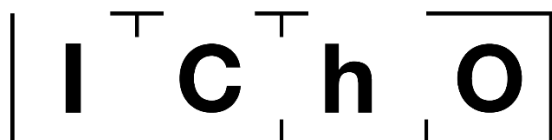


# ESAME TEORICO



**51st — International  
Chemistry Olympiad  
France — Paris — 2019**

Making science together!

2019-07-26



|                                                                                                                                                               |                                                               |                                                                                    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| <br><small>Liberté • Égalité • Fraternité<br/>RÉPUBLIQUE FRANÇAISE</small> | MINISTÈRE<br>DE L'ÉDUCATION<br>NATIONALE ET<br>DE LA JEUNESSE | MINISTÈRE<br>DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR,<br>DE LA RECHERCHE<br>ET DE L'INNOVATION |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|

## Istruzioni generali

- Il fascicolo dell'esame teorico contiene 71 pagine.
- Potrai iniziare a scrivere non appena verrà dato il comando "Start".
- Hai a disposizione 5 ore per completare l'esame.
- Tutti i risultati e le risposte devono essere riportare in modo chiaro a penna negli appositi riquadri sui fogli d'esame. Le risposte scritte al di fuori dei riquadri non verranno valutate.
- Se hai bisogno di fogli per la brutta copia, utilizza il retro dei fogli d'esame. Ricorda che nulla di ciò che è scritto al di fuori dei riquadri verrà valutato.
- Utilizza solo penna e calcolatrice fornite.
- La versione ufficiale in inglese del fascicolo d'esame è a vostra disposizione su richiesta solo per eventuali chiarimenti.
- Se hai bisogno di lasciare la stanza (per esempio per utilizzare il bagno o per bere e mangiare uno snack), agita l'apposita IChO card. Un supervisore dell'esame arriverà per accompagnarti.
- Domande a scelta multipla: se vuoi cambiare la risposta data, riempi completamente il quadrato di risposta che avevi erroneamente barrato e disegna accanto ad esso un nuovo quadrato vuoto.
- Il supervisore d'esame ti avvertirà 30 minuti prima del comando di "Stop".
- Quando viene annunciato il comando di "Stop" devi interrompere il tuo lavoro immediatamente. Se non interromperai subito il lavoro o continuerai a scrivere la tua prova teorica sarà annullata.
- Dopo che è stato dato il comando di "Stop", poni il tuo fascicolo d'esame nella busta e aspetta al tuo posto. Arriverà poi un supervisore d'esame per sigillare la busta in tua presenza e raccogliere l'esame.

**BUONA FORTUNA!**

## Indice

Questo esame teorico è composto dai seguenti 9 problemi indipendenti. Il loro peso relativo sul punteggio complessivo è indicato fra parentesi.

|                                                                |      |       |
|----------------------------------------------------------------|------|-------|
| Problema T1: Buca di potenziale infinita e butadiene           | (6%) | p. 8  |
| Problema T2: Produzione di idrogeno attraverso water-splitting | (7%) | p. 14 |
| Problema T3: Cloruro d'argento                                 | (5%) | p. 21 |
| Problema T4: Dalla polvere da sparo alla scoperta dello iodio  | (7%) | p. 27 |
| Problema T5: Complessi per la formazione di nanomacchine       | (8%) | p. 34 |
| Problema T6: Caratterizzazione di un copolimero a blocchi      | (8%) | p. 45 |
| Problema T7: Ring motion in un [2]catenano                     | (6%) | p. 54 |
| Problema T8: Identificazione e sintesi degli inositoli         | (6%) | p. 60 |
| Problema T9: Sintesi del levobupivacaina                       | (7%) | p. 66 |

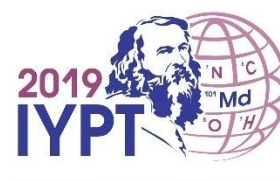
**Costanti fisiche ed equazioni**

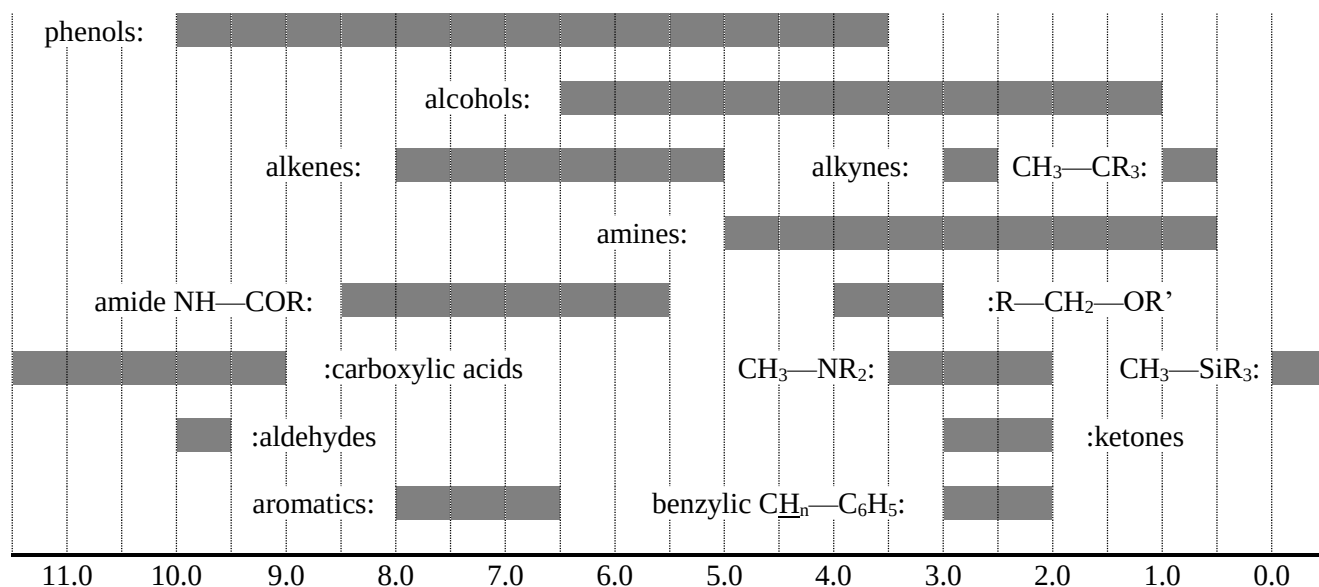
In questi problemi, noi assumiamo che le attività di tutte le specie acquose possano essere ben approssimate dalla loro rispettiva concentrazione in mol L<sup>-1</sup>. Per semplificare ulteriormente le formule e le espressioni, la concentrazione standard  $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$  è omessa.

|                                                                                                                       |                                                                                    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| La costante di Avogadro:                                                                                              | $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$                                       |
| Costante universale dei gas:                                                                                          | $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$                                      |
| Pressione standard:                                                                                                   | $p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$                                        |
| Pressione atmosferica:                                                                                                | $P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ |
| Zero della scala Celsius:                                                                                             | $273.15 \text{ K}$                                                                 |
| La costante di Faraday:                                                                                               | $F = 9.6485 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$                                         |
| Watt:                                                                                                                 | $1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$                                                 |
| Kilowattora:                                                                                                          | $1 \text{ kWh} = 3.6 \cdot 10^6 \text{ J}$                                         |
| La costante di Planck:                                                                                                | $h = 6.6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$                                            |
| Velocità della luce nel vuoto:                                                                                        | $c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$                                            |
| Carica elementare:                                                                                                    | $e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$                                              |
| Elettrone volt                                                                                                        | $1 \text{ eV} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$                                   |
| Potenza elettrica:                                                                                                    | $P = \Delta E \times I$                                                            |
| Efficienza energetica:                                                                                                | $\eta = P_{\text{obtained}}/P_{\text{applied}}$                                    |
| Relazione Planck-Einstein:                                                                                            | $E = hc/\lambda = h\nu$                                                            |
| Equazione del gas ideale:                                                                                             | $pV = nRT$                                                                         |
| Energia libera di Gibbs:                                                                                              | $G = H - TS$                                                                       |
|                                                                                                                       | $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$                                               |
|                                                                                                                       | $\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$                                    |
|                                                                                                                       | $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$                                         |
| Quoziente di reazione Q per una reazione<br>$a \text{ A(aq)} + b \text{ B(aq)} = c \text{ C(aq)} + d \text{ D(aq)}$ : | $Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$                  |
| Equazione Henderson–Hasselbalch:                                                                                      | $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$                  |
| Equazione Nernst–Peterson:                                                                                            | $E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$                                                |
| dove Q è il quoziente di reazione<br>della mezza reazione di riduzione                                                | at $T = 298 \text{ K}$ , $\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ V}$             |
| Beer–Lambert legge:                                                                                                   | $A = \varepsilon l c$                                                              |
| Equazioni cinetiche in forma integrata:                                                                               |                                                                                    |
| - Ordine zero:                                                                                                        | $[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$                                                   |
| - Primo ordine:                                                                                                       | $\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$                                             |
| - Secondo ordine:                                                                                                     | $1/[\text{A}] = 1/[\text{A}]_0 + kt$                                               |
| Emivita per un processo di primo ordine:                                                                              | $\frac{\ln 2}{k}$                                                                  |
| Numero massa molare media $M_n$ :                                                                                     | $M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$                                          |
| Massa media della massa molare $M_w$ :                                                                                | $M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$                                    |
| Indice di polidispersità $I_p$ :                                                                                      | $I_p = \frac{M_w}{M_n}$                                                            |

## Tavola periodica

|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1                 |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   | 18                |
| 1<br>H<br>1.008   | 2                 |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   | 13                | 14                | 15                | 16                | 17                | 2<br>He<br>4.003  |
| 3<br>Li<br>6.94   | 4<br>Be<br>9.01   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   | 5<br>B<br>10.81   | 6<br>C<br>12.01   | 7<br>N<br>14.01   | 8<br>O<br>16.00   | 9<br>F<br>19.00   | 10<br>Ne<br>20.18 |
| 11<br>Na<br>22.99 | 12<br>Mg<br>24.31 | 3                 | 4                 | 5                 | 6                 | 7                 | 8                 | 9                 | 10                | 11                | 12                | 13<br>Al<br>26.98 | 14<br>Si<br>28.09 | 15<br>P<br>30.97  | 16<br>S<br>32.06  | 17<br>Cl<br>35.45 | 18<br>Ar<br>39.95 |
| 19<br>K<br>39.10  | 20<br>Ca<br>40.08 | 21<br>Sc<br>44.96 | 22<br>Ti<br>47.87 | 23<br>V<br>50.94  | 24<br>Cr<br>52.00 | 25<br>Mn<br>54.94 | 26<br>Fe<br>55.85 | 27<br>Co<br>58.93 | 28<br>Ni<br>58.69 | 29<br>Cu<br>63.55 | 30<br>Zn<br>65.38 | 31<br>Ga<br>69.72 | 32<br>Ge<br>72.63 | 33<br>As<br>74.92 | 34<br>Se<br>78.97 | 35<br>Br<br>79.90 | 36<br>Kr<br>83.80 |
| 37<br>Rb<br>85.47 | 38<br>Sr<br>87.62 | 39<br>Y<br>88.91  | 40<br>Zr<br>91.22 | 41<br>Nb<br>92.91 | 42<br>Mo<br>95.95 | 43<br>Tc<br>-     | 44<br>Ru<br>101.1 | 45<br>Rh<br>102.9 | 46<br>Pd<br>106.4 | 47<br>Ag<br>107.9 | 48<br>Cd<br>112.4 | 49<br>In<br>114.8 | 50<br>Sn<br>118.7 | 51<br>Sb<br>121.8 | 52<br>Te<br>127.6 | 53<br>I<br>126.9  | 54<br>Xe<br>131.3 |
| 55<br>Cs<br>132.9 | 56<br>Ba<br>137.3 | 57-71             | 72<br>Hf<br>178.5 | 73<br>Ta<br>180.9 | 74<br>W<br>183.8  | 75<br>Re<br>186.2 | 76<br>Os<br>190.2 | 77<br>Ir<br>192.2 | 78<br>Pt<br>195.1 | 79<br>Au<br>197.0 | 80<br>Hg<br>200.6 | 81<br>Tl<br>204.4 | 82<br>Pb<br>207.2 | 83<br>Bi<br>209.0 | 84<br>Po<br>-     | 85<br>At<br>-     | 86<br>Rn<br>-     |
| 87<br>Fr<br>-     | 88<br>Ra<br>-     | 89-103            | 104<br>Rf<br>-    | 105<br>Db<br>-    | 106<br>Sg<br>-    | 107<br>Bh<br>-    | 108<br>Hs<br>-    | 109<br>Mt<br>-    | 110<br>Ds<br>-    | 111<br>Rg<br>-    | 112<br>Cn<br>-    | 113<br>Nh<br>-    | 114<br>Fl<br>-    | 115<br>Mc<br>-    | 116<br>Lv<br>-    | 117<br>Ts<br>-    | 118<br>Og<br>-    |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   | 57<br>La<br>138.9 | 58<br>Ce<br>140.1 | 59<br>Pr<br>140.9 | 60<br>Nd<br>144.2 | 61<br>Pm<br>-     | 62<br>Sm<br>150.4 | 63<br>Eu<br>152.0 | 64<br>Gd<br>157.3 | 65<br>Tb<br>158.9 | 66<br>Dy<br>162.5 | 67<br>Ho<br>164.9 | 68<br>Er<br>167.3 | 69<br>Tm<br>168.9 | 70<br>Yb<br>173.0 | 71<br>Lu<br>175.0 |                   |
|                   |                   | 89<br>Ac<br>-     | 90<br>Th<br>232.0 | 91<br>Pa<br>231.0 | 92<br>U<br>238.0  | 93<br>Np<br>-     | 94<br>Pu<br>-     | 95<br>Am<br>-     | 96<br>Cm<br>-     | 97<br>Bk<br>-     | 98<br>Cf<br>-     | 99<br>Es<br>-     | 100<br>Fm<br>-    | 101<br>Md<br>-    | 102<br>No<br>-    | 103<br>Lr<br>-    |                   |



**$^1\text{H}$  NMR****Spostamenti chimici dell'idrogeno (in ppm / TMS)****Costanti di accoppiamento H-H (in Hz)**

| Typo di idrogeno                                          | $ J_{ab} $ (Hz)                                                                                 |
|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{R}_2\text{CH}_a\text{H}_b$                         | 4-20                                                                                            |
| $\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{H}_b$             | 2-12<br>if free rotation: 6-8<br>ax-ax (cyclohexane): 8-12<br>ax-eq or eq-eq (cyclohexane): 2-5 |
| $\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{—CR}_2\text{H}_b$ | if free rotation: < 0.1<br>otherwise (rigid): 1-8                                               |
| $\text{RH}_a\text{C=CRH}_b$                               | <i>cis</i> : 7-12<br><i>trans</i> : 12-18                                                       |
| $\text{R}_2\text{C=CH}_a\text{H}_b$                       | 0.5-3                                                                                           |
| $\text{H}_a(\text{CO})\text{—CR}_2\text{H}_b$             | 1-3                                                                                             |
| $\text{RH}_a\text{C=CR—CR}_2\text{H}_b$                   | 0.5-2.5                                                                                         |

eq = equatorial, ax = axial

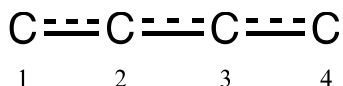
**Tabella di spettroscopia IR**

| <b>Vibrational mode</b>          | <b><math>\sigma</math> (cm<sup>-1</sup>)</b> | <b>Intensity</b> |
|----------------------------------|----------------------------------------------|------------------|
| alcohol O—H (stretching)         | 3600-3200                                    | strong           |
| carboxylic acid O—H (stretching) | 3600-2500                                    | strong           |
| N—H (stretching)                 | 3500-3350                                    | strong           |
| $\equiv$ C—H (stretching)        | 3300                                         | strong           |
| =C—H (stretching)                | 3100-3000                                    | weak             |
| C—H (stretching)                 | 2950-2840                                    | weak             |
| —(CO)—H (stretching)             | 2900-2800                                    | weak             |
| C $\equiv$ N (stretching)        | 2250                                         | strong           |
| C $\equiv$ C (stretching)        | 2260-2100                                    | variable         |
| aldehyde C=O (stretching)        | 1740-1720                                    | strong           |
| anhydride C=O (stretching)       | 1840-1800; 1780-1740                         | weak; strong     |
| ester C=O (stretching)           | 1750-1720                                    | strong           |
| ketone C=O (stretching)          | 1745-1715                                    | strong           |
| amide C=O (stretching)           | 1700-1500                                    | strong           |
| alkene C=C (stretching)          | 1680-1600                                    | weak             |
| aromatic C=C (stretching)        | 1600-1400                                    | weak             |
| CH <sub>2</sub> (bending)        | 1480-1440                                    | medium           |
| CH <sub>3</sub> (bending)        | 1465-1440; 1390-1365                         | medium           |
| C—O—C (stretching)               | 1250-1050                                    | strong           |
| C—OH (stretching)                | 1200-1020                                    | strong           |
| NO <sub>2</sub> (stretching)     | 1600-1500; 1400-1300                         | strong           |

| Problema | Domanda   | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8   | 9   | 10 | 11 | Totale |
|----------|-----------|---|---|---|---|---|---|---|-----|-----|----|----|--------|
| T1       | Punti     | 3 | 4 | 4 | 2 | 3 | 2 | 2 | 4.5 | 2.5 | 3  | 3  | 33     |
| 6%       | Punteggio |   |   |   |   |   |   |   |     |     |    |    |        |

