

Selezione per le Olimpiadi Internazionali della Chimica 2010  
Fase nazionale

## Soluzione dei problemi a risposta aperta

### 1. SALI DOPPI

Identificare il sale  $GL_x(SO_4)_y \times z H_2O$

**1.1** Dato che G reagisce con  $MnO_4^-$  in rapporto 5:1 (in ambiente acido  $MnO_4^-$  scambia 5 e), si deduce che G si può ossidare perdendo un solo elettrone.

Nella titolazione  $N_1 v_1 = N_2 v_2$   $N_2 = N_1 v_1/v_2$   $N_G = (0.02 \cdot 5) \cdot 12.75/20$   $N_G = 6.375 \cdot 10^{-2}$  eq/L. La soluzione di G aveva una concentrazione di  $6.375 \cdot 10^{-2}$  mol/L (G scambia un solo elettrone).

Quindi in 100 mL conteneva  $6.375 \cdot 10^{-3}$  moli quindi 2,5 g del sale A contengono  $6.375 \cdot 10^{-3}$  mol. Da qui si può ricavare la **massa molare di A**  $PM = g/n$   $PM = 2.5/6.375 \cdot 10^{-3}$  **PM = 392 g/mol**

**1.2** Se si tratta una soluzione di A con  $BaCl_2$  precipita  $BaSO_4$ . Se la massa di precipitato ottenuta è superiore del 19.05 % rispetto a quella del sale A, da una mole di A si ottengono  $392 \cdot 1,1905 = 466,6$  g di  $BaSO_4$ . Dato che questo ha  $PM = 233,3$  g/mol, si ottengono due moli di  $BaSO_4$  quindi ogni mole di sale A contiene 2 moli di  $SO_4^{2-}$ . Nella formula di A, **y = 2**.

**1.3** Trattando A con NaOH diluita si ottiene un gas da L e un precipitato colorato da G. Il gas basico più semplice che viene in mente è ammoniacca, quindi L può essere ione ammonio  $NH_4^+$ .

**1.4** La reazione che forma ammoniacca gassosa è:  $NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$

**1.5** Se 1 g di sale A trattato con NaOH diluita produce 0.229 g di idrossido precipitato, possiamo determinare il PM dell'idrossido. Infatti  $1/392 = 2,55 \cdot 10^{-3}$  mol di A producono  $2,55 \cdot 10^{-3}$  mol di idrossido (di massa 0,229 g) e così  $PM_{idrossido} = 0.229/2,55 \cdot 10^{-3}$   $PM_{idrossido} = 89,8$  g/mol. Se l'idrossido avesse formula GOH, G avrebbe  $PA = 72,8$  g/mol (identificherebbe Ge, non accettabile).

Se l'idrossido avesse formula  $G(OH)_2$ , G avrebbe **PA = 55.8 g/mol e questo corrisponde al ferro** che corrisponde chimicamente ai dati del problema, quindi l'idrossido è  $Fe(OH)_2$ .

**1.6** La reazione tra  $Fe^{2+}$  e permanganato in ambiente acido è la seguente:



**1.7** Il precipitato colorato nella reazione con NaOH è  $Fe(OH)_2$ .

**1.8** Il valore di x nella formula può essere determinato dalla elettroneutralità del sale che così diventa  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \times z H_2O$ . Quindi lo ione ammonio è preso due volte cioè **x = 2**.

Il valore di z può essere calcolato dal peso molecolare osservando quante molecole di acqua servono per completarlo. Il sale anidro  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$  ha massa molare 284 g/mol.

Dato che A ha massa 392 g/mol, contiene 108 g/mol di acqua, cioè 6  $H_2O$  ( $6 \cdot 18 = 108$ ) così **z = 6**.

**1.9** La formula del sale A è quindi  **$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \times 6 H_2O$**

**1.10** La filtrazione del precipitato di idrossido di ferro(II)  $Fe(OH)_2$  deve essere effettuata rapidamente perchè la specie  $Fe^{2+}$  è **ossidabile dall'ossigeno atmosferico a  $Fe^{3+}$**  e precipiterebbe  $Fe(OH)_3$  un idrossido più pesante che falserebbe i risultati dell'analisi.

