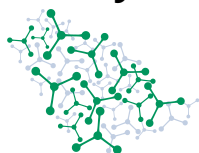


## Istruzioni generali

- Questo esame prevede **9 problemi** distribuiti in due libretti. Il fascicolo delle domande ha **28 pagine** e contiene i problemi con le domande numerate tradotte nella lingua prescelta. Il libretto delle risposte ha **28 pagine** e contiene le caselle numerate corrispondenti alle domande. Nel libretto delle risposte vengono utilizzati solo simboli e formule indipendenti dalla lingua.
- È possibile iniziare a lavorare non appena viene dato il comando **START**. Avrete quindi **5 ore di tempo** per completare l'esame.
- Tutti i risultati devono essere scritti a penna nelle apposite caselle del **libretto delle risposte**. Se dovete scrivere al di fuori della casella designata, **annotatelo** nella casella stessa. Mantenere la risposta sulla stessa pagina.
- Viene raccolto solo il libretto delle risposte. **Non separare** le pagine del libretto delle risposte spilato.
- Non scrivere sui lati posteriori del libretto delle risposte! I valutatori vedranno solo i lati stampati del libretto delle risposte. Utilizzate i lati posteriori del libretto delle domande se avete bisogno di carta per la brutta. **Non** disegnare nulla all'interno o in prossimità dei QR code.
- Se necessario, scrivere i calcoli pertinenti nelle apposite caselle. Le risposte corrette saranno valutate solo se il vostro lavoro verrà riportato.
- Per le domande a scelta multipla, **se si desidera modificare la propria risposta**, annerire completamente la casella di spunta e poi creare una **nuova casella accanto ad essa**.
- Utilizzare solo la penna e la calcolatrice in dotazione.
- La versione ufficiale in inglese di questo esame è disponibile su richiesta solo per chiarimenti.
- Se avete bisogno di una pausa per la toilette o di assistenza, o se volete rivedere la versione ufficiale in inglese, alzare la mano.
- I supervisori avviseranno quando mancano **30 minuti** al comando di **STOP**. Quando viene dato l'ordine di **STOP**, il candidato **deve smettere di** lavorare. La mancata interruzione della scrittura può comportare l'annullamento dell'esame.
- Dopo che il supervisore vi avrà detto di farlo, rimettete nella busta **solo il libretto delle risposte**. Il libretto delle domande può essere conservato. **Non** sigillare la busta.

**GOOD LUCK!**

# Theory



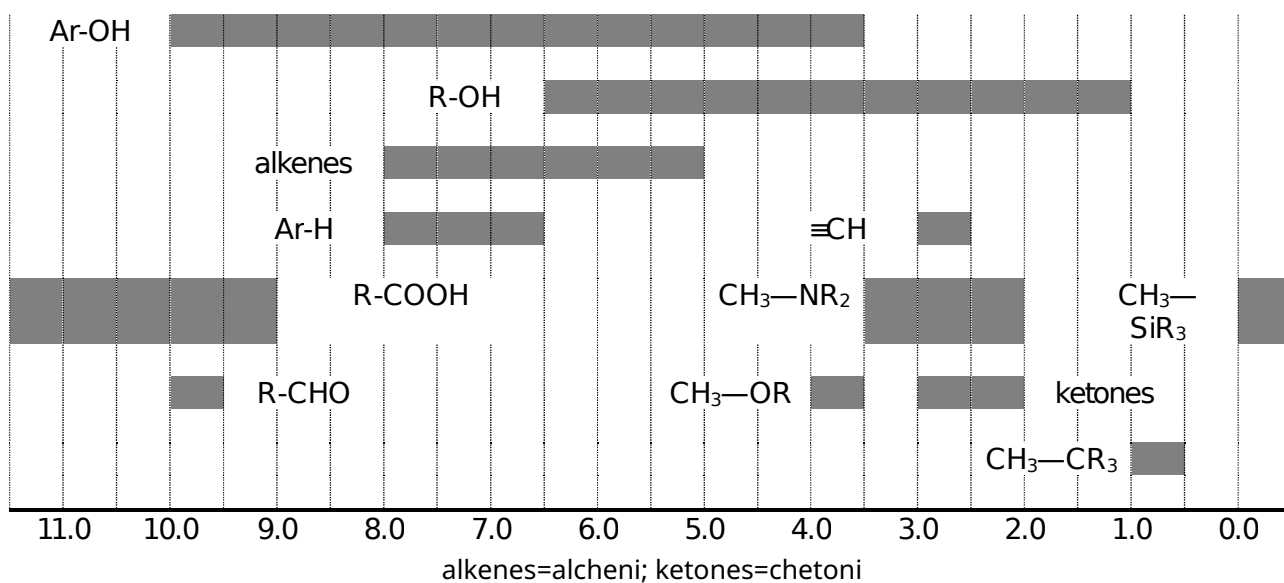
56<sup>th</sup> IChO International  
Chemistry Olympiad  
Saudi Arabia 2024

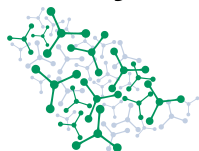
# GO-2

Italian Final (Italy)

Costante di Avogadro:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Costante dei gas:	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Prodotto ionico dell'acqua a 298,15 K:	$K_w = 10^{-14}$	Zero della scala Celsius:	$0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$
Costante di Faraday:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	Costante di Planck:	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Velocità della luce:	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Pressione standard:	$p_0 = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$
Legge dei gas ideali:	$pV = nRT$	Legge di Beer-Lambert:	$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot l \cdot c$
Entalpia:	$H = U + pV$	Energia di Gibbs:	$G = H - TS$
	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{cell}^\circ$	Equazione di Henderson-Hasselbalch:	$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$
Equazione di Arrhenius:	$k = A \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$	Legge integrata di ordine zero:	$[A] = [A]_0 - kt$
Superficie di una sfera:	$A = 4\pi R^2$	Legge integrata del primo ordine:	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
Volume di una sfera:	$V = \frac{4\pi}{3} R^3$		$\sum_{k=0}^{\infty} ar^k = \frac{a}{1-r}$ for $ r  < 1$

## <sup>1</sup>H-NMR chemical shifts (in ppm/TMS)

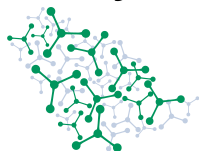




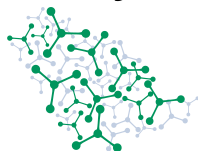
## Tavola periodica

1											18						
1 H 1.008	2										13	14	15	16	17	2 He 4.003	
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

**Informazioni su problemi e valutazione**

	<b>Titolo</b>	<b>Pagine delle domande</b>	<b>Pagine delle risposte</b>	<b>Punteggio totale</b>	<b>Percentuale</b>
1	Ammoniaca	3	5	24	7.5
2	Naso elettronico	3	2	12	6
3	Tirosinasi	4	4	31	7.5
4	Potassio	2	3	21	6
5	Sconosciuto	1	3	44	6
6	Penicillina	3	2	38	6
7	SABIC	5	3	23	7.5
8	Cartamo	3	2	38	6
9	Complessi porfirinici	4	4	35	7.5
				<b>Totale</b>	<b>60</b>



## Problema 1 Ammoniaca

Il processo Haber-Bosch per la produzione di ammoniaca da azoto e idrogeno è uno dei processi industriali di maggior impatto nella storia e si stima che sostenga circa la metà della popolazione odierna. Il processo avviene tipicamente a temperatura e pressione costanti, rispettivamente 400 °C e 100 bar. L'equilibrio tra i reagenti e il prodotto è stabilito da catalizzatori a base di Fe nel reattore.

I dati termochimici della fase gassosa in condizioni standard di N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> sono mostrati di seguito. Si supponga che l'entalpia e l'entropia della reazione siano indipendenti dalla temperatura.

	N <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> (g)	NH <sub>3</sub> (g)
$\Delta_f H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	0	0	-45.9
$S^\circ / (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$	191.6	130.7	192.8

- 1.1** **Calcolare** la conversione molare dell'azoto (in percentuale) in ammoniaca nelle condizioni di produzione da una miscela stechiometrica di azoto e idrogeno. 7 pt  
Mostrare i calcoli per ottenere un credito parziale. *Se non si riesce a trovare un risultato, utilizzare 66% nei calcoli successivi.*

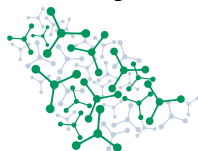
Uno dei reagenti del processo Haber-Bosch è l'idrogeno, prodotto principalmente dallo steam reforming (reforming con vapore) del metano. Il processo a due fasi inizia con CH<sub>4</sub> che reagisce con l'acqua per produrre H<sub>2</sub> e CO. In una fase successiva, CO reagisce con l'acqua per formare CO<sub>2</sub> e ulteriore idrogeno.

- 1.2** **Scrivere** l'equazione di reazione complessiva per il processo combinato. 2 pt  
**Indicare** la massa di CO<sub>2</sub> prodotta nella reazione per 1.0 kg di H<sub>2</sub> ( $m_{\text{CO}_2}$ ).

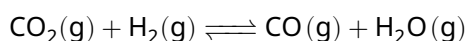
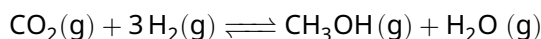
In realtà, 7.0 kg di diossido di carbonio vengono prodotti per ogni 1.0 kg di idrogeno nello steam reforming. L'ammoniaca generata viene classificata in base all'impatto della CO<sub>2</sub>. Per l'ammoniaca "grigia", la CO<sub>2</sub> viene rilasciata nell'atmosfera; per l'ammoniaca "blu", viene catturata e stoccata. L'ammoniaca "verde" si ottiene dall'idrogeno prodotto senza emissioni di carbonio.

