

Student Name:

Student Code:

Text language: **Portuguese**

Translator countries (if more than one): **BRAzil**

35^a Olimpíada Internacional de Química

Atenas, Grécia

Exame Prático

8 de Julho de 2003

Observações importantes

- No laboratório deve usar sempre óculos de segurança ou os óculos pessoais, caso tenham sido aprovados. Para encher a pipeta use a pêra (bomba) apropriada. É estritamente proibido comer no laboratório.
- Os participantes devem trabalhar respeitando as condições de segurança, comportar-se socialmente de forma correta e manter limpo o equipamento e o local de trabalho. Não hesite em perguntar ao assistente de laboratório caso tenha alguma dúvida sobre procedimentos de segurança.
- Ao entrar no laboratório verifique a localização do chuveiro de segurança.
- Só pode dar início ao trabalho experimental quando for dado o sinal.
- Tem **5** horas para completar todas as tarefas experimentais e registrar os resultados nas folhas de resposta. Será feito um aviso 15 minutos antes do fim do tempo de prova. Deve interromper o trabalho logo que a ordem de parar seja dada. Um atraso de 5 minutos levará ao cancelamento da tarefa em curso, com a correspondente atribuição de uma pontuação de zero.
- **Este exame prático consta de duas experiências. Para utilizar eficientemente o tempo disponível, deve começar pela experiência de química orgânica até o ponto em que é aconselhado a iniciar a experiência de química analítica. Desta forma, terminará o seu trabalho com a experiência de química orgânica.**
- Escreva o nome e o código de identificação pessoal (afixado no seu local de trabalho) nos locais apropriadas das folhas de resposta.
- Todos os resultados devem ser escritos nos locais assinalados para tal. Os resultados anotados fora destes espaços não serão classificados. Não escreva no verso das folhas de resposta. Se necessitar de mais papel ou de substituir folhas de resposta, peça-o ao assistente de laboratório.
- Quando acabar o exame, coloque todas as folhas no envelope que lhe for fornecido. Só serão corrigidas as folhas postas no envelope.
- Não abandone o laboratório antes de lhe ser dada permissão para sair.
- Use apenas o material fornecido.
- O número de algarismos significativos nas respostas numéricas tem de estar de acordo com as regras de avaliação do erro experimental. Os cálculos incorretos serão objeto de penalização, mesmo que a execução experimental seja impecável.
- Este exame tem **3** páginas de respostas.
- Caso deseje, pode solicitar ao assistente de laboratório uma cópia da versão oficial em inglês.

Descarte de resíduos químicos e vidrarias

Filtrados orgânicos e produtos de lavagens orgânicas e outros resíduos devem ser colocados no frasco para resíduos.

Use o recipiente apropriado para resíduo para o descarte de resíduos químicos e outros resíduos.

Vidros quebrados devem ser colocados no balde de lixo próprio. Será aplicada penalidade de **1 ponto** por vidros quebrados ou amostras solicitadas para reposição.

Limpeza

A bancada de laboratório deve ser limpa com um pano úmido.

Experiência de Química Orgânica
Síntese do dipeptídeo N-acetyl-L-phenylalanine methyl Ester
(Ac-L-pro-L-phe-OCH₃)

Vidraria e equipamentos

Balão de fundo redondo (50 mL)	1	
Septo (rolha de borracha)	1	
Suporte universal	1	
Fixador da garra	1	
Garra	1	
Seringa de polietileno (5 mL) + agulha	3	
Funil de plástico	1	
Funil de vidro	1	
Funil de separação (50 mL)	1	
Erlenmeyer (50 mL)	3	
Espátula	1	
Pinça	1	
Cilindro graduado (proveta) (50 mL)	1	
Papel para pesagem	1	(Localizado perto da balança)
Funil com placa porosa	1	
Frasco para amostra	1	
Frasco com tampa larga (cuba) para TLC	1	
Placa para TLC (3-7 cm)	1	Localizado no final da bancada
Tubos capilares para TLC	2	Localizado no final da bancada
Termômetro	1	
Kitasato (100 mL)	1	
Borracha para adaptar funil ao kitasato	1	
Tubinho de plástico (Eppendorf)	1	
Caneta e lápis		
Béquer (250 mL)	1	

