

## A tömegspektrometria alapjai

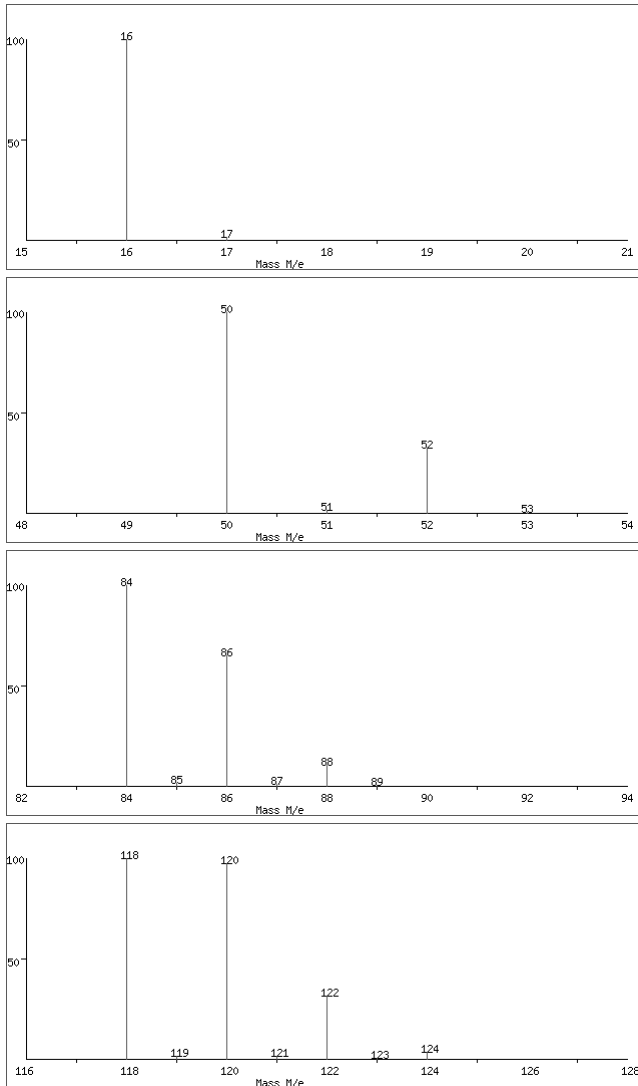
A tömegspektrométer olyan berendezés, melyben semleges részecskékből ionokat állítunk elő, majd ezeket a legtöbbször egyszeresen pozitív ionokat tömeg/töltés arányuk, azaz tulajdonképpen tömegük szerint elválasztjuk. A tömegspektrumban a különböző izotópokat tartalmazó ionok – lévén, hogy tömegük különböző – önálló csúcsként jelennek meg. A tömegspektrumban megjelenő azonos összegképletű ionok ezért nem egyetlen csúcsot, hanem ionköteget adnak.

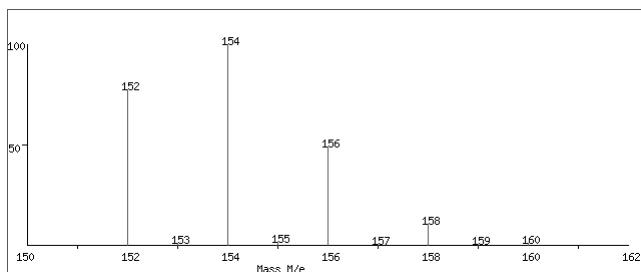
A köteg legkisebb tömegű ionjainak helyzete az ún. *alapizotópokból* (C=12, O=16, N=14...), számítható, míg a nagyobbakat a nehezebb izotópok, illetve kombinációik adják. Szerencsés módon a szerves vegyületekben előforduló elemek (C, N, O, Cl, Br, Si, S) alapizotópja egyben a leggyakrabban előforduló izotóp is. A nehezebb izotópokat tartalmazó ionszcúcsok intenzitása arányos az adott elem molekulaképletbeli indexével, így az ion elemi összetételének meghatározásában nyújthat segítséget. Egyes elemek izotópeloszlását mutatja az alábbi táblázat.

Elem	A		A+1		A+2	
	tömeg	előford.	tömeg	előford.	tömeg	előford.
H	1	100%	2	0,015%		
C	12	100%	13	1,1%		
N	14	100%	15	0,37%		
O	16	100%	17	0,04%	18	0,20%
F	19	100%				
S	32	100%	33	0,80%	34	4,4%
Cl	35	100%			37	32,5%
Br	79	100%			81	98,0%
I	127	100%				

Egy vegyület tömegspektrumában megjelenhetnek a vegyület molekulájából elektronleszakítással keletkező molekulaionok mellett más ionok is, amelyek a vegyület kötéseinek felszakadásakor keletkeznek.

A következő ábrán a metán és a különböző mértékben klórozott metánszármazékok ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ) egyszerűen ionizált molekulaionjának tömegspektrumai láthatók:

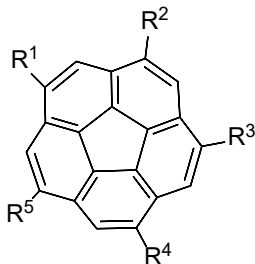




A tömegspektrometriával kapcsolatban további ismeretek Sztáray Judit: Tömegspektrometria című cikkében lehet olvasni (KÖKÉL 2006/1.).

