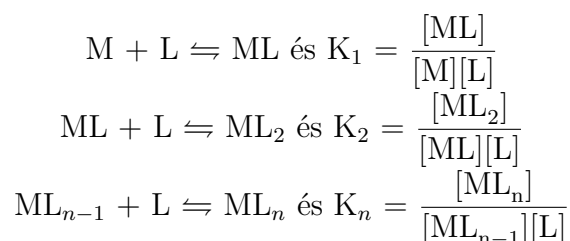


## 1. feladat

Egy  $ML_n$  komplex oldatában számos, egymással kémiai egyensúlyban lévő komponens található. Értelemszerűen az ún. "csupasz" fémion (M) és a szabad ligandum (L) mellett jelen vannak az  $ML$ ,  $ML_2$  ...  $ML_n$  komplexek, melyek közül általában egynek kiemelkedő stabilitása van adott körülmények között, így a többinél sokkal nagyobb koncentrációban van jelen. A pontos egyensúlyi viszonyokat leírják az egyensúlyi állandók:



ahol  $n$  a maximális ligandumszámot jelöli, a  $K_1$ ,  $K_2$ , ...  $K_n$  együtthatók pedig az ún. lépcsőzetes egyensúlyi állandók, azonban helyettük inkább a stabilitási szorzatok használatosak, melyek képzési módja a következő:

$$\beta_1 = K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

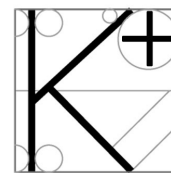
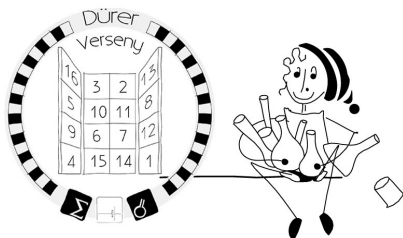
$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

A  $Zn^{2+}$  például ammóniával komplexet képez, ahol az  $n$  értéke maximálisan 4 lehet. Az egyes  $n$ -ekhez tartozó egyensúlyi állandók rendre:  $K_1=1,51 \cdot 10^2$ ;  $K_2=1,77 \cdot 10^2$ ;  $K_3=2,04 \cdot 10^2$  és  $K_4=9,12 \cdot 10^1$ .

- Számoljuk ki az egyes  $n$ -ekhez tartozó stabilitási szorzatokat ( $\beta_n$ )!
- Mely komplexváltozat van a legnagyobb mennyiségben az oldatban, ha a szabad ammónia egyensúlyi koncentrációja  $10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>—re van beállítva?
- Mekkora ez a koncentráció, ha tudjuk, hogy a  $Zn^{2+}$ -t tartalmazó komponensek összes koncentrációja  $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>?
- Melyik komplex aránya nő, ha csökkentjük az ammónia koncentrációját?

Látható, hogy állandó ligandum koncentráció esetén kényelmesen számolható a különböző komplexformák aránya. Szokásos kémiai módszerekkel azonban az egyensúlyi oldat valamennyi komponensének koncentrációja illetve a lépcsőzetes stabilitási állandók nem határozhatóak meg. A rendszerek többségénél azonban a kísérleti körülmények megfelelő megválasztása mellett elérhető, hogy egyidejűleg csak egyféle komplex legyen jelen az oldatban. Egyik ilyen módszer, mikor a fémionhoz nagy feleslegben adják a ligandumot, így a koordinatívén telített komplex



keletkezik. Ebben az esetben ezen komplexnek meghatározhatjuk az összetételét, illetve a képződését jellemző stabilitási szorzatot.

Legyen modellrendszer az ezüst-amin komplex. A képződő  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$  igen stabilis, így feleslegben alkalmazott ammónia mellett alkalmazhatjuk az  $[\text{Ag}^+]_0 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$  közelítést. Ráadásul mivel az ammónia nagy feleslegben volt, élhetünk azzal a közelítéssel is, hogy koncentrációja nem változott a komplexképződés miatt.

