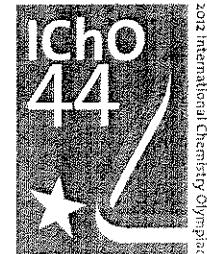


AMERICAN CHEMICAL SOCIETY



Washington, D.C. • USA



# Theoretical Problems

44th International  
Chemistry Olympiad  
July 26, 2012  
United States  
of America

# Instruções

- Esta prova tem **8** problemas, 1 Tabela Periódica e 49 páginas.
- Tem 5 horas para completar a prova. **Comece** só quando for dada a ordem **START**.
- Utilize somente a caneta/esferográfica 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 como papel de rascunho.
- Escreva os cálculos nas caixas apropriadas. A cotação completa será dada somente se os cálculos também forem incluídos.
- Quando terminar a prova coloque-a dentro do envelope fornecido sem o fechar.
- Deve **parar** de escrever quando a ordem **STOP** for dada.
- Não saia do lugar antes que lhe seja dada autorização.
- A prova oficial em Inglês está disponível para qualquer esclarecimento.

# Constantes Físicas, Fórmulas e Equações

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

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

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

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

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 Celcius, 273,15 K

1 nanometro ( $nm$ ) =  $10^{-9} \text{ m}$

1 picometro ( $pm$ ) =  $10^{-12} \text{ m}$

Equação do círculo,  $x^2 + y^2 = r^2$

Área do círculo,  $\pi r^2$

Perímetro do círculo,  $2\pi r$

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

Área da esfera,  $4\pi r^2$

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

|          | 57      | 58      | 59      | 60     | 61       | 62       | 63       | 64       | 65       | 66       | 67       | 68       | 69       | 70      | 71      |
|----------|---------|---------|---------|--------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|---------|
| 138,906  | 140,115 | 140,908 | 144,24  | 144,91 | 150,36   | 151,965  | 157,25   | 158,925  | 162,50   | 164,930  | 167,26   | 168,934  | 173,04   | 174,04  | Lu      |
| La       | La      | Ce      | Pr      | Nd     | Sm       | Eu       | Gd       | Tb       | Dy       | Ho       | Er       | Tm       | Yb       | Lu      | 1,72    |
| 1,87     | 1,83    | 1,82    | 1,81    | 1,83   | 1,80     | 2,04     | 1,79     | 1,76     | 1,75     | 1,74     | 1,73     | 1,72     | 1,94     | 1,94    |         |
| 89       | 90      | 91      | 92      | 93     | 94       | 95       | 96       | 97       | 98       | 99       | 100      | 101      | 102      | 103     |         |
| (227,03) | 232,038 | 231,036 | 238,029 | 237,05 | (244,06) | (243,06) | (244,06) | (243,06) | (247,07) | (251,08) | (252,08) | (257,10) | (258,10) | (259,1) | (260,1) |
| Ac       | Th      | Pa      | U       | NP     | Pu       | Am       | Cm       | Bk       | Cf       | Es       | Fm       | Md       | No       |         | Lr      |
| 1,88     | 1,80    | 1,56    | 1,38    | 1,55   | 1,55     | 1,73     | 1,74     | 1,72     | 1,72     | 1,99     | 2,03     |          |          |         |         |

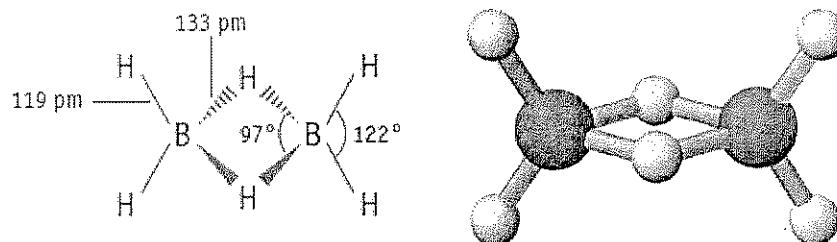
## PROBLEMA 1

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 o diborano,  $B_2H_6$ .



i. Utilizando os dados fornecidos na tabela deduza a fórmula molecular de A e B, mais dois exemplos desta família de hidretos de boro.

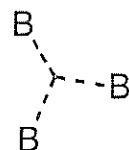
| Substância | Estado físico (25 °C, 1 bar) | Percentagem Mássica de Boro | Massa Molar (g/mol) |
|------------|------------------------------|-----------------------------|---------------------|
| A          | Líquido                      | 83,1                        | 65,1                |
| B   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

A = \_\_\_\_\_ B = \_\_\_\_\_

ii. William Lipscomb recebeu o Prémio Nobel da Química em 1976 pelos “seus estudos sobre as estruturas de hidretos de boro e esclarecimento de problemas relacionados com a ligação química”. O Lipscomb reconheceu que *em todos os hidretos de boro, cada átomo B estabelece uma ligação simples com 2 electrões, com pelo menos um átomo de H (B-H)*. Contudo, como só B pode estabelecer outro tipo 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  $\text{BH}_2$  na molécula

O número *styx* para o  $\text{B}_2\text{H}_6$  é 2002. Proponha a estrutura para o tetraborano,  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ , sabendo que o seu número *styx* é 4012.

iii. Considere um composto contendo boro, carbono, cloro e oxigénio ( $B_4CCl_6O$ ). As medidas espectroscópicas indicam que a molécula tem dois tipos de átomos de B, que têm 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 sua estrutura molecular.

Estrutura:

Nome:

Código: PRT-

**b. Termoquímica dos compostos de Boro**

Calcule a entalpia de dissociação da ligação simples B-B no  $\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{g})$  usando a informação disponível:

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

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

|       |     |
|-------|-----|
| Cl-Cl | 242 |
|-------|-----|

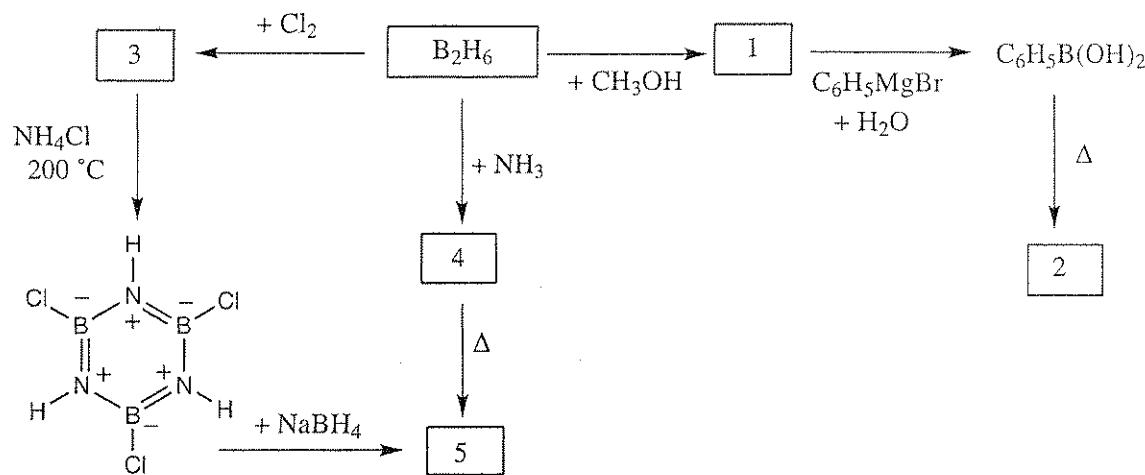
| Composto | $\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol) |
|----------|-----------------------------|
|----------|-----------------------------|

|                          |      |
|--------------------------|------|
| $\text{BCl}_3(\text{g})$ | -403 |
|--------------------------|------|

|                                   |      |
|-----------------------------------|------|
| $\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{g})$ | -489 |
|-----------------------------------|------|

## c. Química dos Diboranos

Escreva a estrutura de cada um dos compostos (1-5) em falta no esquema. Cada número corresponde a um composto contendo boro.



## NOTAS:

- O ponto de ebulição do composto 5 é 55 °C.
- Em todas as reacções é utilizado um excesso de reagentes.
- A depressão crioscópica de 0,312 g do composto 2 em 25,0 g de benzeno é 0,205 °C. A constante crioscópica do benzeno é 5,12 °C/molal

Nome:

Código: PRT-

| Composto | Estrutura Molecular do Composto |
|----------|---------------------------------|
| 1        |                                 |
| 2        |                                 |
| 3        |                                 |
| 4        |                                 |
| 5        |                                 |

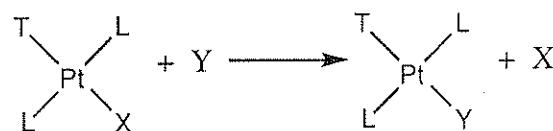
## PROBLEMA 2

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), Isómeros e efeito *Trans*.

