

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS**

**OLIMPÍADA BRASILEIRA DE QUÍMICA 2001
FASE III**

PROBLEMA 1 Anestésico local

Uma substância A, medicinalmente usada em preparações para uso tópico como anestésico local, foi estudada. Seus os espectros de massa (impacto eletrônico), RMN ^1H (100 MHz), RMN ^{13}C (20 MHz), UV e IV são apresentados na folha anexa.

A análise da composição percentual de A revelou 65,5% de carbono, 6,7% de hidrogênio e 8,5% de nitrogênio.

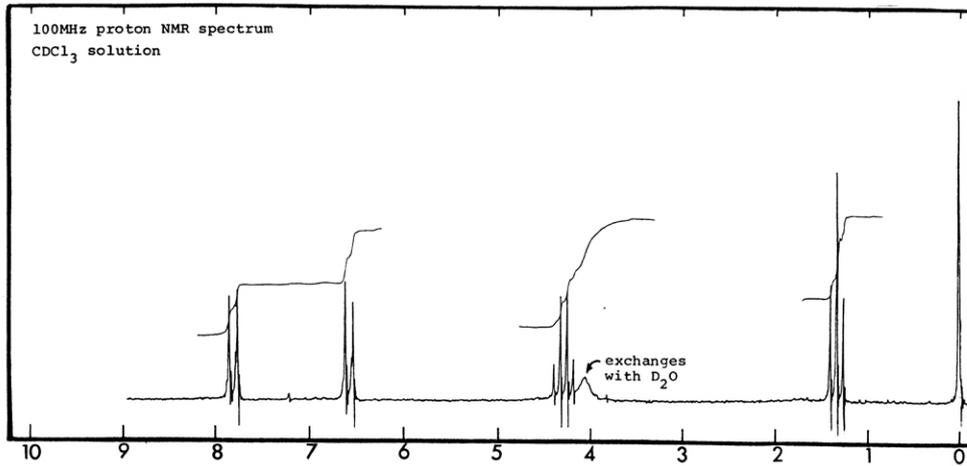
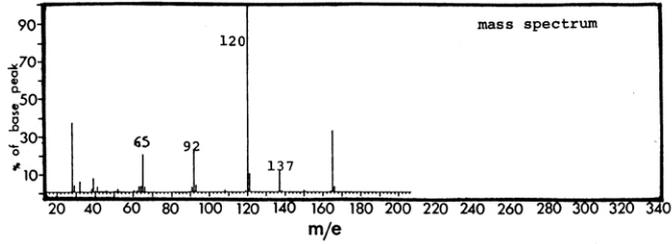
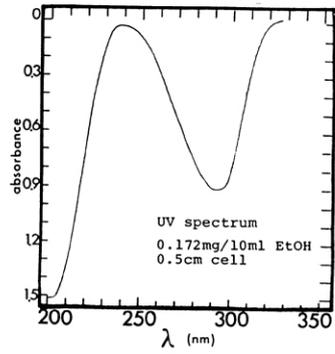
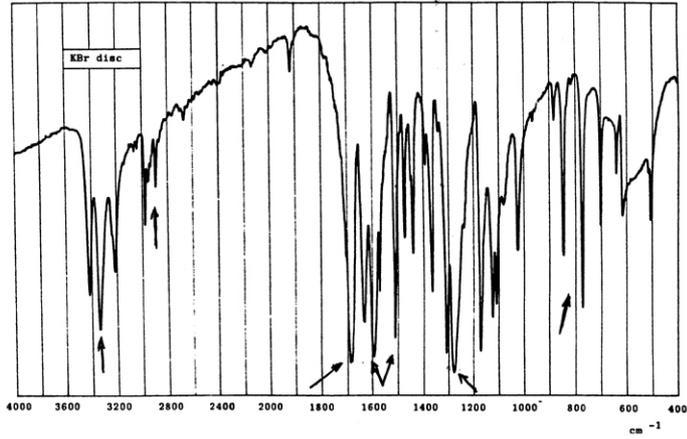
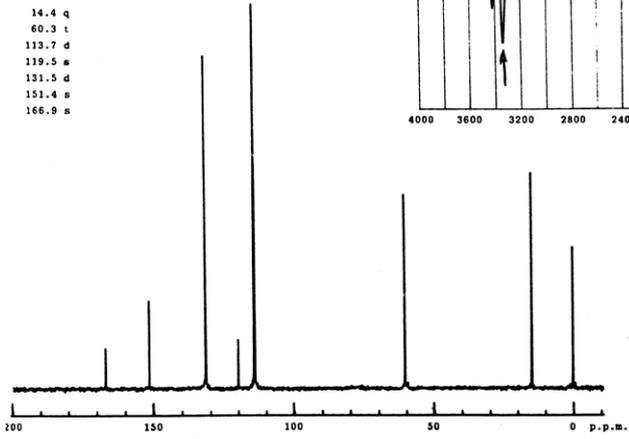
Com relação a isto, pede-se:

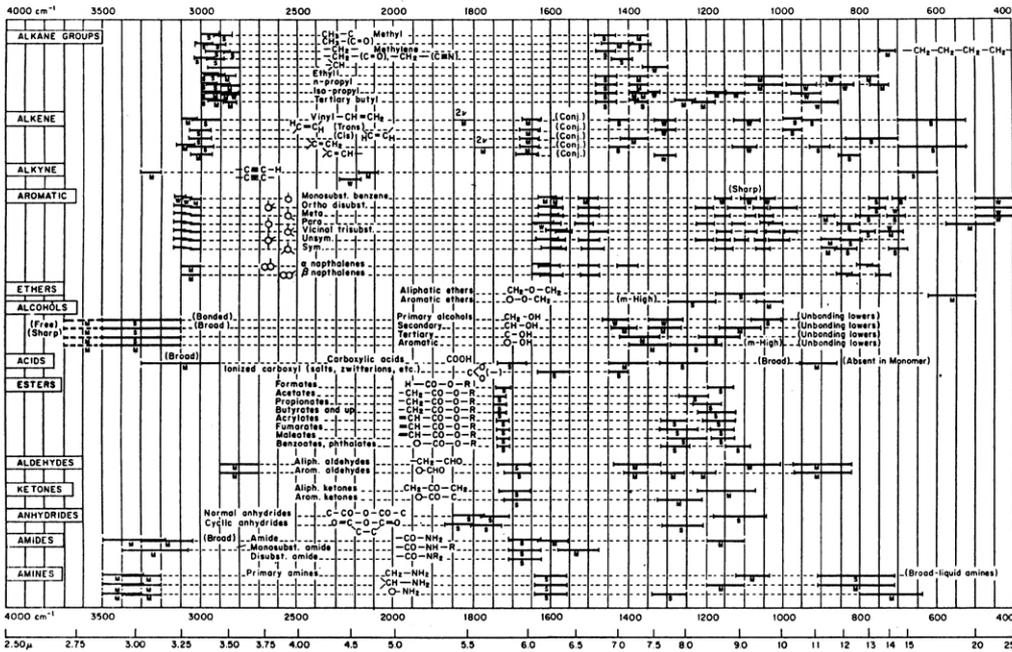
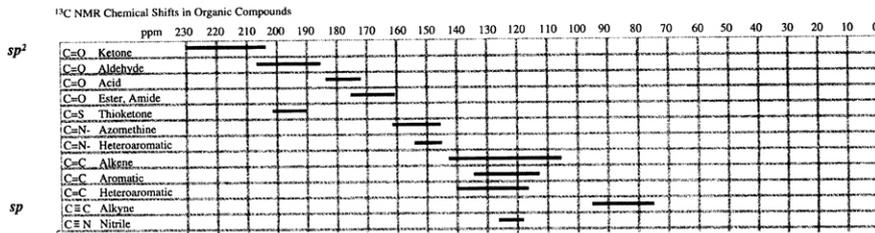
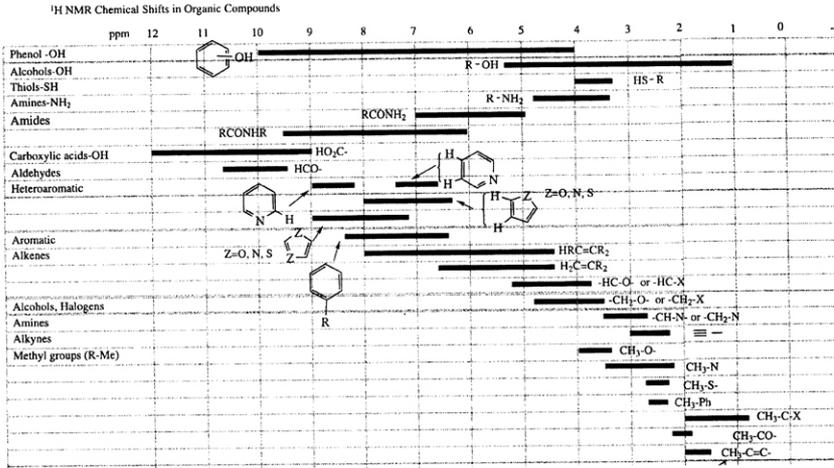
- a) Determine a fórmula molecular, a partir dos dados da análise elementar, a razão massa/carga (m/z) do íon molecular, no espectro de massa e o índice de deficiência de hidrogênios (IDH) de A;
- b) Proponha uma estrutura compatível com os dados e faça a correlação dos deslocamentos químicos em 166,9 ppm, 151,4 ppm, 131,5 ppm, 119,5 ppm, 113,7 ppm, 60,3 ppm e 14,4 ppm com os respectivos carbonos da estrutura proposta. Justifique, com estruturas e palavras, o maior deslocamento químico do tipo de carbono hidrogenado em 131,5 ppm relativo àquele em 111,7 ppm;
- c) Faça a correlação dos deslocamentos químicos em 7,8 ppm, 6,6 ppm, 4,3 ppm, 4,1 ppm e 1,3 ppm com os hidrogênios da estrutura proposta. Justifique a ordem de deslocamento químico dos dois tipos de hidrogênios em carbonos sp^2 (7,8 ppm e 6,6 ppm). O mesmo para os hidrogênios em carbonos sp^3 (4,3 ppm e 1,3 ppm);
- d) Indique o tipo de vibração (estiramento ou deformação) e grupo de átomos das ligações da estrutura proposta que se relaciona com cada uma das absorções (marcadas com setas no espectro) no IV em: $\approx 3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$; $\approx 2850\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, $\approx 1695\text{ cm}^{-1}$, $\approx 1500\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$, $\approx 1280\text{ cm}^{-1}$ e $\approx 780\text{-}850\text{ cm}^{-1}$;
- e) Sabendo que $\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$ [c= velocidade da luz; $\bar{\nu}$ = número de onda em cm^{-1} ;

