

32nd International Chemistry Olympiad
Copenhagen, Quinta-feira, 6 Julho 2000
Exame Teórico

Síntese de Compostos com Propriedades Cicatrizantes



Shikonin é um composto vermelho encontrado nas raízes da planta *Lithospermum erythrorhizon*, que cresce na Ásia. Extratos destas raízes têm sido utilizados por séculos na medicina popular e são empregadas hoje em pomadas para a cicatrização de feridas.



1-1 Quantos estereoisômeros de Shikonin são possíveis ?

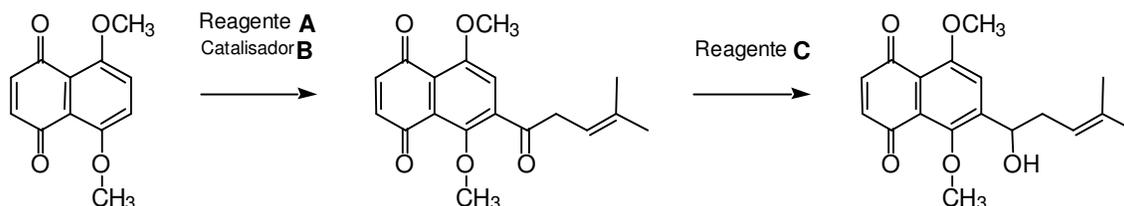
1-2 Todos os estereoisômeros de Shikonin têm o mesmo ponto de fusão ?

Marque com um X.

sim

não

A seguinte seqüência faz parte da rota de uma síntese do Shikonin:



1-3 Desenhe a fórmula estrutural do reagente **A**.

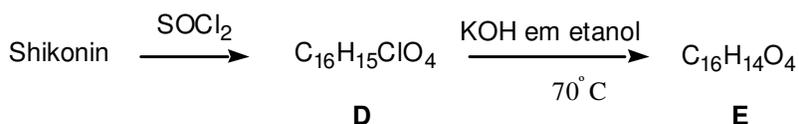
1-4 Marque com o x o quadro correspondente ao nome IUPAC correto para o reagente A.

- Cloreto de 2-Metil-2-pentenoíla
- 1-Cloro-4-metil-3-penteno
- Cloreto de 4-Metil-3-pentenoíla
- 4-Metil-3-penteno-1-ol
- Cloreto de 4,4-Dimetil-3-butenóíla

<input type="checkbox"/>

1-5 Escreva a fórmula molecular do reagente C.

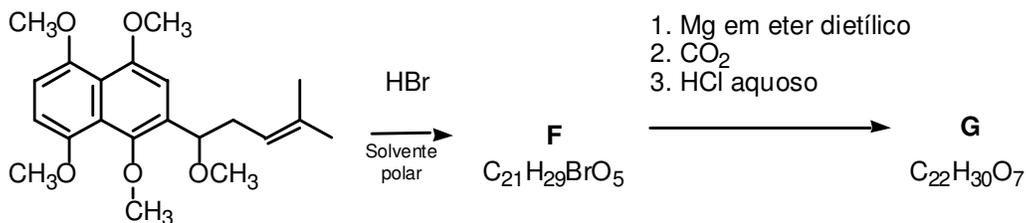
Numerosos análogos do Shikonin têm sido sintetizados visando obter compostos mais potentes. Uma seqüência de reações é mostrada abaixo:



1-6 Desenhe a fórmula estrutural do composto E.

1-7 Quantos estereoisômeros do composto E, se houver, são possíveis

Outra rota para análogos úteis do Shikonin é a seguinte:



1-8 Desenhe a fórmula estrutural do composto F.

1-9 Desenhe a fórmula estrutural do composto G.

Ponte entre Dinamarca e Suécia

Em 1 de julho de 2000, foi oficialmente aberta uma combinação de túnel e ponte ligando a Dinamarca e a Suécia. Consiste de um túnel de Copenhague a uma ilha artificial, e uma ponte da ilha a Malmö na Suécia. Os principais materiais empregados são o concreto e o aço. Este problema trata das reações químicas relacionadas com a produção e degradação de tais materiais.