Reagentes

Dichloromethane	30 mL
<i>N</i> -Acetyl- <i>L</i> -proline (Ac- <i>L</i> -Pro)	1.50 g (no frasco - vial)
<i>L</i> -Phenylalanine methylester hydrochloride (HCl- <i>L</i> -Phe-OMe)	2.15 g (no frasco - vial)
Isobutyl chloroformate	1.5 mL (localizado no final da bancada)
<i>N</i> -Methylmorpholine	2.4 mL
Metanol	
Sodium hydrogen carbonate (NaHCO ₃) 1%	40 mL
Hydrochloric acid (HCl) 0.2M	40 mL
Anhydrous sodium sulfate	2 g
Algodão	
Éter dietílico	30 mL Fornecido pelo assistente de laboratório
Frasco de lavagem com acetona (para lavagem)	500 mL
Eluente para TLC (chloroform-methanol-acetic acid (7:0.2:0.2))	15 mL Fornecido pelo assistente de laboratório
Banho de gelo/cloreto de sodio [-20°C - -15°C]	Fornecido pelo assistente de laboratório
Composto B	No Eppendorf B

Informações de riscos e segurança

Acetona

Fórmula	C_3H_6O
Massa molar	58.08
Ponto de fusão	-95 °C
Ponto de ebulição	56 °C
Densidade	0.79 g/cm ³

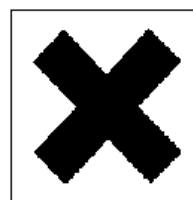
- R11 Altamente inflamável
- S9 Manter em local ventilado
- S16 Manter longe de fontes de ignição
- S23 Não inalar o vapor
- S33 Tomar precauções contra descargas estáticas



Acido clorídrico

Fórmula	HCl
Massa molar	36.46
Densidade	0.909

- R34 Causa queimaduras
- R37 Irritante para o sistema respiratório
- S26 Em caso de contacto com os olhos, lavar abundantemente com água e chamar o médico.
- S36 Usar proteção adequada
- S45 Em caso de acidente ou se sentir indisposição, chamar o médico (mostrar o rótulo, se possível)



Metanol

Fórmula	CH_4O
Massa molar	32.04
Ponto de fusão	-98 °C
Ponto de ebulição	65 °C
Densidade	0.79 g/cm ³

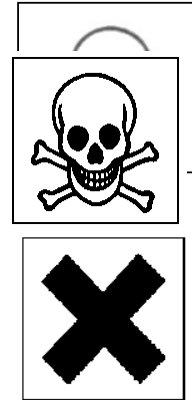
- R11 Altamente inflamável
- R23-25 Tóxico por inalação, por contato com a pele e se ingerido
- R39/23 Tóxico: perigo de danos sérios e irreversíveis por inalação, por contacto com a pele e se ingerido
- S7 Manter frasco bem fechado
- S16 Manter longe de fontes de ignição. Não fumar
- S37 Usar luvas e roupas apropriadas
- S45 Em caso de indisposição, chamar, imediatamente, o médico (mostrar o rótulo, se possível)



Diclorometano

Fórmula	CH ₂ Cl ₂
Massa molar	84,93
Ponto de fusão	-97 °C
Ponto de ebulição	408 °C
Densidade	1,325 g/cm ³

- R40 Limitada evidencia de efeito cancerígeno
S23-24/25 Não respirar seus gases. Evitar contacto com a pele e olhos.
S37 Usar luvas e roupas apropriadas.



Cloroformato de isobutil

Fórmula	C ₅ H ₉ O ₂ Cl
Massa molar	136,58
Ponto de ebulição	128,8 °C
Densidade	1,053 g/cm ³

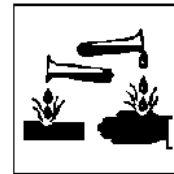
- R10 Inflamável
R23 Tóxico por inalação
R34 Causa queimaduras
S26 Em caso de contacto com os olhos, lavar abundantemente com água e chamar o médico.
S45 Em caso de acidente ou se sentir indisposição, chamar o médico (mostrar o rótulo, se possível)
S36/37/39 Usar luvas e roupas apropriadas e proteção para olhos.



