

Informazioni generali

Istruzioni

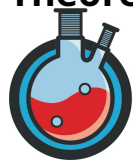
- Hai 3 ore per risolvere i problemi.
- Scrivi calcoli e testo in modo leggibile.
- Se presenti, indica chiaramente le ipotesi adottate.
- Al termine dell'esame, metti le pagine nella busta fornita, e non sigillare la busta.
- Termina immediatamente il lavoro con il segnale di **STOP**.
- Lascia il tuo posto solo con il permesso di farlo.
- Saranno prese in considerazione solo risposte leggibili scritte **sui fogli delle domande**. Se hai bisogno di più spazio, puoi utilizzare il retro della pagina, segnalando l'utilizzo nella casella di risposta corrispondente.
- Questo esame ha **9** problemi.

Viel Erfolg!

Bonne chance!

Buona fortuna!

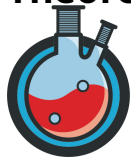
Good luck!



Costanti fisiche e formule

Costanti

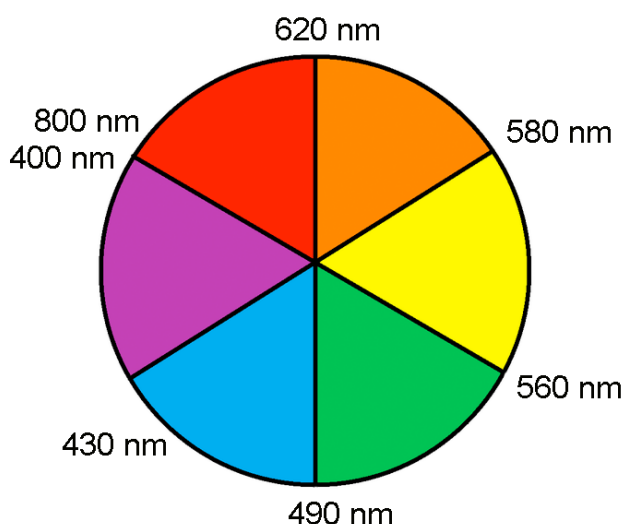
Costante di Planck	$h = 6.626\,070\,15 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Costante di Boltzmann	$k_B = 1.380\,649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Velocità della luce	$c = 2.997\,924\,58 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Carica elementare	$e = 1.602\,176\,634 \times 10^{-19} \text{ C}$
Costante di Avogadro	$N_A = 6.022\,140\,76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Costante universale dei gas	$R = 8.314\,462 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Unità di massa atomica	$u = 1.660\,539\,066\,60 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Massa del protone	$m_{p^+} = 1.672\,621\,923\,69 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Massa del neutrone	$m_{n^0} = 1.674\,927\,498\,04 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Massa dell'elettrone	$m_{e^-} = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Costante di Faraday	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Pressione standard	$p_0 = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$
Elettronvolt	$1 \text{ eV} = 1.602\,176\,634 \times 10^{-19} \text{ J}$
Zero assoluto	$0 \text{ K} = -273.15 \text{ °C}$
Ångström	$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
Pi (π)	$\pi \approx 3.141592$
Numero di Eulero	$e \approx 2.718281$



Formule ed equazioni

Legge dei gas ideali	$pV = nRT = Nk_B T$
Energia libera di Gibbs	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
Relazione tra ΔG e K	$\Delta G = -RT \ln(K)$
Quoziente di reazione Q per la reazione $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$	$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$
Relazione tra ΔG e ΔE_{cell}	$\Delta_r G^\circ = -nF \Delta E_{\text{cell}}^\circ$
Nonstandard ΔG	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q)$
Equazione di Nernst	$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln(Q)$
Corrente elettrica	$I = \frac{q}{t}$
Legge di Arrhenius	$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}$
Legge di Lambert-Beer	$A = \epsilon Lc = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$
Equazione della soluzione tampone	$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$
Energia di un fotone	$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$
Tempo di dimezzamento per una reazione del primo ordine	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{k}$
Attività di un campione radioattivo	$A = kN$
Superficie di una sfera	$A = 4\pi R^2$
Volume di una sfera	$V = \frac{4\pi}{3} R^3$

Per i calcoli delle costanti di equilibrio e di tutte le concentrazioni, si faccia riferimento alla concentrazione standard $1 \text{ mol dm}^{-3} = 1 \text{ mol L}^{-1}$. Se non diversamente indicato nel compito, in questo esame si considerano tutti i gas ideali.



Theoretical Final Exam 2025



CHEMISTRY.
OLYMPIAD.CH
CHEMIE-OLYMPIADE
OLYMPIADES DE CHIMIE
OLIMPIADI DELLA CHIMICA

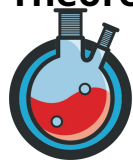
G0-4
Italian (Italian Version)

Periodic Table of Elements

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]

Theoretical Final Exam 2025



**CHEMISTRY.
OLYMPIAD.CH**
CHEMIE-OLYMPIADE
OLYMPIADES DE CHIMIE
OLIMPIADI DELLA CHIMICA

G0-5

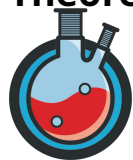
Italian (Italian Version)

Tabella di valutazione

NON DEVE ESSERE COMPILATO DAL PARTECIPANTE

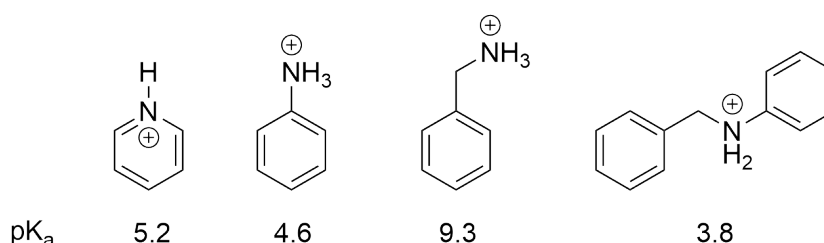
Nome del partecipante: _____

Problema	Titolo	Punti massimi	Punti raggiunti	Domande
Q1	Purificazione delle ammine	17.5 pt		6
Q2	Celle solari perovskitiche	16.5 pt		8
Q3	Complessi semplici e metalloceni	15.0 pt		9
Q4	Datazione delle ossa fossili attraverso la cinetica di racemizzazione degli amminoacidi	20.0 pt		9
Q5	Scatole per elettroni	21.0 pt		10
Q6	Contrazione termica della gomma	16.0 pt		9
Q7	Intermedio carbocatione	20.5 pt		10
Q8	Puoi vedermi?	19.5 pt		14
Q9	Landiololo - un beta-bloccante cardioselettivo	16.0 pt		12
Totale		163.5 pt		87

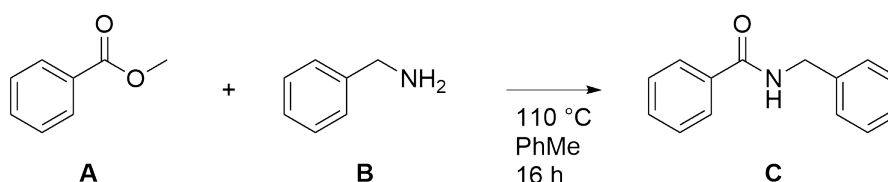


Purificazione delle ammine

Le ammine sono onnipresenti nella chimica, motivo per cui sono state oggetto di numerose ricerche. Tuttavia, è noto che siano difficili da purificare. Possono agire sia da acidi che da basi con diverse intensità, offrendo al contempo opportunità e sfide per il chimico sintetico, il quale sviluppa rapidamente un'opinione ben definita sulle ammine dopo pochi esperimenti.



Qua trovi i valori di pK_a di alcune ammine. Per questo problema, l'effetto dei sostituenti degli anelli sul valore di pK_a può essere trascurato.



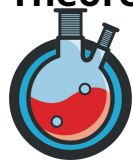
Considera la reazione mostrata sopra, dove 1 mol di **A** e 4 mol di **B** sono mescolati per ottenere **C**. Una volta che la reazione è terminata, la fase organica calda è stata lavata *tre volte* con 1 L di soluzione HCl a 1 mol L⁻¹ ogni volta. Successivamente, le fasi acquose sono state combinate

1.1 Calcola il pH delle fasi acquose combinate.

3.0 pt

Assumi che: Il prodotto **C** non entri nella fase acquosa, mentre tutto il **B** non reagito l'ha fatto. La resa della reazione è di 100%.

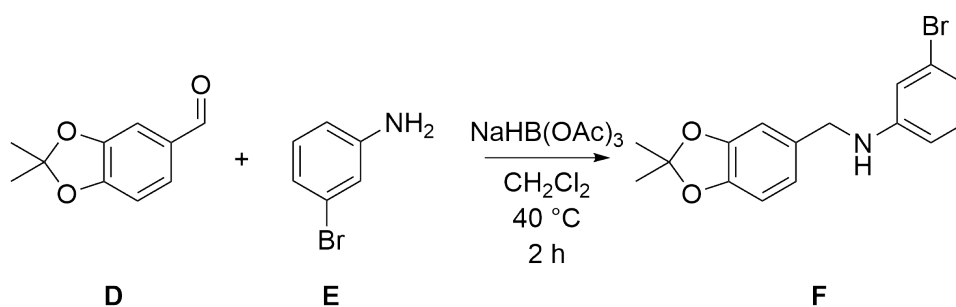
pH = _____



1.2 Trovi il pH delle fasi acquose combinate a 8.53. **Calcola** la resa della reazione in % 3.0 pt

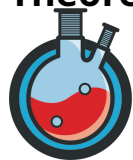
Assumi che: il prodotto **C** non entra nella fase acquosa, mentre che tutto il **B** non reagito l'ha fatto.

Resa : _____ %



Ora passiamo alla reazione sopra descritta tra 125 mmol di **D** e 200 mmol di **E** per ottenere **F**.

Per la purificazione del prodotto **F**, si é deciso di estrarre la fase organica con una soluzione tampone di *acido formico* (HCOOH, $pK_a = 3.80$) e il suo sale di sodio (HCOONa). Il tampone é stato preparato in modo che il pH sia 4.20. L'obiettivo é limitare la quantità di **F** che viene lavata via nella sua forma protonata, massimizzando al contempo la rimozione di **E** dalla miscela di reazione.



1.3 Calcola la resa massima e la purezza di **F** isolato dopo una singola estrazione. 3.0 pt

Resa : _____ %

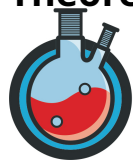
Purezza : _____ mol%

1.4 Calcola la quantità minima di specie dell'acido formico n_{HCOOH} , n_{HCOONa} in mmol necessarie nella soluzione tampone affinché il pH non si discosti più di 0.05 unità da 4.20 durante il work-up. 5.0 pt

Assumi che: Resa 100%. Tutte le specie protonate entreranno nella fase acquosa senza influenzare l'equilibrio di protonazione. NaHB(OAc)_3 e i suoi prodotti di reazione possono essere trascurati.

$n_{\text{HCOOH}} =$ _____ mmol

$n_{\text{HCOONa}} =$ _____ mmol



La soluzione di **F** viene quindi concentrata fino a raggiungere una concentrazione di 0.8 mol L^{-1} . Successivamente, un flusso di H_2S viene fatto gorgogliare nella soluzione fino a saturazione. La solubilità di H_2S è 0.58 mol L^{-1} . Dopo alcune ore di miscelazione, iniziano a formarsi dei bellissimi cristalli traslucidi. I cristalli sono $\text{F} \cdot \text{H}_2\text{S}$ con una costante di solubilità $K_S = 0.256 \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$.

1.5 Calcola la resa del processo di cristallizzazione.

2.0 pt

Assumi che: La solubilità di H_2S include H_2S e le sue forme deprotonate.

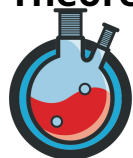
Resa : _____ %

1.6 Calcola per quante volte la procedura di sopra dev'essere ripetuta affinché almeno 80% di tutto il **F** contenuto inizialmente nella soluzione sia isolato. Ogni ripetizione consiste nell'aggiustamento della concentrazione seguito dall'introduzione di H_2S .

