

NAME:

STUDENT CODE:

Istruzioni

- Assicurati che il tuo nome e il codice studente siano scritti negli spazi appositi in alto di ciascuna pagina.
- Tu hai 5 ore per lavorare sui problemi. Inizia solo quando ti viene dato il comando di START.
- Usa solo la calcolatrice fornita.
- Tutti i risultati devono essere riportati negli spazi appositi. Ciò che è fuori non sarà valutato. Usa il rovescio dei fogli come brutta copia.
- I calcoli importanti vanno riportati negli appositi spazi. Se per un calcolo complicato dai il solo risultato senza mostrare il procedimento, non ti sarà valutato.
- **Risposte numeriche senza unità di misura sono ritenute insignificanti. Sarai penalizzato duramente se non dai le unità di misura.** Devi anche fare attenzione a riportare le giuste cifre significative.
- Tratta tutti gas come gas ideale.
- Devi smettere di lavorare quando ti danno il comando di STOP. Un ritardo nel fare ciò può portare alla tua squalifica.
- Quando hai finito la prova, devi mettere le pagine nella busta senza chiuderla.
- Non lasciare l'aula finché non lo dice l'istruttore.
- Questa prova ha **42** pagine.
- La versione ufficiale in inglese è disponibile su richiesta solo per consultazione.



NAME:

STUDENT CODE:

Costanti Fisiche

Name	Symbol	Value
Avogadro constant	N_A	$6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmann constant	k_B	$1.3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Gas constant	R	$8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Faraday constant	F	96485 C mol^{-1}
Speed of light	c	$2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Planck constant	h	$6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Standard pressure	p°	10^5 Pa
Atmospheric pressure	p_{atm}	$1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
Zero of the Celsius scale		273.15 K
Standard acceleration of free fall	g	9.807 m s^{-2}
Bohr magneton	μ_B	$9.274015 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$

Formule utili:

Volume del cubo

$$V = l^3$$

Volume della sfera

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

Energia potenziale gravitazionale

$$E = mgh$$

Equazione dei gas ideali

$$pV = nRT$$

Equazione di Arrhenius

$$k = A \exp(-E_a / RT)$$

Formula per il momento di spin

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)} \text{ Bohr Magnetons}$$



NAME:

STUDENT CODE:

Periodic table with relative atomic masses

1																	18
1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.102	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.90	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.71	29 Cu 63.55	30 Zn 65.37	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.4	47 Ag 107.87	48 Cd 112.40	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.30
55 Cs 132.91	56 Ba 137.34	57 La*	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.09	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac ⁺															

*Lanthanides	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
*Actinides	90 Th 232.01	91 Pa	92 U 238.03	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr



NAME:

STUDENT CODE:

Problema 1

9% del totale

Valutazioni della costante di Avogadro

1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1i	1j	1k	Total
4	4	4	2	1	2	3	6	4	3	3	36

Molti metodi sono stati usati nel tempo per valutare la costante di Avogadro. Tre diversi di essi sono riportati qui di seguito.

Metodo A – da dati di diffrazione mediante X-ray (moderno)

La cella elementare è la più piccola unità ripetitiva di una struttura cristallina. Mediante diffrazione ai raggi-X si è visto che la cella elementare di un cristallo di oro è cubica a face centrate (cioè significa che gli atomi sono localizzati in ciascun vertice di un cubo e al centro di ciascuna faccia). Il lato della cella elementare è di 0.408 nm.

- a) Disegna la cella elementare e calcola quanti atomi di oro contiene

Cella elementare:

N° di atomi di oro nelle cella elementare:



NAME:

STUDENT CODE:

b) La densità dell'Au è $1.93 \times 10^4 \text{ kg m}^{-3}$. Calcola il volume e la massa della cella elementare.

Volume:

Massa:

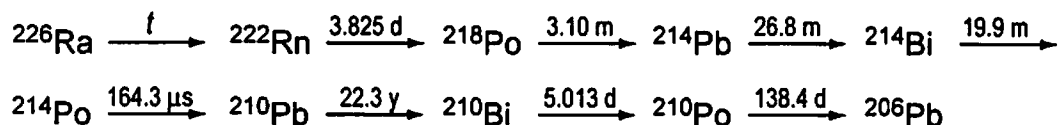
c) Quindi calcola la massa di un atomo di oro e la costante di Avogadro, ammetti che la massa atomica relativa di Au sia 196.97.

Massa di un atomo di Au:

Costante di Avogadro:

Metodo B – dal decadimento radioattivo (Rutherford, 1911)

La serie di decadimento radioattivo del nuclide ^{226}Ra è la seguente:



I tempi riportati sono di dimezzamento, le unità sono y = anni, d = giorni, m = minuti. Il primo decadimento, sopra indicato con t , ha una tempo di dimezzamento molto più lungo degli altri.



NAME:

STUDENT CODE:

d) Nella tabella sotto, identifica quali trasformazioni sono di decadimento α e quali sono di decadimento β .

	α - decadimento	β - decadimento
$^{226}\text{Ra} \rightarrow ^{222}\text{Rn}$		
$^{218}\text{Po} \rightarrow ^{218}\text{Rn}$		
$^{214}\text{Po} \rightarrow ^{214}\text{Pb}$		
$^{214}\text{Pb} \rightarrow ^{214}\text{Bi}$		
$^{214}\text{Bi} \rightarrow ^{214}\text{Po}$		
$^{210}\text{Pb} \rightarrow ^{210}\text{Bi}$		
$^{210}\text{Bi} \rightarrow ^{210}\text{Po}$		
$^{210}\text{Po} \rightarrow ^{210}\text{Pb}$		
$^{210}\text{Po} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$		

e) Un campione contenente 192 mg di ^{226}Ra era purificato e lasciato riposare per 40 giorni. Identifica il primo isotopo nella serie (escludendo il Ra) che in quel periodo di tempo non ha raggiunto lo stato stazionario.

f) La velocità totale di decadimento α , determinata dal campione per scintillazione risultava essere pari a 27.7 GBq (dove 1 Bq = 1 conteggi s⁻¹). Il campione era quindi sigillato per 163 giorni. Calcola il numero di particelle α prodotte in quel periodo di tempo.



NAME:

STUDENT CODE:

- g) Alla fine dei 163 giorni, il campione conteneva 10.4 mm^3 di He, misurato a 101325 Pa e 273 K . Calcola la costante di Avogadro da questi dati.

- h) Tenendo conto che la massa relativa dell'isotopo ^{226}Ra , misurata mediante spettrometria di massa, è 226.25 , usa il valore della costante di Avogadro tabulata ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) per calcolare: il numero di atomi ^{226}Ra presenti nel campione originale: n_{Ra} ; la costante di decadimento radioattivo: λ , e il tempo di dimezzamento: t , del nuclide ^{226}Ra (in anni). Tu devi considerare solo il decadimento fino all'isotopo identificato nella domanda (e) che deve però essere escluso.

$n_{\text{Ra}} =$ $\lambda =$

$t =$

NAME:

STUDENT CODE:

Metodo C – dispersione di particelle (Perrin, 1909)

Una delle prime determinazioni accurate della costante di Avogadro fu effettuata studiando la distribuzione verticale, sotto l'azione della gravità, di particelle colloidali sospese in acqua. In uno di tali esperimenti, particelle di raggio uguale a 2.12×10^{-7} m e densità $1.206 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ vennero sospese in un tubo pieno d'acqua a 15°C . Dopo averle lasciate un tempo sufficiente per farle giungere in posizioni di equilibrio, si misurò il numero medio di particelle per unità di volume a quattro diverse altezze. Esso risultò:

altezza/ 10^{-6} m	5	35	65	95
N° medio per unità di volume	4.00	1.88	0.90	0.48

- i) Ammettendo che le particelle siano sferiche, calcola: la massa, m , di una particella; la massa dell'acqua che essa sposta, $m_{\text{H}_2\text{O}}$; e la massa effettiva, m^* , della particella in acqua tenendo conto del galleggiamento (ovvero tenendo conto della spinta verso l'alto dovuta al volume d'acqua spostato). Assumi la densità dell'acqua pari a 999 kg m^{-3} .

