

CHIMICA: ARTE, SCIENZA, DIVERTIMENTO



Prova Teorica Problemi

20 LUGLIO 2007
MOSCOW, RUSSIA

Istruzioni

- Scrivi il tuo nome e codice in ciascuna pagina del blocco risposte.
- Hai 5 ore per completare la prova. Se non ti fermi al segnale di stop puoi avere zero nella prova
- Metti le risposte e i calcoli negli spazi riservati.
- Usa solo la penna e il calcolatore che ti hanno dato.
- Ci sono **18** pagine di Problemi (incl. Copertina e Tavola Periodica) e **22** pagine di blocco risposte.
- Puoi avere una versione in Inglese.
- Puoi andare in bagno chiedendo permesso.
- Terminata la prova, metti nella busta il blocco dei test e delle risposte.
- Resta seduto finché non ti dicono di lasciare l'aula.

Costanti e formule utili

Costante dei Gas	$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Costante di Avogadro	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Costante di Planck	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ $\mathbf{h} = 1,055 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Velocità della luce	$c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Relazione di indeterminazione	$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\mathbf{h}}{2}$
Energia di Gibbs di una fase condensata alla pressione p	$G = pV + \text{const}$
Aumento di pressione dovuto alla tensione superficiale	$\Delta P_{\text{in}} = 2\sigma / r$
Relazione tra energia di Gibbs e costante di equilibrio	$\Delta G^\circ = -RT \ln K$
Energia di Gibbs a temperatura costante	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
Isoterma di una reazione chimica	$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$ con $Q = \frac{\text{prodotto delle } C \text{ (prodotti)}}{\text{prodotto delle } C \text{ (reagenti)}}$
Equazione di Arrhenius	$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$
Pressione osmotica di una soluzione	$p = c RT$
Legge di Beer Lambert	$A = \log \frac{P_0}{P} = e l c$

$$V(\text{cilindro}) = \pi r^2 h$$

$$S(\text{sfera}) = 4 \pi r^2$$

$$V(\text{sfera}) = \frac{4}{3} \pi r^3$$

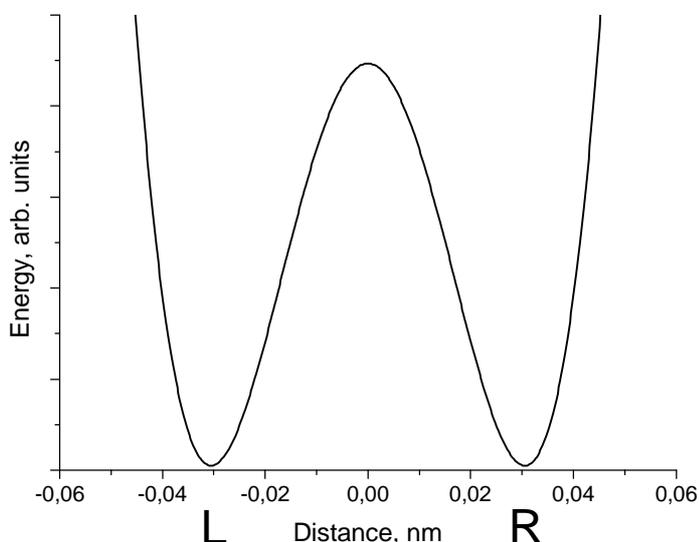
Problema 1. Tunneling del protone

L'effetto tunneling attraverso barriere di energia del protone è un effetto importante che può essere osservato in molte specie complesse contenenti legami a idrogeno (DNA, proteine, etc.). Il propandiale (o malondialede) è una delle più semplici molecole nelle quali può avvenire il trasferimento intramolecolare di un protone.

1.1.1 Scrivi la formula della malondialede e le strutture di due dei suoi isomeri che possono esistere in equilibrio con la forma di dialdeide propanoica

1.1.2 In soluzione acquosa, la malondialede si comporta da acido debole la cui forza è comparabile a quella dell'acido acetico. Specifica l'atomo di idrogeno acido. Spiega la sua acidità, scegli una versione nel fascicolo risposte.

Nel grafico posto sotto è riportato un profilo delle variazioni di energia del trasferimento protonico intramolecolare (la dipendenza dell'energia dalla distanza del movimento protonico, in nm). Le curve di energia hanno la forma di una doppia buca simmetrica.