A komplexben nem kötött ezüstiont ( $[\text{Ag}^+]$ ) csapadékos titrálással határozhatjuk meg. Az oldathoz halogenid ionokat ( $\text{X}^-$ ) adagolva az első csapadékyom megjelenéséig fogyott mérőoldat térfogata alapján, az  $\text{AgX}$  oldhatósági szorzatának ismeretében ( $L = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{X}^-]$ ) számítható a  $[\text{Ag}^+]$  koncentrációja. A stabilitási szorzatba behelyettesítve ezeket:

$$\beta_n = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^n}$$

$$\beta_n = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n] \cdot [\text{X}^-]}{[\text{NH}_3]^n \cdot L}$$

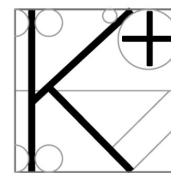
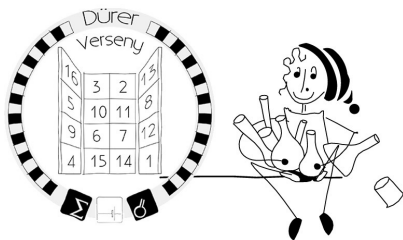
azaz  $[\text{X}^-] = [\text{NH}_3]^n \cdot \frac{L \cdot \beta_n}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]}$

Logaritmizálva:  $\lg [\text{X}^-] = n \cdot \lg([\text{NH}_3]) + \lg \frac{L \cdot \beta_n}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]}$

Azonos mennyiségű fémiont, de más-más koncentrációjú ammóniafelesleget alkalmazva az oldatokat megtitrálva grafikusán meghatározhatjuk a komplexet jellemző adatokat, azaz a stabilitási szorzatot és a maximális koordinációs számot.

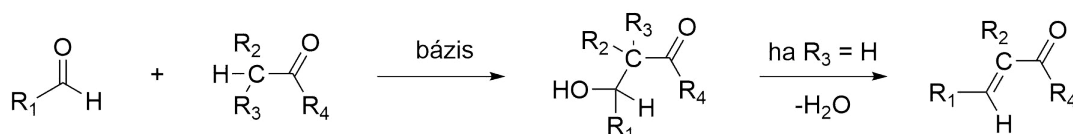
A mérés elvégzése: Egy 100 ml-es mérőlombikba pipetázunk 5-25 ml 2 M-os ammónia-oldatot, majd adjunk hozzá szintén pipetával 20-20 ml 0,01 M-os  $\text{AgNO}_3$ -oldatot. Töltsük jelre a lombikot, majd az oldatot öntsük át titráló lombikba és titráljuk meg 0,01 M-os  $\text{KBr}$ -oldattal az első állandó csapadékyomig ( $L_{\text{AgBr}} = 5 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^2/\text{dm}^6$ ). Ekkor az ismert oldattérfogat alapján kiszámolható a bromidionok illetve az ammónia koncentrációja. Ismételjük meg a mérést különböző kezdeti térfogatú ammóniával, és a kapott logaritmus koncentráció párokat ábrázoljuk milliméterpapíron. Pontos mérés esetében ezen pontok egy egyenesre esnek, és az egyenes meredekségéből illetve tengelymetszetéből kiszámítható az ezüst-ammin komplex maximális koordinációs száma, illetve a hozzá tartozó stabilitási szorzat.

- A fogyások alapján számoljátok ki, hogy a végpontban mennyi az ammónia és a bromidionok koncentrációja!
- Milliméterpapíron ábrázoljátok a kiszámolt logaritmus koncentráció párokat! Legalább 4 pontot vegyetek fel!
- Rajzoljátok be a pontokra legjobban illeszkedő egyenest és írjátok fel az egyenletét!
- Az egyenes egyenletének ismeretében számítsátok ki az ezüst-ammin maximális koordinációs számát, illetve a hozzá tartozó stabilitási szorzatot!



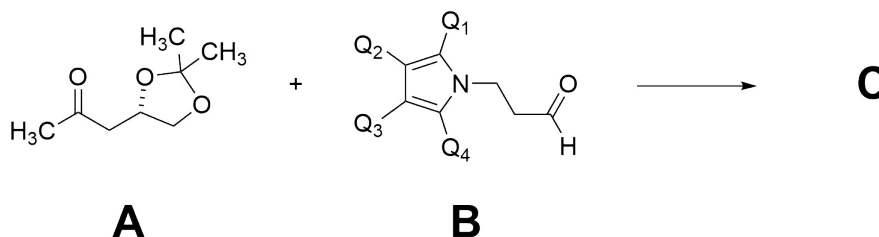
## 2. feladat

Bonyolultabb, több funkciós csoportot tartalmazó molekulák előállítására során szükség lehet szén-szén kötés kialakítására. Erre egy széles körben alkalmazott módszer az aldol-reakció (amelyet hívnak aldol-addíciónak és aldol-kondenzációnak is). A létrejövő aldol termék motívuma különösen gyakori a poliketidekben, melyekből számos gyógyszert állítanak elő (pl.: tetraciklin antibiotikumok). Megadjuk a reakció általános egyenletét:



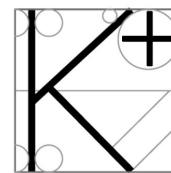
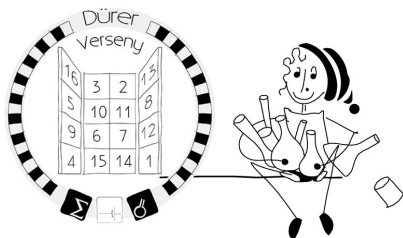
- Milyen típusú vegyületekből indulunk ki, és milyen funkciós csoportok találhatóak a köztermékben illetve a végtermékben?
- Miért hívhatják a reakciót ALDOL-nak (segítség: nem így hívták a felfedezőjét)?
- Melyik lépés az addíció? Hogyan lehet az addíció fogalmát értelmezni ebben az esetben?
- Kondenzáció: mire utalhat, hogy kondenzációként is emlegetik ezt a reakciót? Milyen esetekben nem játszódik le a kondenzáció?

Az említett tetraciklin antibiotikumok egyik képviselője az atorvastatin, amely a Liptor hatóanyaga. Az atorvastatin szintézisének egyik kulcslépése egy aldol-addíció, melyet a következő reakcióegyenlet mutat:



Az **A** anyag előállítható a  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$  összegképletű telítetlen ketonból (**D**) jód és ezüst-benzoát segítségével. A reakció első lépéseként a kettős kötésre jód addicionálódik (**E** molekula), majd először az egyik, majd a másik jódatom cserélődik le benzoátra hidrogén-jodid kilépése közben (**F** és **G** molekulák). **G** molekula hidrolízise során egy diol vegyület (**H**) keletkezik, ami az egyik leggyakrabban használt szerves oldószerrel (**I**) reagálva adja az **A** molekulát.

- Írjátok fel az **D-I** molekulák szerkezeti képletét!
- Írjátok fel **H** vegyület **D**-ből való keletkezésének bruttó egyenletét!



B vegyület szerkezetében a Q-csoportokról a következőket derítettük ki:

Q<sub>1</sub> - megegyezik *p*-F-Q<sub>2</sub>-vel

Q<sub>2</sub> - -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Q<sub>3</sub> - a központi pirrol-gyűrű delokalizációja kiterjed rá, amid-funkciós csoportot tartalmaz, ahol a N egyik szubsztituense Q<sub>2</sub> és tartalmaz H-kötés donor részletet

Q<sub>4</sub> - a legkisebb tercier szénatomot tartalmazó telített alkillánc

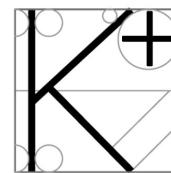
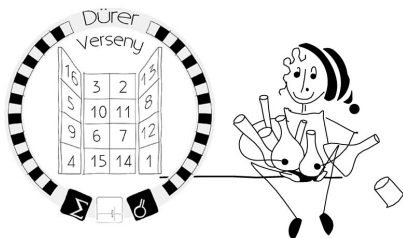
g) Írjátok fel a **B** és **C** molekulák szerkezeti képletét!

A **C** molekulából 6 lépésben előállítható a kalcium-atorvastatin (**O**). A lépések során a pirrol-gyűrű és szubsztituensei nem lépnek reakcióba a reagensekkel. Első lépésben redukció útján kapható a **J** vegyület, mely savas közegben **K** "tetraol"-lá alakul át **I** kilépése közben. **K**-ból a perjodátos reakció során egy szénhidrátokra (és azok glikozid-kötésére) emlékeztető hattagú gyűrűs részletet tartalmazó molekula **L** jön létre. A reakció során a metanol is keletkezik. **L** enyhe oxidációjával **M** vegyület kapható, mely már tartalmaz észter funkciós csoportot. NaOH jelenlétében ezen észter csoport hidrolízise megtörténik **N** vegyületet kapva, melyből egy egyszerű reakcióval kapható meg a kalcium-atorvastatin (**O**).



