

SECTION I. PHYSICAL CHEMISTRY HUNGARY

Problem 1

Baxendale és George mutatták meg, hogy a $\text{Fe}(\text{NH}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_3^{2+}$ (trisz-bipiridil-vas (II)) (később $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$) disszociációsebessége függ a H^+ koncentrációjától:

$C(\text{H}^+)$, mol/dm ³	0	0,02	0,05	0,1	0,2	0,4	0,5	1,0	2,0
$k_{\text{H}} \cdot 10^2$	3,52	8,57	12,48	15,60	18,12	19,83	20,22	21,50	21,50

A kapott függést egy protonálódási folyamattal magyarázták, ami megelőzi a $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{bipy})_3\text{H}^{3+}$ disszociációt. Úgy tekintették, hogy a $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ lassabban disszociál, mint a $\text{Fe}(\text{bipy})_3\text{H}^{3+}$, és a legnagyobb sebességet akkor éri el a disszociáció, amikor csak $\text{Fe}(\text{bipy})_3\text{H}^{3+}$ van jelen az oldatban. Ezt a mechanizmust később elektronspektroszkópiai módszerekkel cáfolták, és egy újat javasoltak. Ebben egy Fe–N (k_1 , k_{-1}) kötés felszakadását két reakcióág követte: az első úton felszakad a második Fe–N (k_2) kötés; a másodikon a N atom protonálódik (k_3), majd felszakad a második Fe–N kötés (k_4).

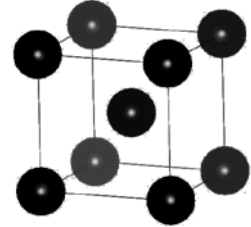
1. Rajzold fel a $k_{\text{H}} = f(C(\text{H}^+))$ hidrogénion függését mutató diagramot, és becsüld meg a azt a $C(\text{H}^+)$ értéket, amelynél a sebesség eléri a határértékét.
2. Miért cáfolták meg a $C(\text{H}^+) = 0$ és $C(\text{H}^+) = 2$ értéknél felvett spektrumok a mechanizmust?
3. Szerkezeti képletek segítségével írd fel a második mechanizmust. Vezesd le a kinetikát és adj egy kifejezést k_{H} -ra.
4. Add meg a k_1 sebességi állandó értékét, figyelembe véve, hogy nagy $C(\text{H}^+)$ esetén a sebesség eléri a határértékét.
5. Határozd meg a következő két folyamat reakcióidejének arányát: az első Fe–N kötés kialakulása és a második Fe–N felszakadása, ha $C(\text{H}^+) = 0$.
6. Határozd meg a kisspinszámú $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ és a nagyspinszámú $\text{Fe}(\text{bipy})_2^{2+}$ szerkezetét a kristálytérelmélet segítségével, és mondd meg, melyik komplexnek nagyobb a disszociációsebessége.

Problem 2

As there is no fish without bones, there are no materials without defects

The structures of real materials generally are not regular crystals as there are always different defects inside. These defects are formed in equilibrium, during material fabrication or use. The simplest defect is vacancy – absence of atoms in crystalline lattice.

Metal **A** is largely used in industry, it has body-centered cubic (bcc) lattice (see figure). If each 32^{th} elementary cell has one vacancy, this metal have the following parameters: $a_0 = 2.87 \text{ \AA}$, $\rho = 7.73 \text{ g}\cdot\text{sm}^{-3}$.

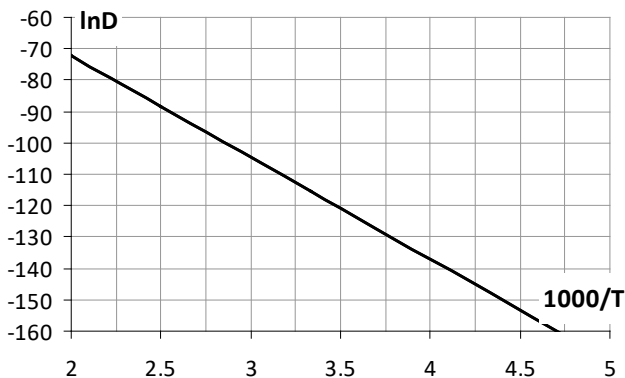


1. a) How many atoms has one elementary bcc cell?
- b) Determine the metal **A** by calculation of its molecular mass to one place decimals.

There are several characteristics of vacancies (v): concentration c_v , formation Gibbs energy $\Delta_f G_v^0$, diffusion coefficient D ($\text{sm}^2\cdot\text{sec}^{-1}$) and diffusion energy E_D . Diffusion energy E_D is the sum of vacancy formation energy $\Delta_f U_v^0$ and migration activation energy E_A :

$$c_v = \exp\left(-\frac{\Delta_f G_v^0}{RT}\right), \quad D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta_f U_v^0 + E_A}{RT}\right).$$

Assume that vacancy formation enthalpy equals to formation energy.



2. The change in which values should be neglected to be certain that $\Delta H \approx \Delta U$:
 - a) temperature,
 - b) pressure,
 - c) volume,
 - d) entropy?

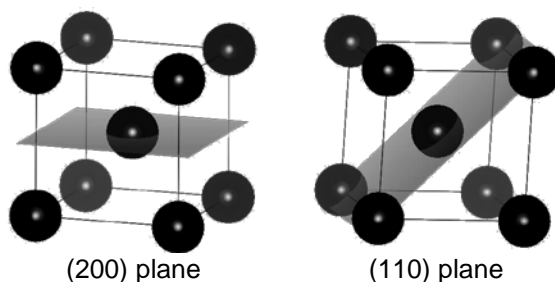
3. Using the plot, determine D_0 and vacancy diffusion energy E_D .

4. Neglecting vacancy formation entropy and taking into account that $\Delta_f U_v^0 = 3E_A$, determine the vacancy concentration at 800K.
5. Is it possible that material with the defects concentration, pointed in question 1, is formed in equilibrium at 800K?

