

## Selezione per le Olimpiadi Internazionali della Chimica 2010 Fase nazionale - Problemi a risposta aperta

Frascati, 31 maggio 2010

### 1. SALI DOPPI

Un sale doppio è un sale che cristallizza da una soluzione acquosa contenente due diversi cationi. Ad esempio, il minerale dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) è un sale doppio che cristallizza da una soluzione di ioni magnesio e calcio.

Il tartrato di sodio e potassio ( $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) è un altro esempio di sale doppio, usato in elettronica e come lassativo, conosciuto anche come sale di Rochelle. I sali doppi esistono solo allo stato solido. Se dissolti si comportano come una miscela dei due sali separati.



Si consideri il sale doppio **A** che contiene due tipi di cationi, **G** e **L**, e ha formula generale  $\text{GL}_x(\text{SO}_4)_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ . Lo scopo del problema è di determinare i valori di **x**, **y**, **z** e di identificare i cationi **G** e **L**.

Il catione **G** reagisce con un rapporto molare 5:1 con  $\text{KMnO}_4$  in ambiente acido.

Si sciolgono 2.500 g di **A** in acqua e si porta a volume con acqua a 100.0 mL.

Un'aliquota di 20.00 mL è titolata con 12.75 mL di una soluzione 0.0200 M di  $\text{KMnO}_4$  acidificata con acido solforico.

1.1) *Indicare la massa molare di A.*

Se ad una soluzione acquosa di **A** si aggiunge un eccesso di  $\text{BaCl}_2$  (acidificato con  $\text{HNO}_3$  diluito) si forma un precipitato che pesa il 19.05% in più rispetto alla massa di **A** usato.

1.2) *Indicare il valore di y nella formula di A.*

Se si fa bollire per alcuni minuti una soluzione contenente **G** e **L** con  $\text{NaOH}$  diluita, entrambi i cationi reagiscono. **G** forma un precipitato colorato, mentre **L** sviluppa gas.

Si fanno bollire 1.000 g di **A** con 20.00 mL di una soluzione acquosa di  $\text{NaOH}$  1 M (è in eccesso). Si filtra rapidamente. Il precipitato dopo esser stato lavato ed essiccato ha una massa di 0.229 g.

Il filtrato, invece, viene diluito a 200.0 mL con acqua. Un'aliquota di 20.00 mL è titolata fino a neutralità con 9.80 mL di una soluzione 0.0500 M di  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

1.3) *Quale gas si evolve durante l'esperimento? Identificare il catione L.*

1.4) *Scrivere l'equazione per la reazione di L con NaOH diluita. (omettere gli ioni spettatori).*

1.5) *Qual è la massa molare di G? identificare il catione G.*

1.6) *Scrivere l'equazione per la reazione di G con KMnO4 in ambiente acido. (omettere gli ioni spettatori).*

1.7) *Qual è la formula del precipitato colorato?*

1.8) *Determinare il valore di x e z nella formula di A.*

1.9) *Indicare la formula corretta di A.*

1.10) *Perché la filtrazione deve essere effettuata rapidamente?*

## 2. SPETTROSCOPIA

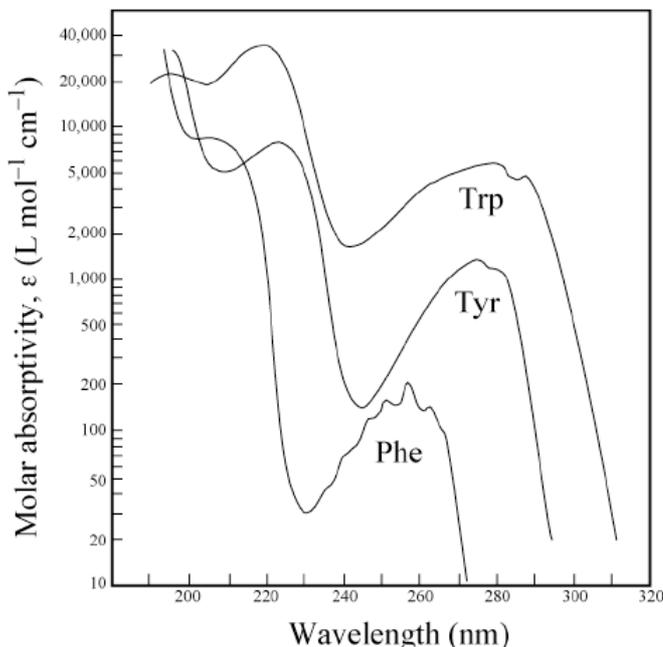
Il glucagone è un ormone polipeptidico formato da 29 amminoacidi e con massa molare di 3485 g/mol. Viene prodotto dalle cellule del pancreas e aiuta a mantenere normale la concentrazione del glucosio nel sangue.

