

## Prova teórica

### Problema 1. As células solares e a Química Inorgânica (9 % do total)

Questão	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7.1	1.7.2	Total
Pontos (máximo)	3,5	4	2	1	4	2,5	3	2	22
Pontos (correção)									

Diariamente, a Terra recebe muito mais energia do Sol do que a que é consumida globalmente. Por isso, um dos principais objetivos das pesquisas atuais é direcionado para o uso dessa fonte de energia permanente, a partir de sua conversão eficiente em energia elétrica. O Peru é um dos países que recebe a radiação solar mais intensa do mundo, particularmente, na costa e nas montanhas do centro e do sul, o que o torna uma área ideal para a instalação de usinas solares. As células solares mais comuns têm como principal componente ativo o silício (Si).

**1.1.** A redução de haletos de silício com Mg, Na ou Zn constitui um processo importante para a produção de silício metálico com pureza suficiente para uso em células solares. Desenhe a molécula de cloreto de silício com a geometria apropriada, indique o ângulo aproximado da ligação, determine se é polar ou apolar e escreva a equação balanceada que representa a sua redução com o magnésio. Inclua os estados de agregação.



Desenhe abaixo a estrutura espacial (tridimensional) da molécula:

Nome da geometria:

Escreva na caixa abaixo a equação da reação:

Marque com X a polaridade do cloreto de silício:

<input type="checkbox"/>	Polar
<input type="checkbox"/>	Apolar (no polar)

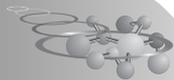
Ângulo(s) de ligação:

**1.2.** Os haletos de silício, ao contrário dos haletos de carbono, são rapidamente hidrolisados em água. Mostre a reação equilibrada do cloreto de silício com água e marque com X a opção que explica o porque dessa diferença em relação ao carbono.

Escreva abaixo a reação:

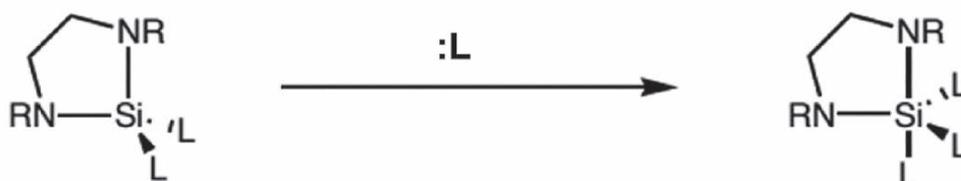
Marque com X a opção mais adequada:

<input type="checkbox"/>	O silício possui orbitais d disponíveis e o carbono não. Esses orbitais d podem ser ocupados pelo par de elétrons do oxigênio da água, o que facilita o ataque nucleofílico e a formação de espécies intermediárias de alto número de coordenação
<input type="checkbox"/>	O silício é maior do que o carbono e, portanto, oferece menos impedimento estérico para o ataque nucleofílico da água e para a formação de espécies intermediárias de alto número de coordenação



	Nos haletos, o silício é um ácido de Lewis mais fraco do que o carbono e, portanto, é atacado com mais facilidade pela molécula de água com a qual formará uma espécie intermediária de alto número de coordenação
	Aligação silício-cloro é menos estável do que a ligação silício-oxigênio, enquanto ocorre o oposto com o carbono

**1.3.** A capacidade do silício de formar compostos estáveis com números de coordenação 5 e 6 permite que ele participe de reações como mostrado abaixo:



Marque com X a opção que melhor explica por que ocorre a reação e como muda a acidez de Lewis do silício após a reação.

	A reação ocorre pela disponibilidade de orbitais de baixa energia no silício. Após a reação, a acidez diminui.
	A reação ocorre pela disponibilidade de orbitais de baixa energia no silício. Após a reação, a acidez aumenta.
	A reação ocorre pela liberação do estresse estérico no ligante bidentado. Após a reação, a acidez diminui.
	A reação ocorre pela liberação do estresse estérico no ligante bidentado. Após a reação, a acidez aumenta.

**1.4.** O silício forma fortes ligações sigma com O, no entanto, as ligações Si = O são pouco comuns. Marque com X a opção que explica esse comportamento

	O orbital 3p do silício é muito mais volumoso que o 2p do oxigênio, de modo que a sobreposição é menor.
	A interação entre o orbital 3p do silício e o 2p do oxigênio, no eixo internuclear, é deficiente devido à grande diferença de energia entre esses orbitais.
	Todos os elétrons da ligação pi estão localizados em orbitais antiligantes.



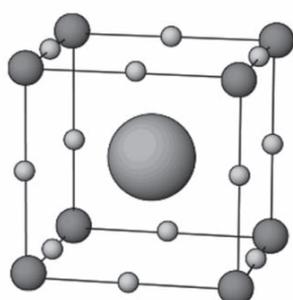
- 1.5. O radioisótopo de silício de maior tempo de meia-vida é  $^{32}\text{Si}$  o qual decai para  $^{32}\text{P}$ . Marque com um X o modo de desintegração de  $^{32}\text{Si}$  e escreva a equação que o representa.

Marque com X o modo de desintegração do  $^{32}\text{Si}$ :

<input type="checkbox"/>	Emissão de partícula beta negativa
<input type="checkbox"/>	Emissão de partícula beta positiva
<input type="checkbox"/>	Emissão de partícula alfa
<input type="checkbox"/>	Emissão de um nêutron

Escreva abaixo a equação da reação de desintegração:

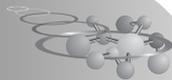
- 1.6. Ao estudar a desintegração de uma amostra de silício contendo traços de  $^{32}\text{Si}$ , observou-se que, após 5 anos, por cada milhão de átomos iniciais de  $^{32}\text{Si}$ , 22400 átomos foram desintegrados. Determine o tempo de meia-vida de decaimento (em dias) do  $^{32}\text{Si}$  (considere 1 ano = 365,25 dias).
- 1.7. Embora o silício seja o componente ativo da maioria das células solares atuais, as preocupações com seu impacto ambiental e altos custos de fabricação levaram à busca de materiais alternativos. Devido à sua excepcional capacidade de absorção de luz, os compostos com estrutura semelhante a perovskita são compostos promissores para uso em células solares, quer como complemento do silício, quer como substitutos possíveis para ele. As perovskitas constituem um grande grupo de compostos, que possuem a estrutura do mineral perovskita, cuja célula unitária cúbica é mostrada abaixo:



$\text{O}^{2-}$  (posição X)

$\text{Ti}^{4+}$  (posição B)

$\text{Ca}^{2+}$  (posição A)



Uma das perovskitas mais promissoras para uso em células solares é  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ , onde:

A =  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ , B =  $\text{Pb}^{2+}$  e X =  $\text{I}^-$ .

