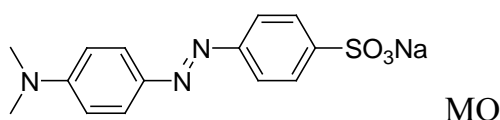


SECTION I. ANALYTICAL CHEMISTRY

Problem 1

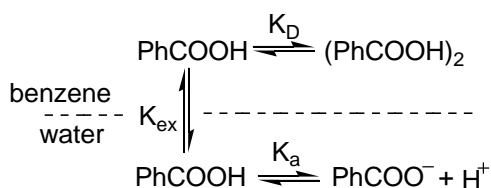
A víz aktív klórtartalmát jodometriás titrálással vagy metilnarancssal (MO) titrálva lehet meghatározni. Az első módszerrel vizsgálva egy 100 ml-es vízmintát 0.5 g KI-dal és pH 4.5-ös acetátpufferrel keverjük össze. A kivált jódot 0.005 M Na₂S₂O₃ oldattal titráljuk. Az MO titrálásban 2-3 csepp 5 M HCl-at adunk a 100 ml mintához, és ezt titráljuk 0.005%-os MO oldattal. A festék a titrálás során elszíntelenedik és a végpontot a rózsaszín megjelenése jelzi.



1. Hogy lehet a metilnarancsot előállítani N,N-dimetilanilinből, szulfanilsavból és szervesetlen reagensekből? Add meg a megfelelő reakciók egyenletét.
2. Miért végezzük a jodometriás titrálást pH 4.5-nél és nem erősen savas vagy lúgos közegben? Add meg a mellékreakciók egyenletét.
3. Írd fel a klór meghatározásának reakcióegyenleteit a két megadott módszer esetében. Tudjuk, hogy a 100 ml, 1 mg/l klórtartalmú minta vagy 0.56 ml nátrium-tioszulfátot vagy 4.61 ml MO-t fogyasztott, és hogy az MO és a klór reakciójának egyik terméke a molekuláris nitrogén.
4. A két módszer egyike a **szabad** aktív klór meghatározására (a Cl₂, HClO és ClO⁻ együtt, klór formájában), a másik az összes aktív klór meghatározására jó (szabad klór + az úgynevezett klóramin klór).
 - a. Melyik módszer (a jód vagy az MO) használható a szabad klór és melyik az összes klór meghatározására? Az MO és oxidációs termékeinek redox potenciálja magasabb, mint a I₂/2I⁻ páré.
 - b. Milyen típusú vegyületek tartalmazhatnak klóramin klórt? Írd fel olyan reakciók vázlatát, amelyekben ezek a vegyületek a tisztítatlan víz klórozása során keletkezhetnek.
 - c. Vezesd le a klóramin klór mennyiségének (mg/l egységben) meghatározására szolgáló képletet a fogyott Na₂S₂O₃ és MO oldat térfogatát használva (persze két eltérő 100 ml-es vízminta esetére értendő a fogyás).

Problem 2

A benzoésav extrakciójának állandója vízből benzolba K_{ex} , a benzoésav savi állandója vízben K_a . A szerves fázisban a benzoésavból dimerek képződnek K_D dimerizációs állandóval.



1. Rajzold fel a benzoésav dimerének szerkezetét.
2. Írd fel a K_{ex} , K_a és K_D kifejezéseit (használt az "aq" és "o" indexet a vizes és szerves fázisra).
3. Melyik anyag hozzáadása fogja az extrakció fokát növelni: H_2SO_4 , HCl , NaOH , H_2O ?

Az egyensúlyi állandó meghatározására három kísérletet végeztek. Benzoésavat ráztak ki 0.100 M vizes oldatból ($V_a = 100 \text{ mL}$) benzollal, aztán az oldat pH-ját megmérték. Az eredmények:

Kísérlet	Benzol térfogat, $V_0, \text{ mL}$	pH
1	0.00	2.61
2	50.0	2.73
3	100	2.80

4. Számítsd ki a K_{ex} , K_a , K_D állandókat.
5. Számítsd ki a benzoésav extrakciójának fokát (az extrahált sav arányát) azonos térfogatú benzol esetén (a 3. kísérlet). Ha nem kaptál legalább egy állandót az előző kérdésben, használd a klórbenzoésav értékeit: $K_a = 1.02 \cdot 10^{-4}$, $K_{ex} = 1.74$, $K_D = 2.23$, az **5 – 7** kérdésben.

Sósavat adtak a vizes oldathoz, hogy elérje a 0.1 M koncentrációt.

6. Hogy változna az azonos térfogatú extrakció foka a sav hozzáadása után? A vizes oldatba (100 mL) 0.1 M PhCOOH van és 0.1 M HCl ; a HCl nem extrahálódik a benzolba.
7. Mi a minimális benzoltérfogat, amivel a benzoésav 90%-a kiextrahálható 0.100 M HCl -t tartalmazó vizes oldatból?

3. feladat

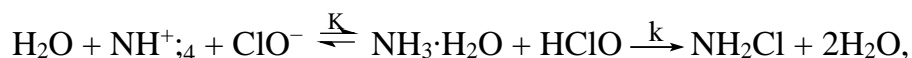
Kálium-hidroxid és kálium-karbonát keverékét tartalmazó oldatból (**A** oldat) vettek mintát ($V_A = 10.00$ ml), és 0.1000 M HCl oldattal titrálták metilnarancs jelenlétében (az indikátor savi állandója $10^{-4.4}$). A fogyás $V_1 = 14.40$ ml volt (titrálás **1**). Az **A** oldat ugyanekkora mintájának titrálására fenolftalein mellett (az indikátor savi állandója $10^{-8.6}$) $V_2 = 12.15$ ml 0.1000 M HCl fogyott (titrálás **2**). A szénsavra: $K_{a1} = 10^{-6.3}$, $K_{a2} = 10^{-10.3}$.

