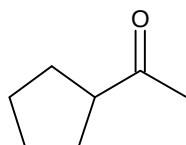


Selezione per le Olimpiadi Internazionali della Chimica 2012
Fase nazionale - Problemi a risposta aperta
Frascati, 10 maggio 2012

Chimica organica

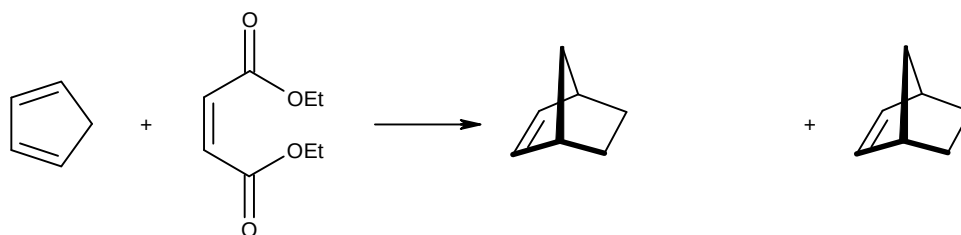
- 1) Indicare una sintesi del seguente composto a partire da acetato di etile e 1-bromo-4-clorobutano.



- 2) Indicare i composti che si ottengono per reazione dell'acido maleico e dell'acido fumarico con permanganato neutro a freddo, indicandone chiaramente la stereochimica e riportando la denominazione dei centri stereogenici.

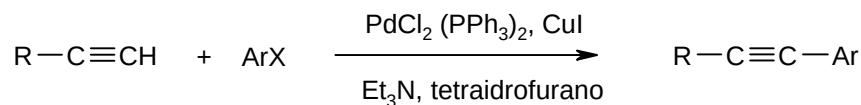
- 3) Indicare una via sintetica per trasformare il benzene in acido cicloesancarbossilico

- 4) Completare le strutture dei prodotti della seguente reazione indicando con la penna sullo scheletro dei prodotti di reazione (scritti come ausilio) le parti mancanti, evidenziando la stereochimica, per ottenere il prodotto **endo** e quello **eso**, laddove corretto, tenendo conto delle indicazioni poste a lato dello scheletro base.