Diffusion coefficient is related to the vacancy jump frequency ν and jump distance d by the equation: $D_0 = \nu k d^2 / 6$, where k – the number of equivalent jumps (i.e. the number of nearest neighboring atoms).

6. Calculate jump frequency ν for a metal with bcc cell if $D_0 = 0.01 \text{ sm}^2\cdot\text{sec}^{-1}$.

7. Vacancy formation energy is directly proportional to the number of neighbors (k). Calculate $\Delta_f U^0_v$ on two surfaces, which are formed by cutting the metal by planes (200) and (110).



Problem 3

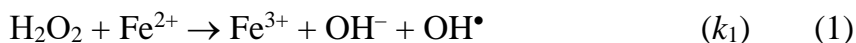
A nagy energiájú sugárzás kémiai reakciókat képes okozni. A víz radiolízise az egyik legfontosabb sugárkémiai folyamat. Ebben az esetben hidrogéngáz fejlődik, amit először 1902-ben a német F. Giesel észlelt, mégpedig a rádium-bromid vizes oldata esetén. Marie Curie szerint ez "elektrolízis elektródok nélkül".

Egy kísérletben vizet egy 2 g tömegű ^{60}Co forrásból származó γ -sugárzással sugároztak be. A ^{60}Co felezési ideje $\tau_{1/2} = 5,3$ év. A γ -sugárzás az összes sugárzás 0,1%-a (β -sugárzás is van). Egy γ -kvantum energiája 1,332 MeV. A hidrogénkeletkezés sugárkémiai hatásfoka $G = 0,047 \mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$. Tegyük fel, hogy radiolízis csak a γ -sugarak hatására történik, és ezeket a víz tökéletesen elnyeli. $1 \text{ eV} = 1,6\cdot 10^{-19} \text{ J}$.

Egy másik kísérletben hidrogént 8 A erősségű árammal végzett elektrolízisben fejlesztettek. A Faraday-állandó $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$. Mindkét folyamat egy órán át tartott.

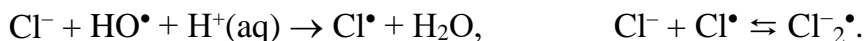
1. a) Írd fel az anódon és katódon lejátszódó folyamatok egyenletét; b) Hasonlítsd össze a víz radiolízise és elektrolízise során fejlődő hidrogén térfogatát (normál állapotban).

Ha $\text{Fe}(\text{HSO}_4)_2$ híg oldatát éri ionizáló sugárzás, a Fenton-reagenst kaphatjuk, ami a hidrogén-peroxid és egy Fe(II) só keveréke. Ezt víztisztításra használják, például fenolszerű szerves anyagokat távolítanak el vele. A p -hidroxi-benzoészav (B) oxidációjának folyamata:



2. A stacioner koncentrációk módszerét használva vezesd le B oxidációjának sebességi egyenletét.

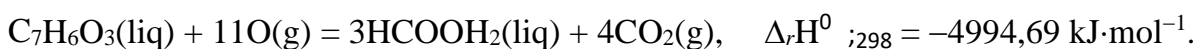
A kloridionok a Fenton-reakció inhibitorai lehetnek. Cl^- jelenlétében a következő reakciók történnek az oldatban:



A Cl_2^\bullet ion a szerves molekulákkal gyakorlatilag nem reagál, elsősorban a Fe^{2+} -val adott reakcióban fogy. Az utóbbi reakció elektromotoros ereje 1,528 V.

3. a) Írd fel a Cl_2^\bullet és Fe^{2+} reakciójának egyenletét; b) Határozd meg a reakció egyensúlyi állandóját 298K-en. $E^0(\text{Cl}_2^\bullet/\text{Cl}^-) = 2,3 \text{ V}$, $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -0,058 \text{ V}$, $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,473 \text{ V}$.

A *p*-hidroxi-benzoésav katalitikusan hangyasavvá HCOOH oxidálható:



A hangyasav standard égési entalpiája: $\Delta_c H^0_{;298}(\text{HCOOH}, \text{liq}) = -254,58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. A vegyületek standard képződési entalpiái: $\Delta_f H^0_{;298}(\text{H}_2\text{O}, \text{liq}) = -285,83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H^0_{;298}(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H^0_{;298}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3, \text{liq}) = -594,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

4. a) Írd fel a HCOOH (liq) égési reakcióját; b) Számítsd ki az O_2 molekula kötésének entalpiáját, $\Delta H^0_{;298}(\text{O}-\text{O})$; c) Számítsd ki ennek a kötésnek az energiáját $\Delta U^0_{;298}(\text{O}-\text{O})$; d) Mi lesz a kötés energiája az abszolút zéró hőmérsékleten $\Delta U^0_{;0} = D^0_{;0}(\text{O}-\text{O})$.

SECTION II. LIFE SCIENCES AND POLYMERS HUNGARY

Problem 1

A Minamata-kórt mérgező vegyületek, különösen az **X** (színtelen kristály, $Op. = 167^{\circ}\text{C}$) és az **Y** (színtelen folyadék) anyag okozza. 1956-ban 14 ember halt meg a kórban Minamata japán városban.

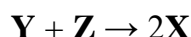
Egy acetaldehidet (1), ecetsavat (2), és vinil-kloridot (3) gyártó üzem ipari szennyezése bizonyult a halálozások okának..

1. Írd fel az **S** anyag szerkezetét, amiből a termékek, 1 – 3, szintézise indul, és írd fel az ipari folyamatok reakcióegyenleteit, a körülményeket is feltüntetve.

A **Z**-t (halogéntartalma 26,12 tömeg%) hasznosító anaerob baktériumok az **X** és **Y** közvetlen forrásai a természetben. **Y** két lépésben keletkezik **Z**-ből, mindkettőt transzferáz enzim katalizálja:



A laboratóriumban **X** az **Y**-ből a színtelen, kristályos, szénem nem tartalmazó **Z** anyag segítségével állítható elő az alábbi egyenlet szerint:



2. Határozd meg **X** és **Y** képletét, ha 4,78% és 10,41% a tömegszázalékos széntartalmuk. Határozd meg **Z** képletét.

X és **Y** elsősorban a központi idegrendszert támadja meg. Neurotoxicitásuk mértéke egyenesen arányos az anyagok hidrofobicitásával, ami azt határozza meg, hogy mennyire tudják átlépni a vér-agy közti lipidekből levő gátat.

3. Rajzold fel **X** és **Y** szerkezetét. Melyik a mérgezőbb?

4. Mi volt a Minamata városában levő üzem elsődleges szennyezési módja? Válassz egyet a válaszlapon.

Egy optikailag aktív, oxigéntartalmú vegyületen, **B**-n (29,0 m/m% C és 6,50 m/m% H) alapuló készítmény segítségével lehet a Minamata-kórt kezelni. **B** szerkezete nagyon hasonlít az élő természetben gyakran talált **C** vegyületre. **C**-t tisztán először olivaját ólom(II)-oxiddal kezelve állították elő már a XVIII. században.

5. Írd fel **B** szerkezetét.

6. Írd fel **C** első előállításának egyenletét.

Problem 2

A heteroláncú polimerek a főláncukban többféle elem atomjait tartalmazzák.

1. Rajzold fel a polipropilén, a poli(vinilamin), a poliglicin, a polietilén-oxid, a poli(metil-metakrilát) szerkezetét. Melyek ezek közül heteroláncúak?

A heteroláncú polimereket a megfelelő vegyületek funkciós csoportjainak kondenzációjával kaphatjuk.

2. A fenti heteropolimerek közül melyiket lehet a monomer polikondenzációjával megkapni? Írd fel a reakcióegyenletet, és válaszd ki a reakciókörülményeket a válaszlapon.

A gyakorlatban gyakran használnak szilícium-tartalmú polimereket. Minthogy a megfelelő monomerek általában instabilak, a polimer előállítása során egy prekuzort hidrolizálnak, és a termék azonnal kondenzálódik.

3. Írd fel a következő folyamatok egyenletét: *a*) tetra-etoxi-szilán egy ekvivalens vízzel; *b*) tetra-etoxi-szilán két ekvivalens vízzel; *c*) a tetraetoxi-szilán teljes hidrolízise; *d*) az *a*) és *b*) reakciók termékei közti kondenzáció.

4. Rajzold fel a teljesen hidrolizált tetra-etoxi-szilán teljes kondenzációjában keletkező termék egy részletét.

5. Rajzolj fel szilánokat a következő szubsztituensekkel: kloro-(dietoxi)metil-, (dietoxi)dimetil-, tetrametil-, (etoxi)trimetil-, dikloro(dietoxi)-. Ezek közül válaszd ki: *a*) azt az egyet, ami lineáris polimert ad; *b*) azt az egyet, ami nem polimer terméket ad. Rajzold fel az *a*) polimer ismétlődő egységét és a *b*) kismolekulás termékét.

Remek mechanikai jellemzőkkel bíró anyagok állíthatók elő a szilszeszkvioxánokból, amelyek szabályos szerkezetű szilíciumvegyületek. Az **A** szilszeszkvioxán (41,8% Si, 17,9% C, 35,8% O) szerkezete 3D-ben írható le, benne 8 ekvivalens szilíciumatom van, és csak 1-1 fajta szén és oxigénatom.

6. Rajzold fel **A** szerkezetét és javasolj egy prekuzort, amiből előállítható lehet.

Azok a szilszeszkvioxánok, amelyekben csak egy aktív szubsztituens van, különösen érdekesek. A **B** szilszeszkvioxán (22,3% C) az **A** szerkezeti analógja, és egy olyan csoportot tartalmaz, ami gyökös polimerizációban részt vehet.

7. Írd fel **B** szerkezetét.

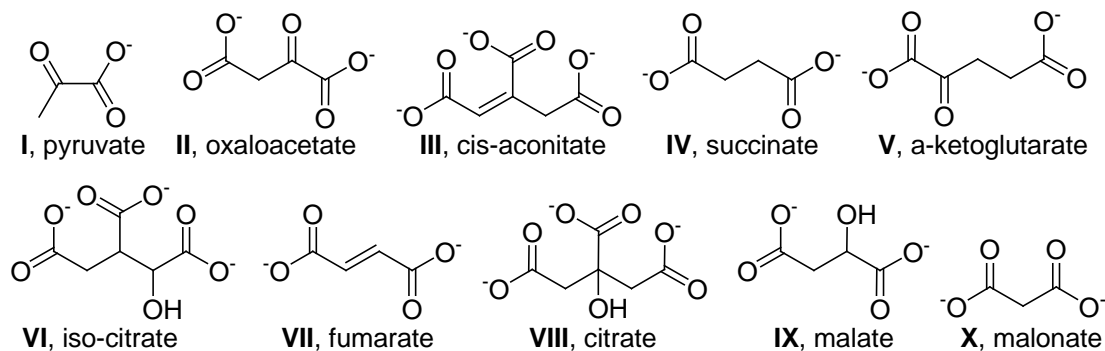
B kopolimerjei nem éghetőek, ha a szilícium tömegszázaléka eléri az 5%-ot. Másrészt viszont használhatatlan heterogén anyag keletkezik, ha **B** mólszázaléka a monomer keverékben 2%-nál nagyobb lesz.

8. Lehetséges homogén és éghetetlen kopolimert előállítani **B**-ből 1,3-butadiénből? Igazold állításod azzal, hogy kiszámítod legalább mennyi kell legyen **B** moltipója az éghetetlen termékben.

Problem 3

One of the most important metabolic pathways of pyruvate (**I**) transformation was first described in a simplified form and did not include one of the stages known today. When disclosing the pathway, the researchers were aware of experimental facts (a – f) given below. In this task you will have to ascertain the sequence of stages of pyruvate metabolism.

A number of anions of di- and tricarboxylic acids are involved in the pathway. Formulae and names of the anions are given hereunder in a random order.



Experimental studies showed that:

- all stages are catalyzed by corresponding enzymes;
- transformation of succinate (**IV**) is catalyzed by succinate dehydrogenase. The enzyme is inhibited by malonate (**X**), which results in accumulation of metabolites **IV**, **V**, and **VIII**;
- only reactions of two-electron oxidation (in some cases accompanied by decarboxylation), hydration and dehydration are met along the metabolic pathway;
- oxidation reactions require either co-enzyme NAD^+/NADH or co-factor FAD/FADH_2 (oxidized/reduced forms, respectively);
- incubation of **I** and **II** in the presence of the enzyme leads to **VIII**;
- addition of even small amounts of any of the metabolites **II** – **IX** results in an abrupt acceleration of pyruvate consumption.

- Write down the sequence of all stages of pyruvate metabolism.
- Indicate the stages involving oxidation of an organic substrate.

3. In what form do the co-enzyme and co-factor enter the reactions mentioned in i. 2?
4. Which of the compounds **I – X** is(are) optically active? Draw the *R*-isomer(s) of this(ese) compound(s).

Another metabolic pathway (in addition to the described above) occurs in some organisms at the stage of their rapid growth. Formation of one equivalent of succinate from two equivalents of pyruvate turns out to be the overall result of the latter pathway.

5. Write down the sequence of all stages of the additional metabolic pathway if:
 - g) it involves compounds **I, II, III, IV, VII, VIII, IX**, as well as the compound **A**, which is not utilized in the main metabolic pathway;
 - h) two pyruvate molecules enter the pathway at different points;
 - i) succinate is produced from iso-citrate;
 - j) four stages in both pathways coincide.

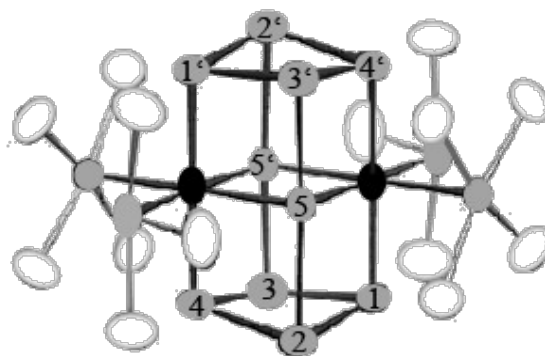
SECTION III. INORGANIC CHEMISTRY HUNGARY

Problem 1

*New and original things are born of itself,
without, their creator was thinking about it.*

Ludwig van Beethoven (1770 – 1827)

A koordinációs polimerek kémiája az utóbbi időben felvirágzott. 2011-ben állították elő az ábrán látható **X** komplexet, amelyben van egy tíz **B** nemfémes atomot tartalmazó egység (az **x** egység), ennek atomjai 1 – 5 és 1' – 5'. Ez a formálisan semleges **x** egység a komplexet stabilizálja és elektronokat donál az **A** átmenetifémnek.



5,346 g **X** komplex keletkezik 250°C-on, amikor 2,688 g nemfémes **B** elem, ennek kloridja, **C** és 0,768 g **A** átmenetifém reagál.

Argon atmoszférában 280°C-on az **X** komplex 3 szilárd anyagra bomlik: ezek a **B** nemfémes elem (ismeretlen tömegű), **D** (2,133 g) és **E** (0,597 g). Ezen felül keletkezik 0,4032 dm³ (T = 341,1°C, p = 1 atm) **F** gáz. **D** az **A** fém komplex vegyülete, ahol a ligandum egy **B** atomokból felépülő semleges fragmens.

Miután **B**-t eltávolították, a szilárd maradékot hevítették. Ekkor a **G** biner vegyület (1,792 g) és két gázhalmazállapotú termék, **F** és **C** keletkezett ekvimoláris mennyiségben. A gáz teljes térfogata 0,224 dm³ volt (T = 409,7°C, p = 1 atm). Az ismeretes, hogy az **F** és **C** gázok elemi összetétele azonos. Az **E** vegyület is biner, elemi összetétele minőségileg is más, mint **G**-nek.

1. Mi az **X** és az **A – G**, ha tudjuk, hogy $M(\mathbf{E}) / M(\mathbf{D}) = 0,28$.
2. Írd fel az említett reakciók egyenletét
3. Határozd meg az **A** fém oxidációs állapotát az **X** komplexben. Vedd figyelembe a 18 elektronos szabályt.

Az **x** egység 10 atomjának formális töltését úgy lehet kiszámolni, hogy tudjuk, hogy az ekvivalens 5 és 5' atomok egy háromcentrumos négyelektronos kötés központi atomjai (mint az Γ_3 , O_3 , vagy HF_2^- esetében). Az **x** egység formálisan semleges.

4. Számítsd ki az **x** egység mind a tíz atomjának formális töltését.

Problem 2

Az **A** fém finom fekete porának 0,235 g-ja ~2,96 ml 10% HCl oldatban ($\rho = 1.048 \text{ g/cm}^3$) oldódott fel enyhe hevítés közben. A kapott **B** só kékes oldatát összekeverték 3,676 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 15 ml H_2O -zel készült oldatával. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ oldatának kis feleslegét mindehhez hozzáadva a sárgás-narancs **C** csapadék 3,068 g-jának leválása volt észlelhető. Minden kísérletet inert atmoszféra alatt végeztek, a HCl és $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ oldatát előzőleg gázmentesítették.

A kapott csapadék oxigén atmoszférában végzett termikus analízise (25...900°C) során három lépcsős bomlás volt megfigyelhető. A végtermék egy három komponensből álló keverék, **G** lett, 57,3% tömegvesztés után. Az egyik lépés során tömegnövekedés volt tapasztalható.

A **B** só és a kobalt-nitrát oldatához feleslegben adva az $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -ot, a **D** vörös oldat kapható. PbO_2 és CH_3COOH hatására az oldat színe vörösről smaragdzöldre változik. Ebből etanollal kinyerhető egy csapadék, ami a smaragdzöld **E** kristályokból és az almazöld **F** kristályokból áll. Ez utóbbi fény hatására elszíntelenedik.

Az **E** és **F** kristályok keverékének termikus analízise (oxigénben, 25...900°C) során a bomlás terméke a **G** keverék.

1. Micsoda **A**, **B**, **C**?
2. Határozd meg a **G** keverék kvalitatív és kvantitatív (mol%) összetételét.
3. Milyen komplex ionok vannak a **D** oldatban?
4. Írd fel a **B**, **C** anyag, illetve a **D** és a smaragdzöld oldatokban levő komplexek képződésének egyenletét.
5. Hogy változik **F** fény hatására történő bomlása során az oxidációs száma, ha tudjuk, hogy a mágneses momentuma 0-ról $1.73 \mu_B$ -ra változik.
6. A kristálytérelmélet segítségével magyarázd meg, miért bomlik **F** fény hatására, és **E** miért nem.

Problem 3

A zöld növények fotoszintézise során az oxidációs folyamatban ($2\text{H}_2\text{O} - 4e^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$) vesz részt egy komplex vegyület, ami a Me_4O_2 csoportot tartalmazza. A Me_4O_2 csoport a fotooxidációban vesz részt (${}^{+2}\text{Me}_x {}^{+3}\text{Me}_{4-x}\text{O}_2 - xe^- + h\nu = {}^{+3}\text{Me}_4\text{O}_2$). **Me** más komplexeit is

előállították, hogy egy hasonló folyamatot modellezzenek az Me_3O csoport segítségével ($^{+2}\text{Me}_x\text{Me}_{3-x}\text{O} - xe^- + h\nu = ^{+3}\text{Me}_3\text{O}$). Az első lépésben K_aMeO_b -t adtak 12,88 g (0,04 mol) tetraalkilammónium bromidhoz, $[\text{R}_4\text{N}]\text{Br}$. Lila csapadék, **A** keletkezett, mégpedig szűrés után 14,44 g. A második lépésben 0,01 mol $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ -et (Py) és $\text{Me}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -t oldottak alkoholban, majd jégecetet és **A** egy részét adták hozzá, amíg vörösbarna oldat, **I** nem keletkezett. A harmadik lépésben 0,00333 mol NaClO_4 -ot keverték az **I** oldathoz és a barna **D** csapadék vált le. A **B** barnásfekete kristályait az **I** oldatot 65°C -on óvatosan bepárolva lehet megkapni. A nemelektrolit **B** és a **D** só kationjának elemi összetétele azonos (21,4% **Me**, 42,0% **C**, 4,26% **H**, 5,44% **N** és 26,9% **O**).

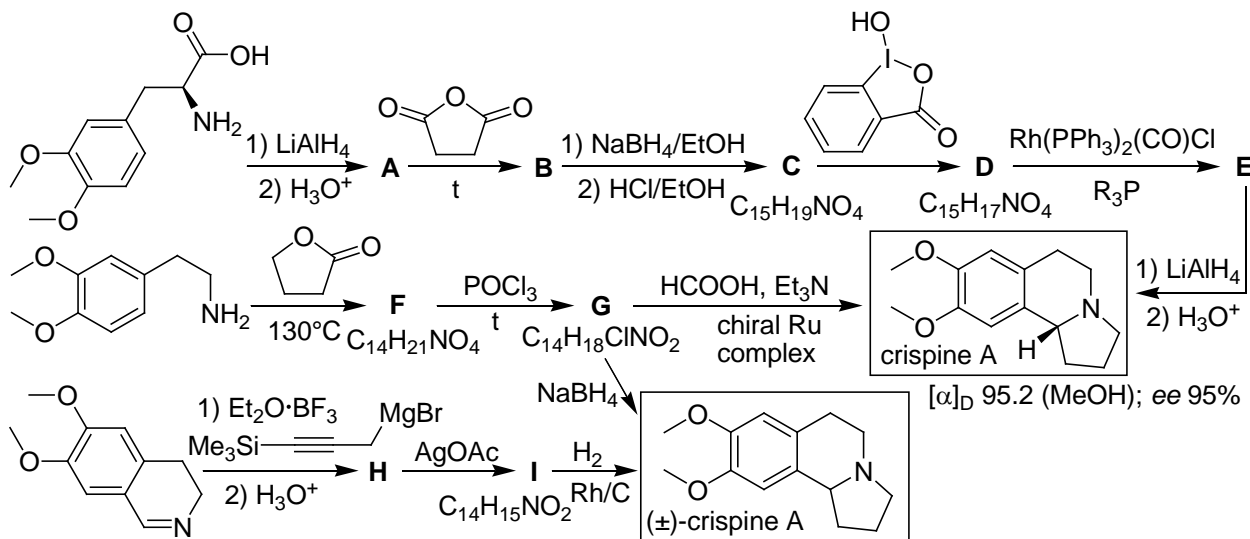
Kötéshossz, Å (kötések száma)				átlagos kötésszög °			
Me – O_a	Me – O_b	Me – N	C – O_b	Me – O_a – Me	O_a – Me – O_b	O_a – Me – N	O_b – C – O_b
1.94 (3)	2.10 (12)	2.17 (3)	1.28 (12)	120	94.6	179	118.3

1. Azonosítsd $[\text{R}_4\text{N}]\text{Br}$, **Me** és **A** összetételét, ha $M(\text{A}) - M([\text{R}_4\text{N}]\text{Br}) = 39$ g/mol, és **A** kicserélődési reakcióban keletkezik.
2. Mi **B**, rajzold fel szerkezeti képletét, és számold ki x -et $^{+2}\text{Me}_x\text{Me}_{3-x}\text{O}$ -ban.
3. Mi **D**? Írd fel **B** és **D** **A**-ból való képződésének egyenletét.
4. Számítsd ki a redoxpotenciált a $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$ reakcióra vízben, ($p(\text{O}_2) = 1$ atm, $C(\text{H}^+) = 10^{-7}$ mol/L), ha tudjuk, hogy $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23$ V.
5. Számítsd ki E^0 -t $^{+3}\text{Me}_3\text{O}$ (a **D** kationjában levő csoport) $+ xe^- = ^{+2}\text{Me}_x\text{Me}_{3-x}\text{O}$ (a **B**-ben levő csoport), ha tudjuk, hogy amikor a reakció 66,70%-ban ment végbe és a többi reagens koncentrációja $C = 1$ M, akkor $E = 0,44$ V,.
6. Számítsd ki az elektromotoros erőt a víz oxidációjára standard koncentrációk mellett, kivétel $C(\text{H}^+) = 10^{-7}$ M és határozd meg, alkalmas-e a **D** komplex a Me_3O csoportjával a fotoszintézisben való részvételre.

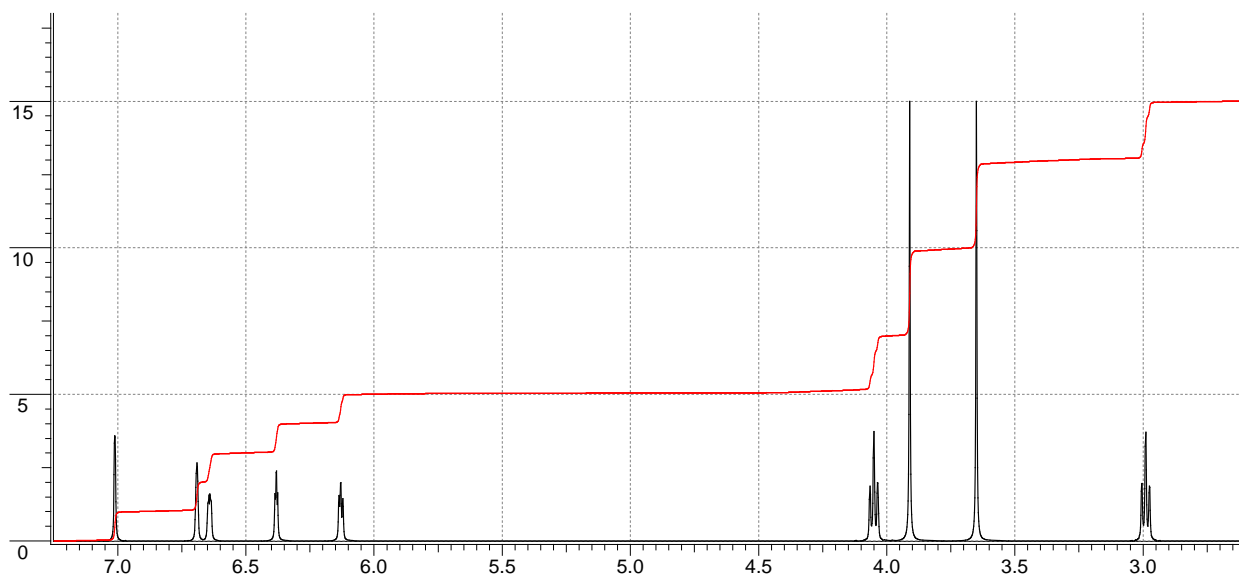
SECTION IV. ORGANIC CHEMISTRY HUNGARY

Problem 1

A crispine A alkaloid erős sejtmérég és hatékony rákgyógyszernek sejtik. Ezért több szintézismódszert is kidolgoztak rá, optikailag tiszta anyag előállítására is. (*ee* az enantiomer felesleg, ami az a két enantiomer mennyisége közti különbséggel arányos).



1. Írd fel A – I szerkezeti képletét, ha tudjuk, hogy C háromgyűrűs vegyület. Az I ^1H NMR spektruma alább. A válaszlapon feleltesd meg a spektrum jeleit az I molekula részleteinek.



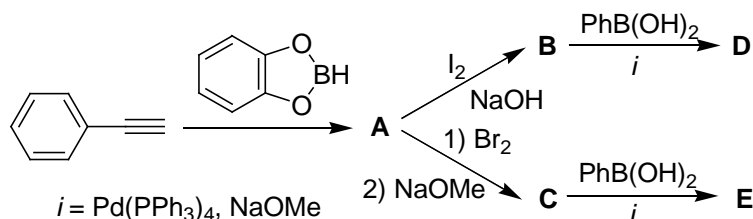
Az egyik módszerrel előállított crispine A minta forgatóképessége, $[\alpha]_D 43.9^\circ$ (CH_3OH).

2. Számítsd ki a crispine A két enantiomerjének arányát ebben a mintában.

Problem 2

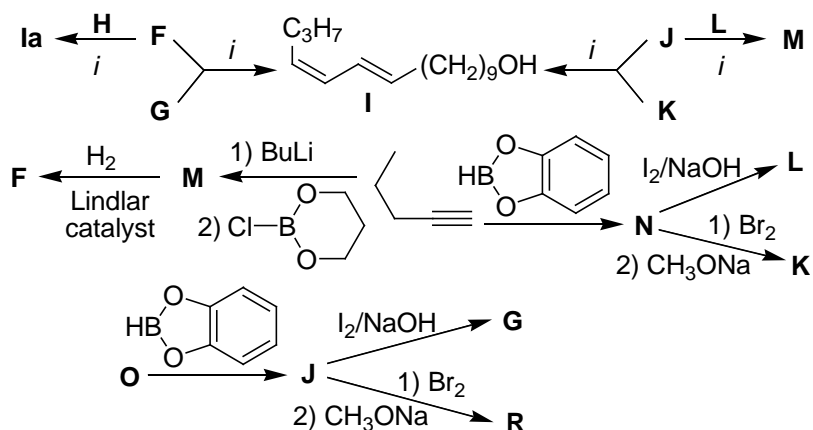
A vinilboronsavak és származékaik értékes reagensek a szerves szintézis során. Aril és vinil-halidokkal Pd⁰-katalizált csatolási reakciókba lépnek (Suzuki reakció), amelyekben a C=C kötés konfigurációja megmarad. Ugyanakkor vinilboronsavszármazékokat lehet vinil halogenidek szintézisére is használni, mégpedig úgy, hogy a reakciókörülményektől függően a konfiguráció megmarad vagy megváltozik.

1. Fejtsd meg a lenti reakciósort, ha tudjuk, hogy a **D** és **E** izomerek 93,3% szenet tartalmaznak. Az **E** vegyületben eggyel több szimmetriasík van, mint **D**-ben.



A Suzuki reakciót sokszor használják természetes poliének szintézisére. Így pl. a bombykol (**I**) és sztereoizomereinek (**Ia** és **Ib**) ábrán megadott szintézisében is

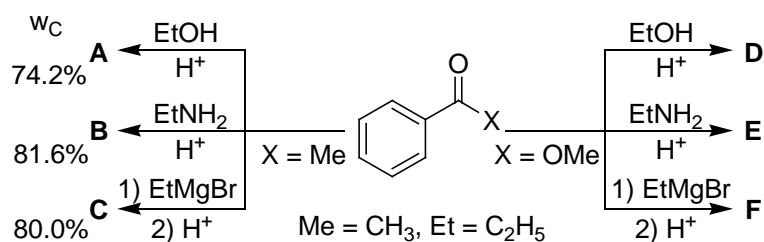
2. Fejtsd meg a reakciósort és írd fel **F** – **O**, **Ia**, **Ib** szerkezeti képletét.



Problem 3

Az oxigén és szén elektronegativitásának nagy különbsége miatt a C=O kötés erősen polarizált. A karbonilok szénatomja bizonyos nukleofilekkel szemben ezért elektrofilként viselkedik.

1. Írd fel az alábbi reakciókban keletkező **A** – **F** vegyületek szerkezeti képletét:

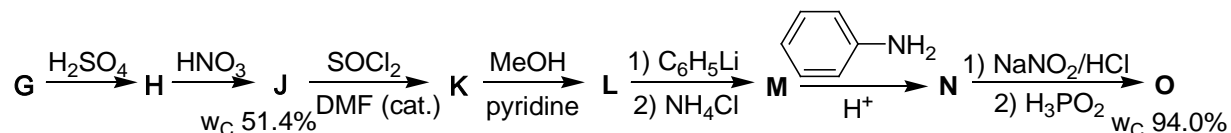


Az alkil-halidokkal nagy reaktivitást mutató nukleofilek – NaI, NaHSO₃, NaCN (+ H⁺) – közül az egyik az alább felsorolt reagensek közül kettővel, egy másik csak egyel, a harmadik pedig egyikkel sem reagál.

2. Válaszd ki a válaszlapon, az alábbiak közül melyik reagenssel melyik nukleofil reagál:

a) benzaldehid; b) 1-feniletanon c) metil benzoát.

A porózus anyagok gyártására használják az **O** vegyületet. Szintézise a C=O csoportra történő nukleofil addíción alapul. Előállításának első lépésében a **G** vegyületet tömény kénsavval kezelik és **H** keletkezik, aminek oxidációja adja **J**-t.



3. Írd fel **G** – **O** szerkezeti képletét, ha tudjuk, hogy **G** és **H** széntartalma 62,1%, illetve 90,0%, hidrogéntartalmuk pedig 10,3% és 10,0%; **H** és **L** ¹H NMR spektruma 2 jelet tartalmaz 3:1 relatív intenzitással; **G** ¹H NMR spektrumában pedig csak 1 jel van.

G-t híg savval reagáltatva a **P** vegyület keletkezik **H** helyett.

4. Írd fel **P** szerkezeti képletét.

SECTION V. ANALYTICAL CHEMISTRY HUNGARY

Problem 1

A jég olvasztására használt anyagok azért csökkentik a víz fagyáspontját, mert megnövelik az oldott részecskék (semleges részecskék és ionok) számát. A hatást a következő egyenlet írja le $\Delta T_m = imK$, itt K az oldószer krioszópikus állandója (1,86 K·kg/mol vízre), m a molalitás (oldott anyagmennyiség (mol-ban) az oldószer tömegével (kg-ban) osztva), i a van't Hoff koefficiens (egy molekulából oldáskor keletkező részecskék száma). A hangyasav savi állandója $10^{-3.75}$.

Az **A** jégoldó termékben NaCl, CaCl₂, kalcium- és ammónium formiát és homok van. Ezen felül az összeállást gátló, oldatban nem disszociálódó **X** anyagot is belekeverik.

1. Mi lehet **X**, ha ebben csak C, H, N és O atomok vannak, és belőle 16,15 g-ot 1 l vízben oldva fagyáspontja -0.50°C lesz?
2. Az **A** vizes oldatát (30,0 g/l) leszűrték, hogy a homokot eltávolítsák. Négy 10 ml-es részletet vizsgáltak. Az 1. részlethez formaldehid feleslegét adták, majd 0,1000 M KOH oldattal titrálták fenolftalein mellett. A végpontig 7,2 ml fogyott. (Ebben a reakcióban hexametiléntetramin (CH₂)₆N₄ keletkezik). A 2. mintához 30 ml 0,1000 M lúgos Br₂ oldatot adtak, majd KI savas oldatának feleslegét. A kapott jódot 0,1000 M Na₂S₂O₃ oldattal titrálták (a végponti fogyás 27,2 ml). A 3. mintához ammóniát és fémindikátort adtak, majd az oldatot 0,1000 M EDTA oldattal színváltozásig titrálták. (a végponti EDTA fogyás 12,7 ml). A 4. mintához K₂Cr₂O₇-t adtak indikátorként, majd 0,1000 M AgNO₃ oldattal titrálták, amíg a csapadék halványnarancsszínű lett. (végponti fogyás 23,9 ml). Írd fel a titrálások reakcióit és számítsd ki a NaCl, CaCl₂ és a két formiát tömegszázalékát a száraz mintában.
3. Válaszd ki **A** leghatékonyabb jégolvasztó komponensét az alábbiak közül úgy, hogy kiszámolod hány g jeget tud 1 g anyag -10°C fokon felolvasztani: (a) NaCl, (b) CaCl₂, (c) ammónium formiát.
4. Határozd meg a kalcium-formiát van't Hoff koefficiensét 1 M oldatban. Írd fel azokat az egyenleteket, amelyek a só disszociációját és hidrolízisét írják le. Számítsd ki, mekkora a hidrolízis hozzájárulása (%-ban) a van't Hoff koefficienshez.

Problem 2

A Winkler-módszer a víz oxigéntartalmának kvantitatív meghatározására szolgáló egyik eljárás. Mangán-szulfátot adunk a meglúgosított vízmintához, és egy ideig állni hagyjuk. Eztán a mintát híg kénsavval megsavanyítjuk és kálium-jodidot adunk hozzá. Végül a jódot ismert koncentrációjú nátrium-tioszulfát-oldattal titráljuk.

1. Írd fel a módszer által használt folyamatok rendezett egyenleteit.
2. A fenti eljárást használtuk egy 0,500 l-es vízmintára. A fogyott nátrium-tioszulfát (0,0423 M) térfogata 8,43 ml. Határozd meg a minta oxigénkoncentrációját mg/l-ben.

A Winkler-módszer eredményeit a redoxi aktív anyagok zavarhatják. A vízmintában levő nitrit a jodidionokat oxidálhatja, ami a valósnál nagyobb eredményeket okoz. Ezt a hatást csökkentheti nátrium-azid, karbamid vagy szulfámsav (NH^+SO_3^-) adagolása.

3. Írd fel a nitritionok és a felsorolt vegyületek közti reakciókat enyhén savas közegben (tegyük fel, hogy egyik reakció sem ad nitrogén-oxidokat).
4. Egy Winkler-mérés során a mintát nátrium-azid feleslegével kezelték, aminek téves végeredmény lett a következménye. Írd fel azt a reakciót, ami ezt a hibát okozta (gondolj arra, hogy a reakció egyik terméke molekuláris nitrogén), és add meg, hogy a hiba pozitív vagy negatív volt.
5. A Fe(II) és a Fe(III) sók is befolyásolják a Winkler-módszer eredményét.

a) Egy 30 mg/l Fe(III)-at tartalmazó mintát analizáltak. A Winkler-eljárásban kapott oxigénkoncentráció 1,3 mg/l-rel volt nagyobb, mint a valós érték. Ezt egy *lassú* reakció magyarázza, ami a Fe(III) és a jodid ionok között savas közegben játszódik le. Írd fel a reakció egyenletét.

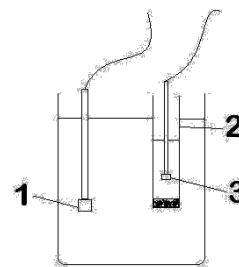
b) A Fe(II) szintén befolyásolja a módszer eredményeit. Írd fel az interferenciát magyarázó reakciók egyenleteit. Pozitív vagy negatív lesz a hiba?

c) Egy vízminta 15 mg/l Fe(II)-t és 15 mg/l Fe(III)-at tartalmaz. Mi lesz a Winkler oxigénmeghatározás eredménye, ha a valós O_2 koncentráció 9,0 mg/l? Az analízist az 5a és az 5c pontban azonos körülmények közt végezték.

d) Annyi NaF-et adtak az 5c-nek megfelelő mintához, hogy a NaF koncentrációja 0,005 M lett. Milyen irányba változott az oxigénmeghatározás eredménye? Vedd számításba, hogy a $\text{Fe}(\text{OH})_3$ számottevően gyorsabban reagál a F^- -dal, mint a I^- -dal. Írd fel a hibát magyarázó egyenleteket.

Problem 3

A coulometriás analízis azon alapszik, hogy megmérjük mennyi elektromosság szükséges a meghatározandó anyag elektrolíziséhez vagy a megfelelő mennyiségű reagens előállításához. H_2SO_4 méréséhez 1,00 ml mintát, 25 ml 0,1 M K_2SO_4 -t és egy csepp fenolftaleint tettek egy cellába, ahova platina elektród (1) és egy membránnal ellátott



üvegcső (2) került. A csőbe 0,1 M K_2SO_4 oldatot töltöttek és egy másik platina elektródot (3) helyeztek bele. Az elektrolízist 25°C -on 100% áramhatékonysággal (azaz mellékreakció nélkül) folytatták, amíg az indikátor rózsaszíne meg nem jelent. 8 min 48,6 sec volt szükséges 4,50 mA áram mellett. 1 mol elektron töltése $9,6485 \cdot 10^4 \text{ C}$.

1. A munkaelektrod a katód vagy az anód? Írd fel a katód és az anódreakciók elektrokémiai egyenletét.

2. Számítsd ki a minta H_2SO_4 koncentrációját (g/l-ben).

3. A fenolftalein színe 8,5 pH-n jelenik meg, azaz nem semleges közegben. Ez a végpont észlelésében hibát okoz. Mi a fenti H_2SO_4 koncentrációmeghatározás relatív hibája (%)?

4. a) Milyen potenciálon fog fémmel leválni az elektródra $1 \cdot 10^{-3} \text{ M NiSO}_4$ oldatból? Standard potenciál: $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,228 \text{ V}$.

b) Milyen elektrokémiai mellékreakció játszódhat le a nikkelt elektrolitikus leválasztása során?

5. A $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M NiSO}_4$ oldat pH 6.0-on végzett elektrolízisét leállították, amikor az áramhasznosítás 100% alá csökkent. Mi az oldatban maradó nikkelt koncentrációja? Tételezzük fel, hogy Ni(II) -hidroxid nem válik le.

6. Milyen pH-n lesz a nikkelt elektrolitikus leválasztása kvantitatív (azaz a visszamaradó koncentráció nem nagyobb, mint $1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) egy $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M Ni(II)}$ tartalmú 2 M NH_3 oldatból, ha az áramhasznosítás 100%? Tegyük fel, hogy ezek között a körülmények között csak a $\text{Ni(NH}_3)_6^{2+}$ létezik (kumulatív stabilitási állandója $\beta_6 = 2 \cdot 10^8$).