

8.3.2.1./16/I/002

NACIONĀLA UN STARPTAUTISKA MĒROGA PASĀKUMU ĪSTENOŠANA IZGLĪTOJAMO TALANTU  
ATTĪSTĪBAI

Vārds, Uzvārds, Skola:

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.

**ĶĪMIJAS 63. OLIMPIĀDES**

**VALSTS POSMA 12. KLASES UZDEVUMI**

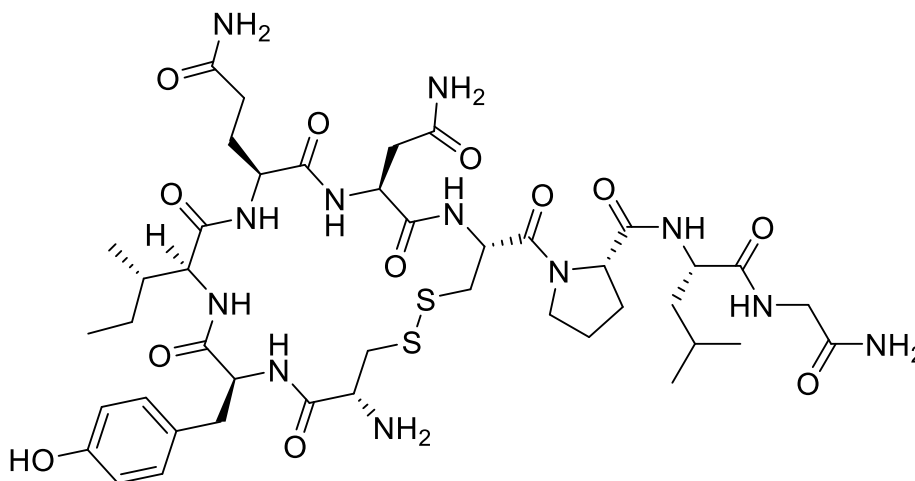
**Kopā: 93 punkti**

**1. uzdevums**

**Jūtu ķīmija**

**7 punkti**

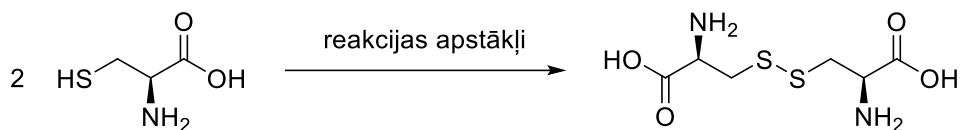
Oksitocīns ir peptīdisks hormons, kurš bieži tiek saukts par “mīlestības hormonu”, jo tas iesaistīts sociālās saiknes veidošanā, reprodukcijā, dzemdībās un periodā pēc dzemdībām. Sintētisku oksitocīnu dažkārt lieto kā zāles dzemdību procesu uzlabošanai. Oksitocīna struktūra ir parādīta attēlā zemāk.



1. Nosaki, cik stereocentru (hirālo atomu) ir oksitocīna molekulā. (1 punkts)

2. Nosaki, no cik aminoskābēm sastāv oksitocīns. (1 punkts)

Lielākā daļa reakciju oksitocīna sintēzē ir amīdsaites veidošanas reakcijas starp aminoskābēm. Izņēmums ir disulfīda tiltiņa (-S-S-) sintēze no diviem cisteīna atlikumiem. Attēlā zemāk ir parādīta līdzīga reakcija, kurā divas cisteīna molekulas reaģē, izveidojot cisteīna disulfīdu:



3. No dotajiem apstākļiem izvēlies, ar kuriem iespējams veikt disulfīda sintēzi (viena vai vairākas pareizas atbildes). (1 punkts)

- H<sub>2</sub>, Pd/C
- Toluols, karsēšana
- 1 M HCl ūdens šķīdums
- O<sub>2</sub>, NaOH
- Etiķskābe, etanols
- CH<sub>3</sub>Br, NaH