O concreto é produzido a partir de uma mistura de cimento, água, areia e pequenas pedras. O cimento consiste principalmente de silicatos de cálcio e aluminatos de cálcio formados pelo aquecimento e moagem de argila e pedra de calcário. Na última etapa da produção de cimento, uma pequena quantidade de gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, é adicionada para melhorar a subsequente dureza do concreto. O uso de elevadas temperaturas durante a produção final pode levar a formação do indesejado hemihidrato, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Considere a seguinte reação:



Considere os seguintes dados termodinâmicos a 25 °C, pressão padrão: 1,00 bar:

Composto	$H/(\text{kJ mol}^{-1})$ (ΔH_f)	$S/(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-2021,0	194,0
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-1575,0	130,5
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241,8	188,6

Constante dos gases: $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0,08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$

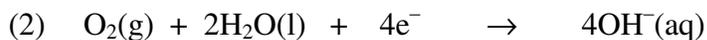
2-1 Calcule ΔH° (em kJ) para a transformação de 1,00 kg de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ em $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{s})$. Esta reação é endotérmica ou exotérmica?

Marque com um X.: endotérmica Exotérmica

2-2 Calcule a pressão (em bar) do vapor d'água no equilíbrio, em um recipiente fechado contendo $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ e $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ a 25 °C.

2-3 Calcule, no sistema descrito no problema 2-2, a temperatura na qual a pressão de vapor d'água em equilíbrio é de 1,00 bar. Considere que ΔH° e ΔS° são independentes da temperatura.

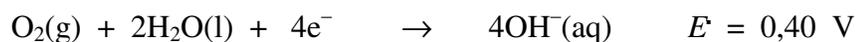
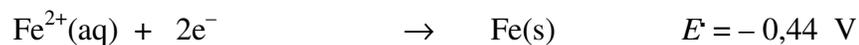
Corrosão de metais está associada com reações electroquímicas. Isto também se aplica a formação de ferrugem na superfície do ferro, onde as semi-reações iniciais são usualmente:



Foi construída uma cela electroquímica na qual estas reações ocorrem. A temperatura é 25 °C. A cela está representada pelo seguinte diagrama de cela:



Potenciais padrões de eletrodo (a 25 °C):



Fator de Nernst: $R T \ln 10 / F = 0,05916 \text{ volt (a 25 °C)}$

Constante de Faraday: $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$

- 2-4 Calcule a força eletromotiva padrão (a voltagem da cela padrão), E , a 25 °C.
- 2-5 Escreva abaixo a reação total que ocorre durante a descarga da cela sob condições padrões.
- 2-6 Calcule a constante de equilíbrio a 25 °C para a reação total da cela.
- 2-7 A reação total referida acima transcorre por 24 horas, sob condições padrões e a uma corrente constante de 0,12 A. Calcule a massa de Fe convertido a Fe^{2+} após as 24 horas. Oxigênio e água devem ser considerados como estando presentes em excesso.
- 2-8 Calcule E para a cela a 25 °C nas seguintes condições:
 $[\text{Fe}^{2+}] = 0,015 \text{ M}$, $\text{pH}_{\text{meia-cela-direita}} = 9,00$, $p(\text{O}_2) = 0,700 \text{ bar}$.

Química Bioinorgânica

O complexo quadrado planar *cis*-diaminodicloroplatina(II) é uma importante droga para o tratamento de certos canceres.

- 3-1 Desenhe as estruturas do *cis*- e do *trans*-diaminodicloroplatina(II) e escreva junto à figura a identificação *cis* ou *trans* correspondente.

Alguns compostos iônicos também têm fórmula mínima $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$.

- 3-2 Escreva as fórmulas moleculares para todos os compostos iônicos que obedecem às seguintes condições:
Cada composto possui:
1) fórmula mínima $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$,

- 2) um ânion e um cátion e é formado de espécies monoméricas de complexos de platina(II) quadrado planares,
 3) somente um tipo de cátion e um tipo de ânion.
 A resposta deve mostrar claramente a composição de cada entidade discreta de complexo de platina(II) em cada composto.

