

# 12. Szerves Kémiai Problémamegoldó Verseny



# Instrukciók

- Ellenőrizd minden lapon a rajtszámodat!
- Ellenőrizd az adataidat a mellékelt adatlapon, utána tedd a borítékba, zárd le és majd add le a feladatsorral együtt!
- A feladatok megoldására 3 óra áll rendelkezésre. Csak a START utasítás elhangzása után kezdhetsz el dolgozni!
- Csak a megfelelő helyre írt válaszaidat fogadjuk el (Rendszerint a megfelelő négyzetekben).
- Piszkozatpapírnak használhatod a lapok hátoldalát! Ha ez nem elég kérhetsz még papírt!
- Ahol szükséges jelöld a sztereokémiát! A sztereokémia jelölésére használd a megfelelő ékeket (  $\blacktriangleleft$  ;  $\cdots$  )!
- A dolgozat megoldásához bármilyen papír alapú, nem elektronikus segítséget (könyv, jegyzet) használhatsz. Számológép is használható.
- A kikészített asztalokon találsz üdítőt és harapnivalót. A feladatsor megoldása közben is kimehetsz értük csendben, de ezt jelezd a felügyelőnek!
- Amikor elhangzik a STOP utasítás, azonnal hagyd abba a munkát! Ha 3 percnél tovább késlekedsz, érvénytelenítik a dolgozatodat!
- A távozással várj addig, amíg a felügyelő jelzi, hogy elmehetsz!

## Periódusos rendszer relatív atomtömegekkel

1											18						
1 H 1.008											2 He 4.003						
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

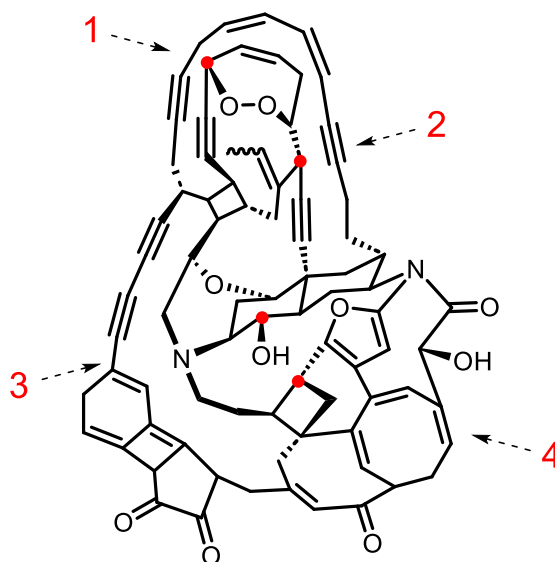
57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

**A feladatok listája és arányuk az összpontszámban**

Feladat	Arány (%)	Oldalszámok
1.	2,75	5-6
2.	4,5	7-9
3.	4,5	10-11
4.	5,5	12-14
5.	5,5	15-18
6.	5,5	19-20
7.	5,75	21
8.	6	22-23
9.	6	24-25
10.	7	26-27
11.	7	28-29
12.	9	30-31
13.	9	32-33
14.	11	34-35
15.	11	36-38
$\Sigma$	100	1-38

1. feladat		az egész 2,75%-a		
	1A	1B	1C	Összesen
Max	5	6	3	14
Elért				

**1A.** Párizs híres múzeumában, a Louvre-ban az egyik festmény hátoldalán megjelent egy penészfolt. A múzeumban dolgozó aggódó alkalmazottak a Sorbonne Egyetem legjobb kémikusait hívták segítségül, hogy megakadályozzák a gomba elszaporodását és így megmentsek a felbecsülhetetlen értékű képet. A kémikusok megállapították, hogy a gomba elkezdte magába szívni a művészetet és enzimei segítségével lebontani azt, eközben pedig számos vegyületet állított elő. Az izolált vegyületek sorában a Monoalizeamine D a legjelentősebb, mivel a benne található peroxidkötés kiemelkedően korrozívá teszi. A vegyészek munkája azonban itt elakadt és a vegyület karakterizálása pár ponton még várta magára. *Add meg a jelölt atomok konfigurációját CIP konvenció szerint és a szerkezetből következtetve nevezd meg a festményt, melyet elkezdett metabolizálni a természet!*



Monoalizeamine D

1.	<b>S</b>	2.	<b>S</b>	3.	<b>S</b>	4.	<b>R</b>
----	----------	----	----------	----	----------	----	----------

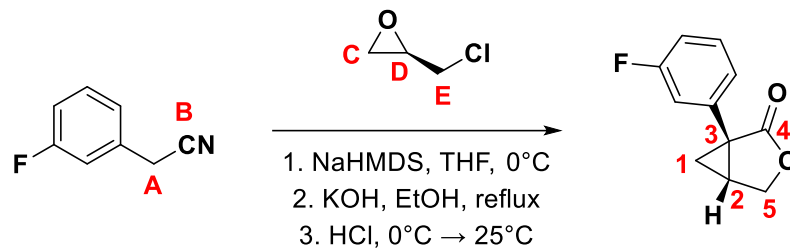
4x1 pont

Eredeti festmény:

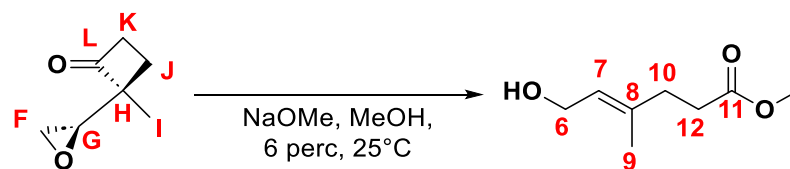
**Mona Lisa**

1 pont

**1B.** Azonosítsd be az alábbi termékekben a kiindulási építőelemek megjelölt szénatomjait!



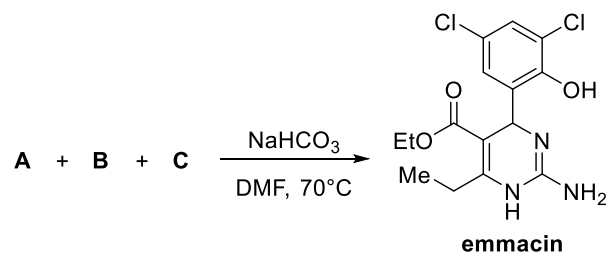
A	3	B	4	C	1	D	2
E	5						



F	6	G	7	H	8	I	9
J	10	K	12	L	11		

12x0,5 pont

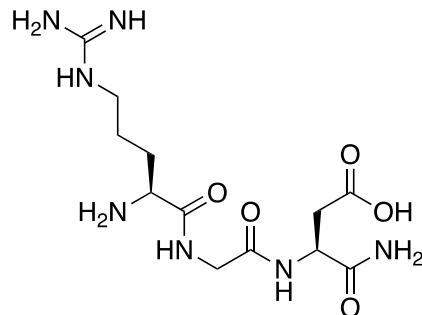
**1C.** Az emmacin egy MRSA-törzsek ellen aktivitást mutató, antibakteriális hatású vegyület. Karikázd be, mely megfelelő A, B és C építőegységekből állítható elő! 3x1 pont



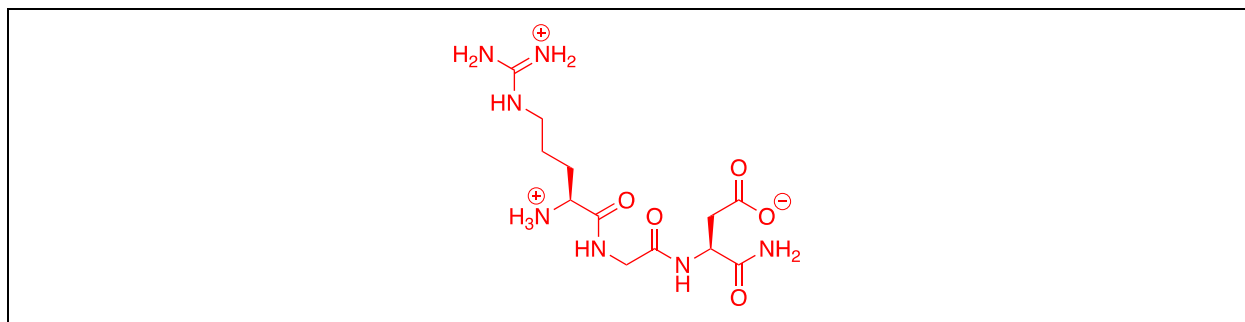
A:					
B:					
C:					

2. feladat			az egész 4,5%-a			
	2A	2B	2C	2D	2E	Összesen
Max	3	3	3	2	6	17
Elért						

2A. A sejtadhéziós integrin receptorok általános liganduma az alábbi (RGD) tripeptid:



Milyen formában van jelen a tripeptid pH=7,4 oldatban (fiziológias körülmények között)? Rajzold fel a szerkezetét és jelöld, hogy mely csoportok vannak protonálva/deprotonálva!

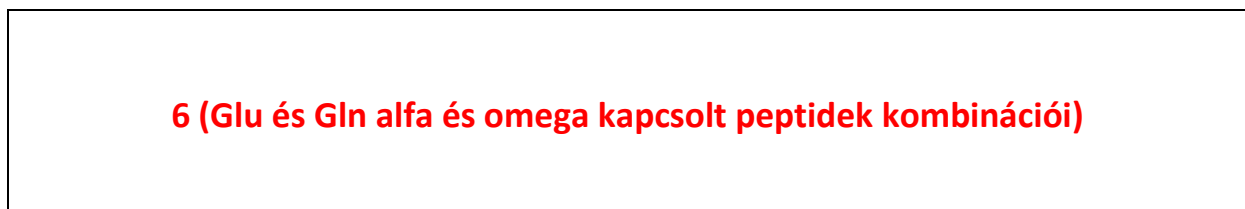


2 pont

Add meg a tripeptid nettó töltését az oldatban!	<b>+1</b>
---	-----------

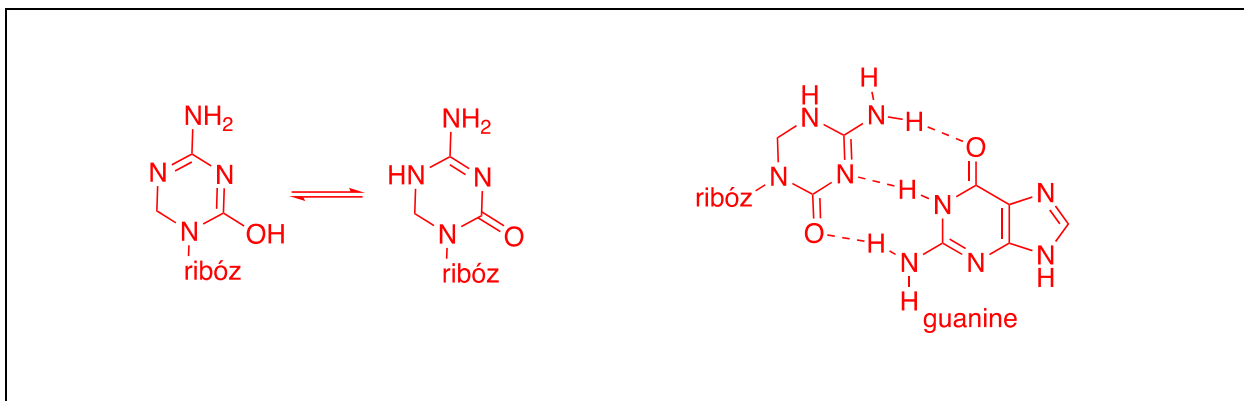
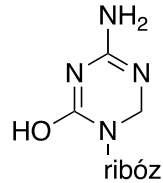
1 pont

2B. Egy nem ciklikus dipeptid hidrolízise során csak L-glutaminsavat kaptak termékül. Hány különböző dipeptid esetében juthatunk ugyanerre az eredményre?



