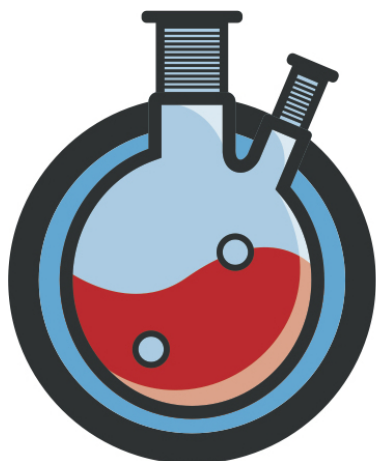




**CHEMISTRY.
OLYMPIAD.CH**

CHEMIE-OLYMPIADE
OLYMPIADES DE CHIMIE
OLIMPIADI DELLA CHIMICA

SwissChO 2022 - Esame Finale Teorico

CONSEGNE

- Scrivere il nome e il numero della pagina su ogni foglio.
- Il tempo a disposizione è di 3 ore. Aspetta il segnale di **START** per incominciare il esame.
- Utilizza un foglio per ogni domanda.
- Scrivere tutti i passaggi di tutti i calcoli ordinatamente e in modo leggibile.
- L'esame termina immediatamente quando viene dato il segnale di **STOP**.
- Puoi lasciare il tuo posto solo dopo aver chiesto il permesso.
- **Solo le risposte che figurano nei fogli di risposta** saranno prese in considerazione.
- L'esame è costituito da 27 pagine.

Viel Erfolg!

Bonne chance!

Buona fortuna!

Good luck!

CONSTANTI E FORMULE

Costante di Avogadro	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Legge dei gas perfetti	$pV = nRT$
Costante dei gas	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Energia libera di Gibbs	$G = H - TS$
Costante Faraday	$F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^0 = -RT \cdot \ln(K) = -nFE_{\text{pila}}^0$	
Costante di Planck	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	Equazione di Nernst	$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} \right)$
Velocità della luce	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Energia di un fotone	$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$
Temperatura	$0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$	Legge di Lambert-Beer	$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon \cdot c \cdot L$

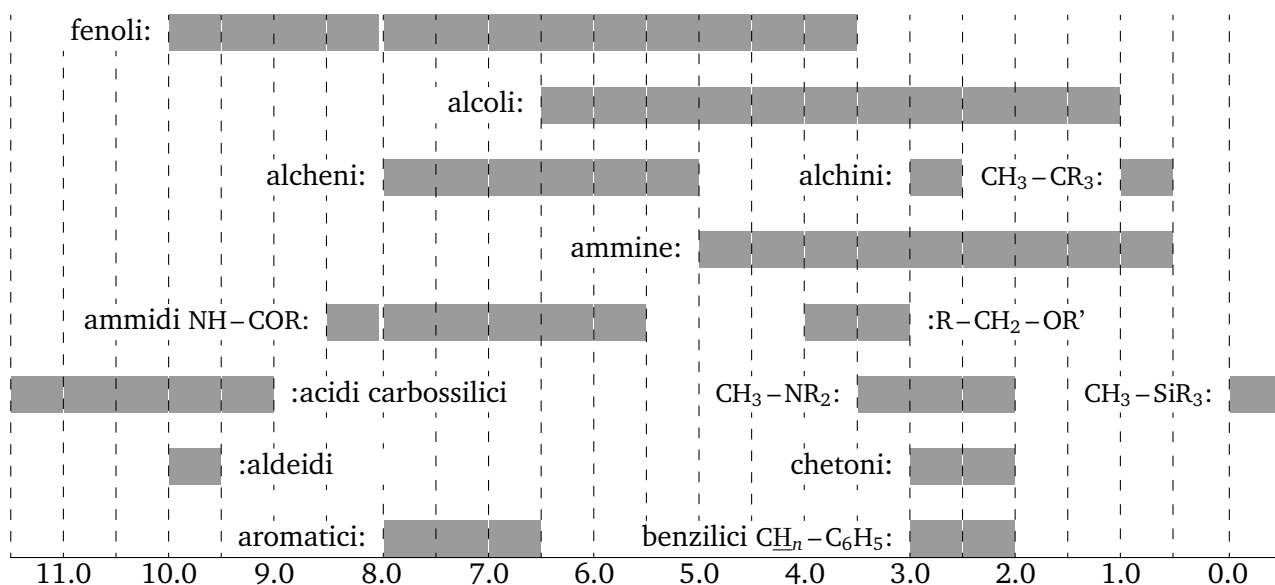
Per i calcoli che concernono delle costanti di equilibrio, tutte le concentrazioni si riferiscono alla concentrazione standard $1 \text{ mol dm}^{-3} = 1 \text{ mol L}^{-1}$. Se non esplicitato nell'esercizio, considera tutti i gas come gas ideali.

Tavola periodica degli elementi

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01															9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31															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 [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [212]
87 Fr [223]	88 Ra [226]	89-103 Ac [227]	104 Rf [267]	105 Db [268]	106 Sg [269]	107 Bh [270]	108 Hs [270]	109 Mt [278]	110 Ds [281]	111 Rg [282]	112 Cn [285]	113 Nh [286]	114 Fl [289]	115 Mc [290]	116 Lv [293]	117 Ts [294]	118 Og [294]
57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 140.24	61 Pm [145]	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97			
89 Ac [227]	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np [237]	94 Pu [244]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [266]			

SPETTROSCOPIA DI RISONANZA MAGNETICA NUCLEARE ^1H

SPOSTAMENTO CHIMICO (IN PPM / TMS)



H – H COSTANTE DI ACCOPPIAMENTO (IN Hz)

Connettività	Specifiche	$ J_{ab} $
$\text{R}_2\text{CH}_a\text{H}_b$	-	4 – 20
$\text{R}_2\text{CH}_a\text{--CR}_2\text{H}_b$	a rotazione libera	6 – 8
	ax-ax in C_6H_{12}	10 – 12
	ax-eq in C_6H_{12}	3 – 5
	eq-eq in C_6H_{12}	2 – 3
$\text{R}_2\text{CH}_a\text{--CR}_2\text{--CR}_2\text{H}_b$	a rotazione libera	< 0.1
	rigido	1 – 8
$\text{RCH}_a=\text{CRH}_b$	<i>cis</i>	7 – 12
	<i>trans</i>	12 – 18
$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_a\text{H}_b$	-	0.5 – 3
$\text{H}_a(\text{CO})\text{--CR}_2\text{H}_b$	-	1 – 3
$\text{RH}_a\text{C}=\text{CR--CR}_2\text{H}_b$	-	0.5 – 2.5

ax = assiale, eq = equatoriale

TABELLA DI SPETTROSCOPIA IR

Modo vibrazionale	σ / cm^{-1}	Intensità
alcol O–H (stretching)	3600 – 3200	forte
acido cabossilico O–H (stretching)	3600 – 2500	forte
ammina; ammidine N–H (stretching)	3500 – 3350	forte
alchine $\equiv\text{C}-\text{H}$ (stretching)	3300	forte
alchene $=\text{C}-\text{H}$ (stretching)	3100 – 3000	debole
alcano $-\text{C}-\text{H}$ (stretching)	2950 – 2840	debole
aldeide $-\text{C}(\text{O})-\text{H}$ (stretching)	2900 – 2800	debole
nitrile $\text{C}\equiv\text{N}$ (stretching)	2250	forte
alchine $\text{C}\equiv\text{C}$ (stretching)	2260 – 2100	variabile
aldeide $\text{C}=\text{O}$ (stretching)	1740 – 1720	forte
anidride $\text{C}=\text{O}$ (stretching 1)	1840 – 1800	debole
anidride $\text{C}=\text{O}$ (stretching 2)	1780 – 1740	forte
estere $\text{C}=\text{O}$ (stretching)	1750 – 1720	forte
chetone $\text{C}=\text{O}$ (stretching)	1750 – 1710	forte
ammide $\text{C}=\text{O}$ (stretching)	1700 – 1500	forte
alchene $\text{C}=\text{C}$ (stretching)	1680 – 1600	debole
aromatici $\text{C}=\text{C}$ (stretching)	1600 – 1400	debole
ammina N–H (bending)	1800 – 1600	medio
alifatici CH_2 (bending)	1480 – 1440	medio
alifatici CH_3 (bending 1)	1470 – 1440	medio
alifatici CH_3 (bending 2)	1390 – 1360	medio
estere; etere $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (stretching)	1250 – 1050	forte
alcol $\text{C}-\text{OH}$ (stretching)	1200 – 1020	forte
nitro NO_2 (stretching 1)	1600 – 1500	forte
nitro NO_2 (stretching 2)	1400 – 1300	forte
solfonato $\text{S}=\text{O}$ (stretching 1)	1400 – 1200	forte
solfonato $\text{S}=\text{O}$ (stretching 2)	1100 – 1000	forte
alogenuro $\text{C}-\text{F}$ (stretching)	1400 – 1000	forte
alogenuro $\text{C}-\text{Cl}$ (stretching)	800 – 600	forte
alogenuro $\text{C}-\text{Br}$ (stretching)	600 – 500	forte
alogenuro $\text{C}-\text{I}$ (stretching)	500	forte

