



Washington, D.C. • USA



# Theoretical Problems

44th International  
Chemistry Olympiad

July 26, 2012

United States  
of America

Név:

Kód:

# Instrukciók

- Írd fel a neved és a kódod minden lapra!
- Ez a füzet 49 oldalon 8 feladatot és egy periódusos rendszert tartalmaz.
- 5 órád van a feladatok megoldására. Csak a **START** utasítás elhangzása után kezdhetsz el dolgozni!
- Csak a kapott tollat és számológépet használhatod!
- Minden eredményt a megadott keretbe írd! A máshol feltüntetett írományokat nem értékelik. Firkálásra használd a lapok hátoldalát!
- A szükséges számításokat is a megadott keretbe írd! Teljes pontszámot helyes válasz esetén is csak akkor kapsz, ha látszik a levezetés.
- Miután befejezted a munkát, mindent a kiadott borítékba tegyél bele! Ne ragaszd le a borítékot!
- Amikor elhangzik a **STOP** utasítás, azonnal **abba kell hagynod** a munkát!
- Ne hagyd el a helyedet, amíg a felügyelő meg nem engedi!
- A hivatalos angol verziót bármikor elkérheted, ha valami nem világos a fordításunkban.

Név:

Kód:

# Állandók és képletek

Avogadro-szám,  $N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Boltzmann-állandó,  $k_B = 1,3807 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

Gázállandó,  $R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Fénysebesség,  $c = 2,9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Planck-állandó,  $h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Az elektron tömege,  $m_e = 9,10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Standard nyomás,  $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Légköri nyomás,  $P_{\text{atm}} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$

A Celsius-skála zéruspontja,  $273,15 \text{ K}$

1 nanométer ( $nm$ ) =  $10^{-9} \text{ m}$

1 pikométer ( $pm$ ) =  $10^{-12} \text{ m}$

A kör egyenlete,  $x^2 + y^2 = r^2$

A kör területe,  $\pi r^2$

A kör kerülete,  $2\pi r$

Gömb térfogata,  $4\pi r^3/3$

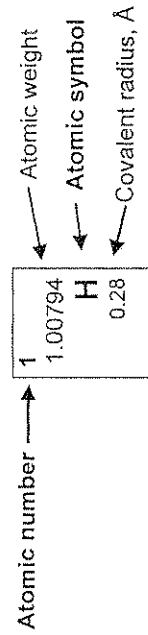
Gömb felülete,  $4\pi r^2$

Bragg-törvény:  $\sin \theta = n\lambda/2d$

Név:

Kód:

1	1	1.00794	H	1.00794	0.28																		2	4.00260	He	1.40
2	3	6.941	Li																				4	9.01218	Be	
3	11	22.9898	Na																				12	24.3050	Mg	
4	19	39.0983	K																				20	40.078	Ca	
5	37	85.4678	Rb																				38	87.62	Sr	
6	55	132.905	Cs																				56	137.327	Ba	
7	87	(223.02)	Fr																				88	(226.03)	Ra	2.25



57	89	138.906	La	1.87	58	140.115	Ce	1.83	59	140.908	Pr	1.82	60	144.24	Nd	1.81	61	(144.91)	Pm	1.83	62	150.36	Sm	1.80	63	151.965	Eu	2.04	64	157.25	Gd	1.79	65	158.925	Tb	1.76	66	162.50	Dy	1.75	67	164.930	Ho	1.74	68	167.26	Er	1.73	69	168.934	Tm	1.72	70	173.04	Yb	1.94	71	174.04	Lu	1.72
		(227.03)	Ac	1.88		232.038	Th	1.80		231.036	Pa	1.56		238.029	U	1.38		(237.05)	Np	1.55		(244.06)	Am	1.73		(243.06)	Cm	1.74		(247.07)	Bk	1.72		(247.07)	Cf	1.99		(251.08)	Es	2.03		(252.08)	Fm	1.73		(257.10)	Md	1.72		(258.10)	No	1.72		(259.1)	Lr	1.72				

Név:

Kód:

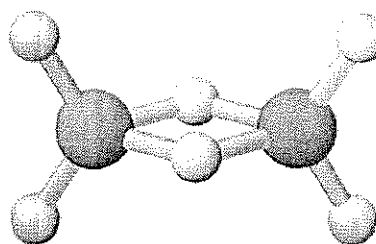
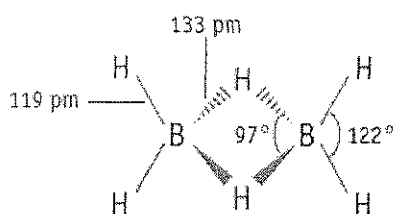
## 1. feladat

Az összes 7,5%-a

a-i	a-ii	a-iii	b	c	Problem 1	
4	2	2	2	10	20	7.5%

## a. Bór-hidridek és más bórvegyületek

Alfred Stock (1876-1946) volt a bór-hidridek kémiájának első úttörője. Napjainkig több mint 20 semleges  $B_xH_y$  általános képletű bór-hidrid molekulát írtak le. A legegyszerűbb bór-hidrid a diborán ( $B_2H_6$ ).



i. Az alábbi adatok segítségével határozd meg a bór-hidridek közé tartozó A és B vegyület **molekulaképletét!**

Vegyület	Halmazállapot (25 °C, 1 bar)	Tömegszázalékos bórtartalom	Moláris tömeg (g/mol)
A	folyadék	83,1	65,1
B	szilárd	88,5	122,2

A = \_\_\_\_\_

B = \_\_\_\_\_

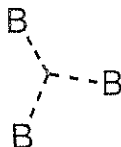
Név:

Kód:

ii. William Lipscomb 1976-ban kapott Nobel-díjat „a bór-hidridek szerkezetének és a kapcsolódó kötélméleti problémáknak a vizsgálatáért”. Lipscomb ismerte fel, hogy *minden bór-hidridben, minden egyes bóratomhoz legalább egy hidrogénatom a megszokott kételektronos kötéssel kapcsolódik (B-H)*. Ezenkívül számos más típusú kötés is fellelhető bennük, ezért vezette be a boránok szerkezetének leírásához a *styx* számot, amelyben:

$s$  = B–H–B hidak száma a molekulában

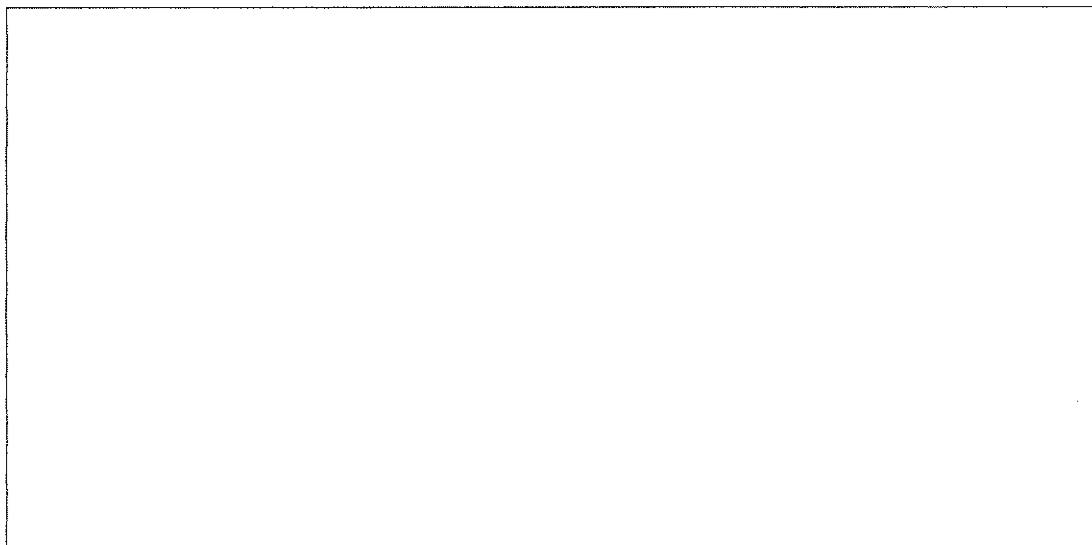
$t$  = a 3-centrumos BBB kötések száma a molekulában



$y$  = a 2-centrumos B–B kötések száma a molekulában

$x$  = a BH<sub>2</sub> csoportok száma a molekulában

A B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> *styx* száma 2002. Javasolj szerkezetet egy olyan tetraboránra (B<sub>4</sub>H<sub>10</sub>), amelynek *styx* száma 4012!



Név:

Kód:

iii. Egy bóralapú vegyület bórt, szenet, klórt és oxigént tartalmaz ( $B_4CCl_6O$ ). A vegyület spektroszkópiai vizsgálatából kiderült, hogy két különböző típusú, tetraéderes, illetve síkháromszöges geometriájú B-atomot tartalmaz 1:3 mólarányban. A spektrumok alapján a molekula CO hármas kötést is tartalmaz. Javasolj szerkezetet ennek a  $B_4CCl_6O$  molekulaképletű vegyületnek!

Szerkezet:

Név:

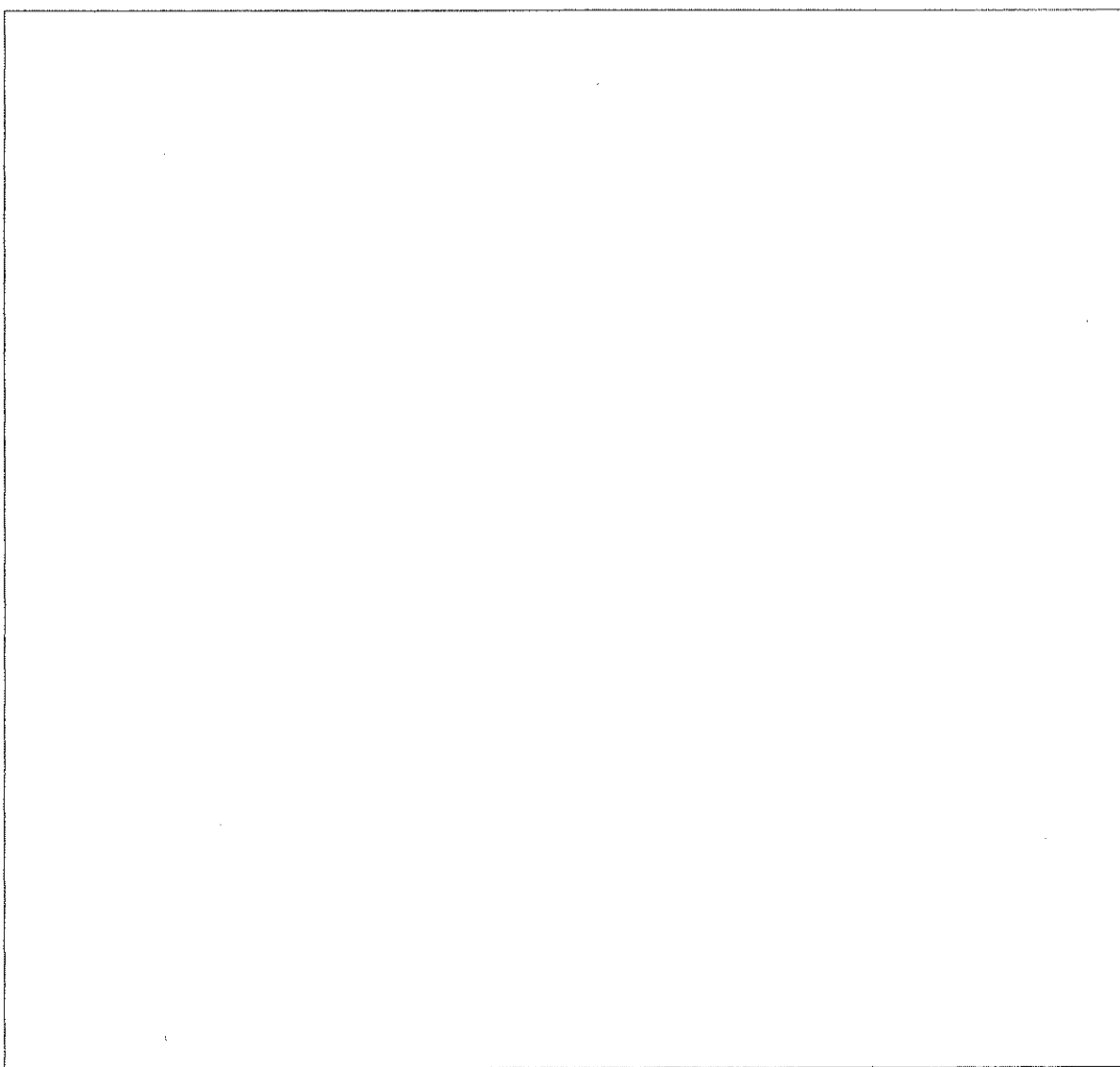
Kód:

**b. Bórvegyületek termokémiája**

Becsüld meg a B-B egyszeres kötés disszociációs entalpiáját a  $B_2Cl_4(g)$ -ban az alábbi adatok segítségével:

Kötés	Kötési entalpia a felszakítás irányában (kJ/mol)
B–Cl	443
Cl–Cl	242

Vegyület	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)
$BCl_3(g)$	–403
$B_2Cl_4(g)$	–489



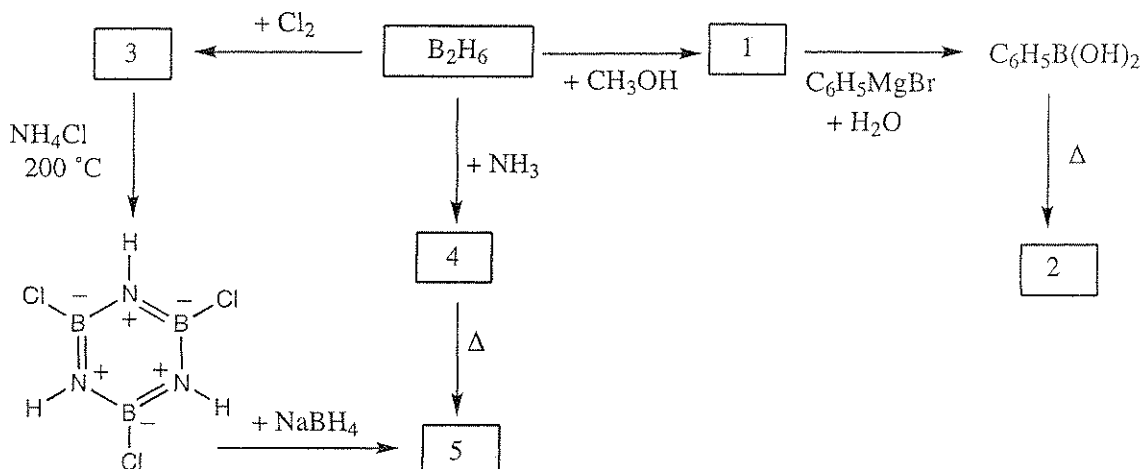


Név:

Kód:

**c. A diborán kémiája**

Add meg az alábbi ábrán lévő számozott vegyületek szerkezetét! Mindegyik számozott vegyület bórtartalmú.