**1.7.1.** A partir da célula unitária apresentada, determine o número e a geometria de coordenação do  $\text{Pb}^{2+}$  em relação ao  $\text{I}^-$ .

Marque com X o número de coordenação:		Marque com X a geometria de coordenação:	
<input type="checkbox"/>	3	<input type="checkbox"/>	Bipirâmide pentagonal
<input type="checkbox"/>	4	<input type="checkbox"/>	Tetraédrica
<input type="checkbox"/>	6	<input type="checkbox"/>	Prisma trigonal
<input type="checkbox"/>	8	<input type="checkbox"/>	Bipirâmide trigonal
<input type="checkbox"/>	12	<input type="checkbox"/>	Octaédrica

**1.7.2.** Determine a quantidade de nêutrons (expressa em moles) do isótopo mais abundante do chumbo ( $^{208}\text{Pb} = 52,4\%$  de abundância) presente em 20 g de  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ .

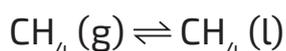
## Problema 2 - Gás natural (14 % do total)

Questão	2.1.1	2.1.2	2.2	2.3	2.4.1	2.4.2	2.4.3	2.5	Total
Pontos (máximo)	6	4	5	15	5	5	5	5	50
Pontos (correção)									

O gás natural é um dos combustíveis que, nos últimos anos, assumiu grande importância na indústria peruana. A produção de gás natural é de tal ordem que uma parte fica destinada para a exportação. Por razões de transporte, o gás natural destinado à exportação requer passar primeiro por um processo de liquefação.

O gás natural, para efeito deste problema, considera-se como metano puro ( $\text{CH}_4$ ) e tem comportamento de gás ideal. Além disso, assuma que  $\Delta H$  e  $\Delta S$  não variam com a temperatura.

**2.1.** O processo de liquefação do gás natural pode ser descrito pela seguinte reação:





- 2.1.1 *Determine os valores das propriedades termodinâmicas,  $\Delta H$  e  $\Delta S$ , para a liquefação de um mol de substância, a 25 °C e 1 atm.*
- 2.1.2 *Calcule a temperatura de ebulição normal do metano. Caso não consiga responder 2.1.1, você poderá usar os seguintes dados:  $\Delta H = 16,38 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $\Delta S = 146,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$*
- 2.2. O processo de liquefação do gás natural ocorre quando o metano líquido é obtido a  $-163 \text{ °C}$ . **Determine a pressão de vapor de saturação do metano nas condições de liquefação ( $P_2$ ).** Se você não chegou a um resultado em 2.1.2, utilize 130 K como temperatura de ebulição normal.
- 2.3. O gás natural liquefeito é armazenado em um tanque cilíndrico cuja parte superior (calota) tem formato semiesférico (ver Fig. 1). Este traçado permite que todo o metano líquido permaneça no tanque cilíndrico e somente o metano gasoso ocupe o volume da calota.

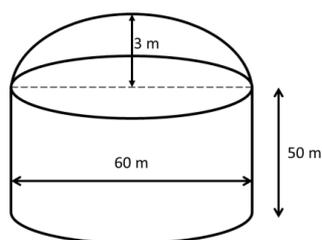


Figura 1. Esquema do tanque de armazenamento do gás natural liquefeito.

**Determine a massa de gás natural necessária para encher o tanque (o recipiente cilíndrico e a calota). O tanque encontra-se a  $-163 \text{ °C}$ .**

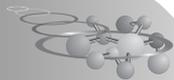
- 2.4. Uma das aplicações do gás natural é a conversão deste em hidrocarbonetos superiores. Considere o esquema da Figura 2 para a síntese de octano a partir de  $\text{CH}_4$  (g) e vapor de água. A primeira etapa deste processo envolve a reação do **Reformado** do metano para produzir gás de síntese ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ). Esta reação é endotérmica, e uma parte do metano será usado para gerar a energia necessária para a etapa do reformado. Assuma que ambas as reações apresentam 100 % de rendimento.



Posteriormente, o gás de síntese converter-se-á em octano mediante um processo chamado GTL.



Esta reação é exotérmica, por essa razão, empregar-se-á um sistema externo de refrigeração que utiliza água,  $\text{H}_2\text{O} (\text{l})$ , inicialmente a  $20 \text{ °C}$ . Em



função da arquitetura do sistema, necessita-se de **92kg H<sub>2</sub>O (l) /kg octano formado**.

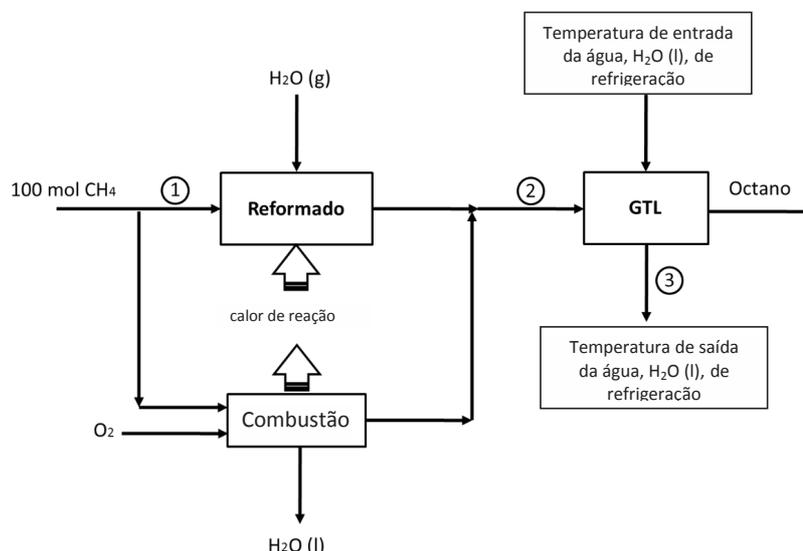


Figura 2. Diagrama de processo para a formação de octano a partir de metano e vapor de água.

Na *posição* ① chegam  $n$  moles de metano que necessitam uma certa quantidade de calor para o

Figura 2. Diagrama de processo para a formação de octano a partir de metano e vapor de água.

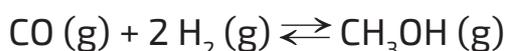
Na *posição* ① chegam  $n$  moles de metano que necessitam uma certa quantidade de calor para o processo de reformado. O calor necessário para o reformado provém da combustão de  $(100 - n)$  mol de metano.