N-metilmorfolina

Fórmula	C ₅ H ₁₁ NO
Massa molar	101,15
Ponto de fusão	-66 °C
Ponto de ebulição	115-116 °C/750 torr
Densidade	0,920 g/cm ³

- R11 Altamente inflamável
R20/21/22 Causa queimaduras
S16 Manter longe de fontes de ignição. Não fumar
S26 Em caso de contacto com os olhos, lavar abundantemente com água e chamar o médico.
S45 Em caso de acidente ou se sentir indisposição, chamar o médico (mostrar o rótulo, se possível)
S36/37/39 Usar luvas e roupas apropriadas e proteção para olhos.



L-Phenylalanine methyl Ester hydrochoride

Fórmula $C_{10}H_{13}NO_2.HCl$
Massa molar 215,68
Ponto de fusão 158-162 °C

N-acetyl-L-proline

Fórmula $C_7H_{11}NO_3$
Massa molar 157,2

Éter dietílico (éter)

Fórmula $C_4H_{10}O$
Massa molar 74,12
Ponto de fusão -116 °C
Ponto de ebulição 34,6 °C
Densidade 0.706 g/cm³

- R12 Altamente inflamável
- R19 Pode formar peróxidos explosivos
- R22 Perigoso se ingerido
- R66 Exposição prolongada pode provocar secura ou rachadura na pele
- R67 Vapores podem causar tonturas e náuseas
- S9 Mantenha o recipiente em lugar bem ventilado
- S16 Manter longe de fontes de ignição. Não fumar
- S29 Não despeje em esgotos.
- S33 Tomar precauções contra descargas estáticas



Materiais disponíveis para uso geral

Papel de limpeza

Espanja

Balde de lixo

Equipamentos para uso geral

Evaporador

Balança

Lâmpada de ultravioleta (UV)

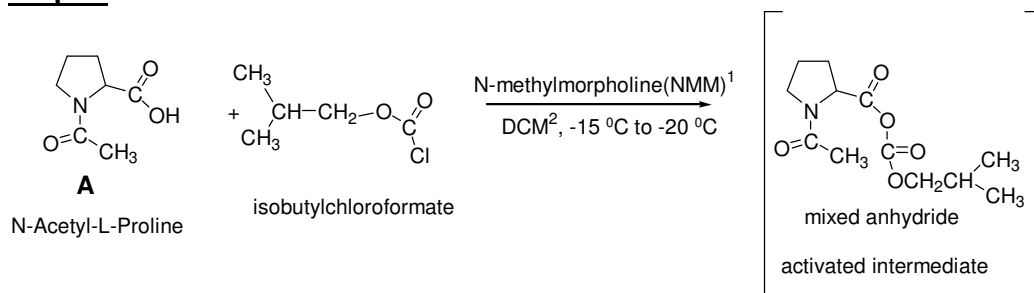
Síntese do éster m etílico do dipéptido N-acetil-L-fenilalanina (Ac-L-pro-L-phe-OCH₃)

Introdução

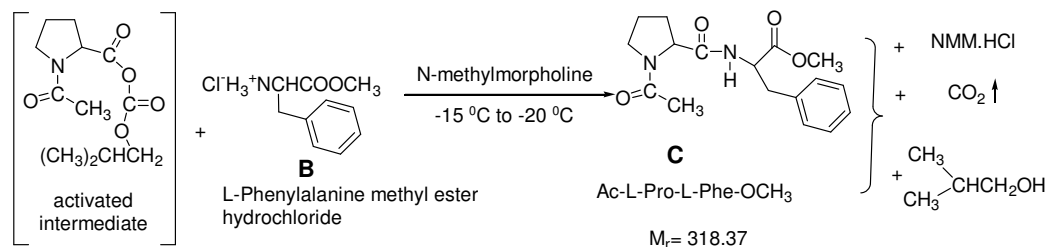
A síntese de peptídeos está hoje em dia bem desenvolvida, sendo possível adaptar vários procedimentos experimentais para serem usados em trabalhos práticos a um nível introdutório. O interesse pelos peptídeos, que sempre foi grande, aumentou nos últimos tempos com a descoberta da importância dos chamados peptídeos opiáceos, e de outros peptídeos com atividade biológica. Nesta experiência efetua-se a síntese, num só recipiente, do dipeptídeo mencionado no título, partindo dos aminoácidos constituintes convenientemente protegidos.

