



Dürer Kémiaverseny 2015 – 2016

K+ kategória, Helyi forduló

1. feladat

Régóta ismert tény, hogy a tiszta oldószerek és az oldatok fizikai tulajdonságai között eltérés lehet. Ennek egyik példája, hogy az oldatok olvadáspontja alacsonyabb, míg forráspontja magasabb, mint a tiszta oldószereké. Mérések alapján megállapítható hogy egy oldat olvadáspont-csökkenése valamint forráspont-emelkedése egyenes arányosságban van az oldat molalitásának és az oldott anyag disszociált komponenseinek számának szorzatával. Az arányossági tényező olvadáspont csökkenésnél K_f míg forráspont emelkedésnél K_b . Az oldat molalitása megmutatja, hogy hány mól oldott anyag van 1 kg oldószerben.

- 19,59 g ismeretlen (nem disszociálabilis) szerves mintát oldunk 550 g széntetrakloridban (CCl_4 olvadáspont: $-22,9\text{ }^\circ\text{C}$, forráspont: $76,8\text{ }^\circ\text{C}$). Az így keletkező oldat forráspontja $78,4\text{ }^\circ\text{C}$. Számítsátok ki az ismeretlen anyag molekulatömegét! ($K_b = 5,03\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{kg/mol}$; $K_f = 32,00\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{kg/mol}$)
- Rajzoljatok fel 3 szerkezeti képletet, melyek lehetnek a szerves mintában! (Annak ismeretében számoljatok, hogy ha 2,444 g-ot tökéletesen elégetnénk akkor a keletkező széndioxid és víz tömegaránya 2,444 lenne!)
- Hány mg alumínium-kloridot (AlCl_3) oldjunk fel 100 g ecetsavban, hogy az olvadáspontja $14,6\text{ }^\circ\text{C}$ -ra csökkenjen? ($K_b = 3,07\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{kg/mol}$, $K_f = 3,90\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{kg/mol}$) Az oldás folyamán bekövetkező esetleges reakcióktól tekintsetek el!
- Egy egyértékű gyenge sav 0,10 mólját oldjuk 1,00 kg vízben. Az így keletkezett oldat fagyáspontja $0,1890\text{ }^\circ\text{C}$. A víz esetében: $K_f = 1,86\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{kg/mol}$. Határozzátok meg a sav molalításokkal kifejezett disszociációs állandóját a fagyáspont hőmérsékletén!
- Vajon $25\text{ }^\circ\text{C}$ -on mennyi lenne a sav disszociációs állandója? Ugyanennyi, kisebb vagy esetleg nagyobb? Mi határozza meg?
- Ennek a savnak egy 100 cm^3 -es ($c = 0,100\text{ mol/dm}^3$ -es) oldatához $4\text{ }^\circ\text{C}$ -on $0,050\text{ mol/dm}^3$ -es NaOH oldatot adagolunk, amíg a puffer pH-ja eléri az 5,5-öt. Hány cm^3 oldatot kell hozzáadnunk? Tekintsétek úgy, hogy a sav disszociációs állandója hibahatáron belül megegyezik a fagyásponton mérhetővel.

2. feladat

Iparban az aktív szén fajlagos felületét gyakran az úgynevezett jódszám meghatározásával mérik. Ez egy szabványosított mérés, melynek folyamata a következő:

- Egy Erlenmeyer-lombikba 0,7680 g porított aktív szenet mérünk be analitikai mérleg segítségével.
- 5 cm^3 5 m/m%-os sósav oldattal a szenet megnedvesítjük és 30 másodpercig enyhén forraljuk, ennek szerepe a mérést zavaró szulfidok eltávolítása. Ezután a mintát lehűtjük.



3. A mintához gyorsan (kvázi pillanatszerűen) hozzámérünk 50 ml 0,05 M-os KI-os I₂ oldatot, és 30 mp-en keresztül erőteljesen rázzuk.
4. A rázás után a lombik tartalmát redős szűrőpapíron szűrjük. A szűrletből 25 cm³-t veszünk, és megtitráljuk 0,1 M-os Na₂S₂O₃ oldattal, a végpontjelzést elősegítendő a titrálás végén keményítőoldatot adunk az oldatunkhoz.

A titrálás során meghatározzuk a jód koncentrációját. Mivel ez egy gyors mérés, és a szén felületén a jód ilyen gyorsan nem képes megkötődni, így használnunk kell az alábbi korrekciós tényezőt:

$$D = 1,35846 - 62,52878 \cdot c + 3422,14158 \cdot c^2 - 75235,66347 \cdot c^3 \quad (1)$$

ahol D a korrekciós tényező értéke, c pedig a jód koncentrációja a szűrletben mol/dm³-ben kifejezve. Ezzel a korrekciós tényezővel a számolt jód anyagmennyiségét megszorozva megkapjuk, hogy mennyi jód kötődött meg valójában.

- a) Mekkora az aktív szén minta fajlagos felület, ha tudjuk, hogy 1 mg megkötött jód 1 m² fajlagos felületnek felel meg, és a mért fogyásaink: 4,0 cm³; 3,7 cm³ és 4,5 cm³?
- b) Ha a számolható fajlagos felületek szórása nagyobb az adatok átlagából számolható aktív felület 10 %-ánál, a mérést újra el kell végezni, esetleg több mérési pontot kell felvenni. Esetünkben szükséges-e ez?

Az aktív szénpor fontos jellemzője annak hamutartalma, ugyanis rontja a tömegegységre vonatkoztatott aktivitását. A hamutartalom egy része savas-vizes oldás során kioldható. Ez a kioldható hamutartalom felelős lehet az aktív szénrel kezelt vizek algásodásáért, mely sok gondot okozhat az akváriumok szerelmeseinek. Az algásodásért a hamu Fe₂O₃ tartalma a felelős, ezért a kioldható hamutartalmat mg(Fe₂O₃)/g egyenértékben szokták megadni.

- c) 100,00 g aktív szenet tömegállandóságig hevítettünk. 0,456 g hamu maradt vissza. Ezt 50,0 cm³ 2 M-os kénsavval kevertettük és szűrés után 114,0 mg-ot kaptunk vissza. Mekkora a vizsgált aktív szén %-ban kifejezett összes hamutartalma, illetve kioldható hamutartalma?
- d) Milyen vegyületeket oldhattunk ki, melyek maradhattak vissza?

A Fe₂O₃ tartalom megvizsgálására a savas oldat 10 cm³-es részleteit titráltuk. Mérőoldatként 0,025 M-os aszkorbinsav oldatot alkalmaztunk, indikátorként pedig KSCN-oldatot. A mért fogyások: 7,10 cm³; 7,10 cm³ és 7,05 cm³.

- e) A kioldható hamutartalom hány %-a Fe₂O₃? A savas oldás során tekintsünk el a térfogatváltozástól. Az aszkorbinsav (C₆H₈O₆) a Fe³⁺-ionokkal reagál, és dehidro-aszkorbinsavvá (C₆H₆O₆) alakul.
- f) Milyen színváltozás jelzi a titrálás végpontját? Minek köszönhető ez?



3. feladat

A fokhagyma hatásait már igen régóta ismerik, ebből fakadóan hatóanyagait is viszonylag régóta kutatják. Eleinte gőzzel desztillálták a fűszernövényt, így fokhagymaolajat kaptak, melyben egy akkor még ismeretlen szénhidrogéncsoportot mutattak ki, amit allilcsoportnak neveztek el, összegképlete: C_3H_5 . Ezek után gőzdesztillációval kilónként 1-2 gramm olajat nyertek ki, amelyben nagy mennyiségben találtak diallil-diszulfidot ($C_6H_{10}S_2$). Miután a gyógyszergyárak is beszálltak a kutatásokba, a gőzdesztillációt alkoholos áztatással nyerték ki a fokhagymaolajat négy kilónként 6 gramm olajat állítottak elő, amelyben kimutatták a $C_6H_{10}S_2O$ meglétét. Ez a vegyület a diallil-diszulfid oxidja, amit allicin névre kereszteltek, és ez adja a fokhagyma jellegzetes szagát is. A vegyületről kimutatták, hogy ikerionos szerkezetet is felvehet, illetve azt is, hogy természetben racém formában fordul elő.