3-3 Quantos elétrons 5d tem o íon platina(II)?

O diagrama de separação de energia do orbital-d de valência, para um complexo quadrado planar, pode ser considerado como derivado de um complexo octaédrico, no qual, as interações metal-ligante devidas aos dois ligantes coordenados ao longo do eixo z desaparecem, enquanto as ligações dos quatro ligantes remanescentes (coordenados ao longo dos eixos x and y) tornam-se mais fortes.

- 3-4** Qual dos cinco orbitais 5d atinge a mais alta energia (ou seja, é o menos provável de ser ocupado por elétrons) no caso geral de um complexo quadrado planar de Pt(II)?

Serum transferrina (abreviado: Tf) é uma proteína monomérica cuja principal função no corpo humano é o transporte de ferro(III). Cada molécula de transferrina pode ligar-se a dois íons ferro(III) com constante K_1 and K_2 , para as etapas ligação em condições biológicas, exceto que a temperatura é de 25 °C, correspondendo às reações:



Na proteína diférica, $(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}$, os dois íons ferro(III) estão ligados a dois similares, porém, não-idênticos sítios, e os dois produtos possíveis da proteína monoférrica, $(\text{Fe}^{\text{III}})\text{Tf}$, podem ser designadas como $\{\text{Fe}^{\text{III}}\cdot\text{Tf}\}$ e $\{\text{Tf}\cdot\text{Fe}^{\text{III}}\}$. Suas abundâncias relativas no equilíbrio são dadas pela constante $K = [\{\text{Tf}\cdot\text{Fe}^{\text{III}}\}][\{\text{Fe}^{\text{III}}\cdot\text{Tf}\}]^{-1} = 5,9$.

3-5 Calcule os valores das duas constantes $K_1' = \frac{[\{\text{Fe}^{\text{III}}\cdot\text{Tf}\}][\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1}[\text{Tf}]^{-1}}{[\{\text{Tf}\cdot\text{Fe}^{\text{III}}\}][\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1}[\text{Tf}]^{-1}}$ e $K_1'' = \frac{[\{\text{Tf}\cdot\text{Fe}^{\text{III}}\}][\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1}[\text{Tf}]^{-1}}{[\{\text{Fe}^{\text{III}}\cdot\text{Tf}\}][\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1}[\text{Tf}]^{-1}}$ correspondendo, respectivamente, à formação de cada forma monoférrica de transferrina.

3-6 Calcule os valores das duas constantes $K_2' = \frac{[(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}][\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1}[\{\text{Fe}^{\text{III}}\cdot\text{Tf}\}]^{-1}}{[(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}][\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1}[\{\text{Tf}\cdot\text{Fe}^{\text{III}}\}]^{-1}}$ e $K_2'' = \frac{[(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}][\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1}[\{\text{Tf}\cdot\text{Fe}^{\text{III}}\}]^{-1}}{[(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}][\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1}[\{\text{Fe}^{\text{III}}\cdot\text{Tf}\}]^{-1}}$ correspondendo, respectivamente, à formação de transferrina diférrica a partir de cada uma das formas monoférricas

O íon ferro(III) ligado a cada um sítio está rodeado por seis átomos doadores de vários ligantes. Assim, dois átomos de oxigênio de um ânion carbonato coordenam com o metal, e as seguintes cadeias laterais de aminoácidos da estrutura primária também coordenam com o íon ferro(III), cada uma através de um átomo potencialmente doador: um resíduo de aspartato, um de histidina e dois de tirosina.

3-7 Qual é o número total de átomos de oxigênio doadores que rodeiam um íon de ferro(III) com coordenação 6, na transferrina?

Um composto de ocorrência natural

Um produto natural **A**, que contém somente C, H e O tem a seguinte composição, em percentagem por massa,

C: 63,2 %, H: 5,3%, O: 31,5%.