1.5 pt

Nota: Se non hai ottenuto nessun risultato alla domanda scorsa, puoi assumere una resa teorica di cristallizzazione del 40 %.

Ripetizioni : _____



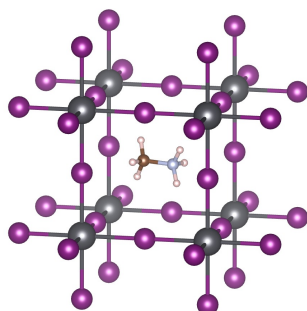
Celle solari perovskitiche

16.5 pts

Le celle solari a perovskite sono dei dispositivi fotovoltaici a film sottile, che utilizzano dei materiali perovskite per convertire la luce solare in elettricità in modo efficiente. Lo ioduro di piombo e metilammonio (MAPbI_3 , $\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$) è un materiale chiave in questo ambito, apprezzato per l'alta efficienza e la convenienza economica. Il suo band gap ideale per applicazioni fotovoltaiche, l'elevato assorbimento della luce e il trasporto efficiente delle cariche lo rendono ampiamente utilizzato per ottenere celle solari ad alte prestazioni.

Cella unitaria

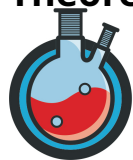
- 2.1 Di seguito, si trova la rappresentazione strutturale di MaPbI_3 . Assegna gli atomi di piombo (Pb) e di iodio (I) come atomi grigi o viola. 2.0 pt



Rappresentazione strutturale di MAPbI_3 .

Colore	Piombo	Iodio
Viola	☐	☐
Grigio	☐	☐

Spiega il tuo ragionamento.



2.2 Scegli il numero di coordinazione corretto per l'ione di Pb .

1.0 pt

☐ 2

☐ 3

☐ 6

☐ 12

2.3 Le costanti della cella e gli angoli della cella unitaria intera di MAPbI_3 si trovano nella tabella di sotto. Utilizzando questi dati, scegli il sistema cristallino corretto.

1.0 pt

$$a = 8.8392 \text{ \AA}$$

$$b = 8.8392 \text{ \AA}$$

$$c = 12.6948 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90^\circ$$

$$\beta = 90^\circ$$

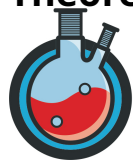
$$\gamma = 90^\circ$$

- ☐ Cubico
- ☐ Tetragonale
- ☐ Ortorombico
- ☐ Esagonale
- ☐ Trigonale (Romboedrico)
- ☐ Monoclino
- ☐ Triclino

2.4 Calcola la densità ρ in kg cm^{-3} della struttura utilizzando $Z = 4$ per il calcolo, dove Z rappresenta il numero di unità di formula nella cella unitaria.

3.0 pt

$$\rho = \text{_____} \text{ kg cm}^{-3}$$



Sintesi e degradazione

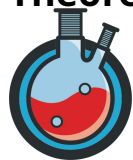
L'ioduro di metilammonio (MAI) è sintetizzato utilizzando 24 mL di soluzione di metilammina (MA) e 10 mL di soluzione d'acido iodidrico (HI). Le due soluzioni sono aggiunte in un pallone a fondo tondo e mescolate continuamente a 0 °C per 120 minuti per ottenere una soluzione bianca. La soluzione viene poi evaporata a 80 °C per 120 minuti, producendo un precipitato bianco. Il precipitato viene lavato più volte con l'etere dietilico, fino a diventare incolore, formando una polvere bianca cristallina. La soluzione viene infine filtrata ed essiccata in una stufa a vuoto a 60 °C per 24 ore.

- 2.5** Scrivi l'equazione bilanciata della sintesi di MAI nelle condizioni indicate nel testo introduttivo. 1.0 pt

Per ottenere il film sottile di perovskite, viene utilizzato un processo a due fasi. Prima, una soluzione di PbI_2 (0.4 g in 2 mL di DMF) viene depositata su uno strato polimerico sottile e distribuita uniformemente mediante la tecnica dello spin coating, mantenendo la temperatura a 100 °C per 10 minuti. Successivamente, si aggiunge allo strato di PbI_2 una soluzione di MAI (0.01 g in 2 mL di DMF). Il film così ottenuto viene nuovamente riscaldato e sottoposto a spin coating nelle stesse condizioni 100 °C per altri 10 minuti. Durante questa fase, si osserva una caratteristica variazione cromatica: il film passa progressivamente dal giallo chiaro al marrone scuro.

- 2.6** a) Scrivi l'equazione bilanciata della sintesi di MAPbI_3 partendo da MAI e PbI_2 nelle condizioni date nel testo introduttivo. 1.5 pt

b) Assegna gli stati di ossidazione del piombo (Pb) e dello iodio (I) nel prodotto e nei materiali di partenza.



- 2.7 MAPbI₃ si degrada quanto entra in contatto con l'acqua. **Scrivi** l'equazione bilanciata della reazione chimica tra MAPbI₃ e l'acqua. 2.0 pt

Le bande proibite

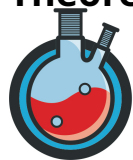
Il band gap (o banda proibita) di un composto è definito come la differenza di energia tra la banda di valenza e la banda di conduzione in un materiale solido. L'ampiezza del band gap determina l'intervallo di energie elettroniche che non possono essere occupate dagli elettroni.

- 2.8 La band gap di MAPbI₃ è tra 1.55 eV e tra 1.64 eV. 5.0 pt
a) **Calcola** la lunghezza di onda λ in nm corrispondente alla luce assorbita a 1.55 eV ed a 1.64 eV.

$$\lambda_{(1.55 \text{ eV})} = \text{_____ nm}$$

$$\lambda_{(1.64 \text{ eV})} = \text{_____ nm}$$

b) **Argomenta** come questa cosa può influenzare l'utilizzo di questo composto nelle celle solari.



Complessi semplici e metelloceni

15.0 pts

Complessi semplici

In 1913, Alfred Werner, ex studente al ETH ed a questo punto Professore all'Università di Zurigo, riceve il primo Premio Nobel nel campo della chimica inorganica. Ha sviluppato delle teorie nuove su come li composti complessi inorganici sono disposti spazialmente, creando così la base della chimica dei complessi. I complessi di cobalto con ammine hanno svolto un ruolo centrale nelle sue scoperte.

Consideriamo il complesso $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$.

- 3.1** **Determina** lo stato di ossidazione dell'ione metallico centrale del composto 1.0 pt
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$.

Stato di ossidazione = _____

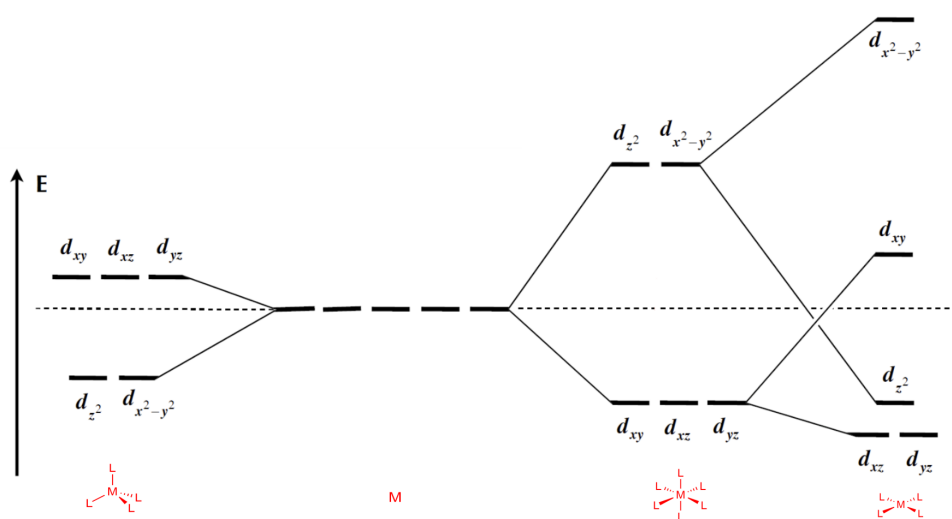
- 3.2** **Disegna** tutti gli stereoisomeri e **descrivi** le relazioni tra gli stereoisomeri di 2.5 pt
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$.

- 3.3** **Determina** la configurazione elettronica d^n di $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$. 1.0 pt

$n =$ _____



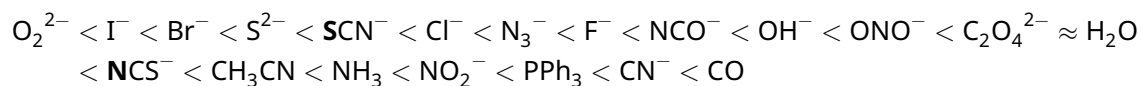
Molte proprietà dei complessi di metalli di transizione, come l'assorbimento della luce visibile e il magnetismo, dipendono dalla rimozione della degenerazione degli orbitali d quando i leganti si coordinano al metallo centrale. I nuovi livelli energetici possono essere previsti attraverso il modello di separazione provenendo dalla teoria del campo dei leganti, dove sia la geometria e la natura dei leganti vengono prese in considerazione.



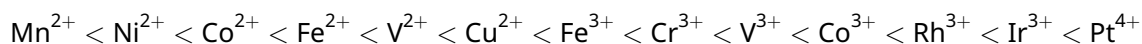
Panoramica delle separazioni del campo cristallino per diverse geometrie.

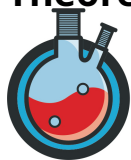
Le serie spettrochimiche mostrano quali ligandi ed ioni metallici generano una separazione più debole o più forte.

Ligando:



Ione metallico





- 3.4 a) **Disegna** il diagramma energetico di $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ e **riempi** con gli elettroni 3.0 pt
d.

E
↑

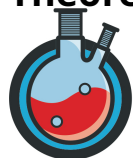
- b) **Seleziona** se il complesso è ad alto spin o a basso spin e **spiega** la tua scelta.

- ☐ basso spin
☐ alto spin

Spiegazione:

- c) **Scegli** le proprietà magnetiche corrette del complesso.

- ☐ diamagnetico
☐ paramagnetico
☐ Nessuna delle opzioni precedenti è chiaramente applicabile



Adesso considera due altri complessi di cobalto con ammine, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Hai isolato entrambi, un campione risulta arancio ed assorbe la luce a 475 nm, mentre l'altro è viola.

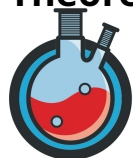
3.5 Assegna il colore corretto per ogni complesso e spiega la tua risposta.

2.0 pt

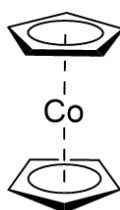
Complesso	Colore	Spiegazione
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$		
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$		

3.6 Calcola la separazione del campo cristallino Δ del complesso arancio in kJ mol^{-1} sotto l'assunzione che la separazione del campo cristallino sia la causa del colore. 0.5 pt

$\Delta =$ _____ kJ mol^{-1}

**Metalloceni**

Il cobaltocene (CoCp_2) è un altro complesso di cobalto, esso è composto da un'ione di cobalto interposto tra due anelli di anione ciclopentadienile, come un panino. Questo complesso è neutro, stabile ma dovrebbe essere mantenuto sotto atmosfera inerte.



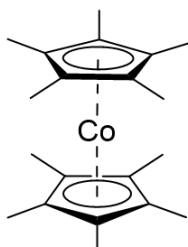
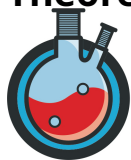
Struttura di cobaltocene, CoCp_2 .

- 3.7** **Trova** lo stato di ossidazione dell'atomo centrale e **determina** il numero totale di elettroni di valenza del cobaltocene. 2.0 pt

Stato di ossidazione = _____

Numero totale di elettroni = _____

- 3.8** **Prevedi** la reattività del cobaltocene. 1.0 pt



Struttura del decametilcobaltocene, CoCp_2^* .

