

Washington, D.C. • USA



Theoretical Problems

44th International
Chemistry Olympiad

July 26, 2012

United States
of America

InSTRUÇÕES

- Escreva seu nome em cada página
- Esta prova tem **8** problemas, 1 Tabela Periódica e 49 páginas.
- Você tem **5** horas para completar a prova. **Comece** somente quando for dado o comando **START**.
- Utilize somente a caneta e calculadora fornecidas.
- Todos os resultados devem ser escritos nas caixas apropriadas. Tudo o que for escrito noutro local não será corrigido. Utilize a parte de trás das folhas se necessitar fazer rascunho.
- Escreva os cálculos nas caixas apropriadas. A pontuação completa somente será dada se os cálculos também forem incluídos nas respostas.
- Quando terminar a prova coloque-a dentro do envelope fornecido, mas, não o feche.
- Você deve **parar** de escrever quando a ordem **STOP** for dada.
- Não saia do lugar até que lhe seja dada autorização.
- A versão oficial em Inglês está disponível para esclarecimentos.

Constantes Físicas, Fórmulas e Equações

Constante de Avogadro, $N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Boltzmann, $k_B = 1,3807 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

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

Velocidade da luz, $c = 2,9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Constante de Planck, $h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Massa do elétron, $m_e = 9,10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Pressão Padrão, $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

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

Zero na escala Celsius, 273,15 K

1 nanômetro (nm) = 10^{-9} m

1 picômetro (pm) = 10^{-12} m

Equação da circunferência, $x^2 + y^2 = r^2$

Área da circunferência, πr^2

Perímetro da circunferência, $2\pi r$

Volume da esfera, $4\pi r^3/3$

Área da esfera, $4\pi r^2$

Lei da difração de Bragg: $\sin \theta = n\lambda/2d$

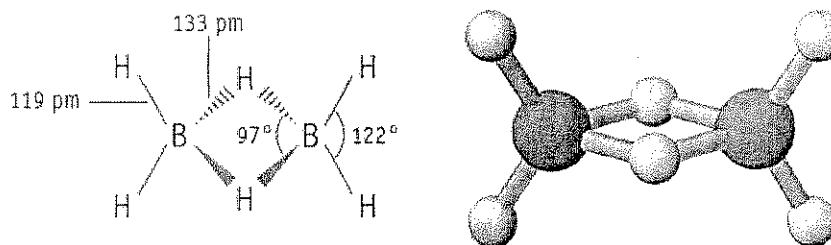
PROBLEMA 1

7,5% do total

a-i	a-ii	a-iii	b	c	Problema 1	
4	2	2	2	10	20	
						7,5%

a. Hidretos de Boro e outros compostos de Boro

A química dos hidretos de Boro foi inicialmente desenvolvida por Alfred Stock (1876-1946). Foram caracterizadas mais de 20 formas moleculares neutras de hidretos de boro, de fórmula geral B_xH_y . A mais simples de todas é a do diborano, B_2H_6 .



- i. Utilizando os dados fornecidos na tabela, deduza a fórmula molecular para dois outros membros, A e B, desta série de hidretos de boro.

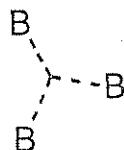
Substância	Estado físico (25 °C, 1 bar)	Percentagem de Boro (em massa)	Massa Molar (g/mol)
A	Líquido	83,1	65,1
B	Sólido	88,5	122,2

A = _____ B = _____

ii. William Lipscomb recebeu o Prêmio Nobel da Química em 1976 pelos “seus estudos sobre as estruturas de hidretos de boro e o esclarecimento de problemas relacionados com problemas relacionados com a ligação química”. Lipscomb reconheceu que *em todos os hidretos de boro, cada átomo B estabelece uma ligação simples com 2 elétrons com pelo menos um átomo de H (B-H)*. Contudo, como é possível estabelecer outros tipos de ligações adicionais, ele desenvolveu um método para descrever a estrutura de um borano fornecendo o número *styx*, onde:

s = é o número de pontes B–H–B na molécula

t = é o número de centros com 3-ligações BBB na molécula



y = é o número de centros com 2-ligações B–B na molécula

x = é o número de grupos BH_2 na molécula

O número *styx* para o B_2H_6 é 2002. Proponha a estrutura para o tetraborano, B_4H_{10} , sabendo que o seu número *styx* é o 4012.

iii. Considere um composto contendo boro, carbono, cloro e oxigênio (B_4CCl_6O). As medidas espectroscópicas indicam que a molécula tem dois tipos de átomos de B, com geometria tetraédrica e triangular planar, na razão 1:3 respectivamente. Estes dados espectroscópicos são também consistentes com uma ligação tripla CO.

Considerando que a fórmula molecular do composto é B_4CCl_6O , sugira a estrutura desta molécula.

Estrutura:

b. Termoquímica dos compostos de Boro

Estime a entalpia de dissociação da ligação simples B-B no $B_2Cl_4(g)$ usando as informações disponíveis:

Ligaçāo	Entalpia de dissociação da ligação (kJ/mol)
---------	---

B-Cl	443
------	-----

Cl-Cl	242
-------	-----

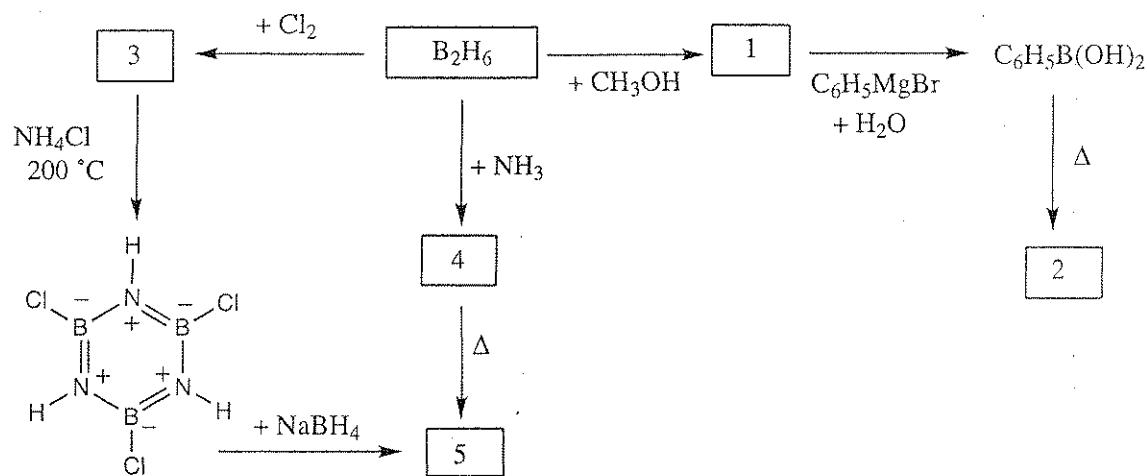
Composto	Δ_fH° (kJ/mol)
----------	----------------------------

$BCl_3(g)$	-403
------------	------

$B_2Cl_4(g)$	-489
--------------	------

c. Química dos Diboranos

Escreva a estrutura de cada um dos compostos (1-5) do esquema abaixo. Cada número corresponde a um composto contendo boro.



DADOS:

- O ponto de ebulação do composto **5** é $55\text{ }^{\circ}C$.
- Em todas as reações é utilizado um excesso de reagente.
- O abaixamento do ponto de congelamento de 0,312 g do composto **2** em 25,0 g de benzeno é $0,205\text{ }^{\circ}C$. A constante crioscópica do benzeno é $5,12\text{ }^{\circ}C/\text{molal}$

Número	Estrutura Molecular do Composto
1	
2	
3	
4	
5	

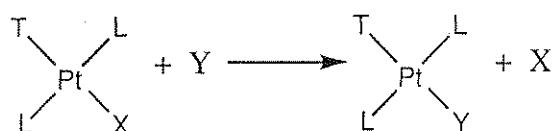
PROBLEMA 2

7,8% do total

a-i	a-ii	b-i	b-ii	c	Problema 2	7,8%
4	4	6	1	5	20	

Compostos de Platina(II), Isômeros e efeito *Trans*.

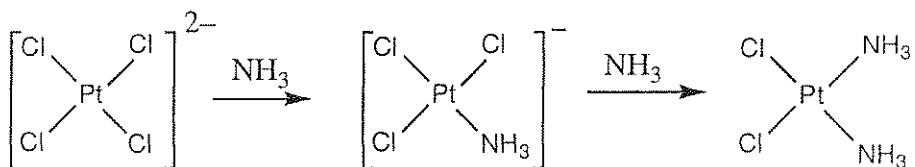
A Platina e outros metais do grupo 10 formam complexos quadrados planares e os mecanismos das suas reações foram extensivamente estudados. Por exemplo, sabe-se que as reações de substituição nestes complexos ocorrem com a retenção da estereoquímica.



Sabe-se também que a velocidade da substituição do ligante X pelo Y depende da natureza do ligante em posição *trans* em relação ao X, ou seja o ligante T. Isto é denominado *efeito trans*. Quando T é uma das moléculas ou íons indicados na lista abaixo, a velocidade de substituição na posição *trans* diminui da esquerda para a direita.