κ = constante de força da ligação; μ = massa reduzida ($m_1 \cdot m_2 / m_1 + m_2$)], justifique com palavras (não há necessidade de cálculos), por que o estiramento da ligação **C-H** ocorre em $\approx 3000 \text{ cm}^{-1}$, enquanto o estiramento da ligação **C-C** ocorre em $\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$. Justifique também por que o estiramento da ligação **C=O** se dá em $\approx 1700 \text{ cm}^{-1}$, enquanto o da ligação **C-O** aparece em $\approx 1100 \text{ cm}^{-1}$;

f) Proponha as estruturas dos íons radicalares, ou cátions, com razão massa/carga (m/z) 165, 137, 120 e 92 Daltons.

14.4 q
60.3 t
113.7 d
119.5 s
131.5 d
151.4 s
166.9 s

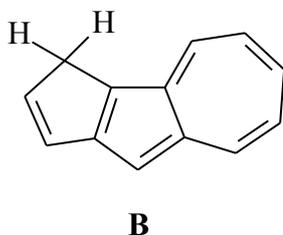
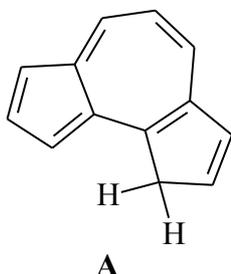




Responda no caderno de respostas.

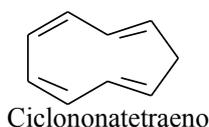
PROBLEMA 2 Síntese do propanolol

a) Correlacione os compostos **A** e **B** com os seguintes valores de pKa: 14 e 22. Justifique a sua resposta.



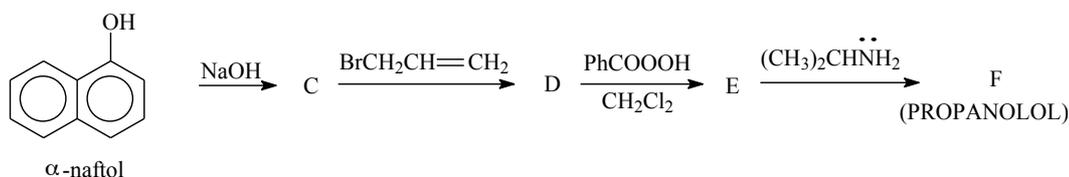
b) Realize os processos indicados para o ciclononatetraeno e decida se as espécies formadas são ou não aromáticas.

b1) adição de mais um elétron π produzindo $C_9H_{10}^-$; b2) adição de dois elétrons π produzindo $C_9H_{10}^{2-}$; b3) perda de H^+ de um carbono hibridizado sp^3 ; b4) perda de H^+ de um dos carbonos hibridizados sp^2 .



c) As alquilaminas são utilizadas como matéria prima na obtenção de inseticidas e medicamentos. O propanolol (**F**), um estimulante cardíaco empregado no controle da arritmia cardíaca, pode ser sintetizado a partir do α -naftol segundo a rota sintética representada abaixo.

- Represente as estruturas de **C-F**.
- Se a etapa de conversão de **E** em **F** ocorresse em meio ácido, o produto seria o propanolol? Justifique mecanisticamente.



Responda no caderno de respostas.

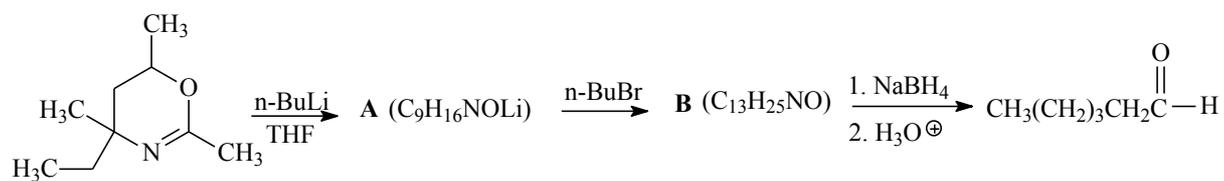
PROBLEMA 3 Estereoisomeria

Derivados análogos do 2,4,4,6-tetrametil-5,6-diidro-1,3-oxazina têm sido usados como intermediários em vários procedimentos sintéticos.

a) Escreva as estruturas de **A** e **B**

b) Quantos estereoisômeros apresenta o composto de partida? Mostre todos eles, incluindo a configuração (R / S) de todos os centros estereogênicos.

c) Mostre a relação entre todos os estereoisômeros mostrados no item 3b), isto é, se são enantiômeros ou diastereoisômeros.



