



Dobeles novads

# Grindex



NACIONĀLAIS  
ATTĪSTĪBAS  
PLĀNS 2020



EIROPAS SAVIENĪBA  
Eiropas Sociālais  
fonds

atba|sts  
izciībai

IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

8.3.2.1./16/I/002

NACIONĀLA UN STARPTAUTISKA MĒROGA PASĀKUMU ĪSTENOŠANA  
IZGLĪTOJAMO TALANTU ATTĪSTĪBAI



29<sup>th</sup> Baltic Chemistry Olympiad  
Dobele, Latvia, April 19-21, 2023

## TEORĒTISKAIS EKSĀMENS

Skolēna kods:

L	V	A	
---	---	---	--

Uzdevums	1	2	3	4	5	6
Punkti						

*Tabula labošanai*

2023. gada 20. aprīlis

Dobele, Latvija

**Konstantes un vienādojumi:**Avogadro konstante,  $N_A = 6.0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Bolcmaņa konstante,  $k_B = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ Ideālas gāzes konstante,  $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ Gaismas ātrums,  $c = 2.9979 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ Planka konstante,  $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ Elementārlādiņš,  $e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ Faradeja konstante,  $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ Elektrona masa,  $m_e = 9.10938215 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ Spiediens standartapstākļos,  $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ Atmosfēras spiediens,  $P_{\text{atm}} = 1.01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$ Nulle celsija skalā,  $273.15 \text{ K}$ 1 pikometrs (pm) =  $10^{-12} \text{ m}$ ;      angstroms (Å) =  $10^{-10} \text{ m}$ ;      nanometrs (nm) =  $10^{-9} \text{ m}$ 1 eV =  $1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ 1 amu =  $1.66053904 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ Ideālas gāzes vienādojums:       $PV = nRT = Nk_B T$ Entalpija:       $H = U - PV$ Gibsa brīvā enerģija:       $G = H - TS$        $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$ 

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^0$$

Entropijas izmaiņa:  $\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$ , kur  $q_{\text{rev}}$  ir siltums atgriezeniskā procesā.

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ (ideālas gāzes izotermiskajai izplešanai)}$$

Nernsta vienādojums:       $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$ Fotona enerģija:       $E = \frac{hc}{\lambda}$       Lamberta-Bēra likums:  $A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon b C$ 

Integrētie ātruma vienādojumi

Nulles kārtas       $[A] = [A]_0 - kt$ Pirmās kārtas       $\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$ Otrās kārtas       $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$ Arrēniusa vienādojums       $k = Ae^{-E_a/RT}$ Elektriskā strāva       $I = \frac{Q}{t}$

# Periodiskā tabula:

1 1.008 <b>H</b>																	2 4.003 <b>He</b>
3 6.94 <b>Li</b>	4 9.01 <b>Be</b>	Atomskaits <span style="margin-left: 100px;">1 1.008 <b>H</b></span> <span style="margin-left: 100px;">Atommasa Atoma simbols</span>										5 10.81 <b>B</b>	6 12.01 <b>C</b>	7 14.01 <b>N</b>	8 16.00 <b>O</b>	9 19.00 <b>F</b>	10 20.18 <b>Ne</b>
11 22.99 <b>Na</b>	12 24.31 <b>Mg</b>											13 26.98 <b>Al</b>	14 28.09 <b>Si</b>	15 30.97 <b>P</b>	16 32.06 <b>S</b>	17 35.45 <b>Cl</b>	18 39.95 <b>Ar</b>
19 39.10 <b>K</b>	20 40.08 <b>Ca</b>	21 44.96 <b>Sc</b>	22 47.87 <b>Ti</b>	23 50.94 <b>V</b>	24 52.00 <b>Cr</b>	25 54.94 <b>Mn</b>	26 55.85 <b>Fe</b>	27 58.93 <b>Co</b>	28 58.69 <b>Ni</b>	29 63.55 <b>Cu</b>	30 65.38 <b>Zn</b>	31 69.72 <b>Ga</b>	32 72.61 <b>Ge</b>	33 74.92 <b>As</b>	34 78.97 <b>Se</b>	35 79.90 <b>Br</b>	36 83.80 <b>Kr</b>
37 85.47 <b>Rb</b>	38 87.62 <b>Sr</b>	39 88.91 <b>Y</b>	40 91.22 <b>Zr</b>	41 92.91 <b>Nb</b>	42 95.95 <b>Mo</b>	43 (98) <b>Tc</b>	44 101.07 <b>Ru</b>	45 102.91 <b>Rh</b>	46 106.42 <b>Pd</b>	47 107.87 <b>Ag</b>	48 112.41 <b>Cd</b>	49 114.82 <b>In</b>	50 118.71 <b>Sn</b>	51 121.76 <b>Sb</b>	52 127.60 <b>Te</b>	53 126.90 <b>I</b>	54 131.29 <b>Xe</b>
55 132.91 <b>Cs</b>	56 137.33 <b>Ba</b>	57-71 <b>La-Lu</b>	72 178.49 <b>Hf</b>	73 180.95 <b>Ta</b>	74 183.84 <b>W</b>	75 186.21 <b>Re</b>	76 190.23 <b>Os</b>	77 192.22 <b>Ir</b>	78 195.08 <b>Pt</b>	79 196.97 <b>Au</b>	80 200.59 <b>Hg</b>	81 204.38 <b>Tl</b>	82 207.2 <b>Pb</b>	83 208.98 <b>Bi</b>	84 (209) <b>Po</b>	85 (210) <b>At</b>	86 (212) <b>Rn</b>
87 (223) <b>Fr</b>	88 (226) <b>Ra</b>	89-103 <b>Ac-Lr</b>	104 (267) <b>Rf</b>	105 (268) <b>Db</b>	106 (269) <b>Sg</b>	107 (270) <b>Bh</b>	108 (270) <b>Hs</b>	109 (278) <b>Mt</b>	110 (281) <b>Ds</b>	111 (282) <b>Rg</b>	112 (285) <b>Cn</b>	113 (286) <b>Nh</b>	114 (289) <b>Fl</b>	115 (290) <b>Mc</b>	116 (293) <b>Lv</b>	117 (294) <b>Ts</b>	118 (294) <b>Og</b>

57 138.91 <b>La</b>	58 140.12 <b>Ce</b>	59 140.91 <b>Pr</b>	60 144.24 <b>Nd</b>	61 (145) <b>Pm</b>	62 150.36 <b>Sm</b>	63 151.96 <b>Eu</b>	64 157.25 <b>Gd</b>	65 158.93 <b>Tb</b>	66 162.50 <b>Dy</b>	67 164.93 <b>Ho</b>	68 167.26 <b>Er</b>	69 168.93 <b>Tm</b>	70 173.05 <b>Yb</b>	71 174.97 <b>Lu</b>
89 (227) <b>Ac</b>	90 232.04 <b>Th</b>	91 231.04 <b>Pa</b>	92 238.03 <b>U</b>	93 (237) <b>Np</b>	94 (244) <b>Pu</b>	95 (243) <b>Am</b>	96 (247) <b>Cm</b>	97 (247) <b>Bk</b>	98 (251) <b>Cf</b>	99 (252) <b>Es</b>	100 (257) <b>Fm</b>	101 (258) <b>Md</b>	102 (259) <b>No</b>	103 (266) <b>Lr</b>



## Vispārīgie noteikumi:

- Jūs variet sākt strādāt, kad tiek dota Start komanda.
- Jums tiek dotas 5 stundas, lai pabeigtu teorētisko eksāmenu.
- Teorētiskais eksāmens sastāv no 6 uzdevumiem.
- Melnrakstam un aprēķiniem izmantojiet atsevišķas lapas vai šī uzdevumu komplekta otras puses.
- Parādiet aprēķinu gaitu, pat ja tas netiek izcelts uzdevuma noteikumos.
- Eksāmena laikā stingri aizliegts sarunāties ar citiem skolēniem.
- Paceliet roku, ja nepieciešams aiziet uz tualeti.
- Uzrakstiet skolēna kodu uz katras lapas.
- Oficiālā eksāmena versija angļu valodā ir pieejama pēc pieprasījuma un ir paredzēta neskaidrību risināšanai.

Lai veicas!

## 1. uzdevums – Olbaltumvielu satura noteikšana pēc Kjeldāla metodes (10% no kopējā)

1. uzdevums (10%)	Jautājums	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	1.10	Kopā
	Punkti	4	2	4	2	2	6	10	7	3	4	44
	Rezultāts											

Kjeldāla metode tika izstrādāta 1883. gadā, un to izveidoja dāņu ķīmiķis Johans Kjeldāls. Tā tika radīta, lai noteiktu slāpekļa saturu organiskos savienojumos. Lai arī ir pagājuši 140 gadi kopš tās izveidošanas, šo metodi joprojām izmanto, lai noteiktu olbaltumvielu saturu pārtikā. Metode sastāv no trīs posmiem: sagatavošanas, destilācijas, titrācijas un aprēķiniem.

### I. Sagatavošanas posms

Sagatavošanas posmā viss parauga slāpekļis tiek pārvērsts amonija jonos. Sagatavošanu panāk, pārākumā pievienojot koncentrētu sērskābi paraugam un vārot maisījumu vairākas stundas.

1.1. **Uzrakstiet** vienādotu reakcijas vienādojumu reakcijai starp sakarsētu koncentrētu sērskābi un: a) C, b) S.

a)
b)

1.2. Vai vāroša koncentrēta sērskābe pārvērtīs nitrātjonus par amonija joniem? **Apvelciet** pareizo atbildi.

Jā / Nē
---------

Koncentrēta sērskābe ir 98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  šķīdums. Ir interesanti, ka tīra bezūdens sērskābe satur ne tikai  $\text{H}_2\text{SO}_4$  molekulas. Kad līdzsvars tiek sasniegts tajā atrodami arī  $\text{HSO}_4^-$ ;  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$ ;  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ;  $\text{H}_3\text{O}^+$ ;  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$  joni.