1. Írd fel a titrálások közben lejátszódó reakciók ionos egyenleteit. Számítsd ki a KOH és a karbonát koncentrációját az **A** oldatban.
2. CO_2 áramot vezettek át 5.00 ml **A** oldaton, majd a kapott oldatot HCl-lel (0.1000 M) titrálták fenolftalein mellett, a fogyás 2.08 ml volt.
 - a) Határozd meg a CO_2 átvezetése után kapott oldat összetételét.
 - b) Számítsd ki az oldatban megkötött CO_2 mennyiségét.
3. 15.00 ml 0.1000 M HCl-oldathoz az **A** oldat 10.00 ml-es mintáját adták, a kapott oldatot reflux alatt kiforralták, majd lehűtés után a kapott oldatot metilnarancs mellett az **A** oldattal titrálták. Számítsd ki mennyi **A** oldat fogyott ebben a titrálásban.
4. 0.1000 M HCl egy mintáját ($V_{\text{HCl}} = 10.00$ mL) gyorsan, fenolftalein mellett megtitrálták az **A** oldattal. Mennyi volt a fogyás? Add meg a számoláshoz használt képletet. A CO_2 oldhatósága vízben, szobahőmérsékleten 0.045 M.

SECTION II. PHYSICAL CHEMISTRY

Problem 1

Az NH_2Cl keletkezésének reakciója kétlépéses mechanizmussal írható le:



azt is tudjuk, hogy az egyensúly gyorsan beáll. Sokáig azt gondolták, hogy a látszólagos sebességi állandó (k_H) nem függ a pH-tól és a $k_{\text{H}}^0 = kK$ összefüggés megadja ha nem megsavanyított kezdeti NH_4^+ és ClO^- oldatokat használnak. De savanyított és lúgosított oldatokat használva megkapták a k_H pH függését (a táblázatban).

pH	6	7	8	9	10	11
$k_H, \text{l}/(\text{mol} \cdot \text{min})$	$2.11 \cdot 10^{-3}$	$1.89 \cdot 10^{-2}$	$8.94 \cdot 10^{-2}$	0.109	$3.25 \cdot 10^{-2}$	$3.89 \cdot 10^{-3}$

- Vezesd le a sebességi egyenletet, határozd meg az összetevőkre vonatkozó reakciórendeket és mutasd meg, hogy a k_{H}^0 nem függ a pH-tól. Vedd észre, hogy a sebességi egyenletben nem szerepel a H_2O .
- Számítsd ki az NH_4^+ disszociációállandóját (K_N), és a HClO disszociációállandóját (K_{Cl}) valamint a K egyensúlyi állandót az alábbi táblázat adatait használva.

oldott speciesz	NH_4^+	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	HClO	ClO^-	H^+	H_2O
$\Delta H_{\text{f}}^0, \text{kJ/mol}$	-133	-366	-121	-107	0	-286
$S^0, \text{J/mol} \cdot \text{K}$	111	179	146	42	0	70

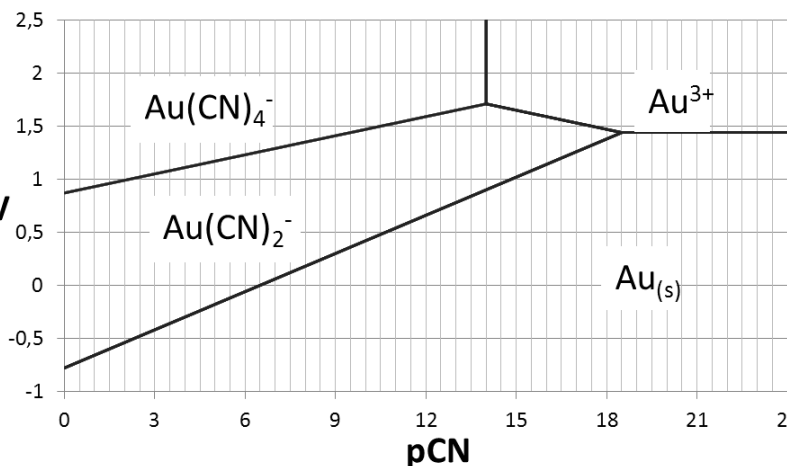
- Az NH_4^+ és a HClO disszociációállandóit figyelembe véve vezesd le a sebességi egyenletet és mutasd meg, hogy a k_H függ $[\text{H}^+]$ -től, de a reakciórend nem változik.
- Számítsd ki k -t pH = 8 és 9 esetére és mutasd meg, hogy nem függ a $[\text{H}^+]$ -től.
- Számítsd ki a pH-t az $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+ + \text{ClO}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HClO}$ egyensúlyi oldatában és a k_H értékét ezen a pH-n (a kezdeti koncentrációk megegyeznek).
- Rajzold fel az $\lg k_H = f(\text{pH})$ görbét. Határozd meg azt a pH-t, ahol $k_H = \text{max}$. Határozd meg ezt a k_H értéket.

Problem 2

A clear brain is more precise than any gold (popular wisdom)

Az arany cianidos extrakciójának módszerét egy orosz dolgozta ki. A kőzetet 0.001 M kálium-cianiddal kezelik levegő jelenlétében. Az arany oldatba kerül. A diagram az arany termodinamikailag stabil formáját mutatja az oldat adott redox potenciálja E

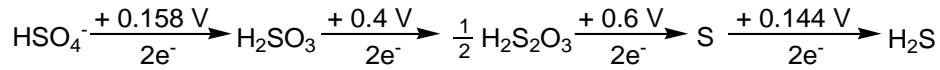
(standard hidrogénelektrodhoz viszonyítva) és a cianid koncentrációjának függvényében $-\lg[\text{CN}^-] = \text{pCN}$ 298.15K-en. A vonalak mellett az aranytartalmú részecskék koncentrációja azonos (1 M) egyensúlyban.