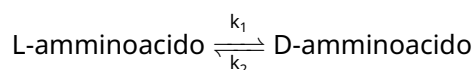
Quando due pentametilciclopentadienili sono utilizzati come ligandi, il metallocene risultante si chiama cobaltocene stella (CoCp_2^* , mostrato sopra).

3.9 **Prevedi** il cambiamento della reattività rispetto al cobaltocene. **Spiega** la tua risposta. 2.0 pt

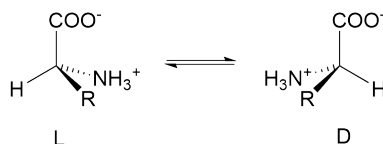


Datazione delle ossa fossili mediante cinetica di racemizzazione degli amminoacidi 20.0 pts

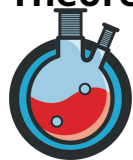
Negli organismi viventi, nelle proteine si trovano tipicamente solo stereoisomeri L degli amminoacidi (L-amminoacidi, vedi figura sotto), sebbene alcuni D-amminoacidi siano presenti in certi batteri. La reazione completa di isomerizzazione da un L-amminoacido a un D-amminoacido include un passaggio con formazione di un intermedio enolato, ma può essere complessivamente semplificata come:



con le costanti di velocità k_1 e k_2 . La figura mostra le corrispondenti strutture tridimensionali degli stereoisomeri L e D di un amminoacido.

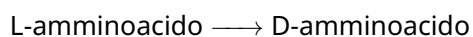


Per gli amminoacidi con un solo centro stereogenico, gli stereoisomeri L e D sono presenti in quantità uguali all'equilibrio chimico. Pertanto, un sistema contenente esclusivamente L-amminoacidi è termodinamicamente instabile: la reazione di racemizzazione degli amminoacidi convertirà, dopo un tempo caratteristico per ciascun amminoacido, la forma L pura in una miscela racemica (dove cioè gli enantiomeri D e L sono presenti in proporzioni uguali).



4.1 Per la reazione di racemizzazione diretta

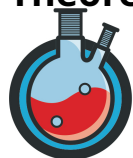
3.0 pt



di un amminoacido un unico centro stereogenico, **indica** se la variazione di entalpia $\Delta_r H$, di energia libera di Gibbs $\Delta_r G$, e di entropia $\Delta_r S$ sono rispettivamente più grande di zero ($>$), uguale a zero ($=$), o più piccole di zero ($<$) quando si va di uno stato iniziale con 100 % L-amminoacido (0 % D-amminoacido) ad uno stato finale con 50 % L-amminoacido e 50 % D-amminoacido. **Spiega** ciascuna delle tue risposte.

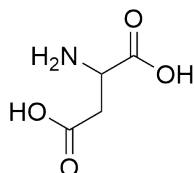
$$\Delta_r H \text{ ——— } 0, \quad \Delta_r S \text{ ——— } 0, \quad \Delta_r G \text{ ——— } 0$$

Spiegazioni:

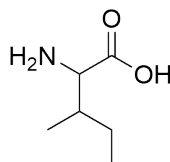


- 4.2** Utilizzando le formule chimiche fornite sotto per gli amminoacidi **Asp**, **Ile** ed **Ala**, segna chiaramente con un asterisco * gli atomi di carbonio che rappresentano centri stereogenici nelle strutture. Per ciascuno di questi tre amminoacidi, indica se la costante di velocità k_1 dell'isomerizzazione diretta dal L- al D-stereoisomero dell'amminoacido è prevista di essere uguale al costante di velocità k_2 della reazione inversa, o se non è possibile di prevedere la relazione tra k_1 e k_2 . In ogni caso, spiega perché. 3.0 pt

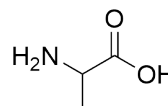
Asp



Ile



Ala

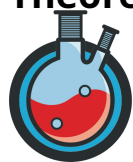


Spiegazioni:

Per rapporti D/L sufficientemente piccoli (bassi gradi di racemizzazione), il processo può essere approssimato come una reazione irreversibile del primo ordine. In questo caso, la costante cinetica k_1 può essere espressa come

$$\ln(1 + [D]/[L]) - \ln(1 + [D]_0/[L]_0) = k_1 t$$

dove $[D]$ e $[L]$ rappresentano le concentrazioni degli amminoacidi D e L al tempo t e $[D]_0$ e $[L]_0$ rappresentano le concentrazioni iniziali. Questa equazione permette di stimare l'ordine di grandezza della scala temporale del processo.



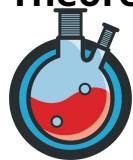
Per l'amminoacido **Asp** in condizioni storiche ambientali egiziane, è stato determinato k_1 come $9.9 \cdot 10^{-5} \text{ anno}^{-1}$.

- 4.3 Utilizzando l'equazione precedente e assumendo che la concentrazione iniziale di D-**Asp** sia zero, calcola il tempo $t_{1/2}$ in anni necessario affinché la reazione di racemizzazione proceda a metà del percorso verso lo stato di equilibrio. 2.0 pt

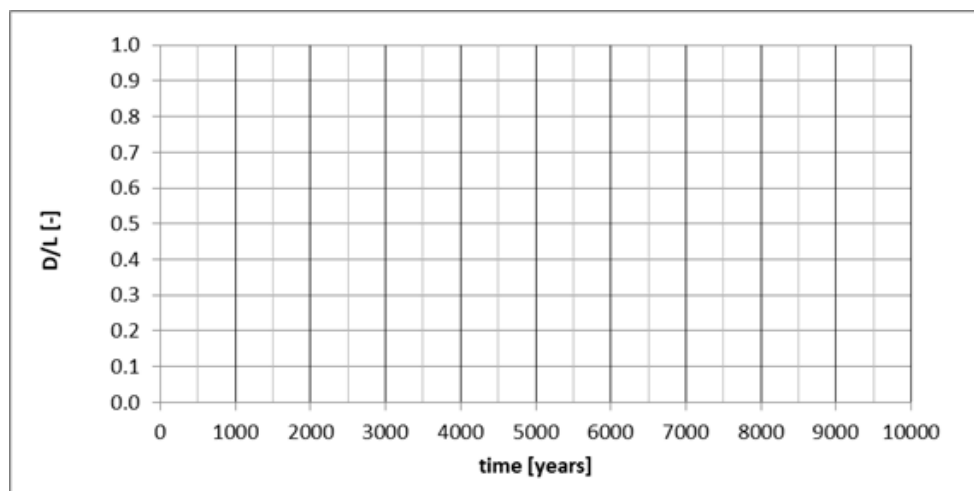
$t_{1/2} = \text{_____anni}$

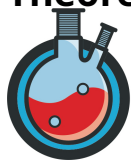
L'equazione cinetica completa della racemizzazione dell'amminoacido **Asp**, che prende in considerazione la reazione, è stata trovata come:

$$2k_1 t = \ln \left[\frac{1 + [D]/[L]}{1 - [D]/[L]} \right] - \ln \left[\frac{1 + ([D]_0/[L]_0)}{1 - ([D]_0/[L]_0)} \right]$$

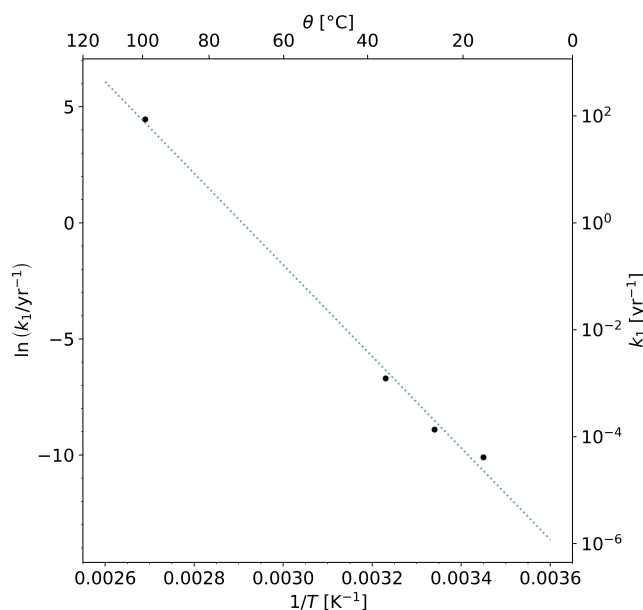


- 4.4** Per i casi dove $[D]_0/[L]_0 = 0$, **determina** un'equazione che esprima rapporto $([D]/[L])$ in funzione del tempo. Utilizzando il valore di k_1 fornito nella domanda **4.3** e il modello sottostante, **rappresenta** in un grafico l'andamento del rapporto $([D]/[L])$ ai tempi $t = 0, 2500, 5000, 7500$ e 10000 anni. 2.0 pt
- Nota:** Se non hai trovato un'equazione per $[D]/[L]$ come in funzione del tempo t , puoi utilizzare l'equazione $[D]/[L] = kt - (k^3 t^3)/3 + (2k^5 t^5)/15$ per preparare il diagramma.



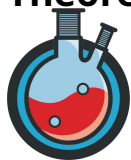


- 4.5** Assumendo che la temperatura media annuale in Egitto sia di 26.3 °C, **calcola** i rapporti $\frac{k_{T=27.3^\circ\text{C}}}{k_{T=26.3^\circ\text{C}}}$ e $\frac{k_{T=25.3^\circ\text{C}}}{k_{T=26.3^\circ\text{C}}}$ per trovare la sensibilità (% variazione) di k_1 per **Asp** per un'impresione di 1 °C nelle misurazioni, utilizzando il diagramma di sotto e l'equazione di Arrhenius. 5.0 pt



$$\frac{k_{T=27.3^\circ\text{C}}}{k_{T=26.3^\circ\text{C}}} = \text{_____} \%$$

$$\frac{k_{T=25.3^\circ\text{C}}}{k_{T=26.3^\circ\text{C}}} = \text{_____} \%$$



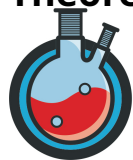
- 4.6** Utilizzando la relazione fornita nella domanda **4.4** per t in funzione del rapporto $[D]/[L]$ (con $k_1 = 9.9 \cdot 10^{-5} \text{ anno}^{-1}$) e assumendo che $[D]_0 = 0$ per l'**Asp**, per un campione osseo trovato nella regione d'Egitto con un rapporto $[D]/[L]$ di 0.6, **determina** l'intervallo di anni considerando una temperatura media di $T = 26.3^\circ\text{C}$. I limiti sono determinati dall'imprecisione di 1.0°C della temperatura media. 2.0 pt

Nota: Se non hai risolto la domanda **4.5**, considera $\frac{k_{T=27.3^\circ\text{C}}}{k_{T=26.3^\circ\text{C}}} = 120\%$ e $\frac{k_{T=25.3^\circ\text{C}}}{k_{T=26.3^\circ\text{C}}} = 80\%$

Valore medio di $t_{0.6} = \text{_____}$ anni

Limite inferiore di $t_{0.6} = \text{_____}$ anni

Limite superiore di $t_{0.6} = \text{_____}$ anni

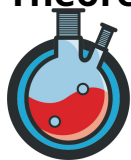


4.7 **Compara** l'utilità del metodo di datazione attraverso la racemizzazione degli amminoacidi con quella della radiodatazione, utilizzando i dati seguenti: 2.0 pt

- La radiodatazione ha una precisione di 0.3% per i campioni invecchiati fino a 10'000 anni ed una precisione di 10% per i campioni invecchiati fino a 50'000 anni. Dopo di che, il metodo non è più utile.
- Il metodo della racemizzazione degli amminoacidi ha un limite ipotetico di $[D]/[L] < 0.95$, perché la precisione diminuisce quando il rapporto avvicina 1.0.

4.8 **Valuta** un metodo di datazione basato sull'**Ala** confrontandolo con il metodo di radiodatazione. 0.5 pt

La velocità della racemizzazione dell'**Ala** (approssimativamente $k_{\text{Ala}} = 3.466 \cdot 10^{-5} \text{ anno}^{-1}$) è significativamente più lenta rispetto all'**Asp** nelle stesse condizioni.



