

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS DA AMAZÔNIA (INPA)

CARGO 42: PESQUISADOR ADJUNTO – ESPECIALIDADE: P42
ÁREA DE ATUAÇÃO: QUÍMICA DE PRODUTOS NATURAIS (RMN)

Prova Discursiva – Questão 1

Aplicação: 24/03/2024

PADRÃO DE RESPOSTA DEFINITIVO

Os núcleos, prótons e nêutrons possuem spin nuclear. Se todos eles estiverem em número par no núcleo, os prótons e os nêutrons, independentemente, emparelham seus spins e se anulam, resultando no spin resultante nulo. Porém, se apenas um deles estiver em número ímpar (A ímpar), restará(ão) algum(ns) desemparelhados (ou próton(s) ou nêutron(s)) e no somatório teremos um spin resultante fracionário. Contudo, prótons não emparelham seus spins com nêutrons, assim, se o número de prótons e nêutrons for ímpar (Z ímpar e A par), restarão ao menos um próton e um nêutron desemparelhados; e o somatório desses pares de partículas subatômicas não emparelhadas será inteiro (por exemplo, para o deutério ${}^2\text{H}_1$ um próton desemparelhado $1/2$ mais um nêutron desemparelhado $1/2$, com spin nuclear resultante unitário ($1/2 + 1/2 = 1$)).

QUESITOS AVALIADOS

QUESITO 2.1

Conceito 0 – Não abordou o tema ou o fez de forma totalmente equivocada.

Conceito 1 – Abordou o tema apenas de forma superficial sem desenvolvê-lo.

Conceito 2 – Abordou o tema de forma inconsistente.

Conceito 3 – Abordou o tema de forma consistente, mas cometeu algum erro conceitual.

Conceito 4 – Abordou o tema de forma adequada e consistente.

QUESITO 2.2

Conceito 0 – Não abordou o tema ou o fez de forma totalmente equivocada.

Conceito 1 – Abordou o tema apenas de forma superficial sem desenvolvê-lo.

Conceito 2 – Abordou o tema de forma inconsistente.

Conceito 3 – Abordou o tema de forma consistente, mas cometeu algum erro conceitual.

Conceito 4 – Abordou o tema de forma adequada e consistente.

QUESITO 2.3

Conceito 0 – Não abordou o tema ou o fez de forma totalmente equivocada.

Conceito 1 – Abordou o tema apenas de forma superficial sem desenvolvê-lo.

Conceito 2 – Abordou o tema de forma inconsistente.

Conceito 3 – Abordou o tema de forma consistente, mas cometeu algum erro conceitual.

Conceito 4 – Abordou o tema de forma adequada e consistente.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS DA AMAZÔNIA (INPA)

CARGO 42: PESQUISADOR ADJUNTO – ESPECIALIDADE: P42 ÁREA DE ATUAÇÃO: QUÍMICA DE PRODUTOS NATURAIS (RMN)

Prova Discursiva – Questão 2

Aplicação: 24/03/2024

PADRÃO DE RESPOSTA DEFINITIVO

As principais diferenças estruturais entre os esteroides **1** e **2** residem nos carbonos 1, 7, 20, 24, 25, 27 e 28. C-1 é metilênico (CH₂) na estrutura **2** e um carbono α a uma hidroxila (C-OH) em **1**. Assim, em **1**, o deslocamento químico de H-1 (3,88 ppm) apresenta-se em campo mais baixo do que para **2** (1,17/1,85 ppm) devido ao efeito de desproteção causado pela eletronegatividade do oxigênio adjacente. A multiplicidade de H-1 também será afetada, pois em **1** observa-se um tripleto e em **2**, por serem vizinhos de um centro quiral, os dois carbonos C-1 α e C-1 β estão em ambientes químicos distintos, aparecendo como multipletos no espectro, já que acoplam entre si e com os H-2.

O H-7 também está ligado a um carbono vizinho a uma hidroxila em **1** e, assim, o deslocamento químico do sinal referente a ele aparecerá em campo mais baixo (3,90 ppm) do que para os H-7 da estrutura **2**, dois hidrogênios ligados a um carbono vizinho a um carbono sp^2 e adjacentes a um centro quiral. Os dois H-7 alílicos de **2** possuem deslocamentos químicos de 1,62 (α) e 2,02 (β) ppm, por estarem desblindados pelo efeito anisotrópico dos elétrons π da ligação dupla, e possuem valores diferentes, por estarem em ambientes químicos diferentes. Quanto à multiplicidade, tanto o H-7 em **1** quanto H-7 α e H-7 β de **2** aparecem como multipletos pois podem estar efetuando acoplamentos alílicos a longa distância.

