

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

И. П. АНТОНЕВИЧ

# ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Лабораторный практикум с основами  
химии природных соединений  
для студентов специальности 1-48 01 05  
«Химическая технология переработки древесины»**

Минск 2005

УДК 547  
ББК 24.2  
А 72

Рассмотрен и рекомендован к изданию редакционно-издательским советом университета

Рецензенты:

заведующий кафедрой химии Белорусского государственного педагогического университета им. М. Танка,  
доцент, кандидат химических наук *Ф. Ф. Лахвич*;  
профессор кафедры аналитической химии  
Белорусского государственного университета,  
доктор химических наук *С. М. Лецев*

**Антоневич, И. П.**

А 72 Органическая химия : лаб. практикум с основами химии природных соединений для студентов специальности 1-48 01 05 «Химическая технология переработки древесины» / И. П. Антоневич. – Мн. : БГТУ, 2005. – 82 с.

ISBN 985-434-547-5.

Лабораторный практикум содержит описание 30 синтезов с участием углеводов, аминокислот, белков, жиров, гетероциклов и производных этих соединений, а также лабораторные работы по изучению качественных реакций и идентификации углеводов, аминокислот, пептидов и белков.

В издание включено около 200 индивидуальных домашних заданий и 40 контрольных вопросов, которые охватывают номенклатуру, строение, стереохимию, реакционную способность и химические свойства углеводов, аминокислот, белков и пептидов, гетероциклических соединений.

УДК 547(076.5)  
ББК 24.2и73

ISBN 985-434-547-5

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2005

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Органическая химия с основами химии природных соединений занимает важное место в приобретении необходимых профессиональных знаний студентами специальности «Химическая технология переработки древесины» и охватывает такие классы соединений, как углеводы (сахара), липиды, аминокислоты, белки и т. д. Владение органической химией немыслимо без лабораторного эксперимента, так как в ходе его выполнения наряду с усвоением теоретического материала приобретаются конкретные практические навыки работы с веществами. Настоящее издание призвано методически обеспечить выполнение синтезов и лабораторных работ на занятиях, а также самостоятельную работу студентов по освоению наиболее сложных тем теоретического курса дисциплины.

Данный практикум содержит три основных раздела, приложения и список литературы. В первый раздел включены индивидуальные задания и контрольные вопросы по темам «Углеводы», «Аминокислоты, пептиды, белки», «Гетероциклы». Задания рассчитаны на самостоятельную работу студентов и составлены таким образом, чтобы каждый студент выполнил индивидуальный набор задач, что позволит достигнуть хорошего уровня усвоения учебного материала.

Второй раздел содержит 30 синтезов, отобранных в соответствии с основными темами изучаемого теоретического курса. Перед описанием каждого опыта приведен перечень необходимых реактивов, что облегчит работу преподавателей и студентов.

В третий раздел включены две лабораторные работы, выполняемые в рамках микрометода и направленные на изучение качественных реакций и методов идентификации углеводов, аминокислот, пептидов и белков.

Пособие рекомендуется для студентов специальности «Химическая технология переработки древесины».

# 1. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ДОМАШНИЕ ЗАДАНИЯ И КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

## 1.1. Индивидуальные задания и контрольные вопросы по теме «Углеводы»

### 1.1.1. Задачи по номенклатуре и стереоизомерии моносахаридов

**Задачи 1–15.** Приведите для указанного моносахарида формулу в виде проекции Фишера (см. рис. 1, 2); а также формулы энантиомера, эпимера; формулы Хеуорса для пиранозной и фуранозной форм (в виде  $\alpha$ - и  $\beta$ -аномеров). Для оксо-формы рассчитайте количество стереоизомеров. Укажите классификацию данного моносахарида в зависимости от количества атомов углерода и характера карбонильной группы (например, альдопентоза).

- |                |                |               |
|----------------|----------------|---------------|
| 1. D-идоза     | 6. D-манноза   | 11. L-рибоза  |
| 2. D-тагатоза  | 7. L-арабиноза | 12. D-ликсоза |
| 3. D-галактоза | 8. D-фруктоза  | 13. D-сорбоза |
| 4. D-талоза    | 9. D-альтроза  | 14. D-глюкоза |
| 5. L-ксилоза   | 10. D-гулоза   | 15. D-аллоза  |

### 1.1.2. Задачи по номенклатуре и свойствам дисахаридов

**Задачи 16–30.** Напишите структурную формулу дисахарида, приведите сокращенную форму его названия (например,  $\alpha$ -D-Glcp(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -D-Glcp), уравнение гидролиза и назовите образующиеся в циклической форме моносахариды, классифицируйте дисахарид как восстанавливающий или невосстанавливающий.

16.  $\alpha$ -D-Аллопиранозил-(1 $\leftrightarrow$ 1)- $\alpha$ -D-идопиранозид
17.  $\alpha$ -D-Маннопиранозил-(1 $\leftrightarrow$ 2)- $\beta$ -D-фруктофуранозид
18.  $\beta$ -D-Галактопиранозил-(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -D-идопираноза
19.  $\beta$ -D-Аллопиранозил-(1 $\leftrightarrow$ 1)- $\beta$ -D-идопиранозид
20.  $\beta$ -D-Глюкопиранозил-(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -D-галактопираноза
21.  $\alpha$ -D-Галактопиранозил-(1 $\leftrightarrow$ 1)- $\alpha$ -D-маннопиранозид
22.  $\alpha$ -D-Глюкопиранозил-(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -D-глюкопираноза

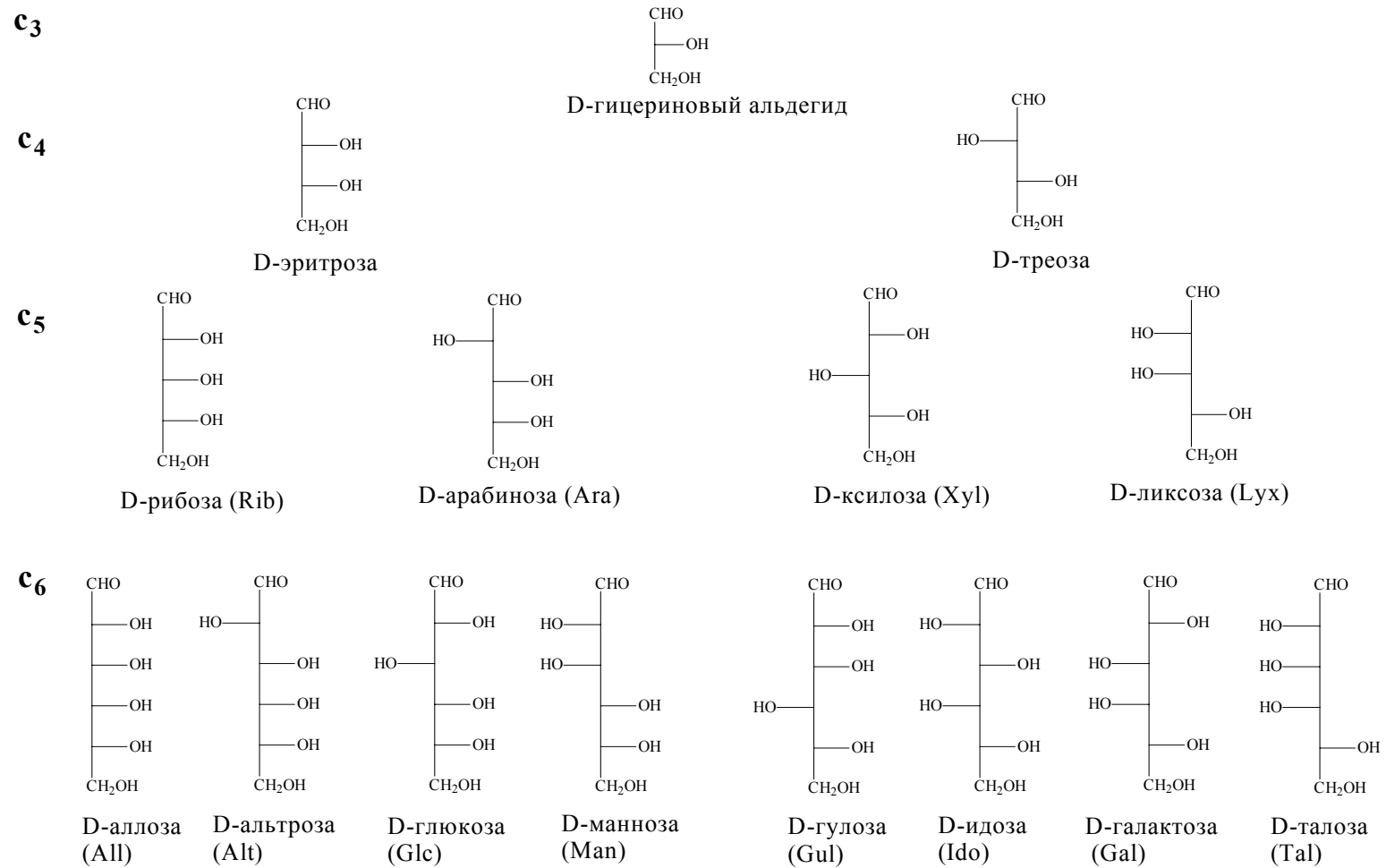


Рис. 1. Генетический ряд D-альдоз

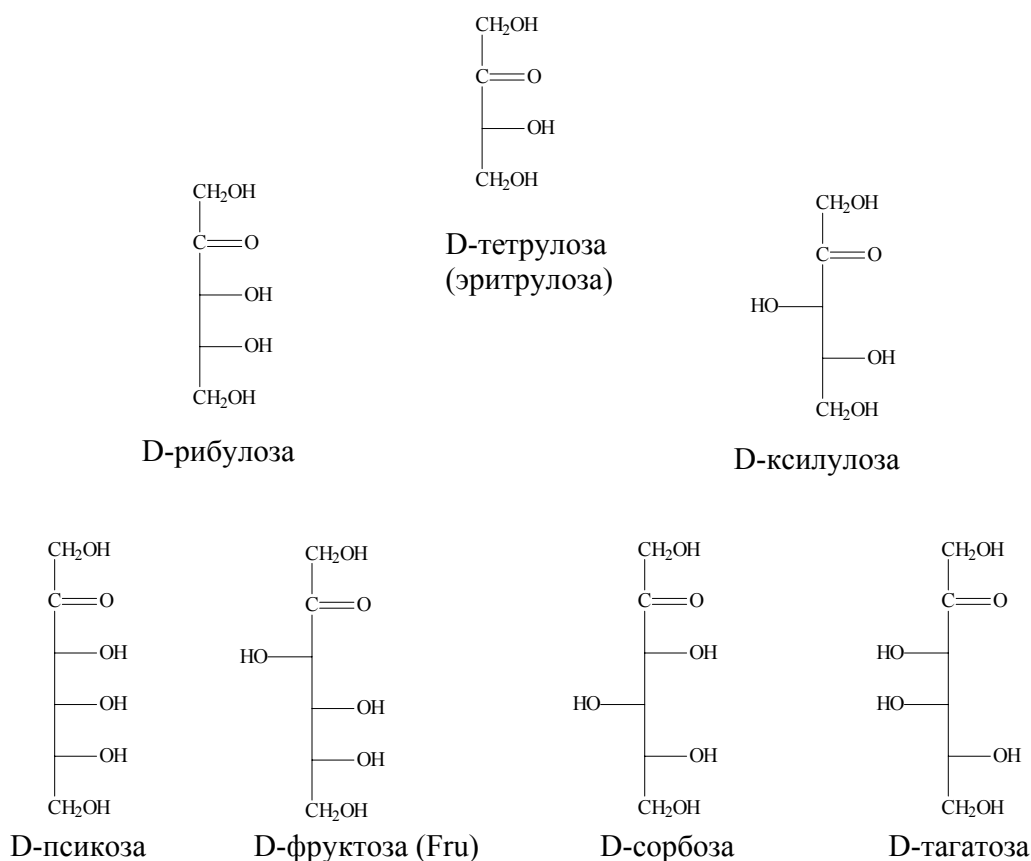


Рис. 2. Генетический ряд D-кетоз

23.  $\alpha$ -D-Маннопиранозил-(1 $\leftrightarrow$ 1)- $\alpha$ -D-глюкопиранозид
24.  $\beta$ -D-Галактопиранозил-(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-идопираноза
25.  $\alpha$ -D-Глюкопиранозил-(1 $\leftrightarrow$ 2)- $\beta$ -D-фруктофуранозид
26.  $\beta$ -D-Глюкопиранозил-(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -D-идопираноза
27.  $\alpha$ -D-Глюкопиранозил-(1 $\leftrightarrow$ 1)- $\alpha$ -D-глюкопиранозид
28.  $\alpha$ -D-Галактопиранозил-(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-маннопираноза
29.  $\alpha$ -D-Глюкопиранозил-(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-глюкопираноза
30.  $\beta$ -D-Галактопиранозил-(1 $\leftrightarrow$ 1)- $\beta$ -D-глюкопиранозид

### 1.1.3. Задачи по химическим свойствам углеводов

**Задачи 31–45.** Для приведенных моносахаридов (в оксо- или пиранозной форме) напишите уравнения реакций, которые протекают при действии следующих реагентов: 1) Br<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O), затем лактониза-

ция ( $\text{pH} < 7$ ); 2)  $\text{HNO}_3$  (конц.); 3)  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ ; 4)  $\text{NaBH}_4$ ; 5) фенилгидразин (3 моль); 6)  $\text{HCN}$ , затем кислотный гидролиз; 7)  $\text{NH}_2\text{OH}$ ; 8) метанол (сух.  $\text{HCl}$ ); 9)  $\text{CH}_3\text{I}/\text{Ag}_2\text{O}$ ; 10)  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ , пиридин. Назовите продукты реакций.

- |                 |                 |                |
|-----------------|-----------------|----------------|
| 31. D-альтроза  | 36. D-манноза   | 41. D-фруктоза |
| 32. L-рибоза    | 37. L-арабиноза | 42. D-ликсоза  |
| 33. D-галактоза | 38. D-тагатоза  | 43. D-сорбоза  |
| 34. D-талоза    | 39. D-идоза     | 44. D-глюкоза  |
| 35. L-ксилоза   | 40. D-гулоза    | 45. D-аллоза   |

#### 1.1.4. Задачи на установление строения неизвестного углевода

**Задачи 46–60.** Напишите структурную формулу и название дисахарида на основании приведенной информации (оформите в виде таблицы с выводами о строении углевода). Укажите тип гликозидной связи, приведите уравнения соответствующих реакций.

**46.** 1) Дисахарид не подвергается мутаротации и не окисляется медь(II)-гидроксидом; 2) при гидролизе  $\beta$ -гликозидазой (или кислотой) образуется D-Glc и D-Fru; 3) после исчерпывающего метилирования и последующего гидролиза дает 2,3,4,6-тетра-O-метил-D-глюкозу и 1,3,4,6-тетра-O-метил-D-фруктозу.

**47.** 1) При гидролизе  $\alpha$ -гликозидазой из 1 моль дисахарида образуется D-Glc и D-Man; 2) подвергается мутаротации и окисляется бромной водой; 3) с фенилгидразином образует фенилоззон; 4) после исчерпывающего метилирования и последующего гидролиза дает 2,3,4,6-тетра-O-метил-D-глюкозу и 2,3,4-три-O-метил-D-маннозу.

**48.** 1) Дисахарид не подвергается мутаротации и не образует фенилоззон; 2) при гидролизе  $\alpha$ -гликозидазой (или кислотой) образуется D-аллозу и D-идозу; 3) после исчерпывающего метилирования и последующего гидролиза образуется 2,3,4,6-тетра-O-метил-D-аллоза и 2,3,4,6-тетра-O-метил-D-идоза.

**49.** 1) При гидролизе  $\alpha$ -гликозидазой из 1 моль дисахарида образуется 2 моль D-Gal; 2) окисляется бромной водой и медь(II)-гидроксидом; 3) с фенилгидразином образует фенилоззон; 4) после

метилования и последующего гидролиза дает 2,3,4,6-тетра-О-метил-D-галактозу и 2,3,4-три-О-метил-D-галактозу.

**50.** 1) Дисахарид не подвергается мутаротации и не дает реакции Троммера; 2) при гидролизе  $\alpha$ -гликозидазой (или кислотой) D-Glc и D-Fru; 3) после исчерпывающего метилирования и последующего гидролиза дает 2,3,4,6-тетра-О-метил-D-галактозу и 1,3,4,6-тетра-О-метил-D-фруктозу.

**51.** 1) Дисахарид окисляется бромной водой и образует фенилоззон; 2) при гидролизе  $\alpha$ -галактозидазой (или кислотой) образуется D-Gal и D-Glc; 3) после исчерпывающего метилирования и последующего гидролиза образуется 2,3,6-три-О-метил-D-глюкоза и 2,3,4,6-тетра-О-метил-D-галактоза.

**52.** 1) При гидролизе дисахарида  $\beta$ -гликозидазой (или кислотой) образуется D-Man; 2) не подвергается мутаротации и не окисляется бромной водой; 3) после исчерпывающего метилирования и последующего гидролиза дает 2,3,4,6-тетра-О-метил-D-маннозу.

**53.** 1) Дисахарид подвергается мутаротации и восстанавливает  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ; 2) с фенилгидразином образует фенилоззон; 3) при гидролизе  $\alpha$ -гликозидазой (или кислотой) образуется D-Gal и D-Man; 4) после исчерпывающего метилирования и последующего гидролиза дает 2,3,6-три-О-метил-D-маннозу и 2,3,4,6-тетра-О-метил-D-галактозу.

**54.** 1) При гидролизе  $\beta$ -гликозидазой из 1 моль дисахарида образуется 2 моль D-Gal; 2) подвергается мутаротации и дает положительную реакцию Троммера; 3) с фенилгидразином образует фенилоззон; 4) после исчерпывающего метилирования и последующего гидролиза дает 2,3,4,6-тетра-О-метил-D-галактозу и 2,3,4-три-О-метил-D-галактозу.

**55.** 1) При гидролизе дисахарида  $\beta$ -гликозидазой (или кислотой) образуется D-Glc; 2) не подвергается мутаротации и не окисляется бромной водой; 3) после исчерпывающего метилирования и последующего гидролиза дает 2,3,4,6-тетра-О-метил-D-глюкозу.

**56.** 1) Дисахарид восстанавливает  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и подвергается мутаротации; 2) с фенилгидразином образует фенилоззон; 3) при гидролизе  $\beta$ -гликозидазой (или кислотой) образуется D-Glc и D-Gal; 4) после исчерпывающего метилирования и последующего гидролиза дает 2,3,4,6-тетра-О-метил-D-глюкозу и 2,3,6-три-О-метил-D-галактозу.



**57.** 1) При гидролизе  $\beta$ -гликозидазой из 1 моль дисахарида образуется 2 моль D-Man; 2) дисахарид не подвергается мутаротации и не окисляется бромной водой; 3) после исчерпывающего метилирования дисахарида и последующего гидролиза образуется 2,3,4,6-тетра-О-метил-D-манноза.

**58.** 1) При гидролизе  $\alpha$ -гликозидазой из 1 моль дисахарида образуется 2 моль D-Glc; 2) дисахарид подвергается мутаротации и окисляется бромной водой; 3) с фенилгидразином дает фенилозозон; 4) после метилирования и последующего гидролиза образует 2,3,4,6-тетра-О-метил-D-глюкозу и 2,3,4-три-О-метил-D-глюкозу.

**59.** 1) Дисахарид подвергается мутаротации и восстанавливает  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ; 2) с фенилгидразином образует фенилозозон; 3) при гидролизе  $\alpha$ -гликозидазой (или кислотой) образует D-Gal и D-Man; 4) после исчерпывающего метилирования и последующего гидролиза дает 2,3,6-три-О-метил-D-галактозу и 2,3,4,6-тетра-О-метил-D-маннозу.

**60.** 1) При гидролизе  $\alpha$ -гликозидазой из 1 моль дисахарида образуется 2 моль D-Gal; 2) дисахарид не подвергается мутаротации и не окисляется бромной водой; 3) после исчерпывающего метилирования и последующего гидролиза дает 2,3,4,6-тетра-О-метил-D-галактозу.

### **1.1.5. Контрольные вопросы по теме «Углеводы»**

1. Приведите общую классификацию углеводов. Дайте определения для моно-, олиго- и полисахаридов.

2. Поясните на конкретных примерах термины: «тетроза», «гептоза», «альдоза», «кетоза», «альдопентоза», «кетогексоза».

3. Рассмотрите на примере D- и L-глюкозы отнесение углевода к D- и L-стереохимическому ряду.

4. Поясните на примере D-галактозы термины «оксо-форма», «пираноза», «фураноза»; какие графические способы используют для их изображения?

5. Какие циклические формы возможны для альдогексоз, и какие функциональные группы принимают участие в их образовании?

6. Рассмотрите образование  $\alpha$ - и  $\beta$ -аномеров на примере D-маннозы.

7. Какой гидроксил называется полуацетальным, и в каких химических реакциях проявляется его отличие от других гидроксильных групп углевода?

8. С помощью какой реакции можно доказать неразветвленный углеродный скелет моноз?

9. Какая связь называется гликозидной? Поясните ее роль в образовании олиго- и полисахаридов.

10. С помощью каких реакций можно различить пентозу и гексозу?

11. Приведите для D-глюкозы последовательность реакций, с помощью которых можно определить фуранозную или пиранозную формы.

12. Рассмотрите классификацию дисахаридов на примере мальтозы и трегалозы. Каковы структурные различия этих углеводов?

13. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно различить восстанавливающие (редуцирующие) и невосстанавливающие (нередуцирующие) олигосахариды.

14. Какие моносахариды образуются при гидролизе мальтозы, лактозы, сахарозы, целлобиозы? Напишите уравнения соответствующих реакций и механизм гидролиза одного из дисахаридов.

15. Рассмотрите классификацию и приведите примеры полисахаридов, относящихся к различным классам.

16. Приведите структурные формулы компонентов крахмала: амилозы и амилопектина. Укажите различия в их структуре, физических и химических свойствах.

17. Как объяснить, что водный раствор амилозы дает отрицательную пробу Троммера, с иодом – синее окрашивание, а после нагревания с кислотой – положительную пробу Троммера и не изменяет окраски иода? Напишите уравнения соответствующих реакций.

18. Напишите структурные формулы крахмала и целлюлозы, укажите различие в их структуре, физических и химических свойствах.

19. Приведите примеры практического применения целлюлозы и ее производных.

## **1.2. Индивидуальные задания и контрольные вопросы по теме «Аминокислоты, пептиды, белки»**

### **1.2.1. Задачи по стереоизомерии аминокислот (№ 1–15)**

**Задачи 1, 2.** Напишите в виде проекций Фишера формулы всех стереоизомеров для приведенной ниже аминокислоты (см. табл. 1),

содержащей два хиральных центра. Укажите конфигурацию каждого хирального центра по R,S-номенклатуре. Дайте названия стереоизомеров по номенклатуре IUPAC.