$m =$

$m_{\text{H}_2\text{O}} =$

$m^* =$

NAME:

STUDENT CODE:

Ad equilibrio raggiunto, il numero di particelle per unità di volume, a diverse altezze, può essere assimilato a un modello che segue distribuzione di Boltzmann:

$$\frac{n_h}{n_{h_0}} = \exp\left[-\frac{E_h - E_{h_0}}{RT}\right]$$

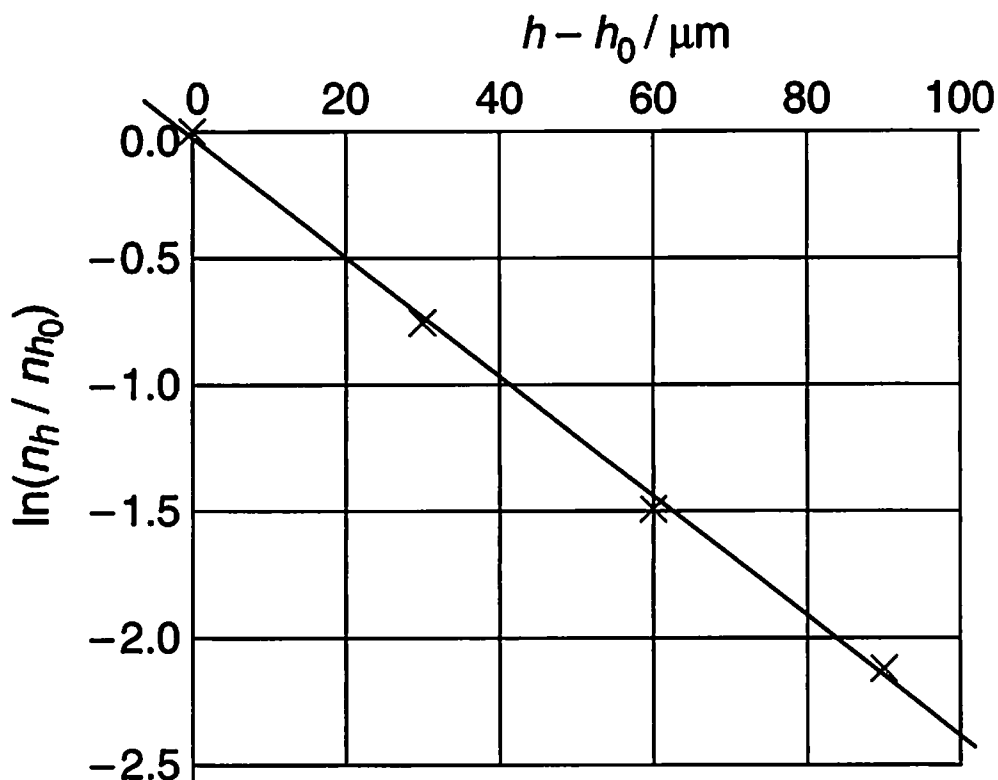
dove n_h il numero di particelle per unità di volume all'altezza h ,

n_{h_0} il numero di particelle per unità di volume all'altezza di riferimento h_0 ,

E_h l'energia potenziale dovuta alla forza di gravità per mole di particelle all'altezza h relativa alle particelle all'altezza massima del tubo,

R è la costante del gas, $8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Un grafico riportante $\ln(n_h / n_{h_0})$ contro $(h - h_0)$, basato sui dati della tabella della pagina precedente, è mostrato sotto. L'altezza di riferimento è immaginata essere a $5 \mu\text{m}$ dal fondo del tubo.





NAME:

STUDENT CODE:

j) Ricava un'espressione matematica per il gradiente (pendenza) del grafico.

k) Determina la costante di Avogadro da questi dati.

Problema 2

9% of the total

Produzione Interstellare di H₂

2a	2b	2c	2d	2e	2f	2g	2h	2i	Total
2	2	4	2	6	6	3	2	6	33

Se due atomi collidono nello spazio interstellare, l'energia della molecola risultante è così grande che la molecola rapidamente si dissocia. Gli atomi di idrogeno reagiscono per dare molecole stabili di H₂ solo sulla superficie di particelle pulviscolari. Le particelle pulviscolari assorbono molta dell'energia in eccesso e le molecole di H₂ appena formate rapidamente si disadsorbono. Il problema che devi svolgere riguarda due diversi modelli cinetici per descrivere la formazione di H₂ sulla superficie del pulviscolo interstellare.

In entrambi i modelli, la costante di velocità per l'adsorbimento di atomi di H sulla superficie del pulviscolo interstellare è $k_a = 1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Il tipico valore di densità di atomi di H (numero di atomi di H per unità di volume) nello spazio interstellare è $[H] = 10 \text{ cm}^{-3}$.

[Nota: di seguito, puoi usare il numero e la densità degli atomi in fase-gassosa nelle equazioni delle costanti di velocità, come se fossero concentrazioni. Come risultato, le unità di misura delle costanti di velocità possono non esserti familiari. Le velocità di reazione hanno unità di numero di atomi o di molecole per unità di tempo.]

- a) Calcola la velocità con cui gli atomi di H si adsorbono sulle particelle di pulviscolo. Tu puoi assumere che questa velocità sia sempre costante.



NAME:

STUDENT CODE:

Il disadsorbimento degli atomi di H è del primo ordine rispetto al numero di atomi di H adsorbiti. La costante di velocità per il processo di disadsorbimento è $k_d = 1.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

- b) Assumendo che avvenga solo l'adsorbimento e il disadsorbimento, calcola il numero, N , di atomi di H sulla superficie di una particella di pulviscolo allo stato stazionario.

Gli atomi di H sono mobili sulla superficie. Quando si scontrano si legano a formare H_2 , che quindi si disadsorbe. I due modelli cinetici considerati differiscono per il modo in cui la reazione è descritta nel modello, ma condividono i valori delle costanti di velocità k_a , per l'adsorbimento; k_d , per il disadsorbimento e k_r , per la reazione bimolecolare e hanno i seguenti valori:

$$k_a = 1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_d = 1.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k_r = 5.1 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$$

NAME:

STUDENT CODE:

Modello A

La reazione di formazione di H_2 è immaginata del secondo ordine. Così su una particella di pulviscolo, la velocità di rimozione per reazione degli atomi di H è $k_r N^2$.

- c) Scrivi un'equazione per la velocità di scambio di N , che tenga conto dell'adsorbimento, del disadsorbimento e della reazione. Assumendo che lo stato sia stazionario, determina il valore di N .

$N =$

- d) Calcola la velocità di produzione di H_2 per particella in questo modello

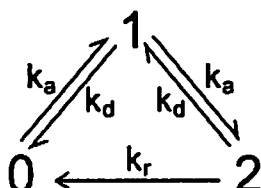


NAME:

STUDENT CODE:

Modello B

Il modello B tenta di analizzare la probabilità che le particelle di pulviscolo possano trasportare 0, 1 o 2 atomi di H. Le tre situazioni, o stati, sono legate dal seguente schema di reazione. Il modello ammette che non più di due atomi possano essere adsorbiti contemporaneamente.



x_0 , x_1 and x_2 sono le frazioni di particelle pulviscolari esistenti negli stati 0, 1 o 2, rispettivamente. Nell'analisi cinetica, queste frazioni possono essere trattate come concentrazioni. Per un sistema nello stato m con frazione x_m , le velocità dei tre processi possibili sono:

Adsorbimento ($m \rightarrow m + 1$): velocità = $k_a[H]x_m$

disadsorbimento ($m \rightarrow m - 1$): velocità = $k_d m x_m$

Reazione ($m \rightarrow m - 2$): velocità = $\frac{1}{2} k_r m(m-1)x_m$

- e) Scrivi sotto le equazioni per le velocità di scambio, dx_m/dt , relative alle tre frazioni x_0 , x_1 and x_2 .



