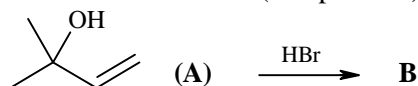


Giochi della Chimica 2002 Problemi a risposta aperta

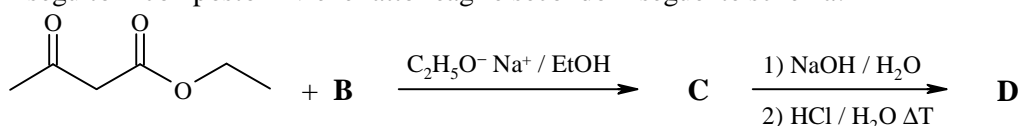
Si invitano i candidati a cercare di rispondere al maggior numero di quesiti, scrivendo tutto ciò che sanno di pertinente. Anche risolvendo solo una parte di un problema si possono guadagnare punti.

Chimica Organica

1. Il linalolo è un importante composto ($C_{10}H_{20}O_2$) che si ottiene da una serie di reazioni che partono dal 2-metil-3-buten-2-olo (composto **A**). La prima reazione è:



In seguito il composto **B** viene fatto reagire secondo il seguente schema:



Il composto **D** deve ora subire una reazione di allungamento di catena. Si usa una molecola **E** che contiene 2 atomi di carbonio e ha $M = 26 \text{ g mol}^{-1}$. La molecola **E** viene fatta reagire con $\text{HBr}_{(aq)}$ in condizioni controllate e dà **F** che quindi è trasformato in **G** per reazione con Mg in etere anidro. **G** reagisce con **D** per dare **H** che porta al linalolo dopo i comuni trattamenti con una soluzione acida acquosa.



- i) Scrivi le formule del linalolo e di **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G** e **H**
- ii) Indica la molteplicità dei segnali NMR δ_1 , δ_2 e δ_3 della struttura **B**
- iii) Dai il nome IUPAC del linalolo e del composto **D**
- iv) A quale classe di composti appartiene **G**?
- v) Dai il nome del meccanismo della reazione tra **G** e **D**
- vi) Come chiameresti i due passaggi da **C** a **D** in termini di linguaggio comune chimico?
- vii) Scrivi gli ioni intermedi instabili nel processo da estere acetacetico a **C**

Biochimica

1. Il polipeptide BPTI, un inibitore della tripsina pancreatica bovina, contiene 58 AA, uno di essi è la treonina: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$

a) La treonina è un AA con due centri stereogenici (C asimmetrici). Scrivi la formula di tutti i possibili isomeri della treonina con il nome IUPAC di ciascuno.

b) Numera le strutture sopra scritte e indica per ciascuna coppia il tipo di isomeria.

c) Calcola il punto isoelettrico per il glutammato e scrivi la formula preponderante a questo pH.

$\text{pK}_a(\alpha\text{-COOH}) = 2,2$; $\text{pK}_a(\alpha\text{-NH}_3^+) = 9,7$; $\text{pK}_a(\text{COOH in catena laterale}) = 4,3$

La sequenza degli amminoacidi da AA 1 ad AA 37 è riportata più avanti.

Cerca di trovare la sequenza degli amminoacidi da AA 38 ad AA 58 usando le seguenti informazioni:

Dopo rottura dei ponti disolfuro, l'inibitore è stato tagliato enzimaticamente a livello dei carbossili di Lisina e Arginina.

In un secondo esperimento, l'inibitore è stato scisso mediante 2-nitro-2-tiocianobenzoato (a livello del gruppo amminico della cisteina).

La sequenza amminoacidica di tutti i frammenti ottenuti è stata quindi investigata. Le sequenze sono riportate qui di seguito:

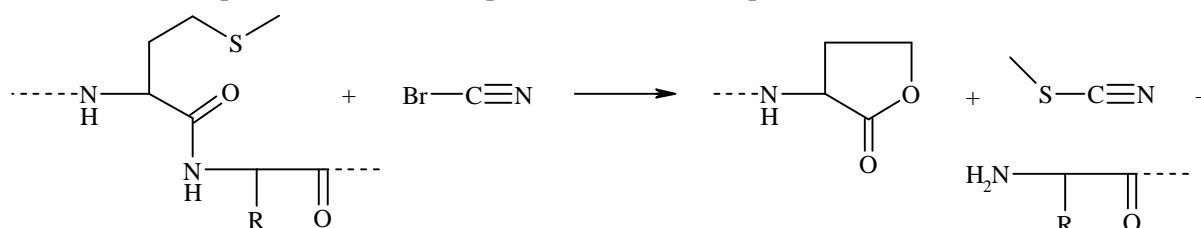
- (1) Arg
- (2) Thr – Cys – Gly – Gly – Ala
- (3) Cys – Arg – Ala – Lys – Arg – Asn – Asn – Phe – Lys – Ser – Ala – Glu – Asp
- (4) Cys – Met – Arg – Thr
- (5) Ser – Ala – Glu – Asp – Cys – Met – Arg
- (6) Ala – Lys
- (7) Asn – Asn – Phe – Lys
- (8) Cys – Gly – Gly – Ala