1. L-Изолейцин.

2. L-Треонин

**Задачи 3–15.** Напишите в виде проекций Фишера формулу аминокислоты (см. табл. 1), ее энантиомера. Дайте название по номенклатуре IUPAC, сделайте отнесение к D- или L-ряду.

3. S-Asp

10. R-Glu

4. R-Tyr

11. S-Met

5. S-Lys

12. R-Phe

6. R-Cys

13. S-Leu

7. S-His

14. R-Ala

8. R-Ser

15. S-Val

9. S-Trp

### 1.2.2. Задачи по синтезу аминокислот (№ 16–30)

**Задача 16.** Предложите схему синтеза L-Phe из соответствующей карбоновой кислоты с использованием фталимида калия (синтез Габриэля) и последующим разделением энантиомеров целевого продукта энзиматическим методом. Назовите промежуточные продукты.

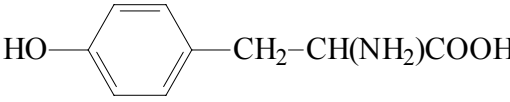
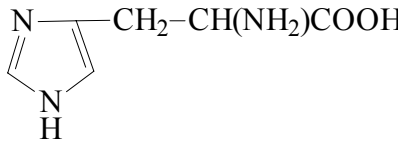
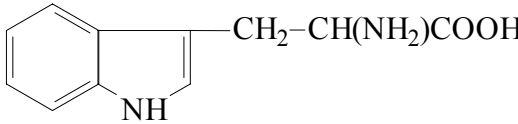
**Задача 17.** Предложите схему синтеза L-Val по методу Штрекера – Зелинского из соответствующего альдегида. Разделите энантиомеры с помощью энзиматического метода. Напишите качественные реакции, характерные для полученной аминокислоты.

**Задача 18.** Из соответствующего альдегида и малонового эфира (диэтилмалоната) по методу Родионова синтезируйте 3-аминобутановую кислоту. Что происходит с этой аминокислотой при нагревании выше ее температуры плавления?

**Задача 19.** Предложите схему синтеза *o*-аминобензойной кислоты из фталевой кислоты с использованием перегруппировки Гофмана. Напишите качественные реакции, характерные для полученной аминокислоты.

Таблица 1

Наиболее часто встречающиеся в белках  $\alpha$ -аминокислоты

Название	Формула	Обозначение
Глицин	$\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Gly
Аланин	$\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Ala
Валин*	$(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Val
Лейцин*	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Leu
Изолейцин*	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH-CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Ile
Цистеин	$\text{HSCH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Cys
Метионин*	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Met
Серин	$\text{HOCH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Ser
Треонин*	$\text{CH}_3(\text{HO})\text{CH-CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Thr
Тирозин		Tyr
Фенилаланин*	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Phe
Гистидин*		His
Триптофан*		Trp
Аспарагиновая кислота	$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Asp
Глутаминовая кислота	$\text{HOOC-CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Glu
Аспарагин*	$\text{H}_2\text{N-C(=O)-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Asn
Глутамин	$\text{H}_2\text{N-C(=O)-CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Gln
Аргинин	$\text{H}_2\text{N-C(=NH)-NH-(CH}_2)_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Arg
Лизин*	$\text{H}_2\text{N(CH}_2)_4\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Lys

\* Отмечены незаменимые аминокислоты.

**Задача 20.** Предложите схему синтеза L-Val из 3-метилбутановой кислоты через промежуточное образование  $\alpha$ -галогенкарбоновой кислоты. Разделите энантиомеры аминокислоты с помощью энзиматического метода. Назовите промежуточные продукты.

**Задача 21.** Синтезируйте L-Ala по методу Штреккера – Зелинского из соответствующего альдегида. Разделите энантиомеры целевого продукта с помощью энзиматического метода. Напишите качественные реакции, характерные для полученной аминокислоты.

**Задача 22.** Предложите схему синтеза L-Leu из соответствующей карбоновой кислоты с использованием фталимида калия (синтез Габриэля) и последующим разделением энантиомеров целевого продукта энзиматическим методом. Назовите промежуточные продукты.

**Задача 23.** На основе соответствующего альдегида и малонового эфира (диэтилмалоната) по методу Родионова синтезируйте 3-аминопентановую кислоту. Что происходит с этой аминокислотой при нагревании выше ее температуры плавления?

**Задача 24.** Предложите схему синтеза L-Ala из соответствующей карбоновой кислоты с использованием фталимида калия (синтез Габриэля) и последующим разделением энантиомеров целевого продукта энзиматическим методом. Назовите промежуточные продукты.

**Задача 25.** Синтезируйте L-Leu по методу Штреккера – Зелинского из соответствующего альдегида. Разделите энантиомеры целевого продукта с помощью энзиматического метода. Напишите качественные реакции, характерные для полученной аминокислоты.

**Задача 26.** Из соответствующего альдегида и малонового эфира (диэтилмалоната) по методу Родионова синтезируйте 3-амино-4-метилпентановую кислоту. Что происходит с этой аминокислотой при нагревании выше ее температуры плавления?

**Задача 27.** Предложите схему синтеза L-Asp (L-аспарагиновой кислоты) из 2-бромбутан-1,4-диовой кислоты с последующим разделением энантиомеров целевого продукта энзиматическим методом. Назовите промежуточные продукты.

**Задача 28.** Из соответствующей карбоновой кислоты синтезируйте L-Ile с использованием фталимида калия (синтез Габриэля).

Разделите энантиомеры продукта реакции с помощью энзиматического метода. Напишите качественные реакции, характерные для полученной аминокислоты.

**Задача 29.** Предложите схему синтеза L-Тур по методу Штрекера – Зелинского из соответствующего альдегида. Разделите энантиомеры целевого продукта с помощью энзиматического метода. Напишите качественные реакции, характерные для полученной аминокислоты.

**Задача 30.** Синтезируйте 6-аминогексановую кислоту из циклогексанона с использованием перегруппировки Бекмана. Назовите промежуточные продукты. Напишите качественные реакции, характерные для полученной аминокислоты.

### 1.2.3. Задачи по химическим свойствам аминокислот

**Задачи 31–45.** Напишите уравнения реакций, происходящие с указанной аминокислотой в следующих условиях; назовите полученные соединения. Какие из приведенных реакций могут быть использованы как качественные?

**31.** L-Leu: а) нингидрин; б)  $\text{CH}_3\text{I}$  (избыток),  $\text{NaOH}$ ; в)  $\text{HNO}_2$ ; г)  $\text{NaHCO}_3$ ; д)  $t^\circ > t_{\text{пл}}$ .

**32.** L-Phe: а)  $\text{HNO}_3$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); б) нингидрин; в)  $\text{CH}_3\text{I}$  (избыток),  $\text{NaOH}$ ; г)  $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; д) декарбоксилаза.

**33.** L-Lys: а) нингидрин; б) декарбоксилаза; в)  $\text{HNO}_2$ ; г)  $\text{NaHCO}_3$ ; д)  $t^\circ > t_{\text{пл}}$ .

**34.** L-Тур: а)  $\text{HNO}_3$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); б)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ; в)  $\text{CH}_3\text{I}$  (избыток),  $\text{NaOH}$ ; г)  $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; д)  $t^\circ > t_{\text{пл}}$ .

**35.** L-Cys: а)  $\text{NaHCO}_3$ ; б)  $\text{NaOH}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ), затем  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ; в)  $\text{CH}_3\text{I}$  (избыток); г)  $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; д)  $t^\circ > t_{\text{пл}}$ .

**36.** L-Val: а)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ; б) нингидрин; в)  $\text{CH}_3\text{I}$  (избыток),  $\text{NaOH}$ ; г)  $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; д)  $t^\circ > t_{\text{пл}}$ .

**37.** L-Glu (L-глутаминовая кислота): а)  $\text{NH}_3$  ( $\text{HOH}$ ,  $t_{\text{комн}}$ ); б) дегидрогеназа, затем гидролиз; в)  $\text{HNO}_2$ ; г)  $\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$ , трансаминаза; д)  $\text{NaHCO}_3$ .

**38.** L-Phe: а)  $\text{HNO}_3$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); б)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ; в)  $\text{CH}_3\text{I}$  (избыток),  $\text{NaOH}$ ; г)  $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; д)  $t^\circ > t_{\text{пл}}$ .

39. L-Lys: а) нингидрин; б) декарбоксилаза; в)  $\text{HNO}_2$ ; г)  $\text{NaHCO}_3$ ; д)  $t^\circ > t_{\text{пл}}$ .

40. L-Cys: а)  $\text{NaOH}$ , затем  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ; б) декарбоксилаза; в)  $\text{HNO}_2$ ; г)  $\text{NaHCO}_3$ ; д)  $t^\circ > t_{\text{пл}}$ .

41. L-Asp (L-аспарагиновая кислота): а)  $\text{NH}_3$  ( $\text{HOH}$ ,  $t_{\text{комн}}$ ); б) дегидрогеназа, затем гидролиз; в)  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ; г)  $\text{HNO}_2$ ; д)  $\alpha$ - и  $\beta$ -декарбоксилаза.

42. L-Ala: а)  $\text{NaHCO}_3$ ; б) декарбоксилаза; в)  $\text{CH}_3\text{I}$  (избыток),  $\text{NaOH}$ ; г)  $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; д)  $t^\circ > t_{\text{пл}}$ .

43. L-Tyr: а)  $\text{HNO}_3$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); б)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ; в)  $\text{CH}_3\text{I}$  (избыток),  $\text{NaOH}$ ; г)  $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; д)  $t^\circ > t_{\text{пл}}$ .

44. L-Gly: а)  $\text{NaHCO}_3$ ; б)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ; в)  $\text{CH}_3\text{I}$  (избыток),  $\text{NaOH}$ ; г)  $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; д)  $t^\circ > t_{\text{пл}}$ .

45. L-Phe: а) нингидрин; б)  $\text{CH}_3\text{I}$  (избыток),  $\text{NaOH}$ ; в)  $\text{HNO}_2$ ; г)  $\text{NaHCO}_3$ ; д)  $t^\circ > t_{\text{пл}}$ .

#### 1.2.4. Задачи по синтезу пептидов

##### Задачи 46–60.

Напишите структурную формулу дипептида, укажите N- и C-концевые аминокислоты. Осуществите синтез дипептида с использованием реагентов, необходимых для защиты  $\text{NH}_2$ -группы и активации  $\text{COOH}$ -группы. Назовите все стадии синтеза.

Напишите структурную формулу дипептида, укажите N- и C-концевые аминокислоты, осуществите для этого пептида твердофазный синтез Меррифилда. Назовите все стадии синтеза.

46. Met–Ala

48. Cys–Val

50. Ala–Cys

52. Val–Met

54. Ala–Gly

56. Phe–Ala

58. Ala–Leu

60. Phe–Gly

47. Leu–Gly

49. Gly–Phe

51. Met–Gly

53. Leu–Val

55. Val–Ala

57. Gly–Leu

59. Phe–Val

### 1.2.5. Задачи по установлению первичной структуры пептидов

**Задачи 61–76.** Напишите структурную формулу трипептида. Определите С- и N-концевые аминокислоты. Напишите уравнения соответствующих реакций, дайте необходимые пояснения.

- |                 |                 |
|-----------------|-----------------|
| 61. Met–Phe–Ala | 69. Phe–Cys–Val |
| 62. Ala–Cys–Met | 70. Ala–Leu–Gly |
| 63. Phe–Val–Gly | 71. Val–Ala–Gly |
| 64. His–Met–Ile | 72. Leu–Met–Tyr |
| 65. Leu–Ala–Tyr | 73. Val–Ala–Phe |
| 66. Phe–His–Gly | 74. Gly–Leu–Ala |
| 67. Ala–Val–Leu | 75. Leu–Tyr–Val |
| 68. Phe–Gly–His | 76. Ala–Ile–Met |

### 1.2.6. Контрольные вопросы по теме «Аминокислоты, пептиды, белки»

1. Как можно различить  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -аминокислоты (приведите уравнения соответствующих реакций)?

2. Приведите примеры алифатических, ароматических, гетероароматических, нейтральных, кислотных и основных  $\alpha$ -аминокислот.

3. Какие аминокислоты называются незаменимыми?

4. Чем обусловлены амфотерные свойства аминокислот? Напишите уравнения реакций, в которых проявляются амфотерные свойства аминокислот.

5. Какие аномальные физические и химические свойства характерны для  $\alpha$ -аминокислот, и чем это обусловлено?

6. Дайте определение и приведите структуру диполярного иона (цвиттер-иона) для лейцина. Опишите превращения, которые происходят, если к водному раствору лейцина добавить кислоту или щелочь.

7. Дайте определение понятию «изоэлектрическая точка». Что происходит с раствором аминокислоты в изоэлектрической точке при наложении электрического поля?

8. Что происходит при нагревании ( $t^\circ > t_{пл}$ ) с  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -аминокислотами? Напишите уравнения соответствующих реакций.



9. Приведите общие и специфические качественные реакции для Cys и Tyr.

10. Для каких соединений характерна биуретовая реакция, дают ли ее  $\alpha$ -аминокислоты?

11. На примере трипептида Phe–Cys–Ala поясните термины «N- и C-концевая аминокислота» и приведите методы их определения.

12. Напишите все возможные формулы трипептидов, в состав которых входят две аминокислоты: Gly и Phe.

13. Приведите методы защиты аминогруппы и активации карбоксильной группы, используемые в синтезе пептидов.

14. Приведите классификацию белков: по происхождению, химической природе, форме молекул, растворимости.

15. Какие основные биологические функции выполняют белки?

16. Протеины и протеиды, их классификация.

17. Охарактеризуйте первичную, вторичную, третичную и четвертичную структуру белков. Поясните природу сил, участвующих в стабилизации каждой из этих структур.

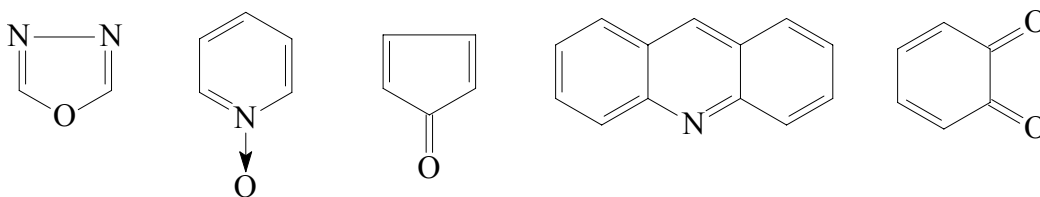
18. Какие методы используются для установления первичной структуры белков?

### 1.3. Индивидуальные задания и контрольные вопросы по теме «Гетероциклы»

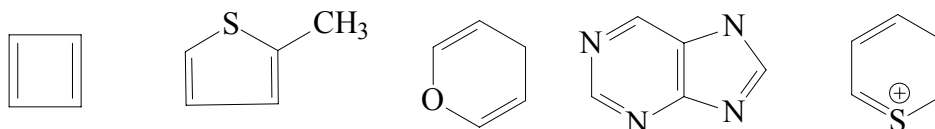
#### 1.3.1. Ароматичность гетероциклов

**Задачи 1–15.** Сформулируйте критерии ароматичности, рассмотрите их на примере каждого из приведенных соединений и сделайте соответствующий вывод.

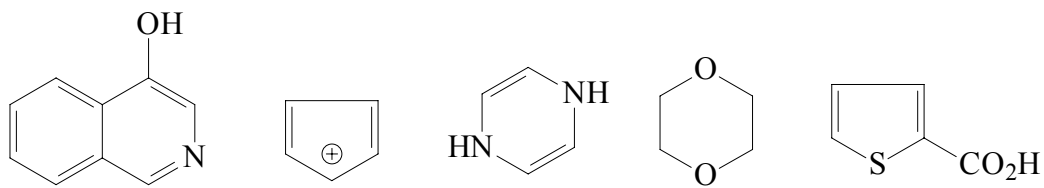
1.



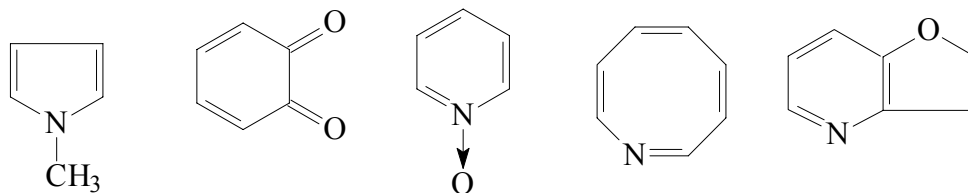
2.



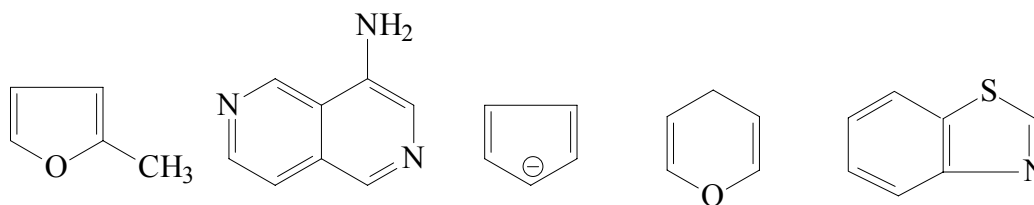
3.



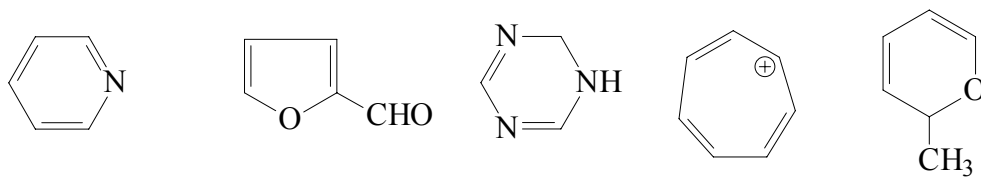
4.



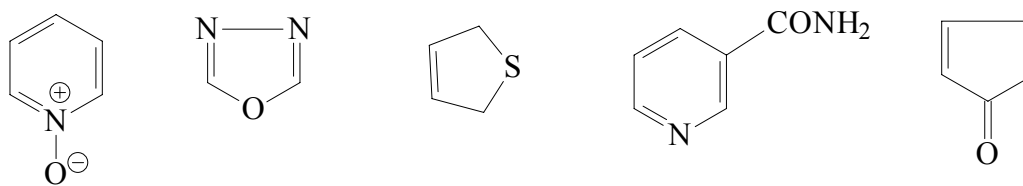
5.



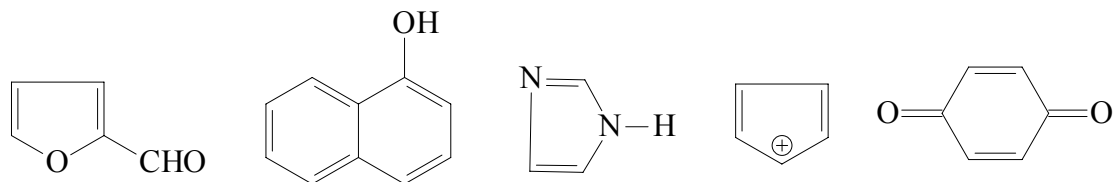
6.



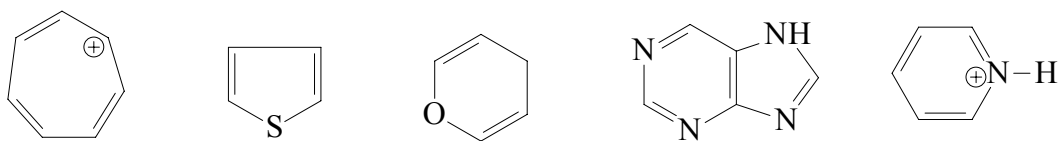
7.



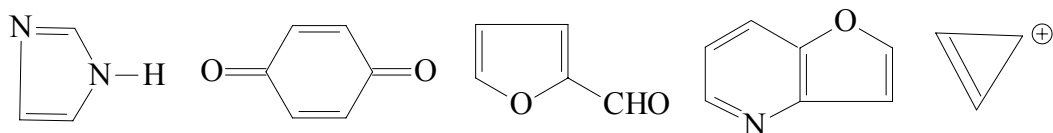
8.



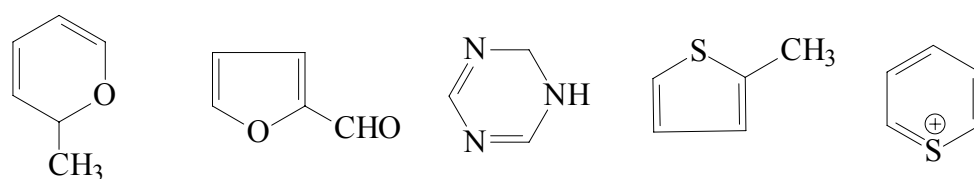
9.



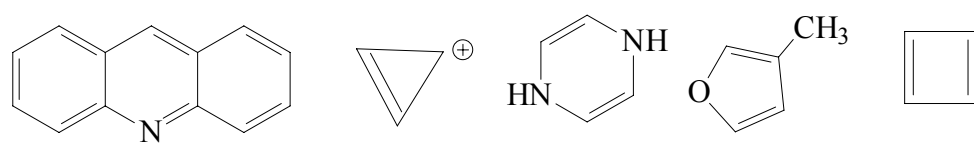
10.



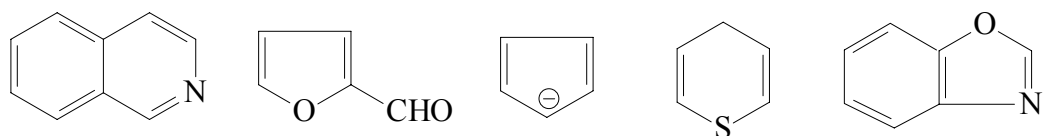
11.



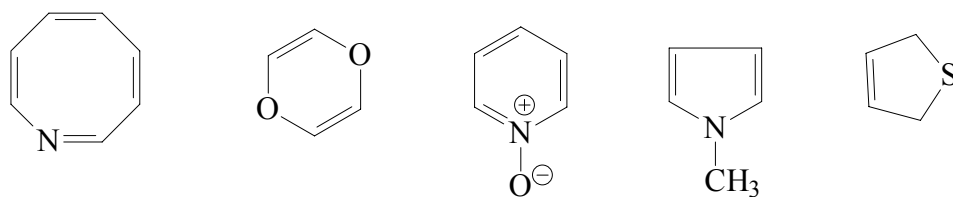
12.



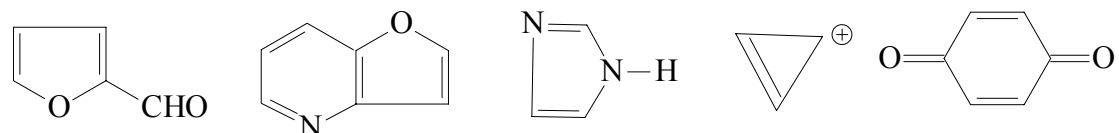
13.



14.



15.



### **1.3.2. Реакционная способность гетероциклов в реакциях электрофильного замещения**

**Задачи 16–30.** Напишите структурные формулы приведенных соединений и расположите их в ряд по увеличению скорости реакций с электрофильными реагентами.