NAME:

STUDENT CODE:

- f) Immaginando di essere allo stato stazionario, usa le equazioni di velocità, ricavate precedentemente per trovare le espressioni che esprimano i rapporti x_2/x_1 e x_1/x_0 , e quindi calcola tali rapporti.

- g) Valuta le frazioni x_0 , x_1 e x_2 allo stato stazionario.

[Se non sei stato capace di determinare il rapporto in (f), usa $x_2/x_1 = a$ e $x_1/x_0 = b$ e dai il risultato in forma algebrica].



NAME:

STUDENT CODE:

h) Valuta la velocità di produzione di H₂ per particella di pulviscolo nel modello

i) Sperimentalmente la velocità di questa reazione non è misurabile, tuttavia simulazioni del modello al computer danno un valore di $9.4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Indicare quale delle seguenti affermazioni si applica a ciascun modello in queste condizioni. Indica ogni caso che ritieni appropriato.

Affermazione	Modello A	Modello B	Nessun modello
La fase determinate la velocità di reazione è l'adsorbimento di atomi di H.			
La fase determinate la velocità di reazione è il disadsorbimento delle molecole di H ₂ .			
La fase determinate la velocità di reazione è la reazione bimolecolare degli atomi di idrogeno sulla superficie.			
La fase determinate la velocità di reazione è l'adsorbimento del secondo atomo di H.			
L'implicita assunzione che la reazione può aver luogo indipendentemente dal numero di atomi adsorbiti porta a un grave errore (almeno per un fattore di 2).			
Limitando a 2 il numero di atomi adsorbiti sulla particella porta ad un grave errore (almeno per un fattore di 2).			

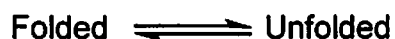
Problema 3

11% of the total

Folding delle Proteine

3a	3b	3c	3d	3e	3f	3g	3h	Total
2.5	3.5	1	6	2	4	2	2	23

La rottura della struttura ordinata (folded) di una proteina porta ad una struttura disordinata (unfolded). La reazione di unfolding per molte piccole proteine può essere rappresentata dal seguente equilibrio.



Puoi assumere che la reazione avviene in un'unica singola fase. La posizione dell'equilibrio cambia in funzione della temperatura; la temperatura di fusione (melting temperature) T_m è definita come la temperatura alla quale metà delle molecole sono Folded e metà sono Unfolded.

L'intensità della fluorescenza alla lunghezza d'onda di 356 nm di una soluzione 1.0 μM della proteina Chymotrypsin Inhibitor 2 (CI2) è stata misurata in funzione della temperatura nell'intervallo tra 58 e 66°C:

Temp /°C	58	60	62	64	66
Intensità della fluorescenza (unità arbitraria)	27	30	34	37	40

Un campione 1.0 μM in cui tutte le proteine sono Folded dà una fluorescenza di 21 unità a 356 nm. Un campione avete stessa concentrazione 1.0 μM , in cui tutte le proteine sono Unfolded, ha una florescenza di 43 unità.

NAME:

STUDENT CODE:

- a) Assumendo che l'intensità di fluorescenza di ogni specie è direttamente proporzionale alla sua concentrazione, calcola la frazione x delle proteine Unfolded presenti ad ogni temperatura.

Temp /°C	58	60	62	64	66
x					

- b) Scrivi un'espressione della costante di equilibrio K in funzione di x e poi calcola i valori di K per ciascuna temperatura

Temp /°C	58	60	62	64	66
K					

NAME:

STUDENT CODE:

- c) Stima il valore di T_m per questa proteina (arrotondando al valore intero più vicino).

$T_m =$

Assumendo che i valori di ΔH° e ΔS° per la reazione di unfolding siano costanti al variare della temperatura, si ottiene:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + C$$

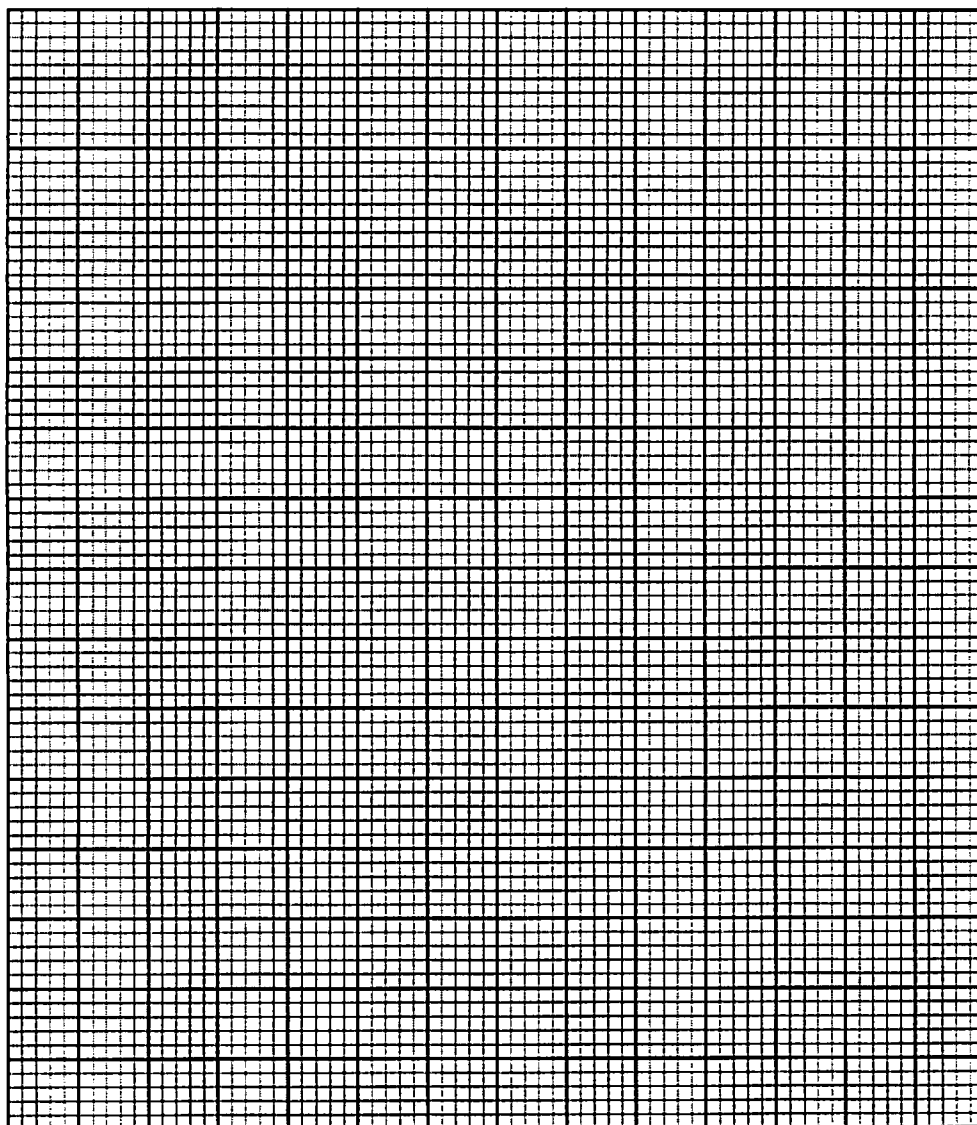
dove C è una costante.

- d) Disegna un grafico utile ad individuare i valori di ΔH° e ΔS° e determina tali valori per la reazione di unfolding.



NAME:

STUDENT CODE:



$\Delta H^\circ =$

$\Delta S^\circ =$

Se non sei in grado di ricavare i valori corretti di ΔH° e ΔS° , puoi usare i seguenti valori (non reali) per le successive parti della domanda:

$$\Delta H^\circ = 130 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = 250 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

NAME:

STUDENT CODE:

- e) Calcola la costante di equilibrio per la reazione di unfolding a 25 °C.