Az allicin előállítására több eljárás is létezik. A Stoll-Seebeck féle szintézis során diallil-diszulfidot ecetsavval és hidrogén-peroxiddal kevernek össze. Mivel a hidrogén-peroxid nagyon lassan reagál a diallil-szulfiddal, ezért az ecetsav mint katalizátor szükséges. Az ecetsavból hidrogén-peroxid hatására perecetsav keletkezik (amelyet másnéven acetyl-peroxidnak is nevezhetünk), ami képes oxidálni a diallil-szulfidot. Az oxidáció során allil-szulfid gyök és allil-szulfénsav keletkezik (az allil-szulfénsav hasonló az egyszerű alkoholokhoz, de a szénlánc és a hidroxilcsoport között egy kénatom is található). A reakció folytatásaként egy hidrogén-peroxid hidroxilcsoporttal látja el a jelenlevő gyököt, így a kettő azonos molekulából vízkilépéssel allicin keletkezik.

- Mi lehet a diallil-diszulfid és az allicin képlete, ha előbbi IUPAC neve 4,5-ditia-1,7-oktadién, utóbbié 3-[(prop-2-én-1-szulfenil)szulfenil]prop-1-én?
- Írjátok fel a Stoll-Seebeck féle szintézis reakcióit! Minden esetben tüntessétek fel a reagensek és a köztitermékek szerkezeti képleteit is!

A fentebb említett Stoll-Seebeck páros arra is rájött az allicin vizsgálata során, hogy az allicin az alliináz enzim segítségével előállítható alliinból, a cisztein allil-származékából. Az alliant a ciszteinből alábbi módszerrel szintetizálták: ciszteint allil-bromiddal reagáltattak nátrium-hidroxid és etanol elegyében, minek hatására hidrogén-bromid kilépése közben S-allil-cisztein keletkezik, ami hidrogén-peroxiddal alliin keletkezését eredményezi.

- Mi lehet az alliin szerkezete? Írjátok fel az enzimátikus szintézis során lezajló reakciókat!

Az allicin igencsak instabil vegyület, a benne levő S-O kötés jellegéből fakadóan. Mivel instabilitása miatt nagy reaktivitása, nehéz tárolni anélkül, hogy ne szennyeződjön rokon vegyületekkel, mint például az ajoén, ami szintén hozzájárul a fokhagyma jellegzetes szagához. Az ajoén 3 allicin molekulából keletkező telítetlen diszulfid, E és Z izomerrel.

- Mi lehet az ajoén két izomerének szerkezete, ha összegképletük $C_9H_{14}OS_3$, és IUPAC neveik E-, ill. Z-4,5,9-tritriadodeka-1,6,11-trién-9-oxid?
- Összesen valójában hány izomert takar az ajoén?



4. feladat

A freonok halogéntartalmú szénhidrogének. A halogénként fluort és klórt tartalmazó, gáz halmazállapotú freonokat régebben hűtőközegeként alkalmazták. Azonban mivel jelentős szerepet játszottak az ózonréteg elvékonyodásában, betiltották őket.

Használatukkor az egyszerűbb megkülönböztetés miatt számkódok segítségével jelölték az egyes molekulákat. Egy ifjú vegyész egy ilyen szöveget talált, ahol így számmal jelölve szerepelnek a freonok (pl.: Freon-11, Freon-114). Azonban a szabályt nem sikerült megtalálni, csak egy olyan táblázatot, ahol ezen anyagok tömegszázalékos szén- illetve hidrogéntartalma található. Valamint talált egy régi dokumentumban egy megjegyzést, hogy azok a freonok, melyeket két számjeggyel jelölnek, úgy illeszthetők a szabályba, hogy az első számjegy helyére 0-t kell írni (azaz a Freon-11 valójában Freon-011).

	Név	C tartalom (m/m%)	H tartalom (m/m%)
A	Freon-11	8,73	-
B	Freon-12	9,92	-
C	Freon-22	13,87	1,16
D	Freon-114	14,04	-
E	Freon-134	23,53	1,96
F	Freon-132	17,78	1,48
G	Freon-218	19,15	-

- Mi az összegképlete az egyes freonoknak?
- Mi lehet a szabály, mit jelölnek az egyes számjegyek?
- Szerepel-e olyan freon a táblázatban, mely több molekulát jelöl? Ha igen, mely molekulák ezek?
- A megállapított szabály alapján nevezd el a következő freonokat: diklór-fluor-etán; triklór-trifluor-propán, tetrakloro-etán és triklór-fluor-propán!

Megjegyzés: a válaszban a molekulákat szerkezeti képlettel, és szisztematikus névvel együtt tüntessétek fel!



5. feladat

Idén az orvosi és fiziológiai Nobel-díjat **Tu Youyou** (magyar sajtóban Joju Tu) két másik kutatóval megosztva nyerte el. A kínai hölgy a malária ellen ható gyógyszer kifejlesztéséért kapta a díjat. A gyógyszer fejlesztése során kulcslépés volt az egynyári üröm (*Artemisia annua*) hatóanyagának izolálása (artemisinin). A természetes eredetű, biológiailag aktív anyagok kutatásában a magyar kutatók is élen jártak és járnak (gondoljunk például Szent-György Albertre). A mellékelt cikk egy egyetemi kutatócsoport sikereit foglalja össze, olvassátok el és válaszoljatok a következő kérdésekre a cikk alapján!

- I) Ha egy biológiailag aktív vegyület kinyerhető egy természetes forrásból, miért lehet szükség annak szintetikus módszerekkel történő előállítására (totálszintézisére)?
- II) Az ergokriptin (**1a**), lizergsav-észter származékok (**2a**, **2b**, **3a**, **3b**) és a cycloclavin egyaránt indol vázas alkaloidok. Mi az a legnagyobb szerkezeti elem, amely mindegyik vegyületben előfordul? Ez alapján mi lehet az indol képlete, ha moláris tömege 117,15 g/mol?
- III) A **2a** vegyület egy lizergsav-észter dimere. Mi lehet a monomer lizergsav-észter szerkezeti képlete? Mi a lizergsav szerkezeti képlete? Mi az LSD, ha az lizergsav és dietilamin reakciójából képződik?
- IV) A **3a** vegyület a **2a** vegyületből képződik, epimerizáció során. Mi a különbség a **2a** és a **3a** vegyület szerkezetében? Ez alapján magyarázzátok el saját szavaitokkal, hogy mi lehet az epimerizáció?
- V) Sztereokémiai szempontból mi a kapcsolat a **2a** és **3a** vegyület között?
- VI) Melyik az a molekuláris részlet a cycloclavin szerkezeti képletében, ami elrettentette a kutatókat? Jelöljétek be egy szerkezeti képletben!
- VII) A cikk szerint először úgy próbálták kialakítani ezt a molekuláris részletet, hogy a 10-es vegyület 8-9 szénatomja közti kettős kötésre karbén addíciónak. Ez alapján mi lehet az a karbén? Mi a szerkezeti képlete?
- VIII) A **6b** -> **7b** gyűrűzárás elég bonyolult reakciónak tűnik. Próbáljátok meg a saját szavaitokkal elmagyarázni, hogy mi történik az átalakítás során. (Melyik atom/atomcsoport mivel reagált és mivé alakult?) Mi lehetett a reakció mellékterméke?
- IX) Mivel magyaráznátok azt, hogy a **7a** -> **8a** átalakításnál a sósavas etanolos kezelés hatására csak a felső aminocsoportnak keletkezett hidroklorid sója, az alsónak nem?
- X) A cikk szerint a diazometán-palládium-acetát rendszer szolgáltatta a kívánt végterméket. Mi a diazometán összegképlete? Mi lehet a szerkezeti képlete?

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!