SCHEDA DI PUNTEGGIO**CHE NON DEVE ESSERE COMPILATA DAI PARTECIPANTI**

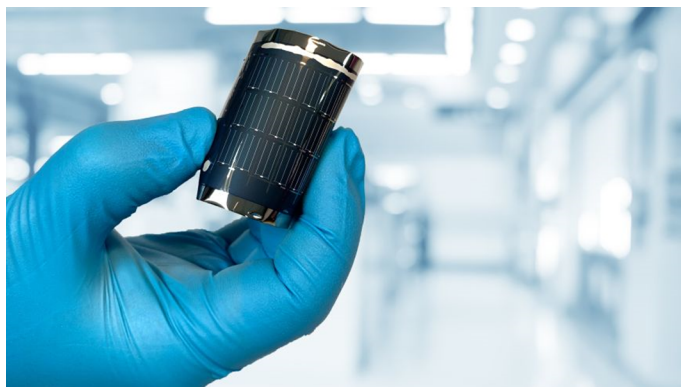
Nome del partecipante: _____

Domanda	Titolo	Massimo Punti	Raggiunto Punti
1	Celle solari cristalline	11.0	
2	Formazione del tartaro nel vino	14.0	
3	Carburante di un motore apogeo	16.5	
4	Electrochimica dell'oro	14.0	
5	Studi cinetici sulla formazione del fluoruro di nitrile	12.5	
6	Campo cristallino e chimica complessa	11.0	
7	Stereo e biochimica dell'acido lattico	15.0	
8	Analisi strutturale	20.0	
9	Interconversione di gruppi funzionali	18.0	
10	Sintesi totale di platensimycine	14.0	
Totale		146.0	

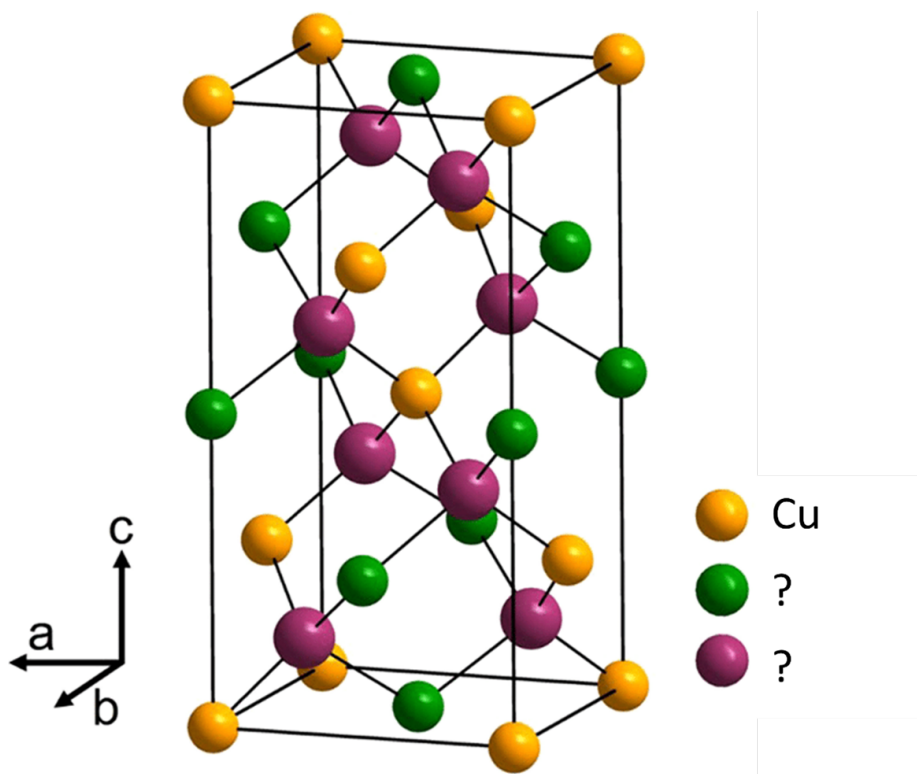
DOMANDA 1 - CELLE SOLARI CRISTALLINE

11.0 POINTS

I cristalli di rame-indio-seleniuro (CuInSe_2) sono semiconduttori e assorbono fortemente la luce solare. Quindi, i cristalli di CuInSe_2 vengono studiati per la loro applicazione nelle celle solari. Rispetto ad altri materiali semiconduttori, è necessaria una pellicola CuInSe_2 molto più sottile per l'assorbimento della luce perché CuInSe_2 ha un coefficiente di assorbimento molto elevato. Ciò significa anche che le celle solari a base di CuInSe_2 sono abbastanza sottili da essere flessibili. Il record di efficienza per questo tipo di celle solari è detenuto dai Laboratori federali svizzeri per la scienza e la tecnologia dei materiali (EMPA). Nell'autunno 2021, l'EMPA ha dichiarato un'efficienza del 21,4% per convertire la luce solare in energia elettrica di questo tipo di celle solari.



Nella figura sottostante è raffigurata la cella elementare tetragonale del cristallo CuInSe_2 . Il tipo di struttura cristallina è come due celle unitarie di zincoblend (centrate sulla faccia-cubiche) impilate una sopra l'altra. Gli angoli della cella unitaria sono tutti $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Le costanti del reticolo sono $a = b = 5.8 \text{ \AA}$ e $c = 11.6 \text{ \AA}$.



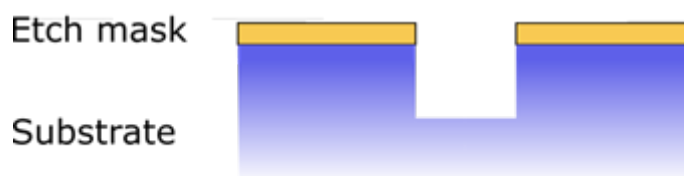
1.1 L'atomo arancione è il rame. Quale degli atomi (viola o verde) è indio, quale degli atomi (viola o verde) è selenio?

1.2 Quante unità CuInSe_2 compongono una cella unitaria?

1.3 Calcola la densità di CuInSe_2 in g cm^{-3} !

1.4 Rame, indio e selenio vengono applicati su una superficie con un metodo chiamato "deposizione di vapore a bassa temperatura". Per eseguire questo metodo, è necessario sapere quanto rame è necessario nel prodotto finale. Calcola il contenuto di metallo in % in peso di rame in CuInSe_2 !

Dopo che il CuInSe_2 è stato applicato come uno strato uniforme, si desidera rimuoverlo in determinati punti. Pertanto si utilizza un metodo chiamato "incisione". Viene applicata una maschera sulla superficie di CuInSe_2 e vengono applicati reagenti aggressivi per rimuovere i cristalli di CuInSe_2 dai punti desiderati.



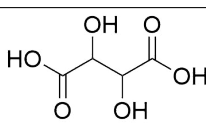
1.5 Scrivi l'equazione bilanciata quando CuInSe_2 viene inciso dalla soluzione di attacco (acido solforico H_2SO_4 e perossido di idrogeno H_2O_2). Come prodotti si osservano H_2SeO_4 , $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, CuSO_4 e H_2O .

DOMANDA 2 - FORMAZIONE DEL TARTARO NEL VINO

14.0 POINTS

Dopo un lungo periodo di conservazione, i cristalli possono iniziare a formarsi nelle casse del vino. A dipendenza della presenza degli antociani coloranti, questi possono essere giallastri nel vino bianco e rosati nel vino rosso. Già il famoso scrittore tedesco J.W. Goethe lo documentava e 100 anni fa l'ingegnere chimico W. Klapproth indagò sulla solubilità di questo minerale chiamato tartaro. Questo tartaro è il sale di potassio dell'acido tartarico, un sale dal sapore leggermente aspro che si trova naturalmente nell'uva. Klapproth eseguì le sue indagini in acqua pura, il che ovviamente non riflette il fatto che il vino contiene una moderata quantità di alcol. Inoltre, non sapeva che il sistema acido tartarico-alcol-acqua è reso più difficile da tre fattori: 1) la solubilità dei tartrati nelle miscele alcol-acqua è inferiore rispetto all'acqua pura, 2) la solubilità dipende fortemente dalla temperatura, e 3) l'acido tartarico può formare altri sali, ad es con il calcio. Trovate alcuni dati sulle possibili sostanze coinvolte nella seguente compilazione:

Tabella 2: Panoramica delle possibili sostanze coinvolte. La solubilità è data in acqua pura a 20 °C.