- 4.9** **Valuta** se la temperatura influisce allo stesso modo o in modo differente sulle 0.5 pt
datazioni basate sulla racemizzazione dell'**Ala** rispetto a quelle dell'**Asp**.



Scatole per elettroni

21.0 pts

La dinamica degli elettroni π in una catena di doppi legami coniugati può essere modellata con il semplice modello della "particella in una scatola". Questo modello ipotizza una scatola monodimensionale in cui gli elettroni sono confinati e sottoposti ad un potenziale costante. Questo porta a livelli energetici distinti per gli elettroni, dati da

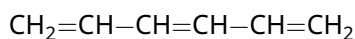
$$E(n) = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$$

dove $n = 1, 2, 3, \dots$ è il numero quantico principale dell'elettrone, h è la costante di Planck, m_e è la massa dell'elettrone e L è la lunghezza della scatola monodimensionale.

Nello stato fondamentale, gli elettroni π occupano gli stati energetici (orbitali) più bassi possibili. Ricorda che, secondo il principio di Pauli, in un orbitale sono ammessi al massimo due elettroni. L'orbitale più alto occupato si chiama HOMO e l'orbitale più basso non occupato si chiama LUMO. Le interazioni tra gli elettroni saranno trascurate nell'intero problema.

Scatole 1D

Di seguito, considereremo alcheni coniugato lineari come l'1,3,5-esatriene:

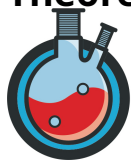


Il sistema può essere approssimato come una scatola monodimensionale di lunghezza $L = (k - \frac{1}{2}) \cdot 2.4 \text{ \AA}$, dove k corrisponde al numero di doppi legami, quindi in questo caso $k = 3$.

5.1 Determina il numero n_π di elettroni π nell'1,3,5-esatriene.

1.0 pt

$n_\pi =$ _____



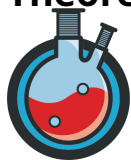
- 5.2 **Aggiungi** i livelli energetici per $n = 1, 2, 3, 4$ al modello di diagramma degli orbitali molecolari fornito di seguito e **riempi** con gli elettroni π per l'1,3,5-esatriene. **Indica** il numero quantico principale n degli orbitali con delle etichette. 2.0 pt

$$E / \frac{h^2}{8m_e L^2}$$



- 5.3 **Determina** la lunghezza d'onda λ in nm necessaria per eccitare un elettrone dall'HOMO al LUMO dell'1,3,5-esatriene, supponendo che gli elettroni si comportino come delle particelle in una scatola. 2.0 pt

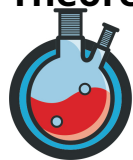
$\lambda =$ _____ nm



- 5.4 L'1,3,5-esatriene assorbe la luce anche a $\lambda = 74 \text{ nm}$. Spiega perché e sostieni la tua spiegazione con un calcolo. 2.0 pt

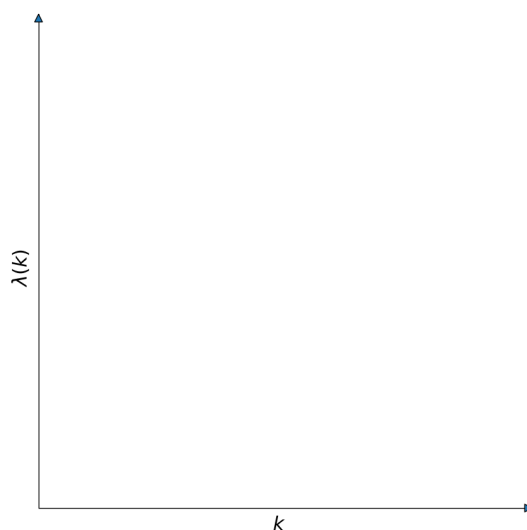
- 5.5 Utilizzando il modello sviluppato, trova una formula per la dipendenza della lunghezza d'onda $\lambda(k)$ necessaria per eccitare la transizione HOMO-LUMO dal numero di doppi legami k . 2.0 pt

$$\lambda(k) = \underline{\hspace{2cm}}$$



- 5.6 Per le molecole con molti doppi legami, **schematizza** qualitativamente nel modello di sotto la relazione tra la lunghezza d'onda $\lambda(k)$ corrispondente alla transizione HOMO-LUMO e il numero di doppi legami k . 1.0 pt

Nota: se nella domanda precedente non è stata determinata la formula di $\lambda(k)$, si assume $\lambda(k) = \frac{k^2 - k + 0,25}{2k + 1} \cdot 190 \text{ nm}$.



- 5.7 **Determina** il numero di doppi legami coniugati k necessari affinché una molecola lineare assorba la luce a $\lambda = 2140 \text{ nm}$ attraverso la transizione HOMO-LUMO secondo il modello sviluppato. **Sostieni** la tua risposta con un calcolo. 2.0 pt

Nota: se non è stata determinata la formula di $\lambda(k)$ puoi utilizzare l'alternativa fornita nella domanda precedente.

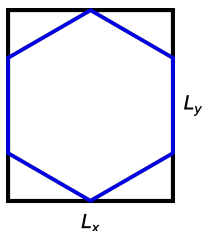
$k =$ _____



Scatole 2D

Finora ci siamo limitati a molecole lineari che possono essere approssimate con una scatola monodimensionale. Di seguito cercheremo di estendere il modello a due dimensioni affinché possiamo ricavare il diagramma degli orbitali molecolari del benzene (C_6H_6).

- 5.8** Dato che la lunghezza del legame C–C nel benzene è di $L_B = 1.4 \text{ \AA}$ e il modello sottostante, **determina** le lunghezze laterali minime richieste L_x (orizzontale) and L_y (verticale) in $\text{\AA}$ affinché la scatola rettangolare possa ospitare la molecola di benzene così com'è mostrato. 2.0 pt

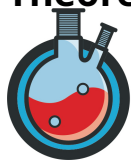


$$L_x = \text{_____} \text{ \AA}, \quad L_y = \text{_____} \text{ \AA}$$

I livelli energetici di un elettrone in una scatola bidimensionale con lati di lunghezza L_x, L_y sono dati da

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

dove n_x, n_y indicano i numeri quantici principali.

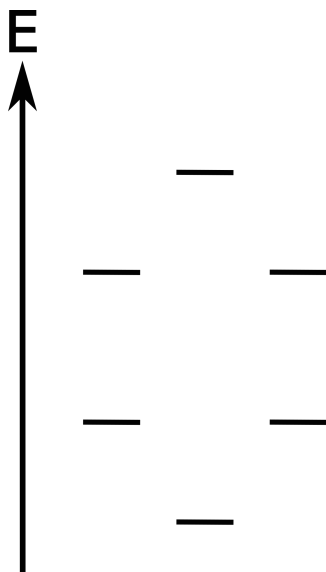


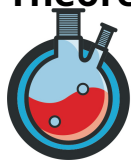
- 5.9 **Disegna** nel modello fornito di seguito il diagramma energetico del benzene (fino al LUMO) considerando il modello teoretico discusso. **Indica** i numeri quantici principali n_x, n_y sull'asse energetico. **Riempi** gli orbitali con gli elettroni π . 3.0 pt

Nota: Se L_x, L_y non sono state determinate nella domanda precedente, assumi $L_x = 2.0 \text{ \AA}$ e $L_y = 2.5 \text{ \AA}$.

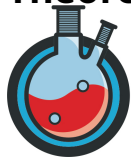
E
↑

Il diagramma degli orbitali molecolari del benzene, senza le approssimazioni grossolane impiegate, appare un po' diverso:





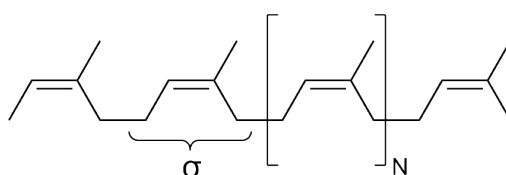
5.10 **Evidenzia** e **spiega** le differenze tra il vero diagramma degli orbitali molecolari del benzene e quello derivato dal nostro modello semplificato. 4.0 pt



Contrazione termica della gomma

16,0 pts

La maggior parte dei materiali si espande di volume con il riscaldamento. Questo fenomeno è comunemente spiegato dal fatto che le molecole iniziano a vibrare e a muoversi più velocemente, aumentando la distanza tra le singole molecole. La gomma, tuttavia, presenta la particolare proprietà di contrarsi quando viene riscaldata. Questa domanda mira a spiegare questa osservazione con la termodinamica statistica fondamentale.

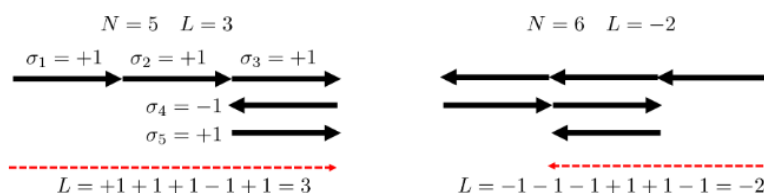


Struttura del poliisoprene, il materiale di cui è fatta la gomma. La lunghezza dell'unità di ripetizione (segmento indicato) è trattata come $\sigma = 1$ se è allineata verso la direzione destra e $\sigma = -1$ se è allineata verso la direzione sinistra.

La gomma è costituita da materiali polimerici (ad esempio il poliisoprene, mostrato sopra), composti da $N \gg 1$ unità ripetute. Per semplificare, modelliamo un elastico (banda di gomma) in una dimensione, in cui i N segmenti σ_i di lunghezza 1 possono puntare solo in direzione $\pm x$. La distanza testa-coda dell'elastico è quindi data da

$$L = \sum_{i=1}^N \sigma_i = \sigma_1 + \sigma_2 + \dots + \sigma_N$$

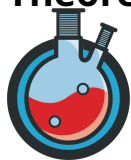
dove distinguiamo tra lunghezza positiva e negativa. Di seguito sono riportati due esempi per illustrare il modello.



Esempi per $(N, L) = (5, 3)$ e $(6, -2)$.

- 6.1** Indica l'insieme di tutti i valori possibili per la distanza testa-coda L di un elastico composto da $N = 5$ segmenti. 1.0 pt

$$L \in \{ \quad \quad \quad \}$$



L'entropia di un sistema può essere quantificata utilizzando l'equazione di Boltzmann:

$$S(L, N) = k_B \ln (\Omega(L, N))$$

, dove $\Omega(L, N)$ corrisponde al numero di configurazione distinte, dato un valore fisso della lunghezza L e del numero di particelle N .

Per esempio, nella figura precedente, per $(N, L) = (5, 3)$ esistono $\Omega_{5,3}(N = 5, L = 3) = 5$ configurazioni possibili, di cui una è mostrata.

6.2 Trova il numero di configurazioni possibili per $\Omega_{7,-7}(N = 7, L = -7)$.

1.0 pt

$$\Omega_{7,-7}(N = 7, L = -7) = \underline{\hspace{2cm}}$$

6.3 Determina il numero di configurazioni possibili per $\Omega_{6,4}(N = 6, L = 4)$.

1.0 pt

$$\Omega_{6,4}(N = 6, L = 4) = \underline{\hspace{2cm}}$$



6.4 Usando l'approssimazione di Stirling: $\ln(N!) \approx N \ln(N)$, **mostra** che

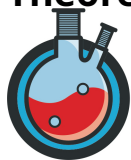
3.0 pt

$$S(N, L) = k_B \left[N \ln(N) - \frac{N+L}{2} \ln\left(\frac{N+L}{2}\right) - \frac{N-L}{2} \ln\left(\frac{N-L}{2}\right) \right]$$

Accenno: se l'ordine non è importante, esistono

$$\binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

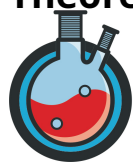
diverse possibilità per estrarre n campioni da N oggetti.