## 2. SPETTROSCOPIA

**2.1** Esaminando il grafico in corrispondenza di 280 nm si ricava il coefficiente di assorbimento molare  $\epsilon$  in  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ : per Trp  $\epsilon = 5000$ , per Tyr  $\epsilon = 1000$ , per Phe  $\epsilon = 0,5$ . Quest'ultimo valore è trascurabile e molto inferiore all'incertezza sulla misura degli altri due. Quindi consideriamo solo i due valori di  $\epsilon$  per Trp ( $\epsilon = 5000$ ) e Tyr ( $\epsilon = 1000$ ).

**2.2** Il coefficiente  $\epsilon$  per il glucagone si ricava dalla somma dei valori di  $\epsilon$  per i singoli aa,  
 $\epsilon = 2 \cdot 1000 + 5000 \quad \epsilon = 7000 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$

**2.3** Dato che  $A = \epsilon l c$ , si ricava la concentrazione molare  $c$  del glucagone:  
 $c = A/l \epsilon \quad c = 0,95 / 7000 \quad c = 1,36 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

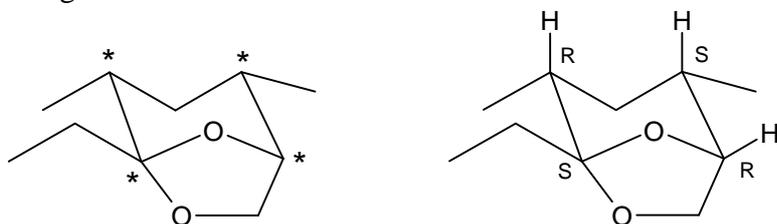
**2.4** In una soluzione di 1 g/L di glucagone ci sono  $1/3485 \text{ mol/L}$  cioè  $c = 2,87 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ . Applicando  $A = \epsilon l c$  si ottiene  $A = 7000 \cdot 1 \cdot 2,87 \cdot 10^{-4}$  da cui  $A = 2,0$

**2.5** La massa media di un amminoacido nel glucagone è  $3485/29 = 120 \text{ u}$ . Assumiamo che 120 u sia anche la massa media di un amminoacido in un polipeptide generico. Supponiamo che il polipeptide sia composto di 100 aa e quindi abbia  $PM = 12000$ . Dato che contiene 1,3% di Trp e 3,4% di Tyr, il contributo al coefficiente di assorbimento molare a 280 nm di questi due aa è:  
 $\epsilon = 1,3 \cdot 5000 + 3,4 \cdot 1000 \quad \epsilon = 6500 + 3400 \quad \epsilon = 9900 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$   
L'assorbanza a 280 nm di una soluzione di 1 g/L di un polipeptide generico è quindi:  
 $A = \epsilon l c \quad A = 9900 \cdot 1 \cdot (1/12000) \quad A = 0,83$

**2.6** Sapendo che  $A_{\text{totale}} = A_{\text{glucagone}} + A_{\text{proteina}}$  si può calcolare  $A_p = A_t - A_g$   
 $A_g$  si calcola conoscendo la concentrazione del glucagone  $c$  ( $2,4/3485 = 6,89 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) e il coefficiente  $\epsilon = 7000 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$   
 $A_g = 7000 \cdot 1 \cdot 6,89 \cdot 10^{-5} \quad A_g = 0,48$   
 $A_p = A_t - A_g \quad A_p = 1,85 - 0,48 \quad A_p = 1,37$   
Il coefficiente  $\epsilon$  della proteina incognita si ricava sapendo che la proteina contiene 6 Trp e 3 Tyr quindi  $\epsilon = 6 \cdot 5000 + 3 \cdot 1000 \quad \epsilon = 33000 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$   
Dalla relazione  $A = \epsilon l c$  si ricava  $c = A/l \epsilon \quad c = 1,37/33000 \quad c = 4,15 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$   
questa rappresenta la concentrazione della proteina incognita nella soluzione data.