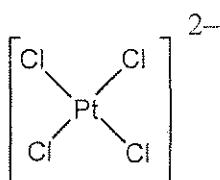
A preparação de *cis*- e *trans*- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ depende do efeito *trans*. A preparação do isômero *cis*, um agente anticancerígeno utilizado em quimioterapia, comercialmente designado por *cisplatin*, envolve a reação de K_2PtCl_4 com amônia.



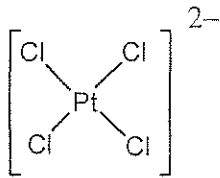
- i. Represente as estruturas de todos os possíveis estereoisômeros para o composto $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$ (onde py = piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) tendo em conta que a platina(II) apresenta uma geometria quadrado planar.

- ii. Escreva os esquemas das reações químicas, incluindo os intermediários, que representam a preparação em solução aquosa de cada um dos estereoisômeros $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^{2-}$ usando como reagentes PtCl_4^{2-} , NH_3 e NO_2^- . Considere que as reações são controladas cineticamente pelo efeito *trans*.

Isômero *cis*:

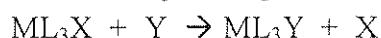


Isômero *trans*:



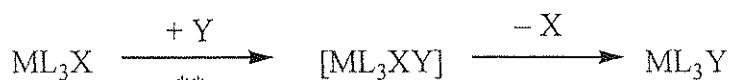
b. Estudos Cinéticos de Reações de Substituição de Complexos Quadrados Planares

Substituições de ligantes X por Y em complexos quadrados planares



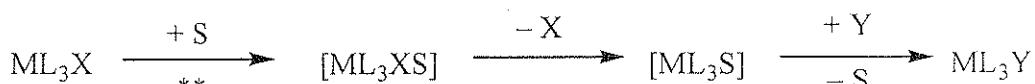
podem ocorrer por dois processos:

- *Substituição Direta*: O ligante Y que entra liga-se ao metal central, formando um complexo de número de coordenação cinco, que rapidamente elimina o ligante X para formar o produto ML_3Y .



$\ast\ast$ = etapa determinante da velocidade da reação, constante de velocidade = k_Y

- *Substituição assistida por solvente*: Uma molécula do solvente S liga-se ao metal central para dar ML_3XS , que elimina X para dar ML_3S . Rapidamente, Y substitui S para dar ML_3Y .



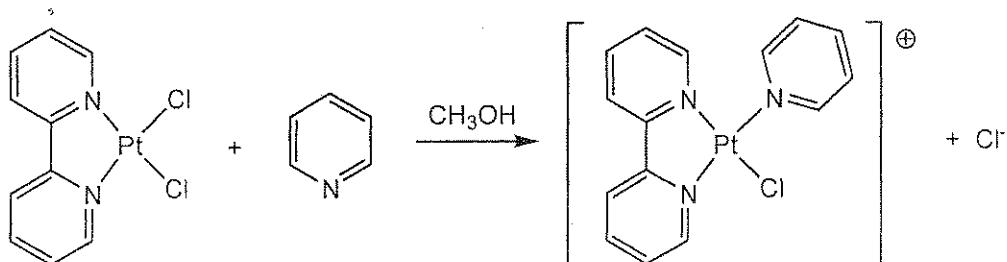
$\ast\ast$ = etapa determinante da velocidade da reação, constante de velocidade = k_S

A lei da velocidade total para estas substituições é

$$\text{constante de velocidade} = k_s[ML_3X] + k_Y[Y][ML_3X]$$

Quando $[Y] \gg [ML_3X]$, então a constante de velocidade = $k_{obs}[ML_3X]$.

Os valores de k_s e k_Y dependem dos reagentes e do solvente envolvidos. Um exemplo é a substituição do ligante Cl^- num complexo quadrado planar de platina(II), ML_2X_2 , pela piridina (C_5H_5N). (O que foi citado acima para o ML_3X aplica-se ao ML_2X_2 .)



A tabela que se segue apresenta os dados da reação a 25 °C em metanol, onde [piridina] \gg que a concentração do complexo de platina.

Concentração de piridina (mol/L)	$k_{\text{obs}} (s^{-1})$
0,122	$7,20 \times 10^{-4}$
0,061	$3,45 \times 10^{-4}$
0,030	$1,75 \times 10^{-4}$

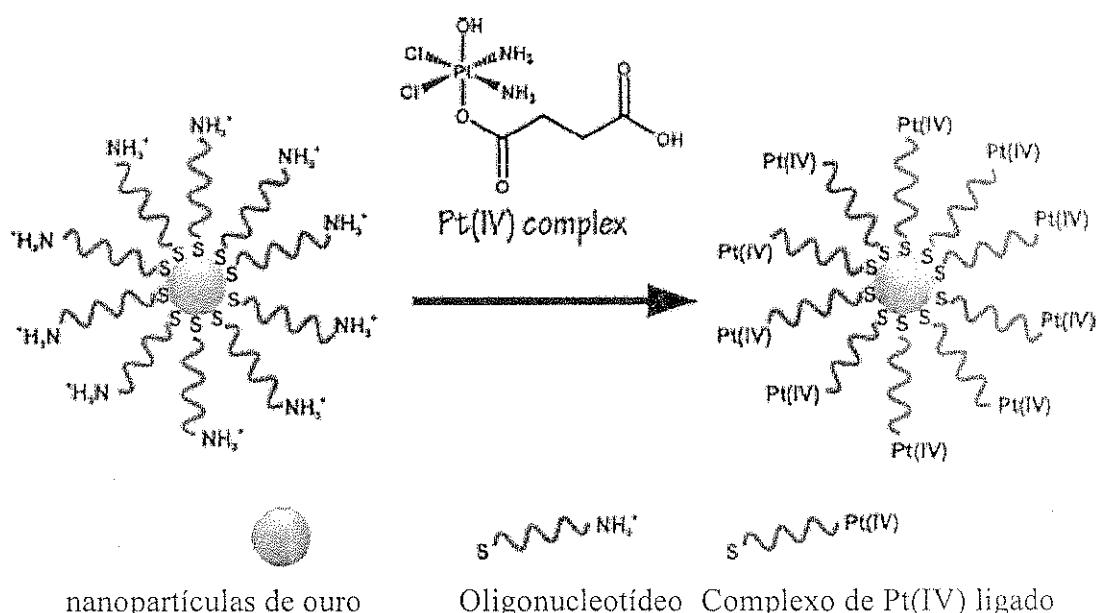
- i. Calcule os valores de k_s e k_Y . Indique as unidades corretas para cada constante.
Você pode utilizar o quadriculado fornecido abaixo.

ii. Qual a frase que é verdadeira quando a [piridina] = 0,10 mol/L?. (Assinale o quadrado correspondente à resposta que você considera verdadeira.)

	A maior parte do produto contendo piridina é formado pelo processo de substituição assistido por solvente (k_s)
	A maior parte do produto contendo piridina é formado pelo processo de substituição direta (k_Y)
	Quantidades semelhantes de produto contendo piridina são formadas pelos dois processos
	Não podem ser tiradas conclusões relativamente à quantidade de produto formado por cada processo.

c. Agente quimioterapêutico

Num esforço para melhorar a seletividade do *cisplatin* para as células tumorais, o grupo do Professor Lippard's do MIT ligou um complexo de platina(IV) a oligonucleotídeos ligados a nanopartículas de ouro.



Os experimentos utilizam nanopartículas de ouro com diâmetro de 13 nm. Ligado a cada nanopartícula estão 90 oligonucleotídeos, sendo que 98% deles estão ligados ao complexo de Pt(IV). Suponha que o recipiente usado para tratar as células com a nanopartícula de Pt(IV) tem um volume de 1,0 mL e que a solução tem uma concentração em Pt de $1,0 \times 10^{-6}$ M. **Calcule a massa de ouro e de platina usada nesta experiência.** (A densidade do ouro é 19,3 g/cm³)

Nome: *Thiago Henrique*

Código: BRA

Massa de platina

Massa de ouro

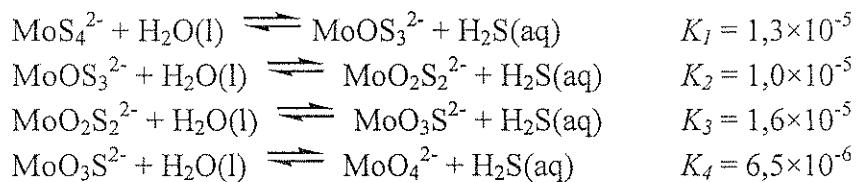
PROBLEMA 3

7,5 % Total

a	b	c-i	c-ii	Problema 3	
4	12	6	12	34	7,5%

Ions de tiomolibdato são obtidos a partir de ions molibdato, MoO_4^{2-} , por substituição dos átomos de oxigênio por enxofre. Na natureza, os ions tiomolibdato são formados em locais como as águas profundas do mar negro, onde a redução biológica de sulfato gera H_2S . A transformação do molibdato em tiomolibdato origina a perda rápida de Mo dissolvido na água do mar que sedimenta sob a forma de tiomolibdato e, consequentemente, as quantidades deste elemento essencial para a vida decresce no oceano.

Os seguintes equilíbrios em solução aquosa controlam as concentrações relativas dos iões molibdato e tiomolibdato em solução.



