



## Instruções Gerais



- Utilize apenas caneta para escrever. A sua calculadora deve ser não programável.
- O exame teórico contém **65 páginas**, sem incluir as instruções gerais.
- O exame contém **9 problemas**.
- O exame tem duração de **5 horas**.
- **Comece** o exame apenas qual lhe for dada a ordem para tal.

Todos os resultados devem ser apresentados na área designada para o efeito nas **folhas de resposta**. Se necessário, utilize o verso das folhas do exame para rascunho. Respostas escritas fora das caixas de resposta não serão pontuadas!

Apresente todos os cálculos efectuados. A pontuação total só será dada a respostas corretas em que os passos intermédios se encontram descritos.

- Será dado um aviso pelo vigilante da sala **30 minutos** antes do final do exame.
- **Deve parar** de escrever imediatamente quando for dada a ordem de parar. Continuar a escrever levará à anulação do exame.
- A versão oficial do exame, em inglês, está disponível sob pedido para esclarecimentos.
- Não está autorizado(a) a sair do local do exame sem permissão. Se precisar de alguma assistência (calculadora avariada, casa de banho, etc), levante a mão e avise um vigilante.

**BOA SORTE!**



## Problemas e Informações sobre Pontuação

Problema n°	Título	Pontuação Total	% da Pontuação Total
1	Os Dois Gatos da Turquia: o Van Turco e o Angorá	24	8
2	Um conto de um Intermediário Reactivo	77	10
3	(±)-Coerulescina	51	8
4	A Simetria é que Importa!!!	66	10
5	Konya, Cenoura, Beta-caroteno, Vitamina A, Sistema Imunitário, Visão	100	14
6	Termodinâmica através de uma viagem Interestelar	80	12
7	Ftalocianinas	85	12
8	Compostos de Boro e Armazenamento de Hidrogénio	58	14
9	Quantificação de Iões de Metais Pesados	100	12
	<b>TOTAL</b>	<b>641</b>	<b>100</b>

# Theory IChO 2020



# G0-3

Português Europeu (Portugal)

---

## Autores

ALANYALIOĞLU, Murat, *Atatürk University*

AYDOĞAN, Abdullah, *İstanbul Technical University*

BURAT, Ayfer Kalkan, *İstanbul Technical University*

DAĞ, Ömer, *Bilkent University*

DAŞTAN, Arif, *Atatürk University*

KILIÇ, Hamdullah, *Atatürk University*

METİN, Önder, *Koç University*

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*

TÜRKMEN, Yunus Emre, *Bilkent University*

ÜNLÜ, Caner, *İstanbul Technical University*

YILMAZ, İsmail, *İstanbul Technical University*

YURTSEVER, Mine, *İstanbul Technical University*

## Editor

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*



## Constantes Físicas e Equações

Número de Avogadro	$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1.3807 \times 10^{23} \text{ JK}^{-1}$
Constante Universal dos Gases	$R = 8.3145 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm LK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Velocidade da luz	$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$
Constante de Planck	$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ Js}$
Constante de Faraday	$F = 9,6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Massa do electrão	$m_e = 9,1093 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Pressão Padrão	$P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Pressão Atmosférica	$P_{atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$
Zero da escala Celsius	273.15 K
1 picómetro (pm)	$10^{-12} \text{ m}; 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
1 nanómetro (nm)	$10^{-9} \text{ m}$
	$1 \text{ eV} = 1.6021 \times 10^{-19} \text{ J}$
	$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$
Unidade de Massa Atómica (amu)	$1 \text{ amu} = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Carga de um electrão	$1.6021 \times 10^{-19} \text{ C}$
Equação dos Gases Ideais	$PV = nRT$



## Constantes Físicas e Equações

Entalpia	$H = U + PV$
Energia Livre de Gibbs	$G = H - TS$
	$\Delta_r G = \Delta G^0 + RT \ln Q$
	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE_{cell}^0$
Varição da Entropia	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$ , where $q_{rev}$ is heat for the reversible process
Varição da Entropia	$\Delta S = nR \ln \frac{v_2}{v_1}$ (for isothermal expansion of an ideal gas)
Equação de Nernst	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{oxidation}}{C_{reduction}}$
Energia de um fóton	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Leis de velocidade integradas	
Ordem Zero	$[A] = [A]_0 - kt$
Primeira Ordem	$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$
Segunda Ordem	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Equação de Arrhenius	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Equação para curva de calibração linear	$y = mx + n$
Equação de Lambert-Beer	$A = \epsilon lc$

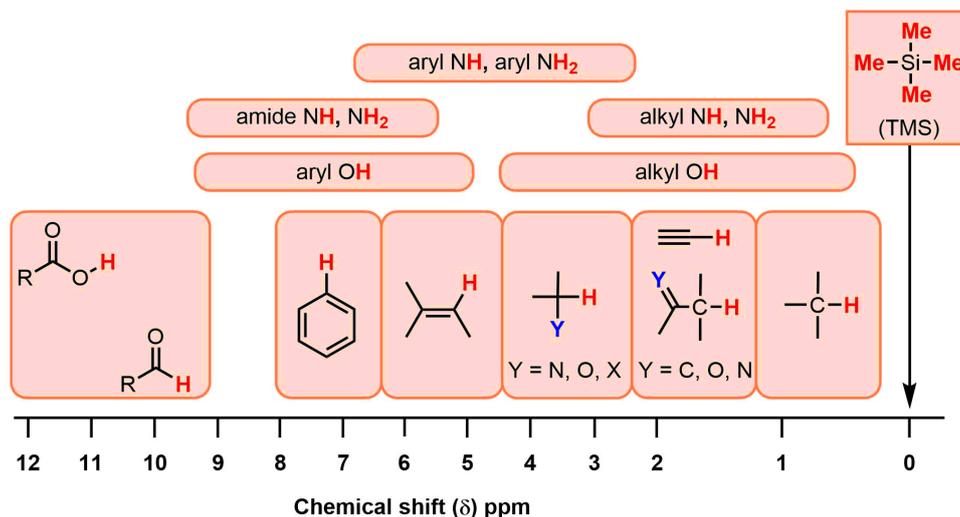


## Tabela Periódica dos Elementos

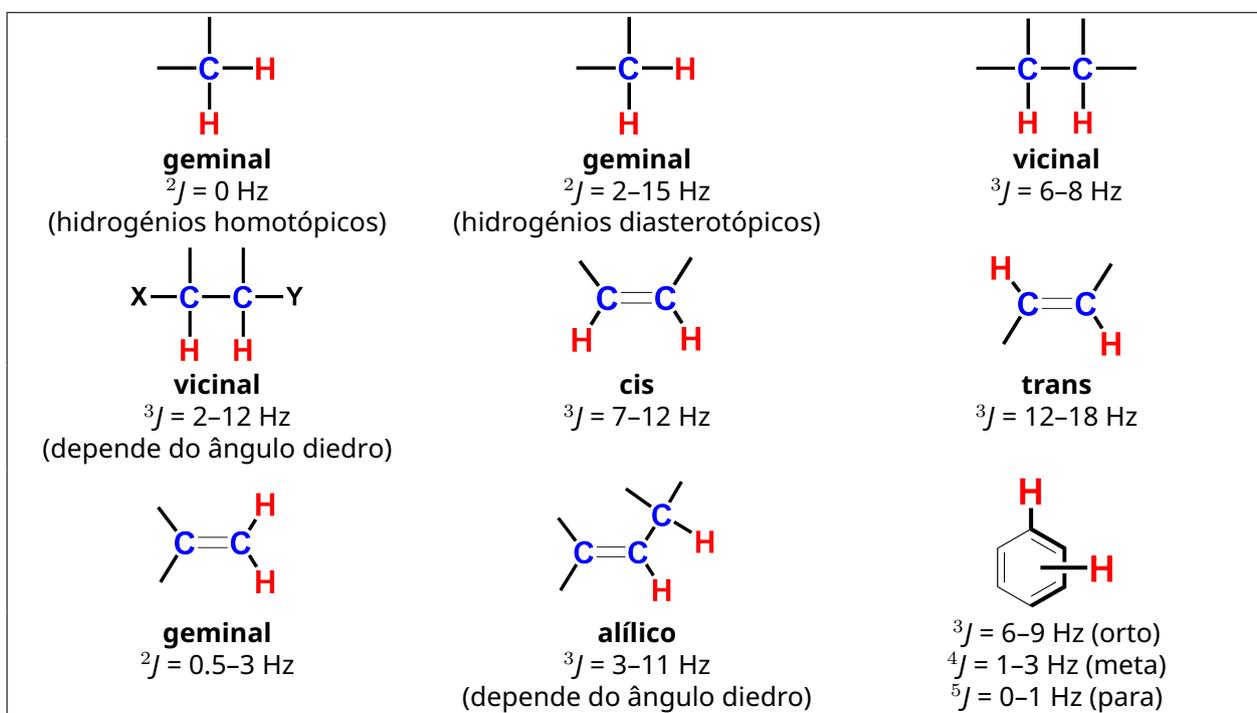
1																	18	
1 H 1.008	2		atomic number <b>Symbol</b> atomic weight										13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18	
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95	
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80	
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3	
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -	
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -	

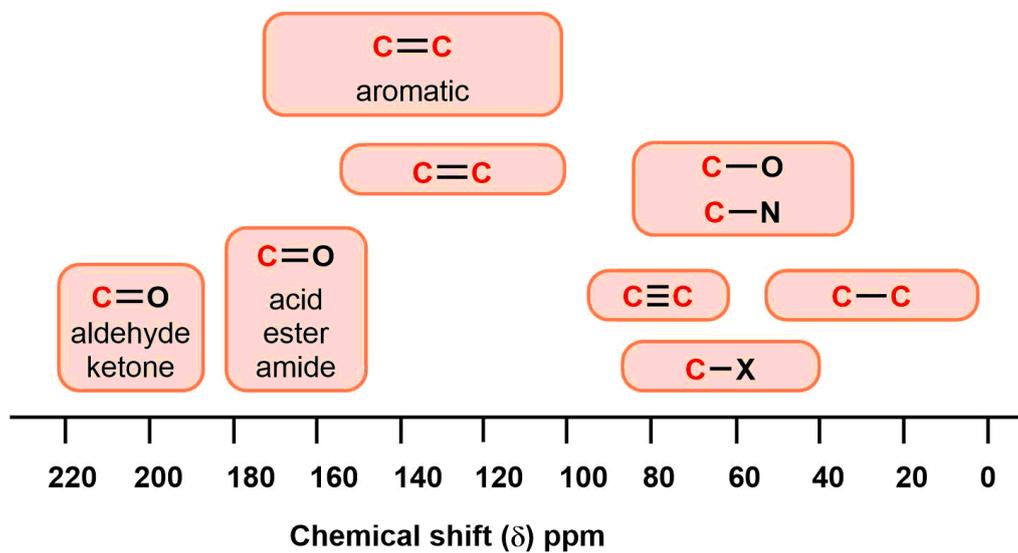
57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



Desvios Químicos de  $^1\text{H}$ 

## Constantes de acoplamento típicas



Desvios Químicos de  $^{13}\text{C}$ 



## Tabela de Frequência de Absorção no Infravermelho

Grupo Funcional	Tipo de Vibração	Região da Frequência de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidade
<b>Álcoois</b>			
O-H	(enlongamento, com ligação de hidrogénio)	3600-3200	forte, larga
	(enlongamento, livre)	3700-3500	forte, fina
C-O	enlongamento	1150-1050	forte
<b>Alcanos</b>			
C-H	enlongamento	3000-2850	forte
	dobramento	1480-1350	variável
<b>Alcenos</b>			
=C-H	enlongamento	3100-3010	média
	enlongamento	1000-675Ha	forte
C=C	enlongamento	1680-1620	variável
<b>Haletos de alquilo</b>			
C-F	enlongamento	1400-1000	forte
C-Cl	enlongamento	800-600	forte
C-Br	enlongamento	600-500	forte
C-I	enlongamento	500	forte
<b>Alcinos</b>			
C-H	enlongamento	3300	forte, fino
$\text{C}\equiv\text{C}$	enlongamento	2260-2100	variável, ausente em alcinos simétricos



## Tabela de Frequência de Absorção no Infravermelho

<b>Aminas</b>			
N-H	alongamento	3500-3300	média (aminas primárias possuem duas bandas; aminas secundárias possuem uma banda, normalmente muito fraca)
C-N	alongamento	1360-1080	média-fraca
N-H	dobramento	1600	média
<b>Aromáticos</b>			
C-H	alongamento	3100-3000	média
C=C	alongamento	1600-1400	média-fraca, múltiplas bandas
<b>Carbonilos</b>			
C=O	alongamento	1820-1670	forte
<b>Ácidos</b>			
C=O	alongamento	1725-1700	forte
O-H	alongamento	3300-2500	forte, muito larga
C-O	alongamento	1320-1210	forte
<b>Aldeídos</b>			
C=O	alongamento	1740-1720	forte
C-H	alongamento	2850-2820 & 2750-2720	média, duas bandas
<b>Amidas</b>			
C=O	alongamento	1690-1640	forte
N-H	alongamento	3500-3100	Amidas não substituídas têm duas bandas
	dobramento	1640-1550	

