. A estrutura **2** deve ser preparada a partir de **5** que deve inicialmente ser convertido em **4** por meio de uma reação de metátese por fechamento de anel (RCM, do inglês Ring-Closing Metathesis) utilizando o catalisador de Hoveyda-Grubbs de segunda geração (G-H II)

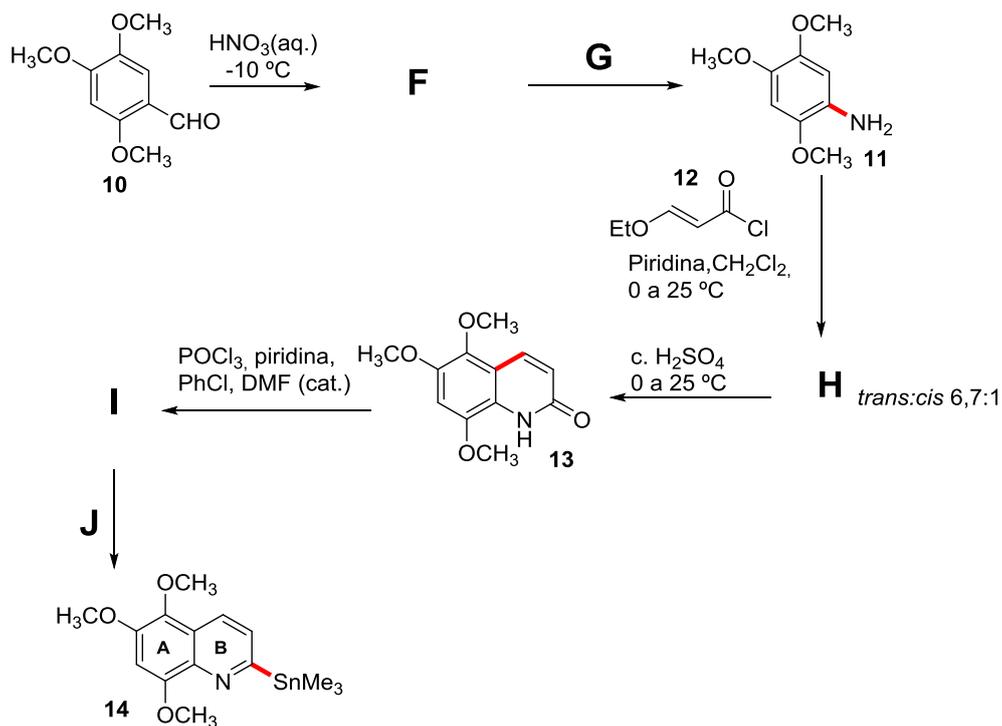


Esquema 1 - Retrossíntese para a estreptonigrina

As sínteses dos fragmentos **1** e **2** são indicadas nos esquemas 2 e 3.



Esquema 2 - Síntese do fragmento com núcleo piridínico



**Esquema 3** - Síntese do fragmento com núcleo quinolina

- 8.1. Escreva as fórmulas estruturais dos produtos e dos reagentes **A-J**.
- 8.2. Na conversão de **A** em **B** qual outro reagente poderia ser utilizado em substituição ao  $(\text{COCl})_2$ ?
- 8.3. Represente a fórmula do composto intermediário obtido pelo tratamento de **6** com  $\text{MeONH}_2 \cdot \text{HCl}$  e do composto resultante da reação de brometo de crotila com zinco.
- 8.4. Para o composto **H** represente as fórmulas dos dois isômeros e mostre as etapas do mecanismo de sua conversão em **13**. Neste caso represente apenas o mecanismo para um dos isômeros.

**Códigos:**

$\text{Tf}_2\text{O}$  – anidrido trifílico

HFIPA - hexafluoroisopropanol.