**2.4.1** Determine a quantidade de metano na *posição* ①, em moles.

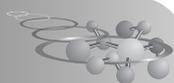
**2.4.2** Determine a composição molar da corrente ②. [Caso não tenha obtido um valor em 2.4.1, use: 50 mol de metano]

**2.4.3** Calcule a temperatura da saída da água na *posição* ③. Caso não tenha feito os cálculos anteriores, considere 90 mol de CO e 250 mol de H<sub>2</sub>.

**2.5.** Outro processo GTL no qual emprega-se gás de síntese é a formação de metanol segundo:



A continuação desta reação, foi realizada com um excesso de CO, registrando as seguintes frações molares no equilíbrio:  $X_{\text{CO}} = 0,50$  atm,  $X_{\text{H}_2} = 0,03$  atm e  $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,47$  atm, a uma pressão total de equilíbrio de 100 atm. Determine o valor de  $K_p$ .

**Problema 3. Miscelânea de hidrogênio (8 % do total)**

Questão	3.1	3.2	3.3	3.4	Total
Pontos (máximo)	18	15	13	13	59
Pontos (correção)					

Os seguintes textos contêm informações relevantes para responder às questões colocadas neste problema. Algumas palavras e reações do texto foram omitidas e substituídas por letras. Você deve preencher na caixa correspondente na questão 3.1.

“São conhecidos três isótopos de hidrogênio: \_\_**(a)**\_\_, \_\_**(b)**\_\_ (deutério ou D) e \_\_**(c)**\_\_ (tritio ou T). Embora os efeitos isotópicos sejam maiores em hidrogênio, o que justifica o uso de nomes diferentes para os dois isótopos mais pesados, as propriedades \_\_**(d)**\_\_ de H, D e T são essencialmente idênticas, exceto em questões como velocidades e constantes de equilíbrio das reações. Além disso, são conhecidos diferentes métodos de separação de isótopos. A forma normal do elemento é a molécula \_\_\_**(e)**\_\_\_; as diversas possibilidades são H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, T<sub>2</sub>, HD, HT e DT.

O hidrogênio presente na natureza contém 0,0156% de deutério, enquanto que o tritio ocorre na natureza apenas em quantidades mínimas, que se acredita serem da ordem de 1 em 10<sup>17</sup>.

O tritio é formado nas camadas mais altas da atmosfera, de forma contínua, devido a reações nucleares induzidas por raios cósmicos. Por exemplo, os nêutrons rápidos provenientes de reações de raios cósmicos podem produzir tritio pela reação:

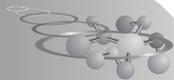


O tritio é radioativo ( $\beta^-$ , tempo de meia-vida de 12,5 anos) e acredita-se que seja a principal fonte dos pequenos traços de \_\_\_**(g)**\_\_ encontrados na atmosfera. Pode ser produzido artificialmente em reatores nucleares, por exemplo, pela reação térmica de nêutrons



e serve como um rastreador em estudos dos mecanismos de reações.”

Adaptado de F. A. Cotton y G. Wilkinson, “Química Inorgánica Avanzada”, Editorial Limusa, México, D.F. (1999).



“A fusão nuclear controlada é uma alternativa atrativa para a \_\_ (i) \_\_ nuclear porque pode produzir quantidades praticamente ilimitadas de energia a partir de recursos prontamente disponíveis e sem impactos ambientais adversos. Em particular, pesquisas estão sendo realizadas para explorar a energia liberada pela fusão entre o deutério e o trítio.



Existe uma grande fonte de \_\_ (k) \_\_ na água do mar, enquanto (l) pode ser obtido como subproduto de outras reações de fusão

A reação em questão produz 17,6 MeV de energia por partícula, correspondendo a \_\_ (m) \_\_ kJ/g de mistura isotópica. Para colocar isso em perspectiva, uma usina de energia convencional produz cerca de 1 GW de \_\_ (n) \_\_ e consome 2,5 milhões de toneladas de carvão por ano. A mesma quantidade de energia produzida pela fusão nuclear consumiria menos de 10 kg de isótopos de hidrogênio, de onde resulta o grande interesse pela pesquisa e desenvolvimento da fusão nuclear”

Adaptado de D.W. Oxtoby, H.P. Gillis y L.J. Butler. “Principles of modern chemistry”. Oitava edição. Cengage Learning, 2015.

3.1. Complete as informações que faltam no texto anterior, escolhendo na lista abaixo, a resposta correta, correspondente a cada uma das letras usadas no texto e escreva nas respectivas caixas de resposta, abaixo de cada letra.

${}^{17}_8\text{C}$	${}^1_0\text{n}$	${}^4_2\text{He}$	${}^1_1\text{H}$	${}^{12}_6\text{C}$	$\gamma$	${}^2_1\text{H}$	${}^0_{-1}\beta$ ou $\beta^-$
reação	químicas	trítio	sol	calor	entropia	termofrônicos	neutra
fusão	gás	trabalho	pirite	fusão	deutério	alotrópica	excitada
local	estatísticas	colisão	cinéticas	heteronuclear	fusão	homonuclear	interação
potência	massa	${}^3_2\text{He}$	${}^3_1\text{H}$	${}^0_{-1}\beta$	${}^{41}_{20}\text{Ne}$	$5,9 \times 10^2$	$4,8 \times 10^8$
$7,1 \times 10^{20}$	$1,5 \times 10^{22}$	$8,2 \times 10^8$	$2,7 \times 10^8$	$3,4 \times 10^8$	$8,5 \times 10^8$	$7,9 \times 10^2$	$3,3 \times 10^8$

Escreva a resposta correspondente a cada letra no texto, nos respectivos espaços na tabela abaixo

(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
(h)	(i)	(j)	(k)	(l)	(m)	(n)

Mostre os cálculos para (m)



- 3.2. Com base na informação fornecida pelos textos, indique a porcentagem de trítio que esperaria encontrar em uma amostra após 10, 25 e 50 anos. (O tempo de meia-vida é equivalente ao período de semidesintegração)

Complete a seguinte tabela:

Tempo (anos)	Porcentagem de trítio restante
0	100
10	
25	
50	

Mostre seus cálculos para, pelo menos, uma das respostas:

- 3.3. A estrutura eletrônica e a energia de um átomo de H dependem de em qual orbital seu único elétron esteja localizado. Identifique os orbitais correspondentes a  $n = 1, 2$  e  $3$ . Usando a notação  $(n, l, m)$  e ordene-os de acordo com sua energia, da mais baixa para a mais alta.
- 3.4. Entre 1906 e 1914, o físico norte-americano Theodore Lyman (1874-1954) estudou o espectro de emissão de átomos de H excitados eletricamente. Em sua homenagem, o conjunto de transições eletrônicas resultantes da emissão do átomo de H, quando seu elétron transita de um estado eletrônico com  $n_{\text{inicial}} \geq 2$  para  $n_{\text{final}} = 1$  é chamado de série de Lyman. Cada transição é identificada com uma letra grega. Assim, da energia mais baixa para a mais alta, as primeiras três transições são chamadas Lyman- $\alpha$ , Lyman- $\beta$  e Lyman- $\gamma$ .