4-1 Determine a fórmula mínima do composto **A**.

Figura 1

A Figura 1 mostra o espectro de massas do composto **A**.

4-2 Qual é a fórmula molecular do composto **A**?

Uma solução de **A** em éter é agitada com uma solução aquosa de NaOH. Após isto não há mais composto **A** na fase etérea.

Uma outra solução de **A** em éter é agitada com uma solução aquosa de NaHCO₃. O composto **A** permanece na fase etérea.

4-3 De acordo com estes experimentos, a qual das seguintes classes de compostos pertence **A** ? Marque com um X.

álcool	<input type="checkbox"/>	fenol	<input type="checkbox"/>	aldeído	<input type="checkbox"/>	cetona	<input type="checkbox"/>
ácido	<input type="checkbox"/>	éster	<input type="checkbox"/>	éter	<input type="checkbox"/>		

O composto **A** forma um espelho de prata com o reagente de Tollens (Ag(NH₃)₂⁺).

4-4 Isto indica a presença de qual dos seguintes grupos funcionais em **A**? Marque com um X.

grupo hidroxí de um álcool	<input type="checkbox"/>	grupo hidroxí de um fenol	<input type="checkbox"/>
grupo carbonila de um aldeído	<input type="checkbox"/>	grupo carbonila de uma cetona	<input type="checkbox"/>
grupo carboxila	<input type="checkbox"/>	grupo éster	<input type="checkbox"/>
grupo alcoxí de um éter	<input type="checkbox"/>		

Table of Integrals

FROM	TO	VALUE
10.00 PPM	9.69 PPM	0.94
7.56 PPM	7.32 PPM	1.91
7.15 PPM	6.92 PPM	0.93
6.41 PPM	6.20 PPM	0.94
4.02 PPM	3.89 PPM	3.10

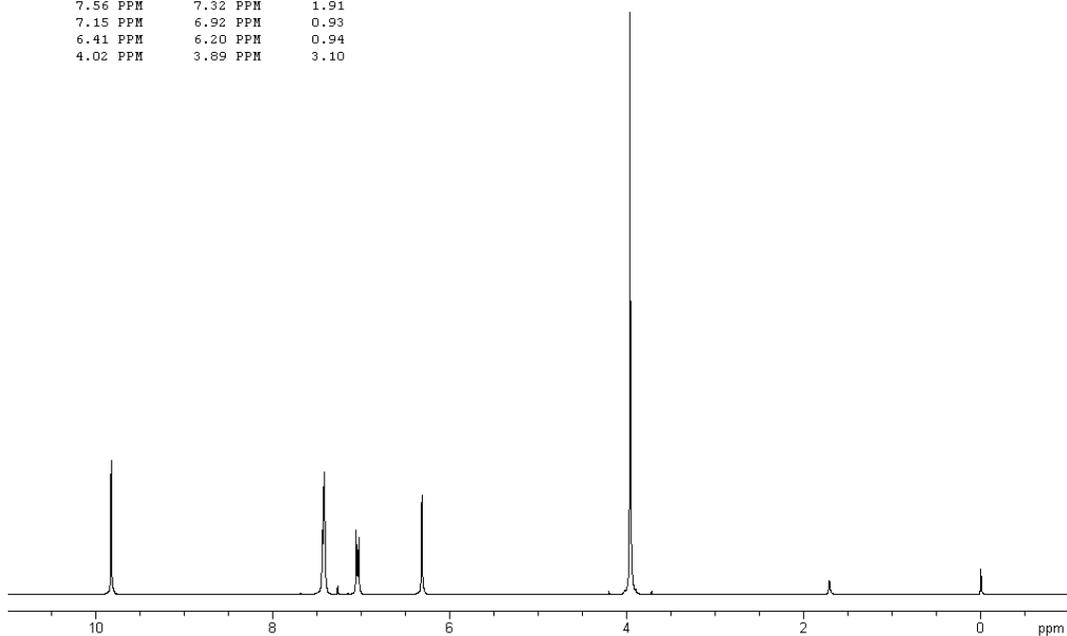


Figure 2a

A Figura 2a mostra o espectro de ^1H NMR do composto **A**, registrado em 300 MHz (solvente CDCl_3 (7,27 ppm), referência tetrametilsilano). Os sinais em 3,9; 6,3 e 9,8 ppm são singletos. A Figura 2b é uma expansão da região entre 6,9 –7,6 ppm. Alguns valores de deslocamentos químicos e constantes de acoplamento são dados na Tabela 1