$K =$

Se non sei riuscito a calcolare il valore di K , tu dovresti usare il seguente valore errato per le rispondere alle successive parti della domanda: $K = 3.6 \times 10^{-6}$

La costante di velocità del primo ordine per il folding della proteina Cl2 può essere determinata seguendo l'intensità di fluorescenza quando un campione di proteina unfolded è lasciato rifoldare, generalmente cambiando il pH della soluzione. Se si lascia rifoldare un campione 1.0 μM di proteina unfolded Cl2 e si misurano le concentrazioni delle proteine unfolded, alla temperatura di 25 °C, si ha:

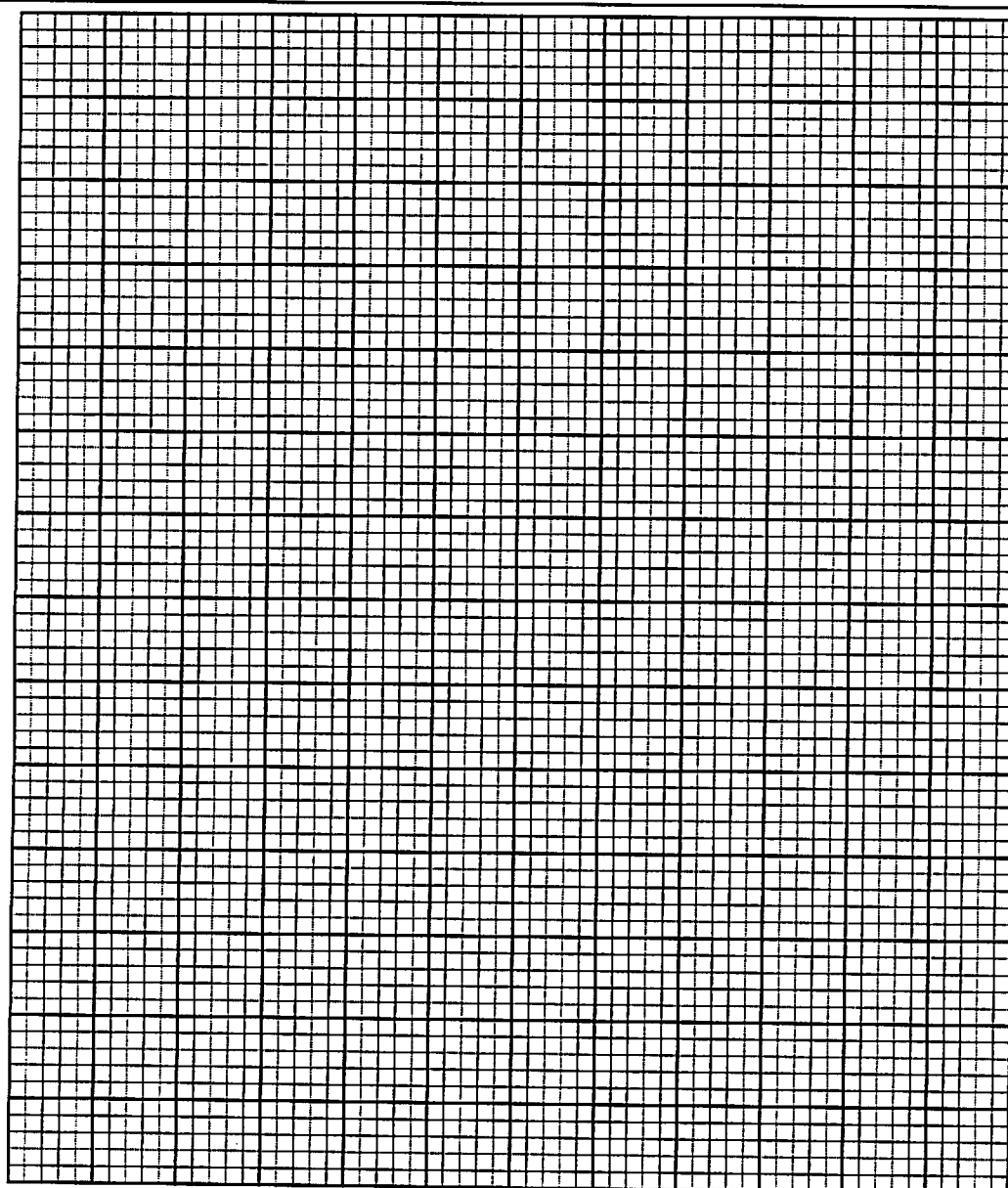
tempo / ms	0	10	20	30	40
concentrazione / μM	1	0.64	0.36	0.23	0.14

- f) Disegna un grafico e quindi determina il valore della costante di velocità per il folding della proteina, k_f , a 25 °C.



NAME:

STUDENT CODE:



$k_f =$

Se non sei riuscito a ricavare il valore di k_f , tu puoi usare il seguente valore (non reale) per la successiva parte della domanda: $k_f = 60 \text{ s}^{-1}$.



NAME:

STUDENT CODE:

- g) Determina il valore della costante di velocità per la reazione di *unfolding* della proteina, k_u , a 25 °C.

$k_u =$

- h) A 20 °C la costante di velocità per la reazione di folding della proteina risulta di 33 s^{-1} . Calcola l'energia di attivazione per la stessa reazione di folding.

Energia di attivazione =

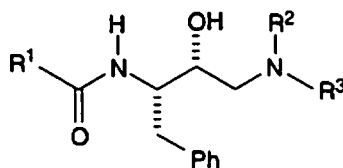
Problema 4

9% of the total

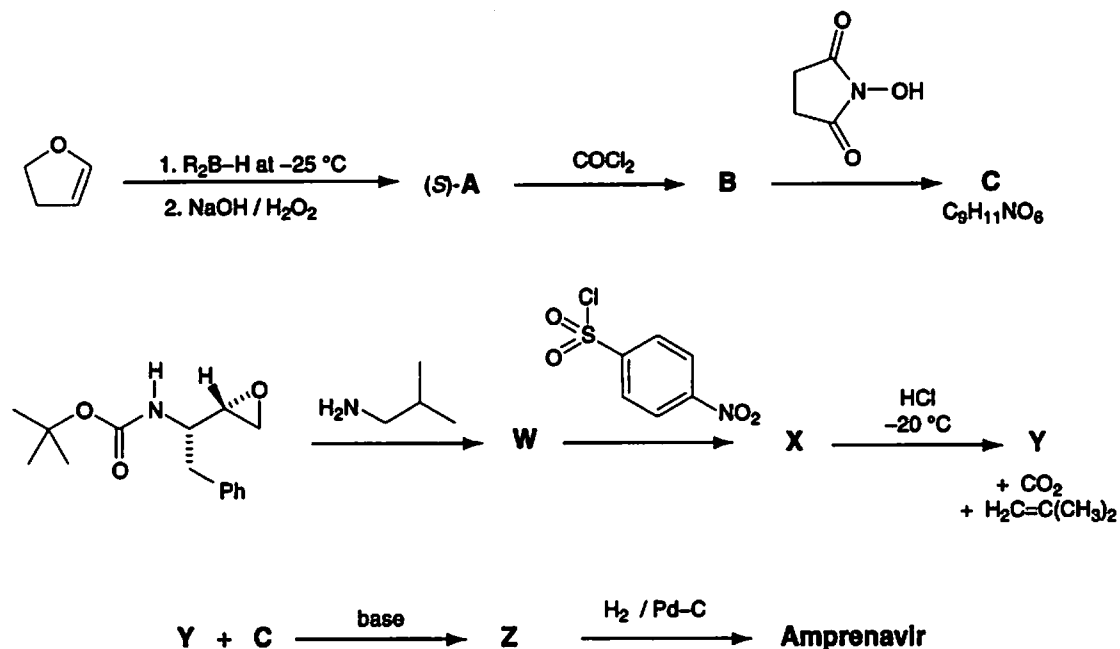
Sintesi dell'Amprenavir

4a A	4a B	4a C	4a W	4a X	4a Y	4a Z	4b	Total
4	3	2	3	3	2	3	3	23

Una classe di farmaci anti-HIV, conosciuta come *inibitori delle proteasi*, agisce bloccando il sito attivo di uno degli enzimi usati durante l'attacco del virus alla cellula ospite. Due di questi farmaci, *saquinavir* e *amprenavir*, contengono l'unità strutturale mostrata qui sotto e hanno una forma tale da interagire con il sito attivo dell'enzima. Nella struttura R^1 , R^2 e R^3 possono essere atomi o sostituenti diversi dall'idrogeno.



