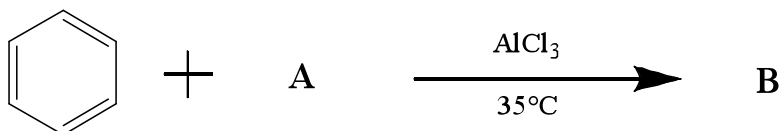


Szerves Kémiai Problémamegoldó verseny 2010

1. feladat

A benzolt 35°C-on alumínium-klorid jelenlétében „A” klórvegyülettel (lásd spektrális adatok F1/A) reagáltatva fő termékként „B” vegyület keletkezik (lásd spektrális adatok F1/B).

- A) A mellékelt spektrumok alapján határozza meg mind „A” mind „B” molekulák szerkezetét!
- B) Írja fel és pontosítsa a reakció mechanizmusát!
- C) Végezze el a spektrumok jelhozzárendelését úgy, hogy a molekulászerkezet megfelelő atomjaihoz odaírja a ^1H kémiaieltolódás értékeket!



2. feladat

- A) Hogyan reagál a transz 1-bróm-4-terc-butilciklohexán szék konformere a jodid ionnal?
- B) Ügyelve a sztereokémiára, rajzolja fel a pontos reakcióegyenletet, adja meg annak típusát!
- C) Nevezze el a kapott terméket (termékeket)!

3. feladat

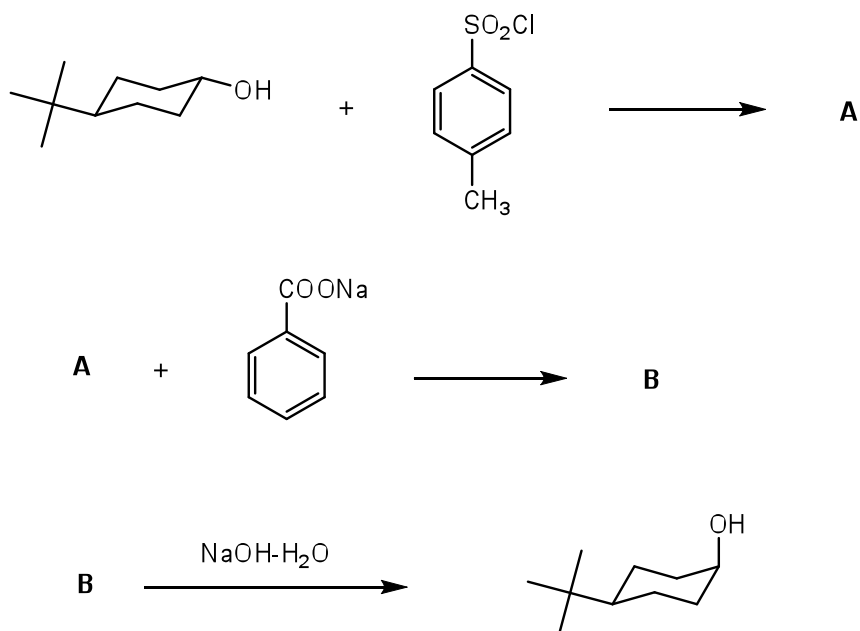
- A) A fenolnak vagy a p-krezolnak (p-metilfenol) kisebb a pKa (pKs) értéke?
- B) Mondja meg, hogy melyik vegyület savasabb? Miért?
- C) Hogyan tudná a p-krezolnál tapasztalt szubsztituens-hatást megfordítani?
- D) Rajzoljon fel ilyen molekulát, és értelmezze annak ellentett hatását!

4. feladat

A *transz* módosulatból az alábbiak szerint a *cisz*-4-terc-butil-ciklohexanol három lépésben előállítható.