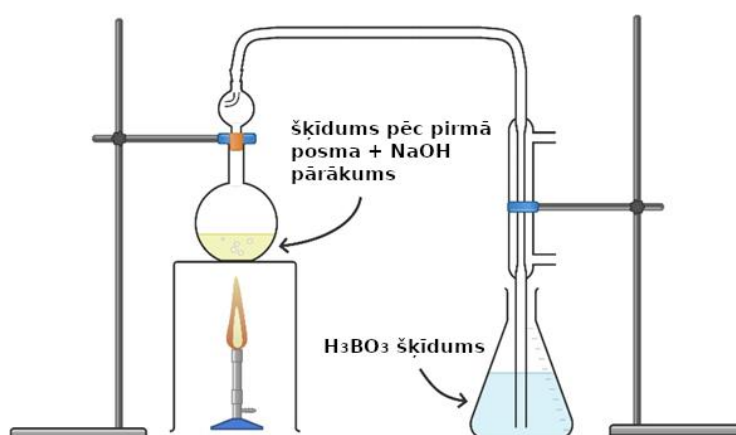
1.3. **Aizpildiet** tabulu, ierakstot formulas.

Savienojums	Daudzums (mmol) iekš 1 kg tīra $\text{H}_2\text{SO}_4$
	14.9
	11.3
$\text{H}_3\text{O}^+$	8.0
$\text{HS}_2\text{O}_7^-$	4.4
	3.6

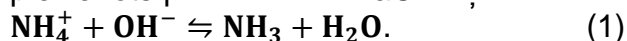
1.4. **Atzīmējiet** pareizo atbildi.

- Pievienojot NaCl un/vai Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> paaugstinās H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vārīšanās temperatūra. Neko daudz nemaina tas, vai izmanto NaCl vai Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- NaCl pievienošana paaugstinās H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vārīšanās temperatūru. Lai būtu ātrāka sagatavošanas reakcija, ir būtiski labāk pievienot NaCl nekā Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pievienošana paaugstinās H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vārīšanās temperatūru. Lai būtu ātrāka sagatavošanas reakcija, ir būtiski labāk pievienot Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nekā NaCl.
- Pievienojot NaCl un/vai Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, samazināsies H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vārīšanās temperatūra.
- Pievienojot NaCl un/vai Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, samazināsies H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, vārīšanās temperatūra, taču sāls darbosies kā katalizators.

## II. Destilācijas posms



Destilācijas posmā šķīdumam no sagatavošanas posma (ar izveidoto (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) tiek pievienots pārākums ar NaOH šķīdumu. Amonija joni reaģē ar hidroksīda joniem:



1.5. Vai šķīdums pēc pirmā posma, samaisīts ar NaOH pārākumu, ir buferšķīdums?

**Apvelciet** pareizo atbildi!

Jā / Nē

1.6. **Aprēķiniet** līdzsvara konstanti reakcijai (1), ja zināms, ka pH 0.50 mol/l (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> šķīdumam ir 4.63.

Atbilde = \_\_\_\_\_

Radītais amonjaks reaģē ar borskābes pārākumu. Borskābi ir ērti izmantot, jo nav nepieciešams zināt tās precīzo koncentrāciju. Pēc reakcijas šķīdumu var titrēt ar stipru skābi. Šķīdumā borskābi jonizē ūdens:

$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{H}_2\text{BO}_3]^- + \text{H}_3\text{O}^+$   $\text{pK}_{a1} = 9.24$  ( $\text{pK}_{a1} \gg \text{pK}_{a2}; \text{pK}_{a3}$ ). Taču pētījumi ir atklājuši, ka borskābes šķīdums satur  $[\text{H}_4\text{BO}_4]^-$  jonus zemāk dotās reakcijas dēļ:

$\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{H}_4\text{BO}_4]^- + \text{H}_3\text{O}^+$ , reakcijas  $\text{pK} = 9.14$ .

1.7. Pieņemiet, ka borskābes šķīdumā notiek abas reakcijas. **Aprēķiniet** 0.10 mol/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$  pH.

Atbilde = \_\_\_\_\_



1.8. **Uzzīmējiet**  $H_3O^+$ ,  $H_3BO_3$  un  $[H_4BO_4]^-$  Luisa struktūras ar formālajiem lādiņiem. Nosakiet centrālā atoma ģeometriju (ar VSEPR) un **ierakstiet** to tabulā.

	$H_3O^+$	$H_3BO_3$	$[H_4BO_4]^-$
Luisa struktūra			
Ģeometrija (AR LIELAJIEM BURTIEM)			

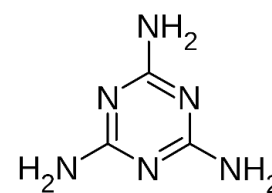
### III. Titrēšanas un aprēķinu posms

Pēc titrēšanas tiek aprēķināts slāpekļa saturs paraugā. Lai aprēķinātu olbaltumvielu saturu, slāpekļa saturu reizina ar konkrētu konstanti. Šīs konstantes pienam, rīsiem un gaļai ir attiecīgi 6.38, 5.95 un 6.25.

1.9. Analizējot 10.0 g rīsu, tikai izmantoti 19.50 ml 1.00 mol/l HCl šķīduma, lai notitrētu beigu šķīdumu. **Aprēķiniet**, cik gramu olbaltumvielu ir rīsu paraugā!

Atbilde = \_\_\_\_\_

Zinot, ka olbaltumvielu saturu nosaka pēc Kjeldāla metodes, Ķīnas uzņēmums "Sanlu Group" savā produkcijā zīdaiņiem pievienoja melamīnu. Mērķis bija mākslīgi palielināt nosakāmo olbaltumvielu daudzumu. Tas izraisīja 6 bērnu nāvi. Pēc izmeklēšanas atbildīgajām personām tika piespriesti cietumsodi un nāvessodi.



Melamīna struktūra

1.10. Pieņemiet, ka visi slāpekļa atomi melamīnā tiek pārvērsti par amonija joniem. **Aprēķiniet**, cik gramus proteīna pienā imitē 1.00 grams ar melamīnu, ja to analizē ar Kjeldāla metodi!

Atbilde = \_\_\_\_\_

## 2. uzdevums – Pašreizējie un nākotnes pielietojumi 7. grupas elementiem (10% no kopējā)

2. Uzdevums (10%)	Jautājums	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	Kopā
	Punkti	13	17	7	8	5	50
	Rezultāts						

### 1. Daļa. Mangāns – korifejs baterijas materiālu starpā.

Mangānu galvenokārt izmanto sakausējumu un bateriju ražošanā. Interesanti, ka mangāna savienojumi tika izmantoti vienā no pirmajām uzlādējamajām baterijām (Leclanché elements), un joprojām tiek uzskatīti par daudzsološiem materiāliem nākotnes baterijām.

Aizpildiet tabulu, lai parādītu, ka jauno ūdens Mn-jonu akumulatoru var salīdzināt ar metāla jonu un svina-skābes akumulatoriem, ņemot vērā turpmāk minētos apsvērumus. Metālu jonu bateriju gadījumā neņemiet vērā elektrolītus; Pb-skābes gadījumā ņemiet vērā, ka elektrolīts ir 35% pēc masas H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ūdens šķīdums.

1.1. **Aprēķiniet** teorētisko enerģijas blīvumu baterijām (elektrodiem, un Pb-skābes baterijas gadījumā arī elektrolīta). **Atlieciet** atbilstošos burtus (A–F) norādot plusus un mīnus (pros & cons) atbilstošajām baterijām.

A: Elektrolītu nestabilitāte un augstas izmaksas, maza elementu izplatība dabā.

B: Augsta vispārējā drošība, zemas elektrodu un elektrolītu izmaksas, bieži izplatīti dabā.

C: Augsta vispārējā drošība, zemas elektrodu un elektrolīta izmaksas, un zema pašizlāde.

D: Augsts enerģijas blīvums un laba vispārējā veiktspēja.

E: Zems enerģijas blīvums un vides problēmas.

F: Zems spriegums un vidējs enerģijas blīvums.

X: Laba drošība, plaša Mg izplatība.

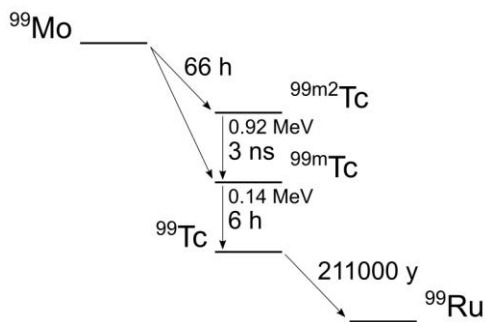
Y: Elektrolīta nestabilitāte un augstas izmaksas, zems enerģijas blīvums un spriegums.