H-20 em **1** aparece como um multipletos em 1,47 ppm, e este sinal encontra-se ausente no espectro de ¹H de **2**, pois neste esteroide não há hidrogênios ligados a C-20.

C-24 não apresenta hidrogênios para os espectros de ambos os esteroides, porém os espectros de ¹³C mostram os sinais para este carbono em 156,8 ppm para **2** e 78,7 ppm para **2**, indicando serem, respectivamente, um carbono sp^2 e um carbono α a uma hidroxila.

C-25 em **2** é um carbono sp^2 ligado a dois carbonos, portanto não apresenta sinais de ¹H no espectro. Porém, na estrutura **1**, C-25 é um carbono sp^3 terciário e o sinal de H-25 é um septeto (ou multipletos) em 2,23 ppm. A multiplicidade se refere aos acoplamentos com os hidrogênios metílicos em C-26 e C-27.

Na estrutura **1**, H-27 são hidrogênios metílicos equivalentes que acoplam com H-25, gerando um dupletos (J 6,6 Hz) em 1,03 ppm. Em **2**, H-27 α e H-27 β são hidrogênios vinílicos que aparecem como dupletos com J 1,2 Hz relativo ao acoplamento geminal entre eles, em 5,59 e 5,18 ppm, respectivamente.

Na estrutura **1**, H-28 α e H-28 β são hidrogênios vinílicos que aparecem no espectro como dupletos em torno de 4,9-5,0 ppm, respectivamente. A multiplicidade se deve ao acoplamento geminal entre estes hidrogênios (J=1,3 Hz). Em **2**, H-28 são hidrogênios ligados ao um carbono primário α à hidroxila e, no espectro, estes hidrogênios aparecem como um singleto em torno de 4,10 ou opcionalmente como dupletos em torno de 4,0-4,10 ppm, devido ao fato de serem vizinhos a um centro quiral. Note-se que, pela proximidade dos deslocamentos químicos e pela pequena constante de acoplamento entre os hidrogênios geminais em C-28, tanto em **1** quanto em **2**, estes sinais podem aparecer no espectro como simpletos largos.

Os deslocamentos químicos e multiplicidades de outros hidrogênios ligados a carbonos que possuem o mesmo padrão de substituição em **1** e **2** podem sofrer pequenas alterações, porém as que foram discutidas acima são as principais diferenças observadas.

QUESITOS AVALIADOS

QUESITO 2.1

Conceito 0 – Não discutiu nenhum dos principais deslocamentos químicos que diferenciam os espectros.

Conceito 1 – Apresentou os deslocamentos químicos, mas não fundamentou quimicamente sua resposta.

Conceito 2 – Apresentou os deslocamentos químicos e fundamentou a resposta, mas não utilizou a terminologia adequada.

Conceito 3 – Apresentou os deslocamentos químicos solicitados de maneira fundamentada e utilizou parcialmente a terminologia adequada.

Conceito 4 – Apresentou e discutiu os deslocamentos químicos, com base nos fundamentos teóricos da química, e utilizou, de maneira correta, a terminologia para a análise.

QUESITO 2.2

Conceito 0 – Não apresentou as multiplicidades dos sinais que diferenciam os espectros das duas substâncias.

Conceito 1 – Apresentou, mas não discutiu, as multiplicidades dos sinais que diferenciam os espectros das duas substâncias.

Conceito 2 – Apresentou e discutiu as multiplicidades, mas utilizou terminologia inadequada para análises de RMN e para os fundamentos químicos.

Conceito 3 – Apresentou e discutiu as multiplicidades, mas utilizou terminologia adequada para análises de RMN, porém inadequada para os fundamentos químicos (*e. g.* uso dos termos acoplamento geminal, carbonos vinílicos, etc.).

Conceito 4 – Apresentou e discutiu corretamente as multiplicidades dos sinais que diferenciam os espectros das duas substâncias, utilizando corretamente os termos químicos e de RMN.

QUESITO 2.3

Conceito 0 – Não usou nenhuma terminologia adequada para discutir a questão.

Conceito 1 – Usou termos adequados para discussão de espectros de RMN, porém não utilizou a terminologia química adequada.

Conceito 2 – Usou, de modo parcialmente correto, os termos adequados para a discussão de espectros de RMN e para os fatores químicos que influenciam na multiplicidade em questão.