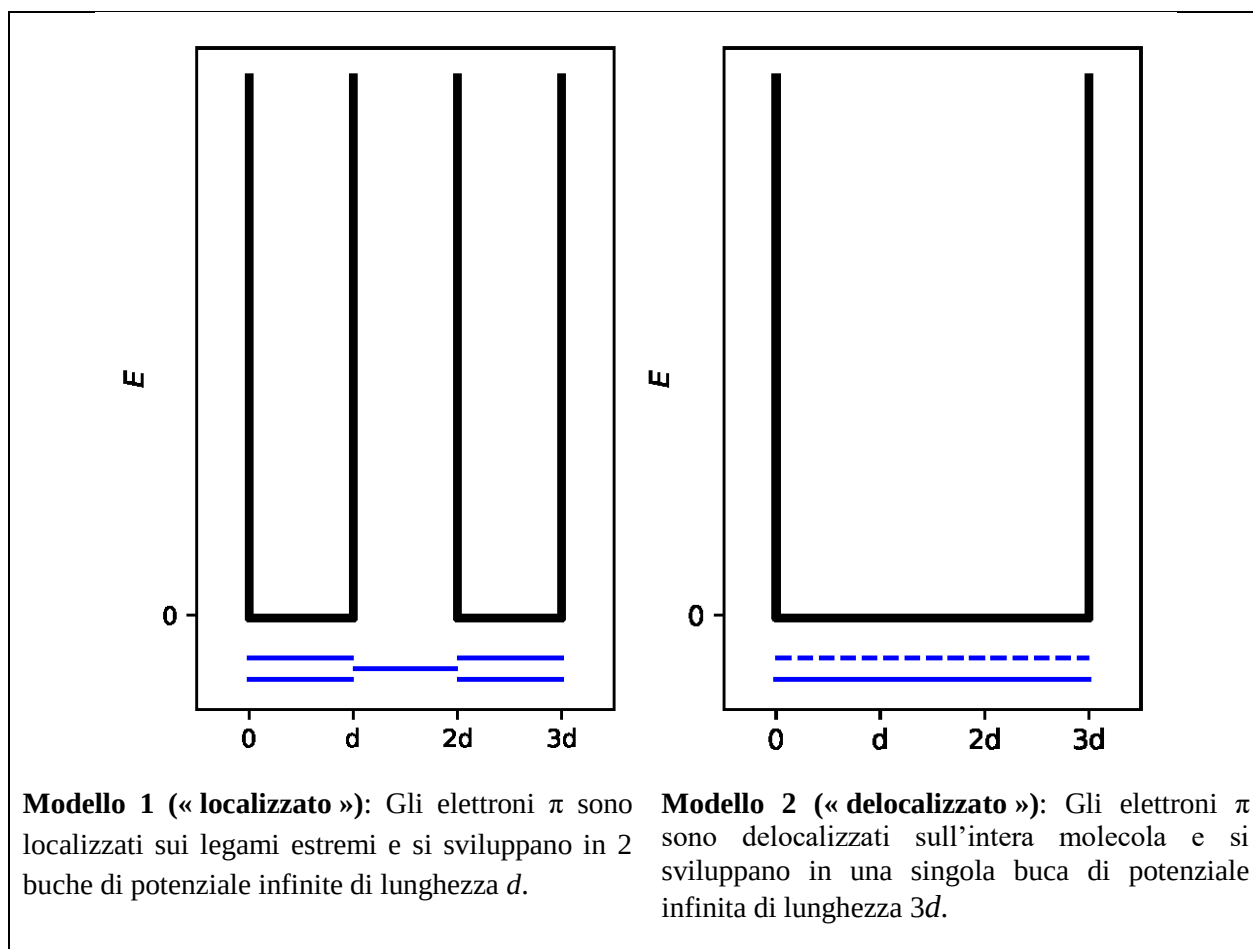
## Problema T1: Buca di potenziale infinita e butadiene

La molecola di buta-1,3-diene è spesso scritta come  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , alternando un legame singolo e uno doppio. Ciò nonostante, la sua reattività chimica non è consistente con questa rappresentazione e gli elettroni  $\pi$  sono meglio descritti da una distribuzione lungo i tre legami:



Questo sistema può essere modellato come una scatola monodimensionale (ossia il sistema buca di potenziale infinita) dove gli elettroni sono liberi. L'energia di un elettrone in una buca di potenziale infinita di lunghezza  $L$  è:  $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$ , dove  $n$  è un numero intero positivo **diverso da zero**.

- Vengono studiati due diversi modelli. **Disegna per ogni modello** almeno i tre livelli energetici  $E_n$  più bassi nel rispettivo diagramma, mostrando come l'energia relativa dei livelli differisca tra i due modelli.





2. **Sistema** gli elettroni  $\pi$  per il modello 1 nel diagramma precedente ed **esprimi** l'energia totale del sistema  $\pi$  nel modello 1, come funzione di  $h$ ,  $m_e$  e  $d$ .

$$E(1) =$$

3. **Sistema** gli elettroni  $\pi$  per il modello 2 nel diagramma precedente ed **esprimi** l'energia totale del sistema  $\pi$  nel modello 2, come funzione di  $h$ ,  $m_e$  e  $d$ .

$$E(2) =$$

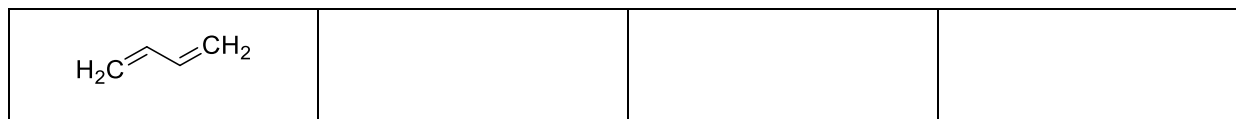
L'energia di coniugazione è pari all'energia totale dell'effettivo sistema  $\pi$  meno la somma delle energie delle molecole di etilene che coinvolgono lo stesso numero di elettroni.

4. **Esprimi** l'energia di coniugazione  $\Delta E_c$  del butadiene, come funzione di  $h$ ,  $m_e$  e  $d$ .

$$\Delta E_c =$$

I modelli 1 e 2 sono tuttavia troppo semplicistici. Un nuovo modello verrà descritto di seguito.

5. **Disegna** 3 diverse strutture di risonanza del butadiene usando la notazione di Lewis.



Per prendere in considerazione la dimensione degli atomi di carbonio, il modello 2 viene modificato nel modello 3, come segue:

- la nuova lunghezza della buca di potenziale  $L$  è compresa tra ascissa 0 e  $L$ ;
- gli atomi di carboni sono posizionati alle ascisse  $L/8$ ;  $3L/8$ ;  $5L/8$  e  $7L/8$ .

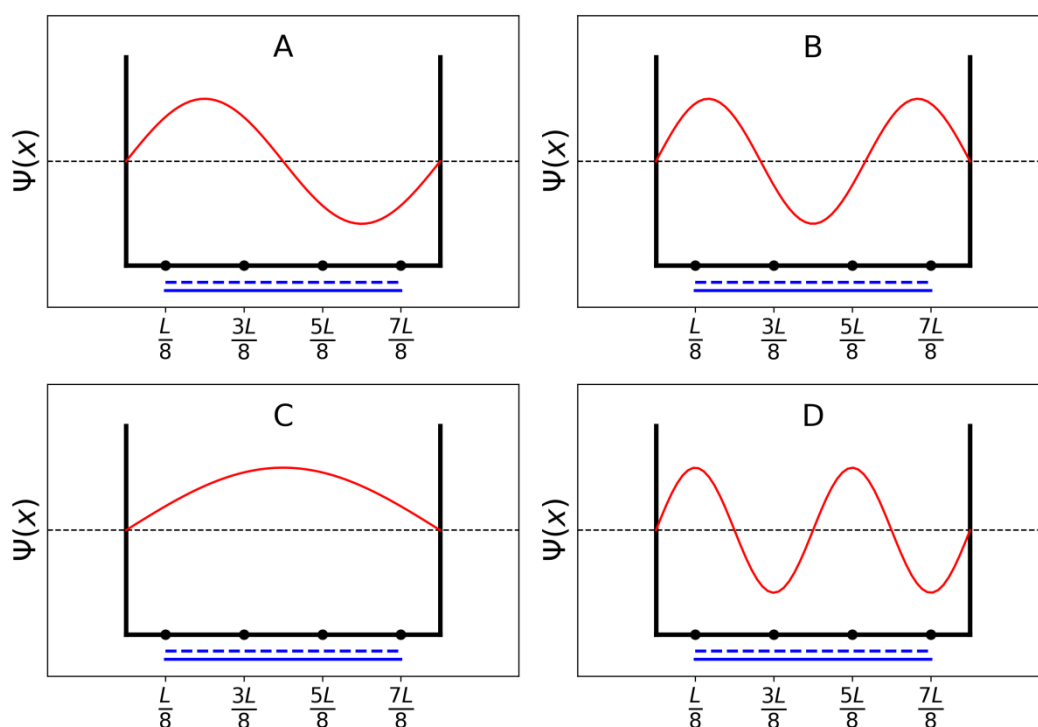
Per ogni livello  $n$ , la funzione d'onda  $\pi$  è:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

e la densità degli elettroni  $\pi$  per un sistema con  $N$  elettroni  $\pi$  è:

$$\rho(x) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(x)|^2$$

Le 4 funzioni d'onda  $\pi$ , che corrispondono agli orbitali molecolari di sistema  $\pi$ , sono rappresentati qui sotto (**in ordine arbitrario**).



6. **Ordina** le energie delle quattro funzioni d'onda  $\pi$  ( $E_A$ ,  $E_B$ ,  $E_C$  e  $E_D$ ).

|             |
|-------------|
| $<$ $<$ $<$ |
|-------------|

7. **Fornisci** un'etichetta (A, B, C o D) agli orbitali che sono riempiti con gli elettroni del butadiene.

8. Nell'ambito del modello 3, **fornisci** i valori delle funzioni d'onda  $\pi \psi_n$  per i livelli occupati nelle posizioni 0,  $L/4$  e  $L/2$ , per  $n = 1$  e  $n = 2$ , come funzione di  $L$ .

$$\psi_1(0) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{2}\right) =$$

$$\psi_2(0) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{2}\right) =$$

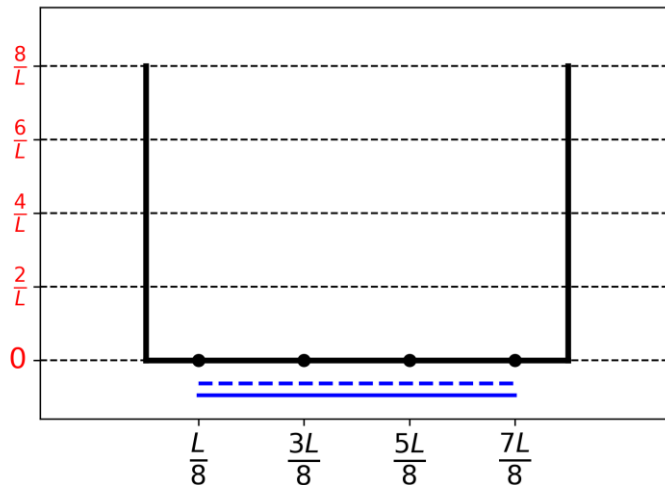
9. Nell'ambito del modello 3, **fornisci** il valore della densità degli elettroni  $\pi$  alle posizioni 0,  $L/4$  e  $L/2$ .

$$\rho(0) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{2}\right) =$$

10. **Disegna** la densità degli elettroni  $\pi$  tra 0 e  $L$ .



11. Utilizzando i simboli  $=$  o  $<$ , **ordina** i seguenti legami (B1, B2, ..., B5) per la lunghezza crescente:

- B1: C1C2 nella molecola di butadiene  
B2 : C2C3 nella molecola di butadiene  
B3 : C3C4 nella molecola di butadiene  
B4 : CC nella molecola di etene  
B5 : CC nella molecola di etene

| Problema | Domanda   | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | Totale |
|----------|-----------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|--------|
| T2       | Punti     | 1 | 4 | 2 | 3 | 3 | 6 | 4 | 1 | 8 | 2  | 34     |
| 7%       | Punteggio |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |        |

## Problema T2: Produzione di idrogeno attraverso water-splitting

Dati:

| Composto                                           | H <sub>2</sub> (g) | H <sub>2</sub> O(l) | H <sub>2</sub> O(g) | O <sub>2</sub> (g) |
|----------------------------------------------------|--------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| $\Delta_f H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )         | 0                  | -285.8              | -241.8              | 0                  |
| $S_m^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) | 130.6              | 69.9                | 188.7               | 205.2              |

L'idrogeno molecolare (H<sub>2</sub>) può essere utilizzato come un'alternativa ai combustibili che emettono diossido di carbonio. Pertanto, la grande sfida è rappresentata dalla riduzione dei costi e dell'impatto ambientale della sua produzione. In questo ambito, una tecnologia molto promettente è il water-splitting.

1. **Scrivi** l'equazione bilanciata della reazione di splitting di acqua liquida utilizzando 1 come coefficiente stechiometrico per l'acqua.

2. Utilizzando solo i dati termodinamici forniti, **giustifica numericamente** se questa reazione è termodinamicamente favorevole a 298 K.

Calcoli:

La reazione è termodinamicamente favorevole?

☐ Sì

☐ No

Lo splitting dell'acqua può essere realizzato elettrochimicamente utilizzando due elettrodi in un bagno di acqua acid, connesso ad un generatore (Fig. 1). Si formano bolle di gas presso entrambi gli elettrodi.

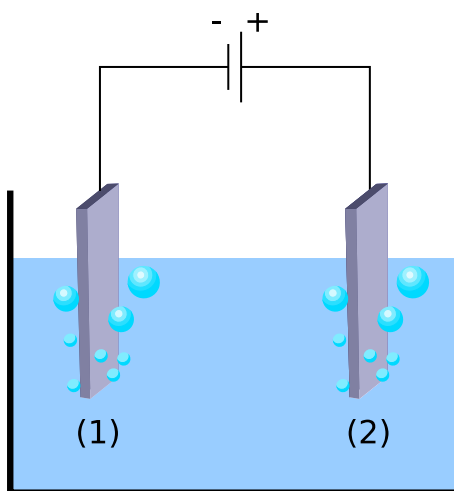


Fig. 1 – Cella elettrochimica dello splitting di acqua.

3. **Scrivi** le semi reazioni elettrochimiche nette e bilanciate che si verificano ad ogni elettrodo.

Sull'elettrodo (1):

Sull'elettrodo (2):

4. Utilizzando solo i dati termodinamici forniti (o riferendoti alla domanda 2), **deduci** quali siano le condizioni sul potenziale applicato tra gli elettrodi  $E_{\text{appl}}$  comparato al valore di  $E_{\text{th}}$  affinché il processo sia termodinamicamente favorevole a 298 K, quando tutti i reagenti e i prodotti sono nel loro stato standard. **Segna** la condizione corretta e **fornisci** il valore numerico con 3 cifre decimali.

Calcoli:

☐  $E_{\text{appl}} = E_{\text{th}}$

☐  $E_{\text{appl}} > E_{\text{th}}$

☐  $E_{\text{appl}} < E_{\text{th}}$

$E_{\text{th}} = \dots\dots\dots \text{V}$  (fornisci il risultato con 3 cifre decimali)

*Se non puoi calcolare  $E_{\text{th}}$ , puoi usare il valore 1.200 V  
per il resto dei calcoli del problema.*

Sperimentalmente, per osservare lo splitting d'acqua è necessario un potenziale più alto. Considerato un dato catodo Pt, il potenziale minimo necessario per osservare lo splitting d'acqua,  $E_{\text{min}}$ , dipende dalla natura dell'anodo, come mostrato nella tabella sottostante:

| Anodo                          | $E_{\min}$ (V) |
|--------------------------------|----------------|
| IrO <sub>x</sub>               | 1.6            |
| NiO <sub>x</sub>               | 1.7            |
| CoO <sub>x</sub>               | 1.7            |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.9            |

La differenza tra  $E_{\min}$  e  $E_{\text{th}}$  è responsabile per le perdite nel dispositivo.

5. **Fonisci** l'espressione per il rendimento del dispositivo (power efficiency)  $\eta_{\text{elec}}$  (frazione di potenza usata per lo splitting dell'acqua) come funzione di  $E_{\text{th}}$  e  $E_{\min}$ . Assumi uno stesso valore di corrente  $I$ , **calcola** il rendimento (power efficiency) dell'elettrolisi dell'acqua quando sono utilizzati Pt come catodo e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> come anodo. **Dichiara** quale anodo è il più efficiente.

$\eta_{\text{elec}} =$

Rendimento quando sono utilizzati Pt e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> come elettrodi:

$\eta_{\text{elec}} =$  %

Anodo più efficiente:

*Se non riesci a calcolare  $\eta_{\text{elec}}$ , il valore  $\eta_{\text{elec}} = 75\%$  può essere utilizzato per i restanti calcoli nel problema.*

Un'alternativa all'elettrolisi dell'acqua è lo splitting fotocatalitico diretto dell'acqua. Esso utilizza un semiconduttore che può essere attivato attraverso l'assorbimento di luce.



