

Feladatok haladóknak

Szerkesztő: Magyarfalvi Gábor és Varga Szilárd
(gmagyarf@chem.elte.hu, szilard.varga@bolyai.elte.hu)

A formai követelményeknek megfelelő dolgozatokat a következő címen várjuk 2011. január 11-ig postára adva:

KÖKÉL Feladatok haladóknak

ELTE Kémiai Intézet
Budapest 112
Pf. 32
1518

H136. 100,0 g vízben 100,0 g vízmentes kálium-hidroxidot oldunk, majd az oldatot 10 órán át 6,00 A áramerősséggel elektrolizáljuk. Az oldat tömegét megmérve 35,2 g tömegcsökkenés tapasztalható.

Hány tömegszázalékos oldatot kapunk? Milyen hőmérsékleten végeztük a tömegmérést?

A KOH telített vizes oldatának összetétele a hőmérséklet függvényében:

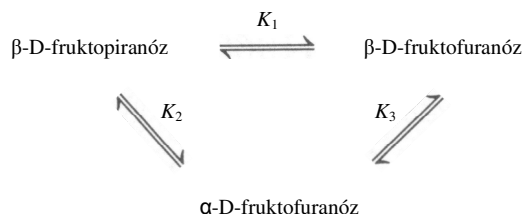
T/°C	0	10	20	30
g KOH/100 g oldat	49,2	50,8	52,8	55,8

Vizes oldatból a KOH két kristályvízzel kristályosodik ki

(magyar példa alapján készült német feladat)

H137. A kristályos D-fruktóz (gyümölcscukor) hattagú gyűrűs molekulákat tartalmaz, amelyben a glikozidos hidroxilcsoport β helyzetű. Ezt β -D-fruktopiranozoknak nevezik.

Ha a D-fruktózt vízben oldjuk, a β -D-fruktopiranoz molekula a nyílt láncú formán keresztül átalakulhat más molekulákká, és végül beáll az egyensúly. A következő ábra a folyamatokat – az egyszerűség kedvéért – a nyílt láncú forma mellőzésével mutatja be:



A többi szóba jöhető forma koncentrációja elhanyagolható.

20 °C-on $K_1 = 0,255$. A vizsgálatok szerint az összes oldott fruktóz-molekula 4,1%-a α -D-fruktofuranóz.

- Rajzold fel a D-fruktóz nyílt láncú, valamint piranoz és furanoz típusú gyűrűs molekulájának konstitúciós képletét! Jelöld a kiralitáscentrumokat!
- Hányas számú szénatom konfigurációjában különbözik az α -D-fruktofuranóz és a β -D-fruktofuranóz molekulája?
- Hányas számú szénatomhoz kapcsolódik a glikozidos hidroxilcsoport az egyes izomerekben?
- Határozd meg a K_2 és K_3 értékét 20 °C-on!
- Az összes fruktóz-molekula hány százaléka β -D-fruktopiranoz 20 °C-on, az egyensúly beállta után?

(Zagyi Péter)

H138. Így szólt a laborfeladat: Készítsen 100 ml 4,50 pH-jú pufferoldatot! A rendelkezésére áll 0,1 M ecetsav-oldat, szilárd nátrium-acetát, 100 ml-es mérőlombik és mérleg.

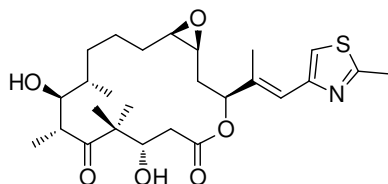
A diákok között volt, aki nem vette észre a kikészített szilárd anyagot, és a polcra nátrium-formiátot vett le helyette.

Mi lett a helyesen számoló, de rossz anyagot használó diákok által készített oldat pH-ja?

(Magyarfalvi Gábor)

H139.

- a) Az epothilone A nevezetű vegyület egy ígéretes rákellenes kemoterápiás szer molekulája. Mélytengeri szivacsokból nyerhető, de mivel ezekben csak nagyon kis mennyiségben található ezért hatékony kémiai szintézisét is megvalósították. A szintézis során különös nehézséget



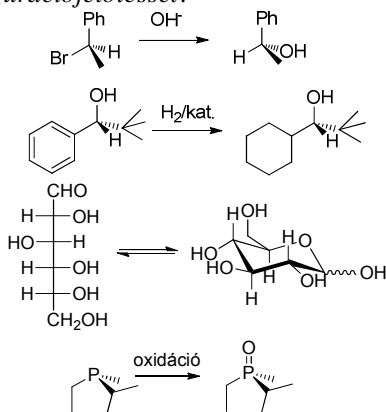
epothilone A

okozott a molekula számtalan kiralitáscentrumba. *Csillaggal jelöld meg a molekulában található aszimmetriacentrumokat!*

- b) Egy kiralitáscentrum körül az egyes szubsztituensek pontos térbeli elhelyezkedése a molekula konfigurációja. A C.I.P. konvenció segítségével a kiralitáscentrumok abszolút konfigurációhoz rendelhető *R* és *S* jelölés rendelhető.

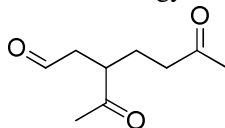
(lásd Szabó András: *Optikai izoméria*, KÖKÉL 2004/4, <http://olimpia.chem.elte.hu/evek/2005/1levelfel.rtf>)

Ez a jelölési rendszer sok esetben segíthet minket, abban hogy megállapítsuk egy kémiai reakció során inverzió (a konfiguráció megváltozása) vagy retenció (a konfiguráció megmaradása) történik. De ez nem minden esetben van így. *Vizsgáld meg az alábbi reakciókban az aszimmetriacentrumokat! Add meg a C.I.P. alapján az abszolút konfigurációt minden egyes vegyületre! A reakciókban inverzió vagy retenció történik? Összhangban van-e ez a C.I.P. alapján történő abszolút konfigurációjelöléssel?*



(Varga Szilárd)

H140. Egy jellegzetes illatú szerves szénhidrogént (**A**) ózonnal reagáltattuk. Ezen folyamat során a vegyületben lévő szén-szén kettős kötések felszakadnak és helyettük szén-oxigén kettős kötések alakulnak ki. A reakció termékegyét elemezve, azt tapasztaltuk, hogy 1:1 arányban keletkezett formaldehid és egy három oxo-csoportot tartalmazó vegyület (**B**).

**B**

Milyen vegyület(ek) ózonnal történő reakciójával kaphatjuk a fenti termékegyet?

Az **A** vegyületet katalitikus körülmények között hidrogénnel telítjük, ekkor egy olyan vegyülethez (**C**) jutunk, amelyben két kiralitáscentrum található.

Az **A** vegyületre savas körülmények között vizet addíciónáltatunk, ekkor egy két aszimmetriacentrumot tartalmazó diolt kapunk (**D**). A **D** vegyületből savas közegben történő forralással vizet elimináltatunk és így a reakció főtermékeként visszkapjuk az **A** vegyületet.

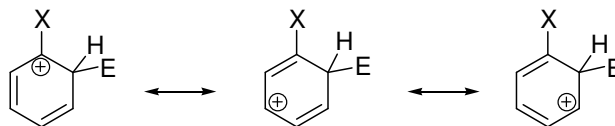
Milyen vegyületeket jelölnek az **A-D** betűk? Állításod indokold! Az egyes molekulákban az aszimmetriacentrumot csillaggal jelöld!

(Varga Szilárd)

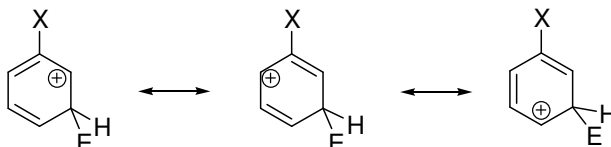
Az aromás gyűrűn található szubsztituens irányító hatása az aromás elektrofil szubsztitúcióban (Varga Szilárd)

Az aromás elektrofil szubsztitúcióról már írtunk korábban (Kotschy András: *Néhány jelentősebb szerves kémiai reakció mechanizmusa* KÖKÉL 2006/1, <http://olimpia.chem.elte.hu/evek/2006/3korolv.rtf>). Most azt vizsgáljuk meg, hogy milyen hatással vannak erre a folyamatra az aromás gyűrűn található szubsztituensek. Míg mind a hat szubsztituens hidrogén, addig nincs kitüntetett helyzet; az első elektrofil belépése bármely helyre is történik, mindig ugyanazt a terméket kapjuk. Azonban ha egy monoszubsztituált benzolt brómozunk, vagy nitrálunk, nem mind a három lehetséges termékhez jutunk. Ezen jelenség magyarázatához vizsgáljuk meg az elektrofil szubsztitúció során képződő σ -komplex szerkezetét. A szerkezet leírásához határszerkezeteket használunk. Ezen szerkezetek nem valós részecskéket mutatnak, amik egymással egyensúlyban vannak, hanem ezen határszerkezetek átlaga az, ami leírja a valós részecske szerkezetét.

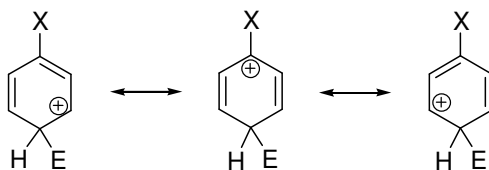
- Orto-helyzetben lévő szubsztituens hatása



- Meta-helyzetben lévő szubsztituens hatása

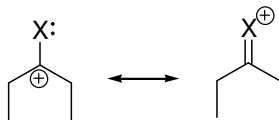


- Para-helyzetben lévő szubsztituens hatása



Az *orto* és *para* esetén a pozitív töltés megjelenik az X-csoportot hordozó szénatomon is. Ha az X-csoport tudja stabilizálni ezt a töltést, akkor ezen pozíciók kedvezményezettek, ellenkező esetben a *meta*-helyzet lesz a kedvezményezett.

Az X-csoport a töltést elektronszívással vagy ún. konjugációval tudja stabilizálni (ezt mutatja be a következő ábra is).



Az alábbi felsorolás bemutatja, hogy mely szubsztituensek milyen pozícióba irányítják a belépő elektrofil:

- *Orto-, para-helyzetbe* irányító szubsztituensek: -NRR', -OR, -OH, -O⁻, -SH, -SR, -NHCOR, -CH₂OH, alkil, aril, -OCOR, -CH=CH-CHO, -CH=CH-COOR, -F, -Cl, -Br, -I
- *Meta-helyzetbe* irányító szubsztituensek -NR₃⁺, -NO₂, -CN, -COOH, -COOR, -CHO, -COR, -CX₃ (-CF₃, -CCl₃), -CONH₂, -SO₃H

HO-64. Hogyan állítanád elő mindegyik tribrom-benzol izomert benzolból kiindulva?

(Varga Szilárd)

HO-65.

a) Melyik pozícióba várod az elektrofil belépését a pirrolnál, a piridinnél, az imidazolnál és az uracilnál? Válaszodat indokold!

b) Hova várod az elektrofil belépését az 1-brom-naftalinnál, a 2-brom-naftalinnál, az 1-nitro-naftalinnál és a 2-nitro-naftalinnál? Válaszodat indokold!

(Varga Szilárd)

HO-66. Egy vegyszerraktárban a folyékony szénhidrogének polcán jelöletlen üvegben fehér kristályos anyagot találtak. Az ismeretlen anyag meghatározásához annak 3,00 g-ját elégetve 10,00 g gáznemű égéstermék és egy folyadék keletkezett.

Az anyag egy másik részlete elszíntelenítette a brómos vizet, teljes telítéskor 1,00 g-já $1,936 \cdot 10^{-2}$ mol brómot fogyasztott.

Felmerült, hogy az anyag szennyezett lehet. Enyhe melegítéssel megpróbálták felolvasztani. Könnyen bomlásnak indult az anyag, és egy tiszta folyadék desztillált át, ami égetéskor teljesen egyező eredményeket adott, de brómból 1,00 g-já $3,030 \cdot 10^{-2}$ mol brómot fogyasztott.

Milyen anyagot találtak az üvegben és mi lehetett eredetileg benne? Rajzold fel a szilárd anyag összes lehetséges szerkezetét, jelöld be a kiralitáscentrumokat!

Add meg az összes végbemenő reakció egyenletét!

Ha az átdestillált folyadék egy kis részletét KOH-dal inert atmoszférában hevítették, majd FeCl₂ oldatát adták hozzá, akkor egy levegőn stabilis, vízben oldhatatlan vörös szilárd anyag keletkezett.

Mi ez?

(Daru János, Sarka János)