- 6.5 Per un valore fisso di N , **determina** tutti i valori $L_{\min}$ e $L_{\max}$ per i quali l'entropia $S(N, L)$ è minima/massima. 2.0 pt

$L_{\min} =$ _____ $L_{\max} =$ _____

- 6.6 Poiché i segmenti del poliisoprene interagiscono solo molto debolmente, possiamo assumere che l'entalpia per diversi arrangiamenti (valori della lunghezza L) rimanga costante: $\Delta H = 0$. Usando l'energia libera $G = H - TS$, **descrivi** qualitativamente la relazione tra la forza F richiesta sull'elastico per allungarlo/contrarlo a una data lunghezza L e il numero di segmenti N . 2.0 pt



Una derivazione matematica della formula per F della domanda precedente e l'inversione per $L(T, F, N)$ dovrebbe produrre la lunghezza L in funzione della forza applicata:

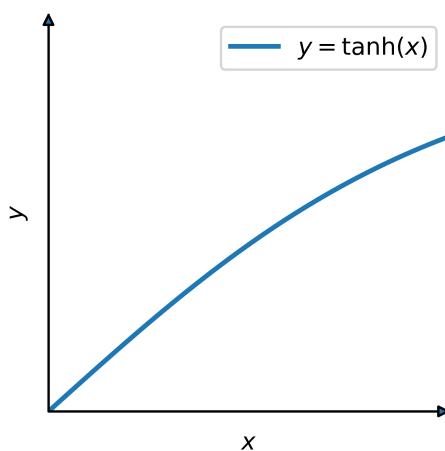
$$L = N \tanh\left(\frac{F}{k_B T}\right) = N \frac{e^{\frac{F}{k_B T}} - e^{-\frac{F}{k_B T}}}{e^{\frac{F}{k_B T}} + e^{-\frac{F}{k_B T}}}$$

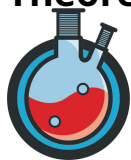
6.7 Determina e interpreta il limite in cui la forza applicata all'elastico si avvicina a $+\infty$. 2.0 pt

$$\lim_{F \rightarrow +\infty} L(T, F, N) = \underline{\hspace{2cm}}$$

Interpretazione:

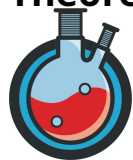
La dipendenza dalla temperatura della lunghezza L dell'elastico quando viene applicata una forza fissa F può essere descritta attraverso l'analisi del grafico della funzione $\tanh(x)$:





- 6.8** Spiega matematicamente perché per una forza fissa $F > 0$ si ha un'espansione termica negativa ($|L|$ diventa più piccolo all'aumentare della temperatura). 3.0 pt

- 6.9** Spiega l'espansione termica negativa (che valori di $|L|$ più piccoli sono più favorevoli a temperature più elevate) in termini termodinamici (fenomenologici). 1.0 pt

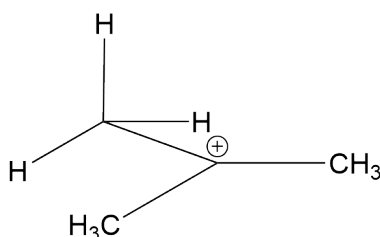


Intermedio carbocatione

20,5 pts

Introduzione

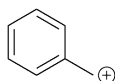
In questo problema ci occuperemo delle reazioni che coinvolgono un comune intermedio instabile, il carbocatione. Sebbene sia stato a lungo elusivo, lo studio dei carbocationi ha portato a George Olah il premio Nobel nel 1994.



- 7.1** Per la molecola della figura di sopra, definisci lo stato di ibridazione del carbonio che porta la carica positiva. 0.5 pt

I carbocationi sono instabili perché non rispettano la regola dell'ottetto. Tuttavia, possono essere stabilizzati dalla risonanza o da un effetto chiamato iperconiugazione, in cui il legame σ dei legami vicini C–H e C–C donano la loro densità elettronica al carbocatione.

- 7.2** Compara la stabilità dei seguenti carbocationi, con il segno ($>$) o ($<$) per indicare il carbocatione più stabile. 2.5 pt



1



2



3



4



5

3

1

4

2

1

2

4

5

5

1



I carbocationi possono essere prodotti dall'eliminazione dell'acqua dagli alcoli in condizioni acide. Di solito si utilizza H_2SO_4 perché ha anche proprietà disidratanti, che favoriscono la formazione di carbocationi.

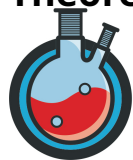
- 7.3 Dalla formula chimica $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, **determina** quanti isomeri n_{isom} (compresi gli stereo- e regioisomeri) sono alcoli e **disegna** le loro strutture. 2.5 pt

$n_{\text{isom}} =$ _____

È interessante notare che il 2-metilbutan-2-olo e il 3-metilbutan-2-olo producono lo stesso intermedio cationico e quindi anche lo stesso prodotto quando vengono trattati con HBr.

- 7.4 **Disegna** le strutture dell'intermedio e del prodotto della reazione con HBr per la reazione descritta di cui sopra. 1.0 pt

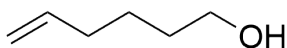
Intermediate	Product



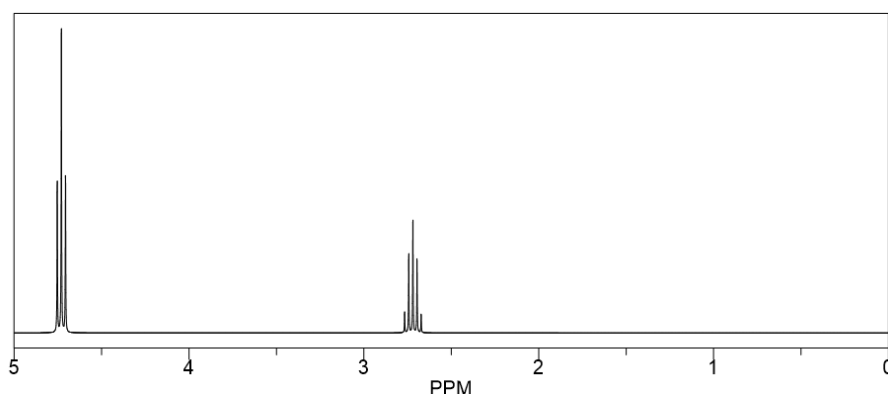
Reazioni

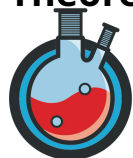
I carbocationi possono reagire con gruppi nucleofili presenti nella stessa molecola, creando un prodotto ciclico attraverso una reazione intramolecolare.

- 7.5** **Disegna** la struttura del prodotto principale quando il composto illustrato di seguito viene trattato con H_3PO_4 . Si osserva la presenza del gruppo OH nell'intermedio carbocationico e si determina che il prodotto è un composto eterociclico. 1.0 pt



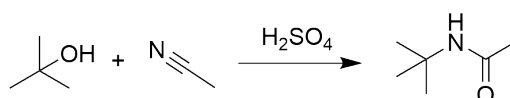
Le molecole cicliche sono molto comuni nelle reazioni organiche, sia come intermedi che come precursori. Ecco uno spettro ^1H -NMR di un semplice etero ciclico **A** con $\%w(\text{C}) = 62.0\%$ and $\%w(\text{H}) = 10.3\%$.





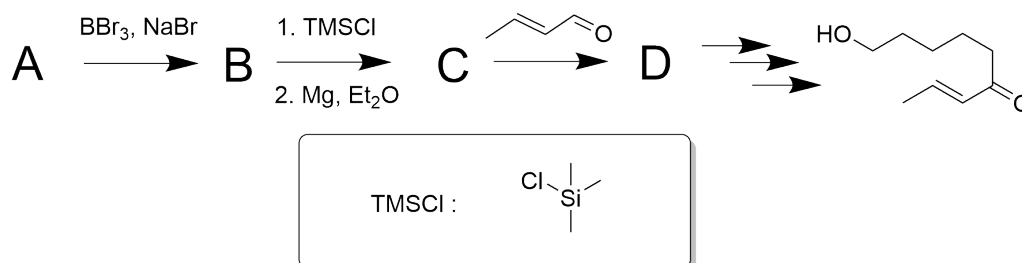
7.6 **Disegna** la struttura del composto organico **A** sulla base dello spettro NMR e dei dati forniti. 2.0 pt

Un'altra reazione che utilizza un intermedio carbocatione è stata scoperta da John J. Ritter nel 1948. Nella reazione di Ritter, un'amide viene generata attraverso l'attacco di un nitrile su un carbocatione, seguito da idrolisi e tautomeria cheto-enolica.

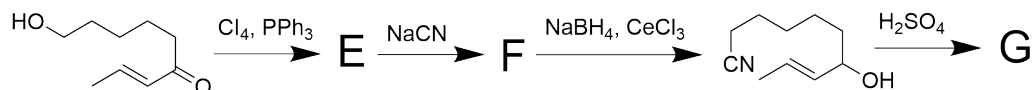
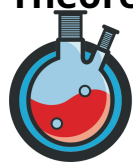


Tenendo conto di questa reazione, sintetizziamo un'affascinante amide ciclica a partire dall'etere ciclico **A** incontrato in precedenza.

Il composto **A** viene trattato con BBr_3 per generare un alo-alcol **B**, che viene protetto da un derivato sililico e convertito in un reagente **C** molto famoso nella sintesi organica. Lo scienziato che per primo ha scoperto questo reagente ha ricevuto il Premio Nobel per la Chimica nel 1912. Successivamente, **C** viene fatto reagire con un'aldeide per generare il prodotto **D**, che verrà ulteriormente trasformato.



Dopo la deprotezione e l'omologazione, il composto è sottoposto alla **reazione di Appel** con tetraioduro di carbonio (CI_4) per ottenere **E**, che poi subisce una reazione $\text{S}_{\text{N}}2$, fornendo **F**. L'alcol ottenuto attraverso la riduzione di Luche da **F** produce poi un composto eterociclico **G** attraverso la reazione di Ritter, catalizzata da H_2SO_4 .

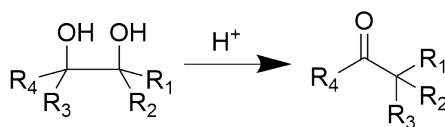


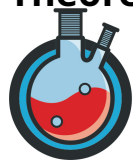
7.7 Disegna le strutture dei composti **B-G**

6.0 pt

B	C
D	E
F	G

Un'altra reazione che coinvolge un carbocatione è il riarrangiamento del pinacolo e si svolge come segue:

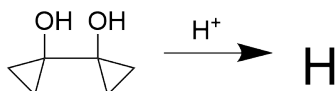




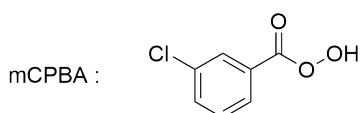
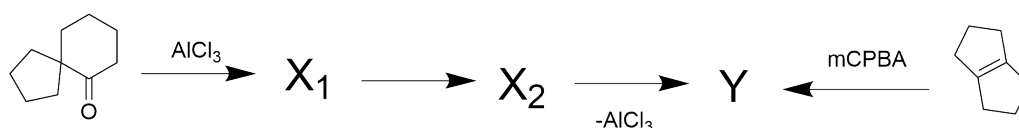
In una prima fase, l'alcol viene protonato, producendo un carbocatione attraverso l'eliminazione dell'acqua. Il gruppo ossidrilico adiacente dona quindi la sua coppia solitaria, formando un legame C=O e provocando uno spostamento alchilico per formare un centro quaternario.

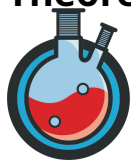
7.8 Disegna la struttura del prodotto **H** nella seguente trasformazione.