Use seu conhecimento sobre estrutura eletrônica de H para completar a tabela a seguir:

Transição	Comprimento de onda (nm)	$n_{\text{inicial}}$
Lyman- $\alpha$		
Lyman- $\beta$		
Lyman- $\gamma$	97,3	

Mostre abaixo, seus cálculos para os comprimentos de onda:



### Problema 4. Buscando “o dourado”.... eletroquímico (8 % do total)

Questão	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	Total
Pontos (máximo)	1	4	4	5	6	3	23
Pontos (correção)							

Na galvanotecnia industrial realiza-se deposições metálicas por eletrodeposição. Esse procedimento permite obter objetos com um acabamento estético e brilhante, como é o caso do dourado. Entretanto, o ouro não se eletrodeposita diretamente sobre a base metálica (liga de chumbo-estanho), sem que se realizem algumas operações preliminares que assegurem a formação de uma superfície bem lisa e livre de poros. Por isso, é necessário eletrodepositar, previamente, camadas de cobre e níquel, nesta ordem, a partir de seus respectivos banhos galvânicos, em meio aquoso e em uma faixa de pH entre 2 e 4.

Dados: potenciais padrão de redução:

	$E^{\circ} / V$
$Ni^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Ni(s)$	-0,25
$2H^{+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow H_2(g)$	0,0
$Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Cu(s)$	+0,34
$O_2(g) + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O(l)$	+1,23
$Au^{3+}(aq) + 3e^{-} \rightarrow Au(s)$	+1,50

- 4.1.** Antes de eletrodepositar o ouro, mostre qual dos banhos galvânicos prévios (o de cobre ou o de níquel) necessitará a aplicação externa de um maior potencial eléctrico. Você deve responder com as equações adequadas. Justifique sua resposta.
- 4.2.** Considere que o objeto que já tenha a camada de níquel depositada se submerge em uma solução ácida contendo oxigênio dissolvido. Será que ele tende a dissolver a camada deste metal? Escreva as equações corretamente equilibradas para justificar sua resposta.

Mostre as equações adequadas.

Marque a resposta correta com um X

A camada de níquel tenderrá a se dissolver?	
<input type="checkbox"/>	Sim
<input type="checkbox"/>	Não



- 4.3. Uma vez conseguida a eletrodeposição do ouro, se expõe este recobrimento a uma nova solução ácida com oxigênio dissolvido. Será termodinamicamente favorável dissolver o recobrimento dourado? Escreva as equações corretamente balanceadas que justifiquem sua resposta.

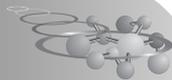
Mostre abaixo as equações adequadas

Marque a resposta correta com um X

O recobrimento dourado tenderá a ser dissolvido?	
<input type="checkbox"/>	Sim
<input type="checkbox"/>	Não

- 4.4. Tem-se uma solução aquosa que contém quantidades equimolares ( $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ) de cada um dos seguintes cátions: Cu(II), Ni(II) e Au(III). Propõe-se separar tais metais por meio de uma eletrólise com corrente constante de 1 ampère, durante 50 minutos. Mostre a semirreação que indica o metal cuja eletrodeposição será termodinamicamente mais favorável e estime a massa do mesmo, em gramas, que será obtida.
- 4.5. No mesmo experimento da situação apresentada na questão 4.4, qual espécie gasosa será gerada no ânodo, e qual será o volume recolhido (expresso em pés<sup>3</sup>) a pressão normal e a 25 °C?
- 4.6. A técnica de eletrodepositar níquel sobre cobre tem como objetivo estabilizar a superfície, que é conseguido quando os metais saturam sua superfície com seus próprios íons. Escreva a notação convencional abreviada da **cela eletroquímica** formada por ambos metais em equilíbrio com seus íons, e selecione qual das seguintes opções fundamenta melhor este recurso técnico de eletrodepositar níquel.

Notação convencional abreviada de cela eletroquímica:	
Marque a opção correta com um X:	
<input type="checkbox"/>	Oníquel é um metal branco e oferece melhor acabamento que o cobre
<input type="checkbox"/>	Oníquel se oxida facilmente, desta forma favorece que o cobre se encontre em sua forma reduzida e se estabilize
<input type="checkbox"/>	Se o cobre entrar em contato direto com o ouro, o ouro ficaria oxidado e perderíamos parte do valioso metal

**Problema 5 - Quinina (14 % do total)**

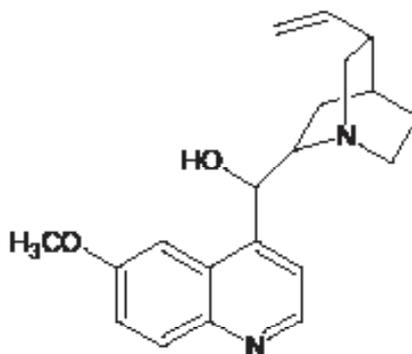
Questão	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	TOTAL
Pontuação máxima	2	11	4	8	6	4	2	37
Pontuação obtida								

A quinina, um alcaloide presente na casca da árvore de quina (que aparece no Escudo Nacional Peruano e que escolhemos como símbolo desta Olimpíada), é usada para prevenir e curar a malária e aparece na lista de Medicamentos Essenciais da Organização Mundial de Saúde. Era conhecida e usada em culturas pré-hispânicas como relaxante muscular e para tratar febre e calafrios. Hoje em dia também é usada como ingrediente da água tônica.

**5.1** Abaixo está a estrutura relatada por Woodward e Doering em seu artigo de 1945. Circule os carbonos assimétricos (cada círculo deve conter um único estereocentro para obter uma pontuação) e indique o IDH (índice de deficiência de hidrogênio ou grau de insaturação) para a molécula:

Para um composto de fórmula:  $C_c H_h N_n O_o X_x$

Índice de deficiência de hidrogênio =  $\frac{1}{2} (2c + 2 - h + n - x)$

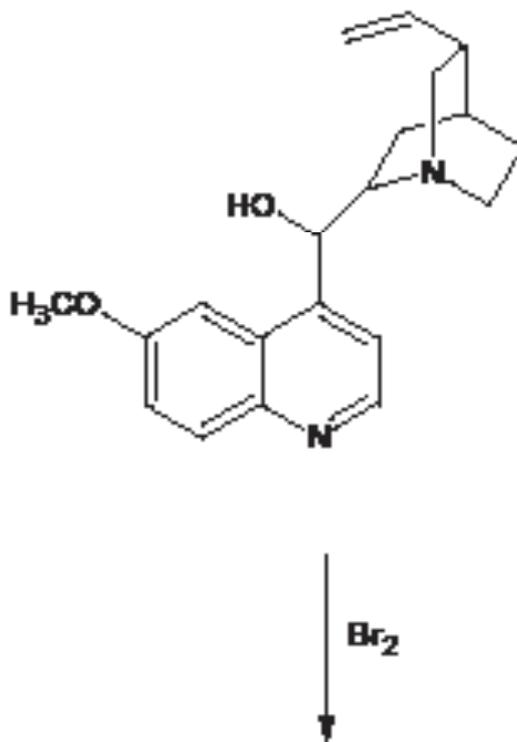


Índice de deficiência de hidrogênio (grau de insaturação) = \_\_\_\_\_

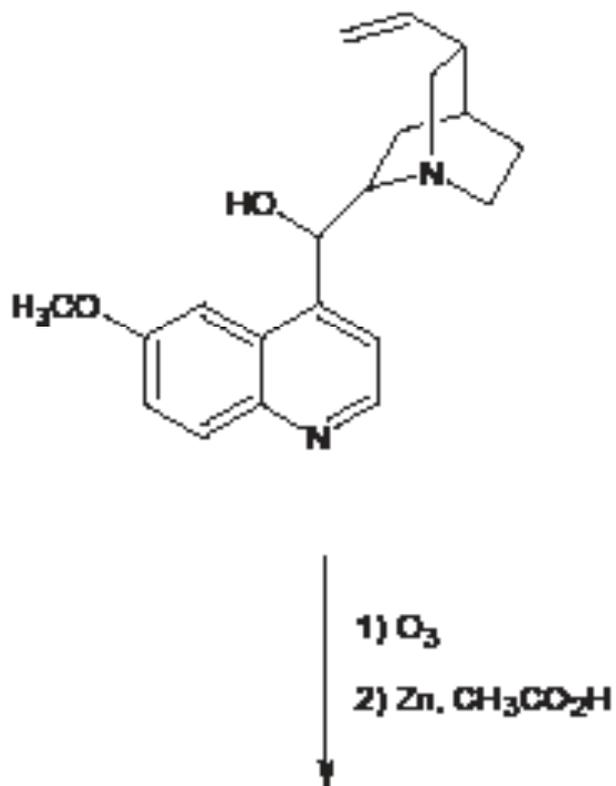
**5.2** A estrutura da quinina foi determinada através de reações conhecidas que permitiram a identificação e posicionamento de seus grupos funcionais. Proponha os produtos que se obtém a partir da reação da quinina com os reagentes mostrados a seguir:

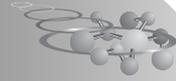


Com bromo:

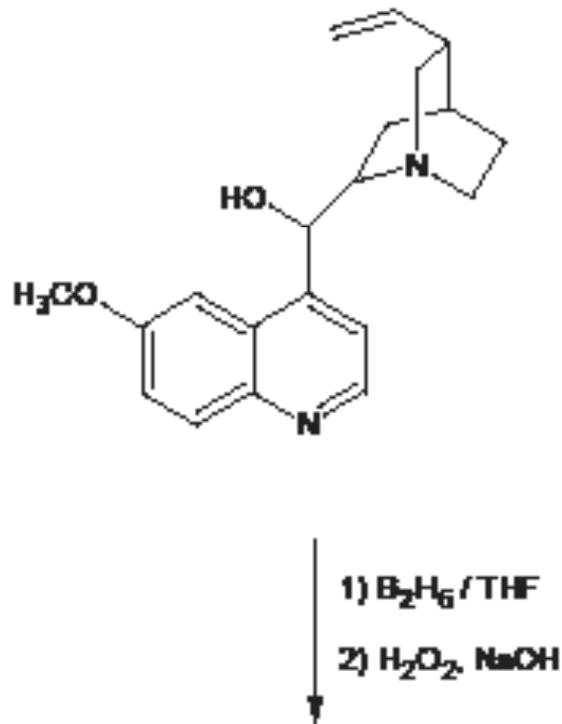


Com ozônio:

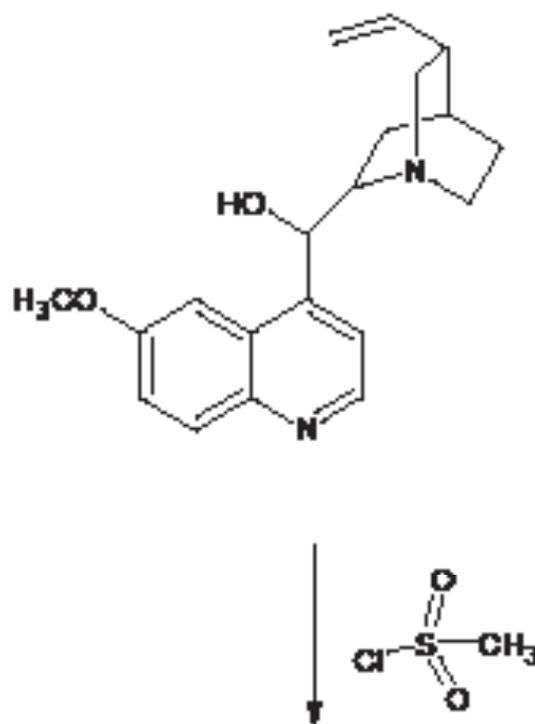




Com 1)  $B_2H_6$ /THF 2)  $H_2O_2$ , NaOH:

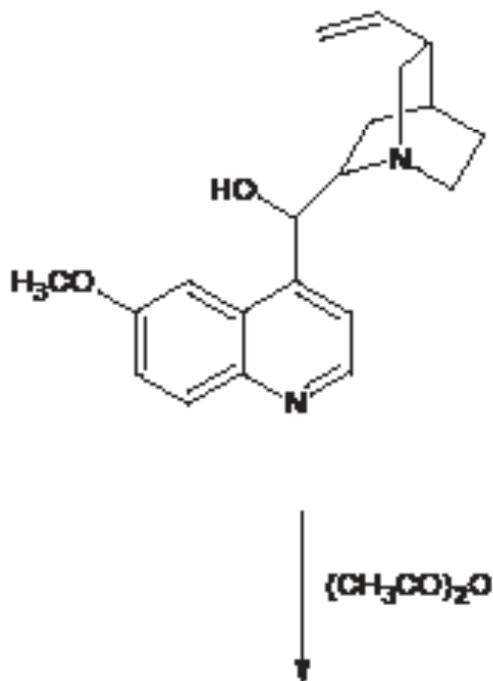


Com cloreto de mesila:



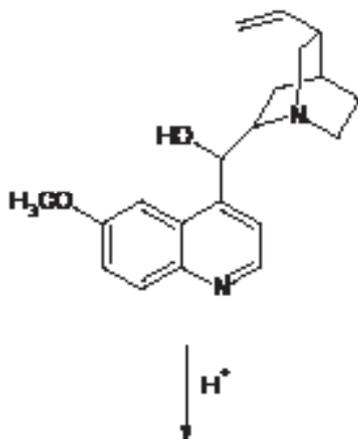


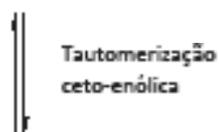
Com anidrido acético:



No **produto obtido** para este último item, **circule o hidrogênio mais ácido** (você pode copiar a molécula embaixo ou realizar sua marcação na estrutura correspondente à sua resposta acima).

**5.3** Em meio ácido, a quinina reage para formar uma amina secundária através de um intermediário. Desenhe as estruturas para o intermediário e para o produto.

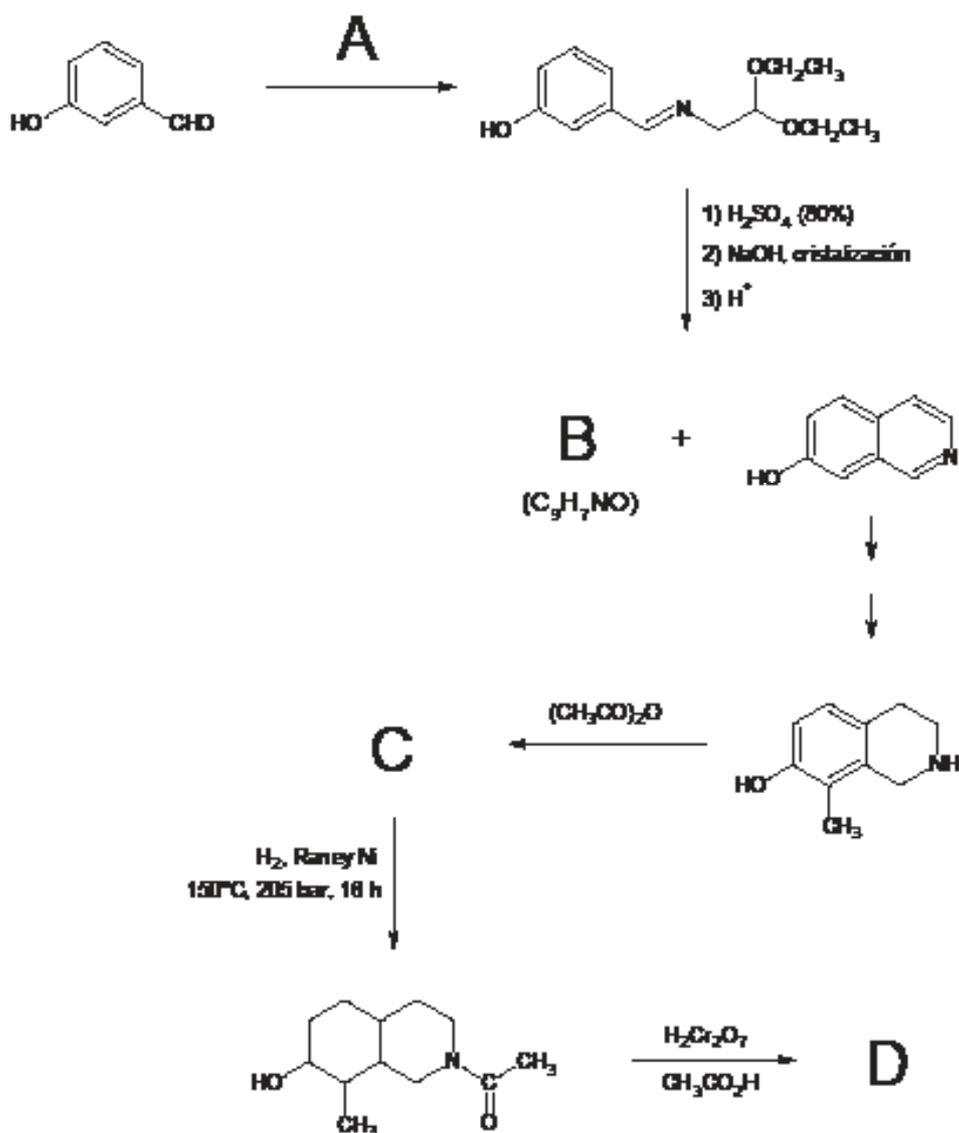




Rumo à síntese da quinina:

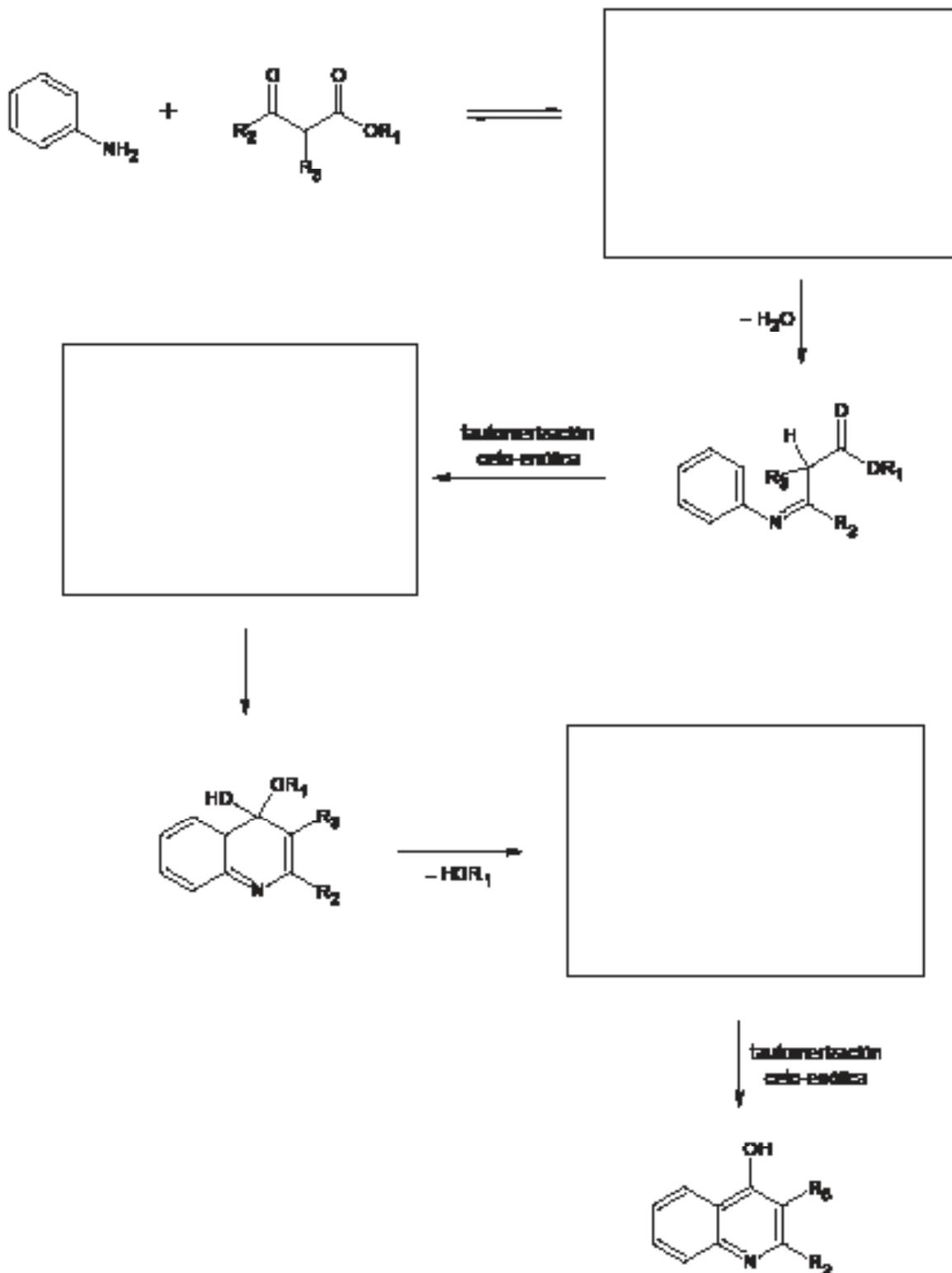
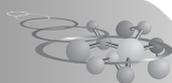
Em 1944 e 1945, Woodward e Doering publicaram alguns artigos reivindicando a síntese total da quinina, que envolveu inúmeras e complicadas reações orgânicas. Abaixo estão algumas partes das rotas propostas:

**5.4.** A rota abaixo mostra uma alternativa para a formação dos anéis aromáticos da quinina. Desenhe a estrutura do produto e reagentes faltantes (A, B, C e D):

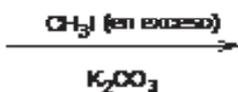
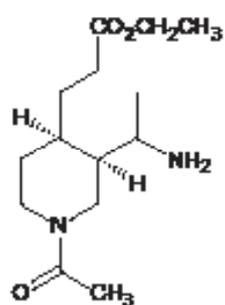
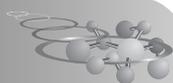


<b>A:</b>	<b>B:</b>
<b>C:</b>	<b>D:</b>

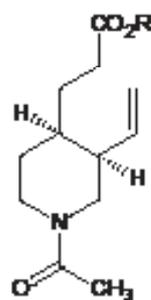
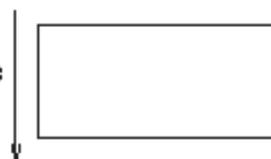
5.5 Outra alternativa para a formação da parte aromática da quinina baseia-se na reação de uma anilina (ou derivados) com um cetoéster. Complete as estruturas que faltam no mecanismo proposto para esta reação:



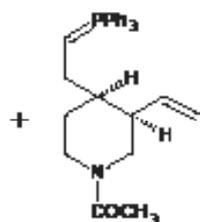
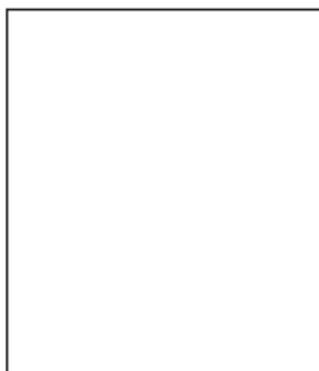
5.6 Uma parte da síntese da quinina, proposta por Woodward e Doering, que permite obter a parte da molécula contendo o anel biciclo com o alqueno, é mostrada abaixo. Desenhe a estrutura do produto faltante, bem como do reagente necessário para a segunda etapa.



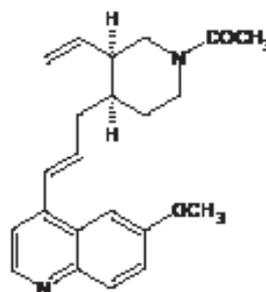
180°C



5.7 Uma das etapas finais da síntese da quinina envolve uma reação de Wittig para unir duas grandes partes da molécula, como mostrado abaixo. Proponha a estrutura do substrato faltante:



Reacción de Wittig



**Problema 6 - Oxitocina (6 % do total)**

Questão	1	2	3	4	5	6	Total
Pontuação máxima	10	10	30	35	5	5	95 pontos
Pontuação obtida							

