

52nd IChO 2020

International Chemistry Olympiad

Istanbul, Turkey

ATLASES KONTROLDARBS

UZDEVUMU ATRISINĀJUMI

09.07.2020.

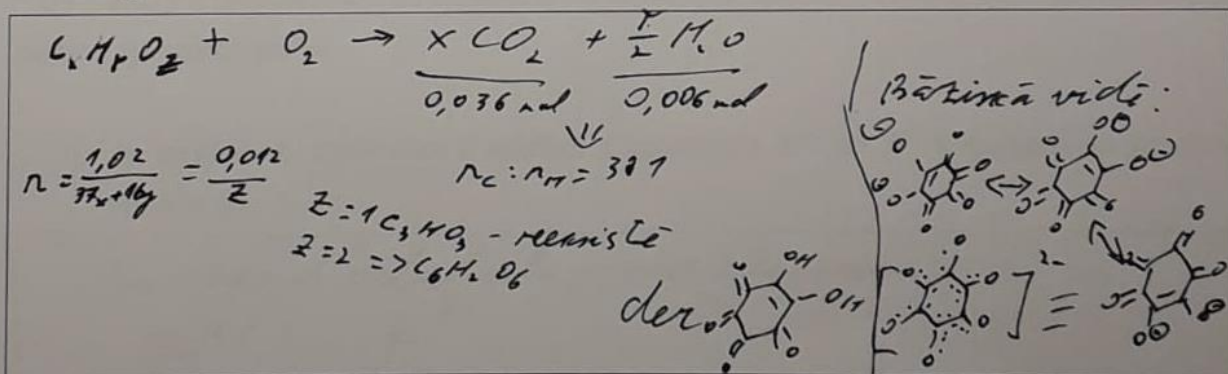
1. uzdevums – Nezināmais akmens (14%)

1. uzdevums (14%)	Jautājums	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Summa
	Punkti	5	10	2	9	2	10	14	4	5	7	68
	Rezultāts											

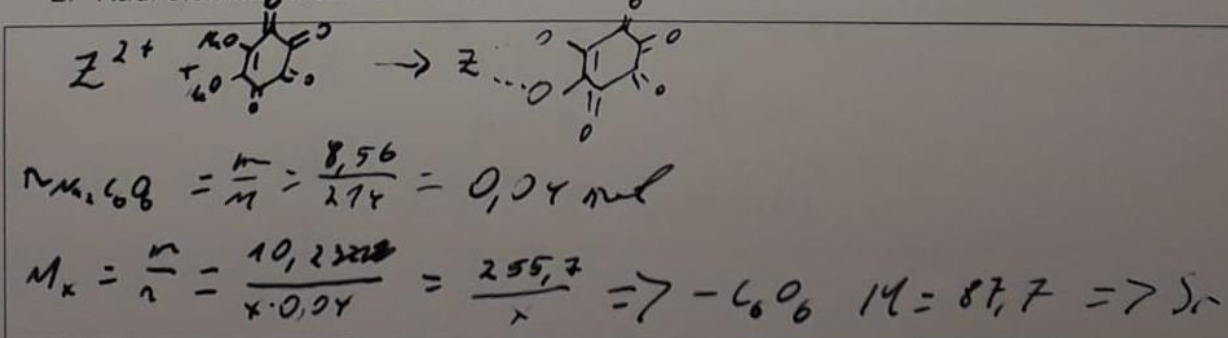
Mazais Jānītis pagrabā atrada akmeni. Veicot rentgendifrakciju, mazais Jānītis atklāja, ka tam piemīt špineļa tipa struktūra XZ_2O_4 , lai noteiktu tā sastāvu, mazais Jānītis izšķīdināja akmeni koncentrētā slāpekļskābē un elektrolizēja 3 stundas un 21 minūtes ar 0.8 ampēriem strāvas. Elektrolīzes gaitā pēc izgulsnējās 2.02 gramu kāda metāla un izdalījās 784 mililitri gāzu (n.a). Atlikušajam šķīdumam mazais Jānītis pievienoja NaOH līdz pH 5-6 un pēc tam 8.56 gramus kāda reaģenta nātrija sāls, līdz pārstāja veidoties nogulsnes, iegūstot 10.23 gramus sarkanbrūnu nogulšņu.

Šis reaģents ir īpašs ar to, ka skābā vidē ^{13}C magnētiskās rezonanses spektrā uzrāda 3 signālus, bet tikai vienu bāziskā vidē, kā arī sadedzinot 1.02 gramus šī savienojuma (skābes formā), ieguva 806 ml CO_2 (n.a.) un 0.108 g H_2O .

1. Kādu reaģentu izmantoja mazais Jānītis? Ar ko izskaidrojama atšķirība spektru signālu skaitā?



2. Kādi elementi ir akmens sastāvā?



$$n_{e^-} = \frac{TE}{F} = \frac{(3 \cdot 9600 + 21 \cdot 60)}{96485} = 0,1 \text{ mol}$$

$$\begin{cases} x \cdot n_{H_2} + 2 \cdot n_{H_2} = 4 \cdot n_{O_2} = n_{e^-} \\ (n_{H_2} + n_{O_2}) \cdot V_0 = V \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} n_{O_2} = 0,025 \text{ mol} \\ n_{H_2} = 0,01 \text{ mol} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x \cdot n_{H_2} = 0,08 \text{ mol} \\ n_{H_2} = 0,08 \text{ mol} \end{cases}$$

$$\frac{n_{H_2}}{M_{H_2}} = \frac{0,08}{x} \Rightarrow M = x \cdot \frac{2,02}{0,08} = x \cdot 25,25 \rightarrow$$

Z	M _e
1	-
2	2,02
3	4,04
4	6,06

$$\Rightarrow \underline{Ru}$$

3. Šis savienojums veido primitīvu kubisku elementāršūnu, kas satur 4 pilnas molekulas un tās garums ir 6.87 angstrēmi, nosakiet vielas blīvumu! (Ja neizdevās noteikt vielas sastāvu, pieņemiet, ka tās molmasa ir 34.9 g/mol)

$$\rho = \frac{M \cdot N}{a^3 \cdot N_A} = 7 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

Ir iespējams noteikt špineļa veidu pēc kristāliskā lauka stabilizācijas enerģijām - attiecīgi XZ_2O_4 , struktūras špineļi var būt parastais - $X^T Z^O Z^O O_4$ vai inverss spineļi - $X^O Z^T Z^O O_4$; kur, O un T apzīmē oktaedriskos un tetraedriskos tukšumus, attiecīgi. Visos gadījumos izdevīgāki augsta spina kompleksi.

4. Ja iespējams, uzzīmējiet d orbitāļu diagrammas X^{4+} un Z^{2+} katjoniem un nosakiet špineļa tipu.

Sr - katr d orbitāļu - katr diagrammā

$$\begin{array}{c} Ru^{4+} \quad Ru^{2+} \\ \begin{array}{c} \uparrow \uparrow \\ \uparrow \uparrow \uparrow \end{array} \quad \begin{array}{c} \uparrow \uparrow \\ \uparrow \uparrow \end{array} \\ \Delta_0 = \frac{3}{5} \Delta_0 - \frac{2}{5} \Delta_0 = -\frac{1}{5} \Delta_0 \quad \Delta_1 = 2 \cdot \frac{3}{5} \Delta_0 - 2 \cdot \frac{2}{5} \Delta_0 = -\frac{2}{5} \Delta_0 \\ \Delta_0 = \frac{4}{5} \Delta_1 = -\frac{8}{5} \Delta_0 \end{array}$$

$$(Ru^{4+})^O < (Ru^{4+})^T \Rightarrow \text{inverss}$$

5. Nosakiet parauga magnētisko uzņēmību X^{4+} , μ_{eff} ja $\mu_{\text{eff}} = k \cdot \mu_{\text{spin}}$, kur k ir korekcijas faktors ar vērtību 0.894 J/T un $\mu_{\text{spin}} = (n \cdot (n+1))^{1/2}$ kur n ir nesapāroto elektronu skaits.

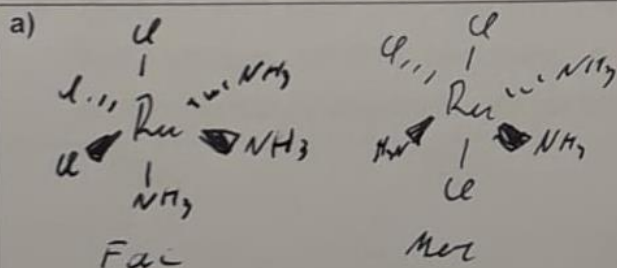
$$\mu = k \cdot \sqrt{n(n+1)} = 0,894 \sqrt{4 \cdot 5} = 4 \frac{7}{7}$$

Mazais Jānītis nolēma darīt labu no nejauši atrastā akmens, par laimi, viņš zināja, ka daži metāla X kompleksi uzrāda pretvēža aktivitāti. Mazais Jānītis nolēma uzsintezēt dažus šos kompleksus.

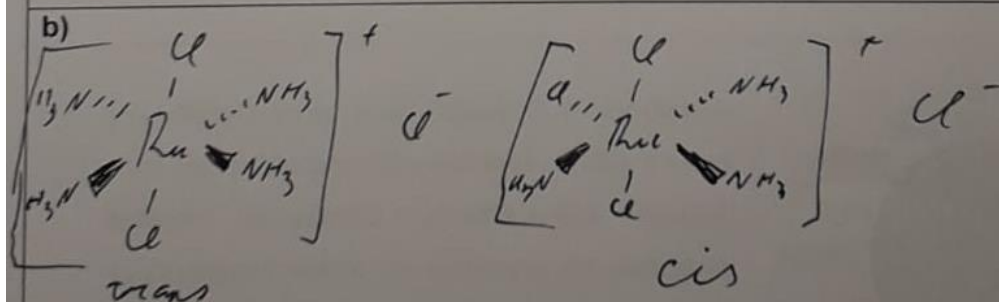
Pirmie un visvienkāršākie kompleksi ir iegūti, apstrādājot XCl_3 ar amonjaku.

