

Processo seletivo para as **Olimpíadas Internacionais** 18/04/2009

QUESTÃO 1

Em temperaturas abaixo de 800 K, a dimerização do tetrafluoretileno para a sua forma cíclica, $2 \text{C}_2\text{F}_4 = \text{C}_4\text{F}_8$, segue uma cinética de segunda ordem com $k_2 = 10^{11.07} \exp(-107 \text{ kJ/RT}) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. O diâmetro molecular obtido para o C_2F_4 , determinado por difração de elétrons é $5,12 \times 10^{-10} \text{ m}$. Considere que nas condições do problema o C_2F_4 comporta-se como um gás ideal.

- Escreva a equação diferencial para a lei de velocidade de dimerização.
- Calcule a frequência de colisão das moléculas de C_2F_4 a 725 K e 1 atm.
- Calcule k_2 para a reação a 725 K usando a teoria de colisões.

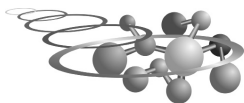
Para os cálculos dos itens **c** e **b** considere que apenas C_2F_4 estão presentes (que é a situação do início da reação).

Dados:

$$z_{AA} = 2^{\frac{1}{2}} \pi d_A^2 \left(\frac{8 R T}{\pi M_A} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{N_A}{V}$$

$$Z_{AA} = \frac{1}{2} \frac{N_A z_{AA}}{V}$$

$$k_2 = Z_{AA} \exp\left(\frac{-E_a}{R T}\right)$$



QUESTÃO 2

O modelo do gás ideal assume que não existem interações entre as partículas de um gás. No entanto, as partículas de um gás real interagem entre si através de forças de van der Waals. Outra falha no modelo do gás ideal é a desconsideração total do chamado “volume próprio” das partículas. As partículas de um gás real apresentam volume mesmo quando a temperatura tende a zero ou quando a pressão tende a infinito. Esses desvios do comportamento ideal, descritos acima, são contemplados na equação de van der Waals, de modo que os resultados experimentais são representados de maneira mais precisa em relação ao modelo do gás ideal. A equação de van der Waals é dada por:

$$(p + a / V_m^2) (V_m - b) = R T$$

onde V_m é o volume molar do gás e a e b são constantes que dependem do gás em questão. Com base nas informações acima responda às seguintes questões (Dado: $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$):

- Utilizando a equação de van der Waals calcule a pressão exercida por 1 mol de gás He presente em um balão de volume 1 L a -73°C . (Dados: $a = 0,00345 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$, $b = 23,4 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$).
- Utilizando a equação de van der Waals calcule a pressão exercida por 1 mol de CO_2 presente em um balão de volume 1 L a -73°C . (Dados: $a = 0,366 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$, $b = 42,9 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$).
- Calcule o erro relativo que se observa quando se utiliza a equação dos gases ideais para os gases dos itens anteriores.
- Qual dos dois gases apresentou maior erro relativo? Qual a explicação para diferença nos erros observados?

O desvio do comportamento ideal observado para um gás é freqüentemente quantificado em termos do fator de compressibilidade:

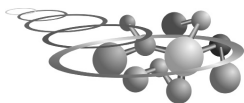
$$Z = V_m / V_{m_0}$$

onde V_{m_0} é o volume molar para um gás ideal.

O fator de compressibilidade é dependente da pressão. Com base na equação de van der Waals, o fator de compressibilidade pode ser expresso aproximadamente como:

$$Z = 1 + \frac{1}{RT} (b - a / RT) p + \frac{a}{(RT)^3} (2b - a / RT) p^2$$

e. Com base nas informações acima faça um esboço dos gráficos do fator de compressibilidade em função da pressão para os gases He e CO₂ a 25°C. Explique as diferenças observadas nas duas curvas. (Obs.: para o esboço do gráfico a pressões próximas de zero considere apenas o primeiro termo em p para o fator de compressibilidade).



QUESTÃO 3

O vírus da imunodeficiência humana (HIV) causa síndrome da imunodeficiência adquirida (AIDS) infectando e destruindo o sistema imunológico do hospedeiro. Nas primeiras etapas da infecção, o HIV fixa-se à célula-alvo e injeta o seu material genético (RNA) na célula hospedeira. O RNA viral é transcrito em DNA por uma enzima viral conhecida como **transcriptase reversa**. A seguir, o DNA é integrado ao genoma do hospedeiro, e a célula pode produzir mais RNA viral e proteínas para empacotá-los em novas partículas virais. A maioria das proteínas virais é sintetizada em forma de grandes precursores polipeptídicos conhecidos como poli-proteínas. Conseqüentemente, o processamento proteolítico para liberar essas proteínas pela **protease do HIV** é necessário para a reprodução viral. Na ausência de uma vacina efetiva contra HIV, existem duas frentes para tratar a AIDS, baseadas na inibição das duas enzimas chave, **transcriptase reversa** e **protease do HIV**. Uma nova droga proposta como potencial inibidor da protease do HIV apresentou os seguintes dados de atividade enzimática:

[S] (mM)	V_0 (mM.min ⁻¹)	V_0 com droga presente (mM.min ⁻¹)
1	1,3	0,8
2	2,0	1,2
4	2,8	1,7
8	3,6	2,2
12	4,0	2,4

Determine:

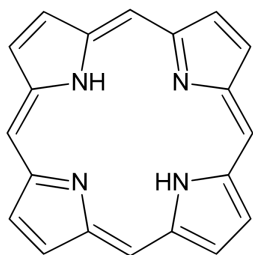
- 1) o tipo de inibição baseando-se na equação de Michaelis e Menten;
- 2) as constantes $V_{\max}$ e
- 3) K_m para este par enzima/substrato; e
- 4) escreva as equações utilizadas.

QUESTÃO 4

a. Os complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ são paramagnéticos e possuem momentos de dipolo magnético igual a 1,7 MB e 5,9 MB, respectivamente. Desenhe as estruturas dos complexos e explique as observações experimentais utilizando a Teoria do Campo Cristalino.

Dado: $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)}$

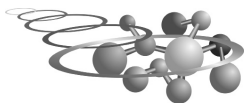
b. A porfirina é um ligante macrocíclico tetradentado. A reação de um mol deste ligante com um mol de $\text{Ni}(\text{II})$, forma um complexo quadrado planar neutro e diamagnético (**Complexo A**) quando o contra-íon é uma base fraca de Lewis, como por exemplo, o ânion cloreto. Se um mol do **Complexo A** reagir com dois mols de íons tiocianato (SCN^-), haverá a formação de um complexo aniônico (**Complexo B**) cujo momento de dipolo magnético é 2,8 MB



Porfirina

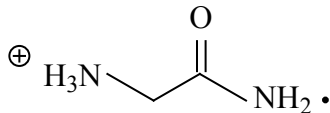
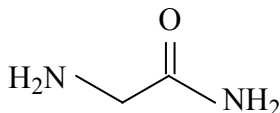
b.1. Descreva as estruturas dos **complexos A** e **B** e de seus possíveis isômeros.

b.2. Descreva a distribuição eletrônica dos elétrons dos **orbitais d** do $\text{Ni}(\text{II})$ à luz da teoria do campo cristalino.



QUESTÃO 5

Parte I. A glicinamida e o cloridrato de glicinamida têm as seguintes fórmulas estruturais, respectivamente:



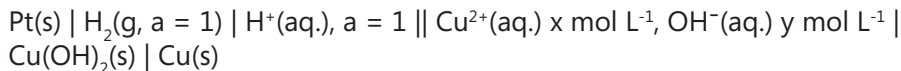
- a.** Encontre o pH de uma solução preparada pela dissolução de 1,00 g de cloridrato de glicinamida e 1,00 g de glicinamida em um volume de água suficiente para completar 100 mL. (Escreva as reações envolvidas, o balanço de carga e balanço de massas e a equação completa que relaciona as espécies em solução com o pH; se for possível faça as devidas aproximações para chegar na fórmula reduzida).
- b.** Qual deve ser o pH se à solução forem misturados 5,0 mL de HCl 0,10 mol L⁻¹.
- c.** Qual o pH da solução após a adição de 90,46 mL de NaOH 0,10 mol L⁻¹?

Dados: pKa 8,04

Massa molar da glicinamida 74,08

Massa molar do cloridrato de glicinamida 110,54

Parte II. Considere a célula eletroquímica abaixo:



- a.** Indique o cátodo, o ânodo e os pólos positivo e negativo;
- b.** Calcule o potencial padrão de redução da semi-célula que contém o eletrodo de cobre;
- c.** Para a célula em questão, foi medido um potencial de +0,034 V, a 298 K. Calcule o pH e a concentração de Cu²⁺(aq.) na semi-célula que contém o eletrodo de cobre.

Dados: E⁰_{Cu²⁺/Cu⁰} = +0,339 V

R = 8,314 V C mol⁻¹ K⁻¹

pK_s_{Cu(OH)₂} = 19,32

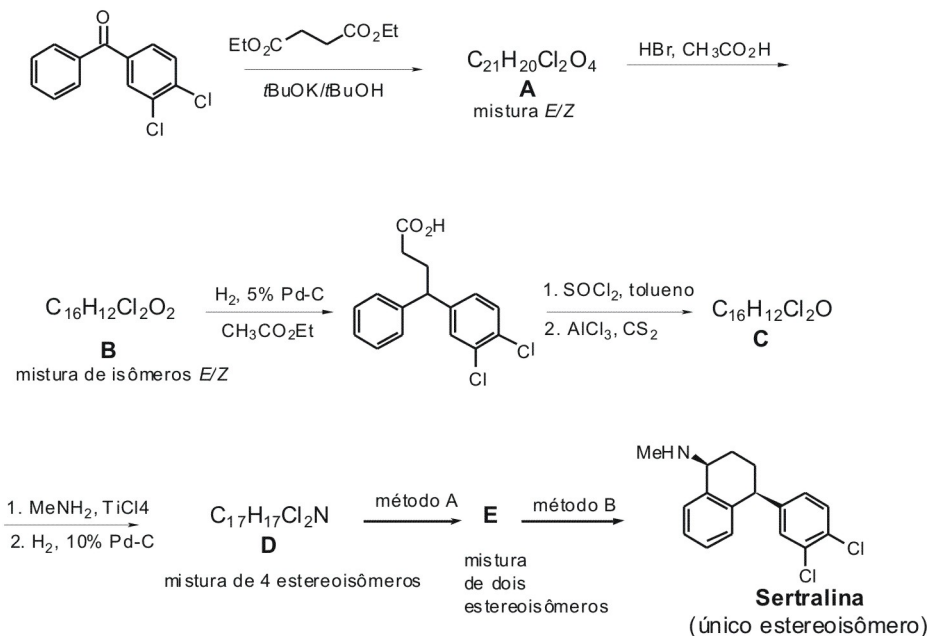
F = 96485 C mol⁻¹

QUESTÃO 6

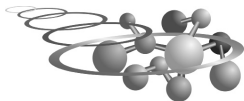
A depressão é uma doença que atinge aproximadamente 13% das mulheres e 8% dos homens estando entre as patologias mais freqüentes nos países industrializados.

Uma das maneiras de intervenção clínica em casos de depressão é bloquear a recaptação dos neurotransmissores como norepinefrina, dopamina e serotonina.

A família das feniltetralinas apresenta ação de inibição de recaptação seletiva de alguns neurotransmissores: enquanto as trans-1-amino-4-feniltetralinas bloqueiam a recaptação de norepinefrina, o isômero cis atua como inibidor seletivo de serotonina. Abaixo encontra-se descrita a rota de síntese industrial da sertralina utilizada no tratamento clínico da depressão.



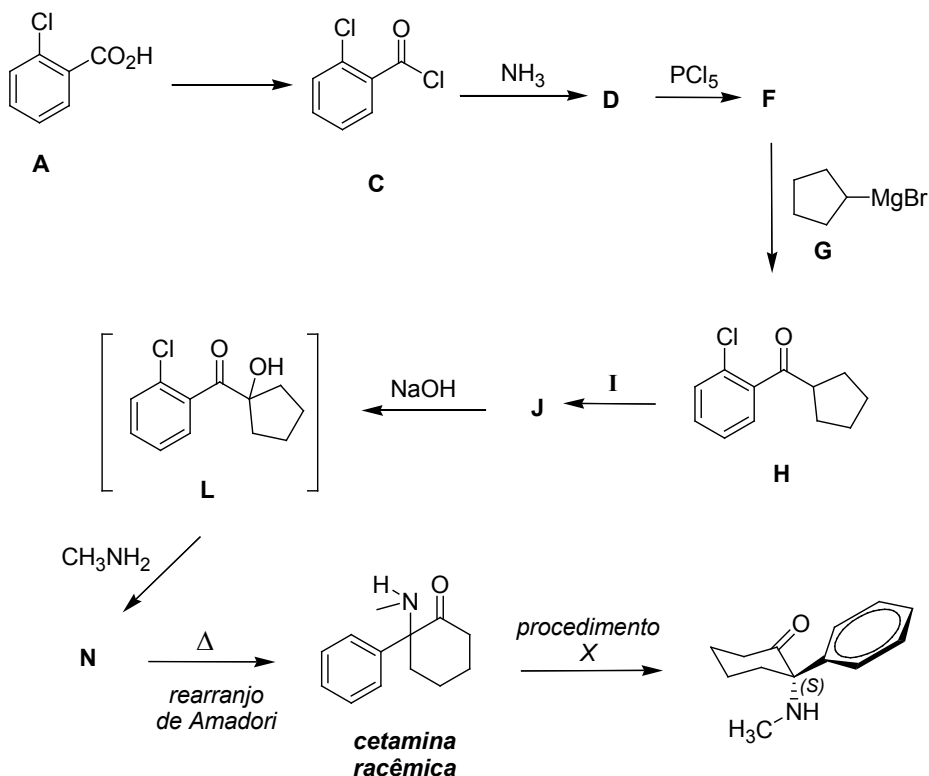
a. Forneça as estruturas dos intermediários **A-D**. No caso de **A** e **B** represente os isômeros **E** e **Z** correspondentes



- b.** Qual a técnica experimental (método A) que permite obter um único par de estereoisômeros (**E**) a partir da mistura de 4 estereoisômeros? Represente a estereoquímica dos dois estereoisômeros de **E**.
- c.** Qual a técnica experimental (método B) que permite obter a sertralina na forma de um único estereoisômero?
- d.** Quais as configurações absolutas dos dois centros estereogênicos presentes na estrutura da sertralina representada acima?

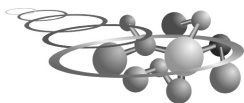
QUESTÃO 7

A cetamina foi desenvolvida pela Parke-Davis em 1962 e é utilizada, em medicina humana e veterinária, para a indução e manutenção da anestesia geral. A sequência de etapas apresentadas a seguir permite a obtenção da cetamina racêmica em 60% de rendimento, a partir do intermediário **F**.



a. Proponha um reagente para a conversão de **A** em **C**.

b. O intermediário **F** é obtido pelo tratamento sequencial de **C** com amônia, fornecendo **D**, que é então tratado com PCl_5 . Proponha estruturas para **D** e **F**.



c. A reação entre **F** e o reagente de Grignard **G**, produz a cetona **H**, que é tratada com o reagente **I** e em seguida, com NaOH, produzindo o intermediário **L**.

Quem pode ser **I** e **J**?

d. A cetamina racêmica é finalmente obtida após um rearranjo (Amadori) sofrido por **N**, que é o produto da reação de **L** com metilamina. Qual é a estrutura de **N**?

e. Alternativamente, a cetona **H** pode ser obtida em duas etapas a partir do 2-clorobenzaldeído. Quais seriam estas etapas?

f. Como preparar o reagente **G**, a partir da ciclopentanona?

g. Uma vez que a (S)-cetamina tem maior efeito depressor do sistema nervoso central (anestesia e sedação) do que o seu enantiômero (R), que apresenta efeito alucinógeno, alguns procedimentos vem sendo desenvolvidos para a obtenção da (S)-cetamina, enantiomericamente pura. Cite um para a obtenção da (S)-cetamina a partir da mistura racêmica.