

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

**Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«УЛЬЯНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

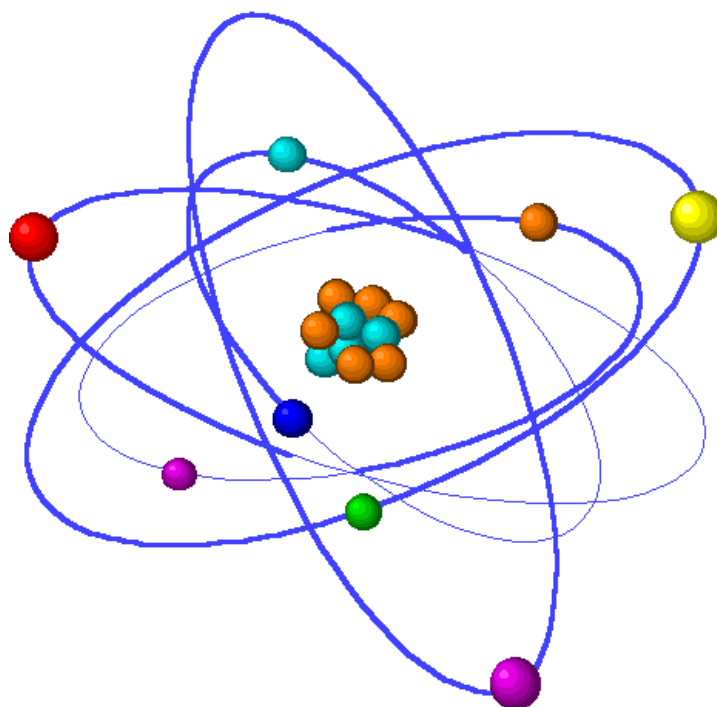
Институт медицины, экологии и физической культуры

Экологический факультет

Михеева Л.А., Брынских Г.Т.

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО
БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

(для студентов 1-го курса специальности «Лечебное дело»)



Ульяновск – 2019

УДК: (54+577.1:546) (075.8)
ББК: 24.1 я 73 + 28.072.52 я 73
М 69

Печатается по решению учебно–методической комиссии института
медицины, экологии и физической культуры.

Рецензент: к.б.н., доцент кафедры биологии, экологии и
природопользования Ульяновского государственного
университета Курносова Н.А.

Михеева Л.А., Брынских Г.Т.

М69 Лабораторный практикум по биоорганической химии:
Руководство для студентов 1-го курса специальности «Лечебное дело».
/Составители: Михеева Л.А., Брынских Г.Т. – Ульяновск: УлГУ, 2019. – с.52.

Методическое пособие составлено в соответствии с программой по
общей химии и является руководством для практических занятий для
студентов специальности 040100 – Лечебное дело.

УДК: (54+577.1:546) (075.8)

© Михеева Л.А., Брынских Г.Т.,
© Ульяновский государственный университет,
2019 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Лабораторные работы по химии являются важнейшим этапом учебного процесса, совершенствующим теоретическую и практическую подготовку будущего специалиста, позволяют глубже и полнее вникнуть в механизм химических процессов, формируют научно-теоретический и экспериментальный базис как для усвоения специальных знаний по биохимии, фармакологии, так и для профессиональной деятельности врача. Обычно они проводятся параллельно с изучением теоретического курса биорганической химии.

Настоящее учебное пособие составлено в соответствии с программой по химии для студентов медицинского факультета, обучающихся по специальностям «Лечебное дело». Практикум имеет целью помочь студенту увидеть в эксперименте наиболее важные физико-химические явления, необходимые при изучении физиологии и фармакологии, изучить химические свойства различных классов органических соединений. Практикум предназначен как учебное пособие, которое поможет практическому и экспериментальному усвоению сложного и богатого материала по химии.

Лабораторный практикум по биорганической химии является продолжением лабораторного практикума по общей химии.

Лабораторная работа № 12

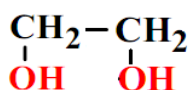
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Цель: Закрепить представление о химических свойствах полифункциональных соединений.

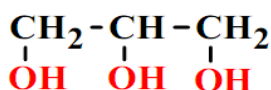
Краткие теоретические сведения

Полифункциональные соединения – это соединения, в молекулах которых содержатся две или более одинаковых функциональных групп.

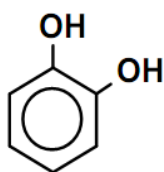
Чаще всего в природе встречаются соединения с несколькими OH-группами: этиленгликоль, глицерин, пирокатехин, резорцин, гидрохинон.



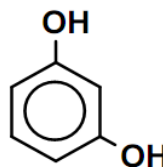
этандиол-1,2 (этиленгликоль)



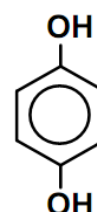
глицерин



пирокатехин



резорцин



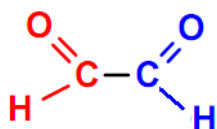
гидрохинон

Соединения с несколькими аминогруппами встречаются гораздо реже. Простейший представитель

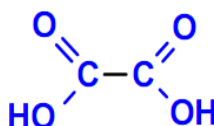


этилендиамин.

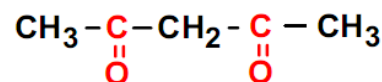
Другие полифункциональные соединения:



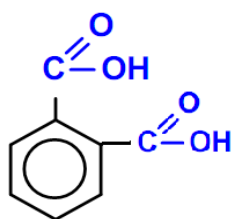
Глиоксаль



щавелевая кислота



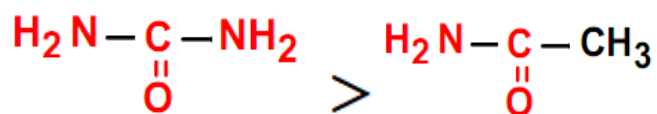
ацетилацетон



фталевая кислота

Полифункциональные соединения могут проявлять свойства, присущие монофункциональным соединениям, а также специфические свойства. С увеличением количества кислотных групп повышаются кислотные свойства соединений: этиленгликоль проявляет более сильные кислотные свойства, чем этанол, щавелевая кислота сильнее уксусной. С накоплением аминогрупп

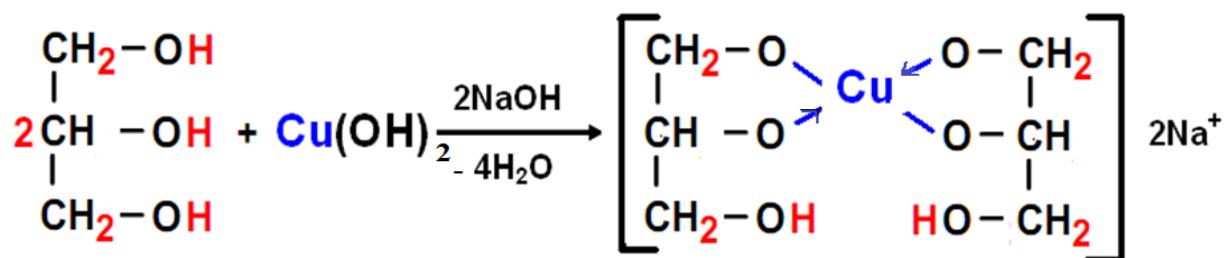
в молекуле повышается основность соединений: этилендиамин проявляет более основные свойства, чем этиламин.



Многоатомные спирты.

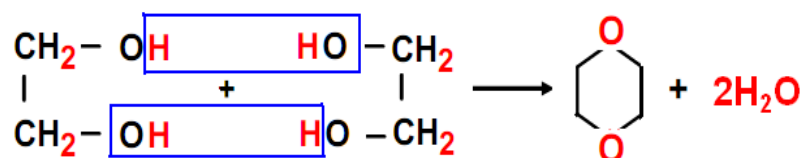
Наиболее важные представители – этиленгликоль и глицерин. Многоатомные спирты по свойствам напоминают одноатомные. В реакции могут вступать одна или несколько гидроксильных групп.

Отличительной реакцией их является взаимодействие с гидроксидами тяжелых металлов в щелочной среде, в результате чего образуются *хелатные* соединения, имеющие характерное окрашивание.



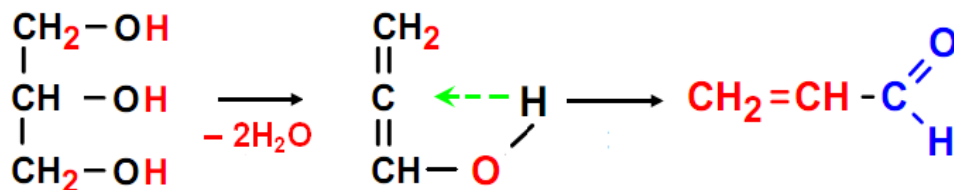
Глицерат меди (синее окрашивание)

При дегидратации этиленгликоля в зависимости от условий получают различные продукты. Например, при нагревании этиленгликоля с разбавленной серной кислотой образуется диоксан.



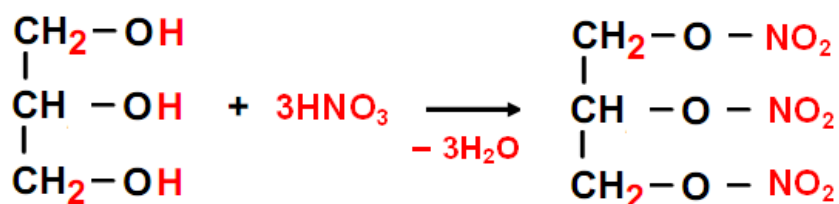
Дегидратация этиленгликоля в специальных условиях приводит к образованию макроциклических эфиров – краун-эфиров.

Глицерин при нагревании образует простейший α , β -ненасыщенный альдегид – акролеин (оказывает слезоточивое действие).

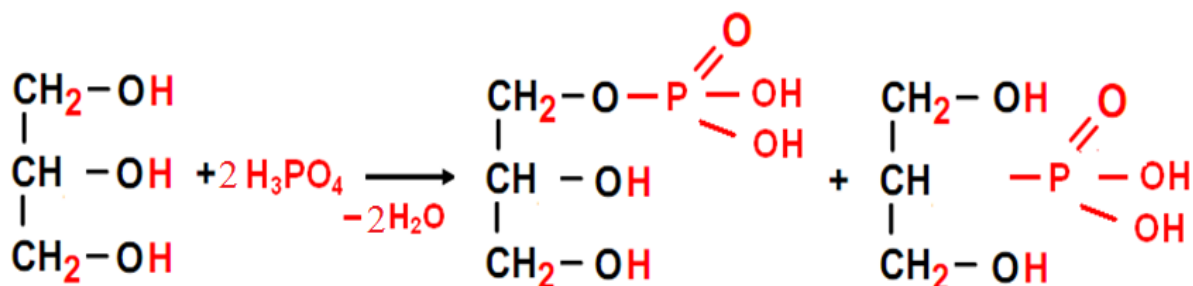


Важное значение имеют некоторые сложные эфиры глицерина, например, тринитрат глицерина (нитроглицерин), который образуется при действии на глицерин азотной кислоты в присутствии серной кислоты.

Используется в качестве лекарственного препарата как сердечно-сосудистое средство.



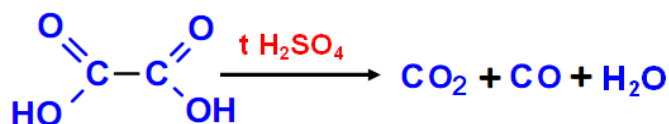
В результате действия фосфорной кислоты на глицерин получают смесь α-глицерофосфата и β-глицерофосфата



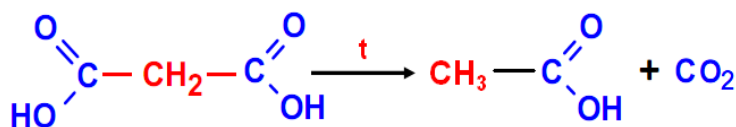
Дикарбоновые кислоты.

К ним относятся соединения с двумя карбоксильными группами. Дикарбоновые кислоты образуют два ряда функциональных производных – по одной и по двум карбоксильным группам.

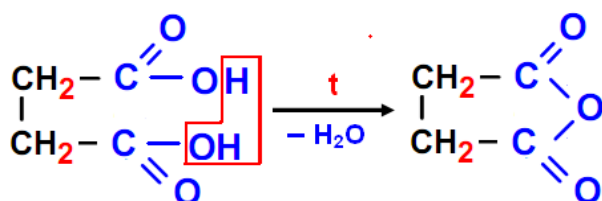
Простейший представитель – щавелевая кислота, ее соли – оксалаты. При нагревании с серной кислотой щавелевая кислота разлагается.



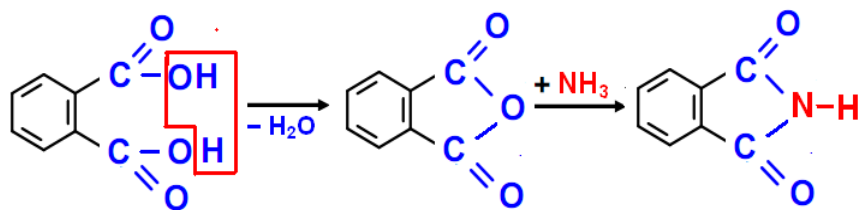
Малоновая кислота легко декарбоксилируется при нагревании выше 100°C.



Янтарная кислота при нагревании легко отщепляет воду с образованием пятичленного циклического ангидрида, а при обработке аммиаком и последующем нагревании образует циклический амид – сукцинимид. Аналогично реагирует и глутаровая кислота.



Фталевая кислота – представитель ароматических дикарбоновых кислот. Легко отщепляет воду, образуя фталевый ангидрид, который при действии аммиака дает имид – фталемид.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приборы, оборудование, химическая посуда: пробирки, лопаточка, пипетки, предметное стекло, стеклянная палочка, спиртовка, держатель для пробирки, газоотводная трубка с пробкой, стакан с холодной водой, микроскоп.

Реактивы: мочеви́на (крист.), азотная кислота (конц.), щавелевая кислота (крист.), известковая вода, универсальная индикаторная бумага, 5%-ный раствор нитрита натрия, 5%-ный и 10%-ный растворы гидроксида натрия, 1 н раствор гидроксида калия, 2%-ный и 10%-ный раствор сульфата меди, 5%-ный и 10%-ный раствор хлорида кальция, 10%-ный раствор ацетата свинца, 10%-ный раствор оксалата аммония, 2%-ный раствор перманганата калия, 10%-ный раствор серной кислоты, серная кислота (конц.), уксусная кислота, 10%-ный раствор соляной кислоты.

Опыт 1. Обнаружение щавелевой кислоты

В пробирку поместите лопаточку щавелевой кислоты и прибавьте 3–4 капли воды до полного растворения. Пипеткой возьмите 1 каплю полученного раствора и нанесите на предметное стекло. Добавьте к ней 1 каплю 5%-ного раствора хлорида кальция. Появляются кристаллы оксалата кальция. Предметное стекло поместите под микроскоп и рассмотрите форму кристаллов.

С помощью стеклянной палочки разделите кристаллы на предметном стекле на две части. К одной части прибавьте 1 каплю уксусной кислоты, к другой – 1 каплю 10%-ной соляной кислоты. В каком случае наблюдается растворение кристаллов оксалата кальция? Напишите уравнение реакции образования оксалата кальция.

Опыт 2. Разложение щавелевой кислоты

В пробирку с газоотводной трубкой поместите 1–1,5 г кристаллов щавелевой кислоты и 1–2 мл концентрированной серной кислоты. Нагрейте пробирку до выделения газа. Сначала пропустите газ через известковую воду, а затем подожгите. Напишите уравнение протекающей реакции.

Опыт 3. Окисление щавелевой кислоты

Поместите в первую пробирку 1 лопаточку щавелевой кислоты, добавьте 2 капли 2%-ного раствора перманганата калия и 1 каплю 10%-ного раствора серной кислоты. Отверстие пробирки закройте пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите во вторую пробирку с известковой водой. Нагрейте реакционную смесь в первой пробирке. Раствор перманганата калия, имеющий первоначально розовую окраску, при этом обесцвечивается, а во второй пробирке выпадает белый осадок.

Напишите уравнение реакции окисления щавелевой кислоты. Образование какого газообразного продукта окисления щавелевой кислоты подтверждается с помощью пробы с известковой водой?

Опыт 4. Получение калиевых солей щавелевой кислоты

В пробирку налейте 2 мл 1 н раствора щавелевой кислоты и добавьте 1 мл 1 н раствора гидроксида калия. Выпадает осадок кислой калиевой соли щавелевой кислоты. Что происходит при дальнейшем прибавлении раствора гидроксида калия?

Напишите уравнение реакции образования кислой и средней соли щавелевой кислоты.

Опыт 5. Получение солей щавелевой кислоты

В три пробирки налейте по 1 мл 10%-ных растворов хлорида кальция, ацетата свинца, сульфата меди и в каждую из них добавьте 10%-ный раствор оксалата аммония. Отметьте изменения, происходящие в пробирках.

Напишите уравнения реакций взаимодействия оксалата аммония с хлоридом кальция, ацетатом свинца, сульфатом меди.