**16.** Бензол, 2-метоксифуран, 3-этилпиридин, тиофен, 4-пиридинсульфо кислота.

**17.** Хинолин, пиридин, 4-этилпиридин, пиридин-гидрохлорид, 3-пиридинкарбоновая кислота.

**18.** Пиррол, хинолин-гидрохлорид, 2,3-диэтилпиридин, тиофен, бензол.

**19.** Бензол, фуран, 1,2-диэтилфуран, тиофен, 2-метилпиридин, N-оксид пиридина.

**20.** Пиррол, фуран, пиридин-гидрохлорид, метилбензол, 2,4-диметилпиридин.

**21.** Пиридин, 2-метилпиридин, N-оксид пиридина, пиридин-гидрохлорид, 2,4-диэтилпиридин.

**22.** Тиофен, пиридин, бензол, фуран, хинолин-гидрохлорид.

**23.** Пиррол, метилбензол, N-оксид пиридина, 2-этилфуран, пиридин.

**24.** Пиридин, 2,5-диэтилпиридин, 3-бромпиридин, пиридин-гидрохлорид, 2-метилпиридин.

**25.** 3-Этилфуран, N-оксид пиридина, метилбензол, 2,3-диметилпиридин, пиррол.

**26.** Пиррол, этилбензол, 2-метоксифуран, хинолин, пиридин-гидрохлорид.

**27.** Бензол, 2,5-диметилпиррол, толуол, 4-метилпиридин, 3-пиридинкарбоновая кислота.

**28.** Тиофен, хинолин, пиридин-гидрохлорид, 2-метилфуран, бромбензол.

**29.** 3-Этилпиррол, тиофен, бензол, 2-метилпиридин, пиррол.

**30.** Бензол, N-оксид пиридина, пиррол, этилбензол, фуран, пиридин.

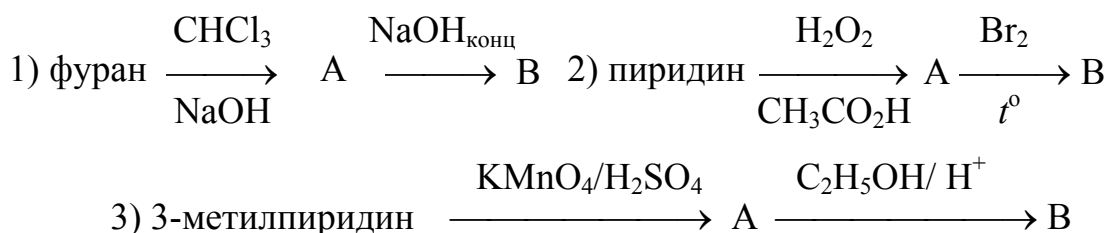
### 1.3.3. Реакции гетероциклов с электрофильными реагентами

**Задачи 31–45.** Для приведенных гетероциклов напишите уравнения реакций нитрования, бромирования, сульфирования, укажите их условия, назовите продукты реакций.

- |                             |                    |
|-----------------------------|--------------------|
| 31. N-оксид 3-метилпиридина | 39. Пиррол         |
| 32. Бензофуран              | 40. 3-Этилфуран    |
| 33. Пиридин                 | 41. Тиофен         |
| 34. N-оксид пиридина        | 42. 2-Метилпиридин |
| 35. 3-Этоксипиррол          | 43. 3-Нитропиррол  |
| 36. 2-Метилфуран            | 44. Фуран          |
| 37. 4-Этилпиридин           | 45. 2-Метилпиррол  |
| 38. Бензотиофен             |                    |

### 1.3.4. Химические реакции гетероциклических соединений с различными реагентами (№ 46–59)

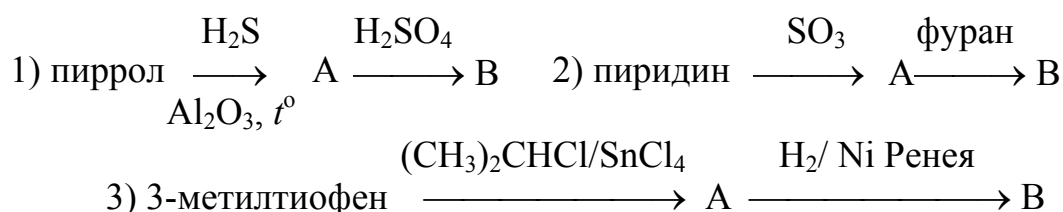
**Задача 46.** Напишите уравнения следующих реакций, назовите промежуточные и конечные продукты реакций:



**Задача 47.** Напишите уравнения реакций, укажите их условия, назовите продукты:

- 1) ацелирование тиофена, затем гидрирование;
- 2) взаимодействие фурфуrolа с гидросиламином;
- 3) метилирование пиридина, затем окисление боковой цепи.

**Задача 48.** Напишите уравнения реакций, укажите их условия, назовите продукты:

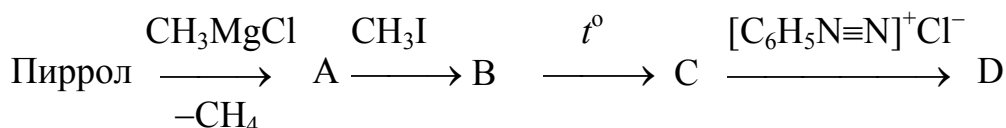


**Задача 49.** Напишите уравнения реакций, укажите условия их проведения, назовите продукты реакций:

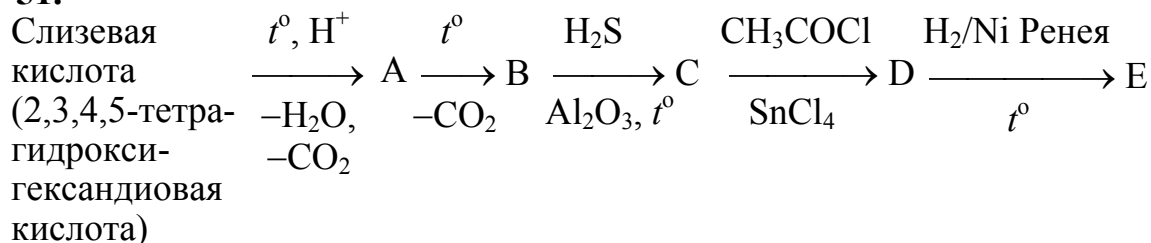
- 1) окисление фурана и пиридина;
- 2) взаимодействие 2-метилпиррола и 2-метилпиридина с KOH;
- 3) ацелирование 2-метилтиофена, затем гидрирование.

**Задачи 50–55.** Осуществите следующие превращения, назовите промежуточные и конечные продукты реакций.

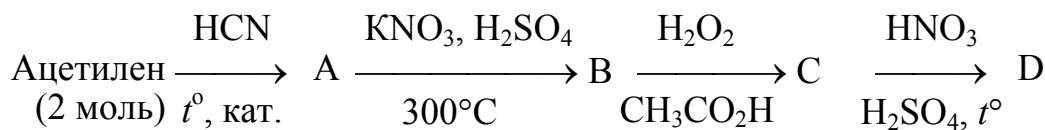
**50.**



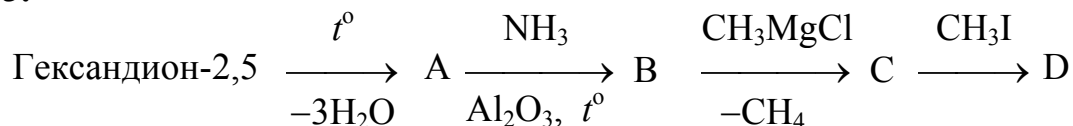
**51.**



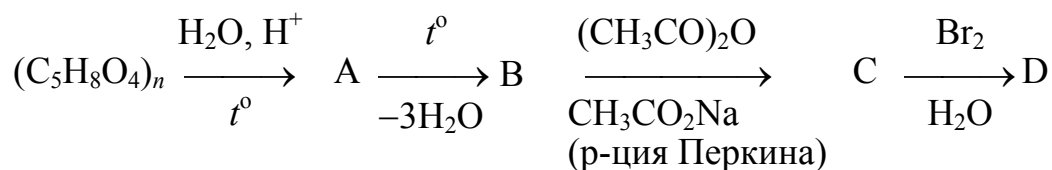
**52.**



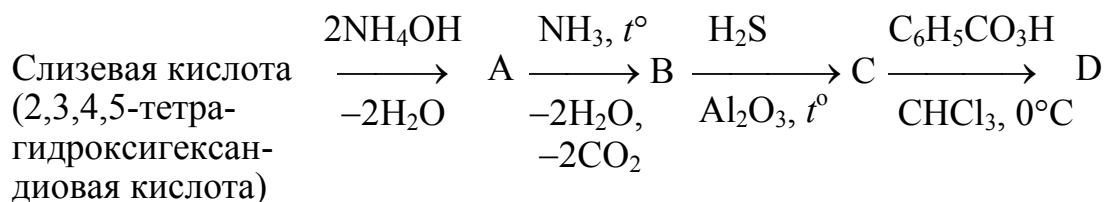
**53.**



**54.**

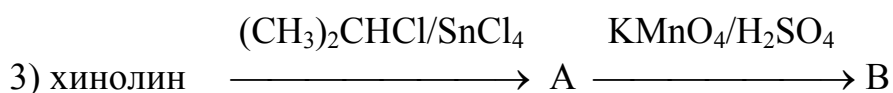
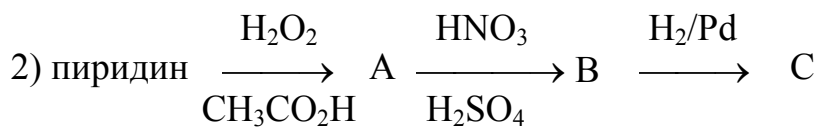
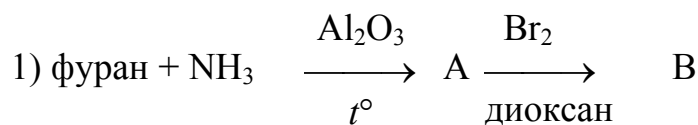


**55.**

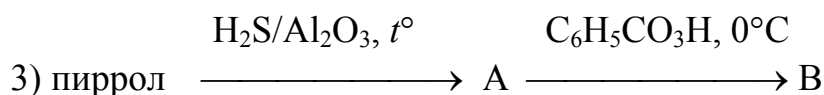
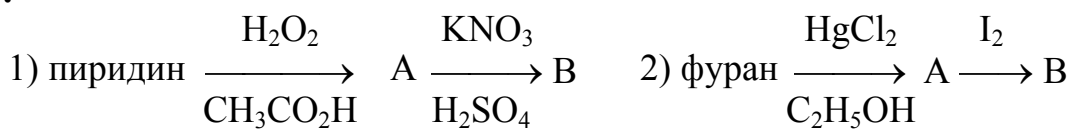


**Задачи 56–59.** Напишите уравнения следующих реакций, назовите промежуточные и конечные продукты реакций:

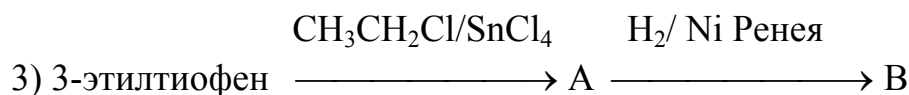
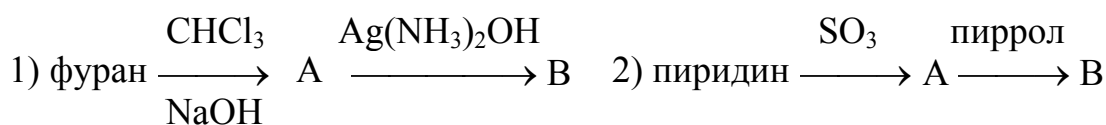
**56.**



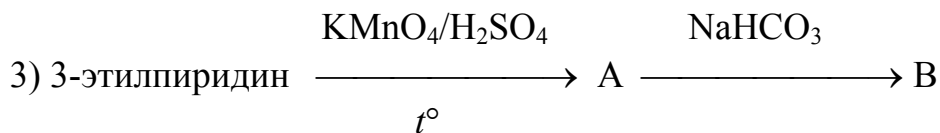
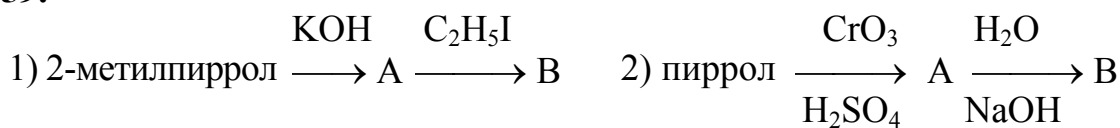
**57.**



**58.**



**59.**



### 1.3.5. Контрольные вопросы по теме «Гетероциклы»

1. Чем обусловлены ароматические свойства тиофена (рассмотрите критерии ароматичности)?

2. Что означает термин «ацидофобность»? Дайте пояснения на примере фурана.

3. Для какого из пятичленных ароматических гетероциклов с одним гетероатомом наиболее характерны свойства диена? Приведите уравнения реакций, в которых проявляются эти свойства.

4. Почему в  $S_E$ -реакциях пиррол проявляет более высокую реакционную способность, чем бензол?

5. Почему реакции электрофильного замещения преимущественно протекают по  $\alpha$ -положению тиофена? Ответ поясните с использованием резонансных структур образующегося интермедиата.

6. Напишите уравнения реакций; сравните условия и скорость нитрования пиррола, фурана и тиофена.

7. Какие свойства и почему проявляет пиррол при взаимодействии с метилмагниййодидом? Напишите уравнение реакции.

8. Приведите уравнения реакций каталитического гидрирования на никеле Ренея фурана, пиррола и тиофена, назовите образующиеся продукты. В чем особенность этой реакции для одного из указанных гетероциклов?

9. Оцените взаимное влияние на реакционную способность гетероароматического кольца и альдегидной группы в фурфуроле.

10. Приведите уравнения реакций, протекающие по карбонильной группе фурфурола.

11. Поясните, почему пиридин проявляет основные свойства, а пиррол ацидофобен? Напишите уравнения соответствующих реакций.

12. Что происходит с пиридином в кислой среде, и как это влияет на скорость  $S_E$ -реакций? Сравните условия и скорость реакции нитрования пиррола и пиридина.

13. Объясните преимущественное направление реакций электрофильного замещения в пиридине на основании резонансных структур интермедиата, образующегося в лимитирующей стадии реакции.

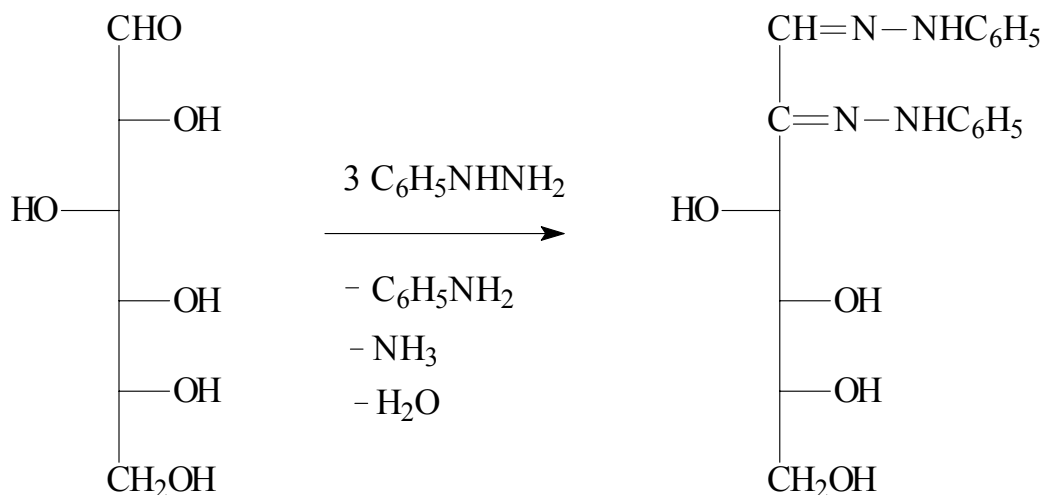
14. Как и почему изменяется направление атаки электрофила, если пиридин окислить действием пероксида водорода в уксусной кислоте? Ответ поясните на основании резонансных структур, характеризующих распределение электронной плотности в продукте окисления.



## 2. ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО ПО СИНТЕЗУ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ\*

### 2.1. Синтезы углеводов и их производных

#### 2.1.1. Фенилозозон D-глюкозы



*Реактивы:* D-глюкоза; фенилгидразин гидрохлорид; натрий-ацетат; этанол.

*Синтез следует выполнять в вытяжном шкафу!*

Смешивают и хорошо растирают в ступке 2 г фенилгидразин гидрохлорида и 3 г натрий-ацетата. В круглодонной колбе объемом 50–100 мл смешивают 1 г D-глюкозы, 20 мл воды, 5 г приготовленной смеси. Колбу снабжают обратным холодильником и нагревают на кипящей водяной бане в течение 1,0–1,5 ч (озозон обычно выпадает в виде светло-желтых длинных тонких игл).

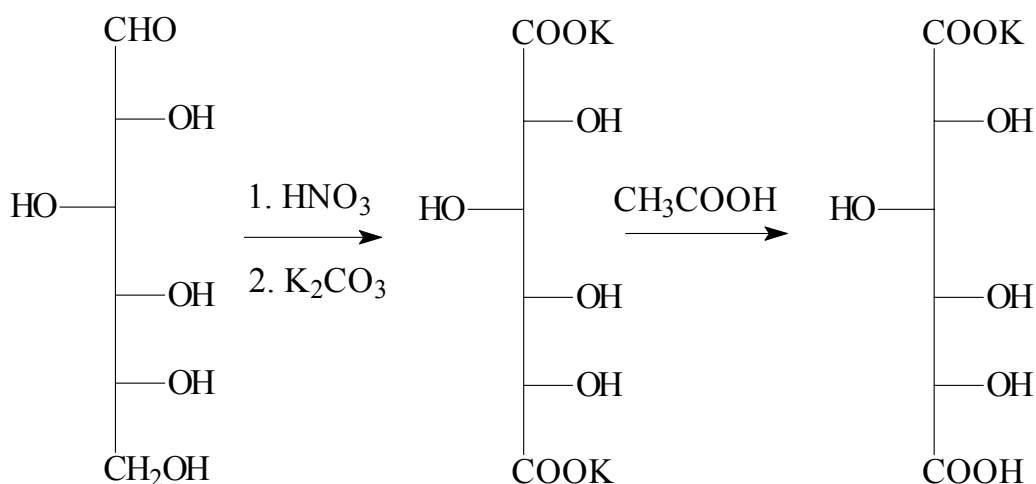
Смесь затем охлаждают, озозон отфильтровывают и перекристаллизовывают из 50%-ного этанола, отфильтровывают и высушивают. Если озозон выделяется в виде труднокристаллизующегося темного масла, то его отделяют и для удаления примесей растирают в ступке с бензолом, а затем перекристаллизовывают из водного этанола.

При быстром нагревании в капилляре (1°C за 2–3 с) вещество плавится при 205–207°C (с разл.); т. пл. 209°C (с разл.)  $[\alpha]_{\text{D}} -1,5^\circ$  (пиридин).

---

\* При работе над этим разделом использовались пособия [9–18].

### 2.1.2. Монокалиевая соль глюкаровой кислоты



*Реактивы:* D-глюкоза; азотная кислота; уксусная кислота;  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; активированный уголь.

*Синтез следует выполнять в вытяжном шкафу!*

В фарфоровой чашке объемом 50 мл смешивают 5,4 г D-глюкозы с 32 мл 25%-ной азотной кислоты (плотн. 1,15) и при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой нагревают на кипящей водяной бане до прекращения выделения оксидов азота. Затем реакцию смесь упаривают до образования сиропа, окрашенного в желтовато-коричневый цвет. Полученную сиропобразную массу растворяют в небольшом количестве воды (1 мл) и, продолжая нагревание на водяной бане, постепенно нейтрализуют добавлением растертого калий-карбоната до щелочной реакции.

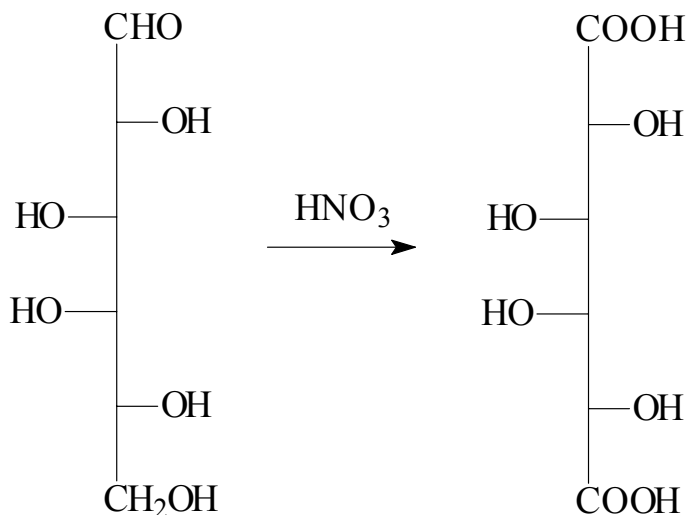
Образующуюся хорошо растворимую в воде среднюю калиевую соль глюкаровой кислоты переводят в кислую соль прибавлением уксусной кислоты. Для этого к охлажденному раствору при помешивании добавляют по каплям ледяную уксусную кислоту до тех пор, пока проба хорошо перемешанного раствора не будет иметь запаха уксусной кислоты.

Полученную смесь оставляют стоять при комнатной температуре в течение 36–48 ч, после чего выпавшие кристаллы монокалиевой соли сахарной кислоты отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают несколькими миллилитрами ледяной воды. Полученный светло-коричневый осадок растворяют в небольшом количестве горячей воды (3,5–4,0 мл), кипятят в течение 5 мин с 0,05 г активированного угля и горячий раствор фильтруют.

При охлаждении из фильтрата выпадает малорастворимая в воде монокалиевая соль глюкоаровой (сахарной) кислоты, которую отфильтровывают и высушивают.

Выход 1,96–2,23 г.

### 2.1.3. Слизевая кислота



*Реактивы:* D-галактоза или молоко (свежее); азотная кислота; NaOH; соляная кислота; активированный уголь; AgNO<sub>3</sub>.

*Синтез следует выполнять в вытяжном шкафу!*

**Метод А.** Смешивают в фарфоровой чашке 1 г D-галактозы с 12 мл 25%-ной азотной кислоты (плотн. 1,15). Полученную реакционную смесь упаривают до объема 2 мл при помешивании стеклянной палочкой и осторожном нагревании на водяной бане (выделение окислов азота!). При этом начинается выделение малорастворимой в воде слизиевой кислоты, которая к концу реакции образует густую кристаллическую массу. После охлаждения реакционную смесь разбавляют 2 мл воды, осадок отфильтровывают и промывают на фильтре холодной водой.