- a. Se uma solução em equilíbrio contém $\text{MoO}_4^{2-} 1 \times 10^{-7} \text{ M}$ e $\text{H}_2\text{S(aq)} 1 \times 10^{-6} \text{ M}$, qual será a concentração de MoS_4^{2-} ?

Soluções contendo $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} e MoS_4^{2-} apresentam máximos de absorbância na região do visível, na faixa de comprimento de onda de 395 e 468 nm. A absorbância dos outros íons, bem como a do H_2S , são desprezíveis na região do visível. As absorvâncias molares (ε) nestes dois comprimentos de onda são dados na tabela seguinte:

	ε a 468 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	ε a 395 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
MoS_4^{2-}	11870	120
MoOS_3^{2-}	0	9030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3230

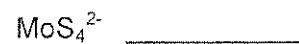
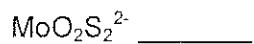
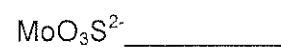
b. Uma solução, que não está em equilíbrio, contém a mistura de MoS_4^{2-} , MoOS_3^{2-} e $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ e não contém nenhuma outra espécie de Mo. A concentração total de todas as espécies de Mo é $6,0 \times 10^{-6}$ M. Em uma cela de 10,0 cm, a absorbância de uma solução em 468 nm é 0,365 e em 395 nm é 0,213,. Calcule as concentrações das 3 espécies de Mo existentes na mistura.

MoO₂S₂²⁻:**MoOS₃²⁻:****MoS₄²⁻:**

c. A solução inicial contendo $\text{MoS}_4^{2-} 2,0 \times 10^{-7} \text{ M}$ é hidrolisada num sistema fechado. O H_2S produzido acumula até o equilíbrio ser atingido. Calcule as concentrações finais, no equilíbrio, de $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ e dos 5 ânions contendo Mo (isto é, MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} e MoS_4^{2-}). Ignore a possibilidade do H_2S se ionizar em HS^- em determinadas condições de pH. (um terço da pontuação será dada pela escrita das seis equações matemáticas importantes para o sistema e 2/3 da pontuação serão dados para o cálculo correto das concentrações).

i. Escreva as seis equações matemáticas importantes para o sistema.

ii. Calcule as seis concentrações, efetuando aproximações razoáveis (válidas) e apresente a sua resposta com dois algarismos significativos.



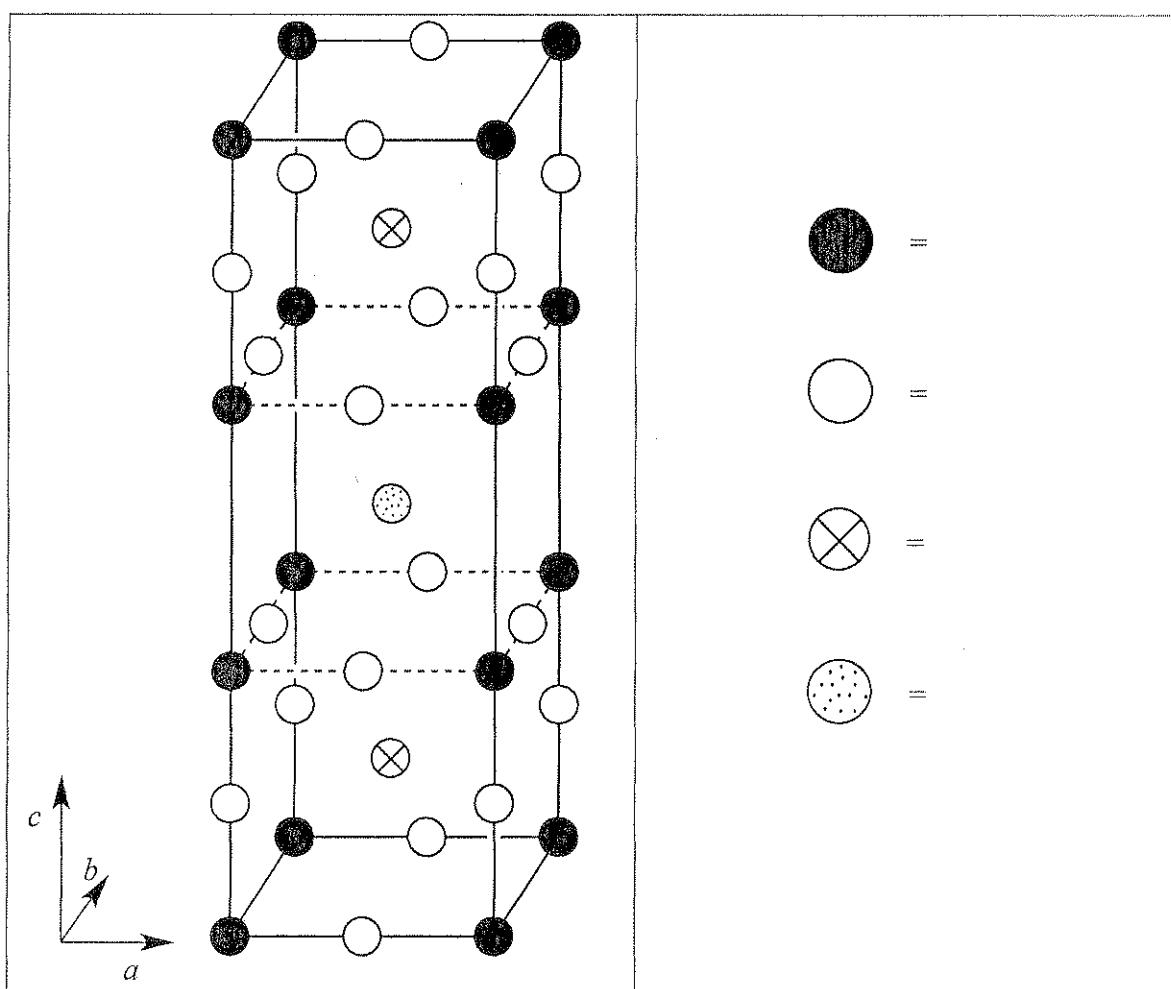
PROBLEMA 4

7,8% do Total

a	b	c	d-i	d-ii	d-iii	d-iv	e-i	e-ii	Problema 4	
12	14	10	4	2	2	4	4	8	60	7,8%

Nos anos 1980 foi descoberta uma classe de materiais cerâmicos que exibe supercondutividade pouco habitual a temperaturas de 90 K. Um desses materiais contém ítrio, bário, cobre e oxigênio e é designado por "YBCO". Ele tem uma composição molecular $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, mas a sua composição real varia de acordo com a formula $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 0,5$).

- a. Uma célula unitária de um cristal ideal YBCO é apresentada abaixo. Faça a correspondência entre cada círculo e o respectivo elemento existente na estrutura.



A estrutura verdadeira é na realidade uma estrutura ortorrômbica ($a \neq b \neq c$), mas é aproximadamente tetragonal, com $a \approx b \approx (c/3)$.

- b. Uma amostra de YBCO com $\delta = 0,25$ foi submetida a difração de Raios-X, usando radiação Cu K α ($\lambda = 154,2$ pm). O menor ângulo do pico de difração foi observado a $2\theta = 7,450^\circ$. Assumindo que $a = b = (c/3)$, calcule os valores de a e c .

$$a = \underline{\hspace{2cm}}$$

$$c = \underline{\hspace{2cm}}$$

- c. Calcule a densidade desta amostra de YBCO (com $\delta = 0,25$) em g cm^{-3} . Se não tiver obtido valores para a e c no item (b), então utilize $a = 500$ pm, $c = 1500$ pm.

$$\text{Densidade} = \underline{\hspace{2cm}}$$

d. Quando o YBCO é dissolvido numa solução aquosa de HCl 1,0 M libertam-se bolhas de um gás (identificado por cromatografia gasosa como sendo O₂). Após o aquecimento à ebulação, durante 10 min, para remover os gases dissolvidos, adiciona-se um excesso de solução de KI que torna a solução anterior amarelo-acastanhada. Esta solução pode ser titulada com uma solução de tiosulfato, usando amido para determinar o ponto final. Se o YBCO for adicionado diretamente a uma solução contendo KI e HCl, ambos na concentração de 1,0 M, numa atmosfera de Ar (argônio), a solução fica amarelo-acastanhada, mas não se observa liberação de gás.

i. Escreva a equação iônica, devidamente balanceada, correspondente à reação que ocorre quando o sólido YBa₂Cu₃O_{7-δ} é dissolvido na solução aquosa de HCl e ocorre desprendimento de O₂.

ii. Escreva a equação iônica, devidamente balanceada, correspondente à reação que ocorre quando a solução obtida em **(i)** reage com excesso de KI, em condições ácidas e depois do oxigênio dissolvido ter sido eliminado.

iii. Escreva a equação iônica, devidamente balanceada, correspondente à reação que ocorre quando a solução obtida em (ii) é titulada com tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$).

iv. Escreva a equação iônica, devidamente balanceada, correspondente à reação que ocorre quando o sólido $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ é dissolvido numa solução aquosa de HCl contendo excesso de KI e sob atmosfera de Ar.

e. Foram preparadas duas amostras idênticas de YBCO com valores de δ desconhecidos. A primeira amostra foi dissolvida em 5 mL de uma solução aquosa de HCl 1,0 M e liberou O₂. Após o aquecimento à ebulação para libertar os gases dissolvidos, resfriamento e adição, sob atmosfera de Ar, de 10 mL de uma solução aquosa de KI a 0,7 M, foi titulada com tiossulfato, utilizando amido como indicador. Até atingir o ponto final, foram gastos $1,542 \times 10^{-4}$ mols de tiossulfato. A segunda amostra de YBCO foi adicionada diretamente a 7 mL de uma solução contendo KI a 1,0 M e HCl a 0,7 M sob atmosfera de Ar. Na sua titulação foram gastos $1,696 \times 10^{-4}$ mols de tiossulfato até ser atingido o ponto final.

i. Calcule o número de mols de Cu em cada uma das amostras de YBCO.

ii. Calcule o valor de δ para estas amostras de YBCO.

