

19<sup>th</sup> – 29<sup>th</sup> Luglio 2018

Bratislava, SLOVAKIA

Prague, CZECH REPUBLIC

---

[www.50icho.eu](http://www.50icho.eu)

## Problemi della prova teorica

<b>Nazione:</b>	Italy
<b>Nome e Cognome:</b>	Luca Spagnoletti
<b>Codice Studente:</b>	ITA-3
<b>Lingua:</b>	Italiano



## 50<sup>th</sup> IChO 2018

International Chemistry Olympiad  
SLOVAKIA & CZECH REPUBLIC

BACK TO WHERE IT ALL BEGAN



## Indice dei contenuti

Istruzioni.....	2
Costanti fisiche ed equazioni.....	3
Problema 1. DNA .....	5
Problema 2. Rimpatrio di resti nel Medioevo .....	11
Problema 3. Elettro-mobilità emergente .....	19
Problema 4. Cromatografia in colonna del rame radioattivo .....	26
Problema 5. Granato Boemo .....	31
Problema 6. Andar per funghi.....	37
Problema 7. Cidofovir .....	43
Problema 8. Caryophyllene .....	50



## Istruzioni

- Questo fascicolo d'esame contiene 57 pagine.
- Puoi iniziare a lavorare non appena verrà dato il comando di **Start**.
- Hai a disposizione **5 ore** per completare l'esame.
- Tutti i risultati e le risposte devono essere riportate in modo chiaro e preciso **a penna nei riquadri appositamente creati** sui fogli d'esame. Le risposte che saranno scritte al di fuori dei boxes di risposta non verranno valutate.
- Ti verranno forniti 3 fogli da utilizzare come brutta. Se te ne servono di più, puoi utilizzare il retro dei fogli del fascicolo d'esame. Ricorda che **nulla presente al di fuori dei boxes verrà valutato**.
- La tavola periodica e lo spettro della luce visibile non fanno parte di questo fascicolo e verranno forniti separatamente.
- Utilizza solo la penna e la calcolatrice fornite.
- **La versione ufficiale in inglese** del fascicolo d'esame è disponibile su richiesta e dev'essere utilizzata solo a scopi chiarificatori.
- Se hai bisogno di lasciare la sala d'esame (per utilizzare il bagno, bere o mangiare uno snack), solleva la tua card blu IChO e il supervisore d'esame verrà per accompagnarti fuori.
- Il supervisore di esame ti avviserà a 30 minuti dal comando di **Stop**.
- Devi interrompere il tuo lavoro immediatamente quando viene annunciato il segnale di **Stop**. Se dovessi continuare a lavorare o scrivere anche solo per mezzo minuto, la tua prova teorica verrà annullata.
- Dopo che il comando di **Stop** verrà dato, riponi il tuo fascicolo d'esame nella apposita busta e aspetta seduto al tuo posto. Il supervisore dell'esame verrà a recuperare la busta.



## Costanti fisiche ed equazioni

Costante di Avogadro:	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Costante universale dei gas:	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Velocità della luce:	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Costante di Planck:	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Costante di Faraday:	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Pressione standard:	$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Pressione normale (atmosferica):	$p_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
Zero della scala Celsius:	$273.15 \text{ K}$
Massa dell'elettrone:	$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Unità di massa atomica:	$u = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Ångström:	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Elettronvolt:	$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
Watt:	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
Equazione dei gas ideali:	$pV = nRT$
Prima legge della termodinamica:	$\Delta U = q + W$
Potenza elettrica:	$P = UI$ dove $U$ è il voltaggio e $I$ è l'intensità di corrente
Entalpia:	$H = U + pV$
Energia libera di Gibbs:	$G = H - TS$ $\Delta G^\circ = -RT \ln K = -zFE_{\text{cell}}^\circ$ $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$
Quoziente di reazione $Q$ Per la reazione $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ :	$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$
Variazione di entropia:	$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$ dove $q_{\text{rev}}$ è il calore reversibile
Variazione di calore con $c_m$ temperatura-indipendente:	$\Delta q = n c_m \Delta T$ dove $c_m$ è il calore specifico molare
Equazione di Van 't Hoff:	$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H_m}{RT^2} \Rightarrow \ln \left( \frac{K_2}{K_1} \right) = -\frac{\Delta_r H_m}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$



Equazione di Henderson–Hasselbalch:  $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$

Equazione di Nernst–Peterson:  $E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$

Energia di un fotone:  $E = \frac{hc}{\lambda}$

Relazioni dell' $E$  in eV e in J:  $E/\text{eV} = \frac{E/\text{J}}{q_e/\text{C}}$

Legge di Lambert–Beer:  $A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l c$

Numero d'onda:  $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

Massa ridotta  $\mu$  per la molecola AX:  $\mu = \frac{m_A m_X}{m_A + m_X}$

Energia dell'oscillatore armonico:  $E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2}\right)$

Equazione di Arrhenius:  $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$

Legge cinetica integrata:

Ordine zero:  $[A] = [A]_0 - kt$

Primo ordine:  $\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$

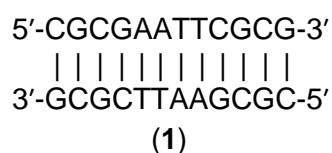
Secondo ordine:  $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$



<b>Problema 1 della prova pratica</b> 7% del totale	Quesito	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	<b>Totale</b>
	Punti	5	5	4	12	12	24	<b>62</b>
	Punteggio							

## Problema 1. DNA

Le sequenze palindrome sono una classe interessante di DNA. In un doppia elica palindroma di DNA (dsDNA), la sequenza di un filamento nella direzione 5'→3' corrisponde a quella del filamento complementare letta nella stessa direzione. Quindi, un dsDNA palindromo consiste di due filamenti identici e complementari. Un esempio è il dodecanucleotide di Drew-Dickerson (1):



- 1.1 Quanti diversi dodecanucleotidi a doppia elica di DNA palindromo esistono (cioè tratti di dsDNA composto da dodici paia di basi)?

- 1.2 Quanti diversi undecanucleotidi a doppia elica di DNA palindromo esistono (cioè tratti di dsDNA composto da undici paia di basi)?



La temperatura di fusione del dsDNA,  $T_m$ , è definita come la temperatura a cui il 50% della quantità originaria di doppia elica di DNA è dissociata in filamenti separati.

- 1.3 Considera il dodecanucleotide di Drew–Dickerson (1). Assumi che la coppia di basi G–C contribuisca maggiormente alla stabilità del DNA duplex rispetto alla coppia A–T. Qual è la probabilità che la sua  $T_m$  aumenti quando una singola coppia di basi selezionata a caso è sostituita da una coppia G–C?

Probabilità

Analizziamo la termodinamica di formazione della doppia elica di DNA da singoli filamenti e la sua dipendenza rispetto alla lunghezza del DNA e alla temperatura. La costante di equilibrio di associazione dei singoli filamenti per formare dsDNA differisce tra sequenze palindrome e non-palindrome di dsDNA. Una soluzione di dsDNA con concentrazione iniziale pari a  $c_{\text{init}} = 1.00 \times 10^{-6}$  mol dm<sup>-3</sup> viene riscaldata alla  $T_m$  fino a raggiungere l'equilibrio.

- 1.4 Calcola la costante di equilibrio di **associazione** dei singoli filamenti alla  $T_m$  sia per sequenze di DNA palindromo che non-palindromo.

dsDNA non-palindromo

Calcoli:

$K =$



dsDNA palindromo

Calcoli:

$K =$

I contributi medi all'energia di Gibbs di associazione di due singoli filamenti per formare dsDNA sono stati stimati in un range di condizioni sperimentali, e ammontano a  $-6.07 \text{ kJ mol}^{-1}$  per una coppia G–C, e  $-1.30 \text{ kJ mol}^{-1}$  per una coppia A–T presente nel dsDNA.

- 1.5 Quante coppie di basi sono presenti nella **più corta** sequenza oligonucleotidica di dsDNA che abbia una  $T_m$  sopra i 330 K? A questa  $T_m$  considera i seguenti valori della costante di equilibrio di associazione di singoli filamenti per formare dsDNA:  $K_{np} = 1.00 \times 10^6$  per un dsDNA non-palindromo,  $K_p = 1.00 \times 10^5$  per un dsDNA palindromo. La più corta sequenza oligonucleotidica è palindroma o non-palindroma?

Calcolo del numero di coppie di basi:





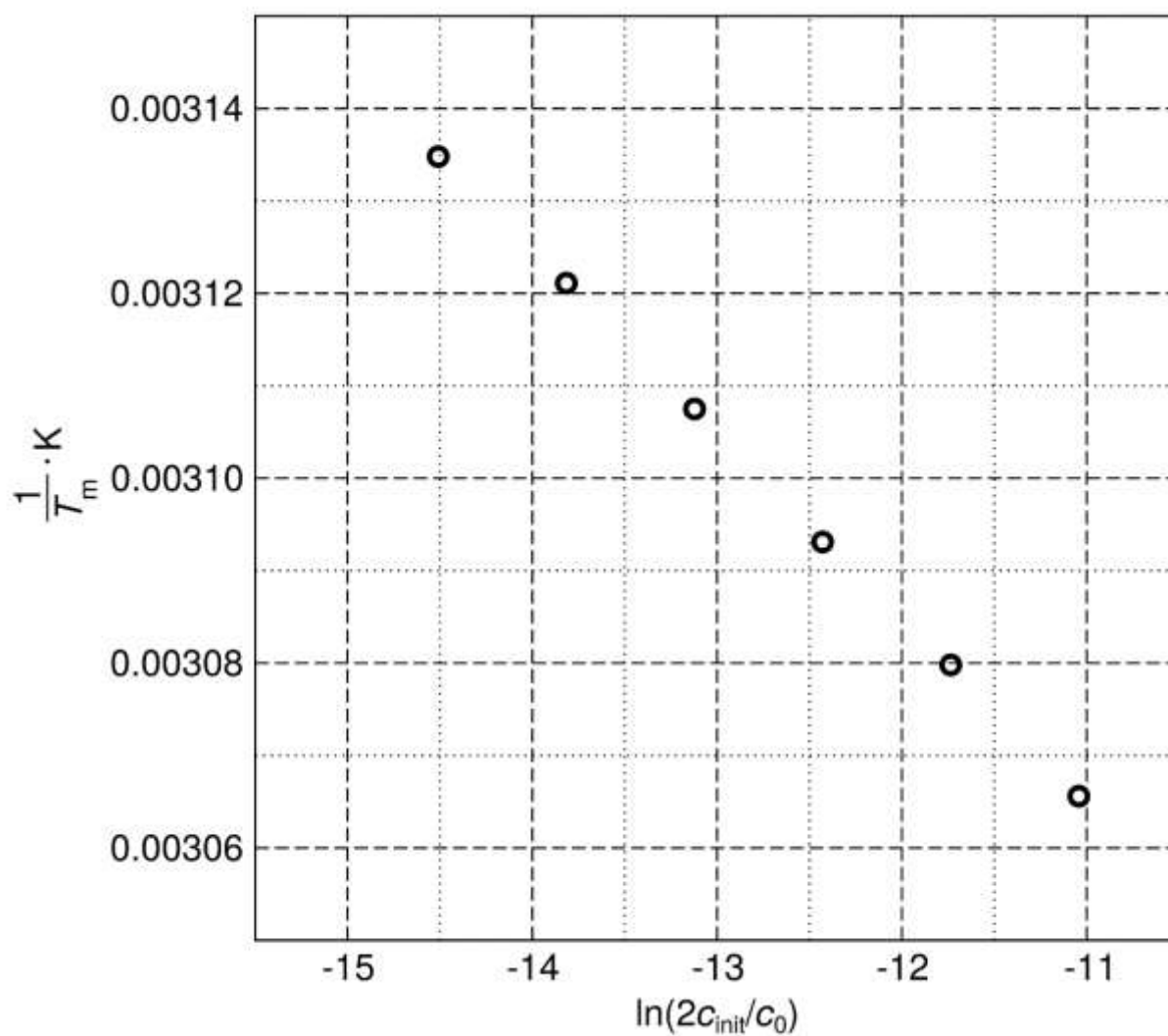
Lunghezza necessaria di un dsDNA non-palindromo:

Lunghezza necessaria di un dsDNA palindromo:

La più corta sequenza oligonucleotidica è

- palindroma (P)
- non-palindroma (NP).