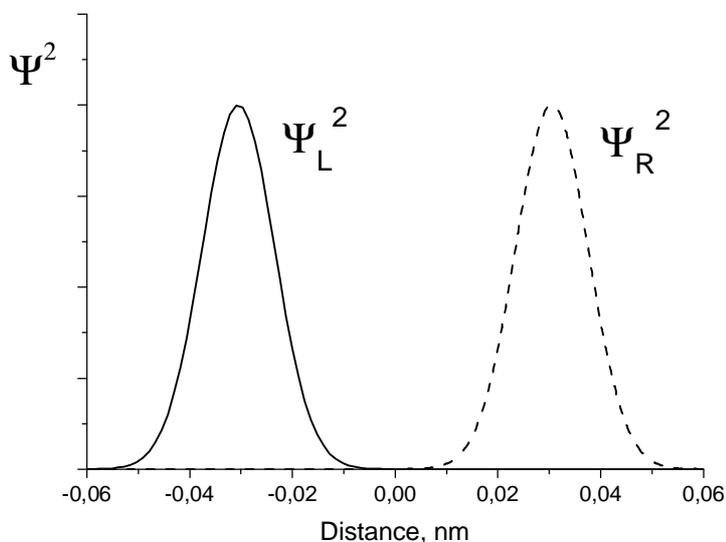


1.2.1 Scrivi le strutture corrispondenti ai due minimi di questa curva

Un protone è delocalizzato tra due atomi e oscilla tra due minimi, L ed R con una frequenza angolare $\omega = 6,48 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$. La densità di probabilità per un protone dipende dal tempo secondo la seguente equazione:

$$\Psi^2(x,t) = \frac{1}{2} \left[\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x) + (\Psi_L^2(x) - \Psi_R^2(x)) \cos(\omega t) \right]$$

Le funzioni d'onda $\Psi_L(x)$ e $\Psi_R(x)$ descrivono un protone localizzato nella buca sinistra e destra, rispettivamente:



1.3.1 *Scrivi le espressioni per la densità di probabilità corrispondenti ai tre momenti: (a) $t = 0$, (b) $t = p/(2w)$, (c) $t = p/w$. Disegna i grafici di queste tre funzioni.*

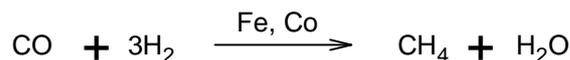
1.3.2 *Senza calcoli, determina la probabilità di trovare il protone nella buca di sinistra al tempo $t = p/(2w)$*

1.3.3 *Quanto tempo è richiesto perché un protone si sposti da una buca all'altra? Qual è la velocità media di un protone durante il trasferimento?*

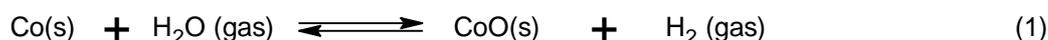
1.3.4 *Dalla curva di energia valuta l'incertezza della posizione del protone che forma legami a ponte di idrogeno. Valuta la minima incertezza della velocità protonica. Confronta questo valore con quello ottenuto in 1.3.3 e traccia una conclusione a proposito del tunneling protonico (scegliendo una delle versioni nel fascicolo risposte).*

Problema 2. Nanochimica

I metalli del sottogruppo del Ferro sono validi catalizzatori nell'idrogenazione del CO (reazione di Fischer-Tropsch)



Il catalizzatore (ad esempio il Cobalto) è spesso usato in forma di nanoparticelle aventi struttura sferica (fig.1). La riduzione delle dimensioni delle particelle di catalizzatore ne aumenta significativamente l'attività. Tuttavia un'indesiderata reazione collaterale causa l'ossidazione del catalizzatore:



Così, nel recipiente di reazione si forma CoO solido (bulk). Ciò causa la perdita irreversibile di una considerevole massa di catalizzatore. Il CoO solido si può anche depositare sulla superficie del Cobalto metallico puro, Co(s). In tal caso, si forma un nuovo strato sferico attorno alla superficie del catalizzatore (vedi figura 2) e l'attività catalitica crolla.

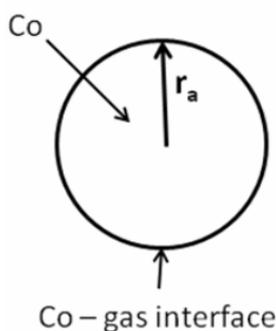


Fig. 1

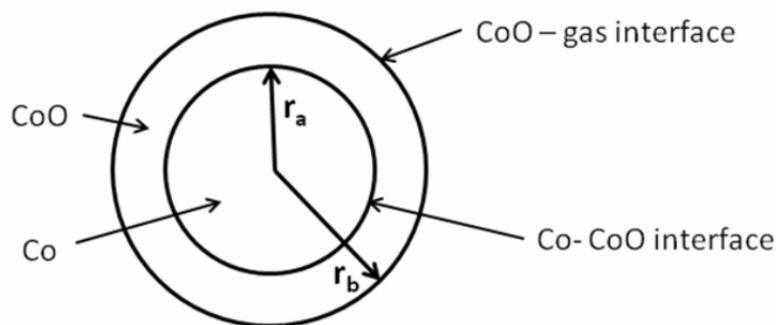


Fig. 2

Vediamo come la formazione delle nanoparticelle influenza l'equilibrio della reazione in (1). Equazione utile.

$$G^0(r) = G^0(\text{bulk}) + \frac{2\sigma}{r}V$$

2.1.1 Calcola l'energia standard di Gibbs $\Delta_r G^0(1)$ e la costante di equilibrio per la reazione (1) per $T = 500 \text{ K}$.