Il glucagone assorbe nell'ultravioletto nella zona tra 240 nm e 300 nm. Ciò perché contiene alcuni amminoacidi aventi anelli aromatici, quali triptofano (Trp), tirosina (Tyr) e fenilalanina (Phe).

In figura è riportato lo spettro di assorbimento degli amminoacidi Trp, Tyr e Phe.

2.1) Determinare il coefficiente di assorbimento molare ( $\epsilon$ ) per ciascuno dei tre amminoacidi alla lunghezza d'onda di 280 nm.

In un polipeptide contenente diversi amminoacidi aromatici la somma dei coefficienti di assorbimento molare dei singoli amminoacidi ( $\sum \epsilon_{\text{amminoacidi}}$ ) è uguale, con buona approssimazione, al coefficiente di assorbimento molare del polipeptide ( $\epsilon_{\text{polipeptide}}$ ). Il glucagone contiene 2 Phe, 2 Tyr e 1 Trp.



2.2) Determinare il coefficiente di assorbimento molare del glucagone a 280 nm.

L'assorbanza di una soluzione di glucagone a 280 nm è stata misurata usando una cuvetta di 1.0 cm. Il valore di assorbanza letto è di 0.95.

2.3) Calcolare la concentrazione molare del glucagone nel campione.

2.4) Calcolare l'assorbanza (a 280 nm, con un cammino ottico di 1.0 cm) di una soluzione 1.0 g/L di glucagone.

In un polipeptide medio la frequenza degli aminoacidi aromatici (espressa come percentuale e calcolata analizzando un elevato numero di polipeptidi) è la seguente:

Phe: 3.9 %

Trp: 1.3 %

Tyr: 3.4 %

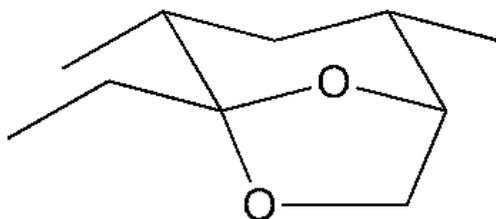
2.5) Calcolare l'assorbanza (a 280 nm, 1.0 cm di cammino ottico) di una soluzione 1.0 g/L di un polipeptide medio (si assuma la massa media degli amminoacidi nel glucagone uguale a quella di un polipeptide medio).

Una soluzione contiene glucagone e una proteina incognita. La proteina è formata da 129 amminoacidi di cui 3 Phe, 3 Tyr e 6 Trp. La concentrazione del glucagone nella soluzione (ricavata mediante un test specifico per il glucagone) è di 0.24 g/L.

2.6) Calcolare la concentrazione molare della proteina incognita, sapendo che l'assorbanza della soluzione a 280 nm, con una cuvetta di 1.0 cm, è di 1.85.

### 3. SINTESI ORGANICA

La multistriatina è un ferormone di un coleottero. La struttura è la seguente:



3.1) scrivere (sulla molecola) i descrittori di configurazione (*R* o *S*) per ciascun stereocentro nella struttura della multistriatina

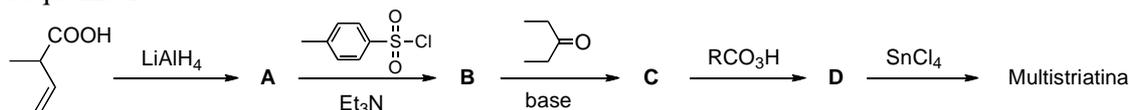
3.2) indicare il numero di stereoisomeri possibili.

3.3) disegnare i possibili diastereoisomeri

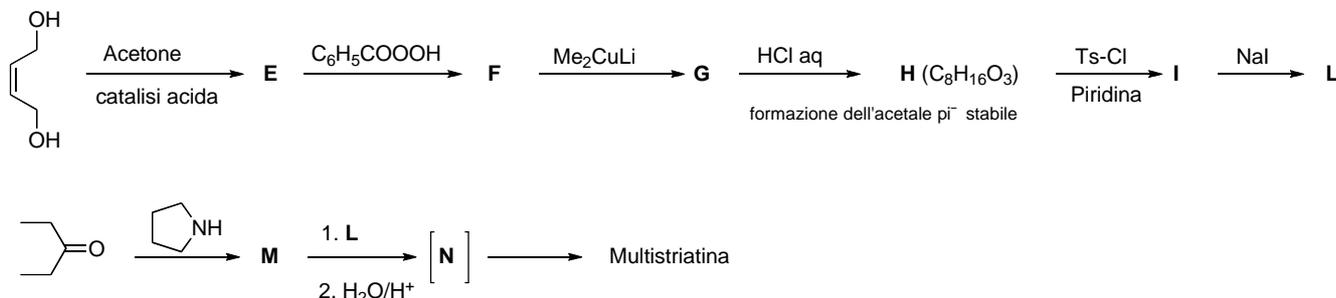
3.4) indicare la funzionalità presente nella multistriatina e disegnare un suo possibile precursore.