Baterija	Reakcija	EMF (V)	Teorētiskais enerģijas blīvums (Wh kg <sup>-1</sup> )	Pros & cons
Li-jonu baterija	$\text{LiC}_6 + \text{FePO}_4 \rightleftharpoons \text{LiFePO}_4 + 6\text{C}$	3.3		
Pb-skābes baterija	$\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	2.1		
Mn-jonu	$\text{Mn}_{0.2}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} + 0.8\text{Mn} \rightleftharpoons \text{MnV}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.3		
Mg-jonu	$2\text{Mg} + \text{Mo}_6\text{S}_8 \rightleftharpoons \text{Mg}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$	1.1	152	X, Y

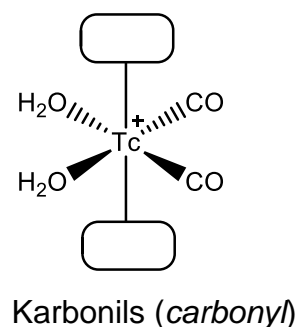
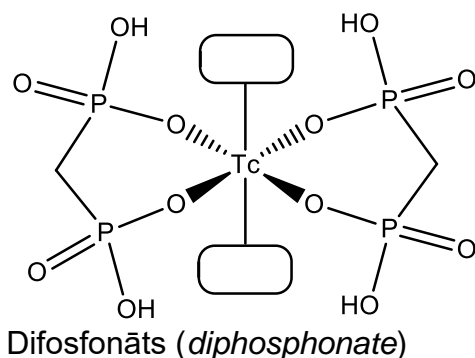
## 2. daļa. Tehnēcijs – vieglākais no nestabilajiem elementiem

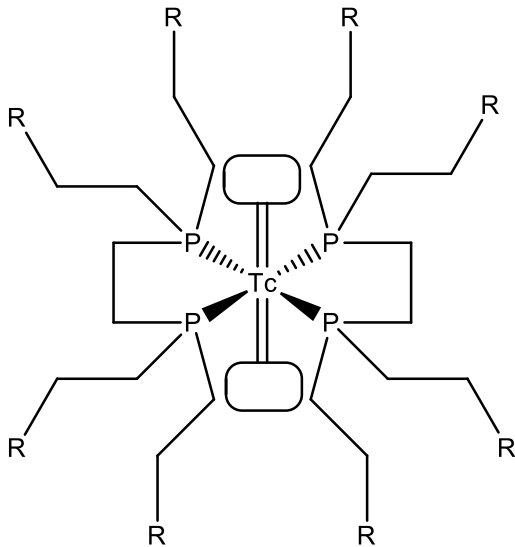
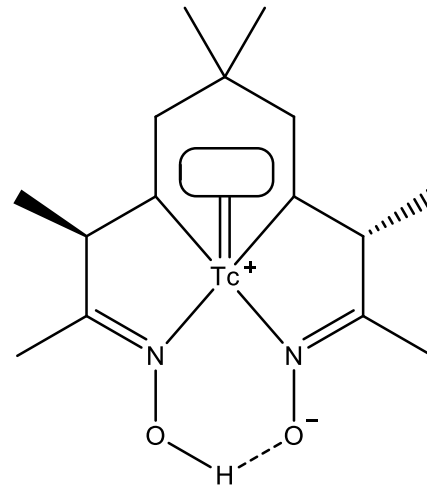
1.2. **Aizpildiet** tukšumus tekstā un **pievienojiet** iztrūkstošās grupas (O, OH, H<sub>2</sub>O) zemāk dotajās struktūrās.

<sup>99m</sup>Tc ir viens no biežāk izmantotajiem izotopiem medicīniskos kodolizmeklējumos. To iegūst tehnēcija-99m ģeneratoros kā sadalīšanās produktu sadaloties <sup>99</sup>Mo, ko iegūst kodolreaktorā urāna-235 skaldīšanas reakcijā:  $^{235}\text{U} + ^1_0\text{n} \rightarrow \text{_____} + ^{99}\text{Mo} + ^3_0\text{n}$ . Iegūtais <sup>99</sup>Mo \_\_\_\_\_ sadalīšanās procesā veido meta-stabilus izomērus <sup>99m</sup>Tc un <sup>99m2</sup>Tc atbilstoši norādītajai sadalīšanās shēmai (ar pusperiodiem un enerģijas līmeņiem).



Ar <sup>99m</sup>Tc notiek \_\_\_\_\_ sadalīšanās process ar enerģiju \_\_\_\_\_ keV, kas salīdzināms ar enerģiju 20–150 keV, kas tiek izmantota rentgenstaru izmeklēšanā. Atšķirībā no iepriekšminētā, izmeklēšanā izmantojot <sup>99m</sup>Tc radiāciju, no pacienta ķermeņa ar gamma kameru novēro \_\_\_\_\_-dimensionālus attēlus ar audiem un orgāniem. Attēlošana tiek veikta pirms puse no <sup>99m</sup>Tc ir sadalījusies, t.i., līdz \_\_\_\_\_ stundām pēc radiofarmaceitiskā līdzekļa ievadīšanas. <sup>99m</sup>Tc radioaktivitāte samazinās līdz 1% no sākotnējās aktivitātes \_\_\_\_\_ stundās. <sup>99</sup>Tc radioaktivitāte ir \_\_\_\_\_% no sākotnējās <sup>99m</sup>Tc aktivitātes. Lielākajā daļā <sup>99m</sup>Tc radiofarmaceitiskajos līdzekļos, <sup>99m</sup>Tc (eluēta no tehnēcija-99m ģeneratora) tiek pārvērsts koordinācijas savienojumā ar noteiktām bioķīmiskām īpašībām: \_\_\_\_\_ pievienojas hidroksiapatītam un tiek izmantots, lai skenētu kaulus, \_\_\_\_\_ iekļūst lipīdu membrānās un tiek izmantots, lai skenētu sirdi, \_\_\_\_\_ šķērso asins-smadzeņu barjeru un tiek izmantots smadzeņu skenēšanai.



Tetrofosmīns (*tetrofosmin*)Exametazīms (*exametazime*)

Ar mērķtiecīgāku attēlošanu un terapiju, nākotnes pielietojumi  $^{99m}\text{Tc}$  biomolekulu marķēšanai būs daudzveidīgi un tālejoši. Tehnēcija \_\_\_\_\_ ir būtisks prekursors koordinācijas savienojumiem; tas satur divu veidu ligandus – viens ir laba aizejošā grupa, un otrs cieši saistās ar tehnēciju.

### 3. daļa. Rēnijs – *supermateriālu elements*

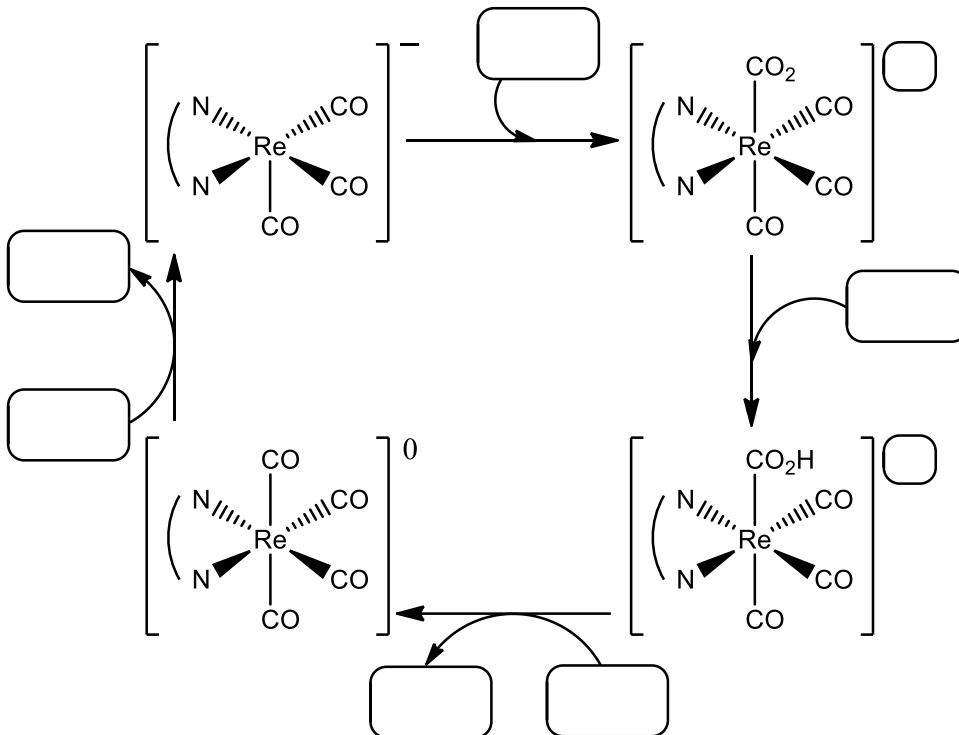
Rēniju izmanto supersakausējumos un katalizatoros. Rēnija hlorīdi ir prekursori katalītisko koordinācijas savienojumu izgatavošanai. Reakcijā ar hloru, rēnijs veido cietvielu **A** ( $w_{\text{Cl}} = 48.77\%$ ), kas termiski sadalās par molekulāru hlorīdu **B** ( $w_{\text{Cl}} = 36.35\%$ ) un hloru. Hlorīds **A** arī veidojas sadaloties istabas temperatūrā nestabilam molekulāram hlorīdam **C**. Koordinācijas skaitlis (ieskaitot Re–Re saites) ir vienāds **A**  $[\text{Cl}_a\text{Re}(\mu\text{-Cl})]_2$ , **B**  $[\text{Cl}_b\text{Re}(\mu\text{-Cl})]_3$ , un **C** molekulās, kur  $\mu$  norāda, ka hlorīds savieno (*bridging*) divu rēnija atomus (Re–Cl–Re).

#### 1.3. Uzzīmējiet **A–C** molekulu struktūras.

A	B	C

Iespējamais rēnija pielietojums katalīzē ietver  $\text{CO}_2$  reducēšanu līdz  $\text{CO}$ .

1.4. **Aizpildiet** tukšumus (lādiņu, reaģentus, un produktus) katalītiskajā ciklā, kas ilustrē elektroķīmiskās reducēšanas mehānismu (ar  $H^+$  un  $e^-$ ).



#### 4. daļa. Borijs – iespējams, pats garlaicīgākais elements visumā.

Borijs pieder supersmago elementu grupai, kas varētu kalpot kā jaudīga kodoldegviela, piemēram, ar kodola skaldīšanu darbināmām kosmosa misijām nākotnē. Izotopiem ar maģisko protonu (114) vai neitronu (184) skaitu teorētiski varētu būt pietiekami ilgs pussabrukšanas periods, lai tos varētu izmantot kodolreaktoros. Pusperiodi sintezētajiem izotopiem (2.9 s –  $^{271}Bh$ , 8.8 s –  $^{272}Bh$ , un 54 s –  $^{274}Bh$ ) parāda tendenci stabilizēties ( $\log T_{1/2} \sim ZA^{1/6}$ ) tuvojoties “stabilitātes salai” dubultmaģiskā  $^{298}Fl$  tuvumā.

