

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

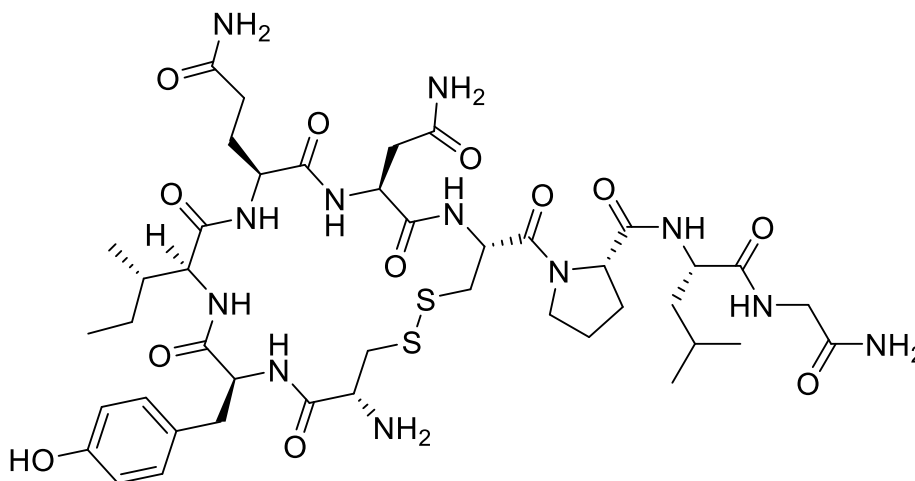
Kopā: 93 punkti

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.



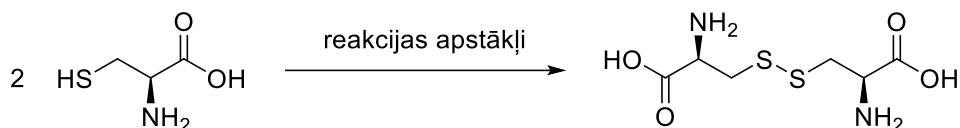
1. Nosaki, cik stereocentru (hirālo atomu) ir oksitocīna molekulā. (1 punkts)

9 (1 punkts)

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

9 (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)

- H₂, Pd/C
- Toluols, karsēšana
- 1 M HCl ūdens šķīdums
- O₂, NaOH
- Etiķskābe, etanols
- CH₃Br, NaH

1 punkts par O₂, NaOH (-0,5 punkti ja vēl kāds; taču nav mazāk par 0)

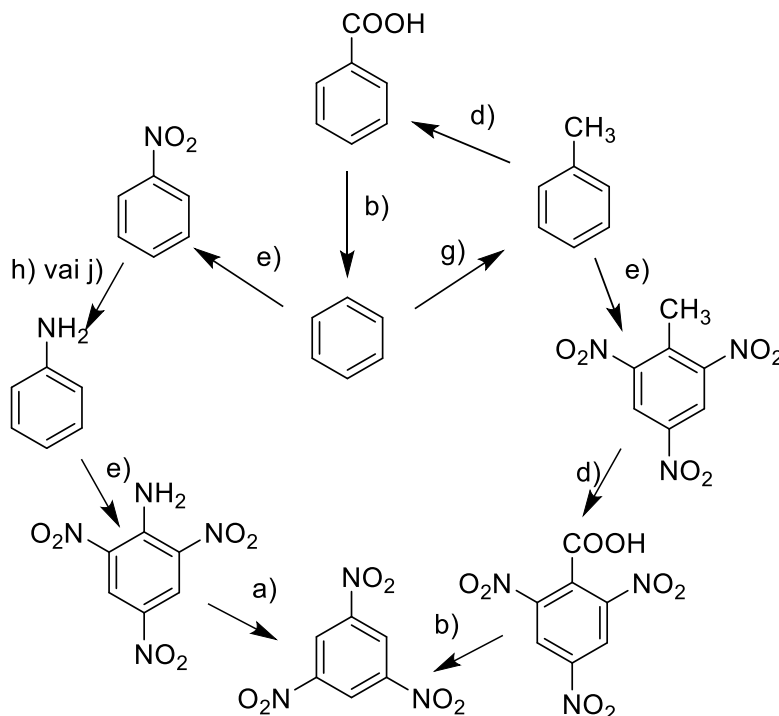
Oksitocīns reaģē gan ar skābēm, gan bāzēm, veidojot jonus.