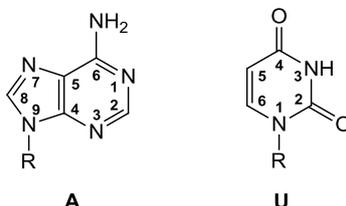
DTBMP - 2,6-di-*tert*-butil-4-metilpiridina

NBS – *N*-bromossuccinimida

## Problema 9

## 13% do total

A substituição isotópica afeta as propriedades físico-químicas de moléculas e tem sido rotineiramente aplicada para avaliar equilíbrios e mecanismos de reações. A questão a seguir versa sobre a aplicação dessa técnica na avaliação da transferência de íons hidrogênio e interações entre bases nucleotídicas de adenina (A) e uracila (U) no ácido ribonucléico (RNA) (Figura 1).

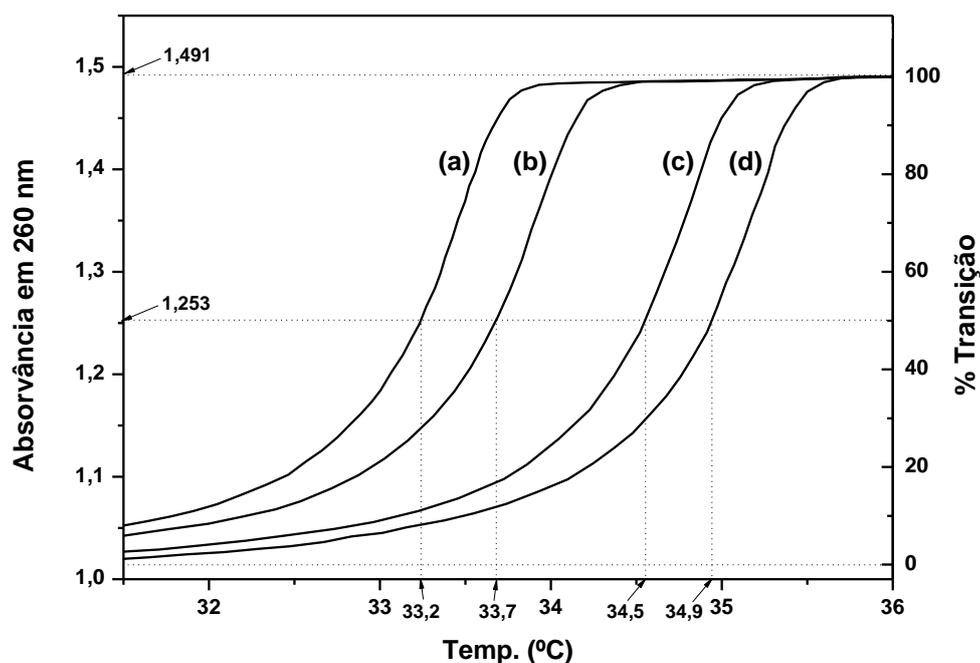


**Figura 1.** Fórmulas estruturais das bases nucleotídicas A e U ligadas a uma unidade ribose-fosfato (R).

Um modelo comum utilizado para avaliar a interação entre fitas de ácidos nucleicos é formado por fitas homogêneas de RNA do tipo poly(A) e poly(U); 30 nucleotídeos em cada ácido nucleico. Essa interação é perturbada pelo pH do meio, sendo governada pelos equilíbrios ácido-base com valores de  $pK_a$  de 3,5 e 9,2 para adenina e uracila, respectivamente.

- 9.1.1.** Escreva os equilíbrios ácido-base para adenina e uracila, mostrando a fórmula estrutural de cada espécie.
- 9.1.2.** Baseado nos valores de  $pK_a$  para adenina e uracila, calcule em qual pH a interação entre as fitas poly(A) e poly(U) deve ser máxima.

Medidas de temperatura de fusão ( $T_f$ ) constituem o método padrão para avaliar a interação entre duas fitas de ácidos nucleicos. Tais experimentos são conduzidos mediante a determinação da absorvância de uma solução de ácido nucleico em função da temperatura (Figura 2).