Amprenavir può essere sintetizzato come da schema seguente:



Il reagente R_2B-H usato nel primo passaggio è chirale. Il prodotto A che si forma è l'enantiomero avente configurazione S.

I seguenti 3 segnali dello spettro 1H NMR dell'Amprenavir scompaiono se si aggiunge D_2O : δ 4.2 (2H), δ 4.9 (1H) e δ 5.1 (1H).



NAME:

STUDENT CODE:

Suggerisci a) le strutture per gli intermedi contrassegnati con A, B, C, W, X, Y e Z, e b) la struttura dell'*Amprenavir*. Le tue strutture devono essere scritte con la corretta stereochimica.

A	B
---	---

C

W



NAME:

STUDENT CODE:

X

Y

Z



NAME:

STUDENT CODE:

Amprenavir

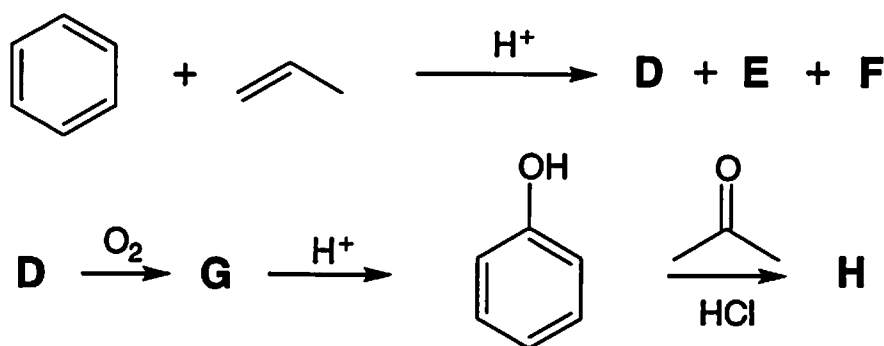
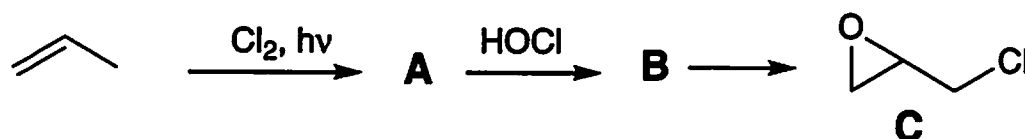
Problema5

10% of the total

Resine epossidiche

5a A	5a B	5b	5c D	5c E	5c F	5d G	5e H	5f	5g I	5h J	5h K	5h L	5i M	5j N	5k O	Total
2	2	1	2	2	2	3	3	1	2	2	2	2	2	4	3	35

La sintesi di resine epossidiche è un processo industriale multimilionario a livello mondiale. Le resine epossidiche sono degli adesivi altamente performanti derivanti dalla reazione di un bis-epossido con una diammina. Il bis-epossido è sintetizzato da H e dall'epicloridrina (epichlorohydrin) C. Le molecole C e H possono essere sintetizzate come da schema seguente:



La sintesi dell'epicloridrina C inizia dalla reazione tra propene e cloro in presenza di luce.



NAME:

STUDENT CODE:

a) Disegna le strutture per A e B:

A	B
----------	----------

b) Scrivi la formula di un possibile reagente per convertire B nell'epicloridrina C:

--

La sintesi di H prevede la reazione del benzene con propene in presenza di catalisi acida e si ottengono: D come prodotto principale, E e F come prodotti secondari.

c) Disegna le strutture di D, E, e F aiutandoti con i dati seguenti:

D: Analisi elementare: C 89.94%, H 10.06%; 6 segnali nello spettro ^{13}C NMR

E: Analisi elementare: C 88.82%, H 11.18%; 4 segnali nello spettro ^{13}C NMR

F: Analisi elementare: C 88.82%, H 11.18%; 5 segnali nello spettro ^{13}C NMR

D	E	F
----------	----------	----------



NAME:

STUDENT CODE:

Gorgogliando ossigeno in una soluzione riscaldata di **D** si ottiene **G**. Quest'ultimo se trattato con acidi forma fenolo (idrossibenzene) e acetone (propanone).

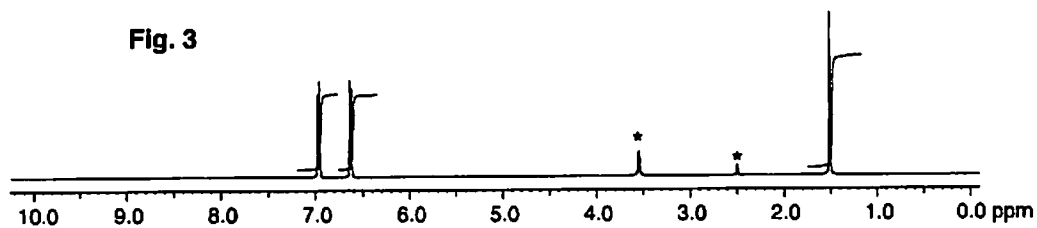
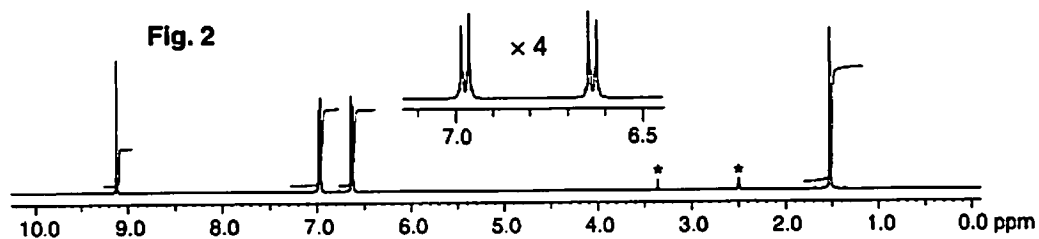
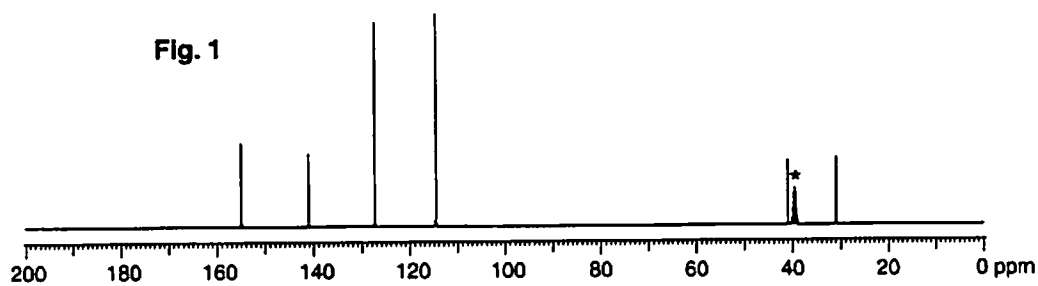
G fa colorare una cartina di amido-iodurata (da bianca vira a blu scuro). **G** ha 6 segnali nel suo spettro ^{13}C NMR e i seguenti segnali nello spettro ^1H NMR: δ 7.78 (1H, s), 7.45-7.22 (5H, m), 1.56 (6H, s); aggiungendo D_2O si nota la scomparsa del segnale a $\delta = 7.78$.

d) Disegna la struttura di **G**.