Conceito 3 – Usou, de modo correto, todas as terminologias adequadas para a discussão de espectros de RMN e para os fatores químicos que influenciam na multiplicidade em questão.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS DA AMAZÔNIA (INPA)

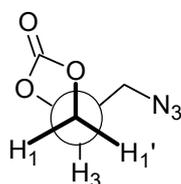
CARGO 42: PESQUISADOR ADJUNTO – ESPECIALIDADE: P42 ÁREA DE ATUAÇÃO: QUÍMICA DE PRODUTOS NATURAIS (RMN)

Prova Discursiva – Questão 3

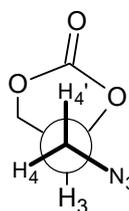
Aplicação: 24/03/2024

PADRÃO DE RESPOSTA DEFINITIVO

- 1 O carbono C-3 é um carbono quiral, e isso já diferencia o ambiente químico dos hidrogênios vizinhos. Os hidrogênios H1/H1' e H4/H4' podem ser visualizados em ambientes químicos diferentes a partir das projeções de Newman C1-C3 e C4-C3.



Projeção de Newman C₁-C₃



Projeção de Newman C₄-C₃

- 2 Pode ser considerado um espectro de 1.^a ordem. Em um espectro de 1.^a ordem, é possível facilmente distinguir os padrões de acoplamentos, como dubleto de dubletos, dubleto de tripletos, etc., obviamente entre hidrogênios quimicamente diferentes. No espectro de 2.^a ordem, os sinais estão mais próximos, o que dificulta essas análises, no entanto ainda podem ser facilmente calculados, principalmente em equipamentos mais potentes.
- 3 Pode ser aceita a média entre os valores 3,7453 e 3,7012 (valor de $y = 3,72$ ppm). H-4 tem multiplicidade dubleto de dubleto (dd), acoplamentos de H-4 com H-3 ($^3J_{H4,H3}$), e H-4 com H-4' ($^2J_{H4,H4'}$). Os valores das constantes são $^3J_{H4,H3}$ (valor de x_4) = $(3,7453 - 3,7355) \times 400 = 3,9$ Hz; e $^2J_{H4,H4'}$ (valor de x_3) = $(3,7453 - 3,7110) \times 400 = 13,7$ Hz.
Resumo dos valores: $y = 3,72$ ppm; $x_3 = 13,7$ Hz; $x_4 = 3,9$ Hz.

QUESITOS AVALIADOS

QUESITO 2.1.

Conceito 0 – Não abordou o quesito.

Conceito 1 – Apenas mencionou a existência de um carbono quiral/centro estereogênico.

Conceito 2 – Mencionou a existência de um centro quiral e explicou que isso torna os hidrogênios vizinhos quimicamente diferentes.

Conceito 3 – Mencionou a existência de um centro quiral, explicando que isso torna os hidrogênios vizinhos quimicamente diferentes, e mencionou que as projeções de Newman podem ser usadas para mostrar esses ambientes diferentes, sem demonstrar.

Conceito 4 – Mencionou a existência de um centro quiral, explicando que isso torna os hidrogênios vizinhos quimicamente diferentes, e mostrou as projeções de Newman, provando a existência dos ambientes quimicamente diferentes.

QUESITO 2.2.

Conceito 0 – Não abordou o quesito.

Conceito 1 – Definiu corretamente apenas um espectro.

Conceito 2 – Definiu corretamente os espectros de 1.^a ordem e de 2.^a ordem.

QUESITO 2.3.

Conceito 0 – Não abordou o quesito.

Conceito 1 – Apenas apresentou o cálculo do deslocamento químico.

Conceito 2 – Apresentou o cálculo do deslocamento químico e das constantes de acoplamentos.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS DA AMAZÔNIA (INPA)

CARGO 42: PESQUISADOR ADJUNTO – ESPECIALIDADE: P42 ÁREA DE ATUAÇÃO: QUÍMICA DE PRODUTOS NATURAIS (RMN)

Prova Discursiva – Questão 4

Aplicação: 24/03/2024

PADRÃO DE RESPOSTA DEFINITIVO

A principal condição experimental é a possibilidade de detecção inversa. Esta condição aumenta a sensibilidade do experimento (detecção pelos hidrogênios). O *hardware* do equipamento deve estar ajustado para este modo de detecção. O uso de *pulsed field gradients* contribui positivamente para diminuir o tempo total dos experimentos.