4. Uzzīmē, kādi joni veidojas, oksitocīnam reaģējot ar a) HCl un b) K₂CO₃. *Nezīmē visu struktūru, bet tikai fragmentu, kurš izmainās.* (4 punkti)

<p>a)</p> <p style="text-align: center; color: red;">2 punkti</p> <p style="text-align: center; color: red;">1 punkts, ja ir protonēts amīds caur O</p>	<p>b)</p> <p style="text-align: center; color: red;">2 punkti</p> <p style="text-align: center; color: red;">1 punkts, ja ir deprotonēts amīds caur N</p>
---	---

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)

A – CH₃; B – NH₂; C – NO₂; D – COOH

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) NaNO₂, H⁺; 2) H₃PO₂

b. karsēšana

c. CH₃COCl, FeCl₃

d. KMnO₄, H⁺

e. HNO₃, H₂SO₄

f. 1)NaOH, CO₂, spiediens 2) H⁺;

g. CH₃Br, AlBr₃

h. Zn, HCl

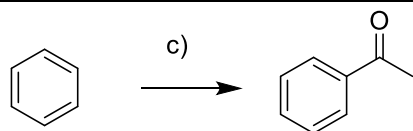
i. Br₂

j. H₂, katalizators

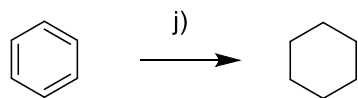
Risinājums dots shēmā.

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

Iespējamās vairākas atbildes, ja skolēns shēmā nav norādījis pārvērtības a), b), d), e), g), h), j), bet šeit ir pareizi uzzīmēta un nosaukta struktūra, tad par šo jautājumu tiek piešķirti pilni punkti [1 p par pareizu reakciju, 1 p par pareizu produkta nosaukšanu]



1-Feniletān-1-ons/
Fenilmetilketons/
Acetofenons



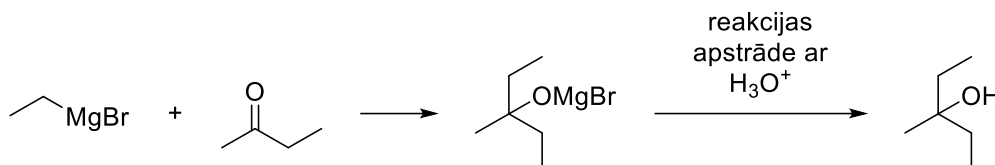
cikloheksāns

Broms bez katalizatora ar benzolu nereagēs.

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

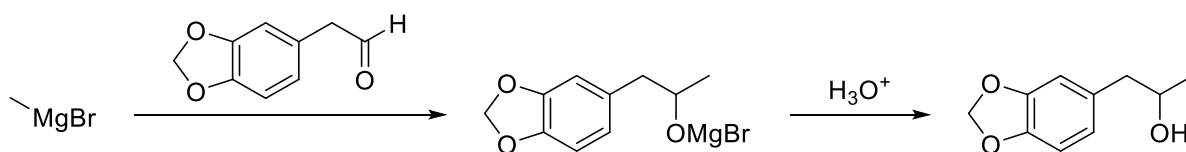
Parasti titrēšanu veic ar bireti, Mora pipeti un visiem pārējiem klasiskajā titrēšanā nepieciešamajiem instrumentiem, bet tiem ir liels trūkums - tie nav hermētiski noslēdzami. Bet ko darīt, ja jātitrē viela, kas reaģē ar kādu no gaisa sastāvdaļām?

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.)

A... MgBr₂

B... MgI₂

C... MeI vai CH₃I

3 punkti, 1 punkts par katru

2. Uzraksti titrēšanas gaitā notikušās reakcijas vienādojumu! (1 p.)

$2\text{MeMgBr} + 2\text{I}_2 \rightarrow 2\text{MeI} + \text{MgBr}_2 + \text{MgI}_2$

1 punkts, 0,5 punkti, ja 1) produkts dots kā MgBrI vai 2) nav izlikti koeficienti

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

$n(\text{I}_2) = n(\text{MeMgBr})$

$n(\text{I}_2) = m/M = 86.42/(127*2) = 0,3402 \text{ mmol}$

$$c(\text{MeMgBr}) = n/V = 0.3402/0.4 = \mathbf{0,851 \text{ mol/L}}$$

1 punkts

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.)

$$c = n/V \text{ tātad } V = n/c$$

Tā kā attiecība ir 1:1 tad

$$V(\text{MeMgBr}) = 0.028/0.8505 = \mathbf{0,033 \text{ mL}}$$

1 punkts

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.)

Slāpeklis vai argons, *bet ir vēl pāris varianti.*

1 punkts par jebkuru inerti gāzi

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

Tā kā grinjāri ir arī spēcīgas bāzes ne tikai labi nukleofīli, tad viņi var deprotonēt ūdeni, kas arī notiek balstoties uz zemāk norādīto reakciju:



vai



1 punkts; 0,5 punkti, ja nav izlikti koeficienti

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. Izkaršējot savienojumus **X** un **Y**, var iegūt ļoti tīrus metālus **A** un **B**.

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

Lai palielinātu parauga virsmas laukumu. Viela ar lielāku virsmas laukumu reaģēs ātrāk, par vielu ar mazāku virsmas laukumu.

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

Metālu reakcijā ar CO veidojas metālu karbonili, līdz ar ko vispārīgi to formulas varam pierakstīt kā $A(CO)_x$ un $B(CO)_y$, jo zināms, ka tie abi satur vienu centrālo atomu (karboniliem iespējamas arī komplicētākas struktūras).

Izmantojot to, ka **A** masas daļa savienojumā **X** ir 34,39% un **B** masas daļa savienojumā **Y** ir 28,51%, atrodam metālus.

