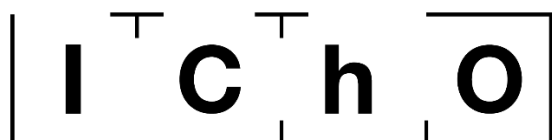


ELMÉLETI FORDULÓ



**51st — International
Chemistry Olympiad
France — Paris — 2019**

Making science together!

2019-07-26



 Liberté • Égalité • Fraternité RÉPUBLIQUE FRANÇAISE	MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE ET DE LA JEUNESSE	MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR, DE LA RECHERCHE ET DE L'INNOVATION
---	---	--

Instrukciók

- A feladatsor 60 oldalas.
- A **“Start”** utasítás kiadásakor kezdhetsz dolgozni.
- Ettől kezdve van **5 órád** a dolgozatra.
- Az eredményeidet és válaszaidat **tollal kell a válaszdobozokba írnod!** Ami máshol van, nem értékelik.
- Firkapapírnak a hátoldalakat használhatod, de ne feledd, ami nem a válaszdobozban van, nem értékelik.
- Csak a kapott tollat és számológépet használhatod.
- A hivatalos angol változatot elkérheted, ha nem voltunk képesek értelmesen lefordítani a feladatokat.
- Ha ki kell menned (WC, innivaló, ennivaló), emeld fel a megfelelő kártyát! Egy felvigyázó elkísér majd.
- Ha tesztkérdéseknél változtatni akarsz a válaszodon, feketítsd be a hibásan jelölt négyzetet, és rajzolj mellé egy újat!
- A felvigyázók szólnak a vége előtt fél órával.
- Amikor a **“Stop”** felszólítást hallod, azonnal be kell fejezned a munkát. Ha fél percen túl is dolgozol vagy írsz, törlik az eredményed.
- A **“Stop”** után tedd vissza a dolgozatot a borítékba, és várj a helyeden. A felvigyázó előtted fogja lezárni, és elviszi.

EGY KALAPPAL!

Tartalomjegyzék

Az elméleti forduló 9 független feladatot tartalmaz. A súlyukat zárójelben tüntették fel.

T1 feladat: Dobozok, elektronok, butadién	(6%)	8. o.
T2 feladat: Hidrogéntermelés vízbontással	(7%)	13. o.
T3 feladat: Változatok ezüst-kloridra	(5%)	19. o.
T4 feladat: A lőportól a jód felfedezéséig	(7%)	24. o.
T5 feladat: Nanogépek komplexekkel	(8%)	30. o.
T6 feladat: Egy blokk-kopolimer jellemzése	(8%)	39. o.
T7 feladat: Gyűrűk táncoltatása egy [2]katenánban	(6%)	47. o.
T8 feladat: Inozitok azonosítása és előállítása	(6%)	52. o.
T9 feladat: A levobupivakain szintézise	(7%)	57. o.

Állandók és egyenletek

A feladatokban feltételezzük, hogy a vizes oldatokban levő specieszek aktivitását jól közelíti a mol dm^{-3} -ben megadott koncentrációjuk. A további egyszerűsítés végett a standard koncentrációt $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ nem tüntetjük fel.

Avogadro-állandó:

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Gázállandó:

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Standard nyomás:

$$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

Légköri nyomás:

$$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

A Celsius skála nullpontja:

$$273,15 \text{ K}$$

Faraday-állandó:

$$F = 9,649 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$$

Watt:

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$$

Kilowattóra:

$$1 \text{ kWh} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Planck-állandó:

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

Fénysebesség vákuumban:

$$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Elemi töltés:

$$e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Elektronvolt:

$$1 \text{ eV} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Elektromos teljesítmény:

$$P = \Delta E \times I$$

Hatásfok:

$$\eta = P_{\text{kinyert}} / P_{\text{befektetett}}$$

Planck-összefüggés:

$$E = hc/\lambda$$

Ideális gáz állapotegyenlete:

$$pV = nRT$$

Szabadentalpia:

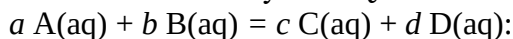
$$G = H - TS$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

Reakció reakcióhányadosa Q



$$Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

Henderson–Hasselbalch-egyenlet:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Nernst-egyenlet:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

ha Q a redukciós félreakció reakcióhányadosa

$$\text{at } T = 298 \text{ K, } \frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,059 \text{ V}$$

Lambert-Beer-törvény:

$$A = \varepsilon l c$$

Integrált sebességi egyenletek:

- Nulladrendű:

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$$

- Elsőrendű:

$$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$$

- Másodrendű:

$$1/[\text{A}] = 1/[\text{A}]_0 + kt$$

Elsőrendű folyamat felezési ideje:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k$$

Számátlag molekulatömeg, M_n :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Tömegátlag molekulatömeg M_w :

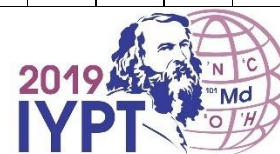
$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

Polidiszperzitási index I_p :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

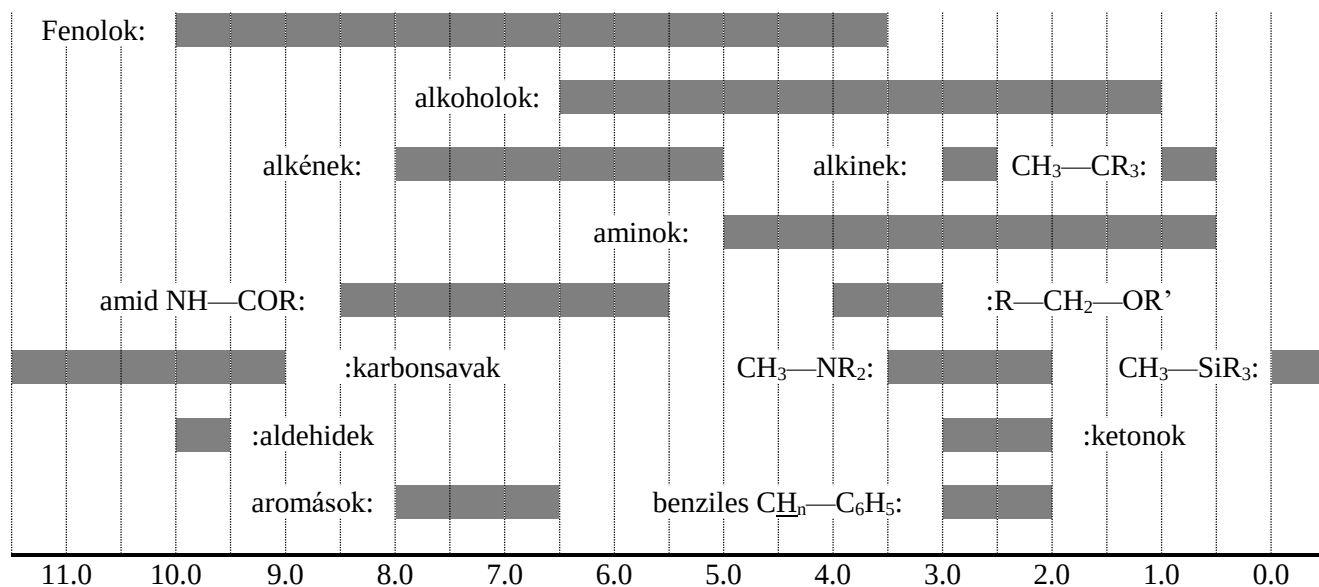
Periódusos rendszer

1																	18																		
1 H 1.008		2															2 He 4.003																		
3 Li 6.94		4 Be 9.01															5 B 10.81		6 C 12.01		7 N 14.01		8 O 16.00		9 F 19.00		10 Ne 20.18								
11 Na 22.99		12 Mg 24.31		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13 Al 26.98		14 Si 28.09		15 P 30.97		16 S 32.06		17 Cl 35.45		18 Ar 39.95	
19 K 39.10		20 Ca 40.08		21 Sc 44.96		22 Ti 47.87		23 V 50.94		24 Cr 52.00		25 Mn 54.94		26 Fe 55.85		27 Co 58.93		28 Ni 58.69		29 Cu 63.55		30 Zn 65.38		31 Ga 69.72		32 Ge 72.63		33 As 74.92		34 Se 78.97		35 Br 79.90		36 Kr 83.80	
37 Rb 85.47		38 Sr 87.62		39 Y 88.91		40 Zr 91.22		41 Nb 92.91		42 Mo 95.95		43 Tc -		44 Ru 101.1		45 Rh 102.9		46 Pd 106.4		47 Ag 107.9		48 Cd 112.4		49 In 114.8		50 Sn 118.7		51 Sb 121.8		52 Te 127.6		53 I 126.9		54 Xe 131.3	
55 Cs 132.9		56 Ba 137.3		57-71		72 Hf 178.5		73 Ta 180.9		74 W 183.8		75 Re 186.2		76 Os 190.2		77 Ir 192.2		78 Pt 195.1		79 Au 197.0		80 Hg 200.6		81 Tl 204.4		82 Pb 207.2		83 Bi 209.0		84 Po -		85 At -		86 Rn -	
87 Fr -		88 Ra -		89-103		104 Rf -		105 Db -		106 Sg -		107 Bh -		108 Hs -		109 Mt -		110 Ds -		111 Rg -		112 Cn -		113 Nh -		114 Fl -		115 Mc -		116 Lv -		117 Ts -		118 Og -	
57 La 138.9		58 Ce 140.1		59 Pr 140.9		60 Nd 144.2		61 Pm -		62 Sm 150.4		63 Eu 152.0		64 Gd 157.3		65 Tb 158.9		66 Dy 162.5		67 Ho 164.9		68 Er 167.3		69 Tm 168.9		70 Yb 173.0		71 Lu 175.0							
89 Ac -		90 Th 232.0		91 Pa 231.0		92 U 238.0		93 Np -		94 Pu -		95 Am -		96 Cm -		97 Bk -		98 Cf -		99 Es -		100 Fm -		101 Md -		102 No -		103 Lr -							



¹H NMR

Hidrogén kémiai eltolódások (ppm-ben /TMS)



H-H csatolási állandók (Hz-ben)

Hidrogén típusa	$ J_{ab} $ (Hz)
$\text{R}_2\text{CH}_a\text{H}_b$	4-20
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{H}_b$	2-12 szabad forgás esetén: 6-8 ax-ax (ciklohexán): 8-12 ax-eq vagy eq-eq (ciklohexán): 2-5
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{—CR}_2\text{H}_b$	szabad forgás esetén: < 0,1 egyébként (merek): 1-8
$\text{RH}_a\text{C=CRH}_b$	cisz: 7-12 transz: 12-18
$\text{R}_2\text{C=CH}_a\text{H}_b$	0,5-3
$\text{H}_a(\text{CO})\text{—CR}_2\text{H}_b$	1-3
$\text{RH}_a\text{C=CR—CR}_2\text{H}_b$	0,5-2,5

eq = ekvatoriális, ax = axiális

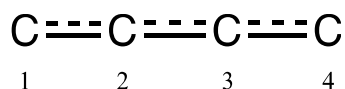
IR spektroszkópiai táblázat

Rezgési mód	σ (cm ⁻¹)	Intenzitás
alkohol O—H (nyújtás)	3600-3200	erős
karbonsav O—H (nyújtás)	3600-2500	erős
N—H (nyújtás)	3500-3350	erős
$\equiv$ C—H (nyújtás)	3300	erős
=C—H (nyújtás)	3100-3000	gyenge
C—H (nyújtás)	2950-2840	gyenge
—(CO)—H (nyújtás)	2900-2800	gyenge
C $\equiv$ N (nyújtás)	2250	erős
C $\equiv$ C (nyújtás)	2260-2100	változó
aldehid C=O (nyújtás)	1740-1720	erős
anhidrid C=O (nyújtás)	1840-1800; 1780-1740	gyenge; erős
észter C=O (nyújtás)	1750-1720	erős
keton C=O (nyújtás)	1745-1715	erős
amid C=O (nyújtás)	1700-1500	erős
alkén C=C (nyújtás)	1680-1600	gyenge
aromás C=C (nyújtás)	1600-1400	gyenge
CH ₂ (hajlítás)	1480-1440	közepes
CH ₃ (hajlítás)	1465-1440; 1390-1365	közepes
C—O—C (nyújtás)	1250-1050 (több sáv)	erős
C—OH (nyújtás)	1200-1020	erős
NO ₂ (nyújtás)	1600-1500; 1400-1300	erős

T1 feladat 6%	Kérdés	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Össz
	Max	3	4	4	2	3	2	2	4.5	2.5	3	3	33
	Pont												

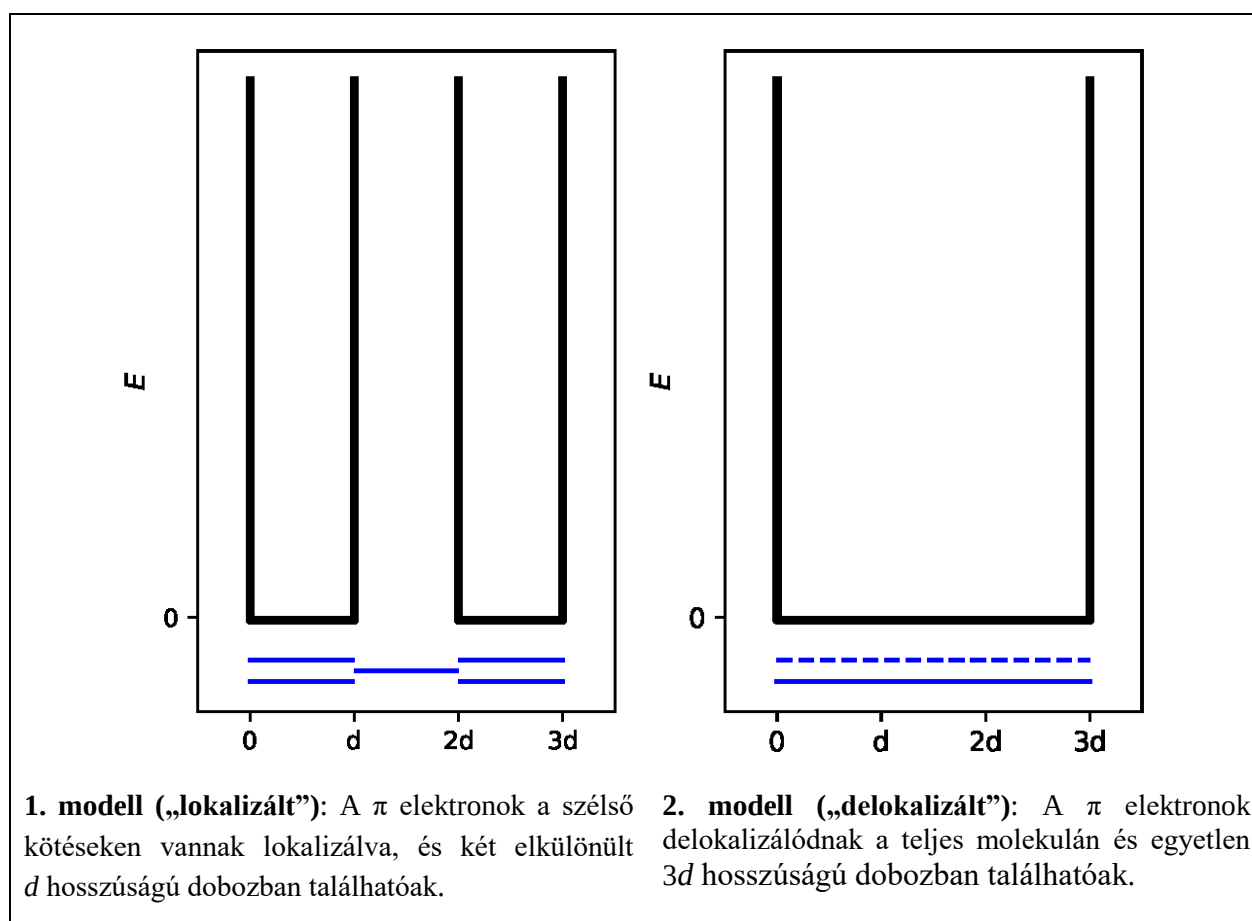
T1 feladat: Dobozok, elektronok, butadién

A buta-1,3-dién molekulát gyakran váltakozó egyszeres és kettős kötésekkel írják fel: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Mindazonáltal a reaktivitása nem teljesen konzisztens ezzel a leírással, és a π elektronokat jobban írja le, ha három kötésen elosztva írjuk fel őket:



A rendszer modellezhető egy egydimenziós dobozként (azaz potenciálgödörként), amiben az elektronok szabadon mozognak. Az L hosszúságú dobozba zárt elektron energiája: $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$, ahol n egy **nem-zéró** pozitív egész szám.

- Két eltérő modellt vizsgálunk először. **Vázold fel** legalább a három legalacsonyabb E_n energiaszintet **mindkét modell** esetén a megfelelő diagramra! Látszódjon, hogy térnek el a relatív energiák modellen belül és a modellek között!