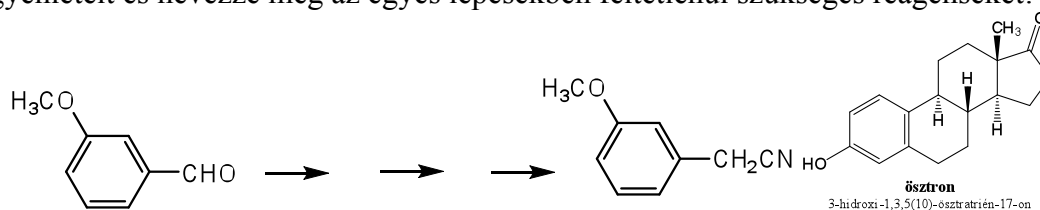
A) Adja meg az A, B és C vegyületek szerkezetét!

B) Értelmezze a lejátszódó reakciók sztereokémiáját.



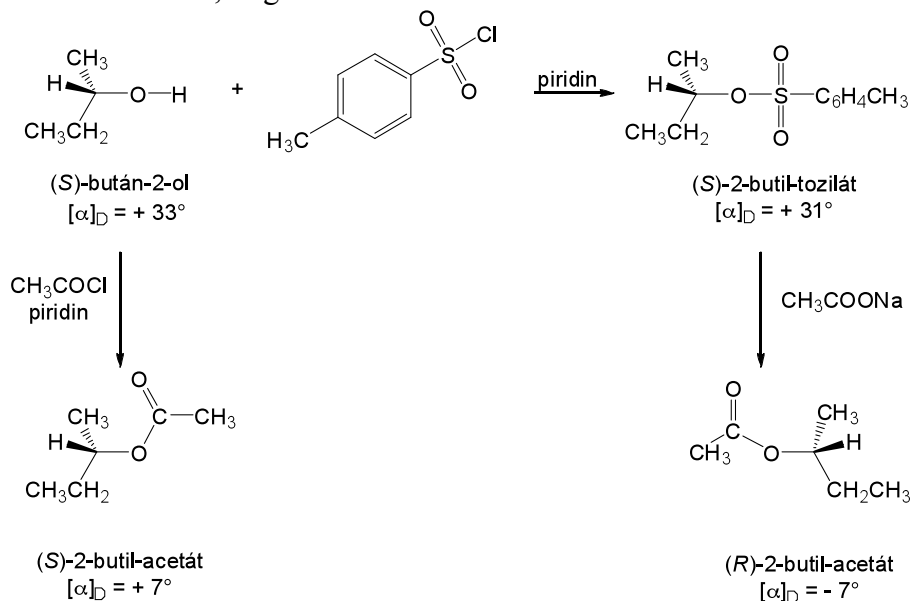
5. feladat

Az ösztrol soklépéses szintézisének egyik része a 3-metoxi-benzil-cianid előállítása, ami 3-metoxi-benzaldehydből három egymást követő lépésben megvalósítható. Írja le az előállítás 3 lépésének reakcióegyenleteit és nevezze meg az egyes lépésekben feltétlenül szükséges reagenseket!



6. feladat

(S)-bután-2-olból kiindulva két különböző úton a 2-butil-acetát két enantiomerjét kaphatjuk. Miért jár az egyik reakcióút retenciával, míg a másik inverzióval?



7. feladat

Melyik az a $\text{C}_8\text{H}_7\text{IO}_2$ összegképletű aromás vegyület, amely előállítható például a 2-jód-benzil-cianid savas hidrolízisével. A hidrolízis kb. 5-szörös térfogatú 50%-os kénsavban 170°C -on 3 óra alatt játszódik le. A nyers termék nem, de annak nátriumsója jól oldódik vízben, ami jó lehetőséget ad a nyers termék tisztítására.

A) Írja fel a megfelelő reakcióegyenletet!

B) Adjon részletes receptszerű eljárást kb. 40 g termék előállítására, ha a reakció 85%-os kitermeléssel játszódik le! (Felhasználható relatív atomtömegek: I = 127, N = 14).

8. feladat

Az „A” vegyületen vizes kálium-karbonát oldattal az retro aldol-addíció játszódik le, nevezetesen a „B” és „C” vegyületek keletkeznek belőle. A „B” vegyületből ózonolízissel „D” és „E” molekulákat kapjuk. Továbbá „D” enyhe oxidációjakor „F” vegyület keletkezik, amelynek molekulatömege 116,12 Dalton.