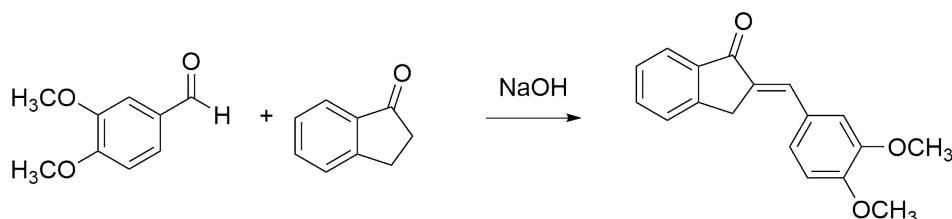
h) Írjátok fel a kalcium-atorvastatin (**O** és az előállítása során keletkező köztitermékek (**J-N**) szerkezeti képletét!

i) Jelöljétek csillaggal a kiralitáscentrumokat! (A kiralitáscentrumok konfigurációját nem szükséges meghatározni!)



Visszatérve a szerves szintézisekre egy másik megközelítés alapján csoportosíthatjuk a reakciókat aszerint, hogy milyen halmazállapotúak a kiindulási anyagok. Lehetséges például az is, hogy mindkét kiindulási anyag szilárd, sőt reagálhatnak ezen vegyületek oldószer közbenjárása nélkül szilárd fázisban is. Ezen reakciók környezetterhelés szempontjából előnyösek, hiszen kevesebb vegyszert használunk, ezáltal kevesebb hulladék is keletkezik.

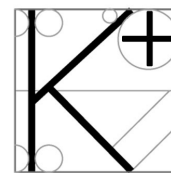
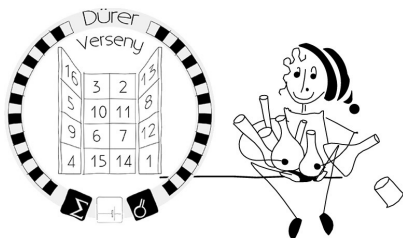
A kevesebb szerves oldószer használata, a hulladékok és melléktermékek mennyiségének minimalizálása az ún. Zöld Kémia alapelvei közé tartozik. A következő reakció során két szilárd anyag oldószer közbenjárása nélkül alakul át:



- j) A Zöld kémia területén fontos fogalom az **atomhatékonyság**, mely megmutatja hogy a reakció kiindulási anyagait alkotó atomok hány **m/m** %-ban épülnek be a végtermékbe. Számítsátok ki a fenti folyamat atomhatékonyságát!

### Preparatív feladat:

1. Dörzsmozsárban porítsátok el 0,25 g NaOH-t, majd tegyétek félre egy óraüvegre a fehér port!
2. A kimért 1,25 g 3,4-dimetoxi benzaldehydet és a szintén előre kimért 1,00 g 1-indont öntsétek a dörzsmozsárba! Dörzsöljétek barna olajjává a szilárd anyagokat!
3. Adjátok a reakcióhoz az elporított NaOH-t! Jól keverjétek el, hogy a NaOH feloldódjon!
4. Hagyjátok állni 15 percet, majd adjátok hozzá 10 ml 10 *m/m* %-os sósavat!
5. Ellenőriztétek az oldat pH-ját! Ha nem savas, adjátok hozzá még 2 ml sósavat!
6. Vákuum-szűréssel válasszátok el a terméket a folyadék fázistól, majd előzetesen lemért tömegű óraüvegre kaparjátok ki a végterméket.
7. Szárítsátok 15 percen át a fülke "huzata" alatt a terméket, majd mérjétek le a tömegét!
8. Kristályosítsátok át a terméket etanol-víz 9:1 arányú elegyből!



### Átkristályosítás:

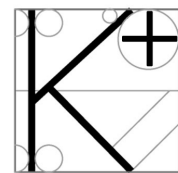
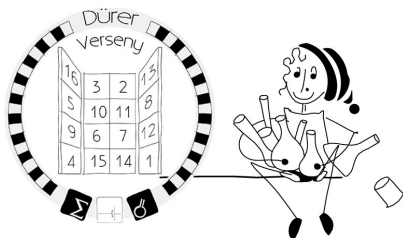
1. A nyerstermékből tegyetek félre egy spatulahegynyit VRK futtatáshoz, majd a maradékot mérjétek gömblombikba!
  2. Adjatok hozzá kevés etanolt, majd melegítsétek borszeszégőn enyhe forrásig!
  3. Adagoljatok a kapott csapadékos elegyhez lassú ütemben, a forrás folyamatos fenntartása mellett annyi etanolt, hogy az összes szilárd anyag feloldódjon! Ezután adjatok az oldathoz az etanol : víz = 9 : 1 aránynak megfelelő mennyiségű desztillált vizet!
  4. Hagyjátok abba a forralást, majd hagyjátok az oldatot szobahőmérsékletre hűlni! Eközben az anyag kikristályosodik.
  5. Különítsétek el a kristályos terméket az oldószertől vákuumszűréssel. A légnedves terméket hagyjátok szobahőmérsékleten megszáradni!
- k) Mérjétek le a kapott kristályok tömegét, majd számítsátok ki az átkristályosítás kitermelését!

### VRK analízis:

A kapott tiszta és nyerstermék összetételét ellenőrizzétek VRK módszerrel. A nyers és az átkristályosított termékből spatulahegynyit oldjatok fel kb. 0,5 ml acetonban. Az oldatokból, és az előre elkészített kiindulási anyagok oldatából cseppentsetek kapillárisal VRK lapra oldatonként 2 cseppet, az ábrának megfelelően.

Egy főzőpohár aljába öntsetek kb. 3-4 ml hexán:etilacetát=8:1 elegyet, majd állítsátok bele a felcseppentett VRK lapot, az aljával lefelé. Tegyetek a főzőpohárra petricsészét, majd hagyjátok az oldószerszert közel a lap tetejéig futni. Ezután vegyétek ki a lapot, majd hagyjátok pár perc alatt levegőn leszáradni. A lapot mártsátok foszformolibdén-savas előhívóba, töröljétek le a hátlapját, majd melegítsétek ki hőlégfúvóval.

- l) Értékeljétek pár mondatban a VRK eredményét!
- m) Számítsátok ki a reakció hatásfokát, azaz a kitermelést (a termék elméleti és gyakorlati tömegének hányadosát)!
- n) A kiadott jegyzőkönyvsablon alapján készítsétek jegyzőkönyvet!
- o) A kész VRK lapra írjátok fel a csapatnevet alkoholos filccel, és mellékeljétek a jegyzőkönyv mellé!

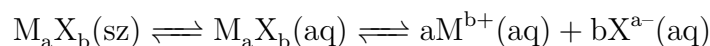


### 3. feladat

A hagyományos folyadékokban (víz, szerves oldószerek) rosszul oldódó anyagok azonosítása nem is olyan egyszerű feladat, hiszen szilárd formában nehezebb reakcióba vinni őket. Ez a feladatban ezen rosszul oldódó anyagok két csoportjáról szól.

#### A) Csapadékok analízise

Egy  $M_aX_b$  összetételű sót és annak telített, vizes oldatát tartalmazó rendszerben a következő egyensúlyok állnak fent:



Az oldott állapotú specieszek között felírható egy egyensúlyi állandó:

$$K = \frac{[M^{b+}]^a \cdot [X^{a-}]^b}{[M_aX_b]}$$

Ha az oldat ténylegesen telített, azaz van szilárd fázis is az oldatban, akkor az oldott, nem disszociált só koncentrációja ( $[M_aX_b]$ ) állandónak tekinthető.

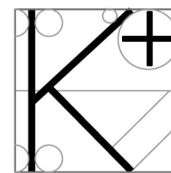
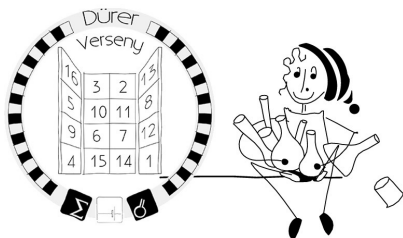
$$\text{Tehát: } L = [M_aX_b] \cdot K = [M^{b+}]^a \cdot [X^{a-}]^b \quad (L \text{ neve: oldhatósági szorzat})$$

A telített oldat koncentrációja egyenlő a disszociálatlan és a disszociált specieszek összegével, tehát  $c = [M_aX_b] + \frac{[M^{b+}]}{a}$ . Rosszul oldódó sók esetében általános, hogy a disszociáció 100 %-os, azaz a disszociálatlan só koncentrációja elhanyagolható. Így  $c = \frac{[M^{b+}]}{a}$ , ez pedig azt eredményezi, hogy lehetőség nyílik vezetőképesség méréssel meghatározni az oldat koncentrációját, azaz az oldhatóságot.

A vízben rosszul oldódó sók telített oldata ráadásul végtelen hígnek tekinthető, ezért az oldat moláris vezetőképessége a sót alkotó kation és anion végtelen hígításhoz tartozó relatív ionvezető képességének összegeként írható fel:  $\Lambda = \lambda_+ + \lambda_-$ , ahol  $\lambda_+$  és  $\lambda_-$  a kation és anion ionvezető képességek.

