

## Feladatok haladóknak

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

### Megoldások

**H136.** Az elektrolízis során vízbontás történik, melynek bruttó egyenlete:



1 mol víz elbontásához  $2 \cdot 96485 \text{ C}$  töltés szükséges. 10 órán át  $6,00 \text{ A}$  áramerősséggel végzett elektrolízis során  $Q = I \cdot t = 6,00 \text{ A} \cdot 36000 \text{ s} = 216000 \text{ C}$  töltés átvitele történik, mely  $1,12 \text{ mol}$  víz bontását jelenti. Ennek tömege  $20,2 \text{ g}$ . A további  $35,2 \text{ g} - 20,2 \text{ g} = 15,0 \text{ g}$  tömegcsökkenést a kiváló  $\text{KOH} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  kristályok okozzák. Ez  $0,163 \text{ mol}$  kristályos só, azaz  $0,163 \text{ mol KOH}$  és  $0,326 \text{ mol H}_2\text{O}$  kiválását jelenti. Ezek alapján megadható a keletkezett oldat tömegszázalékos összetétele:

$$m/m\% (\text{KOH-ra}) = \frac{100,0 - 0,163 \cdot 56,1}{200,0 - 35,2} \cdot 100\% = 55,1\%$$

A táblázatban adatai alapján látható, hogy ez az összetétel  $20^\circ \text{C}$  és  $30^\circ \text{C}$  közötti hőmérsékletnek felel meg. A két megadott adat alapján linearitást feltételezve interpolációval megadható a keresett hőmérséklet:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 20^{\circ}\text{C} + \frac{55,1 - 52,8}{55,8 - 52,8} \cdot 10^{\circ}\text{C} = 27,7^{\circ}\text{C}$$

A feladatra összesen 30 megoldás érkezett, a pontszámok átlaga 9,6. Hibátlan megoldást 21 tanuló küldött be.

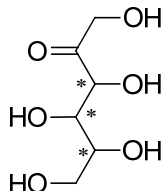
Sok esetben hiba volt a hőmérséklet túl sok értékes jegyre történő megadása, mely részben a feladatban megadott adatok, részben pedig a hőmérséklet ilyen pontosan állandó értéken tartásának nehézsége miatt sem jogos.

(Vörös Tamás)

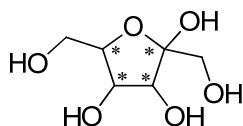
**H137.**

a) A nyílt láncú fruktóz három, a furanózgyűrűs fruktóz 4, míg a piranózgyűrűs fruktóz 5 kiralitáscentrumot tartalmaz.

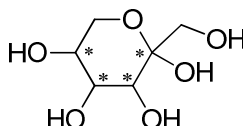
Nyílt láncú fruktóz:



Fruktofuranóz:



Fruktopiranóz:



b) Az  $\alpha$ -*D*-fruktofuranóz és a  $\beta$ -*D*-fruktofuranóz molekulájában a 2. számú szénatom konfigurációja eltérő.

c) A glikozidos hidroxilcsoport mindegyik gyűrűs izomerben a 2. számú szénatomhoz kapcsolódik.

d) Legyen az oldatban a fruktóz koncentrációja  $c \text{ mol/dm}^3$ !

Az  $\alpha$ -*D*-fruktofuranóz koncentrációja  $0,041c \text{ mol/dm}^3$ ,

a  $\beta$ -*D*-fruktopyranóz koncentrációja  $x \cdot c \text{ mol/dm}^3$ ,

a  $\beta$ -*D*-fruktofuranózé pedig  $(0,959 - x) \cdot c \text{ mol/dm}^3$ .

Felírhatók a következő összefüggések:

$$K_1 = \frac{(0,959 - x) \cdot c}{x \cdot c} = 0,255; \quad K_2 = \frac{0,041c}{x \cdot c}; \quad K_3 = \frac{(0,0959 - x) \cdot c}{0,041c}$$

Az első egyenletből:  $x = 0,764$ . Ezt behelyettesítve a  $K_2$  és a  $K_3$  kifejezésébe:  $K_2 = 0,0537$ ,  $K_3 = 4,75$ .

e) Az összes fruktózmolekula 76,4%-a  $\beta$ -*D*-fruktopyranóz.

A feladatra 30 megoldás érkezett, amiből 12 hibátlan volt. A pontátlag 8,93 volt.