Megjegyzések:

- Az 5-ös számú vegyület forráspontja  $55\text{ }^\circ\text{C}$ .
- Mindegyik reakcióban reagensfelesleget alkalmaznak.
- A 2-es számú vegyület  $0,312\text{ g}$ -ját  $25,0\text{ g}$  benzolban oldva  $0,205\text{ }^\circ\text{C}$  fagyáspontcsökkenést tapasztaltunk. A benzol molális fagyáspontcsökkenése  $5,12\text{ }^\circ\text{C/molalitás}$ egység.

Név:

Kód:

Szám	A vegyület molekul szerkezete
1	
2	
3	
4	
5	

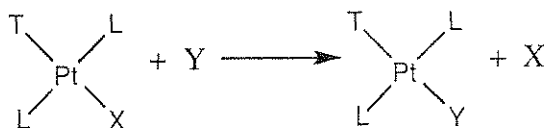
## 2. feladat

Az összes 7,8%-a

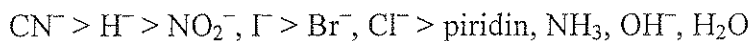
a-i	a-ii	b-i	b-ii	c	Problem 2	7.8%
4	4	6	1	5	20	

Platina(II)-vegyületek, izomerek és a *transz*-hatás

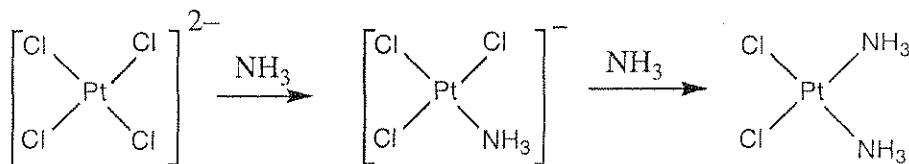
A platina és a többi 10. csoportbeli fém síknégyzetes komplexeket képez, amelyeknek képződését és reakcióit sokat vizsgálták. Például ismert, hogy a szubsztitúciós reakcióik sztereokémiai szempontból retenciával játszódnak le.



Az is ismert, hogy az X ligandum Y-ra történő lecserélődésének sebessége nagyban függ az X-el *transz* helyzetben lévő ligandumtól, példánkban T-től. Ez a jelenség a *transz-hatás*. Ha az alábbi ionok és molekulák a T ligandum helyzetébe kerülnek, akkor a hozzájuk képest *transz* helyzetben lejátszódó szubsztitúció sebessége balról jobbra csökken.



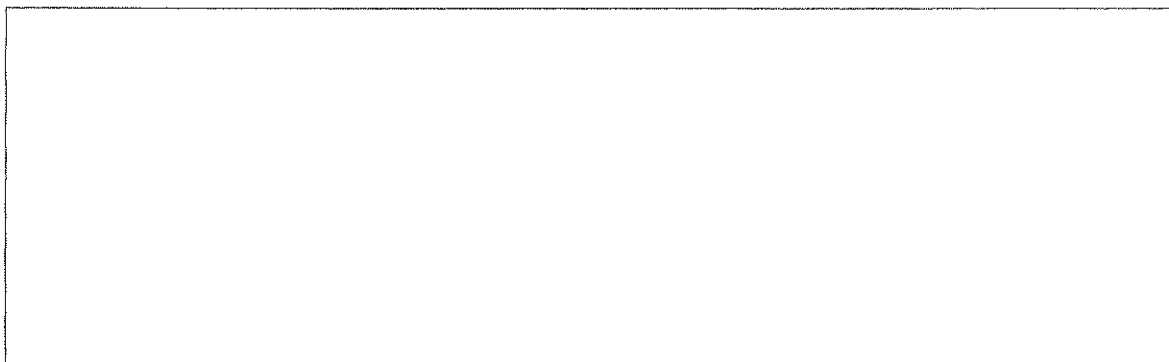
A *cisz*- és *transz*-Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> előállítása a *transz*-hatáson alapul. A *cisz* izomert – ami ciszplatin néven egy rák kezelésére szolgáló kemoterápiás szer – K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> és ammónia reakciójával állítják elő.



Név:

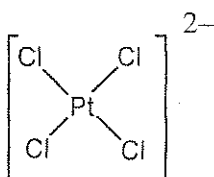
Kód:

i. Rajzold le a  $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$  (ahol  $\text{py}$  = piridin,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) képletű síknégyzetes platina(II)-komplex minden lehetséges sztereoizomerjének szerkezetét!

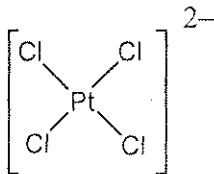


ii. Írd fel a  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$  sztereoizomerjeinek vizes oldatban történő előállítására használható reakciók sémáját az esetleges intermedier(eke)t is feltüntetve, ha  $\text{PtCl}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_3$ , és  $\text{NO}_2^-$  reagenseket használhatunk. A reakciókban a *transz*-hatás kinetikai kontrollja érvényesül.

*cis*-izomer:



*transz*-izomer:

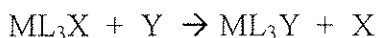


Név:

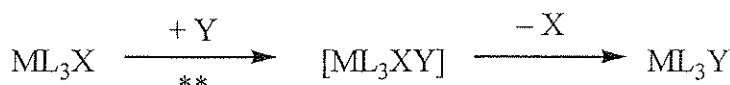
Kód:

**b. A síknégyzetes komplexek szubsztitúciós reakcióinak kinetikai vizsgálata**

A síknégyzetes komplexek X ligandumának Y-ra történő cseréje kétféleképpen, vagy a két út kombinációjával játszódhat le.

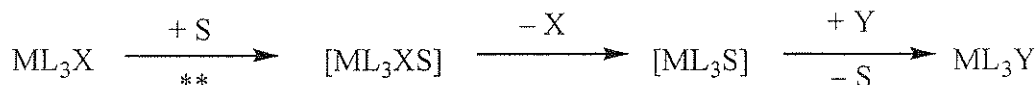


- *Közvetlen szubsztitúció:* A belépő Y ligandum közvetlenül a fémcentrumot támadja, és ötös koordinációjú komplexet képez, majd egy gyors eliminációs lépésben az X ligandum távozik és képződik az  $\text{ML}_3\text{Y}$  termék.



\*\* = sebességmeghatározó lépés, sebességi állandó =  $k_Y$

- *Oldószer által elősegített szubsztitúció:* Az S oldószermolekula támadja a központi fémcentrumot és képződik az  $\text{ML}_3\text{XS}$ , amelyből eliminálódik X és képződik az  $\text{ML}_3\text{S}$ . Y gyorsan kiszorítja S-et és kapjuk az  $\text{ML}_3\text{Y}$ -t.



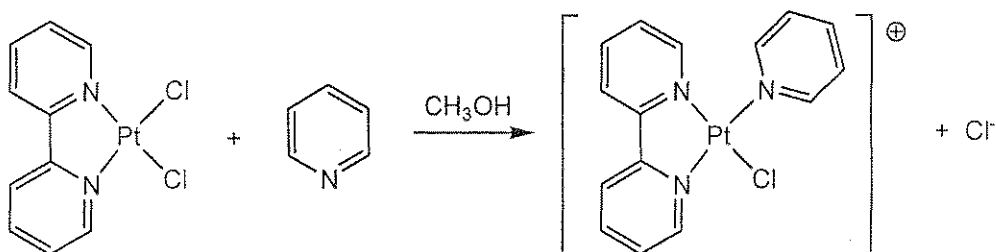
\*\* = sebességmeghatározó lépés, sebességi állandó =  $k_S$

A szubsztitúcióra vonatkozó teljes sebességi egyenlet:

$$\text{sebesség} = k_S [\text{ML}_3\text{X}] + k_Y [\text{Y}][\text{ML}_3\text{X}]$$

amikor  $[\text{Y}] \gg [\text{ML}_3\text{X}]$ , akkor a sebesség =  $k_{\text{obs}}[\text{ML}_3\text{X}]$ .

A  $k_S$  és  $k_Y$  értékei függenek a reaktánsok és az oldószer anyagi minőségétől. Egy esetben egy síknégyzetes platina(II)-komplex ( $\text{ML}_2\text{X}_2$ )  $\text{Cl}^-$  ligandumának piridinre ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) történő cseréjét vizsgálták. (Az  $\text{ML}_3\text{X}$  fenti sémáját alkalmazzuk  $\text{ML}_2\text{X}_2$ -re.)



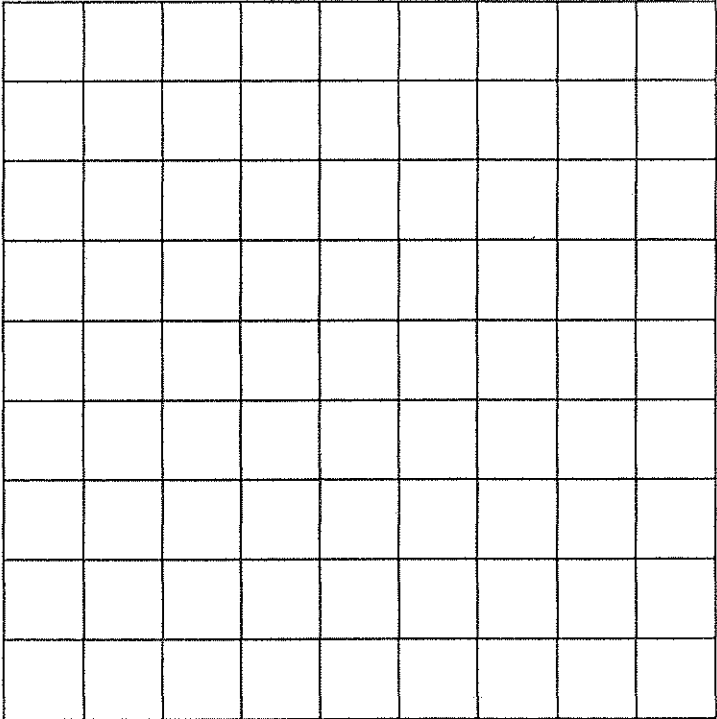
A következő táblázat foglalja össze a  $25^\circ\text{C}$ -on, metanolban végbemenő reakció adatait. A mérés során a piridin koncentrációja sokkal nagyobb volt a platina-komplex koncentrációjánál.

Név:

Kód:

A piridin koncentrációja (mol/dm <sup>3</sup> )	$k_{\text{obs}}$ (s <sup>-1</sup> )
0,122	$7,20 \times 10^{-4}$
0,061	$3,45 \times 10^{-4}$
0,030	$1,75 \times 10^{-4}$

i. Számítsd ki  $k_s$  és  $k_Y$  értékét! Add meg mindkét állandó megfelelő mértékegységét!  
Az alábbi rácsot használhatod, ha akarsz.



Név:

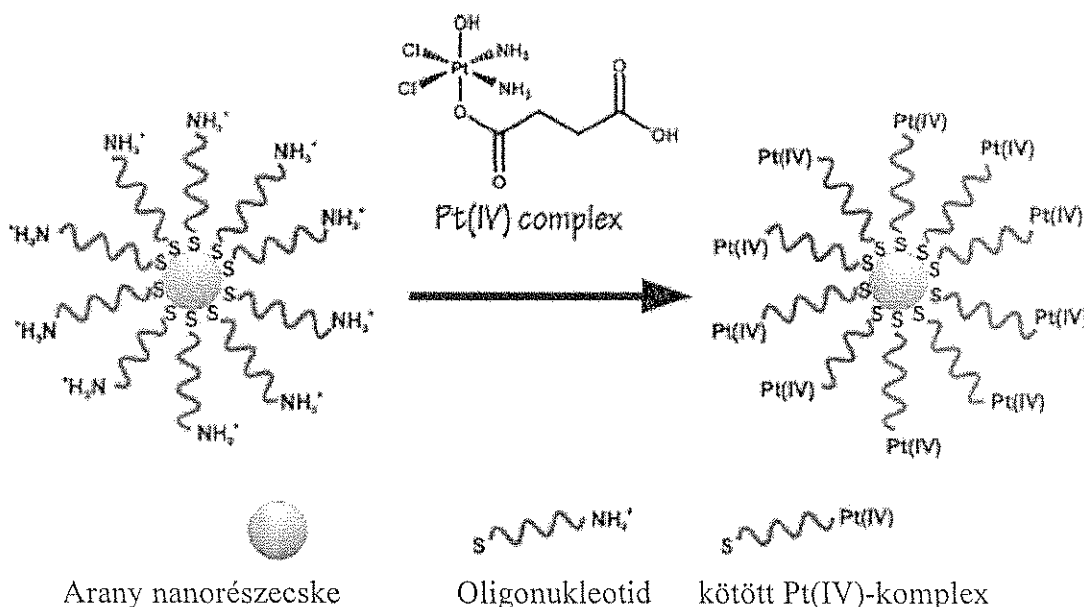
Kód:

- ii. Ha  $[\text{piridin}] = 0,10 \text{ mol/dm}^3$ , akkor melyik alábbi állítás igaz? (Jelöld az alábbi keretben a helyes választ!)