6. Основные свойства мочевины

В две пробирки поместите по 1 лопаточке мочевины и добавьте по 1–2 мл воды. В первую пробирку добавьте 2 капли концентрированной азотной кислоты, во вторую – 2 капли насыщенного раствора щавелевой кислоты, приготовленного в отдельной пробирке путем растворения 1 лопаточки щавелевой кислоты в 1–2 мл воды. Через несколько секунд начинается выделение кристаллов нитрата мочевины и оксалата мочевины, которые труднее растворяются в воде по сравнению с мочевиной.

Напишите уравнения реакций образования нитрата и оксалата мочевины. Почему мочевина образует соль только с одним эквивалентом щавелевой кислоты?

Опыт 7. Гидролиз мочевины

В пробирку поместите 1 лопаточку мочевины и добавьте 2–3 мл известковой воды так, чтобы не смочить верхнюю часть пробирки. Смесь нагрейте до кипения и, продолжая нагревание, к верхнему краю пробирки поднесите полоску красной лакмусовой бумаги, смоченную водой.

Происходит изменение окраски лакмусовой бумаги, в пробирке появляется белая муть.

Напишите уравнение реакции гидролиза мочевины. Какой из продуктов гидролиза мочевины идентифицируется с помощью лакмусового индикатора? Какой из продуктов гидролиза мочевины обнаруживается с помощью известковой воды?

Опыт 8. Взаимодействие мочевины с азотистой кислотой

В пробирку поместите 1 лопаточку мочевины, добавьте 1–2 мл воды. К полученному раствору прилейте 1–2 мл 5%-ного раствора нитрита натрия и 1 каплю концентрированной серной кислоты. Содержимое пробирки встряхните, начинается бурное выделение пузырьков газа.

Напишите уравнение реакции мочевины с азотистой кислотой. Какой газ выделяется в результате происходящей реакции?

Опыт 9. Термическое разложение мочевины

В сухую пробирку поместите 1 лопаточку мочевины и осторожно нагрейте. Наблюдается выделение пузырьков газа. Поднесите к отверстию пробирки полоску красной лакмусовой бумаги, смоченную водой. Отметьте изменение окраски лакмуса. Пробирку нагревайте, пока плав не затвердеет. После остывания добавьте в пробирку 5–6 капель воды и прокипятите в течение 2–3 мин. Дайте содержимому пробирки отстояться, раствор осторожно декантируйте в другую пробирку и добавьте к нему 1–2 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия и 1 мл 2%-ного раствора сульфата меди (II). Отметьте окраску комплексной соли биурета с ионами меди (II).

Напишите уравнение реакции, происходящей при нагревании мочевины. Какой из продуктов реакции обнаруживается с помощью лакмусового индикатора? Напишите уравнение реакции образования комплексной соли биурета с ионами меди (II).

► КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Общая характеристика полифункциональных соединений. Примеры.
2. Влияние введения полифункциональных групп на кислотно-основные свойства молекул.
3. Многоатомные спирты. Специфические реакции: хелатообразование, циклизация. Отношение к нагреванию. Образование тринитроглицерина и глицерофосфатов.
4. Дикарбоновые кислоты (шавелевая, малоновая, янтарная, глутаровая, фталевая). Общие и специфические свойства дикарбоновых кислот. Отношение к нагреванию.

Лабораторная работа № 13

ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Цель: Закрепить представление о химических свойствах гетерофункциональных соединений.

Краткие теоретические сведения

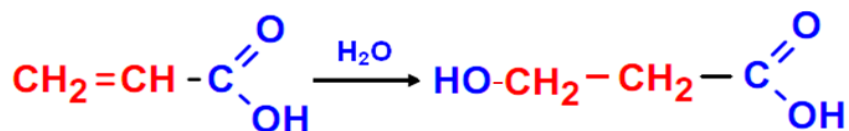
Гетерофункциональные соединения – соединения, в молекулах которых имеются различные функциональные группы. В природе чаще всего встречаются аминокислоты, гидроксиды, амино- и оксокислоты.

Гетерофункциональные соединения проявляют свойства, присущие монофункциональным соединениям, т.е. способны вступать в реакции по каждой функциональной группе, но могут проявлять и специфические химические свойства.

Гетерофункциональные соединения, содержащие одновременно кислотные и основные функциональные группы проявляют *амфотерные* свойства (аминокислоты).

Ненасыщенные карбоновые кислоты.

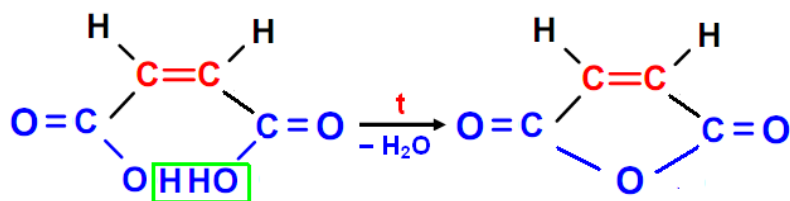
Простейший представитель монокарбоновых кислот с двойной связью – *акриловая кислота*. Вследствие электроноакцепторного влияния карбонильной группы присоединение к α,β -ненасыщенным кислотам галогеноводородов, H_2O в кислой среде, NH_3 протекает против правила Марковникова.



Представителями ненасыщенных дикарбоновых кислот с одной связью служат изомерные *малеиновая* (цис-) и *фумаровая* (транс-) кислоты.



Различие – *малеиновая* кислота образует циклический ангидрид – *малеиновый*, *фумаровая* кислота из-за удаленности карбоксильных групп циклического ангидрида не образует.

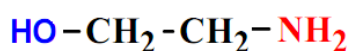


К ненасыщенным карбоновым кислотам относятся также кротоновая и метакриловая кислоты:

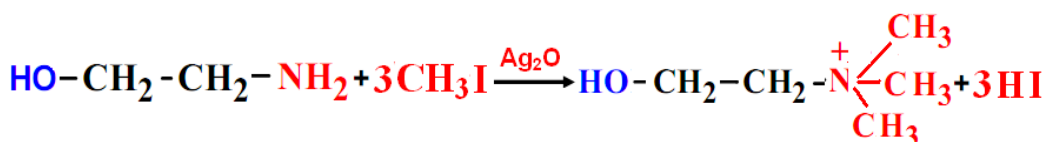


Аминоспирты.

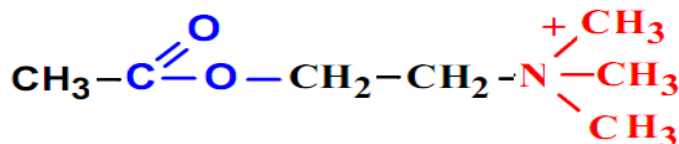
Аминоспирты – это соединения, содержащие в молекуле одновременно амино- и гидроксигруппы. Наиболее важными являются 1,2-аминоспирты, где группы NH₂ и OH находятся у соседних атомов углерода. Аминоспирты проявляют химические свойства и аминов и спиртов. Простейший представитель 2-аминоэтанол (коламин).



При метилировании коламина образуется холин:

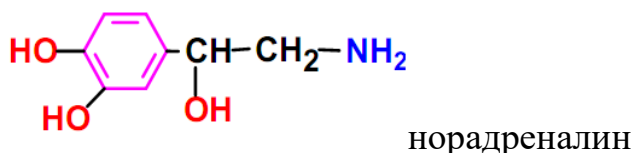
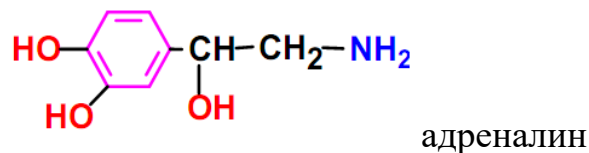
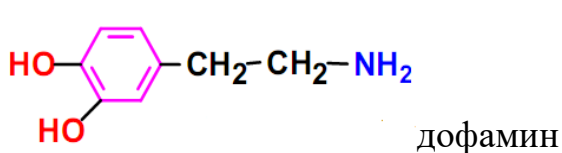


Сложный эфир холина – *ацетилхолин* является важнейшим нейромедиатором



Аминофенолы.

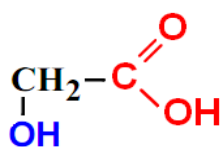
Важную роль в организме играют аминоспирты, содержащие в качестве структурного фрагмента остаток пирокатехина. Их называют *катехоламинами*. К катехоламинам относятся *дофамин*, *адреналин* и *норадреналин*:



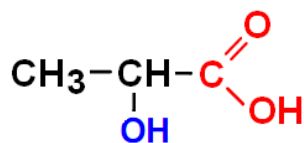
Гидроксикислоты – соединения, содержащие в молекуле одновременно гидроксильную и карбоксильную группы. В зависимости от расположения OH- группы по отношению к карбоксильной группе различают α-, β-, γ- и т.д. гидроксикислоты.

α-Гидрокси и α-аминокислоты.

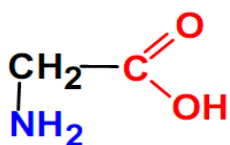
К ним относятся:



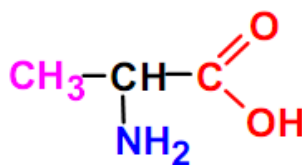
2-гидроксиэтановая
(гликолевая) кислота



2-гидроксипропановая
(молочная) кислота

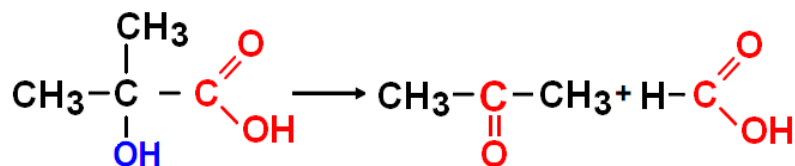


2-аминоэтановая кислота
(глицин)

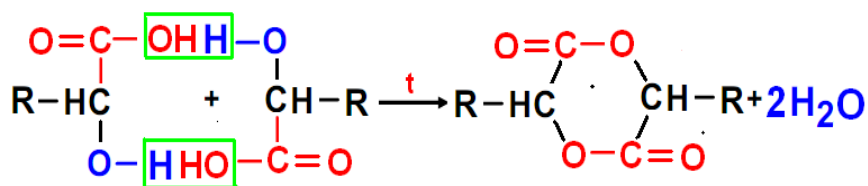


2-аминопропановая кислота
(α-аланин)

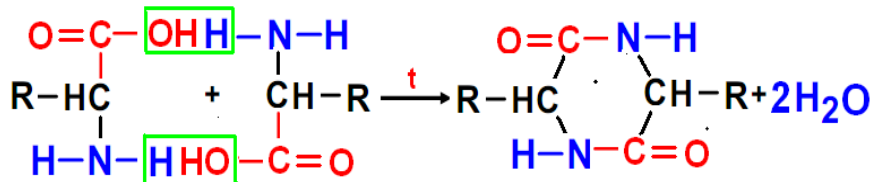
Особое свойство α-гидроксикислот – способность разлагаться при нагревании в присутствии минеральных кислот с образованием карбонильных соединений и муравьиной кислоты:



При нагревании эти соединения претерпевают межмолекулярную дегидратацию с образованием шестичленных кислород- и азотсодержащих гетероциклов – лактидов и дикетопиперазинов



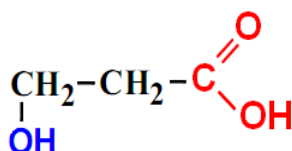
лактид



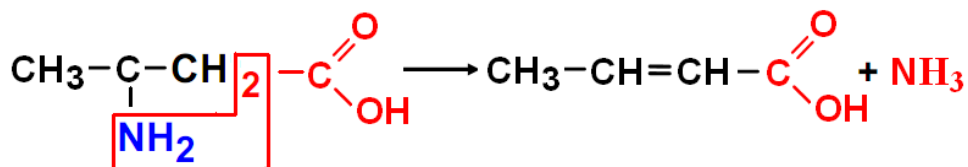
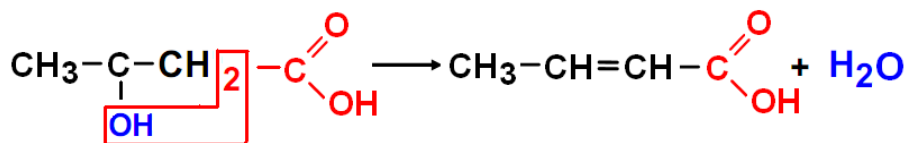
дикетопиперазин

β-Гидрокси- и β-аминокислоты.

К ним относится 3-гидроксипропановая кислота:

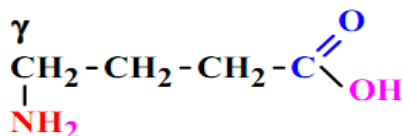


Характерным свойством этих кислот является способность к *внутримолекулярному элиминированию* воды или NH₃ с образованием α, β-ненасыщенных кислот:

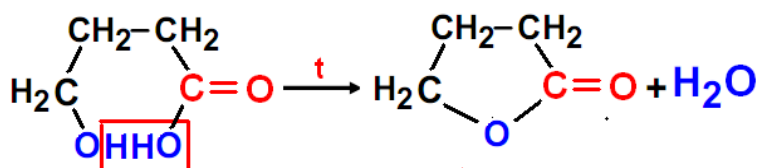


γ-Гидрокси- и γ-аминокислоты.

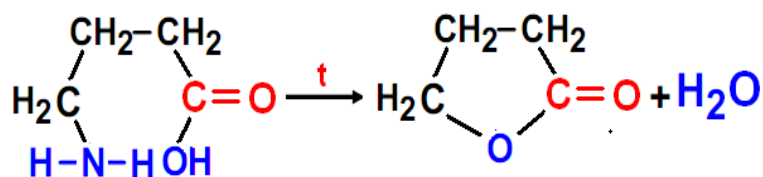
К ним относится 4-аминобутановая (γ-аминомасляная) кислота:



Характерное свойство этих кислот – *внутримолекулярная дегидратация* при нагревании с образованием циклических соединений. Из гидроксикислот при этом образуются сложные внутренние циклические эфиры – *лактоны*:

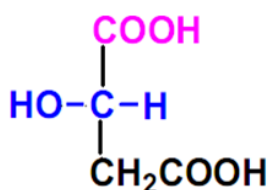


из аминокислот – внутренние циклические амиды – *лактамы*

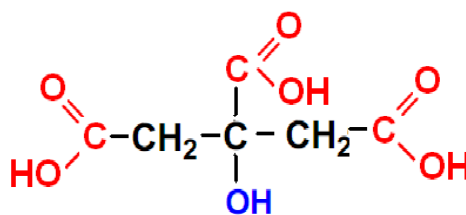


Многоосновные гидроксикислоты.

Многоосновные гидроксикислоты играют большую роль в биохимических процессах. Наиболее распространены в природе *яблочная, лимонная и винные кислоты*:

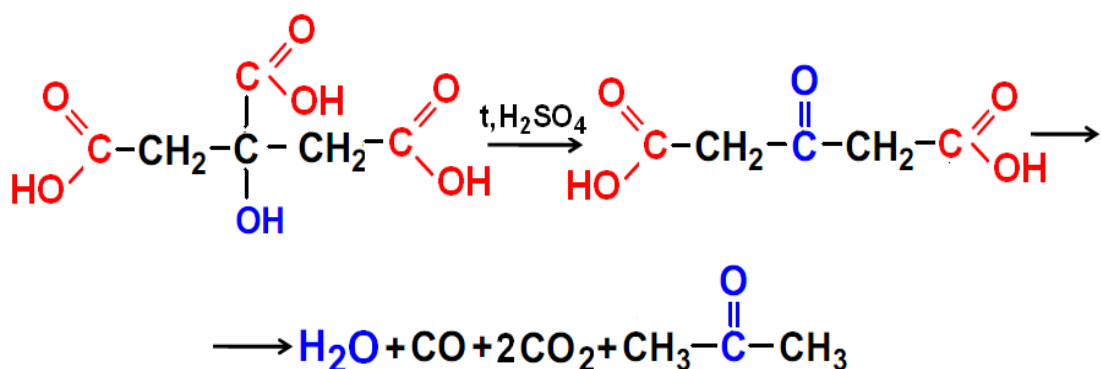


Яблочная кислота

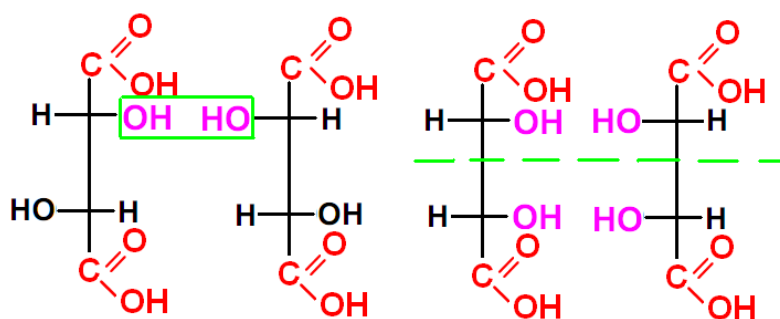
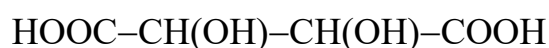


лимонная кислота

Разложение лимонной кислоты при нагревании в присутствии серной кислоты происходит по типу разложения α -гидроксикарбоновых кислот:



Винные кислоты соответствуют общей структурной формуле:

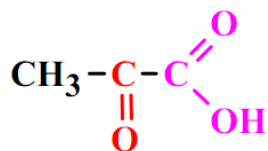


Оксокислоты – это соединения, содержащие в молекуле одновременно карбоксильную и альдегидную (или кетонную) группы. В соответствии с этим различают *альдегидокислоты* и *кетонокислоты*.