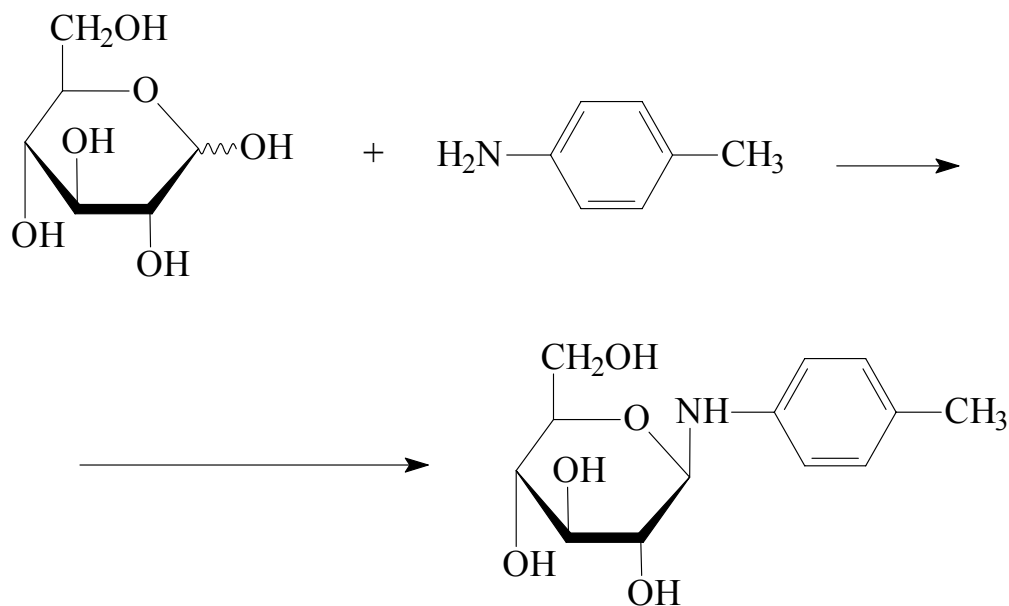
Для очистки слизиевую кислоту растворяют в 5%-ном растворе натрий-гидроксида, затем раствор нейтрализуют добавлением 15%-ной соляной кислоты. Если раствор окрашен в желтый цвет, то его обесцвечивают нагреванием с активированным углем, который затем отфильтровывают из горячего раствора. Для более полного выделения слизиевой кислоты охлаждают в ледяной бане или холодильнике, осадок отфильтровывают, промывают на фильтре холодной водой до

тех пор, пока проба фильтрата не перестанет давать реакцию на ион хлора (проба с раствором  $\text{AgNO}_3$ ). Осадок высушивают сначала на воздухе, затем в сушильном шкафу при  $100^\circ\text{C}$ .

Выход 0,7–0,8 г, т. пл.  $214\text{--}215^\circ\text{C}$ .

**Метод Б.** Слизовую кислоту можно также получить окислением лактозы молока. Для этого в стакане смешивают 100 мл свежего молока со 100 мл воды, затем приливают при перемешивании примерно 0,5 мл уксусной кислоты до образования хлопьевидного осадка белков. Через 10–15 мин жидкость фильтруют через ткань, свободно уложенную в воронке. Затем фильтрат помещают в стакан или колбу, добавляют 20 мл концентрированной азотной кислоты и нагревают смесь до кипения. При этом снова выпадают хлопья белка, для отделения которых горячий раствор фильтруют через складчатый бумажный фильтр. Фильтрат выпаривают в фарфоровой чашке до объема 15–20 мл (в вытяжном шкафу!). Полученную массу охлаждают и оставляют на 15–20 мин. Слизовая кислота выпадает в виде белого мелкокристаллического осадка, который отфильтровывают и промывают холодной водой. Очистку продукта проводят так же, как в методе А.

#### 2.1.4. N-*n*-Толил- $\beta$ -D-глюкопиранозиламин

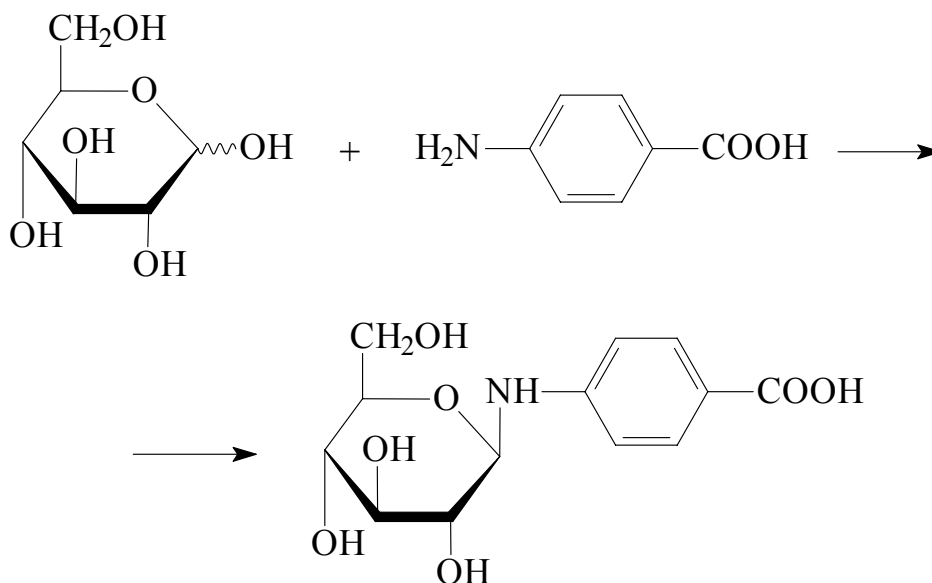


*Реактивы:* D-глюкоза; *n*-толуидин; этанол; эфир.  
*Синтез следует выполнять в вытяжном шкафу!*

Смесь 5,4 г D-глюкозы, 3,2 г *n*-толуидина в 1 мл воды нагревают на кипящей водяной бане до растворения веществ (примерно в течение 15 мин). После охлаждения добавляют 100 мл эфира и выпавший осадок отфильтровывают.

Получают 6 г (86% от теоретического) сырого продукта. В результате перекристаллизации из смеси эфира и спирта получают кристаллы N-*n*-толил-β-D-глюкопиранозиламин, т. пл. 117–118°C;  $[\alpha]_D -101,2^\circ$ .

### 2.1.5. N-*n*-Карбоксифенил-β-D-глюкопиранозиламин



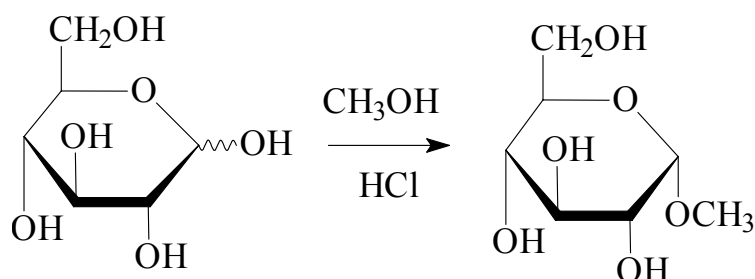
*Реактивы:* D-глюкоза; *n*-аминобензойная кислота; уксусная кислота; этанол; эфир; активированный уголь.

*Синтез следует выполнять в вытяжном шкафу!*

Смесь 1,8 г D-глюкозы, 1,47 г *n*-аминобензойной кислоты, 0,5 мл воды, 0,3 мл ледяной уксусной кислоты и 15 мл 96%-ного этанола нагревают на кипящей водяной бане при частом встряхивании до полного растворения исходных веществ (30–40 мин), после чего нагревают еще 10 мин с активированным углем. Горячую смесь фильтруют. Кристаллизация продукта начинается уже в процессе фильтрации. Фильтрат помещают в холодильник на 12 ч. Выпавший кристаллический осадок отфильтровывают, промывают эфиром, освобожденным от перекисей, и сушат в вакуум-эксикаторе над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Получают 2,9 г (97% от теоретического) белого кристаллического вещества, т. пл. 126–127°C;  $[\alpha]_D -97,5^\circ$  (96%-ный этанол).

### 2.1.6. Метил- $\alpha$ -D-глюкопиранозид

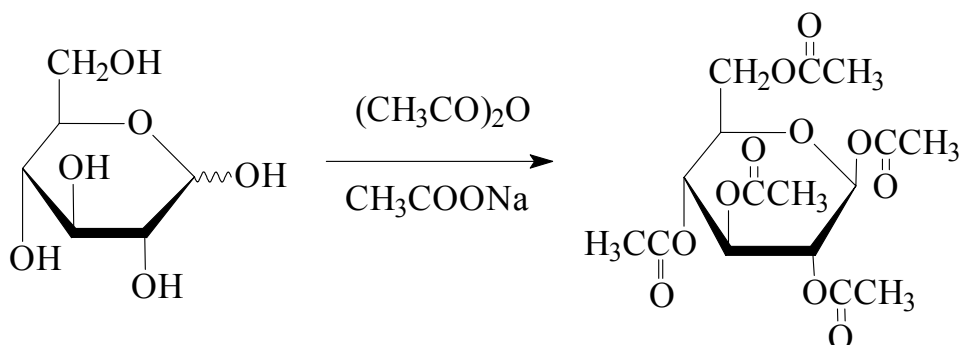


*Реактивы:* D-глюкоза; метанол; соляная кислота.

В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, растворяют 100 г глюкозы в 200 мл метанола и смесь кипятят с 8 мл концентрированной соляной кислоты на водяной бане в течение 15–16 ч. Реакционную смесь оставляют на ночь в холодильнике.

Выпадает 23 г (21% от теоретического) метил- $\alpha$ -D-глюкопиранозида (т. пл. 164–165°C),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +158,9^\circ$ . Для окончательной очистки продукт перекристаллизовывают из метанола.

### 2.1.7. Ацетил-2,3,4,6-тетра-O-ацетил- $\beta$ -D-глюкопиранозид



*Реактивы:* D-глюкоза; натрий-ацетат; уксусный ангидрид; этанол.

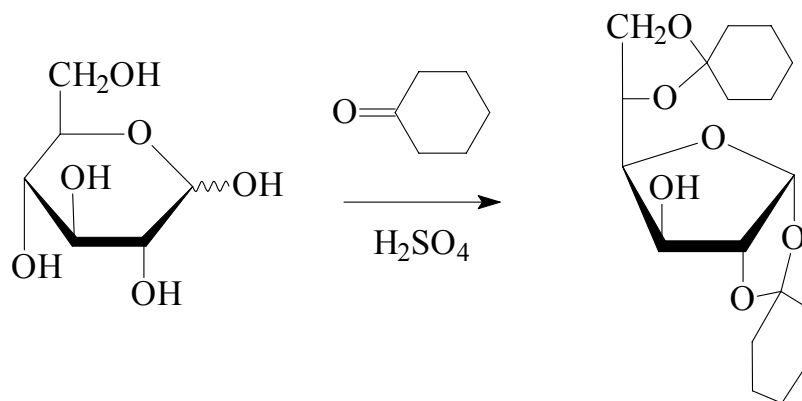
В ступке растирают 25 г измельченной D-глюкозы с 12 г свежепрокаленного натрий-ацетата. Полученную смесь помещают в круглодонную колбу объемом 500 мл, приливают 125 мл свежеперегнанного уксусного ангидрида и энергично перемешивают. Колбу соединяют с обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и нагревают на водяной бане при периодическом встряхивании до полного растворения осадка, после чего нагревание продолжают еще 3 ч.

Желателен контроль за ходом реакции с помощью аналитической тонкослойной хроматографии на «Силуфоле» с использованием элюэнтной системы хлороформ – этанол (10 : 1),  $R_f$  0,85 для продукта, D-глюкоза остается на старте.

Реакционную смесь затем охлаждают и выливают тонкой струей при перемешивании стеклянной палочкой в 1 л воды со льдом. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно промывают водой и отжимают стеклянной пробкой. Продукт перекристаллизовывают из 120 мл 95%-ного этанола.

Выделяют до 40 г белого порошка, т. пл. 134–135°C;  $[\alpha]_D +3,8^\circ$  (хлороформ).

### 2.1.8. 1,2,5,6-Ди-О-циклогексиден-D-глюкофуранозид



*Реактивы:* D-глюкоза; циклогексанон; диоксан; серная кислота;  $\text{NaHCO}_3$ ; дихлорметан; этанол; петролейный эфир.

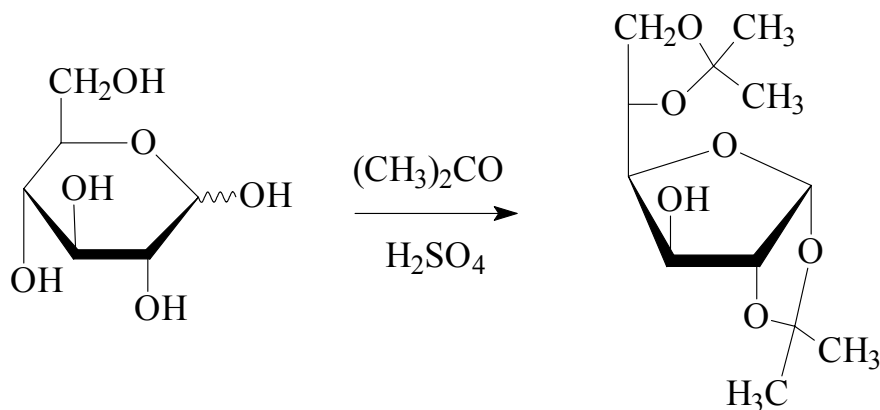
*Синтез следует выполнять в вытяжном шкафу!*

В химический стакан объемом 150 мл помещают 3,8 мл циклогексанона, 2,3 мл диоксана и 3 г измельченной безводной D-глюкозы, затем по каплям при энергичном перемешивании добавляют 0,8 мл серной кислоты (плотн. 1,84). Реакционная смесь довольно быстро загустевает и затвердевает. Полученную массу оставляют при комнатной температуре на 30 мин, а затем размешивают с 20 мл воды до полного разрыхления всех комков. Воду аккуратно сливают. Размешивание с водой повторяют еще два раза, после чего остаток растворяют в дихлорметане и промывают в делительной воронке раствором натрий-гидрокарбоната до полного удаления серной кислоты и нейтрального pH промывных вод.

Органический слой сушат безводным натрий-сульфатом, растворитель отгоняют, продукт кристаллизуют из смеси эфир-петролейный эфир.

Выход 2,25 г, полученный продукт – белый порошок, т. пл. 134–135°C.

### 2.1.9. 1,2,5,6-Ди-О-изопропилиден-D-глюкофуранозид (диацетонглюкоза)



*Реактивы:* D-глюкоза; ацетон; серная кислота; натрий-гидрокарбонат; эфир; петролейный эфир.

К взвеси 1 г измельченной D-глюкозы в 26 мл очищенного ацетона при перемешивании добавляют 2,1 мл концентрированной серной кислоты (плотн. 1,84). Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 1,5 ч, при этом почти вся глюкоза растворяется, затем раствор фильтруют.

К фильтрату добавляют при перемешивании небольшими порциями  $\text{NaHCO}_3$  (осторожно, вспенивание!) до нейтрального pH. Неорганический осадок отфильтровывают, фильтрат упаривают до образования кристаллической массы. Последнюю растворяют в небольшом количестве эфира. Выделившуюся после стояния в холодильнике в течение ночи моноацетонглюкозу отфильтровывают, фильтрат смешивают с петролейным эфиром. Осадок диацетонглюкозы отфильтровывают, промывают петролейным эфиром.

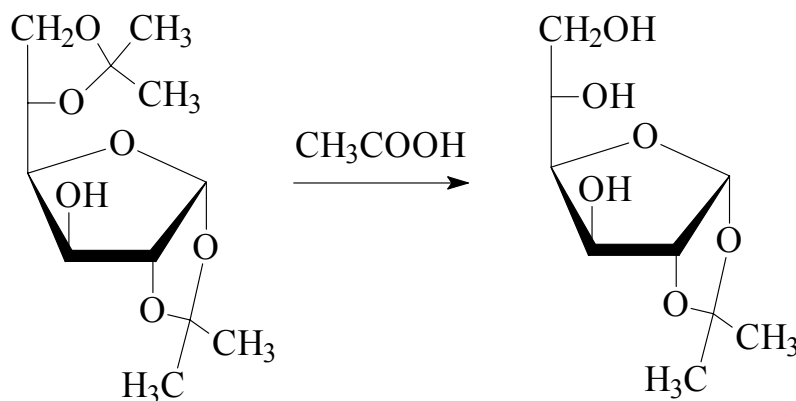
Выход 0,7–0,8 г, т. пл. 110–111°C;  $[\alpha]_D -18,5^\circ$  (вода).

Для реакции нужно использовать предварительно очищенный ацетон. Для очистки ацетон кипятят с небольшим количеством перманганата калия до образования устойчивой лиловой окраски,



затем перегоняют и сушат безводным калий-карбонатом. Осушитель отфильтровывают, а ацетон перегоняют повторно.

### 2.1.10. 1,2-О-Изопропилиден-D-глюкофуранозид (моноацетонглюкоза)



*Реактивы:* 1,2,5,6-ди-О-изопропилиден- $\alpha$ -D-глюкофураноза; уксусная кислота; этилацетат.

*Синтез следует выполнять в вытяжном шкафу!*

В плоской чашке или стакане растворяют 5 г 1,2,5,6-ди-О-изопропилиден- $\alpha$ -D-глюкофуранозид в 77%-ной уксусной кислоте, которая приготавливается из 10 мл ледяной уксусной кислоты и 3 мл воды. Смесь оставляют медленно выпариваться при 25°C.

Через несколько часов смесь превращается в кристаллическую моноацетонглюкозу, которую высушивают на воздухе. Вещество очищают перекристаллизацией из 100 мл этилацетата.

Выход продукта 90%, т. пл. 161–162°C;  $[\alpha]_D -11,8^\circ$  (вода).

### 2.1.11. Получение и свойства триацетата целлюлозы

При взаимодействии целлюлозы с уксусным ангидридом в присутствии катализатора (концентрированной серной кислоты) легко происходит ацетилирование с преимущественным образованием триацетата целлюлозы.



*Реактивы:* хлопчатобумажная вата или фильтровальная бумага; уксусный ангидрид; уксусная кислота; серная кислота; хлороформ; ацетон.

**Получение триацетата целлюлозы.** Смешивают в пробирке 10 мл уксусного ангидрида, 10 мл ледяной уксусной кислоты и 5 капель концентрированной серной кислоты. В эту же пробирку стеклянной палочкой проталкивают на дно 1 г целлюлозы, предварительно намоченной в воде в течение 3–5 мин, хорошо отжатой и измельченной. Пробирку помещают в холодную воду до прекращения разогревания реакционной смеси, затем переносят в горячую воду и перемешивают смесь стеклянной палочкой до полного растворения целлюлозы. Полученный раствор выливают тонкой струей при перемешивании в стакан с 150 мл холодной воды. Выпавшие хлопья отфильтровывают через стеклянный пористый фильтр. Полученную массу отжимают, измельчают и сушат на кипящей водяной бане или в сушильном шкафу.

Выход 100–120% от исходного количества целлюлозы. Аморфный материал легко растирается в порошок.

#### **Свойства триацетата целлюлозы.**

**А. Растворимость в ацетоне.** В пробирке смешивают небольшую часть сухого триацетата целлюлозы с 1–2 мл ацетона и смесь нагревают на водяной бане до слабого кипения в течение нескольких минут. Полученный раствор сливают с осадка на часовое стекло и дают ацетону испариться. Наблюдают, образовалась ли пленка, делают вывод о растворимости триацетата целлюлозы в ацетоне.

**Б. Растворимость в хлороформе.** Оставшуюся (большую) часть триацетата целлюлозы растворяют в 1–2 мл хлороформа при легком нагревании. Полученную густую жидкость выливают на плоское стекло размером не менее 10×10 см и оставляют его в горизонтальном положении до полного высыхания под тягой. Затем осторожно поливают стекло водой. Снимают отделившуюся пленку и сушат ее на фильтровальной бумаге. Оторвав кусочек пленки, вносят его в пламя горелки, проверяя горючесть полученного продукта. Затем аналогично проверяют, растворима ли в хлороформе исходная целлюлоза. Делают вывод о растворимости целлюлозы и ее триацетата в хлороформе.

Триацетат целлюлозы хорошо растворим в хлороформе и тетрагидрофуране, гораздо хуже – в ацетоне, нерастворим в воде. Диацетат целлюлозы хорошо растворим в ацетоне. В отличие от нитратов целлюлозы ацетаты совершенно не взрывчаты и

неогнеопасны, загораются лишь с трудом. Поэтому для изготовления фото- и кинопленки чаще применяют не нитрат, а ацетат целлюлозы. Его также используют в виде пленки для упаковки пищевых продуктов и других товаров или в виде волокна для изготовления искусственного ацетатного шелка.

## 2.2. Синтезы с участием аминокислот и белков

### 2.2.1. Ацетилглицин

*Реактивы:* глицин; уксусный ангидрид.

В химическом стакане объемом 150–250 мл энергично перемешивают 15 г глицина с 60 мл воды до практически полного растворения глицина. Затем при перемешивании добавляют за один прием 43 г уксусного ангидрида, после чего перемешивание продолжают еще примерно 10 мин. При этом может идти разогревание реакционной смеси и начаться кристаллизация ацетилглицина. Для более полной кристаллизации продукта реакционную смесь помещают в ледяную баню (можно оставить на ночь в холодильнике). Выпавшие кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством ледяной воды и высушивают на воздухе или в сушильном шкафу при 100–110°C.

Выход 15–17 г, т. пл. 207–208°C.

Для более полного выделения продукта фильтрат и промывные воды объединяют, выпаривают досуха в вакууме на водяной бане при 50–60°C. Остаток перекристаллизовывают из 15 мл воды. Упариванием полученного маточного раствора можно выделить еще 0,8–1,2 г несколько менее чистого продукта.

Суммарный выход 20,8–21,6 г.

### 2.2.2. *n*-Метилацетанилид

*Реактивы:* *n*-толуидин; уксусный ангидрид; бензол.

В двухгорлой круглодонной колбе объемом 250 мл при встряхивании растворяют 21,4 г *n*-толуидина в 40 мл бензола. Колбу соединяют с обратным холодильником и капельной воронкой, из которой к полученному раствору постепенно прибавляют 20 мл уксусного ангидрида. Прибавление ангидрида ведут с такой скоростью, чтобы поддерживать спокойное кипение за счет выделяющегося в ходе реакции тепла. Затем реакционную смесь

охлаждают в ледяной бане, выпавшие кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают несколько раз небольшим количеством бензола и высушивают на воздухе.

Чистый продукт плавится при 147°C.

### **2.2.3. *n*-Ацетамидобензойная кислота**

*Реактивы:* *n*-метилацетанилид; калий-перманганат; соляная кислота.

