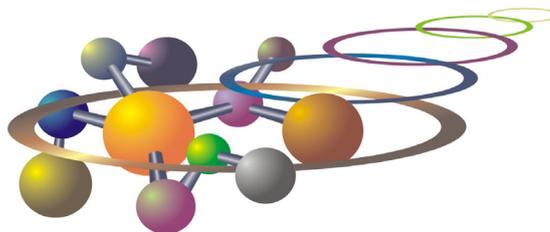


Olimpíada Brasileira de Química
OBQ - 2009 FASE VI

Seletiva para a 42nd International Chemistry Olympiad

Tóquio - Japão

17.04.2011



www.obquimica.org

Nome: _____ Estado: _____

CADERNO DE QUESTÕES

QUESTÃO 1

(10 pontos)

Considere a molécula hipotética de Y_2 e os valores espectroscópicos obtidos a partir de seu espectro vibrônico:

D_0' / cm^{-1}	$\nu_{00} / \text{cm}^{-1}$	Re'' / nm	Re' / nm
3.800	13.200	0,35	0,35

Sendo: D_0' a energia de dissociação da molécula no estado eletrônico excitado; ν_{00} = número de onda referente a transição de $v'' = 0$ para $v' = 0$; Re os raios de equilíbrio das moléculas em seus respectivos estados eletrônicos

a- Construa um diagrama com os poços dos dois estados eletrônicos, e o utilize para determinar o **comprimento de onda em nm**, do fóton que produz a dissociação da molécula de Y_2 no estado eletrônico excitado.

b- **Explique** qual deve ser a banda (v'' para v') mais intensa do espectro vibrônico para esta molécula.

QUESTÃO 2

(10 pontos)

O conhecimento da sequência de aminoácidos de uma proteína é um pré-requisito para determinar sua estrutura tridimensional e é essencial para entender seus mecanismos moleculares de ação. Os procedimentos de determinação da estrutura primária das proteínas têm sido refinados e automatizados e, em resumo, todos se baseiam em hidrólise da proteína alvo em fragmentos menores que são sequenciados de modo individual e a estrutura da proteína intacta é reconstruída a partir de sobreposição das sequências dos fragmentos. A hidrólise pode ser executada de modo químico ou enzimático, em que, em lises enzimáticas as endopeptidases (enzimas que catalisam a hidrólise de ligações peptídicas internas), tais como tripsina ou quimiotripsina, são as mais usadas. A tripsina cliva ligações peptídicas ao lado **C** (em direção à terminação carboxila) dos resíduos positivamente carregados **Arg** e **Lys** quando o próximo resíduo não é **Pro**. E a quimiotripsina executa mesma lise após resíduos hidrofóbicos grades (**Phe, Tyr, Trp**). Num procedimento destes foi analisado um fragmento decapeptídico básico. Sua hidrólise completa resultou em liberação de: **Gly, Ala, Leu, Ile, Phe, Tyr, Glu, Arg, Lys, Ser** e NH_3 . As análises de terminais revelaram **Ala** no N-terminal e a **Ile** no C-terminal. Incubação do peptídeo com quimiotripsina liberou dois tripeptídeos **A** e **B** e um tetrapeptídeo **C**. Análise de composição destes indicaram de que peptídeo **A** é composto de **Gly, Glu, Tyr** e NH_3 ; peptídeo **B**: **Ala, Phe** e **Lys**; e peptídeo **C**: **Leu, Ile, Ser** e **Arg**. As análises dos terminais destes resultaram em:

Incubação do decapeptídeo com a tripsina resultou em liberação de: um dipeptídeo **D**; penta-peptídeo **E** e tripeptídeo **F**. Identificação dos terminais do peptídeo **F** apontou o **Ser** no N-terminal e **Ile** no seu C-terminal. Desenhe a estrutura primária do decapeptídeo inicial e identifique as sequências dos peptídeos **A-F**.