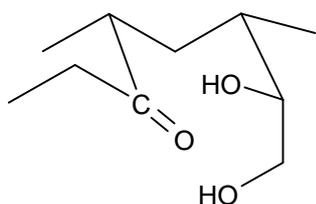
### 3. SINTESI ORGANICA

I centri stereogenici sono 4 e sono mostrati in figura con asterischi e poi con i descrittori di configurazione.

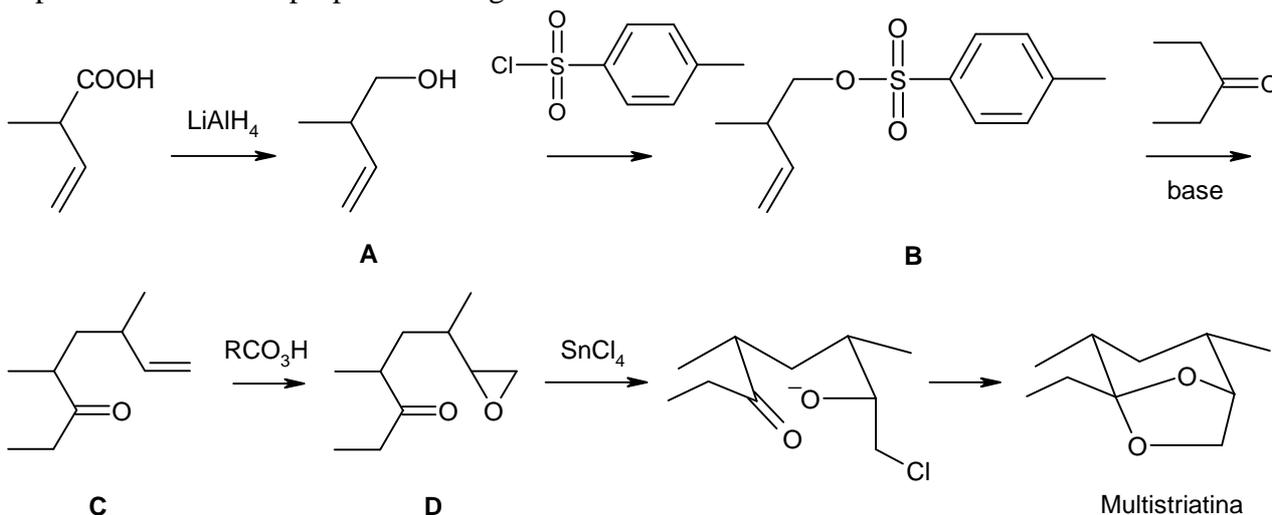


Il numero di stereoisomeri è  $2^4$  cioè 16

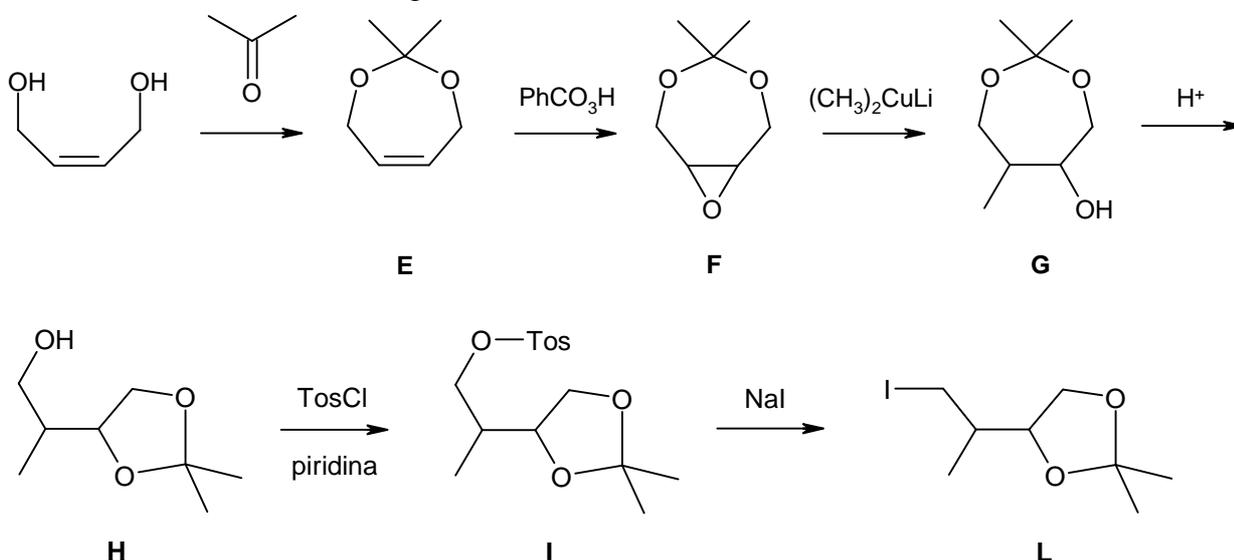
La molecola contiene il gruppo funzionale acetale che si può sintetizzare per reazione di un chetone con un diolo come si vede in figura.