Reações

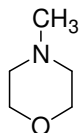
Etapa 1



Etapa 2



¹ N-metilmorfolina (NMM) =



² DCM = Diclorometano

Procedimento

Etapa 1

Colocar 1,50 g (0,0095 mol) da N-acetil-L-prolina fornecida (rotulado como **AcPro**), num balão de fundo redondo de 50 cm³. Medir 20 cm³ de diclorometano (rotulado como **DCM**) usando uma proveta graduada. Usar um pouco do DCM para arrastar os restos de AcPro do frasco deste, colocando depois todo o DCM no balão. Fechar o balão com o septo (rolha de borracha), prendendo-o seguidamente, sem apertar muito, ao suporte universal. Resfriar até uma temperatura de -15 °C a -20 °C, mergulhando para tanto a parte inferior do balão num banho de gelo e cloreto de sódio, fornecido pelo assistente de laboratório. Esperar cerca de 5 minutos, adicionando então 1,2 cm³ (0,0109 mol) de N-metilmorfolina (rotulado como **NMM**) por meio de uma seringa, através da rolha. Em seguida, usando outra seringa, adicionar lentamente 1,5 cm³ (0,0116 mol) de isobutilcloroformato (rotulado como **IBCF**). Durante a adição, e segurando o balão pelo gargalo com a mão, agitar suavemente o seu conteúdo. Manter a agitação durante 10 minutos após o fim da adição. Periodicamente, verificar se a temperatura do balão permanece na faixa de -20°C a -15°C.

Etapa 2

Retire o septo (rolha de borracha) e adicione rapidamente todo o hidrocloreto de L-fenilalaninato de metila (2,15 g, 0,0100 mol, rotulado como **HCl.H₂NPheOCH₃**), usando o funil de plástico. Voltar a fechar o balão. Adicionar imediatamente em seguida, usando a terceira seringa, 1,2 cm³ (0,0109 mol) de N-metilmorfolina (NMM), agitando com a mão.

ATENÇÃO: Não retirar a agulha da seringa da rolha, mantendo-a em posição durante o resto da reação. Deixar a reação ocorrer durante 60 minutos à temperatura do banho de gelo-cloreto de sódio (-15 °C a -20 °C), agitando de vez em quando com a mão.

Durante este período de espera, recomenda-se que você inicie a experiência de Química Analítica.

Depois dos 60 minutos, retirar o balão do banho, colocando-o no béquer de 250 cm³, esperando que atinja a temperatura ambiente. Usando o funil de vidro, transferir o conteúdo do balão para o funil de separação. Antes de iniciar as lavagens, ler a **nota importante** que se encontra no próximo parágrafo. Lavar o balão com uma pequena quantidade de diclorometano (3-5 cm³) que se encontra guardado num frasco rotulado DCM. Lavar a fase orgânica do funil de separação sucessivamente com duas porções de 20 cm³ de uma solução aquosa de HCl 0,2 M, e depois com duas porções de 20 cm³ de uma solução aquosa de NaHCO₃ a 1%, e finalmente com uma porção de 10 cm³ de uma solução saturada de cloreto de sódio (rotulada como **brine**).

Nota importante:

Depois de cada lavagem, prender o funil de separação ao suporte, esperando depois o tempo suficiente para que as duas fases se separem completamente. Ter em conta que a fase orgânica, na qual se encontra o produto pretendido, é a fase inferior. Todas as fases aquosas de lavagem são recolhidas no mesmo Erlenmeyer. Lembre-se que durante a lavagem com a solução de NaHCO₃ se liberta CO₂, que faz pressão sobre a rolha do funil de separação, pelo que se deve inverter o funil de separação após cada agitação, e abrir a torneira para libertar o gás.