	N-terminal	C-terminal
A	Glu	Tyr
B	Ala	Phe
C	Arg	Ile

QUESTÃO 3

(10 pontos)

Dados:

Al=27 g/mol, O=16 g/mol, Ca=40 g/mol, F=19 g/mol

Ampere = Coulomb/seg , Faraday= 96500 coulombs, N° de Avogadro = 6×10^{23} /mol

Alumínio metálico é produzido pela eletrólise de uma solução formada pela dissolução de alumina (Al_2O_3) em criolita (CaF_2) fundida. O alumínio é reduzido no ânodo e oxigênio gasoso é liberado no cátodo.

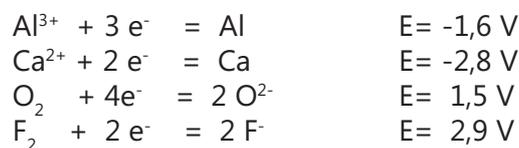
A alumina é obtida a partir do mineral Bauxita pelo processo de Bayer. Neste processo o hidróxido de alumínio presente no mineral é dissolvido em hidróxido de sódio resultando em aluminato de sódio $NaAl(OH)_4$. O aluminato de sódio separado da bauxita é neutralizado com CO_2 reprecipitando hidróxido de alumínio puro. O hidróxido de alumínio é calcinado, transformado-se em alumina, que será usada na produção do alumínio.

a) Escreva a reação entre hidróxido de alumínio e hidróxido de sódio resultando em aluminato de sódio, a reação entre o aluminato de sódio e gás carbônico resultando em hidróxido de alumínio e a reação de calcinação do hidróxido de alumínio.

b) Calcule o valor da corrente elétrica em amperes que passa por uma cuba eletrolítica que produz 540 kg de alumínio metálico por hora.

c) Considerando que a bauxita contém 30% de hidróxido de alumínio, calcule a massa de bauxita necessária para a produção de 540kg de alumínio. Considere, também que cada uma das etapas do processo Bayer tem um rendimento de 90%.

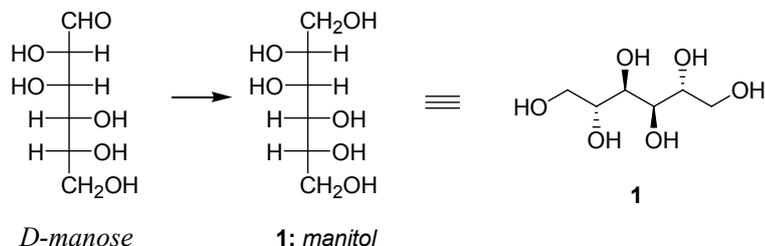
d) A partir dos potenciais de redução abaixo, explique porque na eletrólise da solução de alumina em criolita não são produzidos também cálcio metálico e fluor gasoso.



