

# Theoretical Problems

44th International  
Chemistry Olympiad  
July 26, 2012  
United States  
of America

Nome:

Codice: IT<sub>z</sub>

# Istruzioni

- Scrivi il tuo nome e il tuo codice in ogni pagina.
- Questo esame ha **8** problemi e una Tavola Periodica in 49 pagine.
- Hai 5 ore per lavorare sui problemi d'esame. **Inizia** solo quando è dato il comando di **START**.
- Usa solo la penna e la calcolatrice forniti.
- Tutti i risultati devono essere scritti negli appositi riquadri. Ciò che è scritto fuori non sarà valutato. Usa il retro del fascicolo per la brutta.
- Scrivi i calcoli più importanti nei riquadri appositi quando è necessario. Viene attribuito punteggio pieno solo se vengono riportate le risposte corrette e si mostra il procedimento.
- Quando hai finito la prova metti le tue carte nella busta che ti hanno fornito. Non chiuderla.
- Devi **smettere di lavorare** quando è dato il comando di **STOP**.
- Non abbandonare il posto di combattimento finché il supervisore non lo permette.
- E' disponibile una copia originale in inglese del testo su richiesta solo per chiarimento di dubbi

Nome:

Codice: ITA

# Costanti fisiche, formule ed equazioni

Costante di Avogadro,  $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Costante di Boltzmann,  $k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

Costante universale dei gas,  $R = 8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Velocità della luce,  $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Costante di Planck,  $h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Massa dell'elettrone,  $m_e = 9.10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Pressione standard,  $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Pressione atmosferica,  $P_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$

Zero della scala Celsius,  $273.15 \text{ K}$

1 nanometro ( $nm$ ) =  $10^{-9} \text{ m}$

1 picometro ( $pm$ ) =  $10^{-12} \text{ m}$

Equazione del cerchio,  $x^2 + y^2 = r^2$

Area del cerchio,  $\pi r^2$

Perimetro del cerchio,  $2\pi r$

Volume della sfera,  $4\pi r^3/3$

Area della sfera,  $4\pi r^2$

Legge di Bragg della diffrazione:  $\sin \theta = n\lambda/2d$

1	1.00794 H 0.28											18																				
2	4	9.01218 Be											2	4.00260 He 1.40																		
3	6.941 Li	12	24.3050 Mg											10	20.1797 Ne 1.50																	
11	22.9898 Na	19	39.0983 K	20	40.078 Ca	38	87.62 Sr	56	137.327 Ba	88	(226.03) Ra 2.25	13	10.811 B 0.89	14	12.011 C 0.77	15	14.0067 N 0.70	16	15.9994 O 0.66	17	18.9984 F 0.64	18	35.4527 Cl 0.99	36	79.904 Br 1.14	83.80 Kr 1.90	39.948 Ar 1.80					
19	39.0983 K	20	40.078 Ca	38	87.62 Sr	56	137.327 Ba	88	(226.03) Ra 2.25	111	110 Ds	112	(285) Cn	113	(284) Uut	114	(289) Fl	115	(288) Uup	116	(292) Lv	117	(294) Uus	118	(294) Uuo							
37	85.4678 Rb	38	87.62 Sr	56	137.327 Ba	88	(226.03) Ra 2.25	111	110 Ds	112	(285) Cn	113	(284) Uut	114	(289) Fl	115	(288) Uup	116	(292) Lv	117	(294) Uus	118	(294) Uuo									
39	88.9059 Y	40	91.224 Zr	41	92.9064 Nb	42	95.94 Mo	43	(97.905) Tc	44	101.07 Ru	45	102.906 Rh	46	106.42 Pd	47	107.868 Ag	48	112.41 Cd	49	114.818 In	50	118.710 Sn	51	121.760 Sb	52	127.60 Te	53	126.904 I	54	131.29 Xe	2.10
55	132.905 Cs	56	137.327 Ba	88	(226.03) Ra 2.25	111	110 Ds	112	(285) Cn	113	(284) Uut	114	(289) Fl	115	(288) Uup	116	(292) Lv	117	(294) Uus	118	(294) Uuo											
57	138.906 La	58	140.115 Ce	59	140.908 Pr	60	144.24 Nd	61	(144.91) Pm	62	150.36 Sm	63	151.965 Eu	64	157.25 Gd	65	158.925 Tb	66	162.50 Dy	67	164.930 Ho	68	167.26 Er	69	168.934 Tm	70	173.04 Yb	71	174.04 Lu	1.72		
89	(227.03) Ac	90	232.038 Th	91	231.036 Pa	92	238.029 U	93	(237.05) Np	94	(244.06) Pu	95	(243.06) Am	96	(247.07) Cm	97	(247.07) Bk	98	(251.08) Cf	99	(252.08) Es	100	(257.10) Fm	101	(258.10) Md	102	(259.1) No	103	(260.1) Lr	1.59		

Numero atomico →

← Peso atomico

← Simbolo atomico

← Raggio covalente, Å

Nome:

Codice: ITA.

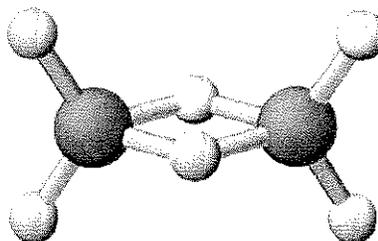
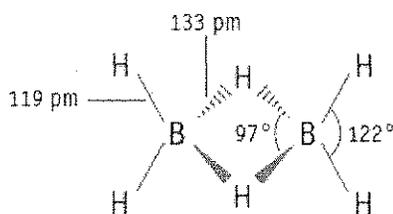
**PROBLEMA 1**

7.5% del totale

a-i	a-ii	a-iii	b	c	Problema 1	
4	2	2	2	10	20	7.5%

**a. Idruri di boro e altri composti del boro**

La chimica degli idruri di boro è stata sviluppata inizialmente da Alfred Stock (1876-1946). Più di 20 idruri di boro molecolari neutri con formula generale  $B_xH_y$  sono stati caratterizzati. Il più semplice idruro di boro è  $B_2H_6$ , il diborano.



i. Utilizzando i dati seguenti ricava la formula **molecolare** per due altri membri di questa serie di idruri di boro, **A** e **B**.

Sostanza	Stato (25 °C, 1 bar)	Massa Percentuale di Boro	Massa molare (g/mol)
<b>A</b>	Liquido	83.1	65.1
<b>B</b>	Solido	88.5	122.2

A = \_\_\_\_\_ B = \_\_\_\_\_

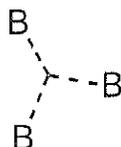
Nome:

Codice: ITA

ii. William Lipscomb ha ricevuto il Premio Nobel in Chimica nel 1976 per “studi sulla struttura degli idruri di boro chiarendone i problemi del legame chimico.” Lipscomb riconobbe che, *in tutti gli idruri di boro, ogni atomo di B ha un normale legame a 2 elettroni con almeno un atomo di H (B–H)*. Egli inoltre dimostrò che sono presenti legami aggiuntivi di diverso tipo, e sviluppò uno schema per descrivere la struttura dei borani tramite il numero *styx* in cui:

s = numero di ponti B–H–B nella molecola

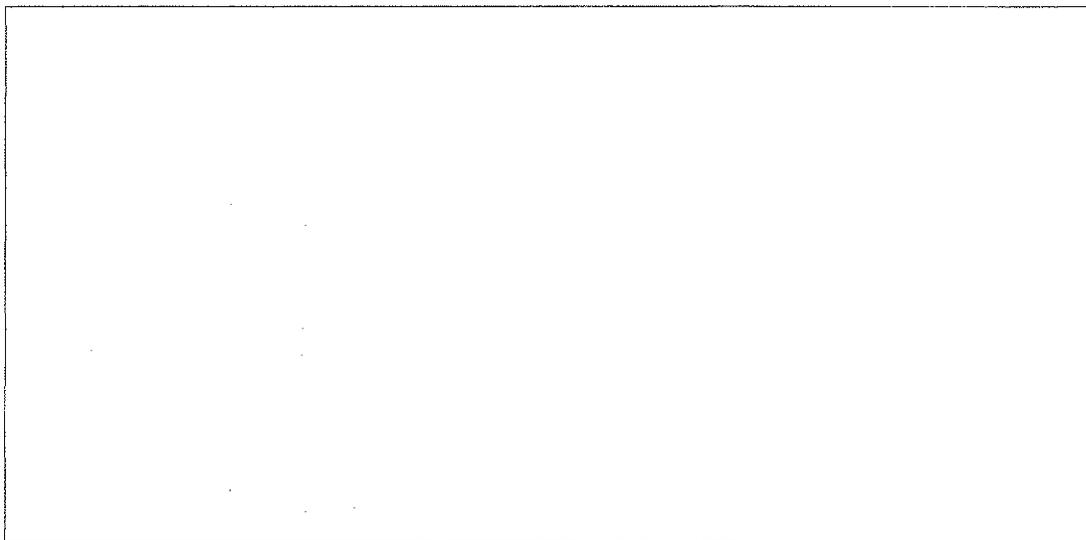
t = numero di legami a 3 centri BBB nella molecola



y = numero di legami a due centri B–B nella molecola

x = numero di gruppi BH<sub>2</sub> nella molecola

Il numero *styx* per B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> è 2002. Proponi una struttura per il tetraborano B<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, con numero *styx* di 4012.

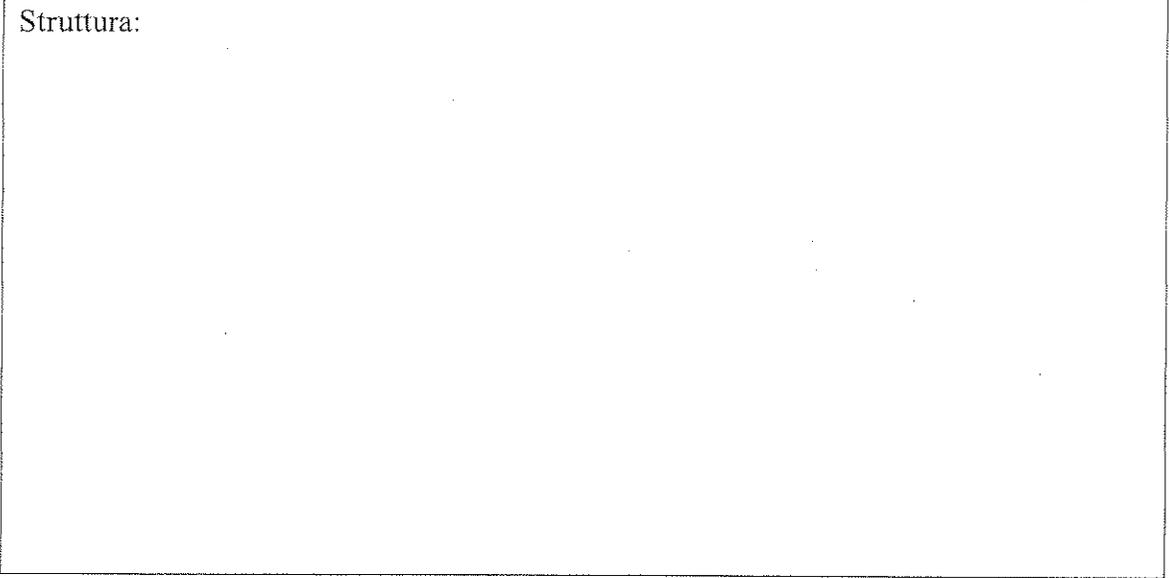


Nome:

Codice: ITA

iii. Un composto a base di boro è costituito da boro, carbonio, cloro e ossigeno ( $B_4CCl_6O$ ). Misure spettrometriche indicano che la molecola ha due tipi di atomi di B, con geometria tetraedrica e trigonale planare, in rapporto 1: 3, rispettivamente. Questi spettri sono inoltre in accordo con la presenza di CO con triplo legame. Dato che la formula molecolare del composto è  $B_4CCl_6O$ , suggerisci la struttura della molecola.

Struttura:



Nome:

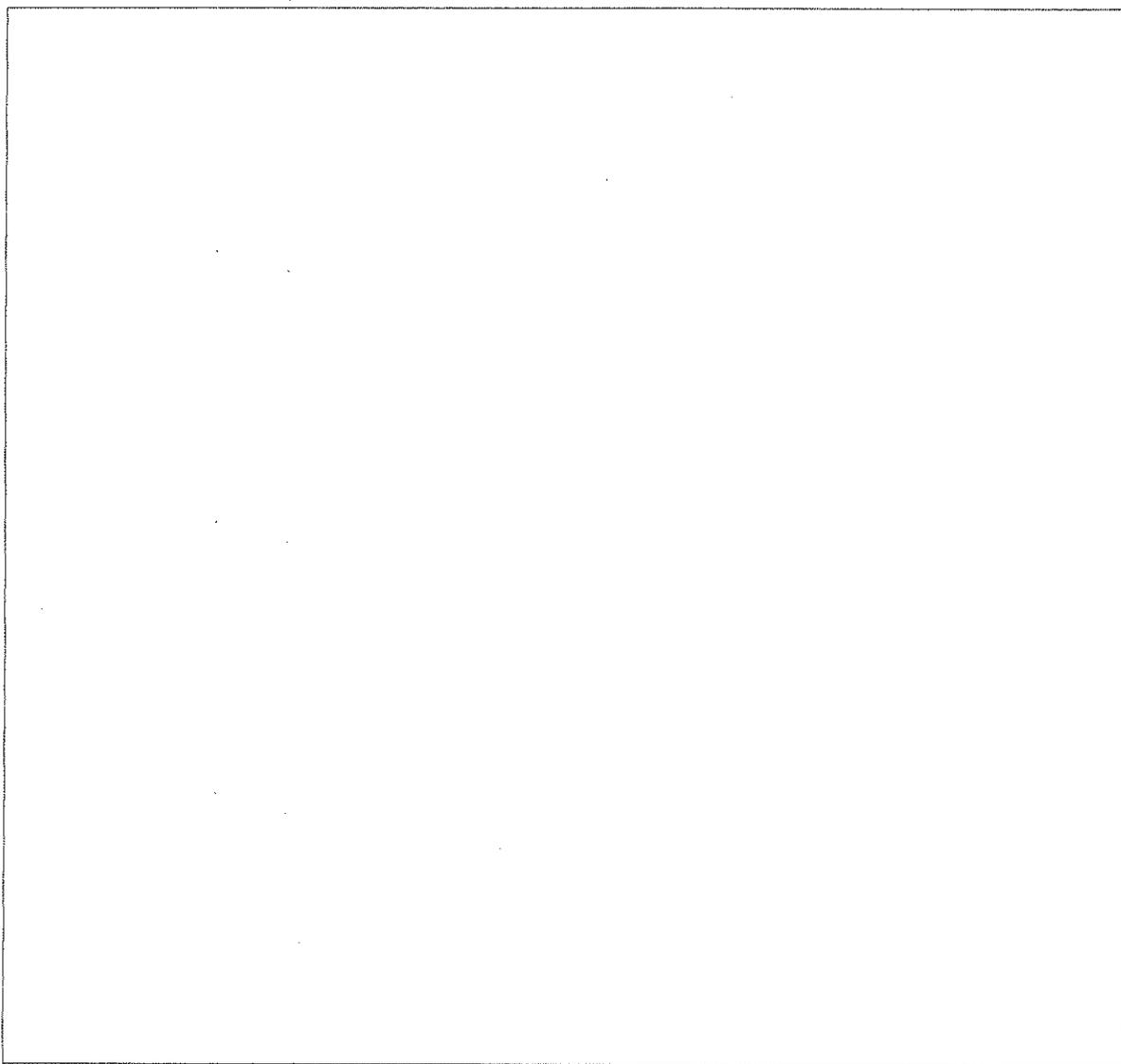
Codice: ITA

**b. Termochimica dei composti di boro**

Stima l'entalpia di dissociazione del legame singolo B-B in  $B_2Cl_4(g)$  utilizzando le seguenti informazioni:

<b>Legame</b>	<b>Entalpia di dissociazione del legame (kJ/mol)</b>
B-Cl	443
Cl-Cl	242

<b>Composto</b>	<b><math>\Delta_f H^\circ</math> (kJ/mol)</b>
$BCl_3(g)$	-403
$B_2Cl_4(g)$	-489

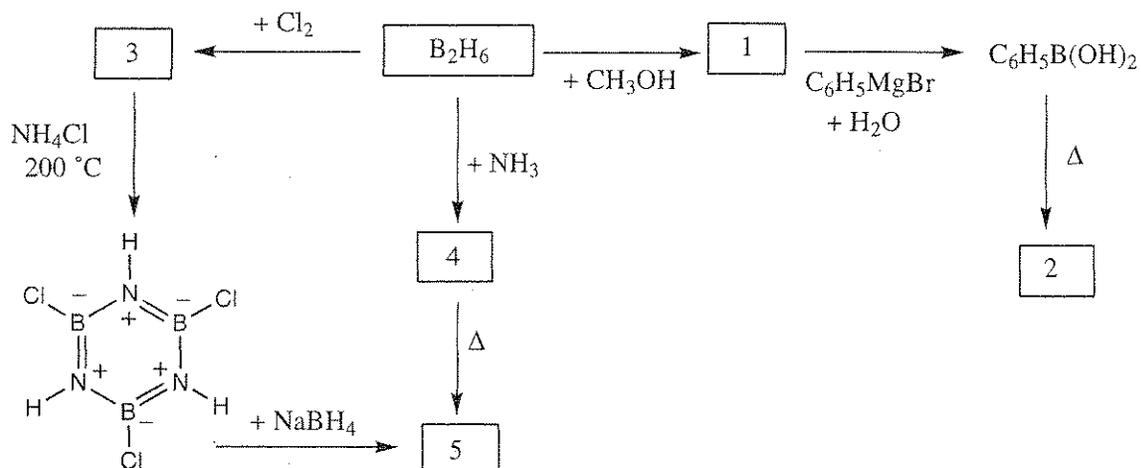


Nome:

Codice: ITA

**c. Chimica del Diborano**

Indica la struttura di ogni composto numerato nello schema qui sotto. Ogni composto numerato è un composto contenente boro.



NOTE:

- Il punto di ebollizione del **composto 5** è  $55\text{ }^\circ\text{C}$ .
- Un eccesso di reagenti è usato in tutte le reazioni.
- L'abbassamento crioscopico per  $0.312\text{ g}$  di **composto 2** in  $25.0\text{ g}$  di benzene è  $0.205\text{ }^\circ\text{C}$ . La costante di abbassamento crioscopico per il benzene è  $5.12\text{ }^\circ\text{C/molal}$

Nome:

Codice: ITA

Numero	Struttura molecolare del composto
1	
2	
3	
4	
5	

## PROBLEMA 2

7.8% del totale

a-i	a-ii	b-i	b-ii	c	Problema 2	7.8%
4	4	6	1	5	20	

**Composti di platino(II), isomeri ed effetto *Trans*.**

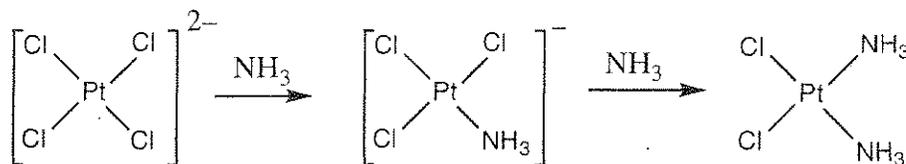
Il platino e altri metalli del gruppo 10 formano complessi quadrato planari, e il meccanismo delle loro reazioni è stato ampiamente studiato. Per esempio, è noto che le reazioni di sostituzione in questi complessi procedono con ritenzione della configurazione.



E' noto che la velocità di sostituzione di un legante X con Y dipende dalla natura del legante in *trans* a X, cioè del legante T. Questo effetto viene chiamato *effetto trans*. Quando T è una molecola o ione della seguente lista, la velocità di sostituzione alla posizione *trans* decresce da sinistra a destra.



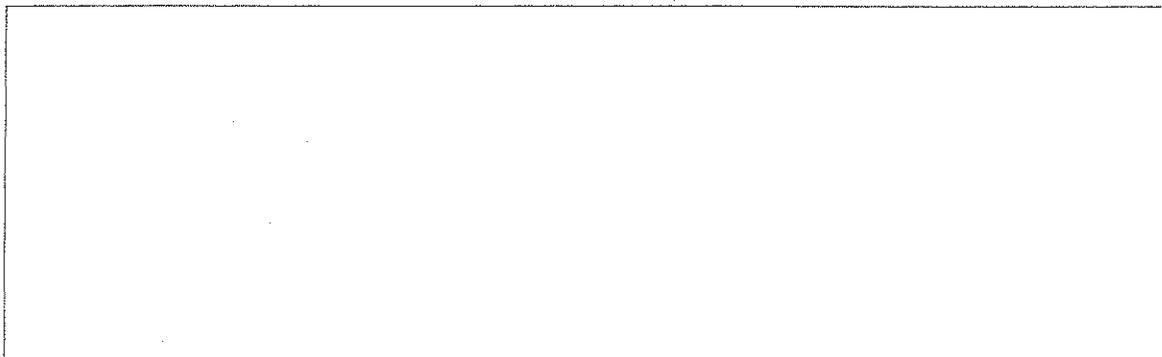
La preparazione di *cis*- e *trans*-Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dipende dall'effetto *trans*. La preparazione dell'isomero *cis*, un agente chemioterapico comunemente noto come cisplatino, comporta la reazione di K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> con ammoniaca.



Nome:

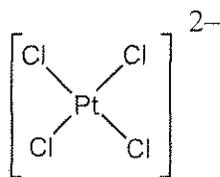
Codice: ITA

i. Disegna tutti i possibili stereoisomeri per i composti quadrato planari di platino(II) con formula  $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$  (dove py = piridina,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ).

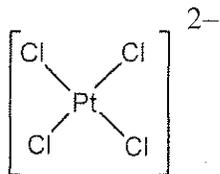


ii. Scrivi gli schemi di reazione, includendo l'intermedio/gli intermedi (se presente/i), per mostrare la preparazione in soluzione acquosa di ognuno degli stereoisomeri di  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$ , utilizzando come reagenti  $\text{PtCl}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_3$  e  $\text{NO}_2^-$ . Le reazioni sono controllate cinematicamente dall'effetto *trans*.

isomero *cis*:



isomero *trans*:



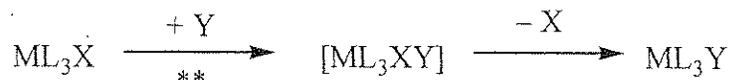
**b. Studi cinetici sulle reazioni di sostituzione nei complessi quadrato planari**

Le sostituzioni di leganti X con Y in complessi quadrato planari



possono avvenire in una o entrambe delle seguenti modalità:

- *Sostituzione diretta*: il legante entrante Y si attacca al metallo centrale, formando un complesso pentacoordinato, che elimina quindi rapidamente un legante X, a dare il prodotto  $\text{ML}_3\text{Y}$ .



\*\* = rate determining step, costante cinetica =  $k_Y$

- *Sostituzione assistita dal solvente*: Una molecola di solvente S si attacca al metallo centrale a dare  $\text{ML}_3\text{XS}$ , il quale elimina il legante X a dare  $\text{ML}_3\text{S}$ . Y rapidamente rimpiazza S a dare  $\text{ML}_3\text{Y}$ .



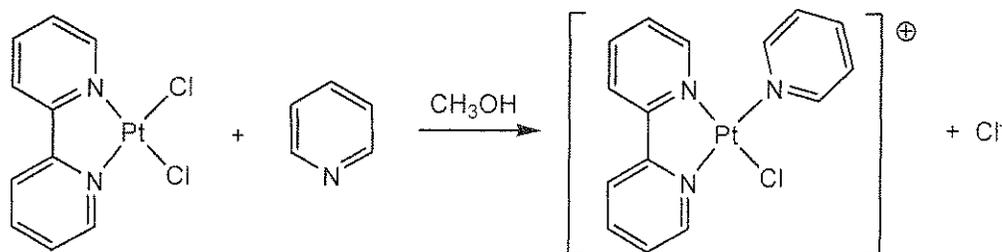
\*\* = rate determining step, costante cinetica =  $k_S$

L'equazione cinetica complessiva per queste sostituzioni è

$$\text{Velocità} = k_S[\text{ML}_3\text{X}] + k_Y[\text{Y}][\text{ML}_3\text{X}]$$

Quando  $[\text{Y}] \gg [\text{ML}_3\text{X}]$ , allora: Velocità =  $k_{\text{obs}}[\text{ML}_3\text{X}]$ .

I valori di  $k_S$  e  $k_Y$  dipendono dai reagenti e solventi coinvolti. Un esempio è la sostituzione del legante  $\text{Cl}^-$  con piridina ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) in un complesso quadrato planare di platino(II),  $\text{ML}_2\text{X}_2$ . (Lo schema riportato sopra per  $\text{ML}_3\text{X}$  si applica anche a  $\text{ML}_2\text{X}_2$ .)



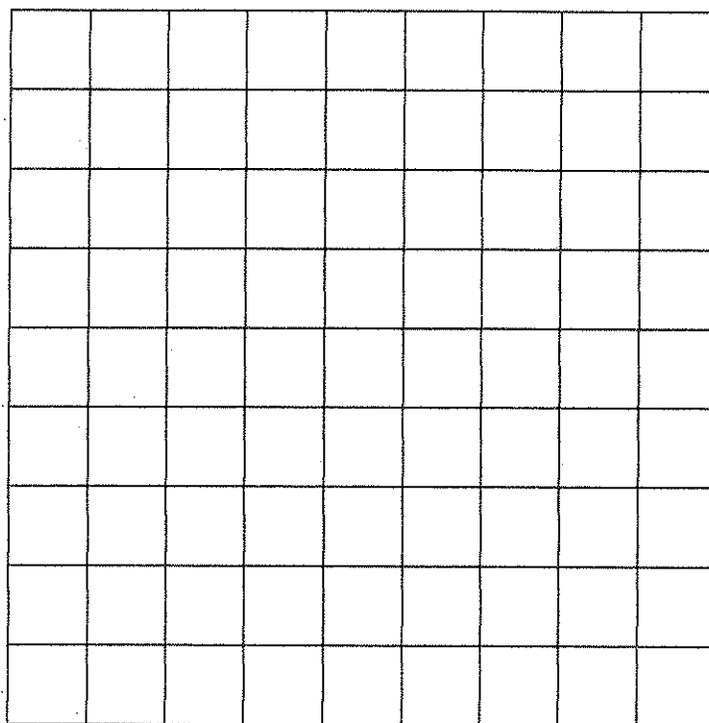
I dati per una reazione a 25 °C in metanolo in cui la  $[\text{piridina}] \gg$  concentrazione di complesso di platino, sono dati nella tabella seguente.

Nome:

Codice: ITA

Concentrazione di piridina (mol/L)	$k_{\text{obs}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
0.122	$7.20 \times 10^{-4}$
0.061	$3.45 \times 10^{-4}$
0.030	$1.75 \times 10^{-4}$

- i. Calcola i valori di  $k_s$  e  $k_Y$ . Utilizza le unità corrette per ogni costante.  
Ti viene data una griglia nel caso tu desiderassi utilizzarla.



Nome:

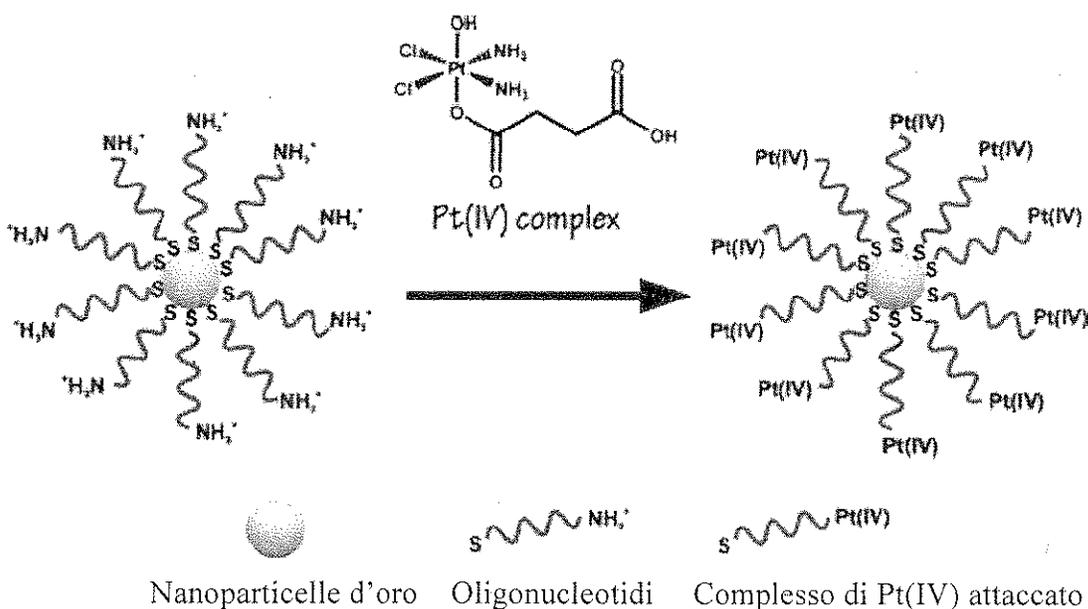
Codice: ITA

ii. Quando la [piridina] = 0.10 mol/L, quale delle seguenti frasi è vera? (Vista la casella a fianco della risposta corretta.)

<input type="checkbox"/>	La maggior parte del prodotto con la piridina viene formato tramite un meccanismo di sostituzione assistito da solvente ( $k_s$ ).
<input type="checkbox"/>	La maggior parte del prodotto con la piridina viene formato tramite un meccanismo di sostituzione diretta ( $k_V$ ).
<input type="checkbox"/>	Quantità simili di prodotto vengono formate tramite i due meccanismi.
<input type="checkbox"/>	Nessuna conclusione può essere tratta circa la quantità relativa dei prodotti ottenuti dai due meccanismi.

### c. Un agente chemioterapico

In un tentativo di indirizzare più selettivamente il cisplatino alle cellule tumorali, il gruppo del Professor Lippard al MIT ha attaccato il complesso di platino(IV) a oligonucleotidi legati a nanoparticelle d'oro.



Gli esperimenti sono condotti con nanoparticelle d'oro con diametro di 13 nm. Ad ogni nanoparticella sono attaccati 90 oligonucleotidi, dei quali il 98% è legato ad un complesso di Pt(IV). Supponi che la provetta di reazione utilizzata per trattare le cellule con il reagente a base di nanoparticelle e Pt(IV) abbia un volume di 1.0 mL e che la soluzione sia  $1.0 \times 10^{-6}$  M in Pt. **Calcola la massa di oro e di platino usata in questo esperimento.** (La densità di oro è  $19.3 \text{ g/cm}^3$ )

Nome:

Codice: ITA

**Massa di platino**

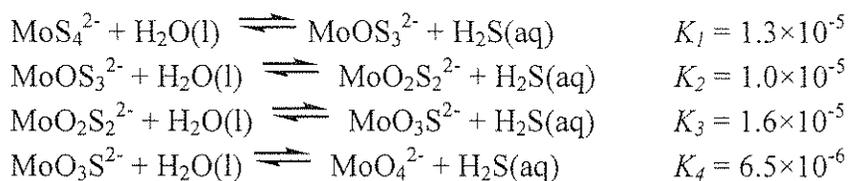
**Massa di oro**

**PROBLEMA 3****7.5 % del totale**

a	b	c-i	c-ii	Problema 3	
4	12	6	12	34	7.5%

Gli ioni tiomolibdato derivano dagli ioni molibdato,  $\text{MoO}_4^{2-}$ , i cui atomi di ossigeno sono stati rimpiazzati con atomi di zolfo. In natura, gli ioni tiomolibdato si trovano in posti come le acque profonde del Mar Nero, dove la riduzione dei solfati di origine biologica genera  $\text{H}_2\text{S}$ . La trasformazione di molibdato in tiomolibdato porta ad un rapido trasferimento del Mo disciolto nell'acqua di mare ai sedimenti marini, impoverendo l'oceano di Mo, un oligoelemento essenziale alla vita.

I seguenti equilibri controllano le concentrazioni relative degli ioni molibdato e tiomolibdato in soluzioni acquose diluite.



a. Se all'equilibrio una soluzione contiene  $1 \times 10^{-7} \text{ M MoO}_4^{2-}$  e  $1 \times 10^{-6} \text{ M H}_2\text{S}(\text{aq})$ , quale sarà la concentrazione di  $\text{MoS}_4^{2-}$ ?

Nome:

Codice: ITA

Le soluzioni contenenti  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  e  $\text{MoS}_4^{2-}$  mostrano picchi di assorbimento nel visibile alle lunghezze d'onda di 395 e 468 nm. Gli altri ioni, così come  $\text{H}_2\text{S}$ , hanno un assorbimento trascurabile alle lunghezze d'onda nel visibile. I coefficienti di estinzione molare ( $\epsilon$ ) a queste due lunghezze d'onda vengono riportati in tabella:

	$\epsilon$ a 468 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\epsilon$ a 395 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$\text{MoS}_4^{2-}$	11870	120
$\text{MoOS}_3^{2-}$	0	9030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3230

b. Una soluzione *non* all'equilibrio contiene una miscela di  $\text{MoS}_4^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  e  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$  e nessun'altra specie contenente Mo. La concentrazione totale di tutte le specie contenenti Mo è  $6.0 \times 10^{-6}$  M. In una cella di 10.0 cm, l'assorbanza della soluzione a 468 nm è 0.365 e a 395 nm è 0.213. Calcola la concentrazione di tutti e tre gli anioni contenenti Mo presenti nella miscela.

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ : \_\_\_\_\_

$\text{MoOS}_3^{2-}$ : \_\_\_\_\_

$\text{MoS}_4^{2-}$ : \_\_\_\_\_

Nome:

Codice: ITA

c. Una soluzione che contiene inizialmente  $2.0 \times 10^{-7}$  M  $\text{MoS}_4^{2-}$ , idrolizza in un sistema chiuso. L' $\text{H}_2\text{S}$  prodotto si accumula fino a che l'equilibrio viene raggiunto. Calcola le concentrazioni finali all'equilibrio di  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  e di tutti e cinque gli anioni contenenti Mo (cioè  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ ,  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  e  $\text{MoS}_4^{2-}$ ). Ignora la possibilità che  $\text{H}_2\text{S}$  possa ionizzare ad  $\text{HS}^-$  in certe condizioni di pH. *(Un terzo del punteggio è assegnato se si riportano le sei equazioni indipendenti che consentono la risoluzione del problema, e due terzi del punteggio sono attribuiti se si indicano le concentrazioni corrette.)*

i. Scrivi le sei equazioni indipendenti che determinano il sistema.



Nome:

Codice: ITA

ii. Calcola le sei concentrazioni facendo approssimazioni ragionevoli, e dai la tua risposta con due cifre significative.

$\text{H}_2\text{S}$  \_\_\_\_\_

$\text{MoO}_4^{2-}$  \_\_\_\_\_

$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$  \_\_\_\_\_

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$  \_\_\_\_\_

$\text{MoOS}_3^{2-}$  \_\_\_\_\_

$\text{MoS}_4^{2-}$  \_\_\_\_\_

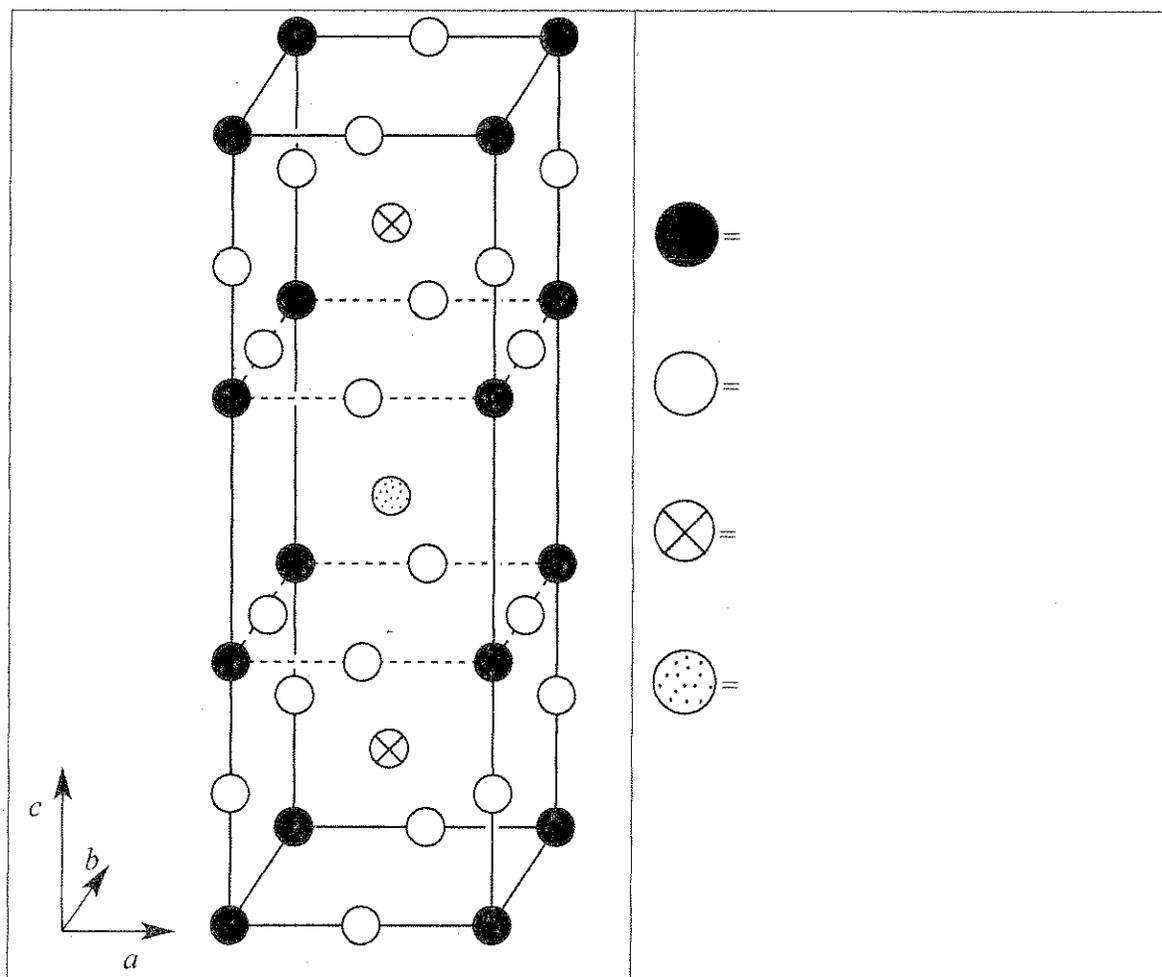
## PROBLEMA 4

7.8% del totale

a	b	c	d-i	d-ii	d-iii	d-iv	e-i	e-ii	Problema 4	
12	14	10	4	2	2	4	4	8	60	7.8%

Negli anni '80 fu scoperta una classe di materiali ceramici che mostra superconduttività alla temperatura insolitamente alta di 90 K. Uno di questi materiali contiene ittrio, bario, rame e ossigeno ed è chiamato "YBCO". La sua composizione nominale è  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , ma la sua composizione reale varia secondo la formula  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 < \delta < 0.5$ ).

a. Qui sotto è riportata una cella unitaria della struttura cristallina ideale di YBCO. Identifica quali cerchi corrispondono a ciascun elemento nella struttura.



Nome:

Codice: ITA

La vera struttura è in realtà ortorombica ( $a \neq b \neq c$ ), ma è approssimativamente tetragonale con  $a \approx b \approx (c/3)$ .

b. Un campione di YBCO con  $\delta = 0.25$  è stato sottoposto a diffrazione a raggi X utilizzando la radiazione  $K\alpha$  del Cu ( $\lambda = 154.2$  pm). Il picco di diffrazione a più basso angolo è osservato a  $2\theta = 7.450^\circ$ . Assumendo che  $a = b = (c/3)$ , calcola i valori di  $a$  e  $c$ .

$a =$

$c =$

c. Stima la densità di questo campione di YBCO (con  $\delta = 0.25$ ) in  $\text{g cm}^{-3}$ . Se non hai i valori di  $a$  e  $c$  dalla parte (b), allora utilizza  $a = 500$ . pm,  $c = 1500$ . pm.

Densità =

Nome:

Codice: ITA

**d.** Quando l'YBCO viene disciolto in una soluzione acquosa 1.0 M di HCl, si osservano bolle di gas (identificato come  $O_2$  tramite gas cromatografia). Dopo aver bollito la soluzione per 10 min per espellere i gas disciolti, la soluzione viene fatta reagire con un eccesso di una soluzione di KI, diventando gialla-bruna. Questa soluzione può essere titolata con una soluzione di tiosolfato fino al punto finale rilevato mediante salda d'amido. Se l'YBCO viene aggiunto sotto Ar direttamente ad una soluzione che è 1.0 M sia in KI che in HCl, la soluzione diventa giallo-bruna, ma nessuna evoluzione di gas viene osservata.

**i.** Scrivi una reazione ionica netta bilanciata per la reazione che avviene alla dissoluzione di  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  in HCl acquoso con evoluzione di  $O_2$ .

**ii.** Scrivi una reazione ionica netta bilanciata per la reazione che avviene quando la soluzione del punto (i) reagisce con un eccesso di KI in ambiente acido, dopo che l'ossigeno disciolto è stato espulso.

Nome:

Codice: ITA

**iii.** Scrivi una reazione ionica netta bilanciata per la reazione che avviene quando la soluzione al punto **(ii)** viene titolata con tiosolfato ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ).

**iv.** Scrivi una reazione ionica netta bilanciata per la reazione che avviene quando il  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  solido viene disciolto in HCl acquoso contenente un eccesso di KI in atmosfera di Ar.

Nome:

Codice: ITA

e. Due campioni identici di YBCO con valore di  $\delta$  incognito vengono preparati. Il primo campione viene disciolto in 5 mL di HCl acquoso 1.0 M, causando evoluzione di  $O_2$ . Dopo ebollizione per espellere il gas, raffreddamento e aggiunta di 10 mL di una soluzione 0.7 M di KI sotto Ar, viene titolata con tiosolfato fino al punto finale con indicatore salda d'amido, richiedendo  $1.542 \times 10^{-4}$  mol di tiosolfato. Il secondo campione di YBCO viene aggiunto direttamente a 7 mL di una soluzione 1.0 M in KI e 0.7 M in HCl sotto Ar; la titolazione di questa soluzione richiede  $1.696 \times 10^{-4}$  mol di tiosolfato per raggiungere il punto finale.

i. Calcola il numero di moli di Cu in ciascuno di questi campioni di YBCO.

ii. Calcola il valore di  $\delta$  per questi campioni di YBCO.

$\delta =$

**PROBLEMA 5**

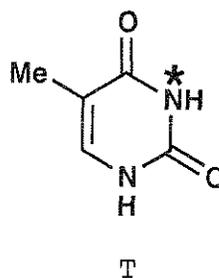
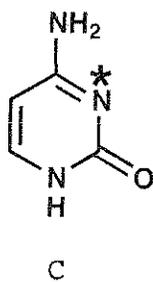
7.0% del Totale

a-i	a-ii	b	c	d	e	f	Problema 5	
2	4	4	2	12	6	4	34	7.0%

L'acido desossiribonucleico (DNA) è una delle molecole fondamentali della vita. Questo problema considera come la molecola di DNA può essere modificata, sia in natura sia per azione mirata dell'uomo.

a. Considera le basi pirimidiniche, citosina (C) e timina (T). L'atomo N-3 (indicato da \*) di ciascuna di queste basi rappresenta un sito nucleofilo nell'alchilazione del DNA in catena singola, mentre l'altro no.

i. **Scegli** (cerchia) la base, C o T, che possiede l'atomo N-3 più nucleofilo.



(i)

C

T

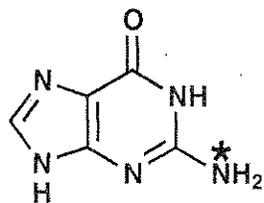
ii. **Disegna** due ulteriori strutture di risonanza della molecola che scegli per giustificare la tua risposta. Indica tutte le cariche formali diverse da zero sugli atomi nelle strutture di risonanza che tu hai disegnato.

(ii)

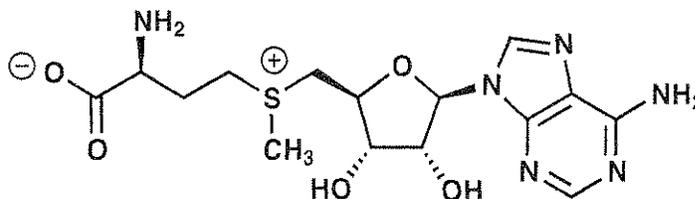
Nome:

Codice: ITA

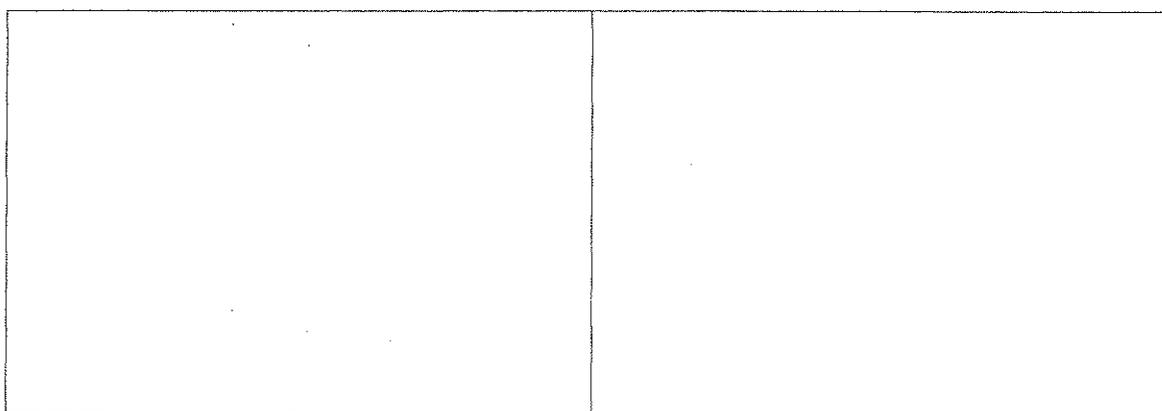
b. In natura, una comune modifica del DNA è la metilazione della posizione asteriscata (\*) della guanina (G) ad opera della S-adenosil metionina (SAM). **Disegna** le strutture di entrambi i prodotti della reazione tra guanina e SAM.



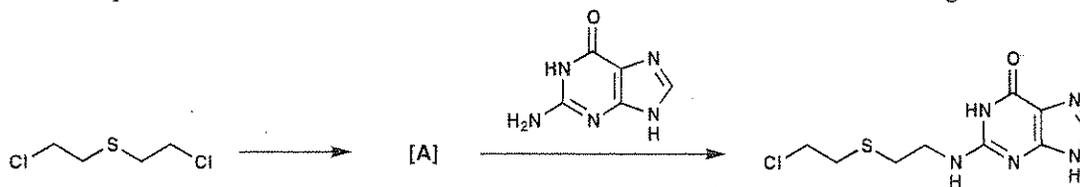
G



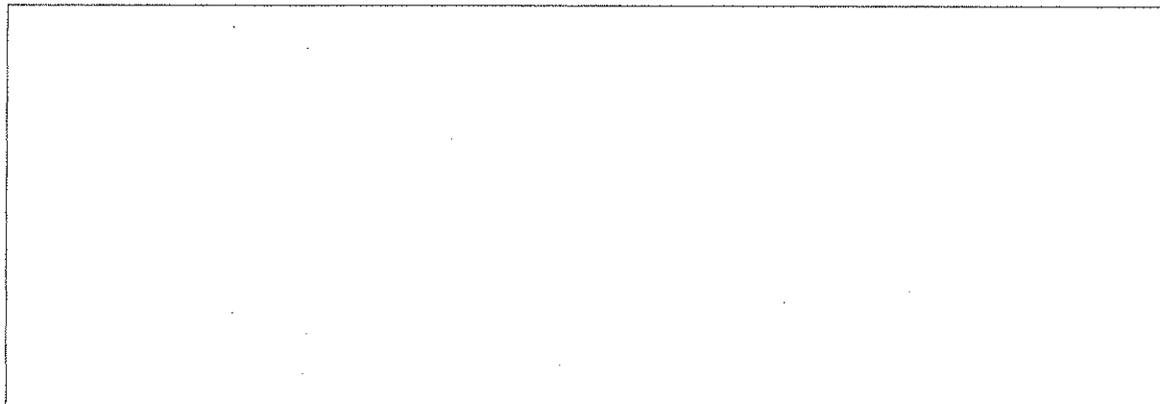
SAM



c. Uno dei primi alchilanti del DNA fabbricati dall'uomo è stato il "mustard gas."



Per poter agire, il "mustard gas" forma dapprima un intermedio **A** con una reazione intramolecolare; il composto formato alchila quindi il DNA, per dare nell'acido nucleico un composto simile a quello riportato sopra. **Disegna** una struttura per l'intermedio reattivo **A**.

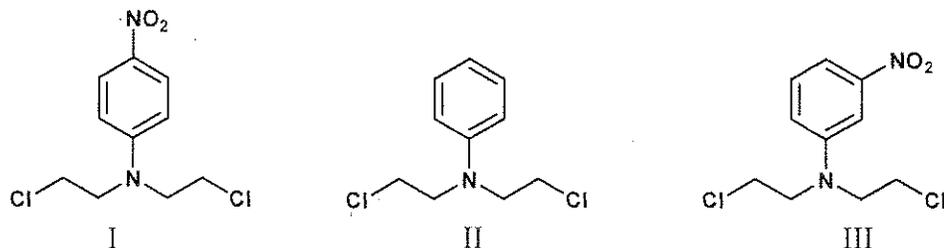


Nome:

Codice: IT/

d. I “mustard” dell’azoto si reagiscono con meccanismo analogo a quello visto, nella parte c, per il “mustard” dello zolfo. La reattività del composto può essere modificata cambiando la natura del terzo sostituente dell’atomo di azoto. Infatti la reattività dei mustard dell’azoto aumenta con l’aumentare della nucleoficità dell’atomo di azoto centrale. **Scegli** in ciascuno dei seguenti gruppi di mustard dell’azoto il componente più reattivo e il meno reattivo.

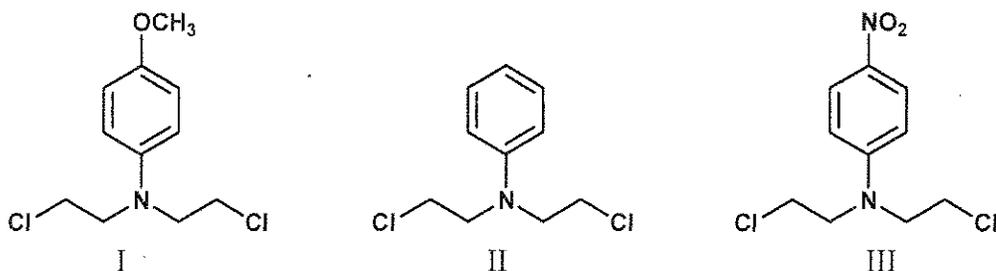
i.



**PIU' REATTIVO:**

**MENO REATTIVO:**

ii.



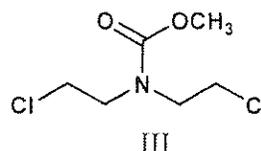
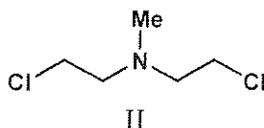
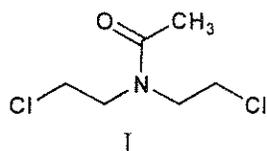
**PIU' REATTIVO:**

**MENO REATTIVO:**

Nome:

Codice: IT/

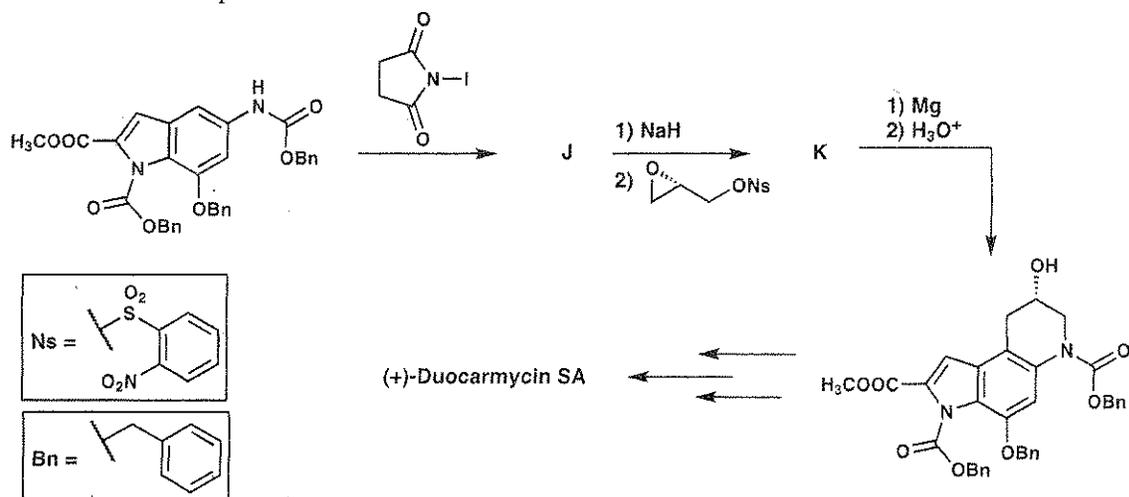
iii.



**PIU' REATTIVO:**

**MENO REATTIVO:**

e. Alcune classi di composti naturali agiscono come alchilanti del DNA, e, in questo modo, hanno un'azione antitumorale e possono essere potenzialmente utili nella terapia del cancro. Una di questa classi è quella delle duocarmicine. Sotto sono riportati alcuni passaggi di una sintesi totale asimmetrica di uno di questi prodotti naturali. **Disegna** le strutture dei composti isolabili **J** and **K**.

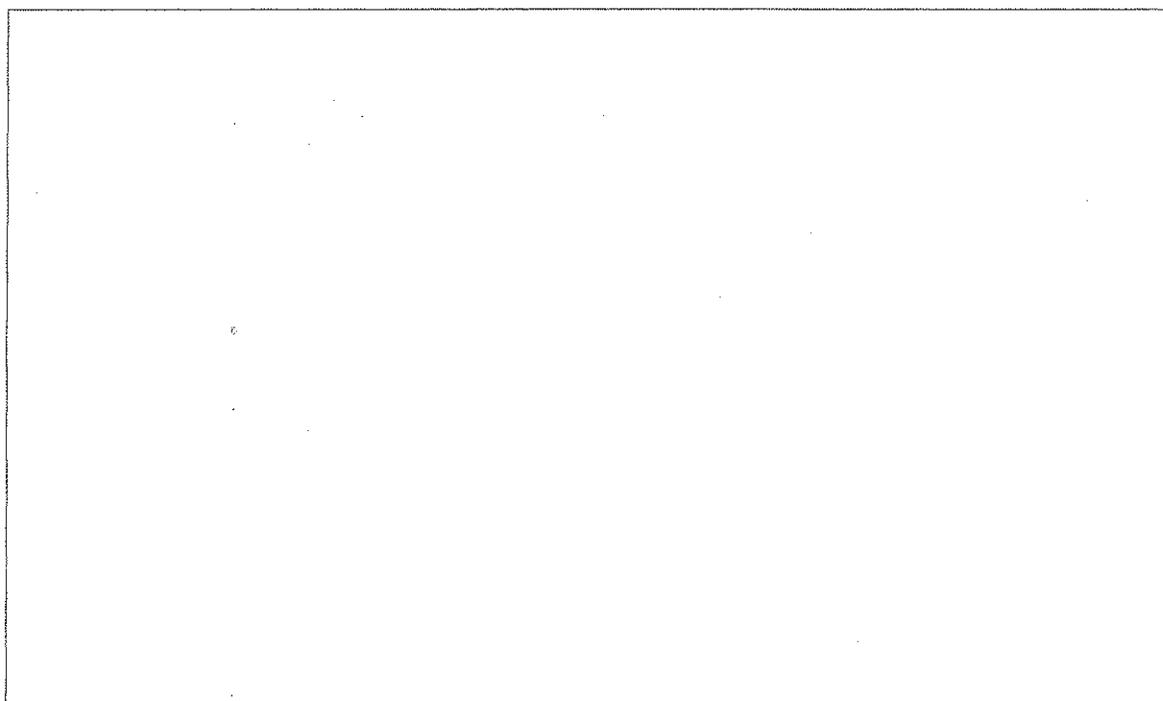
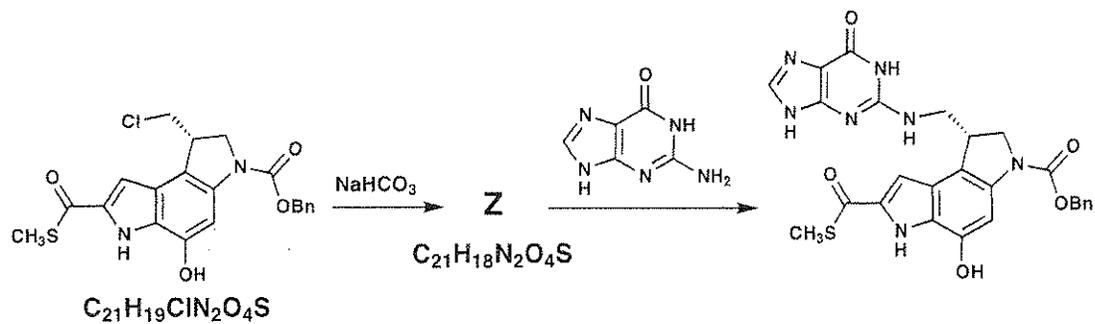


<p><b>J</b></p>	<p><b>K</b></p>
-----------------	-----------------

Nome:

Codice: ITA

f. Per studiare come le duocarmicine agiscono, sono state sintetizzate alcune molecole modello più semplici. Una di tali molecole è il tioestere mostrato sotto. **Disegna** la struttura dell'intermedio reattivo **Z**.



Nome:

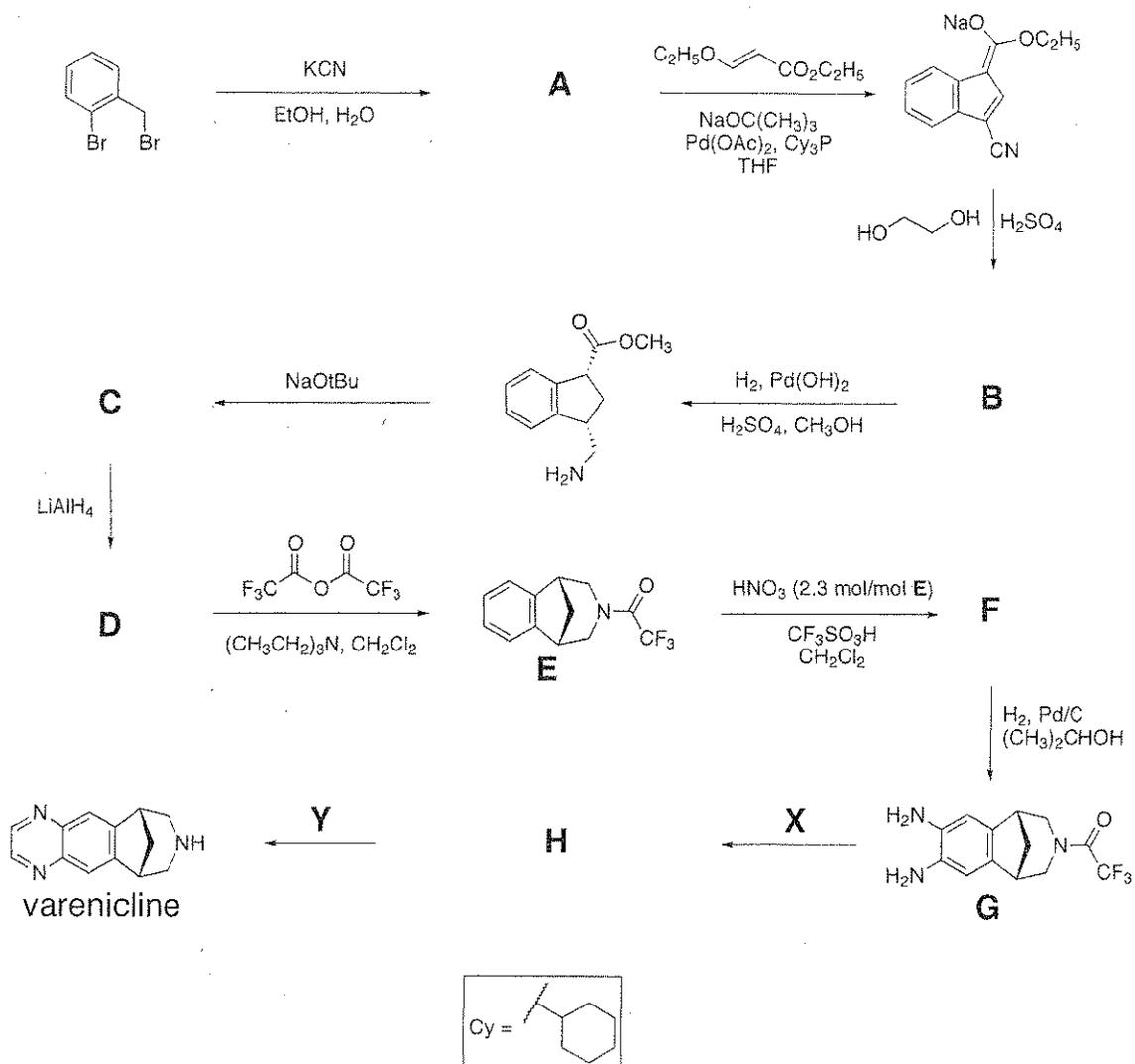
Codice: IT<sub>7</sub>

**PROBLEMA 6**

**6.6% del Totale**

a	b	c	d	Problema	6.6%
2	4	6	8	20	

La Vareniclina è una molecola sviluppata per il trattamento orale dell'assuefazione al fumo e può essere sintetizzata con la procedura sotto riportata. Tutti gli intermedi indicati da una lettera (**A – H**) non hanno carica e sono isolabili.

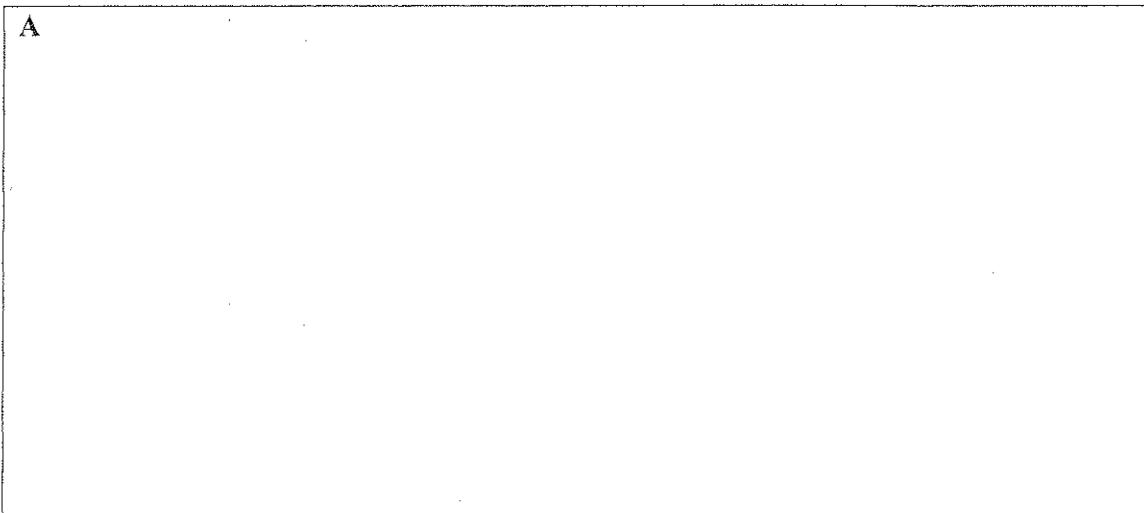


Nome:

Codice: ITA

a. Suggestisci una struttura per il composto A.

A

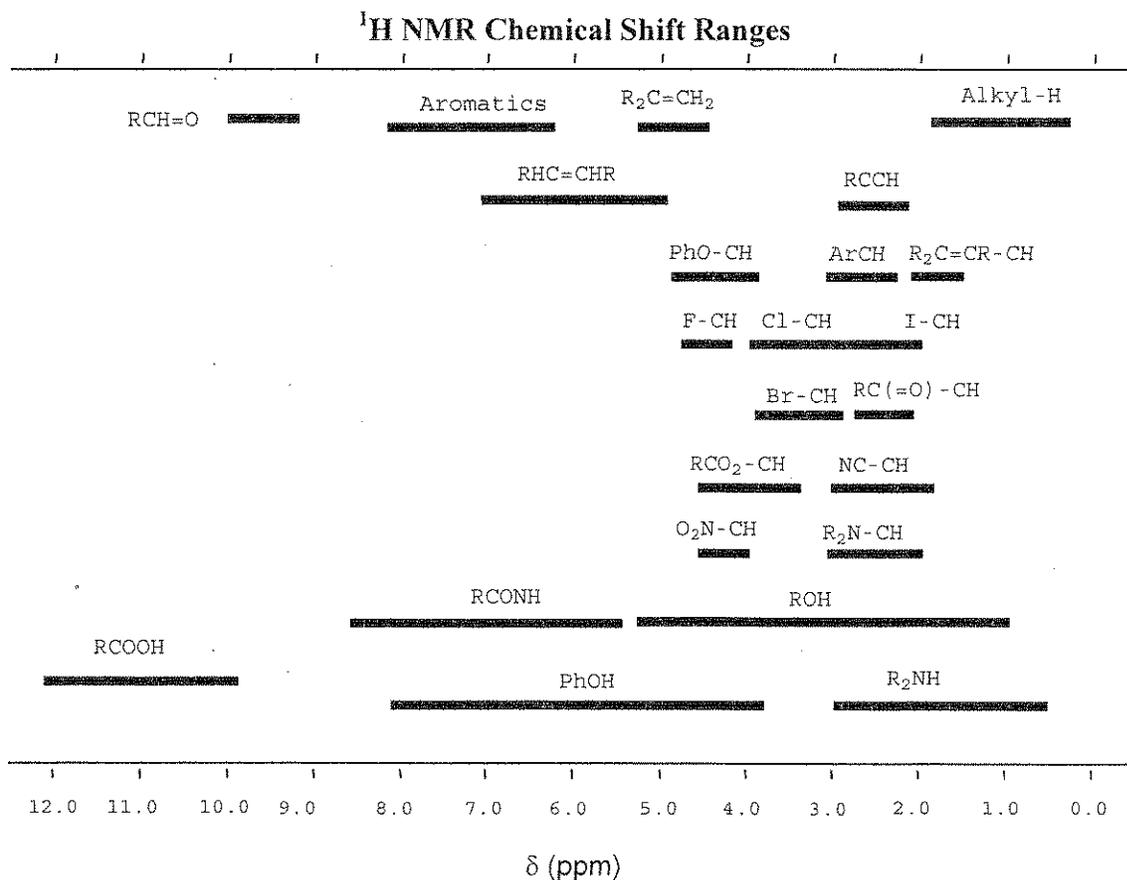
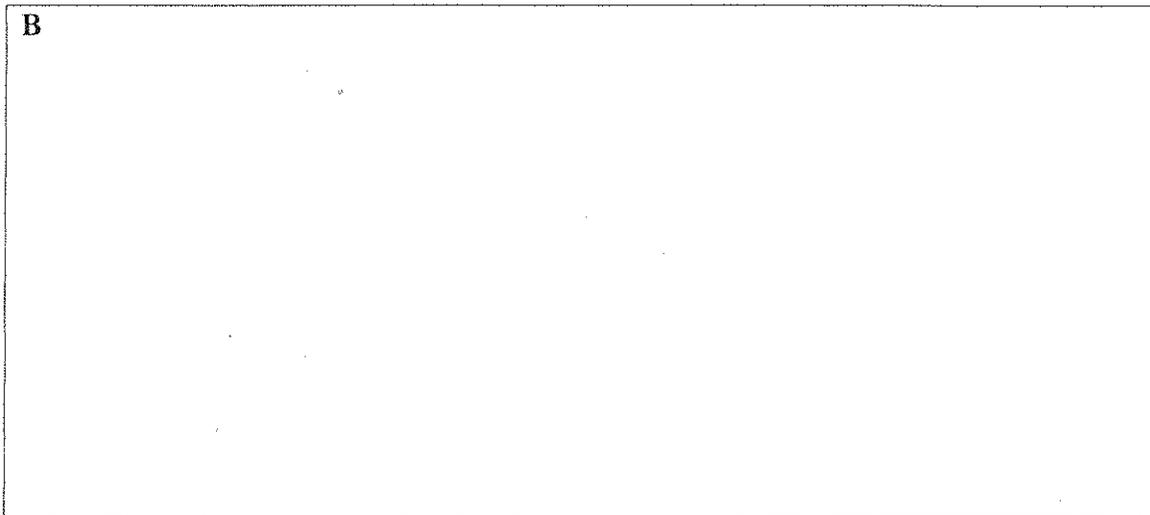


Nome:

Codice: ITA

b. Suggestisci una struttura per il composto **B** in accordo con i seguenti dati dello spettro  $^1\text{H-NMR}$ :

$\delta$  7.75 (singoletto, 1H), 7.74 (doppietto, 1H,  $J = 7.9$  Hz), 7.50 (doppietto, 1H,  $J = 7.1$  Hz), 7.22 (multipletto, 2 non equivalenti H), 4.97 (tripletto, 2H,  $J = 7.8$  Hz), 4.85 (tripletto, 2H,  $J = 7.8$  Hz)



Nome:

Codice: ITA

c. Suggestisci una struttura per i composti **C**, **D** ed **F**.

<b>C</b>	<b>D</b>
<b>F</b>	

d. Suggestisci i reagenti **X** ed **Y** per convertire il composto **G** nella *vareniclina*, e per ottenere l'intermedio isolabile **H** durante la procedura sintetica.

<b>X</b>	<b>Y</b>
<b>H</b>	

Nome:

Codice: ITA

**PROBLEMA 7**

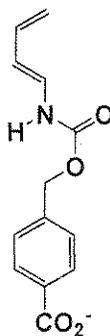
7.5 % del Totale

a	b	c	d	e	f	Problema7	
9	15	8	6	8	6	52	7.5%

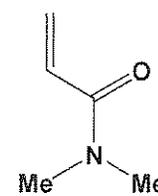
Un enzima artificiale fu progettato per legare le due molecole-substrato sotto riportate (un diene e un dienofilo) e catalizzare una reazione di Diels-Alder tra di esse.

a. In assenza di enzima, nella reazione di Diels-Alder tra questi due composti si possono formare ben otto prodotti diversi.

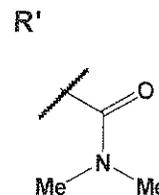
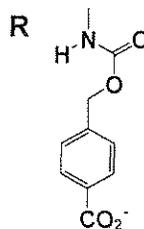
i. Disegna, nei riquadri sotto, le strutture di due qualsiasi di questi potenziali prodotti, che però siano tra loro **regioisomeri**. Nelle formule, usa punte di freccia piene (—) e tratteggiate (-----) per indicare la stereochimica. Usa **R** e **R'**, con il significato mostrato sotto, per rappresentare i sostituenti che non sono direttamente coinvolti nella reazione.



diene



dienophile



--	--

Nome:

Codice: ITA

ii. Disegna nei riquadri sotto le strutture di due **qualsiasi** di questi potenziali prodotti, che però siano tra loro **enantiomeri**. Usa simboli pieni ( — ) e tratteggiati ( - - - ) per evidenziare la stereochimica di ciascun prodotto nel tuo disegno. Usa **R** ed **R'** come hai come nella parte (i).

--	--

iii. Disegna nei riquadri sotto le strutture di due **qualsiasi** di questi potenziali prodotti, che però siano tra loro **diastereomeri**, nei riquadri sotto. Usa simboli pieni ( — ) e tratteggiati ( - - - ) per evidenziare la stereochimica di ciascun prodotto nel tuo disegno. Usa **R** ed **R'** come come nella parte (i).

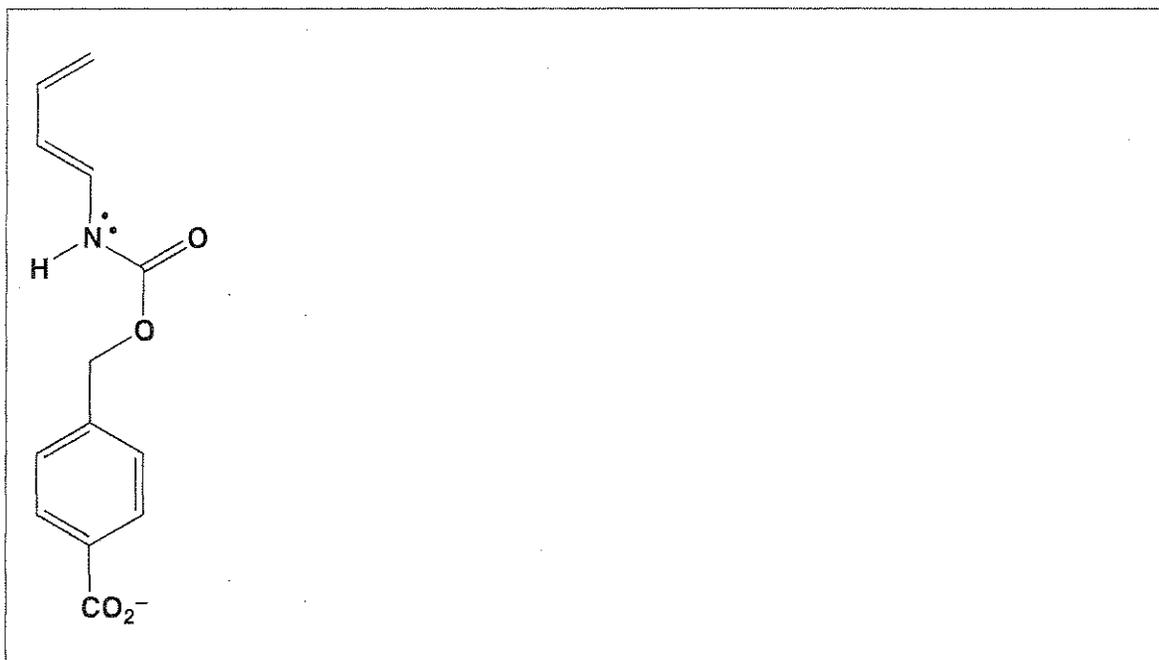
--	--

Nome:

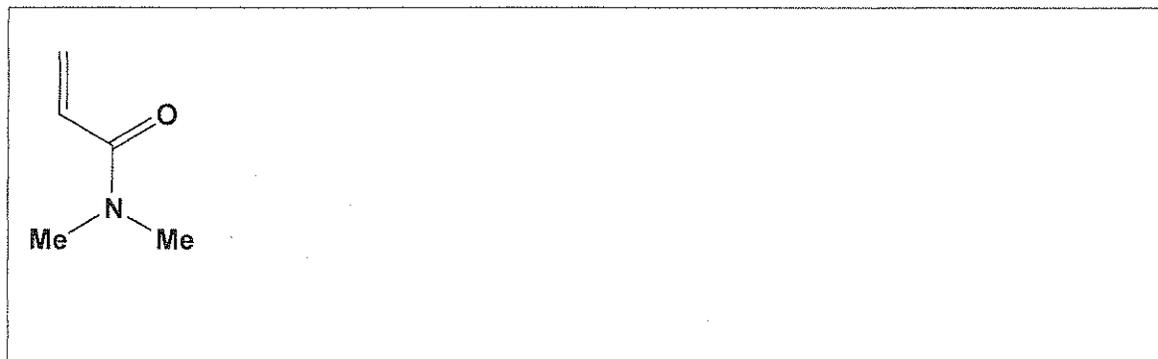
Codice: ITA

**b.** La velocità e la regioselettività di una reazione di Diels-Alder dipendono dal grado di complementarità elettronica tra i due reagenti. Le strutture del diene e del dienofilo della parte **a** sono date sotto.

**i.** Cerchia nel diene l'atomo di carbonio che ha una densità elettronica accresciuta e perciò nella reazione agisce come un elettrone donatore. Disegna nella casella una struttura di risonanza del diene che supporti la tua risposta. Nella struttura di risonanza che scrivi, indica sugli atomi tutte le cariche formali diverse da zero.



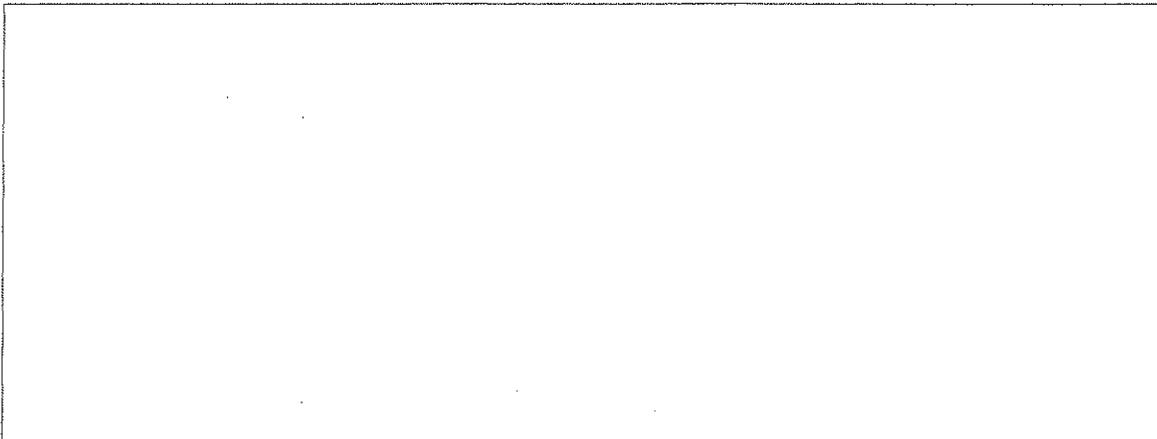
**ii.** Cerchia nel dienofilo, l'atomo di carbonio che ha una densità elettronica diminuita e perciò, nella reazione può agire come un accettore di elettroni. Disegna nel riquadro una struttura di risonanza del dienofilo che supporti la tua risposta. Nella struttura di risonanza che disegni, indica tutte le cariche formali degli atomi diverse da zero.



Nome:

Codice: ITA

**iii.** Sulla base delle tue decisioni nelle parti (i) e (ii), prevedi la regiochimica della reazione di Diels-Alder non catalizzata del diene e del dienofilo, scrivendo il prodotto principale. Non devi indicare la stereochimica del composto nella sua formula.

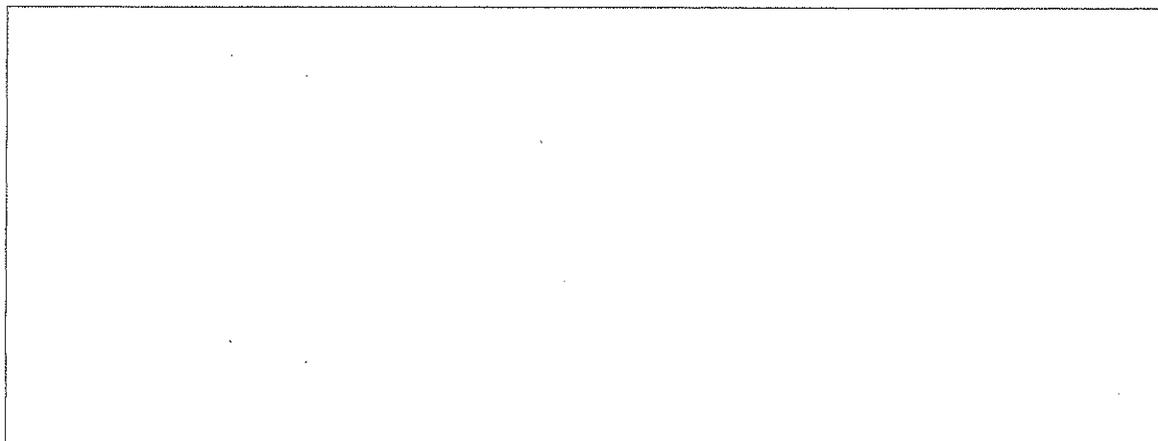
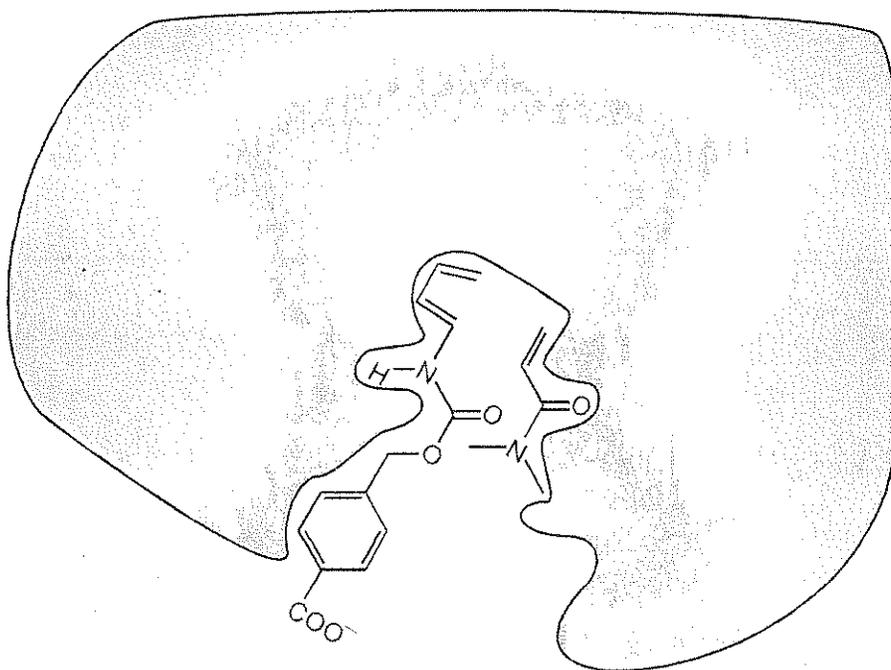


Nome:

Codice: ITA

c. La figura riportata sotto mostra i reagenti della Diels-Alder come essi sono posti prima di entrare nello stato di transizione per formare il prodotto nel sito attivo dell'enzima artificiale. La zona grigia rappresenta una sezione bi-dimensionale, orizzontale e verticale, dell'enzima. Quando le due molecole sono legate nel sito attivo dell'enzima riportato, il **dienofilo** è **sotto** il piano della sezione orizzontale, mentre il **diene** è **sopra il piano**.

Disegna, nel riquadro sotto, la struttura del composto della reazione catalizzata dall'enzima. Mostra la stereochimica del prodotto scritto e usa **R** and **R'** con il significato visto nella domanda a.



Nome:

Codice: ITA

**d.** Considera le seguenti affermazioni riferite agli enzimi (artificiali o naturali). Per ciascuna di queste affermazioni, indica se è vera (True) o falsa (False) (traccia un cerchio attorno a "True" o "False").

**i.** Gli enzimi si legano più saldamente allo stato di transizione che ai reagenti o prodotti della reazione.

**True**      **False**

**ii.** Gli enzimi alterano la costante di equilibrio della reazione per favorire i prodotti.

**True**      **False**

**iii.** La catalisi enzimatica aumenta l'entropia di attivazione della reazione rispetto alla reazione non catalizzata.

**True**      **False**

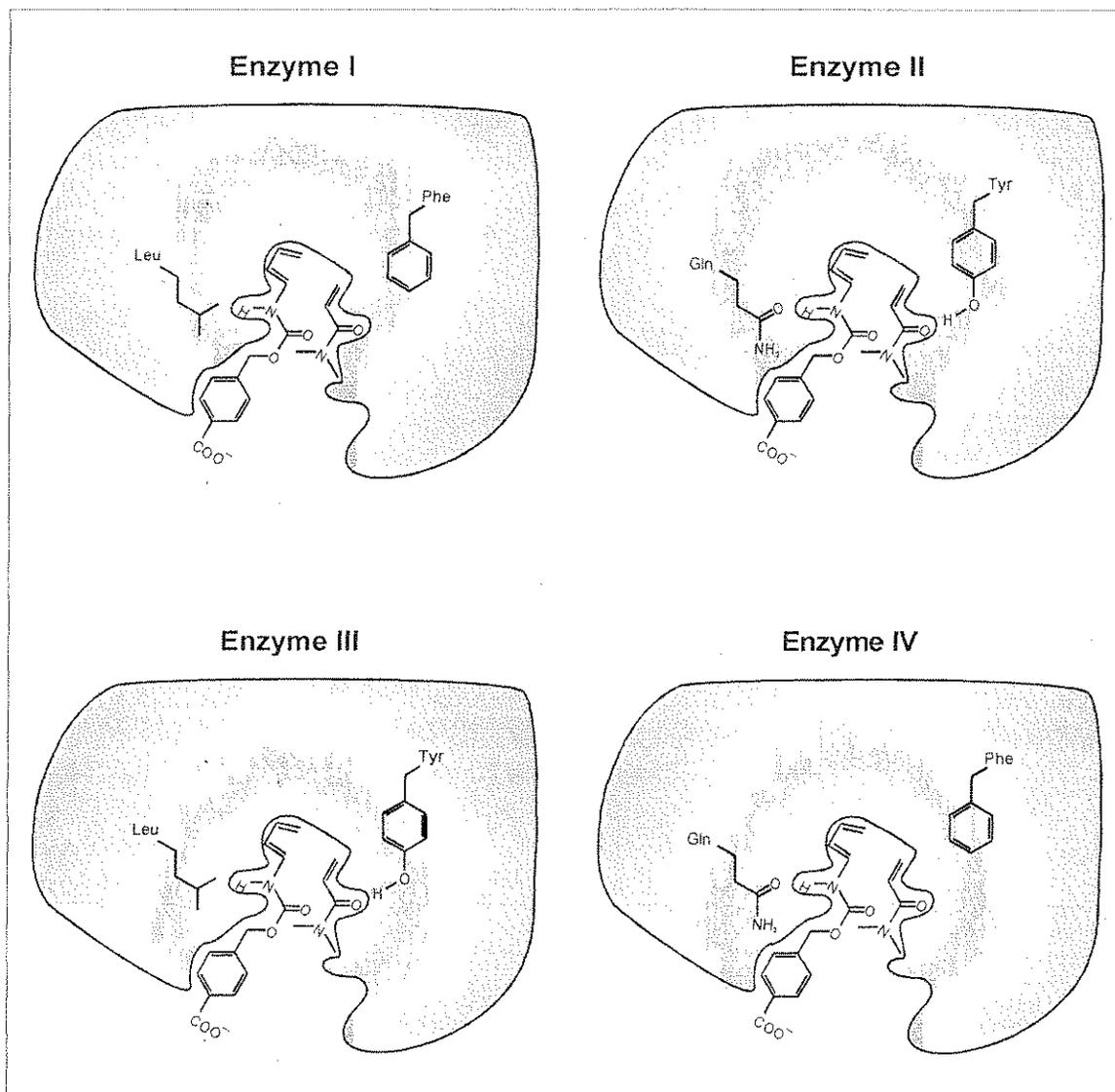
Nome:

Codice: ITA

e. Furono preparate versioni modificate di enzimi artificiali con differenti attività catalitiche (enzimi I, II, III, e IV, come in figura sotto). Vengono riportati due residui aminoacidi che differiscono nei diversi enzimi. Supponi che i gruppi funzionali evidenziati siano localizzati in stretta prossimità delle parti dei reagenti che si avvicinano per formare lo stato di transizione nel sito attivo dell'enzima.

Quale di questi quattro enzimi causa il maggiore aumento della velocità di reazione di Diels-Alder rispetto alla reazione non catalizzata?

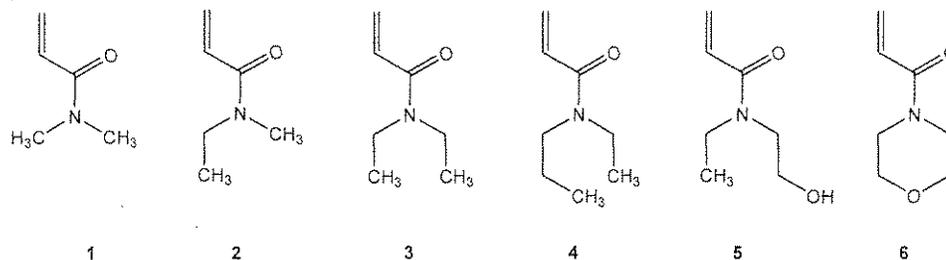
Enzima #



Nome:

Codice: ITA

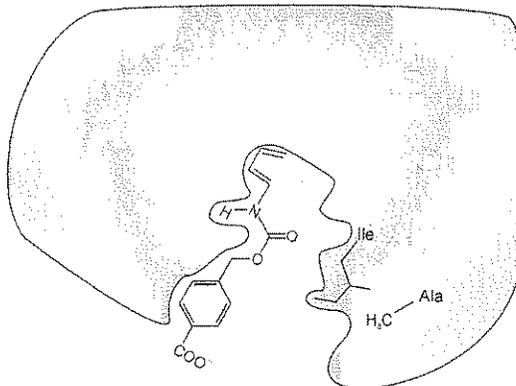
f. La specificità per il substrato degli enzimi artificiali **V** e **VI** (vedi sotto) è stata valutata usando la serie di dienofili **1 - 6**, sotto riportati.



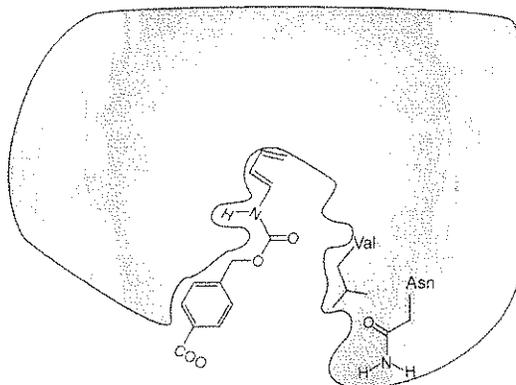
Il dienofilo #1 reagisce molto rapidamente nella reazione catalizzata dall'enzima artificiale detto **enzyme V** (vedi sotto). Invece, l'enzima artificiale detto **enzyme VI** aumenta molto di più la velocità della reazione con un altro dienofilo. Dei sei dienofili mostrati sopra, quale dovrebbe reagire più rapidamente nella reazione di Diels-Alder catalizzata dall'**enzyme VI**?

Dienofilo #

Enzyme V



Enzyme VI

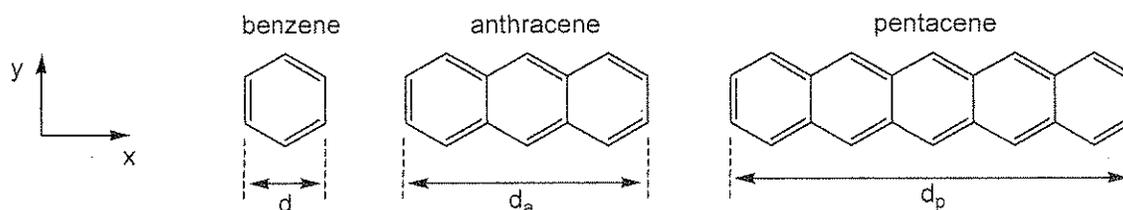


## PROBLEMA 8

8.3% del totale

a	b-i	b-ii	b-iii	b-iv	b-v	c-i	c-ii	c-iii	Problema 8	
2	3	4	6	4	2	5	8	2	36	8.3%

Gli idrocarburi aromatici policiclici (detti PAH) sono inquinanti atmosferici, componenti dei light emitting diodes a base organica e sono presenti nello spazio interstellare. Questo problema tratta dei cosiddetti PAH lineari, cioè, quelli che hanno una larghezza pari ad solo un anello benzenico e lunghezza che può variare. Esempi specifici sono il benzene, l'antracene ed il pentacene, le cui strutture sono mostrate qui sotto. Le loro proprietà fisiche e chimiche dipendono dall'estensione nella quale la nuvola di elettroni  $\pi$  è delocalizzata all'interno della molecola.



a. La lunghezza  $d$  dell'anello benzenico è  $d = 240$  pm. Usa questa informazione per stimare le distanze lungo l'asse orizzontale ( $x$ ) per l'antracene ed il pentacene, chiamate rispettivamente  $d_a$  e  $d_p$ .

Per l'antracene,  $d_a =$

Per il pentacene,  $d_p =$

b. Assumi per semplicità che gli elettroni  $\pi$  del benzene possano essere modellati come confinati in un quadrato. In questo modello, gli elettroni  $\pi$  coniugati dei PAH possono essere considerati come particelle libere in una scatola rettangolare a due dimensioni nel piano  $x$ - $y$ .

Per gli elettroni in una scatola bidimensionale lungo gli assi  $x$  e  $y$ , gli stati energetici quantizzati degli elettroni sono dati da

$$E = \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \frac{h^2}{8m_e}$$

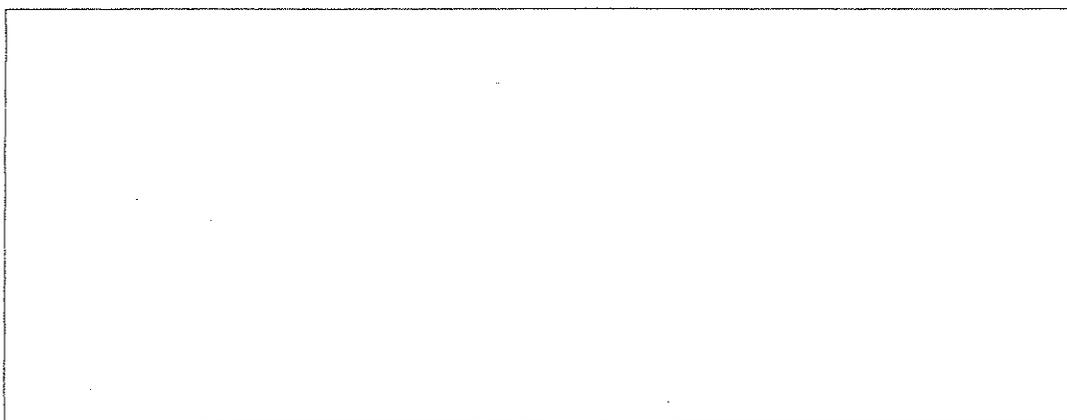
Nome:

Codice: ITA

In questa equazione,  $n_x$  e  $n_y$  sono dei numeri quantici per gli stati energetici e sono numeri interi compresi tra 1 e  $\infty$ ,  $h$  è la costante di Planck,  $m_e$  è la massa dell'elettrone, e  $L_x$  e  $L_y$  sono le dimensioni della scatola.

Per questo problema, tratta gli elettroni  $\pi$  dei PAH come particelle in una scatola a due dimensioni. In questo caso, i numeri quantici  $n_x$  e  $n_y$  sono **indipendenti**.

i. Per questo problema, assumi che l'unità benzenica abbia le dimensioni lungo  $x$  and  $y$  entrambe uguali alla lunghezza  $d$ . Deriva una formula generale per le energie quantizzate per PAH lineari in funzione dei numeri quantici  $n_x$  e  $n_y$ , la lunghezza  $d$ , il numero di anelli fusi insieme  $w$ , e la costanti fondamentali  $h$  e  $m_e$ .



ii. Il diagramma dei livelli energetici del pentacene riportato sotto mostra qualitativamente le energie e i numeri quantici  $n_x$ ,  $n_y$ , per tutti i livelli occupati da elettroni  $\pi$  e per il più basso livello non occupato, con gli elettroni con spin opposto rappresentati come frecce che puntano verso l'alto o il basso. I livelli sono etichettati con i corrispondenti numeri quantici  $(n_x; n_y)$ .

Pentacene:

— (3; 2)  
↑↓ (9; 1)  
↑↓ (2; 2)  
↑↓ (1; 2)  
↑↓ (8; 1)  
↑↓ (7; 1)  
↑↓ (6; 1)  
↑↓ (5; 1)  
↑↓ (4; 1)  
↑↓ (3; 1)  
↑↓ (2; 1)  
↑↓ (1; 1)

Nome:

Codice: ITA

Il diagramma dei livelli energetici per l'antracene è mostrato qui sotto. Nota che alcuni livelli energetici possono avere la stessa energia. Riempi il diagramma dei livelli energetici con il numero corretto di frecce con punta rivolta verso l'alto o il basso per rappresentare gli elettroni  $\pi$  dell'antracene. Inoltre, gli spazi bianchi tra parentesi nel diagramma sono i numeri quantici  $n_x, n_y$ , che devi determinare. Riempi questi vuoti con i pertinenti valori di  $n_x, n_y$  per ogni livello energetico riempito e per il/i primo/i livello/i energetico/i non riempito.

Antracene:

— ( ; )

— ( ; ) — ( ; )

— ( ; )

— ( ; )

— ( ; )

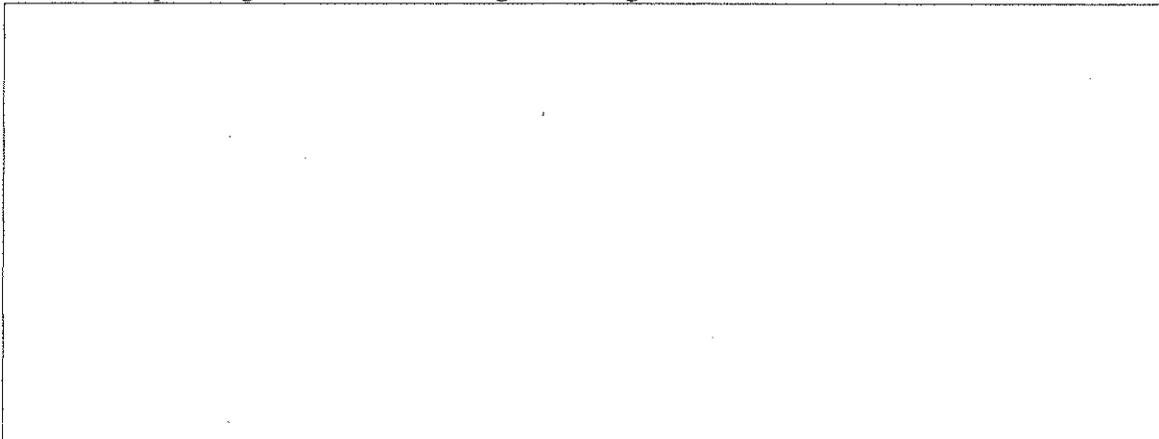
— ( ; )

— ( ; )

— ( ; )

— ( ; )

iii. Usa questo modello per creare un diagramma dei livelli energetici per il benzene e riempi correttamente i livelli energetici con gli elettroni. Includi i livelli energetici fino al primo livello non occupato. Attribuisce a ciascun livello energetico nel tuo diagramma i suoi corrispondenti  $n_x, n_y$ . Non assumere che il modello di particella nella scatola utilizzato qui dia gli stessi livelli energetici che gli altri modelli.



Nome:

Codice: ITA

iv. Spesso la reattività dei PAH è correlata inversamente con la differenza di energia, indicata come  $\Delta E$ , tra il livello energetico occupato da elettroni  $\pi$  a più alta energia e il livello non occupato a più bassa energia. Calcola la differenza di energia  $\Delta E$  (in Joules) tra il più alto livello occupato e il più basso livello non occupato per benzene, antracene e pentacene. Usa i tuoi risultati dalle parti ii) e iii) per antracene e benzene rispettivamente, oppure usa (2, 2) per il più alto livello occupato e (3, 2) per il più basso livello non occupato per queste due molecole (questi valori possono non coincidere con i valori veri).

$\Delta E$  per il benzene:

$\Delta E$  per l'antracene:

$\Delta E$  per il pentacene:

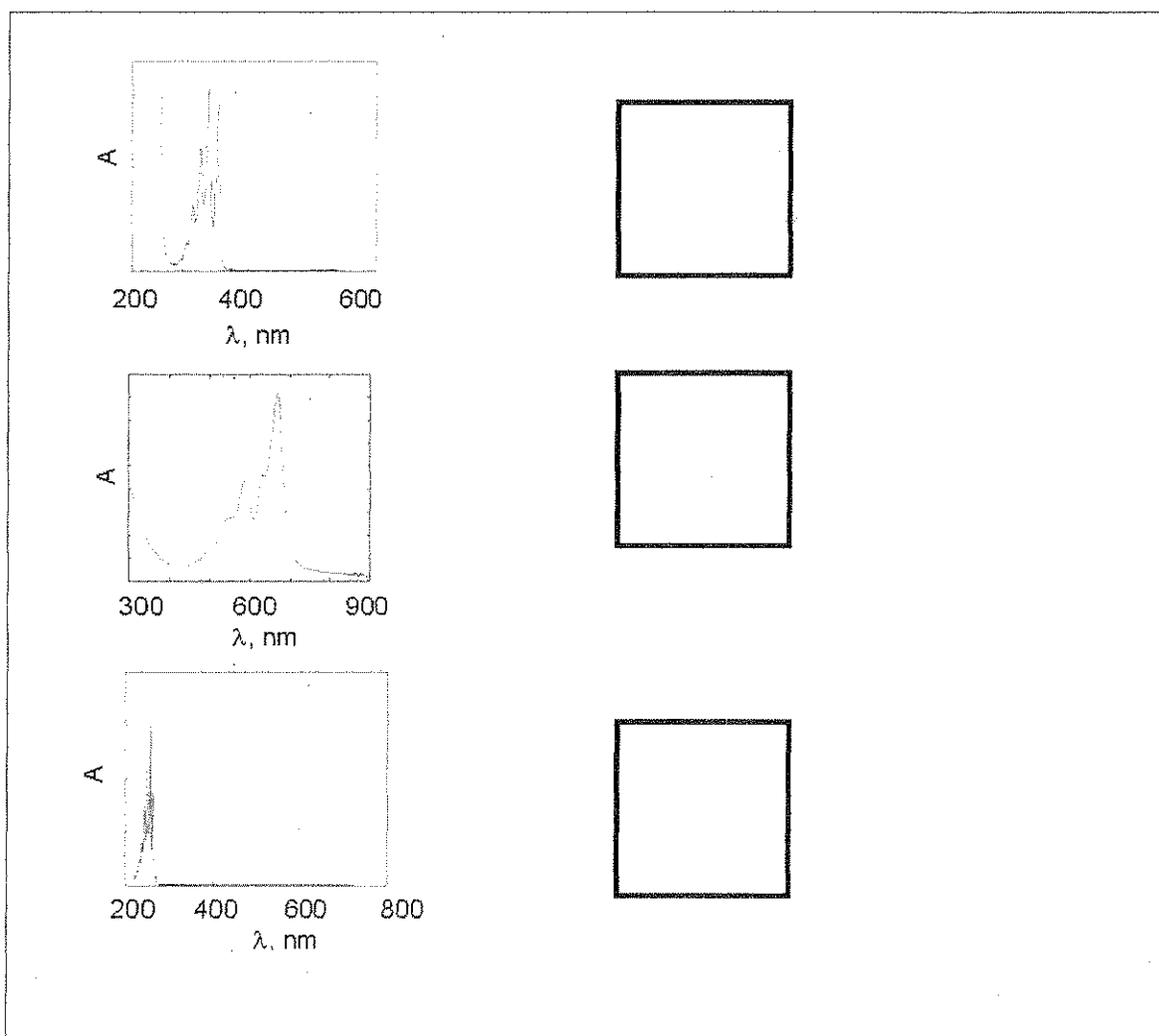
Nome:

Codice: ITA

Classifica benzene (**B**), antracene (**A**) e pentacene (**P**) in ordine di reattività crescente ponendo le lettere corrispondenti da sinistra a destra nella seguente casella.

Meno reattivo -----> Più reattivo

v. Lo spettro di assorbimento elettronico (assorbanza molare vs. lunghezza d'onda) per benzene (**B**), antracene (**A**) e pentacene (**P**) sono mostrati qui sotto. Sulla base della tua comprensione qualitativa del modello della particella nella scatola, indica quali molecole corrispondono a quale spettro scrivendo la lettera appropriata nella casella a destra dello spettro.



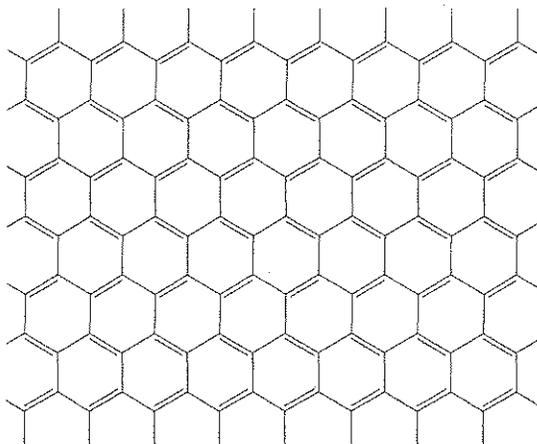
c. Il grafene è un foglio di atomi di carbonio disposti secondo un disegno bi-dimensionale a nido d'ape. Può essere considerato un caso estremo di idrocarburo policromatico con una lunghezza essenzialmente infinita nelle due dimensioni. Il Premio Nobel per la Fisica

Nome:

Codice: ITA

è stato conferito nel 2010 ad Andrei Geim e Konstantin Novoselov per i loro rivoluzionari esperimenti sul grafene.

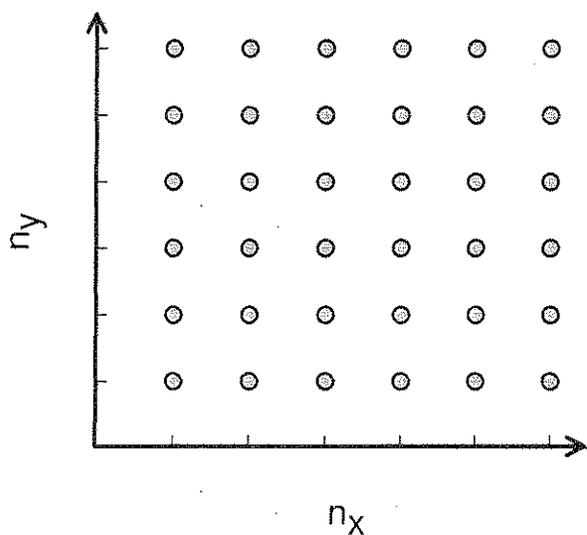
Considera un foglio di grafene con dimensioni del piano  $L_x=25$  nm e  $L_y=25$  nm. Una sezione di questo foglio è mostrata qui sotto.



i. L'area di un'unità esagonale a 6 carboni è  $52400$  pm<sup>2</sup>. Calcola il numero di elettroni  $\pi$  in un foglio di grafene di dimensioni  $25$  nm  $\times$   $25$  nm. Per questo problema puoi ignorare gli elettroni di bordo (cioè, quelli fuori dagli esagoni completi in figura).

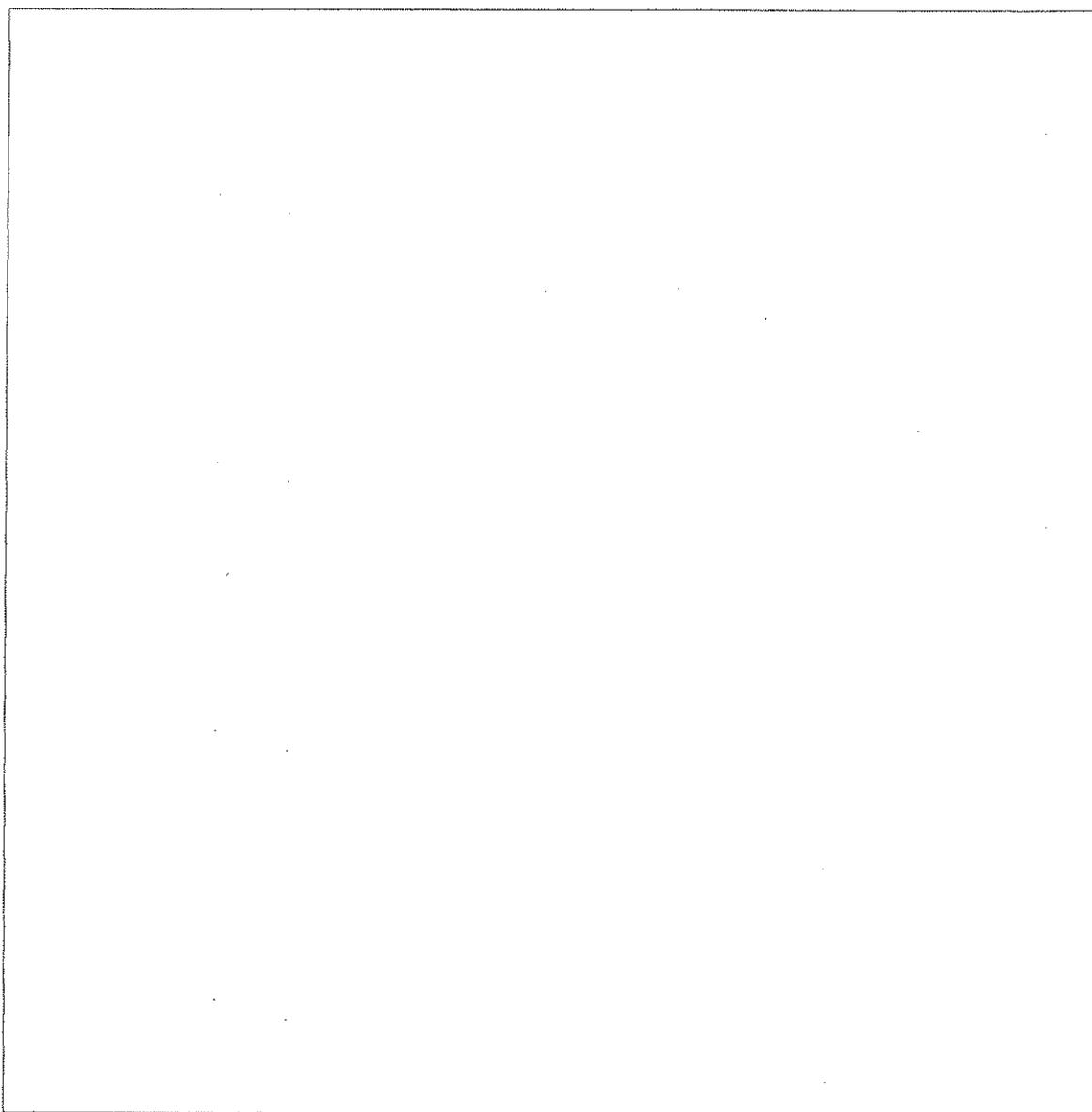
ii. Possiamo pensare agli elettroni  $\pi$  nel grafene come elettroni liberi in una scatola a 2 dimensioni.

In sistemi contenenti un gran numero di elettroni, non c'è un singolo livello più alto occupato. Al contrario, ci sono molti livelli che hanno circa la stessa energia sopra i quali i rimanenti livelli sono vuoti. Questi livelli occupati a più alta energia costituiscono il così detto livello di Fermi. Il livello di Fermi nel grafene consiste di multiple combinazioni di numeri quantici  $n_x$  e  $n_y$ . Determina l'energia del livello di Fermi per un quadrato di grafene di dimensioni  $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ , rispetto al livello occupato a più bassa energia. Il livello occupato a più bassa energia ha un'energia non nulla, ma trascurabile e può pertanto essere considerata uguale a zero. Per risolvere questo problema ti può essere utile immaginare di rappresentare gli stati quantizzati  $(n_x, n_y)$  come punti su una griglia bi-dimensionale (come mostrato qui sotto) e considerare come i livelli energetici sono riempiti con coppie di elettroni. Per il numero di elettroni usa il risultato dalla parte (i) oppure usa un valore di 1000 (quest'ultimo potrebbe non essere il valore reale).



Nome:

Codice: ITA.



iii. La conducibilità dei materiali analoghi al grafene è correlata inversamente con la differenza di energia tra il più basso livello non occupato e il più alto livello occupato. Usa la tua analisi e comprensione degli elettroni  $\pi$  nei PAH e grafene per predire se la conducibilità di un quadrato  $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$  di grafene, ad una data temperatura, è meno, ugualmente o più conduttivo di un quadrato di grafene di dimensione  $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$  (che è il più largo ottenuto finora). Cerchia la risposta corretta:

meno	uguale	più
------	--------	-----