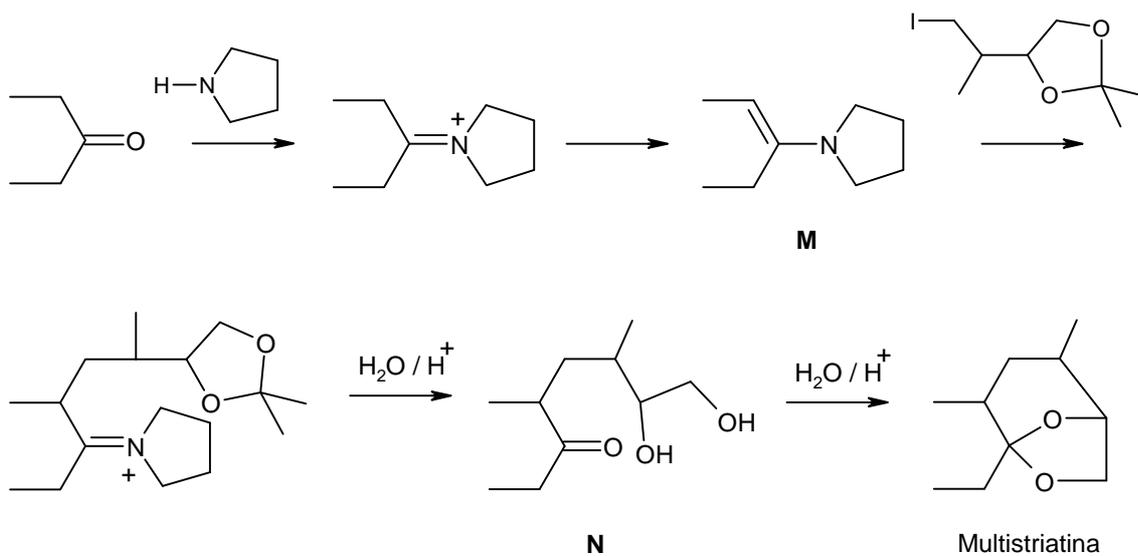


La prima via di sintesi proposta è la seguente

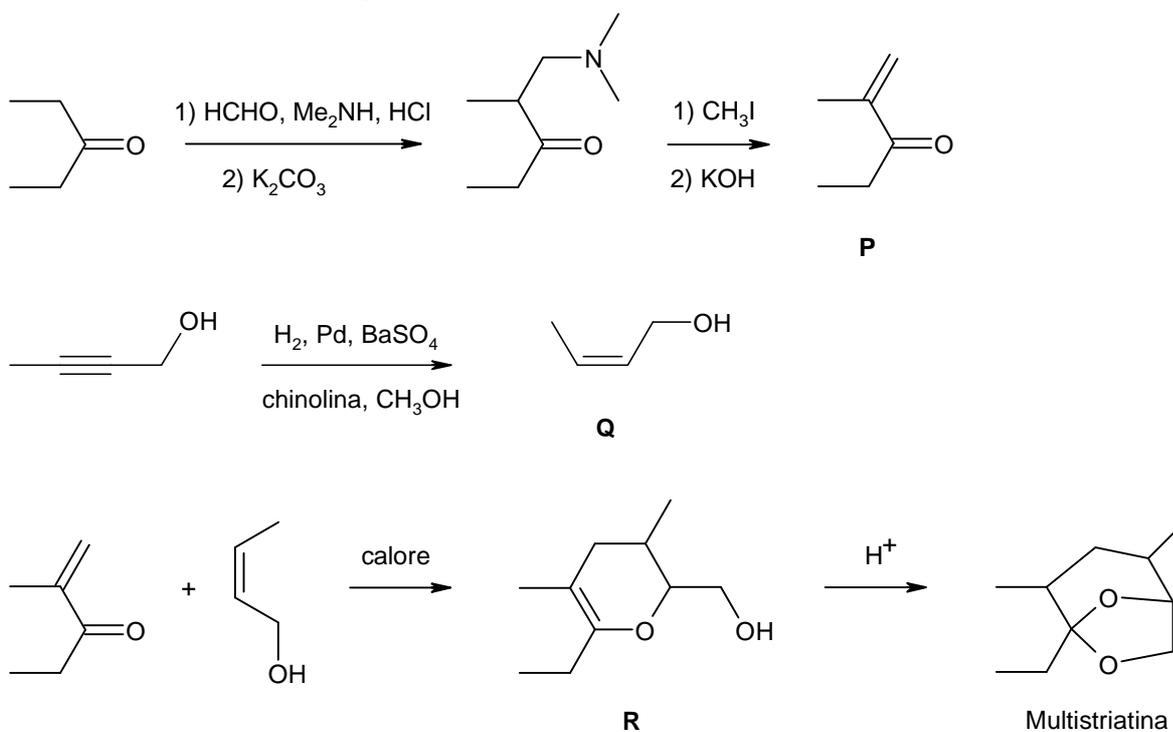


La seconda via di sintesi è la seguente:





La terza via di sintesi è la seguente:



#### 4. NMR-IR-MS

Il composto X è un ferormone delle api di massa  $114 \text{ g mol}^{-1}$ .

Dall'esame dello spettro IR si deduce che il composto X è un chetone infatti si notano a  $2900 \text{ cm}^{-1}$  e a  $1450\text{-}1359 \text{ cm}^{-1}$  i segnali dovuti allo stiramento e al piegamento dei legami CH tipici della parte alchilica di ogni molecola. A  $1717 \text{ cm}^{-1}$  si nota il segnale intenso di stiramento del legame C=O del carbonile (accompagnato a  $3400 \text{ cm}^{-1}$  da un piccolo segnale di overtone). A  $1267 \text{ cm}^{-1}$  si osserva il segnale dovuto al piegamento del legame C=O del carbonile.