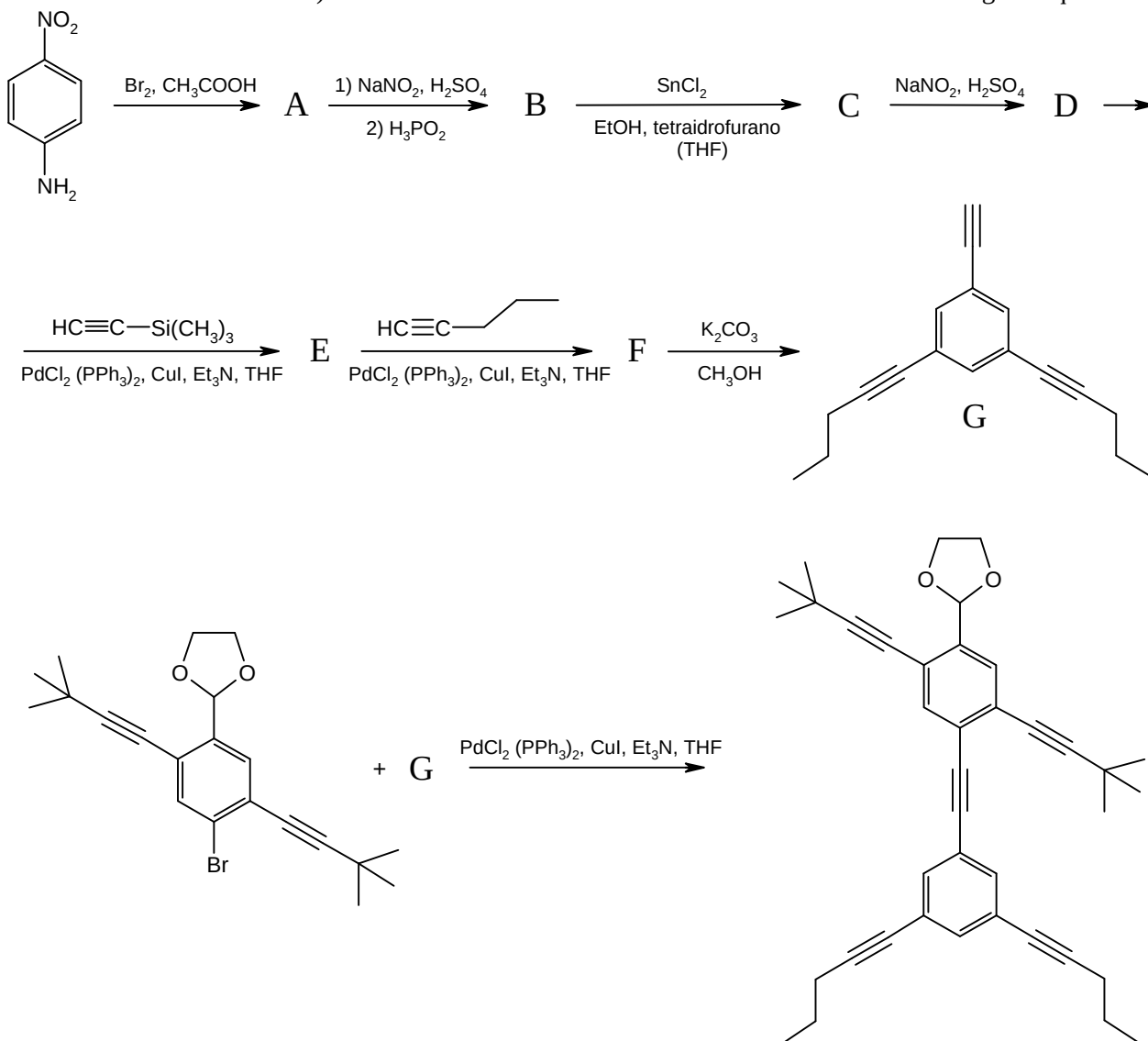


5) Complessi di Pd, Rh, Ru sono spesso usati come catalizzatori di molte reazioni tra le quali, è particolarmente interessante la formazione di legami C-C.

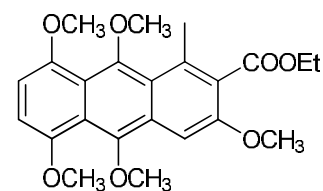
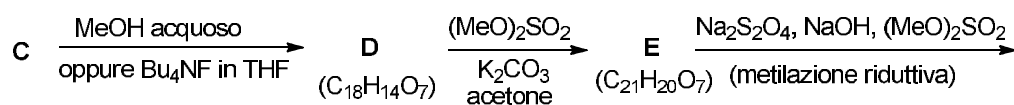
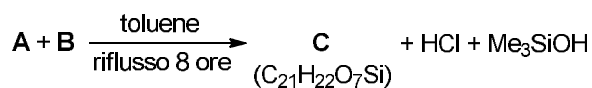
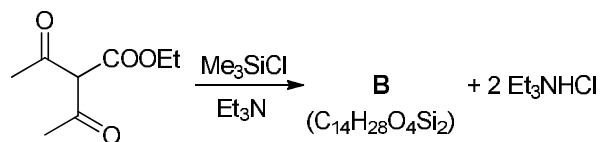
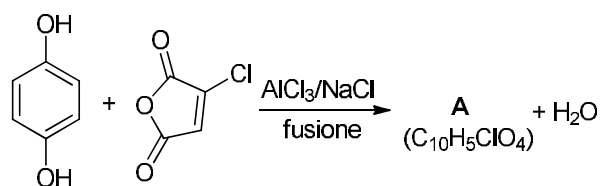
Un tipico esempio è quello della reazione di Sonogoshira che comporta l'interazione di un alogenuro arilico con acetileni monosostituiti per formare areni alchinnici.



