

PROVA 1

1. Disegna le strutture di 3 differenti eteri di formula $C_4H_{10}O$.
Indica il numero di segnali che osserveresti nei loro spettri 1H NMR.
Indica infine la molteplicità di ciascun segnale a la loro intensità relativa.
2. Descrivere norme e procedure di sicurezza relative all'uso e manutenzione dello spettrometro NMR (es. magneti, liquidi criogenici, attrezzatura nelle vicinanze, etc.).

Accertamento Statuto:

Quanti anni dura il mandato del Rettore?

Accertamento lingua inglese:

Thermo-responsive wormlike (or worm-like) diblock copolymer nanoparticles prepared directly in n-dodecane via polymerisation-induced self-assembly (PISA) were used to stabilise water-in-oil Pickering emulsions. Mean droplet diameters could be tuned from 8 to 117 nm by varying the worm copolymer concentration and the water volume fraction and very high worm adsorption efficiencies (ca. 100%) could be obtained below a certain critical copolymer concentration (ca. 0.50%). Heating a worm dispersion up to 150 °C led to a worm-to-sphere transition, which proved to be irreversible if conducted at sufficiently low copolymer concentration.

[Handwritten signatures and a circular stamp]

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

A circular blue stamp of the University of Pisa, featuring a central shield with a book and a lamp, surrounded by the Latin text "UNIVERSITAS PISANA" and "MDCCCXXXIII".

PROVA 2

1. Disegna la forma dello spettro ^{13}C NMR del CD_2Cl_2 . D ha $I=1$ ed abbondanza isotopica 100%.
2. Quali sono le parti principali di uno spettrometro NMR?

Accertamento Statuto:

Quanti anni dura il mandato di un Direttore di Dipartimento?

Accertamento lingua inglese:

Particle dissociation during emulsification is attributed to the weakly hydrophobic character of the PHPMA block. Covalent stabilisation of these copolymer spheres or worms can be readily achieved by addition of ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) during the PISA synthesis. TEM studies confirm that the resulting cross-linked spherical or worm-like nanoparticles survive emulsification and produce genuine Pickering emulsions.



PROVA 3

1. Lo spettro ^{19}F NMR a bassa temperatura del $[\text{TiF}_4\text{L}_4]$ ($\text{L} = \text{EtOH}$) in soluzione mostra 2 multipletti ben risolti. Un singoletto viene invece osservato a temperatura ambiente. Spiega queste osservazioni sperimentali e disegna la forma dello spettro ^{19}F NMR a bassa temperatura del $[\text{TiF}_4\text{L}_4]$ ($\text{L} = \text{EtOH}$). Considera che ^{19}F ha $I = \frac{1}{2}$ ed abbondanza isotopica 100%.
2. Quali sono le principali operazioni di manutenzione ordinaria?

Accertamento Statuto:

Quante volte può essere rinnovato il mandato del Rettore?

Accertamento lingua inglese:

In this Perspective, we summarize recent progress in polymerization-induced self-assembly (PISA) for the rational synthesis of block copolymer nanoparticles with various morphologies. Much of the PISA literature has been based on thermally initiated reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. Herein, we pay particular attention to alternative PISA protocols, which allow the preparation of nanoparticles with improved control over copolymer morphology and functionality.



The bottom right corner of the page contains several handwritten signatures and a circular official stamp. The stamp is purple and features the coat of arms of the University of Pisa, surrounded by the text "UNIVERSITÀ DI PISA" and "FACOLTÀ DI SCIENZE". To the right of the stamp, there are three distinct handwritten signatures in black ink.

PROVA 4

1. Disegna la forma degli spettri ^{19}F e ^{11}B NMR dell'anione BF_4^- .
2. Quali sono i principali esperimenti bidimensionali che si possono eseguire e quali sono le principali informazioni molecolari che se ne ricavano?

Accertamento Statuto:

Indichi almeno un organo presieduto dal Rettore

Accertamento lingua inglese:

RAFT-mediated polymerisation-induced self-assembly (PISA) is used to prepare six types of amphiphilic block copolymer nanoparticles which were subsequently evaluated as putative Pickering emulsifiers for the stabilisation of n-dodecane-in-water emulsions. It was found that linear poly(glycerol monomethacrylate)-poly(2-hydroxypropyl methacrylate) (PGMA-PHPMA) diblock copolymer spheres and worms do not survive the high shear homogenisation conditions used for emulsification. Stable emulsions are obtained, but the copolymer acts as a polymeric surfactant; individual chains rather than particles are adsorbed at the oil-water interface.

SR P.G.
F.A.



PROVA 5

1. Definisci il termine “shimming” nella spettroscopia NMR e come identificare eventuali difetti nella forma dei picchi degli spettri e gli “shims” che dovrebbero essere apportati per correggere i problemi.
2. Quali sono le informazioni che si ricavano da esperimenti a temperatura variabile?

Accertamento Statuto:

Quante volte può essere rinnovato il mandato di un Direttore di Dipartimento?

Accertamento lingua inglese:

Alternatively, stabilisation can be achieved by either replacing or supplementing the PHPMA block with the more hydrophobic poly(benzyl methacrylate) (PBzMA). The resulting linear spheres or worms also survive emulsification and produce stable n-dodecane-in-water Pickering emulsions. The intrinsic advantages of anisotropic worms over isotropic spheres for the preparation of Pickering emulsions are highlighted.

