



## Dürer Kémiaverseny 2014 – 2015 K kategória, Hagyományos forduló 2015. február 6.

### 1. (Tematikus) feladat

Herkules ellen az egyetlen hatásos fegyver a kriptonit, melyet a görög mitológia alapján a modern periódusos rendszer 126-os rendszámú, radioaktív elemének lehet megfeleltetni. Ha Herkules közvetlen közelébe kerül, csak az ereje távozik el (persze ez is hatalmas kín a számára), de a leghatásosabb az lenne, ha lenyelné, mert ez bár nem azonnal, de néhány napon belül végezne vele, és a folyamatot nem lehetne visszafordítani.

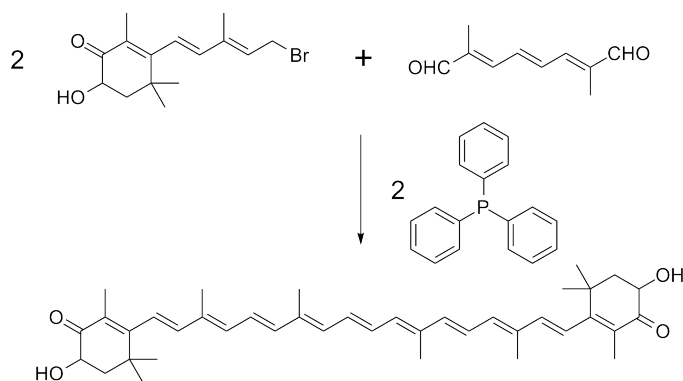
Hádész meg akarja mérgezni Herkulest. A kriptonit olyan elem, melynek tömegszáma 310. A proton tömege  $1,673 \cdot 10^{-24}$  g, a neutron tömege  $1,675 \cdot 10^{-24}$  g, a tömegdefektust elhanyagolhatjuk. A kriptonit  $\alpha$ -bomló elem, a bomlás energiája átlagosan 6 MeV, 1 MeV pedig  $1,602 \cdot 10^{-13}$  J-lal egyenértékű. Tegyük fel, hogy a kriptonit olyan speciális elem, hogy ha élő szervezetbe kerül, néhány órán belül teljesen elbomlik. Ha Herkulest kriptonittal mérgezzük, szervezete éppúgy reagál a radioaktivitásra, mint egy átlagos emberé, így maximum 10 Sv-nyi (azaz Sievert, jelölése  $H = 10$  Sv) sugárterhelést bír ki. A sugárterhelést úgy számoljuk, hogy a bomlás energiáját megszorozzuk az  $\alpha$ -bomláshoz tartozó minősítő tényezővel (jele  $Q$ , értéke 20), majd elosztjuk az élőlény testének tömegével, és az így kapott J/kg dimenzió a Sieverttel ekvivalens.

Mekkora tömegű kriptonitra van szüksége Hádésznek a sikeres mérgezéshez, ha Herkules tömege 95 kg?

### 2. feladat

Ha előfordult már Veletek, hogy egy dobozt rázogatva próbáltatok rájönni a karácsonyi ajándéokra, chips mennyiségére vagy épp az üdítő szénsavtartalmára, akkor Ti is belekóstoltatok már a spektroszkópia világába. A vegyészek gyakran hagyatkoznak egy molekula felderítése során hasonló módszerekre, amiknek nagy előnyük a klasszikus kémiai analízissel szemben, hogy nem kell a drága vegyületek (például gyógyszerek) nagy mennyiségét elégetni, elreagáltatni összetételük meghatározásához.

Japán tudósok a trifenil-foszfint analízálták. Ezt a reagenst nagy molekulák összekapcsolására használják a gyógyszergyártásban, pl. a jobb oldalon látható szívgyógyszer előállítására. A reakció hajtóereje az, hogy a trifenil-foszfín molekula egy energetikailag sokkal stabilabb molekulává oxidálódik.