2. **Helyezd el** a π elektronokat az 1. modellre rajzolt diagramon, és **add meg** a π rendszer teljes energiájának kifejezését az 1. modell esetén a h , m_e és d felhasználásával!

$$E(1) =$$

3. **Helyezd el** a π elektronokat a 2. modellre rajzolt diagramon, és **add meg** a π rendszer teljes energiájának kifejezését a 2. modell esetén a h , m_e és d felhasználásával!

$$E(2) =$$

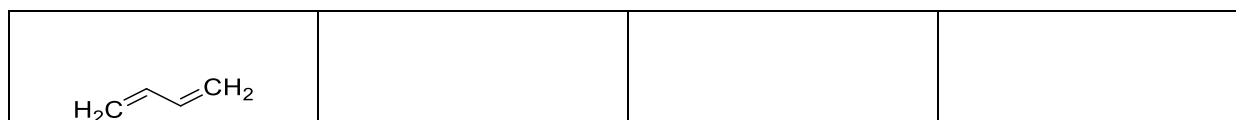
A konjugációs energia az adott π rendszer teljes energiája mínusz az ugyanannyi π elektront tartalmazó etilénmolekulák energiájának összege.

4. **Fejezd ki** a butadién ΔE_c konjugációs energiáját a h , m_e és d felhasználásával!

$$\Delta E_c =$$

Az 1. és 2. modell túl egyszerű. Egy újabb modellt tárgyalnak a következő kérdések.

5. **Rajzold fel** a butadién további három rezonanciájának Lewis-szerkezetét!



A 2. modellt a szénatomok méretét is figyelembe véve a következő módon alakítjuk a 3. modellé:

- a doboz mérete L , és a 0 és L koordináták között helyezkedik el;
- a szénatomok az $L/8$; $3L/8$; $5L/8$ és $7L/8$ koordinátáknál találhatók.

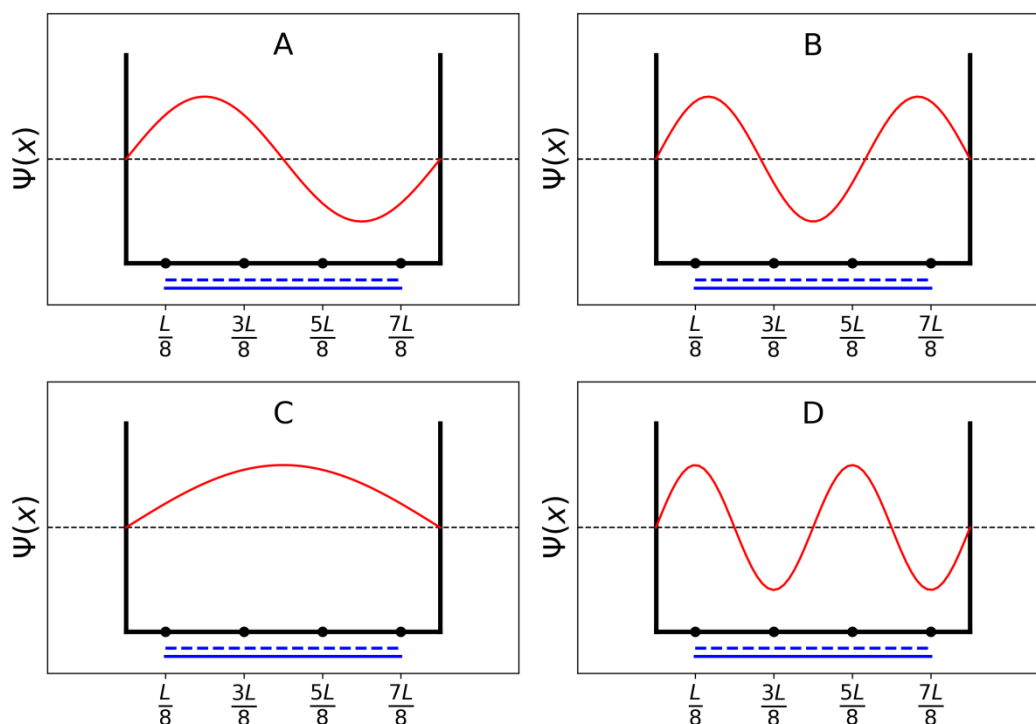
A n . energiaszinthez tartozó π hullámfüggvény:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

az N db π elektront tartalmazó rendszer π elektronsűrűsége:

$$\rho(x) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(x)|^2$$

A π rendszer négy molekulapályájához tartozó π hullámfüggvényt ábrázolnak a diagramok (összekeverve).



6. **Rendezd sorba** a négy π hullámfüggvény energiáit (E_A , E_B , E_C és E_D)!

$< \quad < \quad <$

7. **Add meg** a butadiénben elektronokkal feltöltött pályák jelét (A, B, C, D)!

8. A 3. modellt használva **add** meg a betöltött energiaszintek ψ_n jelű π hullámfüggvényeinek értékét a 0, $L/4$ és $L/2$ pozíciókban, az L függvényében ($n = 1$ és $n = 2$ esetére)!

$$\psi_1(0) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{2}\right) =$$

$$\psi_2(0) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{2}\right) =$$

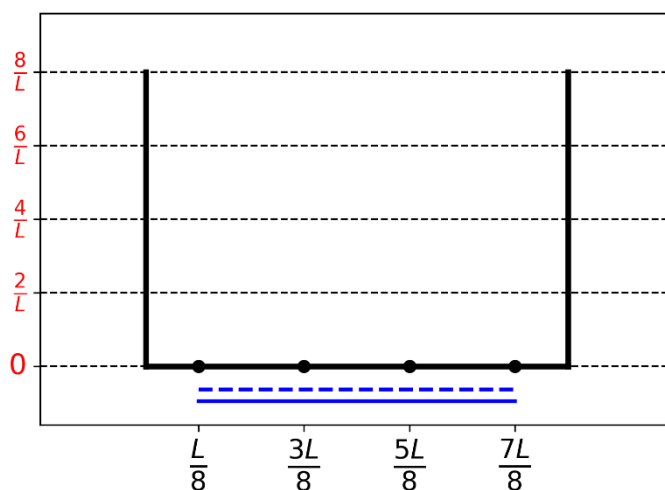
9. **Add** meg a π elektronsűrűség értékének kifejezését a 3. modellben a 0, $L/4$ és $L/2$ pozíciókban!

$$\rho(0) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{2}\right) =$$

10. **Rajzold fel** a π elektronsűrűség függvényét 0 és L között!



11. **Rendezd** sorba a következő C-C kötések (B1, B2, ..., B5) növekvő kötéshossz szerint! Használd az = vagy < jeleket!

- B1: C1C2 a butadién molekulában
- B2: C2C3 a butadién molekulában
- B3: C3C4 a butadién molekulában
- B4: CC az etán molekulában
- B5: CC az etén molekulában

Feladat	Kérdés	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Össz
T2	Max	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
7%	Pont											

T2 feladat: Hidrogéntermelés vízbontással

Adatok:

Vegyület	H ₂ (g)	H ₂ O(l)	H ₂ O(g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	-285,8	-241,8	0
S_m° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	130,6	69,9	188,7	205,2

A hidrogén (H₂) a szén-dioxid kibocsátással járó tüzelőanyagok egyik alternatívája. Így az előállításának költségét és környezeti hatását fontos lenne csökkenteni. Az egyik ígéretes technológiai irány a vízbontás.

1. **Írd le** a folyékony víz bontásának rendezett egyenletét! A víz együtthatója az egyenletben 1 legyen!

2. A hőtani adatok alapján **igazold számítással**, hogy vajon a reakció termodinamikailag preferált-e 298 K-en!

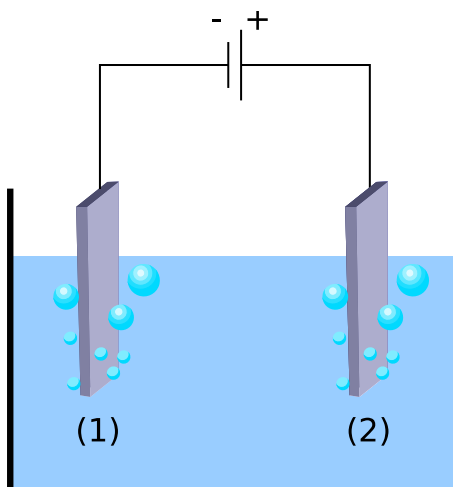
Számolások:

A reakció termodinamikailag preferált-e?

☐ Igen

☐ Nem

A vízbontás elektrokémiai úton is megoldható, ha pl. két elektród merül egy savanyú vizes oldatba, és áramforrást kapcsolnak rájuk (1. ábra). Mindkét elektródon gáz fejlődik.



1. ábra – Vízbontás elektrokémiai cellában

3. **Írd le** az egyes elektródokon lejátszódó bruttó elektrokémiai folyamatok egyenletét!

Az (1) elektródon:

A (2) elektródon:

4. Csak a kapott termodinamikai adatok (vagy a 2. kérdés) alapján **vezesd le** annak feltételét, hogy a folyamat termodinamikailag preferált legyen 298 K-en és az összes reagens és termék standard állapota esetén! A feltételt az elektródokra adott $\Delta E_{\text{ráadott}}$ és a meghatározandó ΔE_{th} feszültség viszonyára add meg! **Jelöld meg** a helyes feltételt, és **add** meg a számértékét 3 tizedesjegyre!

Számolás:

☐ $\Delta E_{\text{ráadott}} = \Delta E_{\text{th}}$

☐ $\Delta E_{\text{ráadott}} > \Delta E_{\text{th}}$

☐ $\Delta E_{\text{ráadott}} < \Delta E_{\text{th}}$

$\Delta E_{\text{th}} = \dots\dots\dots \text{ V (3 tizedesjegyet adj meg!)}$

*Ha nem tudnád ΔE_{th} -t kiszámolni, a továbbiakban
használd 1,200 V-ot!*

Kísérletileg a vízbontáshoz magasabb feszültség szükséges. Egy adott Pt katódra a vízbontáshoz minimálisan szükséges $\Delta E_{\min}$ feszültség függ az anód típusától, ahogy a táblázat mutatja:

Anód	$\Delta E_{\min}$ (V)
IrO _x	1,6
NiO _x	1,7
CoO _x	1,7
Fe ₂ O ₃	1,9

A $\Delta E_{\min}$ és ΔE_{th} közti különbség felelős a készülékben tapasztalható veszteségekért.

5. **Add meg** a készülék η_{elec} teljesítmény-hatásfokának (a teljesítmény milyen hányada hasznosul vízbontásra) kifejezését a ΔE_{th} és $\Delta E_{\min}$ segítségével! Azonos áramerősséget feltételezve **számítsd ki** a víz elektrolízisének hatásfokát Pt katód és Fe₂O₃ anód esetére! Továbbá **válaszd ki** a leghatékonyabb katódanyagot a táblázatból!

$\eta_{\text{elec}} =$

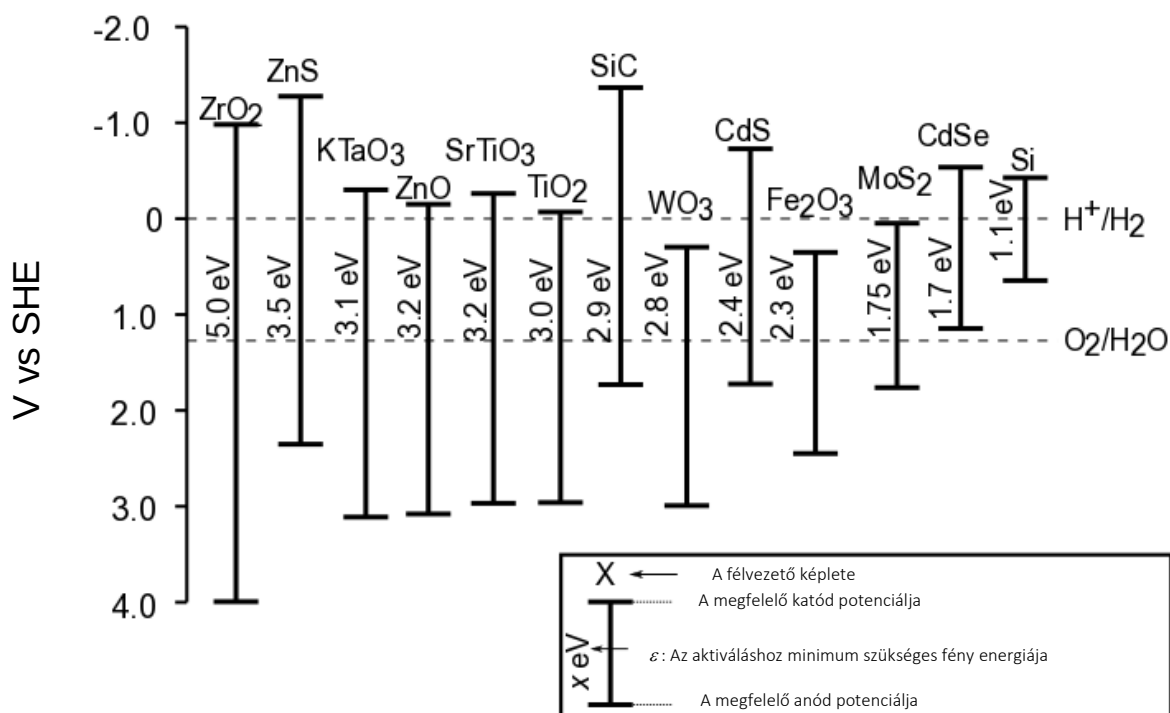
Hatásfok Pt és Fe₂O₃ elektród esetén:

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

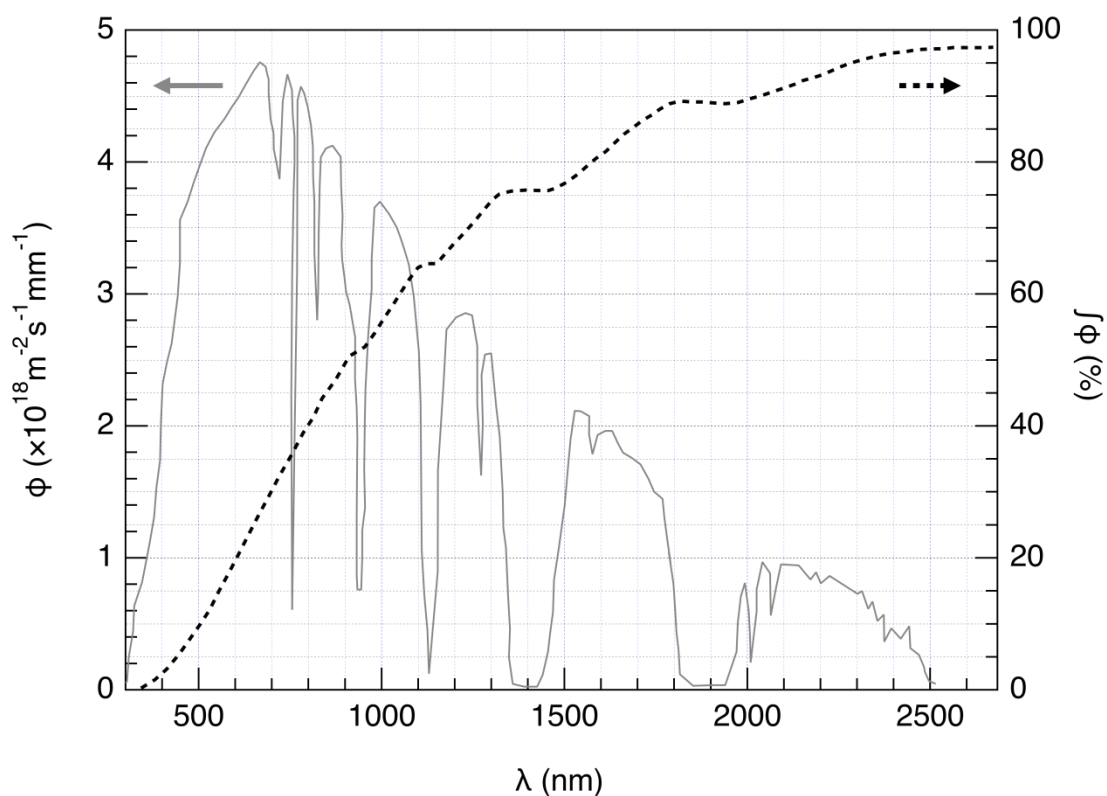
A leghatékonyabb anód:

Ha nem tudnád η_{elec} -t kiszámolni, a továbbiakban használd $\eta_{\text{elec}} = 75\%$ -ot!

A víz elektrolízisének alternatívája a direkt fotokatalitikus vízbontás. Ennek során olyan félvezetőket használnak, amelyeket a fényelnyelés aktiválni képes.



2. ábra – Az aktiválás feltétele és az egyes félvezetőkhez társítható elektródpotenciálok. A szaggatott vonalak a víz oxidációjának és redukciójának potenciálját mutatják. SHE = Std. Hidrogén Elektród



3. ábra – Baloldali tengely és folyamatos vonal: A napból érkező fotonok ϕ spektrális eloszlása. A fotonfluxus a félvezető egységnyi területére egységnyi idő alatt érkező fotonok száma. Jobboldali tengely és szaggatott vonal: az összesített fotonfluxus (az adott hullámhossznál kisebb hullámhosszú fotonok részaránya).

6. **Becsüld meg**, hogy a nap fotonfluxusának mekkora hányada képes az alábbi félvezetőket aktiválni: TiO_2 , CdS, Si. Egyértelműen **tüntesd** fel a használt egyenleteket és mértékegységeket!

Magyarázat / számolás:

	A becsült hányad
TiO ₂	%
CdS	%
Si	%

A félvezető aktiválása a felületi potenciálok megváltozását eredményezi, és így a félvezető két, eltérő potenciálú elektródként fog viselkedni.

7. A 2. ábra adatait használva **válaszd ki** az(oka)t a félvezető(ke)t a listából, amelyek aktiválás után a vízbontásban katódként és anódként egyaránt képesek szerepet játszani!

☐ ZrO ₂	☐ ZnO	☐ TiO ₂	☐ WO ₃
☐ CdS	☐ Fe ₂ O ₃	☐ CdSe	☐ Si

8. **Add meg** azt a félvezetőt, amelyik katódként és anódként egyaránt viselkedve várhatóan a leghatékonyabb lesz vízbontásra azonos mennyiségű napsugárzás esetén!

Egy félvezetőt szimulált napfénnel besugározva tanulmányozták a H₂ és O₂ fejlődését $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on és p_{atm} -n. A beeső fény teljesítménye $P = 1,0\text{ kW m}^{-2}$, a fotoelektród felületete $S = 16\text{ mm}^2$ volt. $V = 0,37\text{ cm}^3\text{ H}_2(\text{g})$ fejlődött $\Delta t = 1$ óra reakció során.

9. **Számítsd ki** a konverzió η_{direkt} teljesítmény-hatásfokát!

Számítás:

$$\eta_{\text{direkt}} = \quad \%$$

Ha nem tudnád η_{direkt} -et kiszámolni, a továbbiakban használj $\eta_{\text{direkt}} = 10\%$ -ot!

A napenergia hidrogénné alakításának két módját: a direkt fotokatalízist és a napelemet elektrolízissel kombináló indirekt fotoelektrolízist így össze tudod hasonlítani. A piacon elérhető napelemek közelítő hatásfoka $\eta_{\text{napelem}} = 20\%$.

10. **Vesd össze** a két mód η_{direkt} és η_{indirekt} hatásfokát, ha Fe_2O_3 és Pt elektródokat használnak elektrolízisre!

Számítás:

☐ $\eta_{\text{direkt}} > \eta_{\text{indirekt}}$

☐ $\eta_{\text{direkt}} \approx \eta_{\text{indirekt}}$

☐ $\eta_{\text{direkt}} < \eta_{\text{indirekt}}$

Feladat	Kérdés	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Össz
T3 5%	Max	1	3	3	3	4	2	7	2	2	3	4	6	40
	Pont													

T3 feladat: Változatok ezüst-kloridra

Adatok 298 K-en:

$pL_1(\text{AgCl}) = 9,7$; $pL_2(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$

Az $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$ komplex stabilitási állandója: $\beta_n = 10^{7,2}$

A standard hidrogénelektrodhoz viszonyított elektródpotenciálok:

Az $\text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{sz})$ standardpotenciálja: $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{sz})) = 0,80 \text{ V}$

Az $\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})$ rendszer látszólagos potenciálja (tengervízben): $E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})) = 0,75 \text{ V}$

A rész: Idézetek Louis Joseph Gay-Lussac kémia előadásából

A következő idézetek Louis Joseph Gay-Lussac (francia vegyész és fizikus, 1778–1850) az ezüst-klorid tulajdonságaival foglalkozó előadásából származnak.

A idézet: „Az ezüst-kloridról, egy tejfehér, szilárd anyagról fogok beszélni, amelyet nagyon egyszerűen előállíthatunk úgy, hogy ezüst-nitrát vizes oldatába sósavat öntünk.”

B idézet: „Ez a só íztelen, mivelhogy oldhatatlan.”

C idézet: „Ez a vegyület teljesen oldhatatlan alkoholban csakúgy, mint savakban, kivéve a tömény sósavat, amelyben készségesen oldódik.”

D idézet: „Másképpen az ezüst-klorid kitűnően oldódik az ammónia vizes oldatában.”

E idézet: „Azután az ezüst-kloridot ismét láthatóvá tehetjük sav hozzáadásával, amely reagál az ammóniával.”

F idézet: „Ha egy ezüsttálban sós tengervizet párologtatunk el, akkor tejfehér szilárd anyaggal szennyezett nátrium-kloridot kapunk.”

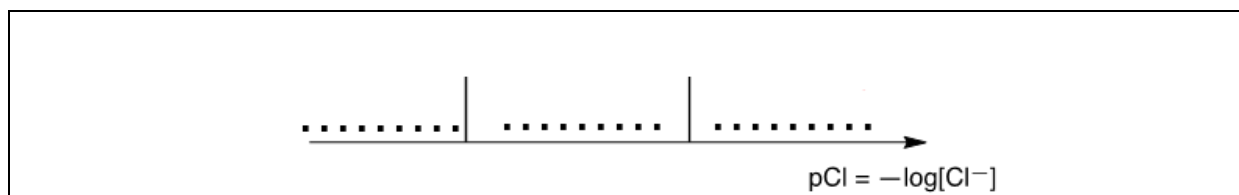
1. **A idézet:** Írd le a $\text{AgCl}(\text{sz})$ képződésének rendezett egyenletét!

2. **B idézet:** Számítsd ki az $\text{AgCl}(\text{sz})$ vízben mérhető oldhatóságát 298 K-en mol dm^{-3} egységben!

Számítás:

$s =$ mol dm^{-3}

3. **C idézet:** A kloridionokat nagy koncentrációban tartalmazó oldatban egy jól definiált, 1 : 2 sztöchiometriai arányú komplex képződik. Az alábbi tengelyen (amely a pCl növekedését jelzi balról jobbra) kvalitatíve **helyezd el** az egyes szakaszokon az elsődlegesen jellemző ezüsttartalmú speciesz képletét (még ha szilárd is)! A határok pCl értékeit nem kell megadni!



D idézet: Amikor ammóniát adunk az ezüst-kloridhoz, egy jól definiált, n ligandumos komplex képződik.

4. **Írd fel** az $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$ komplex ezüst-kloridból való képződésének rendezett egyenletét, és **számítsd ki** a megfelelő egyensúlyi állandót is!

Egyenlet:

Számítás:

$$K =$$

Ha nem tudod kiszámítani K értékét,

a feladat hátralevő részében használd a következő értéket: $K = 10^{-3}$!

5. Ammóniát adunk 1 liter vízben lévő 0,1 mol ezüst-kloridhoz, amíg az utolsó szilárd szemcse is eltűnik. Ebben a pillanatban: $[\text{NH}_3] = 1,78 \text{ mol dm}^{-3}$. **Határozd meg** a komplex sztöchiometriáját, ha elhanyagoljuk a térfogatváltozást!

Számítás:

$$n =$$

6. **Írd le** az **E idézetnek** megfelelő rendezett kémiai egyenletet!

7. Tekintsük úgy, hogy a tengervíz enyhén lúgos és dioxidigénben gazdag, és hogy ilyen környezetben az ezüst redukálni képes a dioxidigént. **Írd fel** az **F idézetben** említett szilárd anyag képződésének rendezett egyenletét! A dioxidigén sztöchiometriai száma legyen 1! **Számítsd ki** a folyamat egyensúlyi állandóját 298 K-en!

Egyenlet:

Számítás:

$K =$

B rész: A Mohr-módszer

A Mohr-módszer a Cl^- -ionok Ag^+ -ionokkal történő titrálása kálium-kromát (2K^+ , CrO_4^{2-}) jelenlétében. Három csepp ($\sim 0,5$ ml) kb. $7,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ -es K_2CrO_4 -oldatot adunk $V_0 = 20,00$ ml, ismeretlen koncentrációjú (C_{Cl}) nátrium-klorid-oldathoz. Ezt az oldatot titráljuk ezüst-nitrát-oldattal (Ag^+ , NO_3^-), amelyben: $C_{\text{Ag}} = 0,050 \text{ mol dm}^{-3}$. Ez az **A** szilárd anyag azonnali keletkezéséhez vezet. Egy vörös csapadék (szilárd **B**) $V_{\text{Ag}} = 4,30$ ml hozzáadásakor jelenik meg.

8. **Írd fel** a kísérlet közben lezajló két reakció rendezett egyenletét! **Számítsd ki** a megfelelő egyensúlyi állandókat is!

$$K^{\circ}_1 =$$

$$K^{\circ}_2 =$$

9. **Azonosítsd** a szilárd anyagokat!

Szilárd **A** anyag képlete:

Szilárd **B** anyag képlete:

10. **Számítsd ki** a kloridionok ismeretlen C_{Cl} koncentrációját a nátrium-klorid-oldatban!

Számítás:

$$C_{\text{Cl}} = \quad \text{mol dm}^{-3}$$

Ha nem tudtad kiszámítani C_{Cl} -t,

a feladat hátralevő részében használd ezt: $C_{\text{Cl}} = 0,010 \text{ mol dm}^{-3}$!

11. **Számítsd ki** a minimális $V_{\text{Ag}}(\text{min})$ térfogatot, amikor a $\text{AgCl}(\text{sz})$ kicsapódik!

Számítás:

$$V_{\text{Ag}}(\text{min}) = \quad \text{ml}$$

12. **Számítsd ki** az oldatban lévő kloridionok koncentrációját ($[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$) abban a pillanatban, amikor az ezüst-kromát elkezd kicsapódni! **Igazold** két érték összehasonlításával, miért jó indikátor a CrO_4^{2-} ion a végpont jelzésére!

Számítás:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{res}} = \quad \text{mol dm}^{-3}$$

A CrO_4^{2-} jó indikátor a végpont jelzésére, mert...

Feladat	Kérdés	1	2	3	4	5	6	7	8	Össz
T4 7%	Max	6	9	8	5	6	2	2	12	50
	Pont									

T4 feladat: A lőportól a jó felfedezéséig

A 19. században B. Courtois francia vállalkozó a lőpor készítésére használt **A** nitrát ($\mathbf{M_A(NO_3)_m}$) gyártásába fogott. Ezt eredetileg Ázsiából hozták be, majd később az **A**-t a **B** ($\mathbf{M_B(NO_3)_n}$) nitrátból állították elő cserebomlási reakcióban a **C** vegyület segítségével, amelyet algákból nyertek.

- Határozd meg** az **A** és **B** nitrátok képletét tudva azt, hogy mind a kettő alkáli-, illetve alkáliföldfém ($\mathbf{M_A}$ és $\mathbf{M_B}$) vízmentes sója. Az egyik nitrátminta 1 tömegszázaléknál nem több nemfém-szennyeződést, míg a másik minta 9 ± 3 tömegszázaléknyi szennyeződést tartalmaz. Az $\mathbf{M_A}$ és $\mathbf{M_B}$ fémtartalom a mintákban 38,4 tömegszázalék, illetve 22,4 tömegszázalék volt. A válaszodat számítással is **támaszd alá!**

A:

és B:

Az **A** előállításához 262,2 g szilárd **C** vegyületet adtak egy 442,8 g **B**-t tartalmazó oldathoz. Ekkor **B** vegyület volt feleslegben. Ennek eredményeként 190,0 g **D** fehér csapadék keletkezett, amelyet szűréssel távolítottak el. A szűrletet bepárolták és a kapott **E** szilárd keveréket addig hevítették, amíg a minta tömege állandóvá nem vált (ekkor csak nitrítet, NO_2^- , tartalmazott). A hevítéskor keletkező egyetlen gázhalmazállapotú termék a dioxid volt: $60,48 \text{ dm}^3$ 0°C -on és 1 atm-án (a dioxid ideális gáznak tekinthetjük).

2. **Számítsd ki** az **E** keverék összetételét (tömegszázalékban) feltételezve, hogy csak az **A** és **B** vegyületet tartalmazza, semmilyen szennyeződést nem, és hogy **C**-t tiszta vízmentes állapotban adták hozzá!

tömegszázalék **A**:

tömegszázalék **B**:

3. **Határozd meg** a **C** és **D** vegyületek képletét, és **írd le** a **B** és **C** között végbemenő kémiai reakció rendezett egyenletét!

C:

és D:

A **B** és **C** reakciójának egyenlete:

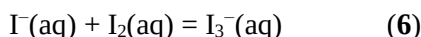
1811-ben, miközben algahamuval dolgozott, Courtois észrevette, hogy a használt rézedények a szokásosnál gyorsabban kopnak el. Miközben ezt a jelenséget vizsgálta, a macskája bejött a laboratóriumba és tömény kénsavoldatot borított a száraz algahamura. Ekkor hirtelen ibolya gőzök törtek elő az edényből (**1**, a kénsav erős oxidálószer). Így fedezték fel a jódot (I_2)! A jód okozta a réz korrózióját (**2**) is. Mindenesetre Courtois a jód orvosi alkalmazásai miatt új üzemet nyitott, amely a jódot algák és klór reakciójával állította elő (**3**).

Manapság a jódot többféle reakciópartner (NO_3^- , I^- , H^+) (**4**) vagy (IO_3^- , I^- , H^+) (**5**) felhasználásával állítják elő.

4. **Írd le** az **1–5.** reakciók rendezett egyenletét!

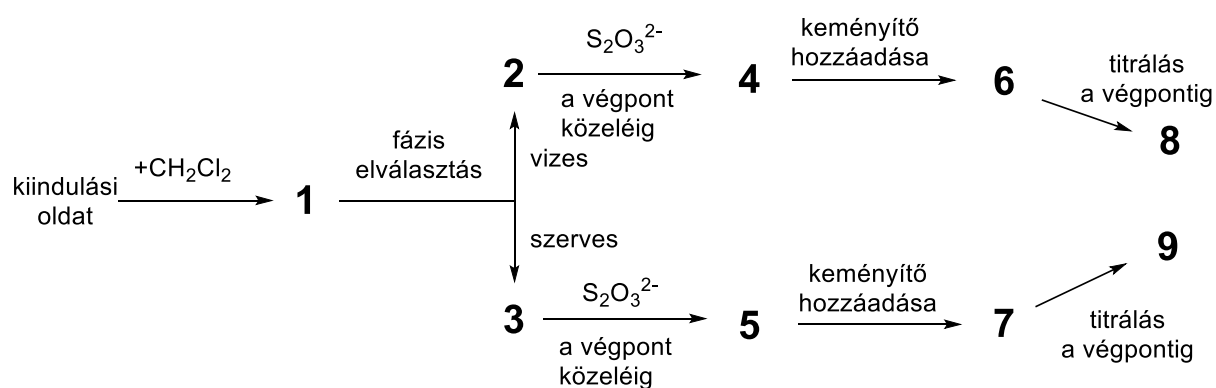
1
2
3
4
5

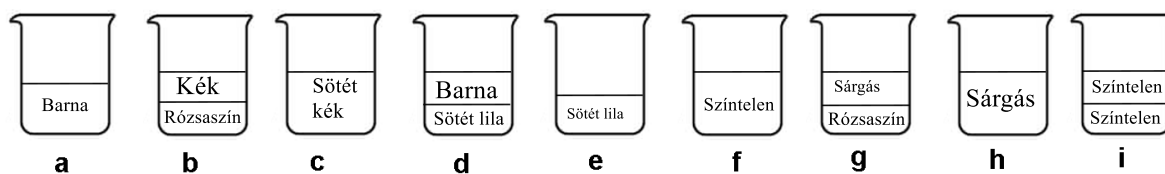
A jód vízoldhatósága nagyon kicsi, de jodidionok hozzáadásával jelentősen megnövekszik. Ekkor ugyanis trijodidionok (I_3^-) keletkeznek:



A **(6)** egyensúly a I_2 -ot diklórmetánnal extrahálva tanulmányozható. Valójában a I^- és a I_3^- nem oldódik szerves oldószerekben, de a I_2 igen. Extrakció esetén 15-ször nagyobb a jód koncentrációja diklórmetánban, mint vízben.

A következő kísérletet végeztük el. Kiindulási oldatot készítettünk úgy, hogy néhány jódkristályt oldottunk 50,0 ml olyan vizes oldatban, amely 0,1112 g kálium-jodidot tartalmazott. Ezután 50,0 ml diklórmetánt adtunk hozzá, és a keveréket örülten ráztuk az egyensúly kialakulásáig. A fázisok szétválasztása után mindkét fázist megtitráljuk: keményítő jelenlétében 16,20 ml (szerves fázis) és 8,00 ml (vizes fázis) mérőoldat fogyott. A mérőoldat 1,000 litere 14,9080 g nátrium-tioszulfát pentahidrátból készült. A folyamatot sematikusan az alábbi ábra mutatja:





5. **Feleltesd meg** a sémán látható állapotokat (1–9) az azokat szimbolizáló vázlatos képeknek (a–i).

Állapot	Kép
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

6. **Írj** két rendezett egyenletet a vizes fázisban jelen lévő jódspecieszek és a tioszulfát között a titrálás során lejátszódó reakcióra!

7. **Számítsd ki** a kezdeti oldat készítéséhez felhasznált jódtömegét!

$$m(\text{I}_2) = \quad \text{g}$$

8. **Számítsd ki** a (6) reakció egyensúlyi állandóját K° !

$$K^\circ =$$

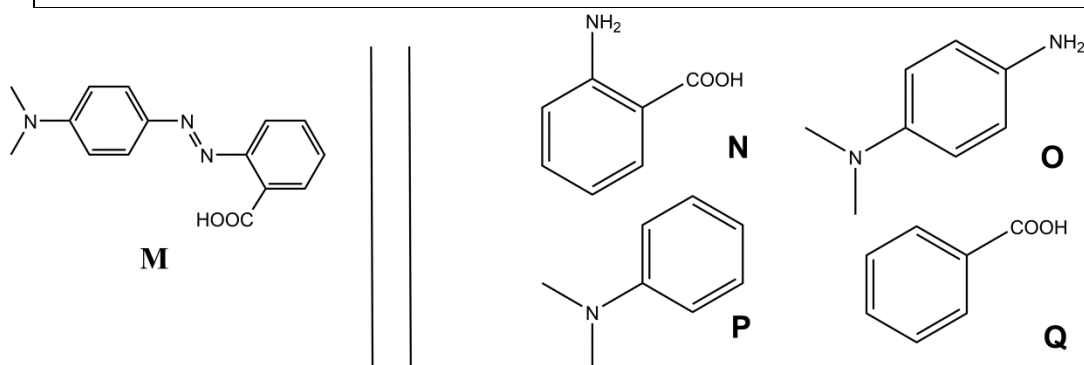
T5 feladat 8%	Kérdés	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Össz
	Max	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
	Pont													

T5 feladat: Nanogépek azobenzol – β -ciklodextrin komplexekkel

A nanogépek olyan molekuláris struktúrák, amelyek lehetővé teszik egy energiaforrás energiájának nanoméretű mozgássá alakítását, és ezáltal pl. hatóanyagok célbajuttatását oldják meg. Sok nanogép az azovegyületek ($R-N=N-R'$) fény hatására lejátszódó izomerizációját használja fel.

- Rajzold le** az azobenzol ($H_5C_6-N=N-C_6H_5$) sztereoizomereit, és **rajzold** egy vonalat azok között a szénatomok között, amelyek egymástól a legtávolabb vannak a két szerkezetben! **Hasonlítsd össze** a két távolságot (d_{transz} és d_{cisz})!

<i>transz</i>	<i>cisz</i>
Összehasonlítás:	
d_{transz}	d_{cisz}



1. ábra – Számításba vehető reagensek az **M** előállítására

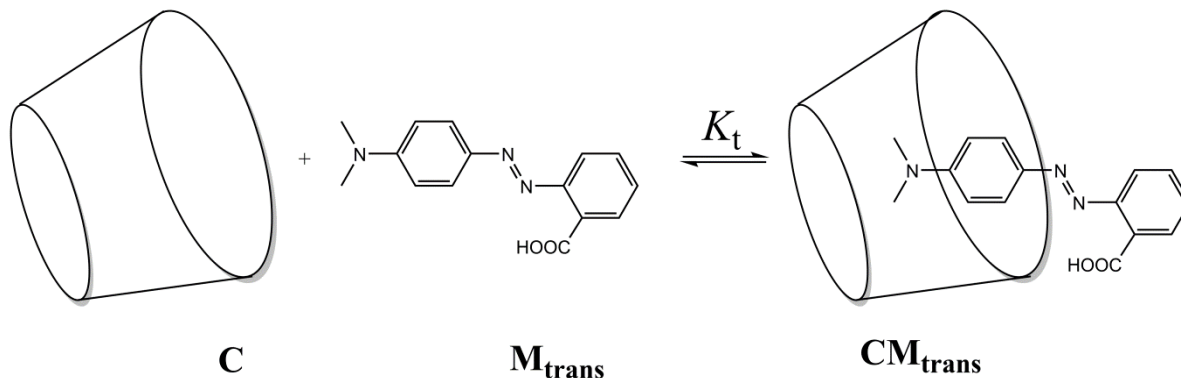
- Az **M** két lépésben előállítható az 1. ábrán található egyszerű reagensekből. **Válaszd ki** közülük (**N - Q**) azokat, amelyekkel **M** nagyon nagy regio szelektivitással előállítható. A szintézis első lépésében nátrium-nitritet ($NaNO_2$) használnak reagensként hideg sósavas oldatban.

Reagensek:

és

Az asszociáció K_t egyensúlyi állandójának meghatározása

A β -ciklodextrin (**C**, 2. ábra) a glükóz gyűrűs heptamerje, ami az azovegyületekkel zárványkomplexezt tud képezni. A 3-6 kérdésben spektroszkópia segítségével fogjuk a transz izomer **CM_{trans}** zárványkomplexeztnek 2. ábrán látható képződéséhez tartozó egyensúlyi állandót meghatározni.



2. ábra – A **CM_{trans}** zárványkomplex képződése

Több oldatot készítünk **C** és **M_{trans}** oldásával. A kezdeti koncentrációk $[C]_0$ és $[M_{trans}]_0$. Az $[M_{trans}]_0$ megegyezik minden oldatra, viszont $[C]_0$ változik. Egy adott hullámhosszon követjük az egyes oldatok és a tiszta **M_{trans}** oldat abszorbanciájának ΔA különbségét. A két anyag moláris abszorpciós koefficiensét $\epsilon_{CMtrans}$ és ϵ_{Mtrans} jelöli. L az optikai úthossz. A **C** abszorbanciája (ϵ_C) elhanyagolható.

3. **Mutasd meg**, hogy $\Delta A = \alpha \cdot [CM_{trans}]$ és **fejezd ki** α -t ismert állandó(k) segítségével!

Levezetés:

$$\alpha =$$

4. **Mutasd meg**, hogy ha **C** nagy feleslegben van **M_{trans}**-hoz viszonyítva ($[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), akkor a **C** koncentrációját állandónak lehet tekinteni, $[C] \approx [C]_0$.

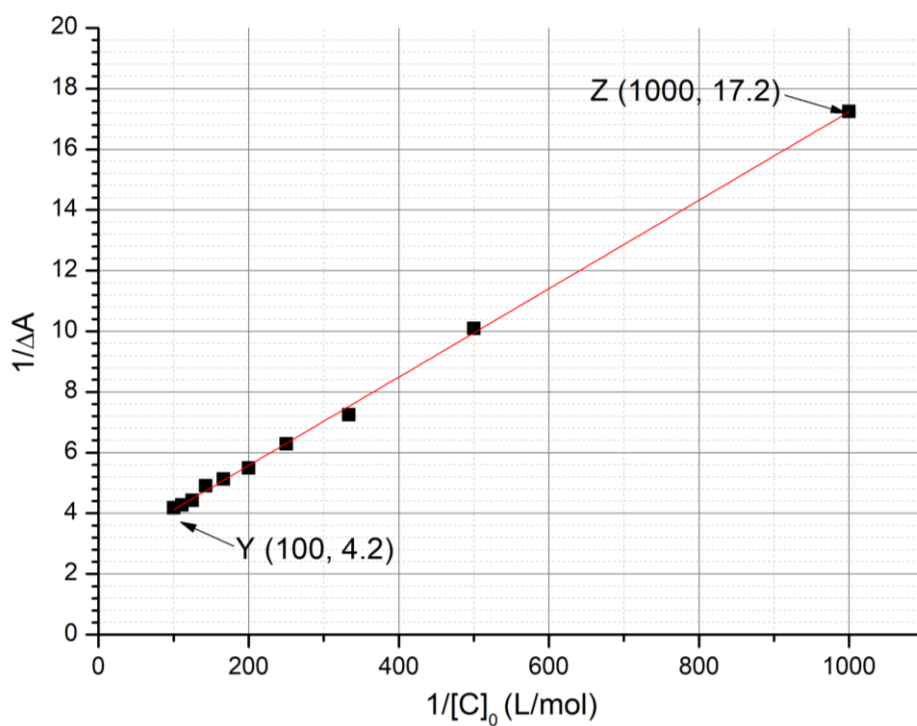
Levezetés:

5. **Mutasd meg**, hogy ha **C** nagy feleslegben van **M_{trans}**-hoz viszonyítva ($[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), akkor $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$, és **fejezd ki** β -t állandó(k) és kezdeti koncentráció(k) függvényében!

Levezetés:

$$\beta =$$

6. **Határozd meg** K_t értékét a következő kísérleti diagram (3. ábra) segítségével!



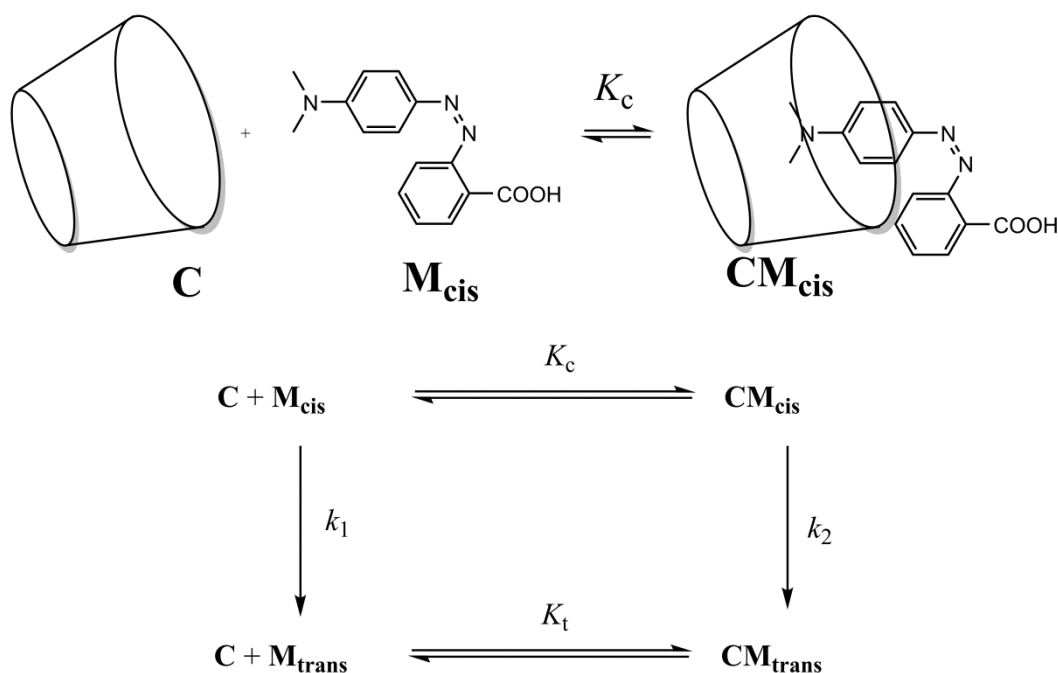
3. ábra – Az $1/\Delta A$ függése $1/[C]_0$ -tól

Számolás:

$$K_t =$$

Az asszociáció K_c egyensúlyi állandójának meghatározása

A 7-9 kérdésben kinetikus módszerrel határozzuk meg a M_{cis} cisz izomer CM_{cis} zárványkomplexének képződéséhez tartozó K_c egyensúlyi állandót. Egy csak M_{trans} -ot tartalmazó mintát besugároznak, és így ismert mennyiségű M_{cis} keletkezik $[M_{cis}]_0$ koncentrációban. Az M_{cis} (a szabad vagy a zárványkomplexben) eztán termikus izomerizáció során M_{trans} -szá alakul. C távollétében az izomerizáció elsőrendű kinetikát követ, aminek a sebességi állandója k_1 . A komplexek képződésének egyensúlyai gyorsabbak, mint az izomerizáció. A kísérlet kinetikai lépéseinek vázlatát a 4. ábra mutatja.



4. ábra – Az M_{cis} C jelenlétében lejátszódó izomerizációjának lépései

Az M_{cis} teljes (szabad és komplexált) mennyiségének r fogyási sebességét így definiálhatjuk:

$$r = k_1[M_{cis}] + k_2[CM_{cis}]$$

A kísérletekben r látszólagos elsőrendű kinetikát követ, aminek a látszólagos sebességi állandója k_{obs} :

$$r = k_{obs}([M_{cis}] + [CM_{cis}])$$

7. **Mutasd meg** hogy $k_{obs} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2 [C]}{1 + K_c [C]}$, és **fejezd ki** γ -t és δ -t ismert állandó(k) segítségével.

Levezetés:

$$\gamma =$$

és

$$\delta =$$

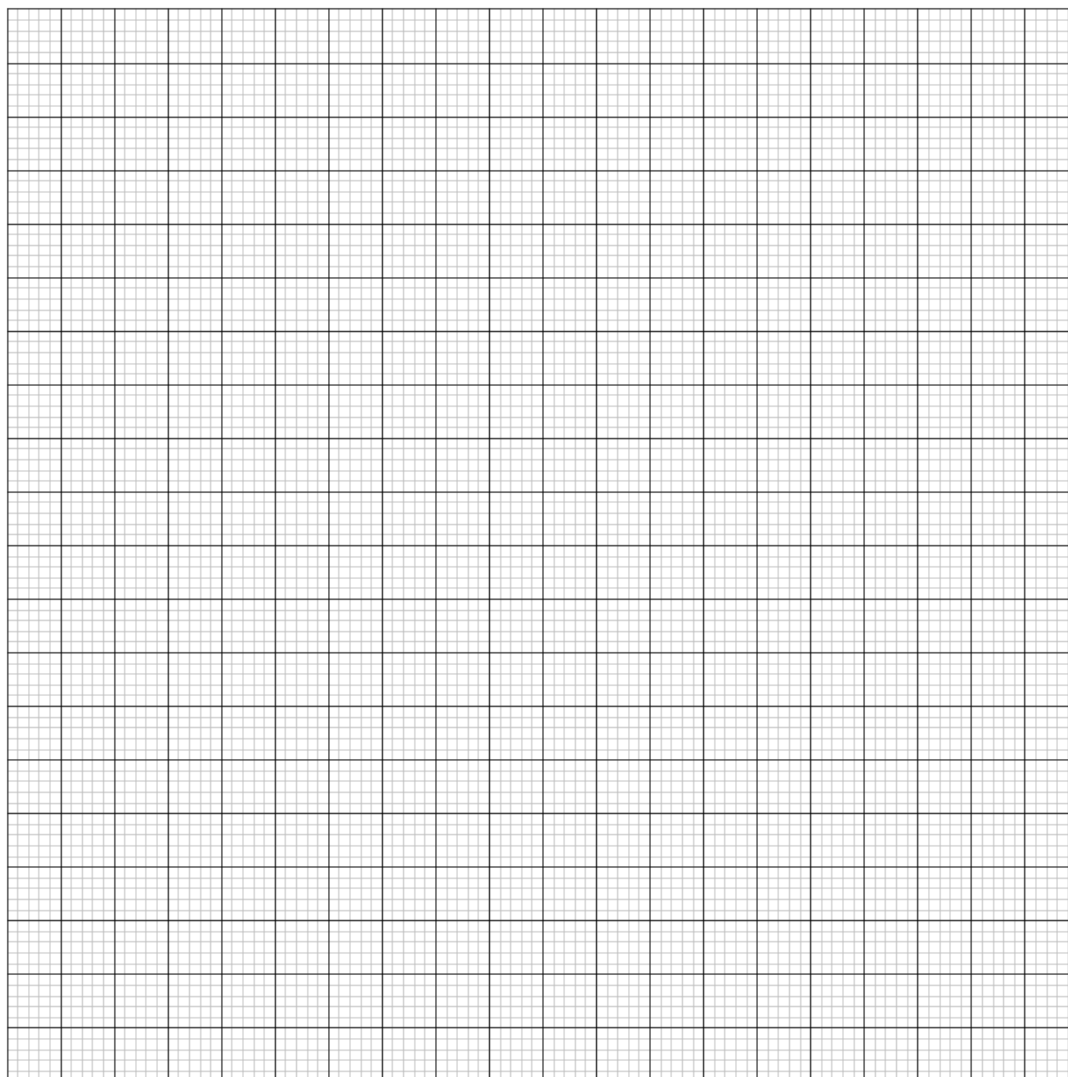
8. **Válaszd ki**, hogy milyen további feltétel(ek) esetén fejezhető ki a k_{obs} -hoz tartozó $t_{1/2}$ felezési idő úgy, mint $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c[\text{C}]_0)$ ha tudjuk, hogy $[\text{C}]_0 \gg [\text{M}_{\text{cis}}]_0$. **Adj** válaszodat magyarázó levezetést!

- ☐ Az M_{cis} nagyon lassan izomerizálódik a ciklodextrinben.
- ☐ A szabad M_{cis} nagyon lassan izomerizálódik.
- ☐ A CM_{cis} nagyon stabil.
- ☐ A CM_{trans} nagyon stabil.

Indoklás:

9. Feltételezve, hogy a 8. kérdés feltétele(i) teljesülnek, **határozd meg** K_c -t lineáris regresszióval az alábbi adatokat használva! Csinálhatod a számológéppel vagy grafikonnal is.

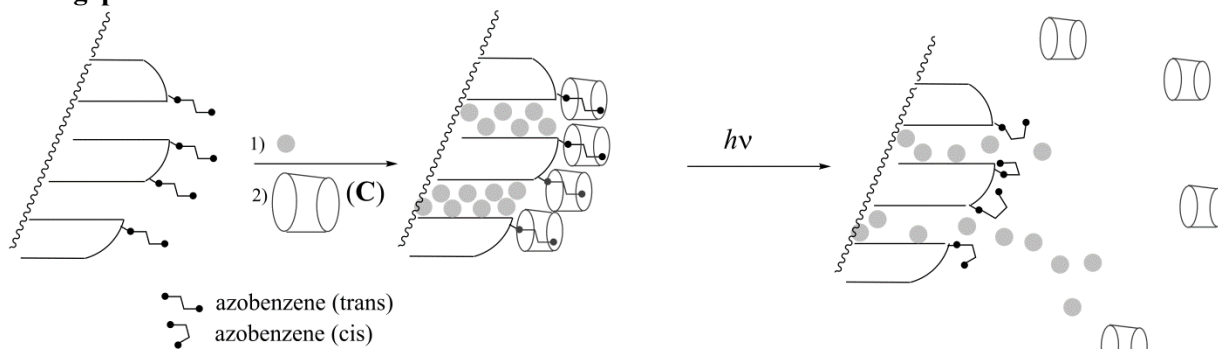
$[C]_0$ (mol dm ⁻³)	$t_{1/2}$ (s)	$[C]_0$ (mol dm ⁻³)	$t_{1/2}$ (s)
0	3,0	$3,0 \cdot 10^{-3}$	5,9
$1,0 \cdot 10^{-4}$	3,2	$5,0 \cdot 10^{-3}$	7,7
$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,6	$7,5 \cdot 10^{-3}$	9,9
$1,0 \cdot 10^{-3}$	4,1	$1,0 \cdot 10^{-2}$	12,6



A regresszió egyenlete:

$$K_c =$$

Nanogépek előállítása



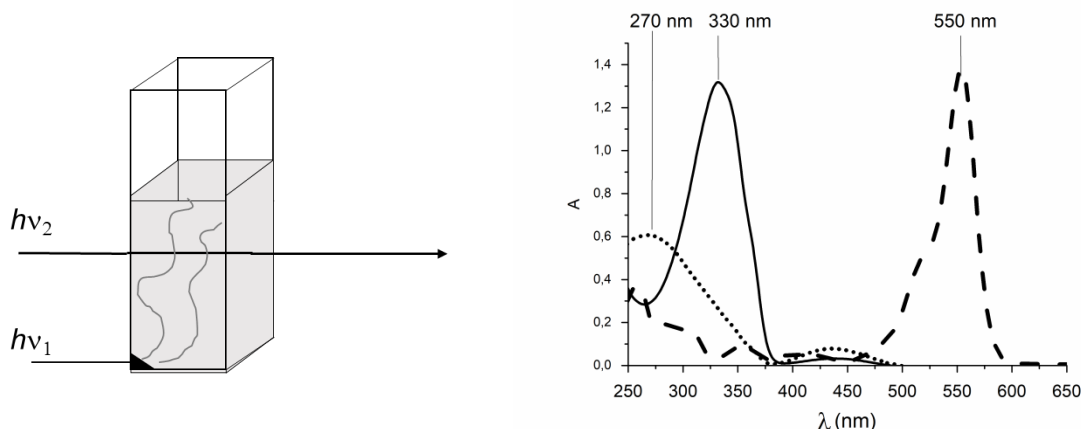
5. ábra – Az azobenzol-ciklodextrin zárványkomplex fényindukált elbomlása, ami festékanyag (szürke körök) felszabadulását eredményezi.

Egy másik azobenzolszármazékot (amire $K_c \ll K_t$), és ami kezdetben *transz* formában van, kovalensen rákapcsolják porózus szilika felületére (5. ábra). A pórusokat festékkel (rodamin B, szürke körök az 5. ábrán) töltik fel. C-t hozzáadva, zárványkomplex keletkezik, ami elzárja a pórusokat, és megakadályozza a festékanyag felszabadulását.

10. **Válaszd ki** a legmegfelelőbb feltételt (csak egyet) úgy, hogy a pórusok legyenek lezárva C jelenlétében, és a festékanyag besugárzásra szabaduljon fel!

- ☐ $K_t \gg 1$
☐ $K_t \gg 1$ és $K_c \ll 1$
☐ $K_t / K_c \ll 1$
☐ $K_t \gg 1$ és $K_c \gg 1$
☐ $K_c \ll 1$

Ez a festékanyaggal telített azobenzolos-szilikapor egy kűvetta sarkába kerül (6. ábra) úgy, hogy a por nem kerülhet oldatba. A port a λ_1 hullámhosszon besugározzák, hogy a festék felszabaduljon a pórusokból (5. ábra). A felszabadulást abszorpciós spektroszkópiával követik nyomon, és az oldat abszorbanciáját a λ_2 hullámhosszon mérik.



6. ábra – Bal oldal: a kísérleti elrendezés, amivel a festékanyag felszabadulását követik; jobb oldal: a használt *transz*-azobenzolszármazék (folytonos), *cisz*-azobenzolszármazék (pöttyözött vonal) és a rodamin B (szaggatott vonal) abszorpciós spektruma

11. **Azonosítsd** λ_1 -et!

$\lambda_1 =$ nm

12. Azonosítsd λ_2 -t!

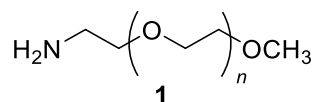
$\lambda_2 =$ nm

T6 feladat 8%	Kérdés	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Össz
	Max	4	4	5	3	10	2	9	6	5	48
	Pont										

T6 feladat: Blokk-kopolimer jellemzése

A blokk-kopolimereket különböző polimerek (blokkok) összekapcsolásával állítják elő, így számos egyedi tulajdonságuk, pl. önszerveződő képességük is lehet. Ebben a feladatban ilyen makromolekulák szintézisét és jellemzését fogjuk tanulmányozni.

Az első blokk vizsgálata



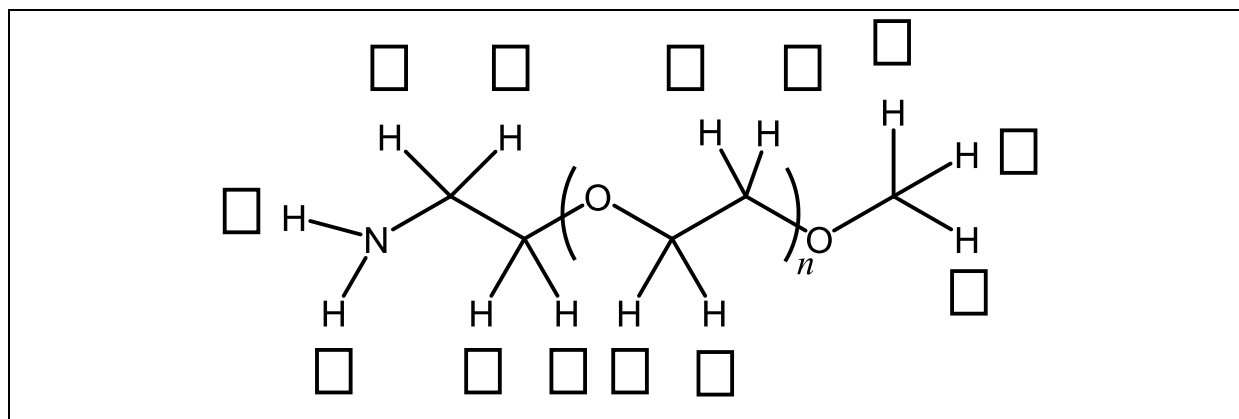
Ebben az első részben, az **1** (α -metoxi- ω -amino-polietilénlikol) vízdoldható homopolimert fogjuk tanulmányozni.

Az **1** ^1H -NMR spektruma ($\text{DMSO}-d_6$, 60°C , 500 MHz) a következő jeleket tartalmazza:

jelölés	δ (ppm)	integrál érték
a	2,7*	0,6
b	3,3	0,9
c	3,4	0,6
d	$\sim 3,5$	133,7

1. táblázat, * D_2O jelenlétében a 2,7 ppm-es jel eltűnik.

1. **Melyik** protonok tartoznak az 1. táblázatban feltüntetett ^1H -NMR jelekhez (a, b, c, d)?



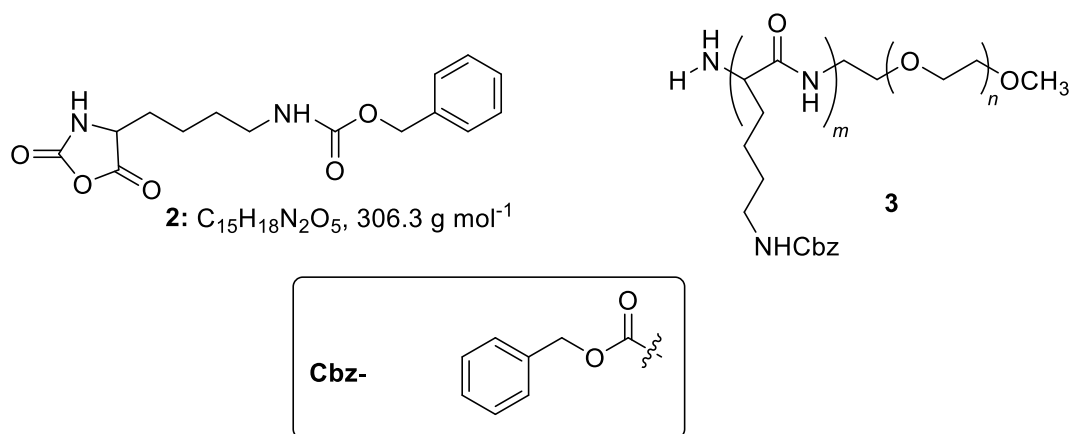
2. **Fejezd ki** az átlagos polimerizációfokot (n) az ismétlődő egység NMR jel integrál értékét ($A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$) és a metil végcsoport NMR jel integrál értékét (A_{OCH_3}) is felhasználva! **Számítsd ki** n -t!

$$n =$$

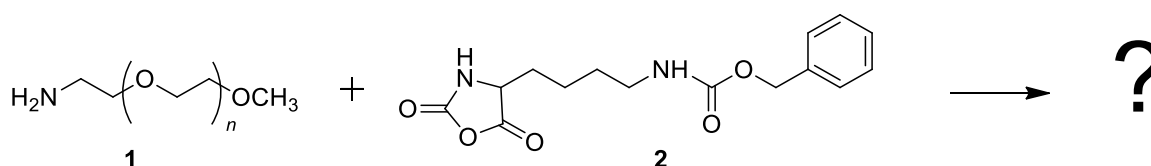
Ha nem tudod kiszámítani az n -t, $n = 100$ értéket használj a feladat további részében!

A diblokk-kopolimer vizsgálata

A kopolimer második blokkjának szintéziséhez az **1**-t reagáltatjuk **2**-vel (ϵ -(benziloxikarbonil)-lizin-*N*-karboxianhidriddel). Így kapjuk a **3** blokk-kopolimert.

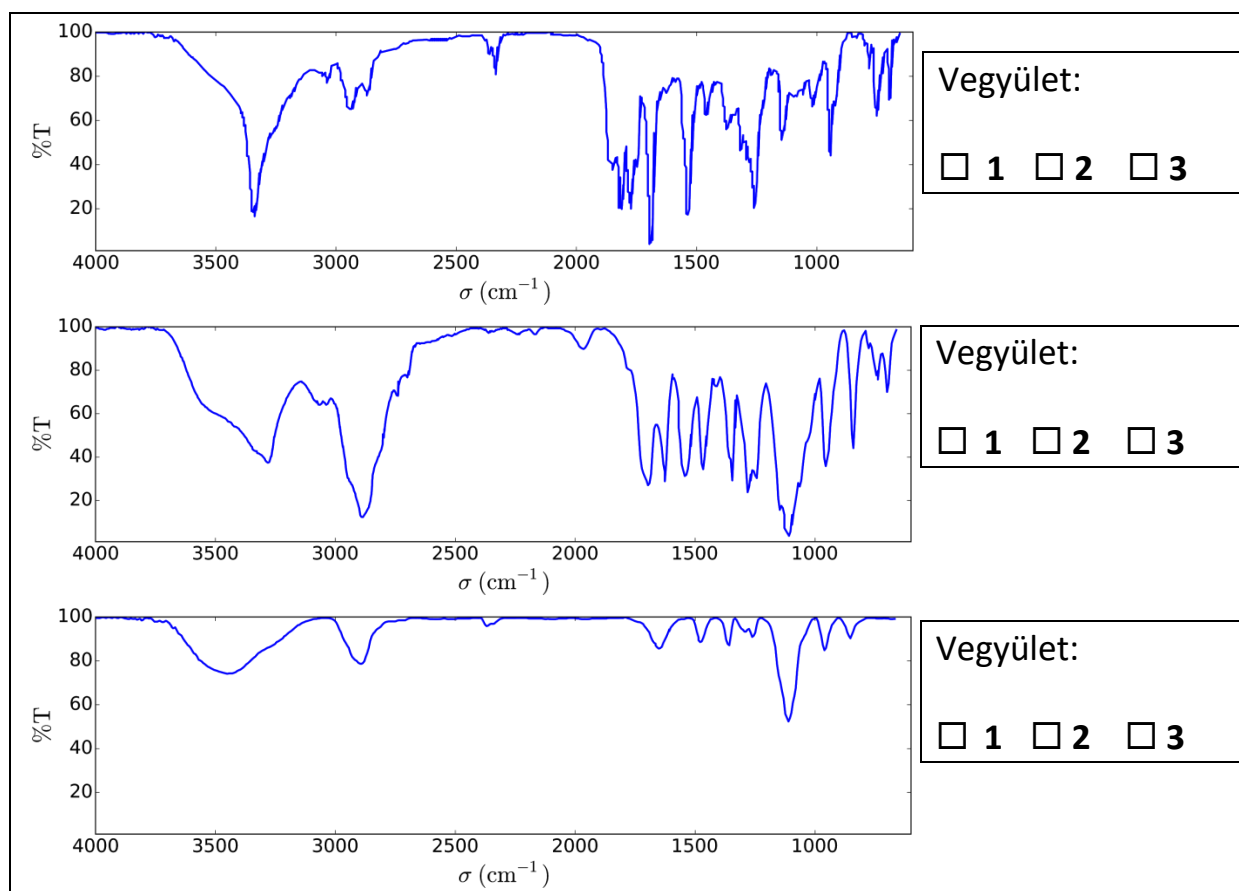


3. **Rajzold le** annak az intermedierek a szerkezetét, ami az **1** vegyület **2**-re történő addíciójának első lépésében keletkezik! A reakció második lépésében egy gáz (**G**) is képződik. **Rajzold le** a szerkezetét!

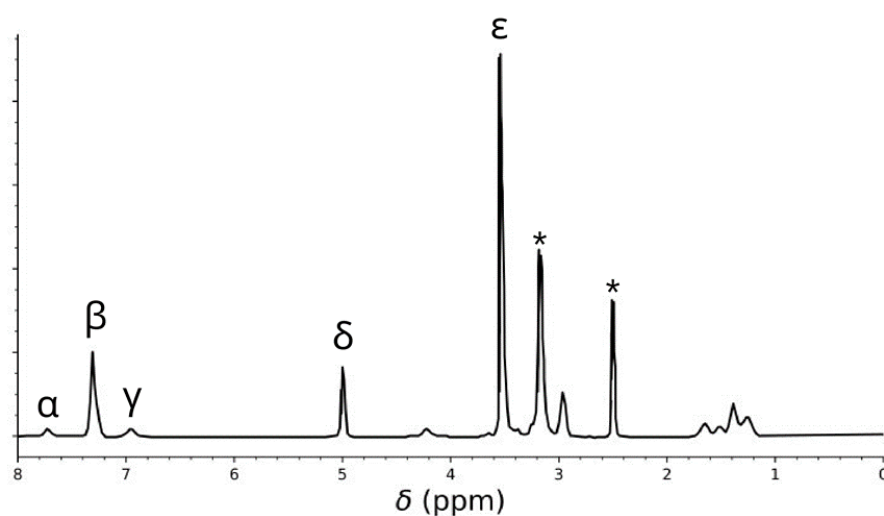


G:

4. A vegyületek jellemzéséhez IR méréseket végeztünk. **Melyik** IR spektrum melyik vegyülethez (1, 2 és 3) tartozik?

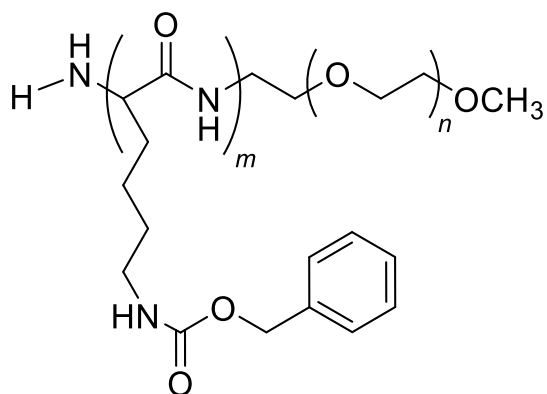


5. A 3 kopolimer ^1H -NMR spektrumát (DMSO- d_6 -ban, 60 °C-on, 500 MHz) az 1. ábra mutatja. Az integrál értékek a 2. táblázatban vannak. Néhány vagy az összes NMR jelet használva **számítsd ki** a számátlag moláris tömeget (M_n) a 2. kérdésben kapott n értéket is felhasználva! A számításokhoz **karikázd be** a szerkezeten az(ok)at az atomcsoport(ka)t, amelyeket használtál, és **jelöld** őket a megfelelő szimbólummal/szimbólumokkal (α , β ,...)!



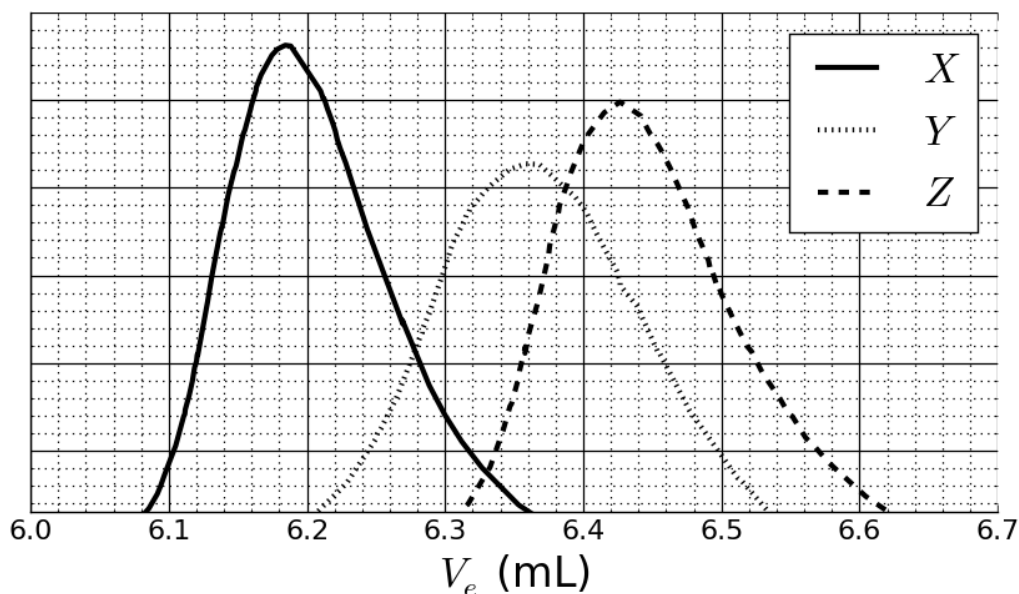
2. táblázat

jel	integrál
α	22.4
β	119
γ	23.8
δ	47.6
ϵ	622



$M_n =$ kg mol⁻¹
 A válaszodat két tizedes pontossággal add meg.

Az **1** vegyületet **2**-vel 40 °C-on reagáltatva 20 h után a **3a**, 25h után a **3b** és 30 h után a **3c** kopolimereket kapták. Az elvégzett méretkizárásos kromatográfia (size-exclusion chromatography, SEC) eredményeit a 2. ábra mutatja.



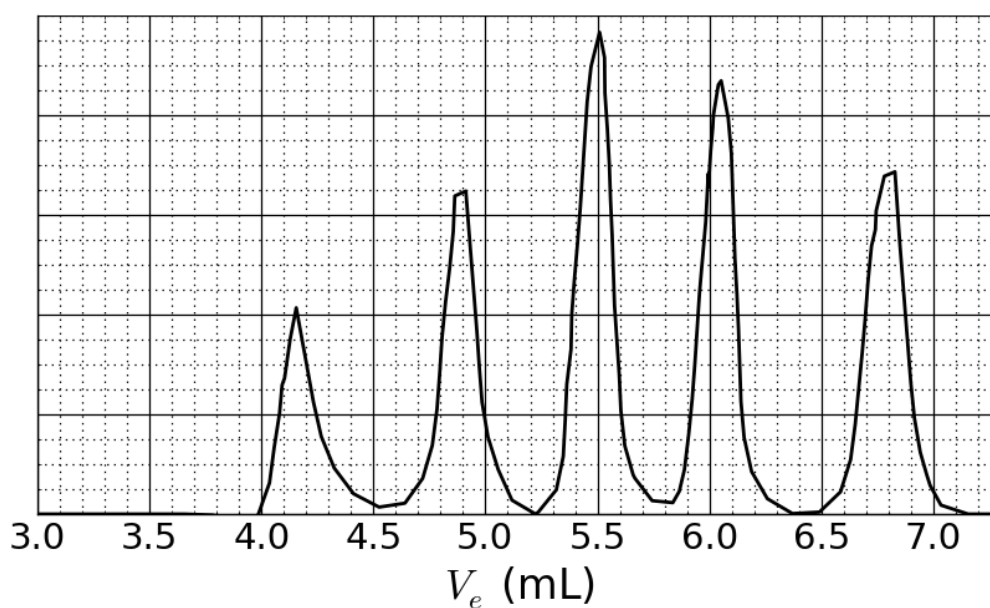
2. ábra – A **3a**, **3b** és **3c** SEC kromatogramja az elúciós térfogat függvényében, V_e .

6. **Párosítsd** a 2. ábrán látható jeleket a **3a**, **3b** és **3c** kopolimerekkel!

3a:	☐ X	☐ Y	☐ Z
3b:	☐ X	☐ Y	☐ Z
3c:	☐ X	☐ Y	☐ Z

A kromatogram kalibrációjához egy ismert tömegű polimerekből (3, 30, 130, 700 és 7000 kg mol⁻¹) álló standard elegyet is vizsgáltunk (3. ábra).

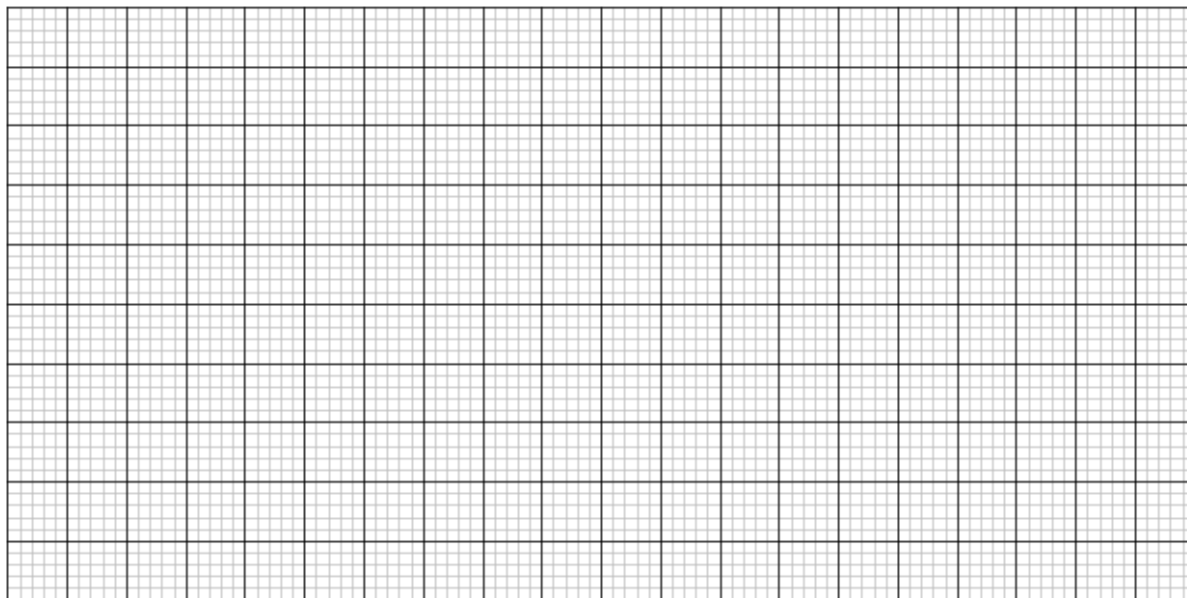
A moláris tömeg logaritmusa egyenesen arányos az elúciós térfogattal (V_e).



3. ábra – A standard keverék SEC kromatogramja.

7. A 2. és 3. ábrán látható SEC görbék alapján **határozd meg** az X jelű görbéhez tartozó polimer elúciós térfogatát (V_e), és ezt használva **becsüld meg** a második blokk polimerizációfokát (m)! **Írd le** a számításodat részletesen; használhatsz számológépet vagy rajzolj grafikont!

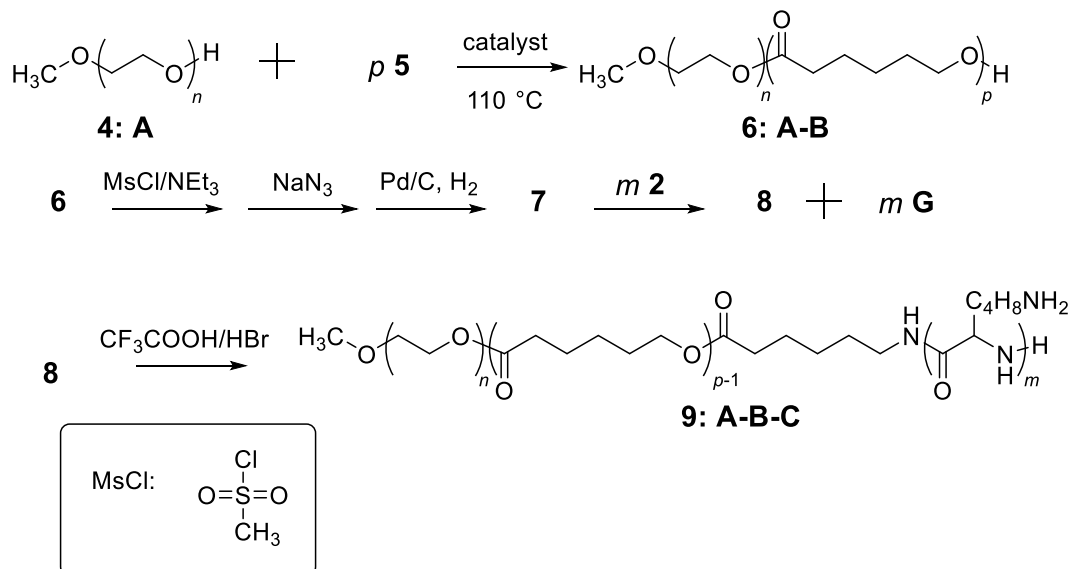
$V_e =$ mL



$m =$

A triblokk-kopolimer előállítása

A biológiai alkalmazáshoz, beleértve a micellaképzést is, a **9** triblokk-kopolimert állítottuk elő úgy, hogy a **B** középső blokk kiépítéséhez az **5** monomert használtuk.



8. **Rajzold le** az **5**, **7** és **8** vegyületek szerkezetét!

5 (nincs más termék, csak a **6:A-B** keletkezik)

7 (gáz fejlődik az utolsó lépésben)

8

9. Az amfifil blokk-kopolimereket, mint amilyen a **9: A-B-C**, gyógyászati célokra is használják. Ugyanis önszerveződő micellákat képeznek vízben (pH = 7), amik hatóanyaghordozók lehetnek.

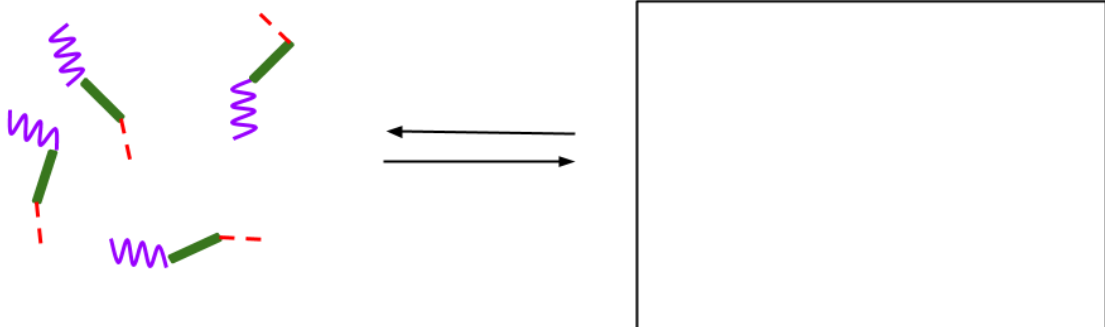
Jelöld a kopolimer egyes blokkjainak tulajdonságát! **Rajzold le** egy 4 polimer láncból keletkező micella sematikus vázlatát!

A:	☐ hidrofób	☐ hidrofil
B:	☐ hidrofób	☐ hidrofil
C:	☐ hidrofób	☐ hidrofil

A 

B 

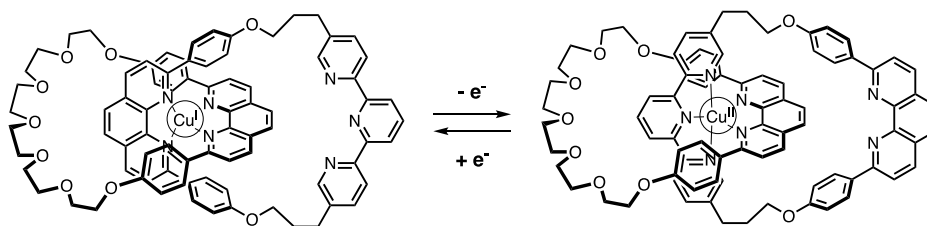
C 



T7 feladat: Gyűrűk táncoltatása [2]katenánban

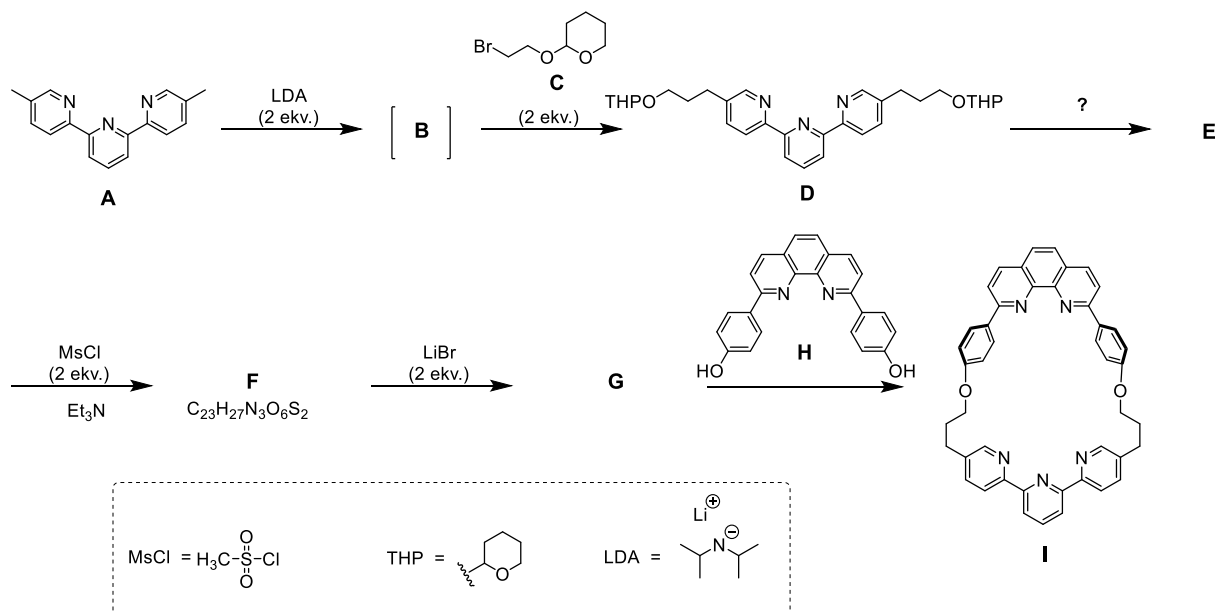
T7 feladat 6%	Kérdés	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Össz
	Max	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
	Pont												

2016-ban a kémiai Nobel-díjat J.-P. Sauvage, Sir J. F. Stoddart és B. L. Feringa kapta „molekuláris gépek tervezésért és előállításáért”. Ezek egy példája a [2]katenán, egy két összefűzött gyűrűből álló molekula. Egy ilyen rendszerben az egyik makrociklus egy fenantrolin ligandum részletet (kétfogú), míg a másik egy fenantrolin és egy terpiridin (háromfogú) ligandum részletet tartalmaz. A rézion mind a két gyűrűből csak egy ligandummal képez komplexet. A réz oxidációs állapotától (+I vagy +II) függően két térszerkezetet létezik. (1. ábra)



1. ábra – A gyűrű multistabilitása a [2]katenánban

A makrociklus szintézise a következő:



1. **Rajzold le** a **B** szerkezetét!

B

2. **Rajzold le E, F és G szerkezetét!**

E

F

G

3. Az alábbi reakciókörülmények közül, **mely(ek)** alkalmas(ak) **E** előállítására **D**-ből?

- ☐ H^+ , H_2O
- ☐ OH^- , H_2O
- ☐ NaBH_4 , CH_3OH
- ☐ H_2 , Pd/C , THF

4. A szintézisekben a MsCl -t minek a kialakítására használják?

- ☐ távozócsoporthoz
- ☐ védőcsoporthoz
- ☐ dezaktiválócsoporthoz
- ☐ irányítócsoporthoz

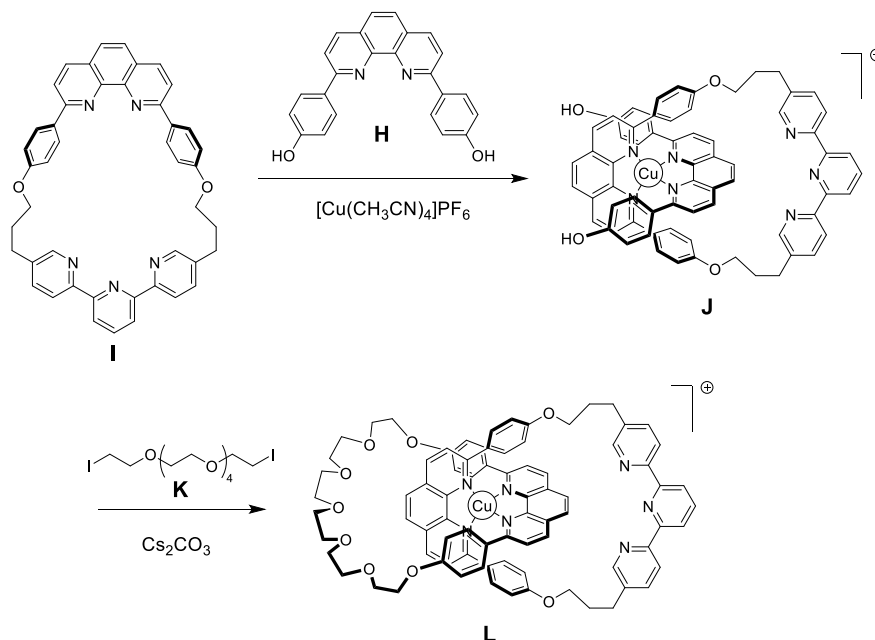
5. **F**-et LiBr -dal reagáltatjuk acetonban, és **G**-t kapunk. Ez a reakció egy

- ☐ elektrofil aromás szubsztitúció.
- ☐ nukleofil aromás szubsztitúció.
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}1$.
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}2$.

6. **Rajzold le** az **F** $\rightarrow$ **G** átalakítás sebességhatározó lépésének az átmeneti állapotát, a rajzod mutassa a 3D geometriáját is! Csak egy reakciócentrumot ábrázolj! A fő szénláncot R csoportként rövidítsd!

Átmeneti állapot:

Az **L**-vel jelölt [2]katenán előállításához kihasználják egy réz-komplex templáthatását:



7. **Írd le** az alapállapotú $\text{Cu}(0)$ teljes elektronkonfigurációját! Add meg a Cu oxidációs számát a **J** komplexben, és írd le a **J**-nek megfelelő szabad rézion elektronkonfigurációját!

a $\text{Cu}(0)$ elektronkonfigurációja:

a Cu oxidációs száma **J**-ben:

a Cu elektronkonfigurációja **J**-ben:

8. **Milyen** a geometriája a rézionnak az **L**-ben? Tegyük fel, hogy a réz körül a ligandumok az ideális geometriában helyezkednek el. **Rajzold le** a kristálytér által befolyásolt d pályák pályaenergia szintjeit! **Töltsd fel** a pályadiagramot! Add meg ennek a komplexnek a maximális spin (S) értékét!

A Cu körül a geometria az **L**-ben:

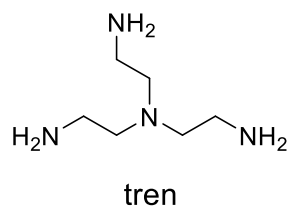
- ☐ oktaéderez
☐ tetraéderez
☐ síknégyszetes
☐ trigonális bipiramisos

A d pályák felhasadása és betöltöttsége:

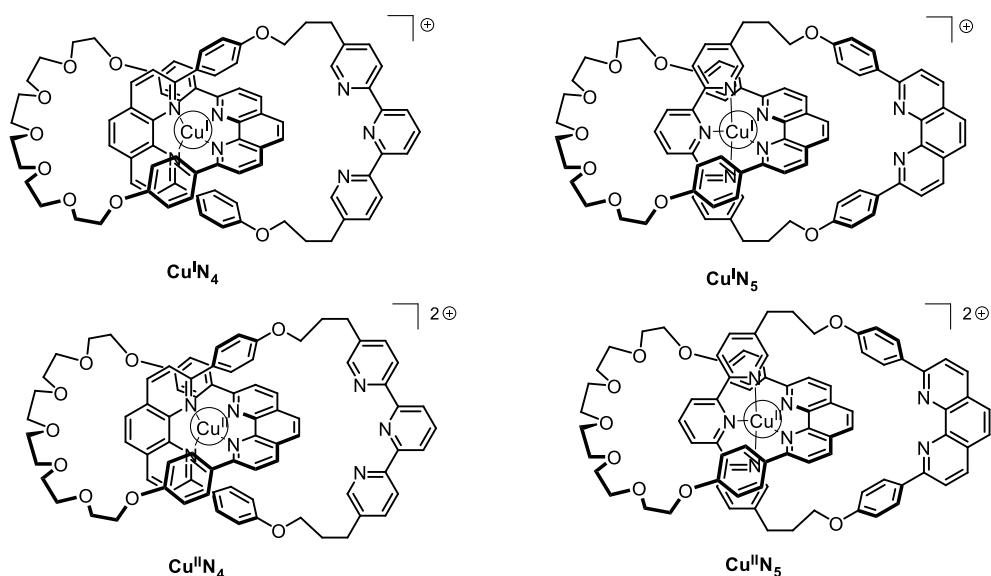
$S =$

9. Az alábbi vegyületek közül, mely(ek) alkalmasak a rézionok **L**-ből történő eltávolítására, és így a szabad [2]katenán előállítására:

- ☐ CH_3CN
☐ NH_4PF_6
☐ KCN
☐ tren



Az [2]katenánban (**L**) a rézionnak két oxidációs állapota lehet (+I) vagy (+II), és mindegyiknek különböző a koordinációs szférája (tetra- vagy pentakoordinált).



A Cu(I) komplexek stabilitása kikövetkeztethető a komplex elektronszerkezetének a nemesgáz elektronszerkezettel történő összehasonlításából.

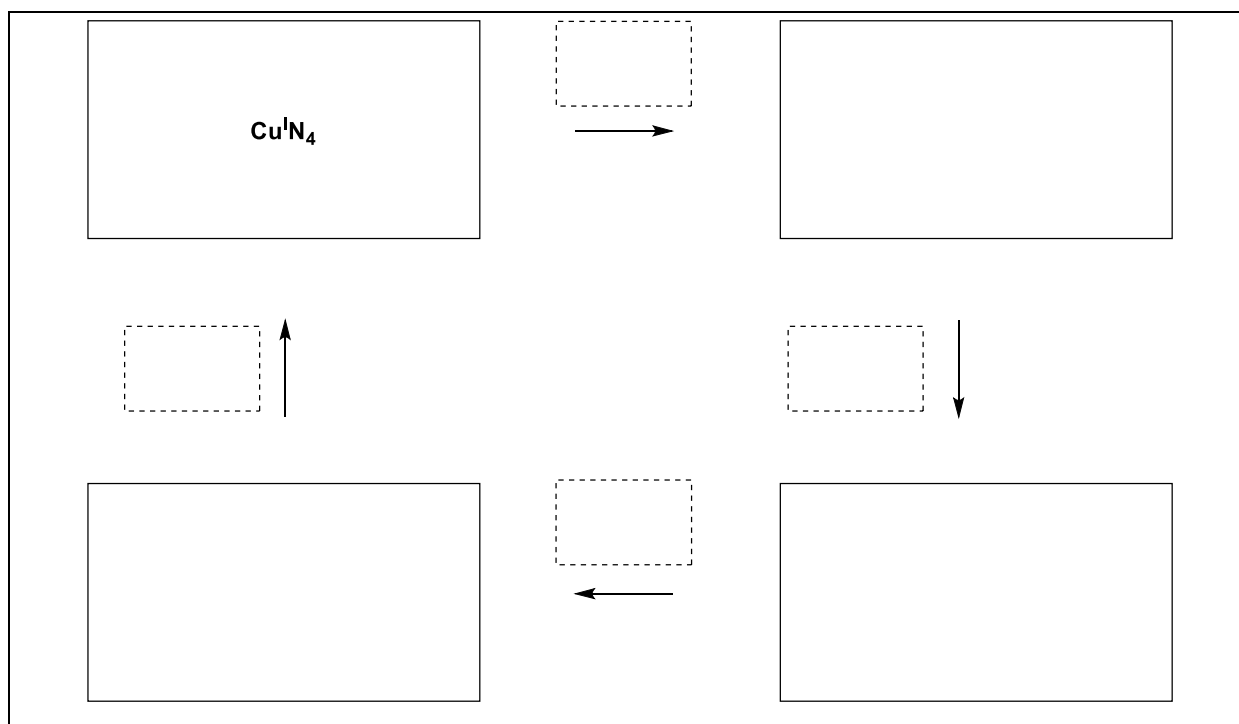
10. **Töltsd ki** az üres helyeket számokkal és X-elj!

A $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ komplexben ... elektron található a fém koordinációs szférájában.

A $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ komplexben ... elektron található a fém koordinációs szférájában.

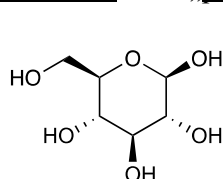
A $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ komplex ☐ stabilabb / ☐ kevésbé stabil, mint a $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ komplex.

11. **Töltsd ki** a nagy dobozokat a komplexek 2. ábrán látható jelöléseit használva, és írd bele az átalakulásokat is úgy, hogy az rendszer elektrokémiai úton kontrollálható legyen! A szaggatott vonalas dobozokba a következő jelöléseket írd:  (elfordulás); $+e^-$; $-e^-$!

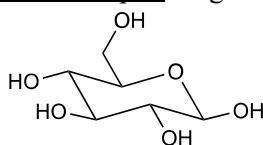


T8 feladat: Inozitolk azonosítása és előállítása

Ebben a feladatban a β -glükóz példáján bemutatva definiáljuk a később általad is használandó „3D szerkezet” és a „perspektivikus képlet” fogalmát.



3D szerkezet



perspektivikus képlet

Az inozitolk ciklohexán-1,2,3,4,5,6-hexolok. Ezen hattagú karbociklusok közül több, kiemeltképpen a *myo*-inozitol, számos biológiai folyamat résztvevője.

A *myo*-inozitol szerkezete

1. **Rajzold le** az inozitolk konstitúciós képletét, a sztereokémia jelölése nélkül!

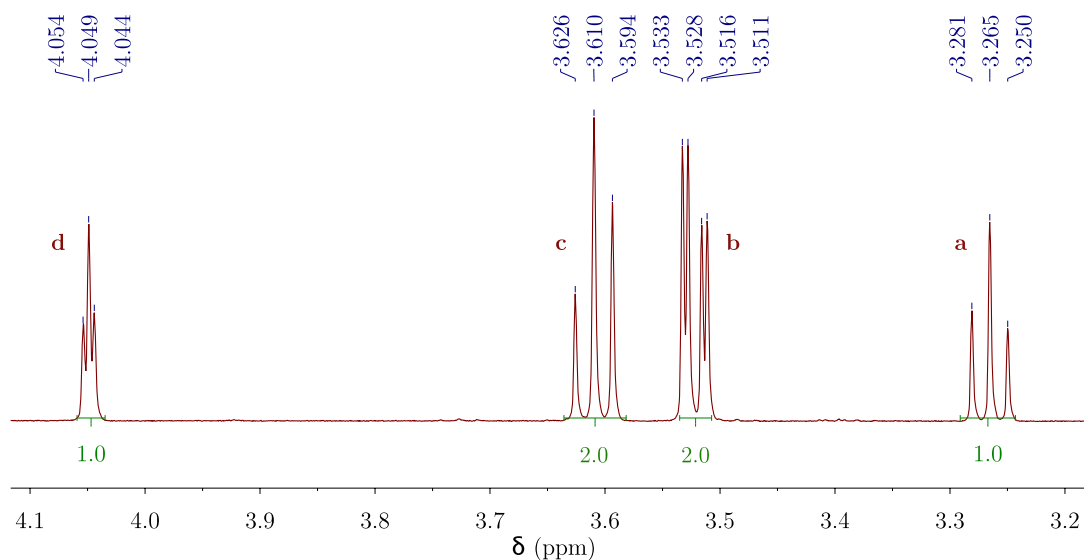


Ez a vegyületcsalád 9 különböző sztereoizomerből áll, az enantiomereket is beleértve.

2. **Rajzold le** az összes optikailag aktív sztereoizomer 3D szerkezetét!



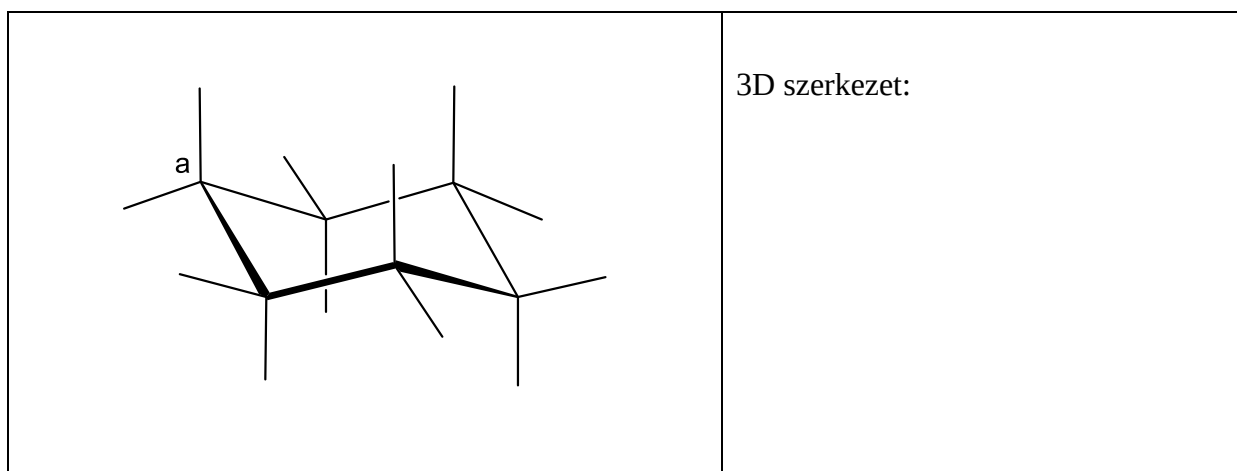
Az egyik specifikus inozitolt, a *myo*-inozitolt tanulmányozzuk a következőkben. Csak egyetlen egy kiemelten stabil székkonformere van, és a szerkezetét ^1H -NMR spektrumából kikövetkeztethetjük. A következő oldalon látható a 600 MHz-es készüléken, D_2O -oldatban felvett spektruma. Az ott láthatóakon kívül más, a vegyülethez tartozó jel nincs a spektrumban. Az integrálértékek a megfelelő jelek alatt találhatók.