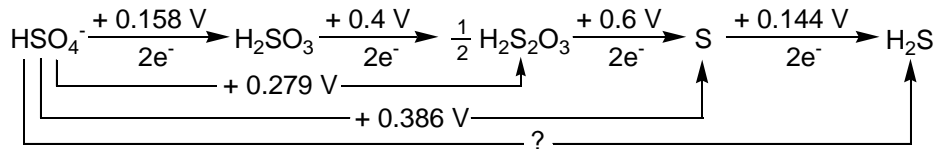
1. Miért függőleges az $\text{Au}^{3+}/\text{Au}(\text{CN})_2^-$ határ a diagramon? Válaszd ki a helyes választ a válaszlapon.
2. Számítsd ki az $\text{Au}(\text{CN})_4^-$ komplex stabilitási állandóját a diagram segítségével.
3. Számítsd ki az $\text{Au}^{3+} + 2\text{CN}^- + 2e^- = \text{Au}(\text{CN})_2^-$ félreakció potenciálját azonos Au^{3+} és $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ koncentráció mellett (azaz a $\text{Au}^{3+}/\text{Au}(\text{CN})_2^-$ határnál) $\text{pCN} = 16$ esetén. Az $E^0(\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+) = 1.41 \text{ V}$, $\beta_2(\text{Au}(\text{CN})_2^-) = 10^{38}$.
4. Írd fel a cianidos módszerrel történő aranyoldás bruttó egyenletét, az tekintve hogy az oldat bázisos és +1 állapotú arany keletkezik.
5. A kapott oldatból az aranyat az **X** fém segítségével választják le. Számítsd ki, hogy melyik fém képes (Fe, Ni, Zn) az arany komplexet fém arannyá redukálni. Először írd fel ehhez a M^{n+}/M^0 pár redox potenciálját a $[\text{CN}^-]$ függvényeként, számításba véve, hogy a cianidkomplexek koncentrációja 0.01 M. A stabilitási konstansok logaritmusai ($\lg\beta$): $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, 43.9; $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, 16.9; $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, 31.3. A fémionok redukciójának potenciálja E^0 , V: Fe^{3+}/Fe , -0.037; Zn^{2+}/Zn , -0.76; Ni^{2+}/Ni , -0.25.
6. Azonosítsd melyik a hátról az **X** fém, ha annak esetében a legnagyobb az arany reakciójának hajtóereje.

3. feladat

A Latimer-diagramokban tömören szerepel egy elem különböző formáinak standard redox potenciálja. Kénvegyületek, pH = 0 és 298K esetére a Latimer-diagram.



A diagram megadja a standard potenciálokat, pl. $E_{\text{HSO}_4^-/\text{H}_2\text{SO}_3}^0 = +0.158 \text{ V}$, $E_{\text{H}_2\text{SO}_3/\frac{1}{2}\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3}^0 = +0.4 \text{ V}$, stb. Bármelyik párra kiszámolható a potenciál a diagram alapján.

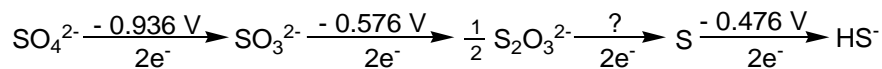


1. Írd fel a HSO_4^- savas közegben lejátszódó redukciójának elektródreakcióként megadott egyenletét, ha H_2SO_3 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, S, illetve H_2S a termék.
2. Számítsd ki $E_{\text{HSO}_4^-/\text{H}_2\text{S}}^0$ -t a $E_{\text{HSO}_4^-/\text{H}_2\text{SO}_3}^0$ és $E_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}}^0$ potenciálok segítségével
3. Fel lehet-e a Cu-t ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.337 \text{ V}$) oldani H_2SO_4 oldatban pH = 0 és 298 K esetén?

Mi lenne a H_2SO_4 redukciójának predomináns terméke?

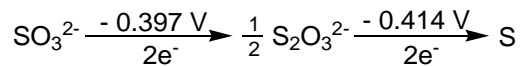
4. A tiokénsav ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$) instabil savas közegben. Számítsd ki a $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ diszproporciójának (S és H_2SO_3 a termék) szabadentalpiaváltozását.

A tioszulfátok sokkal stabilabbak bázisos közegben, hisz a pH jelentős mértékben befolyásolja a standard potenciálokat. A Latimer-diagram pH = 14 esetén:



5. Számítsd ki a $E_{\frac{1}{2}\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}}^0$ potenciált pH 14 esetén. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -re: $K_{a1} = 0.251$, $K_{a2} = 0.0191$.

Egy taskenti laborban 2008 áprilisában találtak egy jól lezárt üvegben egy oldatot. A felirat: "1 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 1 mM NaOH, 05.09.2007". pH = 11 esetében:



6. Becsüld meg a $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ koncentrációját ebben az oldatban, ha diszproporció teljes.

SECTION III. INORGANIC CHEMISTRY

1. feladat

Az **A** nemfémes elem 9.30 g-ját tartalmazó 100 ml vizes szuszpenziót oxidáltak 12°C-on 9.10 g NaClO₂-dal. Gázfejlődés nem volt. A visszamaradó **A**-t 12 g aktív szénrel adszorbeáltatták, miközben a szén tömege 51.6%-kal nőtt. A kapott oldathoz NaOH-t adva a **B** sót kapták pH = 11.0 esetén, a **C** sót pedig pH = 5.0 esetén. A sók oldatából savas oszlopon végzett ioncserével a **D** "dihidrát" kapható meg 5°C-on. Az **E** sav a **D**-t P₂O₅ felett tartva kapható meg (pK₁ = 2.2, pK₂ = 2.8, pK₃ = 7.3, pK₄ = 10). Az **E** még 5°C-on is először az **F** savvá izomerizálódik, aztán diszproporcionálódik a **G** és **H** dipolisavakká. Az **E** megsavanyított oldatban hidrolizál és a **J** és **K** monosavak keletkeznek. A **J** ugyanahhoz az izopolisav-családhoz tartozik, mint **G**, **K** viszont ugyanahhoz az izopolisavcsaládhoz tartozik, mint **H**.

