

Soluzione preliminare del problema 20

Problema 20) Composti dello zolfo

Partiamo dal fatto che il composto A ha una composizione di: 52.5 % Cl e 47.5 % S; ossia una composizione (dividendo per i pesi molecolari): $\text{Cl}_{1.48} \text{S}_{1.48}$, quindi deduciamo che la formula minima del composto A è SCl.

Un composto di formula SCl credo non esista, perché dovrebbe essere di tipo radicalico (avrebbe 13 elettroni da disporre) e quindi è più plausibile il composto che deriva dall'unione di questi due radicali, ossia Cl – S – S – Cl. Il processo seguente aumenta la percentuale di cloro nella sostanza, probabilmente ancora tramite un meccanismo radicalico (si noti l'utilizzo del catalizzatore Fe^{+++}), portando alla formazione di SCl_2 .

Sapendo che la massa di D è 134.96 g/mole e che tale composto possiede S, O, Cl, posso supporre che si tratti di SO_2Cl_2 .

Dalle composizioni percentuali di C, ricavo un composto di formula minima SOCl_2 (in questo caso corrisponde chiaramente alla formula molecolare), che trattato con ossigeno dà appunto D.

La struttura del composto A, è a zig-zag essendo i due atomi di zolfo di geometria ottaedrica (la struttura di questo composto è analoga a quella dell'acqua ossigenata).

La struttura del composto B è piegata (tipo H_2O o H_2S) a causa dei doppietti di non legame.

Lo zolfo nel composto C è ibridato sp^3 e possiede una geometria piramidale (come NH_3).

Anche nel composto D lo zolfo è ibridato sp^3 , ma stavolta la geometria è tetraedrica distorta.

E' da sottolineare l'importanza di questi ultimi due prodotti nella sintesi organica: infatti SOCl_2 è utilizzato per formare cloruri acilici partendo da acidi carbossilici oppure per alogenare in modo pulito gli alcoli. Altrettanto importante è SO_2Cl_2 che in genere viene legato con una molecola di toluene per formare il TsCl, ossia il toluene-para-sulfonil cloruro (meglio conosciuto come tosile) che forma con i nucleofili (importante è la reazione con gli alcoli) degli intermedi stabili ma reattivi. Questi intermedi possiedono l'ottimo gruppo uscente TsO^- e quindi reagiscono con buone rese anche con nucleofili deboli come i carbossilati.

Soluzione proposta da

Luca Zucchini

medaglia di bronzo alle olimpiadi IChO 2008