1.5. Aptuveni **nosakiet** pusperiodu stabilākajam Bh izotopam. **Paredziet** vai borijam varētu būt kāds pielietojums nākotnē.

Pusperiods:

Paredzējums:

**3. uzdevums – Vienkārša virsmas ķīmija (8% no kopējā)**

3. Uzdevums (8%)	Jautājums	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	Kopā
	Punkti	5	4	4	3	2	18
	Rezultāts						

Virsmas pārklājuma ( $\theta = \frac{N_{occ}}{N_{max}}$ , kur  $N_{occ}$  ir aizpildīto vietu skaits un  $N_{max}$  ir maksimālais adsorbcijas vietu skaits) atkarība no spiediena tiek aprakstīta ar adsorbcijas izotermām. Visbiežāk izmantotā adsorbcijas izoterma ir Lengmīra adsorbcijas izoterma. Lai izvestu Lengmīra izotermu, apskatām ātruma vienādojumus adsorbcijai un desorbcijai:

$$r_{ad} = k_{ad}p(1 - \theta)^n$$

$$r_{des} = k_{des}\theta^n$$

3.1. Pieņemot stacionāro stāvokli, **parādiet**, ka virsmas pārklājuma  $\theta$  atkarība no spiediena  $p$  un adsorbcijas/desorbcijas ātruma konstanšu attiecības ( $\alpha = \frac{k_{ad}}{k_{des}}$ ) ir  $\theta = \frac{(\alpha p)^{1/n}}{1 + (\alpha p)^{1/n}}$ .

Tālāk aplūkosim speciālgadījumu – nedisociatīvo adsorbciju – kuras gadījumā tiek novērota pirmās kārtas adsorbcija un desorbcija ( $n = 1$ ).

Šajā gadījumā adsorbcijas izoterma ir

$$\theta = \frac{\alpha p}{1 + \alpha p}.$$

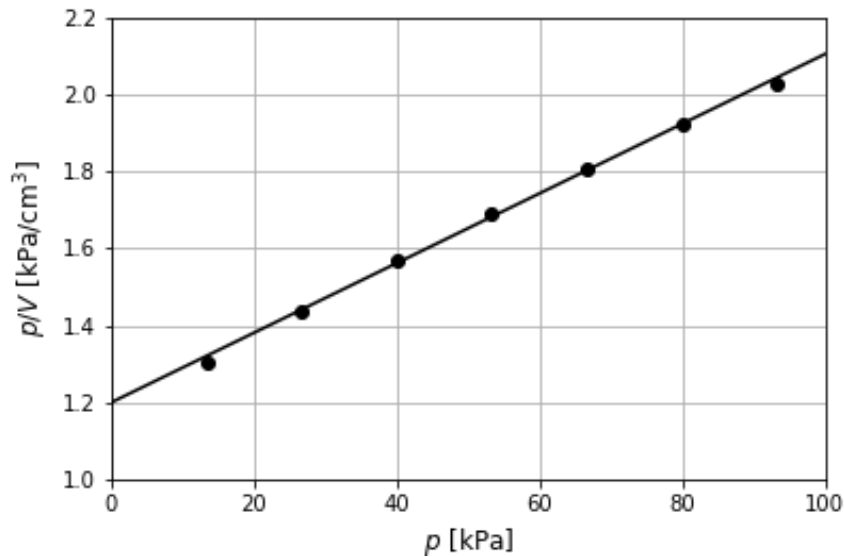
Toties, eksperimentos nevaram tiešā veidā nomērīt aizpildītās vietas. Tādējādi tiek apskatīts tilpums adsorbētajai gāzei  $V$  attiecībā pret tilpumu, kas nepieciešams pilnīgas adsorbcijas gadījumā  $V_{max}$  un tādējādi adsorbcijas izoterma tilpumu gadījumā ir

$$\theta = \frac{V}{V_{max}} = \frac{\alpha p}{1 + \alpha p}.$$

Ar vienkāršiem algebriskiem pārveidojumiem varam iegūt linearizēto formu

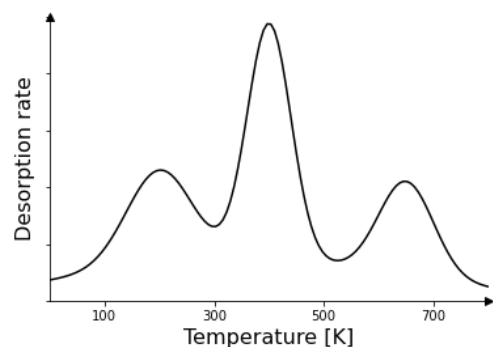
$$\frac{p}{V} = \frac{1}{\alpha V_{max}} + \frac{1}{V_{max}} p.$$

Eksperimentā tika adsorbēts CO uz kokogles 273 K temperatūrā un tika iegūts sekojošais grafiks. Aizpildītie punkti norāda eksperimentālos mērījumus, un nepārtrauktā līnija norāda linearizācijas taisni.



3.2. Izmantojot grafiku, **nosakiet**  $\alpha$  un  $V_{max}$ .

Noderīga metode desorbcijas kinētikas izpētei un desorbcijas aktivācijas enerģijas noteikšanai ir termiskā desorbcijas spektroskopija (*thermal desorption spectroscopy*, TDS). Izmantojot šo metodi, paraugu silda, lineāri mainot temperatūru, un novēro desorbcijas ātrumu. Temperatūrā, kurā sākas strauja desorbcija, novēro ātruma maksimumu, bet pēc parauga tālākas karsēšanas ātrums samazinās, jo trūkst adsorbēto daļiņu. Novērotais spektrs shematiski parādīta attēlā - vairāki pīķi apzīmē vairākas adsorbcijas vietas ar to attiecīgajām desorbcijas aktivācijas enerģijām.



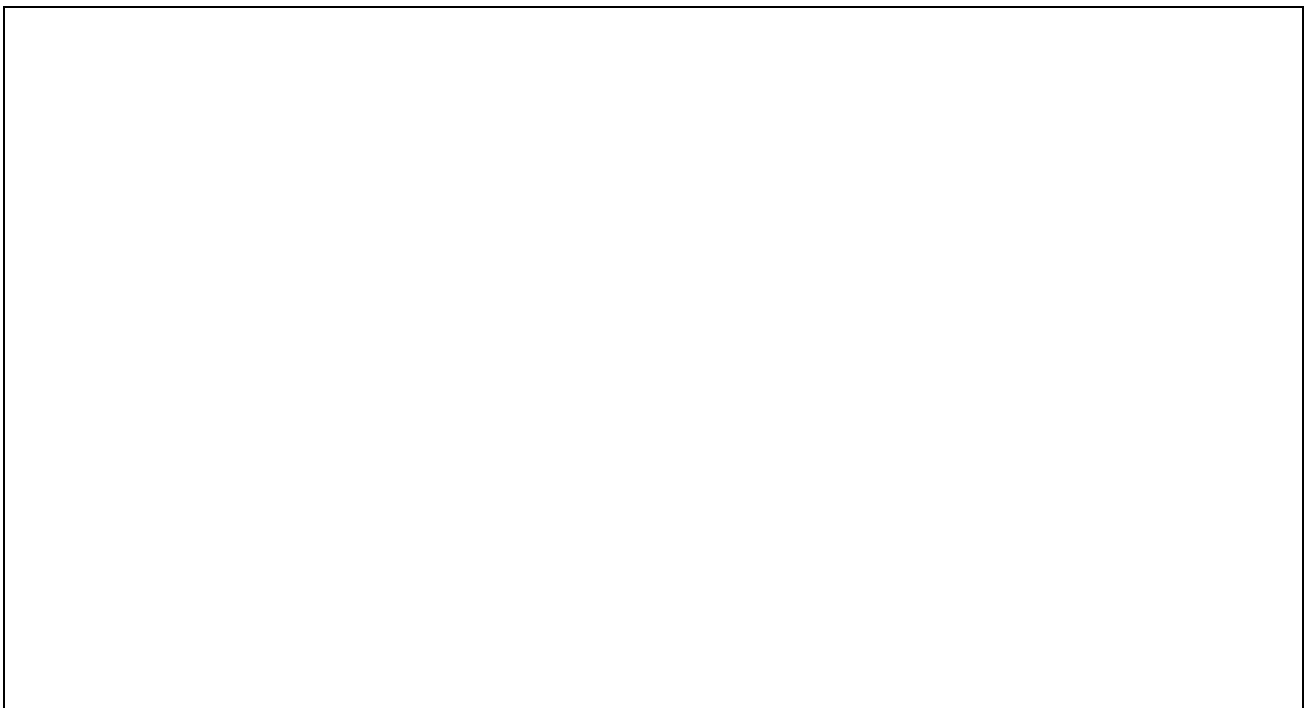
Lai noteiktu desorbcijas aktivācijas enerģiju  $E_d$ , sākam no desorbcijas ātruma vienādojuma un pieņemam, ka reakcijai izpildās Arrēniusa likums, kur  $\nu$  ir pirmsekspenciālais reizinātājs,

$$-\frac{d\theta}{dt} = k_{\text{des}}\theta = \nu\theta\exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right).$$

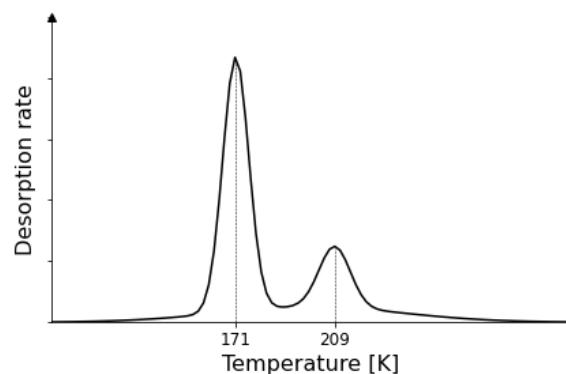
Apskatot, ka temperatūras izmaiņa eksperimentā ir  $T = T_0 + \beta t$ , kur  $\beta$  sildīšanas ātrums, un integrējot ātruma vienādojumu, var iegūt doto izteiksmi, kur  $T_{\text{max}}$  ir temperatūra pīķa virsotnē.

$$\frac{E_d}{k_B T_{\text{max}}^2} = \frac{\nu}{\beta} \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right).$$

3.3. **Parādiet**, ka izteiksmi var pārrakstīt arī kā:  $E_d = k_B T_{\text{max}} (\ln(\nu T_{\text{max}}/\beta) - 3.64)$ .  
Padoms: lielums  $\ln(E_d/k_B T_{\text{max}}) \approx 3.64$ .