1. Írd fel a ClO₂⁻ redukciójának ioneqnyenletét. Azonosítsd az **A** nemfémet, és számold ki moláris tömegét.
2. Számítsd ki az **E** sav anionjainak mólszázalékos arányát (α) pH = 11.0 és 5.0 esetében és határozd meg, hogy melyik anion kerül be a **B** és **C** sókba.
3. Azonosítsd az **E** savat és **B** és **C** sóit, ha a **B** só 21.40% Na-ot tartalmaz, és 41.86% H₂O-t veszít dehidratációjá során anélkül, hogy az IR spektruma az anionra jellemző tartományban megváltozna. A **C** só 34.40% H₂O-et veszít dehidratációkor.
4. Add meg a "dihidrát" **D** képletét, ha ugyanaz az anion van benne, mind a **C** sóban. A kationban a H–O–H kötősszög 116° és az IR-spektrumában van egy sáv $\nu = 1715 \text{ cm}^{-1}$ -nél (a H₂O-ben a kötősszög H–O–H kisebb, mint 110° és $\nu = 1620\text{-}1660 \text{ cm}^{-1}$).
5. Rajzold fel az **E** és **F** savak szerkezeti képletét, ha az **E** ¹H NMR-spektrumában egy szinglett (12 ppm) van, az **F** spektruma– szinglett (12 ppm) és dublett (6.8 ppm). Az ^xA NMR-spektrumokat tekintve az **E** sav savanyú sójánál egy jel van, az **F** sav savanyú sójánál pedig két jel a következő spin-spin csatolási állandókkal(J): 17 és 620 Hz. A J_{A–A} csatolási állandó= 400-500 Hz, és a J_{H–A=O} = 500-750 Hz.
6. Írd fel a reakciókat és add meg a **G**, **H**, **J** és **K** savak képletét. **G**-ben és **J**-ben az **A** magasabb oxidációs állapotban van, mint a **H**-ban és **K**-ban.
7. Rajzold fel **G**, **H**, **J** és **K** szerkezeti képletét.

Problem 2

A tiszta **A**-t (színtelen, illékony folyadék, forráspont 42°C) 1889-ben állították elő, mint az **Y** fém és az **X** biner gáz 0°C-on végzett kölcsönhatásának termékét. Az anyag előállítása az új vegyületsalád élénk kutatása előtt nyitotta meg az utat. Az **A** analógjait más fémekkel is előállították erőteljesebb körülmények között: a folyékony **B** és a szilárd **C** volt ilyen.

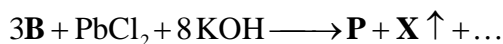
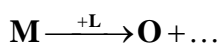
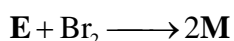
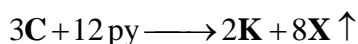
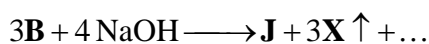
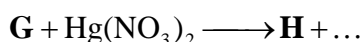
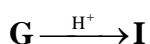
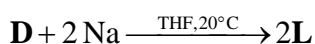
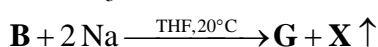
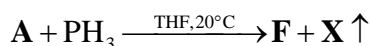
Mint ahogy később kiderült a direkt reakció nem alkalmas a vegyületsalád legtöbb tagjának előállítására. Ezért a **D** vegyületet a szilárd **V** anyagból trietilalumínium és az **X** gáz segítségével lehet előállítani alumínium-klorid jelenlétében. Az **E**-t pedig a magasabb **W** oxid és **X** reakciójával.

	A	B	C	D	E	V	W
Moláris tömeg, g/mol	170.71	195.85	341.87	389.88	652.41	125.94	484.41
Fém tartalom, %	34.39	28.52	34.48	28.18	57.08	43.62	76.88

1. Add meg **A – E**, **V**, **W**, **X** képleteit.

A fent említett vegyületek néhány specí reakcióját adja meg az ábra

:



2. Azonosítsd az anyagokat, ha tudjuk, hogy az **I** egy pszeudosav, a **K**-ban a fém két oxidációs állapotban és eltérő koordinációs környezetekben van. A fém tömegtörtje a **J** anionjában 35.22%. A **P** anionjának síkháromszöges a szerkezete.

Az **A – E** vegyületek hajlamosak klaszterekké összeállni. Például a **C** és a kloroform reakciójában a **Q** keletkezik, ami nem tartalmaz klórt. A **Q** képlete $\text{M}'_3\text{X}_9\text{L}'$ -ként jellemezhető. Az M' tömegtörtje ebben 40.02%. **C**-t melegítve az **R** tetraéderez klasztert adja, amiben a fém tömegtörtje 41.23%.

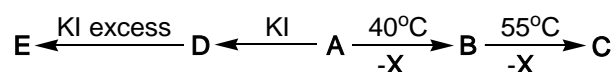
3. Válaszd ki a fémklaszter legpontosabb definícióját a válaszlapon.

Írd fel **Q** és **R** képletét.

Problem 3

Az **A** fehér sóból (ami biner vegyület) 3.109 g-ot 40°C-on melegítve 2.754 g keletkezik a **B** sóból és a sárgászöld, erőteljes szagú **X** gáz keletkezik. A **B** só további hevítése 55°C-on 2.577 g **C** só és az **X** gáz keletkezésével jár.