**H256.** A szénvegyületek kémiájában gyakran foglalkoznak a különböző sztereoizomerekkel. Ott a legfontosabb az egy központi atom körül, egy tetraéder csúcsain elhelyezkedő atomok/csoportok térbeli elhelyezkedése. Az alábbiakban különböző ligandumszámú és alakú vegyületek izomériájával foglalkozunk. A kérdésekre adott válaszaidat minden esetben indokold meg!

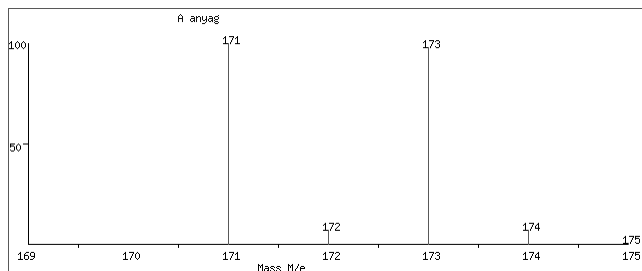
- Hány izomer lehetséges, ha a központi atom körül síknégyszetesen 2 különböző ligandum helyezkedik el (azaz a 4 ligandumból 2-2 azonos)?*
- Hány izomer lehetséges, ha a központi atom körül síknégyszetesen 4 különböző ligandum helyezkedik el?*
- Hány izomer lehetséges, ha a központi atom körül tetraéderesen 2 különböző ligandum helyezkedik el (azaz a 4 ligandumból 2-2 azonos)?*
- Hány izomer lehetséges, ha a központi atom körül tetraéderesen 4 különböző ligandum helyezkedik el?*
- A közelmúltban sikeresen állították elő az öt különböző szubsztituenssel rendelkező korannulént. A korannulén térszerkezete egy homorú tálra hasonlít leginkább.*

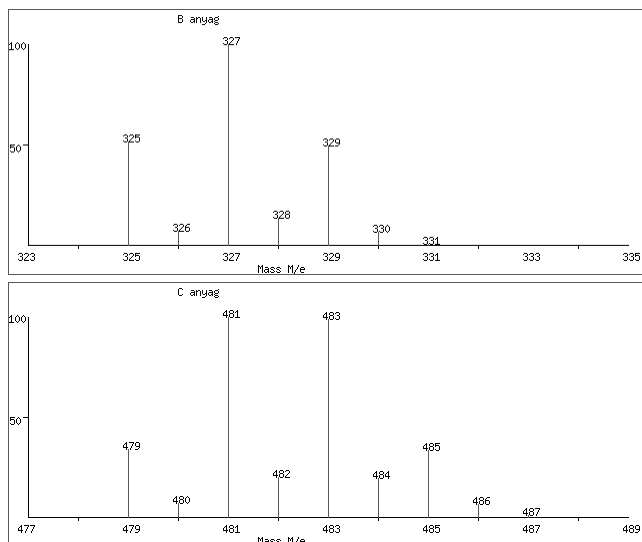


- i. *Hány izomer lehetséges egy 5 különböző szubsztituenst tartalmazó korannulénél, ha a „tálat merevnek” feltételezzük?*
- ii. *Hány izomer lehetséges egy 5 különböző szubsztituenst tartalmazó korannulénél, ha feltételezzük, hogy a „tál ki-be tud fordulni”?*
- iii. *Javasoljon egy az R-S konvencióhoz hasonló leírást a korannulén izomerek abszolút konfigurációjára! (A ligandum sorszámozás megegyezhet a C.I.P. konvencióéval.)*

(Varga Szilárd)

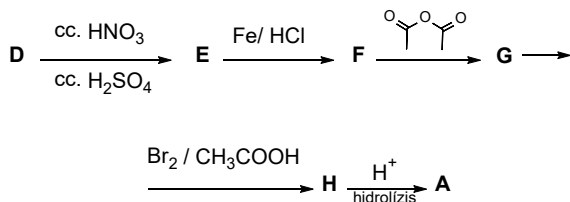
**H257.** Egy szerves aromás vegyületcsalád három különböző tagját állították elő (A, B, C). A vegyületeket tömegspektrometriásan vizsgálták és a következő spektrumokat kapták:





a) Mi mondható el a vegyületek összetételéről, ha mind a hármat ugyanaz a négy elem alkotja?

A három közül a legegyszerűbben **A** állítható elő, szintézisét a következő reakciósor mutatja:



b) Rajzold fel az **A**, **D-H** betűk által jelölt vegyületek szerkezetét! A **D** vegyület az aromás vegyületcsalád legjelentősebb és legegyszerűbb szénhidrogén képviselője.

c) Az **A**, **B**, **C** vegyületekben a központi heteroatomhoz ugyanaz a szubsztituált aromás csoport/ok kapcsolódnak. Rajzold fel a **B**, **C** vegyületek szerkezetét!

d) A **C** vegyület diklórmétános oldatához  $\text{SbCl}_5$ -ot adnak, ekkor  $\text{SbCl}_3$  mellett keletkezik az **I**, kationjában párosítatlan elektront tartalmazó só, melynek klórtartalma 26,1 m/m%. Rajzold fel az **I** vegyület szerkezetét!