- 1.3** **Calcolare** la massa di diossido di carbonio ( $m_{\text{CO}_2, \text{blue}}$ ) che deve essere catturata per produrre 40.000 kg di ammoniaca "blu". Si supponga che il diossido di carbonio provenga solo da un vero processo di steam reforming. Si supponga inoltre che l'ammoniaca sia prodotta all'equilibrio da una miscela stechiometrica di azoto e idrogeno. 3 pt

Utilizzando idrogeno rinnovabile a basso costo, la prospettiva di convertirlo con la CO<sub>2</sub> catturata in me-



tanolo appare promettente. Tuttavia, in questa procedura, esiste una reazione competitiva che produce CO:

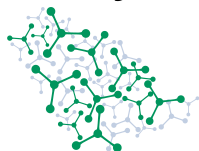


In un reattore mantenuto a 250 °C e 50 bar, viene alimentata una miscela contenente CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> in un rapporto molare di 1 : 4. Si è visto che la conversione di CO<sub>2</sub> è pari al 30% e quella di H<sub>2</sub> è pari al 18.5% quando queste due reazioni sono all'equilibrio. Non è necessario considerare altri processi.

**1.4** **Calcolare** le costanti di equilibrio termodinamico (a 250 °C) delle due reazioni. 5 pt

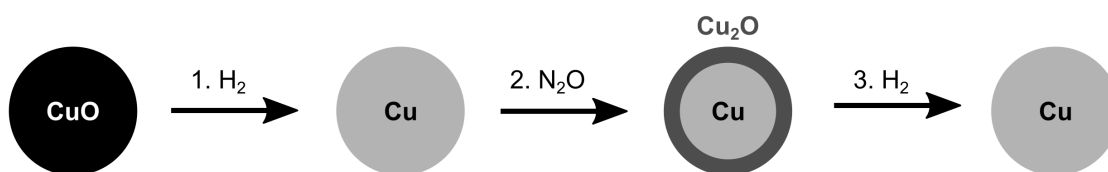
I catalizzatori eterogenei contenenti rame sono comunemente utilizzati per l'idrogenazione di CO<sub>2</sub>. Due catalizzatori specifici contenenti rame (*A* e *B*) si sono dimostrati promettenti per la conversione di CO<sub>2</sub> a metanolo. Questi catalizzatori differiscono non solo per le prestazioni catalitiche, ma anche per l'area superficiale, il contenuto di Cu e la dispersione di Cu (il rapporto tra il Cu superficiale e il Cu totale del catalizzatore).

La dispersione di Cu è importante, perché solo le specie Cu in superficie sono attive nell'idrogenazione con CO<sub>2</sub>. In base a questa ipotesi, 1 mole di siti attivi corrisponde a 1 mole di rame superficiale. L'efficienza di questi siti attivi è mostrata dalle loro frequenze di turnover (*TOF*, moli di prodotto formato per moli di sito attivo per unità di tempo).



La **tabella** seguente riporta le prestazioni (riportate come massa di metanolo prodotto per massa totale di catalizzatore in un determinato tempo) e le aree superficiali specifiche dei due catalizzatori. È stato inoltre misurato il contenuto di Cu e la dispersione dei catalizzatori, che sono stati riportati come segue:

- All'inizio, tutto il rame presente nei catalizzatori (precedentemente ossidato) è presente come Cu(II); questo è stato completamente ridotto a Cu(0) con idrogeno. Nessun'altra specie presente nei catalizzatori ha reagito con l'idrogeno oltre agli ossidi di rame.
- N<sub>2</sub>O è stato aggiunto ai campioni ridotti a temperatura ambiente. A questa temperatura, N<sub>2</sub>O ossida solo i siti superficiali attivi a Cu(I).
- I siti superficiali attivi di Cu(I) sono stati nuovamente ridotti a Cu(0) con l'idrogeno.



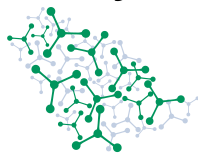
	Prestazioni del catalizzatore ( $\text{g}_{\text{MeOH}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ )	Superficie specifica ( $\text{m}^2 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ )	H <sub>2</sub> consumato nello step 1 ( $\text{mmol g}_{\text{cat}}^{-1}$ )	H <sub>2</sub> consumato nello step 3 ( $\text{mmol g}_{\text{cat}}^{-1}$ )
Catalizzatore A	0.80	100	5.0	0.30
Catalizzatore B	0.90	120	4.0	0.70

**1.5** **Trovare** il tasso di produzione di metanolo per massa totale di Cu (in  $\text{g}_{\text{MeOH}} \text{g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) per i catalizzatori A e B. 3 pt

**1.6** **Trovare** TOF (in  $\text{h}^{-1}$ ) per i catalizzatori A e B. 3 pt  
 Se non si trovano i risultati, utilizzare  $\text{TOF}_{\text{Catalyst A}} = 100 \text{ h}^{-1}$  e  $\text{TOF}_{\text{Catalyst B}} = 1 \text{ h}^{-1}$  nei calcoli successivi.

**1.7** **Indicare** l'affermazione corretta sul foglio delle risposte. 1 pt

- Il catalizzatore A ha siti attivi più efficienti.
- Il catalizzatore B ha siti attivi più efficienti.
- I due catalizzatori hanno siti attivi con la stessa efficienza.



## Problema 2 Naso elettronico

I sensori resistivi per gas, in particolare quelli che utilizzano ossidi metallici semiconduttori (SMOX), stanno diventando sempre più popolari. Possono rilevare quantità minime di impurità, sono piccoli, stabili e facili da realizzare e utilizzare. Queste caratteristiche fanno sì che i sensori SMOX si distinguano tra i numerosi tipi di sensori per gas che funzionano in base a diversi principi fisici e chimici.

L'ossido misto **X** che presenta la normale struttura cristallina tipo spinello,  $A^{2+}B^{3+}_2O^{2-}_4$ , è un esempio di uno di questi materiali SMOX. **X** può essere ottenuto per decomposizione dell'ossalato metallico idrato cristallino  $ZC_2O_4 \cdot kH_2O$  del metallo **Z** all'aria. Quando viene riscaldato a  $140^\circ C$ , l'idrato cristallino perde il 19.7% della sua massa. Un ulteriore riscaldamento in aria porta alla formazione di 2.407 g **X** di colore nero **a**  $500^\circ C$  e  $3.8 dm^3$  di diossido di carbonio a 101325 Pa.

**2.1** **Determinare** la formula di **X** e il valore di **k** in  $ZC_2O_4 \cdot kH_2O$ .

4 pt

Nelle strutture tipo spinello gli atomi di ossigeno formano un reticolo cubico a facce centrate (FCC). Negli spinelli normali i cationi  $A^{2+}$  occupano parte dei siti tetraedrici e i cationi  $B^{3+}$  occupano parte dei siti del reticolo ottaedrici.

**2.2** **Calcolare** la percentuale dei siti tetraedrici occupati nel caso di uno spinello normale  $A^{2+}B^{3+}_2O^{2-}_4$ .

2 pt

Oltre agli spinelli normali, la formula generale  $MM'_2O_4$  descrive anche le strutture tipo spinello inverso e misto. Qui **M** sono i cationi coordinati tetraedricamente, **M'** i cationi coordinati ottaedricamente, ma contrariamente agli spinelli normali, i cationi particolari non sono limitati a un singolo sito reticolare. Una caratteristica delle strutture tipo spinello inverso è che la configurazione elettronica dei cationi del sito **M'** è  $d^0$ ,  $d^5$  o  $d^{10}$ .

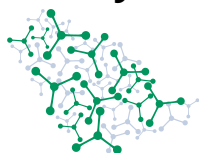
**2.3** **Selezionare** sul foglio delle risposte due delle formule indicate, che corrispondono alla struttura tipo spinello inverso:  $Fe_3O_4$ ,  $NiFe_2O_4$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $FeCr_2O_4$ .

1 pt

I semiconduttori sono materiali i cui orbitali contengono un piccolo eccesso o deficit di elettroni, che portano rispettivamente a cariche negative o positive (buche). Queste cariche possono muoversi attraverso il semiconduttore e permettergli di condurre elettricità. Le reazioni chimiche possono aumentare o diminuire la carica di un semiconduttore, modificandone la conduttività.

**X** è un esempio di semiconduttore in cui l'elettricità è trasportata da cariche positive (buche). Per un sensore di gas resistivo basato su **X**, la resistenza *R* viene misurata nel tempo *t*, mentre si fa passare un gas sul sensore. In questo modo si verificano reazioni redox tra il gas e la superficie del semiconduttore, che cambiano la resistenza del sensore a seconda delle proprietà di donatore/accettore del gas. La **Figura**





1 mostra i due diversi tipi di segnale ottenuti in questo modo.