<input type="checkbox"/>	A piridines termék főleg oldószer által elősegített szubsztitúcióval ( $k_S$ ) képződik.
<input type="checkbox"/>	A piridines termék főleg közvetlen szubsztitúcióval ( $k_Y$ ) képződik.
<input type="checkbox"/>	Összemérhető mennyiségben képződik a termék mindkét módon.
<input type="checkbox"/>	Nem vonható le következtetés az egyes módokon keletkező termék relatív mennyiségéről.

### c. Egy kemoterápiás szer

A ciszplatin rákos sejtekbe történő hatékonyabb bejuttatása érdekében Prof. Lippard MIT-s csoportja egy platina(IV)-komplexet oligonukleotidok segítségével arany nanorészecskékhez kapcsolt.



A kísérlethez használt nanorészecskék átmérője 13 nm. Minden nanorészecskéhez 90 oligonukleotid lánc kapcsolódik és ezek 98%-a hordoz Pt(IV)-komplexet. Feltételezzük, hogy a sejtek Pt(IV)-t hordozó nanorészecskékkel történő kezeléséhez használt edény térfogata 1,0 ml és a nanorészecske-oldat összes Pt-tartalma  $1,0 \times 10^{-6} \text{ M}$  volt. Számítsd ki a vizsgálathoz használt arany és platina tömegét! (Az arany sűrűsége:  $19,3 \text{ g/cm}^3$ )

Név:

Kód:

**A platina tömege**

**Az arany tömege**



Név:

Kód:

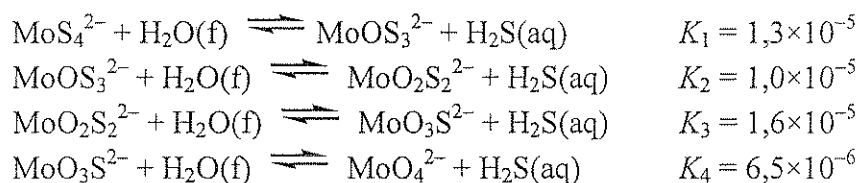
## 3. feladat

Az összes 7,5 %-a

a	b	c-i	c-ii	Problem 3	
4	12	6	12	34	7.5%

A tiomolibdát ionok a molibdátionból ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) származtathatóak úgy, hogy egy-egy oxigénatomjukat kénatommal helyettesítjük. A természetben a tiomolibdátionok olyan helyeken fordulnak elő, ahol biológiai szulfátredukció  $\text{H}_2\text{S}$ -t termel. Ilyen hely például a Fekete-tenger mélye. A molibdát–tiomolibdát átalakulás folytán a tengervíz oldott molibdéntartalma gyorsan csökken, mert így a molibdén a tengervízből az üledékbe kerül. Így lecsökken az óceánban ennek az élethez nélkülözhetetlen nyomelemnek a mennyisége.

A következő egyensúlyok szabályozzák a molibdát- és tiomolibdátionok relatív koncentrációját híg vizes oldatokban:



a. Ha egy oldat egyensúlyban  $1 \times 10^{-7}$  M  $\text{MoO}_4^{2-}$ -t és  $1 \times 10^{-6}$  M  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ -t tartalmaz, mennyi a  $\text{MoS}_4^{2-}$  koncentrációja?

Név:

Kód:

A  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  és  $\text{MoS}_4^{2-}$  ionokat tartalmazó oldatoknak a látható fény tartományában 395 és 468 nm-nél vannak abszorpciós csúcsai. A többi ion abszorpciója, csakúgy, mint a  $\text{H}_2\text{S}$ -é, a látható hullámhossztartományban elhanyagolható. Az említett két hullámhosszon a moláris abszorpciós koefficienseket ( $\epsilon$ ) a következő táblázat tartalmazza:

	$\epsilon$ 468 nm-en $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\epsilon$ 395 nm-en $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\text{MoS}_4^{2-}$	11870	120
$\text{MoOS}_3^{2-}$	0	9030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3230

b. Egy egyensúlyban nem lévő oldat  $\text{MoS}_4^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  és  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$  ionokat tartalmaz, és semmilyen más Mo-tartalmú speciesz nincs benne. A Mo-tartalmú specieszek együttes koncentrációja  $6,0 \times 10^{-6}$  M. Egy 10,0 cm-es küvettában az oldat abszorbanciája 468 nm-en 0,365 és 395 nm-en 0,213. Számítsd ki a keverékben mindhárom Mo-tartalmú anion koncentrációját!

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ : \_\_\_\_\_

$\text{MoOS}_3^{2-}$ : \_\_\_\_\_

$\text{MoS}_4^{2-}$ : \_\_\_\_\_

Név:

Kód:

c. Egy eredetileg  $2,0 \times 10^{-7}$  M  $\text{MoS}_4^{2-}$  iont tartalmazó oldat zárt rendszerben hidrolizál. A képződő  $\text{H}_2\text{S}$  az oldatban halmozódik fel, amíg beáll az egyensúly. Számítsd ki a  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  és mind az öt Mo-tartalmú anion (azaz a  $\text{MoO}_4^{2-}$ , a  $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ , a  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ , a  $\text{MoOS}_3^{2-}$  és a  $\text{MoS}_4^{2-}$ ) végső egyensúlyi koncentrációját! Hanyagold el, hogy a  $\text{H}_2\text{S}$  bizonyos pH-tartományban  $\text{HS}^-$  ionokká alakulhat. *(A pontok egyharmadát kapod a koncentrációkat meghatározó hat, egymástól független egyenlet felírásáért, a kétharmadát pedig a helyes koncentrációkért.)*

i. Írd fel a hat, egymástól független egyenletet, amely leírja a rendszert!



Név:

Kód:

ii. Megfelelő elhanyagolásokkal és két értékesjegy pontossággal számítsd ki és add meg a koncentrációkat!

$\text{H}_2\text{S}$ _____	$\text{MoO}_4^{2-}$ _____	$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ _____
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ _____	$\text{MoOS}_3^{2-}$ _____	$\text{MoS}_4^{2-}$ _____

Név:

Kód:

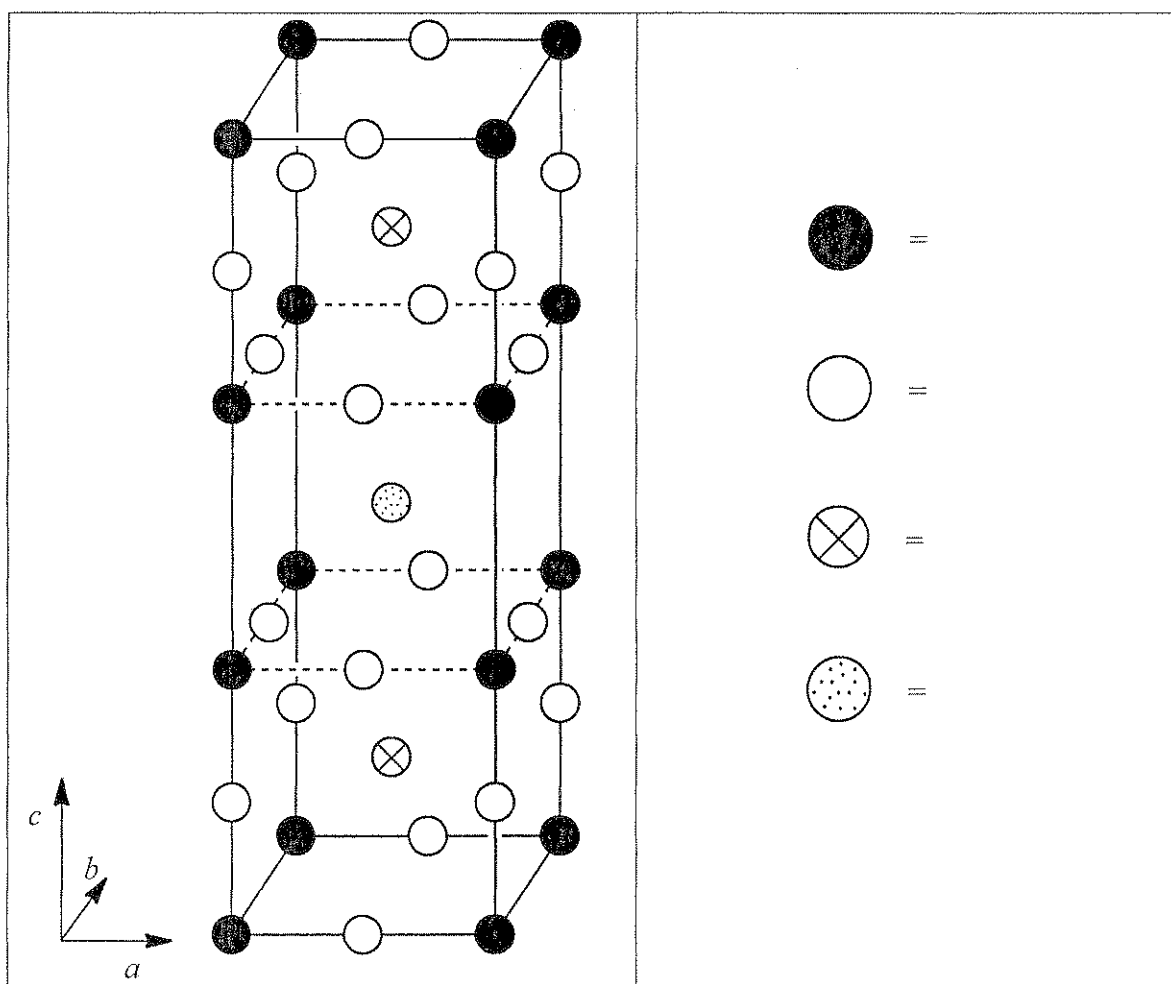
4. feladat

Az összes 7,8%-a

a	b	c	d-i	d-ii	d-iii	d-iv	e-i	e-ii	Problem 4	
12	14	10	4	2	2	4	4	8	60	7.8%

A nyolcvanas években olyan kerámiákat fedeztek fel, amelyek már szokatlan magas hőmérsékleten, 90 K közelében is szupravezetést mutatnak. A egyik ilyen anyag ittriumot, báriumot, rézet és oxigént tartalmaz, és az angol rövidítése alapján "YBCO" néven fut. Névleges összetétele  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , de a valóságban az összetétele a  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 < \delta < 0,5$ ) képletnek megfelelően változhat.

a. Az YBCO idealizált szerkezetének egy elemi celláját mutatja az ábra. Azonosítsd, hogy melyik kör melyik elemet jelöli!



Név:

Kód:

Az igazi szerkezet ortorombos ( $a \neq b \neq c$ ), de jó közelítéssel a cella tetragonális, azaz  $a \approx b \approx (c/3)$ .

b. Egy olyan YBCO mintát, amiben  $\delta = 0,25$ , röntgendiffrakcióval vizsgáltak. Cu  $K\alpha$  sugárzást használva ( $\lambda = 154,2$  pm) a legkisebb szögénél levő szórési csúcsot  $2\theta = 7,450^\circ$  eseténél találták meg. Feltételezve, hogy  $a = b = (c/3)$ , számítsd ki  $a$  és  $c$  értékét!

$a =$

$c =$

c. Becsüld meg ennek a YBCO mintának ( $\delta = 0,25$ ) a sűrűségét  $\text{g cm}^{-3}$  egységben! Ha nem kaptál eredményt  $a$ -ra és  $c$ -re a (b) pontnál, akkor használd ezt:  $a = 500$  pm,  $c = 1500$  pm!

Sűrűség =

Név:

Kód:

d. Ha YBCO-t 1,0 M vizes HCl-oldatban oldanak, gázbuborékok fejlődése figyelhető meg (gázkromatográfiai vizsgálat szerint ez  $O_2$ ). Miután az oldatot tíz percen át forralták a gázokat kiűzendő, KI-oldat feleslegével reagáltatták. A kapott sárgásbarna oldatot tioszulfáttal keményítő végpontjelzéssel titrálhatják. Ha a YBCO-t Ar atmoszféra alatt közvetlenül egy olyan oldatban oldják, ami 1,0 M koncentrációjú egyaránt KI-re és HCl-re nézve, akkor az oldat megbarnul, de gázfejlődés nem észlelhető.

i. Írj egy rendezett ionegyenletet arra a reakcióra, amikor a szilárd  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  vizes HCl-oldatban  $O_2$  fejlődés mellett oldódik!

ii. Írj egy rendezett ionegyenletet arra a reakcióra, amikor az (i) pontban kapott oldat az oxigén kiűzése után savas oldatban KI feleslegével reagál!