(Varga Szilárd)

**H258.** A következő cellákból állítunk össze galvánelemeket.

- Mennyi az egyes elemek elektromotoros ereje?
- Melyik elektród lesz az anód, melyik a katód?

	A cella	B cella
a)	Cu/1 mol/dm <sup>3</sup> CuSO <sub>4</sub>	Zn/1 mol/dm <sup>3</sup> ZnSO <sub>4</sub>
b)	Cu/ 0,01 mol/dm <sup>3</sup> CuSO <sub>4</sub>	Zn/ 0,05 mol/dm <sup>3</sup> ZnSO <sub>4</sub>
c)	Cu/1 mol/dm <sup>3</sup> CuSO <sub>4</sub>	Pt/H <sub>2</sub> 0,02 mol/dm <sup>3</sup> HCOOH
d)	Cu/1 mol/dm <sup>3</sup> CuSO <sub>4</sub>	Ag/0,01 mol/dm <sup>3</sup> AgNO <sub>3</sub> + 0,5 mol/dm <sup>3</sup> KCl

$\varepsilon^{\circ}(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = +0,342 \text{ V}$ ;  $\varepsilon^{\circ}(\text{Cu}^{+}/\text{Cu}^{2+}) = +0,153 \text{ V}$ ;  $\varepsilon^{\circ}(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,76 \text{ V}$ ;  
 $\varepsilon^{\circ}(\text{Ag}/\text{Ag}^{+}) = +0,800 \text{ V}$ ;  $K_{\text{HCOOH}} = 1,77 \cdot 10^{-4}$ ;  $L_{\text{AgCl}} = 1,56 \cdot 10^{-10}$

(Varga Szilárd)

**H259.** Egy új, szerves kémiai katalizátorhoz vízmentes réz(II)-fluoridra volt szükség. Ezt a recept szerint elemi réz vagy réz(II)-klorid fluorgázzal történő oxidációjával lehetett volna előállítani, azonban egy szerves laborban ez nem kivitelezhető. Ezért aztán a réz(II)-hidroxid folyósavban történő oldásával próbálkoztak, azonban mikor azt tapasztalták, hogy a termék tömege a kiindulási anyagénak 1,41-szerese, a minta kihevítése mellett döntöttek. 132 °C-on az anyag tömegének 26,9%-át elveszítette, a fejlődő gázok megmárták az üveget, és a kutató égési sérüléseket szenvedett, görcsöket kapott, így nem tudta leállítani a kísérletet. 420 °C-on ismét maró gázok törtek elő.

A hevített minták vizsgálatához a szilárd anyagok 100-100 mg-ját 10,00 cm<sup>3</sup> 0,100 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú sósavban oldották, majd 50,00 cm<sup>3</sup> 0,100 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú NaOH-oldatot adtak hozzájuk. A csapadékok leszűrése után a szűrletekre a félig kihevített minta esetén 25,07 cm<sup>3</sup>, a teljesen kihevített minta esetén 28,9 cm<sup>3</sup> 0,100 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú sósav fogyott.

*Írd fel a lejátszódó reakciók egyenletét!*

(Forman Ferenc)

**H260.** Nagyon nagy nyomásokon az anyagok jelentős részének a kémiai tulajdonságai is megváltoznak. Tiszta nátrium-kloridból elemi nátrium vagy klór jelenlétében például 140 GPa nyomáson három különböző összetételű biner vegyületet is sikerült előállítani (A-C). Ezen kristályos vegyületek gyakran igen nehezen értelmezhetők a hagyományos kötésfogalmakkal (ionos, kovalens vagy fémes), de szerkezetüket röntgenkrisztallográfiával viszonylag könnyű meghatározni. Az ilyen adatokból a szilárd rács elemi cellájának típusát és a benne lévő részecskék jellemző távolságait könnyű meghatározni. Mindhárom vegyület elemi cellája szabályos, a következő táblázat pedig megadja a sűrűségeket és a legrövidebb Na-Na, Na-Cl, és Cl-Cl távolságokat és az atmoszférikus nyomáson stabil halit (NaCl) adatait:

	sűrűség (g/cm <sup>3</sup> )	legrövidebb távolságok (pm)		
		Na-Na	Na-Cl	Cl-Cl
<b>A</b>	6,378	413,3; 584,5; 715,9	230,7; 357,9; 373,2	208,3; 231,4; 253,1
<b>B</b>	6,170	356,3; 411,4; 581,8	230,0; 370,8; 471,3	205,7; 251,9; 384,8
<b>C</b>	5,116	266,7; 377,2; 461,9	231,0; 442,3; 581,3	266,7; 377,2; 461,9
<b>NaCl</b>	2,164	398,8; 564,0; 690,8	282,0; 488,5; 630,6	398,8; 564,0; 690,8

*A megadott adatokból határozd meg a három vegyület tapasztalati képletét!*

(Lente Gábor)