Nome banale	Nome formale	Formula di somma	Solubilità [g L^{-1}]	Struttura chimica
Acido Tartarico	acido 2,3-diidrossi-butandioico	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	1394	
Cremor tartaro	idrogenotartrato di potassio	$\text{C}_4\text{H}_5\text{KO}_6$	4.2	
Calcio tartaro	tartrato di calcio	$\text{C}_4\text{H}_4\text{CaO}_6$	1.2	

2.1 L'acido tartarico ha due centri stereogenici, nel succo d'uva è presente solo la forma *R,R*. Disegni tutti stereoisomeri dell'acido tartarico, precisi se sono chirali o no e assegna le loro configurazioni assoluti.

2.2 L'acido tartarico è molto solubile in acqua. Trovi il valore della letteratura nella tabella sopra. Fornisci due ragioni per cui questo è il caso.

2.3 In quale intervallo di pH avverrà preferenzialmente la formazione del tartaro classico? E a quale valore di pH esattamente? Spiega e disegna un diagramma che mostri la condizione per la formazione del tartrato in funzione del pH.

2.4 In un vino bianco, il contenuto totale di acido tartarico è 5.64 g L^{-1} e il pH è 3,4. Quali forme di acido tartarico sono presenti in quali concentrazioni molari? Puoi dare i rapporti leggermente arrotondati per semplicità.

2.5 Il contenuto di potassio nel succo d'uva varia a seconda delle condizioni del suolo. Nel nostro vino bianco della domanda **2.4** sono stati trovati 210 mg L^{-1} . A quale concentrazione in mol L^{-1} corrisponde?

Se la solubilità del tartrato in una soluzione di etanolo al 12 % in acqua a 15°C è 2.25 g L^{-1} . Precipita il tartrato a questa temperatura? Come semplificando, considera il tartaro come un sale insolubile e prova a determinare il prodotto di solubilità a 15°C .

2.6 Consideriamo ora la seguente tabella di solubilità. A quale temperatura precipita il tartrato? (Quale quantità alla successiva temperatura più bassa?)

Tabella 3: Solubilità del tartrato in g L^{-1} in soluzioni modello alcool-acqua. ABV: alcol per volume.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	0 % ABV	10 % ABV	11 % ABV	12 % ABV	13 % ABV
-4	2.00	1.05	0.98	0.91	0.86
0	2.25	1.26	1.17	1.11	1.04
5	2.66	1.58	1.49	1.40	1.32
10	3.42	2.02	1.91	1.81	1.71
15	4.17	2.45	2.35	2.25	2.13
20	4.92	3.08	2.92	2.77	2.63

DOMANDA 3 - CARBURANTE DI UN MOTORE APOGEO**16.5 POINTS**

Per portare un satellite in un'orbita stabile dopo essere lanciato da una curva di volo parabolica o per portarlo in un'orbita più alta, viene utilizzata una tecnica di propulsione speciale: il motore apogeo. In questo processo, due propellenti vengono mischiati e lasciati prendere fuoco in una camera di combustione. La spinta dell'ugello spinge il satellite telecomandato. Spesso i componenti sono così reattivi che è sufficiente un semplice contatto all'interno della camera di combustione! Questo è il caso in questo esempio, dove come spesso usato, si utilizzano come combustibili metilidrazina (CH_6N_2 , liquido nel serbatoio del carburante) e tetrossido di diazoto N_2O_4 (pure liquido nel serbatoio del carburante) senza l'aggiunta di nessun altro componente.

Puoi trovare i dati termodinamici di tutti i possibili composti coinvolti nella tabella seguente:

Tabella 4: Dati termodinamici a 300 K e 100 Pa.

Composto	ΔH_f^0 (g) [kJ mol^{-1}]	S^0 (g) [$\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$]	ΔH (l $\rightarrow$ g) [kJ mol^{-1}]	C_p [$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$]
CH_6N_2	54.2	250	40.3	1.410
N_2O_4	9.0	304	2.0	0.785
H_2O	-242	189	44.0	1.858
N_2	0.0	192		1.039
CO_2	-393	214		0.817

3.1 Il tetrossido di diazoto, un dimero del biossido di azoto NO_2 è una sostanza estremamente reattiva, eppure è in equilibrio con il biossido di azoto anche a temperatura ambiente. Com'è possibile? Disegna le formule scheletriche della molecola (asimmetrica) di metilidrazina e della molecola (simmetrica) di tetrossido di diazoto e spiega perché N_2O_4 è altamente reattivo e allo stesso tempo abbastanza stabile da non disintegrarsi completamente.

3.2 Scrivi l'equazione di reazione stechiometrica corretta: calcola il rapporto di massa richiesto utilizzato per una miscela stechiometrica ottimale di metilidrazina e tetrossido di diazoto?

3.3 Determinare il calore di reazione per mole e per grammo di uno dei due reagenti di miscela di combustibile in condizioni standard. Usa il risultato di **3.2**.

3.4 La vera forza motrice è l'entalpia libera. Per questo, i dati termodinamici delle sostanze dovrebbero essere disponibili alle condizioni nell'ugello; per cui i tecnici del razzo ipotizzano una temperatura nella camera di combustione di circa 3'400 K. Devi quindi convertire i dati, adatta il tuo calore della reazione **3.3** alle condizioni dell'ugello.

3.5 Ora determina la forza trainante per la temperatura stimata. Scegli un riferimento (per mol o per g) in modo tale da poter dare rapidamente risposte alle domande di caricamento della tecnologia! (Se non conosci la procedura, determina la forza motrice con un'approssimazione della temperatura ambiente di 300 K).

Il satellite per telecomunicazioni Hotbird 7A con una massa di $m = 4100 \text{ kg}$ viene sollevato per mezzo dell'ultimo stadio di un razzo di lancio attraverso un'orbita terrestre bassa - LEO ad un'altitudine di 200 km verso un'orbita geostazionaria - GEO - con un raggio orbitale di 4223 km , dove arriva senza l'ultimo stadio del razzo vettore. Per entrare in GEO a questa altitudine, il motore d'apogeo del satellite deve essere lanciato per la prima volta per fornire un'accelerazione da circa 1995 m s^{-1} a 3071 m s^{-1} . Il tasso di energia cinetica può essere usato per determinare l'energia necessaria.

Il carburante a bordo deve essere sufficiente non solo per questa accensione, ma anche per ulteriori correzioni di rotta.

3.6. Quale quantità di propellente è necessaria per ottenere l'accelerazione per l'orbita geostazionaria GEO? Quanto deve essere grande la quantità di propellente se si tiene conto che, in via approssimativa, circa la metà della massa di propellente calcolata deve essere anche accelerata e un surplus del 15,% deve essere disponibile per future correzioni dell'orbita?

DOMANDA 4 - ELECTROCHIMICA DELL'ORO

14.0 POINTS

L'oro è noto come metallo nobile. Tuttavia esistono alcuni composti dell'oro come i composti di coordinazione del cloruro $[\text{AuCl}_4]^-$ e $[\text{AuCl}_2]^-$.

4.1 Quali sono gli stati di ossidazione dell'oro in $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{AuCl}_2]^-$ e Au elementare?

4.2 Scrivi le reazioni delle semicelle e la reazione redox completa della reazione di disproporzione di $[\text{AuCl}_2]^-$.

4.3 Utilizzando il diagramma di Latimer a pH = 0 di seguito, calcola se $[\text{AuCl}_2]^-$ sarebbe stabile alla disproporzione.

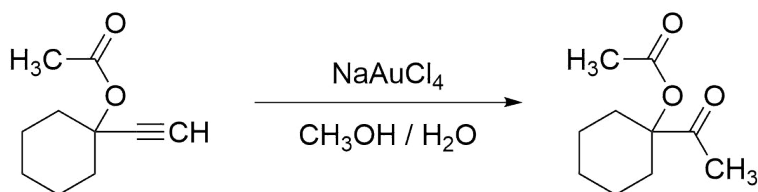


4.4 Qual è il potenziale elettrochimico della reazione che va da $[\text{AuCl}_4]^-$ direttamente ad Au elementare?

4.5 È possibile ossidare la polvere d'oro usando ossigeno puro? Fornisci una reazione redox bilanciata. Supponi che la pressione parziale dell'ossigeno sia $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$ e che l'oro sia in soluzione acquosa in presenza di ioni cloruro. Il potenziale dell'elettrodo della semi-cella di ossigeno è dato come $E^0_{\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}} = 1.229 \text{ V}$.

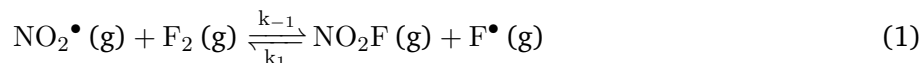
4.6 A quale intervallo di pH è possibile ossidare la polvere d'oro mediante perossido di idrogeno (H_2O_2 , $E^0_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}} = 1.763 \text{ V}$) in presenza di ioni cloruro? Supponi che le concentrazioni di tutti gli ioni nella soluzione eccetto H^+ siano 1 mol L^{-1} e che il potenziale $E^0_{[\text{AuCl}_2]^-/\text{Au}}$ non modifichi il suo valore al variare del pH.