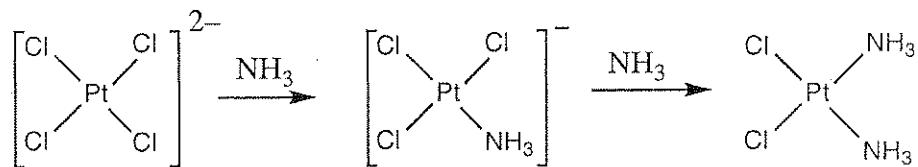
A Platina e outros metais do grupo 10 formam complexos quadrangulares planares e os mecanismos das suas reações foram extensivamente estudados. Por exemplo, sabe-se que as reações de substituição nestes complexos ocorrem com a retenção da estereoquímica.



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



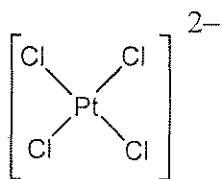
A preparação de *cis*- e *trans*-Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> depende do efeito *trans*. A preparação do isómero *cis*, um agente anticancerígeno utilizado em quimioterapia e comercialmente designado por cisplatin, envolve a reação de K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> com amoníaco.



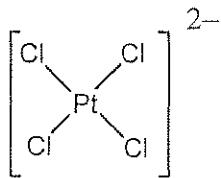
i. Represente as estruturas de todos os possíveis estereoisómeros para o composto  $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$  (onde py = piridina,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) tendo em conta que o platina(II) apresenta uma geometria quadrangular planar.

ii. Esquematize as transformações químicas, incluindo os intermediários, que representam a preparação em solução aquosa de cada um dos estereoisómeros de  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^{2-}$ , usando como reagentes  $\text{PtCl}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_3$  e  $\text{NO}_2^-$ . Considere que as reações são controladas cineticamente pelo efeito *trans*.

Isómero *cis*:



Isómero *trans*:



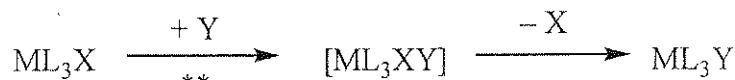
**b. Estudos Cinéticos de Reações de Substituição de Complexos Quadrangulares Planares**

Substituições de ligandos X por Y em complexos quadrangulares planares



podem ocorrer por dois processos:

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



$\ast\ast$  = passo limitante da reação, constante de velocidade =  $k_Y$

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



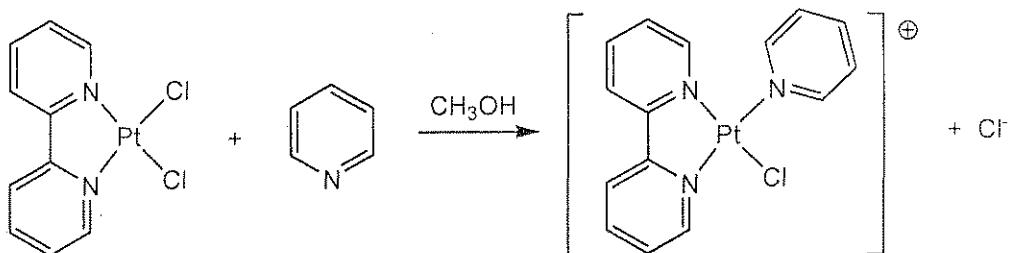
$\ast\ast$  = passo limitante da reação, constante de velocidade =  $k_S$

A lei da velocidade para estas substituições é

$$\text{velocidade} = k_S[ML_3X] + k_Y[Y][ML_3X]$$

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

Os valores de  $k_S$  e  $k_Y$  dependem dos reagentes e do solvente envolvidos. Um exemplo é a substituição do ligando  $Cl^-$  num complexo quadrangular planar de platina(II),  $ML_2X_2$ , pela piridina ( $C_5H_5N$ ). (O que foi referido 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, e onde a [piridina]  $\gg$  que a concentração do complexo de platina.

Nome:

Código: PRT-

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

i. Calcula os valores de  $k_s$  e  $k_Y$ . Indique as unidades corretas para cada constante. O quadriculado é fornecido para o usar se achar necessário.

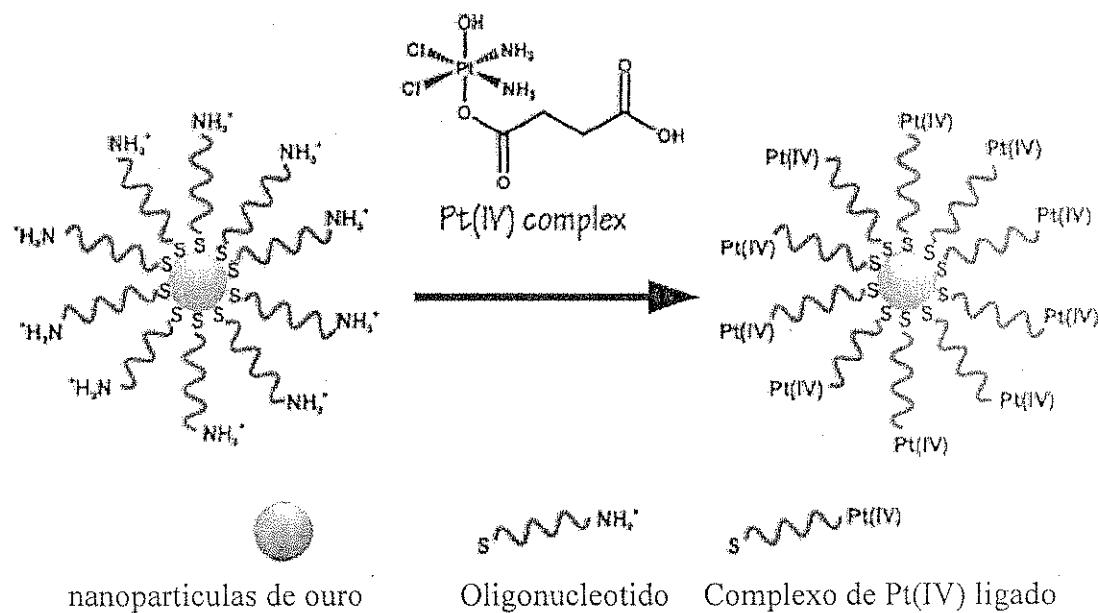
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|--|--|--|
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |

ii. Indique qual das frases é verdadeira quando a [piridina] = 0,10 mol/L. (Assinale o quadrado junto da resposta que considera verdadeira.)

|  |   |
|--|---|
|  | A maioria do produto contendo piridina é formado pelo processo de substituição assistido por solvente ( $k_s$ ) |
|  | A maioria 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 de aumentar a selectividade do cisplatin para as células tumorais, o grupo do Professor Lippard's do MIT ligou um complexo de platina(IV) a oligonucleotídos ligados a nanoparticulas de ouro.



Nas suas experiências utilizaram nanoparticulas de ouro com diâmetro de 13 nm. Ligados a cada nanoparticula estão 90 oligonucleotídos, sendo que 98% deles estão ligados ao complexo de Pt(IV). Suponha que o recipiente usado para tratar as células com estas nanoparticulas 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/cm<sup>3</sup>)

Nome:

Código: PRT-

**Massa de platina**

**Massa de ouro**

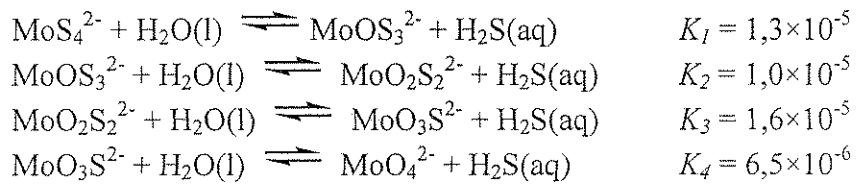
## PROBLEMA 3

7,5 % Total

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

Iões de tiomolibdato são obtidos a partir de iões molibdato,  $\text{MoO}_4^{2-}$ , por substituição dos átomos de oxigénio por enxofre. Na natureza os iões tiomolibdato são formados em locais como as águas profundas do mar negro onde a redução biológica de sulfato gera  $\text{H}_2\text{S}$ . 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  $1 \times 10^{-7}$  M  $\text{MoO}_4^{2-}$  e  $1 \times 10^{-6}$  M  $\text{H}_2\text{S(aq)}$ , qual será a concentração de  $\text{MoS}_4^{2-}$ ?