$\delta =$

PROBLEMA 5

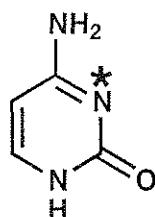
7.0 % do Total

a-i	a-ii	b	c	d	e	f	Problema 5	
2	4	4	2	12	6	4	34	7.0%

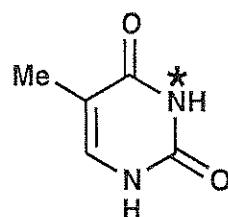
O ácido desoxirribonucleico (DNA) é uma das moléculas fundamentais para a vida. Esta questão irá examinar formas pelas quais a estrutura molecular do DNA pode ser modificada, naturalmente ou por caminhos elaborados pela humanidade.

a. Considere as bases pirimidínicas, citosina (C) e timina (T). O átomo de N-3 (indicado por *) de uma destas bases é um sítio nucleofílico comum para a alquilação do DNA, enquanto que o da outra base não o é.

i. Selecione (circule) qual base, C ou T, tem o átomo N-3 mais nucleofílico



C



T

(i)

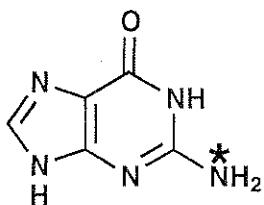
C

T

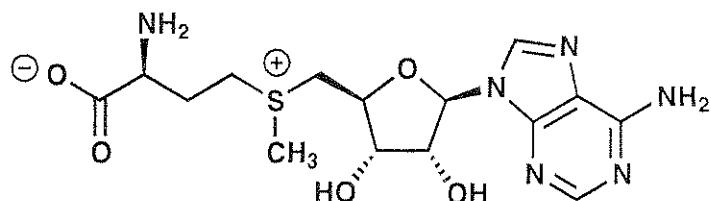
ii. Desenhe duas estruturas de ressonância complementares da molécula que você selecionou, para justificar sua resposta. Indique todas as cargas formais, diferentes de zero, sobre os átomos das estruturas de ressonância que você desenhou

(ii)

b. Uma modificação comum do DNA na natureza é a metilação na posição marcada (*) na estrutura da guanina (G) pela S-adenosil-metionina (SAM). Desenhe as estruturas de ambos os produtos da reação entre guanina e SAM.



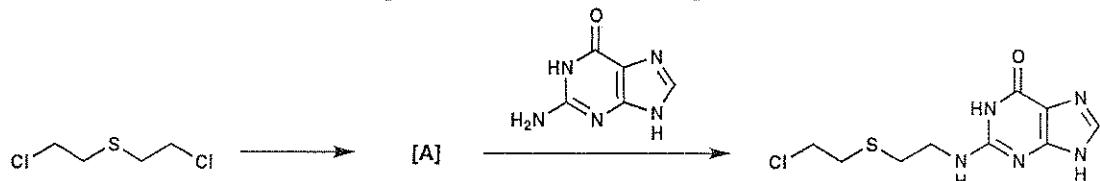
G



SAM

--	--

c. Um dos primeiros agentes alquilantes do DNA feitos pelo homem foi o gás mostarda.

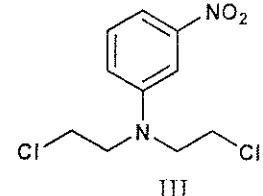
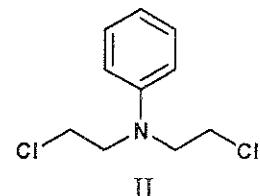
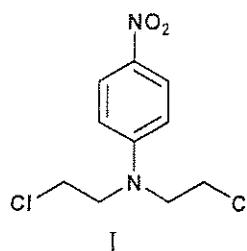


Através de uma reação intramolecular, o gás mostarda forma primeiramente o intermediário A, o qual, alquila diretamente o DNA, produzindo o ácido nucleico mostrado na equação acima. Desenhe a estrutura do intermediário A.

--

d. A mostarda de nitrogênio reage via um caminho análogo ao da mostarda de enxofre, do item parte c. A reatividade do composto pode ser modificada, dependendo do terceiro substituinte no átomo de nitrogênio. A reatividade da mostarda de nitrogênio aumenta com o aumento da nucleofilicidade do átomo de nitrogênio central. Selecione o reagente mais reativo e menos reativo dos seguintes grupos de mostardas de nitrogênio.

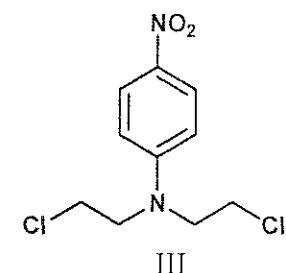
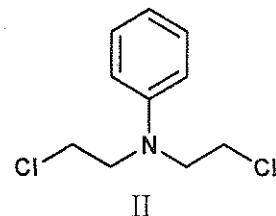
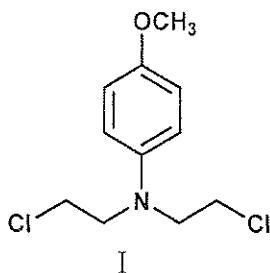
1



MAIS REATIVO:

MENOS REATIVO:

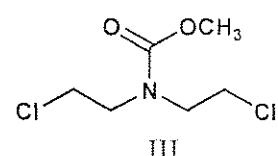
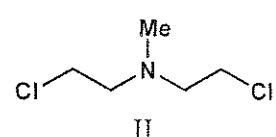
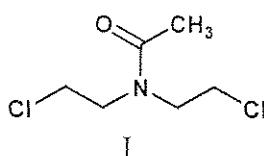
ii.



MAIS REATIVO;

MENOS REATIVO:

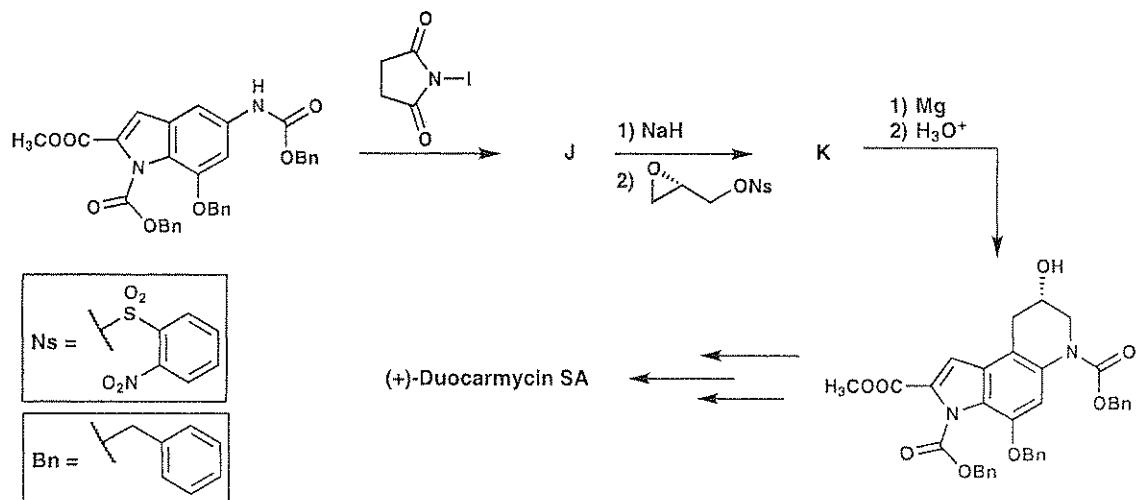
iii.



MAIS REATIVO:

MENOS REATIVO:

e. Algumas classes de produtos naturais atuam como alquilantes do DNA e, desta forma, têm potencial para servir como terapias para o câncer, devido à sua atividade antitumoral. As duocarmicinas constituem uma dessas classes. Abaixo são mostradas as etapas de uma síntese assimétrica total desse produto natural. Desenhe as estruturas de compostos isoláveis J e K.