Infine abbandoniamo la nozione semplicistica che le coppie di basi contribuiscano individualmente all'**associazione** dei filamenti di DNA. L'energia di Gibbs in questo processo va considerata esplicitamente dipendente dalla temperatura. La dipendenza dell'inverso della  $T_m$  del dodecanucleotide di Drew–Dickerson (**1**) con il logaritmo della concentrazione iniziale di duplex,  $c_{\text{nit}}$ , è mostrata nella seguente pagina. (*Nota*: è utilizzata una concentrazione standard  $c_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ )



$c_{\text{init}} / 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$	0.25	0.50	1.00	2.0	4.0	8.0
$T_m / K$	319.0	320.4	321.8	323.3	324.7	326.2



- 1.6 Calcola l'entalpia standard  $\Delta H^\circ$  e l'entropia standard  $\Delta S^\circ$  di associazione di due singoli filamenti di DNA per formare la doppia elica del dodecanucleotide di Drew–Dickerson palindromo (1). Assumi che  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  non subiscano variazioni con la temperatura.

Calcoli:



Problema 2 della prova pratica 8% del totale	Quesito	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	Totale
	Punti	1	4	4	2	6	10	17	14	<b>58</b>
	Punteggio									

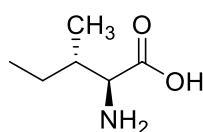
## Problema 2. Rimpatrio di resti nel Medioevo

A temperatura ambiente, la reazione di racemizzazione è un processo lento. In quanto tale, questo processo può essere utilizzato per la datazione di resti biologici e anche per studiarne la loro storia termica. Consideriamo la L-isoleucina (L-Ile) ((2*S*,3*S*)-2-amino-3-methylpentanoic acid) come esempio. Essa isomerizza sul carbonio  $\alpha$  formando (2*R*,3*S*)-2-amino-3-methylpentanoic acid, anche noto come D-*allo*-isoleucina. Dato che cambia solo la configurazione di uno dei due centri stereogenici, questo processo è chiamato epimerizzazione piuttosto che racemizzazione.

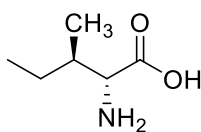
2.1 Identifica tutte le affermazioni corrette.

- D-*allo*-isoleucina e L-isoleucina hanno gli stessi valori di rotazione ottica specifica ma hanno diversi punti di fusione.
- D-*allo*-isoleucina ha un valore assoluto di rotazione ottica specifica identico alla L-isoleucina ma con segno opposto. Il punto di fusione è lo stesso per entrambi gli isomeri.
- D-*allo*-isoleucina e L-isoleucina hanno diversi valori di rotazione ottica specifica ma stesso punto di fusione.
- D-*allo*-isoleucina e L-isoleucina hanno diversi valori di rotazione ottica specifica e diversi punti di fusione.
- D-*allo*-isoleucina non è otticamente attiva.

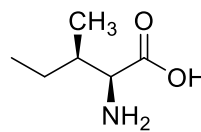
2.2 Assegna le configurazioni assolute per ogni stereoisomero della isoleucina.



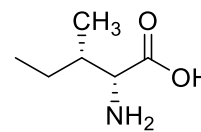
A



B



C



D

- 2*S*,3*R* (L-*allo*-isoleucina)
- 2*R*,3*S* (D-*allo*-isoleucina)
- 2*S*,3*S* (L-isoleucina)
- 2*R*,3*R* (D-isoleucina)



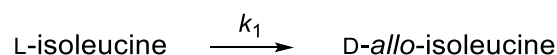
- 2.3 La costante di equilibrio  $K_{ep}$  relativa all'epimerizzazione della L-isoleucina vale 1.38 (a 374 K). Considerando che l'energia libera di Gibbs molare della L-isoleucina sia  $G_m^\circ = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ , determinare a 374 K le energie libere di Gibbs di ogni struttura **A–D** riportate nel quesito 2.2.

<b>A</b>	$\text{kJ mol}^{-1}$
<b>B</b>	$\text{kJ mol}^{-1}$
<b>C</b>	$\text{kJ mol}^{-1}$
<b>D</b>	$\text{kJ mol}^{-1}$

- 2.4 Se prendiamo in considerazione lo stereoisomerismo possibile per ogni stereocentro, qual è il numero massimo di stereoisomeri del tripeptide Ile-Ile-Ile?

Il numero di stereoisomeri è

All'inizio del processo di epimerizzazione, possiamo ignorare la reazione inversa. Di conseguenza, la reazione di epimerizzazione segue una cinetica del primo ordine:



Il valore della costante cinetica a 374 K è  $k_1(374 \text{ K}) = 9.02 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$  e a 421 K è  $k_1(421 \text{ K}) = 1.18 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ .

Nei seguenti calcoli, abbrevia la concentrazione di L-isoleucina con [L] e quella della D-*allo*-isoleucina con [D].

Possiamo definire quindi una quantità *e.d.* (eccesso diastereomerico):

$$e.d. = \frac{[L] - [D]}{[L] + [D]} \times 100(\%).$$



- 2.5 Bolliamo la L-isoleucina per 1943 ore a 374 K. Qual è il valore di e.d. (con tre cifre significative) relativo alla L-isoleucina a) prima di bollire e b) dopo la bollitura?

a) Prima di bollire

Mostra i tuoi calcoli:

e.d. (con tre cifre significative) =            %

b) Dopo la bollitura

Mostra i tuoi calcoli:

e.d. (con tre cifre significative) =            %

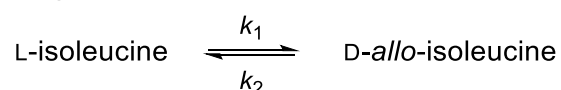
- 2.6 Quanti anni sono necessari per convertire il 10% di L-isoleucina in D-*allo*-isoleucina a 298 K?

Mostra i tuoi calcoli:



$t =$                       anni

In realtà, la reazione inversa del processo di epimerizzazione non può essere trascurata. Pertanto, lo schema cinetico corretto è espresso come



Definiamo con  $x$  la deviazione della concentrazione  $[L]$  dal suo valore di equilibrio  $[L]_{\text{eq}}$

$$x = [L] - [L]_{\text{eq}}$$

È possibile dedurre che  $x$  cambia nel tempo in accordo alla seguente equazione:

$$x = x(0) \times e^{-(k_1 + k_2)t},$$

dove  $x(0)$  rappresenta la deviazione della concentrazione dall'equilibrio nell'istante  $t = 0$  h.



- 2.7 Bolliamo una soluzione di L-isoleucina  $1.00 \text{ mol dm}^{-3}$  per 1943 ore a 374 K. La costante di velocità per la seguente reazione è  $k_1(374 \text{ K}) = 9.02 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ , e la  $K_{\text{ep}}$  relativa all'epimerizzazione della L-isoleucina ha un valore di 1.38 (a 374 K). Nei calcoli successivi, abbrevia la concentrazione di L-isoleucina con [L] e quella relativa della D-*allo*-isoleucina con [D]. Calcola (con tre cifre significative) a)  $[L]_{\text{eq}}$ , b) eccesso diastereomerico (*e.d.*) dopo la bollitura.

a) Mostra i tuoi calcoli:

$[L]_{\text{eq}} = \quad \text{mol dm}^{-3}$

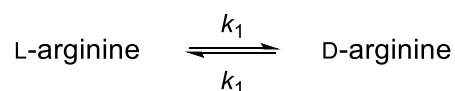
b) Mostra i tuoi calcoli:





e.d. (con tre cifre significative) =            %

Gli amminoacidi con un solo centro chirale subiscono il processo di racemizzazione, per esempio, la L-arginina racemizza come:



Il tempo di evoluzione delle concentrazioni è governato da

$$\ln \frac{1 + \frac{[D]}{[L]}}{1 - \frac{[D]}{[L]}} = 2k_1 t + C$$

dove [D] e [L] sono le concentrazioni di D- e L-arginina al tempo  $t$ ,  $k_1$  è la costante di velocità, e il termine  $C$  è fissato in accordo alle concentrazioni iniziali.



L'imperatore del Sacro Romano impero Lothar III morì durante il suo viaggio verso la Sicilia nel 1137. Con lo scopo di facilitare il rimpatrio dei resti, il suo corpo fu bollito in acqua (a 373 K) per un certo tempo, immediatamente dopo la sua morte. Cerchiamo di stimare il tempo di bollitura necessario con l'aiuto della cinetica chimica. Sappiamo che la costante di velocità  $k_1$  relativa alla racemizzazione dell'arginina all'interno della proteina a 373 K e  $\text{pH} = 7$  vale  $5.10 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ .

Per analizzare la composizione isomerica dell'arginina nelle ossa dell'imperatore Lothar, è necessario iniziare trasferendo l'arginina in soluzione. Perciò, le ossa dell'imperatore furono idrolizzate in un ambiente fortemente acido per 4 ore a 383 K. Il rapporto degli isomeri ottici ottenuto fu  $\frac{[D]}{[L]} = 0.090$ . Richenza, la moglie di Lothar, non fu bollita dopo la sua morte. Le sue ossa furono idrolizzate con la stessa procedura tenuta per Lothar fornendo un rapporto degli isomeri ottici pari a  $\frac{[D]}{[L]} = 0.059$ . (Nota che il processo di racemizzazione si verifica anche durante l'idrolizzazione con una costante di velocità pari a  $k_1'$ , diversa da  $k_1$ ).

2.8 Per quante ore il corpo dell'imperatore Lothar III fu bollito in acqua nel 1137?

*Nota:* La racemizzazione dell'arginina è un processo estremamente lento alle temperature presenti nelle tombe. Considerando che entrambi i corpi hanno solo 880 anni, possiamo trascurare la reazione di naturale racemizzazione avvenuta durante questo periodo.

Mostra i tuoi calcoli:



$t_{\text{bollitura}} = \quad h$



<b>Problema 3 della prova pratica</b>  8% del totale	Quesito	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6
	Punti	2	6	7	3	7	8
	Punteggio						
	Quesito	3.7	3.8	3.9	3.10	3.11	<b>Totale</b>
	Punti	6	10	5	2	6	<b>62</b>
	Punteggio						

## Problema 3. Elettro-mobilità emergente

I contemporanei mezzi di trasporto fanno affidamento sulla combustione di combustibili fossili, nonostante l'efficienza dei reali motori a combustione sia di per sé limitata e tipicamente vari tra il 20 e il 40%.

3.1 Segna I fattori che possono incrementare l'efficienza di una reale motore termico:

- Aumentare l'attrito tra le parti meccaniche del motore
- Aumentare la temperatura di combustione del carburante nel motore
- Restringere l'intervallo delle temperature di lavoro del motore
- Aumentare la pressione di lavoro del gas

Le celle a combustibile rappresentano un mezzo per incrementare l'efficienza dei motori di futuri veicoli. Nello specifico, l'efficienza dei motori può essere migliorata attraverso l'utilizzo di celle a combustibile a idrogeno.