6. Uzzīmējiet un nosauciet ar **pilno nosaukumu** pēc IUPAC savienojumus, kur

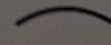
- pievienojas 3 amonjaka molekulas
- pievienojas 4 amonjaka molekulas, vienai aizvietojo hloru

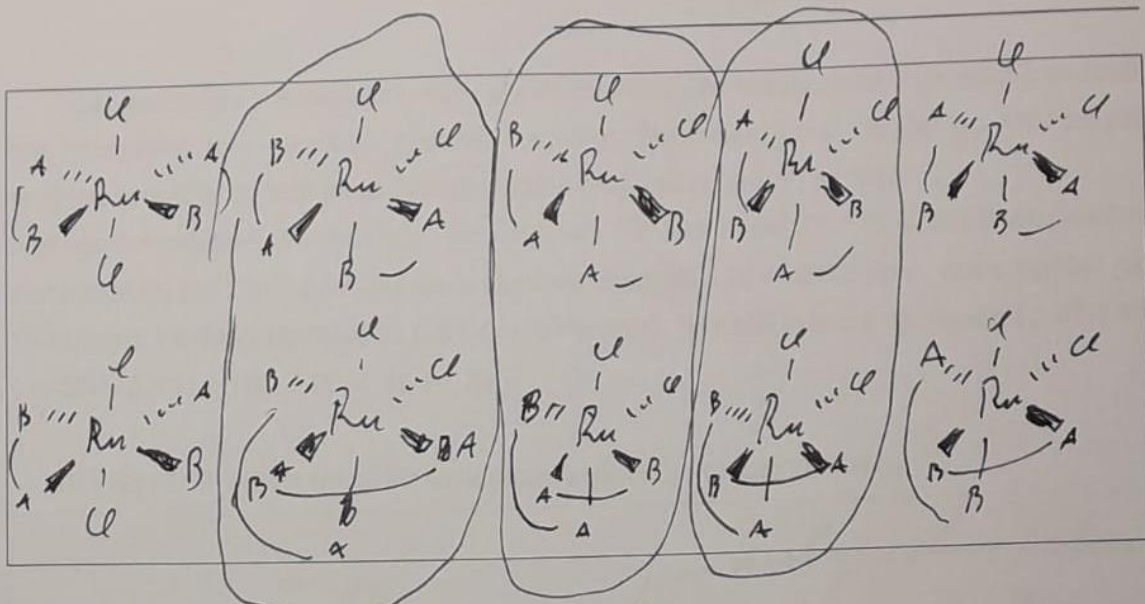


triaminotrihlororutēnijs (III)



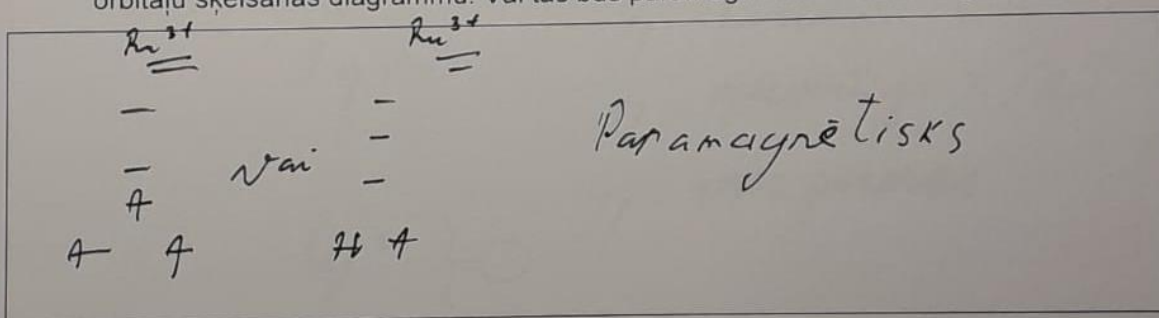
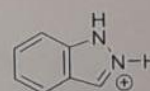
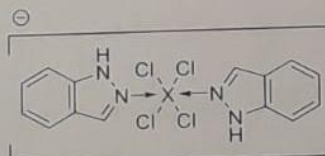
tetraminodihlororutēnijs (III) hlorīds

7. Cits komplekss ir $[X(\text{azpy})_2Cl_2]$, kur azpy = 2-fenilazopiridīns. Uzzīmējiet visus tā izomērus, 2-fenilazopiridīna fragmentu varat saīsināt kā A  B, apvelciet enantiomēru pārus, ja tādi ir.

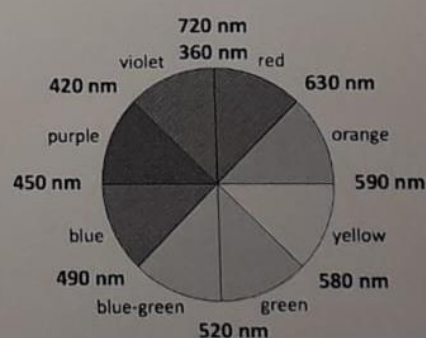


Viens no viscerīgākajiem kandidātiem ir KP1019 (attēlā pa labi):

8. Zinot, ka X-Cl saite ir stiprāka par X-N saiti, attēlojiet KP1019 kompleksa d-orbitāļu šķelšanās diagrammu. Vai tas būs paramagnētisks vai diamagnētisks?



9. Ievēribas cienīgs ir arī $[X(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ komplekss, kurš neuzrāda pretvēža aktivitāti, drīzāk ir viegli toksisks, bet vismaz ir skaistā krāsā. Nosakiet savienojuma krāsu, ja elektronu ierosināšanai nepieciešami 420 kJ/mol.



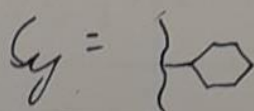
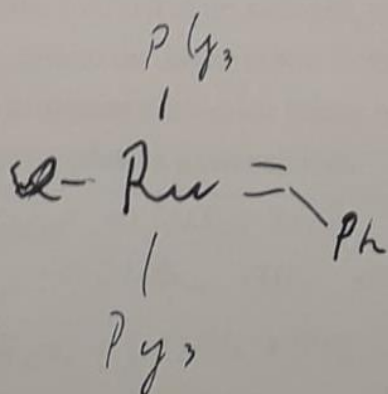
$$E = h \frac{c}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{h \cdot c \cdot N_A}{E} = 285 \text{ nm} \Rightarrow \text{arīns apļa}$$

Ļoti nozīmīgs ir komplekss, kuru agrāk izmantoja kā katalizatoru organiskajā sintēzē, bet mūsdienās to ir aizstājuši efektīvāki analogi. Šo savienojumu iegūst no $X(PPh_3)_3Cl_2$ fenildiazometāna un tricikloheksilsilfosfīna vienā reaktora (one-pot) sintēzē.

Iegūtajam produktam var novērot vienu singletu ^{31}P KMR spektrā, ^{13}C spektrā var novērot vienu signālu pie 234.2 ppm, vairākus signālus intervālā 129.4-133.3 ppm, vienu signālu pie 143.5 ppm, vairākus signālus 33.5-51.4 ppm intervālā, 1H KMR spektrā var novērot 1.37-1.65 (m, 66H) 5.83 (s, 1H), 7.20-7.32 (m, 5H)

10. Pēc KMR datiem nosakiet savienojuma struktūru un uzzīmējiet to.



$1p$ - nītrāžas plāksne fosforu

$1p$ - pareizs cy nāits

$1p$ - alkēna protoni

$1p$ - fenila benzola gredzens

$1p$ - karbēni

$1p$ - pilcvertīgs X/Ru

$1p$ - viss pareizs

2. uzdevums – Vienkārša kinētika

1. Dota pirmās pakāpes reakcija ar pussabrukšanas periodu 13 stundas, **nosakiet** pēc cik ilga laika no reakcijas sākuma palicis 13% no sākotnējās izejvielas.

$$k = \ln 2 / T_{1/2} \rightarrow k = \ln 2 / 13 = 0.0533 \text{ h}^{-1}$$

$$\frac{(A)}{(A)_0} = 0.13 = e^{-kt} \therefore t = - \frac{\ln 0.13}{k} = \underline{\underline{38.3 \text{ h}}}$$

2. Izmantojot doto tabulu, **nosakiet** reakcijas pakāpes attiecībā pret vielām A un B, kā arī reakcijas ātruma konstanti.

[A] sākotnēji / M	[B] sākotnēji / M	Sākotnējais ātrums / $\text{mmol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
0.045	0.300	1.09
0.090	0.300	2.15
0.090	0.150	1.11

$$r = [A]^{\alpha} [B]^{\beta} k$$

$$\frac{1.09}{2.15} = \left(\frac{0.045}{0.09} \right)^{\alpha} \quad \alpha = \log_2 \left(\frac{1.09}{2.15} \right) = \underline{\underline{0.98 - \alpha}} \quad \rightarrow \text{1. pakāpe}$$

$$\frac{2.15}{1.11} = \left(\frac{0.30}{0.15} \right)^{\beta} \quad \beta = \log_2 \left(\frac{2.15}{1.11} \right) = \underline{\underline{0.95 - \beta}} \quad \rightarrow \text{1. pakāpe}$$

$$k = \frac{1.09 \cdot 10^{-3}}{0.045^{0.981} \cdot 0.3^{0.951}} = \underline{\underline{0.081 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}}}$$

3. Zināms, ka 2. punktā dotie dati ir uzņemti pie 25 °C, kā arī noteikts, ka pie 42 °C sākotnējais ātrums ir divreiz lielāks pie tām pašām sākotnējām koncentrācijām. **Izrēķiniet** aktivācijas enerģiju šai reakcijai.

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\rightarrow E_c = \dots = \underline{\underline{32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

4. Kāda citai reakcijai tika noteikta sekojoša reakcijas ātruma izteiksme: $r=k[C]^2[D]$. Reakcija pēc tam tika veikta pie diviem dažādiem apstākļiem

*) $[C]=0.1\text{M}$, $[D]=0.2\text{M}$, $T=460\text{ °C}$

*) $[C]=0.05\text{M}$, $[D]=0.1\text{M}$, $T=600\text{ °C}$

Tika noteikts, ka reakcijas sākotnējais ātrums bija nemainīgs, **nosakiet** reakcijas aktivācijas enerģiju.

$$E_c = \frac{\ln(k_2/k_1)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \underline{\underline{79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = \left(\frac{0.2}{0.1}\right)^2 \left(\frac{0.1}{0.05}\right) = 8$$

5. Kāda viela E sadalās par 3 citām vielām ar dažādām ātruma konstantēm:

*) E sadalās par F_1 ar ātruma konstanti $k_1=7.0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

*) E sadalās par F_2 ar ātruma konstanti $k_2=4.1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

*) E sadalās par F_3 ar ātruma konstanti $k_3=5.7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

Nosakiet procentuālo iznākumu vielai F_1 , ja E sadalījās pilnībā.

visiem k vienības $\text{s}^{-1} \rightarrow$ 1. pak. reakcija

$$[F_n] \propto k_n \rightarrow \frac{[F_1]}{[F_1] + [F_2] + [F_3]} = \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3} = \frac{0.7}{0.7 + 4.1 + 5.7}$$

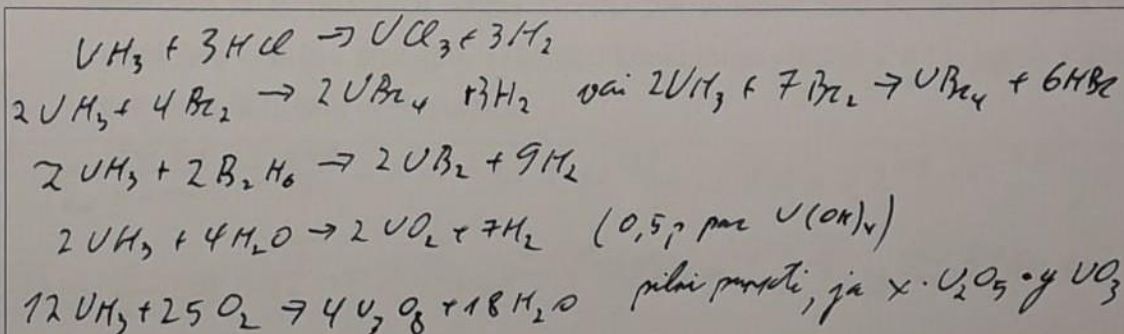
$$= \underline{\underline{6.67\%}}$$

3. uzdevums – Ūdeņradis no urāna (13%)

3. uzdevums (13%)	Jautājums	1	2	3	4	5	6	7	8	Summa
	Punkti	5	3	10	9	2	5	2	14	50
	Rezultāts									

Urāns veido stehiometrisku hidrīdu UH_3 , brūni pelēku vai brūni melnu piroforu pulveri vai viegli drūpošu cietu vielu. Tas var tikt izmantots ūdeņraža izotopu atdalīšanai, urāna metāliska urāna pulvera ieguvei un kā reducētājs.

