

PROCESSO SELETIVO 03 / 2021

PROVA ESCRITA - Padrão de resposta esperado

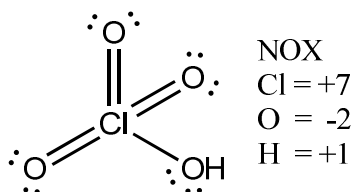
Área de Conhecimento Química Geral e Orgânica.

Gabarito (Padrão de resposta esperado):

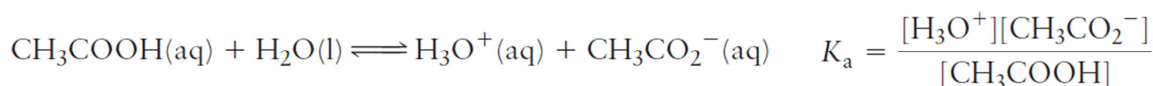
Questão 1:

a) A variação crescente de valores de pK_a na série de oxiácidos ROH, onde X pode ser Cl, Br ou I, pode ser explicada pelo poder de estabilização da carga do ânion gerado após o processo de ionização ($ROH \rightleftharpoons RO^- + H^+$). Quanto mais eletronegativo o halogênio presente em cada oxiácido, mais este drena densidade eletrônica do oxigênio carregado presente no ânion, dispersando então esta carga negativa formada, gerando assim, uma base conjugada cada vez mais fraca.

b)



c)



	CH ₃ COOH	H ₃ O ⁺	CH ₃ COO ⁻
início	0,080	0	0
equilíbrio	0,080 - x	x	x

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{x \times x}{0.080 - x}$$

$$x \ll 0.080$$

$$1.8 \times 10^{-5} \approx \frac{x^2}{0.080}$$

$$x \approx \sqrt{0.080 \times (1.8 \times 10^{-5})} = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

$$pH \approx -\log(1.2 \times 10^{-3})$$

$$= 2.92$$

$$\alpha(\%) = \frac{1.2 \times 10^{-3}}{0.080} \times 100\%$$

$$\alpha(\%) = 1.5\%$$

d) reação química balanceada: $2\text{HNO}_3 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{Ca(NO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

1 mol de $\text{HNO}_3 = 63,01 \text{ g mol}^{-1}$

1 mol de $\text{Ca(NO}_3)_2 = 164,1 \text{ g mol}^{-1}$

Como o rendimento da reação é 95%:

$$\frac{15,00 \text{ g}}{95} \times 100 = 15,79 \text{ g}$$

Ou seja, para suprir os 5% de quebra de rendimento, deve-se projetar uma preparação de 15,79 g para se obter de fato, 15 g.

126,0 g de HNO_3 ----- 164,1 g de $\text{Ca(NO}_3)_2$

x ----- 15,79 g

x = 12,12 g de HNO_3

Se o HNO_3 é 68% e tem densidade de $1,51 \text{ g mL}^{-1}$:

$$C = T \times d \times 1000 = 0,68 \times 1,51 \text{ g mL}^{-1} \times 1000$$

$$C = 1.026,80 \text{ g L}^{-1}$$

Se 1000 mL (1 L) ----- 1.026,80 g de HNO_3

x ----- 12,12 g

x = 11,80 mL de HNO_3

Resposta: São necessários 11,80 mL de HNO_3 para preparar 15 g de $\text{Ca(NO}_3)_2$ supondo um rendimento de 95%.

e) A elevação dos pontos de ebulição das substâncias indicadas na tabela (etano < etanol < ácido acético) podem ser explicadas por dois fatores:

1. O aumento da massa molar dos compostos faz com que a energia necessária para cada substância trocar de estado físico seja cada vez maior, elevando então a temperatura de transição de fase;
2. As interações intermoleculares presentes em cada caso: Para o etano, estão envolvidas interações fracas do tipo Wan der Waals (dipolo induzido), já para moléculas etanol e ácido etanóico estão presentes ligações de hidrogênio e dipolos permanentes.

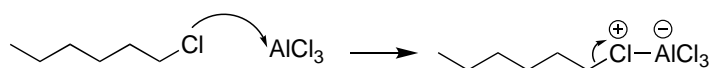
Questão 2:

a) Resposta:

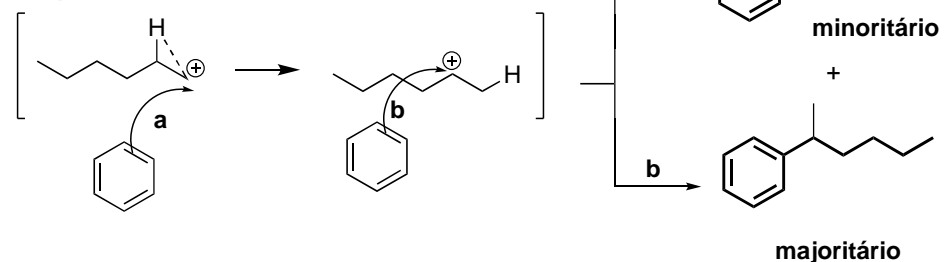
(i)

Não será obtido apenas o composto A, pois ao formar o carbocátion primário, que é instável, ocorre o rearranjo 1,2-deslocamento de hidrogênio, formando o carbocátion secundário. Por este motivo, tem-se uma mistura de produtos, conforme apresentado abaixo:

1° etapa:



2° etapa:

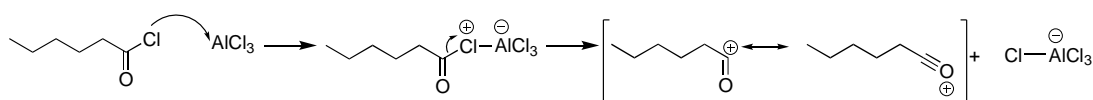


O ataque do benzeno acontecerá tanto no carbocátion primário, quanto no carbocátion secundário, que está presente em maior quantidade no meio reacional.

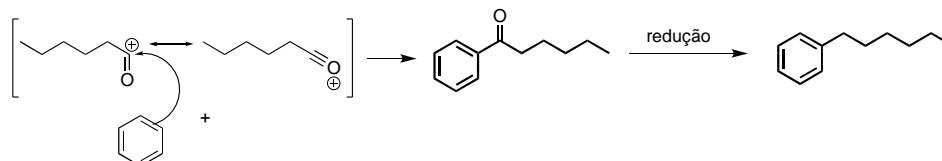
(ii)

A estratégia para evitar a formação do produto não desejado, conforme obtido no item anterior, é utilizar a reação de acilação de Friedel-Crafts, seguida por uma redução para remoção da carbonila e assim obtenção do composto A.

1° etapa:



2° etapa:



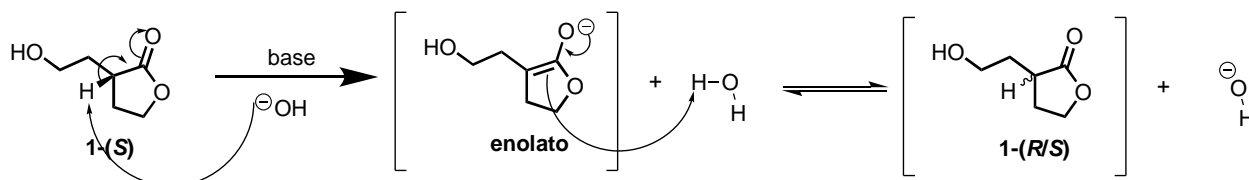
Com a formação do íon acílio não existe rearranjo de carbocátion, a reação torna-se seletiva evitando a formação de subprodutos. Contudo, esta sequência acilação-redução é um protocolo de alquilação indireto e seletivo.

(iii)

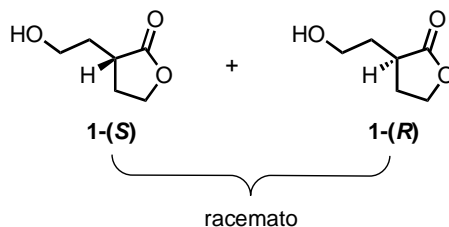
Nome = 1-fenil-hexano

b) Resposta:

O composto 1-(*S*) possui seu hidrogênio alfa a carboxila ácido, sendo abstraído pela base que poderia ser a hidroxila, gerando o intermediário conhecido por “enolato”, conforme apresentado abaixo:

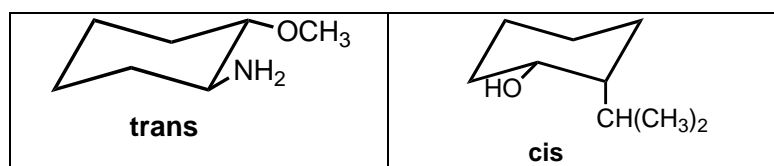


Contudo, com a formação do “enolato”, perde-se a configuração inicial (*S*) do centro estereogênico. Como a reação encontra-se em equilíbrio, o “enolato” captura o hidrogênio da molécula de água, gerando uma estrutura de configuração (*R*) em 50% e mantendo 50% da configuração (*S*) da estrutura inicial, as estruturas de configuração *R* e *S* são chamadas de enantiômeros. A formação dos enantiômeros foi gerada pelo processo de recémização e pode ser escrito com **1-(*R/S*)**, ou simplesmente desenhado as seguintes estruturas:


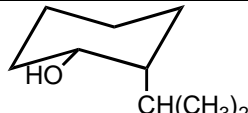


c) Resolução:

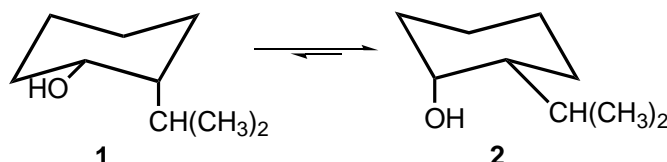
(i)



(ii)

 trans	 cis
Esta estrutura está na conformação mais estável.	Não está na conformação mais estável, porque o grupo isopropila, mais volumoso, está na posição axial.

(iii)

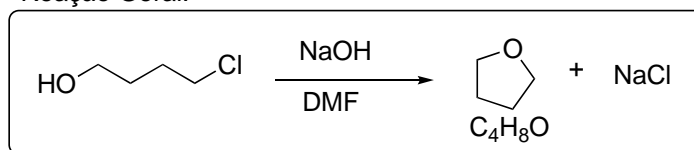


A conformação mais estável é a estrutura **2**, pois o grupo isopropila, grupo mais volumoso, está na posição equatorial, evitando a interação 1,3-diaxial com os hidrogênios do ciclo-hexano.

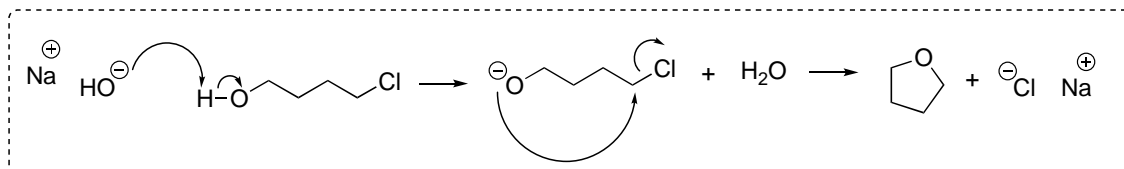
d) **Resolução:**

(i)

Reação Geral:

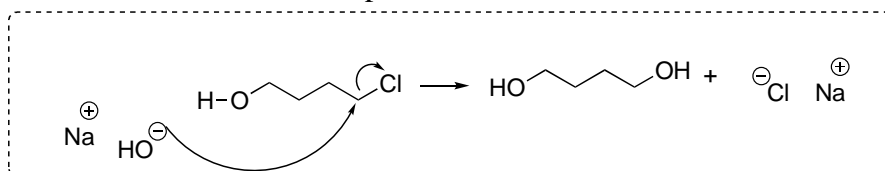


Mecanismo correto:



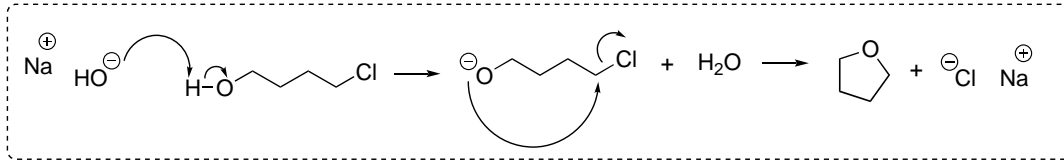
(ii)

O mecanismo mais óbvio é o caminho S_N2 para o substrato e o hidróxido:



Infelizmente, o produto desta equação não é correto, porque sua fórmula molecular é $C_4H_8O_2$ e não C_4H_8O .

Contudo, o hidróxido é uma base além de um nucleófilo, portanto, uma alternativa razoável à reação S_N2 apresentada (incorretamente) é uma reação ácido-base com o hidrogênio mais ácido do substrato:

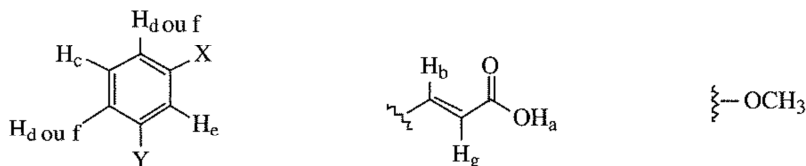


Questão 3:

SOLUÇÃO

A partir da fórmula molecular, $C_{10}H_{10}O_3$ podemos determinar que este composto tem seis unidades de insaturação. Num breve estudo dos dados de RMN, podemos concluir razoavelmente que o composto é um ácido carboxílico com base na largura da ressonância em 12,3 ppm. O ácido carboxílico é responsável por dois átomos de oxigênio e uma unidade de insaturação. Existem seis prótons na região de 8 a 6 ppm, e, com base nos deslocamen-

tos químicos, eles estão ligados a átomos de carbono sp^2 . O singlete a 3,8 ppm integra com três átomos de hidrogênio, e, com base no desdobramento químico e na fórmula molecular, deve pertencer a um grupo metoxi. Nesse ponto, parece provável que tenha um ácido carboxílico (uma unidade de insaturação), um anel de benzeno (quatro unidades de insaturação) e alceno (a última unidade de insaturação) e um grupo metoxi. Como podemos juntar essas peças?

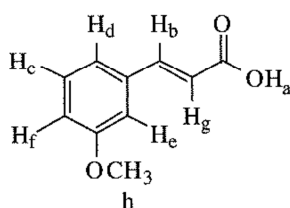


Vamos olhar para os padrões de desdobramento e constantes de acoplamento dos prótons benzeno/alceno para mais pistas. A medição das constantes de acoplamento para cada

Sinal	δ (ppm)	int.	Multiplicidade, J (Hz)	Atribuição
a	12,3	1	singleto largo	ácido carboxílico
b	7,77	1	dubleto, $J = 16$	<i>trans</i> -alceno desblindado
c	7,33	1	triplete aparente, $J = 8$	arilo H com dois vizinhos <i>orto</i>
d	7,16	1	dubleto, $J = 7,7$	arilo H com um vizinho <i>orto</i>
e	7,08	1	triplete largo, muito baixo J	arilo isolado H (?)
f	6,98	1	dubleto de dubletos, $J = 8, 2,5$	arilo H com <i>orto</i> e <i>meta</i>
g	6,45	1	dubleto, $J = 16$	<i>trans</i> -alceno
h	3,81	3	singleto	metoxi

ressonância fornece os valores listados na tabela de resumo a seguir:

As constantes de acoplamento dos prótons arilo e alceno dão informações críticas. Os sinais a 7,77 e 6,45 ppm são parte de um alceno *trans*-1,2-dissubstituído com base na sua grande constante de acoplamento de 16 Hz (Seção 7.8). O padrão de desdobramento e constantes de acoplamento para os prótons aromáticos (Seção 7.10C) são constituídos com um anel 1,3-dissubstituído. A estrutura mais lógica com base nessa informação é o ácido 3-metoxi-cinâmico:



Utilizemos o benzeno como exemplo. Quando ele é colocado no campo magnético, os elétrons π do anel aromático são induzidos a circular ao redor do anel. Essa circulação é chamada de **corrente de anel**. Os elétrons que se movem geram um campo magnético muito parecido com aquele gerado em um *loop* de fio pelo qual se induz uma corrente. O campo magnético cobre um volume espacial grande o suficiente para influenciar a blindagem dos hidrogênios do benzeno. A Figura 5.21 ilustra esse fenômeno.

Diz-se que os hidrogênios do benzeno ficam desblindados pela anisotropia diamagnética do anel. Pela terminologia eletromagnética, um campo isotrópico é ou de densidade uniforme ou de distribuição esfericamente simétrica; um campo anisotrópico não é isotrópico, isto é, não uniforme. Um campo magnético aplicado é anisotrópico nas proximidades de uma molécula de benzeno, pois os elétrons fracamente ligados do anel interagem com o campo aplicado, o que cria uma não homogeneidade nas proximidades imediatas da molécula. Assim, um próton ligado a um anel benzênico é influenciado por três campos magnéticos: um campo magnético forte aplicado dos eletroímãs do espectrômetro de RMN e dois campos mais fracos – um por causa da blindagem comum dos elétrons de valência ao redor do próton, e o outro decorrente da anisotropia gerada pelo sistema de elétrons π . É o efeito anisotrópico que produz nos prótons do benzeno um deslocamento químico maior do que o esperado. Esses prótons, por acaso, caem em uma região desblindada do campo anisotrópico. Se um próton fosse colocado no centro

do anel, e não em sua periferia, descobrir-se-ia que ele está blindado, uma vez que as linhas do campo lá teriam direções opostas daquelas da periferia.

Todos os grupos de uma molécula que tenham elétrons π geram campos anisotrópicos secundários. No acetileno, o campo magnético gerado por circulação induzida de elétrons π apresenta uma geometria que permite que os hidrogênios acetilênicos fiquem blindados (Figura 5.22). Assim, hidrogênios acetilênicos têm ressonância em campos mais altos do que o esperado. As regiões de blindagem e desblindagem, em virtude dos vários grupos funcionais com elétrons π , têm formas e direções características, e a Figura 5.23 ilustra as de alguns grupos. Os prótons que ficam nas áreas cônicas são blindados, e os que ficam fora das áreas cônicas, desblindados. A magnitude do campo anisotrópico diminui com a distância, e, após certa distância, não há, essencialmente, um campo anisotrópico. A Figura 5.24 apresenta os efeitos da anisotropia em diversas moléculas reais.

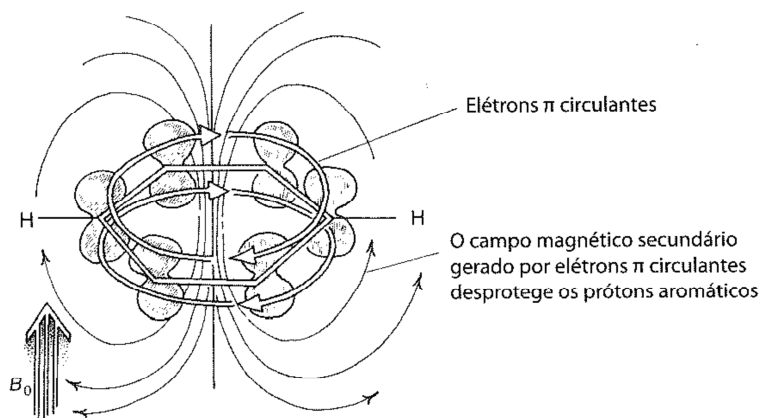


FIGURA 5.21 Anisotropia diamagnética no benzeno.

Presidente da Banca Examinadora



Assinaturas do documento



Código para verificação: **Y39KH9Q1**

Este documento foi assinado digitalmente pelos seguintes signatários nas datas indicadas:



ROGERIO APARECIDO GARIANI (CPF: 006.XXX.209-XX) em 04/10/2021 às 13:25:50

Emitido por: "SGP-e", emitido em 30/03/2018 - 12:43:12 e válido até 30/03/2118 - 12:43:12.

(Assinatura do sistema)

Para verificar a autenticidade desta cópia, acesse o link <https://portal.sgpe.sea.sc.gov.br/portal-externo/conferencia-documento/VURFU0NfMTIwMjJfMDAwMzk0NzhfMzk1NzBfMjAyMV9ZMzILSDIRMQ==> ou o site <https://portal.sgpe.sea.sc.gov.br/portal-externo> e informe o processo **UDESC 00039478/2021** e o código **Y39KH9Q1** ou aponte a câmera para o QR Code presente nesta página para realizar a conferência.