1.0 pt



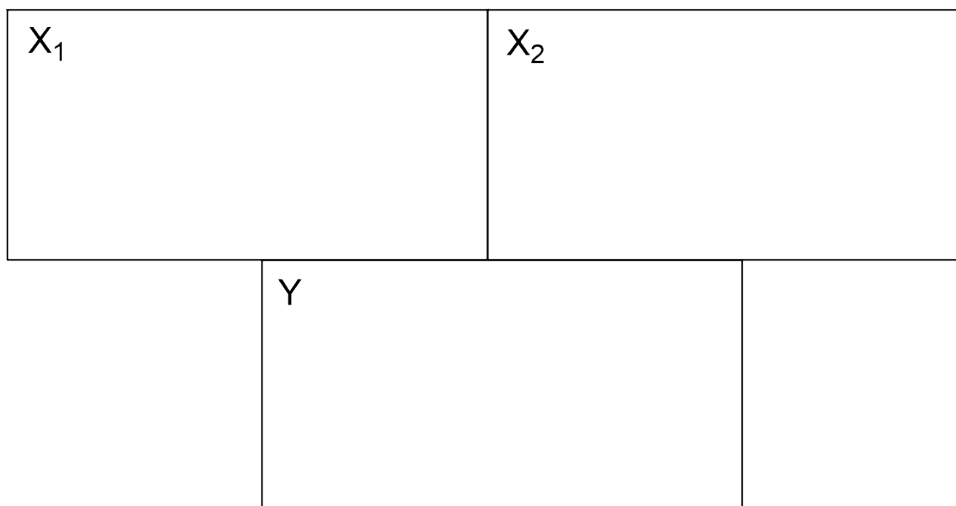
Infine, un prodotto di una trasformazione simile è stato sottoposto a un acido di Lewis, che porta a un riarrangiamento per generare una struttura triciclica **Y**. Inoltre, **Y** può essere prodotto dalla reazione di *m*CPBA (acido *meta*-cloroperossibenzoico) con un alchene biciclico come segue.





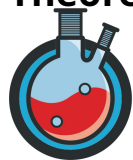
7.9 **Disegna** le strutture dei prodotti intermedi X_1 , X_2 e del prodotto Y

3.0 pt



7.10 **Disegna** il precursore del chetone, supponendo che si sia formato attraverso un riarrangiamento del pinacolo.

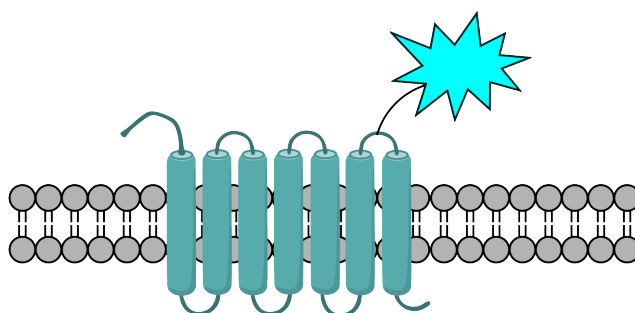
1.0 pt



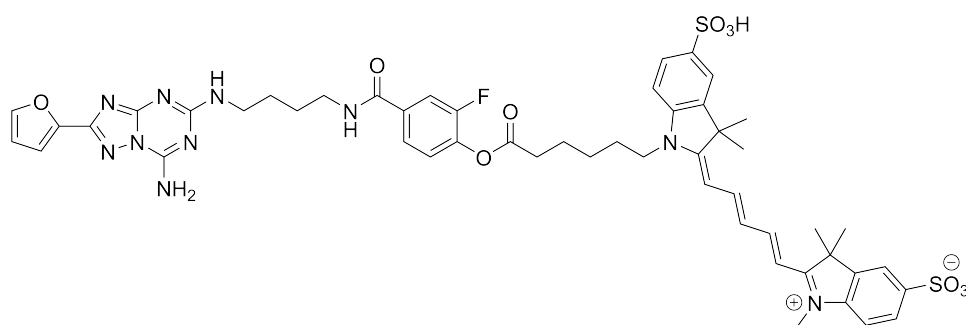
Puoi vedermi?

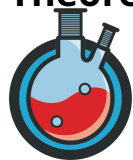
19.5 pts

Introduzione



Vedere per credere. L'etichettatura fluorescente delle biomolecole permette agli scienziati di seguire la localizzazione e le dinamiche di produzione e degradazione di queste molecole. Nel corso del tempo, i metodi di marcatura sono diventati sempre più precisi e specifici. In questo esercizio, studierete il labeling covalente diretto da ligando per un recettore di membrana, esaminando i requisiti che una sonda deve possedere per assolvere alla sua funzione. In questo approccio, una piccola molecola (il ligando) si lega in modo reversibile al recettore. Dopo il legame, la sonda può reagire con residui nucleofili della proteina, formando un legame covalente che ne permette la marcatura irreversibile. La sonda oggetto della vostra analisi è mostrata qui sotto.

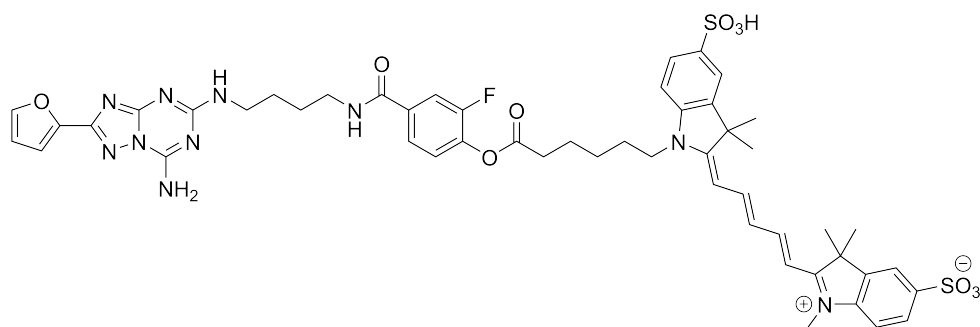


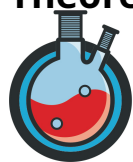


Le proprietà della sonda

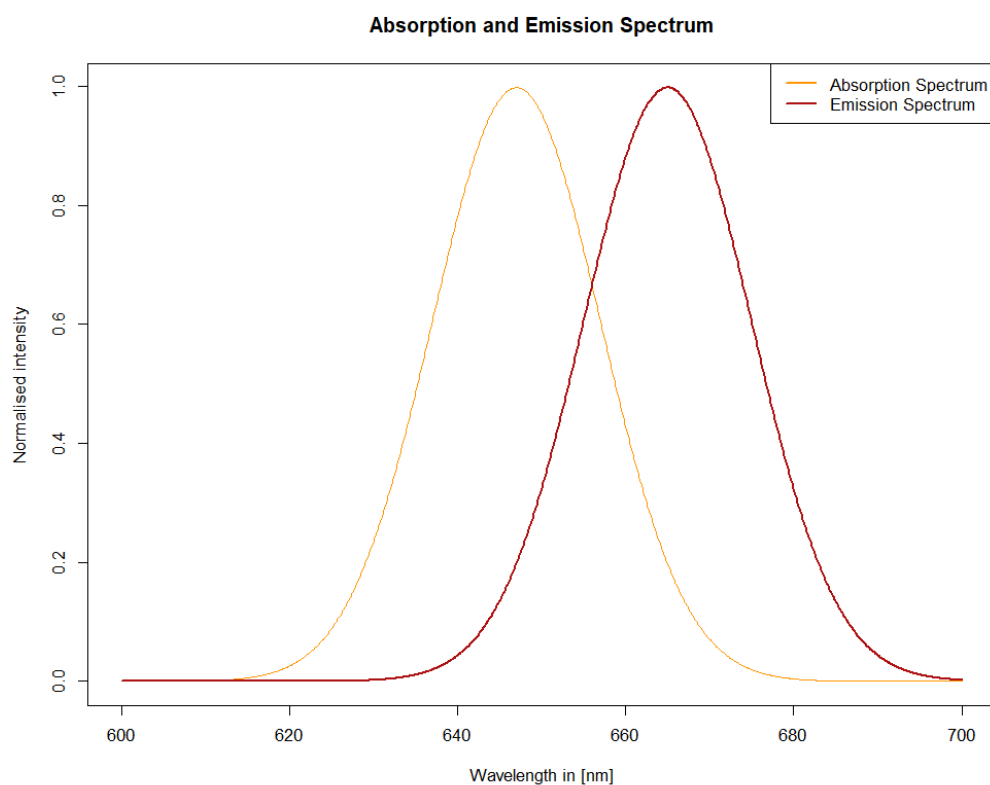
La sonda è composta da tre parti: Un ligando, un fluoroforo e un linker con una parte reattiva. Il ligando si lega al recettore in modo reversibile. Il fluoroforo sarà in definitiva l'entità osservabile e il linker collega le due parti e contiene la parte reattiva, che porterà all'etichettatura covalente.

- 8.1 Di seguito, viene mostrata nuovamente la sonda. **Identifica** e 1.5 pt **segna chiaramente** il ligando (I), il fluoroforo (II) e il linker (III) nella molecola sottostante.





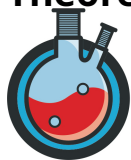
Una particolare proprietà caratteristica di un fluoroforo è il cosiddetto spostamento di Stokes. Lo spostamento di Stokes è la differenza tra il massimo della lunghezza d'onda di emissione e di assorbimento del fluoroforo. Di seguito viene mostrato lo spettro di assorbimento e di emissione della nostra sonda.



Spettro di assorbimento e di emissione della nostra sonda.

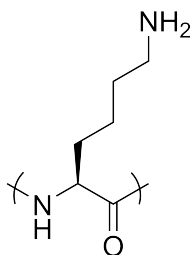
8.2 Dallo spettro fornito, stima lo spostamento di Stokes $\Delta\lambda$ della sonda in nm. 1.0 pt

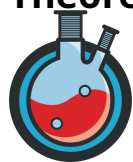
$\Delta\lambda =$ _____ nm



Quando il ligando si lega al recettore, un residuo di lisina in prossimità del sito attivo può reagire con la sonda. Il residuo di lisina reagisce con la maniglia reattiva nel linker della sonda per formare un legame covalente stabile, etichettando il recettore.

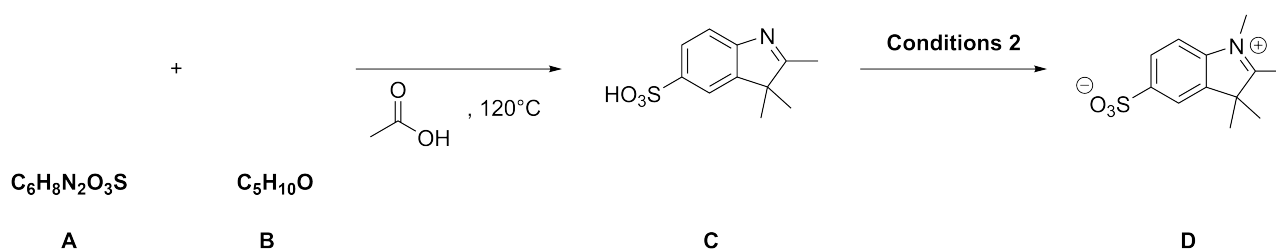
- 8.3 Sotto, è mostrato un residuo di lisina. **Disegna** il prodotto della reazione tra la catena laterale della lisina e la sonda. Potete utilizzare la struttura sottostante come modello per completare il disegno. Inoltre, potete usare le abbreviazioni -L per il ligando e -Fl per il fluoroforo. 2.0 pt





Sintesi della sonda

Analizziamo la sintesi della sonda. Le diverse parti della sonda vengono sintetizzate separatamente e collegate alla fine. Nello schema seguente è mostrata la sintesi di una parte della sonda.