Metāla **A** masas daļa karbonilā **X** ir:

$$w_A = \frac{A_A}{A_A + x \cdot M_{CO}}$$

Izsakot metāla atommasu, iegūstam:

$$A_A = \frac{x \cdot w_A \cdot M_{CO}}{1 - w_A}$$

Identisku izteiksmi iegūstam arī **B** masas daļai savienojumā **Y** un pārbaudam metāla atommasu, kas atbilst dažādām x un y vērtībām:

x	M_A g/mol		y	M_B g/mol	
1	14,7		1	11,2	
2	29,4		2	22,3	Na
3	44,0	(Sc)	3	33,5	
4	58,7	Ni	4	44,7	(Sc)
5	73,4	(Ge)	5	55,8	Fe
6	88,1	(Sr)	6	67,0	
7	102,7	Rh	7	78,2	
8	117,4		8	89,3	γ

Lai gan katram no metāliem varam apsvērt vairākas iespējas, precīzu atommasu iegūstam, ja **A = Ni**. Metālam **B** pēc atommasām ir vairāki iespējamie varianti, taču uzdevuma nosacījumiem atbilst **B = Fe**.

Tātad **A = [Ni(CO)₄]** un **B = [Fe(CO)₅]**.

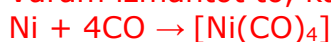
3 punkti

1 punkts

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

(2 p.)

Varam izmantot to, ka reakcijā



Tiek patērēts viss reaktorā iepildītais CO daudzums, kas ir vienāds ar:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{500 \text{ kPa} \cdot 1,00 \text{ L}}{8,314 \text{ L kPa mol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot (273,15 + 120) \text{ K}} = 0,1530 \text{ mol}$$

Tātad pēc reakcijas vienādojuma Ni daudzums ir 4 reizes mazāks, un tā masa ir:

$$m = n \cdot A = \frac{0,1530}{4} \cdot 58,7 = 2,245 \text{ g}$$

Tātad $w_{\text{Ni}} = \frac{2,245}{2,59} = 0,867 = 86,7\%$ un

$$w_{\text{Fe}} = 100 - w_{\text{Ni}} = 13,3\%$$

2 punkti

Papildus varam pārlicināties, ka aprēķinot to no otras reakcijas iegūstam identisku rezultātu. Reakcijas apstākļos [Fe(CO)₅] rodas gāzveidā, līdz ar to izreaģējot 1 ekvivalentam Fe spiediens samazināsies atbilstoši 4 ekvivalentu gāzes molu zaudēšanai no reakcijas maisījuma.



$$\Delta n = \frac{\Delta pV}{RT} = \frac{(200 - 199,05) \cdot 100 \text{ kPa} \cdot 1,00 \text{ L}}{8,314 \text{ L kPa mol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot (273,15 + 190) \text{ K}} = 0,02467 \text{ mol}$$

$$m = n \cdot A = \frac{0,02467}{4} \cdot 55,85 = 0,345 \text{ g}$$

$$w_{\text{Fe}} = \frac{0,345}{2,59} = 0,133 = 13,3\%$$

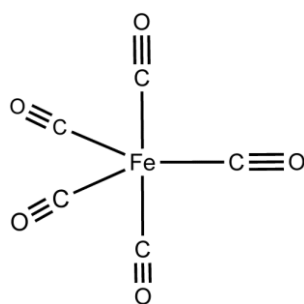
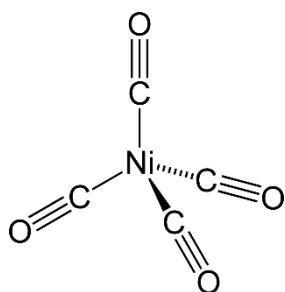
4. Kāda ir metālu **A** un **B** oksidēšanās pakāpe savienojumos **X** un **Y**?

(1 p.)

Metālu oksidēšanās pakāpe karbonilos ir vienāda ar 0.

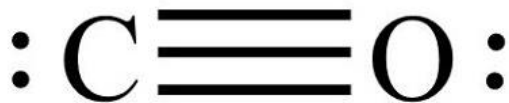
5. Uzskatāmi attēlo **X** un **Y** telpisko uzbūvi.

(1 p.)



[Ni(CO)₄] ir tetraedrisks, bet [Fe(CO)₅] – trigonāla bipiramīda.

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



Tā kā ogleklis struktūrā ir negatīvs, bet skābeklis – pozitīvs, tieši oglekļa nedalītais pāris ir donora-akceptora saites elektronu pāra donors, kamēr metāla atoms ir akceptors.

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

Tā kā pēc reakcijas vienīgais gāzveida produkts bija $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, tad spiedienu noteikts tā daudzums, kas vienāds ar Ni daudzumu, kas izreaģēja, ko iegūām jau iepriekš.

