

**32nd International Chemistry Olympiad
Copenhagen, Terça-feira, 4 Julho 2000
Exame Prático**

Problema 1**30 Pontos**

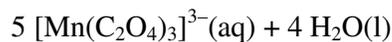
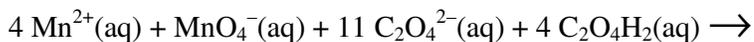
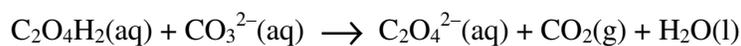
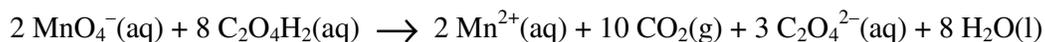
Este experimento inclui uma preparação de um sal de complexo metálico e duas análises de uma amostra fornecida do mesmo composto. O composto é um clássico da fotoquímica inorgânica.

Preparação de tris(oxalato)manganato(III) de potássio hidratado, $K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot xH_2O$

Nota 1: O íon $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$ é fotossensível e deve ser protegido da luz tanto quanto possível. Também, a estabilidade térmica deste composto é baixa.

Nota 2: Antes de começar a síntese, anotar a temperatura da mistura gelo-água.

A síntese compreende uma redução de manganês (VII) para manganês (II) com ácido oxálico entre 70 - 75 °C. Após a adição de quantidade suficiente de íons potássio, na forma de carbonato de potássio, manganês (III) é formado pela adição de manganês (VII) a temperatura abaixo de 2 °C.



Dissolva 5,00 g of $C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$ em 35 mL of água, em um Becker de 150 mL com aquecimento a 70 °C. Adicione lentamente 1,00 g of $KMnO_4$ com agitação magnética. A temperatura não pode exceder a faixa de 70 - 75 °C. Quando a mistura ficar incolor, adicione 1,10 g of K_2CO_3 em pequenas porções e resfrie a mistura em gelo. Quando a temperatura da mistura tiver caído para 25 - 30 °C, adicione 25 g of gelo picado. Enquanto isso, resfrie a placa de aquecimento com um Becker contendo gelo.

Mantenha a temperatura da mistura reacional abaixo de 2 °C enquanto adiciona 0,24 g of KMnO₄, em pequenas porções com vigorosa agitação. Agite por mais 10 min e filtre o precipitado branco e o gelo não fundido, se houver, usando a seringa de 60 mL (Veja o procedimento A, na pag. 13). Recolha o filtrado em um Becker de 250 mL resfriado com gelo. Adicione 35 mL de etanol resfriado em gelo ao filtrado vermelho-cereja (agite o Becker em movimento circular até acontecer a formação de cristais finos), envolvendo o Becker em papel alumínio e resfriando em gelo por 2 h (agite o Becker três ou quatro vezes durante este período).

Lave o filtro – primeiro passando HCl 4 M, depois água. Recolha os cristais vermelho-cereja por filtração, usando a seringa filtrante de 60 mL. Lave primeiro com 2 porções de 5 mL de etanol e depois com 2 porções de 5 mL de acetona, e seque o produto ao ar, por pelo menos uma hora. O rendimento teórico é de 7,6 mmol.

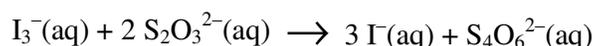
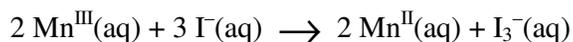
1-A Registre o rendimento em gramas.

1-B Sugira a composição do precipitado branco que é removido na primeira filtração.

Análise da amostra fornecida de K₃[Mn(C₂O₄)₃]·xH₂O para a capacidade oxidante

Note 3: A bureta contém um detergente e por isso deve ser lavada com água, 3 - 4 vezes antes de usar.

Manganês (III) é reduzido a manganês (II) por íons iodeto e os íons triiodeto formados são então titulados com tiosulfato.



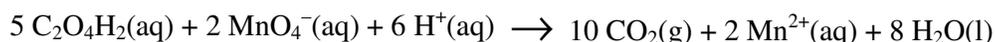
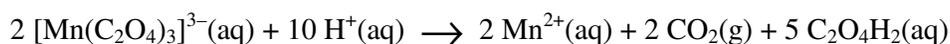
Em um erlenmeyer de 250 mL, dissolva 1,0 g de KI em 25 mL de água desmineralizada e adicione 10 mL de HCl 4 M. Imediatamente após, uma amostra do complexo fornecido, previamente pesada rigorosamente (aprox. 200 mg), é transferida quantitativamente (tanto quanto possível é vertida diretamente no líquido em pequenas porções antes que o resíduo seja lavado) com água desmineralizada da pisseta. Titule o I_3^- formado com a solução padronizada de $Na_2S_2O_3$ aprox. 0,025 M. Quando a cor marrom desbota para amarelo claro, adicione 2 mL da solução indicadora de amido e continue a titulação até a cor mudar de azul para incolor.

1-C Calcule a massa molar do composto analisado, a partir dos dados da titulação.

Análise da amostra fornecida de $K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot xH_2O$ para a capacidade redutora

Nota 4: A bureta deve ser lavada com água, 2 - 3 vezes, antes desta titulação.

Manganês (III) é reduzido a manganês (II) pelos oxalatos ligantes, e o excesso de oxalato é titulado com permanganato.



Transfira quantitativamente uma amostra do complexo fornecido, previamente pesada rigorosamente (aprox. 200 mg), para um erlenmeyer de 250 mL, usando água desmineralizada. Adicione 25 mL de ácido sulfúrico 2 M e aqueça a solução entre 75 - 80 °C. Sem posterior aquecimento, titule com a solução padronizada de $KMnO_4$ aprox. 0.025 M. Perto do final da titulação adicione lentamente o titulante, até que uma gota dê à solução uma cor rosada que não enfraquece após 0,5 min de repouso.

1-D Calcule a massa molar do composto analisado, a partir dos dados da titulação.

Os resultados dos dois tipos de análises podem diferir em até 10 %. A análise para a capacidade redutora é para dar os resultados mais reprodutíveis no presente caso. Assim, somente o resultado desta análise (a titulação com $KMnO_4$) pode ser usado para os cálculos seguintes.

1-E Calcule o valor de x na fórmula $K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot xH_2O$ e o rendimento de sua preparação em porcentagem de rendimento teórico.

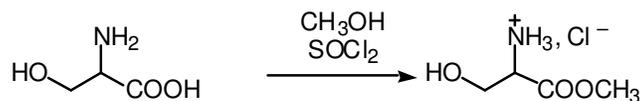
PROBLEMA 2

10 Pontos

Síntese do cloridrato do éster metílico do aminoácido

Na síntese de peptídeos, um aminoácido reage com outro para formar uma ligação amida entre eles. Para garantir que um aminoácido não forme ligações amida com eles mesmos e que somente um produto seja formado, o grupo amino no primeiro aminoácido e o grupo carboxila no segundo aminoácido são protegidos antes da síntese peptídica.

O procedimento descrito abaixo pode ser usado para proteger os grupos carboxílicos em aminoácidos antes da formação do peptídeo.



A experiência deve ser realizada em uma capela ventilada já que o cloreto de tionila é irritante e porque gases irritantes são produzidos durante a reação.

Cloreto de tionila é um cloreto de ácido corrosivo. Evite contato com a pele e os olhos. Respingos nos olhos ou na pele devem ser imediatamente eliminados com água. Em grandes quantidades, cloreto de tionila reage violentamente com a água.

Procedimento

Metanol absoluto (2,0 mL) é transferido lentamente para um tubo de ensaio seco e depois envolvido com uma folha de alumínio. A folha é usada também como tampa durante as subseqüentes manipulações com o tubo. Isto protege o seu conteúdo da umidade do ar. O metanol é esfriado em um banho de gelo por 1 a 2 minutos. 0,52 mL de cloreto de tionila, manuseado com cuidado, retirado uma seringa graduada de 1 mL que possui um fino tubo de polietileno, como descrito no procedimento B, e é cuidadosamente adicionado ao metanol por um período aproximado de 5 min.

A mistura é mantida a 0 °C por aprox. 2 min. (*S*)-Serina (0,210 g, amostra fornecida previamente pesada) é adicionada e a mistura é mantida na temperatura ambiente por aprox. 2 min antes de aquecer até a ebulição (use um banho de areia) por 10 min.

Todo o material pode então ser dissolvido.

A mistura é esfriada em um banho de gelo por aprox. 2 min. *Tert.*-butil metil éter (10 mL) seco é então adicionado. A parede interna do tubo de ensaio é esfregada na parte superficial da solução com a espátula de vidro por cerca de 1 min., e o tubo de ensaio é então deixado no banho de gelo por cerca de 5 a 15 min para cristalização. Os cristais formados são então isolados por filtração como foi descrito no procedimento

A. O filtrado é recolhido em um Becker de 100 mL.

Os cristais devem ser lavados três vezes no filtro, cada uma das vezes com 1 mL de *tert.*-butil metil éter. O material retido pelo filtro é finalmente prensado com o pistão, e os cristais são submetidos a uma primeira secagem, bombeando ar através desse material com o pistão.

O sólido é então coletado em um pedaço de papel de filtro de forma a absorver o solvente residual. Quando estiver seco, o resíduo é colocado em um tubo plástico para amostras, tarado, que possui uma tampa (Tubo Eppendorf) que você encontrará na bacia plástica. O tubo de amostra é então fechado e pesado.

Escreva nome e código do estudante no tubo e apresente-o ao assistente de laboratório.