

ՀԲՕ 2023

Տեսական փուլ



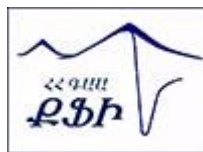
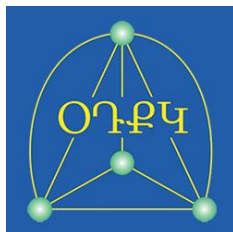
11-րդ և 12-րդ դասարաններ



ՀՀ ԿՐԹՈՒԹՅԱՆ, ԳԻՏՈՒԹՅԱՆ,  
ՄՇԱԿՈՒՅԹԻ ԵՎ ՍՊՈՐՏԻ ՆԱԽԱՐԱՐՈՒԹՅՈՒՆ



AIP  
SCIENTIFIC



OrganiX

Տեսական փուլի տևողությունը **5 ժամ** է: «Ավարտ» հրահանգից հետո Դուք պարտավոր եք կանգնել ոտքի, գրիչը ձեռքով բարձրացնել վեր և սպասել մինչև հսկիչները կվերցնեն Ձեր աշխատանքը: Առաջադրանքների լուծումները և պատասխանները գրեք միայն պատասխանի համար նախատեսված տեղում: Ստուգվելու են միայն համապատասխան տեղում նշված պատասխանները և լուծումները: Գրքույկի մնացած՝ դատարկ հատվածները կարող եք օգտագործել որպես սևագիր:

## Անհրաժեշտ տվյալներ և բանաձևեր

### Թերմոդինամիկա

Ռեակցիայի էնթալպիայի կապը առաջացման էնթալպիայի հետ	$\Delta_r H = \sum_{\text{վերջ}} \Delta_f H - \sum_{\text{եղ}} \Delta_f H$
Ռեակցիայի էնտրոպիա	$\Delta_r S = \sum_{\text{վերջ}} S - \sum_{\text{եղ}} S$
Ռեակցիայի Գիբբսի էներգիա	$\Delta_r G = \sum_{\text{վերջ}} \Delta_f G - \sum_{\text{եղ}} \Delta_f G$
Իզոբարային ջերմունակություն	$\Delta C_p = \sum_{\text{վերջ}} C_p - \sum_{\text{եղ}} C_p$
Կիրխոֆի հավասարում	$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \Delta C_p(T_2 - T_1)$
Գիբբսի էներգիա	$\Delta_r G = \Delta_r H - T \times \Delta_r S$
Հավասարակշռության հաստատունի կապը Գիբբսի էներգիայի հետ	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$

### Կինետիկա

Զրոյական կարգի ռեակցիա	$[A] = [A]_0 - kt$
Առաջին կարգի ռեակցիա	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
Երկրորդ կարգի ռեակցիա	$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$

### Շնչահանուր տվյալներ

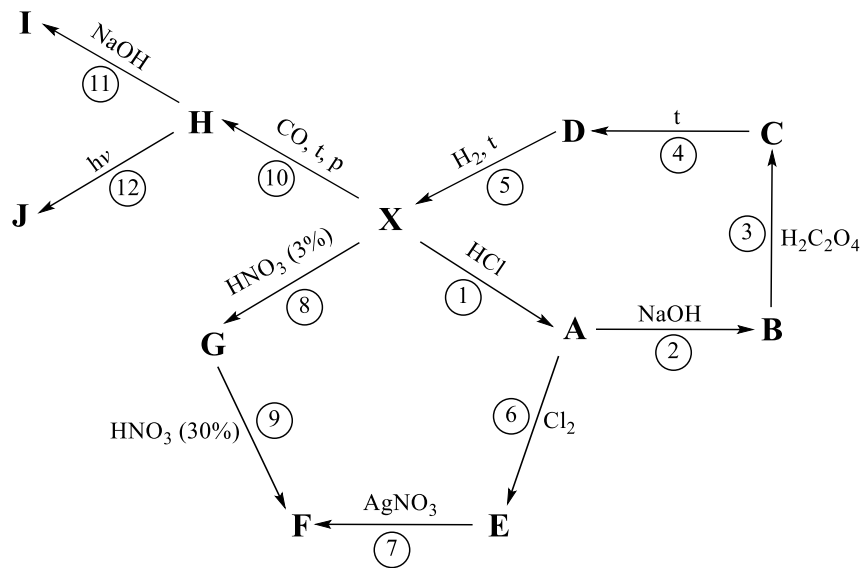
Իդեալական գազի հավասարումը	$PV = nRT$
Աբսորբցիայի և կոնցենտրացիայի միջև կապը	$A = \epsilon cl$
Ունիվերսալ գազային հաստատուն	$R = 8.314 \text{ Ջ}/(\text{մոլ} \times \text{Կ})$
Մթնոլորտային ճնշում	$P_0 = 1 \text{ մթն} = 101.325 \text{ կՊա}$
Ցելսիուս-Կելվին	$0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ Կ}$
Նանոմետր	$1 \text{ նմ} = 10^{-9} \text{ մ}$
Պիկոմետր	$1 \text{ պմ} = 10^{-12} \text{ մ}$

**Խնդիր 11-12-1: Աստղերի վերջին կայուն տարրը:**

Հարց	1	2	3	4	5	6	7	Ընդհանուր	%
Միավոր	14	12	7	2	1	3	5	44	7
Գնահատական									

**X** տարրը իր տարածվածությամբ բնության մեջ չորրորդն է: Այն հանդիպում է գրեթե ամենուրեք՝ երկրակեղևում, տարբեր մոլորակների և երկնաքարերի կազմի մեջ: Այն աստղային միջուկային սինթեզի վերջին կայուն տարրն է: **X**-ը հանդիպում է նաև կենդանի օրգանիզմներում, այն հեմոգլոբինի, միոգլոբինի և ցիտոքրոմների կարևոր բաղադրիչ է:

Ստորև տրված ուրվագրում պատկերված են **X** տարրի առաջացրած պարզ նյութի մի շարք փոխարկումներ.



- **F** միացությունը բյուրեղահիդրատ է, որը պարունակում է ըստ զանգվածի 40.11 % ջուր,
  - **H**-ը, **I**-ն և **J**-ն կարբոնիլային միացություններ են, որոնցից **H**-ում և **I**-ում **X**-ի կոորդինացիոն թվերը (ԿԹ) հինգ են (եռանկյունի երկբուրգ),
  - $M(\mathbf{H}) - M(\mathbf{I}) = 4$  գ/մոլ,
  - **J**-ն երկկենտրոն կոմպլեքս է, որտեղ **X**-ի երկու ատոմները միացած են երեք կարբոնիլային կամրջակներով, և դրանում բացակայում են **X-X** կապերը: **J** միացությունում **X**-ի ԿԹ = 6:
1. Գտնե՛ք **X** տարրի և **A**-ից **J** միացությունների քիմիական բանաձևերը: Պատասխանը հիմնավորե՛ք հաշվարկով:

Հաշվարկ.

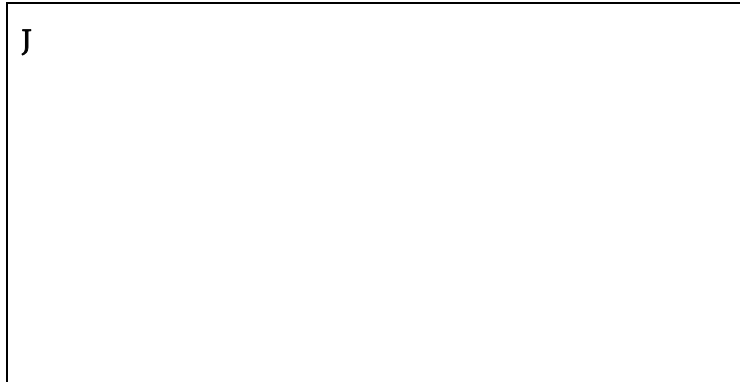
X-	A-	B-	C-
D-	E-	F-	G-
H-	I-	J-	

2. **Գրե՛ք** շղթայում պատկերված 12 ռեակցիաների հավասարումները:

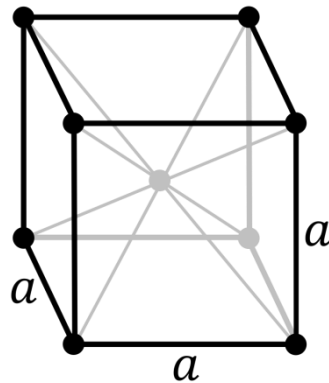
1)
2)
3)
4)
5)
6)
7)
8)
9)
10)
11)
12)

3. **Գծե՛ք** H, I և J միացությունների տարածական կառուցվածքային բանաձևերը:

H	I
---	---



**X** պարզ նյութը ստանդարտ պայմաններում ունի ծավալակենտրոն խորանարդային տարրական բջիջ, որը պատկերված է ստորև:



**X** պարզ նյութի բյուրեղացանցի հաստատունը ( $a$ ) 287 պմ է:

4. **Հաշվե՛ք** տարրական բջջում **X**-ի ատոմների քանակը:

$N(X) =$

5. **Գրե՛ք** **X**-ի ԿԹ-ն իր բյուրեղացանցում:

ԿԹ =

6. **Հաշվե՛ք** **X**-ի շառավիղը ( $r$ , պմ):