La multistriatina può essere sintetizzata mediante le seguenti vie sintetiche.

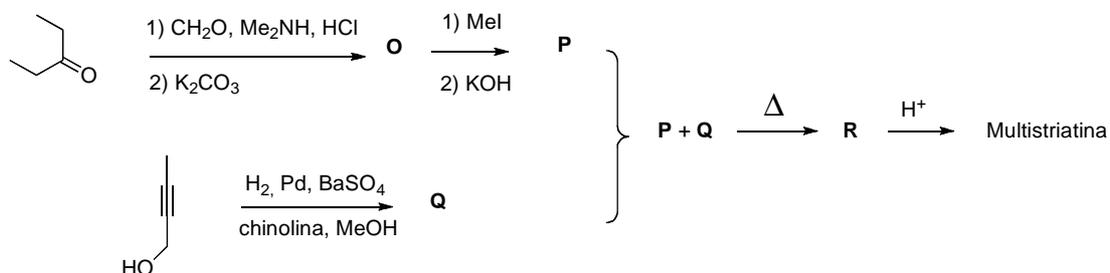
Sequenza 1:



Sequenza 2:



Sequenza 3:

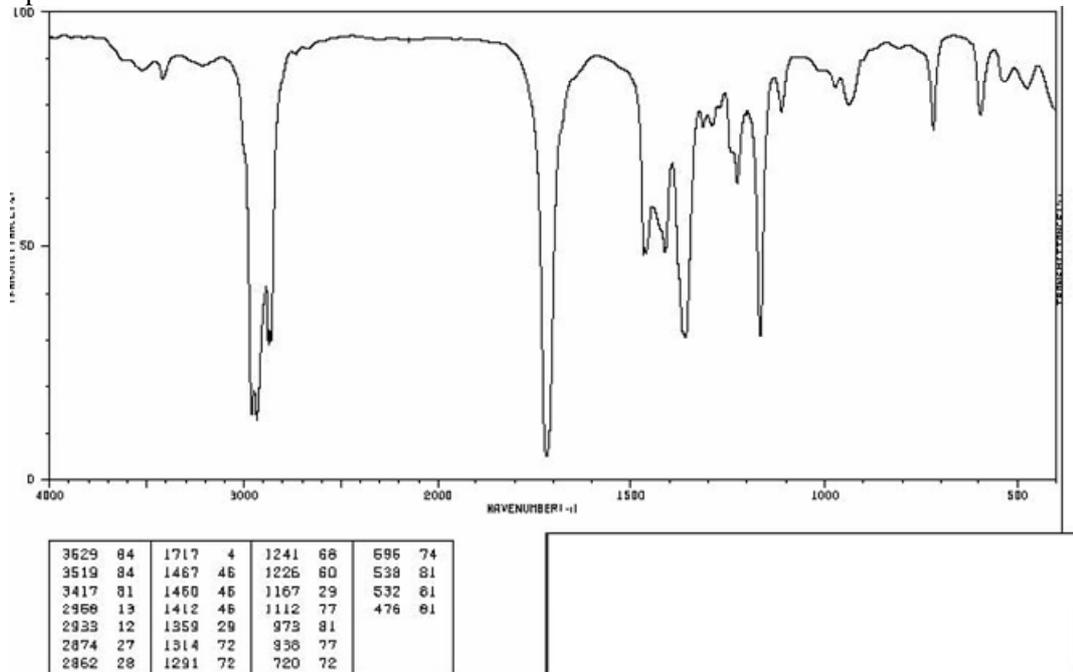


3.5) Indicare la struttura delle molecole o degli intermedi contrassegnati dalle lettere A-R.

#### 4. NMR-IR-MS

Il composto X è un ferormone delle api e ha massa molare di 114 g/mol. Di seguito sono riportati gli spettri IR, <sup>1</sup>H-NMR e massa.

