

Washington, D.C. • USA



Theoretical Problems

44th International
Chemistry Olympiad
July 26, 2012
United States
of America

Norādījumi

- Uz katras lapas jāuzraksta savs uzvārds un kods.
- Eksāmens sastāv no 8 uzdevumiem un periodiskās tabulas uz 49 lapām.
- Uzdevumu risināšanai un atbilžu rakstīšanai dotas 5 stundas. Darbu drīkst uzsākt tikai pēc **SART** komandas.
- Jālieto tikai izsniegtais rakstāmais un kalkulators.
- Visi rezultāti jāraksta atbilžu lapu atbilstošajās vietās. Citur rakstīto nevērtēs. Melnrakstam var izmantot lapu otro pusi.
- Atbilstošajās vietās, kur tas nepieciešams, jāparāda aprēķini. Pilnu punktu skaitu varēs saņemt tikai tad, ja būs parādīti aprēķini.
- Darbs jābeidz tūlīt pēc „**STOP**” komandas. Ja turpinās strādāt, var diskvalificēt.
- Darbu beidzot, visas lapas jāieliek iedotajā aploksnē, to nevajag aizlīmēt.
- Darba vietu nevar atstāt, kamēr nav saņemta atļauja to darīt.
- Ir pieejama teorētiskā eksāmena oficiālā angļu valodas versija, ja tā ir nepieciešama precizēšanai.

Fizikālās konstantes, formulas un vienādojumi

Avogadro's constant, $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Boltzmann constant, $k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

Universal gas constant, $R = 8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Speed of light, $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

Planck's constant, $h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

Mass of electron, $m_e = 9.10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Standard pressure, $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Atmospheric pressure, $P_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$

Zero of the Celsius scale, 273.15 K

1 nanometer (nm) = 10^{-9} m

1 picometer (pm) = 10^{-12} m

Equation of a circle, $x^2 + y^2 = r^2$

Area of a circle, πr^2

Perimeter of a circle, $2\pi r$

Volume of a sphere, $4\pi r^3/3$

Area of a sphere, $4\pi r^2$

Bragg's Law of Diffraction: $\sin \theta = n\lambda/2d$

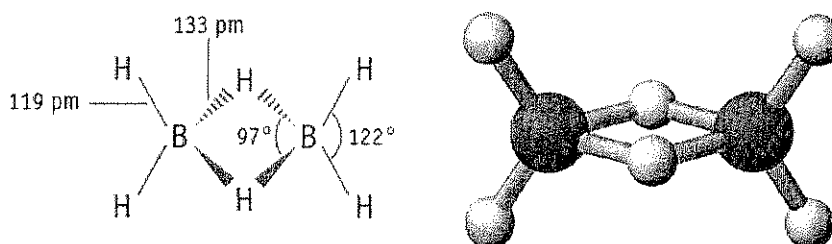
1. Uzdevums

7.5% no kopskaita

a-i	a-ii	a-iii	b	c	1.uzdevums	
4	2	2	2	10	20	7.5%

a. Bora hidrīdi un citi bora savienojumi

Bora hidrīdu ķīmijas pamatlicējs ir Alfrēds Stoks (1876-1946). Ir izpētītas vairāk nekā 20 neitrālas bora hidrīdu molekulas ar vispārīgo formulu B_xH_y . Vienkāršākais bora hidrīds ir diborāns B_2H_6 .



i. Izmatojot tabulas datus jāiegūst divu citu bora hidrīdu rindas pārstāvju A un B molekulārās formulas

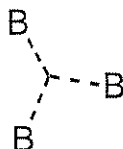
Viela	Agregātvoklis (25 °C, 1 bar)	Bora masa procentos	Molmasa (g/mol)
A	Šķidr	83,1	65,1
B	Ciets	88,5	122,2

A = _____ B = _____

ii. Viljams Lipskombs 1976.gadā saņēma Nobela prēmiju par bora hidrīdu struktūras pētījumiem, izskaidrojot ķīmiskās saites tajos. Lipskombs paredzēja, ka *visos borānos katram bora atomam ir normāla divu elektronu saite vismaz ar vienu H atomu (B–H)*. Taču pārējām saitēm var būt dažāds veids. Viņš izveidoja shēmu borānu struktūras aprakstīšanai ar *styx* skaitli, kur:

s = B–H–B tiltiņu skaits molekulā

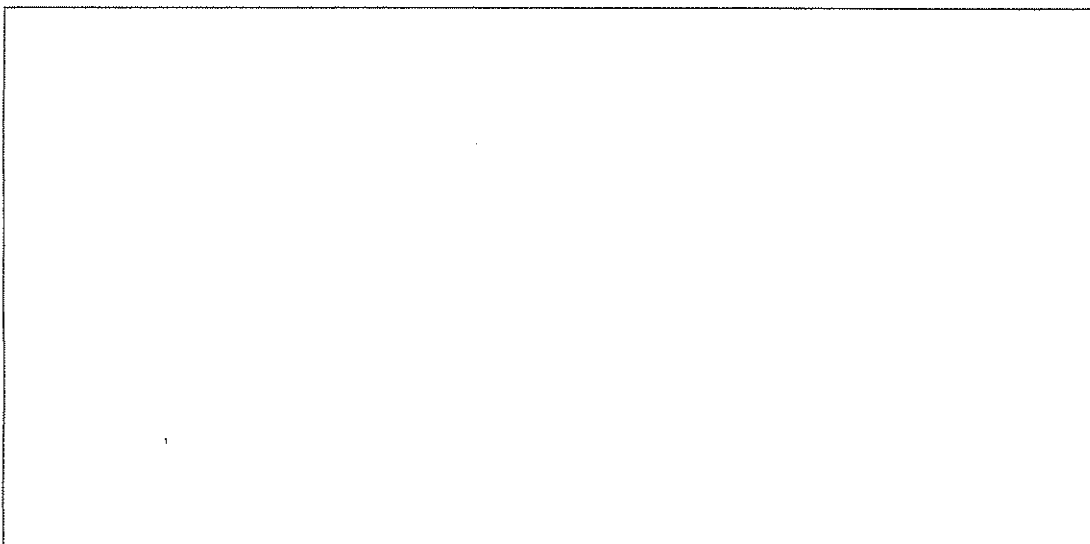
t = 3-centru BBB saišu skaits molekulā



y = divu-centru B–B saišu skaits molekulā

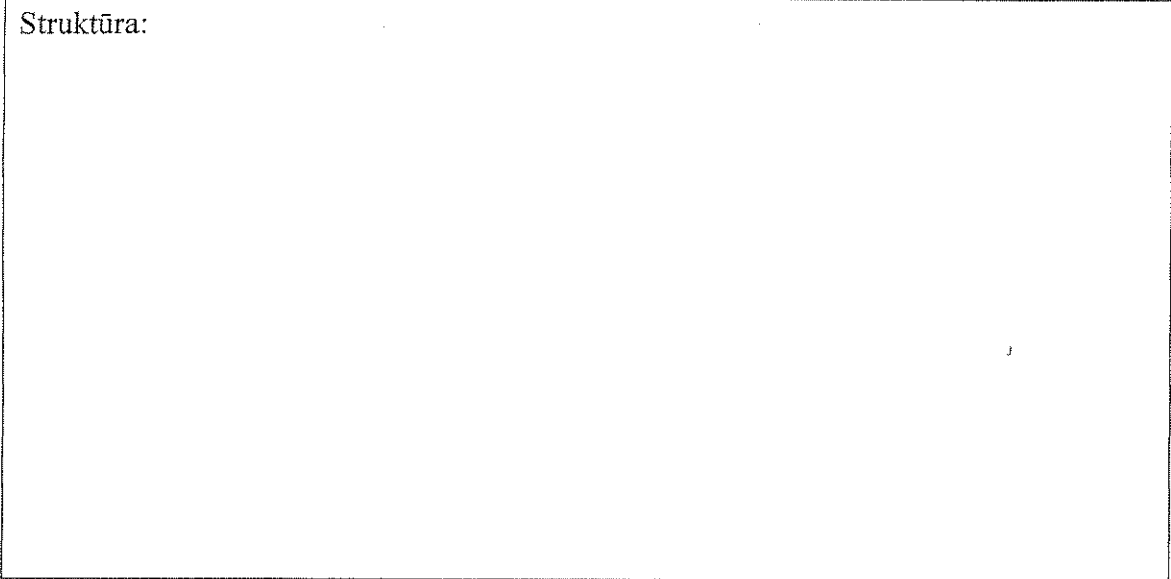
x = BH₂ grupu skaits molekulā

B₂H₆ *styx* skaitlis ir 2002. Jāuzraksta tetraborāna, B₄H₁₀, struktūrformula ar *styx* skaitli 4012.



iii. Boru saturošs savienojums sastāv no bora, oglekļa, hlora un skābekļa (B_4CCl_6O). Tā spektrālās analīzes dati liecina, ka molekulā ir divu tipu B atomi - tetraedriskas un plakanas trigonālas ģeometrijas attiecībā 1:3. Spektrā arī parādās CO trīskāršā saite. Ja vielas molekulārā formula ir B_4CCl_6O , jāuzraksta tās struktūrformula.

Struktūra:

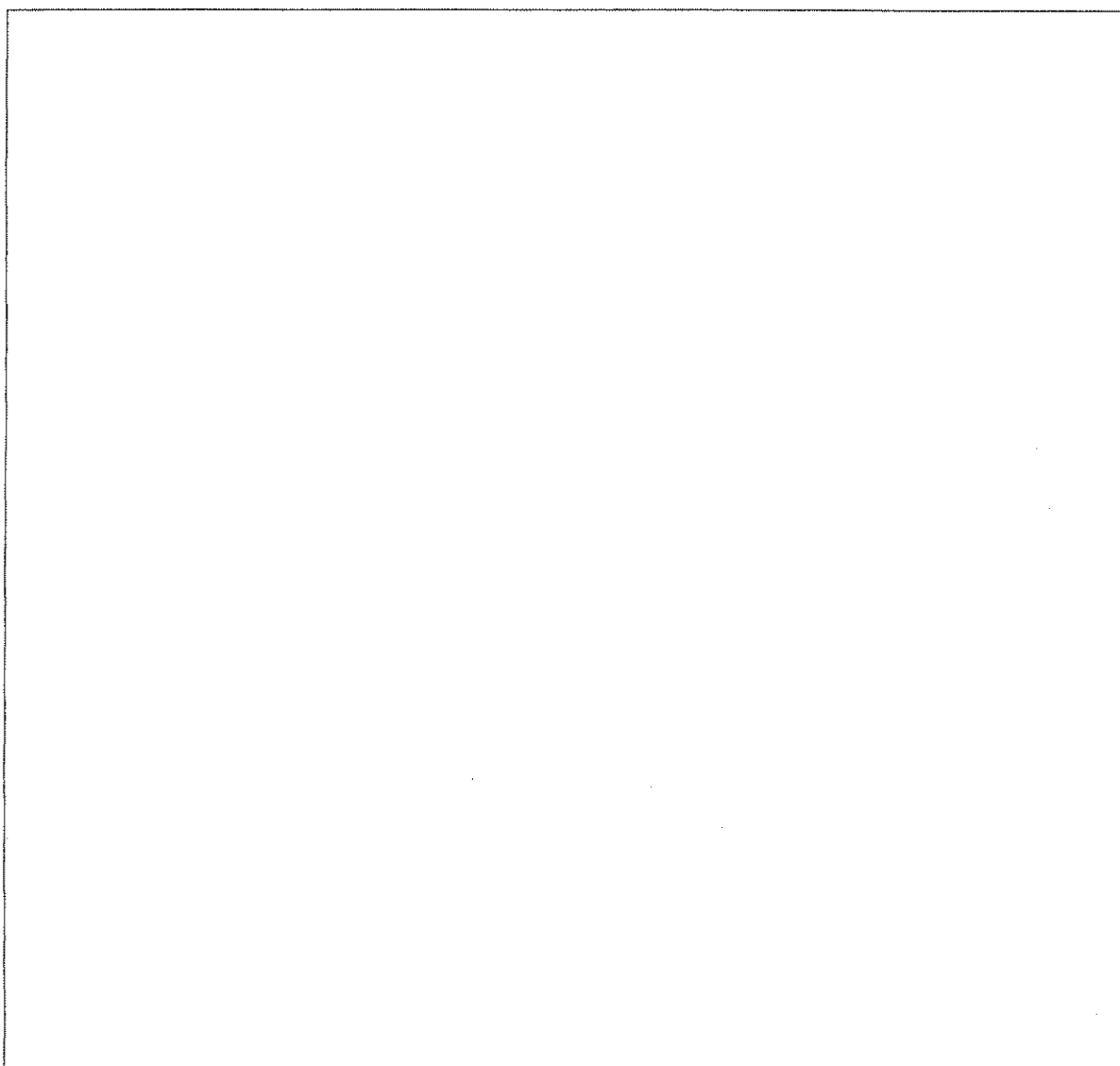


b. Bora savienojumu termokīmija

Izmantojot doto informāciju, jānovērtē disociācijas entalpija $B_2Cl_4(g)$ molekulas B-B vienkāršajai saitei:

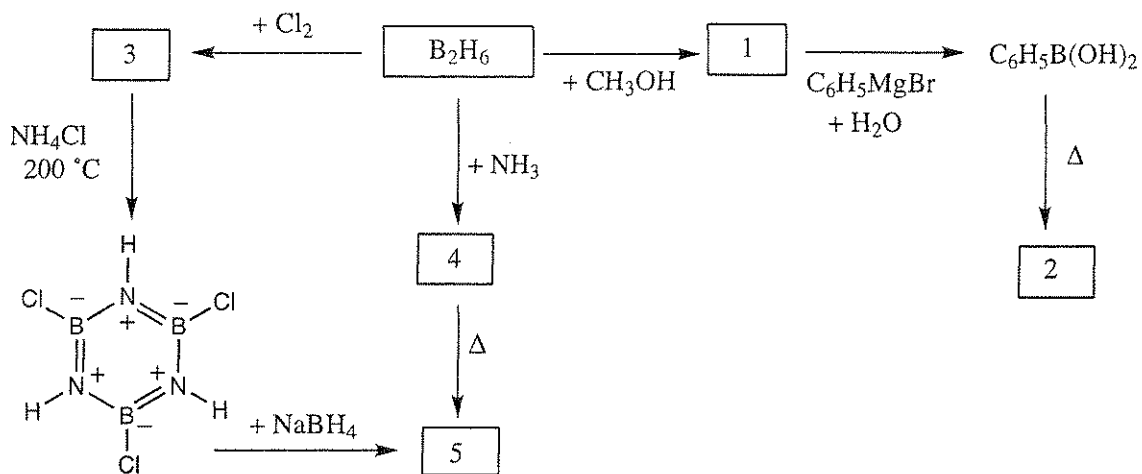
Saite	Saites disociācijas entalpija (kJ/mol)
B-Cl	443
Cl-Cl	242

Savienojums	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)
$BCl_3(g)$	-403
$B_2Cl_4(g)$	-489



c. Diborāna ķīmija

Visiem shēmā ar cipariem apzīmētajiem savienojumiem jāuzraksta struktūrformulas. Visi numurētie savienojumi ir boru saturošas vielas.

**PIEZĪMES:**

- Savienojuma 5 viršanas punkts ir $55\text{ }^\circ C$.
- Visās reakcijās izmantots reagentu pārākums.
- $0,312\text{ g}$ savienojuma 2 kušanas punkta samazinājums $25,0\text{ g}$ benzola ir $0,205\text{ }^\circ C$. Benzola kušanas punkta samazinājuma konstante (krioskopiskā konstante) ir $5,12\text{ }^\circ C/molal$ (molālā konc.)