4.7 I sali d'oro, come NaAuCl_4 , sono usati come catalizzatori nell'ossidazione degli alchini in metilchetoni. Essi possono essere utilizzati anche nella formazione di ammidi terminali. Come cambieresti il reagente sottostante per ottenere un'amide invece di un metilchetone? Disegna il reagente rivisto.



DOMANDA 5 - STUDI CHINETICI SULLA FORMAZIONE DEL FLUORURO DI NITRILE**12.5 POINTS**

Il fluoruro di nitrile può essere formato attraverso la reazione di fluoro in stato gassoso e diossido di azoto secondo i seguenti passaggi:



5.1 Formula l'equazione stechiometrica complessiva per la formazione di fluoruro di nitrile partendo dai passaggi (1) e (2) sopra.

5.2 Scrivi la legge di velocità per la formazione di fluoruro di nitrile:

$$\frac{d[\text{NO}_2\text{F}]}{dt} = \dots$$

5.3 Quale delle specie nei passaggi (1) e (2) è altamente reattiva e quindi non è mai presente in alta concentrazione? (nominarne solo uno)

5.4 Per le specie appropriate, utilizzare un'approssimazione allo stato stazionario per determinare la concentrazione di questa specie.

5.5 Con i risultati di **5.3**, scrivi la legge di velocità semplificata per la formazione di fluoruro di nitrile.

5.6 Assumendo che $k_2 \gg k_1$ and k_{-1} , semplifica l'espressione presente **5.4**. L'equazione risultante è:

$$\frac{d[\text{NO}_2\text{F}]}{dt} = 2 \cdot k_1 [\text{NO}_2] [\text{F}_2] - \frac{k_{-1} \cdot k_1 [\text{F}_2] [\text{NO}_2\text{F}]}{k_2}$$

5.7 A molte basse concentrazioni di fluoruro di nitrile, per esempio all'inizio della reazione, la velocità di reazione è molto semplice:

$$\frac{d[\text{NO}_2\text{F}]}{dt} = 2 \cdot k_1 [\text{F}_2] [\text{NO}_2] \quad (3)$$

Perché è il caso?

5.8 Dai tuoi risultati alla domanda **5.5**, mostra in pochi passaggi come puoi semplificare la velocità di reazione dell'equazione (3).

In modo da determinare k_1 la velocità iniziale v_0 è stata determinata a differenti concentrazioni di fluoro e diossido di nitrogeno.

Velocità di reazione iniziale v_0 [$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$]	$[\text{F}_2]$ [mol m^{-3}]	$[\text{NO}_2]$ [mol m^{-3}]
0.004	$5.2889 \cdot 10^{-6}$	$5.2889 \cdot 10^{-6}$
0.008	$5.3000 \cdot 10^{-7}$	$1.0555 \cdot 10^{-4}$
0.006	$9.3100 \cdot 10^{-6}$	$4.5068 \cdot 10^{-6}$
0.002	$4.5454 \cdot 10^{-4}$	$3.0770 \cdot 10^{-8}$

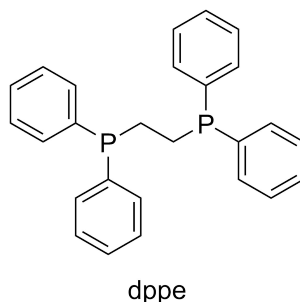
5.9 Considera tutti i punti e determina la costante di velocità k_1 con le unità corrispondenti.

5.10 Dopo qualche tempo, la velocità di reazione della domanda **5.7** non è più valida. Perché? Suggerimento: pensa a quali reazioni hanno luogo.

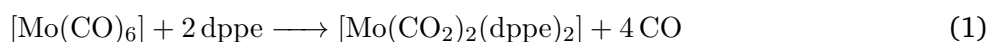
DOMANDA 6 - CAMPO CRISTALLINO E CHIMICA COMPLESSA

11.0 POINTS

I ligandi chelanti svolgono un ruolo molto importante nella chimica complessa poiché formano complessi molto stabili, poiché si legano utilizzando più di un atomo (da cui il loro nome, dal greco "chelé", che significa le chele del granchio). Uno di questi ligandi chelanti è il dppe (1,2-bis(difenilfosfino)etano). La struttura del ligando dppe è riportata in seguito:



Considera la reazione seguente:



6.1 Qual è lo stato di ossidazione del molibdeno nei complessi elencati sopra? Qual è la sua configurazione elettronica dell'orbitale d ?

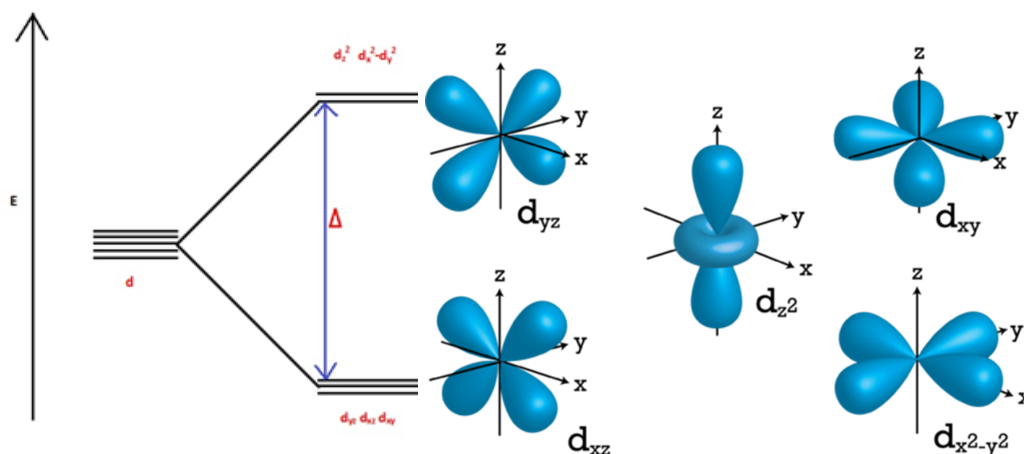
6.2 I ligandi chelanti formano complessi molto stabili, siccome possiedono più di un atomo donatore. Considerando la reazione (1) quale potrebbe essere una importante forza termodinamica trainante per la formazione del prodotto e perché (considerare il numero di prodotti e reagenti)?

6.3 Disegna tutti i possibili stereoisomeri del prodotto. Per risparmiarti un po' di tempo, puoi disegnare il ligando dppe come segue:

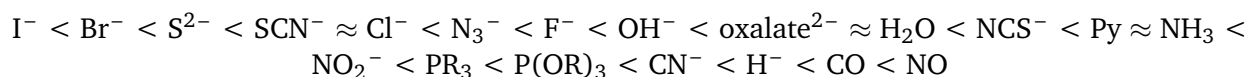


6.4 Qual è la relazione tra gli isomeri? Sono diastereoisomeri o enantiomeri?

Un modello molto prezioso per i complessi dei metalli di transizione è la teoria del campo cristallino nella quale i cinque orbitali d vengono divisi in diverse energie grazie all'influenza dei ligandi. Questo è mostrato per un complesso ottaedrico di seguito con la forma dei rispettivi orbitali d :



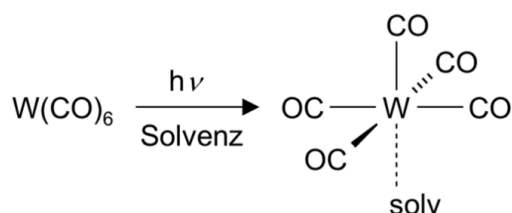
La divisione del campo cristallino aumenta secondo la serie spettrochimica per i ligandi:



6.5 a. Considerando le serie spettrochimica fornita, quale stato di spin ti aspetti per il complesso $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{dppe})_2]$, alto spin o basso spin e perché?

6.6 b. Disegna il diagramma orbitale per un ottaedro con gli elettroni d del centro metallico in base ai risultati di **6.3** e **6.5**. Qual è la proprietà magnetica del complesso, paramagnetico o diamagnetico?

L'esacarbonile di tungsteno, un altro esempio di complesso carbonilico ottaedrico, ha proprietà molto interessanti. Dopo l'esposizione alla luce, un legame metallo-carbonio si rompe e si forma un complesso quadrato piramidale, che è stabilizzato dal solvente.



Solvenz = dissoluzione, solv = molecola solvente.