3.2 L'entalpia standard di formazione di acqua liquida è  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.84 \text{ kJ mol}^{-1}$ , e l'entalpia standard di combustione dell'isottano è  $\Delta_c H^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{l}) = -5065.08 \text{ kJ mol}^{-1}$  (entrambi misurati a 323.15 K). Calcola i valori di entalpia di combustione (per unità di massa) di isottano liquido puro e di idrogeno gassoso puro a 323.15 K.

$$\Delta_c H_s^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}) =$$

$$\Delta_c H_s^\circ(\text{H}_2) =$$



- 3.3 Calcola la forza elettromotrice standard (EMF) di una cella a combustibile che utilizza ossigeno e idrogeno gassosi per produrre acqua liquida, considerando a 100 kPa e 323.15 K idrogeno e ossigeno come gas ideali. Utilizza i seguenti valori di entropia misurati a 323.15 K:  $S^\circ(\text{H}_2\text{O},\text{l}) = 70 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $S^\circ(\text{H}_2,\text{g}) = 131 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $S^\circ(\text{O}_2,\text{g}) = 205 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

Mostra i tuoi calcoli:

EMF =            V

- 3.4 Determina l'efficienza termodinamica ideale ( $\eta$ ) di una cella a combustibile che produce acqua liquida a 353.15 K. A questa temperatura, l'entalpia di formazione dell'acqua è  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O},\text{l}) = -281.64 \text{ kJ mol}^{-1}$  e la corrispondente variazione di energia libera di Gibbs di reazione è  $\Delta_r G^\circ = -225.85 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

$\eta =$             %



- 3.5 Uno strumento per elettrolisi a membrana polimerica funziona al voltaggio di 2.00 V ed è alimentato da un impianto di turbina eolica da 10.0 MW che ha funzionato a piena potenza dalle 10 pm (22:00) alle 6 am (6:00). Il processo di elettrolisi produce 1090 kg di puro idrogeno. Calcola la resa percentuale del processo elettrolitico come il rapporto tra la massa del reale idrogeno prodotto e la massa teorica che dovrebbe essere prodotta.

Mostra i tuoi calcoli:

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

- 3.6 Calcola la massa di idrogeno richiesta per percorrere la distanza tra Praga e Bratislava (330 km) alla velocità media di  $100 \text{ km h}^{-1}$  con un'auto dotata di un motore elettrico di potenza 310 kW e di media funzionante al 15% della sua massima potenza. Assumi inoltre che l'efficienza della cella a idrogeno che produce energia elettrica sia al 75%, che l'efficienza del motore elettrico sia al 95%, e che la variazione dell'energia libera di Gibbs per la combustione di idrogeno sia  $\Delta_r G = -226 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

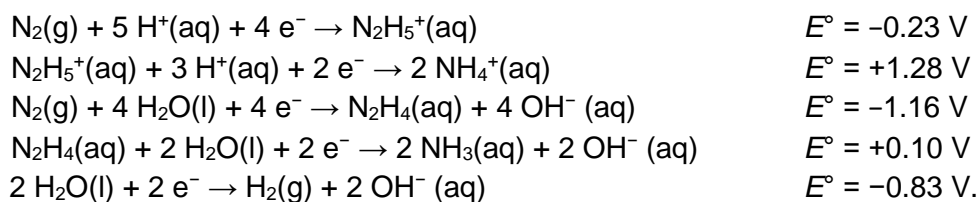
Mostra i tuoi calcoli:



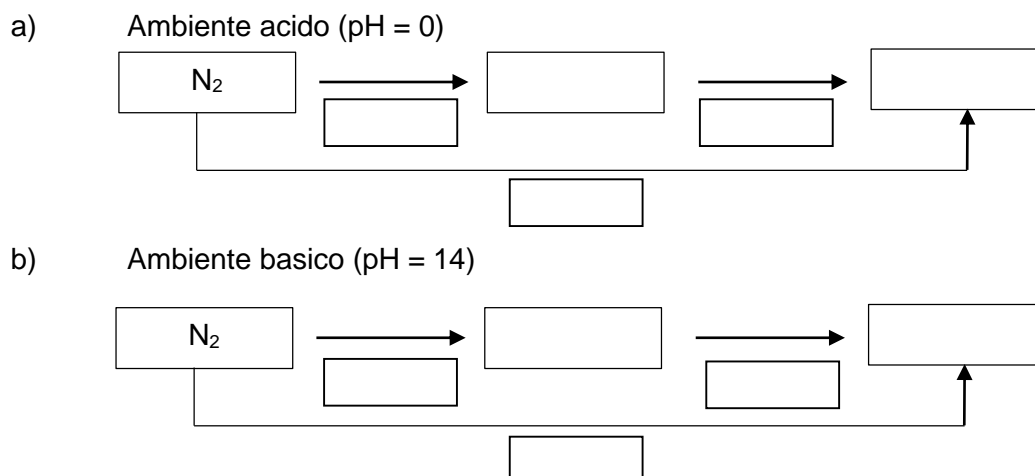
$m =$                        $\text{kg}$

La bassa efficienza del processo di produzione di idrogeno e i problemi di sicurezza legati al suo immagazzinamento impediscono la diffusione di una tecnologia per i mezzi di trasporto basata sull'idrogeno. In alternativa, potrebbero essere utilizzate delle celle a combustibile basate sull'idrazina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ).

Vengono forniti i seguenti potenziali di riduzione standard relativi a sistemi acquosi di idrazina:



3.7 Riempi il seguente diagramma di Latimer con le forme di idrazina e ammoniaca prevalenti nelle condizioni date. Scrivi i valori di potenziali redox per ogni freccia che rappresenta la semireazione elettrochimica. Riporta tutti i calcoli necessari nell'apposito box.





Mostra i tuoi calcoli:

A causa della sua tossicità, odore e impatto ambientale, la produzione di ammoniaca nelle celle a combustibile risulta un processo estremamente svantaggioso.

- 3.8 Scrivi le due reazioni nette relative alla decomposizione in condizioni basiche di idrazina a (i) ammoniaca e azoto e (ii) azoto e idrogeno e calcola le rispettive costanti di equilibrio a  $T = 298.15 \text{ K}$ .

Equazioni per la decomposizione di idrazina:

Mostra i tuoi calcoli:

Decomposizione di idrazina in  $\text{NH}_3$  e  $\text{N}_2$  in ambiente basico:

$K =$

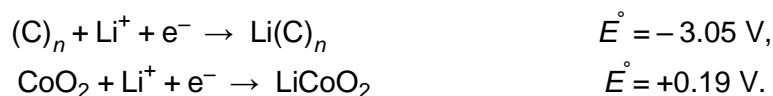




Decomposizione di idrazina in H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> in ambiente basico:

$K =$

Un'alternativa alle celle a combustibile è costituita dalle batterie di litio ricaricabili. Le batterie agli ioni di litio generalmente utilizzano la grafite come uno degli elettrodi, nel quale tra i fogli di grafite sono intercalati clusters di litio. Il restante elettrodo è formato da un ossido di litio e cobalto, che può reversibilmente assorbire gli ioni di litio che si spostano da un elettrodo all'altro durante i processi di carica e scarica della batteria. Le semireazioni più rilevanti per il sistema possono essere formalmente scritte come:



3.9 Utilizzando il formalismo fornito qua sopra, scrivi la reazione chimica completa che si verifica nella batteria durante il processo di **scarica** della batteria. Fornisci anche lo stato di ossidazione dell'atomo di cobalto.

3.10 Segna i riquadri che permettono di formulare le affermazioni corrette riferite alla **scarica** della batteria al litio descritta al punto 3.9:

L'elettrodo Li(C) <sub>n</sub> costituisce	<input style="width: 20px; height: 20px;" type="checkbox"/> <input style="width: 20px; height: 20px;" type="checkbox"/>	il catodo l'anodo	<input style="width: 20px; height: 20px;" type="checkbox"/> <input style="width: 20px; height: 20px;" type="checkbox"/>	perché è dove vengono ridotti gli ioni di litio. perché è dove vengono ossidati gli atomi di litio.
L'elettrodo LiCoO <sub>2</sub> costituisce	<input style="width: 20px; height: 20px;" type="checkbox"/> <input style="width: 20px; height: 20px;" type="checkbox"/>	il catodo l'anodo	<input style="width: 20px; height: 20px;" type="checkbox"/> <input style="width: 20px; height: 20px;" type="checkbox"/>	perché è dove vengono ridotti gli ioni di cobalto. perché è dove vengono ossidati gli ioni di cobalto.



- 3.11 Assumi che un'unità  $C_6$ , un'unità  $CoO_2$  e un atomo di Li formino la massa della batteria attiva per il trasferimento di un solo elettrone tra gli elettrodi. Utilizzando la corrispondente forza elettromotrice standard, calcola la capacità di carica teorica reversibile (in  $mAh\ g^{-1}$ ) e la densità d'energia (in  $kWh\ kg^{-1}$ ) di un modello di batteria al litio legata all'intera massa della batteria attiva.

Mostra i tuoi calcoli:

Capacità di carica ( $c_{q,s}$ ) =  $\quad\quad\quad$   $mAh\ g^{-1}$

Mostra i tuoi calcoli:

Densità d'energia ( $\rho_{el}$ ) =  $\quad\quad\quad$   $kWh\ kg^{-1}$

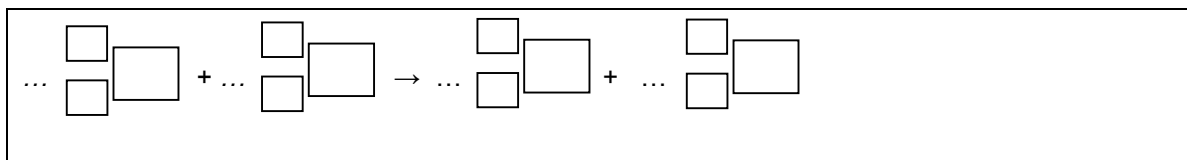


<b>Problema 4 della prova teorica</b>  6% del totale	Quesito	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	<b>Totale</b>
	Punti	2	5	1	2	7	2	3	2	<b>24</b>
	Punteggio									

## Problema 4. Cromatografia in colonna del rame radioattivo

L'isotopo radioattivo  $^{64}\text{Cu}$  utilizzato per la tomografia a emissione di positroni (PET) è preparato bombardando un bersaglio di zinco con nuclei di deuterio (successivamente indicato come bersaglio attivato).

- 4.1 Scrivi l'equazione bilanciata per il bombardamento del nucleo dello  $^{64}\text{Zn}$  con nuclei di deuterio che portino alla formazione di  $^{64}\text{Cu}$ . Specifica i corrispondenti numeri atomici e di massa di tutte le specie. Non tener conto delle cariche.



Il bersaglio attivato è disciolto in acido cloridrico concentrato ( $\text{HCl}$  (aq)) per dare una miscela contenente ioni  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  e i loro rispettivi cloro-complessi.

- 4.2 Calcola la frazione molare delle specie del rame cariche negativamente rispetto alla quantità di rame prodotta dall'attivazione del bersaglio di zinco. Assumi  $[\text{Cl}^-] = 4 \text{ mol dm}^{-3}$ . Guarda in Tabella 1 per individuare le costanti di complessazione totale  $\beta$ .