- Piedāvājiēt vienādotus reakciju vienādojumus urāna hidrīda reakcijai ar sālsskābi, bromu, diborānu, ūdeni un skābekli, ja zināms, ka reakcijas produktiem reakcijās ar diborānu, bromu un ūdeni, urāns ir oksidēts līdz vienai tai pašai oksidācijas pakāpei, savukārt ar skābekli tas veido jaukto oksīdu, kur abas tā oksidācijas pakāpēs ir augstākas kā pārējos savienojumos.



Sildot, UH_3 sadalās elementārās vielās. Ūdeņraža spiedienu virs urāna un UH_3 maisījuma atkarībā no temperatūras izsaka vienādojums:

$$\ln p_{\text{H}_2} = 69.32 - \frac{14.64 \cdot 10^3}{T} - 5.65 \ln T,$$

Kur p ir spiediens paskālos, bet T - temperatūra kelvīnos.

- Aprēķiniet līdzsvara konstanti un Gibbsa enerģiju reakcijai $2\text{UH}_{3(\text{c})} \rightleftharpoons 2\text{U}_{(\text{c})} + 3\text{H}_{2(\text{g})}$, 500 K temperatūrā.

$$\begin{aligned} \ln p_{\text{H}_2} &= 69.32 - \frac{14.64 \cdot 10^3}{500} - 5.65 \cdot \ln 500 = 4.927 \\ p_{\text{H}_2} &= e^{4.927} = 138.7 \text{ Pa} = 0.00138 \text{ bar} \\ K_p = p_{\text{H}_2}^3 &= 2.63 \cdot 10^{-9} \\ K_c &= \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}} = 3.66 \cdot 10^{-20} \\ \Delta G &= -RT \ln K_c = 186 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Vibrāciju enerģijas ir kvantizētas un mēs varam izmantot harmoniskā oscilatora modeli svārstību tuvinātai aprakstīšanai. Vibrācijas enerģiju var aprēķināt pēc formulas:

$$E_v = (v + \frac{1}{2})h\nu$$

kur $v = 0, 1, 2, \dots$ ir vibrāciju kvantu skaitlis un ν ir frekvence, ko var noteikt pēc svārstību konstantes k un reducētās masas μ :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)}$$

,kur m_1 un m_2 ir attiecīgi pirmā un otrā atoma masas.

Nulles punkta vibrāciju enerģijai ir liels ieguldījums kinētiskā izotopa efektā. Ja mēs pieņemam, ka pārejas stāvoklī saite ir pilnībā sagrauta un tikai zemākais vibrācijas enerģiju stāvoklis ir "apdzīvots", tad aktivācijas enerģijai ir tāda pati skaitliskā vērtība kā nulles punkta vibrāciju enerģijām.

3. Aprēķiniet attiecīgos viļņu skaitļus cm^{-1} saitēm U-H un U-D, kā arī ātruma konstanšu attiecību $k(\text{U-H})/k(\text{U-D})$ saites U-H/D pārraušanai 500 K, ņemot vērā tikai nullto vibrācijas enerģiju starpību, svārstību konstantes vērtība ir 41.6 kg/s^2 . Pieņemiet, ka tiek izmantots tikai U^{238} izotops.

$$\mu = \frac{m_U \cdot m_H}{m_U + m_H} = \frac{238}{239} \text{ a.m.u.} = 1,65 \cdot 10^{-27} \text{ kg}; \quad \mu_{\text{U-D}} = 3,29 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi} \cdot \pi \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \Rightarrow \tilde{\nu}_{\text{U-H}} \approx 8420 \text{ cm}^{-1}; \quad \tilde{\nu}_{\text{U-D}} \approx 5960 \text{ cm}^{-1}$$

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad E_A = -E_0$$

$$\frac{k_{\text{U-H}}}{k_{\text{U-D}}} = e^{\frac{E_{A,\text{U-H}} - E_{A,\text{U-D}}}{RT}} \cdot N_A = e^{\frac{E_{0,\text{U-H}} - E_{0,\text{U-D}}}{RT}} \cdot N_A = e^{\frac{N_A \cdot h \cdot c}{RT} (\tilde{\nu}_{\text{U-H}} - \tilde{\nu}_{\text{U-D}})}$$

$$= e^{3,533} = 34,226$$

Urāna deiterīdam UD_3 piemīt arī atšķirīgas termodinamiskās īpašības, kas ļauj izmantot urānu ūdeņraža izotopu atdalīšanā. Sadalīšanās koeficients:

$$S = \frac{(n_D/n_H)_{\text{gas}}}{(n_D/n_H)_{\text{liq}}} = 1.33 \quad \text{,kur } n_D \text{ and } n_H \text{ – deitērija un protija vielu daudzumi dotajā fāzē.}$$

4. Traukā, kura tilpums ir 50 ml un tajā atrodas ciets urāns, 1 atm un 298 K ievadīja ūdeņradi, kurā ir vienāds protija un deitērija daudzums, Pēc uzsildīšanas līdz 500 K un līdzsvara iestāšanās, cietā fāze sastāvēja no U un $\text{UH}_{1.8}\text{D}_{1.2}$, savukārt gāzveida - H_2 , HD un D_2 . Aprēķiniet moldaļas vielām gāzveida fāzē. Līdzsvara konstante reakcijai $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$ 500 K temperatūrā ir 3.12.

$$\left(\frac{n_D}{n_H}\right)_c = \frac{1,2}{1,8} = \frac{2}{3}$$

$$\left(\frac{n_D}{n_H}\right)_g = 5 \cdot \left(\frac{n_D}{n_H}\right)_c = 1,33 \cdot \frac{2}{3} = 0,88667$$

Kop. ūdeņraža daudzums $n = \frac{pV}{RT} = \frac{100 \cdot 0,05}{8,314 \cdot 278} = 2,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Ja ieviešojām x molus $\text{UH}_{1,8}\text{D}_{1,2}$ tad $\frac{2,02 \cdot 10^{-3} - 1,2x}{2,02 \cdot 10^{-3} - 1,8x} = 0,88667 \Rightarrow x = 7,07 \cdot 10^{-4}$

$$n_{\text{D}_2} = 2,02 \cdot 10^{-3} - 1,2 \cdot 7,07 \cdot 10^{-4} = 1,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2} = 2,02 \cdot 10^{-3} - 1,8 \cdot 7,07 \cdot 10^{-4} = 7,77 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\begin{cases} n_{\text{D}_2} = n_{\text{HD}} + 2n_{\text{H}_2} & n_{\text{D}_2} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \\ n_{\text{H}_2} = n_{\text{HD}} + 2n_{\text{D}_2} & \Rightarrow n_{\text{HD}} = 9,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \\ \frac{n_{\text{HD}}^2}{n_{\text{H}_2} \cdot n_{\text{D}_2}} = K & n_{\text{H}_2} = 3,24 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \end{cases}$$

$$x_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2} + n_{\text{D}_2} + n_{\text{HD}}} = 76,6 \%$$

$$x_{\text{D}_2} = 0,2 \%; \quad x_{\text{HD}} = 23,2 \%$$

Urānu var izmantot izotopu atdalīšanai, bet ir arī iespējams atdalīt urāna izotopus. Vairāk kā 99.99% Urāna sastāv no diviem izotopiem U^{235} un U^{238} .

5. Zinot, ka attiecīgo izotopu masa ir 235.03 amu un 238.06 amu un urāna molmasa ir 238.03, nosakiet cik % tīra urāna parauga sastāda U^{235} ?

$$235,03 \cdot x + 238,06 \cdot (1-x) = 238,03$$

$$x = 0,99 \%$$

Mazais Jānītis vēlējās iegūt vairāk tīra U^{235} (zinātniskiem mērķiem, protams), tādēļ nolēma veikt urāna bagātināšanu. Viņš nespēja atļauties gāzu centrifūgu un veica atdalīšanu pēc gāzu difūzijas, kas balstās uz to, ka gāzēm ar atšķirīgu molmasu ir vienāda kinētiskā enerģija, bet dažādi ātrumi.

$$KE = \frac{1}{2} \frac{M_A}{N_A} v_{\text{rms,A}}^2 = \frac{1}{2} \frac{M_B}{N_A} v_{\text{rms,B}}^2$$

Mazais Jānītis ieguva gaistošu urāna savienojumu, apstrādājot urānu ar gāzveida fluoru, kas, galvenokārt sastāv no 1 izotopa F^{19} , $m=19.00$ amu un šo savienojumu laida caur vairākām sekojošām puscaurlaidīgām membrānām.

6. Cik reizes jāatkārto efūzijas process, lai iegūtu vismaz 99,9% tīru savienojumu ar U^{235} izotopu?

$$\frac{1}{2} \frac{M_{U^{235}F_6}}{N_A} \cdot v_{U^{235}F_6}^2 = \frac{1}{2} \frac{M_{U^{238}F_6}}{N_A} \cdot v_{U^{238}F_6}^2$$

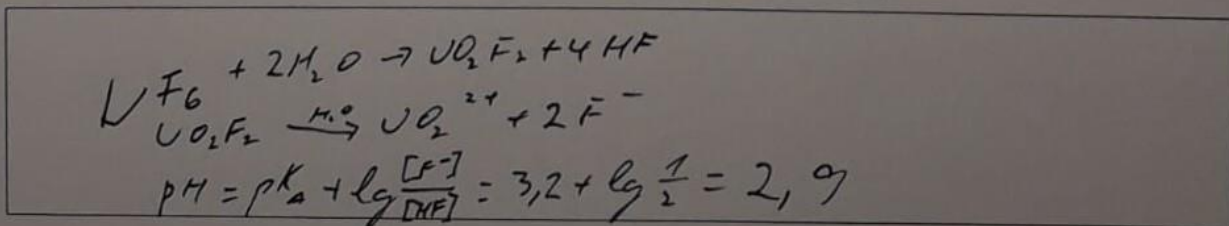
$$D = \frac{v_{U^{235}F_6}}{v_{U^{238}F_6}} = \sqrt{\frac{M_{U^{238}F_6}}{M_{U^{235}F_6}}} = \sqrt{\frac{354,06}{349,03}} = 1,004$$

$$0,999 \cdot 1,004^n = 0,999$$

$$n = \frac{\ln 0,999}{\ln 1,004} = 1155,86 \xrightarrow{\text{vairāk nait!}} \underline{\underline{1156}}$$

Mazajam Jānītis nebija attiecīgās licences kā arī speciālās apmācības darbībām ar bagātinātu urānu (kā to nosaka LR likumdošana). Viņš nojauta, ka vietējās varas iestādes varētu sākt interesēties par viņa aktivitātēm, tādēļ izdomāja veidu, kā to noslēpt. Viņš nolēma, ka laba ideja būtu visu urānu (kas viņam bija fluorīda veidā) šķīdināt vannā. Urāna (VI) fluorīdam reaģējot ar ūdeni veidojas uranilfluorīds, kas ļoti labi šķīst ūdenī (pilnībā disociē).