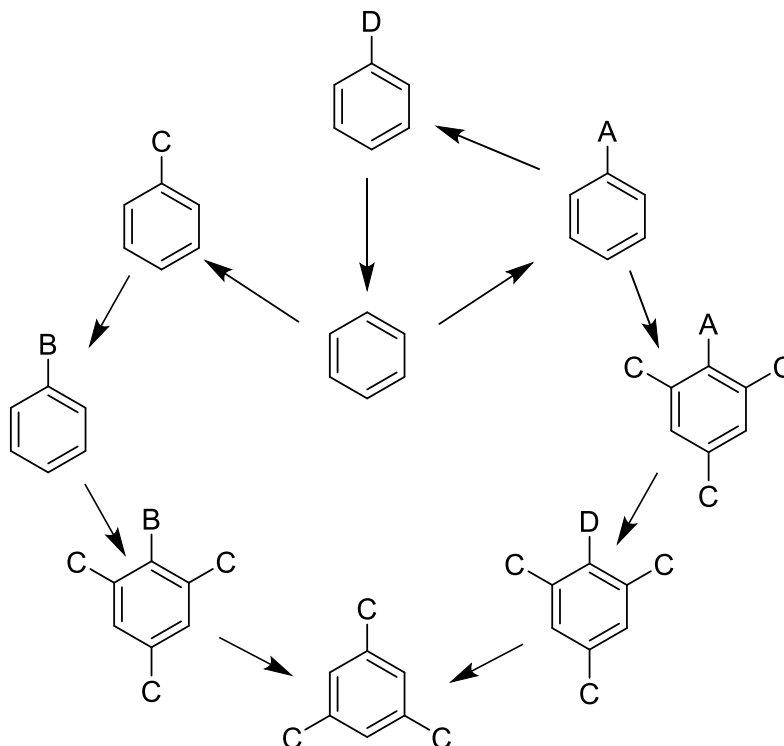
Oksitocīns reaģē gan ar skābēm, gan bāzēm, veidojot jonus.

4. Uzzīmē, kādi joni veidojas, oksitocīnam reaģējot ar a) HCl un b) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. *Nezīmē visu struktūru, bet tikai fragmentu, kurš izmainās.* (4 punkti)

a)	b)
----	----

**2. uzdevums****Viens gredzens, lai pārvaldītu visus****16 punkti**

Tev dota šāda ķīmisko pārvērtību virkne, kurā **A – D** apzīmē kādu funkcionālo grupu.



1. Atšifrē funkcionālās grupas **A – D**! (4 p)

<b>A =</b>	<b>B =</b>	<b>C =</b>	<b>D =</b>
------------	------------	------------	------------

2. No piedāvātajiem variantiem, izvēlieties piemērotus reaģentus un/vai apstākļus pārvērtību īstenošanai un norādiet attiecīgo burtu ( a), b), c)... ) virš bultas augstāk dotajā shēmā! Vienu un to pašu reaģentu iespējams izmantot vairākkārt. (10 p.)

a. 1)  $\text{NaNO}_2, \text{H}^+$ ; 2)  $\text{H}_3\text{PO}_2$

f. 1)  $\text{NaOH}, \text{CO}_2, \text{spiediens}$  2)  $\text{H}^+$ ;

b. karsēšana

g.  $\text{CH}_3\text{Br}, \text{AlBr}_3$

c.  $\text{CH}_3\text{COCl}, \text{FeCl}_3$

h.  $\text{Zn}, \text{HCl}$

d.  $\text{KMnO}_4, \text{H}^+$

i.  $\text{Br}_2$

e.  $\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$

j.  $\text{H}_2, \text{katalizators}$

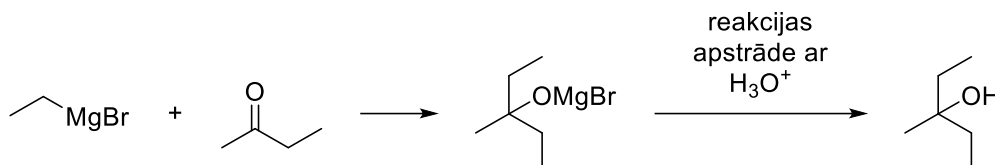
3. Izvēlieties vienu reaģentu un/vai apstākļu variantu ( a), b), c)... ) , ko tu neizmantoji shēmā, un uzraksti produktu, ko iegūsi šo reakciju veicot ar benzolu! Nosauc iegūto produktu! (2 p.)



**3. uzdevums****Inertā titrēšana****8 punkti**

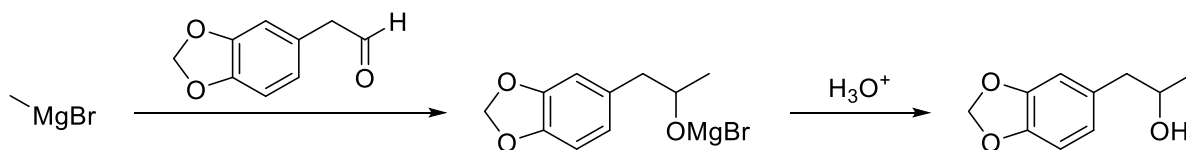
Parasti titrēšanu veic ar bireti, Mora pipeti un visiem pārējiem klasiskajā titrēšanā nepieciešamajiem instrumentiem, bet tiem ir liels trūkums - tie nav hermētiski noslēdzami. Bet ko darīt, ja jātitrē viela, kas reaģē ar kādu no gaisa sastāvdaļām?