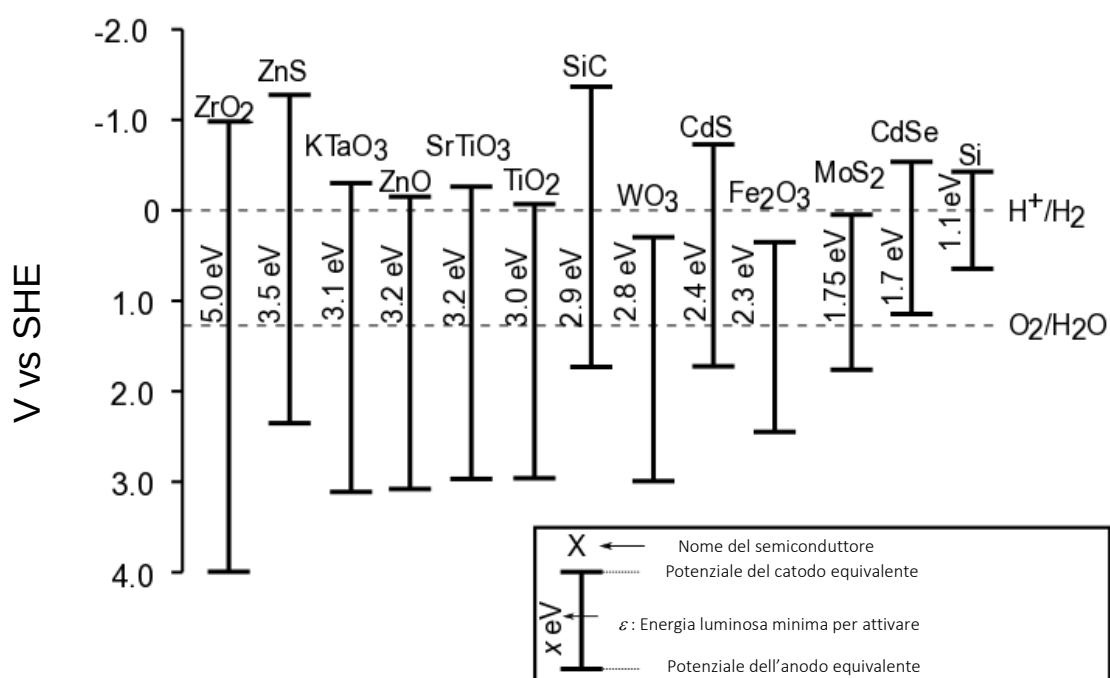


Fig. 2 – Condizioni di attivazione e potenziali degli elettrodi equivalenti. La linea tratteggiata corrisponde all'ossidazione dell'acqua e ai potenziali di riduzione.  
SHE = Elettrodo standard idrogeno

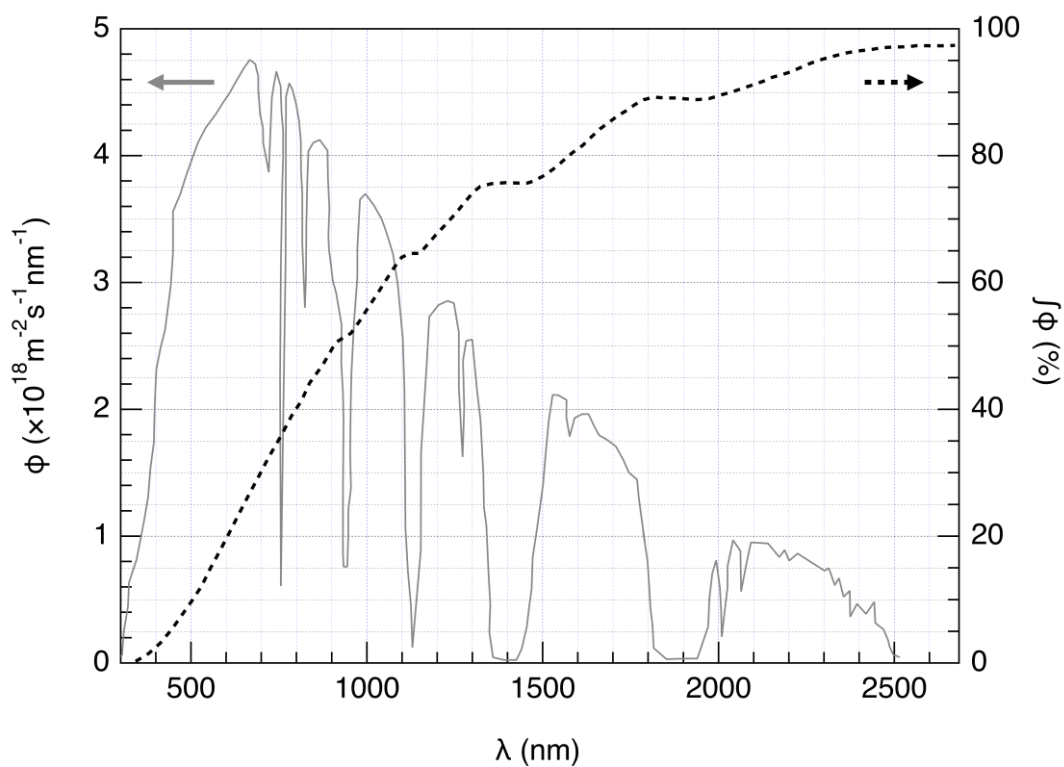


Fig. 3 – Asse sinistro: Distribuzione spettrale del flusso solare di fotoni  $\phi$ . Il flusso di fotoni rappresenta il numero di fotoni per unità di area e unità di tempo che arrivano sul semiconduttore. Asse destro e linea tratteggiata: flusso di fotoni cumulativo (ossia la frazione di flusso di fotoni con lunghezza d'onda più bassa).

6. **Calcola** la frazione di flusso solare di fotoni che può attivare i seguenti semiconduttori:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Si}$ . **Esprimi** esplicitamente le equazioni e le unità di misura utilizzate per il calcolo.

Spiegazione / calcoli:

|                | Frazione<br>approssimata |
|----------------|--------------------------|
| $\text{TiO}_2$ | %                        |
| $\text{CdS}$   | %                        |
| $\text{Si}$    | %                        |

L'attivazione del semi-conduttore si manifesta in una modifica dei potenziali di superficie, cosicché il semi-conduttore possa essere visto come due elettrodi a diversi potenziali.

7. Utilizzando i dati presenti nella Fig 2, **scegli** il/i semiconduttore(i) dalla seguente lista che, una volta attivati, possano agire sia come anodi che come catodi nella reazione di splitting dell'acqua.

|                                           |                                                         |                                           |                                          |
|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> ZrO <sub>2</sub> | <input type="checkbox"/> ZnO                            | <input type="checkbox"/> TiO <sub>2</sub> | <input type="checkbox"/> WO <sub>3</sub> |
| <input type="checkbox"/> CdS              | <input type="checkbox"/> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | <input type="checkbox"/> CdSe             | <input type="checkbox"/> Si              |

8. **Indica** il semiconduttore che, usato sia come anodo che come catodo, ti aspetti essere il più efficiente nello splitting dell'acqua a seguito di irraggiamento solare.

Recentemente è stata studiata l'evoluzione di H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> quando un semiconduttore è irraggiato da una luce solare simulata a  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  e a  $p_{\text{atm}}$ . Utilizzando una luce incidente con potenza pari a  $P = 1.0\text{ kW m}^{-2}$  e un foto-elettrodo di area  $S = 16\text{ mm}^2$ , la produzione di  $V = 0.37\text{ cm}^3$  di H<sub>2</sub>(g) viene misurata dopo un  $\Delta t = 1$  ora di reazione.

9. **Calcola** il rendimento  $\eta_{\text{direct}}$  della reazione di conversione.

Calcolo:

$\eta_{\text{direct}} =$  %

*Se non riesci a calcolare  $\eta_{\text{direct}}$ , il valore  $\eta_{\text{direct}} = 10\%$  può essere utilizzato nel resto del problema.*

Due metodi per convertire l'energia solare in idrogeno possono quindi essere comparati: la diretta fotocatalisi, e l'indiretta foto-elettrolisi combinata a un pannello fotovoltaico con un elettrolizzatore. L'efficienza dei pannelli fotovoltaici sul mercato è attorno a  $\eta_{\text{panels}} = 20\%$ .

10. **Compara** il rendimento dei due metodi,  $\eta_{\text{diretto}}$  e  $\eta_{\text{indiretto}}$ , utilizzando  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e Pt come elettrodi per l'elettrolisi.

Calcoli:

☐  $\eta_{\text{diretto}} > \eta_{\text{indiretto}}$

☐  $\eta_{\text{diretto}} \approx \eta_{\text{indiretto}}$

☐  $\eta_{\text{diretto}} < \eta_{\text{indiretto}}$

| Problema | Domanda   | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | Totale |
|----------|-----------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|--------|
| T3<br>5% | Punti     | 1 | 3 | 3 | 3 | 4 | 2 | 7 | 2 | 2 | 3  | 4  | 6  | 40     |
|          | Punteggio |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |        |

## Problema T3: Cloruro d'argento

### Dati a 298 K:

$$pK_{s1}(\text{AgCl}) = 9.7; pK_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$$

$$\text{Costante di formazione del complesso } [\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+: \beta_n = 10^{7.2}$$

Potenziali rispetto all'elettrodo standard a idrogeno:

$$\text{Potenziale standard di } \text{Ag}^+/\text{Ag(s)}: E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0.80 \text{ V}$$

$$\text{Potenziale apparente di } \text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq}) \text{ (in seawater)}: E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})) = 0.75 \text{ V}$$

### Parte A: Citazioni da una lezione di chimica di Louis Joseph Gay-Lussac

Le citazioni seguenti provenienti da una lezione di chimica di Louis Joseph Gay-Lussac (Chimico e fisico francese, 1778–1850) si riferiscono ad alcune proprietà del cloruro d'argento.

**Citazione A:** “Ora parlerò del cloruro d'argento, un solido bianco latte. Esso si ottiene facilmente versando acido cloridrico in una soluzione acquosa di nitrato d'argento.”

**Citazione B:** “Questo sale non ha sapore finché è insolubile.”

**Citazione C:** “Questo composto è completamente insolubile in alcol e allo stesso modo negli acidi, fatta eccezione per l'acido cloridrico concentrato che lo dissolve rapidamente.”

**Citazione D:** “D'altra parte, il cloruro d'argento è altamente solubile in soluzioni acquose che contengono ammoniaca.”

**Citazione E:** “Poi, possiamo far riapparire il cloruro d'argento attraverso l'aggiunta di un acido che reagisce con l'ammoniaca.”

**Citazione F:** “Se utilizzate una ciotola fatta d'argento per far evaporare l'acqua salata del mare, otterrete cloruro di sodio impuro, mescolato ad un solido bianco latte.”

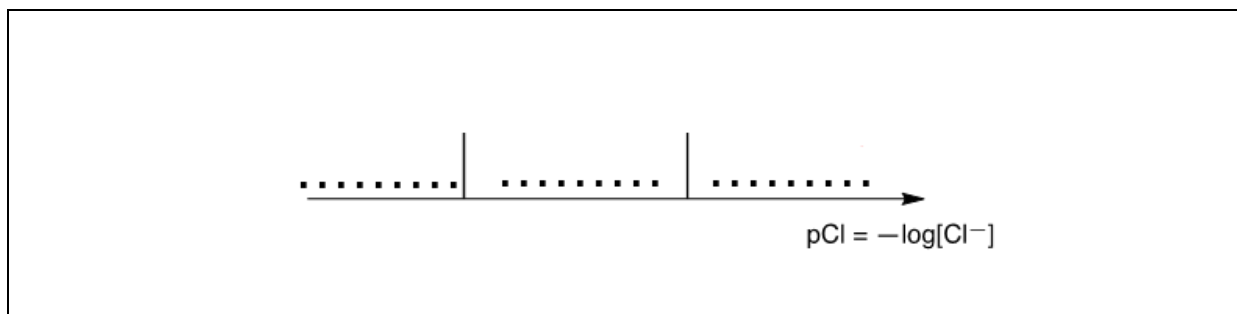
1. **Citazione A:** Scrivi l'equazione chimica bilanciata di sintesi del  $\text{AgCl(s)}$ .

2. **Citazione B:** Calcola la solubilità  $s$  di  $\text{AgCl(s)}$  in acqua a 298 K in  $\text{mol L}^{-1}$ .

Calcolo:

$s =$   $\text{mol L}^{-1}$

3. **Citazione C:** In una soluzione altamente concentrata di ioni cloruro, si forma un complesso di stechiometria ben definita 1:2. Sul seguente asse qualitativo (dove il  $pCl$  aumenta da sinistra verso destra), posiziona in ogni spazio la specie che contiene argento che è predominante (o, per i solidi, che esiste). Non sono previsti valori di  $pCl$  ai confini.



**Citazione D:** Quando si aggiunge ammoniaca al cloruro d'argento, si forma un complesso di stechiometria ben definita  $n$ .

4. **Scrivi** l'equazione bilanciata che corrisponde alla sintesi del complesso  $[Ag(NH_3)_n]^+$  partendo da cloruro d'argento e **calcola** la corrispondente costante di equilibrio.

Equazione:

Calcolo:

$K =$

*Se non riesci a calcolare  $K$ , puoi utilizzare il seguente valore per i prossimi calcoli:  $K = 10^{-3}$*

5. L'ammoniaca è aggiunta a 0.1 mol di cloruro d'argento in 1 L d'acqua fino a che anche l'ultimo granello di solido scompare. In questo momento,  $[\text{NH}_3] = 1.78 \text{ mol L}^{-1}$ . **Determina** la stechiometria del complesso trascurando gli effetti della diluizione.

Calcolo:

$$n =$$

6. **Scrivi** l'equazione chimica bilanciata che corrisponde alla **citazione E**.

7. Assumi che l'acqua di mare sia leggermente basica e ricca di diossigeno, e che l'argento metallico possa ridurre il diossigeno in queste condizioni, **scrivi** un'equazione chimica bilanciata che corrisponda alla formazione del solido di cui si fa menzione nella **citazione F**. Per il diossigeno viene scelto come coefficiente stechiometrico 1. **Calcola** la sua costante di equilibrio a 298 K.

Equazione:

Calcolo:

$$K =$$

**Parte B: Metodo di Mohr**

Il metodo di Mohr si basa sulla titolazione colorimetrica di  $\text{Cl}^-$  con  $\text{Ag}^+$  in presenza di cromato di potassio ( $2\text{K}^+$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ). Vengono aggiunte 3 gocce ( $\sim 0.5 \text{ mL}$ ) di una soluzione di  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  circa  $7.76 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  ad un volume  $V_0 = 20.00 \text{ mL}$  di una soluzione di cloruro di sodio con concentrazione ignota  $C_{\text{Cl}}$ . Questa soluzione viene poi titolata con nitrato d'argento ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) a concentrazione  $C_{\text{Ag}} = 0.050 \text{ mol L}^{-1}$ , che immediatamente porta alla formazione del solido **A**. Un precipitato rosso (solido **B**) appare a  $V_{\text{Ag}} = 4.30 \text{ mL}$ .

8. Scrivi le equazioni bilanciate delle due reazioni che avvengono durante l'esperimento. Calcola le corrispondenti costanti di equilibrio.

$$K^\circ_1 =$$

$$K^\circ_2 =$$



9. **Identifica** i due solidi.

Solido **A**:

Solido **B**:

10. **Calcola** la concentrazione ignota  $C_{\text{Cl}}$  degli ioni cloruro nella soluzione di cloruro di sodio.

Calcolo:

$$C_{\text{Cl}} = \quad \text{mol L}^{-1}$$

*Se non riesci a calcolare  $C_{\text{Cl}}$ , puoi utilizzare il valore  $C_{\text{Cl}} = 0.010 \text{ mol L}^{-1}$  per i restanti calcoli del problema.*

11. **Calcola** il volume minimo  $V_{\text{Ag}}(\text{min})$  per il quale  $\text{AgCl(s)}$  precipita.

Calcolo:

$$V_{\text{Ag}}(\text{min}) = \quad \text{mL}$$

12. **Calcola** la concentrazione residua  $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$  di ioni cloruro quando il cromato d'argento inizia a precipitare. Comparando due valori, **giustifica** perché il  $\text{CrO}_4^{2-}$  è un buon indicatore di fine titolazione.

Calcolo:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{res}} = \quad \quad \text{mol L}^{-1}$$

$\text{CrO}_4^{2-}$  è un buon indicatore di fine titolazione perché:

| Problema | Domanda   | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8  | Totale |
|----------|-----------|---|---|---|---|---|---|---|----|--------|
| T4<br>7% | Punti     | 6 | 9 | 8 | 5 | 6 | 2 | 2 | 12 | 50     |
|          | Punteggio |   |   |   |   |   |   |   |    |        |

## Problema T4: Dalla polvere da sparo alla scoperta dello iodio

Nel 19° secolo l'imprenditore francese B. Courtois si era specializzato nella produzione del nitrato **A** ( $\mathbf{M_A(NO_3)_m}$ ), utilizzato per la polvere da sparo. Inizialmente importato dall'Asia, **A** fu successivamente prodotto dal nitrato **B** ( $\mathbf{M_B(NO_3)_n}$ ) usando una reazione di scambio con il composto **C**, ottenuto dalle alghe.

1. **Trova** le formule dei nitrati **A** e **B** sapendo che sono sali anidri di metalli alcalini o alcalino-terrosi ( $\mathbf{M_A}$  e  $\mathbf{M_B}$ ). Uno di questi nitrati contiene non più dell'1 w% di impurezze non-metalliche, mentre l'altro contiene  $9 \pm 3$  w% di impurezze. Il contenuto di metalli  $\mathbf{M_A}$  e  $\mathbf{M_B}$  nei campioni è 38.4 w% e 22.4 w%, rispettivamente. **Completa** la tua risposta con opportuni calcoli.

**A:**                      e                      **B:**

Per ottenere **A**, 262.2 g del composto solido **C** sono stati aggiunti alla soluzione contenente 442.8 g di **B**. Considera che **B** è in eccesso. Quindi, 190.0 g di precipitato bianco di **D** si sono formati e raccolti per filtrazione. Il filtrato è stato evaporato, e la miscela solida ottenuta **E** fu riscaldata fino a massa costante del campione (contenente solo nitriti,  $\text{NO}_2^-$ ). L'unico prodotto gassoso fu l'ossigeno: 60.48 L a 0 °C a 1 atm (l'ossigeno può essere considerato come gas ideale).

2. **Calcola** la composizione (in w%) della miscela **E** considerando che contiene solo i composti **A** e **B** e nessun'altra impurezza, e che **C** è stato ottenuto puro nello stato anidro.

w% of **A**:

and of **B**:

3. **Determina** le formule dei composti **C** e **D** e **scrivi** l'equazione bilanciata della reazione tra **B** e **C**.

**C:**                      e                      **D:**

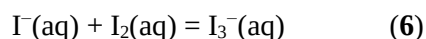
Reazione tra **B** e **C**:

Nel 1811, lavorando con ceneri di alghe, Courtois osservò che i contenitori di rame si logoravano più velocemente del solito. Mentre stava studiando questo fenomeno, il suo gatto entrò nel laboratorio e fece cadere l'acido solforico concentrato sulle ceneri anidre delle aghe: si svilupparono all'istante vapori violetti (**1**, l'acido solforico è l'agente ossidante); lo iodio ( $I_2$ ) era appena stato scoperto! Lo iodio era la causa della corrosione del rame (**2**). Comunque, per le applicazioni mediche dello iodio, Courtois aprì una nuova attività per produrlo tramite reazione delle alghe con cloro (**3**). Oggi lo iodio è preparato dal set di reagenti ( $NO_3^-$ ,  $I^-$ ,  $H^+$ ) (**4**) o ( $IO_3^-$ ,  $I^-$ ,  $H^+$ ) (**5**).