Név:

Kód:

**iii.** Írj egy rendezett ionegyenletet arra a reakcióra, amikor a (ii) pontban kapott oldatot tioszulfáttal ( $S_2O_3^{2-}$ ) titráljuk!

**iv.** Írj egy rendezett ionegyenletet arra a reakcióra, amikor a szilárd  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  Ar atmoszféra alatt KI feleslegét tartalmazó vizes HCl oldatban oldódik!



Név:

Kód:

e. Egy ismeretlen  $\delta$  értékkel jellemezhető YBCO két azonos mintáját vizsgálták. Az első mintát 5 ml 1,0 M vizes HCl-ban oldották  $O_2$  fejlődése mellett. A kiforrálás után 10 ml 0,7 M KI-oldatot adtak hozzá Ar atmoszféra alatt. Tioszulfáttal keményítő indikátor mellett titrálva  $1,542 \times 10^{-4}$  mol tioszulfát fogyott. A másik YBCO mintát Ar atmoszféra alatt közvetlenül 7 ml olyan oldatban oldották, amiben a KI 1,0 M, a HCl 0,7 M koncentrációjú volt. Ennek titrálásakor  $1,696 \times 10^{-4}$  mol tioszulfát fogyott.

i. Számold ki egy YBCO mintában található Cu anyagmennyiségét!

ii. Számítsd ki  $\delta$  értékét ezekre a YBCO mintákra!

$\delta =$

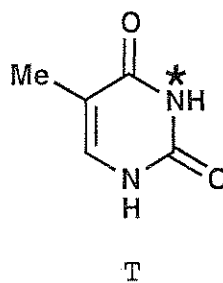
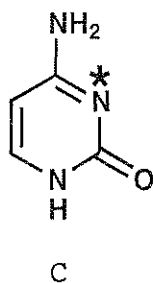
## 5. feladat

Az összes 7,0 %-a

a-i	a-ii	b	c	d	e	f	Problem 5	7.0%
2	4	4	2	12	6	4	34	

A dezoxiribonukleinsav (DNS) az élet egyik legalapvetőbb molekulája. Ez a feladat azt a kérdést fogja körüljárni, hogyan módosulhat a DNS-molekula szerkezete természetes módon, illetve mesterséges hatásra.

- a. Tekintsük a pirimidinbázisokat, a citozint (C) és a timint (T). Ezen bázisok 3-as N-atomja (\*-al jelölve) viselkedik nukleofilként az egyszálú DNS alkilezési reakcióiban, míg a többi nem.
- i. **Karikázd be**, melyik bázis, a C vagy a T, N-3 atomja nukleofilebb!



(i)

C

T

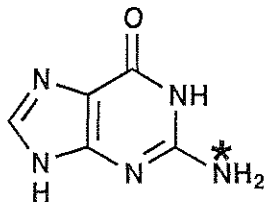
ii. **Rajzold le** két egymást kiegészítő határszerkezetét az általad kiválasztott molekulának, amelyekkel fenti válaszodat indokold! Jelöld az atomokon lévő összes nem nulla formális töltést a határszerkezeteiden!

(ii)

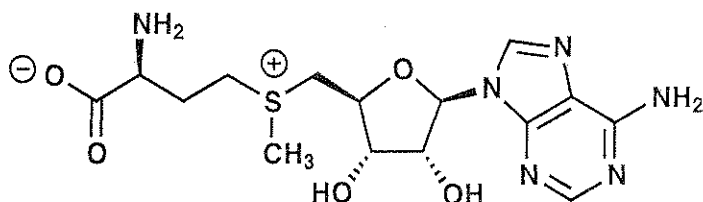
Név:

Kód:

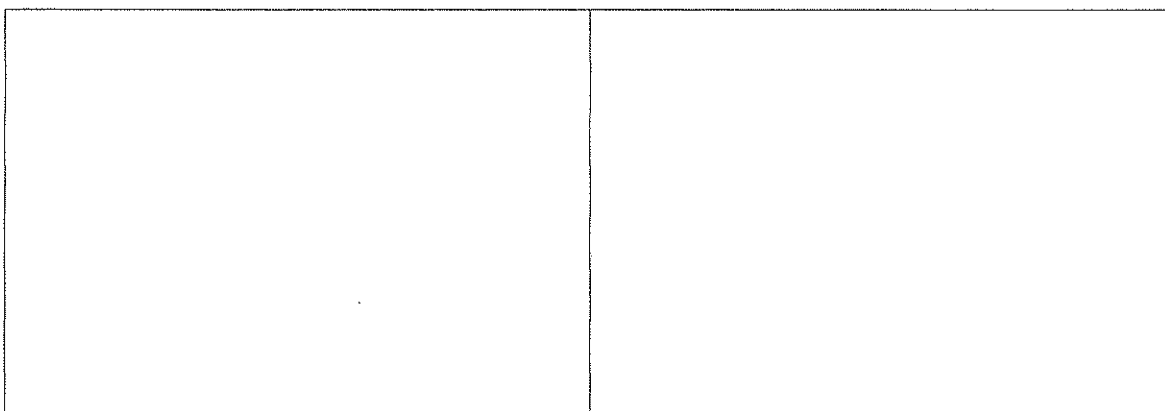
b. Az egyik gyakori DNS-módosulás a természetben, amikor az S-adenil-metionin (SAM) metilezi a guanint (G) a \*-al jelölt helyen. **Rajzold le** a guanin és a SAM között lejátszódó reakció mindkét termékének szerkezetét!



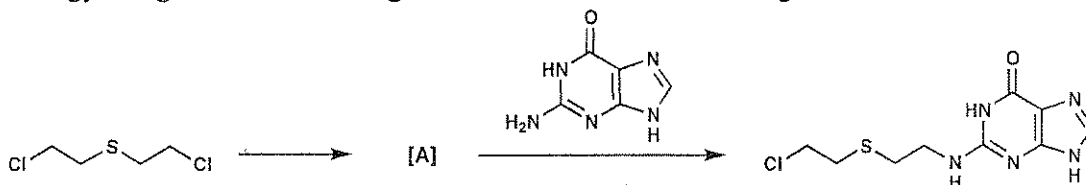
G



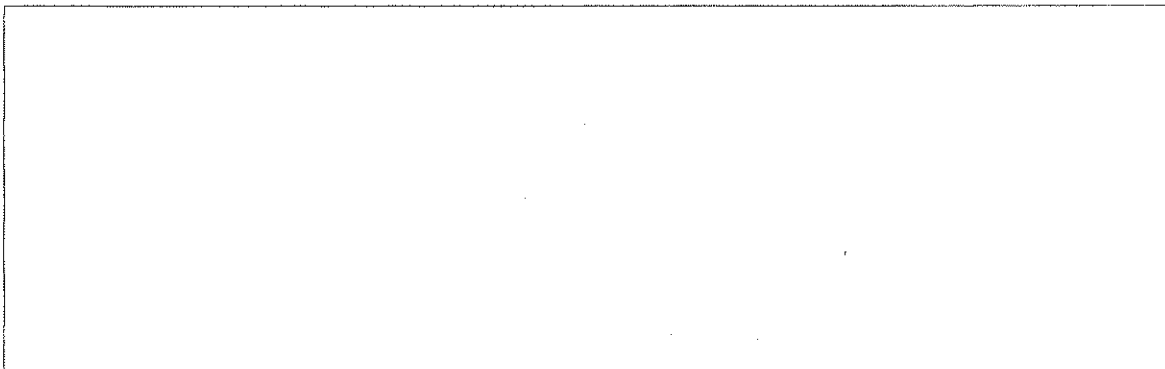
SAM



c. Az egyik legkorábbi mesterséges DNS alkilezőszer a mustárgáz.



A mustárgáz úgy fejt ki hatását, hogy először egy intramolekuláris reakcióban az **A** intermedier keletkezik, amely közvetlenül alkilezi a DNS-t, és a fenti reakcióegyenletben kaptohoz hasonló nukleinsavszármazékot ad. **Rajzold le** az **A** reaktív intermedier szerkezetét!

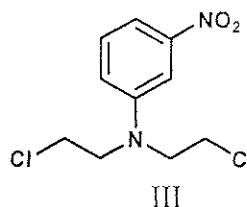
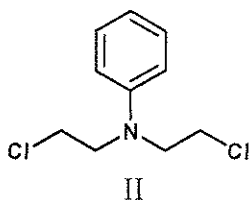
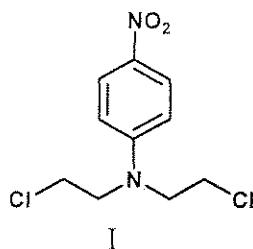


Név:

Kód:

d. A nitrogénmustárok a c. részben megismert kénmustárokhoz hasonló módon reagálnak. E vegyületek reaktivitását jelentősen befolyásolhatja a nitrogénatom harmadik szubsztituense. A nitrogénmustárok reaktivitása a nitrogénatom nukleofilitásának növekedésével növekszik. **Válaszd ki** a legreaktívabb és a legkevésbé reaktív vegyületet a nitrogénmustárok alábbi csoportjaiból!

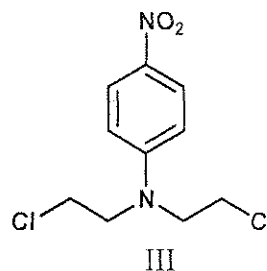
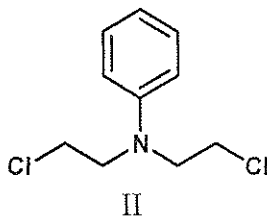
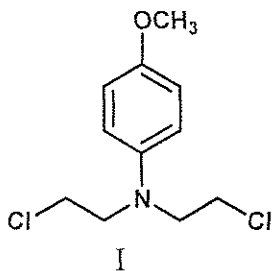
i.



**LEGREAKTÍVABB:**

**LEGKEVÉSBÉ REAKTÍV:**

ii.



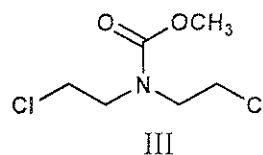
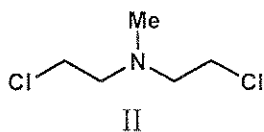
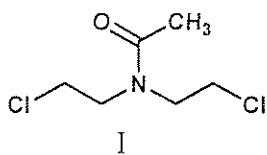
**LEGREAKTÍVABB:**

**LEGKEVÉSBÉ REAKTÍV:**

Név:

Kód:

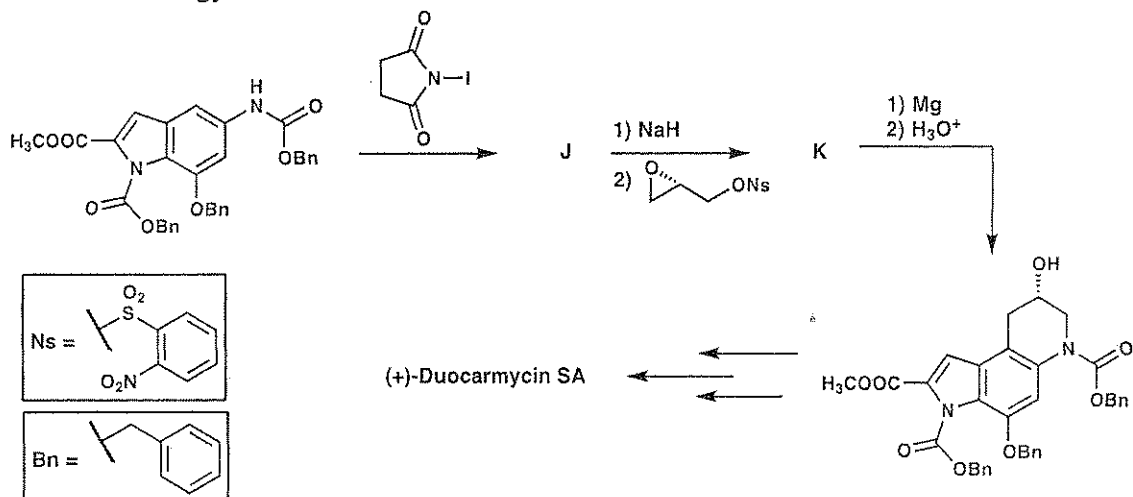
iii.



**LEGREAKTÍVABB:**

**LEGKEVÉSBÉ REAKTÍV:**

e. A természetes vegyületek számos családja viselkedik a DNS-t alkilező szerként. Az ilyen anyagok antitumor-aktivitásuk miatt alkalmasak lehetnek kemoterápiás hatóanyagoknak. Az egyik ilyen család a duocarmycinek. Az alábbi ábra ezen természetes vegyület aszimmetrikus szintézisének lépéseit mutatja be. **Rajzold le** a szerkezetét a **J** és **K** izolálható vegyületeknek!