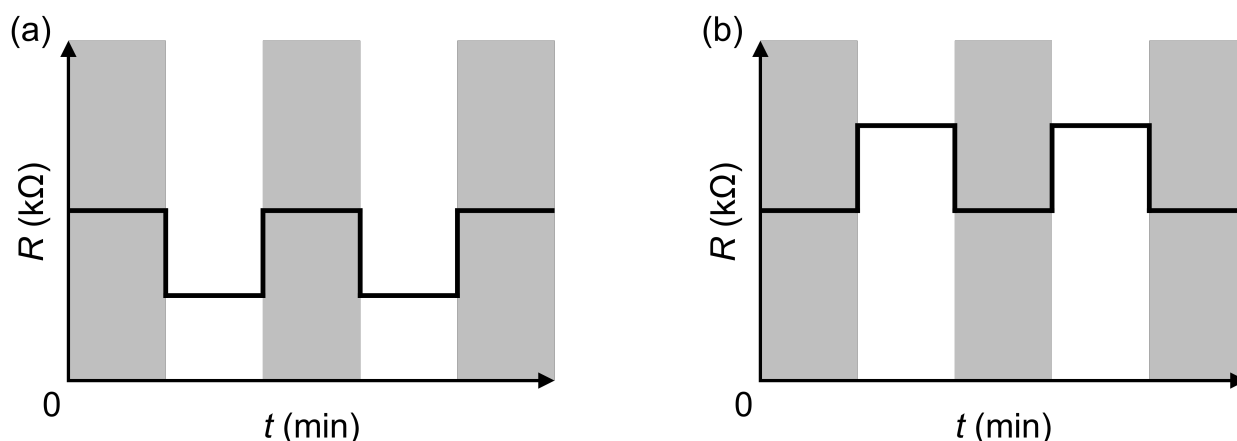


Figura 1: grafico della resistenza in funzione del tempo per due possibili tipi di segnale, (a) e (b).

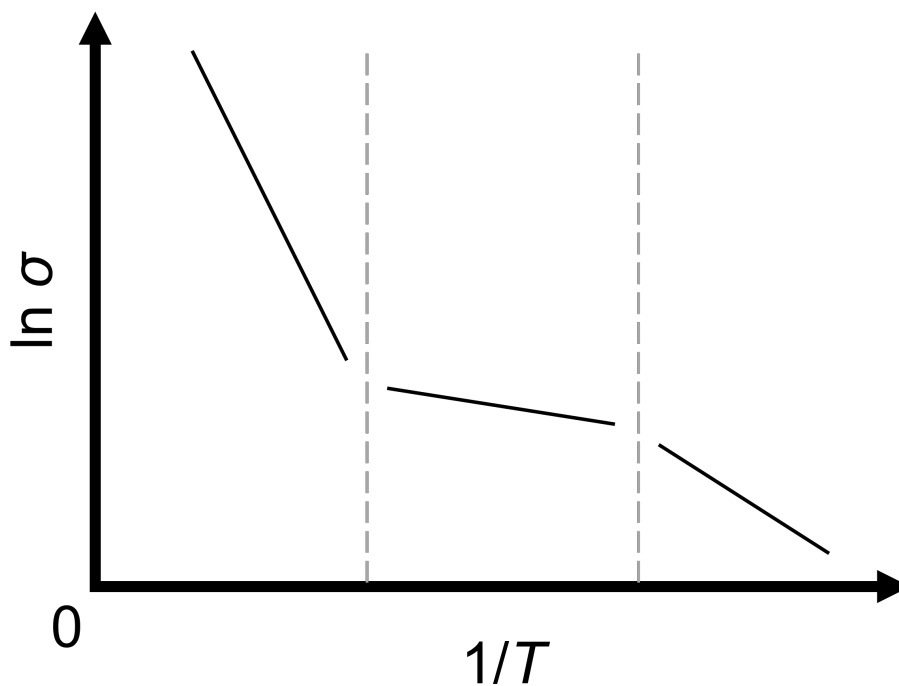
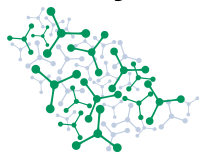
Barre grigie = aria, barre bianche = aria + gas analita.

**2.4 Correlare** il tipo di segnale (a o b) ottenuto dal sensore a base di **X** con i gas analiti ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ) durante la loro rilevazione a basse concentrazioni. 2 pt

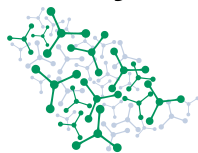
La dipendenza della conduttività specifica ( $\sigma$ ) di **X** dalla temperatura è descritta dalla legge di Arrhenius:  $\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_a/(RT))$ , dove  $E_a$  è l'energia di attivazione della conduttività. Si possono distinguere tre tipi di conduttività in diversi intervalli di temperatura:

Ionizzazione (I): 444–570 K, Impurità (II): 585–765 K, e intrinseco (III): 800–905 K.

Il disegno sottostante illustra la relazione conduttività-temperatura per i tre intervalli di temperatura.

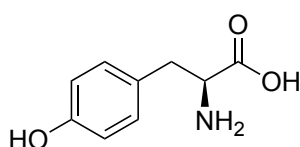


- 2.5 Sulla base dell'immagine di cui sopra, **ordinare** le energie di attivazione associate ai diversi tipi di conduttività,  $E_a(I)$ ,  $E_a(II)$ , e  $E_a(III)$ , dalla più grande alla più piccola. 3 pt

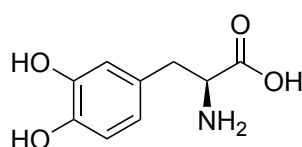


## Problema 3 Tirosinasi

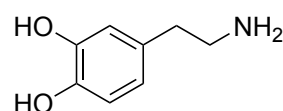
L'enzima tirosina 3-monossigenasi ha un ruolo biologico importante perché catalizza lo step iniziale e limitante della biosintesi del neurotrasmettitore dopamina (inglese: dopamine). In questo primo step, la L-DOPA viene prodotta dall'aminoacido L-tirosina (inglese: L-tyrosine) (Tyr) in presenza di ossigeno disciolto, acido tetraidrofolico e ioni ferrosi. In uno step successivo, un altro enzima trasforma la L-DOPA in dopamina.



L-Tyrosine



L-DOPA



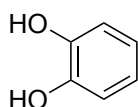
Dopamine

L'attività dell'enzima tirosina 3-monossigenasi è ben descritta dal modello più semplice di attività enzimatica, l'equazione di Michaelis-Menten. Questa fornisce la velocità di formazione ( $r$ ) della L-DOPA in funzione delle concentrazioni dell'enzima ( $E$ ) e del substrato Tyr ( $S$ ) come segue:

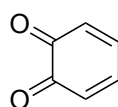
$$r = \frac{k[E][S]}{K_M + [S]}$$

I seguenti valori della frequenza di turnover enzimatico ( $k = 250 \text{ min}^{-1}$ ) e della costante di Michaelis ( $K_M = 0,49 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) possono essere utilizzati in questo problema quando necessario.

Il catecolo (1,2-diidrossibenzene, inglese: catechol) inattiva l'enzima tirosina 3-monoossigenasi irreversibilmente trasformandolo in una forma inattiva. Quando un campione accuratamente purificato di catecolo viene mescolato con l'enzima, escludendo l'ossigeno disciolto, non si osserva alcun cambiamento. Quindi la reazione del catecolo con l'ossigeno disciolto, che produce *o*-chinone (inglese: *o*-quinone), deve essere importante.

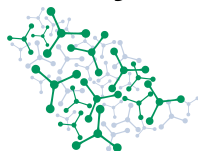


Catechol



o-Quinone

Questo processo può essere studiato in assenza dell'enzima. Un esperimento di prova in un reattore non a contatto con l'aria ambiente a  $37^\circ \text{C}$  e pH 7.5 ha fornito i seguenti dati cinetici:



tempo (min)	concentrazione di catecolo ( $\text{mmol dm}^{-3}$ )	concentrazione di ossigeno ( $\text{mmol dm}^{-3}$ )	concentrazione di <i>o</i> -chinone ( $\mu\text{mol dm}^{-3}$ )
0	2.00	0.200	0
20.0	1.97	0.170	30
40.0	1.94	0.140	60
60.0	1.91	0.111	89
80.0	1.88	0.083	117
100.0	1.85	0.054	146

**3.1** **Identificare** l'unico sottoprodotto (che non sia una delle molecole indicate nella tabella precedente) e **scrivere** l'equazione bilanciata del processo con le formule molecolari basate sui dati cinetici. 5.0 pt

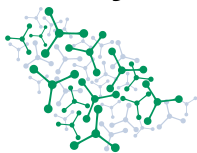
**3.2** **Calcolare** la velocità iniziale ( $r_0$ ) di formazione dell'*o*-chinone in questo esperimento con un'unità di misura appropriata. 2.0 pt

La legge di velocità del processo è stata determinata variando le concentrazioni iniziali dei reagenti. La variazione della concentrazione di ossigeno non ha influenzato la velocità iniziale del processo. Utilizzando diverse concentrazioni di catecolo si sono ottenute le seguenti velocità iniziali per la formazione di *o*-chinone:

concentrazione di catecolo ( $\text{mmol dm}^{-3}$ )	velocità iniziale di formazione dell' <i>o</i> -chinone ( $\mu\text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$ )
1.0	0.75
4.0	3.0
6.0	4.5
8.0	6.0
10.0	7.5

**3.3** **Determinare** la legge di velocità della reazione tra catecolo e ossigeno che produce *o*-chinone. **Calcolare** la costante di velocità di questo processo ( $k_{\text{catecolo}}$ ) con un'unità di misura appropriata. 5.0 pt

In esperimenti separati, è stato confermato che né l'*o*-chinone né il sottoprodotto inattivano l'enzima da

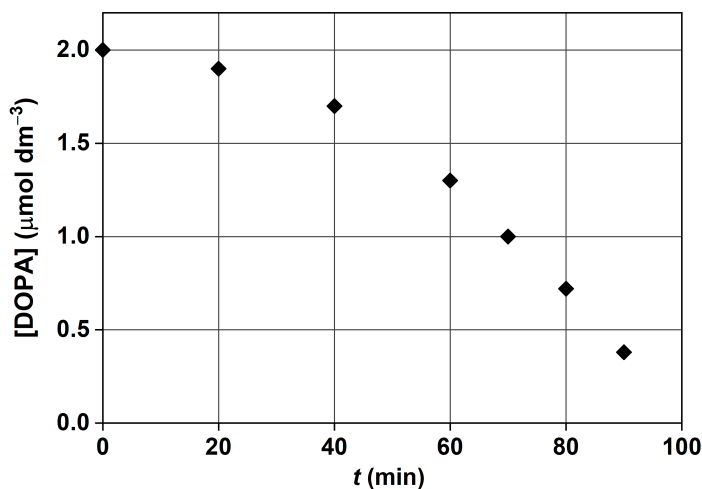


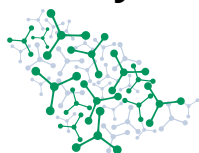
solì, e nemmeno in combinazione.