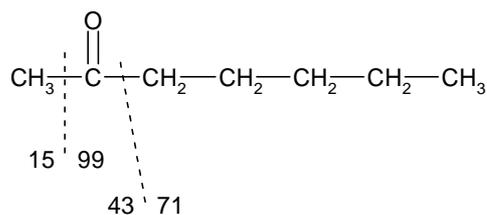
Dall'esame dello spettro  $^1\text{H-NMR}$  si deduce che il composto X è 2-eptanone.

Infatti si nota a  $\delta = 2.13$  il segnale singoletto di un  $\text{CH}_3$  legato direttamente al carbonile.

A  $\delta = 2.43$  si nota il segnale di tripletto di un  $\text{CH}_2$  legato al carbonile e legato ad un altro  $\text{CH}_2$ .

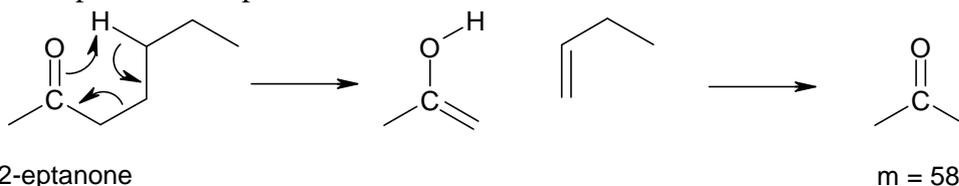
In sequenza si notano i segnali di altri tre  $\text{CH}_2$  legati uno all'altro per formare una catena alchilica lineare che termina con il  $\text{CH}_3$  che dà il segnale a  $\delta = 0.89$  e questo, essendo un tripletto, conferma che il  $\text{CH}_3$  è legato all'ultimo dei  $\text{CH}_2$  della catena.