(Sarka János, Zagyi Péter)

**H138.** A 4,50-es pH-jú ecetsav-Na-acetát pufferoldatban a bemérési só és sav koncentrációaránya a pufferrendszerekre érvényes képlet alapján:

$$\frac{K_s(\text{ecetsav})}{[\text{H}^+]} = \frac{c_{\text{só}}}{c_{\text{sav}}}$$

A sav bemérési koncentrációja  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  (a só oldása során bekövetkező térfogatváltozást elhanyagolhatjuk az igen kis mennyiségű só oldása miatt). A fenti képletbe behelyettesítve  $K_s(\text{ecetsav}) = 10^{-4,76}$ , a  $[\text{H}^+] = 10^{-4,50} \text{ mol/dm}^3$  és a  $c_{\text{sav}} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$  értékét, a  $c_{\text{só}}$  értékére  $5,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$  adódik.  $100 \text{ cm}^3$  oldathoz  $0,100 \text{ dm}^3 \cdot 5,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ , azaz  $5,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  só szükséges, melynek tömege ( $M_{\text{Na-acetát}} = 82,0 \text{ g/mol}$ )  $0,451 \text{ g}$ . (4 pont)  
Abban az esetben, ha a diák ilyen tömegű Na-formiátot mért be, akkor  $6,63 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  sót ( $M_{\text{Na-formiát}} = 68,0 \text{ g/mol}$ ) oldott fel  $100 \text{ cm}^3$   $0,1 \text{ mol/dm}^3$ -es ecetsavoldatban.

Az oldatra az alábbi összefüggések írhatók fel:

$$1) \quad [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{HCOO}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$2) \quad K_s(\text{ecetsav}) = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$3) \quad K_s(\text{hangyasav}) = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{HCOOH}]}$$

$$4) \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}] = c_{\text{ecetsav}}$$

$$5) \quad [\text{HCOO}^-] + [\text{HCOOH}] = c_{\text{hangyasav}}$$

A  $[\text{Na}^+]$  megegyezik a Na-formiát bemérési koncentrációjával, azaz  $[\text{Na}^+] = 6,63 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ , továbbá az 1)-es egyenletben az  $[\text{OH}^-]$  elhanyagolható a savas oldat miatt.

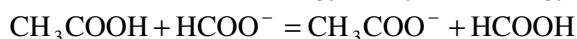
A 4) és az 5) egyenletekből  $[\text{HCOOH}]$ -t és  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ -t kifejezve és a 2) illetve a 3) egyenletbe helyettesítve az alábbiakat kapjuk:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{K_s(\text{ecetsav}) \cdot c_{\text{ecetsav}}}{K_s(\text{ecetsav}) + [\text{H}^+]}, \text{ illetve } [\text{HCOO}^-] = \frac{K_s(\text{hangyasav}) \cdot c_{\text{hangyasav}}}{K_s(\text{hangyasav}) + [\text{H}^+]}$$

Ezt az 1) egyenletbe helyettesítve és a megfelelő értékeket beírva a harmadfokú egyenletből a  $[\text{H}^+]$  értékére kapott egyetlen helyes megoldás:  $7,27 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ .

Ebből a  $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 4,14$ . (6 pont)

A megoldás megkapható harmadfokú egyenlet felírása nélkül is. A 2) és a 3) egyenlet kombinációjából felírható a formiát és az ecetsav közt beálló egyensúlyi reakció egyensúlyi állandója:



$$K = \frac{K_s(\text{ecetsav})}{K_s(\text{hangyasav})} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{HCOOH}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{HCOO}^-]}$$

Ha  $x \text{ mol/dm}^3$ -ban keletkezik acetát, akkor a következő egyenlet írható fel.

$$K = \frac{x^2}{(0,1-x)(0,0663-x)}$$

Az acetát, illetve a hangyasav koncentrációjára, azaz  $x$ -re  $0,0193 \text{ mol/dm}^3$  adódik. Az így kapott koncentrációkat akár a 2) akár a 3) egyenletbe behelyettesíthetjük, egyaránt ugyanazt a pH-t kapjuk, mint előbb.

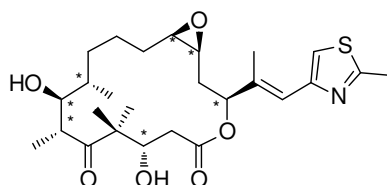
Ez a gondolatmenet tulajdonképpen ekvivalens azzal, hogy az 1) összefüggésben a hidrogénion koncentrációját elhanyagoljuk a többi ion koncentrációja mellett. Látható, hogy jelen esetben valóban fennáll közel 3 nagyságrend különbség, de hígabb oldatnál már nem lehetne ezzel a közelítéssel élni.