A) A közölt információk és a mellékelt spektrumok (lásd Függelék spektrális adatok F8/C, E és F) alapján tegyen javaslatot az A, B, C, D, E és F vegyületek szerkezetére!

B) Végezze el a spektrumok jeleinek hozzárendelését úgy, hogy a molekulaszervezet megfelelő atomjaihoz vagy atomcsoportjához odairja a ^1H kémiai eltolódás értékeket!

C) Egyértelműen megállapítható-e a rendelkezésre álló adatok alapján az „A” vegyület szerkezete?

9. feladat

Határozza meg, és rajzolja fel a szerkezetét annak a szerves molekulának, amelyre vonatkozóan az alábbi állítások helytállóak!

- ☺ 1678-ban megmentette II. Károly brit uralkodó életét. Akkoriban jezsuiták pora néven volt ismert az a keverék, amelynek a keresett vegyület a hatóanyaga.
- ☺ A perui indiánok quinquina („kérges kérge”) névvel illették.
- ☺ Hatásos szer paraziták, gombák és rovarok ellen.
- ☺ Ember esetében a halálos dózis 2-8 g.
- ☺ Lázcsillapító hatású, maláriaellenes szer, terápiás dózisa 167-333 mg (naponta 3×).
- ☺ Ízanyagként használják tonikban, vermutokban, stb..
- ☺ Fajlagos optikai forgatóképessége 20 °C-on, a nátrium D-vonalán 1g/100 ml oldat koncentrációjú etanolos oldatban -169° .

Miután felrajzolta a molekula szerkezetét, válaszoljon az alábbi kérdésekre:

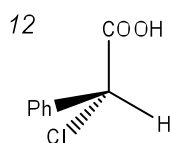
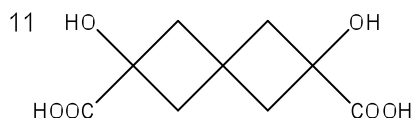
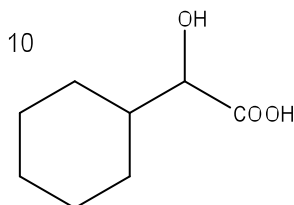
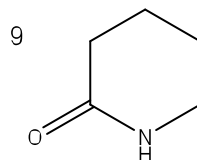
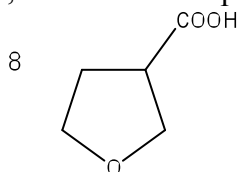
A.) Milyen vegyületcsoportba tartozik ez a molekula?

B.) Hány aszimmetriás szénatom azonosítható a molekulában, jelölje meg ezeket *-gal?

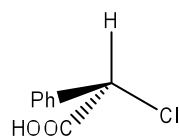
C.) Milyen abszolút konfigurációjú az az aszimmetriacentrum, amelyhez az aromás csoport kapcsolódik?

D.) Az alább felsorolt vegyületek illetve keverékek közül melyek azok, melyek potenciálisan rezolválhatók a feladatban szereplő vegyület segítségével?

1. fahéjsav
2. szőlősav
3. *mezo*-borkósav
4. D-glükóz és D-mannóz 1:1 arányú keveréke
5. 2-hidroxi-butándisav
6. D- és L-borkósav 1:2 arányú keveréke
7. 2,3-diklór-2-metilpropánsav