Spettro IR di X

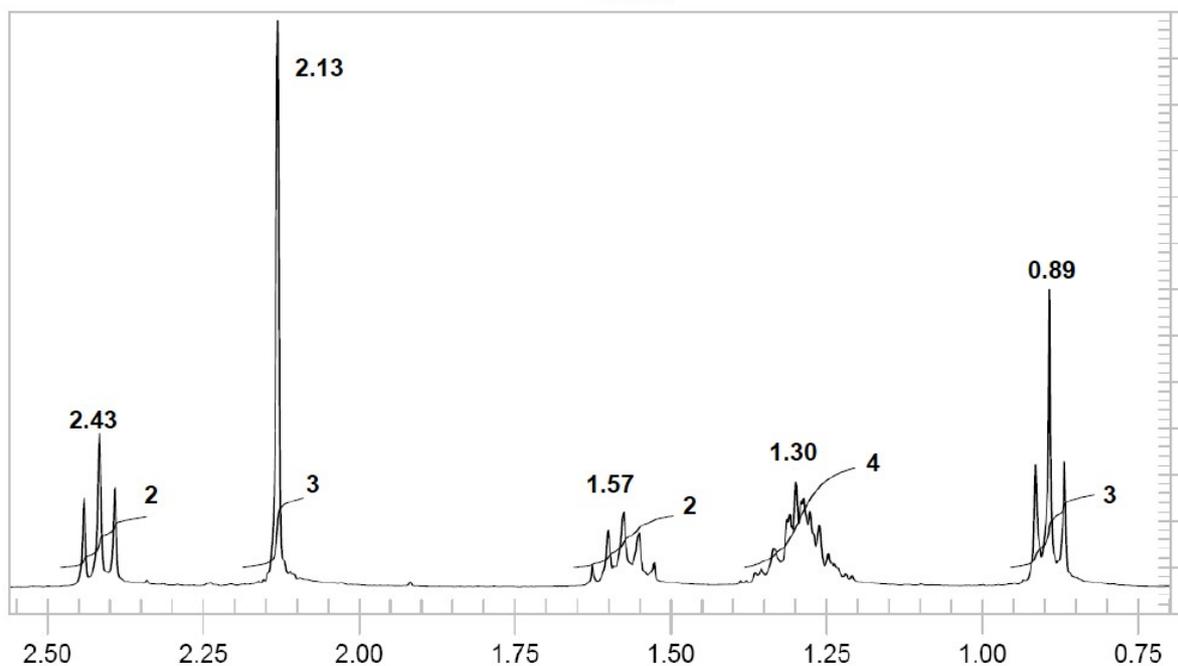


Spettro <sup>1</sup>H-NMR di X

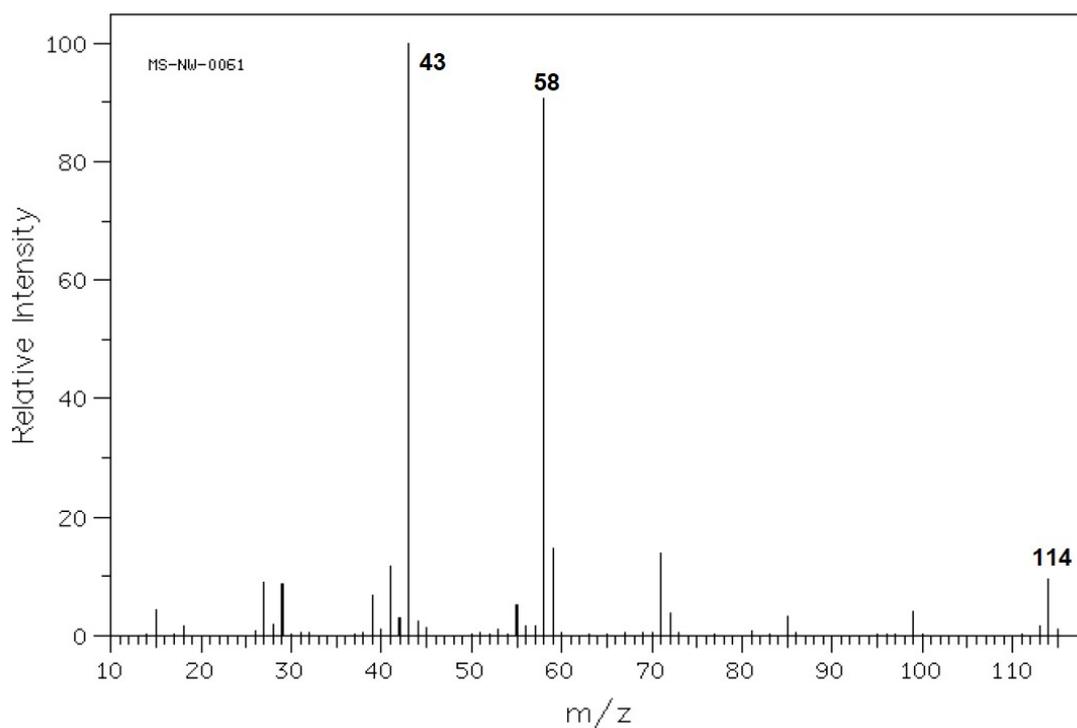


© Sigma-Aldrich Co.  
ALL RIGHTS RESERVED

300 MHz <sup>1</sup>H NMR  
In CDCl<sub>3</sub>