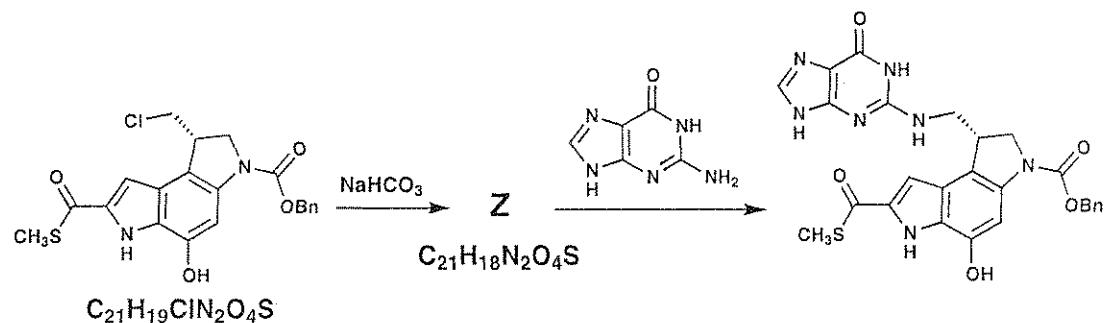


J

K

--	--

f. Pequenas moléculas relacionadas foram sintetizadas para estudar a maneira como as duocarmicinas atuam. Um exemplo é o tioéster mostrado abaixo. Desenhe a estrutura do intermediário Z.

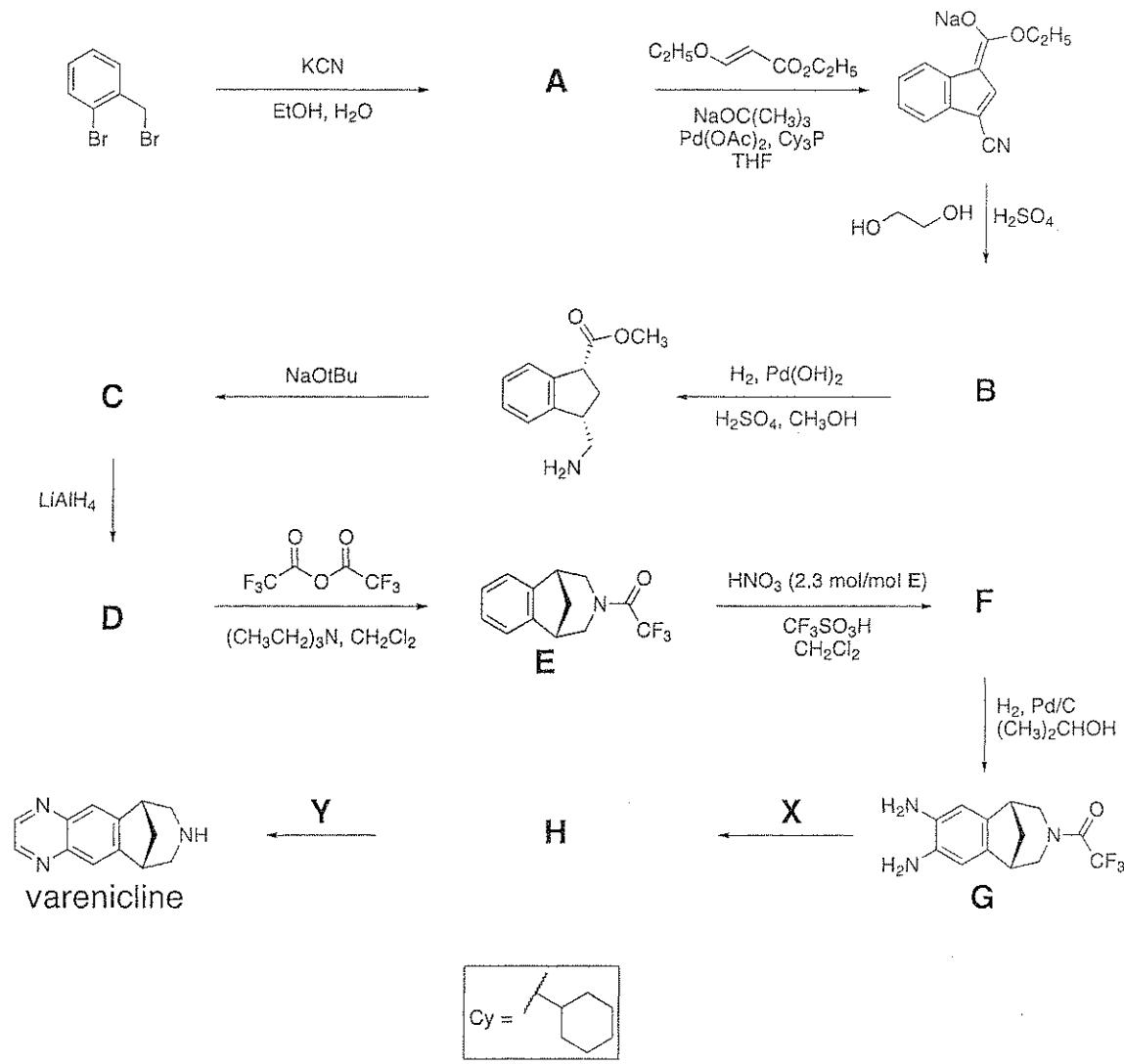


PROBLEMA 6

6.6 % do Total

a	b	c	d	Problema 6	
2	4	6	8	20	6.6%

Varenicline foi desenvolvida para o tratamento oral contra o vício de fumar e pode ser sintetizada pela via mostrada abaixo. Todos os compostos indicados por uma letra (A - H) são espécies isoláveis, sem cargas.



Nome: ...

Código: BRA

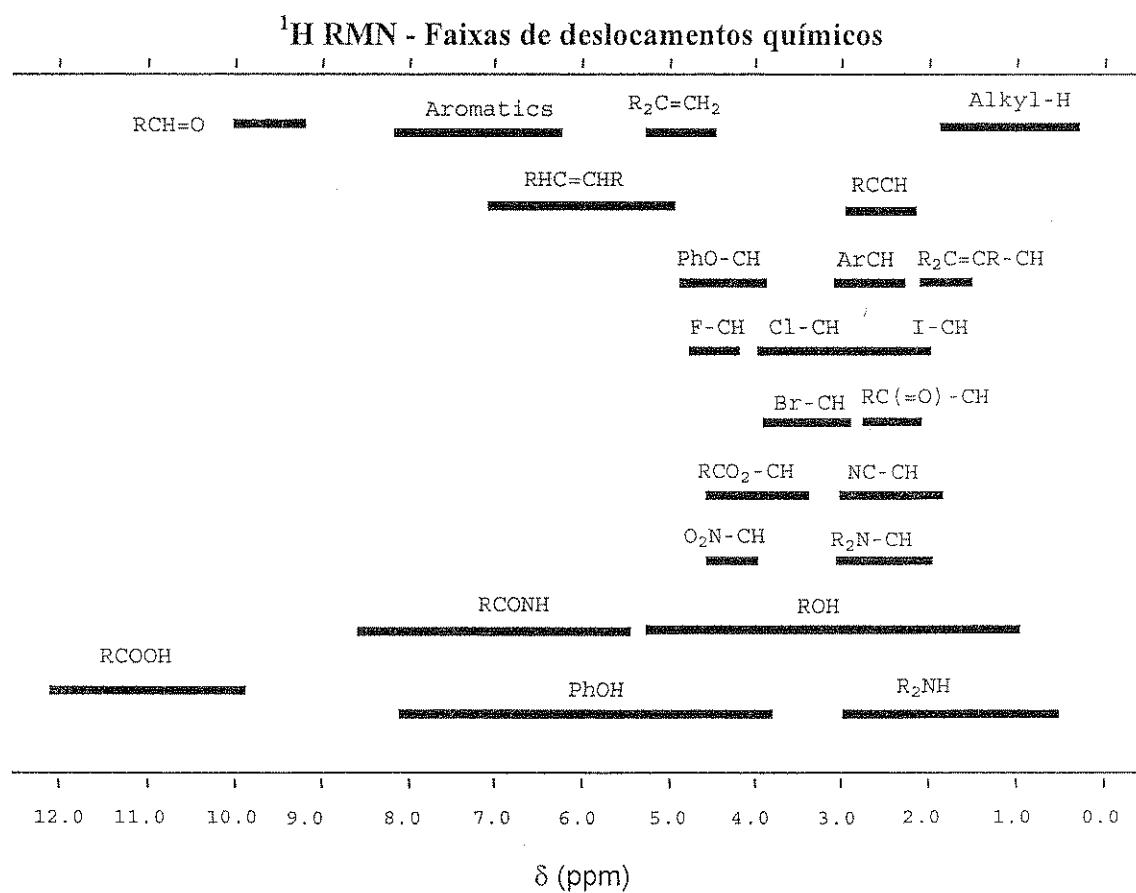
a. Sugira uma estrutura para o composto A.

A

b. Sugira uma estrutura para o composto **B** consistente com os seguintes dados de ^1H -RMN data:

δ 7.75 (singuleto, 1H), 7.74 (duplicado, 1H, $J = 7.9$ Hz), 7.50 (duplicado, 1H, $J = 7.1$ Hz), 7.22 (multiplo, 2 H não equivalentes), 4.97 (triploto, 2H, $J = 7.8$ Hz), 4.85 (triploto, 2H, $J = 7.8$ Hz)

B



c. Sugira uma estrutura para cada composto, **C**, **D**, e **F**.