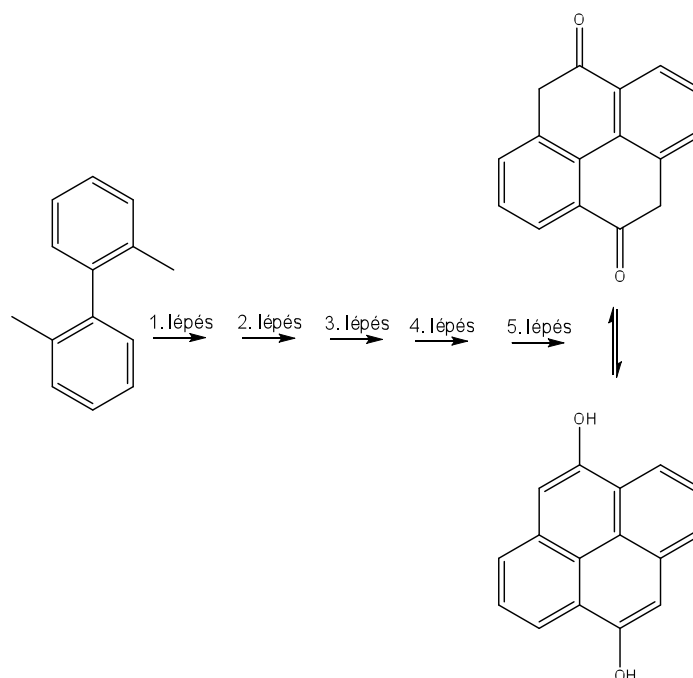
és



1:1 arányú keveréke

10. feladat (Mihez is nyúljak?)

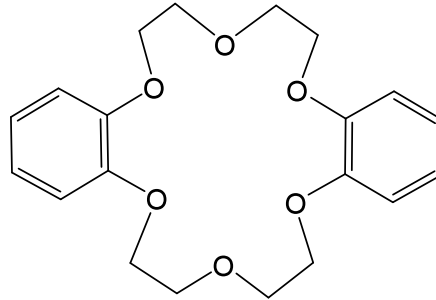
Az alábbi ötlépéses szintézishez mely reagenseket és milyen sorrendben használna fel az alább felsoroltak közül?



- Br_2 , FeBr_3
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (aq.)
- NaBr , H_2SO_4 , H_2O
- $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$
- AlCl_3
- KCN , DMSO oldószerben
- SO_2Cl_2
- NBS (*N*-bróm-szukcinimid) / benzoil peroxid [$(\text{PhCO}_2)_2$], CCl_4
- NaBH_4/I_2
- TMSCl (trimetil-szililklorid)
- SOCl_2
- KOTs, DMSO oldószerben
- KBr , koronaéterben
- Lúgos KMnO_4 -oldat melegítve

11. feladat

Állítsa elő a dibenzo-18-korona-6 vegyületet egyszerű és olcsó, aromás és alifás alapanyagokból racionális (méret növelhető) módon! Írja fel a szükséges reakcióegyenleteket, a közbülső termékeket és a felhasznált reagenseket!



dibenzo-18-korona-6

12. feladat

- A) Adja meg az alábbi DNS-szekvenciához tartozó fehérje aminosavsorrendjét!
 B) Hány potenciális foszforilációs helyet tartalmaz ez a fehérjeszekvencia, és melyek ezek?

DNS :

5' - TTA **TGA TTC GTA TTG CTC GTG** - 3' (kódoló szál)
 3' - AAT ACT AAG CAT AAC GAG CAC - 5'

| | | Second base | | | | | |
|------------|---|--|---|--|---|------------------|--|
| | | U | C | A | G | | |
| First base | U | UUU } Phenylalanine F UUC } UUA } Leucine L UUG } | UCU } Serine S UCC } UCA } UCG } | UAU } Tyrosine Y UAC } UAA } Stop codon UAG } Stop codon | UGU } Cysteine C UGC } UGA } Stop codon UGG } Tryptophan W | U C A G | |
| | C | CUU } Leucine L CUC } CUA } CUG } | CCU } Proline P CCC } CCA } CCG } | CAU } Histidine H CAC } CAA } Glutamine Q CAG } | CGU } Arginine R CGC } CGA } CGG } | U C A G | |
| | A | AUU } Isoleucine I AUC } AUA } AUG } Methionine start codon M | ACU } Threonine T ACC } ACA } ACG } | AAU } Asparagine N AAC } AAA } Lysine K AAG } | AGU } Serine S AGC } AGA } Arginine R AGG } | U C A G | |
| | G | GUU } Valine V GUC } GUA } GUG } | GCU } Alanine A GCC } GCA } GCG } | GAU } Aspartic acid D GAC } GAA } Glutamic acid E GAG } | GGU } Glycine G GGC } GGA } GGG } | U C A G | |
| | | | | | | Third base | |

13. feladat

Az alábbi szekvenálási adatok alapján adja meg az oligopeptid helyes aminosavszekvenciáját!