Soluções contendo  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  e  $\text{MoS}_4^{2-}$  apresentam máximos de absorvência na região do visível aos comprimentos de onda 395 e 468 nm. A absorvência dos outros iões tal como a do  $\text{H}_2\text{S}$ , são desprezáveis na região do visível. As absorvências molares ( $\epsilon$ ) a estes dois comprimentos de onda são dadas na tabela seguinte:

|                               | $\epsilon$ a 468 nm<br>$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ | $\epsilon$ a 395 nm<br>$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ |
|-------------------------------|---|---|
| $\text{MoS}_4^{2-}$           | 11870   | 120   |
| $\text{MoOS}_3^{2-}$          | 0   | 9030  |
| $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ | 0   | 3230  |

b. Uma solução, não em equilíbrio, contém a mistura de  $\text{MoS}_4^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  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. A absorvência da mistura a 468 nm é 0,365 e a 395 nm é 0,213, em ambos os casos medida numa célula de 10,0 cm. Calcule a concentração das 3 espécies de Mo existentes na mistura.

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ : \_\_\_\_\_  $\text{MoOS}_3^{2-}$ : \_\_\_\_\_  $\text{MoS}_4^{2-}$ : \_\_\_\_\_

c. A solução inicial contendo  $2,0 \times 10^{-7}$  M  $\text{MoS}_4^{2-}$  é hidrolisada num sistema fechado. O  $\text{H}_2\text{S}$  produzido acumula-se até ser atingido o equilíbrio. Calcule as concentrações finais no equilíbrio de  $\text{H}_2\text{S}$ (aq), e dos 5 anões contendo Mo (isto é,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ ,  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  e  $\text{MoS}_4^{2-}$ ). Ignore a possibilidade do  $\text{H}_2\text{S}$  se ionizar em  $\text{HS}^-$  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.

Nome:

Código: PRT-

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

$\text{H}_2\text{S}$  \_\_\_\_\_

$\text{MoO}_4^{2-}$  \_\_\_\_\_

$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$  \_\_\_\_\_

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$  \_\_\_\_\_

$\text{MoOS}_3^{2-}$  \_\_\_\_\_

$\text{MoS}_4^{2-}$  \_\_\_\_\_

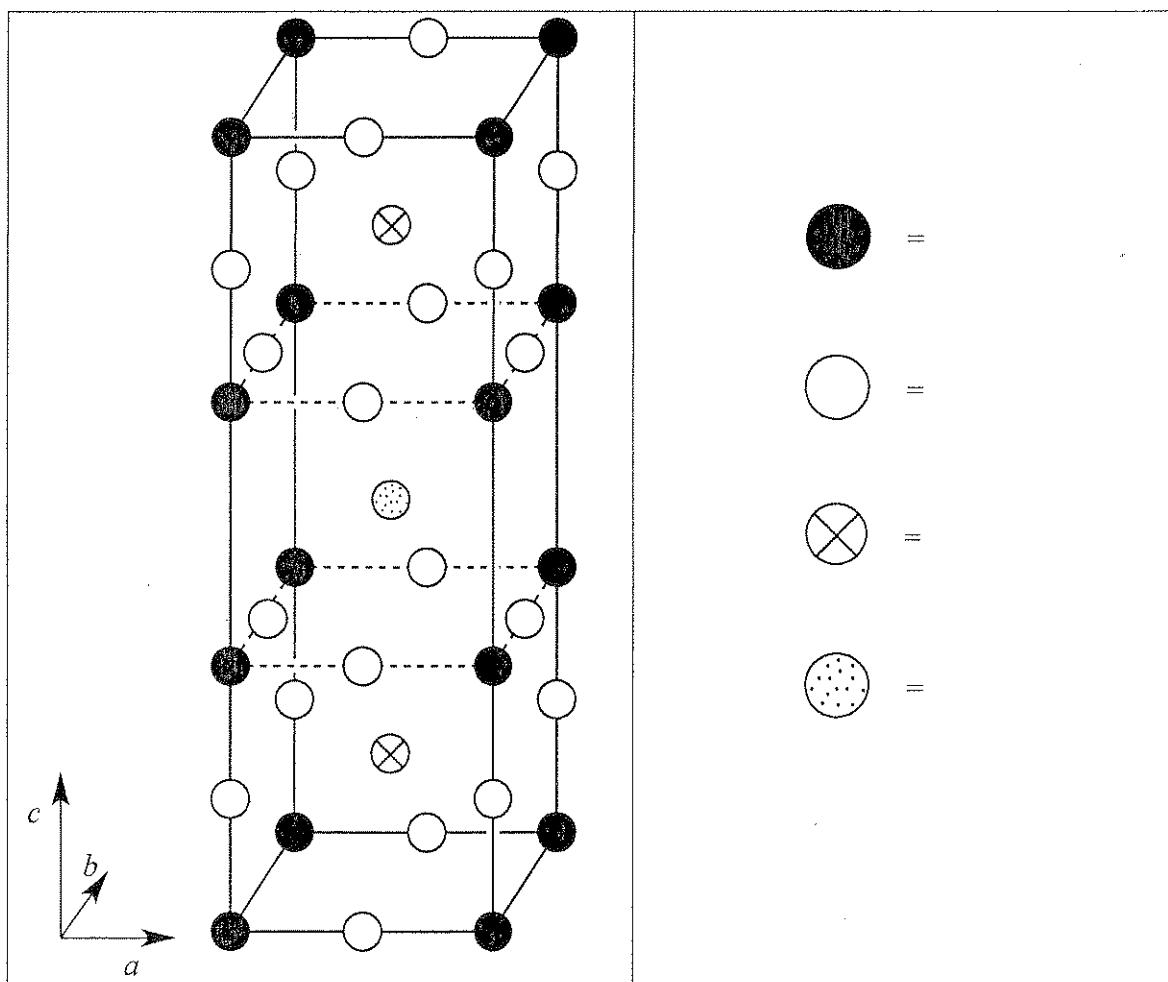
## PROBLEMA 4

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 oxigénio e é designado por "YBCO". Tem uma composição molecular  $YBa_2Cu_3O_7$ , mas a sua composição real varia de acordo com a formula  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $0 < \delta < 0,5$ ).

a. Uma célula unitária de um cristal ideal "YBCO" é apresentada em baixo. Identifique a correspondência entre os círculos e os elementos existentes na estrutura.



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

b. Uma amostra de “YBCO” com  $\delta = 0,25$  foi sujeita a difração de Raio-X usando radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 154,2$  pm). O menor ângulo do pico de difração foi observado a  $2\theta = 7,450^\circ$ . Assuma 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  $\text{g cm}^{-3}$ . Se não tiver obtido valores para  $a$  e  $c$  na alínea (b), 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 O<sub>2</sub>). Após o aquecimento à ebulação durante 10 min para remover o gás dissolvido, adiciona-se um excesso de solução de KI que torna a solução anterior amarela-acastanhada. Esta solução pode ser titulada com uma solução de tiosulfato e 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 e sob atmosfera de Ar (árgon), a solução fica amarela-acastanhada mas não se observa libertação de gás.

i. Escreva a equação iônica devidamente acertada que traduz a reação que ocorre quando o sólido YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> é dissolvido na solução aquosa de HCl e se libera O<sub>2</sub>.

ii. Escreva a equação iônica devidamente acertada que traduz a reação quando a solução obtida em (i) reage com excesso de KI em condições ácidas e depois do oxigénio dissolvido ter sido eliminado.

iii. Escreva a equação iônica devidamente acertada que traduz a reação quando a solução obtida em (ii) é titulada com tiosulfato ( $S_2O_3^{2-}$ ).

iv. Escreva a equação iônica devidamente acertada que traduz a 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  $\delta$  desconhecidos. A primeira amostra foi dissolvida em 5 mL de uma solução aquosa de HCl 1,0 M e libertou O<sub>2</sub>. Após o aquecimento à ebulação para libertar o gás dissolvido, arrefecimento e adição sob atmosfera de Ar de 10 mL de uma solução aquosa de KI 0,7 M, foi titulada com tiossulfato, utilizando amido como indicador. Até atingir o ponto final foram gastos  $1,542 \times 10^{-4}$  mol de tiossulfato. A segunda amostra de “YBCO” foi adicionada diretamente a 7 mL de uma solução contendo KI 1,0 M e HCl 0,7 M sob atmosfera de Ar. Na sua titulação foram gastos  $1,696 \times 10^{-4}$  mol de tiossulfato até ser atingido o ponto final.

i. Calcule o número de moles de Cu nas amostras de “YBCO”.

ii. Calcule o valor de  $\delta$  para estas amostras de “YBCO”.