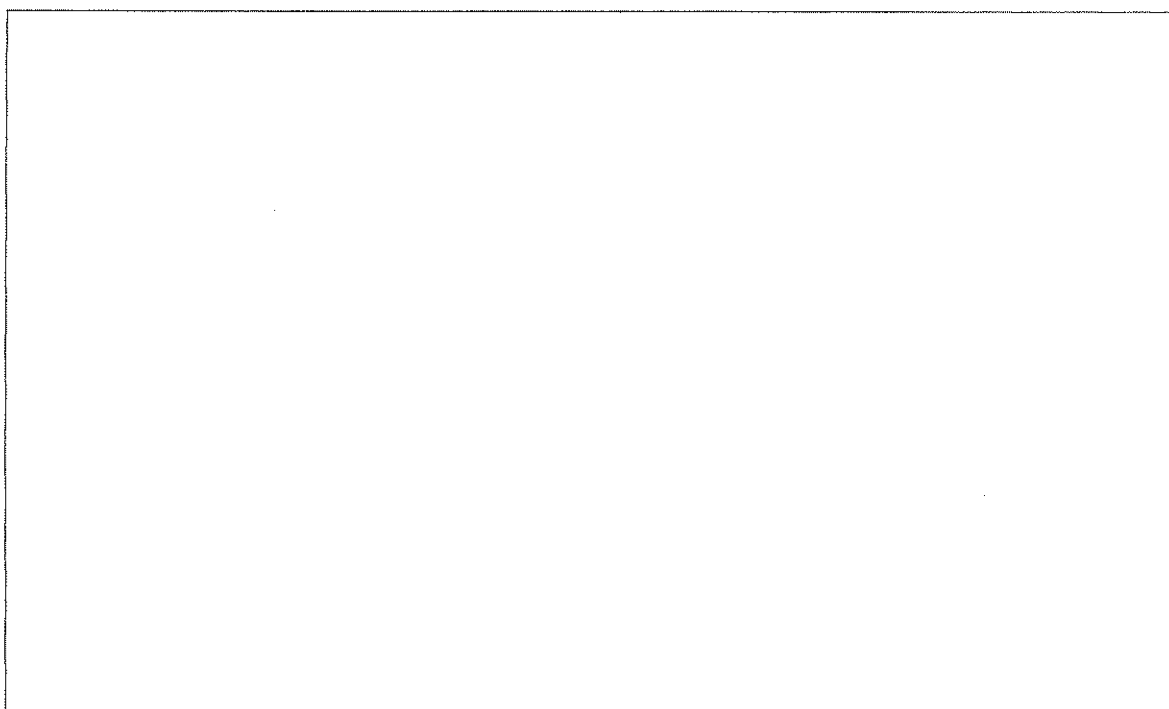
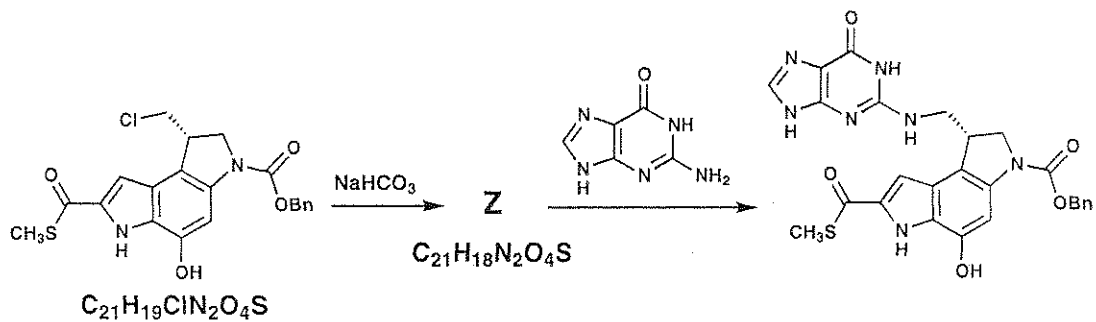


<b>J</b>	<b>K</b>
----------	----------

Név:

Kód:

f. A duocarmycinek működésének vizsgálatához hozzájuk hasonló kis molekulákat állítottak elő, mint például az alább látható tioésztert. **Rajzold le** a **Z** reaktív intermedier szerkezetét!



Név:

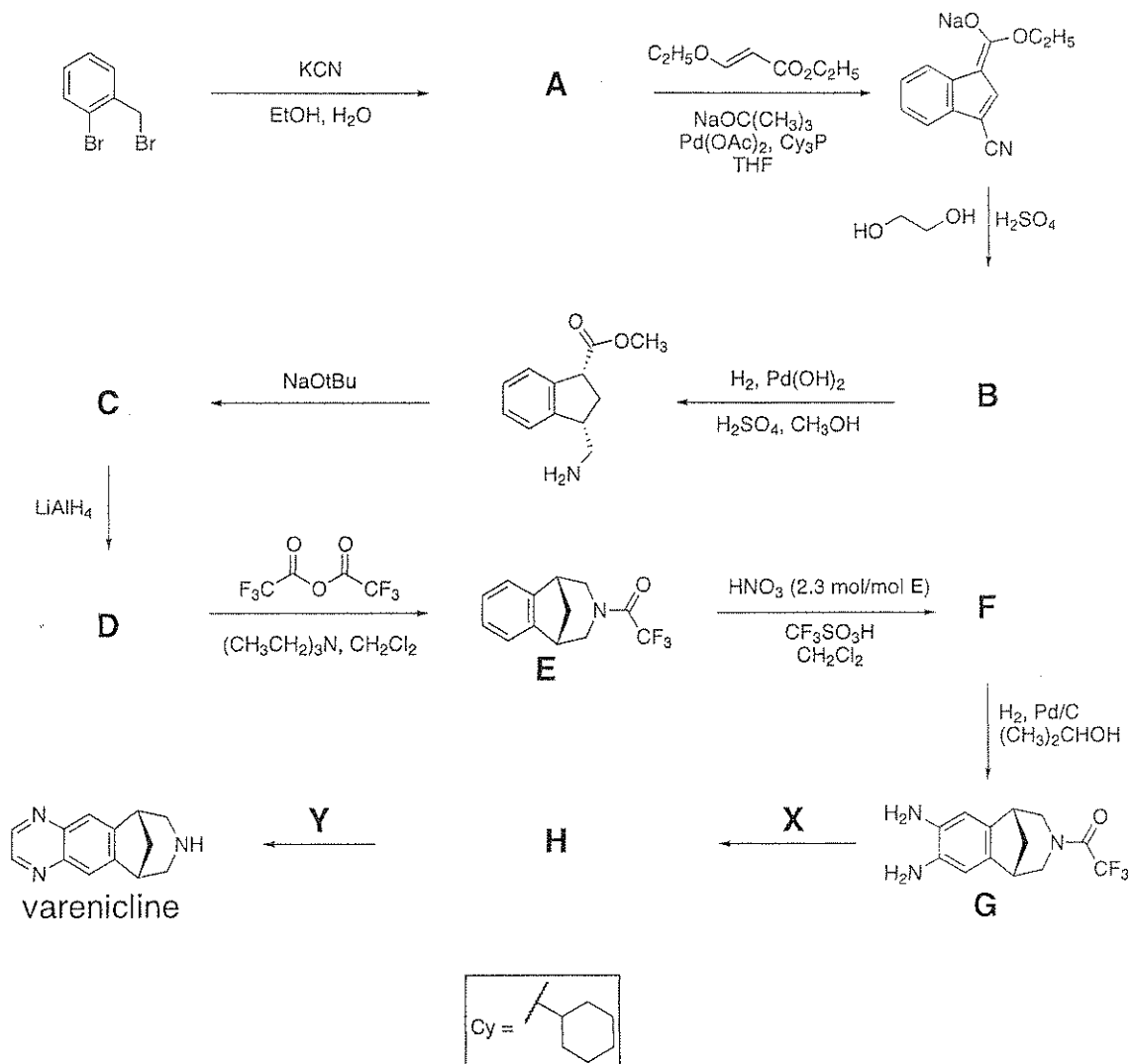
Kód:

6. feladat

Az összes 6,6 %-a

a	b	c	d	Problem 6	
2	4	6	8	20	6.6%

A varenicline-t – amelynek előállítását az alábbi ábra mutatja be – egy dohányzásról leszoktató tabletta hatóanyagának fejlesztették ki. Minden betűvel jelölt vegyület (A – H) töltés nélküli és izolálható.

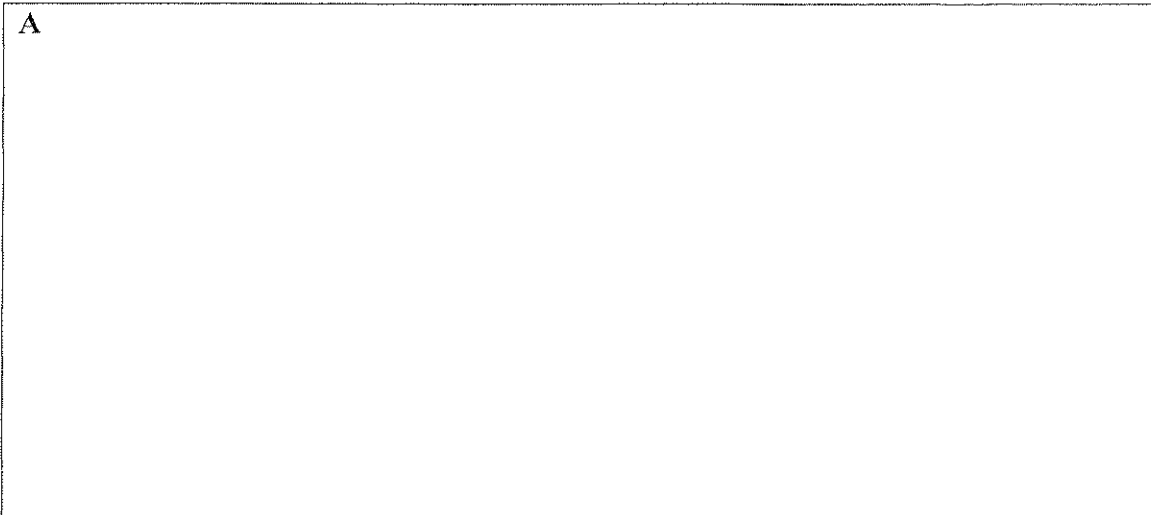


Név:

Kód:

a. Rajzold le az A vegyület szerkezetét!

A

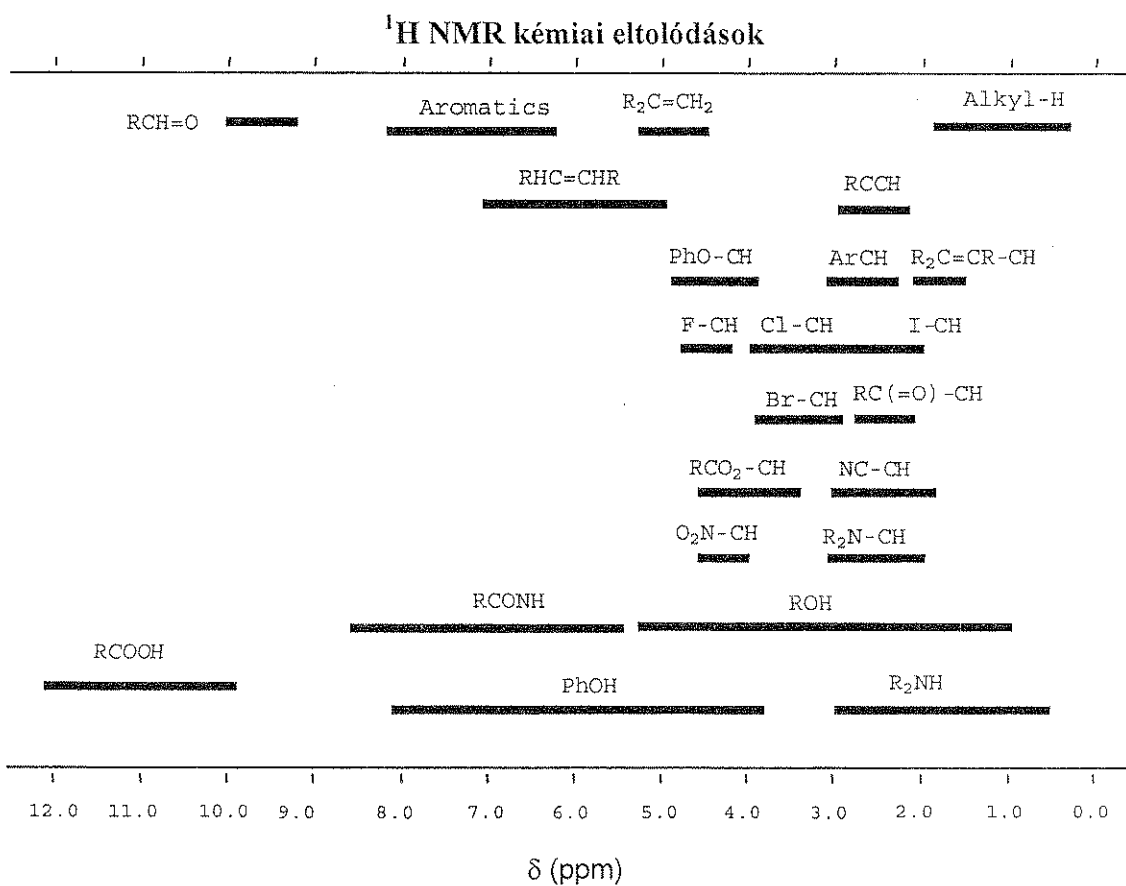
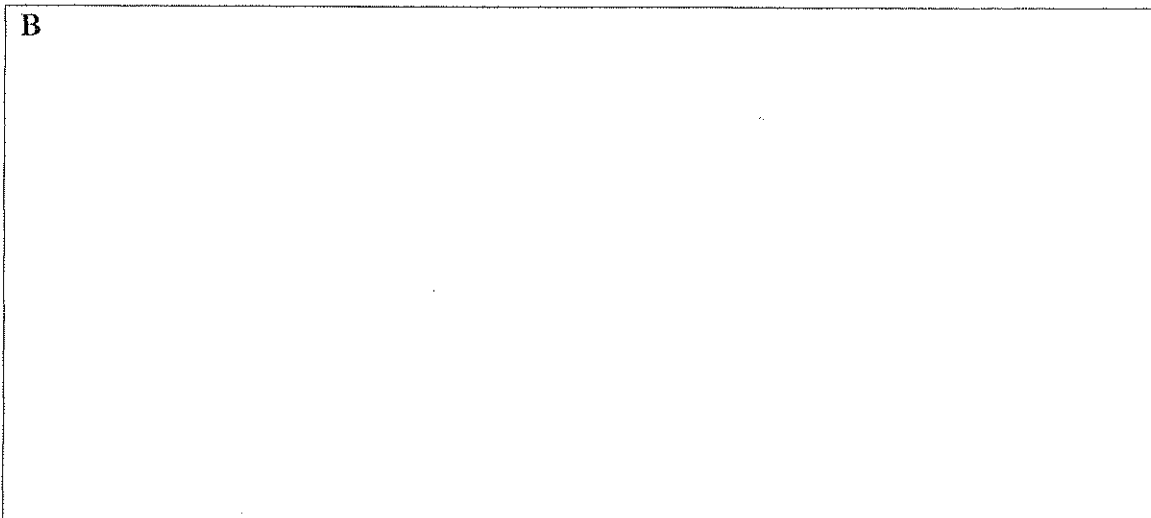




Név:

Kód:

b. Javasolj olyan szerkezetet a **B** vegyületre, amely megfelel az alábbi  $^1\text{H}$ -NMR adatoknak:  $\delta$  7,75 (szinglett, 1H), 7,74 (dublett, 1H,  $J = 7,9$  Hz), 7,50 (dublett, 1H,  $J = 7,1$  Hz), 7,22 (multiplett, 2 nem-ekvivalens H), 4,97 (triplett, 2H,  $J = 7,8$  Hz), 4,85 (triplett, 2H,  $J = 7,8$  Hz)



Név:

Kód:

c. Rajzold le a **C**, **D** és **F** vegyületek szerkezetét!