Lavar com água o funil de vidro, a proveta de 50 cm³ e o balão de fundo redondo de 50 cm³ anteriormente usados, e, em seguida, passar acetona. O seu assistente de laboratório indicar-lhe-á onde descartar os resíduos destas lavagens.

Colocar num Erlenmeyer de 50 cm³ limpo, a fase orgânica que foi lavada. Adicionar em seguida sulfato de sódio anidro (rotulado como Na₂SO₄). Agitar. O líquido orgânico deve ficar com aspecto límpido. Transferir o líquido para o balão de fundo redondo (já lavado e seco) através do funil de vidro, onde se colocou previamente algodão para reter os sólidos. Lavar os resíduos do Erlenmeyer com uma pequena quantidade (3-5 cm³) de DCM.

O solvente orgânico é agora removido a baixa pressão, usando um evaporador rotativo disponível no laboratório. Esta operação será realizada pelo assistente de laboratório, que adicionará depois 20 cm³ de éter di etílico ao resíduo obtido. Depois, colocar o balão durante 5 minutos num banho de gelo, raspar as paredes do balão com a espátula e filtrar por sucção o dipeptídeo cristalizado, usando o funil de placa porosa e o Kitasato. Lavar o sólido por duas vezes com 5 cm³ de éter dietílico.

Deixar o sólido no filtro sob sucção durante, pelo menos, 3 minutos. Depois colocá-lo no papel de pesagem previamente pesado, e efetuar nova pesagem. Realizar as pesagens na presença do assistente de laboratório. Colocar o sólido no frasco fornecido (rotulado como C). Escrever a massa do produto no rótulo e no local apropriado da folha de respostas .

Análise por Cromatografia em Camada Fina (TLC)

Você dispõe de dois tubinhos de plástico (Eppendorf), um vazio e outro contendo um pouco de substância B. Colocar um pouco de C no Eppendorf vazio e dissolver as substâncias B e C, contidas nos tubos de Eppendorf, com algumas gotas de etanol. Aplique cada uma destas soluções na placa de TLC, usando para isto tubos capilares (um para cada solução). Desenvolver a cromatografia no frasco fornecido (cuba), usando como eluente a solução de clorofórmio-metanol-ácido acético (7:0,2:0,2) que será colocada nesse frasco pelo assistente.

Depois da eluição, observar a placa de TLC sob a lâmpada de UV. Marcar com lápis o ponto de aplicação, a linha de frente (“front”) do eluente, e as manchas detectadas sob o UV.

Desenhar o respectivo esboço na folha de respostas, no ponto apropriado. Determinar os valores de R_f.

Por fim, colocar a placa de TLC no pequeno saco plástico e, em seguida, no envelope fornecido. Escrever no envelope o código de estudante.

A Comissão de Exames avaliará a pureza do composto sintetizado, determinando a sua rotação óptica específica, $[\alpha]_D^t$.

Nome do estudante:

Código do estudante:

Folha de resposta 1

Síntese do éster metílico do dipeptídio N-acetil-L-fenilalanina (Ac-L-pro-L-phe-OCH₃)

Box	1	2	3	4	5	6	7
Pontos	10	3	2	2	2	10	2

1

Massa de **Ac-L-Pro-L-Phe-OCH₃** obtida (produto C): _____ g

Calcule o rendimento do **Ac-L-Pro-L-Phe-OCH₃** C:

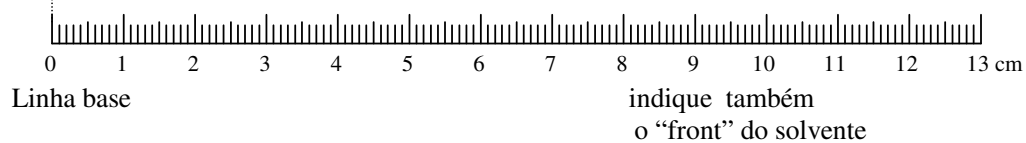
Rendimento % =

2

Desenhar a placa de TLC

B

C



3

Valor do R_f da **L-phenylalanine methyl ester hydrochloride** (material **B**)