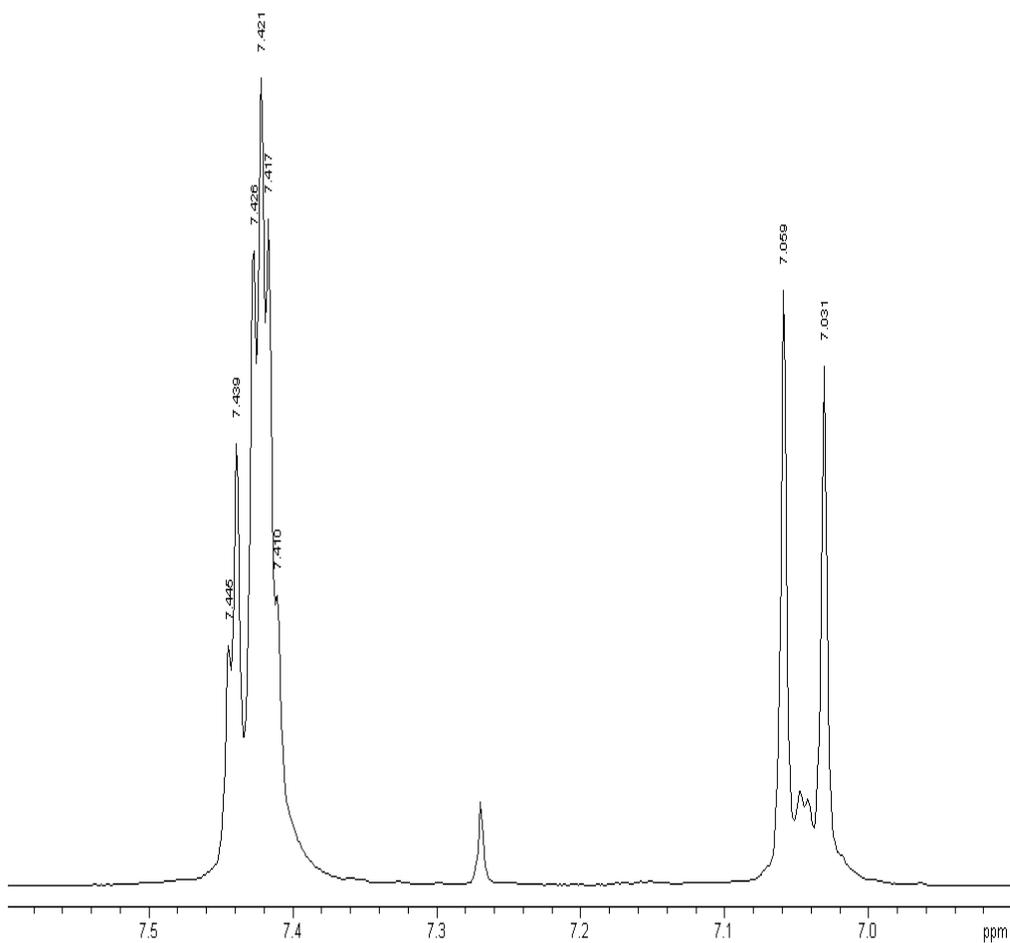


Figure 2b

O sinal em 6,3 ppm desaparece quando uma gota de D₂O é adicionada.

4-5 Qual dos seguintes fatos isto indica? Marque com um X.

- Troca de hidrogênio ligado a carbono
- Troca de hidrogênio ligado a oxigênio
- Efeito de diluição
- Hidrólise

O mesmo sinal é deslocado para valor de ppm mais baixo após diluição com CDCl₃.