Tika veikts TDS eksperiments, lai noteiktu etilbenzola desorbciju no pirolizēta grafīta virsmas. Tika novēroti divi pīķi, viens pie **171 K**, un otrs pie **209 K**. Pīķis pie **209 K** atbilst desorbcijai no slāņa tieši uz virsmas, turpretim pīķis pie **171 K** desorbcijai no turpmākajiem slāņiem.





3.4. **Aprēķiniet** desorbcijas aktivācijas enerģijas (izteiktas  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) etilbenzola desorbcijai no pirolizēta grafiņa. Pieņemiet sildīšanas ātrumu  $\beta = 1 \text{ K s}^{-1}$  un pirmseksponeciālo reizinātāju  $\nu = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ .

Padoms: ar 3.3 punktā doto formulu iegūsiat desorbcijas aktivācijas enerģiju izteiktu uz vienu atomu.

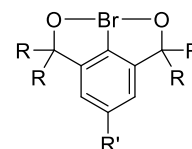
Viens no metodes trūkumiem ir, ka metodes precizitāte pamatojas uz veiksmīgu pirmseksponeciālo reizinātāja pieņēmumu.

3.5. **Aprēķiniet** kļūdu noteiktajā desorbcijas aktivācijas enerģijā pie  $209 \text{ K}$ , ja īstenībā pirmseksponeciālais reizinātājs ir 1000 reizes lielāks.

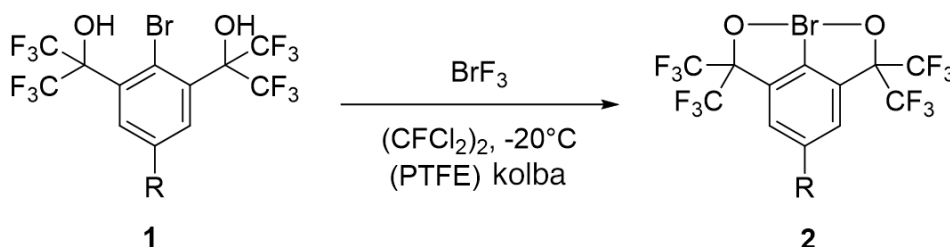
**4. uzdevums – Broms aiziet hiperrežīmā (10% no kopēja)**

4. uzdevums (10%)	Jautājums	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	Kopā	
	Punkti	2	12	6	2	13	9	9	9	11	64
	Rezultāts										

Broma (III) reaģenti ir fascinējoši savienojumi organiskās ķīmijas jomā, savu unikālo īpašību dēļ. Lai gan to stabilitāte un augstais oksidējošais spēks tos padara grūti izmantojamus, tie ir kalpojuši kā rīki inovatīvu sintētisko reakciju veikšanai. Šajā uzdevumā jūs izpētīsiet dažu hipervalentā broma (III) reaģentu (piemēram, labajā pusē redzamā) sintēzi. Daži no tiem ir pētīti Latvijas Organiskās Sintēzes institūtā (OSI).



Tradicionāli savienojumus kā **2** sintezē no  $\text{BrF}_3$  un aromātiskā bromīda **1**, saskaņā ar sekojošo shēmu:



4.1.  $\text{BrF}_3$  pagatavošana ar ķīmiskiem procesiem ir grūta, jo tiek izmantoti divi bīstami savienojumi,  $\text{Br}_2$  un  $\text{F}_2$ , kam ir nepieciešami īpaši drošības pasākumi. Turklāt reakcijas rezultātā rodas divi blakusprodukti, kurus ir jāatdala, izmantojot frakcionētu destilāciju, kas padara procesu sarežģītāku. **Uzrakstiet** formulas šiem diviem blakusproduktiem:

Papildus sarežģījumi rodas no tā, ka  $\text{BrF}_3$  ir ļoti reaģētspējīgs un var reaģēt ne tikai ar ūdeni (veidojot divas skābes un skābekli), bet arī ar citiem bieži lietotiem šķīdinātājiem, piemēram, acetonitrilu  $\text{CH}_3\text{CN}$  (veidojot fluoroalkānu un 2 vienkāršas vielas) un pat stiklu (veidojot divas gāzes un brūnu šķidrumu) istabas temperatūrā.

4.2. **Uzrakstiet** vienādotas  $\text{BrF}_3$  reakcijas ar a) ūdeni; b) acetonitrilu; c) silīcija dioksīdu.

a)

b)

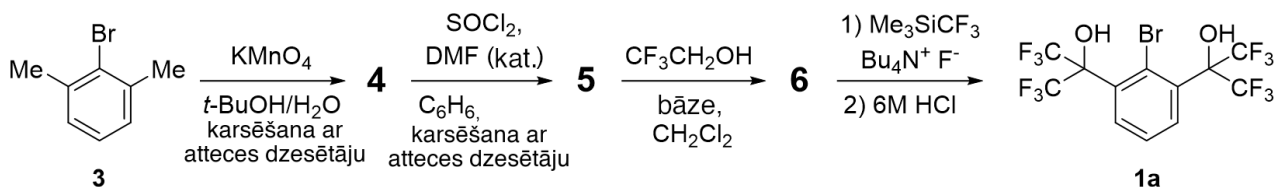
c)



f) lineāram / ieliektam / T-formas / tetraedrālam / oktaedrālam / trigonāli bipiramidālam

g) 45° / 60° / 75° / 90° / 105° / 120°

Sintēze savienojumam **1a** var notikt sākot no savienojuma **3** pēc sekojošās shēmas:



4.6. **Uzzīmējiet** struktūras starpsavienojumiem **4 – 6**! Piezīme: Bruto formula savienojumam **6** ir **C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>BrF<sub>6</sub>O<sub>4</sub>**!

<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
----------	----------	----------

Elektroķīmiskā modifikācija ir pievilcīga arī tādēļ, ka tās reakcijas gaitu var novērot bez ārējas iejaukšanās.

Apturot ķīmisko reakciju un veicot cikliskās voltametrijas eksperimentu, varam iegūt ciklisko voltagrammu, kas parāda attiecību starp strāvu un elektrisko potenciālu. Tā kā tiek novērots viens un tas pats red-oks process, potenciāls būs tas pats, tādējādi ļaujot salīdzināt maksimālo strāvu  $i_p$  dažādos laika brīžos. Maksimālā strāva  $i_p$  laika brīžos ir proporcionāla virsmas laukumam  $A$  un potenciāla skenēšanas ātrumam  $v$ . Šo attiecību apraksta ar Randles-Ševčik vienādojumu:

$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot z^{\frac{3}{2}} \cdot A \cdot c \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot v^{\frac{1}{2}}$$

, kur  $z$  = pārnesto elektronu skaits;  $A$  = aktīvais virsmas laukums;  $c$  = koncentrācija;  $D$  = difūzijas koeficients;  $v$  = potenciāla skenēšanas ātrums

4.7. Pieņemiet, ka esat ieguvis vērtību maksimālajai strāvai oksidējot **1** pirms eksperimenta sākuma ( $i_{p,0}$ ), un konkrētā laikā vēlāk ( $i_{p,t}$ ). **Izsakiet** vienādojumu, kas apraksta reakcijas iznākumu konkrētajā laikā  $t$ .

Tomēr Randles-Ševčik vienādojums apraksta tikai atgriezeniskas sistēmas, un pastāv eksperimentāli pierādījumi tam, ka funkcionālās grupas R var iespaidot to, vai konkrēts savienojums var atgriezeniski oksidēties. Tas padarītu šo metodi nederīgu reakcijas progresa novērošanai.

Alternatīva metode ir izmantot kvantitatīvo IS spektroskopiju, lai novērotu Br-O saites izveidošanos caur tās absorbcijas mērīšanu (pie konstanta  $\lambda$ ) izmantojot Lamberta-Bēra likumu. Taču ir vairākas problēmas: 1) neskaidrība par molāro ekstinkcijas koeficientu un ceļa garumu, 2) fona absorbcija, 3) tas, ka sintētiskie ķīmiķi slinkuma dēļ mēdz neizrēķināt starpvērtības.

Šīs grūtības var pārvarēt: 1) nosakot absorbcijas vērtības galaproduktam pie zināmas koncentrācijas, 2) nosakot fona absorbciju, 3) izsakot vienādojumu ar tiem.