Prima di partire con i calcoli scrivi le cariche nelle caselle in alto a destra delle specie sottostanti:

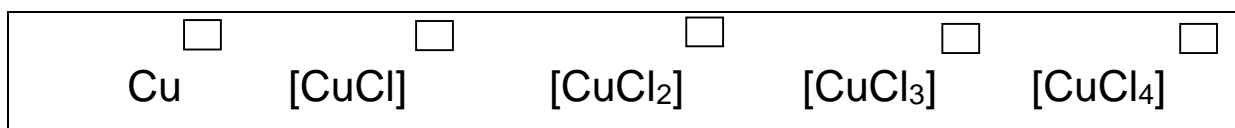


Tabella 1. Costanti di complessazione totale  $\beta$  delle specie del Cu (le cariche sono state omesse nelle formule).  $\beta_i = \frac{[\text{CuCl}_i]}{[\text{Cu}] \cdot [\text{Cl}]^i}$

	$i$ in $[\text{CuCl}_i]$			
	1	2	3	4
$\beta_i$	2.36	1.49	0.690	0.055



Mostra i tuoi calcoli:

Frazione molare =

(rispondi con 2 cifre decimali)

La miscela contenente ioni  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  e i loro rispettivi cloro-complessi è stata separata con una resina a scambio anionico. La resina secca in forma di  $\text{OH}^-$  (idrossilata) è stata dispersa in acqua e la sospensione trasferita in una colonna. Per occupare tutti i siti con ioni  $\text{Cl}^-$  (cioè per ottenere una resina in forma di  $\text{Cl}^-$ , clorurata), la resina è stata lavata con acido cloridrico e poi con acqua deionizzata per allontanare tutti gli ioni  $\text{Cl}^-$  non legati.

4.3 Le condizioni iniziali erano alla temperatura del laboratorio prima di lavare con acido cloridrico. Durante il lavaggio con acido cloridrico la temperatura cambia?

- No.
- Sì, la temperatura diminuisce.
- Sì, la temperatura aumenta.

La miscela contenente ioni  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  e i rispettivi cloro-complessi è stata trasferita sulla colonna contenente la resina, utilizzando una soluzione di acido cloridrico come eluente.

Usando la semplice formula sperimentale puoi calcolare le quantità che determinano le proprietà medie di eluizione delle specie del rame e dello zinco sulla colonna.

Il volume di ritenzione  $V_R$  (il volume di fase mobile al quale il 50% del composto è stato eluito dalla colonna) può essere calcolato come segue:

$$V_R = D_g \times m_{\text{resin,dry,OH form}} + V_0$$



- 4.4 Usando i coefficienti di distribuzione media di massa  $D_g$  ( $D_g(\text{specie del Cu}) = 17.4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ,  $D_g(\text{specie dello Zn}) = 78.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ), calcola i volumi di ritenzione  $V_R$  in  $\text{cm}^3$  delle specie del rame e dello zinco. Considera la massa della resina secca ossidrilata  $m_{\text{resin,dry,OH form}} = 3.72 \text{ g}$  e il volume morto della colonna  $V_0 = 4.93 \text{ cm}^3$ .

Mostra i tuoi calcoli:

$V_R(\text{specie del Cu}) =$                        $\text{cm}^3$  (rispondi con una cifra decimale)

$V_R(\text{specie dello Zn}) =$                        $\text{cm}^3$  (rispondi senza cifre decimali)

Se non riesci a rispondere usa  $V_R(\text{specie del Cu}) = 49.9 \text{ cm}^3$  e  $V_R(\text{specie dello Zn}) = 324 \text{ cm}^3$  per i successivi calcoli.

Utilizzando la semplice formula sperimentale, la separazione dei due set di specie, **A** e **B**, può essere considerata completa se

$$V_{0.001}(\mathbf{A}) - V_{0.999}(\mathbf{B}) > 10V_c$$

dove  $V_{0.001}$  è il volume di fase mobile al quale lo 0.1% di **A** è stato eluito dalla colonna, e  $V_{0.999}$  è il volume di fase mobile al quale il 99.9% di **B** è stato eluito dalla colonna.

$$V_{0.001}(\mathbf{A}) = V_R(\mathbf{A}) \times \left(1 - 6.91 \sqrt{d_p/L_c}\right)$$

$$V_{0.001}(\mathbf{B}) = V_R(\mathbf{B}) \times \left(1 - 6.91 \sqrt{d_p/L_c}\right)$$

$$V_{0.999}(\mathbf{B}) = 2V_R(\mathbf{B}) - V_{0.001}(\mathbf{B})$$



- 4.5 Basandoti sui calcoli, decidi se le specie del rame sono state separate completamente da quelle dello zinco. Il volume della colonna riempita con la resina umida e rigonfiata è  $V_c = 10.21 \text{ cm}^3$ , il diametro delle particelle di resina  $d_p = 0.125 \text{ mm}$ , e l'altezza nella colonna della resina bagnata nello stato rigonfiato  $L_c = 13.0 \text{ cm}$ .

$$V_{0.001}(A) = \quad \text{cm}^3$$

$$V_{0.999}(B) = \quad \text{cm}^3$$

È possibile separare le specie del rame da quelle dello zinco.

Vero       Falso

- 4.6 Calcola il valore teorico della capacità di scambio ionico totale in termini di massa della resina secca usata in questo problema,  $Q_{m,theor}$ , espressa in  $\text{mmol g}^{-1}$ . Considera i gruppi tetraalchilammonio come soli responsabili per lo scambio ionico della resina. Non sono presenti altri gruppi contenenti azoto. La frazione di massa di azoto nella resina secca è pari a 4.83%.

$$Q_{m,theor} = \quad \text{mmol g}^{-1} \text{ (rispondi con due cifre decimali)}$$

Se non riuscisci a rispondere usa  $Q_{m,theor} = 4.83 \text{ mmol g}^{-1}$  per i calcoli successivi.

In realtà non tutti i gruppi tetraalchilammonio sono coinvolti nello scambio ionico. Per determinare la capacità di scambio ionico totale in termini di volume,  $Q_v$ , la colonna riempita con 3.72 g di resina secca convertita nella forma clorurata è stata lavata con un eccesso di soluzione di solfato di sodio. L'effluente è stato raccolto in un matraccio volumetrico da  $500 \text{ cm}^3$  e portato a volume con acqua. Un'aliquota di  $100 \text{ cm}^3$  è stata titolata potenziometricamente con una soluzione di nitrato di argento  $0.1027 \text{ mol dm}^{-3}$ . Il volume della soluzione di nitrato di argento al punto di equivalenza era di  $22.20 \text{ cm}^3$ . Il volume della colonna riempita con la resina umida e rigonfiata,  $V_c$ , era pari a  $10.21 \text{ cm}^3$ .



- 4.7 Calcola la  $Q_v$  della resina rigonfiata espressa in mmol di gruppi attivi tetraalchilammonio per  $\text{cm}^3$  di resina rigonfiata.

$Q_v =$  \_\_\_\_\_  $\text{mmol cm}^{-3}$  (rispondi con 2 cifre decimali)

Se non riuscisci a rispondere usa  $Q_v = 1.00 \text{ mmol cm}^{-3}$  per i calcoli successivi.

- 4.8 Calcola la frazione molare ( $x$ ) dei gruppi tetraalchilammonio attivamente coinvolti nello scambio ionico.

$x =$  \_\_\_\_\_ (rispondi con 3 cifre decimali)



<b>Problema 5 della prova teorica</b>  8% del totale	Quesito	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9
	Punti	3	3	1	5	3	2	4	1	2
	Punteggio									
	Quesito	5.10	5.11	5.12	5.13	5.14	5.15	5.16	5.17	<b>Totale</b>
	Punti	5	7	3	2	6	1	1	1	<b>50</b>
	Punteggio									

## Problema 5. Granato Boemo

Il granato Boemo (piropo) è una famosa pietra Ceca semipreziosa dal colore rosso sangue. La composizione chimica dei granati naturali è espressa dalla generale formula stechiometrica  $A_3B_2(SiO_4)_3$ , in cui  $A^{II}$  indica un catione divalente e  $B^{III}$  è invece un catione trivalente. I granati hanno una cella elementare cubica che contiene 8 unità formula (formula unit). La struttura comprende 3 tipi di poliedri: il catione  $A^{II}$  occupa una posizione dodecaedrica (è circondato da otto atomi di O), il catione  $B^{III}$  occupa una posizione ottaedrica (è circondato da sei atomi di O) e  $Si^{IV}$  è circondato da quattro atomi di O disposti come un tetraedro.

Il minerale granato più comune è l'almandino con la formula  $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$ . Il parametro della sua cella elementare è  $a = 11.50 \text{ \AA}$ .

5.1 Calcola la densità teorica dell'almandino.

$\rho =$   $\text{g cm}^{-3}$

Il granato Boemo ha la composizione  $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ . Il composto puro è incolore e il colore dei granati naturali deriva da cromofori – cationi di metalli di transizione che sostituiscono i cationi originali nel materiale ospite. Il colore rosso del granato Boemo deriva da tracce di ioni  $Cr^{III}$  nei siti ottaedrici e di ioni  $Fe^{II}$  nei siti dodecaedrici.

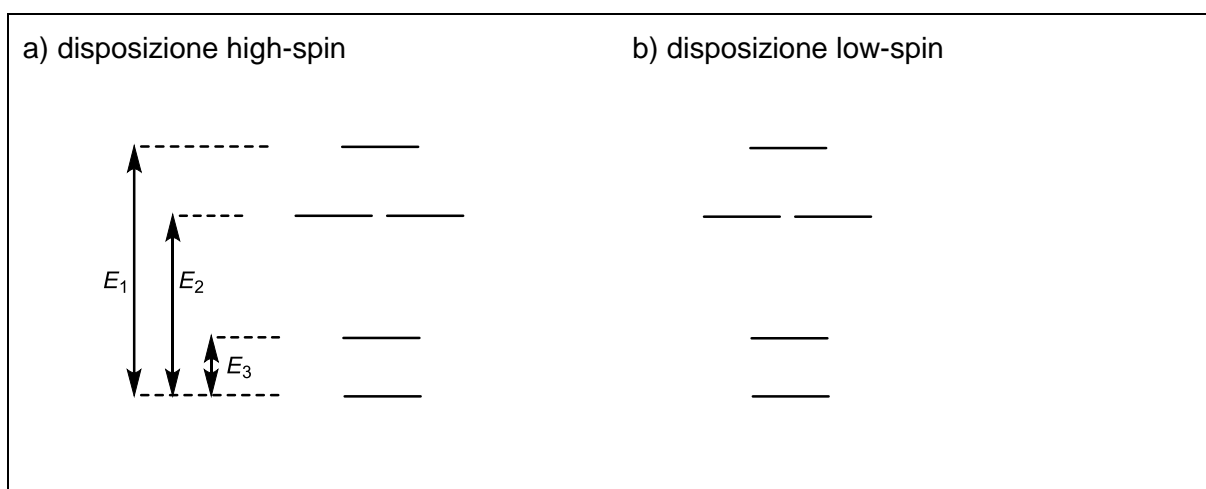
5.2 Disegna il diagramma di splitting per gli orbitali d di  $[Cr^{III}O_6]^{oct}$  e riempi con gli elettroni





- 5.3 Identifica lo/gli elemento/i della prima riga di transizione il/i cui catione/i trivalente/i  $M^{III}$  posti in una posizione **ottaedrica** è/sono diamagnetico/i nella disposizione low-spin e paramagnetico/i nella disposizione high-spin.

- 5.4 La figura sottostante mostra il diagramma di splitting degli orbitali d nel campo del cristallo dodecaedrico. Riempi i livelli con gli elettroni nel caso del cromoforo  $[Fe^{II}O_8]^{dod}$  per entrambe le disposizioni esistenti.