4-6 Quais dos seguintes itens estão relacionados com a afirmação acima?
 Marque as afirmações verdadeiras (mais de uma).

- Aumento de pontes de hidrogênio
- Diminuição de pontes de hidrogênio
- Ponte de hidrogênio intermolecular
- Ponte de hidrogênio intramolecular
- Ausência de pontes de hidrogênio

4-7 Desenhe as quatro possíveis fórmulas estruturais para o composto **A** baseado nas informações dadas acima

4-8 Escreva fórmulas estruturais para os fragmentos correspondentes às perdas para formação dos picos em 137 e 123 unidades de massa, no espectro de massas.

4-9 Dois dos isômeros tem um valor de pK_a mais baixo que os outros. Escreva as fórmulas deles.

Tabela 1		
Deslocamentos químicos de ^1H (δ)		
Hidrogênios ligados a carbono		
<i>Metil</i>	$\text{CH}_3\text{-C-}$ $\text{CH}_3\text{-C=O-}$ $\text{CH}_3\text{-O-R}$ $\text{CH}_3\text{-OCOR}$	0,9 – 1,6 ppm 2,0 – 2,4 ppm 3,3 – 3,8 ppm 3,7 – 4,0 ppm
<i>Metileno</i>	$\text{CH}_2\text{-C-}$ $\text{CH}_2\text{-C=O-}$ $\text{CH}_2\text{-OR}$ $\text{CH}_2\text{-OCOR}$	1,4 – 2,7 ppm 2,2 – 2,9 ppm 3,4 – 4,1 ppm 4,3 – 4,4 ppm
<i>Metino</i>	CH-	1,5 – 5,0 ppm dependendo do substituinte, Geralmente

		mais alto que para metil e metileno
<i>Alceno</i>		4,0 - 7,3 ppm dependendo do substituinte
<i>Aldeído</i>	R-CHO	9,0 – 10.0 ppm
Hidrogênios ligados a oxigênio		
<i>Álcoois</i>	ROH	0.5 -5,0 ppm
<i>Fenóis</i>	ArOH	4,0 - 7,0 ppm
<i>Ácidos carboxílicos</i>	RCOOH	10,0 - 13,0 ppm
<i>Aldeído</i>	R-CHO	9,0 –10,0 ppm
Constantes de acoplamento spin-spin		
<i>Alcanos</i> (notação livre)	H-C-C-H vicinal	6 - 8 Hz
<i>Alcenos</i>	trans	11 - 18 Hz
	cis	6 - 12 Hz
	geminal	0 - 3 Hz
<i>Aromáticos</i>	orto	6 - 10 Hz
	meta	1 – 4 Hz
	para	0 – 2 Hz

Proteína e DNA

DNA é composto de 2'-deoxi-nucleotídeos contendo as bases adenina (A), guanina (G), citosina (C) and timina (T). As massas molares dos 2'-deoxi-nucleotídeo-5'-trifosfatos são dadas na tabela 2:

Tabela 2 dNTP	Massa molar /g mol⁻¹
dATP	487
dGTP	503
dCTP	464

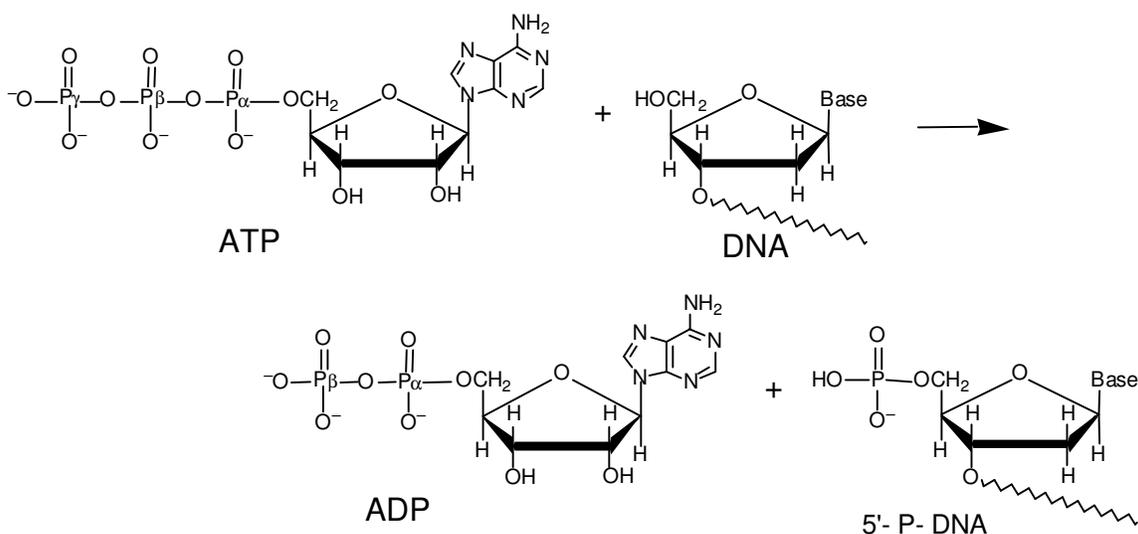
5.1 Calcule a massa molar de um fragmento de DNA de fita-dupla, consistindo de 1000 pares de base com distribuição uniforme das quatro bases.

Este fragmento de DNA, pode ser isolado e clonado usando o método PCR (**p**olymerase **c**hain **r**eaction), no qual uma enzima termicamente estável, DNA polymerase, multiplica em um processo cíclico, o número de moléculas do fragmento específico do DNA. Sob condições ideais o número de cópias de DNA de fita-dupla, duplica em cada ciclo.

Usando o método PCR você realiza 30 ciclos, começando de uma simples molécula de DNA de dupla-fita.

5-2 Calcule a massa aproximada do DNA que você obteve neste experimento.

A bactéria-virus T4 enzima - polinucleotídeo kinase (PNK) catalisa a transferência do fosfato terminal do ATP (γ -orthofosfate) para a hidroxila 5'-terminal dos ribo- e deoxiribonucleotídeos:



PNK é comumente usado para marcar DNA na posição 5'-final com o isótopo de fósforo radioativo ^{32}P , usando ATP no qual o γ -P (o mais afastado dos átomos de fósforo) é substituído por ^{32}P . A quantidade de ^{32}P e, portanto, a quantidade de DNA marcado pode ser medida.

Uma solução 10 μL contendo DNA de dupla fita é 100% marcado com $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ por PNK. 37 dias antes, a atividade específica do $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ era 10 Ci/mmol ou $370 \cdot 10^9$ Bq/mmol. ^{32}P tem uma meia-vida de 14,2 dias e, durante o decaimento uma partícula β é emitida. Agora, o DNA marcado emite 40000 β -partículas/s.

5-3 Calcule a concentração da solução de DNA .

Em um experimento no qual PNK é incubado com $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ e um DNA de simples fita, a reação pode ser monitorada isolando o DNA marcado e medindo a emissão de partícula β .

Usando esta forma de medição em uma mistura experimental de 1 mL , foi calculada uma concentração de DNA marcado de 9 nmol /min. PNK tem uma constante de velocidade catalítica (*turnover number* "número de ciclos totais") de $0,05 \text{ s}^{-1}$ e massa molar de 34620 g mol^{-1} .

5-4 Calcule a concentração (em mg/mL) do PNK na mistura experimental.

Os aminoácidos aromáticos, triptofano, tirosina and fenilalanina absorvem luz UV de comprimentos de onda entre 240 nm e 300 nm.

Em uma proteína que contém vários aminoácidos aromáticos, a soma da absorvidade molar por aminoácido $\sum \epsilon_{\text{aminoacido}}$, é aproximadamente igual a absorvidade molar, $\epsilon_{\text{proteina}}$, para a proteína.

