

Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Красноярский государственный медицинский университет имени профессора В.Ф. Войно-Ясенецкого» Министерства здравоохранения Российской Федерации
ГБОУ ВПО КрасГМУ им. проф. В.Ф. Войно-Ясенецкого Минздрава России

Кафедра биологической химии с курсами медицинской, фармацевтической и токсикологической химии

ХИМИЯ

СБОРНИК МЕТОДИЧЕСКИХ УКАЗАНИЙ ДЛЯ ОБУЧАЮЩИХСЯ К ВНЕАУДИТОРНОЙ (САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ) РАБОТЕ

для специальности 060103 – Педиатрия (очная форма обучения)

Красноярск
2013

УДК 54 (07)
ББК 24
Х 46

Химия : сб. метод. указаний для обучающихся к внеаудитор. (самостоят.) работе для специальности 060103 – Педиатрия (очная форма обучения) / сост. Р.Я. Оловянникова, Т.А. Руковец, И.С. Крюковская. – Красноярск : тип. КрасГМУ, 2013. - 166 с.

Составители: к.б.н., доцент Оловянникова Р.Я.
старший преподаватель Руковец Т.А.
старший преподаватель Крюковская И.С.

Сборник методических указаний предназначен для внеаудиторной работы студентов. Составлен в соответствии с ФГОС ВПО 2011 по специальности 060103 – Педиатрия (очная форма обучения), рабочей программой дисциплины (2012) и СТО СМК 4.2.01-11. Выпуск 3.

Рекомендован к изданию по решению ЦКМС (Протокол №____ от
«___» _____ 201__)

КрасГМУ
2013

Оглавление

Занятие №1. Введение в титриметрический анализ.....	4
Занятие №2. Метод нейтрализации.....	11
Занятие №3. Буферная система как сопряженная протолитическая пара	20
Занятие №4. Перманганатометрия и иодометрия.....	29
Занятие №5. Протолитическое и редокс равновесие в растворах. Методы титриметрического анализа (коллоквиум).....	38
Занятие №6. Актуальные вопросы химии (интерактивная форма).....	43
Занятие №7. Классификация и номенклатура органических соединений. Электронное строение атомов и химических связей.....	47
Занятие №8. Взаимное влияние атомов в молекулах.....	54
Занятие №9. Реакционная способность алкенов и аренов.....	61
Занятие №10. Кислоты и основания Бренстеда.....	70
Занятие №11. Реакционная способность соединений с одновалентной функцией (галогенопроизводных, спиртов). Контрольная работа по вопросам тем занятий №7-10	77
Занятие №12. Реакционная способность альдегидов и кетонов	95
Занятие №13. Реакционная способность карбоновых кислот и их функциональных производных (сложных эфиров, тиоэфиров, амидов, галогенангидридов, ангидридов и солей)	101
Занятие №14. Биологически активные высокомолекулярные вещества (строение, свойства, участие в построении живых систем). Пептиды и белки, углеводы (обзорное занятие)	108
Занятие №15. Биологически активные высокомолекулярные вещества (строение, свойства, участие в построении живых систем - продолжение). Нуклеиновые кислоты. Липиды (обзорное занятие)	120
Занятие №16. Реакционная способность альдегидов и кетонов, карбоновых кислот и их функциональных производных. Биологически активные высокомолекулярные соединения (пептиды, белки, углеводы, нуклеиновые кислоты, липиды) (коллоквиум)	130
Занятие №17. Химия биогенных элементов s-, p- и d-блоков. Избранные вопросы органической химии (интерактивная форма).....	136
Занятие №18. Строение и свойства моно-, гомо- и гетерополифункциональных органических соединений. Биологически активные высокомолекулярные вещества (строение, свойства, участие в функционировании живых систем (зачет)	139

1. Занятие №1

Тема «Введение в титриметрический анализ».

2. Формы работы:

- Подготовка к практическому занятию.
- Подготовка материалов по НИРС

3. Перечень вопросов для самоподготовки по теме практического занятия.

- Дать понятия: моль, эквивалент, фактор эквивалентности, молярная масса вещества, молярная масса эквивалента вещества.
- Как определяется фактор эквивалентности веществ в кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакциях?
- В каких единицах измеряется масса вещества, количество вещества, количество эквивалентов вещества?
- Способы выражения концентрации веществ в растворах (дать определение каждому виду концентрации, писать математические формулы, указывать единицы измерения).
- Как переходить из одних концентраций в другие?
- Как готовят растворы заданной концентрации?
- Дать определение показателям pH, pOH, ионному произведению воды (K_w).
- Как взаимосвязаны показатели pH и pOH?
- Рассчитать pH растворов кислот, оснований, солей
- Что такое титриметрический анализ? Методы титриметрического анализа и его значение для медицины.
- На каком законе основаны расчеты в титриметрическом анализе (дать формулировку закона и вывести следствия для его практического использования)?

4. Самоконтроль по тестовым заданиям данной темы

4.1. МОЛЯРНОСТЬ РАСТВОРА, СОДЕРЖАЩЕГО В 0,75 л 4,47 г HCl РАВНА

- 1) 0,5
- 2) 0,01
- 3) 0,16
- 4) 0,02

Правильный ответ: 3

4.2. ЕСЛИ СЛОЖНЫЙ ТИТР ПО ОПРЕДЕЛЯЕМОМУ ВЕЩЕСТВУ $T_{NaOH/HCl} = 0,005630$ г/мл, ТО T_{NaOH/H_2SO_4} РАВЕН

- 1) 0,005707
- 2) 0,004915
- 3) 0,006317
- 4) 0,007558

Правильный ответ: 4

4.3. ОБЪЕМ ВОДЫ, КОТОРЫЙ НАДО ДОБАВИТЬ К 1,2 л 0,24М РАСТВОРА HCl ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ 0,2М HCl, РАВЕН

- 1) 240 мл
- 2) 100 мл
- 3) 150 мл
- 4) 200 мл

Правильный ответ: 1

4.4. ЗНАЧЕНИЕ pH 0,1М РАСТВОРА HCOOH ($K_a \text{HCOOH} = 1,8 \cdot 10^{-4}$) РАВНО

- 1) 1,55
- 2) 1,38
- 3) 2,37
- 4) 2,88

Правильный ответ: 3

4.5. ЗНАЧЕНИЕ pH 0,1М РАСТВОРА NH_4Cl ($K_b \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 1,74 \cdot 10^{-5}$) РАВНО

- 1) 4,75
- 2) 5,64
- 3) 8,88
- 4) 5,12

Правильный ответ: 4

4.6. ЗНАЧЕНИЕ pH РАСТВОРОВ СЛАБЫХ КИСЛОТ МОЖНО РАССЧИТАТЬ ПО ФОРМУЛЕ

- 1) $\text{pH} = \text{p}C_3$
- 2) $\text{pH} = \frac{\text{p}K_a + \text{p}C_m}{2}$
- 3) $\text{pH} = 7 + \frac{\text{p}K_a - \text{p}C_m(\text{соли})}{2}$
- 4) $\text{pH} = 7 - \frac{\text{p}K_b - \text{p}C_m(\text{соли})}{2}$

Правильный ответ: 2

4.7. ЗНАЧЕНИЕ pH РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ МОЖНО РАССЧИТАТЬ ПО ФОРМУЛЕ

- 1) $\text{pH} = \text{p}C_3$
- 2) $\text{pH} = \frac{\text{p}K_a + \text{p}C_m}{2}$
- 3) $\text{pH} = 7 + \frac{\text{p}K_a - \text{p}C_m(\text{соли})}{2}$
- 4) $\text{pH} = 7 - \frac{\text{p}K_b - \text{p}C_m(\text{соли})}{2}$

Правильный ответ: 1

4.8. ЗНАЧЕНИЕ pH РАСТВОРОВ СОЛЕЙ, ПОДВЕРГАЮЩИХСЯ ГИДРОЛИЗУ ПО АНИОНУ, МОЖНО РАССЧИТАТЬ ПО ФОРМУЛЕ

- 1) $\text{pH} = \text{p}C_3$

- 2) $pH = \frac{pK_a + pC_M}{2}$
- 3) $pH = 7 + \frac{pK_a - pC_{M(соли)}}{2}$
- 4) $pH = 7 + \frac{pK_b - pK_M}{2}$
- 5) $pH = 7 - \frac{pK_b - pC_{M(соли)}}{2}$

Правильный ответ: 3

4.9. ЗНАЧЕНИЕ pH РАСТВОРОВ СОЛЕЙ, ПОДВЕРГАЮЩИХСЯ ГИДРОЛИЗУ ПО КАТИОНУ, МОЖНО РАССЧИТАТЬ ПО ФОРМУЛЕ

- 1) $pH = pC_3$
- 2) $pH = \frac{pK_a + pC_M}{2}$
- 3) $pH = 7 + \frac{pK_a - pC_{M(соли)}}{2}$
- 4) $pH = 7 - \frac{pK_a - pC_M}{2}$
- 5) $pH = 7 - \frac{pK_b - pC_{M(соли)}}{2}$

Правильный ответ: 5

4.10. ЗНАЧЕНИЕ pH РАСТВОРОВ СОЛЕЙ, ПОДВЕРГАЮЩИХСЯ ГИДРОЛИЗУ ПО АНИОНУ И КАТИОНУ, МОЖНО РАССЧИТАТЬ ПО ФОРМУЛЕ

- 1) $pH = pC_3$
- 2) $pH = \frac{pK_a + pC_M}{2}$
- 3) $pH = 7 + \frac{pK_a - pC_{M(соли)}}{2}$
- 4) $pH = 7 - \frac{pK_b - pC_{M(соли)}}{2}$
- 5) $pH = 7 + \frac{pK_a - pK_b}{2}$

Правильный ответ: 5

4.11. ЗНАЧЕНИЕ pH РАСТВОРОВ СЛАБЫХ КИСЛОТ МОЖНО РАССЧИТАТЬ ПО ФОРМУЛЕ

- 1) $pH = p\alpha + pC_M$
- 2) $pH = 7 + \frac{pK_a - pC_{M(соли)}}{2}$
- 3) $pH = 7 - \frac{pK_b - pC_{M(соли)}}{2}$
- 4) $pH = \frac{pK_a - pC_M}{2}$
- 5) $pH = 14 - pC_3$

Правильный ответ: 1

4.12. ЗНАЧЕНИЕ pH РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ОСНОВАНИЙ МОЖНО РАССЧИТАТЬ ПО ФОРМУЛЕ

- 1) $pH = pC_3$
- 2) $pH = 14 - pC_3$

- 3) $pH = 14 - \frac{pK_b + pC_M}{2}$
 4) $pH = 7 - \frac{pK_b - pC_M(\text{соли})}{2}$
 5) $pH = p\alpha + pC_M$

Правильный ответ: 2

4.13. ЗНАЧЕНИЕ pH РАСТВОРОВ СЛАБЫХ ОСНОВАНИЙ МОЖНО РАССЧИТАТЬ ПО ФОРМУЛЕ

- 1) $pH = 14 - pC_3$
 2) $pH = 14 - \frac{pK_b + pC_M}{2}$
 3) $pH = 14 - \frac{pK_b - pC_M}{2}$
 4) $pH = 7 - \frac{pK_b - pC_M(\text{соли})}{2}$
 5) $pH = p\alpha + pC_M$

Правильный ответ: 2

4.14. ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ В КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ЖЕЛЧИ РАВНО

- 1) 10^{-14}
 2) 14
 3) 1
 4) 10^{-1}

Правильный ответ: 1

5. Самоконтроль по ситуационным задачам.

5.1. СКОЛЬКО ВОДЫ НАДО ПРИЛИТЬ К 200 мл 1% РАСТВОРА NaOH, ЧТОБЫ ПОЛУЧИТЬ 0,05% РАСТВОР.

Краткое изложение задачи:

$\Delta V(H_2O) - ?$
$V^0(NaOH) = 200 \text{ мл}$
$C_3^0(NaOH) = 1 \text{ моль/л}$
$C_3(NaOH) = 0,05 \text{ моль/л}$

Решение:

$$\Delta V(H_2O) = V(NaOH) - V^0(NaOH) = 4000 - 200 = 3800 \text{ мл} = 3,8 \text{ л}$$

$$V(NaOH) = \frac{C_3^0 \cdot V^0}{C_3} = \frac{1 \cdot 200 \text{ мл}}{0,05} = 4000 \text{ мл}$$

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

Ответ: надо прилить 3,8 л воды

5.2. СКОЛЬКО мл 70% РАСТВОРА H_2SO_4 ($\rho = 1,622 \text{ г/мл}$) НАДО ВЗЯТЬ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ 25 мл 2М РАСТВОРА ЕЁ.

Краткое изложение задачи:

$$\begin{array}{l} V^0(\text{H}_2\text{SO}_4) - ? \\ C_{\%}^0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 70 \% \\ \rho_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 = 1,622 \text{ г/мл} \\ V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 25 \text{ мл} \\ C_{\text{M}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ моль/л} \\ M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль} \end{array}$$

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:

$$\begin{aligned} V^0(\text{H}_2\text{SO}_4) &= \frac{C_{\text{M}} \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{C_{\text{M}}^0(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \\ &= \frac{C_{\text{M}} \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{C_{\%}^0(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 10\rho} = \frac{2 \cdot 25 \cdot 98}{70 \cdot 10 \cdot 1,622} = 4,3 \text{ мл} \end{aligned}$$

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

5.3. ТИТР РАСТВОРА H_2SO_4 РАВЕН 0,004933 г/мл. ВЫЧИСЛИТЬ $C_{\%}$ и C_{M} H_2SO_4 .

Краткое изложение задачи:

$$\begin{array}{l} T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,004933 \text{ г/мл} \\ C_{\%}(\text{H}_2\text{SO}_4) - ? \\ C_{\text{M}}(\text{H}_2\text{SO}_4) - ? \\ M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль} \end{array}$$

Решение:

$$\begin{aligned} C_{\text{M}}(\text{H}_2\text{SO}_4) &= \frac{T(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 1000}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \\ &= \frac{0,004933 \cdot 1000}{98} = 0,05 \text{ моль/л} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_{\%}(\text{H}_2\text{SO}_4) &= C_{\text{M}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot Z = \\ &= 0,05 \cdot 2 = 0,1 \text{ моль/л} \end{aligned}$$

Ответ: $C_{\%}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$; $C_{\text{M}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ моль/л}$

5.4. ВЫЧИСЛИТЬ ТИТР РАСТВОРА HCl ПО ОПРЕДЕЛЯЕМОМУ ВЕЩЕСТВУ CaO ДЛЯ 0,1143М РАСТВОРА HCl .

Краткое изложение задачи:

$$T_{\text{HCl}/\text{CaO}} - ?$$

$$C_{\text{M}}(\text{HCl}) = 0,1143 \text{ моль/л}$$

$$M\left(\frac{1}{2}\text{CaO}\right) = \frac{M(\text{CaO})}{2} = \frac{56}{2} = 28 \text{ г/моль}$$

Решение:

$$\begin{aligned} T_{\text{HCl}/\text{CaO}} &= \frac{C_{\%}(\text{HCl}) \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{CaO}\right)}{1000} = \\ &= \frac{C_{\text{M}}(\text{HCl}) \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{CaO}\right)}{1000} = \\ &= \frac{0,1143 \cdot 28}{1000} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл} \end{aligned}$$

Ответ: титр раствора HCl по CaO равен $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл}$

5.5. ВЫЧИСЛИТЬ pH 0,05% РАСТВОРА H₂SO₄.

Краткое изложение задачи:

$\text{pH}(\text{H}_2\text{SO}_4) - ?$
$C_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ моль/л}$

Решение:

$$\begin{aligned}\text{pH}(\text{H}_2\text{SO}_4) &= \text{p}C_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = \\ &= -\lg 5 \cdot 10^{-2} = -\bar{2},7 = 1,3\end{aligned}$$

Ответ: $\text{pH}_{0,05\% \text{ серной кислоты}} = 1,3$

5.6. РАССЧИТАТЬ МАССУ NaOH, СОДЕРЖАЩУЮСЯ В 1 л РАСТВОРА, ЕСЛИ ЕГО pH 12.

Краткое изложение задачи:

$m(\text{NaOH}) - ?$
$V(\text{NaOH}) = 1 \text{ л}$
$\text{pH}(\text{NaOH}) = 12$
$M(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль}$

Решение:

$$\begin{aligned}m(\text{NaOH}) &= M(\text{NaOH}) \cdot C_m(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{л}} = \\ &= 40 \cdot 10^{-2} \cdot 1 = 0,4 \text{ г} \\ C_m(\text{NaOH}) &= C_m(\text{OH}^-) = \text{alg} - \text{pOH} = \\ &= \text{alg} - (14 - \text{pH}) = \text{alg} - (14 - 12) = \text{alg} - ; \\ &\text{моль/л}\end{aligned}$$

Ответ: $m(\text{NaOH}) = 0,4 \text{ г}$ в 1 л раствора

6. Перечень практических умений по изучаемой теме.

6.1. Рассчитывать концентрацию растворов, их объемы, массу или количество растворенного вещества – любые параметры, необходимые для приготовления растворов.

6.2. Рассчитывать pH и pOH растворов сильных и слабых кислот, сильных и слабых оснований, различных типов солей.

6.3. Определять эквивалент, фактор эквивалентности веществ в кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакциях.

6.4. Оценивать сравнительную силу растворов кислот (оснований) по $\text{p}K_a$ и $\text{p}K_b$.

7. Рекомендации по выполнению НИР

Составить сводные таблицы:

- Классификация методов титриметрического анализа.
- Способы выражения концентрации растворов.
- Применение титриметрического анализа в медицине.

8. Рекомендованная литература по теме занятия

- *обязательная*

Слесарев В.И. Химия : Основы химии живого : учеб. для вузов. / В.И. Слесарев. – 3-е изд., испр. – СПб : Химиздат, 2007. – 784с.

- *дополнительная*

Васильев В.П. Аналитическая химия : учебник: в 2 т. – М.: Дрофа, 2007.

Жебентяев А.И. Аналитическая химия. Химические методы анализа : учеб. пособие / А.И. Жебентяев, А.К. Жерносек, И.Е. Талуть. – М. : ООО Новое знание, 2010. – 541 с.

Лабораторный практикум по неорганической химии / под ред. Е.Ф. Вайс. – Красноярск : «ЛИТЕРА-принт», 2007. – 136 с.

Кухарская Л.К. Общая химия : тесты и ситуационные задачи : учеб. пособие для студентов / Л.К. Кухарская, Н.Н. Попова. – Красноярск : тип. КрасГМУ, 2009. – 156 с.

- электронные ресурсы

Электронная библиотека по дисциплине химия : общая и неорганическая [электронный курс] / гл. ред. М.А. Пальцев. - М. : Русский врач, 2004. - (CD-ROM)

Химия [Электронный курс] : сб. ситуационных задач с эталонами ответов для студентов 1 курса, обучающихся по спец. 060101 - Лечебное дело, 060103 – Педиатрия / сост. Р. Я. Оловянникова, Т.А. Лященко ; Красноярский медицинский университет. – Красноярск : КрасГМУ, 2011. - 49с.

Химия [Электронный курс] : сб. тестовых заданий с эталонами ответов для студентов 1 курса, обучающихся по спец. 060101 - Лечебное дело, 060103 – Педиатрия / сост. Р. Я. Оловянникова, Т.А. Лященко ; Красноярский медицинский университет. – Красноярск : КрасГМУ, 2012. - 101 с.

1. Занятие №2

Тема «Метод нейтрализации».

2. Формы работы:

- Подготовка к практическому занятию.
- Подготовка материалов по НИРС

3. Перечень вопросов для самоподготовки по теме практического занятия:

3.1. Способы выражения концентрации веществ в растворах, способы приготовления растворов заданной концентрации.

3.2. Теоретические основы метода нейтрализации. Реакция, лежащая в основе метода в общем виде. Примеры реакций кислотно-основного взаимодействия, лежащие в основе метода нейтрализации в каждом конкретном случае.

3.3. Какие вещества и их параметры можно определять этим методом. Ацидиметрия и алкалиметрия. Рабочие реактивы, стандартные растворы, титранты и требования к ним.

3.4. Формы титрования в методе нейтрализации. Суть прямого и обратного титрования.

3.5. Что такое точка эквивалентности и как её устанавливать в методе нейтрализации.

3.6. Кислотно-основные индикаторы и их характеристики (pT, зона перехода цвета). Принцип действия кислотно-основного индикатора.

3.7. Условие выбора индикатора в методе нейтрализации.

3.8. Какой индикатор следует применить при титровании: а) слабых оснований сильными кислотами; б) слабых кислот сильными основаниями?

3.9. Применение закона эквивалентов для расчетов различных видов концентраций растворенных веществ, их количеств или масс, объёмов растворов участников реакции в методе нейтрализации.

3.10. В каких областях медицины и в каких лабораториях может быть использован метод нейтрализации.

3.11. Применение метода нейтрализации для определения кислотности желудочного сока. Составляющие кислотности желудочного сока (общая, свободная, связанная кислотность) и их определение. Единицы измерения кислотности и формула для расчетов.

3.12. Обоснование выбора индикатора для определения свободной и общей кислотности.

4. Самоконтроль по тестовым заданиям данной темы

4.1. РАБОЧИЕ РАСТВОРЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В МЕТОДЕ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ В КАЧЕСТВЕ ТИТРАНТА

- 1) KMnO_4
- 2) слабые основания $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 3) слабые кислоты CH_3COOH , H_2CO_3

4) сильные основания NaOH, КОН

Правильный ответ: 4

4.2. ДЛЯ УСТАНОВКИ ТИТРА КИСЛОТ ПРИМЕНЯЕТСЯ

1) Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

2) КОН

3) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

4) HCl

Правильный ответ: 1

4.3. ДЛЯ УСТАНОВКИ ТИТРА ЩЕЛОЧЕЙ ПРИМЕНЯЕТСЯ

1) Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

2) КОН

3) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

4) HCl

Правильный ответ: 3

4.4. ТИТРУЮТ КОН СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ. ЗНАЧЕНИЕ pH В ТОЧКЕ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ И, СООТВЕТСТВЕННО, ПРИМЕНЯЕМЫЙ ИНДИКАТОР БУДУТ

1) 7 – лакмус, бромтимоловый синий

2) 7 – тимоловый синий

3) <7 – лакмус, метиловый красный, метилоранж

4) >7 – тимолфталейн, фенолфталейн

Правильный ответ: 1

4.5. ТИТРУЮТ ВОДНЫЙ РАСТВОР АММИАКА СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ. ЗНАЧЕНИЕ pH В ТОЧКЕ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ И, СООТВЕТСТВЕННО, ПРИМЕНЯЕМЫЙ ИНДИКАТОР БУДУТ

1) >7 – тимолфталейн, фенолфталейн

2) 7 – тимолфталейн, фенолфталейн

3) <7 – метилоранж, метиловый красный

4) >7 – метилоранж, метиловый красный

Правильный ответ: 3

4.6. ТИТРУЮТ БОРНУЮ КИСЛОТУ H_3BO_3 РАСТВОРОМ КОН. ЗНАЧЕНИЕ pH В ТОЧКЕ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ И, СООТВЕТСТВЕННО, ПРИМЕНЯЕМЫЙ ИНДИКАТОР БУДУТ

1) 7 – лакмус, феноловый красный

2) >7 – тимолфталейн, фенолфталейн

3) >7 – метилоранж, метиловый красный

4) <7 – метилоранж, метиловый красный

Правильный ответ: 2

4.7. ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЗОТИСТОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ МОЖНО ИСПОЛЬЗОВАТЬ РАБОЧИЙ РЕАКТИВ

1) щавелевую кислоту

- 2) гидроксид натрия
- 3) водный аммиак
- 4) серную кислоту

Правильный ответ: 2

4.8. НА ТИТРОВАНИЕ 2 МЛ РАСТВОРА АЗОТИСТОЙ КИСЛОТЫ ПОШЛО 4 МЛ РАСТВОРА ТИТРАНТА С ЭКВИВАЛЕНТНОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ 0,03 МОЛЬ/Л. ЭКВИВАЛЕНТНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ АЗОТИСТОЙ КИСЛОТЫ И ЕЁ ТИТР ПРИ ЭТОМ ОКАЗАЛИСЬ РАВНЫМИ

- 1) 0,06 моль/л; $2,82 \cdot 10^{-3}$ г/мл
- 2) 0,06 г/мл; $2,82 \cdot 10^{-3}$ моль/л
- 3) 0,15 моль/л; $1,41 \cdot 10^{-3}$ г/мл
- 4) 0,06 моль/л; $2,82 \cdot 10^{-3}$ г/л

Правильный ответ: 1

4.9. 25 МЛ ОБРАЗЦА БЫТОВОГО МОЮЩЕГО РАСТВОРА АММИАКА РАЗБАВИЛИ ВОДОЙ ТОЧНО ДО 250 МЛ В МЕРНОЙ КОЛБЕ. НА ТИТРОВАНИЕ 5 МЛ РАЗБАВЛЕННОГО РАСТВОРА ПОТРЕБОВАЛОСЬ 4 МЛ 0,025М РАСТВОРА НСІ. ПОЛАГАЯ, ЧТО ЩЕЛОЧНОСТЬ ОБРАЗЦА ОПРЕДЕЛЯЕТСЯ ТОЛЬКО АММИАКОМ, РАССЧИТАЛИ МАССУ АММИАКА НА 1 Л РАСТВОРА И ПОЛУЧИЛИ ЗНАЧЕНИЕ

- 1) $85 \cdot 10^{-3}$ г/л
- 2) 1,7 г/л
- 3) 3,4 г/л
- 4) $3,4 \cdot 10^{-3}$ г/л

Правильный ответ: 3

4.10. В РЕАКЦИИ $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ ДИГИДРОФОСФАТ ВЕДЁТ СЕБЯ КАК

- 1) кислота
- 2) основание
- 3) окислитель
- 4) восстановитель

Правильный ответ: 1

4.11. ИНДИКАТОРЫ В МЕТОДЕ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ – ЭТО

- 1) комплексообразователи
- 2) слабые органические кислоты или основания
- 3) сами рабочие растворы в роли индукторов
- 4) эриохром черный

Правильный ответ: 2

4.12. ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОЧКИ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ В МЕТОДЕ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ИСПОЛЬЗУЮТ

- 1) крахмал
- 2) реакции с образованием осадка

- 3) растворы, меняющие свою окраску в точке эквивалентности
- 4) кислотно-основные индикаторы

Правильный ответ: 4

4.13. ДЛЯ ВЫБОРА ИНДИКАТОРА В МЕТОДЕ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ НЕОБХОДИМО ЗНАТЬ

- 1) концентрацию индикатора и его рТ
- 2) концентрацию титранта и рН среды
- 3) рН среды в точке эквивалентности
- 4) ПР осадка и рН среды

Правильный ответ: 3

4.14. ИНДИКАТОРОМ ДЛЯ УТОЧНЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ NaOH ПО ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЕ ЯВЛЯЕТСЯ

- 1) трилон Б
- 2) эриохром
- 3) лакмус
- 4) фенолфталеин

Правильный ответ: 4

4.15. АКТИВНАЯ КИСЛОТНОСТЬ В 0,1 М РАСТВОРЕ HCl (В ЕДИНИЦАХ pH) РАВНА

- 1) 1
- 2) 0,1
- 3) 0
- 4) 7

Правильный ответ: 1

4.16. ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СВОБОДНОЙ (АКТИВНОЙ) КИСЛОТНОСТИ ЖЕЛУДОЧНОГО СОКА МЕТОДОМ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ИСПОЛЬЗУЮТ ИНДИКАТОР

- 1) фенолфталеин
- 2) лакмус
- 3) метилоранж
- 4) фенолрот (феноловый красный)
- 5) метилрот

Правильный ответ: 3

4.17. ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СВЯЗАННОЙ КИСЛОТНОСТИ ЖЕЛУДОЧНОГО СОКА МЕТОДОМ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ИСПОЛЬЗУЮТ ИНДИКАТОР

- 1) фенолфталеин
- 2) лакмус
- 3) метилоранж
- 4) фенолрот (феноловый красный)
- 5) метилрот

Правильный ответ: 1

4.18. ПРИ ТИТРОВАНИИ ЖЕЛУДОЧНОГО СОКА РАБОЧИМ РАСТВОРОМ NaOH ПЕРВАЯ ТОЧКА ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ СООТВЕТСТВУЕТ ЗНАЧЕНИЮ pH

- 1) 2,0
- 2) 3,4
- 3) 7,0
- 4) 8,6

Правильный ответ: 2

4.19. ПРИ ТИТРОВАНИИ ЖЕЛУДОЧНОГО СОКА РАБОЧИМ РАСТВОРОМ NaOH ДО ПЕРВОЙ ТОЧКИ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ ОТТИТРОВЫВАЕТСЯ

- 1) общая кислотность
- 2) свободная кислотность (фактически HCl)
- 3) связанная кислотность
- 4) молочная кислота

Правильный ответ: 2

4.20. ПРИ ТИТРОВАНИИ ЖЕЛУДОЧНОГО СОКА РАБОЧИМ РАСТВОРОМ NaOH ВТОРАЯ ТОЧКА ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ СООТВЕТСТВУЕТ ЗНАЧЕНИЮ pH

- 1) 2,0
- 2) 3,4
- 3) 7,0
- 4) 8,6

Правильный ответ: 4

4.21. ПРИ ТИТРОВАНИИ ЖЕЛУДОЧНОГО СОКА РАБОЧИМ РАСТВОРОМ NaOH ОТ ПЕРВОЙ ДО ВТОРОЙ ТОЧКИ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ ОТТИТРОВЫВАЕТСЯ

- 1) общая кислотность
- 2) свободная кислотность (фактически HCl)
- 3) связанная кислотность
- 4) только уксусная кислота

Правильный ответ: 3

4.22. ЕСЛИ ТИТРОВАТЬ ЖЕЛУДОЧНЫЙ СОК РАБОЧИМ РАСТВОРОМ NaOH В ПРИСУТСТВИИ ТОЛЬКО ОДНОГО ИНДИКАТОРА – ФЕНОЛФТАЛЕИНА, ТО МОЖНО ОПРЕДЕЛИТЬ

- 1) общую кислотность
- 2) связанную кислотность
- 3) только соляную кислоту
- 4) только уксусную кислоту

Правильный ответ: 1

4.23. ЕСЛИ ТИТРОВАТЬ ЖЕЛУДОЧНЫЙ СОК РАБОЧИМ РАСТВОРОМ NaOH В ПРИСУТСТВИИ ТОЛЬКО ОДНОГО ИНДИКАТОРА – МЕТИЛОРАНЖА, ТО МОЖНО ОПРЕДЕЛИТЬ

- 1) общую кислотность
- 2) связанную кислотность
- 3) только соляную кислоту
- 4) только уксусную кислоту

Правильный ответ: 3

4.24. У ВЗРОСЛОГО ЗДОРОВОГО ЧЕЛОВЕКА СВОБОДНАЯ КИСЛОТНОСТЬ ЖЕЛУДОЧНОГО СОКА СОСТАВЛЯЕТ (В т.е.)

- 1) 40 – 60
- 2) 20 – 40
- 3) 10 – 28
- 4) 1

Правильный ответ: 2

4.25. У ЗДОРОВЫХ ДЕТЕЙ СВОБОДНАЯ КИСЛОТНОСТЬ ЖЕЛУДОЧНОГО СОКА СОСТАВЛЯЕТ (В т.е.)

- 1) 40 – 60
- 2) 20 – 40
- 3) 10 – 28
- 4) 1

Правильный ответ: 3

4.26. У ВЗРОСЛОГО ЗДОРОВОГО ЧЕЛОВЕКА ОБЩАЯ КИСЛОТНОСТЬ ЖЕЛУДОЧНОГО СОКА СОСТАВЛЯЕТ (В т.е.)

- 1) 40 – 60
- 2) 20 – 45
- 3) 10 – 20
- 4) 1

Правильный ответ: 1

4.27. У ЗДОРОВЫХ ДЕТЕЙ ОБЩАЯ КИСЛОТНОСТЬ ЖЕЛУДОЧНОГО СОКА СОСТАВЛЯЕТ (В т.е.)

- 1) 40 – 60
- 2) 20 – 45
- 3) 10 – 28
- 4) 1

Правильный ответ: 2

4.28. НА ТИТРОВАНИЕ 5 мл ОТФИЛЬТРОВАННОГО ЖЕЛУДОЧНОГО СОКА В ПРИСУТСТВИИ ФЕНОЛФТАЛЕИНА ПОТРЕБОВАЛОСЬ 2,8 мл 0,095 э РАСТВОРА NaOH. ОБЩАЯ КИСЛОТНОСТЬ ЖЕЛУДОЧНОГО СОКА РАВНА (в т.е.)

- 1) 5,32
- 2) 53,2

- 3) 1,33
4) 169,6

Правильный ответ: 2

4.29. НА ТИТРОВАНИЕ 10 мл ЖЕЛУДОЧНОГО СОКА С МЕТИЛОВЫМ ЖЕЛТЫМ (ДИМЕТИЛАМИНОАЗОБЕНЗОЛОМ) ИЗРАСХОДОВАНО 3,1 мл 0,098 э РАСТВОРА NaOH, А С ФЕНОЛФТАЛЕИНОМ – 6,0 мл NaOH. СОДЕРЖАНИЕ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ И ОБЩАЯ КИСЛОТНОСТЬ СОСТАВИЛИ (в т.е.)

- 1) 30,4 и 58,8
2) 3,04 и 5,88
3) 30,4 и 28,4
4) 3,04 и 2,84

Правильный ответ: 1

5. Самоконтроль по ситуационным задачам.

5.1 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?

Краткое изложение задачи:

$V(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 15 \text{ мл}$
$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 13,4 \text{ мл}$
$C_M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,15 \text{ моль/л}$
$C_{\%}(\text{Na}_2\text{CO}_3) - ?$
$\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,62 \text{ г/мл}$
индикатор – ?
$M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right) = \frac{106}{2} = 53 \text{ г/моль}$

Решение:

$$\begin{aligned}
 C_{\%}(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= \\
 &= \frac{C_3(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right)}{10 \cdot \rho} = \\
 &= \frac{C_3(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_{\text{ж}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right)}{V_{\text{ж}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 10 \cdot \rho} = \\
 &= \frac{0,3 \cdot 13,4 \cdot 53}{15 \cdot 10 \cdot 1,15} = 1,24 \%
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 C_3(\text{H}_2\text{SO}_4) &= 2C_M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 0,15 \\
 &= 0,3 \text{ ммоль/л}
 \end{aligned}$$

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:

$$pH_{H_2CO_3} = \frac{pK_{a1}(H_2CO_3) + pC_M(H_2CO_3)}{2} = \frac{6,4 + 1,1}{2} = 3,8$$

$$pK_{a1}(H_2CO_3) = -\lg K_{a1} = -\lg 4 \cdot 10^{-7} = -\bar{7},6 = 6,4$$

$$\begin{aligned} pC_M(H_2CO_3) &= -\lg C_M(H_2CO_3) = -\lg \frac{C_3(H_2CO_3)}{2} = -\lg \frac{C_3(H_2SO_4)}{2 \cdot 2 \text{ учет разведен.}} = \\ &= -\lg \frac{C_M(H_2SO_4) \cdot Z}{4} = -\lg \frac{C_M(H_2SO_4) \cdot 2}{4} = -\lg \frac{0,15 \cdot 2}{4} = -\lg \frac{0,15}{2} = -\lg 7,5 \cdot 10^{-2} = \\ &= -\bar{2},88 = 1,12 \end{aligned}$$

Найденное значение $pH_{3,8}$ попадает в зону перехода цвета индикатора метилового оранжевого (см.табл.1).

Ответ: $C\%(Na_2CO_3) = 1,24\%$; индикатор – метиловый оранжевый.

5.2 На титрование 10 мл раствора аммиака затрачено 5 мл 0,1э раствора соляной кислоты (хлороводорода). Константа ионизации аммиака $K_b 1,77 \cdot 10^{-5}$. Вычислить эквивалентную концентрацию раствора аммиака. Выяснить, с каким индикатором проводилось титрование.

Краткое изложение задачи:

$$\begin{array}{l} V(NH_3 \cdot H_2O) = 10 \text{ мл} \\ V(HCl) = 5 \text{ мл} \\ C_3(HCl) = 0,1 \text{ моль/л} \\ K_b(NH_3 \cdot H_2O) = 1,77 \cdot 10^{-5} \\ C_3(NH_3 \cdot H_2O) = ? \\ \text{Индикатор} = ? \end{array}$$

Решение:

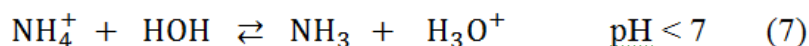
По закону эквивалентов:

$$C_3(NH_3 \cdot H_2O) = \frac{C_3 \cdot V(HCl)}{V(NH_3 \cdot H_2O)} = \frac{0,1 \cdot 5}{10} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

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_3 будет определяться гидролизом соли по катиону:



$$pH_{\text{соли } NH_4Cl} = 7 - \frac{pK_b(NH_3 \cdot NOH) - pC_M(NH_4Cl)}{2} = 7 - \frac{4,8 - 1,3}{2} = 5,25$$

$$pK_b(NH_3 \cdot NOH) = -\lg K_b = -\lg 1,77 \cdot 10^{-5} = -\bar{5},23 = 4,77$$

$$\begin{aligned} pC_M(NH_4Cl) &= -\lg C_M(NH_4Cl) = -\lg C_3(NH_4Cl) = -\lg \frac{C_3(HCl)}{2 \text{ учет разведен.}} = \\ &= -\lg \frac{0,1}{2} = -\lg 5 \cdot 10^{-2} = -\bar{2},7 = 1,3 \end{aligned}$$

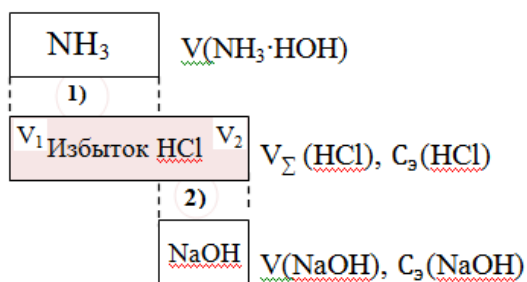
Таким, образом, найденное значение $pH_{5,2}$ попадает в зону перехода цвета индикатора метилового красного или бромкрезолового зеленого (см. табл.1).

Ответ: $C_3(NH_3 \cdot H_2O) = 0,05$ моль/л; индикатор с $pK_{Ind} 5,2$ – это метиловый красный или бромкрезоловый зеленый.

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

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:

$$C_3(NH_3 \cdot H_2O) = \frac{C_3(HCl) \cdot V_1(HCl)}{V(NH_3 \cdot H_2O)} = \text{:=}$$

$$V_1(HCl) = V_\Sigma - V_2(HCl) = \text{:=}$$

$$V_2(HCl) = \frac{C_3 \cdot V(NaOH)}{C_3(NaOH)},$$

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

5.4 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.

Краткое изложение задачи:

Решение:

$$\begin{array}{l} m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,063 \text{ г} \\ V(\text{NaOH}) = 2,5 \text{ мл} \\ C_3(\text{NaOH}) - ? \\ T(\text{NaOH}) - ? \end{array}$$

$$T(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{V_{\text{мл}}(\text{NaOH})} = \frac{0,04}{2,5} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ г/мл}$$

$$M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\right) = \frac{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{2} = \frac{126}{2} = 63 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

$$M\left(\frac{1}{2}\text{NaOH}\right) = M(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{NaOH}) = m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot \frac{M\left(\frac{1}{2}\text{NaOH}\right)}{M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\right)} = 0,063 \cdot \frac{40}{63} = 0,04 \text{ г}$$

$$C_3(\text{NaOH}) = \frac{T(\text{NaOH}) \cdot 1000}{M\left(\frac{1}{2}\text{NaOH}\right)} = \frac{1,6 \cdot 10^{-2} \cdot 10^3}{40} = 0,4 \text{ моль/л}$$

Ответ: $T(\text{NaOH}) = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ г/мл}$; $C_3(\text{NaOH}) = 0,4 \text{ моль/л}$

5.5. 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.

Краткое изложение задачи:

$$\begin{array}{l} \text{Свободная кислотность} - ? \\ \text{Общая кислотность} - ? \\ V(\text{ж.сока}) = 10 \text{ мл} \\ V_{\text{NaOH}}^{\text{м.ж.}} = 3,1 \text{ мл} \\ V_{\text{NaOH}}^{\text{ф-н}} = 6 \text{ мл} \\ C_3(\text{NaOH}) = 0,098 \text{ моль/л} \end{array}$$

Решение:

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

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

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

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

$$V_{\text{NaOH}}^{0,1\text{э}, 100(\text{м.ж.})} = 10C_3(\text{NaOH}) \cdot 100 \frac{V_{\text{NaOH}}^{\text{т(м.ж.)}}}{V(\text{ж.сока})} =$$

$$= 10 \cdot 0,098 \cdot 100 \cdot \frac{3,1}{10} = 30,4 \text{ т. е.}$$

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

$$V_{\text{NaOH}}^{0,1\text{э}, 100(\text{ф-н})} = 10C_3(\text{NaOH}) \cdot 100 \frac{V_{\text{NaOH}}^{\text{т(ф-н)}}}{V(\text{ж.сока})} =$$

$$= 10 \cdot 0,098 \cdot 100 \cdot \frac{6}{10} = 58,8 \text{ т. е.}$$

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

6. Перечень практических умений по изучаемой теме.

6.1. Методом кислотно-основного титрования определять концентрацию раствора натрия гидроксида и кислотность желудочного сока.

6.2. Обосновывать выбор индикатора.

6.3. Определять эквивалентное число (Z) и фактор эквивалентности ($\frac{1}{Z}$), молярную массу эквивалента веществ в кислотно-основных реакциях.

6.4. Производить расчеты различных видов концентраций растворенных веществ, их количеств или масс, объёмов растворов участников реакции в методе нейтрализации на основе закона эквивалентов.

6.5. Рассчитывать общую, свободную и связанную кислотность желудочного сока в титриметрических единицах. Обосновывать выбор индикатора для определения свободной и общей кислотности.

6.6. Проводить статистическую обработку результатов анализа

7. Примерная тематика НИРС по теме.

7.1. Применение кислотно-основного титрования в медицинской практике.

7.2. Основные индикаторы метода кислотно-основного титрования (протолитометрии).

8. Рекомендованная литература по теме занятия

– *обязательная*

Слесарев В. И. Химия : Основы химии живого : учеб. для вузов / В. И. Слесарев. – 3-е изд., испр. – СПб. : Химиздат, 2007. – 784с.

– *дополнительная*

Васильев В. П. Аналитическая химия : учебник: в 2 т. – М. : Дрофа, 2007.

Жебентяев А. И. Аналитическая химия. Химические методы анализа : учеб. пособие / А.И. Жебентяев, А.К. Жерносек, И.Е. Талуть. – М. : ООО Новое знание, 2010. – 541 с.

Кухарская Л.К. Общая химия : тесты и ситуационные задачи : учеб. пособие для студентов / Л.К. Кухарская, Н.Н. Попова. – Красноярск : КрасГМУ, 2009. – 156 с.

Лабораторный практикум по неорганической химии / под ред. Вайс Е. Ф. – Красноярск: «ЛИТЕРА-принт», 2007. – 136 с.

Неорганическая химия : Лабораторный практикум / Е. Ф. Вайс, Л. К. Кухарская, Н. Н. Попова [и др.]. – Красноярск : Изд-во КрасГМА, 2005. – 124с.

– *электронные ресурсы*

Электронная библиотека по дисциплине химия: общая и неорганическая [электронный курс] / гл. ред. М.А. Пальцев. - М. : Русский врач, 2004. - (CD-ROM)

Химия [Электронный курс] : сб. ситуационных задач с эталонами ответов для студентов 1 курса, обучающихся по спец. 060101 - Лечебное дело, 060103 – Педиатрия / сост. Р. Я. Оловянникова, Т.А. Лященко ; Красноярский медицинский университет. – Красноярск : КрасГМУ, 2011. -49 с.

Химия [Электронный курс] : сб. тестовых заданий с эталонами ответов для студентов 1 курса, обучающихся по спец. 060101 - Лечебное дело, 060103 – Педиатрия / сост. Р. Я. Оловянникова, Т.А. Лященко ; Красноярский медицинский университет. – Красноярск : КрасГМУ, 2012. - 101 с.

1. Занятие №3

Тема: «Буферная система как сопряженная протолитическая пара».

2. Формы работы:

- Подготовка к практическому занятию.
- Подготовка материалов по НИРС.

3. Перечень вопросов для самоподготовки по теме практического занятия:

3.1. Буферная система с позиций протолитической теории кислот и оснований (понятие). Силовая характеристика кислотно-основного буфера, отражающая его природу.

3.2. Основное уравнение буфера (обобщенное уравнение Гендерсона-Гассельбаха). Его суть.

3.3. От чего зависит рН буферного раствора?

3.4. Каким будет значение рН буферного раствора, если кислота и сопряженная ей основание содержатся в эквимольных количествах (т.е их равновесные молярные концентрации в буфере одинаковы)?

3.5. Каким будет значение рН буферного раствора при преобладании кислоты или основания?

3.6. Зона буферного действия (понятие).

3.7. Типы буферных растворов с позиций их приготовления (т.е. составляющих частей). Привести примеры каждого типа буфера (название и сокращенная запись).

3.8. Что выполняет роль основания в кислотном буфере (например, ацетатном)? Что выполняет роль кислоты в основном буфере (например, аммиачном)? Что выполняет роль кислоты и роль основания в солевом буфере (например, фосфатном)?

3.9. Каким буферным уравнением надо пользоваться для приготовления буферного раствора (другими словами, для расчета объемов исходных растворов компонентов с известной аналитической концентрацией)?

3.10. Механизм действия буфера (показывать схематично и с помощью традиционных уравнений реакций на примере ацетатного, фосфатного и аммиачного буфера).

3.11. Буферная емкость (определение и аналитическое выражение). От чего зависит буферная емкость? Принцип метода определения буферной емкости крови. Почему буферная емкость крови по кислоте оказывается больше, чем по основанию (причино-следственная связь)?

3.12. Буферные системы крови. Основной буфер плазмы крови. Как он работает (показать механизм действия схематично и с помощью уравнений реакции)?

3.13. Щелочной резерв организма (понятие). Кислотно-щелочное равновесие (КЩР) (по современной терминологии, – это кислотно-основное равновесие, КОР) в норме и виды его нарушений. Ацидозы (дыхательный и метаболический) и алкалозы (дыхательный и метаболический), их дифференцировка. Причины нарушений и фармакологическая коррекция.

4. Самоконтроль по тестовым заданиям данной темы

4.1. ГИДРОКАРБОНАТНЫЙ БУФЕР ПРЕДСТАВЛЕН СОПРЯЖЕННОЙ КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ ПАРОЙ

- 1) $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{CO}_2$
- 2) $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$
- 3) $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{CO}_3^{2-}$
- 4) $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$

Правильный ответ: 2

4.2. ФОСФАТНЫЙ БУФЕР ПРЕДСТАВЛЕН СОПРЯЖЕННОЙ КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ ПАРОЙ

- 1) $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$
- 2) $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$
- 3) $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$
- 4) $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{PO}_4^{3-}$

Правильный ответ: 1

4.3. ДЛЯ ПОДДЕРЖАНИЯ НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЫ ЛУЧШЕ ПРИГОТОВИТЬ БУФЕР

- 1) ацетатный, $\text{pK}_a 4,75$
- 2) гидрокарбонатный, $\text{pK}_a 6,4$
- 3) фосфатный, $\text{pK}_a 6,8$
- 4) аммиачный, $\text{pK}_a 9,2$

Правильный ответ: 3

4.4. БУФЕР, ПРИГОТОВЛЕННЫЙ СМЕШЕНИЕМ РАВНЫХ ОБЪЕМОВ 0,1М РАСТВОРОВ АЦЕТАТА НАТРИЯ И УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ($K_a=1,8 \cdot 10^{-5}$) ПОДДЕРЖИВАЕТ pH

- 1) 4,0
- 2) 4,75
- 3) 5,0
- 4) 5,34

Правильный ответ: 2

4.5. ДЛЯ ИЗМЕНЕНИЯ pH ОТ 7,36 ДО 7,0 ПОТРЕБОВАЛОСЬ К 100 МЛ БУФЕРА ПРИЛИТЬ 36 МЛ 0,05Э РАСТВОРА HCl. БУФЕРНАЯ ЕМКОСТЬ ПО КИСЛОТЕ СОСТАВИЛА В МОЛЬ/Л

- 1) 0,05
- 2) 0,5
- 3) 0,25
- 4) 0,01

Правильный ответ: 1

4.6. ПРИ РАЗБАВЛЕНИИ ВОДОЙ БУФЕРА В 10 РАЗ ЕГО БУФЕРНАЯ ЕМКОСТЬ

- 1) увеличилась в 5 раз
- 2) уменьшилась в 5 раз
- 3) не изменилась
- 4) уменьшилась в 10 раз
- 5) увеличилась в 10 раз

Правильный ответ: 4

4.7. ПРИ РАЗБАВЛЕНИИ ВОДОЙ БУФЕРА В 10 РАЗ ЕГО ЗНАЧЕНИЕ pH

- 1) увеличилось в 5 раз
- 2) уменьшилось в 5 раз
- 3) не изменилось
- 4) уменьшилось в 10 раз
- 5) увеличилось в 10 раз

Правильный ответ: 3

4.8. ЗНАЧЕНИЕ pH БУФЕРНОЙ СМЕСИ, ПРИГОТОВЛЕННОЙ ИЗ 5 мл 0,1э $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 9 мл 0,1 э NH_4Cl ($K_b 1,8 \cdot 10^{-5}$) РАВНО

- 1) 8,7
- 2) 5,0
- 3) 13,2
- 4) 9,0

Правильный ответ: 4

4.9. ЧТОБЫ ПОЛУЧИТЬ БУФЕРНЫЙ РАСТВОР С pH 7,4, НАДО СМЕШАТЬ 0,5М РАСТВОРЫ ДИГИДРОФОСФАТА НАТРИЯ И ГИДРОФОСФАТА НАТРИЯ ($pK_a 6,8$) В СООТНОШЕНИИ

- 1) 4:1
- 2) 1:4
- 3) 2:1
- 4) 1:2

Правильный ответ: 2

4.10. ЧТОБЫ ПОЛУЧИТЬ 2,6 Л ФОСФАТНОГО БУФЕРА С pH 7,0, НАДО СМЕШАТЬ 0,1М РАСТВОРЫ NaH_2PO_4 И Na_2HPO_4 В ОБЪЕМАХ

- 1) 1,6л и 1л
- 2) 1,3л и 1,3л
- 3) 1л и 1,6л
- 4) 2л и 0,6л

Правильный ответ: 3

4.11. ЕСЛИ ЗНАЧЕНИЕ pH КРОВИ 7,4 ПРИ $P_{\text{CO}_2} = 50$ мм рт.ст., ТО У БОЛЬНОГО МОЖНО ПРЕДПОЛОЖИТЬ НАРУШЕНИЕ КОР

- 1) компенсированный алкалоз
- 2) компенсированный ацидоз
- 3) метаболический алкалоз
- 4) метаболический ацидоз

Правильный ответ: 1

4.12. ЕСЛИ У БОЛЬНОГО ЗНАЧЕНИЕ pH КРОВИ 7,0, а $P_{\text{CO}_2} = 40$ мм рт.ст., ТО МОЖНО ПРЕДПОЛОЖИТЬ НАРУШЕНИЕ КОР

- 1) дыхательный ацидоз
- 2) метаболический ацидоз
- 3) метаболический алкалоз
- 4) дыхательный алкалоз

Правильный ответ: 2

5. Самоконтроль по ситуационным задачам.

5.1. ЗНАЧЕНИЕ pH ВНЕКЛЕТОЧНОЙ СРЕДЫ 7,4, А ВНУТРИКЛЕТОЧНОЙ – 6,9. ГДЕ БОЛЬШЕ КОНЦЕНТРАЦИЯ H^+ И ВО СКОЛЬКО РАЗ?

Краткое изложение задачи:

$\text{pH}_{\text{over}} 7,4$ $\text{pH}_{\text{inter}} 6,9$

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

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+], \text{ отсюда } -\text{pH} = \lg [\text{H}^+] \text{ и } [\text{H}^+] = \text{alg } -\text{pH} = 10^{-\text{pH}}$$

$$\frac{[H^+]_{\text{inter}}}{[H^+]_{\text{over}}} = \frac{10^{-6,9}}{10^{-7,4}} = 10^{0,5} = \text{alg } 0,5 = 3,2$$

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

5.2. РАССЧИТАТЬ pH БУФЕРНОГО РАСТВОРА, СОСТОЯЩЕГО ИЗ 50 мл 0,1э РАСТВОРА CH_3COOH И 100 мл 0,2э CH_3COONa . $pK_a(CH_3COOH/CH_3COO^-)=4,8$.

Краткое изложение задачи:

$pH_6 - ?$ $V(CH_3COOH) = 50 \text{ мл}$ $C_2(CH_3COOH) = 0,1 \text{ моль/л}$ $V(CH_3COONa) = 100 \text{ мл}$ $C_2(CH_3COONa) = 0,2 \text{ моль/л}$ $pK_a(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$

$$pH_6 = pK_a + \lg \frac{C \cdot V(CH_3COO^-)}{C \cdot V(CH_3COOH)} =$$

$$= 4,8 + \lg \frac{0,2 \cdot 100}{0,1 \cdot 50} = 4,8 + \lg 4 =$$

$$= 4,8 + 0,6 = 5,4$$

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

5.3. КАКИЕ ОБЪЕМЫ КОМПОНЕНТОВ БИКАРБОНАТНОГО БУФЕРА С ОДИНАКОВОЙ ИСХОДНОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ НУЖНО ВЗЯТЬ, ЧТОБЫ ПОЛУЧИТЬ 100 мл БУФЕРНОГО РАСТВОРА С pH 6,0. $pK_a(H_2CO_3/HCO_3^-) 6,4$ ПРИ 25°C.

Краткое изложение задачи:

Решение:

$V(H_2CO_3) - ?$ $V(NaHCO_3) - ?$ $C_2(H_2CO_3) = C_2(NaHCO_3)$ $V(\text{буфера}) = 100 \text{ мл}$ $pH 6,0$ $pK_a(H_2CO_3/HCO_3^-) 6,4$

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

$$V(H_2CO_3) = \frac{V(\text{буфера})}{1 + \text{alg}(pH - pK_a)} = \frac{100}{1 + 0,40} =$$

$$= 71,4 \text{ мл}$$

$$\text{alg}(pH - pK_a) =$$

$$= \text{alg}(6,0 - 6,4) = \text{alg}(-0,4) = \text{alg } \bar{1},6 =$$

$$= 10^{-1} \cdot 4,0 = 0,40$$

$$V(NaHCO_3) = V(\text{буф}) - V(H_2CO_3) =$$

$$= 100 - 71,4 = 28,6 \text{ мл}$$

Ответ: $V(H_2CO_3) = 71,4 \text{ мл}$; $V(NaHCO_3) = 28,6 \text{ мл}$

5.4. 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.

Краткое изложение задачи:

$V(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 25 \text{ мл}$
 $\text{pH}_1 4,3$
 $V(\text{HCl}) = 5,0 \text{ мл}$
 $C_3(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/л}$
 $\text{pH}_2 3,7$

Решение:

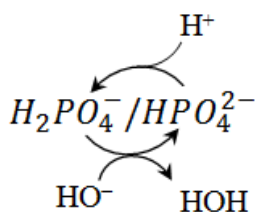
$B_k - ?$

$$B_k = \frac{C_3(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{буф}) \cdot |\Delta \text{pH}|} = \frac{0,1 \cdot 5,0}{25 \cdot |3,7 - 4,3|} = \frac{0,5}{25 \cdot 0,6} = 0,033 \text{ моль/л}$$

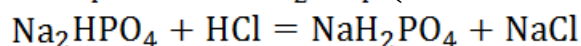
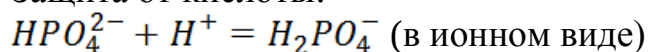
Ответ: $B_k = 0,033 \text{ моль/л}$

5.5. ПОКАЗАТЬ МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ФОСФАТНОГО БУФЕРА.

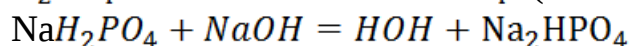
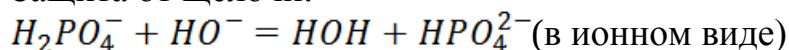
Ответ:



Защита от кислоты:



Защита от щелочи:



5.6. КАКОЕ НАРУШЕНИЕ КОР У БОЛЬНОГО, ЕСЛИ $\text{pH}_{\text{крови}} 7,1$ а $P_{\text{CO}_2} = 60 \text{ мм рт. ст.}$ КАКОВЫ ПРИЧИНЫ ТАКОГО НАРУШЕНИЯ?

Решение: Сравним: в норме $\text{pH}_{\text{крови}} 7,4$, а $P_{\text{CO}_2} = 40 \text{ мм рт. ст.}$

Понижение $\text{pH}_{\text{крови}}$ до 7,1 при нарушенном парциальном давлении свидетельствует о респираторном ацидозе. Причем, исходя из уравнения Гендерсона-Гассельбаха для бикарбонатного буфера (см. выше), 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.

5.7. КАКОЕ НАРУШЕНИЕ КОР У БОЛЬНОГО, ЕСЛИ $\text{pH}_{\text{крови}} 7,1$ а $P_{\text{CO}_2} = 40 \text{ мм рт. ст.}$ КАКОВЫ ПРИЧИНЫ ТАКОГО НАРУШЕНИЯ?

Решение: Сравним: в норме $\text{pH}_{\text{крови}} 7,4$, а $P_{\text{CO}_2} = 40 \text{ мм рт. ст.}$

Понижение $\text{pH}_{\text{крови}}$ 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, гидрофосфатов. Дальнейшие действия врача – дифференцировать патологию органов пищеварения, кровообращения и почек.

5.8. КАКОЕ НАРУШЕНИЕ КОР МОЖНО ПРЕДПОЛОЖИТЬ, ЕСЛИ $pH_{\text{крови}} 7,4$, а $P_{CO_2} = 30$ мм рт. ст.

Ответ: Сравним: в норме $pH_{\text{крови}} 7,4$, а $P_{CO_2} = 40$ мм рт. ст.

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, дигидрофосфатов. Тем самым, соотношение основных и кислых компонентов крови поддерживается постоянным. Дальнейшие действия врача – выяснить причину снижения щелочного резерва организма (дифференцировать патологию органов пищеварения, кровообращения и почек).

6. Перечень практических умений по изучаемой теме.

Студент должен уметь:

6.1. Рассчитывать pH буферных растворов, исходя из равновесных концентраций компонентов буферной сопряженной кислотно-основной пары.

6.2. Готовить буферные растворы по заданному pH .

6.3. Работать с иономером по определению pH растворов.

6.4. Определять буферную емкость сыворотки крови по кислоте и основанию.

6.5. производить расчеты по результатам эксперимента и делать выводы на основе анализа результатов исследования в целом

7. Рекомендации по выполнению НИРС.

7.1. Буферные системы крови и их взаимодействие с дыхательной системой.

7.2. Буферные системы крови и их взаимодействие с мочевыделительной системой.

7.3. Ацидозы и алкалозы, их виды, причины, фармакологическая корреляция.

8. Рекомендованная литература по теме занятия

- обязательная

Слесарев В. И. Химия : Основы химии живого : учеб. для вузов / В. И. Слесарев. – 3-е изд., испр. – СПб. : Химиздат, 2007. – 784с.

- дополнительная

Васильев В. П. Аналитическая химия : учебник : в 2 т. – М. : Дрофа, 2007.

Жебентяев А. И. Аналитическая химия. Химические методы анализа : учеб. пособие / А.И. Жебентяев, А.К. Жерносек, И.Е. Талуть. – М. : ООО Новое знание, 2010. – 541 с.

Кухарская Л.К. Общая химия : тесты и ситуационные задачи : учеб. пособие для студентов / Л.К. Кухарская, Н.Н. Попова. – Красноярск : тип. КрасГМУ, 2009. – 156 с.

Лабораторный практикум по неорганической химии / под ред. Вайс Е. Ф. – Красноярск: «ЛИТЕРА-принт», 2007. – 136 с.

Неорганическая химия : Лабораторный практикум / Е. Ф. Вайс, Л. К. Кухарская, Н. Н. Попова [и др.]. – Красноярск : Изд-во КрасГМА, 2005. – 124 с.

Пузаков С.А. Химия : учебник. - 2-е изд. испр. и доп. / С.А. Пузаков, - М. : ГЭОТАР-Медиа; Медицина. - 2006. – 640 с.

- электронные ресурсы

Электронная библиотека по дисциплине химия: общая и неорганическая [электронный курс] / гл. ред. М.А. Пальцев. - М. : Русский врач, 2004. - (CD-ROM)

Химия [Электронный курс] : сб. ситуационных задач с эталонами ответов для студентов 1 курса, обучающихся по спец. 060101 - Лечебное дело, 060103 – Педиатрия / сост. Р. Я. Оловянникова, Т.А. Лященко ; Красноярский медицинский университет. – Красноярск : КрасГМУ, 2011. - 49с.

Химия [Электронный курс] : сб. тестовых заданий с эталонами ответов для студентов 1 курса, обучающихся по спец. 060101 - Лечебное дело, 060103 – Педиатрия / сост. Р. Я. Оловянникова, Т.А. Лященко ; Красноярский медицинский университет. – Красноярск : КрасГМУ, 2012. - 101 с.

1. Занятие №4

Тема: «Перманганатометрия и иодометрия как методы оксидиметрии».

2. Формы работы:

- Подготовка к практическому занятию.
- Подготовка материалов по НИРС.

3. Перечень вопросов для самоподготовки по теме практического занятия:

3.1. Понятия: степень окисления атомов в молекулах и ионах; окислитель, восстановитель, сопряженная окислительно-восстановительная пара и её силовая характеристика (окислительно-восстановительный потенциал), эквивалент окислителя и восстановителя, молярная масса эквивалента.

3.2. Метод полуреакций для расстановки коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях.

3.3. Условия самопроизвольного и равновесного протекания окислительно-восстановительных реакций.

3.4. Основная реакция и рабочие реактивы метода перманганатометрии. Для чего в методе перманганатометрии используется щавелевая кислота?

3.5. Как устанавливается точка эквивалентности перманганатометрии?

3.6. Почему перманганатометрию проводят в кислой среде (а именно, серной кислоты)? Отражается ли pH среды на титре раствора перманганата калия? Ответ обосновать.

3.7. Что и как можно определять методом перманганатометрии (прямое, обратное и косвенное титрование)?

3.8. Какие свойства проявляет перекись водорода в реакции с перманганатом калия и почему?

3.9. Основная реакция и рабочие реактивы метода иодометрии.

3.10. Как устанавливается точка эквивалентности в методе иодометрии?

3.11. В каких условиях осуществляется иодометрия?

3.12. Что и как можно определять методом иодометрии (прямое, обратное и косвенное титрование)?

3.13. Какими свойствами обладает хлорная известь.

3.14. Применение методов оксидиметрии в медицине.

4. Самоконтроль по тестовым заданиям данной темы

4.1. ФАКТОР ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ ДЛЯ SnCl_2 , ОКИСЛЯЮЩЕГОСЯ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ ДО $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ РАВЕН

- 1) $1/2$
- 2) 1
- 3) $1/4$
- 4) 2

Правильный ответ: 1

4.2. ДЛЯ УСТАНОВКИ ТИТРА KMnO_4 ИСПОЛЬЗУЮТСЯ ВЕЩЕСТВА

- 1) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 2) Na_2CO_3
- 3) H_2SO_4
- 4) H_2O_2

Правильный ответ: 1

4.3. МАССА $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($M=134$), НА ТИТРОВАНИЕ КОТОРОЙ РАСХОДОВАЛОСЬ 4,0 мл 0,05N РАСТВОР KMnO_4 , РАВНА

- 1) 13,4
- 2) 0,0134
- 3) 0,0268
- 4) 26,8

Правильный ответ: 2

4.4. ТИТР 0,02% РАСТВОРА $KMnO_4$ (M=158) В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ, КОГДА MnO_4^- ВОССТАНАВЛИВАЕТСЯ ДО MnO_2 , РАВЕН

- 1) 0,001053
- 2) 0,00316
- 3) 0,00632
- 4) 0,01053

Правильный ответ: 1

4.5. ЭКВИВАЛЕНТНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ С ПЛОТНОСТЬЮ 1,185 г/мл, СОДЕРЖАЩЕГО ПО МАССЕ 30,1 % HNO_3 (M=63) И ВОССТАНАВЛИВАЮЩАЯСЯ ДО NO, РАВНА

- 1) 5,66
- 2) 0,57
- 3) 16,98
- 4) 1,70

Правильный ответ: 3

4.6. ТИТР 0,1% РАСТВОРА $KMnO_4$ ПО ОПРЕДЕЛЯЕМОМУ ВЕЩЕСТВУ $FeSO_4$ (M = 152) В КИСЛОЙ СРЕДЕ РАВЕН

- 1) $1,52 \cdot 10^{-3}$
- 2) $15,2 \cdot 10^{-3}$
- 3) $0,76 \cdot 10^{-3}$
- 4) $7,6 \cdot 10^{-3}$

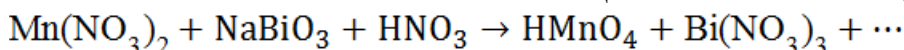
Правильный ответ: 2

4.7. НА ТИТРОВАНИЕ 20 мл 0,12% РАСТВОРА $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ЗАТРАЧЕНО 15 мл РАСТВОРА $KMnO_4$. ТИТР РАСТВОРА $KMnO_4$ РАВЕН

- 1) 0,005056
- 2) 0,05056
- 3) 0,000506
- 4) 0,008432

Правильный ответ: 1

4.8. ЕСЛИ РАССТАВИТЬ КОЭФФИЦИЕНТЫ В РЕАКЦИИ:

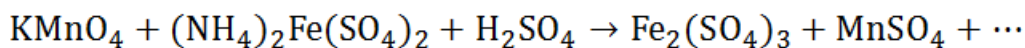


МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ИОННОГО БАЛАНСА, ТО СУММА КОЭФФИЦИЕНТОВ СЛЕВА В УРАВНЕНИИ БУДЕТ:

- 1) 15
- 2) 23
- 3) 19
- 4) 8

Правильный ответ: 2

4.9. ЕСЛИ РАССТАВИТЬ КОЭФФИЦИЕНТЫ В РЕАКЦИИ:



МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ИОННОГО БАЛАНСА, ТО СУММА КОЭФФИЦИЕНТОВ СЛЕВА В УРАВНЕНИИ БУДЕТ:

- 1) 15
- 2) 16
- 3) 26
- 4) 20

Правильный ответ: 4

4.10. МОЛЯРНАЯ МАССА ЭКВИВАЛЕНТА KMnO_4 В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ С ОБРАЗОВАНИЕМ K_2MnO_4 РАВНА

- 1) 31,6
- 2) 52,6
- 3) 158
- 4) 474

Правильный ответ: 3

4.11. ТИТР 0,02э РАСТВОРА I_2 В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ РАВЕН

- 1) 0,00254
- 2) 0,0254
- 3) 0,00127
- 4) 0,00508

Правильный ответ: 1

4.12. К 30 мл 0,105э РАСТВОРА KMnO_4 ПРИБАВИЛИ ИЗБЫТОК KI и H_2SO_4 . НА ТИТРОВАНИЕ ВЫДЕЛИВШЕГОСЯ ИОДА ИЗРАСХОДОВАНО 33 МЛ ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ. ЭКВИВАЛЕНТНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ТИОСУЛЬФАТА РАВНА

- 1) 0,95
- 2) 0,095
- 3) 0,116
- 4) 1,155

Правильный ответ: 2

4.13. МАССУ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($\varphi^0 = 1,33 \text{ В}$) В МЕТОДЕ ИОДОМЕТРИИ ОПРЕДЕЛЯЮТ

- 1) прямым титрованием
- 2) обратным титрованием
- 3) косвенным титрованием
- 4) по избытку

Правильный ответ: 3

4.14. МАССУ Na_2SO_3 ($\varphi^0 = 0,176 \text{ В}$) В МЕТОДЕ ПЕРМАНГНАТОМЕТРИИ ОПРЕДЕЛЯЮТ

- 1) прямым титрованием
- 2) обратным титрованием

- 3) косвенным титрованием
- 4) по замещению

Правильный ответ: 1

4.15. КИСЛОТЫ В МЕТОДЕ ИОДОМЕТРИИ ОПРЕДЕЛЯЮТ

- 1) прямым титрованием
- 2) обратным титрованием
- 3) косвенным титрованием
- 4) по избытку

Правильный ответ: 3

4.16. ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ 2 л 0,05% РАСТВОРА ПОТРЕБУЕТСЯ ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ ($M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 248 \text{ г/моль}$) В ГРАММАХ

- 1) 24,8
- 2) 2,48
- 3) 12,4
- 4) 6,2

Правильный ответ: 1

4.17. ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЕЙ ИОДОМЕТРИЕЙ ГОТОВЯТ РАБОЧИЕ РАСТВОРЫ ИЗ ВЕЩЕСТВ

- 1) $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{I}_2$
- 2) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- 3) $\text{I}_2, \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- 4) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{KI}$

Правильный ответ: 4

4.18. МАССА В ГРАММАХ As_2O_3 ($M=198 \text{ г/моль}$), К КОТОРОЙ ДОБАВИЛИ 50 мл 0,05 % РАСТВОРА ИОДА, А НА ТИТРОВАНИЕ ИЗБЫТКА ИОДА ЗАТРАТИЛИ 10 мл 0,05 % РАСТВОРА $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, РАВНА

- 1) 99,0
- 2) 0,099
- 3) 0,198
- 4) 0,132

Правильный ответ: 2

5. Самоконтроль по ситуационным задачам.

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

- а) $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
- б) $3\text{Mn}^{2+} + 2\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{MnO}_{2(\text{т})} + 4\text{H}^+$

Решение: $C_3(\text{KMnO}_4) = C_m \cdot Z(\text{KMnO}_4)$

$Z(\text{KMnO}_4)$ находим, исходя из степеней окисления марганца в окисленной и восстановленной формах.

Для сопряженной редокс пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ $Z=5$; а для редокс пары $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ $Z=3$. Поэтому

$$\text{а) } C_3(\text{KMnO}_4) = C_M \cdot Z(\text{KMnO}_4) = 0,02 \cdot 5 = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$\text{б) } C_3(\text{KMnO}_4) = 0,02 \cdot 3 = 0,06 \text{ моль/л}$$

5.2. На титрование 10 мл раствора соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ пошло 12,5 мл 0,05э раствора KMnO_4 . рассчитать массу железа в 100 мл раствора соли Мора. Составить уравнение реакции, используя метод электронно-ионного баланса (метод полуреакций).

Краткое изложение задачи;

$$V^T(\text{соли Мора}) = 10 \text{ мл}$$

$$V(\text{KMnO}_4) = 12,5 \text{ мл}$$

$$C_3(\text{KMnO}_4) = 0,05 \text{ моль/л}$$

$$m(\text{Fe}^{2+}) - ?$$

$$V(\text{соли Мора}) = 100 \text{ мл}$$

$$M\left(\frac{1}{z}\text{Fe}^{2+}\right) = M(\text{Fe}^{2+}) = 56 \text{ г/моль}$$

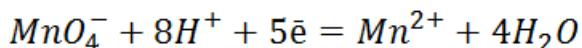
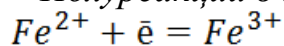
Решение:

$$\begin{aligned} m(\text{Fe}^{2+}) &= \frac{m^T(\text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{соли Мора})}{V^T(\text{соли Мора})} = \frac{35 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{10} = 350 \cdot 10^{-3} \text{ г} = 0,35 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m^T(\text{Fe}^{2+}) &= M\left(\frac{1}{z}\text{Fe}^{2+}\right) \cdot C_3(\text{KMnO}_4) \cdot V_L(\text{KMnO}_4) = 56 \cdot 0,05 \cdot 12,5 \cdot 10^{-3} = \\ &= 35 \cdot 10^{-3} \text{ г} \end{aligned}$$

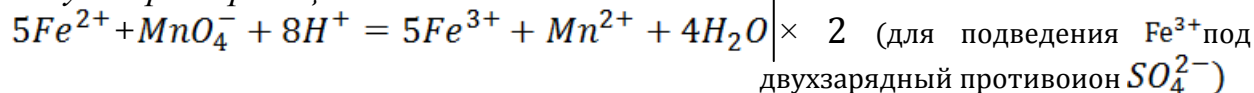
Ответ: в 100 мл раствора соли Мора содержится 0,35 г железа.

Полуреакции в ионном виде:

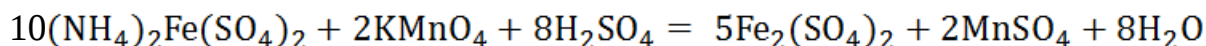


$\times 5$

Суммарная реакция в ионном виде:



Суммарная реакция в молекулярном виде:



5.3. Рассчитать массу Na_3AsO_3 в растворе, если к нему добавлено 50 мл 0,02э раствора иода, а на титрование избытка иода затрачено 10 мл 0,05э раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Краткое изложение задачи:

$$\begin{aligned}
 m(\text{Na}_3\text{AsO}_3) &= ? \\
 V(I_2) &= 50 \text{ мл} \\
 C_3(I_2) &= 0,02 \text{ моль/л} \\
 V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) &= 10 \text{ мл} \\
 C_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) &= 0,05 \text{ моль/л} \\
 \hline
 M\left(\frac{1}{z}\text{Na}_3\text{AsO}_3\right) &= \frac{M(\text{Na}_3\text{AsO}_3)}{z} = \\
 &= \frac{192}{2} = 81 \text{ г/моль}
 \end{aligned}$$

Решение:

$$\begin{aligned}
 m(\text{Na}_2\text{AsO}_3) &= \\
 &= M\left(\frac{1}{z}\text{Na}_2\text{AsO}_3\right) \cdot C_3(I_2) \cdot V_{\text{л1}}(I_2) = \\
 &= 81 \cdot 0,02 \cdot 25 \cdot 10^{-3} = 40,5 \cdot 10^{-3} = \mathbf{0,04 \text{ г}} \\
 \\
 V_1(I_2) &= V^\Sigma(I_2) - V_2(I_2) = 50 - 25 = 25 \text{ мл} \\
 \\
 V_2(I_2) &= \frac{C_3 \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{C_3(I_2)} = \frac{0,05 \cdot 10}{0,02} = 25 \text{ мл}
 \end{aligned}$$

Ответ: $m(\text{Na}_2\text{AsO}_3) = 0,04 \text{ г}$

5.4. 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.

Краткое изложение задачи:

$$\begin{aligned}
 m(\text{Na}_2\text{SO}_3)_\text{т} &= 1,5 \text{ г} \\
 V(I_2) &= 100 \text{ мл} \\
 C_3(I_2) &= 0,1 \text{ моль/л} \\
 V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) &= 42 \text{ мл} \\
 C_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) &= 0,05 \text{ моль/л} \\
 \hline
 \omega_{\%}(\text{Na}_2\text{SO}_3)_\text{ч} &= ? \\
 \\
 M\left(\frac{1}{z}\text{Na}_2\text{SO}_3\right) &= \frac{M(\text{Na}_2\text{SO}_3)}{z} \\
 &= \frac{126}{2} = 63 \text{ г/моль}
 \end{aligned}$$

Решение:

$$\begin{aligned}
 \omega_{\%}(\text{Na}_2\text{SO}_3)_\text{ч} &= \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_3)_\text{ч} \cdot 100}{m(\text{Na}_2\text{SO}_3)_\text{т}} = \frac{0,498 \cdot 100}{1,5} = \\
 &= \mathbf{33,2 \%} \\
 \\
 m(\text{Na}_2\text{SO}_3)_\text{ч} &= M\left(\frac{1}{z}\text{Na}_2\text{SO}_3\right) \cdot C_3(I_2) \cdot V_{\text{л1}}(I_2) = \\
 &= 63 \cdot 0,1 \cdot 79 \cdot 10^{-3} = 497,7 \cdot 10^{-3} = 0,498 \text{ г} \\
 \\
 V_1(I_2) &= V^\Sigma(I_2) - V_2(I_2) = 100 - 21 = 79 \text{ мл} \\
 \\
 V_2(I_2) &= \frac{C_3 \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{C_3(I_2)} = \frac{0,05 \cdot 42}{0,1} = 21 \text{ мл}
 \end{aligned}$$

Ответ: $\omega_{\%}(\text{Na}_2\text{SO}_3)_\text{ч} = 33,2 \text{ моль/л}$

5.5. К 30 мл 0,105э раствора KMnO_4 прибавили избыток KI и H_2SO_4 . На титрование выделившегося иода израсходовано 33 мл тиосульфата натрия. Определить $C_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$.

Краткое условие задачи:

$$\begin{aligned}
 V(\text{KMnO}_4) &= 30 \text{ мл} \\
 C_3(\text{KMnO}_4) &= 0,105 \text{ моль/л} \\
 V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) &= 33 \text{ мл} \\
 \hline
 C_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) &= ?
 \end{aligned}$$

Решение:

$$C_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{C_3(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} = \frac{0,105 \cdot 30}{33} =$$

Ответ: $C_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,095 \text{ моль/л}$

5.6. 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 KMnO_4 с избытком KI и H_2SO_4 .

Краткое условие задачи:

$$\begin{array}{l} V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) - ? \\ C_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,5 \text{ моль/л} \\ V(\text{KMnO}_4) = 50 \text{ мл} \\ C_3(\text{KMnO}_4) = 0,2 \text{ моль/л} \end{array}$$

Решение:

$$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{C_3(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{C_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} = \frac{0,2 \cdot 50}{0,5} =$$

Ответ: $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 20 \text{ мл}$

5.7. 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.

Краткое условие задачи:

$$\begin{array}{l} m(\text{CaOCl}_2) = 700 \text{ мг} \\ V^\Sigma(\text{раствора CaOCl}_2) = 100 \text{ мл} \\ V^T(\text{CaOCl}_2) = 10 \text{ мл} \\ V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 25 \text{ мл} \\ C_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,2 \text{ моль/л} \\ \omega_\%(\text{Cl}_2) - ? \end{array}$$

$$\begin{array}{l} M\left(\frac{1}{z}\text{Cl}_2\right) = \frac{M(\text{Cl}_2)}{z} = \frac{71}{2} = \\ = 35,5 \text{ г/моль} \end{array}$$

Решение:

$$\omega_\%(\text{Cl}_2) = \frac{m^\Sigma(\text{Cl}_2) \cdot 100}{m(\text{CaOCl}_2)} = \frac{177,5 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{700 \cdot 10^{-3}} =$$

$$\begin{array}{l} m^\Sigma(\text{Cl}_2) = \frac{m^T(\text{Cl}_2) \cdot V^\Sigma(\text{CaOCl}_2)}{V^T(\text{CaOCl}_2)} = \\ = \frac{17,75 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{10} = 177,5 \cdot 10^{-3} \text{ г} \end{array}$$

$$m^T(\text{Cl}_2) = M\left(\frac{1}{z}\text{Cl}_2\right) \cdot C_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V_\text{л}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) =$$

Ответ: $\omega_\%(\text{Cl}_2) = 25,4 \%$

6. Перечень практических умений по изучаемой теме.

Студент должен уметь:

6.1. пользоваться учебной, научной, научно-популярной литературой, сетью Интернет для профессиональной деятельности;

6.2. прогнозировать направление и результат химических превращений биологически важных веществ;

6.3. пользоваться степенями окисления атомов в молекулах для подбора компонентов сопряженной редокс пары;

6.4. пользоваться значениями редокс-потенциалов для оценки окислительно-восстановительных свойств соединений и прогнозирования направления окислительно-восстановительной реакции, ее результата.

6.5. выбирать метод оксидиметрии и способ титрования (прямое, косвенное или обратное) в зависимости от природы исследуемого вещества на основе силовых характеристик сопряженных редокс пар;

6.6. проводить титриметрический анализ, используя

- соответствующую реакцию метода;
- понятия: рабочие реактивы, титрант, точка эквивалентности, индикатор
- формулы для расчета массы, количества или концентрации исследуемых веществ;

6.7. уточнять концентрацию рабочего раствора KMnO_4 (по титрованному раствору $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или рабочего раствора иода (по титрованному раствору $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$);

6.8. определять эквивалент, молярную массу эквивалента окислителя и восстановителя в каждой конкретной реакции;

6.9. определять концентрацию восстановителей (Fe^{2+} , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_2O_2) и окислителей (I_2 , Cl_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$);

7. Рекомендации по выполнению НИРС.

7.1. Механизм действия редокс-буферных систем

7.2. Редокс-процессы, протекающие в организме при патологии

7.3. Редокс-процессы, используемые для коррекции патологических состояний

7.4. Использование окислительно-восстановительных реакций в клинической биохимии для диагностики некоторых заболеваний

7.5. Токсическое действие кислорода

7.6. Механизмы обезвреживания перекиси водорода

8. Рекомендованная литература по теме занятия

- обязательная

Слесарев В. И. Химия : Основы химии живого : учеб. для вузов / В. И. Слесарев. – 3-е изд., испр. – СПб. : Химиздат, 2007. – 784с.

- дополнительная

Васильев В. П. Аналитическая химия : учебник : в 2 т. – М. : Дрофа, 2007.

Жебентяев А. И. Аналитическая химия. Химические методы анализа : учеб. пособие / А.И. Жебентяев, А.К. Жерносек, И.Е. Талуть. – М. : ООО Новое знание, 2010. – 541 с.

Кухарская Л.К. Общая химия : тесты и ситуационные задачи : учеб. пособие для студентов / Л.К. Кухарская, Н.Н. Попова. – Красноярск : тип. КрасГМУ, 2009. – 156 с.

Лабораторный практикум по неорганической химии / под ред. Вайс Е. Ф. – Красноярск: «ЛИТЕРА-принт», 2007. – 136 с.

Неорганическая химия : Лабораторный практикум / Е. Ф. Вайс, Л. К. Кухарская, Н. Н. Попова [и др.]. – Красноярск : Изд-во КрасГМА, 2005. – 124с.

Пузаков С.А. Химия : учебник. - 2-е изд. испр. и доп. / С.А. Пузаков, - М. : ГЭОТАР-Медиа; Медицина. - 2006. – 640 с.

- *электронные ресурсы*

Электронная библиотека по дисциплине химия: общая и неорганическая [электронный курс] / гл. ред. М.А. Пальцев. - М. : Русский врач, 2004. - (CD-ROM)

Химия [Электронный курс] : сб. ситуационных задач с эталонами ответов для студентов 1 курса, обучающихся по спец. 060101 - Лечебное дело, 060103 – Педиатрия / сост. Р. Я. Оловянная, Т.А. Лященко ; Красноярский медицинский университет. – Красноярск : КрасГМУ, 2011. -49 с.

Химия [Электронный курс] : сб. тестовых заданий с эталонами ответов для студентов 1 курса, обучающихся по спец. 060101 - Лечебное дело, 060103 – Педиатрия / сост. Р. Я. Оловянная, Т.А. Лященко ; Красноярский медицинский университет. – Красноярск : КрасГМУ, 2012. - 101 с.

1. Занятие №5

Тема: «Протолитическое и редокс равновесие в растворах. Методы титриметрического анализа» (коллоквиум).

2. Формы работы:

- Подготовка к коллоквиуму.

3. Перечень вопросов для самоподготовки по теме практического занятия:

- Понятие «раствор», «растворитель», классификацию растворов.
- Протолитические реакции. Автопротолиз воды. Константа автопротолиза воды, ионное произведение воды. Водородный показатель. Связь между рН и рОН
- Понятие «кислота». Ионизация кислот, константа кислотности, показатель константы кислотности. Физический смысл константы кислотности.
- Понятие «основание». Ионизация оснований, константа основности. Физический смысл константы основности.
- Сопряженная кислотно-основная (или редокс) пара и её силовая характеристика. Связь между pK_a и pK_b в сопряженной редокс паре.
- Гидролиз солей. Виды гидролиза. Степень гидролиза и ее зависимость от различных факторов.
- Понятие «индикатор». Принцип действия кислотных индикаторов. Точка перехода цвета индикатора. Интервал перехода окраски индикатора.
- Закон эквивалентов, его аналитическое выражение и следствия.

- Метод нейтрализации. Основная реакция метода, рабочие растворы. Точка эквивалентности и условие выбора индикатора в методе нейтрализации. Определение кислот, оснований, ионов солей. Эквивалент и молярная масса эквивалента кислоты, основания, соли.
- Понятие буферной системы как сопряженной протолитической пары. Классификацию буферных растворов.
- Кислотно-основное равновесие в организме и виды его нарушений. Ацидозы и алкалозы. Основные показатели для диагностики нарушений кислотно-щелочного равновесия в организме.
- Понятие окислительно-восстановительной реакции. Окислитель, восстановитель. Степень окисления. Сопряженная окислительно-восстановительная пара. Окислительно-восстановительный потенциал. Эквивалент и молярная масса эквивалента окислителя, восстановителя.
- Метод расстановки коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях с помощью электронно-ионного баланса (т.е. метод полуреакций).
- Метод перманганатометрии. Основная реакция метода. Определение окислителей, восстановителей. Рабочие растворы. Индикаторы.
- Метод йодометрии. Основная реакция метода. Определение окислителей, восстановителей и кислот. Рабочие растворы. Индикаторы.
- Приемы для расчета количественных показателей (массы, концентраций, объемов) в титриметрическом анализе.

4. **Самоконтроль по тестовым заданиям данной темы** (тестовые задания с эталонами ответов – не предусмотрены)

5. **Самоконтроль по ситуационным задачам** (см. сб. ситуационных задач с эталонами ответов и задачи предыдущих занятий)

Дополнительно:

5.1. Какую массу серной кислоты нужно взять, чтобы приготовить 200 мл 0,02 н раствора серной кислоты?

Решение:

$$m = M\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) \cdot C_3 \cdot V_L = 49 \cdot 0,02 \cdot 0,2 = 0,196 \text{ г}$$

Ответ: 0,196 г.

5.2. Рассчитать pH 4,5 % раствора серной кислоты $\rho = 1,015 \text{ г/мл}$.

Решение:

$$\begin{aligned} pH = pC_3 &= -\lg C_3 = -\lg \frac{C\% \cdot 10\rho}{M\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)} = -\lg \frac{4,5 \cdot 10 \cdot 1,015}{98/2} = -\lg 0,92 = \\ &= -\lg 9,2 \cdot 10^{-2} = -\bar{2},96 = 1,04 \end{aligned}$$

Ответ: pH $_{4\%H_2SO_4}$ 1,04

5.3. Вычислить эквивалентную концентрацию и титр раствора хлороводородной кислоты, если на титрование 2,0 мл исследуемого раствора пошло 5,0 мл 0,2 н раствора натрия гидроксида.

Решение:

$$C_3(\text{HCl}) = \frac{C_3(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{HCl})} = \frac{0,2 \cdot 5,0}{2,0} = 0,5 \text{ моль/л};$$

$$T_{\text{HCl}} = \frac{C_3(\text{HCl}) \cdot M(\frac{1}{2}\text{HCl})}{1000} = \frac{0,5 \cdot 36,5}{1000} = 0,018 \text{ г/мл}.$$

Ответ: $C_3(\text{HCl}) = 0,5$ моль/л; $T(\text{HCl}) = 0,018$ г/мл.

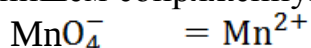
5.4. Расставить коэффициенты методом ионно-электронного баланса. Рассчитать молярные массы окислителя и восстановителя.



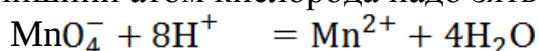
Решение:

Полуреакция для окислителя в ионном виде (поэтапно):

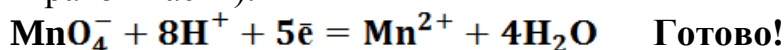
а) пишем сопряженную окислительно-восстановительную пару:



б) наводим баланс по элементам, выводя избыток кислорода в левой части уравнения с помощью H^+ в виде воды в правую часть (причем, на каждый лишний атом кислорода надо зять 2H^+):



в) наводим баланс по заряду с помощью электронов (исходим из того, что сумма зарядов в левой части уравнения должна быть равна сумме зарядов в правой части):

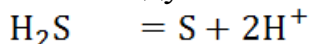


Полуреакция для восстановителя в ионном виде (поэтапно по такому же сценарию):

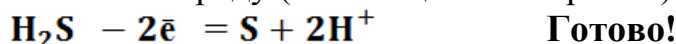
а) сопряженная кислотно-основная пара (слабые электролиты, осадки пишем всегда в молекулярной форме):



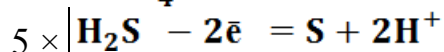
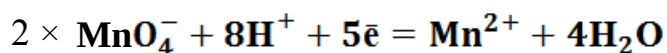
б) баланс по элементам (слева и справа в уравнении должны быть одинаковые по виду и количеству элементы):



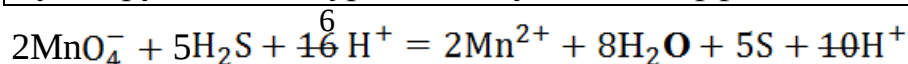
в) баланс по заряду (с помощью электронов):



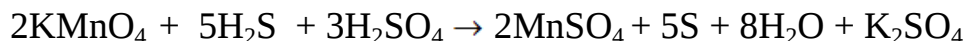
Наконец, наводим баланс по электронам между двумя полуреакциями с помощью коэффициентов (исходя из того, что сумма электронов, принятых окислителем должна быть равна сумме электронов, отданных восстановителем):



Суммируем две полуреакции с учетом коэффициентов:



После сокращения на 10H^+ переходим к **молекулярному виду** реакции, добавляя противоионы в левую и правую части ионного уравнения:



$$M\left(\frac{1}{z}ox\right) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5} = \frac{158}{5} = 31,6 \text{ г/моль}$$

$$M\left(\frac{1}{z}red\right) = \frac{M(\text{H}_2\text{S})}{2} = \frac{34}{2} = 17 \text{ г/моль.}$$

Ответ: $M\left(\frac{1}{z}ox\right) = 31,6 \text{ г/моль}$; $M\left(\frac{1}{z}red\right) = 17 \text{ г/моль}$.

6. Перечень практических умений по изучаемой теме.

6.1. Рассчитывать молярную, эквивалентную, процентную, концентрацию растворов, рассчитывать титр по определяемому веществу.

6.2. Рассчитывать pH растворов сильных и слабых кислот, оснований, растворов солей, буферных растворов.

6.3. Записывать буферные системы крови: гидрокарбонатная, фосфатная, гемоглобиновая, протеиновая; показывать механизм их действия.

6.4. Подбирать подходящий буферный раствор по заданному значению pH.

6.5. Рассчитывать объемы растворов компонентов буферного раствора по заданному pH, используя уравнение Гендерсона-Гассельбаха.

6.6. Сравнивать силу окислителей и восстановителей; прогнозировать направление редокс-процессов по величинам редокс-потенциалов сопряженных редокс пар.

6.7. Расставлять коэффициенты в уравнении реакции методом ионно-электронного баланса (методом полуреакций).

6.8. Применять метод нейтрализации для количественного определения натрия гидроксида, кислотности желудочного сока, буферной емкости сыворотки крови. Обоснованно подбирать индикаторы в методе нейтрализации.

6.9. Применять метод перманганатометрии и иодометрии для определения окислителей, восстановителей и кислот.

7. Рекомендации по выполнению НИРС.

(научно-исследовательская работа на промежуточном контроле не предусмотрена)

8. Рекомендованная литература по теме занятия

- обязательная

Слесарев В. И. Химия : Основы химии живого : учеб. для вузов / В. И. Слесарев. – 3-е изд., испр. – СПб. : Химиздат, 2007. – 784с.

- дополнительная

Васильев В. П. Аналитическая химия: учебник: в 2 т. – М. : Дрофа, 2007.

Жебентяев А. И. Аналитическая химия. Химические методы анализа : учеб. пособие / А.И. Жебентяев, А.К. Жерносек, И.Е. Талуть. – М. : ООО Новое знание, 2010. – 541 с.

Кухарская Л.К. Общая химия : тесты и ситуационные задачи : учеб. пособие для студентов / Л.К. Кухарская, Н.Н. Попова. – Красноярск : тип. КрасГМУ, 2009. – 156 с.

Лабораторный практикум по неорганической химии / под ред. Вайс Е. Ф. – Красноярск: «ЛИТЕРА-принт», 2007. – 136 с.

Неорганическая химия : Лабораторный практикум / Е. Ф. Вайс, Л. К. Кухарская, Н. Н. Попова [и др.]. – Красноярск : Изд-во КрасГМА, 2005. – 124с.

Пузаков С.А. Химия : учебник. - 2-е изд. испр. и доп. / С.А. Пузаков, - М. : ГЭОТАР-Медиа; Медицина. - 2006. – 640 с.

- электронные ресурсы

Электронная библиотека по дисциплине химия : общая и неорганическая [электронный курс] / гл. ред. М.А. Пальцев. - М. : Русский врач, 2004. - (CD-ROM)

Химия [Электронный курс] : сб. ситуационных задач с эталонами ответов для студентов 1 курса, обучающихся по спец. 060101 - Лечебное дело, 060103 – Педиатрия / сост. Р. Я. Оловянникова, Т.А. Лященко ; Красноярский медицинский университет. – Красноярск : КрасГМУ, 2011. - 49с.

Химия [Электронный курс] : сб. тестовых заданий с эталонами ответов для студентов 1 курса, обучающихся по спец. 060101 - Лечебное дело, 060103 – Педиатрия / сост. Р. Я. Оловянникова, Т.А. Лященко ; Красноярский медицинский университет. – Красноярск : КрасГМУ, 2012. - 101 с.

1. Занятие №6

Тема «Актуальные вопросы химии» (интерактивная форма).

2. Формы работы:

- Подготовка материалов конференции (презентаций, рефератов).

3. Перечень вопросов для самоподготовки по теме занятия

3.1. Предмет и методы химической термодинамики. Взаимосвязь между процессами обмена веществ и энергии в организме. Химическая термодинамика как теоретическая основа биоэнергетики. Основные понятия термодинамики. Интенсивные и экстенсивные параметры. Функция состояния. Внутренняя энергия. Работа и теплота - две формы передачи энергии. Типы термодинамических систем (изолированные, закрытые, открытые). Типы термодинамических процессов (изотермические, изобарные, изохорные). Стандартное состояние.

3.2. Первое начало термодинамики. Энтальпия. Стандартная энтальпия образования вещества, стандартная энтальпия сгорания вещества. Стандартная энтальпия реакции. Закон Гесса. Применение первого начала термодинамики к биосистемам.

3.3. Второе начало термодинамики. Обратимые и необратимые в термодинамическом смысле процессы. Энтропия. Энергия Гиббса. Прогнозирование направления самопроизвольно протекающих процессов в изолированной и закрытой системах; роль энтальпийного и энтропийного факторов. Термодинамические условия равновесия. Стандартная энергия Гиббса образования вещества, стандартная энергия Гиббса биологического окисления вещества. Стандартная энергия Гиббса реакции. Примеры экзергонических и эндергонических процессов, протекающих в организме. Принцип энергетического сопряжения.

3.4. Роль воды и растворов в жизнедеятельности. Физико-химические свойства воды, обуславливающие ее уникальную роль как единственного биорастворителя. Автопротолиз воды. Константа автопротолиза воды. Зависимость растворимости веществ в воде от соотношения гидрофильных и гидрофобных свойств; влияние внешних условий, на растворимость. Термодинамика растворения. Понятие об идеальном растворе.

3.5. Химическое равновесие. Обратимые и необратимые по направлению реакции. Термодинамические условия равновесия в изолированных и закрытых системах. Константа химического равновесия. Общая константа последовательно и параллельно протекающих процессов. Уравнения изотермы и изобары химической реакции. Прогнозирование смещения химического равновесия. Понятие о буферном действии, гомеостазе и стационарном состоянии живого организма

3.6. Равновесия в комплексах. Константа нестойкости комплексного иона. Конкуренция за лиганд или за комплексообразователь: изолированное и совмещенное равновесия замещения лигандов. Общая константа совмещенного равновесия замещения лигандов. Инертные и лабильные комплексы. Реакции замещения лигандов. Представления о строении

металлоферментов и других биоконплексных соединений (гемоглобин, цитохромы, кобаламины). Физико-химические принципы транспорта кислорода гемоглобином.

3.7. Металло-лигандный гомеостаз и причины его нарушения. Механизм токсического действия тяжелых металлов и мышьяка на основе теории жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО). Термодинамические принципы хелатотерапии. Механизм цитотоксического действия соединений платины.

3.8. Электрохимическое равновесие. Понятие химического равновесия в окислительно-восстановительных (редокс) реакциях. Механизм возникновения электродного и редокс-потенциалов. Уравнение Нернста-Петерса. Сравнительная сила окислителей и восстановителей. Прогнозирование направления редокс-процессов по величинам редокс-потенциалов. Константа окислительно-восстановительного процесса. Влияние лигандного окружения центрального атома на величину редокс-потенциала.

3.9. Физико-химические принципы транспорта электронов в электронотранспортной цепи митохондрий. Общие представления о механизме действия редокс-буферных систем. Токсическое действие окислителей (нитраты, нитриты, оксиды азота). Обезвреживание кислорода, пероксида водорода и супероксид-иона. Применение редокс-реакций для детоксикации.

3.10. Гетерогенное равновесие. Произведение растворимости и растворимость (понятие и взаимосвязь). Условие образования осадка. Факторы, влияющие на положение гетерогенного равновесия. Гетерогенные процессы, протекающие в организме в норме и при патологии. Гетерогенные процессы, используемые для коррекции патологических состояний.

3.11. Коллигативные свойства разбавленных растворов неэлектролитов. Закон Рауля и следствия из него: понижение температуры замерзания раствора, повышение температуры кипения раствора, осмос. Осмотическое давление: закон Вант-Гоффа.

3.12. Коллигативные свойства разбавленных растворов электролитов. Элементы теории растворов сильных электролитов Дебая-Хюккеля. Осмоляльность и осмолярность биологических жидкостей и перфузионных растворов. Роль осмоса в биологических системах.

3.13. Адсорбционные равновесия и процессы на подвижных границах раздела фаз. Поверхностная энергия Гиббса и поверхностное натяжение. Адсорбция. Уравнение Гиббса. Поверхностно-активные и поверхностно-неактивные вещества. Изменение поверхностной активности в гомологических рядах (правило Траубе). Изотерма адсорбции. Ориентация молекул в поверхностном слое и структура биомембран.

3.14. Адсорбционные равновесия на неподвижных границах раздела фаз. Физическая адсорбция и хемосорбция. Адсорбция газов на твердых телах. Адсорбция из растворов. Уравнение Ленгмюра. Зависимость величины адсорбции от различных факторов. Правило выравнивания

полярностей. Избирательная адсорбция. Значение адсорбционных процессов для жизнедеятельности. Физико-химические основы адсорбционной терапии, гемосорбции, применения в медицине ионитов.

3.15. Получение и свойства дисперсных систем. Получение суспензий, эмульсий, коллоидных растворов. Диализ, электродиализ, ультрафильтрация. Физико-химические принципы функционирования искусственной почки.

3.16. Молекулярно-кинетические свойства коллоидно-дисперсных систем: броуновское движение, диффузия, осмотическое давление, седиментационное равновесие. Оптические свойства: рассеивание света (Закон Рэлея). Электрокинетические свойства: электрофорез и электроосмос; потенциал течения и потенциал седиментации. Строение двойного электрического слоя. Электрокинетический потенциал и его зависимость от различных факторов.

3.17. Устойчивость дисперсных систем. Седиментационная, агрегативная и конденсационная устойчивость лиозолей. Факторы, влияющие на устойчивость лиозолей. Коагуляция. Порог коагуляции и его определение, правило Шульце-Гарди, явление привыкания. Взаимная коагуляция. Понятие о современных теориях коагуляции. Коллоидная защита и пептизация.

3.18. Предмет и основные понятия химической кинетики. Химическая кинетика как основа для изучения скоростей и механизмов биохимических процессов. Скорость реакции, средняя скорость реакции в интервале, истинная скорость. Классификации реакций, применяющиеся в кинетике: реакции, гомогенные, гетерогенные и микрогетерогенные; реакции простые и сложные (параллельные, последовательные, сопряженные, цепные). Молекулярность элементарного акта реакции.

3.19. Кинетические уравнения. Порядок реакции. Период полупревращения. Зависимость скорости реакции от концентрации. Кинетические уравнения реакций первого, второго и нулевого порядков. Экспериментальные методы определения скорости и константы скорости реакций. Зависимость скорости реакции от температуры. Температурный коэффициент скорости реакции и его особенности для биохимических процессов. Понятие о теории активных соударений.

3.20. Энергетический профиль реакции; энергия активации; уравнение Аррениуса. Роль стерического фактора. Понятие о теории переходного состояния. Катализ. Гомогенный и гетерогенный катализ. Энергетический профиль каталитической реакции. Особенности каталитической активности ферментов. Уравнение Михаэлиса-Ментен и его анализ.

4. Самоконтроль по тестовым заданиям данной темы (тестовые задания с эталонами ответов – не предусмотрены).

5. Самоконтроль по ситуационным задачам (не предусмотрен).

6. Перечень практических умений по изучаемой теме.

6.1. Самостоятельно работать с учебной, научной и справочной литературой; вести поиск, структурировать материал, реферировать и делать обобщающие выводы.

6.2. Умеренно ориентироваться в информационном потоке (использовать справочные данные и библиографию по той или иной теме),

6.3. Научно обосновывать наблюдаемые явления

6.4. Представлять данные экспериментальных исследований в виде графиков и таблиц

6.5. Приводить параметры физико-химических измерений, характеризующих те или иные свойства растворов, смесей и других объектов, моделирующих внутренние среды организма

6.6. Создавать презентацию для конференции

7. Рекомендации по выполнению НИРС (работа с литературой по вышеуказанным вопросам)

8. Рекомендованная литература по теме занятия

- обязательная

Слесарев В. И. Химия : Основы химии живого : учеб. для вузов / В. И. Слесарев. – 3-е изд., испр. – СПб. : Химиздат, 2007. – 784с.

- дополнительная

Пузаков С.А. Химия : учебник. - 2-е изд. испр. и доп. / С.А. Пузаков, - М. : ГЭОТАР-Медиа; Медицина. - 2006. – 640 с.

- электронные ресурсы

Электронная библиотека по дисциплине химия: общая и неорганическая [электронный курс] / гл. ред. М.А. Пальцев. - М. : Русский врач, 2004. - (CD-ROM)

1. Занятие №7

Тема «Классификация и номенклатура органических соединений. Электронное строение атомов и химических связей».

2. Формы работы:

- Подготовка к практическому занятию.
- Подготовка материалов по НИРС

3. Перечень вопросов для самоподготовки по теме практического занятия.

3.1. По какому признаку органические соединения делятся на три большие группы? Назовите эти группы.

3.2. Какие соединения называются полифункциональными и гетерополифункциональными? Приведите примеры.

3.3. Каким образом отражаются функциональные группы в названии соединений: монофункциональных, полифункциональных, гетерофункциональных? Приведите примеры.

3.4. Дайте определение функциональной группы, органического радикала, родоначальной структуры, характеристической группы и заместителя.

3.5. Что служит родоначальной структурой в ациклических и циклических соединениях?

3.6. Что такое главная углеводородная цепь? По каким критериям она устанавливается? Как нумеруется?

3.7. Приведите примеры характеристических групп, обозначаемых только префиксами (так называемых характеристических групп I рода) в названии органического соединения.

3.8. Приведите примеры характеристических групп, обозначаемых и префиксами, и суффиксами (так называемых характеристических групп II рода) в названии соединения.

3.9. Какие характеристические группы располагаются по старшинству? Что такое старшая характеристическая группа? Какова её роль? Приведите примеры.

3.10. Как строится название по заместительной номенклатуре.

3.11. Как строится название по радикало-функциональной номенклатуре.

3.12. Дайте понятие атомной орбитали (АО).

3.13. Дайте понятие гибридизации атомных орбиталей. Какие три основных типа гибридизации распространены в органических молекулах?

3.14. Опишите строение sp^3 -гибридизованных атомов углерода, азота, кислорода. Какие химические связи могут образовывать эти атомы? Приведите примеры.

3.15. Опишите строение sp^2 -гибридизованных атомов углерода, азота, кислорода. С участием какой орбитали каждый из этих атомов может образовать π -связь с другими sp^2 -гибридизованными атомами. Приведите примеры.

3.16. Опишите строение sp -гибридизованных атомов углерода, азота, кислорода. Приведите примеры.

3.17. Какие химические связи могут образовывать между собой:

- Два атома углерода в sp -гибридном состоянии? В sp^2 -гибридном состоянии?
- Атом углерода и азота в sp -гибридном состоянии? В sp^2 -гибридном состоянии? В sp^3 -гибридном состоянии?
- Атом углерода и кислорода в sp^2 -гибридном состоянии? В sp^3 -гибридном состоянии?

3.18. Дайте определение ковалентной связи. Схематично изобразите перекрывание АО с образованием σ -связи между атомами углерода и водорода.

3.19. Схематически изобразите перекрывание орбиталей с образованием σ - и π -связи:

- между двумя атомами углерода в sp -гибридизованном состоянии
- между атомами углерода и азота в sp^2 -гибридном состоянии?
- между атомами углерода и кислорода в sp^2 -гибридном состоянии?

3.20. Назовите способы разрыва ковалентной связи и отразите схематично их суть. Что такое электрофильные и нуклеофильные частицы?

4. Самоконтроль по тестовым заданиям данной темы

4.1. СОЕДИНЕНИЕ $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ОТНОСИТСЯ К КЛАССУ

- 1) кетоны
- 2) сложные эфиры
- 3) альдегиды
- 4) спирты
- 5) фенолы

Правильный ответ: 5

4.2. СОЕДИНЕНИЕ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(O)H}$ ОТНОСИТСЯ К КЛАССУ

- 1) кетоны
- 2) сложные эфиры
- 3) альдегиды
- 4) спирты
- 5) фенолы

Правильный ответ: 3

4.3. В МОЛЕКУЛЕ МЕТАНА АТОМ УГЛЕРОДА ИМЕЕТ ГИБРИДИЗАЦИЮ

- 1) sp^3
- 2) sp^2
- 3) sp
- 4) ни одну из них

Правильный ответ: 1

4.4.В МОЛЕКУЛЕ АММИАКА АТОМ АЗОТА ИМЕЕТ ГИБРИДИЗАЦИЮ

- 1) sp
- 2) sp^2
- 3) sp^3
- 4) ни одну из них

Правильный ответ: 3

4.5.В МОЛЕКУЛЕ ВОДЫ АТОМ КИСЛОРОДА ИМЕЕТ ГИБРИДИЗАЦИЮ

- 1) sp
- 2) sp^3
- 3) sp^2
- 4) ни одну из них

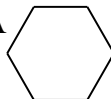
Правильный ответ: 2

4.6.В МОЛЕКУЛЕ ЭТИЛАЦЕТИЛЕНА АТОМЫ УГЛЕРОДА, СОЕДИНЕННЫЕ ТРОЙНОЙ СВЯЗЬЮ, ИМЕЮТ ГИБРИДИЗАЦИЮ

- 1) sp^3
- 2) sp^2
- 3) sp
- 4) нет гибридизации

Правильный ответ: 3

4.7.В МОЛЕКУЛЕ ЦИКЛОГЕКСАНА АТОМ УГЛЕРОДА ИМЕЕТ ГИБРИДИЗАЦИЮ



- 1) sp^3
- 2) sp^2
- 3) sp
- 4) sp^2d

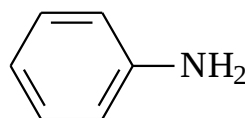
Правильный ответ: 1

4.8.В МОЛЕКУЛЕ МЕТИЛАМИНА $CH_3 - NH_2$ АТОМ АЗОТА ИМЕЕТ ГИБРИДИЗАЦИЮ

- 1) sp^3
- 2) sp^2
- 3) sp
- 4) sp^3d^2

Правильный ответ: 1

4.9.В МОЛЕКУЛЕ АНИЛИНА АТОМ АЗОТА ИМЕЕТ ГИБРИДИЗАЦИЮ



- 1) sp^3
- 2) sp^2
- 3) sp
- 4) ни одна из них

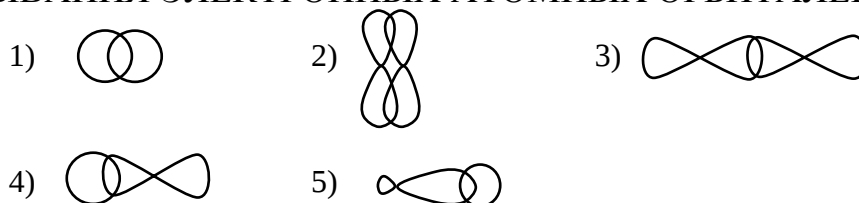
Правильный ответ: 2

4.10. В АЛЬДЕГИДНОЙ ГРУППЕ АТОМ КИСЛОРОДА ИМЕЕТ ГИБРИДИЗАЦИЮ

- 1) sp^3
- 2) sp^2
- 3) sp
- 4) sp^2d

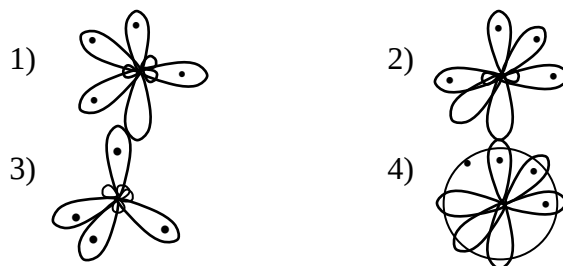
Правильный ответ: 2

4.11. π -СВЯЗИ СООТВЕТСТВУЕТ СЛЕДУЮЩАЯ СХЕМА ПЕРЕКРЫВАНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ



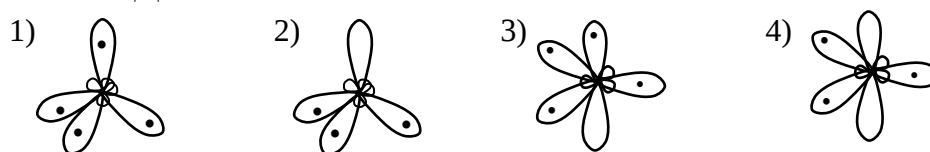
Правильный ответ: 2

4.12. В МОЛЕКУЛЕ МЕТАНА CH_4 АТОМ УГЛЕРОДА ИМЕЕТ СТРОЕНИЕ



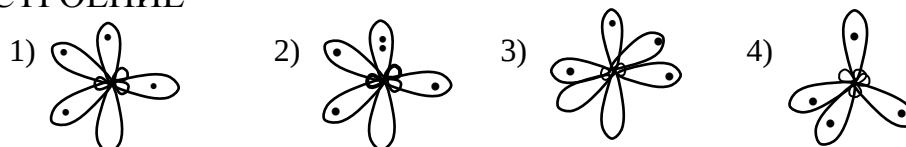
Правильный ответ: 3

4.13. В ПЕРВИЧНОМ КАРБОКАТИОНЕ $R-C^+-H$ АТОМ УГЛЕРОДА ИМЕЕТ СТРОЕНИЕ



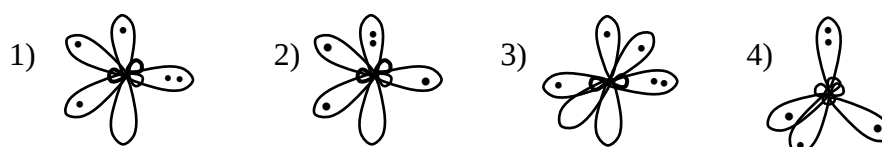
Правильный ответ: 4

4.14. В ФОРМАЛЬДЕГИДЕ $H-CH=O$ АТОМ УГЛЕРОДА ИМЕЕТ СТРОЕНИЕ



Правильный ответ: 1

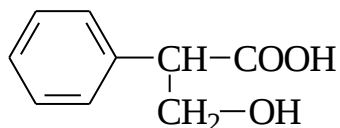
4.15. В МОЛЕКУЛЕ NH_3 АТОМ АЗОТА ИМЕЕТ СТРОЕНИЕ



Правильный ответ: 4

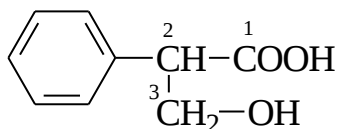
5. Самоконтроль по ситуационным задачам.

- 5.1. Троповая кислота в алкалоиде атропине содержится в виде сложного эфира.



Троповая кислота

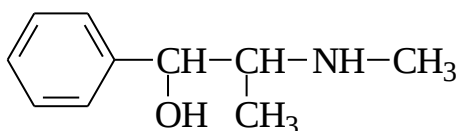
- 1) Выделить в её молекуле родоначальную структуру и назвать троповую кислоту по заместительной номенклатуре.
- 2) Какие функциональные группы содержатся в её молекуле?



Ответ:

- 1) Родоначальная структура - пропан
Название троповой кислоты по заместительной номенклатуре:
3-гидрокси-2-фенилпропановая кислота
- 2) гидроксильная группа (-OH), карбоксильная групп (-COOH)

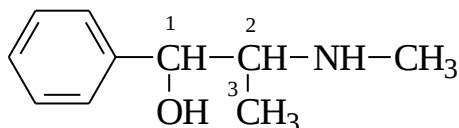
- 5.2. Эфедрин – алкалоид, по действию близкий к адреналину. Возбуждает центральную нервную систему. Гидрохлорид эфедрина применяют для лечения бронхиальной астмы, гипотонической болезни, аллергических заболеваний.



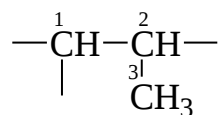
Эфедрин

В молекуле эфедрина:

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



Ответ:



- 1) Родоначальная структура – пропан
- 2) гидроксильная группа (-ОН), N – метиламиногруппа (-NH-CH₃)
- 3) 2-N-метиламино-1-фенилпропанол-1
- 4) Тип гибридизации атома устанавливают по правилу Тернея.

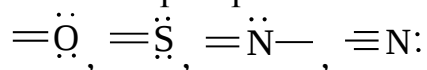
Правило Тернея:

- Четыре «объекта» при атоме соответствуют sp^3 -гибридизации.
- Три «объекта» - соответствуют sp^2 -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.

В молекуле эфедрина электронная пара азота является свободной по второму признаку. И, 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. Оформляем ответ так: N(3 партнера + 1 свободная электронная пара = 4 объекта) = sp^3

- 5) Атом кислорода sp^3 -гибридизован, т.к. имеет 4 объекта (2 партнера (C, H) + 2 свободные электронные пары). Рисуем орбитальную картинку для sp^3 -гибридизации и наносим на орбитали 6 валентных электронов.



5.3. Цитраль входит в состав препаратов, применяемых для лечения заболеваний глаз. Назовите цитраль $(\text{CH}_3)_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$ по заместительной номенклатуре.

Правильный ответ: 3,7-диметилоктадиен-2,6-аль

6. Перечень практических умений по изучаемой теме.

6.1. Уметь классифицировать органические соединения по строению углеродного скелета и по природе функциональных групп.

6.2. Уметь пользоваться правилами химической номенклатуры, (заместительной и радикало-функциональной) составлять название по структурной формуле и по названию составлять структурную формулу представителей биологически важных классов органических соединений.

Эти умения, безусловно, пригодятся при изучении фармакологических групп лекарственных препаратов, чтении и понимании литературы биохимического и токсикологического профиля.

6.3. С помощью конфигурационных и энергетических схем изображать электронное строение атомов углерода, азота, и кислорода после различных видов гибридизации.

6.4. Уметь определять тип гибридизации атомов-органогенов на основе строения молекул, используя правило Тернея.

Гибридизация атомных орбиталей - это базовый вопрос для понимания структуры молекулы и нахождения реакционных центров.

6.5. Определять вид АО, на которых размещаются неподеленные электронные пары атомов азота или кислорода в молекулах.

6.6. Прогнозировать структуру молекулы по заданному типу гибридизации атома.

6.7. Изображать σ - и π -связи с помощью атомных орбиталей.

7. Рекомендации по выполнению НИРС.

7.1. Составлять карточки при подготовке к каждому практическому занятию. В этих карточках нужно записывать *все определения* (понятия) темы, *общие формулы различных классов* органических соединений и *соответствующие им функциональные группы*. Карточки удобны для систематического повторения тем и способствуют длительному выживанию знаний.

7.2. Характеристики ковалентной связи (реферат)

7.3. Водородная связь и другие слабые межмолекулярные взаимодействия (реферат).

8. Рекомендованная литература по теме занятия

- *обязательная*

Слесарев В. И. Химия : Основы химии живого : учеб. для вузов / В. И. Слесарев. – 3-е изд., испр. – СПб. : Химиздат, 2007. – 784с.

Тюкавкина Н. А. Биоорганическая химия : учеб. для вузов / Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков – М. : ГЭОТАР-Медиа, - 2006. - 542 с.

- *дополнительная*

Биоорганическая химия : рук. к практ. занятиям: учеб. пособие /ред. Н. А. Тюкавкина ; авт. кол. Н. А. Тюкавкина [и др.]. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2012. - 168 с.

Оловянникова Р. Я. Биоорганическая химия : учеб. пособие для самостоят. внеаудитор. работы студентов, обучающихся по специальностям 040 100 Лечебное дело и 040 200 Педиатрия / Р. Я. Оловянникова, Е. А. Пожиленкова, А. Б. Салмина. – Красноярск : КрасГМА. – 2004. – 192с.

Пузаков С.А. Химия : учебник. - 2-е изд. испр. и доп. / С.А. Пузаков, - М. : ГЭОТАР-Медиа; Медицина. - 2006. – 640 с.

- *электронные ресурсы*

Электронная библиотека для высшего мед. и фарм. образования [электронный курс]. Т.12. Органическая химия / гл. ред. М. А. Пальцев. – М. : Русский врач, 2005. – (CD-ROM)

Химия [Электронный курс] : сб. ситуационных задач с эталонами ответов для студентов 1 курса, обучающихся по спец. 060101 - Лечебное дело, 060103 – Педиатрия / сост. Р. Я. Оловянникова, Т.А. Лященко ; Красноярский медицинский университет. – Красноярск : КрасГМУ, 2011. -49 с.

Химия [Электронный курс] : сб. тестовых заданий с эталонами ответов для студентов 1 курса, обучающихся по спец. 060101 - Лечебное дело, 060103 – Педиатрия / сост. Р. Я. Оловянникова, Т.А. Лященко ; Красноярский медицинский университет. – Красноярск : КрасГМУ, 2012. - 101 с.

1. Занятие №8

Тема «Взаимное влияние атомов в молекулах».

2. Формы работы:

- Подготовка к практическому занятию.

3. Перечень вопросов для самоподготовки по теме практического занятия.

3.1. Дайте определение понятия «сопряжение». Назовите вид сопряжения в молекулах анилина, фенола, бутадиена-1,3, изопрена.

3.2. Что такое энергия сопряжения (делокализации)? Сравните энергию систем с открытой и замкнутой цепью сопряжения на примере гексатриена-1,3,5 и бензола.

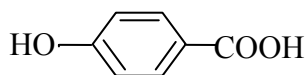
3.3. Дайте определение понятия «ароматичность». Покажите соответствие критериям ароматичности следующих соединений: нафталина, фенантрена, пиррола, тиофена, фурана, пиридина, пиримидина, имидазола, пурина.

Напишите их строение. Приведите электронное строение пиррольного и пиридинового атома азота.

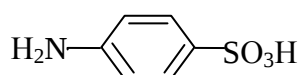
3.4. Объясните, почему следующие соединения обладают ароматическим характером: цикlopentadiенил-анион, циклогептатриенил-катион (тропилий-катион), азулен, порфин (формулы названных соединений будут предложены).

3.5. Дайте определение понятия «индуктивный эффект». Изобразите графически действие индуктивного эффекта заместителей в молекулах хлороформа CHCl_3 , п-метилфенола (п-крезол).

3.6. Что такое мезомерный эффект? Каким может быть его направление? Покажите действие этого эффекта в молекулах акриловой (пропеновой) кислоты $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$, фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, п-гидроксibenзойной (1) и сульфаниловой (2) кислот.



(1)



(2)

3.7. Что такое электронодонорные (ЭД) и электроноакцепторные (ЭА) заместители? Каким заместителем (ЭА или ЭД) является гидроксигруппа в молекулах фенола и этилового спирта; аминогруппа в молекулах анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ и этиламина $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$?

3.8. Укажите вид и знак электронных эффектов: а) атома хлора в винилхлориде

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ и хлорэтane $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$; хлорбензоле $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ и бензилхлориде $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$; б) аминогруппы в анилине и этилаmine; в) гидроксильной группы в феноле и этаноле; г) оксогруппы в пропенале (акролеине) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ и пропанале $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$;

бензальдегиде $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$ и уксусном альдегиде CH_3-CHO ; карбоксильной группы в уксусной CH_3COOH и бензойной $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$ кислотах;

3.9. Почему пиррол относится к ароматическим π -избыточным системам?

3.10. Обычно органические ионы (карбокатионы, карбоанионы) неустойчивы и легко вступают в реакции. Однако катион тропилия (циклогептатриенил-катион) довольно стабилен. Почему?

4. Самоконтроль по тестовым заданиям данной темы

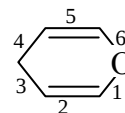
4.1. МОЛЕКУЛА ПИРРОЛА ЯВЛЯЕТСЯ АРОМАТИЧЕСКОЙ, ТАК КАК: ЧИСЛО ЭЛЕКТРОНОВ, УЧАСТВУЮЩИХ В ЗАМКНУТОЙ ЦЕПИ СОПРЯЖЕНИЯ РАВНО

1) 2 2) 4 3) 5 4) 6

Правильный ответ: 4

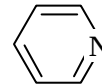
4.2. В МОЛЕКУЛЕ ПИРАНА ЦЕПЬ СОПРЯЖЕНИЯ
ОХВАТЫВАЕТ УЧАСТКИ

- 1) 1-2-3-4-5-6; 2) 2-1-6-5; 3) 1-2-3; 4) 2-3-4-5;
5) 1-6



Правильный ответ: 2

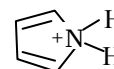
4.3. МОЛЕКУЛА ПИРИДИНА ЯВЛЯЕТСЯ
АРОМАТИЧЕСКОЙ, ТАК КАК ЧИСЛО ЛЕКТРОНОВ,
УЧАСТВУЮЩИХ В ЗАМКНУТОЙ ЦЕПИ СОПРЯЖЕНИЯ РАВНО



- 1) 0 2) 2 3) 4 4) 6

Правильный ответ: 4

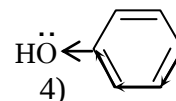
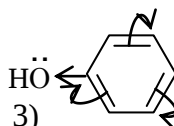
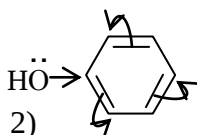
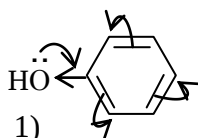
4.4. ПРИ ПЕРЕХОДЕ ПИРРОЛА В КАТИОН ПИРРОЛИЯ
АРОМАТИЧНОСТЬ НАРУШАЕТСЯ, ТАК КАК



- 1) появляется дополнительный атом, не имеющий sp^2 -гибридизации;
2) исчезает замкнутая цепь сопряжения;
3) уменьшается число электронов, участвующих в замкнутом сопряжении до 4;
4) уменьшается длина замкнутой сопряженной цепи

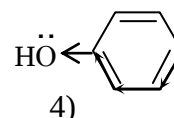
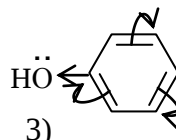
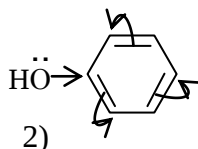
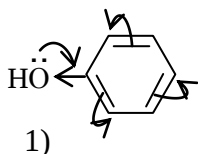
Правильный ответ: 2

4.5. ИНДУКТИВНЫЙ ЭФФЕКТ ОН-ГРУППЫ В МОЛЕКУЛЕ ФЕНОЛА
ОБОЗНАЧАЕТСЯ ГРАФИЧЕСКИ



Правильный ответ: 4

4.6. МЕЗОМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ ОН-ГРУППЫ В МОЛЕКУЛЕ ФЕНОЛА
ОБОЗНАЧАЕТСЯ ГРАФИЧЕСКИ



Правильный ответ: 1

4.7. МЕЗОМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ ВОЗНИКАЕТ В π - π -СОПРЯЖЕННОЙ
СИСТЕМЕ ТОЛЬКО В ТОМ СЛУЧАЕ, ЕСЛИ АТОМЫ

- 1) неравноценны по электроотрицательности
2) равноценны по электроотрицательности
3) неравноценны по распределению $\bar{e}$ на p -атомных орбиталях
4) равноценны по распределению $\bar{e}$ на p -атомных орбиталях

Правильный ответ: 1

- 4.8. ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЙ АНИОН ЯВЛЯЕТСЯ АРОМАТИЧЕСКИМ, ТАК КАК В ЗАМКНУТОЙ ЦЕПИ СОПРЯЖЕНИЯ УЧАСТВУЕТ ЧИСЛО π -ЭЛЕКТРОНОВ



1) 0 2) 2 3) 4 4) 6

Правильный ответ: 4

- 4.9. В МОЛЕКУЛЕ ФУРАНА ЧИСЛО π -ЭЛЕКТРОНОВ

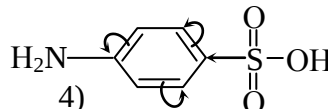
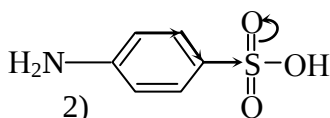
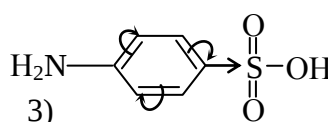
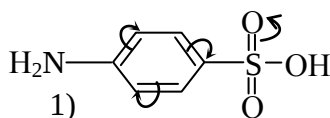


В СОПРЯЖЕНИИ УЧАСТВУЕТ

1) 2 2) 4 3) 5 4) 6 5) 8

Правильный ответ: 4

- 4.10. МЕЗОМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ СУЛЬФОГРУППЫ $-\text{SO}_3\text{H}$ В МОЛЕКУЛЕ СУЛЬФАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ОБОЗНАЧАЕТСЯ ГРАФИЧЕСКИ:

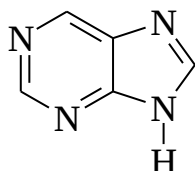


Правильный ответ: 1

5. Самоконтроль по ситуационным задачам.

5.1. 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?

Ответ: Формула пурина:

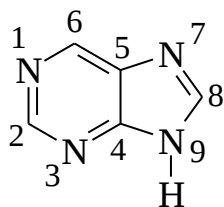


Причиной повышенной устойчивости пурина к окислению может являться его ароматичность.

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).

■ Пронумеруем атомы цикла в молекуле пурина:



■ Определим тип гибридизации каждого атома по правилу Тернея. Изображаем электронное строение каждого атома (его σ -АО, образующие σ -связи, и p -АО, образующие π -связи (локализованные и делокализованные), с соответствующим количеством электронов):

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

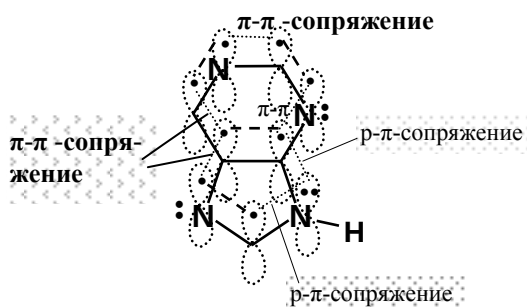
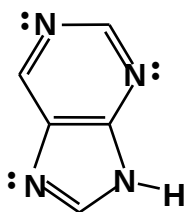


N^9 (C,C,H) – 3 объекта
 sp^2 -гибридизация



Неподеленная $\bar{e}$ -пара атома азота N^9 формально находится на несвязывающей p -АО (так как не является свободной, а значит, не участвует в гибридизации). Эта 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 **только на сопряженных p -орбиталях** всех атомов цикла:



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

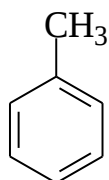
$$4n + 2 = 10$$

$$2n = 8$$

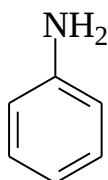
$n = 2$ (целое число).

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

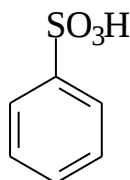
5.2. Охарактеризовать взаимное влияние заместителей и ароматического кольца в толуоле, анилине и бензолсульфокислоте.



Толуол



Анилин



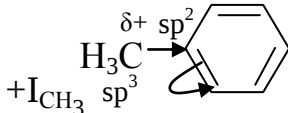
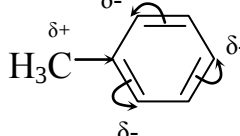
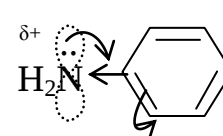
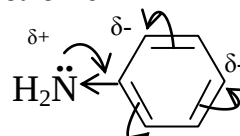
Бензолсульфокислота

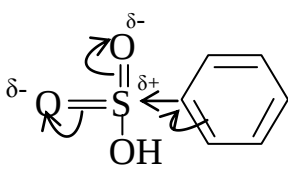
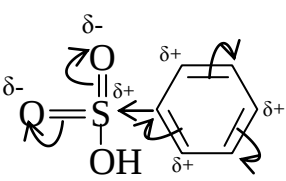
Ответ: Рассмотрим электронные эффекты заместителей с использованием шкалы Полинга.

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

Делаем вывод о виде заместителя (ЭД или Э1), 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})	ЭД	Повышена нуклеофильность (δ^-) в <i>o</i>- и <i>p</i>-положениях 

	+M _{NH₂} (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 >> -I		
Бензолсульфо кислота	 -I_{SO₃H} (атом S^{δ+} более электроотрицателен, чем атом C_{sp²}) -M_{SO₃H} (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 

6. Перечень практических умений по изучаемой теме.

6.1. Приводить примеры *p*-π- и π-π-сопряженных систем и уметь зарисовывать сопряженные атомные орбитали.

6.2. Сравнить термодинамическую устойчивость полиенов с открытой и замкнутой цепью сопряжения, а также с различными диенами (сопряженными, кумулированными, изолированными).

6.3. Доказывать ароматичность аренов (бензола, нафталина, фенантрена); небензоидных систем (циклопентадиенгильного аниона, тропилий-катиона); гетероциклов (пиррола, пиридина, пурина, имидазола, тиюфена).

6.4. Показывать графически индуктивный и мезомерный эффекты и решать вопрос о результате их совместного действия (электронодонорное или электроноакцепторное).

6.5. Показывать распределение электронной плотности в молекуле при наличии: заместителей у двойной связи или в бензольном кольце; гетероатома в цикле.

7. Рекомендации по выполнению НИРС.

НИРС по данной теме не предусмотрена.

8. Рекомендованная литература по теме занятия

- обязательная

Слесарев В. И. Химия : Основы химии живого : учеб. для вузов / В. И. Слесарев. – 3-е изд., испр. – СПб. : Химиздат, 2007. – 784с.

Тюкавкина Н. А. Биоорганическая химия : учеб. для вузов / Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков – М. : ГЭОТАР-Медиа, - 2006. - 542 с.

- *дополнительная*

Биоорганическая химия : рук. к практ. занятиям: учеб. пособие /ред. Н. А. Тюкавкина ; авт. кол. Н. А. Тюкавкина [и др.]. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2012. - 168 с.

Оловянникова Р. Я. Биоорганическая химия : учеб. пособие для самостоят. внеаудитор. работы студентов, обучающихся по специальностям 040 100 Лечебное дело и 040 200 Педиатрия / Р. Я. Оловянникова, Е. А. Пожиленкова, А. Б. Салмина. – Красноярск : тип. КрасГМА. – 2004. – 192с.

Пузаков, С.А. Химия : учебник. - 2-е изд. испр. и доп. / С.А. Пузаков, - М. : ГЭОТАР-Медиа; Медицина. - 2006. – 640 с.

- *электронные ресурсы*

Электронная библиотека для высшего мед. и фарм. образования [электронный курс]. Т.12. Органическая химия / гл. ред. М. А. Пальцев. – М. : Русский врач, 2005. – (CD-ROM)

Химия [Электронный курс] : сб. ситуационных задач с эталонами ответов для студентов 1 курса, обучающихся по спец. 060101 - Лечебное дело, 060103 – Педиатрия / сост. Р. Я. Оловянникова, Т.А. Лященко ; Красноярский медицинский университет. – Красноярск : КрасГМУ, 2011. - 49с.

Химия [Электронный курс] : сб. тестовых заданий с эталонами ответов для студентов 1 курса, обучающихся по спец. 060101 - Лечебное дело, 060103 – Педиатрия / сост. Р. Я. Оловянникова, Т.А. Лященко ; Красноярский медицинский университет. – Красноярск : КрасГМУ, 2012. - 101 с.

5.3.1 Занятие №9

Тема «Реакционная способность алкенов и аренов».

5.3.2 Формы работы:

- Подготовка к практическому занятию.
- Подготовка материалов по УИРС.

3. Перечень вопросов для самоподготовки по теме практического занятия:

3.1. Какой тип реакций характерен для алкенов? Напишите схему и механизм реакций A_E в общем виде. С чем связана региоселективность реакций A_E ? Их пространственное течение (анти- или син-присоединение с образованием, соответственно, транс- или цис-продуктов)? Как влияют на реакционную способность алкенов электронодонорные и электроноакцепторные заместители у двойной связи или наличие бензольного кольца?

3.2. Что нужно учитывать при написании схем реакций и механизмов? Что такое статический и динамический факторы? Как протекают реакции при несогласованном действии статического и динамического факторов?

3.3. Представьте ряд стабильности карбокатионов. Почему реакция, протекающая через более стабильный карбокатион, дает больший выход продукта?

3.4. Перечислите реакции A_E у алкенов.

3.5. Чем объяснить, что этилен не присоединяет HCl без наличия катализатора ($AlCl_3$), но присоединяет HBr и HI ; тогда как 2-метилпропен легко присоединяет HCl ?

3.6. Напишите схему и механизм реакции бромирования пропена в четыреххлористом углероде. Как из неполярной молекулы брома генерируется электрофильный реагент? Почему происходит анти-присоединение?

3.7. Напишите схему и механизм взаимодействия пропена с бромной водой. Какие продукты получаются в этих условиях?

3.8. Напишите схему и механизм взаимодействия пропена с бромноватистой кислотой.

3.9. Сформулируйте правило Марковникова. Дайте ему объяснение.

3.10. В каких случаях реакции присоединения кислот к алкеновым фрагментам идут против правила Марковникова?

3.11. Какой тип реакций характерен для аренов? Перечислите реакции аренов, протекающие по механизму S_E . Опишите в общем виде механизм реакции электрофильного замещения S_E в ряду аренов (на примере бензола).

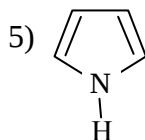
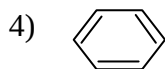
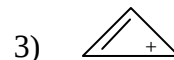
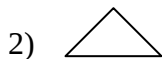
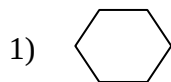
3.12. Напишите образование электрофильных частиц из соответствующих реагентов для нитрования, галогенирования, алкилирования и ацилирования по Фриделю–Крафтсу. Какой реагент служит электрофилом в реакции сульфирования?

3.13. Покажите действие М-эффектов аминогруппы и альдегидной группы на распределение электронной плотности в бензольном кольце. На примере этих заместителей объясните ориентирующее влияние (ориентанты I и II рода). Разделите заместители в бензольном кольце на группы ориентантов I и II рода: гидроксильная, метильная, карбоксильная, нитрогруппа, атомы галогенов. Какое (активирующее или дезактивирующее) действие проявляют они в реакциях электрофильного замещения?

3.14. Сравните реакционную способность в реакциях электрофильного замещения следующих пар соединений: анилина и бензола, хлорбензола и толуола, бензола и бензальдегида, фенолята натрия и фенола, бензойной кислоты и фенола.

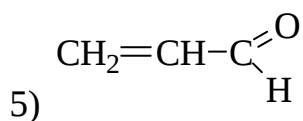
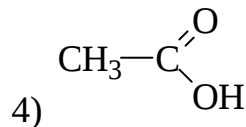
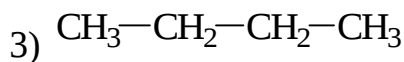
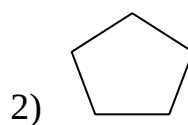
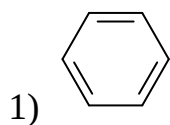
4. Самоконтроль по тестовым заданиям данной темы

4.1. В РЕАКЦИЮ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ВСТУПАЕТ СУБСТРАТ



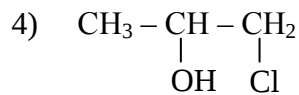
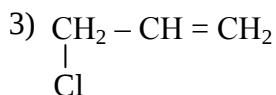
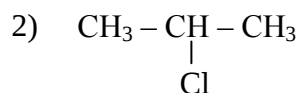
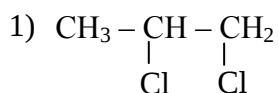
Правильный ответ: 2

4.2. В РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ВСТУПАЕТ СУБСТРАТ



Правильный ответ: 5

4.3. ПРОДУКТОМ РЕАКЦИИ ХЛОРИРОВАНИЯ $\text{CH}_3\text{—CH=CH}_2$ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ГАЗООБРАЗНОГО Cl_2 В ПРИСУТСТВИИ СВЕТА ИЛИ НАГРЕВАНИЯ ЯВЛЯЕТСЯ



Правильный ответ: 3

4.4. ДЛЯ АЛКАНОВ ХАРАКТЕРНЫ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПО МЕХАНИЗМУ

1) S_E

2) S_R

3) S_N

4) A_E

5) A_N

Правильный ответ: 2

4.5. ДЛЯ АЛКЕНОВ ХАРАКТЕРНЫ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПО МЕХАНИЗМУ

- 1) S_E
- 2) S_R
- 3) S_N
- 4) A_E
- 5) A_N

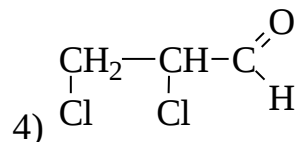
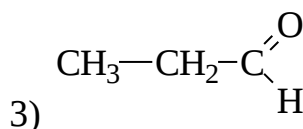
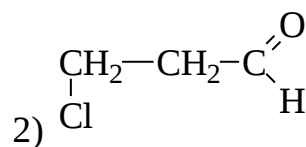
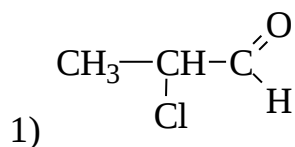
Правильный ответ: 4

4.6. ДЛЯ АРЕНОВ ХАРАКТЕРНЫ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПО МЕХАНИЗМУ

- 1) S_E
- 2) S_R
- 3) S_N
- 4) A_E
- 5) A_N

Правильный ответ: 1

4.7. ПРОДУКТом РЕАКЦИИ ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ $CH_2=CH-COH$ ЯВЛЯЕТСЯ:



Правильный ответ: 2

4.8. ПРОДУКТом РЕАКЦИИ ЙОДИРОВАНИЯ $CH_2=CH-COOH$ ЯВЛЯЕТСЯ

- 1) $CH_3-CHI-COOH$
- 2) ICH_2-CH_2-COOH
- 3) $HO-CH_2-CHI-COOH$
- 4) $ICH_2-CHI-COOH$

Правильный ответ: 4

4.9. ПРОДУКТ ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ БУТЕНА-1:

- 1) 1-хлорбутан
- 2) 2-хлорбутан
- 3) 3-хлорбутан
- 4) 2,3-дихлорбутан

Правильный ответ: 2

4.10. БУТАНОЛ-2 ЯВЛЯЕТСЯ ПРОДУКТОМ РЕАКЦИИ ГИДРАТАЦИИ

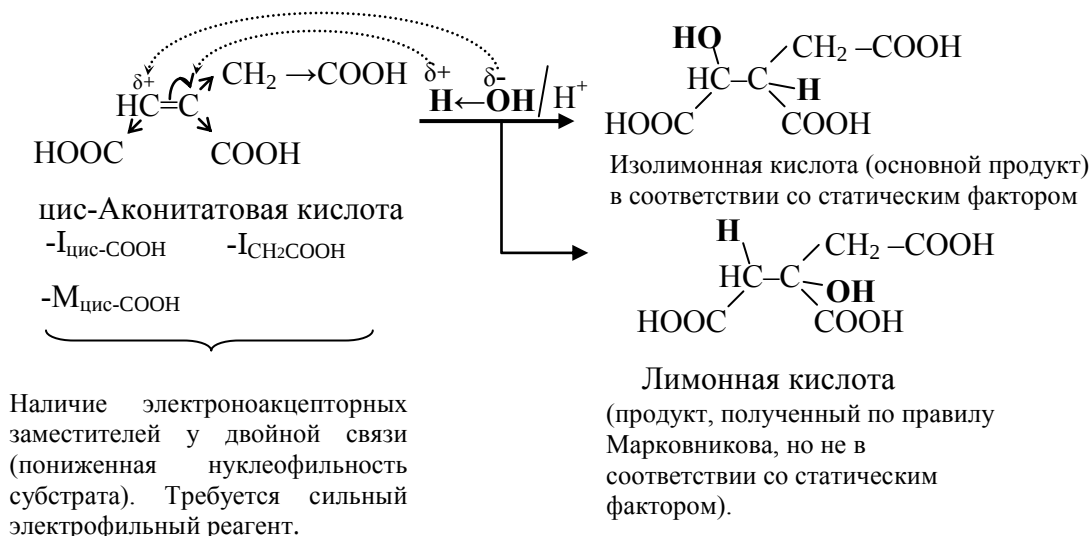
- 1) бутана
- 2) бутена-1
- 3) бутена-2
- 4) верны ответы 2 и 3

Правильный ответ: 4

5. Самоконтроль по ситуационным задачам.

5.1. Реакция гидратации цис-аконитовой кислоты (цис-аконитата, или цис-пропентрикарбоновой, или можно цис-3-карбокси-пентен-2-диовой) играет очень важную роль в организме. Её продуктами являются лимонная кислота (цитрат, или 2-гидроксипропантрикарбоновая, или можно 3-карбокси-3-гидроксипентандиовая) и изолимонная кислота (изоцитрат, или 1-гидроксипропантрикарбоновая, или можно 3-карбокси-2-гидроксипентандиовая). Напишите схему реакции и укажите её механизм.

Ответ: Схема реакции (учет статического фактора):



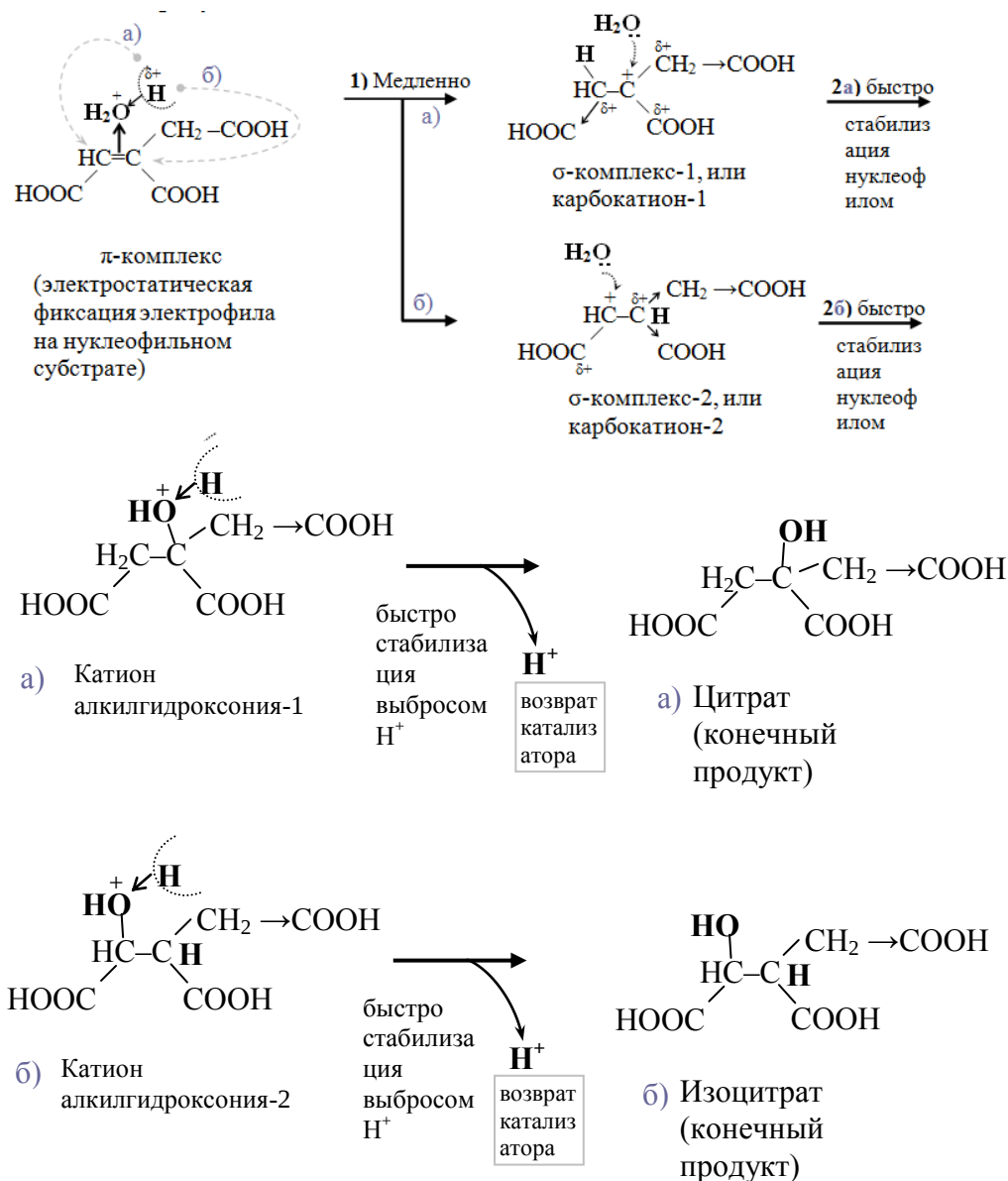
Механизм реакции (учет динамического фактора):

Вода является слабым электрофильным реагентом. Для усиления электрофильности реагента ($\text{H} \rightarrow \text{OH}$) используем кислотный катализатор, который мы прогнозировали при написании схемы реакции (и субстрат, и реагент ведь имеют слабые реакционные центры). Получаем катион гидроксония H_3O^+ , легко сбрасывающий H^+ на алкеновый фрагмент цис-аконитовой кислоты. Причем, H^+ может образовать донорно-акцепторную ковалентную связь с каждым атомом углерода за счет пары электронов π -связи.

Поскольку цис-аконитовая кислота не является симметричным субстратом, то при этом **на первой стадии** образуется два разных карбокатиона (σ -комплекса) (по варианту **а** и варианту **б**, см. рис.), обладающих неодинаковой устойчивостью.

На второй стадии реакции происходит стабилизация этих промежуточных частиц (электрофилов по своей природе) путем присоединения нуклеофильной молекулы воды H_2O .

Образующиеся на второй стадии катионы алкилгидроксония (по варианту а и по варианту б) стабилизируются дальше выбросом H^+ , что даст два разных конечных продукта.



Таким образом, гидратация цис-аконитовой кислоты приводит к образованию цитрата (а) и изоцитрата (б). Причем, изоцитрат должен получаться с большим выходом, так как промежуточная частица σ -комплекс-2, образовавшаяся на первой стадии, относительно более устойчива (рядом с катионным центром находится меньшее число зарядов δ^+), чем σ -комплекс-1.

Обратим внимание, что в этой реакции оба фактора – статический и динамический – действуют согласованно в сторону большего выхода изоцитрата. Реакция гидратации обратима. И действительно, в организме положение

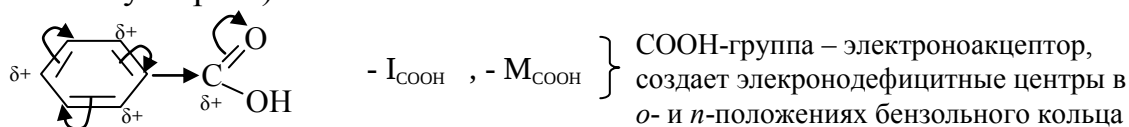
равновесия сдвинуто в сторону изоцитрата. Более того, этот сдвиг имеет и другую причину: изоцитрат будет использоваться в следующей реакции цикла Кребса.

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

Ответ: Циклогексен обесцвечивает бромную воду, а циклогексан – нет. Для различения этих соединений можно также использовать перманганат калия.

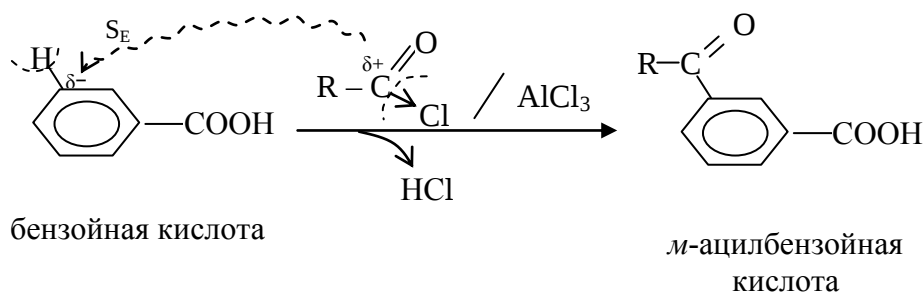
5.3. Оформить схему и механизм реакции ацилирования бензойной кислоты.

Ответ: Схема реакции (учет статического фактора – исходного строения субстрата).

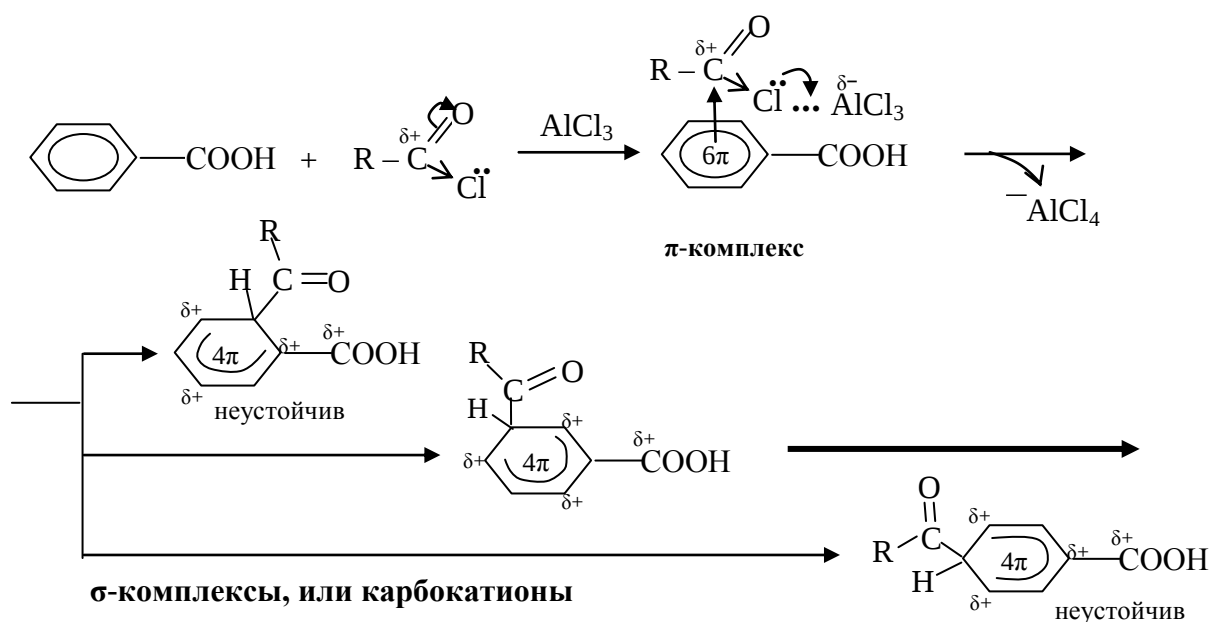


Отсюда понятно, что электрофильная частица будет ориентироваться в м-положение бензольного кольца (именно здесь нуклеофильные центры). Таким образом, карбоксильная группа является м-ориентантом (заместителем второго рода).

Далее, карбоксильная группа как электроноакцептор **понижает нуклеофильность бензольного кольца** и тем самым затрудняет электрофильную атаку реагентом. Поэтому реакцию ацилирования бензойной кислоты (слабого нуклеофила) необходимо проводить в присутствии катализатора (усиливающего электрофильность реагента). Покажем атаку и её результат:

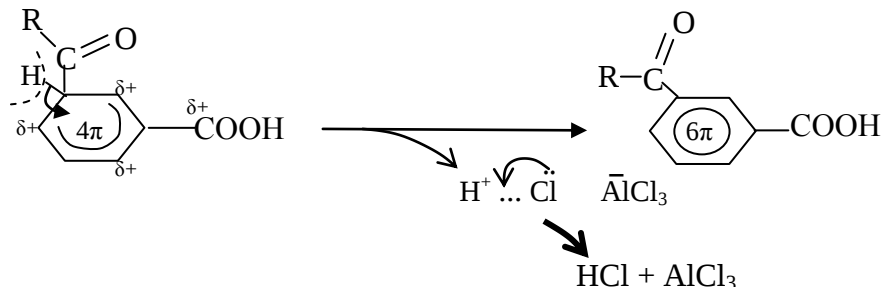


Механизм реакции ацилирования (учет динамического фактора).



На первой стадии электрофильная атака бензойной кислоты сопровождается образованием π - и σ -комплексов (карбокатионов). Из трёх карбокатионов, образовавшихся путём входа электрофильной частицы (ацила) в бензольное кольцо, только один карбокатион – с м-ориентацией ацила по отношению к карбоксильной группе – является относительно стабильным. Два других карбокатиона – с о- и п-ориентацией ацила по отношению к карбоксильной группе – нестабильны из-за нахождения одноименных зарядов δ^+ на соседних атомах углерода.

На второй стадии дальнейшая стабилизация карбокатионов будет направлена на возврат ароматичности путем выброса протона H^+ , причем основным продуктом реакции будет **м-ацилбензойная кислота**. Показываем стабилизацию выбросом протона и введением освободившейся из связи пары электронов в сопряженную систему бензольного кольца (как и в предыдущей задаче). Показать стабилизацию можно на одном (наиболее устойчивом) карбокатионе:



Обратить внимание на то, что в данной реакции карбоксильная группа выполняла роль только ориентанта (сама в реакции не участвовала). Во-вторых, в м-положении бензольного кольца произошло замещение одного электрофила H^+ на другой $R-C^+=O$. Поэтому реакция носит характер электрофильного замещения. В-третьих, статический и

динамический факторы в случае реакции ацилирования бензойной кислоты действуют согласованно (т.е. ориентируют электрофил в *мета* – положение).

В случае несогласованного действия статического и динамического факторов при выборе направления реакции предпочтение отдаётся динамическому фактору.

6. Перечень практических умений по изучаемой теме.

6.1. Писать схемы реакций галогенирования алканов и обычных циклов, прогнозировать условия их проведения, показывать механизм этих реакций.

6.2. Писать схемы реакций A_E , правильно выбирая направление реакций у несимметричных алкенов, прогнозировать условия галогенирования, гидратации, гидрирования алкенов и малых циклов, показывать механизм этих реакций.

6.3. Сравнивать реакционную способность различных алкенов, алкенов и сопряженных алкадиенов.

6.4. Писать схемы реакций S_E , правильно выбирая их направление у производных бензола и гетероциклов, прогнозировать условия сульфирования, нитрования, алкилирования, ацилирования и галогенирования ароматических соединений, показывать механизм этих реакций.

6.5. Отличать ненасыщенные соединения с локализованной двойной связью от других органических соединений с помощью качественных реакций.

6.6. Получать этилен и изучать его свойства с помощью качественных реакций.

6.7. Проводить реакцию бромирования фенола и салициловой кислоты для объяснения согласованного действия заместителей.

7. Рекомендации по выполнению НИРС.

7.1. Составить **планы-конспекты** по закономерностям химического поведения алканов и циклоалканов с большим размером цикла:

7.1.1. написания сводных схем реакций на основе статического фактора (исходного строения вещества)

7.1.2. написания механизмов реакций на основе динамического фактора (анализа стабильности промежуточных частиц)

7.2. Составить карточки с **примерами** A_E реакций у алкенов и алкадиенов и S_E -реакций у аренов и гетероциклов, чтобы запомнить и попытаться понять, как протекает множество превращений. Эти карточки могут быть использованы и в дальнейшем для повторения данной темы.

8. Рекомендованная литература по теме занятия

- основная

Слесарев В. И. Химия : Основы химии живого : учеб. для вузов / В. И. Слесарев. – 3-е изд., испр. – СПб. : Химиздат, 2007. – 784с.

Тюкавкина Н. А. Биоорганическая химия : учеб. для вузов / Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков – М. : ГЭОТАР-Медиа, - 2006. - 542 с.

- дополнительная

Биоорганическая химия : рук. к практ. занятиям: учеб. пособие /ред. Н. А. Тюкавкина ; авт. кол. Н. А. Тюкавкина [и др.]. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2012. - 168 с.

Оловянникова Р. Я. Биоорганическая химия : учеб. пособие для самостоят. внеаудитор. работы студентов, обучающихся по специальностям 040 100 Лечебное дело и 040 200 Педиатрия / Р. Я. Оловянникова, Е. А. Пожиленкова, А. Б. Салмина. – Красноярск : тип. КрасГМА. – 2004. – 192с.

Пузаков С.А. Химия : учебник. - 2-е изд. испр. и доп. / С.А. Пузаков, - М. : ГЭОТАР-Медиа; Медицина. - 2006. – 640 с.

- электронные ресурсы

Электронная библиотека для высшего мед. и фарм. образования [электронный курс]. Т.12. Органическая химия / гл. ред. М. А. Пальцев. – М. : Русский врач, 2005. – (CD-ROM)

Химия [Электронный курс] : сб. ситуационных задач с эталонами ответов для студентов 1 курса, обучающихся по спец. 060101 - Лечебное дело, 060103 – Педиатрия / сост. Р. Я. Оловянникова, Т.А. Лященко ; Красноярский медицинский университет. – Красноярск : КрасГМУ, 2011. - 49с.

Химия [Электронный курс] : сб. тестовых заданий с эталонами ответов для студентов 1 курса, обучающихся по спец. 060101 - Лечебное дело, 060103 – Педиатрия / сост. Р. Я. Оловянникова, Т.А. Лященко ; Красноярский медицинский университет. – Красноярск : КрасГМУ, 2012. - 101 с.

1. Занятие №10

Тема «Кислоты и основания Бренстеда».

2. Формы работы:

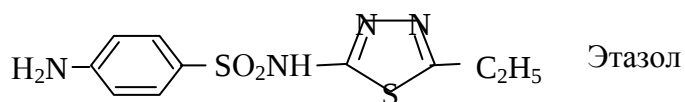
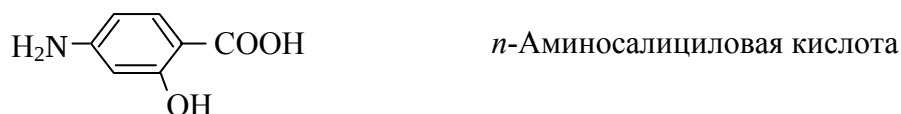
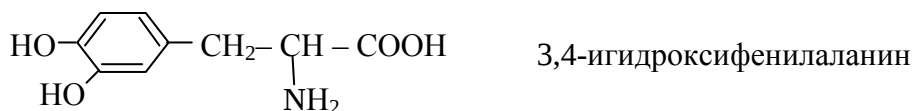
- Подготовка к практическому занятию.
- Подготовка материалов по УИРС

3. Перечень вопросов для самоподготовки по теме практического занятия:

3.1. Дать определение понятия «кислота» по теории Бренстеда. Расположите в ряд по уменьшению кислотности группы следующих

соединений и объясните результат: метиловый, изопропиловый, *трет*-бутиловый спирты; 2-бромэтанол, этанол, 2,2,2-трибромэтанол; *н*-пропиловый спирт, этиленгликоль, глицерин; фенол, *п*-нитрофенол, *п*-аминофенол; уксусная, щавелевая, муравьиная кислоты; этиловый спирт, этантиол, фенол; аммиак, этиламин, ацетамид $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{NH}_2$; этанол, уксусная кислота, фенол.

3.2. Качественно сравните кислотные центры в молекулах:



3.3. Дать определение понятию «основание» по теории Бренстеда. Расположите следующие соединения в ряд по возрастанию основности: метиламин, диметиламин, анилин; этанол, этилмеркаптан, этиламин; анилин, *п*-аминофенол, *п*-аминобензойная кислота; диэтиловый эфир, диэтилсульфид, диэтиламин; бутанол-1, диэтилсульфид, диэтиловый эфир.

3.4. Что означает понятие «межмолекулярная водородная связь»? Как межмолекулярная ассоциация влияет на физические свойства соединений?

3.5. Дать определение понятий «кислота» и «основание» по теории Льюиса. Разделите перечисленные соединения на группы кислот и оснований Льюиса: хлорид алюминия, хлорид железа (III), метанол, пиридин, диэтиловый эфир, диэтиламин, бензол, хлорид цинка.

3.6. Написать структурную формулу теофиллина, подчеркнуть кислотные центры и объяснить, может ли хотя бы один из них взаимодействовать с NaOH.

3.7. Кисотно-основные взаимодействия по Бренстеду и Льюису.

4. Самоконтроль по тестовым заданиям данной темы

4.1. КИСЛОТЫ БРЕНСТЕДА – ЭТО

- 1) доноры H^+
- 2) акцепторы H^+
- 3) доноры $\bar{e}$ -пары
- 4) акцепторы $\bar{e}$ -пары
- 5) доноры вакантной орбитали

Правильный ответ: 1

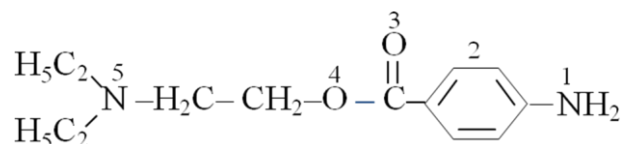
4.2. СИЛЬНОЙ КИСЛОТЕ БРЕНСТЕДА СООТВЕТСТВУЕТ

- 1) сильное основание
- 2) сильное сопряженное основание
- 3) слабое основание
- 4) слабое сопряженное основание

Правильный ответ: 4

4.3. В МОЛЕКУЛЕ НОВОКАИНА ЦЕНТРОМ ПРОТОНИРОВАНИЯ ЯВЛЯЕТСЯ

- 1) 1
- 2) 2
- 3) 3
- 4) 4
- 5) 5



Правильный ответ: 5

4.4. ОСНОВАНИЕ БРЕНСТЕДА ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ – ЭТО

- 1) доноры OH^-
- 2) акцепторы H^+
- 3) доноры H^+
- 4) акцепторы $\bar{\text{e}}$ -пары

Правильный ответ: 2

4.5. ОСНОВАНИЕ БРЕНСТЕДА ПО СУТИ СВОЕЙ – ЭТО

- 1) доноры $\bar{\text{e}}$ -пары
- 2) доноры OH^-
- 3) акцепторы OH^-
- 4) акцепторы $\bar{\text{e}}$ -пары

Правильный ответ: 1

4.6. СЛАБОЙ КИСЛОТЕ БРЕНСТЕДА СООТВЕТСТВУЕТ

- 1) слабое основание
- 2) слабое сопряженное основание
- 3) сильное сопряженное основание
- 4) сильное основание

Правильный ответ: 3

4.7. КИСЛОТЫ ЛЬЮИСА ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ – ЭТО

- 1) доноры H^+
- 2) доноры $\bar{\text{e}}$ -пары
- 3) акцепторы H^+
- 4) акцепторы $\bar{\text{e}}$ -пары

Правильный ответ: 4

4.8. КИСЛОТЫ ЛЬЮИСА ПО СУТИ – ЭТО

- 1) доноры H^+
- 2) доноры вакантной орбитали

- 3) акцепторы H^+
- 4) доноры $\bar{e}$ -пары

Правильный ответ: 2

4.9. СИЛЬНОМУ ОСНОВАНИЮ БРЕНСТЕДА СООТВЕТСТВУЕТ

- 1) слабая кислота
- 2) сильная кислота
- 3) слабая сопряженная кислота
- 4) сильная сопряженная кислота

Правильный ответ: 3

4.10. ОСНОВАНИЯ ЛЬЮИСА ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ – ЭТО

- 1) доноры OH - групп
- 2) доноры $\bar{e}$ -пары
- 3) акцепторы H^+
- 4) акцепторы $\bar{e}$ -пары

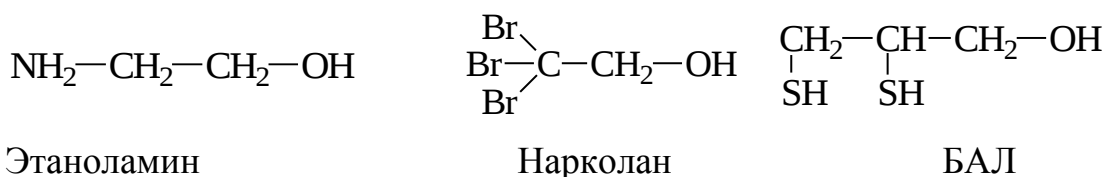
Правильный ответ: 2

5. Самоконтроль по ситуационным задачам.

5.4. Под действием сильных кислот простые эфиры и тиоэфиры расщепляются тем легче, чем выше их основность. Какое соединение будет легче расщепляться – диэтиловый эфир $C_2H_5OC_2H_5$ или диэтилсульфид $C_2H_5SC_2H_5$?

Ответ: Диэтиловый эфир, так как атом кислорода имеет более локализованную электронную пару, чем атом серы.

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

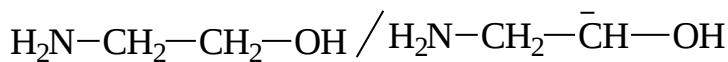
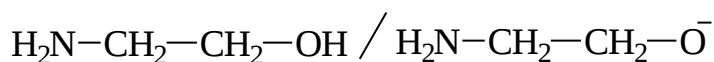
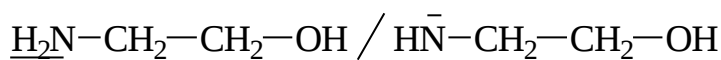


Какое из этих соединений можно использовать как противоядие при отравлении мышьяковистыми или ртутными ядами?

Ответ:

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

В этанолаmine 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.

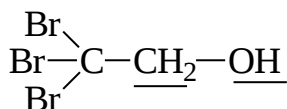
Электроотрицательность уменьшается в ряду: $\text{O} > \text{N} > \text{C}$.

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

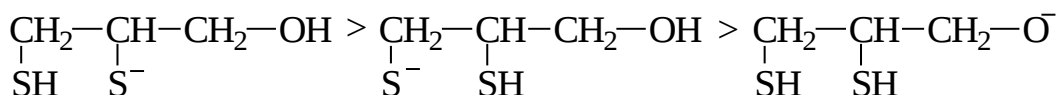
Соответственно, уменьшается и *стабильность* анионов.

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



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



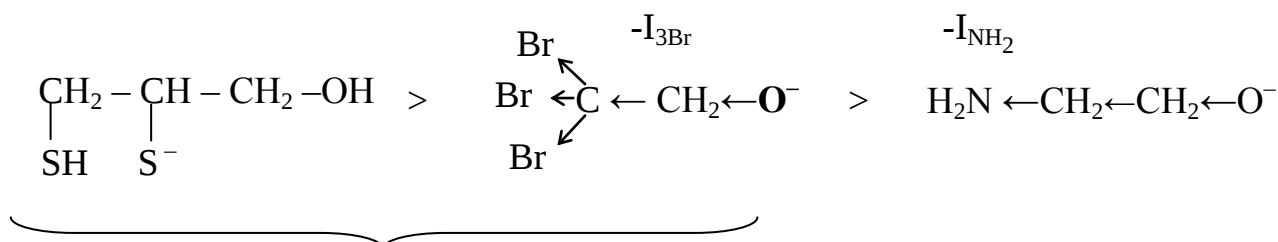
Две последних частицы отличаются природой атома в анионном центре: атом S более поляризуем, чем атом O. Следовательно делокализация заряда падает в ряду: $\text{S}^- > \text{O}^-$. В этом же порядке уменьшается стабильность анионного центра БАЛ, а значит, и кислотность $\text{SH} > \text{OH}$.

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.

6. Перечень практических умений по изучаемой теме.

6.8. Находить кислотно-основные центры в молекула или ионах.

6.9. Писать схему процесса проявления кислотности (основности) в общем виде и конкретно по заданию.

6.10. Указывать сопряженные кислотно-основные пары.

6.11. Оценивать сравнительную силу кислот (оснований) количественно (по pK_a и pK_{вн}⁺) и качественно.

6.12. Приводить примеры кислотно-основных взаимодействий; показывать водородную связь как слабое кислотно-основное взаимодействие.

6.13. Объяснять, от чего зависит направление реакций кислотно-основных взаимодействий.

6.14. Использовать принцип ЖМКО для решения задач (написания схем реакций S_N и элиминирования у C_{sp^3} , образования комплексов с металлом, водой и др.).

6.15. Определять концентрацию теофиллина методом нейтрализации (косвенное титрование)

6.16. Объяснять принцип метода с позиций реакционных центров теофиллина.

7. Рекомендации по выполнению НИРС.

7.1. Составить сводную схему: Этапы решения задач вида «Сравнить силу кислот или кислотных центров с позиций теории Бренстеда-Лоури, не прибегая к значениям pK_a »

7.2. Аналогично – этапы решения задач вида «Сравнить силу оснований или основных центров с позиций теории Бренстеда-Лоури, не прибегая к значениям pK_{BH^+} »

7.3. Можно рекомендовать составить сводную таблицу: Теории кислот и оснований Аррениуса, Бренстеда и Льюиса в сравнении (акценты на определения, преимущества и недостатки, сферу применения).

8. Рекомендованная литература по теме занятия

- обязательная

Слесарев В. И. Химия: Основы химии живого: учеб. для вузов / В. И. Слесарев. – 3-е изд., испр. – СПб. : Химиздат, 2007. – 784с.

Тюкавкина Н. А. Биоорганическая химия : учеб. для вузов / Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков – М. : ГЭОТАР-Медиа, - 2006. - 542 с.

- дополнительная

Биоорганическая химия : рук. к практ. занятиям: учеб. пособие /ред. Н. А. Тюкавкина ; авт. кол. Н. А. Тюкавкина [и др.]. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2012. - 168 с.

Оловянникова Р. Я. Биоорганическая химия : учеб. пособие для самостоят. внеаудитор. работы студентов, обучающихся по специальностям 040 100 Лечебное дело и 040 200 Педиатрия / Р. Я. Оловянникова, Е. А. Пожиленкова, А. Б. Салмина. – Красноярск : КрасГМА. – 2004. – 192с.

Пузаков С.А. Химия : учебник. - 2-е изд. испр. и доп. / С.А. Пузаков, - М. : ГЭОТАР-Медиа; Медицина. - 2006. – 640 с.

- электронные ресурсы

Электронная библиотека для высшего мед. и фарм. образования [электронный курс]. Т.12. Органическая химия / гл. ред. М. А. Пальцев. – М. : Русский врач, 2005. – (CD-ROM)

Химия [Электронный курс] : сб. ситуационных задач с эталонами ответов для студентов 1 курса, обучающихся по спец. 060101 - Лечебное дело, 060103 – Педиатрия / сост. Р. Я. Оловянникова, Т.А. Лященко ; Красноярский медицинский университет. – Красноярск : КрасГМУ, 2011. -49 с.

Химия [Электронный курс] : сб. тестовых заданий с эталонами ответов для студентов 1 курса, обучающихся по спец. 060101 - Лечебное дело, 060103 – Педиатрия / сост. Р. Я. Оловянникова, Т.А. Лященко ; Красноярский медицинский университет. – Красноярск : КрасГМУ, 2012. - 101 с.

1. Занятие №11

Тема: «Реакционная способность соединений с одновалентной функцией (галогенопроизводных, спиртов). Контрольная работа по вопросам тем занятий №7-10»

2. Формы работы:

- подготовка к практическому занятию.
- подготовка к контрольной работе.

3. Перечень вопросов для самоподготовки по теме лабораторного занятия:

3.1. Какое значение в биологии и медицине имеют галогенпроизводные, спирты и их тиоаналоги (тиолы)?

3.2. Приведите примеры галогенпроизводных, обладающих наркотическим действием?

3.3. Приведите примеры галогенпроизводных, обладающих антимикробным действием.

3.4. С чем связывают биологическую активность галогенпроизводных?

3.5. Какие трансформации в структуре галогенпроизводных приводят к увеличению их токсичности, а какие – к появлению слезоточивых свойств?

3.6. На чем основано действие тиоловых антидотов при отравлении солями тяжелых металлов?

3.7. Проанализировать строение соединений с одной одновалентной функцией у тетрагонального атома и прогнозировать их реакционную способность с учетом реакционных центров (на примере этилбромиды и этилхлорида).

3.8. Для каких полезно-значимых целей можно использовать реакции нуклеофильного замещения и элиминирования? Насколько они распространены в организме?

3.9. По каким механизмам могут протекать реакции нуклеофильного замещения у тетрагонального атома и элиминирования?

3.10. Объясните механизм реакции нуклеофильного замещения на примере получения этилхлорида из этилового спирта. Обоснуйте роль кислотного катализатора.

3.11. Напишите схему реакции взаимодействия *n*-пропилбромидом с аммиаком, цианидом натрия, этоксидом натрия, этиламином. Дайте определение понятию «нуклеофил». Выделите в каждом реагенте нуклеофильные центры. К каким классам органических соединений относятся полученные вещества?

3.12. Проведите реакцию метилйодида с водным раствором гидроксида калия KOH. Опишите механизм реакции. Зависит ли скорость реакции от концентрации реагента?

3.13. Проведите реакцию *трет*-бутилбромидом с водным раствором гидроксида калия. Опишите механизм реакции. Укажите стадию, лимитирующую скорость реакции. Зависит ли скорость реакции от концентрации реагента?

3.14. Расположите в ряд по уменьшению стабильности следующие карбокатионы:



3.15. Написать реакцию гидролиза аллилбромидом $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$ и изопропилбромидом. В каком случае реакция пойдет с большей скоростью?

3.16. Напишите схемы реакций *n*-пропилбромидом с водным раствором и спиртовым раствором гидроксида калия. Объясните механизм второй реакции.

3.17. Какие соединения получаются при действии этоксида натрия в спиртовом растворе на 2-хлорпропан и 2-метил-2-хлорпропан? Опишите механизм реакций.

3.18. Проведите реакцию дегидратации этилового и *трет*-бутилового спиртов. В каком случае реакция пойдет с менее концентрированным раствором кислоты? Объясните механизм.

3.19. Напишите схемы реакций последовательного превращения этиламина в тетраэтиламмониййодид.

3.20. Какое из соединений – пропанол-1 или пропоксипропан – является более сильным основанием и почему?

3.21. Какие свойства спиртов определяет их способность к ассоциации? Как отражается ассоциация спиртов на их физических свойствах (температуре кипения, растворимости)? Могут ли простые эфиры и сульфиды образовывать ассоциаты?

3.22. Какой из спиртов – этанол или этандиол-1,2 – является более сильной кислотой? С помощью какой реакции их можно различить?

3.23. Как с помощью химических реакций доказать, что пропантиол-1 является более сильной кислотой, чем пропиловый спирт?

3.24. С помощью какой реакции можно различить первичные, вторичные и третичные спирты?

3.25. С помощью какой реакции можно различить алканола и фенолы?

3.26. Прорешать типовые учебно-познавательные задачи для подготовки к контрольной работе по темам занятий №7 - 10 (список заданий см. Приложение №2)

4. Самоконтроль по тестовым заданиям данной темы:

4.1. ДЛЯ СПИРТОВ ХАРАКТЕРНЫ РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПО МЕХАНИЗМУ

- 1) S_E 2) S_N 3) A_E 4) A_N

Правильный ответ: 2

4.2. НАИБОЛЕЕ СИЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЙ ЦЕНТР В МОЛЕКУЛЕ ГАЛОГЕНАЛКАНА

- 1) атом углерода, связанный с галогеном
2) атом галогена
3) атом углерода в β -положении по отношению к галогену
4) атом углерода в γ -положении по отношению к галогену

Правильный ответ: 1

4.3. ОСНОВНОЙ ПРОДУКТ ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЯ 2-БРОМБУТАНА

- 1) бутен-1 2) бутадиен-1,2
3) бутен-2 4) бутадиен-1

Правильный ответ: 3

4.4. МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕАКЦИЕЙ ЯВЛЯЕТСЯ ОДНОЗНАЧНО

- 1) гидролиз бромметана
2) гидролиз 2-хлорбутана
3) гидролиз хлорметана
4) гидролиз *трет*-бутилбромида

Правильный ответ: 4

4.5. ПРОДУКТ РЕАКЦИИ CH_3CH_2Br с CH_3CH_2ONa

- 1) только этилен
2) только диэтиловый эфир
3) этилен и диэтиловый эфир
4) этилпропиловый эфир

Правильный ответ: 3

4.6. ПРИ АТАКЕ НУКЛЕОФИЛОМ ПО ЭЛЕКТРОФИЛЬНОМУ ЦЕНТРУ ИЗОБУТИЛХЛОРИДА РЕАКЦИЯ НОСИТ ХАРАКТЕР

- 1) мономолекулярного элиминирования
2) бимолекулярного элиминирования
3) мономолекулярного нуклеофильного замещения
4) бимолекулярного нуклеофильного замещения

Правильный ответ: 4

4.7. ПРИ АТАКЕ СИЛЬНЫМ ОСНОВАНИЕМ ПО β -СН-КИСЛОТНОМУ ЦЕНТРУ *н*-БУТИЛХЛОРИДА РЕАКЦИЯ НОСИТ ХАРАКТЕР

- 1) мономолекулярного элиминирования
- 2) бимолекулярного элиминирования
- 3) мономолекулярного нуклеофильного замещения
- 4) бимолекулярного нуклеофильного замещения

Правильный ответ: 2

4.8. ДЛЯ *трет*-БУТИЛХЛОРИДА ПРИ НАГРЕВАНИИ В БОЛЬШЕЙ СТЕПЕНИ ХАРАКТЕРНЫ РЕАКЦИИ

- 1) мономолекулярного элиминирования
- 2) бимолекулярного элиминирования
- 3) мономолекулярного нуклеофильного замещения
- 4) бимолекулярного нуклеофильного замещения

Правильный ответ: 1

4.9. НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬ ЧАСТИЦ: F^- , H_2N^- , HO^- , RO^- В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ УБЫВАЕТ В РЯДУ

- 1) $H_2N^- > HO^- > F^- > RO^-$
- 2) $HO^- > RO^- > H_2N^- > F^-$
- 3) $H_2N^- > RO^- > HO^- > F^-$
- 4) $F^- > HO^- > RO^- > H_2N^-$
- 5) $H_2N^- > F^- > RO^- > HO^-$

Правильный ответ: 3

4.10. ПРОДУКТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 1-ХЛОРБУТАНА СО СПИРТОВЫМ РАСТВОРОМ АММИАКА, ВЗЯТОГО В ИЗБЫТКЕ

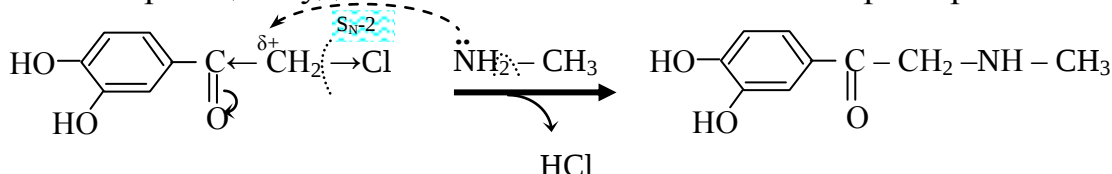
- 1) бутиламмонийхлорид
- 2) бутен-1
- 3) бутандиамин-1,2
- 4) бутиламин

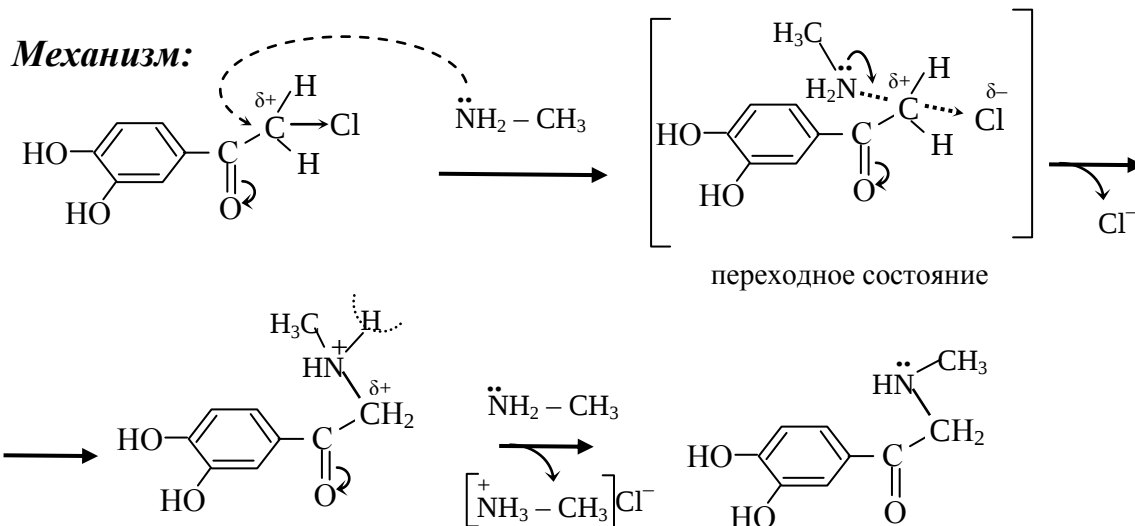
Правильный ответ: 4

5. Самоконтроль по ситуационным задачам:

5.1. Продолжая синтез адреналина, проведите взаимодействие 3,4-дигидроксифенилхлорметилкетона с метиламином и объясните механизм реакции.

Ответ: 3,4-Дигидроксифенилхлорметилкетона – продукт первой стадии синтеза – является субстратом для второй стадии и имеет относительно сильный электрофильный центр, по которому идет атака относительно сильным нуклеофильным реагентом метиламином. В дальнейшем реакция будет носить автокаталитический характер.





5.2. α -Аланин (α -аминопропионовая кислота) и β -аланин (β -аминопропионовая кислота) – природные аминокислоты. Получите α -аланин и β -аланин аммолизом (действие аммиаком) α -хлорпропионовой и β -хлорпропионовой кислот, соответственно. Какая из хлорпропионовых кислот обладает большей реакционной способностью?

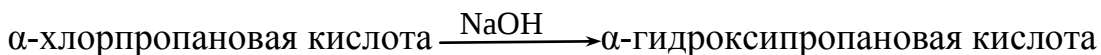
Ответ: Схема и механизм оформляется аналогично 10.1. Однако большей реакционной способностью обладает α -хлорпропионовая кислота, поскольку обладает более сильным электрофильным центром, находящимся рядом с электроноакцепторной карбоксильной группой.

5.3. Природные α -гидроксикислоты получают действием водного раствора щелочи на α -галогенкарбоновые кислоты. Синтезируйте молочную (2-гидроксипропановую) кислоту из соответствующих реагентов.

Ответ: По условию задачи,



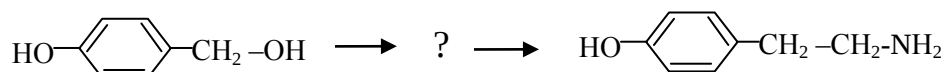
Следовательно, для получения **молочной кислоты** необходимо осуществить превращение:



Эта реакция протекает легко по типу S_N2 . В роли сильного нуклеофильного реагента выступает гидроксид-анион. Схема и механизм оформляется аналогично задаче № 5, представленной в **приложении №1** данной темы.

5.4. Синтез физиологически активного тирамина (n -аминоэтилфенол) из n -гидроксibenзильного спирта включает две реакции нуклеофильного замещения. Проведите эти превращения и объясните механизм первой реакции.

Ответ: По условию задачи,



Мы видим удлинение боковой цепи фенола на один атом углерода и замену OH –группы на NH₂-группу. Введение дополнительного атома углерода производят с помощью нуклеофильной циано-группы. В качестве источника цианид-аниона лучше взять цианид натрия. Напрямую заменить нуклеофильную OH-группу на нуклеофильную циано-группу ⁻CN не удастся, так как ⁻OH –плохая уходящая группа. Превращение плохой уходящей группы ⁻OH в хорошую NOH с помощью минеральной кислоты в данной ситуации невозможно, так как цианид-ион будет связывать H⁺ быстрее, чем спиртовой гидроксил в бензиловом спирте. Более того, из сферы реакции исчезает сам цианид-ион, как нуклеофил. Поэтому **на первом этапе** необходимо заменить гидрокси-группу в бензиловом спирте на хорошо уходящую галогено-группу (типичная реакция S_N-1 с использованием HCl), а потом **на втором этапе** заменить галогено-группу на циано-группу (тоже типичная реакция S_N-1с участием HCN или NaCN). После этого останется только восстановить цианогруппу до аминогруппы:

$$-\text{C} \equiv \text{N} + 2\text{H}_2 \rightarrow -\text{CH}_2 - \text{NH}_2.$$

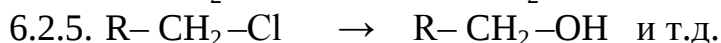
5.5. При дегидратации пропанола-1 и пропанола-2 образуется один и тот же алкен – пропен. Проведите дегидратацию этих спиртов и объясните, какой из них предпочтительнее использовать для получения пропена.

Ответ: Вторичные спирты отщепляют воду легче, чем первичные. Это связано, во-первых, с более легким протонированием вторичной спиртовой группы по сравнению с первичной в момент превращения её в хорошую уходящую группу. Во-вторых, образование вторичного карбокатиона энергетически выгоднее, чем образование первичного карбокатиона (после отщепления воды). Схему реакции оформляют типичным образом, характерным для процесса элиминирования (см. приложение №1, задачи 11 – 13).

6. Перечень практических умений по изучаемой теме:

6.1. Прогнозировать реакционную способность соединений типа >C-X (где X – одновалентная функция) с учетом их строения, строения реагента и условий среды.

6.2. Писать реакции S_N, обеспечивающие генетическую взаимосвязь между классами спиртов, аминов, галогенпроизводных, простых эфиров, тиолов и сульфидов:



6.3. Писать схемы и механизм реакций элиминирования (дегидратация спиртов, дегидрогалогенирования галогенопроизводных).

6.4. Объяснять необходимость кислотного катализатора в реакциях дегидратации спиртов.

7. Рекомендации по выполнению УИРС:

7.1. Использовать карточки-подсказки, составленные в результате самоподготовки к данной теме, чтобы лучше запомнить и понять, как протекает множество превращений соединений с одновалентной функцией у тетрагонального атома углерода (Hal, OH, SH, OR, SR, NH₂). **На одной стороне карточки** могут быть записаны реагирующие вещества и условия реакции, а **на другой** – продукты реакции. Или **на другой стороне** этой карточки - схема реакции с указанием реакционных центров и типа реакции, или механизм реакции с указанием промежуточных частиц и их устойчивости.

7.2. Использовать сводные схемы по условиям конкуренции реакций нуклеофильного замещения и элиминирования (отщепления), также составленные заранее в результате самоподготовки к занятию по данной теме.

7.3. Составить кроссворд (или сканворд) по теме: «Галогенпроизводные и спирты в медицине и биологии».

8. Рекомендуемая литература по теме занятия

- *основная*

Слесарев В. И. Химия : Основы химии живого : учеб. для вузов / В. И. Слесарев. – 3-е изд., испр. – СПб. : Химиздат, 2007. – 784с.

Тюкавкина Н. А. Биоорганическая химия : учеб. для вузов / Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков – М. : ГЭОТАР-Медиа, - 2006. - 542 с.

- *дополнительная*

Биоорганическая химия : рук. к практ. занятиям: учеб. пособие /ред. Н. А. Тюкавкина ; авт. кол. Н. А. Тюкавкина [и др.]. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2012. - 168 с.

Пузаков С.А. Химия : учебник. - 2-е изд. испр. и доп. / С.А. Пузаков, - М. : ГЭОТАР-Медиа; Медицина. - 2006. – 640 с.

- *электронные ресурсы*

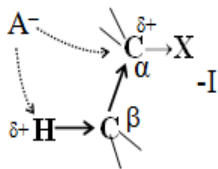
Электронная библиотека для высшего мед. и фарм. образования [электронный курс]. Т.12. Органическая химия / гл. ред. М. А. Пальцев. – М. : Русский врач, 2005. – (CD-ROM)

Химия [Электронный курс] : сб. ситуационных задач с эталонами ответов для студентов 1 курса, обучающихся по спец. 060101 - Лечебное дело, 060103 – Педиатрия / сост. Р. Я. Оловянникова, Т.А. Лященко ; Красноярский медицинский университет. – Красноярск : КрасГМУ, 2011. -49 с.

Химия [Электронный курс] : сб. тестовых заданий с эталонами ответов для студентов 1 курса, обучающихся по спец. 060101 - Лечебное дело, 060103 – Педиатрия / сост. Р. Я. Оловянникова, Т.А. Лященко ; Красноярский медицинский университет. – Красноярск : КрасГМУ, 2012. - 101 с.

Ориентирующая основа действия для решения ситуационных задач.

Рекомендуется начать с общего подхода. Выписать фрагмент соединения типа —C—X , где в роли X может выступать OH-, OR-, SH-, SR-, NH₂-, NR-, Hal-группы.



Указать *два вида реакционных центра*:

- $\text{C}^{\delta+}$ - электрофильный (атакуется нуклеофилом A^- или $\ddot{\text{Y}}$ с тыла от группы X);
- $\text{H}^{\delta+}$ - β-СН-кислотный (атакуется основанием A^- или $\ddot{\text{B}}$)

Обратить внимание на *два варианта ухода группы X* (нуклеофуга):

- 1) Группа $\ddot{\text{X}}$ уходит *самопроизвольно* (до атаки реагентом).
Образуется карбокатион. $\rightleftharpoons$ Выход на *мономолекулярные реакции S_N-1 и E-1*, конкурирующие на уровне карбокатиона (т.е. исход будет зависеть от того, как будет стабилизироваться карбокатион: путем присоединения нуклеофила или выбросом H⁺).
- 2) Группа X уходит *под давлением* со стороны, а именно:
 - а) на электрофильный центр $\text{C}^{\delta+}$ – нуклеофильной группой A^- (или $\ddot{\text{Y}}$);
 - б) на β-СН-кислотный центр – основанием A^- (или $\ddot{\text{B}}$)

В этих случаях реагент участвует в атаке и строит переходное состояние. $\rightleftharpoons$ Выход на *бимолекулярные реакции S_N-2 и E-2*, конкурирующие на уровне атаки реагента по реакционным центрам субстрата (т.е. исход будет зависеть от того, в какой роли выступит реагент: в роли кислоты или в роли основания).

Условия для варианта (1):

- связь $\text{C} \rightarrow \text{X}$ легко ионизируется (это выполнимо в полярном растворителе и для легко поляризуемой группы $\ddot{\text{X}}$);
- образующийся карбокатион и нуклеофуг $\ddot{\text{X}}$ – устойчивы (это выполнимо для третичных субстратов, таких как алкилгалогениды и алкилониевые соли);
- атакующий нуклеофил A^- ($\ddot{\text{Y}}$) или атакующее основание A^- ($\ddot{\text{B}}$) является слабыми реагентами (например, вода HOH, Cl⁻) и не могут выталкивать группу X (A^- более устойчива, чем X⁻);
- повышение температуры.

Условия для варианта (2):

- связь $C \rightarrow X$ плохо ионизируется (это бывает в малополярном растворителе и с плохо поляризуемой группой $\ddot{X}$);
- образующийся карбокатион неустойчив (это бывает с первичными субстратами) несмотря на хороший (устойчивый) нуклеофуг ;
- атакующий нуклеофил $A^- (\ddot{Y})$ или атакующее основание $A^- (\ddot{B})$ является сильными и легко строят переходное состояние.

Т.о. для третичных субстратов предпочтительнее мономолекулярный механизм, для первичных субстратов – бимолекулярный.

Вторичные субстраты занимают промежуточное положение.

Повышение температуры способствует мономолекулярному механизму.

Далее, независимо от механизма реакции S_N и E конкурируют.

В результате в реакционной смеси могут находиться не один продукт, а несколько, в разных стехиометрических отношениях.

По поводу конкуренции:

Среди мономолекулярных реакций $E-1$ встречается чаще, чем S_N-1 (т.е. у третичных субстратов и при повышенной температуре), так как стабилизация карбокатиона путем выброса протона H^+ часто энергетически выгоднее, чем путем присоединения нуклеофильного реагента $A^- (\ddot{Y})$.

Однако, **среди бимолекулярных реакций, наоборот, S_N-2 встречается чаще, чем $E-2$** (т.е. у первичных субстратов, в обычных условиях). Хотя есть исключения.

$E-2$ может преобладать, когда:

A^- - сильный нуклеофил, но слишком объемистый лиганд и его концентрации очень малы, чтобы атаковать $C^{\delta+}$ (пространственные затруднения для атаки даже по первичному $C^{\delta+}$, не говоря уже о вторичном или третичном $C^{\delta+}$).

В этом случае A^- выступает в роли основания, причем, в роли сильного основания, для которого β -СН-кислотный центр более доступен для атаки (см. ниже пример №2: дегидрогалогенирование первичного спирта в спиртовом растворе NaOH).

При больших концентрациях A^- выступит в роли сильного нуклеофила (по первичному субстрату) даже, если и объемист! Концентрация окажется здесь решающей.

Таким образом, реакции S_N и E зависят от многих факторов:

- природы субстрата и реагента;
- величины и соотношения концентраций субстрата и реагента;

- Природы растворителя (полярный, неполярный);
- Температуры

📖 Во всех случаях уходящая группа $\ddot{X}$ (нуклеофуг) должна быть более стабильна, чем входящая группа A^- (Y). Плохую уходящую группу X можно часто превратить в хорошую путем протонирования.

Задачи.

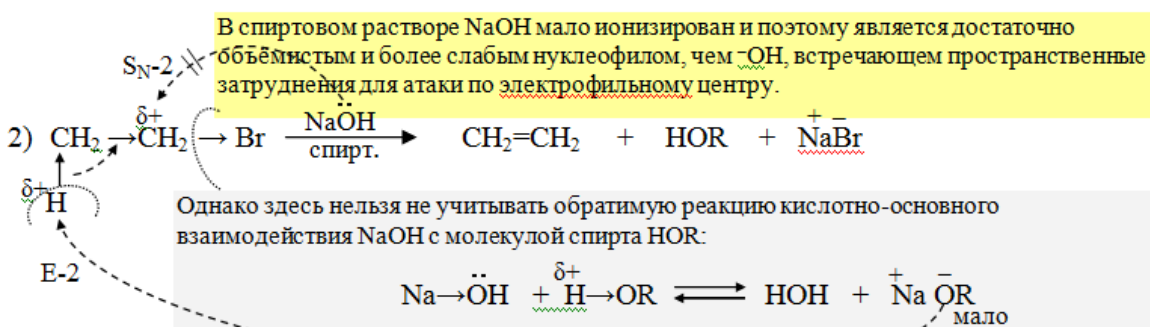
Предлагается написать схемы реакций и указать механизм для следующих взаимодействий:

- 1) $CH_3 - CH_2 - Br \xrightarrow[\text{водный}]{NaOH}$
- 2) $CH_3 - CH_2 - Br \xrightarrow[\text{спирт.}]{NaOH}$
- 3) $CH_3 - CH_2 - Br \xrightarrow[\text{спирт.}]{NaOR}$
- 4) $CH_3 - CH_2 - I \xrightarrow{NaSH}$
- 5) $CH_3 - CH_2 - Cl \xrightarrow{KCN}$
- 6) $CH_3 - CH_2 - Br \xrightarrow[\text{избыток}]{NH_3}$

Помнить, что:

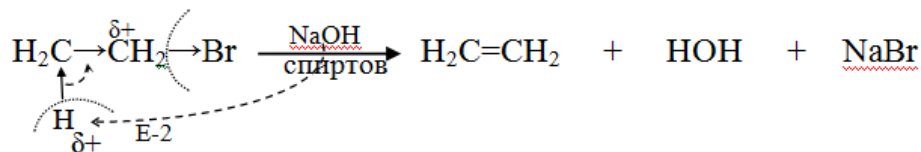
- Для элементов одного и того же периода **основность и нуклеофильность** меняются одинаково: $C^- > N^- > O^- > F^-$ (уменьшается в периоде слева направо)
- Для элементов одной группы **основность и нуклеофильность** в водной среде меняется противоположным образом:
 $O > S$ $S > O$
основн. Нуклеофильн.

Схемы реакций

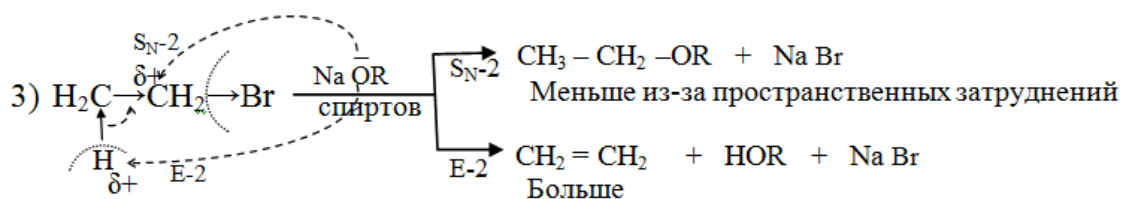


$\bar{OR}$ сильное основание и выйграет конкуренцию по β -СН-кислотному центру у $\bar{OH}$. Это приведет к сдвигу равновесия в сторону $\bar{OR}$ и быстрому снижению концентрации NaOH. Так что концентрация $\bar{OR}$ будет поддерживаться на постоянном уровне пока в среде не исчезнет NaOH. Что касается спирта, то он не расходуется, так как его молекула постоянно регенерирует в ходе реакции элиминирования при работе β -СН-кислотного центра.

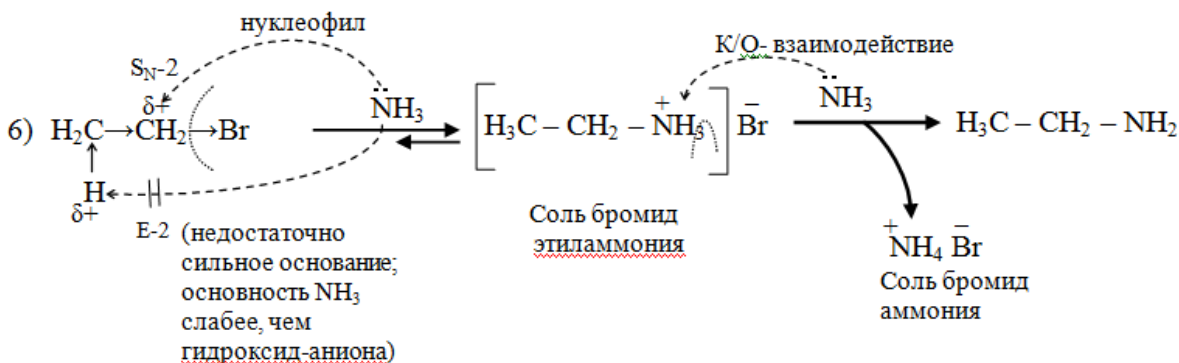
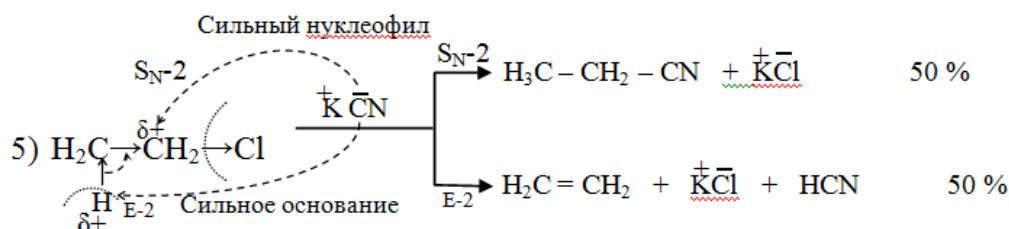
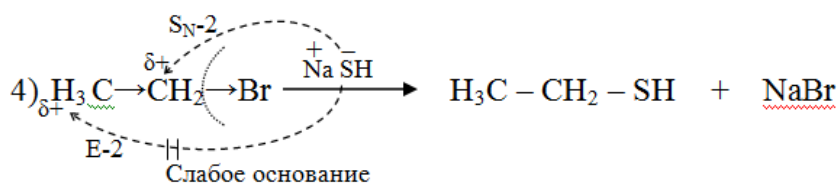
Таким образом, в ходе реакции образуется алкен, вода HOH и соль NaBr. Работает здесь OR^- -группа, а кажется, что работает NaOH, так как именно она расходуется. Следовательно, схема реакции может быть записана так:



Очевидно, что в спиртовом растворе NaOH обладает большими основными свойствами, чем в водном (сравните с примером №1, где реакции элиминирования не наблюдалось).

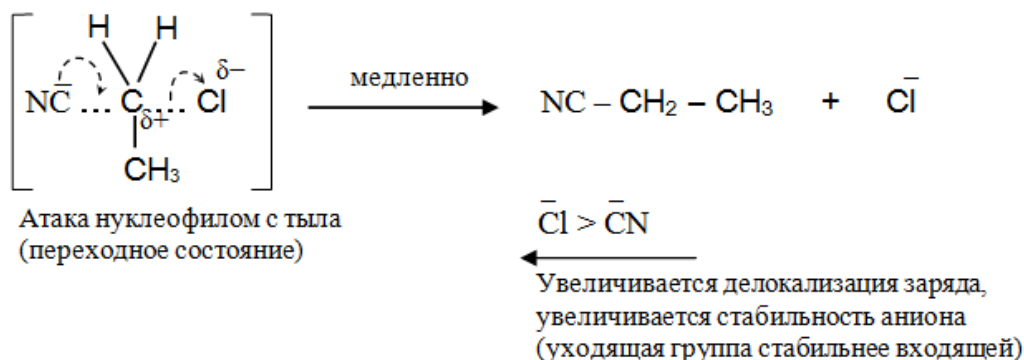


В этом примере реагента NaOR уже много, и за счет больших его концентраций реакция S_{N} у C_{sp^3} становится заметной, несмотря на пространственные затруднения.

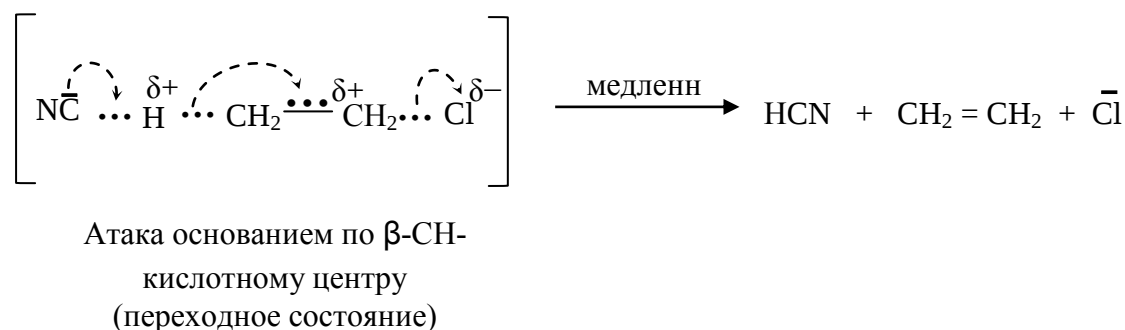


Для одной из реакций, например, №5 – *покажем механизм*

• бимолекулярное нуклеофильное замещение - S_N2 :

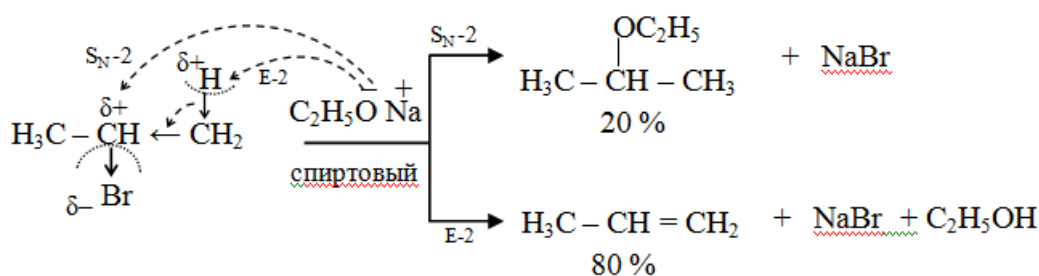


• бимолекулярное элиминирование – $E2$

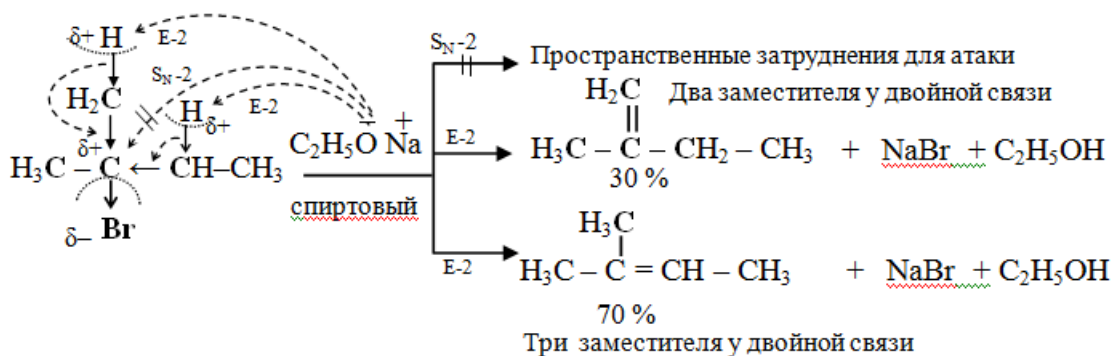


7) В этом примере *покажем влияние природы субстрата.*

• Вторичный субстрат:



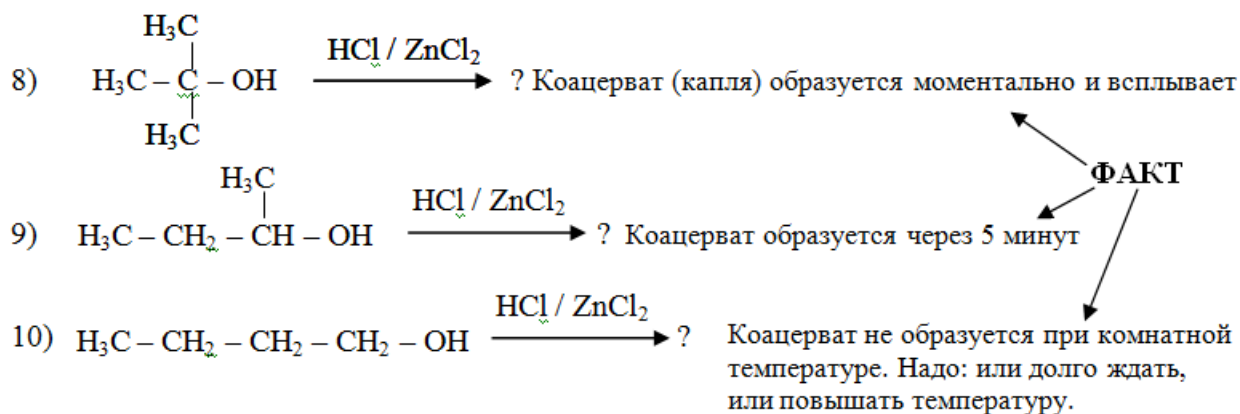
• Третичный субстрат:



Для последнего примера нельзя исключить и мономолекулярный механизм (через третичный карбокатион, а затем выброс одного из протонов β -H⁺: либо от первичного, либо от вторичного атома углерода с образованием двойной связи между α - и β -углеродными атомами). Если это так, то непонятно, почему отсутствует продукт S_N-1, полученный путем стабилизации третичного карбокатиона нуклеофилом этоксид-анионом.

📖 Среди двух продуктов элиминирования преобладает тот, у которого большее число заместителей у двойной связи (согласно **правилу Зайцева**: элиминирование H⁺ с большим выходом идет у наименее гидрогенизированного атома углерода).

Три следующих примера касаются **подвижности OH-групп в реакциях нуклеофильного замещения S_N** у различных спиртов: третичных, вторичных, первичных.



Объяснение факта!

Во всех трёх случаях HCl выступает в роли источника нуклеофила Cl⁻, вытесняющего группу HO⁻ в присутствии катализатора – кислоты Льюиса ZnCl₂ (либо Zn²⁺), необходимой для перевода плохо уходящей группы HO⁻ в хорошо уходящую группу – комплекс HO⁻·ZnCl₂ (либо HO⁻·Zn⁺ см. механизм). Сама HCl не может выполнить роль такого катализатора напрямую, так как не обладает достаточной силой кислотности, чтобы протонировать спирты (особенно первичные и вторичные, эти спирты протонируются более сильной кислотой – H₂SO₄ или HBr_{газ}). В конечном счете, однако, HCl будет способствовать выталкиванию HO⁻-группы из спирта в виде воды HOH (см. ниже).

Что касается механизма, то **все три реакции (особенно первая и вторая) идут через карбокатион**, так как Cl⁻ – слабый нуклеофил – не может строить переходное состояние. А далее есть два пути стабилизации карбокатиона:

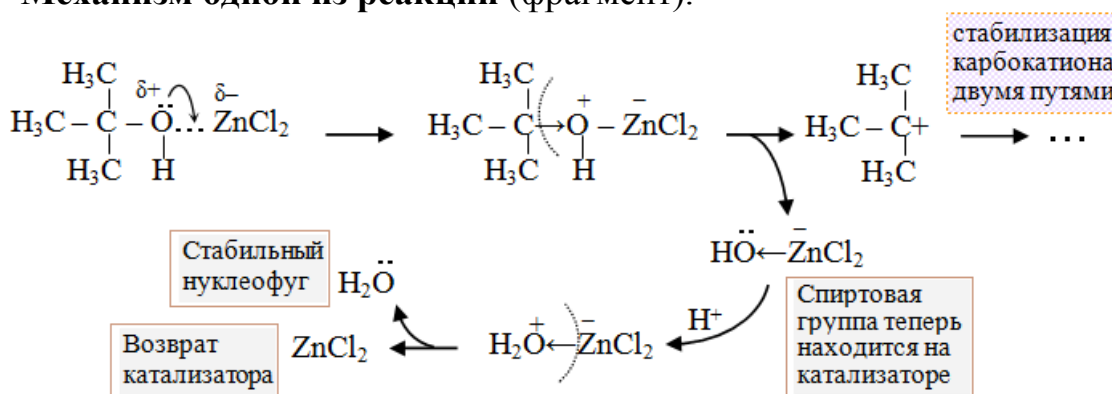
- быстро атака $\text{Cl}^- \rightleftharpoons$ алкилгалогенид
- быстро выброс H^+ от β -СН-кислотного центра $\rightleftharpoons$
 алкен $\xrightarrow{\text{HCl}}$ алкилгалогенид

Таким образом, *оба пути стабилизации карбокатиона ведут к одному и тому же продукту – труднорастворимому алкилгалогениду*, – хотя и с неодинаковой алкильной группой в примерах 8, 9, 10.

Разное время образования этого продукта в примерах 8, 9, 10, видимо, связано с различной устойчивостью карбокатиона (устойчивость уменьшается в ряду: третичный > вторичный > первичный). Третичные карбокатионы образуются быстрее и в большем количестве, обуславливая больший выход конечного продукта - алкилгалогенида.

✚ Первичные карбокатионы не образуются в обычных условиях из-за нестабильности. Однако, в условиях нагревания это, по-видимому, становится возможным, так как повышение температуры способствует не только лучшему разрыву С-О- связи, но и более дальнему отбрасыванию нуклеофуга (уходящей группы HO^-ZnCl_2). На её место успеет попасть слабый входящий нуклеофил Cl^- .

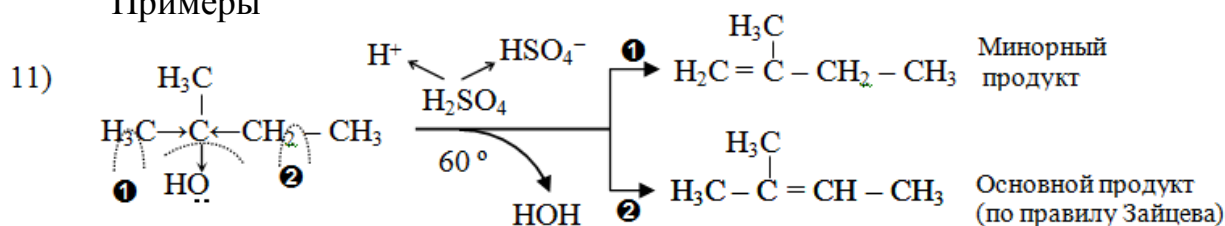
Механизм одной из реакций (фрагмент).



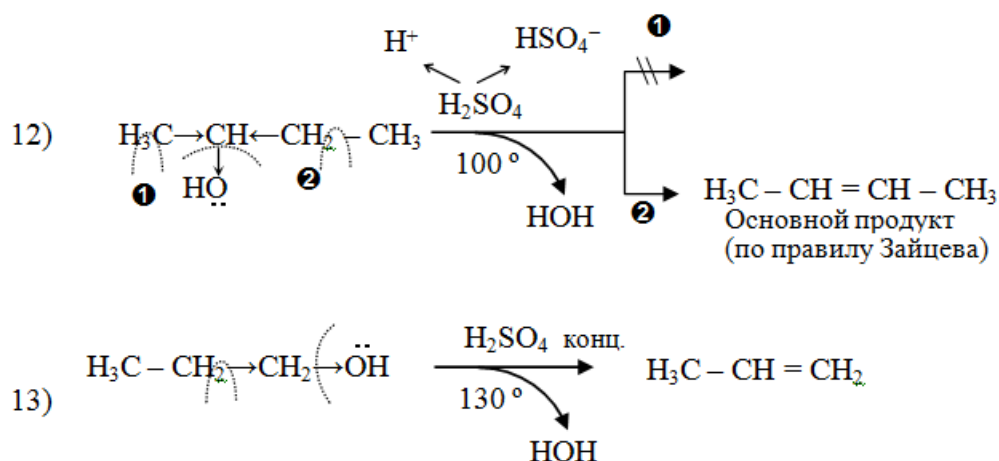
Итак, сами факты свидетельствуют о том, что *в реакциях нуклеофильного замещения S_N ОН-группа у третичных спиртов оказывается более подвижной* (из-за легкости образования промежуточного устойчивого карбокатиона), чем у вторичных и тем более первичных спиртов.

Подвижность спиртовых ОН-групп в реакциях элиминирования Е.

Примеры



Реакция протекает по типу мономолекулярного элиминирования E-1.



Реакции 12 и 13 (также как и реакция 11) протекают по типу **мономолекулярного элиминирования** E-1. Этому способствуют высокие температуры. Кроме того, для бимолекулярного элиминирования E-2 потребовалось бы очень сильное основание, атакующее β -СН-кислотный центр и строящее переходное состояние. Анион $^-OSO_3H$ является очень слабым основанием. Вариант его участия как слабого нуклеофила в стабилизации карбокатиона (реакция S_N-1), в принципе, можно было бы рассматривать. Однако образующийся при этом сложный серный эфир будет нестабилен (слишком высокие температуры). Его разрушение может происходить либо путем элиминирования серной кислоты с образованием алкена, либо путем гидролиза водой, образовавшейся на первой стадии реакции.

Таким образом, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что третичные спирты легче дегидратируются с образованием алкена, чем вторичные и первичные. Это выражается в использовании более жестких условий для элиминирования последних.

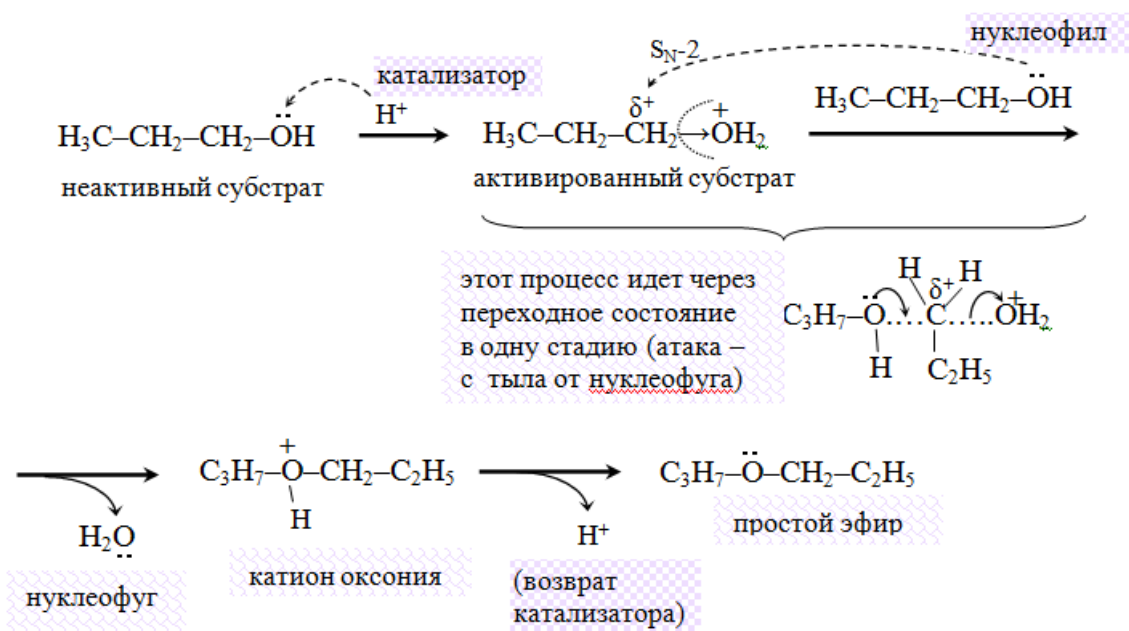
Попытаемся ответить на вопрос, **зачем потребовалась разная температура** в реакциях дегидратации третичных, вторичных и первичных спиртов.

- Разная основность спиртов из-за разного количества алкильных групп (факторов локализации электронной пары) у атома кислорода может быть одной из причин изменения температурных условий протонирования спиртов. Чем больше алкильных групп, тем легче будет протонироваться спирт. Таким образом, для протонирования первичных спиртов нужна большая энергия, чем для вторичных и третичных.
- Энергия С–О-связей. Эта энергия возрастает в ряду спиртов: третичный < вторичный < первичный. Поэтому у первичных спиртов труднее удаляется протонированная ОН-группа. Трудность разрыва С–О-связи, скорее всего, будет являться основной причиной повышения температуры

в реакциях дегидратации вторичных и первичных спиртов по сравнению с третичными спиртами.

- Разное время существования карбокатионов определяется не только внутренними факторами их стабилизации, но и внешними – возможностью возврата отрывающейся молекулы воды. Поэтому жизнь нестабильного карбокатиона (скажем, первичного) можно продлить путем отбрасывания этой молекулы воды подальше от субстрата, чему способствует высокая температура.

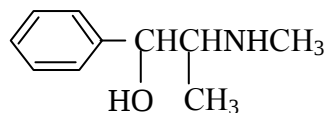
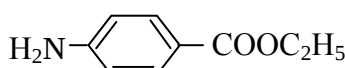
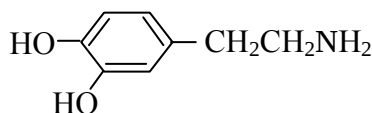
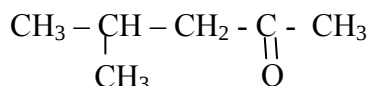
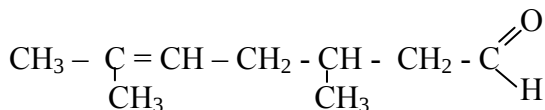
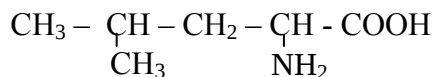
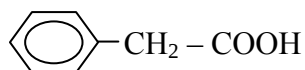
При повышении температуры до 170° возможно образование простого эфира в реакции 13. В этом случае одна из молекул первичного спирта выступит в роли слабого нуклеофила, стабилизирующего первичный карбокатион, который образуется после удаления протонированной OH-группы от другой молекулы спирта. Реакция будет носить характер мономолекулярного нуклеофильного замещения S_N1 . Хотя, здесь возможен и механизм S_N2 , если количество спирта значительно преобладает над количеством серной кислоты. Покажем механизм для такого случая:



Таким образом, для первичных спиртов при небольших концентрациях серной кислоты реакции S_N у тетрагонального атома углерода (образование простого эфира) могут даже доминировать над реакциями элиминирования (дегидратация с образованием алкена). При избытке серной кислоты, напротив, у первичных спиртов могут доминировать реакции элиминирования (и серная кислота будет здесь служить водоотнимающим средством).

Вопросы контрольной работы.
(рубежный контроль)

1. Назвать по заместительной номенклатуре:

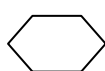
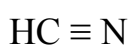
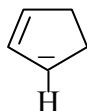


Дофамин

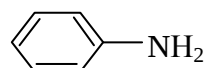
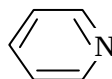
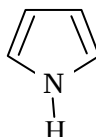
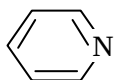
Анестезин

Эфедрин

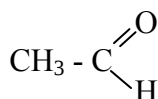
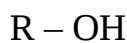
2. Нарисовать схему строения σ - и π -связей в молекуле пропеналя.
3. Определить тип гибридизации атома углерода и изобразить с помощью АО его электронное строение в молекулах и ионах:



4. Изобразить с помощью АО электронное строение атома азота в молекулах:

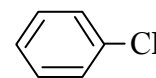
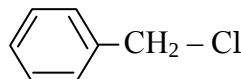
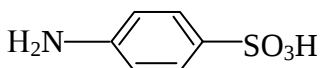


5. Определить тип гибридизации и изобразить с помощью АО электронное строение атома кислорода в молекулах:



6. Почему молекула метанола является полярной, а молекула CO_2 – неполярна?

7. Указать вид и знак электронных эффектов заместителей и показать эффекты графически в молекулах:



Этиламин

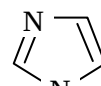
Сульфаниловая кислота

Бензилхлорид

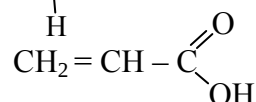
Хлорбензол

8. Привести примеры π - π - и p - π -сопряженных систем. Почему сопряженные системы энергетически выгодны.

9. Является ли имидазол ароматической молекулой?

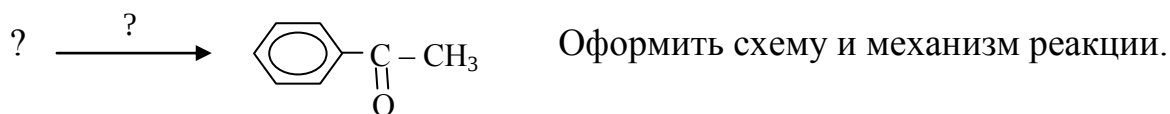


10. Провести реакцию гидратации акриловой кислоты (оформить схему и механизм реакции).

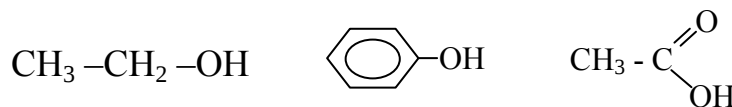


Что легче гидратируется акриловая кислота или этилен? Почему?

11. Написать реакцию бромирования циклопропана и циклогексана. Есть ли разница между этими реакциями? К какому типу реакций они относятся? По какому механизму протекают?
12. Написать схему и механизм реакции бромирования нитробензола.
13. Написать схему и механизм реакции сульфирования толуола.
14. Написать схему и механизм реакции алкилирования фенола.
15. Получить метилфенилкетон по реакции Фриделя-Крафтса:

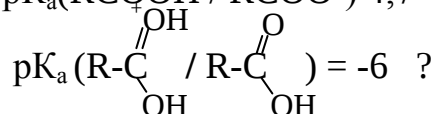


16. Сравните кислотные свойства соединений в группе: *n*-пропиловый спирт, глицерин.
17. Сравните кислотность по Бренстеду:

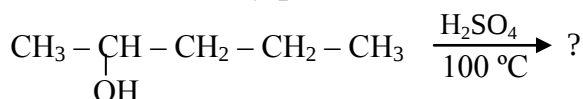


18. Сравнить основность этанола и этиламина. Какой реакцией это можно подтвердить?
19. Какой центр будет легче протонироваться в сложном эфире $\text{R--C}(=\text{O})\text{--O--R}$ и почему?
20. Предложите экспериментальный подход для определения pK_a уксусной кислоты.
21. Какая из частиц RCOO^- , RCOOH , ArO^- будет легче протонироваться, если соответствующие pK_a сопряженных кислотно-основных пар равны:

$$\text{pK}_a(\text{RCOOH} / \text{RCOO}^-) 4,7 \div 4,9 \quad \text{pK}_a(\text{ArOH} / \text{ArO}^-) 8 \div 11$$



22. Какие катионы: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} или Na^+ наиболее опасны для SH-групп активных центров ферментов? Почему?
23. Написать схему реакции и показать механизм:



24. Возможна ли реакция между CH_3SNa и $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--O--CH}_2\text{--CH}_3$?
Ответ обоснуйте.

1. Занятие №12

Тема: «Реакционная способность альдегидов кетонов»

2. Формы работы:

- подготовка к практическому занятию.
- подготовка материалов по НИРС.

3. Перечень вопросов для самоподготовки по теме лабораторного занятия:

- 3.1. Знать строение карбонильной группы и влияние на нее заместителей. Прогнозирование на этой основе свойств альдегидов и кетонов.
- 3.2. Знать общий механизм A_N реакций у альдегидов и кетонов, необходимость кислотного катализатора.
- 3.3. Знать специфику A_N реакций с реагентами типа NH_2-U .
- 3.4. Знать различия в реакционной способности альдегидов и кетонов.
- 3.5. Уметь оформлять схемы реакций по CN -кислотному центру.
- 3.6. Обладать готовностью анализировать значение в организме реакций восстановления, альдольной конденсации, образования оснований Шиффа, ацетализации.
- 3.7. На основе реакционных центров уметь оформлять схемы реакций альдегидов
 - со спиртами (реакция ацетализации как основа кольчато-цепной таутомерии моносахаридов и синтеза полисахаридов);
 - с тиолами (образование полумеркапталей и меркапталей);
 - с синильной кислотой (синтез оксинитрилов как способ обезвреживания синильной кислоты);
 - с донорами H^- -ионов: NaH , $LiAlH_4$, $NADPH$ и др.;
 - с аминами (образование оснований Шиффа);
 - с углекислым газом (реакции карбоксилирования как способ удлинения углеродной цепи оксосоединений).
 - с другими карбонильными соединениями (альдольная и кротоновая конденсация)
- 3.8. Писать механизмы этих реакций.
- 3.9. Как отличить альдегиды и кетоны с помощью качественных реакций?
- 3.10. Пропанол-1 – компонент сивушного масла. Напишите реакцию получения пропанола-1 из соответствующего карбонилсодержащего соединения с использованием алюмогидрида лития. Объясните механизм реакции.
- 3.11. Напишите схему образования гидразона этаноля и опишите механизм реакций.
- 3.12. Напишите схему реакции получения фенилгидразона пиридоксальфосфата и опишите механизм реакции.
- 3.13. Напишите используемую для открытия ацетона реакцию получения его оксима. По какому механизму протекает реакция?
- 3.14. Напишите схему получения полуацеаля из γ -гидроксимаслянного альдегида. В чем заключается роль катализатора?

3.15. Напишите реакцию, происходящую с 5-гидрокси-5-метилгексана-лем в кислой среде.

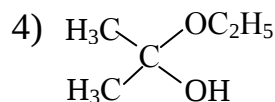
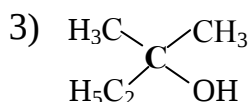
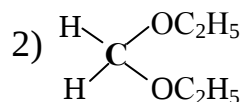
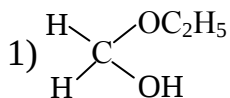
3.16. Напишите схему получения полуацетала из этилового спирта и пропанового альдегида. Опишите механизм реакции.

3.17. Какие продукты образуются при восстановлении пропаналя и пропанона?

3.18. Какими качественными реакциями можно идентифицировать карбонильную группу альдегидов и кетонов.

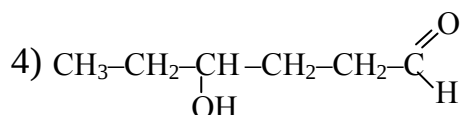
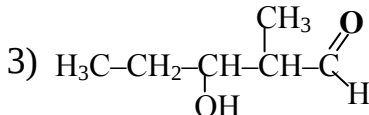
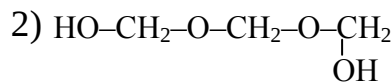
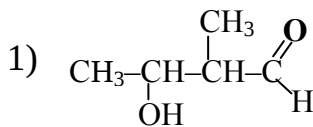
4. Самоконтроль по тестовым заданиям данной темы.

4.1. ПРОДУКТОМ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ЭТИЛОВОГО СПИРТА К АЦЕТОНУ ЯВЛЯЕТСЯ



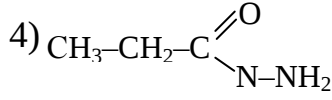
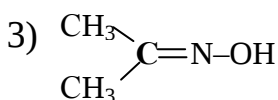
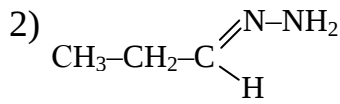
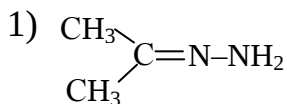
Правильный ответ: 4

4.2. СРЕДИ ПЕРЕЧИСЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЛЬДОЛЬ ПРОПАНАЛЯ – ЭТО



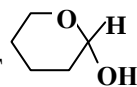
Правильный ответ: 3

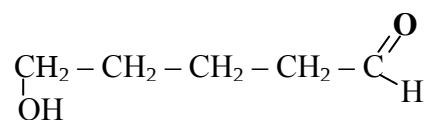
4.3. СРЕДИ ПЕРЕЧИСЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГИДРАЗОН АЦЕТОНА – ЭТО



Правильный ответ: 1

4.4. ПОЛУАЦЕТАЛЬ ТИПА  МОЖНО ПОЛУЧИТЬ, ОБРАБАТЫВАЯ СУБСТРАТ

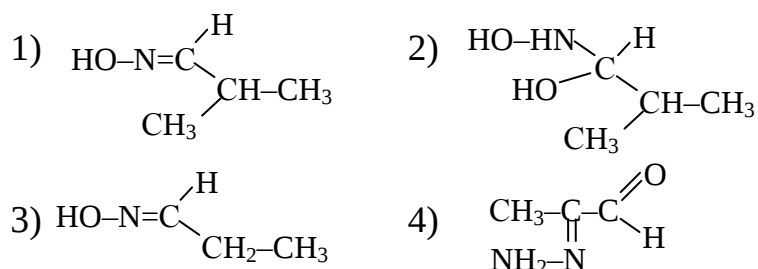




- 1) водой
- 2) кислотой
- 3) щелочью
- 4) ни один из этих реагентов не нужен

Правильный ответ: 2

4.5. СРЕДИ ПЕРЕЧИСЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ОКСИМОМ 2-МЕТИЛПРОПАНАЛЯ ЯВЛЯЕТСЯ



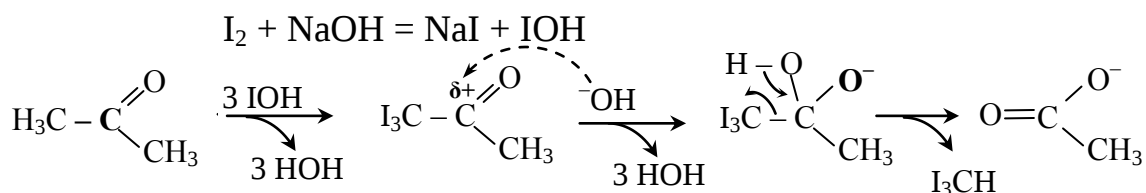
Правильный ответ: 2

5. Самоконтроль по ситуационным задачам

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

Решение:

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

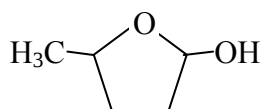
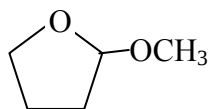
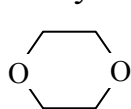


5.2. Коричный альдегид (3-фенилпропеналь) – составная часть коричневого масла, применяемого в парфюмерии. Напишите реакцию получения коричневого альдегида через стадию образования соответствующего альдоля, используя основной катализ.

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.

5.3. Из перечисленных соединений выберите полуацеталь и приведите схему его образования.



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.

5.4. 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.

Решение:

Альдегидная группа пиридоксальфосфата вступает в реакцию присоединения – отщепления с гидразином (по механизму $A_N \rightarrow E(S_N)$). 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).

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

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.

6. Перечень практических умений по изучаемой теме.

6.1. Находить реакционные центры карбонильных соединений. Оформлять схемы реакций (на основе этих реакционных центров), прогнозировать условия их проведения и писать механизмы (учитывая устойчивость промежуточных частиц) при взаимодействии со следующими соединениями:

6.4.1. спиртами (реакция ацетализации как основа кольчато-цепной таутомерии моносахаридов и синтеза полисахаридов);

6.4.2. тиолами (образование полумеркапталей и меркапталей);

6.4.3. синильной кислотой (синтез оксинитрилов как способ обезвреживания синильной кислоты);

6.4.4. донорами гидрид-иона H^- : NaN , $LiAlH_4$, НАДФН и др. (реакции восстановления альдегидов и кетонов);

6.4.5. аминами (образование оснований Шиффа);

6.4.6. углекислым газом CO_2 (реакции карбоксилирования как способ удлинения углеродной цепи оксосоединений на один атом углерода и получения карбоновых кислот);

6.4.7. другими карбонильными соединениями (реакции типа альдольной конденсации – как способ удлинения углеродного скелета оксосоединений на любое число атомов углерода и получения различных гетерополифункциональных соединений)

6.5. Оформлять реакцию окисления уксусного альдегида ионами Cu^{2+} в щелочной среде и отличать с помощью этой реакции альдегиды от кетонов. Объяснять, почему кетоны не окисляются в мягких условиях.

6.6. Оформить протокол лабораторной работы «Качественные реакции на карбонильную группу. Отношение альдегидов и кетонов к окислению гидроксидом меди (II). Получение 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида и ацетона». Отрастить в протоколе наблюдения за ходом реакции, сделать выводы, ответить на вопросы.

7. Рекомендации по выполнению УИРС.

7.1. Составить карточки, чтобы лучше запомнить и понять, как протекает множество превращений карбонильных соединений. На одной стороне карточки записывать реагенты и условия реакции, а на другой – продукты реакции (или оформление её схемы с указанием реакционных центров и типа реакции, или механизм реакции с указанием промежуточных частиц и их устойчивости). Эти карточки можно носить с собой и просматривать по нескольку раз в день. Полезнее обращаться к карточкам несколько раз по 5 – 10 минут, чем один раз, но за длительный промежуток времени.

7.2. На основании этих карточек (или можно без них) составить сводные схемы по закономерностям химического поведения альдегидов и кетонов.

7.3. Решить ситуационные задачи:

7.3.1. Из двух альдегидных групп этандиоля необходимо окислить только одну. Как это сделать, если количество субстрата для окисления неизвестно и, следовательно, нельзя рассчитать и количество необходимого окислителя? Придется брать окислитель просто в избытке. Ответ подтвердите написанием схем реакций.

7.3.2. *Присоединение фосфорной кислоты к 3-фосфоглицериновому альдегиду с последующим дегидрогенированием и гидролитическим расщеплением образовавшейся при этом 1,3-дифосфоглицериновой кислоты (1-фосфокарбоангидрида) используется в*

организме как обходной путь окисления альдегидной группы до карбоксильной. Написать схемы указанных превращений и указать типы реакций.

7.3.3. Другой путь биологического окисления альдегидной группы до карбоксильной – образование полумеркапталей при взаимодействии альдегида с тиолом. После чего происходит опять же дегидрирование и гидролитическое расщеплением образовавшегося при этом сложного тиоэфира. Написать схемы указанных превращений и указать типы реакций.

7.3.4. Реакция карбоксилирования (т.е. введения CO_2) в молекулы карбонильных соединений имеет два значения. Во-первых, это способ удлинения углеродного скелета на один атом углерода, что важно в органическом и биологическом синтезе (например, синтезе оксалоацетата из пирувата в процессе глюконеогенеза). Во-вторых, это способ активации α -СН-кислотных центров карбонильных соединений с тем, чтобы они в дальнейшем могли образовать новые σ -связи типа $\text{C} - \text{C}$ (например, при биосинтезе жирных кислот) или новые π -связи типа $\text{C}=\text{C}$ (например, при образовании фосфоенолпирувата в глюконеогенезе). Написать схему реакции карбоксилирования пропаналя. К какому типу реакций относится реакция карбоксилирования карбонильных соединений? Какие реакционные центры задействованы в реакции?

8. Рекомендованная литература по теме занятия

- основная

Слесарев В. И. Химия : Основы химии живого : учеб. для вузов / В. И. Слесарев. – 3-е изд., испр. – СПб. : Химиздат, 2007. – 784с.

Тюкавкина Н. А. Биоорганическая химия : учеб. для вузов / Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков – М. : ГЭОТАР-Медиа, - 2006. - 542 с.

- дополнительная

Биоорганическая химия : рук. к практ. занятиям: учеб. пособие /ред. Н. А. Тюкавкина ; авт. кол. Н. А. Тюкавкина [и др.]. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2012. - 168 с.

Оловянникова Р. Я. Биоорганическая химия : учеб. пособие для самостоят. внеаудитор. работы студентов, обучающихся по специальностям 040 100 Лечебное дело и 040 200 Педиатрия / Р. Я. Оловянникова, Е. А. Пожиленкова, А. Б. Салмина. – Красноярск : тип. КрасГМА. – 2004. – 192с.

Пузаков С.А. Химия : учебник. - 2-е изд. испр. и доп. / С.А. Пузаков, - М. : ГЭОТАР-Медиа; Медицина. - 2006. – 640 с.

- электронные ресурсы

Электронная библиотека для высшего мед. и фарм. образования [электронный курс]. Т.12. Органическая химия / гл. ред. М. А. Пальцев. – М. : Русский врач, 2005. – (CD-ROM)

Химия [Электронный курс] : сб. ситуационных задач с эталонами ответов для студентов 1 курса, обучающихся по спец. 060101 - Лечебное

дело, 060103 – Педиатрия / сост. Р. Я. Оловянникова, Т.А. Лященко ; Красноярский медицинский университет. – Красноярск : КрасГМУ, 2011. -49 с.

Химия [Электронный курс] : сб. тестовых заданий с эталонами ответов для студентов 1 курса, обучающихся по спец. 060101 - Лечебное дело, 060103 – Педиатрия / сост. Р. Я. Оловянникова, Т.А. Лященко ; Красноярский медицинский университет. – Красноярск : КрасГМУ, 2012. - 101 с.

1. Занятие №13

Тема: «Реакционная способность карбоновых кислот и их функциональных производных (сложных эфиров, тиоэфиров, амидов, галогенангидридов, ангидридов и солей)»

2. Формы работы:

- подготовка к практическому занятию.
- подготовка материалов по НИРС.

3. Перечень вопросов для самоподготовки по теме лабораторного занятия:

3.1. Знать электронное строение карбоксильной группы и карбоксилат-иона и научиться использовать его для прогнозирования типа реакций.

3.2. Уметь объяснить влияние электронодонорных и электроноакцепторных заместителей в углеводородном радикале кислот на кислотность.

3.3. Написать реакцию солеобразования с гидроксидом натрия и гидроксидом кальция, уксусной, щавелевой, пальмитиновой кислот.

3.4. Написать схему активации карбоксильной группы в кислой среде.

3.5. Обладать готовностью оформить механизм реакции нуклеофильного замещения у тригонального атома углерода C_{sp^2} . Обосновать необходимость применения кислотного катализатора на примере получения сложных эфиров – пропилацетата, метилового эфира бутановой кислоты.

3.6. Уметь оформить схему реакции гидролитического расщепления пропилацетата и метилбутирата. По какому механизму осуществляется гидролиз сложных эфиров?

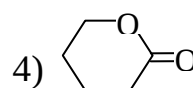
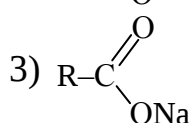
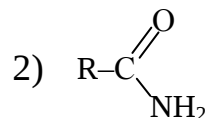
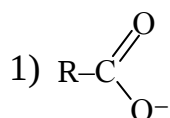
3.7. Уметь оформить схему реакции получения ацетамида и амида бензойной кислоты действием аммиака на уксусную и бензойную кислоты, соответственно, а также на хлорангидрид бензойной и ангидрид уксусной кислоты. Знать, чем объясняется более высокая реакционная способность хлорангидридов и ангидридов кислот по сравнению с кислотами в реакциях нуклеофильного замещения?

3.8. Уметь оформить схему реакции и механизм гидролиза никотинамида, N-метиламида уксусной кислоты.

3.9. Обладать способностью и готовностью анализировать примеры реакций, протекающих в организме по типу нуклеофильного замещения у тригонального атома углерода или тетрагональных атомов фосфора и серы.

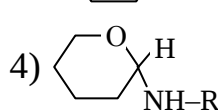
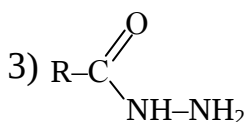
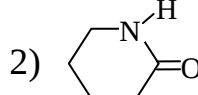
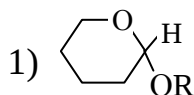
4. Самоконтроль по тестовым заданиям данной темы.

4.1. СРЕДИ ПРЕДСТАВЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЛОЖНЫЙ ЭФИР – ЭТО



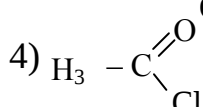
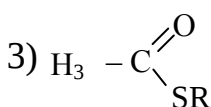
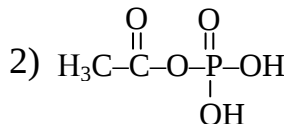
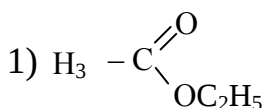
Правильный ответ: 4

4.2. СРЕДИ ПРЕДСТАВЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ АМИД – ЭТО



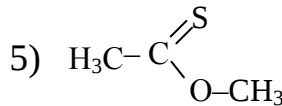
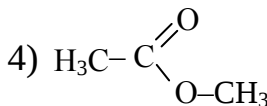
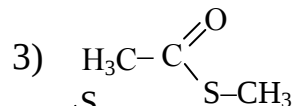
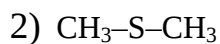
Правильный ответ: 2

4.3. СРЕДИ ПРЕДСТАВЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ АНГИДРИД – ЭТО



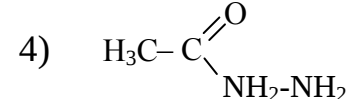
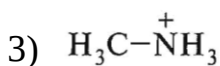
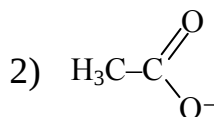
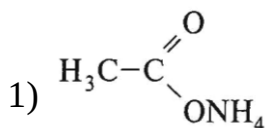
Правильный ответ: 2

4.4. СРЕДИ ПРЕДСТАВЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЛОЖНЫЙ ТИОЭФИР – ЭТО



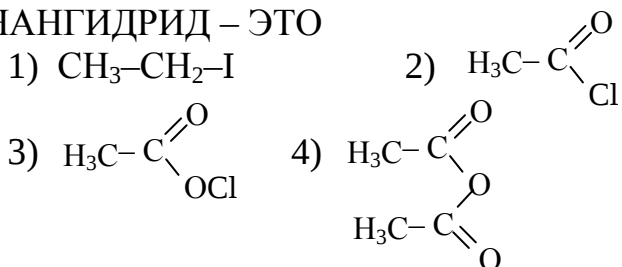
Правильный ответ: 3

4.5. СРЕДИ ПРЕДСТАВЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ СОЛЬ – ЭТО



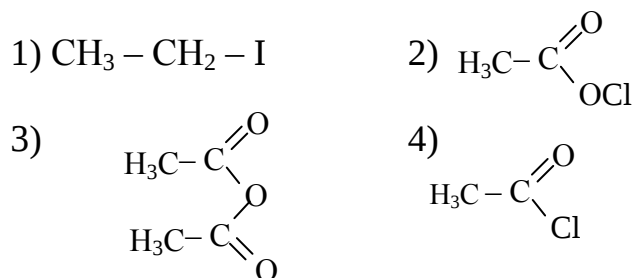
Правильный ответ: 1

4.6. СРЕДИ ПРЕДСТАВЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ГАЛОГЕНАНИДРИД – ЭТО



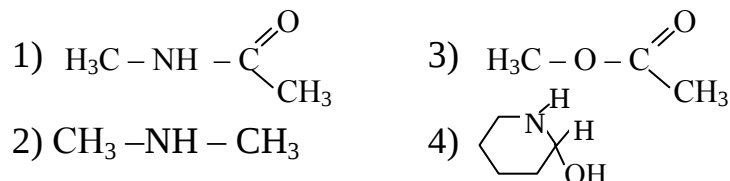
Правильный ответ: 2

4.7. СРЕДИ ПРЕДСТАВЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ АНИДРИД – ЭТО



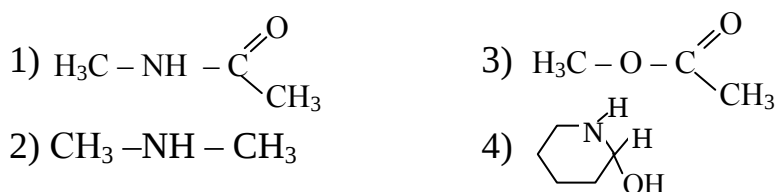
Правильный ответ: 3

4.8. СРЕДИ ПРЕДСТАВЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ АМИД – ЭТО



Правильный ответ: 1

4.9. СРЕДИ ПРЕДСТАВЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЛОЖНЫЙ ЭФИР
– ЭТО



Правильный ответ: 3

4.10. ДЛЯ СОЕДИНЕНИЯ ВИДА $\text{CH}_3\text{--C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ ИМЕЕТ МЕСТО РЕАКЦИЯ

- 1) A_{E}
- 2) A_{N}
- 3) S_{N}
- 4) S_{E}

Правильный ответ: 3

4.11. ВЕЩЕСТВО $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ
ПРОЯВЛЯЕТ СВОЙСТВА

- 1) кислотные

- 2) основные
- 3) и кислотные и основные
- 4) не проявляет явных кислотных, или основных свойств

Правильный ответ: 1

4.12. ВЕЩЕСТВО $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ ПРОЯВЛЯЕТ СВОЙСТВА

- 1) кислотные
- 2) основные
- 3) и кислотные и основные
- 4) не проявляет явных кислотных, или основных свойств

Правильный ответ: 4

4.13. ВЕЩЕСТВО $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH})_2\text{COOH}$ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ ПРОЯВЛЯЕТ СВОЙСТВА

- 1) кислотные
- 2) основные
- 3) и кислотные и основные
- 4) не проявляет ни кислотных, ни основных свойств

Правильный ответ: 3

4.14. ПРОТОНИРОВАНИЕ АМИДОВ ПРОИСХОДИТ ПО АТОМУ

- 1) азота разбавленными кислотами
- 2) кислорода разбавленными кислотами
- 3) азота концентрированными кислотами
- 4) кислорода водой

Правильный ответ: 2

4.15. КИСЛОТНЫЙ ГИДРОЛИЗ АМИДОВ ИДЕТ С ОБРАЗОВАНИЕМ

- 1) соли карбоновой кислоты и амина
- 2) карбоновой кислоты и аммониевой соли
- 3) карбоновой кислоты и амина
- 4) алканолола и амина

Правильный ответ: 2

4.16. КИСЛОТНЫЙ ГИДРОЛИЗ АМИДОВ НЕОБРАТИМ, ТАК КАК В РЕЗУЛЬТАТЕ ОБРАЗУЕТСЯ ПРОДУКТ, НЕ ОБЛАДАЮЩИЙ НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

- 1) карбоновая кислота
- 2) соль карбоновой кислоты
- 3) аммониевая соль
- 4) амин

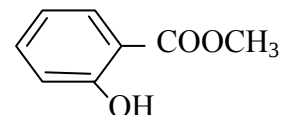
Правильный ответ: 3

5. Самоконтроль по ситуационным задачам

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

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.



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

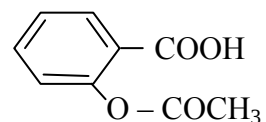
Решение:

Схема реакции оформляется в соответствии с наличием электрофильного центра в фенилсалицилате 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.

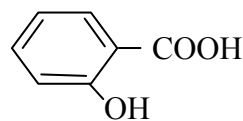
5.3. Ацетилсалициловая кислота (аспирин) применяется как ненаркотический анальгетик. Получите ацетилсалициловую кислоту, используя реакцию этерификации и объясните необходимость кислотного катализа.

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



Ацетилсалициловая
кислота



Салициловая
кислота

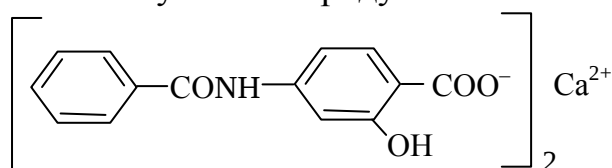
нуклеофильностью. Вместо уксусной кислоты можно использовать её ангидрид. В этом случае кислотный катализатор не потребуется.

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

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.

5.5. 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)

Решение:

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

6. Перечень практических умений по изучаемой теме:

6.1. Писать схемы реакций S_N у C_{sp^2} : образование и гидролиз сложных эфиров и тиоэфиров, амидов, ангидридов

6.2. Прогнозировать условия их протекания

6.3. Писать механизм этих реакций

6.4. Объяснять необратимость щелочного гидролиза сложных эфиров, амидов и др.

6.5. Писать схемы взаимодействия кислот с основаниями (образование солей)

6.6. Давать качественную оценку сравнения кислотности разных кислот в зависимости от строения радикала.

6.7. Проводить качественный функциональный анализ на ацетаты, бензоаты и салицилаты (производить наблюдения за ходом реакции, делать обоснованные выводы, оформлять протокол эксперимента)

7. Рекомендации по выполнению НИРС:

7.1. Составить карточки, чтобы лучше запомнить и понять, как протекает множество превращений карбоновых кислот и их функциональных производных. На одной стороне карточки записывать реагенты и условия реакции, а на другой – продукты реакции (или оформление её схемы с

указанием реакционных центров и типа реакции, или механизм реакции с указанием промежуточных частиц и их устойчивости). Эти карточки можно носить с собой и просматривать по нескольку раз в день. Полезнее обращаться к карточкам несколько раз по 5 – 10 минут, чем один раз, но за длительный промежуток времени.

7.2. На основании этих карточек (или можно без них) составить сводные схемы по закономерностям химического поведения карбоновых кислот и их функциональных производных.

7.3. Написать реферат «Роль АТФ в организме. Как идет синтез АТФ в организме из АДФ и неорганического фосфата? Оформить схему реакции».

7.4. Оформить схемы реакций, подтверждающие роль АТФ в организме:

7.4.1. Фосфорилирование коллагена и неколлагеновых белков – начальный этап минерализации костей и зубов. При этом участвуют остатки аминокислот: лизина, оксилизина, оксипролина, серина, треонина.

7.4.2. Перед тем, как сульфировать остатки моносахаров в протеогликанах (при синтезе различных хондроитинсульфатов и гепарина), серная кислота должна активироваться. Начальным этапом активации является образование аденозин-5'-фосфосульфата с использованием АТФ.

7.5. Рассмотреть вопрос о кислотности карбоновых кислот по сравнению со спиртами и фенолами. Объяснить влияние на кислотность электронодонорных и электроноакцепторных заместителей в радикалах кислот.

8. Рекомендованная литература по теме занятия

- основная

Слесарев В. И. Химия : Основы химии живого : учеб. для вузов / В. И. Слесарев. – 3-е изд., испр. – СПб. : Химиздат, 2007. – 784с.

Тюкавкина Н. А. Биоорганическая химия : учеб. для вузов / Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков – М. : ГЭОТАР-Медиа, - 2006. - 542 с.

- дополнительная

Биоорганическая химия : рук. к практ. занятиям: учеб. пособие /ред. Н. А. Тюкавкина ; авт. кол. Н. А. Тюкавкина [и др.]. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2012. - 168 с.

Оловянникова Р. Я. Биоорганическая химия : учеб. пособие для самостоят. внеаудитор. работы студентов, обучающихся по специальностям 040 100 Лечебное дело и 040 200 Педиатрия / Р. Я. Оловянникова, Е. А. Пожиленкова, А. Б. Салмина. – Красноярск : тип. КрасГМА. – 2004. – 192с.

Пузаков С.А. Химия: учебник. - 2-е изд. испр. и доп. / С.А. Пузаков, - М. : ГЭОТАР-Медиа; Медицина. - 2006. – 640 с.

- электронные ресурсы

Электронная библиотека для высшего мед. и фарм. образования [электронный курс]. Т.12. Органическая химия / гл. ред. М. А. Пальцев. – М. : Русский врач, 2005. – (CD-ROM)

Химия [Электронный курс] : сб. ситуационных задач с эталонами ответов для студентов 1 курса, обучающихся по спец. 060101 - Лечебное дело, 060103 – Педиатрия / сост. Р. Я. Оловянникова, Т.А. Лященко ; Красноярский медицинский университет. – Красноярск : КрасГМУ, 2011. -49 с.

Химия [Электронный курс] : сб. тестовых заданий с эталонами ответов для студентов 1 курса, обучающихся по спец. 060101 - Лечебное дело, 060103 – Педиатрия / сост. Р. Я. Оловянникова, Т.А. Лященко ; Красноярский медицинский университет. – Красноярск : КрасГМУ, 2012. - 101 с.

1. Занятие №14

Тема: «Биологически активные высокомолекулярные вещества (строение, свойства, участие в построении живых систем). Пептиды и белки, углеводы» (обзорное занятие).

2. Формы работы:

- подготовка к практическому занятию.
- подготовка материалов по НИРС.

3. Перечень вопросов для самоподготовки по теме лабораторного занятия:

- 3.1.** Быть готовым давать определение белкам, белковым аминокислотам
- 3.2.** Знать классификацию аминокислот по Ленинджеру
- 3.3.** Быть готовым приводить примеры аминокислот (формулы) с неполярными R-группами.
- 3.4.** Быть готовым приводить примеры аминокислот (формулы) с полярными незаряженными R-группами
- 3.5.** Быть готовым приводить примеры аминокислот (формулы) с полярными отрицательно заряженными R-группами
- 3.6.** Быть готовым приводить примеры аминокислот (формулы) с полярными положительно заряженными R-группами
- 3.7.** Знать и уметь оформлять принципиальную схему синтеза пептидов в общем виде на примере дипептида.
- 3.8.** Быть готовым показать структуру полипептидной цепи, N-концевую и C-концевую аминокислоты.
- 3.9.** Уметь объяснить, в каких формах может существовать пептидная группа. Сделать вывод о её свойствах.

3.10. Быть готовым объяснить, что такое биуретовая реакция, её принцип, что она выявляет.

3.11. Быть готовым привести классификацию пептидов и примеры из каждого класса

3.12. Уметь оценивать роль пептидов в организме.

3.13. Знать структурную организацию белковой молекулы (формулировку определения всех уровней структуры, название связей, участвующие в организации каждой структуры, форму укладки). Владеть таким понятием, как конформация и домен.

3.14. Уметь оценивать физико-химические свойства белков на основе анализа строения молекулы. Знать факторы, вызывающие высаливание и денатурацию и быть готовым объяснять действие этих факторов.

3.15. Владеть понятием изоэлектрической точки аминокислот, пептидов белков для ее нахождения, а также практического применения для оценки электрофоретической подвижности и выбора условий электрофореза.

3.16. Уметь оценивать химические свойства белков на основе их функциональных групп и знать, какие из свойств могут проявляться в цветных реакциях.

3.17. Уметь оценивать роль белков в организме.

3.18. Быть готовым давать определение углеводам и приводить их классификацию.

3.19. Владеть понятием кольчато-цепной таутомерии (КЦТ) моносахаридов, чтобы изображать КЦТ на примерах глюкозы и рибозы, используя правило перехода из проекций Фишера в проекции Хеуорса.

3.20. Владеть понятием «редуцирующие и нередуцирующие дисахариды», чтобы использовать эти понятия для написания формул мальтозы, лактозы, сахарозы, обозначения концевых звеньев в полисахаридах, а также прогнозирования окислительно-восстановительных свойств.

3.21. Уметь оформлять схему реакции гидролиза дисахаридов на основе реакционных центров в субстрате и реагенте (воде).

3.22. Иметь представление о простых и сложных олигосахаридах (отличительные признаки, местонахождение в организме, значение в целом).

3.23. Иметь представление о структуре олигосахаридных (ОС) цепей гликопротеинов и гликолипидов. Рассмотреть функции ОС-цепей.

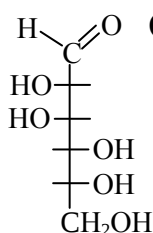
3.24. Иметь представление о гомополисахаридах (понятие, примеры, указывать мономерные звенья и связи между ними, распространение в природе, основную реакцию, роль в организме). Назвать отличия крахмала от гликогена.

3.25. Иметь представление о гетерополисахаридах (понятие, примеры, указывать мономерные звенья и связи между ними, распространение в природе, основные свойства и роль гиалуроновой кислоты, хондроитинсульфатов и гепарина в организме).

3.26. Иметь представление о протеогликанах. Чем отличаются протеогликаны от гликопротеинов (обратить внимание на главное – структуру углеводных цепей и назначение).

4. Самоконтроль по тестовым заданиям данной темы.

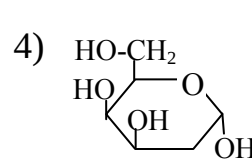
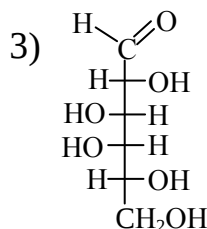
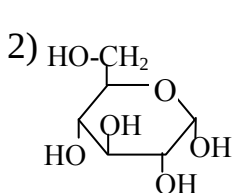
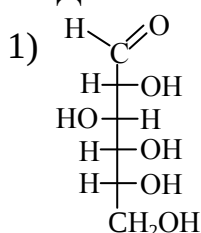
4.1. ФОРМУЛА



- ОТРАЖАЕТ СТРОЕНИЕ**
- 1) глицеринового альдегида
 - 2) глюкозы
 - 3) фруктозы
 - 4) рибозы
 - 5) маннозы

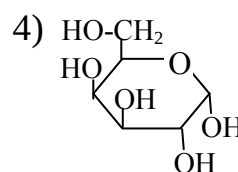
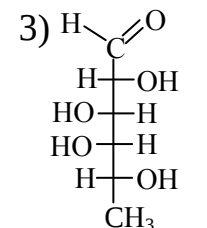
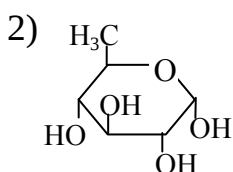
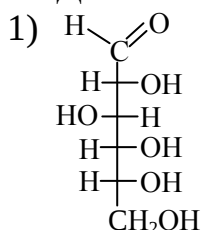
Правильный ответ: 5

4.2. СРЕДИ НИЖЕ ПЕРЕЧИСЛЕННЫХ ФОРМУЛ ГАЛАКТОЗА - ЭТО



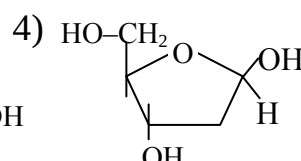
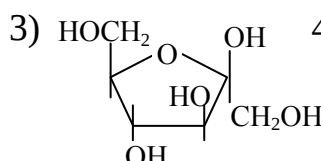
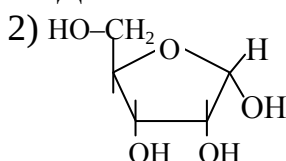
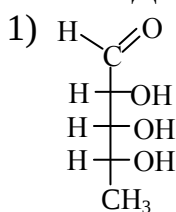
Правильный ответ: 4

4.3. СРЕДИ НИЖЕ ПЕРЕЧИСЛЕННЫХ ФОРМУЛ ГЛЮКОЗА – ЭТО



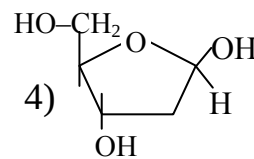
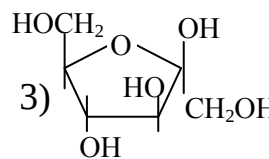
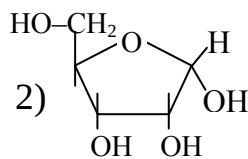
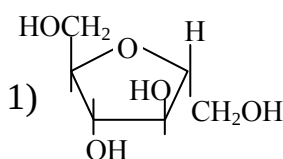
Правильный ответ: 1

4.4. СРЕДИ ПРЕДСТАВЛЕННЫХ ФОРМУЛ РИБОЗА – ЭТО



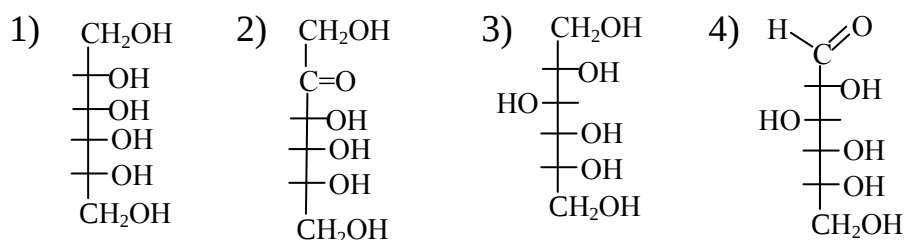
Правильный ответ: 2

4.5. СРЕДИ ПРЕДСТАВЛЕННЫХ ФОРМУЛ ФРУКТОЗА – ЭТО



Правильный ответ: 3

4.6. ПРОДУКТОМ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ФРУКТОЗЫ ЯВЛЯЕТСЯ



Правильный ответ: 3

4.7. В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ НЕ ОКИСЛЯЕТСЯ

- 1) глюкоза
- 2) рибоза
- 3) манноза
- 4) фруктоза

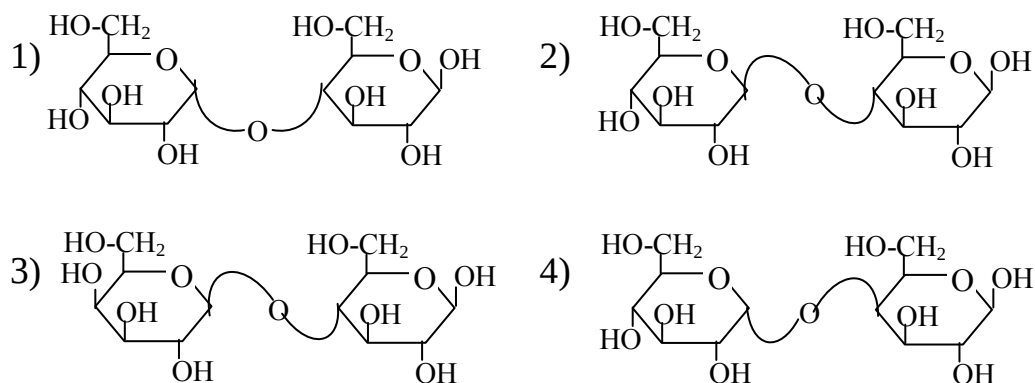
Правильный ответ: 4

4.8. ОБРАЗОВАНИЕ ГЛИКОЗИДА ПРОИЗОЙДЕТ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ

- 1) галактозы с метантиолом
- 2) глюкозы с метанолом
- 3) рибозы с метиламином
- 4) любой вышеуказанной пары

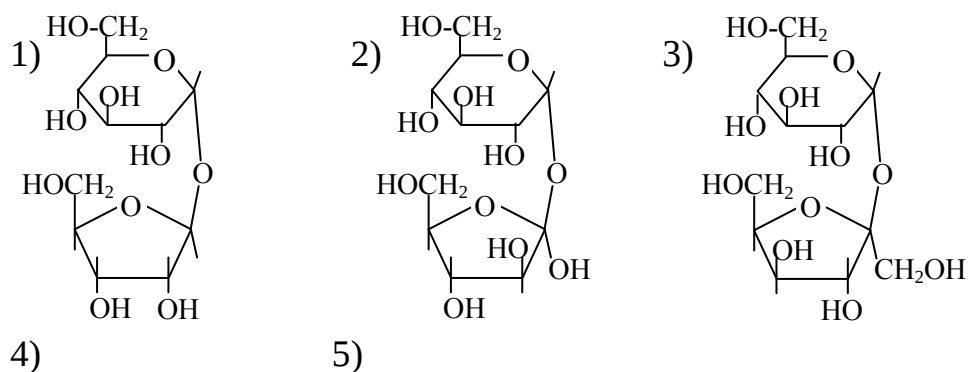
Правильный ответ: 4

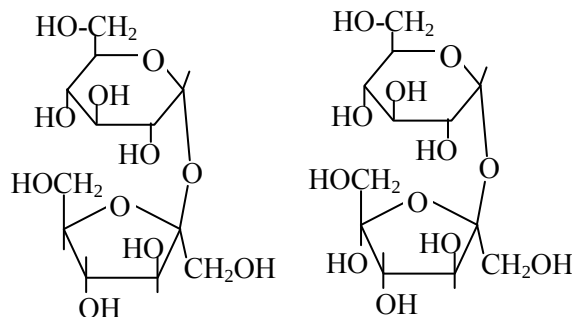
4.9. СРЕДИ ПРЕДСТАВЛЕННЫХ МОЛЕКУЛ ЦЕЛЛОБИОЗА – ЭТО



Правильный ответ: 2

4.10. СРЕДИ ПРЕДСТАВЛЕННЫХ МОЛЕКУЛ САХАРОЗА – ЭТО





Правильный ответ: 4

4.11. НЕУГЛЕВОДНЫЕ КОМПОНЕНТЫ (СПИРТЫ, ТИОЛЫ, АМИНЫ, АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ, БЕЛКИ, ЛИПИДЫ) СВЯЗАНЫ С УГЛЕВОДНЫМИ

- 1) сложноэфирной связью
- 2) простой эфирной связью
- 3) гликозидной связью
- 4) любой из них

Правильный ответ: 3

4.12. ОЛИГОСАХАРИДНЫЕ ЦЕПИ В СМЕШАННЫХ БИОПОЛИМЕРАХ ВЫПОЛНЯЮТ РОЛЬ

- 1) энергетическую
- 2) информативную в процессах узнавания
- 3) опорно-механическую
- 4) поверхностно-активных веществ

Правильный ответ: 2

4.13. ДЕКСТРАНЫ – ЭТО ПОЛИГЛЮКАНЫ

- 1) растительного происхождения с типом связи α -(1 $\rightarrow$ 6)
- 2) тканевого происхождения с типом связи α -(1 $\rightarrow$ 4)
- 3) бактериального происхождения с основным типом гликозидной связи α -(1 $\rightarrow$ 4)
- 4) бактериального происхождения с основным типом гликозидной связи α -(1 $\rightarrow$ 6)

Правильный ответ: 4

4.14. В ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЕ МНОГОКРАТНО ПОВТОРЯЕТСЯ ДИСАХАРИДНЫЙ ФРАГМЕНТ

- 1) β -GlcU-(1 $\rightarrow$ 3)- β -GlcN-(1 $\rightarrow$ 4)-
- 2) β -GlcU-(1 $\rightarrow$ 3)- β -GlcNAc-(1 $\rightarrow$ 4)-
- 3) β -Glc-(1 $\rightarrow$ 3)- β -GlcNAc-(1 $\rightarrow$ 4)-
- 4) β -GlcU-(1 $\rightarrow$ 4)- β -GlcNAc-(1 $\rightarrow$ 3)-

Правильный ответ: 2

4.15. ГЕПАРИН В ОРГАНИЗМЕ ВЫПОЛНЯЕТ РОЛЬ

- 1) антикоагулянта
- 2) активатора липопротеидлипазы
- 3) регулятора системы комплемента

4) любую из перечисленных

Правильный ответ: 4

4.16. УГЛЕВОДНЫЕ ЦЕПИ ПРОТЕОГЛИКАНОВ (ГИАЛУРОНОВАЯ КИСЛОТА, ХОНДРОИТИНСУЛЬФАТЫ) В ОТЛИЧИЕ ОТ ГЛИКОПРОТЕИНОВ

- 1) неразветвленные
- 2) имеют регулярную структуру
- 3) имеют высокую молекулярную массу
- 4) не участвуют в процессах узнавания
- 5) имеют все вышеуказанные признаки

Правильный ответ: 5

4.17. ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ГЛИЦИНА С МЕТИЛОВЫМ СПИРТОМ ОБРАЗУЕТСЯ

- 1) сложный эфир
- 2) полуацеталь
- 3) замещенный амин
- 4) простой эфир

Правильный ответ: 1

4.18. ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЛЕЙЦИНА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ ОБРАЗУЕТСЯ

- 1) полуацеталь
- 2) основание Шиффа
- 3) сложный эфир
- 4) замещенный амин

Правильный ответ: 2

4.19. ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СЕРИНА С АЦЕТИЛХЛОРИДОМ ОБРАЗУЕТСЯ

- 1) сложный эфир
- 2) хлорангидрид
- 3) амид
- 4) ангидрид

Правильный ответ: 3

4.20. ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЦИСТЕИНА ЦВИТТЕРИОНА С АНГИДРИДОМ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ОБРАЗУЕТСЯ

- 1) соль
- 2) сложный эфир
- 3) сложный тиоэфир
- 4) амид

Правильный ответ: 3

4.21. ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТРИПТОФАНА С МЕТИЛХЛОРИДОМ ОБРАЗУЕТСЯ

- 1) замещенный имин
- 2) замещенный амин
- 3) сложный эфир
- 4) простой эфир

Правильный ответ: 2

4.22. В ГЛИКОПРОТЕИНАХ ЧАЩЕ ПРЕОБЛАДАЮТ

- 1) пептиды
- 2) белки
- 3) углеводы
- 4) липиды

Правильный ответ: 2

4.23. В СТАБИЛИЗАЦИИ ПЕРВИЧНОЙ СТРУКТУРЫ БЕЛКОВ ПРИНИМАЮТ УЧАСТИЕ

- 1) водородные связи
- 2) ионные связи
- 3) солевые мостики
- 4) пептидные связи

Правильный ответ: 4

4.24. В СТАБИЛИЗАЦИИ ТРЕТИЧНОЙ СТРУКТУРЫ БЕЛКОВ НЕ ПРИНИМАЮТ УЧАСТИЕ

- 1) дисульфидные мостики
- 2) водородные связи
- 3) пептидные связи
- 4) гидрофобные взаимодействия

Правильный ответ: 3

4.25. К БЕЛКОВЫМ АМИНОКИСЛОТАМ НЕ ОТНОСИТСЯ

- 1) L-аланин
- 2) D- аланин
- 3) L-цистеин
- 4) L-гистидин

Правильный ответ: 2

4.26. К БЕЛКОВЫМ АМИНОКИСЛОТАМ НЕ ОТНОСИТСЯ

- 1) лизин
- 2) гидроксипролин
- 3) фенилаланин
- 4) триптофан

Правильный ответ: 2

4.27. АМИНОКИСЛОТА С ПОЛЯРНЫМИ, НО НЕ ЗАРЯЖЕННЫМИ R-ГРУППАМИ – ЭТО

- 1) аспарагиновая кислота

- 2) изолейцин
- 3) триптофан
- 4) серин

Правильный ответ: 4

4.28. АМИНОКИСЛОТА С ОТРИЦАТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННОЙ R-ГРУППОЙ – ЭТО

- 1) аспарагиновая кислота
- 2) изолейцин
- 3) триптофан
- 4) цистеин

Правильный ответ: 1

4.29. АМИНОКИСЛОТА С ПОЛЯРНОЙ, НО НЕ ЗАРЯЖЕННОЙ R-ГРУППОЙ – ЭТО

- 1) пролин
- 2) гистидин
- 3) глутамин
- 4) лейцин

Правильный ответ: 3

4.30. АМИНОКИСЛОТА С ПОЛОЖИТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННОЙ R-ГРУППОЙ – ЭТО

- 1) серин
- 2) аргинин
- 3) аспарагин
- 4) лейцин

Правильный ответ: 2

4.31. АМИНОКИСЛОТА С ПОЛОЖИТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННОЙ R-ГРУППОЙ – ЭТО

- 1) глицин
- 2) аланин
- 3) лизин
- 4) аспарагин

Правильный ответ: 3

5. Самоконтроль по ситуационным задачам

5.1. Почему не могли отравить Гришку Распутина, подливая ему синильной кислоты в вино, торты, пирожные.

Ответ: В винах, тортах, пирожных содержатся углеводы со своими карбонильными группами, которые при взаимодействии с синильной кислотой вступают в реакцию оксинитрильного синтеза. Оксинитрилы (цианогидрины) нетоксичны.

5.2. Две аминокислоты имеют значения pI 4,8 и 5,5. Какая из них обладает большей электрофоретической подвижностью при pH 6,5? В

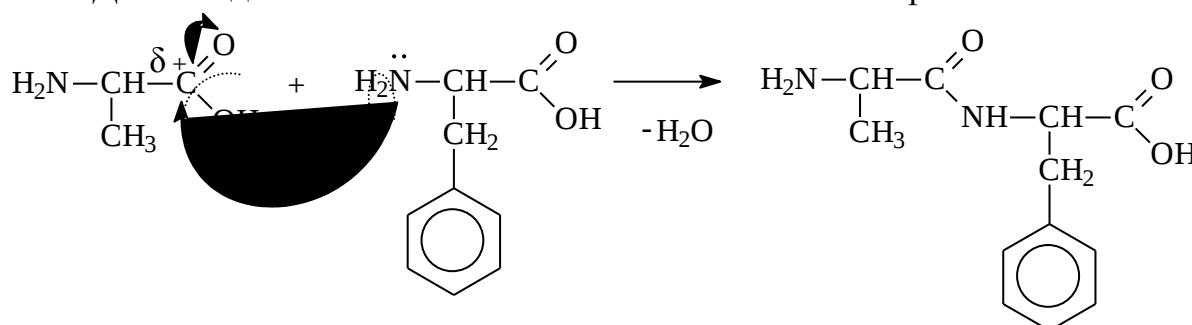
направлении какого электрода будут двигаться эти аминокислоты при pH 6,5?

Ответ: И первая, и вторая аминокислоты при pH 6,5 будут находиться в анионной форме ($\text{pH} > \text{pI}$), но первая аминокислота будет в большей степени ионизирована, чем вторая (сравним ΔpH , 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.

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

Решение:

Дипептид Ала-Фен состоит из остатков аланина и фенилаланина.



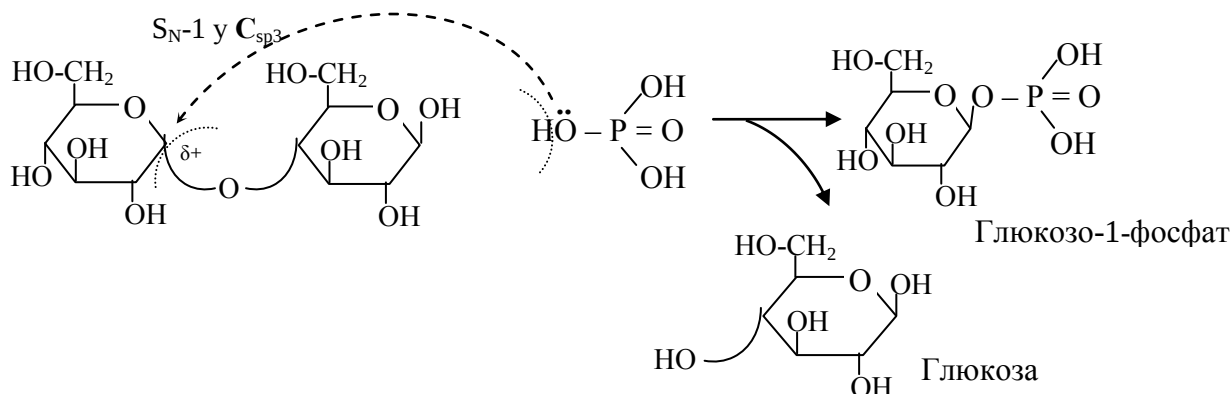
5.4. Какой из белков – пепсин ($\text{pI} \ 2,75$) или казеин ($\text{pI} \ 4,6$) – более эффективен во взаимодействии с солями стронция?

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

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

Ответ: Фосфоролиз мальтозы – это её разрушение с помощью фосфорной кислоты. В отличие от гидролиза здесь получают только одну молекулу 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 $\text{S}_{\text{N}}-1$ у sp^3 -гибридизованного атома углерода. Уходящей группой является молекула глюкозы.

Схема фосфоролиза:



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

6. Перечень практических умений по изучаемой теме:

6.1. Писать структурные формулы белковых аминокислот

6.2. Объяснять происхождение заряда в радикале аминокислот в зависимости от pH раствора.

6.3. Качественно оценивать pI аминокислот, пептидов

6.4. Находить реакционные центры в молекулах аминокислот и прогнозировать химическое поведение и физико-химические свойства.

6.5. Писать схемы реакций:

6.5.1. *с участием СООН-групп* (в том числе и радикальных):

- образование солей, сложных эфиров, смещанных ангидридов, амидов, в том числе пептидов

- декарбоксилирование аминокислот

6.5.2. *с участием NH₂-групп* (в том числе и радикальных):

- образование солей,

- реакции метилирования, ацетилирования

- образование пептидов, оснований Шиффа, N-гликозидов

аминокислот

- реакцию дезаминирования (окислительного и неокислительного)

- реакцию переаминирования

6.5.3. *с участием других функциональных групп* в составе радикалов (SH, OH, )

- отношение R-групп к окислению

- образование O- и N-гликозидов аминокислот

- специфические реакции на R-группы, позволяющие их обнаружить

6.6. Показывать роль R-групп в формировании нековалентных связей (ионных, водородных, гидрофобных)

6.7. Приводить примеры биологически важных пептидов, а также простых и сложных белков, обладающих и необладающих четвертичной структурой

6.8. Показывать связи, стабилизирующие первичную, вторичную и третичную структуры белковой молекулы (или пептида)

6.9. Различать α -спираль и β -складчатый лист, а также спираль коллагена. Приводить примеры белков с различной укладкой цепи (супервторичной структуры)

6.10. Объяснять, чем обусловлена растворимость белков в полярных растворителях (вода, слабые солевые растворы)

6.11. Объяснять поведение белка в изоэлектрической точке и вне её.

6.12. Объяснять действие кислот, щелочей, солей тяжелых металлов как денатурирующих факторов.

6.13. Объяснять, почему денатурированные белки не осаждаются в сильно кислой и сильно щелочной среде.

6.14. Оформлять схемы реакций гидролиза пептидов

6.15. Писать формулы важнейших моно и дисахаридов, называть типы связи между компонентами в дисахаридах.

6.16. Писать фрагменты биомолекул (гомополисахаридов, гетерополисахаридов), называть типы связей между компонентами.

6.17. Писать схемы реакции для моносахаридов и дисахаридов, указывая реакционные центры, атаку, тип реакции, оформлять в соответствии с указанным типом и прогнозировать условия проведения.

6.18. Давать характеристику мальтозы, лактозы, сахарозы по плану:

- Строение и принадлежность к классу
- Нахождение в природе и значение
- Физико-химические свойства
- Отношение к гидролизу (писать схемы реакции)

7. Рекомендации по выполнению НИРС:

Найти решение следующих ситуационных задач.

7.1. У больных серповидно-клеточной анемией эритроцит выглядит в виде серпа. При экспериментальном биохимическом исследовании гемоглобина оказалось, что у больных, в отличие от здоровых людей, вместо глутаминовой кислоты в молекулу белка встроен валин. Объясните, может ли замена глутамата на валин при синтезе гемоглобина быть причиной изменения формы эритроцита.

7.2. При деградации по Эдману тетрапептида тафтсина, недостаток которого в организме вызывает рецидивирующие гнойные процессы, последовательно получены фенилтиогидантоиновые производные I, II, III, IV, имеющие следующие значения R_f : 0,58, 0,78, 0,89, 0,01 соответственно

(тонкослойная хроматография, силикагель G, элюент хлороформ – метанол 9:1. Напишите строение тафтсина и назовите его.

7.3. Почему гликозаминогликаны (гетерополисахариды) более устойчивы к гидролизу в кислой среде, чем обычные гомополисахариды (крахмал, гликоген, декстраны)? А ещё более устойчивым по той же причине является хитин и хитозан (относящиеся к гомополисахаридам).

Написать краткий реферат на одну из тем:

1. Структура, свойства и функции гликозаминогликанов
2. Нахождение гликозаминогликанов (конкретно по каждому) в организме
3. Роль гликозаминогликанов
4. Роль гликопротеинов в организме
5. Хитин и хитозан – природные гетерополисахариды. Структурные фрагменты, распространение в природе и роль для медицины.

8. Рекомендованная литература по теме занятия

- основная

Слесарев В. И. Химия : Основы химии живого : учеб. для вузов / В. И. Слесарев. – 3-е изд., испр. – СПб. : Химиздат, 2007. – 784с.

Тюкавкина Н. А. Биоорганическая химия : учеб. для вузов / Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков – М. : ГЭОТАР-Медиа, - 2006. - 542 с.

- дополнительная

Биоорганическая химия : рук. к практ. занятиям: учеб. пособие /ред. Н. А. Тюкавкина ; авт. кол. Н. А. Тюкавкина [и др.]. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2012. - 168 с.

Оловянникова Р. Я. Биоорганическая химия: учеб. пособие для самостоят. внеаудитор. работы студентов, обучающихся по специальностям 040 100 Лечебное дело и 040 200 Педиатрия / Р. Я. Оловянникова, Е. А. Пожиленкова, А. Б. Салмина. – Красноярск : тип. КрасГМА. – 2004. – 192с.

Оловянникова Р.Я. Иммунохимия: учеб. пособие / Р.Я. Оловянникова, А.Б. Салмина, Н.Н. Головнев [и др.] – Красноярск : Изд. центр КГУ, 2006 – 140 с.

Пузаков С.А. Химия: учебник. - 2-е изд. испр. и доп. / С.А. Пузаков, - М. : ГЭОТАР-Медиа; Медицина. - 2006. – 640 с.

- электронные ресурсы

Электронная библиотека для высшего мед. и фарм. образования [электронный курс]. Т.12. Органическая химия / гл. ред. М. А. Пальцев. – М. : Русский врач, 2005. – (CD-ROM)

Химия [Электронный курс] : сб. ситуационных задач с эталонами ответов для студентов 1 курса, обучающихся по спец. 060101 - Лечебное дело, 060103 – Педиатрия / сост. Р. Я. Оловянникова, Т.А. Лященко ; Красноярский медицинский университет. – Красноярск : КрасГМУ, 2011. -49 с.

Химия [Электронный курс] : сб. тестовых заданий с эталонами ответов для студентов 1 курса, обучающихся по спец. 060101 - Лечебное дело, 060103 – Педиатрия / сост. Р. Я. Оловянникова, Т.А. Лященко ; Красноярский медицинский университет. – Красноярск : КрасГМУ, 2012. - 101 с.

1. Занятие №15

Тема: «Биологически активные высокомолекулярные вещества (строение, свойства, участие в построении живых систем- продолжение). Нуклеиновые кислоты. Липиды» (обзорное занятие).

2. Формы работы:

- подготовка к практическому занятию.
- подготовка материалов по НИРС.

3. Перечень вопросов для самоподготовки по теме лабораторного занятия:

3.1. Быть готовым давать определение нуклеиновым кислотам, нуклеозидам и нуклеотидам. Уметь привести классификацию и примеры (формулы) из каждого класса, называя компоненты и связи между ними.

3.2. Уметь оценить роль нуклеозидмонофосфатов, нуклеозидтрифосфатов (АТФ, ГТФ, ЦТФ, УТФ и др.), циклических нуклеотидов (цАМФ) и динуклеотидных коферментов (НАД, НАДФ, ФАД) в организме.

3.3. Знать связи между моонуклеотидными звеньями в нуклеиновых кислотах (показать это на динуклеотидном фрагменте), уметь оценить роль РНК и ДНК в организме.

3.4. Иметь представление о первичной, вторичной и третичной структуре нуклеиновых кислот и оценивать физико-химические свойства нуклеиновых кислот.

3.5. Знать отличия ДНК и РНК.

3.6. Быть готовым давать определение липидам и приводить их химическую классификацию.

3.7. Уметь дать общую характеристику жирам (писать общую формулу, называть компоненты, связи между ними, оценивать физико-химические и химические свойства и роль в организме). Иметь представление об эссенциальных жирных кислотах, приводить их примеры, указывать роль и нахождение в природе ω_3 -кислот.

3.8. Уметь дать общую характеристику фосфолипидам, представляя классификацию, общую формулу глицерофосфолипидов, показывая компоненты и связи между ними, оценивая свойства, рассматривая нахождение в природе и роль (функции) в организме. Иметь представление о сфингофосфолипидах.

3.9. Уметь дать общую характеристику гликолипидов, представляя классификацию, строение, нахождение в природе, показывая компоненты в цереброзидах и связи между ними, оценивая свойства и роль в организме.

3.10. Уметь дать общую характеристику неомыляемых липидов, представляя классификацию, структурные особенности и роль в организме. Строение холестерина и его роль.

3.11. Уметь объяснять участие липидов в построении мембран. Функции мембран.

3.12. Иметь представление о желчных кислотах и их функциях.

3.13. Иметь представление о значении липидов в медицине.

4. Самоконтроль по тестовым заданиям данной темы.

4.1. АДЕНОЗИН – ЭТО

- 1) азотистое основание
- 2) нуклеозид
- 3) нуклеотид
- 4) динуклеотид

Правильный ответ: 2

4.2. СОСТАВ АДЕНОЗИНА ОТРАЖАЕТСЯ СХЕМОЙ

- 1) аденин - рибоза – фосфат
- 2) аденин – фосфат
- 3) аденин – рибоза
- 4) аденин – дезоксирибоза

Правильный ответ: 3

4.3. КОМПОНЕНТЫ АДЕНОЗИНА СВЯЗАНЫ МЕЖДУ СОБОЙ

- 1) β -N-гликозидной связью
- 2) α -N-гликозидной связью
- 3) O-гликозидной связью
- 4) сложно-эфирной связью
- 5) водородной связью

Правильный ответ: 1

4.4. АДЕНИНУ В ДНК КОМПЛЕМЕНТАРЕН

- 1) гуанин 2) тимин
- 3) цитозин 4) урацил

Правильный ответ: 2

4.5. ЦИТИДИН – ЭТО

- 1) нуклеотид 2) динуклеотид
- 3) нуклеозид 4) азотистое основание

Правильный ответ: 3

4.6. СОСТАВ ЦИТИДИНА ОТРАЖАЕТСЯ СХЕМОЙ

- 1) цитозин-рибоза
- 2) цитозин-дезоксирибоза

- 3) цитозин
- 4) цитозин-фосфат

Правильный ответ: 1

4.7. КОМПОНЕНТЫ ЦИТИДИНА СВЯЗАНЫ МЕЖДУ СОБОЙ

- 1) водородной связью
- 2) сложно-эфирной связью
- 3) О-гликозидной связью
- 4) β -N-гликозидной связью
- 5) α -N-гликозидной связью

Правильный ответ: 4

4.8. СТРУКТУРНОЙ ЕДИНИЦЕЙ (МОНОМЕРОМ) НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ ЯВЛЯЕТСЯ

- 1) АТФ, дАТФ, ГТФ, дГТФ и др. нуклеотиды
- 2) АМФ, дАМФ, ГМФ, дГМФ и др. нуклеотиды
- 3) аденозин, д-аденозин, гуанозин, д-гуанозин и др. нуклеозиды
- 4) аденин, гуанин и др. азотистые основания пиримидинового ряда

Правильный ответ: 2

4.9. К ПИРИДИНОВЫМ АЗОТИСТЫМ ОСНОВАНИЯМ ОТНОСЯТ

- 1) никотинамид
- 2) урацил, тимин, цитозин
- 3) аденин и гуанин
- 4) уридин и тимидин

Правильный ответ: 1

4.10. СОСТАВ ФМН ОТРАЖАЕТСЯ СХЕМОЙ

- 1) 7,8-диметилизоаллоксазин – рибоза
- 2) 7,8-диметилизоаллоксазин - рибоза – фосфат
- 3) витамин В₂- фосфат
- 4) витамин В₂ - рибоза – фосфат

Правильный ответ: 3

4.11. ФАД-ЭТО

- 1) моонуклеотид
- 2) полинуклеотид
- 3) динуклеотид
- 4) нуклеозид

Правильный ответ: 3

4.12. В СОСТАВ циклоГМФ ВХОДИТ

- 1) гуанин-фосфат
- 2) гуанин-рибоза-фосфат-фосфат
- 3) гуанин-д-рибоза-фосфат
- 4) гуанин-рибоза-фосфат

Правильный ответ: 4

4.13. СОСТАВ ЦДФ ОТРАЖАЕТСЯ СХЕМОЙ

- 1) цитозин - рибоза - фосфат – фосфат
- 2) цитозин - дезоксирибоза - фосфат – фосфат
- 3) цитозин - цитозин – фосфат
- 4) цитозин - фосфат – фосфат
- 5) цитозин - глюкоза - фосфат – фосфат

Правильный ответ: 1

4.14. КОМПЛЕМЕНТАРНОСТЬ АЗОТИСТЫХ ОСНОВАНИЙ ВЫРАЖАЕТСЯ

- 1) в образовании максимального числа водородных связей между азотистыми основаниями
- 2) гидрофобном взаимодействии между азотистыми основаниями
- 3) в образовании солевых мостиков
- 4) в образовании максимального числа ковалентных связей между азотистыми основаниями

Правильный ответ: 1

4.15. НУКЛЕИНОВАЯ КИСЛОТА ПРЕДСТАВЛЯЕТ СОБОЙ

- 1) гетерополисахарид
- 2) гетерополиаминоацил
- 3) гетерополинуклеотид
- 4) гомополинуклеотид
- 5) белок

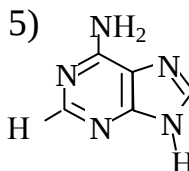
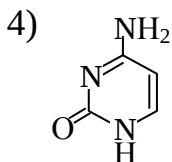
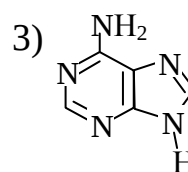
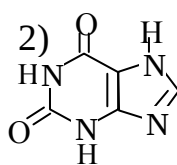
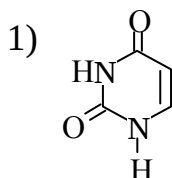
Правильный ответ: 3

4.16. В ОСНОВЕ ЛАКТИМ-ЛАКТАМНОЙ ТАУТОМЕРИИ ЛЕЖИТ

- 1) внутримолекулярный процесс переноса электронов
- 2) внутримолекулярное кислотное-основное взаимодействие
- 3) внутримолекулярный процесс переноса атомов водорода
- 4) внутримолекулярный процесс переноса H^+

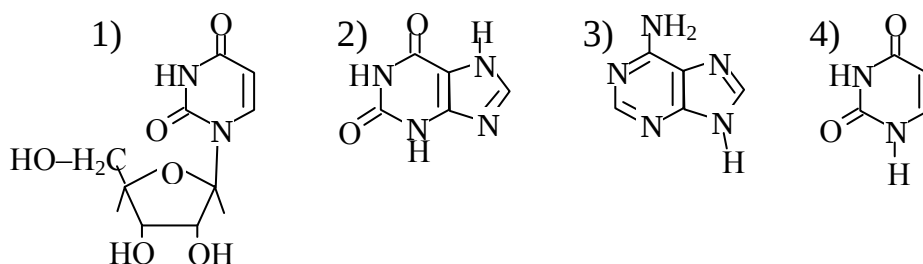
Правильный ответ: 2

4.17. СРЕДИ ПЕРЕЧИСЛЕННЫХ ФОРМУЛ *АДЕНИН* – ЭТО



Правильный ответ: 3

4.18. СТРОЕНИЕ **УРАЦИЛА** ОТРАЖАЕТСЯ ФОРМУЛОЙ



Правильный ответ: 4

4.19. ДЛЯ ПОЛНОГО ГИДРОЛИЗА ЦМФ ПОТРЕБУЕТСЯ

- 1) 1 молекула NaOH
- 2) 2 молекулы NaOH
- 3) 2 молекулы H₂O
- 4) 1 молекула H₂O

Правильный ответ: 3

4.20. В ПЕРЕНОСЕ ЭЛЕКТРОНА И ВОДОРОДА В ДЫХАТЕЛЬНОЙ ЦЕПИ СПОСОБЕН УЧАСТВОВАТЬ

- 1) АДФ, ГДФ и др. нуклеозиддифосфаты
- 2) аденин, гуанин и др. азотистые основания
- 3) аденозин, гуанозин и др. нуклеозиды
- 4) НАД, НАДФ

Правильный ответ: 4

4.21. ЖИРЫ ИСПОЛЬЗУЮТСЯ В ОРГАНИЗМЕ

- 1) для построения мембран
- 2) для передачи информации
- 3) как источники энергии
- 4) регуляторы обменных процессов
- 5) источники синтеза гормонов

Правильный ответ: 3

4.22. СОСТАВ ЖИРОВ ОТРАЖАЕТСЯ СХЕМОЙ

- 1) глицерин + жирная кислота + фосфат
- 2) глицерин + 2 жирных кислоты
- 3) сфингозин + 2 жирных кислоты
- 4) глицерин + 3 жирных кислоты

Правильный ответ: 4

4.23. СОСТАВ СТЕРИДОВ ОТРАЖАЕТСЯ СХЕМОЙ

- 1) холестерин + жирная кислота
- 2) сфингозин + жирная кислота
- 3) холестерин + 3 жирных кислоты
- 4) глицерин + 3 жирных кислоты

Правильный ответ: 1

4.24. В МОЛЕКУЛАХ СТЕРИДОВ ХОЛЕСТЕРИН СВЯЗАН С ЖИРНОЙ КИСЛОТОЙ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗЬЮ

- 1) ангидридной
- 2) гликозидной
- 3) простой эфирной
- 4) сложно-эфирной

Правильный ответ: 4

4.25. СОСТАВ ЖИДКОГО ЖИРА ОТРАЖАЕТСЯ СХЕМОЙ

- 1) глицерин + линолеат + пальмитат + олеат
- 2) глицерин + олеат + пальмитат + стеарат
- 3) глицерин + олеат + олеат
- 4) глицерин + пальмитат + стеарат

Правильный ответ: 1

4.26. ХОЛЕСТЕРИН ОТНОСИТСЯ К КЛАССУ

- 1) неомыляемых липидов
- 2) простых омыляемых липидов
- 3) стеридов
- 4) желчных кислот

Правильный ответ: 1

4.27. ФОСФАТИДНАЯ КИСЛОТА ОТНОСИТСЯ К КЛАССУ

- 1) неомыляемых липидов
- 2) простых омыляемых липидов
- 3) сложных омыляемых липидов
- 4) желчных кислот

Правильный ответ: 3

4.28. ВИТАМИН А ОТНОСИТСЯ К КЛАССУ

- 1) неомыляемых липидов
- 2) простых омыляемых липидов
- 3) эйкозаноидов
- 4) стероидов

Правильный ответ: 1

4.29. ЦЕРЕБРОЗИДЫ ОТНОСЯТСЯ К КЛАССУ

- 1) неомыляемых липидов
- 2) простых омыляемых липидов
- 3) фосфолипидов
- 4) гликолипидов

Правильный ответ: 4

4.30. ЖЕЛЧНЫЕ КИСЛОТЫ ОТНОСЯТСЯ К КЛАССУ

- 1) стероидов

- 2) простых омыляемых липидов
- 3) изопреноидов
- 4) стеринов

Правильный ответ: 1

4.31. СОСТАВ ЛЕЦИТИНА ОТРАЖАЕТСЯ СХЕМОЙ

- 1) сфингозин + жирная кислота + фосфорная кислота
- 2) глицерин + 2 жирных кислоты + фосфат + холин
- 3) глицерин + фосфат + холин
- 4) глицерин + 3 жирных кислоты

Правильный ответ: 2

4.32. АМИНОСПИРТ СФИНГОЗИН В МОЛЕКУЛЕ КЕРАМИДА СВЯЗАН С ЖИРНОЙ КИСЛОТОЙ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗЬЮ

- 1) амидной
- 2) сложно-эфирной
- 3) простой эфирной
- 4) гликозидной

Правильный ответ: 1

4.33. СОСТАВ КЕРАМИДА ОТРАЖАЕТСЯ СХЕМОЙ

- 1) глицерин + жирная кислота
- 2) сфингозин + жирная кислота
- 3) сфингозин + жирная кислота + фосфат
- 4) глицерин + жирная кислота + фосфат

Правильный ответ: 2

4.34. СОСТАВ ГАНГЛИОЗИДОВ ОТРАЖАЕТСЯ ФОРМУЛОЙ

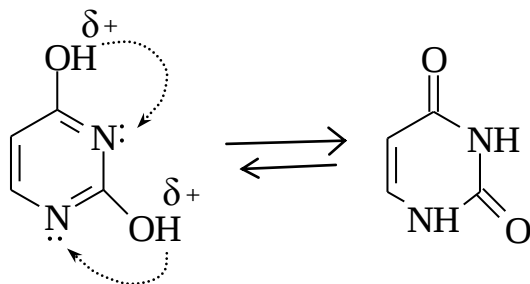
- 1) сфингозин + олигосахарид
- 2) сфингозин + жирная кислота + глюкоза
- 3) керамид + олигосахарид
- 4) керамид + глюкоза

Правильный ответ: 3

5. Самоконтроль по ситуационным задачам

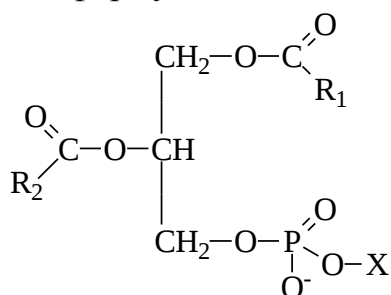
5.1. Оформить схему лактим-лактаминной таутомерии для урацила.

Решение:



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

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 линолевую кислоты в качестве ацильных компонентов, отражается формулой:

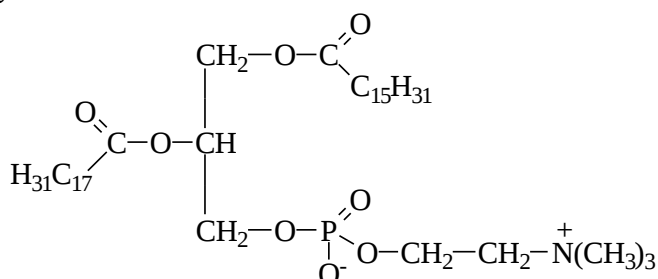
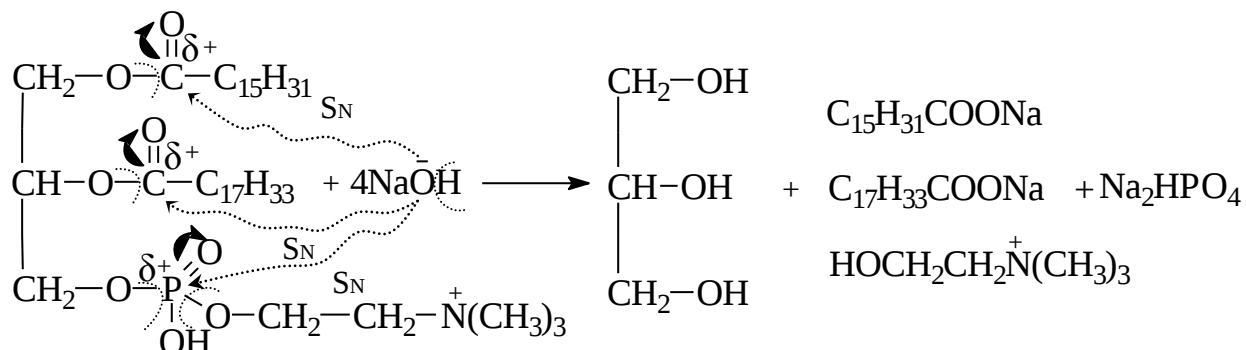


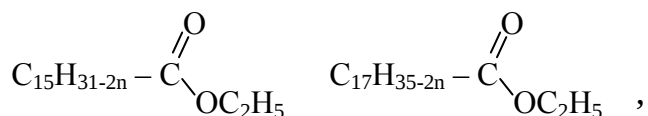
Схема щелочного гидролиза:



5.3. 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.

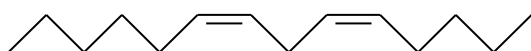
Решение:

Компоненты линетола:



где n – число двойных связей.

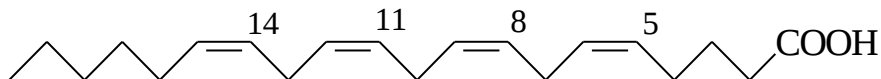
Конформация углеводородных радикалов:



5.4. 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?

Решение:

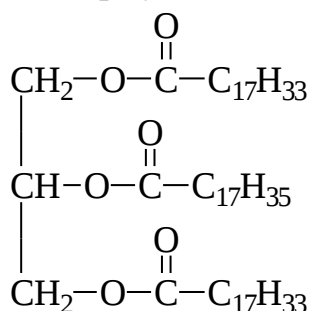
Арахидоновая кислота к сопряженным системам не относится. Конфигурация её углеродной цепи:



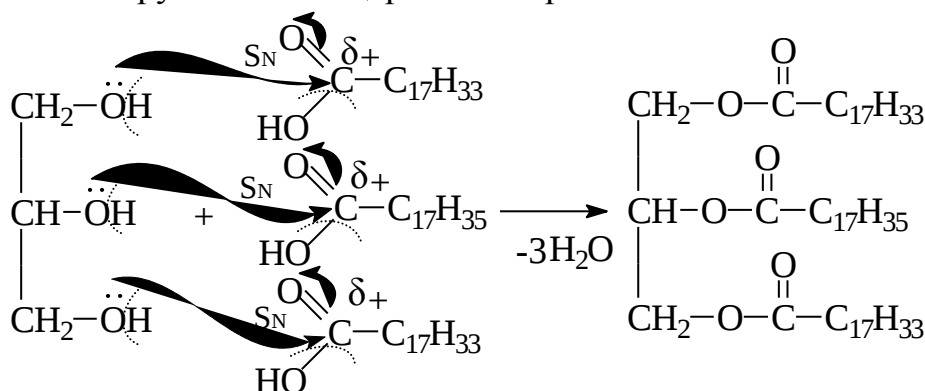
5.5. Написать формулу 1,3-диолеоил-2-стеароилглицерина. Синтезировать этот жир, указывая реакционные центры, атаку и тип реакции. Определить, к твердым или жидким жирам (маслам) относится это вещество, если его йодное число выше 70.

Решение:

Формула 1,3 – диолеоил-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).

6. Перечень практических умений по изучаемой теме:

- 6.1. Давать определение нуклеотидам и нуклеозидам, нуклеиновым кислотам.
- 6.2. Писать формулы аденина и урацила и соответствующих им нуклеозидов и нуклеотидов.
- 6.3. Правильно давать названия рибонуклеотидов и дезоксирибонуклеотидов.
- 6.4. Писать схему лактим-лактамной таутомерии на примере урацила.
- 6.5. Прогнозировать поведение нуклеотидов и нуклеозидов в химических реакциях.
- 6.6. Писать схемы реакций гидролиза и синтеза нуклеотидов (моно-, ди-, три- и т.д.) с учетом реакционных центров, указанием атаки, типа реакции с соответствующим её оформлением, прогнозированием условий проведения.
- 6.7. Давать систематические названия жиров и стеридов. Отличать стериды от стероидов и стеринов.
- 6.8. Писать общую формулу жира, формулу холестерина
- 6.9. На основе строения простых омыляемых липидов прогнозировать их физико-химические свойства и реакционную способность.
- 6.10. Писать схемы реакций синтеза и гидролиза по действию кислот и щелочей жиров и стеридов, исходя из реакционных центров, обозначения атаки и типа реакции и оформляя в соответствии с этим типом; прогнозировать условия проведения.
- 6.11. Прогнозировать физико-химические свойства, а также реакционную способность сложных омыляемых липидов.
- 6.12. Писать схемы реакций гидролиза фосфолипидов.
- 6.13. Писать формулы фосфатидной кислоты и кефалина и указывать полярные и неполярные части молекул.
- 6.14. Писать схемы реакций образования и гидролиза парных желчных кислот, кефалина, цереброзидов

7. Рекомендации по выполнению НИРС:

Написать краткий реферат на одну из тем:

1. Хитин и хитозан – природные гетерополисахариды. Структурные фрагменты, распространение в природе и роль для медицины.
2. *Роль макроэргов в биохимических процессах (оформляя схемы соответствующих процессов с указанием реакционных центров, атаки, типов реакций).*

8. Рекомендованная литература по теме занятия

- основная

Слесарев В. И. Химия Основы химии живого : учеб. для вузов / В. И. Слесарев. – 3-е изд., испр. – СПб. : Химиздат, 2007. – 784с.

Тюкавкина Н. А. Биоорганическая химия : учеб. для вузов / Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков – М. : ГЭОТАР-Медиа, - 2006. - 542 с.

- дополнительная

Биоорганическая химия : рук. к практ. занятиям: учеб. пособие /ред. Н. А. Тюкавкина ; авт. кол. Н. А. Тюкавкина [и др.]. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2012. - 168 с.

Оловяникова Р. Я. Биоорганическая химия : учеб. пособие для самостоят. внеаудитор. работы студентов, обучающихся по специальностям 040 100 Лечебное дело и 040 200 Педиатрия / Р. Я. Оловяникова, Е. А. Пожиленкова, А. Б. Салмина. – Красноярск : тип. КрасГМА. – 2004. – 192с.

Оловяникова Р.Я. Иммунохимия : учеб. пособие / Р.Я. Оловяникова, А.Б. Салмина, Н.Н. Головнев [и др.] – Красноярск : Изд. центр КГУ, 2006 – 140 с.

Пузаков С.А. Химия : учебник. - 2-е изд. испр. и доп. / С.А. Пузаков, - М. : ГЭОТАР-Медиа; Медицина. - 2006. – 640 с.

- электронные ресурсы

Электронная библиотека для высшего мед. и фарм. образования [электронный курс]. Т.12. Органическая химия / гл. ред. М. А. Пальцев. – М. : Русский врач, 2005. – (CD-ROM)

Химия [Электронный курс] : сб. ситуационных задач с эталонами ответов для студентов 1 курса, обучающихся по спец. 060101 - Лечебное дело, 060103 – Педиатрия / сост. Р. Я. Оловяникова, Т.А. Лященко ; Красноярский медицинский университет. – Красноярск : КрасГМУ, 2011. -49 с.

Химия [Электронный курс] : сб. тестовых заданий с эталонами ответов для студентов 1 курса, обучающихся по спец. 060101 - Лечебное дело, 060103 – Педиатрия / сост. Р. Я. Оловяникова, Т.А. Лященко ; Красноярский медицинский университет. – Красноярск : КрасГМУ, 2012. - 101 с.

1. Занятие №16

Тема: «Реакционная способность альдегидов и кетонов, карбоновых кислот и их функциональных производных. Биологически активные высокомолекулярные соединения (пептиды, белки, углеводы, нуклеиновые кислоты, липиды)» (коллоквиум).

2. Формы работы:

– подготовка к рубежному контролю.

3. Перечень вопросов для самоподготовки по теме занятия:

3.1. Строение карбонильной группы и влияние на нее заместителей. Прогнозирование на этой основе свойств альдегидов и кетонов.

3.2. Общий механизм A_N реакций у альдегидов и кетонов, необходимость кислотного катализатора.

3.3. Специфика A_N реакций с реагентами типа NH_2-U .

3.4. Различия в реакционной способности альдегидов и кетонов. С помощью каких качественных реакций можно отличить альдегиды от кетонов?

3.5. Напишите реакции получения следующих ацеталей через стадию образования полуацеталей: 1,1-диэтоксипропана, 1,1-диметокси-2-метилбутана. *Оформлять схему и механизм реакции* образования полуацеталей. Какое значение имеют реакции ацетализации?

3.6. Напишите *схему гидролиза* 1,1-диэтоксипропана. В какой среде происходит реакция?

3.7. Напишите превращения, происходящие в кислой среде с 4-гидрокси-2-метилпентаналем и 5-гидроксигексаналем. *Оформлять схему и механизм реакции.*

3.8. Напишите *схемы реакций* взаимодействия уксусного альдегида и ацетона с гидроксиламином, гидразином, 2,4-динитрофенилгидразином. По какому механизму протекают эти реакции (*оформить механизм*)?

3.9. Написать реакцию оксинитрильного синтеза (*схему и механизм*). Какое значение имеет эта реакция.

3.10. Напишите *схему реакции* альдольной конденсации, катализируемую основаниями для пропаналь и пропанона. Опишите *механизм* альдольной конденсации. Объясните причину появления СН-кислотных свойств у альдегидов. Какое превращение претерпевают полученные альдоли при нагревании? Какое значение имеют реакции типа альдольной конденсации?

3.11. Напишите *схему реакции* восстановления алюмогидридом лития уксусного альдегида, бутанона. По какому механизму протекают эти реакции (*оформить механизм*)? Какое значение имеют реакции восстановления в организме?

3.12. Написать *схему реакции* взаимодействия этаналь с углекислым газом. Какое значение может иметь эта реакция?

3.13. Почему при продолжительном стоянии водный раствор формальдегида приобретает кислую реакцию? Напишите *схему* происходящей реакции и объясните её механизм.

3.14. Напишите *схему* образования гидразона этаналь и опишите *механизм* реакции. Каково значение реакции образования гидразонов и фенилгидразонов?

3.15. Напишите *схему* реакции получения фенилгидразона пиридоксальфосфата и опишите *механизм* реакции.

3.16. Приведите *схему* реакции взаимодействия пиридоксальфосфата с алкиламином. К какому классу органических соединений относится продукт реакции? Какое значение в организме имеет пиридоксальфосфат?

3.17. Какое значение в организме имеют реакции образования оснований Шиффа?

3.18. Привести электронное строение карбоксильной группы и карбоксилат-иона. Объясните влияние на кислотность электронодонорных и электроноакцепторных заместителей в углеводородном радикале кислот.

3.19. Сравнить величину эффективного положительного заряда на атоме углерода (т.е. силу электрофильного центра) у карбоновых кислот, галогенангидридов, ангидридов, сложных эфиров и тиоэфиров, амидов и солей. Одновременно с этим – возможность участия в реакциях S_N у C_{sp^2} .

3.20. Написать реакцию солеобразования с гидроксидом натрия и гидроксидом кальция уксусной, щавелевой, пальмитиновой кислот.

3.21. Указать факторы, от которых зависит кислотность карбоновых кислот, и продукты кислотно-основного взаимодействия.

3.22. Написать схему активации карбоксильной группы в кислой среде.

3.23. Описать *механизм* реакции нуклеофильного замещения у тригонального атома углерода C_{sp^2} . Обосновать необходимость применения кислотного катализатора на примере получения сложных эфиров – пропилацетата, метилового эфира бутановой кислоты.

3.24. Приведите *схему реакции* гидролитического расщепления пропилацетата и метилбутирата. По какому *механизму* осуществляется гидролиз сложных эфиров?

3.25. Приведите *схему реакции* получения ацетамида и амида бензойной кислоты действием аммиака на уксусную и бензойную кислоты, соответственно, а также на хлорангидрид бензойной и ангидрид уксусной кислоты.

3.26. Чем объясняется более высокая реакционная способность хлорангидридов и ангидридов кислот по сравнению с кислотами в реакциях нуклеофильного замещения?

3.27. Напишите *схему реакции* и опишите *механизм* гидролиза никотинамида, N-метиламида уксусной кислоты.

3.28. Приведите примеры реакций, протекающих в организме по типу нуклеофильного замещения у тригонального атома углерода или тетрагональных атомов фосфора и серы.

3.29. Какими качественными реакциями можно отличить карбоновые кислоты от альдегидов и кетонов?

3.30. Аминоспирты, их роль в организме.

3.31. В какие реакции вступает пиррол. Значение пиррола.

3.32. Гидроксипроизводные пиримидинов (урацил, барбитуровая кислота), их роль.

3.33. *Дать определение белкам*

3.34. *Дать определение белковым аминокислотам*

3.35. Привести классификацию аминокислот по Ленинджеру

3.36. Привести примеры аминокислот (формулы) с неполярными R-группами.

3.37. Привести примеры аминокислот (формулы) с полярными незаряженными R-группами

3.38. Привести примеры аминокислот (формулы) с полярными отрицательно заряженными R-группами

3.39. Привести примеры аминокислот (формулы) с полярными положительно заряженными R-группами

3.40. Написать принципиальную схему синтеза пептидов в общем виде на примере дипептида. Показать структуру пептидной цепи, N-концевую и C-концевую аминокислоты.

3.41. Объяснить, в каких формах может существовать пептидная группа. Сделать вывод о её свойствах.

3.42. Объяснить, что такое биуретовая реакция, её принцип, что она выявляет.

3.43. Привести классификацию пептидов и примеры из каждого класса

3.44. Рассмотреть роль пептидов в организме.

3.45. Объяснить структурную организацию белковой молекулы (дать понятие всем уровням структуры, назвать связи, участвующие в организации каждой структуры, указать форму). Дать понятие конформации и домену.

3.46. Рассмотреть физико-химические свойства белков. Дать представление о высаливании и денатурации, назвать факторы, вызывающие эти процессы

3.47. Дать понятие изоэлектрической точке аминокислот, пептидов белков

3.48. Рассмотреть химические свойства белков

3.49. Рассмотреть роль белков в организме

3.50. *Дать определение углеводам. Привести классификацию углеводов*

3.51. Дать понятие кольчато-цепной таутомерии (КЦТ) моносахаридов и показать её на примерах глюкозы и рибозы, используя правило перехода из проекций Фишера в проекции Хеуорса.

3.52. Рассмотреть редуцирующие и нередуцирующие дисахариды (понятия, формулы, указывать редуцирующие и нередуцирующие звенья, называть типы связей между ними). Оформить схему реакции гидролиза дисахаридов.

3.53. Дать представление о простых и сложных олигосахаридах (отличительные признаки, местонахождение в организме, значение в целом).

3.54. Дать представление о структуре олигосахаридных (ОС) цепей гликопротеинов и гликолипидов. Рассмотреть функции ОС-цепей.

3.55. Дать представление о гомополисахаридах (понятие, примеры, указывать мономерные звенья и связи между ними, распространение в природе, основную реакцию, роль в организме). Назвать отличия крахмала от гликогена.

3.56. Дать представление о гетерополисахаридах (понятие, примеры, указывать мономерные звенья и связи между ними, распространение в природе, основные свойства и роль гиалуроновой кислоты, хондроитинсульфатов и гепарина в организме).

3.57. Дать представление о протеогликанах. Чем отличаются протеогликаны от гликопротеинов (обратить внимание на главное – структуру углеводных цепей и назначение).

3.58. *Дать определение нуклеиновым кислотам.*

3.59. Дать определение нуклеозидам и нуклеотидам. Привести классификацию и примеры (формулы) из каждого класса, называя компоненты и связи между ними. Рассмотреть роль нуклеозидмонофосфатов, нуклеозидтрифосфатов (АТФ, ГТФ, ЦТФ, УТФ и др.), циклических нуклеотидов (цАМФ) и динуклеотидных коферментов (НАД, НАДФ, ФАД) в организме.

3.60. Рассмотреть связи между моонуклеотидными звеньями в нуклеиновых кислотах (показать это на динуклеотидном фрагменте), оценить роль РНК и ДНК в организме.

3.61. Дать представление о первичной, вторичной и третичной структуре нуклеиновых кислот. Оценить физико-химические свойства нуклеиновых кислот.

3.62. Назвать все отличия ДНК и РНК.

3.63. *Дать определение липидам и рассмотреть их классификацию.*

3.64. Дать общую характеристику жирам (писать общую формулу, называть компоненты, связи между ними, оценивать физико-химические и химические свойства и роль в организме). Дать понятие эссенциальным жирным кислотам, привести примеры, нахождение в природе ω_3 -кислот и их роль.

3.65. Дать общую характеристику фосфолипидов, представляя классификацию, общую формулу глицерофосфолипидов, показывая компоненты и связи между ними, оценивая свойства, рассматривая нахождение в природе и роль (функции) в организме. Иметь представление о сфингофосфолипидах.

3.66. Дать общую характеристику гликолипидов, представляя классификацию, строение, нахождение в природе, показывая компоненты в цереброзидах и связи между ними, оценивая свойства и роль в организме.

3.67. Дать общую характеристику неомыляемых липидов, представляя классификацию, структурные особенности и роль в организме. Формула холестерина и его роль.

3.68. Участие липидов в построении мембран. Функции мембран.

3.69. Представление о желчных кислотах и их функциях.

3.70. Значение липидов в медицине.

4. Самоконтроль по тестовым заданиям данной темы. Тестовые задания не предусмотрены

5. Самоконтроль по ситуационным задачам не предусмотрен.

6. Перечень практических умений по изучаемой теме.

6.1. Оформлять схемы реакций, опираясь на реакционные центры и типы реакций (с прогнозированием условий их проведения) для альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, сложных эфиров и их тиоаналогов, амидов,

галогенангидридов, ангидридов и солей карбоновых кислот, а также структурных компонентов белков, полисахаридов, нуклеиновых кислот и нуклеотидов, липидов. Оформлять реакции гидролиза указанных полимеров. Показывать отношение к окислению.

6.2. Писать механизмы реакций для альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, сложных эфиров и их тиоаналогов, амидов, галогенангидридов и ангидридов, следя за каждым шагом образования и разрушения ковалентной связи и показывая все промежуточные частицы на этом пути.

6.3. Приводить классификацию аминокислот, пептидов, белков, углеводов, нуклеотидов, липидов с указанием признаков различий классов

6.4. Прогнозировать и объяснять свойства биологически активных высокомолекулярных веществ и их роль в организме и медицине.

7. Рекомендации по выполнению НИРС. На данном занятии не предусмотрены.

8. Рекомендованная литература по теме занятия

- основная

Слесарев В. И. Химия : Основы химии живого : учеб. для вузов / В. И. Слесарев. – 3-е изд., испр. – СПб. : Химиздат, 2007. – 784с.

Тюкавкина Н. А. Биоорганическая химия : учеб. для вузов / Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков – М. : ГЭОТАР-Медиа, - 2006. - 542 с.

- дополнительная

Биоорганическая химия : рук. к практ. занятиям: учеб. пособие /ред. Н. А. Тюкавкина ; авт. кол. Н. А. Тюкавкина [и др.]. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2012. - 168 с.

Оловянникова Р. Я. Биоорганическая химия : учеб. пособие для самостоят. внеаудитор. работы студентов, обучающихся по специальностям 040 100 Лечебное дело и 040 200 Педиатрия / Р. Я. Оловянникова, Е. А. Пожиленкова, А. Б. Салмина. – Красноярск : тип. КрасГМА. – 2004. – 192с.

Оловянникова Р.Я. Иммунохимия : учеб. пособие / Р.Я. Оловянникова, А.Б. Салмина, Н.Н. Головнев [и др.] – Красноярск : Изд. центр КГУ, 2006 – 140 с.

Пузаков С.А. Химия : учебник. - 2-е изд. испр. и доп. / С.А. Пузаков, - М. : ГЭОТАР-Медиа; Медицина. - 2006. – 640 с.

- электронные ресурсы

Электронная библиотека для высшего мед. и фарм. образования [электронный курс]. Т.12. Органическая химия / гл. ред. М. А. Пальцев. – М. : Русский врач, 2005. – (CD-ROM)

Химия [Электронный курс] : сб. ситуационных задач с эталонами ответов для студентов 1 курса, обучающихся по спец. 060101 - Лечебное дело, 060103 – Педиатрия / сост. Р. Я. Оловянникова, Т.А. Лященко ; Красноярский медицинский университет. – Красноярск : КрасГМУ, 2011. -49 с.

Химия [Электронный курс] : сб. тестовых заданий с эталонами ответов для студентов 1 курса, обучающихся по спец. 060101 - Лечебное дело, 060103 – Педиатрия / сост. Р. Я. Оловянникова, Т.А. Лященко ; Красноярский медицинский университет. – Красноярск : КрасГМУ, 2012. - 101 с.

1. Занятие №17

Тема: «Химия биогенных элементов s-, p- и d-блоков. Избранные вопросы органической химии» (интерактивная форма)

2. Формы работы:

– подготовка к конференции.

3. Перечень вопросов для самоподготовки по теме занятия:

3.1. Электронные конфигурации внешнего (валентного) уровня атомов s- p- и d-элементов. Возможные степени окисления, образование оксидов и гидроксидов. Уметь писать электронные и электронографические формулы валентного уровня и на этой основе прогнозировать свойства. Знать, в каких формах существуют s-p- и d-элементы в организме.

3.2. Потенциалы наиболее распространенных сопряженных редокс-пар соединений биогенных s-, p- и d-элементов. Участие в окислительно-восстановительных реакциях. Знать, как по значению стандартного потенциала оцениваются окислительно-восстановительные свойства соединений.

3.3. Участие s-, p- и d-элементов в протолитических реакциях. Уметь оценивать поляризующее действие соответствующих форм элементов (катионных или анионных) на воду и тем самым выражать их отношение к гидролизу. Знать, к чему приводит гидролиз или другие кислотно-основные взаимодействия.

3.4. Участие s-, p- и d-элементов в комплексообразовании. Уметь оценивать роль соответствующих форм элементов в структуре комплекса (является комплексообразователем или лигандом) на основе электронного строения соответствующей формы элемента (катионной или анионной).

3.5. Участие s-, p- и d-элементов в осадительных реакциях. Знать, какие формы элементов трудно растворимы (угроза образования камней в организме), а какие хорошо растворимы.

3.6. Функции (роль) s-, p- и d-элементов. Владеть понятиями «макро-, микроэлементы», «эссенциальные» элементы, «токсиканты», «элементы органогены». Знать, какие элементы или их формы создают электролитный фон организма (осмотическое давление, асорбируются на поверхности и модифицируют её, создают мембранный и диффузный потенциалы, формируют биотоки), а какие выполняют структурно-образовательную роль. Уметь приводить примеры форм элементов, осуществляющих регулирующую и транспортную функции.

3.7. Кислоты и основания Льюиса. Принцип жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) и его назначение для выбора конкурирующих реакций. Знать определения, формулировать принцип, приводить примеры в сфере реакций S_N у C_{sp^3} и элиминирования, коагулирующего действия ионов в ряду Гофмейстера, влияния ионов на набухаемость белков и другие.

3.8. Гетерофункциональность как причина появления специфических свойств. Уметь отражать эти свойства с помощью схем реакций.

3.9. Аминоспирты и аминифенолы. Знать строение основных представителей, свойства. Уметь приводить примеры их участия в функционировании живых систем и находить их основу в лекарственных препаратах.

3.10. Специфические реакции α -, β -, γ -гидрокси- и аминокислот алифатического ряда. Уметь писать схемы реакций. Знать основных представителей.

3.11. Фенолокислоты. Знать строение основных представителей, свойства. Уметь приводить примеры их участия в функционировании живых систем и находить их основу в лекарственных препаратах. Уделить внимание ацетилсалициловой кислоте, её свойствам и механизму действия.

3.12. *n*-Аминобензойная кислота и *n*-аминосалициловая кислота, их свойства и значение в организме.

3.13. Сульфаниловая кислота и её производные. Знать свойства и значение. Объяснять механизм действия сульфаниламидных препаратов.

3.14. Многоосновные гидроксикислоты. Знать строение основных представителей и их специфические свойства, уметь отражать эти свойства с помощью схем реакций. Уметь приводить примеры их участия в функционировании живых систем

3.15. α -, β -, γ -оксокислоты. Знать основных представителей указанных классов, их специфические свойства и уметь отражать эти свойства с помощью схем реакций. Уметь приводить примеры их участия в функционировании живых систем.

3.16. Ди- и трикарбоновые кислоты. Знать строение основных представителей и их специфические свойства, уметь отражать эти свойства с помощью схем реакций. Уметь приводить примеры их участия в функционировании живых систем.

3.17. Ацетоуксусный эфир, его строение, таутомерные формы, свойства и значение для органического синтеза.

3.18. Барбитуровая кислота и её производные. Знать строение, свойства, значение.

3.19. Пиразол и его производные пиразолоны. Знать строение и уметь приводить таутомерные формы, оценивать свойства и назначение.

4. Самоконтроль по тестовым заданиям данной темы не предусмотрен.

5. Самоконтроль по ситуационным задачам не предусмотрен.

6. Перечень практических умений по изучаемой теме.

6.1. Владеть техникой самостоятельной работы с учебной, научной и справочной литературой.

6.2. Вести поиск, структурировать материал и делать обобщающие выводы.

6.3. Наглядно представлять информацию.

7. Рекомендации по выполнению НИРС. Подготовиться к конференции по тематике данного занятия, используя учебную и методическую литературу (см. список рекомендуемой литературы) и вопросы к занятию.

8. Рекомендованная литература по теме занятия

- основная

Слесарев В. И. Химия : Основы химии живого : учеб. для вузов / В. И. Слесарев. – 3-е изд., испр. – СПб. : Химиздат, 2007. – 784с.

Тюкавкина Н. А. Биоорганическая химия : учеб. для вузов / Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков – М. : ГЭОТАР-Медиа, - 2006. - 542 с.

- дополнительная

Биоорганическая химия : рук. к практ. занятиям: учеб. пособие /ред. Н. А. Тюкавкина ; авт. кол. Н. А. Тюкавкина [и др.]. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2012. - 168 с.

Оловяннаякова Р. Я. Биоорганическая химия : учеб. пособие для самостоят. внеаудитор. работы студентов, обучающихся по специальностям 040 100 Лечебное дело и 040 200 Педиатрия / Р. Я. Оловяннаякова, Е. А. Пожиленкова, А. Б. Салмина. – Красноярск : тип. КрасГМА. – 2004. – 192с.

Оловяннаякова Р.Я. Иммунохимия : учеб. пособие / Р.Я. Оловяннаякова, А.Б. Салмина, Н.Н. Головнев [и др.] – Красноярск : Изд. центр КГУ, 2006 – 140 с.

Пузаков С.А. Химия : учебник. - 2-е изд. испр. и доп. / С.А. Пузаков, - М. : ГЭОТАР-Медиа; Медицина. - 2006. – 640 с.

- электронные ресурсы

Электронная библиотека для высшего мед. и фарм. образования [электронный курс]. Т.12. Органическая химия / гл. ред. М. А. Пальцев. – М. : Русский врач, 2005. – (CD-ROM)

Химия [Электронный курс] : сб. ситуационных задач с эталонами ответов для студентов 1 курса, обучающихся по спец. 060101 - Лечебное дело, 060103 – Педиатрия / сост. Р. Я. Оловяннаякова, Т.А. Лященко ; Красноярский медицинский университет. – Красноярск : КрасГМУ, 2011. -49 с.

Химия [Электронный курс] : сб. тестовых заданий с эталонами ответов для студентов 1 курса, обучающихся по спец. 060101 - Лечебное дело, 060103 – Педиатрия / сост. Р. Я. Оловяннаякова, Т.А. Лященко ; Красноярский медицинский университет. – Красноярск : КрасГМУ, 2012. - 101 с.

1. Занятие №18

Тема: «Строение и свойства моно-, гомо- и гетерополифункциональных органических соединений. Биологически активные высокомолекулярные вещества (строение, свойства, участие в функционировании живых систем)» (зачет).

2. Формы работы:

– подготовка к зачету.

3. Перечень вопросов для самоподготовки по теме лабораторного занятия. Весь перечень вопросов можно найти в методических рекомендациях для самостоятельной работы студентов по темам № 9 – 14.

4. Самоконтроль по тестовым заданиям данной темы.

1) КИСЛОТЫ БРЕНСТЕДА – ЭТО

- 1) доноры H^+
- 2) акцепторы H^+
- 3) доноры $\bar{e}$ -пары
- 4) акцепторы $\bar{e}$ -пары
- 5) доноры вакантной орбитали

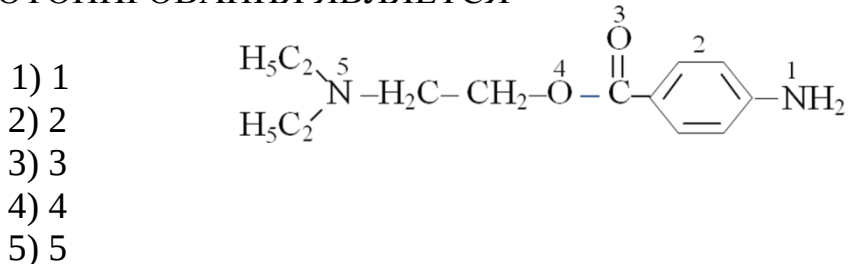
Правильный ответ: 1

2) СИЛЬНОЙ КИСЛОТЕ БРЕНСТЕДА СООТВЕТСТВУЕТ

- 1) сильное основание
- 2) сильное сопряженное основание
- 3) слабое основание
- 4) слабое сопряженное основание

Правильный ответ: 4

3) В МОЛЕКУЛЕ НОВОКАИНАМИДА ЦЕНТРОМ ПРОТОНИРОВАНИЯ ЯВЛЯЕТСЯ



Правильный ответ: 5

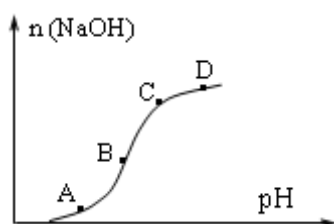
4) ОСНОВАНИЯ ЛЬЮИСА ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ – ЭТО

- 1) доноры OH- групп
- 2) доноры $\bar{e}$ -пары

- 3) акцепторы H^+
- 4) акцепторы $\bar{e}$ -пары

Правильный ответ: 2

5) НА КРИВОЙ ТИТРОВАНИЯ ЗНАЧЕНИЮ pK_a СООТВЕТСТВУЕТ



ТОЧКА

- 1) A
- 2) B
- 3) C
- 4) D

Правильный ответ: 2

6) ВОДНЫЙ РАСТВОР NaOH БУДЕТ ВЗАИМОДЕЙСТВОВАТЬ С ВЕЩЕСТВОМ

- 1) $R-NH_2$
- 2) $R-OH$
- 3) $R-SH$
- 4) $CH_2=CH_2$

Правильный ответ: 1

7) В РЕАКЦИИ С ЙОДОВОДОРОДОМ ПРОПАНОЛ-1 ВЫСТУПАЕТ В РОЛИ

- 1) кислоты
- 2) основания
- 3) вторичного карбокатиона
- 4) основания и электрофила

Правильный ответ: 4

8) В СХЕМЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ:

ПРОПАНОЛ-1 $\rightarrow$ X $\rightarrow$ ПРОПАНОЛ-2
ПРОМЕЖУТОЧНЫЙ ПРОДУКТ X

- 1) бутанол
- 2) ацетон
- 3) пропен
- 4) циклопропан

Правильный ответ: 3

9) ДЛЯ *трет*-БУТИЛХЛОРИДА ПРИ НАГРЕВАНИИ В БОЛЬШЕЙ СТЕПЕНИ ХАРАКТЕРНЫ РЕАКЦИИ

- 1) мономолекулярного элиминирования
- 2) бимолекулярного элиминирования
- 3) мономолекулярного нуклеофильного замещения
- 4) бимолекулярного нуклеофильного замещения

Правильный ответ: 1

10) ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЭТИЛЙОДИДА $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-I}$ с ВОДНЫМ РАСТВОРОМ NaOH ОБРАЗУЕТСЯ

- 1) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{NaI} + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} + \text{NaI}$
- 3) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-ONa} + \text{HI}$
- 4) любой из указанных здесь продуктов

Правильный ответ: 2

11) ПРИ НАГРЕВАНИИ ИЗБЫТКА ЭТАНОЛА С КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ ОБРАЗУЕТСЯ

- 1) этан
- 2) полиэтилен
- 3) ацетилен
- 4) диэтиловый эфир

Правильный ответ: 4

12) АЛЬДЕГИДЫ ПО СРАВНЕНИЮ С КЕТОНАМИ

- 1) менее реакционноспособны
- 2) более реакционноспособны
- 3) обладают равной реакционной способностью
- 4) зависит от условий проведения реакции

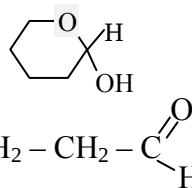
Правильный ответ: 2

13) ПРОДУКТОМ ПРИСОЕДИНЕНИЯ МЕТАНТИОЛА $\text{H}_3\text{C-SH}$ К АЦЕТАЛЬДЕГИДУ ЯВЛЯЕТСЯ

- | | |
|--|--|
| 1) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{SH} \end{array}$ | 2) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{SH} \end{array}$ |
| 3) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{SCH}_3 \end{array}$ | 4) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \text{OSCH}_3 \\ \text{H} \end{array}$ |

Правильный ответ: 3

14) ПОЛУАЦЕТАЛЬ ТИПА
ОБРАБАТЫВАЯ
СУБСТРАТ

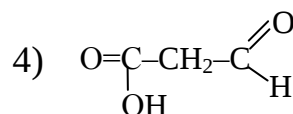
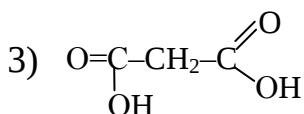
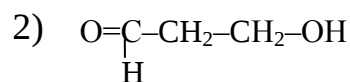
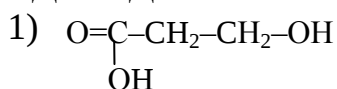


МОЖНО ПОЛУЧИТЬ,

- 1) водой
- 2) кислотой
- 3) щелочью
- 4) ни один из этих реагентов не нужен

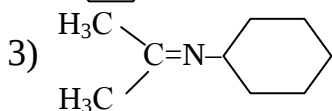
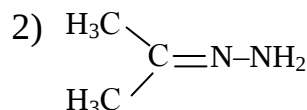
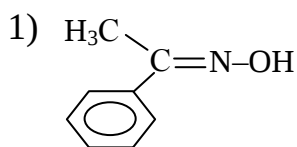
Правильный ответ: 2

- 15) ПРОДУКТОВ ПРИСОЕДИНЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ CO_2 К АЦЕТАЛЬДЕГИДУ ЯВЛЯЕТСЯ



Правильный ответ: 4

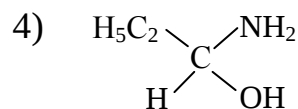
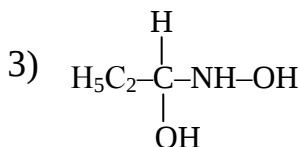
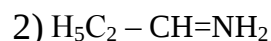
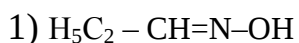
- 16) СРЕДИ ПЕРЕЧИСЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ОСНОВАНИЕМ ШИФФА ЯВЛЯЕТСЯ



4) ни одно из них

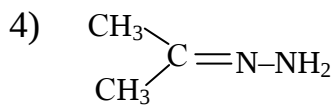
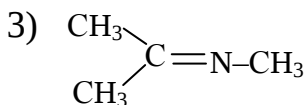
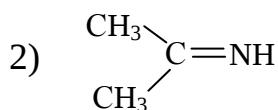
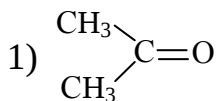
Правильный ответ: 3

- 17) КОНЕЧНЫМ ПРОДУКТОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ **ГИДРОКСИЛАМИНА С ПРОПАНАЛЕМ** ЯВЛЯЕТСЯ



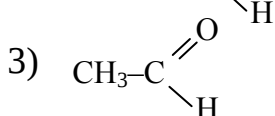
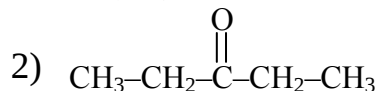
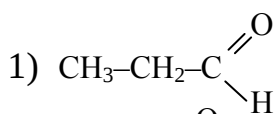
Правильный ответ: 1

- 18) СРЕДИ ПЕРЕЧИСЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГИДРАЗОН – ЭТО



Правильный ответ: 4

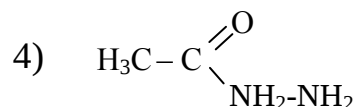
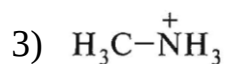
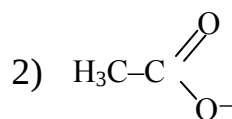
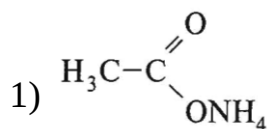
- 19) ДЛЯ СИНТЕЗА ВТОРИЧНОГО СПИРТА ТИПА **$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$** МОЖНО ВОЗДЕЙСТВОВАТЬ РЕАГЕНТОМ LiAlH_4 , А ЗАТЕМ **$\text{HON}(\text{H}^+)$** НА СУБСТРАТ



4) ни один из них

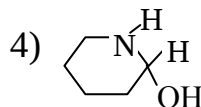
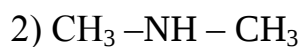
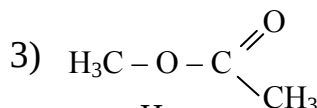
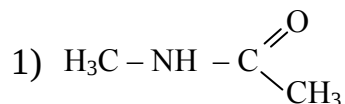
Правильный ответ: 2

20) СРЕДИ ПРЕДСТАВЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ СОЛЬ – ЭТО



Правильный ответ: 1

21) СРЕДИ ПРЕДСТАВЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ АМИД – ЭТО



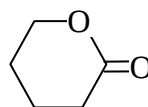
Правильный ответ: 1

22) САМЫМИ УСТОЙЧИВЫМИ К ГИДРОЛИЗУ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ КАРБОНОВЫХ
КИСЛОТ ЯВЛЯЮТСЯ

- 1) галогенангидриды
- 2) ангидриды
- 3) сложные эфиры
- 4) амиды

Правильный ответ: 4

23) ДЛЯ СОЕДИНЕНИЙ ВИДА
РЕАКЦИИ



ИМЕЮТ МЕСТО

- 1) A_{E}
- 2) A_{N}
- 3) S_{N}
- 4) S_{E}

Правильный ответ: 3

24) СОЕДИНЕНИЕ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ОТНОСИТСЯ К КЛАССУ

- 1) кетон
- 2) сложный эфир
- 3) альдегид
- 4) спирт
- 5) фенол

Правильный ответ: 2

25) ВЕЩЕСТВО $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ
ПРОЯВЛЯЕТ СВОЙСТВА

- 1) кислотные
- 2) основные
- 3) и кислотные и основные
- 4) не проявляет ни кислотных, ни основных свойств

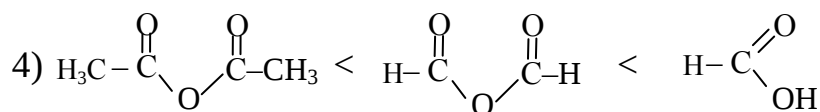
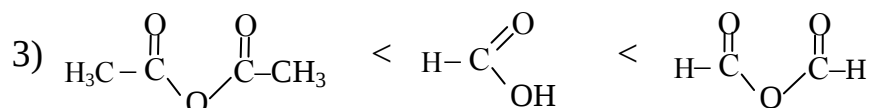
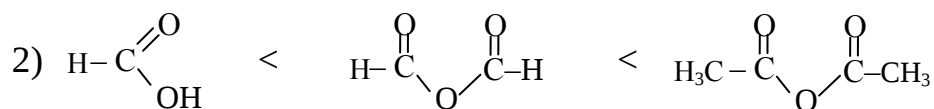
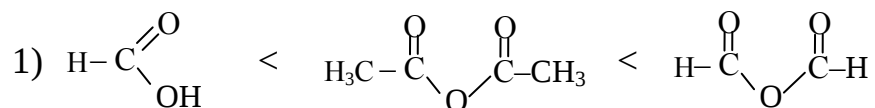
Правильный ответ: 3

26) КИСЛОТНЫЙ ГИДРОЛИЗ АМИДОВ ИДЕТ С ОБРАЗОВАНИЕМ

- 1) соли карбоновой кислоты и амина
- 2) карбоновой кислоты и аммониевой соли
- 3) карбоновой кислоты и амина
- 4) алканола и амина

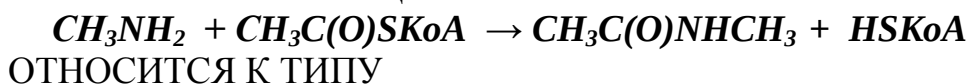
Правильный ответ: 2

27) ЭЛЕКТРОФИЛЬНОСТЬ (δ^+) КАРБОНИЛЬНОГО АТОМА УГЛЕРОДА УВЕЛИЧИВАЕТСЯ В РЯДУ



Правильный ответ: 1

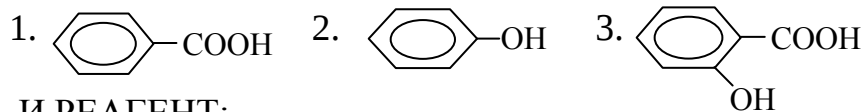
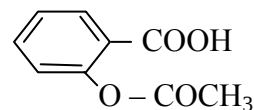
28) ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ:



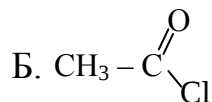
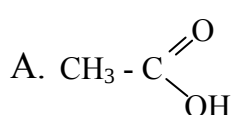
- 1) алкилирование
- 2) дезаминирование
- 3) ацилирование
- 4) декарбоксилирование
- 5) дегидратация

Правильный ответ: 3

29) ДЛЯ ОБРАЗОВАНИЯ АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ (АСПИРИНА) НЕОБХОДИМО ВЗЯТЬ СУБСТРАТ:



И РЕАГЕНТ:



НАИБОЛЕЕ ПОДХОДЯЩЕЙ РЕАГИРУЮЩЕЙ ПАРОЙ ЯВЛЯЕТСЯ

- 1) 1А 2) 2Б 3) 2В 4) 3А 5) 3Б

Правильный ответ: 5

30) α -ГЛЮКОЗА И β -ГЛЮКОЗА ЯВЛЯЮТСЯ

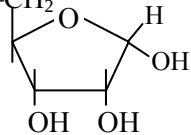
- 1) энантиомерами
- 2) аномерами
- 3) оксоизомерами
- 4) цис-транс-изомерами

Правильный ответ: 2

31) ФОРМУЛА $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{HO}-\text{C} \\ | \\ \text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ ОТРАЖАЕТ СТРОЕНИЕ

- 1) дигидроксиацетона
- 2) глюкозы
- 3) фруктозы
- 4) рибулёзы
- 5) маннозы

Правильный ответ: 3

32) ФОРМУЛА $\text{HO}-\text{CH}_2$  ОТРАЖАЕТ СТРОЕНИЕ

- 1) фруктозы
- 2) глюкозы
- 3) маннозы
- 4) галактозы
- 5) рибозы

Правильный ответ: 5

33) СОСТАВ МАЛЬТОЗЫ ОТРАЖАЕТСЯ ФОРМУЛОЙ

- 1) α -глюкоза + глюкоза
- 2) β -глюкоза + глюкоза
- 3) β -галактоза + глюкоза
- 4) α -галактоза + глюкоза
- 5) α -глюкоза + β -фруктоза

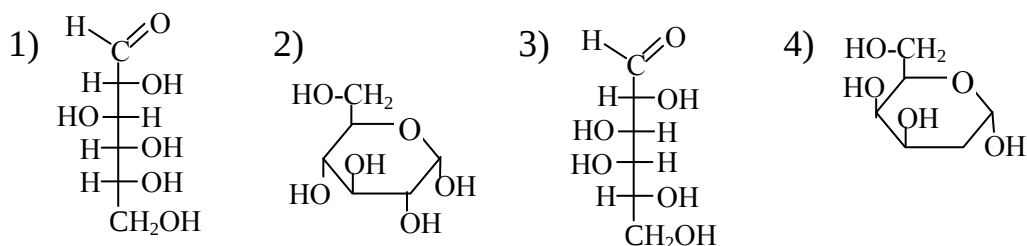
Правильный ответ: 1

34) СОСТАВ САХАРОЗЫ ОТРАЖАЕТСЯ ФОРМУЛОЙ

- 1) α -глюкоза + глюкоза
- 2) β -глюкоза + глюкоза
- 3) β -галактоза + глюкоза
- 4) α -галактоза + глюкоза
- 5) α -глюкоза + β -фруктоза

Правильный ответ: 5

35) СРЕДИ НИЖЕ ПЕРЕЧИСЛЕННЫХ ФОРМУЛ ГАЛАКТОЗА - ЭТО



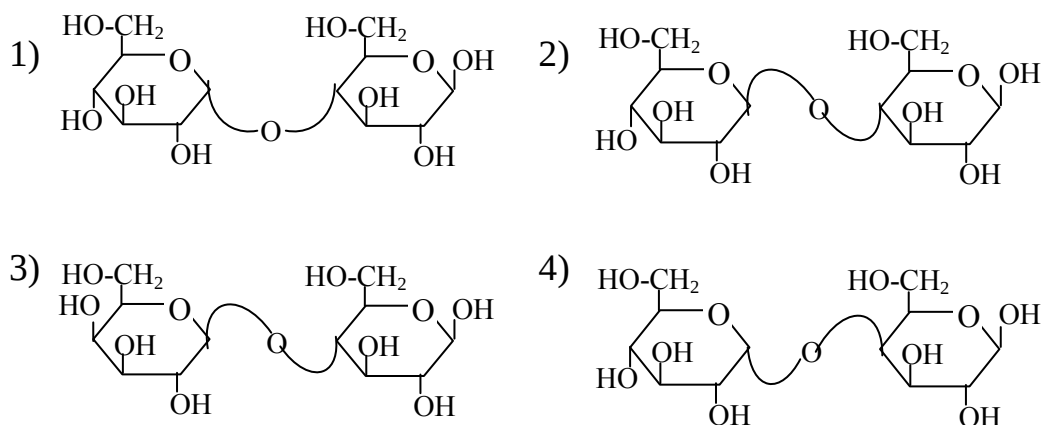
Правильный ответ: 3

36) ОБРАЗОВАНИЕ ГЛИКОЗИДА ПРОИЗОЙДЕТ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ

- 1) галактозы с метантиолом
- 2) глюкозы с метанолом
- 3) рибозы с метиламином
- 4) любой вышеуказанной пары

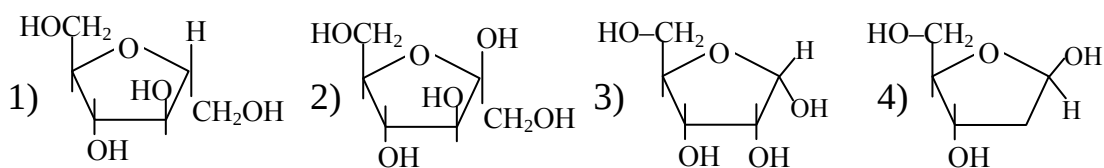
Правильный ответ: 4

37) СРЕДИ ПРЕДСТАВЛЕННЫХ МОЛЕКУЛ ЛАКТОЗА – ЭТО



Правильный ответ: 2

38) СРЕДИ ПРЕДСТАВЛЕННЫХ ФОРМУЛ ФРУКТОЗА – ЭТО



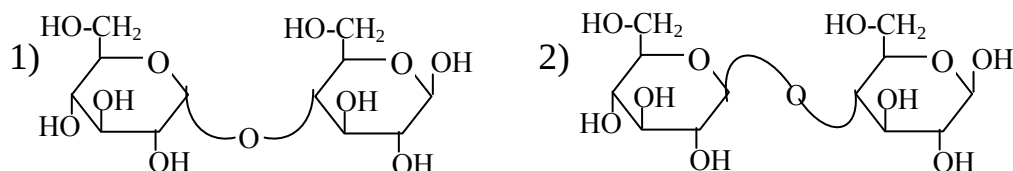
Правильный ответ: 2

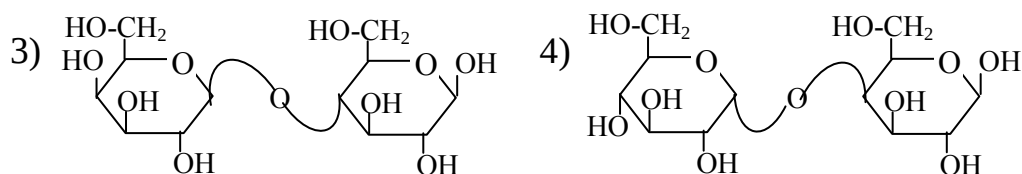
39) В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ НЕ ОКИСЛЯЕТСЯ

- 1) глюкоза
- 2) рибоза
- 3) фруктоза
- 4) манноза

Правильный ответ: 3

40) СРЕДИ ПРЕДСТАВЛЕННЫХ МОЛЕКУЛ МАЛЬТОЗА – ЭТО





Правильный ответ: 1

41) ОЛИГОСАХАРИДНЫЕ ЦЕПИ ОБНАРУЖИВАЮТСЯ В СОСТАВЕ СМЕШАННЫХ БИОПОЛИМЕРОВ

- 1) гликопротеинов
- 2) протеогликанов
- 3) нуклеопротеидов
- 4) гликогене

Правильный ответ: 1

42) ГЛИКОГЕН В ОТЛИЧИЕ ОТ КРАХМАЛА ИМЕЕТ

- 1) другой моносахаридный состав
- 2) больше α -(1 $\rightarrow$ 6)-гликозидных связей
- 3) α -(1 $\rightarrow$ 3)-гликозидные связи
- 4) α -(1 $\rightarrow$ 2)-гликозидные связи

Правильный ответ: 2

43) В ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЕ МНОГОКРАТНО ПОВТОРЯЕТСЯ ДИСАХАРИДНЫЙ ФРАГМЕНТ

- 1) β -GlcU-(1 $\rightarrow$ 3)- β -GlcN-(1 $\rightarrow$ 4)-
- 2) β -GlcU-(1 $\rightarrow$ 3)- β -GlcNAc-(1 $\rightarrow$ 4)-
- 3) β -Glc-(1 $\rightarrow$ 3)- β -GlcNAc-(1 $\rightarrow$ 4)-
- 4) β -GlcU-(1 $\rightarrow$ 4)- β -GlcNAc-(1 $\rightarrow$ 3)-

Правильный ответ: 2

44) ГИАЛУРОНОВАЯ КИСЛОТА В ОРГАНИЗМЕ ВЫПОЛНЯЕТ РОЛЬ

- 1) биологического депо воды
- 2) биологического фильтра
- 3) биологических рессор
- 4) биологического клея
- 5) любую из перечисленных

Правильный ответ: 5

45) **УГЛЕВОДНЫЕ ЦЕПИ** ПРОТЕОГЛИКАНОВ (ГИАЛУРОНОВАЯ КИСЛОТА, ХОНДРОИТИНСУЛЬФАТЫ) В ОТЛИЧИЕ ОТ ГЛИКОПРОТЕИНОВ

- 1) неразветвленные
- 2) имеют регулярную структуру
- 3) имеют высокую молекулярную массу
- 4) не участвуют в процессах узнавания
- 5) имеют все вышеуказанные признаки

Правильный ответ: 5

46) ГЕПАРИН В ОРГАНИЗМЕ ВЫПОЛНЯЕТ РОЛЬ

- 1) антикоагулянта
- 2) активатора липопротеидлипазы
- 3) регулятора системы комплемента
- 4) любую из перечисленных

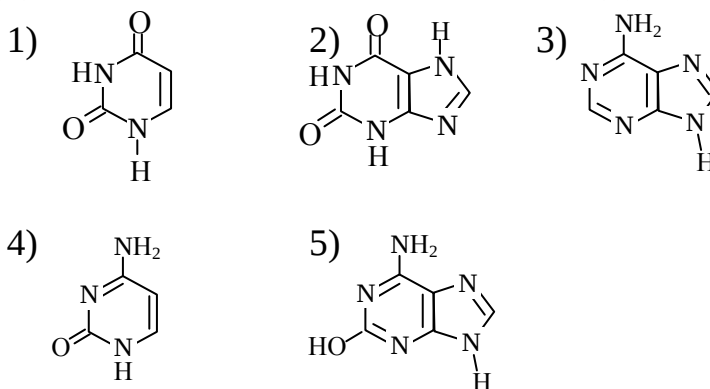
Правильный ответ: 4

47) ОЛИГОСАХАРИДНЫЕ ЦЕПИ В СМЕШАННЫХ БИОПОЛИМЕРАХ ВЫПОЛНЯЮТ РОЛЬ

- 1) энергетическую
- 2) информативную в процессах узнавания
- 3) опорно-механическую
- 4) поверхностно-активных веществ

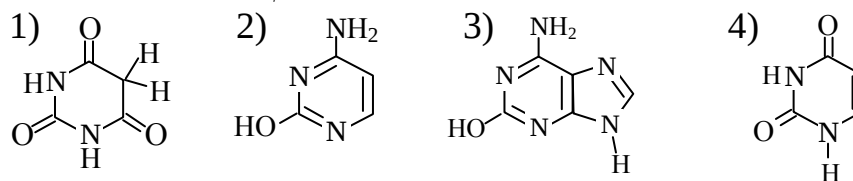
Правильный ответ: 2

48) СРЕДИ ПЕРЕЧИСЛЕННЫХ ФОРМУЛ **АДЕНИН** – ЭТО



Правильный ответ: 3

49) СТРОЕНИЕ **ЦИТОЗИНА** ОТОБРАЖАЕТСЯ ФОРМУЛОЙ



Правильный ответ: 2

50) АДЕНОЗИН – ЭТО

- 1) азотистое основание
- 2) нуклеозид
- 3) нуклеотид
- 4) динуклеотид

Правильный ответ: 2

51) СОСТАВ АДЕНОЗИНА ОТРАЖАЕТСЯ СХЕМОЙ

- 1) аденин - рибоза – фосфат
- 2) аденин – фосфат
- 3) аденин – рибоза
- 4) аденин – дезоксирибоза

Правильный ответ: 3

52) КОМПОНЕНТЫ АДЕНОЗИНА СВЯЗАНЫ МЕЖДУ СОБОЙ

- 1) β -N-гликозидной связью
- 2) α -N-гликозидной связью
- 3) O-гликозидной связью
- 4) сложно-эфирной связью
- 5) водородной связью

Правильный ответ: 1

53) ЦИТОЗИНУ В НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТАХ
КОМПЛЕМЕНТАРЕН

- 1) гуанин
- 2) аденин
- 3) урацил
- 4) тимин

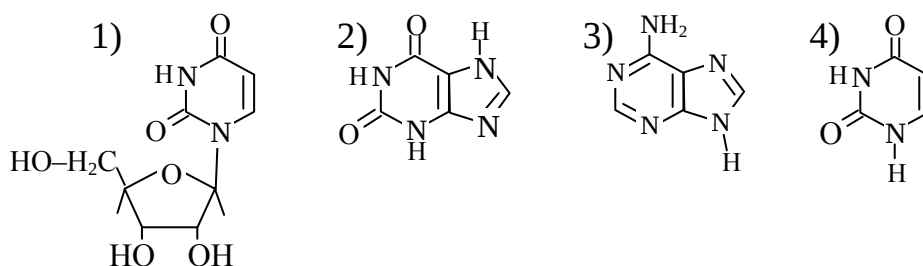
Правильный ответ: 1

54) КОМПЛЕМЕНТАРНОСТЬ АЗОТИСТЫХ ОСНОВАНИЙ
ВАЖНА ДЛЯ

- 1) поддержания вторичной структуры моонуклеотидов
- 2) поддержания вторичной структуры нуклеиновых кислот
- 3) поддержания первичной структуры нуклеиновых кислот
- 4) связывания рибозы с фосфатом

Правильный ответ: 2

55) СТРОЕНИЕ **УРАЦИЛА** ОТРАЖАЕТСЯ ФОРМУЛОЙ



Правильный ответ: 4

56) В ОСНОВЕ ЛАКТИМ-ЛАКТАМНОЙ ТАУТОМЕРИИ ЛЕЖИТ

- 1) внутримолекулярный процесс переноса электронов
- 2) внутримолекулярное кислотно-основное взаимодействие
- 3) внутримолекулярный процесс переноса атомов водорода
- 4) внутримолекулярный процесс переноса H^+

Правильный ответ: 2

57) РОЛЬ АТФ В ОРГАНИЗМЕ

- 1) источник энергии
- 2) мембранная
- 3) транспорт электронов и водорода (коферментная роль)
- 4) посредник действия гормонов

Правильный ответ: 1

- 58) СТРУКТУРНОЙ ЕДИНИЦЕЙ (МОНОМЕРОМ) НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ ЯВЛЯЕТСЯ
- 1) АТФ, дАТФ, ГТФ, дГТФ и др. нуклеотиды
 - 2) АМФ, дАМФ, ГМФ, дГМФ и др. нуклеотиды
 - 3) аденозин, д-аденозин, гуанозин, д-гуанозин и др. нуклеозиды
 - 4) аденин, гуанин и др. азотистые основания пиримидинового ряда
- Правильный ответ: 2
- 59) К ПИРИДИНОВЫМ АЗОТИСТЫМ ОСНОВАНИЯМ ОТНОСЯТ
- 1) урацил, тимин, цитозин
 - 2) никотинамид
 - 3) аденин и гуанин
 - 4) уридин и тимидин
- Правильный ответ: 2
- 60) СОСТАВ ФМН ОТРАЖАЕТСЯ СХЕМОЙ
- 1) 7,8-диметилизоаллоксазин – рибоза
 - 2) 7,8-диметилизоаллоксазин - рибоза – фосфат
 - 3) витамин В₂- фосфат
 - 4) витамин В₂ - рибоза – фосфат
- Правильный ответ: 3
- 61) СОСТАВ АТФ ОТРАЖАЕТСЯ СХЕМОЙ
- 1) аденин-дезоксирибоза (фосфат)₃
 - 2) аденин-фосфат-фосфат-фосфат
 - 3) аденин-рибоза-фосфат-фосфат-фосфат
 - 4) аденин-аденин-аденин-фосфат
- Правильный ответ: 3
- 62) В МОЛЕКУЛЕ АТФ ИМЕЕТСЯ СВЯЗЬ
- 1) амидная
 - 2) β-N-гликозидная
 - 3) β -O-гликозидная
 - 4) пептидная
- Правильный ответ: 2
- 63) НУКЛЕИНОВАЯ КИСЛОТА ПРЕДСТАВЛЯЕТ СОБОЙ
- 1) гетерополинуклеотид
 - 2) гетерополиаминоацил
 - 3) гетерополисахарид
 - 4) гомополинуклеотид
 - 5) белок
- Правильный ответ: 1
- 64) НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ ЯВЛЯЮТСЯ ПОЛИМЕРАМИ
- 1) нуклеозидов
 - 2) нуклеозидмонофосфатов

- 3) аминокислот
- 4) моносахаридов

Правильный ответ: 2

65) В СОСТАВ НУКЛЕОТИДОВ ВХОДИТ

- 1) два азотистых основания гетероциклического ряда
- 2) азотистое основание и углевод
- 3) азотистое основание, углевод, фосфат
- 4) азотистое основание и несколько углеводов

Правильный ответ: 3

66) В ПЕРЕНОСЕ ЭЛЕКТРОНА И ВОДОРОДА В ДЫХАТЕЛЬНОЙ ЦЕПИ СПОСОБЕН УЧАСТВОВАТЬ

- 1) АДФ, ГДФ и др. нуклеозиддифосфаты
- 2) аденин, гуанин и др. азотистые основания
- 3) аденозин, гуанозин и др. нуклеозиды
- 4) НАД, НАДФ

Правильный ответ: 4

67) ЩЕЛОЧНУЮ СРЕДУ ДАЮТ РАСТВОРЫ

- 1) лизин
- 2) глутаминовая кислота
- 3) тирозин
- 4) цистеин

Правильный ответ: 1

68) СРЕДУ, БЛИЗКУЮ К НЕЙТРАЛЬНОЙ ДАЮТ РАСТВОРЫ

- 1) лизин
- 2) аланин
- 3) аргинин
- 4) глутаминовая кислота

Правильный ответ: 2

69) АМИНОКИСЛОТА ВАЛИН ВЗАИМОДЕЙСТВУЕТ С МЕТИЛОВЫМ СПИРТОМ

- 1) по NH_2 -группе
- 2) по COOH -группе
- 3) по группе CH_3
- 4) по другой группе

Правильный ответ: 2

70) АМИНОКИСЛОТА ГЛИЦИН ВЗАИМОДЕЙСТВУЕТ С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

- 1) по COOH -группе
- 2) по R-группам
- 3) по NH_2 -группе
- 4) по другой группе

Правильный ответ: 3

71) В РЕАКЦИЮ ГИДРОЛИЗА МОЖЕТ ВСТУПАТЬ
АМИНОКИСЛОТА

- 1) серин
- 2) гистидин
- 3) аспарагиновая
- 4) глутамин

Правильный ответ: 4

72) ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СЕРИНА С АЦЕТИЛХЛОРИДОМ
ОБРАЗУЕТСЯ

- 1) сложный эфир
- 2) хлорангидрид
- 3) амид
- 4) ангидрид

Правильный ответ: 3

73) В СТАБИЛИЗАЦИИ ПЕРВИЧНОЙ СТРУКТУРЫ БЕЛКОВ
ПРИНИМАЮТ УЧАСТИЕ

- 1) водородные связи
- 2) ионные связи
- 3) солевые мостики
- 4) пептидные связи

Правильный ответ: 4

74) В СТАБИЛИЗАЦИИ ТРЕТИЧНОЙ СТРУКТУРЫ БЕЛКОВ НЕ
ПРИНИМАЮТ УЧАСТИЕ

- 1) дисульфидные мостики
- 2) водородные связи
- 3) пептидные связи
- 4) гидрофобные взаимодействия

Правильный ответ: 3

75) ГИДРОЛИЗ ПЕПТИДОВ И БЕЛКОВ ОБЫЧНО ПРОВОДЯТ В
СРЕДЕ

- 1) кислой
- 2) нейтральной
- 3) щелочной
- 4) любой

Правильный ответ: 1

76) К БЕЛКОВЫМ АМИНОКИСЛОТАМ НЕ ОТНОСИТСЯ

- 1) L-аланин
- 2) D- аланин
- 3) L-цистеин
- 4) L-гистидин

Правильный ответ: 2

77) АМИНОКИСЛОТА С НЕПОЛЯРНЫМИ ГИДРОФОБНЫМИ R-ГРУППАМИ – ЭТО

- 1) гистидин
- 2) тирозин
- 3) треонин
- 4) другая

Правильный ответ: 4

78) АМИНОКИСЛОТА С ПОЛЯРНОЙ, НО НЕ ЗАРЯЖЕННОЙ R-ГРУППОЙ – ЭТО

- 1) пролин
- 2) гистидин
- 3) глутамин
- 4) лейцин

Правильный ответ: 3

79) ПРИ pH 1 ГЛУТАМИНОВАЯ КИСЛОТА НАХОДИТСЯ ГЛАВНЫМ ОБРАЗОМ В ФОРМЕ

- 1) цвиттериона
- 2) биполярного иона
- 3) аниона
- 4) катиона

Правильный ответ: 4

80) В ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ЛИЗИН НАХОДИТСЯ, ГЛАВНЫМ ОБРАЗОМ, В ФОРМЕ

- 1) аниона
- 2) катиона
- 3) цвиттериона
- 4) внутренней соли

Правильный ответ: 2

81) ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ТОЧКА ПЕПТИДА АЛА-СЕР-ЛИЗ НАХОДИТСЯ

- 1) в щелочной среде
- 2) в сильнокислой среде
- 3) в слабокислой среде
- 4) в нейтральной среде

Правильный ответ: 1

82) АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ, БЕЛКИ МОЖНО ЛЕГКО ОСАДИТЬ В УСЛОВИЯХ

- 1) $pH < pI$
- 2) $pH = pI$
- 3) $pH > pI$
- 4) $pH = pK_a$

Правильный ответ: 2

83) БЕЛКИ НЕЛЬЗЯ ОСАДИТЬ

- 1) денатурацией в сильно кислой или сильно щелочной среде
- 2) высаливанием в изоэлектрической точке
- 3) спиртом в изоэлектрической точке
- 4) ионами тяжелых металлов

Правильный ответ: 1

84) ЖИРЫ ОТНОСЯТСЯ К КЛАССУ

- 1) неомыляемых липидов
- 2) простых омыляемых липидов
- 3) многоатомных спиртов
- 4) сложных омыляемых липидов

Правильный ответ: 2

85) В ЖИРАХ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ ГЛИЦЕРИНА И ЖИРНОЙ КИСЛОТЫ ИМЕЕТСЯ КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ

- 1) простая эфирная
- 2) сложно-эфирная
- 3) гликозидная
- 4) амидная

Правильный ответ: 2

86) ЖИРЫ ИСПОЛЬЗУЮТСЯ В ОРГАНИЗМЕ

- 1) для построения мембран
- 2) для передачи информации
- 3) как источники энергии
- 4) регуляторы обменных процессов
- 5) источники синтеза гормонов

Правильный ответ:

87) СОСТАВ ЖИРОВ ОТРАЖАЕТСЯ СХЕМОЙ

- 1) глицерин + жирная кислота + фосфат
- 2) глицерин + 2 жирных кислоты
- 3) сфингозин + 2 жирных кислоты
- 4) глицерин + 3 жирных кислоты

Правильный ответ: 4

88) ТРИПАЛЬМИТИН ОТНОСИТСЯ К КЛАССУ

- 1) жирных кислот
- 2) жиров
- 3) глицерофосфолипидов
- 4) стероидов

Правильный ответ: 2

89) НЕПРЕДЕЛЬНОЙ ЖИРНОЙ КИСЛОТОЙ ЯВЛЯЕТСЯ

- 1) уксусная кислота
- 2) пальмитиновая кислота

- 3) арахидоновая кислота
- 4) стеариновая кислота

Правильный ответ: 3

90) ФОСФАТИДНАЯ КИСЛОТА ОТНОСИТСЯ К КЛАССУ

- 1) неомыляемых липидов
- 2) простых омыляемых липидов
- 3) сложных омыляемых липидов
- 4) желчных кислот

Правильный ответ: 3

91) ЦЕРЕБРОЗИДЫ ОТНОСЯТСЯ К КЛАССУ

- 1) неомыляемых липидов
- 2) простых омыляемых липидов
- 3) фосфолипидов
- 4) гликолипидов

Правильный ответ: 4

92) ЖЕЛЧНЫЕ КИСЛОТЫ ОТНОСЯТСЯ К КЛАССУ

- 1) стероидов
- 2) простых омыляемых липидов
- 3) изопреноидов
- 4) стеренов

Правильный ответ: 1

93) СОСТАВ КЕФАЛИНА ОТРАЖАЕТСЯ СХЕМОЙ

- 1) сфинголизин + жирная кислота
- 2) глицерин + 3 жирных кислоты
- 3) глицерин + 2 жирных кислоты + фосфорная к-та + этаноламин
- 4) глицерин + фосфорная кислота + этаноламин

Правильный ответ: 3

94) АМИНОСПИРТ СФИНГОЗИН В МОЛЕКУЛЕ КЕРАМИДА СВЯЗАН С ЖИРНОЙ КИСЛОТОЙ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗЬЮ

- 1) амидной
- 2) сложно-эфирной
- 3) простой эфирной
- 4) гликозидной

Правильный ответ: 1

95) ДЛЯ ПОЛНОГО ГИДРОЛИЗА ФОСФАТИДНОЙ КИСЛОТЫ ПОТРЕБУЕТСЯ СЛЕДУЮЩЕЕ КОЛИЧЕСТВО МОЛЕКУЛ ВОДЫ

- 1) 1
- 2) 2
- 3) 3
- 4) 4

Правильный ответ: 4

96) СОСТАВ ЦЕРЕБРОЗИДОВ ОТРАЖАЕТСЯ СХЕМОЙ

- 1) сфингозин + жирная кислота + галактоза
- 2) сфингозин + жирная кислота + фосфат + галактоза
- 3) глицерин + жирная кислота + галактоза
- 4) сфингозин + жирная кислота + олигосахарид

Правильный ответ: 3

97) СТЕРОИДНЫЕ ГОРМОНЫ ВЫРАБАТЫВАЮТСЯ ИЗ

- 1) жиров
- 2) холестерина
- 3) фосфолипидов
- 4) аминокислот

Правильный ответ: 2

98) СОСТАВ ФОСФАТИДИЛСЕРИНА ОТРАЖАЕТСЯ СХЕМОЙ

- 1) фосфат-серин
- 2) глицерин-фосфат-серин
- 3) глицерин + жирная кислота + жирная кислота + фосфат + серин
- 4) сфингозин + жирная кислота + фосфат + серин
- 5) глицерин + жирная кислота + фосфат + серин

Правильный ответ: 3

99) ОСНОВНОЙ ФУНКЦИЕЙ ФОСФОЛИПИДОВ ЯВЛЯЕТСЯ

- 1) энергетическая
- 2) иммунная
- 3) эмульгирующая
- 4) структурно-образовательная

Правильный ответ: 1

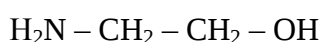
100) ХОЛЕСТЕРИН В МЕМБРАНАХ

- 1) является ионофором
- 2) регулирует текучесть
- 3) активизирует ферменты
- 4) является рецептором

Правильный ответ: 2

5. Самоконтроль по ситуационным задачам

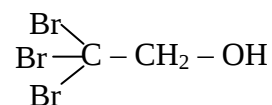
5.1. Сравнить кислотность этаноламина, нарколана (2,2,2-трибромэтанол-1) и британского антилюизита (БАЛ; 2,3-димеркаптопропанол-1).



Этаноламин



БАЛ



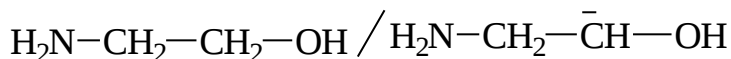
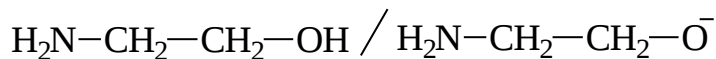
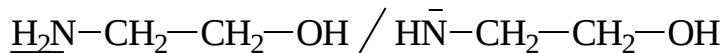
Нарколан

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

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.

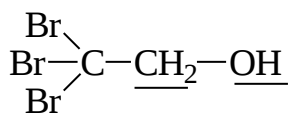
Электроотрицательность уменьшается в ряду: $\text{O} > \text{N} > \text{C}$.

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

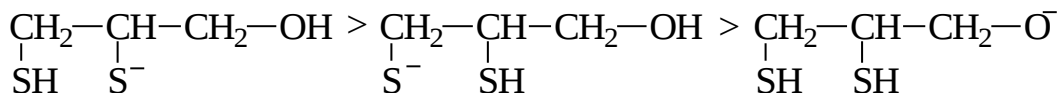
Соответственно, уменьшается и стабильность анионов.

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



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



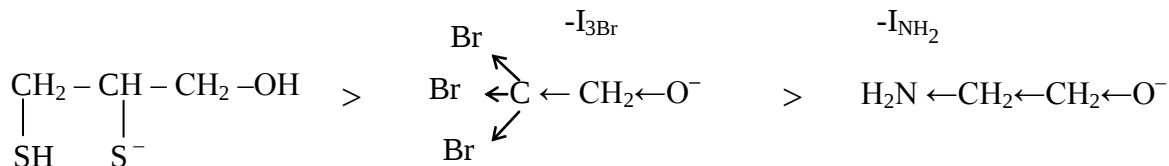
Две последних частицы отличаются природой атома в анионном центре: атом S более поляризуем, чем атом O. Следовательно делокализация заряда падает в ряду: $\text{S}^- > \text{O}^-$. В этом же порядке уменьшается стабильность анионного центра БАЛ, а значит, и кислотность $\text{SH} > \text{OH}$.

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 ОН-группа находится ближе к атому S при С₂ и способствует делокализации его заряда. Поэтому группа SH при С₂ обладает более выраженными кислотными свойствами, чем группа SH при С₃.

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.

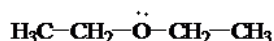
Таким образом, кислотные свойства уменьшаются в ряду:

БАЛ > нарколан > этаноламин.

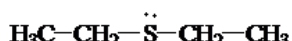
3) **Кислоты легко взаимодействуют с металлами.** При острых и хронических отравлениях мышьяковистыми и ртутными ядами предпочтительнее использовать БАЛ, как более сильную кислоту. БАЛ будет легче связывать мышьяк и ртуть и тем самым предохранять от поражения сульфгидрильные группы белка организма.

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.

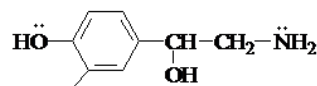
5.2. Расположить в ряд по уменьшению основности следующие вещества: диэтиловый эфир, диэтилсульфид, норадреналин (НА), адреналин (А), анилин.



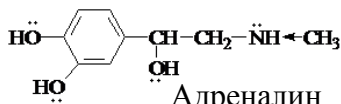
Диэтиловый эфир



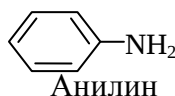
Диэтилсульфид



Норадреналин



Адреналин



Анилин

Ответ: 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.

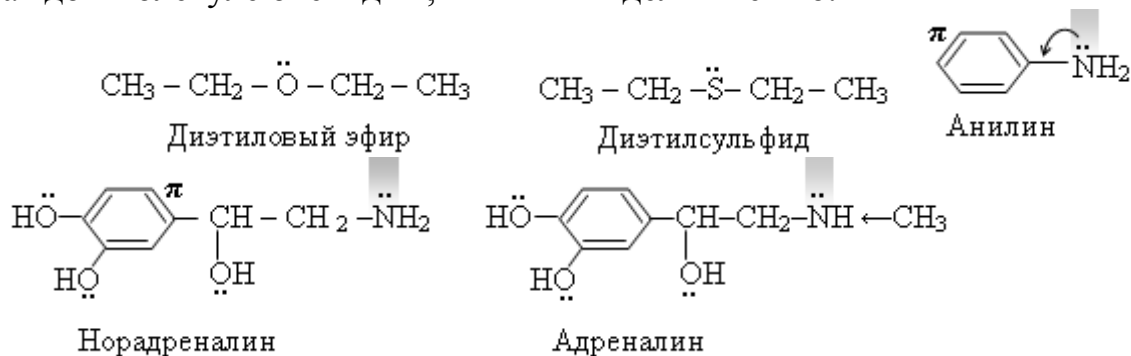
Факторы локализации в ряду n -оснований – те же, что и факторы делокализации, только работают наоборот: электроотрицательность (для одного и того же периода таблицы Менделеева) и поляризуемость (для одной и той же группы таблицы Менделеева) атомов основного центра, участие $\bar{e}$ -пары в сопряжении, 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.

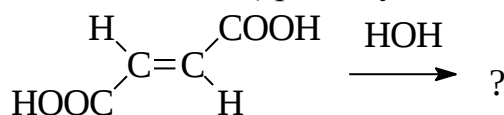
Таким образом, самые сильные основные центры (если их несколько) в каждой молекуле очевидны, и мы их выделим тенью.



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 – это 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.

5.3. В организме имеет место реакция гидратации фумаровой кислоты (транс-бутендиовой):

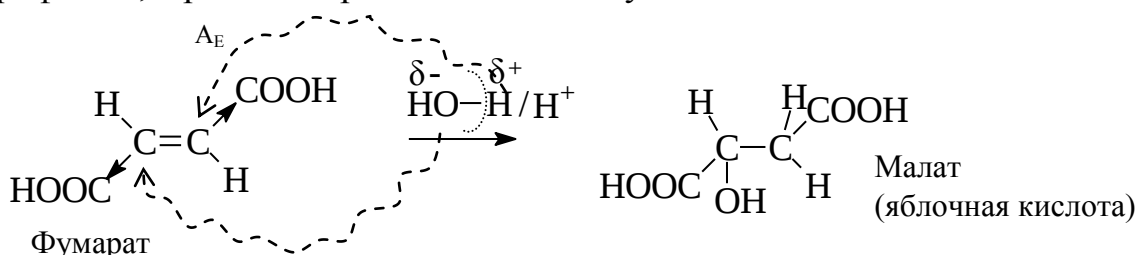


Транс-бутендиовая кислота

Написать схему реакции. Прогнозировать условия проведения.

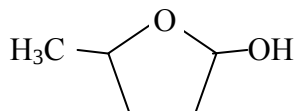
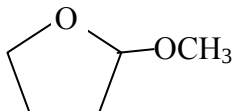
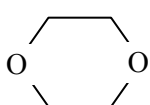
Решение:

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^+ .

5.4. Из перечисленных соединений выберите полуацеталь и приведите схему его образования.



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.

5.5. 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.

Решение:

Альдегидная группа пиридоксальфосфата вступает в реакцию присоединения – отщепления с гидразином (по механизму $\text{A}_\text{N} \rightarrow \text{E}$ (S_N)). Образуется гидразон пиридоксальфосфата, который не обладает

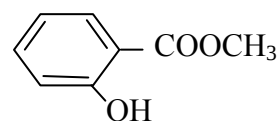
функциональной активностью (в организме нарушаются процессы переаминирования и окислительного декарбоксилирования аминокислот, лежащего в основе синтеза и катаболизма биогенных моноаминов – медиаторов нервной системы).

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

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.

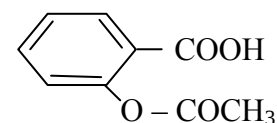
5.7. Метилсалицилат относится к группе ненаркотических анальгетиков. Получите метилсалицилат, используя реакцию этерификации. Опишите механизм реакции.



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.

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

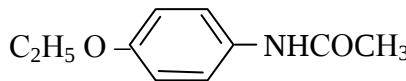


Ацетилсалициловая кислота

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.

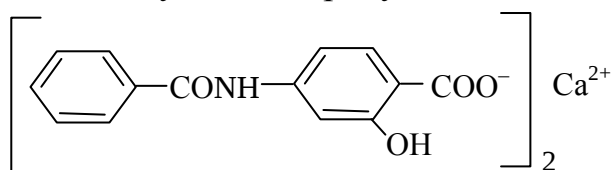
5.9. Фенацетин используется как жаропонижающее средство. Напишите реакцию получения фенацетина из хлорангидрида уксусной кислоты и укажите в его молекуле амидную группу.



Решение:

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

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



пара-Бензоиламиносалицилат кальция.
(бепаск)

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.

5.11. 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?

Решение:

При pH 2,0 указанная аминокислота будет находиться в катионной форме ($\text{pH} < \text{pI}$), при pH 4,9 – в виде цвиттериона ($\text{pH} = \text{pI}$), при pH 8,5 – в анионной форме ($\text{pH} > \text{pI}$).

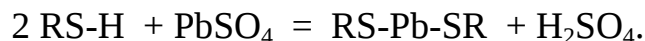
5.12. Какой из белков – пепсин (pI 2,75) или казеин (pI 4,6) – более эффективен во взаимодействии с солями стронция?

Решение:

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

5.13. 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.

Решение:



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

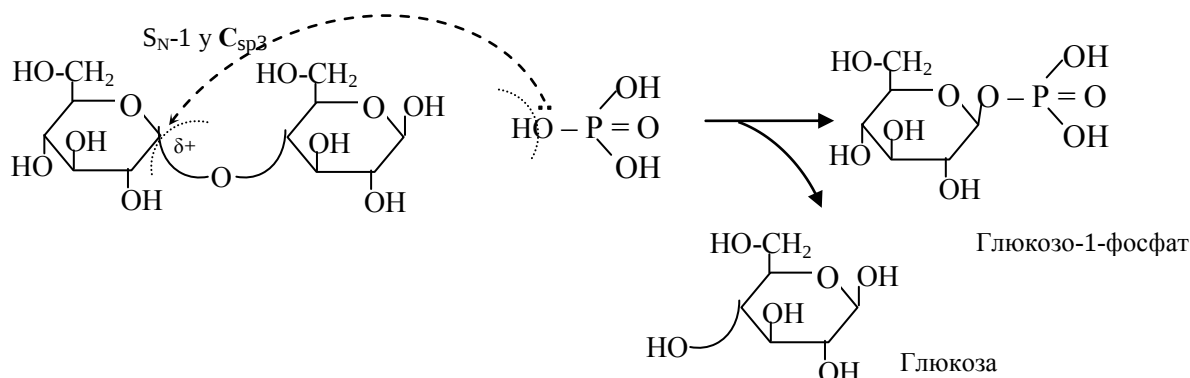
R-SH – мягкое основание, Pb^{2+} – мягкая кислота

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

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 $\text{S}_{\text{N}}-1$ у sp^3 -гибридизованного атома углерода. Уходящей группой является молекула глюкозы.

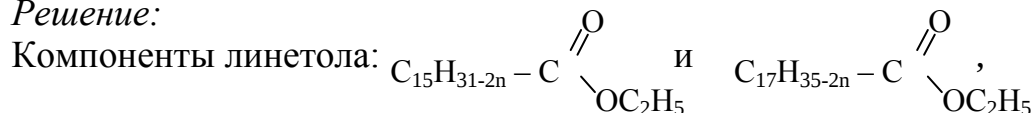
Схема фосфоролиза:



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

5.15. 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.

Решение:



где n – число двойных связей.

Конформация углеводородных радикалов:

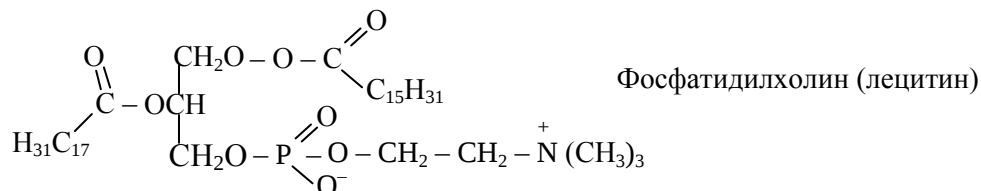
Решение:

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

Решение:

$$\begin{array}{c}
 \text{O} \qquad \text{CH}_2\text{O}-\text{O}-\text{C}=\text{O} \\
 \parallel \qquad | \qquad \qquad \parallel \\
 \text{R}_2-\text{C}-\text{OCH} \qquad \qquad \text{R}_1 \\
 | \\
 \text{CH}_2\text{O}-\text{P}=\text{O} \\
 \qquad \qquad | \\
 \qquad \qquad \text{O}^-
 \end{array}$$

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


$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_2\text{-O-C(=O)-C}_{15}\text{H}_{31} \\
 | \\
 \text{CH-O-C(=O)-C}_{17}\text{H}_{33} \\
 | \\
 \text{CH}_2\text{-O-P(=O)(OH)-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3
 \end{array}
 + 4\text{NaOH}
 \longrightarrow
 \begin{array}{c}
 \text{CH}_2\text{-OH} \\
 | \\
 \text{CH-OH} \\
 | \\
 \text{CH}_2\text{-OH}
 \end{array}
 + \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa} + \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$$

164

солей карбоновых кислот, а также структурных компонентов белков, полисахаридов, нуклеиновых кислот и нуклеотидов, липидов. Оформлять реакции гидролиза указанных полимеров. Показывать отношение к окислению.

6.2. Писать механизмы реакций для алкенов, аренов, алкилгалогенидов, спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, сложных эфиров и их тиааналогов, амидов, галогенангидридов и ангидридов, следя за каждым шагом образования и разрушения ковалентной связи и показывая все промежуточные частицы на этом пути.

6.3. Объяснять признаки различий классов аминокислот, углеводов, нуклеотидов, нуклеозидов, липидов.

6.4. Прогнозировать и объяснять свойства биологически активных высокомолекулярных веществ и их роль в организме и медицине.

6.5. Находить кислотно-основные центры.

6.6. Писать схему процесса проявления кислотности (основности) в общем виде и конкретно по заданию.

6.7. Указывать сопряженные кислотно-основные пары.

6.8. Оценивать сравнительную силу кислот (оснований) количественно (по pK_a и pK_{BH^+}), а также качественно.

7. Рекомендации по выполнению НИРС. Эта форма работы на данном занятии не предусмотрена.

8. Рекомендованная литература по теме занятия

- основная

Слесарев В. И. Химия : Основы химии живого : учеб. для вузов / В. И. Слесарев. – 3-е изд., испр. – СПб. : Химиздат, 2007. – 784с.

Тюкавкина Н. А. Биоорганическая химия : учеб. для вузов / Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков – М. : ГЭОТАР-Медиа, - 2006. - 542 с.

- дополнительная

Биоорганическая химия : рук. к практ. занятиям: учеб. пособие /ред. Н. А. Тюкавкина ; авт. кол. Н. А. Тюкавкина [и др.]. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2012. - 168 с.

Оловяннаякова, Р. Я. Биоорганическая химия: учеб. пособие для самостоят. внеаудитор. работы студентов, обучающихся по специальностям 040 100 Лечебное дело и 040 200 Педиатрия / Р. Я. Оловяннаякова, Е. А. Пожиленкова, А. Б. Салмина. – Красноярск : тип. КрасГМА. – 2004. – 192с.

Оловяннаякова Р.Я. Иммунохимия : учеб. пособие / Р.Я. Оловяннаякова, А.Б. Салмина, Н.Н. Головнев [и др.] – Красноярск : Изд. центр КГУ, 2006 – 140 с.

Пузаков С.А. Химия : учебник. - 2-е изд. испр. и доп. / С.А. Пузаков, - М. : ГЭОТАР-Медиа; Медицина. - 2006. – 640 с.

- электронные ресурсы

Электронная библиотека для высшего мед. и фарм. образования [электронный курс]. Т.12. Органическая химия / гл. ред. М. А. Пальцев. – М. : Русский врач, 2005. – (CD-ROM)

Химия [Электронный курс] : сб. ситуационных задач с эталонами ответов для студентов 1 курса, обучающихся по спец. 060101 - Лечебное дело, 060103 – Педиатрия / сост. Р. Я. Оловянникова, Т.А. Лященко ; Красноярский медицинский университет. – Красноярск : КрасГМУ, 2011. -49 с.

Химия [Электронный курс] : сб. тестовых заданий с эталонами ответов для студентов 1 курса, обучающихся по спец. 060101 - Лечебное дело, 060103 – Педиатрия / сост. Р. Я. Оловянникова, Т.А. Лященко ; Красноярский медицинский университет. – Красноярск : КрасГМУ, 2012. - 101 с.