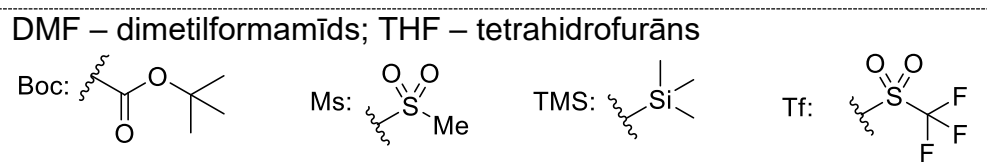
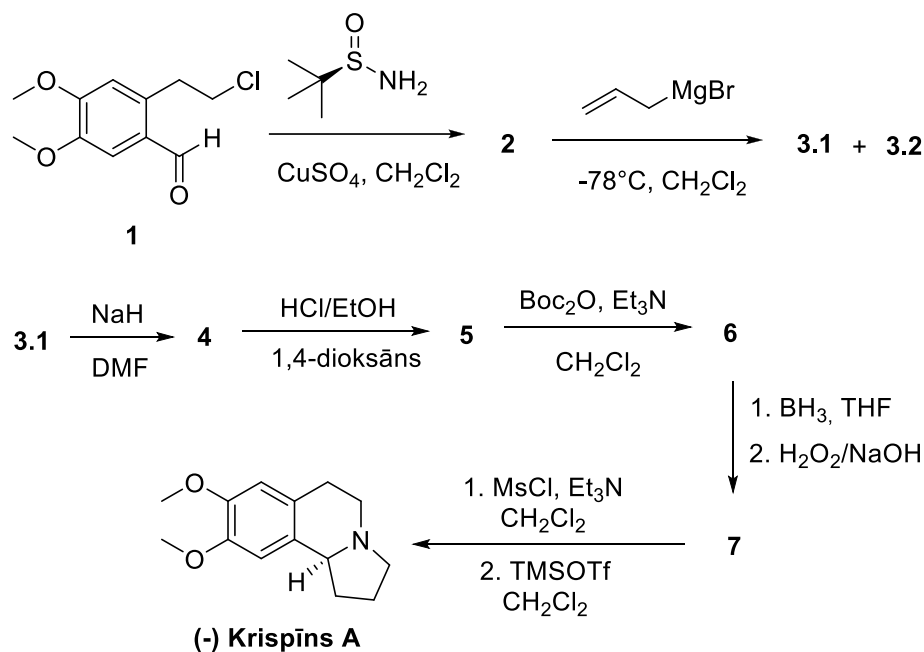
4.8. **Izsakiet** vienādojumu, lai noteiktu iznākumu reakcijai **1**  $\rightarrow$  **2**, un **izrēķiniet** to reakcijai ar sākotnējo **1** koncentrāciju,  $c_0 = 1 \text{ mM}$ , kur izmērītā absorbcija laikā  $t$  ir  $A_t = 0.986 \text{ AU}$ , ja fona absorbcija  $A_0 = 0.054 \text{ AU}$ , un izmērītā absorbcija  $0.5 \text{ mM}$  paraugam ar **2** ir  $A_x = 0.729 \text{ AU}$ .

**5. uzdevums – Sintētiskie alkaloidi (10% no kopējā)**

5. uzdevums (10%)	Jautājums	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	5.10	5.11	Summa
	Punkti	12	16	2	8	4	20	12	10	8	8	4	104
	Rezultāts												

Alkaloidi kripīns A un kripīns B ir izdalīti kā bioaktīvās sastāvdaļas no auga *Carduus crispus* L., ko izmanto saaukstēšanās, kuņģa sāpju un reimatisma ārstēšanai. Ziņots arī par šo savienojumu ievērojamu citotoksisku iedarbību uz dažām cilvēka vēža šūnām. Kripīns A un kripīns B ir ļoti līdzīgas struktūras, abi pieder piroloizohinolīna alkaloidu grupai.

Enantiotīra (-) kripīna A sintēzi sāka no aldehīda **1**. Apstrādājot šo aldehīdu **1** ar (*R*)-terc-butānsulfinamīdu bezūdens CuSO<sub>4</sub> klātbūtnē, tika iegūts savienojums **2**. Pievienojot alilmagnija bromīdu savienojumam **2** CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pie -78 °C temperatūrā, tika iegūts divu diastereomēru maisījums **3.1** (mažorais jeb pārākumā esošais) un **3.2** (minorais jeb mazākumā esošais). Diastereomēru maisījumu viegli atdalīja ar kolonnu hromatogrāfiju, un turpmākajos sintēzes posmos izmantoja tikai **3.1**. Sintēzes noslēgumā **3.1**. pārveidoja par (-) kripīnu A, kā parādīts turpmāk dotajā shēmā.



5.1. **Uzzīmējiet** savienojumu **2**, **3.1** un **3.2** struktūras ar pareizu stereoķīmiju.

<b>2</b>	<b>3.1</b>	<b>3.2</b>
----------	------------	------------

5.2. Uzzīmējiet savienojumu **4**, **5**, **6** un **7** struktūras ar pareizu stereoķīmiju.

<b>4</b>	<b>5</b>
<b>6</b>	<b>7</b>

5.3. **Norādiet** absolūto konfigurāciju (-) kripīna A stereocentram, izmantojot R/S nomenklatūru.

Ja sintēzē tālāk būtu izmantots savienojumu **3.1** un **3.2** maisījums bez atdalīšanas, tad gala tīktu iegūts divu enantiomēru (-) kripīna A un (+) kripīna A maisījums. Šim maisījumam īpatnējā griešana  $-72.8^\circ$ . Enantiotīram (-) kripīnam A īpatnējā griešana  $-91.0^\circ$ .

Formula enantiomērā pārkuma (ee) aprēķinam:  $ee = (\omega_1 - \omega_2)/(\omega_1 + \omega_2)$

$\omega_1$  – viena enantiomēra daļa maisījumā

$\omega_2$  – otra enantiomēra daļa maisījumā

5.4. **Aprēķiniet** enantiomēro pārkumu šim (-) kripīna A un (+) kripīna A maisījumam. **Aprēķiniet** enantiomēru attiecību maisījumā un skaidri norādiet, kurš ir kurš enantiomērs.

ee = \_\_\_\_\_%

Enantiomēru attiecība = \_\_\_\_\_

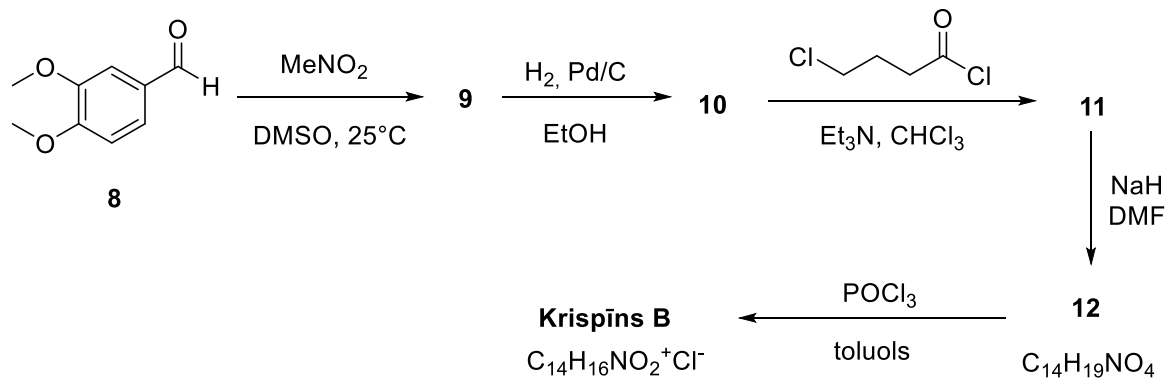
Mažorais enantiomērs \_\_\_\_\_; minorais enantiomērs \_\_\_\_\_;

5.5. **Izvēlieties** pareizo(s) apgalvojumu(s).

- (-) enantiomērs vienmēr ir (R) izomērs
- (-) enantiomers vienmēr ir (S) izomērs
- (-) enantiomēram vienmēr ir pozitīva īpatnējās griešanas vērtība
- (-) enantiomēram vienmēr ir negatīva īpatnējās griešanas vērtība
- Neviens apgalvojums nav pareizs

Kripīna B sintēze sāka no aldehīda **8**. Pēc vairākām transformācijām tika iegūts kripīns B. Ir zināms, ka kripīns B ir sāls, kura katjonam ir molekulārā formula  $C_{14}H_{16}NO_2^+$ .





DMSO – dimetil sulfoksīds

$^1\text{H}$  KMR spektru dati savienojumam **9** un kripīnam B:

Savienojums **9**  $^1\text{H}$  KMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.74 (br. s., 1H), 3.88 (s, 3H), 3.90 (s, 3H), 4.50 (dd,  $J = 3.2, 13.2$  Hz, 1H), 4.62 (dd,  $J = 9.6, 13.2$  Hz, 1H), 5.42 (dd,  $J = 3.2, 9.6$  Hz, 1H), 6.86-6.94 (m, 3H).