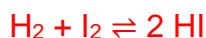
$$n_x = \frac{0,1530}{4} = 0,03825 \text{ mol}$$

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{0,03825 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ L kPa mol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot (273,15 + 120) \text{ K}}{1,00 \text{ L}} = 125,03 \text{ kPa}$$

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)



1 punkts; 0,5 punkti, ja nav izlikti koeficienti

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) Apzīmējam ar c sākotnējo koncentrāciju un x izmaiņu:

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = c - x$$

$$[\text{HI}] = 2x$$

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{4x^2}{(c-x)^2}$$

$$\sqrt{K} = \frac{2x}{c-x}$$

$$x = \frac{\sqrt{70} \cdot c}{2 + \sqrt{70}}$$

$$\frac{x}{c} = 0,807 = 80,7\%$$

1 punkts par sastādītu līdzsvara konstantes izteiksmi, 1 punkts par pareizu atbildi

b)

$$[\text{H}_2] = 2c - x \quad [\text{I}_2] = c - x$$

$$[\text{HI}] = 2x$$

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{4x^2}{(2c-x)(c-x)}$$

Atrisinot, iegūst $x = 0,951c$

$$\frac{x}{c} = 0,951 = 95,1\%$$

1 punkts par sastādītu līdzsvara konstantes izteiksmi, 1 punkts par pareizu atbildi

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

$$[\text{H}_2] = xc - 0,99c \quad [\text{I}_2] = c - 0,99c$$

$$[\text{HI}] = 1,98c$$

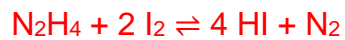
$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{1,98^2 \cdot c^2}{c^2 \cdot (1 - 0,99) \cdot (x - 0,99)} = \frac{1,98^2}{0,01 \cdot (x - 0,99)}$$

$$x = 6,59 \text{ mol H}_2$$

2 punkti par pareizu risinājumu

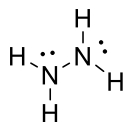
Jodūdeņraža sintēzē parasti gan ūdeņraža vietā tiek izmantots hidrazīns N_2H_4 . Šādā līdzsvara reakcijā veidojas vēl kāda gāze.

4. Uzraksti minēto reakcijas vienādojumu. (1 punkts)



1 punkts par vienādojumu; 0,5 punkti, ja nav izlikti koeficienti

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



1 punkts; 0,5 punkti, ja nav norādīti nedalītie elektronu pāri

6. uzdevums

Biomolekulas medibas

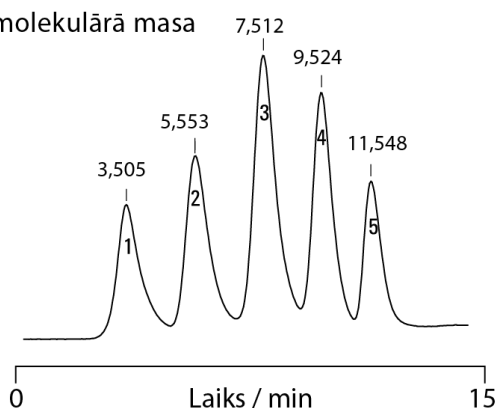
14 punkti

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

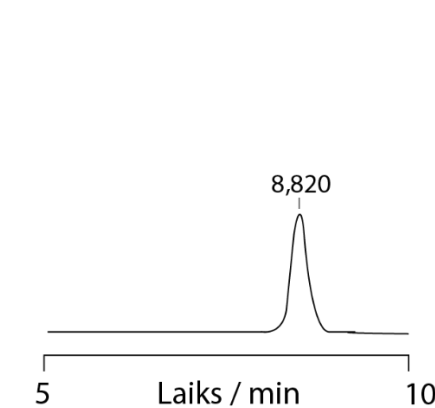
Proteīna molekulmasas noteikšanai viņš nolēma izmantot gēla caurlaidības hromatogrāfiju, kur izdalīšanās laiks (min) hromatogrāfiskajā kolonnā ir lineāri saistīts ar molekulāras masas decimālogaritmu. Šai metodē sākotnēji veica standarta analīzi, kurā ietilpst vairāki proteīnu paraugi ar zināmu molekulāro 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



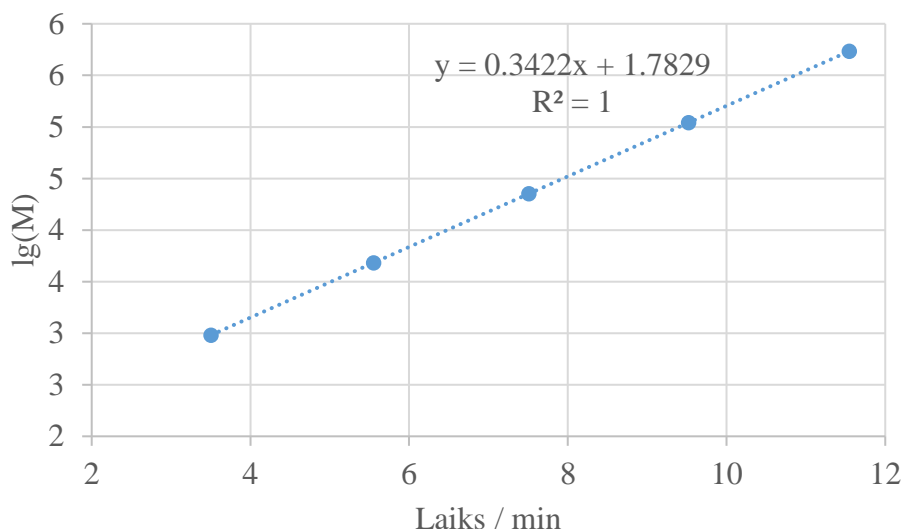
Standartu maisījuma hromatogramma



Proteīna parauga hromatogramma

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

Varam pārbaudīt, ka visi punkti atrodas uz taisnes.