La divisione del campo cristallino per un complesso piramidale quadrato è leggermente diversa da quella dei complessi ottaedrici. L'orbitale d_{z^2} diventa più stabilizzato e si trova ora tra le energie degli orbitali d_{xy} e $d_{x^2-y^2}$, inoltre anche gli orbitali d_{xz} e d_{yz} sono leggermente stabilizzati e ora si trovano al di sotto dell'orbitale d_{xy} .

6.7 Secondo la descrizione sopra, disegna un diagramma qualitativo sulla divisione del campo cristallino per un complesso quadrato-piramidale ed etichetta gli orbitali.

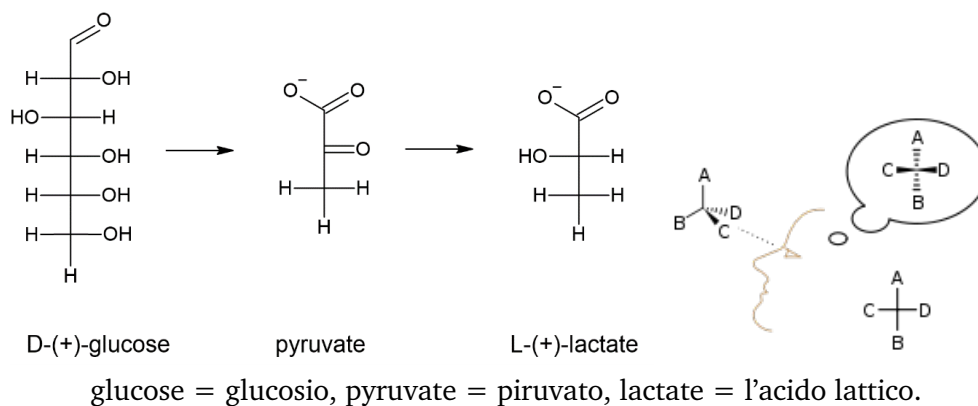
6.8 Determinare la configurazione dell'elettrone d del centro metallico in $[\text{W}(\text{CO})_5]$ e inserisci questi elettroni nel diagramma ottenuto in **6.7**.

6.9 Qual è la reattività del complesso? È un acido di Lewis, una base di Lewis o nessuno di quei due? Perché?

DOMANDA 7 - STEREO E BIOCHIMICA DELL'ACIDO LATTICO

15.0 POINTS

Il corpo umano ha bisogno di energia per funzionare. Un mezzo efficace per la produzione di energia durante un esercizio breve e intenso è la *glicolisi anaerobica*. La glicolisi anaerobica è la trasformazione del *glucosio* (zucchero) tramite piruvato in lattato quando sono disponibili quantità limitate di ossigeno. Le strutture di glucosio, piruvato e lattato sono mostrate di seguito come proiezioni di Fischer.

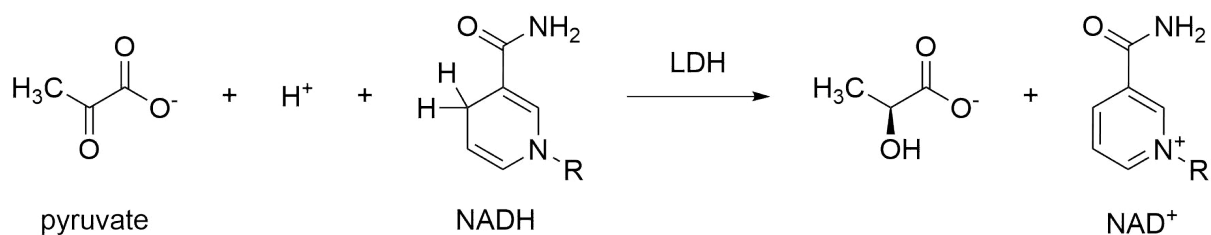


7.1 Per il D-(+)-glucosio, il piruvato e l'acido L-(+)-lattico:

- Indica tutti i centri chirali con una stella.
- Assegna la configurazione assoluta ("R" o "S") a tutti i centri chirali applicando le regole di Cahn-Ingold-Prelog (CIP).

7.2 Disegnare l'enantiomero di D-(+)-glucosio nella proiezione di Fischer.

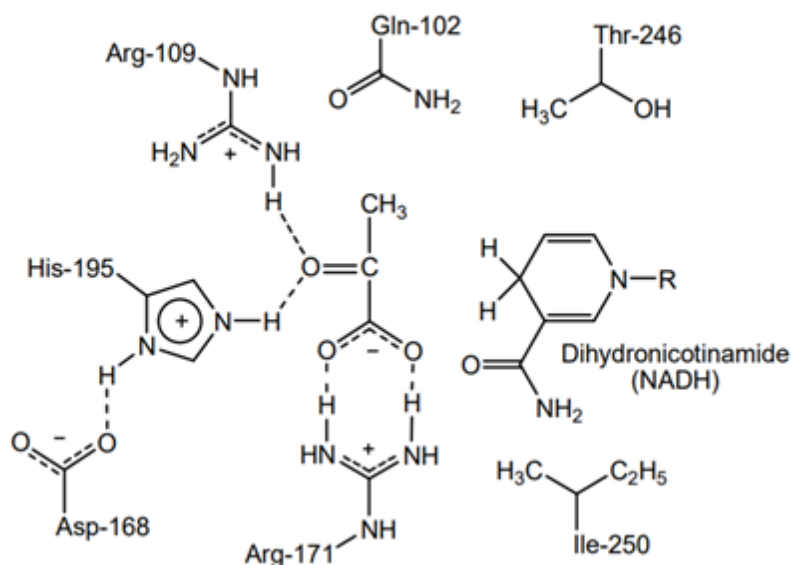
Diamo uno sguardo più da vicino al secondo passaggio della glicolisi anaerobica, ovvero la conversione del piruvato in lattato:



NADH agisce come agente riducente in questa reazione. La reazione è formalmente il trasferimento dello ione idruro (H^-) dal *NADH* al piruvato. Un enzima chiamato *lattato deidrogenasi* (*LDH*) catalizza questa reazione. Un enzima è una proteina con una funzione di biocatalisi. Ha un sito attivo per legare i reagenti.

La struttura dei substrati piruvato e *NADH* legati nel sito attivo di *LDH* è mostrata schematicamente nello Schema 1. Sono indicati diversi residui di amminoacidi chiave nel sito attivo dell'enzima *LDH*. Essi sono abbreviati dal loro codice di tre lettere, numero di sequenza in *LDH* e vengono mostrate solo le catene laterali dei rispettivi amminoacidi. Le linee tratteggiate tra i frammenti di *LDH* indicano interazioni intermolecolari deboli tra i gruppi nel sito attivo.

Scheme 1



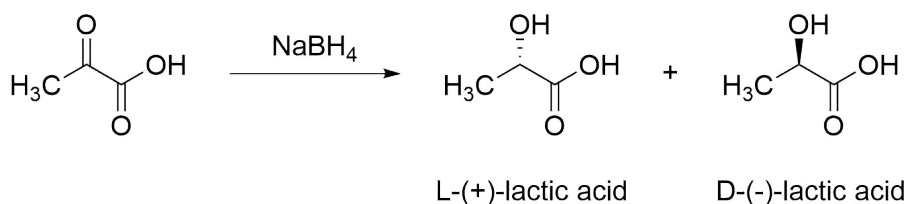
7.3 Un composto achirale piruvato viene convertito nel composto chirale L-(+)-lattato. Com'è possibile che nasca un solo enantiomero, l'L-(+)-lattato?

7.4 Che tipo di deboli interazioni intermolecolari esistono tra Arg-109 e il gruppo carbonilico del piruvato? E tra His-195 e il gruppo carbonilico del piruvato? Perché avviene questa interazione?

Isoleucina ha una catena laterale alchilica (sec-butilica). La catena laterale di Ile-250 si trova direttamente sotto il piano dell'anello diidronicotinamide del NADH (Schema 1).

7.5 Che tipo di interazione intermolecolare farebbe la catena laterale di Ile-250 con NADH?

Hai provato a convertire il piruvato in acido lattico («lactic acid») nel tuo laboratorio con l'agente riducente NaBH_4 . Hai avuto successo nella tua sintesi, tuttavia hai ottenuto entrambi gli enantiomeri dell'acido lattico in quantità uguali.



7.6 Qual è il nome di una miscela 50:50 di entrambi gli enantiomeri?

7.7 Desideri separare i due enantiomeri e trovi le seguenti basi nel tuo laboratorio: metilammina, dimetilammina, 1-ammino-1-feniletano e metilfenilammina. Quale base è adatta per la separazione degli enantiomeri? Come procederesti?

DOMANDA 8 - ANALISI STRUTTURALE**20.0 POINTS**

Dopo essere rimasto (ancora una volta) ore nel tuo laboratorio, ti imbatti in alcuni prodotti di sintesi del tuo vecchio partner di laboratorio. Stranamente, trovi una piccola fiala contrassegnata solo dalla formula molecolare di un composto che è ancora al suo interno. Sull'etichetta trovi: **C₁₅H₁₄O**.