$r =$  \_\_\_\_\_ պմ

7. **Հաշվե՛ք** **X**-ի խտությունը ( $\rho$ , գ/սմ<sup>3</sup>):

**Խնդիր 11-12-2: Մոնդի պրոցեսը:**

<b>Հարց</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>Ընդհանուր</b>	<b>%</b>
<b>Միավոր</b>	1	4	2	2	3	4	16	7
<b>Գնահատական</b>								

1890 թ. Լյուդվիգ Մոնդը նիկելի արդյունահանման և մաքրման համար առաջարկեց մեթոդ, որն այսօր հայտնի է որպես Մոնդի պրոցես: Այդ պրոցեսը օգտագործվել է նախորդ դարի սկզբին՝ մետաղական նիկելը մաքրելու համար այնպիսի խառնուրդներից, ինչպիսիք են երկաթը և կոբալտը: Պրոցեսի հիմքում ընկած է մետաղական նիկելի փոխազդեցությունն ածխածնի մոնօքսիդի հետ՝ մեղմ պայմաններում (50-60 °C-ում): Այդ ընթացքում առաջանում է ցնդող միացություն՝ նիկելի տետրակարբոնիլ, որը հեշտությամբ առանձնացվում է պինդ խառնուրդներից: Հարկ է նշել, որ ոչ մի այլ տարր նշված պայմաններում չի առաջացնում կարբոնիլային միացություն:

Աղյուսակում ներկայացված են որոշ թերմոդինամիկական տվյալներ.

	$C_{p,m}(298.15 \text{ Կ}),$ $\text{Ջ} \times \text{մոլ}^{-1} \times \text{Կ}^{-1}$	$S^\circ(298.15 \text{ Կ}),$ $\text{Ջ} \times \text{մոլ}^{-1} \times \text{Կ}^{-1}$	$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ Կ}),$ $\text{կՋ} \times \text{մոլ}^{-1}$
Ni(պ)	25.8	30.0	0
Ni(գ)	-	182.2	430.1
CO(գ)	29.2	198.0	-110.5
Ni(CO) <sub>4</sub> (գ)	204.0	417.0	-607.0

1. **Գրե՛ք** նիկելի տետրակարբոնիլի ստացման ռեակցիայի հավասարումը (նշելով նյութերի ագրեգատային վիճակները):

2. **Հաշվե՛ք** Մոնդի մեթոդով նիկելի տետրակարբոնիլի առաջացման ռեակցիայի էնթալպիայի փոփոխությունը ( $\text{կՋ} \times \text{մոլ}^{-1}$ ) 25°C և 60°C ջերմաստիճաններում, ինչպես նաև էնտրոպիայի փոփոխությունը 25°C-ում:

$\Delta_f H(298.15 \text{ Կ}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ կՋ} \times \text{մոլ}^{-1}$

$\Delta_f H(333.15 \text{ Կ}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ կՋ} \times \text{մոլ}^{-1}$

$\Delta_f S(298.15 \text{ Կ}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ Ջ} \times \text{մոլ}^{-1} \times \text{Կ}^{-1}$

Եթե չեք կարողացել գտնել այս հարցի պատասխանները, ապա հետագա հարցերում կարող եք օգտագործել  $\Delta_r H(298.15\text{Կ}) = -150 \text{ կՋ}\times\text{մոլ}^{-1}$ ,  $\Delta_r S(298.15\text{Կ}) = -400 \text{ Ջ}\times\text{մոլ}^{-1}\times\text{Կ}^{-1}$  տվյալները:

3. **Պատկերե՛ք** նիկելի տետրակարբոնիլի տարածական կառուցվածքային բանաձևը:

4. **Հաշվե՛ք** նիկելի տետրակարբոնիլում Ni – C կապի դիսոցման միջին էնթալպիան, եթե ելանյութը և վերջանյութերը գտնվում են գազային վիճակում և 298.15 Կ ջերմաստիճանում:

$$\Delta_d H^\circ = \text{_____ կՋ}\times\text{մոլ}^{-1}$$

1 մթն ճնշման տակ նիկելի տետրակարբոնիլի գոլորշիացման ջերմությունը 29 կՋ×մոլ<sup>-1</sup> է, իսկ եռման կետը՝ 43 °C:

5. **Հաշվե՛ք** հեղուկ նիկելի տետրակարբոնիլի գոյացման ստանդարտ էնթալպիան և էնտրոպիան:

$$\Delta_f H^\circ(\text{Ni}(\text{CO})_4\text{h}) = \text{_____ կՋ}\times\text{մոլ}^{-1}$$

$$S^\circ(\text{Ni}(\text{CO})_4\text{h}) = \text{_____ Ջ}\times\text{մոլ}^{-1}\times\text{Կ}^{-1}$$

Նիկելի տետրակարբոնիլի գոլորշիները պինդ խառնուրդներից առանձնացնելուց հետո դրանից վերականգնում են մետաղական նիկելը՝ տաքացնելով այն բարձր ջերմաստիճանում (180 - 200°C): Տաքացումը կրկին հանգեցնում է մետաղական նիկելի և ածխածնի մոնօքսիդի առաջացմանը:

6. **Հաշվե՛ք** նիկելի տետրակարբոնիլի գոլորշիների հավասարակշռային ճնշումը նշված համակարգում՝ 200°C ջերմաստիճանում, եթե ածխածնի մոնօքսիդի ճնշումը 0.1 մթն է: **Ընդունե՛ք**, որ ռեակցիայի էնթալպիան և էնտրոպիան ջերմաստիճանից անկախ են:

$p(\text{Ni}(\text{CO})_4) = \text{_____}$  մթն



**Խնդիր 11-12-3: Խեցգետինները, որոնք պաշտպանում են մետաղը:**

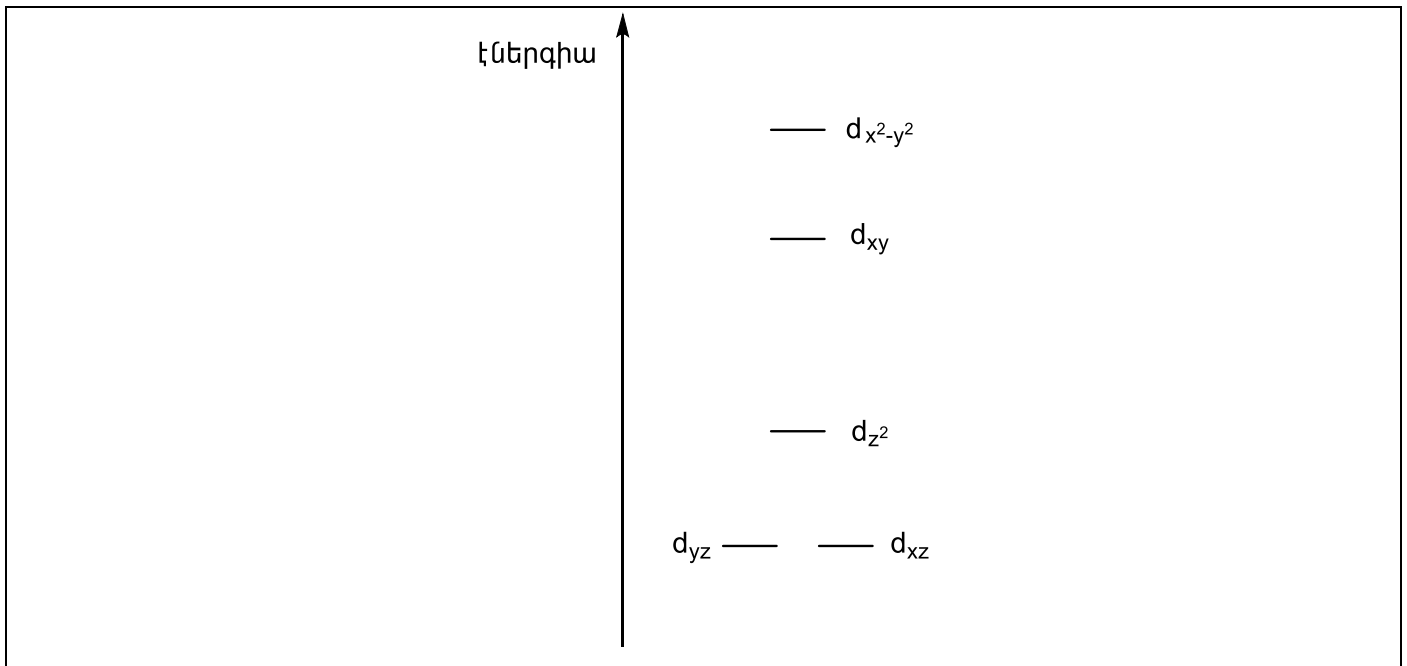
Հարց	1	2	3	4	5	6	7	8	Ընդհանուր	%
Միավոր	4	2	2	1	4	4	2	1	20	6
Փնահատական										

