

- Nesta prova, faça o que se pede, usando, caso deseje, os espaços para rascunho indicados no presente caderno. Em seguida, transcreva os textos para o **CADERNO DE TEXTOS DEFINITIVOS DA PROVA DISCURSIVA**, nos locais apropriados, pois **não será avaliado fragmento de texto escrito em local indevido**.
- Qualquer fragmento de texto além da extensão máxima de linhas disponibilizadas será desconsiderado. Também será desconsiderado o texto que não for escrito na **folha de texto definitivo** correspondente.
- No **Caderno de Textos Definitivos**, a presença de qualquer marca identificadora no espaço destinado à transcrição dos textos definitivos acarretará a anulação da sua prova discursiva.
- Em cada questão, ao domínio da modalidade escrita serão atribuídos até **7,50 pontos** e ao domínio do conteúdo serão atribuídos até **17,50 pontos**, dos quais até **0,85 ponto** será atribuído ao quesito apresentação (legibilidade, respeito às margens e indicação de parágrafos) e estrutura textual (organização das ideias em texto estruturado).

-- PROVA DISCURSIVA --

P42 – QUESTÃO 1

O ^{12}C possui *spin* nuclear nulo; o ^1H , o ^{13}C e o ^{31}P , *spin* nuclear $1/2$; e o ^2H e o ^{14}N , *spin* nuclear 1.

Como regra, núcleos com número atômico (Z) e número de massa (A) pares sempre apresentam momento angular de *spin* nulo ($I = 0$) e, portanto, não são mensuráveis por RMN, por exemplo, o $^{12}\text{C}_6$ e o $^{16}\text{O}_8$, os isótopos mais abundantes do carbono e do oxigênio. Por sua vez, núcleos com Z ímpar e A par possuem momento angular de *spin* inteiro ($I = 1; 2; 3$ etc.), por exemplo, o $^{14}\text{N}_7$ e o $^2\text{H}_1$. Núcleos que possuem A ímpar apresentam momento angular de *spin* fracionário ($I = 1/2; 3/2; 5/2$ etc.) — por exemplo: o ^1H , o ^{13}C e o ^{31}P ($I = 1/2$); o ^{11}B , o ^{23}Na e o ^{35}Cl ($I = 3/2$); e o ^{17}O e o ^{27}Al ($I = 5/2$).

Explique por que isso ocorre.

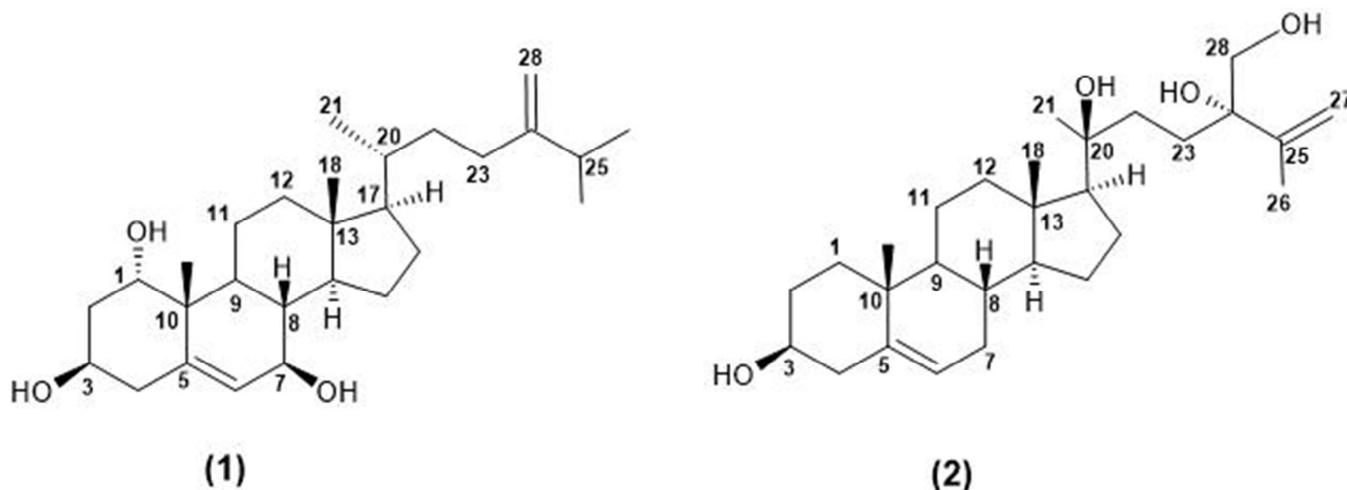
RASCUNHO

1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	
10	
11	
12	
13	
14	
15	
16	
17	
18	
19	
20	
21	
22	
23	
24	
25	
26	
27	
28	
29	
30	

P42 – QUESTÃO 2

Nos últimos anos, vêm-se buscando novas fontes naturais de substâncias que possuam atividades biológicas importantes e que possam ser candidatas promissoras a futuros medicamentos.