La potenzialità di tale reazione è illustrata dalla sintesi di molecole dette “Nano Putian” tra cui figura quella detta “Nano Kid” sotto riportata. Indicare le strutture dei composti A, B, C, D, E, F, tenendo presente che si sa che le sostanze denominate B-F contengono tre atomi di idrogeno sull'anello aromatico (due di essi sono chimicamente equivalenti sull'anello aromatico) mentre la molecola della sostanza A contiene 2 atomi di idrogeno equivalenti.



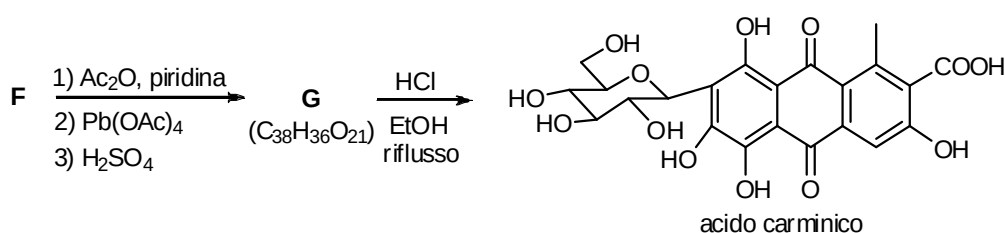
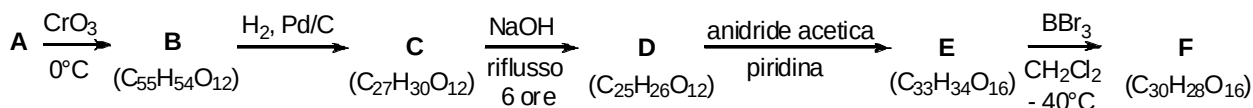
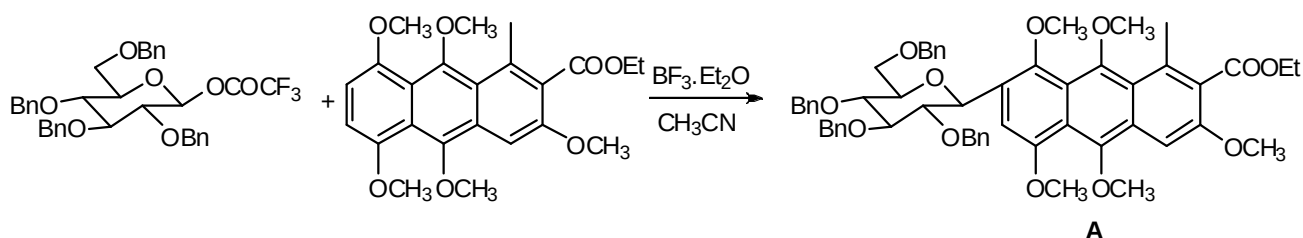
6) Completare le reazioni e identificare le strutture dei composti **A-E**



7) L'acido carminico (Carminio) è uno dei più antichi coloranti naturali noti, largamente utilizzato come colorante tessile dagli Aztechi. L'acido carminico è estratto dal *Dactylopius coccus*, un insetto che attualmente è diffuso in Perù e nelle isole Canarie e, grazie alla sua bassa tossicità, è ancora oggi largamente usato sia come colorante alimentare (rosso carminio, E-120) che per usi cosmetici, sotto forma di lacca con sali di alluminio e di calcio.



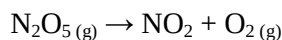
Nonostante sia noto da molto tempo, la sua prima e unica sintesi totale è stata effettuata nel 1991. Completare le reazioni e identificare le strutture dei composti **A-G**



Chimica fisica

1) Un metodo molto semplice per determinare l'ordine di una reazione è quello *della velocità iniziale*. Esso consiste nell'effettuare una serie di esperimenti cinetici nei quali si adoperi una diversa concentrazione iniziale dei reagenti e successivamente nel paragonare i valori delle velocità iniziali ottenute in tali esperimenti.