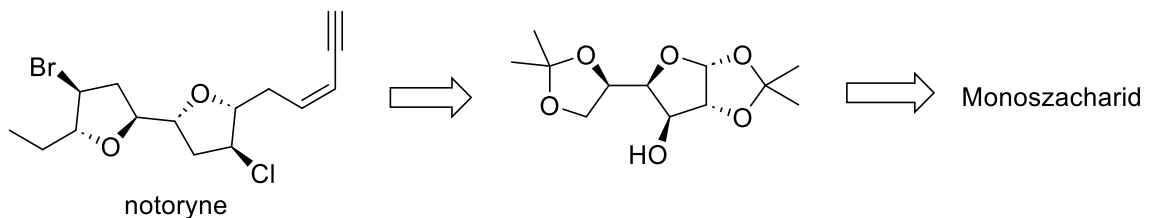
3 pont

**2C.** Az alábbi vegyület antivirális hatását annak köszönheti, hogy képes bázispárt alkotni bármelyik purin bázissal. *Rajzold le a guaninnal alkotott bázispár szerkezeti képletét, mely annak eredeti Watson-Crick bázispárjához nagyon hasonló (a guanin ugyanazokkal a csoportokkal alkot H-kötést, ugyanolyan módon)! A H-kötéseket szaggatott vonallal jelöld!*



3 pont

**2D.** 1991-ben egy notoryne nevű vegyületet izoláltak a *Laurencia nipponica* vörös algából a Japán szigetvilág szélén. Az új vegyület szerkezetét felderítették, majd évekkel később szintetikusán is előállították egy monoszacharidból kiindulva, bizonyítva ezzel a feltételezett szerkezetet.



A többszörösen halogénezett, telítetlen vegyületet több szintetikus lépésen keresztül állították elő egy könnyedén hozzáférhető acetálból, ami egyszerűen elkészíthető a megfelelő monoszacharid és aceton reakciójával. *Mi a kiindulási vegyületként használt monoszacharid?*

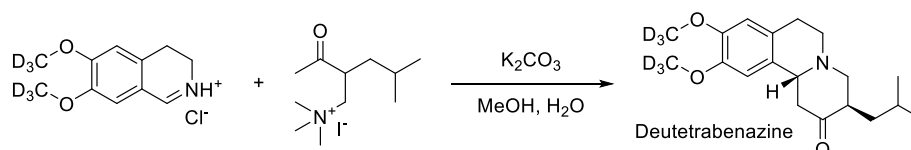
**D-glükóz**

2 pont



**2E.** A Huntington-kór egy súlyos neurodegeneratív betegség, melyre ugyan folyamatosan fejlesztenek gyógyszereket, tökéletes megoldást sajnos idáig még nem sikerült találniuk. Az első nagyobb áttörést a kór gyógyításában a tetrabenazin jelentette, melynek ugyan hatásmechanizmusa ismeretlen volt és a szervezetben is elég gyorsan metabolizálódott, de a pácienseknél jelentős életkörülmény-javulást eredményezett. A gyors metabolizmust elkerülendő, a molekulán található metoxicsoportokat deuterálták, ami jelentősen megnövelte a gyógyszer szerkezeten belüli stabilitását.

Az Austedo gyógyszergyár egy rövid és igen hatékony szintézist dolgozott ki a gyógyszer előállítására, melyet az alábbi ábra szemléltet. A két ammóniumsót vizes-metanolos közegben, bázis jelenlétében kondenzáltatták a triciklikus vegyület előállításának céljából igen jó termeléssel.



A fenti átalakítás során három reakció játszódik le egymás után. Ezek jól ismert névreakciók. *Add meg ezeket a névreakciókat a megfelelő sorrendben!*

1.	<b>Hoffman-elimináció</b>
2.	<b>Michael-addíció</b>
3.	<b>Mannich-reakció</b>

3x2 pont (Elfogadható más helyes sorrend is)

3. feladat	az egész 4,5%-a	
	3	Összesen
Max	10	10
Elért		

Töltsd ki a következő oldalon található keresztrejtvényt az adott vegyületek szakirodalomban is használatos rövidítésével!

1. Ferrocén vázat tartalmazó, királis difoszfán ligandum, melyet elsősorban homogén katalitikus hidrogénezésekhez alkalmaznak. Nevét első készítőjéről, Josi Puleo-ról kapta.

2. Poláris, aprotikus folyadék, melynek deuterált származéka közkedvelt oldószer NMR vizsgálatokban. A proton lecsatolt  $^{13}\text{C}$ -NMR mérésekben jellegzetes heptett jelet ad. A Swern-oxidáció egyik reagense.

3. Hírhedten rákkeltő foszforsav-amid, amely kiválóan szolvatálja a kationokat, ezáltal mind szubsztitúciós, mind metallálási reakciókat elősegít. Összegképlete:  $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_3\text{OP}$

4.



5. Színtelen, bázisként is használt folyadék. Állás hatására az azonos nevű ital színét veszi fel.

6. Tercier-aminocsoportokat tartalmazó háromfogú ligandum, amellyel  $\text{BuLi}$ -t komplexálva a kapott bázis általában a termodinamikailag legsavasabb protont szakítja le, mivel a koordinatíve telített lítium ion nem tud a szubsztrát Lewis-bázikus atomjaihoz kötni (nem úgy mint kétfogú testvére, a TMEDA esetében).

7. Halogén tartalmú vegyület, melyet védőcsoportok felvitelére, illetve poláris molekulák illékonyságának növelésére is alkalmaznak.  $^1\text{H}$ - és  $^{13}\text{C}$ -NMR belső standard is előállítható belőle  $\text{MeMgX}$ -el reagáltatva. Móltömege: 108,5 g/mol.

8. Csökkentett nukleofilitású, nem fémorganikus bázis, amely kiválóan alkalmas halogenidek, nitrilek, ketonok és oxiránok deprotonálására is, mivel nem vált ki halogén-fém cserét és nem addíciónálódik a fentebb említett csoportokra.

9. Egy rendkívül jó komplexképző, melyet alkalmaznak mosószer adalékanyagként, gyógyszerként a kelátterápiában, és mint mérőoldat komplexometriás titrálásokban. Összegképlete:  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$

10. Kellemetlen szagú oldószer, melyet bázisként is alkalmazhatnak. Származékai többek között a B vitaminok és a nikotin.

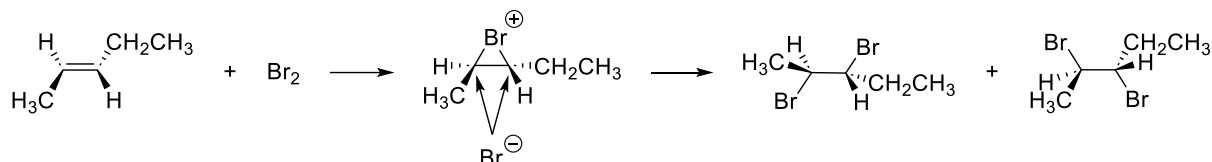
X. Író és kémikus. Művei többek között: The Elements of Murder (2005), Molecules of Murder (2008), More Molecules of Murder (2017), mindhárom ajánlott olvasmány.

			X.							
1.			J	O	S	I	P	H	O	S
2.	D	M	S	O						
3.			H	M	P	A				
4.		T	N	T						
5.		T	E	A						
6.		P	M	D	T	A				
7.	T	M	S	C	L					
8.			L	A	H					
9.			E	D	T	A				
10.		P	Y							

10x1 pont

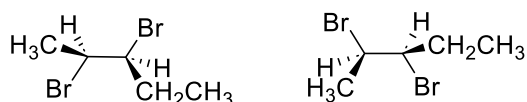
4. feladat				az egész 5,5%-a			
	4A	4B	4C	4D	4E	4F	Összesen
Max	2	2	2	2	2	2	12
Elért							

Az alkének bromaddíciója egy ún. bromónium ion intermedieren keresztül történik:



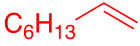
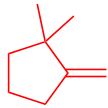
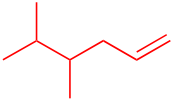
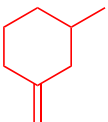
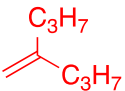
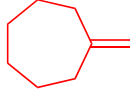
A pozitív töltést viselő brómatom elfoglalja az intermedier egyik térfelét, ezért a bromidion csak a másik térfél irányából támadhat. Ennek köszönhetően a folyamat sztereoszelektív, azaz nem keletkezik minden elvileg lehetséges sztereoizomer. A transz-pent-2-én esetén például csak a fent feltüntetett térszerkezetű molekulák képződnek.

Ha a brómatomok belépése nem csak ellentétes térfélről (ún. anti-helyzetben) történhetne meg, akkor a transz-pent-2-én bromozása során keletkezhetne a másik két lehetséges sztereoizomer is:



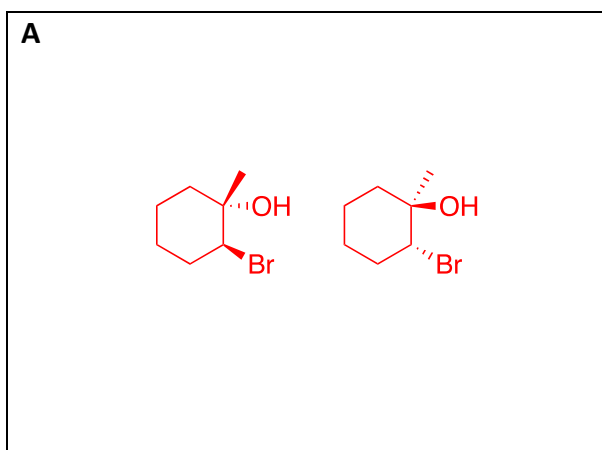
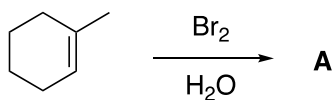
A következőkben 8 szénatomos, egyetlen kettős kötést tartalmazó molekulák bromaddícióját vizsgáljuk. *Rajzold fel egy-egy olyan nyílt láncú, ill. gyűrűs olefin szerkezetét, amelyre teljesül az állítás!*

4A. A bromaddíció során a három lehetséges tériszomer közül csak egy képződik.	
nyílt láncú	gyűrűs
4B. Brómaddíció során a három lehetséges tériszomer közül kettő képződik, melyek enantiomerek.	
nyílt láncú	gyűrűs

4C. A brómaddíció során a két lehetséges téniszomer közül mindkettő képződik, melyek enantiomerek.	
nyílt láncú	gyűrűs
	
4D. A brómaddíció során a két lehetséges téniszomer közül mindkettő képződik, melyek diasztereomerek	
nyílt láncú	gyűrűs
	
4E. A brómaddíció során keletkező terméknek nincsenek sztereoizomerjei.	
nyílt láncú	gyűrűs
	

10x1 pont

**4F.** A brómozás során azonban más termékek is keletkezhetnek, ha a reakció vizes közegben megy végbe. Milyen főtermék(ek) keletkezése várható az 1-metil-ciklohex-1-én vizes oldatban történő brómozása során? A képlet(ek)ben mutasd a térszerkezetet is! Használj a sztereokémia jelölésére ékeket (▲; ⋯)!

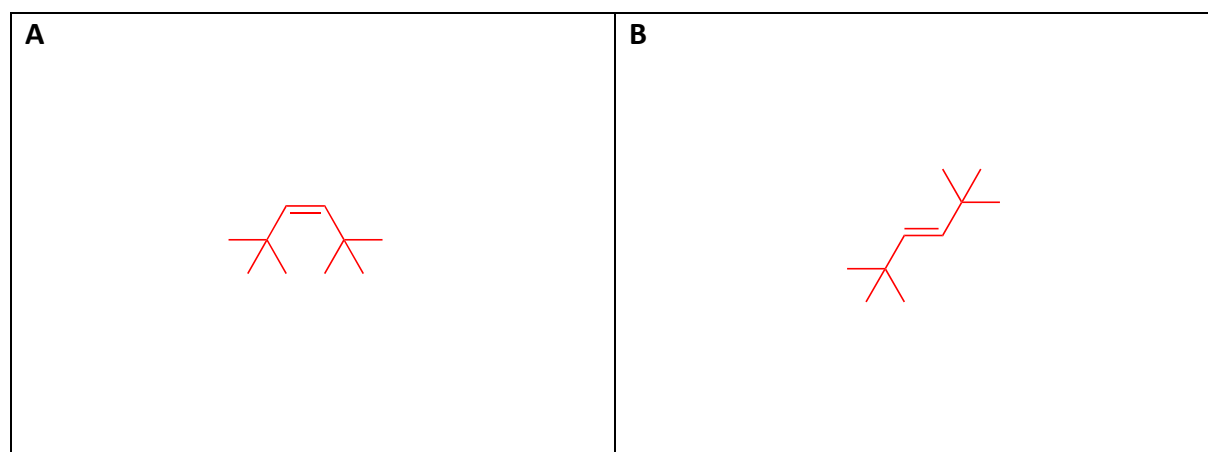


1 pont konstitúció + 1 pont sztereokémia

5. feladat				az egész 5,5%-a				
	5A	5B	5C	5D	5E	5F	5G	Összesen
Max	4	1	2	6	4	1,5	6	24,5
Elért								

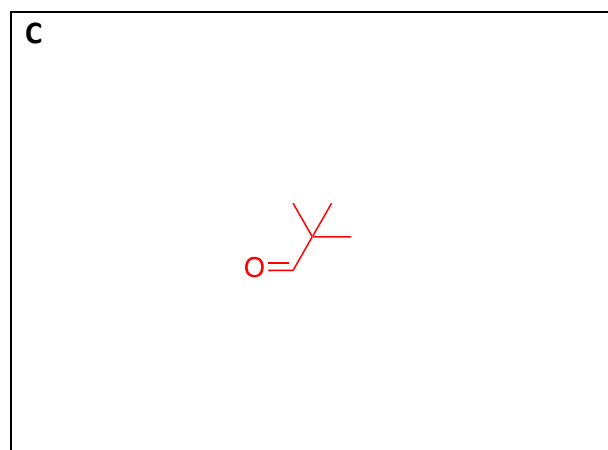
Két izomer szénhidrogén (**A** és **B**) 85,7 m/m% szén-tartalmat tartalmaz. Mindkét vegyületet ózonnal reagáltatva, majd a terméket cinkkel és savval kezelve a **C** szerves vegyületet kapjuk. A **C** oxidációja egy terméket ad: a **D** karbonsavat. A  $^1\text{H-NMR}$  spektrum szerint a karbonsav minden protonja (kivéve a karboxilcsoport protonját) metilcsoportokhoz tartozik. A **D** vegyület  $170\text{ }^\circ\text{C}$  hőmérsékleten és  $1010\text{ hPa}$  nyomáson gáz halmazállapotú, sűrűsége:  $5,6\text{ g/dm}^3$ . Az **A** vegyület reaktívabb, mint a **B** a hideg, neutrális kálium-permanganáttal való reakcióban. Előbbi esetben az **F**, utóbbiban **G1** és **G2** 1:1 arányú izomerelegye keletkezik.