G



Trattando il fenolo e l'acetone con acido cloridrico si forma il composto **H**. Lo spettro ^{13}C NMR di **H** è mostrato in "Fig. 1". Lo spettro ^1H NMR di **H** è mostrato in "Fig. 2", dove è presente uno zoom (x4) della regione da 7.1 a 6.5 ppm. Lo spettro ^1H NMR di **H** dopo aver aggiunto della D_2O è mostrato in "Fig. 3". I picchi del solvente in ogni spettro sono segnati con un asterisco (*).



e) Disegna la struttura di H.

H

NAME:

STUDENT CODE:

f) Disegna una struttura di risonanza del fenolo che ti permette di spiegare la formazione regioselettiva di H.

Un secondo composto, I, si forma come sottoprodotto nella reazione del fenolo con l'acetone. Lo spettro ^{13}C NMR di I mostra 12 segnali. Lo spettro ^1H NMR mostra i seguenti segnali: δ 7.50-6.51 (8H, m), 5.19 (1H, s), 4.45 (1H, s), 1.67 (6H, s); aggiungendo D_2O si nota la scomparsa dei segnali a $\delta = 5.19$ e $\delta = 4.45$

g) Disegna la struttura di I.

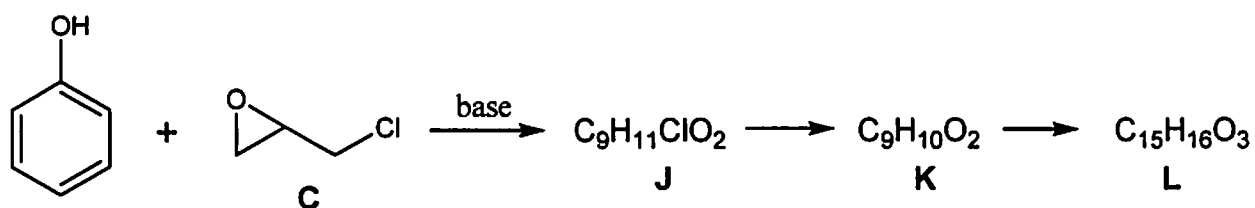
I

Un eccesso di fenolo reagisce con l'epicloridrina C in presenza di base per dare il composto L che mostra 6 segnali nel suo spettro ^{13}C NMR. Se la reazione è fermata prima che sia completa, si possono isolare anche i composti J e K. Il composto L si forma dal composto K e il composto K si forma dal composto J.

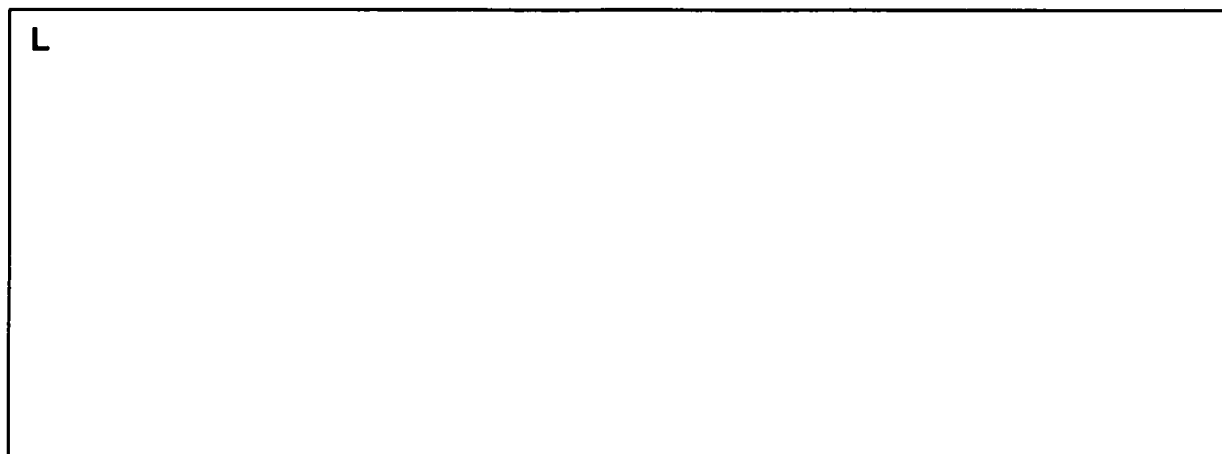
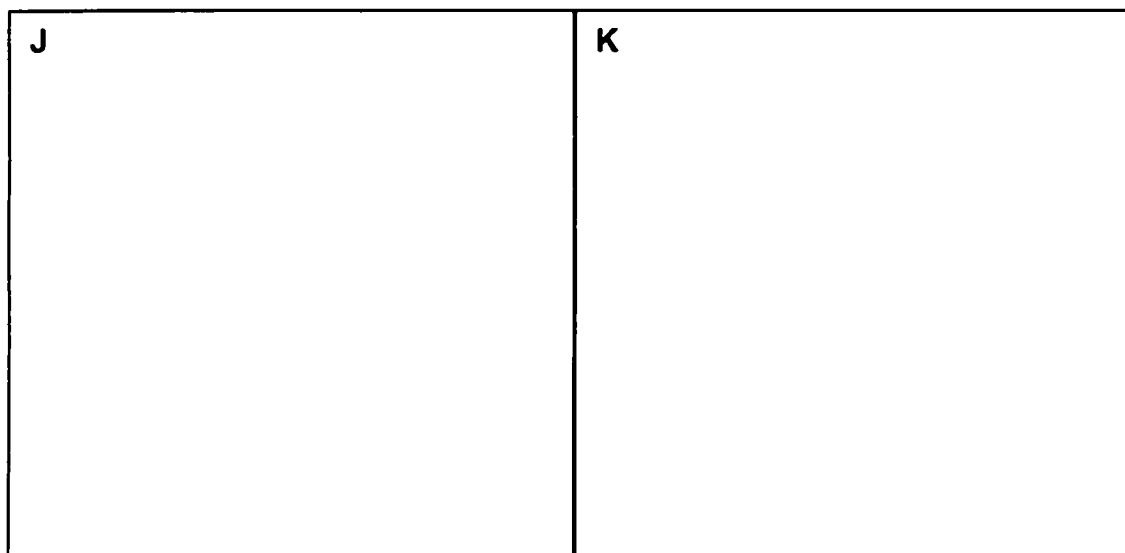


NAME:

STUDENT CODE:



h) Disegna le strutture di J, K e L.



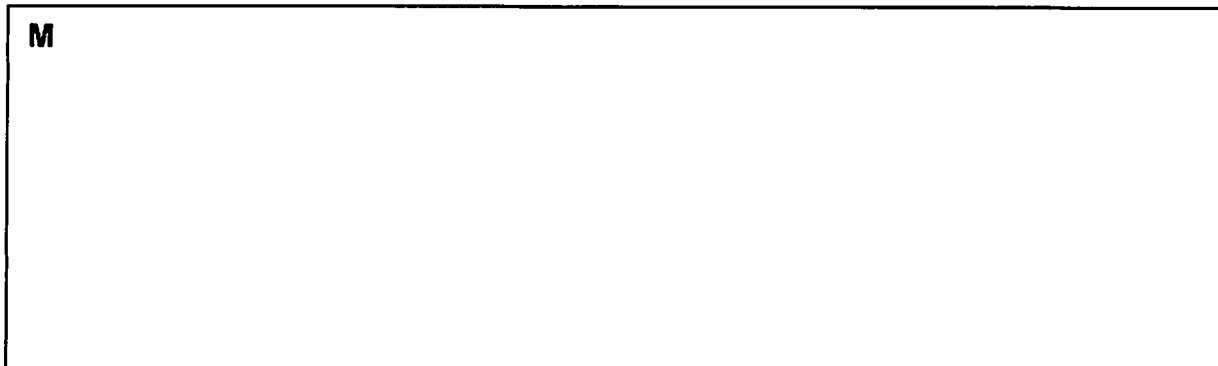
Il trattamento di H con un largo eccesso di epichloridrina C e basi forma il bis-epossido monomero M. M non contiene atomi di cloro e non ha gruppi OH.