<b>C</b>	<b>D</b>
<b>F</b>	

d. Azonosítsd az **X** és **Y** reagenseket, amelyek a **G**-t varenicline-né alakítják, valamint az izolálható **H** intermediert is!

<b>X</b>	<b>Y</b>
<b>H</b>	

Név:

Kód:

## 7. feladat

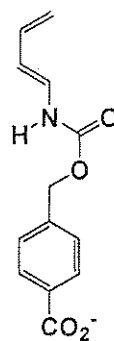
Az összes 7,5 %-a

a	b	c	d	e	f	Problem 7	
9	15	8	6	8	6	52	7.5%

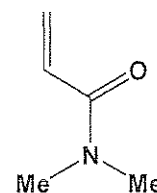
Egy mesterséges enzimet terveztek arra, hogy az alábbiakban látható két szubsztrátmolekulát (egy diént és egy dienofilt) kapcsoljon össze a köztük lejátszódó Diels–Alder-reakciót katalizálásával.

a. Enzim használata nélkül nyolc lehetséges terméke lehet a két molekula közti Diels–Alder-reakciónak.

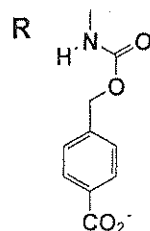
i. Rajzolj fel az alább megadott keretben két olyan lehetséges terméket, amelyek **regioizomerei** egymásnak (**bármelyik kettőt!**) Az ábrádon használj vastagított (—) és szaggatott (.....) ékeket mindkét termék sztereokémiájának jelölésére! A molekuláknak a reakcióban közvetlenül részt nem vevő szubsztituenseinek ábrázolására használj **R** és **R'** jelet!



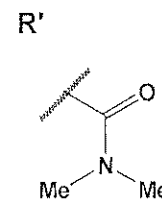
diene



dienophile



R



R'

--	--

Név:

Kód:

ii. Rajzolj fel az alábbi keretben két olyan lehetséges terméket, amelyek egymással **enantiomer** viszonyban állnak (**bármelyik kettőt!**)! Az ábrádon használj vastagított (—) és szaggatott (-----) ékeket mindkét termék sztereokémiájának jelölésére! Az (i) kérdéshez hasonlóan használd az **R** és **R'** jeleket!

--	--

iii. Rajzolj fel az alábbi keretben két olyan lehetséges terméket, amelyek egymással **diasztereomer** viszonyban állnak (**bármelyik kettőt!**)! Az ábrádon használj vastagított (—) és szaggatott (-----) ékeket mindkét termék sztereokémiájának jelölésére! Az (i) kérdéshez hasonlóan használd az **R** és **R'** jeleket!

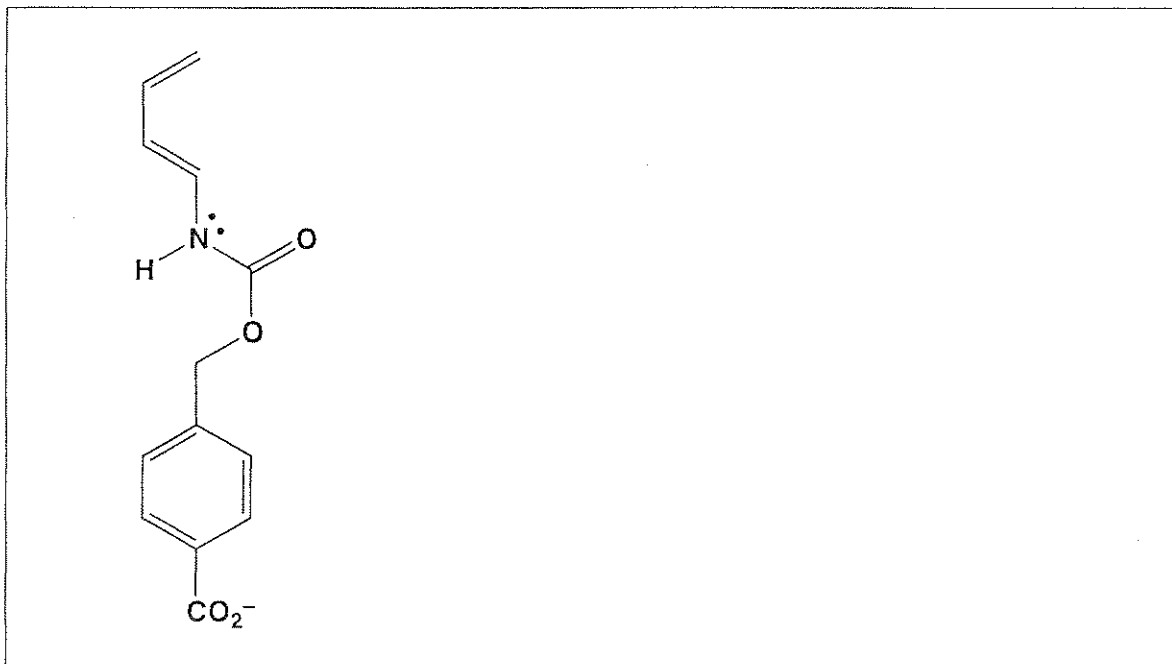
--	--

Név:

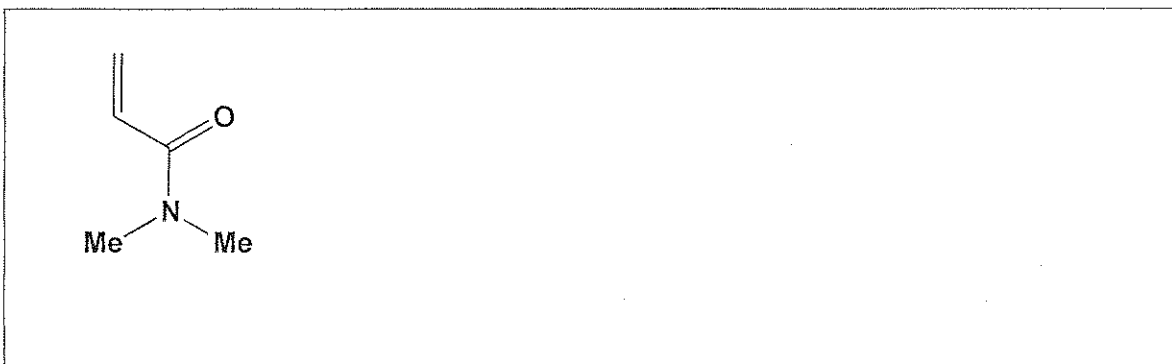
Kód:

b. A Diels–Alder-reakció sebessége és regioselektivitása függ attól, hogy a két reaktáns elektronszerkezete mennyire illik egymáshoz. Az alábbiakban feltüntettük az a részben szereplő dién és dienofil szerkezetét.

i. Karikázd be a dién azon szénatomját, amelyen nagyobb az elektronsűrűség, ezért elektrondonorként viselkedhet a reakcióban! Rajzold fel a dién egy olyan határszerkezetét, amely a válaszodat alátámasztja! Jelöld minden nem nulla formális töltést az általad rajzolt határszerkezet megfelelő atomjain!



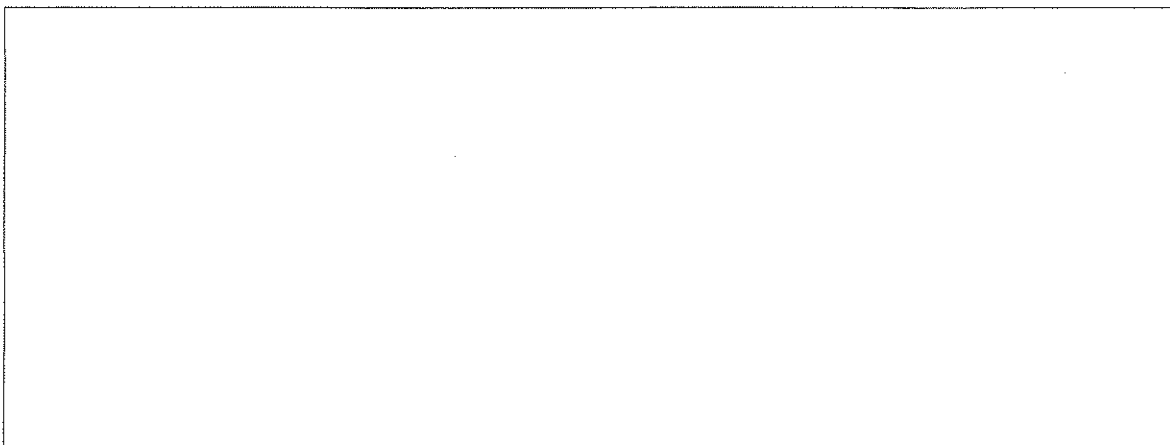
ii. Karikázd be a dienofil azon szénatomját, amelyen lecsökkent az elektronsűrűség, és ezért elektronakceptorként viselkedhet a reakcióban! Rajzold fel a dienofil egy olyan határszerkezetét, amely a válaszodat alátámasztja! Jelöld minden nem nulla formális töltést az általad rajzolt határszerkezet megfelelő atomjain!



Név:

Kód:

**iii.** Az **(i)** és **(ii)** részben megejtett jelöléseid alapján jósold meg a dién és a dienofil közötti, katalizátor nélküli Diels–Alder-reakció regiokémiáját úgy, hogy lerajzolod a főtermék szerkezetét! Nem kell rajta jelölnöd a sztereokémiát.

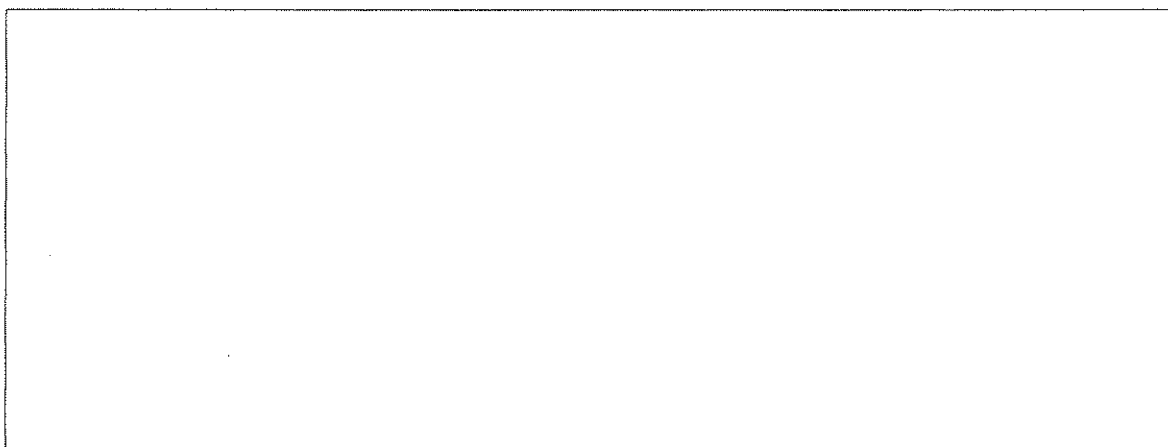
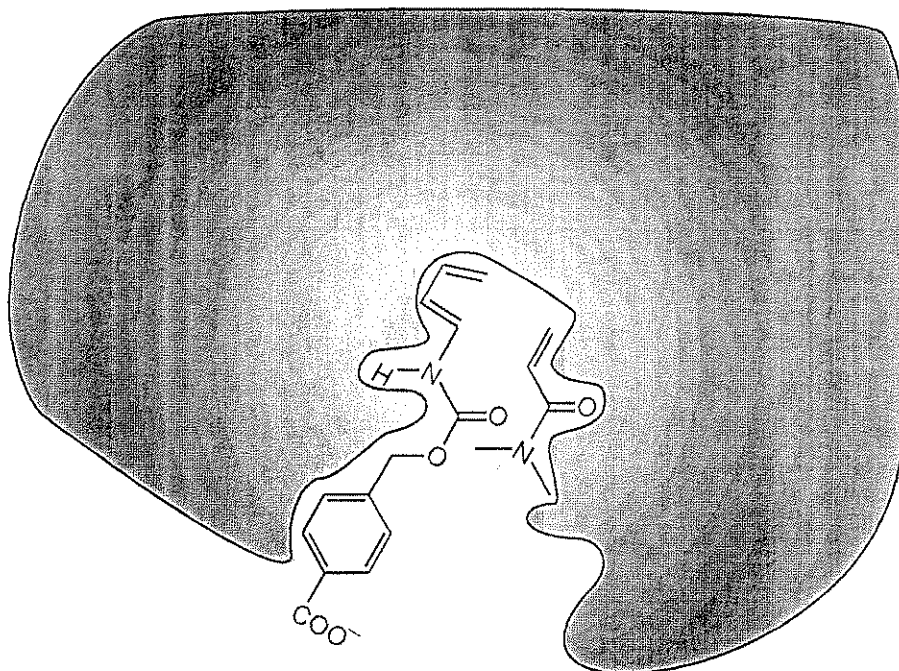


Név:

Kód:

c. Az alábbi ábra a mesterséges enzim aktív centrumához kötődött Diels–Alder-reaktánsokat mutatja, mielőtt átmeneti állapotba kerültek volna. A szürke terület az enzim keresztmetszetét jelképezi. A dienofil a metszeti sík **alatt**, míg a dién **felette** helyezkedik el, amikor az ábrán látható módon a két molekula az ábrán látható aktív centrumhoz kötődik.

A megadott keretben rajzold fel az enzimkatalizált reakció termékének szerkezetét! A termék sztereokémiáját is tüntesd fel az a kérdésben is használt **R** és **R'** jelölést alkalmazva!



Név:

Kód:

**d.** Tekintsük a (mesterséges és természetes) enzimekkel kapcsolatos alábbi állításokat! Jelöld mindegyik esetben, hogy az állítás igaz (True) vagy hamis (False). (Karikázd be a „True” vagy „False” szót)!

**i.** Az enzimek erősebben kötik az átmeneti komplexet, mint a reaktánsokat vagy a termékeket.

**True**            **False**

**ii.** Az enzimek a terméknek kedvezően változtatják meg a reakció egyensúlyi állandóját.

**True**            **False**

**iii.** Az enzimes katalízis mindig növeli a reakció aktiválási entrópiáját a nem katalizált reakcióhoz képest.

**True**            **False**



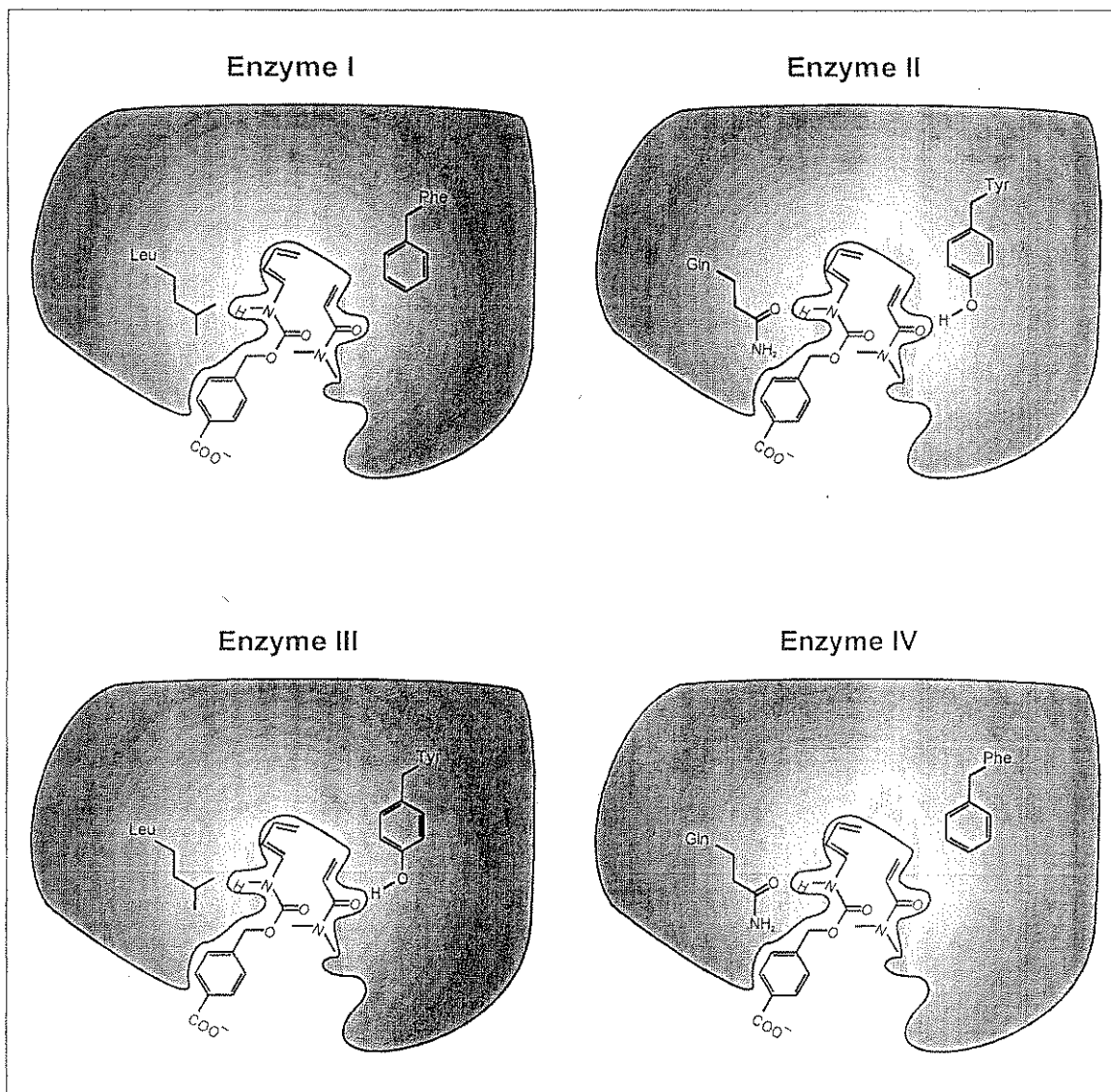
Név:

Kód:

e. Különböző katalitikus aktivitású változatait állították elő a mesterséges enzimnek (az alábbi ábrán látható Enzyme I, II, III, és IV). Két aminosavrészlet különbözik az egyes enzimekben, ahogy azt az ábra is mutatja. Tételezd fel, hogy az enzim feltüntetett funkciós csoportjai szoros közelségben vannak a reagensek illeszkedő részletével az enzim aktív centrumán.

A négy közül melyik enzim növeli legnagyobb mértékben a Diels–Alder-reakció sebességét a nem katalizált reakcióhoz képest?

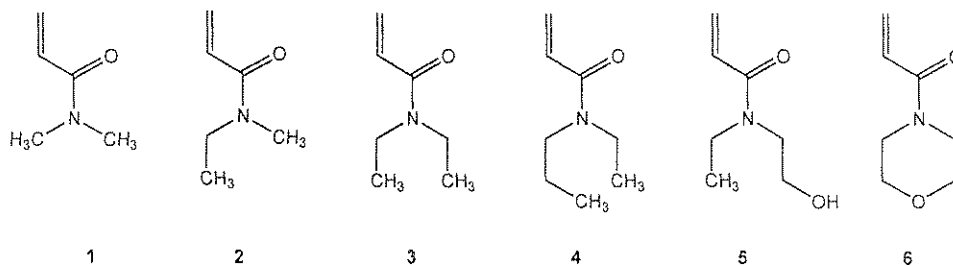
Az enzim száma:



Név:

Kód:

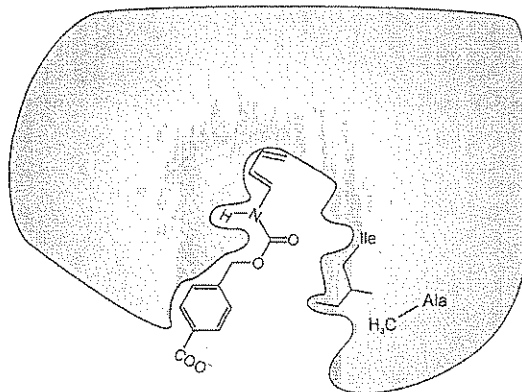
f. Az V és VI sorszámú mesterséges enzimek (lásd lenn) szubsztrátspecifikusságát az 1–6 sorszámú dienofil reaktánsokkal (lásd alább) vizsgálták.



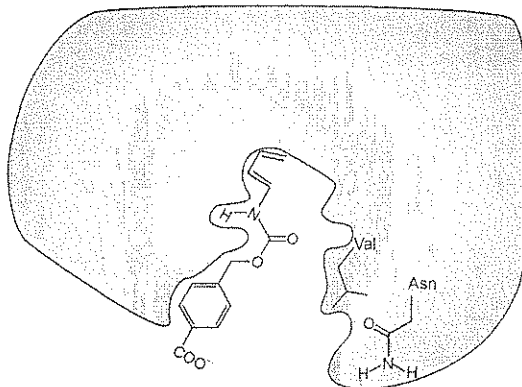
Az **Enzyme V**-ön az 1-es számú dienofil reagált a leggyorsabban, az **Enzyme VI**-on viszont valamelyik másik. A fenti hat dienofil közül melyik sorszámú reagál a leggyorsabban a katalikus Diels–Alder-reakcióban az **Enzyme VI**-on?

A dienofil száma:

Enzyme V



Enzyme VI

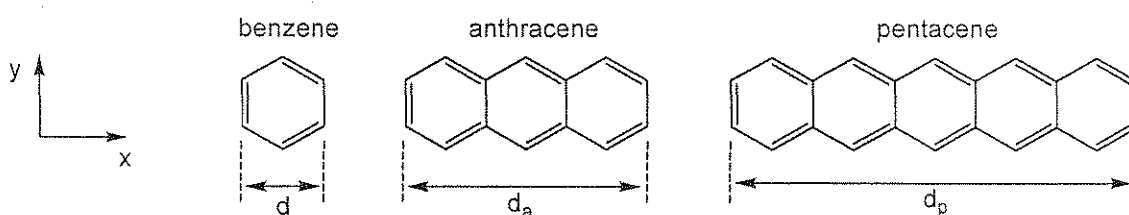


## 8. feladat

Az összes 8,3%-a

a	b-i	b-ii	b-iii	b-iv	b-v	c-i	c-ii	c-iii	Problem 8	
2	3	4	6	4	2	5	8	2	36	8.3%

A policiklusos aromás szénhidrogének (PAH) légszennyezők, a szerves LED-ek fontos összetevői és még a csillagközi térben is megtalálhatóak. Ebben a feladatban az ún. lineáris PAH-okról lesz szó. Ezeknek a hossza változik, de csak egy benzolgyűrűnyi szélességük. Ilyen vegyület az ábrán látható benzol, antracén, pentacén; fizikai és kémiai tulajdonságaik függenek attól, hogy mennyire delokalizálódik a  $\pi$ -elektronfelhő a molekulában.



a. A benzolgyűrű feltüntetett szélessége,  $d = 240$  pm. Ezen információ segítségével becsüld meg az antracén és pentacén ábrán feltüntetett szélességét a vízszintes ( $x$ ) tengely irányában, azaz  $d_a$ -t és  $d_p$ -t!

Az antracénnél,  $d_a =$

A pentacénnél,  $d_p =$

b. Egyszerűség kedvéért modellezzük a benzol  $\pi$ -elektronjait úgy, hogy egy négyzeten belül mozoghatnak szabadon. Ebben a modellben a PAH vegyületek konjugált  $\pi$ -elektronjait viszont egy kétdimenziós, az  $x$ - $y$  síkban elhelyezkedő, téglalap alakú "dobozban" szabadon mozgó részecskéknek lehet tekinteni.

Egy  $x$ - $y$  síkban elhelyezkedő kétdimenziós "doboz" esetén a belezárt elektronok kvantált energiaszintjeit az alábbi képlet adja meg:

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

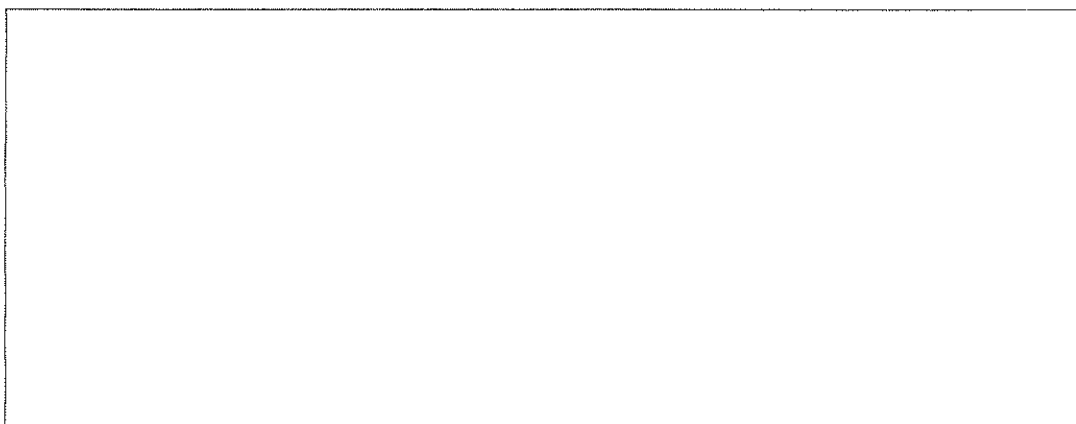
Név:

Kód:

Az egyenletben  $n_x$  és  $n_y$  az energiát meghatározó kvantumszámok. Értékük 1 és  $\infty$  közötti egész szám lehet. A  $h$  a Planck-állandó, az  $m_e$  az elektron tömege,  $L_x$  és  $L_y$  a doboz oldalhosszúságai.

A feladat során tekintsd a PAH-ok  $\pi$ -elektronjait kétdimenziós dobozba zárt részecskéknek! Ebben az esetben az  $n_x$  és  $n_y$  kvantumszámok egymástól **függetlenek**.

i. A továbbiakban tekintsd a benzol egységek  $x$  és  $y$  irányú méretét egyaránt a  $d$  hosszúsággal megegyezőnek! Vezess le egy összefüggést, ami megadja általában a lineáris PAH vegyületek kvantált energiaszintjeit az  $n_x$  és  $n_y$  kvantumszám, a  $d$  hosszúság, a kondenzált gyűrűk  $w$  száma és a  $h$ ,  $m_e$  állandók függvényében!



ii. A pentacén alábbi energiadiagramja mutatja kvalitatív módon az energiákat és a kvantumszámokat ( $n_x, n_y$ ) a  $\pi$ -elektronok betöltött szintjeire és a legalacsonyabb betöltetlen szintre. Az ellenkező spinű elektronokat fel és le mutató nyilak jelképezik. A szinteket a kvantumszámokkal ( $n_x; n_y$ ) jellemeztük.

Pentacén:

— (3; 2)  
↑↓ (9; 1)  
↑↓ (2; 2)  
↑↓ (1; 2)  
↑↓ (8; 1)  
↑↓ (7; 1)  
↑↓ (6; 1)  
↑↓ (5; 1)  
↑↓ (4; 1)  
↑↓ (3; 1)  
↑↓ (2; 1)  
↑↓ (1; 1)

Név:

Kód:

Az antracén ezen modell szerinti energiadiagramját rajzoltuk fel. Vedd észre, hogy lehetnek azonos energiájú szintek is. Rajzold be a diagramra a megfelelő számú fel és le mutató nyilat az antracén  $\pi$ -elektronjainak jelzésére! A zárójelben levő üres helyek az  $n_x$ ,  $n_y$  kvantumszámoknak vannak szánva. Töltsd ki ezeket a helyeket a megfelelő  $n_x$ ,  $n_y$  értékekkel a betöltött szintekre és a legalacsonyabb betöltetlen szint(ek)re!

Antracén:

— ( ; )

— ( ; ) — ( ; )

— ( ; )

— ( ; )

— ( ; )

— ( ; )

— ( ; )

— ( ; )

— ( ; )

iii. Rajzold fel a benzol energiadiagramját ezen modell segítségével és töltsd fel a megfelelő szinteket elektronokkal! Szerepeljenek az energiaszintek a legalacsonyabb betöltetlen szintig bezárólag! Jellemezz minden energiaszintet a diagramon a hozzá tartozó  $n_x$ ,  $n_y$  értékkel! Ne gondold, hogy a “dobozba zárt részecske” modell ugyanolyan energiaszinteket ad, mint más modellek!

Név:

Kód:

iv. A PAH vegyületek reaktivitása gyakran ellenkező irányban változik, mint a legmagasabb betöltött és a legalacsonyabb betöltetlen szint közötti energiakülönbség,  $\Delta E$ . Számítsd ki ezt a  $\Delta E$  energiakülönbséget a legmagasabb betöltött és a legalacsonyabb betöltetlen energiaszint között (Joule mértékegységben) a benzol, az antracén és a pentacén esetére! Használd a ii) és iii) pont alatt kapott eredményeidet a benzolra, vagy ha nincsenek meg, akkor használd a (2, 2) szintet a legmagasabb betöltött szintként és a (3, 2) szintet a legalacsonyabb betöltetlen szintként! (Gy. k. nem biztos, hogy ez a helyes megoldás).

$\Delta E$  a benzolra:

$\Delta E$  az antracénre:

$\Delta E$  a pentacénre:

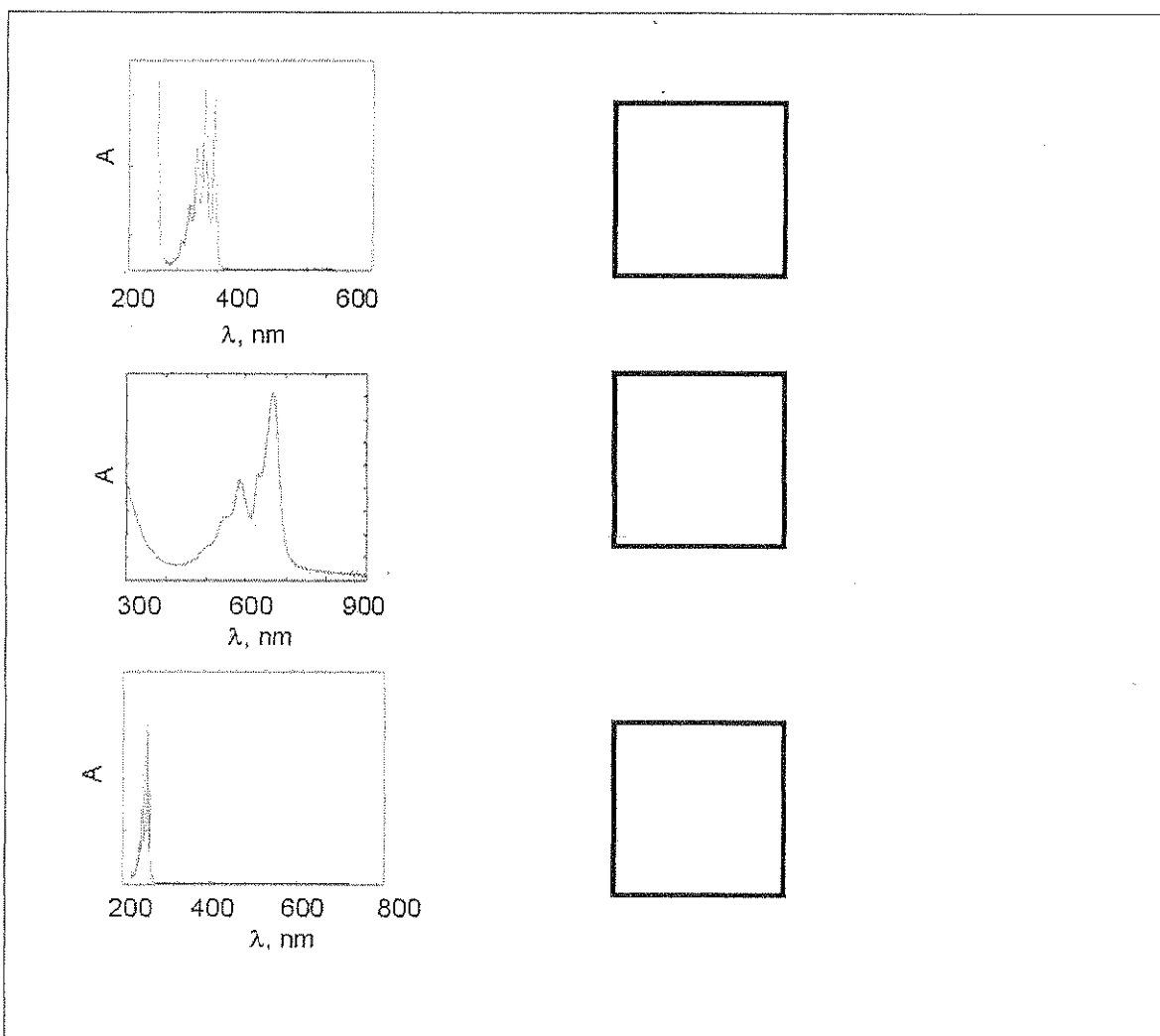
Név:

Kód:

Rendezd sorba a benzolt (**B**), az antracént (**A**) és a pentacént (**P**) reaktivitás szerint balról jobbra növekvő sorba!

Legkevésbé reaktív -----> Legreaktívabb

v. A benzol (**B**), antracén (**A**), és a pentacén (**P**) elektrongerjesztési spektrumát (a moláris abszorptivitás a hullámhossz függvényében) mutatják az ábrák. A “dobozba zárt elektron” modell kvalitatív elemzése alapján jelöld be, hogy melyik spektrumhoz melyik molekula tartozik! (Írd oda a betűjeleket!)

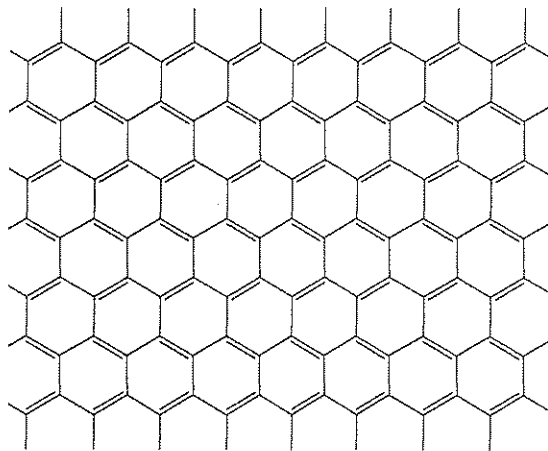


c. A grafénben a szénatomok két dimenzióban egy hatszöges elrendeződésű lapot alkotnak. Ez tulajdonképpen egy mindkét irányban végtelen poliaromás szénhidrogénnek tekinthető. A 2010-es fizikai Nobel-díjat Geim és Novoszelov a grafénnel végzett kísérleteikért kapták.

Név:

Kód:

Vegyünk egy grafénlapot, aminek a síkbeli méretei  $L_x=25$  nm és  $L_y=25$  nm. Az ábra mutat ebből valamit.



i. Egy hatszöges 6 szénatomot tartalmazó részlet területe  $\sim 52400$  pm<sup>2</sup>. Számítsd ki, hogy hány  $\pi$ -elektron van a (25 nm  $\times$  25 nm) méretű grafénlapon! A szélekre jutó elektronokkal nem kell foglalkozni (ezek vannak az ábrán a nem teljes hatszögekben).



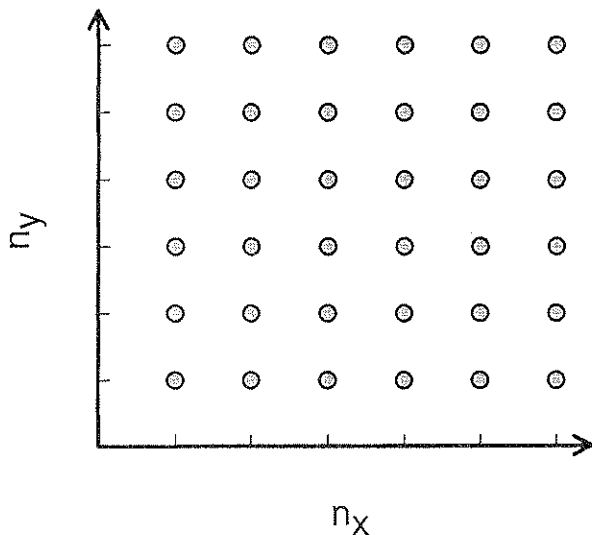
Név:

Kód:

ii. A grafén  $\pi$ -elektronjait tekinthetjük kétdimenziós dobozban szabadon mozgó elektronoknak.

Sok elektront tartalmazó rendszerekben nem lehet egyetlen legmagasabb energiájú betöltött szintet találni, mert sok, egymáshoz közeli energiájú állapot lesz. Ezek felett viszont a szintek betöltetlenek. Ezek a betöltött szintek adják az úgynevezett Fermi-szintet. A grafén esetén a Fermi-szint az  $n_x$  és az  $n_y$  kvantumszámok sok kombinációjával jellemezhető.

Határozd meg a Fermi-szint és a legalacsonyabb betöltött szint közti energiakülönbséget a  $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$  négyzetes grafén esetében! A legalacsonyabb szint energiája nem pontosan nulla, de olyan kicsi, hogy tekinthető annak. A feladat megoldásához segít, ha az  $(n_x, n_y)$  kvantumállapotokat egy kétdimenziós hálóban ábrázolod (ahogy az ábra mutatja), és meggondolod, hogy töltődnek fel a szintek elektronpárokkal. Az elektronok számát az (i) részből veheted, vagy használj 1000 elektront (ami megint nem biztos hogy jó érték).



Név:

Kód:

iii. A grafénszerű anyagok vezetőképessége fordított irányban változik a legmagasabb betöltött és a legalacsonyabb betöltetlen energiaszint közötti különbséggel. A fentiek alapján próbáld megjósolni, hogy egy  $25\text{ nm} \times 25\text{ nm}$ -es grafén négyzet vezetőképessége egy adott hőmérsékleten nagyobb, kisebb, vagy éppen annyi, mint egy  $1\text{ m} \times 1\text{ m}$ -es grafénnégyzet (ez a rekord eddig) vezetőképessége! Karikázd be a helyes választ!

kisebb	egyenlő	nagyobb
--------	---------	---------