Kísérleti részeredmények:

1. Az oligopeptid Edmann lebontásának első terméke a Leu-PTH származék.
2. Az aromás aminosavak után kimotripszines enzimátikus emésztést követően az alábbi rész-szekvenciákat határoztuk meg:

1. TPRY
2. LVNY
3. HAPF
4. DKLIY
5. ERTF
6. DAVKGF
7. ARSQW
8. GPK

3. Az oligopeptidben a bázikus aminosavak után hasító tripszines emésztést követően az alábbi rész-szekvenciákat kapjuk:

1. GFTPR
2. SQWGPK
3. LVNYER
4. YHAPFAR
5. LIYDAVK
6. TFDK

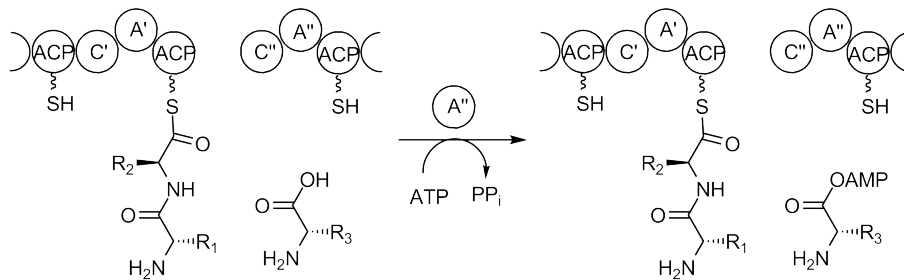
memo: A kapott peptidfragmenseket rendre az azokat felépítő aminosavak egybetűs kódjával jelöltük.

14. feladat

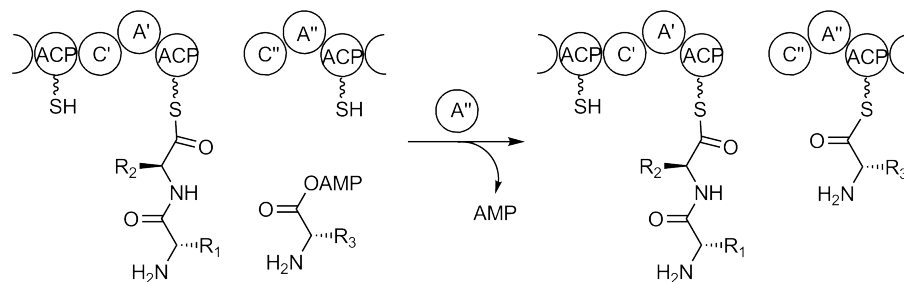
Nem-riboszómális peptid szintézis

Bizonyára mindenki előtt ismert folyamat a riboszómális peptid- és fehérjeszintézis, amellyel egy sejt az életműködéséhez elengedhetetlen polipeptidláncait szintetizálja. Az élő szervezet azonban alkalmaz más módszert is kisebb peptidek előállítására, nevezetesen a nem-riboszómális peptid szintézist. Ha nem a riboszóma, akkor egy másik enzimnek kell a nem-riboszómális peptidek szintézisében közreműködnie, ami nem más, mint a nem-riboszómális peptid szintáz vagy NRPS. Gyakran nem is egy, hanem több fehérjéből összeszerveződő enzimkomplexről beszélünk.