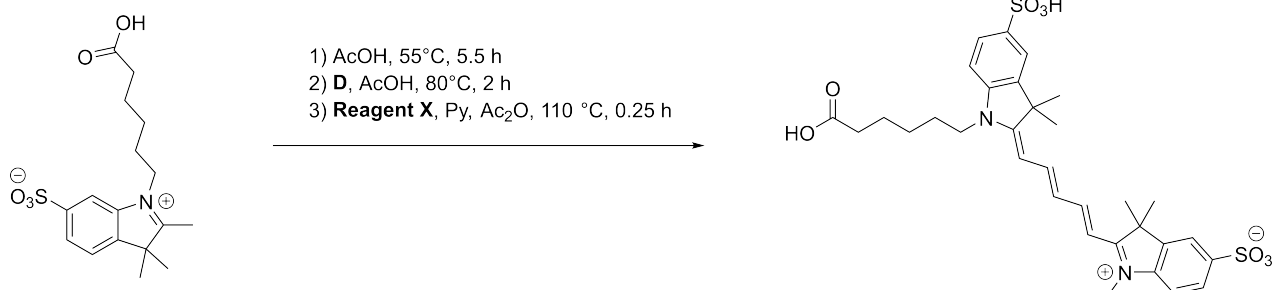
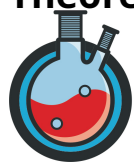
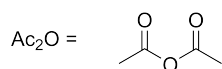
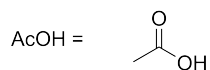


- 8.4** In base allo schema sopra riportato, **fornisci** le strutture dei composti **A** e **B**. 2.0 pt
Accenno: Nella trasformazione per il composto **C**, viene rilasciato un gas.

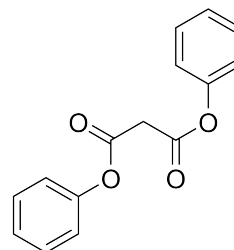
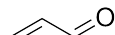
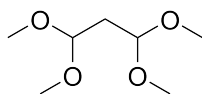
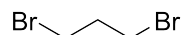
A	B

- 8.5** Dalla lista sottostante, **scegli** le condizioni più adatte per la trasformazione del composto **C** in composto **D**. 1.0 pt

- ☐ cat. H_2SO_4 , MeOH, 50°C
- ☐ Formaldeide, MeOH, 50°C
- ☐ MeI, CH_3CN , 80°C
- ☐ Cloruro di acetile, AlCl_3 , CHCl_3 , 50°C

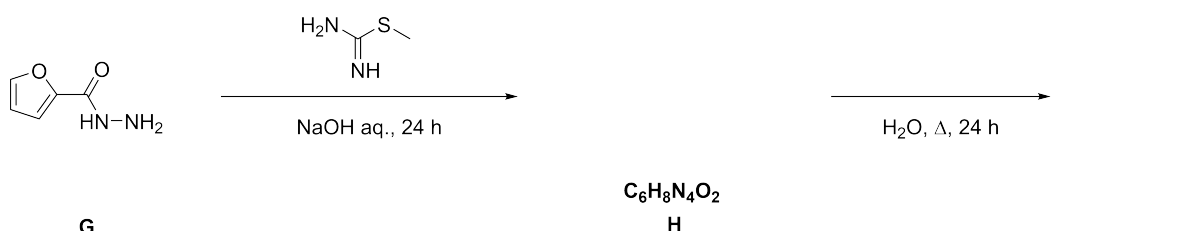
**E****F**

8.6 Tra le opzioni sottostanti, scegli un **reagente X** adatto per la trasformazione del composto **E** in composto **F**. 1.0 pt

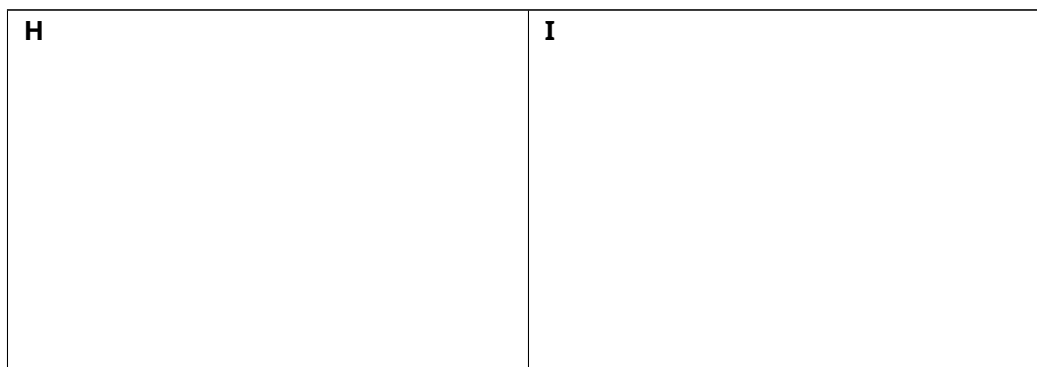




Vediamo ora la sintesi di un'altra parte della molecola. Nello schema sottostante è mostrato la via sintetica di questa parte della molecola.

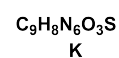
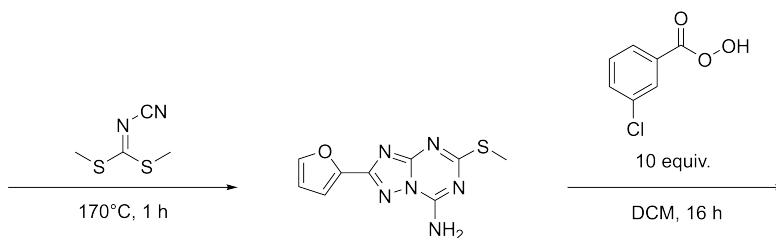
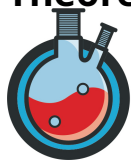


8.7 Disegna le strutture dei composti **H** e **I**. **Accenno:** nella trasformazione del composto **H** in **I**, un equivalente di acqua viene perso dalla molecola. 2.0 pt



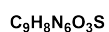
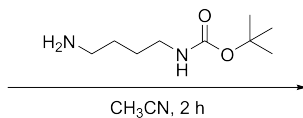
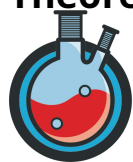
8.8 Qual è la forza motrice della trasformazione del composto **H** in **I**? Seleziona la risposta appropriata dalla lista sottostante. 1.0 pt

- ☐ Formazione di un legame C-N
- ☐ Rilascio della tensione d'anello
- ☐ Generazione dell'aromaticità
- ☐ Estrusione dell'acqua

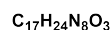


8.9 Disegna la struttura del composto K.

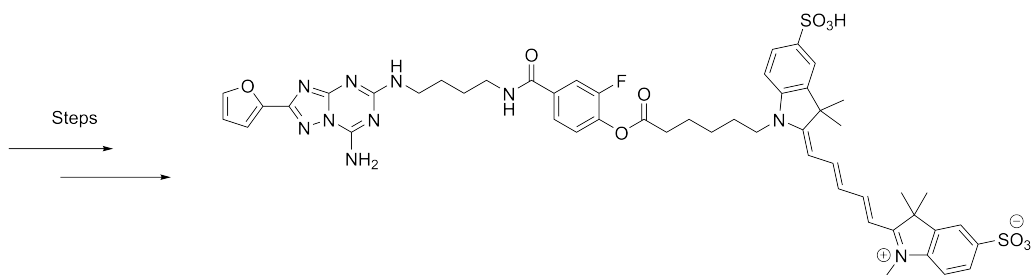
1.0 pt



K

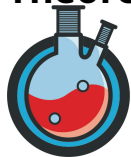


L



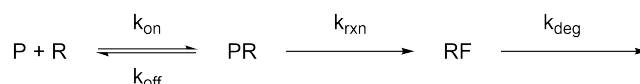
8.10 Disegna la struttura del composto L.

1.0 pt



La reazione di etichettatura

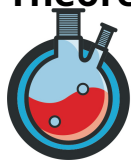
Ora esamineremo più nel dettaglio la reazione di marcatura e i requisiti necessari per visualizzare effettivamente il recettore. Qui sotto è mostrata una rappresentazione schematica del processo. In una prima fase, la sonda P si lega al recettore R attraverso un equilibrio reversibile, formando il complesso sonda-recettore PR. Se la sonda è legata, può reagire in modo irreversibile con un residuo di lisina vicino, portando alla marcatura fluorescente del recettore (RF). La cellula produce e degrada continuamente questo recettore. Indipendentemente dal fatto che sia marcato o meno, il recettore viene degradato attraverso una reazione di ordine zero con costante cinetica k_{deg} .



Per le seguenti domande, si possono utilizzare le seguenti assunzioni e valori:

- Il recettore e la sonda sono in rapido equilibrio di legame, mentre la formazione di RF da PR è molto più lenta.
- La concentrazione totale del recettore è mantenuta costante dai processi di regolazione cellulare e può essere assunta di essere $3 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[R]_{\text{tot}} = 3 \mu\text{mol L}^{-1}$.
- La costante di dissociazione del complesso sonda-recettore è $50 \mu\text{mol L}^{-1}$: $K_D = 50 \mu\text{mol L}^{-1}$.
- La concentrazione massima della sonda che si può usare è $6 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[P]_{\text{max}} = 6 \mu\text{mol L}^{-1}$.

8.11 Deriva un'equazione per la variazione di concentrazione del recettore etichettato, $\frac{d[RF]}{dt}$, utilizzando le concentrazioni di equilibrio di [P], [R] e le costanti di velocità e di equilibrio date. 2.0 pt

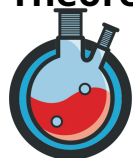


Da un altro esperimento, avete stabilito che il tempo di dimezzamento del vostro recettore sulla superficie cellulare è 240 min. La formula per il tempo di dimezzamento di un processo di ordine zero è riportata di seguito.

$$t_{1/2} = \frac{[R]_0}{2 \cdot k_{\text{deg}}}$$

8.12 Tenendo conto di tutte le informazioni fornite sopra, calcola il valore di k_{deg} in 1.0 pt
 $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$.

$k_{\text{deg}} = \text{_____} \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$



8.13 Considerare l'inizio della reazione di etichettatura, subito dopo l'aggiunta della sonda. **Calcola**, in s^{-1} , il valore che k_{rxn} deve avere almeno per poter osservare una qualsiasi etichettatura. 2.0 pt

Se non siete riusciti a risolvere le domande precedenti, assumi che:

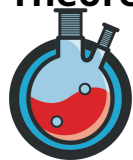
- $\frac{d[\text{RF}]}{dt} = \frac{k_{\text{rxn}} \cdot K_D \cdot [\text{P}]}{[\text{R}]} - k_{\text{deg}}$
- $k_{\text{deg}} = 2.00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

$$k_{\text{rxn}} \geq \text{_____ } \text{s}^{-1}$$

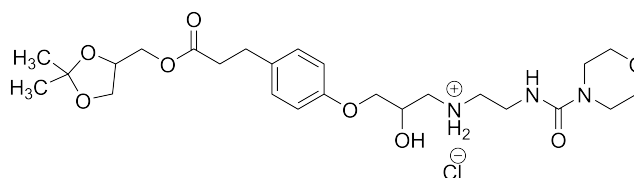
L'esperimento di etichettatura è stato eseguito e sembra funzionare. Tuttavia, non siete del tutto soddisfatti dell'etichettatura che riuscite a ottenere e vorreste quindi aumentare la velocità iniziale di etichettatura.

8.14 Dalle opzioni sottostanti, **scegli** quali strategie potrebbero essere utili per raggiungere questo obiettivo. 1.0 pt

- ☐ Trovare/sviluppare un ligando con una maggiore affinità di legame per il nostro recettore.
- ☐ Usare un fluoroforo più grande
- ☐ Aumentare la reattività della maniglia reattiva
- ☐ Cambiare il solvente in uno più apolare

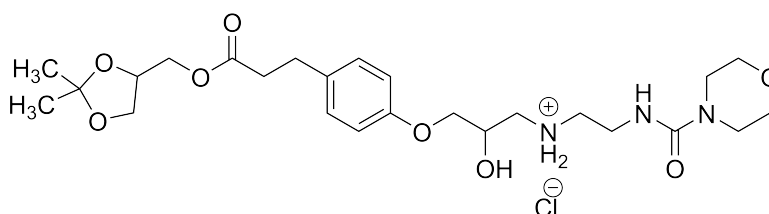
**Landirolol - un beta-bloccante cardioselettivo****16,0 pts****Introduzione**

Ogni anno, la Food and Drug Administration (FDA) degli Stati Uniti approva nuovi farmaci. Nel 2024 è stato approvato il Landiololo, un beta-bloccante, per il trattamento della tachicardia sopraventricolare. Il Landiolol è stato sviluppato in Giappone e già approvato in Germania come farmaco nel 2017. A partire dal 2024, il Landiolol è il beta-bloccante più cardioselettivo conosciuto. La struttura del Landiolol è riportata di seguito.