3. **Add meg** a molekulaképletét annak a *myo*-inozitol származéknak, amely a vizsgált minta főkomponense, és megfelel a ^1H -NMR spektrumban megjelenő protonok számának!

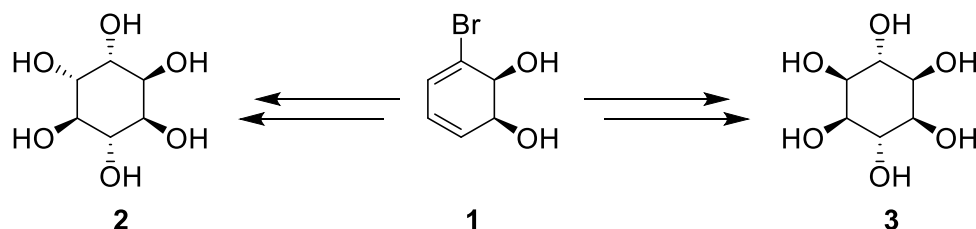
4. A proton jelek integráljainak alapján **add meg** a molekulában található tükörsík(ok) számát!

5. **Egészítsd ki** a legstabilabb *myo*-inozitol konformer perspektivikus képletét! Ezután minden hidrogénhez **rendeld hozzá** a megfelelő betűt (**a**, **b**, **c** vagy **d**) a fenti NMR spektrumból. Az **a** proton az alábbi ábrán az **a** betűvel megjelölt szénhez kell, hogy kapcsolódjon. **Rajzold le** a konformer 3D szerkezetét is!



Inozitolok előállítása

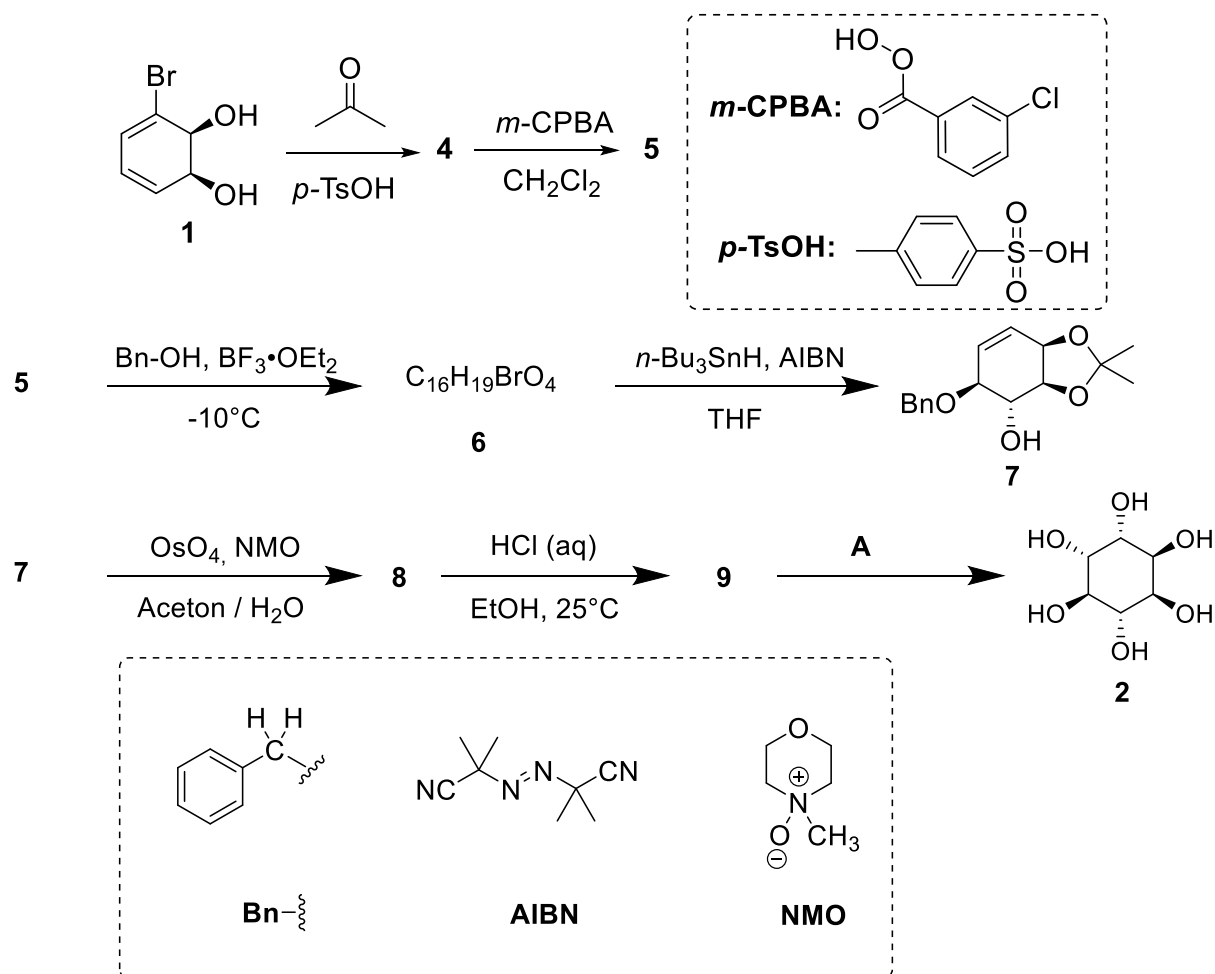
Gyógyászati célokra számos inozitol-foszfát ipari méretben is elérhető szintézisét oldották meg. A következőkben a **2** inozitol **1** brómdiolból kiinduló szintézisét fogjuk tanulmányozni.



6. **Válaszd ki** a helyes szerkezeti viszony(oka)t **2** és **3** között!

- ☐ enantiomerek
☐ epimerek
☐ diasztereomerek
☐ atropizomerek

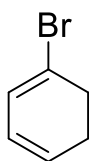
A **2** inozitolhoz az **1**-es vegyületből az alábbi 7 lépésben lehet eljutni.



7. **Rajzold le** a **4** vegyület 3D szerkezetét!

4

8. Az **5** vegyülethez vezető reakció a nagyobb elektronsűrűségű kettős kötésen játszódik le. Az alább látható 1-brómciklohexa-1,3-dién a **4** vegyület egy szerkezeti részlete. **Karikázd be** rajta a nagyobb elektronsűrűségű kettős kötést! Két külön rajzon **mutasd be** a bróm által okozott elektronikus hatásokat!



9. **Rajzold le** az **5** főtermékként keletkező diasztereomerének 3D szerkezetét!

5

10. **Hány** lehetséges sztereoizomere képződik az **5** vegyületnek, ha a szintézis enantiomertiszta **1**-ből indul ki?

11. Az **5** → **6** lépésben képződik egy másik termék (**6'**) azonos összegképlettel. **Rajzold le** **6** és **6'** 3D szerkezetét!

6

6'

12. **Rajzold le** a **8** és **9** főtermékként keletkező diasztereomereinek 3D szerkezetét!

8	9
---	---

13. **Válaszd ki** a 2-t eredményező lépésnek megfelelő **A** reakciókörülményeket!

- ☐ H₂, Pd/C
☐ K₂CO₃, HF
☐ HCOOH, H₂O
☐ BF₃·OEt₂

14. Ha az **1** vegyületben nem lenne bróm, a **2** egy másik sztereoizomeréhez jutnánk. Feltételezve, hogy a reakciósorban a regioszelektivitás nem változna és ugyanannyi ekvivalenset alkalmaznánk a reagensekből, mint a **2**-höz vezető szintézisben. **Rajzold le** a keletkező sztereoizomer 3D szerkezetét és **jelöld** **2**-vel való viszonyát!

- ☐ enantiomerek
☐ epimerek
☐ diasztereoizomerek
☐ atropizomerek

15. A **2** **1**-ből induló szintézise során **mely** lépés(ek) során történik védő-, illetve irányítócsoportok eltávolítása?

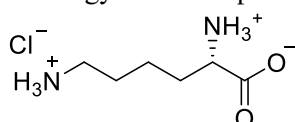
- ☐ **1** → **4**
☐ **4** → **5**
☐ **5** → **6**
☐ **6** → **7**
☐ **7** → **8**
☐ **8** → **9**
☐ **9** → **2**

T9 feladat 7%	Kérdés	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Össz
	Max	2	2	4	3	2	17	1	1	2	4	2	2	2	44
	Pont														

T9 feladat: A levobupivakain előállítása

I. rész

A helyi érzéstelenítő bupivacain (kereskedelmi neve: Marcaine) a WHO alapvető gyógyszerek listáján szereplő hatóanyag. Bár jelenleg ezt a hatóanyagot racém formában alkalmazzák, de bizonyított, hogy egyik enantiomere, a levobupivakain kevésbé szívkárosító, így biztonságosabb, mint a racém elegy. A levobupivakain előállítható a természetes aminosav L-lizinből.



L-lizin-hidroklorid

- Határozd meg** az L-lizin-hidroklorid kiralitáscentrumának abszolút konfigurációját, válaszodat **indokold** a szubsztituensek rangjának feltüntetésével!

Konfiguráció:	Rangsor: 1 > 2 > 3 > 4:
☐ R ☐ S	

- Az L-lizinben az L a relatív konfigurációt jelöli. **Válaszd ki** a helyes állítást:

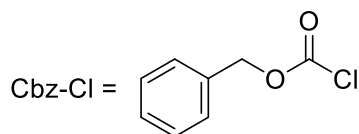
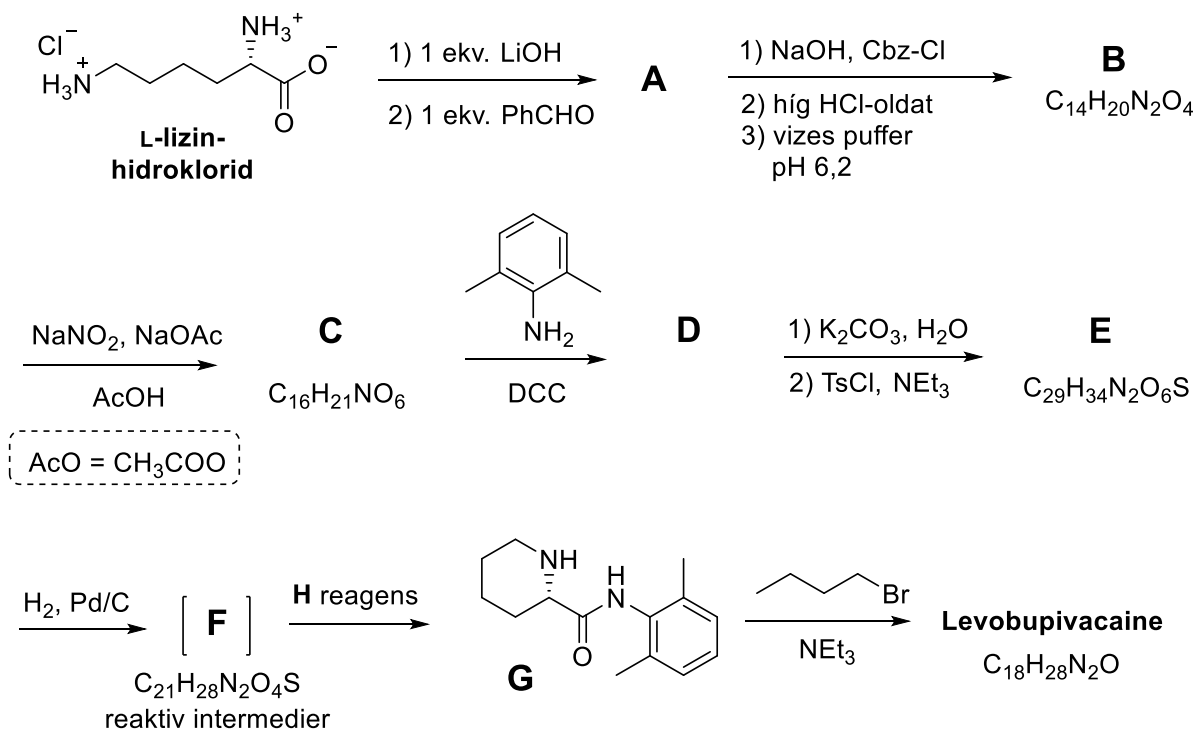
- ☐ Minden természetes L-aminosav balra forgató.
☐ A természetes L-aminosavak balra-, illetve jobbra forgatók is lehetnek.
☐ Minden természetes L-aminosav (S) konfigurációjú.
☐ Minden természetes L-aminosav (R) konfigurációjú.

Gyakran, az L-lizinnek csak az egyik aminocsoportját szeretnénk átalakítani. Cu^{2+} só és feleslegben lévő nátrium-hidroxid-oldat segítségével az egyik aminocsoport szelektíven maszkírozható. A komplex képződése után csak a nem komplexált NH_2 csoport marad reaktív.

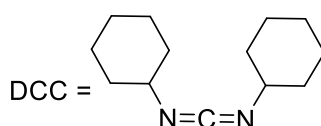
- Tekintettel arra, hogy az L-lizin kétfogú ligandum, és kettő koordinálódik belőle vizes hidroxid-oldatban egy Cu^{2+} ionhoz, **rajzold le** a komplex szerkezetét!

Komplex

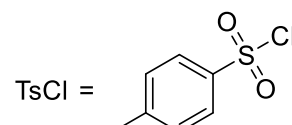
Szerencsére, az alább látható levobupivakain szintézisben ugyanaz az aminosó csoport lesz reaktív Cu^{2+} só jelenléte nélkül is.



(benziloxikarbonil-klorid)



(N,N'-diciklohexilkarbodiimid)



(p-toluolszulfonil-klorid)

Innentől kezdve használhatod a fenti ábrán lévő rövidítéseket.

4. **Rajzold le** az **A** vegyület szerkezetét, a megfelelő sztereokémiát is jelölve!

A

5. Az L-lizin átalakítása **A**-vá (**válaszd ki** a megfelelő válasz(oka)t):

- ☐ egy enantioszelektív reakció.
☐ egy enantiospecifikus reakció.
☐ egy regioszelektív reakció.

6. **Rajzold le** a **B–F** vegyületek szerkezetét, a megfelelő sztereokémiát is jelölve!

B $C_{14}H_{20}N_2O_4$	C $C_{16}H_{21}NO_6$
D	E $C_{29}H_{34}N_2O_6S$
F $C_{21}H_{28}N_2O_4S$	

7. A **C** → **D** átalakításban mi a DCC szerepe?

- ☐ Az aminocsoport védőcsoportja.
- ☐ A hidroxilcsoport védőcsoportja.
- ☐ Aktiváló reagens az amidkötés kialakításához.

8. A TsCl-et azért használjuk az előállítás során, hogy végrehajtható legyen:

- ☐ egy aminocsoport nukleofil szubsztitúciója.
- ☐ egy aminocsoport elektrofil szubsztitúciója.
- ☐ egy hidroxilcsoport nukleofil szubsztitúciója.
- ☐ egy hidroxilcsoport elektrofil szubsztitúciója.

9. **Jelöld be** az összes olyan reagenst, amelyet **H** reagensként használhatunk:

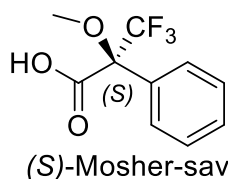
- | | |
|---|---|
| ☐ híg HCl-oldat | ☐ Zn/HCl |
| ☐ K ₂ CO ₃ | ☐ H ₂ SO ₄ |
| ☐ híg KMnO ₄ -oldat | ☐ híg NaOH-oldat |
| ☐ SOCl ₂ | ☐ PCl ₅ |

10. **Rajzold le** az levobupivakain szerkezetét, a megfelelő sztereokémiát is jelölve!

Levobupivakain C₁₈H₂₈N₂O

II. rész

A levobupivakain előállításához enantiomer tiszta L-lizin szükséges. Egy általános módszer az aminosavak enantiomertisztaságának meghatározására az, hogy amiddá alakítjuk őket Mosher-savval (az (S)-izomer szerkezete alább látható).



11. **Rajzold le** annak az aminnak a szerkezetét, ami az (S)-Mosher-sav és az L-lizin α-aminocsoportjának reakciójában keletkezik! Világosan jelöld a sztereokémiát mindegyik kiralitáscentrumnál!

12. **Hány termék** keletkezik, ha racém lizint reagáltatunk (S)-Mosher-savval (úgy, hogy csak a lizin α-aminocsoportja reagál)?

- | |
|--|
| ☐ Két diasztereomer. |
| ☐ Négy diasztereomer. |
| ☐ Két enantiomer racém elegye. |
| ☐ Négy vegyület: két enantiomer és két diasztereomer. |

13. **Melyik** módszerrel/módszerekkel lehet számszerűleg meghatározni a lizin enantiomertisztaságát a Mosher-savas származékképzés után?

- | |
|---|
| ☐ NMR spektroszkópia. |
| ☐ Folyadékkromatográfia. |
| ☐ Tömegspektrometria. |
| ☐ UV-látható spektroszkópia. |