Durante a fase de evolução na sequência HMQC ocorre evolução da magnetização do C13 e do H1, o que não acontece no HSQC (só a magnetização do C13 evolui). Resulta que o acoplamento homonuclear do H1 contribui para alargamento do sinal de correlação no HMQC. Com calibração adequada dos pulsos e *probe tuning* o HSQC oferece melhor resolução espectral. Outra possibilidade interessante é o uso de “edição” do HSQC no modo *phase sensitive* que oferece informações idênticas às aquelas oferecidas pelo DEPT135. Resumindo: sendo uma sequência de pulsos mais simples HMQC é mais robusto que o HSQC que tem uma sequência mais complexa mas oferece mais informações. Condições de aquisição e processamento dependem do *hardware* disponível. Assim, para a aquisição de 512 pontos em t2, são necessários, no mínimo, 128 pontos em t1. O número de *scans* vai depender da concentração molar do analito. Dois segundos de *relaxation delay*. Lembrar que fazer *tuning* e calibrar pulsos é fundamental em HSQC. Para processamento, usar função seno ao quadrado em ambas as dimensões. Fazer *zero-filling* pra chegar a 512×512 pontos.

Em linhas gerais, considerando-se sensibilidade e tempo de máquina, os parâmetros recomendados para experimentos HMBC (*gradient selected*) para moléculas pequenas (200 – 600D) são: tempo de aquisição de 0,2 a 0,4 s, tempo de reciclagem não superior a 1,0 s, otimização para $nJ_{CH} = 8$ Hz e 512 incrementos de tempo. No processamento, *linear prediction* de duas a quatro vezes, além da aplicação de *window functions* senoidal ao longo de f2 e gaussiana ou senoidal ao longo de f1 é sugerida.

A intensidade do sinal HMBC é frequentemente um pouco menor que a do HSQC devido aos *delays* fixos mais longos associados aos acoplamentos menores (0,25 e 0,125 s respectivamente, para $nJ(CH) = 2$ e 4 Hz) resultando em perda significativa de sinal devido ao relaxamento de prótons. Diferentemente do HMQC/HSQC, o HMBC mostra correlações entre C13 e H1 distantes duas ou três ligações (eventualmente através de quatro ligações). Como o parâmetro estrutural que determina as correlações é a magnitude do J, nem sempre é possível distinguir entre estas correlações ou mesmo não detectá-las (quando $J(HC) = 0$).

QUESITOS AVALIADOS

Quesito 2.1

Conceito 0 – Não descreveu as características essenciais da instrumentação usada nos experimentos.

Conceito 1 – Descreveu instrumentação adequadamente sem justificar.

Conceito 2 – Descreveu instrumentação adequadamente com justificação parcial.

Conceito 3 – Descreveu instrumentação adequadamente com justificação adequada.

Conceito 4 – Descreveu instrumentação adequadamente com justificativa introduzindo novos conceitos.

Quesito 2.2

Conceito 0 – Descrição de parâmetros de aquisição incompleta; diferenciação não caracterizada.

Conceito 1 – Descrição de parâmetros de aquisição completa; diferenciação não caracterizada.

Conceito 2 – Descrição de parâmetros de aquisição completa; diferenciação incompleta.

Conceito 3 – Descrição de parâmetros de aquisição completa; diferenciação bem caracterizada.

Conceito 4 – Descreveu parâmetros adequadamente introduzindo novos conceitos.

Quesito 2.3

Conceito 0 – Descrição de parâmetros de aquisição insuficiente; descrição de parâmetros de processamento insuficiente.

Conceito 1 – Descrição de parâmetros de aquisição suficiente; descrição de parâmetros de processamento insuficiente.

Conceito 2 – Descrição de parâmetros de aquisição insuficiente; descrição de parâmetros de processamento suficiente.

Conceito 3 – Descrição de parâmetros de aquisição suficiente; descrição de parâmetros de processamento suficiente.

Conceito 4 – Descrição de parâmetros de aquisição e processamento suficientes; introdução de inovações.

Quesito 2.4

Conceito 0 – Não abordou questões relativas à sensibilidade; não descreveu limitações.

Conceito 1 – Abordou questões relativas à sensibilidade; não descreveu limitações.

Conceito 2 – Não abordou questões relativas à sensibilidade; descreveu limitações.

Conceito 3 – Abordou questões relativas à sensibilidade; descreveu limitações.

Conceito 4 – Abordou questões relativas à sensibilidade; descreveu limitações; introduziu novos conceitos.