La sequenza degli amminoacidi dell'inibitore BPTI è la seguente:

| | | | | | | | | | |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Arg-1 | Pro-2 | Asp-3 | Phe-4 | Cys-5 | Leu-6 | Glu-7 | Pro-8 | Pro-9 | Tyr-10 |
| Thr-11 | Gly-12 | Pro-13 | Cys-14 | Lys-15 | Ala-16 | Arg-17 | Ile-18 | Ile-19 | Arg-20 |
| Tyr-21 | Phe-22 | Tyr-23 | Asn-24 | Ala-25 | Lys-26 | Ala-27 | Gly-28 | Leu-29 | Cys-30 |
| Gln-31 | Thr-32 | Phe-33 | Val-34 | Tyr-35 | Gly-36 | Gly-37 | -38 | -39 | -40 |
| -41 | -42 | -43 | -44 | -45 | -46 | -47 | -48 | -49 | -50 |
| -51 | -52 | -53 | -54 | -55 | -56 | -57 | -58 | | |

Domande

- 1) Dai il nome al frammento enzimatico: solo da AA 38 ad AA 58.
- 2) Metti gli AA mancanti nella tabella qui sopra.
- 3) Scrivi la formula di struttura del dipeptide Ala-Lys.
- 4) Dalla reazione del bromuro di cianogeno (BrCN) con il peptide si ottengono due frammenti in quanto il BrCN scinde il legame peptidico solo a livello dei residui di metionina. Considerando i prodotti che si formano, scrivi un possibile meccanismo per la reazione sotto riportata.



Chimica Fisica

1. La reazione chimica in un accumulatore al piombo di una batteria di automobile, durante la fase di carica, implica la riduzione di PbSO_{4(s)} a Pb_(s) e l'ossidazione di PbSO_{4(s)} a PbO_{2(s)}, reazioni che avvengono in presenza di H₂SO_{4(aq)}. Scrivi la reazione bilanciata.
2. Calcola il $\Delta H^{\circ}_{\text{reaz}}$ (a 373,12 K) per la reazione $2 \text{H}_{(g)} + \text{O}_{(g)} \Rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ sapendo che $\Delta H^{\circ}_{\text{reaz}}$ (a 298 K) = -221,5 kcal. I valori di $\Delta H^{\circ}_{(\text{termica})}$ a 298 K e a 373,12 K sono 2370 e 2975 cal mol⁻¹ per H₂O_(g) e 1480 e 1853 cal mol⁻¹ per H gassoso e O gassoso rispettivamente.
3. Calcola la pressione parziale di NH₃ che si instaura al di sopra di un campione di NH₄Cl come risultato della sua decomposizione a 25 °C se il $\Delta G^{\circ}_{\text{form}}$ vale -48,51 kcal mol⁻¹ per NH₄Cl_(s), -3,94 kcal mol⁻¹ per NH₃ e -22,777 kcal mol⁻¹ per HCl_(g).

Equilibri

1. La costante di equilibrio per la reazione $\text{N}_2\text{O}_4_{(g)} \Rightarrow 2 \text{NO}_2_{(g)}$ a 55 °C è 0,66 atm. In un reattore dal volume di 3,0 L, termostato a 55 °C, in cui è stato fatto il vuoto, viene introdotta una definita quantità di N₂O₄. La pressione, dopo che l'equilibrio è stato raggiunto, è di 6,0 atm. Calcola la massa dell' N₂O₄ introdotto nel recipiente e il grado di dissociazione alla temperatura considerata.

Chimica Generale

1. Una soluzione acquosa contiene tiosolfato sodico pentaidrato (il 20% in massa). Calcola la molarità del tiosolfato in questa soluzione a 20°C, sapendo che la densità di tale soluzione a 20 °C è 1,174 g mL⁻¹.
2. Il punto di congelamento di una soluzione acquosa di acido formico (0,1 M) è -0,210 °C. L'acido formico è parzialmente ionizzato secondo un'equazione che devi scrivere. Calcola la percentuale di molecole di acido formico che sono dissociate, assumendo valida l'equazione per l'abbassamento del punto di congelamento per la concentrazione totale di molecole e ioni nella soluzione ($K_{\text{cr}(\text{H}_2\text{O})} = -1,86 \text{ } ^\circ\text{C}$).

SCI – Società Chimica Italiana

Digitalizzato da:

Prof. Mauro Tonellato – ITIS Natta – Padova