1. feladat

Elektrolit oldatnak nevezzük azt az oldatot, amelyben az oldott anyag ionokra disszociálva az elektromos áram vezetésére képes. Az elektromos töltést részben anionok, részben kationok szállítják. A pozitív töltés elmozdulása valamilyen irányban, egyenértékű ugyanannyi negatív töltés ellentétes irányba vándorlásával, így külső szemlélő számára ezek megkülönböztethetetlenek.
Adott elektrolit oldatban a különféle ionfajták részvételi aránya az elektromosság vezetésében az oldat egyik, elektrokémiai szempontból fontos adata. Ez a részvételi arány az átviteli szám (t). A legjobban ezt az áramsűrűség (j) fogalmával lehet kifejezni, mely a vezető egységnyi felületén a felületre merőleges irányban áthaladó áram erőssége, azaz lényegében az egységnyi idő alatt, egységnyi felületen áthaladó töltésmennyiség.
Tehát ha az oldaton áthaladó áram sűrűsége j és az i ionfajta által szállított rész (j_i), akkor ezen ionfajta átviteli száma a definíció szerint:

$$t_i = \frac{j_i}{j}$$

A j áramsűrűségnek az i-edik ion által szállított része meghatározható a Faraday-állandó, az elektromos potenciál (elektromos térerősség) és az ion tulajdonságainak (töltése, koncentrációja és mozgékonysága) ismeretében. Az átviteli szám meghatározásához viszont csak az ion tulajdonságait kell ismerni, hiszen az állandó és az elektromos potenciál minden ion esetében ugyanakkora, így a hányadosképzés során kiesnek. Ha bevezetjük az ionos moláris fajlagos vezetés fogalmát (λ_{ion}, a töltés és a mozgékonyság szorzata), akkor az átviteli szám a következőképpen írható fel:

$$t_i = \frac{c_i \cdot \lambda_i}{\sum_i c_i \cdot \lambda_i}$$

Ha nem ismerjük egyesével az összes ion moláris fajlagos vezetését, de ismerjük az oldat moláris fajlagos vezetését (Λ_{oldat}), akkor pedig a következő képlet írható fel:

$$t_i = \frac{c_i \cdot \lambda_i}{\Lambda_{oldat} \cdot \sum_B c_B}$$

Egy 3 cm átmérőjű tökéletes kör keresztmetszetű üvegcsőben 0,02 mol/dm^3-es $CaCl_2$-oldat van. Elektromos áramot vezetünk bele és egy ponton mérjük az áthaladt töltések számát.

a) Mekkora az oldaton áthaladó áramsűrűség, ha 10 perc alatt 266 C töltés áthaladását mértük?

b) Hány mA a kísérlet során hasznát áramerősség?

c) Mekkora az átviteli szám a két ion esetében, ha tudjuk, hogy a kloridion moláris fajlagos vezetése 76,3 S cm^2/mol, míg a kalcium ion moláris fajlagos vezetése 119 S cm^2/mol?

Az átviteli szám meghatározására gyakran használt módszer a mozgó határfelület módszere, vagyis az elektrolitok határának potenciálgradiens hatására történő elmozdulásának mérése. Megfelelő körülmények mellett a legnagyobb mozgékonyságú ion átviteli száma meghatározható. Egy savoldatot az illető sav sójának oldata fölé rétegezünk. Áram áthaladása esetén a határréteg elmozdulását a protonok (H^+ ionok) elmozdulása szabja meg. Sav-bázis indikátor segítségével a határfelület láthatóvá tehető, így az elmozdulás l hossza τ idő alatt mérhetővé válik.

Q coulomb töltés hatására $n = \dfrac{t_{H^+} \cdot Q}{F}$ mol ion vándorol el. Ha c koncentrációjú az oldat akkor ez a mennyiség V térfogatból áramlott el, ahol $\dfrac{t_{H^+} \cdot Q}{F} = c \cdot V$. Ha egy q keresztmetszetű csőben mérünk, akkor τ idő alatt l távolságra vándorol a határfelület, így $\dfrac{t_{H^+} \cdot I \cdot \tau}{F \cdot q \cdot c} = l$ fennáll.

A kísérlet leírása:

Elsőként szükség lesz egy DURVA és FINOM szabályzó gombokkal rendelkező áramstabilizátorra. Az áramstabilizátor pozitív pólusát egy árammérő műszerhez kötjük, majd a műszerből kiinduló vezetéket a speciális U cső higanyos szárába vezetjük, hogy létrejöjjön a határfelületen a kontaktus a higannyal. Az U cső másik szárában a higany üveggel el van zárva, de beforrasztott platinakontaktuson keresztül egy kadmiumelektródhoz kapcsolódik, ami az U cső szárában található. A kadmiumelektród fölött kezdődik a szár skálázása, mely a határfelület által megtett út mérésére szolgál. Az U cső kadmiumelektródot tartalmazó, skálázott szárát a skála 0 pontjáig töltjük NaCl oldattal. A 0 pont feletti, kiszélesedő részre kapilláristölcsér segítségével kristályibolya indikátorral megfestett HCl-oldatot rétegzünk, majd katódként Ag-spirált helyezünk bele, melyet az áramszabályozó negatív pólusához kötünk. Az áramerősséget a szabályzó gombokkal 3 mA-re állítjuk, majd mérjük a határfelület adott távolságú elmozdulásához tartozó időt.

Sajnos a koronavírus miatt nem mehettetek be a laborba, de a laboráns a következő jegyzőkönyvet készítette el számotokra:

A mérésleírás szerint először az ismert koncentrációjú, és protonra nézve ismert átviteli számú sósavoldatot használtam a készülék megtöltéséhez (3 párhuzamos mérést végeztem), hogy ebből a készülék geometriai adatai meghatározhatók legyenek. Majd ezek után az ismeretlen átviteli számú (de az ismerttel megegyező koncentrációjú) oldattal töltöttem meg a készüléket és itt is 3 párhuzamos mérést végeztem.
A készüléken 3 jelzés volt, lentről felfelé haladva A, B és C. A-nál indítottam el a stoppert, B-nél feljegyeztem egy részidőt (τ_B), majd C-nél állítottam le (τ_C). A két idő különbségéből megkapható a B és C jel közötti út megtételéhez szükséges idő. Így egy mérésen belül 3 elmozdulást lehet értékelni (A-B, A-C és B-C) és az ismeretlen esetén a három párhuzamos mérés miatt összesen 3x3, azaz 9 mérésből határozható meg a kívánt átviteli szám. A mért adatokat táblázatban foglaltam össze.
$F = 96485$ C/mol, $I = 3$ mA $= 0{,}003$ A
t_{H^+} ($c = 0{,}05$ mol/dm^3 sósav) $= 0{,}831$

Mérés száma	τ_B / s	τ_C / s	τ_C-τ_B / s
1	450,62	799,00	
2	451,12	800,01	
3	450,92	799,05	

1. táblázat. Az ismert koncentrációjú és átviteli számú oldat esetén mért adatok.

Mérés száma	τ_B / s	τ_C / s	τ_C-τ_B / s
1	587,16	1067,81	
2	577,46	1044,40	
3	598,56	1070,40	

2. táblázat. Az ismeretlen esetén mért adatok.

d) Vezessétek le, hogyan következik a $\frac{t_{\mathrm{H^+}} \cdot Q}{F} = c \cdot V$ egyenletből a $\frac{t_{\mathrm{H^+}} \cdot I \cdot \tau}{F \cdot q \cdot c} = l$ egyenlet!

e) Rajzoljátok le a mérés során használt berendezés!

f) Egészítsétek ki a mérési táblázatokat a B és C jel közötti út megtételéhez szükséges időkkel!

g) Nevezzétek meg és határozzátok meg az ismert koncentrációjú sósav során mért adatok segítségével a készülék kiértékelés szempontjából lényeges paramétereit!

h) Mekkora az ismeretlen oldatban a H^+ átviteli száma?

i) Mekkora a mérés hibája, ha az a következő képlettel számolható ki: HIBA $= \frac{t_\alpha \cdot S}{\sqrt{n}}$, ahol a t_α értéke ebben az esetben 2,306; az S a szórást, míg az n az adatok számát jelöli!

1. feladat megoldás:

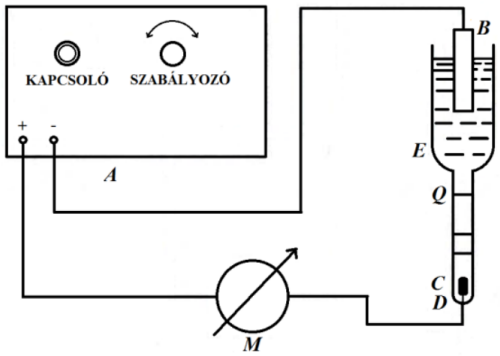
a) A 3 cm átmérőjű kör területe 7,07 cm^2. Így cm^2-ként 37,62 C töltés haladt át a 10 perc alatt, azaz 1 perc alatt 3,76 C töltés halad át. Tehát az áramsűrűség 3,76 C/cm^2/perc.

b) Ez az áramsűrűség másodpercre vonatkoztatva 0,0627 C/cm^2/s, azaz az alkalmazott áramerősség 0,443 A, vagyis 443 mA.

c) A kloridion koncentrációja 0,04 mol/dm^3 lesz, így az átviteli szám a következő képletből adódik: $t_{\mathrm{Cl^-}} = \frac{76,3 \cdot 0,04}{76,3 \cdot 0,04 + 119 \cdot 0,02} = 0,562$, így a kalciumion átviteli száma 0,438.

d) Mivel $V = q \cdot l$ és $Q = I \cdot \tau$, ezeket behelyettesítve és az egyik oldalon csak a hosszúságot hagyva megkapjuk a második egyenletet.

e)



1. ábra. Átviteli szám meghatározása mozgó határfelületek módszerével
A – áramstabilizátor, B – ezüstlemez, C – kadmium, D – beforrasztott platina-kontaktus, E – elektrolizáló-edény, M – árammérő műszer, Q – kalibrációs jelek

f) Az ismert koncentrációjú sósav esetén mért értékek:

Mérés száma	τ_B / s	τ_C / s	τ_C-τ_B / s
1	450,62	799,00	348,38
2	451,12	800,01	348,89
3	450,92	799,05	348,13

Az ismeretlen savas oldat esetén mért értékek:

Mérés száma	τ_B / s	τ_C / s	τ_C-τ_B / s
1	587,16	1067,81	480,65
2	577,46	1044,40	466,94
3	598,56	1070,40	471,84

g) A mérőedény térfogatait kell meghatározni (V_{AB}, V_{BC} és V_{AC}), ezek felhasználásával kiszámítható az ismeretlen oldat hidrogénionjainak átviteli száma a $\frac{F \cdot c \cdot V}{I \cdot \tau} = t_{H^+}$ képlet alapján. Az ismert sósavhoz tartozó számítás:

Mérés száma	τ_B / s	τ_C / s	τ_C-τ_B / s	V_{AB} / cm^3	V_{AC} / cm^3	V_{BC} / cm^3
1	450,62	799,00	348,38	0,2329	0,4129	0,1800
2	451,12	800,01	348,89	0,2331	0,4134	0,1803
3	450,92	799,05	348,13	0,2330	0,4129	0,1799
			Átlag:	0,2330	0,4131	0,1801

h) Az ismeretlen oldat átviteli számának meghatározása:

Mérés száma	τ_B / s	τ_C / s	τ_C-τ_B / s	$t_{H^+,AB}$	$t_{H^+,AC}$	$t_{H^+,BC}$
1	587,16	1067,81	480,65	0,6381	0,6221	0,6025
2	577,46	1044,40	466,94	0,6489	0,6360	0,6202
3	598,56	1070,40	471,84	0,6260	0,6206	0,6137
			Átlag:	0,6377	0,6262	0,6121

i) A mérés hibájának kiszámításához szükséges adatokat táblázatban foglaltam össze.

Átlag	Adatok száma (n)	t_α	Szórás (S)	Hibakorlát
0,6253	9	2,306	0,0139	0,0107

Így a végeredmény: t_{H^+} = 0,625 +/- 0,011

2. feladat

Az ionizáló sugárzások mindenhol jelen vannak a környezetünkben, azaz testünk folyamatos sugárzásnak van kitéve. Tehát általánosságban egy nagyon gyenge intenzitású sugárzást (természetes háttérsugárzás) kapunk, melyhez az élőlények szervezete már alkalmazkodott az évmilliók során. A Földön ez a sugárzás időben és térben nem állandó, ezért fontos megvizsgálni az egyes részeit, hogy jobban fel tudjuk mérni az esetlegesen veszélyes helyeket, időpontokat.

A sugárforrások erősségét az aktivitásuk jellemzi, azaz hány darab bomlás történik másodpercenként. Az aktivitás SI mértékegysége a becquerel (Bq, bomlás/s). Mivel magát a bomlást nehéz megmérni, ezért általában a bomlás során keletkező és eltávozó részecskét mérjük egy detektorral, így az aktivitás helyett beütésszámnak nevezzük a mért mennyiséget, melyből a mérési idővel elosztva kapjuk az aktivitást (beütés/s mértékegységgel kifejezve). A másik fontos fogalom a sugárzások esetében az elnyelt dózis fogalma, ez a tömegegységnek átadott energia. Az elnyelt dózis jele a D és SI mértékegysége a gray (Gy, J/kg). Az effektív dózis (E) mutatja meg legjobban a biológiai hatást, hiszen itt különböző faktorokkal súlyozzuk az elnyelt dózist a sugárzás és az elnyelő szövet milyensége alapján. Ennek a mértékegysége a sievert (Sv, J/kg). A dózisterhelés pedig az egységnyi idő alatt elnyelt dózist jelenti, így mértékegysége a Sv/év vagy az Sv/óra. Magyarországon a természetes háttérsugárzás 2,4 mSv/év effektív dózissal terheli átlagosan az embert. Ez származhat a világűrből, a talajból, a növényekből és az élelmiszerekből is, illetve ehhez hozzájön még az emberi tevékenység nyomán bennünket érő dózis.

A természetes háttérsugárzás egyik eleme a kozmikus sugárzás, mely a Napból és a galaktikus forrásból származó nagy energiájú részecskék alkotnak. A legnagyobb részüket a Föld mágneses tere eltéríti, de egy részük eléri a felszínt. A kozmikus sugárzás dózisterhelése a tengerszinten átlagosan 0,27 mSv/év, 4000 m-es magasságban már 2 mSv/év, míg a repülőgépek által használt 8-10 km-es magasságban már 3-4 μSv/óra.

a) Mi az oka annak, hogy a földfelszín felé haladva egyre csökken a kozmikus sugárzás dózisterhelése?

b) Rajzoljátok fel a dózisterhelés görbéjét a magasság függvényében a megadott 3 adat alapján! Milyen tulajdonsággal mutathat ez korrelációt?

A kozmikus sugárzás méréséhez két γ-sugárzásra érzékeny szcintillációs detektort és egy koincidencia-kört használtunk. A koincidencia-kör biztosította, hogy csak olyan részecskéket észleljünk, melyek mindkét detektoron áthaladtak. Először függőlegesen, majd vízszintesen helyeztük egymás mellé a detektorokat, ezáltal a kozmikus sugárzás irányfüggését tanulmányozhattuk. A mérési adatok a következők voltak:

Minta	Mérés ideje / s	1. mérés	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9. mérés
Függőleges	50	17	15	18	17	11	15	16	15	20
Vízszintes	50	13	12	16	19	14	19	18	13	28

c) Számoljátok ki a beütésszámok mért átlagát!

d) Az átlagok és a szórás alapján van-e a kozmikus sugárzásnak irányfüggése?