**Stereochimica**

Il Landiolol è una molecola chirale, contenente più di un stereocentro. Come nel caso di quasi tutti i farmaci approvati, il Landiolol viene somministrato come singolo stereoisomero. A causa della natura chirale intrinseca dei sistemi biologici, i diversi stereoisomeri, persino gli enantiomeri, possono avere un'attività molto diversa, motivo per cui i diversi stereoisomeri dovranno essere valutati in modo indipendente per quanto riguarda la loro attività e i possibili effetti avversi.

- 9.1** Nella struttura del Landiololo, segna tutti i centri stereogenici con un asterisco (*). 1.0 pt

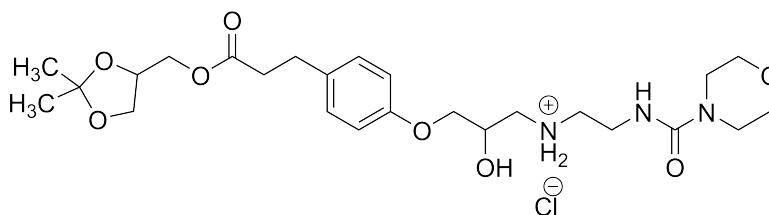


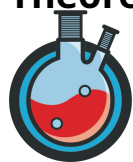
- 9.2** Calcola quanti stereoisomeri può avere il Landiololo.

0.5 pt



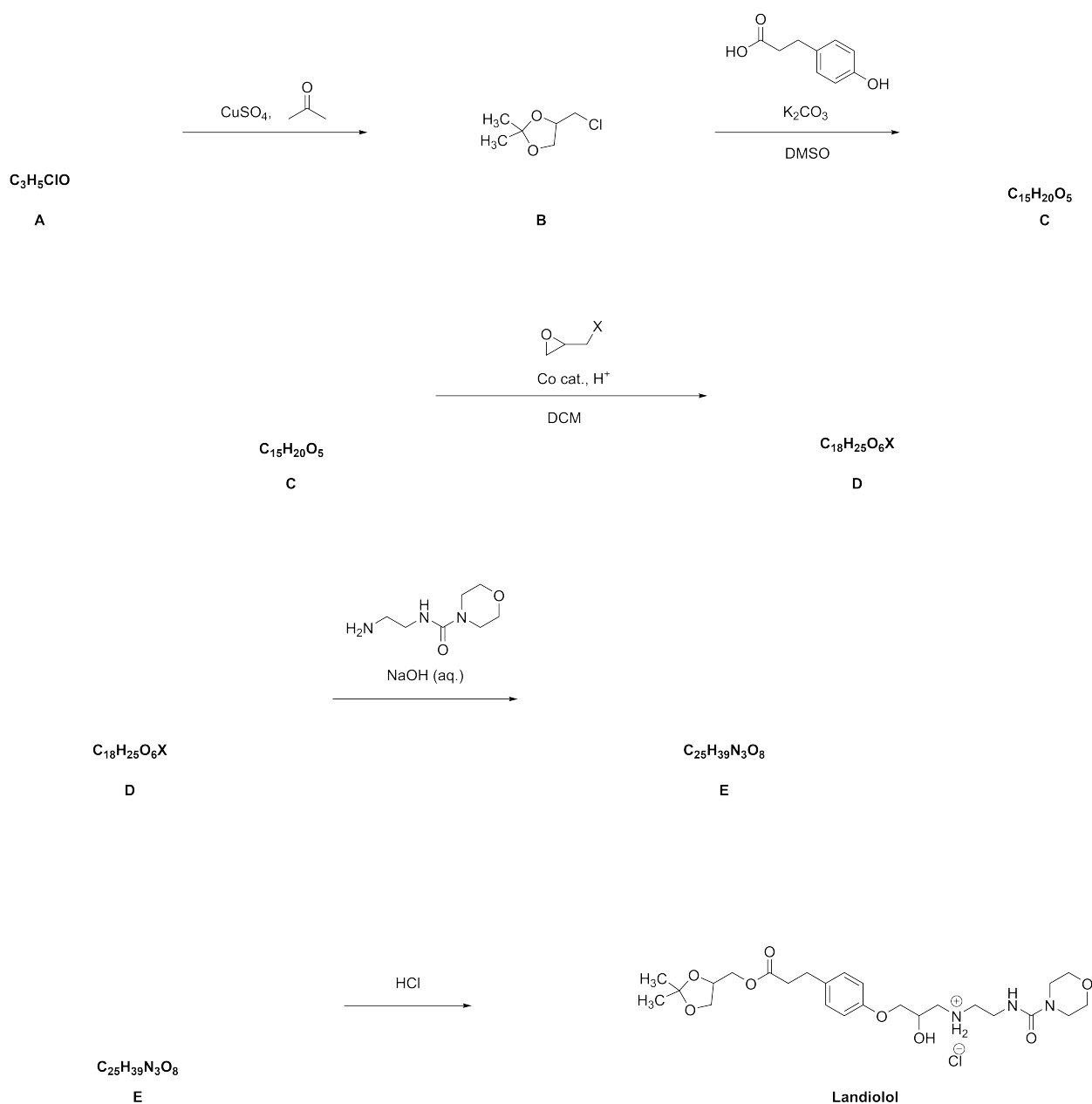
9.3 Nella struttura del Landiololo approvata dall'FDA, tutti gli stereocentri hanno la configurazione S. **Disegna** la struttura del Landiolol con la stereochimica corretta per tutti i centri stereogenici. **Nota:** è possibile abbreviare le parti della molecola che non sono rilevanti per la stereochimica con -R o utilizzare il modello del Landiololo fornito di seguito. 2.0 pt

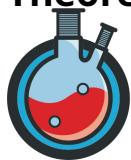




Sintesi del Landiololo

Nella figura seguente è rappresentata una strategia sintetica per il Landiololo. La sequenza sintetica comincia dall'epicloridrina enantiomericamente pura. Nelle domande seguenti, vi verrà chiesto di completare questo schema sintetico passo dopo passo.





9.4 **Disegna** la struttura dell'epicloridrina, composto **A**.

1.0 pt

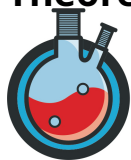
9.5 **Indica** le strutture dei composti **C**, **D** ed **E**.

3.0 pt

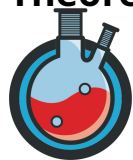
C

D

E

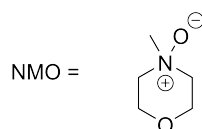
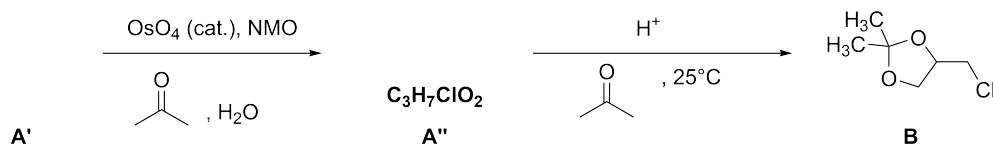


- 9.6** Per la trasformazione del composto **C** in **D**, suggerisci un sostituito **X** adatto a permettere questa trasformazione. 1.0 pt



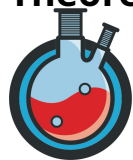
Sintesi dei singoli elementi costitutivi

Purtroppo, il vostro fornitore di epicloridrina, il composto **A**, ha esaurito le scorte di questo composto. Dovete quindi trovare una via alternativa per il composto **B**. Fortunatamente, uno degli stagisti della vostra azienda ha previsto questa situazione e ha già trovato una possibile soluzione. Tuttavia, i suoi appunti sono difficili da leggere e voi dovete colmare adesso le lacune. Lo schema sintetico è riportato di seguito:

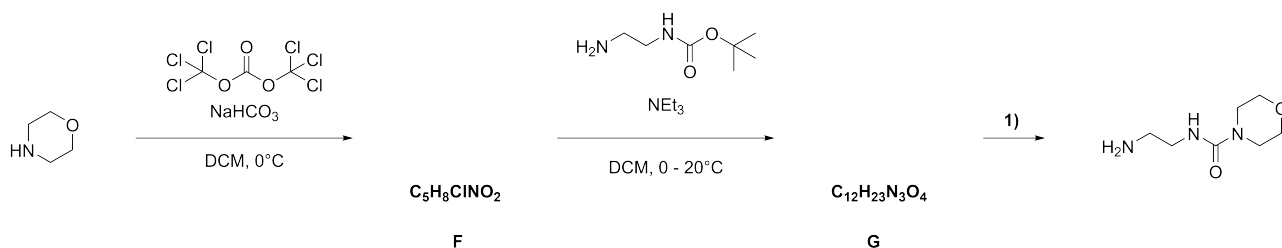


9.7 Disegna le strutture dei composti **A'** e **A''**. **Nota:** **A'** contiene un solo eteroatomo. 2.0 pt

A'	A''



Alcuni dei reagenti utilizzati nello schema sintetico sopra riportato non sono disponibili in commercio a prezzi ragionevoli. Analizziamo quindi la sintesi dell'ammina utilizzata nella trasformazione del composto **D** in **E**. Di seguito è riportato uno schema sintetico. La sintesi comincia dalla morfolina, disponibile in commercio.



9.8 Disegna le strutture degli intermedi mancanti **F** e **G**.

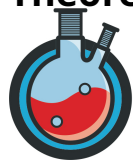
2.0 pt

F

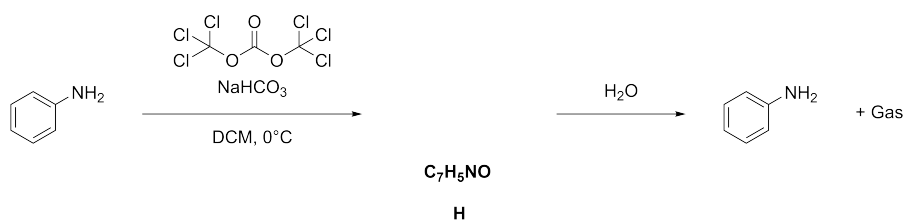
G

9.9 Per la trasformazione **1)** **seleziona** le condizioni di reazione più adatte per questa trasformazione tra le opzioni sottostanti: 1.0 pt

- ☐ LiAlH_4 , THF, -78°C
- ☐ KMnO_4 , H_2SO_4 (aq.), 25°C
- ☐ acido trifluoroacetico, DCM, 0°C
- ☐ K_2CO_3 , DMF, 80°C
- ☐ $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, benzene, 35°C



Se invece di un'ammina secondaria si sottopone alle condizioni di formazione del composto **F** un'ammina primaria, si ottiene un prodotto leggermente diverso. Questo è illustrato nell'esempio con l'anilina riportato di seguito. Sia il composto **F** che il composto **H** non sono stabili all'umidità e reagiscono con l'acqua rilasciando un gas che riporta al materiale di partenza amminico.



9.10 Disegna la struttura del composto **H**.

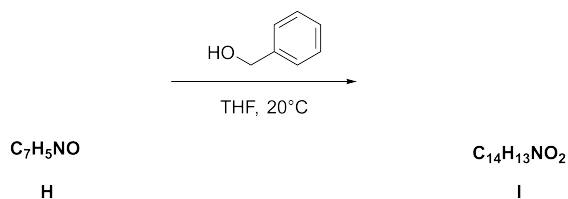
1.0 pt

9.11 Fornisci il nome o la formula chimica del gas liberato dall'idrolisi del composto **H**.

0.5 pt



Sia il composto **F** che il composto **H** reagiscono con diversi nucleofili. Se il nucleofilo è un alcol, si forma un legame stabile tra le due parti. Questo tipo di legame si incontra spesso nella chimica dei peptidi.



9.12 Disegna la struttura del composto **I**.

1.0 pt