Šajā uzdevumā apskatīsim vienu no metālorganisko savienojumu grupām – Grinjāra reaģentus. Šos reaģentus vispārīgā formulā var aprakstīt kā R-MgX, kur R ir oglekļa ķēde vai arēns un X ir kāds halogēns. Šie reaģenti ir stipras bāzes un ļoti labi nukleofili, piemēram, reakcijās ar karbonilgrupām (1. attēlā).



1.att. Etilmagnija bromīda reakcija ar butanonu, kā piemērs Grinjāra reakcijai.

Vienkāršākais Grinjāra reaģentu iegūšanas veids ir tiešā reakcijā starp alkil vai aril halīdu un magniju karsējot. Šī reakcija ir jāveic inertā atmosfērā, lai nenotiktu Grinjāra reaģenta sadalīšanās. Laboratorijā veicamajai sintēzei (2. attēlā) bija nepieciešams sintezēt Grinjāra reaģentu - metilmagnija bromīdu. Reaģents tika iegūts, suspendējot magnija skaidiņas dietilēterī un tām pievienojot metilbromīdu.



2.att. Laboratorijā veicamā sintēze, kurai nepieciešams metilmagnija bromīds.

Lai veiksmīgi varētu veikt nepieciešamo reakciju, vispirms jānoskaidro iegūtā Grinjāra reaģenta koncentrācija. To var izdarīt, Grinjāra reaģentu titrējot.

Titrēšanu veica sekojoši: 1 mililitrā sausa dietilētera izšķīdināja 86,42 mg joda, šķīdumam iekrāsojoties tumši sarkanīgam. Šim šķīdumam lēnām ar graduētu šļirci pievienoja metilmagnija bromīda šķīdumu ēterī līdz brīdim, kad viss jods bija atkrāsojies, patērējot 0,40 mL ar oriģinālo Grinjāra reaģenta šķīdumu. Notikušajā reakcijā tika iegūti divi neorganiski sāļi **A** un **B**, kā arī viens organisks produkts **C**. **B** molmasa ir par 94 g/mol lielāka nekā **A** molmasa, savukārt savienojums **C** ir tetraedrisks un tajā oglekļa masas daļa ir 8,45%.

1. Atšifrē savienojumus **A**, **B** un **C**!

(3 p.)

2. Uzraksti titrēšanas gaitā notikušās reakcijas vienādojumu!

(1 p.)

3. Kāda bija izmantotā Grinjāra reaģenta koncentrācija? Parādi aprēķinu gaitu! (1 p.)

Iegūtais Grinjāra reaģents tiek izmantots, saskaņā ar shēmu 2. attēlā. Reakcijā izmantoja 0,028 mmol aldehīda.

4. Aprēķini, cik mL iegūtā Grinjāra reaģenta jāizmanto reakcijā, ja tas ar aldehīdu reaģē attiecībā 1:1. (1 p.)

5. Kā jau minēts iepriekš, tad, strādājot ar Grinjāra reaģentiem, tas ir jādara inertas gāzes atmosfērā. Mini vienu piemēru gāzei, kuras atmosfērā varētu droši strādāt ar šiem reaģentiem! (1 p.)

6. Pamato ar reakcijas vienādojumu, kāpēc Grinjāra reaģenti nav stabili ūdens vidē! (1 p.)

**4. uzdevums****Sašķidrini metālus!****12 punkti**

Laboratorijā tika atrasts kāds paraugs, kas bija divu periodiskajā sistēmā vienā periodā gandrīz blakus esošu metālu **A** un **B** sakausējums, kuru izmanto jutīgu elektronisko iekārtu ekranēšanai pret magnētisko lauku. Veica šo metālu atdalīšanu. Paraugu ar masu 2,59 g sākumā sasmalcināja smalkā pulverī, tad to pārnesa augstspiediena reaktorā ar tilpumu 1,00 litrs. Reaktoru noslēdza un tajā ievadīja tīru oglekļa monoksīdu, tā lai tā spiediens reaktora iekšienē pirms reakcijas 120 °C temperatūrā būtu 5,00 bāri. Reakcijas laikā uzturēja 120 °C temperatūru. Reakcijā izreaģēja **A** un viss reaktorā iepildītais oglekļa monoksīds, un radās gāzveida savienojums **X**. Pēc reakcijas samazināja temperatūru un no reaktora izdalīja **X** kā bezkrāsainu šķidrumu. **X** ir kompleksais savienojums ar vienu centrālo atomu, un tajā metāla **A** masas daļa ir 34,39%.