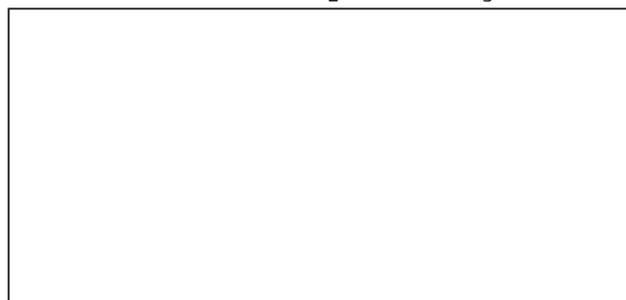
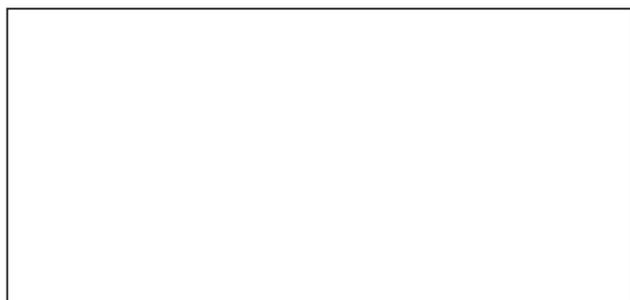
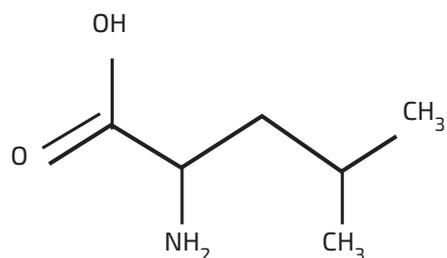
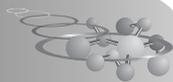
A oxitocina é um nonapeptídeo cíclico cuja sequência de aminoácidos é cisteína-tirosina-isoleucina-glutamina-asparagina-cisteína-prolina-leucina-glicina (CYIQNCPLG). É o hormônio associado ao comportamento social, sexual e padrões de comportamento dos pais.

Em 1953, Vincent du Vigneaud conseguiu sintetizar o primeiro polipeptídeo funcional, o hormônio oxitocina, que o levou a ganhar o Prêmio Nobel de Química em 1955. Este trabalho constitui a base da síntese de polipeptídeos atualmente. Se se deseja sintetizar este nonapeptídeo puro e não obter misturas racêmicas ou reações secundárias, realiza-se uma etapa preliminar no início da síntese de modo que o grupo amino da leucina esteja protegido, a fim de evitar a sua reação com outra molécula de leucina. Isto é alcançado pela reação do grupo amino com cloroformiato de benzila (Z-Cl) em que o grupo protetor (Z) é incorporado ao aminoácido.

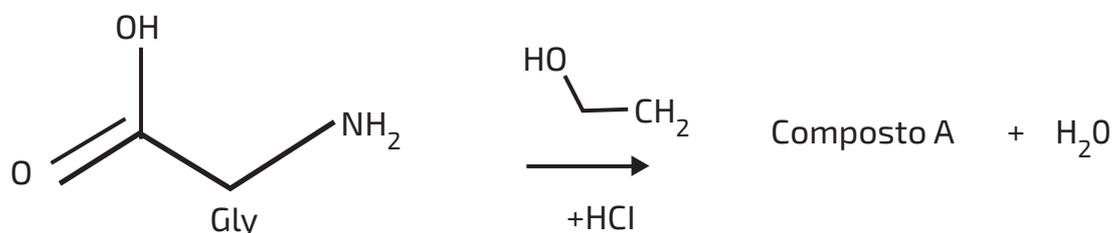
**6.1.** Sobre a proteção de leucina, indique se as frases abaixo são verdadeiras (VE) ou falsas (FA):

	Deve ser quimicamente estável (até certo ponto) nas condições em que a síntese peptídica é realizada.
	O grupo amino está protegido porque se destina a ser mais reativo.
	Não deve alterar a formação da ligação peptídica nas etapas intermediárias da síntese.
	Deve proteger o carbono $\alpha$ , suscetível à racemização.

**6.2.** Sabe-se que os aminoácidos possuem uma natureza dipolar (zwitterion), que depende do pH do meio em que é encontrado. Um dos aminoácidos que compõem oxitocina é a leucina (Leu), que tem um ponto isoelétrico igual a 5,98. Desenhe a estrutura predominante da Leucina a pH 1 e a pH 12.

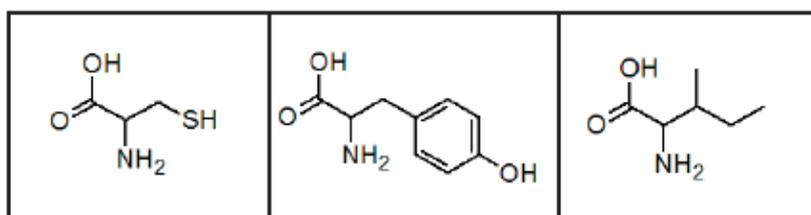


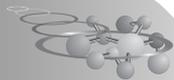
6.3. A estratégia utilizada para a síntese da oxitocina foi o alongamento (ou construção) gradual a partir do aminoácido glicina, ao qual foi incorporado um grupo protetor  $\alpha$ -carboxílico em uma reação em que, além da formação do **Composto A**, também se forma a água. Desenhe a estrutura que completa a reação abaixo. Note que o ponto isoelétrico da glicina é igual a 6,0.



Composto A:

6.4. Os três primeiros aminoácidos da sequência da oxitocina (CYI) são mostrados abaixo. Escreva a estrutura do tripeptídeo obtido.





**6.5.** A eletroforese é uma técnica de separação de moléculas que se aproveita da mobilidade destas dentro de um campo elétrico: algumas moléculas migram para o ânodo e outras para o cátodo.

No caso das proteínas, a eletroforese é geralmente realizada em um gel de poliacrilamida. À medida que as moléculas se movem nesta matriz devido à sua carga, ocorre uma separação de acordo com o tamanho das moléculas.

Tem se tentado fazer uma separação por eletroforese a pH 7 de uma mistura dos três polipeptídeos seguintes:

Polipeptídeo A:  $50 \text{ kg mol}^{-1}$ , ponto isoelétrico: 7

Polipeptídeo B:  $100 \text{ kg mol}^{-1}$ , ponto isoelétrico: 7

Polipeptídeo C:  $300 \text{ kg mol}^{-1}$ , ponto isoelétrico: 7

Marque com um "X" a frase que melhor descreve o resultado obtido com esta eletroforese.

<input type="checkbox"/>	O polipeptídeo A migrou menos
<input type="checkbox"/>	O polipeptídeo B migrou menos
<input type="checkbox"/>	O polipeptídeo C migrou menos
<input type="checkbox"/>	Nenhum dos polipeptídeos se moveu

**6.6.** A desnaturação de uma proteína faz com que ela perca sua atividade bioquímica total ou parcialmente. Isso ocorre quando um ou alguns dos níveis de sua estrutura (primária, secundária, terciária ou quaternária) são afetados. Sobre a desnaturação, indique se a frase abaixo é verdadeira (VE) ou falsa (FA):

<input type="checkbox"/>	Se a proteína for submetida a uma mudança de temperatura moderada, o nível da estrutura primária será afetado.
--------------------------	--