Taisnes slīpums, kas raksturo, par cik pieaug $\lg(M)$ vērtība, izdalīšanas laikam pieaugot par 1 minūti, varam aprēķināt izmantojot datus no, piem., pirmā un pēdējā signāla.

$$\frac{\Delta \lg M}{\Delta t} = \frac{\lg 542\,490 - \lg 960}{11,548 - 3,505} = \frac{5,734 - 2,982}{8,043} = 0,3422$$

Tāda proteīna molmasu, kas izdalās pie eksperimentāli novērotā laika varam aprēķināt, pie $\lg(M)$ pirmajam signālam pieskaitot $\frac{\Delta \lg M}{\Delta t}$ reizinājumu ar laika proteīna laika un pirmā signāla laika starpību:

$$\lg M_{prot} = \lg M_1 + \frac{\Delta \lg M}{\Delta t} (t_{prot} - t_1) = \lg 960 + 0,3422 \cdot (8,820 - 3,505) = 4,801$$

$$M = 10^{4,801} = 63210 \text{ g mol}^{-1}$$

Tāpat Pēteris šo proteīnu šķīdināja etanolā un mērīja iegūtā šķīduma osmotisko spiedienu π . 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 ceturtējo struktūru, sadaloties individuālās polipeptīdu ķēdēs.

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

Osmotiskais spiediens ir vienāds ar:

$$\pi = i \cdot c \cdot R \cdot T$$

Tā kā proteīns ir neelektrolīts, tā $i = 1$. No molārās koncentrācijas izteiksmi varam pārvieņot un, lietojot modificēto formu, izteikt molmasu:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V}$$

$$\pi = i \cdot \frac{m}{M \cdot V} \cdot R \cdot T$$

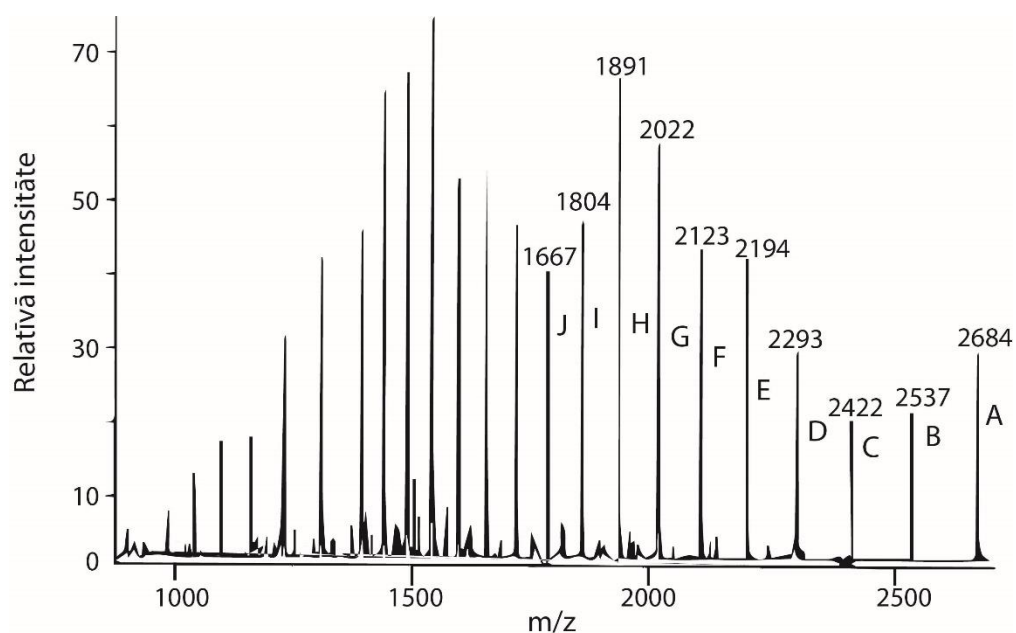
$$M = i \cdot \frac{m}{\pi \cdot V} \cdot R \cdot T = 1 \cdot \frac{1,34 \cdot 10^{-3}}{0,126 \cdot 5,00 \cdot 10^{-3}} \cdot 8,314 \cdot 298,15 = 5272 \text{ g mol}^{-1}$$

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

Tā kā vienas polipeptīda ķēdes molmasa ir 5272 g mol^{-1} , kamēr visa proteīna $63\,210 \text{ g mol}^{-1}$, proteīnā ietilpstošo polipeptīda ķēžu skaitu iegūst, izdalot abas vērtības: $63\,210/5272 = \mathbf{12}$.