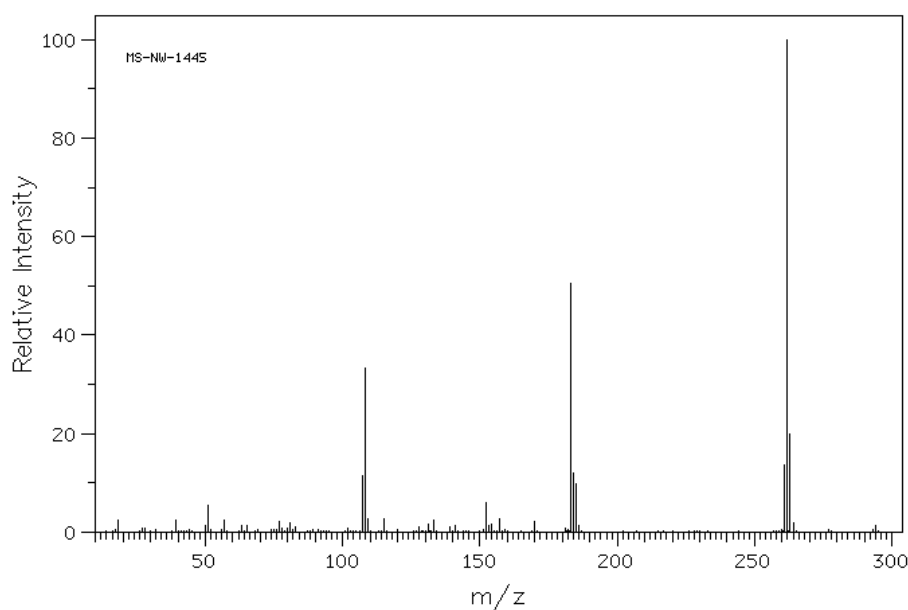


a) Mi az ábrázolt reakció két (1:1 arányban keletkező) mellékterméke?



A trifenil-foszfint tömegspektrometriával vizsgálták. Ez egy olyan módszer, melynek során a vegyület molekulái az elektromos erőterrel való kölcsönhatás következtében ionizálódnak, majd a keletkezett ionok mágneses térben gyorsulva – a töltött részecskékre ható Lorentz-erő miatt – eltérülnek. Tehát a rendszer az egyes részecskéket a tömeg/töltés ( $m/z$ ) arányuk alapján detektálja, azaz különbözteti meg.

A végső képet spektrumnak nevezik, melynek x-tengelyén a tömeg, y-tengelyén pedig az intenzitás látható. Azaz, ha adott tömegnél nagy az intenzitás, akkor olyan tömeg/töltés arányú részecskéből sok volt a mintában. Ezek alapján leolvasható a spektrumról a vegyület moláris tömege. A kutatók számára azonban nem ez jelenti a fő információt, hanem az, hogy milyen egyéb  $m/z$  arányoknál látnak még jeleket (csúcsokat). Ugyanis az elektromos erőter és a „viselt” töltés hatására darabok törnek le a molekulákról (fragmentálódás), így a molekulatömeg alatti  $m/z$  értékeknél is lesznek csúcsok. Alább a trifenil-foszfín tömegspektrumát láthatjátok, 260 °C-on, 75 eV-os gyorsítás után. (A spektrum melletti táblázatban a főbb csúcsok relatív intenzitását – hány részecske ütközött be adott tömeg/töltés aránnyal – foglaltuk össze):

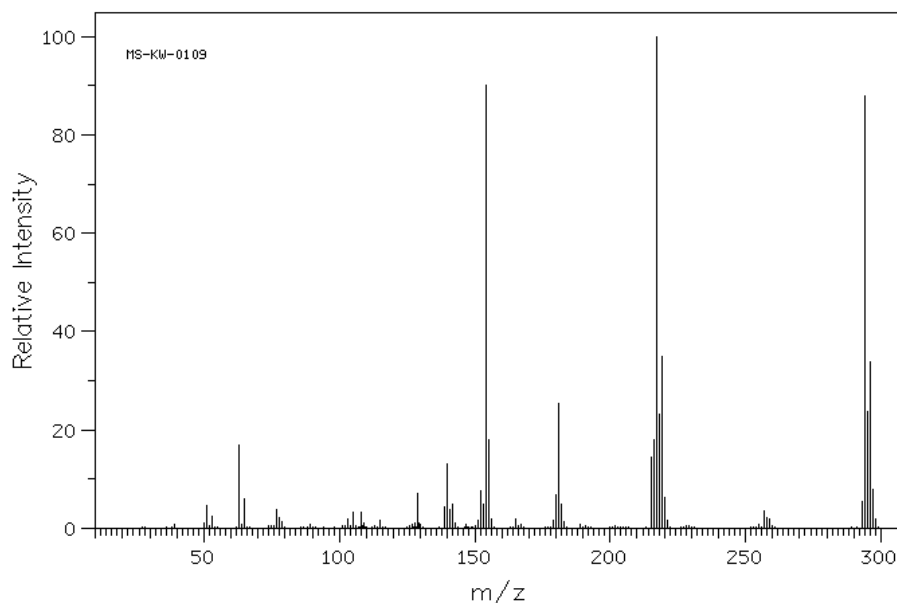


262	(100%)
185	(51%)
108	(33%)

- b) Milyen molekularészletek törtek le, és milyen specieszek maradtak az egyes csúcsoknak megfelelően?

Kínai kutatók megirigyelték a japánok sikerét, és a gyógyszergyártásban szintén használatos trifenilszilil-kloridot ( $C_6H_5$ )<sub>3</sub>SiCl vizsgálták. Ezt a hidroxilcsoportok megvédésére szokták használni, hogy egy, a molekula másik végén megvalósuló reakció ne tegye tönkre az értékes hidroxilcsoportot.

A gázt 150 °C-on 75 eV-tal gyorsítva az alábbi spektrumot kapták (A spektrum melletti táblázatban a főbb csúcsok relatív intenzitását foglaltuk össze.):



296	(31%)
294	(88%)
259	(3,6%)
219	(35%)
217	(100%)
182	(25%)
154	(90%)
142	(5%)
140	(13%)

- c) Mely részecskékre vezethetők vissza az egymástól 2 m/z egység távolságra lévő, állandó intenzitásarányal előforduló csúcsok?
- d) Mely molekulatöredékek adják a 259, a 219 és a 182 m/z arányhoz tartozó jeleket?
- e) Mit jeleznek a 154-es tömegszámhoz tartozó csúcsok, amik előfordulnak (5,9%-os intenzitásarányal) a trifenilfoszfin spektrumában is?
- f) Mondjatok példát olyan reakcióra, ahol szükséges lehet használni a trifenilszilil-kloridot egy hidroxilcsoport védelmére?
- g) Rajzoljátok fel a 2-klórbenzil-bromid ( $C_7H_6ClBr$ ) várható tömegspektrumát! Jelöljétek, hogy milyen m/z aránynál jelennek meg a várt csúcsok!

### 3. feladat

Az **A** vegyület a szénhidrátok katabolizmusában fontos szerepet játszik. Általában egy enzim és  $NAD^+$  hatására redukúven dekarboxileződik, és így transzportálódik a lebontó anyagcsereút egy következő szakaszába.

Azonban számos egyéb reakció is történhet vele, melyek során változatos szerves vegyületek képződhetnek. Ha nem szállítódik tovább, akkor **B** vegyület marad vissza, mely redukálódva **C** vegyületté alakul, mely az alkoholos erjedés végterméke. **B** vegyület oxidálódva **D** vegyületté alakul, melynek híg vizes oldata ételízesítőként használatos a mindennapokban. **B** oxidatív dimerizáció során **E** vegyületté alakul, melyből dekarboxileződés során bizonyos kozmetikai szerekben használt **F** vegyület keletkezik. **E** kétszeres redukújával viszont az a **G** vegyület keletkezik, mely meghatározó alkotója az izzadtságnak.

A királis **H** vegyület szintén egy redukúáz enzim segítségével képződik **A**-ból, biológusok ezt a vegyületet teszik felelőssé az izomláz kialakulásáért. **A** vegyületből kétszeres dekarboxileződés mellett végbemenő dimerizációval **I** vegyület keletkezik, mely oxidálódva egy 2,3-dioxo-



vegyületet eredményez (**J**), redukció során viszont egy diol (**K**) keletkezik belőle.

Ha **A** vegyületbe szén-dioxid épül be, akkor **L** vegyület keletkezik, mely egy kétértékű karbonsav. **L** enyhe redukálásával olyan karbonsavat kapunk (**M**), mely triviális neve alapján a „gyümölcs savak” csoportjába tartozik. **M**-ből vízkilépéssel **N** vegyület keletkezik, mely egy telítetlen vegyület, és létezik cisz és transz változata. Érdekeség, hogy a természetben csak a transz formája fordul elő, emiatt a két izomer külön triviális névvel szerepel a nevezéktanban. A kettős kötés telítésével **O** vegyülethez jutunk, ami egyszeresen dekarboxileződve **P** vegyületet adja. **A** és **B** oxidatív addíciójakor **Q** vegyület keletkezik, mely **M**-nek metilezett származéka.

Mi a betűvel jelölt vegyületek neve? Rajzoljátok fel a képletüket! Vajon mi lehet az oka, hogy a természetben csak az egyik **N** sztereoiszomer fordul elő!

#### 4. feladat

20,00 cm<sup>3</sup> ecetsavoldatot titrálunk 1 mol/dm<sup>3</sup>, 1,099 faktorú nátrium-hidroxid oldattal. A fogyások átlaga 15,25 cm<sup>3</sup>.

- Mennyi az ecetsavoldat koncentrációja?
- Mennyi a kiindulási oldatok pH-ja?
- Mennyi a pH a titrálás végpontjában?
- A függvénytáblázat indikátorai közül melyiket használnátok ehhez a méréshez?

$$K_s = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Gyenge szerves bázisok erősségének meghatározása során oldószerként gyakran alkalmaznak tiszta ecetsavat (jégecet), ugyanis egyrészt ebben jobban oldhatóak, másrészt az oldószer „savassága” folytán nő a báziserősségük, és jobban mérhetőek. A vízhez hasonlóan az ecetsav molekulái között is lejátszódik az autoprotolízis, a különbség annyi, hogy a keletkező ionok által meghatározott szorzat értéke  $K = 10^{-13}$ . A pH-hoz hasonlóan definiálhatjuk a pA fogalmát ( $pA = -\log[\text{protonált ecetsav}]$ ).

- Mennyi lesz a pA a semlegesnek mondható jégecetes oldatokban?
- Mennyi lesz a pA, ha 50 ml jégecetben 0,25 g Na-acetátot oldunk? Az oldódás során bekövetkező térfogatváltozást elhanyagolhatjuk.



## 5. feladat

Az IPMDH (EC 1.1.1.85) enzim a leucin bioszintézisének harmadik lépését katalizálja, melyben 3-izopropil-malátból 4-metil-2-oxopentanoát képződik. A 3-izopropil-malát (IPM) az almasav származékának tekinthető, az almasav szintetikus neve pedig 2-hidroxi-butándisav. A reakció közege miatt a karboxil csoportok mindig deprotonáltak. Az enzim működéséhez szükséges  $\text{NAD}^+$  molekula is, melyből a reakció során  $\text{NADH}$  képződik. (A reakcióhoz szükséges egy kétértékű fémion is, legjobb a  $\text{Mn}^{2+}$ ).