4. **Scrivi** le equazioni bilanciate per le reazioni **1–5**.

|          |
|----------|
| <b>1</b> |
| <b>2</b> |
| <b>3</b> |
| <b>4</b> |
| <b>5</b> |

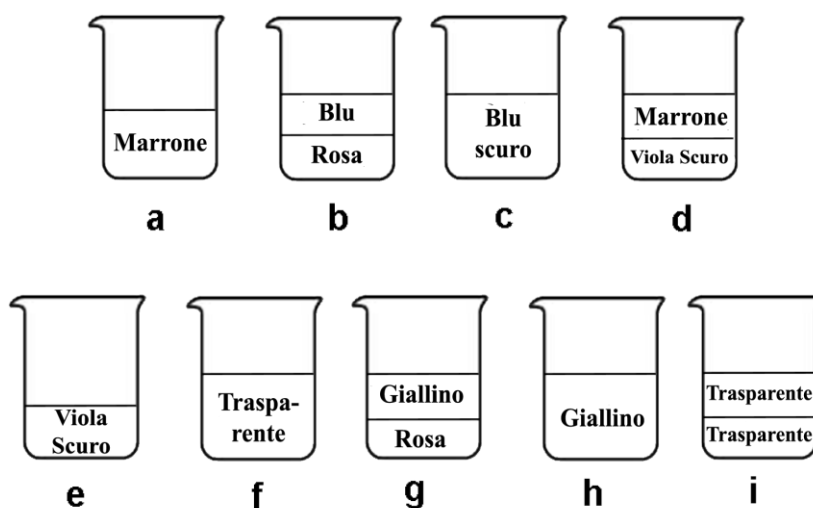
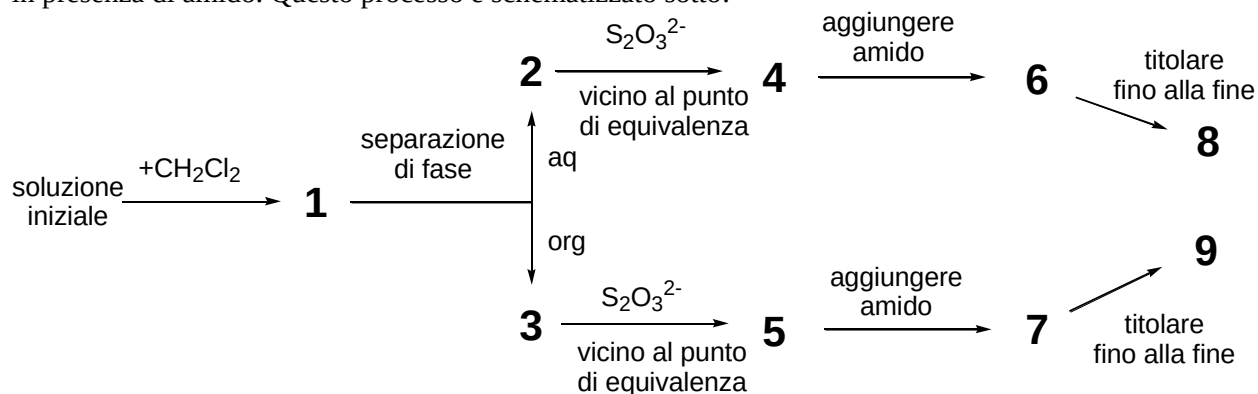
La solubilità dello iodio è molto bassa in acqua ma aumenta molto se sono aggiunti ioni ioduro. Insieme essi formano ioni triioduro,  $I_3^-$ :



L'equilibrio (**6**) può essere studiato tramite estrazione di iodio con diclorometano. Infatti  $I^-$  and  $I_3^-$  non si sciolgono in solventi organici al contrario di  $I_2$ , che quando viene estratto è 15 volte più concentrato in diclorometano che in acqua.

Il seguente esperimento è stato condotto. Per preparare la soluzione iniziale, pochi cristalli di iodio solido furono dissolti in 50.0 mL di una soluzione acquosa di ioduro di potassio (0.1112 g). Quindi

furono aggiunti 50.0 mL of diclorometano, e la miscela fu agitata vigorosamente. Dopo la separazione delle fasi, ognuna delle fasi fu titolata con 16.20 mL (fase organica) e con 8.00 mL (fase acquosa) della soluzione acquosa standard di tiosolfato pentaidrato di sodio (14.9080 g in 1.000 L di soluzione) in presenza di amido. Questo processo è schematizzato sotto:



5. **Trova** la corrispondenza tra i passaggi nello schema (1–9) e le figure schematiche che li rappresentano (a–i).

| Palchi   | Figura |
|----------|--------|
| <b>1</b> |        |
| <b>2</b> |        |
| <b>3</b> |        |
| <b>4</b> |        |
| <b>5</b> |        |
| <b>6</b> |        |
| <b>7</b> |        |
| <b>8</b> |        |
| <b>9</b> |        |

6. **Scrivi** le equazioni bilanciate per le due reazioni chimiche possibili nella fase acquosa durante la titolazione, che coinvolgono le specie dello iodio e il tiosolfato di sodio.

7. **Calcola** la massa dello iodio utilizzato per preparare la soluzione iniziale.

$$m(\text{I}_2) = \quad \quad \quad \text{g}$$



8. **Calcola** la costante di equilibrio  $K^\circ$  per l'equilibrio della reazione (6).

$$K^\circ =$$

| Problema | Domanda   | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | Totale |
|----------|-----------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|--------|
| T5       | Punti     | 3 | 4 | 4 | 2 | 5 | 5 | 4 | 3 | 5 | 2  | 2  | 2  | 41     |
| 8%       | Punteggio |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |        |

## Problema T5: Complessi azobenzene - $\beta$ -ciclodestrina per la formazione di nanomacchine.

Le nanomacchine sono assemblaggi molecolari che permettono la trasformazione di una fonte di energia in un nano-movimento per applicazioni come la somministrazione di farmaci. Numerose nanomacchine fanno uso dell'isomerizzazione dei composti azoici ( $R-N=N-R'$ ) al momento dell'irradiazione.

1. **Disegna** gli stereoisomeri dell'azobenzene ( $H_5C_6-N=N-C_6H_5$ ) e **traccia** una linea tra i due atomi di carbonio più distanti. **Confronta** queste due distanze ( $d_{trans}$  e  $d_{cis}$ ).

|                                  |            |
|----------------------------------|------------|
| <i>trans</i>                     | <i>cis</i> |
| Confronto: $d_{trans}$ $d_{cis}$ |            |

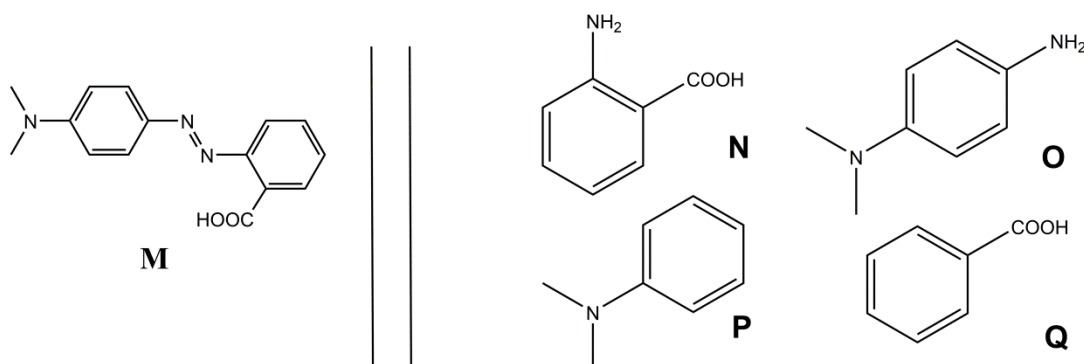


Fig. 1 – Possibili reagenti per la sintesi di **M**.

2. **M può essere sintetizzato** in due tempi a partire da reagenti semplici (Fig. 1). Scegli tra i reagenti suggeriti (da N a Q) quelli che possono fornire a M una regioselettività molto elevata. Il nitrito di sodio ( $\text{NaNO}_2$ ) nell'acido cloridrico acquoso freddo viene utilizzato come reagente per la prima fase della sintesi.

Reagenti:

e

### Determinazione della costante di associazione $K_t$

La  $\beta$ -ciclodestrina (**C**, Fig. 2) è un eptamero ciclico di glucosio, che può formare complessi di inclusione con i composti azoici. Nei compiti da 3 a 6, determineremo per spettroscopia la costante di associazione  $K_t$ , corrispondente alla formazione del complesso di inclusione **CM<sub>trans</sub>** come descritto in Fig. 2.

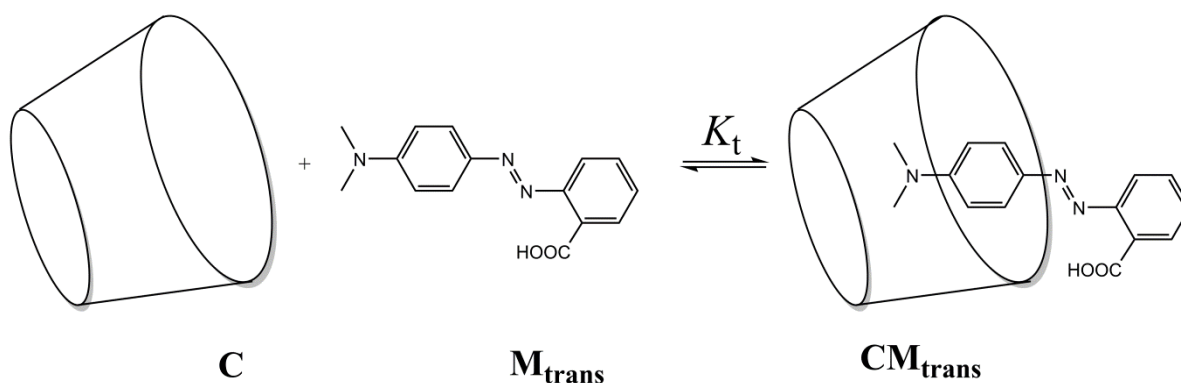


Fig. 2 – Formazione del complesso di inclusione **CM<sub>trans</sub>**.

Diverse soluzioni vengono preparate mescolando **C** e **M<sub>trans</sub>** in proporzioni diverse per raggiungere le concentrazioni iniziali  $[\text{C}]_0$  e  $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$ . Mentre  $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$  è identico per tutte le soluzioni,  $[\text{C}]_0$  varia. Seguiamo, a una lunghezza d'onda fissa, l'evoluzione della differenza di assorbanza  $\Delta A$  tra l'assorbanza di ciascuna soluzione e la soluzione di **M<sub>trans</sub>** pura. I coefficienti di assorbimento molare di **CM<sub>trans</sub>** e **M<sub>trans</sub>** si notano  $\varepsilon_{\text{CMtrans}}$  e  $\varepsilon_{\text{Mtrans}}$ , rispettivamente.  $L$  è la lunghezza del percorso del fascio attraverso il campione. L'assorbanza di **C** ( $\varepsilon_{\text{C}}$ ) è trascurabile.

3. **Dimostra** che  $\Delta A = \alpha \cdot [\mathbf{C}][\mathbf{M}_{\text{trans}}]$  ed **esprimi**  $\alpha$  in termini di costanti conosciute.

Dimostrazione:

$$\alpha =$$

4. **Dimostra** che, quando **C** è in grande eccesso rispetto a  $\mathbf{M}_{\text{trans}}$  (cioè  $[\mathbf{C}]_0 \gg [\mathbf{M}_{\text{trans}}]_0$ ), la concentrazione di **C** può essere considerata costante,  $[\mathbf{C}] \approx [\mathbf{C}]_0$ .

Dimostrazione:

5. **Dimostra** che, quando **C** è in grande eccesso rispetto a **M<sub>trans</sub>** (cioè  $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$ ),  $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$  ed **esprimi**  $\beta$  in termini di costanti e concentrazioni iniziali.

Dimostrazione:

$$\beta =$$

6. **Determina**  $K_t$  usando la seguente curva sperimentale (Fig. 3).

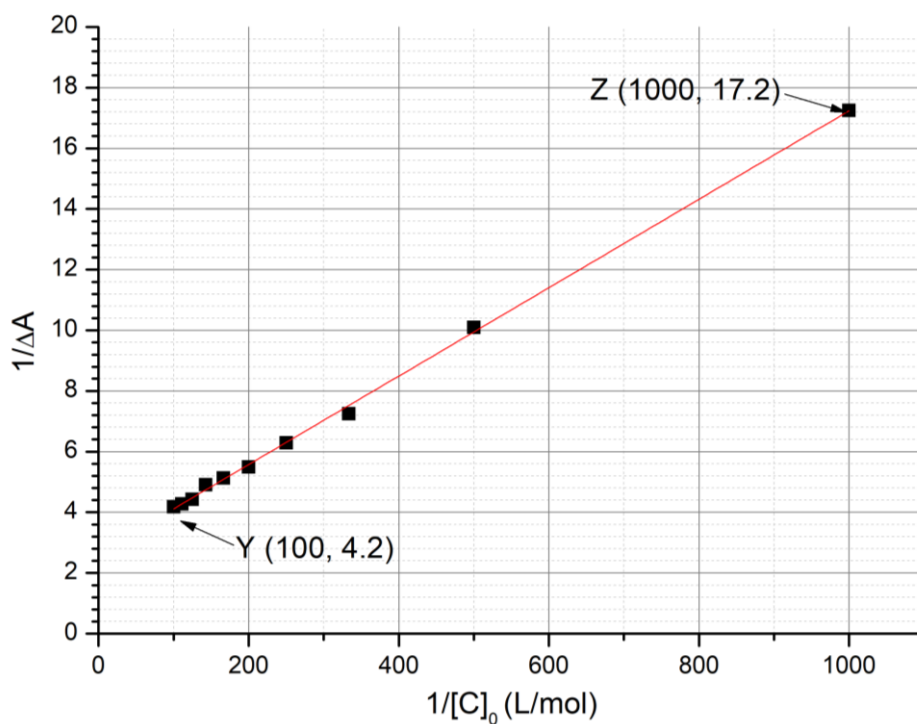


Fig. 3 – Evoluzione di  $1/\Delta A$  in funzione di  $1/[C]_0$ .

Calcoli:

$$K_t =$$

### Determinazione della costante di associazione $K_c$

Nei compiti da 7 a 9, determineremo con studi cinetici la costante di associazione  $K_c$ , corrispondente alla formazione del complesso di inclusione con  $\mathbf{M}_{\text{cis}}$ ,  $\mathbf{CM}_{\text{cis}}$ . Un campione che contiene solo  $\mathbf{M}_{\text{trans}}$  viene irradiato, producendo così una quantità nota di  $\mathbf{M}_{\text{cis}}$ ,  $[\mathbf{M}_{\text{cis}}]_0$ .  $\mathbf{M}_{\text{cis}}$  (libero o all'interno del complesso di inclusione) poi si isomerizza termicamente in  $\mathbf{M}_{\text{trans}}$ . In assenza di  $\mathbf{C}$ , l'isomerizzazione segue una cinetica di primo ordine con una costante di velocità  $k_1$ . Tutti gli equilibri di complessazione sono più veloci dei processi di isomerizzazione. Lo schema cinetico corrispondente a questo esperimento è fornito in Fig. 4.

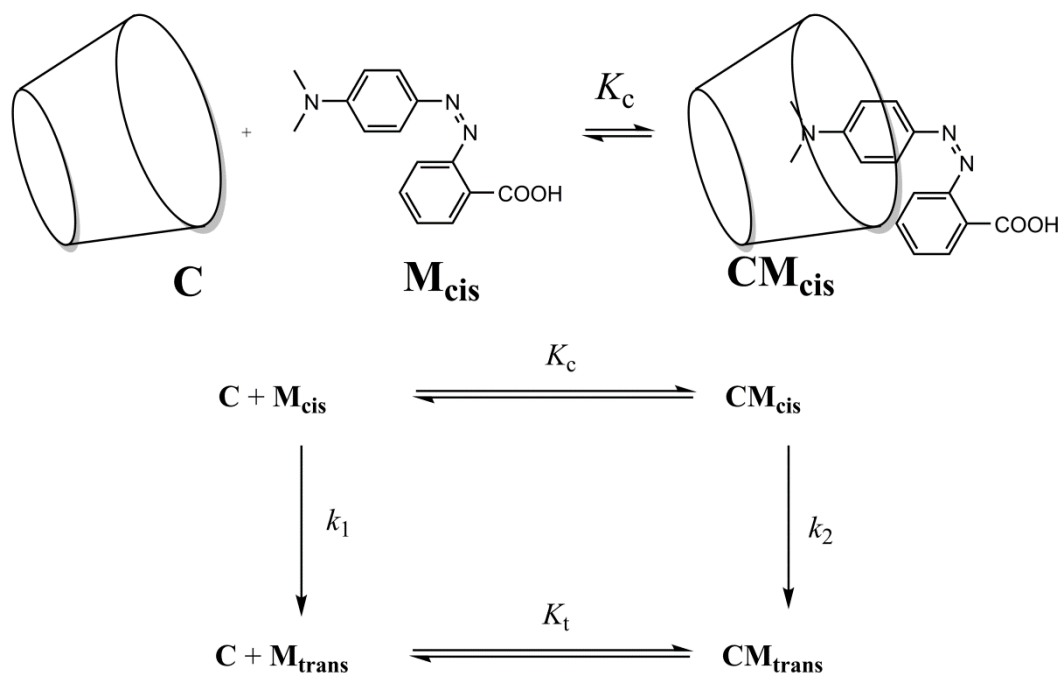


Fig. 4 – Schematico cinetico per l'isomerizzazione di  $\mathbf{M}_{\text{cis}}$  in presenza di  $\mathbf{C}$ .

Il tasso di scomparsa  $r$  per la quantità totale di  $\mathbf{M}_{\text{cis}}$  (libero e complesso) è definito come

$$r = k_1[\mathbf{M}_{\text{cis}}] + k_2[\mathbf{CM}_{\text{cis}}]$$

Sperimentalmente,  $r$  segue un'apparente legge cinetica di primo ordine con una costante di tasso apparente  $k_{\text{obs}}$ :

$$r = k_{\text{obs}}([\mathbf{M}_{\text{cis}}] + [\mathbf{CM}_{\text{cis}}])$$

7. **Dimostra** che  $k_{\text{obs}} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2[\text{C}]}{1 + K_{\text{c}}[\text{C}]}$  e **esprimi**  $\gamma$  e  $\delta$  in termini di costanti conosciute.

Dimostrazione:

$$\gamma =$$

e

$$\delta =$$



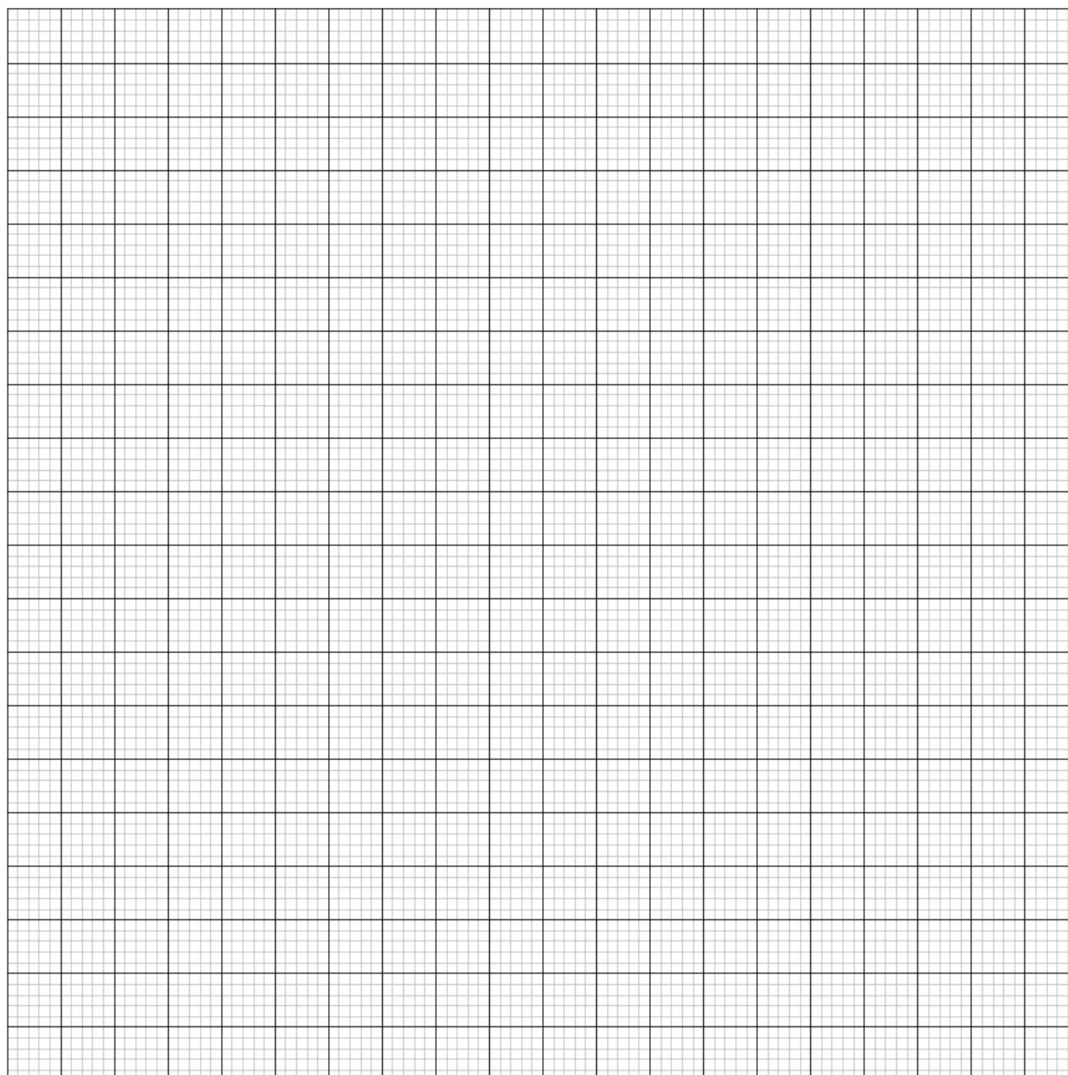
8. **Scegli** in quali condizioni può essere espressa l'emivita  $t_{1/2}$  corrispondente a  $k_{\text{obs}}$  come  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c[\mathbf{C}]_0)$  dato che  $[\mathbf{C}]_0 \gg [\mathbf{M}_{\text{cis}}]_0$ . **Giustifica** matematicamente la tua risposta.

- ☐ Isomerizzazione molto lenta di  $\mathbf{M}_{\text{cis}}$  all'interno della ciclodestrina  
☐ Isomerizzazione molto lenta di  $\mathbf{M}_{\text{cis}}$   
☐  $\mathbf{CM}_{\text{cis}}$  molto stabile  
☐  $\mathbf{CM}_{\text{trans}}$  molto stabile

Dimostrazione:

9. Supponendo che le condizioni nell'attività 8 siano soddisfatte, determina  $k_c$  con una regressione lineare utilizzando i dati riportati qui sotto. È possibile utilizzare una calcolatrice o tracciare un grafico.

| $[\mathbf{C}]_0$ (mol L <sup>-1</sup> ) | $t_{1/2}$ (s) | $[\mathbf{C}]_0$ (mol L <sup>-1</sup> ) | $t_{1/2}$ (s) |
|-----------------------------------------|---------------|-----------------------------------------|---------------|
| 0                                       | 3.0           | $3.0 \cdot 10^{-3}$                     | 5.9           |
| $1.0 \cdot 10^{-4}$                     | 3.2           | $5.0 \cdot 10^{-3}$                     | 7.7           |
| $5.0 \cdot 10^{-4}$                     | 3.6           | $7.5 \cdot 10^{-3}$                     | 9.9           |
| $1.0 \cdot 10^{-3}$                     | 4.1           | $1.0 \cdot 10^{-2}$                     | 12.6          |



Equazione della regressione lineare:

$$K_c =$$

### Formazione di nanomacchine

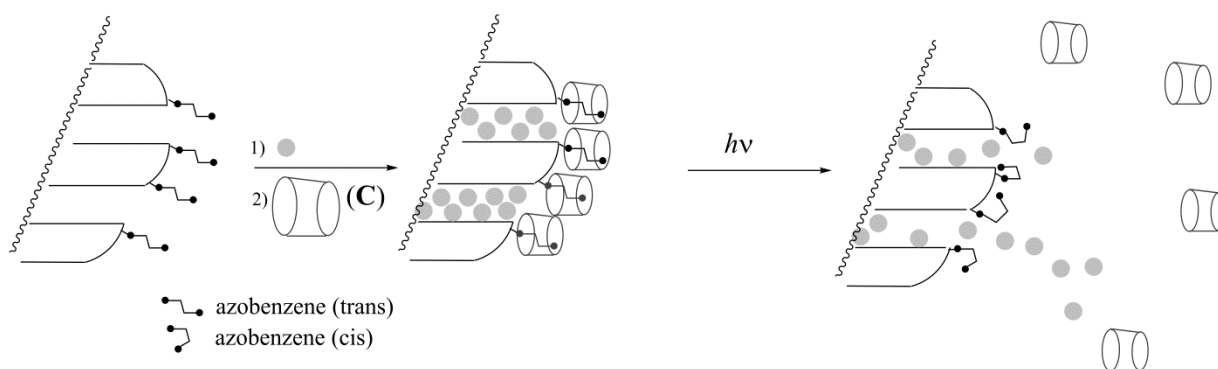


Fig. 5 – Scissione di un complesso di inclusione azobenzene-ciclodestrina indotta da un'isomerizzazione attivata dalla luce, che consente la consegna di un farmaco (sfera grigia).

Un altro composto azobenzenico (per il quale  $K_c \ll K_t$ ), inizialmente in forma trans, viene innestato covalentemente sulla silice (Fig. 5). I pori di silice sono riempiti con un colorante (rodamina B, cerchi grigi in Fig. 5). Dopo l'aggiunta di C, si forma un complesso di inclusione che blocca i pori e impedisce il rilascio del colorante.

10. **Scegli** la condizione più appropriata (solo una scelta) in modo che i pori siano inizialmente bloccati in presenza di C e che la tintura possa essere rilasciata all'irradiazione.

- ☐  $K_t \gg 1$
- ☐  $K_t \gg 1$  e  $K_c \ll 1$
- ☐  $K_t / K_c \ll 1$
- ☐  $K_t \gg 1$  e  $K_c \gg 1$
- ☐  $K_c \ll 1$

Questa polvere di azobenzene-silice caricata con un colorante viene posizionata nell'angolo di una cuvetta (Fig. 6) in modo che questa polvere non possa entrare in soluzione. La polvere viene irradiata ad una lunghezza d'onda  $\lambda_1$  per innescare il rilascio del colorante dai pori (Fig. 5). Per monitorare questo rilascio mediante spettroscopia di assorbanza misuriamo l'assorbanza della soluzione alla lunghezza d'onda  $\lambda_2$ .

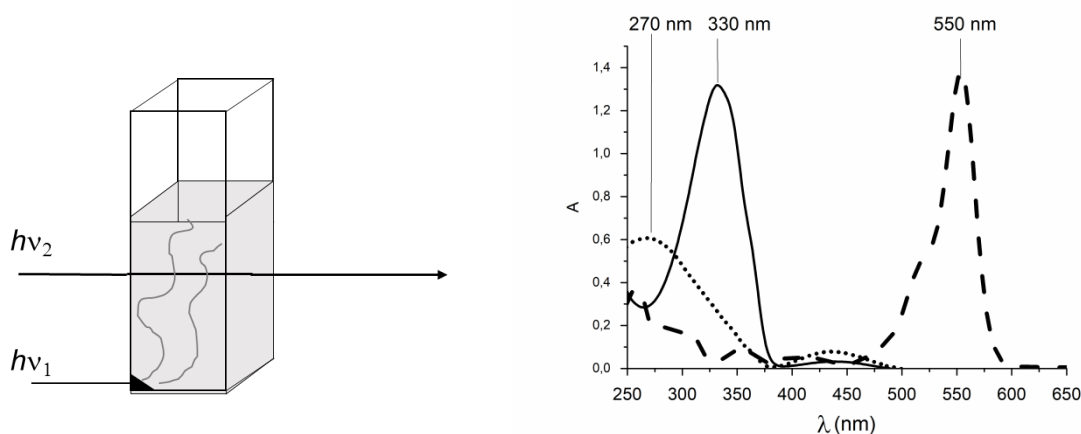


Fig. 6 – A sinistra: setup sperimentale utilizzato per monitorare il rilascio del colorante; a destra: spettri di assorbimento di trans-azobenzene (linea completa), cis-azobenzene (linea tratteggiata) e rodamina B (linea tratteggiata).

11. **Determina**  $\lambda_1$ .

$\lambda_1 =$             nm

12. **Determina**  $\lambda_2$ .

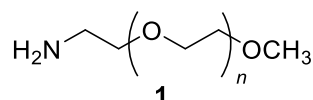
$\lambda_2 =$             nm

| Problema | Domanda   | 1 | 2 | 3 | 4 | 5  | 6 | 7 | 8 | 9 | Totale |
|----------|-----------|---|---|---|---|----|---|---|---|---|--------|
| T6       | Punti     | 4 | 4 | 5 | 3 | 10 | 2 | 9 | 6 | 5 | 48     |
| 8%       | Punteggio |   |   |   |   |    |   |   |   |   |        |

## Problema T6: Caratterizzazione di un copolimero a blocchi

I copolimeri a blocchi, ottenuti collegando polimeri diversi (blocchi), hanno proprietà uniche, come la capacità di autoassemblare. In questo problema, vengono studiate la sintesi e la caratterizzazione di tale macromolecola.

### Studio del primo blocco



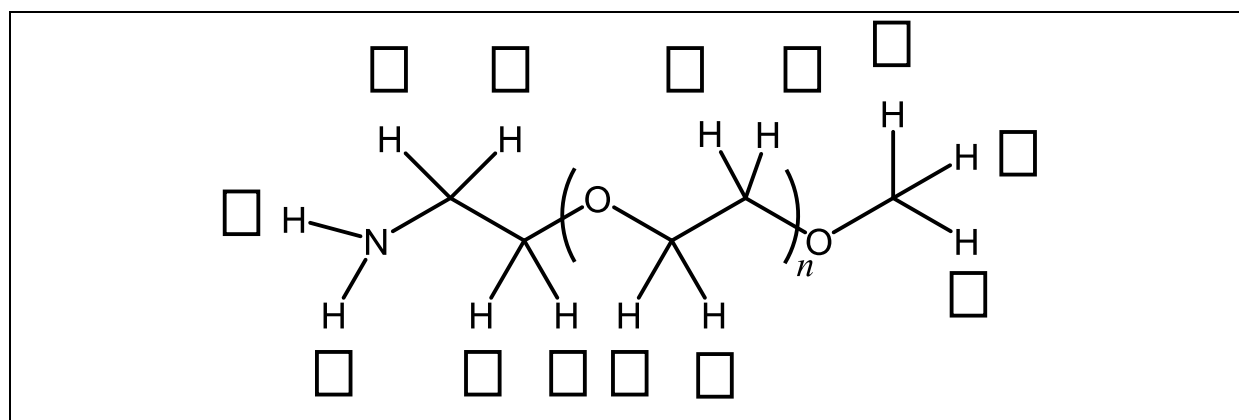
In questa prima parte, studieremo l'omopolimero **1** solubile in acqua ( $\alpha$ -methoxy- $\omega$ -aminopolyethyleneglycol).

Lo spettro  $^1\text{H}$  NMR di **1** ( $\text{DMSO}-d_6$ ,  $60^\circ\text{C}$ , 500 MHz) contiene i segnali seguenti:

| Indice | $\delta$ (ppm) | Area di picchi |
|--------|----------------|----------------|
| a      | 2.7*           | 0.6            |
| b      | 3.3            | 0.9            |
| c      | 3.4            | 0.6            |
| d      | $\sim 3.5$     | 133.7          |

Tabella 1, \*in presenza di  $\text{D}_2\text{O}$ , il segnale a 2.7 ppm scompare.

1. **Abbina** I segnali  $^1\text{H}$  NMR (a, b, c, d) della Tabella 1 con ciascuno dei protoni corrispondenti.



2. **Esprimi** il grado medio di polimerizzazione  $n$  in funzione dell'area  $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$  del picco NMR dell'unità ripetitiva e dell'area  $A_{\text{OCH}_3}$  del picco NMR del gruppo terminale metilico. **Calcola**  $n$ .

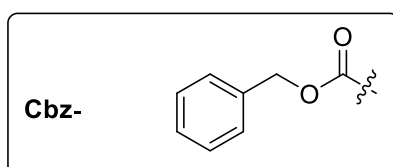
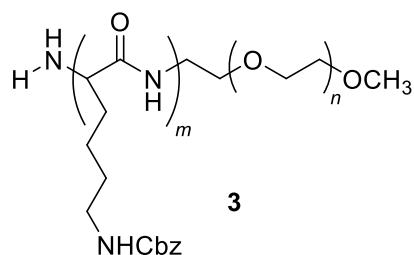
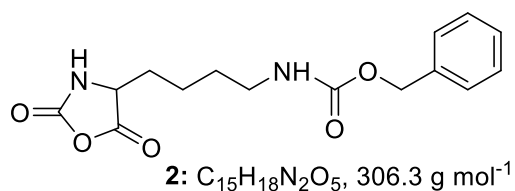
$$n =$$

*Se non sei riuscito a calcolare  $n$ , il valore  $n = 100$*

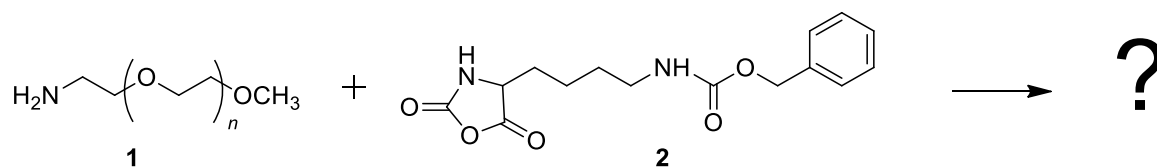
*può essere utilizzato nel resto del problema*

### Studio di un copolimero diblock

La sintesi del secondo blocco del copolimero viene eseguita attraverso la reazione di **1** con **2** ( $\epsilon$ -(benzyloxycarbonyl)-lysine  $N$ -carboxyanhydride). Questo produce il copolimero a blocchi **3**.

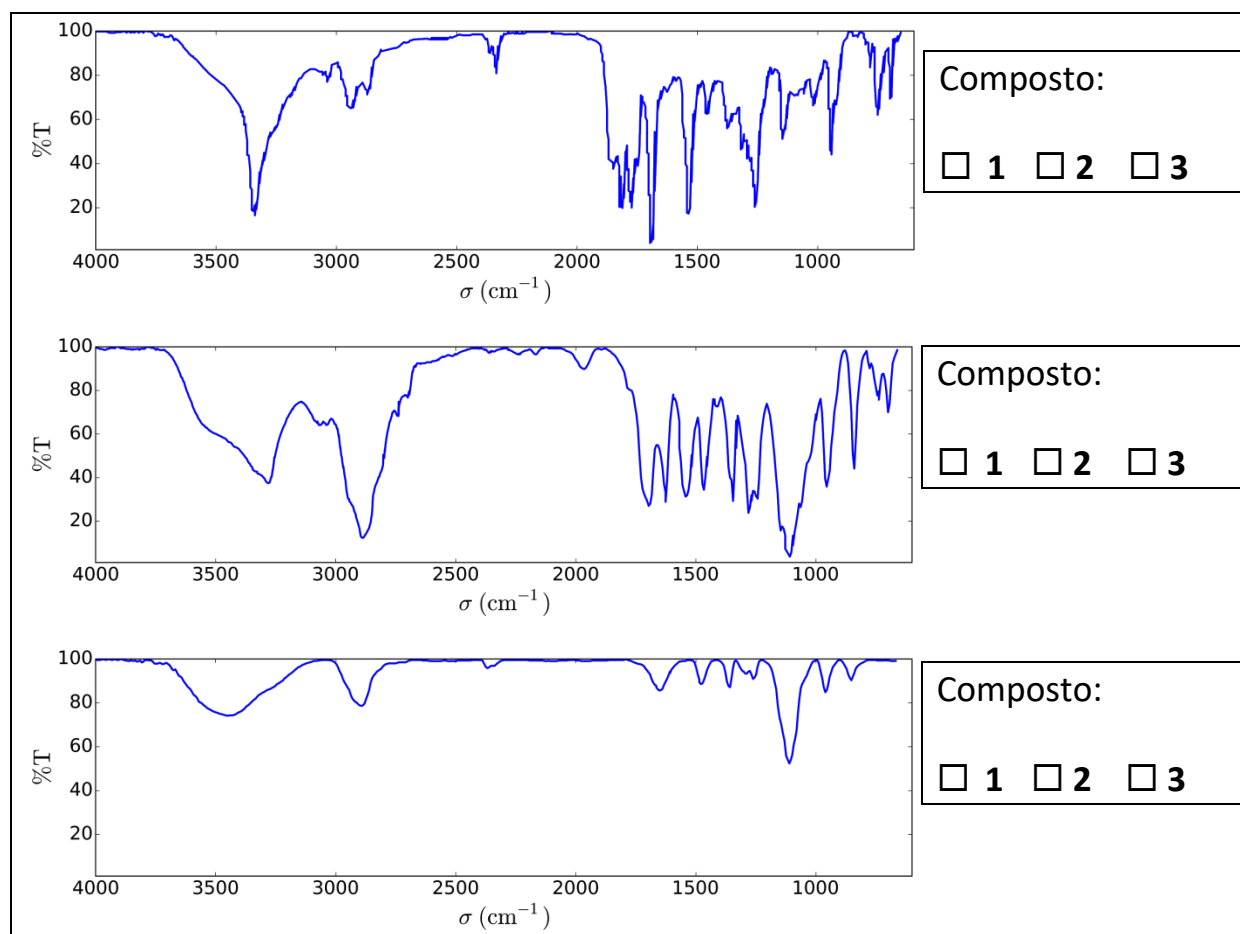


3. **Disegna** l'intermedio di reazione che si forma nella prima fase dell'aggiunta di **1** a **2**. La seconda fase del meccanismo porta alla formazione di una molecola di gas, **G**. **Disegna** la sua struttura.



**G:**

4. Le misurazioni a infrarossi (IR) vengono eseguite per caratterizzare i composti. **Abbina** i tre spettri IR con i composti **1**, **2** e **3**.



5. Lo spettro  $^1\text{H}$  NMR del copolimero **3** (in  $\text{DMSO-}d_6$ , a 60 °C, 500 MHz) è riportato in Fig. 1. Utilizzando alcuni o tutti i segnali NMR, le cui aree sono riportate in Tabella 2, **calcola** la massa molare media  $M_n$ , considerando  $n$  dalla domanda 2. Per i tuoi calcoli, **disegna** un cerchio intorno al gruppo o ai gruppi di atomi che hai utilizzato e **dai** il loro simbolo corrispondente ( $\alpha$ ,  $\beta$ ...).

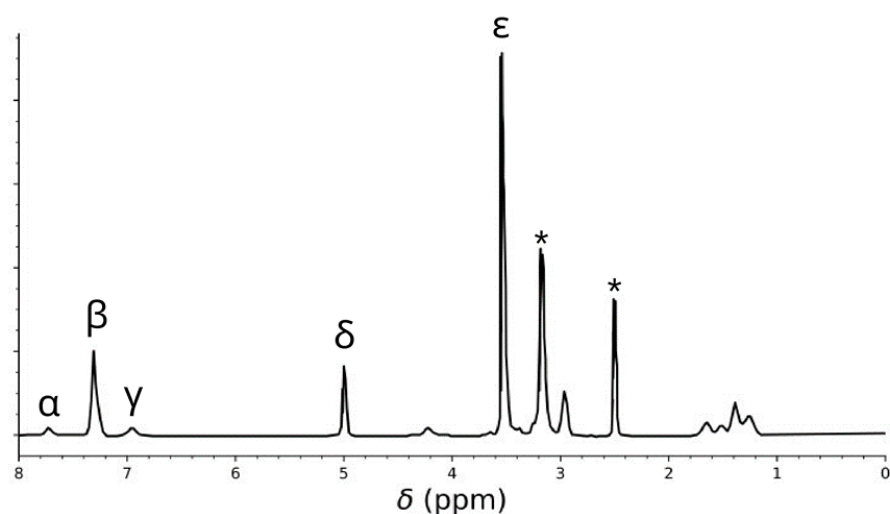
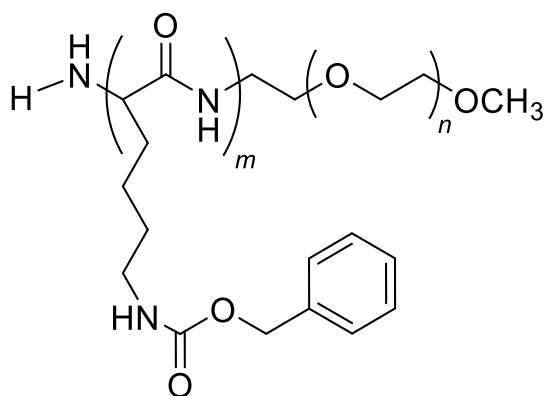


Tabella 2

| Picco      | Aria |
|------------|------|
| $\alpha$   | 22.4 |
| $\beta$    | 119  |
| $\gamma$   | 23.8 |
| $\delta$   | 47.6 |
| $\epsilon$ | 622  |

Fig. 1 – I segnali contrassegnati con \* corrispondono al solvente e all'acqua.





$$M_n = \quad \text{kg mol}^{-1}$$

(Fornire la risposta con due cifre decimali.)

Questa reazione di **1** con **2** a prodotto i copolimeri **3a** dopo 20 h, **3b** dopo 25 h e **3c** dopo 30 h di reazione a 40 °C. I risultati degli esperimenti di cromatografia ad esclusione dimensionale (SEC) sono presentati in Fig. 2.

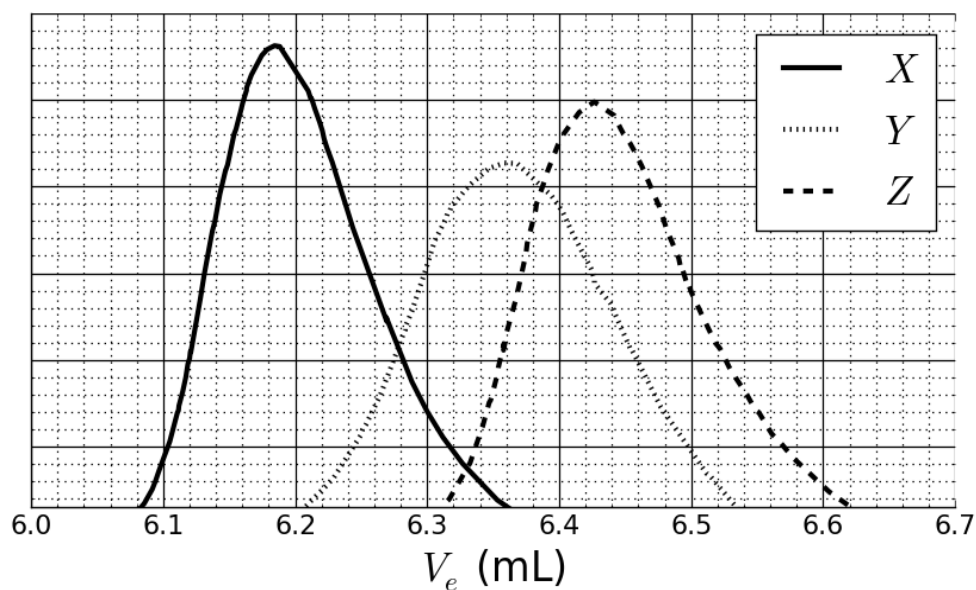


Fig. 2 –Cromatogrammi SEC di **3a**, **3b** e **3c** in funzione del volume di eluizione,  $V_e$ .

6. **Abbina** I segnali di Fig. 2 con i copolimeri **3a**, **3b** and **3c**.

|            |                            |                            |                            |
|------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| <b>3a:</b> | <input type="checkbox"/> X | <input type="checkbox"/> Y | <input type="checkbox"/> Z |
| <b>3b:</b> | <input type="checkbox"/> X | <input type="checkbox"/> Y | <input type="checkbox"/> Z |
| <b>3c:</b> | <input type="checkbox"/> X | <input type="checkbox"/> Y | <input type="checkbox"/> Z |

Per calibrare il cromatogramma è stata studiata una miscela di polimeri standard di massa conosciute (3, 30, 130, 700 and 7000 kg mol<sup>-1</sup>) (Fig. 3).

Il valore log della massa molare è una funzione lineare del volume di eluizione,  $V_e$ .

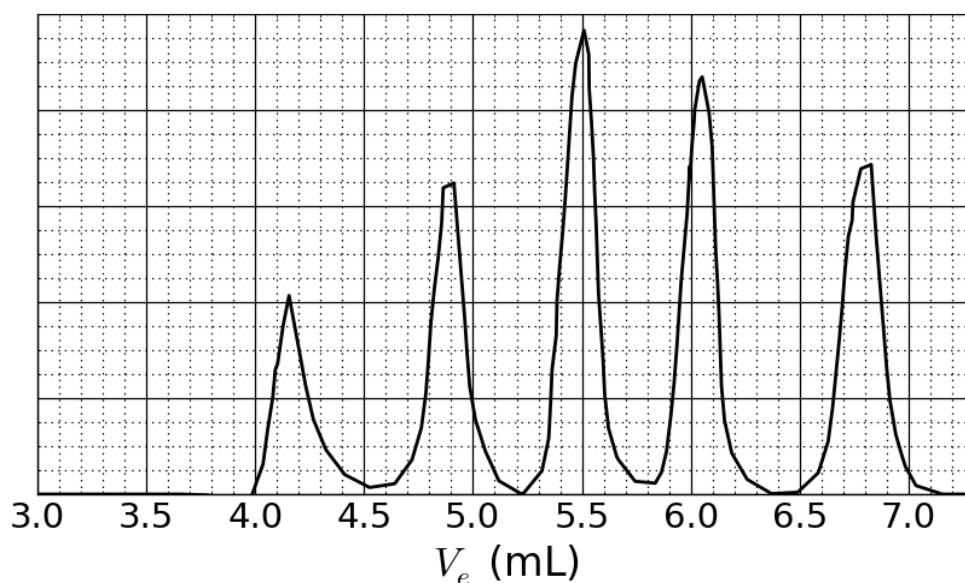
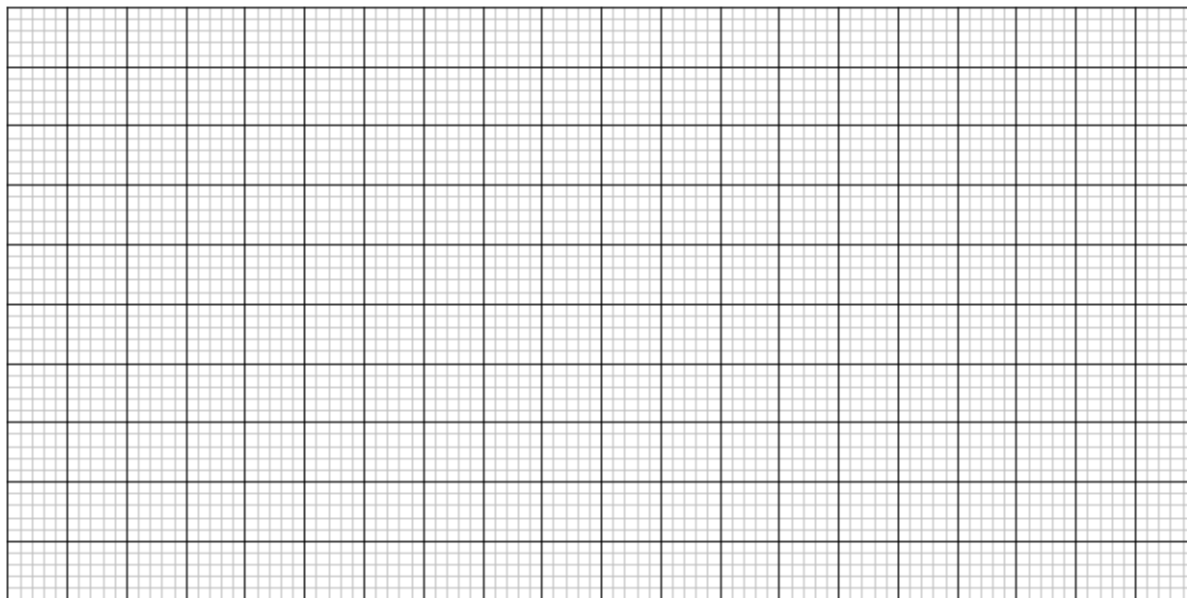


Fig. 3 – Cromatogramma SEC della miscela di norme.

7. Sulla base delle curve SEC in Fig. 2 e 3, **determina**  $V_e$  del polimero che corrisponde alla curva  $X$  e utilizzalo per **stimare** il grado di polimerizzazione  $m$  del suo secondo blocco. Dettagli il calcolo; è possibile utilizzare una calcolatrice o tracciare un grafico.

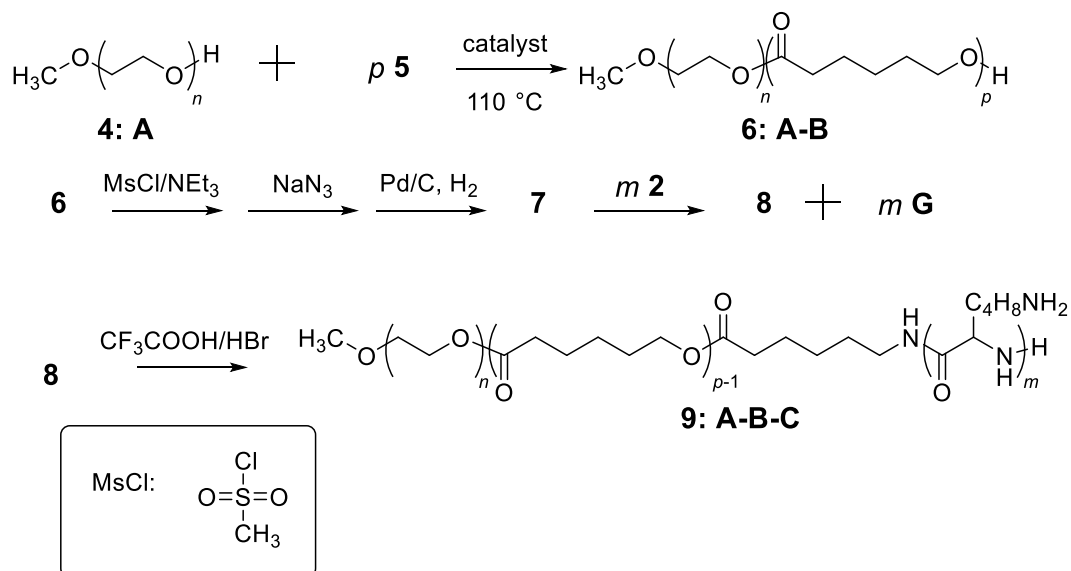
$V_e =$  mL



$m =$

## Sintesi del copolimero triblock

Per applicazioni biologiche che coinvolgono la formazione di micelle, un copolimero triblock **9** può essere sintetizzato attraverso l'introduzione di un blocco centrale, **B**, usando il monomero **5**.



8. **Disegna** le strutture di **5**, **7** e **8**.

**5** (non si ottengono altri prodotti oltre a **6:A-B**)

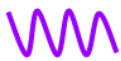
**7** (un gas si forma nella fase finale)

**8**

9. I copolimeri a blocchi anfifilici, come **9: A-B-C**, possono esser utilizzati per applicazioni mediche, poiché si auto assemblano in micelle nell'acqua ( $\text{pH} = 7$ ), che possono essere utilizzate come portatori d farmaci. Assegna ogni blocco del copolimero a una proprietà. Disegna uno schema della micella con solo 4 catene polimeriche.

|           |                                   |                                   |
|-----------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| <b>A:</b> | <input type="checkbox"/> idrofoba | <input type="checkbox"/> idrofilo |
| <b>B:</b> | <input type="checkbox"/> idrofoba | <input type="checkbox"/> idrofilo |
| <b>C:</b> | <input type="checkbox"/> idrofoba | <input type="checkbox"/> idrofilo |

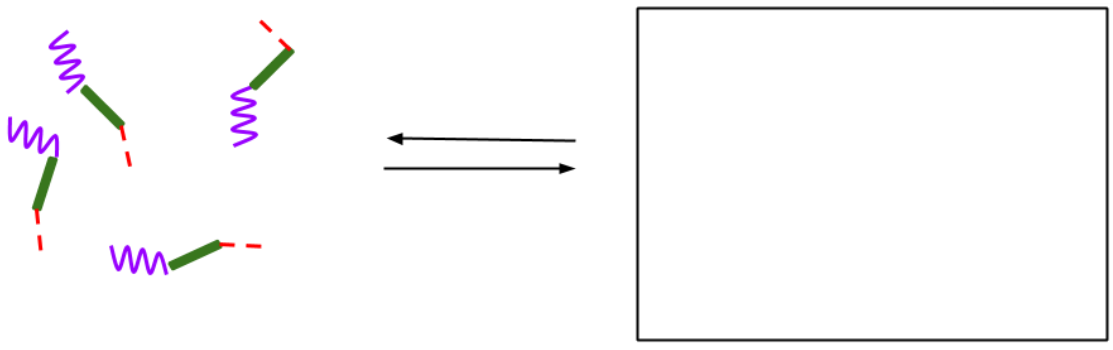
  

**A** 

**B** 

**C** 



| Problema | Domanda   | 1 | 2  | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | Totale |
|----------|-----------|---|----|---|---|---|---|---|---|---|----|----|--------|
| T7<br>6% | Punti     | 4 | 12 | 2 | 2 | 2 | 5 | 5 | 8 | 4 | 5  | 5  | 54     |
|          | Punteggio |   |    |   |   |   |   |   |   |   |    |    |        |

## Problema T7: Ring motion in un [2]catenano

Nel 2016 il premio Nobel per la chimica è stato attribuito a J.-P. Sauvage, Sir J. F. Stoddart e B. L. Feringa "per il design e la sintesi di macchine molecolari". Un esempio è il [2]catenano, una molecola formata da due anelli interbloccati. In questo sistema un macrociclo contiene un ligando fenantrolinico (bidentato) e il secondo contiene due ligandi: una fenantrolina e una terpiridina (tridentato). Uno ione rame è coordinato da un ligando per ogni macrociclo. In base allo stato di ossidazione del rame (+I or +II), si ottengono due diverse configurazioni (Fig. 1).

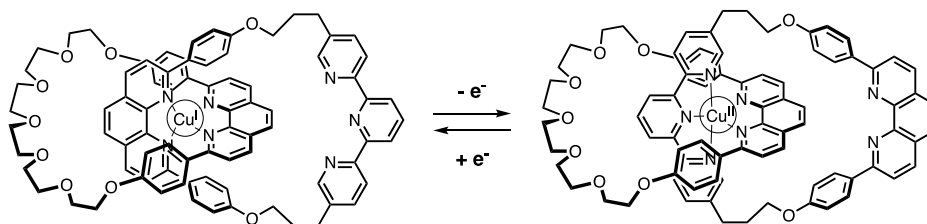
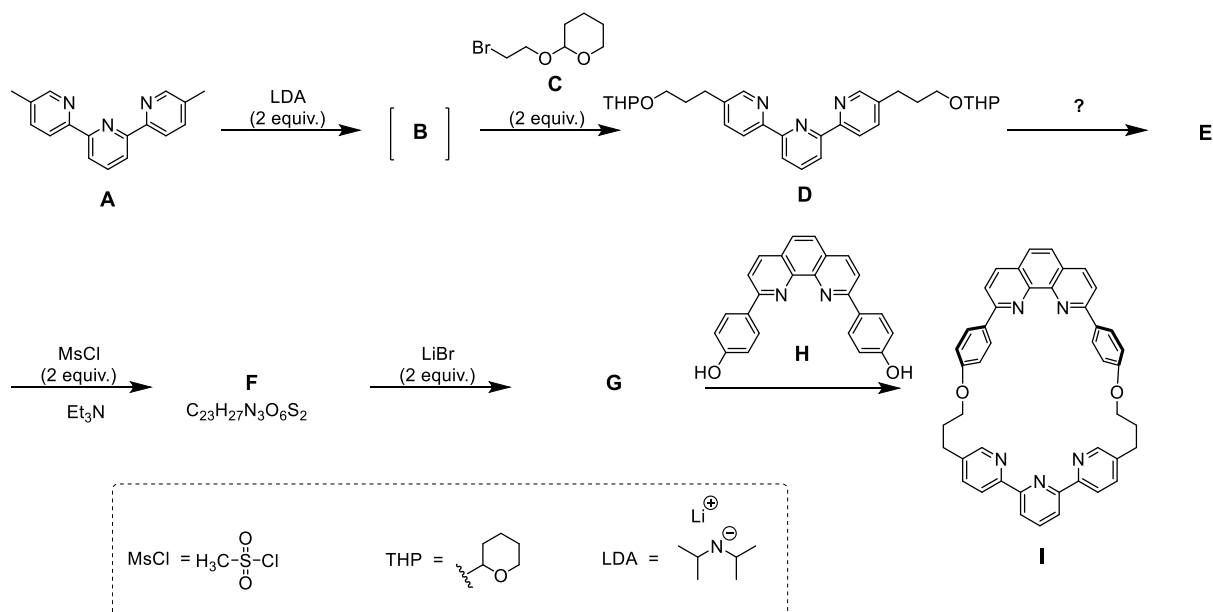


Fig. 1 – Multi-stabilità di un anello in un [2]catenano.

Questa è la sintesi del macrociclo:



1. **Disegna** la struttura di **B**.

**B**

2. **Disegna** le strutture di **E**, **F** e **G**.

**E**

**F**

**G**

3. **Scegli** tra le seguenti condizioni di reazione quale(i) può produrre **E** da **D**:

- ☐  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$
- ☐  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$
- ☐  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$
- ☐  $\text{H}_2$ ,  $\text{Pd/C}$ , THF

4. Nella strategia sintetica  $\text{MsCl}$  è utilizzato per ottenere:

- ☐ Un gruppo uscente
- ☐ Un gruppo protettore
- ☐ Un gruppo disattivante
- ☐ Un gruppo che orienta la reazione (Directing group)

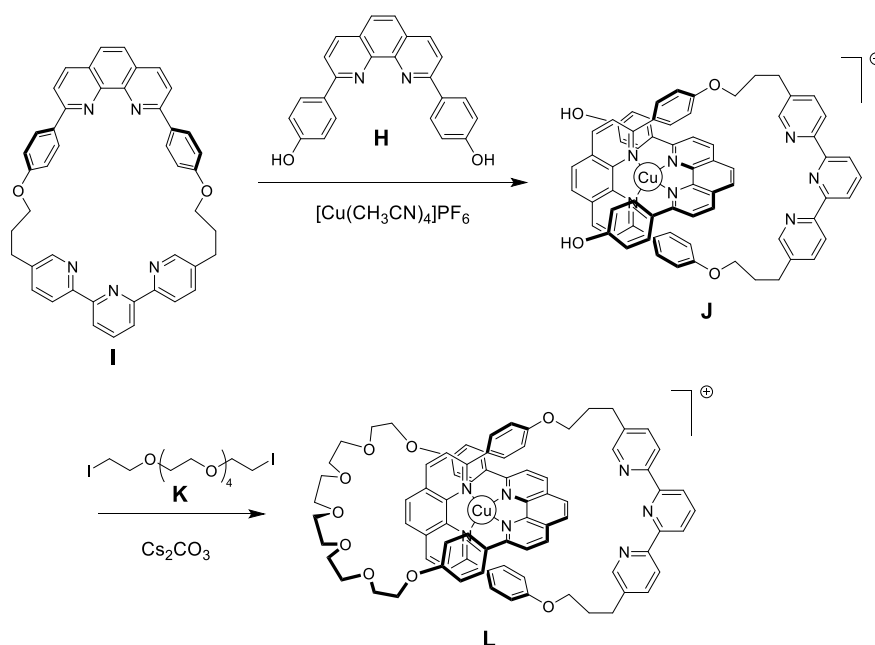
5. **G** si ottiene per reazione tra **F** e LiBr in acetone. Questa reazione è una:

- ☐ sostituzione elettrofila aromatica  
☐ sostituzione nucleofila aromatica  
☐ S<sub>N</sub>1  
☐ S<sub>N</sub>2

6. **Disegna** lo stato di transizione del “rate-determining step” della reazione **F** → **G**, mostrandone la geometria 3D. Disegna solo uno dei due centri di reazione. Puoi rappresentare la catena carboniosa principale, legata al centro di reazione, con R.

Stato di transizione:

La sintesi del [2]catenano **L** usa l'effetto templato di un complesso del rame:





7. **Scrivi** la configurazione elettronica completa del Cu(0) nel suo stato fondamentale. Indica lo stato di ossidazione di Cu nel complesso **J** e scrivine la sua configurazione elettronica, come ione libero.

Configurazione elettronica del Cu(0):

Stato di ossidazione di Cu in **J**:

Configurazione elettronica di Cu in **J**:

8. **Seleziona** la geometria dello ione rame in **L**. Assumendo che ci sia una geometria ideale del ligando intorno al centro del rame, **disegna** i livelli elettronici degli orbitali d soggetti al campo cristallino. **Riempi** il diagramma orbitalico. **Indica** il valore massimo di spin ( $S$ ) per questo complesso.

La geometria di Cu in **L** è:

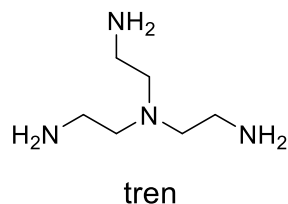
- ☐ Ottaedrica  
☐ Tetraedrica  
☐ Quadrata planare  
☐ Bipiramide trigonale

Splitting e riempimento degli orbitali d:

$S =$

9. **Scegli** quale (quali) tra i seguenti composti può (possono) sottrarre lo ione rame in **L** generando un [2]catenano libero:

- ☐  $\text{CH}_3\text{CN}$   
☐  $\text{NH}_4\text{PF}_6$   
☐  $\text{KCN}$   
☐ tren



Nel [2]catenano **L**, lo ione rame può esistere in due stati di ossidazione (+I) o (+II), e ognuno di essi ha una differente sfera di coordinazione (tetra- o penta-coordinata, rispettivamente).

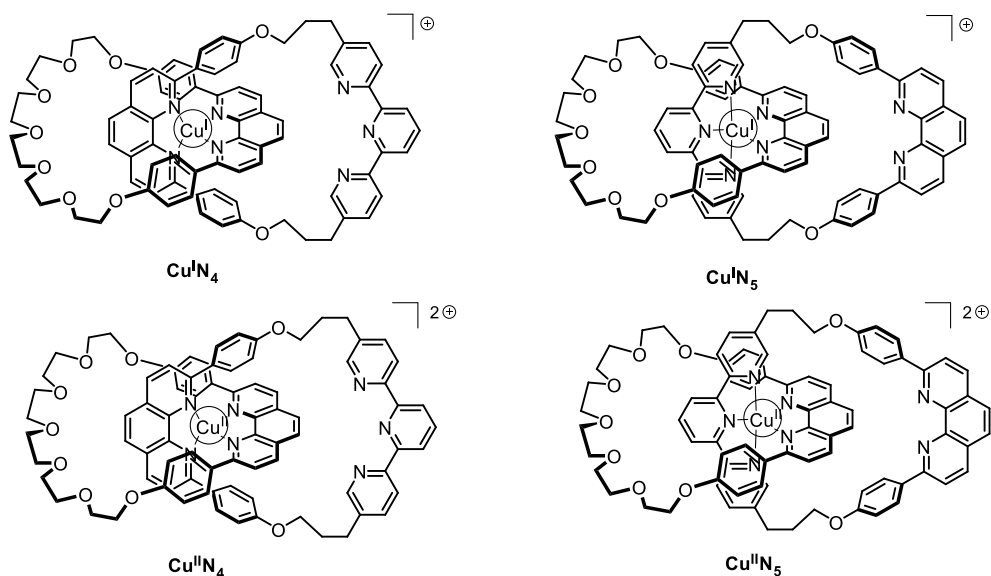


Fig. 2 – Stati del [2]catenano **L**

La stabilità dei complessi di Cu(I) può essere dedotta paragonando le loro strutture elettroniche a quelle di un gas nobile.

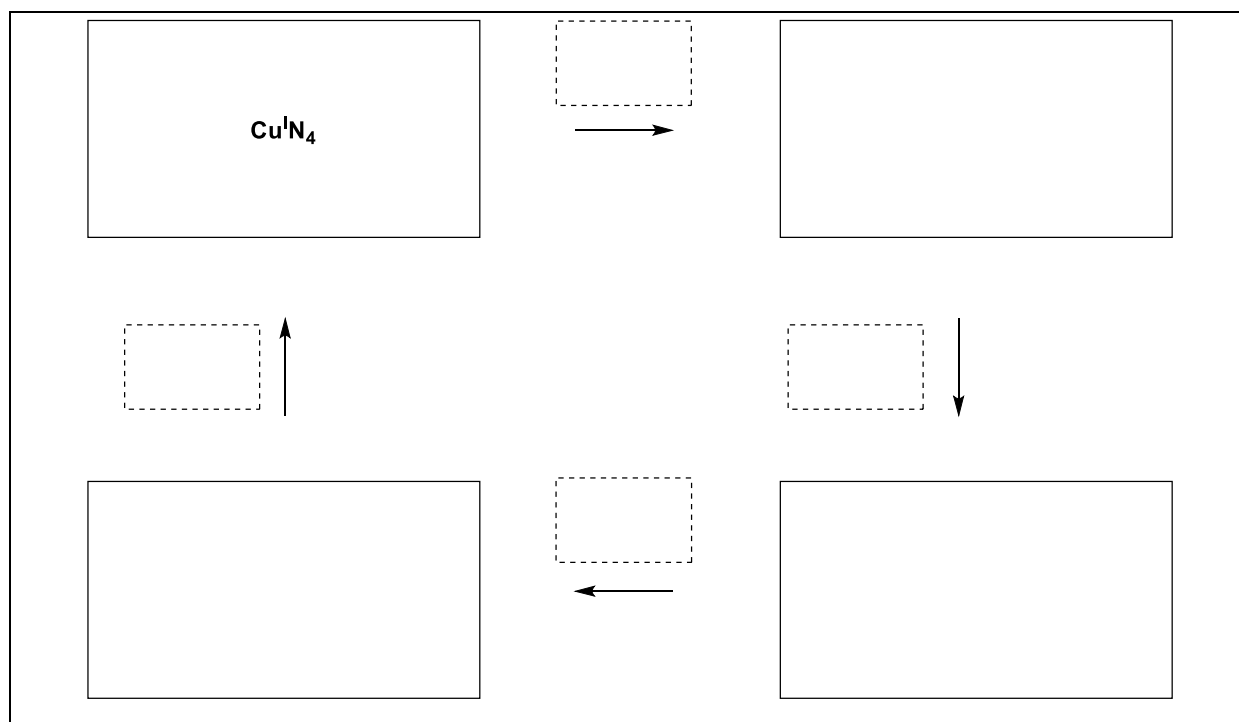
10. **Riempi** gli spazi vuoti (con puntini) con un numero o una spunta:

Il complesso  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$  ha ... elettroni nella sfera di coordinazione del metallo.

Il complesso  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$  ha ... elettroni nella sfera di coordinazione del metallo.

Il complesso  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$  è ☐ più / ☐ meno stabile del complesso  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ .

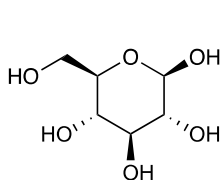
11. **Riempi** i riquadri a linea piena con i complessi coinvolti in Fig. 2 e **completa** la sequenza per ottenere il controllo elettrochimico del sistema usando le seguenti notazioni nei riquadri tratteggiati:  (rotazione);  $+e^-$ ;  $-e^-$ .



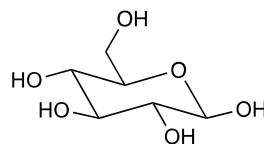
| Problema | Domanda   | 1 | 2 | 3 | 4 | 5  | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | Totale |
|----------|-----------|---|---|---|---|----|---|---|---|---|----|----|----|----|----|----|--------|
| T8<br>6% | Punti     | 2 | 6 | 2 | 2 | 11 | 2 | 4 | 3 | 4 | 2  | 6  | 8  | 2  | 6  | 4  | 64     |
|          | Punteggio |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |    |    |    |    |    |        |

## Problema T8: Identificazione e sintesi degli inositoli

In questo problema vengono definite “struttura 3D” e “formula prospettica” quelle mostrate nella seguente figura per il  $\beta$ -glucosio.



3D structure



perspective formula

Gli inositoli sono cicloesan-1,2,3,4,5,6-esoli. Alcuni di questi carbocicli a 6-termini, in particolare il *myo*-inositolo, sono coinvolti in vari processi biologici.

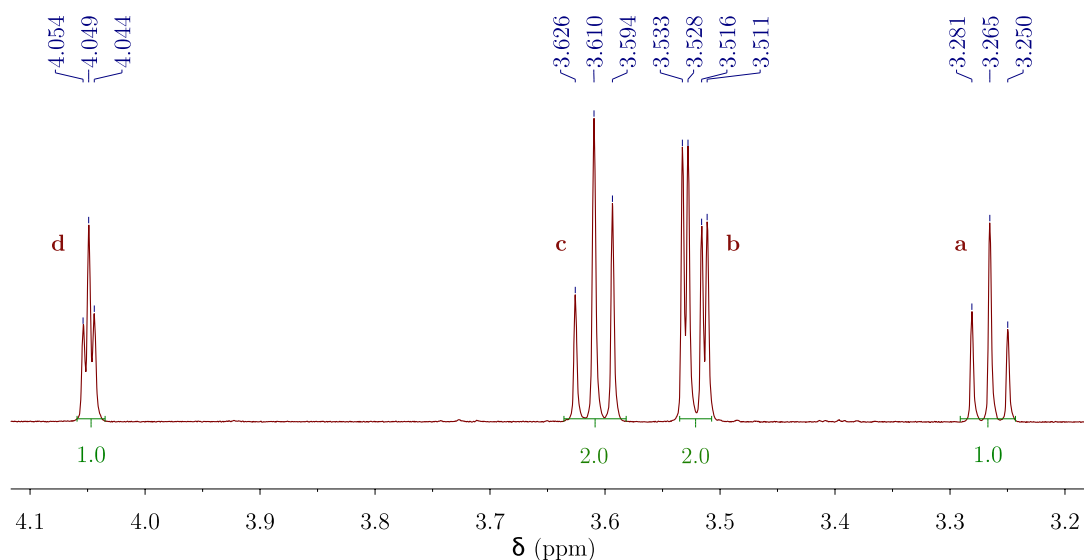
### Struttura del *myo*-inositolo

1. **Disegna** la formula strutturale di un inositolo, senza i dettagli stereochimici.

Questa famiglia di molecole contiene 9 differenti stereoisomeri, inclusi gli enantiomeri.

2. **Disegna** tutte le strutture 3D degli stereoisomeri otticamente attivi.

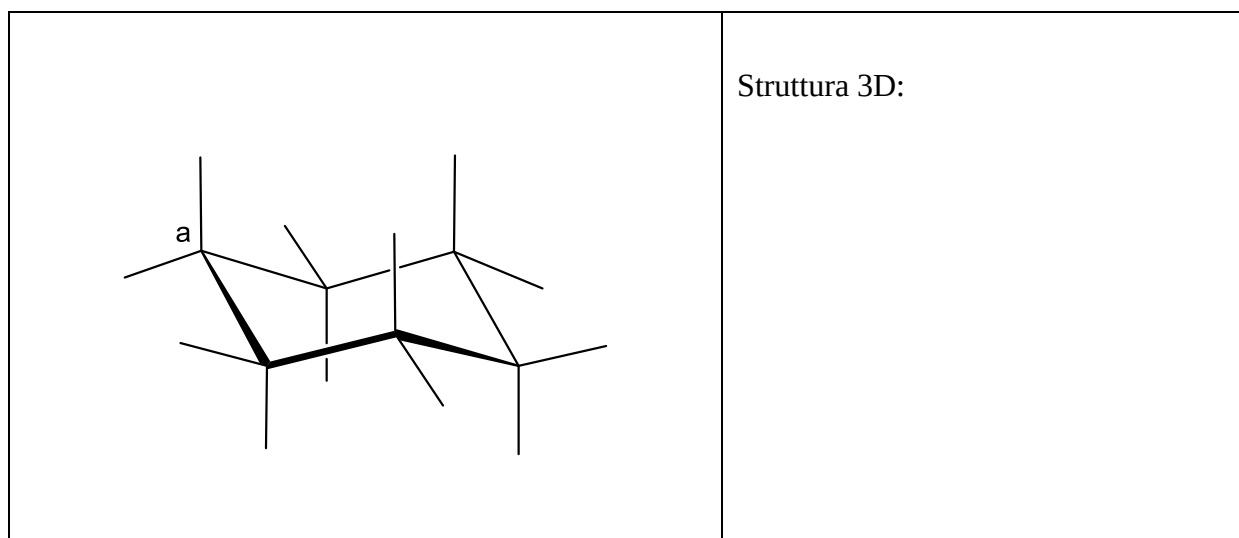
La struttura di uno specifico inositolo, chiamato *myo*-inositolo, verrà studiata qui. Solo una delle sue conformazioni a sedia è predominante e la sua struttura può essere dedotta dal suo spettro  $^1\text{H}$  NMR. Lo spettro mostrato sotto è stato acquisito a 600 MHz in  $\text{D}_2\text{O}$ . Nessun ulteriore segnale è visibile nello spettro di questo composto. L'integrazione dei segnali è indicata sotto ogni segnale dello spettro.



3. **Indica** la formula molecolare del composto predominante derivato dal *myo*-inositolo in questo campione, che sia consistente con il numero di protoni osservati nello spettro  $^1\text{H}$  NMR.

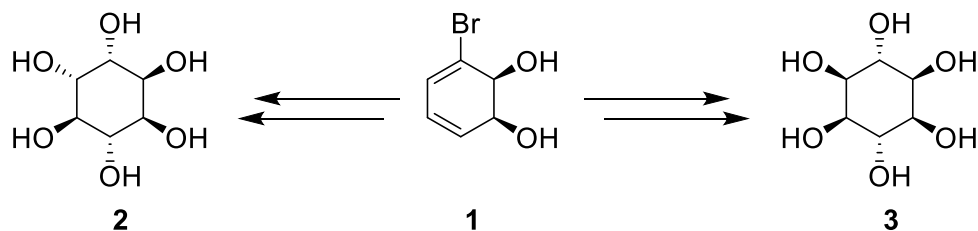
4. Sulla base del numero e dell'integrazione dei segnali, **indica** il numero di piani di simmetria individuabili in questa molecola.

5. **Completa** la seguente struttura prospettica della conformazione più stabile del *myo*-inositolo. Quindi **indica** ogni idrogeno con la lettera corrispondente (**a**, **b**, **c** o **d**) in accordo con quanto indicato nello spettro NMR mostrato sopra. Il protone **a** deve essere connesso al carbonio **a** nella struttura mostrata sotto. **Disegna** anche la sua struttura 3D.



## Sintesi degli inositoli

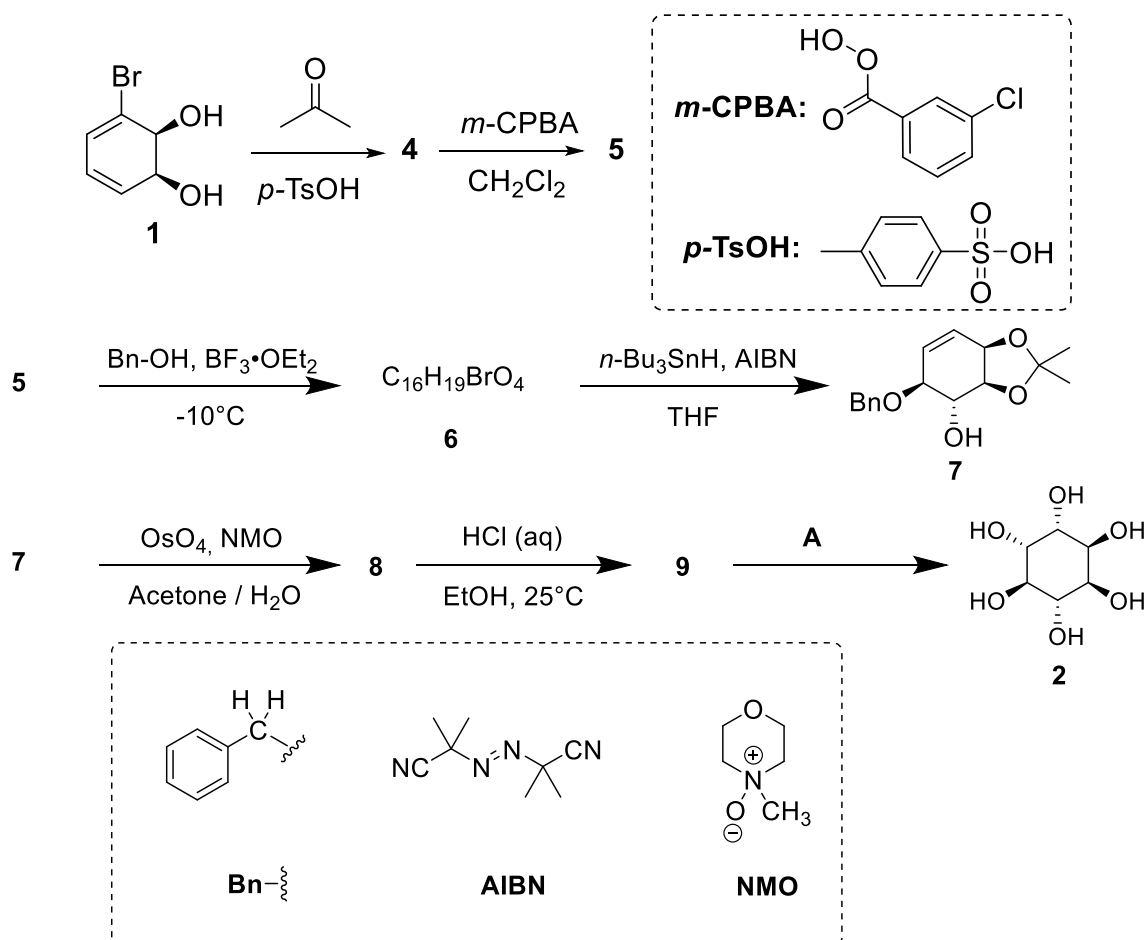
Per le applicazioni mediche è utile sintetizzare alcuni inositoli fosfati su larga scala. Studieremo la sintesi dell'inositolo **2** dal bromodiolo **1**.



6. **Scegli** la (le) relazione(i) strutturale(i) corretta(e) tra **2** e **3**.

- ☐ enantiomeri  
☐ epimeri  
☐ diastereoisomeri  
☐ atropoisomeri

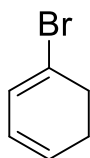
L'inositolo **2** può essere ottenuto dal composto **1** in 7 passaggi.



7. **Disegna** la struttura 3D di **4**.

**4**

8. La reazione che porta al composto **5** avviene sul doppio legame con la densità elettronica più alta. Tenendo in considerazione la struttura dell'1-bromo-1,3-cycloesadiene, che è una substruttura del composto **4**, **indica con un cerchietto** il doppio legame con densità elettronica più alta. **Rappresenta** su strutture separate tutti gli effetti elettronici dovuti al bromo.



9. **Disegna** la struttura 3D dello stereoisomero maggioritario **5**.

**5**

10. **Indica** il numero totale di stereoisomeri di **5** che possono essere ottenuti da questa sintesi, partendo dal composto enantiopuro **1**.

11. Nel passaggio  $5 \rightarrow 6$ , un altro prodotto con la stessa formula molecolare, chiamato **6'**, può essere generato. **Disegna** le strutture 3D di **6** e **6'**.

|          |           |
|----------|-----------|
| <b>6</b> | <b>6'</b> |
|----------|-----------|

12. **Disegna** le strutture 3D degli stereoisomeri maggioritari **8** and **9**.

|          |          |
|----------|----------|
| <b>8</b> | <b>9</b> |
|----------|----------|

13. **Seleziona** il giusto set di condizioni di reazione **A** per ottenere **2**.

- ☐ H<sub>2</sub>, Pd/C  
☐ K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HF  
☐ HCOOH, H<sub>2</sub>O  
☐ BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>

14. Se il bromo non fosse presente nel composto **1**, oltre al **2** si otterrebbe un ulteriore suo stereoisomero. Considerando che la stereoselettività delle reazioni comprese nella sintesi restino uguali e che i passaggi successivi coinvolgano lo stesso numero di equivalenti come per **2**, **disegna** la struttura 3D di questo stereoisomero e **indica** la sua relazione con **2**.

- ☐ enantiomeri  
☐ epimeri  
☐ diastereoisomeri  
☐ atropoisomeri



15. Durante la sintesi di **2** da **1**, scegli il(i) passaggio(passaggi) di rimozione dei gruppi protettori o di quelli che orientano la reazione (directing groups).

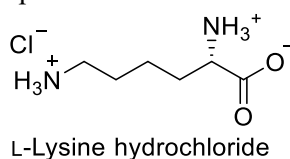
- ☐ **1** → **4**
  - ☐ **4** → **5**
  - ☐ **5** → **6**
  - ☐ **6** → **7**
  - ☐ **7** → **8**
  - ☐ **8** → **9**
  - ☐ **9** → **2**

| Problema | Domanda   | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6  | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | Totale |
|----------|-----------|---|---|---|---|---|----|---|---|---|----|----|----|----|--------|
| T9<br>7% | Punti     | 2 | 2 | 4 | 3 | 2 | 17 | 1 | 1 | 2 | 4  | 2  | 2  | 2  | 44     |
|          | Punteggio |   |   |   |   |   |    |   |   |   |    |    |    |    |        |

## Problema T9: Sintesi della levobupivacaina

### Parte I.

L'anestetico locale bupivacaina (nome commerciale Marcaina) è inserito nell'elenco dei Farmaci Essenziali della Organizzazione Mondiale di Sanità (WHO). Sebbene il farmaco sia attualmente utilizzato in forma di miscela racemica, è stato dimostrato che uno degli enantiomeri della bupivacaina, la levobupivacaina, è meno cardiotossica e pertanto più sicura del racemato. La Levobupivacaina può essere sintetizzata a partire dall'amminoacido naturale L-lisina.



1. **Assegna** la configurazione assoluta del centro stereogenico nella L-lisina idroclorato e **giustifica** la tua risposta classificando i sostituenti con il loro ordine di priorità.

|                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|-----------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Configurazione:<br><input type="checkbox"/> R<br><input type="checkbox"/> S | Priorità 1 > 2 > 3 > 4:<br><div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;"> <div style="border: 1px solid black; width: 30px; height: 30px; margin: 5px auto;"></div> </div> <div style="text-align: center;"> <div style="border: 1px solid black; width: 30px; height: 30px; margin: 5px auto;"></div> </div> <div style="text-align: center;"> <div style="border: 1px solid black; width: 30px; height: 30px; margin: 5px auto;"></div> </div> <div style="text-align: center;"> <div style="border: 1px solid black; width: 30px; height: 30px; margin: 5px auto;"></div> </div> </div> |
|-----------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

2. Il prefisso L nella L-lisina si riferisce alla configurazione relativa. **Scegli** tutte le affermazioni corrette:

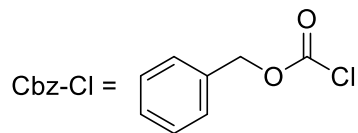
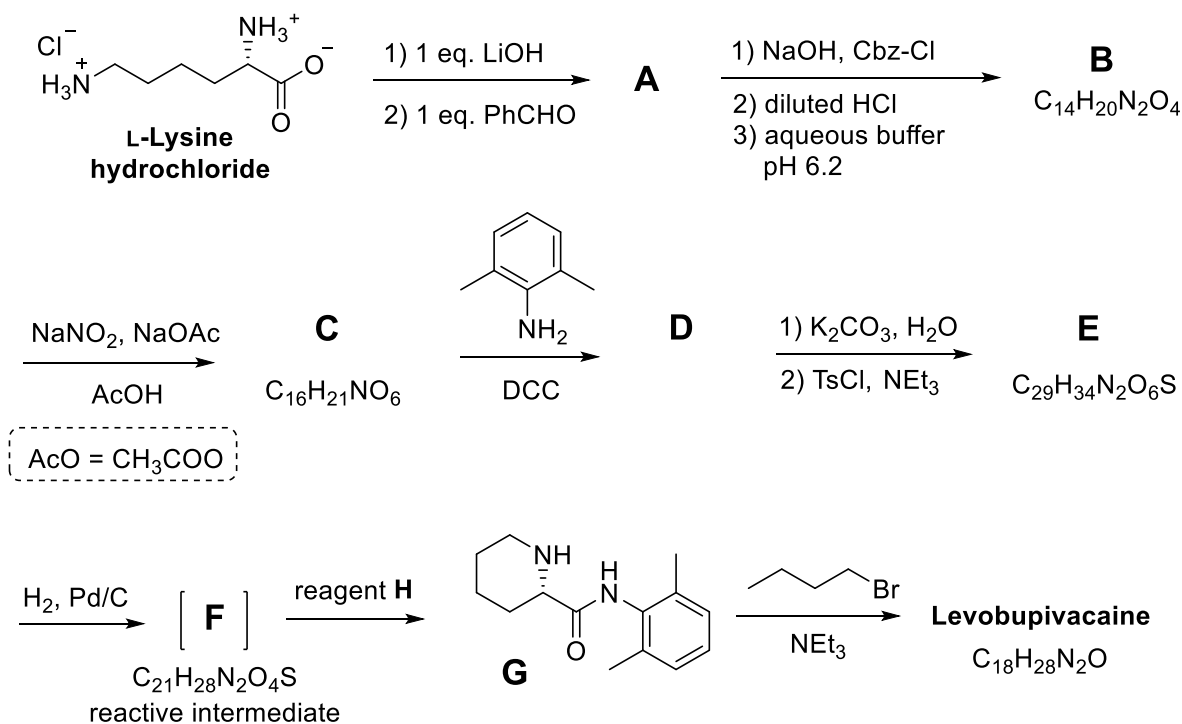
- ☐ Tutti gli L-ammino acidi sono levorotatori.  
☐ Tutti gli L-ammino acidi naturali possono essere sia levorotatori che destrorotatori.  
☐ Tutti gli L-ammino acidi naturali sono (S).  
☐ Tutti gli L-ammino acidi naturali sono (R).

Spesso si desidera che reagisca solo uno degli ammino gruppi presenti nella L-lisina. Un sale di  $\text{Cu}^{2+}$  con un eccesso di idrossido acquoso può mascherare selettivamente la reattività di uno dei due ammino gruppi. A seguito della formazione del complesso, solo il gruppo  $\text{NH}_2$  non complessato sarà disponibile per la reazione.

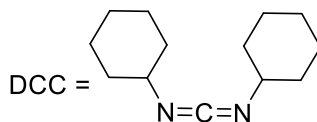
3. Considerando che la L-lisina agisce come un ligando bidentato e che due molecole di L-lisina (S), in presenza di idrossido acquoso, coordinano uno ione  $\text{Cu}^{2+}$ , **disegna** la struttura del complesso intermedio.

Complesso

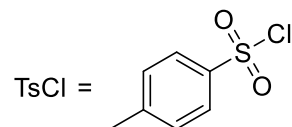
Fortunatamente nella sintesi della levobupivacaina riportata qui di seguito, lo stesso gruppo amminico reagisce selettivamente anche senza l'uso del sale di  $\text{Cu}^{2+}$ .



(benzyloxycarbonyl chloride)



(*N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide)



(*p*-toluenesulfonyl chloride)

Da questo punto in poi puoi utilizzare le abbreviazioni proposte nello schema riportato qui sopra.

4. **Disegna** la struttura del composto **A**, includendo l'appropriata stereochimica.

**A**

5. La trasformazione della L-lisina in **A** è (**scegli** la(e) risposta(e) corretta(e)):

- ☐ Una reazione enantioselettiva.
- ☐ Una reazione enantiospecifica.
- ☐ Una reazione regioselettiva.

6. **Disegna** la struttura dei composti **B–F**, includendo l'appropriata stereochimica.

|                                |                                |
|--------------------------------|--------------------------------|
| <b>B</b> $C_{14}H_{20}N_2O_4$  | <b>C</b> $C_{16}H_{21}NO_6$    |
| <b>D</b>                       | <b>E</b> $C_{29}H_{34}N_2O_6S$ |
| <b>F</b> $C_{21}H_{28}N_2O_4S$ |                                |

7. Quale è il ruolo della DCC nella trasformazione **C**  $\rightarrow$  **D**?

- ☐ Gruppo protettore dell'ammino gruppo.
- ☐ Gruppo protettore del gruppo ossidrilico.
- ☐ Agente attivante per la formazione del legame ammidico.

8. TsCl è utilizzato nella sintesi per consentire:

- ☐ La sostituzione nucleofila di un ammino gruppo.
- ☐ La sostituzione elettrofila di un ammino gruppo.
- ☐ La sostituzione nucleofila di un gruppo ossidrilico.
- ☐ La sostituzione elettrofila di un gruppo ossidrilico.

9. **Indica** tutti i possibili reagenti che potrebbero esser utilizzati come reagente **H**:

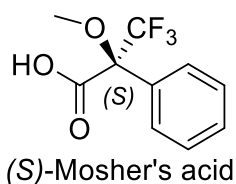
- |                                                         |                                                         |
|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> HCl diluito                    | <input type="checkbox"/> Zn/HCl                         |
| <input type="checkbox"/> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | <input type="checkbox"/> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| <input type="checkbox"/> KMnO <sub>4</sub> diluito      | <input type="checkbox"/> NaOH diluito                   |
| <input type="checkbox"/> SOCl <sub>2</sub>              | <input type="checkbox"/> PCl <sub>5</sub>               |

10. **Disegna** la struttura della levobupivacaina, includendo l'appropriata stereochimica.

Levobupivacaina C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O

## Parte II.

La sintesi della levobupivacaina richiede l'uso della L-lisina in forma enantiomericamente pura. Un metodo comune per confermare la purezza enantiomerica degli amminoacidi è la loro trasformazione in ammidi utilizzando l'acido di (guarda la struttura dell'isomero (S) qui sotto).



11. **Disegna** la struttura dell'amide che si forma quando l' $\alpha$ -ammino gruppo della L-lisina è derivatizzato con l'acido di Mosher (S). Mostra chiaramente la stereochimica di ogni centro chirale.

12. **Quanti prodotti** si formeranno nella reazione tra la lisina racemica e l'acido di Mosher (S) (considera che soltanto l' $\alpha$ -ammino gruppo della lisina verrà derivatizzato)?

- |                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> Due diastereoisomeri.<br><input type="checkbox"/> Quattro diastereoisomeri.<br><input type="checkbox"/> Una miscela racemica di due enantiomeri.<br><input type="checkbox"/> Quattro composti: due enantiomeri e due diastereoisomeri. |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

13. **Scegli** il(i) metodo(metodi) che può essere utilizzato per la determinazione quantitativa della purezza enantiomerica della lisina dopo la derivatizzazione con l'acido di Mosher (S):

- |                                                                                                                                                                                                      |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> Spettroscopia NMR.<br><input type="checkbox"/> Cromatografia liquida.<br><input type="checkbox"/> Spettrometria di massa.<br><input type="checkbox"/> Spettrometria UV-vis. |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|