В трехгорлую колбу объемом 250 мл помещают 3,7 г *n*-метилацетанилида и 150 мл воды. Колбу снабжают механической мешалкой, термометром и, поддерживая с помощью водяной бани температуру 65–70°C, прибавляют небольшими порциями 10,5 г не содержащего комков калий-перманганата. Следующую порцию окислителя добавляют после исчезновения малиновой окраски от предыдущей порции перманганата. После внесения всего количества реагента (2–3 ч) реакционную смесь еще перемешивают до *отрицательной пробы на калий-перманганат*: каплю реакционной смеси наносят на фильтровальную бумагу. При наличии следов калий-перманганата влажное кольцо вокруг бурого пятна окрашивается в розовый цвет. При наличии розовой окраски к смеси прибавляют несколько капель этанола или щавелевой кислоты. Горячий раствор отфильтровывают на воронке Бюхнера от осадка марганец(IV)-оксида, осадок промывают на фильтре горячей водой 3 раза по 10 мл. К фильтрату прибавляют небольшими порциями концентрированную соляную кислоту до кислой реакции по конго красному. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают на фильтре водой.

Продукт перекристаллизовывают из воды или этанола, высушивают на воздухе, т. пл. 256,5°C.

### **2.2.4. *n*-Аминобензойная кислота**

*Реактивы:* *n*-ацетамидобензойная кислота; соляная кислота; натрий-ацетат.

В круглодонную колбу объемом 50 мл помещают 2,8 г *n*-ацетамидобензойной кислоты и 11 мл 15%-ной соляной кислоты. Колбу соединяют с обратным холодильником, смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 1,5 ч. Полученный прозрачный раствор охлаждают в бане со льдом, выделившийся осадок гидрохлорида *n*-аминобензойной кислоты отфильтровывают на воронке Бюхнера. Из маточного раствора после упаривания можно выделить дополнительное количество вещества.

Гидрохлорид *n*-аминобензойной кислоты растворяют в минимальном количестве воды, к раствору медленно при

перемешивании приливают насыщенный раствор натрий-ацетата до прекращения выпадения осадка. Мелкокристаллический осадок *n*-аминобензойной кислоты отфильтровывают на воронке Бюхнера, отжимают и промывают небольшим количеством ледяной воды. К фильтрату добавляют раствор натрий-ацетата, чтобы проверить полноту осаждения продукта.

*n*-Аминобензойную кислоту перекристаллизовывают из воды с добавлением активированного угля и сушат на воздухе, т. пл. 187°C.

### **2.2.5. $\alpha$ -Аминопропионовая кислота (аланин)**

*Реактивы:*  $\alpha$ -бромпропионовая кислота; 25%-ный водный раствор аммиака; аммоний-карбонат; активированный уголь; метанол.

В трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 10 мл 25%-ного раствора аммиака, 5 мл воды и 22 г аммоний-карбоната. Смесь нагревают на водяной бане до 60°C, затем оставляют стоять 20 мин при комнатной температуре, после чего добавляют по каплям 3,8 г  $\alpha$ -бромпропионовой кислоты. Смесь нагревают еще 3 ч при 80°C, затем содержимое колбы переливают в фарфоровую чашку и выпаривают до тех пор, пока температура раствора не поднимется точно до 112°C. К полученному концентрированному раствору приливают 4 мл воды. Реакционную смесь немного охлаждают, добавляют при размешивании 1 г активированного угля, который отфильтровывают через некоторое время. Еще теплый фильтрат помещают в коническую колбу и приливают 35 мл метанола (яд!). Оставляют на ночь в холодильнике.

Выпавшие кристаллы аминокислоты отфильтровывают, промывают на фильтре небольшим количеством метанола и высушивают сначала на воздухе (под тягой), затем в сушильном шкафу при 110°C.

Выход 1,3 г, т. пл. 295°C (с разложением).

### **2.2.6. Казеин и тирозин из молока**

Казеин (белок молока) относится к подгруппе фосфопротеидов и содержится в молоке в виде легкорастворимой кальциевой соли. Осаждение казеина происходит при действии кислот, а также сычужного фермента в виде параказеина (на этом основано производство сыра) и не происходит при кипячении молока.

*Реактивы:* молоко; уксусная кислота; натрий-гидроксид; серная кислота; этанол; эфир; барий-гидроксид.

**Выделение казеина.** 1 л нежирного молока разбавляют 2 л дистиллированной воды, к раствору приливают 6 мл уксусной кислоты и размешивают. Перемешивание прекращают и ставят смесь на 12–24 ч в холодильник, чтобы дать осесть хлопьевидному осадку казеина. Полученную массу отфильтровывают через ткань, хорошо отжимают и промывают один – два раза водой (см. примечание). Промытую массу, содержащую казеин, жир и фосфорнокислый кальций, растирают в стакане объемом 2 л, постепенно добавляя 0,1 М раствор натрий-гидроксида (примерно 100–150 мл), пока рН смеси не достигнет 6,3. При таком рН казеиновокислый натрий переходит почти полностью в раствор, а казеиновокислый кальций, фосфорнокислый кальций и жиры остаются нерастворенными. Необходимо избегать избытка щелочи, так как это может вызвать денатурацию казеина. Полученный молочный раствор (можно оставить на ночь) фильтруют несколько раз через тонкую ткань или фильтровальную бумагу (пока жидкость не будет лишь слегка мутной).

Фильтрат постепенно подкисляют уксусной кислотой (6–10 мл), осадок казеина отфильтровывают, промывают, еще раз растворяют, как описано выше, в щелочи и осаждают уксусной кислотой. Полученный таким образом казеин возможно полно отжимают, растирают с небольшим количеством этанола в пасту, отфильтровывают, промывают этанолом и эфиром; сушат на воздухе или в эксикаторе над серной кислотой или кальций-хлоридом. Сухой обезжиренный казеин – белый аморфный порошок.

Выход 20–25 г.

**Получение тирозина.** В пол-литровой круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, кипятят 16 ч всю порцию полученного казеина вместе с трехкратным весовым количеством 25%-ной серной кислоты. К окрашенной в темный цвет жидкости прибавляют насыщенный раствор барий-гидроксида до слабощелочной реакции по фенолфталеину. Чтобы осадить избыток ионов бария, пропускают углекислый газ. Отфильтрованный осадок смешивают с 200 мл воды и нагревают до кипения для растворения тирозина, увлеченного осадком, снова фильтруют и кипятят с небольшим количеством новой порции воды. Затем  $BaSO_4$  отфильтровывают и промывают до отрицательной реакции Миллона

(проба на тирозин – см. лаб. раб. № 2). Фильтры объединяют и упаривают в фарфоровой чашке до тех пор, пока не начнут выделяться кристаллы. Охлажденную массу фильтруют, маточный раствор снова упаривают до появления кристаллов тирозина; операцию повторяют два – три раза.

Отдельные фракции кристаллов объединяют и перекристаллизуют из горячей воды, добавляя активированный уголь.

Выход L-тирозина около 0,8–1,0 г; т. пл. 314–316°C.

**Примечание.** Сыворотку и промывные воды можно использовать для выделения D-лактозы (молочного сахара).

Сыворотку кипятят в фарфоровой чашке до коагулирования сывороточного альбумина, который затем отфильтровывают через ткань. Фильтрат упаривают на водяной бане до тех пор, пока из него не начнет выделяться лактоза, которую после охлаждения отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат. Дополнительную порцию лактозы получают за счет дальнейшего упаривания маточного раствора на водяной бане.

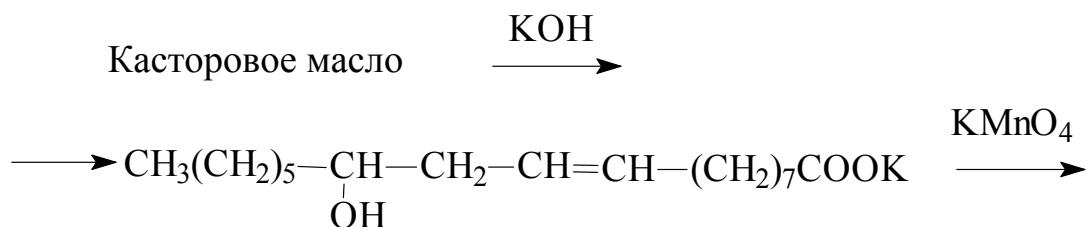
Выход сырого продукта 20–23 г.

Для очистки сырой продукт растворяют в минимальном количестве горячей воды (8–10 мл) и к раствору приливают 100 мл метанола до появления мути. Кристаллизацию можно ускорить трением стеклянной палочки о стенки стакана. Смесь оставляют на ночь, затем выпавшие кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре небольшим количеством спирта.

Выход 17–19 г, т. пл. моногидрата лактозы 201,6°C, т. пл. безводной лактозы 223°C,  $[\alpha]_D^{20} +55^\circ$  (для равновесной смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм) [12].

## 2.3. Жиры и родственные соединения

### 2.3.1. Азелаиновая кислота





*Реактивы:* касторовое масло; калий-гидроксид; этанол; серная кислота; калий-перманганат.

В круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником, наливают 10 г касторового масла и раствор 2 г калий-гидроксида в 20 мл этанола. Полученную смесь кипятят в течение 2 ч.

После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь помещают в делительную воронку и прибавляют 10 мл 35%-ной серной кислоты. Верхний слой (рицинолевая кислота, желтое масло) отделяют и дважды промывают водой по 50 мл. Затем непосредственно в делительной воронке к рицинолевой кислоте для превращения ее в соль добавляют 50 мл 4%-ного раствора калий-гидроксида. Ricciнолевая кислота легко полимеризуется, поэтому ее нельзя оставлять до следующего занятия.

В трехгорлой круглодонной колбе объемом 1 л, снабженной механической мешалкой и термометром, нагревают до 35°C раствор 19 г калий-перманганата в 230 мл воды, и при перемешивании прибавляют раствор калиевой соли рицинолевой кислоты. Температура реакционной смеси при этом быстро повышается до 70–75°C. Перемешивание продолжают примерно еще 0,5 ч до исчезновения калий-перманганата в реакционной смеси. Проба на калий-перманганат см. 2.2.3.

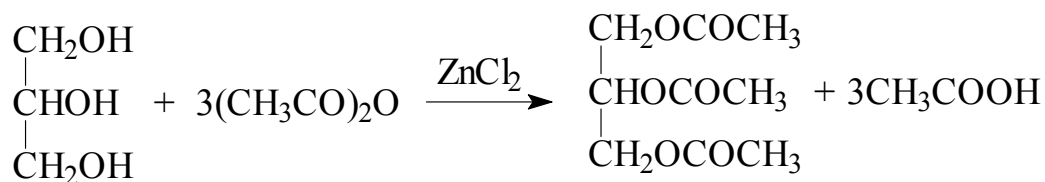
По окончании реакции к смеси приливают 50 мл 35%-ной серной кислоты и затем нагревают на водяной бане в течение 15 мин, после чего горячий раствор фильтруют на воронке Бюхнера.

Осадок марганец(IV)-оксида кипятят в стакане с 80 мл воды в течение 15 мин для извлечения адсорбированной азелаиновой кислоты и затем снова отфильтровывают. Фильтраты объединяют и упаривают до объема 100–120 мл, при этом улетучивается энантовая кислота. Полученный раствор охлаждают в ледяной бане, выделившиеся кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством ледяной воды.

Для окончательной очистки азелаиновую кислоту перекристаллизовывают из воды и высушивают на воздухе, т. пл. 106,5°C.



### 2.3.2. Глицерилтриацетат



*Реактивы:* глицерин; уксусный ангидрид; цинк(II)-хлорид (безводный); натрий-гидрокарбонат; бензол.

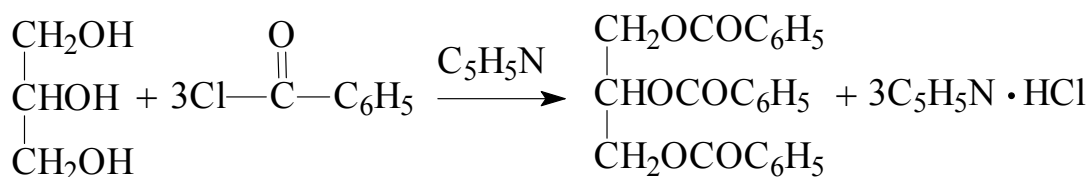
В сухой круглодонной колбе объемом 50 мл, снабженной обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, нагревают до кипения смесь 22 мл уксусного ангидрида и 1 г безводного цинк(II)-хлорида. Затем через обратный холодильник по каплям прибавляют 7,2 г безводного глицерина и кипятят в течение 1 ч.

Если на внешней поверхности холодильника конденсируется атмосферная влага, то «шейку» холодильника следует обернуть полоской фильтровальной бумаги, чтобы предотвратить попадание воды в колбу.

Реакционную смесь выливают в стакан объемом 500 мл с 60 мл воды, после чего небольшими порциями добавляют (осторожно, вспенивание!) избыток натрий-гидрокарбоната или натрий-карбоната до прекращения выделения газа (какого?) и слабощелочной реакции. Выделившийся триацетат глицерина экстрагируют 30 мл бензола в делительной воронке. Бензольный экстракт фильтруют, растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме водоструйного насоса.

Выход 9,6 г, т. кип. 171°C при 40 мм рт. ст., 143°C при 13 мм рт. ст.,  $n_D^{20}$  1,4319.

### 2.3.3. Глицерилтрибензоат



*Реактивы:* глицерин (безводн.); хлористый бензоил; пиридин (безводн.); натрий-гидрокарбонат; бензол.

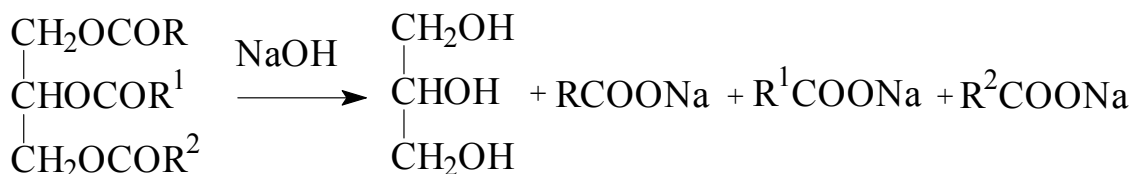
*Синтез следует выполнять в вытяжном шкафу!*

В сухую коническую колбу емкостью 50 мл помещают 8 мл безводного пиридина и 1,8 г безводного глицерина. Смесь охлаждают

проточной водой и медленно в 3–4 порции приливают 8,4 г (6,8 мл) хлористого бензоила. Реакционную смесь оставляют на 1 ч, затем подогревают на водяной бане до 50–60°C. Охлаждают проточной водой и приливают 30 мл 5%-ной соляной кислоты. Водный слой декантируют с густого масла, которое промывают 3 раза холодной водой, каждый раз аккуратно сливая воду. Масло растворяют при нагревании в 70%-ном этаноле (около 15 мл) и кристаллизуют продукт при охлаждении в ледяной бане. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и сушат на воздухе.

Выход трибензоата глицерина около 4,5 г, т. пл. 74°C.

### 2.3.4. Гидролиз жиров под действием водного раствора щелочи (реакция омыления)



*Реактивы:* подсолнечное или другое жидкое растительное масло, маргарин или сливочное масло; натрий-гидроксид; натрий-хлорид (насыщенный водный раствор); соляная кислота; этанол.

Опыт проводят параллельно с растительным и животным жирами.

В небольшую фарфоровую чашку помещают 3 г жира и 6–7 мл концентрированного раствора натрий-гидроксида. Смесь нагревают на сетке или песчаной бане при перемешивании стеклянной палочкой в течение 20–30 мин, обеспечивая слабое кипение. Периодически в смесь подливают дистиллированную воду вместо выкипающей для сохранения первоначального общего объема.

Через 15–20 мин делают *пробу на окончание омыления*: несколько капель смеси отбирают в пробирку, добавляют 5–6 мл дистиллированной воды (лучше горячей) и при встряхивании нагревают на водяной бане или в пламени горелки. Если проба растворяется в воде нацело, не выделяя капель жира, то омыление можно считать законченным; в противном случае продолжают нагревать реакцию смесь еще несколько минут, после чего снова проверяют полноту омыления.

По окончании реакции проводят *высаливание мыла*: в чашку добавляют при перемешивании палочкой 10–15 мл горячего насыщенного раствора натрий-хлорида, после чего оставляют смесь остывать (без перемешивания). На поверхности водного раствора всплывает слой мыла, затвердевающий при охлаждении и затем отделяемый.

Выход 0,5 г. Полученное мыло используют для опыта 2.3.5.

К оставшемуся водному раствору приливают концентрированную соляную кислоту по каплям точно до нейтральной реакции по конго и жидкость фильтруют через маленький складчатый фильтр, предварительно смоченный водой.

Фильтрат упаривают в чашке при нагревании до начала кристаллизации солей. Затем охлаждают, добавляют 5–10 мл этанола и хорошо перемешивают, жидкость сливают, снова упаривают ее до консистенции сиропа и испытывают на присутствие глицерина (например, реакцией с медь(II)-гидроксидом).

### **2.3.5. Гидролиз мыла**

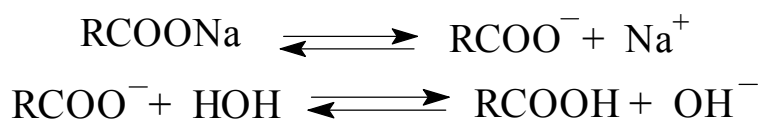
*Реактивы:* мыло; натрий-хлорид (насыщенный водный раствор); этанол; фенолфталеин.

Около 0,5 г твердого мыла (можно использовать мыло, полученное в 2.3.4), растворяют при нагревании в 4–5 мл дистиллированной воды и повторно высаливают горячим насыщенным раствором натрий-хлорида (см. 2.3.4). Позволив всплывшему мылу застыть, его переносят на фильтровальную бумагу и отжимают досуха.

Кусочек очищенного таким способом мыла помещают в сухую пробирку, приливают 1–2 мл этанола, встряхивают и добавляют 1–2 капли раствора фенолфталеина. Затем осторожно, по стенке вливают эту жидкость в другую пробирку с 3–5 мл воды и наблюдают изменение окраски на границе двух слоев.

Повторное растворение и высаливание позволяет очистить мыло от большей части примесей, в частности, от избытка щелочи. В спиртовом растворе мыло ионизировано очень слабо, и при добавлении фенолфталеина этот раствор остается бесцветным или лишь слабо окрашивается.

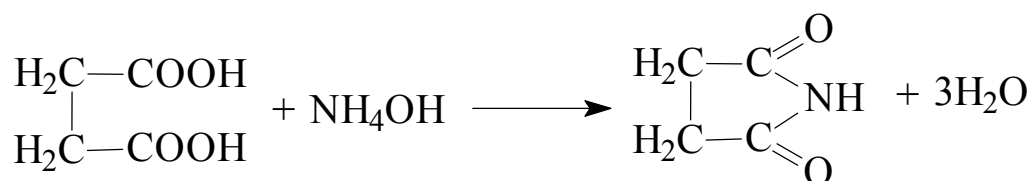
Разбавление спиртового раствора водой увеличивает степень ионизации и гидролиза мыла с образованием малодиссоциированных жирных кислот.



Изменение окраски фенолфталеина свидетельствует о появлении в растворе избытка гидроксильных ионов.

## 2.4. Синтезы гетероциклических соединений и их производных

### 2.4.1. Сукцинимид ( 2,5-дикетопирролидин)



*Реактивы:* янтарная кислота; аммиак (28%-ный раствор); этанол.

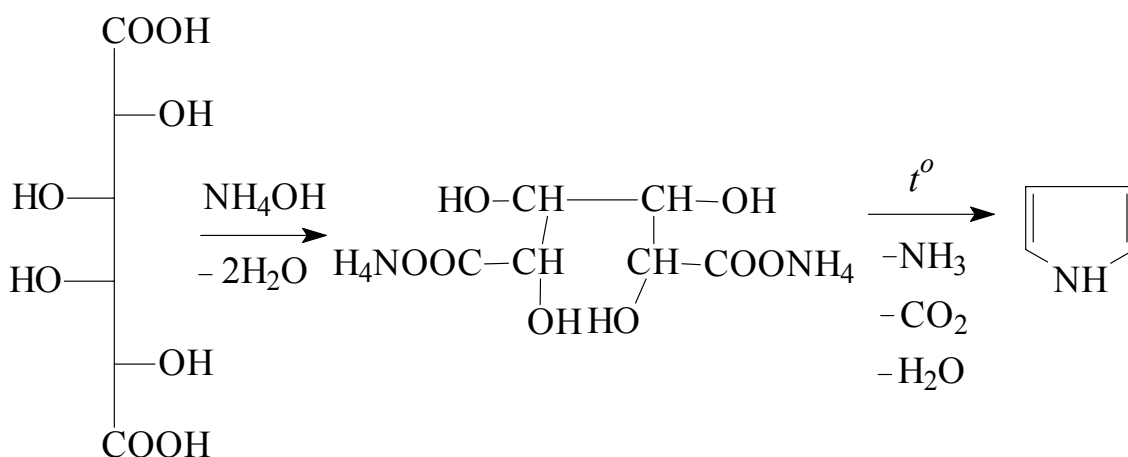
*Синтез следует выполнять в вытяжном шкафу!*

В колбу Вюрца объемом 50 мл с низким отводом помещают 14,8 г янтарной кислоты. При охлаждении в бане с холодной водой и перемешивании постепенно прибавляют 18 мл 28%-ного раствора аммиака, при этом большая часть янтарной кислоты переходит в раствор. Колбу соединяют с прямым холодильником и осторожно нагревают на горелке с рассекателем пламени.

Когда отгонится около 13 мл воды, холодильник убирают, а нагревание постепенно усиливают. При этом отгоняется еще некоторое количество воды и аммиака. Когда температура поднимется до 250°C, отводную трубку колбы Вюрца вставляют во взвешенную сухую коническую колбу емкостью 25 мл и отгоняют сукцинимид, следя за тем, чтобы застывающий продукт не забил отводную трубку перегонной колбы. В случае необходимости его расплавляют, осторожно нагревая отводную трубку пламенем горелки или спиртовки. Перегонку заканчивают, когда станет заметным разложение остатка в перегонной колбе (температура к этому моменту поднимается до 280°C).

Выход 8 г. Очищают сукцинимид перекристаллизацией из этанола (на 1 г сукцинимида требуется 1 мл спирта), т. пл. 124–126°C; т. кип. 287,5°C;  $d_4^{20}$  1,412.

### 2.4.2. Пиррол



*Реактивы:* аммонийная соль слизиной кислоты или слизиная кислота и аммиак (20%-ный водный раствор); глицерин; натрий-гидроксид; эфир.