Որոշ կոմպլեքս միացություններ բավականին կայուն են: Ցույց է տրվել, որ լիգանդի դենտանտության (մեկ լիգանդի առաջացրած կապերի թվի) աճի հետ կոմպլեքսների կայունությունն աճում է: Այս երևույթը անվանում են խելատացիոն էֆեկտ: Խելատ բառը ծագել է հունարեն խելոս բառից, որը նշանակում է խեցգետին: Խելատացիան կապման տեսակ է, որը առաջանում է մետաղի և պոլիդենտանտ լիգանդի ատոմների միջև, որի արդյունքում առաջանում են ցիկլեր: Խելատացիոն էֆեկտն ընկած է բազում կիրառական ոլորտների հիմքում, ինչպիսիք են խելատացիոն թերապիան՝ ծանր մետաղներով թունավորման ժամանակ, կոնտրաստ ազենտները՝ ՄՌՇ-ի (մագնիսառեզոնանսային շերտագրության) համար, ջրերի մաքրումը, հոմոգեն կատալիզատորների սինթեզը և այլն:

Խելատացիոն էֆեկտի թերմոդինամիկան հասկանալու համար դիտարկենք երկու կոմպլեքս միացություններ, որոնք կազմված են միևնույն մետաղից և նմանատիպ լիգանդներից: Դիտարկենք  $[Cu(CH_3NH_2)_4]^{2+}$  և  $[Cu(en)_2]^{2+}$  կոմպլեքսները (en՝ էթիլենդիամին):

$[Cu(CH_3NH_2)_4]^{2+}$  և  $[Cu(en)_2]^{2+}$  կոմպլեքս միացությունները բնութագրվում են d-օրբիտալների ճեղքման միևնույն դիագրամով:

1. **Լրացրե՛ք** կոմպլեքս միացությունների d-օրբիտալների ճեղքման դիագրամը էլեկտրոններով:



2. **Պատկերե՛ք**  $[Cu(CH_3NH_2)_4]^{2+}$  և  $[Cu(en)_2]^{2+}$  կոմպլեքսների կառուցվածքային բանաձևերը:

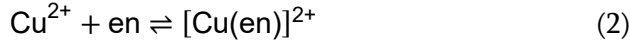
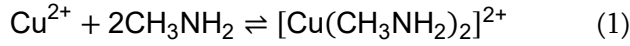
$[Cu(CH_3NH_2)_4]^{2+}$	$[Cu(en)_2]^{2+}$
-------------------------	-------------------

3. **Գրե՛ք**  $[Cu(CH_3NH_2)_4]^{2+}$  և  $[Cu(en)_2]^{2+}$  կոմպլեքսներում խելատացիոն ցիկլերի քանակները:

$[Cu(CH_3NH_2)_4]^{2+}$ -	$[Cu(en)_2]^{2+}$ -
---------------------------	---------------------

Նկարագրված կոմպլեքսների առաջացումը ընթանում է փուլերով:

Խելատացիոն էֆեկտը դիտարկենք այդ երկու կոմպլեքսների առաջացման միջանկյալ փուլերով, որոնց թերմոդինամիկական պարամետրերը տրված են աղյուսակում:



Փուլ	$\Delta_r H^0$ (կՋ×մոլ <sup>-1</sup> )	$\Delta_r S^0$ (Ջ×մոլ <sup>-1</sup> ×Կ <sup>-1</sup> )
(1)	-57.30	-66.78
(2)	-56.48	14.06

4. **Ընտրե՛ք** այն տարբերակը, որով բացատրվում է (1) և (2) ռեակցիաների  $\Delta_r H^0$ -ի շատ մոտ արժեքները:

<input type="checkbox"/> քանի որ երկու դեպքում էլ ռեակցիաները դարձելի են <input type="checkbox"/> քանի որ երկու դեպքում էլ $Cu^{2+}$ -ը առաջացնում է երկու կապ <input type="checkbox"/> քանի որ երկու դեպքում էլ կապերը առաջացել են միանման ամինո խմբի և $Cu^{2+}$ -ի միջև <input type="checkbox"/> ուղղակի գուգադիպություն է
--

5. **Հաշվե՛ք** (1) և (2) ռեակցիաների  $\Delta_r G^0$ -ի արժեքները (կՋ/մոլ) 298.15 Կ-ում: Պատասխանը **հիմնավորե՛ք** հաշվարկով:

Հաշվարկ.	
$\Delta_r G^0$ (1) =	$\Delta_r G^0$ (2) =

6. **Հաշվե՛ք** (1) և (2) ռեակցիաների հավասարակշռության հաստատունները 298.15 Կ-ում:

Հաշվարկ.	
$K_f$ (1) =	$K_f$ (2) =

7. **Հաշվե՛ք**, թե քանի անգամ է կայուն (2) ռեակցիայի կոմպլեքսը (1) ռեակցիայի կոմպլեքսից:

Հաշվարկ.

Պատասխան՝

8. **Ընտրե՛ք** այն գործոնը, որով պայմանավորված է խելատացիոն էֆեկտը:

- Էնթալպիական
- Էնտրոպիական
- երկու գործոնով էլ պայմանավորված է

**Խնդիր 11-12-4: Բանալի-կողպեք:**

<b>Հարց</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
<b>Միավոր</b>	1	1	5	2	3	2	2	2	2
<b>Գնահատական</b>									
<b>Հարց</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>Ընդհանուր</b>		<b>%</b>
<b>Միավոր</b>	3	1	2	4	6	6	42		11
<b>Գնահատական</b>									

**Մաս 1: Սպիտակուց-լիզանդ փոխազդեցություն**

Արյան հոսք անցնելուց հետո դեղաբանորեն ակտիվ միացությունները մեծամասամբ կապվում են պլազմայի սպիտակուցների հետ: Այլ կերպ կարելի է ասել, որ դեղաբանորեն ակտիվ միացությունների մոլեկուլները հանդիսանում են լիզանդներ՝ արյան պլազմայի սպիտակուցների համար: Այսպիսի փոխազդեցությունները հիմնականում դարձելի են:

Սպիտակուց-լիզանդ փոխազդեցության ռեակցիայի հավասարումը պարզ տեսքով կարելի է ներկայացնել հետևյալ կերպ (ընդունենք, որ յուրաքանչյուր սպիտակուցի մոլեկուլ կարող է միացնել միայն մեկ լիզանդ)։

$$P + L \rightleftharpoons PL \quad (1)$$

որտեղ P –սպիտակուց (պրոտեին), L –լիզանդ, PL – սպիտակուց լիզանդ կոմպլեքս:

1. **Գրե՛ք** ռեակցիա 1-ի հավասարակշռության հաստատունի (K) կոնցենտրացիաներից կախվածությունը արտահայտող հավասարում:

Եթե սպիտակուց-լիզանդ փոխազդեցության դեպքում սպիտակուցի ընդհանուր կոնցենտրացիան նշանակենք  $[P_{ընդ.}]$ , ապա հավասարակշռության ժամանակ լիզանդի հետ չփոխազդած սպիտակուցի կոնցենտրացիան կլինի՝  $[P] = [P_{ընդ.}] - [PL]$ :

2. **Արտահայտե՛ք** սպիտակուց-լիզանդ կոմպլեքսի հավասարակշռային կոնցենտրացիան ( $[PL]$ )  $[P_{ընդ.}]$ -ով,  $[L]$ -ով և հավասարակշռության հաստատունով:

Սպիտակուց-լիզանդ փոխազդեցության ուսումնասիրման համար հայտնի են մի քանի մեթոդներ, որոնցից ամենապարզը ուլտրաֆիլտրման մեթոդն է:

**A** դեղաբանորեն ակտիվ միացության  $6.48 \times 10^{-5}$  մոլ/լ կոնցենտրացիայով 500 մլ լուծույթը խառնել են ալբումին սպիտակուցի  $2 \times 10^{-4}$  մոլ/լ կոնցենտրացիայով 500 մլ լուծույթի հետ և թողել են, մինչև հաստատվի հավասարակշռություն (*լուծույթ 1*):



Հավասարակշռության հաստատումից հետո լուծույթը ֆիլտրել են ուլտրաֆիլտրման եղանակով: Ֆիլտրման ժամանակ սպիտակուցները առանձնացվել են լուծույթի մնացած բաղադրիչներից: Ֆիլտրատում **A**-ի կոնցենտրացիան որոշելու համար չափել են լուծույթի աբսորբցիան՝ 540 նմ ալիքի երկարության տակ, որը կազմել է 0.559 (կյուվետի լայնությունը՝  $l = 1$  սմ):

3. **Հաշվե՛ք** սպիտակուցների հետ չկապված **A**-ի կոնցենտրացիան *լուծույթ 1*-ում, եթե 540 նմ-ում **A**-ի մոլյար էքստինկցիան՝  $\epsilon = 5.6 \times 10^4$  լ/(մոլ×սմ):

Հաշվարկ.

[ $A_{\text{կապված}}$ ] = \_\_\_\_\_ մոլ/լ

4. **Հաշվե՛ք** սպիտակուց-լիզանդ կոմպլեքսի կոնցենտրացիան ([PA]) *լուծույթ 1*-ում:

Հաշվարկ.

[PA] = \_\_\_\_\_ մոլ/լ

5. **Հաշվե՛ք**, թե **A**-ի որ մասն է (%) կապվել սպիտակուցների հետ:

Հաշվարկ.