Dall'esame dello spettro di massa si nota lo ione molecolare con  $m/z = 114$ , poi, a  $m/z = 43$ , si nota il segnale dovuto al gruppo acetile, infine i segnali a  $m/z = 99$  e  $71$  sono frammenti molecolari coerenti con il seguente schema di frammentazione:



Il segnale a  $m/z = 58$  è dovuto ad una molecola di acetone

che si può formare per frammentazione intramolecolare come mostrato in figura:



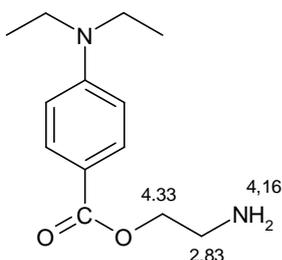
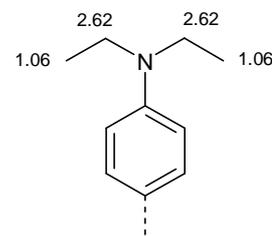
Il composto Y è un anestetico locale di formula  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ .

Il composto saturo corrispondente avrebbe formula  $\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$ . Quindi mancano 10 H e ci sono 5 insaturazioni. Dallo spettro NMR si nota la presenza di un anello benzenico para disostituito (due doppietti a  $\delta = 6.6$  e  $7.8$ ) che comporta 4 insaturazioni, ne resta un'altra.

Dallo spettro IR si osserva a  $3400 \text{ cm}^{-1}$  la presenza di un picco doppio tipico delle ammine primarie dovuto allo stiramento simmetrico e asimmetrico dei due legami NH.

A  $1670 \text{ cm}^{-1}$  si osserva il segnale dello stiramento del legame C=O di un carbonile (l'insaturazione numero 5). A  $1160$  e  $1270 \text{ cm}^{-1}$  si osservano due stiramenti del legame C-O tipici degli esteri.

Osservando lo spettro HNMR si notano i segnali a  $\delta = 2.62$  e  $1.06$  (quadrupletto e tripletto) tipici di un gruppo etilico che essendo di 4 e 6 idrogeni rispettivamente indica due gruppi etilici identici, che devono essere legati ad un atomo di azoto e costituiscono quindi una dietilammina. La molecola ha quindi la struttura parziale mostrata qui a fianco:



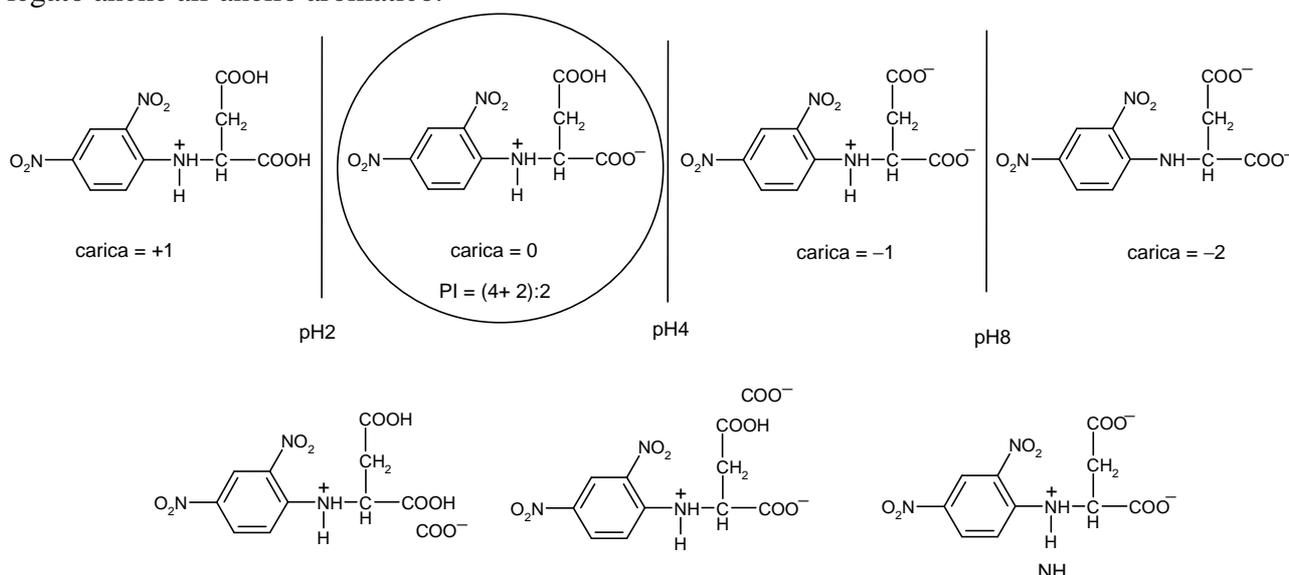
I due segnali di tripletto a  $\delta = 4.33$  e  $\delta = 2.83$  sono dovuti a due gruppi  $\text{CH}_2$  accoppiati tra di loro e quindi adiacenti. Il valore  $\delta = 4.33$  è elevato e suggerisce che quel  $\text{CH}_2$  sia legato all'ossigeno, l'altro deve essere legato al gruppo  $\text{NH}_2$  che deve essere terminale. Il segnale a  $\delta = 4,16$  è dovuto ai due H del gruppo amminico primario (segnale largo e non accoppiato).