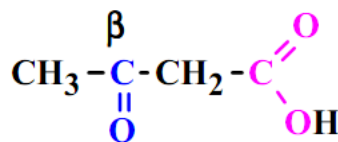
Простейшей альдегидокислотой является *глиоксиловая кислота*



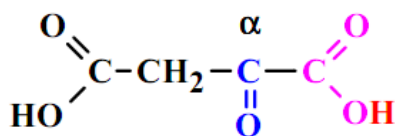
Важную роль в биохимических процессах играют кетонокислоты – *пировиноградная, ацетоуксусная, щавелевоуксусная и α -оксоглутаровая* кислоты:



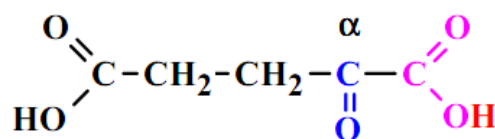
Пировиноградная кислота



ацетоуксусная кислота

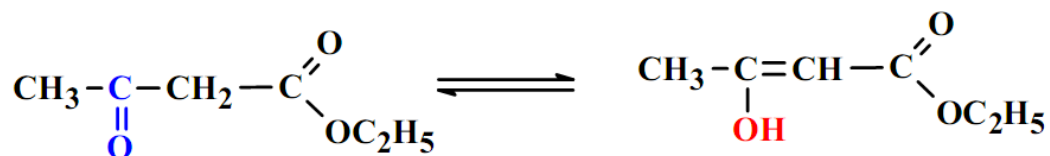


Щавелевоуксусная кислота



α -оксоглутаровая кислота

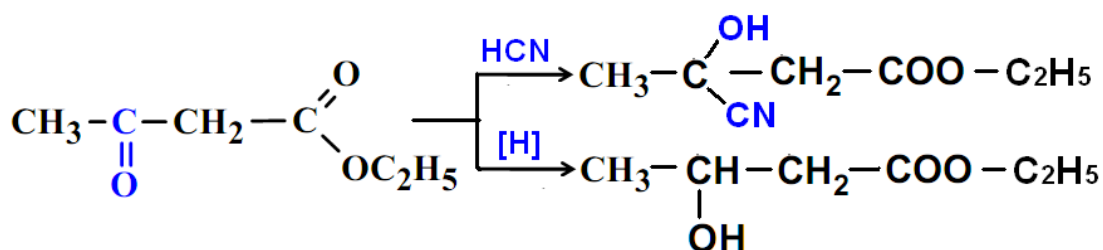
Ацетоуксусный эфир – представляет собой смесь двух изомеров – кетона (92,5%) и енола (7,5%), находящихся в таутомерном равновесии, вследствие чего он проявляет двойственную реакционную способность:



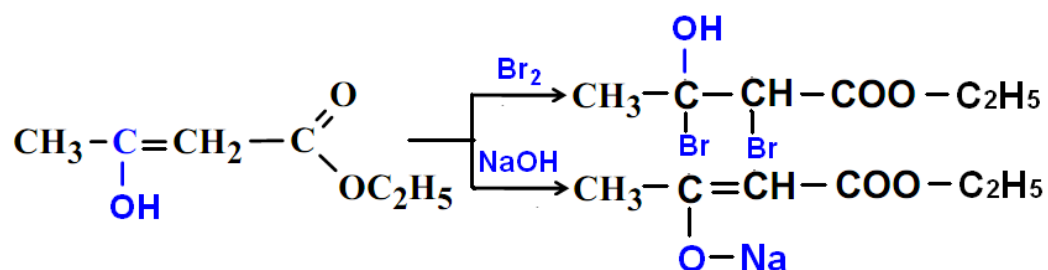
Этиловый эфир ацетоуксусной кислоты (кетонный таутомер)

этиловый эфир гидроксикротоновой кислоты (енольный таутомер)

Реакции кетонной формы ацетоуксусного эфира:

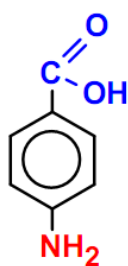


Реакции енольной формы ацетоуксусного эфира:

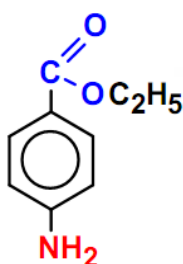


Гетерофункциональные производные бензола

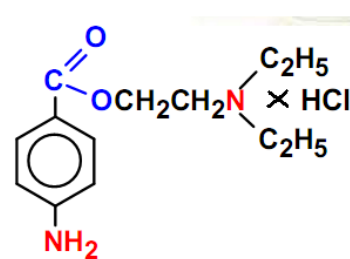
p-Аминобензойная кислота и ее производные (анестезин и новокаин). Эфиры ароматических аминокислот обладают анестезирующим свойством.



para-аминобензойная кислота

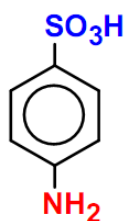


анестезин

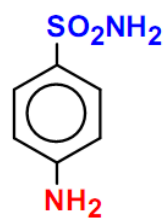


новокаин

Сульфаниловая кислота и ее производные. Амид сульфаниловой кислоты – стрептоцид, является родоначальником группы лекарственных средств, обладающих антибактериальной активностью и называемых сульфаниламидами.

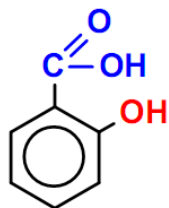


Сульфаниловая кислота

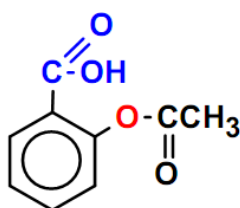


стрептоцид

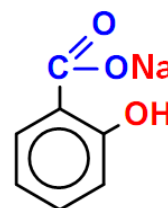
Салициловая кислота и ее производные. Оказывает антиревматическое, жаропонижающее и антигрибковое действие. В медицине применяются ее производные: ацетилсалициловая кислота (аспирин), салицилат натрия, метилсалицилат и фенилсалицилат.



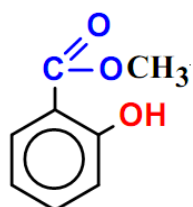
Салициловая кислота



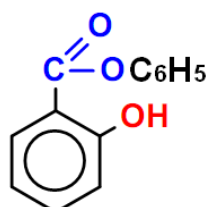
ацетилсалициловая кислота



салицилат натрия



Метилсалицилат



фенилсалицилат

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приборы, оборудование, химическая посуда: пробирки, лопаточка, пипетки, стеклянная палочка, спиртовка, держатель для пробирки, газоотводная трубка с пробкой, стакан с холодной водой.

Реактивы: 10%-ный раствор винной кислоты, 5%-ный раствор гидроксида калия, 5%-ный и 10%-ный растворы гидроксида натрия, 10%-ный раствор аммиака, 5%-ный раствор хлорида кальция, 2%-ный раствор сульфата меди (II), молочная кислота, 10%-ный раствор серной кислоты, серная кислота (конц.), гидроксид кальция (насыщенный раствор), раствор йода в иодиде калия, лакмус, салициловая кислота, ацетилсалициловая кислота, 1%-ный раствор хлорида железа (III), бромная вода, 10%-ный раствор иодида калия, бензол, ацетоуксусный эфир, натрий (метал.), 1%-ный раствор перманганата калия, 10%-ный раствор карбоната натрия.

Опыт 1. Получение и свойства солей винной кислоты

Тартрат кальция. В пробирку поместите 5 капель 10%-ного раствора винной кислоты. Раствор нейтрализуйте по лакмусу путем добавления по каплям 10%-ного водного раствора аммиака. Добавьте в пробирку 3 капли 5%-ного раствора хлорида кальция. Выпадает белый осадок тартрата кальция.

Гидротартрат и тартрат калия. В пробирку поместите по 2 капли 10%-ного раствора винной кислоты и 5%-ного раствора гидроксида калия. Пробирку энергично встряхните до появления белого кристаллического осадка гидротартрата калия.

Содержимое пробирки разделите на две части. В первую пробирку добавьте 4 капли 5%-ного раствора гидроксида калия, во вторую – 4 капли 10%-ного раствора гидроксида натрия. В обеих пробирках осадок постепенно растворяется с образованием в первой пробирке тартрата калия, во второй – двойной соли калия и натрия, известной под названием сегнетовой соли (раствор сохраните).

Напишите уравнения реакций образования гидротартрата калия, тартрата калия и тартрата калия-натрия. Почему этот эксперимент можно использовать для доказательства наличия в молекуле винной кислоты двух карбоксильных групп? По результатам опытов сделайте вывод о растворимости в воде различных солей винной кислоты

Комплексная соль меди (II). В две пробирки поместите по 2 капли 2%-ного раствора сульфата меди (II) и 10%-ного раствора гидроксида натрия. В первую пробирку к выпавшему голубому осадку гидроксида меди (II) добавьте несколько капель ранее полученного раствора сегнетовой соли до полного растворения осадка. Прозрачный раствор приобретает интенсивную синюю окраску. Нагрейте обе пробирки до кипения. Окраска раствора в первой пробирке при этом не изменяется. Отметьте изменения, происходящие во второй пробирке.

Объясните, почему разложение гидроксида меди (II) произошло только во второй пробирке. Доказательством наличия какого структурного фрагмента в молекуле винной кислоты служит ее способность образовывать комплексную соль меди (II)?

Опыт 2. Специфическая реакция α -гидроксикислот с концентрированной серной кислотой

Молочная кислота. В сухую пробирку поместите 2 капли молочной кислоты и 2 капли концентрированной серной кислоты. Нагрейте пробирку над пламенем спиртовки. Жидкость при этом темнеет и пенится с выделением газа. Подожгите газ у отверстия пробирки, пламя приобретает голубоватый оттенок.

Проделайте этот же опыт с разбавленной серной кислотой. В первую пробирку, снабженную газоотводной трубкой, поместите 1–2 мл воды и по 1 мл молочной и концентрированной серной кислоты. Конец газоотводной трубки опустите во вторую пробирку, содержащую 1 мл раствора йода в иодиде калия и 2–3 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия. Нагрейте первую пробирку над пламенем спиртовки. Через некоторое время во второй пробирке появляется желтоватый осадок йодоформа.

Какой химический процесс происходит при нагревании молочной кислоты с концентрированной серной кислотой? Напишите уравнения реакций, лежащих в основе обнаружения продуктов расщепления молочной кислоты.

Опыт 3. Получение пировиноградной кислоты окислением молочной кислоты

В пробирку налейте 3 мл 5%-ного раствора молочной кислоты и добавьте по каплям при встряхивании 10%-ный раствор карбоната натрия до нейтральной реакции по лакмусу. Затем прилейте 2 мл 1%-ного раствора перманганата калия и смесь нагрейте до кипения. В условиях опыта молочная кислота окисляется до пировиноградной кислоты. Напишите уравнение реакции.

Опыт 4. Гидролиз ацетилсалициловой кислоты

В пробирку поместите несколько кристаллов ацетилсалициловой кислоты и добавьте 10 капель воды при встряхивании до полного их растворения. Разделите раствор на две пробирки. В первую пробирку прибавьте 1 мл 1%-ного раствора хлорида железа (III). Раствор во второй пробирке прокипятите в течение 30 сек на небольшом пламени спиртовки, охладите и прибавьте 1 мл 1%-ного раствора хлорида железа (III).

Напишите уравнение реакции гидролиза ацетилсалициловой кислоты при нагревании ее водного раствора. Как экспериментально доказывается наличие одного из продуктов реакции гидролиза?

Оксокислоты и их производные

Опыт 5. Кето-енольная таутомерия ацетоуксусного эфира

Поместите в пробирку 1 каплю ацетоуксусного эфира и 1 каплю 1%-ного раствора хлорида железа (III). Появляется фиолетово-красное окрашивание. Прибавьте 1 каплю насыщенного водного раствора брома (над раствором в склянке должны быть оранжевые пары брома). Фиолетово-красное окрашивание сначала исчезает, но затем появляется вновь. Это явление может повториться несколько раз при добавлении каждый раз по 1 капле бромной воды.

Напишите схему таутомерных превращений ацетоуксусного эфира, происходящих при комнатной температуре. Какой структурный фрагмент молекулы ацетоуксусного эфира дает фиолетово-красное окрашивание с хлоридом железа (III)? Какие факторы способствуют стабилизации енольной формы ацетоуксусного эфира? Почему фиолетово-красное окрашивание исчезает каждый раз при прибавлении раствора брома? Напишите уравнение реакции, приводящей к обесцвечиванию раствора.

Опыт 6. Получение натриевого производного ацетоуксусного эфира

В сухую пробирку поместите 4–5 капель ацетоуксусного эфира и добавьте кусочек металлического натрия. Происходит выделение пузырьков

газа. Когда весь натрий прореагирует, пробирку охладите в стакане с ледяной водой. Натрий ацетоуксусный эфир выпадает в осадок.

Напишите уравнение реакции ацетоуксусного эфира с металлическим натрием. Какие свойства в ней проявляет ацетоуксусный эфир? Какой газ является продуктом этой реакции?

Опыт 7. Кетонное расщепление ацетоуксусного эфира

В пробирку с газоотводной трубкой поместите 5 капель ацетоуксусного эфира и 5 капель 10%-ного раствора серной кислоты. Пробирку нагрейте и конец газоотводной трубки опустите в первую пробирку, содержащую 5 капель насыщенного раствора известковой воды. После появления мути перенесите газоотводную трубку во вторую пробирку, содержащую 2 капли раствора иода в иодиде калия, предварительно обесцвеченного добавлением нескольких капель 10%-ного раствора гидроксида натрия. Во второй пробирке выпадает бледно-желтый осадок.

Напишите схему расщепления ацетоуксусного эфира под действием серной кислоты. Напишите уравнения реакций, использованных для обнаружения продуктов расщепления ацетоуксусного эфира. Какой структурный фрагмент обуславливает положительную иодоформную пробу?

► КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Общая характеристика гетерофункциональных соединений. Примеры.
2. Влияние введения гетерофункциональных групп на кислотно-основные свойства молекул.
3. Ненасыщенные карбоновые кислоты (акриловая, метакриловая, малеиновая, фумаровая, кротоновая). Взаимное влияние непредельного фрагмента и карбоксильной группы. Малейновый ангидрид.
4. Аминоспирты, аминифенолы. Холин, ацетилхолин, димедрол, дофамин, адреналин, норадреналин.
5. Гидрокси- и аминокислоты. Специфическое поведение гидрокси- и аминокислот при нагревании в зависимости от взаимного расположения гетерофункциональных заместителей. Лактоны и лактамы.
6. Многоосновные гидроксикислоты (яблочная, лимонная, винные кислоты). Явление мезомерии на примере винных кислот.
7. Оксокислоты. Пировиноградная кислота, ее получение и химические свойства. Фосфоенолпируват, его роль в организме. Щавелевоуксусная кислота. Ацетоуксусная кислота, ацетоуксусный эфир. Кето-енольная таутомерия ацетоуксусного эфира, его химические свойства.
8. Гетерофункциональные производные бензола как лекарственные средства (*n*-аминофенол и его производные, *n*-аминобензойная кислота и ее производные, фолиевая кислота, сульфаниловая кислота и ее производные, салициловая кислота и ее производные).

Лабораторная работа № 14

АМИНОКИСЛОТЫ (α -Аминокислоты. Пептиды.)

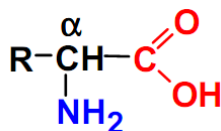
Цель: Закрепить представление о химических свойствах аминокислот.

Краткие теоретические сведения

Аминокислоты – соединения, содержащие в молекуле одновременно амино– и карбоксильную группы. В зависимости от расположения NH_2 -группы по отношению к карбоксильной группе различают α -, β -, γ - и т.д. аминокислоты.

α -Аминокислоты – гетерофункциональные соединения, содержащие карбоксильную и аминогруппу у одного и того же атома углерода.

Общий фрагмент молекулы:



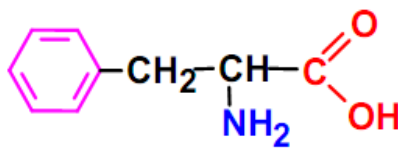
R – группа атомов, которая отличает одну аминокислоту от другой. Число аминокислот, различающихся R–группой велико. Но чаще всего в белках встречается всего 20 разных аминокислот. Их можно рассматривать как алфавит «языка» белковой молекулы. Одни из них могут быть синтезированы в клетках самого организма – **заменяемые аминокислоты**; другие – поступать в готовом виде из пищевых продуктов – **незаменимые аминокислоты**.

α -Аминокислоты классифицируются в зависимости от признака, положенного в основу их деления на группы:

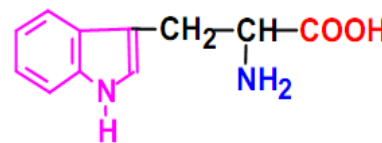
- 1) В зависимости от химической природы радикала: алифатические, ароматические и гетероциклические:



Аланин



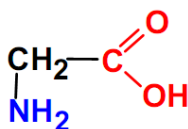
фенилаланин



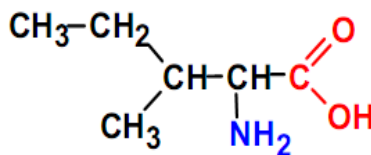
триптофан

Алифатические аминокислоты в свою очередь подразделяются на:

Нейтральные – содержат одну карбоксильную и одну аминогруппу (глицин, аланин, валин, лейцин, изолейцин):

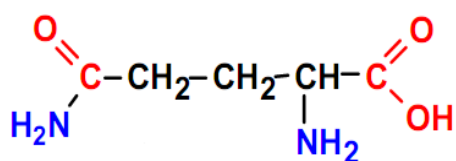


Глицин

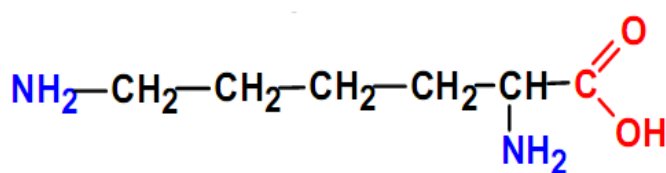


изолейцин

Основные – содержат одну карбоксильную и две аминогруппы (лизин, аргинин, аспарагин, глутамин):

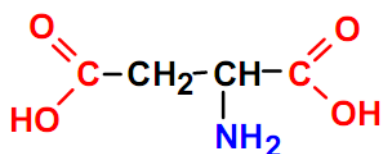


Глутамин

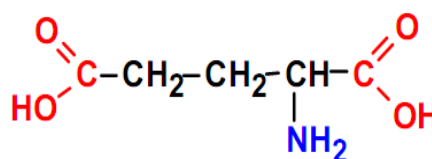


лизин

Кислые – содержат две карбоксильные и одну аминогруппу (глутаминовая кислота, аспарагиновая кислота):



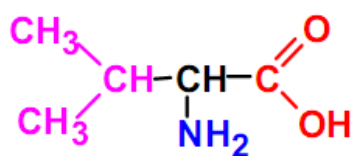
аспарагиновая кислота



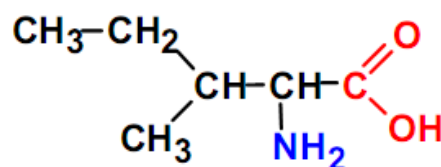
глутаминовая кислота

2) По структуре радикала различают семь классов аминокислот:

Алифатические – содержат углеводородный радикал: глицин, аланин, валин, лейцин, изолейцин:

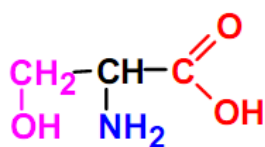


валин

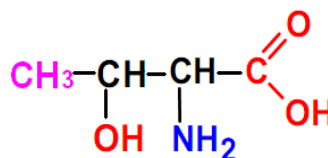


изолейцин

Окси (гидрокси) кислоты – радикал содержит OH-группу: серин, треонин:

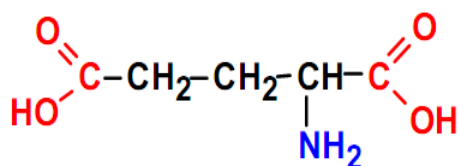


Серин



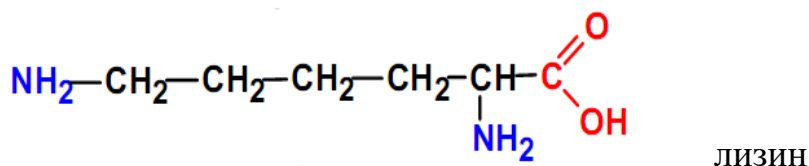
треонин

Дикарбоновые аминокислоты и их соли, содержат –COOH и –COONH₂ группы: аспарагиновая кислота, аспарагин, глутаминовая кислота, глутамин:

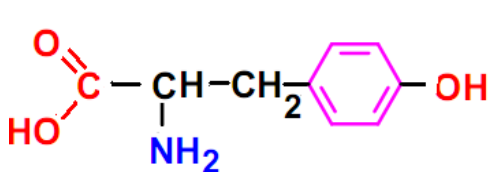


глутаминовая кислота

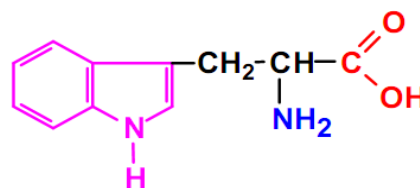
Двухосновные аминокислоты – содержат две $-\text{NH}_2$ группы: лизин, гистидин, аргинин:



Ароматические аминокислоты – радикал содержит ароматический фрагмент: фенилаланин, тирозин, триптофан:

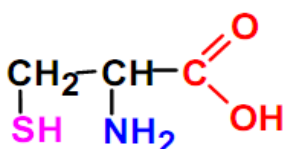


Тирозин



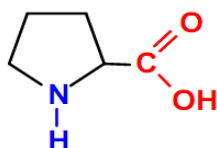
триптофан

Серосодержащие аминокислоты: цистеин, метионин:



цистеин

Гетероциклические – радикал содержит гетероцикл: пролин, оксипролин, триптофан, гистидин.



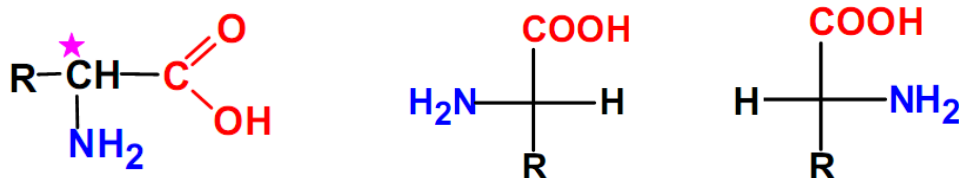
пролин

3) В зависимости от характера бокового радикала α -аминокислоты делятся на две группы:

а) с неполярными (гидрофобными) радикалами (это аминокислоты в состав которых входят алифатические и ароматические радикалы).

б) с полярными (гидрофильными) радикалами. В этом случае радикал имеет полярные группы, способные в условиях организма к ионизации (ионогенные) или не способные переходить в ионное состояние (неионогенные).

Большинство α -аминокислот содержат один ассиметрический атом углерода и существует в виде двух оптически активных энантиомеров и одного оптически неактивного рацемата:



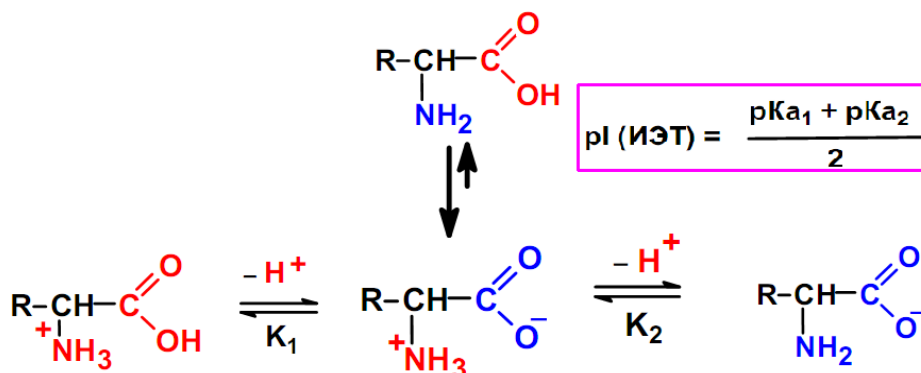
Ассиметрический атом углерода – атом, связанный с четырьмя различными атомами или группами.

Энантиомеры – стереоизомеры, молекулы которых относятся между собой как предмет и несовместимое с ним зеркальное изображение.

Рацемат – смесь равных количеств энантиомеров.

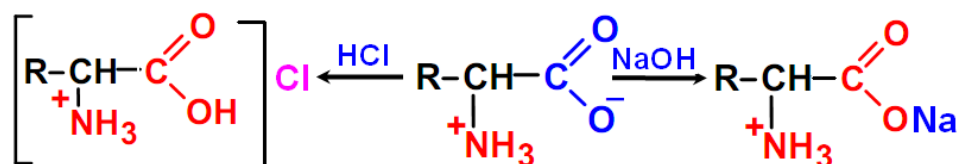
При нейтральных значениях pH в твердом состоянии и в растворе аминокислоты существуют в виде внутренних солей – диполярных ионов.

Значение pH, при котором концентрация диполярных ионов максимальна, а минимальная концентрации катионных и анионных форм равны, называется **изоэлектрической точкой**. В этой точке суммарный заряд молекулы α-аминокислоты равен нулю.



α-Аминокислоты как гетерофункциональные соединения вступают в реакции, характерные для карбоксильной группы и аминогруппы. Некоторые химические свойства α-аминокислот обусловлены наличием функциональных групп в радикале.

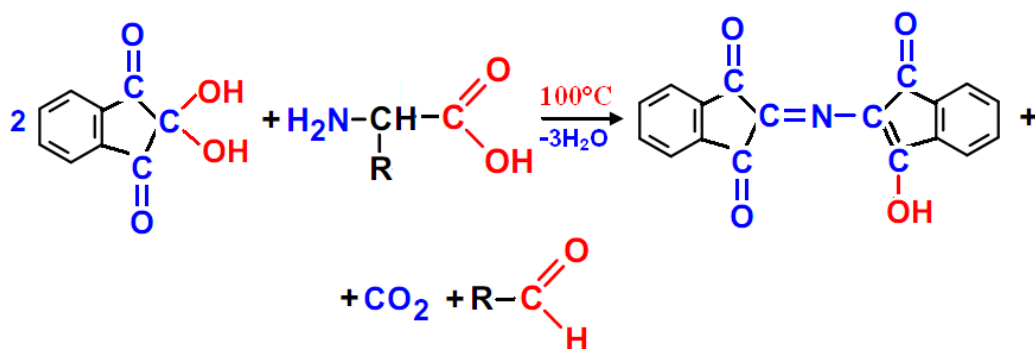
α-Аминокислоты амфотерны, что обусловлено наличием в их молекулах кислотной (COOH) и основной (NH₂) групп:



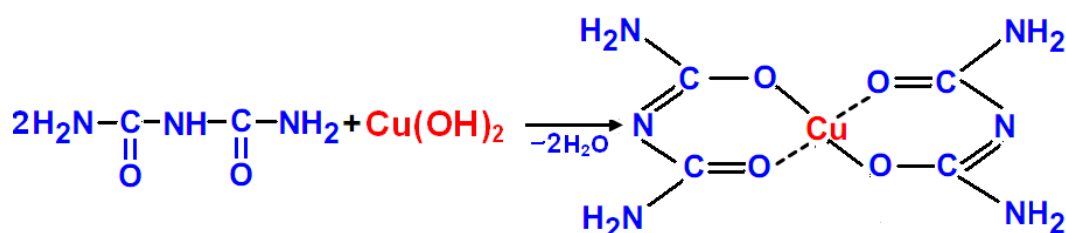
гидрохлорид α-аминокислоты α-аминокислота натриевая соль α-аминокислоты

Качественные реакции на аминокислоты

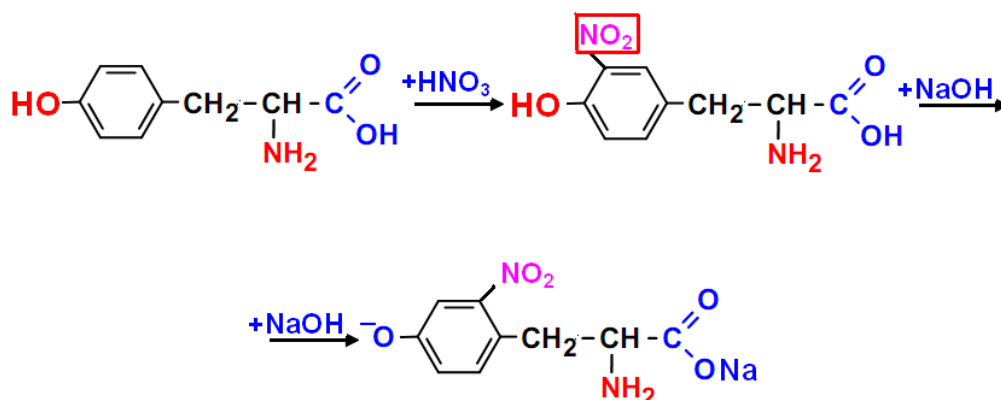
1) реакция с нингидрином (общая качественная реакция α -аминокислот:



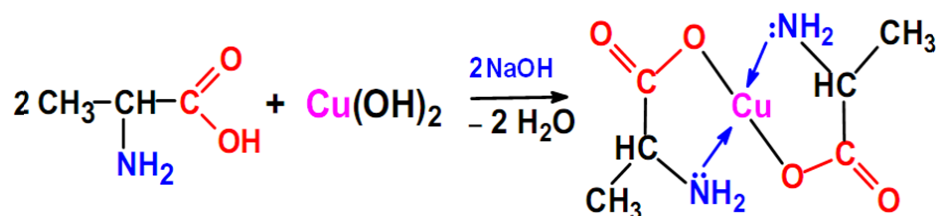
2) биуретовая реакция – используется для обнаружения пептидной связи в пептидах и белках:



3) ксантопротеиновая реакция – используется для обнаружения ароматических и гетероциклических α -аминокислот:



4) Образование внутрикомплексных соединений с катионами тяжелых металлов

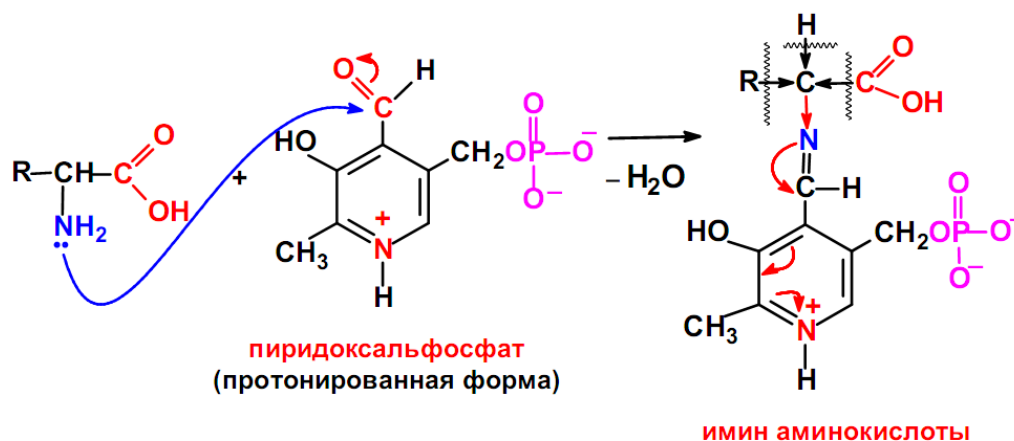


5) Взаимодействие с ацетатом свинца используется для обнаружения серосодержащих аминокислот:



Ряд важных химических превращений α -аминокислот осуществляется в организме под действием различных ферментов и имеет общий механизм, обусловленный участием одного и того же кофермента – **пиридоксальфосфата**.

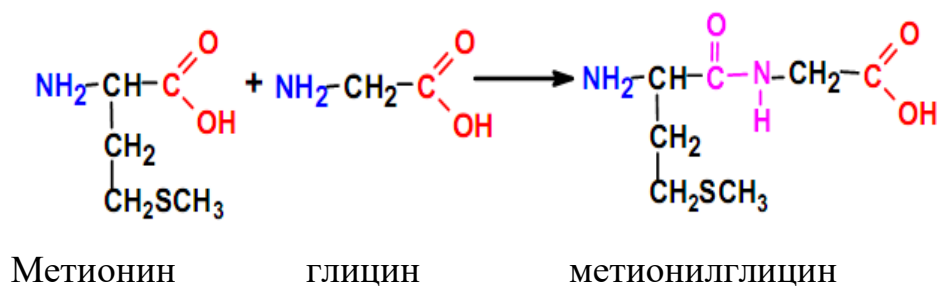
Пиридоксальфосфат и α -аминокислота образуют альдимин I путем взаимодействия альдегидной группы кофермента и аминогруппы α -аминокислоты.



Пептиды и белки – соединения, построенные из остатков α -аминокислот. Пептиды содержат в молекуле до 100 аминокислотных остатков, белки – свыше 100 аминокислотных остатков.

Аминокислотный состав пептидов и белков – это природа и количественное соотношение входящих в них α -аминокислот.

Пептидную или белковую молекулу можно представить как продукт поликонденсации α -аминокислот, протекающий с образованием пептидной связи между мономерными звеньями:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приборы, оборудование, химическая посуда: пробирки, пипетки, лопаточки, спиртовка, держатель для пробирок.

Реактивы: 1%-ный раствор аланина, 1%-ный раствор тирозина, 0,1%-ный раствор соляной кислоты, соляная кислота (конц.), индикатор Конго, метиловый красный, фенолфталеин, 0,1%-ный и 10%-ный раствор гидроксида натрия, 1%-ный раствор глицина, формалин, сульфат меди (крист.), 0,1%-ный раствор нингидрина в ацетоне, 5%-ный раствор нитрита натрия, азотная кислота (конц.), раствор аммиака (конц.), 10%-ный раствор ацетата свинца, 1%-ный раствор цистеина, (вместо аминокислот берем раствор белка: 1 часть белка + 9 частей воды).

Опыт 1. Амфотерные свойства α -аминокислот

В две пробирки поместите по 5 капель 1%-ного раствора аланина. В первую пробирку добавьте по каплям 0,1%-ную соляную кислоту, подкрашенную индикатором Конго в синий цвет, до появления в пробирке розово-красного окрашивания. Во вторую пробирку добавьте по каплям 0,1%-ный раствор гидроксида натрия, подкрашенный фенолфталеином, до исчезновения окраски.

Напишите уравнения реакций аланина с соляной кислотой и с гидроксидом натрия. О чем свидетельствует изменение окраски индикатора в каждой из пробирок?

Опыт 2. Реакция α -аминокислот с формальдегидом

Эта реакция носит название формольного титрования (метод Серенсена) и используется в количественном анализе аминокислот.

В пробирку поместите 2–3 мл 1%-ного раствора глицина и добавьте 1 мл индикатора метилового красного. Раствор приобретает желтую окраску. Добавьте к нему равный объем формалина. Окраска содержимого становится красной.

Напишите уравнение реакции глицина с формальдегидом. Чем обусловлено изменение окраски метилового красного в результате реакции?

Опыт 3. Общие качественные реакции α -аминокислот

Образование комплексных солей меди (II). В пробирку поместите около 1 мл 1%-ного раствора глицина. Добавьте на кончике лопаточки сульфата меди (II) и смесь нагрейте. Раствор приобретает синюю окраску.

Напишите уравнение реакции глицина с сульфатом меди (II). Для каких классов соединений характерна подобная реакция с солями меди (II)?

Реакция с нингидрином. В пробирку поместите 4 капли 1%-ного раствора глицина и 2 капли 0,1%-ного раствора нингидрина. Содержимое пробирки нагрейте до появления сине-красного окрашивания.

Напишите уравнение реакции глицина с нингидрином.

Реакция с азотистой кислотой. В пробирку поместите по 5 капель 1%-ного раствора глицина и 5%-ного раствора нитрита натрия. Добавьте 2 капли концентрированной соляной кислоты и осторожно взболтайте. Наблюдается выделение пузырьков газа.

Напишите уравнение реакции глицина с азотистой кислотой. На чем основано применение данной реакции для количественного определения аминокислот? Органические соединения каких классов будут мешать определению аминокислот этим методом?

Опыт 4. Ксантопротеиновая реакция

В пробирку поместите 2–3 мл 1%-ного раствора тирозина и 2 мл концентрированной азотной кислоты. Смесь нагрейте до появления желтого окрашивания. Пробирку охладите и добавьте концентрированный раствор аммиака или 10%-ный раствор гидроксида натрия до появления оранжевого окрашивания.

Напишите уравнение реакции тирозина с азотной кислотой. Какая аминокислота – тирозин или фенилаланин – легче вступает в данную реакцию? Почему при добавлении аммиака или щелочи желтая окраска раствора переходит в оранжевую?

Опыт 5. Качественная реакция обнаружения цистеина

В пробирку поместите 5 капель 1%-ного раствора цистеина и 2 капли 10%-ного раствора гидроксида натрия. Нагрейте смесь до кипения и добавьте 2 капли 10%-ного раствора ацетата свинца (II). Наблюдается выпадение осадка сульфида свинца (II) серо-черного цвета.

Напишите уравнение реакции цистеина с ацетатом свинца (II). Какое практическое значение имеет данная реакция?

► КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Общая характеристика аминокислот. Номенклатура, классификация.
2. Стереоизомерия аминокислот.
3. Химические свойства α -аминокислот. Кислотно-основные свойства α -аминокислот. Изоэлектрическая точка.
4. Химические свойства α -аминокислот. Кислотно-основные свойства α -аминокислот. Изоэлектрическая точка. Известно, что изоэлектрическая точка аспарагиновой кислоты равна 3,0. В каком виде будет существовать аспарагиновая кислота в растворе а) с $\text{pH}=7$; б) с $\text{pH}=1$; в) с $\text{pH}=12$?
5. Свойства аминокислот: по карбоксильной группе.
6. Свойства аминокислот по аминогруппе.
7. Качественные реакции α -аминокислот.
8. Биологически важные химические реакции.
9. Пептиды и белки. Номенклатура пептидов. Основные принципы синтеза полипептидов; защита аминогруппы и активация карбоксильной группы.

Лабораторная работа № 15

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Цель: Закрепить представление о химических свойствах биологически важных гетероциклических соединений.

Краткие теоретические сведения

Гетероциклические – это циклические органические соединения, в состав цикла которых, помимо атомов углерода, входят один или несколько атомов других элементов (гетероатомов).

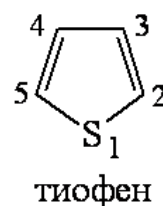
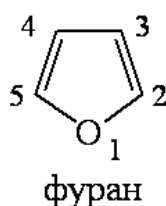
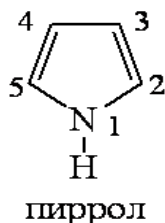
Гетероциклические соединения классифицируют по нескольким признакам:

- по природе гетероатома (азот-, кислород-, серосодержащие гетероциклы);
- по числу гетероатомов (с одним, двумя и более гетероатомами);
- по размеру цикла (трех-, четырех-, пяти-, шестичленные циклы и т.д.);
- по степени насыщенности (насыщенные, ненасыщенные, ароматические).

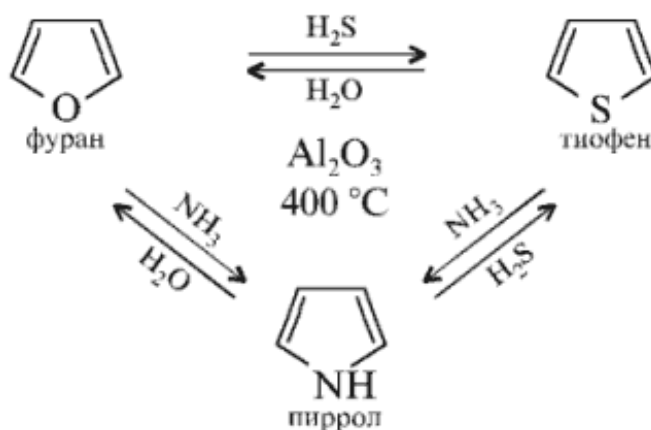
Наиболее широко распространены в природе ароматические гетероциклы.

Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом.

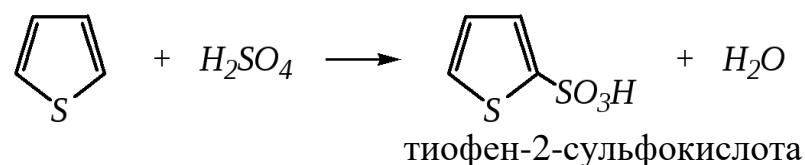
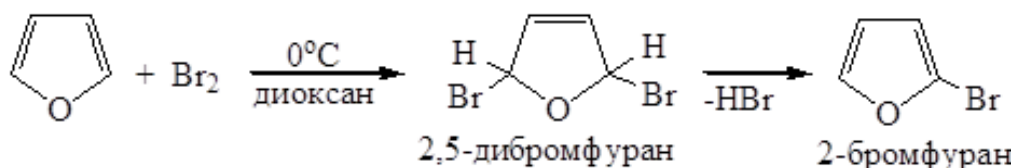
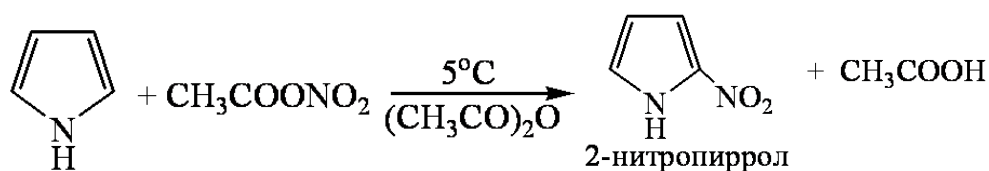
К ним относятся *пиррол, фуран, тиофен бензопиррол*:



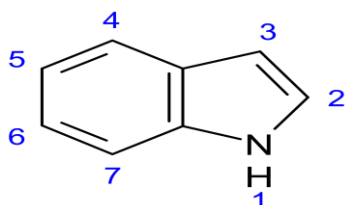
Переходы между циклами осуществляются при температуре 400°C в присутствии Al_2O_3



Наибольшую реакционную способность в пирроле, фуране и тиофене проявляет α -положение:

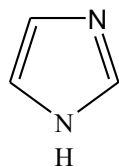


Индол (*бензопиррол*) – конденсированное гетероциклическое соединение, в состав которого входят бензольное и пиррольное ядра, имеющие общее сочленение.

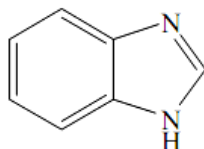


Пятичленные гетероциклы с двумя и более гетероатомами.

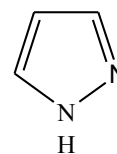
К ним относятся *имидазол*, *бензимидазол*, *пиразол*:



Имидазол

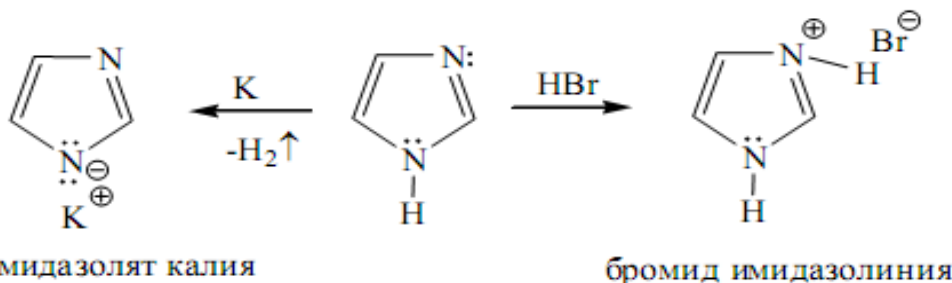


бензимидазол

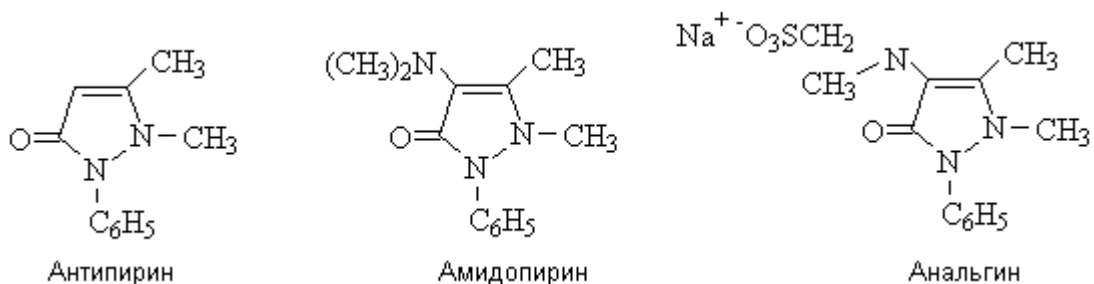


пиразол

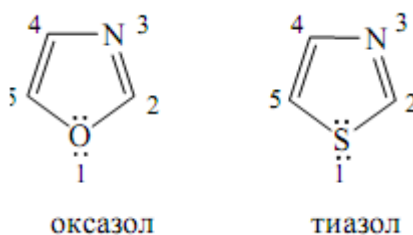
Эти соединения проявляют амфотерные свойства: способны образовывать соли с сильными кислотами и щелочными металлами:



Наиболее известным производным пиразола является *пиразолон-5*. На его основе созданы лекарственные препараты – антипирин, амидопирин, аналгин:



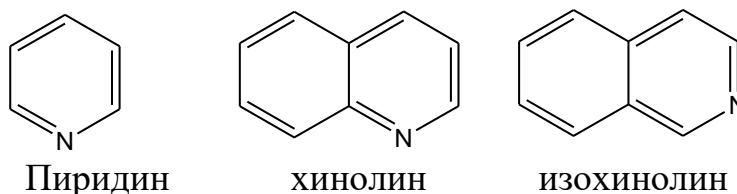
Оксазол, тиазол – пятичленные гетероциклы с двумя различными гетероатомами. Тиазол входит в состав витамина В₁ (тиамина). Тиазолидин является структурным фрагментом антибиотиков пенициллинов.



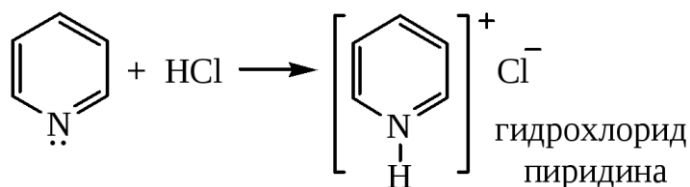
При наличии нескольких гетероатомов в пятичленном цикле с сопряженными двойными связями электронная плотность в кольце распределена неравномерно, что сказывается на химических свойствах этих соединений. Пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами более стабильны, менее активны в реакциях электрофильного замещения по сравнению с пятичленными гетероциклами с одним гетероатомом.

Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом.

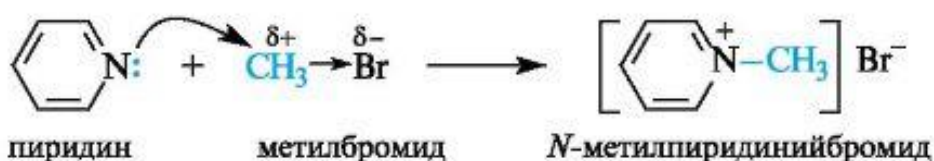
Наиболее важны соединения азота – *пиридин, хинолин, изохинолин, акридин.*



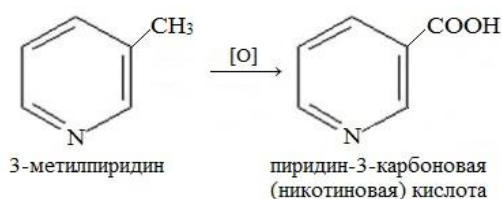
Пиридин обладает слабыми основными свойствами:



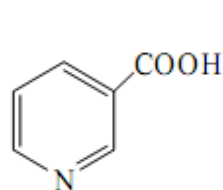
Атом азота в пиридине подвергается алкилированию:



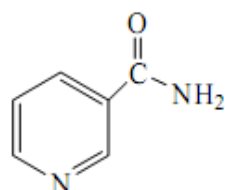
Гомологи пиридина легко окисляются в соответствующие пиридинкарбоновые кислоты:



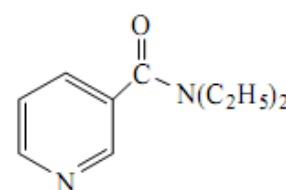
Важными производными пиридина являются *никотиновая кислота*, *никотинамид* (две формы витамина РР, применяющегося для лечения пеллагры), *кордиамин* (эффективный стимулятор центральной нервной системы):



Никотиновая кислота



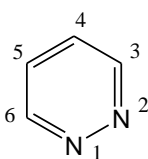
никотинамид



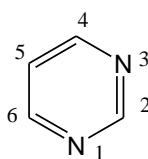
кордиамин

Шестиленные гетероциклы с двумя гетероатомами.

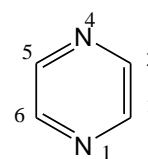
Наиболее характерные представители – *пиридазин*, *пиримидин* и *пиазин*, имеющие общее название *диазины*:



Пиридазин

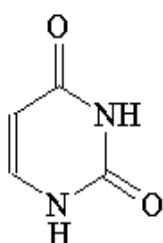


пиримидин

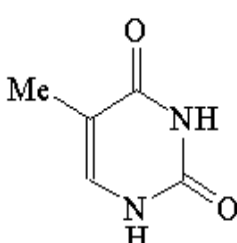


пиазин

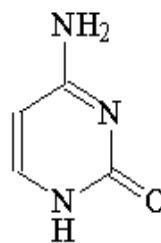
Наиболее распространенные представители – *пиридазин*, *пиримидин* и *пиазин*, имеющие общее название *диазины*. Особенно важны производные пиримидина – *урацил* (2,4-дигидропиримидин), *тимин* (2,4-дигидрокси-5-метилпиримидин) и *цитозин* (4-амино-2-гидроксипиримидин).



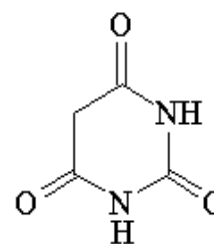
урацил



ТИМИН

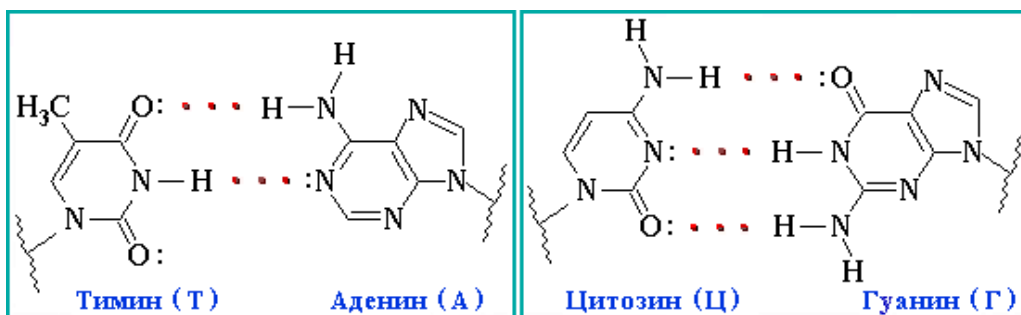


ЦИТОЗИН

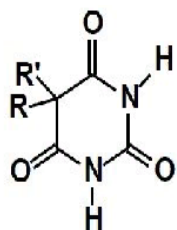


барбитуровая кислота

Для урацила, тимина и цитозина характерно образование водородных связей:



Барбитуровая кислота – циклический уреид малоновой кислоты. Большую роль в качестве снотворных и противосудорожных средств играют 5,5-дизамещенные производные барбитуровой кислоты – *барбитураты*.

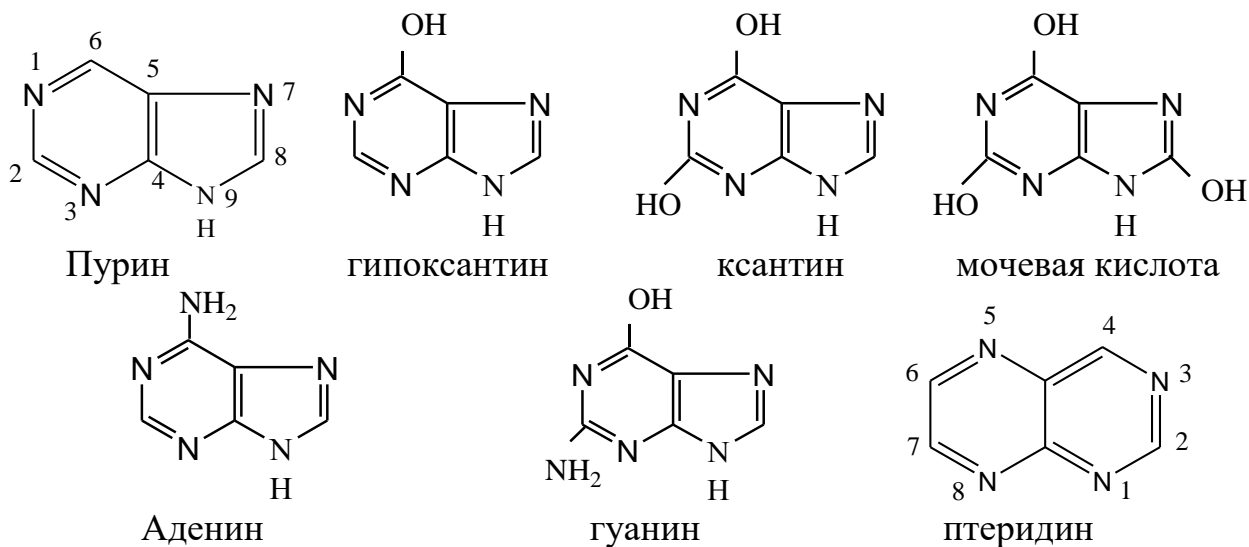


$R = R' = C_2H_5$, барбитал (pK_a 7.9)

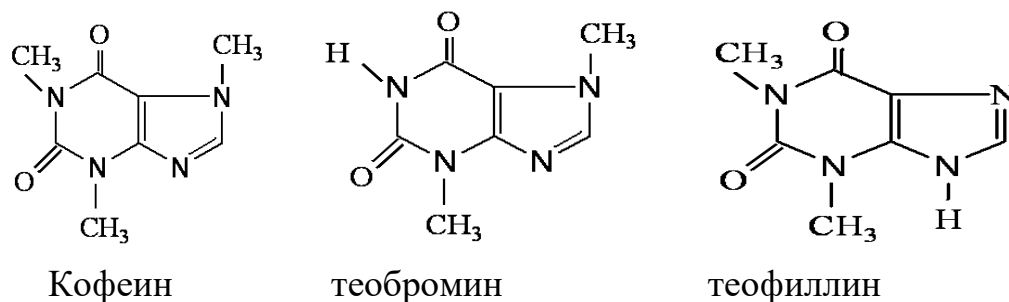
$R = C_2H_5$, $R' = C_6H_5$, фенобарбитал

Бициклические гетероциклы.

Наиболее распространены в природе соединения *пуринового* и *птеридинового* рядов. К ним относятся – *пурин*, *гипоксантин*, *ксантин*, *мочевая кислота*, *аденин*, *гуанин*, *птеридин*.



Важными производными пурина являются:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приборы, оборудование, химическая посуда: пробирки, пипетки, стеклянная палочка, лопаточки, спиртовка, держатель для пробирок, фарфоровая ступка, колба Вюрца, предметные стекла, микроскоп.

Реактивы: антипирин, амидопирин, пиридин, 1%-ный раствор хлорида железа (III), 10%-ный раствор серной кислоты, 5%-ный раствор нитрита натрия, 10%-ный раствор аммиака, вода (дист.), красная лакмусовая бумага, 1%-ный раствор нитрата серебра, пикриновая кислота, 5%-ный раствор танина, 2%-ный раствор перманганата калия, 5%-ный раствор карбоната натрия, мочева кислота (крист.), 10%-ный раствор гидроксида натрия, насыщенный раствор хлорида аммония, кофеин, теобромин, теофиллин, 5%-ный раствор хлорида кобальта (II), табак (махорка), 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина, 1%-ный раствор гидрохлорида хинина, раствор йода в иодиде калия, бромная вода, известь.

Опыт 1. Качественные реакции обнаружения антипирина

В каждой из двух пробирок растворите несколько кристаллов антипирина в 2–3 каплях воды. В первую пробирку добавьте 1 каплю 1%-ного раствора хлорида железа (III), во вторую – 1 каплю 10%-ного раствора серной кислоты и 1 каплю 5%-ного раствора нитрита натрия. В пробирках наблюдается характерное окрашивание.

Напишите уравнение реакции антипирина с азотистой кислотой. Какое окрашивание появляется в первой и во второй пробирках?

Опыт 2. Качественные реакции обнаружения амидопирина

В каждой из трех пробирок растворите несколько кристаллов амидопирина в 2–3 мл воды. В первую пробирку добавьте 1 каплю 1%-ного раствора хлорида железа (III), во вторую – 1 каплю 10%-ного раствора серной кислоты и 1 каплю 5%-го раствора нитрита натрия, в третью – реактив, состоящий из 1 капли 1%-ного раствора нитрата серебра и 3 капель 10%-ного раствора аммиака (реактив предварительно приготовьте в отдельной пробирке). В первой и во второй пробирках появляется характерное окрашивание, в третьей – выпадает темный осадок серебра.

С помощью каких реагентов можно окислить амидопирин? Объясните, можно ли по результатам реакций с хлоридом железа (III) и азотистой кислотой отличить антипирин от амидопирина?

Опыт 3. Основные свойства пиридина

В пробирку поместите 2 капли пиридина и 10–12 капель воды. Пиридин хорошо растворяется в воде. Полученный водный раствор пиридина используйте для проведения последующих реакций.

Напишите уравнение реакции пиридина с водой.

Проба на лакмус. На полоску красной лакмусовой бумаги нанесите с помощью стеклянной палочки 1 каплю водного раствора пиридина. Происходит изменение окраски лакмусовой бумаги: красная окраска меняется на фиолетовую, что указывает на слабоосновный характер пиридина.

Почему водный раствор пиридина изменяет окраску красного лакмуса? Какой структурный фрагмент обуславливает основные свойства пиридина?

Цветная реакция с гидроксидом железа (III). В пробирку поместите 2 капли водного раствора пиридина и добавьте 1 каплю 1%-ного раствора хлорида железа (III). Как окрашен выпавший осадок?

Образование пикрата пиридина. В пробирку поместите 1 мл водного раствора пиридина и добавьте 2–3 мл насыщенного раствора пикриновой кислоты. Постепенно при встряхивании в течение 5–10 мин выделяются игольчатые кристаллы. Часть кристаллов поместите на предметное стекло и рассмотрите их форму под микроскопом.

Какие свойства пиридина проявляются в реакции с пикриновой кислотой? Напишите уравнение реакции образования пикрата пиридина.

Осаждение раствором танина. В пробирку поместите 2 мл водного раствора пиридина и добавьте 4–5 капель 5%-ного раствора танина. Отметьте окраску выпавшего осадка.

Опыт 4. Отношение пиридина к окислению

В пробирку поместите по 3 капли водного раствора пиридина, 2%-ного раствора перманганата калия и 5%-ного раствора карбоната натрия. Содержимое пробирки тщательно встряхните и нагрейте до кипения. Происходит ли обесцвечивание раствора перманганата калия? Объясните устойчивость пиридина к окислению.

Опыт 5. Кислотные свойства мочевой кислоты

Трудно растворимые в воде моновалентная и аммониевые соли мочевой кислоты являются компонентами мочевых камней.

В пробирку поместите на кончике лопаточки мочевую кислоту и при встряхивании добавьте 5–6 капель воды. Мочевая кислота плохо растворяется в воде. К полученной взвеси добавьте 1 каплю 10%-ного раствора гидроксида натрия. Раствор становится прозрачным вследствие образования динатриевой соли мочевой кислоты. К этому раствору добавьте 1 каплю насыщенного раствора хлорида аммония. Наблюдается появление нерастворимого осадка.

Напишите уравнение реакции мочевой кислоты с гидроксидом натрия. Приведите строение образующегося при добавлении хлорида аммония нерастворимого вещества. Какая таутомерная форма мочевой кислоты принимает участие в образовании солей?

Опыт 6. Качественная реакция обнаружения метилированных ксантинов

С помощью реакций с хлоридом кобальта (II) можно отличить кофеин, теобромин и теофиллин друг от друга. Эта качественная реакция внесена в ГФ и используется для анализа алкалоидов пуринового ряда.

Возьмите три пробирки. В первую поместите несколько кристалликов кофеина, во вторую – теобромина, в третью – теофиллина. В каждую пробирку добавьте 2 капли 10%-ного раствора гидроксида натрия и встряхивайте в течение 2 мин, а затем внесите по 2 капли 5%-ного раствора хлорида кобальта (II). Отметьте окраску осадков, выпавших во второй и третьей пробирках.

Выделите кислотные центры в молекулах теофиллина и теобромина. Почему кофеин не растворяется в щелочи? Напишите уравнения реакций образования солей теофиллина и теобромина с хлоридом кобальта (II). В чем состоит различие в строении солей теофиллина и теобромина с кобальтом (II)?

► КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Классификация гетероциклов по размеру цикла, природе гетероатома, числу гетероатомов, степени насыщенности.
2. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Электронное строение, кислотно-основные свойства, ароматичность. Биологически важные структуры, содержащие пятичленный гетероцикл с одним гетероатомом (индол и его производные, производные фурана, порфин, гем).
3. Пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами. Электронное строение, кислотность и основность, таутомерия. Биологически важные структуры, содержащие пятичленный гетероцикл с двумя гетероатомами (гистидин, бензимидазол, анальгетики на основе пиразолона).
4. Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Электронное строение, кислотно-основные свойства, ароматичность. Биологически важные структуры, содержащие шестичленный гетероцикл с одним гетероатомом (никотиновая кислота и ее производные, хинолин и его производные, пиризин, пиперизин).
5. Шестичленные гетероциклы с двумя гетероатомами. Электронное строение, таутомерия. Пиримидин и его производные (урацил, тимин, цитозин). Барбитуровая кислота, ее производные. Тиамин, тиаминдифосфат.
6. Бициклические гетероциклы. Пурин и его производные. Гипоксантин, ксантин, мочева кислота.
7. Аденин, гуанин. Таутомерия, реакции дезаминирования.
8. Птеридин.

Лабораторная работа № 16

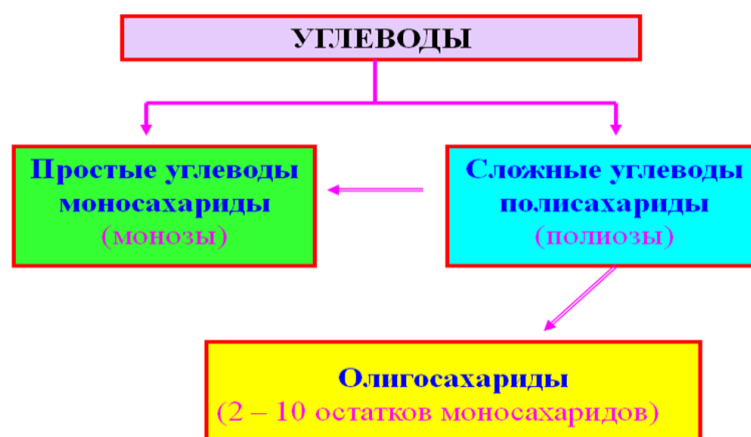
УГЛЕВОДЫ

Цель: Закрепить представление о химических свойствах углеводов.

Краткие теоретические сведения

Углеводы входят в состав клеток и тканей всех растительных и животных организмов и по массе составляют основную часть органического вещества на Земле.

По способности к гидролизу углеводы делятся на простые – *моносахариды* и сложные – *полисахариды*.



Моносахариды – твердые вещества, легко растворимые в воде. Водные растворы имеют нейтральную реакцию на лакмус. В свободном виде в природе встречается преимущественно глюкоза.

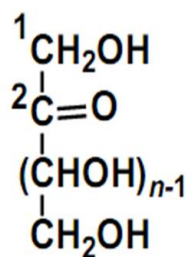
Моносахариды могут существовать как в открытой (оксоформе), так и циклических формах.

Моносахариды (монозы) являются гетерофункциональными соединениями. В их молекулах одновременно содержатся карбонильная (альдегидная или кетонная) и несколько гидроксильных групп, т.е. моносахариды представляют собой *полигидроксиальдегиды* и *полигидроксикетоны*.

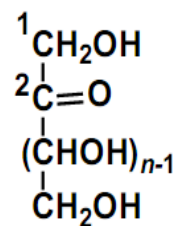
Моносахариды классифицируют по двум признакам:

- природе карбонильной группы;
- длине углеродной цепи.

Моносахариды, содержащие альдегидную группу, называются *альдозами*, кетонную группу – *кетозами*.



Альдозы $n = 1 \div 8$



Кетозы $n = 1 \div 7$

В зависимости от длины углеродной цепи (3–10 атомов) моносахариды делятся на триозы, тетразы, пентозы, гексозы и т.д.

Стереоизомерия. Молекулы моносахаридов содержат несколько центров хиральности, что служит причиной существования большого числа стереоизомеров, соответствующих одной и той же структурной формуле.

Общее число изомеров N может быть определено по **формуле Фишера**:

$$N = 2^n$$

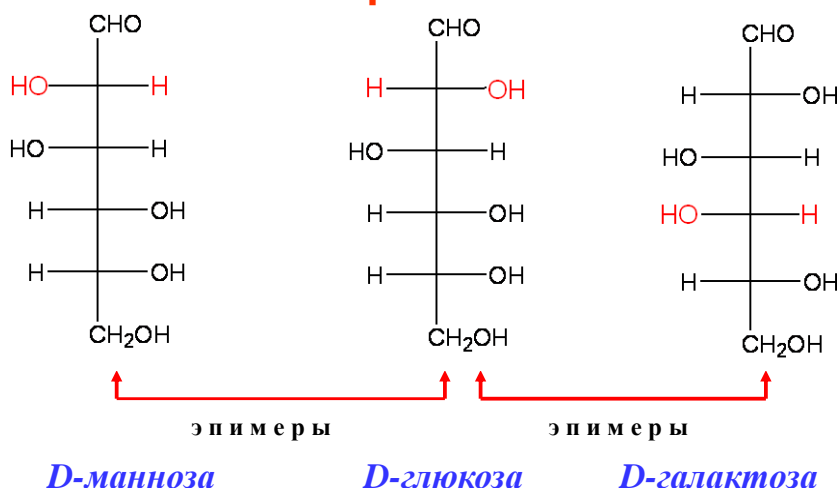
где n – число ассиметрических атомов углерода

Открытые (незамкнутые) формы моносахаридов изображают в виде проекционных формул Фишера. Относительная конфигурация моносахаридов определяется по конфигурационному стандарту – глицериновому альдегиду.

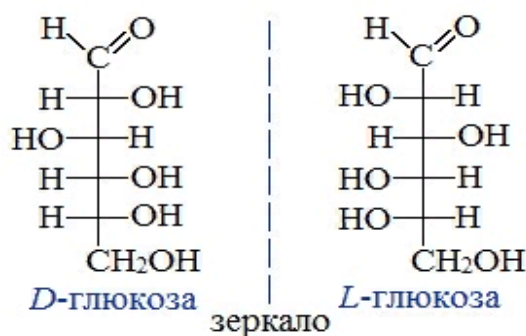
Диастереомеры – стереоизомеры, отличающиеся конфигурацией одного или нескольких ассиметрических атомов углерода.

Эпимеры – диастереомеры моносахаридов, различающиеся конфигурацией только одного ассиметрического атома углерода.

Эпимеры глюкозы



Каждой альдозе D -ряда соответствует энантиомер L -ряда с противоположной конфигурацией всех центров хиральности.