6. **Հաշվե՛ք** չկապված սպիտակուցի կոնցենտրացիան ( $[P_{ազատ}]$ ) *լուծույթ 1*-ում:

Հաշվարկ.

$$[P_{ազատ}] = \text{_____ մոլ/լ}$$

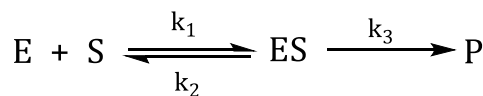
7. **Հաշվե՛ք** ռեակցիա 2-ի հավասարակշռության հաստատունի ( $K$ ) արժեքը:

Հաշվարկ.

$$K = \text{_____}$$

**Մաս 2: Ֆերմենտատիվ պրոցեսի կինետիկա**

Կենդանի համակարգերում մի շարք ռեակցիաներ ընթանում են ֆերմենտների միջոցով: Ֆերմենտատիվ ռեակցիաների կինետիկան ուսումնասիրելու համար կան բազմաթիվ մոտեցումներ, սակայն կիրառության համար ամենապարզ ու հարմար մեթոդը առաջարկել են Լ.Միքայելիսը և Մ.Մենտենը: Ըստ Միքայելիսի և Մենտենի, սուբստրատի և ֆերմենտի փոխազդեցությունը տեղի է ունենում ըստ հետևյալ հավասարման.



որտեղ E-ն ֆերմենտն է, S-ը՝ սուբստրատը, ES-ը՝ ֆերմենտ սուբստրատ կոմպլեքսը, P-ն՝ վերջանյութը:

8. **Գրե՛ք**  $[S]$ -ի ծախսման ռեակցիայի կինետիկ հավասարումը:

$$-\frac{d[S]}{dt} =$$

9. **Գրե՛ք**  $[P]$ -ի առաջացման ռեակցիայի կինետիկ հավասարումը:

$$\frac{d[P]}{dt} =$$

10. **Գրե՛ք** [ES]-ի առաջացման ռեակցիայի կինետիկ հավասարումը:

$$\frac{d[ES]}{dt} =$$

Սուբստրատ ֆերմենտ փոխազդեցությունը նկարագրելու համար ընդունվում է, որ ES-ը գտնվում է ստացիոնար վիճակում (ES-ի առաջացման և ծախսման արագությունները հավասար են):

11. ES-ի ստացիոնար վիճակի համար **ընտրե՛ք** ճիշտ արտահայտությունը:

$\frac{d[ES]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_3}$

$\frac{d[ES]}{dt} = 1$

$\frac{d[ES]}{dt} = 0$

$\frac{d[ES]}{dt} = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$

12. [ES]-ը **արտահայտե՛ք** [E]-ով, [S]-ով և հավասարակշռության հաստատուններով: Պատասխանը **հիմնավորե՛ք**:

$$[ES] =$$

Միքայելիս Մենտենի հավասարման վերջնական տեսքը ստանալու համար ձևափոխում են տրված արտահայտությունը.

$$\frac{d[P]}{dt} = v = k_3[ES] = \frac{k_3 k_1 [S][E_{\text{ընդհանուր}}]}{k_1[S] + k_2 + k_3}$$

Միքայելիս Մենտենի հավասարման վերջնական տեսքն է՝

$$v = \frac{v_{\text{max}}[S]}{K_m + [S]}$$

որտեղ [E<sub>ընդհանուր</sub>]-ը ֆերմենտի ընդհանուր քանակն է, v<sub>max</sub>-ը՝ առավելագույն արագությունը, K<sub>m</sub>-ը՝ Միքայելիսի հաստատունը:

13. **Արտահայտե՛ք** v<sub>max</sub>-ը և K<sub>m</sub>-ը արագության հաստատուններով և ելանյութերի ընդհանուր կոնցենտրացիաներով:

$$v_{\text{max}} =$$

$$K_m =$$

14. **Գրե՛ք** ֆերմենտատիվ ռեակցիայի կարգը, երբ. ա) K<sub>m</sub> ≫ [S], բ) K<sub>m</sub> ≪ [S]: Պատասխանը **հիմնավորե՛ք**:

ա) K<sub>m</sub> ≫ [S]

Ռեակցիայի կարգը՝

բ)  $K_m \ll [S]$

Ռեակցիայի կարգը՝

Վեգետատիվ նյարդային համակարգի սինապսներում ացետիլխոլինի քայքայումը ընթանում է ացետիլխոլին էսթերազ ֆերմենտի միջոցով: Այդ պրոցեսի կինետիկան ուսումնասիրելիս ստացվել են հետևյալ տվյալները.

[S]	v
0.8 մկգ/մլ	0.444 մկգ/մլ×ժամ
3.2 մկգ/մլ	0.485 մկգ/մլ×ժամ

15. Հաշվե՛ք  $K_m$ -ի և  $v_{max}$ -ի արժեքները:

Հաշվարկ.

$K_m =$

$v_{max} =$



**Խնդիր 11-12-5: «Կյանքի» անալիզ:**

Հարց	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Ընդհանուր	%
Միավոր	1	4	1	4	1	3	1	2	4	1	6	4	2	34	11
Փնահատական															

Սպիտակուցները կյանքի կառուցվածքային բլոկներն են: Դրանք կազմված են ավելի փոքր մոլեկուլներից՝ ամինոթթուներից: Այսինքն կարելի է ասել, որ հենց ամինոթթուները կյանքի սկիզբն են: Այս ամենի հետևանքով ամինոթթուները և դրանց անալիզի մեթոդները մեծ հետաքրքրություն են ներկայացնում:

(S)-Ասպարազինաթթուն ( $C_4H_7NO_4$ ) մտնում է 20 սպիտակուցային ամինոթթուների ցանկի մեջ: Այն թթվային ամինոթթու է, որը լուծույթում կարող է գոյություն ունենալ չորս ձևերով: Այդ ձևերը նշանակենք՝  $H_3A^+$ ,  $H_2A$ ,  $HA^-$  և  $A^{2-}$ : Ասպարազինաթթվի թթվայնության հաստատունները ստանդարտ պայմաններում՝  $pK_{a1} = 1.99$ ,  $pK_{a2} = 3.90$  և  $pK_{a3} = 9.90$ :

1. **Գծե՛ք** քիրալ (S)-ամինոթթուների ( $RCH(NH_2)COOH$ ) կառուցվածքային ընդհանուր բանաձևը՝ պահպանելով քիրալ ածխածնի ճիշտ կոնֆիգուրացիան:

2. **Գծե՛ք** ասպարազինաթթվի չորս ձևերի կառուցվածքները՝ անտեսելով ստերեոիզոմերիան:

$H_3A^+$	$H_2A$
$HA^-$	$A^{2-}$

3. **Անվանե՛ք** ասպարազինաթթուն ըստ IUPAC-ի:

4. Յուրաքանչյուր pH-ի արժեքի համար **գրե՛ք** առավելագույն քանակով առկա համապատասխան ասպարազինաթթվի ձևը:

pH	0	2.95	6.9	14
ձև				

5. **Շնորհե՛ք** ասպարազինաթթվի այն ձևը, որը կգերակշռի օրգանիզմում (pH=7.4):

$H_3A^+$ 
                         
   $H_2A$ 
                         
   $HA^-$ 
                         
   $A^{2-}$

6. **Գրե՛ք** յուրաքանչյուր  $K_a$ -ի՝ կոնցենտրացիաներից կախվածության արտահայտությունները:

$K_{a1} =$   
  
 $K_{a2} =$   
  
 $K_{a3} =$

7. **Գրե՛ք** լուծույթում ասպարազինաթթվի գումարային կոնցենտրացիայի ( $C_0$ ) համար արտահայտություն՝ կախված լուծույթում ամինոթթվի բոլոր ձևերի կոնցենտրացիաներից:

$C_0 =$

8. Կատարելով համապատասխան մոտարկումները՝ **գրե՛ք** լուծույթում ասպարազինաթթվի ընդհանուր կոնցենտրացիայի ( $C_0$ ) համար արտահայտություն՝ կախված լուծույթում ամինոթթվի մնացած ձևերի կոնցենտրացիաներից, երբ լուծույթի pH=9:

9. 7-րդ հարցում գրված կոմպոնենտների կոնցենտրացիաները **արտահայտե՛ք** ամինոթթվի գումարային կոնցենտրացիայով,  $[H^+]$ -ով և համապատասխան հաստատուններով:

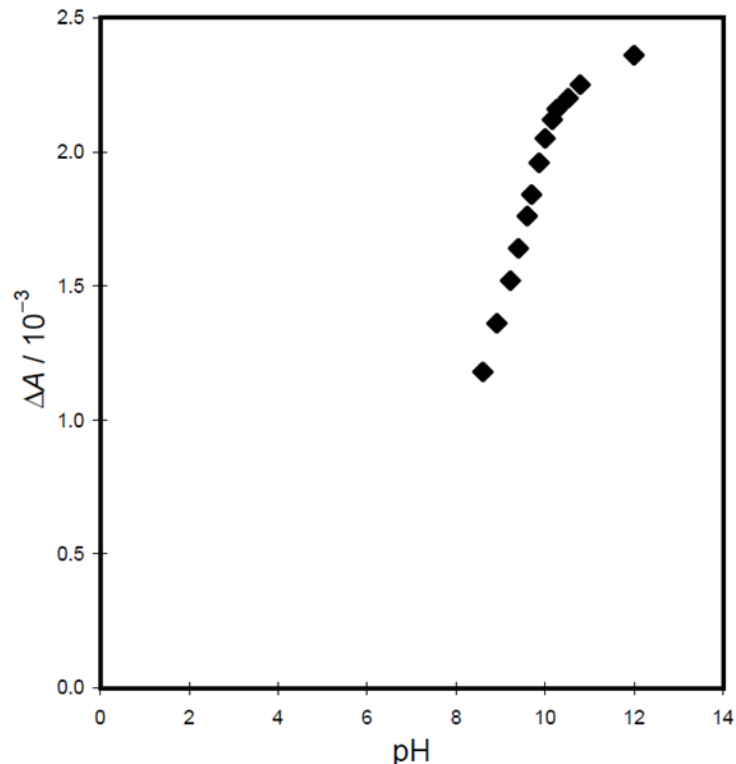
Փորձի ընթացքում (S)-ասպարազինաթթուն տիտրել են նատրիումի հիդրօքսիդով և տիտրումը հսկել են ՇԴ (շրջանաձև դիքրոիզմ) սպեկտրոֆոտոմետրով: Սպեկտրոֆոտոմետրը չափում է նմուշի արտաբցիայի տարբերությունը՝  $\Delta A$ -ն, որը հավասար է միացության կողմից ձախ և աջ բևեռացված լույսի արտաբցիաների տարբերությանը: Այն բնութագրվում է Լամբերտ-Բերի օրենքով.

$$\Delta A = \Delta \epsilon c l$$

որտեղ  $\Delta \epsilon = \epsilon_{\text{ախ}} - \epsilon_{\text{աջ}}$ ,  $l$ -ը կյուվետի երկարությունն է ( $l = 1$  սմ),  $c$ -ն՝ տվյալ միացության կոնցենտրացիան: Ասպարազինաթթվի լուծույթի համար Լամբերտ-Բերի օրենքը կարելի է գրել այսպես.

$$\Delta A = \Delta \epsilon_{\text{H}_3\text{A}^+} [\text{H}_3\text{A}^+] + \Delta \epsilon_{\text{H}_2\text{A}} [\text{H}_2\text{A}] + \Delta \epsilon_{\text{HA}^-} [\text{HA}^-] + \Delta \epsilon_{\text{A}^{2-}} [\text{A}^{2-}]$$

Ստորև տրված է ասպարազինաթթվի լուծույթի  $\Delta A$ -ի կախումը pH-ից արտահայտող գրաֆիկը:



Մինչև լուծույթի pH-ի 8-ին մոտ արժեքները  $\Delta A$ -ի փոփոխությունն աննշան է: Այդ իսկ պատճառով վերը տրված գրաֆիկը ընդգրկում է միայն pH-ի մոտ 8-ից 12 արժեքների միջակայքը: Ընդունե՛ք, որ տիտրման սկզբում ( $\text{pH} \approx 8$ ) և վերջում ( $\text{pH} \approx 12$ ) լուծույթում առկա է ասպարազինաթթվի միայն մեկ ձև: Լուծույթում ասպարազինաթթվի գումարային կոնցենտրացիան՝  $C_0 = 2.003 \times 10^{-3}$  մոլ/լ:

10. **Գրե՛ք** ասպարազինաթթվի լուծույթի  $\Delta A$ -ի համար արտահայտություն, երբ լուծույթի pH-ը մոտ 8-ից 12 արժեքների միջակայքում է:

11. Օգտագործելով 8-րդ և 9-րդ հարցերում ստացած արտահայտությունները՝ **ստացե՛ք** հետևյալ արտահայտությունը.  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{a}3} + \lg \frac{\Delta A - \Delta \epsilon_{\text{u}} C_0}{\Delta \epsilon_{\text{d}} C_0 - \Delta A}$ , որտեղ  $\Delta \epsilon_{\text{u}}$ -ը և  $\Delta \epsilon_{\text{d}}$ -ը համապատասխանաբար տիտրման սկզբում և վերջում լուծույթում գտնվող ձևերի մոլային արտաբցիայի փոփոխություններն են:

12. **Հաշվե՛ք**  $\Delta\varepsilon_u$ -ի և  $\Delta\varepsilon_l$ -ի արժեքները՝ օգտագործելով գրաֆիկը:

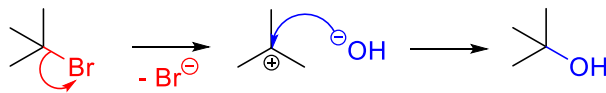
13. **Հաշվե՛ք**  $pK_{a3}$ -ի արժեքը՝ օգտագործելով գրաֆիկը և 11-րդ հարցում տրված հավասարումը:

**Խնդիր 11-12-6: β-էլիմինացման ռեակցիաներ:**

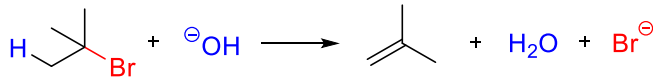
Հարց	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Ընդհանուր	%
Միավոր	4	4	1	1	3	4	4	1	1	4	4	31	10
Գնահատական													

Մոլեկուլի երկու հարևան ատոմներից տեղակալիչների պոկման ռեակցիան կոչվում է β-էլիմինացում: Երկու իրար հարևան հագեցած ածխածինների տեղակալիչների β-էլիմինացման արդյունքում առաջանում են C=C կրկնակի կապեր: Հաճախ β-էլիմինացման ռեակցիաները մրցակցում են հագեցած ածխածինների նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիաների հետ: Օրինակ՝ երրորդային բուտիլ բրոմիդը նատրիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ կարող է ենթարկվել ն՝ էլիմինացման, ն՝ տեղակալման (S<sub>N</sub>1):

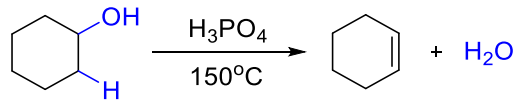
S<sub>N</sub>1 տեղակալում



էլիմինացում



Ստորև ներկայացված էլիմինացման ռեակցիայի օրինակում ցիկլոհեքսանոլից առաջանում է ցիկլոհեքսեն՝ ջրի էլիմինացման արդյունքում:



1. **Պատկերե՛ք** ստորև ներկայացված β-էլիմինացման ռեակցիաների վերջանյութերի կառուցվածքային բանաձևերը:

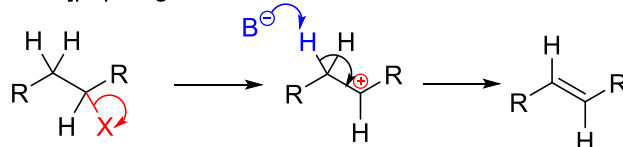
Տեղակալման ռեակցիայի դեպքում նուկլեոֆիլը փոխազդում է ածխածնի էլեկտրոֆիլ ատոմի հետ, իսկ էլիմինացման ռեակցիաների դեպքում այն հանդես է գալիս որպես հիմք՝ մոլեկուլից անջատելով ջրածնի իոն ( $H^+$ ): Ռեակցիայի ընթացքի վրա ազդում են մի շարք գործոններ: Եթե նուկլեոֆիլի միացումը ածխածնին դժվարացած է տարածականորեն (ելնելով նուկլեոֆիլի տարածական էֆեկտներից), ապա ռեակցիան առավելապես ընթանում է էլիմինացման ճանապարհով:

2. **Պատկերե՛ք** ներկայացված ռեակցիաների վերջանյութերի կառուցվածքային բանաձևերը:

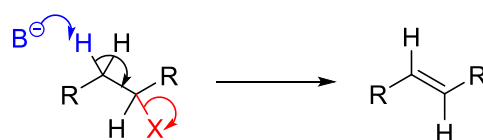


Ըստ ռեակցիայի արագության կարգի, գոյություն ունեն երկու տեսակի էլիմինացման մեխանիզմներ՝ E1 և E2: E1 մեխանիզմի դեպքում սկզբում անջատվում է հեռացող խումբը (X), ապա առաջացած կարբկատիոնից հիմքի ազդեցությամբ պոկվում է հարևան ածխածնին միացած ջրածինը: Այս մեխանիզմում ռեակցիայի արագությունը որոշող փուլը կարբկատիոնի առաջացումն է, ուստի ռեակցիան կախված է միայն էլանյութի կոնցենտրացիայից (առաջին կարգ): E2 միափուլ մեխանիզմի դեպքում, ջրածնի և հեռացող խմբի անջատումը տեղի է ունենում միաժամանակ, ուստի ռեակցիան կախված է ն՛ էլանյութի, ն՛ հիմքի կոնցենտրացիաներից (երկրորդ կարգ):

E1 էլիմինացում



E2 էլիմինացում



E1 մեխանիզմով էլիմինացումն ընթանում է այն միացությունների դեպքում, որոնցում հնարավոր առաջացող կարբկատիոնը կայուն է: Այլիլ կատիոններում դրական լիցքը կայունանում է կատիոնային ածխածնի և հարևան կապերի միջև առաջացած զուգորդման հաշվին:

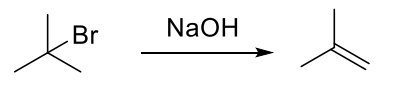
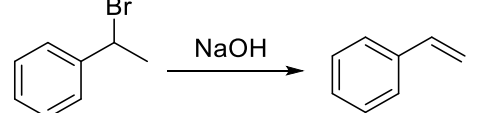
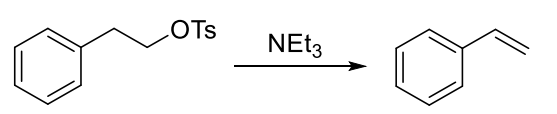
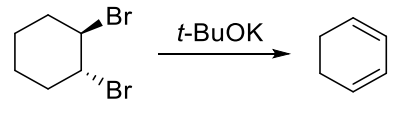
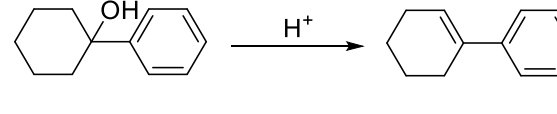
3. **Նշե՛ք** կարբկատիոնային ածխածնի հիբրիդացումը՝ E1 մեխանիզմով առաջացած ինտերմեդիատում:

<input type="checkbox"/> $sp^3$	<input type="checkbox"/> $sp^2$	<input type="checkbox"/> $sp$
---------------------------------	---------------------------------	-------------------------------

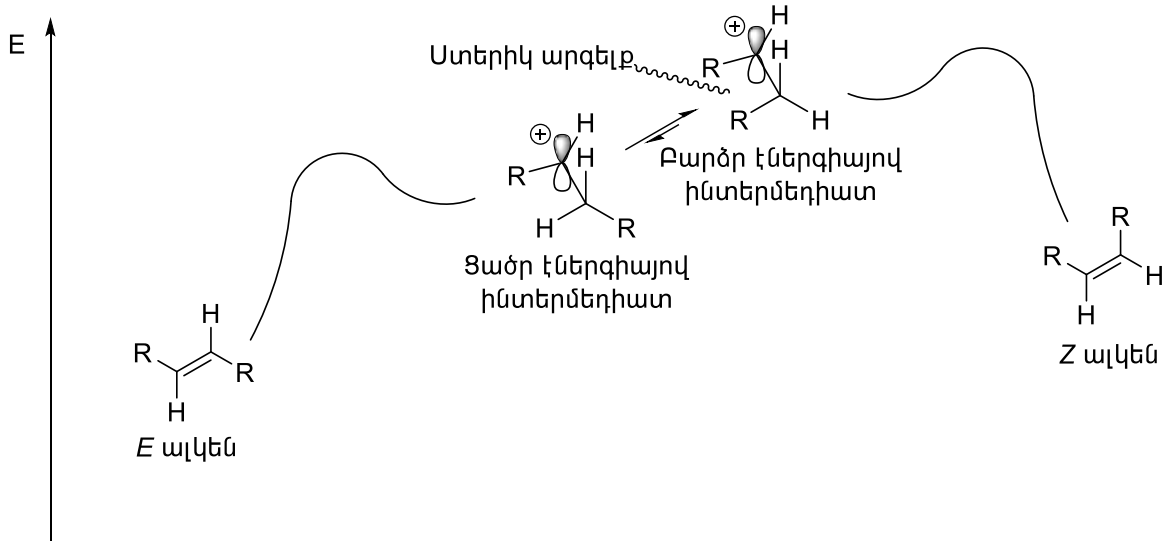
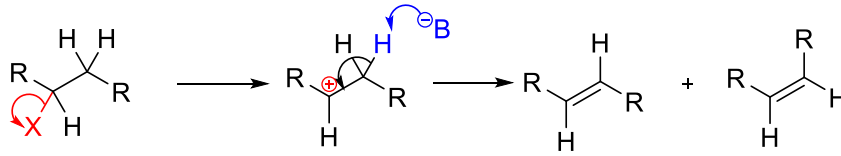
4. **Նշե՛ք** առկա զուգորդման տեսակը՝ E1 մեխանիզմով առաջացած երրորդային բուտիլ կարբկատիոնային ինտերմեդիատում:

<input type="checkbox"/> $\pi, \pi$ -	<input type="checkbox"/> $\pi, p$ -	<input type="checkbox"/> $\sigma, p$ -	<input type="checkbox"/> $\sigma, \pi$ -
---------------------------------------	-------------------------------------	--	--

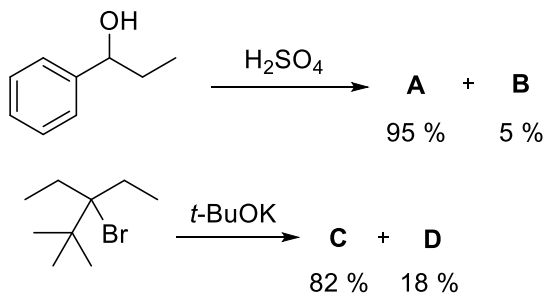
5. **Նշե՛ք**, թե հետևյալ ռեակցիաներից որոնք են ընթանում E1 մեխանիզմով:

<input type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/>	

E1 մեխանիզմով ընթացող ռեակցիաները ստերեոսելեկտիվ են. հնարավոր երկու ստերեոիզոմերներից առավելապես առաջանում են *տրանս*-իզոմերները (*E* իզոմեր): Պատճառը կարբկատիոնային ինտերմեդիատում տարածական (ստերիկ) արգելքն է երկու տարածականորեն մեծ տեղակալիչների միջև:



Ստորև ներկայացված է E1 էլիմինացման ռեակցիաների երկու օրինակ:



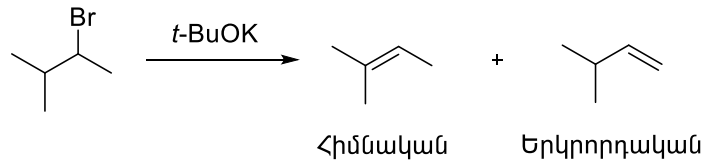
6. Պատկերե՛ք **A-D** միացությունների կառուցվածքային բանաձևերը:

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

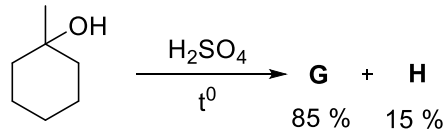
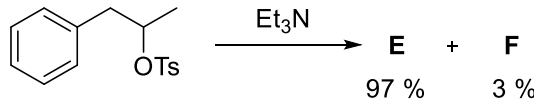
Ելնելով ռեակցիայի թերմոդինամիկական ֆակտորից՝ էլիմինացման ռեակցիաները ռեգիոսելեկտիվ են: Ջրածնի անջատումն ընթանում է առավելապես քիչ հիդրված ածխածնի ատոմներից: Նմանօրինակ



ռեգիոսելեկտիվության պատճառը վերջանյութում կայունացնող գուգորդումն է, որն առաջանում է կրկնակի կապի և հարակից տեղակալիչների միջև:



Ստորև ներկայացված է ռեգիոսելեկտիվ ռեակցիաների երկու օրինակ:



7. **Պատկերե՛ք E-H** միացությունների կառուցվածքային բանաձևերը: Ընդունե՛ք, որ ստերեոսելեկտիվության տեսանկյունից առաջանում են միայն *տրանս*-իզոմերները:

<b>E</b>	<b>F</b>
<b>G</b>	<b>H</b>

8. **Լշե՛ք**, թե ներկայացված միացություններից, որի՞ առաջացման պատճառն է առաջացած կրկնակի կապի և տեղակալիչի π,π-գուգորդումը:

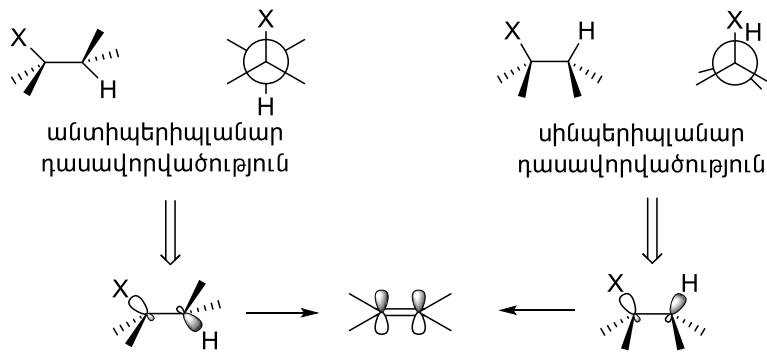
<input type="checkbox"/> E	<input type="checkbox"/> F	<input type="checkbox"/> G	<input type="checkbox"/> H
----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------

9. **Լշե՛ք**, թե ներկայացված միացություններից, որի՞ առաջացման պատճառն է առաջացած կրկնակի կապի և տեղակալիչի σ,π-գուգորդումը:

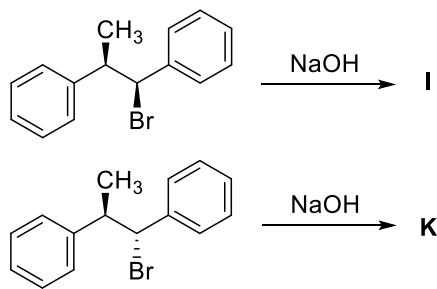
<input type="checkbox"/> E	<input type="checkbox"/> F	<input type="checkbox"/> G	<input type="checkbox"/> H
----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------

E2 մեխանիզմով ընթացող էլիմինացման ռեակցիաների անցումային վիճակներում ջրածինը և հեռացող խումբը պետք է գտնվեն միևնույն հարթությունում և պետք է ունենան անտիպերիպլանար