Suscitandoti interesse, decidi di indagare ulteriormente eseguendo uno spettro IR e NMR del composto per scoprire di cosa si tratta.

8.1 Utilizzando la formula molecolare, determinare il grado di insaturazione della molecola.

8.2 Utilizzando lo spettro IR nella pagina successiva, identificare l'unità strutturale che fornisce il picco con la massima intensità, che non è nell'area dell'impronta digitale dello spettro.

8.3 Utilizzando sia lo spettro IR che lo spettro ¹H-NMR del composto riportato nelle pagine seguenti, determinare la formula strutturale del composto e il suo nome IUPAC.

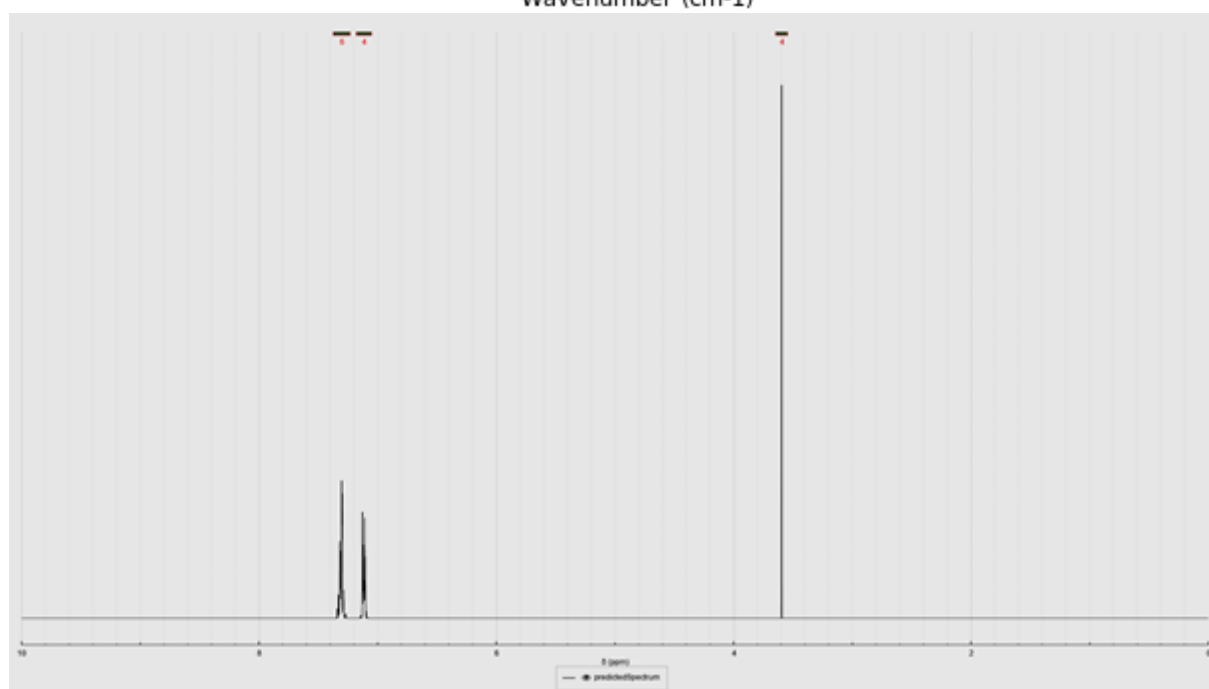
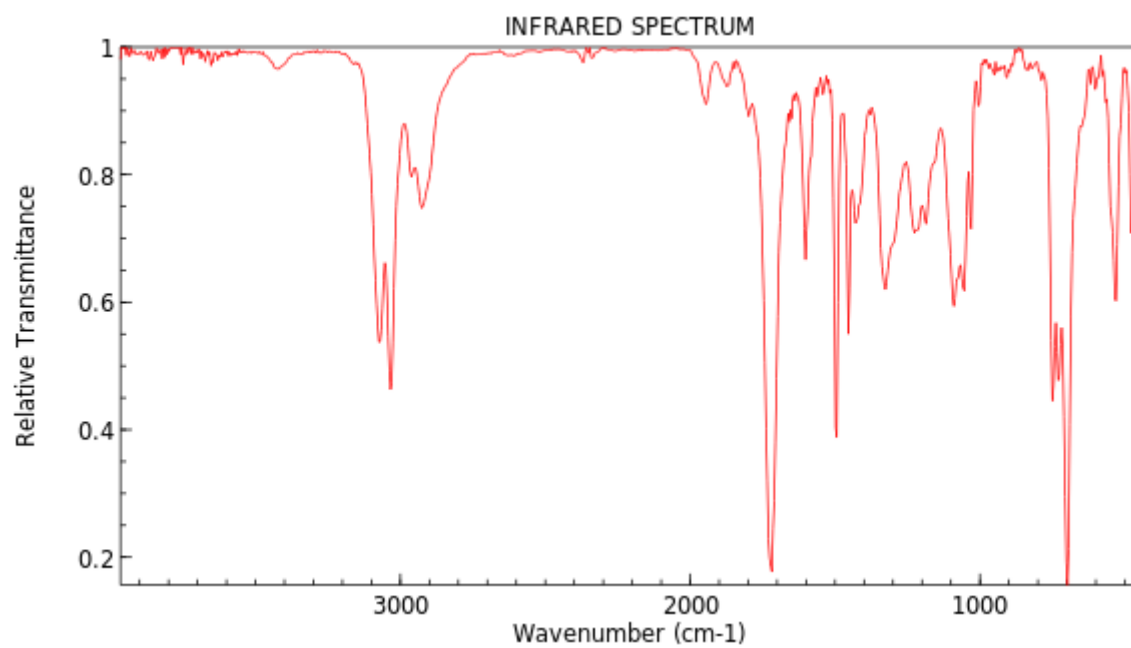
Mentre rovesti ulteriormente tra le note di laboratorio del tuo partner, ti imbatti in un documento che descrive in dettaglio quali reazioni hanno portato alla creazione del composto **C₁₅H₁₄O**:

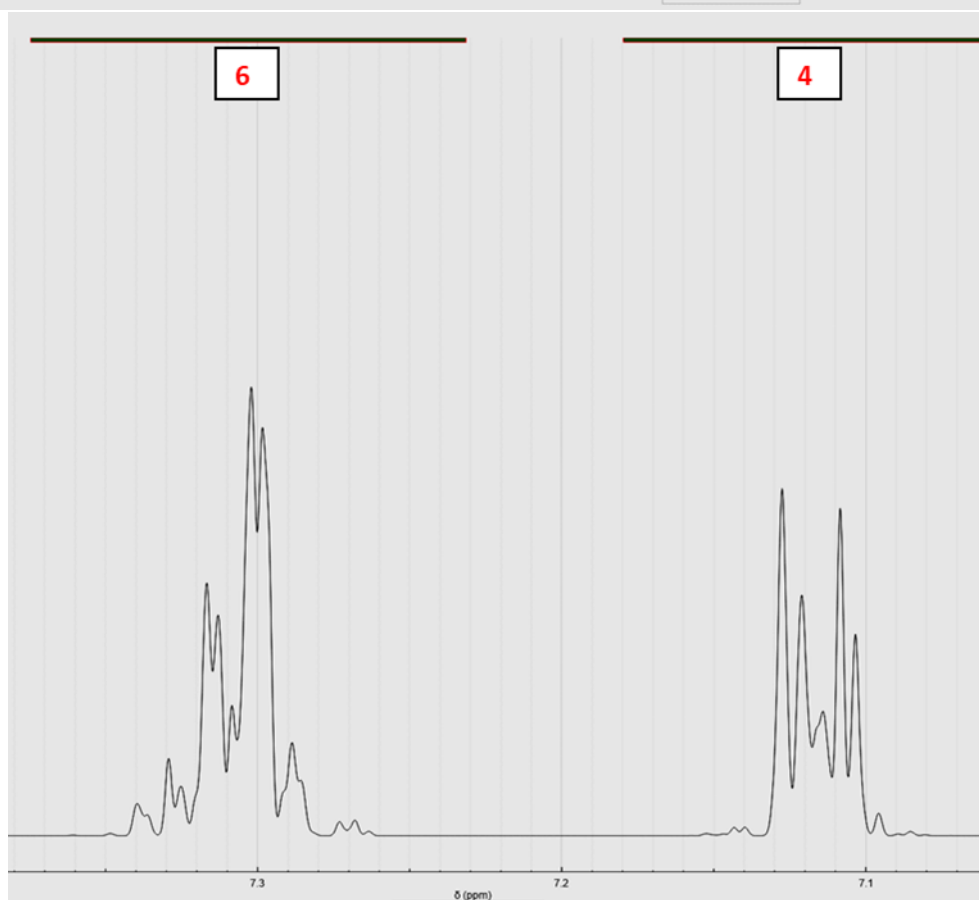
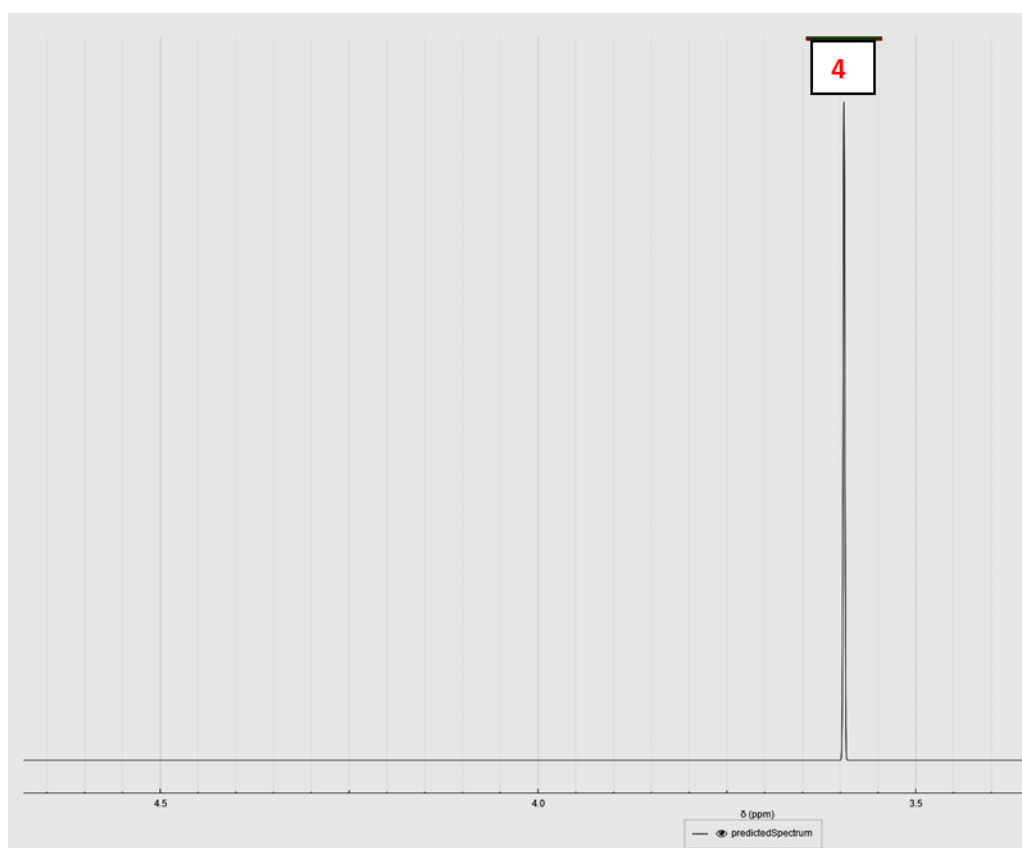
Una reazione utilizzando BH₃, NaOH e H₂O è stata eseguita sul composto **X** per creare una molecola intermedia con la formula **C₁₅H₁₆O**. Questo composto è stato quindi ossidato usando Al(OⁱPr)₃ per dare il composto desiderato **C₁₅H₁₄O**.

8.4 Fornisci la formula strutturale dell'intermedio della reazione **C₁₅H₁₆O** e il suo nome IUPAC.

8.5 Fornisci la formula strutturale del composto **X** e il suo nome IUPAC. Puoi nominare la reazione per passare dal composto **X** all'intermedio?

8.6 Spiega in che modo lo spettro ¹H-NMR da **x** sarà diverso da **C₁₅H₁₄O** in termini di spostamento chimico e molteplicità.

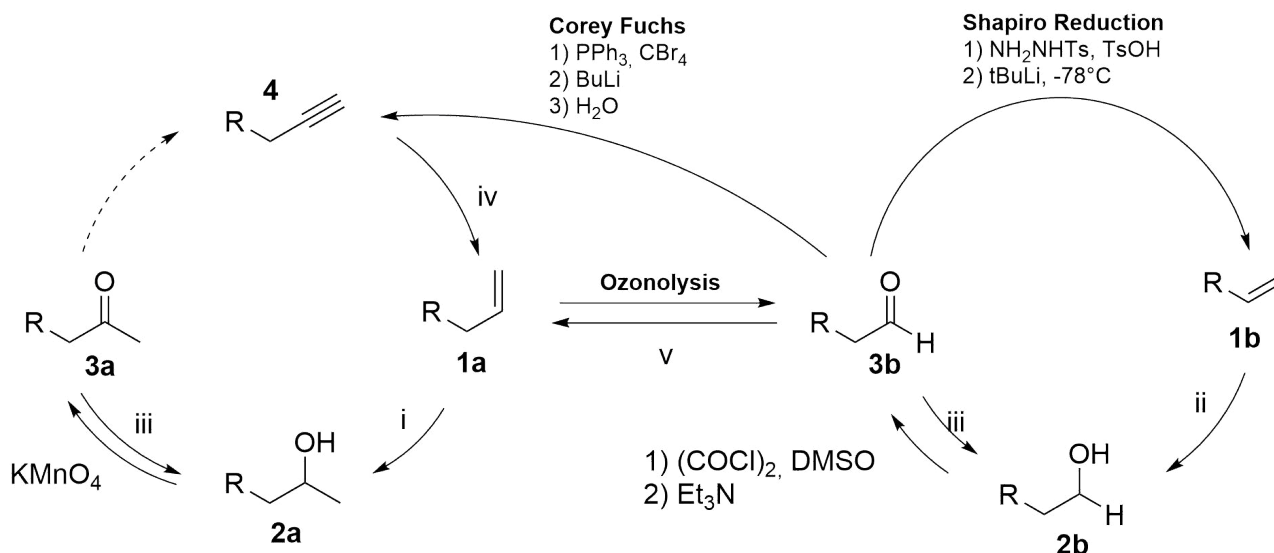




DOMANDA 9 - INTERCONVERSIONE DI GRUPPI FUNZIONALI

18.0 POINTS

Le interconversioni di gruppi funzionali sono reazioni che scambiano diversi gruppi funzionali l'uno nell'altro. Questo è importante nella sintesi totale di molti prodotti naturali, poiché il cambiamento dei gruppi funzionali dà origine a nuovi modi di pensare alla sintesi di un prodotto naturale. Di seguito troverai due cerchi apparentemente simili, con modi per scambiare gruppi funzionali l'uno nell'altro.

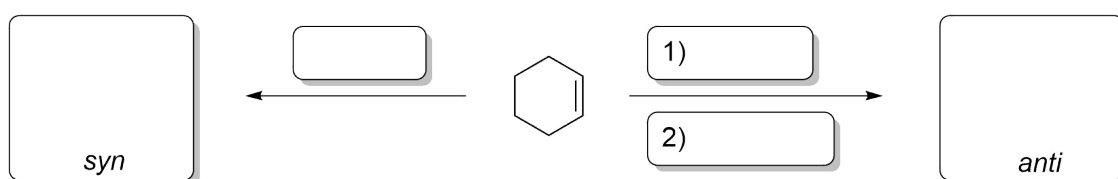


9.1 Per prima cosa diamo un'occhiata ai due alcheni nel cerchio. L'obiettivo è installare un gruppo idrossile al doppio legame di **1a** e **1b**. Fornisci le condizioni **i** e **ii** per ottenere la conversione in **2a** e **2b**.

i

ii

9.2 Invece di un gruppo idrossile vogliamo installarne due in una relazione vicinale. Fornisci le condizioni e il prodotto per due modi che producono diastereoselettività differenti.



9.3 **2a** e **2b** vengono ossidati a dare **3a** e **3b**. Fornisci le condizioni **iii** per la reazione inversa.

iii

9.4 Quale sarebbe il prodotto se venisse usato KMnO_4 su **2b**?

Product with KMnO_4

9.5 **3a** viene convertito in **4** tramite una serie di reazioni. **4** viene quindi fatto reagire con **1a** nelle condizioni **iv**. Fornisci le condizioni di reazione **iv**.

iv

9.6 **1a** può essere convertito in **3b** mediante ozonolisi (cond. **vi**). La reazione inversa si ottiene utilizzando le condizioni **v**. Indica le condizioni di reazione **v** e **vi** nonché il nome corrispondente alle condizioni **v**.

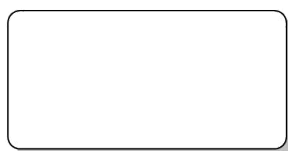
Conditions v

Name:

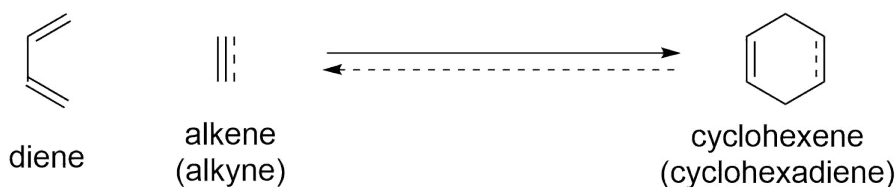
Conditions vi

Name: Ozonolysis

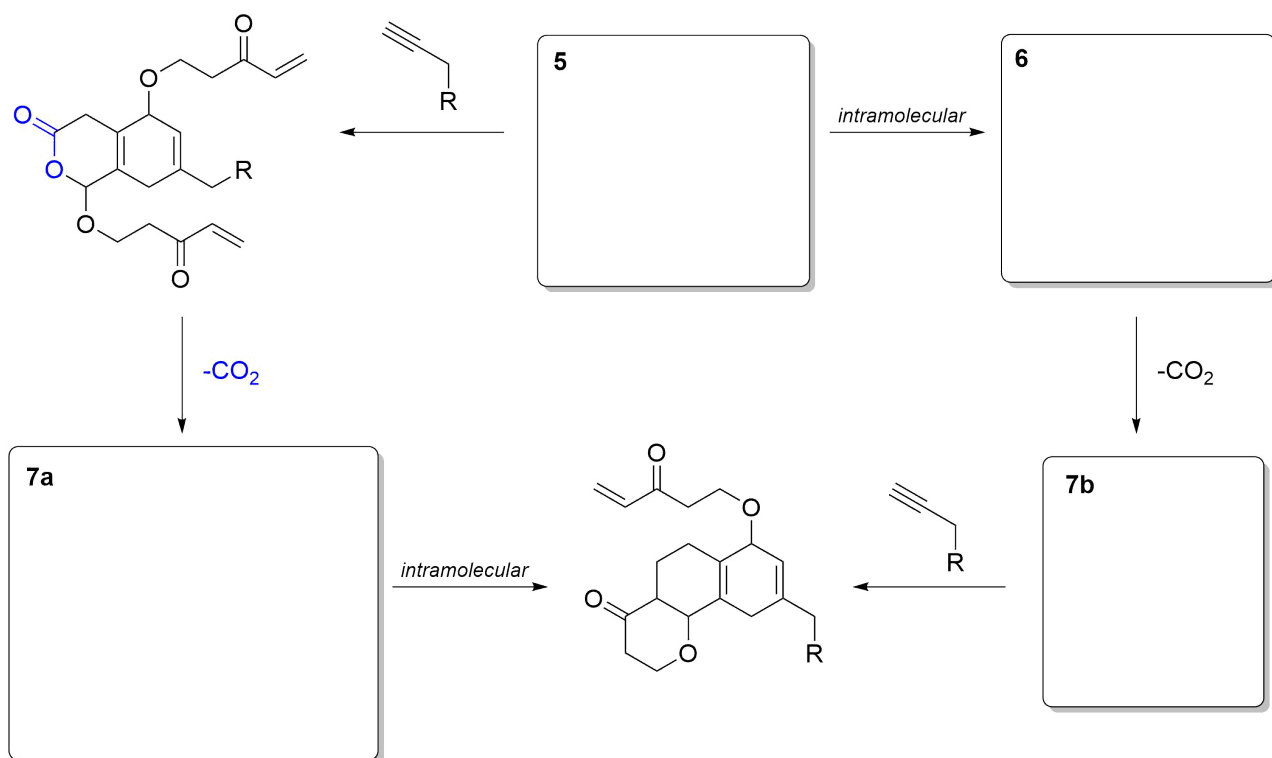
9.7 Come discusso in precedenza, il chetone **3a** può essere convertito nell'alchino **4** tramite una serie di reazioni. Indicare un modo fattibile per come ottenerlo. (Suggerimento: questo può essere ottenuto utilizzando solo le reazioni indicate nello schema sopra)



Ora che abbiamo discusso di alcune interconversioni di gruppi funzionali vogliamo eseguire alcune trasformazioni chimiche con uno di questi prodotti. La reazione che esamineremo si chiama Diels Alder Cycloaddition ed è illustrata di seguito. La reazione converte un diene e un alchene o un alchino in cicloesene o cicloesadiene. Questa reazione può anche funzionare nella direzione opposta nelle condizioni date.

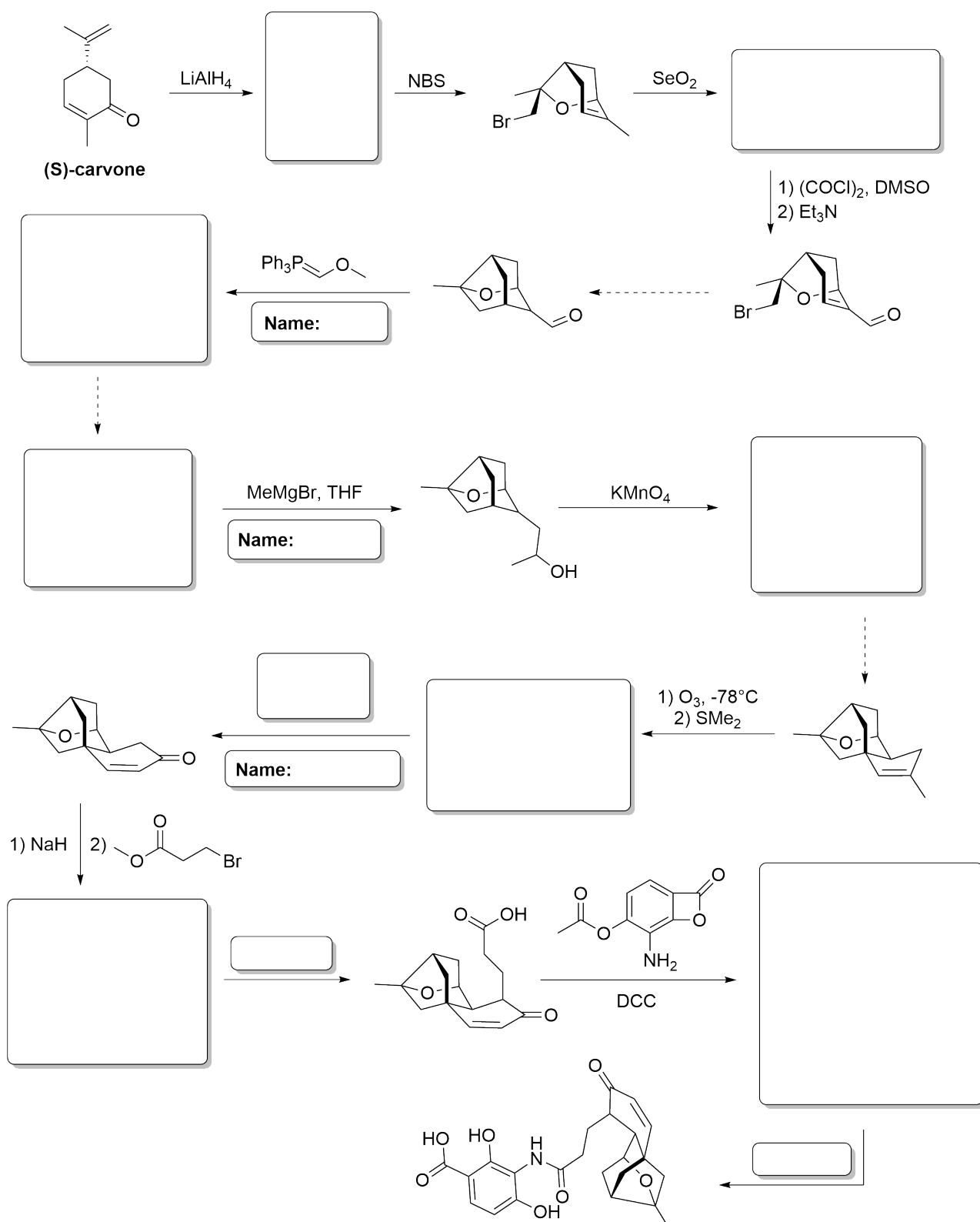


9.8 L'alchino **4** potrebbe anche reagire con il substrato **5** nelle reazioni seguenti a formare il prodotto mostrato sotto. Tuttavia **5** potrebbe anche reagire con se stesso a formare il prodotto **6**. Entrambi i prodotti possono quindi reagire ulteriormente ai prodotti **7a** e **7b**, che reagiscono ulteriormente al prodotto finale di questa Reazione. Fornisci i substrati da **5** a **7**.



DOMANDA 10 - SINTESI TOTALE DI PLATENSIMYCINE

14.0 POINTS



10.1 Compilare i reagenti mancanti, gli intermedi/prodotti di reazione ei nomi delle reazioni dove indicato.