7. Kāds būs pH vannā, ja mazais Jānītis tajā ievietos UF_6 , pieņemot, ka pH izmaiņas ir atkarīgas tikai no HF un F^- pēc stehiometrijas? ($pK_{a_{HF}} = 3.2$)



Šāds pH aprēķins tomēr neņem vērā svarīgu aspektu. Uranil katjons hidratējas veidojot $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, kas ir vāja skābe ($\text{pK}_a = 4.2$)

8. Kāds būs pH vannā, ja mazais Jānītis tajā ievietos UF_6 , ņemot vērā gan uranil, gan fluorīdiona hidrolīzi, ja 50 litru vannā ievieto 500 gramus UF_6 ?

$$[\text{U}]_{\text{kop}} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{500}{352 \cdot 50} = 0,0284 \text{ M}$$

$$[\text{F}]_{\text{kop}} = 6 \cdot [\text{U}]_{\text{kop}} = 0,17 \text{ M}$$

$$K_a = 10^{-\text{pK}_a}$$

$$\text{pK}_a = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$$

$$\text{pK}_a = \frac{[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}[\text{H}^+]}{[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}]}$$

$$[\text{F}]_{\text{kop}} = [\text{HF}] + [\text{F}^-]$$

$$[\text{U}]_{\text{kop}} = [\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + [\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}]$$

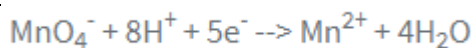
$$2[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + [\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}] + [\text{H}^+] = [\text{F}^-]$$

↪ atrisinot $\Rightarrow \text{pH} = 3,61$

4. uzdevums – Potenciālu medības

Zināms, ka šķīduma pH vērtības dažkārt ļoti ietekmē oksidēšanās/reducēšanās potenciālus. Piemēram šāds process ir permanganātjonu reducēšanās par mangāna(II) joniem.

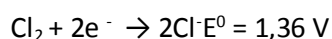
5.1. Uzrakstiet atbilstošās pusreakcijas vienādojumu. Zināms ka šīs reakcijas reducēšanās standartpotenciāls ir $E^0 = 1,51 \text{ V}$.



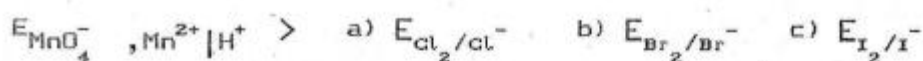
5.2. Aprēķināt kāds ir maksimālais pH, pie kura permanganātjoni spēj oksidēt halogēnīdjonus (standartapstākļos)

a) Cl^- , b) Br^- , c) I^-

par halogēniem, ja zināmi šādi reducēšanās standartpotenciāli:



1. The reaction process is:



For permanganate ions:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{5} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

where $E^0 = 1.5 \text{ V}$

Taking into account, that $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}]$

we obtain:

$$E = E^0 + (0.059)/5 \lg [\text{H}^+]^8$$

where E is the oxidation potential of halogens

a) $\text{pH} = 1.1$

b) $\text{pH} = 4.5$

c) $\text{pH} = 9.7$

In fact in inert and basic media the oxidation process changes and already for $\text{pH} = 6$, I^- ions are only oxidized, for $\text{pH} = 3$, I^- and Br^- ions but the oxidation of Cl^- ions is possible only in a strongly acid medium.

a) $\text{pH} = 1,1$

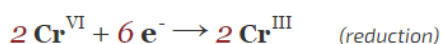
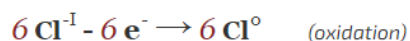
b) $\text{pH} = 4,5$

c) $\text{pH} = 9,7$

5.3. Viena no hlora iegūšanas metodēm laboratorijas (mājas) apstākļos ir sālsskābes reakcija ar kālija dihromāta šķīdumu. Uzrakstīt reakcijas molekulāro vienādojumu un izlikt koeficientus



This is an **oxidation-reduction** (redox) reaction:



5.4. Īsi paskaidrot kādēļ iepriekšējā jautājumā minētā reakcija ir iespējama, ņemot vērā, ka dihroma'tjonu reducēšanās standartpotenciāls $E^0 = 1,33 \text{ V}$ (hlorīdjonu oksidēšanās potenciāls dots iepriekš).

$$2. E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+} | \text{H}^+} = 1.33 \text{ V}$$

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 = 1.36 \text{ V}$$

In standard conditions the reaction does not proceed.

It may only take place when concentrated hydrochloric acid is used.

Oksidēšanās-reducēšanās reakcijas plaši tiek pielietotas arī analītiskajā ķīmijā. Piemēram, Mazais Jānītis potenciometriski ar AgNO_3 šķīdumu titrēja maisījumu (šķīdumu), kas saturēja $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ un NaI . Titrēšanā izmantotā AgNO_3 šķīduma koncentrācija bija $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$. Kā indikatorelektrods tika izmantots sudraba elektrods. Pirmais ekvivalences punkts tika sasniegts, kad bija patērēti $10,0 \text{ cm}^3$ titranta, bet otrais ekvivalences punkts tika sasniegts, kad kopā bija izlietoti $20,0 \text{ cm}^3$ titranta.

5.5. Aprēķināt sudraba elektroda potenciālu katrā no ekvivalences punktiem. Zināms, ka $K_{sp}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 10^{-11}$ un $K_{sp}(\text{AgI}) = 10^{-18}$, un $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,799 \text{ V}$.

1) The first equivalence point corresponds to the precipitation of iodides : $[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{so}} = \sqrt{10^{-18}} = 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$ $E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0.059 \lg [\text{Ag}^+]$ $E = 0.799 + 0.059 \lg 10^{-9} = 0.327 \text{ V}$ The second equivalence point corresponds to the precipitation of $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ions $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ $(2x)^2 \cdot x = K_{so}$ $4x^3 = 10^{-11}$ $x = \sqrt[3]{10/4} \cdot \sqrt[3]{10^{-12}}$ $x = 1.3557 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ $[\text{Ag}^+] = 2 \cdot x = 2.714 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ $E = 0.749 + 0.059 \lg (2.714 \cdot 10^{-4}) = 0.589 \text{ V}$	
E (pirmajā ekvivalences punktā) = 0,327 V	E (otrajā ekvivalences punktā) = 0,589 V

Elektroķīmiskās analīzes metodes var izmantot arī analītiskajā ķīmijā k koncentrācijas noteikšanai. Viens no risinājumiem ir koncentrācijas noteikšanai izmantot kalibrēšanas grafiku, bet tā konstruēšanai ir nepieciešams pagatavot standartšķīdumu sēriju, kur standartšķīdumi pagatavoti maksimāli līdzīgi analizējamajam paraugam. Tomēr ne vienmēr izdodas pagatavot šādus standartšķīdumus, jo nav zināmi kādi piemaisījumi vēl ir analizējamajā paraugā. Šādā gadījumā izmanto standartpiedevu metodi saskaņā ar kuru paraugam pievienozināmu daudzumu (koncentrāciju) nosakāmās vielas. Šādā gadījumā izpildās sakarība, ka:

$$[A] / ([A] + [B]) = S_A / S_{A+B}$$

kur [A] – nosakāmās vielas koncentrācija paraugā, [B] – pievienotās vielas koncentrācija paraugā ņemot vērā atšķaidīšanos, S_A – analītiskais signāls no analizējamā parauga, S_{A+B} – analītiskais signāls no analizējamā parauga ar standartvielas piedevu.

Lai noteiktu Ca^{2+} jonu koncentrāciju šķīdumā izmantoja jonselektīvo elektrodu (elektroda potenciāls ir izsakāms kā $E = E^0 - 0,059 \cdot \lg[\text{Ca}^{2+}]$), kuram kā salīdzināšanas elektrods pieslēgts piesātināts kalomela elektrods (SCE). Analizējot 50,0 mL ūdens parauga galvaniskā elementa EDS rādījums bija 256,7 mV, bet pēc 1,00 mL 0,050 M CaCl_2 šķīduma pievienošanas paraugam rādījuma vērtība samazinājās līdz 244,1 mV.

5.6. Pieņemiet, ka jonselektīvā elektroda rādījumu neietekmē Zn^{2+} u.c. joni, kas iespējams, bija ūdens paraugā, un aprēķiniet Ca^{2+} jonu koncentrāciju analizējamajā ūdens paraugā.

31. The sample contains x moles of Ca^{+2} in 0.0500 L. By adding the standard $(0.00100 \text{ L}) \times (0.0500 \text{ M}) = 5.00 \times 10^{-5} \text{ mol}$ of Ca^{+2} were introduced into the sample. Thus the final solution contains $x + (5.00 \times 10^{-5}) \text{ mol}$ of Ca^{+2} . Writing the Nernst equation for the two solutions

$$E_1 = K - 0.05916 \log [\text{Ca}^{+2}] \quad (1)$$

$$E_2 = K - 0.05916 \log [\text{Ca}^{+2}] \quad (2)$$

and by substituting the values above

$$0.2567 = K - 0.05916 \log [x / 0.0500 \text{ M}] \quad (3)$$

$$0.2441 = K - 0.05916 \log [(x + 5.00 \times 10^{-5}) / 0.0510] \quad (4)$$

If equation 4) is subtracted to equation 3)

$$0.0126 = -0.05916 \log [(x / 0.0500) / (x + 5.00 \times 10^{-5}) / 0.0510]$$

$$(x / 0.0500) / [(x + 5.00 \times 10^{-5}) / 0.0510] = 0.162 \quad x = 7.51 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

The concentration of Ca^{+2} in the sample is

$$7.51 \times 10^{-5} \text{ mol} / 0.0500 \text{ L} = 1.50 \text{ mM}$$

5. uzdevums – Fotometrija

UV vai redzamās gaismas spektrometrija bieži tiek izmantota, lai noteiktu savienojumu koncentrācijas šķīdumos. Spektrometrijā tiek mērīta gaismas absorbcija šķīdumā pie noteikta viļņu garuma redzamās vai UV gaismas. Bugēra-Lamberta-Bēra likums nosaka, ka gaismas absorbcija ir tieši proporcionāla analizējamā savienojuma molārajai koncentrācijai, t.i., $A = \epsilon \cdot b \cdot c$, kur ϵ - molārais absorbcijas koeficients [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$] un b – kivetes biezums [cm], $A = \lg(I_0/I)$, kur I_0 – uz paraugu krītošās gaismas intensitāte, I – caur paraugu izgājušās gaismas intensitāte.