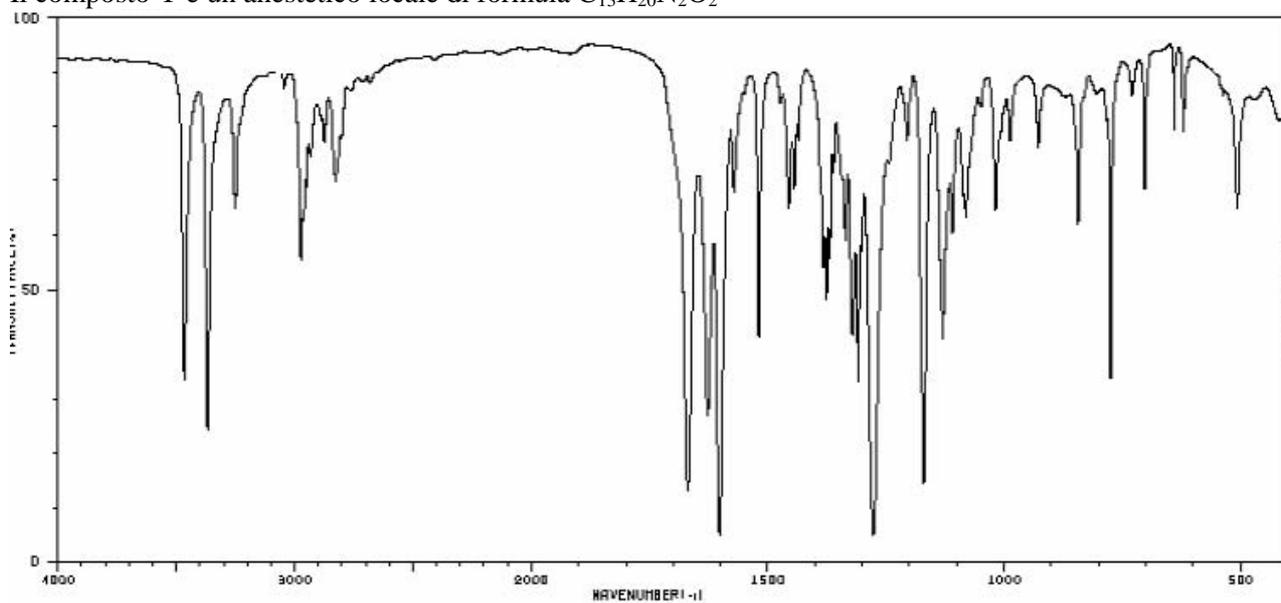


Spettro di massa di X



4.1) Indicare la struttura del composto X

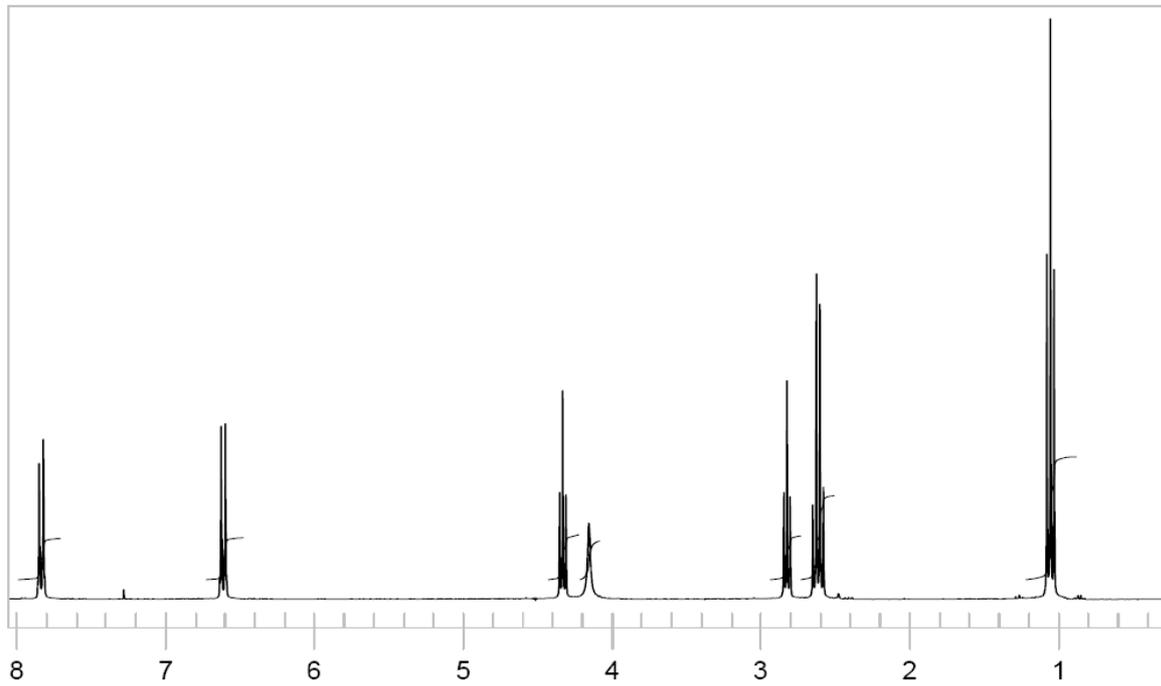
Il composto Y è un anestetico locale di formula  $C_{13}H_{20}N_2O_2$



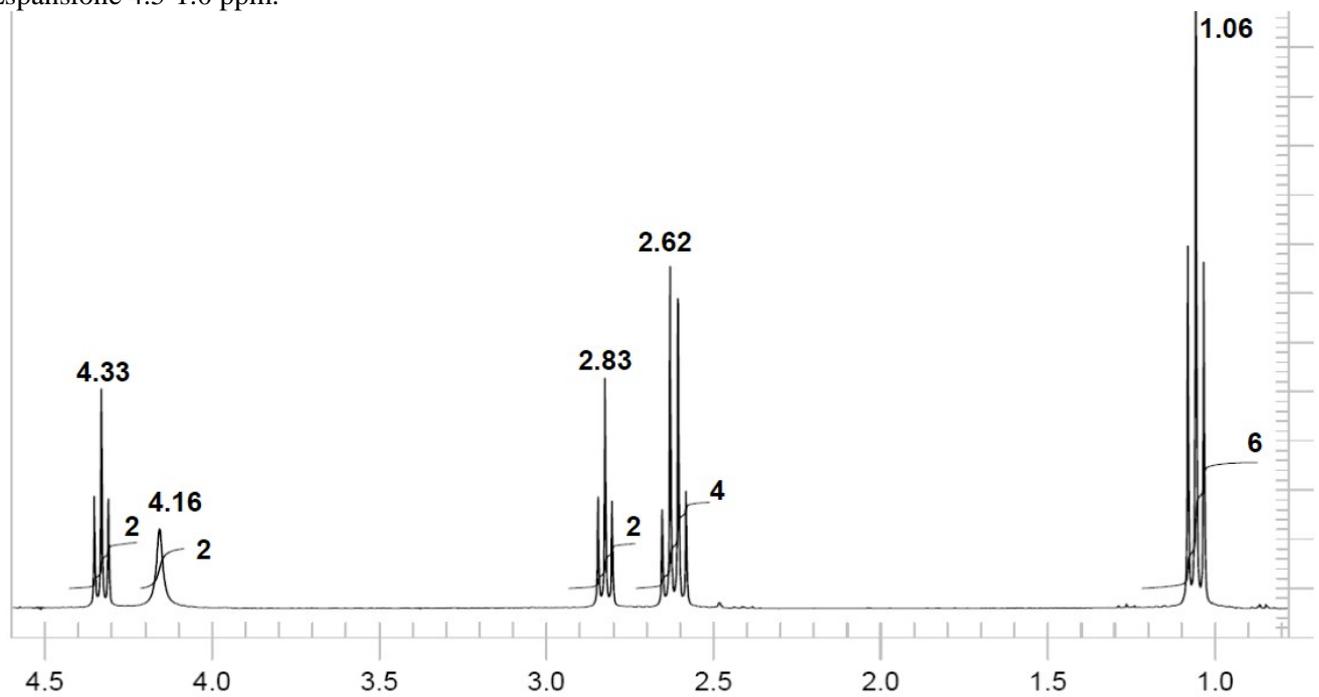
3466	32	2974	74	1466	62	1321	39	1081	60
3455	57	2827	68	1444	66	1309	32	1019	62
3368	23	1669	12	1382	52	1277	4	928	72
3251	62	1627	26	1376	46	1170	19	844	60
2979	53	1602	4	1369	53	1130	39	775	32
2961	80	1572	66	1361	88	1109	58	705	66
2934	72	1519	38	1336	67	1087	64	607	62



300 MHz  $^1\text{H}$  NMR  
In  $\text{CDCl}_3$



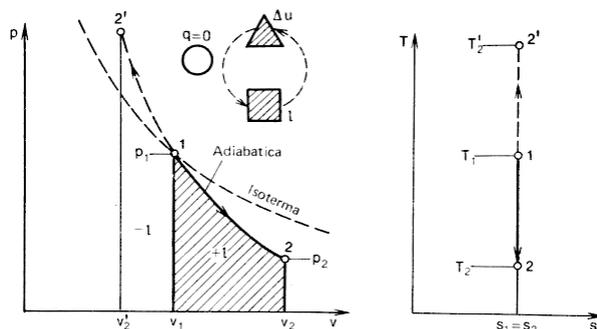
Espansione 4.5-1.0 ppm:



4.2 Determinare la struttura di Y

**5. TRASFORMAZIONI e REAZIONI:**

Una mole di  $O_2(g)$ , alla temperatura di 130 K e alla pressione di  $4.053 \cdot 10^5$  Pa viene espanso adiabaticamente fino ad una pressione di  $1.013 \cdot 10^5$  Pa. La temperatura del gas diminuisce fino ad arrivare a 100 K. Si può assumere che il calore molare a pressione costante dell'ossigeno gassoso ( $C_{p(g)} = 28.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) sia costante tra 90 K e 150 K e che l'ossigeno si comporti come un gas ideale.



5.1) calcolare calore e lavoro per il processo descritto

5.2) calcolare  $\Delta H$ ,  $\Delta S_{\text{ sistema }}$ ,  $\Delta S_{\text{ ambiente }}$

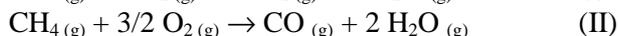
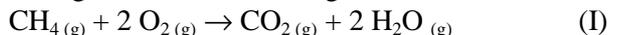
(immagine a puro scopo illustrativo, non inerente ai problemi)

Una mole di He alla temperatura di 298 K e volume 10 L viene espanso mantenendo la temperatura costante a 298 K fino ad un volume di 20 L. Si assuma che l'elio si comporti come gas ideale.  $C_v = 3/2 \cdot R$ .

5.3 Calcolare calore, lavoro,  $\Delta T$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta A$ ,  $\Delta G$  per la trasformazione effettuata reversibilmente.

5.4 Calcolare calore, lavoro,  $\Delta T$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta A$ ,  $\Delta G$  per la trasformazione effettuata contro una pressione esterna di  $5.066 \cdot 10^4$  Pa.

Le seguenti reazioni avvengono in un bruciatore di metano:



	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O
$\Delta H^\circ_f$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	-74.9	0	-393.5	-110.5	-241.8
$S^\circ$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	186.2	205	213.6	197.6	188.7

5.5 Calcolare la costante di equilibrio per entrambe le reazioni (I) e (II) alla temperatura  $T = 1500$  K, assumendo che i valori di  $\Delta H^\circ$  e  $S^\circ$  siano indipendenti dalla temperatura.

5.6 Determinare la relazione tra il numero di moli di ossigeno e monossido di carbonio all'equilibrio ( $T = 1500$  K,  $p = 101.3$  kPa) quando si introduce nel bruciatore una quantità di aria tale da avere un rapporto  $CH_4 : O_2$  di 1:2. Si assuma la composizione dell'aria: 80% N<sub>2</sub> e 20% O<sub>2</sub>.

Si giustifichi l'approssimazione  $n_{\text{metano}} \approx 0$  all'equilibrio.

5.7 Calcolare la frazione molare  $x$  di CO nelle condizioni descritte nel quesito precedente. (La frazione molare di CO è molto piccola rispetto a quella di CO<sub>2</sub>: il numero totale di moli non varia in modo significativo durante la combustione).

5.8 Calcolare la concentrazione di CO (espressa in ppm per volume) nei vapori, dopo aver raffreddato il bruciatore fino a temperatura ambiente (25 °C). La composizione non cambia in modo significativo durante il raffreddamento e il volume di acqua liquida è trascurabile.

5.9 il valore di ppm di CO è sufficientemente piccolo rispetto ai valori tollerabili? In che modo si può ridurre l'emissione di CO dal bruciatore?

## 6. SOLUZIONI ACQUOSE DI SALI DI RAME

Si consideri una soluzione  $1.00 \cdot 10^{-2}$  M di nitrato di rame(II).  
Il pH della soluzione a 25 °C è 4.65.

6.1 Scrivere l'equazione per la formazione della base coniugata dello ione  $\text{Cu}^{2+}$  idrato.

6.2 Calcolare la  $\text{p}K_a$  della corrispondente coppia acido-base.

Il prodotto di solubilità dell'idrossido di rame(II) è  $K_s = 1 \cdot 10^{-20}$

6.3 Indicare a quale pH inizia a precipitare l'idrossido  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  dalla soluzione. (giustificare il calcolo dimostrando che la base coniugata dello ione  $\text{Cu}^{2+}$  è presente in quantità trascurabili).