դասավորվածություն: Ստորև ներկայացված ուրվագրում նշված է դասավորվածությունը և համապատասխան անցումային վիճակն իր օրբիտալներով:



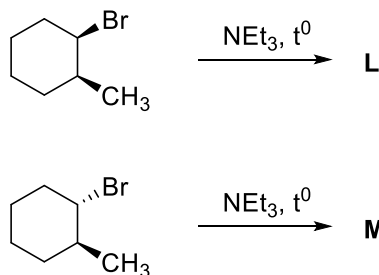
Ելնելով դրանից, քննարկենք մի շարք էլիմինացման ռեակցիաների ստերեոսպեցիֆիկությունը: Ստորև ներկայացված միևնույն միացության երկու տարբեր դիաստերեոիզոմերներ էլիմինացվում են առաջացնելով երկու տարբեր երկրաչափական իզոմերներ (*E*, *Z*):



10. Պատկերե՛ք **I** և **K** իզոմերների կառուցվածքային բանաձևերը:

<b>I</b>	<b>K</b>
----------	----------

Անտիպերիպլանար դասավորվածությունը կարող է խոչընդոտվել ցիկլի միացություններում՝ ցիկլային լարվածության պատճառով: Այդ իսկ պատճառով ստորև ներկայացված երկու տարբեր ստերեոիզոմերներ էլիմինացվելիս առաջացնում են սկզբունքորեն երկու տարբեր դիիրքային իզոմերներ:

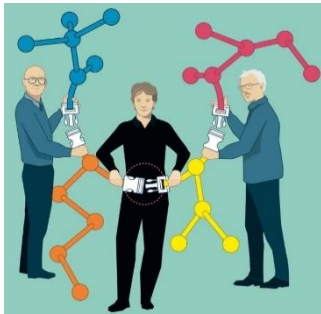


11. Պատկերե՛ք **L** և **M** միացությունների կառուցվածքային բանաձևերը՝ հաշվի առնելով ստերեոքիմիան:

<b>L</b>	<b>M</b>
----------	----------

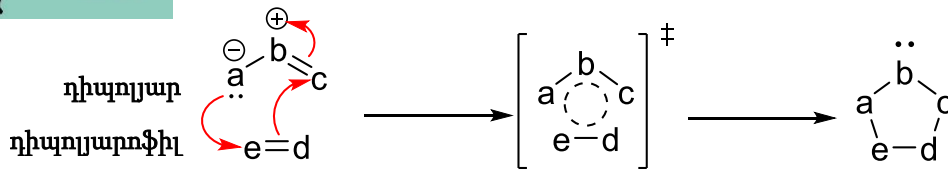
**Խնդիր 11-12-7: «Ամեն ինչ պարզ է»:**

Հարց	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Ընդհանուր	%
միավոր	2	2	2	2	1	2	2	5	2	3	23	8
զնահատական												



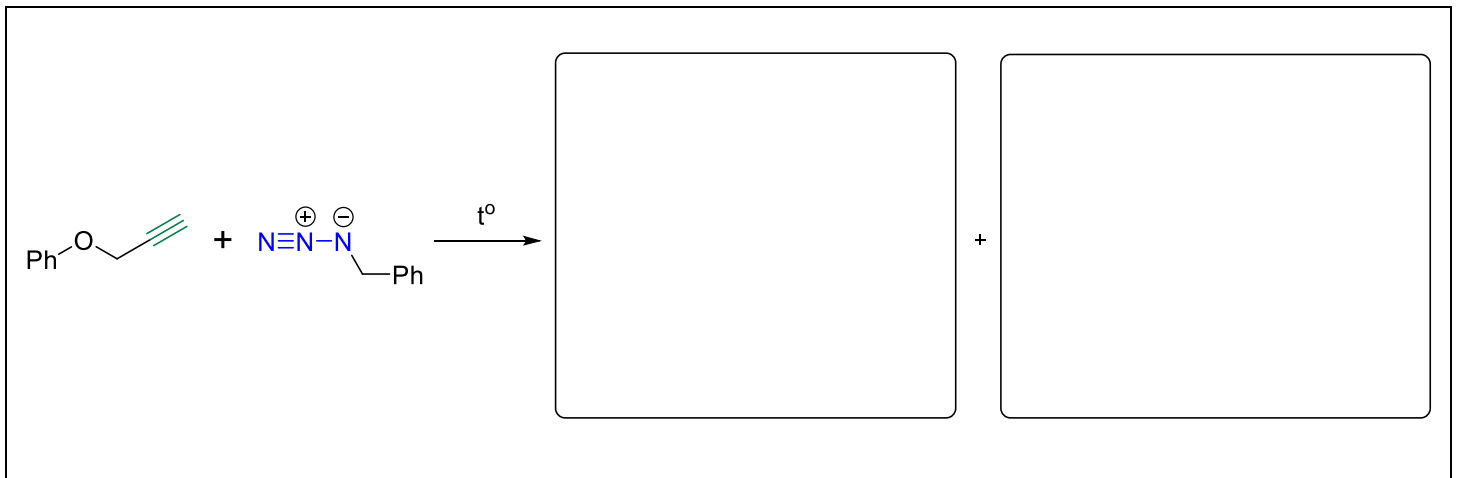
2022թ.-ին «Քլիք քիմիայի և Բիոօրթոգոնալ քիմիայի զարգացման համար» Կ. Բերտոզին, Մ. Մելդալը և Բ. Շարփլեսը արժանացան Նոբելյան մրցանակի:

Քլիք քիմիայի ամենատարածված ռեակցիայի տեսակն է ազիդ-ալկինային 1,3-դիպոլյար ցիկլոմիացումը: Դեռևս 1963 թվականին ազիդ-ալկինային 1,3-դիպոլյար ցիկլոմիացումը իր աշխատությունում նկարագրել է Մյունխենի համալսարանի պրոֆեսոր Ռ. Հուխագենը: Ստորև բերված է 1,3-դիպոլյար ցիկլոմիացման ռեակցիայի գծապատկերը:

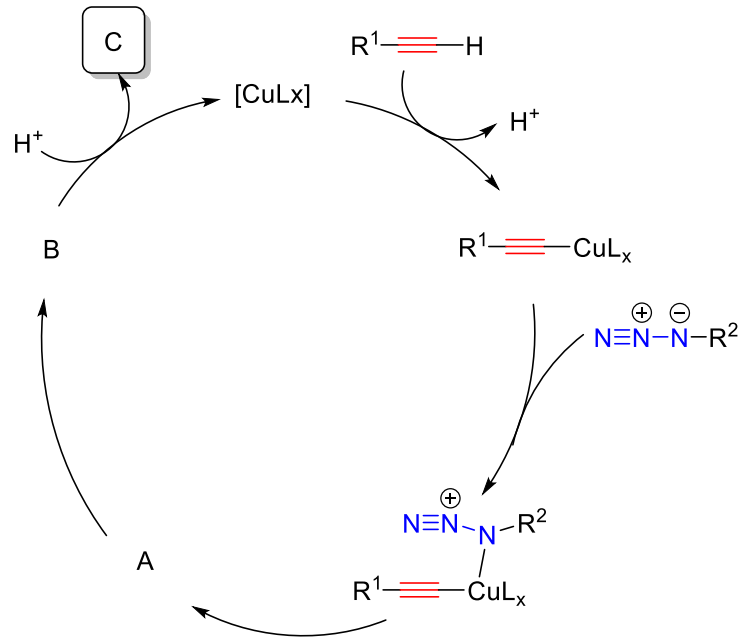


Հուխագենը ռեակցիան իրականացնում էր 100°C ջերմաստիճանում մոտ 18 ժամ, որի արդյունքում ստացվում էր երկու ռեգիոիզոմերների (տեղակալիչի դիրքի փոփոխությամբ պայմանավորված իզոմերիա, օրինակ, 1,2-դիմեթիլբենզոլը և 1,3-դիմեթիլբենզոլը) խառնուրդ:

1. **Պատկերե՛ք** ստորև ներկայացված ռեակցիայի արդյունքում առաջացող երկու ռեգիոիզոմերների կառուցվածքային բանաձևերը.



2002թ.-ին Մելդալի և աշխատակիցների կողմից հրապարակված աշխատությունում ցույց էր տրվել, որ օրգանական ազիդին հավասարամուլային քանակով պղնձի (I) յոդիդի ներկայությամբ ազիդ-ալկինային 1,3-դիպոլյար ցիկլոմիացման ենթարկելու արդյունքում ստացվում է մեկ ռեգիոիզոմեր: Նույն թվականին Բ. Շարփլեսի և գործընկերների կողմից հրապարակված աշխատությունում ցույց էր տրվել, որ Cu<sup>(I)</sup> անհրաժեշտ է կատալիտիկ քանակությամբ: Ստորև բերված է Cu<sup>(I)</sup>-ով ընթացող ազիդ-ալկինային 1,3-դիպոլյար ցիկլոմիացման ռեակցիայի (CuAAC) մեխանիզմը (L - լիգանդ):



2. **Պատկերե՛ք** C արգասիքի կառուցվածքային բանաձևը

C

Շատ հաճախ որպես  $\text{Cu}^{(0)}$ -ի աղբյուր օգտագործում են պղնձի (II) սուլֆատը և վերականգնիչ, օրինակ, նատրիումի ասկորբատը՝  $\text{C}_6\text{H}_7\text{NaO}_6$ :

3. **Գրե՛ք** ջրային միջավայրում պղնձի (II) սուլֆատի և նատրիումի ասկորբատի միջև ընթացող ռեակցիայի կրճատ իոնական հավասարումը

4. Ելնելով ազիդ-ալկինային 1,3-դիպոլյար ցիկլոմիացման ռեակցիայի մեխանիզմից, **նշե՛ք** տրված միացություններից **որը/որոնք** կարող են նպաստել այս ռեակցիայի ընթացքին, եթե որպես կատալիզատոր օգտագործվում է պղնձի (I) յոդիդը.