- 5.5 Deriva le disequaglianze (ad esempio  $P < E_1 + E_2 + E_3$ ) per l'intensità dell'energia di accoppiamento ( $P$ ) in relazione alle energie  $E_1$ ,  $E_2$  e  $E_3$  per entrambe le disposizioni.

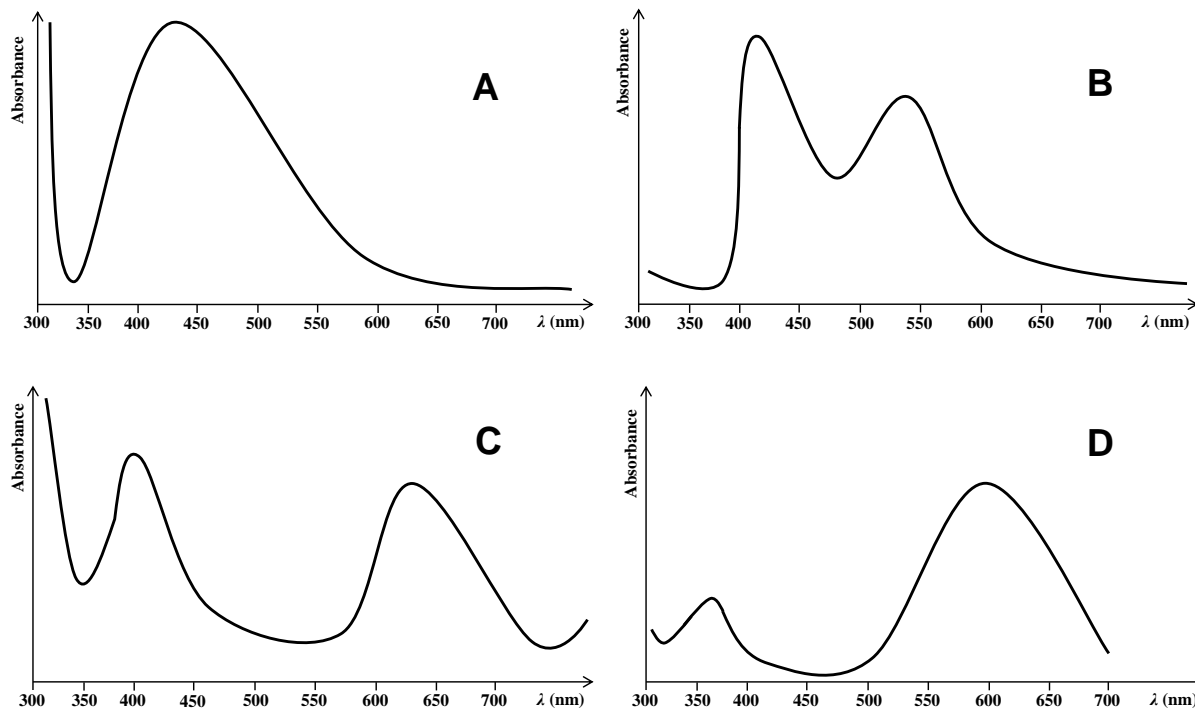
a) disposizione high-spin:  $P$

b) disposizione low-spin:  $P$

- 5.6 Assumendo che  $P > E_3$ , identifica lo/gli elemento/i della prima riga di transizione il cui catione divalente/i  $M^{II}$  posto in una posizione **dodecaedrica** è diamagnetico nella disposizione low-spin e paramagnetico nella disposizione high-spin.



Le figure sottostanti mostrano spettri di assorbimento semplificati di quattro minerali colorati – il granato Boemo color rosso sangue, l'uvarovite verde, lo zaffiro blu e il citrino giallo-arancio.



5.7 Indica la corrispondenza tra gli spettri ed i minerali.

Granato Boemo:	Zaffiro:
Uvarovite:	Citrino:

5.8 Se fosse illuminato con luce monocromatica blu-verde (blue-green), come apparirebbe il colore del granato Boemo?

<input type="checkbox"/> Red	<input type="checkbox"/> Blue	<input type="checkbox"/> Yellow-orange	<input type="checkbox"/> Black
<input type="checkbox"/> Yellow	<input type="checkbox"/> Blue-green	<input type="checkbox"/> Violet	<input type="checkbox"/> White

L'andradite è un altro minerale appartenente al gruppo del granato; la sua composizione chimica è  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ . Una doppia sostituzione di cationi -  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  per  $\text{Fe}^{\text{III}}$  nella posizione ottaedrica e  $\text{Fe}^{\text{III}}$  per  $\text{Si}^{\text{IV}}$  nella posizione tetredrica – genera la nera schorlomite. La sua composizione chimica può essere espressa come  $\text{Ca}_3[\text{Fe},\text{Ti}]_2^{\text{oct}}([\text{Si},\text{Fe}]^{\text{tet}}\text{O}_4)_3$ .



- 5.9 Calcola la percentuale di ioni  $\text{Si}^{\text{IV}}$  in un campione di schorlomite che deve essere sostituita con  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , sapendo che 5% di ioni  $\text{Fe}^{\text{III}}$  in posizione ottaedrica sono sostituiti con  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ .

$p =$                       %

Il colore del minerale è causato da due cromofori:  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6]^{\text{oct}}$  e  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4]^{\text{tet}}$ . Gli ioni centrali di entrambi i cromofori hanno un ugual numero di elettroni spaiati.

- 5.10 Disegna i diagrammi di splitting degli orbitali d per entrambi i cromofori e riempi con gli elettroni.

$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6]^{\text{oct}}$ :

$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4]^{\text{tet}}$ :

Il campo tetraedrico causa uno splitting inferiore di quello del campo ottaedrico ( $\Delta_{\text{tet}} = \frac{4}{9} \Delta_{\text{oct}}$ ). Sorprendentemente per lo ione  $\text{Fe}^{\text{III}}$  l'energia della prima transizione d-d per il cromoforo ottaedrico (sebbene molto piccola) è inferiore ( $11000 \text{ cm}^{-1}$ ) di quella per il cromoforo tetraedrico ( $22000 \text{ cm}^{-1}$ ).

- 5.11 Calcola l'intensità dell'energia di accoppiamento ( $P$ ) e le dimensioni degli splitting  $\Delta_{\text{oct}}$  e  $\Delta_{\text{tet}}$ . Assumi che l'energia di accoppiamento sia uguale in entrambi i cromofori.

$P =$                        $\text{cm}^{-1}$

$\Delta_{\text{oct}} =$                        $\text{cm}^{-1}$

$\Delta_{\text{tet}} =$                        $\text{cm}^{-1}$



Il granato sintetico YAG (YttriumAluminiumGarnet), usato in optoelettronica, ha la composizione  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . La sua struttura è derivata dalla struttura generale del granato  $\text{A}_3\text{B}_2(\text{SiO}_4)_3$  sistemando gli ioni  $\text{Y}^{\text{III}}$  e  $\text{Al}^{\text{III}}$  nelle posizioni A, B e Si.

5.12 Basandoti sulla tua conoscenza dei raggi ionici relativi, determina le posizioni dei diversi cationi.

A:	B:	Si:
----	----	-----

5.13 Per l'uso in tecnologia LED, YAG viene dopato con  $\text{Ce}^{\text{III}}$ . Determina i valori di  $x$  e  $y$  nella formula di YAG in cui 5% di atomi di yttrio sono sostituiti con cerio.

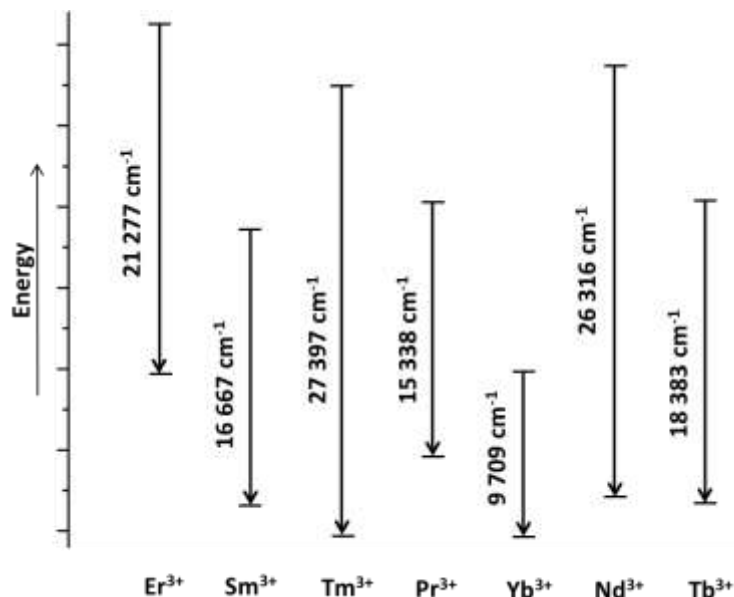
$\text{Y}_x\text{Ce}_y\text{Al}_5\text{O}_{12}$	
$x =$	$y =$

Se non riesci a ottenere questo risultato, usa  $x = 2.25$  e  $y = 0.75$ .

5.14 YAG dopato con  $\text{Ce}^{\text{III}}$  viene preparato per ricottura (annealing) della miscela  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2$  in atmosfera di  $\text{H}_2$ . Usa la formula dal quesito 5.13 e scrivi un'equazione bilanciata per questa reazione con i più piccoli coefficienti stechiometrici interi.



Il dopaggio della struttura di YAG con ioni di terre rare consente la produzione di laser con lunghezze d'onda di emissione che variano dall'UV alla regione IR mediana. Nello schema sottostante sono mostrate, in modo semplificato, le transizioni energetiche f-f di alcuni ioni di terre rare.



5.15 Quale catione ha una transizione che corrisponde ad una luce di emissione blu?

<input type="checkbox"/> Er <sup>3+</sup>	<input type="checkbox"/> Sm <sup>3+</sup>	<input type="checkbox"/> Tm <sup>3+</sup>	<input type="checkbox"/> Pr <sup>3+</sup>
<input type="checkbox"/> Yb <sup>3+</sup>	<input type="checkbox"/> Nd <sup>3+</sup>	<input type="checkbox"/> Tb <sup>3+</sup>	

5.16 Calcola la lunghezza d'onda di emissione di questa luce.

$\lambda =$	nm
-------------	----

5.17 Secondo una leggenda, Noè usò un bastoncino con un granato per illuminare la via durante il suo viaggio. Assumendo il solo effetto di fotoluminescenza, determina il colore del raggio laser emesso dal bastoncino nel caso in cui la pietra fosse un granato Boemo colore rosso sangue.