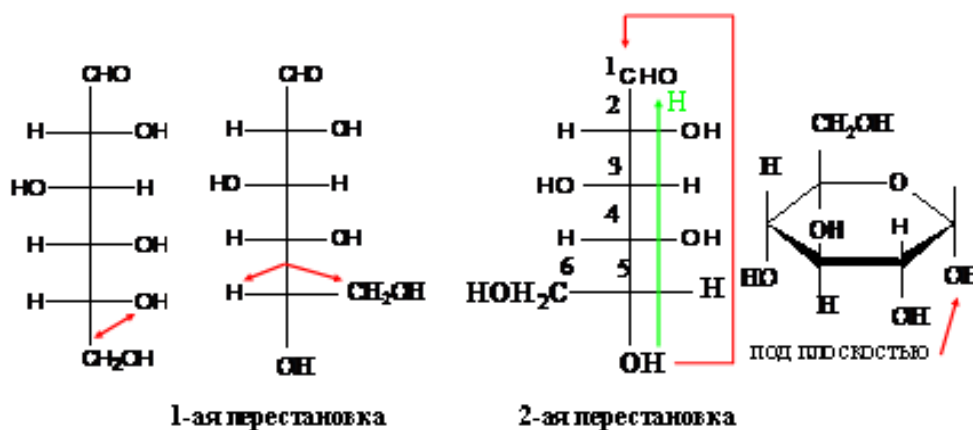
Циклические формы моносахаридов по химической природе являются **циклическими полуацетальми**.

Полуацетальную гидроксильную группу в химии углеводов называют *гликозидной*. По свойствам она значительно отличается от спиртовых гидроксильных групп.

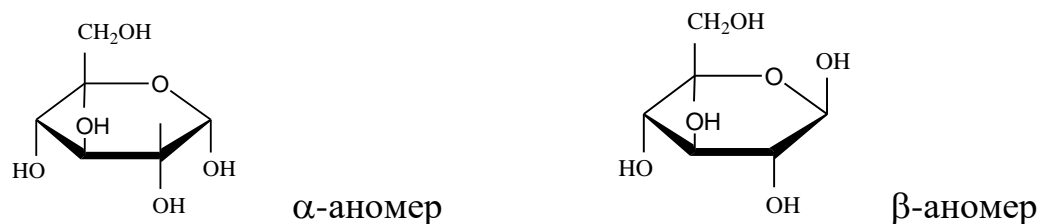
В циклической форме возникает дополнительный центр хиральности – атом углерода, ранее входивший в состав карбонильной группы. Этот атом называют *аномерным*, а два соответствующих стереоизомера – α - и β -аномерами.

Формулы Хеуорса. Для циклических форм моносахаридов приняты перспективные формулы Хеуорса, в которых циклы изображаются в виде плоских многоугольников, лежащих перпендикулярно плоскости рисунка.

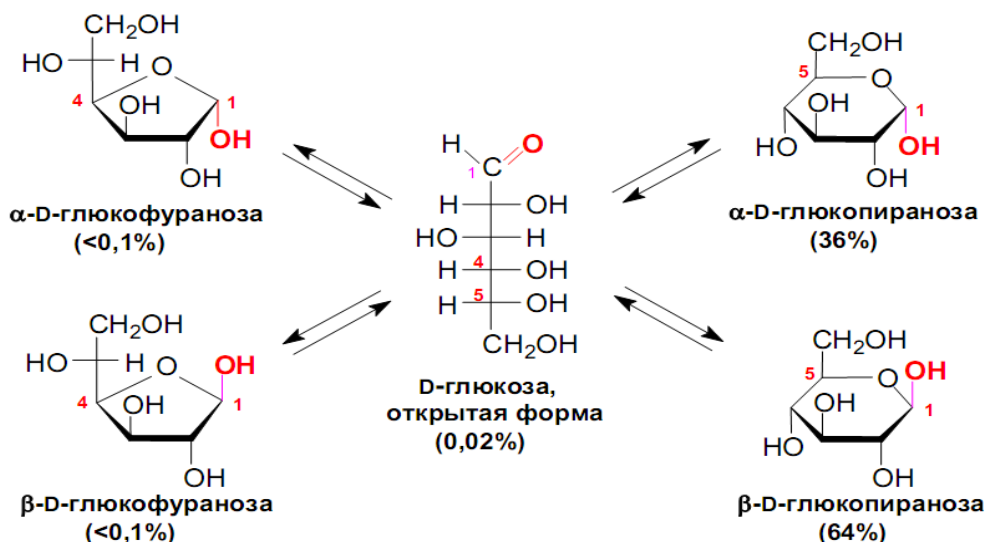
Преобразование формул Фишера:



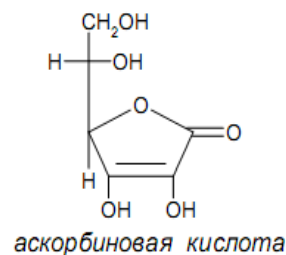
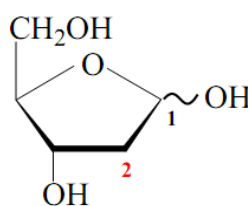
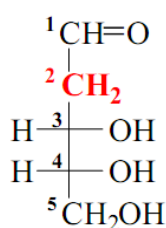
Формулы Хеуорса:



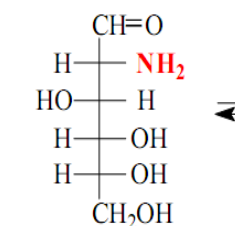
Таутомерия. В твердом состоянии моносахариды находятся в циклической форме. В растворах моносахаридов происходит их *мутаротация*. **Мутаротация** – изменение во времени угла вращения плоскости поляризации света растворами углеводов. Химическая сущность мутаротации состоит в способности моносахаридов к существованию в виде равновесной смеси таутомеров – открытой и циклических форм. Такой вид таутомерии называется *цикло–оксо–таутомерией*.



Производные моносахаридов. К производным моносахаридов относят соединения, имеющие моносахаридную природу и содержащие вместо одной или нескольких гидроксильных групп атом водорода или другие функциональные группы (амино– или карбоксильную). К наиболее важным производным моносахаридов относятся – дезоксисахара, аминсахара, сиаловые кислоты, аскорбиновая кислота.

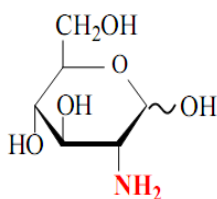


2-дезоксид-Д-рибоза

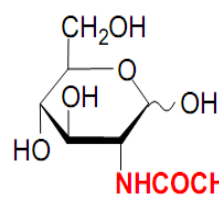


2-амино-2-дезоксид-Д-глюкоза

Д-глюкозамин



2-амино-2-дезоксид-Д-глюкопираноза

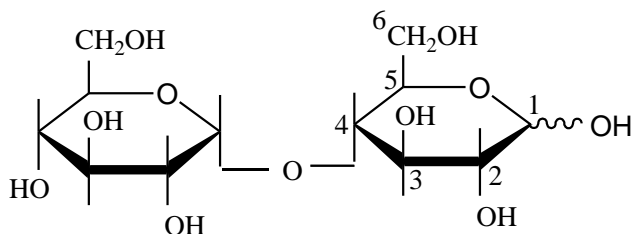


2-ацетидамо-2-дезоксид-Д-глюкопираноза

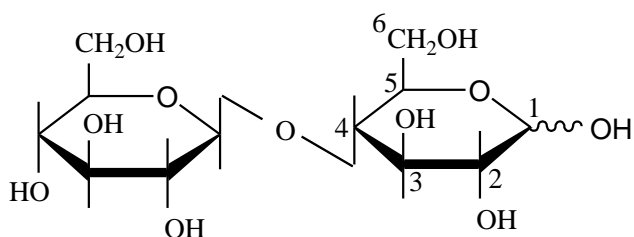
N-ацетил-Д-глюкозамин

Дисахариды. Дисахариды состоят из двух моносахаридных остатков. К наиболее важным дисахаридам можно отнести: мальтозу, целлобиозу, лактозу, сахарозу.

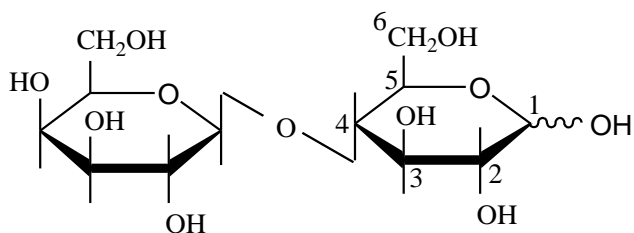
Существуют два типа дисахаридов – восстанавливающие и невосстанавливающие. К восстанавливающим дисахаридам относятся мальтоза, целлобиоза, лактоза, к невосстанавливающим – сахароза.



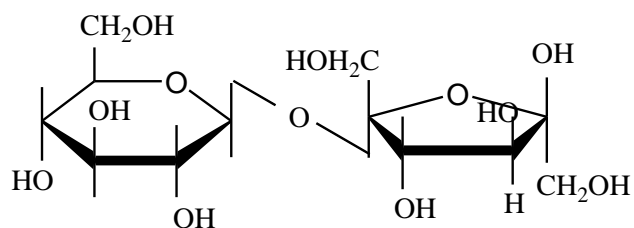
Мальтоза (O- α -D-глюкопиранозил(1 \rightarrow 4)-D-глюкоза)



Целлобиоза (O- β -D-глюкопиранозил(1 \rightarrow 4)-D-глюкоза)



Лактоза (O- β -D-галактопиранозил(1 \rightarrow 4)-D-глюкоза)



Сахароза (α -D-глюкопиранозил- β -D-фруктофуранозид)

Полисахариды. Полисахариды – высокомолекулярные углеводы.

Полисахариды делятся на группы: **гомополисахариды** (крахмал, гликоген, декстраны, целлюлоза, хитин, пектиновые вещества, альгиновые кислоты) и **гетерополисахариды** (гиалуроновая кислота, протеогликаны, гепарин, гликопротеины).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приборы, оборудование, химическая посуда: пробирки, пипетки, лопаточки, спиртовка, держатель для пробирок, водяная баня, вата, предметное стекло.

Реактивы: 0,5%-ный, 3%-ный и 5%-ный растворы D-глюкозы, 10%-ный и 30%-ный растворы гидроксида натрия, 2%-ный и 10%-ный растворы сульфата меди (II), 10%-ный раствор хлорида кальция, 5%-ный раствор нитрата серебра, 10%-ный раствор аммиака, 0,5%-ный раствор D-фруктозы, 1%-ный раствор сахарозы, 1%-ный раствор лактозы, 0,5%-ный и 2%-ный крахмальный клейстер, 0,5%-ный водный раствор йода в иодиде калия, спиртовый раствор йода, 10%-ный раствор серной кислоты, 1%-ный раствор резорцина, медно-аммиачный раствор, 2 н раствор соляной кислоты, соляная кислота (конц.), вода (дист.).

Опыт 1. Доказательство наличия диольного фрагмента в глюкозе

В пробирку поместите 1 каплю 0,5%-ного раствора D-глюкозы, 6 капель 10%-ного раствора гидроксида натрия и добавьте 1 каплю 2%-ного раствора сульфата меди (II). Выпавший вначале осадок гидроксида меди (II) быстро растворяется. Прозрачный раствор имеет интенсивную синюю окраску. Сохраните его для следующего опыта.

Какой процесс обуславливает растворение голубого осадка гидроксида меди (II)? Почему глюкоза, этиленгликоль и винная кислота проявляют общность в реакции взаимодействия с гидроксидом меди (II)? Будет ли получаться аналогичный результат в этой реакции с другими моносахаридами?

Опыт 2. Окисление глюкозы щелочным раствором гидроксида меди(II)

К 4–5 мл 3%-ного раствора глюкозы прилейте 2–3 мл 30%-ного раствора гидроксида натрия и 0,5 мл 2%-ного раствора сульфата меди (II). Пробирку нагрейте. Опишите происходящие явления. Напишите уравнение реакции окисления глюкозы щелочным раствором гидроксида меди (II).

Опыт 3. Восстановление гидроксида меди (II) глюкозой

Эта реакция называется *пробой Троммера* и используется для открытия и количественного определения моносахаридов в растворах, в том числе и в биологических жидкостях.

К полученному в опыте 1 раствору добавьте несколько капель воды и разделите раствор по двум пробиркам. Одну из них нагрейте над пламенем спиртовки до начала кипения, но не кипятите. Окраска раствора меняется на желто-красную (сравните с пробиркой, которую не нагревали).

Напишите уравнение реакции восстановления гидроксида меди (II) глюкозой при нагревании. Какая функциональная группа глюкозы обуславливает ее восстановительные свойства?

Опыт 4. Образование сахаратов

а) Получение сахара кальция. К 1 мл 10%-ного раствора хлорида кальция добавьте 0,5 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия. К образовавшемуся гидроксиду кальция прилейте 5%-ный раствор глюкозы до растворения осадка. Напишите уравнения реакций.

б) Получение сахара меди. К 1 мл 10%-ного раствора сульфата меди (II) добавьте 0,5 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия. К образовавшемуся осадку прилейте 5%-ный раствор глюкозы до растворения осадка. Напишите уравнения реакций.

Опыт 5. Восстановление гидроксида диамминсеребра глюкозой и фруктозой

Возьмите две пробирки и в каждую из них поместите 1 каплю 5%-ного раствора нитрата серебра, 2 капли 10%-ного раствора гидроксида натрия и 3–4 капли 10%-ного раствора аммиака до растворения образовавшегося осадка гидроксида серебра. Полученный раствор называется реактивом Толленса.

В первую пробирку добавьте 1 каплю 0,5%-ного раствора D-глюкозы, во вторую – 1 каплю 0,5%-ного раствора D-фруктозы. Слегка нагрейте пробирки до начала побурения раствора. Через несколько минут на стенках пробирок осаждается серебро в виде зеркального налета (если пробирки не были достаточно чистыми, то серебро выпадет в виде черного осадка).

Напишите уравнения реакций восстановления гидроксида диамминсеребра глюкозой и фруктозой.

Опыт 6. Реакция Селиванова на фруктозу

В две пробирки поместите по 2 капли 1%-ного раствора резорцина и концентрированной соляной кислоты. В первую пробирку добавьте 2 капли 0,5%-ного раствора D-фруктозы, во вторую – 2 капли 0,5%-ного раствора D-глюкозы. Обе пробирки погрузите в кипящую водяную баню на 3–5 мин. В первой пробирке раствор приобретает красную окраску, во второй пробирке за это время заметного окрашивания не появляется (оно возникает только при длительном нагревании).

Напишите уравнение реакции образования 5-гидроксиметилфурфура из фруктозы. Будет ли положительной реакция Селиванова при анализе ксилозы и галактозы?

Опыт 7. Отсутствие восстановительной способности у сахарозы

В пробирку поместите 1 каплю 1%-ного раствора сахарозы и 6 капель 10%-ного раствора гидроксида натрия. Смесь разбавьте 5–6 каплями воды и добавьте 1 каплю 2%-ного раствора сульфата меди (II). Образуется прозрачный раствор комплексной соли меди (II) с сахарозой, имеющий интенсивную синюю окраску. Разделите раствор по двум пробиркам. Одну из них нагрейте до кипения, но не кипятите. Изменения окраски раствора не происходит (сравните с пробиркой, которую не нагревали).

Опыт 8. Восстановительная способность лактозы

Аналогично предыдущему проделайте опыт с 1 каплей 1%-ного раствора лактозы. Полученный синий раствор комплексной соли меди (II) с лактозой разделите по двум пробиркам, одну из них нагрейте до кипения. Окраска раствора меняется на желто-красную.

Объясните причину наличия восстановительных свойств у лактозы в отличие от сахарозы. Будет ли обладать восстановительными свойствами мальтоза?

Опыт 9. Качественная реакция на крахмал

В пробирку поместите 5 капель 0,5%-ного крахмального клейстера и 1 каплю раствора йода в иодиде калия, разбавленного водой до светло-желтой окраски. Раствор приобретает синюю окраску. Нагрейте раствор – окраска исчезает; при охлаждении раствора окраска появляется вновь.

Какой из компонентов крахмала обуславливает образование окрашенного комплекса с йодом? Объясните исчезновение при нагревании синей окраски комплекса йода с крахмалом.

Опыт 10. Кислотный гидролиз крахмала

В пробирку поместите 1 каплю 0,5%-ного раствора крахмального клейстера. Добавьте 2 капли 10%-ного раствора серной кислоты и поместите пробирку в кипящую водяную баню. Смесь становится прозрачной примерно через 20 мин. Пипеткой нанесите 1 каплю гидролизата на предметное стекло и добавьте 1 каплю раствора йода в иодиде калия, разбавленного водой до светло-желтой окраски. Если проба не дает положительной иодкрахмальной реакции, добавьте в пробирку 8 капель 10%-ного раствора гидроксида натрия для создания щелочной среды. Затем добавьте 1 каплю 2%-ного раствора сульфата меди (II) и осторожно нагрейте пробирку до кипения. Окраска раствора изменяется на желто–красную.

Напишите уравнение реакции гидролиза мальтозы – структурной единицы крахмала. О каких изменениях в структуре крахмала свидетельствует отрицательная иодкрахмальная проба? О чем свидетельствует положительная проба Троммера с продуктами гидролиза крахмала? Можно ли на основании положительной пробы Троммера сказать, что продуктом гидролиза является глюкоза?

Опыт 11. Растворение целлюлозы в реактиве Швейцера

К 5 мл медно-аммиачного раствора добавьте кусочек ваты и перемешивайте стеклянной палочкой до получения вязкой жидкости. Полученную жидкость разбавьте равным количеством воды и перелейте в стакан с 15 мл раствора 2 н соляной кислоты. Смесь сразу же обесцвечивается и выпадает белый студенистый осадок. Напишите уравнения реакций.

► КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Моносахариды. Классификация. Структура пентоз и гексоз, входящих в состав углеводов.
2. Конфигурация, D, L-стереоизомерия открытых форм моносахаридов. Энантиомеры и эпимеры.
3. Реакции циклизации моносахаридов с образованием пиранозных и фуранозных циклов, α - и β -аномерные формы. Преобразование формул Фишера в формулы Хеуорса.
4. Цикло-оксо-таутомерия. Реакции аномеризации.
5. Химические свойства моносахаридов. Образование гликозидов и их гидролиз. O, N и S-гликозиды. Реакции этерификации, биологическая роль фосфатов моносахаридов.
6. Реакции восстановления и окисления моносахаридов мягкими и жесткими окислителями.
7. Производные моносахаридов (дезоксисахара, аminosахара, сиаловые кислоты, аскорбиновая кислота).
8. Дисахариды. Восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды.
9. Общие представления о полисахаридах.

Лабораторная работа № 17

ЛИПИДЫ

Цель: Закрепить представление о химических свойствах триацилглицеридов.

Краткие теоретические сведения

Липиды – многочисленная гетерогенная группа органических соединений со сходной структурой и физико-химическими свойствами. Как правило, липиды нерастворимы в воде и в полярных растворителях, но хорошо растворимы в неполярных растворителях (бензол, хлороформ).

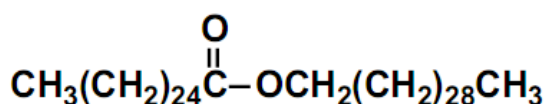
В организме липиды выполняют четыре основные функции:

- являются структурными компонентами мембран;
- служат формой, в которой депонируются запасы метаболического топлива;
- служат формой, в которой транспортируется это топливо;
- выполняют защитную роль.

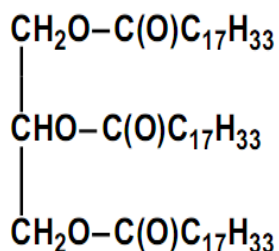
В зависимости от способности к гидролизу липиды делят на **омыляемые** и **неомыляемые**.

Согласно современной классификации омыляемые липиды можно разделить на две большие группы: простые липиды и сложные липиды.

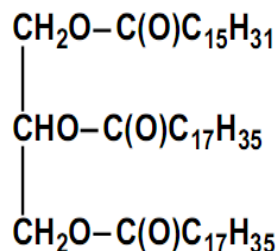
Простые липиды – сложные эфиры жирных кислот с различными спиртами, продуктами гидролиза которых являются спирты и карбоновые кислоты. К простым липидам относятся воска, жиры и масла, церамиды.



Пальмовый воск



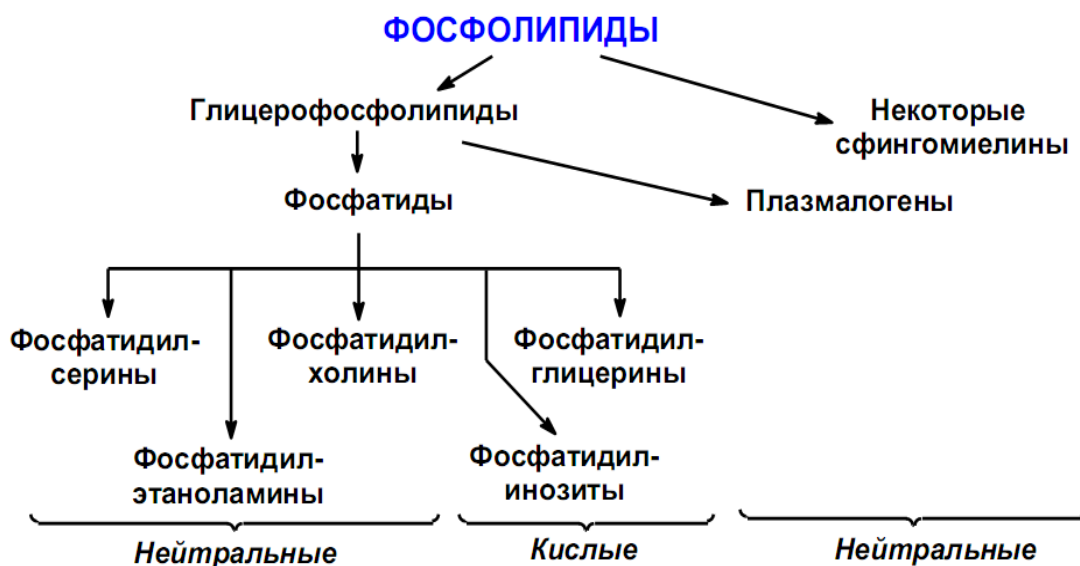
Триолеоилглицерин



1-пальмитоил-2,3-дистеароилглицерин

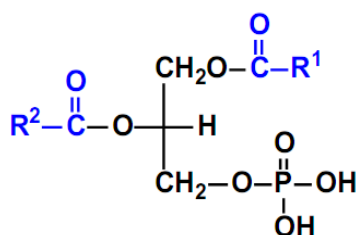
Сложные липиды: фосфолипиды, сфинголипиды, гликолипиды.

Фосфолипиды – липиды, содержащие помимо жирных кислот и спирта остаток фосфорной кислоты. К ним относятся глицерофосфолипиды и некоторые сфинголипиды.



Глицерофосфолипиды – производные глицеро-3-фосфата.

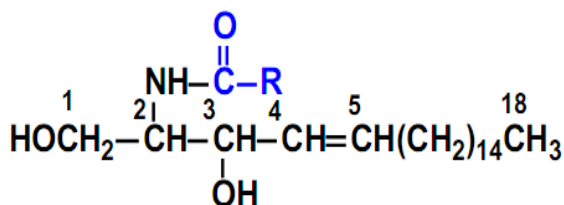
Среди глицерофосфолипидов наиболее распространены *фосфатиды* – сложноэфирные производные L-фосфатидовых кислот. Примерами фосфатидов могут служить фосфатидилсерины, фосфатидилэтанолламины и фосфатидилхолины.



L – фосфатидовые кислоты

Менее распространены по сравнению со сложноэфирными глицерофосфолипидами липиды с простой эфирной связью – *плазмалогены*.

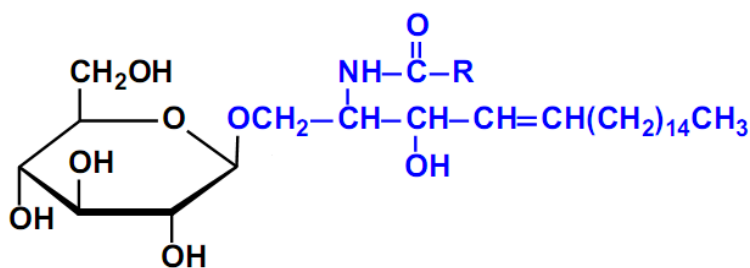
Сфинголипиды – структурные аналоги глицерофосфолипидов, где вместо глицерина используется сфингозин – ненасыщенный двухатомный аминспирт. Примером сфинголипидов служат *церамиды*:



Важную группу сфинголипидов составляют сфингомиелины, впервые обнаруженные в нервной ткани.

Гликолипиды – липиды, содержащие жирную кислоту, сфингозин и углеводный компонент. Типичные представители гликолипидов – *цереброзиды* и *ганглиозиды*.

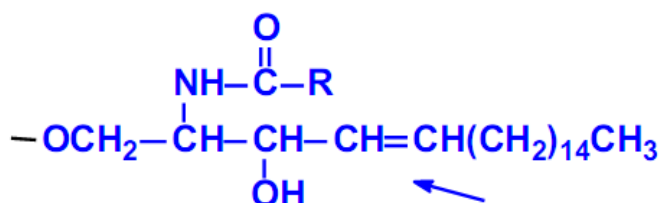
В цереброзидах, входящих в состав оболочек нервных клеток, остаток церамида связан с D-галактозой или D-глюкозой β-гликозидной связью.



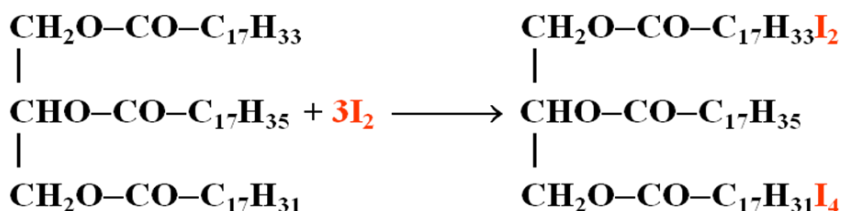
Галактоцереброзид

Ганглиозиды – богатые углеводами сложные липиды, выделены впервые из серого вещества мозга. В структурном отношении ганглиозиды сходны с цереброзидами, отличаясь тем, что вместо моносахарида они содержат сложный олигосахарид.

Общая структура ганглиозидов



Важной характеристикой жиров является йодное число. *Йодное число* соответствует количеству граммов йода, которое может присоединиться к 100 г вещества. Состав природных жиров и масел и их йодные числа варьируют в достаточно широких пределах.



Расчет йодного числа проводят следующим образом:

Молярная масса данного жира ($\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6$) – 884 г/моль.

Масса йода = $3 \times 254 = 762$ г.

Составляем пропорцию:

На 884 г необходимо 762 г йода

На 100 г ————— X г

Откуда X=86,2 г

То есть, йодное число данного жира равно 86,2 г.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приборы, оборудование, химическая посуда: фильтровальная бумага, пробирки, пипетки, лопаточки, спиртовка, держатель для пробирки, стакан, водяная баня, стеклянная палочка.

Реактивы: растительное масло, 5%-ный раствор карбоната натрия, 2%-ный раствор перманганата калия, маргарин, этанол, 40%-ный раствор

гидроксида натрия, насыщенный раствор хлорида натрия, 1%-ный водный раствор мыла, 10%-ный раствор серной кислоты, 1%-ный раствор фенолфталеина, тетрахлорметан, 5%-ный раствор брома в тетрахлорметане, вода (дист.).

Опыт 1. Доказательство ненасыщенности олеиновой кислоты

Бромирование. В пробирку поместите 3 капли олеиновой кислоты и растворите ее в 1 мл тетрахлорметана. Добавьте в пробирку 4–5 капель 5%-ного раствора брома в тетрахлорметане. Происходит обесцвечивание раствора брома.

Напишите уравнение реакции бромирования олеиновой кислоты. Какие высшие жирные кислоты можно обнаружить с помощью реакции бромирования?

Окисление. В пробирку поместите по 2 капли олеиновой кислоты, 5%-ного раствора карбоната натрия и 2%-ного раствора перманганата калия. Встряхните пробирку и отметьте изменение первоначальной окраски раствора.

Напишите уравнение реакции олеиновой кислоты с перманганатом калия в щелочной среде. Какой структурный фрагмент олеиновой кислоты обуславливает наблюдаемый результат?

Опыт 2. Сравнение ненасыщенности различных триацилглицеринов

Возьмите 2 сухие пробирки. В первую поместите 1 каплю подсолнечного масла, во вторую – 1 каплю предварительно расплавленного маргарина (можно использовать также животный жир или сливочное масло). Растворите содержимое пробирок в 1 мл тетрахлорметана. В каждую из пробирок добавьте из бюретки или градуированной пипетки 5%-ный раствор брома в тетрахлорметане до прекращения исчезновения окрашивания. Отметьте в каждом случае объемы раствора брома, необходимые для достижения одинакового светло-желтого окрашивания. Какой вывод о степени ненасыщенности триацилглицеринов можно сделать из сравнения объемов вступившего в реакцию брома?

Напишите уравнения реакций бромирования на примерах три-О-олеоилглицерина и 2-О-олеоил-1,3-ди-О-пальмитоилглицерина.

Опыт 3. Омыление жира

В пробирку поместите кусочек маргарина величиной с горошину, 1 мл этанола и 1 мл 40%-ного раствора гидроксида натрия. Нагрейте пробирку при встряхивании или перемешивании палочкой на кипящей водяной бане. Через 5–10 мин смесь становится однородной. Перенесите 2–3 капли раствора в другую пробирку, добавьте 1 мл воды и нагрейте на бане. Если проба полностью растворяется, омыление можно считать законченным.

К густой однородной массе добавьте при перемешивании горячий насыщенный раствор хлорида натрия, чтобы выделившийся слой мыла

поднялся до верха пробирки. Дайте смеси отстояться, погрузите пробирку почти целиком в стакан с холодной водой и извлеките мыло палочкой или шпателем. Отожмите его между листами фильтровальной бумаги и сохраните для опыта 4.

Напишите уравнение реакции щелочного гидролиза на примере 2-О-олеоил-1-О-пальмитоил-3-О-стеароилглицерина. На чем основана проба, с помощью которой устанавливается полнота омыления? С какой целью к реакционной смеси добавляется насыщенный раствор хлорида натрия?

Опыт 4. Получение жирных кислот из мыла

В пробирку к 25 мл 1%-ного водного раствора мыла добавьте 5 мл 10%-ного раствора серной кислоты по каплям. Смесь нагрейте до кипения. На поверхности выделяются свободные жирные кислоты (образуется жирная плёнка). Раствор охладите. Напишите уравнение реакции гидролиза мыла на примере пальмитата натрия. С какой целью проводится предварительное растворение и последующее высаливание мыла?

Опыт 5. Гидролиз мыла

В пробирку поместите кусочек мыла (0,1–0,2 г), добавьте 1–2 мл воды и нагрейте до растворения. Высаливание и извлечение мыла проведите, как описано в опыте 3.

В пробирку поместите крупинку полученного очищенного мыла и добавьте 1–2 капли 1%-ного спиртового раствора фенолфталеина. Покраснения не наблюдается. Добавьте в пробирку 5 капель воды и отметьте появление окрашивания. О чем свидетельствует первоначальное отсутствие окрашивания индикатора и появление окрашивания после добавления воды?

Опыт 6. Определение степени непредельности жира иодным числом

Иодное число – это количество граммов иода, присоединяющегося к 100 г жира. Чем больше величина иодного числа, тем больше двойных связей находится в остатках высших кислот, входящих в состав жира.

В коническую колбу емкостью 50–100 мл налейте 10 мл 10%-ного раствора растительного масла в хлороформе, добавьте 2 капли 2%-ного раствора крахмала и по каплям при энергичном встряхивании прилейте из бюретки 0,05%-ный спиртовой раствор иода до появления синего окрашивания (на поверхности смеси появляется синее кольцо). Напишите уравнение реакции присоединения иода к триолеоилглицерину. Рассчитайте иодное число взятого для опыта растительного масла.

► КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Классификация омыляемых липидов. Воска, жиры, масла, керамины – структура, биологическая роль.
2. Структура, конфигурация, номенклатура жирных кислот, входящих в состав липидов.

3. Сложные липиды: фосфолипиды, сфинголипиды, гликолипиды.
4. Химические свойства липидов: кислый и щелочной гидролиз, реакции присоединения по кратной связи.
5. Определение йодного числа.
6. Перекисное окисление липидов.

Рекомендуемая литература

1. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. М.: Химия, 1970, т. 1,2.
2. Грандберг И.И. Органическая химия: Учеб. для вузов. – 4-е изд., перераб и доп. – М.: Дрофа, 2001. – 672 с.
3. Иванов В.Г., Горленко В.А., Гева О.Н. Органическая химия: Учебн. пособие для студ. – М.: Мастерство, 2003. – 624 с.
4. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И. Биоорганическая химия: Учеб. для вузов. – 2-е изд, перераб. и доп. – М.: Медицина, 1991. – 528 с.
5. Белобородов В.Л., Зурабян С.Э., Лузин А.П., Тюкавкина Н.А. Органическая химия: Учеб. для вузов: в 2 кн. /Под ред. Тюкавкиной Н.А. – М.: Дрофа, 2002. – Кн.1: Основной курс. – 640 с.
6. Артемьева Н.Н., Белобородов В.Л., Колесник Ю.А., Лузин А.П., Ручкин В.Е., Селиванова И.А., Тюкавкина Н.А. Руководство к лабораторным занятиям по биоорганической химии: Учебн. пособие /Под ред. Тюкавкиной Н.А. – 2-е изд, перераб и доп. – М.: Медицина, 1999. – 320 с.
7. Артемьева Н.Н., Белобородов В.Л., Зурабян С.Э., Кост А.А., Лузин А.П., Ручкин В.Е., Селиванова И.А., Тюкавкина Н.А. Руководство к лабораторным занятиям по органической химии: Учебн. пособие /Под ред. Тюкавкиной Н.А. – 2-е изд, перераб и доп. – М.: Дрофа, 2002. – 384 с.
8. Терней А. Современная органическая химия. М.: Мир, 1981, т. 1,2.
9. Березин Б.Д., Березин Д.Б. Курс современной органической химии. М.: ВШ, 2001.
10. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1991.

Учебное издание

*Михеева Лариса Алексеевна
Брынских Галина Тимофеевна*

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

(для студентов 1-го курса специальности «Лечебное дело»)

Учебно-методическое пособие

Директор Издательского центра *Т. В. Максимова*

Издано в авторской редакции

Подписано в печать 27.09.2019.
Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 3.
Тираж 100 экз. Заказ 92

Оригинал-макет подготовлен
в Издательском центре
Ульяновского государственного университета

Отпечатано в Издательском центре
Ульяновского государственного университета
432017, г. Ульяновск, ул. Л. Толстого, 42