Az egyik lehetőség az enzim működésének megismerésére a reakció követéséhez, amit spektrofotometriásan tehetünk meg. Ennek az oka az, hogy a képződő  $\text{NADH}$  molekula elnyeli a 340 nm-es hullámhosszúságú fényt, így az abszorbanciából számolható a  $\text{NADH}$  koncentrációja. Ehhez ismernünk kell a  $\text{NADH}$  moláris abszorpciós együtthatóját. Ennek meghatározásához kimértünk 6,636 mg  $\text{NADH}$ -t ( $M = 663,4$  g/mol) és 1,5 ml pufferben oldottuk ( $\text{NADH}$ -oldat). Majd 340 nm-en mértük az oldat abszorbanciáját és alábbi adatokat kaptuk:

	$A$ (0,792 ml puffer abszorbanciája)	$A$ (0,792 ml puffer + 0,008 ml $\text{NADH}$ oldat)
1. minta	0,0568	0,4715
2. minta	0,0599	0,4743
3. minta	0,0560	0,4713

Egy kutatócsoportban biotechnológiai módszerekkel előállították ezt az enzimet. Oldat formájában kapták meg a fehérjét ( $V_{\text{oldat}}$ ), ami viszont túl tömény, így csak hígítással lehet mérni ( $H$ ). A következő mérést végzik el, hogy meghatározzák a termelődött enzim mennyiségét: puffer-oldatban ( $A_{\text{puffer}}$ ) oldják az enzim-oldatot ( $H$ ), majd mérik a reakció kezdeti sebességét ( $\Delta A$ ), és a reakció végén az abszorbanciát ( $A_{\text{végső}}$ ). Továbbá ismert az enzim moláris tömege (70 612 g/mol), és az, hogy a specifikus aktivitása:

$$S = 503 \text{ perc}^{-1} \text{ ahol } S = \frac{c(\text{NADH})}{c(\text{enzim})} \cdot \Delta A$$

A mért adatok:

$V_{\text{oldat}}$	$H$	$A_{\text{puffer}}$	$A_{\text{végső}}$	$\Delta A$
7 $\text{cm}^3$	600-szoros	0,4077	1,7218	0,045 $\text{perc}^{-1}$

A számításhoz felhasználható a Lambert-Beer törvény ( $A = \epsilon \cdot c \cdot l$ ), azaz az abszorbancia értéke a moláris abszorbancia, a koncentráció és a fényút hosszának szorzata a megfelelő mértékegységekben (az abszorbancia dimenziómentes szám). A fényút hossza minden esetben 1 cm volt.

- Milyen kémiai reakció az IPMDH által katalizált folyamat (kétféle reakció zajlik egyszerre)?
- Rajzoljátok le a kiindulási és a termék molekulát!
- Mekkora a  $\text{NADH}$  moláris abszorpciós együtthatója?
- Hány mg enzim termelődött összesen?



## 6. feladat

A mellékelt cikk Joó Ferenc egyik, a Magyar Kémiai Folyóiratban megjelent cikke. Olvassátok el figyelmesen és foglaljátok össze a cikk tartalmát!

A cikk a Magyar Kémiai Folyóirat 115. évfolyam 2. számában jelent meg 2009-ben.

A megadott időpontban a kísérleti résszel együtt hallgatnak meg Titeket a felügyelők! A következő kérdések segítenek a felkészülésben, de az elvárás a teljes szöveg értelmezése, nem csak a kérdések megválaszolása!

- a) Mit jelentenek az alábbi kifejezések: homogén katalízis; kétfázisú katalízis; fémorganikus vegyület; heterogenizált komplex?
- b) Mik a vizes közeg, mint oldószer előnyei, hátrányai?
- c) Hogyan befolyásolhatja a pH változása egy reakció lezajlását?
- d) Mik az ionfolyadékok, hol alkalmazzák őket?

A feladatok során 4 értékes jeggyel számoljatok! A szükséges adatok a függvénytáblázatban megtalálhatóak! Mindegyik feladat részletesen indokolt megoldása 8 pontot ér. A feladatok megoldásához függvénytáblázat, számológép és íróeszközök használhatóak. Sikeres versenyzést kívánunk!