Si consideri ora la reazione da bilanciare:



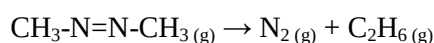
Si sono effettuati due esperimenti con diverse $[\text{N}_2\text{O}_5]$ iniziali, nei quali si è calcolata la velocità iniziale di scomparsa di N_2O_5 .

Esp. 1: $[\text{N}_2\text{O}_5]_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ e $v_{\text{iniz}} = 4,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$

Esp. 2: $[\text{N}_2\text{O}_5]_1 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ e $v_{\text{iniz}} = 9,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$

mostrare come si può determinare l'ordine della reazione e quello della costante cinetica di reazione.

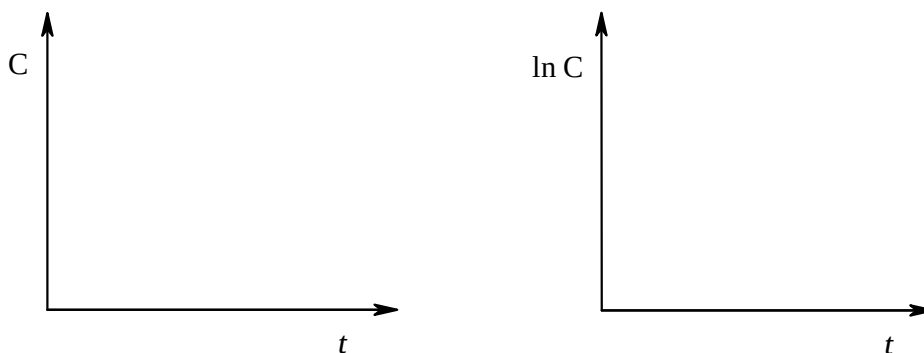
2) La velocità di decomposizione dell'azometano è stata studiata determinando la sua concentrazione molare in funzione del tempo.



I dati ottenuti a 300 °C sono riportati in tabella:

tempo, s	Pressione parziale, mm Hg
0	284
100	220
150	193
200	170
250	150
300	132

I dati riportati sono consistenti con una cinetica del primo ordine? Se sì, determinare la costante di velocità costruendo due curve come in figura.



3) Si consideri la soluzione costituita da saccarosio (68,4 g) sciolto in acqua (1 kg) e si calcolino la tensione di vapore a 100 °C e la temperatura della soluzione a 100 °C, noto il calore latente di evaporazione dell'acqua pari a $\Delta_{\text{ev}}H = 40,7 \text{ kJ mol}^{-1}$.

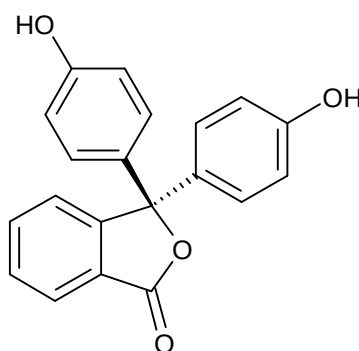
Chimica analitica

1) Una soluzione mista di ioduri e tiocianati viene titolata con nitrato di argento 0,1 M seguendo il decorso della titolazione potenziometricamente con un elettrodo indicatore di argento e un elettrodo di riferimento ($E_{\text{rif}} = 0,117$ V) collegato alla soluzione con un ponte salino esente da alogenuri.

Assumere il potenziale standard della semireazione $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$ pari a 0,800 V e i prodotti di solubilità pari a 10^{-12} per AgSCN e 10^{-17} per AgI. Disegnare indicativamente la curva di titolazione assumendo, a titolo orientativo, che il volume iniziale della soluzione da titolare sia di 10 mL e che le concentrazioni di SCN^- e I^- in tale soluzione siano rispettivamente 0,2 e 0,1 M, e specificare i valori di $\log[\text{Ag}^+]$ e di $E_{\text{cella}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{rif}}$ nei seguenti punti:

- a) non appena inizia a formarsi la prima traccia di precipitato;
- b) idealmente, il valore che si sarebbe avuto al primo punto equivalente se non ci fosse stato anche l'altro ione;
- c) quando inizia a precipitare anche il secondo sale;
- d) al secondo punto equivalente.

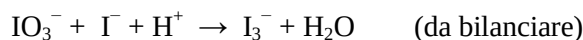
2) La fenolftaleina è un indicatore acido-base stabile e incolore quando si trova a pH acido poiché è nella forma libera sotto riportata, non salificata e non coniugata.



In ambiente basico, in particolare quando si ha: $9,5 < \text{pH} < 12$, la fenolftaleina si trova invece nella forma salificata, che mostra complessivamente 14 insaturazioni coniugate, che spiegano il noto colore rosa-fucsia. A pH superiori, ($\text{pH} > 12$), la molecola torna incolore.

Disegnare la formula di struttura della forma colorata, salificata con NaOH e della forma incolore a $\text{pH} > 12$.

3) Un campione contenente acido ascorbico (176,13 u) è introdotto in un matraccio da 250 cm^3 e portato a volume con acqua deionizzata temperatura ambiente. Si preleva quindi un volume noto (50 cm^3) di soluzione a cui si aggiunge KI in eccesso, 2 cm^3 di H_2SO_4 concentrato e 50 cm^3 esatti di KIO_3 0,01 M. Si forma iodio, solubilizzato per complessazione con lo ioduro come ione I_3^- :



La soluzione assume una colorazione giallo-bruna.

Parte dello iodio (che è in eccesso) reagisce con l'acido ascorbico secondo la reazione:



Si titola immediatamente lo iodio residuo con una soluzione di sodio tiosolfato 0,102 M fino a raggiungere una colorazione giallo pallido. Solo allora si aggiunge l'indicatore salda d'amido (che complessa lo iodio residuo provocando una colorazione nero bluastra) e si completa la titolazione, fino a scomparsa della colorazione scura.



Si trova che occorrono 16,4 cm^3 della soluzione di tiosolfato. Calcolare i grammi di acido ascorbico nel campione originale.

Identificare le strutture A e B

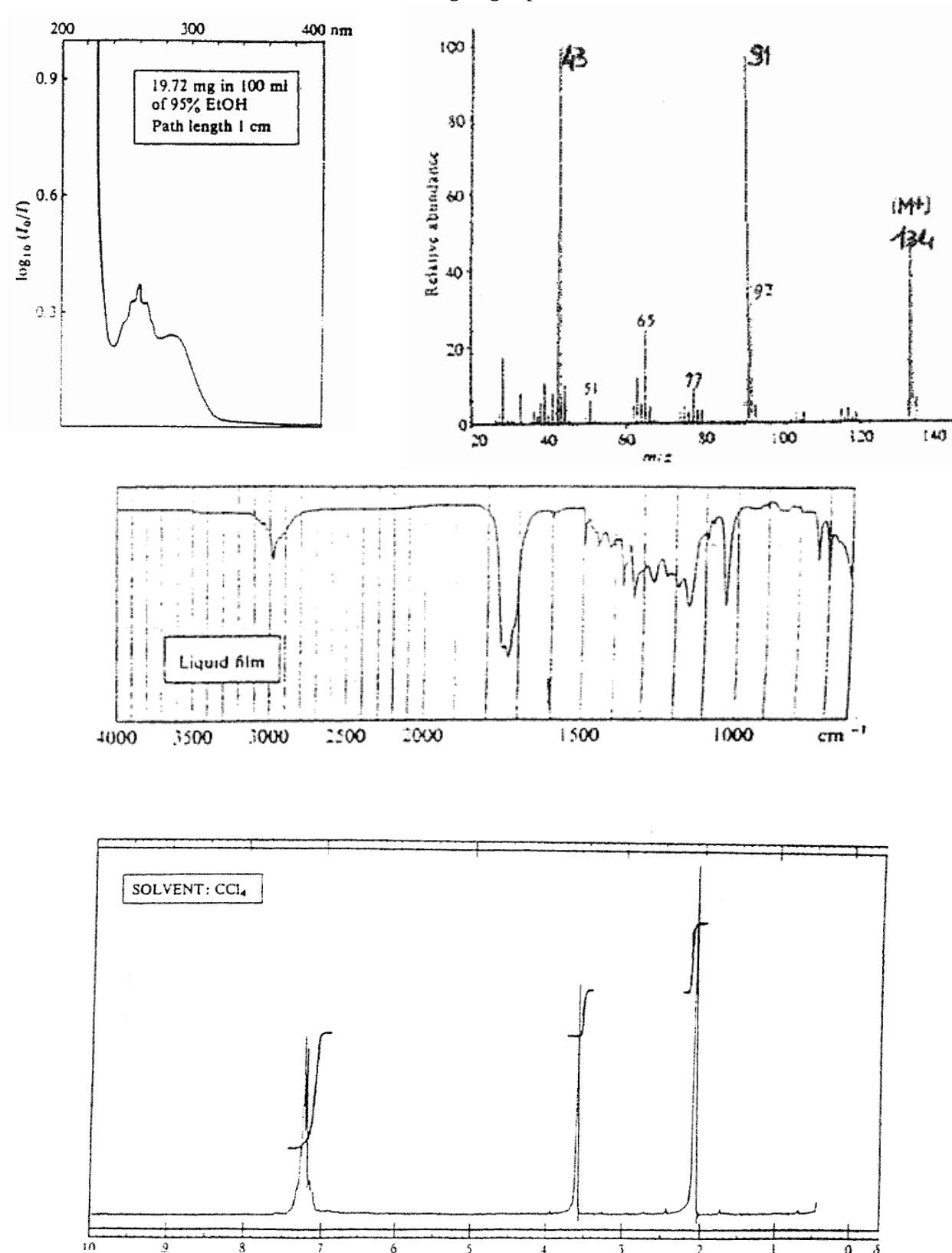
Problema A

Il composto A ha dato la seguente analisi elementare: C, 80,7%; H, 7,6%. Sulla base di questa informazione e del peso molecolare (ricavabile dallo spettro di massa), calcolare la formula bruta e il numero di insaturazioni.

Il composto A reagisce con I_2 e NaOH per dare un precipitato giallo (CH_3I) ed un acido carbossilico.

Il composto A fornisce inoltre un precipitato quando trattato con 2,4-dinitrofenilidrazina.

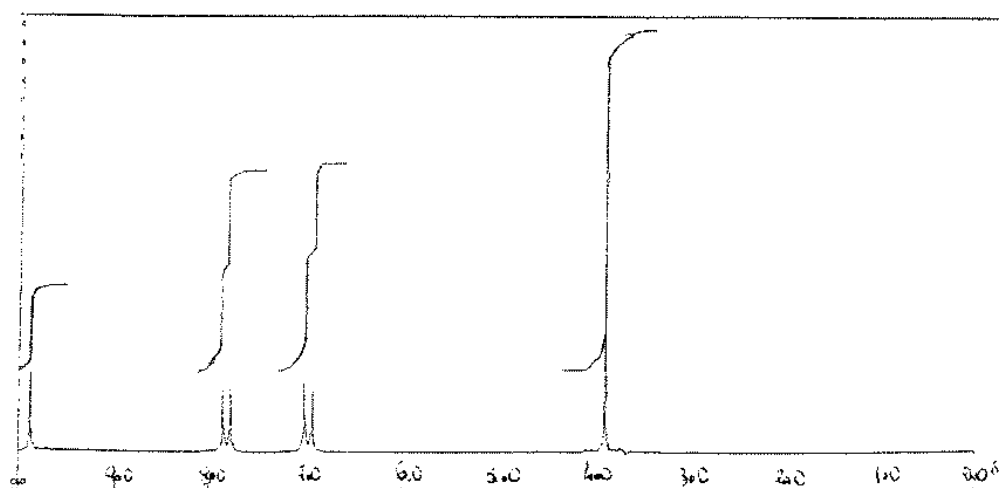
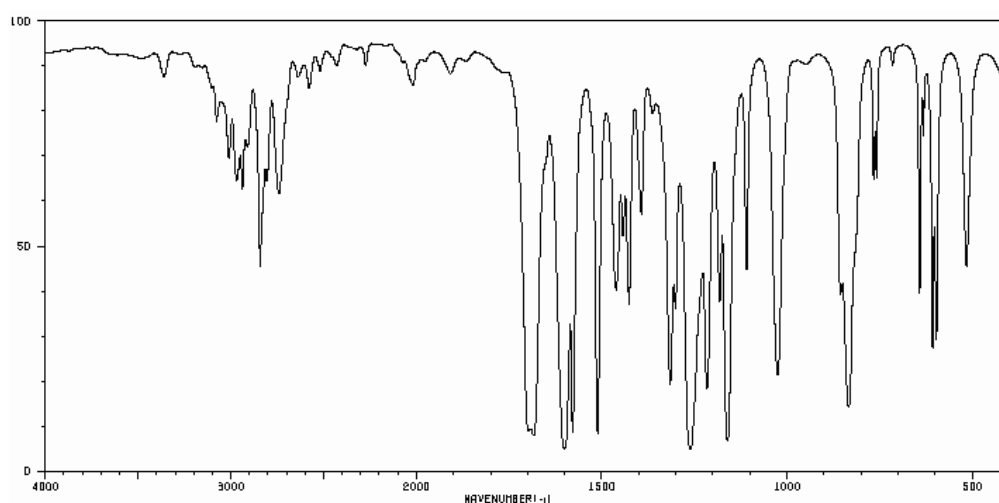
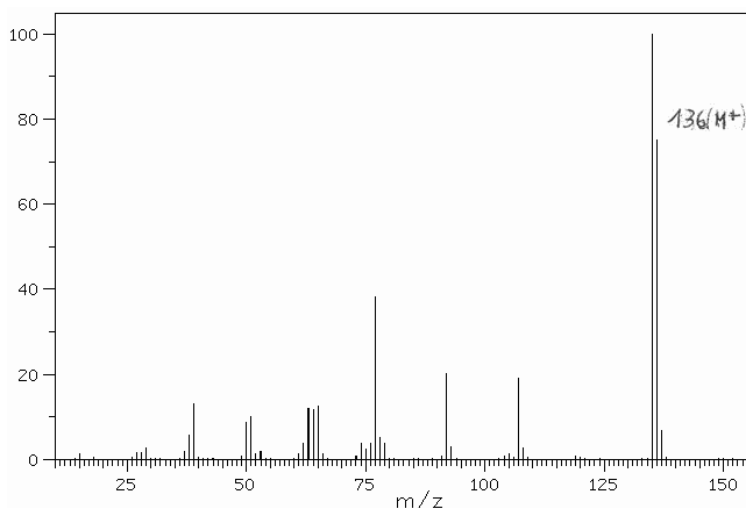
Ricavare la struttura di A e commentare nel dettaglio gli spettri NMR, IR, UV, MS.



Problema B

Il composto B ha dato la seguente analisi elementare: C, 70,5%; H, 5,9%. Ricavare la formula minima, la formula molecolare, ed il numero di insaturazioni, ottenendo il peso molecolare dallo spettro di massa.

Il composto B reagisce con il reattivo del dimedone e con 2,4-dinitrofenilidrazina per dare un precipitato rosso-arancio. Esso inoltre reagisce con BBr_3 per dare un fenolo. Da questi dati e dall'esame degli spettri MS, IR, NMR, determinare la struttura di B, assegnando tutti i picchi NMR e le principali bande IR.



SCI – Società Chimica Italiana

Digitalizzato da:

Prof. Mauro Tonellato – ITIS Marconi – Padova