**5A.** Rajzold fel az **A** és **B** vegyületek izomerjeinek szerkezeti képletét!



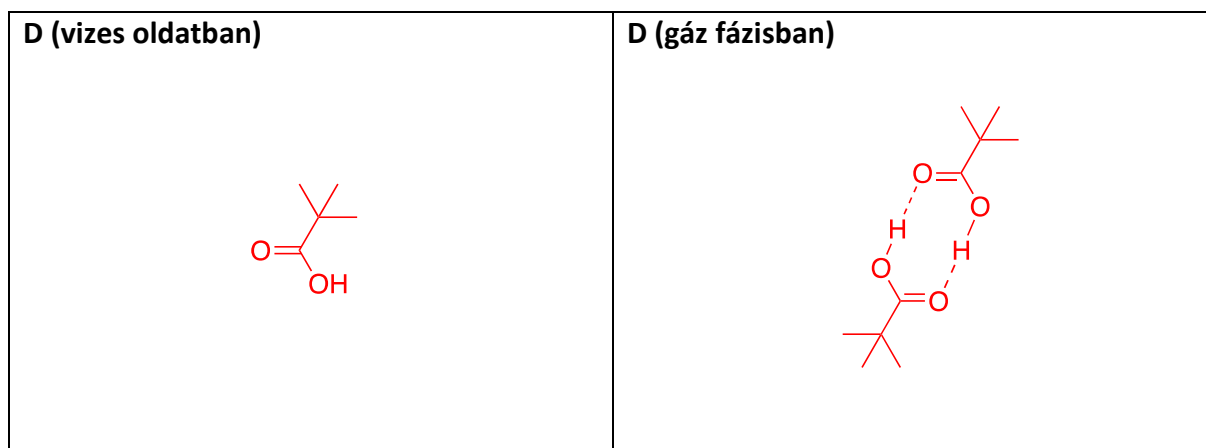
2x2 pont

**5B.** Add meg a **C** vegyület képletét!



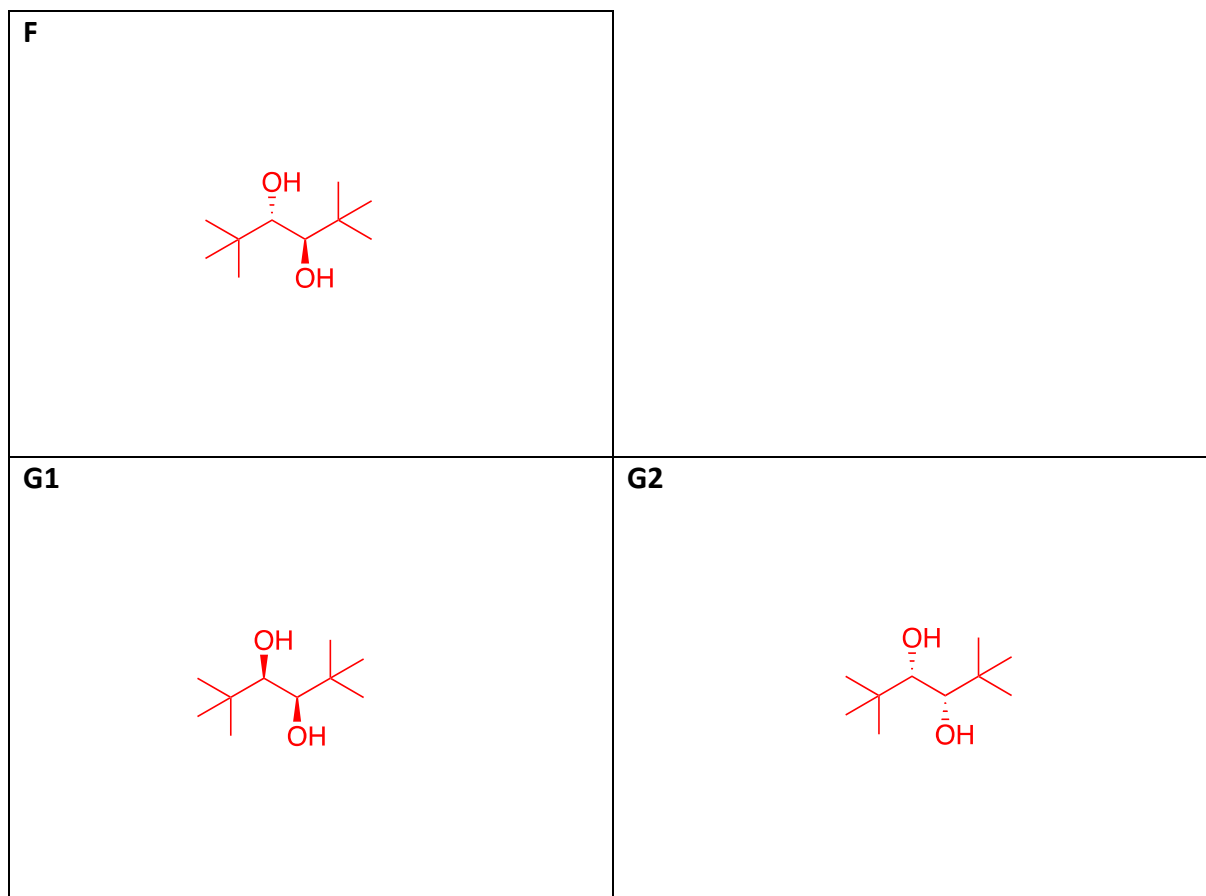
1 pont

5C. Rajzold fel a **D** vegyület szerkezeti képletét vizes oldatban, illetve gázfázisban!



2x1 pont

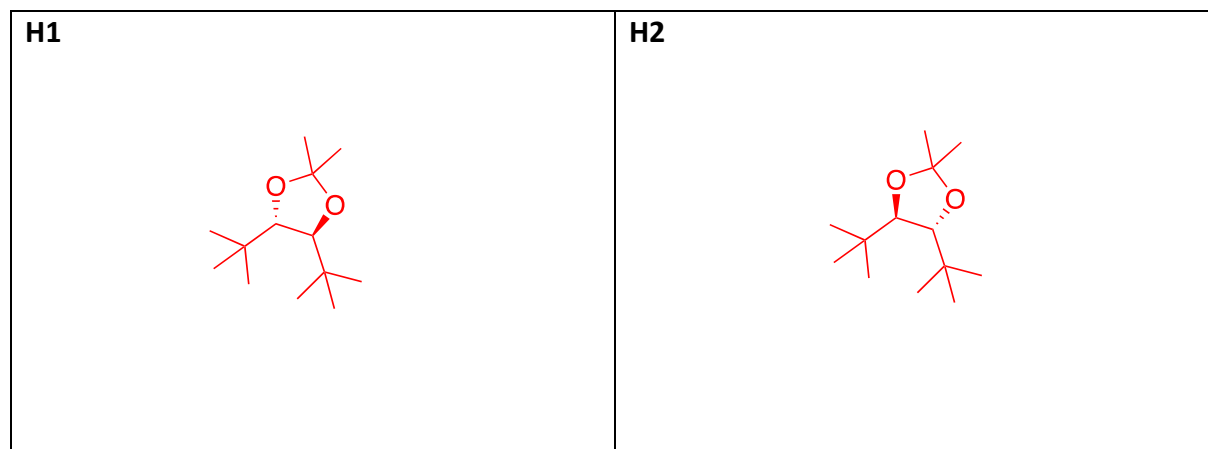
5E. Rajzold fel az **F**, **G1**, **G2** vegyületek szerkezetét! Használj a sztereokémia jelölésére ékeket (—, ·····)!



3x2 pont



**5F.** G1 és G2 acetonnal sav jelenlétében H1 és H2 vegyületekké alakul. Add meg a H1 és H2 képletét! Használd a sztereokémia jelölésére ékeket (  $\blacktriangleleft$ ;  $\cdots$  )!

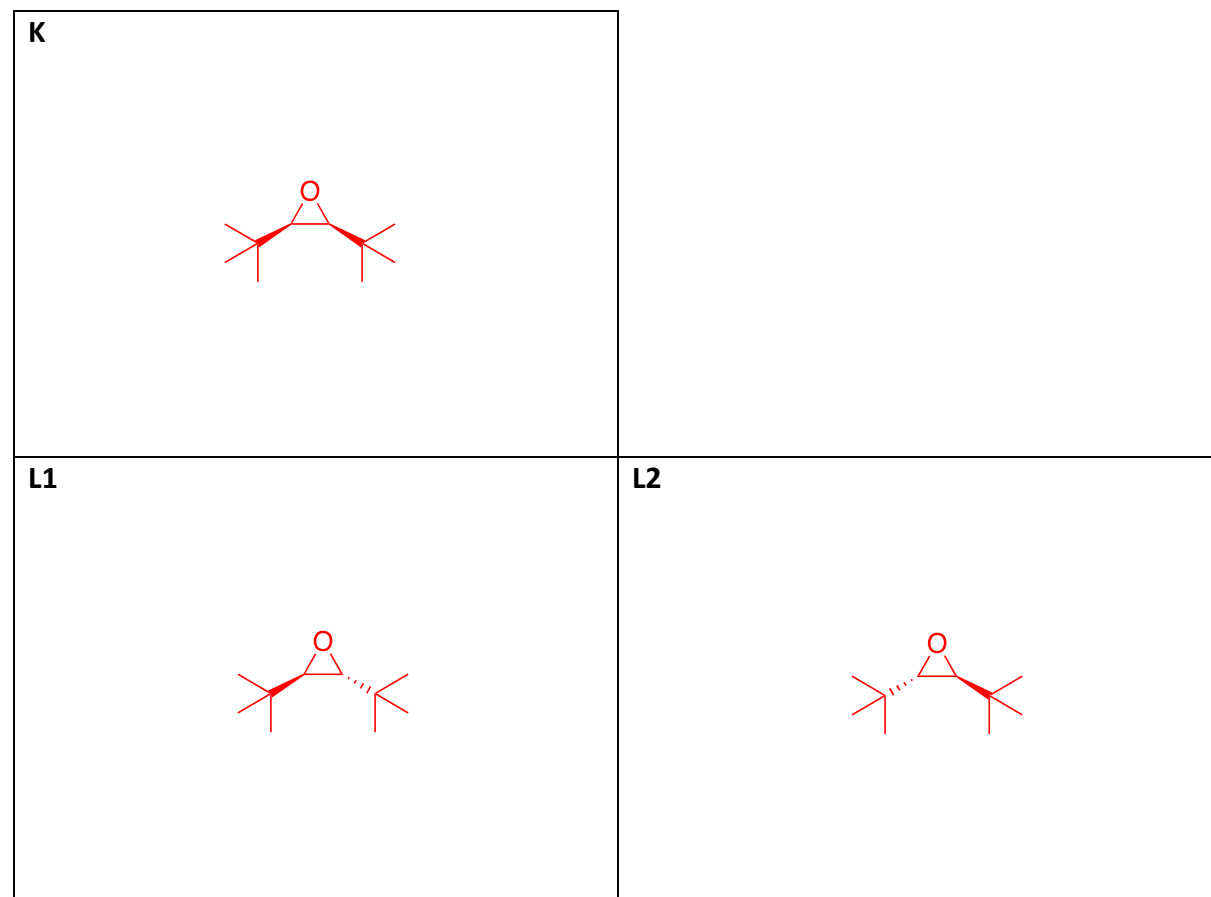


2x2 pont

**5G.** Az alkének persavakkal történő sztereospecifikus epoxidálási reakciójában oxirángyűrűt tartalmazó termékek keletkeznek. Az A vegyület persavval történő epoxidálása egyedül a K terméket eredményezi. Azonos körülmények között a B-ből kiinduló reakció az L1 és L2 1:1 arányú izomerelegyét eredményezi. Optikailag aktívak-e a K, L1, illetve L2 vegyületek? Rajzold fel ezek térszerkezetét is! Használd a sztereokémia jelölésére ékeket (  $\blacktriangleleft$ ;  $\cdots$  )!