Uzvārds:

Kods: LVA

Numurs	Savienojuma struktūrformula
1	
2	
3	
4	
5	

2. Uzdevums

7.8% no kopskaita

a-i	a-ii	b-i	b-ii	c	2.uzdevums	7.8%
4	4	6	1	5	20	

Platīna(II) savienojumi, izomēri un *trans* efekts.

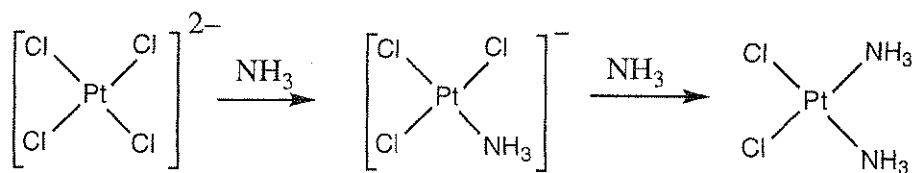
Platīns un citi 10.grupas metāli veido planārus kompleksos savienojumus. Šo reakciju mehānismi tiek plaši pētīti. Piemēram, ir zināms, ka aizvietošanas reakcijas šajos kompleksos notiek saglabājot stereokīmiju.



Tāpat ir zināms, ka ātrums liganda X aizvietošanai ar Y ir atkarīgs no *trans* stāvoklī attiecībā pret X esošā liganda T īpašībām. Šī ietekme ir pazīstama kā *trans efekts*. Ja T ir viena no molekulām vai joniem sekojošā rindā, tad aizvietošanas ātrums *trans* stāvoklī samazinās no kreisās uz labo pusi.



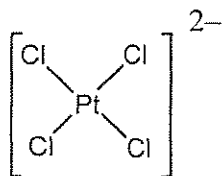
Cis- un *trans*-Pt(NH₃)₂Cl₂ iegūšana ir balstās uz *trans* efekta. *Cis* izomēra, vēža ķīmijterapijas preparāta, kas pazīstams ar nosaukumu cisplatīns, iegūšana ietver K₂PtCl₄ reakciju ar amonjaku.



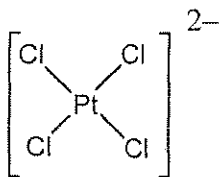
i. Jāuzraksta visu iespējamo planārā platīna (II) kompleksā savienojuma ar formulu $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$ (kur py = pīridīns, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) stereoizomēru formulas.

ii. Jāuzraksta reakciju vienādojumi $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]$ stereoizomēru iegūšanai ūdens šķīdumos, ietverot arī starpsavienojumu(us), ja tādi ir. Par reaģentiem jāizmanto PtCl_4^{2-} , NH_3 , and NO_2^- . Reakcijas noris kinētiskā kontrolē *trans* efekta ietekmē.

cis-izomērs:

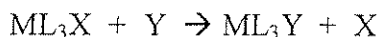


trans-izomērs:



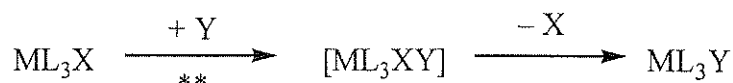
b. Planāru tetragonālu kompleksu aizvietošanas reakciju kinētikas pētījumi

Planāra tetragonāla kompleksa liganda X aizvietošana ar Y

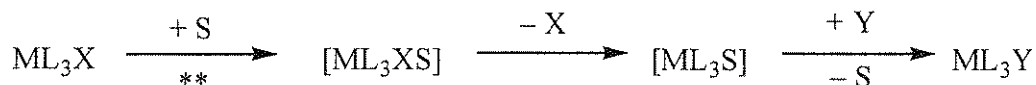


var notik vienā no diviem vai abos veidos:

- *Tiešā aizvietošana*: Ligands Y pievienojas centrālajam metālam, veidojot kompleksu ar koordinācijas skaitli 5. Izveidojies starpsavienojums ātri eliminē ligandu X, veidojot reakcijas produktu ML_3Y .

** = reakcijas ātrumu nosakošā stadija, ātruma konstante = k_Y

- *Aizvietošana ar šķīdinātāja palīdzību*: Šķīdinātāja molekula S pievienojas centrālajam metālam, veidojot ML_3XS , kas eliminējot X veido ML_3S . Y ātri aizvieto S veidojot ML_3Y .

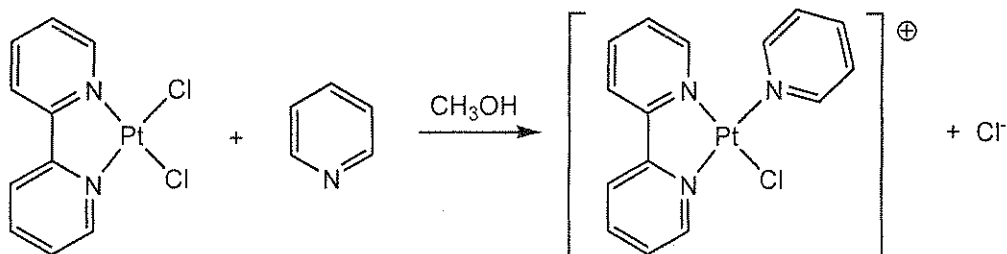
** = reakcijas ātrumu nosakošā stadija, ātruma konstante = k_S

Šādas aizvietošanas kopējā ātruma izteiksme ir

$$\text{Ātrums} = k_S[\text{ML}_3\text{X}] + k_Y[\text{Y}][\text{ML}_3\text{X}]$$

Ja $[\text{Y}] \gg [\text{ML}_3\text{X}]$, tad ātrums = $k_{\text{obs}}[\text{ML}_3\text{X}]$.

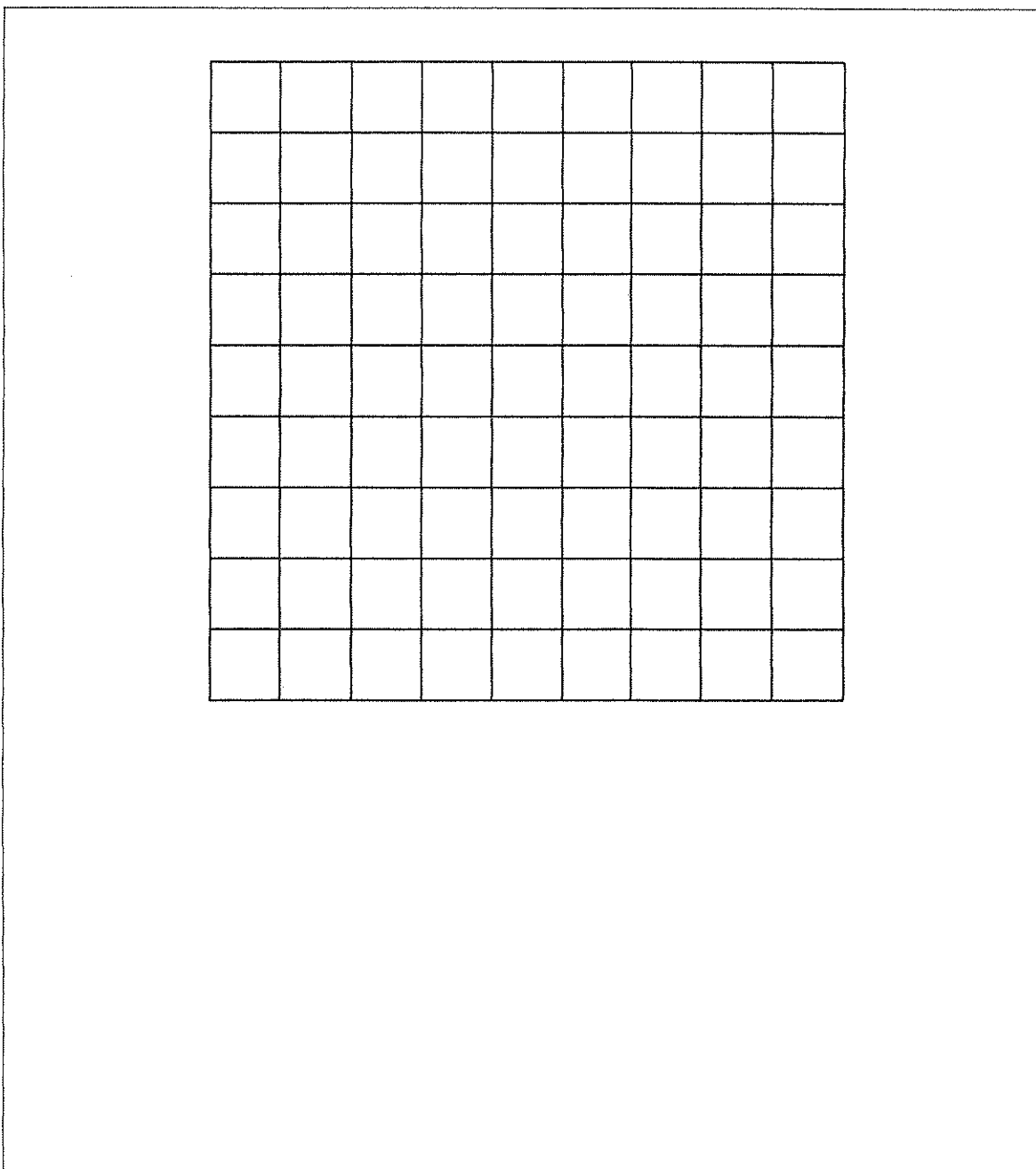
k_S un k_Y vērtības ir atkarīgas no izmantotajiem reaģentiem un šķīdinātāja. Šādas reakcijas viens no piemēriem ir planāra tetragonāla platīna (II) kompleksa ML_2X_2 Cl^- liganda aizvietošana ar piridīnu ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). (Iepriekšējā shēmā ML_3X tagad attiecas uz ML_2X_2 .)



Tabulā ir doti reakcijas dati 25 °C metanolā, pie apstākļiem, kad piridīna koncentrācija ir lielā pārākumā. Tās vērtības ir tabulā.

Piridīna koncentrācija (mol/L)	k_{obs} (s^{-1})
0,122	$7,20 \times 10^{-4}$
0,061	$3,45 \times 10^{-4}$
0,030	$1,75 \times 10^{-4}$

i. Jāaprēķina k_s un k_Y vērtības. Jānorāda abu konstanšu mērvienības.
Ja vēlas, var izmantot rūtis.

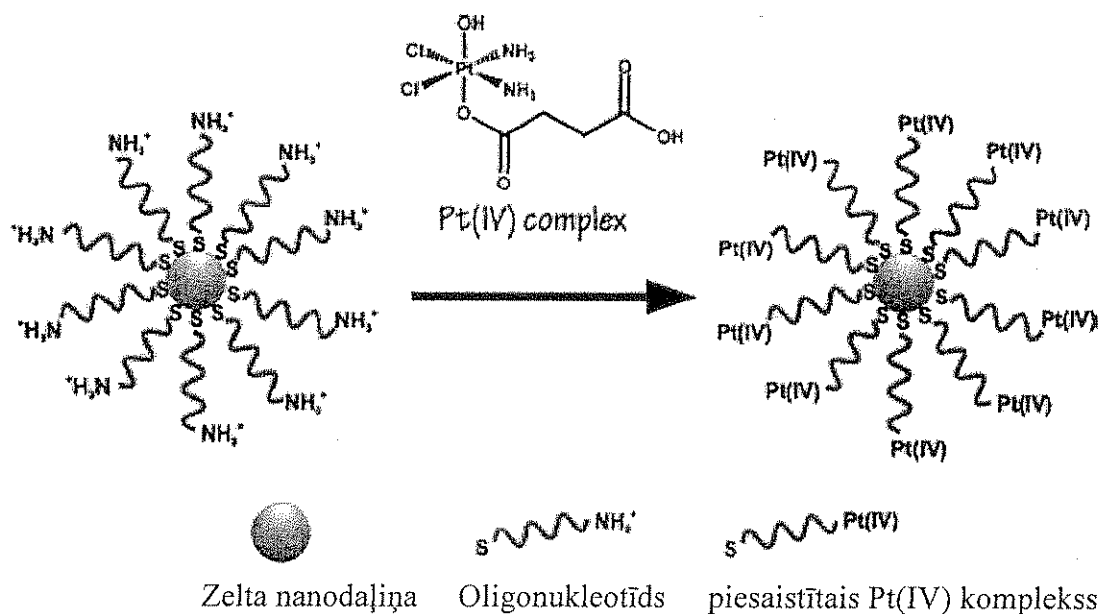


ii. Ja $[\text{piridīns}] = 0.10 \text{ mol/L}$. Kurš no apgalvojumiem ir pareizs? (Jāizdara atzīme atbilstošajā ailē pirms pareizās atbildes)

	Vairums piridīnu saturoša produkta rodas aizvietošanā ar šķīdinātāja palīdzību (k_s)
	Vairums piridīnu saturoša produkta rodas tiešās aizvietošanas (k_Y) ceļā
	Apmēram vienādus daudzumus savienojuma iegūst abos ceļos
	Nevar izdarīt secinājumus attiecībā uz savienojumu relatīviem daudzumiem, kas iegūti divos ceļos

c. Ķīmijterapijas pārstāvis

Mēģinot uzlabot cisplatīna novirzīšanu uz vēža šūnām, profesora Liparda grupa no MIT piesaistīja platīna(IV) kompleksu oligonukleotīdam, kas savienots ar zelta nanodaļiņām.



Eksperimentā izmanto zelta nanodaļiņas ar diametru 13 nm. Katrai nanodaļiņai ir pievienotas 90 oligonukleotīdu grupas, no kurām 98% ir saistītas ar Pt(IV) kompleksu. Jāpieņem, ka reakcijas trauka, kurā veic šūnu apstrādi ar Pt(IV) nanodaļiņu reāģentu, tilpums ir 1,0 mL un Pt koncentrācija šķīdumā ir $1,0 \times 10^{-6} \text{ M}$. **Jāaprēķina šajā eksperimentā izmantotā zelta un platīna masa.** (Zelta blīvums ir $19,3 \text{ g/cm}^3$)

Uzvārds:

Kods: LVA.

Platīna masa

Zelta masa

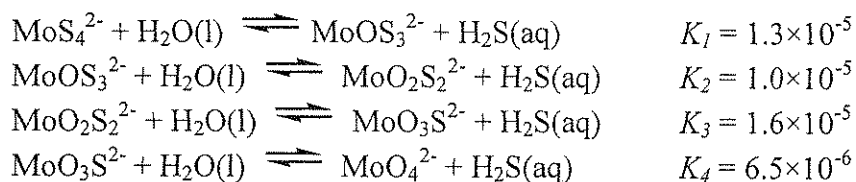
3. Uzdevums

7,5 % no kopskaita

a	b	c-i	c-ii	3.uzdevums	
4	12	6	12	34	7,5%

Tiomolibdāta jonu iegūst no molibidāta jona MoO_4^{2-} , aizvietojot skābekļa atomus ar sēra atomiem. Dabā tiomolibdāta joni ir sastopami tādās vietās kā piemēram Melnās jūras dziļākajos ūdeņos, kur bioloģiskajā sulfāta reducēšanā veidojas H_2S . Molibidāta pārvēšanās par tiomolibdātu noved pie jūras ūdenī izšķīdušā Mo ātru samazināšanos un Mo, kas ir dzīvībai nepieciešams mikroelements, izgulsnēšanos.

Molibidāta jonu koncentrāciju atšķaidītos ūdeņos nosaka sekojošas līdzsvara reakcijas.



a. Ja līdzsvara stāvoklī šķīdums satur $1 \times 10^{-7} \text{ M MoO}_4^{2-}$ un $1 \times 10^{-6} \text{ M H}_2\text{S}(\text{aq})$, cik liela būs MoS_4^{2-} koncentrācija?