Kā jebkurai analīzes metodei, arī fotometrijai ir savas lietojamības robežas, kas izpaužas kā lielākā un mazākā savienojuma koncentrācija, ko ar šo metodi var noteikt. Piemēram, lai noteiktu dzelzs(II) jonustiekpievienots fenantrolīns (ferroīns), kas ar dzelzs(II) joniem veido košas krāsas komplekso savienojumu, kura absorbcijas maksimums ir $\lambda = 512 \text{ nm}$ un $\epsilon(512) = 10500 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

6.1. Aprēķināt mazāko ferroīna koncentrāciju, kuru var noteikt ar spektrometrijas metodi, ja izmanto 1 cm kivetī un mērījumus veic ar 512 nm gaismu. Lai varētu veikt mērījumus ir jābūt vismaz 2% atšķirībai starp krītošo un cauri izgājušo gaismu.

2% decrease in light intensity implies: $I/I_0 = 98/100$ and $A = -\lg 98/100 = 0.01$
This absorption corresponds with $0.01 = 10500 \times c_{\min} \times 1 \Rightarrow c_{\min} = 0.95 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

6.2. Aprēķināt lielāko ferroīna koncentrāciju, kuru var noteikt ar spektrometrijas metodi, ja izmanto 1 cm kivetī un mērījumus veic ar 512 nm gaismu. Lai varētu veikt mērījumus vismaz 2% gaismas ir jānokļūst detektorā.

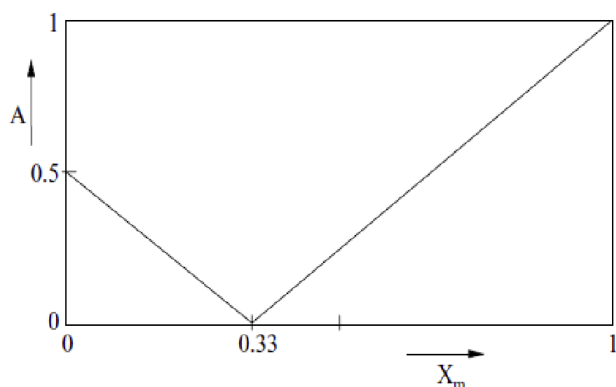
2% light throughput means that: $I/I_0 = 2/100$ and $A = \lg 100/2 = 2 - 0.3010 = 1.6990$
For ferroin this absorption at 512 nm corresponds with:
 $1.6990 = 10500 \times c_{\max} \times 1 \Rightarrow c_{\max} = 1.618 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Spektrometriju var izmantot, piemēram, komplekso savienojumu ML_n sastāva noteikšanai pēc Džoba metodes, pagatavojot šķīdumu sēriju, kurā tiek nodrošināta konstanta kompleksveidotāja M un ligandu L kopējā (summārā) koncentrācija, bet tiek mainīta koncentrāciju attiecība.

Analizējot kāda kompleksā savienojuma veidošanos tika konstruēts grafiks attēlojot šķīduma absorbciju atkarībā no kompleksveidotāja mola daļas šķīdumā. Kompleksveidotāja mola daļu aprēķina kā:

$$x_M = c_M / (c_M + c_L)$$

Ieguva šādu grafiku:



6.3. Nosakiet kompleksā savienojuma formulu, parādiet spriedumu/aprēķinu gaitu.

Minimum in curve at $x_M = 0.33$: $c_M = 0.33 c_M + 0.33 c_L$ or $0.67 c_M = 0.33 c_L$
 The composition of the complex is ML_2
 $n = 2$

6.4. Norādiet (atzīmējot ar X), kurš no komponentiem absorbē gaismu gadījumā ...

	M	L	ML_n
a) ja $x_M = 0$	X	-	-
b) ja $x_M = 1$	-	X	-

For $x_M = 0$: $c_M / c_M + c_L = 0$, $c_M = 0$ and $c_L = 1$

For $x_M = 1$: $c_M / c_M + c_L = 1$, $c_M = 1$ and $c_L = 0$

M and L both absorb and have an absorption of $A_M = 1.0$ and $A_L = 0.5$, respectively.

6.5. Aprēķiniet M un L molāro absorbcijas koeficientu attiecību:

$x_M = 0$, $c_L = 1$, $A_L = \epsilon_L c_L l$
 $x_M = 1$, $c_M = 1$, $A_M = \epsilon_M c_M l$
 l has the same value in both formulas, just as c_L and c_M , so that
 $\epsilon_L / \epsilon_M = A_L / A_M = 0.5 / 1$, thus $\epsilon_M = 2 \epsilon_L$
 $\epsilon(M) / \epsilon(L) = 2$

6.6. Aprēķiniet cik % no krītošās gaismas iziet cauri šķīdumam gadījumos, ja $x_M = 0$ un $x_M = 1$.

For $x_M = 0$ holds $0.5 = -\log I/I_0$, $I/I_0 = 0.32$ thus 32% has been transmitted

For $x_M = 1$ holds $1 = -\log I/I_0$, $I/I_0 = 0.1$ thus 10% has been transmitted

Spektrometriju var izmantot arī līdzsvara konstanšu noteikšanai. Citā eksperimentā pagatavoja trīs vājas organiskas skābes HA šķīdumus ar koncentrāciju $1,0 \cdot 10^{-4}$ M un šķīdumiem pievienoja attiecīgi (katram šķīdumam vienu reaģentu) buferšķīdumu ar $pH = 9,20$, sāļsskābes šķīdumu pārākumā, nātrija hidroksīda šķīdumu pārākumā.

Visiem šķīdumiem izmērīja gaismas absorbciju pie diviem viļņu garumiem. Iegūtie rezultāti ir parādīti tabulā:

HA šķīdums, kam pievienots	Absorbcija, $\lambda = 285$ nm	Absorbcija, $\lambda = 346$ nm
buferšķīdums, $pH = 9,20$	0,373	0,0981
$HCl_{(aq)}$	0,309	0
$NaOH_{(aq)}$	0,501	0,295

6.7. Aprēķiniet skābes HA disociācijas līdzsvara konstanti.

In HCl solution the whole of the weak acid is the form of HA, but in aqueous NaOH the dissociation is complete, thus it occurs solely in the form of A^- . In solution with pH = 9.2 the equilibrium state described by the equilibrium constant, K_a , is attained:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$pK_a = pH - \lg \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$\text{for } \lambda_1 = 285 \text{ nm } \epsilon_{HA} = 0.309/10^{-4}, \epsilon_{A^-} = 5010$$

$$\text{for } \lambda_2 = 346 \text{ nm } \epsilon_{A^-} = 2950$$

In the buffer solution:

$$\text{for } \lambda_1 \quad 3090c_{HA} + 5010c_{A^-} = 0.3730$$

$$\text{for } \lambda_2 \quad 0c_{HA} + 2950c_{A^-} = 0.0981$$

Hence:

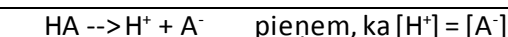
$$c_{A^-} = 0.333 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_{HA} = 0.668 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{and } pK_a = 9.2 - \lg(0.333/0.668) = 9.5$$

$$K_a = 3.16 \cdot 10^{-10}$$

6.8. Aprēķiniet skābes HA disociācijas pakāpi $1,0 \cdot 10^{-4}$ M šķīdumā, ja šķīdumam netiek pievienoti nekādi reaģenti. Ja nevarējāt izrēķināt līdzsvara konstanti, izmantojiet vērtību $pK_a = 8$ (tā nav pareizā atbilde uz iepriekšējo jautājumu).



$$I \quad c \quad 0 \quad 0$$

$$C \quad -x \quad +x \quad +x$$

$$E \quad c-x \quad x \quad x$$

$$x^2 / (c - x) = 10^{-9.5} \text{ vai } 10^{-8}$$

$$x^2 / (1 \cdot 10^{-4} - x) = 10^{-9.5} \text{ vai } 10^{-8}$$

$$x_a = 1.77 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$x_b = 9.95 \cdot 10^{-7} \text{ M (ja izmanto doto vērtību)}$$

Šeit gan ir piebilde, ka aprēķinātā $[H^+]$ jonu koncentrācija ir pārāk maza, lai konkrētā risināšanas metode būtu uzskatāma par pareizu, jo $[H^+] \sim 1 \cdot 10^{-7}$ M rodas arī ūdens autoprotolīzes rezultātā un tādējādi ietekmē skābes HA disociāciju. Korektai uzdevuma risināšanai būtu jā sastāda vienādojumu sistēma ar konstanšu izteismēm, masas bilances vienādojumu un lādiņa bilances vienādojumu un jāņem vērā gan disociācijas līdzsvars, gan ūdens autoprotolīzes līdzsvars. T.i. šajā gadījumā pieņēmums, ka $[H^+] = [A^-]$ ir ļoti aptuvs.

$$\alpha = x / 1 \cdot 10^{-4} = \dots$$

$$\alpha(a) = 0.177 \% \approx 0.2 \%$$

$$\text{vai } \alpha(b) = 0.995 \% \text{ (ja izmanto doto vērtību)} \approx 1 \%$$

Fotometriju var izmantot arī ķīmisko reakciju kinētikas pētījumiem. D-asparagīnoksīdāze ir flavoproteīnu oksidāze, kas atbilstoši Milānas universitātē veiktiem pētījumiem sastāv no divām formām koenzīma FAD un formas, kas satur 60H-FAD. Tā kā tikai enzīma forma ar koenzīmu FAD ir aktīva un katalizē reakcijas, tad ir svarīgi noteikt FAD koncentrāciju enzīmu maisījumā.

60H-FAD forma absorbē gaismu ar viļņu garumiem $\lambda = 610 \text{ nm}$ un $\lambda = 450 \text{ nm}$, pie tam molārais absorbcijas koeficients pie abiem viļņu garumiem ir vienāds, $\epsilon(60\text{H-FAD}) = 4900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Savukārt FAD absorbē gaismu tikai ar viļņu garumu $\lambda = 450 \text{ nm}$ un attiecīgais absorbcijas koeficients $\epsilon(\text{FAD}) = 11300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

6.9. Aprēķiniet FAD un 60H-FAD koncentrācijas šķīdumā, kuram ir šādas absorbcijas vērtības $A(450\text{nm}) = 0,18$ un $A(610\text{nm}) = 0,01$.

9. a). Concentration of 60H-FAD form as calculated from the given absorbance at 610 nm:

$$0.01/4900 = 2\text{mM}$$

Concentration of FAD form: $(0.18 - 0.01)/11300 = 1\text{mM}$, because at 450 nm 60H-FAD form has a $\epsilon =$

$$4900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ Total concentration of the enzyme} = 17\text{mM}$$

Enzimātisko reakciju ātrumu apraksta Mihaelisa - Mentenas vienādojums

$v = v_{\max} \cdot [S] / (K_M + [S])$, kur v - reakcijas ātrums, $v_{\max}$ – maksimālais reakcijas ātrums pie attiecīgas enzīma koncentrācijas, $[S]$ - substrāta koncentrācija, K_M – Mihaelisa konstante.