Optikailag aktív?	Igen	Nem
K	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
L1	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
L2	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

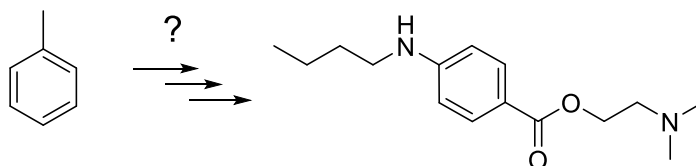
3x0,5 pont



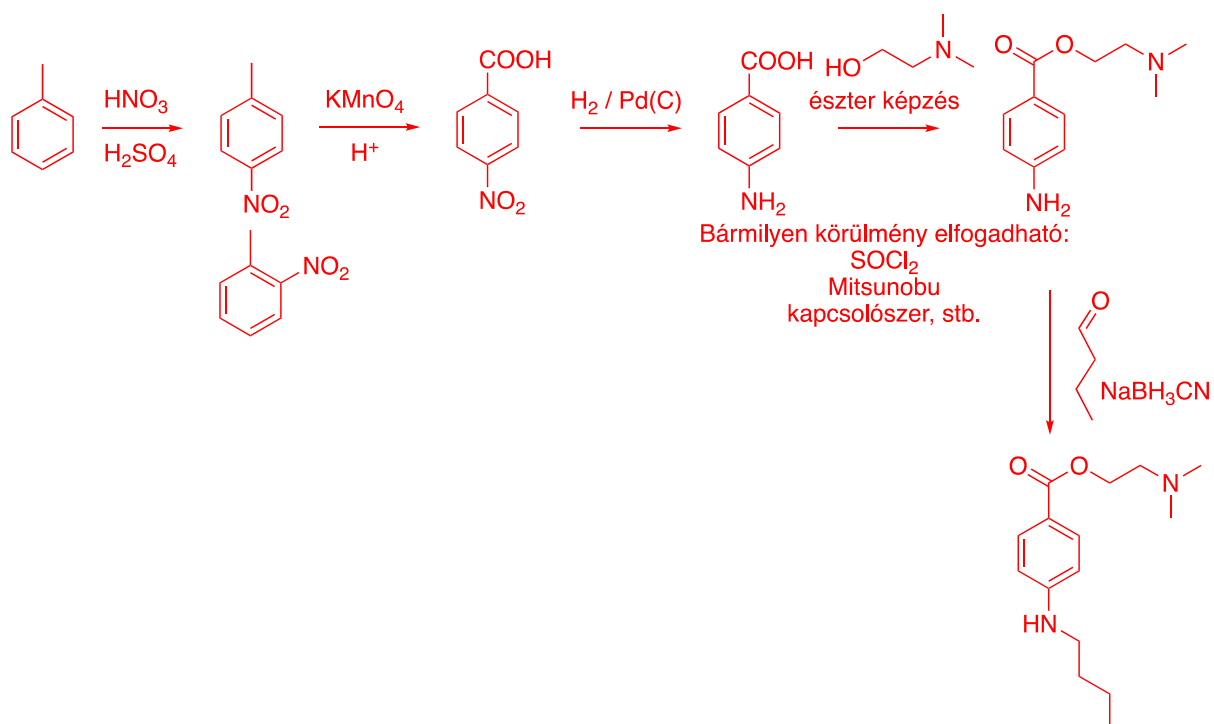
3x2 pont

6. feladat	az egész 5,5%-a	
	6	Összesen
Max	7	7
Elért		

Állítsd elő a végtermékként megadott vegyületet a feltüntetett kiindulási anyagból több lépésen keresztül, a megfelelő reagensek felhasználásával!

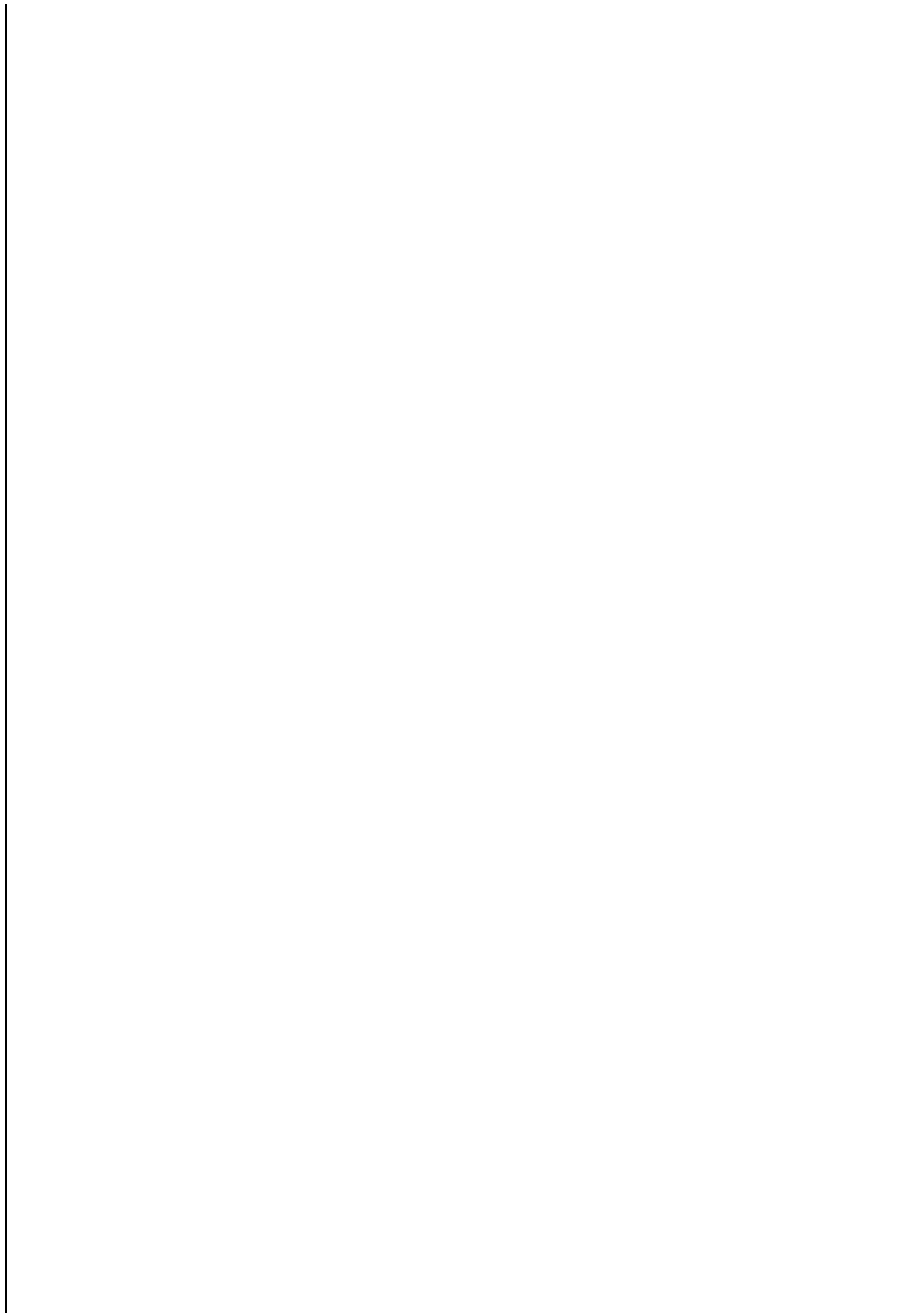


**Példa:**



**Más helyes megoldás is elfogadható!**

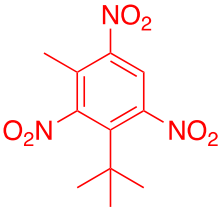
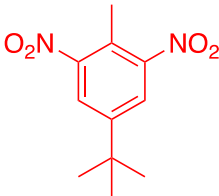
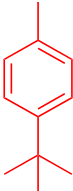
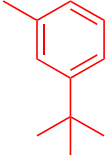
lépésenként 1 pont; kiemelt lépések: oldallánc oxidációja és redukív aminálás 2-2 pont

A large empty rectangular box with a thin black border, occupying most of the page. It is intended for the student to write their solutions to the chemistry problems.

7. feladat			az egész 5,75%-a		
	A	B	C	D	Összesen
Max	2	2	1	1	6
Elért					

Albert Baur 1888-ban érdekes megfigyelést tett, amelyet egy lelkes hallgató napjainkban megismételt. Toluolt Friedel-Crafts reakcióban reagáltatott izobutil-bromiddal (1-brom-2-metil-propán), majd a kapott monoszubsztituált terméke(ke)t nitrálta tömény salétromsav és kénsav elegyével. Feldolgozást követően a reakcióelegyből egy sárga kristályos anyagot izolált. A meglepő dolog a sárga kristályok illata volt, mivel a reakciósor végén egy pézsma illatú anyaghoz jutott. A felfedezést szisztematikus vizsgálat követte, és megállapította, hogy csak a TNT-hez hasonló szerkezetű, 3 nitrocsoportot tartalmazó molekula rendelkezik a ritka illattal. A sárga, kristályos, pézsma illatú anyagot (A) modern szerkezetvizsgáló módszerekkel is elemezte. Az illatos vegyület  $^1\text{H-NMR}$  spektrumában 3 db szingulett jelet talált. A nitrálás reakcióelegyből kromatográfiás módszerrel izolált egy visszamaradó anyagot (B) is, amely  $^1\text{H-NMR}$  spektrumában szintén 3 db szingulettet talált. Ezen jelek intenzitás aránya 9:3:2. Ezután a Friedel-Crafts reakció termékelegyét is megvizsgálva két vegyületet sikerült izolálnia. Ezekről  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumokat vett fel. Az egyikben (C) 7 jel, míg a másikban (D) 9 jel volt található.

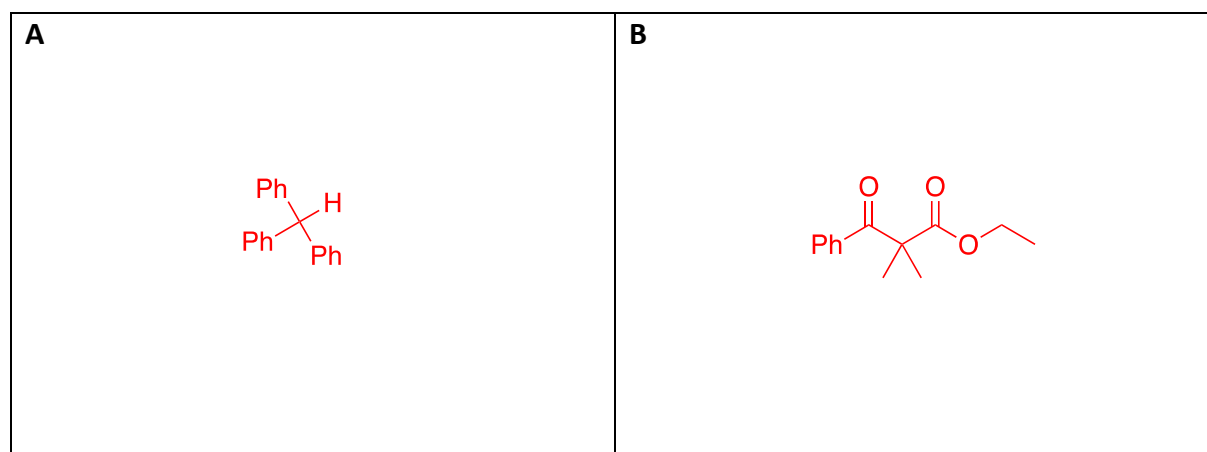
Az A vegyület D-ből, míg B a C-ből képződött. Mi lehet Albert Baur pézsma illatú anyagának szerkezete? *Rajzold fel az A-D vegyületek képletét!*

<p><b>A</b></p>  <p>2 pont</p>	<p><b>B</b></p>  <p>2 pont</p>
<p><b>C</b></p>  <p>1 pont</p>	<p><b>D</b></p>  <p>1 pont</p>

8. feladat			az egész 6%-a		
	8A	8B	8C	8D	Összesen
Max	5	1	2	3	11
Elért					

Trifenil-klórmetánt éteres oldatban nátrium amalgámmal reagáltatunk (1. reakció). A keletkezett éteres oldatba 1 ekvivalens etil-izobutirátot csepegtetünk, majd 10 perc elteltével 1 ekvivalens benzoil-kloridot adagolunk (2. reakció). 2 óra kevertetés után a visszamaradt nyersterméket vizes ecetsav-oldattal, majd nátrium-karbonáttal mossuk és  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -on szárítjuk. Az étert eltávolítjuk, majd hűtés hatására fehér kristályos anyag válik ki a keverékből, ezt leszűrjük (**A** termék). A másik terméket (**B**), ami egy folyadék (fp: 265-270 °C), desztillációval tisztítjuk (146-148 °C, 15 Hgmm). Az **A** vegyület  $^{13}\text{C}$ -NMR spektruma 5 db jelből áll.