$\delta =$

## PROBLEMA 5

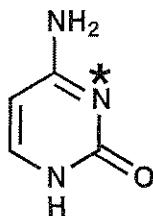
7,0 % do Total

| a-i | a-ii | b | c | d  | e | f | Problema 5 |      |
|-----|------|---|---|----|---|---|------------|------|
| 2   | 4    | 4 | 2 | 12 | 6 | 4 | 34         |      |
|     |      |   |   |    |   |   |            | 7,0% |

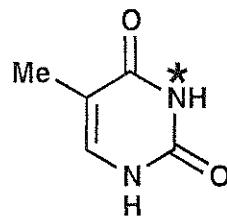
Ácido desoxirribonucleico (DNA) é uma das moléculas fundamentais da vida. Nesta questão serão considerados alguns processos que levam à modificação da estrutura molecular do DNA quer natural quer induzidos pelo Homem.

a. Considere as bases pirimidínicas, citosina (C) e timina (T). Um dos átomos de N\* de uma destas bases é nucleofílico na alquilação da cadeia de DNA, enquanto que o da outra base não é.

i. Seleccione (circule) qual das bases, **C** ou **T**, tem o átomo N\* mais nucleofílico.



C



T

(i)

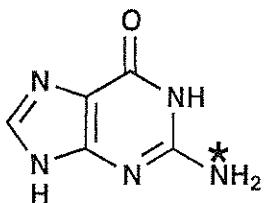
C

T

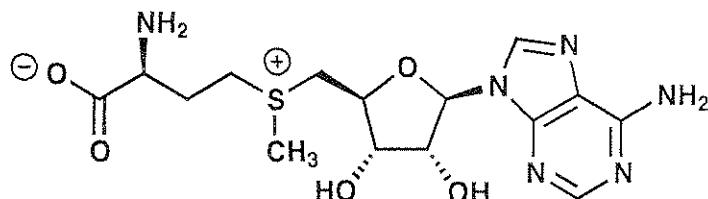
ii. Represente mais duas estruturas de ressonância da molécula que selecionou e que justifica a sua resposta. Indique todas as cargas formais, diferentes de zero, sobre os átomos das estruturas de ressonância que desenhou.

(ii)

b. Na natureza, uma modificação usual no DNA é a metilação da estrutura da guanina (G) na posição marcada (\*) pela S-adenosil-metionina (SAM). Represente as estruturas de ambos os produtos que se formam da reação entre guanina e SAM.



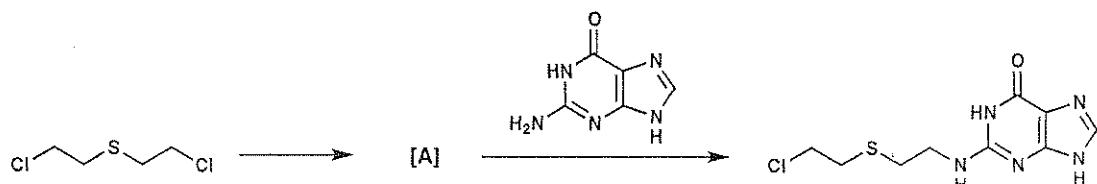
G



SAM

|  |  |
|--|--|
|  |  |
|--|--|

c. Um dos primeiros agentes alquilantes do DNA utilizados pelo Homem foi o gás mostarda.



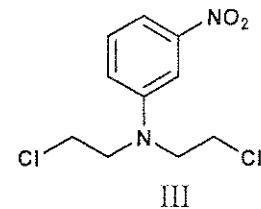
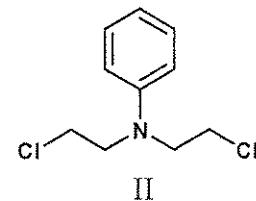
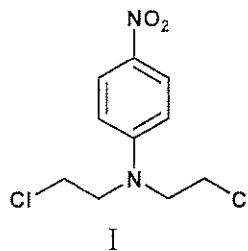
Através de uma reação intramolecular, o gás mostarda forma o intermediário A, o qual, alquila diretamente o DNA, originando o ácido nucleico do tipo do mostrado na equação acima. Represente a estrutura do intermediário A.

|  |
|--|
|  |
|--|

d. O gás mostarda de nitrogénio reage por processos análogos ao gás mostarda de enxofre apresentado na parte c.

A reatividade do gás mostarda de nitrogénio pode ser modificada em função do terceiro substituinte do átomo de nitrogénio. A reatividade do gás mostarda de nitrogénio aumenta com o aumento nucleofílico da ligação do átomo de nitrogénio central. Selecione os reagentes mais e menos reativos dos seguintes grupos de gases mostarda de nitrogénio.

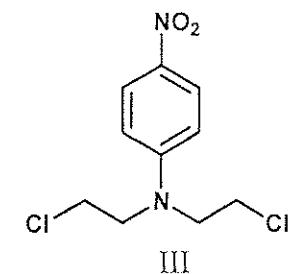
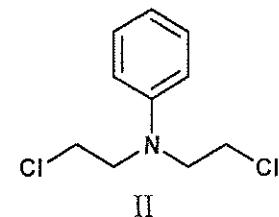
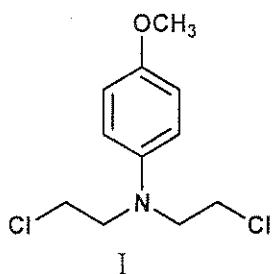
1



## MAIS REATIVO: \_\_\_\_\_

**MENOS REATIVO:** \_\_\_\_\_

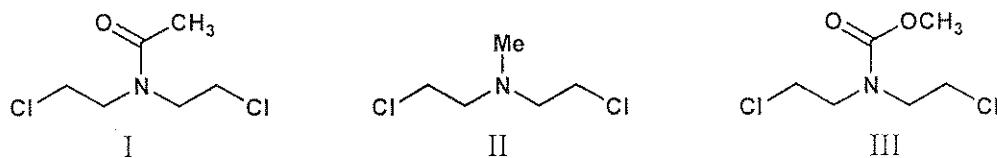
11



## MAIS REATIVO:

## MENOS REATIVO:

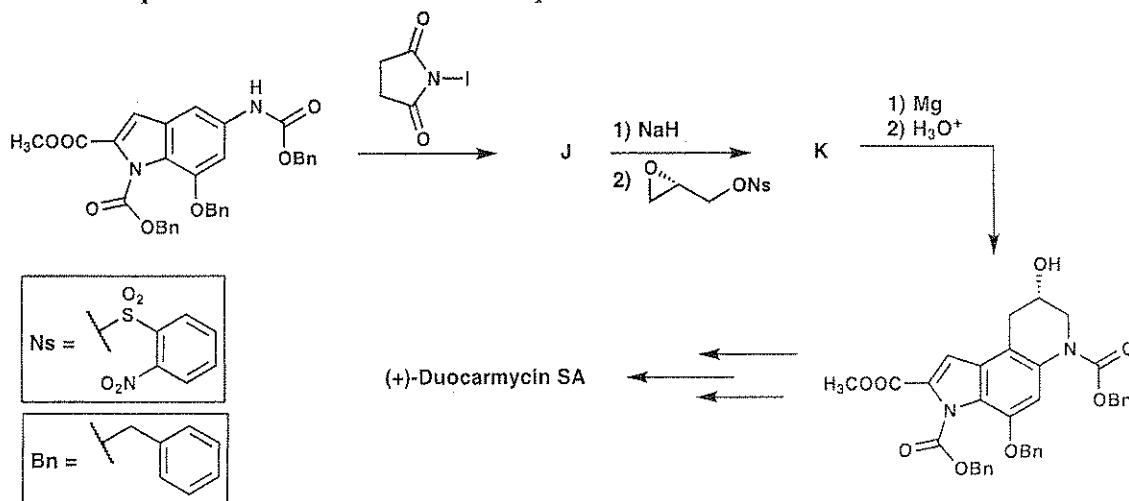
iii.



## MAIS REATIVO:

## MENOS REATIVO:

Algumas classes de produtos naturais atuam como agentes alquilantes do DNA e, desta forma, têm potencial para serem utilizados em terapias oncológicas, devido à sua atividade antitumoral. As “duocarmycins” constituem uma dessas classes. Em baixo, encontra-se apresentado as várias etapas da síntese total assimétrica desse produto natural. Represente as estruturas dos compostos isoláveis J e K.



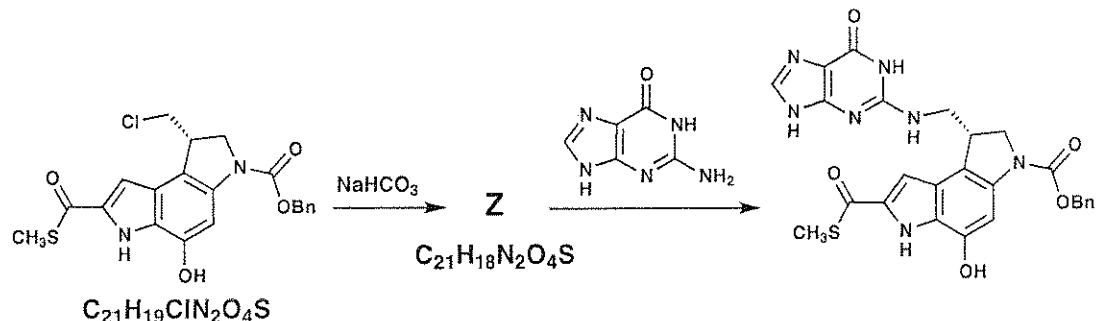
17

K

Nome:

Código: PRT-

f. Pequenas moléculas análogas foram sintetizadas para estudar o processo como as “duocarmycins” atuam. Um exemplo é o tioéster que se mostra abaixo. Represente a estrutura do intermediário Z.

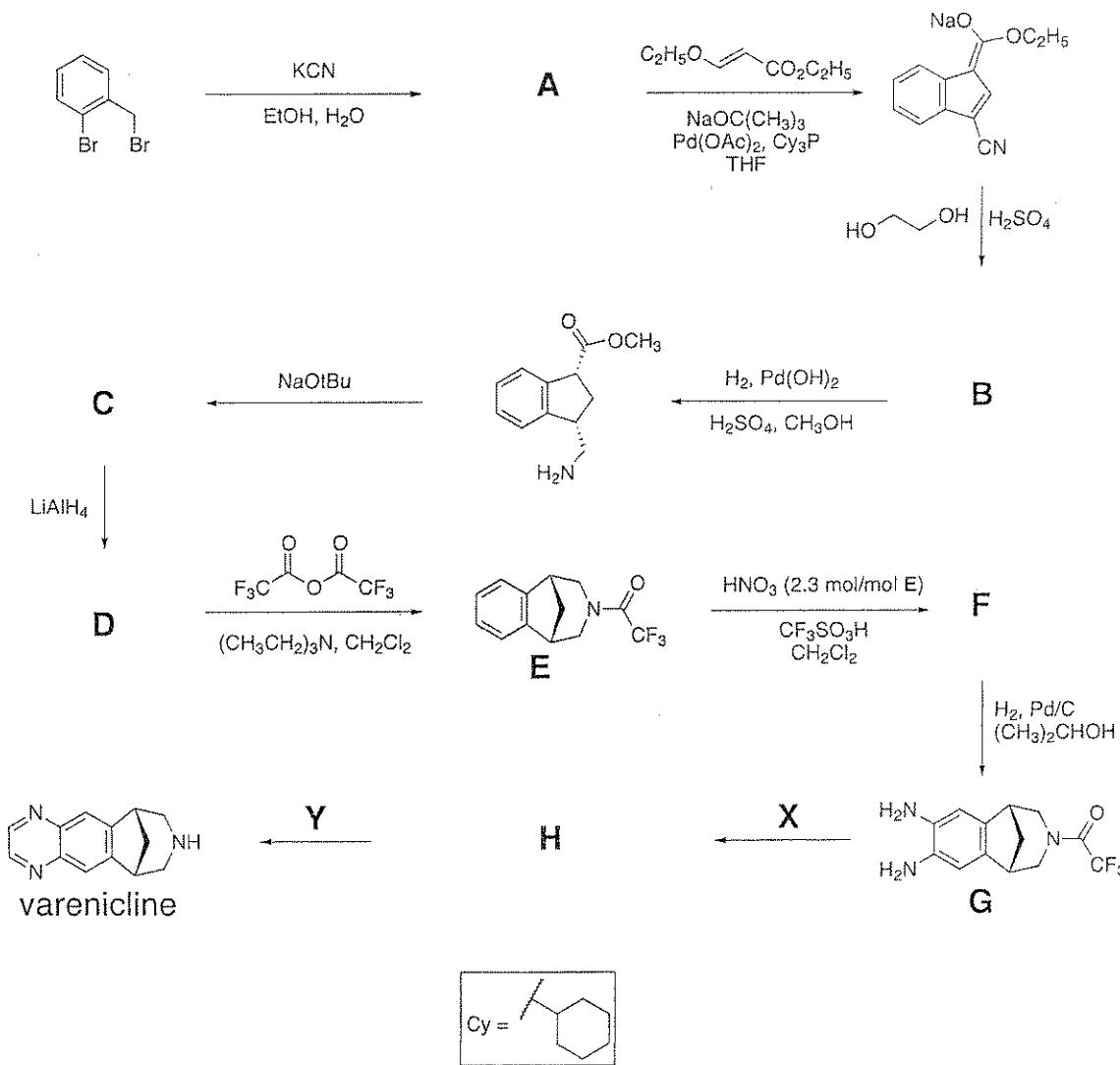


## PROBLEMA 6

6,6 % do Total

| a | b | c | d | Problema 6 |      |
|---|---|---|---|------------|------|
| 2 | 4 | 6 | 8 | 20         | 6,6% |
|   |   |   |   |            |      |

A vareniclina foi desenvolvida para o tratamento oral de indivíduos fumadores e pode ser sintetizado seguindo a via sintética descrita abaixo. Todos os compostos indicados pelas letras (A – H) são espécies isoláveis e não carregadas.



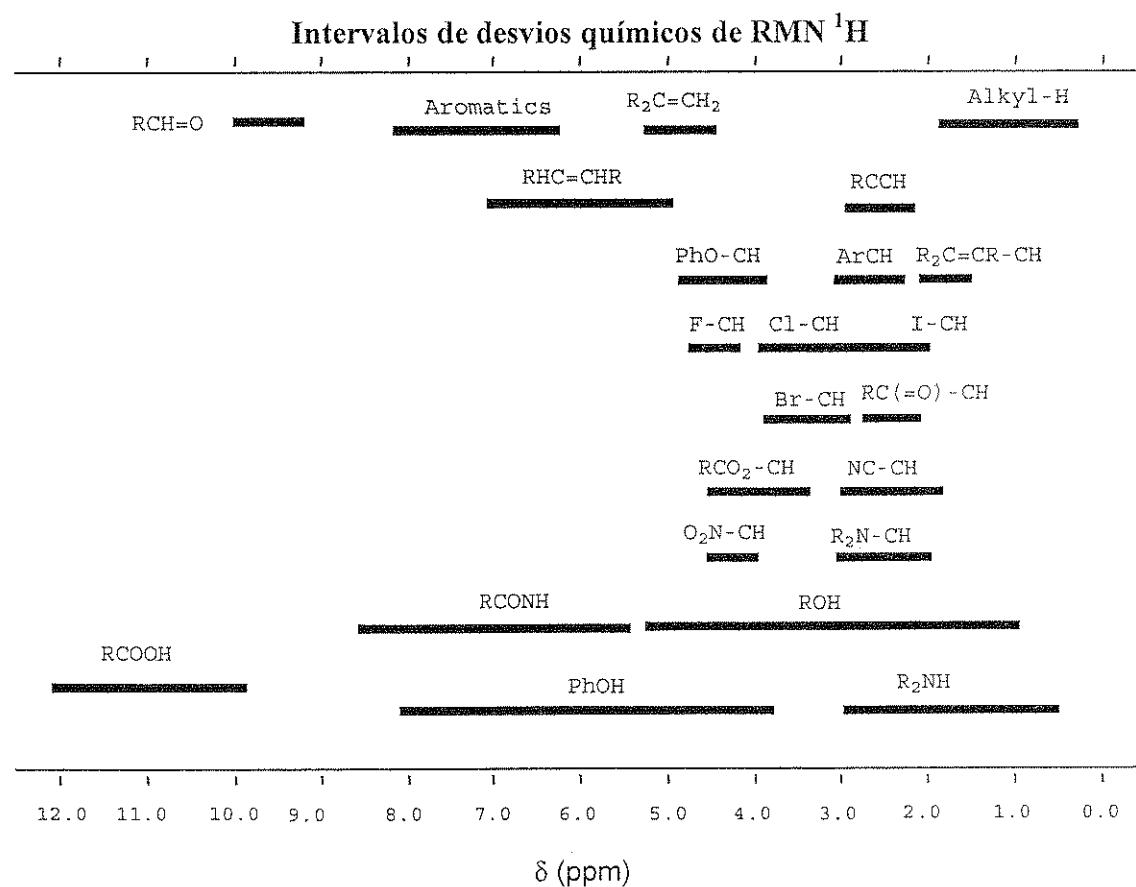
Nome:

Código: PRT-

a. Sugira uma estrutura para o composto A.

A

b. Sugira uma estrutura para o composto **B** consistente com os seguintes dados de RMN de  $^1\text{H}$ :  
 $\delta$  7,75 (singuleto, 1H), 7,74 (duplicado, 1H,  $J = 7,9$  Hz), 7,50 (duplicado, 1H,  $J = 7,1$  Hz),  
7,22 (multiplo, 2H não equivalentes), 4,97 (triplo, 2H,  $J = 7,8$  Hz), 4,85 (triplo, 2H,  $J = 7,8$  Hz)

**B**

Nome:

Código: PRT-

c. Sugira uma estrutura para os compostos **C**, **D** e **F**.

|   |   |
|---|---|
| C | D |
| F |   |

d. Sugira os reagentes **X** e **Y** necessários para converter o composto **G** em *varenicline*, e forneça a estrutura do intermediário isolável **H**.

|   |   |
|---|---|
| X | Y |
| H |   |

## PROBLEMA 7

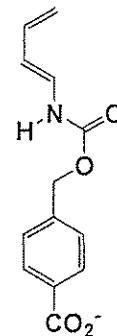
7,5 % do Total

| a | b  | c | d | e | f | Problema 7 | 7,5% |
|---|----|---|---|---|---|------------|------|
| 9 | 15 | 8 | 6 | 8 | 6 | 52         |      |
|   |    |   |   |   |   |            |      |

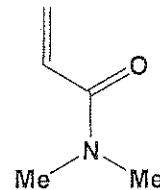
Uma enzima artificial foi concebida para se ligar às duas moléculas de substrato apresentadas em baixo (dieno e dienófilo) e catalisar a reação de Diels-Alder entre elas.

a. Existe a possibilidade de se formarem oito produtos a partir destas duas moléculas numa reação de Diels-Alder sem qualquer enzima.

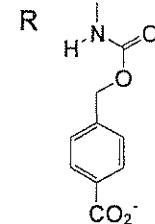
i. Represente, nas caixas respectivas, as estruturas de **qualsquer** dois possíveis produtos que sejam **regioisómeros** um do outro. Use cunhas (—) e traços (····) para mostrar a estereoquímica de cada produto. Utilize R e R', para representar os substituintes nas moléculas que não estão diretamente envolvidas na reação.



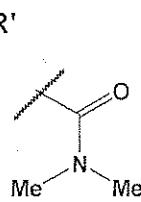
diene



dienophile



R



R'

|  |  |
|--|--|
|  |  |
|--|--|

ii. Represente, nas caixas respectivas, as estruturas de **quaisquer** dois possíveis produtos que sejam **enantiómeros** um do outro. Use cunhas ( — ) e traços ( .... ) para mostrar a estereoquímica de cada produto. Utilize **R** e **R'** como na parte (i).

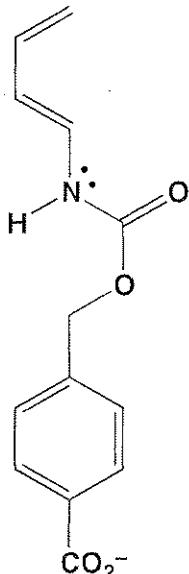
|  |  |
|--|--|
|  |  |
|--|--|

iii. Represente, nas caixas respectivas, as estruturas de **quaisquer** dois possíveis produtos que sejam **diastereómeros** um do outro. Use cunhas ( — ) e traços ( .... ) para mostrar a estereoquímica de cada produto. Utilize **R** e **R'** como na parte (i).

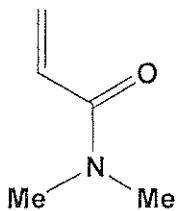
|  |  |
|--|--|
|  |  |
|--|--|

b. A velocidade e a regiosseletividade de uma reação de Diels-Alder dependem do grau de complementaridade electrónica entre os dois reagentes. As estruturas do dieno e do dienófilo da parte a estão representadas em baixo.

i. Assinale com um círculo o átomo de carbono do dieno que tem maior densidade electrónica e, consequentemente, pode atuar como um doador de electrões durante a reação. Represente uma estrutura de ressonância do dieno que justifica sua escolha. Indique todas as cargas formais diferentes de zero nos átomos na estrutura de ressonância que desenhou.



ii. Assinale com um círculo o átomo de carbono do dienófilo que tem menor densidade electrónica e, consequentemente, pode atuar como um receptor de electrões durante a reação. Represente uma estrutura de ressonância do dienófilo que justifica sua escolha. Indique todas as cargas formais diferentes de zero nos átomos na estrutura de ressonância que desenhou.



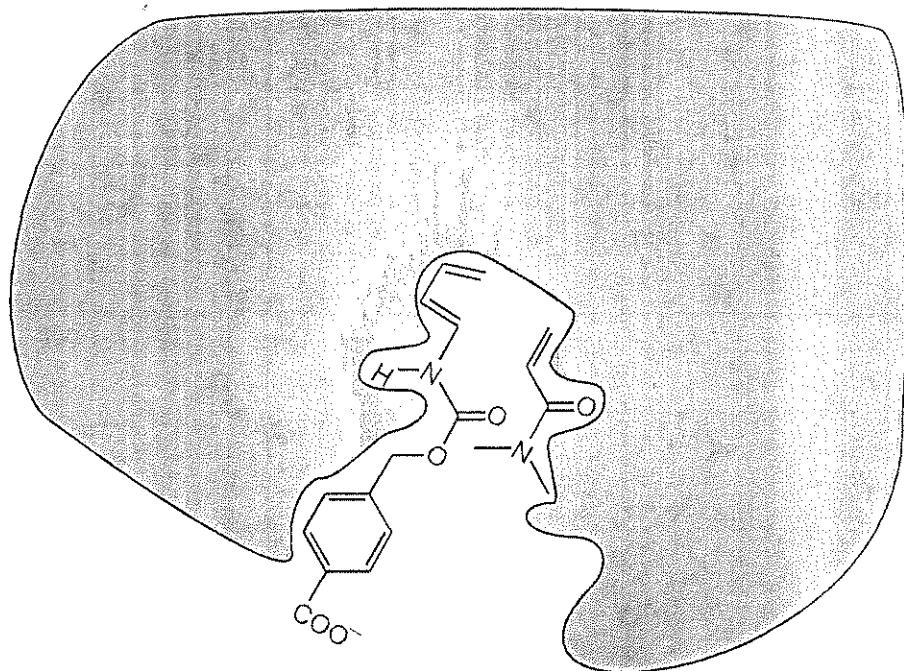
Nome:

Código: PRT-

iii. Com base nas atribuições feitas nas partes (i) e (ii), preveja a regioquímica da reação de Diels-Alder não catalizada entre o dieno e o dienófilo, representando o produto maioritário. Não precisa representar a estereoquímica do produto que desenhou.

c. A figura em baixo representa a forma como os reagentes de Diels-Alder estão ligados ao centro ativo da enzima antes do estado de transição. A área cinzenta representa um corte transversal da enzima. O dienófilo está **abaixo** do plano desse corte transversal ao passo que o dieno está **acima** do plano dessa corte transversal, quando as duas moléculas estão ligados ao centro ativo.

Represente a estrutura do produto obtido por catalise enzimática. Mostre inequivocamente a estereoquímica do produto obtido e utilize **R** e **R'** conforme fez na alínea a.



d. Considere as seguintes afirmações à cerca de enzimas (sintéticas ou naturais). Para cada afirmação, indique se é Verdadeira ou Falsa (desenhe um círculo em torno de "Verdadeiro" ou "Falso").

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

**Verdadeiro**      **Falso**

ii. As enzimas alteram a constante de equilíbrio da reação para favorecer o produto.

**Verdadeiro**      **Falso**

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

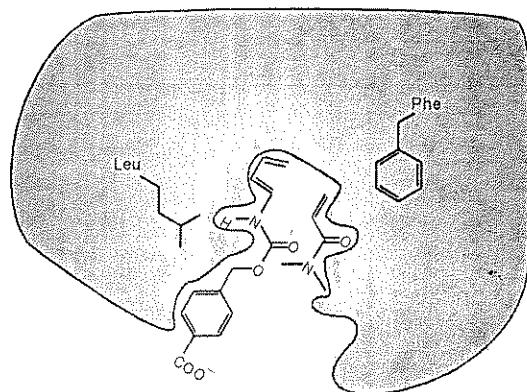
**Verdadeiro**      **Falso**

e. Foram preparadas diferentes versões modificadas de enzimas sintéticas com diferentes atividades catalíticas (enzimas I, II, III e IV, mostradas na figura em baixo). Os dois resíduos de aminoácido que são diferentes em cada uma das enzimas são os que se encontram representados. Considere que os grupos funcionais destas enzimas estão localizados próximo dos reagentes quando eles formam o estado de transição no centro ativo enzima.

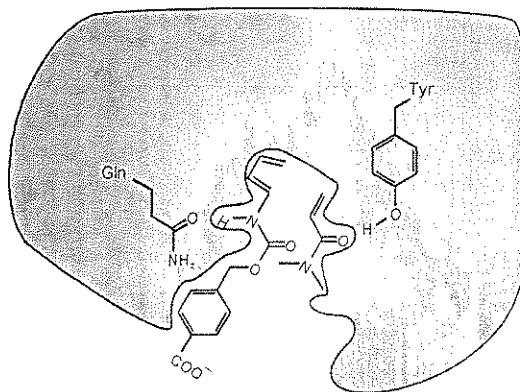
Das quatro enzimas, qual acha que poderia aumentar a velocidade da reação de Diels-Alder em comparação com a mesma reação não catalisada?

Enzima # \_\_\_\_\_

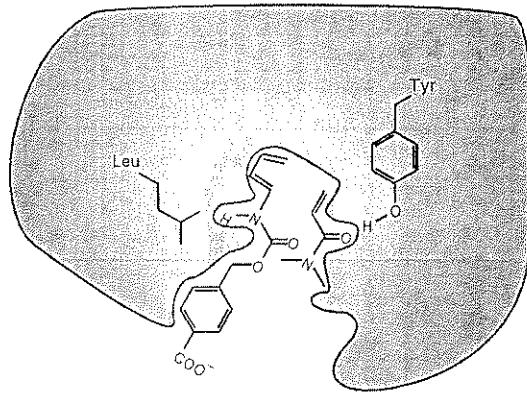
Enzyme I



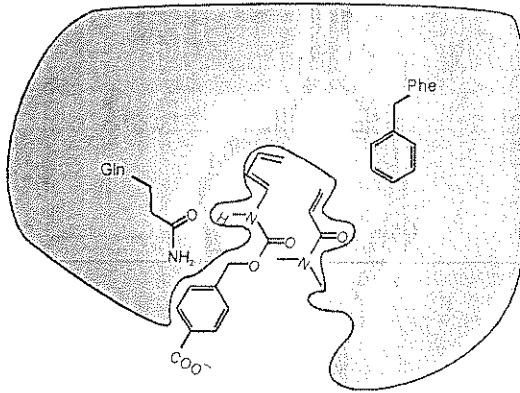
Enzyme II



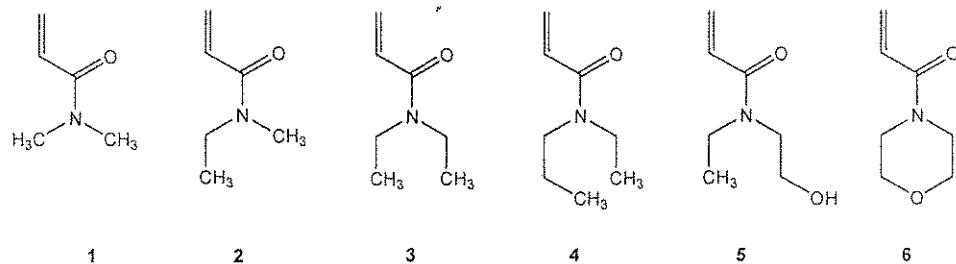
Enzyme III



Enzyme IV



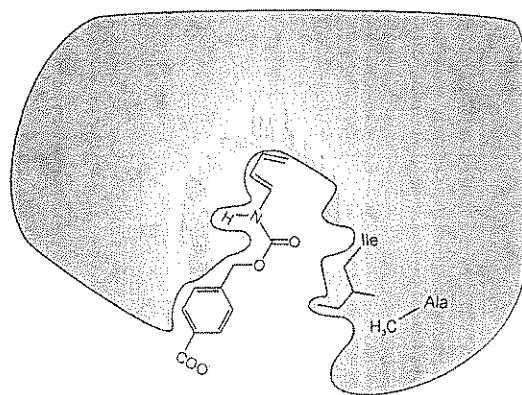
f. A especificidade do substrato das enzimas sintéticas **V** e **VI** (ver abaixo) foi testada usando os dienófilos **1 - 6**.



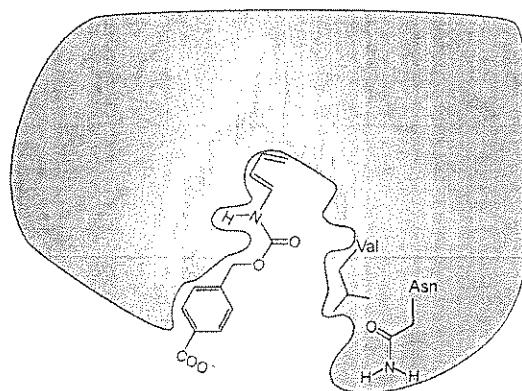
O dienófilo # 1 reage rapidamente na reação catalisada pela **enzima sintética V** (ver abaixo). No entanto, a **enzima sintética VI** catalisa mais rapidamente a reação com outro dienófilo. Dos seis dienófilos mostrados acima, qual deles poderia reagir mais rapidamente na reação de Diels-Alder catalisada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

Dienófilo # \_\_\_\_\_

Enzyme V



Enzyme VI

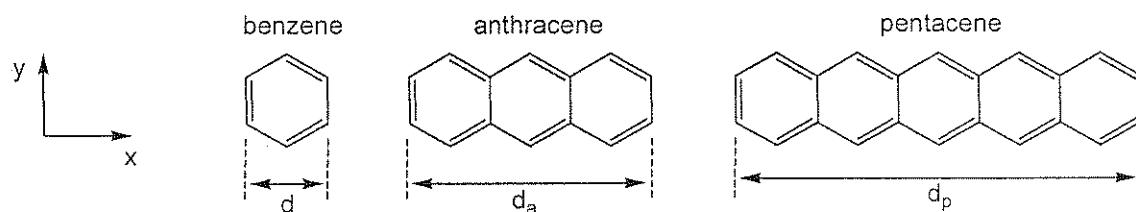


## PROBLEMA 8

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% |
|   |     |      |       |      |     |     |      |       |            |      |

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), poluentes atmosféricos, são também componentes de dióxidos orgânicos emissores de luz e componentes do meio interestelar. Este problema trata dos chamados PAHs lineares, ou seja, aqueles que têm apenas um anel benzénico de altura, variando na largura. Exemplos específicos são: benzeno, antraceno e pentaceno, cujas estruturas se encontram representadas. As suas propriedades físicas e químicas dependem da extensão com que a nuvem de elétrões  $\pi$  está deslocalizada ao longo da molécula.



a. A largura do anel benzénico é  $d = 240$  pm. Use esta informação para calcular a largura 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. Considere para simplificar que os elétrões  $\pi$  do benzeno podem ser vistos como estando num quadrado. Com este modelo, os elétrões  $\pi$  conjugados dos PAHs podem ser considerados como partículas livres numa caixa retangular bidimensional no plano  $x-y$ .

Para elétrões numa caixa bidimensional ao longo dos eixos  $x$  e  $y$ , os estados de energia quantificados dos elétrões 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 os níveis de energia e são números inteiros entre 1 e  $\infty$ ,  $h$  é a constante de Planck,  $m_e$  é a massa do electrão e  $L_x$  e  $L_y$  são as dimensões da caixa.

Para este problema, trate os electrões  $\pi$  dos PAHs como partículas numa caixa bidimensional. Neste caso, os números quânticos  $n_x$  e  $n_y$  são **independentes**.

i. Neste problema, suponha que a unidade de benzeno tem dimensões  $x$  e  $y$ , ambas de largura  $d$ . Deduza a fórmula geral para as energias quantificadas dos PAHs lineares em função dos números quânticos  $n_x$  e  $n_y$ , da largura  $d$ , do número de anéis fundidos  $w$ , e das constantes fundamentais  $h$  e  $m_e$ .

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

Pentaceno:

|    |        |
|----|--------|
| —  | (3; 2) |
| ↑↓ | (9; 1) |
| ↑↓ | (2; 2) |
| ↑↓ | (1; 2) |
| ↑↓ | (8; 1) |
| ↑↓ | (7; 1) |
| ↑↓ | (6; 1) |
| ↑↓ | (5; 1) |
| ↑↓ | (4; 1) |
| ↑↓ | (3; 1) |
| ↑↓ | (2; 1) |

Nome:

Código: PRT-

$\uparrow\downarrow(1; 1)$

O diagrama dos níveis de energia para antraceno está representado em abaixo. Note que alguns dos níveis podem ter a mesma energia. Preencha o diagrama dos níveis de energia com o número correto de electrões  $\pi$  do antraceno indicando o spins com as setas, e dentro dos parênteses indique os números quânticos  $n_x, n_y$ , que necessitou de determinar. Indique (nos espaços em branco) todos os valores pertinentes de  $n_x, n_y$  para cada nível de energia ocupado inclusive os correspondentes ao nível desocupado de energia mais baixa.

Antraceno:

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

iii. Utilize este modelo para criar um diagrama de níveis de energia para o benzeno e preencha com os electrões  $\pi$ . Inclua os níveis de energia até ao nível desocupado de energia mas baixo. Identifique cada nível de energia do seu diagrama com os correspondentes  $n_x, n_y$ . Não considere que neste caso o modelo de partículas-caixa quadrada usado aqui dá os mesmos níveis de energia que os outros modelos.

Nome:

Código: PRT-

iv. Muitas vezes, a reatividade de PAHs correlaciona inversamente com a diferença de energia  $\Delta E$  entre o nível ocupado por  $\pi$ -electrões de mais alta de energia e o menor nível de energia, desocupado. Calcule a diferença de energia  $\Delta E$  (em joules) entre os níveis ocupados mais altos e os níveis desocupados de mais baixa energia para o benzeno, antraceno e pentaceno. Utilize os resultados obtidos nas partes ii) e iii) para o antraceno ou benzeno, respectivamente, ou utilize (2, 2) para o nível de energia ocupado mais elevado e (3, 2) para o nível de energia desocupado mais baixo por estas duas moléculas (estes valores podem não ser os verdadeiros valores).

$\Delta E$  para benzeno:

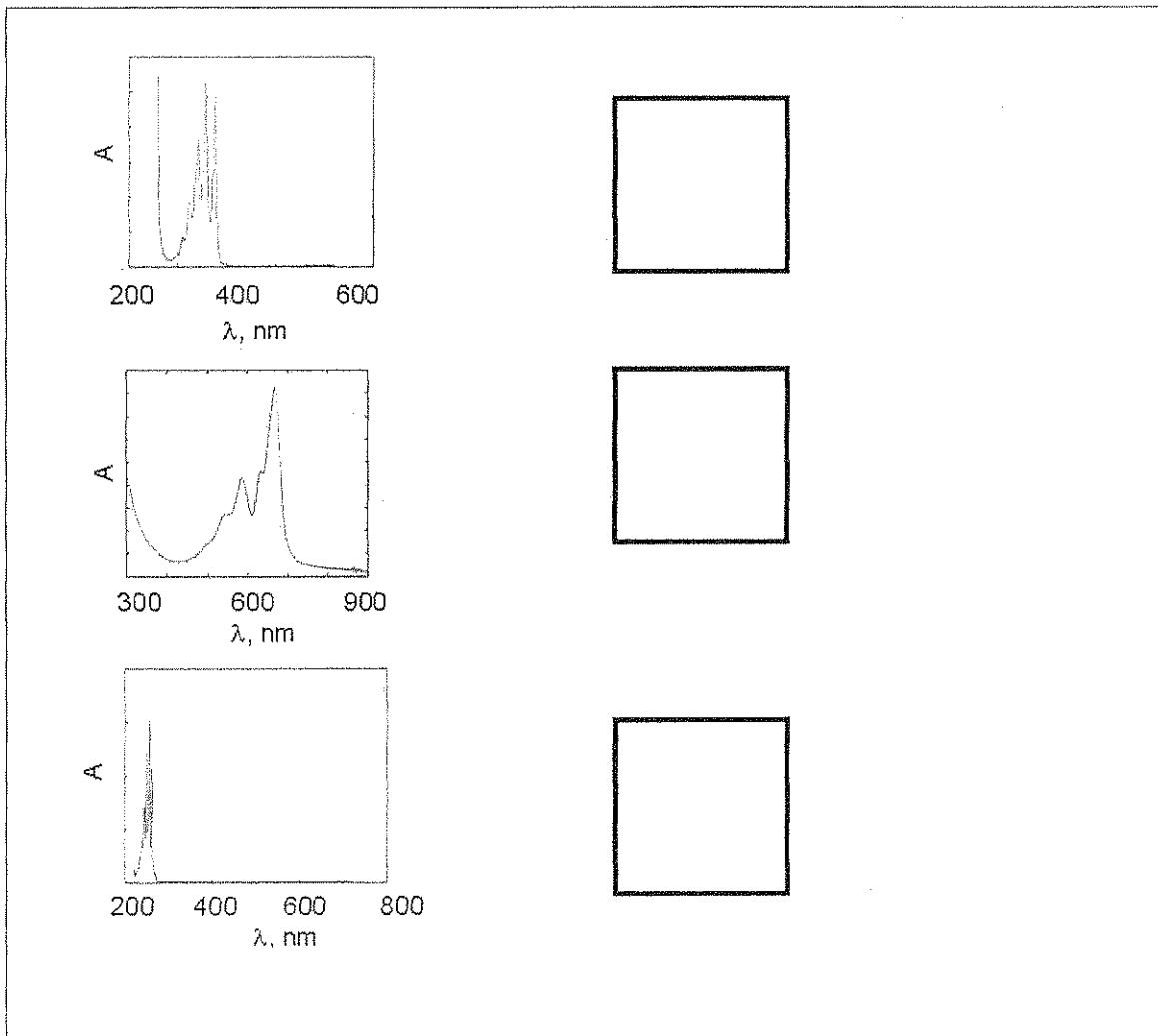
$\Delta E$  para antraceno:

$\Delta E$  para pentaceno:

Ordene o benzeno (B), antraceno (A) e pentaceno (P), pela ordem crescente de reatividade, escrevendo as letras correspondentes da esquerda para a direita na caixa abaixo.

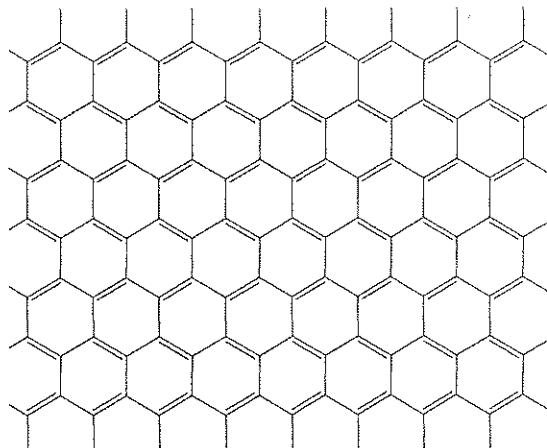
Menos reativo -----> Mais reativo

v. Os espectros de absorção electrónica (absortividade molar *vs* comprimento de onda) para o benzeno (B), antraceno (A) e pentaceno (P) estão representados em baixo. Tendo em conta o entendimento qualitativo do modelo da partícula numa caixa, faça corresponder a cada espectro a letra da molécula que lhe correspondente..



c. O grafeno é uma folha de átomos de carbono dispostos num padrão bidimensional tal como a estrutura do favo de mel. O grafeno pode ser considerado como um caso extremo de um hidrocarboneto poliaromático com largura e altura infinitas. O Prémio Nobel da Física foi concedido em 2010 a Andrei Geim e Konstantin Novoselov por seus trabalhos inovadores com o grafeno.

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



i. A área de uma unidade hexagonal com 6 carbonos é  $\sim 52400$  pm $^2$ . Calcule o número de electrões  $\pi$  numa folha de grafeno (25 nm x 25 nm). Nesta questão pode ignorar os electrões que estão fora (ou seja, aqueles que estão fora dos hexágonos completos no desenho).

ii. Podemos imaginar que os electrões  $\pi$  no grafeno podem ser electrões livres numa caixa bidimensional.

Em sistemas contendo um grande número de electrões, não existe só um nível de alta energia ocupado. Em vez disso, existem muitos estados com energias muito próximas acima dos quais os restantes níveis estão vazios. Estes estados de 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. Pode no entanto, ser desprezado e considerado como tendo energia zero. Para resolver este problema pode ser útil representar os números quânticos  $(n_x, n_y)$  como pontos num gráfico de 2-D (conforme mostrado abaixo) e considerar a ocupação dos níveis de energia com os pares de electrões. Para o número de electrões utilizar o resultado da parte (i) ou utilizar um valor de 1000 (isto pode não ser o valor verdadeiro).