Az **A** só elég erős oxidálószer és a kálium-jodiddal redox reakcióban vesz részt. A reakció terméke a fekete **D** vegyület, ami a kiindulási **A** sónál 1.884-szer nehezebb. A **D** só kálium-jodid feleslegével redox reakcióban reagálva az **E** komplex sót adja. Ebben az **E** sóban az anion szerkezete azonos a **B** só anionjával.



1. Azonosítsd az összes ismeretlen vegyületet **A – E**, **X**, ha tudjuk, hogy az **A**, **B** és **C** sókban mind más az anion.
2. Írd fel az összes megemlített reakció egyenletét.
3. Rajzold fel a **B – E** sók anionjainak szerkezeti képletét.

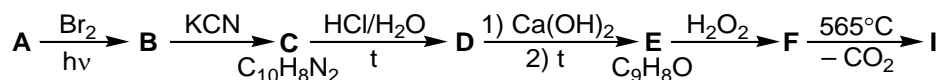
Az **A** só fémjének kvalitatív azonosítására a nátrium-karbonáttal mutatott reakció szolgál, amiben vörösbarna csapadék keletkezik. A fém kvantitatív meghatározása során nátrium-tioszulfáttal redukálják, majd a tioszulfát feleslegét jóddal visszatitrálják.

4. Írd fel a fém kvalitatív és kvantitatív meghatározására szolgáló reakciók egyenleteit.
5. Adj példát olyan kationra, ami megakadályozhatja a fém azonosítását a fenti kvalitatív azonosítás segítségével.

SECTION III. ORGANIC CHEMISTRY

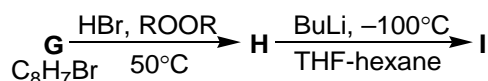
Problem 1

A C_8H_8 (**I**) szokatlan szerkezetű szénhidrogént, az **A** aromás szénhidrogénből ($w_C = 90.6\%$) állították elő az ábra szerint:



1. Írd fel **A** – **F** és **I** szerkezeti képletét, ha tudjuk, hogy az **I** 1H NMR spektrumában három jelcsoport van 2:1:1 relatív intenzitással.

I előállítható **G**-ből is egy kétlépéses eljárással:

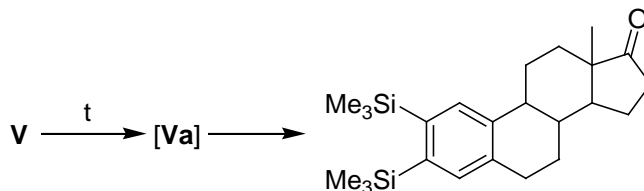


2. Rajzold fel **G** és **H** szerkezeti képletét.

Hevítés hatására **I** az **Ia** vegyületté izomerizálódik, ami nagyon instabil. Ennek ellenére a képződését bebizonyították Diels-Alder adduktját (**II** vegyület) izolálva. A reagens a fumársav (*E*-buténdisav) dinitrilje volt. Ennek vagy más csapdázó anyagnak a távollétében, **Ia** dimerizálódik és kétféle dimert, **III**-at és **IV**-et ad (az utóbbi Diels-Alder reakció terméke).

3. Írd fel az **Ia**, **II**, **III**, és **IV** szerkezeti képletét, ha tudjuk: a **IV** molekulájában egy kiralitáscentrum van; **III** nem reagál híg vizes $KMnO_4$ oldattal $0^\circ C$ -on semleges közegben, de $KMnO_4$ -gyel savas közegben melegítve a **III** és az **I** ugyanazt a terméket adja.

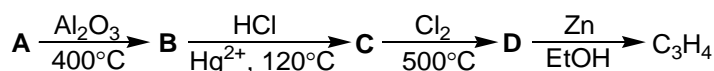
Az **I** legtöbb származéka izomerizálódni képes olyan stabil köztitermékékké, amelyek Diels-Alder cikloaddíciókban vehetnek részt különféle telítetlen molekulákkal. Ezt a szteroidok szintézisében sikerrel használták:



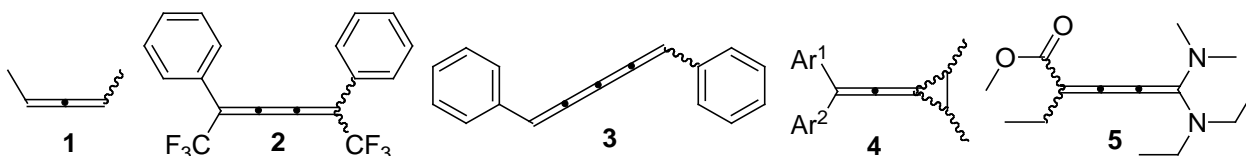
4. Határozd meg **V** és **Va** szerkezetét, ha tudjuk, hogy **Va** az **Ia** származéka.

Problem 2

A kumulének a $R^1R^2C(=C)_n=CR^3R^4$ általános összegképletnek megfelelő anyagok. A legegyszerűbb kumulén, az allén ($n = 1$) – az alábbi ábra szerint szintetizálható:



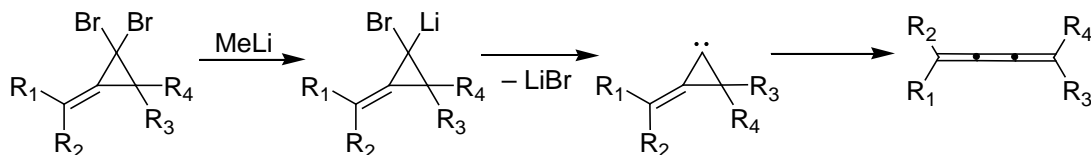
1. Írd fel az **A – D** vegyületek szerkezeti képletét, ha tudjuk, hogy **A** egy gyakran használt oldószer (összegképlete C_3H_6O) és **B** fémsókat képezhet.



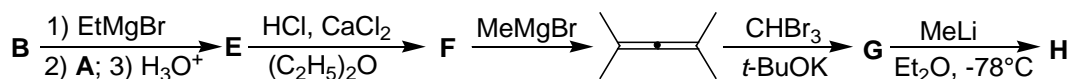
2. A kettős kötések számától függően a szubsztituált kumuléneknek vagy geometriai izomerjeik vagy enantiomerjeik lehetnek. Válaszd ki, hogy az **1 – 4** vegyületek milyen izomériát mutatnak.

3. Az **5** vegyület nem szeparálható két izomerként. Magyarázd ezt meg szerkezeti képlet(ek)et felírva és az elektronsűrűség-eloszlásokat felhasználva.

A kumulált kettős kötések száma az ábrán mutatott reakcióssal növelhető:

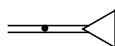


Alább a tetrametil-szubsztituált [2] és [3] kumulének szintézise látható:

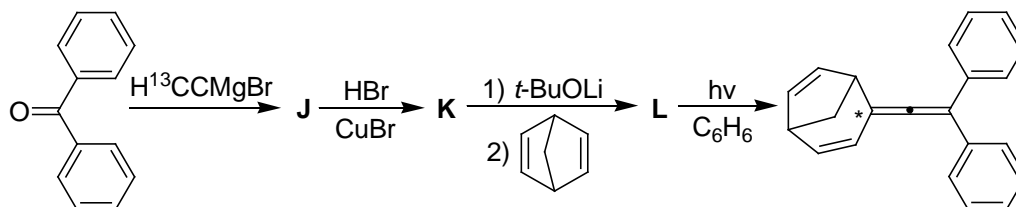


4. Írd fel az **E – H** vegyületek szerkezeti képletét.

A vinilidenciklopropán (VDCP) származékok igen reaktív szerves vegyületek, amelyekben allén és ciklopropán csoport is van (a VDCP szerkezeti képlete:).



Ezeket intenzíven kutatják, mert képesek mindenféle vázátrendezésre besugárzás, katalizátorok és minden más hatására. Ezeket az átrendeződéseket komplex molekulák szintézisére is használják, és a mechanizmusaik is extra érdekesek. Alább látható egy VDCP származék (az **M** vegyület) szintézisének sémája. Ez fotoiniciált reakcióban olyan átrendeződést csinál, amiből kijön a végtermék. A ^{13}C izotópot csillag * jelöli.

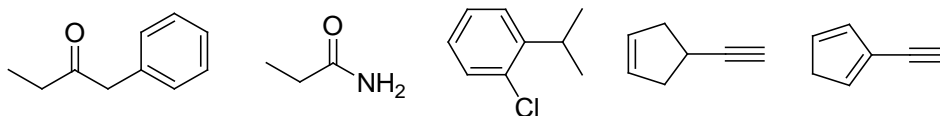


5. Írd fel a **J – L** vegyületek szerkezeti képletét.

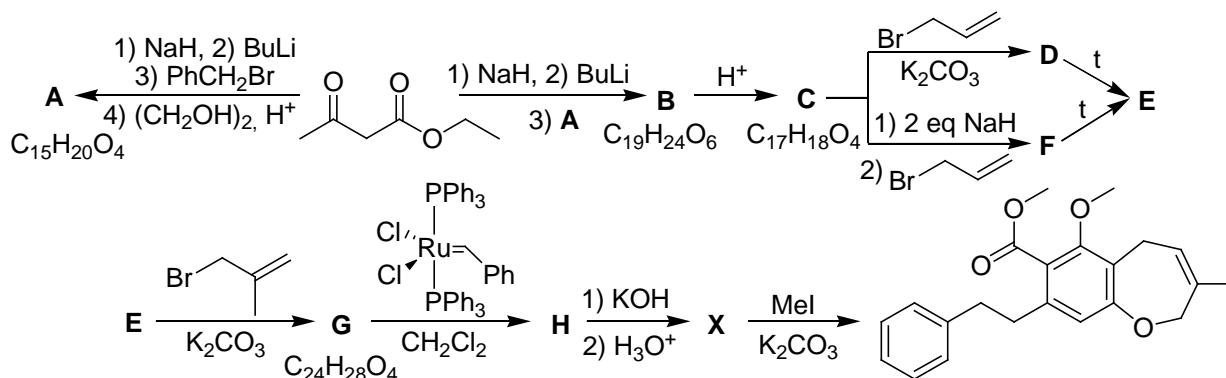
Problem 3

A kondenzációs reakciók igen fontosak, mert lehetővé teszik, hogy komplex szénhidrogénláncokat építsünk fel egyszerűbb molekulákból. A kondenzációkat gyakran bázisokkal inicializálják; a kapott anion aztán egy elektrofillal reagál.

1. Írd fel azon anionok szerkezetét, amelyek ezekből a molekulákból NaH-val kezelve képződnek:



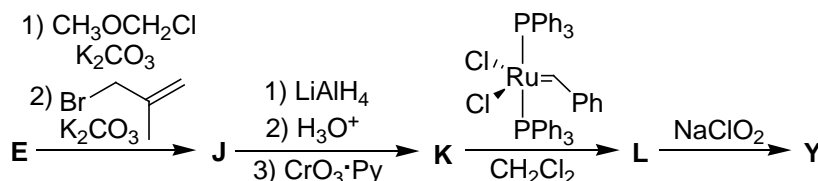
Az utóbbi években a dianionokat is széles körben használják. Ez lehetővé teszi a lehetséges termékek körének kiterjesztését olyan vegyületekre is, amelyeket a szokásos kondenzációkkal nemigen lehetne megcsinálni. A dianionoknak nagyon jó a reaktivitása és a regioszelektivitása is magas általában. Amikor elektrofilekkel reagálnak, kizárólag a kevésbé stabil anionos hely vesz részt a reakcióban. Például a radulanin H szintézise során három lépésben (az **A**, **B**, és **F** képződése) is dianion képzése jelenik meg, az végtermék maga bioaktív természetes vegyület.



2. Írd fel az acetecetészter ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) dianionjának szerkezeti képletét.

3. Fejtsd meg az **X** vegyület szintézisének sémáját, ha tudjuk, hogy: a) a **C** vegyületnek 7 aromás hidrogénje van; b) a **D** és **E** vegyületről bebizonyították, hogy bennük van intramolekuláris hidrogénkötés, az **F**-ben pedig nincs; c) a **D** és **F** melegítésre könnyen átalakul Claisen átrendeződéssel **E**-vé.

A Radulanin E-t (**Y**, az **X** izomerje), az **E** vegyületből kapták:

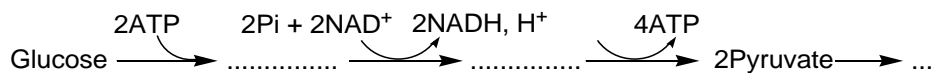


4. Írd fel a **J** – **L** és **Y** vegyületek szerkezeti képletét.

SECTION V. LIFE SCIENCES AND POLYMER CHEMISTRY

1. feladat

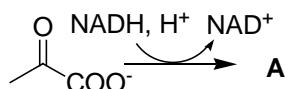
A piroszőlősavhoz ($\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H}$) vagy az anionjához (a piruváthoz) vezető glikolízis a szénhidrátok lebontásának fő útvonala (ATP az adenozin-5'-trifoszfát, NAD^+ és a NADH a nikotinamid-adenin-dinukleotid oxidált és redukált formája).



Anaerob körülmények között a glikolízis az erjedési folyamatok első lépése. A bioszintézisek során többféle termék keletkezhet a piruvátból.

1. A legismertebb az etanolos erjedés. Írd fel a glükóz etanolos erjedésének reakcióegyenletét.
2. Számítsd ki a bor glükóztartalmát, ha kezdeti mustban a cukortartalom 25 g volt 100 ml-ben, és az erjesztő élesztők elpusztulnak, ha az alkohol tömegszázaléka eléri a 12%-ot. Vedd az oldatok sűrűségét 1 g/cm^3 -nek.

A glükóz egy másik anaerob átalakulása ez emberben is fellelhető:

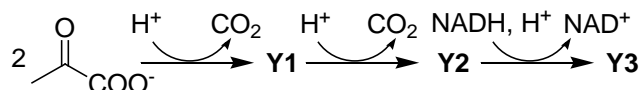


3. Azonosítsd **A**-t.
4. 1 mol glükóz teljes oxidációja O_2 jelenlétében 38 mol ATP-t ad. Vesd össze ennek a folyamatnak a hatékonyságát a glükóz **A**-vá alakulásával.

Egy másik erjedést az *E. coli* sejtjeiben találtak:



Bizonyos aerob baktériumokban a piruvát átalakulásában az **Y3** szimmetrikus termék keletkezik (két kiralitáscentrummal) az alábbi séma szerint megadott reakciósorban ([O] oxidálószer, [H] redukálószer a későbbiekben):



5. Azonosítsd **X1**-et és **X2**-t, ha ezekben a szénatomok száma azonos.
6. Azonosítsd **Y1** – **Y3**-at.
7. Írd fel a glükóz bomlásának bruttó egyenletét az utóbbi esetre, ha etanol keletkezik **Y3**-mal együtt.

A kozmaolajok az erjedés melléktermékei. A telített **Z** alkohol (C₅H₁₂O) a **W** metabolitból (C₆H₁₃NO₂) keletkezik az (1) reakcióegyenlet szerint, és a kozmaolajok fontos komponense. **K** és **L** biner vegyületek.



8. Azonosítsd **K**-t és **L**-et.
9. Azonosítsd, hogy milyen anyagok közé tartozik **W**, és javasolj egy lépésenkénti mechanizmust a **Z** bioszintézisére. A **Z** három lépésben keletkezik **W**-ből.
10. Négy jel van a **Z** ¹³C NMR spektrumában. Következtess ki **Z** és **W** szerkezeti képletét.

Problem 2

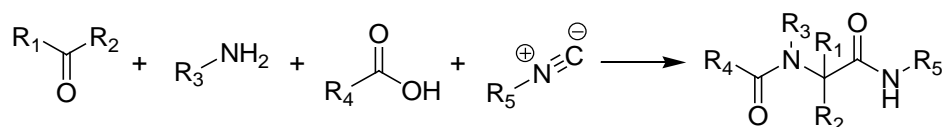
A szkleroglukan (SG) egy poliszacharid, amit gyógyszerek irányított célbajuttatására használnak. Az SG fő láncát *D*-glükóz egységek alkotják, amelyeket (1→3)-β-glikozidos kötések kötnek össze. A fő lánchoz oldalláncként *D*-glükóz egység kapcsolódik (1→6)-β-glikozidos kötéssel a főlánc minden harmadik egységénél.

1. Jelöld meg minden asszimmetrikus szénatom konfigurációját (*R/S*) a válaszlapon felrajzolt *D*-glükóz szerkezeten.
2. Rajzold fel Fischer projekcióban az *L*-glükóz szerkezetét a válaszlapon.
3. Rajzold fel a *D*-glükóz egységekből álló diszacharidok szerkezetét ha a) (1→4)-α- és ha b) (1→4)-β-glikozidos kötéssel kapcsolódnak. Add meg, hogy a diszacharidok redukálók vagy nem. A redukálókra írd le a a Cu(OH)₂ -dal adott reakciójuk vázlatát. A rajzokon használd az 1. pontban megadott sémákat.
4. Rajzold fel a) a SG főlánc ismétlődő egységét, és b) az SG ismétlődő elemi egységét.

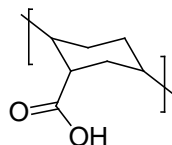
Az SG-re ionogén csoportokat bevívve javítható a kapcsolódása töltött molekulákkal, mint pl. néhány gyógyszerhatóanyaggal. Egy jellemző kísérletben a SG-t először kvantitatív módon oxidálták H₅IO₆ feleslegével, majd kvantitatív módon HClO₄ feleslegével oxidálták. A terméket nátriumsójává alakítva a Na tömegszázaléka a polimer termékben 6.37 w % volt.

5. Rajzold fel az SG ismétlődő egység szerkezetét a) a H₅IO₆-es kezelés és b) HClO₄ kezelés után. Támaszd alá a javasolt szerkezeteket a Na tartalom számításával.

Az SG alapú oldhatatlan gélből a gyógyszer csak a bejuttatás helyén szabadul fel, és így hatékonyabb. Az SG-alapú keresztkötött gél az Ugi reakcióval állítható elő



6. Rajzold fel az Ugi-reakcióval előállított keresztkötés szerkezetét karboxilált SG, formaldehid, ciklohexilizocianid és a lizin etilészter esetén. (a válaszlapon megadott szerkezetet használva, mindkét aminocsoport részt vesz a reakcióban). Rajzold az SG-t így:



Egy polimer moláris tömege fontos jellemző orvosi alkalmazások esetén. A számátlag molekulatömeg, M_N a teljes polimertömeg és a polimermolekulák számának hányadosa..

7. Egy nem keresztkötött karboxilált SG mintát részlegesen hidrolizáltak. Számítsd ki: a) az (1→3) és (1→6) glikozidkötések számát a kezdeti polimer 1 g-jában ($M_N = 10^6$ g/mol); b) az 1 mol kezdeti polimerből a glikozidkötések 1%-ának elhidrolizálása után keletkező molekulák számát; c) az 1 mol kezdeti polimerből a glikozidkötések 1%-ának elhidrolizálása után keletkező molekulák összes tömegét, d) a hidrolízis termék M_N értékét.

8. Számítsd ki hány glikozidkötést kell elhidrolizálni (%-ban) hogy olyan polimert kapjunk, amiben M_N kisebb, mint 5000 g/mol?

Problem 3

Az **I** vegyületnek fontos metabolikus szerepe van. **I** a **C** teljes hidrolízisének terméke. **C** az **A** ($C_xH_yO_z$) és **B** ($C_nH_mO_{z/2}$) ekvimoláris keverékét nátrium-etiláttal kezelve kapható.

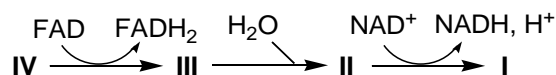
1. Azonosítsd az **A**, **B**, **C**, és **I** szerkezeti képletét, ha:

a) Az **A** 1H NMR spektrumában kvadruplett (4H) és tripllett (6H) található, a **B** spektrumában szinglett (3H), tripllett (3H) és kvadruplett (2H);

b) A $\omega_C : \omega_H$ tömegarány 7.20 és 6.00 az **A** és **B** esetében;

c) $m(A) / m(B) = 1.66$ az ekvimoláris keverékben.

A **II**, **III**, és **IV** dikarbonsavakat egy teljesen aktív enzimet tartalmazó izomszövetszuspenzióhoz az oxigénadszorpció növekedését okozza. Az ehhez tartozó enzimreakciósorozat:



A NAD^+ és a NADH a nikotinamid adenine dinukleotid oxidált és redukált formái. A FAD és a FADH_2 a flavin adenine dinukleotid oxidált és redukált formái.

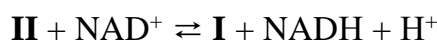
A **III** dihidroxilezése híg KMnO_4 oldattal az az optikailag aktív **D**-t adja.

2. Rajzold fel az **II** – **IV** és a **D** szerkezeti képletét sztereokémiai részleteket is mutatva.
3. Az acetil koenzim A (Ac-CoA) egy nagyon fontos metabolit. A válaszlapon válaszd ki azokat a vegyületcsaládokat, amelyeket Ac-CoA –mé alakít a szervezet.

A mitokondriumokban az **I** aldolkondenzációra lép az Ac-CoA -val (az acetilcsoportot tioészterképzés kapcsolja a koenzim A-hoz) miközben CoA-SH szabadul fel. Ennek eredményeként az optikailag inaktív háromértékű **Va** sav keletkezik, ami tovább alakul a **Vc** királis izomerjévé a **Vb** intermediereken át.

4. Rajzold fel **Va** – **Vc** szerkezeti képletét.
5. Vezess le összefüggést az H_3An (H_3An , H_2An^- , HAN^{2-} , An^{3-}) háromértékű savból keletkező specieszek $\alpha = f([\text{H}^+], K_1, K_2, K_3)$ móltörtjeire és számítsd ki a móltörtöket **Va** ($K_1 = 8.4 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 1.7 \cdot 10^{-5}$, $K_3 = 4.0 \cdot 10^{-7}$) mitokondriumokban létező oldatára (itt a pH 7). Melyik a domináló speciesz ezek között a körülmények között.

6. A



reakcióra számítsd ki ΔE^0 , ΔG^0 , és K értékét 298K-on, ha $E^0_{\text{I}, 2\text{H}^+/\text{II}} = 0.25 \text{ V}$ és $E^0_{\text{NAD}^+, \text{H}^+/\text{NADH}} = -0.11 \text{ V}$.

7. Számítsd ki **I** koncentrációját a mitokondriumokban, ha $[\text{II}] = 0.20 \text{ mM}$, és $[\text{NAD}^+]/[\text{NADH}] = 10$.
8. Becsüld meg a **I** molekulák számát (n_{I}) egyetlen mitokondriumban. Vedd a mitokondriumot 10^{-4} m sugarú gömbnek.