**Figura 2.** Curvas para determinação de temperatura de fusão para uma mistura equimolar de poly(A) e poly(U). A “% Transição” refere a extensão da condição de equilíbrio entre dois estados. Concentração de

poly(A) de 1,96  $\mu\text{M}$ , pH 7,0 (tampão fosfato 5 mM) em diferentes soluções: (a) 100%  $\text{H}_2\text{O}$ ; (b) 25%  $\text{D}_2\text{O}$  em  $\text{H}_2\text{O}$ ; (c) 75%  $\text{D}_2\text{O}$  em  $\text{H}_2\text{O}$ ; (d) 100%  $\text{D}_2\text{O}$ . Valores indicativos são apresentados em cada eixo.

A variação da absorvância é uma função da concentração de espécies no meio, do caminho ótico da cela de medição e absorvidade molar ( $\epsilon$ ) das espécies presentes no meio. A absorvidade molar por nucleotídeo de adenina ( $\text{nct}_A$ ) em uma fita simples de poly(A) é  $\epsilon/\text{nct}_A = 15,4 \text{ cm}^{-1}/\text{mM}$  em 260 nm.

Considere a Figura 2, que apresenta as curvas utilizadas para determinação da temperatura de fusão para uma mistura equimolar de poly(A) e poly(U); 30 nucleotídeos em cada ácido nucléico. A concentração utilizada de poly(A) no experimento foi 1,96  $\mu\text{M}$  e o caminho ótico da cela de medição foi de 1 cm.

- 9.2.1.** Escolha o valor de absorvância mais adequado no gráfico e calcule a absorvidade molar de poly(U). Despreze nos seus cálculos o efeito da temperatura sobre a absorvidade molar.
- 9.2.2.** Calcule quantidade de luz transmitida em % pela fita dupla de poly(A).poly(U) nas condições apresentadas na Figura 2.

Conforme observado na Figura 2, a temperatura de fusão ( $T_f$ ) varia em função da concentração de  $\text{D}_2\text{O}$  em  $\text{H}_2\text{O}$ .

- 9.3.1.** Construa um diagrama de energia em concordância com a observação acima. Indique no diagrama as energias relacionadas as transições em  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{D}_2\text{O}$ .

A Tabela 1 apresenta os dados de  $\delta T_f$  em diferentes concentrações de  $\text{K}^+$ . Note que  $\delta T_f = T_f^D - T_f^H$ , onde D e H referem às medidas realizadas em 100%  $\text{H}_2\text{O}$  e 100%  $\text{D}_2\text{O}$ , respectivamente.

**Tabela 1.** Dependência de  $\delta T_f$  ( $^\circ\text{C}$ ) em diferentes concentrações molares de íon potássio.

Log [ $\text{K}^+$ ]	$\delta T_f$
-2,38	2,6
-1,92	1,6
-1,18	0,3

- 9.4.1.** Considerando os dados na Tabela 1, calcule a diferença de energia ( $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \Delta G_{\text{D}_2\text{O}}^0$ ) em  $\text{J.mol}^{-1}$  nas concentrações mais baixa e elevada de  $\text{K}^+$ .
- 9.4.2.** Determine a razão entre as constantes de força entre as concentrações mais baixa e elevada de  $\text{K}^+$ .

O aquecimento da adenina e seus derivados em  $\text{D}_2\text{O}$  sob condições alcalinas (pH > 10) promove a substituição do hidrogênio na posição 8 por deutério. Essa reação é reversível se o composto enriquecido isotopicamente é transferido para uma solução com  $\text{H}_2\text{O}$  somente.

- 9.5.1.** Considere o dito acima e represente passo-a-passo a reação de enriquecimento da adenina com deutério. Mostre as fórmulas estruturais de todas as espécies e intermediários na reação.

O composto enriquecido pode ser obtido similarmente com trítio na posição 8. A velocidade de substituição de trítio por íon hidrogênio tem uma constante de  $3,18 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$  em pH 11 a  $37 \text{ }^\circ\text{C}$ .

- 9.6.1.** Sabendo que a frequência de estiramento de uma ligação C-H é  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , estime a constante de velocidade para a substituição de deutério por íon hidrogênio sob as mesmas condições.