Un esperimento in cui l'enzima è stato fatto reagire con il catecolo in presenza di ossigeno disciolto ha però mostrato un'inattivazione.

L'esperimento è stato condotto in un recipiente aperto, in modo che l'ossigeno consumato durante il processo potesse essere continuamente reintegrato dall'aria. La concentrazione iniziale dell'enzima era  $4.2 \text{ nmol dm}^{-3}$ , la concentrazione iniziale del catecolo era  $2.00 \text{ mmol dm}^{-3}$  a  $37^\circ \text{C}$  e a pH 7.5.

Sono stati prelevati regolarmente campioni dalla miscela di reazione enzima-catecolo e l'attività dell'enzima è stata misurata aggiungendo L-tirosina, acido tetraidrofolico e ione ferroso. Durante le misurazioni dell'attività enzimatica, la concentrazione di L-tirosina aggiunta è stata  $10.0 \text{ mmol dm}^{-3}$  e la concentrazione di L-DOPA in ogni campione di analisi è stata misurata dopo 2.0 minuti. Sono stati ottenuti i seguenti risultati:





Tempo di reazione di inattivazione $t$ (min)	Concentrazione di L-DOPA dopo 2,0 minuti dall'inizio del test [DOPA] ( $\mu\text{mol dm}^{-3}$ )
0	2.0
20.0	1.9
40.0	1.7
60.0	1.3
70.0	1.00
80.0	0.72
90.0	0.38

- 3.4** **Derivare** una formula che permetta di calcolare la concentrazione effettiva di enzima attivo ([E]) dai dati di questi esperimenti in termini di  $k$  ( $250 \text{ min}^{-1}$ ),  $K_M$  ( $0,49 \text{ mmol dm}^{-3}$ ), e/o concentrazioni dei reagenti. 4.0 pt

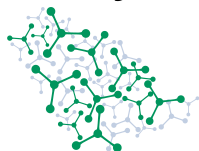
La variazione della concentrazione dell'enzima attivo in funzione del tempo è ben descritta da una parabola ( $[E] = [E]_0 - k_{\text{obs}}t^2$ ), dove  $k_{\text{obs}}$  è una costante di velocità osservata (cioè che può essere scritta successivamente come combinazione di costanti di velocità elementari e concentrazioni iniziali) e  $[E]_0$  è la concentrazione iniziale dell'enzima.

- 3.5** **Dare** il valore di  $k_{\text{obs}}$  con un'unità di misura appropriata. 3.0 pt

- 3.6** **Determinare** il primo tempo di dimezzamento della reazione di inattivazione dell'enzima. **Derivare** una formula che dia il primo tempo di dimezzamento (emivita) in funzione della concentrazione iniziale dell'enzima e di  $k_{\text{obs}}$ . 3.0 pt

Le prime emivite di inattivazione dell'enzima sono state determinate utilizzando altre concentrazioni iniziali di catecolo. Anche in questi casi la dipendenza delle concentrazioni di enzima attivo in funzione del tempo è stata descritta molto bene da parabole.

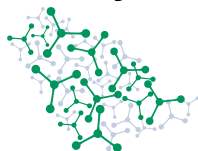
concentrazione di catecolo ( $\text{mmol dm}^{-3}$ )	prima emivita (min)
1.0	140
4.0	35
6.0	23
8.0	17.5
10.0	14



**3.7** **Derivare** un'equazione di velocità del processo di inattivazione dell'enzima 6.0 pt  
coerente con tutte le osservazioni sperimentali.

**3.8** Quali sono i reagenti del rate determining step (step che determina la velocità) 3.0 pt  
del processo di inattivazione dell'enzima? **Selezionare** l'UNICA opzione corretta  
sul foglio delle risposte.

- A) catecolo + O<sub>2</sub> → ...
- B) catecolo + *o*-chinone → ...
- C) *o*-chinone + O<sub>2</sub> → ...
- D) enzima + 2 catecolo → ...
- E) enzima + O<sub>2</sub> → ...
- F) 2 catecolo + O<sub>2</sub> → ...
- G) enzima + catecolo → ...
- H) enzima + sottoprodotto → ...



## Problema 4 Potassio

Il potassio elementare è stato il primo metallo sintetizzato per elettrolisi (1807). Humphry Davy utilizzò celle voltaiche ed elettrodi immersi in KOH fuso.

**4.1** **Scrivere** le equazioni bilanciate per i processi che avvengono al catodo (1) e all'anodo (2). 2 pt

È poco noto che solo un anno dopo Davy, dei chimici francesi hanno prodotto il potassio attraverso una riduzione chimica. Uno dei metodi prevedeva una miscela di carbonato di potassio e carbone finemente polverizzato. Questa miscela veniva riscaldata a temperature molto elevate in un forno tubolare. I vapori di monossido di carbonio e potassio metallico uscivano dall'estremità del forno, dove il metallo poteva essere condensato in fase solida.

**4.2** **Scrivere** l'equazione bilanciata della reazione che dà solo questi due prodotti. 1 pt

La produzione chimica di potassio aveva un basso rendimento. A seconda delle circostanze, nel forno tubolare rimaneva una quantità considerevole di pasta rossastra. Gmelin isolò un interessante composto (**X**) da questo residuo nel 1825 mediante ricristallizzazione in acqua. La struttura esatta del sottoprodotto **X** fu determinata più di un secolo e mezzo dopo.

**X** è un sale idrato (2 mol acqua : 1 mol di sale) che forma cristalli giallo-oro. Il suo anione ha una struttura ciclica planare eccezionalmente simmetrica (dimostrata dagli spettri vibrazionali) e stabile.

L'acido diprotico (**Y**) che si può formare dal sale **X** ha valori sorprendentemente (almeno per un osservatore superficiale) bassi di  $pK_a$ : 0.8 e 2.2.

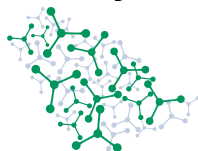
**4.3** **Calcolare** il valore di pH a cui il 95% di tutto l'acido **Y** disciolto è in forma acida neutra. 3 pt

**4.4** **Calcolare** il pH di una soluzione  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  del sale **X** in acqua pura. 4 pt

Lo step fondamentale per l'identificazione della struttura di **X** è stato il trattamento del sale anidro con ioduro di metile. Il sale ha reagito con due equivalenti di ioduro di metile. Il composto ottenuto, piuttosto volatile, aveva una massa molare di 170.12 g/mol (misurata con uno spettrometro di massa).

Nella miscela sono stati identificati anche diversi sali analoghi in quantità minori. I sali di potassio appropriati, quando fatti reagire con due equivalenti di MeI, hanno dato derivati con masse molari di: 142.11 g/mol, 114.10 g/mol, 198.13 g/mol.





**4.5** Riportare la formula empirica del composto **X** di Gmelin.

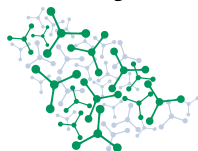
4 pt

**4.6** Disegnare la struttura dell'acido libero **Y**.

3 pt

La straordinaria stabilità della serie di anioni nei sali analoghi a **X** può essere attribuita alla delocalizzazione elettronica.

**4.7** Per l'anione in ciascuno dei quattro sali disegnare una struttura di risonanza che contribuisce in modo significativo 4 pt



## Problema 5 Sconosciuto

Il sale **A** contenente dei metalli può essere preparato con una semplice reazione di scambio quando le soluzioni acquose sature e raffreddate dei due composti **B** e **C**, di colore distinto, vengono mescolate in rapporto stechiometrico. 10.00 g di **B** in soluzione mescolati con 12.86 g di **C** in soluzione e immediatamente raffreddati a 2 °C danno 4.90 g di solido **A**. La resa di **A** è del 32,6%.

Per determinare la composizione di **A**, come prima cosa si utilizza la iodometria. Una massa nota di **A** viene inserita in un beuta per la titolazione, acidificata con acido solforico, e successivamente si aggiunge KI in eccesso ottenendo la formazione di un precipitato. Dopo alcuni minuti, si aggiunge una soluzione di citrato di sodio fino a ottenere una soluzione priva di precipitato. Gli ioni citrato formano un forte complesso con uno ione metallico presente nella miscela, invertendo completamente la reazione che ha portato alla formazione del precipitato. La miscela risultante viene titolata con una soluzione di tiosolfato di sodio (titolazione I attraverso la reazione 1). Alla soluzione blu titolata viene aggiunta una nuova porzione di acido solforico (significativamente superiore alla quantità iniziale) per protonare il citrato. Si forma nuovamente il precipitato solido precedente [reazione 2]. La miscela viene titolata con la stessa soluzione di tiosolfato (titolazione II attraverso la reazione 1).