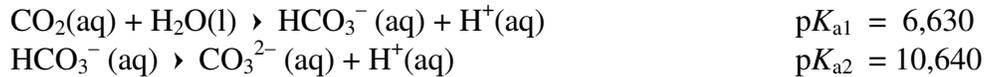
As absorvidades molares, $\epsilon_{\text{aminoacido}}$, em 280 nm, para tirosina, triptofano e fenilalanina são, respectivamente, $1400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $5600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e $5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A absorvância de uma solução 10 μM de PNK é 0,644 em 280 nm, com um caminho óptico de 1,00 cm. A sequência de aminoácidos de PNK contém 14 tirosinas e 9 fenilalaninas.

5-5 Calcule o número de resíduos de triptofano em uma molécula PNK.

Água dura

Na Dinamarca, o subsolo consiste, essencialmente, de calcário. Em contato com água do solo contendo dióxido de carbono, o carbonato de cálcio dissolve formando carbonato ácido de cálcio. Em consequência, a referida água é dura e, quando usada como água de torneira, o alto conteúdo de carbonato ácido de cálcio causa problemas devido à precipitação do íon carbonato em, por exemplo, ambientes de cozinha e banheiro.

Dióxido de carbono, CO_2 , é um ácido diprótico em solução aquosa. Os valores de $\text{p}K_a$ a 0°C são:



A mudança do volume líquido associado com a dissolução de CO_2 pode ser desprezado para todos os problemas seguintes. A temperatura é considerada como sendo 0°C .

6-1 A concentração total de dióxido de carbono em água, saturada com dióxido de carbono, a uma pressão parcial de dióxido de carbono de 1,00 bar é 0,0752 M. Calcule o volume de dióxido de carbono gasoso que pode ser dissolvido em um litro de água sob estas condições.

$$\text{A constante dos gases } R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0,08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

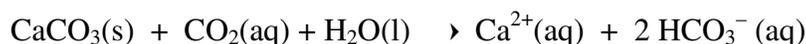
6-2 Calcule a concentração, no equilíbrio, de íons hidrogênio e a concentração, no equilíbrio, de CO_2 na água saturada com dióxido de carbono, à uma pressão parcial de dióxido de carbono de 1,00 bar.

6-3 Calcule a concentração, no equilíbrio, de íons hidrogênio em uma solução aquosa 0,0100 M de carbonato ácido de sódio saturado com dióxido de carbono à uma pressão parcial de dióxido de carbono de 1,00 bar.

6-4 Calcule a concentração, no equilíbrio, de íons hidrogênio em uma solução aquosa 0,0100 M de carbonato de sódio, saturado com dióxido de carbono, à uma pressão parcial de dióxido de carbono de 1,00 bar. Ignore os efeitos da dissociação da água.

6-5 A solubilidade do carbonato de cálcio na água à 0 °C é 0,0012 g por 100 mL de água. Calcule a concentração de íons cálcio em uma solução saturada de carbonato de cálcio em água.

A água dura dos mananciais da Dinamarca é formada via contato da água com o calcário no subsolo, o qual, reage com o dióxido de carbono dissolvido no manancial, conforme a equação em equilíbrio:



A constante de equilíbrio, K , para esta reação, em 0 °C, é $10^{-4.25} \text{ M}^2$.

6-6 Calcule a concentração de íons cálcio na água em equilíbrio com o carbonato de cálcio na atmosfera com uma pressão parcial de dióxido de carbono de 1,00 bar.

6-7 Uma solução de hidróxido de cálcio 0,0150 M é saturada com dióxido de carbono gasoso a uma pressão parcial de 1,00 bar. Calcule a concentração de íons cálcio na solução considerando a equação do equilíbrio indicada acima em conexão com o problema 6-6.

6-8 A solução de hidróxido de cálcio referida no problema 6-7 é diluída para duas vezes o volume com água antes da saturação com dióxido de carbono gasoso, à pressão parcial de 1,00 bar. Calcule a concentração de íons cálcio na solução resultante saturada com CO_2 .

6-9 Calcule a constante do produto de solubilidade para o carbonato de cálcio a partir dos dados acima.