<input type="checkbox"/> Red	<input type="checkbox"/> Blue	<input type="checkbox"/> Yellow-orange	<input type="checkbox"/> Black
<input type="checkbox"/> Yellow	<input type="checkbox"/> Blue-green	<input type="checkbox"/> Violet	<input type="checkbox"/> White

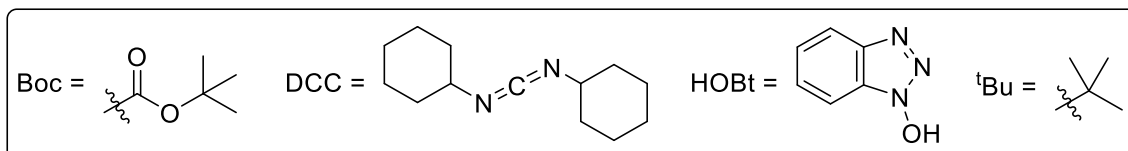
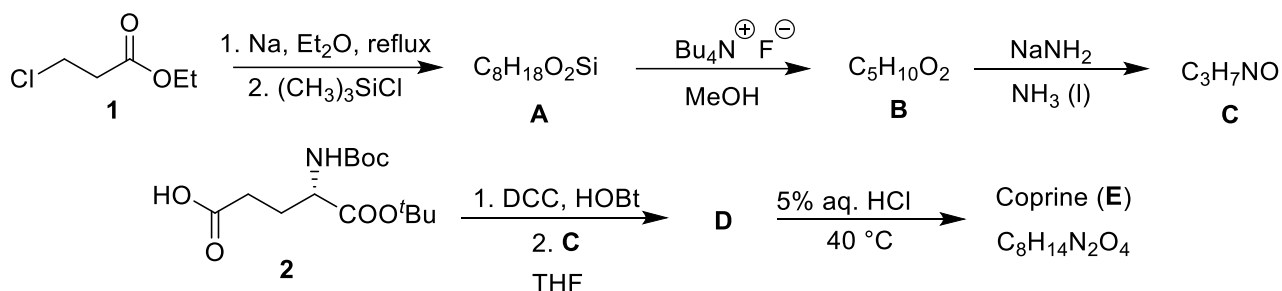


Problema 6 della prova teorica  7% del totale	Quesito	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	Totale
	Punti	18	4	8	3	4	12	16	3	<b>68</b>
	Punteggio									

## Problema 6. Andar per funghi

Andar per funghi appartiene alle antiche tradizioni Ceche e Slovacche. Sebbene alcune delle nostre specie di funghi siano edibili, altre sono non edibili o perfino velenose.

Inky cap (*Coprinopsis atramentaria*) è un fungo considerato edibile e delizioso. Esso contiene un composto chiamato coprina (**E**), che può essere facilmente sintetizzato a partire da etil 3-cloropropanoato (**1**).

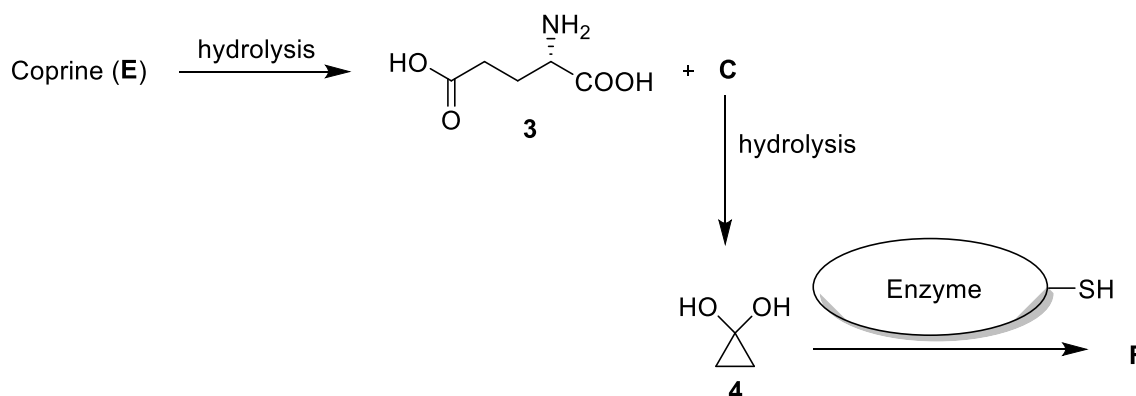




- 6.1 Disegna le formule dei composti **A–E** includendo, quando necessario, la stereochimica. *Suggerimento: La prima reazione che fornisce il composto **A** procede via un composto organometallico che successivamente ciclizza.*

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
<b>D</b>		<b>E</b>

Nel corpo umano, la coprina (**E**) subisce idrolisi ad acido L-glutammico (**3**) e ai composti **C** e **4**, che sono responsabili per i collaterali effetti avversi della coprina. Essi inibiscono l'enzima acetaldide deidrogenasi, che è coinvolto nel metabolismo dell'alcol. Quando l'enzima è inibito, l'acetaldide formata dall'alcol deidrogenasi si accumula nei tessuti, causando una sgradevole sintomatologia analoga ai postumi di una sbronza (il cosiddetto "effetto antabuse"). Il sito attivo dell'enzima contiene un gruppo SH di una cisteina, che viene bloccato da uno dei due composti **C** o **4**.



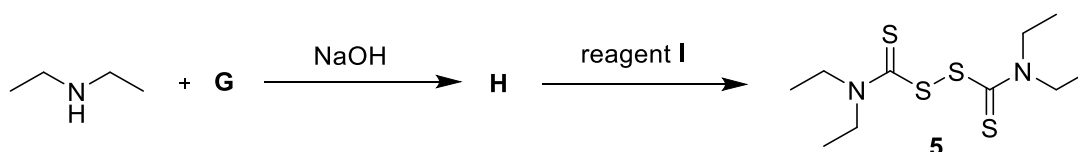
Enzyme (Enzima) = acetaldide deidrogenasi



- 6.2 Usando il pittogramma dell'enzima acetaldeide deidrogenasi riportato nello schema in alto, disegna la struttura **F** dell'enzima inibito dal composto **4**.

**F**

L'effetto antabuse deriva il suo nome da antabuse (**5**), il noto farmaco utilizzato nel trattamento dell'alcolismo. Questo farmaco può essere sintetizzato secondo il schema seguente.



- 6.3 Disegna le formule dei composti **G** e **H**. Suggestione: Il composto **H** contiene cinque atomi di carbonio.

<b>G</b>	<b>H</b>
----------	----------

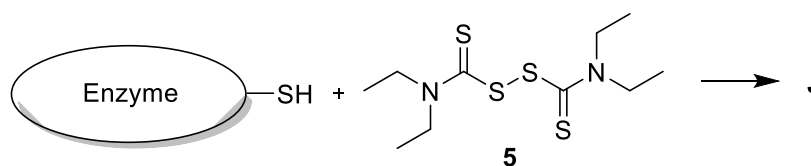
- 6.4 Nell'elenco che segue, marca con X i riquadri di tutti i possibili reagenti che potrebbero essere usati come "reagent I" nello schema sovrastante.

- |  |   |
|--|---|
| <input type="checkbox"/> Acido <i>m</i> -cloroperbenzoico (mCPBA)          | <input type="checkbox"/> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> diluita            |
| <input type="checkbox"/> Zn/CH <sub>3</sub> COOH                           | <input type="checkbox"/> NaBH <sub>4</sub>                                |
| <input type="checkbox"/> I <sub>2</sub>                                    | <input type="checkbox"/> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> caldo concentrato |
| <input type="checkbox"/> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O | <input type="checkbox"/> AlCl <sub>3</sub>                                |





Il modo con cui antabuse inibisce l'acetaldeide deidrogenasi è simile all'effetto dei composti **C** e **4**.

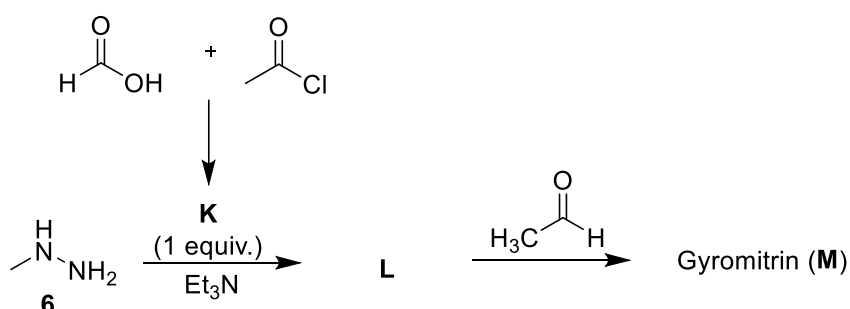


Enzyme (Enzima) = acetaldeide deidrogenasi

6.5 Usando il pittogramma dell'enzima acetaldeide deidrogenasi riportato nello schema in alto, disegna la struttura **J** dell'enzima inibito da antabuse (**5**). *Suggerimento: Nella struttura devono essere presenti tre atomi di zolfo.*



False morel (*Gyromitra esculenta*) è un altro fungo interessante. Sebbene nel passato fosse considerato edibile (in Latino *esculentus* significa edibile), esistono chiare evidenze che questo fungo è velenoso a causa del contenuto della giromitrina (**M**). Questo composto naturale può essere preparato a partire dalla *N*-metilidrazina (**6**):





6.6 Disegna le formule dei composti **K–M**.

<b>K</b>	<b>L</b>	<b>M</b>

Nel corpo umano la giromitrina (**M**) si idrolizza e fornisce *N*-metilidrazina (**6**), che è fortemente epatotossica. L'idrolisi della giromitrina (**M**) inizia non appena essa entra nell'ambiente acido dello stomaco umano, dove i suoi due gruppi funzionali, ammidico e imminico, vengono entrambi idrolizzati.

Focalizziamo l'attenzione sull'idrolisi del gruppo ammidico presente nella molecola giromitrina. Il numero d'onda vibrazionale dello stretching del rilevante legame C-N è  $1293.0\text{ cm}^{-1}$  e la forma della energia potenziale di superficie non viene significativamente alterata da un effetto di sostituzione isotopica.



- 6.7 Calcola il più alto effetto cinetico isotopico possibile alla temperatura del corpo umano, 37 °C, per la reazione di idrolisi indicata, assumendo che entrambi i rilevanti atomi di azoto e carbonio vengano simultaneamente sostituiti:  $^{14}\text{N}$  con l'isotopo  $^{15}\text{N}$  e  $^{12}\text{C}$  con l'isotopo  $^{13}\text{C}$ . Considera che solo l'energia vibrazionale al punto zero ("zero point") influenza le costanti cinetiche. Assumi che le masse molari di tutti gli isotopi siano numeri interi. In tutti i successivi passaggi considera cinque cifre significative.

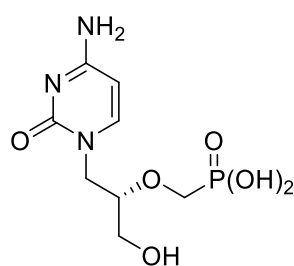
- 6.8 Dopo avere effettuato questi cambi isotopici, le velocità di idrolisi non sono significativamente differenti. Quale dei seguenti stadi di reazione è quello che molto probabilmente è lo stadio che determina la velocità di reazione?
- Attacco nucleofilo dell'acqua su una funzione ammidica protonata
  - Rottura del legame C–N
  - Protonazione della molecola della giromitrina



Problema 7 della prova teorica  7% del totale	Quesito	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	Totale
	Punti	10	6	15	9	11	6	<b>57</b>
	Punteggio							

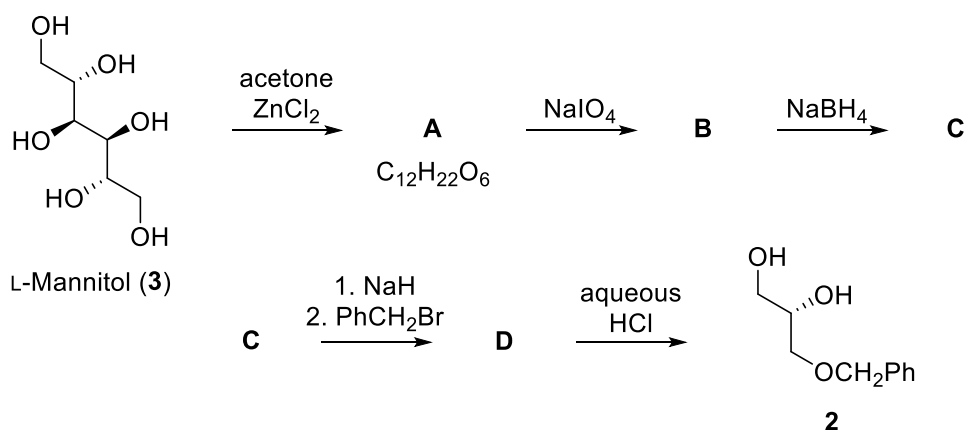
## Problema 7. Cidofovir

Cidofovir (**1**), in origine progettato e preparato dal gruppo del Professor Holy nella precedente Cecoslovacchia, è un analogo di un nucleotide con attività antivirale. Esso è utilizzato per trattare infezioni virali, prevalentemente in pazienti affetti da AIDS.



