



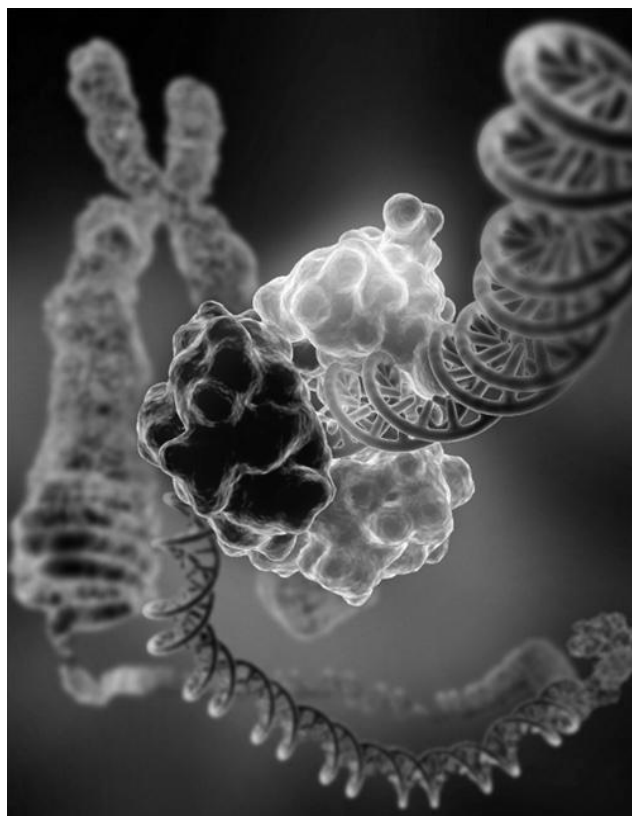
ГБОУ ВПО
«Красноярский государственный медицинский
университет им. проф. В.Ф. Войно-Ясенецкого»
Министерства здравоохранения и социального
развития Российской Федерации



Кафедра биохимии с курсами медицинской,
фармацевтической и токсикологической химии

ХИМИЯ

сборник ситуационных задач с эталонами ответов
для студентов 1 курса, обучающихся по специальности
060101 – Лечебное дело, 060103 – Педиатрия



Красноярск
2011

УДК 54 (076)

ББК 24

Х 46

Химия : сб. ситуац. задач с эталонами ответов для студентов 1 курса, обучающихся по специальности 060101 – Лечебное дело, 060103 – Педиатрия / сост. Р. Я. Оловянникова, Т. А. Лященко. – Красноярск : КрасГМУ, 2011. – 49 с.

Составители: к.б.н., доцент Оловянникова Р.Я.,
ассистент Лященко Т.А.

Ситуационные задачи с эталонами ответов полностью соответствуют требованиям Государственного образовательного стандарта (2000) высшего профессионального образования по специальности 060101 – Лечебное дело, 060103 – Педиатрия; адаптированы к образовательным технологиям с учетом специфики обучения по специальности 060101 – Лечебное дело, 060103 – Педиатрия.

Рецензент: зав. кафедрой физиологии
ГБОУ ВПО КрасГМУ им. проф. В.Ф. Войно-Ясенецкого,
д.м.н., профессор Савченко А.А.

Утверждено к печати ЦКМС КрасГМУ(протокол № 3 от 15.12.2011)

КрасГМУ
2011

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Раздел 1. Введение в титриметрический анализ.	5
Раздел 2. Метод нейтрализации.....	6
Раздел 3. Буферная система как сопряженная протолитическая пара.....	7
Раздел 4. Перманганатометрия и иодометрия как методы оксидиметрии	8
Раздел 5. «Классификация и номенклатура органических соединений. Электронное строение атомов-органогенов и химических связей»	9
Раздел 6. «Закономерности химического поведения биологически важных классов органических соединений»	11
Раздел 7. «Биополимеры (углеводы, белки, нуклеиновые кислоты) и их структурные компоненты»	16
Раздел 8. «Липиды»	17
Эталоны ответов.....	18
Раздел 1. Введение в титриметрический анализ.	18
Раздел. 2. Метод нейтрализации	20
Раздел 3. Буферная система как сопряженная протолитическая пара.....	23
Раздел 4. «Перманганатометрия и иодометрия как методы оксидиметрии»	25
Раздел 5. «Классификация и номенклатура органических соединений. Электронное строение атомов-органогенов и химических связей».....	27
Раздел 6. «Закономерности химического поведения биологически важных классов органических соединений»	32
Раздел 7. «Биополимеры (углеводы, белки, нуклеиновые кислоты) и их структурные компоненты»	44
Раздел 8. «Липиды»	47

ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие «Химия: сборник ситуационных задач с эталонами ответов» предназначено для углубления знаний, предусмотренных программой по химии, закрепления умений и навыков, полученных студентами на лекциях и лабораторно-практических занятиях. Сборник ситуационных задач рекомендуется к использованию студентам для подготовки к текущему контролю, проводимому на лабораторных занятиях по биоорганической химии.

Сборник состоит из восьми разделов. В первом разделе «Введение в титриметрический анализ» представлены задачи на расчеты параметров приготовления растворов, их концентраций, pH. Во втором разделе «Метод нейтрализации» рассматриваются расчетные задачи по определению кислот и оснований, участвующих в реакции нейтрализации, выбора индикаторов для кислотно-основного титрования, а также применения метода нейтрализации для определения кислотности желудочного сока. В основе всех расчетов используется закон эквивалентов. Задачи третьего раздела «Буферная система как сопряженная протолитическая пара» посвящены характеристикам буферных растворов, механизмам буферного действия, нарушению кислотно-основного равновесия в организме и его причинам. В задачах четвертого раздела «Перманганатометрия и иодометрия как методы оксидиметрии» представлены задачи на понимание основных реакций методов оксидиметрии, способов определения окислителей и восстановителей с учетом их редокс потенциалов, проведения расчетов параметров участников реакции, составления уравнений окислительно-восстановительных реакций с использованием метода электронно-ионного баланса.

В пятом разделе «Классификация и номенклатура органических соединений. Электронное строение атомов-органогенов и химических связей» представлены задачи, для решения которых студенту необходимо знать принципы классификации, номенклатуры и изомерии органических соединений. Решение задач из шестого раздела «Закономерности химического поведения биологически важных классов органических соединений» поможет в формировании у студентов системных знаний о закономерностях в химическом поведении основных классов органических соединений во взаимосвязи с их строением. Эти знания составят основу для изучения на молекулярном уровне процессов, протекающих в живом организме. В седьмом и восьмом разделах сборника «Биополимеры (углеводы, белки, нуклеиновые кислоты) и их структурные компоненты», «Липиды» уделено внимание задачам, охватывающим строение и принцип функционирования биологически активных молекул с позиций органической химии.

РАЗДЕЛ 1. ВВЕДЕНИЕ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.

Задача 1.1.

Сколько воды надо прилить к 200 мл 1э раствора NaOH, чтобы получить 0,05Э раствор.

Задача 1.2.

Сколько мл 70% раствора H_2SO_4 ($\rho=1,622$ г/мл) надо взять для приготовления 25 мл 2М раствора её.

Задача 1.3.

Титр раствора H_2SO_4 равен 0,004933 г/мл. Вычислить $C_Э$ и $C_М$ H_2SO_4 .

Задача 1.4.

Вычислить титр раствора HCl по определяемому веществу CaO для 0,1143М раствора HCl.

Задача 1.5.

Вычислить pH 0,05Э раствора H_2SO_4 .

Задача 1.6.

Рассчитать массу NaOH, содержащуюся в 1 л раствора, если его pH 12.

Задача 1.7.

Значение pH внеклеточной среды 7,4, а внутриклеточной – 6,9. Где больше концентрация H^+ и во сколько раз?

РАЗДЕЛ 2. МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Задача 2.1.

На титрование 15 мл раствора карбоната натрия пошло 13,4 мл 0,15М раствора серной кислоты. Вычислить процентную концентрацию карбоната натрия, если его плотность равна 1,15 г/мл. С каким индикатором надо титровать?

Задача 2.2.

На титрование 10 мл раствора аммиака затрачено 5 мл 0,1э раствора соляной кислоты (хлороводорода). Константа ионизации аммиака K_b 1,77· . Вычислить эквивалентную концентрацию раствора аммиака. Выяснить, с каким индикатором проводилось титрование.

Задача 2.3.

Как можно определить концентрацию водного раствора аммиака методом нейтрализации, используя обратное титрование?

Задача 2.4.

Для установки точной концентрации титранта раствора NaOH использовали кристаллическую щавелевую кислоту ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$). На титрование навески щавелевой кислоты массой 0,063 г пошло 2,5 мл раствора NaOH. Вычислить эквивалентную концентрацию титранта и его титр.

Задача 2.5.

Рассчитать содержание соляной кислоты и общую кислотность желудочного сока, если на титрование его 10 мл с метиловым желтым израсходовано 3,1 мл 0,098 э раствора NaOH, а с фенолфталеином – 6 мл такого же раствора NaOH.

РАЗДЕЛ 3. БУФЕРНАЯ СИСТЕМА КАК СОПРЯЖЕННАЯ ПРОТОЛИТИЧЕСКАЯ ПАРА

Задача 3.1.

Рассчитать pH буферного раствора, состоящего из 50 мл 0,1э раствора CH_3COOH и 100 мл 0,2э CH_3COONa . $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)=4,8$.

Задача 3.2.

Какие объемы компонентов бикарбонатного буфера с одинаковой исходной концентрацией нужно взять, чтобы получить 100 мл буферного раствора с pH 6,0.
при 25°C.

Задача 3.3.

К 25 мл ацетатного буфера с pH 4,3 прибавили 5,0 мл 0,1э HCl , что привело к снижению pH до 3,7. Рассчитать буферную емкость по кислоте.

Задача 3.4.

Показать механизм действия фосфатного буфера.

Задача 3.5.

Какое нарушение КОР у больного, если $\text{pH}_{\text{крови}} 7,1$ а
Каковы причины такого нарушения?

Задача 3.6.

Какое нарушение КОР у больного, если $\text{pH}_{\text{крови}} 7,1$ а
. Каковы причины такого нарушения?

Задача 3.7.

Какое нарушение КОР можно предположить, если $\text{pH}_{\text{крови}} 7,4$, а

РАЗДЕЛ 4. ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЯ И ИОДОМЕТРИЯ КАК МЕТОДЫ ОКСИДИМЕТРИИ

Задача 4.1.

Приготовили 0,02М раствор KMnO_4 . Какую эквивалентную концентрацию будет иметь этот раствор в приведенных реакциях:

- а)
- б)

Задача 4.2.

На титрование 10 мл раствора соли Мора пошло 12,5 мл 0,05э раствора . рассчитать массу железа в 100 мл раствора соли Мора. Составить уравнение реакции, используя метод электронно-ионного баланса (метод полуреакций).

Задача 4.3.

Рассчитать массу в растворе, если к нему добавлено 50 мл 0,02э раствора иода, а на титрование избытка иода затрачено 10 мл 0,05э раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5$.

Задача 4.4.

К навеске 1,5 г технического сульфита натрия после растворения было прибавлено 100 мл 0,1э раствора иода. На титрование избытка иода потребовалось 42 мл 0,05э раствора тиосульфата натрия. Определить процентное содержание Na_2SO_3 в техническом образце.

Задача 4.5.

К 30 мл 0,105э раствора прибавили избыток KI и . На титрование выделившегося иода израсходовано 33 мл тиосульфата натрия. Определить .

Задача 4.6.

Сколько мл 0,5э раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ потребуется для титрования иода, выделившегося при взаимодействии 50 мл 0,2э раствора с избытком KI и .

Задача 4.7.

Навеску белильной извести 700 мг поместили в колбу на 100 мл и довели водой до метки. На титрование взяли 10 мл полученного раствора. После добавления избытка HCl и KI образовавшийся иод оттитровали 25 мл 0,2э раствора тиосульфата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии крахмала. Определить процентное содержание активного хлора в навеске белильной извести.

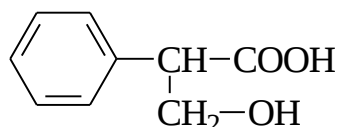
РАЗДЕЛ 5. «КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ АТОМОВ-ОРГАНОГЕНОВ И ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ»

Задача 5.1.

Написать формулы всех изомеров соединения состава C_6H_{12} , относящихся к классу алкенов.

Задача 5.2.

Троповая кислота в алкалоиде атропине содержится в виде сложного эфира.