**8A.** Rajzold fel **A** és **B** vegyületek szerkezetét!



2x2 pont + 1 pont, ha helyesen azonosította, melyik az A és melyik a B (csere esetén ez a pont nem jár, a másik 2x2 pont viszont igen)

**8B.** Királis-e a **B** vegyület?

igen

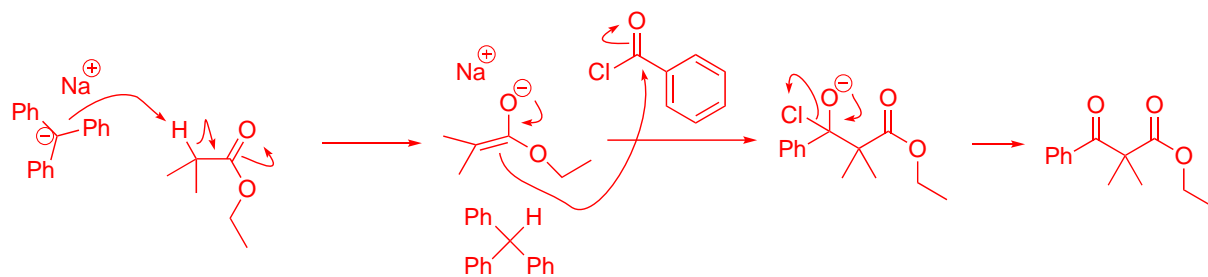
nem

**8C.** Az 1. reakcióban létrehozott reagens helyett milyen más reagenst lehetne használni?

**Példa: LiHMDS, LDA**

1 pont, ha bázikus; + 1 pont, ha nem nukleofil

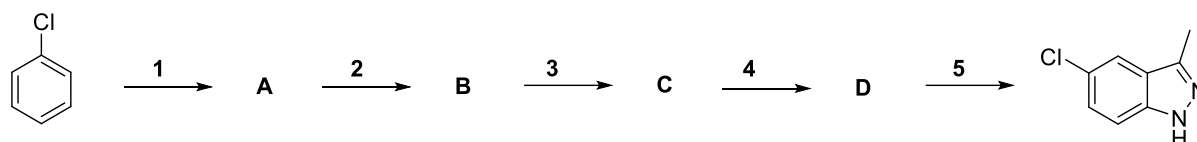
8D. Rajzold fel a 2. reakció mechanizmusát!



3 pont

9. feladat		az egész 6%-a	
	9A	9B	Összesen
<b>Max</b>	<b>5</b>	<b>4</b>	<b>9</b>
<b>Elért</b>			

Aromás vegyületeknek számos reaktivitása jól ismert és igen szelektív reakciókat tesz lehetővé. Az alábbi sematikus ábra alapján klórbenzolból kiindulva 3-metil-5-klórindazolt szeretnénk előállítani. Ehhez a következő reakciósor hajtottuk végre:



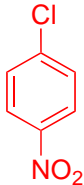
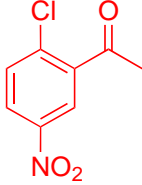
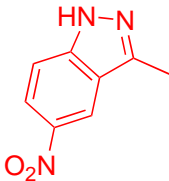
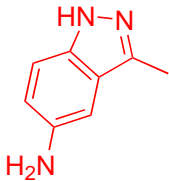
**9A.** Add meg, hogy az adott reagenseket melyik lépéshez használjuk!

Reagens	Lépés száma
HCl, NaNO <sub>2</sub> , CuCl	<b>5</b>
HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>1</b>
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	<b>3</b>
AcCl, AlCl <sub>3</sub>	<b>2</b>
H <sub>2</sub> , Pd(C)	<b>4</b>

5x1 pont



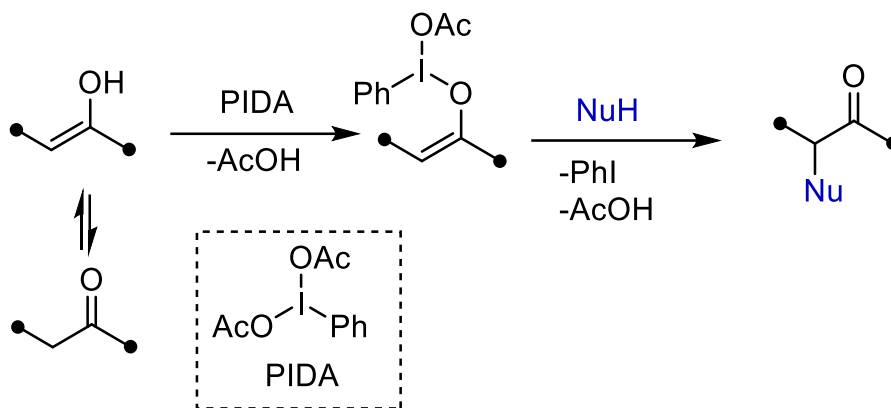
**9B.** Rajzold fel az **A-D** vegyületek szerkezetét!

<p><b>A</b></p>  <p><chem>Clc1ccc([N+](=O)[O-])cc1</chem></p>	<p><b>B</b></p>  <p><chem>CC(=O)c1cc(Cl)ccc1[N+](=O)[O-]</chem></p>
<p><b>C</b></p>  <p><chem>CC1=CN2C=CC(=C2N1)[N+](=O)[O-]</chem></p>	<p><b>D</b></p>  <p><chem>CC1=CN2C=CC(=C2N1)N</chem></p>

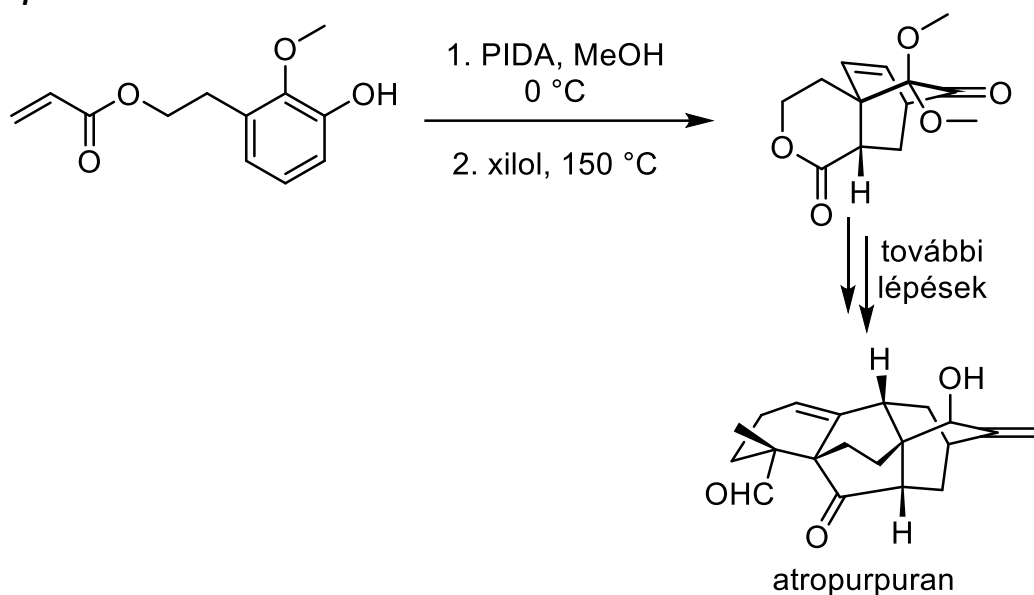
4x1 pont

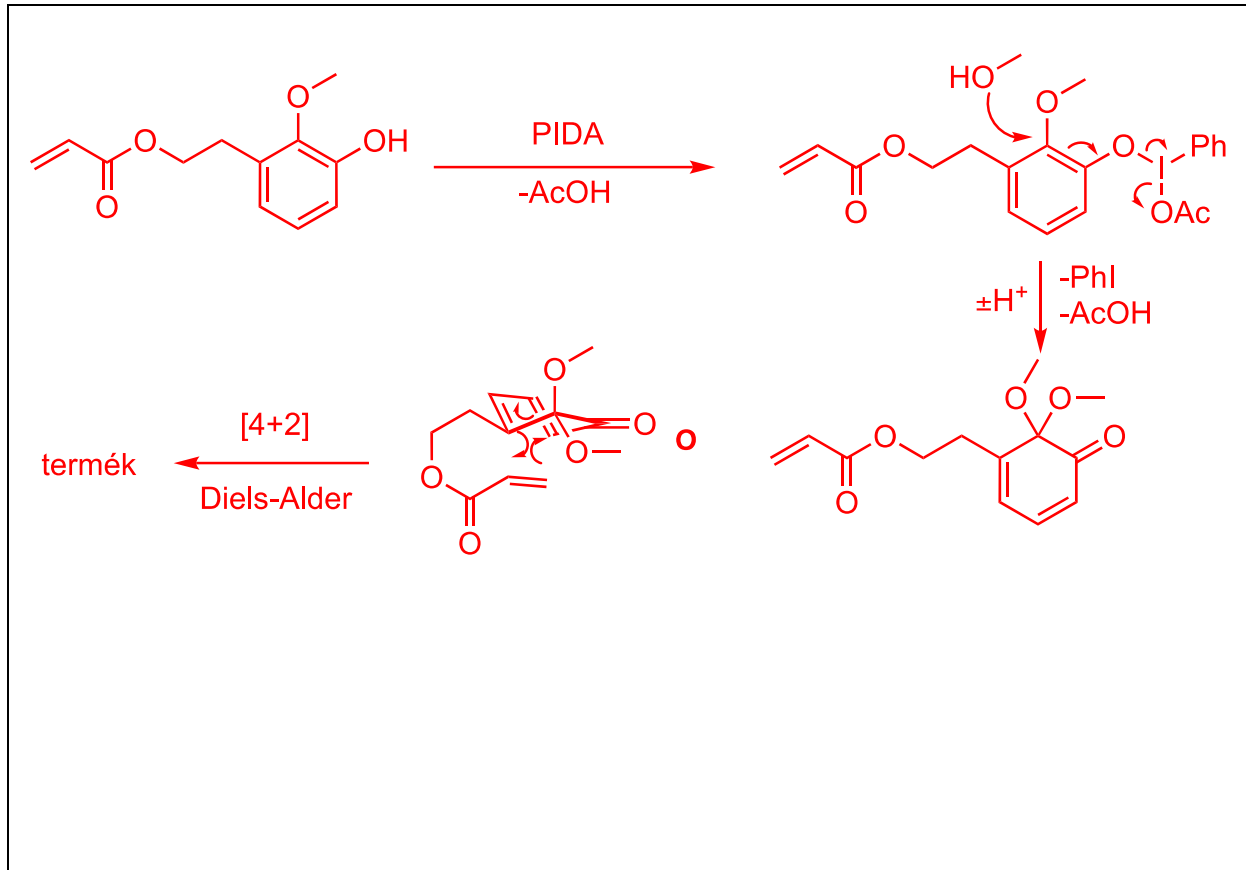
10. feladat	az egész 7%-a		
	10A	10B	Összesen
Max	5	2	7
Elért			

Ismeretes, hogy karbonil csoportok enol-intermediereken keresztül jód(III)-reagenssel (pl. PIDA) aktiválhatóak és így  $\alpha$ -helyzetben változatos nukleofilekkel funkcionálizálhatóak. Az alábbi ábra ennek az oxidatív átalakításnak a vázlatos, egyszerűsített mechanizmusát mutatja be:



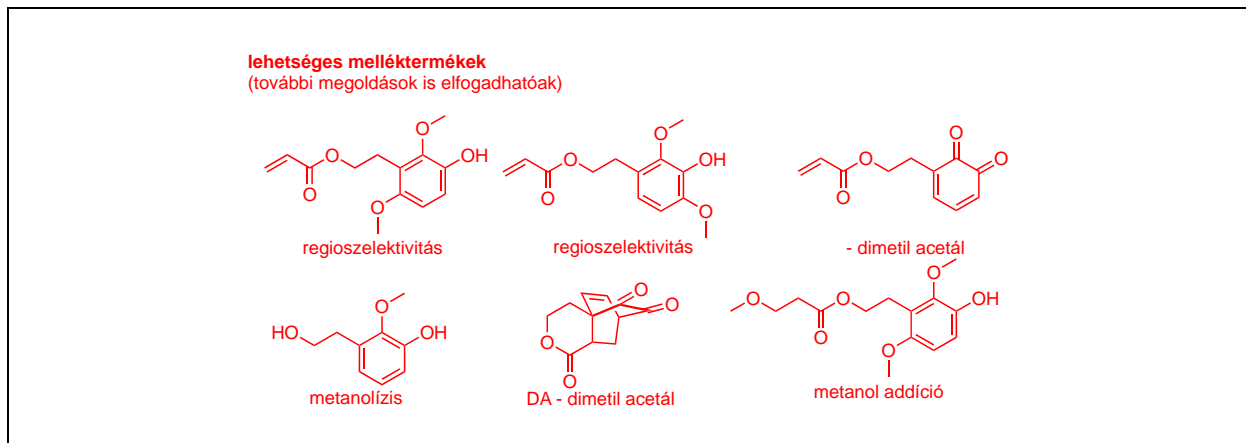
**10A.** Ezen és saját ismereteid alapján javasolj mechanizmust az alábbi átalakításra, melyet az *atropurpuran* totálszintézisében alkalmaztak!





2 pont + 3 pont

**10B.** Javasolj egy várható mellékterméket mechanisztikus magyarázattal! (Több megoldás is elfogadható, de csak egyet javasolj.)

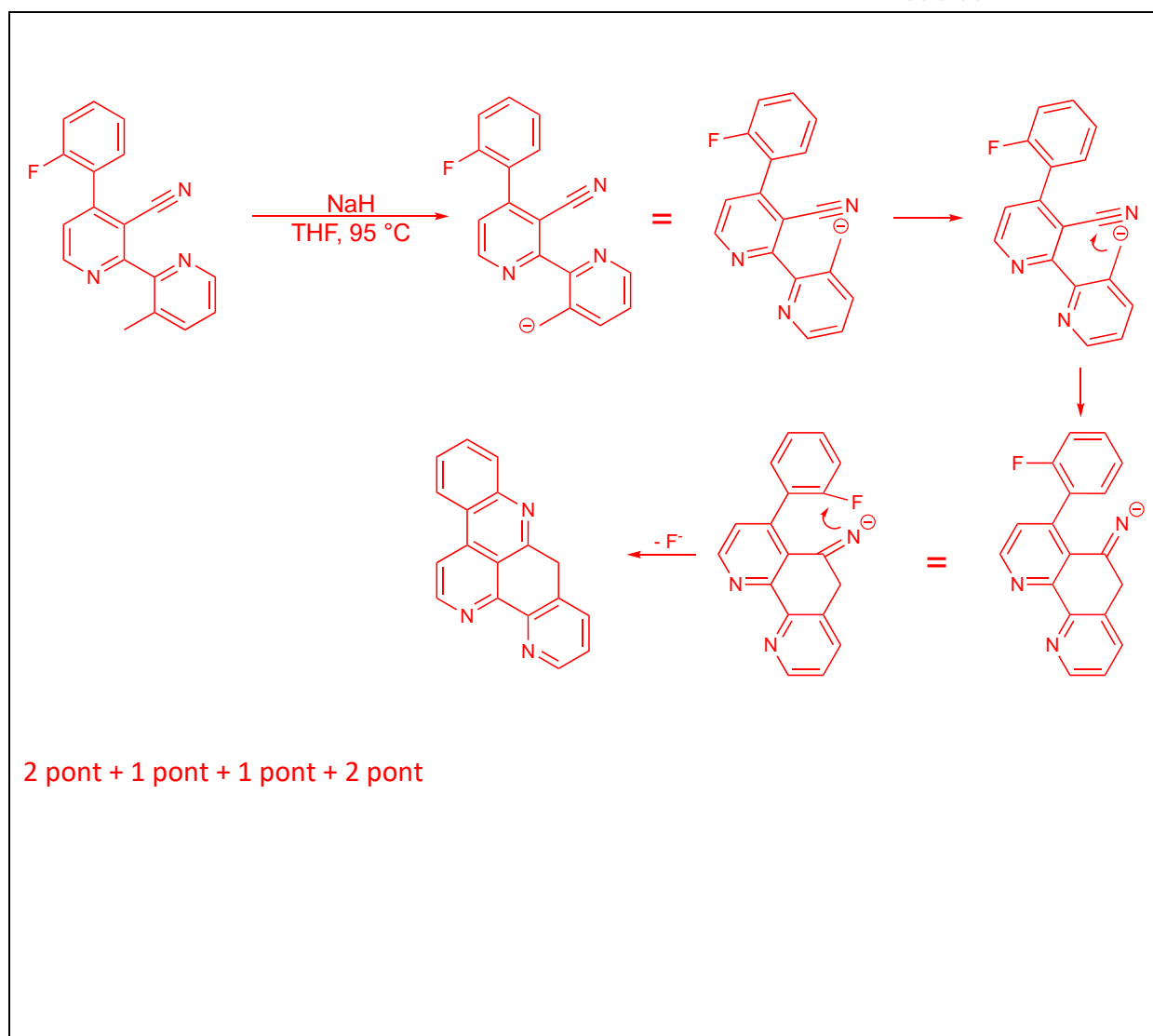
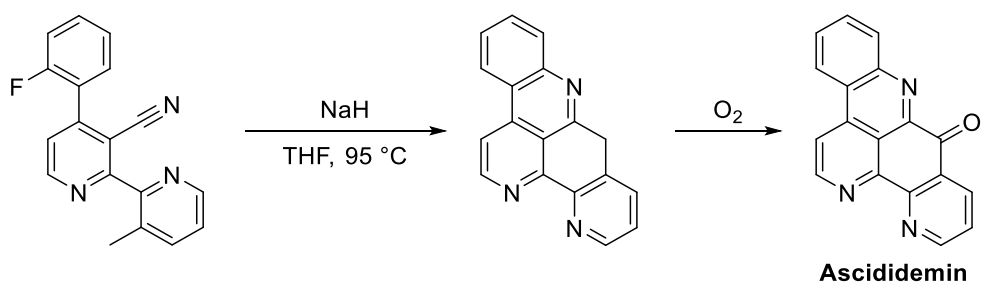


2 pont

11. feladat	az egész 7%-a	
	<b>11</b>	<b>Összesen</b>
<b>Max</b>	<b>6</b>	<b>6</b>
<b>Elért</b>		

A piroakridinek családjába tartozó ascididemint 1988-ban izolálták egy Japán melletti tengerben élő zsákállatból. A többek között tumorellenes hatással is rendelkező vegyületet szintetikusán többen is előállították, számos szintézisstratégiát követve.

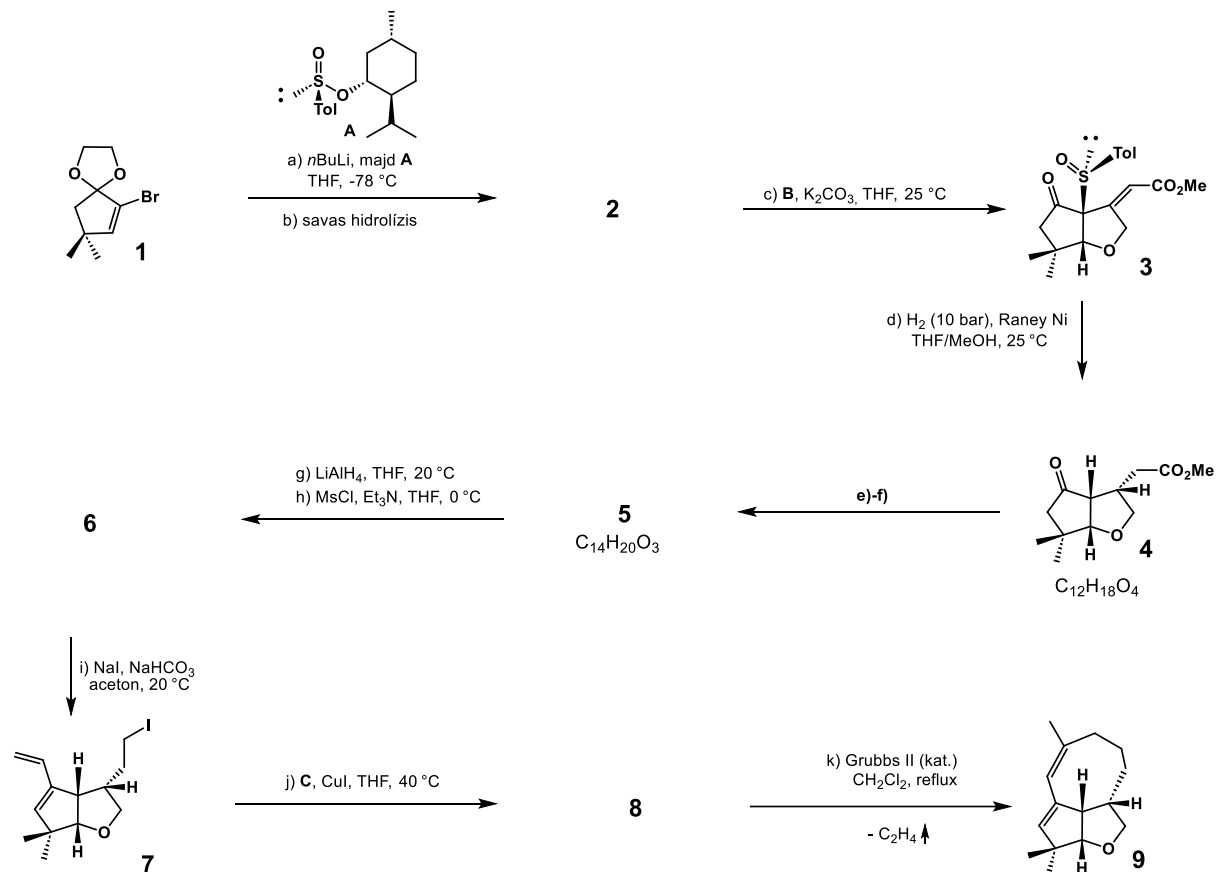
Az alábbi ábrán egy dán kutatócsoport szintézisének kulcslépését tüntettük fel. *Javasolj mechanizmust a nátrium-hidrid jelenlétében végbemenő reakcióra!*



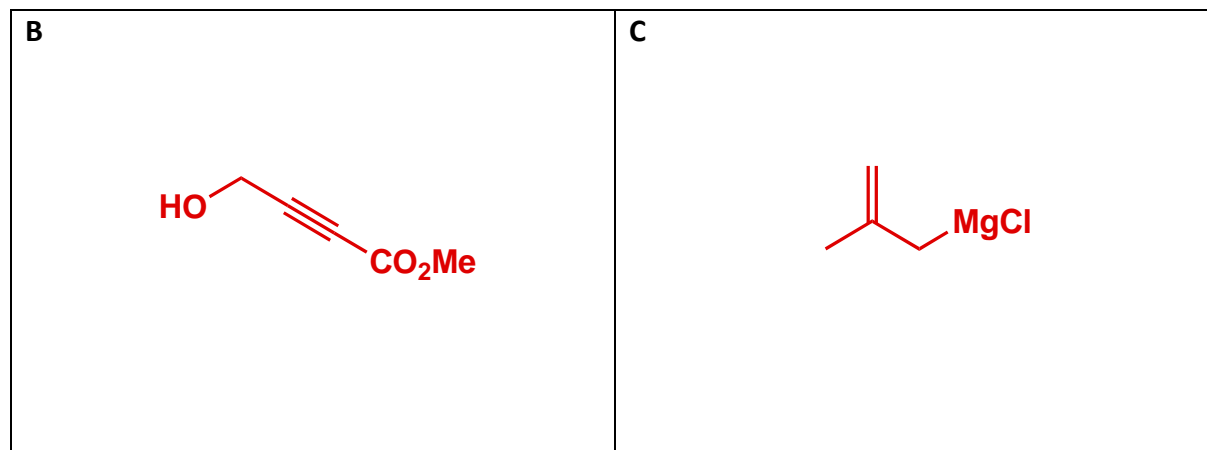


12. feladat	az egész 9%-a			
	12A	12B	12C	Összesen
Max	4	4	7	15
Elért				

Az (+)-asteriscanolide-hoz vezető szintézis első lépései láthatók az alábbi ábrán.