Cidofovir (**1**)

L'intermedio chiave nella sintesi del cidofovir è il diolo **2** in forma otticamente pura, che può essere preparato da L-mannitolo (**3**).





7.1 Disegna le strutture dei composti **A–D**, includendo la stereochimica. Una molecola di **A** produce due molecole di **B**.

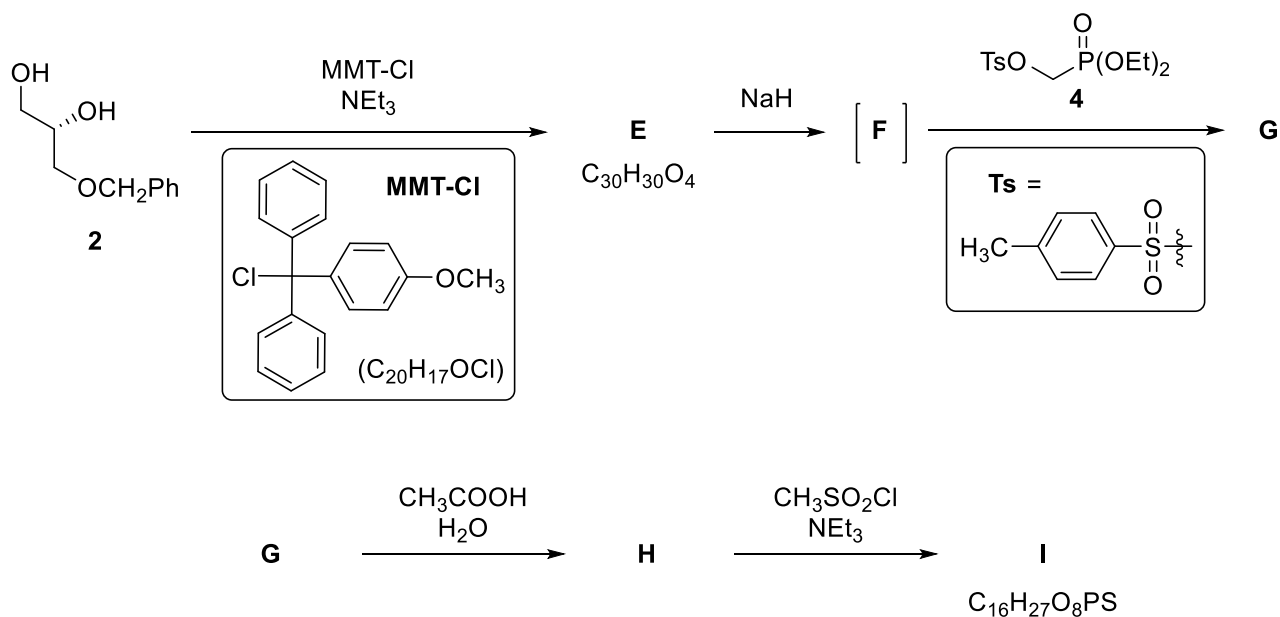
<b>A</b> $C_{12}H_{22}O_6$	<b>B</b>
<b>C</b>	<b>D</b>



- 7.2 Disegna le formule strutturali degli alternativi stereoisomeri del composto **3** che potrebbero essere usati nella stessa sequenza di reazioni per fornire solo lo stesso prodotto **2**.



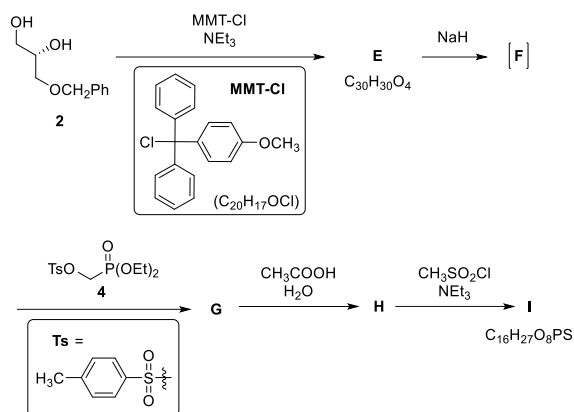
Il diolo **2** viene ulteriormente modificato per fornire il composto **I**. La sintesi del fosfonato **4**, utilizzato per convertire il composto **F** in **G**, verrà discussa successivamente.





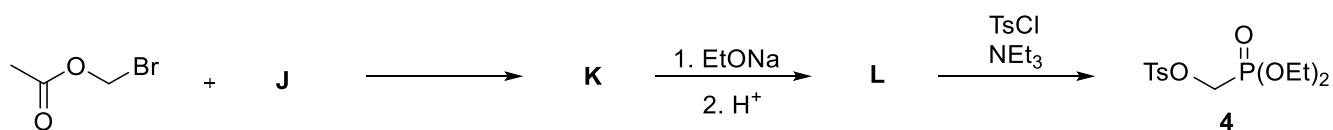
7.3 Disegna le strutture dei composti **E–I**, includendo la stereochimica. Usa l'abbreviazione MMT per il gruppo (4-metossifenil)difenilmetil.

Per comodità si riporta qui lo stesso schema della pagina precedente.

**E** $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_4$ **F****G****H****I** $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{O}_8\text{PS}$



Il fosfonato **4** può essere preparato secondo il seguente schema:



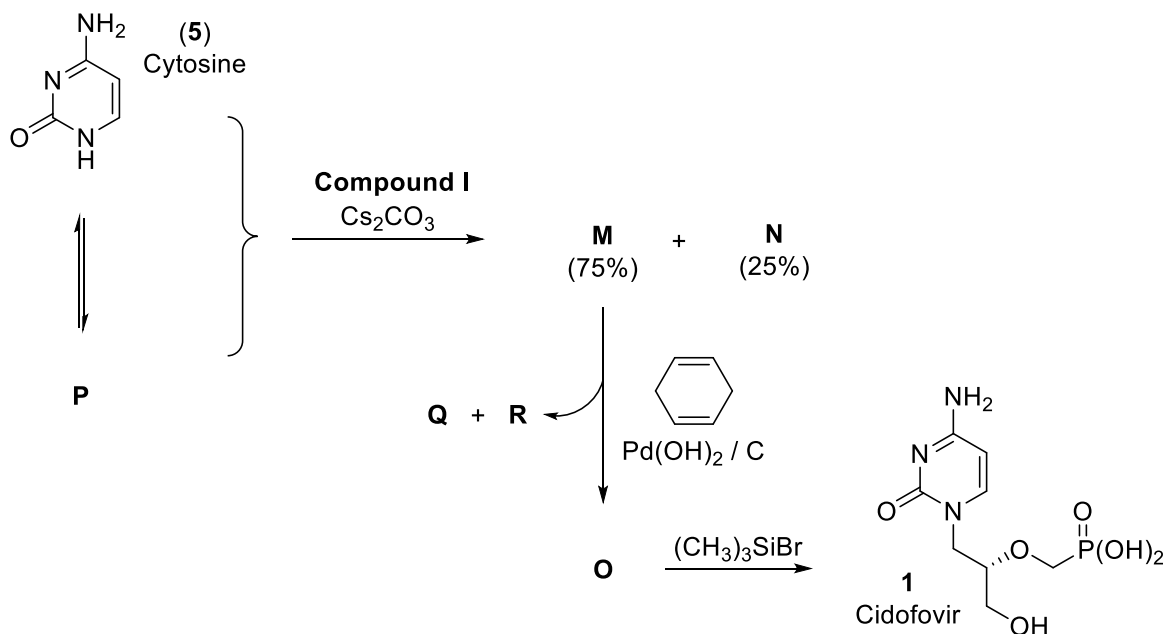
7.4 Disegna le strutture dei composti **J–L**.

<b>J</b>	<b>K</b>
<b>L</b>	





La reazione di **I** (dal quesito 7.3) con citosina (**5**) porta ad una miscela 3:1 di composti isomerici **M** e **N**. La formazione di questi due prodotti può essere compresa realizzando che la citosina (**5**) può anche esistere come un tautomero aromatico **P**. La successiva reazione di **M** con cicloesa-1,4-diene e palladio idrossido su carbone porta al composto **O**. Il residuo di estere fosfonico presente nel composto **O** reagisce con bromotrimetilsilano per fornire cidofovir (**1**).



7.5 Disegna le strutture dei due isomeri **M**, **N**, e del composto **O**, includendo la stereochimica, e la struttura del tautomero aromatico **P** della citosina (**5**). La trasformazione di **M** ad **O** è la rimozione di un gruppo protettore.

<b>M</b> (75%)	<b>N</b> (25%)



<b>O</b>	<b>P</b>
----------	----------

7.6 Disegna le strutture dei due semplici sottoprodotti **Q** e **R** che si formano durante la conversione di **M** a **O**.

<b>Q</b> dal cicloesadiene	<b>R</b> dal gruppo protettore
----------------------------	--------------------------------

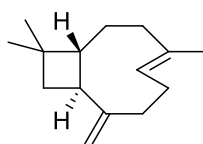


Problema 8 della prova teorica  9% del totale	Quesito	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	Totale
	Punti	14	14	2	16	6	8	9	6	<b>75</b>
	Punteggio									

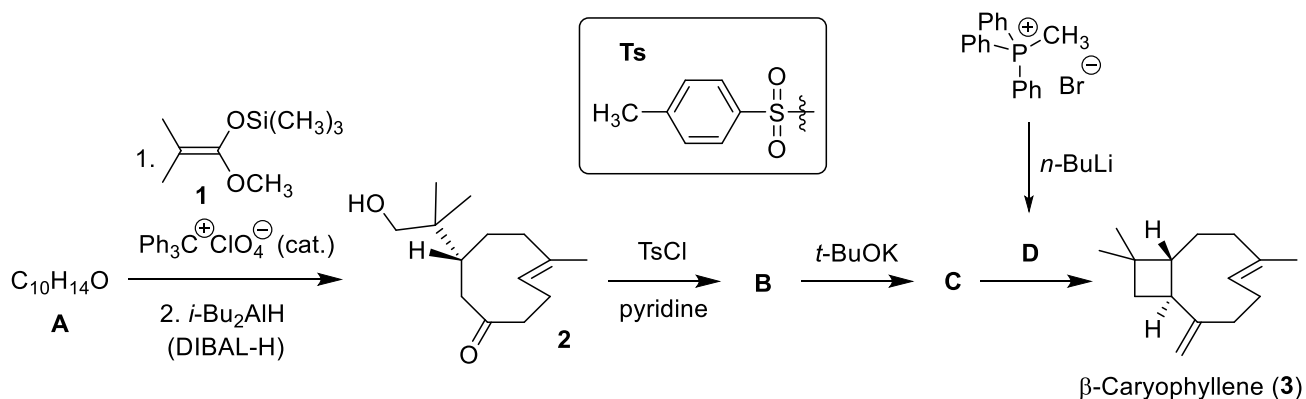
## Problema 8. Caryophyllene

Il  $\beta$ -Cariofillene (**3**) è un sesquiterpene di origine naturale presente nei chiodi di garofano e in alcune piante tradizionali Ceche e Slovacche, come il luppolo o il tiglio dalle foglie corte.