La molecola Y ha quindi la seguente struttura:

## 7. BIOCHIMICA

**7.1** Il peptide contiene 9 amminoacidi, 2 sono di cisteina legati con ponte disolfuro. Questi vengono trasformati in due residui di acido cisteico per trattamento con acido performico  $\text{HCO}_3\text{H}$ . Quindi la risposta alla domanda 7.1 è: si formano **due gruppi solfonici** sui due residui di acido cisteico.

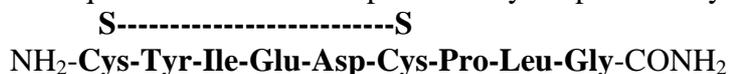
**7.2** La struttura di DNP-Asp al punto isoelettrico è la seguente, nella quale si ipotizza una  $\text{pK}_a \approx 2$  per il carbossile in alfa,  $\text{pK}_a \approx 4$  per il carbossile in beta,  $\text{pK}_a \approx 8$  per il gruppo amminico in alfa legato anche all'anello aromatico.



**7.3** La sequenza del peptide B8 si ricava considerando che Cya è l'aa N-terminale dato che è quello che si trova legato al DNP. La sequenza di Glu, Ile e Tyr si deduce osservando che questi tre aa costituiscono il peptide B6 Tyr-Ile-Glu, quindi **B8 ha sequenza Cya-Tyr-Ile-Glu**.

**7.4** La sequenza del peptide B9 si ricava considerando che Asp e Leu sono gli aa N e C-terminali rispettivamente, restano da determinare Cya e Pro il cui ordine in sequenza si ricava osservando che B5 è Cya-Pro-Leu. Il peptide **B9 ha quindi sequenza Asp-Cya-Pro-Leu**.

**7.5** La struttura completa del peptide B si deduce osservando che Gly è l'aa C-terminale e ha il carbossile trasformato in ammide. Osservando la struttura di B3 si deduce che Gly è legata a Leu e quindi a B9. La sequenza di B è dunque  **$\text{NH}_2$ -Cya-Tyr-Ile-Glu-Asp-Cya-Pro-Leu-Gly-CONH<sub>2</sub>**. La sequenza di A si ottiene ponendo Cys al posto di Cya e mostrando il ponte disolfuro:



**7.6** Dato che si formano tre molecole di  $\text{NH}_3$  per idrolisi acida, deduciamo che nella struttura di A prima dell'idrolisi c'è Asn al posto di Asp e Gln al posto di Glu, infatti le ammidi vengono idrolizzate in  $\text{HCl}$  e si ottiene  $\text{NH}_3$  e l'acido corrispondente. Le tre molecole di  $\text{NH}_3$  derivano dunque dall'idrolisi dell'ammide in catena laterale di **Asn e Gln** e dell'ammide terminale di **Gly**. Il peptide A è allora:



Soluzioni proposte da  
Prof. Mauro Tonellato - Padova