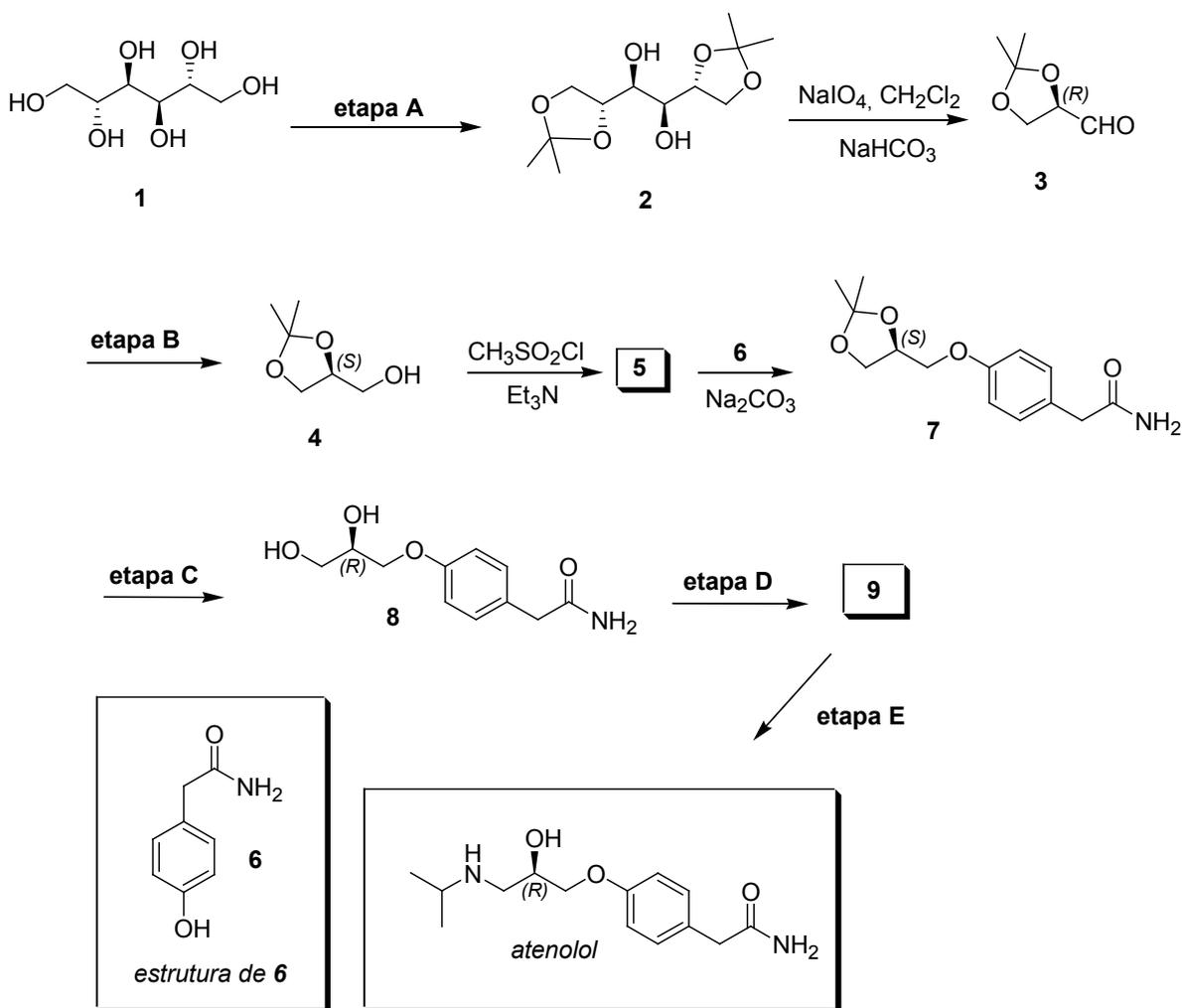
QUESTÃO 4

(10 pontos)

Carboidratos fazem parte de um importante arsenal de quiralidade, ou seja, são matérias-primas para a preparação de intermediários sintéticos de interesse industrial e acadêmico. O manitol (1) é o produto de redução da D-manose, e é utilizado como material de partida para a obtenção de várias substâncias com atividade biológica.

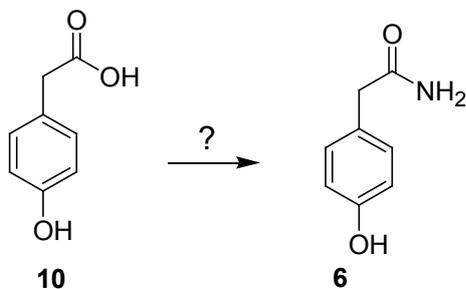


Dentre as muitas aplicações está a preparação de intermediários para a síntese de β -bloqueadores. Estas substâncias são comercializadas como medicamentos importantes para o controle da pressão arterial, como por exemplo o atenolol. No esquema seguinte, está representada uma rota sintética importante para a obtenção de um dos enantiômeros do atenolol.