4

Valor do R_f da **Ac-L-Pro-L-Phe-OCH₃** (produto C)

Folha de resposta 2

5 Conclusões sobre a análise por TLC :

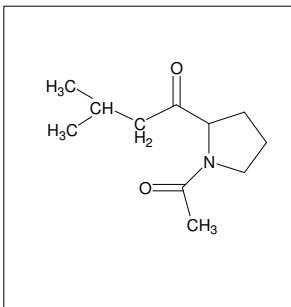
Composto C:

- É puro
- Contém um pouco de B
- Contém diversos contaminantes
- Sem conclusão

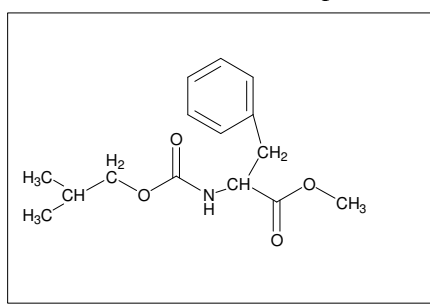
6 Rotação específica do dipeptídeo Ac-L-Pro-L-Phe-OCH₃ C (será determinada posteriormente pelo comitê examinador)

$$[\alpha]_D^T =$$

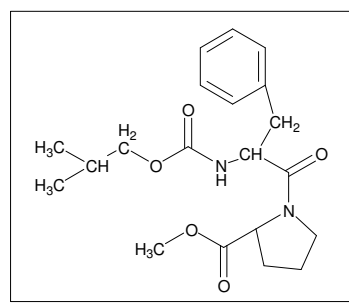
7 Durante a reação entre o metilester da fenilalanine B e o anidrido misto (intermediário ativado, etapa 2) a formação do produto C (o dipeptídeo desejado), é usualmente acompanhada pela formação de um subproduto cuja estrutura é uma das três apresentadas abaixo, I, II, III. Assinale a estrutura correta circulando o numeral romano correspondente.



I



II



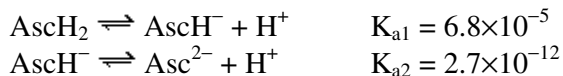
III

Experiência de Química Analítica

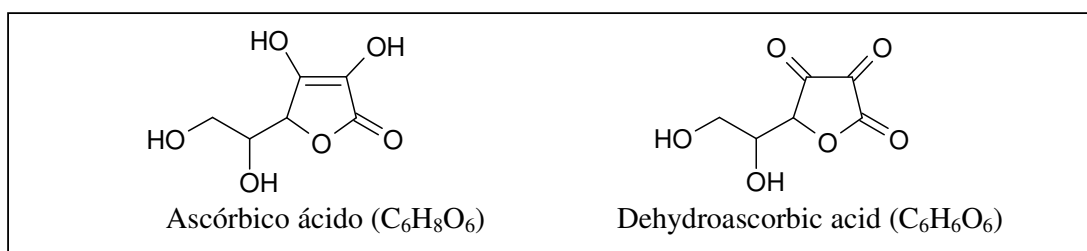
TITULAÇÃO DO ACIDO ASCÓRBICO COM IODATO DE POTÁSSIO

Introdução

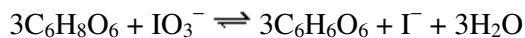
Acido ascórbico (vitamina C, $C_6H_8O_6$, simbolizado abaixo como $AscH_2$) é um ácido fraco que sofre as seguintes etapas de dissociação:



Acido ascórbico é facilmente oxidado para **ácido dehidroascórbico** de acordo com a meia reação:



O iodato de potássio, KIO_3 , é um titulante típico usado para titulações redox do ácido ascórbico. Se a titulação é realizada em um meio de HCl 1M, então a reação ocorre segundo a equação



O ponto final é detectado pela reação do primeiro excesso de íons iodato com os íons iodetos já presentes na solução, produzindo I_2 , que é responsável pela cor azul do indicador de amido (starch).