La sintesi del  $\beta$ -cariofillene parte da uno degli enantiomeri del dienone **A**. La reazione di **A** con il silil chetene acetale **1** seguita da un'immediata riduzione e un work-up acquoso genera il chetone **2**. Questo intermedio reagisce successivamente con cloruro di toside generando **B**. La ciclizzazione in ambiente basico di questo composto produce **C**. Infine, la reazione di **C** con l'ilide **D** porta alla formazione del  $\beta$ -cariofillene.



$\beta$ -Caryophyllene (**3**)

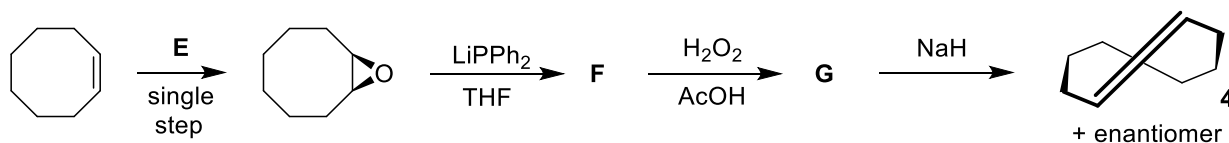




- 8.1 Disegna le strutture dei composti **A–D**, includendo anche l'appropriata stereochimica. *Suggerimento: Nella trasformazione **A** → **2**, il silil chetene acetale agisce da nucleofilo.*

<b>A</b> C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	<b>B</b>
<b>C</b>	<b>D</b>

Uno dei doppi legami sia in **2** che in **3** ha una configurazione *trans* e la struttura è abbastanza stabile a causa della grandezza del ciclo. Il *trans*-Cicloottene (**4**) è l'anello più piccolo in grado di sopportare la presenza di un doppio legame *trans*, e può essere preparato secondo lo schema seguente:



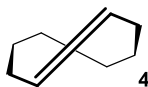


8.2 Disegna le strutture del reagente **E** e degli intermedi **F** e **G**, includendo l'appropriata stereochimica. Per **F** e **G** segna il box con l'indicazione della stereochimica prevista.

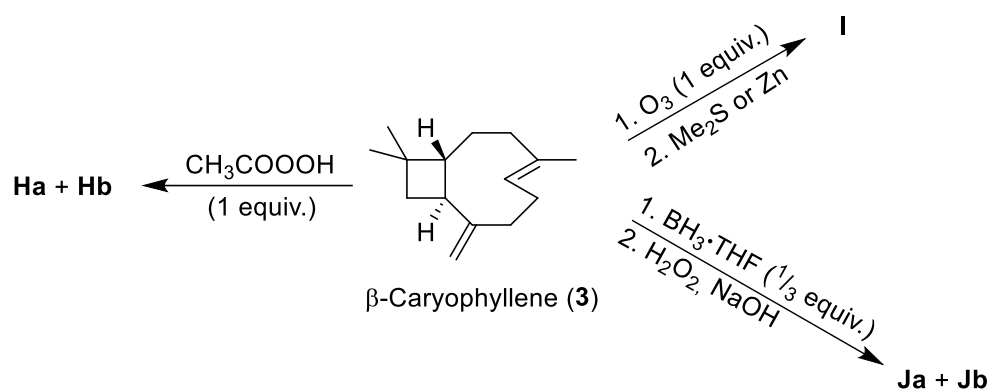
<b>E</b>	<b>F</b>  <input type="checkbox"/> achirale <input type="checkbox"/> singolo enantiomero <input type="checkbox"/> miscela racemica <input type="checkbox"/> miscela di diastereoisomeri
<b>G</b>  <input type="checkbox"/> achirale <input type="checkbox"/> singolo enantiomero <input type="checkbox"/> miscela racemica <input type="checkbox"/> miscela di diastereoisomeri	



8.3 Disegna la struttura dell'enantiomero del cicloalchene **4**.



I due doppi legami del  $\beta$ -cariofillene hanno differente reattività: il doppio legame nell'anello (endociclico) è più reattivo dell'altro (esociclico) a causa della tensione di anello.



8.4 Disegna le strutture dei composti **Ha + Hb**, **I** e **Ja + Jb**, includendo l'appropriata stereochimica. *Suggerimento: sia **Ha + Hb** che **Ja + Jb** sono coppie di diastereomeri.*



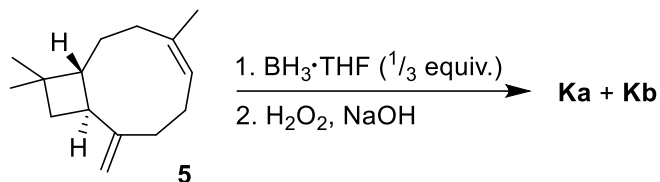
**Ha + Hb**

**I**

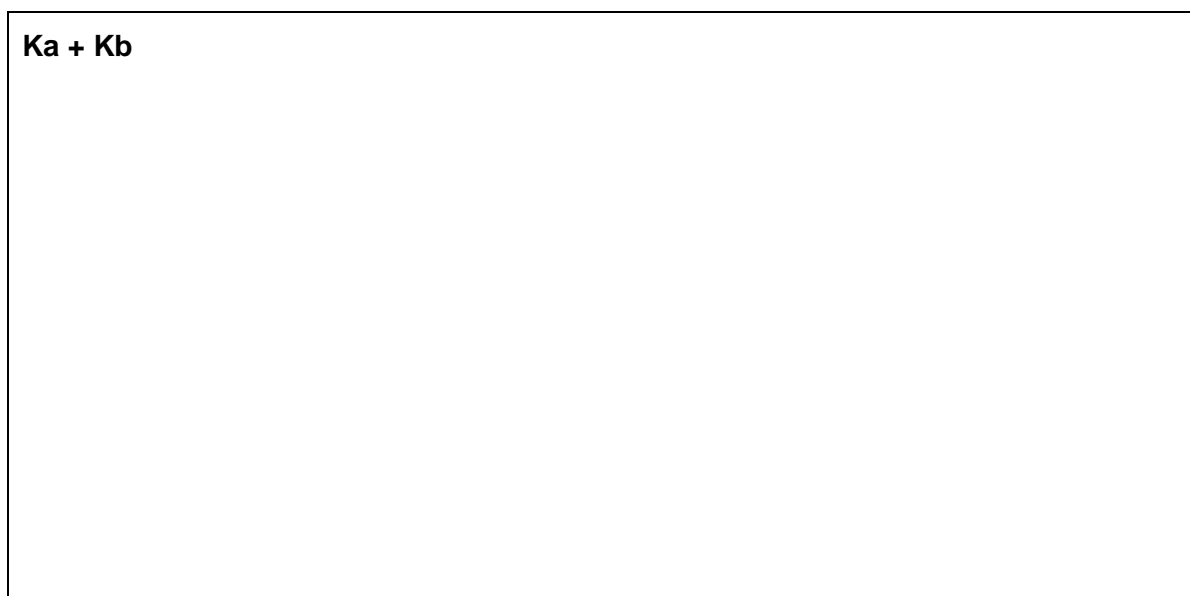
**Ja + Jb**



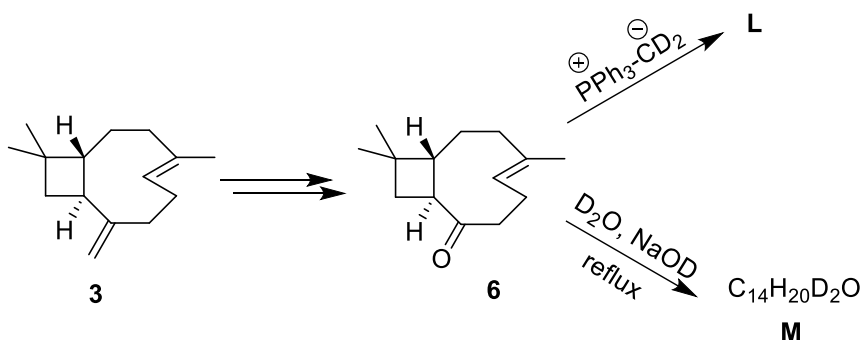
Curiosamente la reattività dei doppi legami nell'isocariofillene (**5**) è invertita rispetto al  $\beta$ -cariofillene (**3**).



8.5 Disegna le strutture dei composti **Ka** e **Kb**. Suggestimento: **Ka + Kb** sono una coppia di diastereomeri.



I composti marcati isotopicamente sono ottimi strumenti per lo studio dei meccanismi di reazione, la determinazione strutturale e per studi di spettrometria di massa o spettroscopia NMR. Diamo un'occhiata alla sintesi di alcuni analoghi marcati del  $\beta$ -cariofillene.



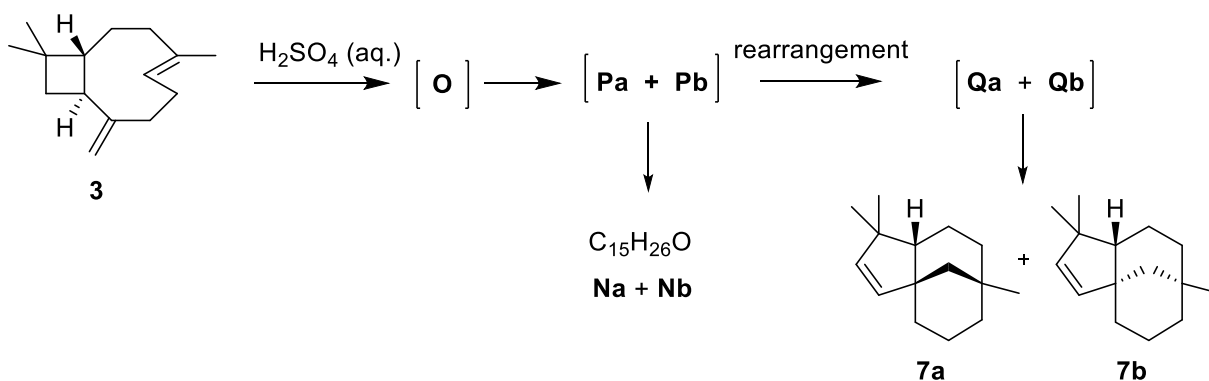




8.6 Disegna le strutture dei composti **L** e **M** includendo l'appropriata stereochimica.

<b>L</b>	<b>M</b> <span style="float: right;"><math>C_{14}H_{20}D_2O</math></span>
----------	---

Il  $\beta$ -Cariofillene (**3**) va incontro a una ciclizzazione per catalisi acida che porta a una miscela complessa di prodotti. Tra questi, le coppie di diastereomeri **Na** + **Nb** e **7a** + **7b** sono i piú abbondanti. La reazione parte con la protonazione del doppio legame piú reattivo, quello interno, portando alla formazione del carbocatione **O**. Quest'ultimo ciclizza senza che siano scissi legami singoli carbonio-carbonio per produrre la coppia diastereomerica dei carbocationi triciclici **Pa** e **Pb**, che dopo idratazione producono gli alcoli **Na** e **Nb**. Alternativamente i cationi **Pa** e **Pb** possono riarrangiare, tramite la scissione di un legame singolo carbonio-carbonio, nei carbocationi **Qa** e **Qb**, che deprotonano generando i composti **7a** e **7b**.





8.7 Disegna le strutture dei **tre** intermedi **O**, **Pa**, **Qa** che generano il diastereomero **7a** includendo l'appropriata stereochimica.

<b>O</b>	<b>Pa</b>
<b>Qa</b>	

8.8 Disegna le strutture dei diastereomeri **Na + Nb**.

<b>Na + Nb</b>	$C_{15}H_{26}O$
----------------	-----------------