NAME:

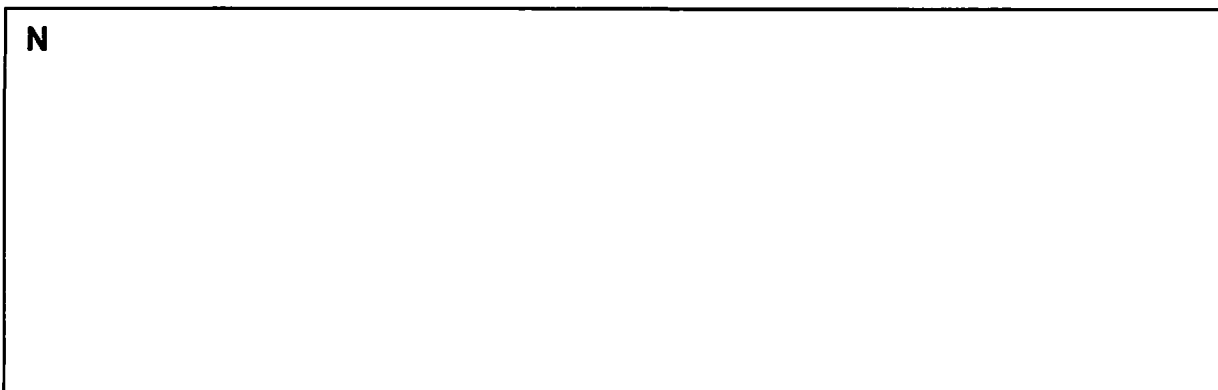
STUDENT CODE:

i) Disegna la struttura di **M**.

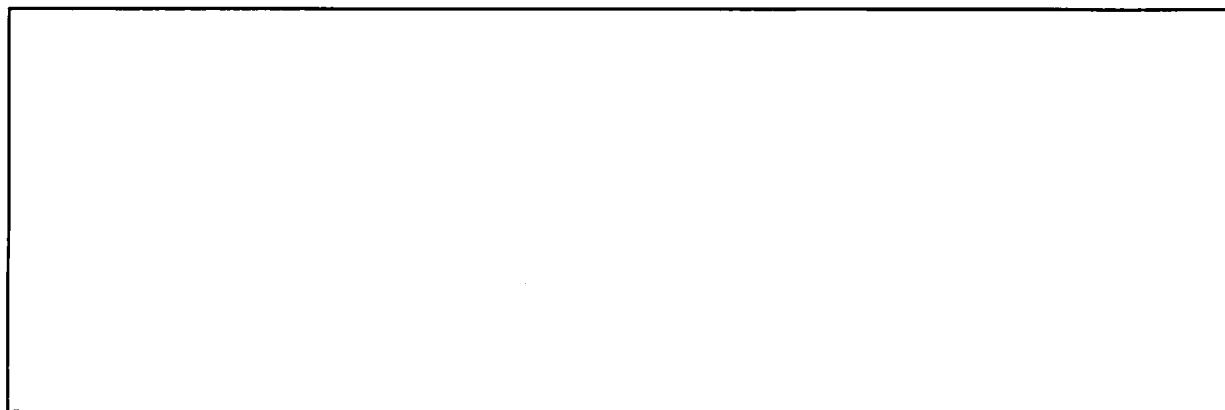


Trattando **H** con un piccolo eccesso di epicloridrina **C** e basi si ottiene **N**. **N** ha la seguente struttura: **gruppo finale 1-[unità ripetitiva]_n-gruppo finale 2** dove n è approssimativamente 10 – 15. **N** non contiene atomi di cloro e contiene un solo gruppo OH per ogni unità ripetitiva.

j) Disegna la struttura di **N** nella forma indicata, ovvero:
(**gruppo finale 1-[unità ripetitiva]_n-gruppo finale 2**).



k) Disegna l'unità ripetitiva della resina epossidica polimerica **O** formata dalla reazione del bis-epossido **M** con l'etanoldiammina (etano-1,2-diammina)



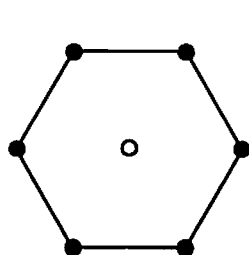
Problema 6

12% of the total

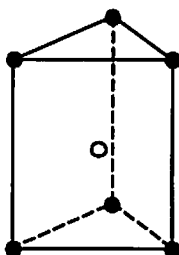
Complessi dei metalli di transizione

6a	6b	6c	6d	6e	6f	6g	6h	6i	6j	6k	6l	Total
18	5	4	6	5	2	3	2	4	4	2	6	61

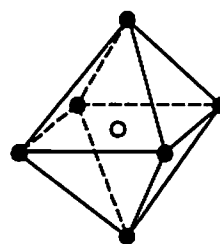
Alfred Werner ha usato la tecnica di "contare gli isomeri" per dedurre la struttura dei complessi dei metalli con numero di coordinazione sei. Tre delle forme che ha preso in considerazione per la struttura sono mostrate qui sotto.



X



Y



Z

In ogni struttura, i cerchietti vuoti mostrano la posizione dell'atomo centrale, mentre i cerchietti pieni mostrano la posizione dei leganti. La struttura X è esagonale planare, la struttura Y è trigonale prismatica e la struttura Z è ottaedrica.

Per ognuna di queste tre forme c'è una sola struttura in cui tutti i leganti sono identici, ovvero quando il complesso ha la formula generale MA_6 , dove A è il legante. Se si sostituiscono i leganti achirali A con uno o più leganti sempre achirali ma diversi da A, è possibile la formazione di più isomeri geometrici per ciascuna struttura. È inoltre possibile che uno o più isomeri geometrici possano essere otticamente attivi e esistere come coppia di enantiomeri.

- a) Completa la tabella seguente indicando il numero di isomeri geometrici che si possono formare per le strutture X, Y, e Z quando i leganti monodentati A sono sostituiti dai leganti monodentati B o dai leganti bidentati simmetrici, denominati C—C. I leganti bidentati C—C possono essere attaccati solo a due posizioni adiacenti, ovvero quelle che sono collegate da una linea nelle strutture X, Y, e Z.

Per ogni casella della tabella devi scrivere il numero di isomeri geometrici. Se uno di questi isomeri esiste come coppia di enantiomeri metti anche un



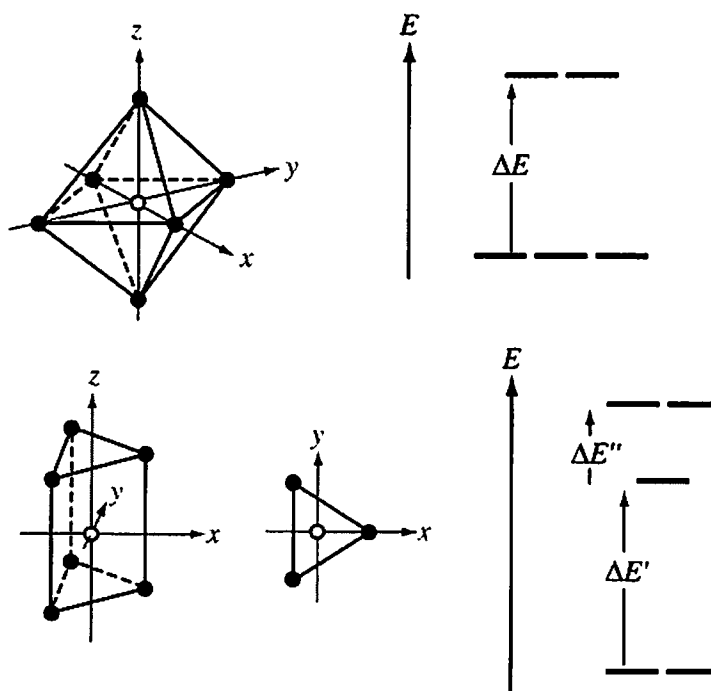
NAME:

STUDENT CODE:

asterisco dopo il numero. Se due esistono come due coppie di enantiomeri metti due asterischi, etc. Per esempio se pensi che possano esistere 5 isomeri geometrici per una struttura e che 3 di essi esistono come coppie di enantiomeri scrivi nella casella 5***.