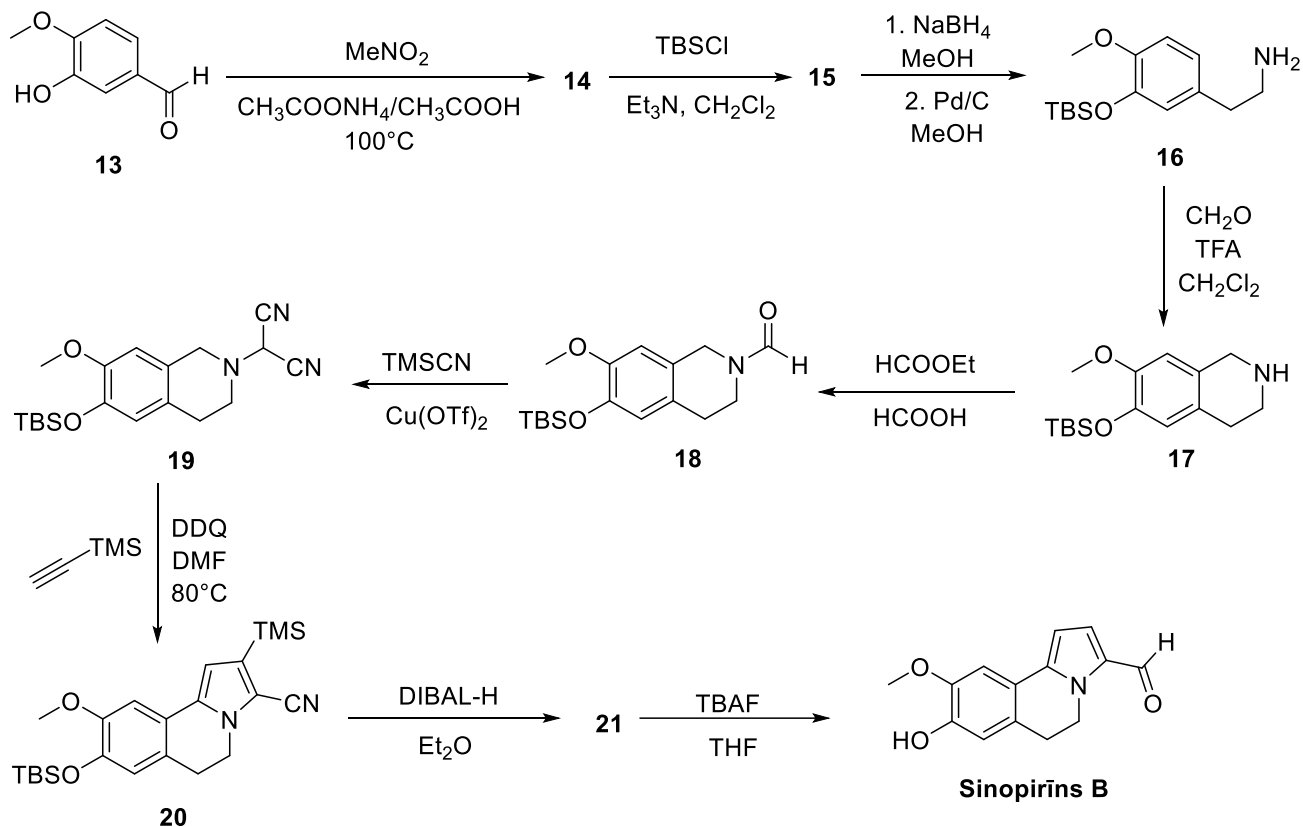
Kripīns B  $^1\text{H}$  KMR (deiterēts MeOH)  $\delta$ : 2.63 (q, 2H), 3.89 (t, 2H), 4.08 (s, 3H), 4.10 (s, 3H), 4.91 (t, 2H), 7.57 (s, 1H), 7.65 (s, 1H), 8.07 (d,  $J = 6.8$  Hz, 1H), 8.36 (d,  $J = 6.8$  Hz, 1H).

Apzīmējumi: s – singlets, br. s. – plats singlets, d – duplets, dd – dupletu duplets, t – triplets, q – kvartets, m – multiplēts.

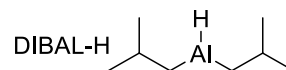
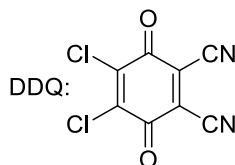
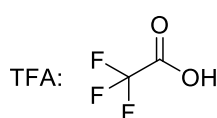
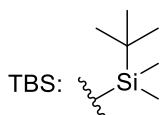
5.6. **Piedāvā**iet savienojumu **9**, **10**, **11**, **12** un **kripīna B** struktūras. Stereokīmiju nav nepieciešams norādīt.

<b>9</b>	<b>10</b>
<b>11</b>	<b>12</b>
<b>Kripīns B</b>	

Kāds cits alkaloids, kas ir strukturāli līdzīgs krispīnam A un krispīnam B ir sinopirīns B, kurš ir atrodams augā *Sinomenium acutum*. To var sintetēt no aldehīda **13**.



TBAF – tetrabutilamonija fluorīds



$^1\text{H}$  KMR spektra dati savienojumam **14**:

Savienojuma **14**  $^1\text{H}$  KMR (deiterēts DMSO)  $\delta$ : 3.81 (s, 3H), 6.84 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 7.28 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 7.46 (s, 1H), 8.01 (d,  $J = 13.4$  Hz, 1H), 8.13 (d,  $J = 13.4$  Hz, 1H), 10.00 (br. s., 1H).

5.7. **Piedāvājiēt** savienojumu **14**, **15** un **21** struktūras.

14	15	21

5.8. Reakcijas **16** → **17** nosaukums ir Pikteta-Špenglera izohinolīnu sintēze. **Uzzīmējiet** mehānismu reakcijai **16** → **17**.

5.9. Viens no galvenajiem soļiem šajā sintēzē ir trīs-stadiju reakcija **19**  $\rightarrow$  **20**, kad tiek izveidots pirrola gredzens. Viss sākas ar ilīda veidošanos pēc HCN aizvadišanas. Tad notiek ciklopievienošanās reakcija. Un beigās DDQ klātbūtnē izveidojas pirrola gredzens. **Piedāvāriet** pareizo rezonanses struktūru visstabilākajam ilīda starpproduktam, kurš izveidojas pēc HCN aizvadišanas un kurš tad arī piedalās tālākos reakcijas soļos. Arī **piedāvāriet** struktūru savienojumam, kurš izveidojas uzreiz pēc ciklopievienošanās reakcijas (pirms DDQ sācis reaģēt).

Ilīds:	Savienojums pēc ciklizācijas:

5.10. **Norādiet** ciklopievienošanās reakcijas nosaukumu, izmantojot divas atšķirīgas sistēmas, burtu  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  un  $\delta$  vietā ierakstot attiecīgos skaitļus. Rakstot iekavās (), skaitļi norāda **atomu** skaitu katrā izejvielā, kas piedalījās ciklopievienošanās reakcijā. Rakstot kvadrātiekvānos [], skaitļi norāda **elektronu** skaitu katrā izejvielā, kas piedalījās ciklopievienošanās reakcijā.

$(\alpha+\beta)$

$[\gamma+\delta]$

$\alpha=$	$\gamma=$
$\beta=$	$\delta=$

5.11. Kāda ir DDQ loma šajā reakcijā? **Izvēlieties** pareizo atbildi.

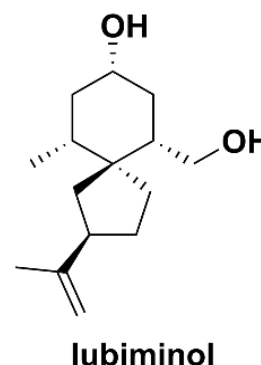
<input type="checkbox"/> Oksidētājs <input type="checkbox"/> Reducētājs <input type="checkbox"/> Katalizators <input type="checkbox"/> Inhibitors
--

**6. uzdevums – Toksiskās sēnītes starp mums (12% no kopējā)**

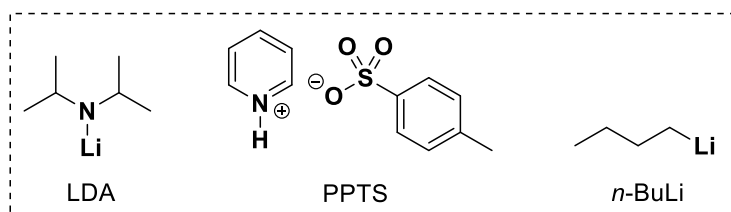
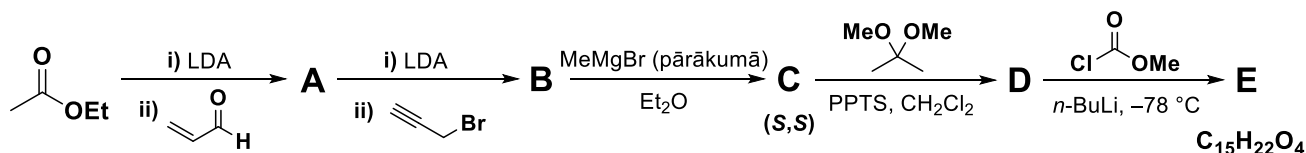
6. uzdevums (12%)	Jautājums	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	6.9	Summa
	Punkti	10	5	17	2	2	2	12	2	8	70
	Rezultāts										

Fitoaleksīni ir dabiskas antimikrobiālas vielas, kuras producē augi kā atbildi pret patogēniem infekcijas vietā. Šādā veidā tiem ir nozīmīga loma vispārīgā aizsardzības mehānismā pret slimībām. Fitoaleksīni var darboties dažādos veidos, piemēram, nobriešanas aizkavēšanā, metabolisma izjaukšanā, izjaucos šūnu sienīgas vai pārtraucot invazīvā organisma reproducēšanos.

Lubiminols ir spirocikliskais fitoaleksīns, pirmo reizi izdalīts to kartupeļu auga, kuri inficēti ar īpašu sēnīti (*Phytophthora infestans* vai *Glomeralla cingulata*). Lai gan lubiminolam pašam piemīt bioaktīvas īpašības, tas ir arī starpsavienojums svarīgāku un vairāk aktīvu pretsēnīšu līdzekļu biosintēzē.



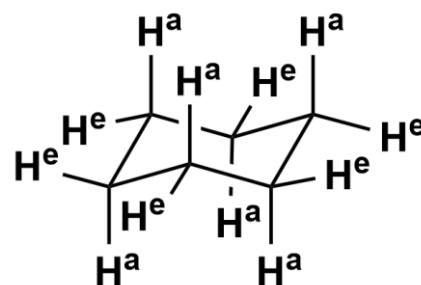
Šajā uzdevumā jūs apskatīsiet stereoselektīvu lubiminola totālo sintēzi, kura ietver radikāļu kaskādi kā atslēgas soli spirocikliskās struktūras izveidē. Sintēze tika sākta ar stereoselektīvu etil acetāta litija enolāta aldola pievienošanu akroleīnam, veidojot beta-hidroksiesteri **A** pamatā *R*-izomēra formā. Veicot propargilēšanu ar propargil bromīdu LDA klātbūtnē, veidojās **B**, kas savukārt tika pārveidots par **C** ar metil Grinjāra pārākumu. **C** aizsargāšana par acetona acetālu un secīgas apstrādes ar metilchlorformātu, veidojās savienojums **E**.



6.1. **Uzzīmējiet** savienojumu **A-E** struktūras, ņemot vērā stereokīmiju.