2.1.2 Calcola la costante di equilibrio per la reazione (1) quando il catalizzatore di cobalto è disperso in forma di particelle sferiche (Fig.1) di raggio

- (a) 10^{-8} m ,
- (b) 10^{-9} m .

La tensione superficiale all'interfaccia Co-gas è $0,16 \text{ J/m}^2$. CoO forma la 'bulk phase'.

La miscela di gas coinvolta nel processo di Fischer-Tropsch (CO, CH₄, H₂, H₂O) era posta in un recipiente contenente il catalizzatore di cobalto. La pressione totale della miscela è $p = 1 \text{ bar}$, la temperatura è $T = 500 \text{ K}$. La frazione molare (in %) dell'idrogeno nella miscela è 0,15%.

2.2.1 A quale frazione molare minima di acqua (%) nella miscela gassosa è possibile l'indesiderata ossidazione spontanea del catalizzatore così che la fase 'bulk CoO' può iniziare a formarsi nel sistema? Immagina che il catalizzatore di cobalto sia nella forma di:

- (a) una bulk fase
- (b) nanoparticelle sferiche con $r_a = 1 \text{ nm}$ (Fig. 1).

2.2.2 Cosa suggeriresti per proteggere le nanoparticelle di Co dall'ossidazione spontanea che forma il 'bulk CoO' tenendo fisso il rapporto $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$ e una temperatura costante:

- (a) di aumentare r_a ;
- (b) di diminuire r_a ;
- (c) variazioni di r_a non hanno alcun effetto.

Immagina ora che CoO formi uno strato sferico attorno a una nanoparticella di Cobalto. In tal caso la nanoparticella contiene sia il reagente (Co) che il prodotto (CoO) (fig. 2).

Nei seguenti problemi le tensioni superficiali vanno espresse come $S_{\text{CoO-gas}}$, $S_{\text{CoO-Co}}$, i raggi come r_a , r_b , i volumi molari come $V(\text{Co})$; $V(\text{CoO})$.

2.3.1 Scrivi sotto l'espressione per la funzione standard molare di Gibbs di CoO.

2.3.2 Scrivi sotto l'espressione per la funzione standard molare di Gibbs di Co.

Suggerimento. Se due interfacce sferiche circondano una nanoparticella, l'eccesso di pressione nel suo centro è dato dall'espressione

$$P_{\text{in}} - P_{\text{ex}} = \Delta P = \Delta P_1 + \Delta P_2 = 2 \frac{\sigma_1}{r_1} + 2 \frac{\sigma_2}{r_2}$$

dove r_i , σ_i sono rispettivamente il raggio e la tensione superficiale all'interfaccia sferica i .

2.3.3 Scrivi l'energia libera standard di Gibbs della reazione (1) $\Delta_r G^0(1, r_a, r_b)$ in termini di $S_{\text{CoO-gas}}$, $S_{\text{CoO-Co}}$, r_a , r_b , $V(\text{Co})$; $V(\text{CoO})$ e $\Delta_r G^0(1)$.

2.3.4 All'inizio dell'ossidazione spontanea del cobalto, Co, il raggio dei due strati nella nanoparticella (Fig. 2) sono quasi uguali, $r_a = r_b = r_0$, e $\Delta_r G^0(1, r_a, r_b) = \Delta_r G^0(1, r_0)$. Ammetti che $\sigma_{\text{CoO-gas}} = 2\sigma_{\text{CoO-Co}}$. Quale grafico nel blocco risposte descrive correttamente la dipendenza di $\Delta_r G^0(1, r_0)$ da r_0 ?

2.3.5 Cosa sceglieresti per proteggere le nanoparticelle di Co dalla formazione spontanea dello strato esterno di CoO per un rapporto costante $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$ e a T costante:

- a) aumento di r_0
- b) diminuzione di r_0
- c) variazioni di r_0 non hanno alcun effetto.

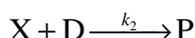
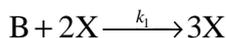
Dati di riferimento:

Sostanza	ρ , g/cm ³	$\Delta_r G_{500}^0$, kJ/mol
Co (s)	8,90	
CoO (s)	5,68	-198,4
H ₂ O (gas)		-219,1

Problema 3. Reazioni chimiche instabili

Molte reazioni chimiche mostrano un andamento cinetico instabile. In differenti condizioni (di Concentrazione e T) tali reazioni possono procedere in vario modo: stabile, oscillante o caotico. Molte di queste reazioni includono stadi elementari di autocatalisi.

Considera un semplice meccanismo di reazione che coinvolge uno stadio autocatalitico:



(B e D sono reagenti, X è un intermedio e P è un prodotto).

3.1.1 *Scrivi l'equazione globale di reazione per questo meccanismo a due stadi. Scrivi l'equazione di velocità per X.*

3.1.2 *Deduci un'equazione di velocità usando l'approssimazione dello stato stazionario. Trova gli ordini di reazione:*

(i) *un ordine parziale di reazione rispetto a B;*

(ii) *un ordine parziale di reazione rispetto a D;*

(iii) *l'ordine globale di reazione.*

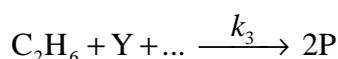
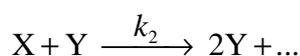
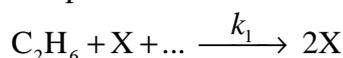
Ammetti che la reazione avvenga in un sistema aperto dove i reagenti B e D sono continuamente aggiunti alla miscela così che le loro concentrazioni siano mantenute eguali e costanti:

$[B] = [D] = \text{costante}$.

3.2.1 *Senza risolvere l'equazione cinetica traccia la curva cinetica $[X](t)$ per i casi: 1) $[X]_0 > k_2/k_1$; 2) $[X]_0 < k_2/k_1$.*

3.2.2 *Senza risolvere l'equazione cinetica traccia la curva cinetica $[X](t)$ nel caso in cui la reazione proceda in un recipiente chiuso con le conc. iniziali: $[B]_0 = [D]_0$, $[X]_0 > k_2/k_1$.*

Un comportamento cinetico più complesso è possibile con reazioni con diversi intermedi. Considera un meccanismo semplificato per la combustione a freddo dell'etano in ossigeno:



Sotto particolari condizioni questa reazione mostra un andamento oscillante.

Gli intermedi sono il perossido $C_2H_6O_2$ e l'aldeide C_2H_4O , P è invece un prodotto stabile.

3.3.1 *Identifica X, Y e P. Riempi gli spazi bianchi nel riquadro del meccanismo di reazione.*

Il meccanismo delle reazioni oscillanti è spesso controllato dalla T che influenza le costanti di velocità. Nel meccanismo di cui sopra, oscillazioni di concentrazione sono possibili solo se $k_1 \geq k_2$. I parametri delle equazioni di Arrhenius erano determinati sperimentalmente:

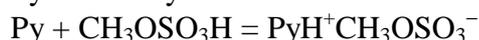
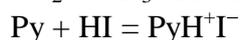
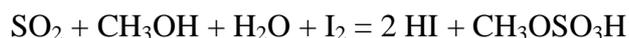
Step	A, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	E_A , $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1	$1,0 \cdot 10^{11}$	90
2	$3,0 \cdot 10^{12}$	100

3.4.1 *Qual è la temperatura più alta alla quale il regime oscillatorio è possibile? Mostra i tuoi calcoli.*

Problema 4. Determinazione di acqua per titolazione di Fischer

La determinazione dell'acqua con il classico metodo di Fischer comporta la titolazione di un campione di una soluzione (o sospensione) in metanolo con una soluzione metanolica di iodio, contenente anche un eccesso di SO₂ e piridina (C₅H₅N, Py) – detta reagente di Fischer.

Durante la titolazione avvengono le seguenti reazioni:



Il contenuto di iodio è solitamente espresso in mg di acqua che reagiscono con 1 mL di soluzione titolante (qui di seguito il titolo 'T', mg/mL). Esso quindi corrisponde alla massa di acqua (in mg) che reagisce con 1,00 mL della soluzione di iodio. T si determina sperimentalmente titolando un campione avente un contenuto noto d'acqua. Il campione può essere, per esempio, un composto idrato o una soluzione standard di acqua in metanolo. In quest'ultimo caso si deve tener conto che lo stesso metanolo può contenere una determinata quantità d'acqua.

In tutti i calcoli sei pregato di usare le masse atomiche espresse con due cifre dopo la virgola.

4.1. Talvolta la titolazione dell'acqua si effettua in piridina senza metanolo. Qual è la reazione di I₂ con SO₂ e acqua in questo caso? Scrivi una reazione completa e bilanciata di reazione.

Calcola i valori di T della soluzione di iodio in ciascuno dei seguenti casi:

4.2.1. 12,20 mL di reagente di Fischer erano usati per titolare 1,352 g di tartrato di sodio diidrato Na₂C₄H₄O₆ · 2 H₂O.

4.2.2. Una quantità nota di acqua (21,537 g) era posta in un pallone tarato da 1,000 L che era quindi portato a volume con metanolo. Per titolare 10,00 mL della soluzione ottenuta, erano necessari 22,70 mL di soluzione di Fischer, mentre 2,20 mL di soluzione di iodio erano usati per titolare 25,00 mL di metanolo.

4.2.3. 5,624 g di acqua erano diluiti con metanolo sino al volume di 1,000 L (soluzione **A**); 22,45 mL di questa soluzione erano usati per titolare 15,00 mL di un reagente di Fischer (soluzione **B**). Quindi 25,00 mL di metanolo (della stessa bottiglia usata per preparare la soluzione **A**) e 10,00 mL di soluzione **B** erano mescolati e la miscela era titolata con la soluzione **A** (10,79 mL).

4.3. Un analista inesperto cercò di determinare il contenuto di acqua in un campione di CaO usando il reagente di Fischer. Scrivi l'equazione (o le equazioni) di reazione che dimostrano le possibili sorgenti di errore.

Per la titolazione di 0,6387 g del sale idrato Fe₂(SO₄)₃ · x H₂O, si sono consumati 10,59 mL di soluzione di iodio (T = 15,46 mg/mL).

4.4.1. Quali altre reazioni, accanto a quelle date nel problema, possono avvenire durante la titolazione? Scrivi l'equazione di due di tali processi.

4.4.2. Scrivi un'equazione della reazione globale di Fe₂(SO₄)₃ · x H₂O con il reagente di Fischer.

4.4.3. Calcola la composizione del sale idrato Fe₂(SO₄)₃ · x H₂O (prendi x = intero).

Problema 5. Una miscela misteriosa (gioco di mosca cieca in chimica organica)

Una miscela equimolecolare **X** di tre liquidi organici incolori **A**, **B**, **C** era scaldata in acqua contenente una goccia di acido cloridrico a dare, dopo separazione dell'acqua, una miscela 1:2 (rapporto molare) di acido acetico e di etanolo senza altri componenti. Alla miscela dopo idrolisi era addizionata una quantità catalitica (una-due gocce) di acido solforico concentrato e dopo prolungato riflusso (ebollizione con condensatore a ricadere) era formato, con resa dell'85%, il composto **D**, un liquido volatile con un odore piacevole. Il composto **D** era diverso da **A**, **B** e **C**.

5.1.1 *Disegna la struttura del composto D*

5.1.2 *A quale classe di composti organici appartiene il composto D? Scegli quella appropriata fra quelle date nella Scheda Risposte.*

5.1.3 *Anche se il riflusso è continuato per il doppio del tempo, la resa di D non supera l'85%. Calcola la resa di D attesa se si fosse usata una miscela 1:1 (rapporto molare) di etanolo e di acido acetico. Assumi che: a) il volume non cambia durante la reazione; b) tutti i fattori coinvolti, quali effetti del solvente, non-additività dei volumi, variazione di temperatura, ecc. siano trascurabili. Se non riesci a fare una stima quantitativa, indica se la resa sarà: a) la stessa (85%); b) più alta del 85%; c) più bassa del 85%.*

Gli spettri ^1H NMR dei composti **A**, **B**, **C** sono molto simili e ognuno mostra un singoletto, un tripletto e un quartetto con il rapporto degli integrali di 1 : 3 : 2.

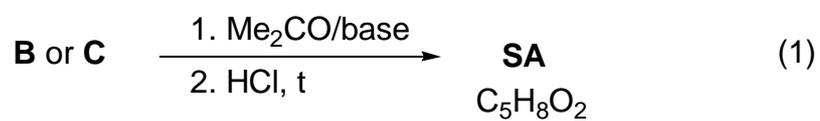
La stessa miscela **X** è sottoposta ad idrolisi alcalina. La sostanza **A** resta invariata e viene separata. La restante soluzione, dopo acidificazione e breve ebollizione, dà una miscela 2 : 3 (rapporto molare) di acido acetico ed etanolo con sviluppo di gas.

La miscela **X** (3,92 g) è sciolta in etere dietilico e idrogenata in presenza di Pd su carbone come catalizzatore. Il volume di idrogeno assorbito è 0,448 L (in condizioni normali), ma dopo la reazione, **A** e **C** sono isolati invariati (si sono ottenuti 3,22 g di miscela) mentre **B**, nè ogni altro composto organico eccetto l'etere dietilico poteva essere identificato dopo l'idrogenazione.

5.2.1 *Determina e disegna le strutture di A, B, e C.*

5.2.2 *Quali composti intermedi sono formati durante la idrolisi acida di C, e l'idrolisi basica di B?*

La reazione di **B** o **C** con acetone (in presenza di una base) e successiva acidificazione con HCl diluito e blando riscaldamento, forma lo stesso prodotto, l'acido senecioico (**SA**), un composto largamente diffuso in natura. In alternativa, l'acido senecioico può essere ottenuto da acetone mediante trattamento con HCl concentrato e successiva ossidazione del prodotto intermedio con iodio in soluzione alcalina. L'ultima reazione forma, oltre il sale sodico dell'acido senecioico, un precipitato **E** giallo intenso (vedi schema 2).



5.3.1 *Determina la struttura dell'acido senecioico e disegna lo schema di reazione che porta all'acido senecioico dall'acetone.*

5.3.2 *Scrivi la struttura di E.*

Problema 6. Silicati come base della crosta terrestre

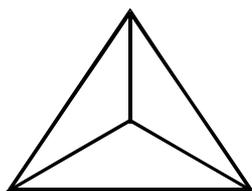
Il silicio e i composti da esso derivati, i silicati, costituiscono il 90% della crosta della Terra. Il silicio è alla base di un materiale meraviglioso, il vetro. Nessuno conosce esattamente come fu scoperto il vetro. C'è una storia comunemente accettata relativa a marinai Fenici che fusero accidentalmente sabbia marina e soda in polvere. E' probabile che essi scoprirono il segreto del "vetro liquido" (LGL) = metasilicato di sodio (Na_2SiO_3) che è solubile in acqua.

6.1.1 *La soluzione di LGL fu usata inizialmente come colla da ufficio. Scrivi la reazione in forma ionica che rende conto della capacità del LGL di solidificare in aria.*

L'idrolisi di LGL in acqua permette di ottenere una soluzione colloidale di acido silicico.

6.1.2. *Completa la Tabella nella Scheda Risposte. Scrivi sotto le reazioni ioniche relative ai processi elencati nella Tabella. Per ciascun processo seleziona la casella "Yes" se esso porta a variazioni del pH, altrimenti segna la casella "No".*

La struttura delle specie presenti nelle soluzioni acquose di silicati è piuttosto complessa. Comunque è possibile distinguere la principale unità costituente di tutte le specie = ortosilicato tetraedrico (SiO_4^{4-} , **1**):



(1)

Per lo ione $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{n-}$ trovato nelle soluzioni acquose di silicati:

6.2.1 *Determina la carica (n).*

6.2.2 *Determina il numero di atomi di ossigeno leganti tetraedri adiacenti.*

6.2.3 *Disegna la sua struttura unendo insieme parecchi tetraedri (1). Tieni presente che tetraedri adiacenti condividono un vertice.*

Monostrati carichi di composizione $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{m-}$ sono stati trovati nella kaolinite (creta).

6.2.4 *Usando la stessa strategia di 6.2.1-6.2.3, disegna un frammento di 16 tetraedri (1) della struttura di uno strato. Nota che 10 tetraedri condividono ciascun vertice con 2 tetraedri adiacenti, e gli altri 6 condividono ciascun vertice con 3 tetraedri adiacenti.*

Se si mettono in una soluzione di LGL, i sali dei metalli di transizione danno origine a elaborati "alberi" colorati del colore dei sali dei corrispondenti metalli di transizione.

Cristalli di $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ producono "alberi" di colore blu, mentre quelli di $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ formano "alberi" verdi.

6.3.1 *Determina il pH di una soluzione acquosa 0,1 M di solfato di rame a 25 °C, assumendo che la sua idrolisi avvenga solo in piccola parte. Usa il valore della prima costante acida di $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ $K_a^1 = 1 \cdot 10^{-7}$ M.*

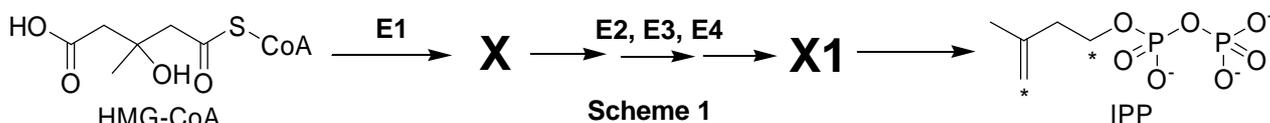
6.3.2 *Scrivi sotto l'equazione della reazione fra la soluzione acquosa di CuSO_4 e il metasilicato di sodio (LGL). Tieni presente i valori di pH delle soluzioni acquose dei sali.*

Problema 7. Aterosclerosi e intermedi della biosintesi del colesterolo

Il colesterolo è un lipide largamente presente nel mondo animale. L'alterazione del suo metabolismo porta all'aterosclerosi e a malattie potenzialmente fatali ad essa collegate.

Le sostanze **X** e **Y** sono due intermedi chiave nella biosintesi del colesterolo negli animali.

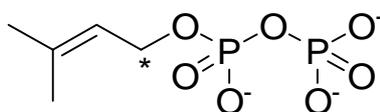
X è un acido monocarbossilico otticamente attivo, composto di atomi di soli tre elementi. Esso si forma negli organismi dal (*S*)-3-idrossi-3-metilpentandiolo-coenzyma A (HMG-CoA). Questa reazione è catalizzata dall'enzima **E1** (che catalizza due tipi di reazione) e non richiede acqua come substrato. **X** è ulteriormente metabolizzato a **X1** attraverso un processo a tre stadi che richiede gli enzimi **E2**, **E3**, **E4**, che catalizzano tutti lo stesso tipo di reazione (un solo tipo di reazione). Finalmente, **X1** si decompone spontaneamente (non enzimaticamente) a dare isopentenil pirofosfato (3-metilbut-3-enil difosfato, IPP) e prodotti inorganici:



7.1.1 Nella Scheda Risposte, scegli il tipo(i) di reazione per **E1** e **E3**.

7.1.2 Disegna la struttura di **X** con i dettagli stereochimici e indica la configurazione assoluta (*R* or *S*) dello stereocentro.

