

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования «Витебский государственный
университет имени П.М. Машерова»

В.П. Быстряков

**ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
БИОНЕОРГАНИЧЕСКОЙ
И БИООРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ**

Руководство к лабораторным занятиям

*Допущено Министерством образования
Республики Беларусь в качестве учебного пособия
для студентов учреждения высшего образования
по экологическим специальностям*

*Витебск
ВГУ имени П.М. Машерова
2017*

УДК 577.1:546:547(075.8)
ББК 28.072я73+24.1я73+24.2я73
Б95

Печатается по решению научно-методического совета учреждения образования «Витебский государственный университет имени П.М. Машерова». Протокол № 2 от 28.12.2016 г.

Автор: доцент кафедры химии ВГУ имени П.М. Машерова, кандидат химических наук **В.П. Быстряков**

Рецензенты:
кафедра биохимии БГУ (заведующий кафедрой,
кандидат биологических наук, доцент *И.В. Семак*);
доцент кафедры биоорганической химии УО «БГМУ»,
кандидат химических наук *Ф.Ф. Лахвич*

Быстряков, В.П.

Б95 Экологические основы бионеорганической и биоорганической химии: руководство к лабораторным занятиям / В.П. Быстряков. – Витебск : ВГУ имени П.М. Машерова, 2017. – 160 с.
ISBN 978-985-517-575-0.

Учебное пособие подготовлено в соответствии с программой по учебной дисциплине «Экологические основы бионеорганической и биоорганической химии» для студентов биологических факультетов университетов, обучающихся по специальности 1-33 01 01 «Биоэкология», специализации 1-33 01 01 01 «Общая экология», с учетом требований Образовательного стандарта первой ступени высшего образования специальности 1-33 01 01 «Биоэкология» ОСВО 1-33 01 01-2013.

Материал изложен на основе модульной системы обучения. В данное издание включены материалы для самоподготовки к занятиям, практические задания и расчетные задачи, предназначенные для решения на занятии, образцы выполнения типовых задач и их решения, методики выполнения опытов, вопросы к защите лабораторных работ, образцы заданий тестового контроля. К опытам прилагаются теоретические обоснования значимости для биологии и экологии.

Предназначается для преподавателей и студентов биологических факультетов университетов экологических специальностей. Может быть также полезно преподавателям и студентам других специальностей биологических и химических факультетов университетов, учителям химии и биологии.

УДК 577.1:546:547(075.8)
ББК 28.072я73+24.1я73+24.2я73

ISBN 978-985-517-575-0

© Быстряков В.П., 2017
© ВГУ имени П.М. Машерова, 2017

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ СТУДЕНТОВ ПО ПОДГОТОВКЕ К ЗАНЯТИЯМ И РАБОТЕ НА ЗАНЯТИЯХ	14
Модуль 1. ОСНОВЫ БИОНЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	15
Материалы для коррекции исходного уровня по неорганической химии ...	15
Занятие 1. Экологические аспекты химии бора, углерода, олова	29
Требования к исходному уровню знаний	29
Вопросы для самоконтроля исходного уровня	30
Программный материал, выносимый на занятие	31
Литература для подготовки к занятию	31
Правила безопасности при выполнении работ в химической лаборатории ...	31
Практическая часть. Решение ситуационных задач	32
Лабораторная работа	33
<i>Опыт 1.</i> Исследование кислотных свойств ортоборной кислоты	33
<i>Опыт 2.</i> Гидролиз буры	35
<i>Опыт 3.</i> Гидролиз солей угольной кислоты	35
<i>Опыт 4.</i> Взаимодействие олова с кислотами	36
Вопросы к защите лабораторной работы	37
Занятие 2. Экологические аспекты химии кислорода и серы	38
Требования к исходному уровню знаний	38
Вопросы для самоконтроля исходного уровня	39
Программный материал, выносимый на занятие	39
Литература для подготовки к занятию	40
Практическая часть. Решение ситуационных задач	40
Лабораторная работа	41
<i>Опыт 1.</i> Окислительные свойства пероксида водорода	41
<i>Опыт 2.</i> Влияние ионов тяжелых металлов на реакцию разложения пероксида водорода	43
<i>Опыт 3.</i> Получение озона и его свойства	44
<i>Опыт 4.</i> Получение малорастворимых сульфидов металлов	45
Вопросы к защите лабораторной работы	45
Занятие 3. Экологические аспекты химии азота и фосфора	46
Требования к исходному уровню знаний	46
Вопросы для самоконтроля исходного уровня	46
Программный материал, выносимый на занятие	47
Литература для подготовки к занятию	47
1. Практическая часть	48
1.1. Анализ диаграмм преобладающих форм	48
1.2. Решение расчетных задач	49
Лабораторная работа	51
<i>Опыт 1.</i> Получение и свойства аммиака	51
<i>Опыт 2.</i> Образование и распад азотистой кислоты	53
<i>Опыт 3.</i> Окислительные свойства нитритов	54
<i>Опыт 4.</i> Реакция дезаминирования α -аминокислот азотистой кислотой	55

<i>Опыт 5.</i> Обнаружение нитратов в растительных объектах	56
<i>Опыт 6.</i> Соли ортофосфорной кислоты	57
Вопросы к защите лабораторной работы	58
Занятие 4. Экологические аспекты химии кальция и бария	59
Требования к исходному уровню знаний	59
Вопросы для самоконтроля исходного уровня	59
Программный материал, выносимый на занятие	60
Литература для подготовки к занятию	60
Практическая часть. Решение ситуационных задач	60
Лабораторная работа	61
<i>Опыт 1.</i> Свойства солей кальция	61
<i>Опыт 2.</i> Обнаружение кальция в моче	61
<i>Опыт 3.</i> Обнаружение кальция в молоке	62
<i>Опыт 4.</i> Взаимодействие сульфата натрия с ионами Ва(II)	63
Вопросы к защите лабораторной работы	64
Занятие 5. Окислительно-восстановительные и комплексообразующие свойства d-элементов	65
Требования к исходному уровню знаний	65
Вопросы для самоконтроля исходного уровня	66
Программный материал, выносимый на занятие	66
Литература для подготовки к занятию	66
1. Практическая часть	67
1.1. Решение ситуационных задач	67
1.2. Анализ диаграмм преобладающих форм	68
Лабораторная работа	69
<i>Опыт 1.</i> Окислительно-восстановительные свойства ионов железа(II) и железа(III)	69
<i>Опыт 2.</i> Обезвреживание перманганата калия пероксидом водорода	70
<i>Опыт 3.</i> Окислительные свойства соединений хрома(VI)	71
<i>Опыт 4.</i> Комплексные соединения железа(II), кобальта и цинка с анионами неорганических кислот	72
Вопросы к защите лабораторной работы	73
Занятие 6. Итоговое занятие по модулю 1. Контрольная работа 1	73
Вопросы и задания к контрольной работе	73
Образец билета контрольной работы	76
Модуль 2. ОСНОВЫ БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	77
Материалы для коррекции исходного уровня по органической химии	77
Занятие 7. Химическое строение биологически важных органических соединений	85
Требования к исходному уровню знаний	85
Вопросы для самоконтроля исходного уровня	86
Программный материал, выносимый на занятие	86
Литература для подготовки к занятию	86
Практическая часть. Решение ситуационных задач	87
Лабораторная работа	92
<i>Опыт 1.</i> Гидролиз уротропина	92
Письменный контроль	92

Занятие 8. Кислотность и основность органических соединений	93
Требования к исходному уровню знаний	93
Вопросы для самоконтроля исходного уровня	94
Программный материал, выносимый на занятие	94
Литература для подготовки к занятию	94
Практическая часть. Решение ситуационных задач	94
Лабораторная работа	98
<i>Опыт 1.</i> Сравнение силы органических и минеральных кислот	98
<i>Опыт 2.</i> Кислотные свойства фенолов	100
<i>Опыт 3.</i> Основность аминов	101
Тестовый контроль	101
Занятие 9. Реакции окисления и восстановления ксенобиотиков и загрязнителей биосферы	102
Требования к исходному уровню знаний	102
Вопросы для самоконтроля исходного уровня	102
Программный материал, выносимый на занятие	103
Литература для подготовки к занятию	103
Практическая часть. Решение ситуационных задач	103
Лабораторная работа	104
<i>Опыт 1.</i> Отношение углеводов к окислению	104
<i>Опыт 2.</i> Обратимое восстановление антрахинона	105
<i>Опыт 3.</i> Окисление боковых цепей гомологов бензола	106
Тестовый контроль	106
Занятие 10. Хлорорганические загрязнители биосферы	107
Требования к исходному уровню знаний	107
Вопросы для самоконтроля исходного уровня	107
Программный материал, выносимый на занятие	107
Литература для подготовки к занятию	108
Практическая часть. Решение ситуационных задач	108
Лабораторная работа	109
<i>Опыт 1.</i> Щелочной гидролиз галогенпроизводных органических соединений	109
<i>Опыт 2.</i> Термическое разложение поливинилхлорида	110
Занятие 11. Гетероциклические соединения в биосфере и их трансформация	111
Требования к исходному уровню знаний	112
Вопросы для самоконтроля исходного уровня	112
Программный материал, выносимый на занятие	112
Литература для подготовки к занятию	113
Практическая часть. Решение ситуационных задач	113
Лабораторная работа	117
<i>Опыт 1.</i> Кисотно-основные свойства 8-гидроксихинолина	117
<i>Опыт 2.</i> Окисление 8-гидроксихинолина	117
Тестовый контроль	118
Занятие 12. Алкалоиды	119
Требования к исходному уровню знаний	119
Вопросы для самоконтроля исходного уровня	120
Программный материал, выносимый на занятие	120
Литература для подготовки к занятию	120
Практическая часть. Решение ситуационных задач	120
Лабораторная работа	122
<i>Опыт 1.</i> Общеалкалоидные реакции	122

<i>Опыт 2.</i> Идентификация кофеина	125
<i>Опыт 3.</i> Обнаружение соланина в позеленевшем картофеле	125
Занятие 13. Терпены	126
Требования к исходному уровню знаний	126
Вопросы и задания для самоконтроля исходного уровня	127
Программный материал, выносимый на занятие	127
Литература для подготовки к занятию	127
Практическая часть. Решение ситуационных задач	127
Лабораторная работа	130
<i>Опыт 1.</i> Свойства терпенов, содержащихся в скипидаре	130
<i>Опыт 2.</i> Выделение эфирного масла из кожуры citrusовых	131
Тестовый контроль	132
Занятие 14. Простые липиды	133
Требования к исходному уровню знаний	133
Вопросы для самоконтроля исходного уровня	133
Программный материал, выносимый на занятие	134
Литература для подготовки к занятию	134
Практическая часть. Решение ситуационных задач	134
Лабораторная работа	137
<i>Опыт 1.</i> Растворимость жиров и масел в органических растворителях	137
<i>Опыт 2.</i> Определение непереносимости растительного масла реакцией с бромной водой	137
<i>Опыт 3.</i> Взаимодействие растительного масла с водным раствором перманганата калия	138
Тестовый контроль	139
Занятие 15. Стероиды	141
Требования к исходному уровню знаний	141
Вопросы для самоконтроля исходного уровня	141
Программный материал, выносимый на занятие	141
Литература для подготовки к занятию	141
Практическая часть. Решение ситуационных задач	142
Тестовый контроль	143
Занятие 16. Итоговое занятие по модулю 2. Контрольная работа 2	145
Вопросы и задания к контрольной работе 2	145
Экзаменационные вопросы и практические задания	150
Образец экзаменационного билета	156
ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА	157
РЕКОМЕНДУЕМЫЕ ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ В ИНТЕРНЕТЕ	158
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	158

ВВЕДЕНИЕ

Данное учебное пособие подготовлено на основе опыта преподавания в течение ряда лет учебной дисциплины «Экологические основы бионеорганической и биоорганической химии» для студентов, обучающихся по специальности 1-33 01 01 «Биоэкология» в качестве дисциплины специализации 1-33 01 01 01 «Общая экология». В данной учебной дисциплине особое внимание уделено рассмотрению разделов бионеорганической и биоорганической химии, связанных с биологией, экологией, особенно с общей экологией.

Отбор содержания данной учебной дисциплины проводился на основе Образовательного стандарта Республики Беларусь. Высшее образование. Первая ступень. Специальность 1-33 01 01 Биоэкология: ОСВО 1-33 01 01-2013. Были учтены основные сферы профессиональной деятельности специалиста биолога-эколога: сбор и обработка сточных вод; сбор, обработка и удаление отходов; вторичное использование материалов; деятельность по ликвидации загрязнений и прочие услуги области удаления отходов; деятельность ботанических садов, зоопарков, заповедников, национальных парков, заказников; растениеводство и животноводство; рыбоводство, образование.

Были учтены объекты профессиональной деятельности специалиста биолога-эколога: экологические системы различных уровней организации, их разнообразие, структура и функции в естественном и трансформированном состоянии; биологические, биоинженерные, природоохранные технологии, биологическая экспертиза и мониторинг, оценка и восстановление биоресурсов.

Учебная дисциплина «Экологические основы бионеорганической и биоорганической химии» важна для последующего изучения специальных дисциплин и дисциплин специализации: Ксенобиология, Радиоэкология, Экологическая биотехнология, Экологическая биохимия с основами генной инженерии, Экологический мониторинг, контроль и экспертиза, Экология человека.

Учебная дисциплина «Экологические основы бионеорганической и биоорганической химии» создает базу знаний для изучения следующих вопросов указанных специальных дисциплин и дисциплин специализации:

- химический состав и молекулярные основы функционирования биологических объектов;
- химизм взаимоотношений биологических систем с окружающей средой;
- геохимические естественные факторы среды; пороговые концентрации химических элементов;
- круговороты веществ и поток энергии в экосистемах;
- биосферные циклы углерода, азота, фосфора, кислорода;

- система понятий в экологии человека: окружающая среда, качество условий жизни, здоровье, болезнь и др.;
- атмосферный воздух как фактор среды;
- почва как фактор окружающей среды;
- экологическое значение питания;
- биогеохимические функции и свойства живого вещества;
- антропогенные воздействия на биосферу, воздействия и нагрузки на элементы биосферы;
- локальные, региональные и глобальные загрязнения и их характеристика;
- типы загрязнений окружающей среды, основные загрязняющие вещества; нефть и отходы ее переработки как один из основных факторов загрязнения окружающей среды;
- состав, свойства и объем твердых бытовых отходов; сбор, удаление и утилизация отходов; характеристика твердых промышленных отходов;
- загрязнение почв: основные загрязнители, их концентрация в почве;
- эвтрофирование водоемов, причины (биогенные элементы (N, P)) и последствия;
- гигиенические требования к качеству питьевой воды;
- сравнительный анализ разложения загрязняющих веществ в аэробных и анаэробных условиях;
- типы ксенобиотиков; биологическая активность ксенобиотиков;
- антагонизм и синергизм ксенобиотиков; реакции биотрансформации ксенобиотиков (окисление, восстановление, гидролиз);
- соотношение «структура–активность»;
- механизмы избирательного действия ксенобиотиков;
- поведение ксенобиотиков в экосистемах;
- наиболее значимые естественные радиоизотопы и их биогеохимическая роль;
- наиболее важные искусственные радиоизотопы и их включение в биогеохимический круговорот;
- загрязнение окружающей среды и здоровье человека;
- антропогенные факторы и механизмы их токсического действия на организм человека;
- влияние химических факторов;
- комплексное воздействие антропогенных факторов (промышленности, транспорта, сельского хозяйства, прочих отраслей и сфер деятельности);
- заболевания, вызванные антропогенным загрязнением окружающей среды.

Учебная работа с использованием данного пособия, сформированные при изучении данной учебной дисциплины умения и навыки должны помочь в формировании подходов установления связей «структура–активность» ксенобиотиков.

В соответствии с модульной системой обучения, содержание дисциплины структурировано на два учебных модуля:

Модуль 1. Основы бионеорганической химии.

Модуль 2. Основы биоорганической химии.

Предмет и задачи бионеорганической и биоорганической химии.

На протяжении истории развития естествознания происходило глубокое взаимопроникновение биологии и химии. Это привело к появлению новых научных направлений, изучающих химическую природу процессов, происходящих на всех уровнях организации живой материи. Бионеорганическая и биоорганическая химия как научные направления возникли во второй половине XX века на стыке биологии, биохимии, молекулярной биологии, медицины, токсикологии, с одной стороны, и неорганической, органической, химии металлоорганических соединений, а также химии природных соединений – с другой. В настоящее время бионеорганическая химия считается разделом неорганической химии, в то время как биоорганическая химия признана самостоятельной биологической наукой.

Предмет изучения бионеорганической химии (другое название, распространенное в англоязычных странах – *неорганическая биохимия*) – биологически важные химические соединения элементов – металлов, а также других химических элементов, прежде всего, жизненно необходимых.

Поскольку одним из главных свойств ионов металлов является способность к комплексообразованию, бионеорганическая химия использует теоретическую базу и методы химии координационных соединений и квантовой химии. Бионеорганическая химия исследует роль катионов металла в выполнении биологических функций металлоферментов и других биоконплексов. Основной объект изучения – биоконплексы ионов металлов с белками, пептидами, нуклеиновыми кислотами, липидами, их фрагментами, а также низкомолекулярными природными химическими соединениями, находящимися в организме (в том числе витаминами, гормонами, метаболитами и антиметаболитами). Большинство биохимических процессов в организме человека и животных катализируется металлоферментами, или металлами, входящими в состав активных центров ферментов.

Отсюда вытекает тесная связь бионеорганической химии с биологическими науками, особенно с биохимией и экологией.

Так называемые *элементоорганические соединения*, в том числе и *металлоорганические соединения*, содержащие ковалентно связанные с атомом углерода другие элементы, помимо водорода, кислорода, серы, азота, галогенов, являются предметом изучения особого раздела химии – *химии элементоорганических соединений*. В природе такие соединения встречаются крайне редко. Значительное применение имеют элементоорганические соединения синтетического происхождения. В курсе данной учебной дисциплины такие соединения подробно не рассматриваются.

Основные задачи бионеорганической химии:

1) изучение на молекулярном уровне взаимодействия «металлов жизни», а также других металлов с биолигандами; 2) моделирование биологических и биохимических процессов с участием ионов металлов;

3) изучение роли химических элементов в возникновении и развитии как физиологических, так и патологических процессов в живом организме; 4) использование результатов научных исследований для охраны природы, в агрохимии, медицине. Бионеорганическая и биофизическая химия дают квантово-механические представления о строении вещества, о реакционной способности различных соединений.

Практическое применение разработки в области бионеорганической химии нашли, в частности, в синтезе лекарственных веществ, лечебное действие которых обусловлено комплексным ионом металла.

К настоящему времени накоплен большой материал о роли химических элементов в биосфере, об участии ионов металлов, различных химических соединений в жизненно важных процессах. Один из важных выводов, что свойства элементов (степень окисления, координационное число и др.), проявляемые ими в биосфере, часто отличаются от тех, которые эти элементы проявляют в геосфере. Однако механизмы действия большинства комплексов и других химических соединений в этих процессах в деталях пока не выяснены.

Обмен химических элементов между внешней и внутренней средой организма является системообразующим фактором гомеостаза, что обуславливает актуальность изучения этого обмена. Усиление техногенного воздействия на природу вызвало деградацию качества окружающей среды и породило целый ряд проблем, наиболее острая из которых – физико-химические превращения в литосфере, гидросфере, атмосфере и в живых организмах с участием элементов и их соединений. Сохранение и совершенствование цивилизации возможно только в условиях стабильного функционирования биосферных систем поддержания жизни на земле. Современному специалисту биологу-экологу необходимо уметь предвидеть последствия внедрения новых технологий, а для этого понимать особенности поведения различных химических соединений при их попадании в окружающую среду, оценивать их воздействия на биосферные процессы.

Велика роль комплексных соединений в охране окружающей среды от загрязнений токсичными элементами. Токсичные металлы участвуют в геоциклах и биоциклах. Установлены биоциклы таких вредных элементов, как ртуть, мышьяк. Подобные биоциклы могут наблюдаться и для таких элементов, как олово, палладий, платина, золото. Использование подходов бионеорганической химии при исследовании столь сложной проблемы, как взаимодействие живых организмов с резко изменяющейся под влиянием деятельности человека окружающей средой, только начинается. В ближайшем будущем применение подходов бионеорганической химии к проблеме охраны окружающей среды (химической экологии) получит самое широкое развитие.

Биоорганическая химия – это наука на стыке химии и биологии, она способствует пониманию принципов функционирования живых систем. По определению Ю.А. Овчинникова, «биоорганическая химия изучает строение и биологические функции важнейших компонентов живой материи,

уделяя главное внимание выяснению закономерностей взаимосвязи между структурой и биологическим действием. По-существу, она является химическим фундаментом современной биологии».

Предметом изучения биоорганической химии являются органические вещества, участвующие в биохимических процессах, а также искусственно полученные органические соединения, обладающие биологической активностью. Объекты изучения – биополимеры (белки, пептиды, нуклеиновые кислоты, полисахариды, гликопротеины, липопротеины, нуклеопротеины, гликолипиды и др.), липиды, алкалоиды, терпеноиды, витамины, феромоны, токсины, антибиотики, пестициды.

Методы исследования: биологические, физико-химические, физические, математические.

Задачи биоорганической химии:

- выделение в индивидуальном состоянии изучаемых соединений;
- установление их структуры и пространственного строения;
- химический синтез и химическая модификация изучаемых соединений;
- выяснение взаимосвязи между их строением и биологическим действием;
- биологическое тестирование полученных соединений *in vitro* и *in vivo*;
- изучение превращений органических соединений внутри и вне живых организмов.

Круг интересов биоорганической химии необычайно широк – это и вещества, выделяемые из живой природы и играющие важную роль в жизнедеятельности, и искусственно полученные соединения, обладающие биологической активностью. Вследствие этого она тесно связана с другими фундаментальными дисциплинами – органической химией, бионеорганической химией, биофизической химией, аналитической химией.

В Республике Беларусь существует научная школа химиков-биооргаников. Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси – известный научный центр, в котором в настоящее время четыре отдела: химии низкомолекулярных биорегуляторов, молекулярных биотехнологий, химии лекарственных веществ, фармакологии и фармации. Его основатель и первый руководитель – академик Афанасий Андреевич Ахрем. ИБОХ НАН Беларуси обладает высокой репутацией в области фундаментальных и прикладных исследованиях, структуры и функции биополимеров и низкомолекулярных биорегуляторов, в том числе белков, нуклеиновых кислот и их компонентов, фосфолипидов, стероидов, простагландинов. Ярким примером практической значимости этого направления являются работы по созданию экологически безопасных химико-биологических средств защиты растений новых поколений на основе природных фитогормонов – брассиностероидов, феромонов и защитных веществ насекомых, а

также их аналогов, имитирующих действие природных биорегуляторов или выступающих в качестве их антагонистов. В настоящее время Институт входит в ГНПО «Химический синтез и биотехнологии». Очередным этапом в развитии научной деятельности Института стало открытие научно-производственного центра «ХимФармСинтез» по выпуску фармсредств и лекарственных средств для лечения онкологических заболеваний.

Изучение основ биоорганической химии позволит биоэкологам лучше понимать процессы, происходящие при поступлении чужеродных веществ (*ксенобиотиков*) в живые организмы, а также процессы, протекающие в биосфере.

В соответствии с учебным планом в обучении данной дисциплине планируется сочетание лекций, лабораторных занятий и самостоятельной работы студентов.

Примерный тематический план лекций

Модуль 1. Основы бионеорганической химии

1. Введение в учебную дисциплину. Введение в бионеорганическую химию. Химические элементы в окружающей среде и жизнедеятельности человека.
2. Экологически важные р-элементы и их соединения.
3. Основы бионеорганической химии металлов.
- 4, 5. s,d-Элементы. Биологическая активность, токсичность. Окислительно-восстановительные свойства, комплексообразование в биосфере.

Модуль 2. Основы биоорганической химии

6. Введение в биоорганическую химию. Особенности электронного строения биоорганических соединений. Связь пространственного строения органических соединений с биологической активностью.
7. Кислотность и основность, окислительные и восстановительные процессы химической трансформации органических соединений в экосистемах.
8. Углеводороды и гетероциклические соединения в биосфере.
9. Алкалоиды, терпены – биологически активные компоненты растений.
10. Липиды. Стероиды. Углеводы.
11. Современные пестициды.

Структура учебного пособия

Учебное пособие объединяет в своем содержании практикум и методическое руководство к лабораторным занятиям.

В соответствии с содержанием учебной дисциплины учебный материал разделен в пособии на два учебных модуля. Каждый модуль начинается справочным материалом – схемами и таблицами по неорганической (в модуле 1) и органической химии (в модуле 2). Цель справочного материала – помочь студентам вспомнить изученные ранее основы этих разде-

лов химии, и использовать их при изучении нового учебного материала. Основное содержание учебных модулей – материалы к лабораторным занятиям. В соответствии с разным объемом разделов учебной программы модуль 1 включает 6, а модуль 2 – 10 лабораторных занятий.

Цель лабораторных занятий – закрепление знаний теоретических основ учебной дисциплины, а также формирование у студентов практических умений и навыков.

Достижение этой цели осуществляется путем:

- изучения образцов выполнения типовых ситуационных обучающих заданий;
- самостоятельного выполнения практических упражнений;
- выполнения экспериментальных лабораторных работ, составления по ним отчетов в рабочем журнале;
- контроля преподавателем результатов самостоятельной работы.

Содержание лабораторного занятия, как правило, включает:

- цели занятия (теоретическую – углубление, экспериментальное подтверждение и проверка знаний, формирование практических навыков);
- требования к исходному уровню знаний;
- вопросы для самоконтроля исходного уровня;
- программный материал, выносимый на занятие (план изучения темы);
- список основной литературы для подготовки к занятию, с указанием конкретных страниц в пособиях;
- практическую часть – решение ситуационных задач/заданий, в том числе решение расчетных задач;
- лабораторную работу;
- контроль результатов самостоятельной работы.

В занятиях модуля 1 большую часть занимает лабораторная работа – больше опытов. Форма контроля – обсуждение и защита на оценку результатов лабораторной работы, а также решение задач. В занятиях модуля 2 опытов меньше, а большую часть занимает решение задач. Основная форма контроля – тестовый контроль.

В зависимости от конкретного содержания каждого лабораторного занятия предполагается использование различных форм его проведения, а также их сочетание для разных частей занятия:

- *фронтальная* – все студенты выполняют одновременно одно задание – практическое упражнение или опыт;
- *групповая* – одно и то же задание выполняется группами по 2–5 человек;
- *индивидуальная* – каждый студент выполняет индивидуальное задание.

Основная часть материалов, вошедших в пособие, разработана автором. При создании данного издания были использованы методические разработки, методика опытов, образцы заданий и расчетных задач, тестового

контроля, ранее опубликованные в различных пособиях, научных и научно-методических изданиях, а также материалы Интернета. Приведен список литературы. Значительная часть использованных учебно-методических материалов, включенных в предлагаемое пособие, творчески переработана автором.

ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ СТУДЕНТОВ ПО ПОДГОТОВКЕ К ЛАБОРАТОРНЫМ ЗАНЯТИЯМ И РАБОТЕ НА ЗАНЯТИЯХ

Заведите отдельную тетрадь – лабораторный журнал.

При подготовке к каждому занятию в лабораторный журнал запишите его номер, тему, цели.

Ознакомьтесь с требованиями к исходному уровню знаний. Проверьте свою готовность, используя вопросы для самоконтроля исходного уровня знаний по химии и биохимии. В случае необходимости восполните пробелы в своем исходном уровне, используя соответствующие учебные пособия по этим, ранее изученным вами учебным дисциплинам. Определенную помощь в корректировке исходного уровня могут оказать таблицы и схемы по неорганической и органической химии, расположенные в начале модулей 1 и 2 соответственно.

Ознакомьтесь с программным материалом, выносимым на занятие. Изучите теоретический материал по конспекту лекции и учебным пособиям, используя список основной литературы для подготовки к занятию, в котором указаны конкретные страницы.

Ознакомьтесь с содержанием лабораторного занятия, изучите образцы решения типовых практических заданий.

Дальнейшая часть выполняется и оформляется на занятии. Вначале вы письменно в лабораторном журнале выполняете практические ситуационные задания для самостоятельного решения (практическая часть занятия).

Вторая часть занятия – лабораторная работа. В лабораторном журнале записываете название опыта, сделанные вами наблюдения, схемы реакций, а также ответы на задания, связанные с данным опытом, формулируете выводы. Описание опытов, как правило, начинается с теоретического введения. Названия химических соединений, ферментов и другие термины, содержащиеся в тексте введения и выделенные курсивом, приводятся в качестве информации, но обычно не являются обязательными для запоминания.

Основные формы текущей отчетности:

в модуле 1 – защита лабораторных работ (для подготовки используются вопросы к защите), а также выполнения практических упражнений;

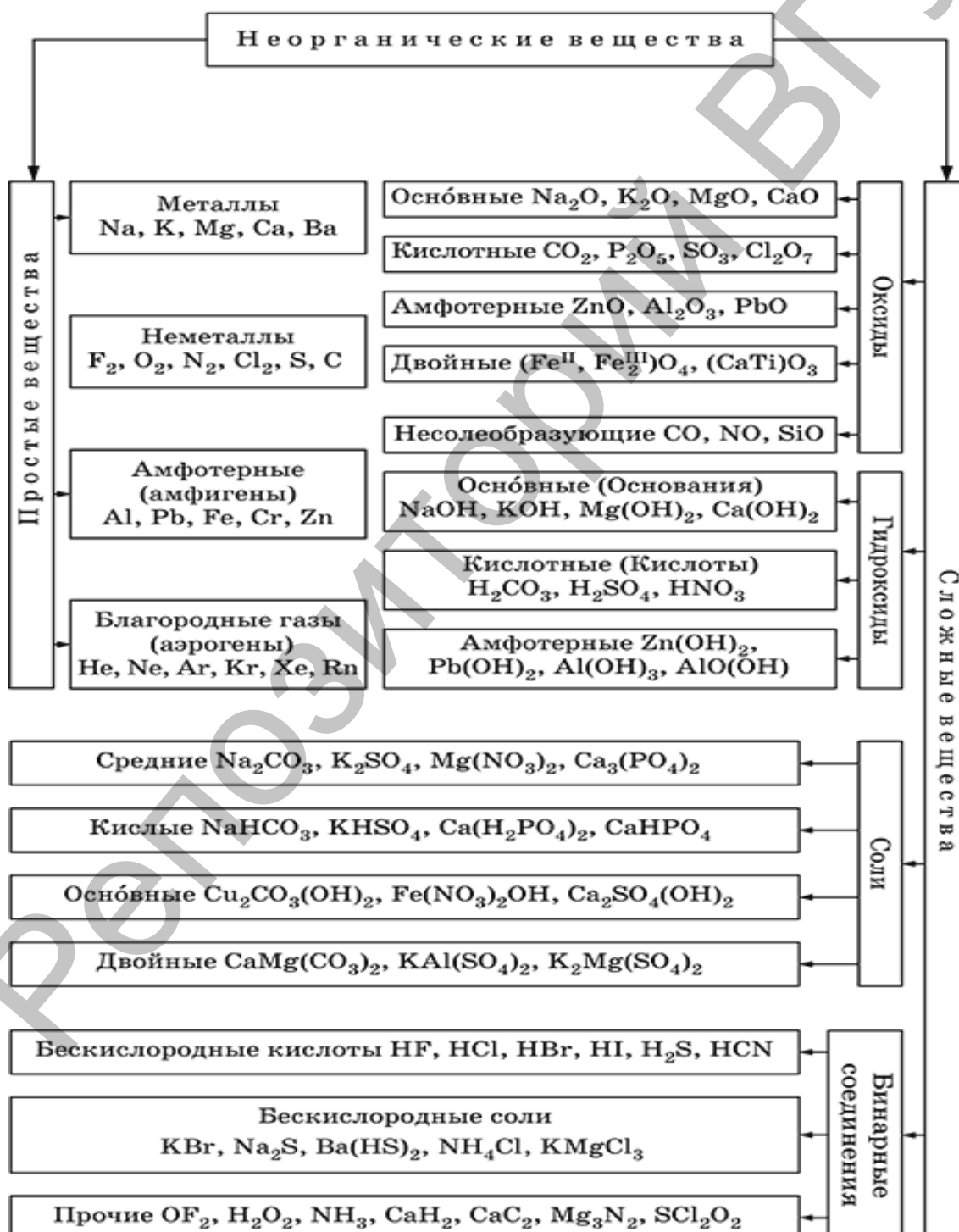
в модуле 2 – тестовый контроль.

Промежуточный контроль по каждому модулю лабораторного практикума – контрольные работы 1 и 2, включающие контроль практических умений и навыков.

Модуль 1. ОСНОВЫ БИОНЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Материалы для коррекции исходного уровня
по неорганической химии

Таблица 1 – Классификация неорганических веществ



ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ

ПЕРИОД	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	IA H водород 1,00794	IIA He гелий 4,0026																	
2	3 Li литий 6,941	4 Be бериллий 9,0122	IIA Mg магний 24,305																
3	11 Na натрий 22,9898	12 Mg магний 24,305	IIA Ca кальций 40,078	IIIB Sc скандий 44,956	IVB Ti титан 47,87	VB V ванадий 50,942	VIB Cr хром 51,996	VIB Mn марганец 54,938	VIB Fe железо 55,845	VIB Co кобальт 58,933	VIB Ni никель 58,693	IB Cu медь 63,546	IB Zn цинк 65,39	IIIA Al алюминий 26,9815	IVA Si кремний 28,086	VA P фосфор 30,9738	VIA S сера 32,066	VIA Cl хлор 35,452	VIIA Ar аргон 39,948
4	19 K калий 39,0983	20 Ca кальций 40,078	IIIB Sc скандий 44,956	IVB Ti титан 47,87	VB V ванадий 50,942	VIB Cr хром 51,996	VIB Mn марганец 54,938	VIB Fe железо 55,845	VIB Co кобальт 58,933	VIB Ni никель 58,693	IB Cu медь 63,546	IB Zn цинк 65,39	IIIA Al алюминий 26,9815	IVA Si кремний 28,086	VA P фосфор 30,9738	VIA S сера 32,066	VIA Cl хлор 35,452	VIIA Br бром 79,904	VIIA Kr кrypton 83,80
5	37 Rb рубидий 85,468	38 Sr стронций 87,62	IIIB Y иттрий 88,906	IVB Zr цирконий 91,224	VB Nb ниобий 92,906	VIB Mo молибден 95,94	VIB Tc технеций [98]	VIB Ru рутений 101,07	VIB Rh родий 102,905	VIB Pd палладий 106,42	IB Ag серебро 107,868	IB Cd кадмий 112,411	IIIA In индий 114,82	IVA Sn олово 117,71	VA Sb сурьма 121,76	VIA Te теллур 127,60	VIA I йод 126,904	VIIA Xe ксенон 131,29	VIIA Rn радон [222]
6	55 Cs цезий 132,905	56 Ba барий 137,327	IIIB La лантан 138,906	IVB Hf hafnium 178,49	VB Ta тантал 180,948	VIB W вольфрам 183,84	VIB Re рений 186,207	VIB Os осмий 190,23	VIB Ir иридий 192,22	VIB Pt платина 195,08	IB Au золото 196,967	IB Hg ртуть 200,59	IIIA Tl таллий 204,383	IVA Pb свинец 207,2	VA Bi висмут 208,980	VIA Po полоний [209]	VIA At астат [210]	VIIA Rn радон [222]	
7	87 Fr франций [223]	88 Ra радий [226]	IIIB Ac актиний [227]	IVB Rf рифмий [261]	VB Db дубний [262]	VIB Sg сигмий [266]	VIB Bh борий [264]	VIB Hs хассий [269]	VIB Mt митаганий [268]	VIB Ds дэбниум [271]	IB Rg роггидий [272]	IIIA Cn кювнерий [277]	IVA (Uut) [284]	VA (Uuq) [285]	VIA (Uuh) [288]	VIA (Uub) [289]	VIIA (Uuo) [293]		
ЛАНТАНИДЫ																			
	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71				
	Ce цезий 140,115	Pr примкий 140,907	Nd неодимий 144,24	Pm прометий [145]	Sm самарий 150,36	Eu европий 151,965	Gd гадолиний 157,25	Tb тербий 158,925	Dy диспрозий 162,5	Ho гольмий 164,93	Er эрбий 167,26	Tm тулий 168,934	Yb ytterbium 173,04	Lu лютеций 174,967					
АКТИНИДЫ																			
	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103				
	Th тора 232,038	Pa протактиний 231,036	U уран 238,028	Np нептуний 237,048	Pu плутоний 244,064	Am амерций 243,061	Cm курий 247,07	Bk берклий 247,07	Cf кальфурий 251,079	Es эйнштейний 252,083	Fm фермий 257,095	Md менделеевий 258,099	No нобеллий 259,1	Lr лоуренсий 260,105					

20

Ca

КАЛЬЦИЙ

40,078

АТОМНЫЙ НОМЕР →

СИМВОЛ ЭЛЕМЕНТА →

НАЗВАНИЕ ЭЛЕМЕНТА →

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ АТОМНАЯ МАССА →

Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева

1 (IA)	2 (IIA)	3 (IIIB)	4 (IVB)	5 (VB)	6 (VIB)	7 (VIIB)	8 (VIII)	9 (VIII)	10 (VIII)	11 (IB)	12 (IIB)	13 (IIIA)	14 (IVA)	15 (VA)	16 (VIA)	17 (VIIA)	18 (VIIIA)
1 Водород H 1,00794 +1-1	2 Гелий He 4,002602	3 Литий Li 6,941 +1	4 Бериллий Be 9,0122 +2	5 Бор B 10,811 +3	6 Углерод C 12,011 +2+4-4	7 Азот N 14,007 +3-5	8 Кислород O 15,999 -2	9 Фтор F 18,998 -1	10 Неон Ne 20,1797	11 Натрий Na 22,99 +1	12 Магний Mg 24,305 +2	13 Алюминий Al 26,9815 +3	14 Кремний Si 28,086 +2+4-4	15 Фосфор P 30,974 +3-5	16 Сера S 32,066 +2-4-6-2	17 Хлор Cl 35,453 -1+3+5-7	18 Аргон Ar 39,948 0
19 Калий K 39,0983 +1	20 Кальций Ca 40,078 +2	21 Скандий Sc 44,956	22 Титан Ti 47,867 +2+3+4	23 Ванадий V 50,941 +2+3+4+5	24 Хром Cr 51,996 +2+3+4+6	25 Марганец Mn 54,938 +2+3+4+7	26 Железо Fe 55,847 +2+3	27 Кобальт Co 58,933 +2+3	28 Никель Ni 58,693 +2	29 Медь Cu 63,546 +1+2	30 Цинк Zn 65,39 +2	31 Галлий Ga 69,72 +3	32 Германий Ge 72,59 +2+4	33 Мышьяк As 74,992 +3-5-3	34 Селен Se 78,96 +4-6-2	35 Бром Br 79,904 -1+5-1	36 Криптон Kr 83,80 0
37 Рубидий Rb 85,4678 +1	38 Стронций Sr 87,62 +2	39 Иттрий Y 88,906 +3	40 Цирконий Zr 91,224 +4	41 Ниобий Nb 92,906 +3+5	42 Молибден Mo 95,94 +4	43 Технеций Tc 97,907 +4	44 Рутений Ru 101,07 +4	45 Родий Rh 102,906 +3	46 Паладий Pd 106,4 +2+4	47 Серебро Ag 107,8682 +1	48 Кадмий Cd 112,411 +2	49 Индий In 114,82 +3	50 Олово Sn 118,71 +2+4	51 Сурьма Sb 121,75 +3-5-3	52 Теллур Te 127,60 +4-6-2	53 Йод I 126,905 -1	54 Ксенон Xe 131,29 0
55 Цезий Cs 132,905 +1	56 Барий Ba 137,327 +2	57 Лантан La 138,9055	58 Прометий Pr 140,9077 +3	59 Церий Ce 140,116 +3+4	60 Неодим Nd 144,24 +3	61 Прометий Pm 144,9127	62 Самарий Sm 150,36 +2+3	63 Европий Eu 151,964 +2+3	64 Гольмий Gd 157,25 +2+3	65 Тербий Tb 158,9254 +3	66 Диспрозий Dy 162,50 +3	67 Гольмий Ho 164,9304 +3	68 Эрбий Er 167,26 +3	69 Тулий Tm 168,934 +3	70 Иттербий Yb 173,04 +2+3	71 Лютеций Lu 174,967 +3	72 Гафний Hf 178,49 +4
87 Франций Fr [223]	88 Радий Ra [226]	89 Актиний Ac [227]	90 Торий Th 232,0381 +4	91 Протактиний Pa 231,036 +3+4	92 Уран U 238,0289 +3+4+5+6	93 Неоптуний Np 237,0481 +3+4+5+6	94 Плутоний Pu 244,0409 +3+4+5+6	95 Америций Am 243,061 +3+4+5+6	96 Кюрий Cm 247,077 +3+4	97 Берклий Bk 247,077 +3+4	98 Калифорний Cf 251,083 +3+4	99 Эйнштейний Es 252,083 +3	100 Фермий Fm 257,103 +3	101 Менделеев Md 258,103 +3	102 Нобелий No 259,103 +3	103 Лоуренсий Lr 260,103 +3	104 Рифенберг Rf 261,103 +4
105 Дубний Db [262]	106 Сиборгий Sg [263]	107 Боррий Bh [262]	108 Хассий Hs [265]	109 Мейтнерий Mt [266]	110 Дармштадт Ds [271]	111 Рентгений Rg [272]	112 Коперниций Cn [285]	113 Флеровий Fl [289]	114 Ууперковий Uu [289]	115 Ууперковий Uup [288]	116 Ууперковий Uuh [296]	117 Ууперковий Uuq [294]	118 Ууперковий Uuo [294]	119 Ууперковий Uus [294]	120 Ууперковий Uuq [294]	121 Ууперковий Uuh [294]	122 Ууперковий Uuo [294]

Порядковый номер → 80 Руть
 ← Название элемента
 Символ элемента → Hg
 ← Температура плавления, °C
 ← Критическая температура, °C
 Относительная атомная масса → 200,59
 ← Распределение электронов на энергетических уровнях
 Степень окисления → +1,2

Шелочные металлы
 Щелочноземельные металлы
 Переходные металлы
 Металлы
 Полуметаллы
 Неметаллы
 Галогены
 Инертные газы
 Лантаноиды
 Актиноиды

Периодическая система химических элементов (таблица Менделеева) — классификация химических элементов, позволяющая выводить закономерности в изменении свойств элементов и систем, образованных из них, химический элемент, открытый им в 1869—1871 году по инициативе Д.И. Менделеева в 1869—1871 году периодической системы элементов Д.И. Менделеева. В основе системы лежит периодический закон зависимости свойств элементов от атомной массы и является следствием периодического изменения свойств элементов приращением заряда ядра. В основе системы лежат периодический закон Д.И. Менделеева (1869—1871) и теория строения атома Д.И. Менделеева (1869—1871). В современной периодической системе элементов Д.И. Менделеева в каждой ячейке таблицы (число столбцов составляет 8) определены основные физико-химические свойства элемента, в определенной мере позволяющие предсказать свойства элемента, в определенной мере позволяющие предсказать свойства элемента.

* Лантаноиды
 ** Актиноиды

Целое число в скобках — массовое число наиболее устойчивого изотопа

Таблица 2 – Произведения растворимости малорастворимых соединений при 25⁰С

Вещество	ПР	Вещество	ПР
AgBr	$6 \cdot 10^{-13}$	Fe(OH) ₃	$3,8 \cdot 10^{-38}$
AgCN	$7 \cdot 10^{-15}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
Ag ₂ S	$6 \cdot 10^{-50}$	HgS	$3 \cdot 10^{-53}$
AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Hg ₂ Cl ₂	$1,3 \cdot 10^{-18}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	Me(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-11}$
Ag ₂ CO ₃	$8,2 \cdot 10^{-12}$	MgS	$2 \cdot 10^{-15}$
Ag ₂ CrO ₄	$4 \cdot 10^{-12}$	MgCO ₃	$1 \cdot 10^{-5}$
AgI	$1,1 \cdot 10^{-16}$	Mn(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-13}$
BaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
BaC ₂ O ₄ · 2H ₂ O	$1,1 \cdot 10^{-7}$	NiCO ₃	$1,3 \cdot 10^{-7}$
BaCrO ₄	$1,6 \cdot 10^{-12}$	Ni(OH) ₂	$10^{-15} \cdot 10^{-18}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbCO ₃	$7,5 \cdot 10^{-14}$
Bi ₂ S ₃	$1,6 \cdot 10^{-72}$	PbCl ₂	$2 \cdot 10^{-5}$
Bi(OH) ₃	$4,3 \cdot 10^{-31}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
CaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$	PbI	$8 \cdot 10^{-9}$
CaC ₂ O ₄ · H ₂ O	$2 \cdot 10^{-9}$	Pb(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-16}$
CaSO ₄ · 2H ₂ O	$1 \cdot 10^{-5}$	PbS	$1 \cdot 10^{-27}$
CdS	$1 \cdot 10^{-29}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Co(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-15}$	Sb ₂ S ₃	$1 \cdot 10^{-30}$
Cr(OH) ₃	$5,4 \cdot 10^{-31}$	SnS	$1 \cdot 10^{-26}$
CuC ₂ O ₄	$2,5 \cdot 10^{-22}$	SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Cu ₂ S	$1 \cdot 10^{-48}$	SrC ₂ O ₄ · H ₂ O	$5,6 \cdot 10^{-8}$
CuS	$6 \cdot 10^{-36}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
FeCO ₃	$2,5 \cdot 10^{-11}$	Zn(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-17}$
Fe(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-15}$	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$

Таблица 3 – Растворимость неорганических соединений в воде

ТАБЛИЦА РАСТВОРИМОСТИ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ ПРИ 20 °С

	H ⁺	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	Cu ²⁺	
OH ⁻		Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	Н	Н	Н
F ⁻		Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	Н	Р	Р
Cl ⁻		Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	М	Р	Р
Br ⁻		Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	М	Р	Р
I ⁻		Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	Р	?	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	М	?
S ²⁻		Р	Р	Р	Р	-	-	-	Н	-	-	Н	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
HS ⁻		Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
SO ₃ ²⁻		Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Н	?	?	?	?	Н	Н	?	М	Н	Н	Н	Н	?	?
HSO ₃ ⁻		Р	?	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
SO ₄ ²⁻		Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	-	?	Н	Р	Р
HSO ₄ ⁻		Р	Р	Р	Р	?	?	?	-	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
NO ₃ ⁻		Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?
NO ₂ ⁻		Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	?	Р	Р	Р	?	?	?	?	?	?	?
PO ₄ ³⁻		Р	Н	Р	Р	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
HPO ₄ ²⁻		Р	?	Р	Р	Н	Н	М	Н	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
H ₂ PO ₄ ⁻		Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
CO ₃ ²⁻		Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	?	?	?	?	Н	Н	?	?	?	?	?	?	?	?
HCO ₃ ⁻		Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
CH ₃ COO ⁻		Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
SiO ₃ ²⁻		Н	Н	Р	?	Н	Н	Н	Н	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?

Р – растворяется (> 1 г на 100 г H₂O) **М** – мало растворяется (от 0,1 г до 1 г 100 г H₂O) **Н** – не растворяется (< 0,1 г в 100 г H₂O)
- – в водной среде разлагается **?** – нет достоверных сведений о существовании соединения

Рисунок 1 – Химические свойства неорганических соединений

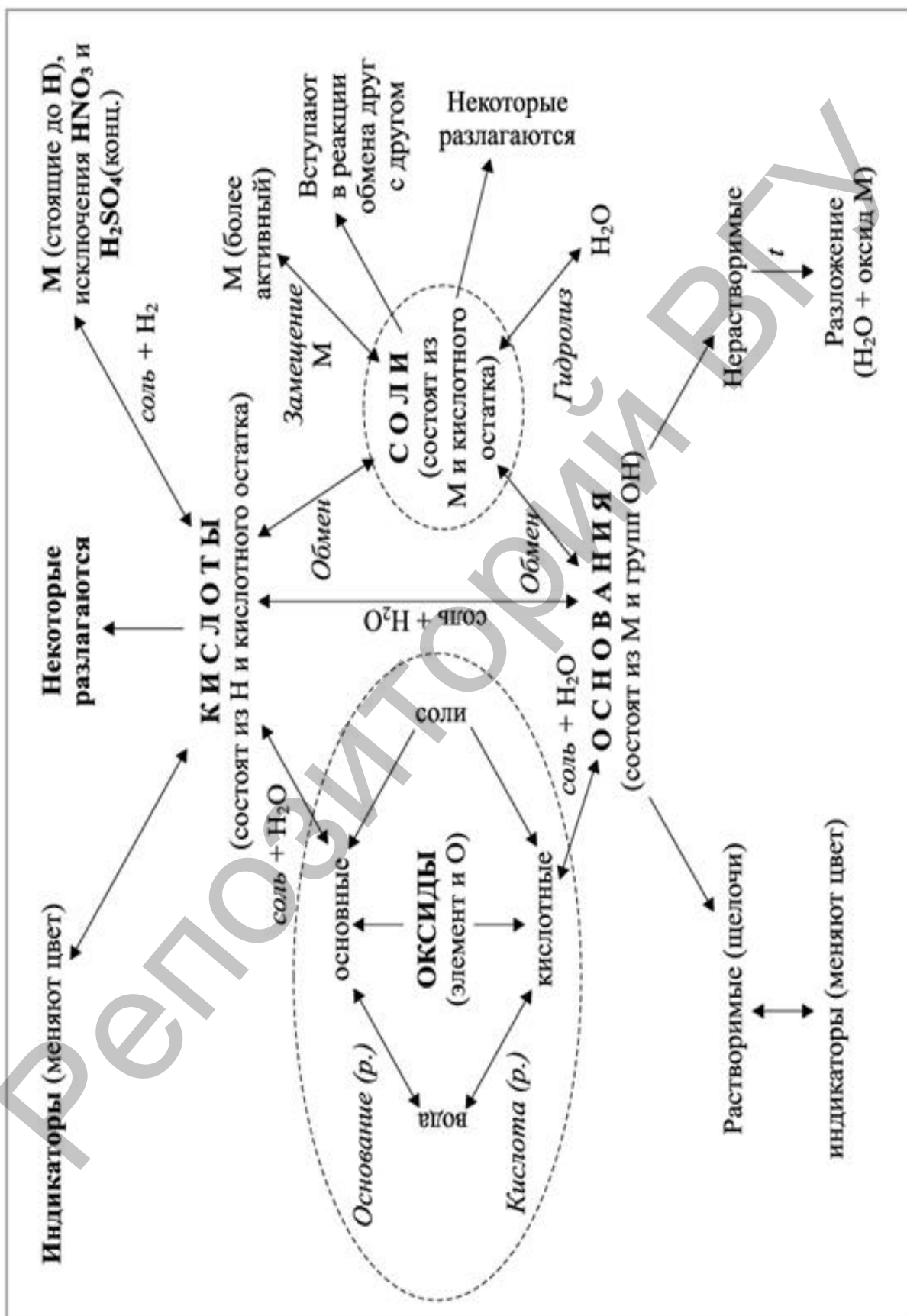


Таблица 4 – Неорганические кислоты

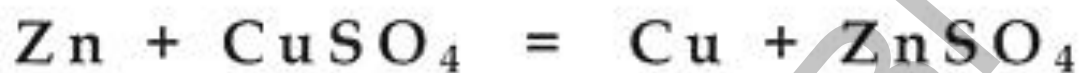
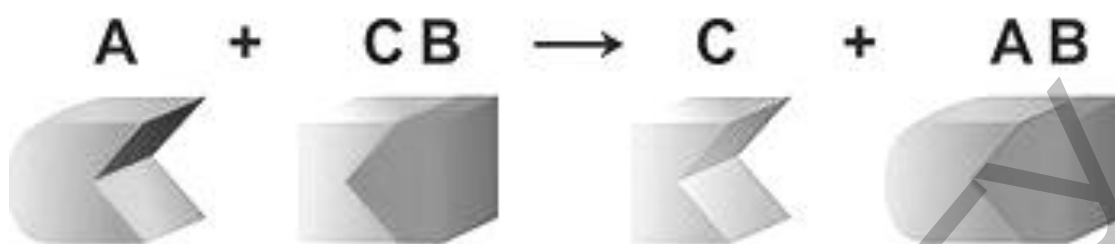
Формула кислоты	Название кислоты	Формула кислотного остатка	Валентность кислотного остатка	Название соли
H_2SO_4	серная	$=SO_4$	II	сульфаты
H_2SO_3	сернистая	$=SO_3$	II	сульфиты
HNO_3	азотная	$-NO_3$	I	нитраты
HNO_2	азотистая	$-NO_2$	I	нитриты
H_2CO_3	угольная	$=CO_3$	II	карбонаты
H_2SiO_3	кремниевая	$=SiO_3$	II	силикаты
H_3PO_4	фосфорная	$\equiv PO_4$	III	фосфаты
HCl	Хлороводородная (соляная)	$-Cl$	I	хлориды
HF	Фтороводородная (плавиковая)	$-F$	I	Фториды
HI	Йодоводородная	$-I$	I	Йодиды
H_2S	сероводородная	$=S$	I	сульфиды

Таблица 5 – Неорганические кислотные оксиды и соответствующие им кислоты

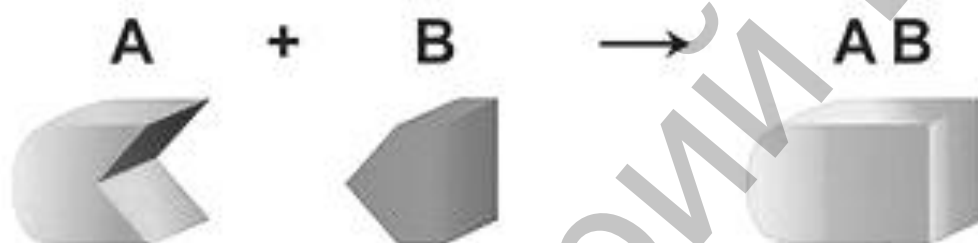
Кислотный оксид	Соответствующая кислота	Кислотный остаток в соли
SO_2	H_2SO_3	MeSO_3 (II) сульфит
SO_3	H_2SO_4	MeSO_4 (II) сульфат
P_2O_5	H_3PO_4	MePO_4 (III) фосфат
N_2O_5	HNO_3	MeNO_3 (I) нитрат
CO_2	H_2CO_3	MeCO_3 (II) карбонат
SiO_2	H_2SiO_3	MeSiO_3 (II) силикат

Рисунок 2 – Типы химических реакций

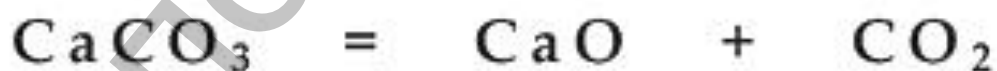
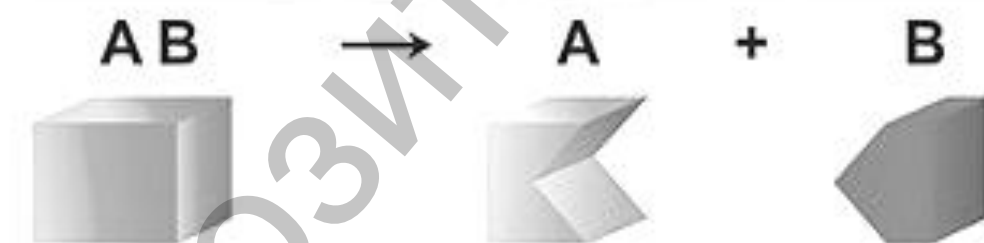
ЗАМЕЩЕНИЕ



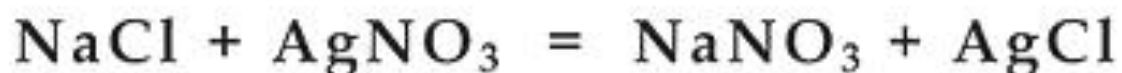
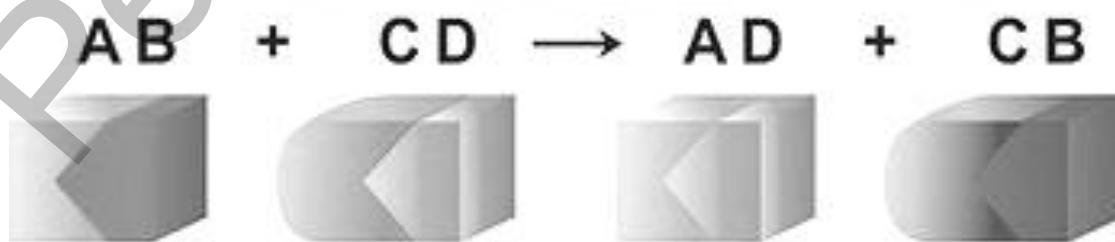
СОЕДИНЕНИЕ



РАЗЛОЖЕНИЕ



ОБМЕН



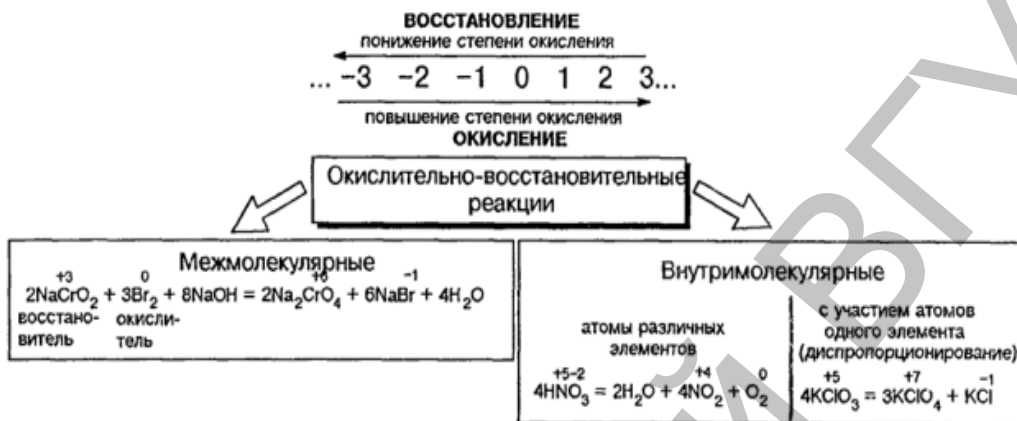
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов

Условно считают, что окисление — это отдача атомом, ионом, молекулой электронов, а восстановление — присоединение к ним электронов. При окислении степень окисления атома возрастает, при восстановлении уменьшается.

Окисление одних атомов (A) в данной реакции: $A - n\bar{e} = A^{n+}$ (A — восстановитель) всегда сопровождается

восстановлением других атомов (Э) в данной реакции: $\text{Э} + n\bar{e} = \text{Э}^n$ (Э — окислитель)



Для того, чтобы определить направление протекания и продукты реакции, необходимо установить:

Окислители:

1. Простые вещества, образованные атомами элементов-неметаллов VI-VII групп (F_2 , O_3 , O_2 , Cl_2 , Br_2 и др.)
2. Многие многозарядные ионы металлов:
 $Fe^{3+} + \bar{e} = Fe^{2+}$; $Cu^{2+} + \bar{e} = Cu^+$
3. Ионы, содержащие атомы элементов в высоких степенях окисления:
 MnO_4^- (Mn VII), $Cr_2O_7^{2-}$ (Cr VI)
4. Ионы и молекулы, содержащие атомы неметаллов в высших степенях окисления:
 HNO_3 , $KClO_3$ и др.
5. Кислоты (за счет ионов H^+)
6. Пероксиды, надпероксиды, озониды
 H_2O_2 , K_2O_4 , KO_3

Восстановители:

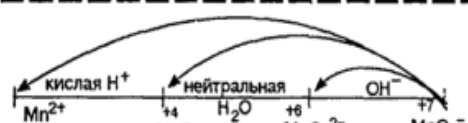
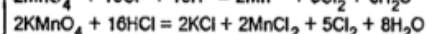
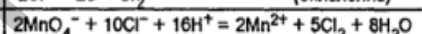
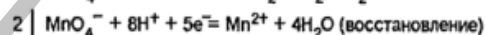
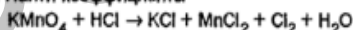
1. Атомы металлов I-III групп и др. (Na, Ca, Al, Fe...)
2. Отрицательно заряженные ионы неметаллов S^{2-} , Cl^- и др.
3. Многие сравнительно малозарядные ионы металлов (Fe^{2+} , Mn^{2+} и др.)
4. Ионы и молекулы, содержащие атомы в промежуточных степенях окисления:
 SO_2 , SO_3^{2-} , H_3PO_3 и др.
5. H_2 , CO, CH_4 , NH_3 , C
6. Гидриды металлов I-III групп (CaH_2 , LiH и др.)

Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций используют:

Метод электронно-ионного баланса

(в водных растворах)

1. Найти окислитель и восстановитель.
2. Определить, какие ионы существуют в растворе
3. Записать схемы полуреакций окисления и восстановления
4. Сбалансировать число атомов в каждой части, добавляя H^+ или H_2O — в кислой среде
 OH^- или H_2O — в щелочной
5. Уравнять число электронов (зарядов)
6. Суммировать полуреакции в полное электронно-ионное уравнение (электроны сокращаются!)
7. Найти коэффициенты



т.о., наибольшая окислительная активность $KMnO_4$ — в кислой среде (обычно используют разбавл. H_2SO_4)

Метод электронного баланса

(газ + газ, газ + тв., тв. + тв.)

1. Найти окислитель и восстановитель
2. Записать схемы полуреакций окисления и восстановления
3. Сбалансировать заряды и электроны
4. Суммировать полуреакции в полное электронное уравнение (электроны должны сократиться)
5. Найти коэффициенты

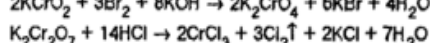
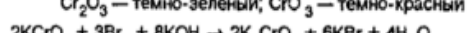
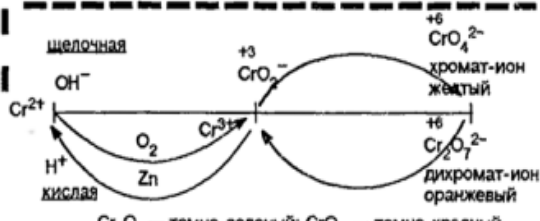
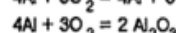
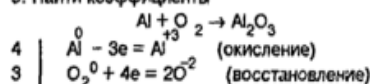


Таблица 6 – Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы

Окисленная форма	Число принятых электронов	Восстановленная форма	$E^0, \text{В}$
Li^+	1	Li	-3,045
Rb^+	1	Rb	-2,925
K^+	1	K	-2,925
Cs^+	1	Cs	-2,923
Ba^{2+}	2	Ba	-2,900
Sr^{2+}	2	Sr	-2,890
Ca^{2+}	2	Ca	-2,870
Na^+	1	Na	-2,714
Mg^{2+}	2	Mg	-2,370
$(\text{AlO}_2)^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	3	$\text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,350
Be^{2+}	2	Be	-1,847
Al^{3+}	3	Al	-1,622
$(\text{ZnO}_2)^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,216
Mn^{2+}	2	Mn	-1,180
$(\text{SO}_4)^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	2	$(\text{SO}_3)^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,930
$2\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,828
Zn^{2+}	2	Zn	-0,736
Cr^{3+}	3	Cr	-0,744
Fe^{2+}	2	Fe	-0,440
2H^+	2	H_2	-0,414
Cd^{2+}	2	Cd	-0,403
Ti^{3+}	1	Ti	-0,370
PbSO_4	2	$\text{Pb} + (\text{SO}_4)^{2-}$	-0,356
Tl^+	1	Tl	-0,336
Co^{2+}	2	Co	-0,277
Ni^{2+}	2	Ni	-0,250
Sn^{2+}	2	Sn	-0,136
Pb^{2+}	2	Pb	-0,126
Fe^{3+}	3	Fe	-0,036
$(\text{NO}_3)^- + \text{H}_2\text{O}$	2	$(\text{NO}_2)^- + 2\text{OH}^-$	+0,010
$\text{S} + 2\text{H}^+$	2	H_2S	+0,141
Sn^{4+}	2	Sn^{2+}	+0,150
Cu^{2+}	1	Cu^+	+0,153

Окончание табл. 6.

$(\text{SO}_4)^{2-} + 4\text{H}^+$	2	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,170
AgCl	1	$\text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,222
$2(\text{SO}_4)^{2-} + 10\text{H}^+$	8	$(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	+0,290
Cu^{2+}	2	Cu	+0,337
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	1	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,360
$(\text{SO}_4)^{2-} + 8\text{H}^+$	6	$\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,360
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	4	4OH^-	+0,401
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+$	4	$\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,450
Cu^+	1	Cu	+0,521
I_2	2	2I^-	+0,536
$(\text{MnO}_4)^- + 2\text{H}_2\text{O}$	3	$\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,588
$(\text{MnO}_4)^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,600
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	2	H_2O_2	+0,682
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	+0,760
Fe^{2+}	1	Fe^{3+}	+0,771
$(\text{NO}_3)^- + 2\text{H}^+$	1	$\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,790
$(\text{Hg}_2)^{2+}$	2	2Hg	+0,798
Ag^+	1	Ag	+0,799
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+$	4	$2\text{H}_2\text{O}$	+0,815
Hg^{2+}	2	Hg	+0,854
$(\text{ClO})^- + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0,890
$(\text{NO}_3)^- + 3\text{H}^+$	2	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,940
$(\text{NO}_3)^- + 4\text{H}^+$	3	$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,960
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+$	1	$\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,000
Br_2	2	2Br^-	+1,065
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+$	4	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$	2	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,230
Tl^{3+}	3	Tl	+1,250
$(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-} + 14\text{H}^+$	6	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,330
Cl_2	2	2Cl^-	+1,359
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+$	2	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,456
$2(\text{ClO}_3)^- + 12\text{H}^+$	10	$\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,470
Au^{3+}	3	Au	+1,500
$(\text{MnO}_4)^- + 8\text{H}^+$	5	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,510
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + (\text{SO}_4)^{2-}$	2	$\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,685
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	2	H_2O	+1,776
Co^{3+}	1	Co^{2+}	+1,810
F_2	2	2F^-	+2,870

Таблица 7 – Неорганические окислители и восстановители

Восстановители	Окислители
Металлы, водород, углерод	Галогены, кислород, озон
Оксид углерода(II)	Перманганат калия, манганат калия, оксид марганца(IV)
Сероводород, оксид серы(IV), сернистая кислота и ее соли (сульфиты)	Дихромат калия, хромат калия
Иодоводородная кислота, бромоводородная кислота, хлороводородная кислота	Азотная, серная (конц.) кислоты, смесь концентрированных азотной и фтороводородной кислот («царская водка»)
Соли: хлорид олова(II), сульфат железа(II), сульфат марганца(II), сульфат хрома(III)	пероксид водорода
Азотистая кислота, аммиак, гидразин, оксид азота (II)	Ионы благородных металлов (Ag^+ , Au^{3+} и др.)
	Хлорид железа(III)
	Гипохлориты, хлораты и перхлораты
При электролизе	При электролизе
Катод	Анод

Таблица 8 – Идентификация неорганических ионов с помощью аналитических реакций и по окрашиванию пламени

КАТИОН	РЕАКТИВ, АНИОН, УСЛОВИЕ	РЕАКЦИЯ, УРАВНЕНИЕ	АНИОН	РЕАКТИВ, КАТИОН, УСЛОВИЕ	РЕАКЦИЯ, УРАВНЕНИЕ
H^+	лакмус	красный цвет раствора	Cl^-	раствор нитрата серебра, Ag^+	белый творожистый осадок $Ag^+ + Cl^- = AgCl \downarrow$
	метиловый оранжевый	розовый цвет раствора			
NH_4^+	раствор щелочи, OH^- , t°	выделение газа с резким запахом $NH_4^+ + OH^- = NH_3 \uparrow + H_2O$	Br^-	раствор нитрата серебра, Ag^+	желтоватый творожистый осадок $Ag^+ + Br^- = AgBr \downarrow$
Ag^+	соляная кислота, растворы хлоридов Cl^-	белый творожистый осадок $Ag^+ + Cl^- = AgCl \downarrow$			
Li^+	пламя	красное окрашивание	I^-	раствор нитрата серебра, Ag^+	желтый творожистый осадок $Ag^+ + I^- = AgI \downarrow$
Na^+	пламя	желтое окрашивание			
K^+	пламя	фиолетовое окрашивание	S^{2-}	растворимые соли меди, Cu^{2+}	черный осадок $Cu^{2+} + S^{2-} = CuS \downarrow$
	Ca^{2+}	пламя			
Ca^{2+}	растворы карбонатов, CO_3^{2-}	белый осадок $Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3 \downarrow$	SO_4^{2-}	растворимые соли бария, Ba^{2+}	белый осадок $Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4 \downarrow$
	Ba^{2+}	пламя			
Ba^{2+}	серная кислота, растворы сульфатов SO_4^{2-}	белый осадок $Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4 \downarrow$	NO_3^-	H_2SO_4 (конц.), Cu	выделение бурого газа $Cu + NO_3^- + 2H^+ = Cu^{2+} + NO_2 \uparrow + H_2O$
	Cu^{2+}	пламя			
Cu^{2+}	вода	гидратированные ионы Cu^{2+} имеют голубую окраску	PO_4^{3-}	раствор нитрата серебра, Ag^+	ярко-желтый осадок $3Ag^+ + PO_4^{3-} = Ag_3PO_4 \downarrow$
	раствор щелочи, OH^-	студенистый синий осадок $Cu^{2+} + 2OH^- = Cu(OH)_2 \downarrow$			
Fe^{2+}	раствор щелочи, OH^-	зеленоватый осадок $Fe^{2+} + 2OH^- = Fe(OH)_2 \downarrow$	CrO_4^{2-}	растворимые соли бария, Ba^{2+}	желтый осадок $Ba^{2+} + CrO_4^{2-} = BaCrO_4 \downarrow$
	р-р красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$	синий осадок (турбулева синий) $3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{4-} = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \downarrow$			
Fe^{3+}	раствор щелочи, OH^-	бурый осадок $Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3 \downarrow$	CO_3^{2-}	раствор кислот, H^+	выделение газа без запаха $2H^+ + CO_3^{2-} = H_2O + CO_2 \uparrow$
	раствор роданида аммония NH_4SCN, SCN^-	крово-красный раствор $Fe^{3+} + 3SCN^- = Fe(SCN)_3$			
	р-р желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6], Fe(CN)_6^{4-}$	темно-синий осадок (берлинская лазурь) $4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \downarrow$			
Al^{3+}	раствор щелочи, OH^-	желеобразный белый осадок $Al^{3+} + 3OH^- = Al(OH)_3 \downarrow$	OH^-	лакмус	синий цвет раствора
				фенолфталеин	малиновый цвет раствора
				метиловый оранжевый	желтый цвет раствора

ЗАНЯТИЕ 1. Экологические аспекты химии бора, углерода, олова

Цели занятия: 1. Теоретическая – углубление, экспериментальное подтверждение и проверка знаний о биологически и экологически значимых соединениях бора, углерода, олова, их свойствах, биологическом значении, применении, токсичности.

2. Формирование практического навыка – подтверждать измерением рН протекание процесса гидролиза растворимых солей борной и угольной кислот (боратов, карбонатов и гидрокарбонатов).

Задания для проверки сформированности практического навыка: 1) описать алгоритм измерения рН растворов солей индикаторной бумагой; 2) указать ожидаемые значения рН; 3) написать схемы реакций гидролиза в молекулярном и ионном виде; 4) указать значение процессов гидролиза этих солей в организме человека и в биосфере.

Требования к исходному уровню знаний

Для полного усвоения темы необходимо повторить из учебной дисциплины «Химия»:

- **Основные понятия химии:** Атом, химический элемент, молекула, химическое вещество (вещество), химическое соединение, формульная единица. Смеси и химические соединения. Химическое количество вещества. Моль. Молярная масса.

- **Основные стехиометрические законы.**

- **Важнейшие классы и номенклатура неорганических веществ.** Кислоты, основания, соли. Основы современной номенклатуры неорганических веществ.

Для повторения воспользуйтесь табл. 1, 2, 3 на с. 15, 18, 19.

- **Строение атома и Периодический закон Д.И. Менделеева.** *s*-, *p*-, *d*-, *f*-Элементы, их расположение в периодической системе. Структура периодической системы и ее современные графические формы. Физический смысл атомного номера, номера периода и номера группы. Положение металлов и неметаллов в периодической системе. Степень окисления атома элемента в соединениях.

Для повторения воспользуйтесь Периодической системой, с. 16, 17.

- **Основные типы химической связи:** ковалентная, ионная и металлическая.

- **Химическое равновесие.** Обратимые и необратимые химические реакции. Состояние химического равновесия. Значение химического равновесия для окружающей среды и биологических систем.

- **Растворимость веществ.** Особые свойства воды как растворителя. Кристаллогидраты. Влияние природы растворяемого вещества на растворимость. Роль водных растворов в жизнедеятельности организмов.

Для повторения воспользуйтесь табл. 2, 3 на с. 18, 19.

- **Электролиты.** Сильные и слабые электролиты. Диссоциация электролитов. Основания, кислоты и соли с точки зрения теории электролитической диссоциации. Ступенчатая диссоциация многоосновных кислот. Диссоциация средних и кислых солей. Ион гидроксония. Современные представления о природе кислот и оснований.

- **Обменные реакции в растворах электролитов.** Общие условия протекания реакций обмена в растворах электролитов. Обратимость реакций ионного обмена. Смещение ионного равновесия в растворах.

Для повторения воспользуйтесь рис. 2 на с. 23.

- **Диссоциация воды.** Константа диссоциации. Ионное произведение воды. Водородный показатель (рН). Понятие об индикаторах.

- **Гидролиз солей.** Механизм гидролиза. Типичные случаи гидролиза в зависи-

мости от силы кислоты и основания, образующих соль. Влияние природы, заряда и радиуса ионов на их склонности к гидролизу. Ступенчатый гидролиз многозарядных ионов. Степень гидролиза. Процессы гидролиза в природе.

▪ **Основные положения координационной теории.** Строение комплексного соединения: внутренняя и внешняя сферы, комплексный ион, комплексообразователь, лиганды. Координационное число и степень окисления комплексообразователя. Заряд комплексного иона. Катионные, анионные и нейтральные комплексы.

▪ **Угольная кислота и ее соли.** Особенности диссоциации угольной кислоты. Карбонаты и гидрокарбонаты. Карбонатное равновесие в природе.

▪ **Борная кислота и бораты.**

▪ **Металлы IVA группы.** Общая характеристика элементов.

Вопросы для самоконтроля исходного уровня

1. Можно ли рассматривать одну молекулу, например аммиака, или один атом, например железа, как химическое вещество? Почему? Приведите свойства, которыми обладают: а) только химическое вещество, но не атом или молекула; б) как молекула (атом), так и химическое вещество.

2. Укажите принципиальные различия между химическими соединениями (сложными веществами) и смесями.

3. В чем различие понятий *атом* и *химический элемент*?

4. Молоко визуально выглядит как однородная система. Однако, молоко является смесью. Как в этом можно убедиться?

5. Какую информацию можно получить из формулы ортофосфорной кислоты H_3PO_4 ?

6. Чему равен объем 1 моль воды при н.у.?

7. Почему в химических реакциях не образуются новые элементы (т.е. не происходят ядерные реакции)?

8. Какой тип кристаллической решетки характерен для солей?

9. Какое строение – молекулярное или другое характерно для кислот?

10. Водные растворы некоторых солей имеют кислую или щелочную реакцию среды. Какой реакцией, протекающей в растворе, это объясняется? Какие типы солей вступают в эту реакцию?

11. Могут ли совместно находиться в значительных количествах в водном растворе гидрокарбонат-ионы и катионы натрия?

12. С какой целью проводят известкование почв, внося в них известняк (карбонат кальция) или доломит (минерал, содержащий карбонаты кальция и магния)? Какие реакции будут происходить в почве, требующей проведения такой обработки, после известкования?

13. Растворение некоторых металлов, например алюминия, в растворе кислоты происходит с некоторой задержкой по времени. Чем это объясняется?

Программный материал, выносимый на занятие

1. Биологически и экологически значимые р-элементы IIIA-группы и их соединения.
2. Биологически и экологически значимые р-элементы IVA-группы и их кислородные соединения.
3. Связь токсичности неорганических соединений с их физико-химическими свойствами.

Литература для подготовки к занятию

1. Быстряков, В.П. Экологические основы бионеорганической и биоорганической химии: учебно-методический комплекс для студентов специальности 1-33 01 01 Биоэкология специализации 1-33 01 01 01 Общая экология / В.П. Быстряков [и др.]. – Витебск: УО «ВГУ им. П.М. Машерова», 2008. – С. 44–50.
2. Добрынина, М.А. Бионеорганическая химия: метод. пособие [Электронный ресурс] / М.А. Добрынина. – М.: Изд-во МГУ, 2007. – Режим доступа: <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/dobrinina/all.pdf>. – С. 7–8; 14.
3. Ершов, Ю.А. Механизмы токсического действия неорганических соединений / Ю.А. Ершов, Т.В. Плетнева. – М.: Медицина, 1989. – С. 172–174; 196–199.
4. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник для студ. высш. учеб. заведений, обуч. по мед., биол., агроном., ветерин., экол. спец. / Ю.А. Ершов [и др.]; под ред. Ю.А. Ершова. – 3-е изд. – М.: Высш. шк., 2002. – С. 305–309; 312–313; 318; 321–322; 327.
5. Чистяков, Ю.В. Основы бионеорганической химии: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений, обучающихся по спец. 020101 «Химия» / Ю.В. Чистяков. – М.: Химия: КолосС, 2007. – С. 29–31; 34–41; 154–159; 169–170; 196–198.

План занятия:

1. Правила безопасности при работе в химической лаборатории.
2. Практическая часть. Решение ситуационных задач.
3. Лабораторная работа.
4. Вопросы к защите лабораторной работы.

1. Правила безопасности при выполнении работ в химической лаборатории

Лабораторные работы по бионеорганической и биоорганической химии проводятся полумикрометодом, с малыми количествами веществ. В подобранных для практикума опытах не используются токсичные и канцерогенные реагенты. Это снижает опасность работы и вероятность несчастных случаев, но не исключает их полностью. Поэтому на первом занятии проводится инструктаж по технике безопасности и охране труда, после которого делаются записи в соответствующем журнале. Ниже приведены основные правила.

Наиболее опасно попадание реактивов внутрь организма, поэтому запрещается пробовать химические реактивы на вкус. Выполнять лабораторную работу следует в защитном халате. Можно также использовать личные латексные (резиновые) перчатки. По окончании работы необходимо вымыть руки с мылом. Рекомендуется приносить

личное полотенце для вытирания рук после мытья. В химическом практикуме запрещается принимать пищу.

Меры предосторожности при выполнении опытов в пробирках. Нагревать пробирки следует постепенно. Держать пробирку при этом следует не вертикально, а под наклоном. Отверстие пробирки при нагревании должно быть направлено в сторону от себя и от соседей. Пробирку вначале прогревают по всей длине, а в процессе дальнейшего нагревания периодически слегка встряхивают.

Меры предосторожности при работе с кислотами и щелочами. Работы с концентрированными кислотами проводят только в вытяжном шкафу. При химическом ожоге концентрированной кислотой надо немедленно промыть пораженный участок водой, затем разбавленным раствором соды, потом наложить компресс из ваты или марли, смоченной этим раствором. При попадании кислоты в глаза, их промывают водой, а затем 2%-ным раствором гидрокарбоната натрия и обращаются к врачу.

При попадании на кожу разбавленного раствора кислоты, щелочи, или другого химического реагента необходимо вымыть руки с мылом.

Разлитые кислоты и щелочи вначале нейтрализуют раствором соды или засыпают песком, после этого производят уборку.

Опыты с летучими реагентами, а также сопровождающиеся выделением летучих продуктов, которые могут быть токсичны или обладают раздражающим действием, проводят в вытяжном шкафу при включенной тяге. По окончании опыта тягу следует выключить.

Водные растворы, не содержащие токсичных компонентов, концентрированных кислот, по окончании опытов выливают из пробирок в раковину при токе воды. Концентрированную кислоту предварительно нейтрализуют раствором соды. Органические растворители, которые не смешиваются с водой, выливают в специальную банку. В другую специальную банку производят слив растворов, содержащих токсичные соединения.

2. Практическая часть. Решение ситуационных задач

Примеры типовых задач

Задача 1. Для нормального роста и развития растениям требуются не только основные элементы питания, но и микроэлементы, в частности бор. Для подкормки растений этим микроэлементом поливают почву 3%-ным раствором тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Определите массу кристаллической буры – декагидрата натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, которая требуется для приготовления 150 дм³ 3,0%-ного раствора тетрабората натрия. Плотность этого раствора примерно равна 1 кг/дм³. $M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 382$ г/моль.

Задача 2. Норма внесения борных микроудобрений на гектар торфяных почв под картофель – 1,3 кг в пересчете на бор. Какую массу буры с содержанием декагидрата натрия тетрабората ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 98% необходимо внести на участке торфяной почвы площадью 0,5 га перед посадкой картофеля?

Задача 3. Живое вещество избирательно поглощает и накапливает некоторые химические элементы. Поэтому важно изучать состав минеральной части живого вещества, т.е. состав золы. Содержание большинства элементов в золе значительно отличается от их среднего содержания в земной коре, т.к. растения избирательно поглощают элементы. Интенсив-

ность поглощения определенного химического элемента характеризуется отношением содержания элемента в золе растений к его содержанию в окружающей среде (в земной коре, почвообразующей породе, почве или искусственной питательной среде). Этот показатель называют коэффициентом биологического поглощения КБП или накопления КБН.

С целью определения КБП чистотела экспериментально было определено содержание бора: а) в сухой почве – $3,6 \cdot 10^{-4}\%$; б) в золе надземной части чистотела – 54,0 мкг/г. Масса золы, полученная из 1г сухой надземной части чистотела, составила 150,2 мг. Рассчитайте КБП чистотела.

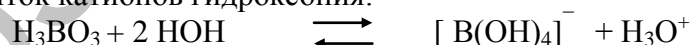
3. Лабораторная работа

Опыт 1. Исследование кислотных свойств ортоборной кислоты

Теоретические основы опыта. Бор, ортоборная кислота, ее соли. Свойства, поступление в окружающую среду, токсичность.

Бор – единственный элемент IIIА-подгруппы, являющийся неметаллом. В свободном состоянии не встречается. Борная кислота – одно из природных соединений бора. Бор не образует катионов. В физиологических условиях преобладающими формами бора являются H_3BO_3 и $[B(OH)_4]^-$, а при высоких концентрациях образуются полибораты, например $B_3O_3(OH)_4$. Биологическое значение бора в организме человека изучено недостаточно. Известно, что в виде труднорастворимых солей борной кислоты с катионами металлов бор входит в состав зубов и костей. Бор – необходимый микроэлемент для растений, поэтому ортоборную кислоту и ее соли применяют в качестве микроудобрений.

Кислотные свойства борной кислоты – слабые ($pK_a=9,1$). В отличие от большинства кислот **протолитические (кислотные)** свойства молекул H_3BO_3 связаны не с отщеплением протонов, а с присоединением ионов OH^- с образованием **гидроксокомплексов** (координационное число бора в них 4), т.е. борная кислота ведет себя как кислота Льюиса. Гидроксид ионы отщепляются от молекул растворителя, воды, при этом в растворе возникает избыток катионов гидроксония:



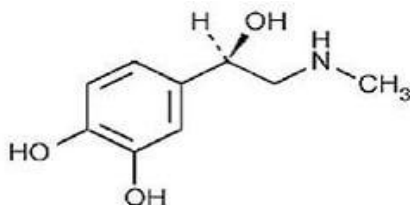
При реакции раствора борной кислоты с раствором щелочи получаются *полибораты*, выделяющиеся в виде кристаллогидратов, например $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Ортобораты не образуют даже самые активные – щелочные металлы.

Борную кислоту применяют в качестве мягкого антисептического средства в медицине, в косметологии. Добавляется в состав кремов для лечения ожогов. Входит в состав раствора для глазных контактных линз. Используется как противовирусное средство (при герпесе).

Ее высокая растворимость в липидах обеспечивает быстрое проникновение в клетки через липидные мембраны. В результате происходит снижение pH цитоплазмы клеток ниже зоны устойчивости (6,7–7,3), и как следствие – денатурация белков цитоплазмы микроорганизмов и их гибель. Всасывание борной кислоты в организме человека через кожу при нанесении ее раствора или крема, содержащего борную кислоту, незначительно. Однако при наличии на коже повреждений может произойти всасывание большого количества H_3BO_3 и наступить отравление организма, связанное с накоплением бора в тканях мозга, печени или в жировой ткани. Токсичность борной кислоты и боратов *низкая* и отравление этими соединениями наблюдалось только при их посту-

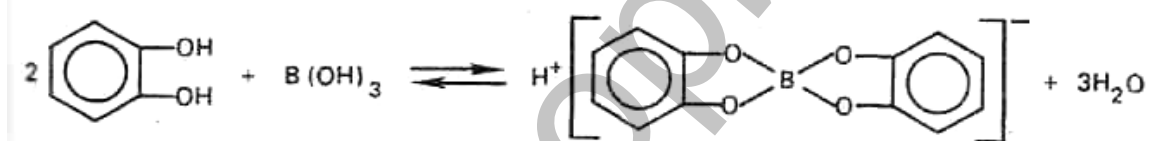
плении в организм в значительном количестве. Такое отравление является обычно следствием *вторичных* эффектов, в частности повышения осмотического давления и нарушения кислотно-основного гомеостаза (при значительном поступлении в организм ортоборной кислоты, оксидов бора рН снижается, а при поступлении боратов – повышается).

При попадании борной кислоты в высоких концентрациях в кровь она оказывает ингибирующее действие на ряд ферментов: *ксантиноксидазу, уреазы, аргиназы, холинэстеразу, пепсин, фосфодиэстеразу, щелочную фосфатазу*. Борная кислота угнетает активность *амилазы, протеиназы*, уменьшает активность *адреналина*.



Как видно из формулы, адреналин является двухатомным фенолом и соответственно проявляет слабокислотные свойства. Предполагается, что снижение активности адреналина, связано с его взаимодействием с борной кислотой. В результате этой реакции образуется устойчивый хелатный комплекс. При этом адреналин реагирует с борной кислотой как с основанием $B(OH)_3$, поскольку кислотные свойства борной кислоты более слабые, чем у адреналина.

Предполагаемый химизм реакции можно упрощенно выразить следующей схемой:



Существует гипотеза, что механизм токсического действия борной кислоты сходным образом обусловлен взаимодействием с гидроксильными группами ферментов и коферментов *аскорбатов, рибофлавина, АТФ*.

Реактивы: 1) ортоборная кислота (крист.), 2) вода дистиллированная, 3) универсальная индикаторная бумага, 4) магний порошок.

Методика

В пробирку внесите несколько кристалликов борной кислоты, 5–8 капель дистиллированной воды, растворите, встряхивая пробирку (при необходимости слегка нагрейте над пламенем спиртовки). Нанесите стеклянной палочкой каплю полученного раствора борной кислоты на индикаторную бумагу (кусочек бумаги положить на предметное стекло). Запишите значение рН раствора борной кислоты.

Добавьте к полученному раствору несколько кристалликов порошка магния. Запишите наблюдение.

Задания:

Напишите схемы: 1) диссоциации борной кислоты:

2) реакции борной кислоты с магнием (*Поскольку двухвалентные металлы при взаимодействии с ортоборной кислотой образуют смесь полиборатов различного состава: MB_2O_4 , $M_2B_6O_{11}$, MB_4O_7 , MB_6O_{10} в схему второй реакции напишите одну*

формулу любого полибората, коэффициенты можно не расставлять. Ортобораты при такой реакции не образуются, поскольку у них высокая степень гидролиза).

В выводе: 1) укажите, какими химическими свойствами подтвержден кислотный характер ортоборной кислоты;

2) на основании значения рН водного раствора охарактеризуйте силу ортоборной кислоты.

Опыт 2. Гидролиз буры

Теоретические основы опыта. Бура. Свойства, поступление в окружающую среду, токсичность.

Бура – твердый декагидрат натрия тетрабората $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – один из важнейших природных борсодержащих минералов. Бура применяется как микроудобрение, при пайке в качестве флюса, в аналитической химии, в производстве эмалей, глазурей, оптических и цветных стекол. Как и другие полибораты, она гидролизуется с образованием ортоборной кислоты и щелочи. С этим связано применение буры как антисептика – образующиеся щелочь и кислота вызывают свертывание белков цитоплазмы микроорганизмов. В связи с образованием при гидролизе буры ортоборной кислоты, к буре также относятся предостережения о возможности отравления при попадании внутрь, указанные в опыте 1 для борной кислоты.

Реактивы: 1) бура, 2) универсальная индикаторная бумага.

Методика

Растворите несколько кристаллов буры в небольшом количестве воды. Нанесите каплю раствора буры на индикаторную бумагу.

Задания:

1) Запишите значение рН.

2) Напишите схемы гидролиза буры по двум ступеням в молекулярном и ионном виде. Учтите, что по первой ступени образуется ортоборная кислота и метаборат натрия NaBO_2 , по второй ступени (гидролиз метабората натрия) ортоборная кислота и NaOH .

В выводе укажите реакцию среды раствора буры и дайте объяснение.

Опыт 3. Гидролиз солей угольной кислоты

Теоретические основы опыта. Угольная кислота и ее соли. Химические свойства. Гидрокарбонатная буферная система. Гидрокарбонат – анион в кормовом питании растений.

Угольная кислота образует средние и кислые соли. Все гидрокарбонаты хорошо растворимы в воде; из средних солей растворимы карбонаты щелочных металлов и аммония. Растворы солей угольной кислоты вследствие гидролиза имеют щелочную реакцию.

Гидрокарбонатная буферная система ($\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{HCO}_3^-$) является главной буферной системой плазмы крови, обеспечивающей поддержание кислотно-основного гомеостаза (постоянный рН крови около 7,4).

Гидрокарбонат натрия используется в медицинских целях, в качестве *антацидного* (снижающего кислотность) средства при повышенной кислотности желудочного сока. Его раствор используют также как наружное антисептическое средство для полоскания, промывания глаз, ингаляций. Такое применение NaHCO_3 объясняется слабощелочными свойствами его водного раствора.

Образование и наличие в почве *гидрокарбонат-ионов* исключительно важно для *корневого питания растений*. Поглощая из почвы элементы минерального питания, растение совершает своеобразный обмен с почвенными элементами: отдает HCO_3^- , а забирает анионы других биогенных элементов (NO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} и др.).

Реактивы: 1) 0,25М раствор карбоната натрия, 2) 0,25М раствор гидрокарбоната натрия, 3) дистиллированная вода, 4) универсальная индикаторная бумага.

Методика

Нанесите растворы солей на кусочки индикаторной бумаги.

Задания:

1) Запишите измеренные значения pH:

pH (раствор карбоната) = ____; pH (раствор гидрокарбоната) = ____.

2) Напишите уравнения гидролиза солей в молекулярном и ионном виде:

1) гидролиз карбоната: _____

2) гидролиз гидрокарбоната: _____

В выводе: 1) на основании сравнения значений pH этих растворов укажите, в растворе какой соли гидролиз протекает слабее;

2) объясните, почему у этих солей разная степень гидролиза, и соответственно разное значение pH растворов? (Для объяснения вспомните: 1) степень гидролиза средней соли различна по первой и по второй ступени гидролиза; 2) гидролиз гидрокарбоната совпадает со второй стадией гидролиза карбоната.)

Опыт 4. Взаимодействие олова с кислотами

Теоретические основы опыта. Токсичность соединений олова

Сведения о биологической роли олова противоречивы. Элементарное олово и его соединения широко применяют в промышленности и сельском хозяйстве. Попадающие в организм человека соединения олова могут оказывать токсическое действие, причем, если неорганические соединения олова имеют низкую токсичность, то токсичность органических производных выше – средняя. Олово может попадать в организм со стенок консервных банок, если в них хранились продукты, имеющие кислую реакцию среды. В кислой среде олово растворяется, и может с консервированными продуктами попадать в организм. Однако поступающее с пищей олово обычно не всасывается в кровь, так как, во-первых, его неорганические соединения плохо растворимы или образуют нерастворимые гидроксиды в результате гидролиза. Во-вторых, при поступлении с пи-

шей растворимых органических производных олова, например *тартрата* (соль винной кислоты), в кровь поступает лишь несколько процентов, по-видимому, в виде комплекса с белками (*протеината*). Остальное количество выводится с калом. Поэтому отравления оловом носят редкий и случайный характер. Источниками поступления в окружающую среду, а затем и в организм человека, соединений олова являются также припой, сплавы, гальванические производства.

Поступая в кровь, ионы Sn^{2+} оказывают токсическое действие (токсичность солей Sn^{4+} ниже, т.к. они хуже всасываются из ЖКТ). Молекулярные механизмы токсичности олова мало изучены. Токсические эффекты (*анемия*) указывают на снижение *эритропоэза*. Это указывает на ингибирующее действие олова на ферменты путей биосинтеза *гема*, в частности на второй ключевой фермент – АЛКД (*δ -аминолевулинатдегидратаза*). Предполагается, что ингибирование АЛКД обусловлено образованием меркаптидного комплекса Sn^{2+} и SH-группами фермента. При высоких концентрациях ионы Sn^{2+} оказывают ингибирующее действие на ряд SH-содержащих ферментов печени: *глутатионредуктазу*, *глюкозо-6-фосфатдегидрогеназу*, *лактатдегидрогеназу*, *сукцинатдегидрогеназу*. Подавление активности ферментов под действием олова может вызываться не только дезактивацией реакционного центра, но также образованием нерекционноспособных комплексов Sn^{2+} с SH-содержащими субстратами, например глутатиона, цистеина. В виде таких комплексов олово может выводиться из организма.

Реактивы: 1) олово (металл), 2) раствор хлороводородной кислоты.

Методика

В пробирку поместите небольшой кусочек олова. Добавьте 2–4 капли раствора хлороводородной кислоты.

Убедитесь, что при комнатной температуре заметных изменений не наблюдается. Это объясняется тем, что олово покрыто оксидной пленкой и вначале идет взаимодействие оксида олова с кислотой, при котором водород не выделяется. Нагрейте пробирку на спиртовке, не доводя раствор до кипения. Вновь сделайте наблюдение.

Задание

Составьте уравнение реакции в молекулярном и ионном виде, учитывая, что при взаимодействии олова с HCl образуется растворимая соль Sn(II):

В выводе запишите, как реагирует олово с раствором кислоты при комнатной температуре и при нагревании.

Подумайте, возможна ли такая реакция при попадании в желудок кусочка олова?

4. Вопросы к защите лабораторной работы

1. Каким химическим процессом объясняются кислотные свойства ортоборной кислоты?

2. Есть ли связь кислотных свойств ортоборной кислоты с применением ортоборной кислоты в качестве мягкого антисептического средства?

3. В каких случаях может произойти отравление ортоборной кислотой при применении ее в качестве антисептического средства?

4. Какое существует предположение о химизме снижения активности адреналина при попадании в организм человека избыточного количества борной кислоты?

5. Какая реакция среды водного раствора буры?

6. На каких химических свойствах буры основано ее применение в качестве антисептика?

7. Токсична ли бура при попадании внутрь организма? Почему?

8. Какое значение для растений имеет происходящий в почве гидролиз растворимых карбонатов?

9. Какая связь антисептического действия растворов карбоната и гидрокарбоната натрия с гидролизом?

10. Можно ли использовать карбонат натрия или буру вместо гидрокарбоната натрия для приема внутрь?

11. В каких условиях металлическое олово может попадать внутрь организма в виде растворимых соединений.

12. Охарактеризуйте токсичность соединений, которые могут поступать в организм в результате взаимодействия олова, находящегося на стенках консервных банок, с кислотами, содержащимися в консервированных продуктах.

ЗАНЯТИЕ 2. Экологические аспекты химии кислорода и серы

Цели занятия: 1. Теоретическая – углубление, экспериментальное подтверждение и проверка знаний о экологически значимых соединениях кислорода и серы, их свойствах, биологическом значении, применении, токсичности.

2. Формирование практического навыка – подтвердить опытом *in vitro* (полумикрометод, в пробирке) окислительные свойства пероксида водорода.

Задания для проверки сформированности практического навыка: 1) описать алгоритм (стадии методики) проведения реакции с иодидом калия, ожидаемые наблюдения; 2) написать схему реакции; 3) указать, какое значение имеют окислительные свойства пероксида водорода в организме человека и в биосфере.

Требования к исходному уровню знаний

Для полного усвоения темы необходимо повторить из учебной дисциплины «Химия»:

- **Окислительно-восстановительные реакции.** Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций. Принцип электронного баланса. Метод полуреакций. Основные типы окислительно-восстановительных реакций: межмолекулярные, диспропорционирования. Окислительно-восстановительные процессы в живой природе.

Для повторения воспользуйтесь схемой на с. 24 и табл. 6, 7 на с. 25–27.

- **Аллотропия кислорода:** кислород и озон. Их реакционная способность.
- **Пероксид водорода.** Строение молекулы. Физические и химические свойства.

ва. Окислительно-восстановительные свойства. Ферментативное разложение пероксида водорода.

- **Диоксид и триоксид серы.** Физические и химические свойства. Отношение к воде, щелочам, кислотам.

- **Сульфиды.** Физические и химические свойства. Отношение к воде, щелочам, кислотам. Окислительно-восстановительные свойства. Растворимость и гидролиз сульфидов металлов.

Вопросы для самоконтроля исходного уровня

1. Как связаны возможные *высшая* (максимальная) и *низшая* (минимальная) степени окисления химического элемента с его положением в Периодической системе?

2. Какие окислительно-восстановительные свойства может проявлять соединение, в котором элемент, отвечающий за эти свойства, находится: 1) в высшей возможной степени окисления; 2) в низшей возможной степени окисления; 3) в промежуточной степени окисления? Варианты ответа: а) только окислительные; б) только восстановительные; в) окислительные или восстановительные, в зависимости от другого соединения, в реакцию с которым оно вступает (*окислительно-восстановительная двойственность*).

3. Какую степень окисления имеет кислород: 1) в простых веществах – кислороде и озоне; 2) в пероксиде водорода? Какие окислительно-восстановительные свойства могут проявлять эти соединения? Варианты ответа: а) только окислительные; б) только восстановительные; в) окислительные или восстановительные, в зависимости от другого соединения, в реакцию с которым оно вступает.

4. Что такое кислотные дожди и как они возникают?

5. Почему сероводородная кислота образует два типа солей: средние и кислые. Как они называются?

6. Используя таблицу 3, охарактеризуйте растворимость в воде при обычных условиях средних солей сероводородной кислоты.

Программный материал, выносимый на занятие

1. Связь биологической роли химического элемента кислорода с его химическими свойствами.

2. Озон. Образование в земных условиях. Физиологическое действие, токсичность – связь с химическими свойствами.

3. Роль окислительных свойств пероксида водорода в жизнедеятельности организма и в биосфере. Токсическое действие избытка эндогенного пероксида водорода. Экологическая оценка применения пероксида водорода в качестве дезинфектанта.

4. Сера. Кислородные соединения. Сероводород, экология, механизм токсического действия. Антиоксидантные и радиопротекторные свойства SH-содержащих соединений. Образование металлопротеинов. Тиоловые яды. Дезактивация ферментов.

Литература для подготовки к занятию

1. Быстряков, В.П. Экологические основы бионеорганической и биоорганической химии: учебно-методический комплекс для студентов специальности 1-33 01 01 Биозкология специализации 1-33 01 01 01 Общая экология / В.П. Быстряков [и др.]. – Витебск: УО «ВГУ им. П.М. Машерова», 2008. – С. 64–73.
2. Добрынина, М.А. Бионеорганическая химия: метод. пособие [Электронный ресурс] / М.А. Добрынина. – М.: Изд-во МГУ, 2007. – Режим доступа: <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/dobrinina/all.pdf>. – С. 6–7; 10–11.
3. Ершов, Ю.А. Механизмы токсического действия неорганических соединений / Ю.А. Ершов, Т.В. Плетнева. – М.: Медицина, 1989. – С. 243–247.
4. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник для студ. высш. учеб. заведений, обуч. по мед., биол., агроном., ветерин., экол. спец. / Ю.А. Ершов [и др.]; под ред. Ю.А. Ершова. – 6-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2007. – С. 228–230; 365–367.
5. Чистяков, Ю.В. Основы бионеорганической химии: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений, обучающихся по спец. 020101 – «Химия» / Ю.В. Чистяков. – М.: Химия: КолосС, 2007. – С. 29–31; 34–41; 267–269; 277–278; 285–288; 291–299.

План занятия:

1. Практическая часть. Решение ситуационных задач.
2. Лабораторная работа.
3. Вопрос к защите лабораторной работы.

1. Практическая часть. Решение ситуационных задач

Пример решения типовой задачи

Диоксид серы является одним из основных составных частей токсичных туманов, а также активным компонентом формирования смога. Одним из простейших приемов снижения концентрации токсичных компонентов в газовых выбросах является устройство дымовых труб большой высоты.

Установлено, что, при высоте дымовой трубы 100 м одного из предприятий, содержание диоксида серы в воздухе на расстоянии 2 км от этого предприятия составило $1,37 \text{ мг/м}^3$. Во сколько раз это содержание превышает значение ПДК равное $7,8 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^3$?

Решение. 1. Переведем размерность ПДК в мг/м^3 :

$$7,8 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^3 \cdot 64 \text{ г/моль} \cdot 10^{-3} = 0,50 \text{ мг/м}^3$$

$$2. 1,37 \text{ мг/м}^3 / 0,50 \text{ мг/м}^3 = 2,7$$

Ответ: содержание диоксида серы превышает значение ПДК в 2,7 раза.

Задачи для самостоятельного решения

Задача 1. В связи с сильным загрязнением атмосферы оксидами серы в районе Аньшаньского металлургического комбината в Китае в 1981 г. выпали кислотные осадки с pH 2,3.

Рассчитайте массовую долю серной кислоты, содержащейся в этих кислотных дождях. Плотность дождевой воды примите равной 1 г/дм^3 .

Задача 2. Один из простейших способов доведения содержания загрязнителей в сточных водах предприятия до допустимого уровня – разбавление водой. Этот способ иногда применяют на предприятиях, не имеющих очистных сооружений, или при небольшом объеме стоков.

Рассчитайте, во сколько раз надо разбавить водой сточные воды, содержащие 42 г/м^3 сульфата магния, если ПДК этого соединения в сточных водах составляет $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$.

2. Лабораторная работа

Опыт 1. Окислительные свойства пероксида водорода

Теоретические основы опыта. Роль окислительных свойств пероксида водорода в жизнедеятельности организма и в биосфере.

В природе, в результате окисления воды или восстановления O_2 , образуются различные промежуточные частицы, среди которых устойчивым промежуточным продуктом превращений кислорода и воды является пероксид водорода. Так, например, в природной воде всегда обнаруживается примесь пероксида водорода, от которой воду трудно очистить без применения специальных мер. Содержание пероксида водорода в объектах окружающей среды, как правило, невелико, поэтому для обнаружения и определения его применяются высокочувствительные хемилюминесцентные, фото- и флуориметрические методы.

Образование H_2O_2 в атмосфере имеет фотохимическую природу. Основным источником H_2O_2 можно считать фотоиницированное окисление метана, поскольку основным органическим веществом в атмосфере является метан. Пероксид водорода образуется и при окислении других углеводородов в атмосфере. В атмосфере пероксид водорода присутствует в газообразной форме и в форме раствора в каплях атмосферной влаги – облаков, дождей, туманов, дымки.

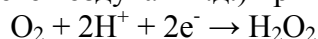
На каждый квадратный метр поверхности суши и океана за год с осадками выпадает около $200 \text{ г H}_2\text{O}_2$. К этому количеству следует добавить газообразный пероксид водорода, растворяющийся в природных водах и влаге почв.

В воды H_2O_2 из атмосферы поступает с осадками и в результате растворения газового H_2O_2 . Если бы в природных водах не происходило разложения и других химических превращений пероксида водорода, в перемешиваемом поверхностном слое толщиной 20 м за год накапливалось бы порядка 10^{-4} М пероксида водорода, что соответствует образованию насыщенного раствора! Для незагрязненных участков пресной воды типичное содержание H_2O_2 составляет 10^{-6} М . Согласно исследованиям, в образовании H_2O_2 в природных водах большую роль играют микроорганизмы, в частности, водоросли. Обнаружено значительное увеличение (до 10^{-5} М) концентрации H_2O_2 в зоне загрязнения водоемов бытовыми стоками, содержащими легкоокисляемую органику.

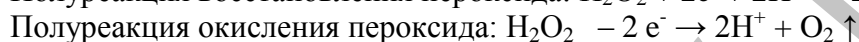
Пероксид водорода относится к реактивным формам кислорода и при повышенном образовании в клетке вызывает оксидативный стресс. В клетках млекопитающих нет ферментов, которые бы восстанавливали кислород до перекиси водорода. Однако, несколько ферментных систем (ксантиноксидаза, НАДФ•Н-оксидаза, циклооксигеназа и др.) продуцируют супероксид, который спонтанно или под действием *супероксид-дисмутазы* превращается в пероксид водорода.

В нормально функционирующей клетке пероксид водорода выполняет роль передатчика сообщений, перенося сигналы через все внутреннее пространство клетки, чтобы позволить ей правильно отреагировать на внешние раздражители. Работа по передаче сообщения заключается в том, что пероксид попросту окисляет некоторые аминокислоты в составе белков, что влечет за собой изменение его функциональности. Как только сообщение передано, пероксид рассеивается и исчезает. Пероксид водорода – идеальный переносчик сигналов, поскольку его молекула мала и быстра – как в движении, так и в исчезновении (нет проблемы накопления).

Эндогенный пероксид водорода образуется в биологических жидкостях (кровь, пот, конденсат выдыхаемого воздуха и т.д.) при неполном восстановлении кислорода:



В связи с промежуточной степенью окисления кислорода (-1) для H_2O_2 возможно проявление окислительно-восстановительной двойственности, но более характерны окислительные свойства.



Эндогенный пероксид водорода **как окислитель** выполняет ряд важных функций в организме: 1) участвует в окислении **токсичного сульфит-иона**, превращая его в **нетоксичный сульфат-ион**:

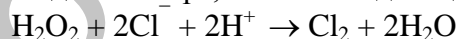


2) находящийся в лейкоцитах крови H_2O_2 участвует в механизмах подавления бактерий попавших в кровяное русло. Имеется несколько объяснений бактерицидного действия пероксида водорода:

а) H_2O_2 легко распадается с образованием **свободных радикалов**, которые приводят к разрушению важнейших компонентов клеточных стенок бактерий: липидов, белков, ДНК. Особенно активно радикалы атакуют сульфгидрильные группы белков и двойные связи входящих в состав липидов остатков непредельных карбоновых кислот;

б) на H_2O_2 может действовать фермент *каталаза*, содержащийся в микробной клетке, что приводит к выделению O_2 . В присутствии доноров водорода (например, фенолов) каталаза проявляет себя как *пероксидаза*, т.е. расщепляет H_2O_2 на воду и атомарный кислород, обладающий более высокими окислительными свойствами, чем молекулярный, что усиливает бактерицидное действие пероксида водорода;

в) болезнетворные бактерии создают **кислую среду**, в которой H_2O_2 легко окисляет хлорид-ионы до свободного хлора, также обладающего бактерицидным действием:



Пероксид водорода широко используется как антисептик и, как объяснено выше, обладает **окислительным механизмом бактерицидного действия**. В медицине используется как 6%-ный раствор для очистки и дезодорации ран и язв. Более распространенные 3%-ные растворы перекиси водорода используются как антисептик в быту для обработки царапин и т.п. Важным *экологическим* свойством пероксида водорода как антисептика является то, что он сам и продукты его восстановления (вода) и распада (вода и кислород) нетоксичны. H_2O_2 не оказывает аллергенного и мутагенного действия, не имеет запаха.

В природе H_2O_2 продуцируется некоторыми гидробионтами в качестве *экзометаболита* и определяет в некоторой степени окислительно-восстановительные свойства природных вод.

Окислительные свойства H_2O_2 наглядно демонстрируются в реакции с иодидом калия.

Реактивы: 1) 3%-ный раствор пероксида водорода, 2) 0,5М раствор иодида калия, 3) раствор хлороводородной кислоты.

Методика

Поместите в пробирку 3–4 капли раствора иодида калия, 1 каплю раствора хлороводородной кислоты и 1 каплю раствора пероксида водорода.

Задания:

- 1) Сделайте наблюдение.
- 2) Запишите уравнение реакции, составьте полуреакции восстановления и окисления, с указанием окислителя и восстановителя:

окислитель _____ → _____ (восстановление)

восстановитель _____ → _____ (окисление)

В выводе укажите, какие свойства пероксида водорода демонстрирует его реакция с иодидом калия.

Охарактеризуйте значение окислительных свойств пероксида водорода в организме человека и в биосфере.

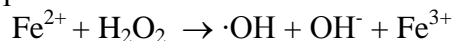
Опыт 2. Влияние ионов тяжелых металлов на реакцию разложения пероксида водорода

Теоретические основы опыта. Токсическое действие избытка эндогенного пероксида водорода.

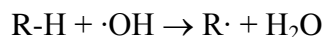
Пероксид водорода может образовываться в митохондриях при **неполном восстановлении кислорода** по схеме:



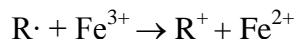
Если пероксид водорода образуется в избыточном количестве, то он может оказывать токсичное действие на клетки. Механизм токсического действия пероксида водорода, а также другого продукта неполного восстановления кислорода, супероксид-анион-радикала, состоит в повреждении липидного слоя клеточных мембран. Химизм протекающих при этом процессов, в частности, связан с разложением пероксида водорода, **которое значительно ускоряется в присутствии солей тяжелых металлов**. Катализируемое ионами металлов разложение пероксида водорода может приводить к образованию радикалов – *гидроксидного* $\text{HO}\cdot$ и *гидропероксидного* $\text{HO}_2\cdot$. Например, под действием Fe^{2+} происходит разрыв связи $\text{HO}-\text{OH}$:



Образовавшийся гидроксидный радикал затем реагирует с органическими веществами по схеме:



Далее:



Могут образовываться и продукты с более высокой степенью гидроксирования. Важнейшими мишенями для кислородных радикалов являются сульфгидрильные группы белков, в том числе ферментов, и двойные связи жирных кислот, входящих в состав липидов.

Аналогично действуют и другие радикалы: $\text{HO}_2\cdot$, $\text{O}_2\cdot^-$.

Реактивы: 1) 3%-ный раствор пероксида водорода, 2) 0,25М раствор хлорида железа(II) или соли Мора.

Методика

В пробирку внесите несколько капель раствора пероксида водорода. Добавьте 2–3 капли раствора соли железа(II). Сделайте наблюдение.

Задание

Напишите уравнение реакции разложения H_2O_2 .

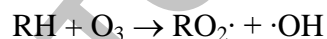
В выводе укажите, какова роль ионов Fe^{2+} в реакции разложения избыточного количества эндогенного пероксида водорода и соответственно в проявлении токсических эффектов продуктов разложения.

Опыт 3. Получение озона и его свойства

Теоретические основы опыта. Озон. Образование в земных условиях. Физиологическое действие. Токсичность.

Озон – нестойкий газ, сильнейший **окислитель**. Небольшое количество озона в воздухе создает своим запахом ощущение приятной свежести и благотворно действует на организм. Озон используют для дезинфекции помещений (образуется из кислорода воздуха при действии УФ-излучения кварцевых ламп), обеззараживания воздуха, очистки питьевой воды и в плавательных бассейнах.

Но озон **токсичен**. При больших концентрациях озона, его запах резкий, раздражающий, наступает головокружение, потеря сознания. Действие озона на организмы (и благоприятное и токсическое) объясняется интенсификацией процессов окисления в организме. Окислительное действие озона на органические вещества связано с образованием радикалов:



Радикалы инициируют цепные радикальные реакции с биоорганическими молекулами – липидами, белками, ДНК, что приводит к гибели клеток. В частности, озон убивает микроорганизмы в воздухе и воде.

В данном опыте предлагается познакомиться с окислительными свойствами озона на примере реакции с иодидом калия.

Реактивы: 1) пероксид бария (порошок), 2) серная кислота конц., 3) йодкрахмальная бумага.

Оборудование: фарфоровая кружка для льда или снега.

Методика

В связи с взрывоопасностью пероксидов опыт выполняется демонстрационно преподавателем (под тягой)!

В одну пробирку всыпать немного порошка BaO_2 , а в другую налить 2 мл конц. серной кислоты. Охладить пробирки во льду или в снегу 5–10 минут. Затем влить серную кислоту в пробирку с BaO_2 , закрепить на краю пробирки влажную йодкрахмальную бумагу и перемешивать смесь стеклянной палочкой, продолжая охлаждать пробирку со смесью.

Образующийся озон может быть обнаружен по запаху (нюхать осторожно) и по окрашиванию йодкрахмальной бумаги.

Задание

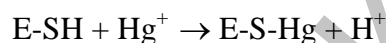
Напишите реакции получения озона и его взаимодействия с иодидом калия.

Опыт 4. Получение малорастворимых сульфидов металлов

Теоретические основы опыта. Сульфиды. Свойства. Сульфгидрильные группы ферментов и других биоорганических и бионеорганических соединений – свойства как производных сероводорода.

Соли сероводородной кислоты-сульфиды и гидросульфиды. Гидросульфиды известны только для щелочных и щелочноземельных металлов. Из сульфидов в воде растворимы только сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов.

Тиольные (сульфгидрильные) группы ферментов и других соединений белковой природы можно рассматривать как производные сероводорода H_2S . Они могут блокироваться ионами тяжелых металлов («*тиоловые яды*» – Hg^+ , Hg^{2+} , Ag^+ , Sb^{2+} , Tl^+ и др.) с образованием *меркаптидов*, являющихся бионеорганическими аналогами сульфидов. Например:



Фермент при этом необратимо «*отравляется*» и теряет активность.

В практикуме по биохимии вы изучали осаждение белков солями тяжелых металлов, что также объясняется образованием связей сера-металл.

Подобны сульфидам по химической природе и ферменты – **металлопротеины**, содержащие катионы биогенных металлов связанные с серой.

Реактивы: 1) 0,25M растворы хлорида кальция, сульфата марганца, ацетата свинца, сульфида натрия, 2) 2M HNO_3 .

Методика

Опыт выполняют под тягой при включенной вытяжной системе!

В три пробирки внести по 2–3 капли раствора солей: в первую – соли кальция, во вторую – соли марганца, в третью – соли свинца. В каждую пробирку добавить по 2–3 капли раствора сульфида натрия. Сделать наблюдения. К полученным осадкам прибавить по 3–5 капель 2M HNO_3 . Отметить растворение осадков.

Задание

Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

4. Вопросы к защите лабораторной работы

1. Какие свойства пероксида водорода обуславливают его широкое использование в качестве антисептика?
2. Какие существуют объяснения бактерицидных свойств пероксида водорода?
3. Дайте оценку безопасности использования пероксида водорода в качестве антисептика.

4. Как влияют ионы тяжелых металлов в организме на токсичность эндогенного пероксида водорода?

5. Какое применение находит озон? На каких его свойствах основано это применение? Какой механизм этих свойств?

6. К каким отрицательным биохимическим последствиям приводит взаимодействие сульфгидрильных групп биологически активных соединений с ионами тяжелых металлов?

7. Что такое «тиоловые яды»? Перечислите ионы являющиеся «тиоловыми ядами».

ЗАНЯТИЕ 3. Экологические аспекты химии азота и фосфора

Цели занятия: 1. Теоретическая – углубление, экспериментальное подтверждение и проверка знаний о биологически и экологически значимых соединениях элементов-органогенов VA группы – азота и фосфора, их биогенном и антропогенном образовании, поступлении в биосферу, токсичности. Формирование теоретической базы для последующего изучения следующих вопросов учебной дисциплины «Гидроэкология»: биогенные элементы (N, P), эвтрофирование, причины и последствия.

2. Формирование практического навыка – проводить обнаружение нитратов в образце овощной продукции, используя реакцию с дифениламином.

Задание для проверки сформированности практического навыка: описать: алгоритм (стадии методики) обнаружения и утилизации продуктов, технику безопасности, возможные результаты и соответствующие выводы.

Требования к исходному уровню знаний

Для полного усвоения темы необходимо повторить из учебной дисциплины «Химия»:

- **Общая характеристика элементов азота и фосфора.** Строение атомов. Проявляемые степени окисления. Роль азота и фосфора в биохимических процессах. Круговорот азота и фосфора в природе.

- **Аммиак.** Получение аммиака. Физические и химические свойства. Соли аммония, их термическая устойчивость.

- **Оксиды азота.** Получение. Физические и химические свойства. Взаимодействие с водой, щелочами. Окислительно-восстановительные свойства. Применение. Физиологическое действие.

- **Азотистая кислота.** Строение молекулы азотистой кислоты и нитрит-иона. Химические свойства азотистой кислоты. Окислительно-восстановительные свойства. Физиологическое действие.

- **Азотная кислота и ее соли.** Строение молекулы азотной кислоты и нитрат-иона. Нитраты. Их термическая устойчивость. Применение. Азотные удобрения.

- **Природные фосфаты.** Фосфорные удобрения.

Вопросы для самоконтроля исходного уровня

1. Почему аммиак хорошо растворим в воде, в отличие от азота?

2. Какие из оксидов азота являются несолеобразующими, а какие – кислотными?
3. Какова валентность и степень окисления азота в аммиаке, в азотистой кислоте, в азотной кислоте?
4. Какие свойства в окислительно-восстановительных реакциях проявляет: а) азотная кислота; б) азотистая кислота?
5. Как называются соли азотистой и азотной кислот?
6. Могут ли нитрат- и нитрит-ионы участвовать в окислительно-восстановительных реакциях? Если да, то, какие свойства в этих реакциях они могут проявлять?

Программный материал, выносимый на занятие

1. Общая характеристика элементов VA группы. Биологическая и экологическая роль азота и фосфора.
2. Аммиак. Токсичность. Экологические проблемы. Соли аммония, термическая устойчивость.
3. Азотистая и азотная кислоты и их соли. Окислительно-восстановительные свойства. Токсичность.
4. Растворимость, распространение в неживой природе, биологическое значение солей ортофосфорной кислоты.

Литература для подготовки к занятию

1. Быстряков, В.П. Экологические основы бионеорганической и биоорганической химии: учебно-методический комплекс для студентов специальности 1-33 01 01 Биоэкология специализации 1-33 01 01 01 Общая экология / В.П. Быстряков [и др.]. – Витебск: УО «ВГУ им. П.М. Машерова», 2008. – С. 54–62.
2. Добрынина, М.А. Бионеорганическая химия: метод. Пособие [Электронный ресурс] / М.А. Добрынина. – М.: Изд-во МГУ, 2007. – Режим доступа: <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/dobrinina/all.pdf>. – С. 8–10.
3. Ершов, Ю.А. Механизмы токсического действия неорганических соединений / Ю.А.Ершов, Т.В. Плетнева. – М.: Медицина, 1989. – С. 208–212.
4. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник для студ. высш. учеб. заведений, обуч. по мед., биол., агроном., ветерин., экол. спец. / Ю.А. Ершов [и др.]; под ред. Ю.А. Ершова. – 6-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2007. – С. 328–342.
5. Чистяков, Ю.В. Основы бионеорганической химии: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений, обучающихся по спец. 020101 – «Химия» / Ю.В. Чистяков. – М.: Химия: КолосС, 2007. – С. 29–31; 34–41; 203–204; 219–222; 234–237; 244.

План занятия:

1. Практическая часть.
2. Лабораторная работа.
3. Вопросы к защите лабораторной работы.

1. Практическая часть

1.1. Анализ диаграмм преобладающих форм

Теоретические основы. Диаграмма преобладающих форм (диаграмма Пурбе, $\varphi(E)$ -рН диаграмма) – диаграмма, наглядно отображающая термодинамически устойчивые формы существования элементов (ионов, молекул, металлов и др.) в растворах при различных значениях водородного показателя рН и окислительно-восстановительного потенциала φ (или E) среды.

Для каждого элемента можно построить свою диаграмму преобладающих форм. Как правило, приводятся диаграммы преобладающих форм для водных растворов при 25°C.

Диаграмма преобладающих форм строится в координатах φ (или E) (ордината) – рН (абсцисса). Она отражает формы, которые термодинамически устойчивы при данном значении рН и окислительно-восстановительного потенциала среды. При меньшем потенциале соответствующая форма может быть восстановлена до нижележащей (если такая существует), при более высоком – окислена до вышележащей (если такая существует).

Часто на диаграмму преобладающих форм наносят границы области существования воды. Верхняя из них ($\varphi = 1.23 - 0.059\text{pH}$) соответствует выделению кислорода (то есть при более высоких потенциалах возможно окисление воды до кислорода). Нижняя граница ($\varphi = -0.059\text{pH}$) соответствует выделению водорода (то есть при меньших потенциалах возможно восстановление воды до водорода).

Диаграмма преобладающих форм – средство предсказания направления химических реакций соединений данного элемента. При ее анализе можно определить условия большинства кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакций соединений данного элемента. Сопоставляя диаграммы преобладающих форм для двух элементов, можно предсказать окислительно-восстановительные реакции между их соединениями.

Предсказание окисления кислородом воздуха

Если область существования некой формы лежит заметно ниже верхней границы устойчивости воды, то эта форма может окисляться кислородом воздуха. При этом образуется форма, которую пересекает верхняя граница устойчивости воды.

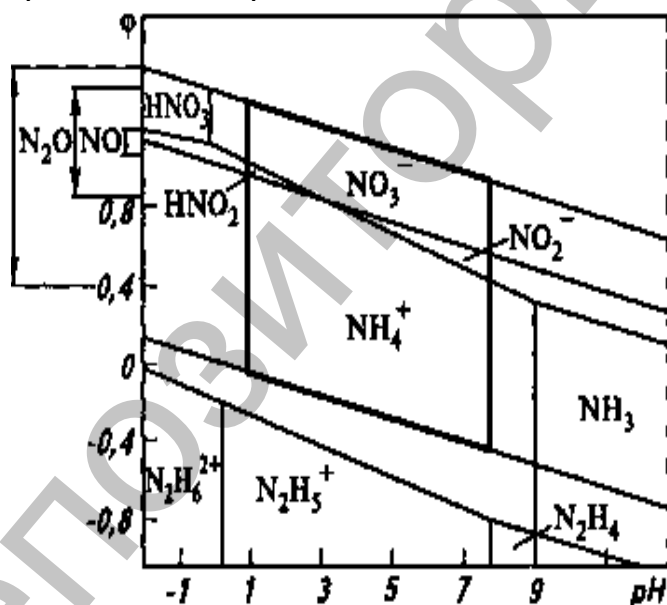
Типовой пример

Задание. Проанализируйте φ -рН диаграмму для соединений азота, сделайте выводы: а) какие формы азота устойчивы при физиологических условиях;

б) какие будут токсичны при попадании в организм извне в повышенных количествах, с какими свойствами может быть связана эта токсичность?

Решение. а) Из представленной ниже диаграммы видно, что при физиологических условиях устойчивы следующие формы азота: молекулярный азот, ион аммония, а также нитрат-ион (в более окислительных условиях). В очень узких участках условий устойчивы: оксиды азота(I) и (II); при $pH > 3$ – нитрит-ион, а при более низких значениях pH (где в организме возможны такие значения pH ?) – азотистая кислота.

б) Нитрат-ионы имеют высокий окислительно-восстановительный потенциал и проявляют токсичность, окисляя органические субстраты. Нитриты, попадающие с пищей в ЖКТ, в кислой среде желудка образуют азотистую кислоту. Как нитрит-ионы, так и азотистая кислота имеют сравнительно высокий окислительно-восстановительный потенциал и, также как нитрат-ионы, могут окислять органические биомолекулы, восстанавливаясь до оксида азота (II). В более окислительных условиях нитрит-ионы, и азотистая кислота могут проявлять и восстановительные свойства, окисляясь при этом до оксида азота(II), или нитрат-ионов. Как сами нитриты, так и азотистая кислота проявляют токсические эффекты (об их токсичности подробнее – в теоретическом введении к опытам 2, 3).



1.2. Решение расчетных задач

Пример решения типовой задачи

Условие. Ежегодно на Земле микроорганизмы азотного цикла вырабатывают 300 млн т аммиака.

Попадая в кислотные почвенные воды аммиак, будет взаимодействовать с ионами гидроксония. Рассчитайте, какое количество ионов гидроксония может провзаимодействовать с аммиаком массой 300 млн т.

Решение. 1. $n(\text{NH}_3) = 300 \cdot 10^{12} \text{ г} : 17,0 \text{ г/моль} = 17,6 \cdot 10^{12} \text{ моль}$ (обра-

тите внимание на то, что число значащих цифр при расчете соответствует их числу в данных условия задачи, в данном случае 3 значащих цифры; соблюдайте это требование при решении задач для самостоятельного решения).

2. Уравнение реакции: $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$, следовательно, $n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{NH}_3) = 17,6 \cdot 10^{12}$ моль.

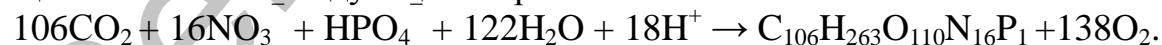
Задачи для самостоятельного решения

Задача 1. Известно, что летальная доза хлорида аммония при пероральном попадании в организм составляет 0,5 г/кг массы тела. Рассчитайте, какая масса NH_4Cl будет летальна для: а) взрослого человека с массой тела 70 кг; б) для ребенка с массой тела 20 кг. Поясните, какими химическими процессами обусловлена токсичность хлорида и других солей аммония при пероральном попадании в организм. Приведите схемы соответствующих реакций.

Задача 2. Оксид азота(IV) (диоксид азота) при высоких концентрациях – бурый газ с удушливым запахом. Оксиды азота относятся к веществам 2-го класса опасности, для которых средняя смертельная концентрация в воздухе от 500 до 5000 мг/м³. Средняя смертельная концентрация оксида азота (IV) в воздухе 560 мг/м³. Рассчитайте, какая минимальная масса диоксида азота должна содержаться в помещении размером 12x10x2,6м³, чтобы нахождение в нем было смертельно опасно.

Задача 3. Морковь является полезным продуктом питания. Однако, в овощах иногда может содержаться повышенное количество нитратов. Допустим, вы съели морковку массой 150 г, содержание нитрат-ионов в которой 1,24 г/кг. Рассчитайте массу нитрат-ионов в этой морковке. Какая будет молярная концентрация этих ионов в крови (объем принять 5 дм³), если степень всасывания в ЖКТ и поступления в кровь условно примем за 100%? ($M(\text{NO}_2) = 46$ г/моль).

Задача 4. В процессе развития водоросли потребляют 16 атомов азота на каждый использованный атом фосфора. Уравнение синтеза клеточного вещества водорослей в ионно-молекулярной форме может быть упрощенно записано следующим образом:



Следовательно, если в воде отношение $n(\text{N}):n(\text{P})$ окажется больше, чем 16 : 1, лимитирующим фактором роста будет фосфор, в противном случае – азот. На основе экологических наблюдений для озер и водохранилищ установлены допустимые концентрации фосфора (0,01 мг/дм³) и азота (0,3 мг/дм³), одновременное превышение которых приводит к усиленному росту водорослей.

Определите, будет ли наблюдаться цветение озера, если концентрация гидрофосфат-ионов в озере равна 0,024 мг/дм³, а нитрат-ионов 6,2 мг/дм³. Рассчитайте также отношение числа атомов азота к числу ато-

мов фосфора в этом озере, учитывая, что указанные ионы являются основными химическими формами азота и фосфора в водоемах.

$M(N) = 14$ г/моль, $M(P) = 31$ г/моль.

Какие способы ограничения роста водорослей в водоемах вы знаете?

2. Лабораторная работа

Опыт 1. Получение и свойства аммиака

Теоретические основы опыта. Химические и биологические свойства аммиака, экология аммиака. Аммиак – бесцветный газ с резким запахом, очень хорошо растворим в воде. Атом азота в аммиаке находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Присутствие на гибридной орбитали неподеленной пары электронов обуславливает способность атома азота к образованию связей по донорно-акцепторному механизму. Этим объясняется характерное свойство аммиака вступать в реакции присоединения протона от воды, кислот, а также образование в качестве лиганда комплексных соединений с катионами металлов. В водном растворе аммиак главным образом находится в виде гидрата $NH_3 \cdot H_2O$. Водный раствор аммиака имеет щелочную реакцию среды, хотя концентрация гидроксид-ионов незначительна ($pK_B = 4,75$). Промышленный синтез аммиака из простых веществ является основным промышленным способом связывания (*фиксации*) атмосферного азота. Далее из аммиака получают азотную кислоту и ее соли – азотные удобрения.

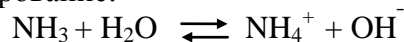
Две трети связанного азота Земли – результат работы азотфиксирующих бактерий, которые восстанавливают атмосферный азот до аммиака:



Биогеохимический цикл азота сложен. Наряду с биологической фиксацией азота микроорганизмы осуществляют другие процессы с образованием NH_3 . При растворении аммиака в почвенных водах образуются катионы аммония, которые адсорбируются отрицательно заряженными частицами почвы и становятся доступными для питания растений, грибов и бактерий.

Деятельность аммонифицирующих бактерий лежит в основе разложения органических остатков растительного и животного происхождения и имеет большое значение для почвенного плодородия. Но, поскольку при растениеводстве азот постоянно извлекается из почвы, необходимо вносить в нее азотные удобрения.

В организме животных аммиак образуется при распаде органических веществ, содержащих аминогруппу- NH_2 : аминокислот, нуклеотидов, нуклеиновых кислот и др. Известно, что токсичность аммиака зависит от величины pH среды. В соответствии с рассмотренной диаграммой преобладающих форм в жидких биосредах устойчивой формой является не аммиак, а ион аммония. Поэтому при попадании в организм молекул NH_3 происходит их протонирование:



В крови при $pH = 7,4$ аммиак почти полностью находится в виде ионов аммония (молекул NH_3 только 1% от общего числа аммиака поступившего в кровь). Тем не менее токсичность аммиака обусловлена не ионами аммония, а молекулами NH_3 , поскольку ионы аммония неспособны проникать через клеточные мембраны, в то время как молекулы NH_3 проходят через них и могут оказывать токсическое действие на мозг. Кроме протонирования, молекулы NH_3 , имеющие свободную пару электронов, могут проявлять донорные свойства по отношению к катионам биогенных элементов, конкурируя со многими биогенными лигандами.

В медицине применяют 10%-ный раствор аммиака (*нашатырный спирт*) для вывода потерявшего сознание из обморочного состояния. При вдыхании аммиак оказывает возбуждающее действие на дыхательный центр, но при больших дозах может наступить удушье. В медицине применяют также хлорид аммония в качестве мочегонного средства. Его действие объясняется тем, что в результате двух реакций в организме – гидролиза хлорида аммония и образования мочевины повышается кислотность. Почки реагируют на избыток катионов гидроксония, выделяя в мочу ионы натрия и соответствующее количество воды. Токсичность хлорида аммония низкая (*смертельное отравление наступит, например, если в желудочно-кишечный тракт попадет очень большое количество этой соли 0,5 г/кг массы тела*).

Промышленные выбросы аммиака могут приводить к образованию плотных туманов (аэрозолей солей аммония) из-за его взаимодействия с кислотными осадками.

Реактивы: 1) сульфат аммония (крист.), 2) гидроксид кальция (крист.), 3) универсальная индикаторная бумага, 4) хлороводородная кислота (конц.) – под тягой.

Оборудование: 1) пробирка с газоотводной трубкой, 2) фарфоровая чашка, 3) стеклянная палочка, 4) микрошпатели, 5) воронка, 6) штатив.

Методика

Выполнять под руководством преподавателя демонстрационно, в вытяжном шкафу при включенной тяге!

В фарфоровой чашке тщательно перемешивают стеклянной палочкой сульфат аммония и гашеную известь (по 3–4 микрошпателя). Обратите внимание, происходит ли образование аммиака в этих условиях? Полученную смесь пересыпают, пользуясь воронкой, в пробирку, которая закреплена под углом примерно 45° в лапке штатива. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой и нагревают слабым пламенем спиртовки. Отметьте запах выделяющегося газа. Над отверстием отводной трубки подержите смоченную водой индикаторную бумагу. Запишите pH. Затем поднесите к отверстию отводной трубки стеклянную палочку, смоченную конц. хлороводородной кислотой. Запишите наблюдение.

Задание

Напишите уравнения реакций: получения аммиака, его диссоциации, взаимодействия с хлороводородной кислотой.

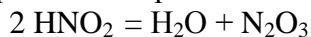
В выводе: 1) на основании опыта укажите: при взаимодействии каких химических соединений (соединений каких классов) может образоваться аммиак; реакцию среды водного раствора аммиака;

2) укажите, к каким экологическим последствиям может привести встреча в нижних слоях атмосферы паров аммиака и кислотных выбросов промышленных предприятий (что может при этом образовываться?);

3) по какому механизму взаимодействует аммиак с водой и с кислотами, какие свойства он проявляет в этих реакциях?

Опыт 2. Образование и распад азотистой кислоты

Теоретические основы опыта. *Азотистая кислота, оксиды азота, свойства, токсичность.* Азотистая кислота HNO_2 – слабая кислота, существующая только в виде водных растворов. Неустойчива – при стоянии разлагается:



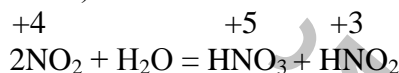
N_2O_3 – оксид азота(III), ангидрид азотистой кислоты. Существует только при температурах ниже $3,5^\circ\text{C}$. Жидкость интенсивно-синего цвета. При температуре выше $3,5^\circ\text{C}$ разлагается:



NO – оксид азота(II) – бесцветный газ, плохо растворимый в воде. Под действием кислорода воздуха легко окисляется до NO_2 .

NO_2 – оксид азота(IV) – красновато-бурый газ с характерным запахом.

Растворение NO_2 в воде приводит к образованию смеси азотистой и азотной кислоты (реакция диспропорционирования):



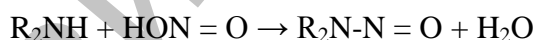
Если растворение NO_2 вести в присутствии избытка кислорода, то образуется только азотная кислота:



В лабораторных условиях азотистую кислоту можно получить действием серной кислоты на соль (нитрит).

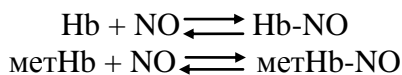
Экологические проблемы. Азотистая кислота и образующиеся при ее разложении оксиды азота(II и IV) – токсичны.

Азотистая кислота является устойчивой формой существования нитритов в кислой среде (в организме такая среда присутствует в желудке). С вторичными аминами HNO_2 образует высокотоксичные (*поражающие печень и канцерогенные*) N-нитрозамины:



(В окружающей среде нитрозосоединения содержатся в низких концентрациях).

Оксид азота является универсальным регулятором метаболических процессов в разных клетках и тканях организма человека и животных. Определенное количество оксида азота(II) образуется в организме во время экзогенного поступления органических нитрозосоединений как лекарственных средств (нитроглицерин и др.). Кроме того, NO может образовываться из других оксидов азота, попадающих в атмосферу из отопительных систем и в результате работы двигателей внутреннего сгорания, а затем – в организм ингаляционным путем. Способность NO непосредственно взаимодействовать с железом Fe^{2+} обуславливает его многие как физиологические, так и токсические эффекты. *NO обратимо связывается с гемовым железом гуанилатциклазы, циклооксигеназы, каталазы, липоксигеназ, NOS-аз, цитохрома P-450 и пероксидаз, цитохромов электронтранспортной цепи митохондрий, а также с гемовым железом гемоглобина (стабильные комплексы с восстановленным гемоглобином и неустойчивые комплексы с метгемоглобином):*



NO_2 в количестве более 560 мг/м^3 приводит к смертельному исходу в результате физиологического токсического эффекта – *отека легких*.

Смесь оксидов азота: NO, NO₂, N₂O₄ (*нитрозные газы*) образуется также при производстве азотной кислоты и некоторых других веществ. При контакте этих газов с влажной поверхностью легких образуются азотистая и азотная кислоты, поражающие легкие, что приводит к отеку легких. В крови при отравлении нитрозными газами образуются нитраты и нитриты.

Реактивы: 1) насыщенный раствор нитрита натрия, 2) раствор H₂SO₄, 3) лед (снег) для охлаждения, 3) стакан 200 мл.

Методика

Выполнять под руководством преподавателя демонстрационно, в вытяжном шкафу при включенной тяге!

Внесите в пробирку 3–4 капли насыщенного раствора нитрита натрия. Охладите пробирку в стакане снегом или льдом 10 мин (объясните, почему это необходимо). Затем добавьте 1 каплю раствора H₂SO₄. Отметьте слабую голубую окраску раствора и цвет выделяющегося несколько позже газа.

В выводе: 1) на основании опыта укажите, при взаимодействии каких химических соединений (соединений каких классов) может образовываться азотистая кислота;

2) укажите, устойчива ли азотистая кислота в окружающей среде и в организме;

3) укажите, устойчив ли в окружающей среде оксид азота(III).

Опыт 3. Окислительные свойства нитритов

Теоретические основы опыта. Устойчивость, токсичность, механизм токсичности нитритов.

В отличие от азотистой кислоты, ее соли – устойчивые соединения. За исключением AgNO₂, они легко растворимы в воде.

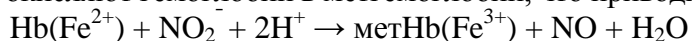
Как и сама азотистая кислота, нитриты могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Реакция окисления иодида калия в кислой среде используется для аналитического обнаружения нитрит-ионов.

Экологические аспекты. Нитриты в окружающей среде содержатся в небольших количествах. Они появляются в пищевых продуктах за счет искусственного внесения их в виде пищевых добавок или образуются из нитратов при хранении и приготовлении продуктов. Источниками нитритов в основном являются колбасные изделия (за счет пищевых добавок E249 – нитрит калия и E250 – нитрит натрия, которые используются как консерванты и фиксаторы окраски). Нитрит натрия широко используют в производстве органических красителей, лекарственных веществ, в аналитической химии, в медицине как сосудорасширяющее средство. При попадании в организм человека больших доз нитритов могут проявляться токсические эффекты. В желудке нитриты под действием соляной кислоты превращаются в азотистую кислоту, из которой, как было указано в предыдущем опыте, образуются нитрозамины.

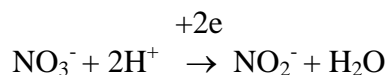
Токсическое действие нитритов и самой азотистой кислоты, которая более токсична, проявляется по нескольким механизмам. Во-первых, они являются дезамини-

рующими агентами, разрушающими аминокислотные группы нуклеиновых оснований, что изменяет их способность к образованию водородных связей – нарушается структура ДНК.

Во-вторых, они окисляют гемоглобин в метгемоглобин, что приводит к гипоксии:



В организме нитрит-ионы могут образовываться при восстановлении нитрат-ионов, содержащихся в продуктах питания и воде:



Поэтому в большинстве государств законодательно ограничивается содержание нитратов в растительной продукции и воде.

Реактивы: 1) 0,1М раствор иодида калия, 2) 0,5М раствор нитрита натрия, 3) раствор H_2SO_4 , 4) раствор крахмала.

Методика

Выполнять в вытяжном шкафу при включенной тяге!

Внесите в пробирку по 2–3 капли указанных растворов нитрита натрия, иодида калия и H_2SO_4 . Сделайте наблюдение. Добавьте 1 каплю раствора крахмала. Сделайте второе наблюдение.

Задания:

- 1) Объясните окраску полученного раствора.
- 2) Составьте уравнение реакции NaNO_2 с KI в присутствии H_2SO_4 , учитывая, что азот восстанавливается до степени окисления +2 с образованием бесцветного газа NO (на воздухе быстро окисляется до бурого NO_2).

В выводе укажите, какие биологически важные химические свойства нитритов продемонстрированы в этом опыте.

Опыт 4. Реакция дезаминирования α -аминокислот азотистой кислотой

Теоретические основы опыта. Биологическое и аналитическое значение реакции дезаминирования.

Как было отмечено в теоретическом введении к опыту 3, дезаминирование первичных аминокислот в биомолекулах (особенно ДНК) является одной из причин токсического действия азотистой кислоты и нитритов.

В аналитических целях реакция дезаминирования используется для определения соединений, содержащих аминокислоты, в частности аминокислот, по объему выделившегося азота (*метод Ван-Слайка*).

Реактивы: 1) раствор глицина или другой α -аминокислоты, 2) раствор нитрита натрия, 3) концентрированная уксусная кислота.

Методика

В пробирку внесите по 5 капель растворов аминокислоты и нитрита

натрия. Добавьте 2 капли уксусной кислоты (*при включенной тяге*) и осторожно взболтайте. Запишите наблюдение.

Задание

Напишите уравнения реакций: взаимодействия нитрита натрия с уксусной кислотой и взаимодействия образующейся азотистой кислоты с аминокислотой с выделением азота.

В выводе отметьте: какую опасность представляет реакция дезаминирования для организма, а также аналитическое применение этой реакции.

Опыт 5. Обнаружение нитратов в растительных объектах

Теоретические основы опыта. *Нитраты и нитриты в растениях. Реакция с дифениламино́м.*

В связи с возможностью последующего восстановления нитрат-ионов в организме в более токсичные нитриты, обнаружение нитратов в овощах имеет важное медико-биологическое значение.

Распространено заблуждение, что появление нитратов в растительной сельскохозяйственной продукции связано только с их избыточным применением в качестве удобрений. Как правило, это не так. Основной причиной появления нитратов в растительном сырье является собственный метаболизм растений, а также микроорганизмов почвы, усваивающих азот.

Продуктами такого метаболизма в том числе являются нитраты. Молодые растения накапливают нитраты более интенсивно особенно во второй половине лета. Более токсичные нитриты в свежих растениях присутствуют обычно в небольших количествах. Однако и деятельность человека имеет большое значение для накопления нитратов в сельскохозяйственной продукции. Так, неправильное (по срокам и количеству) внесение удобрений, несоблюдение условий хранения ведут к повышению концентрации нитратов в продукте. При самосогревании зеленой массы, во время порчи корнеклубнеплодов, после запаривания и варки кормов с медленным остыванием, при заморозке с последующим оттаиванием, после скармливания кормов молочнокислыми продуктами нитраты сравнительно за короткое время под влиянием развивающихся микроорганизмов и ферментов редуктаз разрушенных растительных клеток восстанавливаются до нитритов, уровень которых повышается до токсического.

Реакция обнаружения нитратов основана на их окислительных свойствах. В кислой среде они окисляют дифениламин в окрашенное соединение.

Реакция очень чувствительна. *В подобную реакцию вступают и нитриты, которые, однако, обычно отсутствуют в растительных объектах в значительных количествах.*

Реактивы: 1) 2%-ный раствор дифениламина в концентрированной серной кислоте, 2) раствор нитрата натрия.

Оборудование: капельные пластинки (можно использовать вместо них предметные стекла); фарфоровая ступка с пестиком; фарфоровая чашка; стеклянная палочка; скальпель.

Анализируемый объект – кусочки растений или овощей, например капустный лист, кусочек огурца. Можно принести свой образец, чтобы его исследовать.

Примечание: обнаружить нитраты в образцах с яркой окраской, например томатах, или моркови по нижеприведенной простой методике будет сложнее.

Методика

Выполнять в вытяжном шкафу. Осторожно обращаться с раствором дифениламина в концентрированной кислоте!

1) Прodelайте пробный опыт: на капельную пластинку нанесите 1–2 капли раствора дифениламина и затем в центр этой капли 1 каплю раствора нитрата натрия. Отметьте появление ярко-синего окрашивания (или кольца).

2) Повторите опыт, но вместо раствора нитрата натрия выдавите на капельную пластинку каплю сока из образца листа или овоща. Отметьте появление (или отсутствие) ярко-синего окрашивания.

Яркость окраски зависит от содержания нитратов.

Если выдавить сок затруднительно, можно поместить кусочек образца листа или овоща в фарфоровую ступку или чашку и с помощью пестика или стеклянной палочки добиться выделения небольшого количества сока на поверхности образца. Затем добавьте 1–2 капли раствора дифениламина на поверхность образца.

По окончании опыта необходимо вначале нейтрализовать серную кислоту добавлением в чашку раствора соды (понемногу, до окончания выделения газа). Затем, пользуясь стеклянной палочкой, переложите остатки образца на бумагу, заверните и выбросите в урну. Затем мойте посуду.

В выводе: 1) укажите, обнаружены или не обнаружены нитраты в данном (назвать) растительном образце;

2) на основании вывода 1 сделайте вывод о наличии или отсутствии нитратов и нитритов в заметных количествах в данном растительном образце.

Опыт 6. Соли ортофосфорной кислоты

Теоретические основы опыта. Соединения фосфора в природе. Растворимость и биологическое значение солей ортофосфорной кислоты.

В природе фосфор встречается в основном в формах содержащих фосфат-анионы PO_4^{3-} или их производные, что объясняется прочностью связи фосфора с кислородом.

В земной коре содержатся нерастворимые фосфорсодержащие минералы – фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и апатиты общей формулы $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$).

Нерастворимые фосфат кальция и гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ составляют минеральную основу костной ткани позвоночных животных и человека, а зубная эмаль содержит нерастворимый в кислотах фторапатит $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$. В случае хронического отравления фосфором наблюдается патологические изменения в костной ткани – кости теряют прочность из-за нарушения соотношения фосфора и кальция.

Из средних ортофосфатов и гидрофосфатов в воде растворимы только соли щелочных металлов и аммония. Дигидрофосфаты растворимы в воде.

Растворимые в воде соли фосфорной кислоты могут подвергаться гидролизу. Однако гидролиз средних солей протекает практически только по первой ступени. Гидролиз по второй ступени не протекает из-за накопления в растворе гидроксид-ионов при гидролизе по первой ступени.

Кислая реакция среды раствора NaH_2PO_4 обусловлена тем, что диссоциация дигидрофосфат-иона $\text{H}_2\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$ протекает в большей степени, чем его гидролиз.

Фосфатная буферная система солей калия (KH_2PO_4 - K_2HPO_4) обеспечивает постоянство pH внутриклеточной жидкости, а аналогичная система солей натрия вместе с гидрокарбонатной буферной системой обеспечивает постоянство pH крови.

Реактивы: 1) 1М раствор хлорида кальция (или другой растворимой в воде соли кальция), 2) универсальная индикаторная бумага.

Методика

На три кусочка универсальной индикаторной бумаги (положите их на предметное стекло) нанесите по 1 капле разных растворов: фосфата, гидрофосфата и дигидрофосфата натрия. Запишите pH растворов.

Задание

Напишите уравнение гидролиза фосфата натрия по первой ступени в молекулярном и ионном виде.

В выводе: 1) охарактеризуйте растворимость в воде различных фосфатов;

2) охарактеризуйте результаты гидролиза растворимых солей фосфорной кислоты.

3. Вопросы к защите лабораторной работы

1. Насколько безопасно для окружающей среды и для здоровья людей частое использование аммиака в промышленности и медицине.

2. Сравните токсичность аммиака и иона аммония. Какая форма устойчива в крови, почему?

3. Как можно объяснить токсические эффекты аммиака?

4. Охарактеризуйте силу и устойчивость азотистой кислоты. Какие оксиды азота образуются при ее разложении?

5. Охарактеризуйте физико-химические свойства и токсичность оксида азота(II).

6. Охарактеризуйте физико-химические свойства и токсичность оксида азота(IV).

7. Охарактеризуйте экологические проблемы, связанные с образованием нитрозных газов.

8. Что является устойчивой формой нитритов в желудке?

9. В результате какой реакции нитритов в желудке образуются нитрозамины? Чем опасны нитроамины?

10. Охарактеризуйте проблемы, связанные с использованием нитритов, в частности нитрита натрия.

11. С какими химическими свойствами нитритов связана их токсичность? По каким механизмам она проявляется?

12. Почему законодательно ограничивается содержание нитратов в растительной продукции и воде?

13. Охарактеризуйте значение в неживой и живой природе неорганических фосфатов. Как оно связано с их растворимостью?

14. Охарактеризуйте результаты гидролиза растворимых солей фосфорной кислоты.

ЗАНЯТИЕ 4. Экологические аспекты химии кальция и бария

Цели занятия: 1. Теоретическая – углубление, экспериментальное подтверждение и проверка знаний о экологически важных соединениях щелочных и щелочноземельных металлов: их свойствах, биологическом значении, токсичности, применении, аналитических реакциях.

2. Формирование практического навыка – обнаруживать кальций в образце молочной сыворотки реакцией с оксалатом аммония.

Задания для проверки сформированности практического навыка: 1) описать алгоритм (методику) обнаружения; 2) привести письменно схему реакции; 3) указать возможные результаты и выводы; 4) дать пояснения: почему реакцию не проводят непосредственно с образцом молока, какой реагент надо добавить для получения сыворотки?

Требования к исходному уровню знаний

Для полного усвоения темы необходимо повторить из учебной дисциплины «Химия»:

- **Общая характеристика металлов.** Положение в Периодической системе. Особенности строения атомов. Общая характеристика валентных состояний металлов А групп.

- **Щелочные металлы.** Общая характеристика. Строение атомов. Характер связи в соединениях. Проявляемые степени окисления. Общая характеристика оксидов, гидроксидов и солей.

- **Щелочноземельные металлы.** Общая характеристика элементов. Строение атомов. Проявляемые степени окисления. Общая характеристика оксидов, гидроксидов, солей элементов группы IIА. Изменение кислотно-основных свойств гидроксидов в ряду бериллий – барий. Жесткость воды и ее устранение. Применение соединений кальция.

Вопросы для самоконтроля исходного уровня

1. Охарактеризуйте положение металлов в Периодической системе.
2. Какие естественные семейства элементов металлов вы знаете?
3. Почему при нагревании жесткой воды на стенках нагревательных приборов и труб появляется белый налет накипи? Каков ее химический состав? Почему образование накипи – нежелательное явление?

4. С помощью каких веществ можно устранить как временную, так и постоянную жесткость воды?

5. К какому типу относятся оксиды и гидроксиды кальция и бария?

Программный материал, выносимый на занятие

1. Общая характеристика элементов ПА группы.
2. Биологически и экологически важные соединения кальция.
3. Токсичность соединений бария.

Литература для подготовки к занятию

1. Быстряков, В.П. Экологические основы бионеорганической и биоорганической химии: для студентов специальности 1-33 01 01 Биозкология специализации 1-33 01 01 01 Общая экология / В.П. Быстряков [и др.]. – Витебск: УО «ВГУ им. П.М. Машерова», 2008. – С. 35–37; 40–42.

2. Добрынина, М.А. Бионеорганическая химия: метод. пособие [Электронный ресурс] / М.А. Добрынина. – М.: Изд-во МГУ, 2007. – Режим доступа: <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/dobrinina/all.pdf>. – С. 14–16; 19–20.

3. Ершов, Ю.А. Механизмы токсического действия неорганических соединений / Ю.А. Ершов, Т.В. Плетнева. – М.: Медицина, 1989. – С. 60; 79–80.

4. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник для студ. высш. учеб. заведений, обуч. по мед., биол., агроном., ветерин., экол. спец. / Ю.А. Ершов [и др.]; под ред. Ю.А. Ершова. – 6-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2007. – С. 240, 246; 248–250; 252–253.

5. Чистяков, Ю.В. Основы бионеорганической химии: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений, обучающихся по спец. 020101 – «Химия» / Ю. В. Чистяков. – М.: КолосС, 2007. – С. 29–31; 34–41; 121, 125–126; 133–145.

6. Уильямс, Д. Металлы жизни / Д. Уильямс. – М.: Мир, 1985. – С. 25–28.

План занятия:

1. Практическая часть. Решение ситуационных задач.
2. Лабораторная работа.
3. Вопросы к защите лабораторной работы.

1. Практическая часть. Решение ситуационных задач

Пример типовой задачи

Для понижения кислотности почву известкуют. О пользе известкования кислых почв было известно еще в древности: древнеегипетские земледельцы знали, что красноземы и желтоземы, расположенные вблизи известковых каменоломен, отличаются большой урожайностью. При внесении известняка в кислых почвенных водах происходит реакция: $2\text{H}^+ + \text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$.

Рассчитайте объем углекислого газа (при н.у.), который выделится при обработке избытком известняка 200 дм^3 почвенных вод со значением pH 3,3.

2. Лабораторная работа

Опыт 1. Свойства солей кальция

Теоретические основы опыта. Соединения кальция в природе, биологическое значение.

Кальций – один из важнейших элементов неживой природы. Он составляет около 3% земной коры и формирует сотни минералов и горных пород. Среди них разновидности карбоната кальция CaCO_3 – мел, мрамор, известняк; гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, фосфориты $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; флюорит CaF_2 , апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$.

Важна роль кальция и в биологических системах. Карбонат кальция входит в состав кораллов, моллюсков, панцирей морских ежей и скелетов микроорганизмов. В живых организмах основное минеральное вещество костной и зубной тканей – кристаллический нерастворимый минерал гидроксилapatит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. В организме человека гидроксилapatита – около 50% от общей массы костей. Потребность человека в кальции 0,5 г/сут., но необходимо потреблять 1 г/сут. из-за того, что в кишечнике ионы Ca^{2+} , содержащиеся в пище, связываются в труднорастворимые фосфат кальция и кальциевые соли жирных кислот. Поэтому усваивается только 50% кальция пищи. Кальциевые соли жирных кислот образуются также при использовании мыла в жесткой воде и могут вызывать *дерматоз*.

Карбонат кальция используется в медицине как *антацидное* и *адсорбирующее* средство. Его назначают внутрь при повышенной кислотности желудка, т.к. он нейтрализует соляную кислоту.

Реактивы: 1) раствор HCl , 2) раствор H_2SO_4 , 3) раствор хлорида (или нитрата) кальция, 4) 1М раствор фосфата натрия, 5) 1М раствор гидрофосфата натрия, 6) раствор карбоната натрия; 7) концентрированный раствор мыла.

Методика

1. В три пробирки внесите по 3–4 капли раствора соли кальция. В первую пробирку добавьте несколько капель раствора соды. Испытайте отношение образовавшегося осадка к раствору HCl , который добавляйте осторожно по каплям. Во вторую пробирку добавьте 1–2 капли раствора серной кислоты, а в третью несколько капель раствора мыла. Сделайте наблюдения.

2. Получите в пробирках осадки гидрофосфата и фосфата кальция, используя в количестве 2–3 капли, имеющиеся растворы реактивов.

Задание

Запишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

В выводе отметьте различную растворимость солей кальция.

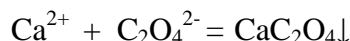
Опыт 2. Обнаружение кальция в моче

Теоретические основы опыта. Определение минеральных компонентов в моче.

Моча является биологической жидкостью, в которой содержатся как органические, так и неорганические (минеральные) компоненты. Вследствие многообразной ро-

ли минеральных компонентов и их значения для жизнедеятельности нарушение минерального обмена (в том числе из-за экологических факторов) приводит к тяжелым последствиям. Поэтому определение минеральных компонентов в моче и других биологических жидкостях имеет важное диагностическое значение. Нормальное содержание кальция в моче – от 100 до 320 мг/сут. (суточный объем мочи 1–2 дм³).

При добавлении к моче раствора оксалата аммония выпадает белый кристаллический осадок оксалата кальция, нерастворимый в уксусной кислоте, но растворяющийся в минеральных кислотах:



Предел обнаружения 20 мкг кальция, т.е. значительно меньше, чем содержится в моче.

Реактивы, исследуемый материал: 1) раствор уксусной кислоты, 2) 5%-ный раствор оксалата аммония, 3) моча (*в случае, если опыты с биологическими жидкостями в практикуме конкретного учебного заведения не предусмотрены, можно использовать «искусственную мочу», в данном случае 0,005–0,05М раствор соли кальция, например хлорида или нитрата подкрашенный чайной заваркой*).

Методика

Выполнять в вытяжном шкафу при включенной тяге!

К 20 каплям (1 мл) мочи или «искусственной мочи» добавьте 1–2 капли 10%-ного раствора уксусной кислоты и 2–3 капли раствора оксалата аммония.

Задания:

- 1) Запишите наблюдаемый аналитический эффект.
- 2) Запишите уравнение реакции в ионной форме (*см. выше*).

В выводе: укажите, каким способом обнаружен кальций в моче.

Опыт 3. Обнаружение кальция в молоке

Теоретические основы опыта. Кальций в молоке, обнаружение.

Молоко является ценным пищевым продуктом, в том числе источником кальция для организма. Са присутствует в молоке в трех формах: в виде фосфатов и цитратов кальция – около 66–68%; в виде кальция, прочно связанного с казеином – 22–23%; в виде свободного или ионизированного кальция – 10–11% от всего кальция. Обнаружить присутствие катионов кальция можно по образованию нерастворимого в воде оксалата кальция.

Для анализа предварительно из молока на стадии пробоподготовки получают сыворотку. Это можно сделать, добавив кислоту, например уксусную, а затем отфильтровать или отцентрифугировать осадок казеина.

При подкислении молока казеин выпадает в осадок, но избыток кислоты может помешать осаждению, поскольку при рН меньше 4,7 (изоэлектрическая точка казеина) молекулы казеина перезаряжаются и вновь переходят в раствор.

В натуральном молоке кальций всегда присутствует, поэтому данный анализ позволяет выявить фальсифицированный продукт.

Реактивы, исследуемый материал: 1) молоко, 2) 10%-ный раствор уксусной кислоты, 3) 0,5%-ный раствор оксалата аммония.

Методика

1. Получение молочной сыворотки

Примерно 2 мл молока в пробирке разбавьте равным объемом воды и осаждают казеин, добавляя 2 капли раствора уксусной кислоты. Казеин выделяется в виде хлопьевидного осадка, который отфильтровывают через бумажный фильтр во вторую пробирку. Фильтрат – сыворотку используют для обнаружения ионов кальция.

2. Обнаружение ионов кальция

В пробирку отлейте несколько капель молочной сыворотки и прибавьте 2–4 капли раствора оксалата аммония (*обратите внимание на меньшую концентрацию раствора по сравнению с опытом*). Запишите наблюдаемый аналитический эффект.

В выводе: 1) укажите, обнаружен или не обнаружен кальций в данном образце молочной сыворотки;

2) на основании вывода 1 сделайте вывод о наличии или отсутствии в анализируемом образце молочной сыворотки и соответственно в молоке, из которого получена сыворотка катионов кальция;

3) объясните почему для данного анализа используют меньшую концентрацию раствора оксалата аммония по сравнению с обнаружением кальция в моче (будет ли аналитический эффект в опыте таким же, если взять концентрацию этого раствора 5%?);

4) отметьте аналитическое значение этой реакции.

Опыт 4. Взаимодействие сульфата натрия с ионами Ва(II)

Теоретические основы опыта. Токсичность соединений бария, связь токсичности с растворимостью, детоксикация.

В виде простого вещества бария в природе его нет. В земной коре содержится 0,05% бария в составе минералов – солей. Это довольно много – значительно больше, чем свинца, олова, меди или ртути. Залежи минералов бария известны в России, Туркмении (Копетдаг).

Как правило, содержание бария в подземных водах невелико. Однако в районах с повышенным содержанием минералов бария в земной коре, концентрация ионов бария в воде может составлять от единиц до нескольких десятков миллиграмм на литр. Барий считается примесным токсичным элементом. Токсичность обусловлена ионами бария. Токсические свойства бария малоизучены. Летальная доза – 3,5 г. У людей, длительно употреблявших воду с повышенным содержанием бария, наблюдалось повышение кровяного давления. ПДК по барию в воде – 0,1 мг/л.

Содержание бария в воде зависит от наличия в ней сульфат-ионов. Сульфат бария имеет крайне низкий предел растворимости (2,2 мг/л) и поэтому легко выпадает в осадок. Поэтому относительно высокое содержание токсичных ионов бария возможно только в водах с низким содержанием сульфатов.

Сульфат бария $BaSO_4$ труднорастворим, не подвергается гидролизу и не растворяется в соляной кислоте желудочного сока, вследствие чего не всасывается в ЖКТ и не оказывает токсического действия. Поэтому сульфат бария принимают внутрь для

рентгеновской диагностики заболеваний пищеварительного тракта (*BaSO₄ сильно поглощает рентгеновские лучи*). При отравлении другими солями бария для детоксикации можно принимать раствор сульфата натрия. Ионы Ba²⁺ связываются в труднорастворимый сульфат бария и их всасывание прекращается. Эта реакция является примером применения реакций осаждения для детоксикации организма.

Реактивы: 1) 0,25М раствор хлорида бария; 2) 0,25М раствор сульфата натрия, 3) раствор соляной кислоты.

Методика. Опыт выполняется демонстрационно

В пробирку внесите 2–3 капли раствора хлорида бария и добавьте 2–3 капли раствора сульфата натрия. Проверьте растворимость выпавшего осадка в растворе хлороводородной кислоты – добавьте к нему 2–3 капли раствора кислоты.

Задание

Напишите уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

В выводе отметьте: 1) какие свойства солей бария показал этот опыт; 2) как связана эта реакция с отравлениями растворимыми солями бария.

3. Вопросы к защите лабораторной работы

1. Какая растворимость в воде следующих солей кальция: хлорида, нитрата, карбоната, стеарата? Каково эколого-биологическое значение их хорошей/низкой растворимости (выбрать правильный ответ: образование минералов и горных пород для биологических систем (привести примеры), для удовлетворения потребности организма в кальции, образование дерматозов из-за жесткости воды)?

2. Какое значение имеет определение ионов Mg²⁺, Ca²⁺ и других минеральных компонентов в моче и других биологических жидкостях? Как могут быть связаны нарушения минерального обмена в организме с экологией?

3. Какое значение имеет наличие кальция в молоке?

4. Как можно проверить наличие ионов кальция в молоке (молочной сыворотке)? Почему из молока надо предварительно получить сыворотку? Как можно это сделать в пробирке?

5. Какой ион обуславливает токсические свойства соединений бария? Объясните, почему сульфат бария не оказывает токсического эффекта на организм при попадании в ЖКТ, в то время как остальные соединения бария будут оказывать токсический эффект при попадании в ЖКТ.

6. В случае каких отравлений помогает прием внутрь раствора сульфата натрия?

ЗАНЯТИЕ 5. Окислительно-восстановительные и комплексообразующие свойства *d*-элементов

Цели занятия: 1. Теоретическая – углубление, экспериментальное подтверждение и проверка знаний о биологически значимых окислительно-восстановительных и комплексообразующих химических свойствах *d*-элементов.

2. Формирование практических навыков: 1) рассчитывать минимальную молекулярную массу бионеорганического соединения и стехиометрическое соотношение атомов биоэлементов в его молекуле по массовой доле элементов;

2) подтвердить реакцией (*полумикрометод, в пробирке*) окислительные свойства перманганатов.

Задания для проверки сформированности практического навыка: 1) описать алгоритм (методику) подтверждения окислительных свойств перманганатов (в качестве субстрата окисления возьмите раствор пероксида водорода); 2) пояснить: 1) как связана токсичность перманганатов с этими свойствами; 2) в какой среде окислительная активность перманганатов максимальна; 3) как этот эксперимент связан с практикой лечения острых отравлений перманганатом?

Требования к исходному уровню знаний

Для полного усвоения темы необходимо повторить из учебной дисциплины «Химия»:

- **Основные положения координационной теории.** Валентная и координационная насыщенность и возможность образования комплексных соединений. Строение комплексного соединения: внутренняя и внешняя сферы, комплексный ион, комплексообразователь, лиганды. Координационное число и степень окисления комплексообразователя. Заряд комплексного иона. Катионные, анионные и нейтральные комплексы. Номенклатуры комплексных соединений. Комплексообразующая способность элемента в зависимости от его положения в периодической системе. Роль комплексообразования в биологических процессах. Биологическая роль комплексных соединений.

- **Общая характеристика *d*-элементов.** Строение атомов. Проявляемые степени окисления. Общая характеристика валентных состояний металлов В групп. Способность к комплексообразованию. Особенности химии *d*-элементов в сравнении с химией *s*- и *p*-элементов

- **Общая характеристика элементов семейства железа.** Строение атомов. Проявляемые степени окисления. Оксиды, гидроксиды и соли железа, кобальта и никеля. Гидролиз солей железа. Комплексные соединения железа и кобальта и их роль в процессах жизнедеятельности живых организмов.

- **Общая характеристика элементов группы хрома.** Строение атомов. Проявляемые степени окисления.

- **Соединения хрома(VI).** Хромовые кислоты и их соли. Окислительные свойства соединений хрома(VI).

- **Соединения хрома(III) и их особенности.**

- **Значение марганца для жизнедеятельности живых организмов.**

- **Окислительные свойства перманганат-иона в зависимости от кислотности среды.**

Вопросы для самоконтроля исходного уровня

1. Найдите в периодической системе расположение *d*-элементов. В каких группах находятся *d*-элементы?
2. Почему *d*-элементы так называются?
3. Какую роль выполняют ионы *d*-элементов в составе комплексов?
4. Какие частицы могут являться лигандами?
5. Какие степени окисления имеет железо в составе природных соединений как в неживой, так и в живой природе?
6. Какие элементы *s*, *p*, или *d* наиболее способны к комплексообразованию?
7. Напишите формулы дихромовой кислоты, дихромата калия. Укажите степень окисления хрома в этих соединениях. Соответствует ли эта степень окисления положению хрома в периодической системе?
8. Какие окислительно-восстановительные свойства могут проявлять дихромовая кислота, дихромат калия?
9. Напишите формулы марганцевой кислоты, перманганата калия. Укажите степень окисления марганца в этих соединениях. Соответствует ли эта степень окисления положению марганца в периодической системе?
10. В какой среде окислительная активность хроматов, дихроматов, перманганатов максимальная?
11. Какие степени окисления имеет марганец в составе природных соединений: а) неживой природе, б) живых организмах?

Программный материал, выносимый на занятие

1. Окислительно-восстановительные свойства *d*-элементов в неживой природе и в биологических системах.
2. Комплексообразование *d*-элементов в неживой природе и биологических системах.
3. Биоккомплексы железа.
4. Окислительно-восстановительные свойства *d*-элементов. Окислительно-восстановительные свойства хрома, марганца в биологических системах
5. Связь токсичности с окислительными свойствами *d*-элементов (на примере хрома и марганца).

Литература для подготовки к занятию

1. Быстряков, В.П. Экологические основы бионеорганической и биоорганической химии: учебно-методический комплекс для студентов специальности 1-33 01 01 Биозология специализации 1-33 01 01 01 Общая экология / В.П. Быстряков [и др.]. – Витебск: УО «ВГУ им. П.М. Машерова», 2008. – С. 83–89; 92–94; 97; 98–107; 109.
2. Добрынина, М.А. Бионеорганическая химия: метод. пособие [Электронный ресурс] / М.А. Добрынина. – М.: Изд-во МГУ, 2007. – Режим доступа: <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/dobrinina/all.pdf>. – С. 14–16; 20–30.
3. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник для студ. высш. учеб. заведений, обуч. по мед., биол., агроном., ветерин., экол. спец. /

Ю.А. Ершов [и др.]; под ред. Ю.А.Ершова. – 6-е изд. испр. – М.: Высш. шк., 2007. – С. 103–108; 114–119; 129–130; 277–283.

4. Чистяков, Ю.В. Основы бионеорганической химии: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений, обучающихся по спец. 020101 – «Химия» / Ю.В. Чистяков. – М.: КолосС, 2007. – С. 266; 272–273; 338–347; 402–405.

5. Уильямс, Д. Металлы жизни / Д. Уильямс. – М.: Мир, 1985. – С. 28–33; 31–44; 438–439; 466–468; 476.

План занятия:

1. Практическая часть. Решение ситуационных задач.
2. Лабораторная работа.
3. Вопросы к защите лабораторной работы.

1. Практическая часть

1.1. Решение ситуационных задач

Пример типовой задачи

Макромолекулы одного и того же белка, например глобина, содержащиеся в различных организмах могут отличаться аминокислотным составом (числом одних и тех же аминокислот в макромолекуле). В связи с этим, отличаются молекулярные массы этих белков и массовая доля химических элементов. Так данные элементного анализа показали, что гемоглобин лошади содержит: 0,335% (масс.) железа, 0,390% (масс.) серы и 0,190% (масс.) дисульфидной серы. Рассчитайте: 1) минимальную молекулярную массу гемоглобина лошади по железу; 2) стехиометрическое соотношение между атомами железа, серы и дисульфидной серы в гемоглобине лошади.

Решение

1. $M_{\text{мин.}}(\text{Hb}) = 55,8 \times 100 / 0,335 = 16700$
2. $N(\text{Fe}) : N(\text{S}) : N(\text{S}_2) = 0,335 / 55,8 : 0,390 / 32,1 : 0,190 / 32,1 = (6,00 : 12,1 : 5,92) \cdot 10^{-3} = 1 : 2 : 1.$

Задачи для самостоятельного решения

Задача 1. Содержание меди в гемоцианинах, выделенных из разных организмов:

Cancer (рак) – 0,32% (масс.); *Homarus* – 0,43% (масс.). Рассчитайте минимальные молекулярные массы этих гемоцианинов *по меди*.

Задача 2. В опыте *in vitro* было установлено, что 1,87 г гемоцианина, выделенного из плазмы крови омара, может при н.у. максимально связать 1,12 см³ кислорода. Установите стехиометрическое соотношение между связываемыми молекулами кислорода и атомами меди гемоцианина, если ее содержание в гемоцианине составляет 0,34% (масс.).

Задача 3. В гемоглобине свиньи содержится 0,40% (масс.) железа и 0,48% (масс.) серы. Рассчитайте минимальную молекулярную массу гемоглобина свиньи по железу и стехиометрическое соотношение между атомами железа и серы в макромолекуле гемоглобина.

1.2. Анализ диаграмм преобладающих форм Теоретические основы (см. занятие 3)

Дополнение. **Предсказание гидролиза.** Если при каком-то значении рН существует гидроксид, значит, свободный ион при этом значении рН гидролизуется.

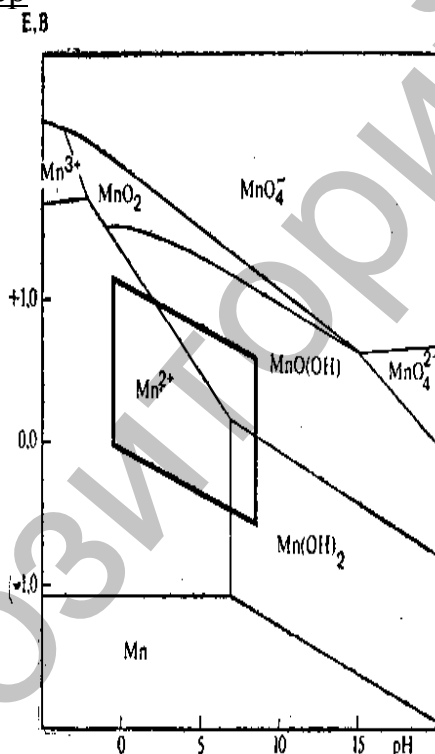
Пример 1. На диаграмме преобладающих форм для железа при $\text{pH} > 4$ устойчив $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а Fe^{3+} неустойчив. Значит, при $\text{pH} > 4$ ион Fe^{3+} будет полностью гидролизываться: $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$

Гидролиз иона Fe^{3+} не идет при $\text{pH} < 4$.

Предсказание окисления кислородом воздуха

Если область существования некой формы лежит заметно ниже верхней границы устойчивости воды, то эта форма может окисляться кислородом воздуха. При этом образуется форма, которую пересекает верхняя граница устойчивости воды.

Типовой пример



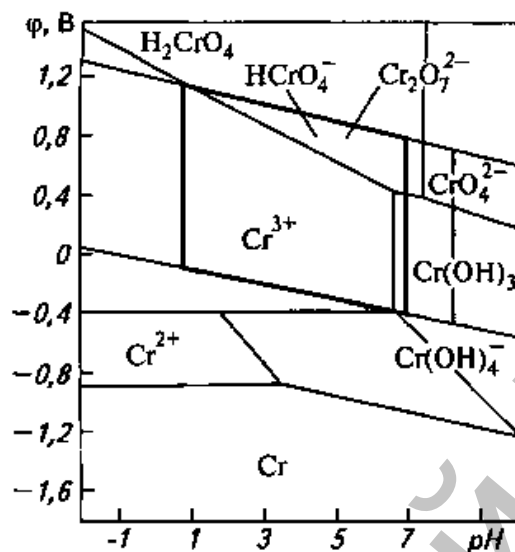
На диаграмме преобладающих форм для марганца область существования $\text{Mn}(\text{OH})_2$ лежит заметно ниже верхней границы устойчивости воды (верхняя линия). Это значит, что он может быть окислен, в конце концов, до MnO_2 (но не MnO_4^- , так как эта форма лежит выше области существования воды).

Задание

На основе диаграммы преобладающих форм для соединений хрома сделайте выводы:

1) какие формы хрома наиболее устойчивы при физиологических условиях: а) при $\text{pH} < 7$; б) при $\text{pH} 7-8$; в) возможен ли гидролиз катионов Cr^{3+} при приближении значений рН к 7?

2) с какими свойствами соединений хрома(VI) связана их токсичность при попадании в пищеварительный тракт и в кровь?



2. Лабораторная работа

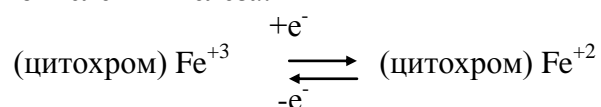
Опыт 1. Окислительно-восстановительные свойства ионов железа(II) и железа(III)

Теоретические основы опыта. Устойчивость железа в разных степенях окисления (ионов) в природе и организме. Важным свойством d-элементов является возможность существования в различных степенях окисления, что определяет их склонность к окислительно-восстановительным реакциям и различные окислительно-восстановительные свойства одного элемента в разных степенях окисления. Для биологических систем характерны соединения d-элементов с промежуточными степенями окисления. Это связано с тем, что такие соединения обладают мягкими окислительно-восстановительными свойствами и это способствует плавному протеканию биохимических реакций, создает предпосылки тонкой регуляции этих процессов и обеспечивает выигрыш энергии.

Железо – самый распространенный из d-элементов. В биологических системах железо в зависимости от природы лиганда находится в одной из промежуточных степеней окисления +2 или +3. Ионы Fe^{+2} встречаются реже, чем Fe^{+3} и в обычных условиях могут легко быть окислены в Fe^{+3} . В частности, кислород воздуха легко окисляет **бледно-зеленые** растворы Fe^{+2} , поэтому их трудно хранить, если не подкислить или не добавить комплексообразователь. **Желтая или коричневая окраска** растворов Fe^{+3} обусловлена наличием иона $Fe(OH)^{2+}$. При физиологических значениях pH ионы Fe^{+2} являются слабыми восстановителями, а ионы Fe^{+3} практически не проявляют восстановительных свойств.

В гемоглобине ион $Fe(II)$ расположен глубоко в полости белковой молекулы. Существующее в геме сочетание координационного состояния $Fe(II)$ и его пространственного экранирования благоприятствует обратимому связыванию кислорода (по шестой орбитали железа) и одновременно препятствует необратимому окислению железа до +3.

Железо в обеих степенях окисления – Fe(II) и Fe(III) входит в состав окислительно-восстановительных ферментов, в частности дыхательных ферментов – *цитохромов*. Принцип действия цитохромов состоит в переносе электронов за счет обратимого изменения степени окисления железа:



Дыхательные яды CO, HCN, H₂S могут блокировать шестую валентность Fe⁺³ и присоединение к нему электрона становится невозможным.

Реактивы: 1) соль Мора (крист.), 2) 3%-ный раствор перекиси водорода, 3) 0,1М (1/5 KMnO₄) раствор перманганата калия, 4) 0,5М раствор иодида калия, 5) раствор серной кислоты.

Методика

1. Окисление железа(II) перексидом водорода

В пробирку внесите 1 микрошпатель соли Мора (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O и растворите в небольшом количестве воды. Запишите, окрашен ли полученный раствор? Добавьте 2–3 капли раствора H₂SO₄ и 2–3 капли раствора пероксида водорода. Запишите окраску полученного раствора.

2. Окисление железа(II) перманганатом калия

Поместите в пробирку 5–6 капель раствора KMnO₄ и 2 капли раствора H₂SO₄. Затем внесите 1 микрошпатель соли Мора. Запишите, как изменилась окраска раствора перманганата?

3. Восстановление железа (III) иодидом калия

В пробирку внесите 3–4 капли раствора FeCl₃, запишите окраску этого раствора, добавьте 1 каплю раствора иодида калия. Запишите, как изменилась окраска раствора хлорида железа?

Задания:

1) Закончите уравнения реакций:



2) Для всех реакций составьте полуреакции окисления и восстановления, указав окислитель и восстановитель.

Сделайте вывод об окислительно-восстановительных свойствах ионов Fe(II) и Fe(III).

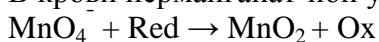
Опыт 2. Обезвреживание перманганата калия перексидом водорода

Теоретические основы опыта. Окислительный механизм токсичности перманганатов.

Окислительные свойства перманганата калия используются в медицинской

практике. Под его действием белки микробов окисляются и денатурируют. На этом основано применение водного раствора KMnO_4 в качестве наружного препарата, обладающего противомикробными и прижигающими свойствами. С учетом токсичности KMnO_4 важно, что его действие при этом проявляется только на поверхности кожи и слизистых оболочек. Для организма перманганаты являются ядами, при попадании внутрь возможно отравление, хотя степень токсичности низкая. Токсичность перманганатов более высокая, чем у ионов Mn^{2+} , что является следствием хорошей растворимости и высокой окисляющей способности перманганатов.

В крови перманганат-ион участвует в реакциях с *биоредуктантами*:



Для лечения острых отравлений перманганатом используют 3%-ный водный раствор пероксида водорода.

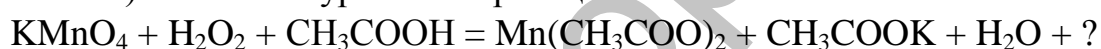
Реактивы: 1) 0,1М (1/5 KMnO_4) раствор перманганата калия, 2) раствор уксусной кислоты, 3) 3%-ный раствор пероксида водорода.

Методика

В пробирку внесите 1 каплю раствора перманганата калия и 2–3 капли раствора уксусной кислоты. Добавьте раствор пероксида водорода до обесцвечивания.

Задания:

1) Закончите уравнение реакции:



2) Составьте полуреакции окисления и восстановления, укажите окислитель и восстановитель.

В выводе укажите применение данной реакции при отравлениях.

Опыт 3. Окислительные свойства соединений хрома(VI)

Теоретические основы опыта. Окислительный механизм токсичности соединений хрома(VI).

Металлический хром нетоксичен, но все растворимые соединения хрома, особенно Cr^{+6} , в больших дозах токсичны. Действуя как сильные окислители, они могут окислять Fe(II) гемоглобина крови в Fe(III). В результате гемоглобин превращается в *метгемоглобин*, который не способен осуществлять перенос кислорода.

Реактивы: 1) соль Мора (крист.), 2) 0,5М (1/6 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) раствор дихромата калия, 3) раствор H_2SO_4 .

Методика

Поместите в пробирку 5–6 капель раствора дихромата калия (запишите окраску раствора), 2 капли раствора серной кислоты и 1 микрошпатель соли Мора. Запишите, как изменилась окраска раствора?

Задания:

- 1) Закончите уравнение реакции: $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 = ?$
- 2) Напишите полуреакции окисления и восстановления.

В выводе укажите, какие элементы и какие соединения этих элементов являются окислителем и восстановителем в данной реакции.

Опыт 4. Комплексные соединения железа(II), кобальта и цинка с анионами неорганических кислот

Теоретические основы опыта. Комплексные соединения в организме.

Важнейшим свойством d-элементов является их высокая способность к комплексообразованию. При этом d-элементы могут являться как донорами, так и акцепторами электронных пар. В организмах d-элементы, как правило, существуют именно в виде комплексных соединений (КС), или гидратированных ионов, гидратов – особого вида КС. Кроме гидратов, d-элементы в биохимических растворах образуют КС с биологически активными органическими молекулами (образуются *хелаты*, *биокластеры*) или анионами неорганических кислот.

Реактивы: 1) 0,25М раствор хлорида железа(III), 2) 0,25М раствор гексацианоферрата (II) калия, 3) 0,25М раствор сульфата кобальта(II), 4) раствор аммиака, 5) 1М раствор хлорида аммония, 6) 0,25М раствор соли цинка.

Методика

1. К 2–3 каплям раствора хлорида железа(III) добавьте 1 каплю раствора гексацианоферрата(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Запишите, что наблюдается. Полученное соединение – $\text{KFe}^{+3}[\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]$.

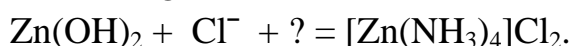
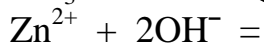
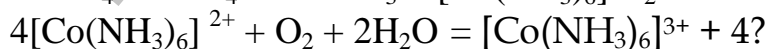
2. К 2–3 каплям раствора сульфата кобальта (II) добавьте 2–3 капли раствора NH_4Cl и при включенной тяге добавьте по каплям избыток раствора аммиака до образования окрашенного раствора. Запишите полученную окраску.

При стоянии на воздухе окраска раствора постепенно меняется (запишите как) вследствие окисления кислородом воздуха Co^{2+} в Co^{3+} .

3. К 2–3 каплям раствора соли цинка добавьте под тягой по каплям раствор аммиака до образования осадка, а затем до его полного растворения.

Задания:

- 1) Закончите уравнения реакций:



2) Заполните таблицу для полученных комплексных соединений (КС):

Формула КС	Формула комплекса (внутренней сферы КС)	Комплексообразователь; координационное число	Лиганды

3. Вопросы к защите лабораторной работы

1. Какое биологическое значение имеет возможность существования d-элементов в различных степенях окисления?
2. Какие степени окисления d-элементов характерны для биологических систем? Чем можно объяснить именно такие степени окисления?
3. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства ионов железа в биологических системах.
4. Комплексные соединения каких типов образуют d-элементы в биологических системах?
5. Какую роль обычно играют ионы d-элементов при образовании комплексных соединений?
6. С какими химическими свойствами хрома(VI) связана их токсичность?
7. Что происходит с гемоглобином под действием соединений хрома(VI)?
8. Чем объясняется более высокая токсичность перманганат-ионов по сравнению с ионами Mn^{2+} ?
9. С какими химическими свойствами перманганатов связана их токсичность?
10. Раствор какого вещества можно использовать в случае острого отравления перманганатом? На каких химических свойствах основана реакция детоксикации, которая будет в этом случае протекать?

ЗАНЯТИЕ 6. Итоговое занятие по модулю 1. Контрольная работа 1

Вопросы и задания к контрольной работе

1. Как объясняются протолитические свойства ортоборной кислоты? Напишите схему реакции, объясняющую ответ.

2. В каких случаях может произойти отравление ортоборной кислотой при применении ее в качестве наружного антисептического средства?
3. Токсична ли бура при попадании внутрь организма? Дайте подробный ответ.
4. На каких химических свойствах буры основано ее применение в качестве наружного антисептического средства? Напишите схему реакции (в молекулярном и ионном виде), объясняющую ответ.
5. Какая реакция среды водного раствора буры? Напишите схему реакции (в молекулярном и ионном виде), объясняющую ответ.
6. Какое значение для растений имеет происходящий в почве гидролиз растворимых карбонатов? Напишите схему реакции гидролиза карбонат-иона по первой ступени.
7. Можно ли использовать карбонат натрия или буру вместо гидрокарбоната натрия для приема внутрь? Дайте подробный ответ.
8. Какая связь с гидролизом антисептического действия растворов карбоната и гидрокарбоната натрия? Напишите схему реакции гидролиза карбоната натрия по первой ступени в молекулярном и ионном виде.
9. Какое значение окислительных свойств эндогенного пероксида водорода? Дайте подробный ответ.
10. Какие существуют объяснения бактерицидных свойств пероксида водорода?
11. Какие свойства пероксида водорода обуславливают его широкое использование в качестве наружного антисептического средства? Дайте подробный ответ.
12. Дайте подробную оценку безопасности использования пероксида водорода в качестве наружного антисептического средства.
13. Как влияют ионы тяжелых металлов в организме на токсичность эндогенного пероксида водорода? Дайте подробный ответ.
14. В случае каких отравлений помогает прием внутрь раствора сульфата натрия?
15. Что такое «тиоловые яды»? Перечислите ионы являющиеся «тиоловыми ядами». Напишите общую схему или пример реакции, объясняющую ответ.
16. К каким отрицательным биохимическим последствиям приводит взаимодействие сульфгидрильных групп биологически активных соединений с ионами тяжелых металлов? Дайте подробный ответ.
17. Какое значение имеет наличие кальция в молоке?
18. Как можно проверить наличие ионов кальция в молоке (молочной сыворотке)? Напишите схему реакции (в ионном виде), объясняющую ответ. Почему из молока надо предварительно получить сыворотку? Как можно это сделать в пробирке?
19. В случае каких отравлений помогает прием внутрь раствора сульфата натрия? Напишите схему реакции (в молекулярном и ионном виде), объясняющую ответ.
20. С какими химическими свойствами нитритов связана их токсичность? По каким механизмам она проявляется?
21. Что является устойчивой формой нитритов в желудке? По какой реакции в желудке образуются нитрозамины? Напишите схему реакции. Чем опасны нитрозамины?
22. Сравните токсичность аммиака и иона аммония. Какая форма устойчива в крови, почему? Напишите схему реакции, объясняющую ответ.
23. Почему законодательно ограничивается содержание нитратов в растительной продукции и воде? Дайте подробный ответ.
24. Охарактеризуйте физико-химические свойства и токсичность оксида азота(IV).
25. В результате какой реакции нитритов в желудке образуются нитрозамины? Напишите общую схему этой реакции. Чем опасны нитрозамины?
26. Как можно объяснить токсические эффекты аммиака? Дайте подробный ответ.
27. Охарактеризуйте проблемы, связанные с использованием нитритов, в частности нитрита натрия.

28. Насколько безопасно для окружающей среды и для здоровья людей использование аммиака в промышленности и медицине? Дайте подробный ответ.
29. Охарактеризуйте силу и устойчивость азотистой кислоты. Какие оксиды азота образуются при ее разложении? Напишите схему реакции, объясняющую ответ.
30. Что является устойчивой формой нитритов в желудке? Дайте подробный ответ. Напишите схему реакции, объясняющую ответ. Опишите алгоритм (методику) обнаружения нитратов в образце овощной продукции, используя реакцию с дифениламино. Опишите алгоритм (методику) утилизации продуктов реакции, технику безопасности. Укажите возможные результаты и соответствующие выводы.
31. Охарактеризуйте отношение к гидролизу растворимых солей фосфорной кислоты. Какая реакция среды их водных растворов? Напишите схему реакций (в молекулярном и ионном виде), объясняющую ответ.
32. Охарактеризуйте значение в неживой и живой природе неорганических фосфатов. Как оно связано с их растворимостью?
33. Какую роль играют ионы d-элементов при образовании комплексных соединений?
34. Какие типы комплексных соединений образуют d-элементы в биологических системах?
35. Какие степени окисления d-элементов характерны для биологических систем? Чем можно объяснить именно такие степени окисления?
36. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства ионов железа в биологических системах.
37. С какими химическими свойствами хрома(VI) связана их токсичность? Что происходит с железом гемоглобина под действием соединений хрома(VI)? Как называют полученное производное гемоглобина?
38. Каким свойством перманганат-ионов объясняется их более высокая токсичность по сравнению с ионами Mn^{2+} ? Каким параметром количественно характеризуются такие свойства?
39. Раствор какого вещества можно использовать в случае острого перорального отравления перманганатом? На каких химических свойствах основана реакция детоксикации, которая будет в этом случае протекать в желудке? Играет ли какую-либо роль кислотность желудочного сока? Напишите схему этой реакции.
40. Раствор какого вещества можно использовать в случае острого перорального отравления перманганатом? На каких химических свойствах основана реакция детоксикации, которая будет в этом случае протекать в желудке? Играет ли какую-либо роль кислотность желудочного сока? Напишите схему этой реакции.
41. Каким свойством перманганат-ионов объясняется их более высокая токсичность по сравнению с ионами Mn^{2+} ? Каким параметром количественно характеризуются такие свойства?
42. С какими химическими свойствами хрома(VI) связана их токсичность? Что происходит с железом гемоглобина под действием соединений хрома(VI)? Как называют полученное производное гемоглобина?
43. Какая растворимость в воде следующих солей кальция: хлорида, нитрата, карбоната, стеарата? Каково эколого-биологическое значение их хорошей/низкой растворимости (выбрать правильный ответ для каждой соли: образование минералов и горных пород, для биологических систем (привести примеры), для удовлетворения потребности организма в кальции, образование дерматозов из-за жесткости воды)?
44. Какой ион обуславливает токсические свойства соединений бария? Объясните, почему сульфат бария не оказывает токсического эффекта на организм при попадании в ЖКТ, в то время как остальные соли бария будут оказывать токсический эффект при попадании в ЖКТ.

45. В опыте *in vitro* было установлено, что 1,87 г гемоцианина, выделенного из плазмы крови омара, может при н.у. максимально связать $1,12 \text{ см}^3$ кислорода. Установите стехиометрическое соотношение между связываемыми молекулами кислорода и атомами меди гемоцианина, если ее содержание в гемоцианине составляет 0,34% (масс.).
46. Данные элементного анализа показали, что гемоглобин лошади содержит: 0,335% (масс.) железа, 0,390% (масс.) серы и 0,190% (масс.) дисульфидной серы. Рассчитайте: 1) минимальную молекулярную массу гемоглобина лошади по железу; 2) стехиометрическое соотношение между атомами железа, серы и дисульфидной серы в гемоглобине лошади.
47. В гемоглобине свиньи содержится 0,40% (масс.) железа и 0,48% (масс.) серы. Рассчитайте минимальную молекулярную массу гемоглобина свиньи по железу и стехиометрическое соотношение между атомами железа и серы в макромолекуле гемоглобина.
48. На основе диаграммы преобладающих форм для соединений хрома сделайте обоснованный вывод, какие формы хрома наиболее устойчивы при рН 7–8, в частности в крови организма человека?
49. На основе диаграммы преобладающих форм для соединений хрома сделайте обоснованный вывод, какие формы хрома наиболее устойчивы при физиологических условиях организма человека?
50. На основе диаграммы преобладающих форм для соединений хрома сделайте обоснованный вывод, с какими свойствами соединений хрома(VI) связана их токсичность при попадании в пищеварительный тракт и в кровь?
51. На основе диаграммы преобладающих форм для соединений хрома сделайте обоснованный вывод, возможен ли гидролиз катионов Cr^{3+} при приближении значений рН к 7?
52. На основе диаграммы преобладающих форм для соединений хрома сделайте обоснованный вывод, какие формы хрома наиболее устойчивы при рН < 7? Где в организме человека возможны такие значения рН?
53. На основе диаграммы преобладающих форм для соединений марганца сделайте обоснованный вывод, возможно ли существование при физиологических условиях организма человека каких-либо соединений марганца в степени окисления +3?
54. На основе диаграммы преобладающих форм для соединений марганца сделайте обоснованный вывод, возможно ли существование при физиологических условиях организма человека соединений марганца в высшей степени окисления?
55. На основе диаграммы преобладающих форм для соединений марганца сделайте обоснованный вывод, возможен ли гидролиз катионов Mn^{2+} при рН ≥ 7 ?
56. На диаграмме преобладающих форм для железа при рН > 4 устойчив $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а Fe^{3+} неустойчив. Какие выводы можно сделать?

Образец билета контрольной работы

Билет

1. На каких химических свойствах буры основано ее применение в качестве наружного антисептического средства? Напишите схему реакции (в молекулярном и ионном виде), объясняющую ответ.
2. Охарактеризуйте физико-химические свойства и токсичность оксида азота(IV).
3. Какое биологическое значение имеет возможность существования d-элементов в различных степенях окисления?
4. На основе диаграммы преобладающих форм для соединений марганца сделайте обоснованный вывод, возможно ли существование при физиологических условиях организма человека каких-либо соединений марганца в степени окисления +3?

Модуль 2. ОСНОВЫ БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Материалы для коррекции исходного уровня
по органической химии

Схема 1 – Классификация органических соединений
по строению углеродного скелета

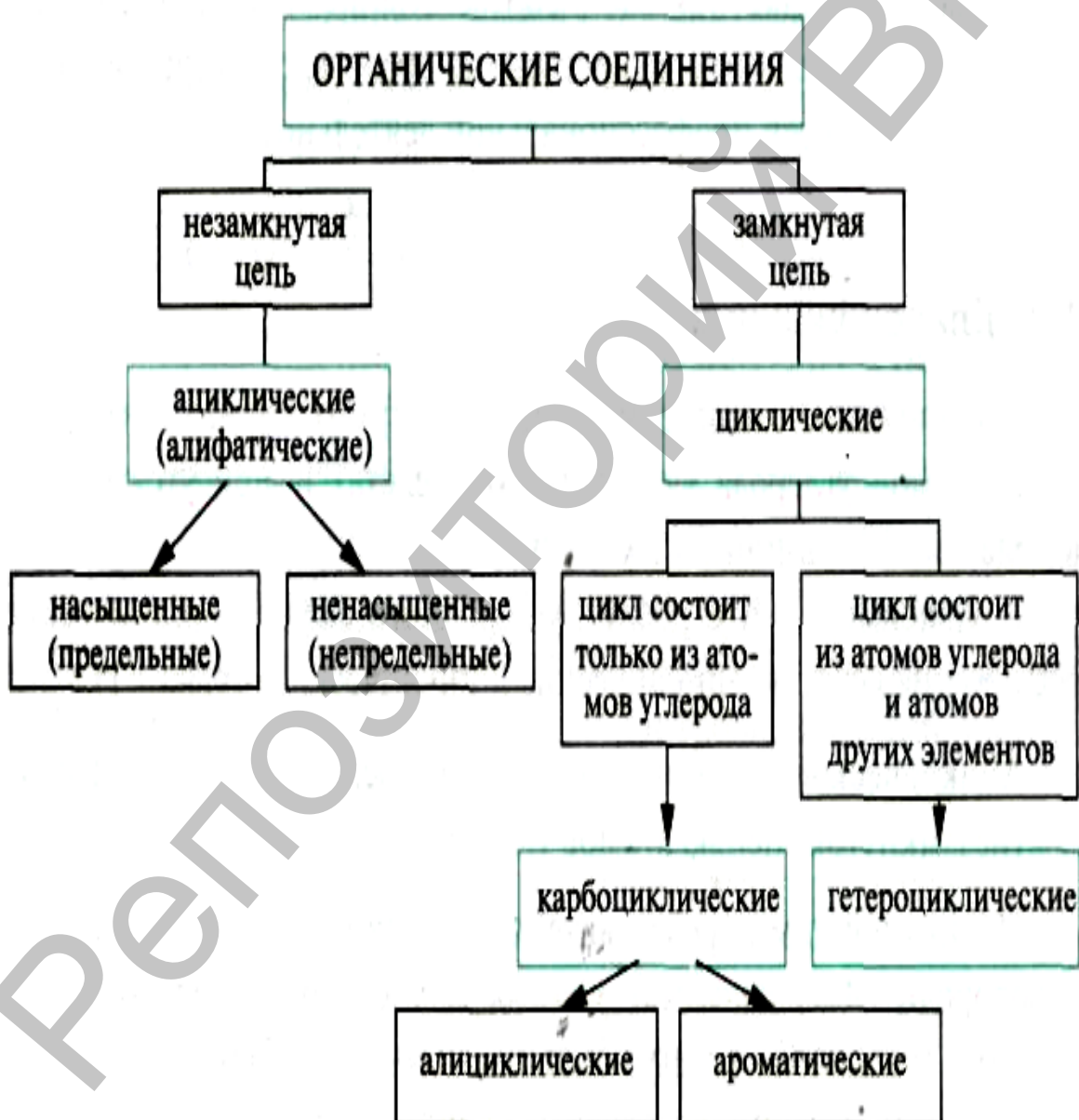


Таблица 1 – Углеводороды

Характеристики углеводороды	Общая формула	Первый гомолог	Вид гибридизации	Вид ковалентной связи	Длина связи С-С, нм	Угол между связями	Характерный тип реакций
Алканы	C_nH_{2n+2}	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	sp^3	σ_{C-C} σ_{C-H}	0,154	$109^{\circ}28'$	Замещение, разложение (крекинг)
Циклоалканы	C_nH_{2n}	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \diagdown \quad / \\ & \text{C} \\ & / \quad \diagdown \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C}-\text{H} \\ & \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$	sp^3	σ_{C-C} σ_{C-H}	0,154	C_3, C_4 меньше 109°	Присоединение
						C_5, C_6 и т.д. $\approx 109^{\circ}28'$	Замещение
Алкены	C_nH_{2n}	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	sp^2	σ_{C-C} σ_{C-H} π_{C-C}	0,134	120°	Присоединение
Алкадиены (сопряженные)	C_nH_{2n-2}	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	sp^2	$\sigma_{C-C}, \sigma_{C-H}$ 4п-электронное сопряжение	0,135; 0,148	120°	Присоединение (1,2- и 1,4-)
Алкины	C_nH_{2n-2}	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	sp	σ_{C-C} σ_{C-H} $2\pi_{C-C}$	0,120	180°	Присоединение
Арены	C_nH_{2n-6}	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} & -\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H}-\text{C} & & \text{C}-\text{H} \\ & \diagup & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	sp^2	$\sigma_{C-C}, \sigma_{C-H}$ 6п-электронное сопряжение в цикле	0,140	120°	Замещение

Схема 2 – Генетические связи между различными классами углеводородов

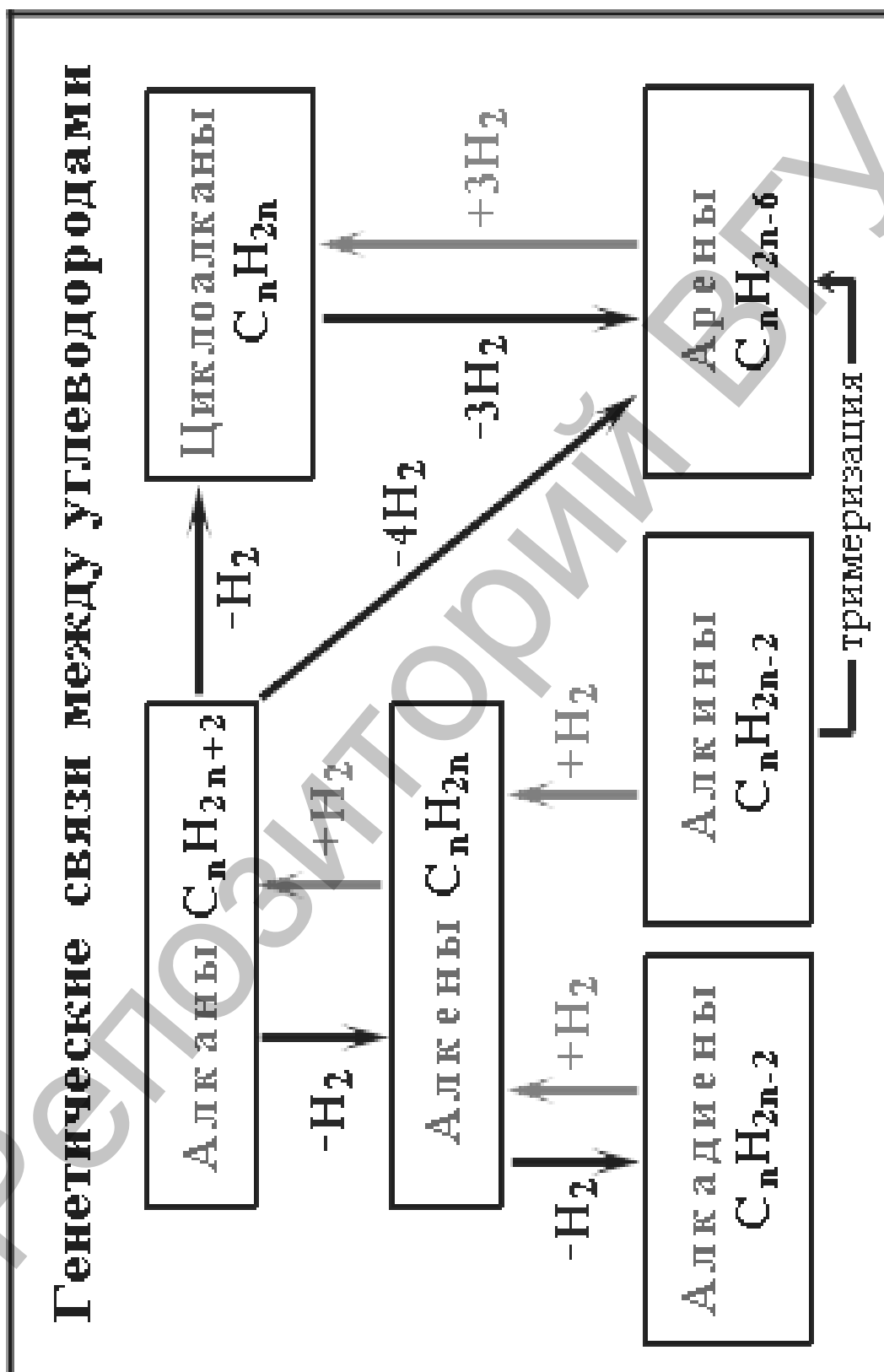


Таблица 3 – **Основные классы органических соединений**
 (* в таблицу не включены непредельные углеводороды, кратные связи в которых также можно считать функциональными группами)

Функциональная группа*	Название класса	Общая формула класса
$-\text{F}, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{I} (-\text{Hal})$ галогены	Галогенопроизводные	$\text{R}-\text{Hal}$
$-\text{OH}$ гидроксильная	Спирты, фенолы	$\text{R}-\text{OH}$
$-\text{OR}$ алкоксильная	Простые эфиры	$\text{R}-\text{OR}$
$-\text{SH}$ тиольная	Тиолы (тиоспирты, меркаптаны)	$\text{R}-\text{SH}$
$-\text{SR}$ алкилтиольная	Тиоэфиры (сульфины)	$\text{R}-\text{SR}$
$-\text{SO}_3\text{H}$ сульфоновая	Сульфоновые кислоты (сульфокислоты)	$\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$
$-\text{NH}_2$ } $>\text{NH}$ } $>\text{N}-$ }	Амины	$\text{R}-\text{NH}_2$
		R_2NH
		R_3N
$-\text{NO}_2$ нитро	Нитросоединения	$\text{R}-\text{NO}_2$
$-\text{C}\equiv\text{N}$ циано	Нитрилы	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$
$>\text{C}=\text{O}$ карбонильная	Альдегиды	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$
	Кетоны	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$
$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ карбоксильная	Карбоновые кислоты	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}$ алкоксикарбонильная	Сложные эфиры	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}$
$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ карбоксамидная	Амиды	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$

Таблица 4 – Генетическая связь между классами органических соединений

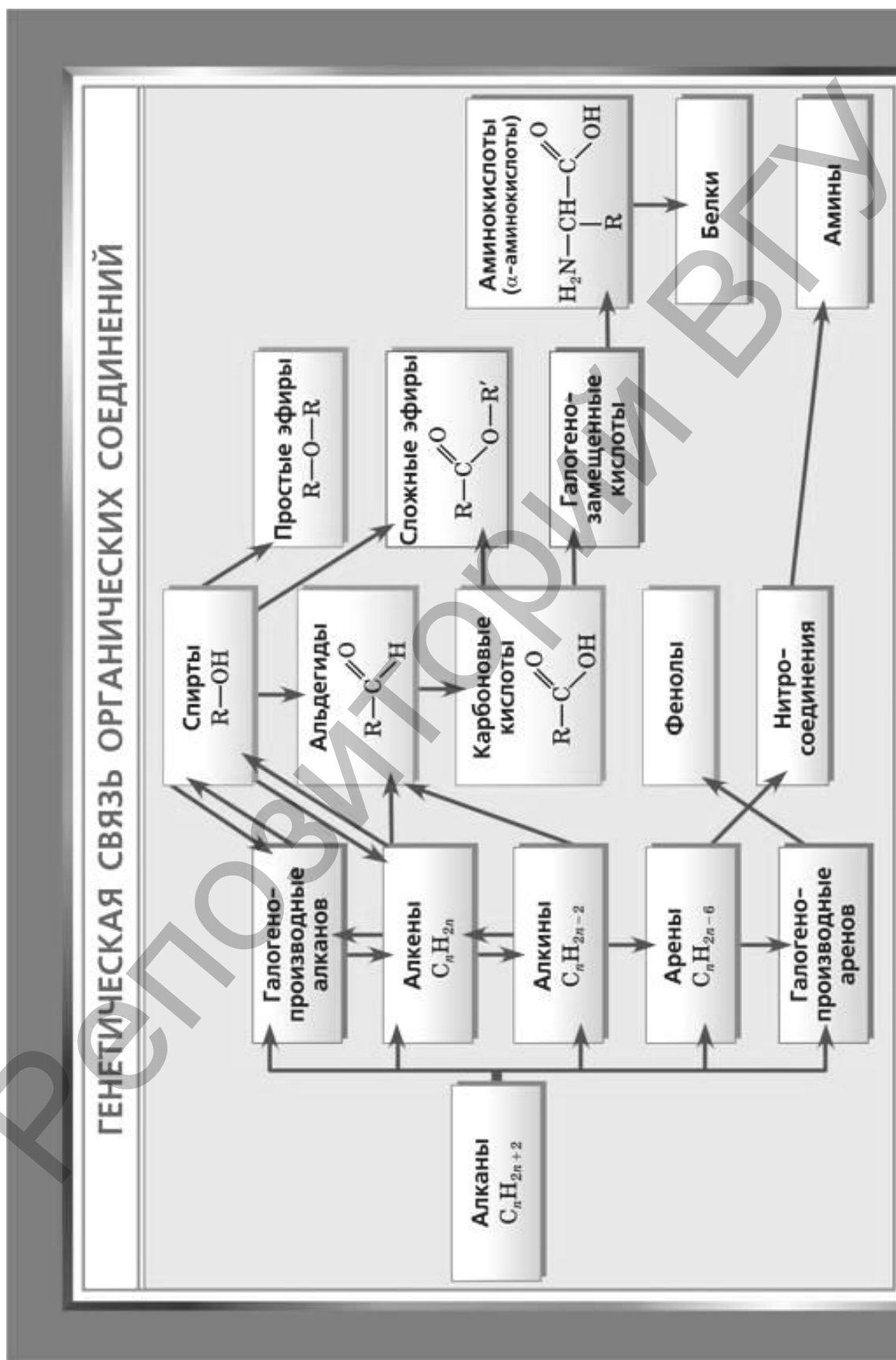


Таблица 5 – Заместительная номенклатура органических соединений

Схема построения названия ациклических соединений по международной номенклатуре

CH_3 метил- C_2H_5 этил- $\begin{array}{c} & & \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ & & \end{array}$ -ан $\text{C}=\text{C}$ -ен $\text{C}\equiv\text{C}$ -ин	II I III	$\text{C}(\text{OH})-\text{OH}$ -ол $\text{C}(\text{OH})-\text{SH}$ -тиол $\text{C}(\text{OH})=\text{O}$ -он $\text{C}(\text{H})=\text{O}$ -аль $\text{C}(\text{OH})=\text{O}$ -овая кислота H_2SO_4 сульфо-кислота	IV	NH_2 амино- $\text{NH}(\text{H})$ гидрокси-амино- $\text{N}(\text{H})_2$ гидразино-	V	F фтор- Cl хлор- Br бром- I од- NO нитрозо- NO_2 нитро-	VI	Нефункциональные заместители	Азотсодержащие функциональные группы	Углеводородные радикалы	Главная цепь (корень названия)	Кратные связи	Кислородсодержащие и серусодержащие функциональные группы
								Называются перед главной цепью. Цифра, указывающая положение замещающей группы, ставится перед обозначением этой группы.	Азотсодержащие функциональные группы	Углеводородные радикалы	Главная цепь (корень названия)	Кратные связи	Кислородсодержащие и серусодержащие функциональные группы

Обозначаются соответствующими окончаниями после главной цепи. Цифра, указывающая положение кратной связи или функциональной группы, ставится после данного окончания.

Называются перед главной цепью. Цифра, указывающая положение замещающей группы, ставится перед обозначением этой группы.

Таблица 6 – Заместительная номенклатура органических соединений
 Префиксы (приставки) и суффиксы (окончания)

Характеристическая группа	Префикс	Суффикс
—(C)OON ¹ —COOH —SO ₃ H —(C)H=O —CH=O >C=O —OH —SH —NH ₂	— карбокси- сульфо- оксо- формил- оксо- гидрокси- меркапто- амино-	-овая кислота -карбоновая кислота -сульфокислота -аль -карбальдегид -он -ол -тиол -амин
—NO ₂ —OR —F, —Cl, —Br, —I (—Hal)	нитро- алкокси- фтор-, хлор-, бром-, иод- (галоген-)	— — —

¹ Атом углерода, заключенный в скобки, входит в состав главной углеродной цепи.

ЗАНЯТИЕ 7. Химическое строение биологически важных органических соединений

Цели занятия: 1. Теоретическая – углубление, экспериментальное подтверждение и проверка представлений о связи биологической активности и токсических свойств органических соединений с их химическим строением.

2. Формирование практических навыков: 1) По структурной формуле гетерофункционального органического соединения, пользуясь таблицей классов органических соединений, определить свойства каких классов органических соединений оно проявляет;

2) По структурной формуле гетерофункционального органического соединения определить: а) существуют ли у этого соединения стереоизомеры, если да, то указать их тип (варианты: энантиомеры, σ -диастереомеры, π -диастереомеры); б) для хиральных молекул указать число хиральных центров (асимметрических атомов углерода), число стереоизомеров в виде 2^n , число пар энантиомеров.

Задания для проверки сформированности практического навыка: по структурной формуле гетерофункционального органического соединения, определить: 1) свойства каких классов органических соединений оно проявляет (*пользуясь таблицей «Основные классы органических соединений»*); 2) возможно ли для данного соединения существование стереоизомеров (энантиомеров, σ -диастереомеров, π -диастереомеров); для хиральных молекул указать в формуле центры хиральности – асимметрические атомы углерода, возможное число стереоизомеров в виде 2^n , число пар энантиомеров.

Требования к исходному уровню знаний

Для полного усвоения темы необходимо повторить из учебной дисциплины «Химия»:

▪ **Основные типы структурных фрагментов органических молекул:** простые и кратные связи, углеродные цепи и циклы, функциональные группы. Структурные формулы как средство отображения строения органических соединений.

▪ **Классификация органических соединений.** Основные признаки классификации: скелет молекулы, степень насыщенности, наличие функциональных групп. Основные классы органических веществ. Названия функциональных групп, нефункциональных заместителей, насыщенных и ненасыщенных углеводородных групп.

▪ **Электронное строение органических соединений.** Гибридизация. Типы связей в молекулах органических соединений: σ - и π -связи.

▪ **Изомерия органических соединений.** Типы изомерии: структурная и стереоизомерия (пространственная). Способы изображения пространственного строения молекул: перспективные (клиновидные) проекции, проекции Ньюмена, Фишера: принципы построения и правила пользования ими. Конформации, конформеры. Хиральный центр (асимметрический атом углерода). Понятие об оптической активности и хиральности. Энантиомеры. Рацематы. D- и L-ряды. Стереоизомерия соединений с двумя асимметрическими атомами. σ -Диастереомеры. Эритро- и трео-изомеры. Мезо-формы. Пространственная изомерия алкенов: π -диастереомеры, цис-, транс- и Z-, E-номенклатуры.

▪ **Основы номенклатуры органических соединений.** Тривиальные и систематические названия органических соединений. Заместительная номенклатура IUPAC, основные принципы построения названий органических соединений. Родоначальная структура, характеристические группы. Названия функциональных групп, нефункцио-

нальных заместителей, насыщенных и ненасыщенных углеводородных групп. Старшинство функциональных групп. Принципы радикало-функциональной номенклатуры.

Вопросы для самоконтроля исходного уровня

1. Приведите примеры функциональных групп, назовите соответствующие классы органических соединений. (В случае затруднения, используйте таблицу 3.)

2. Приведите примеры радикалов, назовите их. (В случае затруднения посмотрите примеры в таблице 5.)

3. Что такое конформеры? Отличаются ли они по физическим и по химическим свойствам.

4. Какой вид гибридизации приписывается атомам углерода: а) связанным двойной связью; б) имеющим только одинарные (σ -связи)?

4. Может ли атом углерода, находящийся в состоянии sp^3 -гибридизации, являться хиральным центром?

5. Может ли являться хиральным центром атом углерода: а) связанный с четырьмя разными заместителями, один из которых атом водорода; б) имеющий два одинаковых заместителя; в) имеющий три одинаковых заместителя?

6. Укажите возможное число стереоизомеров в виде 2^n , если число хиральных центров $n=2$. Сколько пар энантиомеров возможно для данного соединения?

7. Аминокислоту глицин можно также назвать по правилам химической номенклатуры аминокислотная кислота, или 2-аминоэтановая кислота. К какому типу названий относится первое? По каким номенклатурам построены второе и третье названия? (В случае затруднения используйте таблицы 5, 6.)

Программный материал, выносимый на занятие

1. Энантиомерия α -аминокислот, значение для пространственной структуры белков, стереоспецифичности ферментов, биологического действия биорегуляторов.

2. π -Диастереомерия природных соединений: витамин А, фумаровая кислота.

3. Связь пространственного строения органических соединений с биологической активностью.

Литература для подготовки к занятию

1. Быстрыков, В.П. Экологические основы бионеорганической и биоорганической химии: учебно-методический комплекс для студентов специальности 1-33 01 01 Биоэкология специализации 1-33 01 01 01 Общая экология / В.П. Быстрыков [и др.]. – Витебск: УО «ВГУ им. П.М. Машерова», 2008. – С. 166–174.

2. Овчинников, Ю.А. Биоорганическая химия / Ю.А. Овчинников. – М.: Просвещение, 1987. – С. 50–53; 64–72; 74–79; 83–85; 323–327; 371–378.

3. Тюкавкина, Н.А. Биоорганическая химия: учебник для студ. вузов / Н.А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков. – 5-е изд., стер. – М.: Дрофа, 2006. – С. 82–85; 446–448.

План занятия:

1. Практическая часть. Решение ситуационных задач.
2. Лабораторная работа.
3. Письменный контроль.

1. Практическая часть. Решение ситуационных задач

Примеры типовых задач

Задача 1. Адреналин – основной гормон мозгового вещества надпочечников, а также нейромедиатор. По химическому строению адреналин – катехоламин.

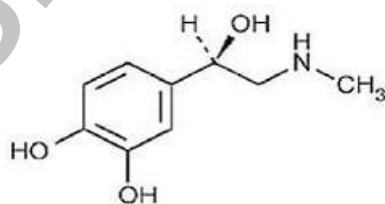
Природным сырьем для получения адреналина служат надпочечники скота, из которых последовательной экстракцией и очисткой получают адреналин в виде солей.

Синтетический адреналин используется в качестве лекарственного вещества – лекарственное средство *эпинефрин*.

Синтез адреналина осуществляют взаимодействием пирокатехина с хлорангидридом монохлоруксусной кислоты. Образующийся на первой стадии продукт вступает в реакцию с метиламином с образованием адrenalона, который восстанавливают и получают смесь энантиомеров адреналина (рацемат).

В качестве лекарственного вещества используют только R(L) – энантиомер:

Сtereохимическая формула R-адреналина (*клиновидная проекция*):



Для его выделения рацемат *разделяют на энантиомеры*. Что означает это понятие?

Запишите строение энантиомеров адреналина проекционными формулами Фишера.

Решение. Большинство биологически активных органических молекул – хиральны. Реакции, протекающие в организме и катализируемые ферментами, как правило, *стереоселективны*. Поэтому в результате реакций биосинтеза получаются, например α-аминокислоты, принадлежащие в основном только к L-ряду.

Как видно из стереохимической формулы, в молекуле адреналина имеется один *хиральный центр – асимметрический атом углерода*. Следовательно адреналин может существовать в виде двух энантиомеров. Биосинтез адреналина приводит к образованию одного из двух возможных энантиомеров – L(R)- энантиомера.

Химический синтез проводится *in vitro* в ахиральных условиях, поэтому обычно реакции – нестереоселективны (*неэнантиостереоселективны*). (*Рассмотрение стереоселективных химических синтезов не входит в учебную программу*). Поэтому, если в ходе реакции возникает новый центр хиральности, то в равной степени возможно образование обоих возможных энантиомеров. Это и приводит к образованию рацематов. *При синтезе адреналина центр хиральности образуется на последней стадии синтеза, поэтому образуется рацемат.*

Различают два основных типа рацематов:

Рацемическое соединение (истинный рацемат) состоит из кристаллов, в каждом из которых находятся молекулы обоих энантиомеров и их соотношение равно 1:1.

Рацемический конгломерат представляет собой механическую смесь кристаллов двух энантиомеров соотношением 1:1, при этом каждый кристалл состоит из молекул только одного энантиомера.

В случае органических соединений наиболее распространенными являются истинные рацематы (~90%), а в форме конгломератов существует лишь ~10% рацематов.

При изготовлении большинства лекарств по традиционной технологии их получают из неразделенных энантиомеров. При этом могут складываться следующие ситуации.

- Оба изомера в рацемате проявляют полезные лекарственные (*фармакологические*) свойства.

Примером может служить небиволол, S-энантиомер которого определяет его β -блокирующие свойства, а R-энантиомер стимулирует синтез оксида азота (NO) эндотелиальными клетками.

- Только один из энантиомеров обуславливает желаемый лекарственный эффект, второй – малоактивен (S(D)-изомер адреналина в 15 раз менее активен, чем L(R)-энантиомер).

- Один из изомеров активен, а другой обладает антагонистической активностью в отношении полезного эффекта первого.

Например, за способность рацемического *сальбутамола* устранять бронхоспазм ответственен его левовращающий энантиомер, в то время как правовращающий у части пациентов может обуславливать гиперреактивность бронхов, уменьшая полезные эффекты левовращающего изомера.

- В отличие от одного из изомеров, другой обуславливает один или несколько нежелательных побочных эффектов.

Хрестоматийным примером является использование в Европе в 1960-х гг. у беременных препарата *талидомид* в традиционной рацемической смеси, повлекшее за собой тяжелые эффекты – недоразвитие конечностей. Впоследствии выяснилось, что за данный эффект отвечает S-изомер препарата.

Таким образом, очевидна целесообразность разработки нового направления в фармакологии и фармации, связанного с созданием энантиометрически чистых лекарственных средств – S- или R-стереоизомеров.

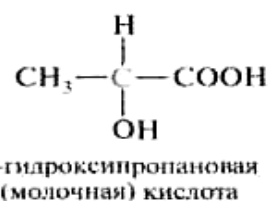
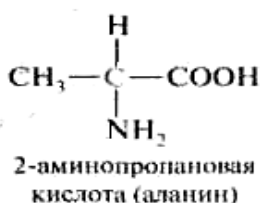
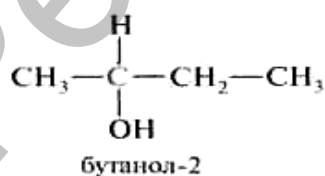
При получении синтетического адреналина, после синтеза необходимо провести разделение рацемата на энантиомеры. В случае разделения рацемата адреналина используют *химический способ*, основанный на переводе обоих энантиомеров в диастереомеры, с последующим их разделением на основе разницы физических свойств. *Подробнее химический способ разделения рацемата адреналина рассмотрен будет рассмотрен на следующем занятии.*

Также существует *биохимический способ* разделения, основанный на использовании микроорганизмов, способных потреблять один из энантиомеров.

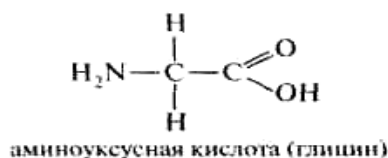
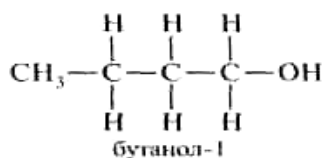
Задача 2. Из нижеперечисленных соединений выберите те, которые могут существовать в виде энантиомеров: бутанол-1, бутанол-2, аминокислота, 2-аминопропановая кислота, 2-гидроксипропановая кислота. Дайте пояснения своему выбору.

Решение. В виде энантиомеров могут существовать только хиральные молекулы, имеющие как минимум один **хиральный центр**. У большинства органических соединений хиральным центром является **асимметрический атом углерода** – атом углерода имеющий четыре разных заместителя.

В молекулах бутанола-2, 2-аминопропановой кислоты и 2-гидроксипропановой кислоты имеется по одному асимметрическому атому углерода, следовательно, эти соединения могут существовать в виде энантиомеров:

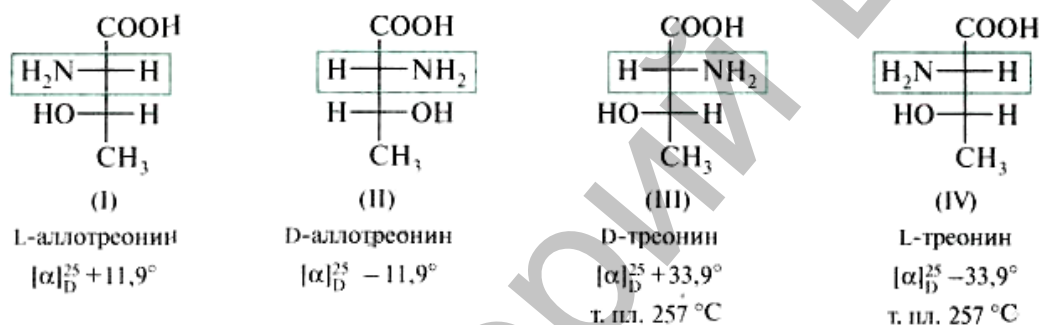


В молекулах бутанола-1 и аминокислоты отсутствуют хиральные центры, их молекулы **ахиральны**, следовательно не имеют энантиомеров и оптически неактивны:



Задача 3. Один из стереоизомеров 2-амино-3-гидроксибутановой кислоты – *L*-треонин – входит в состав белков. Какие конформационные стереоизомеры возможны для треонина?

Решение. В молекуле треонина содержатся 2 центра хиральности – 2 асимметрических атома углерода. Следовательно треонин может существовать в виде четырех конфигурационных стереоизомеров ($2^2 = 4$), которые приведены далее проекционными формулами Фишера:



Стереоизомеры (I) и (II), а также (III) и (IV) относятся друг к другу как предмет и его зеркальное отражение – пары энантиомеров. При сравнении пар (I) и (III), (I) и (IV), (II) и (III), (II) и (IV) видно, что эти молекулы не соотносятся как предмет и его зеркальное отражение и следовательно являются между собой **диастереомерами** (σ -диастереомерами). **σ -Диастереомерия** возможна, когда соединение имеет несколько хиральных центров. Диастереомеры, в отличие от энантиомеров, имеют разные физические свойства (угол вращения, температуры плавления, растворимость и др.), а также отличаются химической активностью и биологическими свойствами.

Самая простая, старая, однако и ныне еще употребляемая система номенклатуры стереоизомеров основана на сравнении проекционной формулы называемого изомера с проекционной формулой стандартного вещества, выбранного в качестве «ключа». Так, для альфа-оксикислот и альфа-аминокислот ключом является верхняя часть их проекционной формулы:



L,D – оксикислоты (X = OH)

L,D – аминокислоты (X = NH₂)

Система D-, L-обозначений имеет существенные недостатки, которые ограничи-

вают ее применение в настоящее время тремя классами оптически активных веществ: сахарами, аминокислотами и оксикислотами. На общее же применение рассчитана R, S-система.

Задачи для самостоятельного решения

Задача 1. В типовом задании 1 приведена клиновидная проекция адреналина. Запишите его структурную формулу. Выделите (прямоугольными рамками) в этой формуле функциональные группы (можно использовать таблицу 3); пронумеруйте группы (одинаковые группы, т.е. одного класса соединений должны получить один номер). Сделайте вывод: свойства каких классов органических соединений проявляет адреналин (вначале называют класс с самой старшей в соответствии с таблицей 3 функциональной группой).

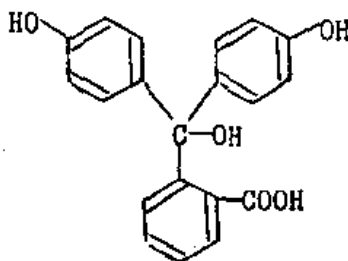
Примечание: спирты и фенолы, альдегиды и кетоны – разные классы соединений, у которых функциональные группы одинаковы по строению, но разные по свойствам.

Дайте ответ: энантиомеры адреналина и рацемат будут проявлять одинаковые химические свойства или разные? Ответ поясните на основе понятий энантиомеры, рацемат.

Задача 2. В нижеприведенных формулах лекарственных средств, пользуясь таблицей, выделите функциональные группы; пронумеруйте группы; перечислите, свойства каких классов органических соединений проявляют эти соединения:

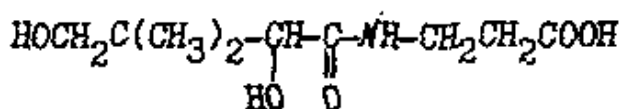
1) Фенолфталеин

Применяется в химии как индикатор. Ранее применялся как лекарственное средство – слабительное. В настоящее время фенолфталеин в медицине не применяется из-за выявленного большого числа побочных эффектов, в том числе, канцерогенности.



2) Пантотеновая кислота

Витамин B₃. Применяется в качестве лекарственного средства при нарушении обменных процессов.



2. Лабораторная работа

Опыт 1. Гидролиз уротропина

Цель опыта. Закрепить теоретические представления о возможной токсичности лекарственных средств и продуктов их трансформации в организме.

Теоретическое введение. *Образование при гидролизе уротропина токсичного формальдегида.*

Уротропин применялся ранее как внутреннее антисептическое средство. В организме (в кислой среде желудка) он гидролизуется с образованием формальдегида, который обладает бактерицидными свойствами. В связи с токсичностью формальдегида в настоящее время это соединение не применяется как лекарственное средство, но иногда может использоваться как консервант пищевых продуктов. Биоэкологам надо помнить о токсичности формальдегида.

Аналитическим реактивом для обнаружения формальдегида (и других альдегидов) является раствор фуксинсернистой кислоты. Появление розово-фиолетовой окраски в данном опыте будет свидетельствовать о присутствии формальдегида.

Реактивы: 1) уротропин (крист.), 2) 10%-ный раствор серной кислоты, 3) раствор фуксинсернистой кислоты.

Оборудование: мерные пробирки.

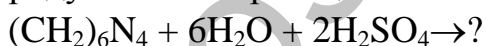
Методика

Выполняется при включенной тяге

В пробирку поместите 2 микрошпателя (лопаточки) уротропина, добавьте примерно 0,5 мл 10%-ного раствора серной кислоты и примерно 0,5 мл раствора фуксинсернистой кислоты. Запишите наблюдение.

Задание

Закончите схему реакции гидролиза уротропина, учитывая, что вторым продуктом этой реакции является сульфат аммония:



В выводе отметьте: 1) чем можно объяснить антисептическое и консервирующее действие уротропина?

2) чем опасно попадание уротропина в ЖКТ человека?

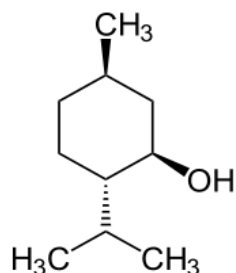
3) как называются такие чужеродные для организма вещества в биологии и экологии?

4) аналитическое значение реакции с фуксинсернистой кислотой.

3. Письменный контроль

Образцы заданий

1. Ниже приведено строение природного изомера ментола в клиновидной проекции:



Изобразите две возможные конформации «кресло» ментола.

Какая из них более устойчива? Ответ поясните.

2. Какая из участвующих в цикле Кребса карбоновых кислот – яблочная (гидроксибутановая) или фумаровая (транс-бутендиовая) – способна существовать в виде пары энантиомеров? Ответ поясните.

3. Может ли быть энантиомеры у адреналина? Ответ поясните.

4. Обладают ли хиральностью молекулы аминокислот: валина, метионина? Ответ поясните.

5. Один из энантиомеров аланина имеет следующие физические свойства: температура плавления 297°C ; растворимость при 25°C – $16,6 \text{ г}/100 \text{ г}$ воды; удельное вращение $+33$. Предскажите физические свойства второго энантиомера.

6. Сколько асимметрических атомов углерода содержится в молекуле: ментола (см. задание 1); камфоры?



строение молекулы камфоры

ЗАНЯТИЕ 8. *Кислотность и основность органических соединений*

Цели занятия: 1. Теоретическая – углубление, экспериментальное подтверждение и проверка представлений о значении кислотности и основности органических соединений для экосистем.

2. Формирование практического навыка – объяснить разницу в значениях pH растворов, содержащих неорганические или органические кислоты, на основе электронных представлений (по стабильности соответствующих ионов).

Требования к исходному уровню знаний

Для полного усвоения темы необходимо повторить из учебной дисциплины «Химия»:

- Понятия кислоты и основания по Брэнстеду-Лоури. Сопряженные кислоты и основания. Кислотно-основные равновесия.
- Взаимное влияние атомов в молекулах, ионах. Электронные эффекты (индуктивный и мезомерный эффекты).

Вопросы для самоконтроля исходного уровня

1. Какие частицы относят к кислотам Брэнстеда? Может ли ион быть кислотой Брэнстеда?
2. Какое определение основания по Брэнстеду? Приведите примеры.
3. Что такое индуктивный эффект?
4. Возможен ли мезомерный эффект, если в частице отсутствуют π -связи?

Программный материал, выносимый на занятие

1. Кислотность и основность органических соединений по Брэнстеду-Лоури.
2. Зависимость силы органических кислот и оснований от химического строения.
3. Использование понятия об электронных эффектах для объяснения силы органических кислот и оснований.

Литература для подготовки к занятию

1. Быстряков, В.П. Экологические основы бионеорганической и биоорганической химии: учебно-методический комплекс для студентов специальности 1-33 01 01 Биоэкология специализации 1-33 01 01 01 Общая экология / В.П. Быстряков [и др.]. – Витебск: УО «ВГУ им. П.М. Машерова», 2008. – С. 174–181.
2. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник для студ. высш. учеб. заведений, обуч. по мед., биол., агроном., ветеринарным, экол. спец. / Ю.А. Ершов [и др.]; под ред. Ю.А. Ершова. – 6-е изд. испр. – М.: Высш. шк., 2007. – С. 97–99.
3. Тюкавкина, Н.А. Биоорганическая химия: учебник для студ. вузов / Н.А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков. – 5-е изд., стер. – М.: Дрофа, 2006. – С. 100–111.

План занятия:

1. Практическая часть. Выполнение ситуационных задач.
2. Лабораторная работа.
3. Тестовый контроль.

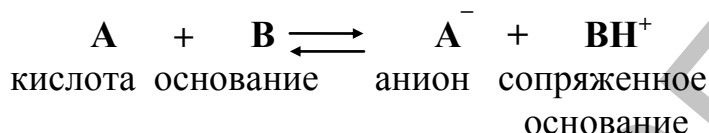
1. Практическая часть. Решение ситуационных задач

Примеры типовых задач

Задача 1. Определите в молекуле аминокислоты тирозин наиболее сильные кислотные центры. В какой форме тирозин будет находиться при физиологических значениях рН крови, а также в сильнощелочной среде?

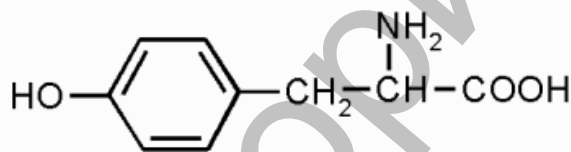
Решение. В рамках теории Брэнстеда-Лоури кислоты Брэнстеда (протонные кислоты) – нейтральные молекулы или ионы, способные отдавать протон (доноры протонов). При рассмотрении кислотности органических молекул, элемент и связанный с ним потенциально способный к отщеплению атом водорода называют **кислотным центром**. В целом орга-

нические кислоты являются слабыми электролитами. За исключением карбоновых кислот (О-Н кислота), органические соединения проявляют очень низкую кислотность, которую обычно нельзя обнаружить с помощью индикаторов. Для прогнозирования кислотности органических молекул используют качественный подход, основанный на оценке стабильности анионов, образующихся при отщеплении от молекулы кислоты протона, согласно общей схеме кислотно-основного равновесия:



Количественно кислотность слабых электролитов оценивают константой кислотно-основного равновесия. Чем стабильнее анион А^- , тем в большей степени кислотно-основное равновесие будет смещено вправо, тем больше будет константа этого равновесия и соответственно сильнее будет кислота. **Вывод.** Чем стабильнее анион кислоты, тем сильнее кислота.

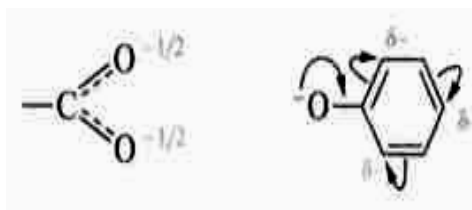
Структурная формула тирозина:



Сравнительно бóльшую кислотность в молекулах биологически важных органических соединений проявляют О-Н и S-Н кислотные центры. Кислотность N-Н групп значительно меньше и при рассмотрении биологических и экологических вопросов учитывается реже (например, при рассмотрении механизмов биохимических реакций).

В молекуле тирозина имеется два О-Н кислотных центра: в составе карбоксильной группы и фенольная гидроксигруппа. Кислотность карбоксильных групп более высокая, чем фенольных гидроксигрупп. Это объясняют более высокой стабильностью карбоксилат-ионов, образующихся при отщеплении протона от карбоксильных групп. Стабильность аниона тем выше, чем выше степень делокализации отрицательного заряда. В карбоксилат-ионе отрицательный заряд в результате р,π-сопряжения, равномерно распределен между атомами кислорода, что и обуславливает его наибольшую стабильность и соответственно наибольшую кислотность карбоксильной группы.

Отрицательный заряд в анионе, образующемся при отщеплении протона от фенольной гидроксигруппы, тоже будет делокализован – в результате р,π-сопряжения с бензольным кольцом, но степень делокализации будет меньше, менее равномерная (это объясняется меньшей электроотрицательностью атомов углерода по сравнению с атомом кислорода):



При физиологических значениях рН крови (около 7,4 – слабощелочная среда), будет диссоциирована только наиболее сильная кислотная группа, карбоксильная – тирозин будет существовать в форме аниона.

В сильнощелочной среде возможно отщепление протона и от карбоксильной группы, и от фенольного гидроксила – тирозин будет в форме дианиона.

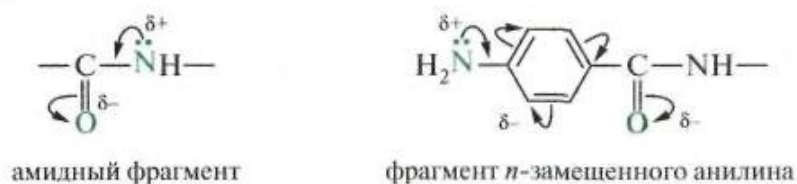
Задача 2. Новокаинамид малорастворим в воде. Гидрохлорид новокаиамида – соль, хорошо растворим в воде. Раствор гидрохлорида новокаиамида используется как лекарственное средство. Укажите основной центр в молекуле новокаиамида, к которому присоединяется протон при образовании гидрохлорида.

Решение. В молекуле новокаиамида имеется π -связь – **π -основный центр**, а также три **n -основных центра**.



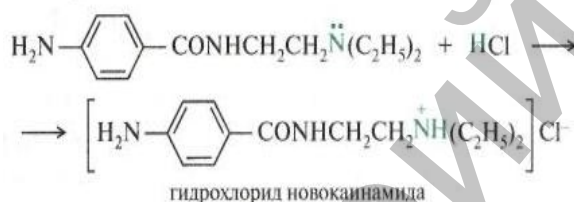
π -Основные центры имеют гораздо более низкую основность, чем n -основные центры, и в образовании солей обычно не участвуют. π -Основность играет роль при образовании π -молекулярных комплексов.

Наибольшей основностью обладают **n -основные центры – гетероатомы, имеющие пары электронов**. В молекуле новокаиамида имеется три атома азота и один атом кислорода. В связи с высокой электроотрицательностью кислорода, основность его атомов сравнительно низкая и учитывается на практике реже, например, при рассмотрении механизмов реакций. Основность атомов азота обычно выше, чем атомов кислорода. Основность разных атомов азота зависит, прежде всего, от их электронного состояния, которое можно охарактеризовать типом гибридизации. Наибольшей основностью обладают атомы азота в состоянии sp^3 – гибридизации. В молекуле новокаиамида имеется такой атом азота – **третичный**, в алифатическом фрагменте



$-\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, в диэтиламино-группе. Основность этого атома азота сравнима с основностью наиболее сильных органических оснований – третичных алифатических аминов.

Электронные пары двух остальных атомов азота находятся в состоянии p, π -сопряжения с соседними π -связями (таким атомам обычно приписывают состояние sp^2 -гибридизации) и поэтому не могут участвовать в присоединении протона:

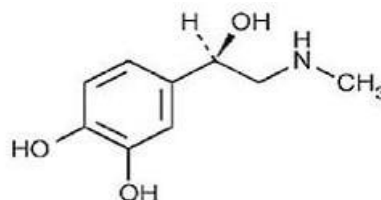


Вывод. При образовании гидрохлорида новокаинамида протон присоединяется к наиболее основному центру – третичному азоту алифатического фрагмента – $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$:

Задача 3. Синтетический адреналин используется в качестве лекарственного вещества – лекарственное средство *эпинефрин*. В качестве лекарственного вещества используют только R (L)-энантиомер. Для его выделения рацемат необходимо **разделить на энантиомеры**. Предложите химический способ разделения синтетического рацемического адреналина на энантиомеры.

Задача, является продолжением задачи 1 предыдущего занятия.

Решение. Строение адреналина в клиновидной проекции:



Химический способ разделения рацемата состоит в превращении его в пару диастереомерных соединений с помощью хирального реагента. В данном случае можно использовать основные свойства адреналина, обусловленные наличием в молекуле третичного азота. Соответственно, можно использовать хиральный реагент, обладающий кислотными свойствами, чтобы получить смесь двух солей, которые уже будут не энантиомерами, а

диастереомерами. Таким реагентом является, например, D-винная кислота (формулу см. ниже – в таблице 7).

Диастереомеры отличаются физическими свойствами, в частности растворимостью, поэтому их можно разделить *дробной кристаллизацией*.

Заключение. Рацемический адреналин разделяется на энантиомеры путем превращения его в пару диастереомерных солей D-винной кислоты (*тарtrato*) с последующим разделением их дробной кристаллизацией.

Таблица 7 – Биологически важные карбоновые кислоты

Название кислоты	Формула	Название аниона или основы сложного эфира*
Молочная (2-гидроксипропановая)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCOOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Лактат
Яблочная (гидроксипутандиовая)	$\begin{array}{c} \text{HOOCCH}_2\text{CHCOOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Малат
Винная (2,3-дигидроксипутандиовая)	$\begin{array}{c} \text{HOOCCH}-\text{CHCOOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	Тартрат
Лимонная (2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновая)	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HOOCCH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Цитрат
Пировиноградная (2-оксопропановая)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Пируват
Ацетоуксусная (3-оксобутановая)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Ацетоацетат
Щавелевоуксусная (оксобутандиовая)	$\begin{array}{c} \text{HOOCCH}_2-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Оксалоацетат

2. Лабораторная работа

Опыт 1. Сравнение силы органических кислот

Теоретическое введение. *Зависимость силы кислот от стабильности анионов.* Кислоты Брэнстеда (протонные кислоты) – нейтральные молекулы или ионы, способные отдавать протон (доноры протонов). Стабильность аниона определяется степенью делокализации отрицательного заряда. *Подробнее см. типовое задание 1.* При одинаковой природе атома в кислотном центре влияние на кислотность оказывает строение связанного с ним радикала. Электроноакцепторные заместители способствуют делокализации отрицательного заряда в анионе, стабилизируют анионы и тем самым увеличивают кислотность.

Электронодонорные заместители, напротив, уменьшают делокализацию отрицательного заряда в анионе, дестабилизируют их и понижают кислотность.

Реактивы: 1) 0,1М растворы кислот: уксусной, щавелевой, лимонной, хлороводородной; 2) универсальная индикаторная бумага.

Методика

Кусочки индикаторной бумаги (кладутся на предметное стекло) смочите по 1 капле раствора различных органических кислот: уксусной, щавелевой, лимонной, а также для сравнения раствором хлороводородной кислоты.

Задания:

- 1) С помощью шкалы определите рН растворов кислот.
- 2) Результаты опыта запишите в рабочий журнал в форме таблицы:

Название кислоты	Схема диссоциации	рН
уксусная	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons ?$	
щавелевая	$\text{HOOC-COOH} \rightleftharpoons ?$	
лимонная	$? \rightleftharpoons ?$	
хлороводородная	$\text{HCl} \rightarrow ?$	

3) Объясните результаты с электронных позиций (по стабильности соответствующих ионов). Для этого:

а) допишите схемы диссоциации (для щавелевой и лимонной будем учитывать только первую ступень диссоциации, поскольку по второй ступени диссоциация значительно меньше);

б) в структурных формулах анионов найдите заместители к карбоксилат аниону (заместителем является вся остальная часть аниона); если заместитель сложного состава, как в лимонной кислоте, то в нем надо выделить отдельные заместители, пользуясь первой колонкой таблицы 8;

в) определите характер действия (ЭД или ЭА) каждого заместителя в анионе;

г) сделайте вывод, какое влияние оказывают заместители на делокализацию электронной плотности в анионах и соответственно на стабильность анионов;

д) расположите анионы в ряд по убыванию стабильности.

В выводе: 1) сравните силу рассмотренных органических кислот с хлороводородной кислотой;

2) расположите органические кислоты по убыванию кислотных свойств.

Таблица 8 – Электронные эффекты некоторых заместителей

Заместитель	Электронные эффекты		Характер совместного действия
	индуктивный	мезомерный	
Алкильные группы (R)	+I	–	Электродонорный
–O [–]	+I	+M	
–NH ₂ , –NHR, –NR ₂	–I	+M	
–OH	–I	+M	
Алкоксигруппы (–OR)	–I	+M	
–NH ₃ ⁺ , –NR ₃ ⁺	–I	–	Электроноакцепторный
Галогены (F, Cl, Br, I)	–I	+M	
–NO ₂	–I	–M	
–SO ₃ H	–I	–M	
–COOH, –COOR	–I	–M	
>C=O	–I	–M	

Опыт 2. Кислотные свойства фенолов

Теоретическое введение. Кислотность фенолов.

Фенолы по кислотности значительно превосходят алифатические спирты вследствие того, что у сопряженного основания фенола, феноксид-иона C₆H₅O[–], отрицательный заряд делокализован при участии атомов углерода бензольного кольца.

Реактивы: 1) эмульсия фенола в воде, 2) 10%-ный раствор NaOH, 3) разбавленный раствор хлороводородной кислоты.

Методика

К 2–3 каплям мутной эмульсии фенола (**осторожно** – фенол и его растворы могут вызывать ожоги) добавляйте по каплям раствор гидроксида натрия до образования прозрачного раствора. Запишите это наблюдение. Подкислите полученный раствор по каплям раствором хлороводородной кислоты до помутнения. Запишите наблюдение.

Задания:

- 1) Напишите уравнение реакции фенола с гидроксидом натрия.
- 2) Объясните, почему фенол в отличие от спиртов способен взаимодействовать со щелочами?
- 3) Объясните, в чем причина более кислого характера фенольного гидроксила по сравнению со спиртовым?
- 4) Объясните, почему при добавлении хлороводородной кислоты к раствору фенолята натрия наблюдается помутнение раствора? Напишите уравнение происходящей реакции.

В выводе отметьте, в каких реакциях проявляются кислотные свойства фенолов.

Опыт 3. Основность аминов

Реактивы: 1) анилин, 2) универсальная индикаторная бумага, 3) 2М раствор хлороводородной кислоты, 4) насыщенный водный раствор пикриновой кислоты.

Методика

Выполняется при включенной тяге

1. В две пробирки внесите по 2 капли воды. В первую добавьте 1 каплю анилина, а во вторую 1 каплю диэтиламина и встряхните. Оцените растворимость этих аминов в воде. Нанесите стеклянной палочкой по 1 капле содержимого пробирки на кусочки универсальной индикаторной бумаги. Запишите рН этих эмульсий.

Добавьте в пробирку с эмульсией анилина 1–2 капли раствора хлороводородной кислоты. Запишите наблюдение.

2. Во вторую пробирку прибавьте 3 капли насыщенного водного раствора пикриновой кислоты и перемешайте. Через некоторое время выпадает осадок пикрата диэтиламина. Если выпадение осадка не наблюдается, то пробирку поместите в стакан с холодной водой.

Задания:

1) Как называется система, полученная при встряхивании анилина с водой? Почему при добавлении к ней раствора хлороводородной кислоты образуется прозрачный раствор? Напишите уравнение реакции.

2) Напишите схему реакции взаимодействия диэтиламина с пикриновой кислотой (2,4,6-тринитрофенол).

3. Тестовый контроль

Образцы заданий тестового контроля

1. Выберите номера правильных ответов.

Свойства кислот Брэнстеда:

- 1) не взаимодействуют с растворами щелочей
- 2) окрашивают лакмус в синий цвет
- 3) отщепляют протон в присутствии оснований
- 4) содержат карбоксильную группу
- 5) имеют pK_a меньше 15

2. Выберите номера правильных ответов.

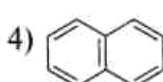
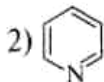
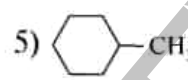
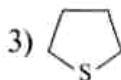
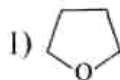
Факторы, оказывающие влияние на стабильность анионов кислот:

- 1) электроотрицательность элемента в кислотном центре

- 2) pH раствора
- 3) электронные эффекты заместителей
- 4) концентрация кислоты
- 5) стабилизация аниона за счет сопряжения

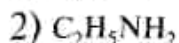
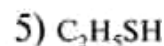
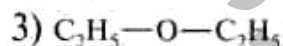
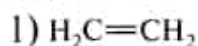
3. Выберите номера неправильных ответов.

Соединения, относящиеся к основаниям Льюиса:



4. Выберите номера неправильных ответов.

Жесткие основания Льюиса:



ЗАНЯТИЕ 9. Реакции окисления и восстановления ксенобиотиков и загрязнителей биосферы

Цели занятия: 1. Теоретическая – углубление, экспериментальное подтверждение и проверка знаний о значении для экосистем процессов окисления и восстановления органических соединений – ксенобиотиков и загрязнителей.

2. Формирование практического навыка – уметь прогнозировать строение продуктов окисления органических соединений – загрязнителей биосферы и ксенобиотиков.

Требования к исходному уровню знаний

Для полного усвоения темы необходимо повторить из учебной дисциплины «Химия»:

- Химические свойства алканов.
- Реакции окисления алкенов по $\text{C}=\text{C}$ связи. Окисление алкенов кислородом воздуха (пероксидное окисление).
- Реакции окисления в боковой цепи аренов.
- Окисление первичных и вторичных спиртов.
- Окисление фенолов.
- Окисление тиолов.

Вопросы для самоконтроля исходного уровня

1. Дайте определения реакций: окисления органических соединений; восстановления органических соединений.

2. Каким образом могут окисляться связи $\text{C}-\text{H}$? Приведите примеры реакций.

3. Приведите примеры окисления связи C=C в жестких и мягких условиях. Какова биологическая роль реакций гидроксирования? Приведите примеры.

4. Какие экологические проблемы могут возникать при окислении ароматических соединений?

5. Приведите примеры окисления и восстановления азотсодержащих органических соединений в живых организмах.

6. Каким образом могут синтезироваться нитрозамины в живых организмах и в окружающей среде?

7. Приведите примеры окисления и восстановления серосодержащих соединений.

Программный материал, выносимый на занятие

1. Окислительные процессы трансформации органических веществ в биосфере. Зависимость от гибридизации атомов углерода.
2. Гидроксирование, образование эпоксидов.
3. Окисление ароматических соединений. Канцерогенность промежуточных ареноксидов.
4. Окисление фенолов, аминов, тиолов в биосфере.
5. Реакции восстановления в организме.

Литература для подготовки к занятию

1. Быстряков, В.П. Экологические основы бионеорганической и биорганической химии: учебно-методический комплекс для студентов специальности 1-33 01 01 Биоэкология специализации 1-33 01 01 01 Общая экология / В.П. Быстряков [и др.]. – Витебск: УО «ВГУ им. П.М. Машерова», 2008. – Ч. II, гл. 2.

2. Тюкавкина, Н.А. Биорганическая химия: учебник для студ. вузов / Н.А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков. – 5-е изд., стер. – М.: Дрофа, 2006. – С. 214–232.

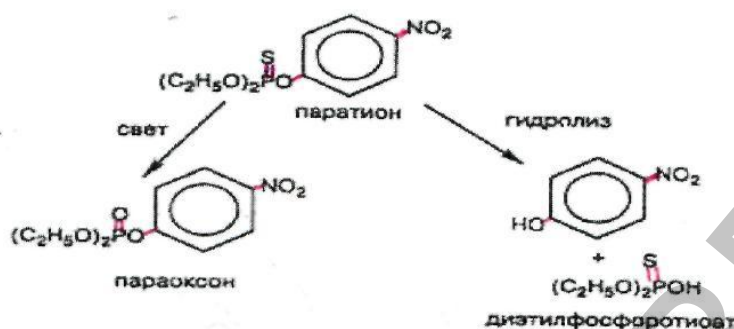
План занятия:

1. Практическая часть. Решение ситуационных задач.
2. Лабораторная работа.
3. Тестовый контроль.

1. Практическая часть. Решение ситуационных задач

Задача 1. Окисление является одним из основных процессов *абиотической трансформации* ксенобиотиков в окружающей среде. Эти процессы ускоряются при действии света, особенно УФ-лучей. Токсичность образующихся при трансформации ксенобиотиков новых веществ иногда может быть выше, чем у исходных веществ. Так фотохимические превращения (включающие фотоокисление) известного гербицида 2,4,5-трихлорфеноуксусной кислоты могут приводить к образованию канцерогенного экополлютанта 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-р-диоксина. При фо-

тооислени паратиона в кислой среде может образовываться параоксон. Токсичность параоксона для млекопитающих в несколько десятков раз выше, чем у паратиона.



Изучите схему фотолитического превращения в окружающей среде паратиона. Какая функциональная группа подвергается окислению в этом процессе? (Подсказка: где появился кислород?)

Задача 2. Метилловый спирт при попадании в организм вызывает тяжелое отравление, сопровождаемое потерей зрения. Полагают, что потеря зрения вызвана взаимодействием продукта окисления метанола с белками сетчатки глаза.

Какой токсичный продукт образуется при окислении метанола в мягких условиях. Напишите схему реакции окисления метанола.

Задача 3. Пропанол-1 содержится в сивушных маслах, получаемых в небольших количествах при спиртовом брожении.

Напишите реакцию окисления пропанола-1 в соответствующую кислоту. Какой промежуточный продукт образуется в ходе этой реакции? Сравните способность к окислению пропанола-1 и промежуточного продукта реакции.

Задача 4. Хлорэтон (1,1,1-трихлор-2-метилпропанол-2) – компонент лекарственного средства, оказывающего общеуспокаивающее действие.

Способно ли это лекарственное средство подвергаться окислению подобно обычным спиртам? Дайте обоснованный ответ на основе химического строения хлорэтона.

2. Лабораторная работа

Опыт 1. Отношение углеводов к окислению

Теоретические основы опыта. В опыте требуется сравнить отношение к окислению (восстановительную активность) насыщенного и ненасыщенного углеводорода. В качестве окислителя используется раствор перманганата калия в щелочной среде – окислитель средней силы.

Реактивы: 1) гексан, 2) раствор гексена в гексане, 3) подщелоченный очень разбавленный раствор перманганата калия.

Методика

При включенной тяге к 2-м каплям органического вещества (в двух пробирках: 1) гексан, 2) гексен) добавьте по 2 капли раствора KMnO_4 . Встряхните пробирку несколько раз для перемешивания органической и водной фаз. Запишите наблюдения.

Задание

Напишите схему реакции окисления.

В выводе: 1) сравните разное отношение предельных (ненасыщенных) и непредельных (ненасыщенных) углеводородов к окислению;
2) отметьте на какую восстановительную активность окисленного вещества (*сильную, низкую* – выбрать) указывает тот факт, что окисление осуществлено раствором перманганата даже в щелочной среде (*подсказка: сравните окислительную активность перманганата в щелочной и в кислой среде*).

Опыт 2. Обратимое восстановление антрахинона

Теоретические основы опыта. Антрахинон восстанавливается в антрагидрохинон. В щелочной среде образуется динатриевое производное антрагидрохинона (красного цвета). Это соединение легко гидролизует. При встряхивании смесь окисляется кислородом воздуха и снова образуется антрахинон. Опыт моделирует *in vitro* окислительно-восстановительные свойства систем *хинон-гидрохинон*, которые участвуют в процессах переноса электронов в организме. Замещенные хиноны по отношению к большинству органических субстратов играют роль окислителя. Принимая электроны от субстрата, замещенный хинон *in vivo* превращается в соответствующий замещенный гидрохинон, который, в свою очередь, передавая электроны кислороду (через цитохромную систему), снова окисляется в хинон.

Реактивы: 1) антрахинон кристаллический, 2) 10%-ый раствор гидроксида натрия, 3) порошок цинка или алюминия.

Методика

В пробирку поместите несколько кристаллов антрахинона, добавьте 5 капель воды, 3–4 капли раствора NaOH и нагрейте смесь до кипения. Поставьте пробирку в штатив, внесите в пробирку совсем немного порошка цинка (или алюминия) и продолжите нагревание еще 1–2 минуты. Запишите изменение окраски. Поставьте пробирку в штатив. Через 5–10 минут отметьте, какие изменения происходят с окраской раствора.

Задание

Изучите схему реакции восстановления антрахинона в антрагидро-

хинон и далее образования динатриевого производного антрагидрохинона (показано в одну стадию). При контакте с воздухом далее происходит обратная реакция – окисление кислородом воздуха в антрахинон:



Опыт 3. Окисление боковых цепей гомологов бензола

Теоретические основы опыта. Углеводородные радикалы, связанные с ароматическим кольцом, в результате окисления, независимо от длины углеродной цепи, превращаются в карбоксильную группу.

Реактивы: 1) 1%-ный раствор перманганата калия, 2) раствор серной кислоты, 3) толуол.

Методика

В пробирку поместите 5–10 капель воды, 3 капли раствора перманганата калия и 3 капли раствора серной кислоты. При включенной тяге добавьте 1–2 капли толуола и нагрейте содержимое пробирки при постоянном перемешивании, не доводя до кипения, до обесцвечивания раствора.

Задание

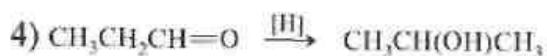
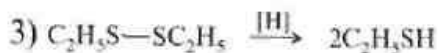
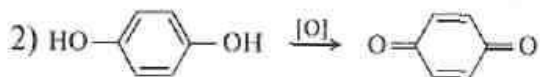
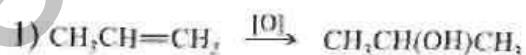
Напишите схему окисления толуола до бензойной кислоты.

В выводе: укажите, как окисляются ароматические углеводороды, содержащие боковые углеводородные радикалы.

3. Тестовый контроль

Образцы заданий тестового контроля

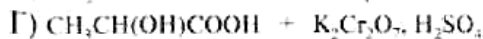
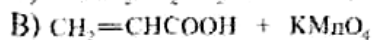
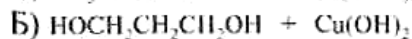
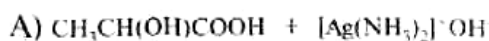
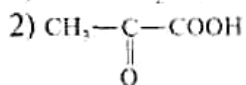
1. Укажите схемы реакций, в которых верно указаны продукты:



2. Установите соответствие:

Продукт окисления

Субстрат + окислитель



ЗАНЯТИЕ 10. Хлорорганические загрязнители биосферы

Цели занятия: 1. Теоретическая – углубление, экспериментальное подтверждение и проверка знаний об основных хлорорганических загрязнителях биосферы, связи их стабильности в окружающей среде с химическим строением, а также представлений о двойственной роли химии в современной цивилизации.

2. Формирование практического навыка – теоретически, с электронных позиций, на основе строения молекул объяснить устойчивость к гидролизу стойких органических загрязнителей (на примере гексахлорбензола и полихлорированных бифенилов).

Требования к исходному уровню знаний

Для полного усвоения темы необходимо повторить из учебной дисциплины «Химия»:

- Классификация, номенклатура, изомерия галогенуглеводородов.
- Реакции нуклеофильного замещения атома галогена.
- Соединения с пониженной подвижностью атома галогена. Винилхлорид и хлорбензол.
- Биологическое действие галогенпроизводных.
- Применение галогенпроизводных в народном хозяйстве. Хлороформ, иодоформ, перфторуглеводороды, перфторполиэтилен (тефлон). Галогенпроизводные – инсектициды.

Вопросы для самоконтроля исходного уровня

1. Какое применение галогенпроизводных углеводородов вы знаете? Приведите примеры.
2. Напишите уравнение реакции получения гексахлорбензола из бензола. При каких условиях возможно протекание этой реакции? Назовите механизм этой реакции.
3. Каким действием на организм человека обладают галогеналканы, например хлороформ?

Программный материал, выносимый на занятие

1. Экологическая оценка галогенпроизводных углеводородов: наличие в биосфере; химические свойства; физиологическое действие и токсичность; трансформация

в окружающей среде, антропогенные источники поступления в окружающую среду.

2. Понятие о СОЗ.
3. Полихлорированные углеводороды.
4. Полихлорбифенилы.
5. Хлорорганические пестициды.

Литература для подготовки к занятию

1. Быстряков, В.П. Экологические основы бионеорганической и биоорганической химии: учебно-методический комплекс для студентов специальности 1-33 01 01 Биоэкология специализации 1-33 01 01 01 Общая экология / В.П. Быстряков [и др.]. – Витебск: УО «ВГУ им. П.М. Машерова», 2008. – С. 190–194.

2. Тюкавкина, Н.А. Биоорганическая химия: учебник для студ. вузов / Н.А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков. – 5-е изд., стер. – М.: Дрофа, 2006. – С. 149–153.

План занятия:

1. Практическая часть. Решение ситуационных задач.
2. Лабораторная работа.

1. Практическая часть. Решение ситуационных задач

Задача 1. Гексахлорбензол (ГХБ) применяли в СССР до 1991 года в качестве инсектицида и фунгицида, для протравливания семян зерновых культур. В настоящее время в отношении ГХБ действует Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях, согласно которой данное вещество запрещено во всем мире. После 1996 г. в качестве пестицида не разрешалось использование ни одного препарата, содержащего ГХБ. Тем не менее в России ГХБ используется в пиротехнических составах и продолжает производиться. Среди промышленных источников ГХБ наиболее важный – хлорная химия (хлорорганический синтез). Имеются и другие промышленные источники, где ГХБ образуется в качестве побочного продукта: производство растворителей, металлургия, целлюлозно-бумажная промышленность. Среди других областей хозяйственной деятельности следует назвать уничтожение (сжигание) промышленных и бытовых отходов, а также обработку древесины в целях консервации, которые являются источниками небольшого поступления ГХБ в окружающую среду и в Беларуси.

ГХБ термически и химически устойчив, поэтому может длительное время сохраняться в почве и попадать в пищевые цепи человека и даже в женское молоко. ГХБ является диоксиноподобным токсикантом.

Задание. Напишите структурную формулу ГХБ и дайте объяснение его химической устойчивости, в том числе к кислотному и щелочному гидролизу с электронных позиций. (*Подсказка: см. теоретическое введение к опыту 1.*)

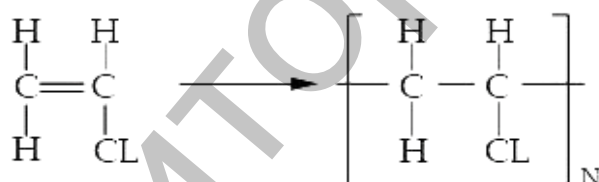
Задача 2. Инсектицид гексахлорциклогексан (ГХЦГ) является смесью стереоизомеров. Наибольшей биологической активностью и устойчивостью обладает изомер γ -ГХЦГ, который может использоваться и в чистом виде (препарат «Линдан»). Изобразите структурную формулу гексахлорциклогексана и конформацию γ -ГХЦГ. (Подсказка: конформация «кресло»; 3 соседних атома хлора аксиальны, остальные 3 экваториальны.)

Задача 3. В СССР и СНГ до конца 1995 г. в качестве диэлектрических жидкостей производили полихлорированные бифенилы. Существует 209 индивидуальных ПХБ, различающихся числом и положением атомов хлора. Общая формула ПХБ $C_{12}H_{10-(x+y)}Cl_{(x+y)}$.

Все ПХБ относятся к стойким органическим загрязнителям, поскольку они отличаются стабильностью (имеют высокую температуру разложения, устойчивость к фотолизу) и, как следствие, трудно метаболизируют в природных средах.

Напишите общую структурную формулу ПХБ (см., например [1, с. 193].) Дайте объяснение их химической устойчивости с электронных позиций. (Подсказка: см. теоретическое введение к опыту 1.)

Задача 4. Поливинилхлорид (ПВХ) – универсальный термопластик, получаемый путем полимеризации винилхлорида:



Напишите схему получения ПВХ из метана.

Задача 5. За год в №-ской области на полигоны ТБО вывозится 2 млн т отходов, из которых 0,1% составляют отходы из ПВХ. Рассчитайте, сколько тонн природного газа (содержание метана 95%) тратится на получение такого количества ПВХ. Сделайте прогноз, какие могут быть экологические последствия: а) такого расходования природных ресурсов; б) такого широкого применения полимеров?

2. Лабораторная работа

Все опыты выполняются в вытяжном шкафу при включенной тяге!!!

Опыт 1. Щелочной гидролиз галогенпроизводных органических соединений

Теоретические основы опыта. Механизм реакции

Щелочной гидролиз органических галогенидов протекает как реакция нуклеофильного замещения.

Тенденция соединения R-Гал вступать в реакцию нуклеофильного замещения зависит от природы как R, так и галогена. Стабильность уходящего галогенид-иона возрастает от хлорид- к йодид-иону. При одинаковом галогене последовательность реакционной способности в таких реакциях соответствует ряду стабильности образующихся карбониевых ионов: бензильный>третичный>вторичный>первичный>метильный. Наиболее стабильны бензильный и аллильный карбониевые ионы, вследствие делокализации положительного заряда взаимодействием с соседней π -системой.

Тенденция субстрата R-Гал вступать в реакции нуклеофильного замещения также зависит от природы как галогена, так и органической группы. Реакционная способность уменьшается в ряду: метил>первичный>вторичный>третичный алкил. Это обусловлено тем, что объемистые заместители вокруг атома углерода затрудняют подход нуклеофила.

Вывод: *Арилгалогениды* нереакционноспособны в реакциях нуклеофильного замещения и гидролизуются только в очень жестких условиях. Причина – более прочная связь C-Гал из-за p, π -сопряжения электронной пары галогена с π -связью бензола.

Реактивы: 1) иодоформ (или бромформ), 2) 10%-ный раствор гидроксида натрия, 3) 20%-ный раствор HNO_3 , 4) 1%-ный раствор нитрата серебра, 5) индикаторная бумага.

Методика

К небольшому количеству иодоформа, помещенному в пробирку, добавьте примерно 2 мл раствора гидроксида натрия. Затем при встряхивании доведите смесь до кипения. После охлаждения отлейте около 1 мл полученного щелочного раствора в другую пробирку, подкислите его раствором азотной кислоты (контролируйте добавление кислоты по индикаторной бумаге) и добавьте по каплям раствор нитрата серебра до выпадения осадка. Запишите наблюдение.

Задание

Напишите схему гидролиза иодоформа. (*Подсказка: при гидролизе йодоформа, так же как и хлороформа, происходит замещение всех атомов галогена на гидроксил с последующим отщеплением воды. В итоге образуется натриевая соль муравьиной кислоты и галогенид натрия.*)

В выводе укажите, насколько легко гидролизуется иодоформ чем это можно объяснить?

Опыт 2. Термическое разложение поливинилхлорида

Теоретические основы опыта. *Химико-экологическая оценка сжигания как способа утилизации высокомолекулярных соединений (ВМС).*

Поливинилхлорид (ПВХ) безвреден для людей и в больших масштабах применяется для изготовления упаковочного материала для пищевых продуктов, игрушек, моющихся обоев, изделий медицинского назначения и др.

Экологической проблемой является переработка и утилизация изделий из ВМС. Ежегодные бытовые отходы изделий из ПВХ составляют 0,1% от общего количества бытовых отходов. Не существует безопасных технологий переработки ПВХ. Он прак-

тически не поддается повторному использованию и идет в печи мусоросжигательных заводов (МСЗ) или на свалки.

Температурный предел эксплуатации ПВХ установлен до 60°C. При нагревании ПВХ выше этой температуры происходит деполимеризация. Это приводит к образованию таких токсичных продуктов, как хлороводород, фтороводород, аммиак, оксиды азота, серы, хлористый винил, стирол, бензол, диоксины и др. Диоксины, производящиеся МСЗ, распространяются на сотни и тысячи километров.

Исследуемый образец – изделие из ПВХ, например, изоляция осветительного провода – ППВ (провод плоский виниловый).

Реактивы: 1) 1%-ный раствор нитрата серебра, 2) универсальная индикаторная бумага или синяя лакмусовая бумага.

Оборудование: пробирка с газоотводной трубкой, закрепленная наклонно в штативе. Газоотводная трубка должна доходить до дна второй пробирки.

Методика

Кусочек (1–2 см) образца поместите в пробирку, которую затем закройте газоотводной трубкой. Конец трубки опускают во вторую пробирку с 1,5 мл раствора нитрата серебра. Осторожно нагрейте образец в пробирке пламенем спиртовки (*поскольку пробирка сухая, ее можно предварительно не прогревать по всей длине*). Наблюдают размягчение, потемнение и разложение винилпласта с выделением газообразных продуктов. Осторожно прогрейте пламенем всю пробирку с образцом снизу вверх, а при необходимости и верхнюю часть газоотводной трубки, чтобы вытеснить пары хлороводорода в раствор нитрата серебра. В пробирке с раствором нитрата серебра появляется белый осадок. Выделение хлороводорода обнаруживают также по покраснению влажной индикаторной бумажки, поднесенной к отверстию газоотводной трубки. Запишите наблюдения.

Задания:

Напишите 2 схемы реакции термической деполимеризации ПВХ:

- 1) с образованием хлористого винила;
- 2) с выделением хлороводорода.

В выводе укажите, какие токсичные продукты образуются при нагревании (сжигании) изделий из ПВХ.

ЗАНЯТИЕ 11. Гетероциклические соединения в биосфере и их трансформация

Цели занятия: 1. Теоретическая – углубление, экспериментальное подтверждение и проверка знаний о: 1) токсичности для живых организмов, загрязняющем действии на биосферу соединений, в состав молекул которых входят гетероциклы; 2) значении для экосистем кислотно-основных свойств гетероциклов, процессов их окисления.

2. Формирование практического навыка – находить в структурной формуле

сложного органического соединения, являющегося загрязнителем биосферы, токсикантом гетероциклы и характеризовать их химическое строение и кислотно-основные свойства.

Задания для проверки сформированности практического навыка: 1) найти в структурной формуле сложного органического соединения гетероцикл(ы); 2) для каждого гетероцикла указать: размер цикла, гетероатомы (назвать гетероэлемент, гибридизацию), тип электронного строения гетероцикла, кислотно-основные свойства (растворимость в водных растворах кислот, щелочей).

Требования к исходному уровню знаний

Для полного усвоения темы необходимо повторить из учебной дисциплины «Химия»:

- Классификация и номенклатура гетероциклов.
- Пятичленные гетероциклы с одним или несколькими гетероатомами. Фуран, тиофен, пиррол, индол, их электронное строение (участие электронной пары гетероатома в создании ароматической системы). Особенности протекания реакций электрофильного замещения в этих гетероциклах. Тиазол, имидазол. Кислотно-основные свойства имидазола.

- Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин, хинолин, изохинолин. Ароматичность пиридина. Особенности проведения реакций электрофильного замещения. Пиридин как основание.

- Представление о природных азотсодержащих гетероциклических соединениях (алкалоидах, компонентах нуклеиновых кислот) и лекарственных средствах;

учебной дисциплины «Экологические основы биоорганической и биоорганической химии»:

- Кислотность и основность органических соединений по Брэнстеду-Лоури.
- Реакции окисления и восстановления органических соединений.

Вопросы и задания для самоконтроля исходного уровня

1. Напишите формулу пиридина. Охарактеризуйте его электронное строение. Проявляет ли это соединение основные свойства?

2. Напишите формулу имидазола. Охарактеризуйте его кислотно-основные свойства.

3. Напишите формулу хинолина. Охарактеризуйте его электронное строение. На основе представления об электронном строении хинолина охарактеризуйте его устойчивость к окислению.

Программный материал, выносимый на занятие

1. Гетероциклы как основа биологически активных соединений (алкалоидов, витаминов, аминокислот, нуклеиновых кислот и других природных соединений; лекарственных средств, пестицидов).

2. Лактоны, лактамы, пирролидин, тетрагидротиофен, тиазолидин, пиперидин, диоксан, барбитуровая кислота (таутомерия, кислотность), хроман, хромон, индол, фуран, фурфурол, тиофен, азолы, имидазол (таутомерия), бензимидазол, тиазол, пиридин, хинолин, изохинолин, диазины (пиримидин, пиазирин), пурин (таутомерия). Формулы, кислотно-основные свойства.

Литература для подготовки к занятию

1. Быстрыков, В.П. Экологические основы бионеорганической и биоорганической химии: учебно-методический комплекс для студентов специальности 1-33 01 01 Биоэкология специализации 1-33 01 01 01 Общая экология / В.П. Быстрыков [и др.]. – Витебск: УО «ВГУ им. П.М. Машерова», 2008. – С. 199–213.

2. Тюкавкина, Н.А. Биоорганическая химия: учебник для студ. вузов / Н.А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков. – 5-е изд., стер. – М.: Дрофа, 2006. – С. 278–313.

План занятия:

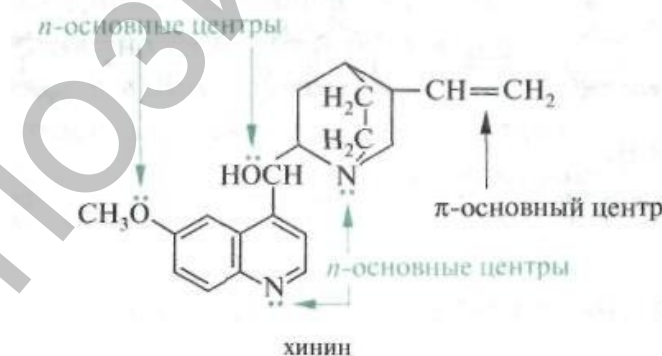
1. Практическая часть. Решение ситуационных задач.
2. Лабораторная работа.
3. Тестовый контроль.

1. Практическая часть. Решение ситуационных задач

Примеры типовых задач

Задача 1. Хинин – алкалоид группы «хинолина и изохинолина». Структурной основой его молекулы является хинолин. Соли хинина гидрохлорид и дигидрохлорид используют как противомаларийные лекарственные средства. За счет каких атомов (центров основности) хинина образуются эти соли?

Решение. В молекуле хинолина имеются основные центры различной природы: π -основный центр (непредельный винильный фрагмент) и n -основные центры с атомами кислорода (метоксигруппа и вторичная спиртовая группа) и атомами азота:



n -Основные центры в обычных процессах, таких как образование солей, можно не учитывать – их очень слабая основность не проявляется. Основность атомов кислорода в образовании солей также можно обычно не учитывать. Из n -основных центров в образовании солей могут участвовать атомы азота.

В молекуле хинина два разных по электронному строению, и соответственно по основности, атома азота. Соответственно молекула хинина

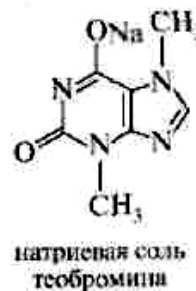
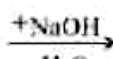
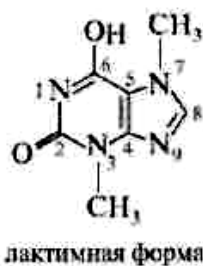
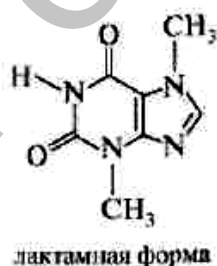
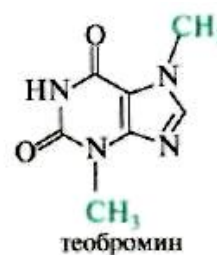
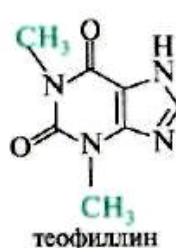
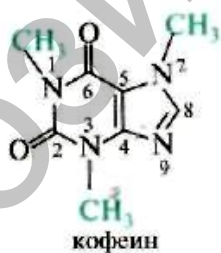
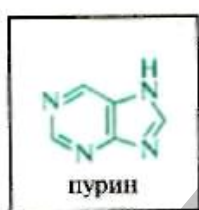
может образовывать две соли. Атом азота в состоянии sp^2 -гибридизации (пиридиновый) менее основной, чем sp^3 -гибридный. Поэтому, при взаимодействии с эквивалентным количеством хлороводородной кислоты, в реакции солеобразования участвует более основной, sp^3 -гибридный, атом азота – образуется хинина гидрохлорид.

При взаимодействии хинина с избытком хлороводородной кислоты, в реакции солеобразования участвуют оба атома азота – образуется хинина дигидрохлорид.

Задача 2. Для идентификации лекарственных средств, принадлежащих к группе алкалоидов пуринового ряда, используют их различие в растворимости.

Объясните, почему теобромин, в отличие от кофеина растворяется в растворах щелочей, например гидроксида натрия. В какой таутомерной форме теобромин участвует в образовании натриевой соли. О лактим-лактаманной таутомерии можно прочитать в следующей литературе: [1, с. 210, 212]; [2, с. 262, 309, 311].

Решение. Структурной основой пуриновых алкалоидов является 2,6-дигидроксипурин (ксантин), способный к лактим-лактаманной таутомерии. В отличие от кофеина у теоброминна отсутствует метильная группа в положении 1 (наличие незамещенной NH-группы в этом положении) и соответственно существует возможность лактим-лактаманной таутомерии. В щелочной среде таутомерное равновесие смещается в сторону лактимной формы, которая вступает в реакцию образования соли.

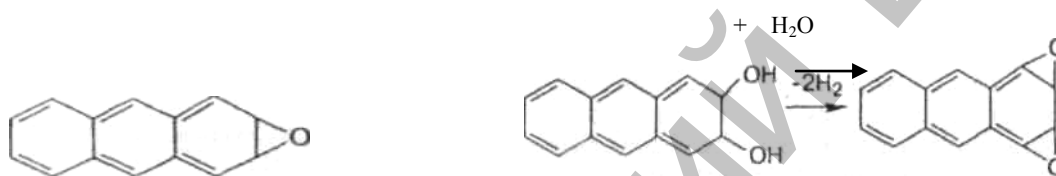


Задачи для самостоятельного решения

Задача 1. Обычными первичными продуктами окислительной биотрансформации ароматических углеводов являются эпоксиды. Под действием ферментов эпоксигидролаз происходит гидролиз эпоксидов в трансдигидродиолы, которые далее окисляются Р-450 в диэпоксиды.

Образующиеся диэпоксиды являются более активными канцерогенами, чем исходные моноэпоксиды.

Закончите схему реакции биотрансформации моноэпоксида антрацена. Какой гетероцикл входит в состав моноэпоксида – укажите гетероатом, размер цикла, тип электронного строения (варианты: насыщенный, ненасыщенный, ароматический). Охарактеризуйте устойчивость таких гетероциклов.



Задача 2. Часть животных разных семейств, родов и видов содержат в органах и тканях чрезвычайно токсичные вещества, что позволяет выделить их в особую группу ядовитых (опасных) животных. Химическое строение зоотоксинов чрезвычайно разнообразно. Это – энзимы и другие протеины, олиго- и полипептиды, липиды, биогенные амины, гликозиды, терпены и др. Очень часто активный зоотоксин представляет собой сложную смесь большого числа биологически активных веществ. Высокотоксичные соединения относительно простого строения обнаружены в тканях некоторых насекомых, моллюсков, рыб и земноводных. Отдельные представители этой группы веществ рассматривались как возможные боевые отравляющие вещества.

Выпишите формулы гетероциклов, входящих в состав зоотоксинов (материал предоставляется преподавателем). Охарактеризуйте эти гетероциклы: 1) гетероатомы (вид, число), 2) размер цикла, 3) тип электронного строения (ароматичный, ненасыщенный, насыщенный).

Задача 3. Полихлорированные дибензо-*p*-диоксины (ПХДД) – большая группа гетероциклических полихлорированных соединений, основу которых составляют два бензольных кольца, связанных между двумя кислородными мостиками, полихлорированные дибензофураны (ПХДФ) – соединения с одним кислородным мостиком. Эти соединения относятся к стойким органическим загрязнителям. Всего насчитывается 75 видов ПХДД и 135 видов ПХДФ (см. таблицу 9).

Большинство ПХДД и ПХДФ представляют собой бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворяются в органических растворителях и практически не растворимы в воде.

Таблица 9 – Физико-химические свойства некоторых ПХДД и ПХДФ

Соединение	T _{пл} , °C	Растворимость в воде, мг/л	lgK _{o/w} *
ПХДД			
2,3,7,8-Cl ₄ -ДД	305-306	1,93·10 ⁻⁵	6,80
1,2,3,7,8-Cl ₅ -ДД	240-241	-	6,64
1,2,3,4,7,8-Cl ₆ -ДД	273-275	4,42·10 ⁻⁶	7,80
1,2,3,6,7,8-Cl ₆ -ДД	285-286	-	-
1,2,3,7,8,9-Cl ₆ -ДД	243-244	-	-
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ -ДД	264-265	2,40·10 ⁻⁶	8,00
Cl ₈ -ДД	325-326	0,74·10 ⁻⁷	8,20
ПХДФ			
2,3,7,8-Cl ₄ -ДФ	227-228	4,19·10 ⁻⁴	6,53
1,2,3,7,8-Cl ₅ -ДФ	225-227	-	6,79
2,3,4,7,8-Cl ₅ -ДФ	196-196,5	2,36·10 ⁻⁴	6,92
1,2,3,4,7,8-Cl ₆ -ДФ	226	8,25·10 ⁻⁶	-
1,2,3,6,7,8-Cl ₆ -ДФ	232-234,0	1,77·10 ⁻⁵	-
1,2,3,7,8,9-Cl ₆ -ДФ	246-249	-	-
2,3,4,6,7,8-Cl ₆ -ДФ	239-240	-	-
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ -ДФ	236-237	1,35·10 ⁻⁶	7,92
1,2,3,4,7,8,9-Cl ₇ -ДФ	221-223	-	-
Cl ₈ -ДФ	258-260	1,16·10 ⁻⁶	8,78

*– Коэффициент распределения в системе октанол/вода.

Диоксины имеют высокую химическую и термическую устойчивость. Они чрезвычайно стабильны в кислых и щелочных средах, устойчивы к действию окислителей. В почве период полураспада превышает 10 лет, а в воде и донных отложениях может достигать нескольких десятилетий. Максимально острую токсичность имеет 2,3,7,8-ТХДД (2,3,7,8-тетрахлордибензо-пара-диоксин) – «диоксин». Близки к нему по токсичности некоторые ПХДФ, в особенности 2,3,7,8-ТХДФ и Cl₅-измер. Токсичность этих соединений выше, чем у ДДТ.

1. Напишите структурные формулы ПХДД и ПХДФ в общем виде.
2. Выпишите формулы гетероциклов, входящие в состав ПХДД и ПХДФ и охарактеризуйте их:
 - а) гетероатомы (вид, число);
 - б) размер цикла и его устойчивость;
 - в) электронное строение цикла (ароматичный, ненасыщенный, насыщенный). (Подсказка: учтите возможность p,π-сопряжения);
 - г) проявляются ли кислотно-основные свойства?
3. Напишите формулу 2,3,7,8-ТХДД (учтите, что нумерация начинается в бензольном кольце, а атомы кислорода получают в ПХДД номера 5 и 10).

2. Лабораторная работа

Химические свойства 8-гидроксихинолина

Теоретическое введение. *Хинолин и его производные.*

Хинолин – конденсированное гетероциклическое соединение, в состав которого входят бензольное и пиридиновое ядра, имеющие общее сочленение. Ядро хинолина входит в состав алкалоида хинина, содержащегося в коре хинного дерева. Ядро изомера хинолина – изохинолина – содержится в алкалоидах опиума – морфина и папаверина. На основе хинолина синтезированы лекарственные вещества – 8-гидроксихинолин (оксин), 8-гидроксихинолиний сульфат (хинозол), 8-гидрокси-5-нитрохинолин (5-НОК). 8-гидроксихинолин используется в аналитической химии как реагент для обнаружения ионов металлов.

Опыт 1. Кислотно-основные свойства 8-гидроксихинолина

Реактивы: 1) 8-гидроксихинолин, 2) 1М хлороводородная кислота, 3) 10%-ный раствор гидроксида натрия.

Методика

Небольшое количество (на кончике микрошпателя) твердого гидроксихинолина внесите в 2 пробирки. В первую пробирку добавьте несколько капель раствора хлороводородной кислоты, встряхните и запишите наблюдение. Во вторую пробирку добавьте несколько капель раствора гидроксида натрия, встряхните и запишите наблюдение. Сохраните щелочной раствор для следующего опыта.

Задания:

- 1) Запишите схемы реакций объясняющих сделанные наблюдения.
- 2) Объясните основные свойства хинолина и его производных с электронных позиций в рамках представлений теории кислот и оснований Брэнстеда-Лоури. Подумайте, будут ли подобными свойствами обладать пиридин?
- 3) Будет ли хинолин подобно оксихинолину растворяться в растворе щелочи? Дайте пояснение.

В выводе укажите: растворимость гидроксихинолина в растворе хлороводородной кислоты и в растворе гидроксида натрия. Сделайте общий вывод о кислотно-основных свойствах 8-гидроксихинолина.

Опыт 2. Окисление 8-гидроксихинолина

Реактивы: 1) раствор 8-гидроксихинолина (опыт 1), 2) 1%-ный раствор перманганата калия.

Методика

К полученному в предыдущем опыте щелочному раствору гидрокси-хинолина добавьте 1–2 капли раствора перманганата калия. Сделайте и запишите наблюдение.

Задания:

1) Напишите схему окисления гидроксихинолина, учитывая, что продуктом окисления является 2,3-пиридинкарбоновая (хинолиновая) кислота.

2) Дайте ответ: какой фрагмент молекулы хинолина окисляется в таких мягких условиях (раствором перманганата калия в щелочной среде)? Будет ли окисляться бензол в этих условиях?

Сделайте вывод о влиянии пиридинового цикла на бензольный в хинолине с электронных позиций.

3. Тестовый контроль

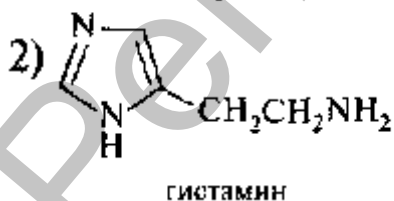
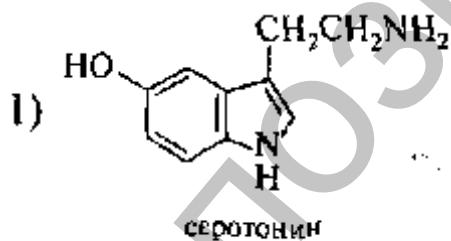
Образцы заданий тестового контроля

1. Установите правильную последовательность уменьшения основности:

1) пиридин; 2) имидазол; 3) пиррол; 4) пиперидин.

2. Установите соответствие:

Биологически активное соединение:

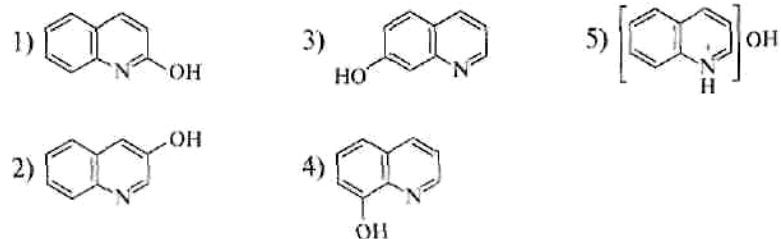


Гетероцикл – структурный фрагмент молекулы:

- а) имидазол,
- б) хинолин,
- с) пиразол,
- д) индол

3. Выберите правильный ответ.

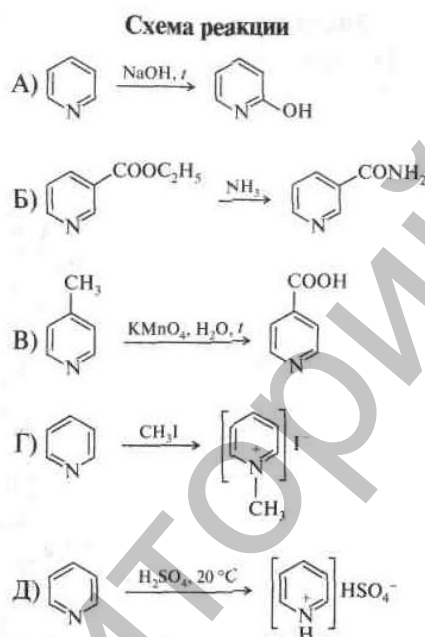
Продукт, образующийся при взаимодействии хинолина с гидроксидом натрия:



4. Установите соответствие:

1. Окисление

2. Кислотно-основное взаимодействие



ЗАНЯТИЕ 12. Алкалоиды

Цели занятия: 1. Теоретическая – углубление, экспериментальное подтверждение и проверка знаний о распространенности алкалоидов в растительном мире, их химическом строении и свойствах.

2. Формирование практического навыка – по структурной формуле алкалоида:

1) сделать вывод, к какому виду (истинным или протоалкалоидам) он относится;
2) для истинных алкалоидов найти в формуле гетероциклы и охарактеризовать их: указать размер цикла, гетероатомы (назвать гетероэлемент, гибридизацию), тип электронного строения гетероцикла;

3) охарактеризовать кислотно-основные свойства данного соединения, а также растворимость в воде, водных растворах кислот, щелочей.

Требования к исходному уровню знаний

Для полного усвоения темы необходимо повторить из настоящей учебной дисциплины «Экологические основы бионеорганической и биоорганической химии» тему Гетероциклы.

Вопросы для самоконтроля исходного уровня

1. Какие вещества относят к алкалоидам?
2. Чем отличаются истинные алкалоиды от протоалкалоидов?
3. Выберите правильное продолжение фразы «Алкалоиды содержатся в растениях в виде...»: а) кислот; б) комплексов; в) солей; г) оснований.
4. Продолжите утверждение: «Хинин гидрохлорид хорошо растворим в...»

Программный материал, выносимый на занятие

1. Понятие алкалоиды. Нахождение в природе, экологическая оценка.
2. Строение и классификация алкалоидов. «Истинные алкалоиды». Примеры. Протоалкалоиды.
3. Алкалоиды-основания, соли. Растворимость, выделение.
4. Общеалкалоидные аналитические реакции.

Литература для подготовки к занятию

1. Быстряков, В.П. Экологические основы бионеорганической и биоорганической химии: учебно-методический комплекс для студентов специальности 1-33 01 01 Биоэкология специализации 1-33 01 01 01 Общая экология / В.П. Быстряков [и др.]. – Витебск: «ВГУ им. П.М. Машерова», 2008. – С. 214–215.
2. Овчинников, Ю.А. Биоорганическая химия / Ю.А. Овчинников. – М.: Просвещение, 1987. – С. 638–667.
3. Тюкавкина, Н.А. Биоорганическая химия: учебник для студ. вузов / Н.А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков. – 5-е изд., стер. – М.: Дрофа, 2006. – С. 484–490.

План занятия:

1. Практическая часть. Решение ситуационных задач.
2. Лабораторная работа.

1. Практическая часть. Решение ситуационных задач

Пример решения типовой задачи

Алкалоид резерпин в виде соли растворим в воде и используется в медицине как лекарственное средство. Вопрос: За счет какого центра основности резерпин образует соли с кислотами?

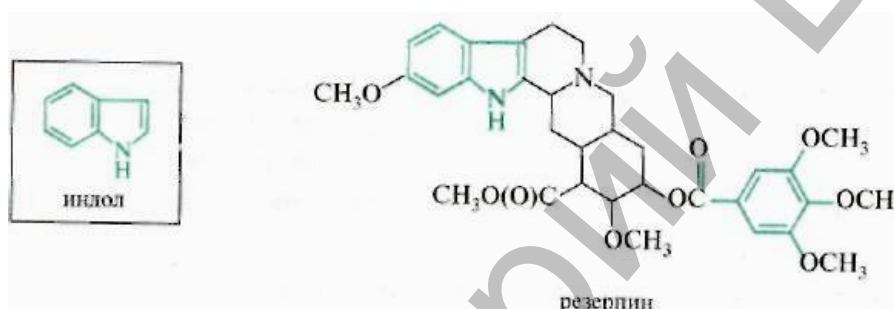
Решение. Алкалоиды проявляют свойства оснований. В растениях алкалоиды содержатся в виде солей органических кислот; в медицине чаще используются их соли с сильными минеральными кислотами. Применение в медицине алкалоидов в виде солей обусловлено их хорошей растворимостью в воде, физиологических растворах, плазме крови, тогда как свободные основания, как правило, в воде нерастворимы.

Основные свойства алкалоидов обусловлены наличием в их составе одного или нескольких атомов азота, входящих чаще всего в состав насы-

щенной или ароматической гетероциклической системы. Атом азота проявляет основность за счет неподеленной пары электронов и образует соли с кислотами (хлориды, бромиды, сульфаты, оксалаты, тартраты и др.).

В молекуле резерпина имеются два атома азота, которые можно рассматривать как потенциальные центры основности (низкую основность атомов кислорода в простых эфирных группировках можно не принимать во внимание). Один атом азота находится в пиррольном кольце, которое образует индольный фрагмент молекулы. Другой атом азота входит в **хинолизированную систему, состоящую из двух пиперидиновых колец с общим атомом азота**.

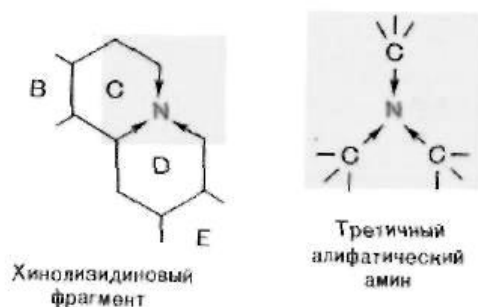
Сравним основные свойства этих двух атомов азота. Наличие **индольного фрагмента** позволяет отнести резерпин к алкалоидам индольного ряда.



Электронная пара атома пиррольного азота в **индольном фрагменте** вступает в сопряжение с π -электронами, образуя ароматическую систему. Поскольку пара электронов делокализована, то пиррольный азот не проявляет основных свойств.



Третичный азот двух сочлененных пиперидиновых гетероциклов (хинолизидиновый фрагмент). Пара электронов локализована на атоме азота (неподеленная). Вывод: третичный азот обладает сильными основными свойствами, подобно алифатическим третичным аминам.



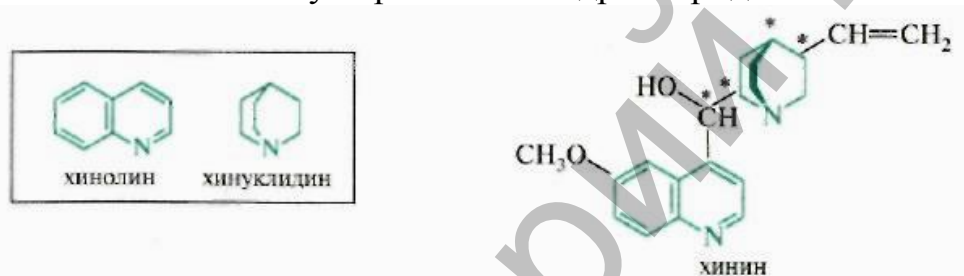
Заключение. В молекуле резерпина основным центром является третичный атом азота, за счет которого возможно взаимодействие резерпина с сильными минеральными кислотами.

Задачи для самостоятельного решения

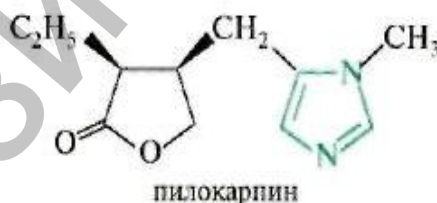
Задача 1. Напишите формулу никотина. Выделите в ней гетероциклические фрагменты и назовите их. Какой из двух атомов азота в молекуле никотина обладает большей основностью? Дайте обоснованный ответ.

Задача 2. Выделите в формуле хинина гетероциклические фрагменты указанные слева. Сколько в атоме хинина хиральных центров? Обладает ли природный хинин оптической активностью?

Какой из двух атомов азота в молекуле хинина, в хинолиновом или в хинуклидиновом цикле обладает большей основностью? Дайте обоснованный ответ. Напишите схему образования гидрохлорида хинина.



Задача 3. Выделите в формуле пилокарпина азотсодержащий гетероциклический фрагмент и назовите его. Какой из двух атомов азота в молекуле пилокарпина обладает большей основностью? Дайте обоснованный ответ.



2. Лабораторная работа

Опыт 1. Общеалкалоидные реакции

Теоретические основы опыта.

Для установления подлинности алкалоидов используют **общие, групповые и частные или специфические** реакции.

Общие реакции основаны на способности алкалоидов как оснований давать простые или комплексные соли с различными, чаще комплексными кислотами, солями тяжелых металлов и др. Эти продукты, как правило, нерастворимы в воде, поэтому реактивы называют **осадительными**.

Общеалкалоидные осадительные реактивы:

1. Раствор калия йодида йодированный (реактивы Люголя, Вагнера, Бушарда).

С подкисленным водным раствором солей алкалоидов дает бурые осадки. Кофеин дает осадок только при подкислении. Реактивы Бушарда, Люголя и Вагнера отличаются лишь различной концентрацией йода и йодида калия.

2. Раствор калия йодвисмутата (реактив Драгендорфа). Реактив дает с растворами сернокислых и солянокислых солей алкалоидов аморфные и реже кристаллические осадки оранжево-красного или красновато-коричневого цвета.

3. Раствор ртути йодида в калия йодиде (реактив Майера). С большинством алкалоидов в подкисленных или нейтральных растворах дает осадки белого или слегка желтоватого цвета; осаждает почти все алкалоиды, за исключением кофеина и колхицина.

4. Раствор кадмия йодида в калия йодиде (реактив Марме).

5. Фосфорномолибденовая кислота (реактив Зонненштейна $H_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 2H_2O$) – очень чувствительный реактив на алкалоиды и дает аморфные осадки желтоватого цвета, которые через определенное время приобретают синее и зеленое окрашивание (вследствие восстановления молибденовой кислоты).

6. Фосфорновольфрамовая кислота (реактив Шейблера $H_3PO_4 \cdot 12W_6O_{21} \cdot 2H_2O$). Реактив почти со всеми алкалоидами образует аморфные осадки белого цвета.

7. Кремневольфрамовая кислота (реактив Бертрана $SiO_2 \cdot 12W_6O_{21} \cdot 4H_2O$).

8. Свежеприготовленный 5%-ный раствор танина (группа фенольных соединений растительного происхождения, содержащих большое количество групп -ОН). С солями алкалоидов в нейтральной и слабокислой среде образуют осадки белого или желтого цвета.

9. Насыщенный раствор пикриновой кислоты (1%-ный водный раствор). Почти со всеми алкалоидами, кроме **кофеина, теобромина**, колхицина, кониина, морфина образует пикраты – осадки желтого цвета.

Перечисленные реактивы образуют осадки не со всеми алкалоидами, поэтому при определениях нельзя ограничиваться 1–2 пробами, а необходимо провести реакцию не менее чем с 4–5 реактивами.

Аналитическое значение имеет лишь отрицательный результат этих реакций, поскольку с общеалкалоидными реактивами могут давать осадки и другие азотсодержащие вещества.

Реактивы: 1) раствор калия йодида йодированный (реактив Люголя); 2) 1%-ный раствор фосфорновольфрамовой кислоты; 3) насыщенный раствор пикриновой кислоты (1%-ный водный раствор).

Анализируемые объекты: 1–2%-ный водный раствор папаверина гидрохлорида; подкисленный раствор растворимого кофе; подкисленный настой натурального кофе; подкисленный настой чая.

Методика выполнения реакций с осадительными реактивами

К 1–2 каплям анализируемого раствора на стеклянной пластинке прибавляют 1 каплю реактива. Наблюдают образование осадка и его окраску или отсутствие осадка. *Следует избегать избытка реактива, так как возможно растворение образовавшегося осадка.* Эффект реакций наблюдают на черном фоне (для белых осадков с фосфорновольфрамовой кислотой), или белом (для окрашенных осадков) фоне – подложить под пластинку листок бумаги.

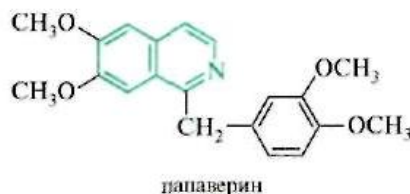
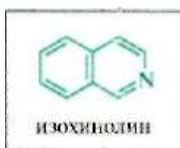
Результаты сведите в таблице.

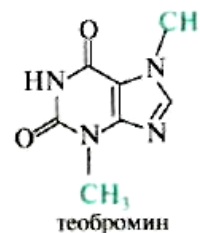
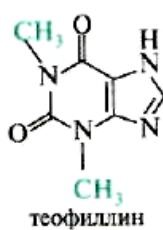
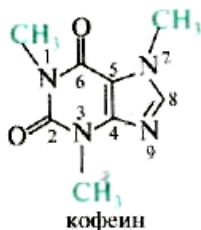
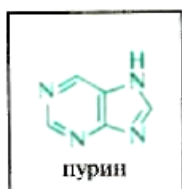
Таблица 10 – Реакции с общеалкалоидными реактивами

Анализируемый объект/алкалоид	Реактив	Наблюдаемый эффект
раствор папаверина гидрохлорида	Люголя (раствор калия йодида йодированный)	
	раствор пикриновой кислоты	
	раствор фосфорновольфрамовой кислоты	
раствор растворимого кофе /кофеин, теобромин, теофиллин и другие	Люголя (раствор калия йодида йодированный)	
	раствор пикриновой кислоты	
	раствор фосфорновольфрамовой кислоты	
настой кофе/ кофеин, теобромин, теофиллин и другие	Люголя (раствор калия йодида йодированный)	
	раствор пикриновой кислоты	
	раствор фосфорновольфрамовой кислоты	
настой чая/ кофеин, теобромин, теофиллин и другие	Люголя (раствор калия йодида йодированный)	
	раствор пикриновой кислоты	
	раствор фосфорновольфрамовой кислоты	

Задания:

- 1) Запишите формулы папаверина гидрохлорида, кофеина, теофиллина, теобромина.
- 2) Выделите в этих формулах гетероциклы (*образец см. слева*).
- 3) Объясните способность этих алкалоидов давать осадки с общеалкалоидными реактивами.





Опыт 2. Идентификация кофеина

Теоретические основы опыта.

Для алкалоидов кроме общих осадительных реакций характерны **цветные реакции со специальными реактивами**. В основе этих реакций лежат следующие химические превращения: отнятие воды; окисление; отнятие воды и окисление одновременно; конденсация с альдегидами в присутствии водоотнимающих веществ.

Специальные реактивы:

1. Концентрированная серная кислота.
2. Концентрированная азотная кислота.
3. Смесь концентрированных серной и азотной кислот (реактив Эрмана).
4. Раствор молибдата аммония в концентрированной серной кислоте (реактив Фреде).
5. Раствор формальдегида в концентрированной серной кислоте (реактив Марки).
6. Раствор п-диметиламинобензальдегида в концентрированной серной кислоте (реактив Вазицки).
7. Для некоторых алкалоидов эти реакции могут быть специфичными; проводят их с кристаллическими веществами в фарфоровых чашках.

Реактивы: 1) кофеин (порошок растертой таблетки), 2) 5%-ный пероксид водорода, 3) 25%-ная соляная кислота, водный раствор аммиака.

Оборудование: фарфоровые чашки или часовые стекла, водяная баня.

Методика

Небольшое количество кофеина помещают в небольшую фарфоровую чашку), добавляют 10 капель 5%-ного пероксида водорода, 1 каплю раствора соляной кислоты и выпаривают на водяной бане. Увлажняют небольшим количеством водного раствора аммиака. Появляется пурпурная окраска, объясняющаяся образованием аммонийной соли тетраметилаллоксантина.

Опыт 3. Обнаружение соланина в позеленевшем картофеле

Теоретические основы опыта.

Соланин – ядовитый гликоалкалоид (гликозид), химически родственный стероидам, который вырабатывается в растениях семейства пасленовых. Содержится в любой части растения – в листьях, плодах, стеблях, клубнях и т.д. В клубнях употребляемого в пищу картофеля содержится до 0,05% соланина (в проросших, позеленевших клубнях уровень соланина значительно повышается), причем наибольшая концентрация соланина наблюдается непосредственно под кожурой и в ростках. Соланин также содержится в недозрелых помидорах. Соланин обладает фунгицидными и инсектицидными свойствами, исполняя роль природной защиты растений.

Для человека и животных соланин токсичен. При попадании в организм соланин вызывает возбуждение, а затем угнетение нервной системы, разложение эритроцитов. Благодаря значительному уменьшению содержания соланина в современных сортах картофе-

ля интоксикации стали редки. Отравление соланином возможно после употребления нескольких килограммов неочищенного, термически необработанного, незрелого картофеля.

Реактивы: 1) уксусная кислота (80–90%); 2) серная кислота (конц.); 3) 5%-ная перекись водорода.

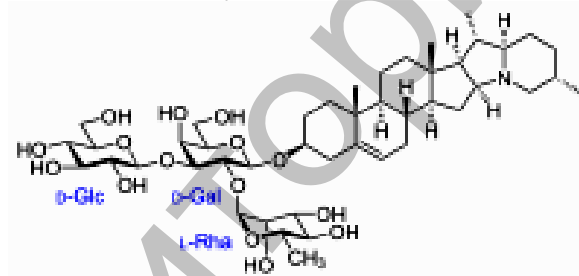
Методика

С клубня позеленевшего картофеля делают несколько срезов толщиной 1 мм: от верхушки до основания по оси, делящий клубень на равноценные половинки; поперечные – у основания и у верхушки клубня; с боков; в участках около глазков.

Срезы помещают в фарфоровую чашку или на часовое стекло. На них наносят вначале уксусную кислоту, затем концентрированную серную и несколько капель 5%-ной перекиси водорода. Почти немедленно в местах среза, содержащих соланин, появляется темно-малиновое или красное окрашивание.

Задания:

- 1) Укажите центр основности в молекуле соланина.
- 2) В какой фрагмент молекулы входит этот атом?



соланин

ЗАНЯТИЕ 13. Терпены

Цели занятия: 1. Теоретическая – углубление, экспериментальное подтверждение и проверка знаний о распространенности терпенов в растительном мире, их химическом строении и свойствах.

2. Формирование практического навыка – по структурной формуле: 1) выделив изопреновые звенья, сделать вывод, что данное соединение является терпеном (терпеноидом); 2) охарактеризовать возможные химические свойства этого терпена (терпеноида).

Требования к исходному уровню знаний

Для полного усвоения темы необходимо повторить из учебной дисциплины «Химия»:

- Изопреновое звено в природных соединениях. Понятие об изопреноидах.
- Реакции электрофильного присоединения к двойной связи алкенов.
- Реакции окисления алкенов по C=C связи.
- Окисление алкенов кислородом воздуха (пероксидное окисление).

Вопросы и задания для самоконтроля исходного уровня

1. Какие вещества можно отнести к изопреноидам? Приведите примеры.
2. К какому типу можно отнести реакцию окисления алкенов по двойной связи?
3. Почему окисление алкенов кислородом воздуха называется пероксидным окислением?

Программный материал, выносимый на занятие

1. Строение терпенов как изопреноидов. Изопреновое правило. Терпены и терпеноиды.
2. Распространение терпенов в растительном мире.
3. Значение терпенов в экологии атмосферы. Радикальные реакции (механизм активирования кислорода).

Литература для подготовки к занятию

1. Быстряков, В.П. Экологические основы бионеорганической и биорганической химии: учебно-методический комплекс для студентов специальности 1-33 01 01 Биоэкология специализации 1-33 01 01 01 Общая экология / В.П. Быстряков [и др.]. – Витебск: «ВГУ им. П.М. Машерова», 2008. – С. 226–230.
2. Овчинников, Ю.А. Биорганическая химия / Ю.А. Овчинников. – М.: Просвещение, 1987. – С. 693–701.
3. Тюкавкина, Н.А. Биорганическая химия: учебник для студ. вузов / Н.А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков. – 5-е изд., стер. – М.: Дрофа, 2006. – С. 464–468.

План занятия:

1. Практическая часть. Решение ситуационных задач.
2. Лабораторная работа.
3. Тестовый контроль.

1. Практическая часть. Решение ситуационных задач

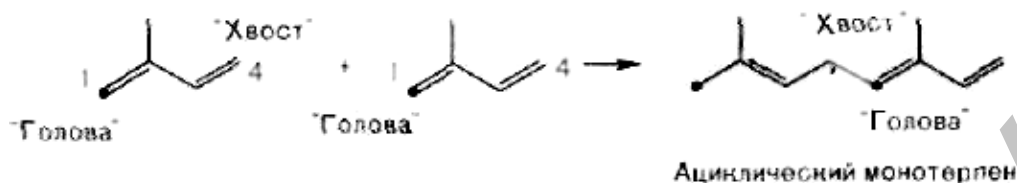
Типовая задача 1

Покажите биогенетическое родство типичных представителей изопреноидов различных классов: а) терпенов – лимонена, камфоры, ретинола, сквалена и б) стероида холестерина.

Решение. Общий подход. Терпены и стероиды, разнородные на первый взгляд соединения, объединены тем, что их углеродный скелет построен из остатков углеводорода изопрена C_5H_8 .

Изопреновые фрагменты в молекулах терпенов связаны единообразно по изопреновому правилу, согласно которому 1-й атом углерода одной

молекулы изопрена («голова») соединяется с 4-м атомом углерода («хвост») другой молекулы.



Лимонен – моноциклический терпен, содержащий два изопреновых звена, связанных по типу «голова» к «хвосту».

Моноциклические терпены биогенетически связаны с ациклическими терпенами.

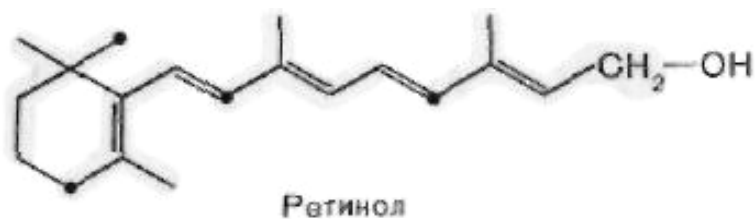


Камфора – бициклический терпен, имеющий кетонную группу, состоит из двух изопреновых звеньев, связанных по типу «голова» к «хвосту». Но в камфоре не все связи между изопреновыми звеньями относятся к типу «голова» к «хвосту».

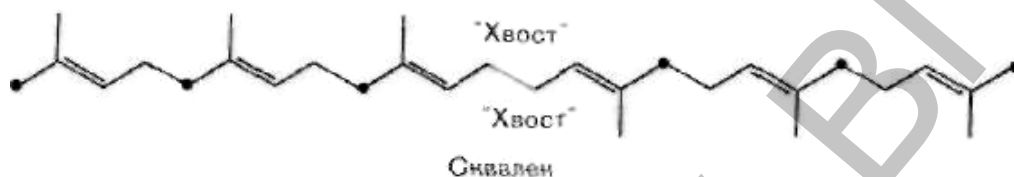
Бициклические терпены биогенетически родственны моноциклическим терпенам (стрелка в формуле лимонена показывает принципиальный путь образования бициклического терпена из моноциклического).



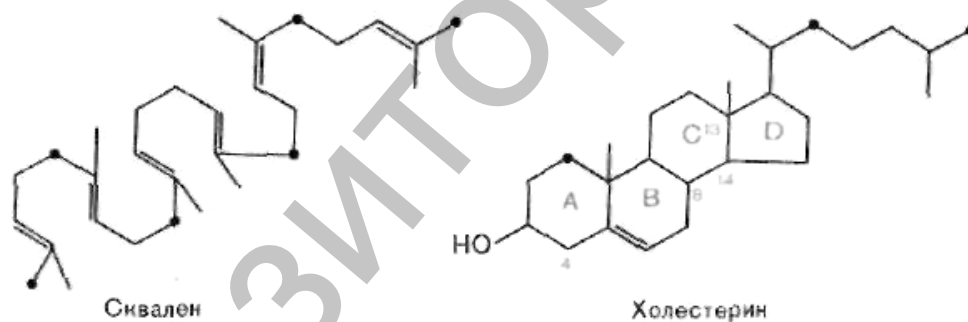
Ретинол (витамин А₁) относится к дитерпенам, т.е. содержит 4 изопреновых фрагмента, связанных по изопреновому правилу:



Сквален – ациклический терпен, содержащий 6 изопреновых остатков, связанных по типу «голова» к «хвосту»; в середине молекулы имеется связь «хвост» к «хвосту», которая делит молекулу на две одинаковые части:



Сквален содержится в печени рыб (впервые выделен из печени акулы). Он служит связующим звеном между терпенами и стероидами, так как через него осуществляется биосинтез стероидов. При сравнении структур сквалена и холестерина видно их сродство, хотя в молекуле холестерина изопреновые звенья в процессе биосинтеза трансформировались (удалены CH_3 -группы из положений 4 и 8, а от C-14 CH_3 -группа переместилась к C-13).



Заключение. Биогенетическое родство лимонена, камфоры, ретинола, сквалена и холестерина заключается в наличии в их структурах изопреновых фрагментов, связанных в основном по типу «голова» к «хвосту».

Задачи для самостоятельного решения

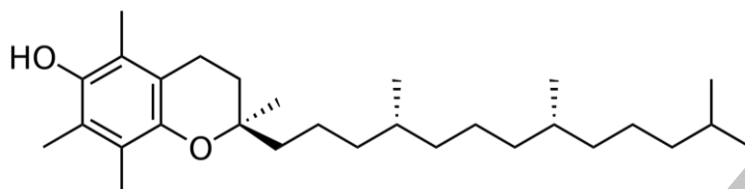
Задача 1. Основной компонент живичного скипидара – α -пинен – служит сырьем для синтеза камфоры и терпингидрата. Докажите принадлежность α -пинена к терпенам на основе его строения.

Задача 2. Ациклический терпеновый альдегид цитраль b (нераль) является π -диастереомером цитраля a (гераниаль). Приведите строение цитраля b.

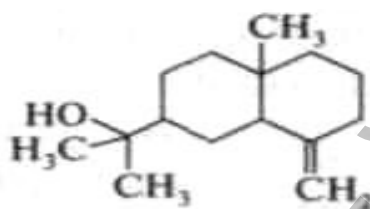
Задача 3. Относится ли β -каротин (провитамин A) к терпенам? Подтвердите ответ, выделив в структурной формуле β -каротина изопреновые звенья, и, проверив выполнение изопренового правила.

Задача 4. Напишите схему реакции получения бромокамфоры из камфоры.

Задача 5. Выделите изопреновые звенья в структурной формуле α -токоферола (витамин E):



Задача 6. Эфирное масло эвкалипта содержит третичный спирт – эвдесмол:



Относится ли это соединение к терпеноидам?

Задача 7. В эфирных маслах ряда лекарственных растений содержится в виде сложных эфиров ментол. Докажите, что ментол является терпеноидом, выделив в его структурной формуле изопреновые звенья.

Задача 8. В эфирных маслах душицы и чабреца обнаружено вещество – тимол. Относится ли это вещество к терпеноидам?

2. Лабораторная работа

Выполняется при включенной тяге!

Опыт 1. Свойства терпенов, содержащихся в скипидаре

Теоретические основы опыта. Состав скипидара. Источником скипидара является древесина хвойных пород. Основные компоненты скипидара – α - и β -пинены, изомеры, различающиеся положением двойной углерод-углеродной связи. При окислении пиненов кислородом воздуха вначале образуется пероксид пинена; затем от пероксида отщепляется один атом кислорода и присоединяется к молекулярному кислороду с образованием озона.

Реактивы: 1) скипидар (или терпентинное масло), 2) бромная вода, 3) 2%-ный раствор перманганата калия, 4) раствор крахмала.

Оборудование: мерные пробирки.

1. Доказательство ненасыщенности пиненов

Методика

В пробирку 1 поместите 2 капли бромной воды, в пробирку 2 – 2 капли раствора перманганата калия. В обе пробирки прибавьте по 1 капле

скипидара. Пробирки встряхните. Запишите наблюдения изменений в водном слое (*скипидар легче воды*).

2. Окисление пиненов кислородом воздуха

Методика

В пробирку налейте примерно 1,5 мл 1%-ного раствора KI, 1–2 капли крахмального клейстера и примерно 0,5 мл скипидара. Содержимое пробирки встряхните, затем поставьте пробирку в штатив. Постепенно должно появиться окрашивание. При окислении α -пинена кислородом воздуха вначале образуется пероксид пинена, затем от него отщепляется атом кислорода, который образует со второй молекулой кислорода молекулу озона. Некоторое количество пероксида терпена окисляет йодид калия, в результате чего получается свободный йод, дающий окраску с крахмалом. Запишите цвет окраски.

Задания:

- 1) Напишите схемы реакций α -пинена с бромом и реакции гидроксирования, происходящей при мягком окислении его перманганатом калия.
- 2) Напишите схему окисления α -пинена кислородом воздуха, отщепления атома кислорода и образования озона.

В выводе: 1) укажите, какие свойства проявляют терпены, содержащиеся в скипидаре; 2) объясните влияние хвойных лесов на содержание озона в атмосферном воздухе.

Опыт 2. Выделение эфирного масла из кожуры цитрусовых

Теоретические основы опыта. *Эфирные масла* – сложные смеси летучих органических соединений, в основном терпеноидов, вырабатываемых растениями и обуславливающих их запах. Эфирные масла, как правило, легче воды, не растворяются в ней и хорошо растворимы в большинстве органических растворителей, оптически активны. Эфирные масла в отличие от жиров не оставляют пятен на бумаге, поскольку быстро с нее испаряются. Эфирные масла содержатся в растениях разных семейств, но особенно ими богаты представители семейства зонтичных (тмин, анис, фенхель, укроп, сельдерей, кориандр) и губоцветных (мята, шалфей, пачули, базилик, тимьян, душица, чабер). Эфирные масла применяют в парфюмерии, пищевой промышленности и медицине.

Выделяют эфирные масла из растений с помощью экстракции, перегонкой с водяным паром и прессованием. Одним из компонентов эфирных масел из кожуры цитрусовых является ненасыщенный углеводород лимонен, содержащий две изолированные двойные связи.

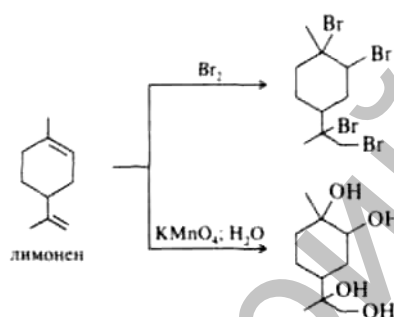
Методика

Возьмите кусочек лимонной или апельсиновой корки размером $\sim 1 \text{ см}^2$, измельчите его с помощью скальпеля или ножниц и поместите кусочки в

пробирку 1, в которую добавьте 3 мл воды. Закройте пробирку газоотводной трубкой, конец газоотводной трубки опустите в пустую пробирку 2, помещенную в стакан с холодной водой. Смесь в пробирке 1 нагрейте до кипения и перегоните в пробирку 2 1–2 мл дистиллята. Отметьте запах дистиллята. Половину дистиллята перелейте в пробирку 3. К дистилляту в пробирке 2 добавьте 1–2 капли бромной воды. Что наблюдается? К дистилляту в пробирке 3 добавьте 1–2 капли раствора перманганата калия. Сделайте наблюдение.

Задания:

1) Запишите в рабочий журнал схему взаимодействия лимонена с указанными реагентами:



2) Напишите пример формулы терпена, который не будет взаимодействовать с этими реагентами.

3. Тестовый контроль

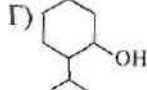
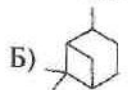
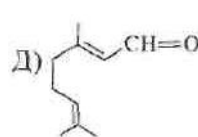
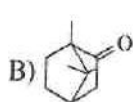
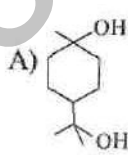
Образцы заданий тестового контроля

1. Установите соответствие.

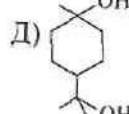
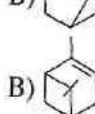
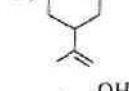
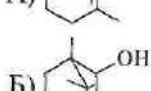
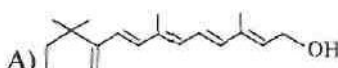
Название терпеноида:

Строение молекулы:

- 1) ментол
2) камфора



- 1) терпин
2) α-пинен
3) ретинол



2. Дополните фразу: молекула ментола имеет конформацию _____

3. Выберите номера правильных ответов.

Верные утверждения по отношению к ментолу:

- 1) содержит один асимметрический атома углерода
- 2) относится к моноциклическим монотерпеноидам
- 3) не может быть окислен в соответствующий альдегид
- 4) может быть превращен в соответствующий сложный эфир
- 5) является вторичным спиртом
- 6) является третичным спиртом
- 7) является первичным спиртом

4. Выберите номера правильных ответов.

Верные утверждения по отношению к камфаре:

- 1) относится к ациклическим терпенам
- 2) относится к бициклическим терпеноидам
- 3) молекула имеет два центра хиральности
- 4) молекула имеет один центр хиральности
- 5) может быть восстановлена в первичный спирт
- 6) может быть восстановлена во вторичный спирт
- 7) молекула находится в конформации «ванна»

ЗАНЯТИЕ 14. Простые липиды

Цели занятия: 1. Теоретическая – углубление, экспериментальное подтверждение и проверка знаний строения высших жирных кислот (ВЖК), физико-химических свойств простых липидов – жиров и масел.

2. Формирование практического навыка – изображать структурные формулы (с учетом конфигурации и конформации) насыщенных и ненасыщенных ВЖК по молекулярным формулам и названиям.

Требования к исходному уровню знаний

Для полного усвоения темы необходимо повторить из учебных дисциплин «Химия»:

- Жирные кислоты, важнейшие представители (пальмитиновая, стеариновая, олеиновая, линолевая, линоленовая). Мыла.

- *Жиры.*

«Биохимия»:

- Строение, физико-химические свойства и функциональная роль липидов.
- Классификация и номенклатура жирных кислот.
- Строение и физико-химические свойства природных жирных кислот (насыщенных; моно- и полиеновых).

Вопросы и задания для самоконтроля исходного уровня

1. По каким признакам можно классифицировать липиды? Приведите примеры.

2. Охарактеризуйте нейтральные липиды. Какие классы нейтральных липидов можно выделить? Почему они так называются?
3. Дайте характеристику жирным кислотам, входящим в состав липидов.

Программный материал, выносимый на занятие

1. Липиды. Понятие.
2. Физико-химические свойства липидов. Классификация. Простые, сложные, нейтральные.
3. π -Диастереомерия ненасыщенных жирных кислот. Транс-ВЖК, экологические проблемы.
4. Омыляемые липиды. Триацилглицериды. Значение хиральности липидов.

Литература для подготовки к занятию

1. Быстряков, В.П. Экологические основы бионеорганической и биоорганической химии: учебно-методический комплекс для студентов специальности 1-33 01 01 Биоэкология специализации 1-33 01 01 01 Общая экология / В.П. Быстряков [и др.]. – Витебск: «ВГУ им. П.М. Машерова», 2008. – С. 217–226.
2. Овчинников, Ю.А. Биоорганическая химия / Ю.А. Овчинников. – М.: Просвещение, 1987. – С. 515–522.
3. Тюкавкина, Н.А. Биоорганическая химия: учебник для студ. вузов / Н.А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков. – 5-е изд., стер. – М.: Дрофа, 2006. – С. 444–452.

План занятия:

1. Практическая часть. Решение ситуационных задач.
2. Лабораторная работа.
3. Тестовый контроль.

1. Практическая часть. Решение ситуационных задач

Пример решения типовой задачи

В состав простых липидов входят фрагменты ненасыщенных высших жирных кислот (ВЖК) C_{16} и C_{18} , а также насыщенных аналогов этих кислот. Напишите структурные формулы основных природных ВЖК и изобразите строение (конформации их углеводородных радикалов).

Решение. Название «жирные» высшие карбоновые кислоты получили в связи с тем, что впервые они были выделены из продуктов гидролиза жиров.

В природе наиболее распространены монокарбоновые высшие жирные кислоты, т.е. кислоты, которые содержат только одну карбоксильную группу (одноосновные). Для них характерно четное число атомов углерода, как правило, C_{16} и C_{18} , в неразветвленной цепи. Примерами таких кислот служат ненасыщенные кислоты – олеиновая $C_{17}H_{33}COOH$, линолевая $C_{17}H_{31}COOH$ и линоленовая $C_{17}H_{29}COOH$ (18 атомов углерода) и насыщен-

ные – пальмитиновая $C_{15}H_{31}COOH$ (16 атомов углерода) и стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$ (18 атомов углерода).

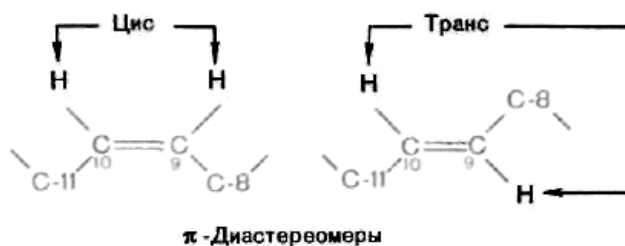
В пальмитиновой и стеариновой кислотах все атомы углерода в углеводородных радикалах находятся в sp^3 -гибридизированном состоянии и имеют тетраэдрическую конфигурацию. За счет вращения вокруг связей $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ углеродная цепь может принимать различные конформации, но для длинной углеродной цепи, как правило, осуществляется зигзагообразная конформация.



В высших жирных кислотах (насыщенных и ненасыщенных) различают **неполярную часть** молекулы – углеводородный радикал и **полярную** – карбоксильную группу. Сочетание в одной молекуле полярной части с неполярной обуславливает поверхностно-активные свойства вещества.

В углеводородных радикалах ненасыщенных кислот наряду с sp^3 -гибридизированными атомами углерода содержатся также sp^2 -гибридизированные атомы углерода. Заместители у этих атомов углерода располагаются в одной плоскости под углами, близкими к 120° . Таким образом, в ненасыщенных кислотах зигзагообразная конформация длинных углеродных цепей будет «прерываться» участками с плоскостным расположением заместителей. При этом участки цепей (углеводородные «заместители» относительно двойной связи могут иметь *цис*- или *транс*-расположение (π -диастереомеры).

Обычно большей термодинамической устойчивостью обладает *транс*-изомер, так как в нем объемистые заместители пространственно наиболее удалены друг от друга. Природные высшие ненасыщенные кислоты имеют термодинамически менее выгодную **цис**-форму, однако это приводит к выигрышу в более компактной вторичной упаковке углеводородных радикалов в липидах и соответственно в клеточных мембранах.



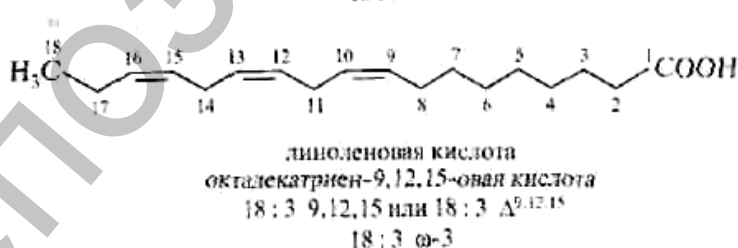
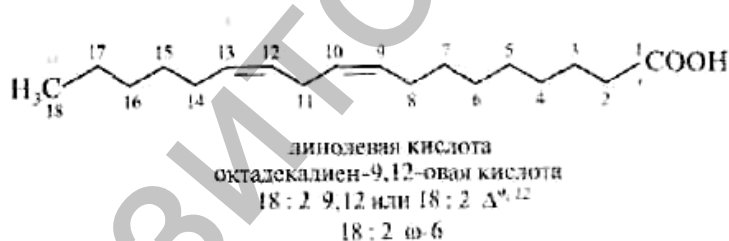
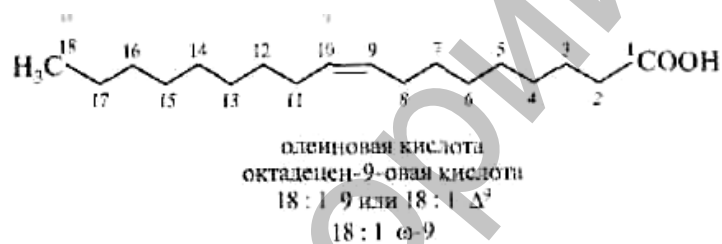
Двойные связи в полиеновых ВЖК не сопряжены, так как разделены метиленовыми звеньями относительно двойных связей, имеющих в углеводородном радикале.

В биологии часто используются сокращенные названия ненасыщенных ВЖК. Например, « ω » – номер атома углерода (нумерация при этом осуществляется, начиная с концевой метильной группы).

Например, линоленовая кислота называется ω -3 кислота:



Также используют цифровые обозначения ненасыщенных ВЖК: 1) первая цифра обозначает число атомов углерода, после двоеточия идут номера атомов углерода, с которых начинаются двойные связи, или одна цифра, указывающая число двойных связей; 2) наличие двойных связей обозначают греческой буквой Δ (дельта), а цифрами в верхнем индексе – их начало:



Количество двойных связей влияет на физические свойства кислот и их производных – сложных эфиров, в том числе триацилглицеридов. Так, температура плавления понижается с увеличением числа двойных связей. В свою очередь это сказывается на консистенции. Жидкая консистенция обуславливается присутствием остатков ненасыщенных кислот. Триацилглицериды (*триацилглицерины*, *триацилглицеролы*), содержащие два и более фрагмента ненасыщенных кислот, по консистенции (агрегатному состоянию) представляют собой маслообразную жидкость – входят в состав растительных масел.

Задачи для самостоятельного решения

Задача 1. Изобразите конформацию углеводородного фрагмента встречающейся в животных липидах миристиновой кислоты $C_{13}H_{27}COOH$.

Задача 2. Подлинность оливкового масла, содержащего 80% триолеилглицерина, определяется «элаидиновой» пробой, которая заключается в действии азотистой кислотой на испытуемое масло. При этом жидкая *цис*-олеиновая кислота (т. пл. $14^{\circ}C$) превращается в твердую элаидиновую (т. пл. $52^{\circ}C$), имеющую *транс*-конфигурацию. Напишите структурные формулы этих π -диастереомеров.

Задача 3. Одним из компонентов природных липидов является эруковая кислота $C_{12}H_{23}COOH \Delta^{12}$. В виде какого π -диастереомера эруковая кислота входит в состав мембранных липидов?

2. Лабораторная работа

Опыт 1. Растворимость жиров и масел в органических растворителях

Реактивы: 1) подсолнечное масло, 2) этиловый спирт, 3) ацетон, 4) хлороформ.

Методика

Выполнять при включенной тяге

В четыре пробирки вносят по 2–3 капли подсолнечного масла, а затем добавляют по 2 мл следующих растворителей: в первую – ацетон, во вторую – хлороформ, в третью – этиловый спирт, в четвертую – дистиллированную воду. Содержимое пробирок энергично встряхивают.

Наблюдают хорошую растворимость растительного масла в ацетоне, хлороформе, ограниченную растворимость в этиловом спирте. В воде масло образует эмульсию, которая быстро расслаивается.

Сделайте вывод, в каких растворителях липиды растворимы.

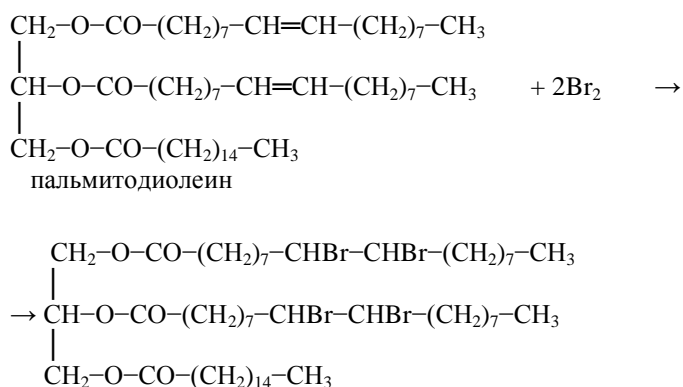
Опыт 2. Определение непердельности растительного масла реакцией с бромной водой

Реактивы: 1) подсолнечное масло, 2) бромная вода.

Оборудование: мерные пробирки.

Методика

В пробирку вносят 0,5 мл растительного масла и 1–2 мл бромной воды, которая при встряхивании содержимого пробирки быстро обесцвечивается вследствие присоединения брома к остаткам непердельных жирных кислот. Запишите схему происходящей реакции присоединения:



Задания:

- 1) Напишите схему реакции присоединения брома к диолеолинолеину.
- 2) Назовите продукт реакции.

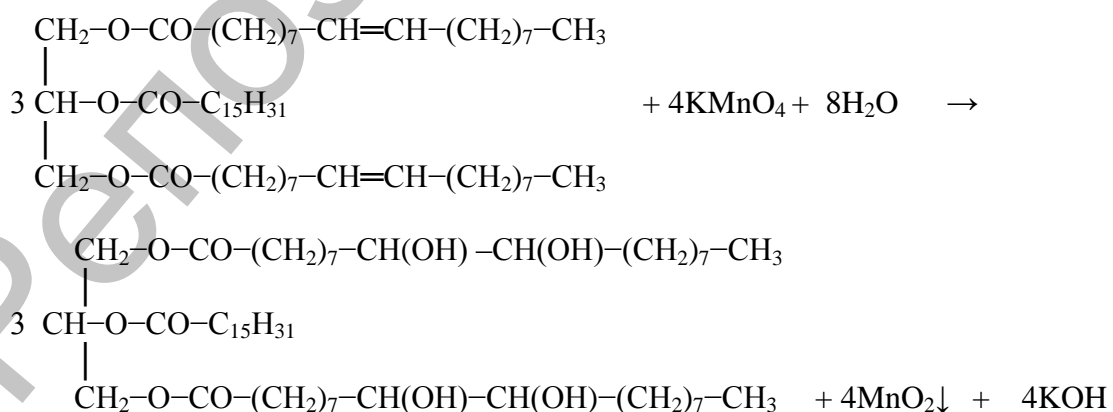
Опыт 3. Взаимодействие растительного масла с водным раствором перманганата калия

Реактивы: 1) подсолнечное масло, 2) 10%-ный р-р Na_2CO_3 , 3) 1%-ный р-р KMnO_4 .

Оборудование: мерные пробирки.

Методика

В пробирку наливают 2–3 капли растительного масла и 1 мл 1%-ного раствора перманганата калия. Смесь энергично встряхивают. При этом розово-фиолетовая окраска перманганата калия исчезает, что указывает на окисление марганцем остатков непредельных высших жирных кислот, входящих в состав масла. Окислитель Mn^{+7} восстанавливается до Mn^{+4} . Запишите схему реакции:



Задание

Назовите исходный триацилглицерин в указанной реакции.

3. Тестовый контроль

Образцы заданий тестового контроля

1. Выберите номера правильных ответов.

Неверные высказывания о природных ненасыщенных высших жирных кислотах:

- 1) содержат четное число атомов углерода в молекуле
- 2) двойные связи имеют, как правило, *цис*-конфигурацию
- 3) двойные связи находятся в сопряжении
- 4) насыщенные участки углеводородного радикала обычно принимают зигзагообразную конформацию
- 5) кратная связь, как правило, находится между атомами С-9 и С-10

2. Установите соответствие.

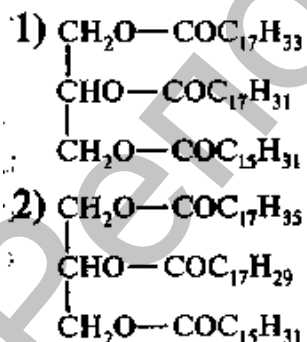
Название высшей жирной кислоты:

- 1) пальмитиновая, 2) линолевая, 3) линоленовая, 4) олеиновая, 5) арахидоновая.

Сокращенное обозначение

- А) 20 : 4 5, 8, 11, 14
- Б) 18 : 1 9
- В) 18 : 0
- Г) 18 : 2 9, 12
- Д) 16 : 0
- Е) 18 : 3 9, 12, 15

3. Установите соответствие:



- А) 2-линоленоил-1-олеоил-3-пальмитоилглицерин
- Б) 2-линоленоил-3-пальмитоил-1-стеароилглицерин
- В) 2-линоленоил-3-олеоил-1-стеароилглицерин
- Г) 2-линолеоил-1-олеоил-3-пальмитоилглицерин
- Д) 1-линоленоил-2-линолеоил-3-пальмитоилглицерин

4. Выберите номера неправильных ответов.

Триацилглицерины с жидкой консистенцией

- 1) 1,2,3-трипальмитоилглицерин
- 2) 1,2-диолеил-3-стеароилглицерин
- 3) 1,3-дилинолеил-3-пальмитоилглицерин
- 4) 2-линолеил-1-пальмитоил-3-стеароилглицерин
- 5) 2-линолеил-1-линолеил-3-стеароилглицерин
- 6) 1,2,3-тристеароилглицерин

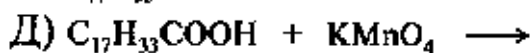
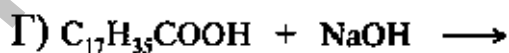
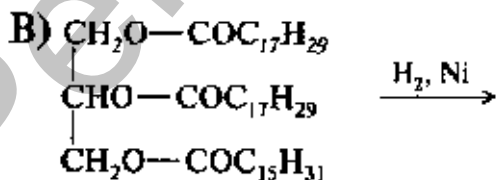
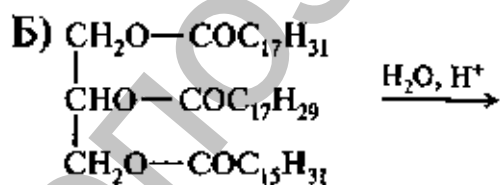
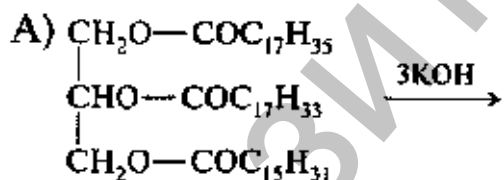
5. Выберите номера неправильных ответов.

Соединения, гидролизующиеся в щелочной среде

- 1) $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O}-\text{COC}_{17}\text{H}_{35} \\ | \\ \text{CHO}-\text{COC}_{17}\text{H}_{33} \\ | \\ \text{CH}_2\text{O}-\text{COC}_{15}\text{H}_{31} \end{array}$
- 2) $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OC}_{17}\text{H}_{33} \\ | \\ \text{CHOC}_{17}\text{H}_{33} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OC}_{17}\text{H}_{33} \end{array}$
- 3) $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O}-\text{COC}_{17}\text{H}_{35} \\ | \\ \text{CHO}-\text{COC}_{17}\text{H}_{33} \\ | \\ \text{CH}_2\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{O}^-)\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \end{array}$
- 4) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOC}_{30}\text{H}_{61}$

6. Установите соответствие.

Процесс: 1) гидрогенизация, 2) омыление



ЗАНЯТИЕ 15. Стероиды

Цели занятия: Теоретическая – углубление, экспериментальное подтверждение и проверка знаний о химическом строении стероидов.

2. Формирование практического навыка – по структурной формуле стероида (используя таблицы: групп стероидов и классов органических соединений):

- 1) определять группу, к которой относится стероид;
- 2) охарактеризовать основные химические свойства стероида.

Требования к исходному уровню знаний

Для полного усвоения темы необходимо повторить из учебной дисциплины «Биохимия»:

- Стероиды: структура.
- Свойства важнейших представителей (холестерол, желчные кислоты, стероидные гормоны).
- Представление о строении и функциях углеводной части гликопротеинов.

Вопросы для самоконтроля исходного уровня

1. Какие вещества объединяют в класс стероидов?
2. Относятся ли стероиды к липидам. Почему?
3. Какие экологические функции выполняют стероиды в экосистемах? Приведите примеры.

Программный материал, выносимый на занятие

1. Стероиды. Структура (родоначальная структура, нумерация, заместители). Классификация на группы. Номенклатура.
2. Стереохимия: конфигурационная изомерия (α, β -номенклатура стереоизомеров), конформационная изомерия (типы сочленения циклов, 5α - и 5β -стероиды).

Литература для подготовки к занятию

1. Быстряков, В.П. Экологические основы бионеорганической и биорганической химии: учебно-методический комплекс для студентов специальности 1-33 01 01 Биоэкология специализации 1-33 01 01 01 Общая экология / В.П. Быстряков [и др.]. – Витебск: УО «ВГУ им. П.М. Машерова», 2008. – С. 230–237.
2. Овчинников, Ю.А. Биоорганическая химия / Ю.А. Овчинников. – М.: Просвещение, 1987. – С. 702–708.
3. Тюкавкина, Н.А. Биоорганическая химия: учебник для студ. вузов / Н.А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков. – 5-е изд., стер. – М.: Дрофа, 2006. – С. 469–479.

План занятия:

1. Практическая часть. Решение ситуационных задач.
2. Тестовый контроль.

В химии стероидов используется *специфическая относительная стереохимическая номенклатура*, так называемая α , β -система обозначения конфигурации хиральных атомов углерода. Число таких атомов в молекулах стероидов, как правило, довольно велико (например, в молекуле холевой кислоты – 11).

В качестве эталона, с которым сравнивается конфигурация каждого хирального центра, выбран С-13 (в формуле ниже обведен кружком) – атом углерода, конфигурация которого у большинства природных стероидов одинакова.

β -Заместители имеют конфигурацию, одинаковую с конфигурацией С-13, α -заместители – противоположную; β -заместители располагаются выше плоскости стеранового скелета, α -заместители – ниже. Связи с β -заместителями изображаются сплошной линией, с α -заместителями – штриховой.

D,L – стереохимическая номенклатура в случае стероидов не применяется, поскольку трудно соотнести конфигурацию атомов углерода в алициклической системе с конфигурацией алициклического глицеринового альдегида.

Перечислив названия заместителей и указав их местоположение в углеродном скелете и пространственное расположение (α или β), а также конфигурацию С-5 (тип сочленения колец А и В), получаем систематическое название соединения – 3α , 7α , 12α -тригидрокси- 5β -холановая кислота. Тривиальное название – холевая кислота.



Задачи для самостоятельного решения

Задача 1. Приведите структурную формулу 17α , 21 -дигидроксипрегнен-4-триона- $3,11,20$. Какое его тривиальное название?

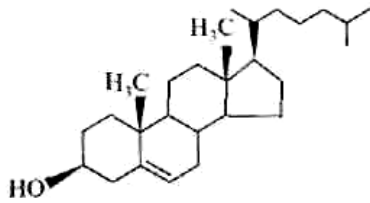
Задача 2. Приведите структурную формулу стероида: холестен- 5 -ол- 3β . Какое его тривиальное название?

2. Тестовый контроль

Образцы заданий тестового контроля

1. Выберите номера неправильных ответов.

Систематическое название холестерина



- 1) 3 β -гидроксихолестен-5
- 2) холестан-5-ол-3 β
- 3) 3 β -гидроксихолен-5
- 4) холестен-5-ол-3 β
- 5) холестерол

2. Установите соответствие:

Группа стероидов

- 1) кортикостероиды
- 2) мужские половые гормоны
- 3) желчные кислоты

Родоначальный углеводород

- | | |
|--------------|------------|
| А) гонан | Г) прегнан |
| Б) эстран | Д) холан |
| В) андростан | |

Тип сочленения
колец А и В

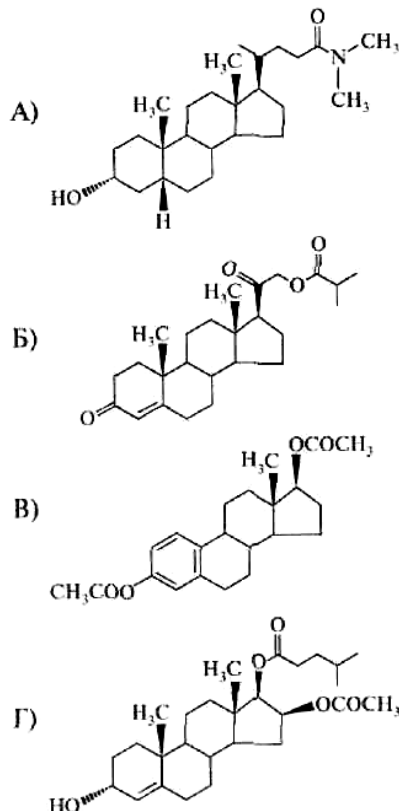
- 1) *цис*-
- 2) *транс*-

- Стероид
- А) холестен-5-ол-3 β
 - Б) 3 α , 12 α -дигидрокси-5 β -холан-24-овая кислота
 - В) 21-гидроксипрегнен-4-дион-3,20
 - Г) эстратриен-1,3,5(10)-дио-3,17 β
 - Д) 3 α -гидрокси-5 α -андростанон-17

Углеводород, лежащий
в основе структуры стероида

- 1) прегнан
- 2) холан

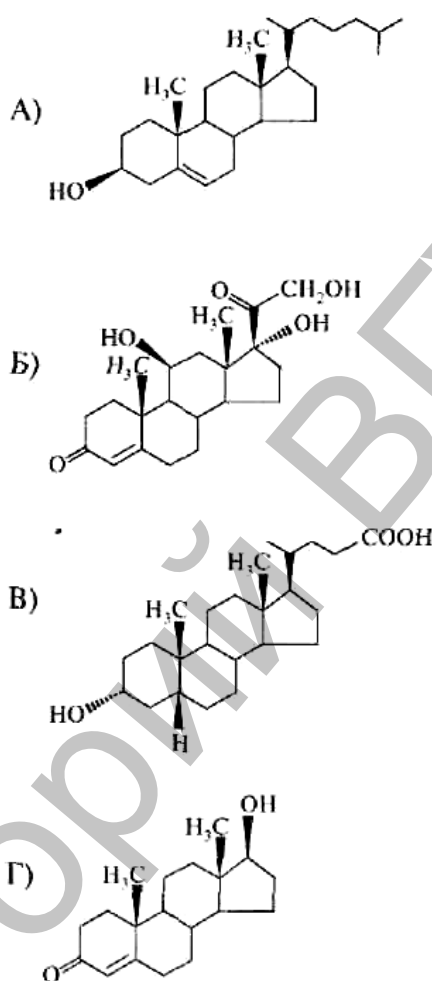
Стероид



Группа стероидов

- 1) желчные кислоты
- 2) кортикостероиды

Структура



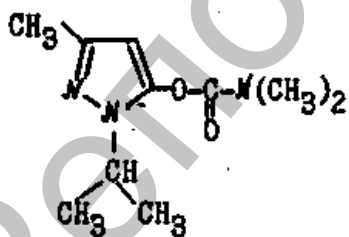
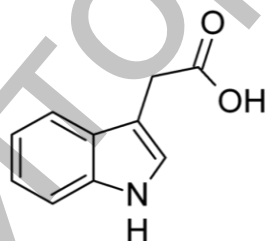
ЗАНЯТИЕ 16. Итоговое занятие по модулю 2. Контрольная работа 2

Вопросы и задания к контрольной работе 2

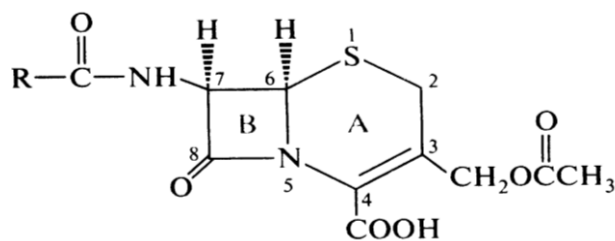
1. Объясните различную растворимость растительного масла в воде, спирте, ацетоне и гексане на основе знания полярности этих растворителей.
2. Подлинность оливкового масла, содержащего 80% триолеоилглицерина, определяется «элаидиновой» пробой, которая заключается в действии азотистой кислотой на испытуемое масло. При этом остатки *цис*-олеиновой кислоты превращаются в остатки элаидиновой, имеющей *транс*-конфигурацию. Напишите структурные формулы этих кислот как π -диастереомеров.
3. Изобразите конформацию углеводородного радикала встречающейся в животных липидах миристиновой кислоты $C_{13}H_{27}COOH$.
4. Напишите схемы реакций α -пинена с бромом и гидроксирования (при окислении перманганатом калия в водном растворе).
5. Напишите схему окисления α -пинена кислородом воздуха.
6. Напишите схему окисления хинолина раствором перманганата калия (в щелочной

- среде), учитывая, что продуктом окисления является 2,3-пиридинкарбоновая (хинолиновая) кислота. Поясните, какой фрагмент молекулы хинолина окисляется, в таких мягких условиях? Будет ли окисляться бензол в этих условиях?
- Объясните основные свойства хинолина и его производных с электронных позиций в рамках представлений теории кислот и оснований Брэнстеда-Лоури. Обладает ли подобными основными свойствами пиридин?
 - Выпишите формулы гетероциклов, входящие в состав полихлорированных дибензодиоксинов и дибензофуранов (ПХДД и ПХДФ) и охарактеризуйте их: а) гетероатомы (вид, число); б) размер цикла и его устойчивость; в) электронное строение цикла (ароматичный, ненасыщенный, насыщенный). (*Подсказка: учтите возможность p - π -сопряжения*); г) проявляются ли кислотно-основные свойства?
 - Напишите формулу 2, 3, 7, 8-ТХДД (учтите, что нумерация начинается в бензольном кольце, а атомы кислорода получают в ПХДД (полихлорированных дибензодиоксинов) номера 5 и 10). Объясните, чем объясняется его устойчивость к гидролизу.
 - Напишите структурные формулы полихлорированных дибензодиоксинов и дибензофуранов (ПХДД и ПХДФ) в общем виде. Дайте объяснение их устойчивости к гидролизу.
 - Напишите 2 схемы реакции термической деполимеризации поливинилхлорида (ПВХ): 1) с образованием хлористого винила; 2) с выделением хлороводорода. Укажите, какие токсичные продукты образуются при нагревании (сжигании) изделий из ПВХ.
 - Чем объясняется устойчивость к гидролизу арилгалогенидов, в частности хлорбензола? Изобразите схему p , π -сопряжения в молекуле хлорбензола.
 - Напишите общую структурную формулу полихлорированных бифенилов. Дайте объяснение их устойчивости к химической трансформации с электронных позиций.
 - Инсектицид гексахлорциклогексан (ГХЦГ) является смесью стереоизомеров. Наибольшей биологической активностью и устойчивостью обладает изомер γ -ГХЦГ, который может использоваться и в чистом виде (препарат «Линдан»). Задание: Изобразите конформацию γ -ГХЦГ. (*Подсказка: конформация «кресло»; 3 соседних атома хлора аксиальны, остальные 3 экваториальны.*) Дайте объяснение его устойчивости к химической трансформации с электронных позиций.
 - Гексахлорбензол (ГХБ) применяли в СССР до 1991 года как протравитель семян (фунгицид). В настоящее время его используют в оборонной промышленности для производства пиротехнических средств, а также в качестве полупродукта (полуфабриката) в химической промышленности для получения химических реактивов. ГХБ термически и химически устойчив, поэтому может длительное время сохраняться в почве и попадать в пищевые цепи человека и даже в женское молоко. Задание: Напишите структурную формулу ГХБ и дайте объяснение его химической устойчивости, в том числе к кислотному и щелочному гидролизу с электронных позиций.
 - Приведите примеры окисления и восстановления серосодержащих соединений.
 - Каким образом могут синтезироваться нитрозамины в живых организмах и окружающей среде? Напишите схемы этих реакций.
 - Какие проблемы связанные с токсичностью могут возникать при окислении ароматических соединений? Напишите схемы этих реакций.
 - Приведите примеры окисления связи $C=C$ в жестких и мягких условиях. Какова биологическая роль реакций гидроксирования.
 - Объясните, почему антрагидрохинон способен взаимодействовать с гидроксидом натрия (наличием какой функциональной группы объясняется эта реакция)?

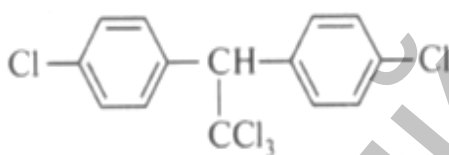
21. В чем состоит разное отношение предельных и непредельных (ненасыщенных) углеводородов к окислению. Наличием какой функциональной группы это объясняется? Напишите схемы этих реакций.
22. Напишите схему окисления толуола до бензойной кислоты.
23. Напишите схему обратимой реакции восстановления антрахинона в антрагидрохинон и далее образования динатриевого производного антрагидрохинона при взаимодействии с гидроксидом натрия. Свяжите проявление антрахиноном и антрагидрохиноном определенных окислительно-восстановительных свойств с их химическим строением. Объясните, почему антрагидрохинон способен взаимодействовать с гидроксидом натрия (наличием какой функциональной группы объясняется эта реакция)?
24. Хлорэтон (1, 1, 1-трихлор-2-метилпропанол-2) – лекарственное средство, оказывающее общеуспокаивающее и легкое наркотическое действие. Способно ли это лекарственное средство подвергаться окислению подобно обычным спиртам? Дайте обоснованный ответ на основе химического строения хлорэтона.
25. Напишите реакцию, происходящую при растворении 8-гидроксихинолина в растворе щелочи. Будет ли хинолин подобно 8-гидроксихинолину растворяться в растворе щелочи? Дайте пояснение.
26. Найдите в структурной формуле сложного органического соединения гетероциклы и охарактеризовать их: указать размер цикла, гетероатомы (назвать гетероэлемент, гибридизацию), тип электронного строения гетероцикла. Укажите в молекуле основные и/или кислотные центры и сделайте вывод о кислотно-основных свойствах указанного соединения. На основе кислотно-основных свойств предскажите растворимость этого соединения в водных растворах кислот и/или щелочей:



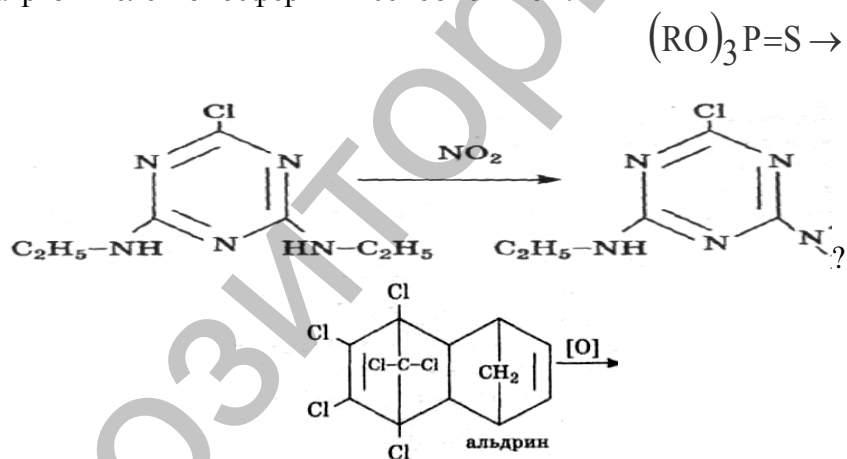
27. По структурной формуле лекарственного средства определите: 1) свойства каких классов органических соединений оно проявляет (*используется таблица классов органических соединений*); 2) возможно ли для данного соединения существование оптических изомеров или π -диастереомеров, если да, то назовите тип изомерии, число возможных изомеров; для хиральных молекул указать в формуле центры хиральности – ассиметрические атомы углерода, число ассиметрических атомов углерода и возможное число оптических изомеров, число пар энантиомеров:



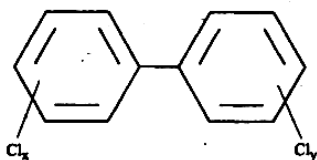
28. Исходя из тривиального названия или цифрового обозначения, изобразите структурные формулы (с учетом конфигурации и конформации) насыщенной и ненасыщенной ВЖК. Дайте названия конформации насыщенных участков молекул, а для ненасыщенной ВЖК также – конфигурации относительно двойных связей (*варианты: цис-, все-цис-, транс-, все-транс-*). Варианты: стеариновая кислота; 18:2 ω -6; пальмитиновая кислота; 18:3 9,12,15; 18:1 ω -9.
29. Теоретически, с электронных позиций, на основе строения молекулы объясните устойчивость к гидролизу ДДТ:



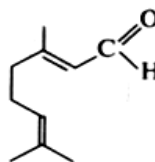
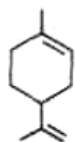
30. Спрогнозируйте строение продукта окисления органического соединения, являющегося загрязнителем биосферы и ксенобиотиком:



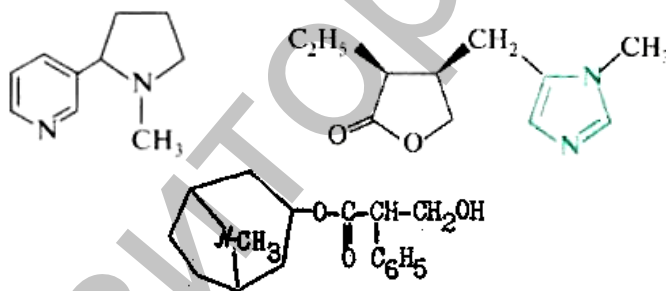
31. Теоретически, с электронных позиций, на основе строения молекулы объясните устойчивость к гидролизу стойкого органического загрязнителя:



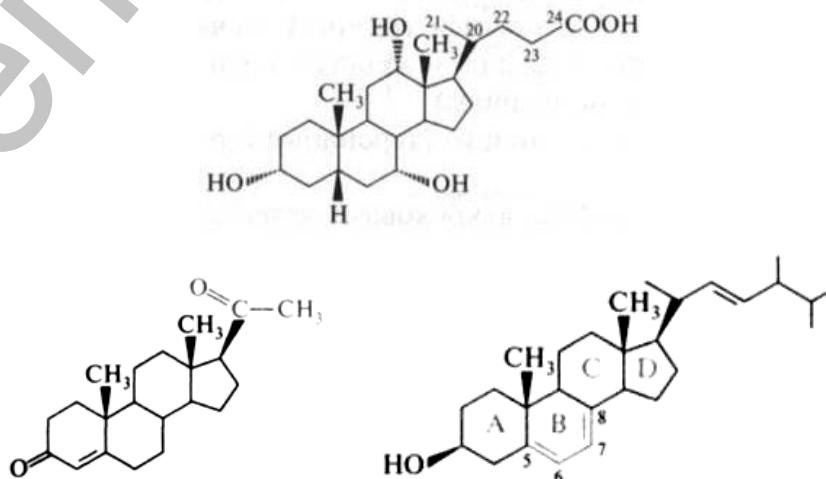
32. По структурной формуле природного химического соединения:
- на основе изопренового правила, выделив в формуле изопреновые звенья, обозначьте «голова» точками, «хвосты» подпишите; сделайте вывод: а) можно ли данное соединение отнести к изопреноидам, б) терпенам (терпеноидам);
 - охарактеризуйте возможные химические свойства этого природного химического соединения (*используется таблица*):



33. Сделайте прогноз: рН раствора какой кислоты, щавелевой или лимонной, будет меньше при одинаковой концентрации. Объясните разницу силы кислот на основе электронных представлений – по стабильности их анионов (*используется таблица «Взаимное влияние. Эффекты заместителей»*.)
34. Опишите алгоритм методики проведения общеалкалоидных реакций, используя реактивы: 1) раствор калия йодида йодированный; 2) фосфорновольфрамовая кислота; 3) насыщенный раствор пикриновой кислоты. Укажите ожидаемые аналитические эффекты. Поясните химическую основу этих реакций (на каких свойствах алкалоидов основаны эти реакции).
35. По структурной формуле алкалоида: 1) объясните, к какому виду (истинным или протоалкалоидам) он относится; 2) найдите в формуле гетероциклы и охарактеризовать их: указать размер цикла, гетероатомы (назвать гетероэлемент, гибридизацию), тип электронного строения гетероцикла; 3) укажите в молекуле основные и/или кислотные центры и сделать вывод о кислотно-основных свойствах указанного соединения.
Предскажите растворимость соединения в водных растворах кислот и/или щелочей:



36. По структурной формуле стероида: 1) определите группу, к которой относится стероид; 2) укажите тип сочленения циклов А/В и С/Д; 3) охарактеризуйте основные химические свойства стероида (*используются таблицы групп стероидов и классов органических соединений*):



Примерный вариант билета контрольной работы

1. Напишите формулу одного из «диоксинов»: 2,3,7,8-ТХДД (*подсказка: нумерация начинается в бензольном кольце, а атомы кислорода получают номера 5 и 10*). Дайте объяснение с электронных позиций его химической устойчивости, в частности к гидролизу.

2. При «элаидиновой» пробе на подлинность оливкового масла остатки олеиновой кислоты превращаются в остатки изомерной элаидиновой кислоты. Напишите структурные формулы этих двух кислот как π -диастереомеров (цис-, транс-изомеров).

3. Напишите строение возможного продукта окисления указанного органического соединения (*являющегося загрязнителем биосферы и ксенобиотиком*): $(RO)_3P=S \rightarrow$

4. Определение понятия: стероидные сапонины. Примеры. Биоэкологическая роль.

5. Опишите алгоритм методики проведения реакции раствора алкалоида с раствором калия йодида (раствор Люголя). К какому типу относится этот реактив. Укажите ожидаемый аналитический эффект. На каких свойствах алкалоидов основаны такие реакции. Какое аналитическое значение для алкалоидов имеют такие реакции?

Экзаменационные вопросы и практические задания

Вопросы и задания сгруппированы в списке по темам (№ темы).

В экзаменационный билет входит 2 вопроса и 1 задание

Вопросы:

1. Распространенность химических элементов в природе. Примеры. Пути поступления химических элементов в организм человека. Примеры. Связь химического состава организмов и среды обитания. Примеры. Определение понятия: Биологическое концентрирование. Примеры.
2. Варианты биологической классификации химических элементов: В.И. Вернадского, В.В. Ковальского, современные классификации. Определение понятий: макро- (список) и микроэлементы в организме человека; биогенные элементы (список); металлы жизни (список); примесные микроэлементы; токсичные микроэлементы. Примеры.
3. Связь содержания элементов в организме и их биологической роли с положением в периодической системе. Примеры. Определение понятия: взаимозамещаемость элементов в биологических системах. Определение понятий: синергизм, антагонизм, горизонтальное сходство. Примеры.
4. Общая характеристика биологического значения r -элементов: содержание в биосфере, растениях, организме, биологическая роль. Примеры.
5. Биологическая роль бора в растениях и живых организмах. Оценка токсичности бора и его соединений. Связь токсичности боратов с их гидролизом. Оценка биологической роли алюминия в организме человека. Источники избыточного поступле-

- ния и действие на организм избытка алюминия. Токсичность таллия, представление о механизме. Понятие о тиоловых ядах.
6. Кремний в гликозамингликанах. Роль диоксида кремния, кремнезема в поступлении кремния в организмы. Причины профессионального заболевания (силикоз). Механизм токсического действия соединений свинца. Биологическое значение солей угольной кислоты. Монооксид углерода: свойства как лиганда, механизм токсичности.
 7. Устойчивость оксидов азота, азотистой кислоты. Представление о механизмах токсического действия оксидов азота, азотистой кислоты, нитритов: образование нитрозаминов, дезаминирование. Примеры.
 8. Связь биологической роли элемента кислород с его химическими свойствами. Объяснение активности молекулярного кислорода на основе особенностей электронного строения молекулы. Молекула кислорода как лиганд, оксигенильные комплексы.
Объяснение антиоксидантных и радиопротекторных свойств биоорганических соединений содержащих тиольные группы. Участие тиольных групп белков в образовании металлопротеинов. Примеры. Роль и функции селена в организме. Взаимозамещаемость с серой. Селенонедостаточность, причины, способы профилактики для человека и животных. Связь заболевания эндемический зоб и селенонедостаточности. Примеры. Токсичность селена и его соединений, представление о механизме токсичности, диметилселен.
 9. Форма существования фтора в организме человека. Проблема фторонедостаточности и различные способы ее решения. Оценка этих способов с учетом токсичности соединений фтора. Формы существования элемента хлор в организме человека. Оценка токсичности хлорид-ионов для организма.
Формы и содержание элемента бром в организме человека. Конкуренция бромид-ионов с другими галогенид-ионами в организме. Примеры. Токсичность бромид-ионов, возможность накопления, объяснение причины. Содержание элемента иод в биосфере. Формы существования в организме. Экологические причины заболевания эндемический зоб, способы профилактики. Изотоп иод-131, возможность загрязнения окружающей среды.
 10. Состояние металлов в живых организмах. Определение понятия: биоконплексы. Связь биохимических функций биоконплексов с их прочностью. Примеры. Зависимость прочности биоконплексов от природы металла (от радиуса и заряда иона металла) и природы лигандов. Примеры.
 11. Классификация биолигандов. Неорганические лиганды. Примеры. Определение понятий: аквакомплексы, полидентатные биолиганды, хелаты, Полиядерные комплексы, макроциклические лиганды, макроциклический эффект. Примеры. Пептиды как полидентатные лиганды. Особенности белков как лигандов. Понятие о биокластерах. Примеры.
 12. Основы концепции ЖМКО. Понятия: жесткие, мягкие кислоты и основания Льюиса. Примеры жестких, мягких и промежуточных по жесткости-мягкости ионов – кислот и оснований. Связь жесткости и мягкости с положением элементов в периодической системе, строением атомов. Объяснение ряда Ирвинга-Уильямса. Применимость концепции ЖМКО к объяснению избирательности и специфичности металлолигандного взаимодействия. Примеры приложения концепции ЖМКО для экологии: стабильность минералов в неживой природе, влияние комплексообразования на стабилизацию катионов металлов (зависимость от степени окисления; симбиоз лигандов). Токсичность и биологическая инертность элементов и веществ с точки зрения теории ЖМКО.

13. Элементы IA-группы: содержание в биосфере, растениях и живых организмах, биологическое значение. Комплексообразование в организме. Аквакомплексы.
14. Связь различной биологической роли кальция и магния со способностью их ионов к комплексообразованию. Комплексообразование иона кальция, активация ферментов. Магний. Активация ферментов и АТФ. Антагонизм с бериллием и кальцием, последствия.
15. Общая характеристика биологической роли d-элементов в организме человека: «металлы жизни» (полный список), вероятно (условно) биогенные микроэлементы, примесные микроэлементы (примеры). Окислительно-восстановительные свойства соединений d-элементов в биологических системах. Связь биологической активности и токсических свойств элементов и их соединений с окислительно-восстановительными потенциалами, растворимостью, процессами гидролиза и другими физико-химическими свойствами элементов и их соединений.
16. Токсичность соединений элементов IB-группы. Представление о механизмах бактерицидного действия и токсичности. Медь в организме человека. Роль меди в медьсодержащих ферментах.
17. Представление о механизме токсичности ртути и кадмия, метилртуть.
18. Ионы железа, устойчивость в неживой природе и в организме, стабилизация в комплексах; окислительно-восстановительные свойства в биосистемах. Комплексообразование ионов железа. Лиганды (порфин, порфирины). Гем, биоккомплексы железа: гемоглобин (дезоксигемоглобин, оксигемоглобин, метгемоглобин), миоглобин.
19. Марганец. Содержание в живых организмах и биологическая роль. Форма марганца в костной ткани. Ионы, комплексообразование. Роль марганца в марганецсодержащих ферментах. Ионы марганца как активаторы ферментов.
20. Связь биологической активности органических соединений с их пространственным строением. Примеры. π -Диастереомерия природных соединений. Пример – изомеры ретинола. Энантиомерия α -аминокислот, значение для пространственной структуры белков, стереоспецифичности ферментов, биологического действия биорегуляторов.
21. Примеры органических кислот и оснований по Льюису. Примеры жестких, мягких и промежуточных по жесткости-мягкости органических кислот и оснований.
22. Гумус. Три группы соединений, входящих в состав гумуса. Происхождение неспецифических и специфических гумусовых веществ. Примеры. Представление о строении гумусовых кислот. Органоминеральные соединения почвы, классификация на три группы, представление о строении.
23. Виды трансформации органических веществ в биосфере. Типы химических процессов трансформации. Примеры. Окислительные процессы химической трансформации органических веществ. Зависимость устойчивости к окислению от гибридизации атомов углерода. Гидроксилирование углеводов, образование эпоксидов. Примеры. Окисление ароматических соединений. Примеры. Канцерогенность промежуточных ареноксидов.
24. Экологическая оценка углеводов: химические свойства и устойчивость в окружающей среде; трансформация в окружающей среде; токсичность. Примеры. Фотохимическая трансформация углеводов. Примеры.
25. Экологическая оценка галогенпроизводных углеводов: химические свойства и устойчивость в окружающей среде; трансформация в окружающей среде; токсичность. Полихлорированные углеводороды, полихлорбифенилы, хлорорганические пестициды как стойкие органические загрязнители окружающей среды. Примеры.
26. Ароматические гетероциклы как основа биологически активных соединений: витаминов (группы B, токоферола, биотина, кобаламина, фолиевой кислоты, рибофла-

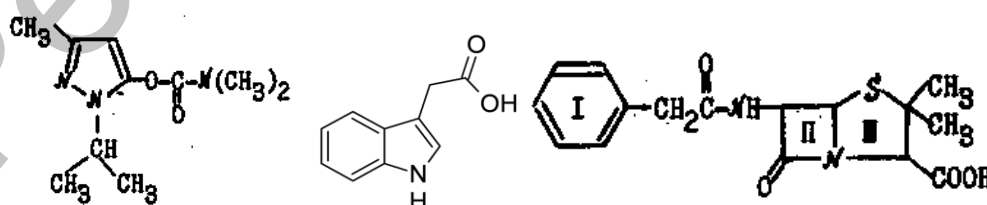
- вина), флавоноидов, алкалоидов, аминокислот, тетрапирольных соединений, нуклеиновых оснований, коферментов (НАД). Производные пурина: гидрокси- и аминопурины. Примеры. Устойчивость насыщенных, ненасыщенных и ароматических гетероциклов к химической трансформации. Примеры.
27. Требования к современным пестицидам. Типы и химическое строение гербицидов. Дефолианты. Примеры экологически опасных препаратов. Типы и химическое строение инсектицидов. Фосфорорганические, хлорорганические инсектициды. Примеры. Природные пиретроиды и их синтетические аналоги – инсектициды нового поколения. Примеры.
 28. Понятие алкалоиды. Истинные и протоалкалоиды. Нахождение в природе, биоэкологическое значение. Определение понятий: алкалоиды-основания, соли. Растворимость, способ выделения алкалоидов из природных объектов. Общеалкалоидные и частные аналитические реакции. Химическая классификация истинных алкалоидов. Примеры. Классификация протоалкалоидов. Примеры.
 29. Определение понятий: изопреноиды, изопреновое звено. Изопреновое правило. Определение понятий: терпены, терпеноиды. Распространение терпенов в растительном мире. Примеры ациклического и циклического строения терпенов, терпеноидов. Значение пиненов в экологии атмосферы – механизм активирования кислорода с участием терпенов.
 30. π -Диастереомеры ненасыщенных жирных кислот в продуктах питания и организме. Примеры. Влияние транс-ВЖК на здоровье человека. Примеры.
 31. Биоэкологическая роль стероидов. Определение понятий: зоо- и фитозкдистероиды. Примеры. Особенности строения зоо- и фитозкдистероидов. Биоэкологическая роль зоо- и фитозкдистероидов. Перспективы применения зоо- и фитозкдистероидов. Примеры. Стероидные гликозиды, биоэкологическая роль. Примеры.
 32. Понятие пептиды, классификация, строение. Примеры. Классификация циклических пептидов. Примеры. Пептиды – токсины микробного и растительного происхождения. Зоотоксины. Нейротоксины. Примеры.
 33. Определение понятия: антибиотики. Классификации антибиотиков: по происхождению, по фармакологическим свойствам. Примеры. Классификация антибиотиков – ингибиторов биосинтеза белка бактерий. Примеры.

Практические задания:

34. На основе диаграммы преобладающих форм для соединений хрома сделайте вывод: 1) какие формы хрома наиболее устойчивы при физиологических условиях: а) при $\text{pH} < 7$; б) при $\text{pH} 7-8$; в) возможен ли гидролиз катионов Cr^{3+} при приближении значений pH к 7? 2) с какими свойствами соединений хрома(VI) связана их токсичность при попадании в пищеварительный тракт и в кровь?
35. На основе диаграммы преобладающих форм для соединений хрома сделайте вывод: с какими свойствами соединений хрома(VI) связана их токсичность при попадании в пищеварительный тракт и в кровь?
36. На диаграмме преобладающих форм для железа при $\text{pH} > 4$ устойчив $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а Fe^{3+} неустойчив. Какие выводы можно сделать?
37. На основе диаграммы преобладающих форм для соединений марганца сделайте обоснованный вывод: 1) возможен ли гидролиз катионов Mn^{2+} при $\text{pH} \geq 7$? 2) возможно ли существование при физиологических условиях организма человека соединений марганца в высшей степени окисления? 3) возможно ли существование

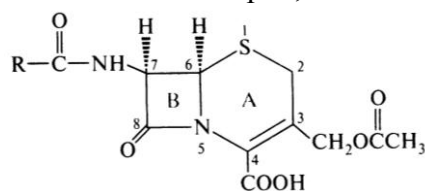
при физиологических условиях организма человека каких-либо соединений марганца в степени окисления +3?

38. Описать алгоритм (методику) обнаружения нитратов в образце овощной продукции, используя реакцию с дифениламином.
39. С помощью какой аналитической реакции можно проверить наличие ионов кальция в молоке (молочной сыворотке)? Напишите схему этой реакции (в ионном виде). Почему из молока надо предварительно получить сыворотку? Как можно этот анализ сделать полумикрометодом, в пробирке?
40. Подлинность оливкового масла, содержащего 80% триолеоилглицерина, определяется «элаидиновой» пробой, которая заключается в действии азотистой кислотой на испытуемое масло. При этом остатки цис-олеиновой кислоты превращаются в остатки элаидиновой, имеющей транс-конфигурацию. Напишите структурные формулы этих кислот как π -диастереомеров.
41. Опишите алгоритм методики проведения общеалкалоидных реакций, используя реактивы: 1) раствор калия йодида йодированный; 2) фосфорновольфрамовая кислота; 3) насыщенный раствор пикриновой кислоты. Указать ожидаемые аналитические эффекты. Пояснить химическую основу этих реакций (на каких свойствах алкалоидов основаны эти реакции).
42. Напишите общие структурные формулы полихлорированных дибензодиоксинов, дибензофуранов, бифенилов, 2,3,7,8-ТХДД (учтите, что нумерация начинается в бензольном кольце, а атомы кислорода получают номера 5 и 10). Объясните, чем объясняется их устойчивость к гидролизу.
43. Напишите 2 схемы реакции термической деполимеризации поливинилхлорида (ПВХ): 1) с образованием хлористого винила; 2) с выделением хлороводорода. Укажите, какие токсичные продукты образуются при нагревании (сжигании) изделий из ПВХ.
44. Сделайте прогноз: рН раствора какой кислоты, щавелевой или уксусной, будет меньше при одинаковой концентрации. Объясните разницу силы кислот на основе электронных представлений – по стабильности их анионов (используется таблица «Взаимное влияние. Эффекты заместителей»).
45. Напишите реакцию, происходящую при растворении 8-гидроксихинолина в растворе щелочи. Объясните, будет ли хинолин подобно 8-гидроксихинолину растворяться в растворе щелочи?
46. Найдите в структурной формуле сложного органического соединения, гетероциклы и охарактеризовать их: указать размер цикла, гетероатомы (назвать гетероэлемент, гибридизацию), тип электронного строения гетероцикла. Укажите в молекуле основные и/или кислотные центры и сделать вывод о кислотно-основных свойствах указанного соединения. На основе кислотно-основных свойств предскажите растворимость этого соединения в водных растворах кислот и/или щелочей:

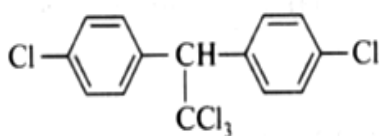


47. По структурной формуле лекарственного средства определите: 1) свойства каких классов органических соединений оно проявляет (используется таблица классов органических соединений); 2) возможно ли для данного соединения существование оптических изомеров или π -диастереомеров, если да, то назвать тип изомерии, число возможных изомеров; для хиральных молекул указать в формуле центры хи-

ральности – ассиметрические атомы углерода, число ассиметрических атомов углерода и возможное число оптических изомеров, число пар энантиомеров:

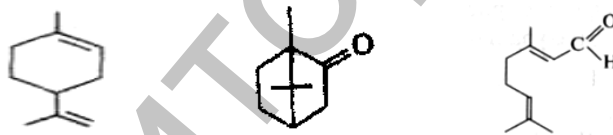


48. Исходя из тривиального названия или цифрового обозначения, изобразите структурные формулы (с учетом конфигурации и конформации) насыщенной и ненасыщенной ВЖК. Дайте названия конформации насыщенных участков молекул, а для ненасыщенной ВЖК также – конфигурации относительно двойных связей (варианты: цис-, все-цис-, транс-, все-транс-). Варианты: стеариновая кислота; 18:2 ω -6; пальмитиновая кислота; 18:3 9,12,15; 18:1 ω -9.
49. С электронных позиций, на основе строения молекулы объясните устойчивость к гидролизу ДДТ:

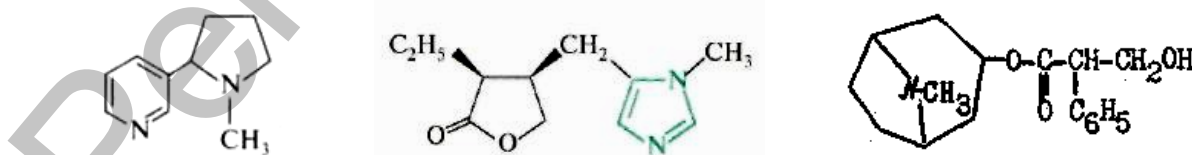


50. По структурной формуле природного химического соединения:

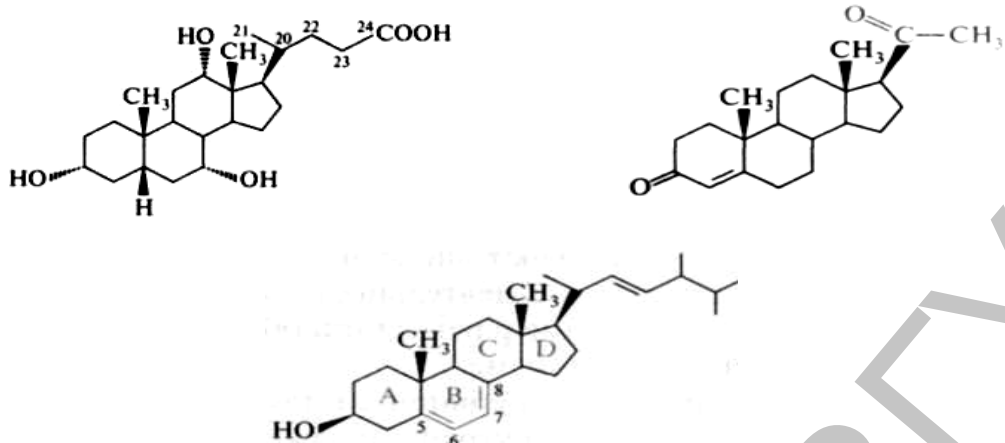
1) на основе изопренового правила, выделив в формуле изопреновые звенья, обозначьте «головы» точками, «хвосты» подпишите; сделайте вывод: а) можно ли данное соединение отнести к изопреноидам; 2) охарактеризуйте возможные химические свойства этого природного химического соединения (*используется таблица классов органических соединений*):



51. По структурной формуле алкалоида: 1) объяснить, к какому виду (истинным или протоалкалоидам) он относится; 2) найдите в формуле гетероциклы и охарактеризовать их: указать размер цикла, гетероатомы (назвать гетероэлемент, гибридизацию), тип электронного строения гетероцикла; 3) укажите в молекуле основные и/или кислотные центры и сделать вывод о кислотно-основных свойствах указанного соединения. Предскажите растворимость этого соединения в водных растворах кислот и/или щелочей:



52. По структурной формуле стероида: 1) определите группу, к которой относится стероид; 2) укажите тип сочленения циклов А/В и С/Д; 3) охарактеризуйте основные химические свойства стероида (*используются таблицы групп стероидов и классов органических соединений*):



Образец экзаменационного билета

1. Антиоксидантные и радиопротекторные свойства биоорганических соединений содержащих тиольные группы. Участие тиольных групп в образовании металлопротеинов.
2. Устойчивость насыщенных, ненасыщенных и ароматических гетероциклов к химической трансформации.
3. Напишите 2 схемы реакции термической деполимеризации поливинилхлорида (ПВХ): 1) с образованием хлористого винила; 2) с выделением хлороводорода. Укажите, какие токсичные продукты образуются при нагревании (сжигании) изделий из ПВХ.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Биологическая роль микроэлементов / отв. ред. В.В. Ковальский. – М.: Наука, 1983. – 237 с.
2. Владковская, И.К. Химические элементы и жизнь в биосфере / И.К. Владковская, К.И. Лукашев – Минск: Выш. шк., 1981. – 175 с.
3. Журнал Всесоюзного Химического Общества им. Д.П. Менделеева. – 1976. –Т. 21, № 6.
4. Ленский, А.С. Биофизическая и бионеорганическая химия: учеб. пособие для вузов / А.С. Ленский, И.Ю. Белавин, С.Ю. Былинкин. – М.: Медицинское информационное агентство, 2008. – 416 с.
5. Литвинова, Т.Н. Биогенные элементы: комплексные соединения : учеб.-метод. пособие / Т.Н. Литвинова, Н.К. Выскубова, Л.В. Ненашева; под общ. ред. проф. Т.Н. Литвиновой. – Ростов н/Д: Феникс, 2009. – 283 с.
6. Логинова, Н.В. Бионеорганическая химия. Комплексы в медицине: учеб. пособие / Н.В. Логинова. – Минск: Изд-во БГУ, 2010. – 205 с.
7. Методы и достижения бионеорганической химии / под ред. К. Мак Олиф. – М.: Мир, 1978. – 415 с.
8. Неорганическая биохимия: в 2-х т. / под ред. Г. Эйхгорна. – М.: Мир, 1978. – Т. 1. – 711 с.; 1978. – Т. 2. – 736 с.
9. Свириденко, В.Г. Бионеорганическая химия: курс лекций / В.Г. Свириденко, Н.И. Дроздова. – Гомель: Изд-во УО «ГГУ им. Франциска Скорины», 2004. – 203 с.
10. Сенчук, В.В. Биохимия: курс лекций: в 2 ч. / В.В. Сенчук. – Минск: БГУ, 2005. – Ч. 1: Биомолекулы. –179 с.
11. Скальный, А.В. Химические элементы в физиологии и экологии человека / А.В. Скальный. – М.: Изд. дом «Оникс 21 век»: Мир, 2004. – 216 с.
12. Чиркин, А.А. Биохимия: учеб. руководство / А.А. Чиркин, Е.О. Данченко. – М.: Мед. лит., 2010. – 624 с.
13. Хьюз, М. Неорганическая химия биологических процессов / М. Хьюз. – М.: Мир, 1983. – 696 с.
14. Яцимирский, К.Б. Введение в бионеорганическую химию / К.Б. Яцимирский. – Киев: Наукова думка, 1976. – 144 с.
15. Штамм, Е.В. Роль пероксида водорода в природной водной среде / Е.В. Штамм [и др.] // Успехи химии. – 1991. – Т. 60, вып. 11. – С. 2373–2411.

РЕКОМЕНДУЕМЫЕ ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ В ИНТЕРНЕТЕ

1. Англоязычный сайт Международного союза биохимии и молекулярной биологии www.chem.qmul.ac.uk/iubmb
2. Портал и форум в области химии, химической промышленности и бизнеса www.chemport.ru.
3. Словари и энциклопедии <http://dic.academic.ru>.
4. XuMuK.ru – сайт о химии <http://www.xumuk.ru>.
5. Википедия – свободная энциклопедия <http://ru.wikipedia.org>.
6. Сайт Белгосуниверситета www.bsu.by.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Быстряков, В.П. Экологические основы бионеорганической и биоорганической химии: учебно-методический комплекс для студентов специальности 1-33 01 01 Биоэкология специализации 1-33 01 01 01 Общая экология / В.П. Быстряков [и др.]. – Витебск: УО «ВГУ им. П.М. Машерова», 2008. – 312 с.
2. Биоорганическая химия: учебно-методический комплекс для студентов специальности 1-31 01-01 Биология. Направление специальности 1-31 01 01-02 Биология (НПД). Специализация 1-31 01 01-02 05 Биохимия / авт.-сост. В.П. Быстряков. – Витебск: УО «ВГУ им. П.М. Машерова», 2009. – 130 с.
3. Васильева, З.Г. Лабораторный практикум по общей химии. Полумикрометод / З.Г. Васильева [и др.]. – М.: Изд-во «Химия», 1971. – 308 с.
4. Добрынина, В.И. Руководство к практическим занятиям по биологической химии / В.И. Добрынина, Е.А. Свешникова. – М.: Медицина, 1967. – 345 с.
5. Ершов, Ю.А. Механизмы токсического действия неорганических соединений / Ю.А. Ершов, Т.В. Плетнева. – М.: Медицина, 1989. – 272 с.
6. Кушманова, О.Д. Руководство к лабораторным занятиям по биологической химии / О.Д. Кушманова, Г.М. Ивченко. – М.: Медицина, 1983. – 227 с.
7. Практикум по биохимии: учеб. пособие / под ред. С.Е. Северина, Г.А. Соловьевой. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 509 с.
8. Руководство к лабораторным занятиям по биоорганической химии / Н.Н. Артемьева, В.Л. Белобородов, С.К. Еремин [и др.] / под ред. Н.А. Тюкавкиной. – М.: Медицина, 1985. – 256 с.
9. Руководство к лабораторным занятиям по общей и неорганической химии / под ред. Ф.Я. Кульба. – Л., 1976. – 279 с.

10. Тюкавкина, Н.А. Биоорганическая химия: учебник для студ. вузов / Н.А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков. – 5-е изд., стер. – М.: Дрофа, 2006. – 542 с.
11. Чистяков, Ю.В. Основы бионеорганической химии: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений, обуч. по спец. 020101 – «Химия» / Ю.В. Чистяков. – М.: КолосС, 2007. – 539 с.
12. Файгель, Ф. Капельный анализ органических веществ / Ф. Файгель. – М.: ГНТИХ, 1962. – 836 с.
13. Файгель, Ф. Капельный анализ неорганических веществ / Ф. Файгель. – М.: Изд-во «Мир». – Т. 1, 2.
14. Шапиро, Д.К. Практикум по биохимии / Д.К. Шапиро. – Минск: Выш. шк., 1976. – 288 с.

Учебное издание

БЫСТРЯКОВ Владимир Петрович

**ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ БИОНЕОРГАНИЧЕСКОЙ
И БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Руководство к лабораторным занятиям

Технический редактор	<i>Г.В. Разбоева</i>
Корректор	<i>Т.В. Образова</i>
Компьютерный дизайн	<i>Т.Е. Сафранкова</i>

Подписано в печать 31.01.2017. Формат 60x84¹/₁₆. Бумага офсетная.

Усл. печ. л. 9,30. Уч.-изд. л. 9,97. Тираж 70 экз. Заказ 16.

Издатель и полиграфическое исполнение – учреждение образования
«Витебский государственный университет имени П.М. Машерова».

Свидетельство о государственной регистрации в качестве издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий

№ 1/255 от 31.03.2014 г.

Отпечатано на ризографе учреждения образования
«Витебский государственный университет имени П.М. Машерова».

210038, г. Витебск, Московский проспект, 33.