	Numero di isomeri geometrici previsti		
	X esagonale planare	Y trigonale prismatica	Z ottaedrica
MA ₆	1	1	1
MA ₅ B			
MA ₄ B ₂			
MA ₃ B ₃			
MA ₄ (C—C)			
MA ₂ (C—C) ₂			
M(C—C) ₃			

Non ci sono complessi conosciuti che adottano la geometria esagonale planare X, ma sono note strutture sia per la geometria trigonale prismatica Y che per la geometria ottaedrica Z. In questi complessi, gli orbitali d hanno differenti energie a seconda della geometria del complesso. Nella figura seguente è mostrato come sono divisi gli orbitali (ovvero gli splitting pattern degli orbitali) per la geometria ottaedrica e trigonale prismatica.



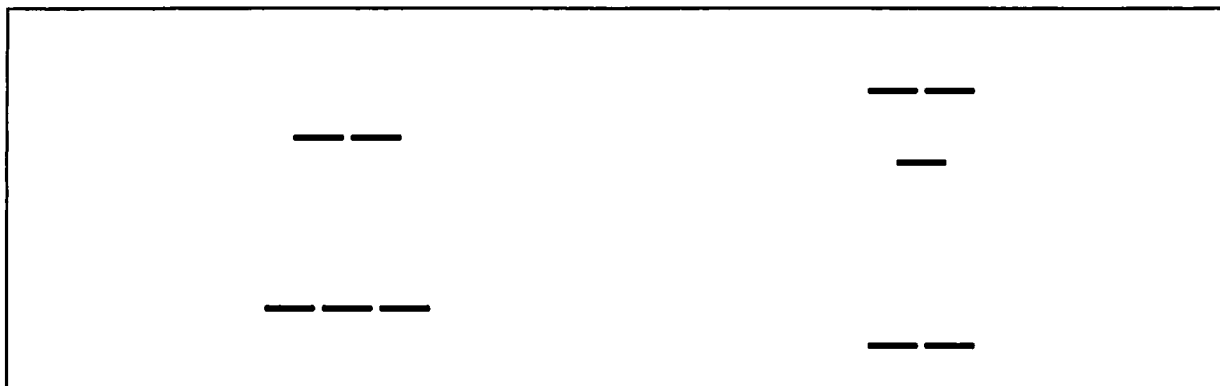


NAME:

STUDENT CODE:

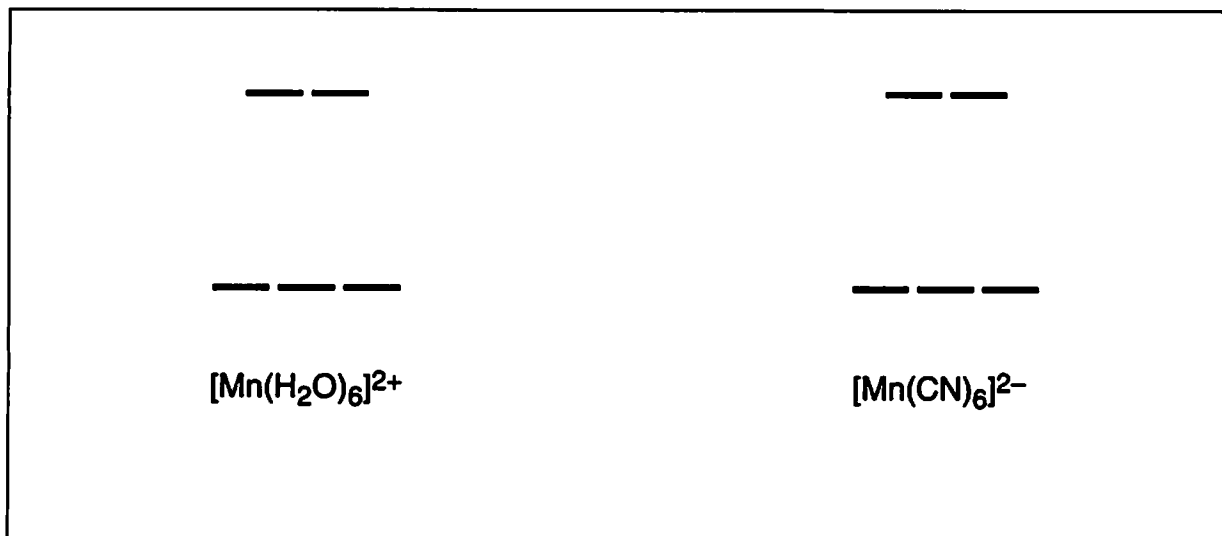
Le separazioni dell'energia ΔE , $\Delta E'$ e $\Delta E''$ dipendono dai diversi tipi di complessi.

b) Per ciascuno dei due splitting pattern mostrati nel riquadro scrivi su ogni linea qual è il corretto orbitale d.



I due complessi $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$ sono entrambi ottaedrici. Uno dei due ha un momento magnetico di 5.9 BM e l'altro ha un momento magnetico di 3.8 BM ma devi decidere come abbinare i momenti magnetici al corretto complesso.

c) Nel seguente diagramma disegna come gli elettroni occupano gli orbitali in ciascun complesso.





NAME:

STUDENT CODE:

e) Suggestisci le strutture per ciascuno dei composti C – G.

C	D
---	---

E	F
---	---

G

Werner è stato anche il primo a separare i due enantiomeri di un composto cristallino, H, privo di atomi di carbonio. Il composto H è costituito solo da cobalto, ammoniaca, cloruri e gruppi contenente ossigeno da scegliere tra una sola delle seguenti specie: H_2O , OH^- oppure O^{2-} . Il composto H contiene ioni cobalto in coordinazione ottaedrica.

Tutti i cloruri possono essere rimossi dal composto per titolazione mediante AgNO_3 acquoso. Un campione di H (0.2872 g) che non contiene acqua di cristallizzazione ha richiesto 22.8 cm^3 di una soluzione 0.100 M di nitrato di argento per essere titolato.



NAME:

STUDENT CODE:

f) Calcola la percentuale in massa dei cloruri in H.

H è stabile agli acidi ma si idrolizza facilmente in basi. Un campione di H (0.7934 g) che non contiene acqua di cristallizzazione è stato trattato con sodio idrossido acquoso. Si forma ossido di cobalto(III) e si sviluppa ammoniaca come gas. L'ammoniaca prodotta è stata distillata e fatta assorbire in una soluzione acquosa di HCl (50.0 cm³, 0.500 M). L'HCl non reagito è stato retrotitolato con una soluzione acquosa di KOH (24.8 cm³, 0.500 M).

La sospensione di ossido di cobalto(III) è stata raffreddata, ad essa è stato aggiunto circa 1g di ioduro di potassio e infine si è acidificato con HCl acquoso. Lo iodio liberato è stato titolato con una soluzione acquosa di tiosolfato di sodio (21.0 cm³, 0.200 M).

g) Calcola la percentuale in massa di ammoniaca in H.



NAME:

STUDENT CODE:

- h) Scrivi l'equazione per la reazione dell'ossido di cobalto(III) con ioduro di potassio in soluzione acquosa acida.

- i) Calcola la percentuale in massa di cobalto in H.

- j) Calcola l'identità del gruppo contenente ossigeno presente in H. Mostra come hai fatto.



NAME:

STUDENT CODE:

k) Scrivi la formula empirica di H.

l) Suggerisci una struttura per il complesso chirale H.