

Lettura dell'esame: Gli studenti avranno 15 minuti per leggere questo fascicolo degli esami prima di iniziare la prova. **Non scrivere o calcolare durante questo periodo, altrimenti TU verrai squalificato.** La versione ufficiale in inglese di questo esame è disponibile su richieste solo per chiarimento.

Problemi di Teoria

"Bonding the World with Chemistry"

49th INTERNATIONAL CHEMISTRY OLYMPIAD
Nakhon Pathom, THAILAND



Istruzioni generali.

- **Pagine:** Questo fascicolo dell'esame teorico contiene 56 pagine. In totale, sono presenti 11 problemi.
- **Lettura dell'esame:** Gli studenti avranno 15 minuti per leggere questo fascicolo degli esami prima di iniziare la prova. **Non scrivere o calcolare durante questo periodo, altrimenti TU verrai squalificato.** La versione ufficiale in inglese di questo esame è disponibile su richieste solo per chiarimento.
- **Tempo dell'esame:** Gli studenti avranno in totale a disposizione 5 ore per completare l'esame.
- **Start/Stop:** Gli studenti possono iniziare la prova non appena viene dato il comando di "Start" e devono fermare il loro lavoro immediatamente quando viene annunciato il segnale di "Stop".
 - Se non ti arresti entro 1 minuto dopo che è stato annunciato il segnale di "Stop", la tua prova teorica verrà annullata.
 - Dopo che il comando di "Stop" è stato dato, poni il tuo fascicolo dell'esame all'interno della tua busta d'esame e aspetta al tuo posto. Il supervisore dell'esame verrà a ritirare i tuoi fogli d'esame.
- **Fogli delle risposte:** Per essere valutati, tutti i risultati e le risposte devono essere riportati con chiarezza negli appositi riquadri sui fogli dell'esame.
 - Utilizza solo le penne che ti vengono fornite.
 - Puoi utilizzare il retro dei fogli come brutta copia. Essi non verranno valutati.
- **Calcolatrice:** Per ogni calcolo, utilizza solo la calcolatrice fornita da 49th IChO.
- **Necessità di assistenza:** Se hai bisogno di assistenza (*per esempio* più snacks o bevande o se hai necessità di andare in bagno), sventola la bandiera arancione delle IChO che ti è stata fornita sul tuo tavolo.
- **Attenzione:** Ricordati che ogni numero è riportato secondo la notazione anglosassone e così lo dovrai riportare nei risultati. La virgola separa le migliaia (per esempio mille verrà riportato come 1,000) mentre il punto separa le cifre decimali (per esempio dieci centesimi verranno riportati come 0.10).

Tabella dei contenuti

Problema No.	Titolo	Pagina	% del Punteggio Totale
1	Produzione di Propene utilizzando Catalisi Eterogenea	5	6%
2	Effetto Isotopico Cinetico (KIE) e Energia Vibrazionale al Punto Zero (ZPE)	9	6%
3	Termodinamica delle Reazioni Chimiche	15	6%
4	Elettrochimica	19	5%
5	Fosfato e Silicato nel Terreno	25	5%
6	Ferro	30	6%
7	Puzzle di Strutture Chimiche	35	6%
8	La Superficie della Silice	41	5%
9	Verso l'Ignoto	45	6%
10	Sintesi Totale degli Alcaloidi	48	7%
11	Twist & Chiralità	53	2%

Problema 1

6% del totale

Problema 1 (6%)	A			B	C	Totale
	A1	A2	A3			
Totale	4	1	2	7	6	20
Punteggio						

Problema 1: Produzione del propene utilizzando catalisi eterogenea

Il propene o propilene è uno dei prodotti chimici più pregiati per l'industria petrolchimica in Thailandia e in tutto il mondo. Un buon esempio dell'utilizzo commerciale del propene è legato alla produzione del polipropilene (PP).

Parte A.

Il propene può essere sintetizzato attraverso una diretta deidrogenazione del propano in presenza di una catalisi eterogenea. Tuttavia, questa reazione non è economicamente realizzabile a causa della natura stessa della reazione. Fornire una spiegazione concisa ad ognuna delle domande sottostanti. Informazioni aggiuntive: $H_{\text{legame}}(\text{C}=\text{C}) = 1.77H_{\text{legame}}(\text{C}-\text{C})$, $H_{\text{legame}}(\text{H}-\text{H}) = 1.05H_{\text{legame}}(\text{C}-\text{H})$, e $H_{\text{legame}}(\text{C}-\text{H}) = 1.19H_{\text{legame}}(\text{C}-\text{C})$, dove H_{legame} si riferisce all'entalpia media di legame del legame chimico indicato.

1-A1) Qual è la variazione di entalpia della reazione diretta di deidrogenazione del propano? Mostra i tuoi calcoli e esprimi la tua risposta in funzione di $H_{\text{legame}}(\text{C}-\text{C})$.

Calcolo:

1-A2) È molto difficile aumentare la quantità in moli del propene attraverso l'aumento della pressione a temperatura costante. Quale legge o principio può meglio spiegare questo fenomeno? Indica la tua risposta marcando con “✓” **uno** dei cerchi.

- Legge di Boyle
- Legge di Charles
- Legge di Dalton
- Legge di Raoult
- Principio di Le Chatelier

1-A3) Inizialmente, il sistema è in equilibrio. In accordo con la domanda **1-A1)**, qual è/sono le corrette serie di segni per le seguenti variabili termodinamiche del sistema di diretta deidrogenazione del propano? Indica le tue risposte marcando con “✓” i cerchi corrispondenti.

- | | ΔH | ΔS | ΔG | T^* |
|-----------------------|--------------------------------------|------------|------------|-----------|
| <input type="radio"/> | - | + | + | Più bassa |
| <input type="radio"/> | - | + | - | Più alta |
| <input type="radio"/> | - | - | + | Più bassa |
| <input type="radio"/> | - | - | - | Più alta |
| <input type="radio"/> | + | + | + | Più bassa |
| <input type="radio"/> | + | + | - | Più alta |
| <input type="radio"/> | + | - | + | Più bassa |
| <input type="radio"/> | + | - | - | Più alta |
| <input type="radio"/> | Nessuna delle precedenti è corretta. | | | |

* Relativamente alla temperatura iniziale e alla stessa pressione parziale.

Parte B.

Una reazione migliore per produrre una grande quantità di propene è la *deidrogenazione ossidativa (ODH)* utilizzando catalizzatori solidi, come ad esempio gli ossidi di vanadio, con ossigeno molecolare gassoso. Anche se questo tipo di reazione è ancora oggetto di ricerca e sviluppo, la sua potenzialità nei confronti della produzione del propene su scala industriale eclissa la reazione di diretta deidrogenazione.

1-B) La velocità globale di consumo del propano nella reazione è

$$r_{C_3H_8} = \frac{I}{\left(\frac{p^\circ}{k_{red} p_{C_3H_8}} + \frac{p^\circ}{k_{ox} p_{O_2}} \right)}, \text{ dove } k_{red} \text{ e } k_{ox} \text{ sono le costanti di velocità rispettivamente}$$

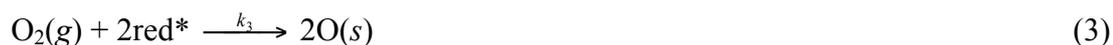
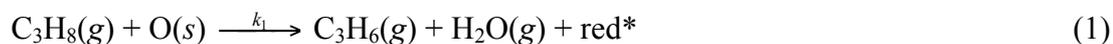
legate alla riduzione ad opera del propano del catalizzatore ossido di metallo e alla sua ossidazione ad opera dell'ossigeno molecolare; p° è la pressione standard di 1 bar. Alcuni esperimenti hanno mostrato come la velocità di ossidazione del catalizzatore sia 100,000 volte più veloce rispetto alla velocità di ossidazione del propano. A 600 K, il valore sperimentale della velocità globale è dato da $r_{C_3H_8} = k_{obs} \frac{P_{C_3H_8}}{p^\circ}$, dove k_{obs} è la costante di

velocità osservata (pari a 0.062 mol s^{-1}). Se il reattore che contiene il catalizzatore è continuamente attraversato da propano e ossigeno alla pressione totale di 1 bar, determina il valore di k_{red} e k_{ox} considerando una pressione parziale per il propano pari a 0.10 bar. Considera che la pressione parziale del propene sia trascurabile.

Calcolo:

Parte C.

Il catalizzatore ossido di metallo contiene degli atomi di ossigeno sulla sua superficie che fungono come siti attivi per la deidrogenazione ossidativa (ODH). Denotando il sito ridotto come red* e un atomo di ossigeno sulla superficie del catalizzatore come O(s), uno dei meccanismi proposti per la deidrogenazione ossidativa (ODH) in presenza di catalizzatore può essere scritto come:



Considerando $\beta = \frac{\text{numero dei siti ridotti}}{\text{numero totale dei siti attivi}}$, le equazioni di velocità relative ai 3 steps di reazione riportati sopra sono:

$$r_1 = k_1 p_{\text{C}_3\text{H}_8} (1 - \beta),$$

$$r_2 = k_2 p_{\text{C}_3\text{H}_6} (1 - \beta),$$

$$r_3 = k_3 p_{\text{O}_2} \beta.$$

1-C) Considerando che la quantità in moli di atomi di ossigeno sulla superficie rimanga costante in qualsiasi momento della reazione, calcola β come una funzione di k_1 , k_2 , k_3 , $p_{\text{C}_3\text{H}_8}$, $p_{\text{C}_3\text{H}_6}$, e p_{O_2} .

Calcolo:

Problema 2

6% del totale

Problema 2 (6%)	A								Totale
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	
Totale	2	2	7	3	3	1	5	1	24
Punteggio									

Problema 2: Effetto isotopico cinetico (KIE) e energia vibrazionale al punto zero (ZPE)**Calcolo di ZPE e KIE**

L'effetto isotopico cinetico (KIE) è un fenomeno associato al cambiamento della costante di velocità della reazione quando uno degli atomi presenti è sostituito da un suo isotopo. KIE può essere utilizzata per confermare la rottura nella reazione di uno specifico legame con l'idrogeno. Il modello dell'oscillatore armonico è utilizzato per valutare la differenza in termini di velocità tra l'attivazione del legame C-H e C-D ($D = {}^2_1\text{H}$).

La frequenza vibrazionale (ν) rappresentata dal modello dell'oscillatore armonico è

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

dove k è la costante di forza e μ è la massa ridotta.

L'energia vibrazionale della molecola è data da

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu,$$

dove n è il numero quantico vibrazionale con valori possibili pari a 0, 1, 2, ... L'energia del più basso livello vibrazione (E_n con $n = 0$) è chiamata **energia vibrazionale al punto zero (ZPE)**.

2-A1) Calcola la massa ridotta di C-H (μ_{CH}) e di C-D (μ_{CD}) in unità di massa atomiche. Considera che la massa del deuterio sia il doppio di quella dell'idrogeno.

Calcolo:

[Se gli studenti non sono in grado di calcolare il valore per μ_{CH} e μ_{CD} in **2-A1**), si può utilizzare $\mu_{CH} = 1.008$ e $\mu_{CD} = 2.016$ per le successive parti del problema. Nota che i valori qui forniti non sono necessariamente vicini ai valori corretti.]

2-A2) Sapendo che la costante di forza (k) per lo stretching del legame C-H è la stessa di quella dello stretching per il legame C-D e che la frequenza di stretching del legame C-H è 2900 cm^{-1} , trova la frequenza corrispondente allo stretching del legame C-D (in cm^{-1}).

Calcolo:

2-A3) Considerando le frequenze di stretching dei legami C-H e C-D della **2-A2**), calcola l'energia vibrazionale al punto zero (ZPE) dello stretching dei legami C-H e C-D in kJ mol^{-1} .

Calcolo:

[Se gli studenti non sono in grado di calcolare i valori per ZPE in **2-A3**), si può utilizzare $ZPE_{CH} = 7.23 \text{ kJ/mol}$ e $ZPE_{CD} = 2.15 \text{ kJ/mol}$ per le successive parti del problema. Nota che i valori qui forniti non sono necessariamente vicini ai valori corretti.]

Effetto isotopico cinetico (KIE)

A causa della differenza nell'energia vibrazionale al punto zero, ci si aspetta che un composto protonato e il suo rispettivo deuterato reagiscano con differenti velocità.

Le energie degli stati di transizione e dei prodotti delle reazioni di dissociazione dei legami C-H e C-D sono identiche. Pertanto, l'effetto isotopico è regolato dalla differenza delle energie vibrazionali al punto zero dei legami C-H e C-D.

2-A4) Calcola la differenza di energia di dissociazione di legame (BDE) tra il legame C-D e il legame C-H ($BDE_{CD} - BDE_{CH}$) in kJ mol^{-1} .

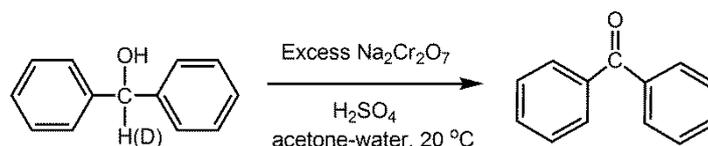
Calcolo:

2-A5) Considera che l'energia di attivazione (E_a) relativa alla rottura dei legami C-H/C-D sia approssimativamente uguale all'energia di dissociazione dei legami e che il fattore pre-esponenziale di Arrhenius sia lo stesso per la rottura di entrambi i legami C-H e C-D. Trova la relativa costante di velocità per la rottura del legame C-H/C-D (k_{CH}/k_{CD}) a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Calcolo:

Utilizzare KIE per studiare il meccanismo di reazione

Viene studiata l'ossidazione del difenilmetanolo deuterato e non utilizzando un eccesso di acido cromico.



2-A6) Considera che C_0 sia la concentrazione iniziale sia del difenilmetanolo deuterato che della forma non deuterata e che C_t sia la sua concentrazione al tempo t . L'esperimento conduce ai due grafici riportati in Figura 2a e Figura 2b, dai quali può essere determinata la costante di velocità al primo ordine.

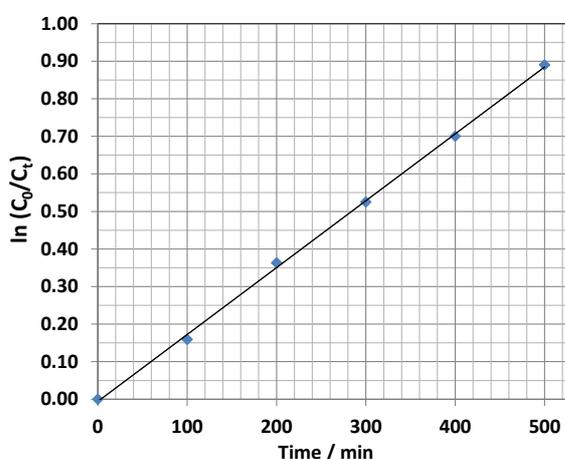


Figura 2a

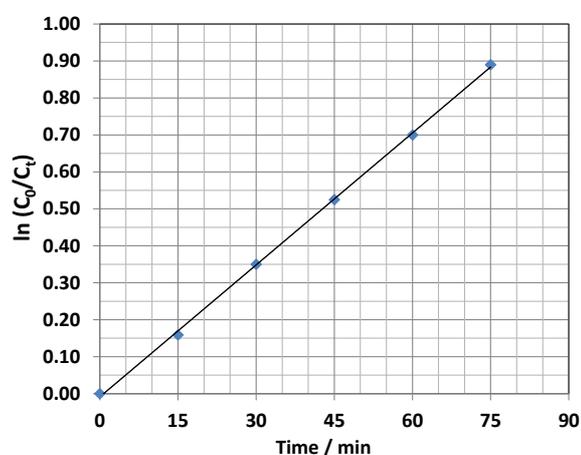


Figura 2b

Quale grafico dovrebbe essere relativo all'ossidazione del difenilmetanolo non deuterato e quale relativo all'ossidazione del difenilmetanolo deuterato?

Per ogni affermazione, indica la tua risposta marcando con "✓" **uno** dei cerchi.

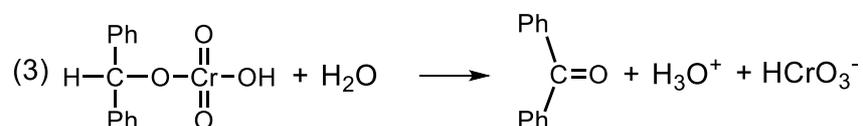
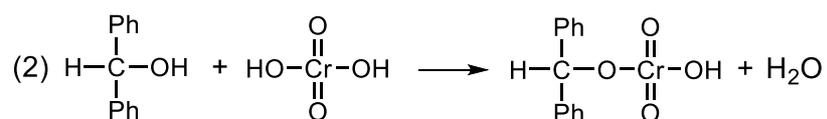
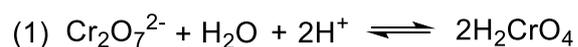
Ossidazione del non deuterato difenilmetanolo: Figura 2a Figura 2b

Ossidazione del deuterato difenilmetanolo: Figura 2a Figura 2b

2-A7) Determina k_{CH} , k_{CD} (in min^{-1}), e k_{CH}/k_{CD} di questa reazione dai grafici riportati nel punto 2-A6).

Calcolo:

2-A8) Il meccanismo viene proposto come il seguente:



In accordo alle informazioni riportate in 2-A6) e 2-A7), quale step dovrebbe essere lo step che determina la velocità di reazione?

Indica la tua risposta marcando con “✓” **uno** dei cerchi.

- Step (1)
 Step (2)
 Step (3)

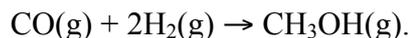
Problema 3

6% del totale

Problema 3 (6%)	A			B	Totale
	A1	A2	A3		
Totale	7	3	8	6	24
Punteggio					

Problema 3: Termodinamica delle reazioni chimiche**Parte A.**

Il metanolo è prodotto commercialmente utilizzando una miscela di monossido di carbonio e idrogeno su catalizzatore ossido di zinco / ossido di rame:



L'entalpia standard di formazione (ΔH_f°) e l'entropia assoluta (S°) per ognuno dei tre gas a temperatura ambiente (298 K) e alla pressione standard di 1 bar sono riportati in tabella.

Gas	ΔH_f° (kJ mol ⁻¹)	S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
CO(g)	-111	198
H ₂ (g)	0	131
CH ₃ OH(g)	-201	240

3-A1) Calcola ΔH° , ΔS° , ΔG° , e K_p della reazione a 298 K.

Calcolo:

$$\Delta H^\circ = \dots\dots\dots \text{ kJ}$$

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

$$\Delta G^\circ = \dots\dots\dots \text{ kJ}$$

$$K_p = \dots\dots\dots$$

Se gli studenti non sono in grado di calcolare K_p a 298 K nel problema 3-A1), è consentito utilizzare il valore $K_p = 9 \times 10^5$ per i successivi calcoli.

3-A2) Un reattore commerciale viene azionato alla temperatura di 600 K. Calcola il valore di K_p a questa temperatura, considerando che ΔH° e ΔS° sono indipendenti dalla temperatura.

Calcolo:

$$K_p = \dots\dots\dots$$

Se gli studenti non sono in grado di calcolare K_p a 600 K nel problema **3-A2)**, è consentito utilizzare il valore $K_p = 1.0 \times 10^{-2}$ per i successivi calcoli.

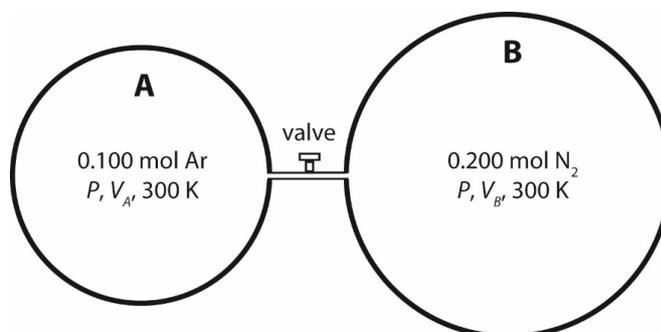
3-A3) Nell'industria, la produzione di metanolo si basa sul flusso di 2.00 moli di gas di H_2 per ogni mole di CO all'interno del reattore. La frazione molare del metanolo nei gas di scarico dal reattore si è determinata essere pari a 0.18. Considerando che si sia stabilito un equilibrio, qual è la pressione totale nel reattore all'elevata temperatura di 600 K?

Calcolo:

Pressione totale = bar.

Parte B.

3-B) Considera il seguente sistema chiuso a 300 K. Il sistema consiste di 2 compartimenti, separati da una valvola di chiusura, che ha un volume trascurabile. Alla stessa pressione P, il compartimento A e il compartimento B contengono 0.100 mol di argon gassoso e 0.200 mol di azoto gassoso, rispettivamente. I volumi dei due compartimenti, V_A e V_B , sono scelti in modo che i due gas si comportino come gas ideali.



Aperto lentamente la valvola di chiusura, al sistema è permesso di raggiungere l'equilibrio. Si assuma che i due gas formino una miscela di gas ideale. Calcola la variazione dell'energia libera di Gibbs a 300 K, ΔG .

Calcolo:

$$\Delta G = \dots\dots\dots J$$

Problema 4

5% del totale

Problema 4 (5%)	A				Totale
	A1	A2	A3	A4	
Totale	4	1	5	6	16
Punteggio					

Problema 4: Elettrochimica**Parte A. Cella galvanica**

L'esperimento viene realizzato a 30.00°C. La cella elettrochimica è composta da una semicella a idrogeno $[\text{Pt}(s) | \text{H}_2(\text{g}) | \text{H}^+(\text{aq})]$ contenente un elettrodo metallico di platino immerso in una soluzione tampone e sul quale viene fatto gorgogliare idrogeno gassoso. Questa semi-cella ad idrogeno è connessa ad una semicella composta da una barra metallica (M) immersa in una soluzione del metallo $\text{M}^{2+}(\text{aq})$ a concentrazione ignota. Le due semicelle sono connesse attraverso un ponte salino, come mostrato in Figura 1.

Nota: I potenziali di riduzione standard sono riportati in Tabella 1.

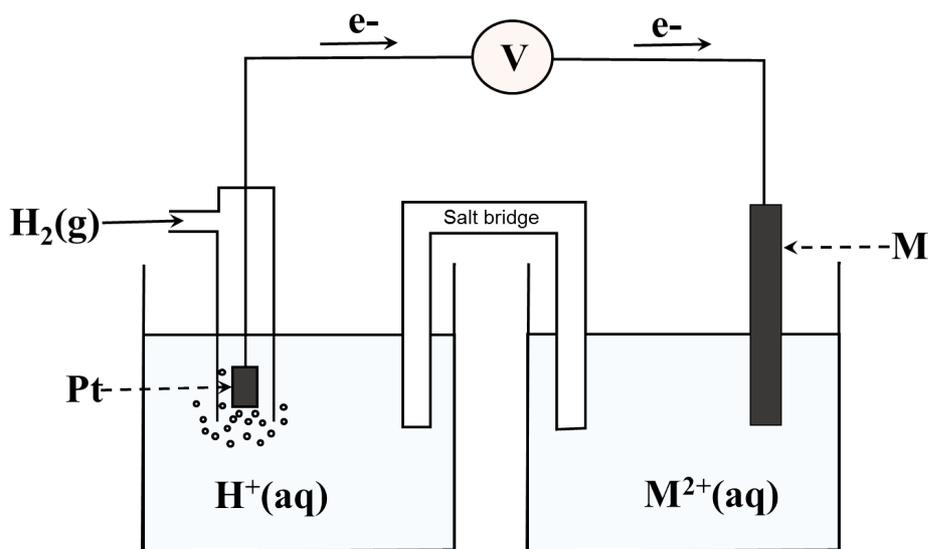


Figura 1: La cella galvanica.

Tabella 1.: Potenziali di riduzione standard (range 298-308 K)

Semi-reazione	E° (V)
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ba}(\text{s})$	-2.912
$\text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sr}(\text{s})$	-2.899
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.868
$\text{Er}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Er}(\text{s})$	-2.000
$\text{Ti}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ti}(\text{s})$	-1.630
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}(\text{s})$	-1.185
$\text{V}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{V}(\text{s})$	-1.175
$\text{Cr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0.913
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.447
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0.403
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0.280
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.257
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.138
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.126
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.000
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0.151
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}^+(\text{aq})$	+0.153
$\text{Ge}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ge}(\text{s})$	+0.240
$\text{VO}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{V}^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.337
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.340
$\text{Tc}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Tc}(\text{s})$	+0.400
$\text{Ru}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ru}(\text{s})$	+0.455
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$	+0.535
$\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{U}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.612
$\text{PtCl}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pt}(\text{s}) + 4\text{Cl}^-(\text{aq})$	+0.755
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.770
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	+0.797
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Hg}(\text{l})$	+0.851
$2\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$	+0.920
$\text{Pt}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pt}(\text{s})$	+1.180
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.224
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.360
$\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Co}^{2+}(\text{aq})$	+1.920
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	+2.010

4-A1) Se a 30.00°C il quoziente di reazione (Q) relativo all'intera cella galvanica è uguale a 2.18×10^{-4} , la forza elettromotrice è +0.450 V. Calcola il valore del potenziale di riduzione standard (E°) e identifica il metallo "M".

Calcoli:

Il potenziale di riduzione standard di M èV
(Rispondi utilizzando 3 cifre decimali dopo la virgola)

Pertanto, la barra è costituita dal metallo "M" :.....

4-A2) Scrivi l'equazione bilanciata della reazione spontanea di riduzione della cella galvanica.

4-A3) La concentrazione ignota della soluzione di $M^{2+}(aq)$ nella cella (Figura 1) può essere determinata attraverso titolazione iodometrica. In una beuta vengono posti un'aliquota di 25.00 cm^3 di soluzione di $M^{2+}(aq)$ e un eccesso di KI. Sono richiesti 25.05 cm^3 di una soluzione di sodio tiosolfato 0.800 mol dm^{-3} per raggiungere il punto di equivalenza. Scrivi tutte le reazioni redox associate a questa titolazione e calcola la concentrazione della soluzione di $M^{2+}(aq)$.

Calcoli:

La concentrazione della soluzione di $M^{2+}(aq)$ è..... mol dm^{-3}

(rispondi utilizzando 3 cifre decimali dopo la virgola)

Se gli studenti non sono in grado di rispondere alla domanda, possono utilizzare 0.950 mol dm^{-3} come concentrazione della soluzione di M^{2+} per i successivi calcoli.

4-A4) In Figura 1, se nella semicella a idrogeno viene fatto gorgogliare idrogeno alla pressione di 0.360 bar e l'elettrodo di platino è immerso in 500 cm³ di soluzione tampone che contiene 0.050 mol di acido lattico (HC₃H₅O₃) e 0.025 mol di lattato di sodio (C₃H₅O₃Na), la forza elettromotrice misurata della cella galvanica è +0.534 V. Calcola il pH della soluzione tampone e la costante di dissociazione (K_a) dell'acido lattico a 30.00°C.

Calcoli per determinare il pH della soluzione tampone:

pH della soluzione tampone è
(fornisci il risultato con 2 cifre decimali dopo la virgola)

Se gli studenti non sono in grado di ricavare la risposta, possono utilizzare 3.46 come valore di pH della soluzione tampone per i calcoli successivi.

Calcoli per determinare la costante di dissociazione (K_a) dell'acido lattico:

La costante di dissociazione dell'acido lattico è.....

Problema 5

5% del totale

Problema 5 (5%)	A		B	C		D	Totale
	A1	A2		C1	C2		
Total	1	1	3	1	2	2	10
Score							

Problema 5: Fosfato e silicato nel terreno

La distribuzione e la localizzazione del fosforo nel terreno sono generalmente analizzate tramite estrazione sequenziale. L'estrazione sequenziale è condotta usando reagenti acidi o basici per frazionare il fosforo inorganico nel terreno. Campioni di terreno sono stati estratti e analizzati come segue:

Parte A. Determinazione del fosfato totale (PO_4^{3-}) e silicato (SiO_4^{4-})

5.00 grammi di un campione di terreno sono digeriti per dare un volume finale di 50.0 cm^3 di soluzione contenente il fosforo totale e il silicio. L'estratto è analizzato per la concentrazione totale di fosforo e per il silicio. Le concentrazioni di fosforo e silicio misurate sono 5.16 mg dm^{-3} e 5.35 mg dm^{-3} , rispettivamente.

5-A1) Determina la massa del PO_4^{3-} in mg per 1.00 g di terreno.

Calcoli:

1 g di terreno contiene $\text{PO}_4^{3-} =$ _____ mg (rispondi con 3 cifre decimali)

5-A2) Determina la massa del SiO_4^{4-} in mg per 1.00 g di terreno.

Calcoli:

1 g di terreno contiene $\text{SiO}_4^{4-} =$ _____ mg (rispondi con 3 cifre decimali)

Parte B. Determinazione del PO_4^{3-} disponibile nell'estratto acido

Il fosfato può essere analizzato usando il metodo del blu di molibdeno. Una mole di fosfato è convertita in una mole di composto blu contenente molibdeno. Questo metodo è usato per la determinazione del fosfato nell'estratto acido. L'assorbanza (A) e la trasmittanza (T) sono registrate a 800 nm. Il coefficiente di assorbimento molare del composto blu contenente molibdeno è $6720 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e tutte le misure sono fatte in una cuvetta di 1.00 cm.

La trasmittanza e l'assorbanza sono definite nelle seguenti equazioni:

$$T = I / I_0$$

$$A = \log (I_0 / I)$$

dove I è l'intensità della luce trasmessa e I_0 è l'intensità della luce incidente.

5-B1) Quando un campione contenente alte concentrazioni di fosfato è analizzato, viene utilizzata una soluzione di riferimento del composto blu contenente molibdeno $7.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ per aggiustare lo zero. La trasmittanza della soluzione del campione è stata misurata al valore di 0.55. Calcola la concentrazione di fosfato (mol dm^{-3}) nella soluzione del campione.

Calcoli:

Concentrazione di fosfato nel campione incognito = _____ mol dm^{-3}

Parte C. Determinazione del PO_4^{3-} e del SiO_4^{4-} nell'estratto alcalino

Sia gli ioni fosfato che silicato possono reagire con il molibdato in soluzione basica, producendo il molibdofosfato giallo e il molibdosilicato. La successiva riduzione con acido ascorbico produce composti di colore blu intenso contenenti molibdeno. Entrambi i complessi danno un massimo di assorbimento a 800 nm. L'aggiunta di acido tartarico aiuta a prevenire l'interferenza dei silicati durante la determinazione dei fosfati.

Due serie di campioni standard di fosfato sono trattate con e senza acido tartarico, mentre una serie di campioni standard di silicato non è trattata con acido tartarico. Le equazioni lineari ottenute da queste curve di calibrazione sono:

Condizioni	Equazioni lineari
Fosfato con e senza acido tartarico	$y = 6720x_1$
Silicato senza acido	$y = 868x_2$

y è l'assorbanza a 800 nm,

x_1 è la concentrazione di fosfato in mol dm^{-3} ,

x_2 è la concentrazione di silicato in mol dm^{-3}

I valori di assorbimento a 800 nm delle frazioni alcaline dell'estratto di terreno trattate con e senza acido tartarico sono 0.267 e 0.510, rispettivamente.

5-C1) Calcola la concentrazione di fosfato nell'estratto alcalino del terreno in mol dm^{-3} e calcola quella corrispondente del fosforo in mg dm^{-3} .

Calcoli:

Concentrazione di $\text{PO}_4^{3-} =$ _____ mol dm^{-3}

(rispondi con 2 cifre decimali)

Concentrazione di P = _____ mg dm^{-3}

(rispondi con 2 cifre decimali)

5-C2) Calcola la concentrazione di silicato del campione di terreno nella frazione alcalina in mol dm^{-3} e calcola quella corrispondente del silicio in mg dm^{-3} .

Calcoli:

Concentrazione di $\text{SiO}_4^{4-} =$ _____ mol dm^{-3}

(rispondi con 2 cifre decimali)

Concentrazione di Si = _____ mg dm^{-3}

(rispondi con 2 cifre decimali)

Parte D. Preconcentrazione dell'ammonio fosfomolibdato

Un campione acquoso di 100 cm^3 di ammonio fosfomolibdato $((\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$ è estratto con 5.0 cm^3 di un solvente organico. Il coefficiente di ripartizione fase organica-acqua (K_{ow}) è definito come il rapporto della concentrazione del composto nella fase organica (c_o) rispetto a quella acquosa (c_w). K_{ow} dell'ammonio fosfomolibdato è 5.0. Il coefficiente di assorbimento molare dell'ammonio fosfomolibdato nella fase organica è $5000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

5-D) Se l'assorbanza della fase organica è 0.200, calcola la massa totale del fosforo (in mg) nella soluzione acquosa originale del campione. Il cammino ottico della cuvetta è 1.00 cm.

Calcoli:

Quantità totale di P nella soluzione acquosa originale = _____ mg

Problema 6

6% del totale

Problema 6 (6%)	A		B			C		Totale
	A1	A2	B1	B2	B3	C1	C2	
Totale	3	8	4	3.5	5	2	4	29.5
Punteggio								

Problema 6: Ferro

Il Ferro (Fe) è il quarto elemento più abbondante sulla crosta terrestre ed è stato utilizzato dall'uomo per più di 5,000 anni.

Parte A.

Il ferro allo stato puro è facilmente ossidabile, questo limita la sua utilizzazione. L'elemento **X** è uno degli elementi utilizzati nelle leghe ed è addizionato al ferro per migliorare la sua resistenza all'ossidazione.

6-A1) Qui sotto sono riportate alcune informazioni sull'elemento **X**:

- (1) Nella prima ionizzazione viene rimosso un elettrone con numeri quantici $n_1 = 4 - l_1$.
- (2) Nella seconda ionizzazione viene rimosso un elettrone con numeri quantici $n_2 = 5 - l_2$.
- (3) La massa atomica di **X** è inferiore a quella del Fe.

Qual è l'elemento **X**?

(Rispondi scrivendo il simbolo appropriato secondo la tavola periodica.)

6-A2) Sia il Fe che **X** cristallizzano con una struttura cubica a corpo centrato. Assumendo per approssimazione che gli atomi di Fe siano sfere rigide, il volume occupato dagli atomi di Fe all'interno della cella elementare è $1.59 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$. Il volume della cella elementare di **X** è 0.0252 nm^3 . Una soluzione solida perfetta mediante sostituzione tra Fe e **X** può verificarsi se $\Delta R = \left(\frac{|R_X - R_{Fe}|}{R_{Fe}} \right) \times 100$ è minore o uguale a 15, dove R_X e R_{Fe} sono rispettivamente i raggi atomici di **X** e Fe. Possono **X** e Fe formare una soluzione solida perfetta mediante sostituzione? Mostra i tuoi calcoli. **Nessun punteggio verrà attribuito se non verranno mostrati i calcoli.** Il volume della sfera è $\frac{4}{3}\pi r^3$.

Risposta (Inserisci il segno di spunta ✓ nel riquadro appropriato.)

Si ($\Delta R \leq 15$) No ($\Delta R > 15$)

Calcoli:

$R_{Fe} = \dots\dots\dots \text{nm}$

$R_X = \dots\dots\dots \text{nm}$

$\Delta R = \dots\dots\dots$

Parte B.

Il ferro si ritrova nelle acque naturali sotto forma di $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, che ionizza a Fe^{2+} e HCO_3^- . Per rimuovere il ferro dall'acqua $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ viene ossidato a $\text{Fe}(\text{OH})_3$, un complesso insolubile che può essere filtrato ed eliminato.

6-B1) Fe^{2+} può essere ossidato con KMnO_4 in una soluzione basica per dare i precipitati di $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e MnO_2 . Scrivi l'equazione ionica bilanciata di questa reazione in una soluzione basica.

Sotto questa condizione gli ioni HCO_3^- sono convertiti a CO_3^{2-} . Scrivi l'equazione ionica bilanciata di questa reazione in una soluzione basica.

6-B2) Un composto covalente **A**, che contiene più di 2 atomi ed è un potenziale agente ossidante, può essere preparato mediante la reazione tra una molecola diatmica di un alogeno (Q_2) e NaQO_2 .



dove x , y e z sono i coefficienti della reazione bilanciata. Tra i composti binari tra idrogeno e alogeno HQ ha il punto di ebollizione più basso. Identifica **Q** e indica se **A** possiede un elettrone spaiato, disegna la struttura di Lewis del composto **A** con carica formale zero su tutti gli atomi.

(Rispondi scrivendo il simbolo appropriato secondo la tavola periodica.)

Q =

Struttura di Lewis del composto **A**

Qual è la geometria molecolare del composto **A**?

(Inserisci il segno di spunta ✓ nel riquadro appropriato.)

lineare piegata ciclica

tetraedrica trigonale planare altro

6-B3) Il composto **D** è un agente ossidante instabile che può essere utilizzato per rimuovere $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ dalle acque naturali. Esso consiste degli elementi **G**, **Z** e idrogeno e il numero di ossidazione di **Z** è +1. In questo composto l'idrogeno è legato all'elemento che, tra quelli presenti, ha la maggiore elettronegatività. Qui sotto sono riportate alcune informazioni sugli elementi **G** e **Z**:

- (1) **G** esiste nel suo stato normale come una molecola biatomica G_2 .
- (2) **Z** ha un protone in meno rispetto all'elemento **E**. **E**, in condizioni standard, esiste come gas. Z_2 è un solido volatile.
- (3) Il composto EG_3 ha una forma piramidale.

Identifica gli elementi **G** e **Z** e disegna una struttura molecolare del composto **D**.

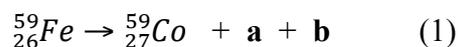
(Rispondi scrivendo il simbolo appropriato secondo la tavola periodica.)

G = **Z** =

Struttura molecolare del composto **D**

Parte C.

^{59}Fe è un isotopo radiofarmaceutico che è utilizzato nello studio del metabolismo del ferro nella milza. Questo isotopo decade a ^{59}Co nel modo seguente:



6-C1) Indica cosa rappresentano **a** e **b** nell'equazione (1). (Inserisci i segni di spunta ✓ nei riquadri appropriati.)

protone	neutrone	beta	positrone	alpha	gamma

6-C2) Considera l'equazione (1), se l'isotopo ^{59}Fe è lasciato per 178 giorni, che corrispondono a n volte il suo tempo di dimezzamento ($t_{1/2}$), il rapporto molare di ^{59}Co su ^{59}Fe è 15:1. Se n è un numero intero, qual è il tempo di dimezzamento in giorni di ^{59}Fe ? Mostra i tuoi calcoli.

Calcoli:

Tempo di dimezzamento di ^{59}Fe =giorni (1 cifra decimale)

Problema 7

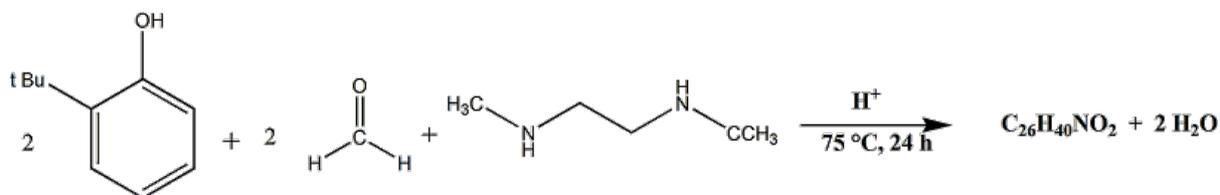
6% del totale

Problema 7 (6%)	A					Totale
	A1	A2	A3	A4	A5	
Totale	4.5	1.5	6	6	2	20
Punteggio						

Problema 7: Puzzle di Strutture Chimiche

I complessi del titanio sono stati investigati per la loro attività antitumorale. È stato dimostrato che vi sono diversi fattori che ne influenzano la potenza, inclusi l'isomerismo e le dimensioni. Questo problema si interessa della sintesi e della caratterizzazione di alcuni complessi del titanio.

7-A1) La reazione di 2 equivalenti di 2-*tert*-butilfenolo, 2 equivalenti di formaldeide, e *N,N'*-dimetiletilene-1,2-diammina, sotto condizioni acide a 75 °C, fornisce tre prodotti principali con la stessa formula molecolare $C_{26}H_{40}N_2O_2$, come mostrato nell'equazione sottostante. Disegna la struttura di ogni prodotto.

**Prodotto 1:****Prodotto 2:**

Prodotto 3:

7-A2) Se come substrato viene utilizzato 2,4-di-*tert*-butilfenolo invece del 2-*tert*-butilfenolo e si mantiene la stessa stechiometria della reazione in **7-A1**), si ottiene un solo prodotto **X**. Disegna la struttura di **X**.

La reazione tra il composto **X** di **7-A2**) e $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ [^iPr = isopropil] (in dietil etere, temperatura ambiente e atmosfera inerte) fornisce il complesso esa-coordinato del Ti **Y**, sotto forma di un solido cristallino giallo, e isopropanolo.



Gli spettri UV-Vis di **X**, $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, e **Y** rivelano che solo il composto **Y** ha un assorbimento a $\lambda = 370 \text{ nm}$. Variando i volumi di **X** e di $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, ognuno con una concentrazione di 0.50 mol dm^{-3} , e utilizzando benzene come solvente, si ottengono i valori di assorbanza a $\lambda = 370 \text{ nm}$ riportati nella tabella sottostante:

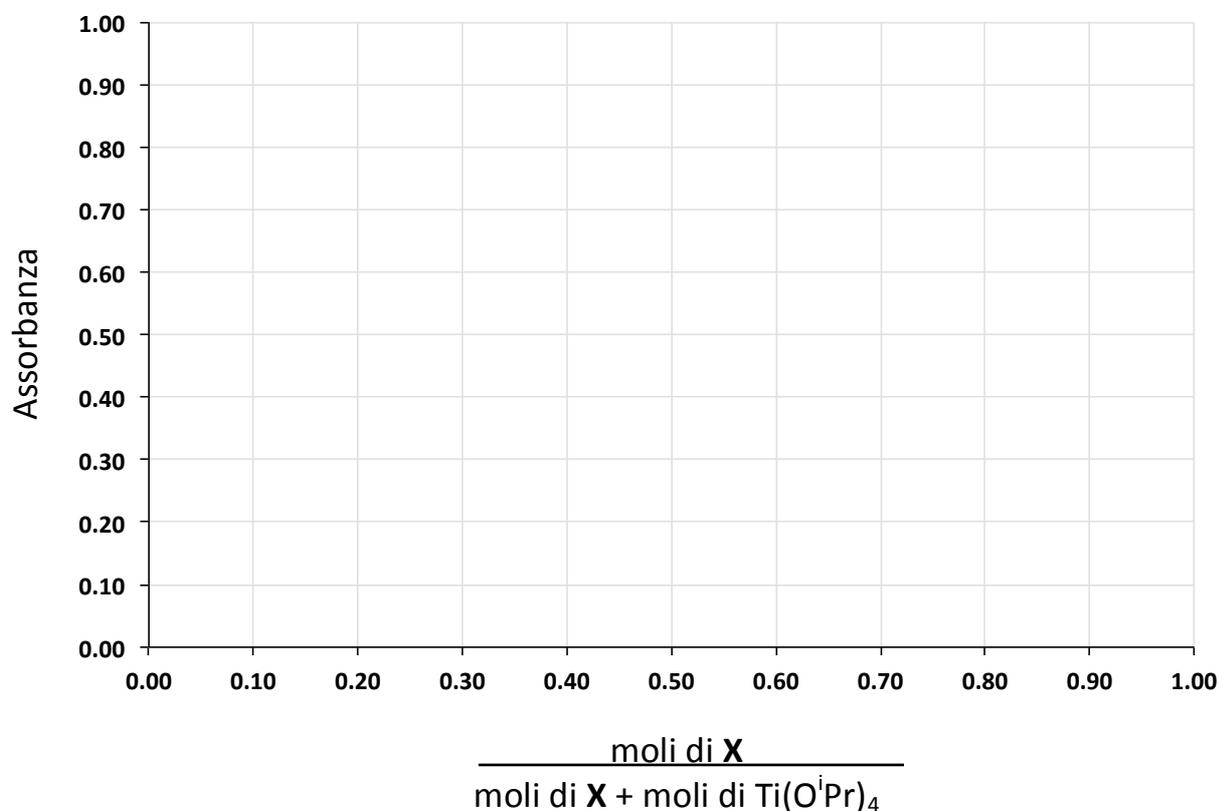
Volume di X (cm^3)	Volume di $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (cm^3)	Volume di benzene (cm^3)	Assorbanza
0	1.20	1.80	0.05
0.20	1.00	1.80	0.25
0.30	0.90	1.80	0.38
0.50	0.70	1.80	0.59
0.78	0.42	1.80	0.48
0.90	0.30	1.80	0.38
1.10	0.10	1.80	0.17
1.20	0	1.80	0.02

7-A3) Inserisci i valori appropriati nella tabella sottostante.

$\frac{\text{moli di X}}{\text{moli di X} + \text{moli di Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4}$	Assorbanza
	0.05
	0.25
	0.38
	0.59
	0.48
	0.38
	0.17
	0.02

(2 cifre decimali)

Traccia un grafico che mostra la relazione tra $\frac{\text{moli di X}}{\text{moli di X} + \text{moli di Ti(O}^i\text{Pr)}_4}$ e assorbanza nello spazio sottostante.

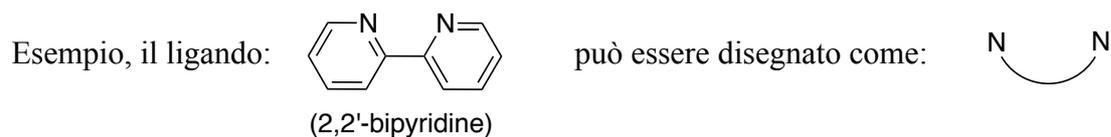


Il valore di $\frac{\text{moli di X}}{\text{moli di X} + \text{moli di Ti(O}^i\text{Pr)}_4}$ che massimizza la quantità di prodotto **Y** rappresenta la stechiometria di **X** nella formula chimica di **Y**. Basandoti sul grafico ricavato sopra, qual è il rapporto molare Ti:**X** nel complesso **Y**?

Il rapporto molare Ti:**X** nel complesso **Y** è

7-A4) Il complesso del Ti **Y** è esa-coordinato. Lo spettro IR di **Y** non contiene una larga (broad) banda di assorbimento nel range 3200–3600 cm^{-1} . **Y** esiste sotto forma di tre diastereomeri. Ignorando la stereochimica agli atomi di N, disegna chiaramente le strutture di tutti i tre diastereomeri.

Nota: Non devi disegnare la struttura completa del ligando. Identifica solo gli atomi donatori che sono coinvolti nella coordinazione con il titanio e indica schematicamente la porzione molecolare del ligando tra gli atomi donatori con una linea curva, come nell'esempio seguente:



Se non hai individuato la struttura di **X in 7-A2), usa il seguente ligando simbolico per rappresentare **X** nelle risposte sottostanti (**A** e **Z** sono atomi donatori):



Diastereomero 1:

Diastereomero 2:

Diastereomero 3:

7-A5) Sotto certe condizioni, la reazione mostrata nell'**equazione 1** fornisce solo un diastereomero di **Y**. Assumendo che le strutture di **Y** sono "fisse" (nessun movimento intramolecolare), lo spettro ^1H NMR di **Y** in CDCl_3 mostra quattro singoletti, che corrispondono ai gruppi *tert*-butilici, a δ 1.25, 1.30, 1.66 e 1.72. Disegna una struttura dell'unico possibile diastereomero di **Y**.

(Non devi disegnare la struttura completa del ligando. Identifica solo gli atomi donatori che sono coinvolti nella coordinazione e indica schematicamente la porzione molecolare del ligando tra gli atomi donatori con una linea curva, come mostrato in **7-A4**))

Problema 8

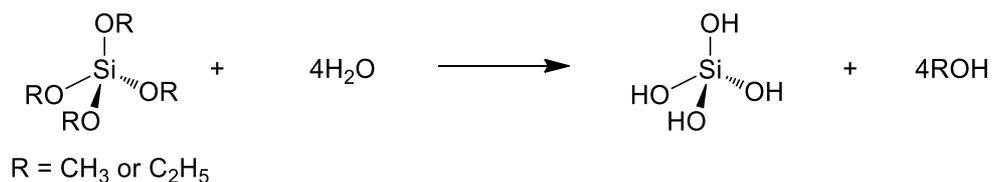
5% del totale

Problema 8 (5%)	A					Totale
	A1	A2	A3	A4	A5	
Totale	6	5.5	3	4	1.5	20
Punteggio						

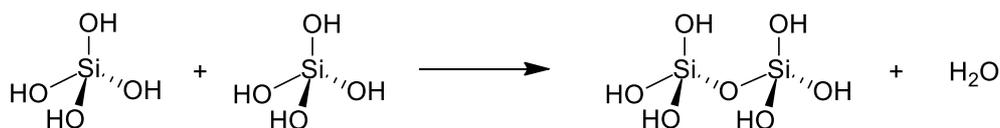
Problema 8: La Superficie di Silice

La silice esiste in varie forme, come la amorfa e la cristallina. La silice può essere sintetizzata attraverso un processo sol-gel usando silico-alcossidi come il tetrametossisilano (TMOS) e il tetraetossisilano (TEOS) come indicato sotto:

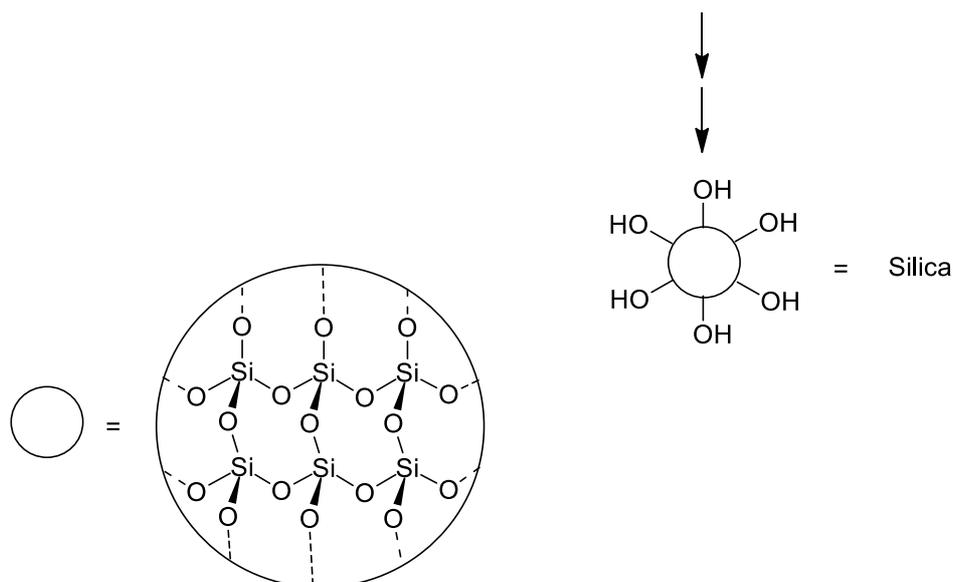
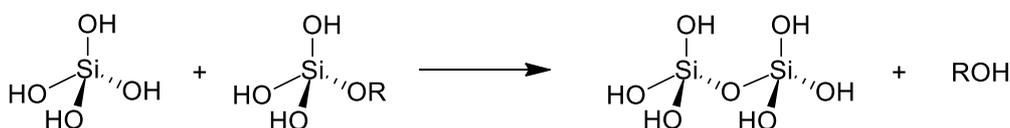
a. Idrolisi



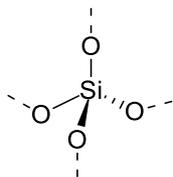
b. Condensazione con rimozione di acqua



c. Condensazione con rimozione di alcol

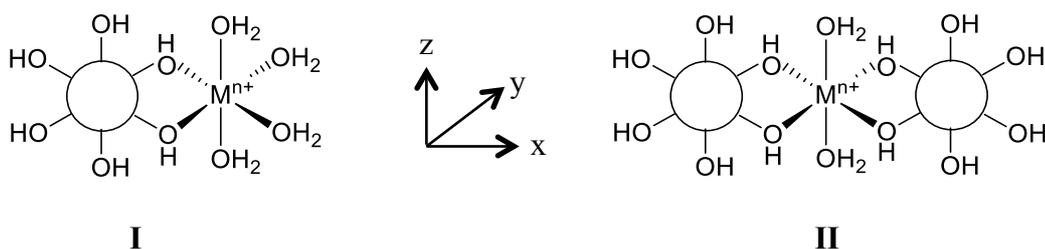


Nella silice, tutti gli atomi di silicio sono legati tetraedricamente a quattro atomi di ossigeno creando un solido tridimensionale. L'intorno chimico del silicio nella silice è mostrato sotto:



8-A1) Tre intorni chimici del silicio (simili a quello dell'esempio di sopra) sono comunemente presenti sulla **superficie** della silice. Le tre strutture degli intorni chimici del silicio vanno disegnate nei riquadri sottostanti.

La silice può essere usata come un buon adsorbente per i metalli presenti nelle acque. La struttura ipotizzata per un complesso silice-metallo è la seguente:



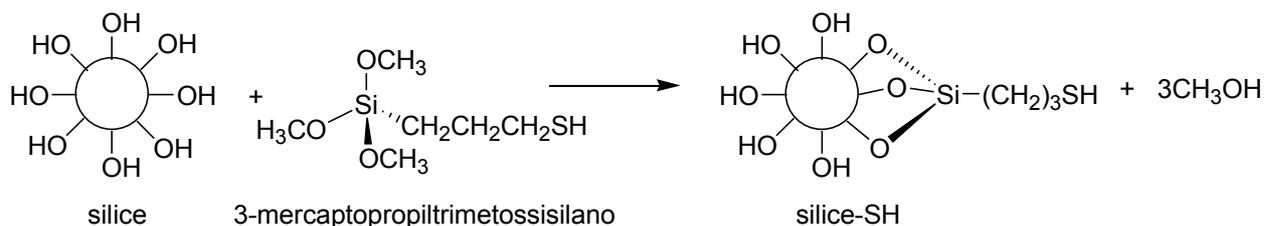
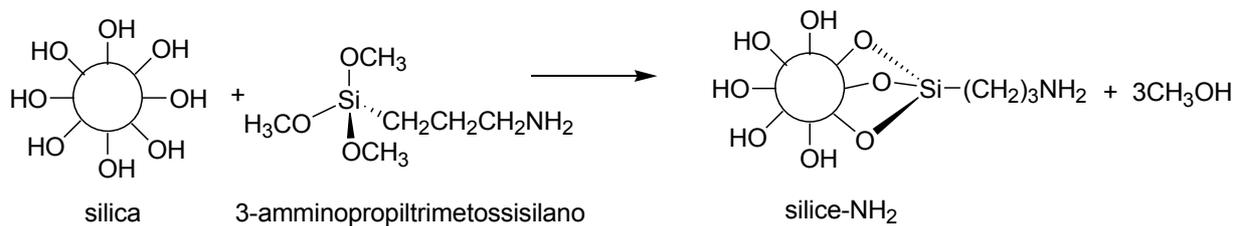
8-A2) Dopo che il Cu^{2+} è stato adsorbito, il colore della silice cambia da bianco a blu pallido. Lo spettro nel visibile mostra una banda di assorbimento larga (con una spalla) a $\lambda_{\text{max}} = 550$ nm. Se il Cu^{2+} lega con la silice adotta una struttura simile alla **II**. Disegna il diagramma di splitting degli orbitali d dello ione Cu^{2+} includendo la notazione degli orbitali d nel complesso e **specifica** la(le) corrispondente(i) transizione(i) per l'assorbimento nel visibile.

Il diagramma di splitting:

La(e) transizione(i) elettronica(che) corrispondente(i)
(indica gli orbitali d a più bassa e a più alta energia)

8-A3) Se gli ioni dei metalli della prima riga di transizione formano complessi con la silice analoghi a quello del Cu^{2+} , quale metallo(i) avrà(nno) transizione(i) elettroniche analoghe a quelle del Cu^{2+} ? Lo ione(i) metallico(i) deve(devono) essere nello stato di ossidazione +2 o +3. Tieni presente che i gruppi silanolici (Si-OH) e l'acqua sono deboli ligandi.

Comunque, la silice è generalmente legata in maniera aspecifica a vari tipi di ioni metallici. Per aumentarne la selettività, è stata effettuata una modifica della superficie della silice funzionalizzandola con varie molecole organiche, come i 3-amminopropiltrimetossisilani e i 3-mercaptopropiltrimetossisilani.

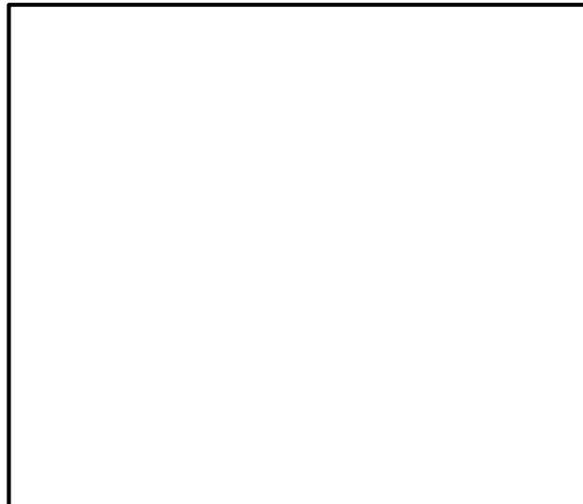


8-A4) Se il Hg^{2+} lega solo ai siti di legame con lo zolfo nella silice-SH, si forma un complesso simmetrico di $[\text{Hg}(\text{silica-SH})_2]^{2+}$. Disegna la struttura del complesso $[\text{Hg}(\text{silica-SH})_2]^{2+}$, specifica la direzione degli assi di legame, e inoltre disegna il corrispondente splitting dei corrispondenti orbitali d . (Puoi usare R-SH invece di disegnare tutta la struttura della silice-SH.)

La struttura:



diagramma di splitting degli orbitali d :



8-A5) Specifica vero o falso per le seguenti affermazioni:

a) in $[(\text{Hg}(\text{silica-SH})_x)]^{2+}$ si verifica una transizione $d-d$

Vero

Falso

b) $[(\text{Cu}(\text{silica-NH}_2)_x)]^{2+}$ dovrebbe avere un colore simile agli altri ammino-complessi del rame(II) con cui condivide una geometria simile.

Vero

Falso

c) Negli spettri di assorbimento del visibile, la λ_{max} del complesso $[(\text{Cu}(\text{silica-NH}_2)_x)]^{2+}$ è maggiore di quella del complesso $[(\text{Cu}(\text{silica-OH})_x)]^{2+}$.

Vero

Falso

Problema 9

6% del totale

Problema 9 (6%)	A			Totale
	A1	A2	A3	
Totale	6	6	11	23
Punteggio				

Problema 9: Verso l'ignoto

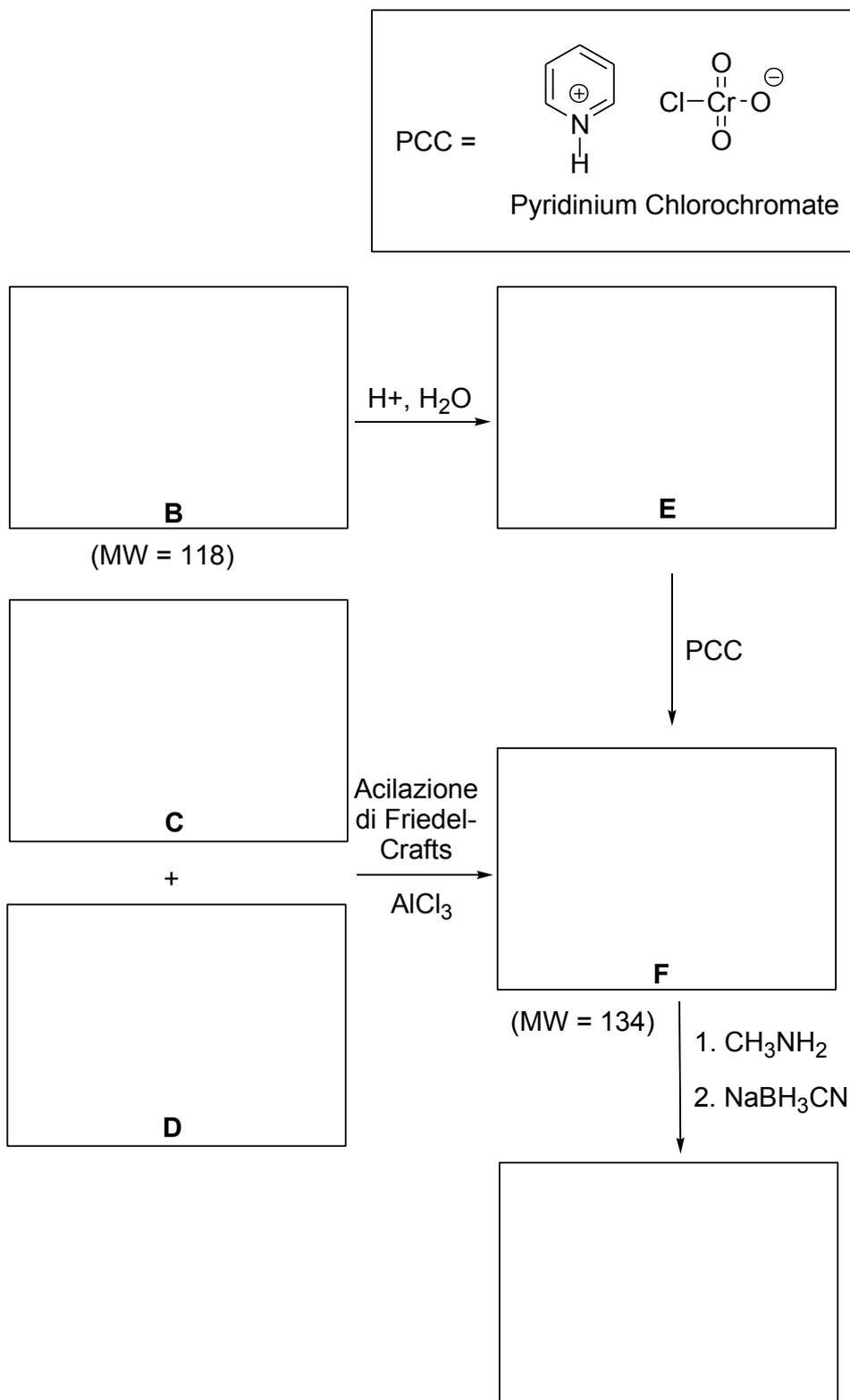
9-A1) Il composto organico **A** è **chirale**, contiene solo tre elementi e ha una massa molecolare (MW) di 149 (arrotondato alla cifra intera).

Lo spettro ^1H NMR del composto **A** mostra, tra tutti i protoni, tre tipi di protoni aromatici, e il suo spettro ^{13}C NMR mostra otto segnali, quattro dei quali sono nel range 120-140 ppm.

Il composto **A** può essere preparato trattando un composto carbonilico con metilammina seguita da NaBH_3CN . Disegna tutte le possibili strutture del composto **A**. Non è richiesto di indicare la stereochimica, quindi non includere stereoisomeri.

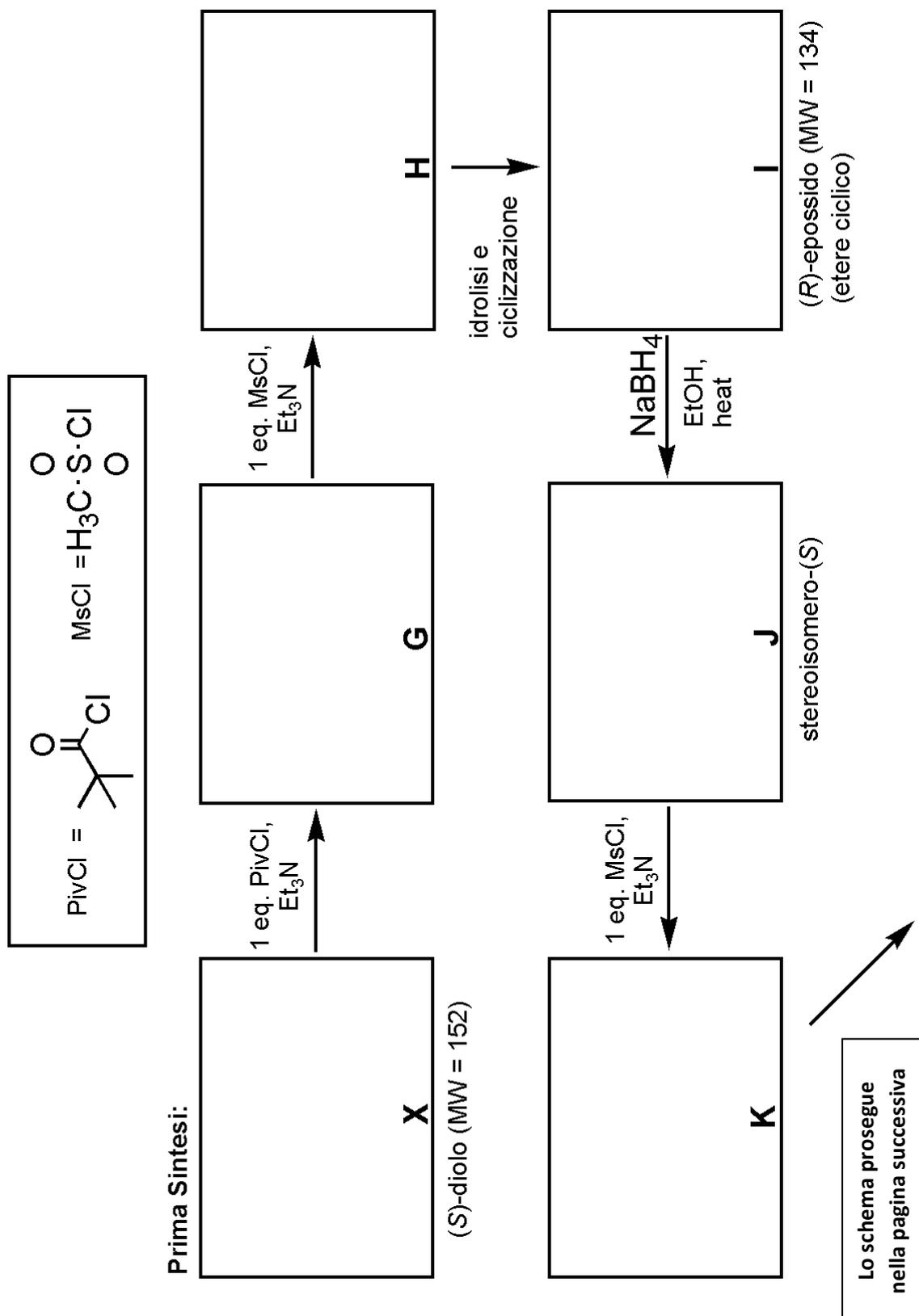
A1	A2	A3
-----------	-----------	-----------

9-A2) Uno degli isomeri di posizione del composto A (strutture **A1**, **A2** o **A3**) può essere sintetizzato dal composto B o dai composti C e D, come mostrato nel diagramma di sotto. Disegna le strutture dei composti **B-F** e l'isomero di posizione del composto A.



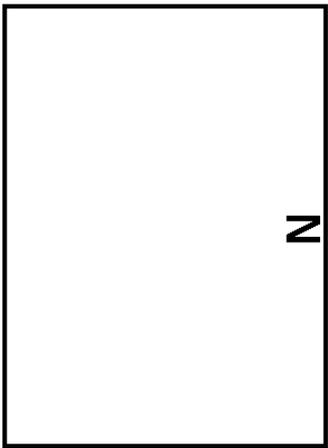
Corrisponde alla struttura
corretta tra **A1-A3**

9-A3) Il composto **A** è lo stereoisomero (*R*) di una delle strutture **A1-A3**. Si può preparare dai dioli vicinali **X** e **Y**, come mostrato nel diagramma di sotto. Ambedue i dioli sono isomeri strutturali, e ognuno contiene un carbonio in meno rispetto al composto **A**. Disegna le strutture dei composti **G-N**, **X**, **Y** e lo stereoisomero (*R*) del composto **A**. Devi indicare la stereochimica di tutti i composti.

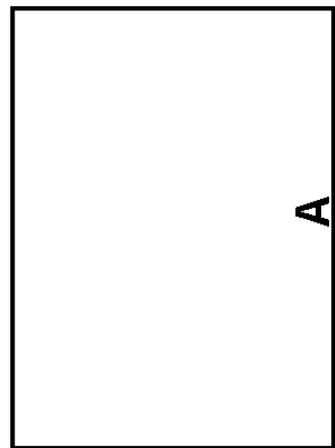


Lo schema prosegue
dalla pagina precedente

CH_3NH_2 eccesso,
calore

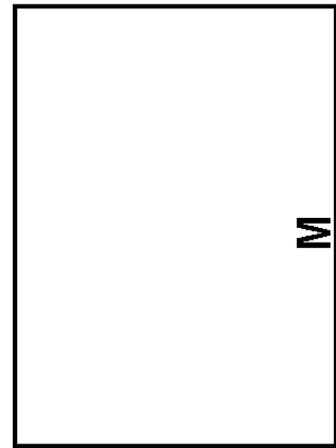


1. $\text{Cl}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^-$
base
2. LiAlH_4
then workup



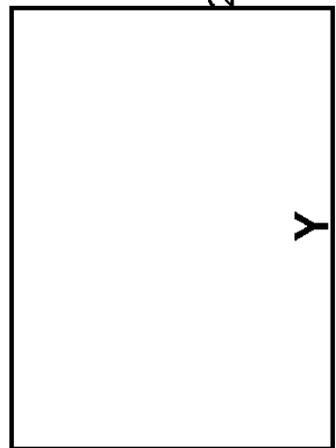
stereoisomero (*R*)
di **A1**, **A2** or **A3**

apertura dell'anello
per idrogenolisi



(*R,R*)-aziridina
(ammina ciclica)

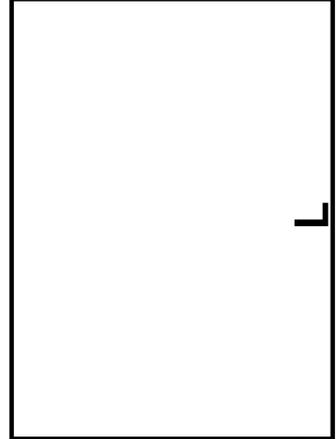
Seconda Sintesi:



(*1S,2S*)-diolo (MW = 152)

1. SOCl_2 ,
 Et_3N
2. NaN_3 ,
acetone,
 H_2O , calore

PPh_3



(*1R,2S*)-azido alcol

Problema 10

7% del totale

Problema 10 (6%)	A	B		Totale
	A1	B1	B2	
Totale	20.5	4	5.5	30
Punteggio				

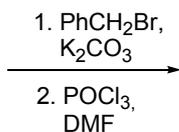
Problema10: Sintesi Totale degli Alcaloidi

Gli alcaloidi sono una classe di prodotti naturali contenenti azoto. Hanno un grande interesse per la loro complessità strutturale e potente attività biologica. Due esempi rappresentativi di alcaloidi – il sauristolattame e la pancratistatina – sono utilizzati nei seguenti quesiti.

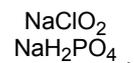
Parte A

Il sauristolattame ha una forte citotossicità contro vari linee di cellule tumorali. Può essere preparato attraverso la seguente sequenza sintetica. (Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ è stato acquisito in CDCl_3 a 300 MHz.)

10-A1) Disegna le strutture dei composti **A-G** della sequenza nei riquadri della pagina successiva.



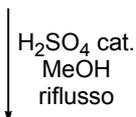
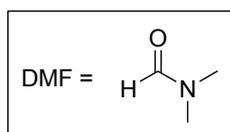
A



B

C₁₆H₁₆O₃
 Il prodotto ha due anelli aromatici,
 di cui uno monosostituito e
 l'altro tetrasostituito con due singoletti
 nell'¹H-NMR

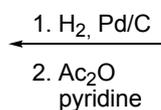
Forte assorbimento IR nella regione a
 1725-1700 cm⁻¹ e una banda IR larga
 da 3300 a 2500 cm⁻¹



E



D

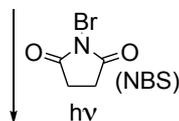


C

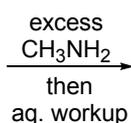
Segnali ¹H-NMR di tutta la molecola:
 7.59 (s, 1H), 3.88 (s, 3H),
 3.87 (s, 3H), 2.68 (s, 3H),
 2.35 (s, 3H)

Oltre alla zona dell'aromatico, ci sono
 segnali ¹H-NMR nella regione 0-6 ppm:
 3.87 (s, 3H), 3.84 (s, 3H),
 2.63 (s, 3H), 2.31 (s, 3H)

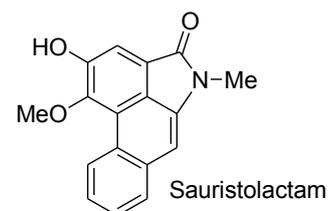
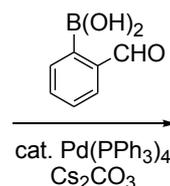
Forte assorbimento IR nella regione
 a 1750 - 1735 cm⁻¹



F



G



C₁₂H₁₂Br₂O₅
 segnali ¹H-NMR di tutta la molecola:
 7.74 (s, 1H), 5.19 (s, 2H),
 3.93 (s, 3H), 3.91 (s, 3H),
 2.36 (s, 3H)

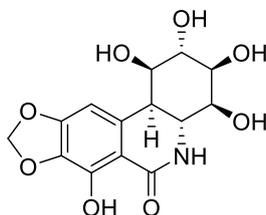
C₁₀H₁₀BrNO₃
 Segnali ¹H-NMR di tutta la molecola:
 7.40 (s, 1H), 4.22 (s, 2H),
 3.98 (s, 3H), 3.19 (s, 3H)
 e un protone scambiabile con D₂O

Le strutture di A-G.

A	B
C	D
E	F
	G

Parte B

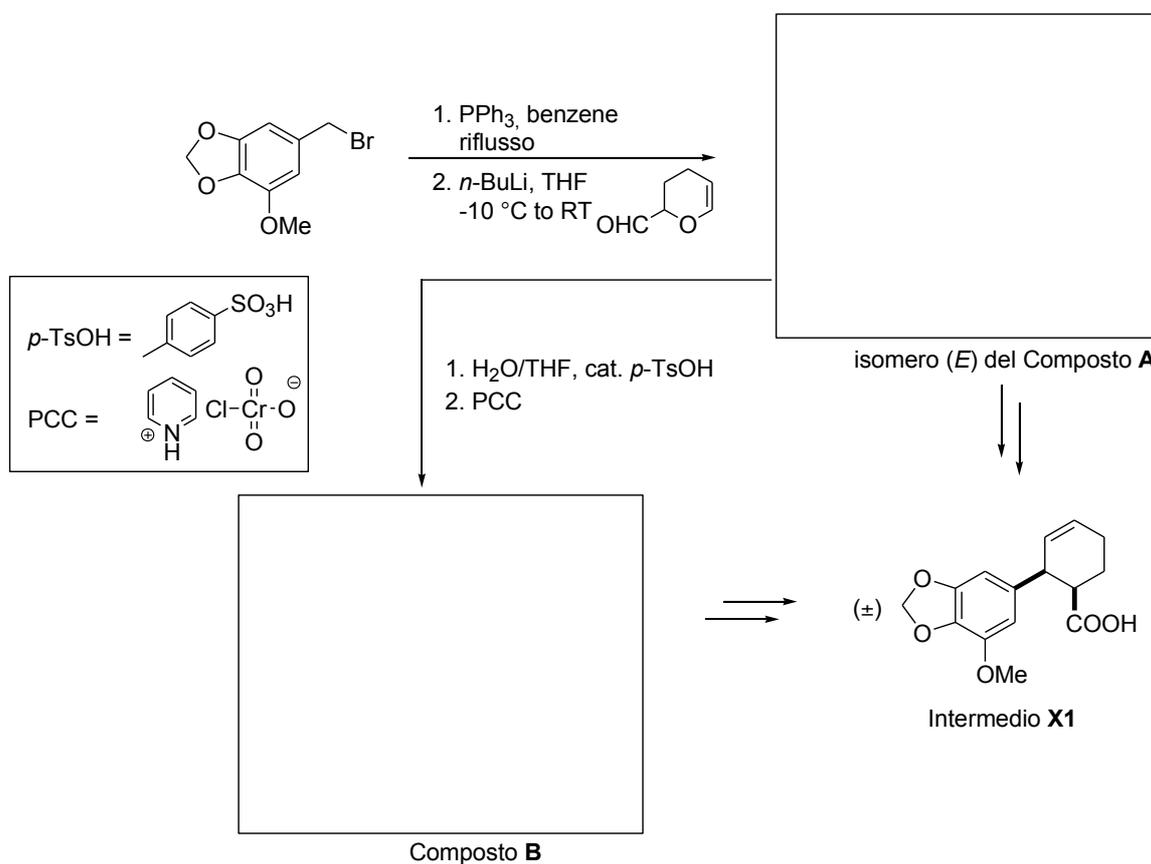
La pancratistatina, isolata da una pianta nativa delle Hawaii, *spider lily*, ha una forte attività antitumorale *in vitro* e *in vivo* oltre che un'eccellente attività antivirale.



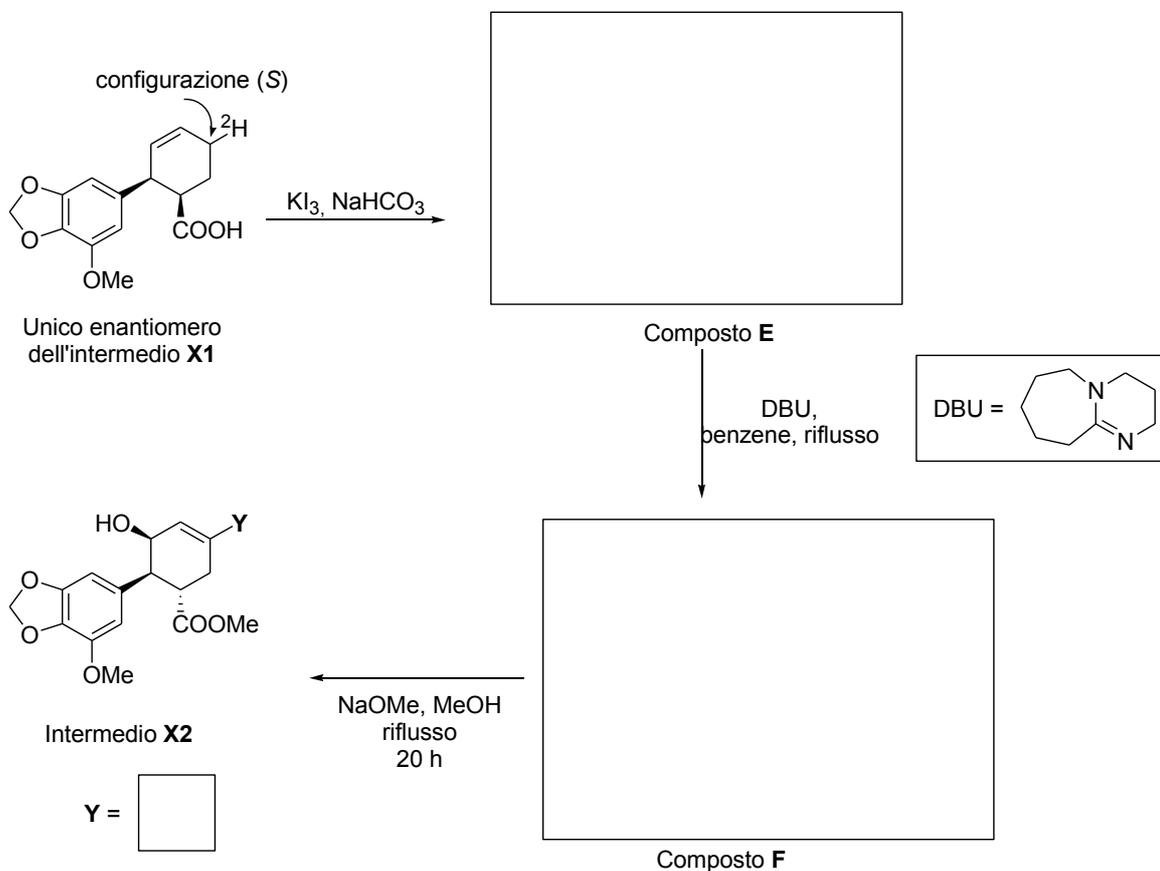
Pancratistatin

La pancratistatina può essere sintetizzata attraverso gli intermedi **X1** e **X2**. La sintesi di questi intermedi è mostrata nei seguenti schemi.

10-B1) Disegna le strutture di **A** e **B**.



10-B2) L'intermedio **X1** (un singolo enantiomero con la stereochimica mostrata) è marcato con deuterio con la configurazione mostrata sotto; proponi la struttura a sedia 3-D del composto **E** e la struttura del composto **F** con la stereochimica. **Y** è un protone (^1H) o un deuterio (^2H)?



Problema 11

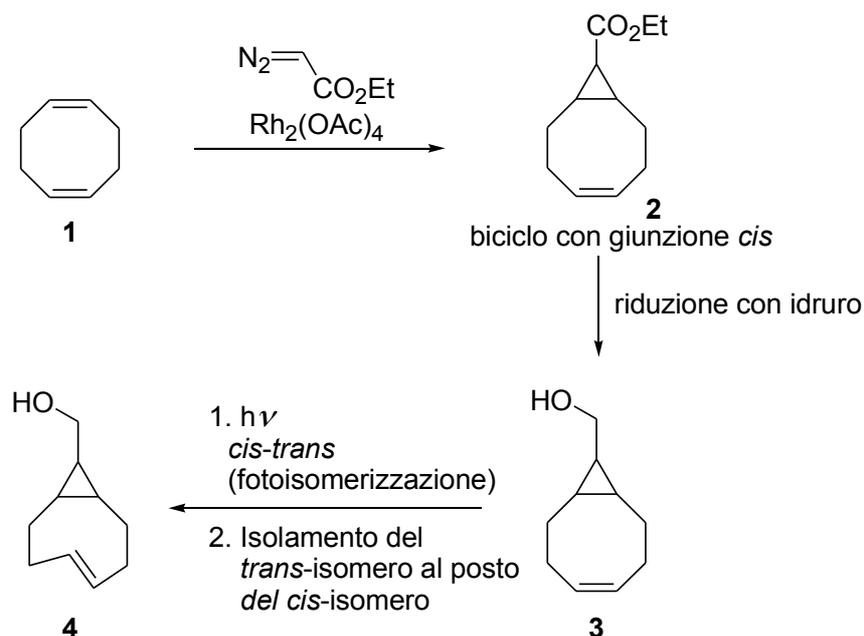
2% del totale

Problema 11 (2%)	A		Totale
	A1	A2	
Totale	10	2	12
Punteggio			

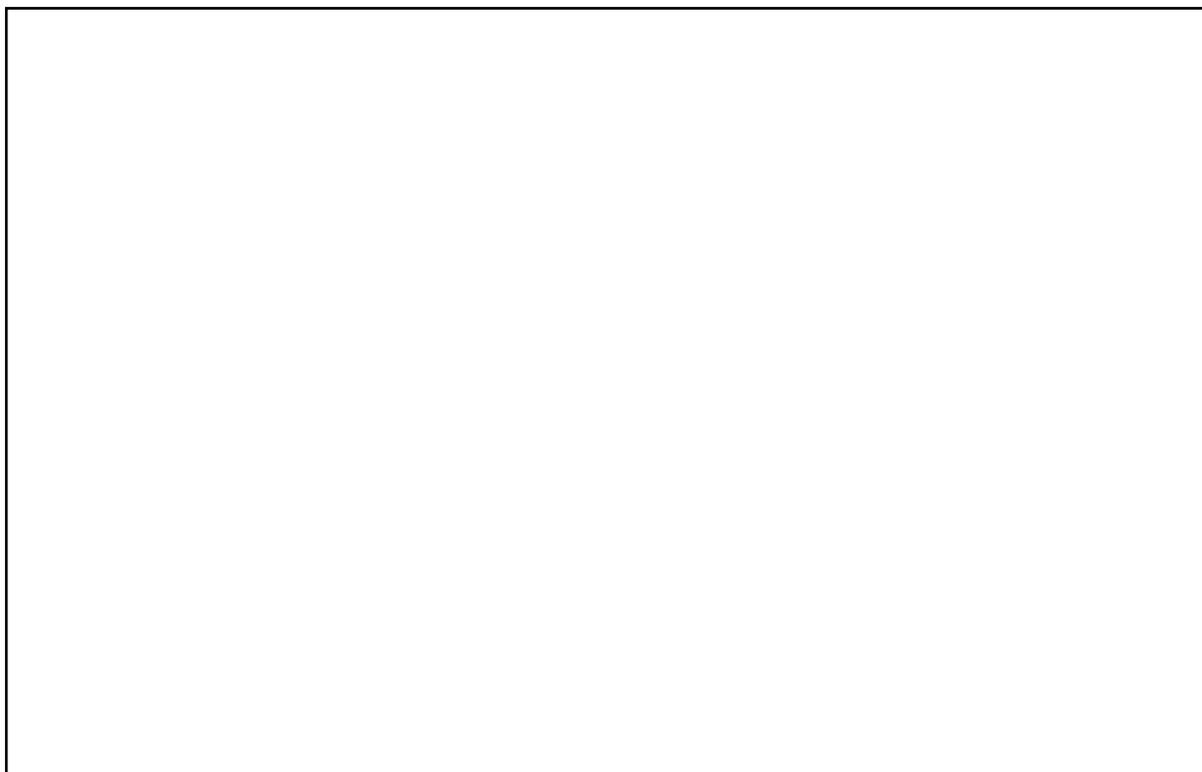
Problema 11: Twist & Chiralità

Il *trans*-Cicloottene ha un piano chirale e un'alta barriera di racemizzazione. Il doppio legame del *trans*-cicloottene è *twisted*, e come risultato la molecola mostra una reattività inusuale nelle reazioni di cicloaddizione.

Nel 2011, Fox e collaboratori hanno sviluppato una sintesi fotochimica con una varietà di derivati del *trans*-cicloottene. Il processo non è stereocontrollato e lo schema sintetico è il seguente:



11-A1) Disegna tutti i possibili stereoisomeri del composto **3** che si possono ottenere dalla riduzione del composto **2**. Non è necessario assegnare la configurazione *R,S*.



11-A2) Se uno degli stereoisomeri del composto **3** è convertito nel composto **4**, quanti stereoisomeri del composto **4** si otterranno?

Numero dei possibili stereoisomeri del composto **4** =

Se c'è più di uno stereoisomero, è possibile separare gli stereoisomeri ottenuti per il composto **4** attraverso cromatografia achirale?

Sì No