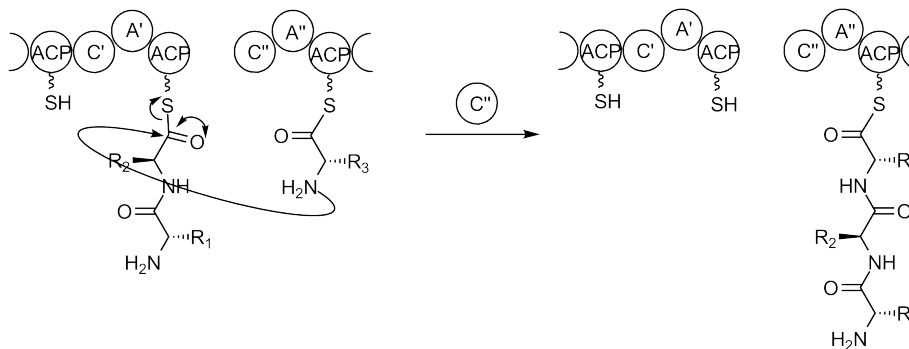
Az NRPS fehérjék összetétele a funkciójának megfelelően doménekre tagolódik. Minden domén más funkciót lát el. Ahhoz, hogy egy-egy peptidkötés kialakulhasson minimum három különböző doménre van szükség: egy adenilációs- (**A**), egy hordozó- (**ACP**) és egy kondenzációs-doménre (**C**). Az adenilációs domén (**A**) felismeri a következő beépítendő aminosavat (minden **A** domén másféle aminosavat ismer fel, ezt az alábbi példán a különböző felsőindex mutatja), és egy ATP segítségével – egy savanhidridkötés kialakításával - aktiválja azt:



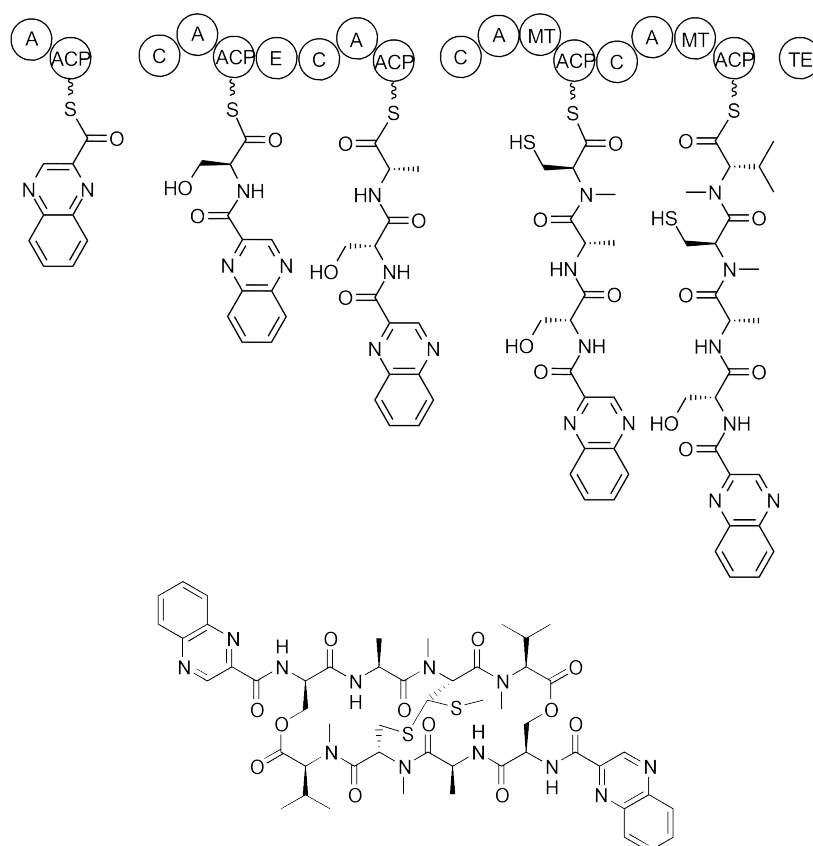
Az ezt követő lépésben ugyanez az adenilációs domén a rá következő acil-hordozó doménhez (**ACP**) kapcsolja az előbb aktivált aminosavat egy tioészterkötés kialakításával:



Ezt követően, a harmadik részlépésben a kondenzációs-domén (**C**) katalizálja a kialakításra kerülő amidkötés képződését úgy, hogy elősegíti az ACP-re a legutoljára feltöltött aminosav aminocsoportjának nukleofil támadását az azt megelőző ACP doménen található és növekvő peptid szálát tartalmazó peptid C-terminális karbonilcsoportjára:



A három fő funkcionális doménon kívül, további domének teszik lehetővé a növekvő peptidlánc módosításait. Az epimerizációs domén (**E**) az L-konfigurációjú aminosavból D-aminosavat készít; a metil transferáz domén (**MT**) az aminos csoport metilációját viszi véghez; a ciklizációs domén (**Cy**) szerinből vagy ciszteinből oxazolin vagy tiazolin gyűrűt képez; a ciklizációs domént követő oxidációs domén (**Ox**) az oxazolin és tiazolin gyűrűkből oxazol ill. tiazol gyűrűt hoz létre; a terminációs domén (**TE**) elősegíti a peptidlánc hidrolízisét a fehérjéről. Az utolsó lépés lehet egyszerű hidrolízis, ciklizáció, dimerizáció, oligomerizáció stb., létrejöhet így makrolaktám ill. makrolakton gyűrű is. Az alábbi példa az *Echinomycin* peptid antibiotikum bioszintézisét mutatja be konvencionális ábrázolásmódban:

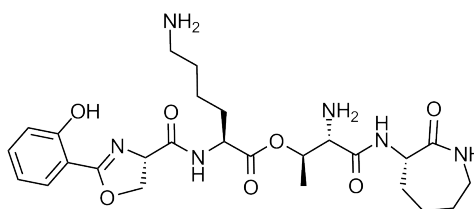


Echinomycin

Amint ez a példa is illusztrálja, az első egység nem feltétlen aminosav, jelen esetben ez egy quinoxalin-2-karbonsav. A szekvenciát az adenilációs domének kódolják: quinoxalin, szerin, alanin, cisztein és valin. A szerin konformációját az epimerizációs domén átalakítja D-re, a két metil transferáz domén pedig a cisztein és a valin aminos csoportját metilálja. A termináció egy makrolaktám képzéssel járó dimerizáció, ahol a két cisztein között egy nem szokványos kén-híd alakul ki:

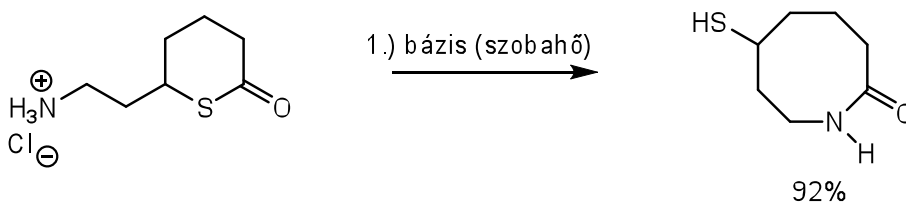
KÉRDÉS

- A) Tegyen a fentiek ismeretében javaslatot az alábbi makromolekula bioszintézisének útvonalára! Konvencionális ábrázolásmódot alkalmazva, mutassa be a növekvő szálat! Tüntesse fel az összes funkcionális domént, amely a szintézis során szerephez jut, és mutassa be, hogy melyik milyen „kémiai” lépést katalizál!
- B) Nevezze el az adenilációs domének által beépített alegységeket!
- C) Javasoljon mechanizmust az oxazolin-gyűrű valamint az észter- és a laktámkötés kialakulására!



15. feladat

A sójából frissen felszabadított amin spontán átrendeződik. Rajzolja fel az átrendeződés mechanizmusát!



Bónuszkérdések

- A) Melyik feladatot találtad a legötletesebbnek?
B) Melyik példából tanultad a legtöbbet?
C) Melyik kérdés ért a legváratlanabban?