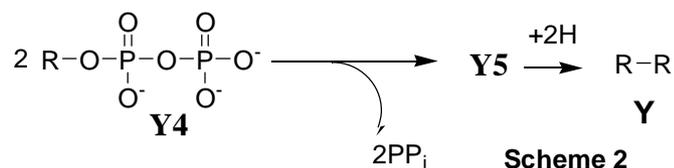
Y è un idrocarburo aciclico insaturo. La sua ozonolisi riduttiva porta a una miscela di sole tre sostanze organiche **Y1**, **Y2** e **Y3** in un rapporto molare di 2 : 4 : 1. **Y** si forma come risultato di alcune successive reazioni di accoppiamento (coupling reactions) di due sostanze isomeriche: IPP e dimetil allil pirofosfato (3-metilbut-2-enil difosfato, DAP), con la successiva riduzione di un doppio legame nel prodotto finale di accoppiamento **Y5**. Gli atomi di carbonio di IPP e di DAP coinvolti nella formazione dei legami C-C durante la biosintesi di **Y** sono indicati con un asterisco.



DAP

7.2.1 Scrivi sotto l'equazione di reazione completa per l'ozonolisi riduttiva di DAP, nella quale il dimetil solfuro è usato come agente riducente.

Il prodotto dell'ultima reazione di accoppiamento (idrocarburo **Y5**) si forma quando due residui idrocarburi (**R**) dell'intermedio **Y4** sono combinati.



In ciascun stadio di accoppiamento, tranne quello mostrato nello Schema 2, il pirofosfato è rilasciato in un rapporto molare 1 : 1 con il prodotto dell'accoppiamento.

7.2.2 *Determina la formula molecolare di Y, se è noto che Y2 e Y3 contengono 5 e 4 atomi di carbonio rispettivamente.*

7.2.3 *Calcola il numero di molecole di IPP e DAP necessarie a dare Y5, sapendo che tutti gli atomi di carbonio dei pirifosfati isomerici vengono incorporati in Y.*

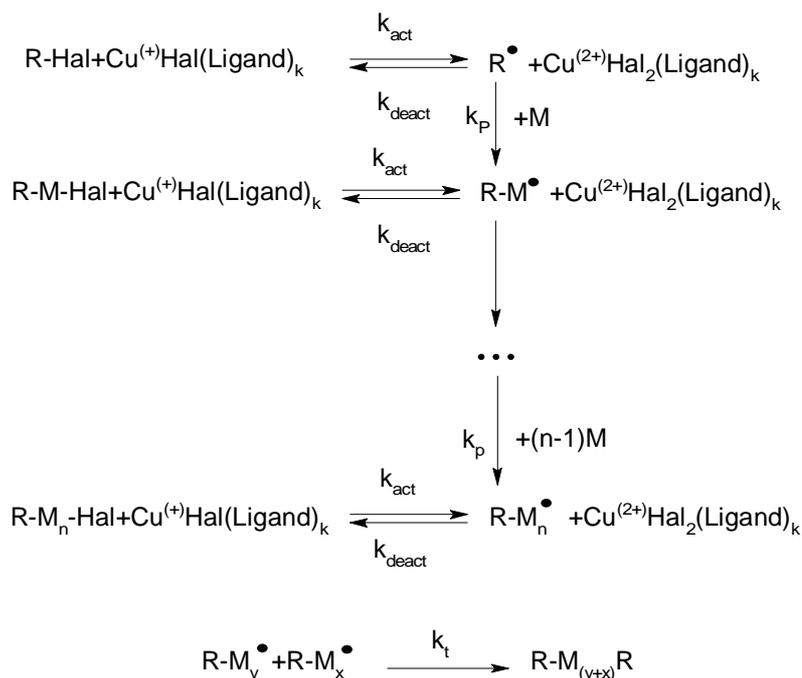
7.2.4 *Disegna il prodotto della reazione di accoppiamento di una molecola di IPP con una molecola di DAP (i legami C-C possono essere formati solo dagli atomi di carbonio indicati con l'asterisco), se è noto che la successiva ozonolisi riducente del prodotto della reazione di accoppiamento dà Y1, Y2 e un ulteriore prodotto, quest'ultimo contenente fosforo.*

Il solo doppio legame ridotto in Y5 durante la sua trasformazione metabolica in Y era formato nella reazione descritta nello Schema 2. Tutti i doppi legami in Y e Y4 sono nella configurazione *trans*.

7.2.5 *Disegna le strutture di Y e Y4 con i dettagli stereochimici.*

Problema 8. ATRP permette nuovi polimeri

ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization, Polimerizzazione radicalica con trasferimento atomico) è uno dei nuovi e più promettenti approcci nella sintesi dei polimeri. Questa modificazione della polimerizzazione radicalica è basata su una reazione di ossidoriduzione di un alogenuro organico con complessi di metalli di transizione, in particolare di Cu(I). Il processo può essere descritto dallo schema seguente (M = monomero, Hal = alogeno):



Le costanti cinetiche sono:

k_{act} = per tutte le reazioni di attivazione, k_{deact} = per tutte le reazioni reversibili di disattivazione, k_p = per la propagazione di catena, e k_t = per la terminazione irreversibile.

8.1.1 *Scrivi sotto le espressioni per le velocità degli stadi elementari della ATRP: attivazione (v_{act}), disattivazione (v_{deact}), propagazione (v_p) e terminazione (v_t). Scrivi sotto l'equazione generale assumendo solo una specie reagente R'X.*

Considera che il numero totale delle catene polimeriche è uguale a quello delle molecole di iniziatore. Assumi che in ogni momento durante la polimerizzazione, tutte le catene sono della stessa lunghezza.

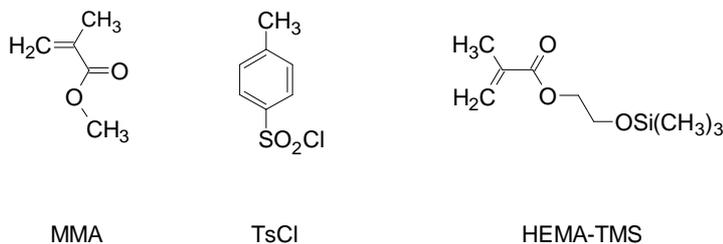
8.1.2 *Confronta la velocità di disattivazione con le velocità degli stadi elementari della ATRP.*

Dipendenza della concentrazione di monomero ($[M]$) rispetto al tempo di reazione (t) per ATRP è:

$$\ln\left(\frac{[M]}{[M]_0}\right) = -k_p \cdot [R^\bullet] \cdot t,$$

$[M]_0$ = concentrazione iniziale di monomero, k_p = costante cinetica della propagazione, $[R^\bullet]$ = concentrazione di radicali attivi.

Per preparare un campione di polimero usando la ATRP, si mescolano quantità catalitiche di CuCl, di legante organico (L) e 31,0 mmoli di monomero (metilmetacrilato, o MMA). La reazione è iniziata aggiungendo 0,12 mmoli di cloruro di toside (TsCl). La polimerizzazione è condotta per 1400 s. Il valore di k_p è $1616 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$,



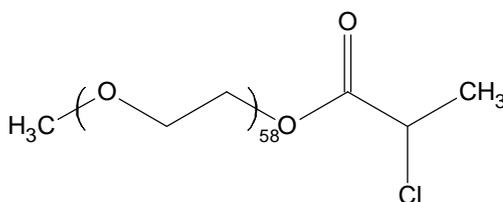
8.2.1 Calcola la massa (m) del polimero ottenuto.

In un altro esperimento il tempo della polimerizzazione di MMA viene cambiato, tutte le altre condizioni di reazione sono mantenute costanti. La massa del polimero ottenuto è 0,73 g. Quindi il 2-(trimetilsililossi)etil metacrilato, HEMA-TMS (23,7 mmoli) è aggiunto alla miscela e la polimerizzazione è continuata per altri 1295 s. Le reattività del MMA e del HEMA-TMS sono le stesse nelle condizioni di reazione.

8.2.2 Calcola il grado di polimerizzazione (DP) del polimero ottenuto.

8.2.3 Rappresenta la struttura del polimero ottenuto (inclusi i gruppi alle estremità), rappresentando le unità di MMA e di HEMA-TMS come A e B rispettivamente. Se necessario usa i simboli nella rappresentazione della struttura del copolimero: block (block), stat (statistical), alt (alternato), grad (gradiente), graft (grafted, innesto della ramificazione). Per esempio, $(A_{65}\text{-graft-}C_{100})\text{-stat-}B_{34}$ significa che le catene del polimero C sono innestate (grafted) sulle unità A nel copolimero statistico di A e B.

La ATRP è applicata alla sintesi di copolimeri a due blocchi, P1 e P2. Un blocco, in ambedue i copolimeri a blocchi è lo stesso ed è sintetizzato dal mono-(2-cloropropionil)-polietilene ossido usato come un macroiniziatore:



L'altro blocco in P1 è formato da unità di stirene (C) e in P2 da unità di p-clorometilstirene (D).

Gli spettri $^1\text{H NMR}$ del macroiniziatore, di P1 e di P2 sono dati sotto. Le intensità degli integrali di segnali caratteristici possono essere trovati nella Tabella.

8.3.1 Assegna i segnali $^1\text{H NMR}$ alle sottostrutture date nella Scheda Risposte.

8.3.2 Determina le frazioni molari delle unità C e D e i pesi molecolari di P1 e P2.

8.3.3 Scrivi sotto tutte le possibili reazioni di attivazione che avvengono durante la sintesi di P1 e P2. Puoi usare il simbolo R per rappresentare ogni parte invariata della macromolecola, ma devi specificare per quale sottostruttura lo usi.

Periodic Table of Elements

with atomic masses

1 H 1.01																	2 He 4.00
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											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	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 98.91	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.19	83 Bi 208.98	84 Po 208.98	85 At 209.99	86 Rn 222.02
87 Fr 223	88 Ra 226	89-103	104 Rf 261	105 Db 262	106 Sg 263	107 Bh 264	108 Hs 265	109 Mt 268									

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm 144.92	62 Sm 150.36	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
89 Ac 227	90 Th 232	91 Pa 231	92 U 238	93 Np 237	94 Pu 244	95 Am 243	96 Cm 247	97 Bk 247	98 Cf 251	99 Es 252	100 Fm 257	101 Md 258	102 No 259	103 Lr 262