Dois hidroxiesteroides isolados de corais — 1 e 2 —, abaixo representados, apresentaram moderada atividade citotóxica contra diversas linhagens de células tumorais, despertando o interesse dos pesquisadores quanto ao mecanismo de ação responsável pela atividade observada. Porém, para o correto esclarecimento desse mecanismo, é necessária a sua elucidação estrutural de maneira inequívoca. No caso dos exemplos abaixo, a ressonância magnética nuclear (RMN) se mostrou uma ferramenta fundamental para sua caracterização.



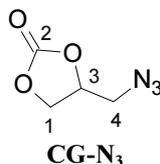
Tomando como base as análises por RMN unidimensionais, disserte sobre as principais diferenças que podem ser observadas entre os espectros de ^1H em 1 e 2 apresentados na figura acima. Caso seja necessário, complemente sua abordagem com dados de ^{13}C . Ao elaborar seu texto, aborde as principais diferenças de deslocamentos químicos (não é necessário apresentar os valores exatos para cada sinal) e multiplicidades dos sinais observados e forneça uma breve explicação sobre a causa das divergências encontradas. Considere que as amostras 1 e 2 tenham sido dissolvidas em CDCl_3 para as análises, que se tenha utilizado TMS como padrão interno e que as análises tenham sido realizadas em instrumento operando a 300 MHz.

RASCUNHO

1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	
10	
11	
12	
13	
14	
15	
16	
17	
18	
19	
20	
21	
22	
23	
24	
25	
26	
27	
28	
29	
30	

P42 – QUESTÃO 3

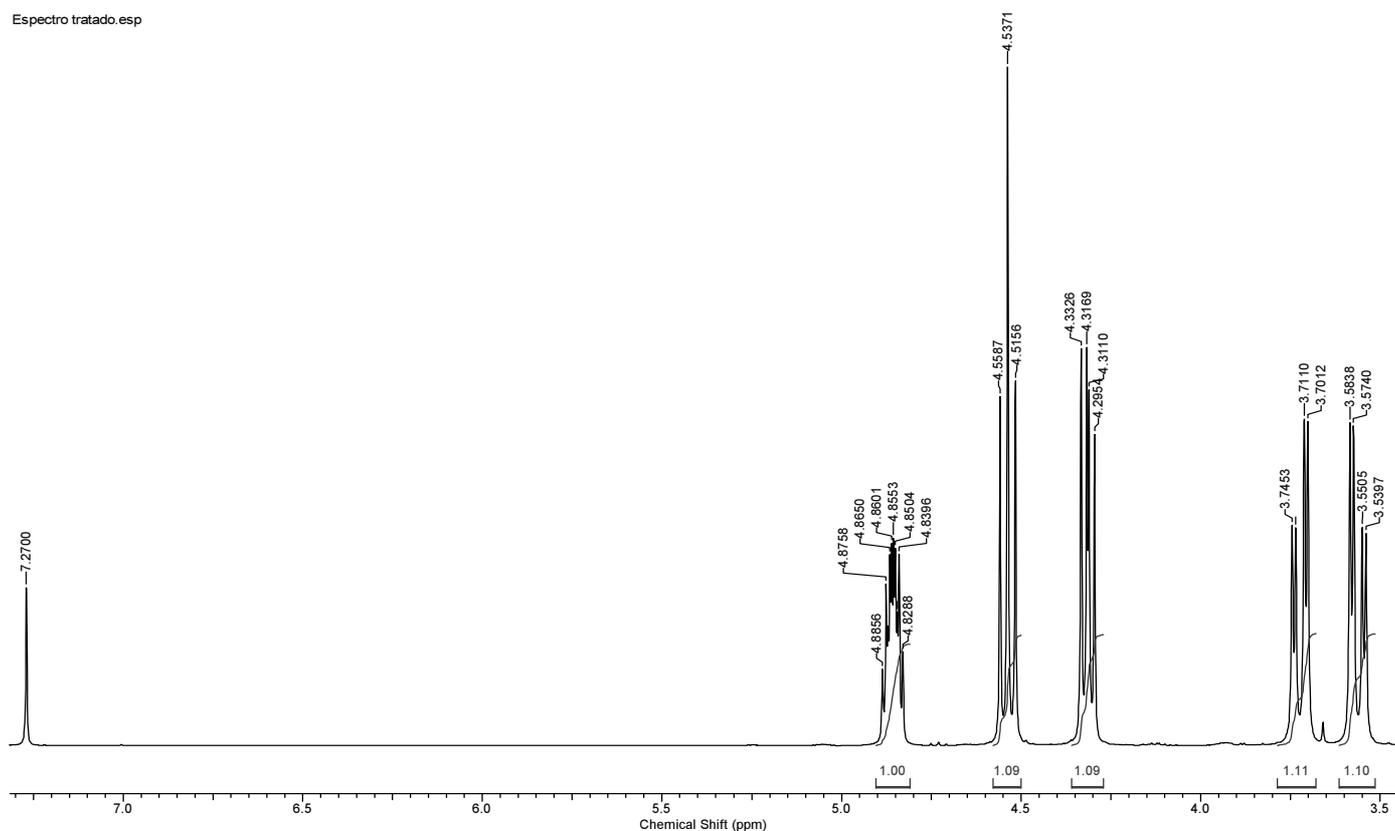
O carbonato de glicerol (CG), geralmente preparado a partir do glicerol, tem potencial aplicação na indústria química farmacêutica e é comercializado como uma mistura racêmica de enantiômeros. Após preparação/purificação do azido-derivado (CG-N₃), o seguinte RMN de ¹H foi encontrado.



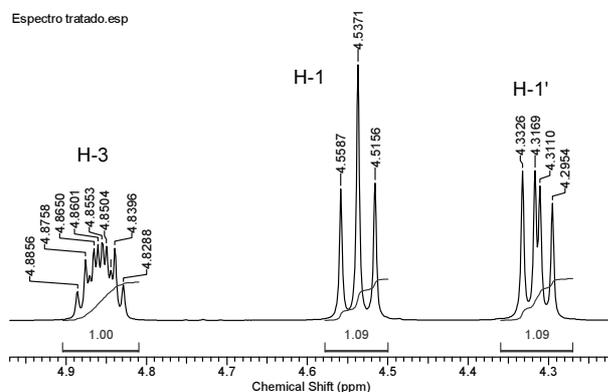
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) (δ, ppm): 4,88 - 4,83 (m, 1H, H-3), 4,54 (dd, 1H, $J = x_1$ Hz, H-1), 4,31 (dd, 1H, $J = x_2$ Hz, H-1'), y (dd, 1H, $^2J = x_3$ Hz e $^3J = x_4$ Hz, H-4), 3,56 (dd, 1H, $^3J = x_5$ Hz, H-4')

Espectro de RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) e expansões

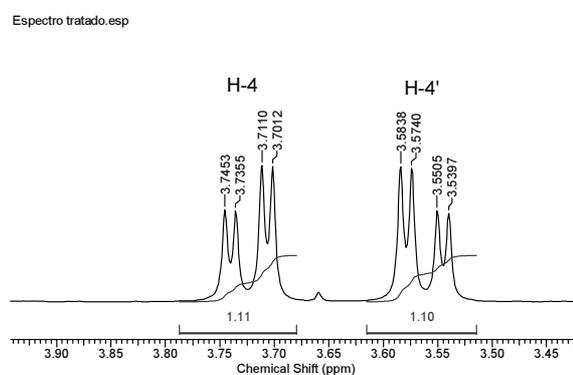
Espectro tratado.esp



Espectro tratado.esp



Espectro tratado.esp



- 1 Explique a não equivalência dos hidrogênios H1/H1' e H4/H4', utilizando o conceito de projeção de Newman.
- 2 O espectro apresentado é considerado de 1.^a ou de 2.^a ordem? Explique como diferenciar esses tipos de espectros.
- 3 Os valores de x (x_1 , x_2 , x_3 , x_4 e x_5) e de y podem ser calculados a partir do espectro de RMN ¹H. Calcule o valor do deslocamento químico para H-4 (valor de y). Responda qual é a multiplicidade do sinal de H-4. Calcule as constantes de acoplamento [2J (valor de x_3) e 3J (valor de x_4)] para o hidrogênio H-4, tendo como referência os seguintes dados de deslocamento químico dos picos de H-4 (δ, ppm): 3,7453; 3,7355; 3,7110; 3,7012.

RASCUNHO

1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	
10	
11	
12	
13	
14	
15	
16	
17	
18	
19	
20	
21	
22	
23	
24	
25	
26	
27	
28	
29	
30	

P42 – QUESTÃO 4

A espectroscopia de RMN 2D é uma ferramenta poderosa que químicos orgânicos usam para a elucidação estrutural de substâncias desconhecidas. Essa técnica oferece subsídios adicionais àqueles obtidos com a RMN 1D tradicional, fornecendo informações sobre como os átomos estão conectados dentro de uma molécula. Os experimentos de correlação homo e heteronuclear em duas dimensões fornecem informações sobre a estrutura e a estereoquímica de moléculas a partir das interações via acoplamentos escalares e acoplamentos dipolares. Para que os experimentos de correlação ofereçam as respostas esperadas, é necessário alimentar o instrumento utilizado com parâmetros adequados a cada sequência de pulsos escolhida, considerando-se, ainda, características estruturais da molécula estudada, bem como as especificações do *hardware/software* utilizado.

HMQC e HSQC são experimentos usados para a determinação de acoplamento C/H através de uma ligação, enquanto HMBC permite a determinação deste acoplamento através de duas ou mais ligações. A esse respeito, redija um texto dissertativo, atendendo ao que se pede a seguir.

- 1 Descreva as condições instrumentais usadas para a realização de experimentos de HMQC e HSQC.
- 2 Descreva os principais parâmetros de aquisição e processamento para dados obtidos nestes experimentos e apresente as diferenças, em termos de resultados, que um ou outro experimento pode oferecer.
- 3 Descreva os principais parâmetros de aquisição e processamento em experimentos HMBC.
- 4 Comente sobre aspectos como sensibilidade e limitações de experimentos HMBC.

RASCUNHO

1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	
10	
11	
12	
13	
14	
15	
16	
17	
18	
19	
20	
21	
22	
23	
24	
25	
26	
27	
28	
29	
30	