Lai noteiktu Mihaelisa konstanti Mazais Jānītis veica mērījumus attēlojot gaismas absorbciju atkarībā no laika. Lai noteiktu ātrumu viņš šim grafikam novilkā pieskares uzzīmētajam grafikam un noteica, gadījumā, ja:

- $[S] = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, tad $v = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$
- $[S] = 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, tad $v = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$

6.10. Noteikt kāda ir reakcijas pakāpe, ja $[S] \ll K_M$: 1

6.11. Noteikt kāda ir reakcijas pakāpe, ja $K_M \ll [S]$: 0

6.12. Aprēķiniet Mihaelisa konstantes K_M vērtību Mazā Jānīša veiktajā eksperimentā.

$$v = v_{\max} \cdot S / (K_M + S), \text{ nosaucam } K_M \text{ par } x \text{ un } v_{\max} \text{ par } y.$$

$$v = y \cdot S / (x + S)$$

$$1/v = x/Sy + 1/y$$

$$1/1e-4 = x/(5e-4 \cdot y) - 1/y$$

$$1/2.3e-4 = x/(8e-4 \cdot y) - 1/y$$

$$x = K_M = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

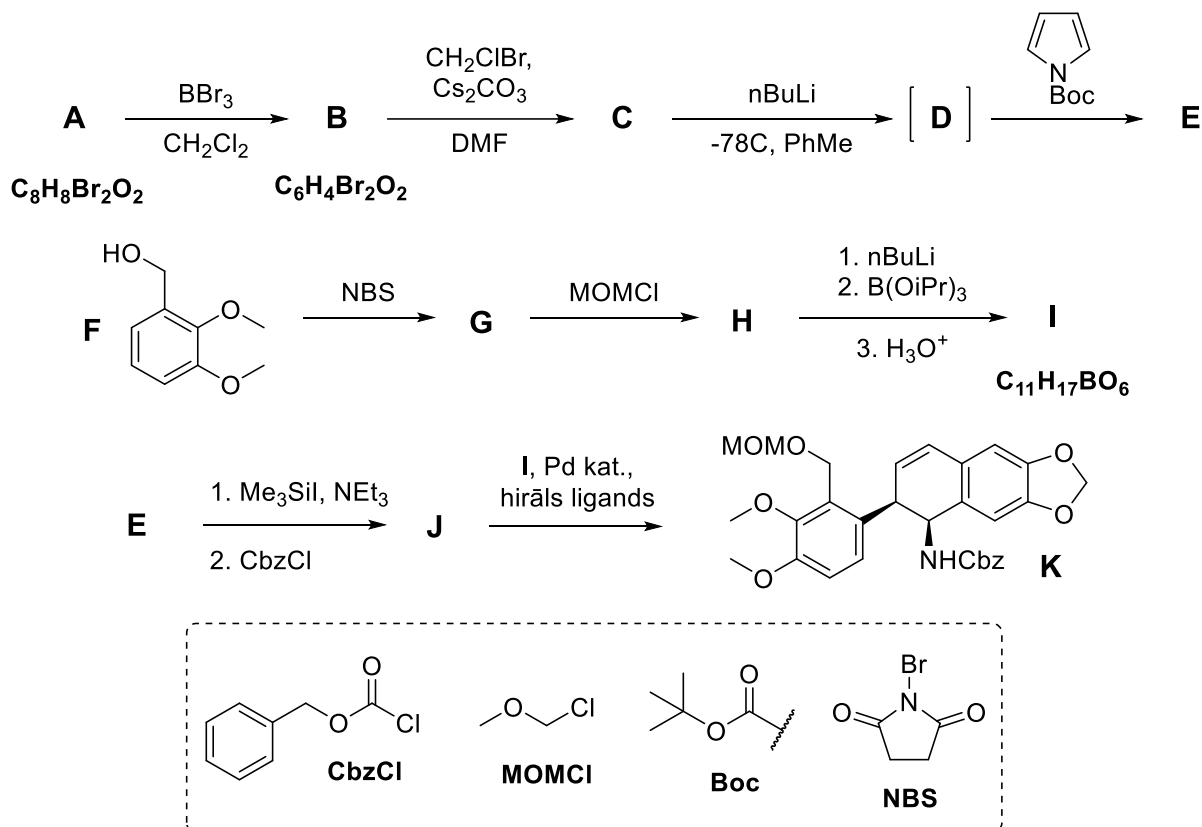
$$K_M = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

6. uzdevums – Homohelidonīna totālā sintēze (15%)

6. uzdevums (15%)	Jautājums	1	2	3	4	Kopā
	Punkti	27	15	4	2	48
	Rezultāts					

Homohelidonīns ir dabasviela, kurš uzrāda potenciālu kā pretvēža zāles. Šajā uzdevumā tiks apskatīta šī savienojuma 2006. gadā publicētā enantioselektīva totālā sintēze. Sintēzes pirmajā daļā tiek sintezēti būvbloki **J** un **I**, kuri reakcijā ar hirālu pallādijs katalizatoru veido savienojumu **K**.

- Savienojums **D** ir nestabila, ļoti reaģētspējīga daļiņa, kura veidojoties, uzreiz iesaistās reakcijā ar N-Boc-pirrolu.
- Savienojuma **A** bruto formula – $C_8H_8Br_2O_2$, **B** – $C_6H_4Br_2O_2$, **I** – $C_{11}H_{17}BO_6$
- Savienojumu **A** un **B** 1H KMR spektri doti zem shēmas.



A: 1H KMR 7.06 (s, 2H), 3.86 (s, 6H)

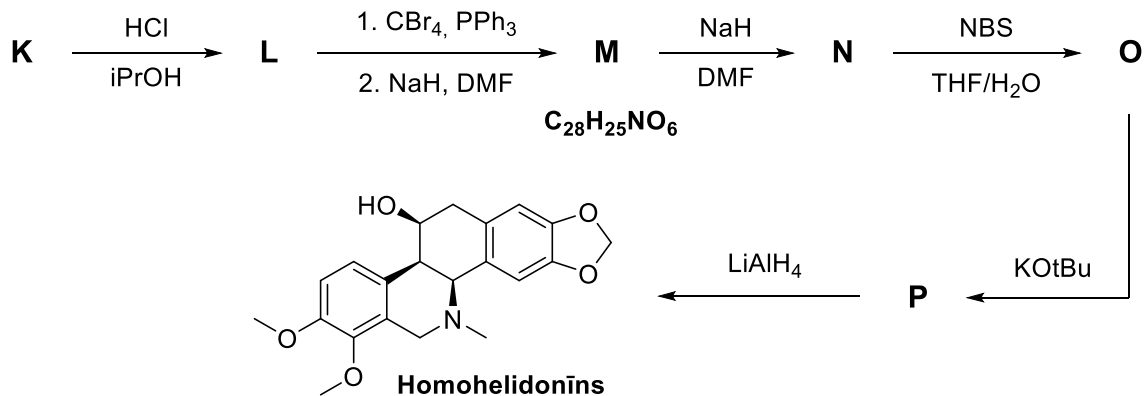
B: 1H KMR 7.14 (s, 2H), 5.29 (s, 2H)

1. Nosaki savienojumu **A – E, G – J** struktūras.

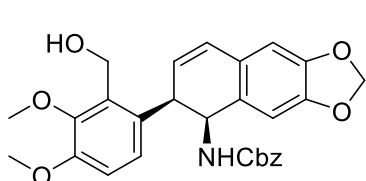
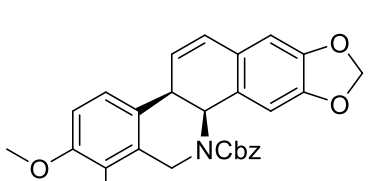
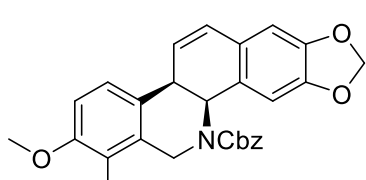
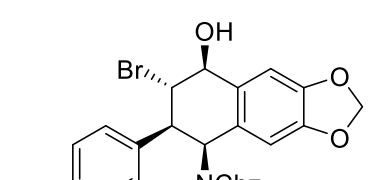
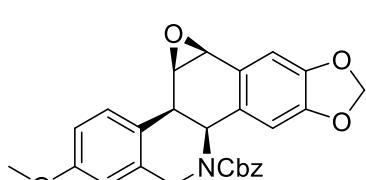
A 	B
C 	D
E 	G
H 	I
J 	<i>Vieta labojumiem</i>

Sintēzes otrajā daļā **K** 7 soļos tiek pārstrādāts par **Homohelidonīnu**.

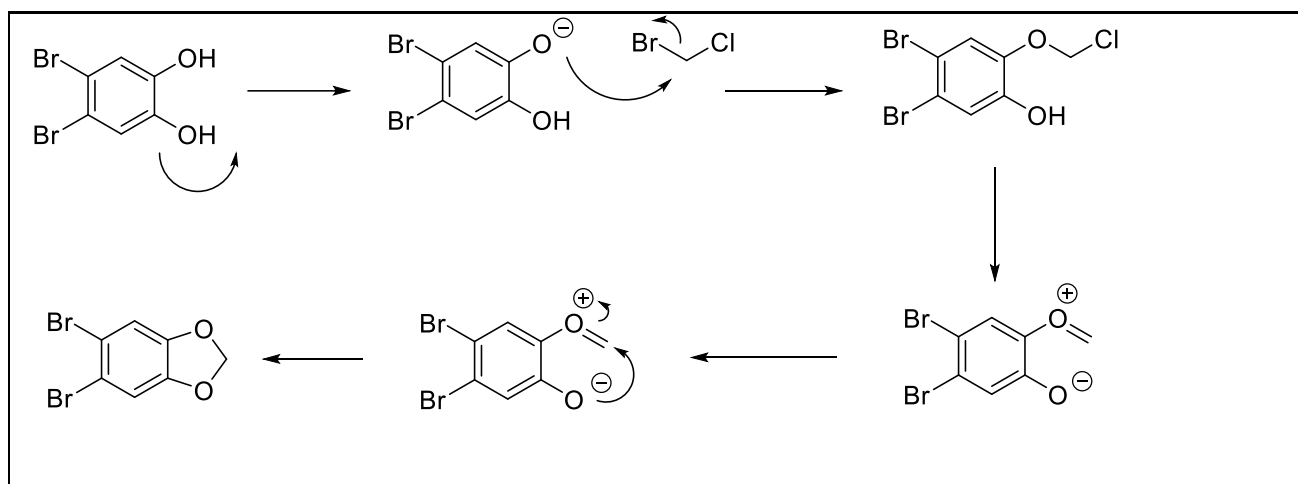
- Savienojuma **M** bruto formula – $C_{28}H_{25}NO_6$