Šķīdumu, kas satur $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} un MoS_4^{2-} jonus, spektros ir absorbācijas pīķi pie viļņa garumiem 395 un 468 nm redzamās gaismas intervālā. Citu jonu absorbācija, iekaitot arī H_2S , redzamās gaismas intervālā ir niecīga. Molārās absorbācijas koeficients (ϵ) abiem viļņa garumiem ir dots tabulā:

	ϵ pie 468 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	ϵ pie 395 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
MoS_4^{2-}	11870	120
MoOS_3^{2-}	0	9030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3230

b. Šķīdums, kas nav līdzsvarā, satur jonu MoS_4^{2-} , MoOS_3^{2-} un $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ maisījumu un citu Mo saturošu daļiņu nav. Visu Mo saturošo daļiņu kopējā koncentrācija ir $6.0 \times 10^{-6} \text{ M}$. 10,0 cm kivetē šķīduma absorbācija pie 468 nm ir 0,365 bet pie 395 nm 0,213. Jāaprēķina visu trīs Mo saturošo jonu koncentrācija maisījumā.

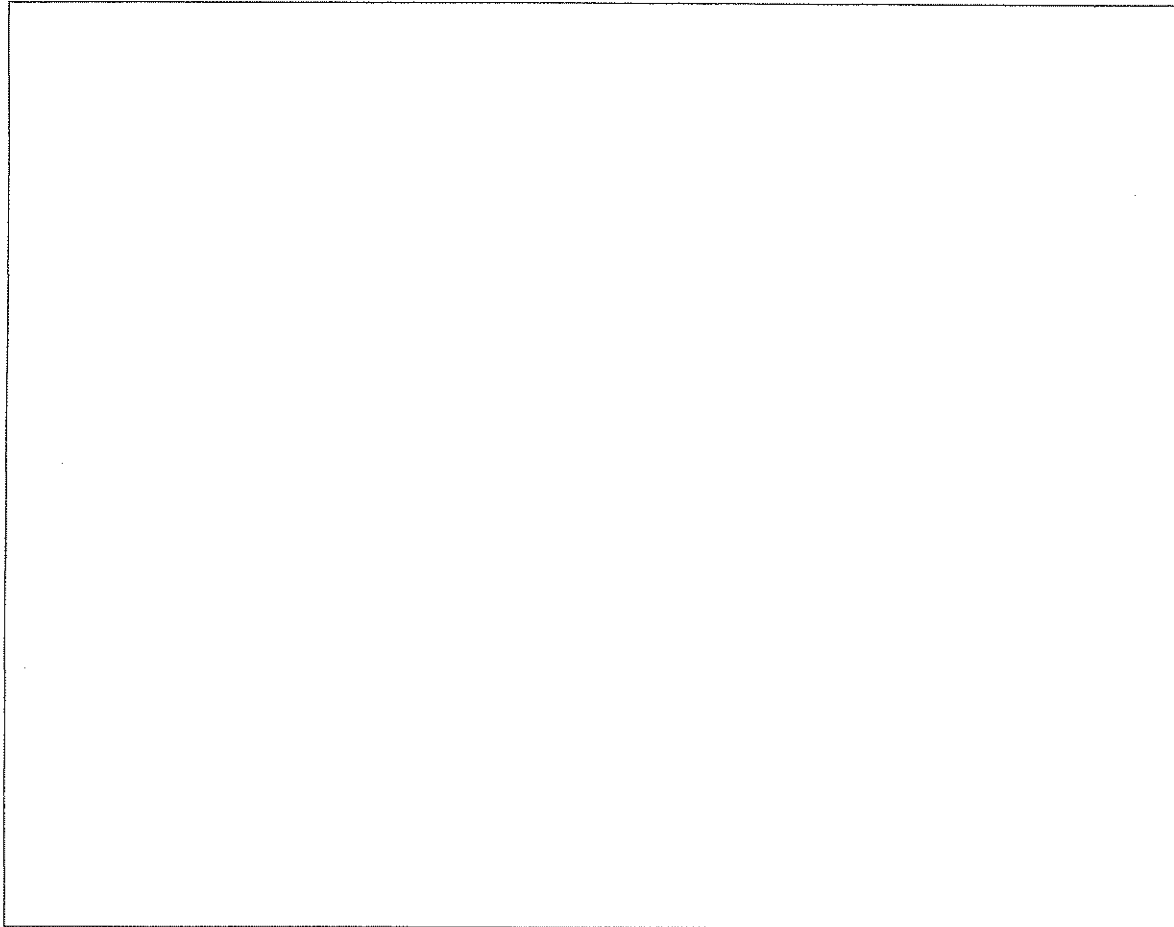
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$: _____

MoOS_3^{2-} : _____

MoS_4^{2-} : _____

c. Šķīdumu, kas sākotnēji satur 2.0×10^{-7} M MoS_4^{2-} hidrolizē noslēgtā sistēmā. Izveidojies H_2S uzkrājas līdz sasniedz līdzsvaru. Jāaprēķina $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ un visu piecu Mo saturošo jonu (MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} un MoS_4^{2-}) līdzsvara koncentrācijas. Nav jāņem vērā iespējamā H_2S jonizācija par HS^- pie maisījuma pH. (Vienu trešdaļu punktu var iegūt, ja ir uzrakstīti seši neatkarīgi vienādojumi, kas apraksta problēmu, bet divas trešdaļas iegūst par pareiziem koncentrāciju aprēķiniem.)

i. Jāuzraksta seši neatkarīgi vienādojumi, kas raksturo sistēmu.



Uzvārds:

Kods: LVA

ii. Jāaprēķina sešas koncentrācijas, izmantojot piemērotus tuvinājumus. Atbildes jāraksta ar diviem zīmīgajiem cipariem.

H_2S _____	MoO_4^{2-} _____	$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ _____
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ _____	MoOS_3^{2-} _____	MoS_4^{2-} _____

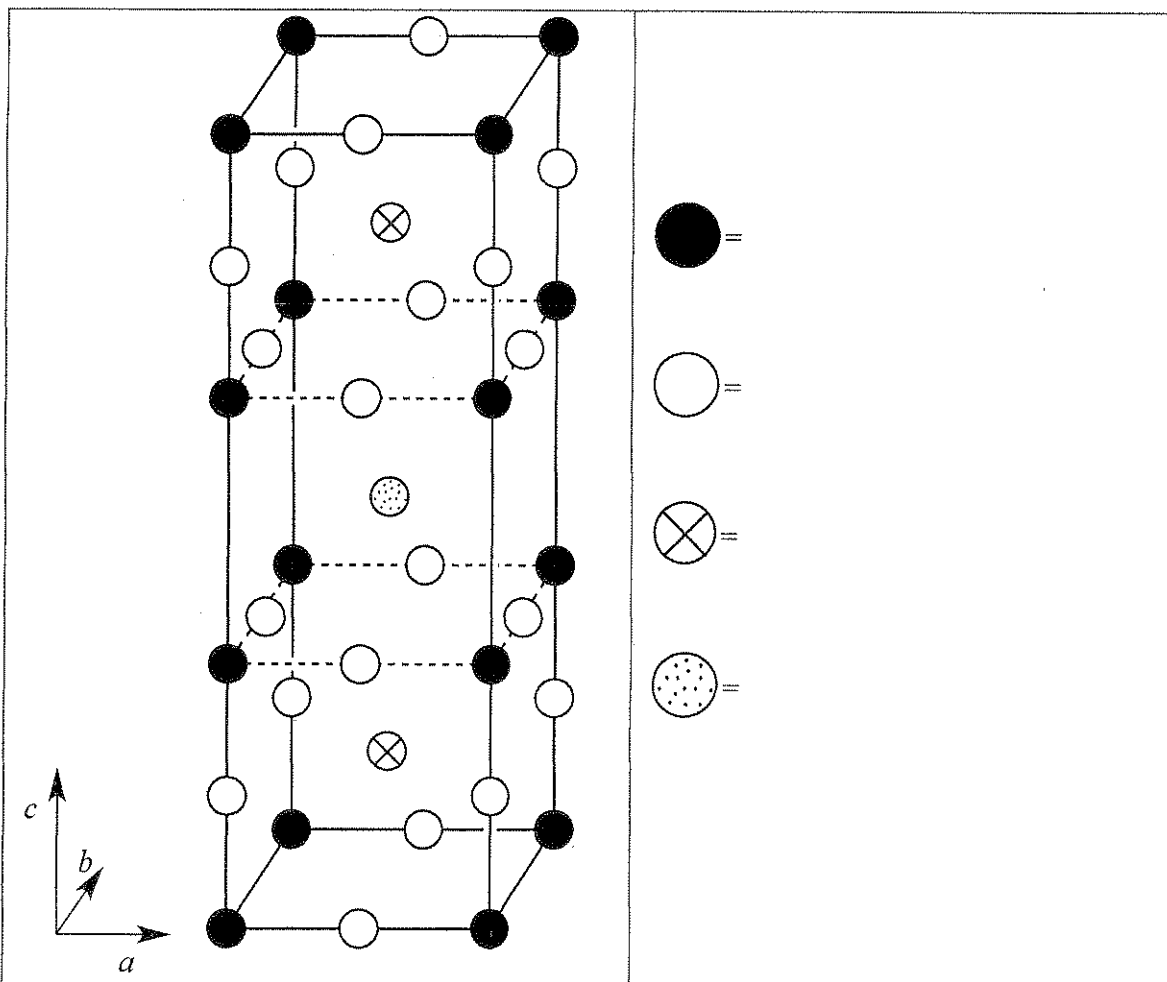
4. Uzdevums

7.8% no kopskaita

a	b	c	d-i	d-ii	d-iii	d-iv	e-i	e-ii	4.Uzdevums	
12	14	10	4	2	2	4	4	8	60	7.8%

1980.-jos gados atklāja keramikas materiālu klasi, kas uzrādīja supravadītspēju pie neparasti augstas temperatūras t.i. ap 90 K. Vienu no šādiem materiāliem, kas satur itriju, bāriju, varu un skābekli, sauc par “YBCO. Tā nominālais sastāvs ir $YBa_2Cu_3O_7$, bet tā īstais sastāvs mainās atbilstoši formulai $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 0.5$).

a. Zīmējumā parādīta idealizēta YBCO kristāliskās struktūras viena elementāršūna. Jānorāda dažādo apļu atbilstība elementiem.



Īstā struktūra ir ortorombiska ($a \neq b \neq c$), bet tā ir apmēram tetragonāla, ja $a \approx b \approx (c/3)$.

b. YBCO paraugs ar $\delta = 0,25$ tika pētīts ar rentgenstaru difrakcijas metodi, izmantot Cu $K\alpha$ radiāciju ($\lambda = 154,2$ pm). Mazākais difrakcijas leņķa pīķis tika novērots pie $2\theta = 7,450^\circ$. Pieņemot, ka $a = b = (c/3)$, jāaprēķina a un c lielumi.

$a =$

$c =$

c. Novērtē YBCO ($\delta = 0,25$) parauga blīvumu g cm^{-3} . Ja b daļā nav iegūti a un c lielumi, tad aprēķinos jāizmanto $a = 500$ pm, $c = 1500$ pm.

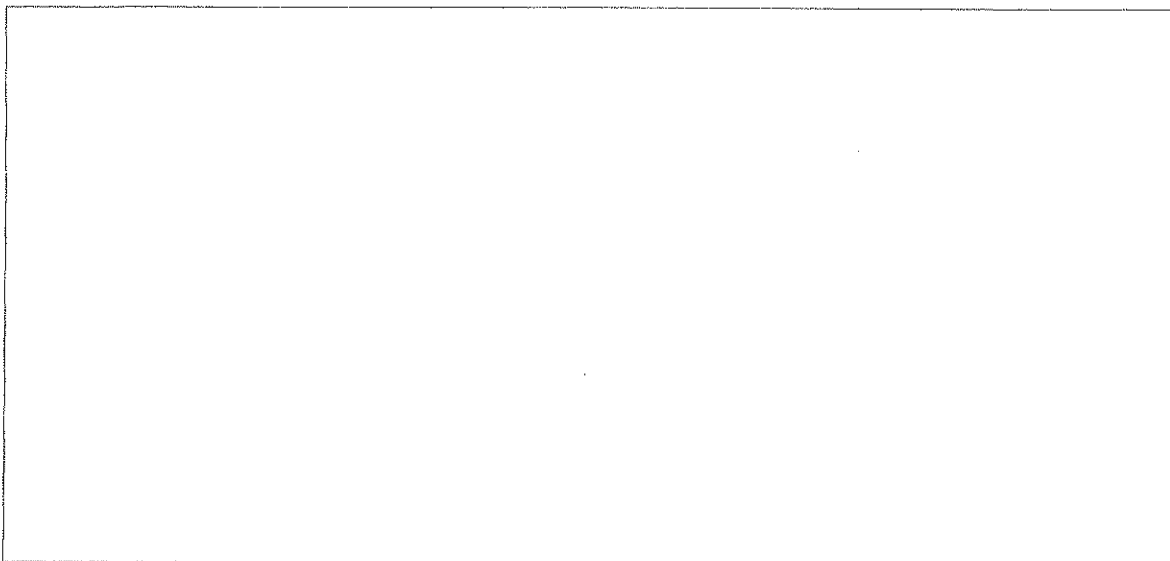
Blīvums =

d. Kad YBCO izšķīdina 1,0 M HCl ūdens šķīdumā, novēro burbuļu izdalīšanos, kurus gāzu hromatogrāfijā identificē kā skābekli. Pēc 10 min vārīšanas, kurā atbrīvojas no izšķīdušajām gāzēm, šķīdums reaģē ar KI pārākumu, un kļūst dzelteni brūns. To titrē ar tiosulfāta šķīdumu, izmantojot cietes indikatoru. Ja YBCO Ar atmosfērā pievieno šķīdumam, kas satur vienādās koncentrācijās (1,0 M) gan KI gan HCl, tad šķīdums kļūst brūns, bet gāze neizdalās.

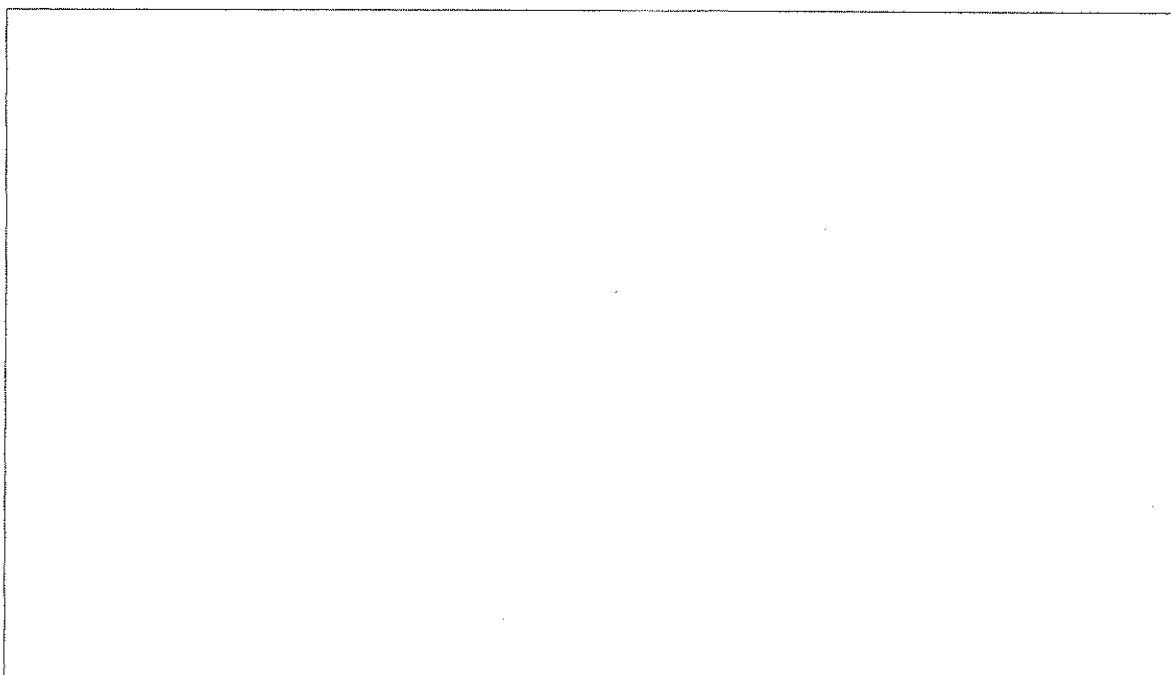
- i. Jāuzraksta jonu vienādojums, izliekot koeficientu, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ reakcijai ar HCl ūdens šķīdumu, kurā izdalās O_2 .