Tālāk reaktoru atkārtoti noslēdza un tajā iepildīja oglekļa monoksīdu tā, lai tā spiediens reaktora iekšienē pirms reakcijas 190 °C temperatūrā būtu 200,0 bāri. Reakcijas laikā uzturēja 190 °C temperatūru. Reakcijā izreaģēja **B** un radās gāzveida savienojums **Y**, un spiediens reaktorā samazinājās līdz 199,05 bar. Pēc reakcijas samazināja temperatūru un no reaktora izdalīja **Y** kā salmu krāsas šķidrumu. Arī **Y** ir kompleksais savienojums ar vienu centrālo atomu, un tajā metāla **B** masas daļa ir 28,51%.

Var atzīmēt, ka reakcijas, kurās rodas **X** un **Y** formāli nav oksidēšanās – reducēšanās reakcijas. Izkarsējot savienojumus **X** un **Y**, var iegūt ļoti tīrus metālus **A** un **B**.

1. Kāpēc metālu sakausējuma paraugs pirms reakcijas tika sasmalcināts? (1 p.)

2. Nosaki, kas ir metāli **A** un **B**, un kas – savienojumi **X** un **Y**! (4 p.)

3. Nosaki, kāds ir analizētā **A** un **B** sakausējuma sastāvs masas daļās! (2 p.)

4. Kāda ir metālu **A** un **B** oksidēšanās pakāpe savienojumos **X** un **Y**? (1 p.)

5. Uzskatāmi attēlo **X** un **Y** telpisko uzbūvi. (1 p.)

6. Uzzīmē oglekļa monoksīda Luisa struktūrformulu. Nosaki, starp kādiem atomiem un kā veidojas donor-akceptor saite, veidojoties kompleksajiem savienojumiem **X** un **Y**. (2 p.)

7. Aprēķini, kāds bija spiediens reaktorā pēc **X** iegūšanas 120 °C temperatūrā! (1 p.)

**5. uzdevums**

**Viss ir līdzsvarā**

**9 punkti**

Līdzsvara konstante ūdeņraža reakcijai ar jodu pie 600°C ir 70,0.

1. Uzraksti norādīto līdzsvara reakciju. (1 punkts)

2. Aprēķini, cik daudz joda (%) ir izreaģējis, reakcijai sasniedzot līdzsvaru, ja izejvielas tiek sajauktas pie 600°C attiecībā

- a) 1 : 1  
b) 2 : 1 (ūdeņraža divreiz vairāk kā joda) (4 punkti)

a)

b)



3. Aprēķini, cik molu ūdeņraža jāsajauc ar vienu molu joda, lai 99% no joda izreaģētu, līdz reakcijas līdzsvars ir iestājies (pie 600°C)? (2 punkti)

Jodūdeņraža sintēzē parasti gan ūdeņraža vietā tiek izmantots hidrazīns  $N_2H_4$ . Šādā līdzsvara reakcijā veidojas vēl kāda gāze.

4. Uzraksti minēto reakcijas vienādojumu. (1 punkts)

5. Uzzīmē hidrazīna struktūru, norādot nedalītos elektronu pārus. (1 punkts)

**6. uzdevums**

**Biomolekulas medibas**

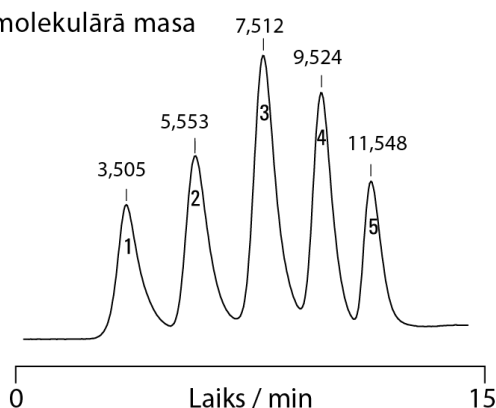
**14 punkti**

Pēteris vēlējas raksturot kādu tikko izdalītu proteīnu. Aplūkosim dažus no rezultātiem, kurus viņš ieguva:

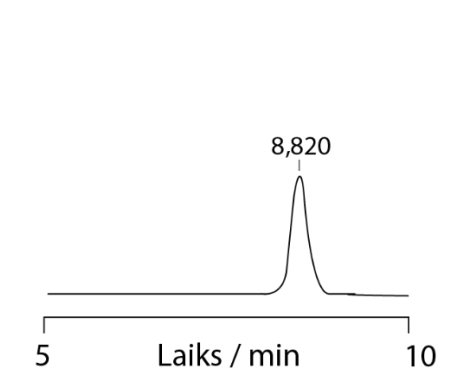
Proteīna molekulmasas noteikšanai viņš nolēma izmantot gēla caurlaidības hromatogrāfiju, kur izdalīšanās laiks (min) hromatogrāfiskajā kolonnā ir lineāri saistīts ar molekulāras masas decimālogaritmu. Šai metodē sākotnēji veica standarta analīzi, kurā ietilpst vairāki proteīnu paraugi ar zināmu molekulāro masu, un tad veica pētāmā proteīna parauga analīzi. Analizēja 5 standartu maisījumu ar dažādu molekulāro masu, ieguva zemāk pa kreisi doto hromatogrammu, kurā parādīta katram signālam atbilstošā molekulārā masa (kreisajā malā) un izdalīšanās laiks (virs signāla).

Signālam atbilstošā molekulārā masa

- 5. 542 490
- 4. 110 110
- 3. 22 560
- 2. 4 820
- 1. 960



Standartu maisījuma hromatogramma



Proteīna parauga hromatogramma

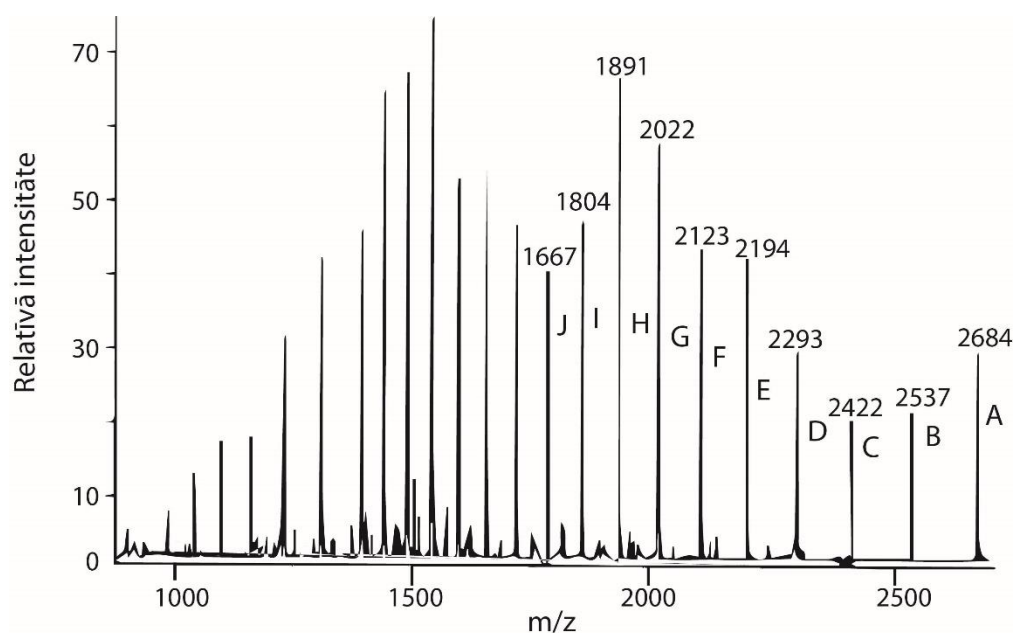
1. Izmanto doto informāciju un nosaki proteīna molekulāro masu (g/mol). (3 p.)

Tāpat Pēteris šo proteīnu šķīdināja etanolā un mērīja iegūtā šķīduma osmotisko spiedienu  $\pi$ . Šķīdumu pagatavoja, ņemot 1,34 mg proteīna un šķīdinot etanolā, līdz tā tilpums sasniedza 5,00 mL. Šķīduma osmotiskais spiediens 25,0 °C temperatūrā bija 0,126 kPa. Arī no šiem datiem Pēteris aprēķināja molekulāro masu, un secināja, ka šajā šķīdumā proteīns bija zaudējis savu ceturto struktūru, sadaloties individuālās polipeptīdu ķēdēs.

2. Aprēķini molmasu polipeptīdam, kāds tas pastāv šajā šķīdumā! Šādos apstākļos proteīns šķīdumā darbojas kā neelektrolīts. (2 p.)