A feladatra összesen 28 megoldás érkezett, a pontszámok átlaga: 7,5. Hibátlan megoldást 9 tanuló küldött be.

(Vörös Tamás, Magyarfalvi Gábor)

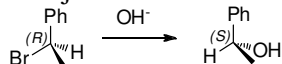
### H139.

a) Az epothilone A molekulában hét kiralitáscentrum található, amelyeket csillag jelez:

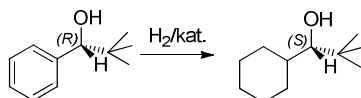


epothilone A

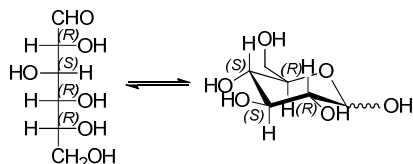
b) Az első reakcióban a konfiguráció megváltozik, inverzió történik az  $S_N2$  mechanizmus szerint lejátszódó reakcióban. Ezen esetben a CIP konvenció szerinti jelölés is követi a változást.



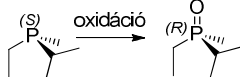
A második reakció során az aromás gyűrűt redukáljuk ciklohexil-csoporttá. Ezen folyamat során nem változik meg a királis szénatom körül a konfiguráció. Tehát retenció történik. Az aromás gyűrű telítése megváltoztatja a ligandumok sorszámát, ezért a CIP konvenció szerinti jelölés inverziót mutat. Itt a jelölés nem mutatja helyesen a reakció sztereokémiáját.



A *D*-glükóz gyűrűs és nyílt láncú formája közötti egyensúly sztereokémiáját vizsgálva először az 1. és 5. szénatomot, illetve ligandumjait célszerű szemügyre venni, ugyanis ezen pontok érintettek közvetlenül az átalakulásban. Az 1. szénatomhoz kapcsolódó oxigénből lesz a piranóz szerkezet glikozidos OH-csoportja. E csoport térállása nagyban függ az oldószertől és a reakció körülményeitől, ezért jelen példában erről semmit nem mondhatunk, ezt jelöli az ábrán a hullámos vonallal jelölt kémiai kötés. Az 5. szénatom OH-csoportja intéz támadást, így ezen kiralitáscentrum körül sem változik jelentősen a konfiguráció, ez összhangban van a CIP konvenció segítségével meghatározott abszolút konfiguráció jelöléssel. Érdekes módon a konfiguráció változását jelöli a konvenció a 4. szénatomon, de ez is a sorszámozás megváltozásával magyarázható és nem a tényleges konfigurációváltozással.



Az utolsó példa egy érdekes átalakulást mutat. A +3 oxidációs állapotú foszforból +5 oxidációs számú lesz, miközben a funkciós csoportok helyzete nem változik. Ám a legkisebb sorszámú nem kötő elektronpár „lecserélődik” a legnagyobb sorszámú oxigénre, ezért lesz az *S* vegyületből *R*.

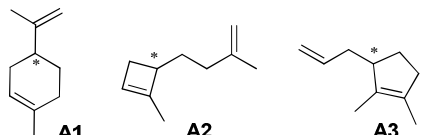


A feladatra 30 megoldás érkezett, a pontátlag 5,25 pont. Hibátlan megoldást küldött be Bolgár Péter. A feladat megoldás során a legtöbb problémát a b) feladat rész 3. és 4. reakciója okozta. Sokakat megzavart, hogy nem kiralitáscentrum nem szénatom, hanem foszforatom volt.

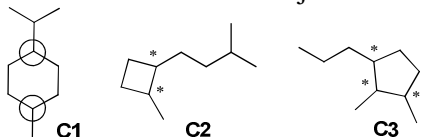
(Varga Szilárd)

**H140.** A feladat szövegezésébe sajnos hiba csúszott, ami már csak a javítás során derült ki. A helyes megfogalmazás így szólt volna: Az **A** vegyület telítésével olyan vegyülethez jutunk, amelynek két izolálható sztereoizomerje van.

A **B** vegyület és azonos mennyiségű formaldehid az alábbi három kiindulási anyag ozonolízisével keletkezhet:

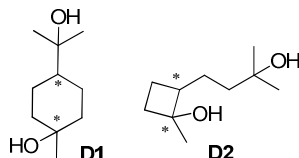


Ezen vegyületeket hidrogénnel telítve a következő termékekhez jutunk:



Ezek közül csak **C2** tartalmaz két kiralitáscentrumot, így az **A3**, mint lehetséges kiindulási anyag kizárható. A **C1** vegyületben bekarikázott szénatomok nem kiralitáscentrumok, a molekula szimmetriája miatt. (Ezen centrumokat

pszeudo-asszimetriás szénatomnak hívja a nevezéktan.) Az **A1** és **A2** vegyületekre történő vízáddícióval a következő termékeket kapjuk:

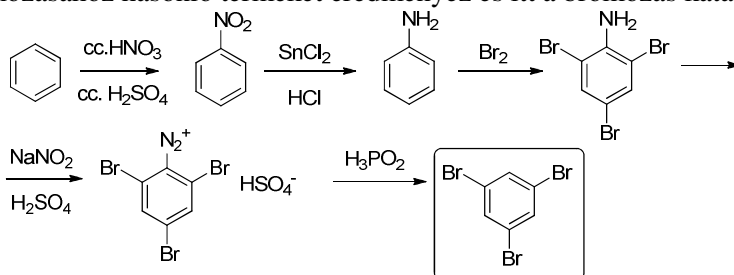


E két vegyületből víz eliminációja során csak a **D1** esetében kapjuk vissza a kiindulási anyagot.

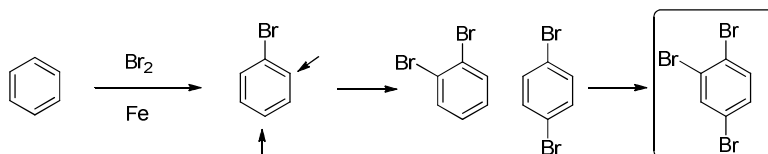
Az elírás miatt nincs helyes megoldása a feladatnak, a javítást ezzel összhangban végeztük el.

(Varga Szilárd)

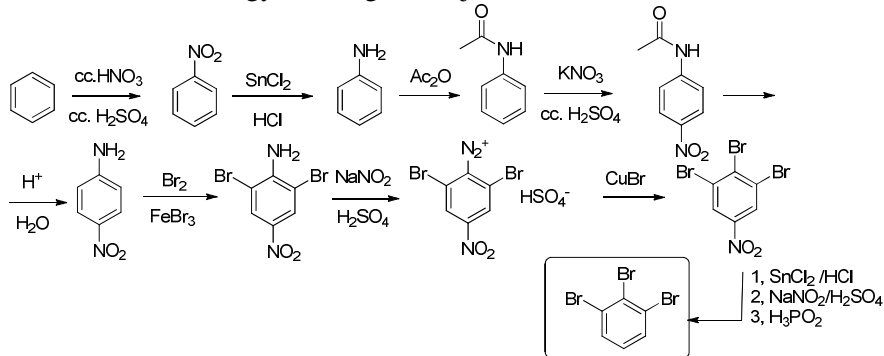
**HO-64.** A szimmetrikus 1,3,5-tribróm-benzol előállításánál aktiváló csoportot érdemes elhelyezni az aromás gyűrűn, majd a brómozás végeztével eltávolítani. Ehhez az egyik legegyszerűbb megoldás egy aminos-csoport bevitele, ami a fenol brómozásához hasonló terméket eredményez és itt a brómozás katalizátort sem igényel.



Az 1,2,4-tribróm-benzol előállítása erélyes körülmények között történő benzol brómozásnak a főtermékeként kapjuk meg.



Az 1,2,3-tribróm-benzol előállításának egy lehetséges módja a következő:

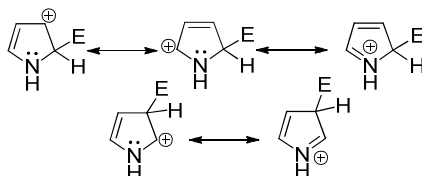


A feladatra 19 megoldás érkezett, a pontátlag 6,98 pont, 8 hibátlan megoldás érkezett. A feladat célja az volt, hogy a szerves kémiai tankönyvekben való keresgetéssel átalakításokkal és reagensekkel ismerkedjenek meg a megoldók, valamint, hogy alkalmazzák az irányítási szabályokat a „gyakorlatban”. A legtöbb problémát az okozta, hogy sokan az alifás vegyületekhez hasonlóan nukleofil szubsztitúciós reakcióban szerették volna átalakítani az aromás vegyületeket, amely reakciók csak elektronhiányos benzol származékokon játszódhatnak le. A feladat pontozása során minden elvileg helyes megoldást elfogadtunk.

(Varga Szilárd)

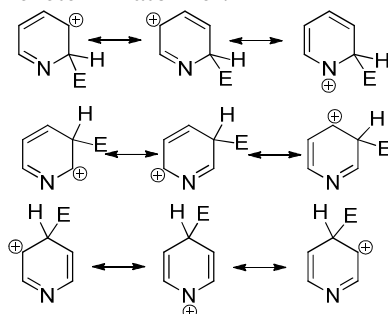
**HO-65.**

a) a pirrol esetében a következő határszerkezetek írhatók fel:



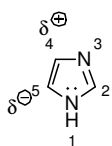
A 2-es pozícióban történő elektrofil szubsztitúciót több határszerkezet segítségével tudjuk elérni, ez azt mutatja, hogy ezen az úton stabilabb  $\sigma$ -komplex képződik. Tehát a pirrolnál az elektrofil a 2-es pozícióba lép be, ha ez a hely szabad. A reaktivitás szempontjából a pirrol reaktívabb a benzolnál, hiszen az aromás konjugációban résztvevő 6 elektron öt atom között delokalizálódik.

A piridin esetében a következő határszerkezetek írhatók fel:

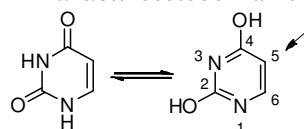


Látható, hogy csak a 3-as pozícióban történő szubsztitúció esetében nem kerül pozitív töltés a nitrogénre, ezért ez az út a stabilizált. Tehát a piridin 3-as helyzetben szubsztituálható elektrofilrel, a reaktivitása kisebb, mint a benzolé a gyűrűben található elektronszívó tulajdonságú nitrogén miatt.

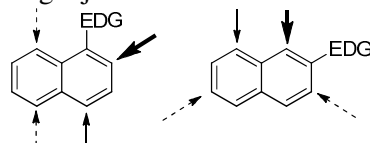
Az imidazol felfogható, úgy mint egy 2-es helyzetbe irányító pirrolos és egy 3-as helyzetbe irányító piridines nitrogént tartalmazó molekula, így könnyen belátható, hogy az 5-ös pozícióba lép be az elektrofil. A szubsztitúciós termékek összetételének elemzése az imidazol esetében zavarba ejtő eredményeket hozhat, ugyanis a 4 és 5 helyzetben szubsztituált származékok keverékéhez jutunk, ugyanis a nitrogének nagyon könnyen átadják egymásnak a protont, így a két tautomer folyamatos egyensúlya lévén termékelegyhez jutunk. A tapasztalat érdekessége, hogy maga a belépő szubsztituens is jelentős hatással van az egyensúlyi elegy összetételére.



Az uracil esetében a fenti gondolat menetét követve és a hidroxil-csoport irányítóhatásának figyelembe vétele mellett az 5-ös helyzetben szubsztituált származékhoz jutunk. Természetesen elektrofil szubsztitúciós reakciókban az uracil aromás konjugációt tartalmazó tautomerje vesz részt.

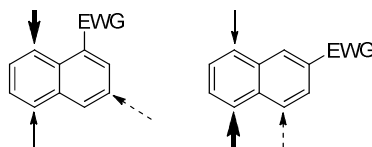


b) Ezt a két szubsztitúciós esetet érdemes úgy tárgyalni, mint elektronküldő (a továbbiakban EDG, electron donating group) csoporttal, illetve elektronszívó (EWG, electron withdrawing group) csoporttal szubsztituált naftalin származékokat. Az első esetben, ha ez a szubsztituens nem dezaktiválja jelentősen az aromás gyűrűt, akkor a szubsztituenset tartalmazó gyűrűben játszódik le elsősorban a helyettesítési reakció. A másik gyűrű úgy viselkedik, mintha aril vagy alkil szubsztituens lenne a benzol gyűrűn. Tehát, mindegyik csoport *ortho*, *para* helyzetbe irányít. Ezen hatásokat foglalja össze az alábbi ábra.



Természetesen ezen irányító hatások a másik gyűrűn is érezhetőek. Az ábrán a vastag nyíl az elsődleges, a normál a másodlagos, míg a szaggatott a leggyengébb irányító hatást mutatja.

Elektronszívó csoport esetén a szubsztituált gyűrű dezaktivált lesz, itt kisebb valószínűséggel játszódnak le szubsztitúciós reakciók, ha igen akkor a *meta* helyzet lesz a kedvezményezett. Az irányítást a következő ábra foglalja össze.



A bróm szubsztituált naftalin az első, míg a nitro helyettesített a második típushoz sorolható.

A feladatra 22 megoldás érkezett, 6,53 pont volt a pontátlag, hibátlan megoldás nem volt. A feladat célja az irányítási szabályok átgondolása, alkalmazása és a határszerkezet írás gyakorlása volt. A feladathoz kapcsolódó elmélet további tanulmányozásához érdemes Bruckner Győző Szerves kémia című könyvét, illetve Kajtár Márton: Változatok négy elemre című könyvét tanulmányozni. A legtöbb hiba forrása az indoklás hiánya volt.

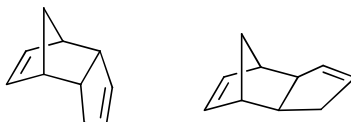
(Varga Szilárd)

**HO-66.** A feladat megoldása során a desztillálás után kapott anyagból érdemes kiindulni. Az átdesztillált anyag 1,00 g-ja  $3,030 \cdot 10^{-2}$  mol brómot fogyasztott, ebből 1 mol brómot 33 g anyag fogyasztott. Az anyag 3,00 g-ját

elégetve 10,00 g CO<sub>2</sub> keletkezik, ebből kiszámolható, hogy 1 mol CO<sub>2</sub> keletkezik 13,2 g, míg 5 mol CO<sub>2</sub> keletkezik 66 g anyagból. Az átdestillált színtelen folyadék reakciója KOH/FeCl<sub>2</sub> reagens jelenlétében arra enged következtetni, hogy ez a folyadék a ciklopentadién, melynek összegképlete C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>. Ez a gyűrűs vegyület szobahőmérsékleten dimerizációra hajlamos, Diels-Alder reakcióval diciklopentadiénné alakul. A diciklopentadién hevítés hatására elbomlik (monomer keletkezik).

A polcon lévő anyag tehát eredetileg ciklopentadiént tartalmazhatott, ami állás hatására teljesen vagy részben dimerizálódott és diciklopentadiénné alakult, majd a desztilláció során teljesen visszaalakult. Ezt alátámasztja, hogy az először és másodszer elégetett anyag egységnyi tömegének égésekor ugyanannyi CO<sub>2</sub> keletkezett, vagyis nem került más anyag a rendszerbe.

A diciklopentadién négy kiralitáscentrumot is tartalmaz, de csak két szerkezeti izomere van: az endo és az exo forma, mivel a négyből két kiralitáscentrum konfigurációja rögzített. Ezek szerkezete:



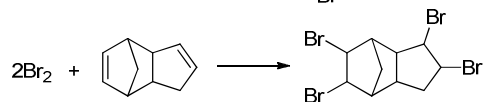
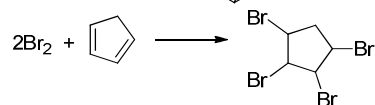
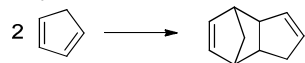
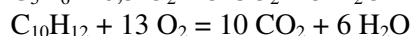
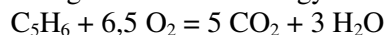
Mivel mindkét anyagban két kettős kötés található, mindkét anyag két mol brómmal reagál. Az polcon talált anyag 1,00 g-ja  $1,936 \cdot 10^{-2}$  mol brómot fogyasztott, ebből meghatározható a monomer és a dimer aránya. Vegyünk 1 gramm anyagot, ebben legyen  $x$  mol C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> és  $(1-x)$  mol C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>. Ekkor a fogyott bróm mennyisége:  $2x/66 + 2(1-x)/132 = 1,936 \cdot 10^{-2}$ .

Ebből  $x = 0,2778$ , azaz a polcon talált anyag 27,78 (m/m)%-a volt C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> és 72,22 (m/m)%-a C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>.

A ciklopentadién KOH-dal K[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>] sót képez, ami FeCl<sub>2</sub> oldattal ferrocénné alakul. A ferrocén szerkezete jellegzetes, úgynevezett szendvics típusú molekula, ahol a vas atomot a két ciklopentadienilgyűrű fogja közre.



A végbement reakciók egyenletei:



A feladatra 23 megoldás érkezett, a pontátlag 6.33 volt. Hibátlan megoldást küldött be Pős Eszter Sarolta, Sebő Anna és Sveiczler Attila.

(Daru János, Sarka János)