- ii. Jāuzraksta jonu vienādojums, izliekot koeficientus, reakcijai, kurā šķīdums no (i) daļas, pēc izšķīdušā skābekļa izdalīšanas, reaģē ar KI pārākumu skābā vidē.

iii. Jāuzraksta jonu vienādojums, izliekot koeficientus, reakcijai, kurā šķīdumu no (ii) daļas, titrē ar tiosulfātu ($S_2O_3^{2-}$).

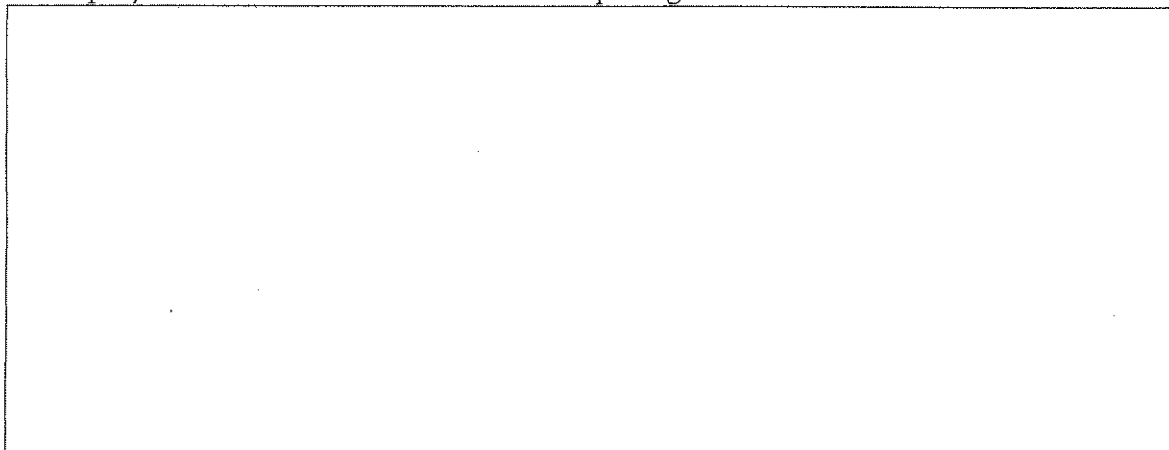


iv. Jāuzraksta jonu vienādojums, izliekot koeficientus, reakcijai Ar atmosfērā, kurā kristālisku $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ izšķīdina HCl ūdens šķīdumā, kas pārākumā satur KI.

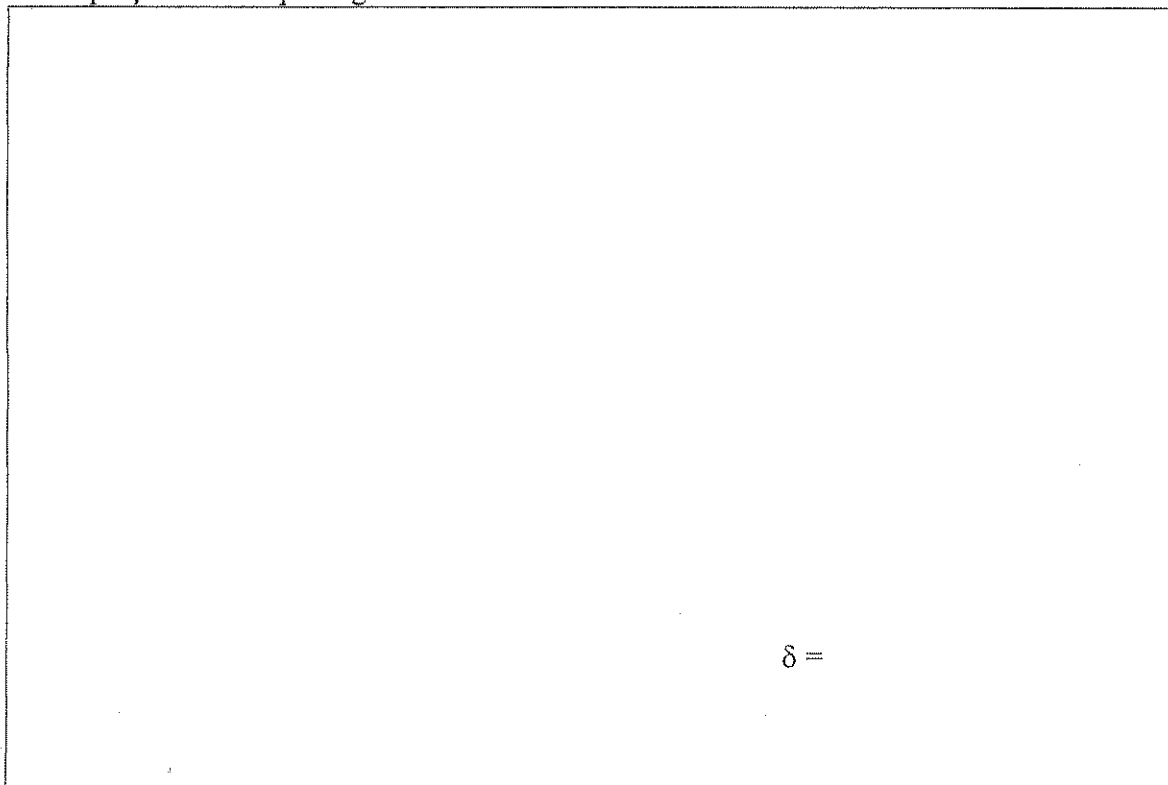


e. Pagatavoja divus identiskus YBCO paraugus ar nezināmu δ lielumu. Pirmo paraugu izšķīdināja 5 mL 1,0 M HCl ūdens šķīdumā, izdalot O_2 . Pēc gāzes izdalīšanas vārot, atdzesēšanas un 10 mL 0,7 M KI šķīduma pievienošanas Ar atmosfērā, titrēšanā ar tiosulfātu, cietes indikatora klātbūtnē, patērēja $1,542 \times 10^{-4}$ mol titranta. Otru YBCO paraugu Ar atmosfērā ievietoja 7 mL šķīduma, kas saturēja 0,1 M KI un 0,7 M HCl. Šī šķīduma titrēšanā patērēja $1,696 \times 10^{-4}$ mol tiosulfāta.

i. Jāaprēķina Cu molu skaits katrā no YBCO paraugiem.



ii. Jāaprēķina YBCO paraugu δ .



$\delta =$

5. Uzdevums

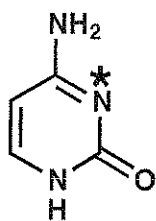
Kopā 7.0%

a-i	a-ii	b	c	d	e	f	5. Uzd.	Kopā
2	4	4	2	12	6	4	34	7.0%

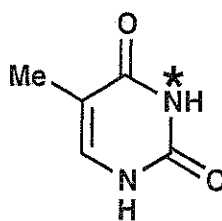
Desoksiribonukleīnskābe (DNS) ir viena no svarīgākajām molekulām dabā. Šis uzdevums ir saistīts ar DNS molekulāras struktūras īpašību izmaiņām, kas noris gan dabiskos apstākļos gan mākslīgā ietekmē.

a. Apskatīsim pirimidīna bāzes: citozīnu (C) un timīnu (T). N-3 atoms (apzīmēts ar *) vienai no bāzēm ir nukleofīls cents, kas ļoti bieži piedalās DNS alkilēšanas reakcijās, bet otrai bāzei N* nav nukleofīls.

i. Attiecīgajā vietā apveic, kurai no bāzēm C vai T, N*-3 atoms ir ar vislielāko nukleofilitāti.



C



T

(i)

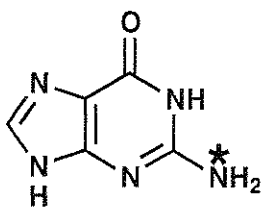
C

T

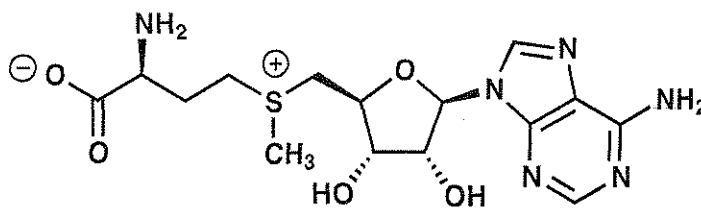
ii. Uzzīmē divas rezonances struktūras izvēlētai bāzei, kas paskaidro izdarīto izvēli. Rezonances struktūrās parādiet visus formālos lādiņus (kas nav 0).

(ii)

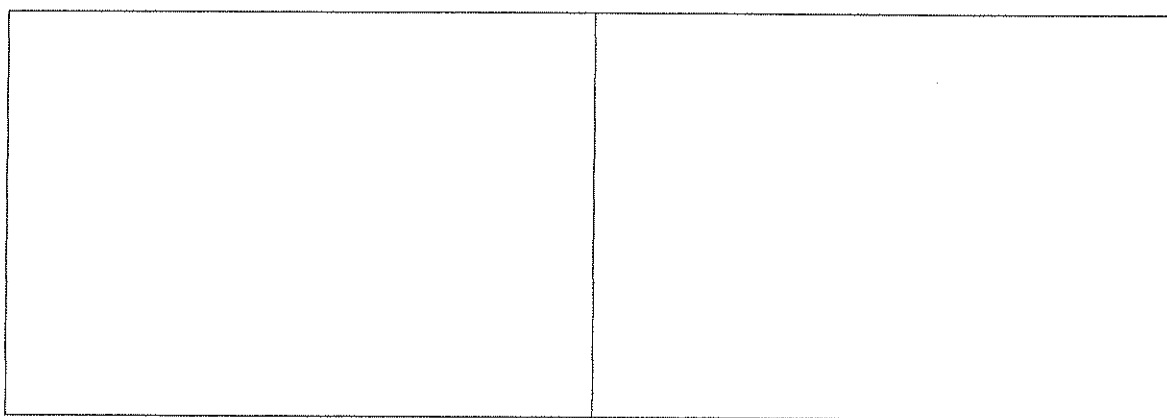
b. Viena no izplatītām dabiskām DNS modificēšanām ir guanīna (G) ar (*) apzīmētas pozīcijas metilēšanā ar S-adenozil-metionīnu (SAM). Piedāvā struktūras abiem produktiem, kas rodas reakcijā starp guanīnu un SAM.



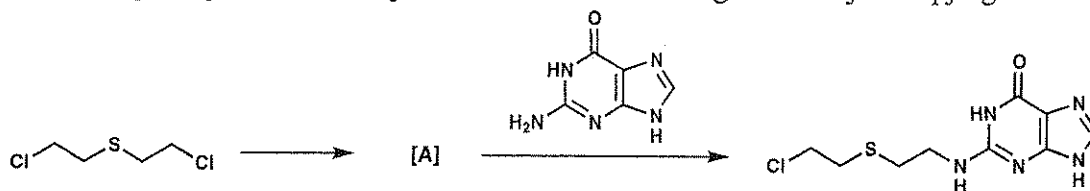
G



SAM

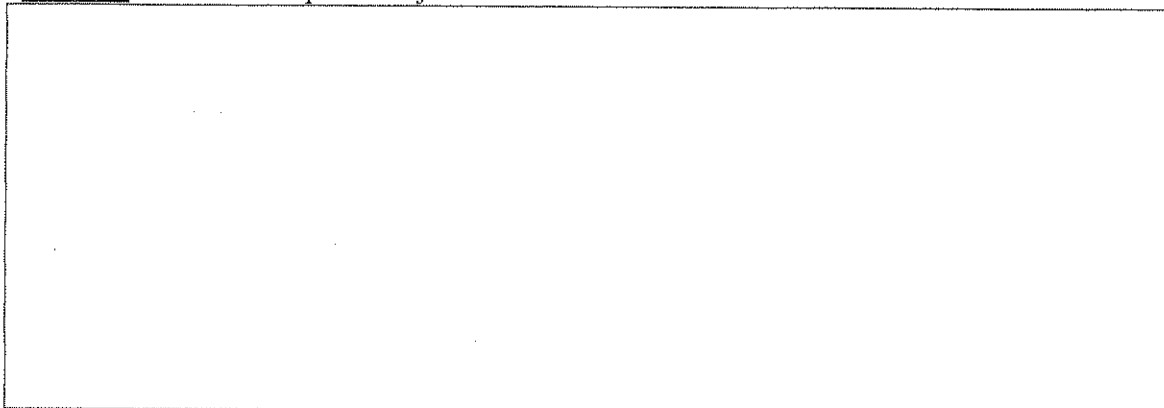


c. Viens no pirmajiem sintētiskajiem DNS alkilēšanas reaģentiem bija sinepju gāze.



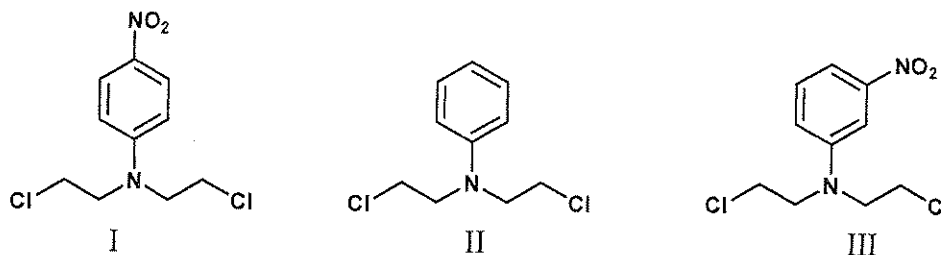
Sinepju gāze sākumā iekšmolekulārā reakcijā izveido starpsavienojumu A, kas tālāk alkilē DNS, veidojot nukleīnskābes atvasinājumu (skatiet reakcijas vienādojumu).

Piedāvā struktūru starpsavienojumam A.



d. Sinepju gāzes slāpekļa savienojumi reaģē līdzīgi (c) jautājumā apskatītiem sēra atvasinājumiem. Savienojumu reaģētspēja var būt modificēta ar trešo aizvietotāju uz slāpekļa atoma. Sinepju gāzes slāpekļa savienojumu reaģētspēja pieaug palielinoties centrāla slāpekļa atoma nukleofilitātei. Katrai sinepju gāzes slāpekļa savienojumu grupai **izvēlies** savienojumu ar vislielāko un vismazāko reaģētspēju.

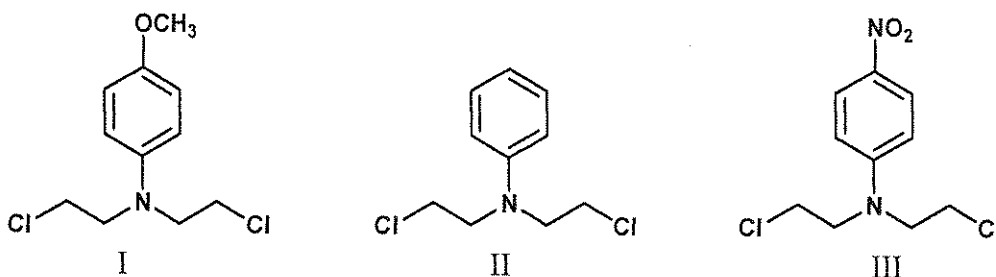
i.



VISLIELĀKĀ AKTIVITĀTE:

VISMAZĀKĀ AKTIVITĀTE:

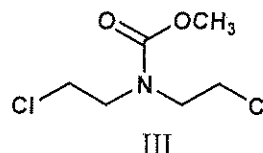
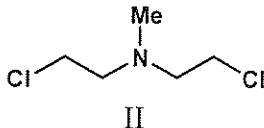
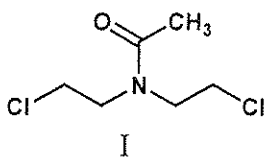
ii.



VISLIELĀKĀ AKTIVITĀTE:

VISMAZĀKĀ AKTIVITĀTE:

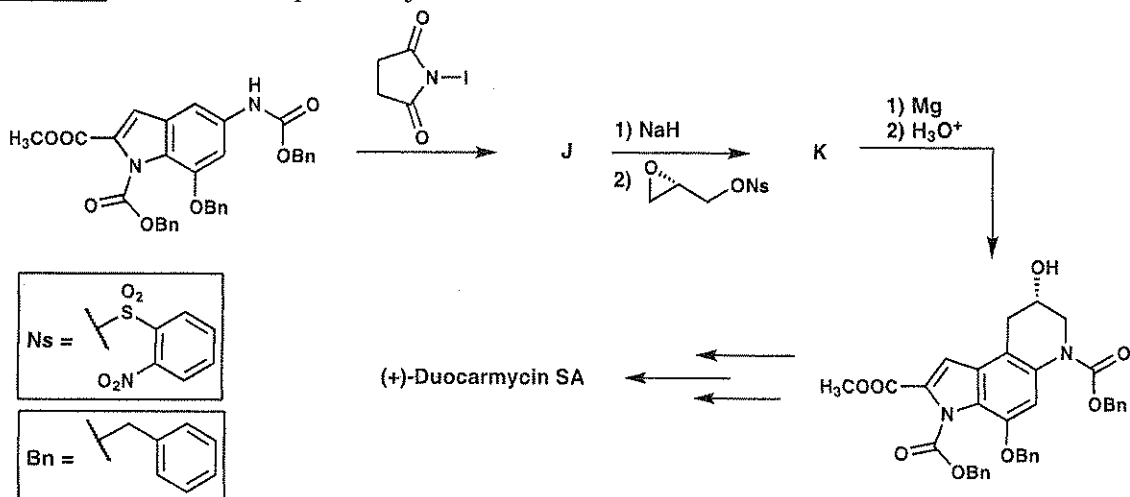
iii.



VISLIELĀKĀ AKTIVITĀTE:

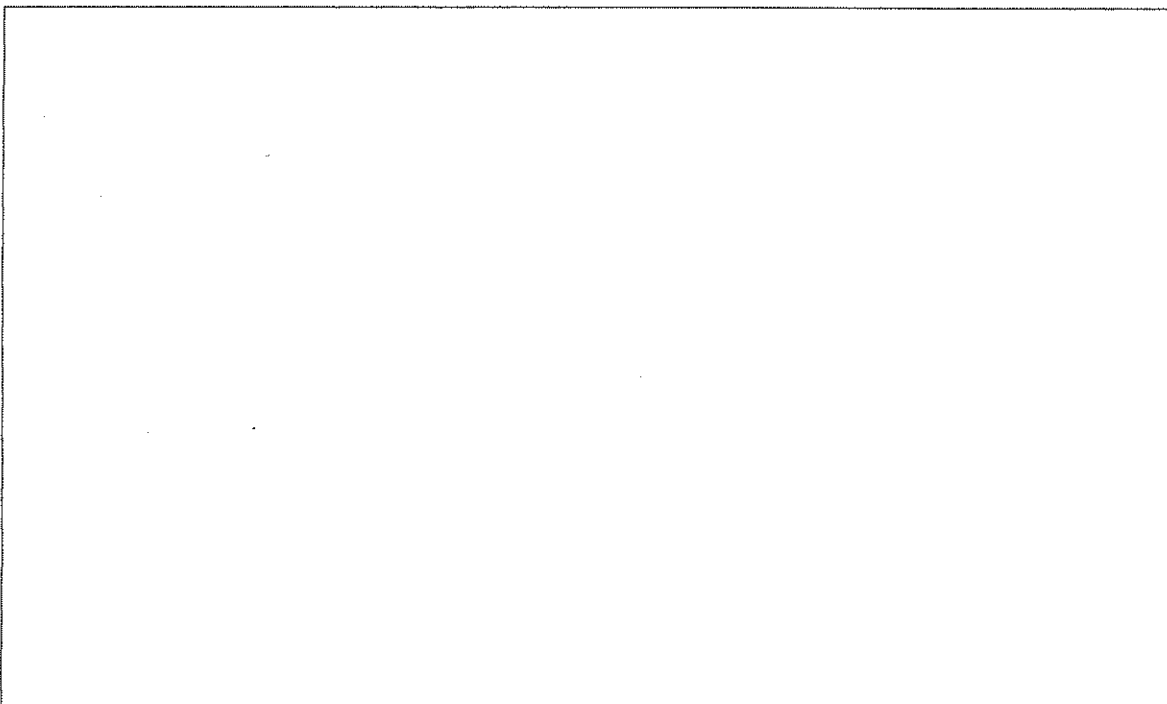
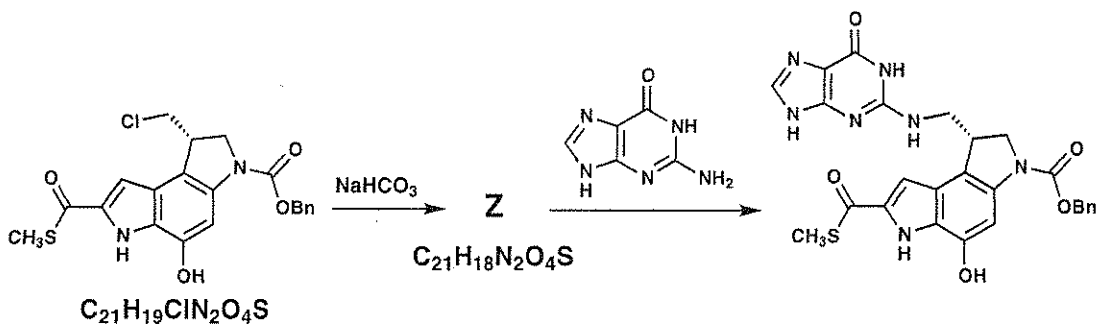
VISLIELĀKĀ AKTIVITĀTE:

e. Dažām dabas produktu klasēm piemīt DNS alkilēšanas īpašības, kuras savukārt ir šo savienojumu pretvēža aktivitātes un slimības potenciālas ārstēšanas pamatā. Viena tāda savienojumu klase ir *duocarmycins*. Shēmā ir attēlota dabas produkta asimetriska sintēze. **Piedāvā** struktūras starpsavienojumiem **J** un **K**.



J	K
----------	----------

f. Radnieciskas molekulas bija sintetētas ar mērķi izpētīt *duocarmycin* darbības principu. Viens no piemēriem ir tioestersis (skaties shēmu). Piedāvā reaģētspējīga starpsavienojuma **Z** struktūru.

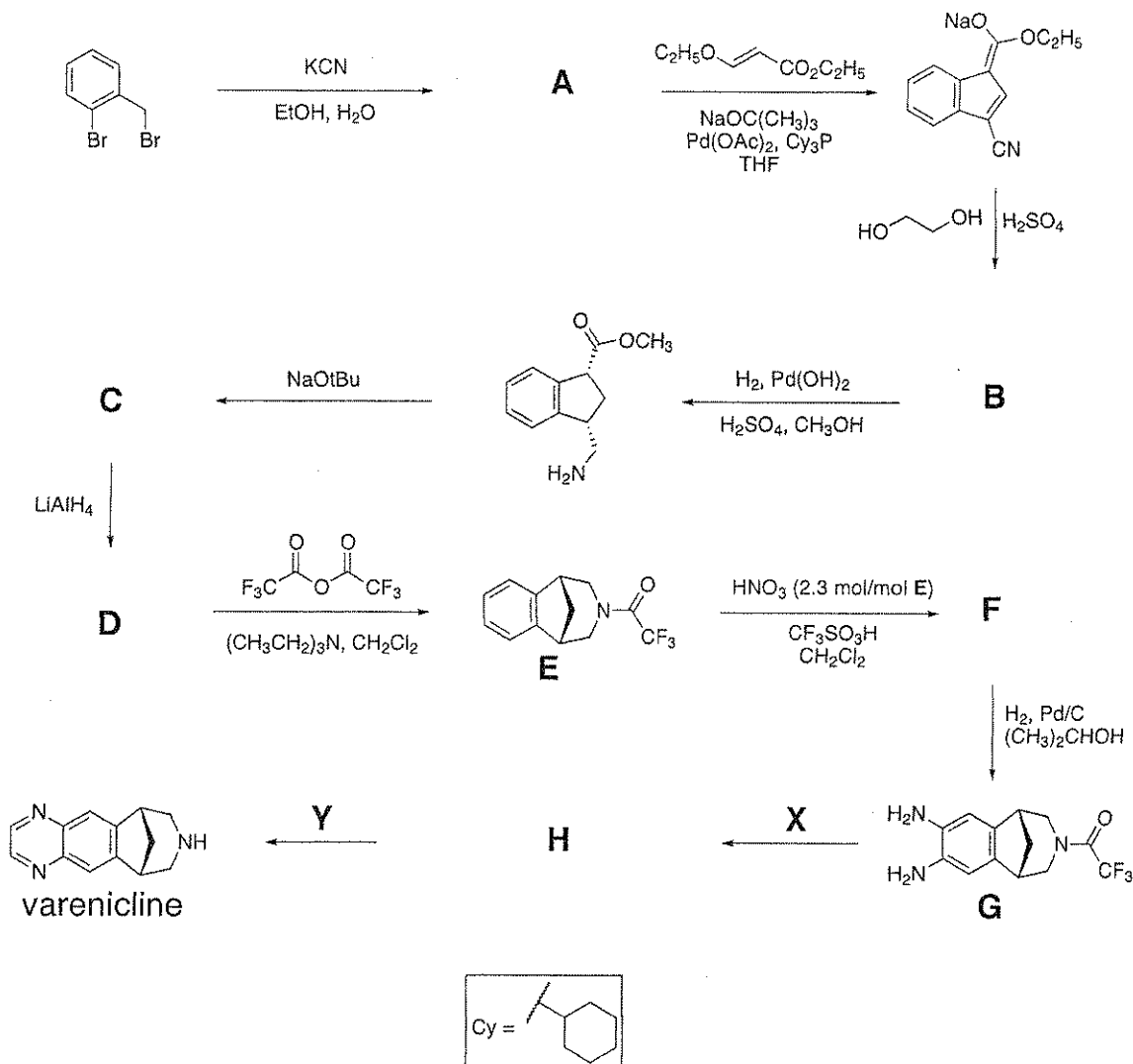


6. Uzdevums

Kopā 6.6%

a	b	c	d	6. Uzd	Kopā
2	4	6	8	20	6.6%

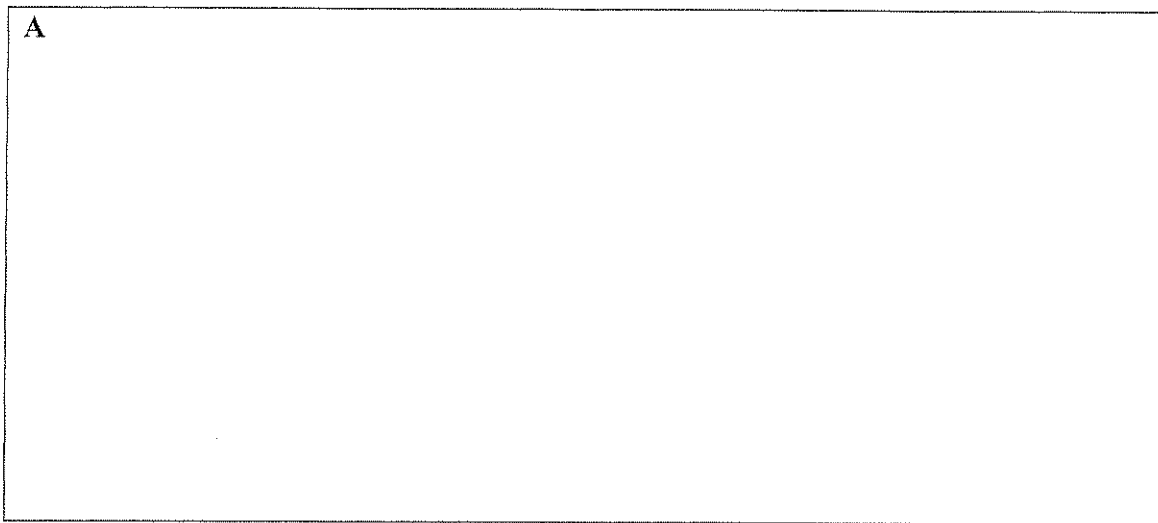
Varenicline attīstīja kā perorālu līdzekli nikotīna atkarības ārstēšanai un tā sintēze ir apkopota sekojošajā shēmā. Visi savienojumi (**A** – **H**) ir bez lādiņiem un izdalīti no reakcijas vides.



Uzvārds:

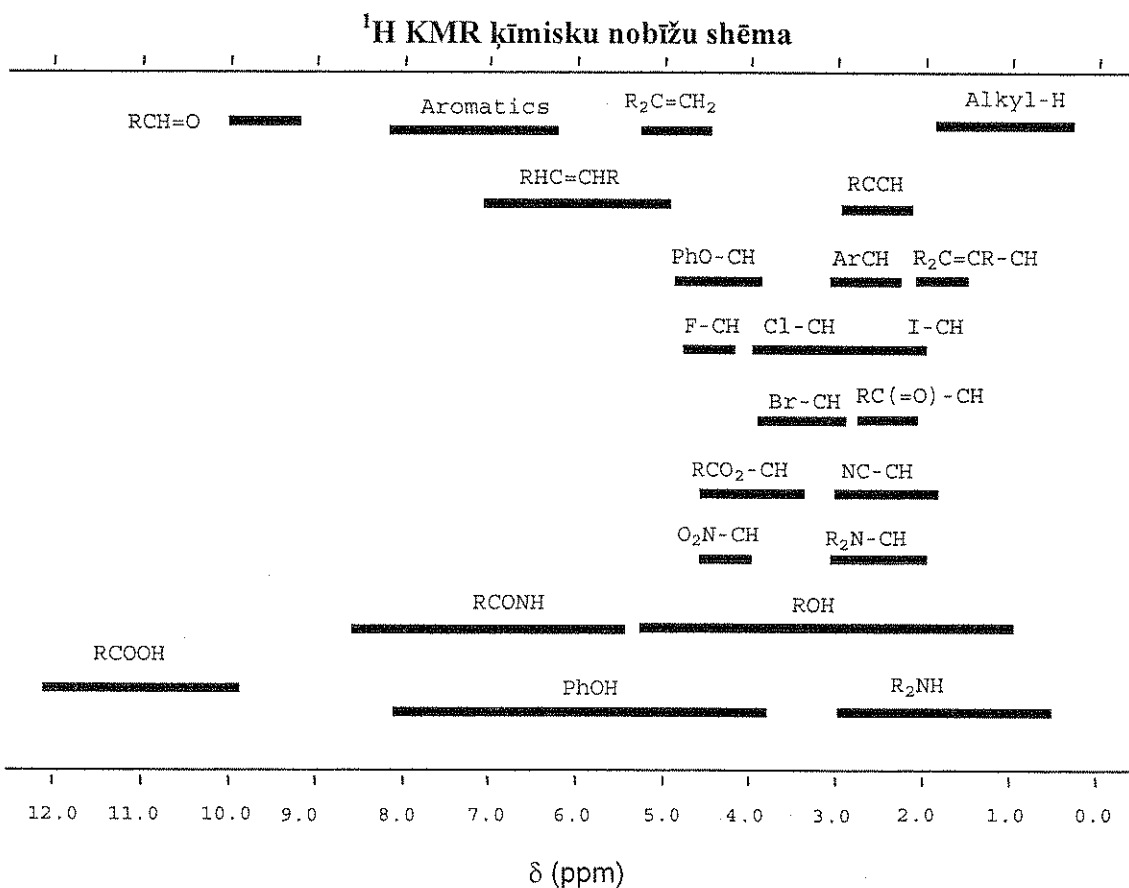
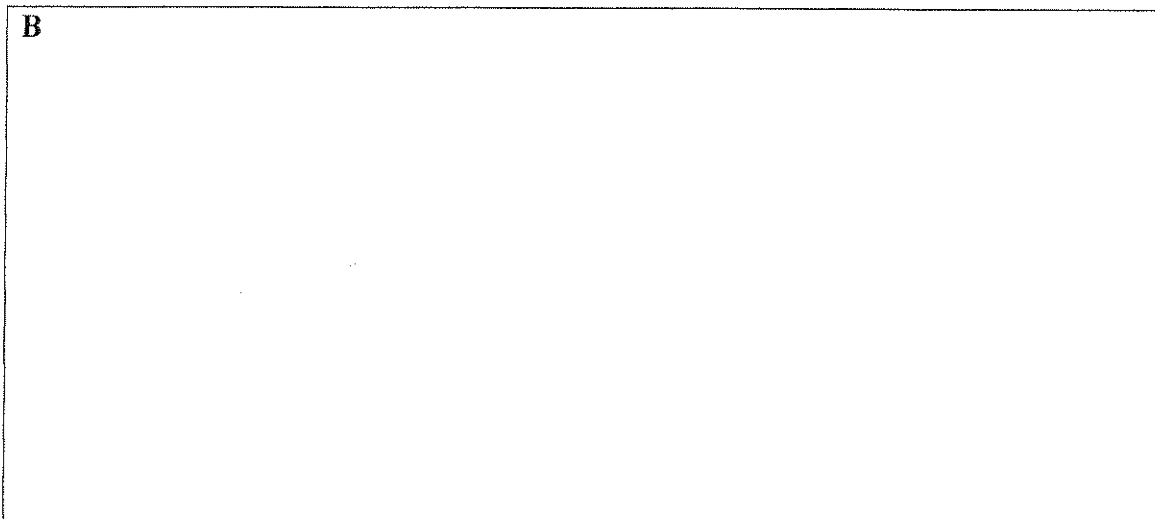
Kods: LVA.

a. Piedāvā savienojuma A struktūru



b. Piedāvā struktūru savienojumam **B**, kuram ir sekojošas ^1H -KMR spektroskopiskas īpašības:

δ 7.75 (singlets, 1H), 7.74 (dublets, 1H, $J = 7.9$ Hz), 7.50 (dublets, 1H, $J = 7.1$ Hz), 7.22 (multiplets, 2 neekvivalenti H), 4.97 (triplets, 2H, $J = 7.8$ Hz), 4.85 (triplets, 2H, $J = 7.8$ Hz)



Uzvārds:

Kods: LVA

c. Piedāvā struktūras savienojumiem **C**, **D**, un **F**.

C	D
F	

d. Piedāvā reaģentus **X** un **Y** savienojuma **G** pārvēršanai par *varenicline*, un piedāvā šīs pārvērtības starpprodukta **H** struktūru.

X	Y
H	

7. Uzdevums

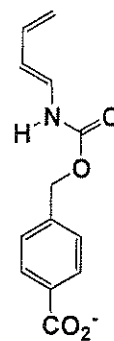
Kopā 7.5 %

a	b	c	d	e	f	7. Uzd	Kopā
9	15	8	6	8	6	52	7.5%

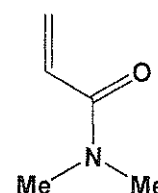
Ar mērķi katalizēt Dilsa-Aldera reakciju, bija iegūts mākslīgs enzīms, kas spēj piesaistīt reakcijas substrātus: diēnu un dienofīlu (skaties attēlu).

a. Bez enzīma klātbūtnes apskatītie diēns un dienofīls var veidot 8 Dilsa-Aldera reakcijas produktus.

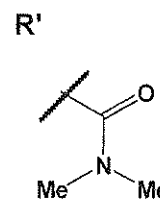
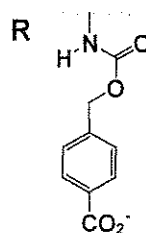
i. Pēc izvēles, piedāvā **jebkurus** divus produktus, kuri savā starpā ir **reģioizomēri**. Izmanto (—) un (.....) apzīmējumus skaidrai stereokīmiskas informācijas attēlošanai. Izmanto **R** un **R'** saīsinājumus zemāk attēlotiem aizvietotājiem, kuri nepedalās Dilsa-Aldera reakcijā tiešā veidā.



diene



dienofīle



--	--

ii. Pēc izvēles, piedāvā **jebkurus** divus produktus, kuri savā starpā ir **enantiomēri**.
Izmanto (**—**) un (**.....**) apzīmējumus skaidrai stereoķīmiskas informācijas attēlošanai.
Izmanto **R** un **R'** līdzīgi (i) jautājumam.

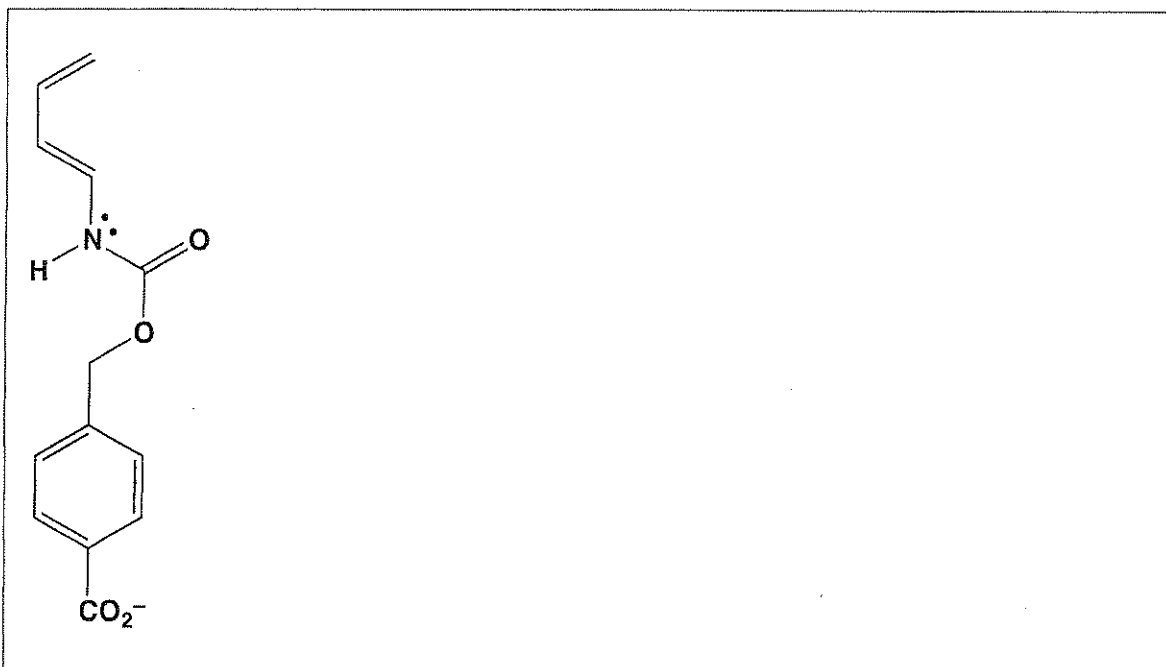
--	--

iii. Pēc izvēles, piedāvā **jebkurus** divus produktus, kuri savā starpā ir **diastereomēri**.
Izmanto (**—**) un (**.....**) apzīmējumus skaidrai stereoķīmiskas informācijas attēlošanai.
Izmanto **R** un **R'** līdzīgi (i) jautājumam.

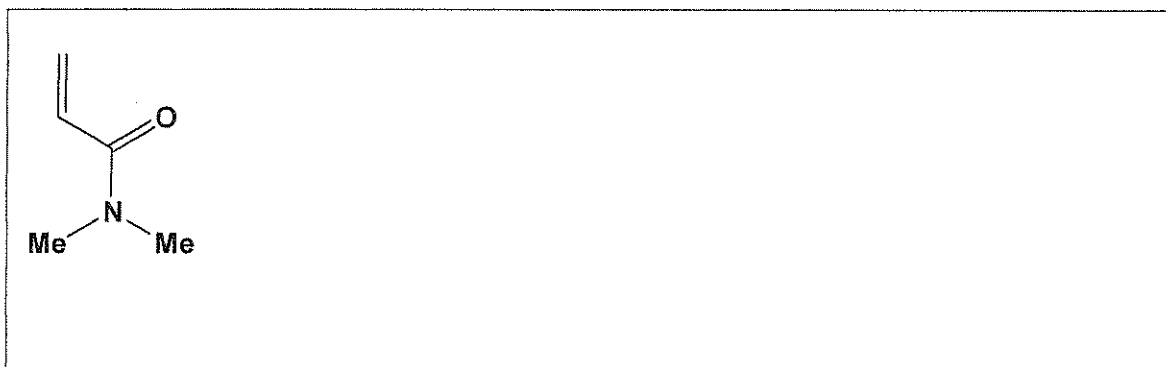
--	--

b. Dilsa-Aldera reakcijas ātrums un reģioselektivitāte ir atkarīga no tā, cik lielā mērā reaģenti ir elektroniski saderīgi (complementarity). Tālāk būs apskatītas diēna un dienofila struktūras no (a) daļas.

i. Apvelc diēna oglekļa atomu, kuram ir paaugstināts elektronu blīvums un kurš līdz ar to reakcijas gaitā kalpo kā elektronu donors. Uzzīmē vienu rezonances struktūru, kas apstiprina atbildi. Norādi visus formālos lādiņus, kas nav 0.



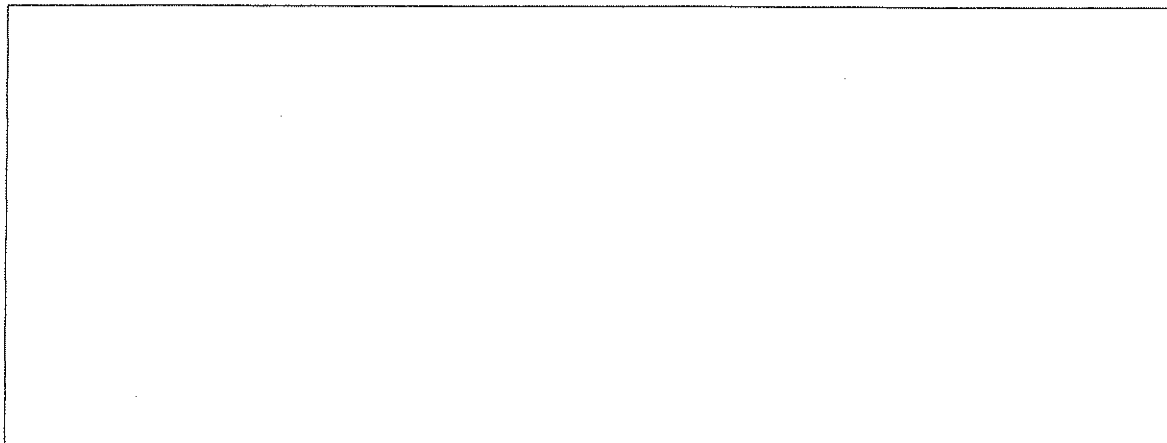
ii. Apvelc dienofila oglekļa atomu, kuram ir pazemināts elektronu blīvums un kurš līdz ar to reakcijas gaitā kalpo kā elektronu akceptors. Uzzīmē vienu rezonances struktūru, kas apstiprina atbildi. Norādi visus formālos lādiņus, kas nav 0.



Uzvārds:

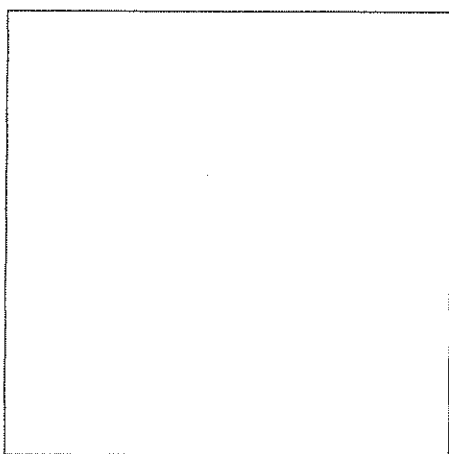
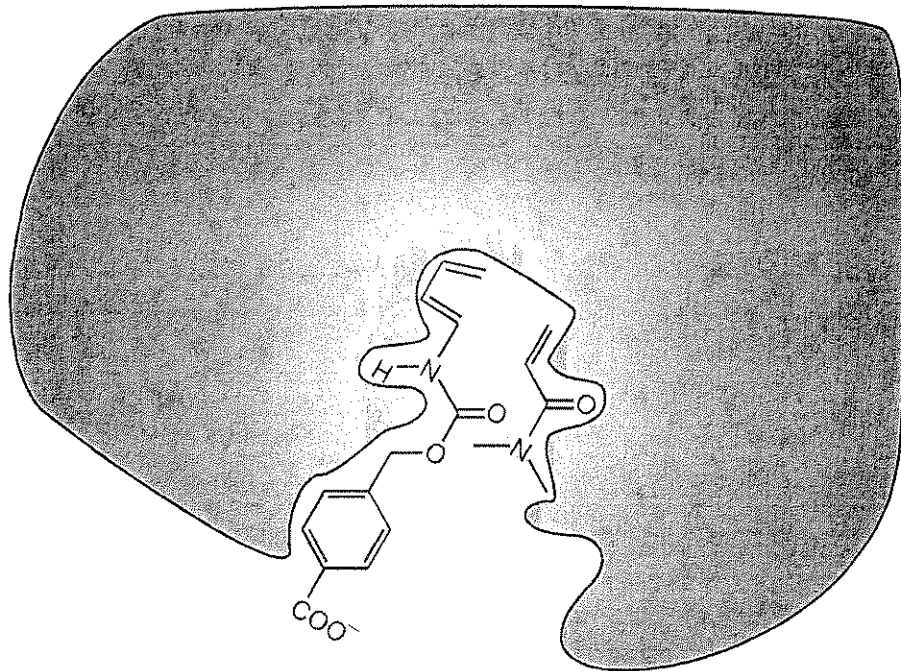
Kods: LVA

iii. Ņemot vērā atbildes (i) un (ii), novērtē doto substrātu nekatalizētas Dilsa-Aldera reakcijas reģioselektivitāti un uzzīmē reakcijas pamatproduktu. Nav nepieciešams norādīt produkta stereokīmiju.



c. Attēlā parādīts, kā Dilsa-Aldera reakcijas substrāti ir saistīti ar mākslīgu enzīmu pirms pārejas stāvokļa sasniegšanas. Pelēkā daļa ir enzīma šķērsriezums. Dienofīls atrodas **zem** šķērsriezuma plaknes, bet diēns ir **virš** šķērsriezuma plaknes, stāvoklī, kad savienojumi ir saistīti enzīma aktīvajā daļā.

Uzzīmē enzimātiski katalizētas reakcijas produktu. Norādi produkta stereokīmiju, izmantojot **R** un **R'** apzīmējumus līdzīgi (a) daļai.



d. Apskati sekojošus apgalvojumus par enzīmiem (dabiskiem un mākslīgiem). Novērtē vai apgalvojums ir patiess jeb nē. un apvelc apli attiecīgai atbildei: True jeb False.

- i.** Enzīmi labāk saista pārejas stāvokli, nekā reakcijas substrātus jeb produktus.

True **False**

- ii.** Enzīmi izmaina līdzsvara konstanti, nobīdot reakciju produktu virzienā.

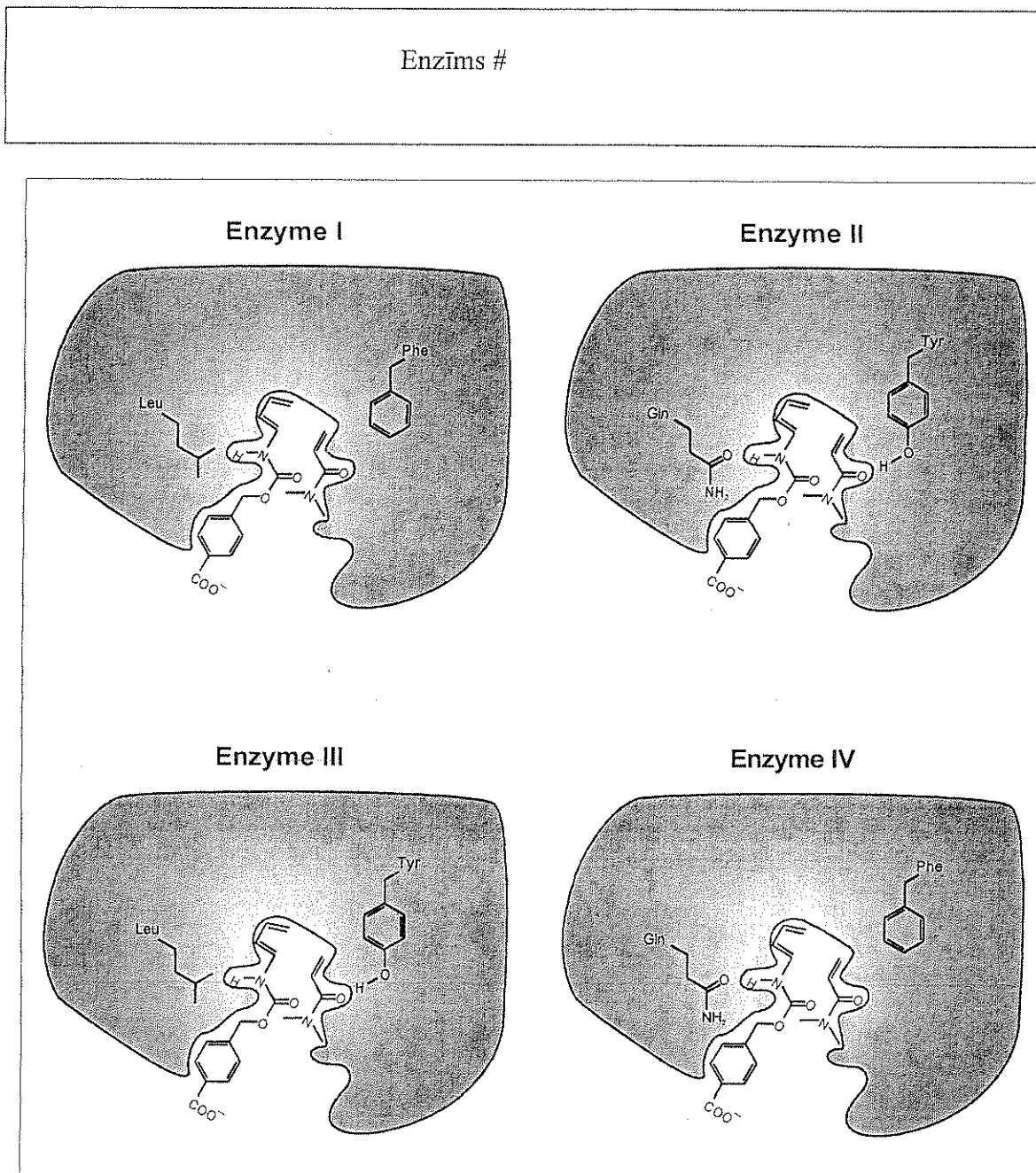
True **False**

- iii.** Salīdzinot ar nekatalizētu reakciju, enzimatiska katalīze vienmēr paaugstina reakcijas aktivācijas entropiju.

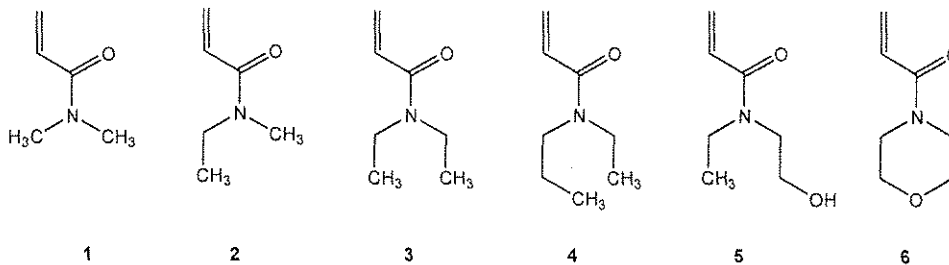
True **False**

e. Bija iegūti mākslīga enzīma modifikācijas (enzīmi **I**, **II**, **III**, un **IV**, skaties attēlu) ar dažādu katalītisku aktivitāti. Ir parādītas divas aminoskābes, kas ir atšķirīgas dažādām enzīma modifikācijām. Pieņem, ka šīs enzīma funkcionālās grupas atrodas tuvumā ar reaģentu komplimentārajām daļām pārejas stāvokļa sasniegšanas brīdī enzīma aktīvajā daļā.

Salīdzinot ar nekatalizētu reakciju, kurš no četriem enzīmiem visvairāk paātrinās Dilsa-Aldera reakciju?



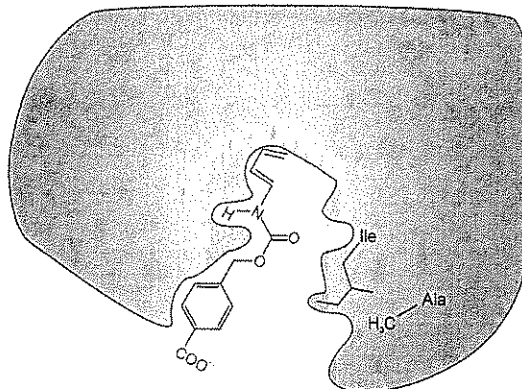
f. Izmantojot dienofilus **1 – 6** bija pētīts mākslīgu enzīmu **V** un **VI** specifiskums pēc substrāta.



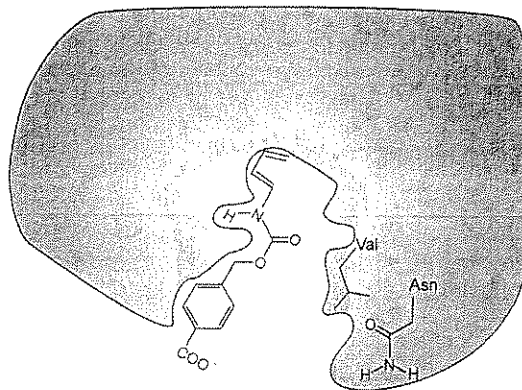
Dienofils #1 visātrāk reaģēja, ja reakcija bija katalizēta ar mākslīgu **enzīmu V** (skaties attēlu), taču **enzīms VI** vislabāk katalizēja reakciju ar citu dienofilu. No augšā norādītiem dienofiliem **1 – 6** izvēlies vienu, kas visātrāk reaģē, ja reakciju katalizē **enzīms VI**.

Dienofils #

Enzyme V



Enzyme VI

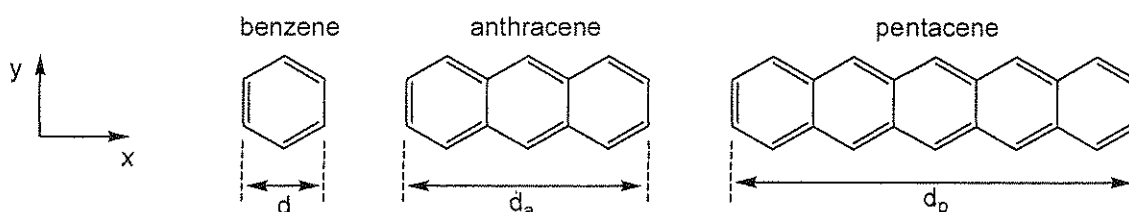


8. Uzdevums

Kopā 8.3%

a	b-i	b-ii	b-iii	b-iv	b-v	c-i	c-ii	c-iii	8. Uzd	Kopā
2	3	4	6	4	2	5	8	2	36	8.3%

Uzdevums ir saistīts ar tā sauktiem lineāriem policikliskiem aromātiskiem ogļūdeņražiem (PAO), kuru platums ir tikai viena benzola molekula, bet garums ir mainīgs. Piemēram: benzols, antracēns un pentacēns (skaties attēlu). Šo savienojumu fizikālās un ķīmiskās īpašības ir atkarīgas no tā, cik lielā mēra π elektroni ir delokalizēti dotajā molekulā.



- a. Benzola gredzena platums ir $d=240$ pm. Novērtē attālumu (x) ass virzienā antracēna un pentacēna gadījumos, d_a un d_p , attiecīgi..

Anracēnam, $d_a =$

Pentacēnam, $d_p =$

- b. Pieņem vienkāršotu modeli, ka benzola π elektroni ir ieslēgti kvadrātā. Šajā modelī PAO konjugētus π elektronus var uzskatīt par brīvām daļiņām, kas atrodas divdimensiju taisnstūra bedrē x - y plaknē.

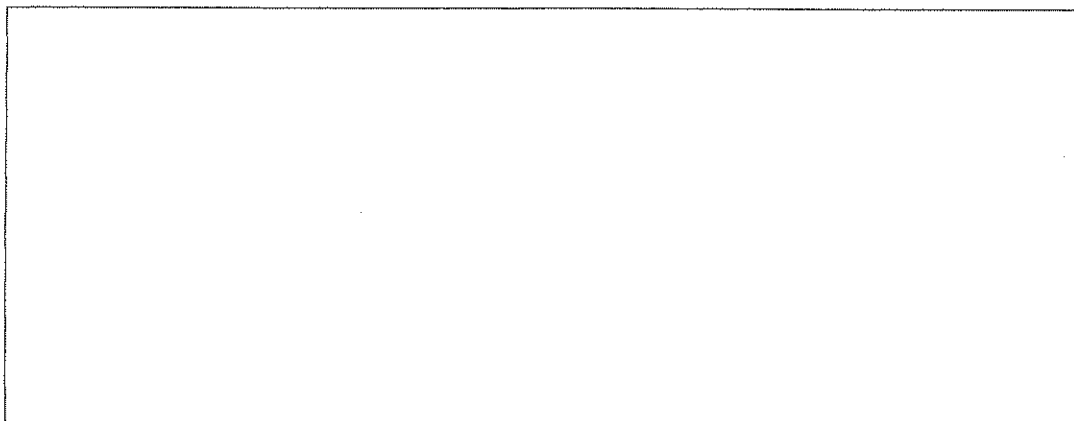
x - y Plaknes divdimensiju bedres gadījumā elektronu kvantu enerģijas līmeņus apraksta ar vienādojumu:

$$E = \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \frac{h^2}{8m_e}$$

kur, n_x un n_y enerģijas līmeņu kvantu skaitļi (veseli skaitļi no 1 līdz ∞), h - Planka konstante, m_e – elektrona masa un L_x un L_y bedres izmēri.

Šajā uzdevumā pieņem, ka PAO π elektroni ir divdimensijas bedres daļiņas un šajā gadījumā kvantu skaitļi n_x un n_y ir **neatkarīgi**.

i. Šajā uzdevumā pieņem, ka benzola vienības izmēri ir x un y , un garumā katrs ir vienāds ar d . Izved lineāra PAO kvantētas enerģijas vispārīgu vienādojumu, kā funkciju no kvantu skaitļiem n_x un n_y , garuma d , kondensētu ciklu skaita w , un konstanšu \hbar un m_e .



ii. Pentacēna enerģijas līmeņu diagramma (skaties zemāk) kvalitatīvi attēlo enerģijas un kvantu skaitļus n_x, n_y visiem līmeņiem, kas ir aizpildīti ar π elektroniem un zemāko neaizpildīto enerģijas līmeni. Elektroni ar pretēji vērstiem spiniem ir apzīmēti ar bultām, kas ir vērstas uz augšu un uz leju. Līmeņi ir apzīmēti ar kvantu skaitļiem $(n_x; n_y)$.

Pentacēns:

— (3; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (9; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (2; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (1; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (8; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (7; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (6; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (5; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (4; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (3; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (2; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (1; 1)

Antracēna enerģijas līmeņu diagramma ir attēlota zemāk. Ievēro, ka dažiem no enerģijas līmeņiem var būt vienādas enerģijas. **Aizpildi** enerģijas līmeņu diagrammu ar pareizu bultu skaitu, attēlojot π elektronus antracēna molekulā. **Aizpildi** tukšas vietas iekavās ar attiecīgiem kvantu skaitļiem n_x un n_y visiem aizpildītiem un zemākam (-iem) neaizpildītam (-iem) līmeņiem.

Antracēns:

__ (; __)

__ (; __) __ (; __)

__ (; __)

__ (; __)

__ (; __)

__ (; __)

__ (; __)

__ (; __)

__ (; __)

iii. Izmanto šo modeli benzola enerģijas līmeņu diagrammas attēlošanai un aizpildi enerģijas līmeņus ar elektroniem. Diagrammu attēlo līdz zemākajam neaizpildītajam līmenim, to ieskatot. Apzīmē attiecīgu līmeni ar kvantu skaitļiem n_x, n_y . Ievēro, ka „daļiņa kvadrāta bedrē” modelis, kuru šeit apskatījām nedod tos pašus enerģijas līmeņus kā citi modeļi.

iv. PAO reaģētspēja bieži korelē apgrieztā veidā ar enerģijas starpību ΔE starp augstāku ar π elektroniem aizpildītu uz zemāku neaizpildītu līmeni. Aprēķini enerģijas starpību ΔE (Džoulos) starp augstāku ar π elektroniem aizpildītu uz zemāku neaizpildītu līmeni benzola, antracēna un pentacēna gadījumos. Izmanto rezultātus no (ii) un (iii) daļas antracēna un benzola gadījumā attiecīgi. Alternatīvi, izmanto (2, 2) augstākam aizpildītam enerģijas līmenim un (3, 2) zemākam neaizpildītam enerģijas līmenim dotām divām molekulām (alternatīvas kvantu skaitļu vērtības var nesakrist ar reālajām).

ΔE benzolam:

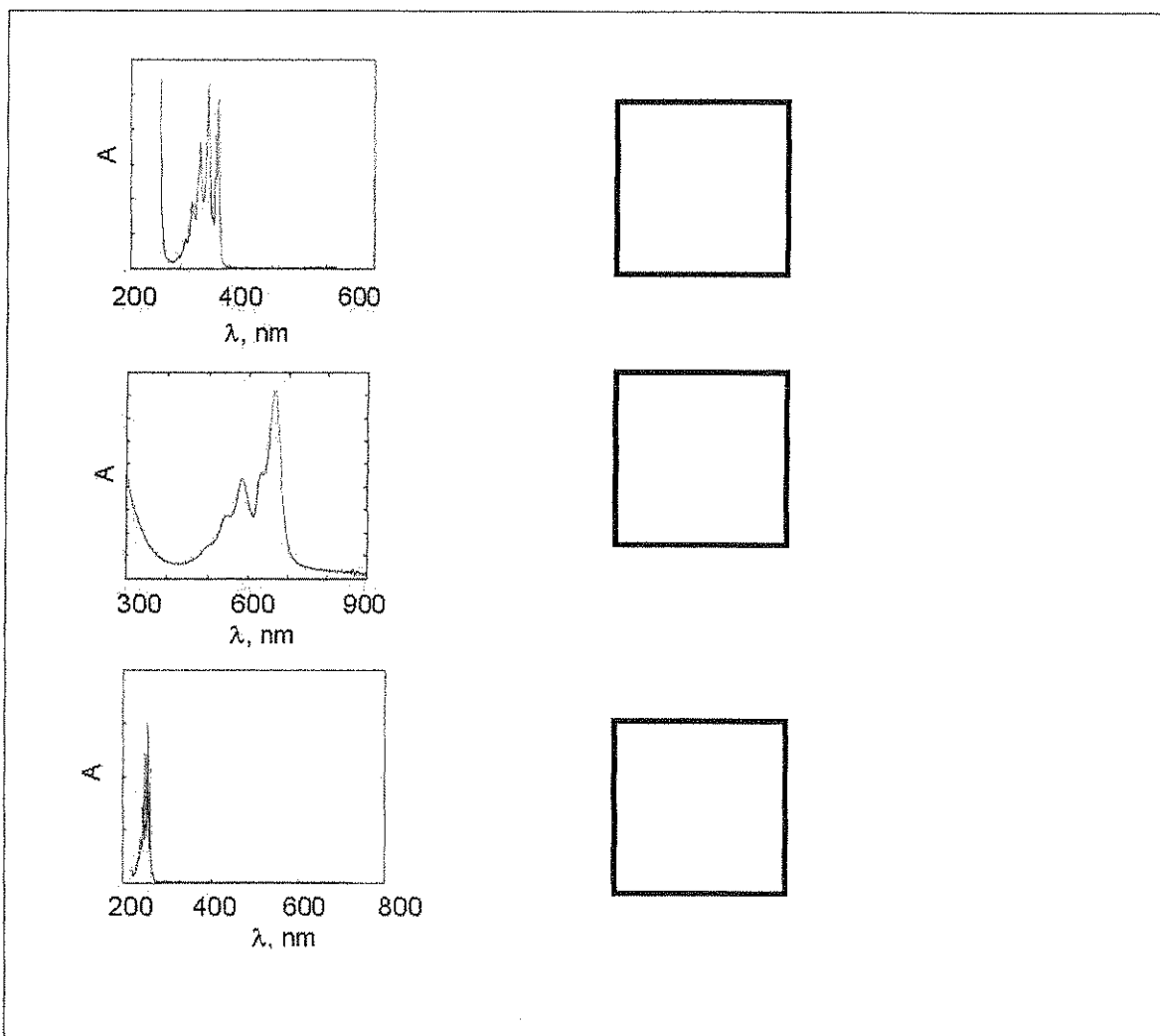
ΔE antracēnam:

ΔE pentacēnam:

Sarindo benzolu (**B**), antracēnu (**A**) un pentacēnu (**P**) pēc reaģētspējas augošā secībā. Uzraksti molekulu attiecīgus apzīmējumus uz bultas

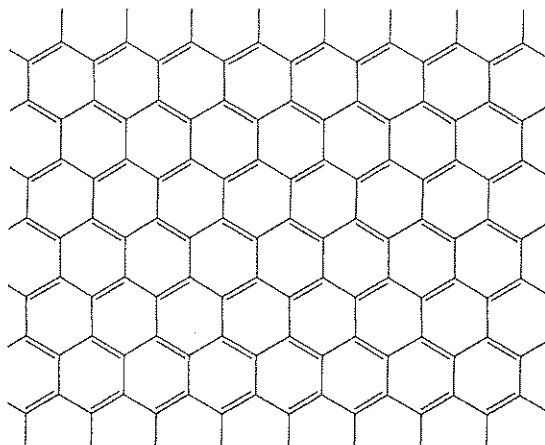
Zemākā reaģētspēja -----> Lielākākā reaģētspēja

v. Zemāk ir attēloti benzola (B), antracēna (A) un pentacēna elektroniskas absorbcijas spektri (molāras absorbcijas atkarība no viļņa garuma). Balstoties uz daļiņas bedrē modeļa kvalitatīvu analīzi, nosaki kurš no spektriem atbilst katrai molekulai. Ieraksti pareizu molekulas apzīmējumu attiecīgajā vietā pa labi no spektra.

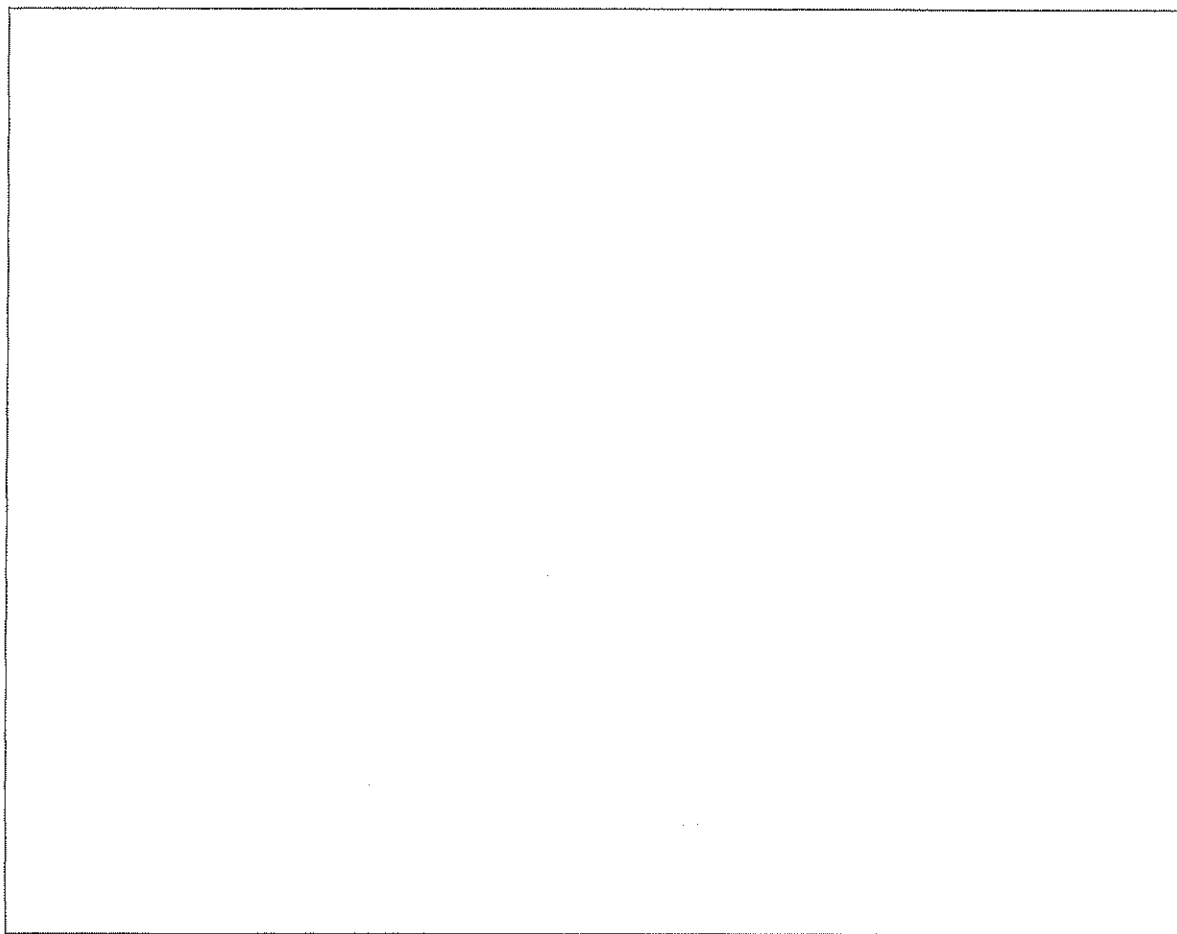


c. Grafēns ir oglekļa atomu loksne, kas pēc atomu izvietojuma atgādina divdimensionālas medus šūnas. Grafēnu var uzskatīt par poliaromātiska ogļūdeņraža ekstrēmu gadījumu ar bezgalīgu garumu divās dimensijās. 2010. gadā Andrei Geim un Konstantin Novoselov saņēma Nobela prēmiju fizikā par grafēnu izpēti.

Aplūkosim grafēna loksni ar izmēriem $L_x=25$ nm un $L_y=25$ nm. Daļa grafēna loksnes ir attēlota zemāk.



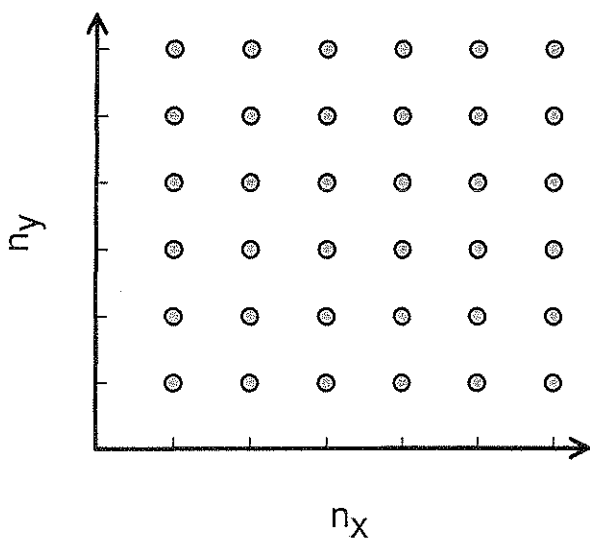
i. Vienas heksagonālas 6 oglekļa atomu vienības laukums ir ~ 52400 pm². Aprēķini π elektronu skaitu grafēna loksnei ar izmēriem 25 nm \times 25 nm. Šajā problēmā var ignorēt stūra elektronus (atrodas ārpus veselas heksagonālas vienības).

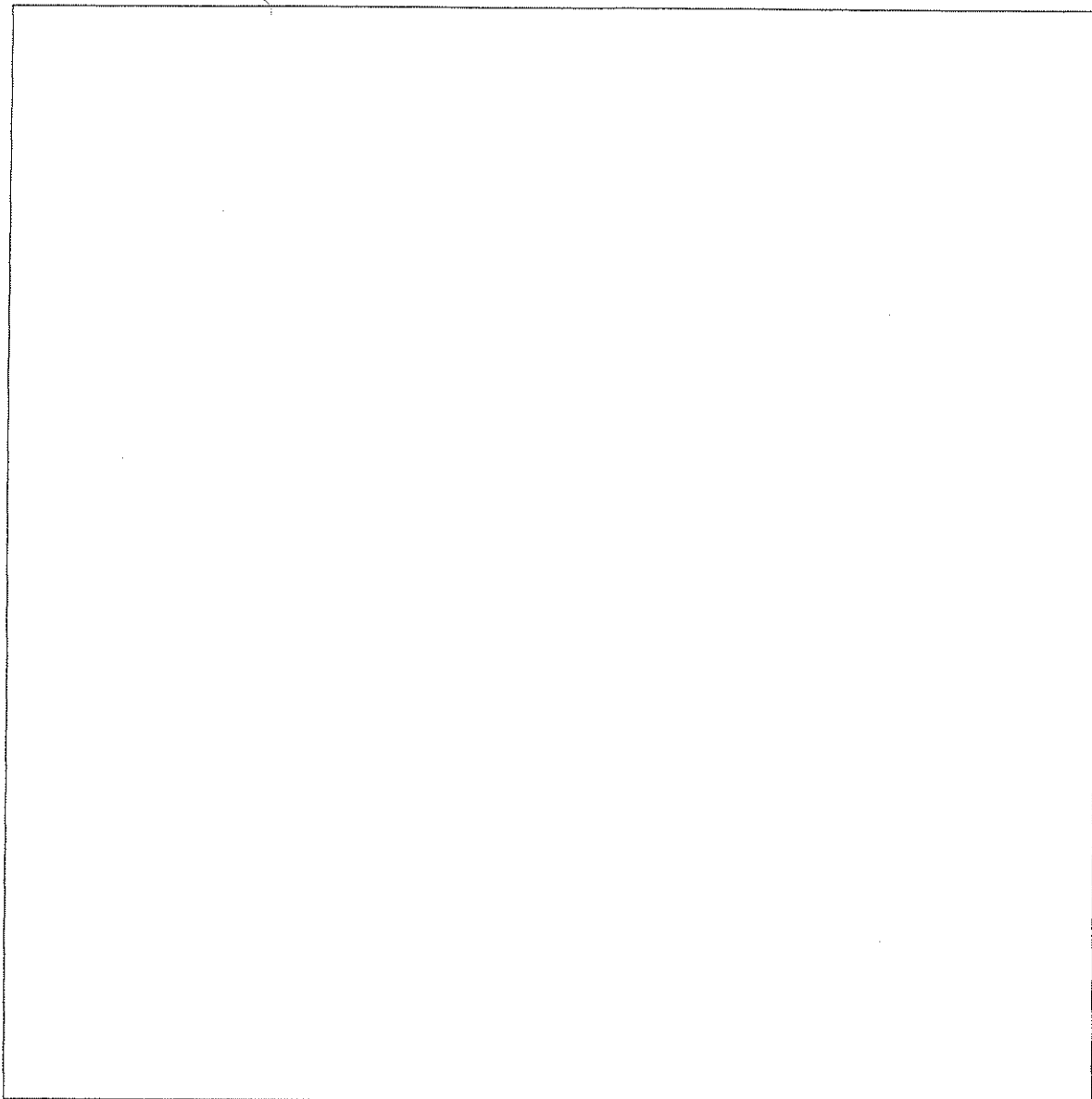


ii. Grafēna π elektronus var uzskatīt par brīviem elektroniem, kas atrodas divdimensionālajā bedrē.

Sistēmām ar lielu elektronu skaitu nav viena augstākā aizpildītā enerģijas līmeņa. Pastāv vairāki stāvokļi ar gandrīz līdzīgām enerģijām, virs kuriem atrodas neaizpildīti stāvokļi. Šie augstākie aizpildītie stāvokļi nosāka t.s. Fermi līmeni. Grafēna Fermi līmenis sastāv no vairākām n_x un n_y kvantu skaitļu kombinācijām. Nosaki Fermi līmeņa enerģiju grafēna kvadrātam ($25\text{ nm} \times 25\text{ nm}$) relatīvi pret zemāku aizpildītu līmeni. Zemāka aizpildīta līmeņa enerģija nav nulle, taču tā ir niecīga, un to var pieņemt par 0.

Problēmas atrisināšanai, (n_x, n_y) kvantu stāvokļus var attēlot kā punktus uz 2-D režģa (grid) (skaties attēlu) un izdomā, kā enerģijas līmeņi aizpildās ar elektronu pāriem. Izmanto rezultātus no (i) daļas elektronu skaita noteikšanai. Alternatīvi izmanto 1000 (alternatīva vērtība var nesakrist ar reālu)





iii. Grafenam līdzīgu materiālu vadītspēja korelē apgrieztā veidā ar enerģijas starpību starp zemāku neaizpildītu un augstāku aizpildītu enerģijas līmeni. Izmantojot priekšstatu par PAO un grafēna π elektroniem novērtē vai $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ grafēna loksnes vadītspēja dotajā temperatūrā ir mazāka, vienāda jeb lielāka par $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ grafēna loksnes vadītspēju. Apvelc pareizu atbildi.

mazāka

vienāda

lielāka