3. Nosaki, cik polipeptīdu ķēdes veido analizētā proteīna ceturtējo struktūru! *Zināms, ka visas proteīnu veidojošās polipeptīdu ķēdes ir identiskas!* (1 p.)

Lai noteiktu aminoskābju sekvenci (secību) polipeptīda ķēdē, Pēteris izmantoja masspektroskopijas metodi. Tev dota daļa no proteīna masspektra, kurā uzrādītas masas un lādiņa attiecības  $m/z$  vērtības raksturīgam fragmenjonam A, kas rodas no polipeptīda masspektroskopijas apstākļos, kā arī vēl 9 fragmentjoniem B – J, katrs no kuriem atbilst kādas vienas aminoskābes atlikuma *zaudēšanai*. Visu fragmentjonu lādiņš ir +1, līdz ar to  $m/z$  vērtība atbilst fragmentjona molekulmasai. Pārējās līnijas ignorē!



4. Izmanto doto masspektru un informāciju par aminoskābju atlikumu masām (uzdevuma beigās, *noapaļo tās līdz veselam skaitlim*) un nosaki, kāda ir aminoskābes molmasa, kuras zaudēšanai atbilst blakus signāli **B – J**. (2 p.)

5. Nosaki, kādas aminoskābes ietilpst analizētajā polipeptīda daļā, kā arī kāda ir to sekvenca! Pieraksti sekvenci tā, ka tā atbilst aminoskābju zaudēšanai, sākot ar aminoskābi, kas tiek zaudēta, no A veidojoties B! (2 p.)

Lai raksturotu proteīna elektriskās īpašības, proteīnu ievietoja buferšķīdumos, kas bija pagatavoti no  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  un  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  dažādās attiecībās. Zināms, ka šī buferšķīdumā skābju-bāzu līdzsvars atbilst  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  daļiņas darbībai kā skābei, kura var disociēt, zaudējot protonu. Fosforskābes  $\text{p}K_{a,1} = 2,14$ ,  $\text{p}K_{a,2} = 7,20$  un  $\text{p}K_{a,3} = 12,37$ . Buferšķīduma pH aprēķināšanai parasti izmanto vienādojumu  $\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{bāze}]}{[\text{skābe}]}$ , kur  $\text{p}K_a$  ir atbilstošās skābes disociācijas konstante.

Katrā buferšķīdumā noteica proteīna migrācijas ātrumu (relatīvās vienībās) elektiskās strāvas ietekmē. Zināms, ka proteīna migrācijas ātrums ir lielāks, jo ir lielāks proteīna aminoskābju atlikumos ietilpstošo funkcionālo grupu pozitīvā vai negatīvā lādiņa pārsvars. Nomērītie migrācijas ātrumi doti tabulā.

$c(\text{NaH}_2\text{PO}_4) /$ M	$c(\text{Na}_2\text{HPO}_4) /$ M	Migr. ātr. / rel.v.	$c(\text{NaH}_2\text{PO}_4) /$ M	$c(\text{Na}_2\text{HPO}_4) /$ M	Migr. ātr. / rel.v.
10	90	5,20	60	40	2,95
20	80	4,50	70	30	2,93
30	70	4,03	80	20	3,40
40	60	3,65	90	10	4,10
50	50	3,30			

6. Kāda daļiņa šajā buferšķīdumā atbilst bāzei? (1 p.)

7. Aprēķini katra izmantotā buferšķīduma pH! (1 p.)

8. Nosaki proteīna izoelektrisko punktu (pI), kas atbilst pH vērtībai, kurā proteīns ir elektriski neitrāls! (2 p.)

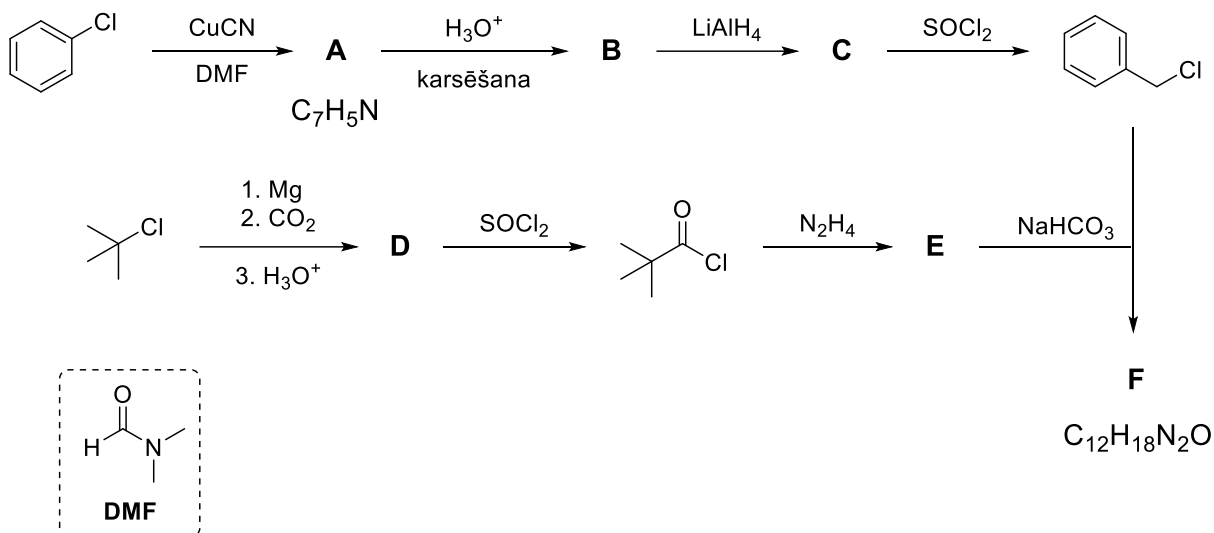
*Aminoskābju molmasas*

Nosaukums	Saīsinājums	Molmasa (g/mol)	Nosaukums	Saīsinājums	Molmasa (g/mol)
Alanīns	Ala	89,09	Izoleicīns	Ile	131,17
Arginīns	Arg	174,2	Leicīns	Leu	131,17
Asparagīns	Asn	132,12	Lizīns	Lys	146,19
Asparagīnskābe	Asp	133,1	Metionīns	Met	149,21
Cisteīns	Cys	121,16	Prolīns	Pro	115,13
Fenilalanīns	Phe	165,19	Serīns	Ser	105,09
Glicīns	Gly	75,07	Tirozīns	Tyr	181,19
Glutamīns	Gln	146,15	Treonīns	Thr	119,12
Glutamīnskābe	Glu	147,13	Triptofāns	Trp	204,23
Histidīns	His	155,16	Valīns	Val	117,15

**7. uzdevums** **Kāds sen aizmirsts antidepresants** **10 punkti**

Mūsdienās ļoti liela farmācijas zāļu sfēra ir antidepresanti. Bet šī medikamentu klase ne būs nav mūsdienās izstrādāta. Jau pagājušā gadsimta vidū šāda veida zāles bija pieejamas. Kāds konkrēts savienojums, kas shēmā apzīmēts ar burtu **F**, tika relatīvi plaši izmantots kā antidepresants pagājušā gadsimta sešdesmitajos gados, mūsdienās tam ir atrasti dažādi aizstājēji. Tas darbojas kā neselektīvs mono-amino oksidāzes (MAO) inhibitors.

Zemāk norādīts šī sen aizmirstā antidepresanta sintēzes shēma. Izpētiet shēmu un izpildiet zem shēmas dotos uzdevumus!



1. Piedāvā reducēšanas reaģenta  $\text{LiAlH}_4$  struktūru. (1 p.)

2. Atšifrē un uzzīmē **A – F** struktūras! (6 p.)

3. Kāda ir DMF loma **A** iegūšanas reakcijā? (1 p.)

- Šķīdinātājs
- Oksidētājs
- Reducētājs
- Nukleofils
- Elektrofils
- Bāze
- Skābe

4. Kādi blakusprodukti veidojas reakcijā starp **C** un  $\text{SOCl}_2$ ? (1 p.)

Reakcijā **E** iegūšanai hidrazīns  $\text{N}_2\text{H}_4$  ir jāizmanto lielā pārākumā pret izejvielu. Ja reakcijā izmanto hidrazīnu 1:1 vai mazāk, tad veidojas ievērojams daudzums organiska blakusprodukta.

5. Piedāvā šī blakusprodukta struktūru. (1 p.)

**8. uzdevums**

**Cianīdu Noriss**

**17 punkti**

Stilīgo ķīmiķi Norisu allaž ir fascinējuši cianīdi (pētnieciskos nolūkos). Viens no pielietojumiem, ko viņš vēlas izmēģināt ir zelta šķīdināšana.

1. Uzraksti un novienādo reakcijas vienādojumu zelta šķīdināšanai kālija cianīda ūdens šķīdumā gaisa klātbūnē, ja zināms, ka veidojas ūdenī šķīstošs kālija dicianoaurāts(I)! (2 p.)

Stilīgajam ķīmiķim Norisam paveicās iegūt baltu pulveri, kurā tika apgalvots, ka tas satur cianīdus. Stilīgais ķīmiķis Noriss nolēma analītiski pārbaudīt cianīdu saturu pulverī. Titrēt ar skābi viņš tomēr nevēlējās...

2. Kāpēc nav ieteicams titrēt cianīdus ar skābi? (1 p.)

Titrēt ar bāzi viņš arī nevēlējās.

Noriss zināja, ka cianīdu oksidēšana ir iespējama. Tomēr, ja oksidējoties skābeklis pievienojas oglekļa atomam, tiek iegūts cianāts, savukārt ja slāpekļa atomam, tad fulmināts. Cianāti pastāv līdzsvarā ar izocianātiem (tās ir tautomērās formas). Fulmināta, cianāta un izocianāta anjoniem ir identisks sastāvs (pa vienam oglekļa, skābekļa un slāpekļa atomam) un summārais lādiņš (-1), tomēr atšķiras to struktūrformulas.

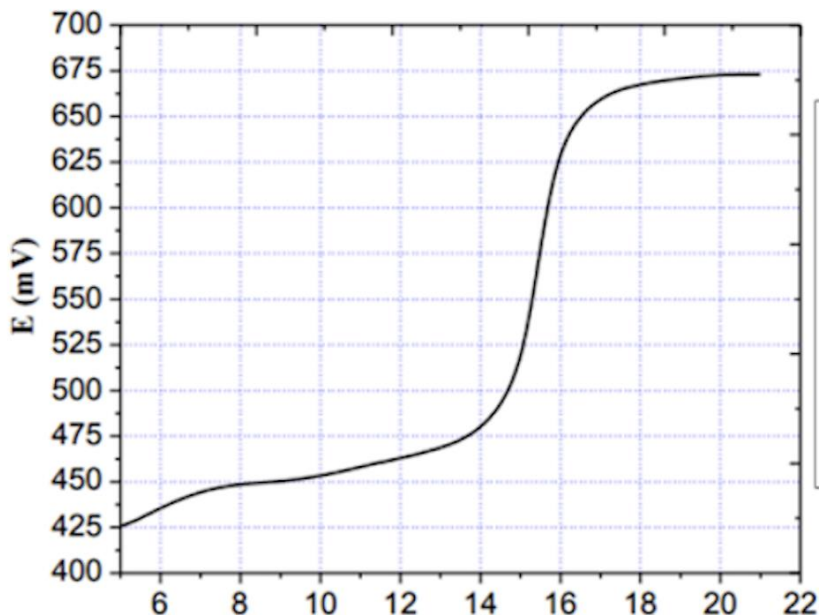
3. Attēlo fulmināta un izocianāta anjona struktūras, neaizmirstiet norādīt visus nedalītus elektronu pārus un pareizu bultu tautomēro formu attēlošanai! (5 p.)

4. Uzraksti un novienādo reakciju vienādojumus cianīda jona oksidēšanai ar permanganāta jonu a) skābā vidē, b) neitrālā vidē, pieņemot, ka cianīdjons tiek oksidēts par  $\text{OCN}^-$  (*nav svarīgi vai par fulminātu vai cianātu*) (4 p.)



Stilīgais ķīmiķis Noriss nolēma noteikt cianīdu saturu, veicot potenciometrisko titrēšanu. Potenciometriskā titrēšana ir laboratorijā lietota metode analizējamās vielas koncentrācijas noteikšanai. Šajā metodē netiek izmantots ķīmiskais indikators. Tā vietā tiek mērītas elektriskā potenciāla izmaiņas.

Stilīgais ķīmiķis Noriss ņēma 0,210 gramus baltā pulvera un titrēja to ar 0,100 M sudraba nitrāta šķīdumu, šķīdumā notiekot sekojošai reakcijai:  $Ag^+ + 2CN^- \rightarrow [Ag(CN)_2]^-$ . No potenciometra datiem stilīgais ķīmiķis Noriss ieguva sekojošu potenciāla atkarību no pieliktā sudraba nitrāta šķīduma tilpuma (mL):



5. Kādēļ mainās potenciāls? (1 p.)

6. Izmanto potenciometriskās titrēšanas rezultātus un nosaki, kāds ir cianīdjonu saturs paraugā (izteikts kā KCN masas daļa)! (4 p.)