Így az oldhatóságot a telített oldat fajlagos vezetőképessége illetve az anion és a kation relatív ionvezető képessége ismeretében számítani tudjuk:  $c = \frac{1000 \cdot \kappa}{\lambda_+ + \lambda_-}$ . Ahol  $\kappa$  a telített oldat fajlagos vezetőképessége,  $c$  pedig a koncentráció.

Feladat: A kapott ionvezető képességek ismeretében egy vezetésmérő segítségével határozátok meg, hogy mely csapadékokat rejtik az 1-5-ig számozott tálkák! A  $\lambda_+$  és a  $\lambda_-$  értékek a mellékelt táblázatban találhatóak. A következő anyagok találhatóak a tálkákban: kalcium-karbonát, kalcium-szulfát, ólom-klorid, stroncium-szulfát, és szalicilsav.



## B) Polimerek analízise

A mellékelt meghatározási segédlet alapján azonosítsátok az 6-10-ig számozott tálkákban lévő polimereket! Az alábbi polimerek vannak kiadva: PA, PC, PET, PMMA és PS.

## C) Polimermolekula tömegének meghatározása

Polimerek molekulatömegének meghatározására több módszer is létezik a gyakorlatban. A hígítási viszkozimetriás módszer a polimerek hidrodinamikai tulajdonságán alapszik. Gyors és egyszerű, mind a kivitelezés, mind a mérőkészülék szempontjából. A módszer elve, hogy a polimert kis mólsúlyú oldószerrel elegyítve a kialakuló polimer-oldószer kölcsönhatás következtében a polimer-gombolyagok mérete jelentősen megnő, ezzel az oldat viszkozitása megnő, tehát „lassabban folyik”. Az észlelt viszkozitás-változás összefüggésben áll a molekula méretével, egyúttal a molekulatömegével is. E hatás tanulmányozásának egyik legegyszerűbb módja a kapilláris viszkozimetria, amikor összehasonlítjuk a meghatározott térfogatú polimer oldat  $\tau$  átfolyási idejét az oldószer  $\tau_0$  átfolyási idejével.

Egy polimer molekulatömegének viszkozimetriás meghatározása során az adott polimerből oldatot készítünk több koncentrációban. Ezen oldatok átfolyási idejét kapilláris viszkoziméter segítségével lemérjük. Az átfolyási idők ismeretében azok arányából meghatározható az oldat relatív viszkozitása ( $\eta_{rel}$ , mértékegység nélküli), melyből egyet kivonva kapjuk az oldat specifikus viszkozitását ( $\eta_{spec}$ , mértékegység nélküli). Ennek és az oldat koncentrációjának ismeretében meghatározható a redukált, más néven fajlagos viszkozitás ( $\eta_{spec}/c$ ,  $100 \text{ cm}^3/\text{g}$ ).

A polimer molekulatömege a viszkozitásból az ún. Kuhn-Mark-Houwink egyenlet ismeretében határozható meg. A KMH-egyenlet:

$$[\eta] = K \cdot M^a$$

ahol  $K$  és  $a$  adott polimer-oldószer párra jellemző és a hőmérséklettől függő állandók. A  $[\eta]$  határviszkozitás a fent említett viszkozitásmennyiségekből úgy számítható, hogy a koncentráció függvényében ábrázoljuk a fajlagos viszkozitást, illetve a relatív viszkozitás természetes alapú logaritmusát és a koncentráció hányadosát ( $(\ln \eta_{rel})/c$ ), és a két egyenesnek az ordinátával kapott metszéspontjait átlagát vesszük. (Ideális esetben a két tengelymetszet egy és ugyanazon pont.)

Egy mérés során toluolos polisztirol oldatokra a mellékelt mérési pontokat vettük fel. A toluolhoz (30 °C-on) tartozó konstansok értékei:  $K_\eta = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ 100 cm}^3/\text{g}$  és  $a = 0,73$ .

A megadott adatok alapján határozzátok meg a PS minta molekulatömegét (az eredmény Da-ban értendő)!

A feladatok során 4 értékes jeggyel számoljatok! A szükséges adatok a függvénytáblázatban megtalálhatóak! Mindegyik feladat részletesen indokolt megoldása 20 pontot ér. A feladatok megoldásához függvénytáblázat, számológép és íróeszközök használhatóak. Sikeres versenyzést kívánunk!