I volumi medi per 100.0 mg di **A** con tiosolfato di sodio  $5.000 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  sono  $54.12 \text{ cm}^3$  nella titolazione I e  $5.41 \text{ cm}^3$  nella titolazione II.

Quando la soluzione acquosa di **A** viene riscaldata, si può osservare la formazione di un precipitato blu **D** [reazione 3]. Il composto **E** può essere cristallizzato dal liquido surnatante da **D**. La bassa temperatura durante la sintesi di **A** è importante per evitare la contaminazione da parte di **E**.

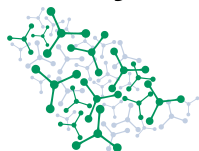
**5.1** Scrivere le equazioni bilanciate delle reazioni [1] e [2].

4.0 pt

La decomposizione termica di **A** è stata studiata in dettaglio. Quando **A** puro viene riscaldato lentamente, già a circa 75 °C esplose. Quando invece il composto è disperso in ossido di alluminio e la miscela viene riscaldata, la matrice assorbe il calore in eccesso e l'esplosione può essere evitata. Si possono quindi osservare due step di decomposizione. Nel primo step (a 65 °C), oltre alla diminuzione di massa del 14,1%, si forma un residuo solido con due componenti [reazione 4]. I componenti di questo residuo possono essere facilmente separati poiché **F** è molto solubile in acqua, mentre **G** non è per niente solubile. Il rapporto di massa **F:G** è 1.00 : 2.97. Per ulteriore riscaldamento, **F** si decompone senza lasciare residui solidi [reazione 5]. Ciò significa che **G** puro è il prodotto finale di decomposizione solida di **A**. **G** contiene altri due elementi oltre al 27,0% di ossigeno. Uno dei due componenti della miscela di gas che si forma nel primo step di decomposizione può essere facilmente quantificato se viene fatto passare attraverso una soluzione acida.

### Alcuni suggerimenti

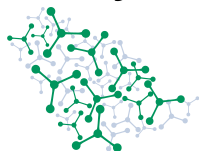
- Il composto **A** si decompone senza rilasciare ossigeno.
- Il composto **A** contiene due metalli differenti.
- I composti **A** e **B** contengono entrambi uno ione complessato.



- **C** è un composto ben noto a tutti gli studenti di chimica.
- Il composto **F** non contiene metalli.

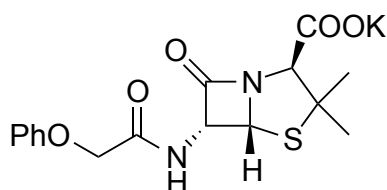
**5.2** **Fornite le formule chimiche** di **A-G**. Non è strettamente necessario mostrare i calcoli, ma se i composti non sono corretti è possibile ottenere un punteggio parziale dallo svolgimento dei calcoli corretti. 28.0 pt

**5.3** **Scrivere** le equazioni bilanciate delle reazioni [3]-[5]. 12.0 pt



## Problema 6 Penicillina

Le penicilline sono un gruppo di antibiotici che hanno svolto un ruolo cruciale nella medicina fin dalla loro scoperta.



Penicillin VK

**6.1.** **Segnare** i centri stereogenici al carbonio nella struttura della Penicillina VK sul foglio delle risposte. **Scrivere** i corrispondenti stereodescrittori *R/S* accanto ai centri sul foglio delle risposte. 6 pt

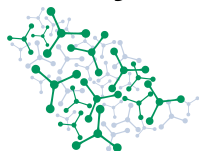
**6.2.** **Indicare** il numero totale di possibili stereoisomeri della penicillina VK. 2 pt

Uno dei tanti metodi sintetici per ottenere la penicillina VK parte dall'amminoacido valina (inglese: valine), come mostrato nello schema alla pagina successiva di questo problema.

Suggerimenti:

- Tra gli altri segnali, lo spettro  $^1\text{H}$  NMR del composto **A** contiene due segnali che integrano ciascuno 3H. Entrambi i segnali sono dei doppietti.
- I composti **A** e **D** sono composti a catena aperta, mentre **B** ed **E** presentano ciascuno un anello a cinque termini (oltre agli eventuali anelli del gruppo PhthN).
- La brucina viene utilizzata per la risoluzione chirale.





**6.3. Scegliete** il reagente adatto per i passaggi numerati 1 – 4 (da 1 a 4) sul foglio delle risposte. 8 pt

- a) 2 M HCl<sub>(aq)</sub>
- b) SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- c) NaOH<sub>(aq)</sub>
- d) HCO<sub>2</sub>H, Ac<sub>2</sub>O
- e) i) N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>    ii) HCl<sub>(aq)</sub>, AcOH
- f) i) H<sub>2</sub>S, Na, CH<sub>3</sub>OH    ii) H<sub>2</sub>O

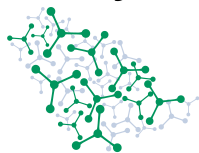
**6.4. Disegnare** le strutture di **A, B, (+)-C, D, E e F** sul foglio delle risposte. **Indicare** la stereochimica utilizzando la notazione a cuneo e a trattino (▶; |||.....) laddove necessario. 18 pt

**6.5. Specificare** il ruolo dell'acetone nel passaggio che porta a **B** sul foglio delle risposte. 2 pt

- a) solvente
- b) catalizzatore
- c) elettrofilo
- d) nucleofilo

**6.6. Specificare** il ruolo della DCC nel passaggio da **F** a Penicillina VK sul foglio delle risposte. 2 pt

- a) reagente ossidante
- b) catalizzatore
- c) reagente di coupling
- d) iniziatore radicale



## Problema 7 SABIC

La Saudi Basic Industries Corporation (SABIC) è stata fondata a metà degli anni '70 come parte del piano di diversificazione economica dell'Arabia Saudita. Oggi SABIC è un gigante della chimica a livello mondiale, con una produzione di 69 milioni di tonnellate di prodotti all'anno.

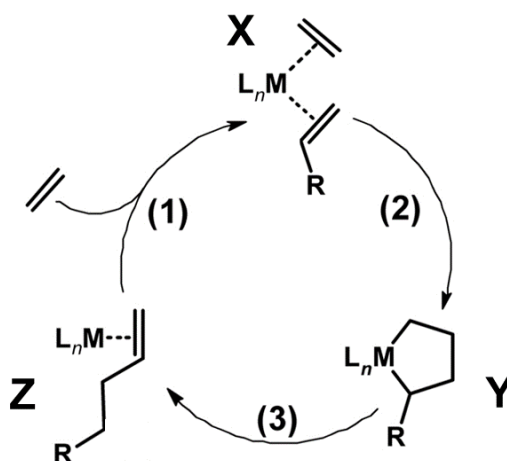
### Parte A

L'esclusiva tecnologia SABIC di oligomerizzazione dell'etilene (gli oligomeri sono polimeri con poche unità monomeriche) produce alfa-olefine lineari (1-alcheni), utilizzate in numerose applicazioni industriali.

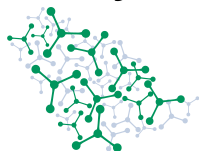
Le alfa-olefine lineari vengono prodotte per oligomerizzazione catalitica dell'etilene, ottenendo una gamma di catene di lunghezza variabile con una distribuzione. Catalizzatori diversi possono produrre diverse distribuzioni di prodotti.

Nella distribuzione geometrica o di Schulz-Flory, ogni frazione di oligomero è correlata alla frazione precedente dall'equazione  $T_{n+1} = \alpha T_n$ , dove  $T_n$  rappresenta la quantità molare dell'oligomero con  $n$  unità di etilene e  $\alpha$  è una costante chiamata probabilità di propagazione della catena. L'etilene, il monomero, non è un membro della serie ( $n \geq 2$ ).

Un processo di oligomerizzazione catalitica può essere descritto da un meccanismo relativamente semplice:



Sebbene questo meccanismo non sia una reazione a catena classica, poiché il prodotto finale non viene prodotto all'interno del ciclo, è possibile applicarvi il consueto trattamento cinetico delle reazioni a catena. I tre processi mostrati (1-3) sono tutti passaggi di propagazione della catena. R si allunga a ogni ciclo.



Tutte e tre le reazioni sono del primo ordine rispetto ai portatori di catena. Per l'etilene, utilizzare un ordine sconosciuto  $\rho$ , da determinare in seguito.

**7.1** **Scrivere** le equazioni della velocità per le reazioni **1-3** utilizzando  $k_1$ ,  $k_2$ , e  $k_3$  1 pt  
come costanti di velocità corrispondenti, che sono indipendenti dalla lunghezza della catena di carbonio.

Lo step di terminazione della catena, che produce gli oligomeri, è una reazione del primo ordine, in competizione con la reazione **1**.

**7.2** **Scrivere** i) l'equazione chimica e ii) l'equazione della velocità della reazione di terminazione. Utilizzare  $k_t$  come costante di velocità corrispondente. 2 pt

**7.3** **Trovare** il valore di  $\rho$  che assicura che la miscela di prodotti di olefine mostri il rapporto richiesto di prodotti in accordo con la distribuzione di Schulz-Flory quando la reazione è eseguita in un sistema chiuso. **Derivare** una formula per questo caso che dia  $\alpha$  come funzione delle costanti di velocità. 4 pt

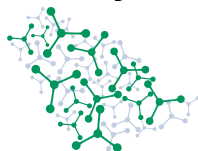
Gli alluminio-alchili sono utilizzati come co-catalizzatori nel processo di oligomerizzazione dell'etilene. È stato visto che catalizzano anche l'alchilazione di Friedel-Crafts dei solventi aromatici utilizzati per l'oligomerizzazione.

In una tipica reazione di oligomerizzazione, un composto aromatico alchilato **Q** è stato isolato dalla complessa miscela di reazione di oligomerizzazione dell'etilene, in toluene come solvente. Il composto aromatico alchilato **Q** ha la formula molecolare  $C_{11}H_{16}$  e il suo spettro  $^1H$  NMR contiene i seguenti picchi.

$^1H$  NMR of **Q**:  $\delta$  0.9 (*t*, 3H); 1.35 (*m*, 2H); 1.59 (*m*, 2H); 2.34 (*s*, 3H); 2.60 (*t*, 2H); 7.18 (*d*, 2H); 7.22 (*d*, 2H).

**7.4** **Disegnare** la struttura di **Q**. 3 pt

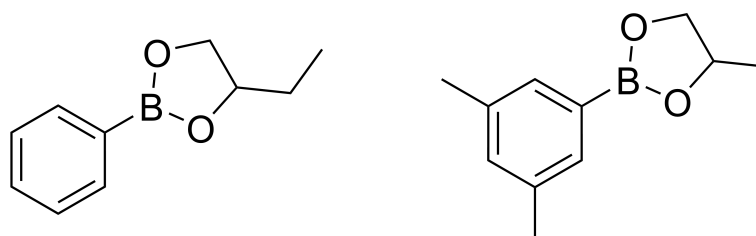




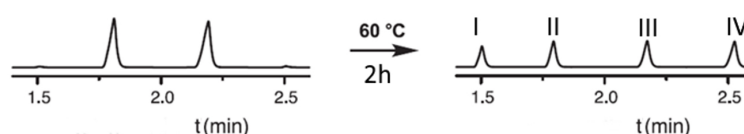
## Parte B

I vitrimeri sono polimeri adattivi con legami covalenti "reversibili", che permettono di cambiare forma e di autorigenerarsi in condizioni specifiche. Questo sub-task esplora i principi della chimica dei vitrimeri, un argomento importante nella ricerca sui polimeri di SABIC.

Una reazione veloce e reversibile recentemente chiarita che coinvolge i diossaborolani può servire come background chimico per una rete polimerica così adattabile. I due diossaborolani sotto riportati sono stati preparati rispettivamente dalla reazione dell'acido fenilboronico con 1,2-butandiolo e dell'acido 3,5-dimetilfenilboronico con 1,2-propandiolo.



Essi partecipano a una reazione di metatesi (scambio) modello. I due composti accuratamente purificati sono stati miscelati in assenza di solvente e la miscela è stata mantenuta a 60 °C per due ore. È interessante notare che i gascromatogrammi della miscela all'inizio e alla fine del periodo di incubazione mostravano solo i picchi sottostanti, con quantità equimolari dei componenti. I picchi in questo sistema si separano in modo correlato alla massa molare: i composti con massa **inferiore** appaiono a tempi di eluizione **più piccoli**.

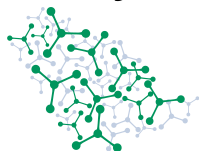


Nella miscela non sono stati rilevati catalizzatori, acqua, dioli o acidi.

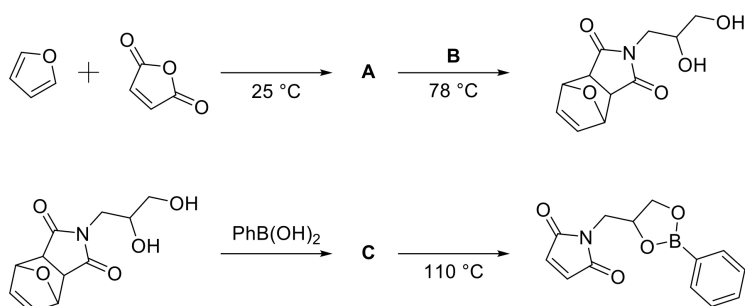
**7.5** Disegnare i composti associati ai picchi I-IV del cromatogramma.

2 pt

L'aggancio di unità funzionali a una catena polimerica è noto come grafting e le unità funzionali sono denominate agenti di grafting. In questo caso, le unità di diossaborolano vengono legate alle catene polimeriche attraverso gruppi maleimidici con un processo radicale, in cui un gruppo maleimidico si accoppia alla catena polimerica in corrispondenza di un atomo di carbonio casuale. Lo schema seguente introduce una via di sintesi flessibile per ottenere l'agente di grafting maleimide diossaborolano utilizzato



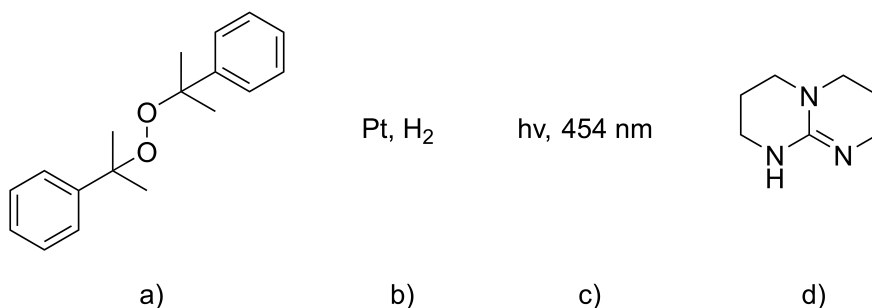
nei vitrimeri.



**7.6** Disegnare le strutture di **A-C**.

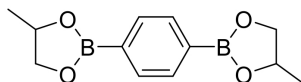
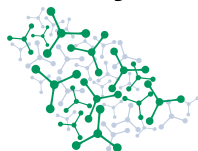
3 pt

**7.7** Selezionare sul foglio delle risposte quale/i reagente/i e/o condizione è/sono appropriata/e per collegare le unità di maleimide diossaborolano al **polietilene**. 1 pt



Il vitrimer è stato preparato come segue:

- Il polietilene viene agganciato con la maleimide diossaborolano. Si ipotizza che non vi siano reazioni collaterali tra i composti di maleimide diossaborolano.
- I reagenti vengono rimossi dalle macromolecole.
- Viene aggiunto il seguente bis-diossaborolano da propandiolo per consentire la reazione di crosslinking (reticolazione).



- La miscela viene riscaldata con cura per far avvenire la reazione di metatesi (scambio).

Per determinare l'entità del grafting e della reticolazione nel vitrimero, è stata utilizzata la spettroscopia infrarossa (IR) a temperatura ambiente, dove la reazione di metatesi è estremamente lenta. Si ipotizzi un vitrimero omogeneo.

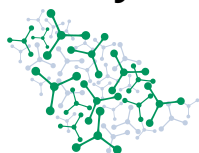
- Tutte le piccole molecole vengono rimosse dal polimero.
- Viene fatto lo spettro IR di un film polimerico sottile.
- Lo spettro IR contiene picchi di assorbimento che corrispondono a gruppi funzionali specifici.
- La legge di Beer-Lambert può essere utilizzata per quantificare la concentrazione di questi gruppi funzionali.

La tabella dei dati fornita contiene le lunghezze d'onda, i corrispondenti coefficienti di assorbimento molare (relativi ai gruppi funzionali specificati) per i picchi caratteristici rilevanti insieme alle assorbanze del campione di vitrimero.

Numero d'onda della vibrazione, con il gruppo funzionale indicato	Coefficiente di assorbimento molare, $\epsilon$ ( $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$ )	Assorbanza del campione a questo numero d'onda, $A$
Banda del gruppo imide a $1710 \text{ cm}^{-1}$	2.67	0,451
Banda dell'anello benzenico monosostituito a $1600 \text{ cm}^{-1}$	0.28	0.022
Banda dell'anello benzenico disostituito a $1520 \text{ cm}^{-1}$	0.68	0.042
gruppi $\text{CH}_2$ di polietilene, banda a $1470 \text{ cm}^{-1}$	0.021	0.904

**7.8** **Calcolare** la densità di grafting ( $X_g$ ) del polietilene in base alle misure. Si tratta del rapporto tra i gruppi inseriti e le unità di etilene. 3 pt

**7.9** **Calcolare** la percentuale di gruppi inseriti che non fanno parte di un reticolo ( $p_{nc}$ ). 4 pt

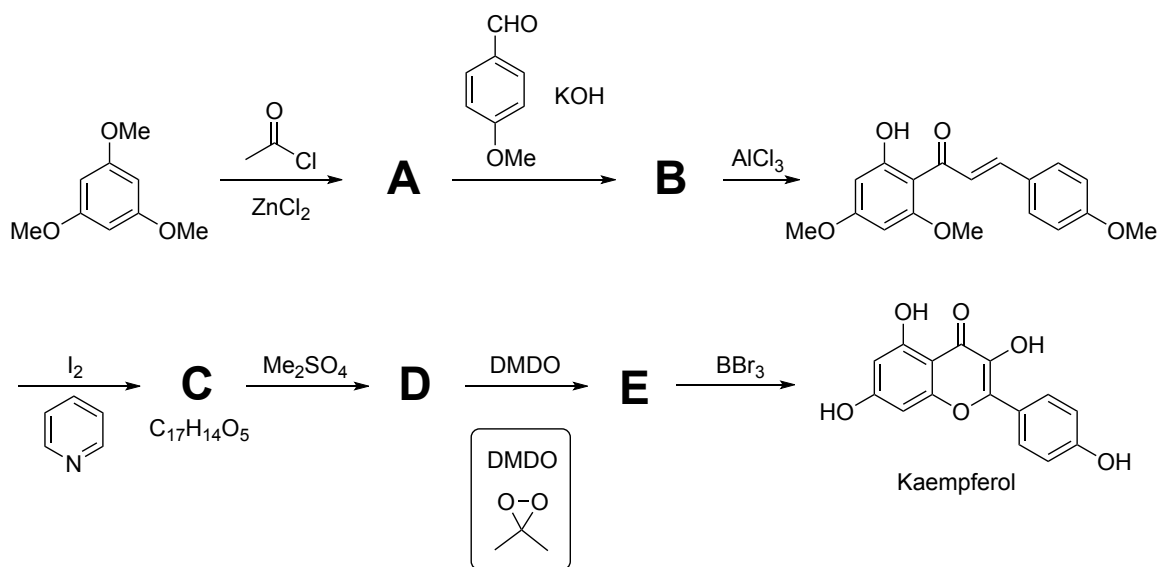


## Problema 8 Cartamo

Nella cultura saudita, la bevanda al cartamo è un rimedio tradizionale utilizzato per i suoi effetti calmanti.