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
<b>D</b>	<b>E</b>	<i>Labojumi (ja nepieciešams)</i>

**A** veidošanās stereoselektivitāte rodas no enerģiju atšķirībām divos iespējamajos pārejas stāvokļos un to var skaidrot ar Zimmermana-Trakslera modeli. Šādā modelī litija enolāta pievienošanās norisinās caur ciklisku sešlocekļu krēsla-tipa pārejas stāvokli, kas atgādina cikloheksāna krēsla konformāciju (skat. attēlā). Stereokīmijas rezultāts ir atkarīgs no elektrofila telpiskā izvietojuma pārejas stāvoklī. Zemākās enerģijas pārejas stāvoklis ir tāds, kur elektrofila lielākais aizvietotājs ir novietots ekvatoriāli un mazākais aizvietotājs aksiāli. Parādītajā attēlā aksiālie protoni molekulai  $C_6H_{12}$  apzīmēti kā  $H^a$  un ekvatoriālie protoni kā  $H^e$ .

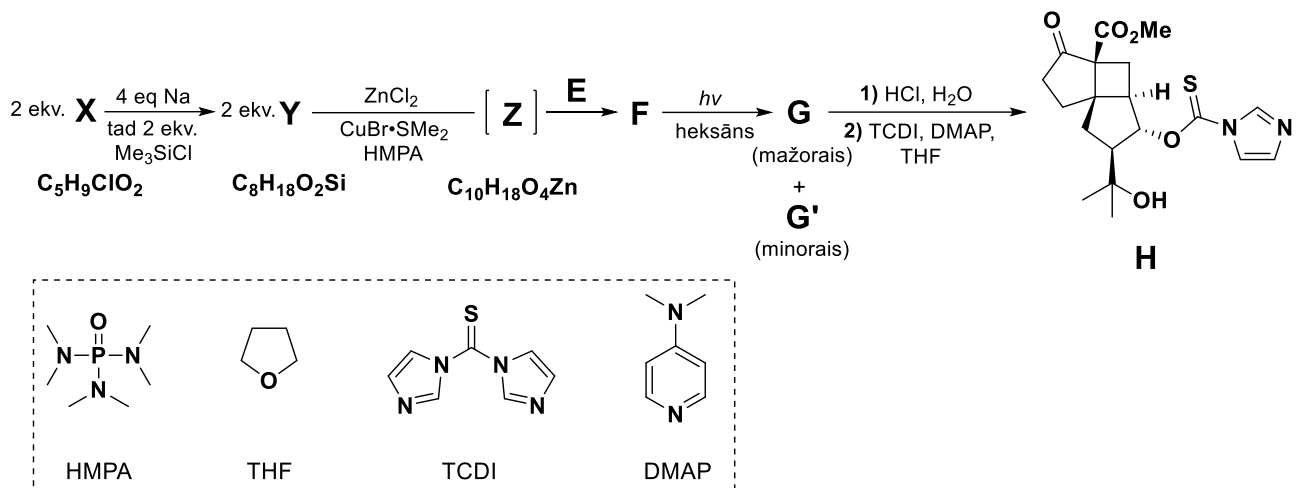


6.2. **Izskaidrojiet A stereokīmiju, pielietojot Zimmermana-Trakslera modeli. Apzīmējiet saites, kuras veidojas vai tiek šķeltas ar pārtraukto līniju (- - -).**

**Shēma ar zemākās enerģijas pārejas stāvokli:**

**Skaidrojums / secinājums no uzzīmētā pārejas stāvokļa:**

Tālāk savienojums **E** tika pārveidots par ēnonu **F** caur formālu (3+2) ciklopievienošanu. Šim mērķim no 2 ekvivalentiem **Y** un 1 ekvivalenta  $ZnCl_2$  *in situ* tika ģenerēts cinka homoenolāts **Z**. Nemiet vērā, ka 1 ekvivalents **Z** var reaģēt ar līdz pat 2 ekvivalentiem **E**. Savienojumu **Y** var iegūt, apstrādājot **X** ar nātriju un izveidoto alkoksīdu apstrādājot ar trimetilsilil hlorīdu. Ir zināms, ka **Y** ir ciklisks, savukārt **X** un **Z** nav. Apstrādājot **F** ar UV gaismu, veidojās **G** un **G'** attiecīgi kā mažorais (pārākumā esošais) un minorais (mazākumā esošais) produkts. Pēc aizsarggrupu nošķelšanas un karbamotioāta izveidošanās, tika iegūts savienojums **H**.



6.3. **Uzzīmējiet** savienojumu **X**, **Y**, **Z**, **F**, **G** un **G'** struktūras, ņemot vērā stereoķīmiju.

X	Y	Z
F	G	G'

6.4. **Apvelciet** pareizo nosaukumu reakcijas **F**→**G** tipam.

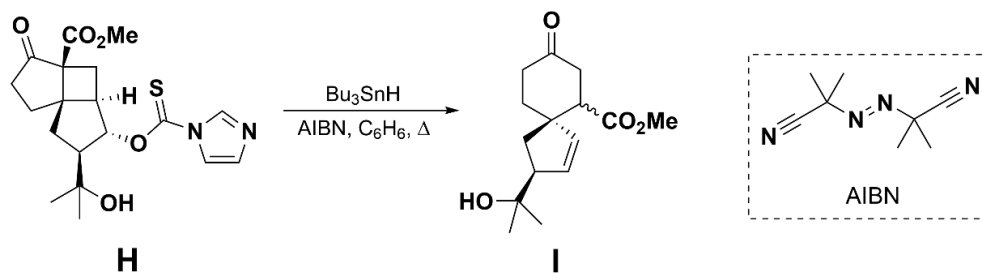
elektrociklizācija / ciklopievienošanās / sigmatropā pārgrupēšanās / cikloreversija  
 / heletropiska reakcija / ēna reakcija / pareizā atbilde nav norādīta

6.5. **Apvelciet** pareizo atbildi. Balstoties uz Vudvarda-Hofmaņa likumiem, reakcija **F**→**G** ir.



konrotējoša / disrotējoša / ne konrotējoša, ne disrotējoša

Savienojums **H** pavēra ceļu atslēgas solim: radikāļu kaskādei, kas izveido spirociklu **I**. Pirmais kaskādes solis ir plaši pazīstama vārda reakcija.

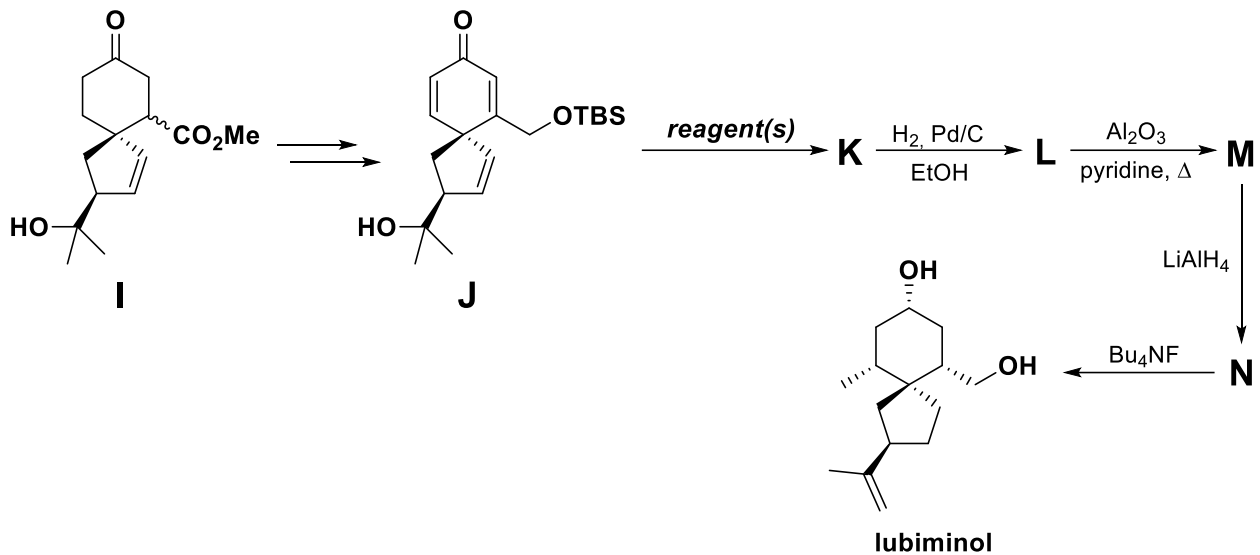


6.6. **Atzīmējiet** pareizo atbildi. Pirmais radikāļu kaskādes solis tiek saukts par:

- Bartona-Makkombija reakciju
- Mitsunobu reakciju
- Volfa-Kišnera reducēšanu
- Žulia olefinēšanu
- Korija-Fuks reakciju

6.7. **Uzzīmējiet** reakcijas **H→I** mehānismu, izmantojot liektās zivs āķa bultiņas, kas apzīmē elektronu plūsmu. Skaidri **norādiet** jebkādus blakusproduktus, kuri veidojas reakcijā.

No savienojuma **I**, prekursoru **J** sintezēja 7 soļos. **J** apstrādājot ar **reāģentu/-iem** veidojās **K** stereoselektīvi. Tālāk to hidrogenēja, veidojot savienojumu **L**, kurā visas oglekļa-oglekļa saites ir piesātinātas. Tad divos triviālos soļos varēja sintēzi pabeigt.



6.8. **Izvēlieties** atbilstošo(s) reaģentu(s) J pārvēršanai par K. Ir tikai viena pareiza atbilde.

- i-Pr<sub>2</sub>NLi, MeI
- MeMgBr
- (Me<sub>3</sub>O)BF<sub>4</sub>
- Me<sub>2</sub>CuLi
- Me<sub>3</sub>Si, NaH

6.9. **Uzzīmējiet** savienojumu K-N struktūras, ņemot vērā stereoķīmiju.

<b>K</b>	<b>L</b>
<b>M</b>	<b>N</b>