A természetes háttérsugárzásnak számos forrása a Földön található, ugyanis sugárzás ér minket a talajból, illetve a növények és állatok felől is. Ezen sugárzásért főként három nuklid a ^{238}U, a ^{232}Th és a ^{40}K a felelős, melyek a Föld keletkezésekor épültek be a környezetbe.

e) Soroljatok fel 4 olyan anyagot, melyek a közvetlen közelünkben lehetnek, és ezen három nuklid közül legalább egyet tartalmaznak, így irányukból sugárzás ér minket!

A földkéreg eredetű háttérsugárzás jellemzéséhez két agyagmintát (1. és 2.), valamint három kőzetet (bazalt, budaörsi mészkő és márvány) vizsgáltunk egy kizárólag gammasugárzásra érzékeny szcintillációs detektorral. Első mérésként minta nélkül mértük meg a mérési helyen található háttérsugárzást. A mérési adatok a következők voltak:

Minta	Mérés ideje / s	1. mérés	2. mérés	3. mérés
Háttérsugárzás	100	1025	1028	1073
1. agyag	100	1195	1174	1223
2. agyag	100	1191	1212	1201
Bazalt	100	1103	1113	1060
Budaörsi mészkő	100	1088	1182	1104
Márvány	100	992	1003	1037

f) Miért szükséges a háttérsugárzás megmérése?

g) Számoljátok ki az átlagos beütésszámokat, a háttérrel korrigált beütésszámokat és ez utóbbiból a mért aktivitást (beütés/s-ban kifejezve)!

h) A mért aktivitások alapján mely anyagok sugároznak és miért?

A XX. század előtt a természetes háttérsugárzást nem befolyásolta az emberi tevékenység. Azonban a technológia fejlődésével ez a faktor (antropogén eredetű háttérsugárzás) is megjelent. Elsőként a kísérleti atombomba robbantások által került nagy mennyiségű radioaktív szennyezőanyag a légkörbe, mely nagy területen szóródott szét. Később a balesetek (Csernobil, Windscale, repülőgépek, tengeralattjárók...) és a hulladékkezelési hibák okozták radioaktív anyagok szétszóródását. Napjainkban a legjelentősebb antropogén hatást az orvosdiagnosztikában és terápiában illetve a tudományos kutatásban alkalmazott sugárforrások jelentik.

Egy Csernobilból származó talajminta ^{137}Cs-szennyeződésének γ-sugárzását mértük, erre érzékeny szcintillációs detektorral. A mintavétel 2006-ban történt, cm-enként darabolták fel a mintát, így mi mélység szerint mérhettünk. A mérési adatok a következők voltak:

Mélység / cm	Mérés ideje / s	Mért beütésszám
Háttér	100	1618
1	100	1587
2	100	1629
3	100	1876
4	100	1974
5	100	1776
6	100	1791
7	100	1689
8	100	1534

i) Számoljátok ki a háttérrel korrigált beütésszámokat és a mért aktivitást (beütés/s-ban kifejezve)!

j) Rajzoljátok fel a mért aktivitás függését a mélységtől, és grafikusan határozzátok meg, hogy átlagosan hány cm-es mélységben tart a ^{137}Cs-szennyeződés!

k) Mekkora a ^{137}Cs-szennyeződés diffúziójának sebessége cm/év-ben kifejezve?

A ^{40}K β-sugárzása alapján mérhető egy tengeri só minta KCl tartalma. Az önabszorpciós görbe alapján a grammban kifejezett telítési rétegvastagság 5 és 6 g között van. Így a bemérésnél nem számít, hogy milyen pontosan mérünk be, elegendő kb. 6 g-ot bemérni a mintákból.
A mennyiségi meghatározás előtt felvettünk ismert pontokat a kalibrációs görbe elkészítéséhez. A kalibrációs egyenest 3 pontra lehet illeszteni (háttér, mint 40 K -t nem tartalmazó pont, 50-50 % KCl és NaCl keverék és tiszta KCl), és az ismeretlen összetételű tengeri sóminta aktivitása alapján meghatározható a KCl tartalma. A radioaktivitás méréséhez β-sugárzásra érzékeny szcintillációs detektort használtunk. A mért adatokat táblázatban foglaltuk össze. A mérési adatok a következők voltak:

Minta	Mérés ideje / s	1. mérés	2. mérés	3. mérés
Háttér	60	15	18	17
50 % NaCl/KCl	60	213	224	223
KCl	60	454	435	467
Tengeri só	60	36	31	39

l) Számoljátok ki az átlagos beütésszámokat, a háttérrel korrigált beütésszámokat és ez utóbbiból a mért aktivitást (beütés/s-ban kifejezve)!

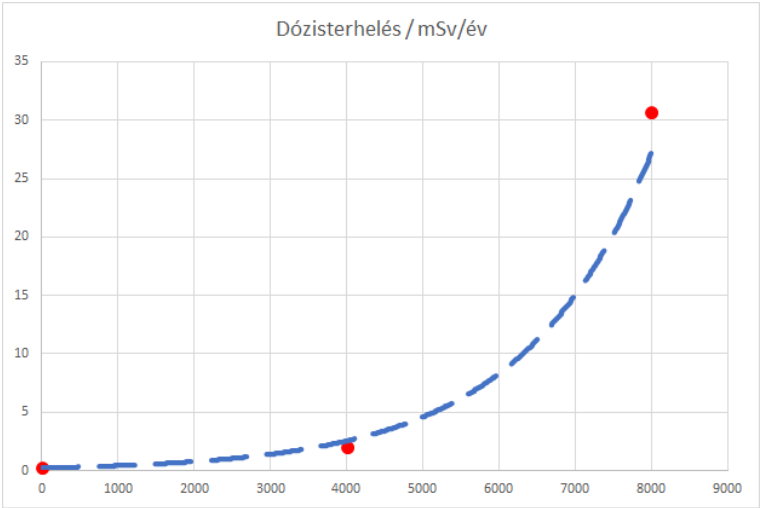
m) Illesszetek egyenest a 3 darab kalibrációs pontra, és írjátok fel az egyenes egyenletét!

n) A kalibrációs egyenest használva számoljátok ki a tengeri sóminta KCl tartalmát!

2. feladat megoldás:

a) A kozmikus sugárzás dózisterhelése, vagyis intenzitása a Föld felszínéhez közeledve egyre csökken, hiszen a Föld légköre szűrőként viselkedik a kozmikus sugárzást okozó részecskékre nézve. Minél közelebb vagyunk a Föld felszínéhez, annál vastagabb a légkör, így csökken a sugárzás intenzitása.

b) A mellékelt diagram alapján ez az adott magassági szinten található levegő sűrűségével mutathat korrelációt.



c) A függőleges irányban mért beütésszámok átlaga 16,0 beütés/50 másodperc, míg a vízszintes irányban mért beütésszámoké 16,9 beütés/50 másodperc.

d) MIvel az átlagok nagyon közel vannak egymáshoz és a szórás 2,5 illetve 2,8 beütés/50 másodperc a két esetben, így kijelenthető, hogy a kozmikus sugárzásnak nincs irányfüggése.

e) A thórium és az urán megtalálható az agyagokban és a vulkanikus kőzetekben, míg a kálium számos dolog alkotórésze (kősó, tengervíz, gyümölcsök, zöldségek, élőlények, kőzetek...).

f) A háttérsugárzás megmérése azért fontos, mert a radioaktív elemek koncentrációja nagyon alacsony ezekben a kőzetekben, így előfordulhat, hogy a háttérsugárzás intenzitása nagyobb, azaz több beütésszámot mérünk ennek következtében. Így a valós különbségek észleléséhez le kell vonnunk a háttérsugárzás során mért értékeket.

g)

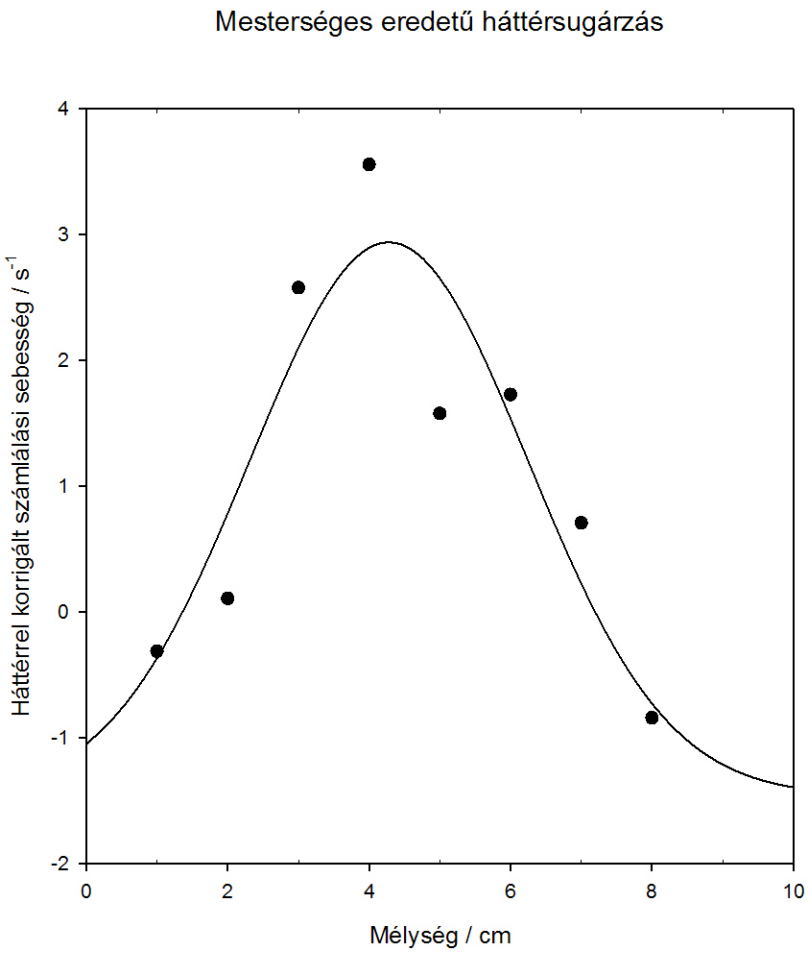
Minta	Átlagos beütésszám	Háttérrel korrigált beütésszám	Aktivitás (beütés/s)
1. agyag	1197,3	155,3	1,55
2. agyag	1201,3	159,3	1,59
Bazalt	1092,0	50,0	0,50
Budaörsi mészkő	1124,7	82,7	0,83
Márvány	1010,7	-31,3	-0,31

h) A mért aktivitások alapján a két agyagminta, a bazalt és a budaörsi mészkő sugároz, a márvány pedig nem. A sugárzás oka az, hogy a kőzetek és ásványok tartalmazhatnak ^{238}U-at, ^{232}Th-ot, valamint ezen két elem bomlási sorának tagjait, illetve ^{40}K-ot.

i)

Mélység / cm	Mért beütésszám	Háttérrel korrigált beütésszám	Aktivitás (beütés/s)
1	1587	-31,3	-0,31
2	1629	10,7	0,11
3	1876	257,7	2,58
4	1974	355,7	3,56
5	1776	157,7	1,58
6	1791	172,7	1,73
7	1689	70,7	0,71
8	1534	-84,3	-0,84

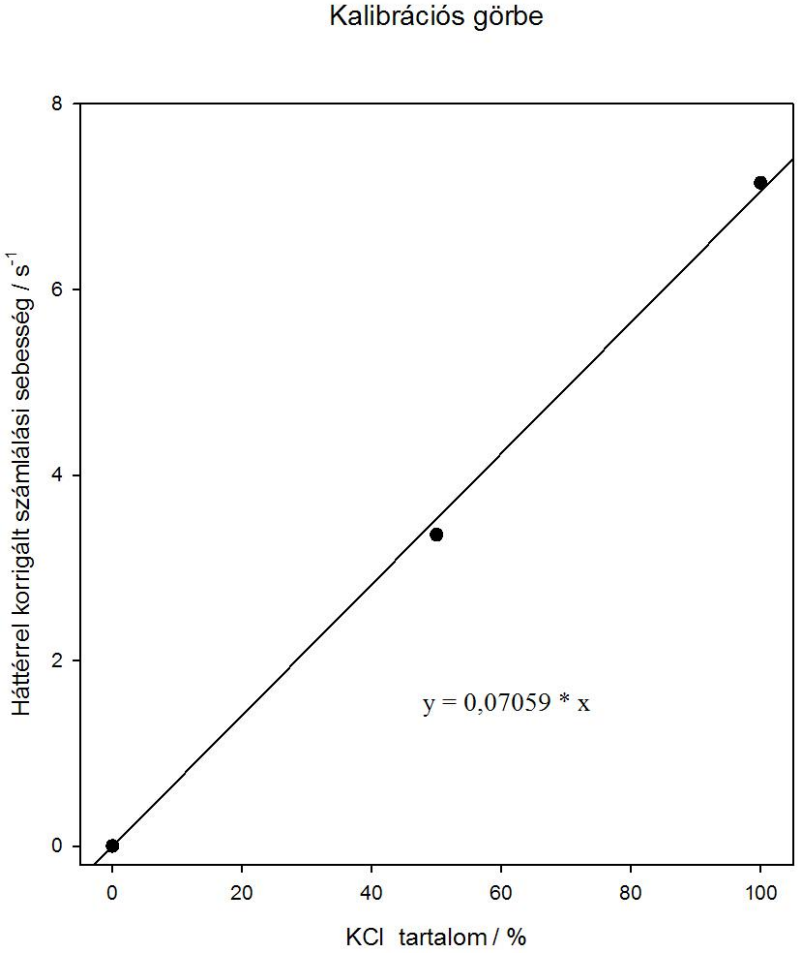
j)



k) Az aktivitás alapján rajzolt diffúziós profilja alapján a ^{137}Cs 4 cm-es mélységben tart most (Gauss görbét illesztve 4,28 cm adódik). Tehát ennyit „haladt” lefelé az izotóp 20 év alatt.
Tehát a ^{137}Cs-szennyeződés diffúziójának sebessége 0,2 cm/év.

l)

Minta	Átlagos beütésszám	Háttérrel korrigált beütésszám	Aktivitás (beütés/s)
Háttér (0 % KCl)	16,7	0,0	0,0
50 % NaCl/KCl	220,0	203,3	3,39
KCl	452,0	435,3	7,26
Tengeri só	35,3	18,6	0,31



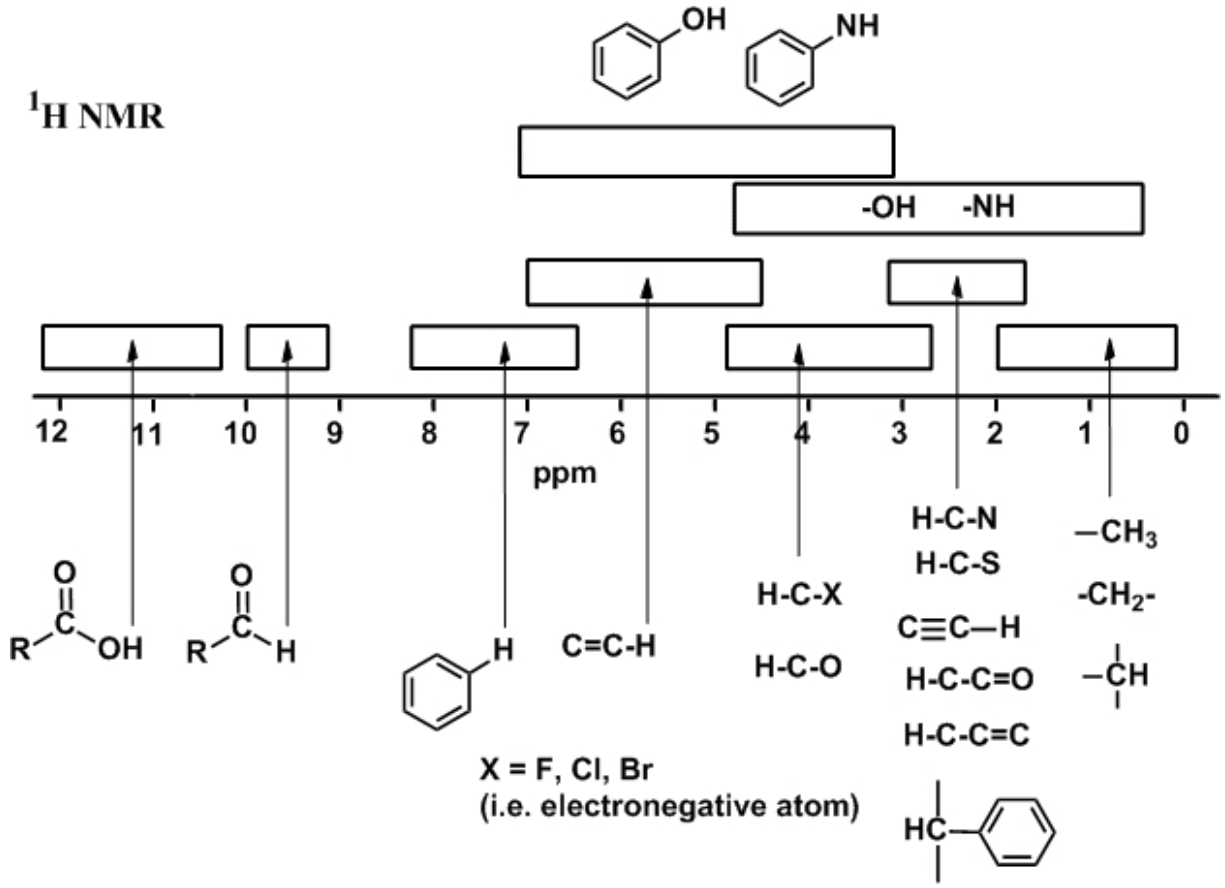
m)

n) Az egyenes egyenlete így a következő lett: $y = 0{,}07059 \cdot x$.
Így a tengeri só KCl tartalma: 4,39 %.

3. feladat

Iparos Lajos, a valószínűtlenül hebehurgya vegyészmérnök a gyára üzemcsarnokába lépve elgondolkodott, hogy mit is termel éppen. Azonban hiába törte a fejét, csak nem emlékezett rá, és büszkesége nem engedte, hogy megkérdezze az ott dolgozó kollégáját. Ezért úgy döntött, hogy mintát vesz a kiindulási anyagokból, a köztitermékből és a végtermékből, hogy aztán azokat kielemezve rájöhessen, mit is termel a gyára.

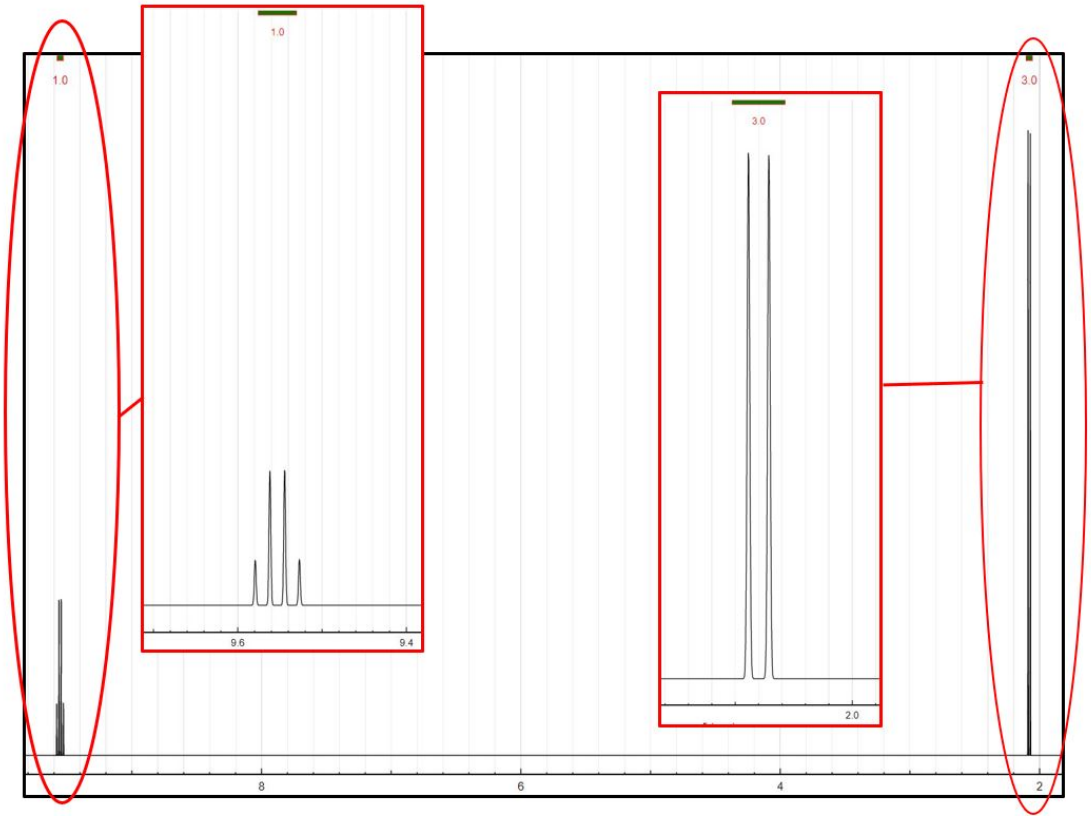
A reakció két fő kiindulási anyagából vett mintát elsőként. Ezeket aztán NMR spektrométer segítségével vizsgálta. A kapott spektrumok megfejtéséhez az alábbi táblázatot hívta segítségül:



A spektrumon található csúcsok a kémiailag azonos környezetben található hidrogénatomokhoz rendelhetők (például egy metil-csoport hidrogénjeihez ugyanaz a csúcs rendelhető, hiszen a „környezetük” ugyanaz). A táblázatban az egyes funkciós csoportokban található hidrogénatomok jellemző kémiai eltolódását (az NMR spektrumok x-tengelye, mértékegysége ppm) találhatjátok.

A dőlt betűvel jelölt kérdéseknél segítséget 2 · 10 percben kaphattok, ehhez 10:00-ás kezdettel osztottuk be a csapatokat. Kérjük, legyetek pontosak!
Ezek végső megoldásának helyességéről háromszor szabad kérdezni (akár visszamenőleg is), három féle választ kaphattok ezekre a kérdésekre: helyes/majdnem helyes/helytelen.

Az első kiindulási anyag proton NMR spektruma itt látható:



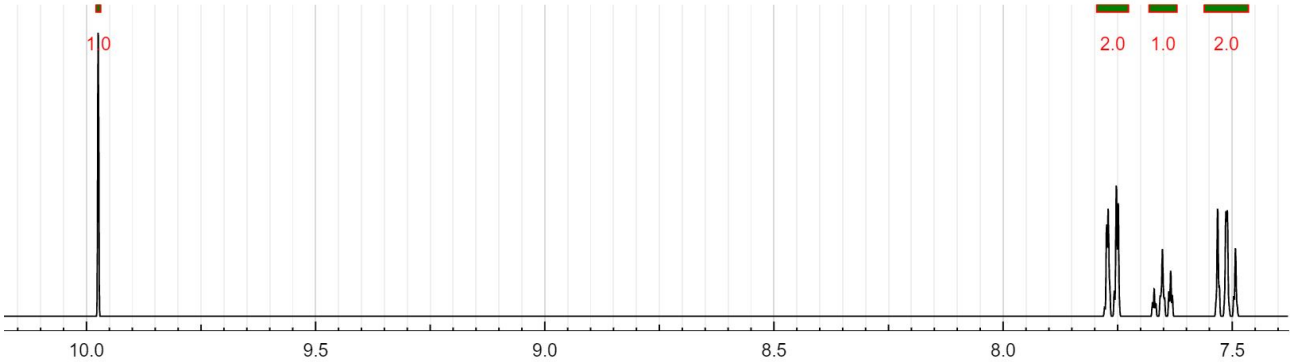
a) Milyen funkcióscsoportok lehetnek az első kiindulási vegyületben? Mi alapján döntöttetek így?

b) *Mit jelentenek a számok a zöld téglalapok alatt? A számok alapján mi lehet az első kiindulási vegyület képlete?*

A fenti spektrumon kizárólag úgynevezett elsőrendű csatolások láthatók. Az önálló csúcscsoportok egy bizonyos N+1-es szabályt követnek.

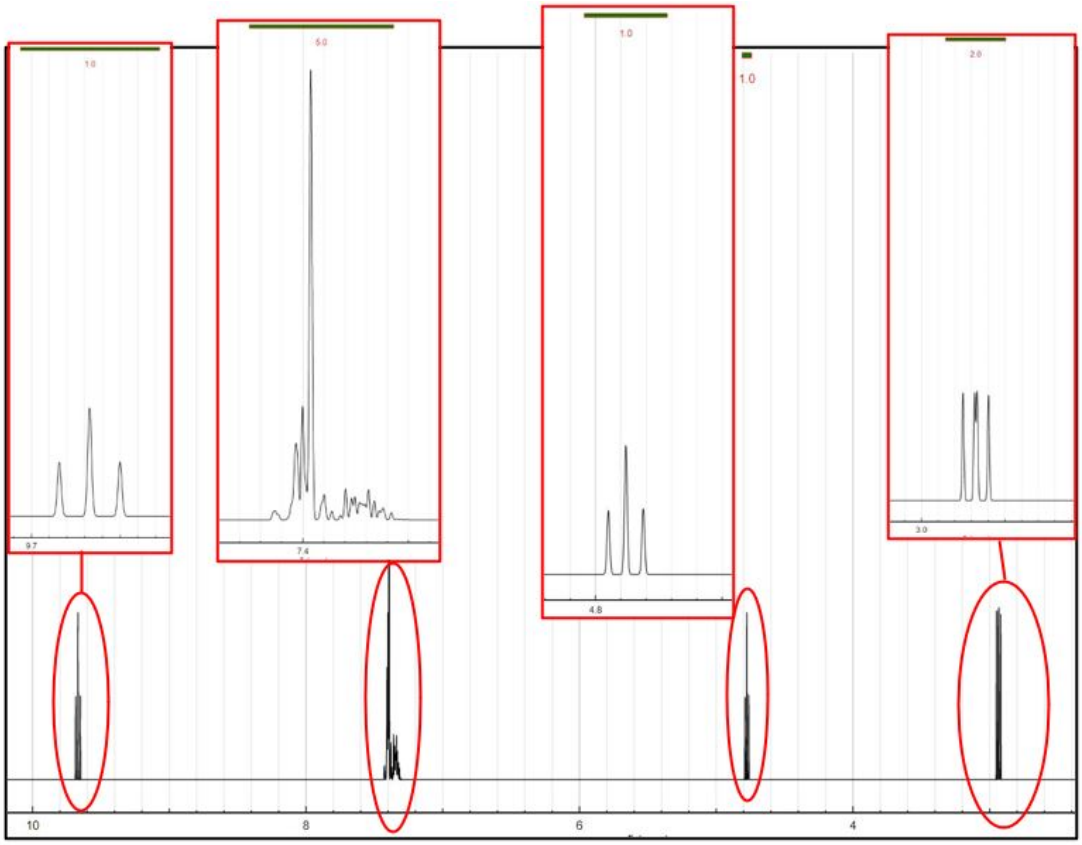
c) *Mit jelölhet a szabály nevében az N betű? A kiindulási komponens képlete sokat segíthet!*

A második kiindulási komponens spektrumát itt láthatjátok:



d) Mi lehet a második komponens képlete?

Iparos Lajos ezután a köztiterméket vette szemügyre. Ennek spektruma itt található:



Iparos Lajos a spektrumot jobban szemügyre véve 11 ppm-nél észrevett egy nagyon kilaposodott csúcsot, melyben egy alkoholos hidrogént vélt felfedezni.

e) *Mi lehet az oka az alkoholos hidrogén csúcsának kiszélesedésének, ellapulásának?*

A spektrumot vizsgálva Iparos Lajos felfedezte, hogy a kiindulási anyagok legtöbb protonjának csúcsa nem változtatott helyet számottevően. A zöld téglalapok alatt található számokat is figyelembe véve rá is jött a reakció típusára.

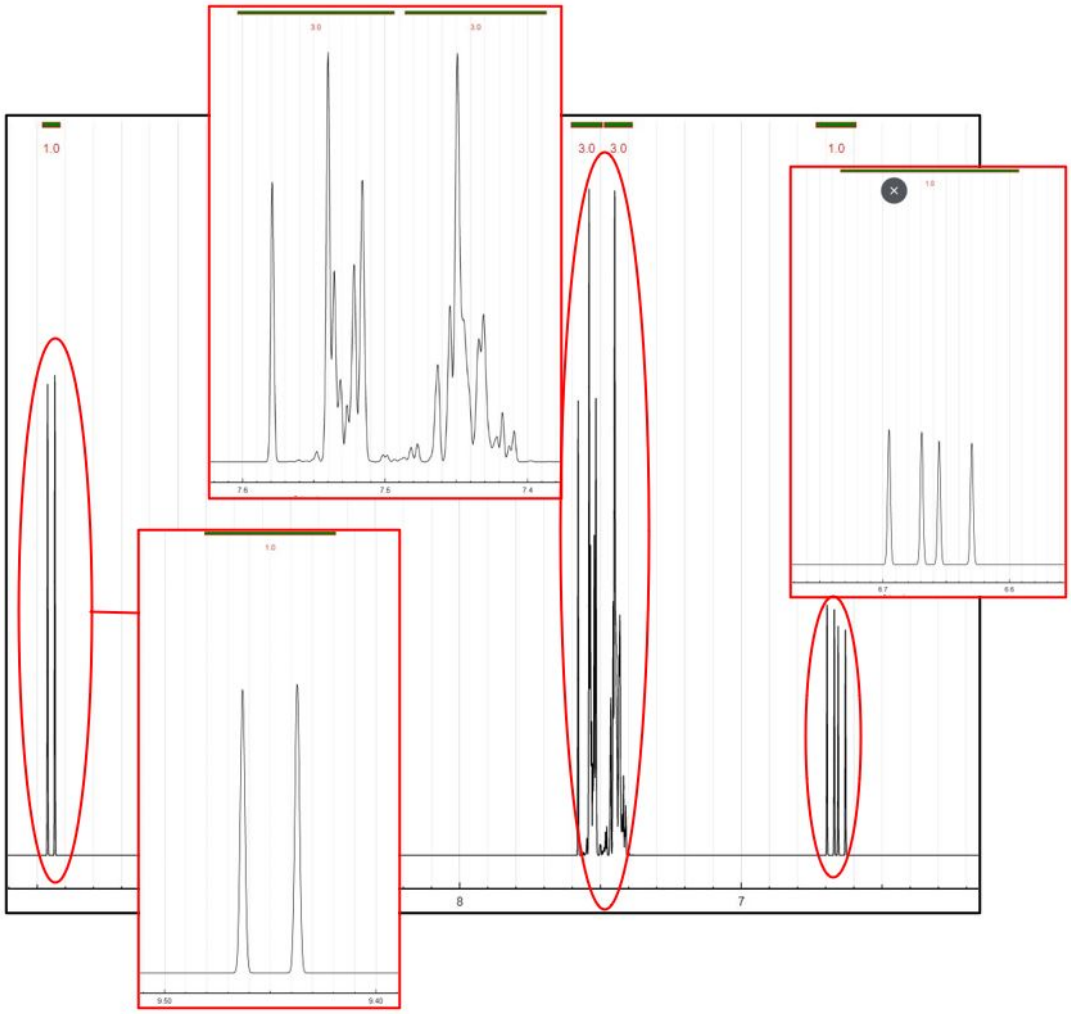
f) Mi a reakció típusa (addíció, elimináció, kondenzáció stb.), és miért gondoljátok így?

g) *Mi lehet a köztitermék képlete? Mely funkciós csoportok tartoznak a pirossal bekarikázott csúcsokhoz a proton NMR spektrumban? Adjátok meg a vegyület szabályos nevét!*

Iparos Lajos ekkor már tudta, hogy miféle reakcióval áll szemben, eszébe jutott ugyanis, hogy a reakció a „szerzői” nevét a köztitermék funkciós csoportjairól, és a reakció típusáról kapta.

h) Mi a reakció általánosan használt elnevezése?

Iparos Lajos annak ellenére, hogy rájött a reakció kilétére, úgy döntött, megvizsgálja a végterméket is, hogy ezáltal megbizonyosodjon arról, hogy a folyamat rendben végbement. A végtermék spektrumát itt találjátok:

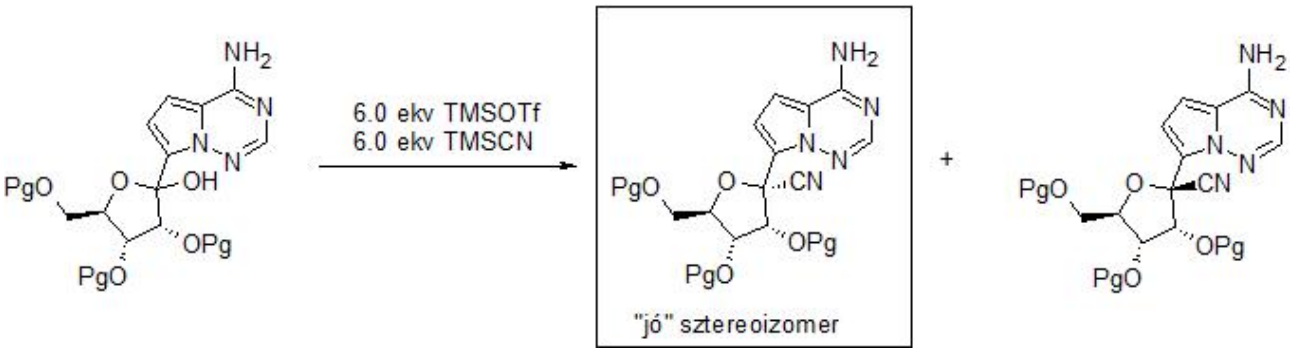


i) *Milyen folyamat zajlódott le a reakció második részében?*

j) Nevezzétek el a végterméket! Mi a termék triviális neve?

k) A végtermék esetében mely funkciós csoportok tartoznak a pirossal bekarikázott csúcsokhoz a proton NMR spektrumban?

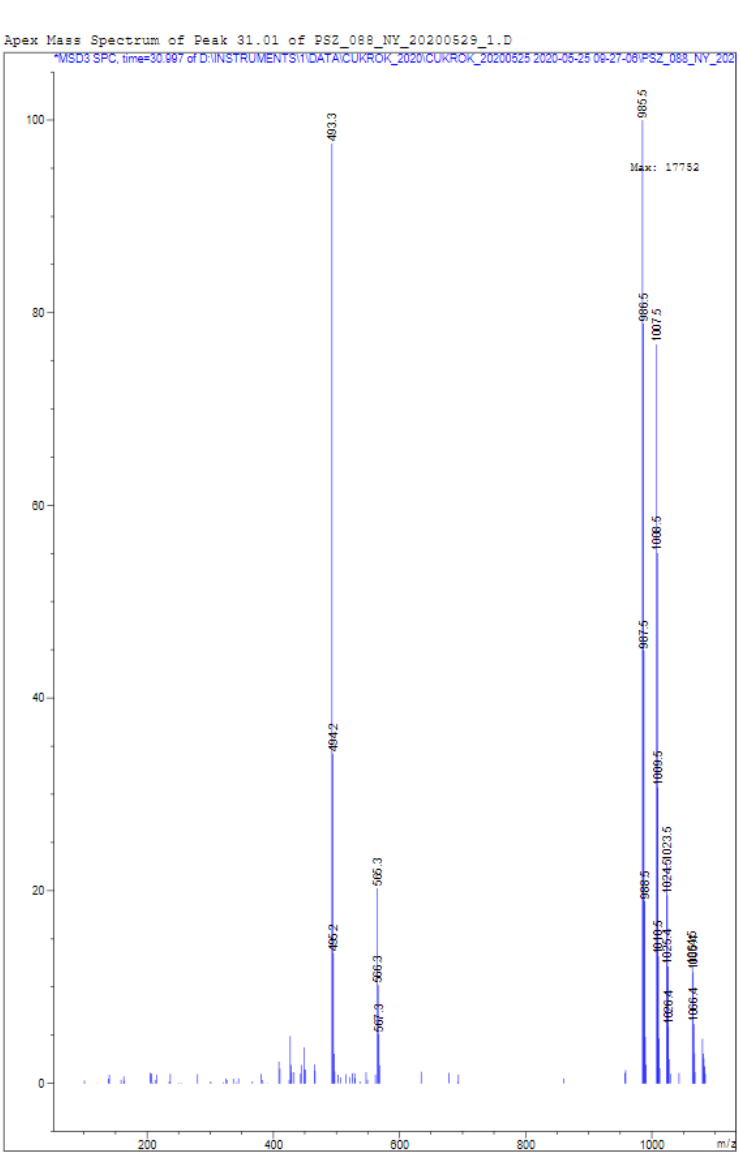
Iparos Lajos a koronavírus járvány kitörése után úgy gondolta, hogy gyára kapacitásával besegít a lehetséges gyógyszerek előállításába. Az egyik ígéretes gyógyszermolekula gyártásának egyik köztes lépést kapta feladatul egy nagy gyógyszergyártól. A reakció egyenletét a következő egyenlet fejezi ki:



l) Mi lehet a TMSOTf szerkezeti képlete, ha neve trimetilszilil-trifluormetánszulfonát és mi lehet a TMSCN szerkezeti képlete, ha tudjuk, hogy a neve trimetilszilil-cianid?

m) Mi lehet az első intermedier szerkezete, ha tudjuk, hogy a glikozidos hidroxilcsoportot támadja meg a trimetilszilil-trifluormetánszulfonát és trifluormetánszulfonsav keletkezik melléktermékként?

Sajnos a reakció végén nagyon kis mennyiségben keletkezett a várt termék. Iparos Lajos arra gondolt, hogy a TMSOTf-ból keletkező trifluormetán-szulfonsav által erősen savassá vált közeg okozhatott valami mellékreakciót, hiszen köztudott, hogy a primer hidroxil-csoportok erősen savas közegben könnyen elveszítik a védőcsoportjukat (a Pg-vel jelzett védőcsoport terc-butil-dimetil-szilil védőcsoportot takar). Valamint az is ismert, hogy a reakció második lépésében a glikozidos O-atom a trimetilszilil csoporttal együtt távozik a molekulából, karbokationt hagyva maga után. Ezért a reakcióelegyet tömegspektrométer segítségével vizsgálta. A következő spektrumot kapta:



n) Melyik csúcs igazolja, hogy valóban eltávozott egy védőcsoport az intermedier molekulából?

o) Milyen molekulával tudjátok magyarázni a 985,5 m/z-nél látható jelet? Meg lehet -e ezen molekula keletkezésével magyarázni, hogy a reakció során csak kis mennyiségű végtermék keletkezett?

p) Milyen változtatást javasolnátok Iparos Lajosnak, hogy sikeresebben tudja előállítani a kívánt terméket?

3. feladat megoldás:

a) A mellékelt táblázat alapján a vegyületben egy formil- és egy alkil-csoport található.

b) Ha arra gondolunk, hogy a számok jelentéséből a képletre közvetlenül következtethetünk, akkor rájöhetünk arra, hogy a számok a csúcsok integrálját (csúcs alatti területét) jelölik, mely arányos a csúcsot adó protonok számával. A számok alapján a formil-csoport egy hidrogénje egyértelműen beazonosítható. Az egyetlen alkil-csoport, amelyben 3 hidrogén található a metil-csoport, így az első kiindulási vegyület az acetaldehid.

c) A formil-hirdogén jele 4 csúcsként (ún. kvartettként), míg a metil-hidrogének jele 2 csúcsként (dublett) jelenik meg. Ha az N+1 szabály +1 tagját kivonjuk a csúcsok számából, akkor rendre 3-at és 1-et kapunk. A képlet alapján látható, hogy ez pont megegyezik az egyes protonok „szomszédságában” található hidrogénatomok számával, tehát N a szomszédos hidrogénatomok számát jelöli.

d) A második komponens képletében egy újabb formil-csoport mellett 5 aromás hidrogénatomot is láthatunk. Ez pont egy fenil-csoport hidrogénatomszámának felel meg, ez alapján a vegyület a benzaldehid.

e) Az NMR spektrumokat deuterált oldószerek jelenlétében veszik fel. A deutérium az NMR szempontjából inaktív atom (így az oldószer nem ad jelet). Az alkoholos hidrogénatomok viszont könnyen kicserélődnek az oldószer hidrogénizotópjaival, így az alkoholos hidrogénatomok deuterálódhatnak, ezáltal az NMR számára „láthatatlanná” válnak. Ezért lapul ki (vagy tűnik el) teljesen az adott proton jele.

f) Láthatjuk, hogy a két kiindulási vegyület összesen 10 hidrogénatomja megmarad a köztitermékben is (ha az ellaposodott alkoholos hidrogént is számítjuk). Ez kizárja a szubsztitúciót és az eliminációt. Azt is látjuk, hogy az összes hidrogén megtalálható a köztitermékben, tehát kondenzációs lépés történt (az addíció is elfogadható válasz, bár azt kis molekulákkal való reakciók esetében használjuk).

g) 3-fenil-3-hidroxipropanal

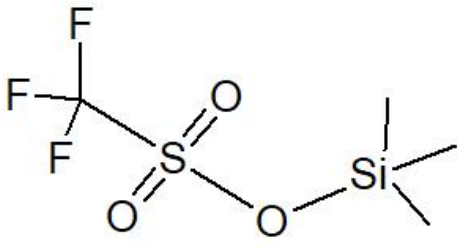
h) A közti termék egy alkohol-aldehid, a reakció egy kondenzáció. Így a reakció neve (a funkciós csoportok nevét rövidítve és összevonva) az aldol kondenzáció.

i) Ha megszámoljuk a protonokat, akkor láthatjuk, hogy a reakció végén azok száma 10-ről 8-ra csökkent. Tehát legalább két hidrogén kilépett a reakció során. Azt is tapasztaljuk, hogy a 4 ppm környékén található alkoholos alkil-proton jele a fenilcsoport jeleivel teljesen egybeolvadt. Ez utalhat arra, hogy egy új kettős kötés alakult ki oly módon, hogy az a gyűrű elektronrendszerével delokalizálódni képes. Ha feltételezzük, hogy a hidroxilcsoport kilépett egy víz elimináció során, akkor megmagyarázhatjuk a protonveszteséget és a kettős kötés kialakulását.

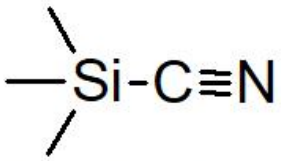
j) 3-fenilprop-2-énal, azaz triviális nevén fahéjaldehid

k) A 9,45 ppm-nél található dupla jel (dublett) az aldehides hidrogén-atomhoz tartozik. A 6,6 ppm körül látható 4-es jel (kvartett) a kettőskötés aromás gyűrűjétől távolabbi hidrogénjéhez tartozik (hiszen ennek van 2 azonos távolságban lévő, de különböző hidrogén szomszédja). Az aromás hidrogének és a kettő kötés gyűrűhöz közelebbi hidrogénje egy bonyolult multiplettet alkot 7,4 és 7,6 ppm között.

l)

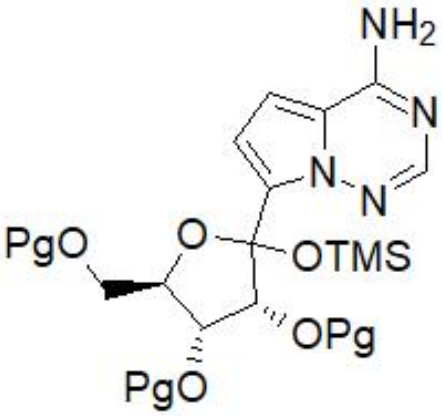


TMSOTf = Trimetilszilil trifluorometánszulfonát



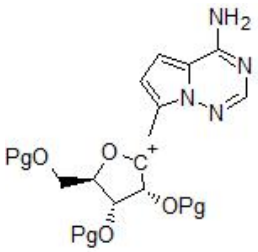
TMSCN= Trimetilszilil-cianid

m)

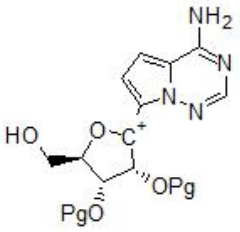


az első intermedier szerkezete

n) A következő ábrán bal oldalon látható az a karbokation, ahol a primer hidroxil-csoport védve maradt, ennek a moláris tömege 607 g/mol, ilyen csúcs viszont nem látható a tömegspektrumon. A jobb oldalon látható az az eset, mikor eltávozik a védőcsoport és hidroxil-csoport marad vissza, ekkor a moláris tömeg 493 g/mol lesz, ami intenzív csúcsként jelenik meg a tömegspektrumon.

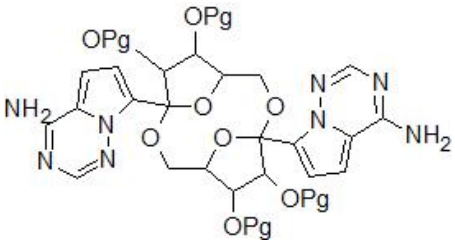


M = 607 g/mol



M = 493 g/mol

o) A 985,5 majdnem pontosan kétszeres az előző feladatrészben tárgyalt jobb oldali karbokation moláris tömegének. Képzeljük el, hogy ezt a nagyon instabil karbokationt megközelíti egy másik karbokation és a primer hidroxil csoport oxigénje a nemkötő elektronpárja segítségével kötést létesít az elektronhiányos szénnel, ezzel egyidőben pedig "elhagyja" a hozzá kapcsoloódó hidrogént. Viszont neki is van egy pozitív szénatomja, ehhez viszont az eredeti molekula glikozidos OH-csoportja tud hasonlóképpen kapcsolódni, így egy dimer molekula jön létre.



Exact Mass: 984,5176

Látható, hogy a pontos tömeg 984,5 g/mol, de tömegspektrométerben a protonált molekula ad jelet, aminek a moláris tömege már 985,5 lesz. Tehát a molekulák nagy része eljut ebbe a dimer állapotba ahelyett, hogy a cianid-csoport támadása révén a kívánt molekulává alakulna. Tehát ennak a csúcsnak a markáns jelenléte magyarázatot ad arra, hogy a reakció során csak kis mennyiségű végtermék keletkezett.

p) Iparos Lajosnak meg kellene fontolni a TMSOTf vagy a Pg-vel jelölt védőcsoport lecserélését. (FYI: A vegyész, aki ihlette Iparos Lajos karakterét a védőcsoport lecserélésével oldotta meg a problémát.)