2. Nosaki savienojumu **L – P** struktūras, skaidri norādot stereoķīmiju.

L 	M 
N 	O 
P 	<i>Vieta labojumiem</i>

3. Uzzīmē mehānismu reakcijai **B** uz **C**.



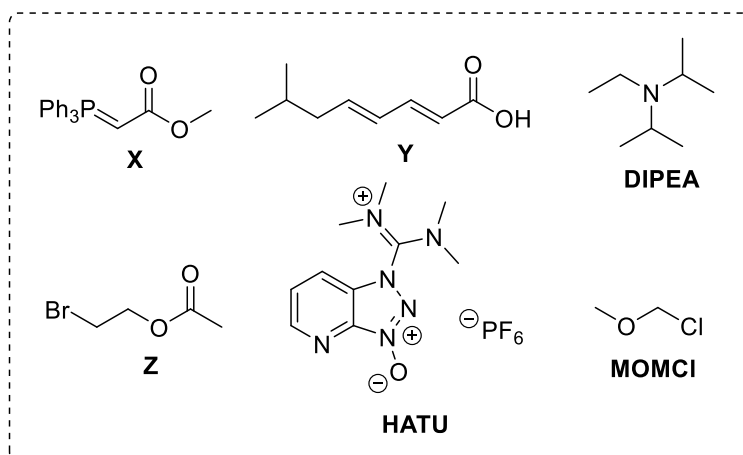
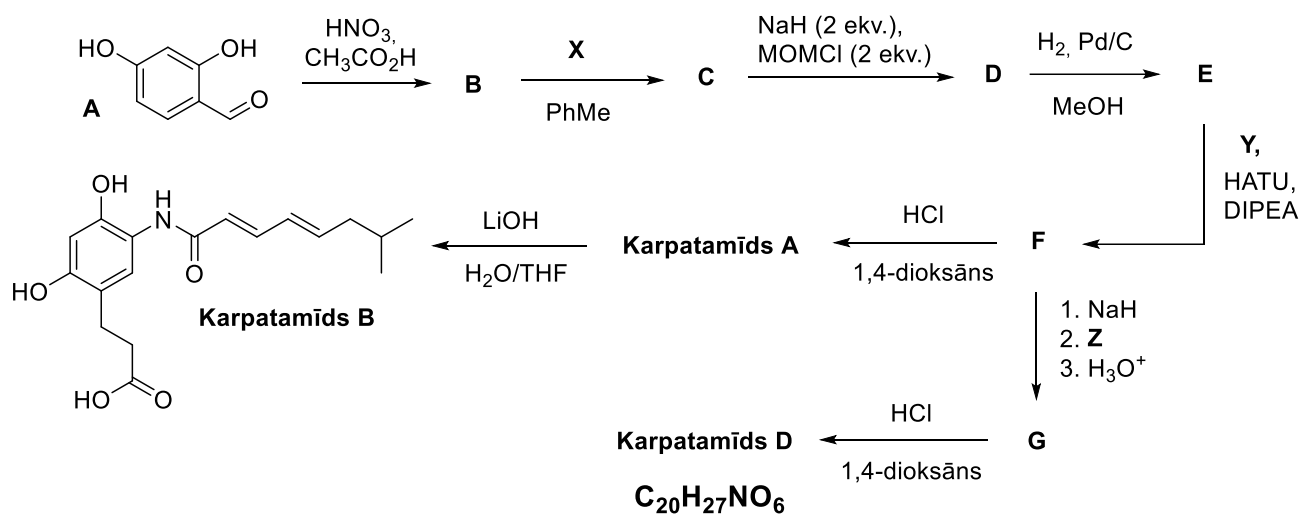
4. Savienojuma **K** veidošanās stadijā reakcijas ee (enantiomērais pārkums) ir 99%.
Nosaki reakcijā veidojošos enantiomēru attiecību.

$$x - (100 - x) = 99 \quad x = 99.5 \quad \rightarrow 99.5:0.5$$

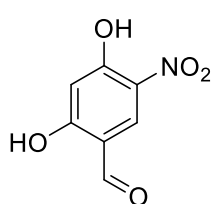
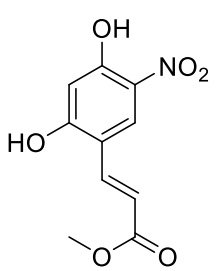
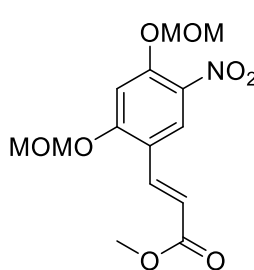
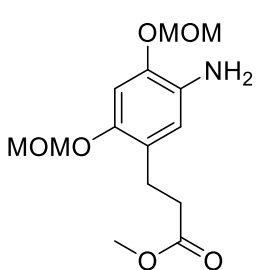
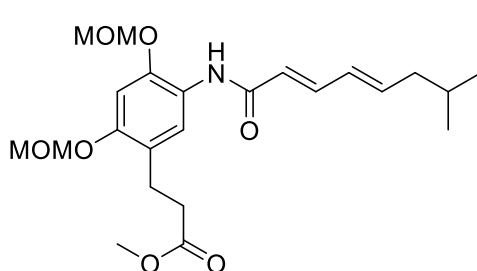
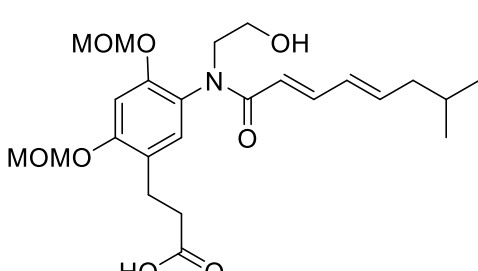
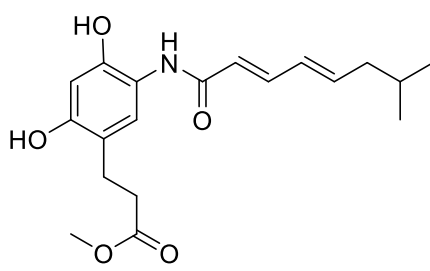
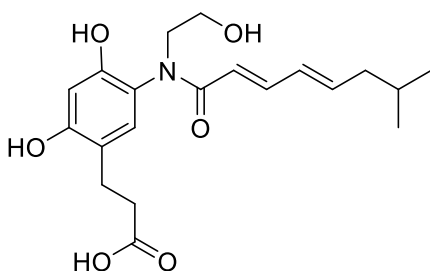
7. uzdevums – Karpatamīdi (12%)

7. uzdevums (12%)	Jautājums	1	2	3	4	Summa
	Punkti	24	5	4	14	47
	Rezultāts					

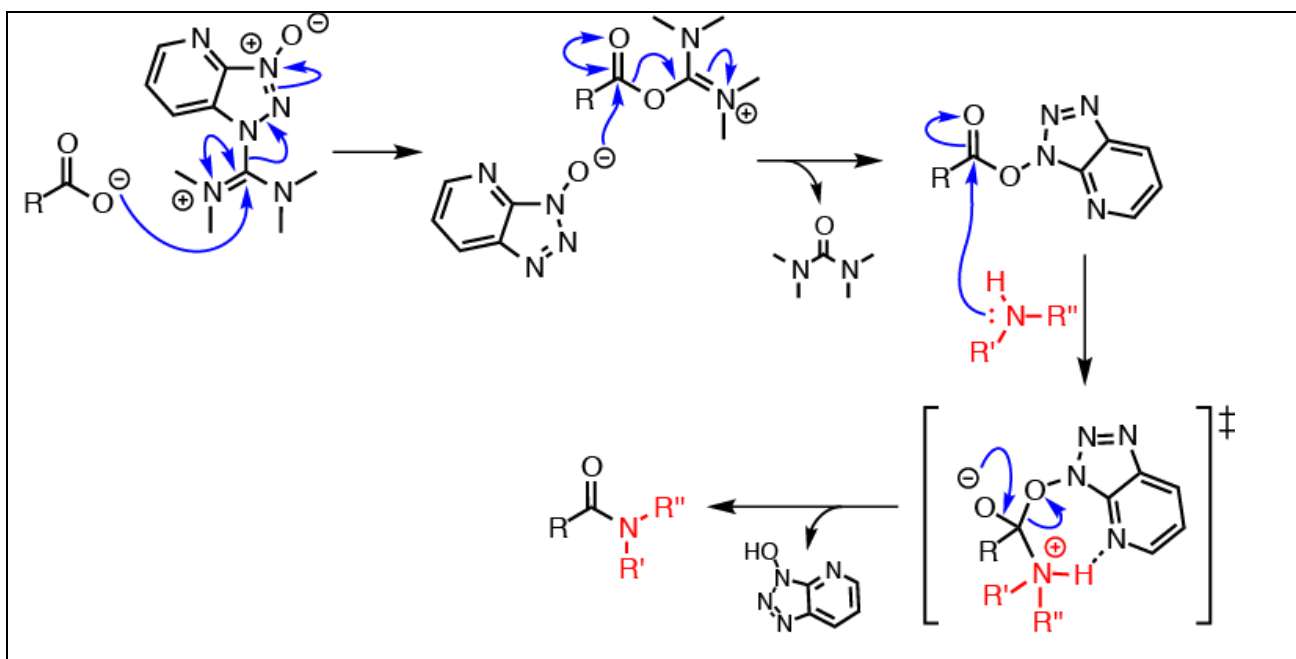
Karpatamīdi ir dabasvielu grupa, kuri uzrāda pretvēža aktivitāti pret plaušu vēža šūnām. Šajā uzdevumā tiks aplūkots dažs šo savienojumu viena no sintēzes shēmām, kā arī pašu izejvielu sintēze.



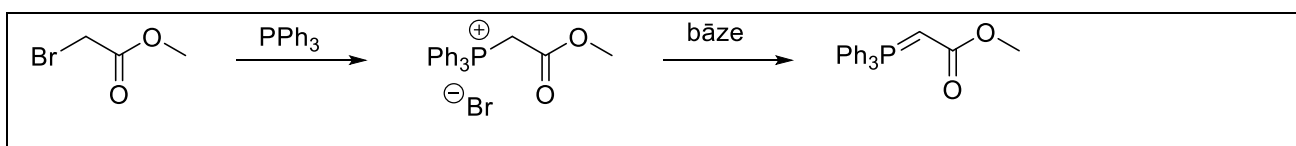
1. Nosaki savienojumu **B – G** un **Karpatamīdu A un D** struktūras.