12A. Mik lehetnek a B és C reagensek? Rajzold fel a szerkezetüket!



2x2 pont

**12C.** Mik lehetek az e) és f) átalakítások körülményei? Írd fel őket!

e):

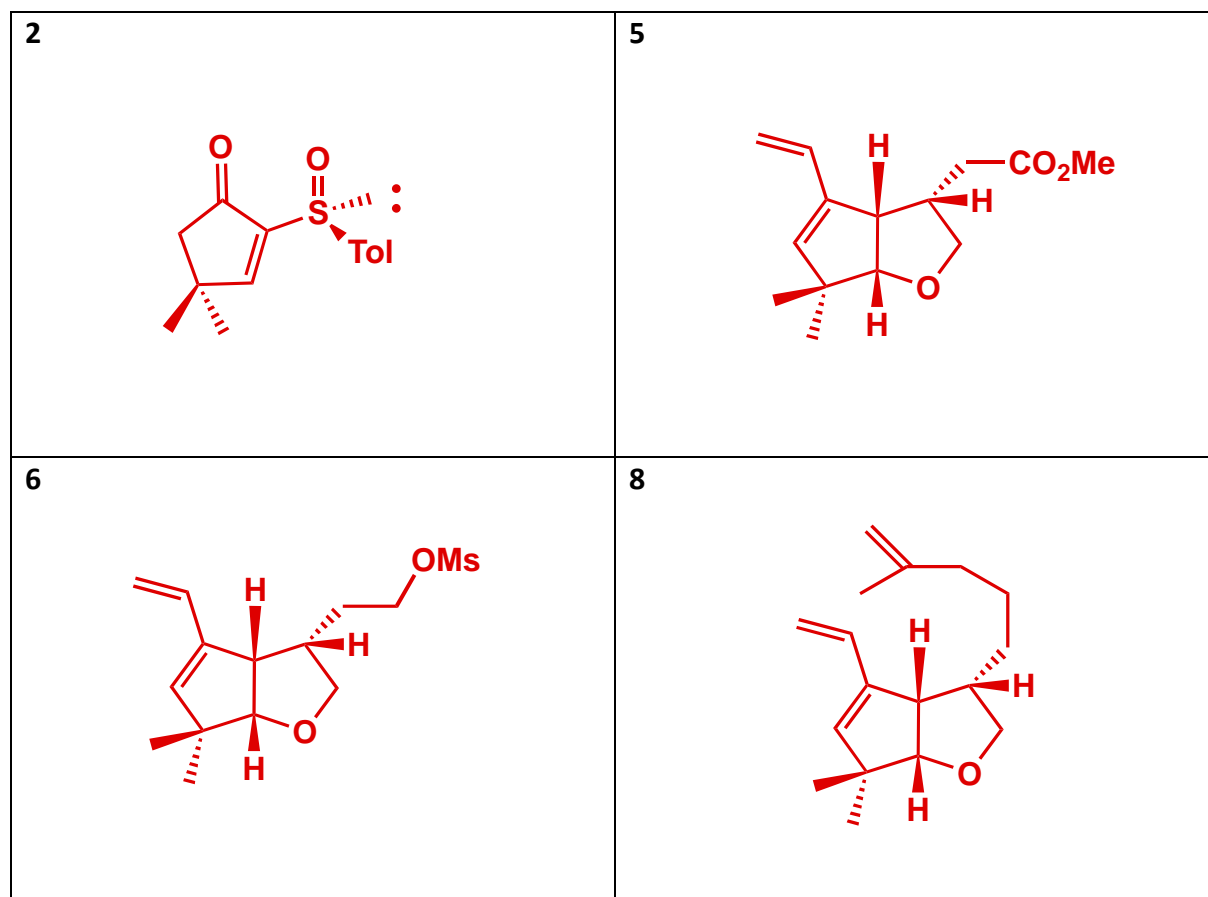
**Triflálás (több helyes körülmény)**

f):

**Vinil keresztkapcsolás (több helyes körülmény)**

2x2 pont

**12A.** Rajzold fel a 2, 5, 6, és 8 vegyületek szerkezetét! Használj a sztereokémia jelölésére ékeket (—;.....)!

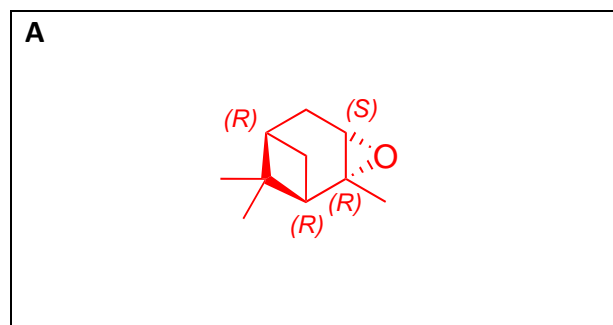
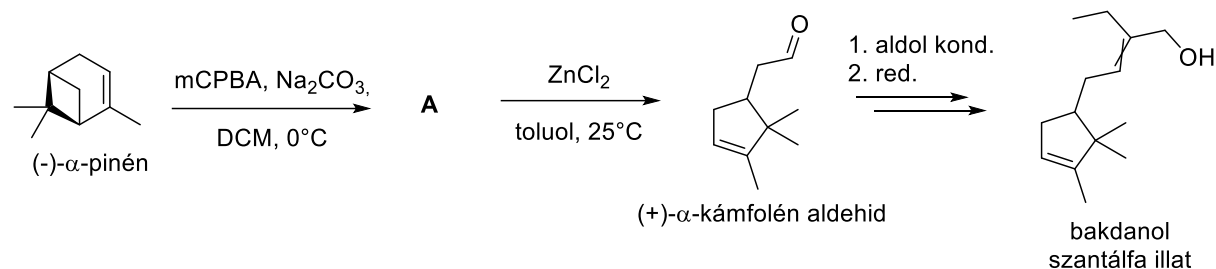


4x2 pont

13. feladat			az egész 9%-a		
	13A	13B	13C	13D	Összesen
Max	4	1	1	10	16
Elért					

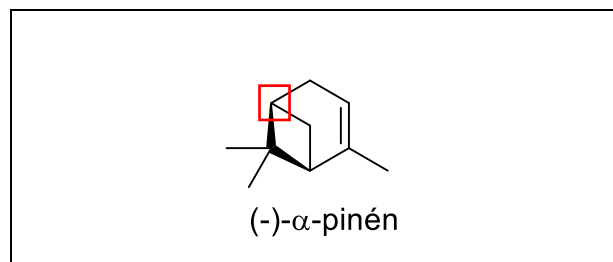
A szintetikus bakdanol illóolaj előállítására (+)-kámfolén aldehid keresztül (-)- $\alpha$ -pinénből indul. Ehhez első lépésben a (-)- $\alpha$ -pinént persavas oxidációval egy reaktív intermedierré alakítják (**A**), majd az intermedierből cink-kloridos kevertetést követően képződik az aldehid.

**13A.** Rajzold fel az **A** vegyület szerkezetét! Add meg a kiralitás centrumok abszolút konfigurációját a CIP konvenció alapján! Használd a sztereokémia jelölésére ékeket (—; ·····)!



1 pont konstitúció + 1 pont sztereokémia + 4x0,5 pont CIP

**13B.** Jelöld a (-)- $\alpha$ -pinén melyik sztereocentruma „örződik meg” a (+)- $\alpha$ -kámfolén aldehidben! Karikázd be!



1 pont

**13C.** Milyen szerepet játszik a cink-klorid a reakcióban?

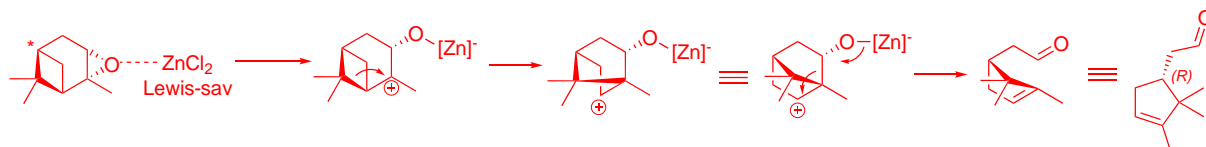
**Lewis-sav**

1 pont



**13D.** Írd fel az **A** köztitermék kámfolén aldehiddé történő átalakulásának mechanizmusát! Jelöld az aldehidben a kiralitás centrum sztereokémiáját, használj a sztereokémia jelölésére ékeket (—; ···)!

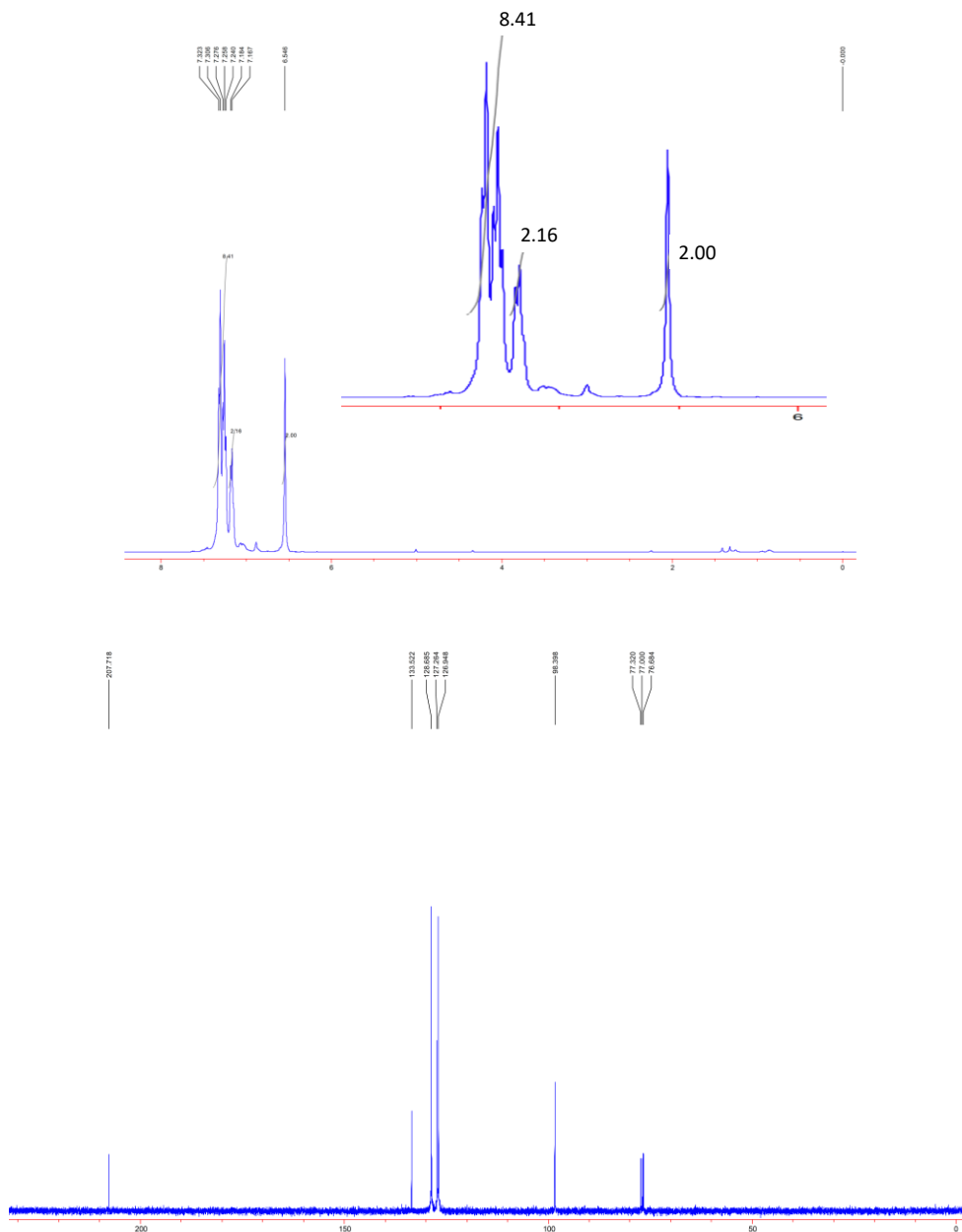
(Segítség: a szerves kémiai átalakulásokban nem csak új szén-szén, szén-heteroatom kötések alakulhatnak ki, hanem ún. fragmentációs átalakulásokban szén-szén, illetve szén-heteroatom kötések hasadhatnak fel.)



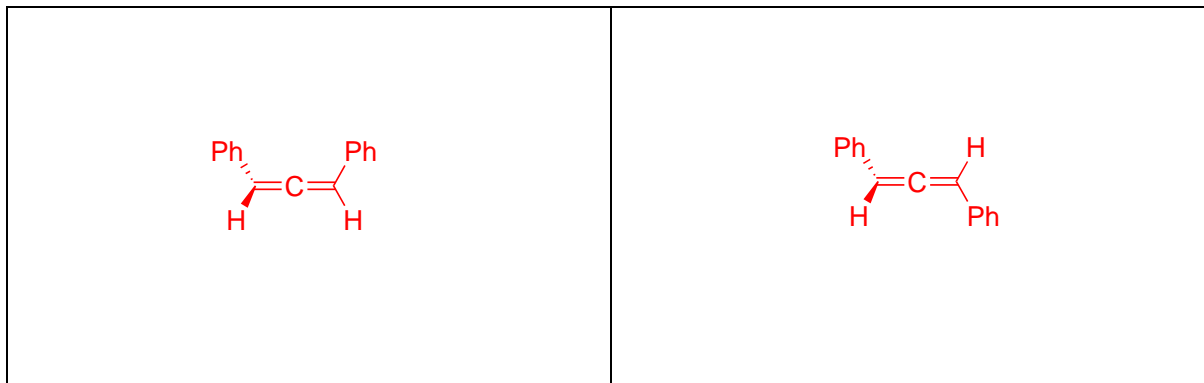
2 pont + 3 pont + 3 pont + 2 pont sztereokémia

14. feladat	az egész 11%-a		
	14A	14B	Összesen
Max	4	1	5
Elért			

1,1-dibróm-2,3-difenilciklopropánt metil-lítiummal reagáltatva egy kétkomponensű izomerelegyet kapunk, mely elegy a polarizált fény síkját nem forgatja el és hagyományos kromatográfiával nem szétválasztható. A királis kolonnát alkalmazó GCMS-ben két egyforma integrállal rendelkező csúcs jelenik meg, 192-es  $m/z$  értékkel. Az NMR-mérések eredménye az alábbi ábrákon látható. A spektrumok  $CDCl_3$  oldószerben lettek felvéve. (Az integrál értékek a szokásostól eltérően a jelek mellett találhatóak.)



**14A.** Rajzold fel a keletkezett két anyag képletét!



2x2 pont

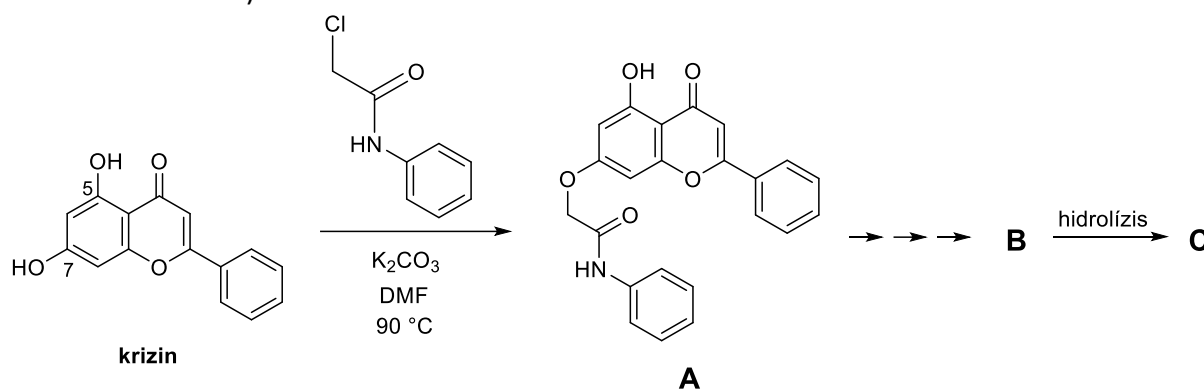
**14B.** Mi a keletkezett két anyag egymáshoz való viszonya?

**Enantiomerek**

1 pont

15. feladat		az egész 11%-a		
	15A	15B	15C	Összesen
Max	4	5	2	11
Elért				

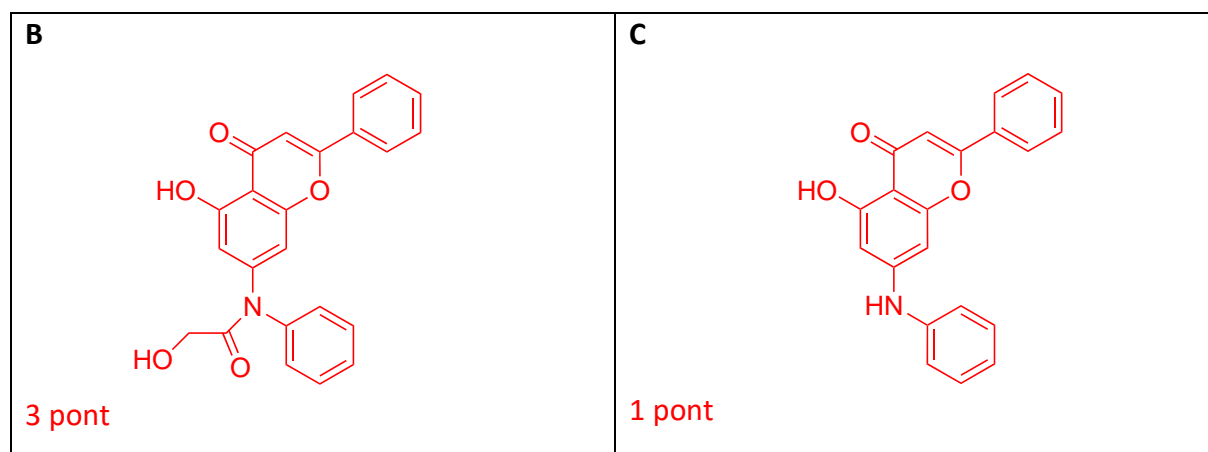
A krizin nevű flavonoidot 2-klór-*N*-fenilacetammal reagáltatva DMF oldószerben, ekvimoláris mennyiségű  $K_2CO_3$  jelenlétében, szobahőmérsékleten, jó termeléssel előállítható az **A** termék. A reakcióelegyhez még 1 ekvivalens  $K_2CO_3$ -ot adva és 90 °C-ra melegítve az **A** mennyisége lassan csökkenni kezd, és ezzel párhuzamosan megjelenik a **B** intermedier, amely hidrolízist követően átalakul a **C** végtermékké. (A hidrolízis vízigényét a reakcióhoz használt DMF víztartalma fedezi.)



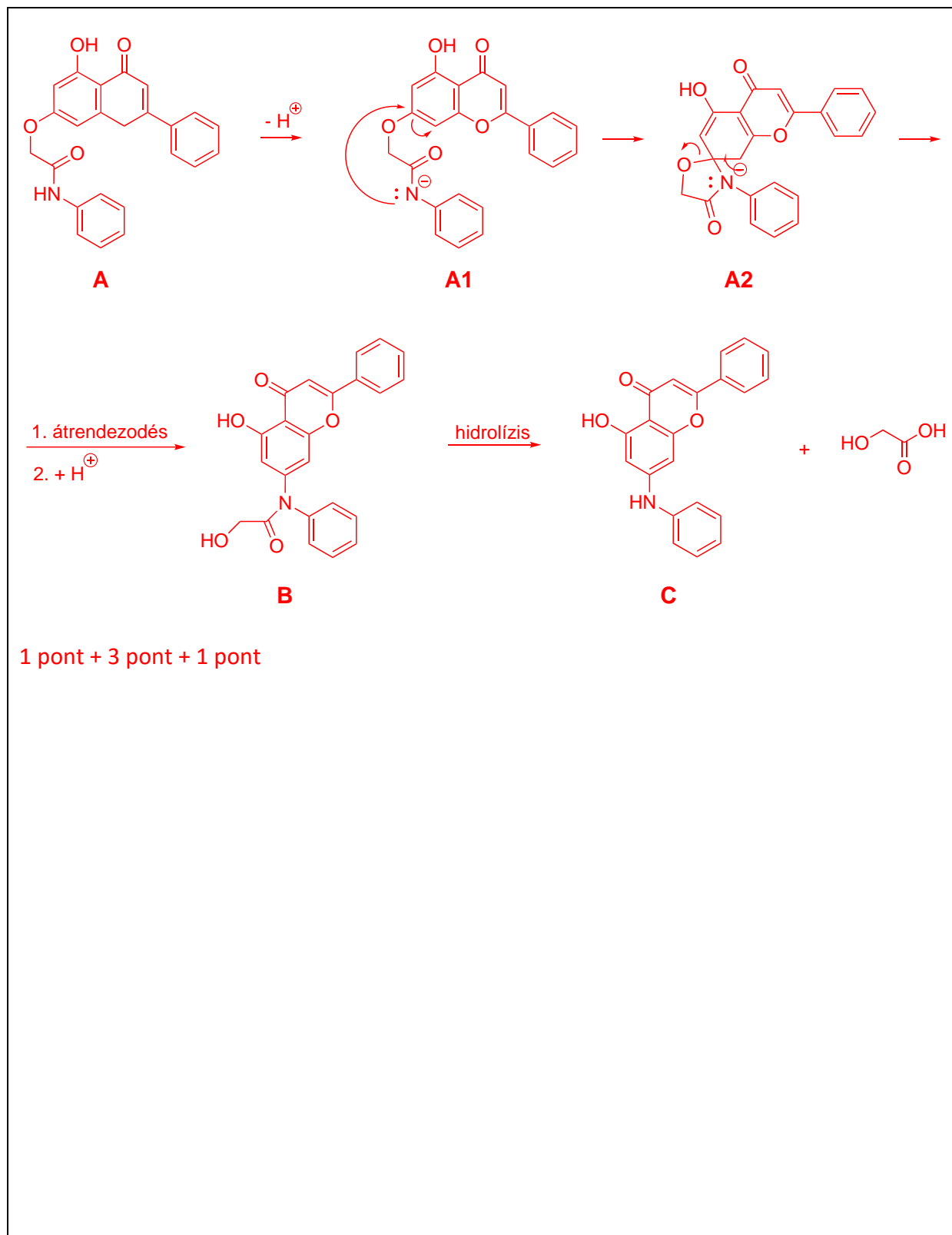
Az **A**, **B** és **C** vegyületek móltömegei (g/mol):  $M_A = 387,38$ ;  $M_B = 387,38$  és  $M_C = 329,35$ .

$^1H$ -NMR alapján a **B** vegyület nem tartalmaz nitrogénatomhoz kapcsolódó hidrogént, míg a **C** termék spektrumában található egy -NH- jel.

**15A.** Add meg a **B** és **C** vegyületek szerkezetét!



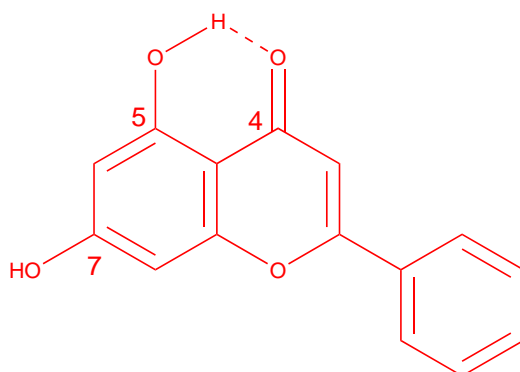
15B. Tegyéél javaslatot az **A** → **B** átrendeződés mechanizmusára, és írd fel a köztitermékek szerkezetét!



1 pont + 3 pont + 1 pont

**15C.** Magyarád meg, hogy az ekvimoláris mennyiségű 2-klór-N-fenilacetamiddel történő O-alkilezés miatt regioszelektíven csak a krizin 7-es helyzetében játszódik le, míg az 5-ös helyzetű hidroxilcsoport nem reagál az adott körülmények között!

A regioszelektivitás oka az, hogy az 5-ös helyzetű hidroxilcsoport intramolekuláris hidrogénhíd-kötés kialakítására képes a 4-es helyzetű oxocsoporttal. Ezáltal egy hatszögű gyűrűs szerkezet jön létre, amelynek eredményeként az 5-ös helyzetű hidroxilcsoport kevésbé reaktív, mint a 7-es helyzetű funkció.



2 pont