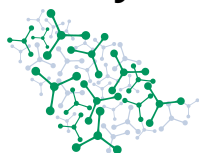


Un ingrediente che ha benefici per la salute è il kaempferolo. Lo schema seguente mostra la sua sintesi totale.



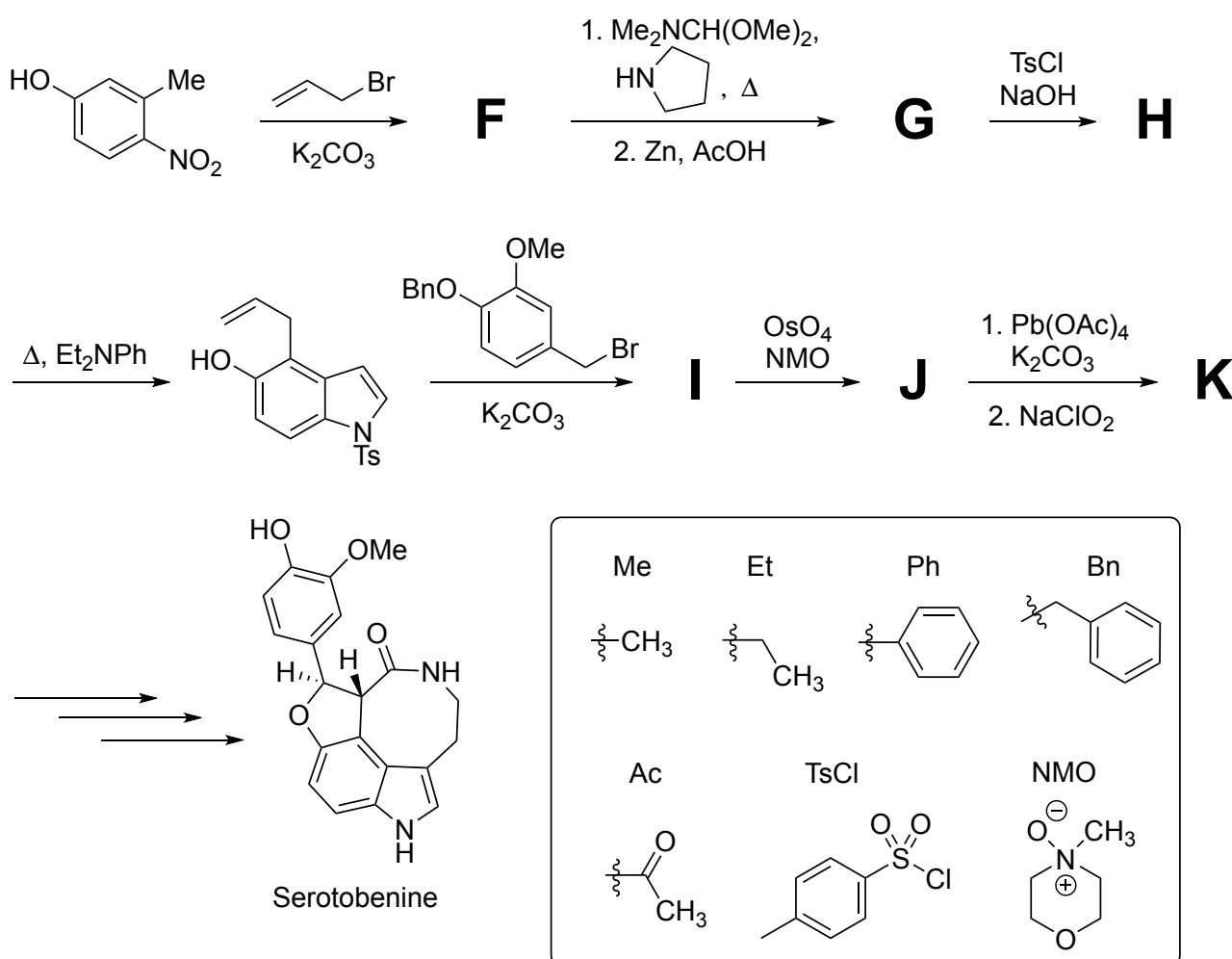
Suggerimenti:

- **C** è un sistema tricyclico. Inoltre, ha lo stesso numero di gruppi ossidrilici del composto che lo precede.
- Il passaggio da **C** a **D** è necessario per evitare qualsiasi reazione indesiderata con il DMDO.
- Il DMDO è un agente idrossilante.

8.1. Disegnare le strutture dei composti **A-E**.

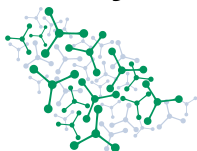
15 pt

Un particolare alcaloide indolico pentaciclico, la serotobenina, presente nel cartamo, ha proprietà antimicrobiche. La sua sintesi totale è illustrata di seguito:



Suggerimenti:

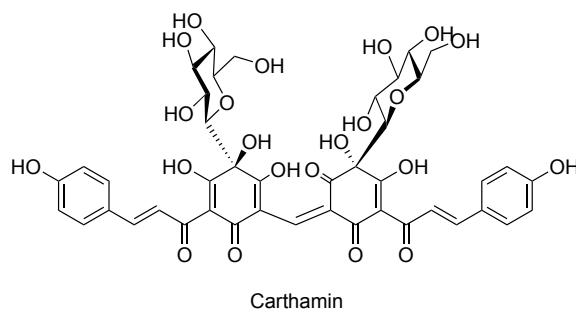
- G** è un composto biciclico con uno degli anelli che è un eterociclo.
- H** isomerizza in seguito al riscaldamento, in presenza della base ammina.
- K** è il prodotto di una scissione ossidativa del gruppo funzionale di nuova formazione in **J**. **K** ha un segnale  $^1\text{H-NMR}$  a 12 ppm.



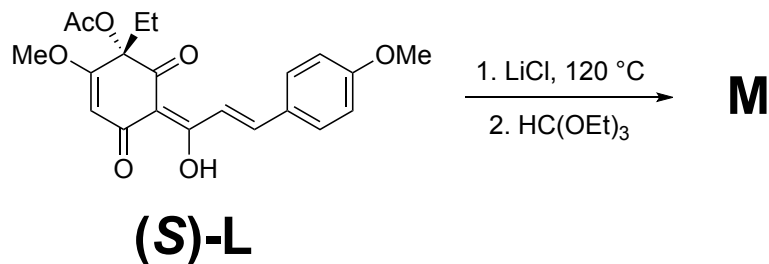
8.2. **Disegnare** le strutture dei composti **F-K**.

18 pt

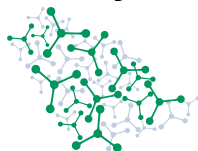
La cartamina conferisce al cartamo il colore rosso.



Nella sintesi totale della cartamina, la costruzione della molecola è stata testata utilizzando un substrato modello **L**. Si noti che **M** assomiglia alla struttura centrale della cartamina.



8.3. **Disegnare** la struttura del composto **M**, **inclusa la** sua stereochimica. (Suggerimento: in metanolo- $d_4$  **L** ha 11 e **M** ha 10 distinti segnali al protone nei loro rispettivi spettri  $^1\text{H-NMR}$ ). 5 pt

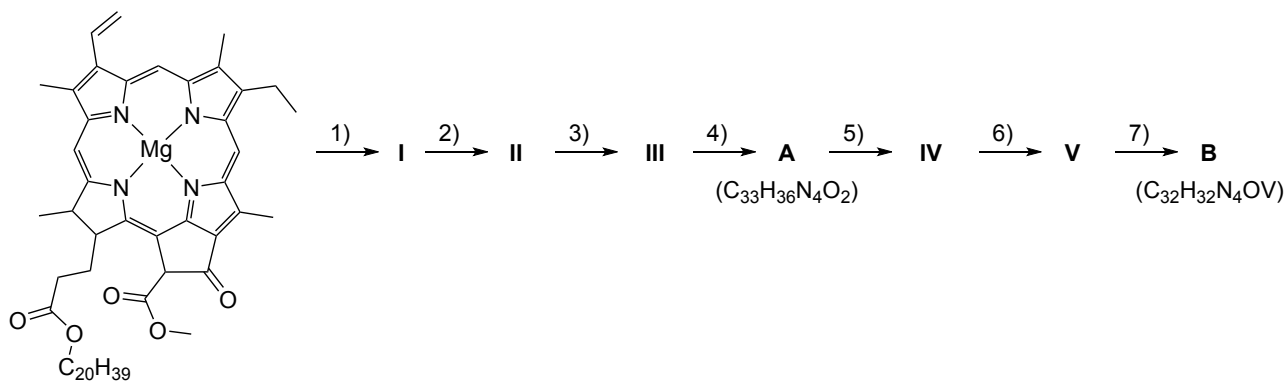


## Problema 9 Complessi porfirinici

### Parte A. Metalli nel petrolio

Il petrolio dell'Arabia Saudita, principalmente idrocarburi, contiene elementi come il vanadio in complessi porfirinici, il che suggerisce le sue origini biologiche.

Il complesso **B** del vanadio si forma presumibilmente nel petrolio a partire dalla clorofilla secondo il seguente schema:

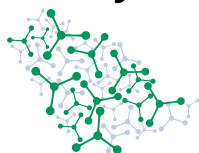


Passo	Nome
1)	Demetallazione
2)	Idrolisi
3)	Decarbometossilazione
4)	Riduzione
5)	Aromatizzazione
6)	Decarbossilazione
7)	Chelazione del metallo

**9.1** **Assegnare** le formule molecolari **a-e** (riportate nel foglio risposte) agli intermedi **I-V**. 4.0 pt

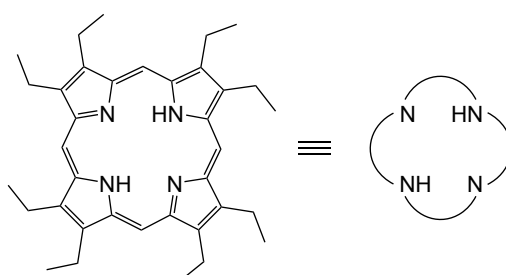
**9.2** **Disegnare** le strutture dell'intermedio **A** e del complesso di vanadio **B** utilizzando la struttura della porfirina già disegnata. (Se avete bisogno di un nuovo modello per ridisegnare le vostre strutture, chiedete al supervisore). 7.0 pt

**9.3** **Indicare** lo stato di ossidazione del vanadio in **B**. 1.0 pt

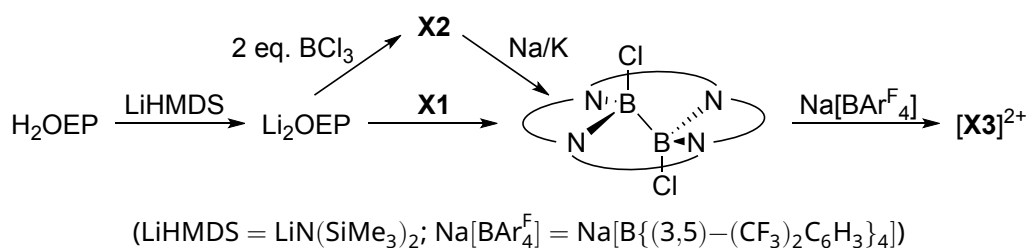


## Parte B. Complessi porfirinici non metallici

Le porfirine sono note per formare complessi di tipo chelato non solo con i metalli ma anche con alcuni non metalli, ad esempio con il boro e il fosforo. L'ottaetilporfirina ( $H_2OEP$ ) è spesso utilizzata per modellizzare le porfirine naturali e per studiare i complessi porfirinici. Ha la seguente struttura e può essere rappresentata come:



Per produrre il complesso dicationico della porfirina di boro planare  $[X3]^{2+}$ , si può usare come precursore  $BCl_3$  o un altro composto binario  $X1$ :

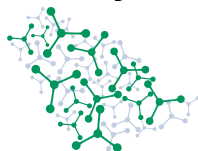


**9.4** Disegnare le strutture di  $X1$ , del complesso intermedio  $X2$  e del prodotto  $[X3]^{2+}$ . 3.0 pt

Il fosforo forma complessi porfirinici cationici  $[Y1]^{n+}$ ,  $[Y2]^{n+}$  e  $[Y3]^{n+}$ . Il complesso  $[Y3]^{n+}$  ha un piano di simmetria in meno rispetto a  $[Y1]^{n+}$  e  $[Y2]^{n+}$  (ignorare i sostituenti etilici nel legante OEP quando si considera la simmetria). La piridina (Py) è usata come solvente basico, "Hal" è uno degli alogeni: F, Cl o Br:



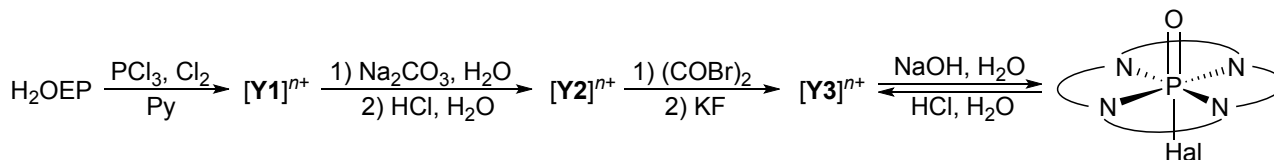
## Theory



56<sup>th</sup> IChO International  
Chemistry Olympiad  
Saudi Arabia 2024

# Q9-3

Italian Final (Italy)



**9.5** **Indicare:** a) la carica "n+" dei complessi porfirinici del fosforo; b) il numero di piani di simmetria  $N(\sigma)$  che possiede il complesso  $[\text{Y1}]^{n+}$ . 2.0 pt

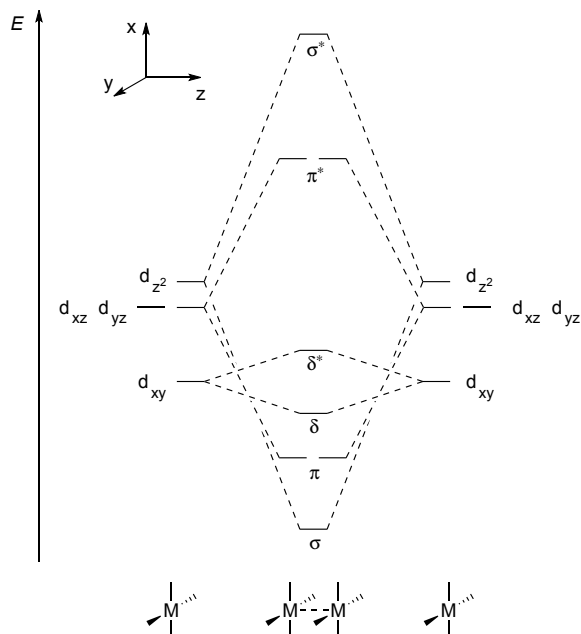
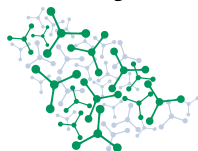
**9.6** **Disegnare** le strutture di  $[\text{Y1}]^{n+}$ ,  $[\text{Y2}]^{n+}$  e  $[\text{Y3}]^{n+}$ . 4.0 pt

### Parte C. Sandwich di porfirina

I complessi porfirinici tipo sandwich si formano quando ci sono diversi anelli porfirinici allineati tra loro. Esempi sono  $\text{Zr}(\text{OEP})_2$ ,  $\text{Eu}_2(\text{OEP})_3$ ,  $\text{Bi}_2(\text{OEP})_2\text{Cl}_2$  che hanno almeno 3 piani di simmetria ciascuno. Si noti che la dimensione della cavità del legante OEP è di circa 4.0 Å, e le distanze medie metallo-N in questi complessi sono rispettivamente di 2.4, 2.5, 2.3 Å.

**9.7** **Proporre** strutture di  $\text{Zr}(\text{OEP})_2$ ,  $\text{Eu}_2(\text{OEP})_3$  e  $\text{Bi}_2(\text{OEP})_2\text{Cl}_2$ . Potete utilizzare una rappresentazione semplificata del legante OEP. 3.0 pt

Un altro tipo di complesso a sandwich di porfirine è costituito dai dimeri metallo-porfirina con legami metallo-metallo singoli o multipli. Ad esempio,  $[\text{Ru}(\text{OEP})_2]$  ha un doppio legame Ru–Ru (considerando solo gli elettroni d). Di seguito è riportato il diagramma degli orbitali molecolari per un dimero eclissato del tipo  $[\text{M}(\text{porphyrin})_2]$  (l'interazione tra  $d_{x^2-y^2}$  non è considerata poiché questi orbitali si trovano ad alta energia):



**9.8** **Disegnare** gli orbitali di legame  $\sigma$  ( $d_{z^2} + d_{z^2}$ ),  $\pi$  ( $d_{xz} + d_{xz}$ ),  $\pi$  ( $d_{yz} + d_{yz}$ ) e  $\delta$  ( $d_{xy} + d_{xy}$ ) secondo il sistema di coordinate specificato. 4.0 pt

**9.9** **Calcolare** l'ordine di legame metallo-metallo nei seguenti complessi in conformazione eclissata:  $[\text{Mo}(\text{OEP})]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{OEP})]_2$ ,  $[\text{Re}(\text{OEP})]_2^+$ . 3.0 pt

La conformazione eclissata è generalmente preferita per i dimeri metallo-porfirina con 7, 8 e 9 elettroni d. Altrimenti, questi complessi sono più stabili in una conformazione sfalsata, dove gli anelli porfirinici sono ruotati l'uno rispetto all'altro di  $45^\circ$ .

**9.10** **Selezionare** come cambia lo splitting (cioè l'energia tra orbitali di antilegame e di legame) per ogni tipo di interazione orbitale durante la conversione della conformazione eclissata in sfalsata: 4.0 pt

- aumenta;
- rimane invariata;
- diminuisce (non a zero);
- diminuisce fino a zero.