Princípio do método

Acido ascórbico será titulado com o uso de uma solução de iodato de potássio de concentração conhecida. A titulação será realizada em HCl 1M e o indicador de amido será usado para detectar o ponto final.

Soluções

1. Solução de iodato de potássio de concentração conhecida.
2. Escreva aqui o valor da concentração anotada em seu frasco.

Molaridade da solução de KIO_3 =	M
------------------------------------	---

3. Solução de HCl 2M
4. Solução de amido (starch)

Informações sobre riscos e segurança

Iodato de Potássio

Formula	KIO_3
Massa molar	214.00
Ponto de fusão	560 °C
Densidade	3.930 g/cm ³

R8	Contato com material combustível pode produzir fogo
S36/38	Irritante aos olhos e pele.
R42/43	Inalação ou contato com a pele pode causar desconforto
R61	Pode prejudicar o feto
S17	Mantenha afastado de materiais combustíveis
S22	Perigoso se inalado
S45	Em caso de acidente ou se sentir indisposição, chamar o médico (mostrar o rótulo, se possível)
S36/37/39	Usar luvas e roupas apropriadas e proteção para olhos.

Ácido ascórbico

Fórmula	$C_6H_8O_6$
Massa molar	176,13
Ponto de fusão	193 °C (dec.)

Vidraria

1. Uma bureta de 50 mL
2. Um suporte de bureta
3. Uma garra para bureta
4. Um frasco volumétrico de 250 mL
5. Três erlenmeyers de 250 mL
6. Um cilindro graduado (25 ou 50 mL proveta)
7. Um conta-gotas
8. Um frasco de lavagem (patinha de polietileno) com água deionizada
9. Uma pipeta de 25,00 mL
10. Um enchedor de pipeta (pro-pipeta ou pêra)

Procedimento

Preparação da bureta

Lave a bureta com água deionizada pelo menos três vezes. Lave duas vezes com solução de iodato de potássio e depois encha. Anote o volume inicial do titulante na bureta ($V_{inicial}$).

Titulação da amostra desconhecida

Coloque a amostra desconhecida em um frasco volumétrico de 250 mL limpo. Anote o número da solução dada. Dilua até a marca com água deionizada e agite bem. Use a pipeta para transferir 25,00 mL desta solução para o erlenmeyer de 250 mL. Use a proveta para transferir 25 mL de HCl 2 M para o mesmo frasco e agite bem. Adicione 40 gotas da solução de amido e titule a solução com iodato de potássio até ficar uma cor azul permanente. Anote o volume que restou na bureta (volume final do titulante, V_{final}) (titulação 1). Repita a titulação, apenas o número de vezes que julgar necessário e calcule a concentração de ácido ascórbico (mg $C_6H_8O_6$ / mL de solução). Antes de iniciar cada titulação, a bureta deve ser completada (zerada) com a solução de iodato de potássio.

Nome do estudante:

Código do estudante:

Resultados (8 pontos)**Folha de resposta 3**

Numero da solução fornecida

Titulação No	V _{inicial} mL	V _{final} mL	V _{gasto} mL
Titulação 1			
Titulação 2			
Titulação 3			
Titulação			
Titulação			
Titulação			
Titulação			
Titulação			
Titulação			
Titulação			
Volume de titulante a ser usado no cálculo (mL)			

mg C ₆ H ₈ O ₆ / mL	
--	--

Questões

(2 pontos)

1. Se a titulação do ácido ascórbico é realizada em um meio de HCl 5M, então a reação acontece da seguinte forma:



Balancie a equação acima e reescreva-a no quadro abaixo com os coeficientes estequiométricos

2. Se V₁ e V₂ são os volumes da solução de KIO₃ (titulante) requerido para a titulação de 25,00 mL da solução de ácido ascórbico dada para você, em HCl 1 e 5 M, respectivamente, então os dois volumes estão relacionados pela seguinte relação: (circule a opção correta)
- V₂ = (3/2) V₁
 - V₂ = (2/3) V₁
 - V₂ = V₁
 - Nenhuma das respostas acima