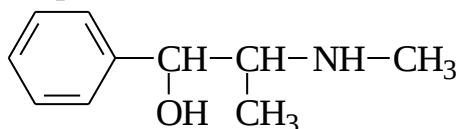


Троповая кислота

- 1) Выделить в её молекуле родоначальную структуру и назвать троповую кислоту по заместительной номенклатуре.
- 2) Какие функциональные группы содержатся в её молекуле?

Задача 5.3.

Эфедрин – алкалоид, по действию близкий к адреналину, возбуждает центральную нервную систему. Гидрохлорид эфедрина применяют для лечения бронхиальной астмы, аллергических заболеваний.



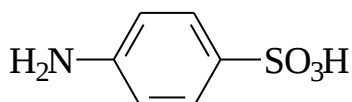
Эфедрин

В молекуле эфедрина:

- 1) выделить родоначальную структуру
- 2) указать функциональные группы
- 3) назвать эфедрин по заместительной номенклатуре
- 4) определить тип гибридизации атома азота в молекуле эфедрина
- 5) нарисовать схематично (показывая форму орбиталей) электронное строение атома кислорода в молекуле эфедрина.

Задача 5.4.

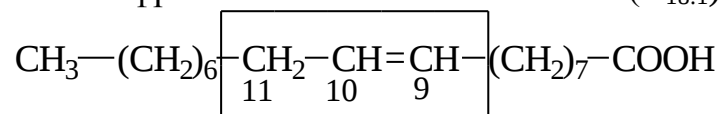
Нарисовать схематично (показывая форму орбиталей) электронное строение атома азота в молекуле сульфаниловой кислоты.



Сульфаниловая кислота

Задача 5.5.

Используя атомные орбитали атомов С и Н, изобразить схему σ -связей выделенного фрагмента олеиновой кислоты ($C_{18:1}$).



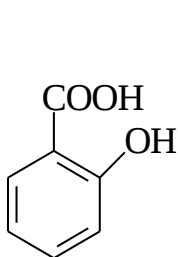
РАЗДЕЛ 6. «ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ ВАЖНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ»

Задача 6.1.

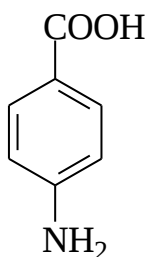
Основу ряда биологически важных соединений (нуклеотидов, коферментов, мочевой кислоты) и лекарственных средств составляет конденсированная гетероциклическая система пурина, включающая ядра пиримидина и имидазола. Чем объясняется повышенная устойчивость пурина к окислению?

Задача 6.2.

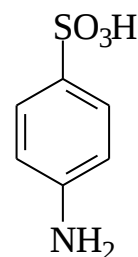
Указать вид и знак электронных эффектов заместителей в следующих соединениях:



Салициловая
кислота
(о-гидроксibenзойная)



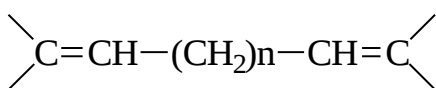
p-Аминобензойная
кислота



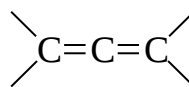
Сульфаниловая
кислота

Задача 6.3.

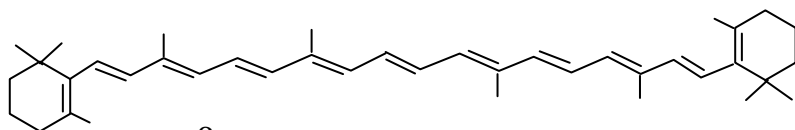
Многие природные полиены (β -каротин, ретинол, ретиналь) обладают высокой термодинамической устойчивостью по сравнению с диенами, содержащими изолированные или кумулированные двойные связи:



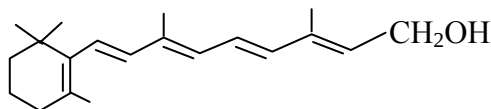
или



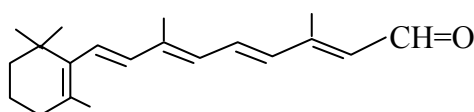
Объяснить эти экспериментальные данные и сравнить устойчивость перечисленных ниже соединений.



β -каротин



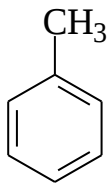
ретинол



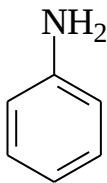
ретиналь

Задача 6.4.

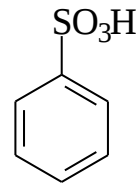
Охарактеризовать взаимное влияние заместителей и ароматического кольца в толуоле, анилине и бензолсульфокислоте.



Толуол



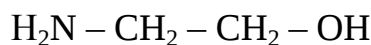
Анилин



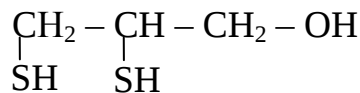
Бензолсульфокислота

Задача 6.5.

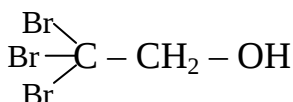
Сравнить кислотность этаноламина, нарколана (2,2,2- трибромэтанола-1) и британского антилюизита (БАЛ; 2,3-димеркаптопропанол-1).



Этаноламин



БАЛ

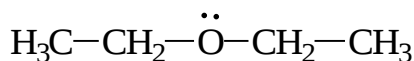


Нарколан

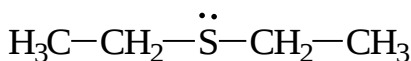
Какое из этих соединений можно использовать как противоядие при отравлении мышьяковистыми или ртутными ядами?

Задача 6.6.

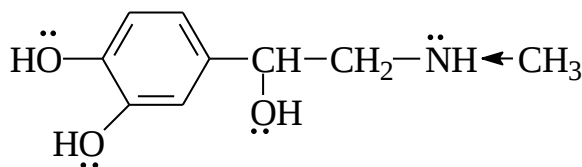
Расположить в ряд по уменьшению основности следующие вещества: диэтиловый эфир, диэтилсульфид, норадреналин (НА), адреналин (А), анилин.



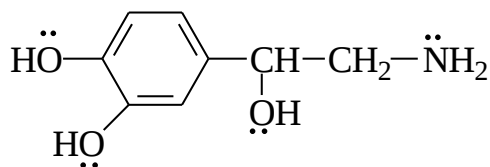
Диэтиловый эфир



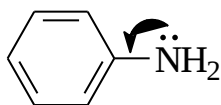
Диэтилсульфид



Адреналин



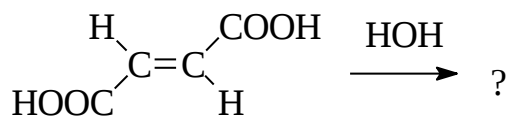
Норадреналин



Анилин

Задача 6.7.

В организме имеет место реакция гидратации fumarовой кислоты (транс-бутендиовой):



Транс-бутендиовая кислота

Написать схему реакции. Прогнозировать условия проведения.

Задача 6.8.

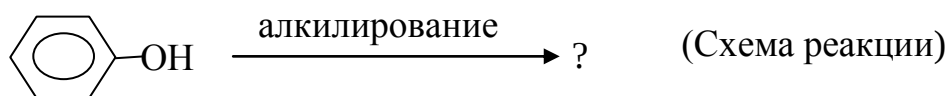
С помощью каких реакций, приводящих к визуально наблюдаемым изменениям, можно различить циклогексан и циклогексен?

Задача 6.9.

В качестве источника брома в реакциях бромирования алкенов используют либо бромную воду, либо раствор брома в четыреххлористом углероде. Отразится ли это на продуктах реакции? Ответ обосновать.

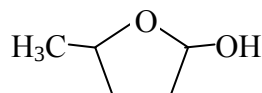
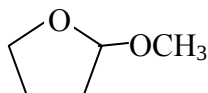
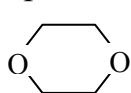
Задача 6.10.

Написать схему и механизм реакции алкилирования фенола.



Задача 6.11.

Из перечисленных соединений выберите полуацеталь и приведите схему его образования.



Задача 6.12.

При воздействии на организм больших доз гидразина или его производных наблюдаются нервные расстройства. Опишите химизм воздействия гидразина, если известно, что он реагирует с коферментом пиридоксальфосфатом.

Задача 6.13.

Напишите использующуюся для открытия ацетона реакцию получения его оксима. По какому механизму протекает реакция? Какая ещё реакция используется для открытия ацетона в клинических лабораториях?

Задача 6.14.

Коричный альдегид (3-фенилпропеналь) – составная часть коричневого масла, применяемого в парфюмерии. Напишите реакцию получения коричневого альдегида через стадию образования соответствующего альдоля, используя как основной, так и кислотный катализ.

Задача 6.15.

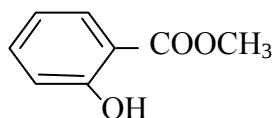
Напишите реакцию получения акролеина (пропеналя) через соответствующий альдоль, используя в качестве исходных продуктов муравьиный и уксусный альдегиды (в щелочной среде). Почему легко протекает реакция дегидратации альдоля? Где используется акролеин?

Задача 6.16.

Формалин, применяющийся как консервант для хранения биологических препаратов, со временем проявляет кислую реакцию. Какое химическое превращение приводит к появлению кислотных свойств?

Задача 6.17.

Метилсалицилат относится к группе ненаркотических анальгетиков. Получите метилсалицилат, используя реакцию этерификации. Опишите механизм реакции.

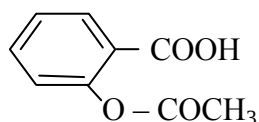


Задача 6.18.

Фенилсалицилат (салол) применяется внутрь при кишечных заболеваниях и гидролизуется в щелочной среде кишечника. Напишите уравнение гидролитического расщепления фенилсалицилата в щелочной среде.

Задача 6.19.

Ацетилсалициловая кислота (аспирин) применяется как ненаркотический анальгетик. Получите ацетилсалициловую кислоту, используя реакцию этерификации и объясните необходимость кислотного катализа.



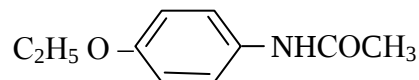
Ацетилсалициловая кислота

Задача 6.20.

Витамин РР (Никотинамид) предупреждает развитие пеллагры. Получите никотинамид из никотиновой кислоты и её хлорангидрида.

Задача 6.21.

Фенацетин используется как жаропонижающее средство. Напишите реакцию получения фенацетина из хлорангидрида уксусной кислоты и укажите в его молекуле амидную группу.

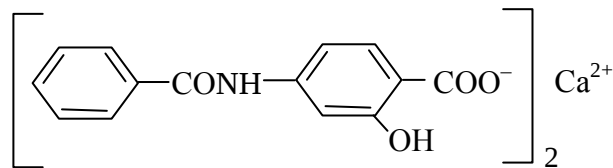


Задача 6.22.

Бензилбензоат $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ – средство, применяемое против чесотки. Написать схему гидролитического расщепления сложного эфира в условиях кислотного катализа. По какому механизму осуществляется реакция?

Задача 6.23.

Медицинский препарат бепаск, применяемый для лечения туберкулеза, представляет собой *para*-бензоиламиносалицилат кальция. Укажите в молекуле амидную связь и напишите реакцию её гидролиза в кислой среде. Назовите полученные продукты.



para-Бензоиламиносалицилат кальция.
(бепаск)

Задача 6.24.

При нагревании амида никотиновой кислоты (витамин РР) в присутствии гидроксида натрия выделяется характерный запах аммиака. Напишите схему и механизм реакции.

РАЗДЕЛ 7. «БИОПОЛИМЕРЫ (УГЛЕВОДЫ, БЕЛКИ, НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ) И ИХ СТРУКТУРНЫЕ КОМПОНЕНТЫ»

Задача 7.1.

Если величина pI для какой-то аминокислоты равна 4,9, в какой форме будет находиться эта же аминокислота при следующих значениях pH : 2,0; 4,9; 8,5?

Задача 7.2.

Две аминокислоты имеют значения pI 4,8 и 5,5. Какая из них обладает большей электрофоретической подвижностью при pH 6,5? В направлении какого электрода будут двигаться эти аминокислоты при pH 6,5?

Задача 7.3.

Оформить схему образования дипептида Ала-Фен. Указывать реакционные центры, атаку и тип реакции.

Задача 7.4.

Какой из белков – пепсин (pI 2,75) или казеин (pI 4,6) – более эффективен во взаимодействии с солями стронция?

Задача 7.5.

Образование устойчивых нерастворимых меркаптидов является химической основой токсического действия на организм солей свинца, связанного с блокированием ферментных систем, содержащих тиольные группы в активном центре. Написать реакцию взаимодействия белков с солями свинца.

Задача 7.6.

Оформить схему лактим-лактамной таутомерии для урацила.

Задача 7.7.

Сколько молекул воды потребуется для полного гидролиза АМФ? Оформить схему реакции. Указывать реакционные центры, атаку и тип реакции.

Задача 7.8.

Оформить схему фосфоролиза мальтозы с указанием реакционных центров, атаки, типа реакции. Подобный процесс имеет место в организме при фосфоролитическом распаде гликогена.

РАЗДЕЛ 8. «ЛИПИДЫ»

Задача 8.1.

Основу медицинского препарата линетола, применяемого для лечения и профилактики атеросклероза, составляют этиловые эфиры ненасыщенных высших жирных кислот C_{16} и C_{18} , а также насыщенные аналоги этих кислот. Написать структурные формулы компонентов линетола и изобразить конформации их углеводородных радикалов.

Задача 8.2.

Арахидоновая кислота $C_{19}H_{31}COOH$ $\Delta^{5,8,11,14}$ (указаны положения двойных связей) является предшественником гормонов – простагландинов. Написать структурную формулу цис-арахидоновой кислоты. Относится ли она к сопряженным системам?

Задача 8.3.

Написать формулу 1,3-диолеил-2-стеароилглицерина. Синтезировать этот жир, указывая реакционные центры, атаку и тип реакции. Определить, к твердым или жидким жирам (маслам) относится это вещество, если его йодное число выше 70.

Задача 8.4.

При патогенном воздействии ионизирующего излучения наблюдается повреждение клеточных мембран. Объяснить химическую основу повреждения на примере входящего в состав клеточной мембраны фосфатидилэтаноламина, содержащего остатки пальмитиновой и олеиновой кислот.

Задача 8.5.

Написать строение лецитина, включающего пальмитиновую и линолевую кислоты. Оформить схему щелочного гидролиза лецитина.

Задача 8.6.

Холестерин + $R-COOH \rightarrow ?$ (стерид). Оформить схему с указанием реакционных центров, атаки и типа реакции.

Задача 8.7.

Трипальмитин + $3H_2O \rightarrow ?$
Написать схему реакции. Указывать реакционные центры, атаку и тип реакции.

ЭТАЛОНЫ ОТВЕТОВ

Раздел 1. Введение в титриметрический анализ.

Задача 1.1.

Краткое изложение задачи:

$\Delta V(H_2O)$ - ?

(NaOH)=200 мл

(NaOH)=1 моль/л

(NaOH)=0,05 моль/л

Решение:

$\Delta V(H_2O) = V(NaOH) -$

$= 4000 - 200 = 3800 \text{ мл} = 3,8 \text{ л}$

$V(NaOH)$ — — — — —

(здесь воспользовались законом сохранения количества эквивалентов растворенного вещества при разбавления раствора)

Ответ: надо прилить 3,8 л воды

Задача 1.2.

Краткое изложение задачи:

-?

Решение:

В два шага: 1) используем закон сохранения количества вещества в получаемом растворе и в исходном растворе (который забираем в пипетку, а его параметры индексируем сверху нуликом «0»); 2) выражаем молярную концентрацию исходного раствора через процентную:

— — — — —

— — — — —

Ответ: надо взять 4,3 мл исходного раствора серной кислоты.

Задача 1.3.

Краткое изложение задачи:

Решение:

— — — — —

= — — — — —

Ответ: — — — — —

Задача 1.4.*Краткое изложение задачи:*

Решение:

--	--

Ответ: титр раствора HCl по CaO равен**Задача 1.5.***Краткое изложение задачи:*

pH

Решение:

pH

Ответ: pH 0,05% серной кислоты 1,3**Задача 1.6.***Краткое изложение задачи:*

m (NaOH) – ?
V(NaOH) = 1 л
pH (NaOH) = 12
M (NaOH) = 40 г/моль

Решение:

$$m(\text{NaOH}) = M(\text{NaOH}) \cdot$$

$$= 40 \cdot$$

моль/л

Ответ: m (NaOH) = 0,4 г в 1 л раствора**Задача 1.7.***Краткое изложение задачи:*

pH _{over} 7,4
pH _{inter} 6,9

Решение: Уже из условий задачи понятно, что концентрация H⁺ внутри клетки больше, чем внеклеточная: [H⁺]_{inter} > [H⁺]_{over}. Убедимся в этом с помощью расчетов. Исходя из определения pH, выведем формулу для расчета [H⁺].

отсюда

и

--	--

Ответ: концентрация H⁺ внутри клетки больше внеклеточной в 3,2 раза.

Раздел. 2. Метод нейтрализации

Задача.2.1.

Краткое изложение задачи:

$V(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 15 \text{ мл}$

$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 13,4 \text{ мл}$

— ?
индикатор—?
— —

Решение:

	—	=
—	—	
—		

Индикатор выбираем с условием $\text{pH}_3 = \text{pT} \pm 1$. Поэтому обращаем внимание на продукты реакции:



Соль Na_2SO_4 не подвергается гидролизу, и кислотность среды в точке эквивалентности обусловлена только угольной кислотой:

=				

Найденное значение pH_3 3,8 попадает в зону перехода цвета индикатора метилового оранжевого.

Ответ:

; индикатор – метиловый оранжевый.

Задача 2.2.

Краткое изложение задачи:

$V(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ мл}$

$V(\text{HCl}) = 5 \text{ мл}$

$C_3(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/л}$

$K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,77 \cdot 10^{-5}$

$C_3(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = ?$

Индикатор—?

Решение:

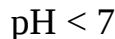
По закону эквивалентов:

--	--

Выбор индикатора – по условию $pH_3 = pT \pm 1$. Ориентируемся на продукты реакции (3), которую можно написать в упрощенной форме (без учета молекулы воды в левой и правой части):



Отсюда видно, что значение pH будет определяться гидролизом соли по катиону:

$$pH < 7$$


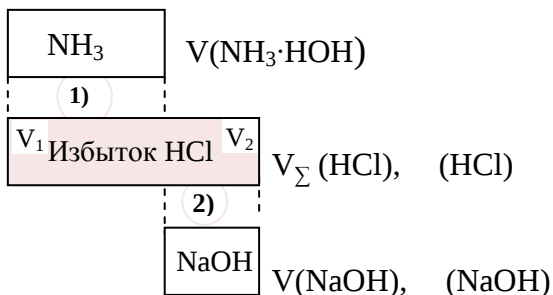
Таким, образом, найденное значение рН, 5,2 попадает в зону перехода цвета индикатора метилового красного или бромкрезолового зеленого.

Ответ: ; индикатор с $pK_{\text{Ind}} 5,2$ – это метиловый красный или бромкрезоловый зеленый.

Задача 2.3.

Решение: К раствору аммиака добавляют избыток титрованного раствора HCl , который затем оттитровывают титрованным раствором NaOH в присутствии фенолфталеина (индикатор на лишнюю каплю щелочи) или другого индикатора, который имеет зону перехода цвета вблизи нейтральной области pH (где будет находиться точка эквивалентности 2-й реакции).

Расчет концентрации аммиака. Приведенная ниже схема техники выполнения обратного титрования поможет разобраться в расчетах.



По закону эквивалентов:

где V_1 – объем соляной кислоты, пошедший на взаимодействие с NH_3 в 1-й реакции; V_2 – объем избытка соляной кислоты, израсходованный во 2-й реакции (взаимодействие с титрантом NaOH); $V_{\text{общ}}$ – общий объем соляной кислоты, добавляемый к определяемому аммиаку в избытке.

Задача 2.4.

Краткое изложение задачи:

$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,063 \text{ г}$

$V(\text{NaOH}) = 2,5 \text{ мл}$

$T(\text{NaOH}) = ?$

Решение:

_____ =

Ответ: $T(\text{NaOH}) =$

Задача 2.5.

Краткое изложение задачи:

Свободная кислотность – ?

Общая кислотность – ?

$V(\text{ж.сока}) = 10 \text{ мл}$

Решение:

Кислотность желудочного сока измеряется в титриметрических единицах (т.е.).

Одна т.е. – это количество мл 0,1 н раствора NaOH , которое пойдет на титрование 100 мл желудочного сока.

Поэтому, с учетом поправки на необходимую концентрацию NaOH (0,1 н) и объем желудочного сока (100 мл) мы получим:

Свободная кислотность (в титр. ед.), обусловленная содержанием соляной кислоты, равна

Общая кислотность (в титр. ед.), обусловленная содержанием как соляной кислотой, так и различными видами слабых кислот, равна

Ответ: Содержание соляной кислоты (свободная кислотность) в желудочном соке равно 30,4 т.е.. Общая кислотность желудочного сока равна 58,8 т.е.

Раздел 3. Буферная система как сопряженная протолитическая пара.

Задача 3.1.

Краткое изложение задачи:

$pH_6 - ?$

$V(CH_3COOH) = 50$ мл

$C_3(CH_3COOH) = 0,1$ моль/л

$V(CH_3COONa) = 100$ мл

$C_3(CH_3COONa) = 0,2$ моль/л

$pK_a(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$.

Решение:

$$= 4,8 +$$

Ответ: $pH_{\text{ацетатного буфера}} = 5,4$

Задача 3.2.

Краткое изложение задачи:

$V($
 $V(NaH \quad)$

Решение:

Используем формулу для нахождения объема кислотного компонента, а затем и основного:

$V($ _____

$V(NaH$

Ответ: $V($

$V(NaHC$

Задача 3.3.

Краткое изложение задачи:

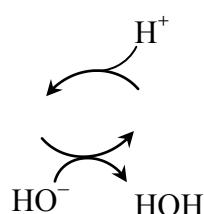
$V(\text{HCl}) = 5,0$ мл

Решение:

Ответ: $B_k = 0,033$ моль/л

Задача 3.4.

Ответ: Действие фосфатного буфера можно показать на рисунке, а затем уже легко записать в виде уравнений соответствующих протолитических реакций.



Защита от кислоты:

(в ионном виде)

Защита от щелочи:

(в ионном виде)

Na

Задача 3.5.

Ответ: Сравним исходные показатели: $pH_{\text{крови}} 7,1$ и с показателями нормы: $pH_{\text{крови}} 7,4$, и

Понижение $pH_{\text{крови}}$ до 7,1 при нарушенном парциальном давлении свидетельствует о респираторном ацидозе. Причем, исходя из уравнения Гендерсона-Гассельбаха для бикарбонатного буфера:

$$pH_6 = pK_a(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 6,1 + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{P_{\text{CO}_2} \cdot S},$$

где S – коэффициент растворимости CO_2 в крови, равный 0,033 (коэф. Будзена), мы видим четкую причинно-следственную связь. Повышение парциального давления углекислого газа приводит к снижению pH. Дальнейшие действия врача – дифференцировать патологию органов дыхания и угнетение дыхательного центра.

Задача 3.6.

Ответ: Сравним исходные показатели: $pH_{\text{крови}} 7,1$ и с показателями нормы: $pH_{\text{крови}} 7,4$, и

Понижение $pH_{\text{крови}}$ до 7,1 при нормальном парциальном давлении свидетельствует о метаболическом ацидозе. Причем, исходя из буферного уравнения Гендерсона-Гассельбаха (см. выше), можно предположить, что причиной ацидоза, по всей видимости является снижение щелочного резерва крови, в частности – бикарбонатов. Дальнейшие действия врача – дифференцировать патологию органов пищеварения, кровообращения и почек.

Задача 3.7.

Ответ: Сравним исходные показатели: $pH_{\text{крови}}$ 7,4 и с показателями нормы: $pH_{\text{крови}}$ 7,4, и

Отсутствие изменений $pH_{\text{крови}}$ при пониженном парциальном давлении свидетельствует о компенсированном ацидозе. По-видимому, за счет увеличения вентиляции легких и, таким образом, снижения содержания кислых компонентов удастся компенсировать недостаток бикарбонатов (или дигидрофосфатов). В такой ситуации соотношение основных и кислых компонентов крови поддерживается постоянным. Дальнейшие действия врача – выяснить причину снижения щелочного резерва организма (дифференцировать патологию органов пищеварения, кровообращения и почек).

Раздел 4. «Перманганатометрия и иодометрия как методы оксидиметрии»

Задача 4.1.

Решение:

находим, исходя из степеней окисления марганца в его окисленной и восстановленной формах.

Для сопряженной редокс пары $Z=5$; а для редокс пары $Z=3$. Поэтому

а) $0,02 \cdot 5 = 0,1$ моль/л

б) $0,02 \cdot 3 = 0,06$ моль/л

Задача 4.2.

Краткое изложение задачи;

(соли Мора)=10 мл

V

C_3

m (

V(соли Мора)=100 мл

M (-

Решение:

m

-

$$56 \cdot 0,05 \cdot 12,5 \cdot \quad = 35 \quad \text{г}$$

Ответ: в 100 мл раствора соли Мора содержится 0,35 г железа.

Полуреакции в ионном виде:

× 5

Суммарная реакция в ионном виде:

+

× 2 (для подведения
под двухзарядный
противоион

Суммарная реакция в молекулярном виде:

10

Задача 4.3.

Краткое изложение задачи:

m (
 V(
 (
 V(Na₂S₂O₃·5
 (Na₂S₂O₃·5

=—

Решение:

m (
 —
 = 81 · 0,02 · 25 ·

50 – 25 = 25 мл

Ответ: m (0,04 г

Задача 4.4.

Краткое изложение задачи:

m (Na₂SO₃ = 1,5 г
 V(
 C₃(
 V(Na₂S₂O₃
 (Na₂S₂O₃

=—

Решение:

= 33,2 %

= 63 · 0,1 · 79 · = 497,7 = 0,498 г

100 – 21 = 79 мл

Ответ:

Задача 4.5.

Краткое условие задачи:

V
 0,105 моль/л

Решение:

V

Ответ:

Задача 4.6.

Краткое условие задачи:

V

Решение:

--	--

Ответ:

Задача 4.7.

Краткое условие задачи:

m (CaO	=100 мл
V	

Решение:

--	--

--

=:		Г
----	--	---

--

Г

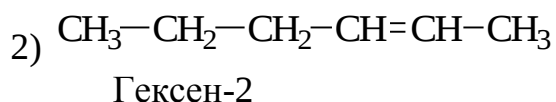
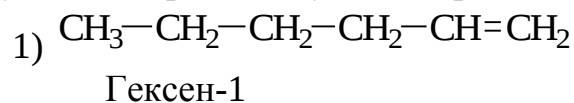
Ответ:

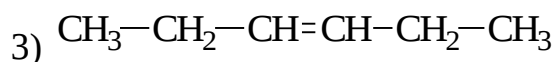
Раздел 5. «Классификация и номенклатура органических соединений. Электронное строение атомов-органогенов и химических связей»

Задача 5.1.

Решение:

Исходя из формулы нормального строения для заданного соединения изменяют положение функциональных групп или кратных связей, получают формулы изомеров. Для углеводорода состава C_6H_{12} :





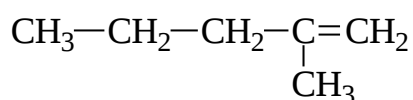
Гексен-3

Затем укорачивают цепь на одну группу —CH_3 и производят все возможные перестановки группы —CH_3 и кратной связи:



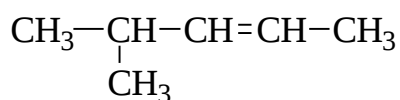
4)

4-метилпентен-1



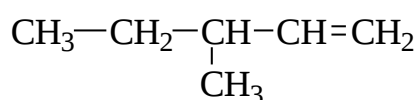
5)

2-метилпентен-1



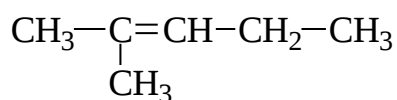
6)

4-метилпентен-2



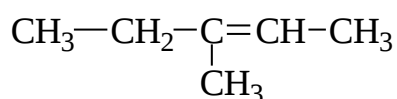
7)

3-метилпентен-1



8)

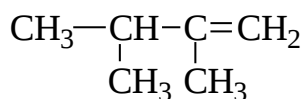
2-метилпентен-2



9)

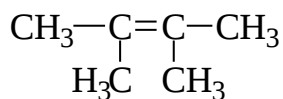
3-метилпентен-2

Наконец, укорачивают цепь ещё на одну группу —CH_3 и ещё раз проделывают все возможные перестановки групп —CH_3 и двойной связи:



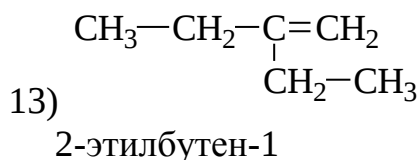
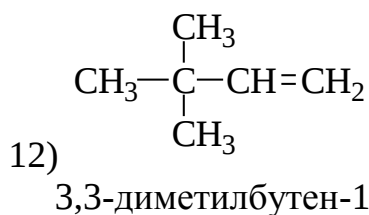
10)

2,3-диметилбутен-1



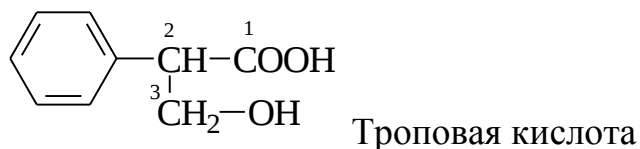
11)

2,3-диметилбутен-2



Задача 5.2.

Решение:



1) Родоначальная структура - пропан

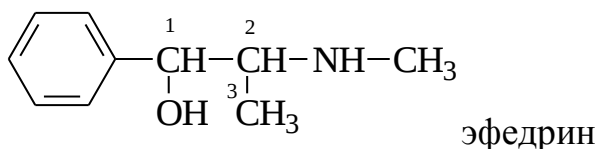
Название троповой кислоты по заместительной номенклатуре:

3-гидрокси-2-фенилпропановая кислота

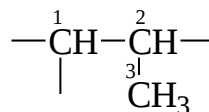
2) гидроксильная группа (-OH), карбоксильная группы (-COOH)

Задача 5.3.

Решение:



эфедрин



1) Родоначальная структура – пропан

2) гидроксильная группа (-OH), N – метиламиногруппа (-NH-CH₃)

3) 2-N-метиламино-1-фенилпропанол-1

4) Тип гибридизации атома устанавливают по правилу Тернея.

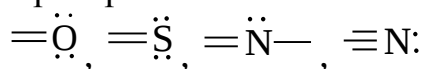
Правило Тернея:

- Четыре «объекта» при атоме соответствуют sp³-гибридизации.
- Три «объекта» - соответствуют sp²-гибридизации.
- Два «объекта» - соответствуют sp-гибридизации.

Свободная пара электронов - это пара валентных электронов, которая не участвует в образовании ковалентных связей между атомами.

Распознавать неподеленную (свободную) электронную пару формально можно по одному из двух признаков:

1. Она находится на атомах, имеющих двойные или тройные связи со своими партнерами



2. Она находится на атомах, не имеющих кратных связей, и рядом с этими атомами, т.е. у партнеров, тоже нет кратных связей (двойных, тройных). Иначе электронная пара будет участвовать в сопряжении и, тем самым, будет частично поделена.

Согласно строению молекулы эфедрина, атом азота имеет 4 объекта (3 партнера (C,C,H) + 1 свободная электронная пара). Следовательно, атом азота имеет sp^3 -гибридизацию.

$$N(3 \text{ партнера} + 1 \text{ свободная электронная пара} = 4 \text{ объекта}) \Rightarrow sp^3$$

5) Атом кислорода sp^3 -гибридизован, т.к. имеет 4 объекта (2 партнера (C, H) + 2 свободные электронные пары):



Задача 5.4.

Решение:

1 этап. *Определяем тип гибридизации атома азота в молекуле сульфаниловой кислоты.*

Здесь атом азота имеет 3 объекта (3 партнера (C,H,H) + 0 свободных электронных пар) $\Rightarrow sp^2$ - гибридизация.

Электронная пара атома азота не свободна, т.к. у партнера есть двойная связь (т.е. электронная пара атома азота участвует в $p-\pi$ – сопряжении с бензольным кольцом).

Таким образом, получаем конфигурацию атомных орбиталей атома азота:



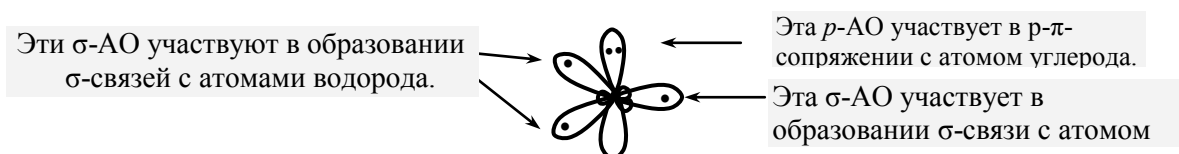
Осталось нанести электроны.

2 этап. *Наносим электроны исходя из принципа формирования молекул:*

- Одноэлектронные σ -АО идут на образование σ -связей.
- Одноэлектронные p -АО идут на образование π -связей.

- Двухэлектронные σ - и π -АО являются несвязывающими. Однако при определенных условиях они могут пойти на образование ковалентных связей:
- σ -АО – в донорно-акцепторную связь при наличии H^+ , M^{n+} ;
 - p -АО – в делокализованную π -связь (сопряжение) при наличии у партнера π -МО

В молекуле сульфаниловой кислоты атом азота образует 3 σ -связи. На образование 3 σ -связей пойдут 3 одноэлектронные σ -АО. Четвертая – p -АО будет двухэлектронной. Таким образом, электронное строение атома азота в сульфаниловой кислоте:



Задача 5.5.

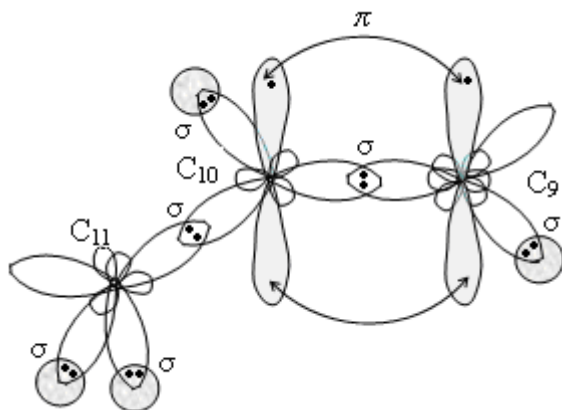
Решение:

1. Определяем тип гибридизации атомов углерода выделенного фрагмента в молекуле олеиновой кислоты. Для атома углерода гибридизация по правилу Тернея определяется числом партнеров.

Атом C_{11} - в sp^3 -гибридизованном состоянии (тетрагональный), т.к. у него 4 партнера (C, C, H, H).

Атомы C_9 и C_{10} - в sp^2 -гибридизованном состоянии (тригональные), т.к. у них по 3 партнера (C, C, H).

2. Показываем конфигурацию выделенного фрагмента:

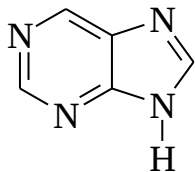


Раздел 6. «Закономерности химического поведения биологически важных классов органических соединений»

Задача 6.1.

Решение:

Формула пурина:

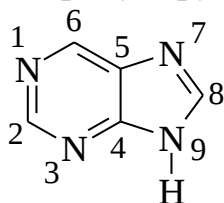


Причиной повышенной устойчивости пурина к окислению может являться его ароматичность.

Проверим, выполняются ли критерии ароматичности для пурина:

1) Замкнутый плоский σ -скелет (все атомы цикла sp^2 -гибридизованы), что будет указывать на замкнутую систему сопряжения (с участками π - π - или p - π -типа сопряжения).

а) Пронумеруем атомы цикла в молекуле пурина:



б) Определим тип гибридизации каждого атома по правилу Тернея. Изображаем электронное строение каждого атома из образующих σ -скелет:

N^1 (C,C,:) – 3 объекта, sp^2 -гибридизация



C^2 (N,N,H) – 3 объекта, sp^2 -гибридизация



N^3 (C,C,:) – 3 объекта, sp^2 -гибридизация



C^4 (N,N,C) – 3 объекта, sp^2 -гибридизация



C^5 (N,C,C) – 3 объекта, sp^2 -гибридизация



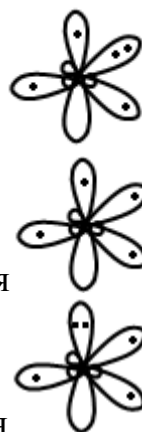
C^6 (N,C,H) – 3 объекта, sp^2 -гибридизация



N^7 (C,C,:) – 3 объекта, sp^2 -гибридизация

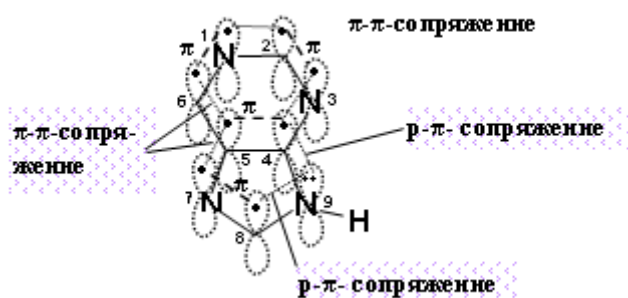
C^8 (N,N,H) – 3 объекта, sp^2 -гибридизация

N^9 (C,C,H) – 3 объекта, sp^2 -гибридизация



Неподеленная $\bar{e}$ -пара атома азота N^9 формально находится на несвязывающей p -АО (так как, во-первых, все три одноэлектронные σ -АО атома азота уже заняты партнерами; во-вторых, рядом с атомом азота находится атом углерода, имеющий двойную связь). Реально несвязывающая p -АО поможет ввести эту неподеленную $\bar{e}$ -пару в сопряжение по типу p - π и делокализовать её, тем самым понижая энергию системы.

2) Число электронов, участвующих в сопряжении, должно быть равно $4n+2$, где n – любое целое число (правило Хюккеля). Считаем сумму электронов на p -орбиталях атомов, образующих σ -скелет:



$$1\bar{e}(N^1)+1\bar{e}(C^2)+1\bar{e}(N^3)+1\bar{e}(C^4)+1\bar{e}(C^5)+1\bar{e}(C^6)+1\bar{e}(N^7)+1\bar{e}(C^8)+2\bar{e}(N^9) = 10\bar{e}$$

$$4n + 2 = 10$$

$$2n = 8$$

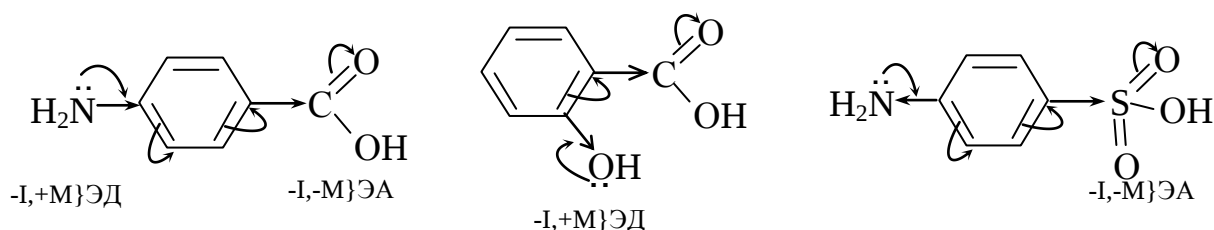
$$n = 2 \text{ (целое число).}$$

Вывод: пурин обладает ароматичностью, что является причиной его повышенной устойчивости к окислению.

Задача 6.2.

Решение:

Определяем электронные эффекты заместителей и возникшие эффективные заряды δ^+ и δ^- .



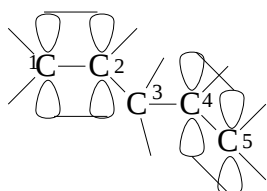
Эффективные заряды δ^+ и δ^- свидетельствуют о неравномерном распределении электронной плотности при наличии ЭД и ЭА заместителей.

Задача 6.3.

Решение:

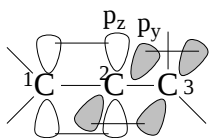
Термодинамическая устойчивость полиенов связана с сопряжением (в данном случае π - π сопряжение). В этих системах электронная плотность делокализована благодаря взаимному перекрыванию π - π -молекулярных орбиталей так, что образует единую многоцентровую π -МО (молекулярную орбиталь). Чем длиннее цепь сопряжения, тем больше делокализованы π -электроны и больше выигрыш энергии (энергии сопряжения, или энергии делокализации), а значит, устойчивее молекула (т.к. она имеет более низкий энергетический уровень). Отсюда, самой устойчивой молекулой является β -каротин, затем идет ретиналь, а на третьем месте – ретинол.

Диены с изолированными или кумулированными двойными связями лишены эффекта сопряжения и, следовательно, имеют более высокий энергетический уровень и меньшую устойчивость.



Диен с изолированными двойными связями

В диенах с изолированными двойными связями отсутствует сопряжение, т.к. нет контакта между p -АО атомов C^2 и C^4 (атом C^3 в состоянии sp^2 – гибридизации).



Диен с кумулированными двойными связями

В диенах с кумулированными двойными связями отсутствует сопряжение, т.к. нет контакта между p_z -АО и p_y -АО атома C^2 .

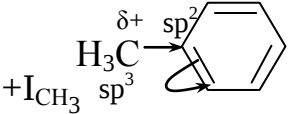
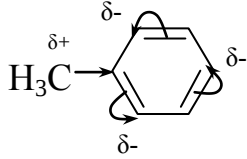
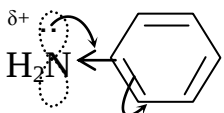
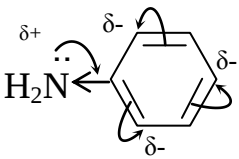
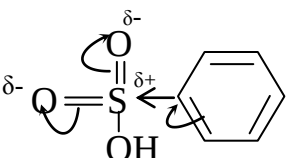
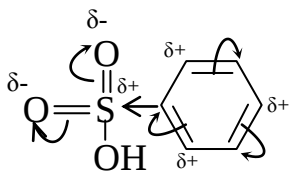
Сопряжение - это перекрывание π -МО в системах с чередующимися двойными и одинарными связями или перекрывание π -МО с p -АО в системах, где рядом с двойной связью имеется атом с несвязывающий p -АО (занятой одним электроном, двумя электронами или вакантной). Другими словами, сопряжение – это делокализованная π -связь, или механизм выравнивания электронной плотности, а значит, и энергии.

Энергия сопряжения – это тот выигрыш энергии, который дает сам эффект сопряжения.

Задача 6.4.

Решение:

Рассмотрим электронные эффекты заместителей с использованием шкалы Полинга. Делаем вывод о виде заместителя (ЭД или ЭА), а затем показываем смещение электронной плотности в кольце (см. таблицу).

Соединение	Электронный эффект заместителя	Вид заместителя	Распределение электронной плотности
1	2	3	4
Толуол	 1) C_{sp^2} более электроотрицателен, чем C_{sp^3}; 2) Группа CH_3 не находится в сопряжении с бензольным кольцом, поэтому М-эффекта здесь нет	ЭД	Повышена нуклеофильность (δ^-) в <i>o</i>- и <i>p</i>-положениях 
Анилин	 $-I_{NH_2}$ (N_{sp^2} более электроотрицателен, чем C_{sp^2}) $+M_{NH_2}$ (атом N участвует в сопряжении по типу <i>p</i>-π и отдает свою неподеленную <i>p</i>-$\bar{e}$-пару в сопряженную систему) $+M \ll -I$	ЭД	Повышена нуклеофильность (δ^-) в <i>o</i>- и <i>p</i>-положениях 
Бензолсульфо кислота	 $-I_{SO_3H}$ (атом $S^{\delta+}$ более электроотрицателен, чем атом C_{sp^2}) $-M_{SO_3H}$ (атом S участвует в π-π-сопряжении, и атом кислорода более электроотрицателен, чем атом серы)	ЭА	Нуклеофильность (δ^-) в <i>m</i>-положении бензольного кольца 

Шкала электроотрицательности элементов-органогенов по Полингу.

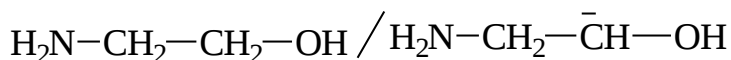
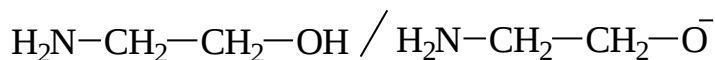
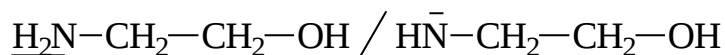
$F > O > N, Cl > Br > C_{sp} > C_{sp^2} > I > C_{sp^3}, S > H$
4,00 3,50 3,00 2,80 2,75 2,69 2,60 2,50 2,20

Задача 6.5.

Решение:

1) Подчеркнем все кислотные центры и выберем наиболее сильные в каждой молекуле. Для этого используем принцип стабильности сопряженных оснований (анионов).

В этаноламине сопряженные кислотно-основные пары по каждому центру следующие:



Стабильность сопряженных анионов определяется делокализацией заряда: чем больше делокализован заряд, тем стабильнее анион.

Делокализация заряда в первую очередь зависит от природы атома (его электроотрицательности и поляризуемости) в активном (анионном) центре. Для атомов, находящихся в одном периоде, наиболее важное значение имеет электроотрицательность, а для атомов одной группы – поляризуемость. Чем выше электроотрицательность и поляризуемость, тем сильнее делокализован заряд и, следовательно, стабильнее анион.

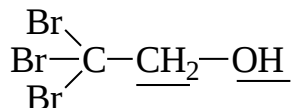
Электроотрицательность уменьшается в ряду: $\text{O} > \text{N} > \text{C}$.

Делокализация уменьшается в этом же ряду: $\bar{\text{O}} > \bar{\text{N}} > \bar{\text{C}}$.

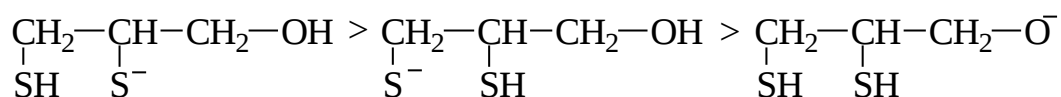
Соответственно, уменьшается и *стабильность* анионов.

Таким образом, сила кислотных центров уменьшается в ряду: $\text{OH} > \text{NH} > \text{CH}$ и, значит, сравнивать этаноламин с другими молекулами будем по его OH-кислотному центру (как наиболее сильному).

В нарколане так же – наиболее сильный OH-кислотный центр по сравнению с CH – кислотным:



В британском антилюизите (БАЛ) стабильность сопряженных оснований (анионов) уменьшается в ряду:

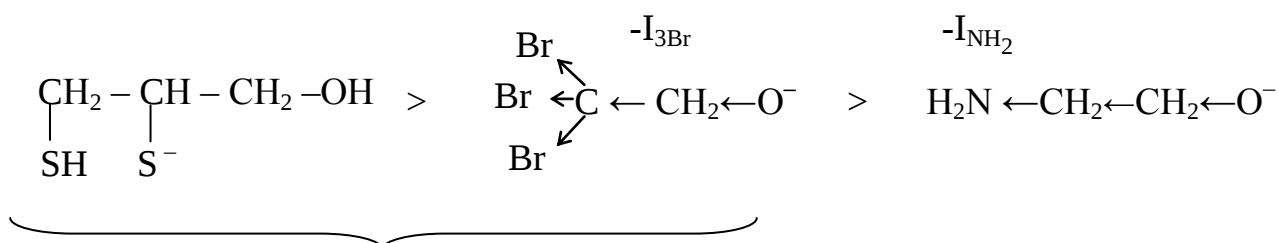


Две последних частицы отличаются природой атома в анионном центре: атом S более поляризуем, чем атом O. Следовательно делокализация заряда падает в ряду: $\text{S}^- > \text{O}^-$. В этом же порядке уменьшается стабильность анионного центра БАЛ, а значит, и кислотность $\text{SH} > \text{OH}$.

Однако, из двух SH-кислотных центров БАЛ более сильным является тот, которому соответствует более стабильный сопряженный анион. Стабильность анионов одного класса зависит от природы заместителя у активного центра: электроноакцепторы повышают делокализацию отрицательного заряда, а вместе с ней и стабильность аниона. Электроноакцепторная OH-группа находится ближе к атому S при C₂ и способствует делокализации его заряда. Поэтому группа SH при C₂ обладает более выраженными кислотными свойствами, чем группа SH при C₃.

2) Осталось сравнить кислотность этаноламина, нарколана и БАЛ между собой по наиболее выраженным их кислотным центрам.

Ряд стабильности сопряженных анионов выглядит так:



Фактор делокализации заряда – поляризуемость.

Она в большей степени выражена у атома S, чем O.

Фактор делокализации заряда –
электроноакцепторные заместители: но три
атома брома оказывают более сильный
-I-эффект, чем одна амино-группа.

Таким образом, кислотные свойства уменьшаются в ряду:

БАЛ > нарколан > этаноламин.

3) **Кислоты легко взаимодействуют с металлами.** При острых и хронических отравлениях мышьяковистыми и ртутными ядами предпочтительнее использовать БАЛ, как более сильную кислоту. БАЛ будет легче связывать мышьяк и ртуть и тем самым предохранять от поражения сульфгидрильные группы белка организма.

Лучшее защитное действие БАЛ по сравнению с нарколаном можно объяснить и с помощью принципа ЖМКО: атом S – мягкое основание, а катионы тяжелых металлов и катионы мышьяка – мягкие кислоты. Мягкое основание более эффективно реагирует с мягкой кислотой.

Задача 6.6.

Решение:

В указанных формулах находим все основные центры. Если их несколько, то выбираем самый сильный в каждом соединении, а затем по самому сильному основному центру сравниваем все соединения между собой.

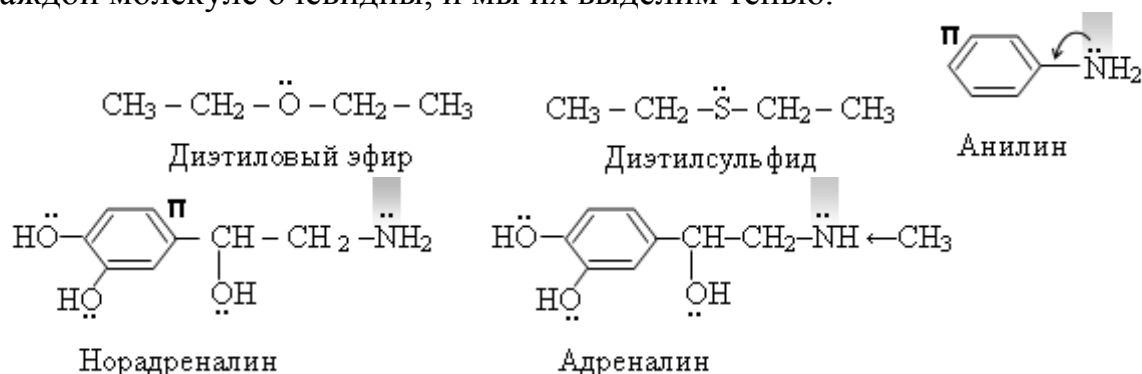
Сравнительная сила основных центров определяется напрямую – по локализации $\bar{e}$ -пары в основном центре: чем больше локализация $\bar{e}$ -пары, тем сильнее основность. n -Основания сильнее, чем π -основания.

Факторы локализации в ряду n -оснований – те же, что и факторы делокализации, только работают наоборот: электроотрицательность (для одного и того же периода таблицы Менделеева) и поляризуемость (для одной и той же группы таблицы Менделеева) атомов основного центра, участие $\bar{e}$ -пары в сопряжении, электронодонорные и электроноакцепторные заместители, участие $\bar{e}$ -пары в образовании водородных связей, сольватирующая способность заместителя для сопряженного катиона BH^+ .

Следовательно, если кислотность уменьшалась в ряду:

$SH- > OH- > NH- > CH-$ - кислот, то основность будет уменьшаться в ряду: $\bar{C} > \bar{N} > \bar{O} > \bar{S}$ - оснований.

Таким образом, самые сильные основные центры (если их несколько) в каждой молекуле очевидны, и мы их выделим тенью.



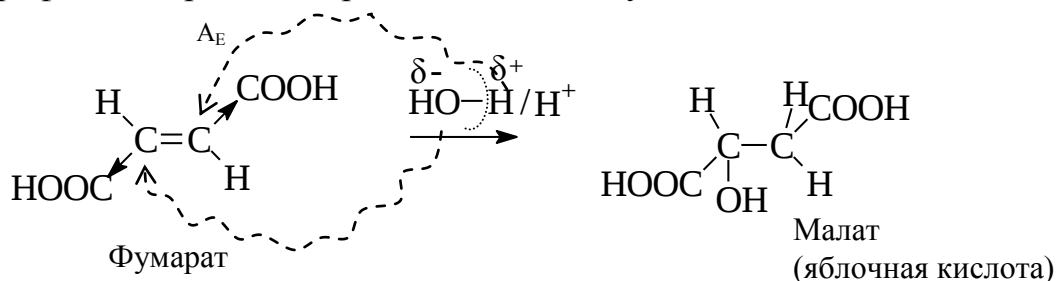
Первые три места по силе основности занимают аммониевые основания: анилин, норадреналин и адреналин, затем идут в порядке уменьшения основности диэтиловый эфир и диэтилсульфид. Среди аммониевых оснований самым слабым будет то, у которого **наиболее выражен фактор делокализации** – участие $\bar{e}$ -пары в сопряжении – анилин. Адреналин, в отличие от норадреналина, наоборот, имеет фактор локализации – электронодонорную (по +I-эффекту) метильную группу у основного центра, значит адреналин – более сильное основание, чем норадреналин.

Вывод: основность вышеуказанных соединений уменьшается в ряду: адреналин, норадреналин, анилин, диэтиловый эфир, диэтилсульфид.

Задача 6.7.

Решение:

Схема реакции (учет статического фактора): транс-бутендиовая кислота является симметричным алкеном, у двойной связи которого имеются две электроноакцепторные COOH группы, обладающие -I и -M эффектами. Эти группы понижают *нуклеофильность субстрата* и затрудняют атаку электрофилом, в роли которого должна выступить вода.



Вода - слабый электрофильный реагент. Поскольку слабый электрофильный реагент со слабым нуклеофильным субстратом эффективно взаимодействовать не может, то необходим катализатор, усиливающий свойства одного из реагирующих веществ. В реакциях гидратации такую роль выполняет H^+ .

Задача 6.8.

Решение:

Циклогексен обесцвечивает бромную воду (реакция электрофильного присоединения за счет наличия двойной связи), а циклогексан – нет, т.к. алканы с электрофильными реагентами не взаимодействуют. Для различения этих соединений можно также использовать перманганат калия. Алкены в реакции с перманганатом калия дают диолы, а алканы не окисляются в мягких условиях.

Задача 6.9.

Решение:

Обязательно отразится. При использовании брома в органическом растворителе образуются дибромпроизводные, а при использовании бромной воды – бромгидрины, т.е. продукты, которые могли бы получаться при использовании бромноватистой кислоты $HBrO$. Действительно, в бромной воде есть бромноватистая кислота: $Br_2 + H_2O = HBrO + HBr$.

Задача 6.10.

Решение:

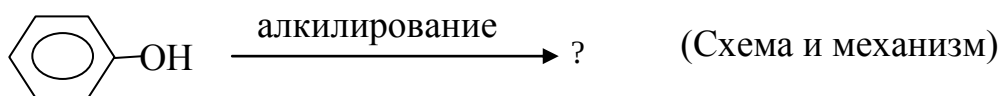
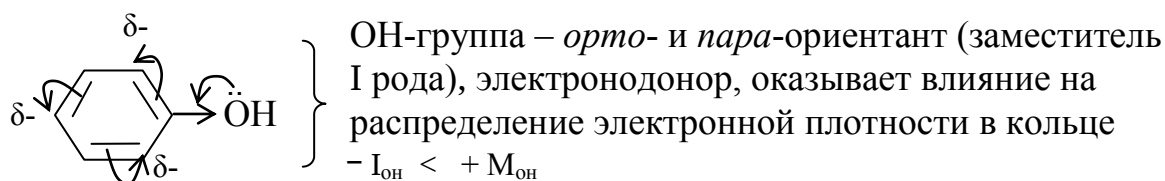


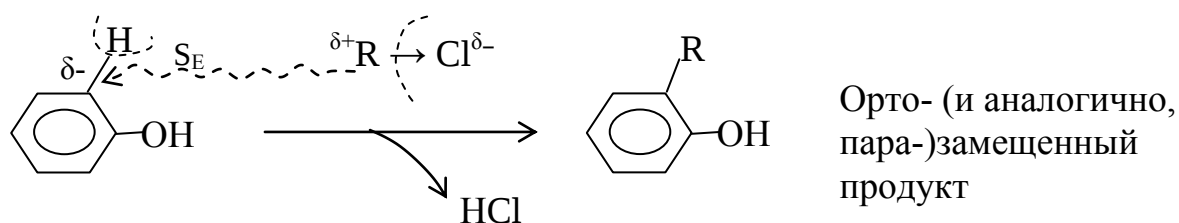
Схема реакции записывается на основе статического фактора (исходного строения).

Фенолы являются нуклеофильными субстратами. Причем, их нуклеофильность повышена из-за электронодонорных свойств ОН-группы. Объяснить, показывая электронные эффекты графически и обозначая символически:

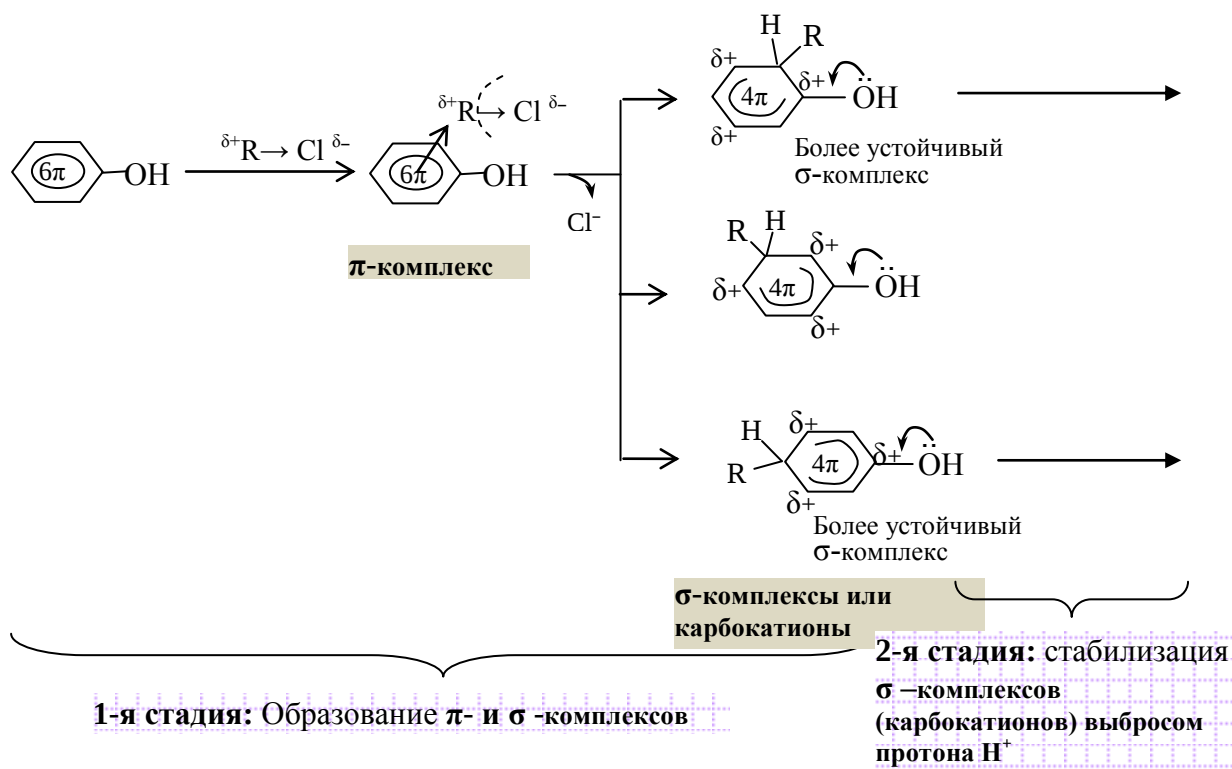


Повышенная нуклеофильность бензольного кольца в феноле облегчает электрофильную атаку так, что реакция может идти даже без катализатора (усиливающего электрофильность реагента). Хотя катализатор никогда не помешает.

В роли электрофильного реагента в данной задаче должен выступать алкил (так как термин «алкилирование» означает введение алкила в субстрат). Электрофильный алкил существует в алкилгалогенидах, например, $\delta^+R \rightarrow Cl^{\delta-}$



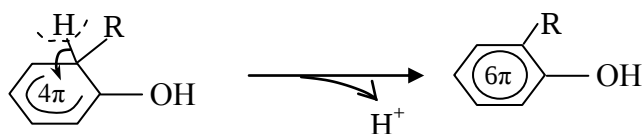
Механизм реакции алкилирования (учет динамического фактора - стабильности промежуточных частиц) при использовании в качестве источника алкильных групп алкилхлоридов.



Источниками алкильных групп в реакциях алкилирования являются также алкены в кислой среде или спирты в кислой среде.

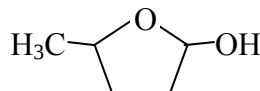
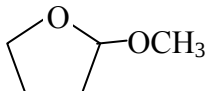
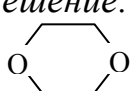
Карбокатионы, полученные путем входа электрофила в *о*- и *п*-положения, более устойчивы (по сравнению с карбокатионом, полученным входом электрофила в *м*-положение) благодаря гашению (делокализации) положительного заряда кольца электронодонорным действием OH -заместителя. Стабилизация σ -комплексов (карбокатионов) происходит путем выброса протона H^+ .

Показать стадию стабилизации карбокатионов путем выброса H^+ можно на примере *о*-алкилкарбокатиона: здесь происходит выброс протона, переход атома углерода из состояния C_{sp^3} в C_{sp^2} и возврат пары электронов, освободившихся из σ -связи, в сопряженную систему бензольного кольца:



Задача 6.11.

Решение:



Полуацеталем является 2-гидрокси-5-метилтетрагидрофуран. Для его получения необходимо 4-гидроксипентаналь обработать соляной кислотой. В кислой среде будет происходить внутримолекулярная реакция между активированной альдегидной группой и спиртовой группой.

Задача 6.12.

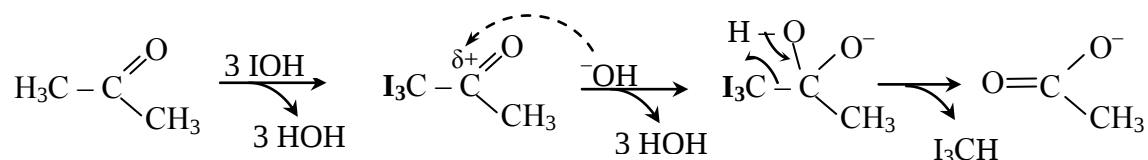
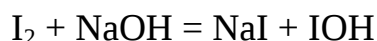
Решение:

Альдегидная группа пиридоксальфосфата вступает в реакцию присоединения – отщепления с гидразином (по механизму $\text{A}_{\text{N}} \rightarrow \text{E}(\text{S}_{\text{N}})$). Образуется гидразон пиридоксальфосфата, который не обладает функциональной активностью (в организме нарушаются процессы переаминирования и окислительного декарбоксилирования аминокислот, лежащего в основе синтеза и катаболизма биогенных моноаминов – медиаторов нервной системы).

Задача 6.13.

Решение:

Для получения оксима ацетона берут ацетон и гидроксилламин. Температура плавления оксима ацетона 60°C . На этом основана идентификация ацетона. Для открытия ацетона в моче в клинических лабораториях может быть использована реакция получения йодоформа из ацетона (проба Либена):



Задача 6.14.

Решение:

В реакции альдольной конденсации (точнее, кротоновой конденсации) используются бензальдегид и этаналь. Бензальдегид предоставляет в работу электрофильный центр, а этаналь – α -СН-кислотный центр. Реакция требует щелочного катализатора для трансформации α -СН-кислотного центра в сильный α -С-нуклеофильный.

Задача 6.15.

Решение:

Здесь имеет место реакция кротоновой конденсации, которая протекает по механизму A_N с образованием альдоля из двух карбонильных соединений. Затем при дальнейшем нагревании отщепляется вода и образуется непредельный альдегид - акролеин. Стадия дегидратации протекает легко, так как образовавшийся в щелочной среде α -карбанионный центр стабилизирован резонансом.

Задача 6.16.

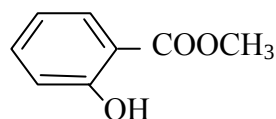
Решение:

Формалин – это 40 % раствор формальдегида. При хранении раствора формальдегид способен диспропорционировать. В результате одна молекула формальдегида восстанавливается и превращается в спирт, а другая молекула формальдегида – окисляется и превращается в уксусную кислоту.

Задача 6.17.

Решение:

Для получения метилсалицилата используются метиловый спирт (роль реагента) и салициловая кислота (роль субстрата). Схема реакции оформляется на основе статического фактора – нахождения реакционных центров в субстрате (электрофильный углерод в карбоксильной группе) и в реагенте (нуклеофильный кислород в спиртовой группе). Поскольку оба центра слабые, то необходим кислотный катализатор (для усиления электрофильного центра субстрата). Механизм реакции начинают с участия катализатора, а затем идет атака метанолом. Полученная промежуточная частица неустойчива и стабилизируется путем выброса гидроксильной группы в составе воды. Таким образом, реакция протекает по механизму нуклеофильного замещения у тригонального атома углерода в карбоксильной группе.



Задача 6.18.

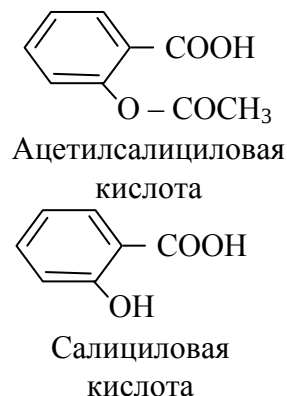
Решение:

Схема реакции оформляется в соответствии с наличием электрофильного центра в фенолсалицилате и нуклеофильного центра в молекуле воды, а также закономерностей химического поведения сложных эфиров (реакция по типу S_N у C_{SP}^2). Щелочь будет связывать образующуюся салициловую кислоту в соль и тем самым смещать равновесие реакции гидролиза вправо.

Задача 6.19.

Решение:

Для реакции синтеза ацетилсалициловой кислоты берется салициловая кислота (роль нуклеофильного реагента), где имеется нуклеофильный центр в гидроксильной группе, и уксусная кислота (роль субстрата), где имеется электрофильный центр в карбоксиле. Оформляется по типу S_N . Кислотный катализатор требуется для усиления электрофильного центра уксусной кислоты, ибо фенольный гидроксил салициловой кислоты обладает очень слабой нуклеофильностью. Вместо уксусной кислоты можно использовать ее ангидрид. В этом случае кислотный катализатор не потребуется.



Задача 6.20.

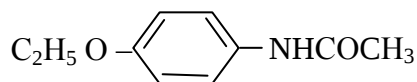
Решение:

На никотиновую кислоту или её хлорангидрид действуют аммиаком. Во втором случае реакция протекает гораздо легче. В первом случае сначала образуется аммоний никотината (соль), а затем при нагревании этой соли получим никотинамид.

Задача 6.21.

Решение:

Берется *n*-этоксанилин и хлорангидрид уксусной кислоты. Схема оформляется по известному типу S_N у электрофильного центра хлорангидрида уксусной кислоты.



Задача 6.22.

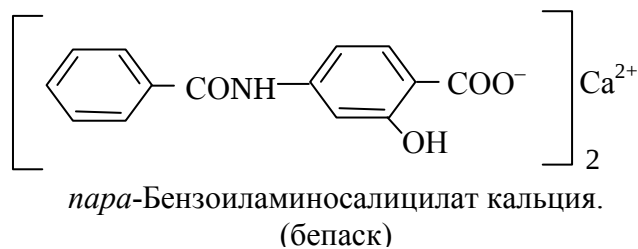
Решение:

При гидролизе бензилбензоата $C_6H_5COOCH_2C_6H_5$ образуются бензойная кислота и бензиловый спирт. Вода здесь выступает в роли слабого нуклеофильного реагента, атакующего слабый электрофильный центр сложноэфирной группы. Поэтому, чтобы реакция была эффективно, необходим кислотный катализатор для усиления электрофильного центра. Реакция осуществляется по механизму S_N .

Задача 6.23.

Решение:

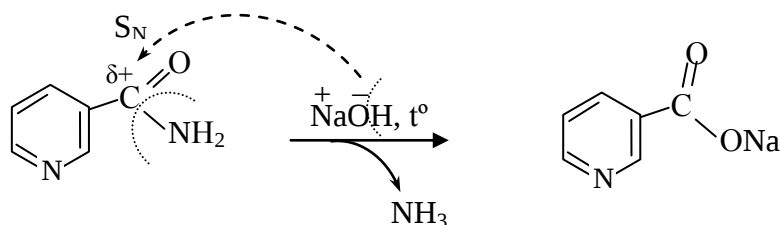
Амидная связь находится между остатком бензойной кислоты и остатком ПАСК. На эти компоненты и распадается бепаск при кислотом гидролизе, относящемся к типу реакций S_N у тригонального атома углерода.



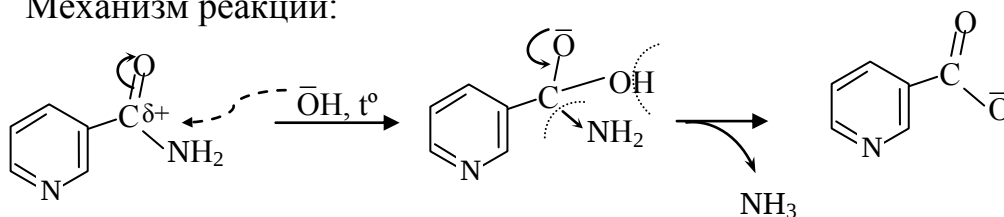
Задача 6.24.

Решение:

Оформление схемы:



Механизм реакции:



Раздел 7. «Биополимеры (углеводы, белки, нуклеиновые кислоты) и их структурные компоненты»

Задача 7.1.

Решение:

При рН 2,0 указанная аминокислота будет находиться в катионной форме (рН < рI), при рН 4,9 – в виде цвиттериона (рН = рI), при рН 8,5 – в анионной форме (рН > рI).

Задача 7.2.

Решение:

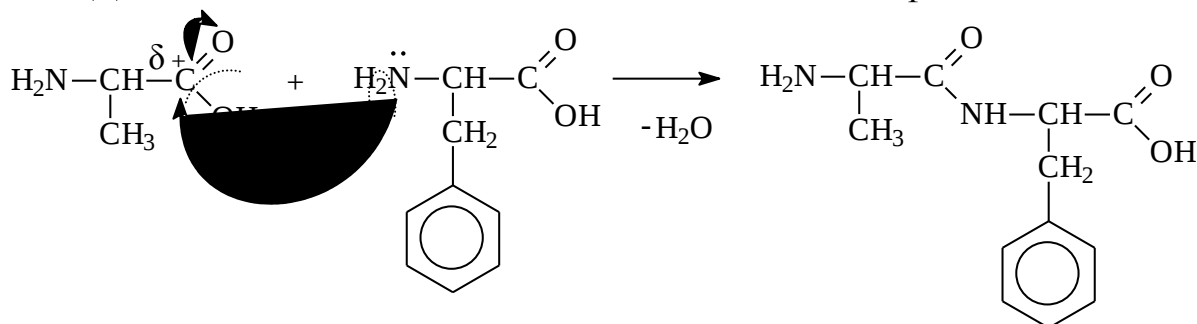
И первая, и вторая аминокислоты при рН 6,5 будут находиться в анионной форме (рН > рI), но первая аминокислота будет в большей степени ионизирована, чем вторая (сравним Δ рН, соответственно, $6,5 - 4,8 = 1,7$ и $6,5 - 5,5 = 1,0$) и потому первая аминокислота будет обладать большей

электрофоретической подвижностью. Обе аминокислоты будут при электрофорезе двигаться к аноду.

Задача 7.3.

Решение:

Дипептид Ала-Фен состоит из остатков аланина и фенилаланина.



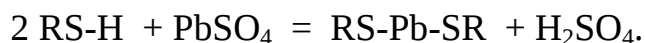
Задача 7.4.

Решение:

Число кислотных групп в белке определяет изоэлектрическую точку. Чем больше кислотных групп, тем ниже значение рI. Следовательно, пепсин (рI 2,75) содержит большее количество карбоксильных групп, чем казеин (рI 4,6). Поэтому пепсин будет более эффективно комплексовать ионы стронция, чем казеин.

Задача 7.5.

Решение:

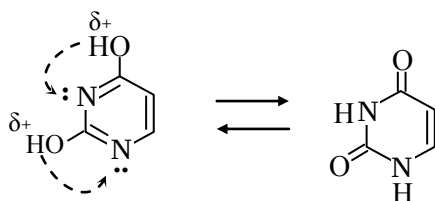


Эту же реакцию можно оформить как кислотно-основное взаимодействие по Льюису в соответствии с принципом ЖМКО: мягкая кислота взаимодействует с мягким основанием.

R-SH – мягкое основание, Pb^{2+} – мягкая кислота

Задача 7.6.

Решение:



Задача 3.7.

Решение:

В молекуле АМФ гидролизу будут подвергаться сложноэфирная и β -N-гликозидная связь. Для полного гидролиза одной молекулы АМФ потребуется 2 молекулы воды.

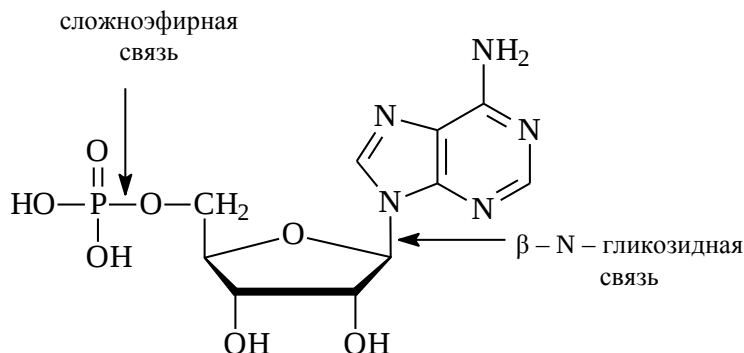
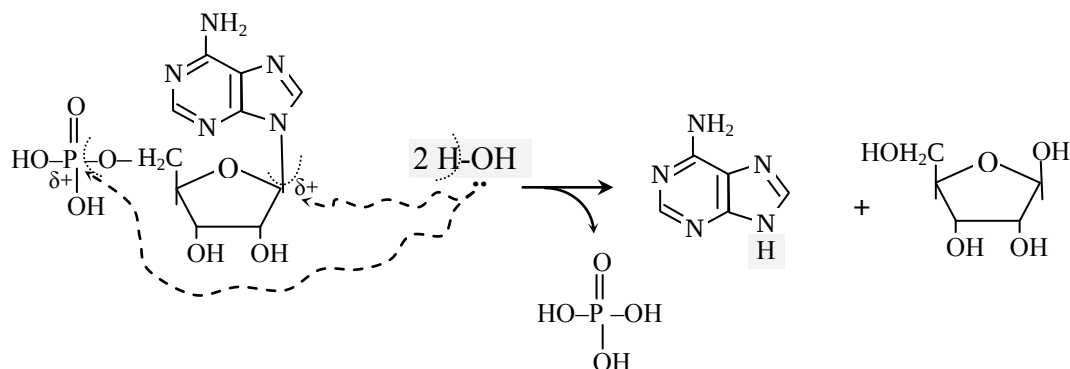


Схема гидролиза:

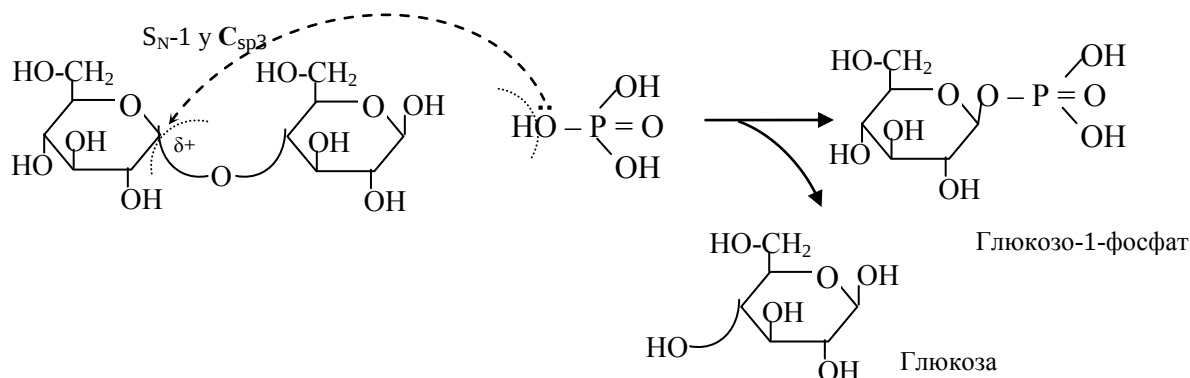


Задача 7.8.

Решение:

Фосфоролиз мальтозы – это её разрушение с помощью фосфорной кислоты. В отличие от гидролиза здесь получаются только одна молекула глюкозы, а не две; другая молекула глюкозы образуется в виде фосфорного эфира. Фосфорная кислота с помощью своих нуклеофильных центров (атомов кислорода) атакует электрофильные центры мальтозы в области гликозидной связи. Реакция протекает по типу S_N-1 у sp^3 -гибридизованного атома углерода. Уходящей группой является молекула глюкозы.

Схема фосфоролиза:



Фосфоролитическое расщепление, в отличие от гидролитического, дает фосфорный эфир глюкозы.

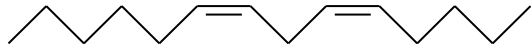
Раздел 8. «Липиды»

Задача 8.1.

Решение:

Компоненты линетола: $C_{15}H_{31-2n}-C(=O)OC_2H_5$ и $C_{17}H_{35-2n}-C(=O)OC_2H_5$,

где n – число двойных связей.

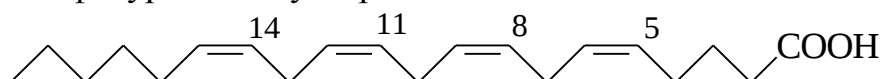
Конформация углеводородных радикалов: 

Задача 8.2.

Решение:

Арахидоновая кислота к сопряженным системам не относится.

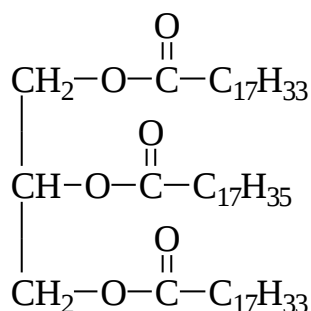
Конфигурация её углеродной цепи:



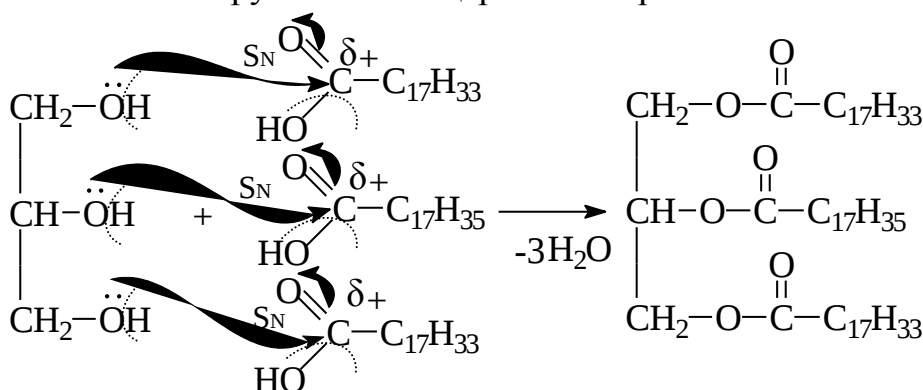
Задача 8.3.

Решение:

Формула 1,3 – диолеил-2-стеароилглицерина:



Синтезируется из глицерина и жирных кислот:



Он относится к жидким жирам, так как в его составе преобладают ненасыщенные жирные кислоты, и йодное число у масел выше 70 (у твердых жиров ниже 70).

Задача 8.4.

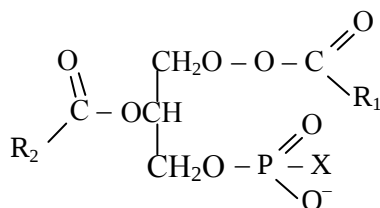
Решение:

Ионизирующее излучение инициирует процесс образования свободных радикалов, которые приводят к перекисному окислению липидов. В частности, в молекуле фосфатидилэтаноламина происходит разрушение длинноцепочечной непредельной жирной кислоты по соседству с двойной связью. Образуются короткоцепочечные альдегиды и карбоновые кислоты.

Задача 8.5.

Решение:

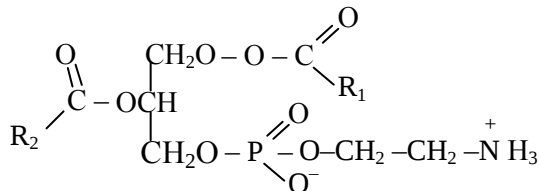
Фосфатидилхолин (лецитин) относится к фосфолипидам. Их общая формула:



В молекуле лецитина в качестве спиртового компонента X находится

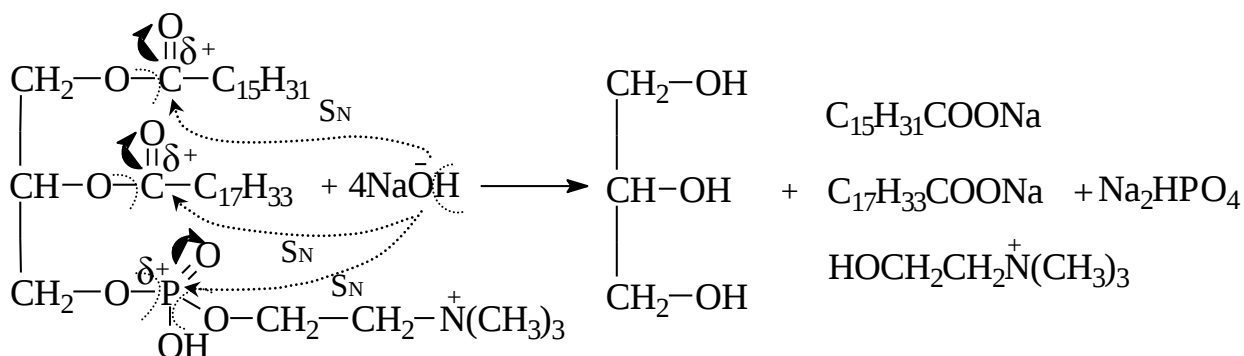
ХОЛИН $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$

Следовательно, строение лецитина, включающего пальмитиновую и линолеую кислоты в качестве ацильных компонентов, отражается формулой:



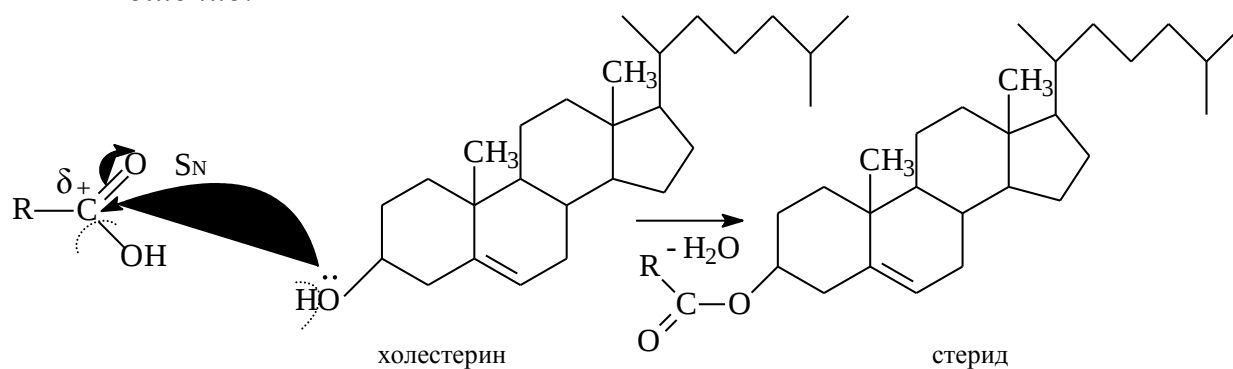
Фосфатидилэтаноламин

Схема щелочного гидролиза:



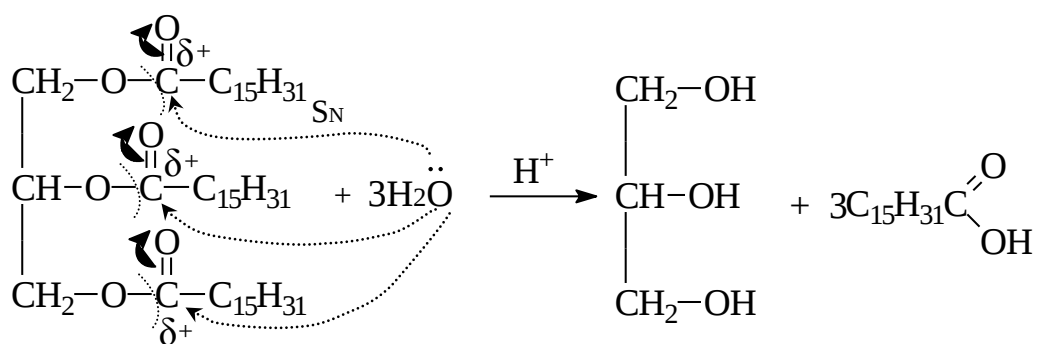
Задача 8.6.

Решение:



Задача 8.7.

Решение:



Типография КрасГМУ
Подписано в печать 30.12.11. Заказ № 2193
Тираж 150 экз.
660022, г.Красноярск, ул.П.Железняка, 1