C	D
F	

d. Sugira os reagentes **X** e **Y** indicados para converter o composto **G** em *vareniclina*, e forneça o intermediário isolável **H**.

X	Y
H	

PROBLEMA 7

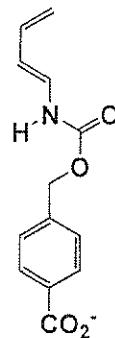
7.5 % do Total

a	b	c	d	e	f	Problema 7	
9	15	8	6	8	6	52	7.5%

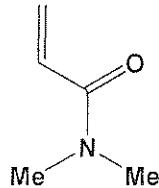
Uma enzima artificial foi concebida para se ligar às duas moléculas de substrato mostradas abaixo (dieno e dienófilo) e catalisar uma reação de Diels-Alder entre elas.

- a. Há oito produtos que potencialmente se formam a partir de uma reação de Diels-Alder envolvendo estas duas moléculas na reação sem qualquer enzima.

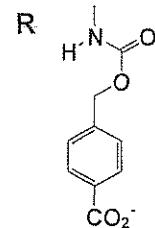
- i. Desenhe as estruturas de **quaisquer** dois dos potenciais produtos que são **regioisômeros** um do outro, nas caixas que são dadas abaixo. Use cunhas (—) e traços (····) para mostrar a estereoquímica de cada produto em seus desenhos. Use **R** e **R'** mostrados abaixo, para representar os substituintes nas moléculas que não estão diretamente envolvidas na reação.



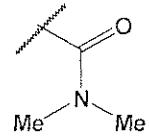
diene



dienophile



R



R'

--	--

ii. Nos espaços reservados abaixo, desenhe as estruturas de **quaisquer** dois dos potenciais produtos que são **enantiômeros** um do outro. Use cunhas (—) e traços (....) para mostrar a estereoquímica de cada produto em seus desenhos. Use **R** e **R'** como no item (i).

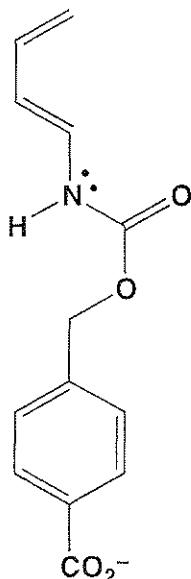
--	--

iii. Desenhe as estruturas de **quaisquer** dois dos potenciais produtos que são **diasterômeros** um do outro. Use cunhas (—) e traços (....) para mostrar a estereoquímica de cada produto em seus desenhos. Use **R** e **R'** como no item (i).

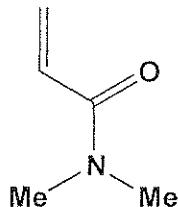
--	--

b. A velocidade e a regiosseletividade de uma reação de Diels-Alder dependem do grau de complementaridade eletrônica entre os dois reagentes. As estruturas do dieno e do dienófilo da parte a são dadas abaixo.

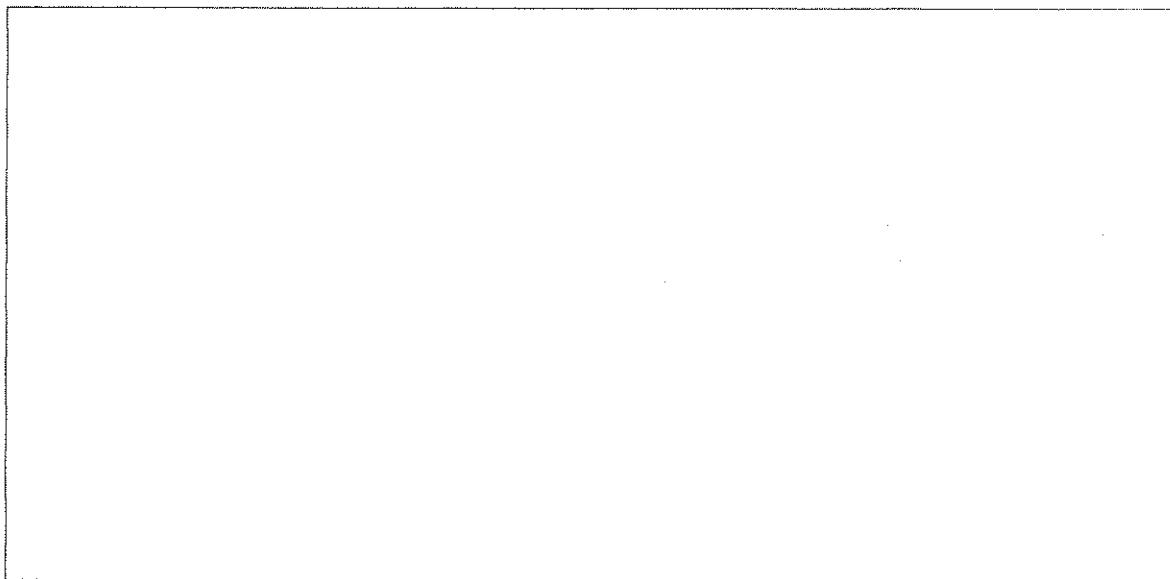
i. Circule o átomo de carbono no dieno que tem a densidade de elétrons aumentada e, portanto, pode atuar como um doador de elétrons durante a reação. Desenhe, no espaço abaixo, uma estrutura de ressonância do dieno que justifique sua resposta. Indique todas as cargas as cargas formais diferentes de zero sobre os átomos na estrutura de ressonância que você desenhou.



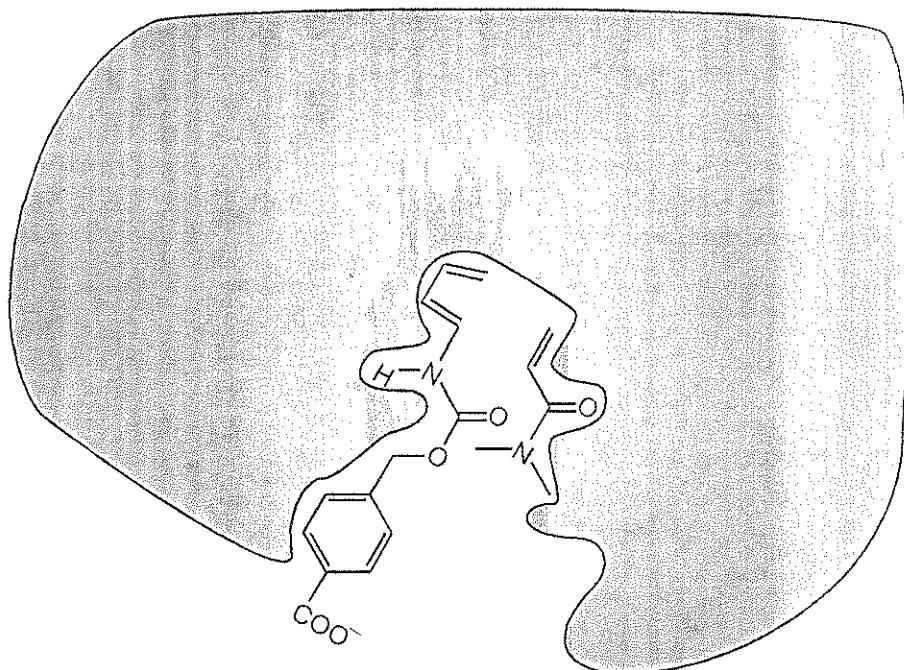
ii. Circule o átomo de carbono no dienófilo que tem a densidade de elétrons diminuída e, portanto, pode atuar como um receptor de elétrons durante a reação. Desenhe no espaço abaixo uma estrutura de ressonância do dienófilo que justifique sua resposta. Indique todas as cargas as cargas formais diferentes de zero sobre os átomos na estrutura de ressonância que você desenhou.



iii. Com base nas suas atribuições feitas nos itens (i) e (ii), prediga a regioquímica da reação não catalisada de Diels-Alder do dieno e dienófilo, desenhando o produto principal. Você não precisa mostrar a estereoquímica do produto em seu desenho.



c. A figura abaixo mostra os reagentes de Diels-Alder como eles estão ligados, antes de entrar no estado de transição para a formação de um produto no sítio ativo da enzima artificial. A área cinzenta representa um corte transversal através da enzima. O dienófilo está **abaixo** do plano da seção transversal, ao passo que o dieno está **acima** do plano de seção transversal, quando as duas moléculas são ligados no sítio ativo que está mostrado. Desenhar a estrutura do produto da reação catalisada por enzima na caixa abaix. Mostre em seu desenho a estereoquímica do produto e use R e R' conforme você fez para uma parte a.



d. Considere as seguintes afirmações sobre enzimas (artificial ou natural). Para cada situação, indique se essa afirmação é Verdadeira ou Falsa (desenhe um círculo em torno de "Verdadeiro" ou "Falso").

i. Enzimas ligam-se mais fortemente ao estado de transição do que aos reagentes ou produtos da reação.

Verdadeiro **Falso**

ii. Enzimas alteraram a constante de equilíbrio da reação para favorecer o produto.

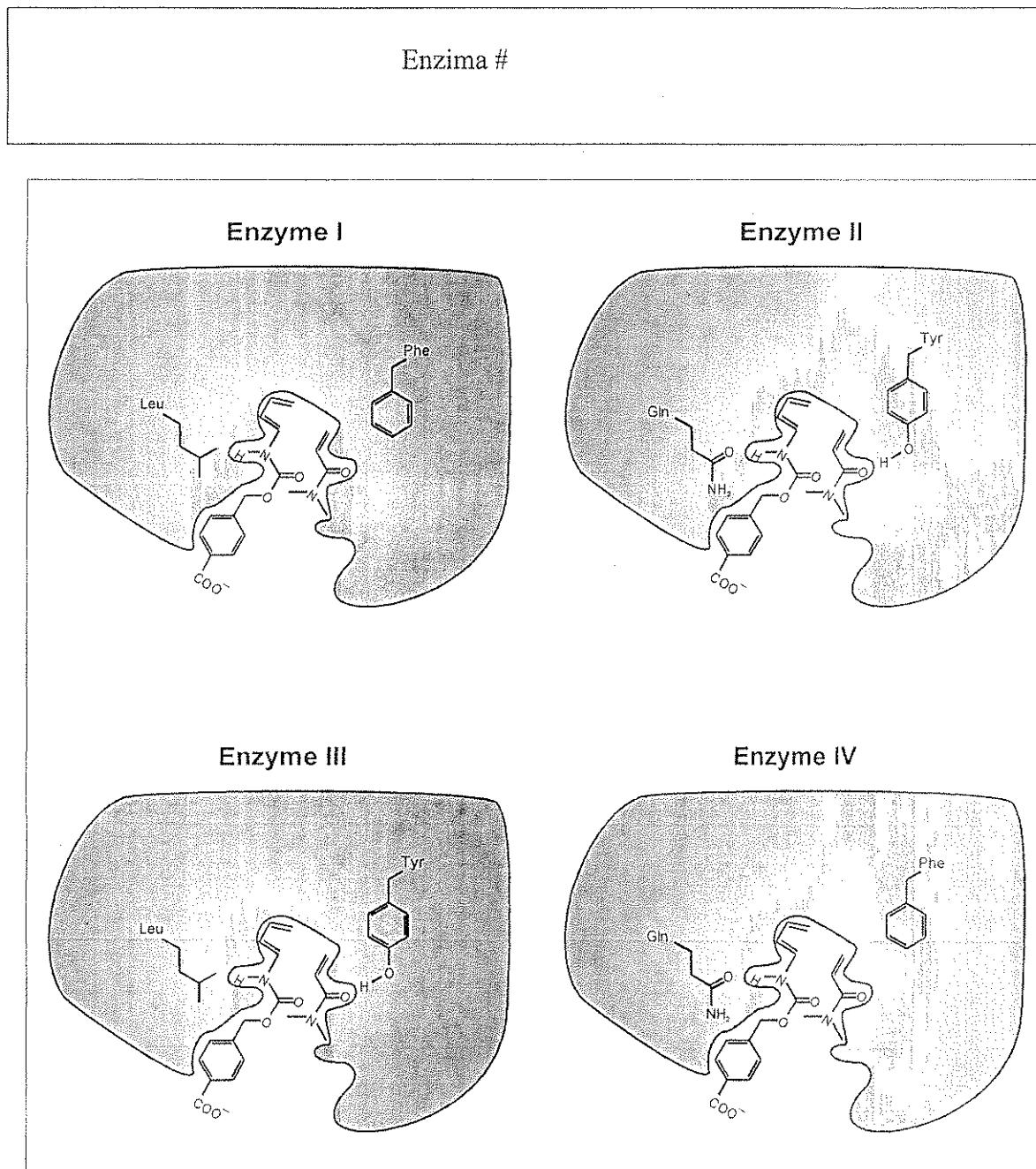
Verdadeiro **Falso**

iii. Catálise enzimática sempre aumenta a entropia de ativação da reação em comparação com a reação não catalisada.

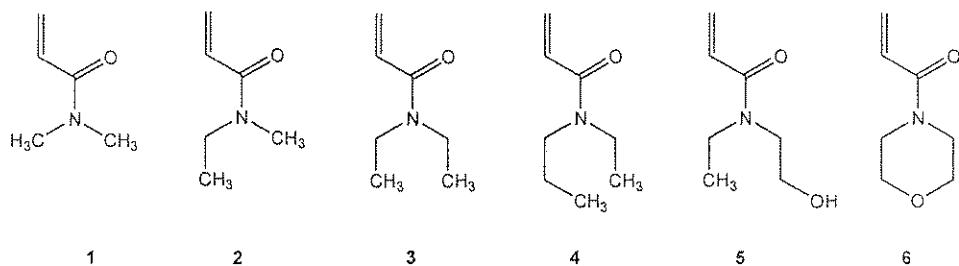
Verdadeiro **Falso**

e. Versões modificadas das enzimas artificiais com diferentes atividades catalíticas foram preparadas (enzimas I, II, III e IV, mostradas na figura abaixo). Dois resíduos de aminoácidos diferentes são mostrados nas diferentes enzimas abaixo. Assuma que os grupos funcionais das enzimas mostradas estão localizados em estreita proximidade com os fragmentos correspondentes dos reagentes quando se forma o estado de transição no sítio de enzima ativa.

Destas quatro enzimas, qual delas poderia causar maior aumento na velocidade da reação de Diels-Alder em comparação com a reação não catalisada?



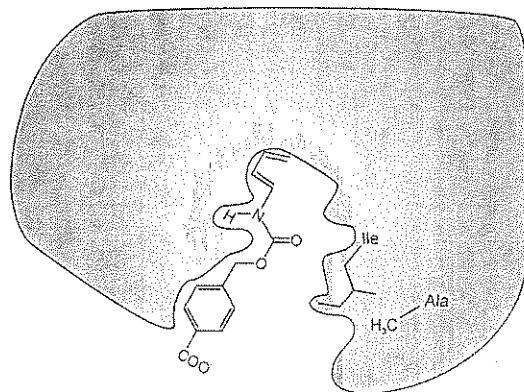
f. A especificidade do substrato das enzimas artificiais V e VI (ver abaixo) foi testada usando os reagentes dienófilos 1 - 6, mostrados abaixo.



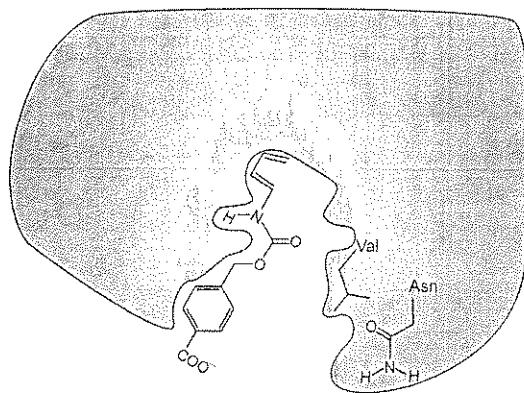
O dienófilo # 1 reagiu mais rapidamente na reação catalisada pela **enzima artificial V** (ver abaixo). No entanto, a **enzima artificial VI** catalisou a reação mais rapidamente com outro dienófilo. Dos seis dienófilos mostrados acima, qual deles poderia reagir mais rapidamente na reação de Diels-Alder catalisada pela **enzima VI**?

Dienófilo #

Enzyme V



Enzyme VI

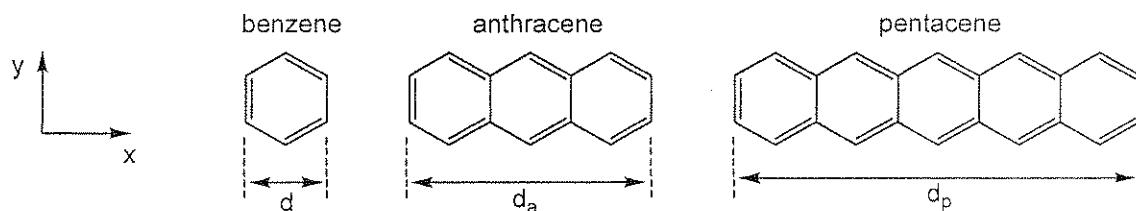


PROBLEMA 8

8.3% do Total

a	b-i	b-ii	b-iii	b-iv	b-v	c-i	c-ii	c-iii	Problema 8	
2	3	4	6	4	2	5	8	2	36	8.3%

Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) são poluentes atmosféricos, componentes de diodos orgânicos emissores de luz e componentes do meio interestelar. Este problema trata dos chamados PAHs lineares, ou seja, aqueles que têm apenas um anel benzênico de altura, variando no comprimento. Exemplos específicos são: benzeno, antraceno e pentaceno, cujas estruturas são mostradas abaixo. Suas propriedades físicas e químicas dependem da extensão com que a nuvem de elétrons π está deslocalizada ao longo da molécula



- a. A largura do anel benzênico é $d = 240$ pm. Use esta informação para estimar o comprimento ao longo de eixo horizontal (x) do antraceno e do pentaceno, d_a e d_p , respectivamente.

Para antraceno, $d_a =$

Para pentaceno, $d_p =$

- b. Para simplificar, suponha, que os elétrons π do benzeno podem ser modelados como se estivessem confinados em um quadrado. Neste modelo, os elétrons π conjugados dos PAHs podem ser considerados como partículas livres em uma caixa bidimensional, retangular, no plano $x-y$.