<input type="checkbox"/> $\text{Et}_3\text{N}$	<input type="checkbox"/> $\text{Et}_2\text{O}$
<input type="checkbox"/> $\text{Ph}_3\text{N}$	<input type="checkbox"/> $\text{NaCl}$
<input type="checkbox"/> $i\text{-Pr}_2\text{NEt}$	<input type="checkbox"/> $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Թթվածինը խոչընդոտում է այս ռեակցիայի ընթացքին:

5. **Նշե՛ք**, թե տրվածներից որն է այդ խոչընդոտի պատճառը.

- Ալկինի օքսիդացումը մինչև կետոն
- Ազիդի օքսիդացումը
- Cu<sup>(II)</sup>-ի օքսիդացումը
- H<sup>+</sup>-իոնի կոնցենտրացիայի նվազումը

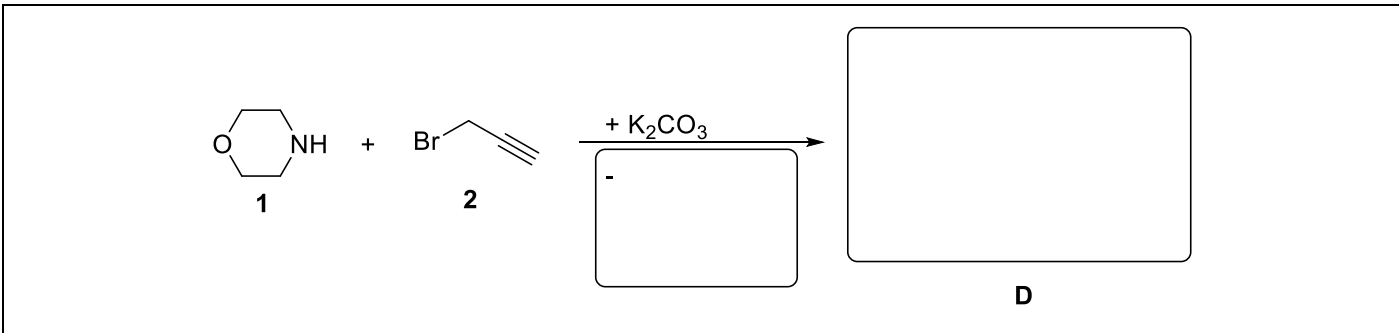
Ի տարբերություն CuAAC-ի, լարվածությամբ հարուցվող ազիդ-ալկինային 1,3-դիպոլյար ցիկլոմիացման ռեակցիան (SPAAC) ընթանում է առանց կատալիզատորի՝ սենյակային ջերմաստիճանում, և չի ցուցաբերում ռեգիոսելեկտիվություն:

6. **Գրե՛ք** ֆենիլազիդի և ցիկլոսկտինի միջև ընթացող ռեակցիայի սխեման՝ միացությունների կառուցվածքային բանաձևերով:

ԵՊՀ-ի գիտնականները CuAAC ռեակցիան օգտագործել են մի շարք հետաքրքիր կառուցվածքով միացություններ ստանալու համար:

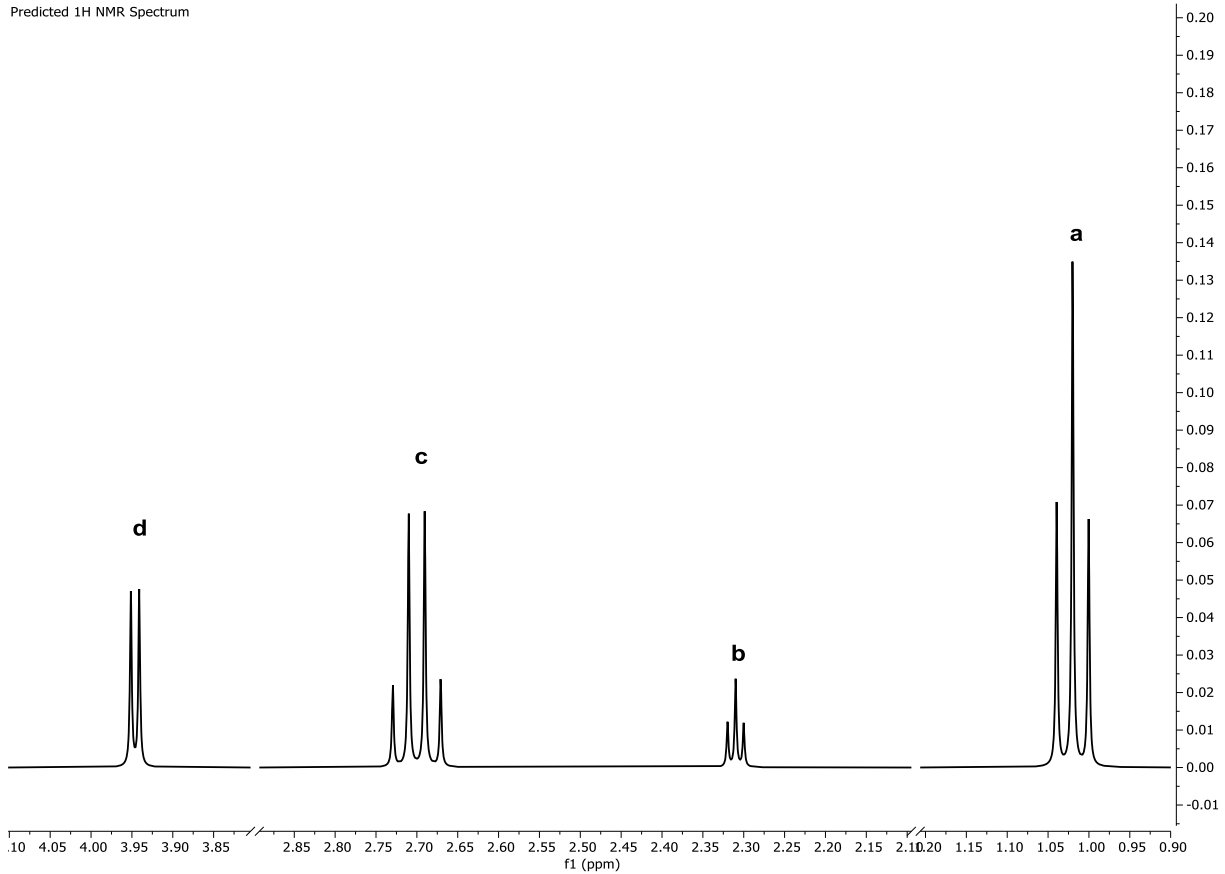
Այդ նպատակով նրանք սինթեզել են մի շարք N-պրոպարգիլ ամիններ:

7. **Ավարտե՛ք** մորֆոլինի (1) և պրոպարգիլ բրոմիդի (2) միջև ընթացող և N-պրոպարգիլ ամինային միացության (D) առաջացմամբ ռեակցիայի հավասարումը:



Ստորև բերված է սինթեզված մեկ այլ պրոպարգիլ ամինի՝ E-ի ՄՄՌ <sup>1</sup>H սպեկտրը.

Predicted <sup>1</sup>H NMR Spectrum

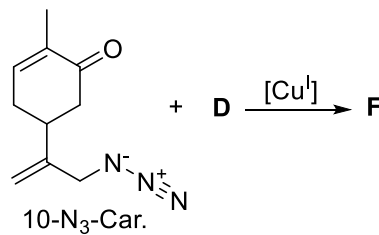


**a, b, c** և **d** ազդանշանների ինտեգրալ մակերեսները իրար հարաբերում են ինչպես 6 : 1 : 4 : 2:

8. ՄՄՌ <sup>1</sup>H սպեկտրից ելնելով՝ **գծե՛ք E** պրոպարգիլ ամինի կառուցվածքային բանաձևը և այդ բանաձևի վրա **վերագրե՛ք a**-ով, **b**-ով, **c**-ով և **d**-ով նշված համապատասխան ազդանշանները:

**E**

Նրանք փոխազդեցության մեջ են դրել (*R*)-10-ազիդո-կարվոնը (10-N<sub>3</sub>-Car.) և **D** միացությունը՝ Cu<sup>(I)</sup> կատալիզատորի ներկայությամբ և ստացել են **F** միացությունը:



9. **Պատկերե՛ք** 10-N<sub>3</sub>-Car.-ի (*R*)- իզոմերի կառուցվածքային բանաձևը՝ անտեսելով ստերեոքիմիան:

10. **Պատկերե՛ք F** միացության կառուցվածքային բանաձևը՝ նշելով ստերեոքիմիան: