

Theory
General Instructions
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Theory



BRA-4 T-0 G-1

G0-1
Português Brasil (Brazil)

Olimpíada Internacional de Química

54ª IChO 2022 Tianjin, China

10 a 18 de Julho de 2022

<https://icho2022.cn/>

CHANGE CREATION FUSION



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad



TIANJIN, CHINA

Instruções Gerais

- Esse exame possui **9 problemas**.
- Utilize apenas caneta e calculadora não programável
- Você tem **5 horas** para resolver os problemas.
- **Inicie** apenas quando o comando de iniciar (**START**) for dado.
- Todos os resultados devem ser escritos nos quadros apropriados, à caneta, nas áreas designadas nas **folhas de resposta**. Use o verso das folhas de exame se você precisar de papel para rascunho. Lembre-se que apenas respostas escritas nas caixas de resposta serão pontuadas.
- Escreva os cálculos relevantes nos quadros apropriados, quando necessário. A pontuação total só é dada para respostas corretas quando seu trabalho é mostrado.
- O aplicador anunciará um aviso de **30 minutos** antes do comando de parar (**STOP**).
- Você **deve parar** de escrever quando o comando **STOP** for dado. Continuar escrevendo vai levar à anulação do seu exame.
- A versão oficial desse exame em inglês está disponível sob demanda para esclarecimentos.
- Você não está autorizado a sair de seu local de exame sem permissão. Se precisar de alguma assistência (calculadora quebrada, banheiro, etc), levante a mão e espere até que um aplicador chegue.
- **Para questões onde você precisa selecionar alguma resposta a partir de uma escolha de alternativas, indique sua resposta com o sinal \checkmark no $[]$ antes da alternativa.** Um exemplo é dado abaixo:

(Suponha que você quer escolher (A) dentre as alternativas (A), (B), (C) e (D).)

(A) (B) (C) (D)

BOA SORTE!

Problemas e Informações sobre Pontuação

N°	Título	Pontuação Total	% do Total
1	Um Teste de Ácido Nucleico Rápido e Visual para COVID-19	14	9
2	Crômio nos Tempos Antigos e Modernos	21	11
3	Captura e Transformação do Dióxido de Carbono	42	14
4	Uma Nova Jornada para o Enxofre Antigo	45	16
5	Interconversão entre Óxidos de Nitrogênio	45	15
6	Fosfinas	36	7
7	Moléculas Orgânicas na Vida	32	9
8	O Incrível Catalisador Espiro Quiral	36	10
9	Síntese Total da Capitulactona	44	9
	Total		100

Constantes Físicas e Equações

Constante de Avogadro:	$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante Universal dos Gases:	$R = 8,31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Pressão Padrão:	$p^\ominus = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Pressão Atmosférica:	$p_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bar} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
Zero da Escala Celsius:	273,15 K
Constante de Faraday:	$F = 9,6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Constante de Planck:	$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Massa do elétron:	$m_e = 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Velocidade da luz:	$c = 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
pi:	$\pi = 3,141592653589793$
Energia de um fóton:	$E = hc/\lambda$
Equação dos gases ideais:	$pV = nRT$
Primeira lei da termodinâmica:	$\Delta U = Q + W$
Entalpia H:	$H = U + pV$
Mudança de Entropia:	$\Delta S = Q_{\text{rev}}/T$
Energia livre de Gibbs:	$G = H - TS$
	$\Delta G^\ominus = -RT \ln K^\ominus$
	$\Delta G^\ominus = -nFE_{\text{cell}}^\ominus$
	$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln Q$
Quociente de reação:	$Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$
	<i>Para uma reação</i> $a[\text{A}] + b[\text{B}] \rightleftharpoons c[\text{C}] + d[\text{D}]$
Equação de Nernst:	$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{red}}}{c_{\text{ox}}}$
Equação da isoterma de Langmuir:	$\theta = aP/(1 + aP)$
Equação de Arrhenius:	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Leis de velocidades integradas:	
Ordem Zero:	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
Primeira ordem:	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
Segunda ordem:	$\frac{1}{[\text{A}]} = \frac{1}{[\text{A}]_0} + kt$

Theory



BRA-4 T-0 G-5

G0-5

Português Brasil (Brazil)

Tempo de meia-vida para um processo de primeira ordem:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

Tempo de meia vida para um processo de segunda ordem ($A + A \rightarrow B$):

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

Equação de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon l C$$

Trabalho Elétrico:

$$W = U I t = U Q$$

Quantidade de carga elétrica:

$$Q = I t$$

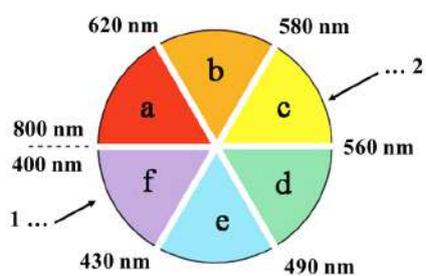
Volume de uma esfera:

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

Área de uma esfera:

$$S = 4 \pi r^2$$

A Roda das Cores



a: vermelho b: laranja c: amarelo d: verde e: azul f: violeta
1: Se uma substância absorve aqui 2: Ela terá essa cor

Figura 0.1

Theory
Rapid and Visual Nucleic Acid
Testing for COVID-19

Cover sheet

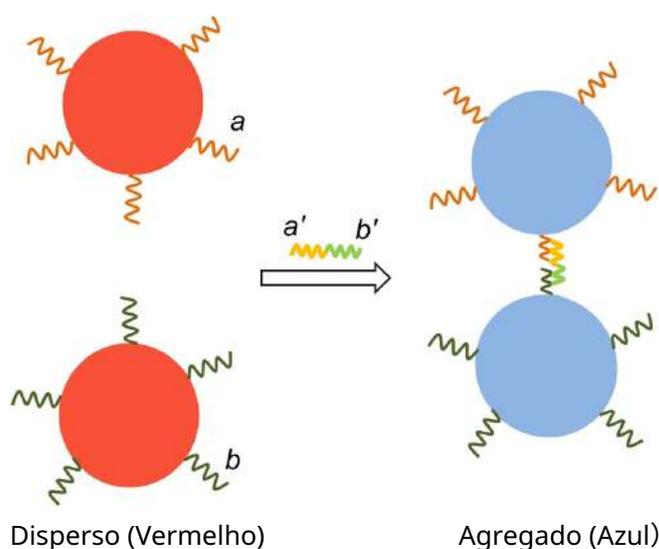
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Um teste de ácido nucleico rápido e visual para COVID-19

9% do total						
Questão	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	Total
Pontuação	1	1	4	4	4	14
Nota						

Métodos rápidos e simples para detecção precoce de COVID-19 são de elevada urgência. Detecção assistida por nanopartículas de ouro é um método promissor. Nanopartículas de ouro são amplamente utilizadas como leitura visível em tiras de teste devido aos seus altos coeficientes de extinção molar (absortividade molar). A cor exibida pelas nanopartículas de ouro está intimamente associada aos seus tamanhos e dispersão. Geralmente, quanto maiores as nanopartículas de ouro, mais avermelhada é sua cor. Uma vez que as nanopartículas são agregadas, a cor muda de vermelho para azul.

Quando a superfície das nanopartículas de ouro é modificada com dois tipos de fragmentos de ácido nucleico de fita simples a e b , as nanopartículas de ouro se agregam na presença do ácido nucleico alvo ($a'b'$), causando a mudança de cor da solução de vermelho para azul em alguns minutos (como indicado abaixo). Com base nesse princípio, os ácidos nucleicos alvo coletados a partir do coronavírus em uma amostra podem ser detectados.



1.1 **Indique** a região da banda de absorção das nanopartículas de ouro dispersas com uma letra apropriada (a-f na Roda de Cores da **Figura 0.1** nas **Instruções Gerais**) 1.0 pt

1.2 **Indique** a mudança no espectro de absorção das nanopartículas de ouro depois que ocorre agregação. Comparado com o comprimento de onda de absorção das nanopartículas de ouro dispersas, o comprimento de onda das nanopartículas agregadas

(a) torna-se maior
(b) torna-se menor
(c) não se altera

As nanopartículas de ouro são compostas de átomos de ouro que são empacotadas como ouro sólido (densidade $\rho = 19,3 \text{ g cm}^{-3}$)

1.3 **Calcule** quantos átomos de ouro (N) existem em uma nanopartícula de ouro esférica com um **diâmetro** de 30,0 nm. 4.0 pt

A síntese de nanopartículas de ouro depende da reação redox entre o tetracloroaurato(III) de hidrogênio ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $M_{\text{W}} = 394$) e substâncias redutoras (como citrato de sódio). Em uma reação em 100,0 mL de solução, 5,2 mg de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ foi completamente convertido em nanopartículas uniformes esféricas de ouro com um diâmetro de 30,0 nm. A absorvância da solução vermelha resultante foi de 0,800, medida em 530 nm por um espectrômetro UV-Vis.

1.4 **Calcule** o coeficiente de extinção molar (absortividade molar) da solução de nanopartículas de ouro resultante a 530 nm por mol de nanopartículas de ouro. O caminho óptico da cubeta utilizada é de 1 cm. Se você não conseguiu obter o número de átomos de ouro (N) em **1.3**, use $N = 1,00 \times 10^5$. 4.0 pt

O método de adição de padrão foi usado para detecção colorimétrica do ácido nucleico alvo. A amostra original do swab da garganta foi coletada e dividida igualmente em duas porções. Após adição das soluções da sonda e água (como indicado abaixo), a absorvância das duas soluções resultantes foi medida a 600 nm separadamente.

Nº	Volume de amostra do swab da garganta (mL)	Volume da solução de nanopartículas de ouro modificada com fragmentos do ácido nucleico (mL)	Volume de solução padrão contendo $2,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ de molécula alvo do ácido nucleico (mL)	Volume de água (mL)	Absorvância
1	0,10	0,80	0,00	0,10	0,400
2	0,10	0,80	0,10	0,00	0,900

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAINAN, TAIWAN

BRA-4 T-1 Q-3

Q1-3

Português Brasil (Brazil)

- 1.5** Calcule a concentração dos ácidos nucleicos virais na amostra original de swab de garganta. 4.0 pt

Theory
Chromium in Ancient and Modern
Times
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Crômio nos Tempos Antigos e Modernos

11% do total										
Questão	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	Total
Pontuação	2	1	6	1	2	1	1	5	2	21
Nota										



(A foto é do site do Museu do Palácio)

A porcelana vitrificada preta é uma porcelana chinesa especial e era popular nas dinastias Tang e Song (cerca de 1000 anos atrás). A louça de cerâmica continha óxidos de ferro como principal agente corante, que era misturado com outros óxidos de metais de transição para exibir diferentes cores, como castanho-avermelhado, marrom escuro ou preto. Atualmente, a porcelana vitrificada preta ainda é popular na China.

A cerâmica preta típica é composta por óxidos com estrutura espinélio contendo Fe. Os óxidos do tipo espinélio têm fórmula geral AB_2O_4 e a estrutura consiste em um arranjo cúbico compacto de íons O^{2-} em que os cátions **A** ocupam um oitavo das vacâncias tetraédricas e os cátions **B** ocupam metade das vacâncias octaédricas, como mostrado na **Figura 2.1(a)** para uma célula unitária.

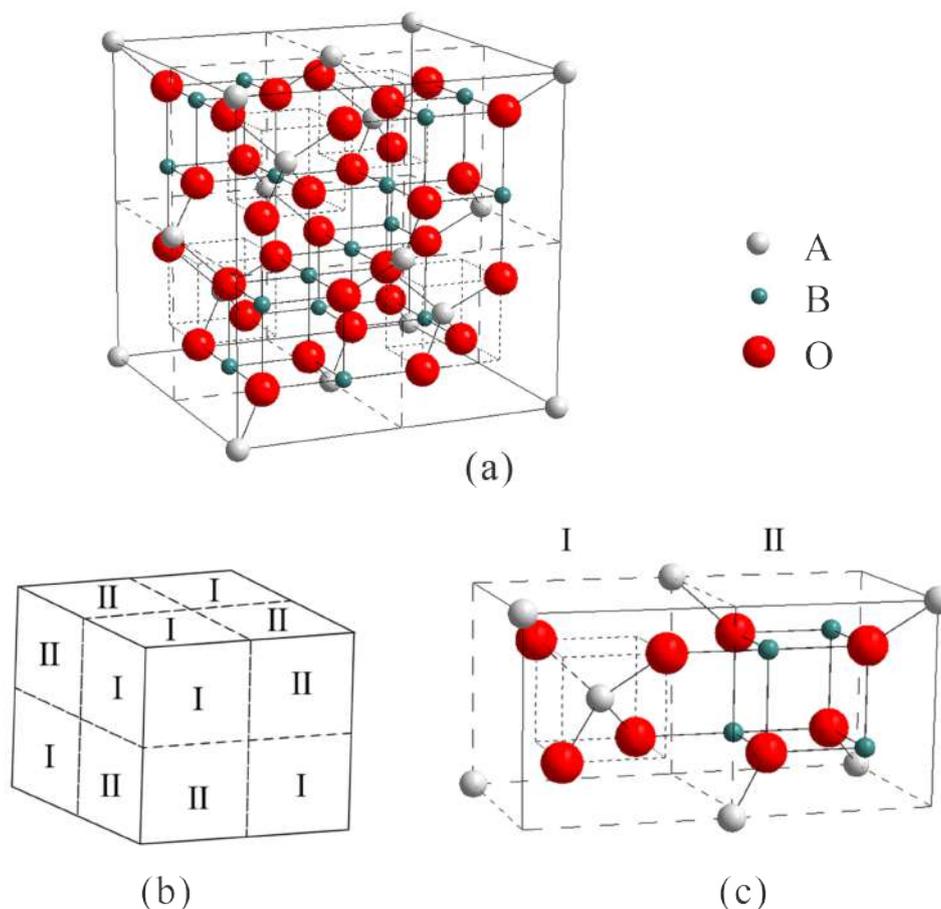


Figura 2.1 Ilustração da estrutura do tipo espinélio

A célula unitária cúbica de uma estrutura espinélio pode ser dividida em 8 subunidades cúbicas, e as linhas tracejadas representam as arestas internas dessas subunidades. 4 das subunidades pertencem ao tipo I e as outras 4 subunidades são do tipo II (**Figura 2.1(b)**). Os detalhes das subunidades adjacentes do tipo I e tipo II são mostrados na **Figura 2.1(c)**.

2.1 Quantos cátions do tipo **A** e **B** existem em uma célula unitária?

2.0 pt

O esmalte cerâmico preto com estrutura de espinélio pode ser produzido pela queima de Fe_2O_3 e Cr_2O_3 em certa proporção em atmosfera redutora (**reação I**). Quando Fe_2O_3 e Cr_2O_3 reagem com a razão molar de 63,6 : 36,4, eles se transformam completamente em um composto estequiométrico puro. O produto tem uma estrutura espinélio, na qual os sítios tetraédricos **A** são ocupados apenas por cátions de

Theory



BRA-4 T-2 Q-3

Q2-3

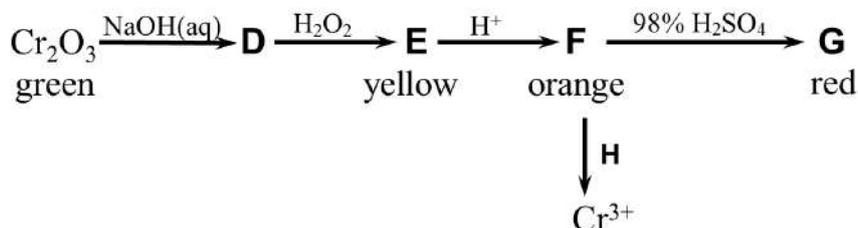
Português Brasil (Brazil)

ferro.

2.2 Na **reação (I)**, qual elemento é reduzido? 1.0 pt

2.3 Calcule as quantidades de Fe^{3+} e Cr^{3+} nos sítios **B** de uma célula unitária. 6.0 pt

Além da dopagem em esmalte cerâmico preto, pigmentos contendo crômio são utilizados na pintura e impressão devido às abundantes cores provenientes do crômio com diferentes estados de oxidação, como +2, +3 e +6. O pigmento verde cromo (Cr_2O_3) pode ser convertido em uma série de outros compostos (**D-G**) no processo a seguir, onde **E**, **F**, **G** são amarelo, laranja e vermelho, respectivamente.



2.4 Escreva a fórmula química de **E**. 1.0 pt

2.5 Escreva a equação da reação $\text{F} \rightarrow \text{G}$. 2.0 pt

2.6 Escolha o reagente que poderia ser **H**. 1.0 pt
(A) FeSO_4
(B) FeCl_3
(C) ZnSO_4
(D) CuSO_4

A valência variável do cromo não é importante apenas para a produção de pigmentos, mas também é útil para a catálise. Por exemplo, um catalisador de Phillips típico para a polimerização de etileno consiste em espécies de óxido de cromo enxertadas em um material poroso de suporte, como sílica amorfa. A espécie de Cr(VI) tetra-coordenada é o núcleo do pré-catalisador (**1**), que passa a ser reduzido rapidamente em uma espécie (**2**) hexa-coordenada de Cr(II) pelas moléculas de etileno no início da reação. A espécie **2** continua a catalisar a polimerização de moléculas de etileno.

- 2.7** A reação de **1** com etileno pode ser acompanhada por espectros UV-vis, que mostram a absorção de luz da espécie **1** em 21500 cm^{-1} e a absorção de luz da espécie **2** em 16700 cm^{-1} na região do visível, respectivamente. **Escolha** a alternativa que mostra a combinação apropriada das cores das espécies **1** e **2**. 1.0 pt
- (A) laranja e branco, respectivamente
(B) laranja e azul, respectivamente
(C) azul e laranja, respectivamente
(D) azul e branco, respectivamente

- 2.8** Assumindo que o íon Cr(II) na espécie **2** está localizado em um campo cristalino octaédrico regular com uma energia de desdobramento Δ_o de 16000 cm^{-1} , **desenhe** a configuração dos elétrons d do íon Cr(II) em **2** e **calcule** a energia de estabilização do campo cristalino (Crystal Field Stabilization Energy - CFSE) para o íon Cr(II) em **2**. (Nota: A energia de emparelhamento P para o Cr(II) em **2** é 23500 cm^{-1}) 5.0 pt

- 2.9** Compostos de coordenação / íons exibem paramagnetismo quanto contém elétrons desemparelhados, e o momento magnético correspondente (μ) dos cátions de metais de transição é calculado pela seguinte equação $\mu = \sqrt{n(n+2)}\mu_B$ onde n é o número de elétrons desemparelhados. **Calcule** o momento magnético em função de μ_B para o íon Cr(II) na espécie **2**. 2.0 pt

BRA-4 T-3 C-1

BRA-4 T-3 C
Rafael Moreno Ribeiro

Theory
Capture and Transformation of
Carbon Dioxide
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Captura e Transformação do Dióxido de Carbono

14% do total													
Questão	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	3.10	3.11	3.12	Total
Pontuação	2	5	2	3	2	8	2	2	5	7	2	2	42
Nota													

A mudança climática é um dos desafios globais mais críticos da atualidade. O aumento da concentração de CO₂ na atmosfera tem sido reconhecido como o principal responsável pelo aquecimento global. O estudo da captura e transformação de CO₂ tem atraído muita atenção.

A tecnologia de captura direta de ar (Direct Air Capture - DAC) que visa extrair CO₂ diretamente do ar ambiente é promissora. O método convencional de DAC é a lavagem úmida com soluções de hidróxidos alcalinos (tipicamente NaOH), onde o CO₂ do ar é absorvido até pH ≈ 10 (**etapa 1**). O sorvente gasto é regenerado pela dosagem de hidróxido de cálcio no sistema (**etapa 2**). O precipitado branco **A** produzido na **etapa 2** se decompõe a 700 °C, dando origem a CO₂ e outro composto branco **B** (**etapa 3**). Finalmente, o hidróxido de cálcio pode ser gerado pela hidratação de **B**. Este processo demanda muita energia. (H₂CO₃ : $K_{a1} = 4,5 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 4,7 \times 10^{-11}$)

3.1 Escreva as fórmulas de **A** e **B** respectivamente. 2.0 pt

3.2 Escreva as equações balanceadas de todas as reações possíveis nas **etapas 1-3**. 5.0 pt
A solução de NaOH é usada como sorvente.

Recentemente, um processo eletroquímico foi desenvolvido para regenerar a solução alcalina no processo de lavagem úmida do processo DAC, e o gás CO₂ puro pode ser recuperado, sendo adequado para armazenamento ou utilização. O processo é baseado em um sistema eletroquímico de reciclagem de H₂ (H₂-recycling electrochemical system - HRES), conforme mostrado na **Figura 3.1**.

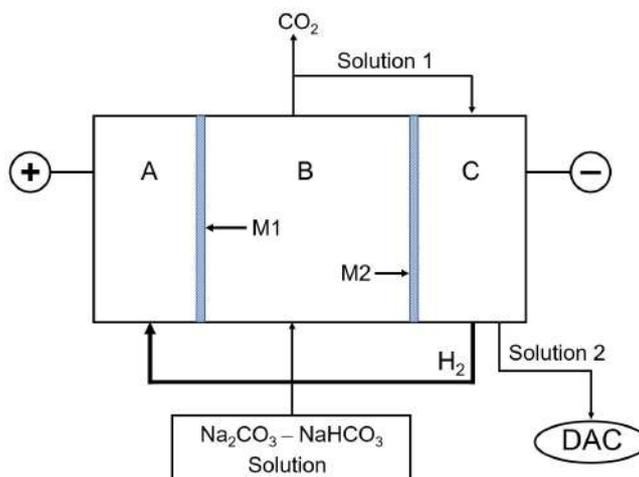


Figura 3.1 Esquema da configuração experimental

A célula eletroquímica contém três compartimentos: uma região anódica (A), uma região acidificante (B) e uma região catódica (C). Eles são separados por membranas permeáveis íon-seletivas M1 e M2. Durante o processo, os prótons produzidos a partir da oxidação do H_2 no ânodo são transportados para o compartimento acidificante alimentando a solução gasta ($Na_2CO_3-NaHCO_3$) proveniente do contactor de ar. A diminuição do pH da solução leva à conversão de carbonato em hidrogenocarbonato (**reação 1**) e de hidrogenocarbonato em ácido carbônico (**reação 2**). Quando a solução é saturada por CO_2 dissolvido (solubilidade: $0,033 \text{ mol L}^{-1}$), uma diminuição adicional do pH leva à liberação de gás CO_2 (**reação 3**). O H_2 gerado no cátodo é introduzido no ânodo e a solução do cátodo pode ser reutilizada como um absorvente DAC.

3.3 **Escreva** as reações dos eletrodos no ânodo (A) e no cátodo (C), respectivamente. 2.0 pt

3.4 **Escreva** as equações balanceadas para as reações 1-3 na região acidificante (B). 3.0 pt

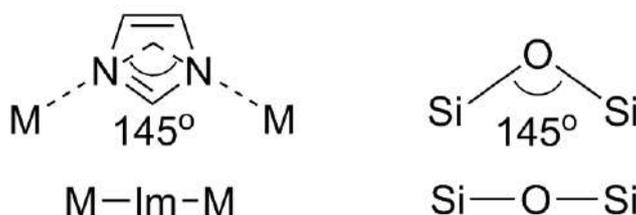
3.5 **Assinale** todas as alternativas que descrevem corretamente o movimento dos cátions durante a operação do sistema. 2.0 pt

(a) Íons H^+ permeiam através de M1 de A para B.
 (b) Íons H^+ permeiam através de M2 de B para C.
 (c) Íons Na^+ permeiam através de M1 de B para A.
 (d) Íons Na^+ permeiam através de M2 de B para C.
 (e) Ambos os íons H^+ e Na^+ podem permeiar através de M1 e M2.

A célula funciona em um estado estacionário quando a corrente que passa pela célula é 2,00 A e a vazão da solução ($0,050 \text{ mol L}^{-1} Na_2CO_3 - 0,10 \text{ mol L}^{-1} NaHCO_3$) na região B é $10,0 \text{ mL min}^{-1}$. O pH no compartimento do ânodo é mantido em 1 no estado estacionário.

3.6 **Calcule** a taxa de geração de gás CO_2 (em mmol min^{-1}). 8.0 pt

As redes de imidazolato zeolítico (Zeolitic imidazolate frameworks - ZIFs), uma subclasse de redes metal-orgânicas (metal-organic frameworks - MOFs) são materiais promissores para a captura e utilização de CO_2 . As estruturas das ZIFs se assemelham às zeólitas. Elas formam redes 3D com íons metálicos coordenados tetraedricamente (por exemplo, Zn^{2+} , Co^{2+}) ligados por imidazolato (Im^-) e seus derivados. Como base conjugada do imidazol (HIm), o ânion imidazolato liga-se aos cátions metálicos (M) por seus dois átomos de N. O fato do ângulo M-Im-M ser semelhante ao ângulo Si-O-Si (145°) preferido nas zeólitas (como mostrado abaixo) levou à síntese de um grande número de ZIFs com topologias tetraédricas do tipo zeólita.



A ZIF-8 é uma representante das ZIFs, que adota uma estrutura de sodalita (**SOD**), conforme mostrado na **Figura 3.2**. A ZIF-8 foi primeiramente sintetizada pelos cientistas chineses Xiao-Ming Chen et al. (deram o nome de MAF-4) através da reação de Zn^{2+} com 2-metilimidazol ($\text{CH}_3(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3)$, HmIm). Ela cristaliza no sistema cúbico com o parâmetro de célula $a = 1,632 \text{ nm}$ para uma fase livre de solvente, com o diâmetro efetivo do poro (mostrado pela esfera virtual interna na **Figura 3.2d**) de $1,16 \text{ nm}$.

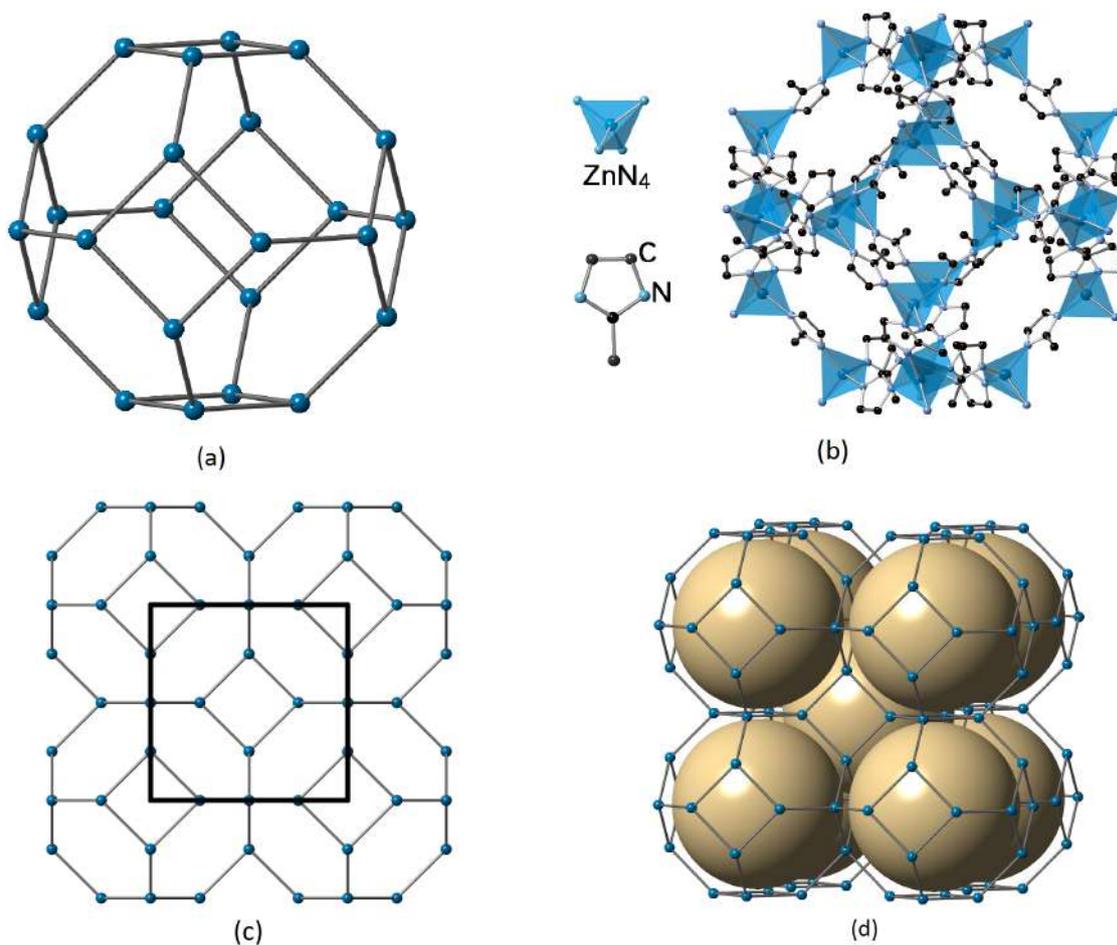


Figura 3.2 Topologia da SOD e estrutura da ZIF-8

- (a) Topologia da gaiola da SOD;
 (b) Gaiola da SOD na ZIF-8 formada por Zn^{2+} (nos centros dos tetraedros) e imidazolato (os átomos de H foram omitidos para maior clareza).
 (c) Rede da SOD com célula unitária mostrada pelo quadrado;
 (d) Alguns dos poros são destacados por esferas virtuais na ZIF-8.

Nota: Se desejar, você pode usar o símbolo "HmIm" e "mIm" representando o 2-metilimidazol e o 2-metilimidazolato, respectivamente, na resolução das seguintes questões.

3.7 Escreva a fórmula de uma gaiola única de sodalita.

2.0 pt

Theory



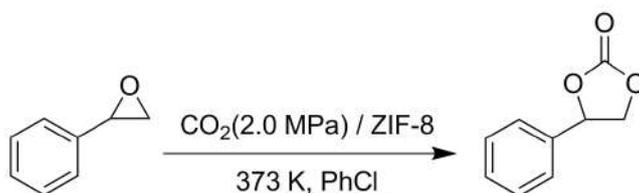
BRA-4 T-3 Q-5

Q3-5

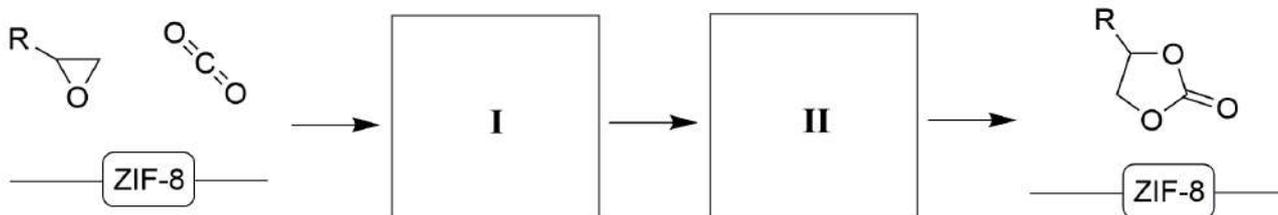
Português Brasil (Brazil)

3.8	Escreva a composição da célula unitária da ZIF-8.	2.0 pt
3.9	Calcule a área superficial interna (S) dos poros (modelados pelas esferas virtuais) de 1 g da ZIF-8 (em m^2). Se você não conseguiu calcular a composição da célula unitária, use 3500 como a massa molecular da célula unitária.	5.0 pt
3.10	Calcule a porosidade R da ZIF-8 (R é a razão do volume total dos poros em relação ao volume real do material) e o volume total dos poros de 1 g da ZIF-8 (V_p , em cm^3).	7.0 pt

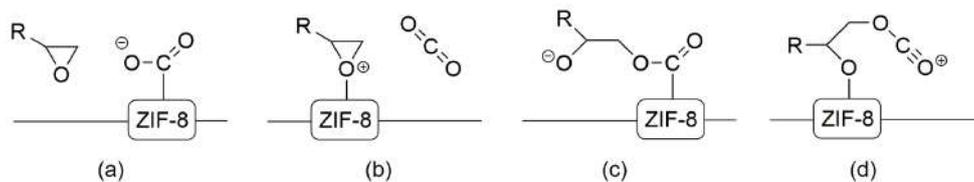
A ZIF-8 também pode atuar como catalisador para promover a conversão de CO_2 em produtos químicos de alto valor agregado. Uma das rotas mais promissoras para a fixação de CO_2 é a preparação de carbonatos cíclicos pela cicloadição de CO_2 . Um exemplo é mostrado a seguir:



Um mecanismo para a conversão catalítica de CO_2 em carbonato cíclico com ZIF-8 como catalisador é proposto:



3.11 Se a ZIF-8 fornece sítios ácidos no processo catalítico mostrado acima, complete o mecanismo escolhendo os intermediários dentre as seguintes espécies: 2.0 pt



Escolha os intermediários correspondentes a **I** e **II**, respectivamente.

A ZIF-8 mostra uma estabilidade térmica relativamente alta. Entretanto, um estudo recente mostrou que sua estrutura seria destruída se ela fosse aplicada em um meio úmido ácido. A co-existência de CO_2 e H_2O com a ZIF-8 resultaria na formação de ZnCO_3 .

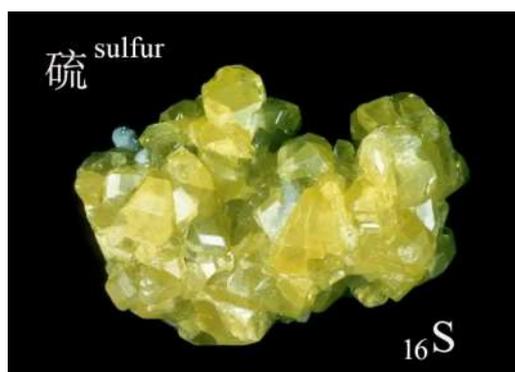
3.12 **Escreva** a equação balanceada da reação da ZIF-8 com CO_2 e H_2O . 2.0 pt

Theory
A New Journey for Ancient Sulfur
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Uma Nova Jornada para o Enxofre Antigo

16% do total													
Questão	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	4.10	4.11	4.12	Total
Pontuação	2	4	4	3	1	5	2	4	5	4	6	5	45
Nota													



O enxofre é conhecido e usado desde os tempos antigos. Atualmente, o enxofre é amplamente utilizado nas indústrias de produção química e farmacêutica como matéria-prima química de baixo custo.

A pirita (FeS_2) é comumente usada como matéria-prima na produção industrial de enxofre elementar. Ao aquecer a pirita na presença de ar em quantidade limitada, o rendimento teórico de enxofre elementar é de 100% e um óxido magnético preto (Fe_3O_4) é obtido como outro produto.

4.1 Escreva a equação da reação balanceada que descreve a conversão acima. 2.0 pt

Além do enxofre, uma pequena quantidade de SO_2 é gerada como subproduto durante o processo. Esta reação pode ser monitorada medindo-se a quantidade de SO_2 . A seguinte receita é usada para o monitoramento:

O pó de minério bruto é aquecido em um forno tubular com temperatura controlada. O SO_2 gerado é absorvido por uma solução de NaOH 2 mol L^{-1} . Terminada a reação, a solução é transferida para um balão volumétrico de 500 mL e diluída com água destilada até a marca. 25,00 mL desta solução diluída são então adicionados a um frasco contendo 50,00 mL de solução padrão de I_2 $0,05122 \text{ mol L}^{-1}$ e 5 mL de solução 20% de H_2SO_4 . Após manter o frasco contendo o iodo no escuro por 5 min, a solução é

titulada com solução padrão de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,1012 \text{ mol L}^{-1}$. Quando a cor da solução fica marrom clara, adiciona-se 3 mL de indicador de amido 0,5%. Continua-se a titulação até que a cor azul desapareça.

4.2 **Escreva** Escreva as equações balanceadas das reações envolvendo o I_2 na medida acima. 4.0 pt

4.3 Em um experimento como o descrito começando-se a partir da pirita, 17,6 g de enxofre elementar foram coletados. A análise dos gases do subproduto de acordo com o procedimento acima resultou no consumo de 18,47 mL de solução padrão de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Assumindo que nenhuma outra espécie contendo enxofre foi produzida, **calcule** qual porcentagem do enxofre na pirita foi perdida como subproduto? 4.0 pt

A bateria de lítio-enxofre é um sistema de armazenamento de energia atraente porque sua alta densidade teórica de energia excede a das baterias convencionais de íons de lítio. A reação líquida de uma bateria de lítio-enxofre pode ser simplificada como: $16 \text{Li} + \text{S}_8 \longrightarrow 8 \text{Li}_2\text{S}$. O enxofre é o cátodo e o lítio metálico é o material ativo do ânodo durante a descarga.

4.4 **Escreva** as equações balanceadas para as reações que ocorrem no cátodo (a) e no ânodo (b) durante a descarga. 3.0 pt

4.5 **Calcule** a razão entre a massa do material ativo do cátodo e a massa do material ativo do ânodo, de acordo com a reação líquida da bateria. 1.0 pt

Uma bateria de íons de lítio (LIB) que possui uma tensão operacional média de 3,8 V e uma capacidade útil de 3110 mAh pode fornecer energia para um telefone celular reproduzir vídeos continuamente por 22 horas com carga total.

4.6 Se a LIB for substituída por uma bateria ideal de lítio-enxofre, que tenha uma tensão operacional média de 4,2 V e contém 23 g de enxofre como material de eletrodo ativo que pode reagir estequiometricamente durante a descarga, **calcule** quantas horas a nova bateria fornecerá energia para que o telefone reproduza vídeos continuamente após uma carga completa. 5.0 pt

O enxofre elementar geralmente existe como moléculas de S_8 . Em baterias de lítio-enxofre reais, S_8 não é diretamente reduzido a Li_2S durante a descarga, mas sofre reações graduais gerando diferentes polissulfetos de lítio solúveis (Li_2S_n , $n = 3 - 8$). Esses polissulfetos de lítio podem se difundir para o ânodo e corroê-lo, o que resulta na perda de materiais ativos do eletrodo. Esse fenômeno é chamado de "efeito de vaivém" (shuttle effect).

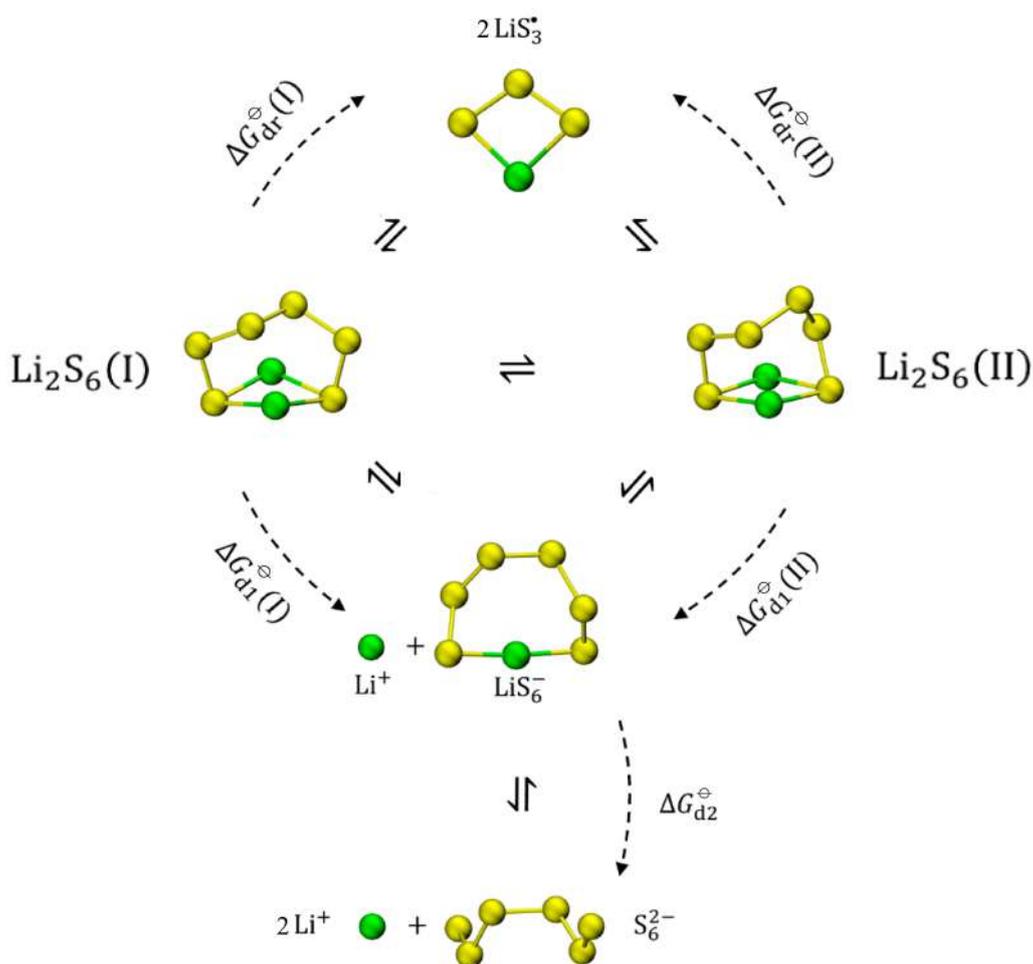
4.7 **Escreva** a equação balanceada da reação de corrosão do ânodo pelos polissulfetos de lítio solúveis (Li_2S_n) que produzem Li_2S . 2.0 pt

A fim de suprimir o "efeito de vaivém" (shuttle effect), as formas de polissulfetos em um eletrólito têm

sido estudadas extensivamente. Li_2S_6 é um dos produtos intermediários mais representativos:



Um estudo teórico mostra que dois confôrmeros com energias comparáveis, $\text{Li}_2\text{S}_6(\text{I})$ e $\text{Li}_2\text{S}_6(\text{II})$ coexistem em 1,2-dimetoxietano (DME), um solvente eletrolítico comum em baterias de lítio-enxofre. A dissociação de Li_2S_6 em DME é mostrada abaixo:



Equilíbrio químico de Li_2S_6 , LiS_6^- , S_6^{2-} e LiS_3^* em DME

Theory



BRA-4 T-4 Q-4

Q4-4

Português Brasil (Brazil)

Tabela 4.1 Energias de Gibbs de dissociação (em kJ mol^{-1}) de diferentes reações em DME (298,15 K, 1 bar)

$\Delta G_{\text{dl}}^{\ominus}(\text{I})$	$\Delta G_{\text{dl}}^{\ominus}(\text{II})$	$\Delta G_{\text{d2}}^{\ominus}$	$\Delta G_{\text{dr}}^{\ominus}(\text{I})$	$\Delta G_{\text{dr}}^{\ominus}(\text{II})$
20,68	18,92	100,55	45,13	43,37

4.8 Usando os dados da **Tabela 4.1**, **calcule** a razão entre as concentrações no equilíbrio dos dois confôrmers em DME (298,15 K, 1 bar), $\frac{[\text{Li}_2\text{S}_6(\text{II})]}{[\text{Li}_2\text{S}_6(\text{I})]}$. 4.0 pt

4.9 Usando os dados da **Tabela 4.1**, **calcule** a constante de dissociação aparente da reação $\text{Li}_2\text{S}_6 \rightarrow \text{Li}^+ + \text{LiS}_6^-$ em DME (298,15 K, 1 bar). 5.0 pt

4.10 **Ordene** em ordem decrescente as seguintes concentrações no equilíbrio: $[\text{Li}_2\text{S}_6]$, $[\text{LiS}_6^-]$, $[\text{S}_6^{2-}]$, $[\text{LiS}_3^*]$ em DME. 4.0 pt

4.11 O potencial padrão de redução do lítio metálico em água a 298,15 K e 1 bar é: 6.0 pt

$$E^{\ominus}(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3,040 \text{ V}$$

Energias de Gibbs padrão de solvatação de $\text{Li}^+(\text{g})$ para $\text{Li}^+(\text{sol})$ em diferentes solventes.

	$\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})$	$\text{Li}^+(\text{DME})$
$\Delta G^{\ominus}/\text{kJ mol}^{-1}$	-116,9	-114,6

Calcule o potencial padrão de redução do eletrodo de lítio metálico em DME.

Estudos têm mostrado que a força eletromotriz de uma bateria de lítio-enxofre seria aumentada substituindo-se o DME por dimetilsulfóxido (DMSO). Portanto, as formas de polissulfetos em DMSO também chamam a atenção dos pesquisadores.

Em um teste, uma certa quantidade de Li_2S e 4,81 mg de enxofre em pó foram adicionados a 10,00 mL de DMSO, depois aquecidos e agitados até a completa dissolução (ignorando a mudança de volume). Suponha que apenas os seguintes polissulfetos estivessem presentes no DMSO: $\text{S}_3^{\bullet-}$, S_4^{2-} , S_5^{2-} , S_6^{2-} , S_7^{2-} , S_8^{2-} . A razão entre as concentrações no equilíbrio das espécies contendo enxofre foi:

$$[\text{S}_3^{\bullet-}] : [\text{S}_4^{2-}] : [\text{S}_5^{2-}] : [\text{S}_6^{2-}] : [\text{S}_7^{2-}] : [\text{S}_8^{2-}] = 17,50 : 1,00 : 4,50 : 55,00 : 5,00 : 0,75$$

4.12 **Calcule** a massa original m (em mg) de Li_2S adicionado ao DMSO. 5.0 pt

Theory
Interconversion among Nitrogen
Oxides
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Interconversão entre Óxidos de Nitrogênio

15% do total											
Questão	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	5.10	Total
Pontuação	4	4	2	4	3	8	4	6	4	6	45
Nota											

Óxidos de nitrogênio (incluindo N_2O , NO , NO_2 , N_2O_4 etc., geralmente denominados como NO_x) são um dos principais poluentes do ar que podem causar uma série de problemas, como destruição da camada de ozônio, chuva ácida, smog fotoquímico e efeito estufa. Portanto, a emissão e conversão de NO_x devem ser controladas para melhorar a qualidade do ar. Aqui vamos investigar a oxidação de NO a NO_2 por meio da reação $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$.

Parte A

É geralmente aceito que esta reação ocorre de acordo com o seguinte mecanismo na atmosfera:



As reações (1) e (2) e o inverso da reação (1) são reações elementares. A reação (1) é uma reação de pré-equilíbrio, e sua constante de equilíbrio em termos de concentrações é denotada como K_{c1} . A reação (2) é a etapa determinante da velocidade da reação global, e sua constante de velocidade é k_2 .

5.1 **Deduza** a lei de velocidade para a reação global $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ em função de $[NO]$, $[O_2]$, K_{c1} e k_2 . 4.0 pt

A dependência da temperatura de K_{c1} pode ser expressa de maneira aproximada por $\ln K_{c1} = M - (N/T)$ (M e N são constantes). A dependência de k_2 com a temperatura segue a equação de Arrhenius com fator pré-exponencial A_2 e energia de ativação aparente $E_{a,2}$. Considere que $E_{a,2}$ e A_2 são independentes da temperatura.

5.2 **Deduza** as expressões do fator pré-exponencial (A_+) e da energia de ativação aparente ($E_{a,+}$) da reação $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ em função de M , N , A_2 e $E_{a,2}$. 4.0 pt

Theory



BRA-4 T-5 Q-2

Q5-2

Português Brasil (Brazil)

A constante de velocidade aparente (k_+) da reação global é $6,63 \times 10^5 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$ a 600 K, e sua energia de ativação aparente é $1,20 \text{ kJ mol}^{-1}$.

5.3 **Calcule** a constante de velocidade (em $\text{L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$) dessa reação a 700 K. 2.0 pt

As entalpias padrão de formação ($\Delta_f H_m^\ominus$) e entropias padrão (S_m^\ominus) a 298,15 K são as seguintes:

	NO(g)	O ₂ (g)	NO ₂ (g)
$\Delta_f H_m^\ominus$ (kJ mol ⁻¹)	91,3		33,1
S_m^\ominus (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	210,8	205,2	240,1

As variações de entalpia e entropia padrão da reação $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ podem ser consideradas independentes da temperatura. Todos os gases são considerados ideais para as questões a seguir.

5.4 **Calcule** a constante de equilíbrio termodinâmica (K_p^\ominus) dessa reação a 600 K. 4.0 pt

5.5 **Calcule** a variação de energia interna padrão $\Delta_r U_m^\ominus$ (em kJ mol⁻¹) dessa reação a 600 K. 3.0 pt

A observação experimental mostra que a velocidade da reação $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ é independente das concentrações de NO e de O₂.

5.6 **Deduza** a expressão da lei de velocidade para esta reação (a constante de velocidade aparente pode ser usada diretamente como k_-) e **calcule** o valor de k_- aparente a 600 K. (Se você não conseguiu encontrar o valor de K_p^\ominus (600 K) na questão 5.4, use K_p^\ominus (600 K) = 350,0) 8.0 pt

NO₂ gasoso é introduzido em um recipiente com volume fixo que é mantido a 600 K até que se atinja o equilíbrio. 20 por cento do reagente é convertido em NO e O₂. Todos os gases são considerados ideais.

5.7 **Calcule** a pressão total do sistema após a reação atingir o equilíbrio. (Se você não conseguiu encontrar o valor de K_p^\ominus (600 K) na questão 5.4, use K_p^\ominus (600 K) = 350,0) 4.0 pt

Parte B

A exaustão industrial é a principal fonte de NO_x. Uma das abordagens para reduzir a emissão de NO_x é por meio da oxidação de NO a NO₂ e posterior absorção do NO₂ por absorventes. No entanto, por causa da baixa concentração do NO na exaustão, sua oxidação espontânea na atmosfera é muito lenta para atender a demanda da indústria. Geralmente, catalisadores sólidos são usados para acelerar esta reação. A oxidação do NO ocorre na superfície de um catalisador específico (**CatX**) de acordo com o

seguinte mecanismo (o sítio de adsorção é indicado como Site):



$$r_{S+1} = k_{S+1} [\text{O}_2] \theta_v^2 \quad r_{S-1} = k_{S-1} \theta_{\text{O}}^2$$



$$r_{S+2} = k_{S+2} [\text{NO}] \theta_v \quad r_{S-2} = k_{S-2} \theta_{\text{NO}}$$



$$r_{S+3} = k_{S+3} [\text{NO}] \theta_{\text{O}}$$



$$r_{S+4} = k_{S+4} \theta_{\text{NO}_2} \quad r_{S-4} = k_{S-4} [\text{NO}_2] \theta_v$$

Considere que as adsorções de NO, NO₂ e O (a partir da dissociação de O₂) não podem prosseguir além da cobertura de uma monocamada, e essas espécies são adsorvidas em sítios de superfície equivalentes. Suas frações de recobrimento (θ , definidas como a razão entre o número de sítios de adsorção ocupados pelo número total de sítios de adsorção) são denotadas por θ_{NO} , θ_{NO_2} e θ_{O} , respectivamente. Assim, a fração de sítios de adsorção desocupados (θ_v) é $\theta_v = 1 - \theta_{\text{NO}} - \theta_{\text{NO}_2} - \theta_{\text{O}}$. Considere que todos os processos de adsorção e dessorção são muito mais rápidos que a reação (S3).

5.8 Deduza a expressão para θ_v como uma função de $[\text{NO}]$, $[\text{O}_2]$, $[\text{NO}_2]$ e as constantes de velocidade envolvidas nas reações (S1)–(S4). 6.0 pt

5.9 **Selecione** a expressão correta para a lei de velocidade de $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$ no início da reação. Considere que tanto a concentração quanto a adsorção de NO_2 são desprezíveis. 4.0 pt

- (A) $r_{\text{S}+} = \frac{k_{\text{S}+3}(k_{\text{S}+1}/k_{\text{S}-1})^{0.5}[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}}{1 + (k_{\text{S}+1}[\text{O}_2]/k_{\text{S}-1})^{0.5} + k_{\text{S}+2}[\text{NO}]/k_{\text{S}-2}}$
- (B) $r_{\text{S}+} = \frac{0.5k_{\text{S}+3}(k_{\text{S}+1}/k_{\text{S}-1})^{0.5}[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}}{1 + (k_{\text{S}+1}[\text{O}_2]/k_{\text{S}-1})^{0.5} + k_{\text{S}+2}[\text{NO}]/k_{\text{S}-2}}$
- (C) $r_{\text{S}+} = \frac{k_{\text{S}+3}(k_{\text{S}+1}/k_{\text{S}-1})[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}}{1 + k_{\text{S}+1}[\text{O}_2]/k_{\text{S}-1} + k_{\text{S}+2}[\text{NO}]/k_{\text{S}-2}}$
- (D) $r_{\text{S}+} = \frac{k_{\text{S}+4}k_{\text{S}+3}(k_{\text{S}+1}/k_{\text{S}-1})^{0.5}[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}/k_{\text{S}-4}}{1 + k_{\text{S}+1}([\text{O}_2]/k_{\text{S}-1})^{0.5} + k_{\text{S}+2}[\text{NO}]/k_{\text{S}-2}}$

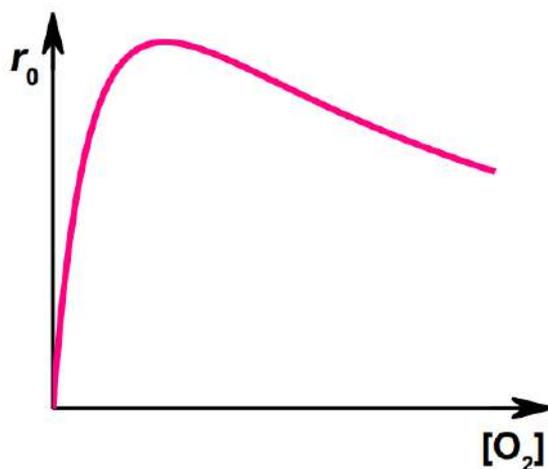
Para alguns catalisadores, a reação na superfície ocorre por um caminho alternativo ao invés da reação (S3):



$$r_{\text{S}+5} = k_{\text{S}+5}\theta_{\text{NO}}\theta_{\text{O}}$$

Essa etapa é também a etapa determinante da velocidade da reação global.

Um catalisador (**CatY**) é usado para promover a reação $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$. Quando a temperatura e a concentração de NO são constantes, a velocidade inicial da reação varia com a concentração de O_2 de acordo com o gráfico a seguir:



Theory



BRA-4 T-5 Q-5

Q5-5

Português Brasil (Brazil)

5.10 Selecione um mecanismo que é consistente com essa curva.

6.0 pt

(A) S3

(B) S5

(C) não pode ser determinado

Theory Enabling Phosphines

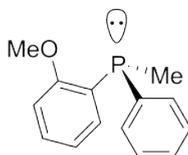
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Fosfinas

7% do total								
Questão	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	Total
Pontuação	3	6	8	5	6	3	5	36
Nota								

Fosfinas são análogos das aminas que contêm fósforo. Elas também carregam um par de elétrons livres no átomo de fósforo e, portanto, exibem basicidade de Lewis ou nucleofilicidade. Mas, em contraste com aminas terciárias, fosfinas quirais como **P1** com três substituintes diferentes podem ser isoladas como enantiômeros únicos. As fosfinas quirais são frequentemente usadas como ligantes quirais em catálises envolvendo metais de transição.

**P1**

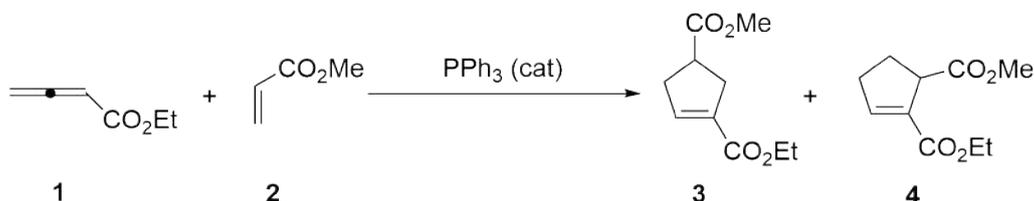
$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +46$$

6.1 Usando símbolo *R/S*, **atribua** a configuração absoluta de **P1**.

3.0 pt

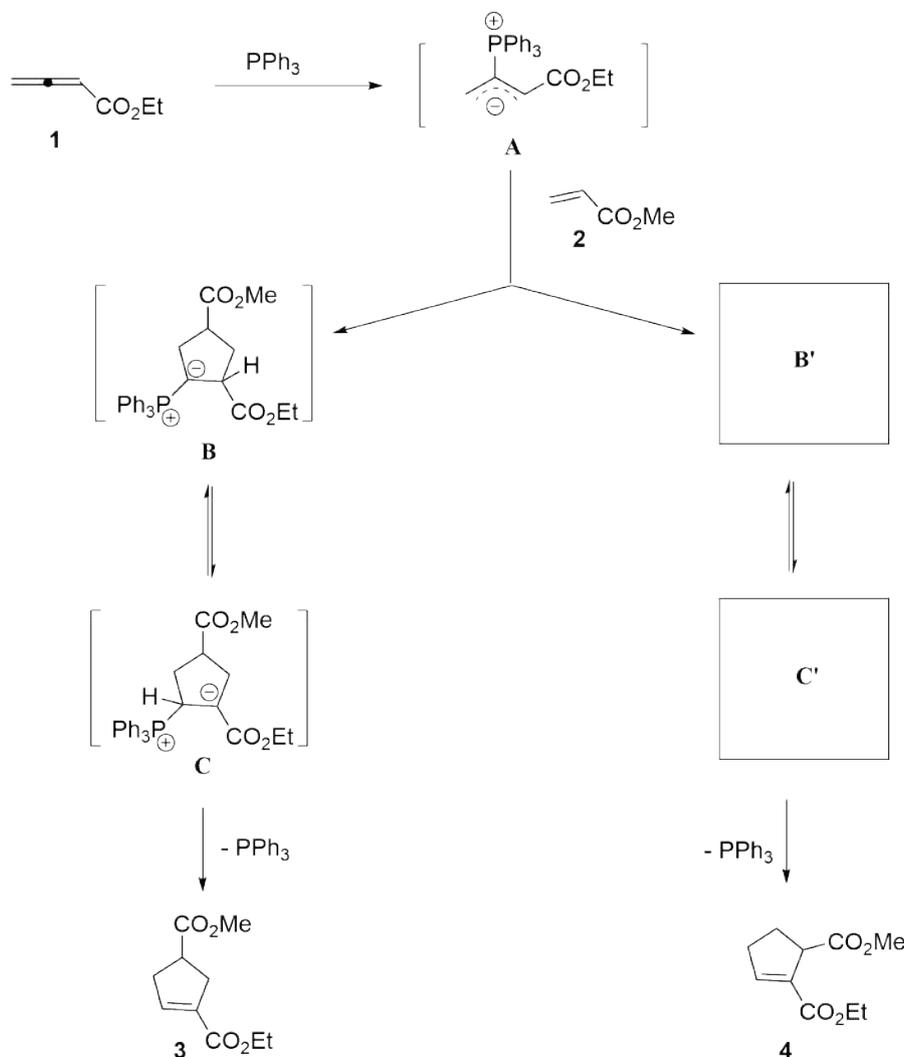
Nas duas últimas décadas, à medida que a organocatálise cresceu rapidamente, surgiu um grande número de reações sintéticas nucleofílicas catalisadas por fosfina. Entre elas, uma das reações catalisadas por fosfina mais famosas é a reação de cicloadição Lu (3+2), que foi desenvolvida pela primeira vez pelo cientista chinês Xiyan Lu. Por exemplo, sob a catálise da trifenilfosfina, o alenoato de etila **1** e o acrilato de metila **2** brandamente produzem dois derivados de ciclopenteno **3** (majoritário) e **4** (minoritário).

Cicloadição Lu (3+2):



Em um mecanismo geralmente aceito, a reação Lu (3+2) é uma reação *formal* de cicloadição. Inicialmente, o catalisador trifenilfosfina se acopla em uma adição nucleofílica ao alenoato de etila **1** para gerar um intermediário zwitteriônico **A**, que subsequentemente cicliza com acrilato de metila **2** por duas vias. No caminho que leva ao composto **3**, um intermediário **B** de íldio de fósforo gerado *in situ* converte-se reversivelmente no intermediário **C** via transferência de prótons; **C** sofre uma eliminação levando ao produto majoritário **3** e liberando o catalisador de fosfina. No caminho que leva ao composto **4**, forma-se um intermediário **B'** de íldio de fósforo, que também se converte reversivelmente no intermediário **C** via transferência de prótons; **C'** sofre uma eliminação para dar o produto minoritário **4** e regenerar o catalisador de fosfina.

Mecanismo:



6.2 **Desenhe** as duas estruturas de ressonância **majoritárias** que compõem o híbrido de ressonância **A** mostrado (o envolvimento do grupo éster não é considerado e a estereoquímica não é necessária). 6.0 pt

6.3 **Desenhe** as estruturas dos intermediários **B'** e **C'** (a estereoquímica não é necessária). 8.0 pt

Sob condições similares, alenoato de etila **1** e fumarato de dietila **5** formam prontamente o produto de cicloadição correspondente **6**.

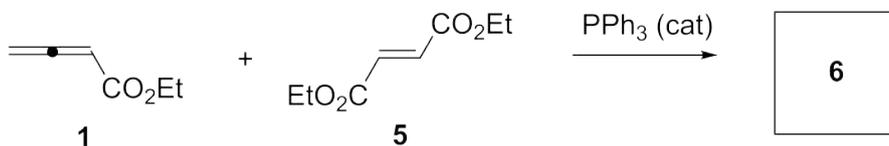
Theory



BRA-4 T-6 Q-4

Q6-4

Português Brasil (Brazil)

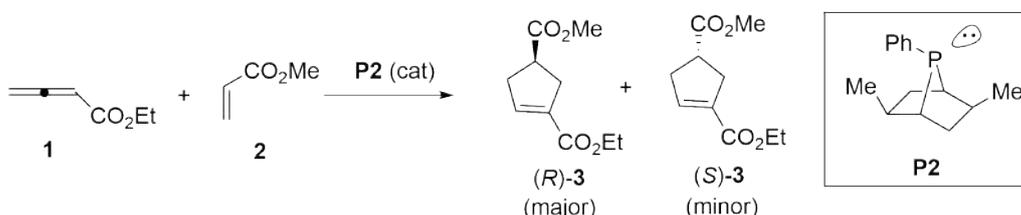


6.4 Desenhe a estrutura do composto **6** (a estereoquímica não é necessária).

5.0 pt

A reação de cicloadição assimétrica Lu (3+2) pode ser prontamente realizada utilizando-se catalisadores de fosfina quirais. Por exemplo, sob a catálise de uma fosfina bicíclica quiral **P2**, alenoato de etila **1** e acrilato de metila **2** brandamente formam um produto de cicloadição **3** enantiomericamente enriquecido em 80% ee (excesso enantiomérico).

Cicloadição assimétrica Lu (3+2):



Equação para o cálculo do ee:

$$ee = \frac{n_{\text{major}} - n_{\text{minor}}}{n_{\text{major}} + n_{\text{minor}}} \times 100\%$$

n_{major} = quantidade do enantiômero majoritário

n_{minor} = quantidade do enantiômero minoritário

6.5 Marque os centros de quiralidade na fosfina quiral **P2** usando asteriscos. (Nota: 6.0 pt pontos serão descontados para cada asterisco errado até um mínimo de 0 pontos para a nota do item)

6.6 Dê a razão $n_{\text{major}}/n_{\text{minor}}$ do produto **3**.

3.0 pt

A reação de cicloadição Lu (3+2) é uma ferramenta versátil em síntese orgânica. Por exemplo, foi usada com sucesso para sintetizar (-)-hinesol, um componente importante da erva medicinal chinesa Chang Zhu (*Atractylodes lancea* var *Chinensis*). Sob a catálise de PPh_3 , uma ciclohexanona quiral **7** ciclizada

Theory
Organic Molecules in Life
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Moléculas Orgânicas na Vida

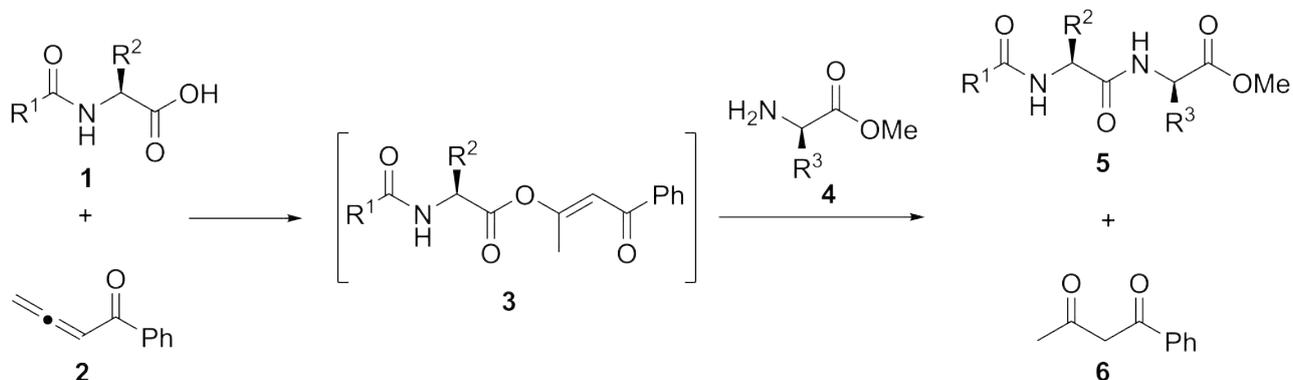
9% do total				
Questão	7.1	7.2	7.3	Total
Pontuação	12	8	12	32
Nota				

A síntese de peptídeos e proteínas complexas é uma tarefa desafiadora. Em 17 de setembro de 1965, cientistas chineses sintetizaram insulina bovina cristalina artificialmente pela primeira vez, marcando uma etapa crucial na jornada de exploração do segredo da vida e inaugurando a era da síntese de proteínas.

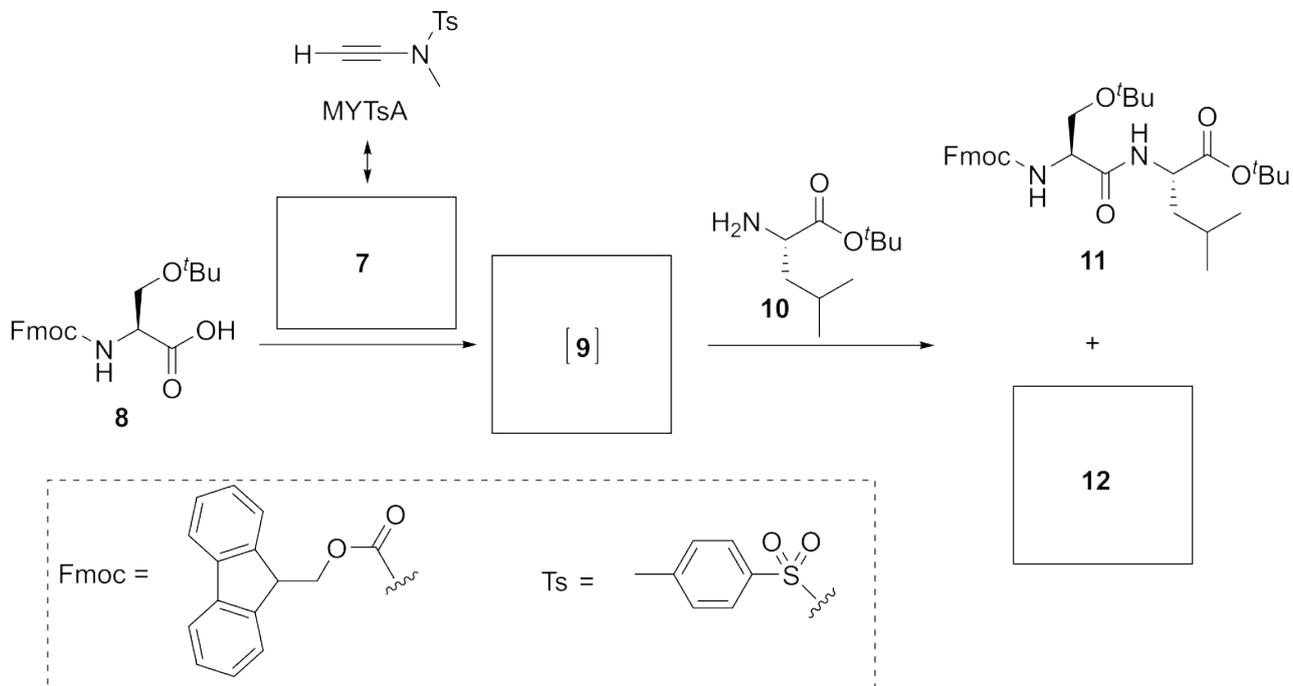


Selo lançado no 50th aniversário (2015) da primeira síntese da insulina bovina cristalina.

O acoplamento de grupos de ácidos carboxílicos com grupos amina para formar uma ligação amídica é a reação mais elementar na síntese de peptídeos e proteínas. Alenona **2** foi relatada como sendo capaz de ativar o ácido carboxílico **1** sob condições reacionais brandas formando o intermediário **3**. O intermediário **3** então reage com a amina **4** para gerar a amida **5** com alto rendimento, junto com o subproduto **6**.



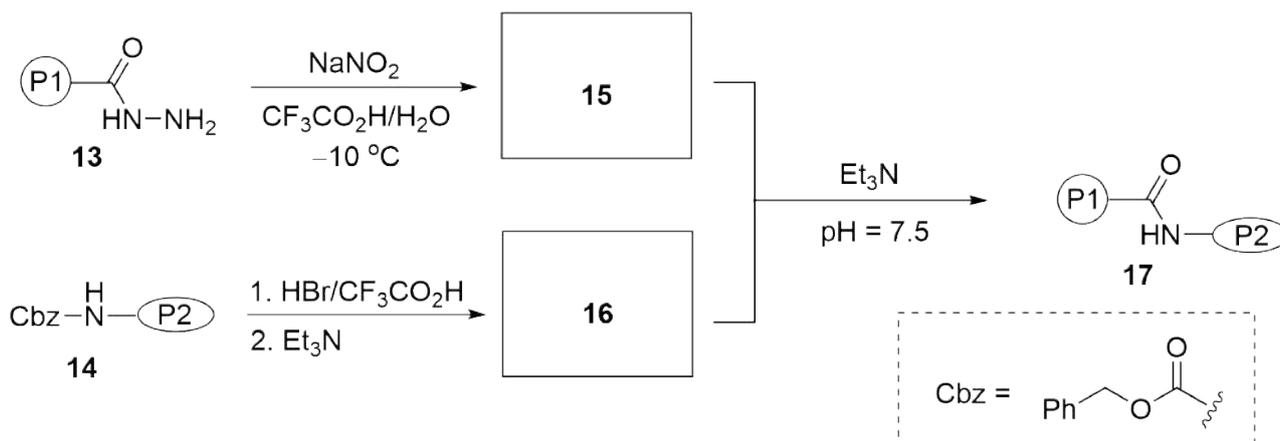
Similarmente, *N*-etnil-*N*-metil-*p*-toluenossulfonamida (MYTsA) com sua estrutura de ressonância principal **7** (o envolvimento do grupo Ts não é considerado) pode ativar o ácido carboxílico da mesma forma que a alenona **2**.



7.1 **Desenhe** as estruturas de **7**, do intermediário **9** e do composto **12**. Mostre a 12.0 pt estereoquímica dos estereocentros.

Conforme o comprimento da cadeia peptídica cresce, a formação de ligações amídicas se torna mais difícil, e os métodos de condensação convencionais não são aplicáveis na síntese de proteínas. Na primeira síntese da insulina bovina cristalina, um método baseado na química da acilhidrazina **13** foi desenvol-

vido para acessar o desafiador acoplamento amídico entre dois peptídeos. Como mostrado nas reações a seguir, o composto **15** reage suavemente com **16** na presença de trietilamina.

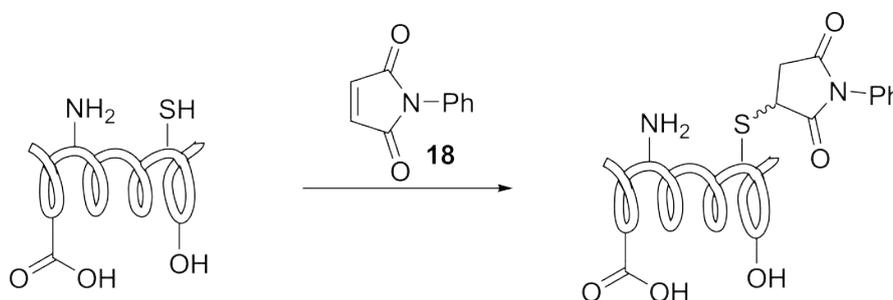


Nota: P1, P2 = peptídeos

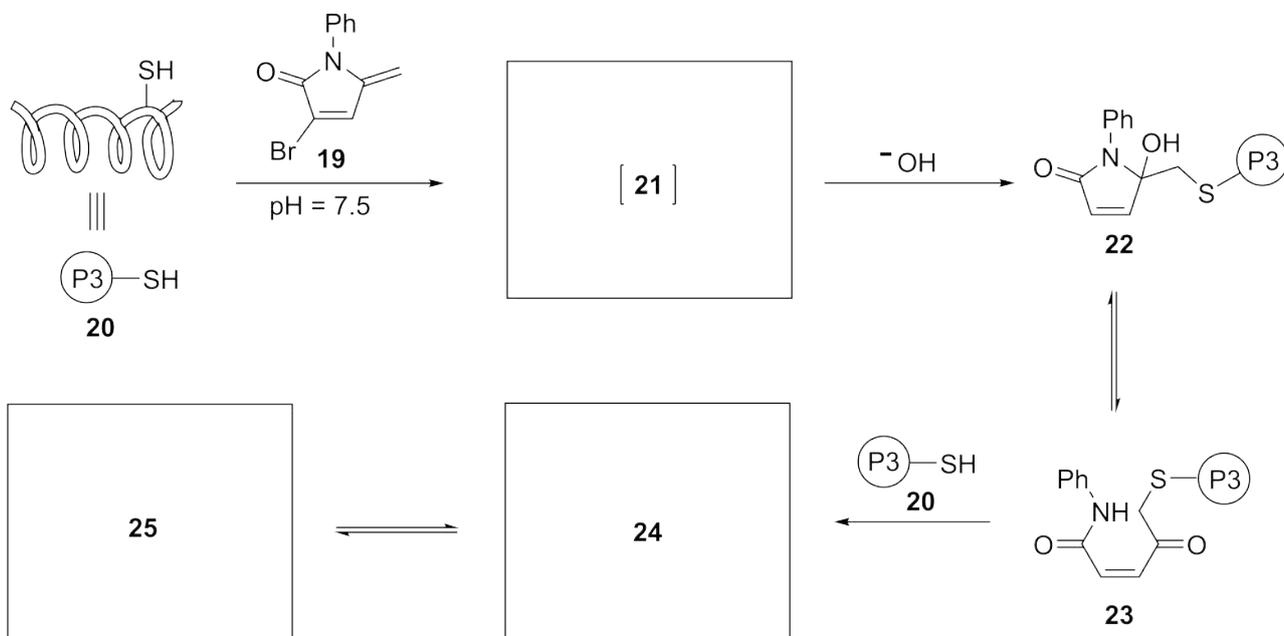
7.2 Desenhe as estruturas dos compostos **15** e **16**.

8.0 pt

Em adição à síntese *de novo*, cientistas podem modificar proteínas existentes. Embora hajam múltiplos sítios reativos na superfície da proteína, tais como grupos amino, grupos tióis e grupos carboxílicos, os grupos tióis mais nucleofílicos são os sítios preferidos quando a proteína é tratada com reagentes eletrofílicos, tais como *N*-fenil maleimida **18** via adição de Michael.



Sob condições básicas brandas (pH = 7,5), o reagente **19** foi proposto para reagir com o grupo tiol da proteína **20** gerando o intermediário neutro **21** que é atacado por hidróxido para formar o composto **22**. O composto **22** pode se equilibrar com uma forma acíclica **23**, e subsequentemente reagir com uma outra proteína **20**. O produto principal resultante pode existir tanto na forma acíclica **24** como na forma cíclica **25** em um modo similar ao equilíbrio entre **22** e **23**.



7.3 **Desenhe** as estruturas do intermediário **21** e dos compostos **24** e **25**. Estere- 12.0 pt
oquímica não é requerida.

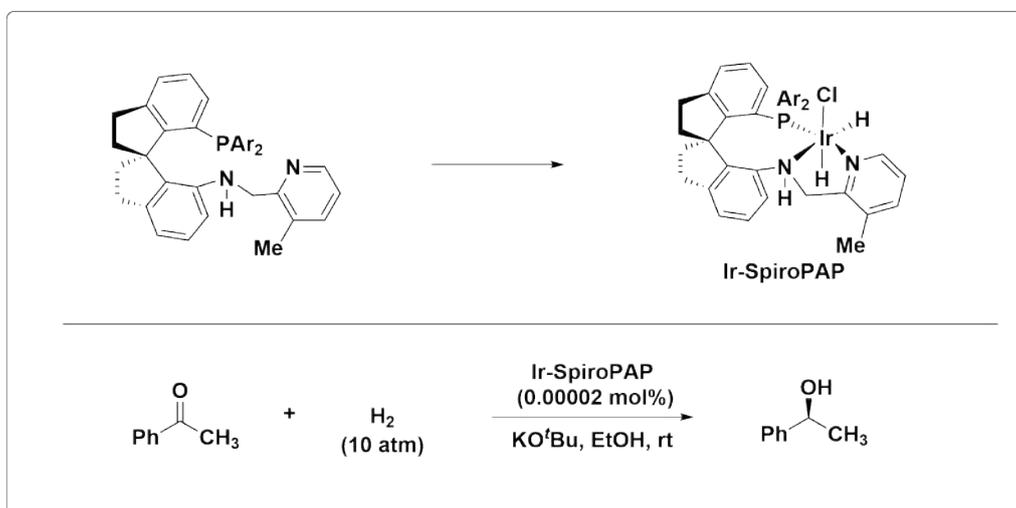
Theory
Amazing Chiral Spiro Catalyst
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

O Incrível Catalisador Espiro Quiral

10% do total									
Questão	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	Total
Pontuação	16	2	2	2	2	8	2	2	36
Nota									

Compostos quirais são importantes para a saúde humana, por exemplo, mais do que 50% dos medicamentos correntemente em uso clínico usam enantiômeros simples de moléculas quirais. Entretanto, sintetizar moléculas quirais na forma enriquecida em um dos enantiômeros é um grande desafio. A equipe do Professor Qilin Zhou da Universidade de Nankai na China desenvolveu uma série de catalisadores espiros quirais com altas atividades, levando a eficiências de sínteses assimétricas a um novo patamar, e sendo largamente utilizados na indústria farmacêutica. Estes catalisadores podem levar até a 99,9% ee (excesso enantiomérico) e podem ser usados em quantidade abaixo de 0,00002 mol%. Esta pesquisa resultou no primeiro lugar na Premiação Nacional de Ciências Naturais da China de 2019.

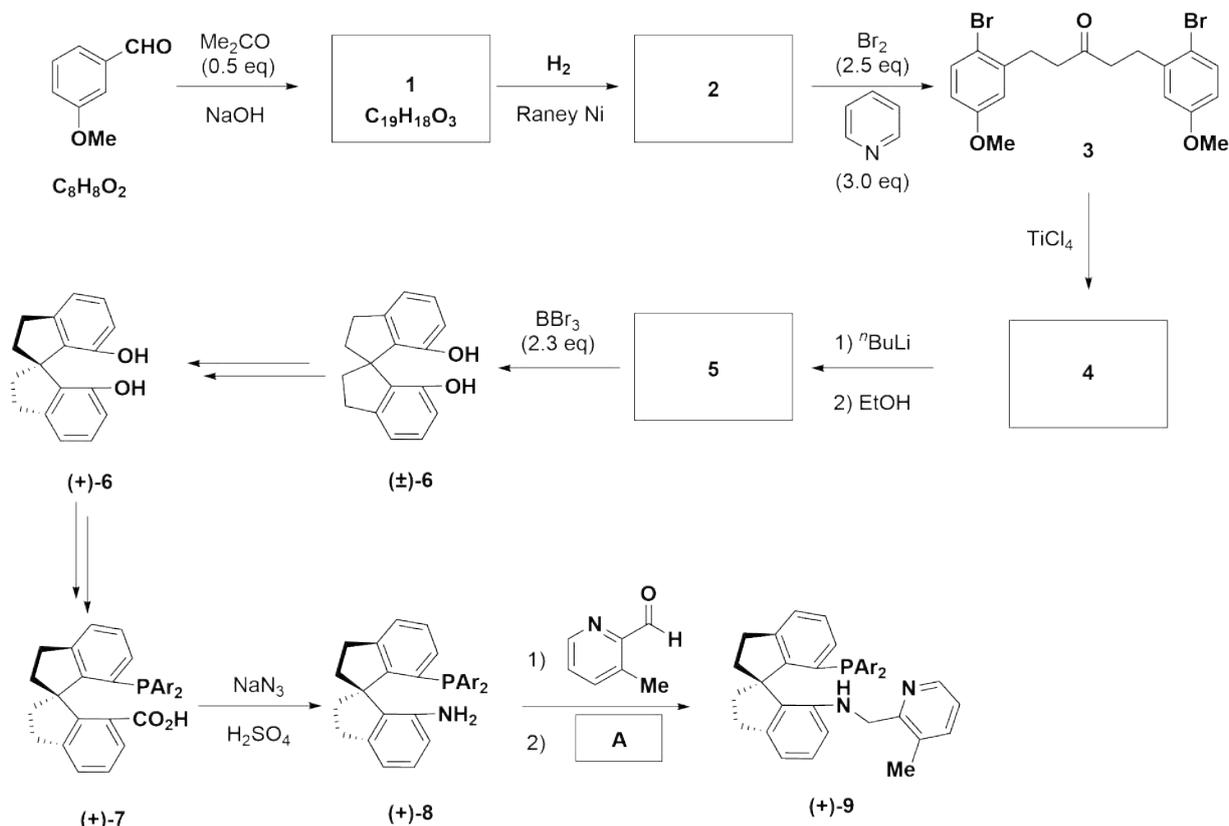


Nota:

$\text{Ar} = 3, 5\text{-}(^t\text{Bu})_2\text{C}_6\text{H}_3$

Parte A

A rota sintética do ligante quiral EspiroPAP é mostrada no esquema a seguir.



Nota:

eq = equivalente

Ar = 3, 5-^tBu)₂C₆H₃

8.1 Desenhe as estruturas de **1**, **2**, **4**, **5**. (Estereoquímica não é considerada). 16.0 pt

8.2 A partir dos seguintes reagentes, qual "reagente **A**" **NÃO PODE** ser usado na transformação de **8** em **9**? 2.0 pt

- (a) NaBH(OAc)₃
- (b) NaBH₃CN
- (c) NH₂NH₂, NaOH
- (d) NaBH₄

O composto **6** espiro racêmico reage com o (-)-cloroformiato de mentila (**10**) para gerar os compostos **11a** e **11b**, que podem ser separados por cromatografia em coluna, seguida pela hidrazinólise para obter os compostos opticamente puros (+)-**6** e (-)-**6**.

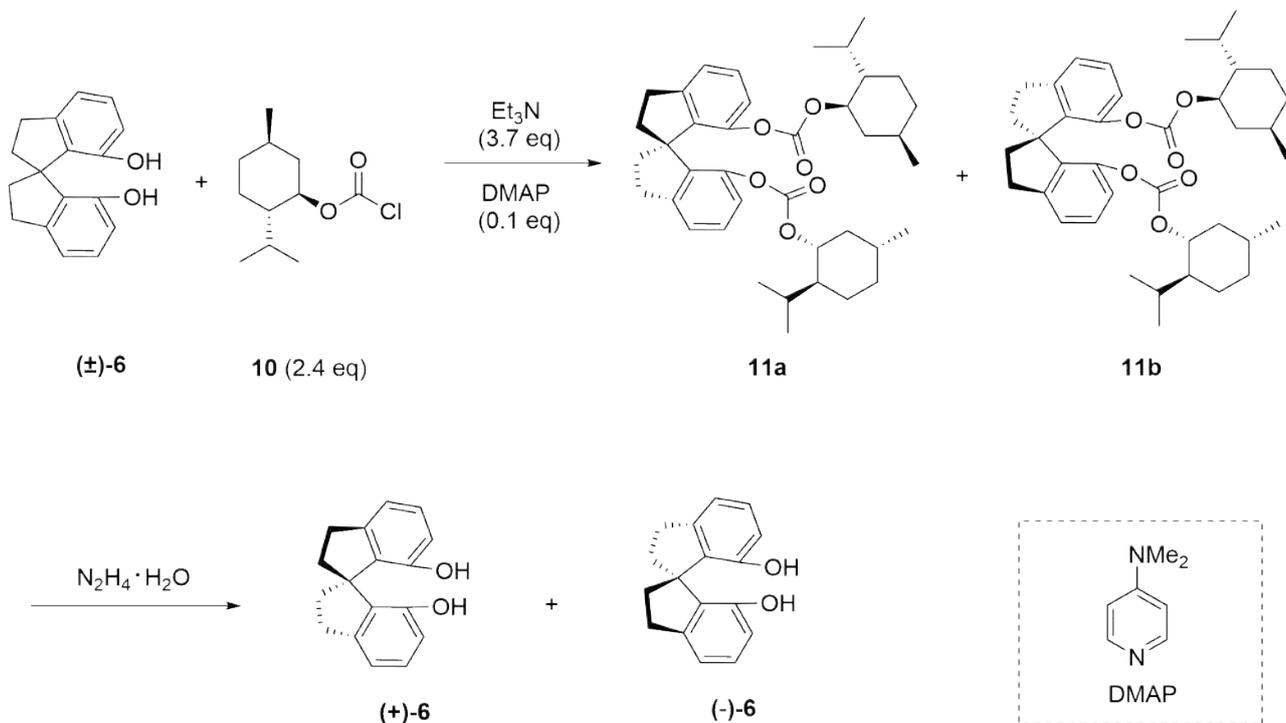
Theory



BRA-4 T-8 Q-3

Q8-3

Português Brasil (Brazil)



Nota:

eq = equivalente

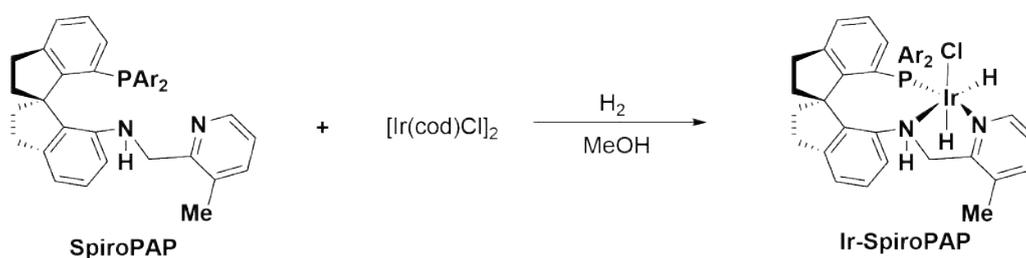
8.3 Assinale a afirmação correta abaixo.

2.0 pt

- (a) Compostos **11a** e **11b** são um par de enantiômeros.
- (b) Compostos **11a** e **11b** são um par de diastereoisômeros.
- (c) Compostos **11a** e **11b** são um par de isômeros *cis-trans*.
- (d) Compostos **11a** e **11b** são um par de isômeros conformacionais.

Parte B

O Ir-EspiroPAP foi preparado pela reação do EspiroPAP com $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (cod é cicloocta-1,5-dieno) em MeOH sob hidrogênio, como mostrado abaixo.



Theory



BRA-4 T-8 Q-4

Q8-4

Português Brasil (Brazil)

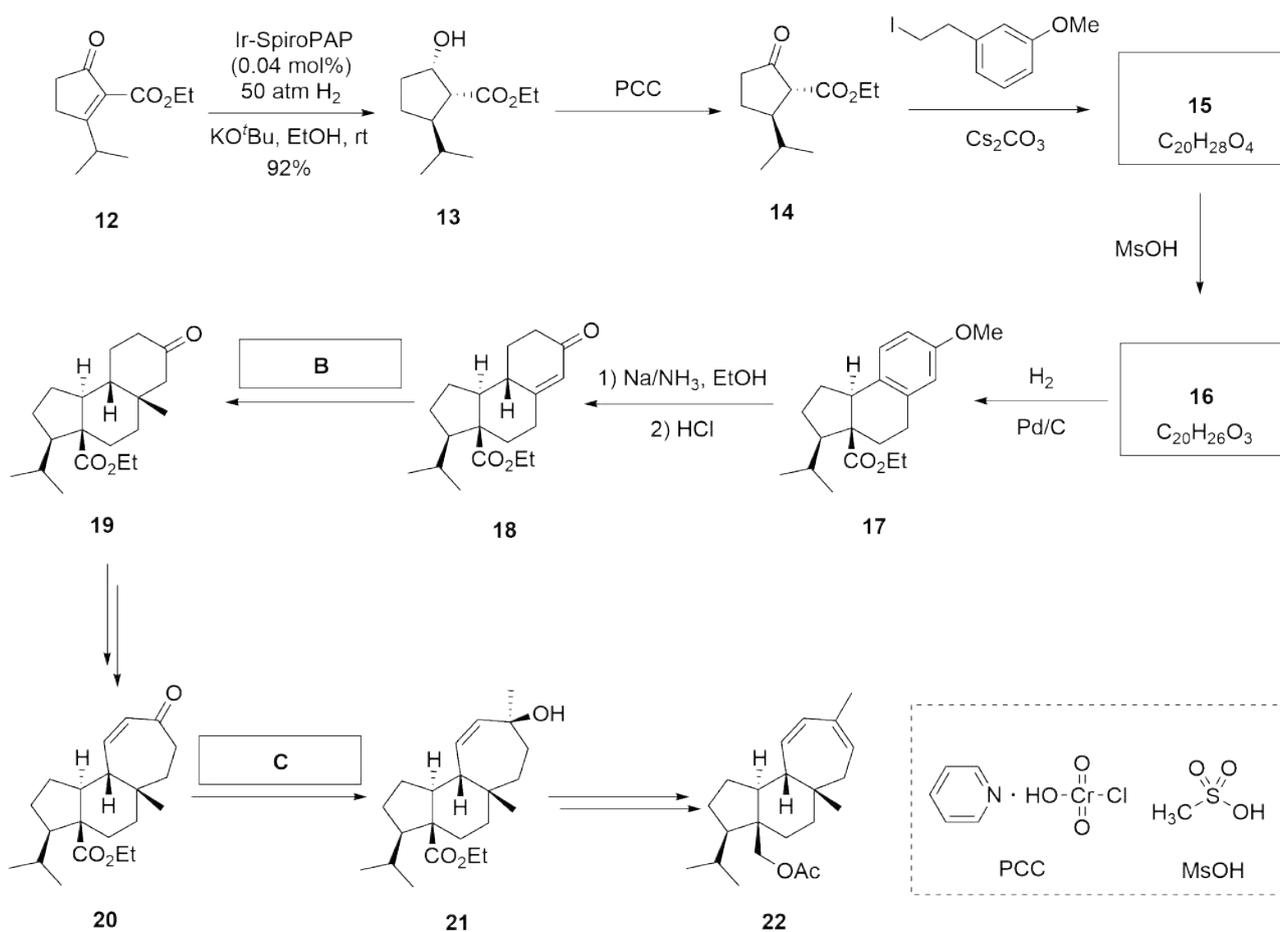
Nota:

Ar = 3, 5-(^tBu)₂C₆H₃

8.4 Escreva o número de oxidação do Ir no catalisador Ir-EspiroPAP. 2.0 pt

8.5 Escreva o número de elétrons de valência dos orbitais d para o metal Ir no catalisador Ir-EspiroPAP. 2.0 pt

O catalisador espiro quiral Ir-EspiroPAP foi usado para a síntese assimétrica total do diterpeno do tipo Mulinano **22**, como mostrado abaixo.



8.6 Desenhe as estruturas de **15** e **16**, incluindo a estereoquímica apropriada. 8.0 pt

Theory



BRA-4 T-8 Q-5

Q8-5

Português Brasil (Brazil)

8.7 A partir dos seguintes reagentes, **assinale** o melhor para **B**. 2.0 pt

(a) MeLi/CeCl₃
(b) MeLi/CuI
(c) MePh₃P⁺I⁻, ⁿBuLi
(d) Me₃S⁺I⁻, NaH

8.8 A partir dos seguintes reagentes, **assinale** o melhor para **C**. 2.0 pt

(a) MeLi/CeCl₃
(b) MeLi/CuI
(c) MePh₃P⁺I⁻, ⁿBuLi
(d) Me₃S⁺I⁻, NaH

Theory
Total Synthesis of Capitulactone
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

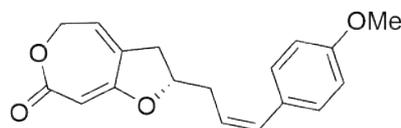
Síntese Total da Capitulactona

9% do total					
Questão	9.1	9.2	9.3	9.4	Total
Pontuação	24	2	16	2	44
Nota					

A planta da *Curculigo capitulata* cresce no sul da China e tem sido usada há muito tempo na medicina herbal (fitoterapia) tradicional chinesa para o tratamento de muitas doenças. Capitulactona (**1**) foi isolada das raízes de *Curculigo capitulata*. Sua estrutura com configuração absoluta foi inequivocamente estabelecida por uma combinação de dados espectroscópicos e síntese total.

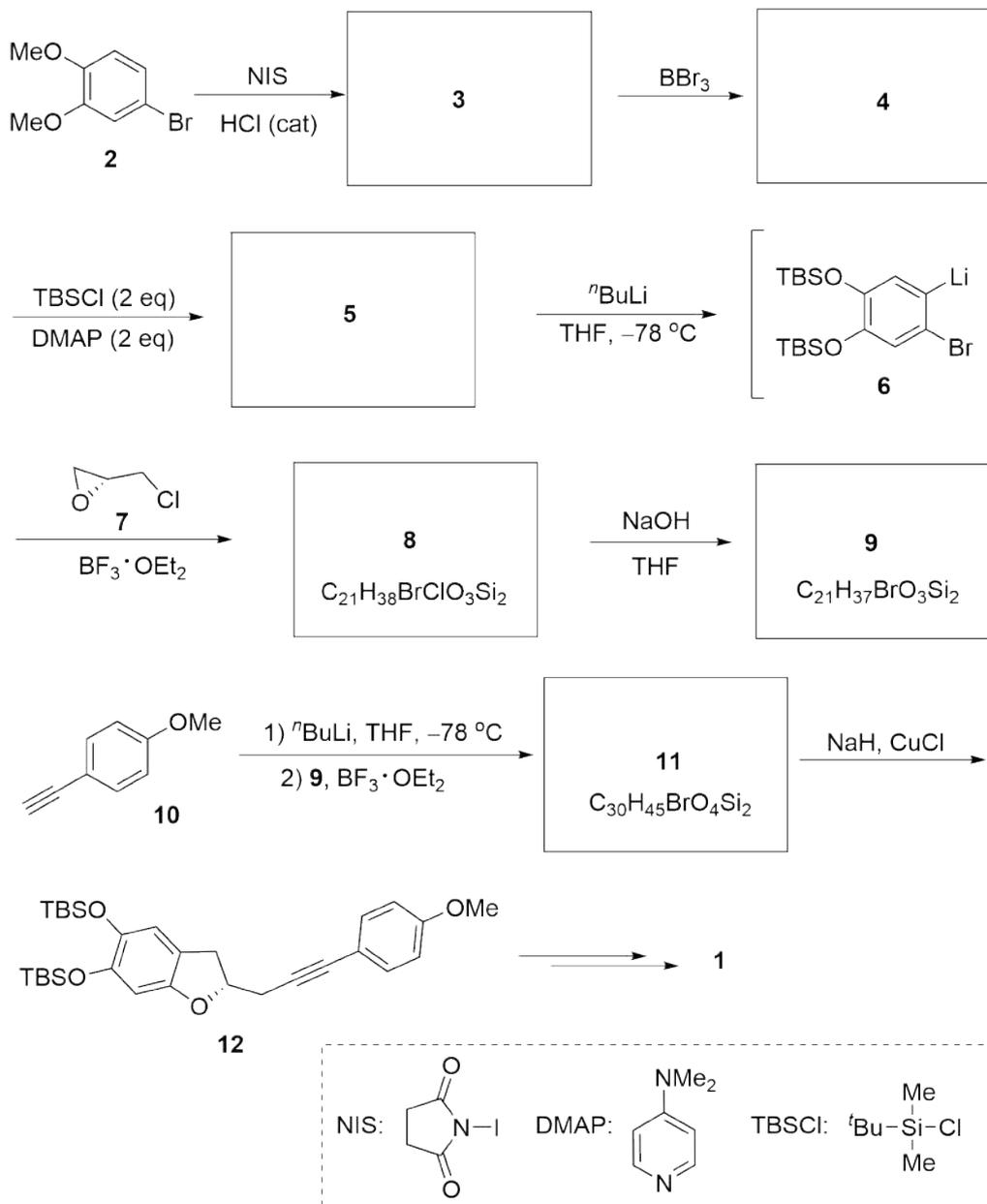


Curculigo capitulata



Capitulactone (**1**)

A síntese total de **1** inicia com a iodação do 4-bromoveratrol **2**, disponível comercialmente, através de um intermediário chave **12**, como mostrado no seguinte esquema.



Nota:

cat = catalisador

eq = equivalente

9.1 **Desenhe** as estruturas dos compostos 3-5, 8, 9 e 11 e mostre as estereoquímicas dos estereocentros. 24.0 pt

Theory

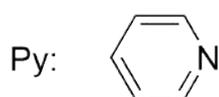
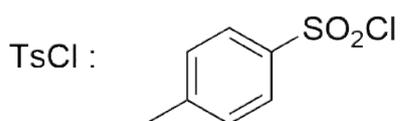
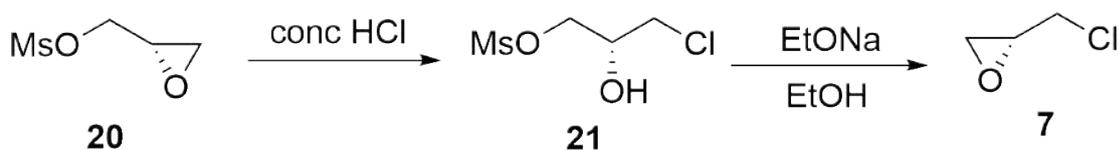
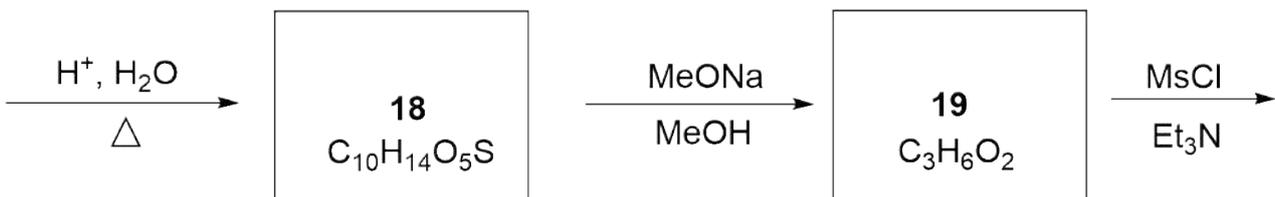
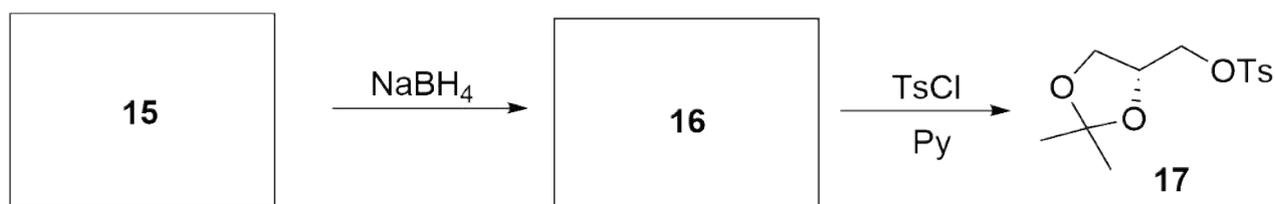
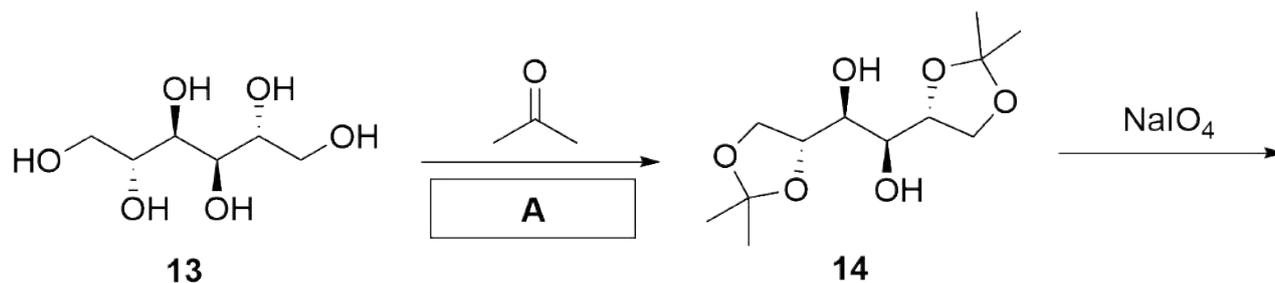


BRA-4 T-9 Q-3

Q9-3

Português Brasil (Brazil)

(*R*)-Epicloridrina (**7**) foi preparada a partir de (+)-manitol (**13**) através da rota mostrada abaixo.



Nota:

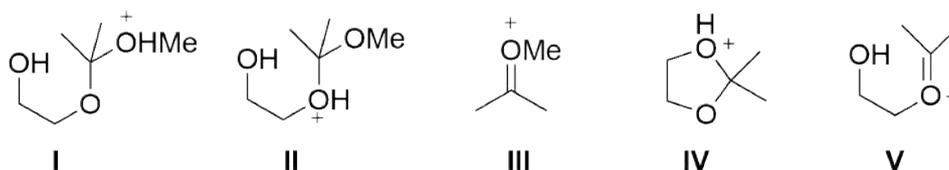
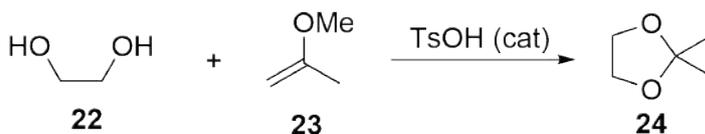
eq = equivalente

conc = concentrado

- 9.2** A partir das seguintes condições, **assinale** a melhor para **A**. 2.0 pt
- (a) Piridina
(b) 5% KOH/H₂O
(c) 1% HCl/H₂O
(d) ZnCl₂ Anidro

- 9.3** **Desenhe** as estruturas dos produtos intermediários **15**, **16**, **18** e **19** e mostre as 16.0 pt
estereoquímicas dos estereocentros.

O dicetal **14** pode também ser preparado pelo tratamento de (+)-manitol (**13**) com 2-metoxipropeno (**23**) na presença de uma quantidade catalítica de ácido toluenossulfônico (TsOH) em tolueno anidro. A reação modelo é mostrada abaixo.



- 9.4** O mecanismo proposto para esta reação envolve os intermediários chaves (**I-V**) como mostrado acima, **assinale** a ordem correta de formação dos intermediários chaves durante o processo reacional. 2.0 pt
- (a) **I, II, III, IV, V**
(b) **III, II, I, V, IV**
(c) **III, I, II, IV, V**
(d) **III, I, II, V, IV**