Para elétrons em uma caixa bidimensional ao longo dos eixos x e y , os estados de energia quantizados desses elétrons são dados por:

$$E = \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \frac{h^2}{8m_e}$$

Nesta equação, n_x e n_y são os números quânticos para o estado de energia e são números inteiros entre 1 e ∞ , h é a constante de Planck, m_e é a massa do elétron e L_x e L_y são as dimensões da caixa.

Para este problema, trate os elétrons π dos PAHs como partículas em uma caixa bidimensional. Neste caso, os números quânticos n_x e n_y são **independentes**.

- i. Para este problema, suponha que a unidade de benzeno tem dimensões x e y , ambas de comprimento d . Derive uma fórmula geral para as energias quantizados dos PAHs lineares como uma função dos números quânticos n_x e n_y , comprimento d , número de anéis fundidos w , e as constantes fundamentais h e m_e .

- ii. O diagrama de nível de energia abaixo para o pentaceno mostra qualitativamente as energias e os números quânticos n_x , n_y , para todos os níveis ocupados por elétrons π e para o nível de energia mais baixo desocupado, com os elétrons de spins opostos representados como setas apontando para cima ou para baixo. Os níveis estão identificados com os números quânticos $(n_x; n_y)$.

Pentaceno:

$\overline{\quad}$ (3; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (9; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (2; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (1; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (8; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (7; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (6; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (5; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (4; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (3; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (2; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (1; 1)

O diagrama de nível de energia para antraceno é mostrado abaixo. Note que alguns níveis podem ter a mesma energia. Preencha o diagrama de nível de energia com o número correto de setas para cima e para baixo, para representar os elétrons no antraceno. Além disso, os espaços em branco entre parênteses dentro deste diagrama são os números quânticos n_x , n_y , que você precisa determinar. Preencha estes espaços em branco com os valores pertinentes de n_x , n_y para cada nível de energia ocupado e para o mais baixo desocupado.

Antraceno:

_____ _____

- iii. Utilize este modelo para criar um diagrama de nível de energia para o benzeno e preencha com elétrons, os níveis de energia pertinentes. Inclua todos os níveis de energia até chegar ao nível de energia mais baixo desocupado. Identifique cada nível de energia no seu diagrama com os correspondentes n_x , n_y . Não suponha que o modelo de partículas-na-caixa-quadrada usado aqui dá os mesmos níveis de energia que os outros modelos.

iv. Muitas vezes, a reatividade de PAHs correlaciona inversamente com a diferença de energia ΔE entre o nível mais alto de energia ocupado por π -elétrons e o menor nível de energia desocupado. Calcule a diferença de energia ΔE (em Joules) entre os níveis ocupados mais altos e os níveis desocupados de mais baixa energia para o benzeno, antraceno e pentaceno. Use os seus resultados obtidos nos itens ii) e iii) para antraceno ou benzeno, respectivamente, ou use (2, 2) para o mais elevado nível de energia ocupado e (3, 2) para o mais baixo nível de energia desocupado para estas duas moléculas (estes podem não ser os verdadeiros valores).

ΔE para benzeno:

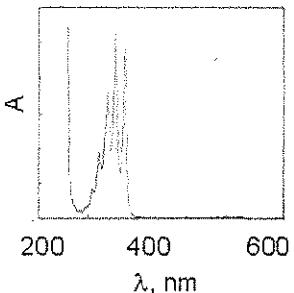
ΔE para antraceno:

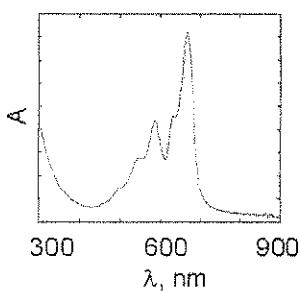
ΔE para pentaceno:

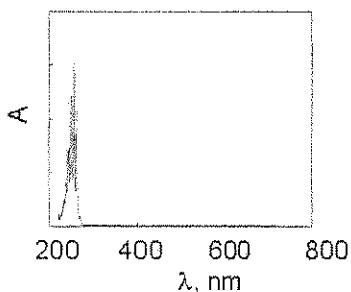
Classifique benzeno (B), antraceno (A) e pentaceno (P), em ordem de aumento de reatividade, colocando as letras correspondentes da esquerda para a direita na caixa abaixo.

Menos reativo -----> Mais reativo

v. Os espectros de absorção eletrônica (absortividade molar x comprimento de onda) para o benzeno (B), antraceno (A) e pentaceno (P) são mostrados abaixo. Baseado em um entendimento qualitativo do modelo da partícula de caixa, indique que molécula corresponde a cada espectro, escrevendo a letra apropriada no quadrado à direita do respectivo espectro.

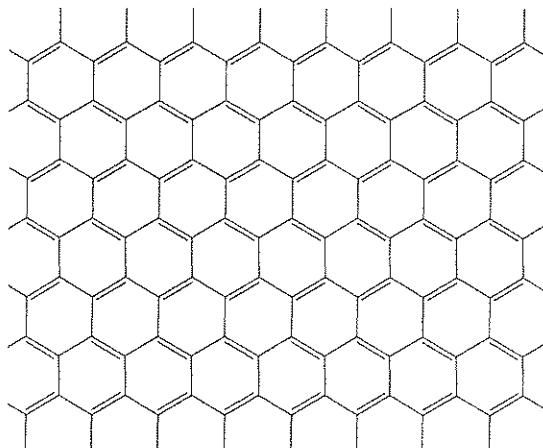






c. Grafeno é uma folha de átomos de carbono dispostos num padrão bidimensional tal como a estrutura do favo de mel. Ele pode ser considerado como um caso extremo de um hidrocarboneto poliaromático com comprimento essencialmente infinito nas duas dimensões. O Prêmio Nobel de Física foi concedido em 2010 para Andrei Geim e Konstantin Novoselov por seus experimentos inovadores com o grafeno.

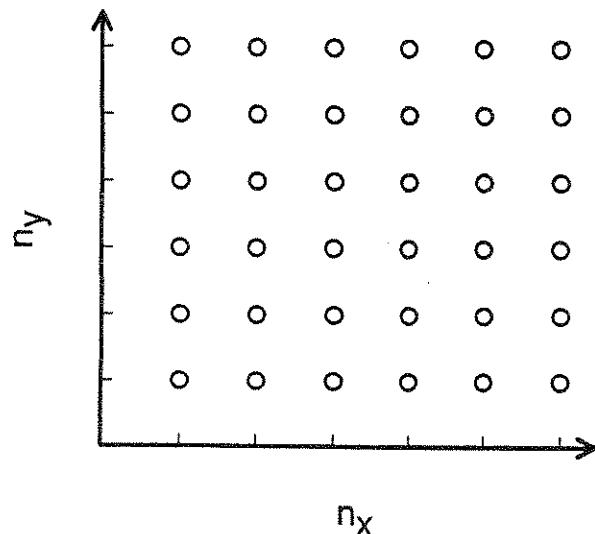
Considere uma folha de grafeno com dimensões planas de $L_x = 25$ nm por $L_y = 25$ nm. Uma seção desta folha é mostrada abaixo.



- i. A área de uma unidade hexagonal com 6 carbonos é $\sim 52.400 \text{ pm}^2$. Calcule o número de elétrons π em uma folha (25 nm x 25 nm) de grafeno. Para este problema, você pode ignorar os elétrons que estão fora (ou seja, aqueles que estão fora dos hexágonos completos no desenho).

ii. Podemos imaginar que os elétrons π no grafeno são os elétrons livres, em uma caixa bi-dimensional.

Em sistemas que contêm um grande número de elétrons, não existe um só nível de mais alta energia simplesmente ocupado. Em vez disso, existem muitos estados de energias bem próximas, acima dos quais, os demais níveis estão vazios. Estes estados de mais alta energia ocupados determinam o chamado nível de Fermi. O nível de Fermi no grafeno consiste em múltiplas combinações de números quânticos n_x e n_y . Determine a energia do nível de Fermi para um quadrado de grafeno de $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$, relativo ao nível ocupado, de mais baixa energia. Este nível ocupado de mais baixa energia não tem energia zero, no entanto, ela é insignificante, e pode ser assumida como sendo zero. Para resolver este problema pode ser útil representar os estados quânticos (n_x, n_y) como pontos em uma gráfico de 2-D (conforme mostrado abaixo) e considerar a ocupação dos níveis de energia com os pares de elétrons. Para o número de elétrons utilize o resultado do item (i) ou um valor de 1000 (este pode não ser o verdadeiro valor).



Código: BRA

iii. A condutividade de material tipo grafeno se correlaciona inversamente com a diferença de energia entre os mais baixos níveis desocupados e mais altos níveis de energia ocupados. Use sua análise e compreensão de eletrons π em PHAs e grafeno para prever se a condutividade de um quadrado de grafeno $25\text{ nm} \times 25\text{ nm}$, a uma dada temperatura, é menor, igual ou maior do que a condutividade de um quadrado de grafeno de $1\text{ m} \times 1\text{ m}$ (que é o maior obtido até esta data). Circule a resposta correta: