

Exercícios Dissertativos

1. (2000) A composição de óleos comestíveis é, usualmente, dada pela porcentagem em massa dos ácidos graxos obtidos na hidrólise total dos triglicerídeos que constituem tais óleos. Segue-se esta composição para os óleos de oliva e milho.

Tipo de óleo	Porcentagem em massa		
	Palmítico $C_{15}H_{31}CO_2H$ M = 256	Oléico $C_{17}H_{33}CO_2H$ M = 282	Linoléico $C_{17}H_{31}CO_2H$ M = 280
Oliva	10	85	05
Milho	10	30	60

M = massa molar em g/mol

Um comerciante comprou óleo de oliva mas, ao receber a mercadoria, suspeitou tratar-se de óleo de milho. Um químico lhe explicou que a suspeita poderia ser esclarecida, determinando-se o índice de iodo, que é a quantidade de iodo, em gramas, consumida por 100 g de óleo.

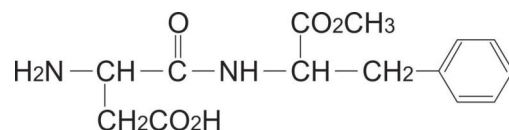
- (a) Os ácidos graxos insaturados da tabela têm cadeia aberta e consomem iodo. Quais são esses ácidos? Justifique.
- (b) Analisando-se apenas os dados da tabela, qual dos dois óleos apresentará maior índice de iodo? Justifique.

2. (2000) Frações do petróleo podem ser transformadas em outros produtos por meio de vários processos, entre os quais:

- (I) craqueamento
 (II) reforma catalítica (conversão de alcanos e cicloalcanos em compostos aromáticos)
 (III) isomerização

Utilizando o n-hexano como composto de partida, escreva uma equação química balanceada para cada um desses processos, usando fórmulas estruturais.

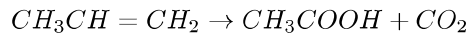
3. (2000) O aspartame, adoçante artificial, é um éster de um dipeptídeo.



Esse adoçante sofre hidrólise, no estômago, originando dois aminoácidos e uma terceira substância.

- (a) Escreva as fórmulas estruturais dos aminoácidos formados nessa hidrólise.
- (b) Qual é a terceira substância formada nessa hidrólise? Explique de qual grupo funcional se origina essa substância.

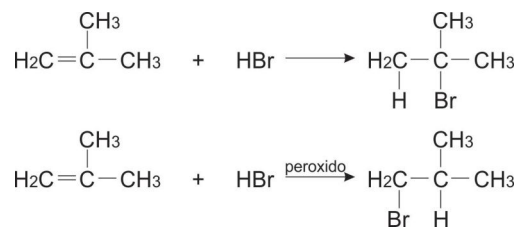
4. (2001) A reação de um alceno com ozônio, seguida da reação do produto formado com água, produz aldeídos ou cetonas ou misturas desses compostos. Porém, na presença de excesso de peróxido de hidrogênio, os aldeídos são oxidados a ácidos carboxílicos ou a CO_2 , dependendo da posição da dupla ligação na molécula do alceno:



Determinado hidrocarboneto insaturado foi submetido ao tratamento acima descrito, formando-se os produtos abaixo, na proporção, em mols, de 1 para 1 para 1:
 $HOOCH_2CH_2CH_2COOH$; CO_2 ; ácido propanóico

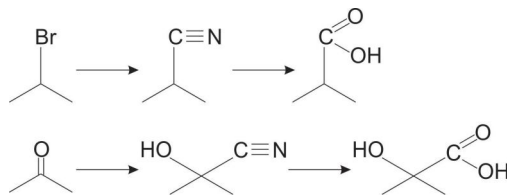
- (a) Escreva a fórmula estrutural do hidrocarboneto insaturado que originou os três produtos acima.
 (b) Dentre os isômeros de cadeia aberta de fórmula molecular C_4H_8 , mostre os que não podem ser distinguidos, um do outro, pelo tratamento acima descrito. Justifique.

5. (2001) A adição de HBr a um alceno pode conduzir a produtos diferentes caso, nessa reação, seja empregado o alceno puro ou o alceno misturado a uma pequena quantidade de peróxido.

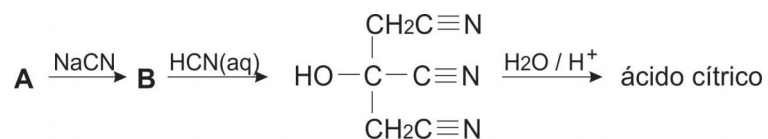


- (a) O 1-metilciclopenteno reage com HBr de forma análoga. Escreva, empregando fórmulas estruturais, as equações que representam a adição de HBr a esse composto na presença e na ausência de peróxido.
 (b) Dê as fórmulas estruturais dos metilciclopentenos isoméricos (isômeros de posição).
 (c) Indique o metilciclopenteno do item b que forma, ao reagir com HBr , quer na presença, quer na ausência de peróxido, uma mistura de metilciclopentanos monobromados que são isômeros de posição. Justifique.

6. (2001) A hidrólise ácida de uma nitrila produz um ácido carboxílico. As nitrilas podem ser preparadas pela reação de um haleto de alquila com cianeto de sódio ou pela reação de um composto carbonílico com ácido cianídrico, como ilustrado abaixo:



Essas transformações químicas foram utilizadas para preparar, em laboratório, ácido cítrico.

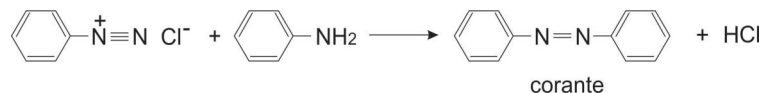


Assim sendo, dê a fórmula estrutural

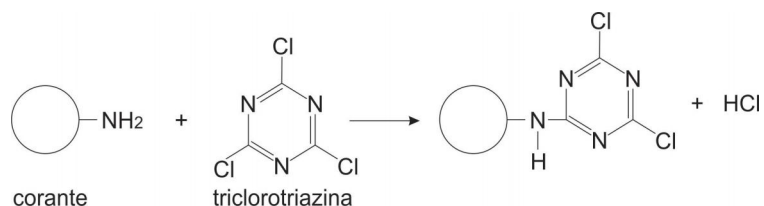
- (a) do ácido cítrico.
 (b) de **B**.
 (c) de **A**.

7. (2002) As equações abaixo representam, de maneira simplificada, o processo de tingimento da fibra de algodão.

Certo corante pode ser preparado pela reação de cloreto de benzenodiazônio com anilina:

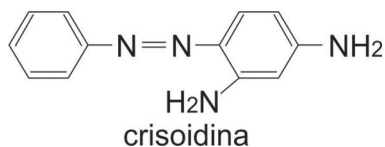


A fixação deste corante ou de outro do mesmo tipo, à fibra de algodão (celulose), não se faz de maneira direta, mas, sim, através da triclorotriazina. Abaixo está representada a reação do corante com a triclorotriazina.



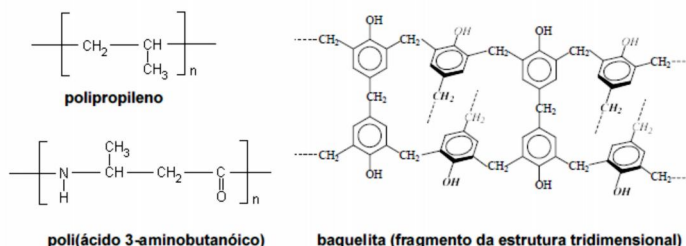
O produto orgânico dessa última reação é que se liga aos grupos OH da celulose, liberando *HCl*. Dessa maneira,

- (a) escreva a fórmula estrutural do composto que, ao reagir com o cloreto de benzenodiazônio, forma o corante crisoidina, cuja estrutura molecular é:



- (b) escreva a fórmula estrutural do produto que se obtém quando a crisoidina e a triclorotriazina reagem na proporção estequiométrica de 1 para 1.
- (c) mostre como uma molécula de crisoidina se liga à celulose, um polímero natural, cuja estrutura molecular está esquematicamente representada na página ao lado.

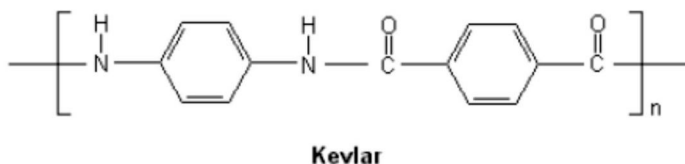
8. (2002) Aqueles polímeros, cujas moléculas se ordenam paralelamente umas às outras, são cristalinos, fundindo em uma temperatura definida, sem decomposição. A temperatura de fusão de polímeros depende, dentre outros fatores, de interações moleculares, devidas a forças de dispersão, ligações de hidrogênio, etc., geradas por dipolos induzidos ou dipolos permanentes. Abaixo são dadas as estruturas moleculares de alguns polímeros.



Cada um desses polímeros foi submetido, separadamente, a aquecimento progressivo. Um deles fundiu-se a 160 °C, outro a 330 °C e o terceiro não se fundiu, mas se decompôs. Considerando as interações moleculares, dentre os três polímeros citados,

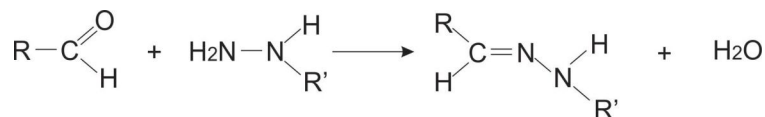
- qual deles se fundiu a 160 °C? Justifique.
- qual deles se fundiu a 330 °C? Justifique.
- qual deles não se fundiu? Justifique.

9. (2002) Kevlar é um polímero de alta resistência mecânica e térmica, sendo por isso usado em coletes à prova de balas e em vestimentas de bombeiros.

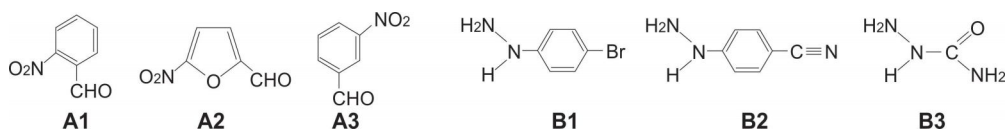


- Quais as fórmulas estruturais dos dois monômeros que dão origem ao Kevlar por reação de condensação? Escreva-as.
- Qual o monômero que, contendo dois grupos funcionais diferentes, origina o polímero Kevlar com uma estrutura ligeiramente modificada? Escreva as fórmulas estruturais desse monômero e do polímero por ele formado.
- Como é conhecido o polímero sintético, não aromático, correspondente ao Kevlar?

10. (2002) A reação representada a seguir produz compostos que podem ter atividade antibiótica:



Tal tipo de reação pode ser empregado para preparar 9 compostos, a partir dos seguintes reagentes:



Esses 9 compostos não foram sintetizados separadamente, mas em apenas 6 experimentos. Utilizando-se quantidades corretas de reagentes, foram então preparadas as seguintes misturas:

$$\text{M1} = \text{A1B1} + \text{A1B2} + \text{A1B3}$$

$$\text{M2} = \text{A2B1} + \text{A2B2} + \text{A2B3}$$

$$\text{M3} = \text{A3B1} + \text{A3B2} + \text{A3B3}$$

$$\text{M4} = \text{A1B1} + \text{A2B1} + \text{A3B1}$$

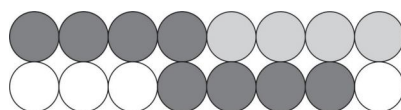
$$\text{M5} = \text{A1B2} + \text{A2B2} + \text{A3B2}$$

$$\text{M6} = \text{A1B3} + \text{A2B3} + \text{A3B3}$$

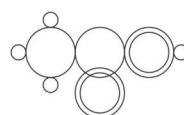
Dessas misturas, apenas M2 e M6 apresentaram atividade antibiótica.

- (a) Qual o grupo funcional, presente nos compostos do tipo A, responsável pela formação dos 9 compostos citados? Que função orgânica é definida por esse grupo?
- (b) Qual a fórmula estrutural do composto que apresentou atividade antibiótica?

11. (2003) Em 1861, o pesquisador Kekulé e o professor secundário Loschmidt apresentaram, em seus escritos, as seguintes fórmulas estruturais para o ácido acético ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$):



fórmula de Kekulé



fórmula de Loschmidt

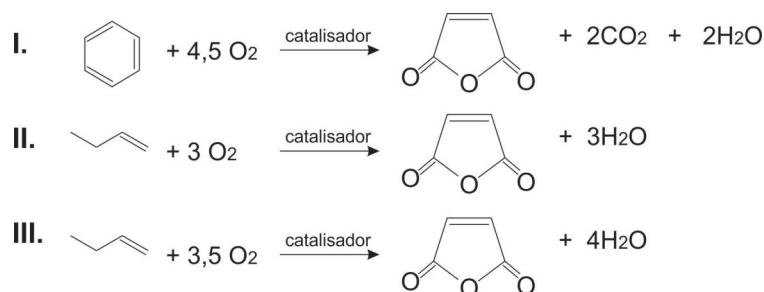
Mais tarde, Lewis introduziu uma maneira, ainda utilizada, de representar estruturas moleculares. Nas fórmulas de Lewis, o total de elétrons de valência dos átomos contribui para as ligações químicas, bem como para que cada átomo passe a ter configuração de gás nobre.

- (a) Faça uma legenda para as fórmulas de Kekulé e Loschmidt, indicando as figuras utilizadas para representar os átomos de C, H e O.
- (b) Escreva a fórmula de Lewis do ácido acético.
- (c) Mostre, usando fórmulas estruturais, as interações que mantêm próximas duas moléculas de ácido acético.

12. (2003) A “química verde”, isto é, a química das transformações que ocorrem com o mínimo de impacto ambiental, está baseada em alguns princípios:

- utilização de matéria-prima renovável,
- não geração de poluentes,
- economia atômica, ou seja, processos realizados com a maior porcentagem de átomos dos reagentes incorporados ao produto desejado.

Analise os três processos industriais de produção de anidrido maléico, representados pelas seguintes equações químicas:

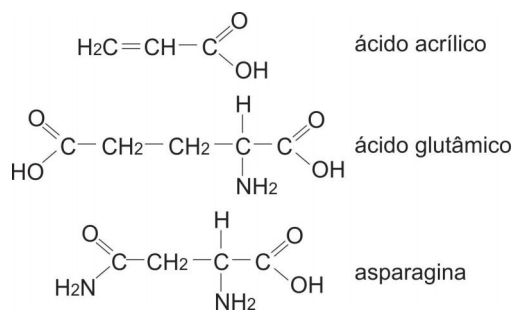


- Qual deles apresenta maior economia atômica? Justifique.
- Qual deles obedece pelo menos a dois princípios dentre os três citados? Justifique.
- Escreva a fórmula estrutural do ácido que, por desidratação, pode gerar o anidrido maléico.
- Escreva a fórmula estrutural do isômero geométrico do ácido do item c.

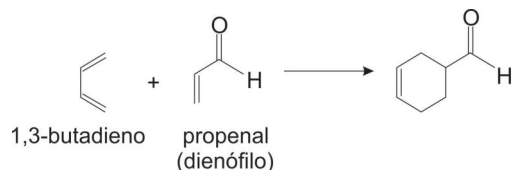
13. (2003) Ao cozinhar alimentos que contêm proteínas, forma-se acrilamida (amida do ácido acrílico), substância suspeita de ser cancerígena. Estudando vários aminoácidos, presentes nas proteínas, com o α -aminogruppo marcado com nitrogênio-15, verificou-se que apenas um deles originava a acrilamida e que este último composto não possuía nitrogênio-15.

- Dê a fórmula estrutural da acrilamida.
- Em função dos experimentos com nitrogênio-15, qual destes aminoácidos, a asparagina ou o ácido glutâmico, seria responsável pela formação da acrilamida? Justifique.
- Acrilamida é usada industrialmente para produzir poliacrilamida. Represente um segmento da cadeia desse polímero.

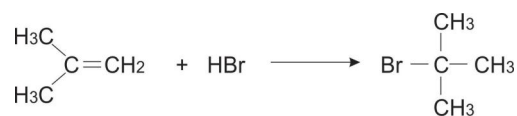
Dados:



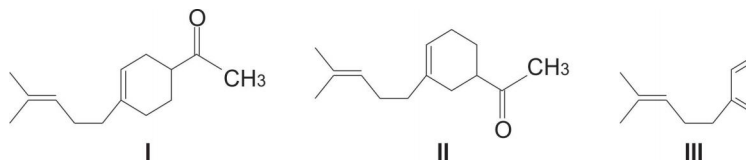
14. (2004) Uma reação química importante, que deu a seus descobridores (O.Diels e K.Alder) o prêmio Nobel (1950), consiste na formação de um composto cíclico, a partir de um composto com duplas ligações alternadas entre átomos de carbono (diene) e outro, com pelo menos uma dupla ligação, entre átomos de carbono, chamado de dienófilo. Um exemplo dessa transformação é:



Compostos com duplas ligações entre átomos de carbono podem reagir com HBr , sob condições adequadas, como indicado:

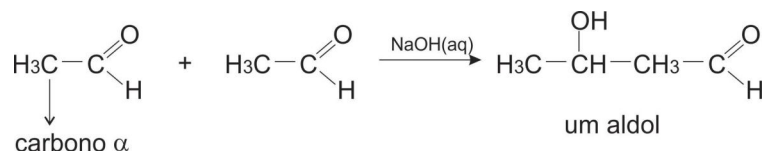


Considere os compostos I e II, presentes no óleo de lavanda:



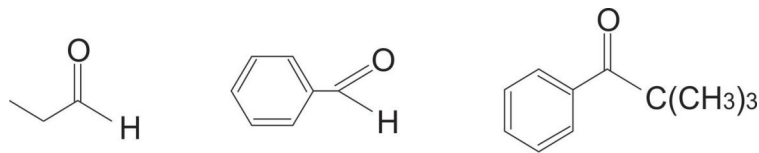
- (a) O composto III reage com um dienófilo, produzindo os compostos I e II. Mostre a fórmula estrutural desse dienófilo e nela indique, com setas, os átomos de carbono que formaram ligações com os átomos de carbono do diene, originando o anel.
- (b) Mostre a fórmula estrutural do composto formado, se 1 mol do composto II reagir com 2 mols de HBr , de maneira análoga à indicada para a adição de HBr ao 2-metilpropeno, completando a equação química da página ao lado.
- (c) Na fórmula estrutural do composto II, (página ao lado), assinale, com uma seta, o átomo de carbono que, no produto da reação do item b, será assimétrico. Justifique.
-
15. (2004) Tensoativos são substâncias que promovem a emulsificação de uma mistura de água e óleo, não permitindo sua separação em camadas distintas. Esta propriedade se deve ao fato de possuírem, em sua estrutura molecular, grupos com grande afinidade pela água (hidrofílicos) e também grupos com afinidade pelo óleo (lipofílicos). Um tensoativo, produzido a partir de duas substâncias naturais, sendo uma delas a sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$), é utilizado na produção de alimentos tais como sorvetes, maioneses e molhos para salada. Sua fórmula estrutural é mostrada na página ao lado.
- (a) Qual é a fórmula molecular do composto que, ao reagir com a sacarose, produz o tensoativo citado? A que função orgânica pertence?
- (b) Na fórmula estrutural do tensoativo, circunde, com uma linha pontilhada, a parte hidrofílica e a parte lipofílica. Justifique sua escolha, em termos de forças de interação do tensoativo com a água e com o óleo.
-

16. (2004) Quando acetaldeído é tratado com solução aquosa de hidróxido de sódio, forma-se um aldol (composto que contém os grupos OH e C=O) :



Essa reação, chamada de reação aldólica, ocorre com aldeídos e cetonas que possuem pelo menos um átomo de hidrogênio ligado ao átomo de carbono α em relação ao grupo carbonila.

Considere os compostos:



- (a) Se os compostos acima forem tratados, separadamente, com solução aquosa de hidróxido de sódio, apenas um deles produzirá um aldol. Escreva a fórmula estrutural completa (com todos os átomos de C, H e O) desse reagente. Justifique por que os demais compostos não darão a reação aldólica nestas condições.
- (b) Escreva a equação química que representa a transformação citada no item a, dando a fórmula estrutural do aldol formado.
-

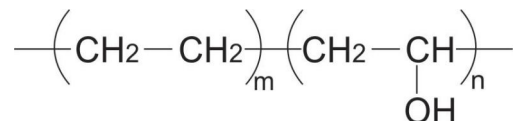
17. (2005) “Palíndromo - Diz-se da frase ou palavra que, ou se leia da esquerda para a direita, ou da direita para a esquerda, tem o mesmo sentido.”

Aurélio. Novo Dicionário da Língua Portuguesa, 2a ed., 40a imp., Rio de Janeiro, Ed. Nova Fronteira, 1986, p.1251.

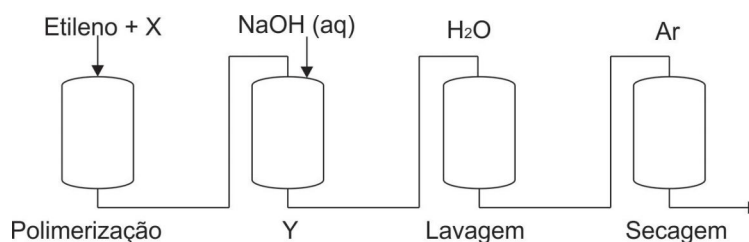
“Roma me tem amor” e “a nonanona” são exemplos de palíndromo. A nonanona é um composto de cadeia linear. Existem quatro nonanonas isômeras.

- (a) Escreva a fórmula estrutural de cada uma dessas nonanonas.
- (b) Dentre as fórmulas do item a, assinale aquela que poderia ser considerada um palíndromo.
- (c) De acordo com a nomenclatura química, podem-se dar dois nomes para o isômero do item b. Quais são esses nomes?
-

18. (2005) Para aumentar a vida útil de alimentos que se deterioram em contato com o oxigênio do ar, foram criadas embalagens compostas de várias camadas de materiais poliméricos, um dos quais é pouco resistente à umidade, mas não permite a passagem de gases. Este material, um copolímero, tem a seguinte fórmula



e é produzido por meio de um processo de quatro etapas, esquematizado abaixo.

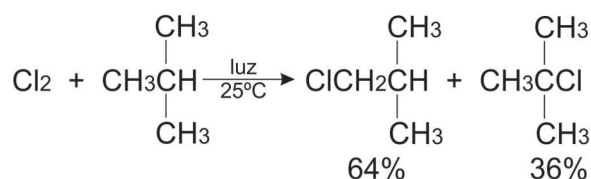
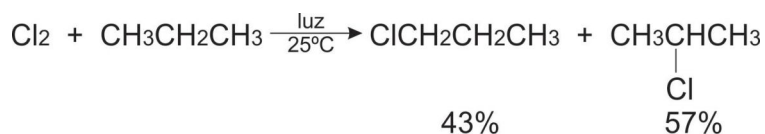


- (a) Dentre os compostos, vinilbenzeno (estireno) acetato de vinila propeno propenoato de metila, qual pode ser o monômero X ? Dê sua fórmula estrutural.



- (b) Escreva a equação química que representa a transformação que ocorre na etapa Y do processo.

19. (2005) Alcanos reagem com cloro, em condições apropriadas, produzindo alcanos monoclorados, por substituição de átomos de hidrogênio por átomos de cloro, como esquematizado:



Considerando os rendimentos percentuais de cada produto e o número de átomos de hidrogênio de mesmo tipo (primário, secundário ou terciário), presentes nos alcanos acima, pode-se afirmar que, na reação de cloração, efetuada a 25°C ,

- um átomo de hidrogênio terciário é cinco vezes mais reativo do que um átomo de hidrogênio primário.
- um átomo de hidrogênio secundário é quatro vezes mais reativo do que um átomo de hidrogênio primário.

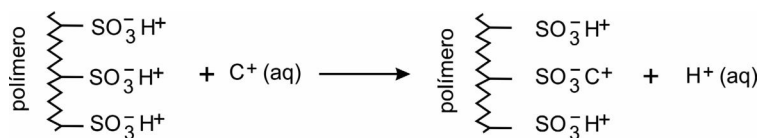
Observação: Hidrogênios primário, secundário e terciário são os que se ligam, respectivamente, a carbonos primário, secundário e terciário.

A monocloração do 3-metilpentano, a 25°C , na presença de luz, resulta em quatro produtos, um dos quais é o 3-cloro-3-metilpentano, obtido com 17% de rendimento.

- (a) Escreva a fórmula estrutural de cada um dos quatro produtos formados.
- (b) Com base na porcentagem de 3-cloro-3-metilpentano formado, calcule a porcentagem de cada um dos outros três produtos.

20. (2006) Íons indesejáveis podem ser removidos da água, tratando-a com resinas de troca iônica, que são constituídas por uma matriz polimérica, à qual estão ligados grupos que podem reter cátions ou ânions. Assim, por exemplo, para o sal C^+A^- , dissolvido na água, a troca de cátions e ânions, com os íons da resina, pode ser representada por:

Resina tipo I - Removedora de cátions



Resina tipo II - Removedora de ânions



No tratamento da água com as resinas de troca iônica, a água atravessa colunas de vidro ou plástico, preenchidas com a resina sob a forma de pequenas esferas. O líquido que sai da coluna é chamado de eluído. Considere a seguinte experiência, em que água, contendo cloreto de sódio e sulfato de cobre (II) dissolvidos, atravessa uma coluna com resina do tipo I. A seguir, o eluído, assim obtido, atravessa outra coluna, desta vez preenchida com resina do tipo II.

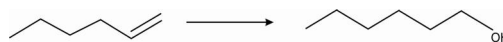
Supondo que ambas as resinas tenham sido totalmente eficientes, indique

- os íons presentes no eluído da coluna com resina do tipo I.
- qual deve ser o pH do eluído da coluna com resina do tipo I (maior, menor ou igual a 7). Justifique.
- quais íons foram retidos pela coluna com resina do tipo II.
- qual deve ser o pH do eluído da coluna com resina do tipo II (maior, menor ou igual a 7). Justifique.

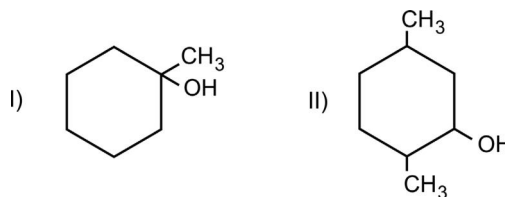
21. (2006) Uma mesma olefina pode ser transformada em álcoois isoméricos por dois métodos alternativos:
 Método A : Hidratação catalisada por ácido:



Método B : Hidroboração:



No caso da preparação dos álcoois



e com base nas informações fornecidas (método A e método B), dê a fórmula estrutural da olefina a ser utilizada e o método que permite preparar

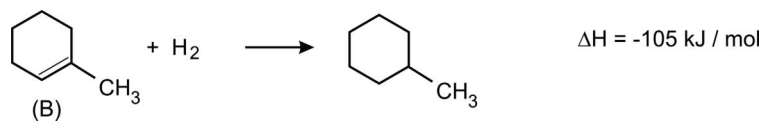
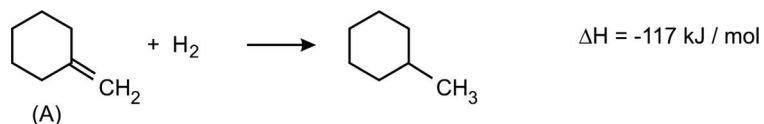
(a) o álcool I.

(b) o álcool II.

Para os itens a e b, caso haja mais de uma olefina ou mais de um método, cite-os todos.

(c) Copie, na folha de respostas, as fórmulas estruturais dos álcoois I e II e, quando for o caso, assinale com asteriscos os carbonos assimétricos.

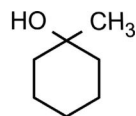
22. (2006) Considere os seguintes dados:



(a) Qual dos alcenos (A ou B) é o mais estável? Justifique. Neste caso, considere válido raciocinar com entalpia.

A desidratação de álcoois, em presença de ácido, pode produzir uma mistura de alcenos, em que predomina o mais estável.

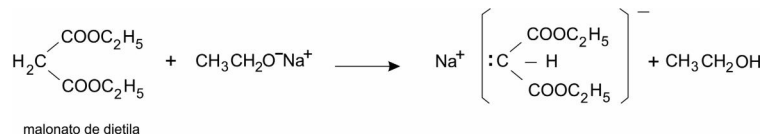
(b) A desidratação do álcool



em presença de ácido, produz cerca de 90% de um determinado alceno. Qual deve ser a fórmula estrutural desse alceno? Justifique.

23. (2006) O malonato de dietila e o acetoacetato de etila podem ser empregados para preparar, respectivamente, ácidos carboxílicos e cetonas. A preparação de um ácido, a partir do malonato de dietila, é feita na seqüência:

Reação I. Formação de um sal de sódio



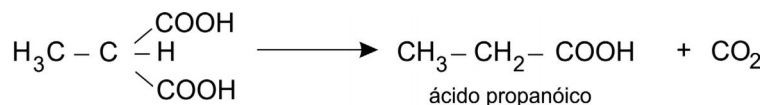
Reação II. Introdução de grupo alquila



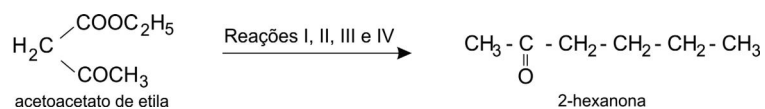
Reação III. Hidrólise ácida



Reação IV. Perda de CO_2 por aquecimento



Analogamente, pode-se obter a 2-hexanona partindo-se do acetoacetato de etila:

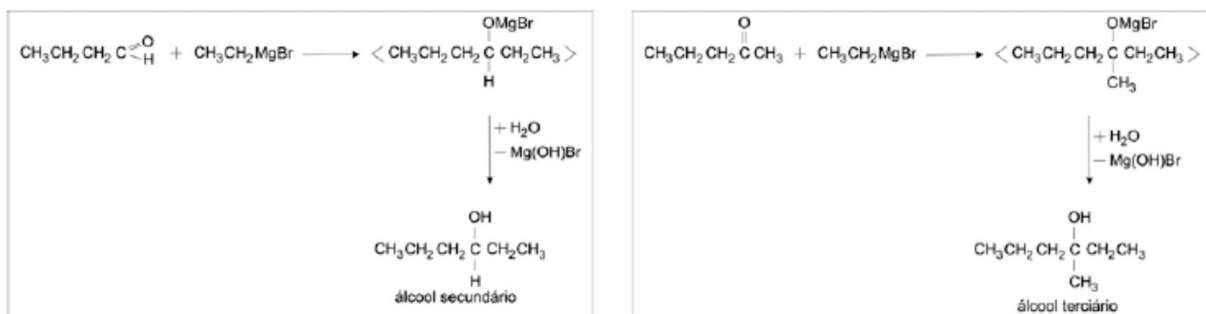


Dê as quatro equações químicas que representam as reações I, II, III e IV para essa transformação.

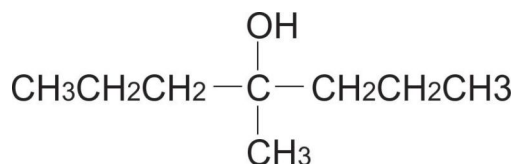
24. (2007) Em 1912, François Auguste Victor Grignard recebeu o prêmio Nobel de Química pela preparação de uma nova classe de compostos contendo, além de carbono e hidrogênio, magnésio e um halogênio - os quais passaram a ser denominados “compostos de Grignard”. Tais compostos podem ser preparados pela reação de um haleto de alquila com magnésio em solvente adequado.



Os compostos de Grignard reagem com compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas), formando álcoois. Nessa reação, forma-se um composto intermediário que, reagindo com água, produz o álcool.



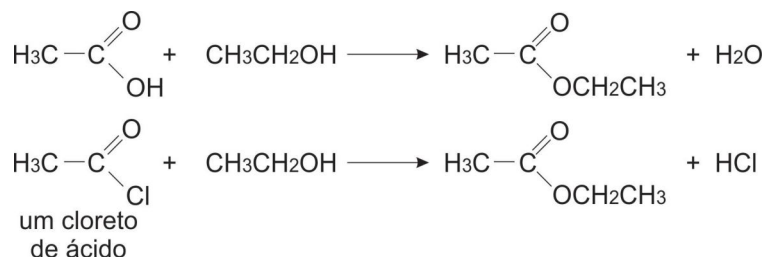
Por este método, para preparar o álcool terciário



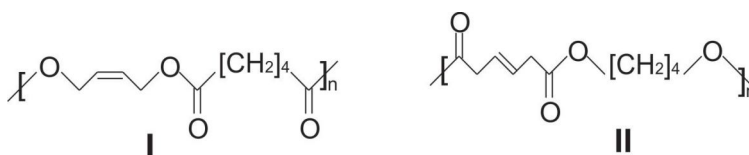
há duas possibilidades de escolha dos reagentes. Preencha a tabela da folha de respostas ao lado para cada uma delas.

	Composto carbonílico	Reagente de Grignard	Haleto de alquila
Possibilidade 1			
Possibilidade 2			

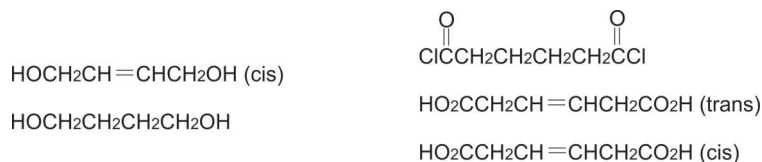
25. (2007) Ésteres podem ser preparados pela reação de ácidos carboxílicos ou cloretos de ácido, com álcoois, conforme exemplificado:



Recentemente, dois poliésteres biodegradáveis (I e II) foram preparados, utilizando, em cada caso, um dos métodos citados.



- (a) Escreva a fórmula mínima da unidade estrutural que se repete n vezes no polímero (I).
Determine os seguintes compostos



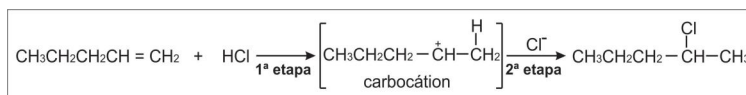
quais são os reagentes apropriados para a preparação de

- (b) (I)?
(c) (II)?

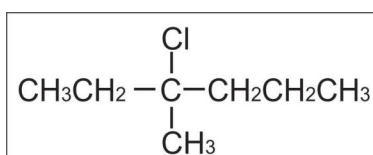
26. (2008) Foram misturados 2,00 L de um alcano de m átomos de carbono por molécula e 2,00 L de outro alcano de n átomos de carbono por molécula, ambos gasosos. Esses alcanos podem ser quaisquer dois dentre os seguintes: metano, etano, propano ou butano. Na combustão completa dessa mistura gasosa, foram consumidos 23,00 L de oxigênio. Todos os volumes foram medidos nas mesmas condições de pressão e temperatura.

- (a) Escreva a equação da combustão completa de um alcano de n átomos de carbono por molécula. Para identificar os dois alcanos que foram misturados, conforme indicado acima, é preciso considerar a lei de Avogadro, que relaciona o volume de um gás com seu número de moléculas.
(b) Escreva o enunciado dessa lei.
(c) Identifique os dois alcanos. Explique como chegou a essa conclusão.

27. (2008) A adição de HCl a alcenos ocorre em duas etapas. Na primeira delas, o íon H⁺, proveniente do HCl, liga-se ao átomo de carbono da dupla ligação que está ligado ao menor número de outros átomos de carbono. Essa nova ligação (C-H) é formada à custa de um par eletrônico da dupla ligação, sendo gerado um íon com carga positiva, chamado carbocátion, que reage imediatamente com o íon cloreto, dando origem ao produto final. A reação do 1-penteno com HCl, formando o 2-cloropentano, ilustra o que foi descrito.

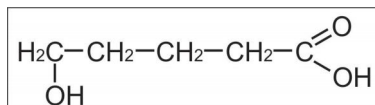


- (a) Escreva a fórmula estrutural do carbocátion que, reagindo com o íon cloreto, dá origem ao seguinte haleto de alquila:



- (b) Escreva a fórmula estrutural de três alcenos que não sejam isômeros cis-trans entre si e que, reagindo com HCl, podem dar origem ao haleto de alquila do item anterior.
- (c) Escreva a fórmula estrutural do alceno do item b que não apresenta isomeria cis-trans. Justifique.

28. (2008) Um químico, pensando sobre quais produtos poderiam ser gerados pela desidratação do ácido 5-hidróxi-pentanóico,



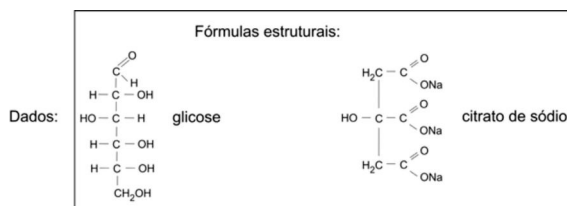
imaginou que

- (a) a desidratação intermolecular desse composto poderia gerar um éter ou um éster, ambos de cadeia aberta. Escreva as fórmulas estruturais desses dois compostos.
- (b) a desidratação intramolecular desse composto poderia gerar um éster cíclico ou um ácido com cadeia carbônica insaturada. Escreva as fórmulas estruturais desses dois compostos.

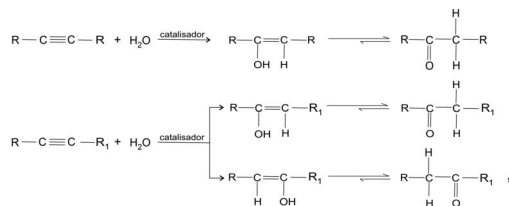
29. (2008) Existem soluções aquosas de sais e glicose, vendidas em farmácias, destinadas ao tratamento da desidratação que ocorre em pessoas que perderam muito líquido. Uma dessas soluções tem a seguinte composição:

Substância	Concentração mol / 500 mL de solução
Cloreto de sódio	$1,8 \times 10^{-2}$
Citrato de potássio monoidratado	$3,3 \times 10^{-3}$
Citrato de sódio diidratado	$1,7 \times 10^{-3}$
Glicose	$6,3 \times 10^{-2}$

- (a) Calcule a concentração, em mol/L, dos íons sódio e dos íons citrato, nessa solução.
 (b) Tal solução aquosa apresenta atividade óptica. Qual das espécies químicas presentes é responsável por essa propriedade? Justifique.



30. (2009) A reação de hidratação de alguns alcinos pode ser representada por



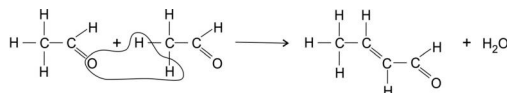
em que R e R1 são dois grupos alquila diferentes.

- (a) Escreva as fórmulas estruturais dos isômeros de fórmula C_6H_{10} que sejam hexinos de cadeia aberta e não ramificada.
 (b) A hidratação de um dos hexinos do item anterior produz duas cetonas diferentes, porém isoméricas. Escreva a fórmula estrutural desse alcino e as fórmulas estruturais das cetonas assim formadas.
 (c) A hidratação do hex-3-ino (3-hexino) com água monodeuterada (HOD) pode ser representada por:



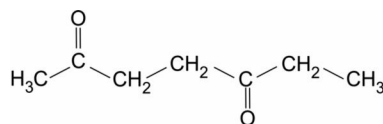
Escreva as fórmulas estruturais de X, Y e Z. Não considere a existência de isomeria cis-trans.

31. (2009) Na chamada condensação aldólica intermolecular, realizada na presença de base e a uma temperatura adequada, duas moléculas de compostos carbonílicos (iguais ou diferentes) reagem com formação de um composto carbonílico insaturado. Nessa reação, forma-se uma ligação dupla entre o carbono carbonílico de uma das moléculas e o carbono vizinho ao grupo carbonila da outra, com eliminação de uma molécula de água.



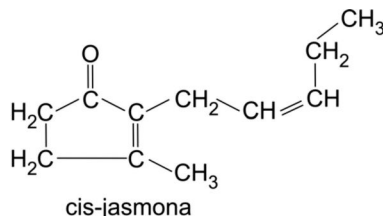
Analogamente, em certos compostos di-carbônicos, pode ocorrer uma condensação aldólica intramolecular, formando-se compostos carbonílicos cíclicos insaturados.

- (a) A condensação aldólica intramolecular do composto di-carbônico

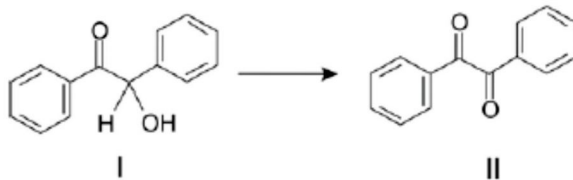


pode produzir duas ciclopentenonas ramificadas, que são isoméricas. Mostre as fórmulas estruturais planas desses dois compostos.

- (b) A condensação aldólica intramolecular de determinado composto di-carbônico, X, poderia produzir duas ciclopentenonas ramificadas. No entanto, forma-se apenas a cis-jasmona, que é a mais estável. Mostre a fórmula estrutural plana do composto X.



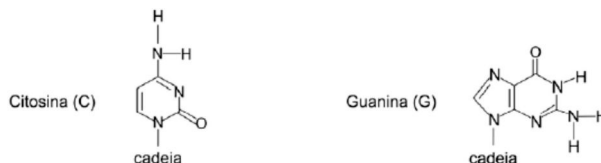
32. (2010) A hidroxiketona (I) pode ser oxidada à dicetona (II), pela ação de ácido nítrico concentrado, com formação do gás N_2O_4 .



Utilizando fórmulas moleculares,

- (a) escreva a equação química balanceada que representa a semirreação de oxidação da hidroxiketona (I).
- (b) escreva a equação química balanceada que representa a semirreação de redução do íon nitrato.
- (c) com base nas semirreações dos itens (a) e (b), escreva a equação química global balanceada que representa a transformação de (I) em (II) e do íon nitrato em N_2O_4 .

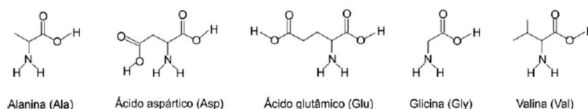
33. (2010) Na dupla hélice do DNA, as duas cadeias de nucleotídeos são mantidas unidas por ligações de hidrogênio entre as bases nitrogenadas de cada cadeia. Duas dessas bases são a citosina (C) e a guanina (G).



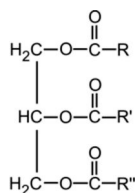
- (a) Mostre a fórmula estrutural do par C-G, indicando claramente as ligações de hidrogênio que nele existem. No nosso organismo, a síntese das proteínas é comandada pelo RNA mensageiro, em cuja estrutura estão presentes as bases uracila (U), citosina (C), adenina (A) e guanina (G). A ordem em que aminoácidos se ligam para formar uma proteína é definida por tríades de bases, presentes no RNA mensageiro, cada uma correspondendo a um determinado aminoácido. Algumas dessas tríades, com os aminoácidos correspondentes, estão representadas na tabela da folha de respostas. Assim, por exemplo, a tríade GUU corresponde ao aminoácido valina.

Letra da esquerda	Letra do meio	Letra da direita
G	U	U

- (b) Com base na tabela da folha de respostas e na estrutura dos aminoácidos aqui apresentados, mostre a fórmula estrutural do tripeptídeo, cuja sequência de aminoácidos foi definida pela ordem das tríades no RNA mensageiro, que era GCA, GGA, GGU. O primeiro aminoácido desse tripeptídeo mantém livre seu grupo amina.



34. (2011) Os componentes principais dos óleos vegetais são os triglicerídeos, que possuem a seguinte fórmula genérica:



Nessa fórmula, os grupos R, R' e R'' representam longas cadeias de carbono, com ou sem ligações duplas.

A partir dos óleos vegetais, pode-se preparar sabão ou biodiesel, por hidrólise alcalina ou transesterificação, respectivamente. Para preparar sabão, tratam-se os triglicerídeos com hidróxido de sódio aquoso e, para preparar biodiesel, com metanol ou etanol.

- (a) Escreva a equação química que representa a transformação de triglicerídeos em sabão.
 (b) Escreva uma equação química que representa a transformação de triglicerídeos em biodiesel.

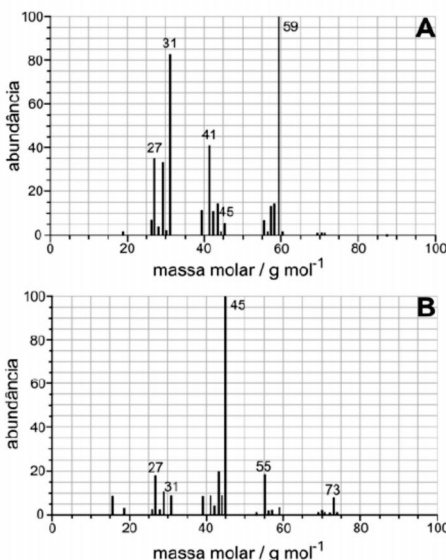
35. (2011) A espectrometria de massas é uma técnica muito utilizada para a identificação de compostos. Nesse tipo de análise, um feixe de elétrons de alta energia provoca a quebra de ligações químicas, gerando fragmentos das moléculas da amostra, os quais são registrados como linhas verticais em um gráfico, chamado espectro de massas. Nesse gráfico, em abscissas, são representadas as massas molares dos fragmentos formados e, em ordenadas, as abundâncias desses fragmentos.

Quando álcoois secundários são analisados por espectrometria de massas, resultam várias quebras de ligações, sendo a principal a que ocorre entre o átomo de carbono ligado ao grupo OH e o átomo de carbono vizinho. Para o 3-octanol, por exemplo, há duas possibilidades para essa quebra, como mostrado abaixo. Forma-se, em maior abundância, o fragmento no qual o grupo OH está ligado à cadeia carbônica mais curta.

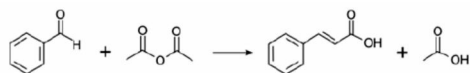


A reação de hidratação do cis-2-penteno produz dois álcoois secundários que podem ser identificados por seus espectros de massas (A e B), os quais estão apresentados no espaço destinado à resposta desta questão.

- (a) Escreva a equação química que representa a reação de hidratação do cis-2-penteno, mostrando os dois álcoois secundários que se formam.
- (b) Atribua, a cada espectro de massas, a fórmula estrutural do álcool correspondente. Indique, em cada caso, a ligação que foi rompida para gerar o fragmento mais abundante.



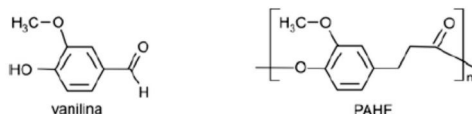
36. (2011) Aldeídos aromáticos reagem com anidrido acético, produzindo ácidos com uma ligação dupla entre os dois átomos de carbono adjacentes ao grupo carboxila, como exemplificado:



Fenóis também podem reagir com anidrido acético, como exemplificado:

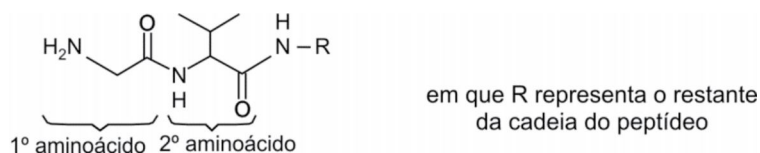


Um novo polímero, PAHF, foi preparado a partir da vanilina, por uma sequência de etapas. Na primeira delas, ocorrem duas transformações análogas às já apresentadas. Seguem as representações da vanilina e do PAHF.

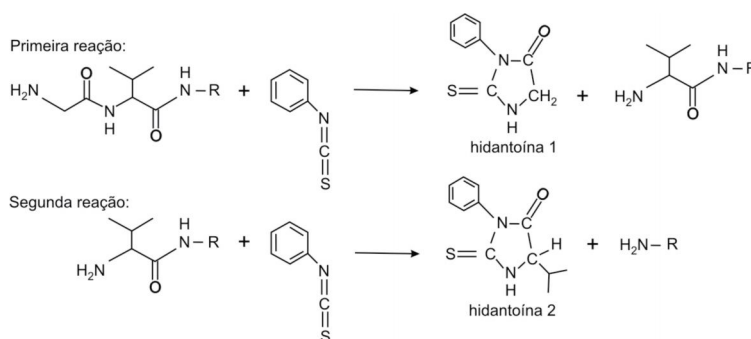


- (a) Escreva a equação química balanceada que representa a reação da vanilina com anidrido acético. O composto aromático obtido na reação descrita no item a pode ser transformado no polímero PAHF pela seguinte sequência de reações: hidrogenação, hidrólise e polimerização.
- (b) Considerando a ligação entre duas unidades monoméricas no polímero, como se pode classificar o PAHF? Seria: poliamida, poliálcool, poliácido, poliéster ou polialdeído? Explique.

37. (2012) Peptídeos são formados por seqüências de aminoácidos, como exemplificado para o peptídeo a seguir:



Para identificar os dois primeiros aminoácidos desse peptídeo e também a seqüência de tais aminoácidos, foram efetuadas duas reações químicas. Na primeira reação, formaram-se uma hidantoína e um novo peptídeo com um aminoácido a menos. Esse novo peptídeo foi submetido a uma segunda reação, análoga à anterior, gerando outra hidantoína e outro peptídeo:



O mesmo tipo de reação foi utilizado para determinar a seqüência de aminoácidos em um outro peptídeo de fórmula desconhecida, que é formado por apenas três aminoácidos. Para tanto, três reações foram realizadas, formando-se três hidantoínas, na ordem indicada na página de resposta.

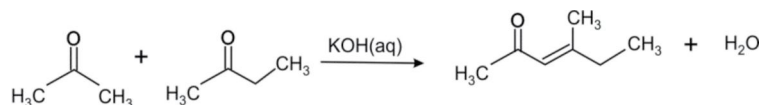
Preencha a tabela da página de resposta, escrevendo

- (a) as fórmulas dos três aminoácidos que correspondem às três respectivas hidantoínas formadas;
- (b) a fórmula estrutural do peptídeo desconhecido formado pelos três aminoácidos do item a).

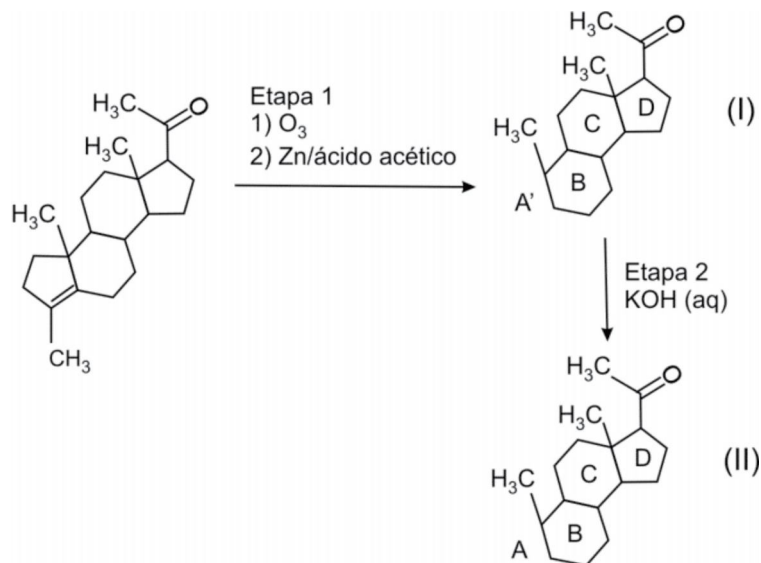
38. (2012) Dois tipos de reação, bastante utilizados na síntese e transformação de moléculas orgânicas, são:
- Ozonólise - reação química em que cada carbono da ligação dupla de um composto orgânico forma uma ligação dupla com oxigênio, como exemplificado:



- Condensação aldólica - reação química em que dois compostos carbonílicos se unem e perdem água, formando um novo composto carbonílico com uma ligação dupla adjacente ao grupo carbonila, como exemplificado:



Em 1978, esses dois tipos de reação foram utilizados na síntese do hormônio progesterona, de acordo com a sequência ao lado, em que A' e A identificam, respectivamente, partes das fórmulas estruturais dos produtos I e II, cujas representações, ao lado, não estão completas.



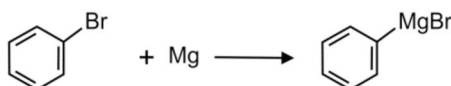
Na página de resposta, complete as fórmulas estruturais

- do composto I;
- do composto II, em que A é um anel constituído por 6 átomos de carbono, e em que o anel B não possui grupo carbonila.

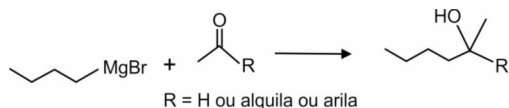
39. (2013) A reação do tetracloreto de carbono ($C_2H_2Cl_4$) com zinco metálico produz cloreto de zinco e duas substâncias orgânicas isoméricas, em cujas moléculas há dupla ligação e dois átomos de cloro. Nessas moléculas, cada átomo de carbono está ligado a um único átomo de cloro.

- (a) Utilizando fórmulas estruturais, mostre a diferença na geometria molecular dos dois compostos orgânicos isoméricos formados na reação.
- (b) Os produtos da reação podem ser separados por destilação fracionada. Qual dos dois isômeros tem maior ponto de ebulição? Justifique.

40. (2013) Os chamados “compostos de Grignard” foram preparados, pela primeira vez, por Victor Grignard no final do século XIX. Esses compostos podem ser obtidos pela reação de um haleto de alquila ou haleto de arila com magnésio metálico, utilizando um éter como solvente, conforme representado pelas seguintes equações químicas:



Os compostos de Grignard são muito úteis, por exemplo, para preparar alcoóis a partir de cetonas ou aldeídos, conforme representado abaixo:



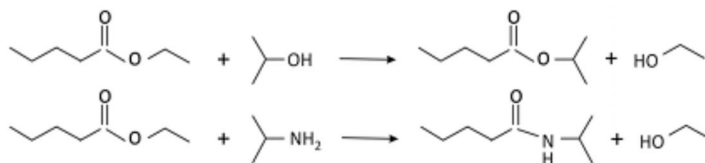
Os compostos de Grignard também reagem com aminas, alcoóis e ácidos carboxílicos, conforme representado pelas seguintes equações químicas:



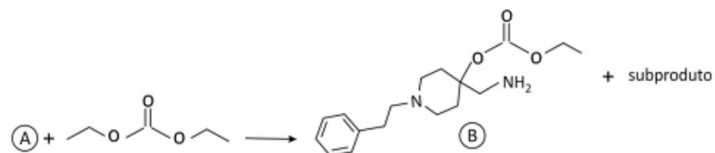
Assim sendo, para preparar um composto de Grignard, é preciso escolher corretamente o haleto orgânico, que não deve conter grupos funcionais que reajam com o composto de Grignard que se pretende preparar.

- (a) Dentre os cinco compostos representados na página de respostas, apenas dois são adequados para reagir com magnésio e preparar compostos de Grignard. Indique esses dois compostos, justificando sua escolha.
- (b) Escreva a fórmula estrutural do produto orgânico da reação representada na página de respostas.

41. (2014) Ésteres podem reagir com álcoois ou com aminas, como exemplificado a seguir:



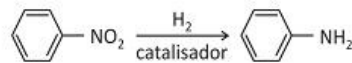
- (a) Escreva as fórmulas estruturais dos produtos da reação entre acetato de etila ($CH_3CO_2CH_2CH_3$) e metilamina (CH_3NH_2). Considere o seguinte esquema de reação:



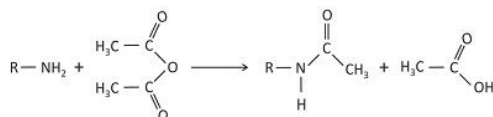
- O composto intermediário (B) se transforma no produto final (C), por meio de uma reação intramolecular que resulta na formação de um novo ciclo na estrutura molecular do produto (C).
- (b) Escreva, nos espaços indicados na página de respostas, as fórmulas estruturais dos compostos (A) e (C) .

42. (2015)

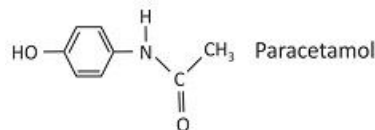
Compostos com um grupo NO_2 ligado a um anel aromático podem ser reduzidos, sendo o grupo NO_2 transformado em NH_2 , como representado ao lado.



Compostos alifáticos ou aromáticos com grupo NH_2 , por sua vez, podem ser transformados em amidas ao reagirem com anidrido acético. Essa transformação é chamada de acetilação do grupo amino, como exemplificado ao lado.

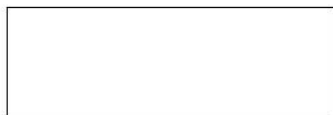


Essas transformações são utilizadas para a produção industrial do paracetamol, que é um fármaco empregado como analgésico e antitérmico.

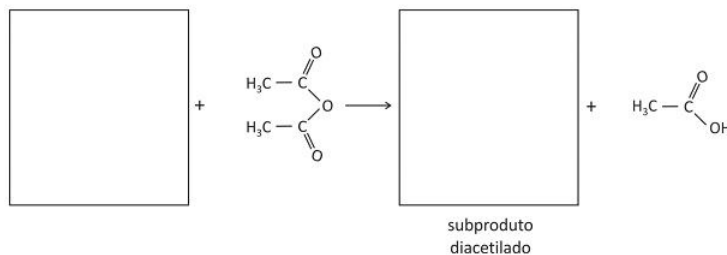


- (a) Qual é o reagente de partida que, após passar por redução e em seguida por acetilação, resulta no paracetamol? Escreva a fórmula estrutural desse reagente, no quadro da página de respostas. O fenol (C_6H_5OH) também pode reagir com anidrido acético. Nessa transformação, forma-se acetato de fenila.
- (b) Na etapa de acetilação do processo industrial de produção do paracetamol, formam-se, também, ácido acético e um subproduto diacetilado (mas monoacetilado no nitrogênio). Complete o esquema da página de respostas, de modo a representar a equação química balanceada de formação do subproduto citado.

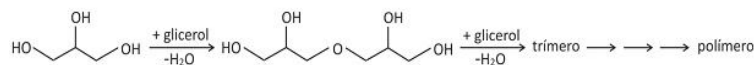
a)



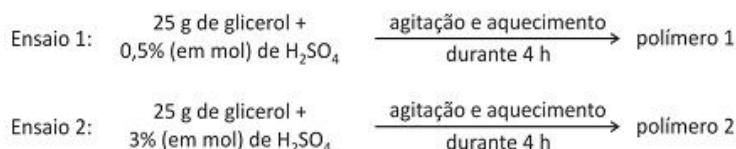
b)



43. (2015) O glicerol pode ser polimerizado em uma reação de condensação catalisada por ácido sulfúrico, com eliminação de moléculas de água, conforme se representa a seguir:



- (a) Considerando a estrutura do monômero, pode-se prever que o polímero deverá ser formado por cadeias ramificadas. Desenhe a fórmula estrutural de um segmento do polímero, mostrando quatro moléculas do monômero ligadas e formando uma cadeia ramificada. Para investigar a influência da concentração do catalisador sobre o grau de polimerização do glicerol (isto é, a porcentagem de moléculas de glicerol que reagiram), foram efetuados dois ensaios:

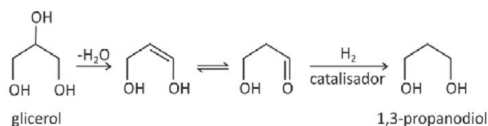


Ao final desses ensaios, os polímeros 1 e 2 foram analisados separadamente. Amostras de cada um deles foram misturadas com diferentes solventes, observando-se em que extensão ocorria a dissolução parcial de cada amostra. A tabela a seguir mostra os resultados dessas análises:

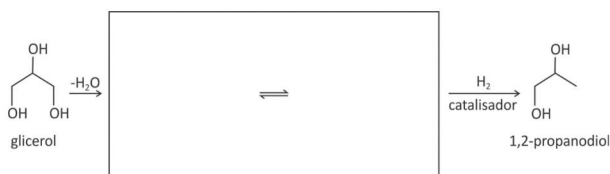
Amostra	Solubilidade (% em massa)	
	Hexano (solvente apolar)	Etanol (solvente polar)
polímero 1	3	13
polímero 2	2	3

- (b) Qual dos polímeros formados deve apresentar menor grau de polimerização? Explique sua resposta, fazendo referência à solubilidade das amostras em etanol.

44. (2016) Na produção de biodiesel, o glicerol é formado como subproduto. O aproveitamento do glicerol vem sendo estudado, visando à obtenção de outras substâncias. O 1,3-propanodiol, empregado na síntese de certos polímeros, é uma dessas substâncias que pode ser obtida a partir do glicerol. O esquema a seguir ilustra o processo de obtenção do 1,3-propanodiol.



- (a) Na produção do 1,3-propanodiol a partir do glicerol, também pode ocorrer a formação do 1,2-propanodiol. Na página de resposta, complete o esquema que representa a formação do 1,2-propanodiol a partir do glicerol.



- (b) O glicerol é líquido à temperatura ambiente, apresentando ponto de ebulição de 290°C a 1atm. O ponto de ebulição do 1,3-propanodiol deve ser maior, menor ou igual ao do glicerol? Justifique.

45. (2016) A gelatina é uma mistura de polipeptídeos que, em temperaturas não muito elevadas, apresenta a propriedade de reter moléculas de água, formando, assim, um gel. Esse processo é chamado de gelatinização. Porém, se os polipeptídeos forem hidrolisados, a mistura resultante não mais apresentará a propriedade de gelatinizar. A hidrólise pode ser catalisada por enzimas, como a bromelina, presente no abacaxi.

Em uma série de experimentos, todos à mesma temperatura, amostras de gelatina foram misturadas com água ou com extratos aquosos de abacaxi. Na tabela a seguir, foram descritos os resultados dos diferentes experimentos.

Experimento	Substrato	Reagente	Resultado observado
1	gelatina	água	gelatinização
2	gelatina	extrato de abacaxi	não ocorre gelatinização
3	gelatina	extrato de abacaxi previamente fervido	gelatinização

(a) Explique o que ocorreu no experimento 3 que permitiu a gelatinização, mesmo em presença do extrato de abacaxi. Na hidrólise de peptídeos, ocorre a ruptura das ligações peptídicas. No caso de um dipeptídeo, sua hidrólise resulta em dois aminoácidos.

(b) Complete o esquema da página de resposta, escrevendo as fórmulas estruturais planas dos dois produtos da hidrólise do peptídeo representado ao lado.