Com relação ao que foi exposto, responda aos itens abaixo:

- Quantos estereoisômeros tem a manose?
- Que reagentes poderiam ser empregados na etapa **A**?
- Proponha um reagente para a etapa **B**.
- Qual é a estrutura do intermediário **5**?
- A etapa **C** consiste na abertura do acetonídeo **7**. Que reagentes devem ser usados nesta etapa?
- Para que o diol **8** possa ser transformado no atenolol, é necessário passar pelo intermediário químico **9** (etapa **D**), que após uma reação de substituição nucleofílica, leva ao atenolol. Proponha reagentes para as etapas **D** e **E**, e forneça a estrutura de **9**.
- Como o fenol **6** pode ser preparado a partir do ácido carboxílico **10**?



QUESTÃO 5

(10 pontos)

Ligações pi conjugadas podem ser representadas aproximadamente por um modelo denominado de partícula na caixa. Dependendo do sistema pi, existe a possibilidade de que alguns orbitais moleculares apresentem mesma energia, ou seja, são denominados de degenerados. Nesses casos, recorre-se ao modelo da partícula na caixa em duas ou três dimensões.

A expressão para a energia da partícula na caixa em uma dimensão é dada por: $E_{1D} = \frac{n^2 h^2}{8 m L^2}$ e, para duas dimensões: $E_{2D} = \frac{n_x^2 h^2}{8 m L_x^2} + \frac{n_y^2 h^2}{8 m L_y^2}$,

sendo h a constante de Planck, m a massa do elétron, L_x e L_y são as dimensões da aresta da caixa no eixo x e y , respectivamente, e n_x e n_y são números quânticos inteiros que podem ser iguais a 1, 2, 3, ...

Responda:

1. Construa um diagrama de energia para um sistema 2D em que $L_x = L_y$ o qual contém todas as combinações de números quânticos 1, 2 e 3 e coloque os orbitais em ordem crescente de energia.
2. Indique quais são os pares de orbitais que são degenerados.
3. Em distribuições eletrônicas costuma-se considerar a regra de Hund em orbitais que apresentam a mesma energia. Considere que você possui um conjunto de 6 elétrons. Faça a distribuição desses 6 elétrons no diagrama do item (a), lembrando ainda que cada orbital pode receber até dois elétrons.
4. Determine uma expressão que represente a diferença de energia entre o último orbital ocupado e o primeiro orbital vazio do item (c).
5. Se $L_x \neq L_y$ ainda teremos orbitais degenerados?
6. Qual deve ser a expressão para a energia de uma caixa tridimensional (3D)?

QUESTÃO 6

(10 pontos)

Atualmente a ênfase na área de combustíveis é a substituição daqueles derivados de fontes fósseis pelos de fontes renováveis, os chamados combustíveis verdes. O maior exemplo é o etanol brasileiro obtido pela fermentação do suco da cana de açúcar. Mais recentemente, busca-se também a substituição do diesel que é fornecido pelas refinarias de petróleo, pelo chamado biodiesel. Este tem como origem as gorduras e óleos tanto de animais como de cereais, que são ésteres de ácidos graxos. Uma das metodologias de obtenção de biodiesel, que é formado por ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos, é efetuar uma reação de transesterificação de óleos e gorduras.

Responda.

1. Represente a transesterificação do decanoato de octila com metanol, tendo como catalisador hidróxido de potássio.
2. Tendo como éster o decanoato de octila, escreva a reação balanceada de saponificação com hidróxido de potássio. Qual é a estrutura do sabão formado?
3. Escreva a reação de neutralização do sabão com ácido clorídrico, dando **A**.
4. O ácido formado **A** é tratado com cloreto de tionila (ou com pentacloreto de fósforo) para formar