Responda no caderno de respostas.

PROBLEMA 4 Celas unitárias

Utilizando o conceito de empacotamento denso de esferas, explique porque a energia de rede ($\Delta H^{\circ}_{\text{REDE}}$) do NaCl é 787 KJ.mol^{-1} e do KCl é de 719 KJ.mol^{-1} .

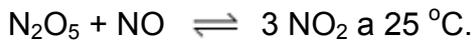
Dados: $r_{\text{K}^+} = 0,133 \text{ nm}$; $r_{\text{Na}^+} = 0,098 \text{ nm}$; $r_{\text{Cl}^-} = 0,181 \text{ nm}$

- a) Determine a eficiência do empacotamento das celas unitárias das estruturas de Salgema do NaCl e do KCl.
- b) Dados os valores das entalpias das etapas de formação do NaCl e do KCl, determine a entalpia de formação (ΔH°_f) em KJ.mol^{-1} de ambos, e justifique.
- c) A partir da eficiência dos empacotamentos determinados no item 4b, indique quais das estruturas têm maior área superficial específica, e maior volume de poros. Justifique.

Responda no caderno de respostas.

PROBLEMA 5 Reações orgânicas

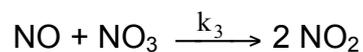
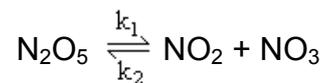
Considere a reação



Inicialmente, quando as pressões iniciais de N_2O_5 e NO eram 1 mm Hg e 100 mm Hg, respectivamente, o gráfico de $\log P_{\text{N}_2\text{O}_5}$ em função do tempo originou uma reta com inclinação correspondente a um tempo de meia-vida de 2,0 h. Em um segundo experimento, com pressões iniciais de N_2O_5 e NO iguais a 50 mm Hg cada uma, obteve-se os seguintes resultados:

$P_{\text{total}} / \text{mm Hg}$	100	115	125
t / h	0	1	2

- a) Supondo que a lei de velocidade experimental pode ser expressa como $v = kP_{\text{N}_2\text{O}_5}^x P_{\text{NO}}^y$, calcule, a partir dos dados anteriores, os valores de x , y e k .
- b) Considere o seguinte mecanismo reacional:



Utilizando a hipótese de estado estacionário, qual deverá ser a expressão $\frac{dP_{\text{N}_2\text{O}_5}}{dt}$? Relacione a constante de velocidade k do item anterior com k_1 , k_2 e k_3 .

Responda no caderno de respostas.

PROBLEMA 6 Lambendo a pele

A presença de saliva em alguma região da pele de um indivíduo pode ser determinada via espectroscopia de fluorescência. Basicamente, o método constitui-se da remoção da saliva seca do local e a dissolução da mesma em solução de KCl. Em seguida, registra-se um espectro de emissão com $\lambda_{\text{excitação}}$ em 282 nm de uma amostra padrão (pele molhada apenas com água, depois seca e raspada) e outro da amostra suspeita de conter saliva. Um pico de emissão entre 345 nm e 355 nm, com intensidade significativamente superior ao controle (cerca de 98% acima), é um forte indicativo da presença de saliva.

Considerando que a solução contendo a saliva tenha sido preparada a uma concentração de $4,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, com uma absorvidade molar de $3,0 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$, calcule:

- A porcentagem de luz absorvida pela amostra (caminha óptico = $1 \mu\text{m}$);
- O número de fótons por segundo absorvidos pela amostra quando a solução for irradiada com uma luz de comprimento de onda de 282 nm e uma potência de 10 nW;
- Suponha que em 1,0 s, a lâmpada (150 W Xe) emita 25 J de sua energia na forma de luz violeta, de comprimento de onda de 420 nm. O restante da energia é emitido sob a forma de luz de diferentes cores e como radiação infravermelha. Quantos fótons de luz violeta são gerados pela lâmpada em 1,0 s.