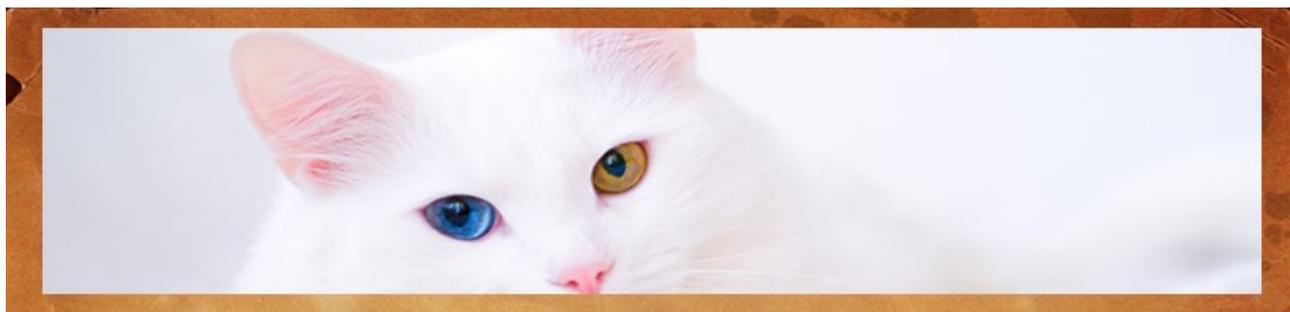


## Tabela de Frequência de Absorção no Infravermelho

<b>Anidridos</b>			
C=O	enlongamento	1830-1800 & 1775-1740	duas bandas
<b>Ésteres</b>			
C=O	enlongamento	1750-1735	forte
C-O	enlongamento	1300-1000	duas bandas ou mais
<b>Cetonas</b>			
acíclicas	enlongamento	1725-1705	forte
cíclicas	enlongamento	anel de 3 lados - 1850	forte
	enlongamento	anel de 4 lados - 1780	forte
	enlongamento	anel de 5 lados - 1745	forte
	enlongamento	anel de 6 lados - 1715	forte
	enlongamento	anel de 8 lados - 1705	forte
$\alpha, \beta$ -insaturadas	enlongamento	1685-1665	forte
conjugação desloca a absorção para menores números de onda			
cetonas arílicas	enlongamento	1700-1680	forte
<b>Éteres</b>			
C-O	enlongamento	1300-1000 (1150-1070)	forte
<b>Nitrilos</b>			
C $\equiv$ N	enlongamento	2260-2210	média
<b>Nitro</b>			
N-O	enlongamento	1560-1515 & 1385-1345	forte, duas bandas



## Os Dois Gatos da Turquia: o Van Turco e o Angorá



Considerado por alguns o mais bonito dos gatos, o gato Van da Turquia é uma raça pura que vive apenas na bacia do lago Van. O gato de Ancara é outra raça endémica da Turquia. Juntos são chamados de gato Angorá. Possuem como característica predominante os seus olhos, cada um de uma cor diferente.

Van cat

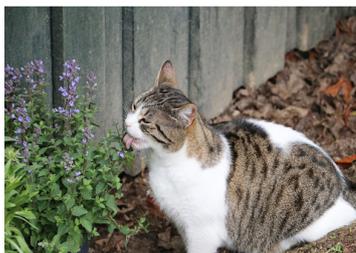


Ankara cat

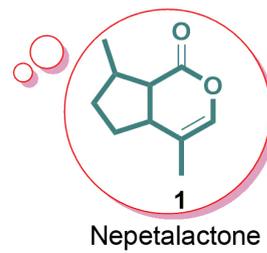
*Nepeta cataria* (catnip)

Tal como os humanos, os gatos podem por vezes ficar stressados ou raivosos. Tal como as pessoas ficam mais alegres por acção da melatonina, o stress dos gatos pode ser reduzido e a sua felicidade induzida graças a um produto natural. Nepetalactona é um composto orgânico isolado da erva-gateira (*Nepeta cataria*), que age como um atractivo de gato. A Nepetalactona é um monoterpénóide bicíclico com dez carbonos, derivado do isopreno e com dois anéis fundidos: um ciclopentano e uma lactona.

Cat eating catnip in the garden

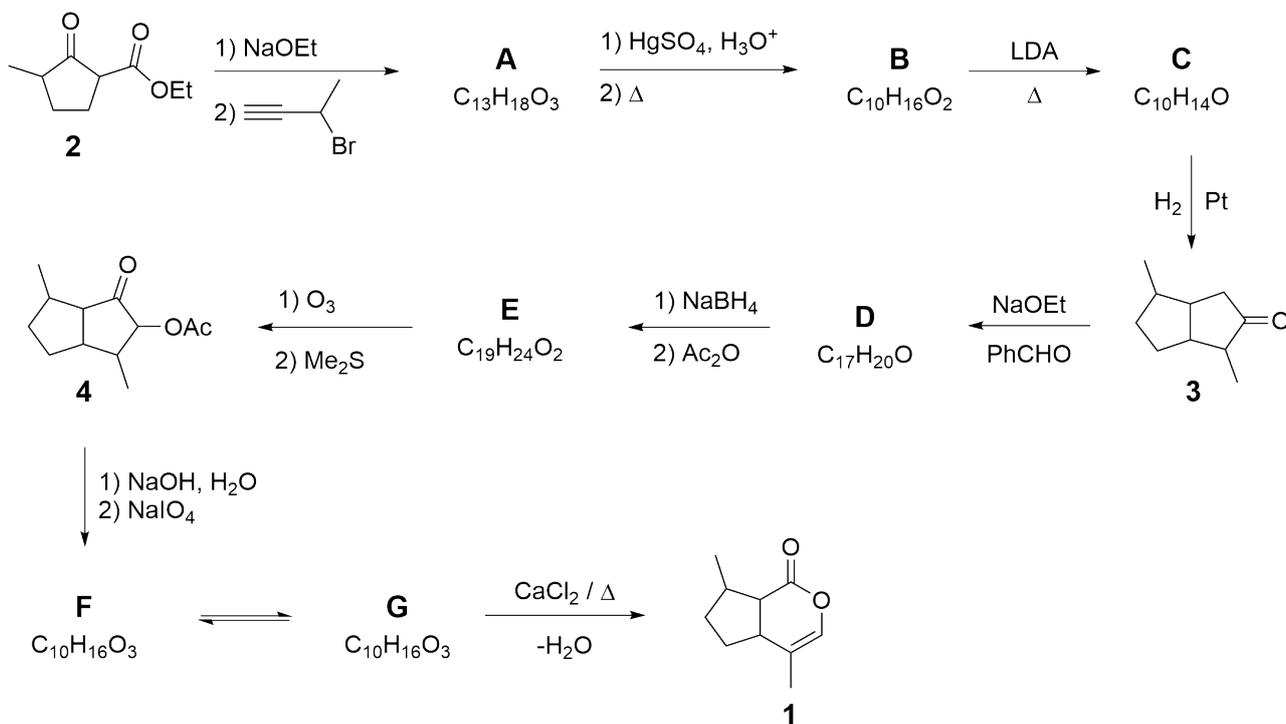


Cat's dream





## Síntese total da Nepetalactona:



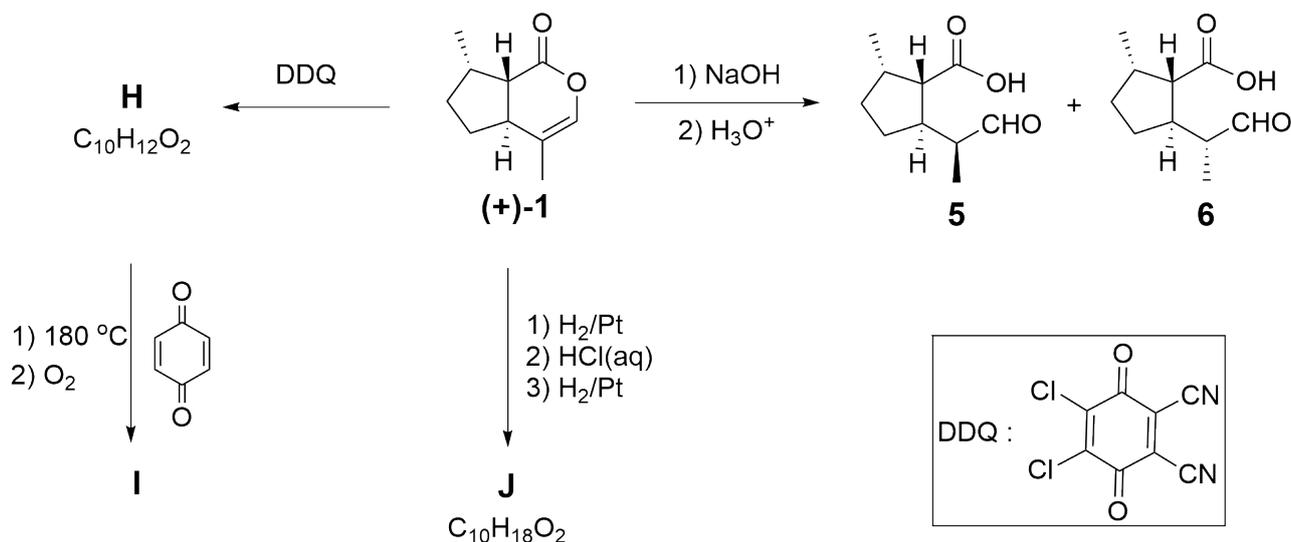
1.1 O esquema acima descreve a síntese total de nepetalactona. **Represente** as estruturas de **A-G**, sem indicar a estereoquímica. 14.0pt

**Dicas:**

- **A** apresenta uma banda forte e estreita a  $3300\text{ cm}^{-1}$  no espectro de IR.
- **A**, **B**, e **F** são compostos monocíclicos, enquanto que **C**, **D**, **E** e **G** são compostos bicíclicos.
- **F** apresenta um duplete a 9,8 ppm no espectro RMN de  $^1H$ .



## Reacções da Nepetalactona:



O esquema acima apresenta algumas reacções de um dos isómeros enantiopuros da nepetalactona **1**. Três dos produtos de reacção, **5**, **6** e **J**, são utilizados como repelente de insectos.

**1.2** Qual ou quais da(s) alternativa(s) seguintes é/são verdadeira(s) para a relação entre **5** e **6**? **Assinale** a(s) resposta(s) correcta(s) na sua folha de respostas. 4.0pt

A reacção de **1** com DDQ produz um composto altamente conjugado **H**. A reacção térmica de **H** com *p*-quinona produz o composto **I** com massa molar de 226,28 g/mol.

**1.3** **Represente** as estruturas de **H**, **I** e **J** indicando a estereoquímica. 6.0pt

**Dicas:**

- Durante a formação de **I** ocorrem, sequencialmente, reacções pericíclicas e uma reacção de oxidação (devido à presença de  $O_2$ ), e forma-se um gás bastante conhecido.
- **J** possui uma banda forte e muito larga entre  $3300$  e  $2500\text{ cm}^{-1}$  no espectro de IV.



## Os Dois Gatos da Turquia: o Van Turco e o Angorá

1.1 (14.0 pt)

<b>A</b>	<b>B</b>
<b>C</b>	<b>D</b>
<b>E</b>	<b>F</b>
<b>G</b>	



1.2 (4.0 pt)

- Enantiómeros
- Diastereoisómeros
- Idênticos
- Estereoisómeros

1.3 (6.0 pt)

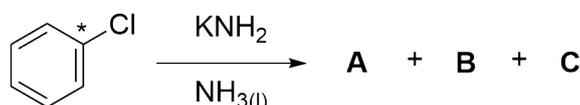
<b>H</b>	<b>I</b>
<b>J</b>	



## Um Conto de um Intermediário Reactivo

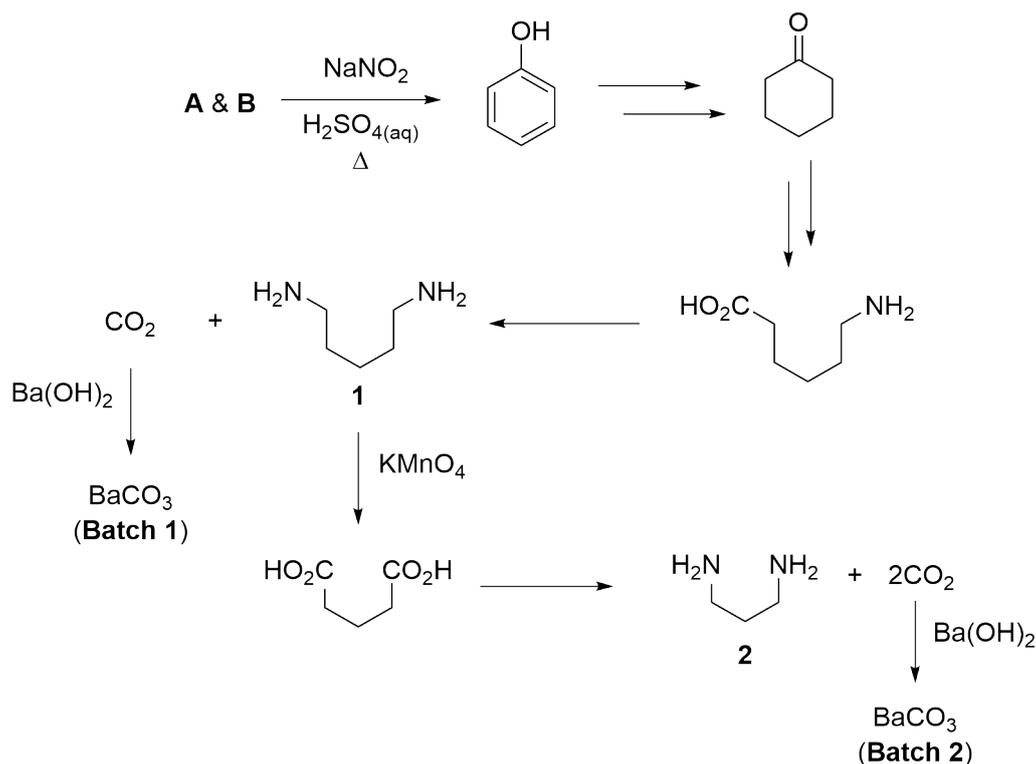
Os arinos são uma classe especial de intermediários reactivos. A primeira prova experimental para a estrutura de um arino (benzino) foi demonstrada em 1953 pelas elegantes experiências de marcação isotópica por John D. Roberts e colegas.

Numa experiência, clorobenzeno cujo carbono na posição 1 foi marcado com  $^{14}\text{C}$  radioativo, reagiu com  $\text{KNH}_2$  em  $\text{NH}_3$  líquido para formar quantidades iguais dos isómeros isotópicos **A** e **B** juntamente com o sal inorgânico **C**. Esta reacção ocorre por formação de um intermediário arino **D**.



**2.1** **Represente** as estruturas de **A**, **B** e **D**, e **indique** a fórmula molecular de **C**. 7.0pt  
**Indique** a(s) posição(ões) do(s) carbono(s) marcado(s)  $^{14}\text{C}$  com um asterisco (\*) quando aplicável.

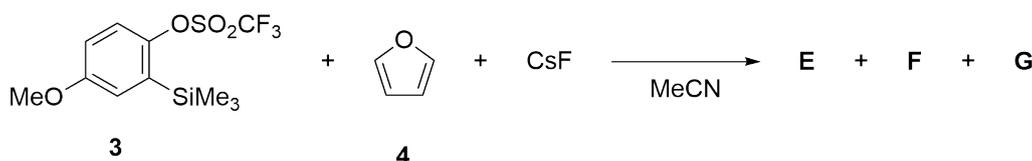
A análise do(s) produto(s) marcados com  $^{14}\text{C}$  foi efectuada por experiências de degradação (os carbonos marcados com  $^{14}\text{C}$  não estão indicados nas estruturas). A radioactividade dos intermediários e dos produtos finais foi examinada.





**2.2 Assinale** na folha de respostas os intermediários e produtos em que é esperado observar-se radioactividade. 9.0pt

Para facilitar a formação de arinos, Kobayashi e colaboradores desenvolveram um protocolo de geração de arinos induzida por fluoreto. Através deste método, o derivado de benzeno **3** reage com o furano (**4**), na presença de CsF, para formar **E**, **F** e **G**.



- A análise por combustão de **E** revelou a seguinte composição atómica: 75,8% de carbono, 5,8% de hidrogénio e 18,4% de oxigénio.
- **E** não possui um protão lábil que seja substituível por D<sub>2</sub>O em espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H.
- **F** é um composto iónico.

**2.3 Represente** as estruturas de **E**, **F** e **G** sem indicar a estereoquímica. 8.0pt

Na ausência de um nucleófilo ou "trapping agent" e em condições favoráveis, os arinos podem sofrer ciclodimerização do tipo [2+2] ou ciclotrimerização do tipo [2+2+2]. O arino obtido quando **3** é tratado com um equivalente de CsF em MeCN pode originar, em princípio, quatro produtos de dimerização e trimerização diferentes (**H-K**).

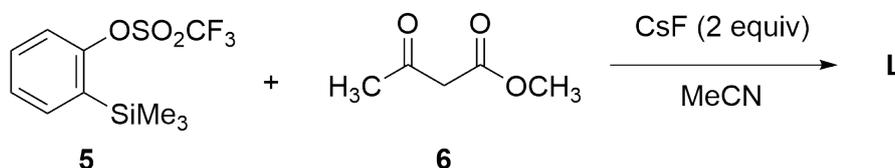
- **H** tem dois planos de simetria.
- É esperado que **I** apresente 21 sinais no espectro de <sup>13</sup>C-NMR.
- **I** e **J** ambos exibem um valor *m/z* de 318.1 no seu espectro de massa.

**2.4 Represente** as estruturas de **H-K**. 16pt

Quando o **5** reage com o β-cetoéster **6** na presença de 2 equivalentes de CsF a 80 °C, obtém-se **L** como produto maioritário.

Os dados de <sup>1</sup>H-NMR e <sup>13</sup>C-NMR para o composto **L**, em CDCl<sub>3</sub>, são os seguintes:

- <sup>1</sup>H-NMR: δ 7.79 (dd, *J* = 7.6, 1.5 Hz, 1H), 7.47–7.33 (m, 2H), 7.25–7.20 (m, 1H), 3.91 (s, 2H), 3.66 (s, 3H), 2.56 (s, 3H) ppm.
- <sup>13</sup>C-NMR: δ 201.3, 172.0, 137.1, 134.4, 132.8, 132.1, 130.1, 127.5, 51.9, 40.2, 28.8 ppm.





**2.5** Represente a estrutura de **L**.

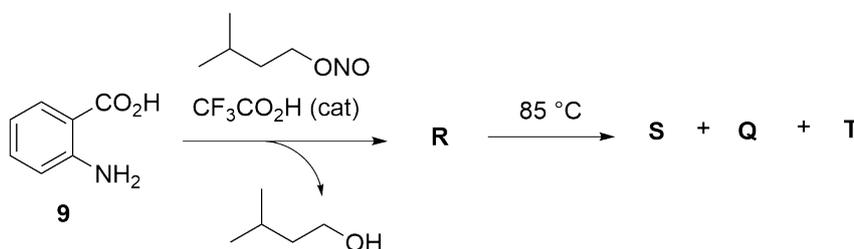
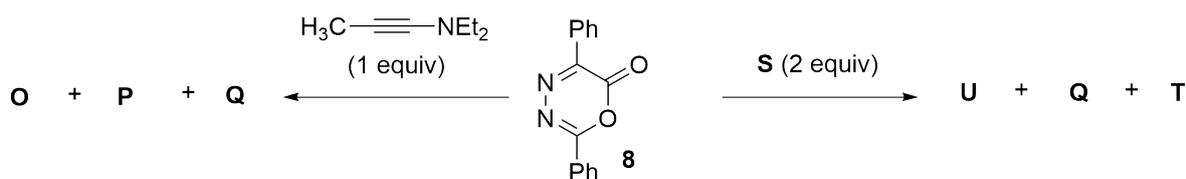
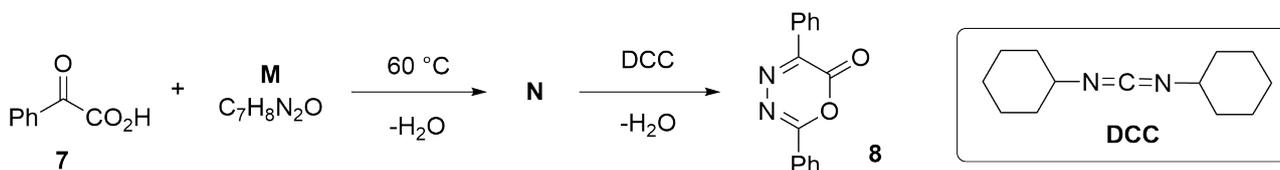
5.0pt

**2.6** Qual/Quais das seguintes afirmações descreve(m) a função do CsF na reacção da alínea anterior (**2.5**)? 4.0pt

- Os valores de  $pK_a$  do HF e do  $\beta$ -cetoester **6** em dimetilsulfóxido (DMSO) são aproximadamente 15 e 14, respectivamente.

O derivado diazapirona **8** provou ser um reagente útil na construção de diversas estruturas cíclicas. A sua síntese a partir do ácido fenilgloxílico (**7**) e o seu uso em duas reacções distintas é apresentado de seguida.

- **Q** e **T** são gases à temperatura e pressão ambiente.
- **O** e **P** são isómeros constitucionais.
- **Q** não tem nenhum sinal no seu espectro de infravermelho.
- Aquecer 1 mol de **R** a 85 °C gera 1 mol do intermediário reactivo **S**.
- A reacção do **8** com dois equivalentes de **S** origina **U**, **Q**, e **T**.

**Nota:**

equiv= equivalente

cat= catalisador

**2.7** Represente as estruturas de **M-U**.

28.0pt



## Um conto de um Intermediário Reactivo

2.1 (7.0 pt)

<b>A</b>	<b>B</b>
<b>C</b>	<b>D</b>

2.2 (9.0 pt)

<b>Tendo apenas em consideração A:</b> <ul style="list-style-type: none"><li><input type="checkbox"/> Composto 1</li><li><input type="checkbox"/> BaCO<sub>3</sub> (Batch 1)</li><li><input type="checkbox"/> Composto 2</li><li><input type="checkbox"/> BaCO<sub>3</sub> (Batch 2)</li></ul>	<b>Tendo apenas em consideração B:</b> <ul style="list-style-type: none"><li><input type="checkbox"/> Composto 1</li><li><input type="checkbox"/> BaCO<sub>3</sub> (Batch 1)</li><li><input type="checkbox"/> Composto 2</li><li><input type="checkbox"/> BaCO<sub>3</sub> (Batch 2)</li></ul>
--	--



**2.3** (8.0 pt)

<b>E</b>	<b>F</b>
<b>G</b>	

**2.4** (16.0 pt)

<b>H</b>	<b>I</b>
<b>J</b>	<b>K</b>



**2.5** (5.0 pt)

**L**

**2.6** (4.0 pt)

- F<sup>-</sup> hidroliza o grupo trifluorometanossulfonato (O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>) do composto **5**.
- F<sup>-</sup> ataca o grupo -SiMe<sub>3</sub> do composto **5**.
- F<sup>-</sup> actua como base para desprotonar o composto **6**.
- F<sup>-</sup> actua como nucleófilo e ataca o grupo éster do composto **6**.



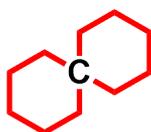
2.7 (28.0 pt)

<b>M</b>	<b>N</b>
<b>O e P</b>	<b>Q</b>
<b>R</b>	<b>S</b>
<b>T</b>	<b>U</b>



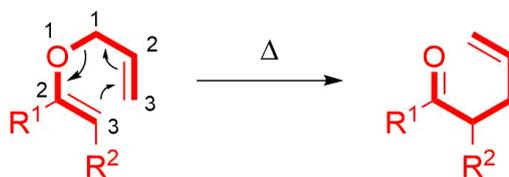
## (±)-Coerulescine

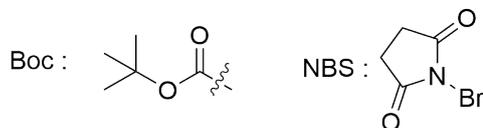
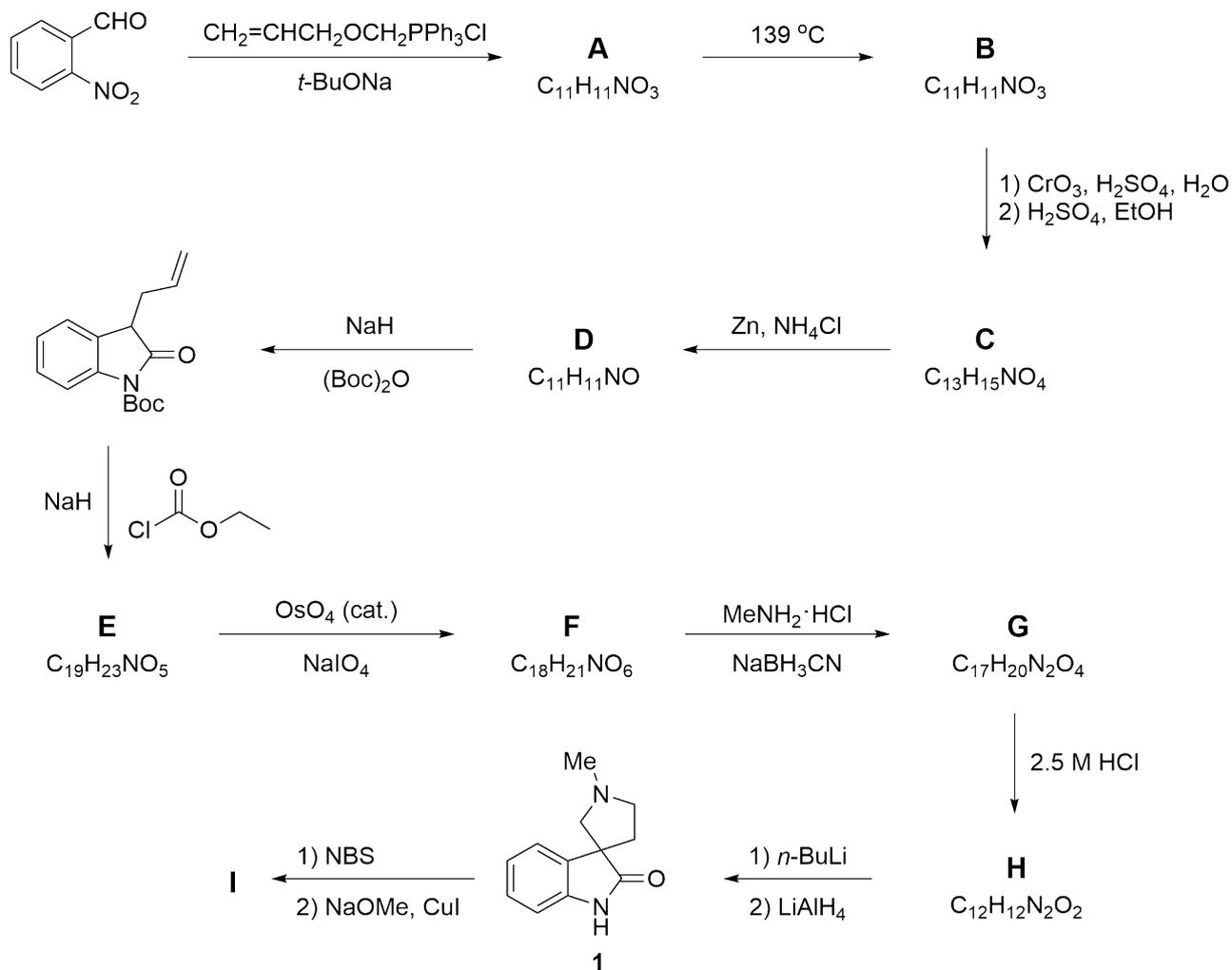
Um composto *spiro* é tipicamente um composto orgânico contendo anéis ligados por um átomo comum (spiro-átomo) de carbono (realçado na figura abaixo). O sistema spiro[pirrolidin-3,3'-oxoindole] é um esqueleto orgânico incorporado em vários alcalóides citoestáticos e outros compostos artificiais. Coerulescina (**1**) e horsfilina são os membros prototípicos desta subfamília que mostra actividade biológica diversa e podem ser sintetizados pela rota apresentada mais abaixo.



O rearranjo de Claisen, que é um rearranjo sigmatrópico-[3,3], é uma poderosa reacção envolvendo formação de ligações carbono-carbono; um alil vinil éter é convertido termicamente num composto carbonílico insaturado (como mostrado no Esquema abaixo). Quando o composto **A** é aquecido, sofre rearranjo de Claisen para dar o composto carbonílico **B**.

**Neste problema as respostas podem ser dadas sem indicar a estereoquímica!**







- 3.1 **Represente** as estruturas **A** e **B**. 8.0pt
- **A** é uma mistura inseparável de isómeros *cis/trans*.
  - **B** tem uma banda de absorção no IV a  $1726\text{ cm}^{-1}$ .

- 3.2 **Represente** as estruturas **C**, **D**, **E**, e **F**. 16.0pt
- **D-F** têm uma estrutura bicíclica.

- 3.3 **Escolha** a ordem correcta de passos para a transformação de **F** em **G**. 4.0pt

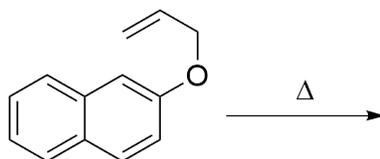
- 3.4 **Represente** as estruturas **G** e **H** (ambos compostos *spiro*). 8.0pt

- 3.5 **Represente** a estrutura do intermediário produzido pelo tratamento com *n*-BuLi no passo **H** → **coerulescina (1)**. 5.0pt

A **Coerulescina (1)**, quando tratada com *N*-bromosuccinimida (NBS), produz o derivado bromado, que após aquecimento com metóxido de sódio na presença de iodeto cuproso produz **horsfilina (I)** com um rendimento de 60%.

- 3.6 **Escolha** a estrutura correcta para o composto **I** consistente com os seguintes dados de  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  7.05 (d,  $J = 1.4\text{ Hz}$ , 1H), 6.78 (d,  $J = 8.0\text{ Hz}$ , 1H), 6.72 (dd,  $J = 8.0, 1.4\text{ Hz}$ , 1H) ppm. 5.0pt

- 3.7 Quando o alil éter do 2-naftol é aquecido ocorre um rearranjo sigmatrópico. **Represente** a estrutura do produto maioritário isolado a partir desta reacção. 5.0pt





**(±)-Coerulescine**

**3.1** (8.0 pt)

<b>A</b>	<b>B</b>
----------	----------

**3.2** (16.0 pt)

<b>C</b>	<b>D</b>
<b>E</b>	<b>F</b>



**3.3** (4.0 pt)

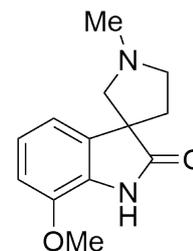
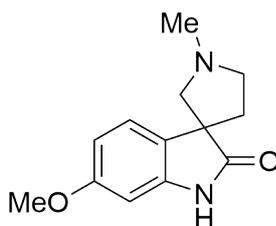
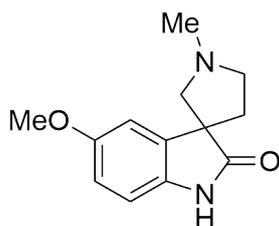
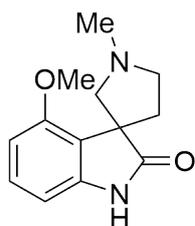
- Formação de imina, depois redução, depois amidação.
- Amidação, depois formação de imina, depois redução
- Redução, depois amidação, depois formação de imina

**3.4** (8.0 pt)

**G**

**H**

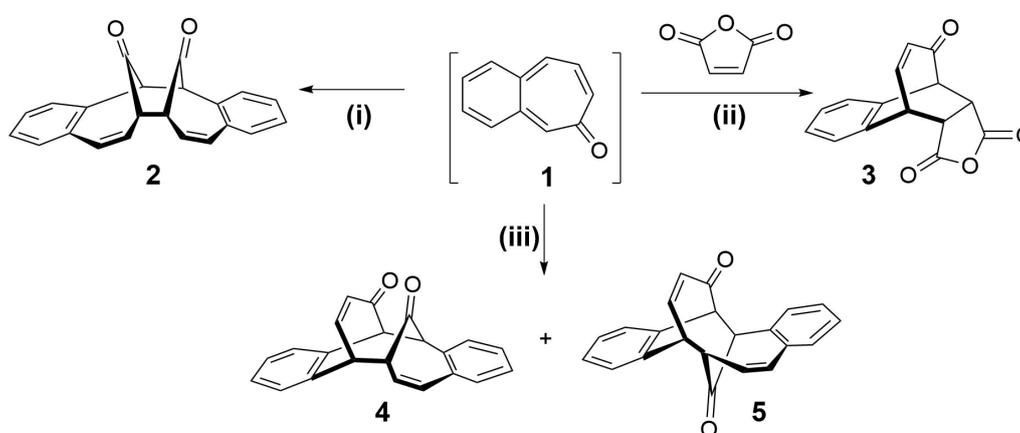
**3.5** (5.0 pt)

**3.6** (5.0 pt)**3.7** (5.0 pt)



## A simetria é que importa!!!

Há variadíssimas reacções em Química Orgânica que procedem através de estados de transição cíclicos, estas são classificadas como reacções pericíclicas. As regras de Woodward–Hoffmann, desenvolvidas por Robert B. Woodward e Roald Hoffmann, são usadas para racionalizar os aspectos de estereoquímica e energia de activação de reacções pericíclicas.



Regras de Woodward–Hoffmann				
Número de electrões	Reacções electrocíclicas		Cicloadições	
	Térmica ( $\Delta$ )	Fotoquímica ( $h\nu$ )	Térmica ( $\Delta$ )	Fotoquímica ( $h\nu$ )
$4n$ ( $n = 1, 2, \dots$ )	Conrotatória (con)	Disrotatória	Desfavorecida	Favorecida
$4n+2$ ( $n = 1, 2, \dots$ )	Disrotatória (dis)	Conrotatória	Favorecida	Desfavorecida

**4.1** **Preencha** na tabela para as reacções (i)–(iii) ou productos 2–5:

12.0pt

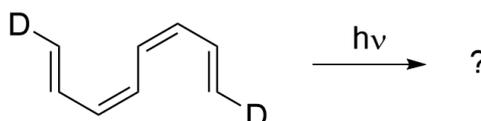
Há três isómeros possíveis de benzotropona. Apesar de dois deles terem sido isolados, a 3,4-benzotropona (**1**) não o foi. A sua instabilidade é atribuída à estrutura *o*-quinóide de **1** pois essa não tem um sistema de seis electrões no anel benzénico.

**4.2** **Represente** as estruturas dos isómeros estáveis de benzotropona: **A** (com 6 sinais no espectro de  $^{13}\text{C}$ -NMR) e **B** (com 11 sinais no espectro de  $^{13}\text{C}$ -NMR).

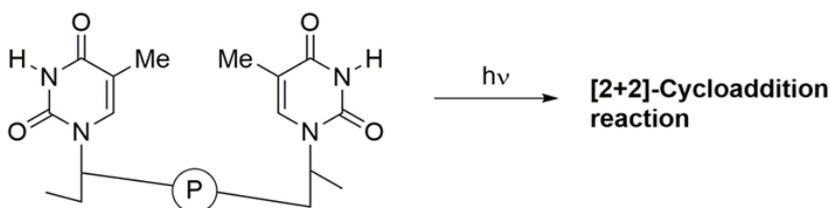
6.0pt



- 4.3 Quando o tetraeno apresentado abaixo reage sob condições fotoquímicas, podem-se formar produtos permitidos por simetria de três tamanhos de anéis diferentes, de acordo com as regras de Woodward–Hoffmann, . **Assinale** a resposta correcta em cada linha. 6.0pt

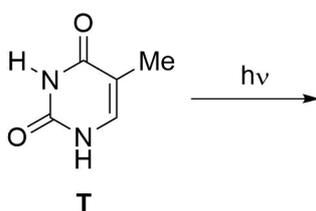


Prof. Dr. Aziz Sancar



O Prémio Nobel em Química de 2015 foi dado conjuntamente ao cientista turco Aziz Sancar, ao cientista sueco Tomas Lindahl e ao cientista norte-americano Paul Modrich pelos seus "estudos mecanísticos de reparação de DNA". As bases de pirimidina encontradas no DNA pode sofrer **reações fotoquímicas de cicloadição [2+2]** (ver figura acima) com radiação UV que atinja a pele humana, causando danos no DNA e, em última instância, cancro da pele. A pesquisa do Professor Aziz Sancar focou-se no mecanismo de reparação do DNA para este tipo de dano.

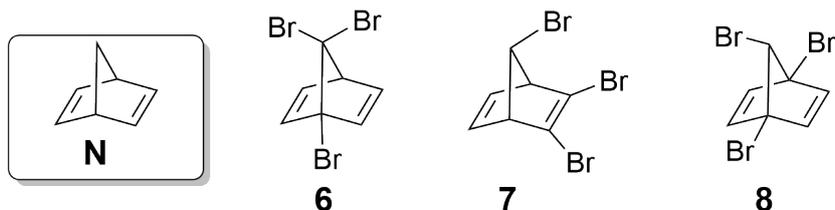
A timina (**T**) é uma das nucleobases que pode sofrer esta reacção fotoquímica sob luz UV. Assuma-se que se tem uma solução de timina livre que foi sujeita a irradiação com UV.



- 4.4 Considerando a estereoquímica, **represente** as estruturas de **todos os produtos possíveis desta reacção** entre duas moléculas livres de timina (**T**). **Rodeie** o(s) composto(s) que é/são quiral(ais). É suficiente desenhar só um elemento do par enantiomérico. Note que só ligações C=C participam nesta reacção. 16.0pt



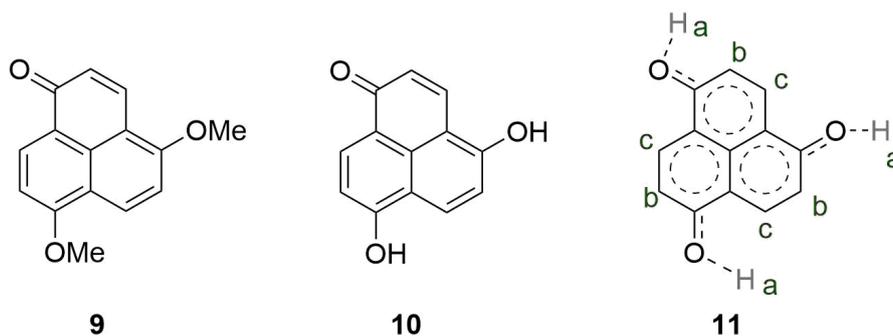
Uma grande gama de derivados halogenados do norbornadieno (**N**) são conhecidos na literatura. O tribromo-norbornadieno ( $C_7H_5Br_3$ ) tem seis isómeros aquirais (meso). Três destes, (**6**, **7** e **8**) são dados abaixo.



**4.5** Quantos sinais espera no espectro de  $^{13}C$ -NMR dos isómeros **6**, **7** e **8**? **Preencha** as caixas. 9.0pt

**4.6** **Represente** as estruturas dos restantes isómeros aquirais (meso) do tribromo-norbornadieno ( $C_7H_5Br_3$ ) (**C**, **D**, e **E**) para além dos isómeros **6-8** por cima das figuras dadas nas caixas. 9.0pt

O espectro de RMN do éter **9** é complexo. Dois grupos MeO- são diferentes bem como todos os átomos de hidrogénio nos anéis. Contudo, o difenol **10** tem um espectro de RMN muito simples com apenas três tipos de prótons (marcados como a, b e c). Uma estrutura mediana responsável por todas as estruturas de ressonância e pela sua simetria é mostrada em **11**.

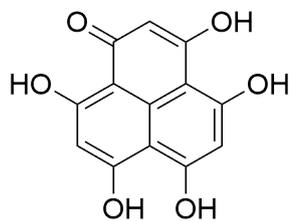


**4.7** Quantos sinais são espectáveis dos espectros de  $^{13}C$ - e  $^1H$ -NMR dos compostos **12** e **13**? 8.0pt

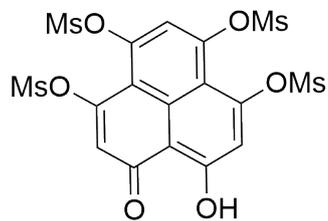


# Q4-4

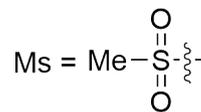
Português Europeu (Portugal)



12



13





## A Simetria é que Importa!!!

4.1 (12.0 pt)

Reação	Produto	[? + ?] cicloadição	$\Delta$ ou $h\nu$
i	2		
ii	3		
iii	4		
	5		

4.2 (6.0 pt)

A	B



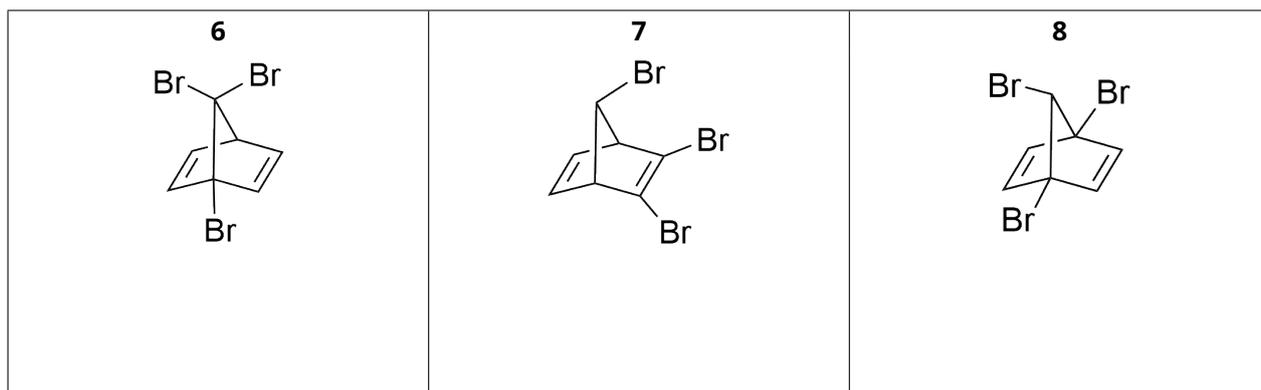
4.3 (6.0 pt)

<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	

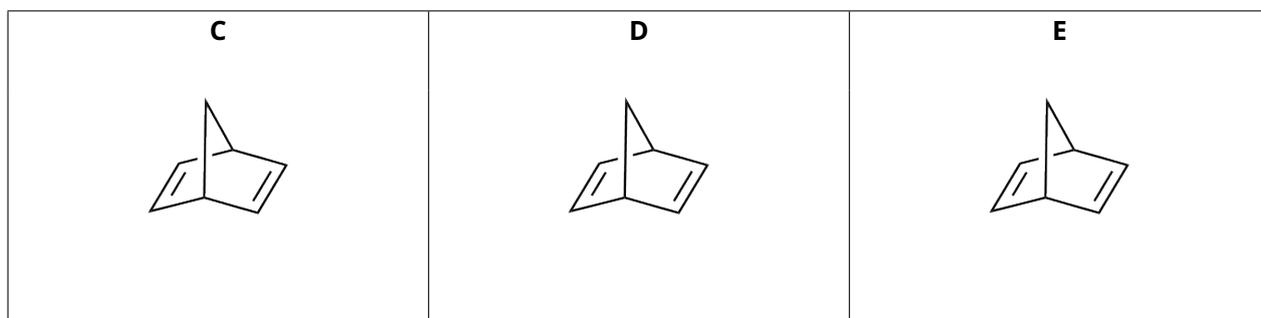
4.4 (16.0 pt)



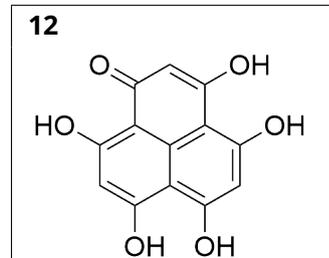
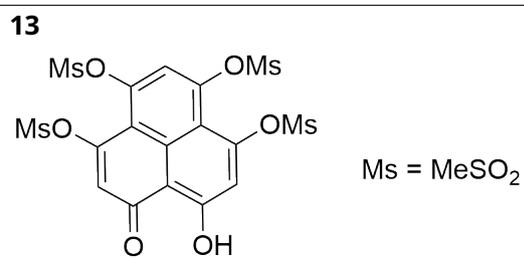
4.5 (9.0 pt)



4.6 (9.0 pt)

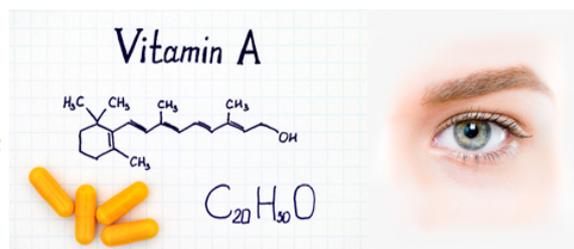


4.7 (8.0 pt)

..... sinais em  $^{13}\text{C-NMR}$ ..... sinais em  $^1\text{H-NMR}$ ..... sinais em  $^{13}\text{C-NMR}$ ..... sinais em  $^1\text{H-NMR}$



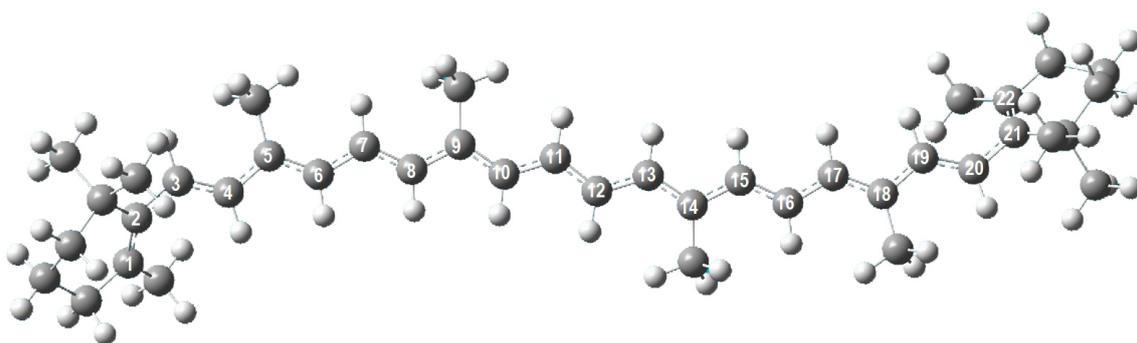
## Cónia, Cenoura, Beta-caroteno, Vitamina A, Sistema Imunitário, Visão



Mevlana (*Rūmī*) foi um grande místico e poeta Sufi que viveu os seus dias e Cónia durante o século 13. Cónia está relacionada com a Química deste problema já que produz 65% das cenouras do país. A partir deste vegetal, uma das vitaminas essenciais é obtida: Vitamina A.

A cenoura é uma importante fonte de  $\beta$ -caroteno, que lhe fornece a cor laranja. Esta molécula, um carotenóide, é um pigmento vermelho-laranja encontrado em plantas e frutas. Ao ser uma provitamina A, é convertido a vitamina A que é essencial para o normal desenvolvimento do sistema imunitário e da visão.

O  $\beta$ -caroteno tem uma extensa cadeia poliénica de 22 carbonos. É um sistema  $\pi$  conjugado, tendo ligações simples e duplas alternadas. O seu máximo de absorção experimental ( $\lambda_{max}$ ) é de 455 nm. Assume-se que todas as ligações entre o  $C_1$  and  $C_{22}$  são ligações conjugadas. Há 22 electrões- $\pi$  na molécula (Figura 1).



**Figura 1.** Modelo de bolas e varetas da estrutura do  $\beta$ -caroteno. As esferas cinzentas e brancas representam átomos de carbono e hidrogénio, respectivamente. Os átomos de carbono numerados pertencem ao sistema- $\pi$  conjugado da molécula.

É assumido que os electrões das orbitais  $C-2p_z$ , que são perpendiculares ao plano da molécula, se movimentam ao longo de toda esta sem interagirem com outros electrões ou eles próprios. São como partículas independentes confinadas a uma molécula a movimentarem-se numa dimensão ao longo do eixo dos  $xx$ . Estas características dos electrões- $\pi$  tornam-nos propícios a serem tratados pelo modelo quântico mais simples: **o modelo da partícula numa caixa unidimensional.**

A função de onda e as energias dos níveis quantizados para um electrão movimentado-se numa caixa



unidimensional com paredes de potencial infinito são dados pelas Equações 1 e 2.

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (\text{Eq.1})$$

onde  $n$  é o número quântico,  $n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$ , e  $L$  é o comprimento da caixa.

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2} \quad (\text{Eq.2})$$

Em duas dimensões, considerando a aproximação de partículas independentes, a função de onda é expressa como o produto de funções de onda unidimensionais, e a energia é expressa como a soma de energias a uma dimensão. Os níveis de energia numa caixa bidimensional rectangular são expressos da seguinte forma:

$$E_{n_x, n_y} = \left[ \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right] \left\{ \frac{h^2}{8m_e} \right\} \quad (\text{Eq.3})$$

onde  $n_x$ ,  $n_y$  são os números quânticos e são inteiros positivos.  $L_x$  e  $L_y$  são as dimensões da caixa no modelo 2D. São também valores positivos.

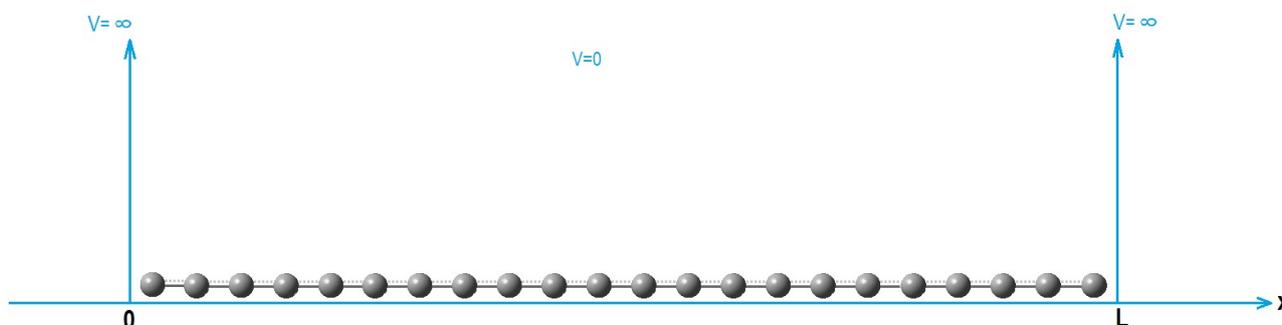
**5.1** Quais duas das afirmações abaixo estão correctas? **Assinale** só uma opção da folha de resposta. 13.0pt

**A molécula de  $\beta$ -caroteno tem cor laranja porque:**

- i) absorve na região visível do espectro electromagnético.
- ii) a transição HOMO – LUMO ocorre por absorção de um fóton IV.
- iii) o espaçamento entre o 22º e o 23º nível de energia é igual à energia de um fóton de IV a um comprimento de onda laranja.
- iv) absorve luz verde/azul e transmite luz vermelha/amarela.
- v) absorve na região do UV-vís pois a molécula não tem momento dipolar global.

Apesar de altamente irrealista, assumam-se que o segmento conjugado da molécula é linear e tratado com o modelo da partícula na caixa unidimensional como mostrado na Figura 2. Neste caso, o comprimento da caixa pode ser aproximado como  $L = 1,40 \times n_C$  (em Å), onde  $n_C$  é o número de átomos de carbono no segmento conjugado.

Use esta informação para responder às questões 5.2 a 5.6.

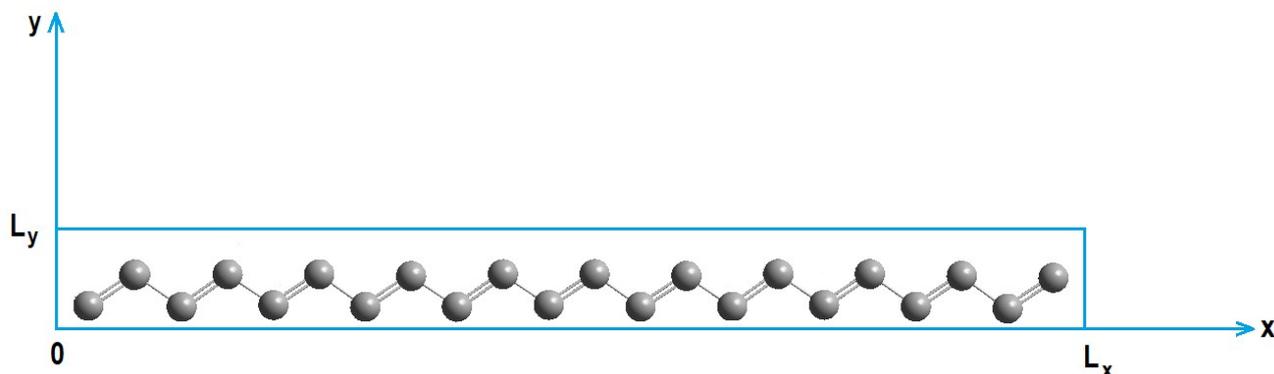


**Figura 2.** Representação esquemática do segmento linear conjugado constituído pelos átomos do  $\beta$ -caroteno numa caixa unidimensional de comprimento  $L$ .



5.2	<b>Calcule</b> as energias (em J) dos dois níveis de mais baixa energia.	13.0pt
5.3	<b>Desenhe</b> as funções de onda dos dois níveis de mais baixa energia na caixa com a legenda e escala apropriada no eixo dos $xx$ .	15.0pt
5.4	<b>Desenhe</b> o diagrama de níveis de energia até $n = 4$ com os espaçamentos correctos.	8.0pt
5.5	Qual é a energia- $\pi$ total (em J) da molécula?	12.0pt
5.6	<b>Calcule</b> o comprimento de onda (em nm) ao qual acontece a transição entre o nível ocupado de mais alta energia e o nível desocupado de mais baixa energia.	10.0pt

Use o modelo de partícula numa caixa bidimensional para responder às questões 5.7 a 5.8.



**Figura 3.** Representação esquemática do conjunto de carbonos conjugados do  $\beta$ -caroteno numa caixa bidimensional.

Assuma que o segmento conjugado é formado por átomos de carbono que são todos *trans* entre si. O movimento dos electrões- $\pi$  é estudado na caixa rectangular bidimensional com dimensões  $L_x = 26,0 \text{ \AA}$ ,  $L_y = 3,0 \text{ \AA}$  (Figura 3).

5.7	<b>Calcule</b> as energias (em J) do nível ocupado de maior energia e do nível desocupado de menor energia e do comprimento de onda (em nm) no qual a transição entre estes níveis de energia ocorre.	17.0pt
5.8	Qual deveria ser o valor de $L_x$ (em $\text{\AA}$ ) para que a molécula absorva luz no comprimento de onda experimental $\lambda_{max} = 455 \text{ nm}$ se $L_y$ é mantido constante a $3,0 \text{ \AA}$ . (Assuma que os números quânticos para HOMO e LUMO são iguais aos da questão 5.7)	12.0pt



## Cónia, Cenoura, Beta-Caroteno, Vitamina A, Sistema Imunitário, Visão

5.1 (13.0 pt)

- |                                      |                                     |                                    |                                      |
|--------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> a) i e ii   | <input type="checkbox"/> b) i e iii | <input type="checkbox"/> c) i e iv | <input type="checkbox"/> d) i e v    |
| <input type="checkbox"/> e) ii e iii | <input type="checkbox"/> f) ii e iv | <input type="checkbox"/> g) ii e v | <input type="checkbox"/> h) iii e iv |
| <input type="checkbox"/> j) iii e v  | <input type="checkbox"/> k) iv e v  |                                    |                                      |

5.2 (13.0 pt)

Cálculos:

5.3 (15.0 pt)



**5.4** (8.0 pt)

**5.5** (12.0 pt)



**5.6** (10.0 pt)

Cálculos:

**5.7** (17.0 pt)

Cálculos:



**5.8** (12.0 pt)

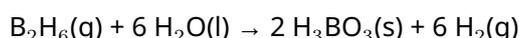
Cálculos:



## Termodinâmica através de uma viagem Interestelar

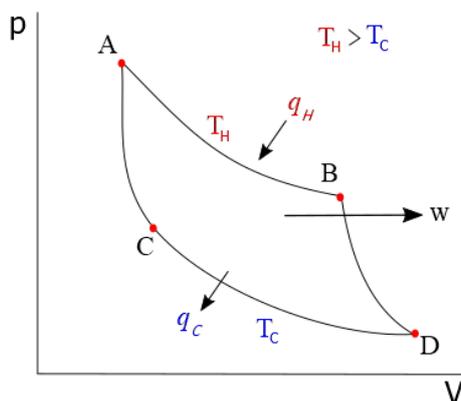
### Parte 1

Num universo hipotético, uma quantidade desconhecida de diborano participa na reação que se segue:



Assuma que, neste universo hipotético, o  $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$  obtido foi completamente sublimado a 300K. A energia necessária para a sublimação foi obtida através do trabalho gerado **num ciclo completo** de um motor térmico ideal, no qual 1 mole de um gás perfeito monoatômico flui pelo ciclo pode ser descrito segundo o diagrama pressão (p) - volume (V) que se segue:

- A → B; Expansão isotérmica reversível que absorve 250 J por transferência de calor ( $q_H$ ), a uma temperatura de 1000 K ( $T_H$ ), de uma fonte de calor.
- B → D; expansão adiabática reversível.
- D → C; Compressão isotérmica reversível a uma temperatura de 300K ( $T_C$ ), libertando algum calor ( $q_C$ ) para um reservatório frio.
- C → A; Compressão adiabática reversível.

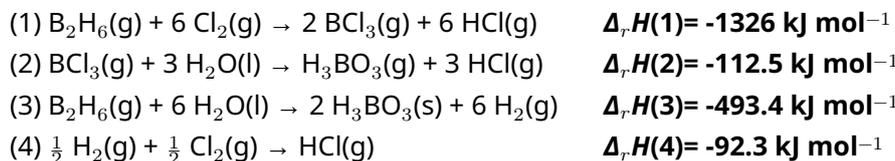


Após transferências de energia por calor, a energia restante é libertada por trabalho ( $w$ ).  $q_H$  e  $q_C$  relacionam-se com  $T_C$  e  $T_H$  segundo a seguinte fórmula:

$$\frac{|q_H|}{|q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

A eficiência do ciclo pode ser determinada dividindo o trabalho libertado pelo ciclo ( $w$ ) pelo calor absorvido pelo ciclo ( $q_H$ ).

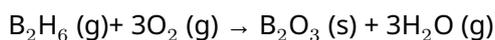
É fornecida a variação de entalpia das reacções que se seguem, a 300 K.



6.1	<b>Calcule</b> a entalpia molar de sublimação (em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para o $\text{H}_3\text{BO}_3$ a 300 K.	5.0pt
6.2	<b>Calcule</b> a $\Delta_r U$ (energia interna) em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 300 K para as reacções (2) e (4) tendo em conta as equações acima (assuma comportamento de gás ideal para cada espécie gasosa em cada reacção).	12.0pt
6.3	<b>Calcule</b> o trabalho total produzido pelo motor térmico ( $ w $ ) em J e o calor total libertado para o dissipador de calor ( $ q_C $ ) em J.	6.0pt
6.4	<b>Calcule</b> a eficiência do motor térmico descrito acima.	3.0pt
6.5	<b>Calcule</b> a variação da entropia ( $\Delta S$ ) para os processos $A \rightarrow B$ e $D \rightarrow C$ no motor térmico em $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ .	6.0pt
6.6	<b>Calcule</b> a variação da energia de Gibbs ( $\Delta G$ ) em J para os processos $A \rightarrow B$ e $D \rightarrow C$ no motor térmico.	6.0pt
6.7	<b>Calcule</b> o rácio entre a pressão no ponto A e a pressão no ponto B do ciclo (pressão padrão: 1 bar).	5.0pt
6.8	<b>Calcule</b> o $\text{H}_2(\text{g})$ produzido (em moles) de acordo com a reacção apresentada no início do problema para um ciclo completo do motor.	3.0pt

## Parte 2

As viagens interestelares podem utilizar diborano enquanto combustível de foguetão. A combustão do diborano é apresentada de seguida:



Experimentou-se, num rector fechado de 100 L, a combustão do diborano a diferentes temperaturas, e as condições de equilíbrio registadas.

	8930 K	9005 K
$\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$	0.38 mol	0.49 mol
$\text{H}_2\text{O}$	0.20 mol	0.20 mol



A pressão parcial de  $O_2$  (g) foi estabilizada a 1 bar e mantida constante em todas as condições. Assuma que neste universo hipotético:  $\Delta_r S^\circ$  e  $\Delta_r H^\circ$  são independentes da temperatura, a entropia padrão molar ( $S^\circ$ ) do  $B_2O_3$ (s) não varia com a pressão, todos os gases se comportam como um gás ideal, nenhuma espécie sofre alteração de fase ou qualquer decomposição adicional antes ou depois da reacção a todas as temperaturas. Assim:

**6.9** Calcule  $K_c$  e  $K_p$  (constante de equilíbrio baseada nas pressões) a 8930 K e 9005 K. 8.0pt

**6.10** Calcule o  $\Delta_r G^\circ$  da reacção em  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  a 8930 K e 9005 K. 6.0pt  
(Se não conseguiu calcular o  $K_p$ , use  $K_p(8930\text{ K}) = 2$  e  $K_p(9005\text{ K}) = 0,5$ .)

**6.11** Calcule  $\Delta_r G^\circ$  (em  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $\Delta_r H^\circ$  (em  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), e  $\Delta_r S^\circ$  (em  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) da reacção de combustão a 298 K. 6.0pt  
(Se não conseguiu calcular o  $K_p$ , use  $K_p(8930\text{ K}) = 2$ ,  $K_p(9005\text{ K}) = 0.5$ )

**6.12** Determine se as reacções de combustão são favorecidas ou não à temperatura indicada abaixo, com pressão padrão (1 bar). Assinale a resposta correta na tabela. 8.0pt

**6.13** Calcule  $\Delta_f H$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e  $S^\circ$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) da  $H_2O$ (g) usando os valores apresentados na tabela abaixo. 6.0pt  
 $\Delta_f H$  = entalpia de formação,  $S^\circ$  = entropia padrão.  
(Se não conseguiu calcular  $\Delta_r H^\circ$  e  $\Delta_r S^\circ$  da combustão, use  $\Delta H^\circ = 1000\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\circ = 150\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

	$\Delta_f H$ (298 K)	$S^\circ$ (298 K)
$B_2H_6$ (g)	$36.40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$0.23\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$O_2$ (g)	$0.00\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$0.16\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$B_2O_3$ (s)	$-1273\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$0.05\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$



## Termodinâmica através de uma viagem Interestelar

**6.1** (5.0 pt)

Apresente todos os cálculos efectuados:

**6.2** (12.0 pt)

Apresente todos os cálculos efectuados:

**6.3** (6.0 pt)

Apresente todos os cálculos efectuados:



**6.4** (3.0 pt)

Apresente todos os cálculos efectuados:

**6.5** (6.0 pt)

Apresente todos os cálculos efectuados:

**6.6** (6.0 pt)

Apresente todos os cálculos efectuados:



**6.7** (5.0 pt)

Apresente todos os cálculos efectuados:

**6.8** (3.0 pt)

Apresente todos os cálculos efectuados:



**6.9** (8.0 pt)

Apresente todos os cálculos efectuados:



**6.10** (6.0 pt)

Apresente todos os cálculos efectuados:

**6.11** (6.0 pt)

Apresente todos os cálculos efectuados:



**6.12** (8.0 pt)

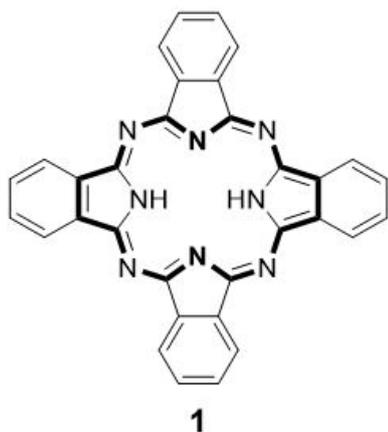
	Favorecido	Desfavorecido
298 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8930 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9005 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9100 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

**6.13** (6.0 pt)

Apresente todos os cálculos efectuados:



## Ftalocianinas

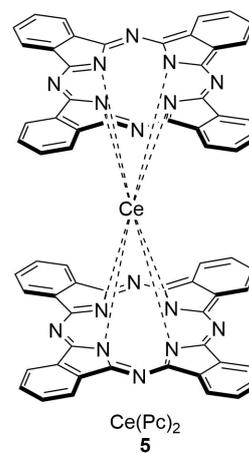
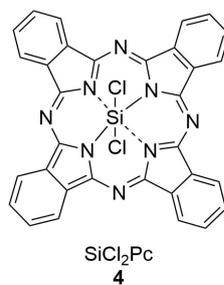
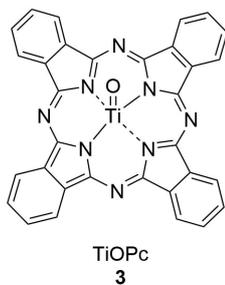
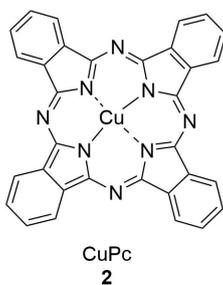


*Emeritus Professor Özer  
Bekaroğlu*

O termo ftalocianina (Pc) tem a sua origem no Grego "naphtha", que significa óleo mineral, e "cyanine", que significa azul escuro. O cientista Özer Bekaroğlu é considerado um dos pioneiros da química de ftalocianinas na Turquia.

A ftalocianina livre (não-metalada) (**1**,  $H_2Pc$ ) é um macrociclo planar de fórmula  $(C_8H_4N_2)_4H_2$ .

**7.1** Quantos electrões  $\pi$  tem **a região a negrito** da molécula  $H_2Pc$  (**1**) apresentada acima? 4.0pt





Ftalocianinas contendo um ou dois iões metálicos, designadas de ftalocianinas metalada (MPcs), podem exibir geometrias distintas como as apresentadas acima.

**7.2** **Determine** o número de coordenação dos iões centrais nos compostos **2, 3, 4 e 5** e complete a tabela na folha de respostas. 8.0pt

**7.3** Determine o número de oxidação de cada metal (Cu, Ti e Ce) em **2, 3 e 5** e complete a tabela na folha de respostas. 6.0pt

**7.4** Determine a geometria dos compostos **2, 3, 4 e 5** e complete a tabela na folha de respostas. 8.0pt

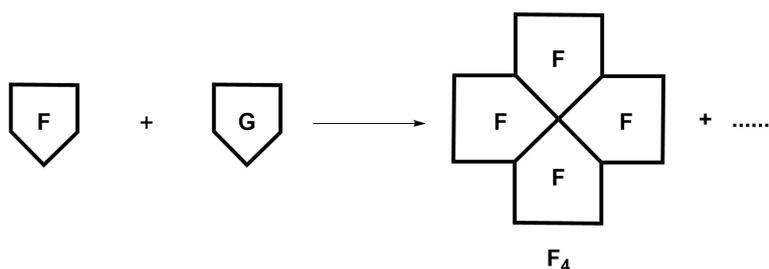
**7.5** Determine o carácter magnético dos compostos **2, 3, 4 e 5** e complete a tabela na folha de respostas. Use a letra "**p**" para carácter paramagnético e a letra "**d**" para carácter diamagnético. 8.0pt

**7.6** Indique a configuração no estado fundamental do ião silício (Si) no composto **4**, e escreva todos os números quânticos possíveis para os electrões da orbital 2p no estado fundamental. 14.0pt

A ftalocianina não-metalada (**1**, H<sub>2</sub>Pc) é normalmente sintetizada por ciclotetramerização de ftalonitrilos. Do mesmo modo, Pcs contendo diferentes substituintes podem ser obtidas a partir da ciclização de dois ftalonitrilos diferentes. Este método não é selectivo, obtendo-se uma mistura estatística de todos os isómeros possíveis.

**7.7** **Represente** todos os produtos que podem surgir na ciclização estatística referida anteriormente com **F** e **G**. Casos existam estereoisómeros identifique-os como *cis*- ou *trans*-. 19.0pt

- **F** e **G** representam dois ftalonitrilos simétricos diferentes.
- Um dos produtos obtidos é **F<sub>4</sub>** presente na figura.
- Represente os restantes produtos da reacção num formato semelhante ao de **F<sub>4</sub>**.





As Pcs são frequentemente usadas enquanto fotossensibilizadores dada a sua forte absorção na zona visível do espectro electromagnético e alto coeficiente de absorvidade molar. Enquanto fotossensibilizadores, são utilizadas em terapia fotodinâmica (PDT) para tratamento do cancro. A PDT requer três componentes essenciais: fotossensibilizador, luz e oxigénio.

Embora nenhum dos componentes indicados apresente toxicidade por si só, juntos desencadeiam uma reacção fotoquímica que gera oxigénio singleto ( $^1\text{O}_2$ ) capaz de destruir células cancerígenas.

(multiplicidade)  $^1\text{O}_2$

- A multiplicidade de um nível de energia é definida como  $2S+1$
- $S = 1$  se os dois spins são paralelos ( $\uparrow\uparrow$ );  $S = 0$  se os dois spins são antiparalelos ( $\uparrow\downarrow$ ).

**7.8** **Represente** o diagrama de orbitais moleculares do estado singleto de menor energia do dióxigénio ( $^1\text{O}_2$ ) e calcule a ordem de ligação. 12.0pt

- **Não há electrões desemparelhados neste estado!**

**7.9** Considerando que o comprimento de onda de luz necessário para excitar o oxigénio tripleto a oxigénio singleto é de 1270 nm, **calcule** a energia (em kJ por mole) necessária para que esta transição ocorra. 6.0pt



## Ftalocianinas

7.1 (4.0 pt)

O número de electrões  $\pi$  na  $H_2Pc$  é:

7.2 (8.0 pt)

Ião central	Ião cobre	Ião titânio	Ião silício	Ião cério
Número de coordenação				

7.3 (6.0 pt)

Composto	2	3	5
Número de oxidação do ião metálico			

7.4 (8.0 pt)

Geometria	Composto
Octaédrica	
Prisma quadrangular	
Piramidal quadrada	
Planar Quadrada	





7.7 (19.0 pt)

Produtos



**7.8** (12.0 pt)

diagrama de OM:

Ordem de ligação:

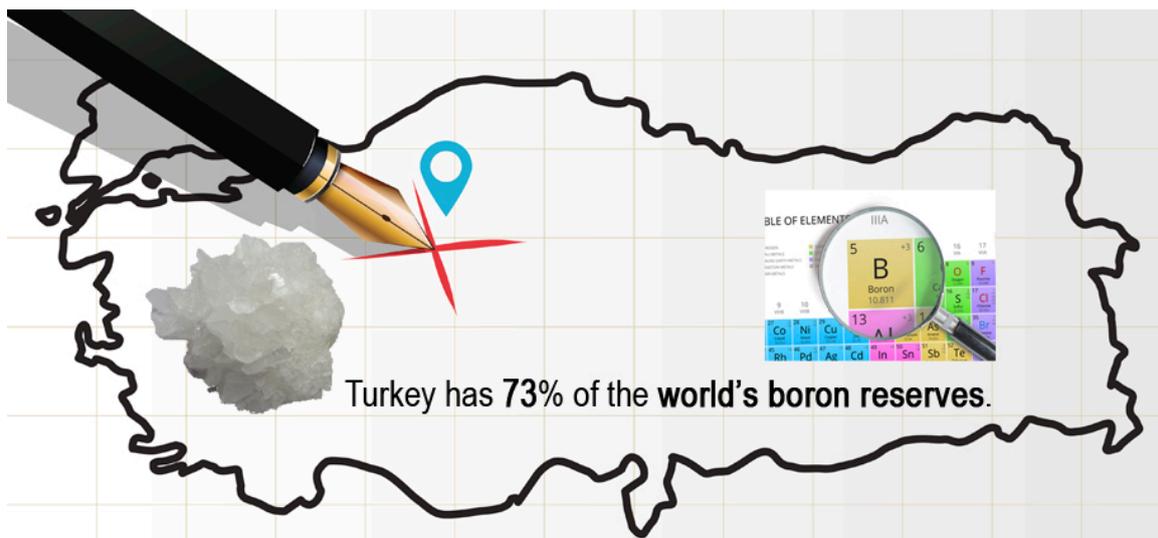
**7.9** (6.0 pt)

Apresente todos os cálculos efectuados:

Energia = ..... kJ/mol



## Compostos de Boro e Armazenamento de Hidrogénio



O borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) e o amoníaco borano ( $\text{BNH}_6$ ) são os materiais mais estudados para o armazenamento químico de hidrogénio. Nesta questão, irão explorar a química do boro e o uso de compostos de boro enquanto materiais para armazenamento de hidrogénio.

O Borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) é um mineral de boro produzido pela companhia turca ETI Mining. O  $\text{NaBH}_4$  pode ser sintetizado pela redução de borax anidro com sódio metálico a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , sob hidrogénio gasoso a pressão elevada e na presença de dióxido de silício (sílica). A isto chamamos o processo de Bayer. Neste processo, todo o hidrogénio é armazenado na forma de  $\text{NaBH}_4$ . Contudo, também é possível sintetizar amónia borano ( $\text{BNH}_6$ ) através da reacção do  $\text{NaBH}_4$  com sulfato de amónio em tetrahidrofurano seco (THF) a  $40\text{ }^\circ\text{C}$ . (**Dica:** A síntese de  $\text{BNH}_6$  deve ser realizada numa hotte bem ventilada devido à formação de um gás inflamável enquanto sub-produto).

Apesar de o  $\text{NaBH}_4$  ser um composto iónico, o amoníaco borano é um aduto ácido-base de Lewis.

**8.1** **Escreva** a equação química acertada para a síntese de  $\text{NaBH}_4$  a partir do borax anidro. 3.0pt

**8.2** **Escreva** a equação química acertada para a síntese do amoníaco borano a partir do  $\text{NaBH}_4$ . 3.0pt

**8.3** **Represente** a geometria molecular dos iões  $\text{BH}_4^-$  e  $\text{BNH}_6$ . 4.0pt

**8.4** **Calcule** o conteúdo em hidrogénio do  $\text{NaBH}_4$  e  $\text{BNH}_6$  como percentagem mássica (% (m/m)). 4.0pt



O hidrogénio armazenado em ambos os compostos pode ser libertado através de reacções de hidrólise à temperatura ambiente na presença de um catalisador apropriado. Em particular, a hidrólise de 1 mol de  $\text{NaBH}_4$  e  $\text{BNH}_6$  liberta, respectivamente, 4 e 3 moles de gás  $\text{H}_2$  bem como o anião metaborato que inclui ligações B-O.

**8.5** **Escreva** as reacções químicas acertadas para a hidrólise do  $\text{NaBH}_4$  e  $\text{BNH}_6$ . 4.0pt

O trióxido de diborano ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) é um dos boratos estáveis mais simples. Contudo, é possível formar boratos mais pesados que têm ligações cíclicas B-O, como por exemplo o  $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ . Enquanto composto ácido, o  $\text{B}_2\text{O}_3$  reage facilmente com água para formar ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). Por outro lado, a reacção entre o  $\text{B}_2\text{O}_3$  e amoníaco a altas temperaturas e pressões produz nitreto de boro bidimensional consistindo em folhas bidimensionais, com uma estrutura de folhas análogas à grafite com átomos de B e N alternados.

**8.6** **Escreva** as reacções químicas acertadas para a síntese do ácido bórico e do nitreto de boro. 4.0pt

**8.7** **Represente** as estruturas moleculares do ião  $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ , do ácido bórico, e de uma única folha bidimensional de nitreto de boro (**Dica:** represente pelo menos 10 átomos de B na estrutura do nitreto de boro). 6.0pt

Os compostos B-H, também designados por boranos, são uma classe importante de compostos de boro. O borano estável mais simples é o diborano ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ), e muitos dos boranos de maior complexidade podem ser preparados a partir deste por reacções de pirólise. Por sua vez, o diborano pode ser sintetizado por uma reacção de metátese entre um haleto de boro e uma fonte de hidreto.

**8.8** **Escreva** a reacção química acertada para a síntese do diborano a partir do  $\text{BF}_3$  e  $\text{LiBH}_4$ . (Dica: ambos os produtos obtidos são compostos de boro). 3.0pt

**8.9** **Represente** a geometria molecular do diborano. (Dica: Não há qualquer ligação B-B na molécula). 2.0pt

O  $\text{BH}_3$  (borano) é uma molécula instável e muito reactiva, não sendo isolável em condições convencionais. Contudo, pode ser estabilizado através da sua reacção com monóxido de carbono para formar o aduto borano-carbonilo ( $\text{BH}_3\text{CO}$ ). A preparação de  $\text{BH}_3\text{CO}$  desempenha um papel importante no desenvolvimento da química de boranos enquanto prova para a existência de borano livre.

**8.10** **Represente** a estrutura de Lewis do  $\text{BH}_3\text{CO}$ , indicando as cargas formais. 3.0pt

**8.11** Qual das afirmações na folha de respostas representa o fenómeno observado na ligação C–O da molécula CO aquando da formação da ligação entre o  $\text{BH}_3$  e o CO? **Assinale** a resposta correcta na folha de respostas. 2.0pt

A borazina, de fórmula molecular  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ , consiste em unidades cíclicas B–N, com ligações simples e duplas, e ligadas a átomos de hidrogénio. Esta molécula é isoestrutural ao benzeno.

A síntese da borazina é efectuada em dois passos. Primeiro, derivados clorados simetricamente tri-



substituídos ( $B_3N_3H_3Cl_3$ ) são sintetizados pela reacção entre cloreto de amónio e tricloreto de boro. Estes derivados são posteriormente reduzidos com  $LiBH_4$  em THF.

**8.12** **Escreve** as equações químicas acertadas para os dois passos da síntese da borazina a partir do cloreto de amónio, em THF. (**Dica:** THF (tetrahydrofurano). O THF estabiliza um dos produtos da reacção) 4.0pt

**8.13** **Representa** as estruturas moleculares da borazina e do seu derivado clorato simetricamente trissubstituído. 4.0pt

Os catalisadores aumentam a velocidade das reacções ao proporcionar um mecanismo alternativo de menor energia. A sua actividade catalítica é determinada pela frequência de renovação (*TOF*), calculada pela divisão entre as moles de produto formadas e as moles de catalisador activo multiplicado pelo tempo [ $TOF = \text{mole de produto} / (\text{mole de catalisador} \times \text{tempo})$ ]. Realizou-se uma reacção de hidrólise de 100,0 mM de  $BNH_6$  em 10,0 mL de água, na presença de 5,0 mg de catalisador de CuPt/C (nanopartículas da liga CuPt suportadas em carbono, contendo 8,2% m/m em Pt). Geraram-se 67,2 mL de gás hidrogénio em 5 minutos.

**8.14** Assumindo que a reacção de hidrólise é realizada em condições padrão (1 atm e 273,15 K), **calcule** o TOF ( $\text{min}^{-1}$ ) do catalisador CuPt/C, **relativamente apenas aos átomos de Pt**. Tenha em consideração o volume de gás hidrogénio gerado. 4.0pt

Sintetizaram-se nanopartículas da liga  $Cu_xPt_y$  (os subscritos indicam as percentagens molares dos átomos na liga). Uma análise detalhada da sua estrutura cristalina permitiu-nos concluir que a célula unitária cúbica de faces centradas (*fcc*) era formada por átomos de Pt. Os átomos de Pt nas faces da célula unitária são substituídos por Cu para formar as nanopartículas da liga de substituição  $Cu_xPt_y$ .

Tendo como base esta informação, responda às seguintes questões.

**8.15** **Indique** a composição das nanopartículas de  $Cu_xPt_y$ , através da determinação dos valores de x e y. 2.0pt

**8.16** **Faça um esboço** da célula unitária da estrutura cristalina de  $Cu_xPt_y$  descrita acima, indicando inequivocamente a disposição dos átomos na célula unitária. 2.0pt

**8.17** Um liga distinta tem composição  $Cu_2Pt_1$ . Assuma que esta liga também tem uma célula unitária *fcc* com uma aresta de 380 pm de comprimento, mas os átomos de Cu e Pt estão distribuídos aleatoriamente pelas posições atómicas. **Calcule** a densidade desta liga em  $\text{g/cm}^3$ . 4.0pt



## Compostos de Boro e Armazenamento de Hidrogénio

**8.1** (3.0 pt)

**8.2** (3.0 pt)

**8.3** (4.0 pt)

**8.4** (4.0 pt)



8.5 (4.0 pt)

8.6 (4.0 pt)

8.7 (6.0 pt)

$B_3O_6^{3-}$	Ácido Bórico	Nitreto de Boro



**8.8** (3.0 pt)

---

---

**8.9** (2.0 pt)

---

---

---

---

**8.10** (3.0 pt)

---

---

---

---



**8.11** (2.0 pt)

- O comprimento da ligação aumenta devido à retro-doação  $\pi$  do  $\text{BH}_3$  para o CO.
- O comprimento da ligação aumenta pois o CO doa electrões  $\pi$ -ligantes para o  $\text{BH}_3$ .
- O comprimento da ligação não se altera significativamente pois o CO doa os seus electrões maioritariamente não-ligantes ao  $\text{BH}_3$ .
- O comprimento da ligação fica mais curto pois o CO doa electrões anti-ligantes  $\pi^*$  ao  $\text{BH}_3$ .

**8.12** (4.0 pt)

**8.13** (4.0 pt)

**8.14** (4.0 pt)



---

**8.15** (2.0 pt)

**8.16** (2.0 pt)

**8.17** (4.0 pt)





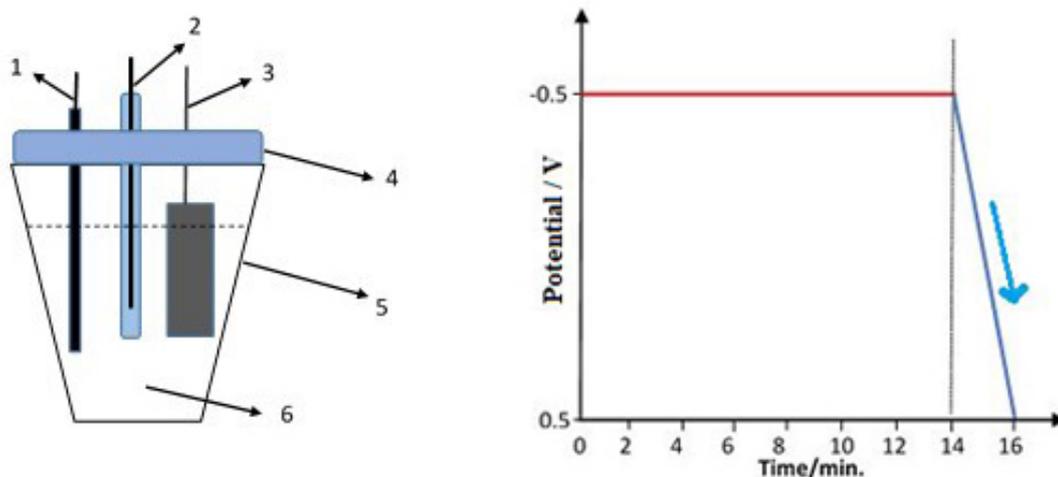
## Quantificação de Iões de Metais Pesados

Os seguintes passos foram seguidos por um analisador a 298 K para a análise quantitativa de iões de metais pesados num reservatório de resíduos de uma fábrica:

**Passo 1)** Amostras de 10 mL foram obtidas de cinco regiões diferentes do reservatório de resíduos, misturadas num copo de 100 mL e agitadas por 5 minutos usando um agitador magnético.

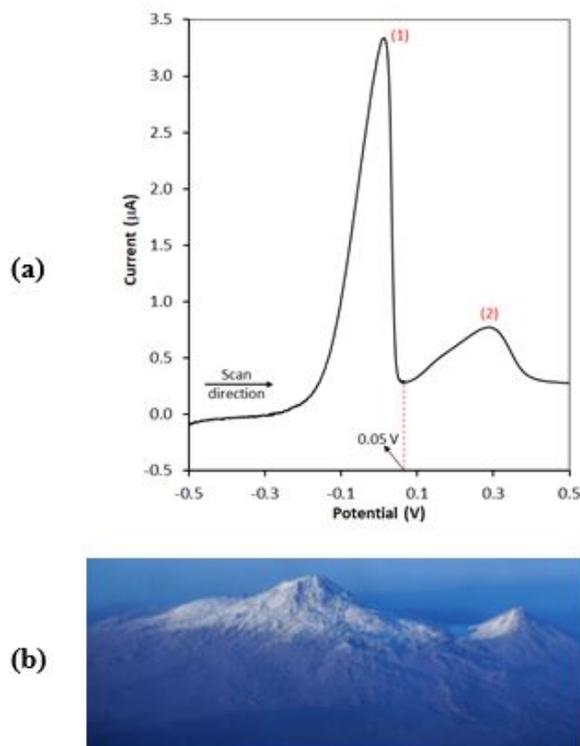
**Passo2)** Uma amostra de 10 mL foi retirada do copo de 100 mL e 142 mg de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  foram adicionados com agitação. Isto foi transferido para uma célula de três eléctrodos mostrada na Figura 1a. Nesta célula electroquímica, fio de platina, Ag/AgCl (3 mol/dm<sup>3</sup> KCl) e folha de platina servem de eléctrodos de trabalho, referência e contra-eléctrodo, respectivamente.

**Passo 3)** Estes eléctrodos foram ligados a um potencióstato e um potencial de -0,50 V referenciado a Ag/AgCl for aplicado durante 14 minutos como mostrado na Figura 1b (linha horizontal). É assumido que 14 minutos são suficientes para completar todas as reacções electroquímicas espectáveis.



**Figura 1.a)** Configuração da célula electroquímica; 1) eléctrodo de trabalho (fio de Pt), 2) eléctrodo de referência (Ag/AgCl, 3 mol/dm<sup>3</sup> KCl), 3) contra-eléctrodo (folha de Pt), 4) tampa da célula, 5) célula electroquímica, 6) 10 mL de solução amostra. **b)** Mudança de potencial do eléctrodo de trabalho em função do tempo. eixo yy: potencial/V vs Ag/AgCl; eixo xx: tempo/min.

**Passo 4)** Os eléctrodos foram lavados com água destilada, colocados noutra célula electroquímica contendo 10 mL de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 mol/dm<sup>3</sup> e o potencial foi varrido entre -0,50 e +0,50 V, mostrado na Figura 1b (recta descendente dos 14 aos 16 minutos). Os dados de corrente vs. potencial para este passo são apresentados na Figura 2a; assemelham-se a uma excelente vista do Monte Ararat (*Ağrı Dağı*), a montanha mais alta na Turquia (Figura 2b).



**Figura 2. a)** Corrente medida em função do varrimento de potencial do eléctrodo de trabalho em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol/dm}^3$  depois de ser mantido a um potencial de  $-0,50 \text{ V}$  em  $10 \text{ mL}$  de amostra de águas residuais (como mostrado na Figura 1b, linha horizontal).

Eixo  $yy$ : corrente/ $\mu\text{A}$ , eixo  $xx$ : potencial/ $\text{V}$ , **b)** Uma vista dos Picos Grande Ararat e Pequeno Ararat.

**Passo 5)** Outros  $10 \text{ mL}$  de solução preparada no *Passo 1* foram tomados e os processos mostrados nos *Passos 2 e 3* aplicados nessa ordem. Os eléctrodos foram lavados com água destilada e colocados em  $10 \text{ mL}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol/dm}^3$ . O potencial do eléctrodo de trabalho foi então mantido constante a  $+0,05 \text{ V}$  durante  $14 \text{ min}$ . É assumido que  $14 \text{ minutos}$  são suficientes para completar todas as reacções electroquímicas espectáveis.

**Passo 6)** Depois do *Passo 5*, a solução na célula electroquímica foi colocada num forno para evaporar a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  até se obter um sólido seco.

**Passo 7)** Adicionaram-se  $5 \text{ mL}$  de solução de ácido etilendiaminotetra-acético (EDTA,  $\text{H}_4\text{Y}$ ) (Figura 3) ao sólido obtido no *Passo 6*. A mistura foi agitada até o sólido se dissolver. É sabido que  $1 \text{ mL}$  de solução de EDTA é equivalente a  $3,85 \text{ mg/ml}$  de  $\text{BaSO}_4$ . Depois o pH foi ajustado a  $10,0$ . O EDTA em excesso foi titulado com uma solução padrão de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$   $0,0010 \text{ mol/dm}^3$  e consumiram-se  $95,60 \text{ mL}$  até ao ponto termo da titulação.

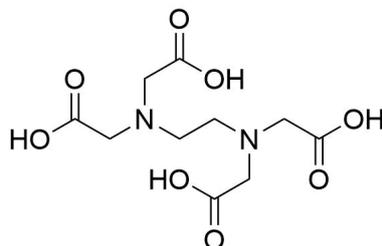


Figura 3. Estrutura química do EDTA ( $H_4Y$ ).

- Em água saturada com  $H_2S$ , a concentração de  $[H_2S]$  em equilíbrio é  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ .
- $K_{sp}(NiS) = 4.0 \times 10^{-20}$ ;  $K_{sp}(CuS) = 1.0 \times 10^{-36}$
- $K_{a1}(H_2S) = 9.6 \times 10^{-8}$ ;  $K_{a2}(H_2S) = 1.3 \times 10^{-14}$

Reacção	$E^\circ / V$ (a 298 K)
$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0.83
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0.24
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0.00
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0.34
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+0.80
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	+1.23

9.1 Qual das seguintes afirmações pode ser considerada verdadeira tendo a conta a Figura 2a? **Assinale** a caixa correcta na folha de respostas. 5.0pt

9.2 Qual das seguintes afirmações é esperada acontecer se o potencial aplicado no primeiro passo for  $-1,2 \text{ V}$  em vez de  $-0,5 \text{ V}$  (linha horizontal na Figura 1b)? **Assinale** a caixa correcta na folha de respostas. 5.0pt

9.3 **Calcule** a velocidade de varrimento dos dados apresentados na Figura 2a em  $\text{mV/s}$  a 298K. 8.0pt

O potencial da célula seguinte é medido em  $0.437 \text{ V}$ .

$Pt, H_2 (0.92 \text{ bar}) | HCl(1.50 \times 10^{-2} \text{ M}), AgCl(\text{sat}) | Ag$

9.4 **Calcule** o valor do potencial padrão (V) da semi-célula de  $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$  a 298K. 16.0pt  
Nota: Demonstre todos os passos de cálculo.

9.5 Qual das afirmações é o principal propósito do Passo 5 nesta análise? **Assinale** a caixa correcta na folha de respostas. 5.0pt



**9.6** **Escreva** as equações iónicas globais certas para a reacção de complexação e de retro-titulação do *Passo 7* na folha de respostas. 6.0pt

**9.7** **Calcule** a concentração de  $\text{Ni}^{2+}$  em mg/L nas águas residuais da fábrica. 25.0pt  
*Nota:* Demonstre todos os passos de cálculo.

**9.8** **Calcule** o valor de pH mínimo para o começo da precipitação de iões  $\text{Ni}^{2+}$  na solução obtida no *Passo 5* passando  $\text{H}_2\text{S}$  gasoso pela solução até à saturação. Se não conseguir resolver a questão **9.7**, assuma uma amostra com 20 mg/L  $\text{Ni}^{2+}$  para esta questão. 30.0pt  
*Nota:* Demonstre todos os passos de cálculo.



## Quantificação de Iões de Metais Pesados

**9.1** (5.0 pt)

- Pico 1: redução electroquímica do Ni / Pico 2: redução electroquímica do Cu
- Pico 1: redução electroquímica do Cu / Pico 2: redução electroquímica do Ni
- Pico 1: redução electroquímica do Ni / Pico 2: oxidação electroquímica do Cu
- Pico 1: oxidação electroquímica do Ni / Pico 2: oxidação electroquímica do Cu
- Pico 1: oxidação electroquímica do Cu / Pico 2: oxidação electroquímica do Ni

**9.2** (5.0 pt)

- evolução de NO
- evolução de NO<sub>2</sub>
- evolução de nitrogénio
- evolução de oxigénio
- evolução de hidrogénio

**9.3** (8.0 pt)

Mostre o seu cálculo:

Velocidade de varrimento = ..... mV/s



**9.4** (16.0 pt)

Mostre o seu cálculo:

Potencial padrão da semi-célula = ..... V

**9.5** (5.0 pt)

- Modificação do fio de Pt com um filme de liga de Ni-Cu
- Alteração do fio de Pt com filme de Ni
- Corrosão electroquímica do fio de Pt alterado com Cu-Ni com dissolução de Cu e Ni.
- Corrosão electroquímica do fio de Pt alterado com Cu-Ni com dissolução de Cu.
- Corrosão electroquímica do fio de Pt alterado com Cu-Ni com dissolução de Ni.

**9.6** (6.0 pt)

Complexação:

Retro-titulação:



9.7 (25.0 pt)

Mostre o seu cálculo:

concentração de  $\text{Ni}^{2+}$  : ..... mg/L:



**9.8** (30.0 pt)

Mostre o seu cálculo:

Valor mínimo de pH: .....