Lo ione  $\text{Cu}^+$  è coinvolto in due reazioni redox:



6.4 Scrivere l'equazione per il disproporzionamento degli ioni  $\text{Cu}^+$  e calcolare la corrispondente costante di equilibrio.

6.5 Calcolare la composizione della soluzione (in mol/L) che si ottiene sciogliendo  $1.00 \cdot 10^{-2}$  mol di rame(I) in 1.0 L d'acqua.

La costante di dissociazione del complesso  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$  è  $K_D = 1 \cdot 10^{-11}$

6.6 Calcolare il potenziale standard per la coppia:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + e^- \rightarrow \text{Cu} + 2 \text{NH}_3$

Il potenziale standard della coppia:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu} + 4 \text{NH}_3$  è  $E_3^0 = -0.02 \text{ V}$

6.7 Calcolare la costante di dissociazione del complesso  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

6.8 Stabilire se può avvenire il disproporzionamento del catione  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$

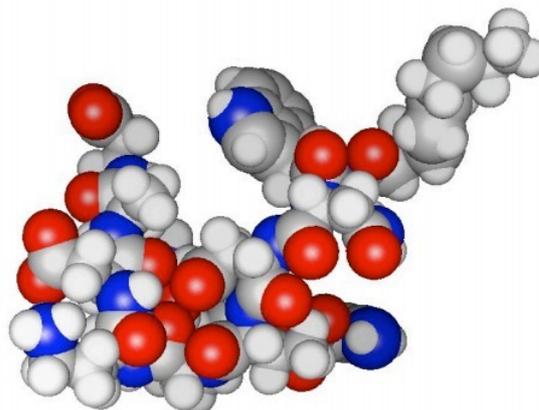


## 7. BIOCHIMICA

Il peptide **A** ha massa molare 1007 g/mol. L'idrolisi totale del peptide porta alla formazione di quantità equimolari di: Asp, Gly, Ile, Leu, Pro, Tyr, Glu e cistina

Nella pagina successiva è riportata una tabella con la struttura degli amminoacidi e nomenclatura. La cistina è un amminoacido ottenuto per reazione ossidativa di due molecole di cisteina (formazione del ponte disolfuro).

Per ossidazione di **A** con HCOOOH si ottiene **B** che porta due residui di acido cisteico (Cya, derivato dalla cisteina in cui il gruppo tiolico è ossidato ad acido solfonico).



7.1 Indicare il numero di gruppi solfonici che si formano dall'ossidazione del legame disolfuro

Dall'idrolisi parziale di **B** si formano una serie di dipeptidi e tripeptidi (B1-B6). La sequenza dei prodotti di idrolisi è stata determinata secondo la seguente procedura:

- l'amminoacido N-terminale è stato identificato dal trattamento del peptide con 2,4-dinitrofluorobenzene (DNFB) che forma il DNP-peptide. Dall'idrolisi totale del DNP-peptide si ottiene un DNP-amminoacido che viene identificato comparandolo ai DNP-amminoacidi standard.

7.2 Scrivere la struttura del DNP-Asp al suo punto isoelettrico

- l'amminoacido C-terminale è stato identificato per trattamento del peptide a 100 °C con idrazina. L'idrazina scinde tutti i legami peptidici e converte tutti gli amminoacidi del peptide tranne il C-terminale nella corrispondente idrazide, lasciando il gruppo carbossilico C-terminale intatto.

In questo modo sono stati identificati gli amminoacidi dei peptidi B1-B6:

B1	Asp-Cya	B4	Ile-Glu
B2	Cya-Tyr	B5	Cya-Pro-Leu
B3	Leu-Gly	B6	Tyr-Ile-Glu

Dall'idrolisi parziale di **B** con un enzima del *Bacillus subtilis* si ottengono B7-B9 aventi le seguenti composizioni amminoacidiche:

B7	Gly-NH <sub>2</sub> (glicinammide)
B8	Cya, Glu, Ile, Tyr
B9	Asp, Cya, Leu, Pro

7.3 Scrivere la sequenza di B8, sapendo che si forma DNP-Cya per trattamento di B8 con DNFB e idrolisi totale

7.4 Scrivere la sequenza di B9, sapendo che gli amminoacidi N- e C-terminali sono rispettivamente Asp e Leu

7.5 Scrivere la completa struttura di A

La massa molare del peptide **A** calcolato sulla base della sequenza descritta è di 2 unità maggiore rispetto al valore sperimentale. Da un'attenta analisi della miscela ottenuta dall'idrolisi totale di **A**, si osserva la formazione di 3 moli di ammoniacca per ogni mole di **A**.

7.6 Suggestire una nuova struttura per il peptide **A** indicando chiaramente le possibili fonti di ammoniacca.

Principali amminoacidi:

