

Selezione per le Olimpiadi Internazionali della Chimica 2016

Fase Nazionale – Problemi a risposta aperta

Frascati, 21 maggio 2016

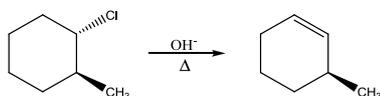
Cognome..... Nome..... Regione.....

Taglia T-shirt: S M L

Cerca di risolvere il maggior numero di quesiti. Rispondi anche parzialmente alle domande. Tutto ciò che è chimicamente corretto sarà valutato.

Esercizio 1

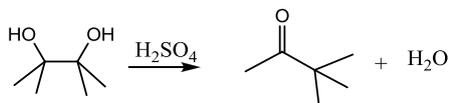
La reazione di eliminazione E₂ degli alogenuri alchilici è favorita da condizioni basiche e riscaldamento. Generalmente si forma l'alchene più stabile (più sostituito), in accordo con quanto previsto dalla regola di Zaitsev. La reazione del *trans*-2-metil-clorocicloesano però fornisce come prodotto l'alchene meno stabile, il 3-metilcicloesene.



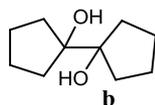
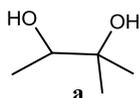
- Sulla base del meccanismo di reazione fornire una spiegazione valida per questo risultato.
- Quando l'1-iodo-1-metilcicloesano è trattato con etossido di sodio si ottiene l'alchene più sostituito, mentre se è trattato con tertbutossido di potassio si ottiene l'alchene meno sostituito. Scrivere i due prodotti e spiegare l'andamento diverso delle due reazioni.
- Quale tra i diastereoisomeri *cis* e *trans* dell'1-bromo-4-terbutilcicloesano darà eliminazione più rapidamente con etossido di sodio a caldo? Fornire una spiegazione opportuna. (v. anche quesito a)

Esercizio 2

Il trattamento del pinacolo (2,3-dimetil-2,3-butandiolo) con acido solforico concentrato fornisce il pinacolone (3,3-dimetil-2-butanone). Questa trasformazione rappresenta un esempio della reazione di **trasposizione pinacolica**. La reazione procede attraverso un meccanismo a 4 stadi.



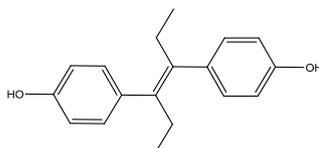
- Proporre un meccanismo ragionevole per questa reazione.
- Disegnare il grafico del percorso cinetico/termodinamico della reazione individuando lo stadio lento.
- Prevedere il prodotto ottenuto per trattamento con acido solforico dei seguenti dioli non simmetrici **a** e **b**:



Esercizio 3

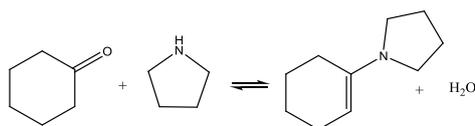
Il dietilstilbestrolo è una molecola ad attività estrogena, anche se strutturalmente molto diverso dagli steroidi.

- Proporre una sua sintesi a partire dal fenolo e da ogni altro composto organico necessario.
- Prevedere il numero dei segnali presenti nel suo spettro ^1H NMR (in CDCl_3), la loro molteplicità e il loro spostamento chimico, commentando le scelte fatte.

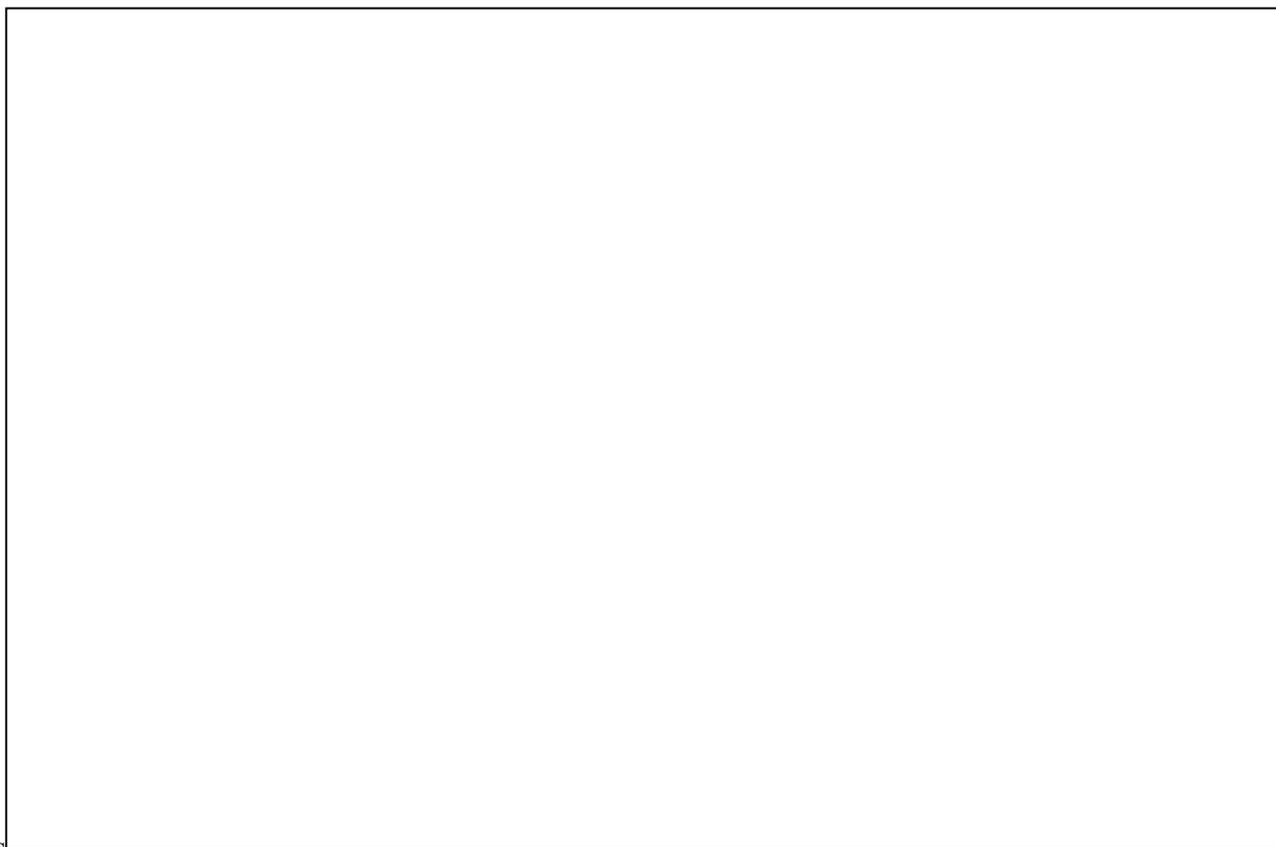
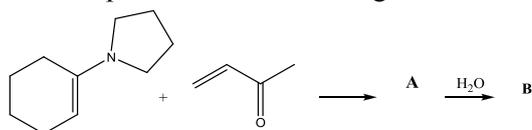


Esercizio 4

Oltre agli ioni enolato, tra i più importanti nucleofili al carbonio ci sono le enammine, che si ottengono facilmente per reazione di un chetone con un'ammina secondaria.

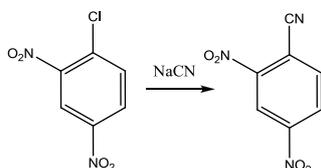


- Scrivere un meccanismo ragionevole per la formazione dell'enammina (v. sopra).
- Individuare, usando le strutture di risonanza, il carbonio nucleofilo dell'enammina (v. sopra) e disegnare l'ibrido di risonanza.
- Le enammine si possono usare in reazioni di addizione coniugata tipo Michael ai sistemi carbonilici α,β -insaturi generando un'enammina che viene idrolizzata per dare un composto 1,5-dicarbonilico (reazione di Stork). Scrivere i prodotti **A** e **B** della seguente reazione di Stork:



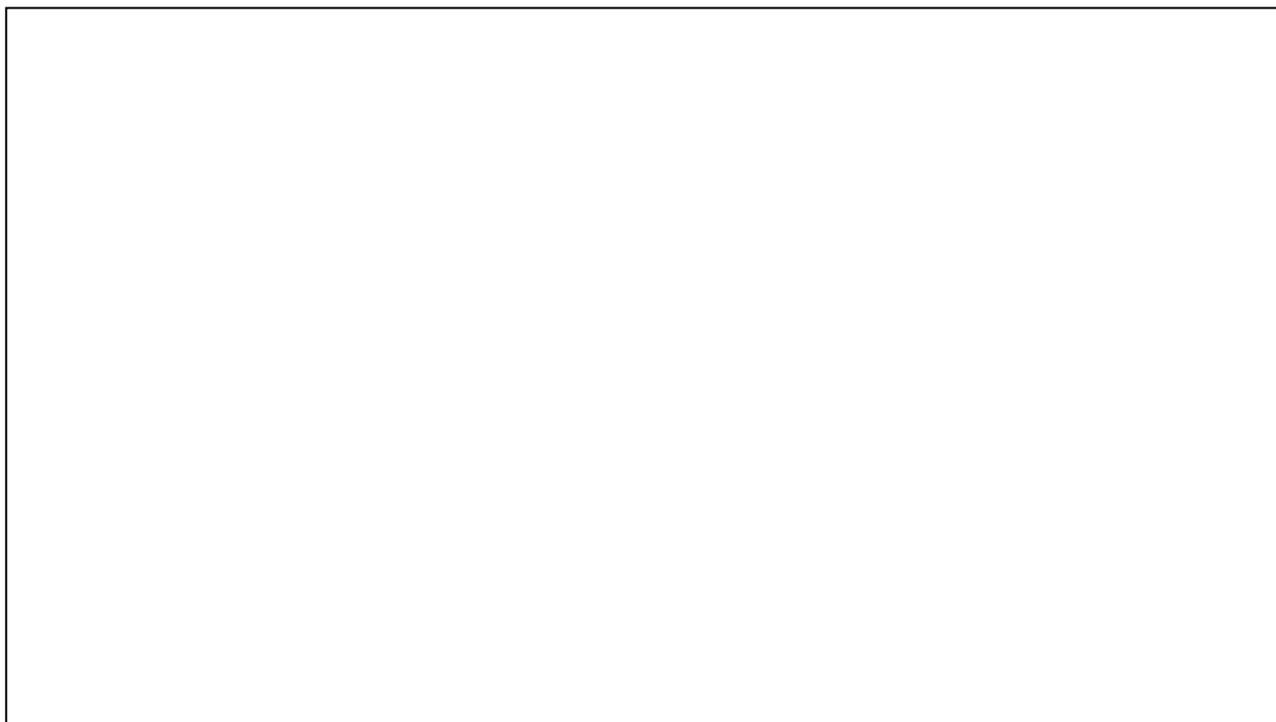
Esercizio 5

La reazione di sostituzione nucleofila aromatica procede con una certa difficoltà, a meno di non utilizzare alogenuri arilici sostituiti con gruppi elettron-attrattori in orto/para all'alogeno. Il meccanismo ipotizzato per questa reazione prevede un'iniziale stadio di addizione a cui segue l'eliminazione dell'aologenuro.



- Spiegare l'effetto cineticamente favorevole dei gruppi elettron-attrattori sulla reazione.
- Proporre una sequenza ragionevole del meccanismo completo.

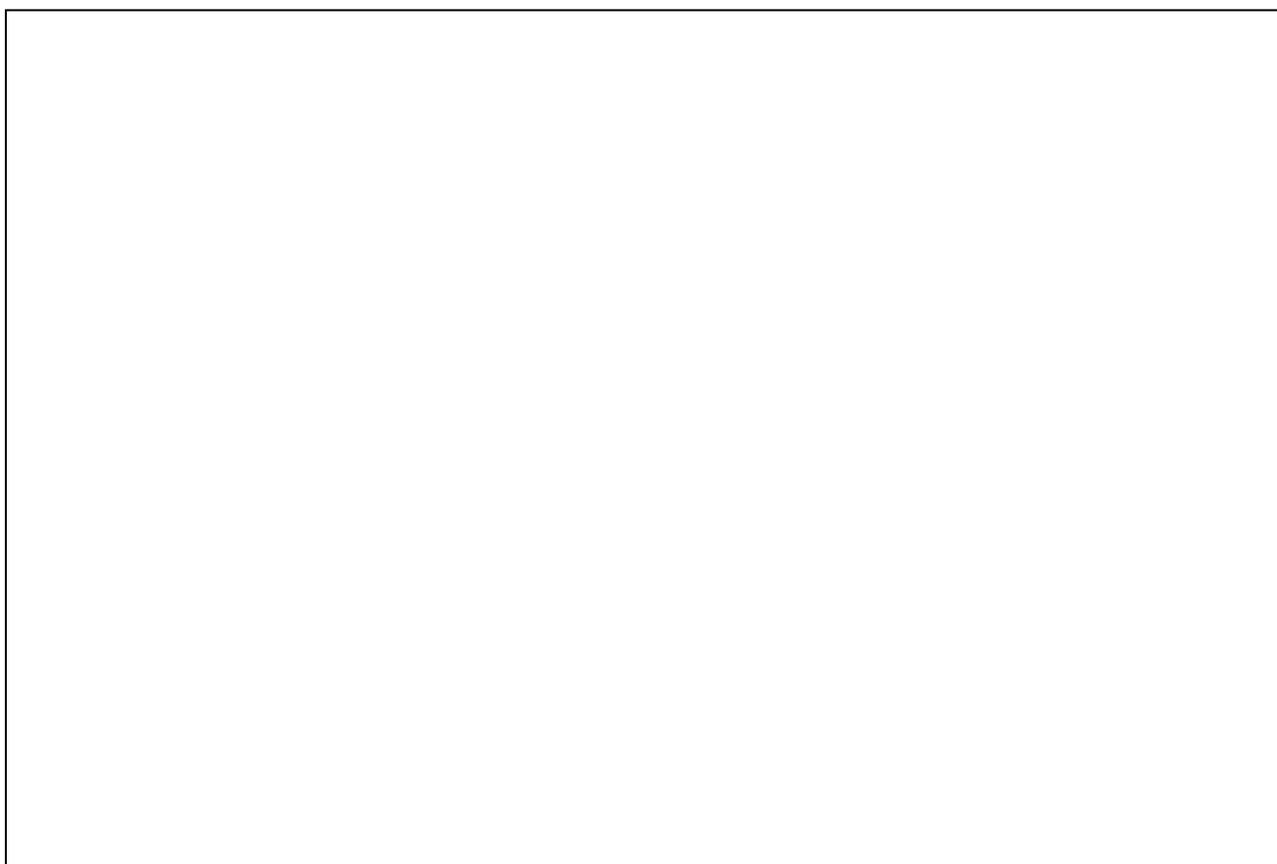
- c) L'idrolisi del nitrile ottenuto fornisce l'acido 2,4-dinitrobenzoico: spiegare che effetto avranno i gruppi nitro sulla sua acidità in confronto a quella dell'acido benzoico.



Esercizio 6

Il composto **1** è un D-aldopentoso che se ossidato con HNO_3 fornisce un acido aldarico **2** otticamente inattivo. Utilizzando la sintesi di Kiliani-Fischer per l'allungamento di catena dei carboidrati, **1** viene trasformato in **3** e **4**. Il composto **3** se ossidato con HNO_3 dà l'acido aldarico **5** otticamente attivo, mentre ossidando **4** si ottiene l'acido aldarico **6** otticamente inattivo.

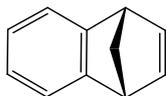
Disegnare le strutture dei composti 1-6.



Esercizio 7

L'acido antranilico (acido o-amminobenzoico) reagisce con HNO_2 e H_2SO_4 per dare un sale di diazonio, che se viene trattato con una base genera un carbossilato di diazonio neutro.

- Disegnare la struttura del carbossilato di diazonio neutro.
- Riscaldando il carbossilato di diazonio si libera azoto e anidride carbonica e si forma un intermedio che reagisce con ciclopentadiene per formare il seguente prodotto:



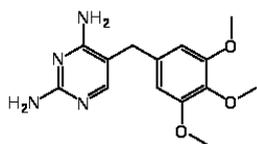
Disegnare la struttura dell'intermedio e definire il tipo di reazione che dà con il ciclopentadiene.

- Individuare, e commentare, il numero di segnali nello spettro ^{13}C del prodotto sopra riportato.

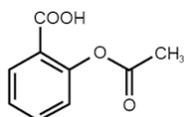
Esercizio 8

La spettrometria di massa a electrospray (ESI-MS) è una tecnica adatta ad analizzare molecole polari e in particolare macromolecole con uno spettrometro di massa. In particolare, a seconda della struttura molecolare, si possono generare in condizioni blande tramite reazioni acido-base ioni mono e/o multicarica positivi o negativi. Sulla base di queste considerazioni:

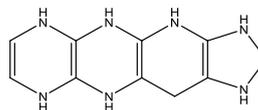
- prevedere per le seguenti molecole che tipo di ione si formerà con maggiore probabilità (positivo o negativo) in una sorgente ESI spiegandone il motivo:



Trimetoprim



acido acetilsalicilico



1

- calcolare a quali valori di rapporto massa-carica (m/z) appariranno gli ioni positivi a 5, 7 e 8 cariche per una proteina che ha una massa molecolare di 11812 Da.
- calcolare la massa molecolare di una proteina nel cui spettro ESI negativo compare uno ione a 7 cariche con $m/z = 588.5$

Esercizio 9

L'antracene ($C_{14}H_{10}$, A) e l'acido picrico ($C_6H_2(NO_2)_3OH$, P) in soluzione alcolica formano un composto AP. A 25 °C, 1 kg di etanolo scioglie 1,76 g di A. 50 g di una soluzione alcolica di P, equilibrata con A solido, conteneva 103 mg di A e 1035 mg P. Determinare la costante dell'equilibrio $A + P = AP$

Esercizio 10

Dell'acetone fu dibattuto a 15 °C con acqua e benzene. La concentrazione di acetone nelle due fasi all'equilibrio fu trovata essere $c_w = 22,67$ mM e $c_b = 17,40$ mM. In un altro esperimento, dell'acetone fu dibattuto con benzene e una soluzione acquosa di KCl 2,0 M. All'equilibrio $c_w = 18,17$ mM e $c_b = 22,27$ mM. Trovare il coefficiente di attività dell'acetone nella soluzione di KCl supponendolo unitario in acqua.

Esercizio 11

Le miscele di isopropanolo (1) e benzene (2) al variare delle frazioni molari presentano le pressioni parziali dei componenti come riportato in tabella. Si analizzino i dati al meglio delle proprie conoscenze, commentando il comportamento della miscela.

x_1	0	0,059	0,146	0,362	0,521	0,700	0,836	0,924	1
p_1/mmHg	0	12,9	22,4	27,6	30,5	36,4	39,5	42,2	44,0
p_2/mmHg	94,4	104,5	109,0	108,4	105,8	99,8	84,0	66,4	0

Esercizio 12

Il solido $\text{CaF}_2(\text{s})$ presenta una costante di solubilità $K_s = 3.9 \times 10^{-11}$. Calcolare la solubilità di $\text{CaF}_2(\text{s})$:

- in una soluzione tamponata a $\text{pH} = 7.0$.
- in una soluzione $0,01 \text{ M}$ Citrato di sodio (Na_3Cit), tamponata a $\text{pH} = 7.0$. Considerare i seguenti equilibri:



Suggerimento. Scrivere 2 equazioni della solubilità di CaF_2 come somma delle concentrazioni delle specie contenenti Ca e F. Es.: solubilità di AgF : $s = [\text{Ag}^+]$, $s = [\text{F}^-] + [\text{HF}]$. Usando K_a e K_{CaY} , esprimere tutte le concentrazioni funzione di $[\text{Ca}^{2+}]$ e di $[\text{F}^-]$. Ricavare $[\text{Ca}^{2+}]$ e $[\text{F}^-]$ e sostituirli nell'espressione del K_s

Esercizio 13

Calcolare la concentrazione totale di rame in soluzione se una lamina di rame metallico $\text{Cu}_{(\text{s})}$ è immersa in:

- una soluzione 2 M HClO_4 ;
- una soluzione 2 M HClO_4 e $0,001 \text{ M}$ NaCN .

Considerare i seguenti dati (si assuma che la pressione parziale di $\text{H}_{2(\text{g})}$ sia pari a 1 Atm):



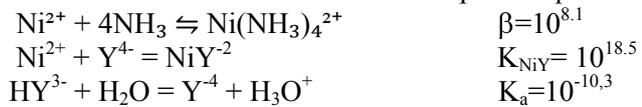
Suggerimento. Applicare l'equazione di Nernst e calcolare il potenziale stabilito da $\text{H}^+ + \text{e} = \frac{1}{2}\text{H}_{2(\text{g})}$. Fissare il potenziale calcolato nell'equazione di Nernst nella semireazione $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}_{(\text{s})}$, sostituire la $[\text{Cu}^{2+}]$ dalla β , ed infine ricavare la concentrazione del complesso.

Esercizio 14

L'acido etilendiamminotetracetico (EDTA, Y^{4-}) viene utilizzato per titolare i metalli.

25 mL di una soluzione 0,025 M di $NiCl_2$ viene titolata con una soluzione di EDTA (Y^{4-}) 0,05 M in presenza di 0,1M NH_3 , 0,1M NH_4Cl .

Calcolare la concentrazione di Ni^{2+} al punto equivalente considerando gli equilibri:



Suggerimento. Dalla condizione al punto equivalente, ricavare la concentrazione totale di Nichel, uguale alla concentrazione di NiY^{2-} . Calcolare la concentrazione di Ni che si dissocia dal complesso NiY^{2-} (usare la K_{NiY}). Uguagliare tale concentrazione a quella di $Ni(NH_3)_4^{2+}$. Dalla costante di complessazione β , ricavare Ni^{2+} .