B 	C 
D 	E 
F 	G 
Karpatamīds A 	Karpatamīds D 

2. Uzzīmējiet mehānismu reakcijai **E** uz **F**. Izmantojiet apzīmējumus vai saīsinājumus.



3. Piedāvājiēt reaģenta **X** sintēzes apstākļus/reaģentus.

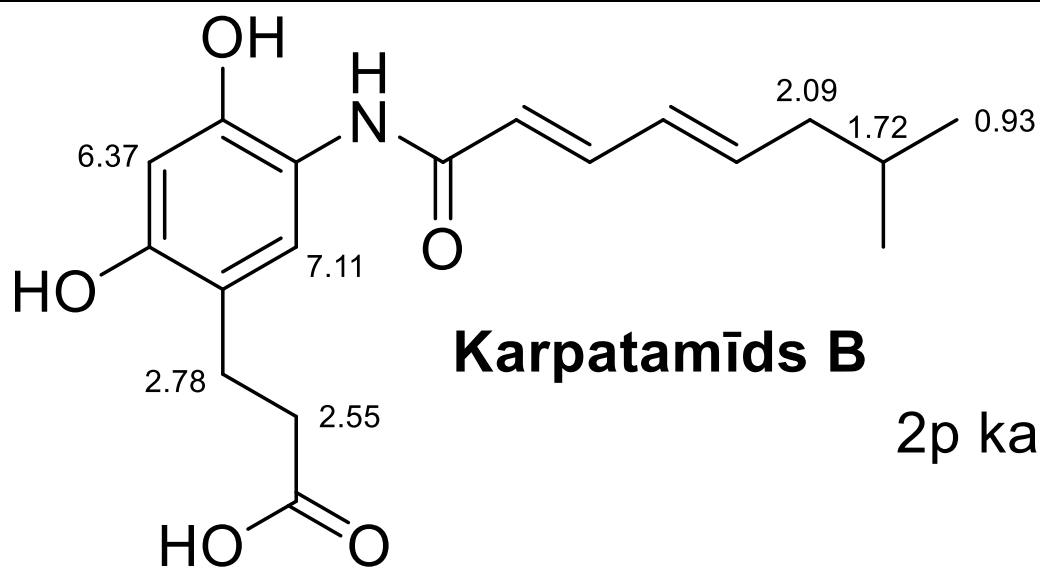


Zemāk dots Karpatamīda B 1H KMR spektra atšifrējums:

¹H KMR (600 MHz, CD₃OD): 7.25 (dd, 1H, J=14.8, 10.9 Hz), 7.11 (s, 1H), 6.37 (s, 1H), 6.26 (dd, 1H, J=14.9, 10.9 Hz), 6.16 (d, 1H, J=14.7 Hz), 6.15 (dt, 1H, J=14.7, 7.1 Hz), 2.78 (t, 2H, J=7.6 Hz), 2.55 (t, 2H, J=7.6 Hz), 2.09 (t, 2H, J=7.1 Hz), 1.72 (m, 1H), 0.93 (d, 6H, J=6.7 Hz).

4. Atzīmē pie **Karpatamīda B** struktūras, kuriem protoniem atbilst norādītās ķīmiskās nobīdes.

- a) 2.78 (t, 2H, J=7.6 Hz)
- b) 2.55 (t, 2H, J=7.6 Hz)
- c) 2.09 (t, 2H, J=7.1 Hz)
- d) 0.93 (d, 6H, J=6.7 Hz).
- e) 1.72 (m, 1H)
- f) 7.11 (s, 1H)
- g) 6.37 (s, 1H)



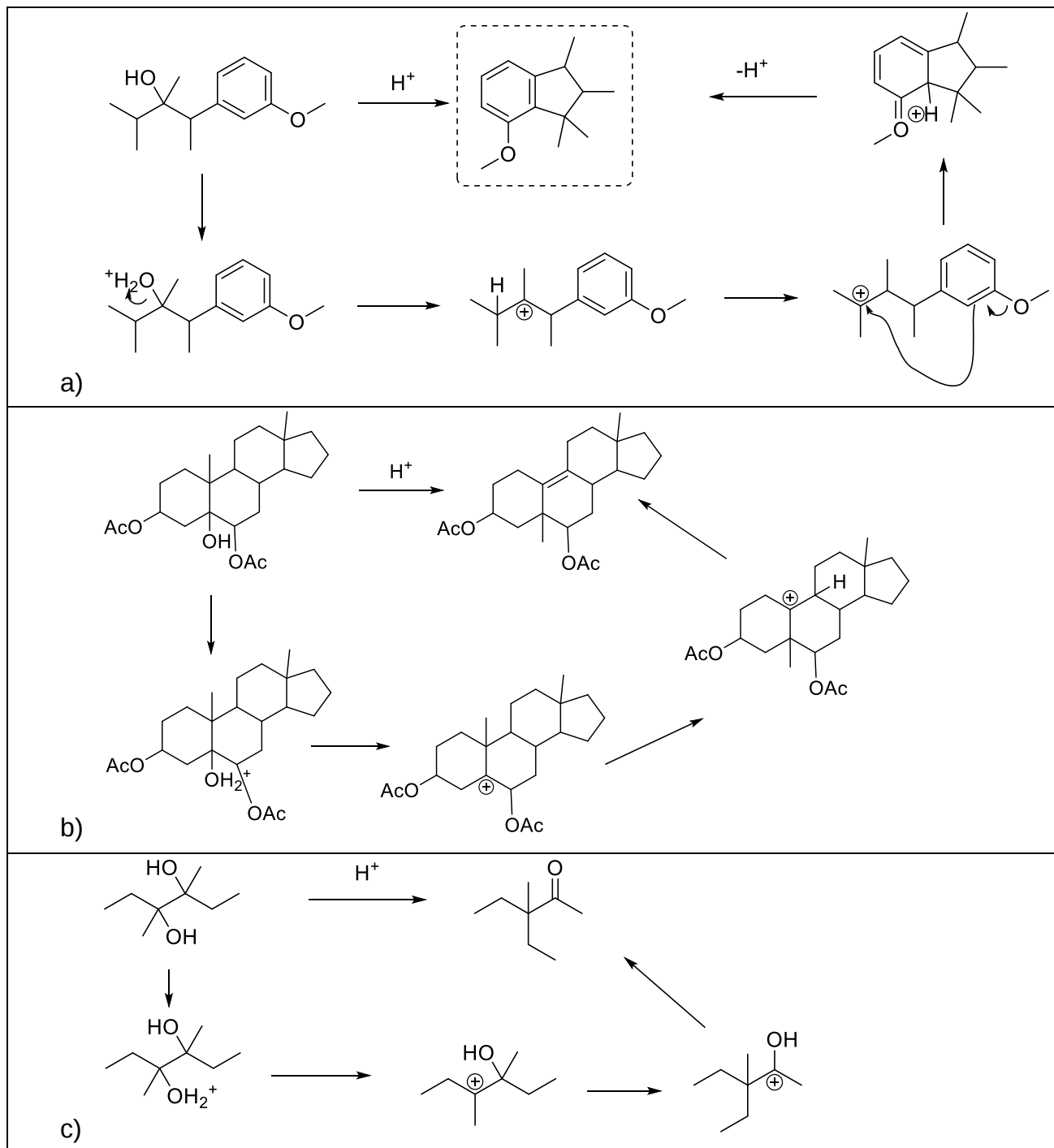
Karpatamīds B

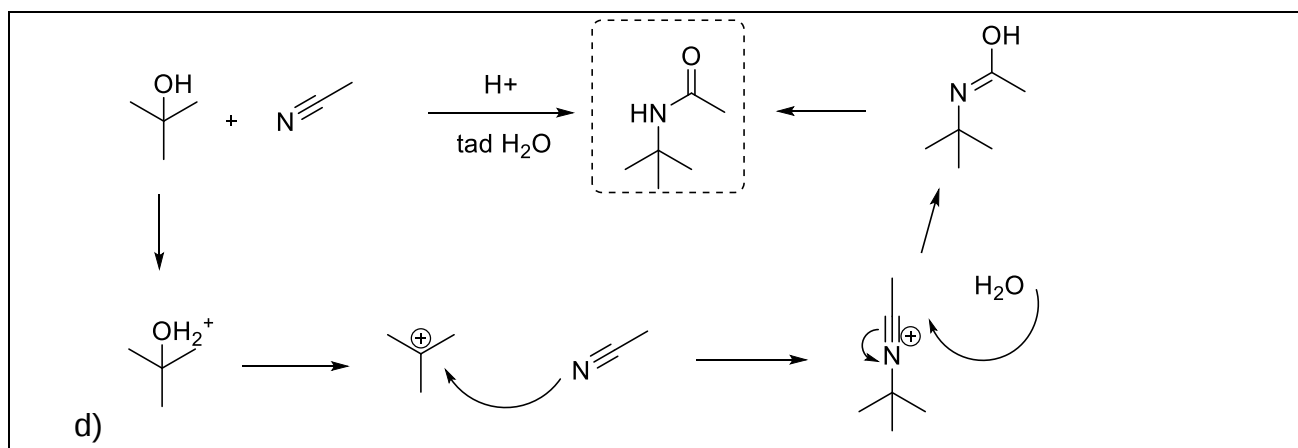
2p katrs

8. uzdevums – Karbkatjoni un KMR (10%)

8. uzdevums (10%)	Jautājums	1	2	Summa
	Punkti	20	15	35
	Rezultāts			

1. Zemāk esošajām reakcijām uzzīmējiet reakciju mehānismus. Visās šajās reakcijās veidojas karbkatjoni.



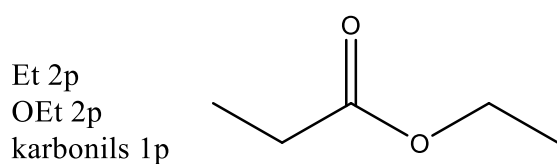


2. Zemāk dotajiem savienojumiem pēc ¹H un ¹³C KMR datiem nosaki un uzzīmē struktūru.

a) C₅H₁₀O₂

¹H KMR (400 MHz, CDCl₃): 4.13 (q, 2H), 2.32 (q, 2H), 1.26 (t, 3H), 1.14 (t, 3H)

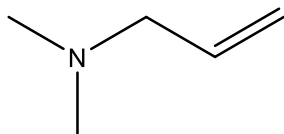
¹³C KMR (100 MHz, CDCl₃): 174.4, 60.3, 27.7, 14.3, 9.2



b) C₅H₁₁N

¹H KMR (300 MHz, CDCl₃): 5.83 (td, 1H, J=17.3, 9.7, 6.4 Hz), 5.14 (td, 1H, J=17.3, 1.1 Hz), 5.10 (dt, 1H, J=9.7, 1.1 Hz), 2.91 (ddd, 2H, J=6.4, 1.1, 1.1 Hz), 2.22 (s, 6H)

¹³C KMR (75 MHz, CDCl₃): 136.0, 117.3, 63.0, 45.2

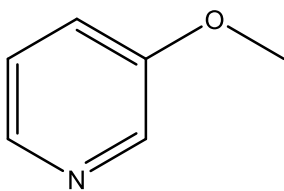


termināls alkēns 2p
allil ch2 1p
N dimetil 1p
amīns 1p

c) C₆H₇NO

¹H KMR (400 MHz, CDCl₃): 8.29 (dd, 1H, J=1.5, 0.4 Hz), 8.18 (ddd, 1H, J=7.5, 1.5, 0.4 Hz), 7.34 (ddd, 1H, J=7.5, 1.5, 1.5 Hz), 7.33 (dd, 1H, J=7.5, 7.5 Hz), 3.83 (s, 3H)

¹³C KMR (100 MHz, CDCl₃): 155.2, 141.2, 137.7, 122.9, 120.0, 55.8



aromātika 1p
piridīns 1p
meta aizvietots 1p
Me 1p
ēteris 1p