1 punkts, ja dots vesels skaitlis

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.)

Atrodam m/z starpības starp katriem 2 blakus esošiem signāliem, kas vienādas ar aminoskābes molmasu – 18 (jo veidojoties polipeptīdam, aminoskābe zaudē savu OH grupu, kā arī vienu no NH₂ grupas H atomiem)

	m/z	$\Delta m/z$	M(aminosk) / g/mol
A	2684		
B	2537	147	165
C	2422	115	133
D	2293	129	147
E	2194	99	117
F	2123	71	89
G	2022	101	119
H	1891	131	149
I	1804	87	105
J	1667	137	155

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

Izmanto tabulu un atrod kādas aminoskābes zaudēšanai atbilst katra signāla starpība

	m/z	$\Delta m/z$	M(aminosk) / g/mol	Aminoskābe
A	2684			
B	2537	147	165	Phe
C	2422	115	133	Asp
D	2293	129	147	Glu
E	2194	99	117	Val
F	2123	71	89	Ala

G	2022	101	119	Thr
H	1891	131	149	Met
I	1804	87	105	Ser
J	1667	137	155	His

1,5 punkti

Sekvence, tātad, ir:

Phe-Asp-Glu-Val-Ala-Thr-Met-Ser-His

0,5 punkti

Lai raksturotu proteīna elektriskās īpašības, proteīnu ievietoja buferšķīdumos, kas bija pagatavoti no Na_2HPO_4 un NaH_2PO_4 dažādās attiecībās. Zināms, ka šī buferšķīdumā skābju-bāzu līdzsvars atbilst H_2PO_4^- daļiņas darbībai kā skābei, kura var disociēt, zaudējot protonu. Fosforskābes $\text{pK}_{a,1} = 2,14$, $\text{pK}_{a,2} = 7,20$ un $\text{pK}_{a,3} = 12,37$. Buferšķīduma pH aprēķināšanai parasti izmanto vienādojumu $\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{bāze}]}{[\text{skābe}]}$, kur pK_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.)

 HPO_4^{2-}

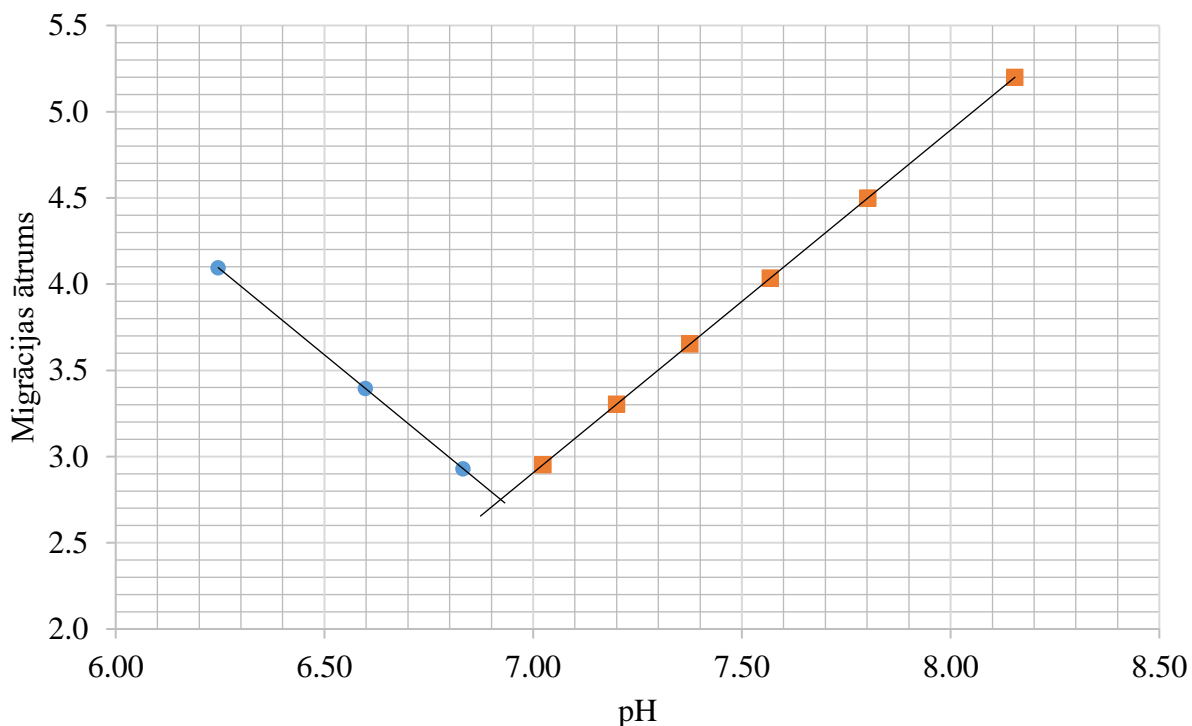
7. Aprēķini katra izmantotā buferšķīduma pH! (1 p.)

Buferšķīdumu pH aprēķināšanai izmanto vienādojumu $\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{bāze}]}{[\text{skābe}]}$, izmantojot to, ka šajā buferšķīdumā skābe ir H_2PO_4^- , bāze HPO_4^{2-} , un skābes pK_a attiecīgi otrā fosforskābes disociācijas konstante 7,20. Iegūst:

$[\text{NaH}_2\text{PO}_4]$	$[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$	pH	$[\text{NaH}_2\text{PO}_4]$	$[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$	pH
10	90	8,15	60	40	7,02
20	80	7,80	70	30	6,83
30	70	7,57	80	20	6,60
40	60	7,38	90	10	6,25
50	50	7,20			

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

Grafiski atliek proteīna migrācijas ātrumu atkarībā no šķīduma pH.



Var redzēt, ka, ejot no galējām pH vērtībām uz vidu, migrācijas ātrums lineāri samazinās. Izmantojot to, nosaka, ka minimums būs pie pH = **6,92**, kas ir arī meklētā pI vērtība.

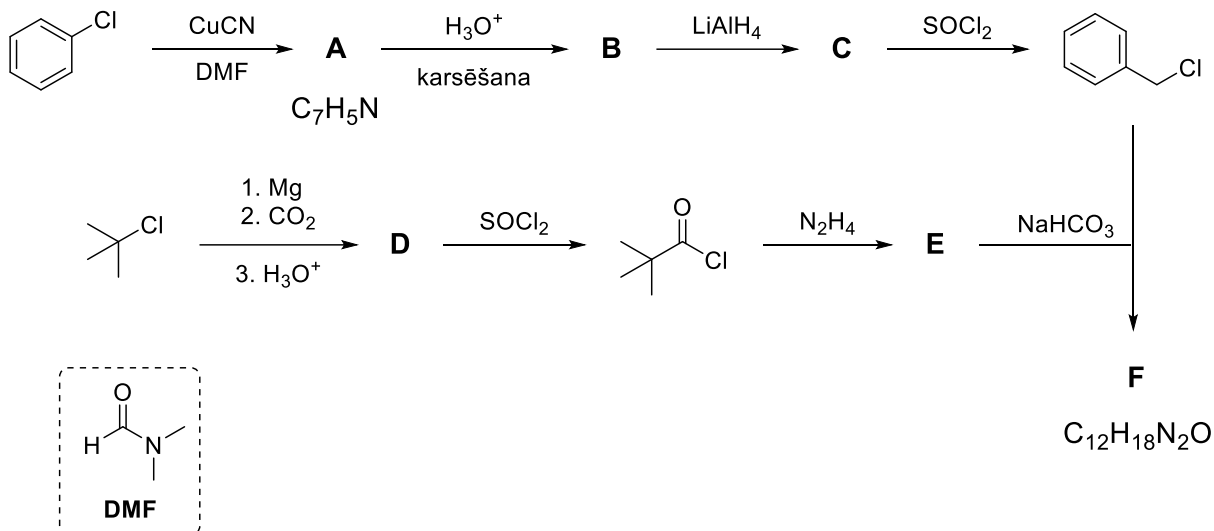
Aminoskābju molmasas

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!

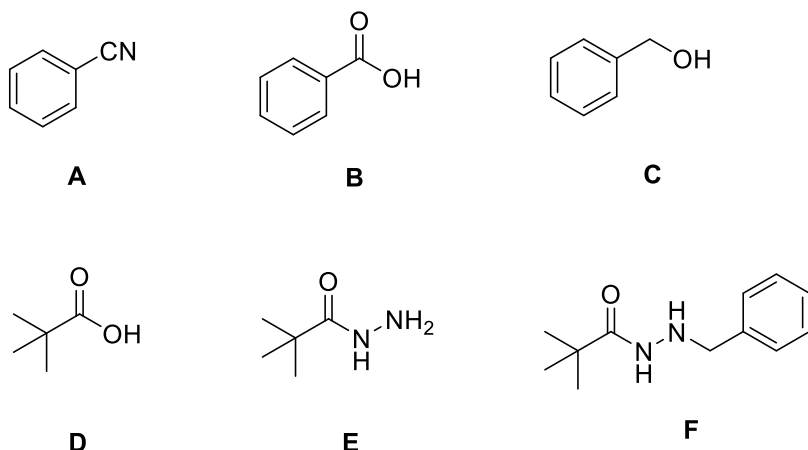


1. Piedāvā reducēšanas reaģenta LiAlH_4 struktūru. (1 p.)



1 punkts; 0,5 punkti, ja ir atsevišķi LiH un AlH_3

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



1 punkts par katru struktūru

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 SOCl_2 ?

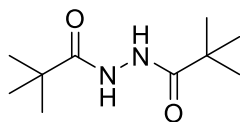
(1 p.)

SO_2 un HCl (0,5 punkti par katru)

Reakcijā **E** iegūšanai hidrazīns N_2H_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.)

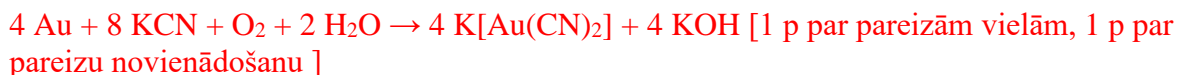


1 punkts

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...

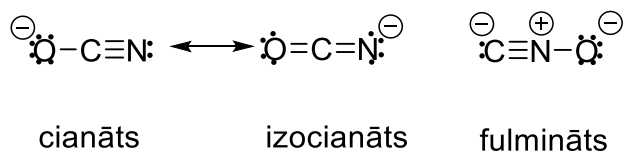
2. Kāpēc nav ieteicams titrēt cianīdus ar skābi? (1 p.)

Veidojas HCN - zilskābe jeb ciānūdeņradis, kas ir stipra inde - tas iedarbojas nāvējoši pat par 0,05 g mazākās devās. [1 p]

Titrēt ar bāzi viņš arī nevēlējās.

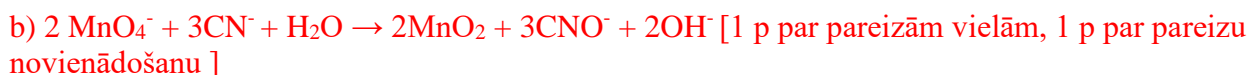
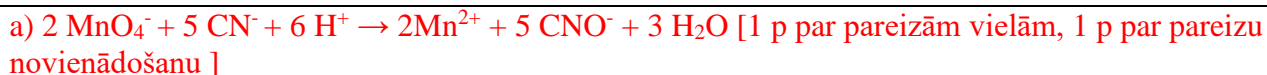
Noriss zināja, ka cianīdu oksidēšana ir iespējama. Tomēr, ja oksidējoties skābeklis pievienojas oglekļa atomam, tiek iegūts cianāts, savukārt ja slāpekļa atomam, tad fulmināts. Cianāti pastāv līdzsvarā ar izocianātiem (tās ir tautomērās formas). Fulmināta, cianāta un izocianāta anjoniem ir identisks 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 nedalītos elektronu pārus un pareizu bultu tautomēro formu attēlošanai! (5 p.)



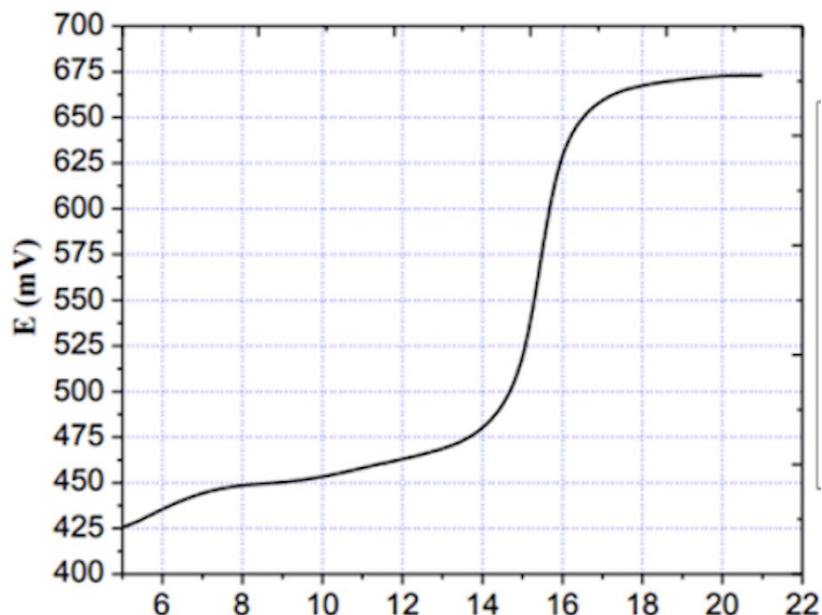
[0.5 p par struktūru, 0.5 p par pareizu elektronu un lādiņu izvietošanu, 0.5p par pareizu nosaukuma un struktūras kombināciju, 0.5p par tautomērās bultas attēlošanu, kopā 5p]

4. Uzraksti un novienādo reakciju vienādojumus cianīda jona oksidēšanai ar permanganāta jonu a) skābā vidē, b) neitrālā vidē, pieņemot, ka cianīdjons tiek oksidēts par 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 šķīduma, 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.)

Potenciālu var izteikt kā darbu, ko var veikt lādiņš, dažādiem joniem, šī spēja veikt darbu atšķiras.

Der arī atbilde, ka joniem ir atšķirīgi oksidēšanās potenciāli.

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

No grafika var nolasīt, ka ekvivalences punkts ir pie 15.5 ml, tātad $V = 0.0155$ L [1 p]

$$n_{Ag^+} = c_{Ag^+} V_{Ag^+} = 0.10 * 0.0155 = 0.00155 \text{ mol [1 p]}$$

$$n_{CN^-} = 2n_{Ag^+} = 0.0031 \quad [1 \text{ p}]$$

$$m_{KCN} = n_{CN^-} * M_{KCN} = 0.0031 * 65.12 = 0.2019$$

$$w = \frac{m_{KCN}}{m_{paraugs}} * 100\% = \frac{0.2019}{0.2100} * 100\% = 96.1\% [1 \text{ p}]$$