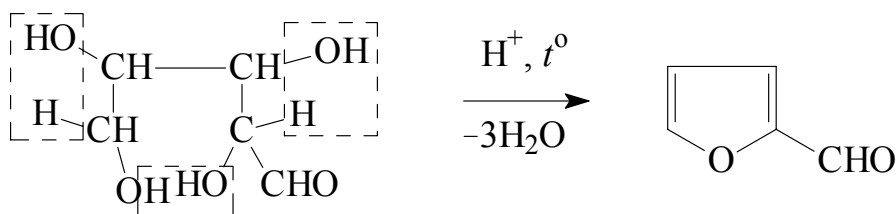
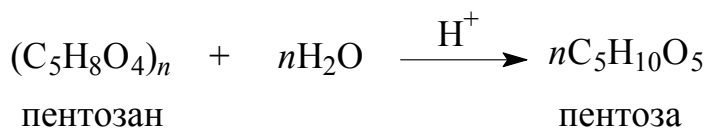
В колбе Вюрца смешивают 50 г аммонийной соли слизиной кислоты (см. примечание) с 50 мл глицерина и смесь медленно нагревают на песчаной бане при одновременной отгонке продукта и пропускании аммиака до тех пор, пока температура бани не достигнет 270°C (если в реакционную массу аммиак не вводить, то выход пиррола снижается); доступ аммиака прекращают, температуру бани повышают до 320–330°C. Реакция образования пиррола начинается при 170°C. Наибольшее количество пиррола отгоняется при 180–210°C и еще некоторое количество при нагревании до 280°C.

Верхний слой дистиллята, содержащий почти чистый пиррол, отделяют в делительной воронке от нижнего, представляющего собой водный раствор аммоний-карбоната. Водный слой экстрагируют эфиром, органические слои объединяют, сушат натрий-гидроксидом, растворитель отгоняют на водяной бане, а остаток перегоняют из небольшой колбы Вюрца или системы для микроперегонки, собирая фракцию с температурой кипения 127–131°C.

Выход пиррола 5,2–6,8 г (35–45% от теоретического), т. кип. чистого пиррола 131°C.

**Примечание.** Слизевокислый аммоний получают путем растворения 43 г слизиной кислоты (см. 2.1.3) в 50 мл 20%-ного аммиака и упаривания полученного раствора досуха на водяной бане.

### 2.4.3. Фурфурол



*Реактивы:* подсолнечная лузга, кукурузные початки или отруби; соляная или серная кислота; натрий-карбонат; натрий-хлорид; эфир.

**Метод А.** В колбе Вюрца емкостью 1 л смешивают 300 г отрубей (или подсолнечной лузги) с разбавленной серной кислотой, приготовленной из 150 мл концентрированной серной кислоты и 800 мл воды. Смесь медленно нагревают и отгоняют 900 мл жидкости. Дистиллят нейтрализуют содой и растворяют в нем 250 г натрий-хлорида. Полученный раствор снова помещают в колбу Вюрца и отгоняют 300 мл водного раствора фурфурола, который после насыщения натрий-хлоридом дважды экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки высушивают безводным натрий-сульфатом. Эфир осторожно отгоняют на водяной бане, а остаток перегоняют в системе для микроперегонки или из маленькой колбы Вюрца, снабженной воздушным холодильником, собирая фракцию с т. кип. 155–162°C.

Выход 5–7 г. Для более тщательной очистки фурфурол повторно перегоняют, собирая фракцию при 160–162°C.

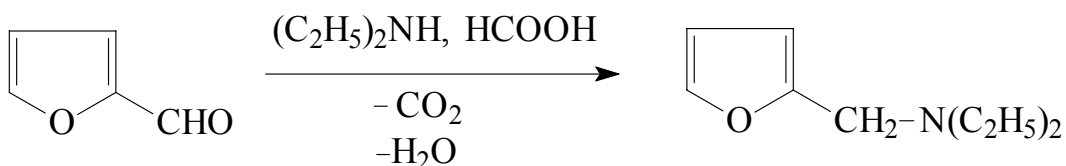
**Метод Б.** В колбу Вюрца емкостью 500 мл помещают 40 г подсолнечной лузги или мелкоизмельченных кукурузных початков, 145 мл воды и 70 г соляной кислоты. Колбу соединяют с капельной воронкой и холодильником Либиха и медленно отгоняют из реакционной смеси жидкость при нагревании на песчаной бане; по мере уменьшения объема реакционной смеси в перегонной колбе из капельной воронки приливают раствор 20 г соляной кислоты в 208 мл воды. Перегонку заканчивают, когда объем дистиллята составит 280 мл.

Дистиллят нейтрализуют содой, которую добавляют небольшими порциями при помешивании (осторожно, вспенивание!), насыщают натрий-хлоридом. Из полученного раствора отгоняют при-

мерно 1/3 по объему, причем отдельно собирают первые порции отгона, который представляет собой эмульсию. Последней дают отстояться, фурфурол отделяют в делительной воронке, водный слой соединяют с остальным дистиллятом. Процедуру повторяют: дистиллят насыщают натрий-хлоридом и отгоняют 1/3 по объему. К отгону снова добавляют натрий-хлорид до насыщения, трижды экстрагируют эфиром по 20 мл. Перед второй экстракцией водный слой снова насыщают натрий-хлоридом. Органические слои объединяют и сушат безводным натрий-сульфатом. Далее продукт выделяют так же, как в методе А.

Выход 3,2–3,84 г.

#### 2.4.4. Фурфурилдиэтиламин



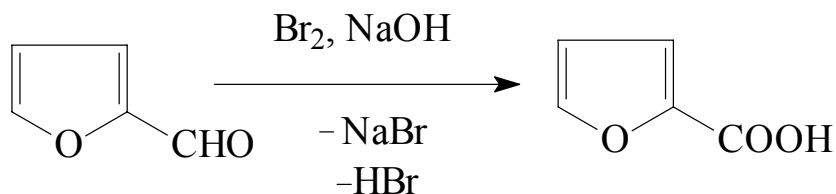
*Реактивы:* диэтиламин; фурфурол свежеперегнанный; муравьиная кислота (85%-ный раствор); натрий-гидроксид; диэтиловый эфир.

В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 30 мл 85%-ного раствора муравьиной кислоты. Из капельной воронки постепенно (в течение 2,5–3,0 ч) при внешнем охлаждении (баня с холодной водой) и перемешивании приливают 71 мл диэтиламина (осторожно, добавление диэтиламина вызывает бурную реакцию). Когда реакция замедлится, обратный холодильник заменяют насадкой Вюрца, снабженной термометром и прямым холодильником, а капельную воронку – пробкой и отгоняют жидкость, перегоняющуюся до 135°C. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры к ней прибавляют 11,3 мл свежеперегнанного фурфурола. Колбу снова соединяют с обратным холодильником и нагревают на масляной бане при 150°C (термометр погружен в баню) в течение 5 ч. Затем смесь охлаждают до комнатной температуры, добавляют к ней 130 мл воды и переливают в колбу для перегонки с водяным паром. При охлаждении водой в реакционную смесь вносят небольшими порциями 34 г твердого натрий-гидроксида и отгоняют с водяным паром 340–370 мл жидкости.

В дистилляте растворяют 34–40 г натрий-гидроксида. Образующиеся два слоя разделяют в делительной воронке, причем нижний (водный) слой дополнительно экстрагируют три раза эфиром (порциями по 20 мл). Органические слои объединяют и высушивают натрий-гидроксидом.

Отгоняют эфир на водяной бане, затем перегоняют продукт, собирая фракцию с т. кип. 169–172°C. Выход 13,6 г.

#### 2.4.5. Пироглизиновая кислота



*Реактивы:* фурфурол; бром; натрий-гидроксид; соляная кислота.

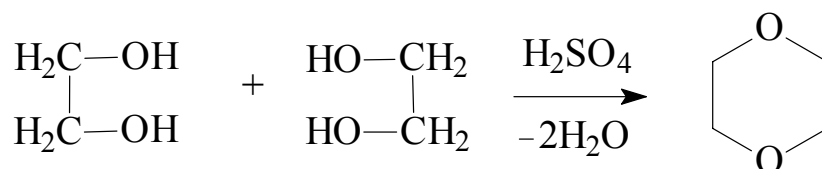
*Синтез следует выполнять в вытяжном шкафу!*

В химический стакан объемом 250 мл, снабженный мешалкой, капельной воронкой и термометром, помещают 13,4 г натрий-гидроксида и 45 мл воды. К раствору, охлажденному до 0°C (ледяная баня), при перемешивании добавляют по каплям 5 мл брома, при этом температура реакционной смеси не должна превышать 5°C. Затем к полученному раствору гипобромита в течение 1 ч по каплям при перемешивании приливают 8,6 г фурфурола, поддерживая температуру не выше 5°C. При этой температуре перемешивание продолжают еще 2 ч, после чего реакционную смесь охлаждают до 0°C и осторожно подкисляют холодной концентрированной соляной кислотой до сильноокислой среды.

Выпавший осадок отфильтровывают, промывают на фильтре холодной водой, подкисленной соляной кислотой. Для очистки пироглизиновую кислоту перекристаллизовывают из воды. Вещество также можно очистить возгонкой.

Выход 7,1 г, т. пл. 133°C.

#### 2.4.6. Диоксан-1,4





*Реактивы:* этиленгликоль (сухой); серная кислота; калий-карбонат; калий-гидроксид; натрий металлический.

*Синтез следует выполнять в вытяжном шкафу!*

В круглодонную колбу емкостью 100 мл помещают 30 мл сухого этиленгликоля и 2,9 мл серной кислоты (плотн. 1,84). Колбу соединяют с дефлегматором, снабженным термометром и холодильником Либиха, осторожно нагревают до кипения на горелке с сеткой. Через некоторое время начинается медленная отгонка продукта реакции (если перегонка долго не начинается, дефлегматор и колбу утепляют стеклотканью). В начале перегонки температура паров достигает 84–90°C, а в конце реакции она повышается до 102°C. Нагревание заканчивают, когда содержимое колбы сильно чернеет, вспенивается и начинается выделение оксида серы (IV).

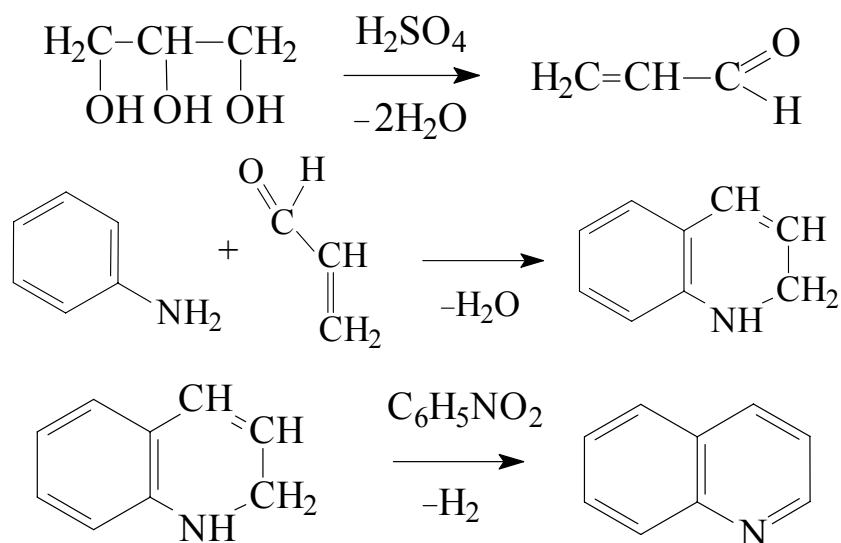
При повышении температуры и увеличении концентрации серной кислоты усиливаются побочные реакции – внутри-молекулярная дегидратация этиленгликоля, приводящая к образованию уксусного альдегида, а также окислительно-восстановительные реакции, в результате которых содержимое колбы обугливается и образуется оксид серы (IV).

К бесцветному прозрачному дистилляту для выделения диоксана добавляют калий-карбонат в виде порошка до образования двух слоев. Верхний слой (диоксан) отделяют в делительной воронке и сушат сначала прокаленным калий-карбонатом, затем калий-гидроксидом. При добавлении калий-гидроксида содержимое колбы приобретает бурую окраску, так как осмоляется уксусный альдегид, побочно образующийся в щелочной среде. Первые кусочки калий-гидроксида при перемешивании жидкости растворяются (образуется небольшой нижний слой), последующие не изменяются. Высушенный диоксан перегоняют из колбы Вюрца, добавив небольшой кусочек металлического натрия (с полгорошины). Собирают фракцию, перегоняющуюся при 100–103°C.

Выход 12 г, т. пл. 11,7°C, т. кип. 101,3°C,  $n_D^{20}$  1,4224.

При хранении в диоксане (как и в других простых эфирах) образуются взрывоопасные пероксиды.

### 2.4.7. Хинолин



*Реактивы:* анилин; глицерин; нитробензол; желез(II)-сульфат; серная кислота; натрий-гидроксид; натрий-нитрит; эфир.

В круглодонную колбу емкостью 500 мл последовательно помещают 2,5 г  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 34 мл глицерина, 10,8 мл свежеперегнанного анилина, 7 мл нитробензола и 20 мл концентрированной серной кислоты. Колбу соединяют с обратным холодильником, смесь перемешивают и осторожно нагревают до кипения на горелке через рассекатель пламени. Внимание! даже при небольшом перегреве может произойти выброс. Когда смесь закипит, нагревание прекращают и реакция продолжается за счет саморазогревания. После прекращения самопроизвольного кипения смесь кипятят еще в течение 2,5 ч.

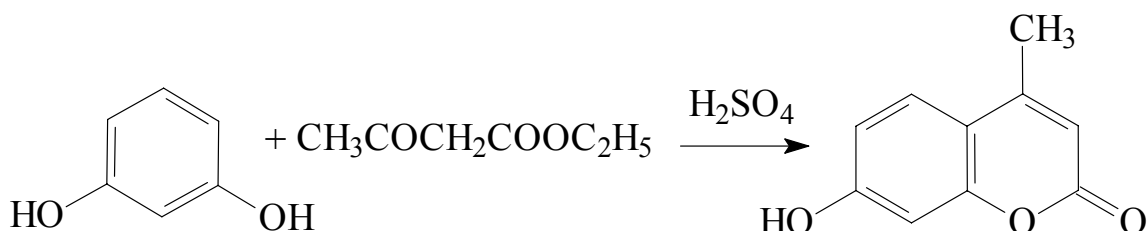
После некоторого охлаждения из реакционной смеси отгоняют с водяным паром непрореагировавший нитробензол. Перегонку ведут до исчезновения маслянистых капель в дистилляте. Остаток охлаждают, добавляют к нему 40%-ный раствор натрий-гидроксида до щелочной реакции (около 50 мл) и снова ведут перегонку с водяным паром, отгоняя хинолин вместе с непрореагировавшим анилином. Дистиллят подкисляют 14 мл концентрированной серной кислоты, охлаждают до 0–5°C, избыток анилина диазотируют 10%-ным раствором натрий-нитрита. Полноту диазотирования проверяют по иодкрахмальной бумаге (*проба на наличие свободной азотистой кислоты:* посинение иодкрахмальной бумаги при нанесении капли реакционной смеси).

По окончании реакции diazotирования реакционную смесь нагревают на водяной бане до прекращения выделения пузырьков газа (какого?). Смесь подщелачивают 40%-ным раствором натрий-гидроксида и хиолин снова перегоняют с водяным паром.

Дистиллят экстрагируют эфиром дважды по 20 мл. Объединенные эфирные экстракты сушат твердым натрий-гидроксидом, эфир отгоняют на водяной бане или роторном испарителе. Остаток перегоняют с воздушным холодильником, собирая фракцию в интервале 235–238°C. При перегонке продукта в вакууме собирают фракцию с т. кип. 105–110°C при 10 мм рт. ст.

Выход 8,5–10,0 г, т. кип. 238°C;  $n_D^{20}$  1,6268.

#### 2.4.8. 7-Гидрокси-4-метилкумарин



*Реактивы:* резорцин; ацетоуксусный эфир; серная кислота; натрий-гидроксид; этанол.

В круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 5,5 г резорцина, 6,5 мл ацетоуксусного эфира и 50 мл 75%-ного раствора серной кислоты. Смесь нагревают в течение 30 мин на кипящей водяной бане.

Раствор, имеющий темно-зеленую окраску, охлаждают и выливают в 250 г толченого льда. Выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре водой 2 раза по 50 мл и сушат на воздухе.

Полученный осадок растворяют в 60 мл 5%-ного раствора натрий-гидроксида, раствор фильтруют и продукт осаждают, медленно прибавляя при хорошем перемешивании 10%-ную серную кислоту до кислой реакции на лакмус.

Продукт можно очистить перекристаллизацией из этанола. Получают моногидрат 7-гидрокси-4-метилкумарина, т. пл. 185–186°C. При высушивании моногидрата в сушильном шкафу при 100°C получают безводный 7-гидрокси-4-метилкумарин.

### 3. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ\*

#### Лабораторная работа № 1 УГЛЕВОДЫ

**Идентификация и установление строения углеводов.** Идентификация неизвестного углевода осуществляется в три основных этапа (рис. 3). Во-первых, на этапе предварительных испытаний (1.1) исследуются такие физические свойства вещества, как внешний вид и растворимость в воде (холодной и горячей), что позволяет сделать предварительные выводы о классе соединения. На втором этапе (1.2) устанавливается принадлежность углевода к конкретному классу: моно-, дисахарид (восстанавливающий или невосстанавливающий), полисахарид, производные углеводов. Эту задачу решают с помощью ряда общих качественных реакций: реакции Молиша (дают *все* углеводы), реакции Троммера (открытие альдоз и кетоз), реакции Селиванова (открытие кетоз, например, фруктозы и сахарозы) и др. [2–6, 8].

На третьем этапе (1.3–1.5) осуществляется идентификация неизвестного углевода на основании полученных ранее данных в комплексе с выполнением специфических качественных реакций.

#### План работы

1. Изучить учебный материал по теме, используя конспект лекций и учебные пособия [2–6, 8]. Особое внимание следует уделить классификации углеводов, особенностям физических и химических свойств моно-, ди- и полисахаридов, а также их качественным реакциям.

2. Ознакомиться с содержанием данной лабораторной работы, приступить к письменному ее оформлению в соответствии с прилагаемым образцом: в графе «Контрольный опыт» табл. П.1.1 написать уравнения реакций, указать ожидаемый результат наблюдений (внешний признак реакции).

3. Получить для исследования набор из двух неизвестных веществ. В работу включены соединения, представленные в табл. П.2.1.

\* При работе над этим разделом использовались пособия [9–12, 19–21].

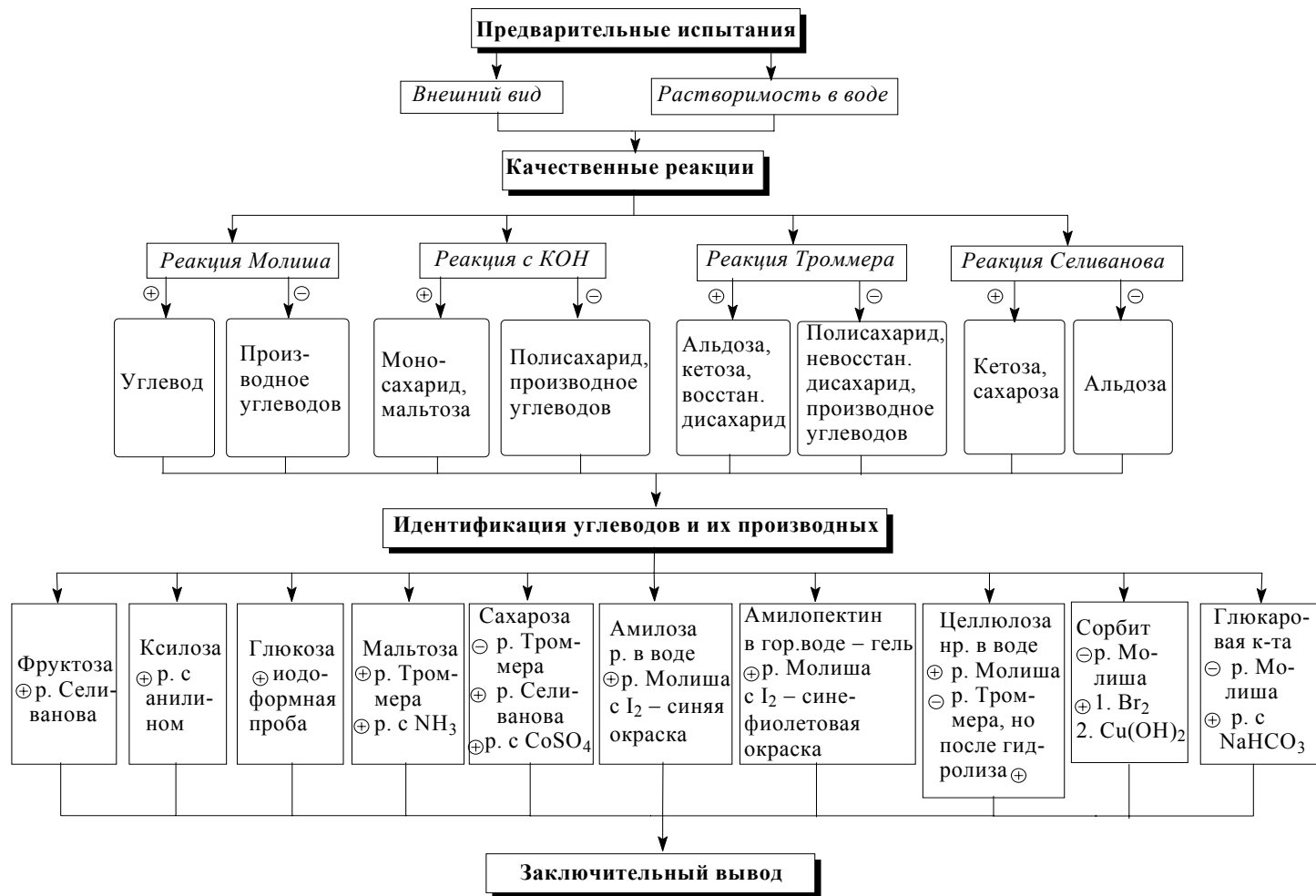


Рис.3. Алгоритм идентификации неизвестного углевода

4. Выполнить опыты с неизвестными веществами, отметив в табл. П.1.1 наблюдаемый результат. При отрицательной реакции или необходимости уточнить наблюдаемый результат проводят контрольный опыт с известным веществом.

5. На основании анализа полученных результатов, сравнения их с данными табл. П.2.1 сделать вывод о классе неизвестных углеводов (моносахарид, дисахарид, полисахарид, производное сахаров).

6. Выполнить идентификацию веществ (опыты 1.3–1.5). Написать структурные формулы идентифицированных соединений (для моносахаридов – в открытой и циклической формах), дать названия.

7. Защитить лабораторную работу.

### 1.1. Предварительные испытания

Моно- и дисахариды представляют собой белые кристаллические вещества, сладкие на вкус, растворимые в воде и нерастворимые в диэтиловом эфире и углеводородах (гексане, петролейном эфире и др.) (см. табл. П.2.1).

Полисахариды – это аморфные вещества, иногда со слабо-выраженным кристаллическим строением, без вкуса и запаха, нерастворимы (отдельные представители – малорастворимы) в воде и органических растворителях. Например, целлюлоза не растворяется в воде; компоненты крахмала: амилоза – растворима в горячей воде, но не образует клейстера (геля); амилопектин – не растворяется в холодной воде, а в горячей образует клейстер (табл. 2).

Таблица 2

**Свойства полисахаридов**

Полисахарид	Растворимость в воде	Реакция с иодом
Амилоза	Хорошо растворима в горячей воде, не образует клейстера	Синее окрашивание
Амилопектин	В холодной воде не растворим, в горячей воде образует клейстер	Сине-фиолетовое (красноватое) окрашивание, которое при нагревании исчезает, но снова появляется при охлаждении
Целлюлоза	Не растворима в холодной и горячей воде	Не дает окрашивания

### 1.1.1. Внешний вид вещества

Охарактеризовать внешний вид полученного вещества: кристаллы, аморфная масса, цвет, запах.

### 1.1.2. Растворимость

Исследование растворимости вещества в воде: в пробирку с 1 мл воды добавляют несколько крупинок вещества и смесь встряхивают. Если вещество сразу не растворяется, то пробирку нагревают на водяной бане.

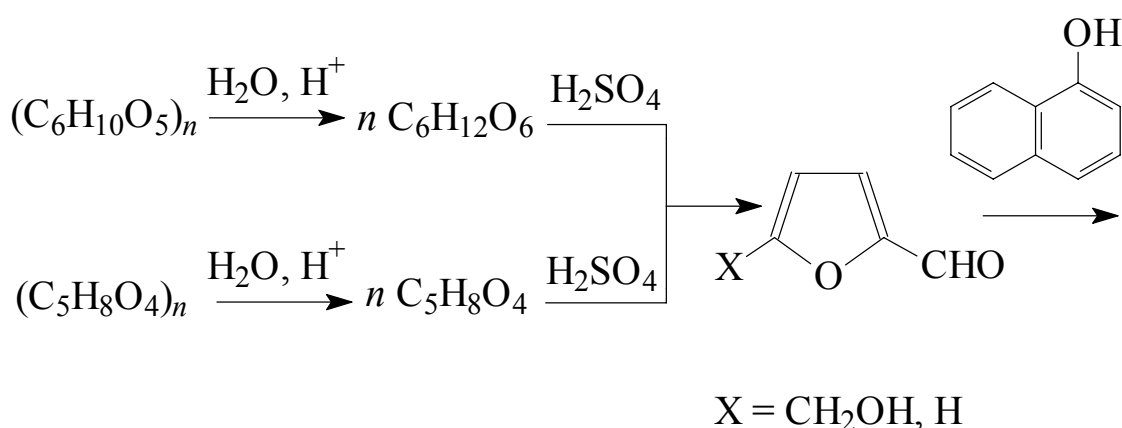
На основании сравнения полученных результатов с данными табл. 2 и П.2.1 можно сделать предварительное заключение о классе неизвестного углевода: хорошо растворимые в воде вещества могут относиться к моно-, дисахаридам и их производным; не растворимые в холодной воде углеводы являются полисахаридами.

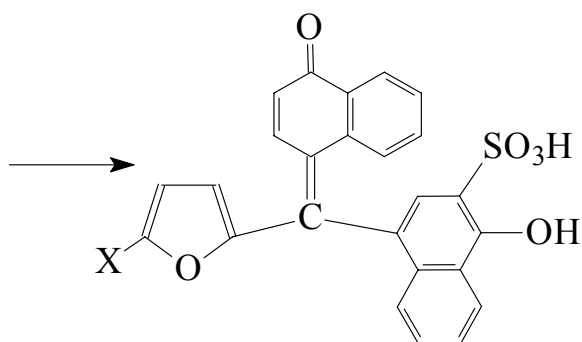
## 1.2. Качественные реакции

### 1.2.1. Открытие углеводов реакцией Молиша

Эту реакцию дают все углеводы, причем олиго- и полисахариды в условиях реакции сначала гидролизуются до моносахаридов. Моносахариды под действием концентрированной  $H_2SO_4$  расщепляются до фурфура или гидроксиметилфурфура, которые при взаимодействии с  $\alpha$ -нафтолом образуют окрашенные продукты конденсации: наблюдается появление красно-фиолетового кольца на границе раздела фаз. Образование окрашенных продуктов конденсации свидетельствует о наличии углеводов.

Эта реакция очень чувствительная, наблюдается при концентрации альдоз 0,01%.





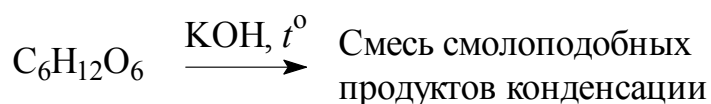
Продукт конденсации  
красно-фиолетового цвета

*Реактивы:* 10%-ный спиртовой раствор  $\alpha$ -нафтола; серная кислота.

В пробирку с 1 мл воды помещают несколько крупинок ( $\sim 0,01$  г) исследуемого вещества (или используют 1 мл раствора, полученного в опыте 1.1.2), встряхивают и добавляют 1–2 капли 10%-ного спиртового раствора  $\alpha$ -нафтола. Потом, наклонив пробирку, осторожно по стенке приливают с помощью пипетки 1 мл концентрированной серной кислоты так, чтобы она опустилась на дно. При наличии углеводов *на границе слоев быстро образуется красно-фиолетовое кольцо*. В отсутствие углеводов жидкость может позеленеть или пожелтеть, но фиолетовое кольцо не образуется.

### 1.2.2. Открытие моносахаридов реакцией с калий-гидроксидом

При нагревании с концентрированной щелочью все моносахариды легко осмоляются и окисляются с образованием сложной смеси смолоподобных темноокрашенных веществ. Эту реакцию дают также некоторые дисахариды, например, мальтоза.



*Реактивы:* концентрированный раствор калий-гидроксида; серная кислота.

Примерно 0,1 г исследуемого вещества растворяют в 1 мл воды, приливают 0,5 мл концентрированного раствора KOH. Смесь аккуратно нагревают, добавив центры кипения (осторожно, возможен выброс), и кипятят 2–3 мин. Затем смесь охлаждают и нейтрализуют 10%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Отмечают изменения окраски: при наличии моносахаридов смесь приобретает сначала *желтый*, затем *бурый* цвет,



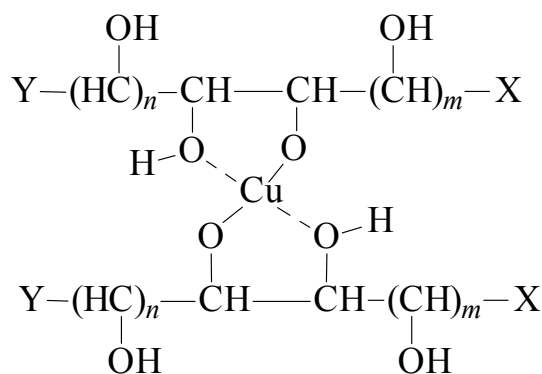
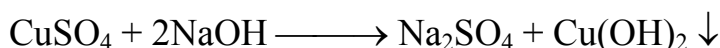
а после подкисления бледнеет, и появляется отчетливый *запах жженого сахара (карамели)*.

### 1.2.3. Открытие альдоз и кетоз реакцией Троммера

Реакция Троммера используется для обнаружения редуцирующих (восстанавливающих) углеводов, которые содержат свободный гликозидный гидроксил. Реакция обусловлена окислением моноз и восстанавливающих дисахаридов до соответствующих кислот под действием медь(II)-гидроксида. При нагревании углевод окисляется, при этом синий цвет раствора постепенно изменяется вследствие восстановления двухвалентной меди и образования ярко-окрашенных нерастворимых продуктов: медь(I)-гидроксида (желтый), медь(I)-оксида (желто-красный) или металлической меди (красный).

Кетозы также способны давать эту реакцию, так как в щелочной среде они изомеризуются в альдозы. Гликозиды и невосстанавливающие сахара (например, сахароза) эту реакцию не дают.

При комнатной температуре в результате взаимодействия со щелочью выпадает голубой осадок медь(II)-гидроксида, который растворяется за счет образования хелатов меди темно-синего цвета.



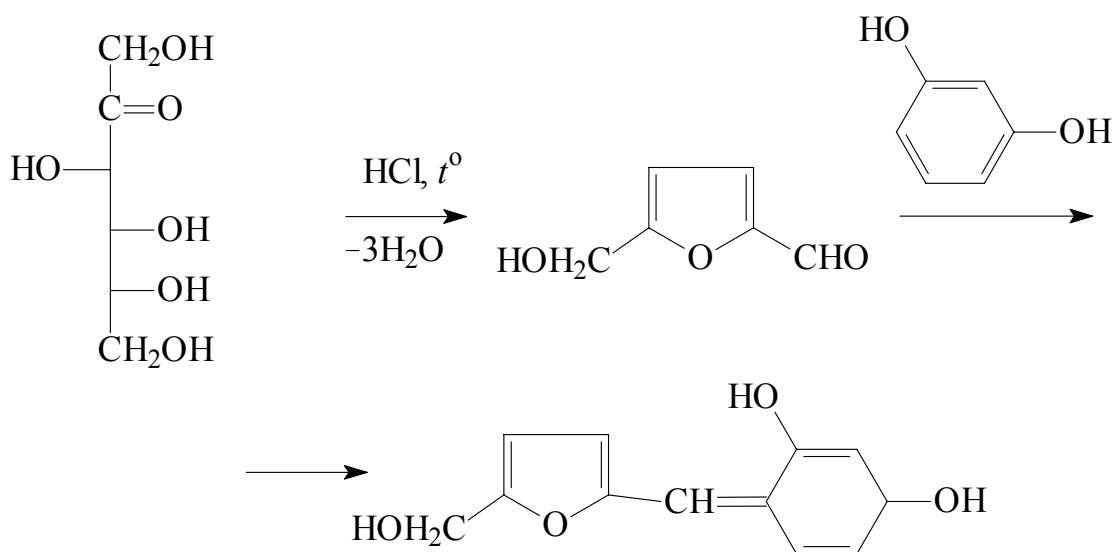
Образование яркоокрашенных комплексов меди с растворением голубого осадка медь(II)-гидроксида характерно для многоатомных спиртов с вицинально расположенными гидроксильными группами и используется для идентификации ряда производных углеводов (сорбит, глюкаровая кислота) (см. 1.5.1, 1.5.2).

*Реактивы:* 5%-ный раствор натрий-гидроксида; 5%-ный раствор медь(II)-сульфат.

В пробирку с 1 мл воды добавляют примерно 0,05 г углевода, затем 0,5 мл 5%-ного раствора NaOH и 2 капли 5%-ного раствора CuSO<sub>4</sub>. Образующийся голубой осадок медь(II)-гидроксида при встряхивании растворяется, и жидкость окрашивается в *темно-синий цвет* (образование комплекса). Затем пробирку наклоняют и верхнюю часть реакционной смеси медленно нагревают в пламени горелки до начала кипения. При наличии в сахаре свободной карбонильной группы наблюдаются описанные выше изменения.

#### 1.2.4. Открытие кетоз реакция Селиванова

Эта качественная реакция позволяет отличить кетозы от альдоз. Она обусловлена образованием окрашенных продуктов конденсации резорцина с гидросиметилфурфуолом, который получается при нагревании с соляной кислотой из кетоз (например, фруктозы) в 15–20 раз быстрее, чем из альдоз. Дисахариды, содержащие фрагмент кетозы, (например, сахароза) под действием кислоты гидролизуются до моносахаридов и также дают эту реакцию.



*Реактивы:* резорцин; растворы D-глюкозы и D-фруктозы; соляная кислота.

В две пробирки помещают по несколько кристалликов резорцина и по 3 капли концентрированной соляной кислоты. В первую пробирку прибавляют 2 капли 1%-ного водного раствора

D-фруктозы, а во вторую – раствора D-глюкозы (0,01 г углевода растворить в 1 мл воды). Обе пробирки нагревают до начала кипения. В первой пробирке (с кетозой) появляется *малиново-красное окрашивание* раствора, во второй (с альдозой) наблюдается лишь *светло-желтая окраска*. Аналогично проводят опыт с неизвестными веществами.

### 1.2.5. Открытие полисахаридов

Вещество можно отнести к классу полисахаридов (крахмал или целлюлоза), если:

- а) оно является углеводом (положительная реакция Молиша);
- б) дает отрицательную реакцию Троммера;
- в) не растворяется в холодной воде (табл. 2).

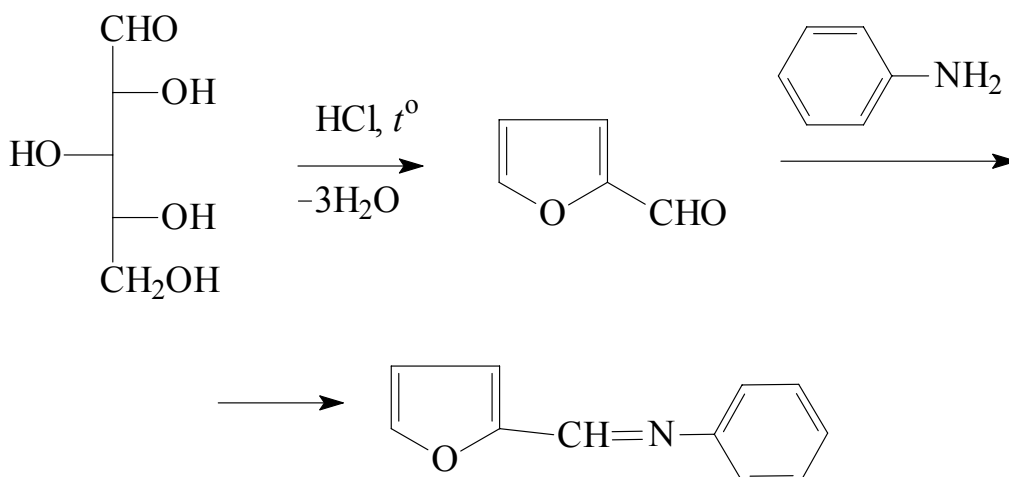
## 1.3. Идентификация моно- и дисахаридов

### 1.3.1. Фруктоза

Данная кетогексоза дает положительную реакцию на моносахариды со щелочью (см. 1.2.2), положительную реакцию Троммера на альдозы и кетозы (см. 1.2.3) и открывается реакцией Селиванова на кетозы (см. 1.2.4, рис. 3).

### 1.3.2. Ксилоза

Эта альдопентоза идентифицируется по образованию красного продукта конденсации в реакции анилина с фурфуролом, в который превращается ксилоза при нагревании в кислой среде.

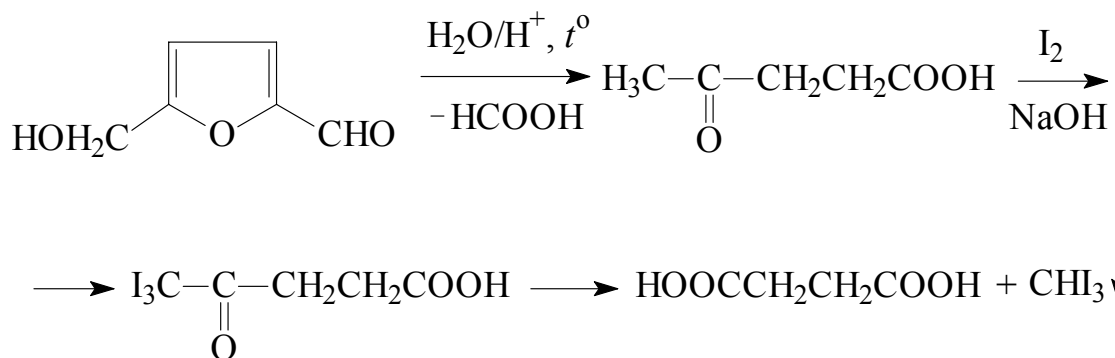


*Реактивы:* анилин; уксусная кислота; соляная кислота.

На узкую полоску фильтровальной бумаги наносят в одну точку 2 капли воды, 1 каплю уксусной кислоты и 2 капли анилина. Отдельно в пробирке растворяют примерно 0,02 г моносахарида в 1 мл воды, добавляют 1 мл концентрированной соляной кислоты и нагревают смесь до кипения. Затем каплю реакционной смеси наносят в ту же точку подготовленной ранее полоски бумаги. В присутствии ксилозы на бумаге появляется *розово-красное пятно*.

### 1.3.3. Глюкоза

При действии минеральных кислот глюкоза (и другие гексозы) превращается в гидроксиметилфурфурол, который в условиях опыта распадается на муравьиную и левулиновую кислоты. Левулиновая кислота ( $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{CH}_2\text{-COOH}$ ) обнаруживается иодоформной пробой благодаря наличию  $\text{CH}_3\text{-CO-}$ группировки.



Пентозы не дают этой реакции, так как образуют устойчивый в этих условиях фурфурол (см. 1.3.2). Мальтоза и сахароза также дают эту реакцию (почему?).

*Реактивы:* 2%-ный раствор иода; 5%-ный NaOH; соляная кислота.

В пробирке растворяют примерно 0,05 г углевода в 1 мл воды, добавляют 2 мл концентрированной соляной кислоты и смесь кипятят в течение 1–2 мин, при этом реакционная смесь темнеет. В другую пробирку помещают 0,5 мл полученного раствора и приливают 10 мл воды, после чего добавляют сначала 3 капли раствора иода, затем по каплям 5%-ный водный раствор натрий-гидроксида до щелочной среды и исчезновения желтой окраски иода. При наличии левулиновой кислоты, полученной из глюкозы, образуется *желтая муть* с характерным «больничным» запахом (иодоформ).

### 1.3.4. Мальтоза (солодовый сахар)

Этот восстанавливающий дисахарид состоит из двух остатков D-глюкозы и дает те же реакции, что и глюкоза. Мальтозу открывают с помощью реакции с аммиаком.

*Реактивы:* 25%-ный раствор аммиака.

В пробирке смешивают при встряхивании 0,05 г исследуемого вещества, 1 мл воды и 0,5 мл 25%-ного раствора аммиака. Затем реакционную смесь нагревают 10 мин на водяной бане при температуре 80–90°C. При наличии мальтозы образуется *розово-красное окрашивание*.

### 1.3.5. Сахароза (свекловичный, тростниковый сахар)

Сахароза является невосстанавливающим дисахаридом, состоит из остатков D-глюкозы и D-фруктозы, соединенных гликозил-гликозидной связью. Сахароза дает отрицательную пробу Троммера и открывается реакцией Селиванова на кетозу (см. 1.2.4). Этот результат подтверждают с помощью качественной реакции с  $\text{CoSO}_4$ .

*Реактивы:* 5%-ный раствор натрий-гидроксида; 5%-ный раствор кобальт(II)-сульфата.

В пробирке смешивают 0,05 г исследуемого вещества, 1 мл воды и 0,5 мл 5%-ного раствора натрий-гидроксида, затем 5 капель 5%-ного раствора кобальт(II)-сульфата. В случае сахарозы появляется *фиолетовое окрашивание*.

## 1.4. Идентификация полисахаридов

### 1.4.1. Амилоза и амилопектин

Амилоза и амилопектин являются компонентами крахмала, построены из остатков мальтозы и различаются между собой по структуре (см. табл. П.2.1): амилоза имеет линейную, а амилопектин – разветвленную структуру, что обуславливает существенные различия их физических и химических свойств. Идентификацию этих полисахаридов выполняют, исследуя: а) их растворимость в холодной и горячей воде; б) взаимодействие с иодом (см. табл. 2).

**А.** На данном этапе изучение *растворимости* проводят несколько иначе, чем на стадии предварительных испытаний (см. 1.1).

В пробирке готовят суспензию примерно 0,05 г полисахарида в 0,5 мл воды, которую затем приливают в другую пробирку с 5 мл воды, нагретой до кипения. Полное растворение полисахарида свидетельствует в пользу амилозы, а образование *геля (клейстера)* говорит о наличии амилопектина или крахмала (табл. 2). Полученный раствор или гель далее используют для реакции с иодом.

**Б.** В пробирку отбирают 1 мл раствора или геля, к которому добавляют после охлаждения 1 каплю раствора иода. При появлении окраски пробирку повторно нагревают, наблюдая за изменениями цвета. Результат наблюдений фиксируют и на основании сравнения с данными табл. 2 идентифицируют полисахарид.

#### **1.4.2. Открытие целлюлозы**

Целлюлоза (клетчатка) в отличие от компонентов крахмала не растворяется в воде, не изменяет окраску раствора иода, а как полисахарид не дает реакций на моно- и дисахариды (с КОН, реакцию Троммера). Идентифицировать целлюлозу можно по комплексу указанных выше свойств, кроме того, целлюлоза дает положительную реакцию Молиша (см. 1.2.1), а в результате гидролиза под действием концентрированных кислот образует D-глюкозу и целлобиозу, которые обнаруживаются реакцией Троммера.

При действии серной кислоты идет постепенный гидролиз целлюлозы по гликозидным связям между остатками глюкозы с образованием олигосахаридов, вследствие чего происходит растворение целлюлозы.

*Реактивы:* серная кислота.

В пробирку с 3–4 каплями концентрированной серной кислоты помещают небольшое количество исследуемого вещества (для контрольного опыта используют фильтровальную бумагу), смесь размешивают стеклянной палочкой, пока углевод не растворится. К полученной однородной массе добавляют 10 капель воды и смесь нагревают в течение 20 мин на кипящей водяной бане. Далее после охлаждения с полученным раствором проводят пробу Троммера (см. 1.2.3). Положительная проба Троммера *после проведения гидролиза* при соответствующей растворимости и результатах других качественных реакций свидетельствует в пользу целлюлозы.

## 1.5. Идентификация производных сахаров

### 1.5.1. Сорбит

Сорбит – многоатомный спирт, хорошо растворим в воде, образуется при восстановлении глюкозы, не содержит альдегидной группы и не дает реакции Молиша (на углеводы), реакции Троммера, в условиях последней образует с медь(II)-гидроксидом хелатный комплекс темно-синего цвета (см. 1.2.3). При окислении бромной водой сорбит превращается в глюкозу, которую открывают реакцией Троммера (см. 1.2.3), что позволяет идентифицировать сорбит.

*Реактивы:* сорбит; бромная вода.

Растворяют 0,05 г вещества в 1 мл воды, добавляют 4–5 мл бромной воды и нагревают до обесцвечивания раствора. После охлаждения раствора проводят реакцию Троммера (см. 1.2.3).

### 1.5.2. Глюконовая кислота

Глюконовая кислота относится к альдаровым кислотам, образуется из глюкозы при окислении под действием сильных окислителей (например,  $\text{HNO}_3$ ). Дает отрицательные реакции Молиша, Троммера, как и сорбит образует с медь(II)-гидроксидом хелатный комплекс темно-синего цвета (реакция на многоатомные спирты) (см. 1.2.3). В отличие от сорбита содержит карбоксильные группы, которые открывают реакцией с  $\text{NaHCO}_3$ .

*Реактивы:* натрий-гидрокарбонат; глюконовая кислота.

В пробирке растворяют примерно 0,05 г натрий-гидрокарбоната в 1 мл воды, затем добавляют кристаллик вещества или глюконовой кислоты. *Выделение пузырьков газа* (какого?) свидетельствует о наличии карбоксильной группы.

## Лабораторная работа № 2 АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ, БЕЛКИ

### План работы

1. Изучить учебный материал по теме с использованием конспекта лекций и учебных пособий [1, 2, 5–8], уделяя внимание особенностям физических и химических свойств различных классов

аминокислот, пептидов и белков, особенно – качественным реакциям, используемым для их идентификации.

2. Ознакомиться с содержанием данной лабораторной работы, оформить ее в соответствии с образцом, заполнив табл. П.1.2, записать уравнения качественных реакций с известными веществами, указать внешний признак реакции. В работу включены аминокислоты (см. табл. П.2.2), альбумин и желатин (см. табл. П.2.3).

3. Провести опыты 2.1–2.2 с известными веществами, сравнив наблюдаемый результат с данными табл. П.1.2.

4. Защитить лабораторную работу.

## **2.1. Предварительные испытания**

### **2.1.1. Внешний вид вещества**

Следует описать агрегатное состояние всех используемых в работе веществ (жидкость, кристаллы, аморфный порошок), а также отметить цвет, запах.

### **2.1.2. Изучение растворимости**

$\alpha$ -Аминокислоты обычно хорошо растворимы в воде (см. табл. П.2.2), белки и пептиды (см. табл. П.2.3) различаются по растворимости в воде и растворах некоторых веществ, что используют для их классификации [2].

В пробирку помещают примерно 0,01 г вещества, добавляют 5 капель воды, энергично встряхивая. Если вещество не растворилось, то приливают еще столько же, затем осторожно нагреть на водяной бане (белки при нагревании, как правило, коагулируют).

**Приготовление водного раствора яичного белка.** Белок куриного яйца отделяют от желтка и выливают при перемешивании в 100 мл дистиллированной воды. Полученный раствор фильтруют через сложенную в 3–4 слоя и смоченную водой марлю. Фильтрат хранят в холодильнике.

**Приготовление водного раствора растительных белков.** К 40 г пшеничной муки прибавляют 160 мл дистиллированной воды и хорошо перемешивают. Колбу ставят в холодильник (1–2°C) на сутки, затем снова перемешивают и фильтруют сначала через вату, а потом



через складчатый бумажный фильтр. Раствор содержит главным образом альбумины [17].

Приготовленные растворы веществ в воде можно использовать в последующих опытах.

## 2.2. Качественные реакции

### 2.2.1. Обнаружение кислотных свойств аминокислот

$\alpha$ -Аминокислоты содержат в молекуле основную (амино-) и кислотную (карбоксильную) группы, существуют в виде диполярного иона (цвиттер-иона). В водных растворах  $\alpha$ -аминокислоты и белки проявляют амфотерные свойства, имеют практически нейтральную реакцию и не изменяют цвет индикаторной бумажки.

Карбоксильную группу обнаруживают в опытах с натрий-гидрокарбонатом (А) или натрий-гидроксидом (Б).

*Реактивы:* глицин; 10%-ный раствор натрий-гидрокарбоната; 5%-ный раствор натрий-гидроксида; фенолфталеин.

**А.** В пробирку помещают примерно 0,01 г глицина и добавляют 1 мл 10%-ного  $\text{NaHCO}_3$ . Выделение пузырьков газа (какого?) свидетельствует о наличии карбоксильной группы.

**Б.** В пробирку с 10 мл воды прибавляют 1 каплю 5%-ного  $\text{NaOH}$  и 2–3 капли фенолфталеина до появления розовой окраски. Затем 1 каплю этого окрашенного раствора добавляют к 1 мл водного раствора глицина (можно использовать раствор из 2.1.2). При наличии аминокислоты или белка *розовая окраска обесцвечивается*.

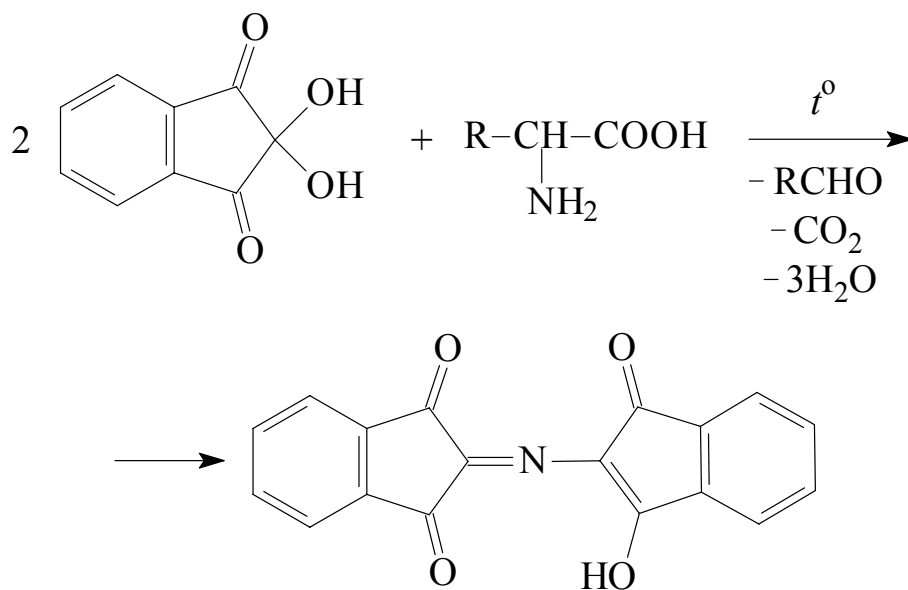
### 2.2.2. Обнаружение основных свойств аминокислот

*Реактивы:* глицин; 0,1%-ный раствор соляной кислоты; конго.

В пробирке растворяют 0,01 г глицина в 1 мл воды и добавляют при встряхивании по каплям 0,1%-ный раствор соляной кислоты, подкрашенный индикатором конго в синий цвет, до появления *розово-красного окрашивания*.

### 2.2.3. Реакция $\alpha$ -аминокислот и белков с нингидрином (реакция Руэмана)

Эта реакция является одной из наиболее чувствительных, ее дают все  $\alpha$ -аминокислоты, пептиды и белки.

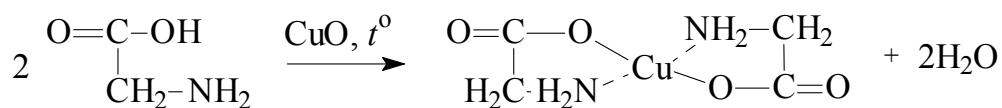


*Реактивы:* глицин; альбумин (водный раствор); 0,1%-ный раствор нингидрина.

В одну пробирку наливают 1 мл 1%-ного водного раствора глицина (0,01 г растворить в 1 мл воды), в другую – раствор белка. Затем в каждую добавляют при встряхивании по 10 капель 0,1%-ного спиртового раствора нингидрина. Обе пробирки нагревают до появления *яркого окрашивания*: в пробирке с глицином – *синекрасного*, в пробирке с белком – *голубого*.

#### 2.2.4. Реакция α-аминокислот с солями меди (II)

Все α-аминокислоты образуют с соединениями меди (II) устойчивые комплексные соли, окрашенные в синий цвет.



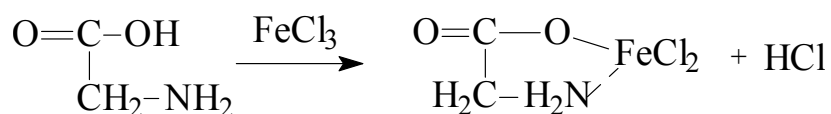
*Реактивы:* глицин; медь(II)-оксид; 10%-ный раствор натрий-гидроксида.

В пробирке растворяют 0,01 г глицина в 1 мл воды (или используют готовый раствор), добавляют 0,5 г порошка медь(II)-оксида и смесь нагревают при встряхивании в пламени горелки 2–3 мин. Затем пробирку оставляют в штативе для оседания черного осадка медь(II)-оксида, при этом наблюдается *синяя окраска* раствора.

Прозрачный раствор декантируют в другую пробирку и добавляют 1 каплю 10%-ного раствора натрий-гидроксида. Выпадение осадка медь(II)-гидроксида не происходит (о чем это свидетельствует?). Медь(II)-оксид в этом опыте можно заменить медь(II)-карбонатом.

### 2.2.5. Реакция $\alpha$ -аминокислот с железом(III)-хлоридом

Окрашенные в красный цвет комплексные соли образуются при взаимодействии водных растворов  $\alpha$ -аминокислот с железом(III)-хлоридом, причем окраска исчезает при действии минеральных кислот. Эту реакцию дают также фенолы и енолы.



*Реактивы:* глицин; 3%-ный раствор железом(III)-хлорида.

В пробирке растворяют 0,01 г глицина в 1 мл воды (или используют готовый раствор), добавляют 1 каплю 3%-ного раствора железом(III)-хлорида и встряхивают. Появляется *красное окрашивание*.

### 2.2.6. Открытие первичной алифатической аминогруппы реакцией с азотистой кислотой.

*Реактивы:* глицин; соляная кислота; 20%-ный натрий-нитрит.

В пробирке растворяют 0,05 г глицина в 5 каплях 10%-ного раствора HCl. Пробирку охлаждают в ледяной бане, после чего добавляют при встряхивании несколько капель 20%-ного раствора NaNO<sub>2</sub>. *Выделение пузырьков газа* (какого?) указывает на наличие первичной алифатической аминогруппы. Записать уравнение реакции.

### 2.2.7. Открытие аминобензойной кислоты (первичной ароматической аминогруппы)

В аминобензойных кислотах первичная аминогруппа непосредственно связана с бензольным кольцом. Такие соединения при действии азотистой кислоты превращаются в соли диазония, которые обнаруживаются по образованию яркоокрашенных продуктов в реакции с  $\beta$ -нафтолом в слабощелочной среде. Различить аминобензойные кислоты можно по температурам плавления (см. табл. П.2.2).

*Реактивы:* *o*- или *n*-аминобензойная кислота; соляная кислота; 20%-ный натрий-нитрит; щелочной раствор  $\beta$ -нафтола.

Растворяют 0,05 г аминокислоты в нескольких каплях концентрированной соляной кислоты. Пробирку охлаждают в ледяной бане, после чего добавляют 5 капель 20%-ного натрий-нитрита и смесь встряхивают. К полученному раствору затем приливают при встряхивании 5 капель щелочного раствора β-нафтола. Появление *оранжево-красного окрашивания* свидетельствует о наличии первичной ароматической аминогруппы.

### **2.2.8. Открытие ароматических аминокислот ксантопротеиновой реакцией**

Реакция позволяет обнаружить как свободные ароматические аминокислоты (фенилаланин, тирозин, триптофан, аминокислоты), так и входящие в состав белка, например, альбумина. В результате нитрования ароматического кольца образуются нитросоединения *желтого цвета*, которые в щелочной среде окрашиваются в оранжевый цвет. Для тирозина характерно образование как моно-, так и динитропроизводного. Желатин не дает этой реакции, так как не содержит остатков ароматических кислот.

*Реактивы:* тирозин; азотная кислота; 25%-ный раствор аммиака или 10%-ный раствор натрий-гидроксида.

В пробирке суспендируют 0,01 г тирозина в 1 мл воды, добавляют 10 капель концентрированной азотной кислоты и смесь осторожно кипятят в течение 1–2 мин до появления *желтого окрашивания*. Затем пробирку охлаждают и добавляют 25%-ный раствор аммиака или 10%-ный раствор натрий-гидроксида до появления *оранжевого окрашивания*.

### **2.2.9. Открытие серосодержащих аминокислот (реакция Фолья)**

Эта реакция основана на нуклеофильном замещении тиольной группы на гидроксил; при взаимодействии образующегося натрий-сульфида со свинец(II)-ацетатом выпадает черный осадок свинец(II)-сульфида. Эту реакцию дают не только серосодержащие аминокислоты (цистеин, цистин, метионин), но и белки (альбумин) и полипептиды (желатин не дает реакции), имеющие остатки этих аминокислот, а также тиолы, тиофенолы и др.

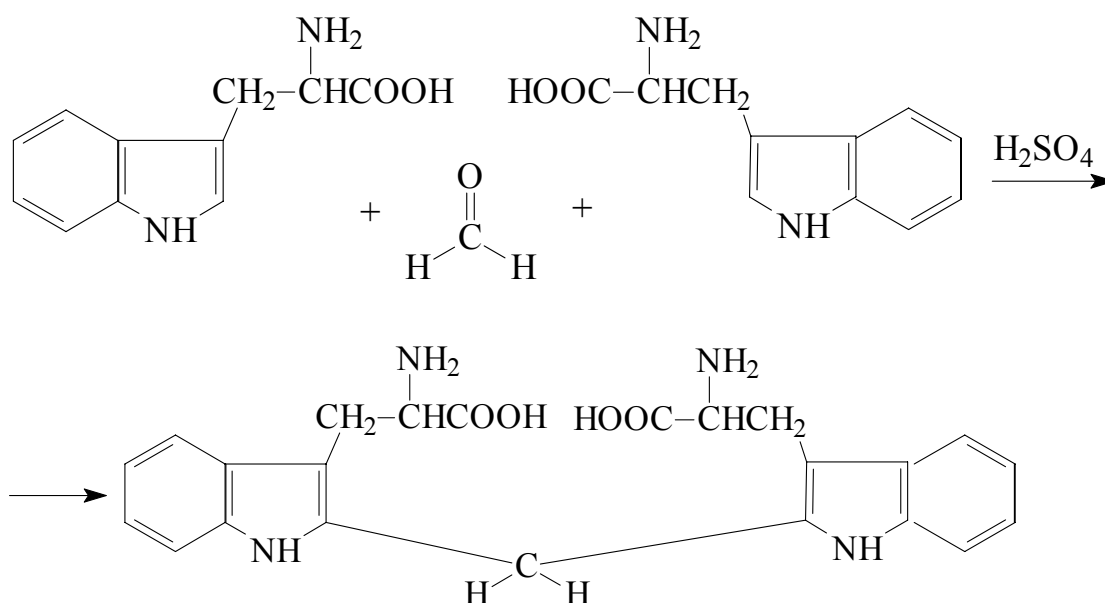
*Реактивы:* цистеин; 5%-ный раствор свинец(II)-ацетата; 10%-ный раствор натрий-гидроксида.

В пробирке растворяют 0,01 г цистеина в 0,5 мл воды, добавляют 2 мл 10%-ного раствора NaOH. Смесь кипятят 1–2 мин, затем

добавляют в горячую смесь 5 капель 5%-ного раствора  $Pb(CH_3COO)_2$ , после чего кипятят до образования серо-черного осадка свинец(II)-сульфида.

### 2.2.10. Открытие L-триптофана реакцией Адамкевича

Являясь гетероароматической аминокислотой, L-триптофан, как и тирозин, дает нингидриновую, ксантопротеиновую и другие качественные реакции, но в отличие от тирозина, образует окрашенные продукты конденсации, реагируя в кислой среде с альдегидами, например, с формальдегидом.

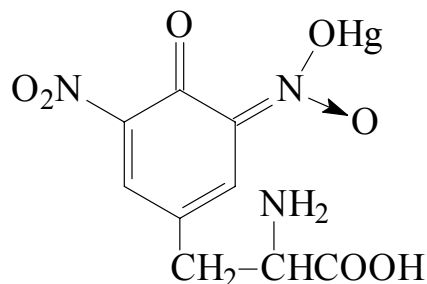


*Реактивы:* L-триптофан (или раствор альбумина); 5%-ный раствор формалина; серная кислота.

В пробирке смешивают 0,01–0,05 г L-триптофана с 0,5 мл воды (или используют раствор альбумина) и 3 каплями формалина. Смесь хорошо встряхивают, затем осторожно по стенке пробирки приливают 1 мл концентрированной серной кислоты и нагревают 2 мин на кипящей водяной бане до появления *коричнево-красного окрашивания*.

### 2.2.11. Открытие L-тирозина реакцией Миллона

Тирозин образует с реактивом Миллона ртутную соль нитротирозина красного цвета.



Эту реакцию дают также почти все фенолы.

*Реактивы:* L-тирозин (или раствор альбумина); ртуть; азотная кислота; натрий-нитрит.

*Все работы следует выполнять в вытяжном шкафу!*

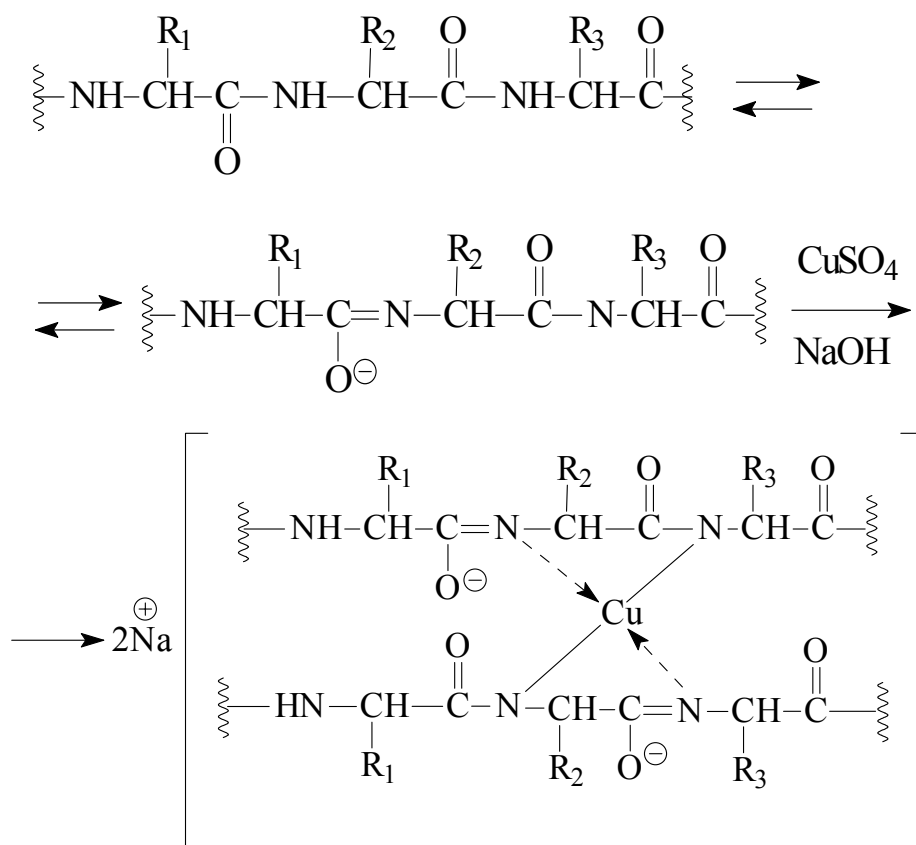
К 5 мл раствора белка или тирозина добавляют 1 мл реактива Миллона и осторожно нагревают. Жидкость при этом окрашивается в *красный цвет*, затем выпадает осадок *кирпично-красного цвета*.

Эта реакция является качественной на тирозин, ее проводят при наличии реактива Миллона.

Приготовление реактива Миллона: растворяют каплю ртути в концентрированной азотной кислоте. К полученному раствору добавляют равный объем воды, затем несколько кристалликов натрий-нитрита.

### **2.2.13. Открытие белков (ди- и полипептидов) биуретовой реакцией (реакция Пиотровского)**

Белки и продукты их частичного гидролиза – полипептиды – образуют с солями меди в щелочной среде медные комплексы красно-фиолетового цвета с участием пептидных связей. Положительную биуретовую реакцию дают соединения, содержащие не менее двух пептидных групп, а также аспарагин (амид аспарагиновой кислоты) и аминокислоты гистидин, треонин и серин.



Интенсивность окраски зависит от длины пептида: дипептиды дают *синюю окраску*, трипептиды – *фиолетовую*, тетра- и полипептиды – *красную*.  $\alpha$ -Аминокислоты могут образовывать в этом случае комплексные соли меди *синего цвета* (см. 2.2.4).

*Реактивы:* водный раствор альбумина или желатина; азотная кислота; 5%-ный раствор медь(II)-сульфата; 10%-ный раствор натрий-гидроксида.

В пробирку наливают 5 капель раствора альбумина или желатина, добавляют 5 капель 10%-ного раствора NaOH, затем 1 каплю 5%-ного раствора CuSO<sub>4</sub>. Появляется *красно-фиолетовое окрашивание*.

ЛАБОРАТОРНЫЙ ЖУРНАЛ. ФОРМА И ПОРЯДОК ЗАПИСЕЙ

Рекомендуется оформлять работу при альбомном расположении страницы

Лабораторная работа № 1  
УГЛЕВОДЫ

Таблица П.1.1 (образец)

№ опыта	Название опыта	Контрольный опыт (уравнения реакций и наблюдаемый результат)	Вещество А*	Вещество Б*
1.1	Предварительные испытания	Внешний вид  Растворимость в воде	Белые кристаллы р	Аморфный порошок р
1.2.1	Открытие углеводов реакцией Молиша	$(C_6H_{10}O_5)_n \xrightarrow{H_2O, H^+} n C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{H_2SO_4}$ $(C_5H_8O_4)_n \xrightarrow{H_2O, H^+} n C_5H_{10}O_5 \xrightarrow{H_2SO_4}$ <p style="text-align: center;">X = CH<sub>2</sub>OH, H</p> <p style="text-align: center;">→ Продукты конденсации</p> <p>Красно-фиолетовое кольцо на границе раздела фаз</p>	+	+
1.2.2				

\* Указывается наблюдаемый результат (+ или -).

Ниже приводятся структурные формулы и названия идентифицированных соединений.

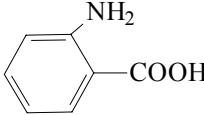
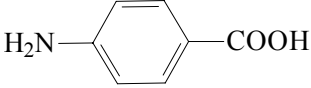
Дата

Подпись преподавателя



**Лабораторная работа № 2**  
**АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ, БЕЛКИ**

Таблица П.1.2 (образец)

№ опыта	Название опыта	Названия, формулы, уравнения реакций, замечания	Наблюдаемый результат
2.1.1	Внешний вид	<p><i>o</i>-Аминобензойная кислота  т. пл. 147°C</p> <p><i>n</i>-Аминобензойная кислота  т. пл. 187°C</p> <p>Цистеин (Cys) <math>\text{HSCH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}</math>, т. пл. 240°C</p>	Серые кристаллы  Кристаллы желтоватого цвета
2.1.2	Растворимость в воде	<i>n</i> -Аминобензойная кислота  Цистеин	0,34  р
2.2	Качественные реакции		

Дата

Подпись

преподавателя

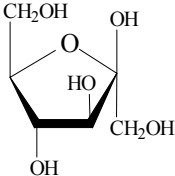
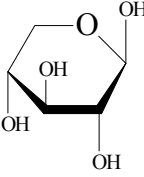
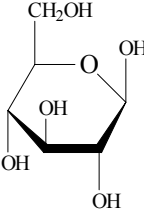
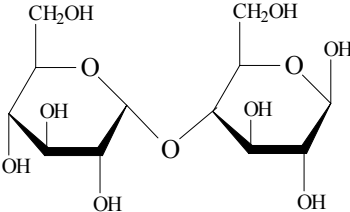
## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

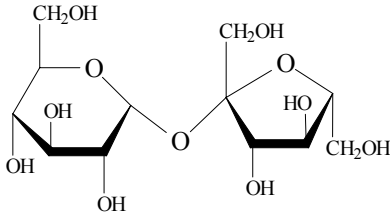
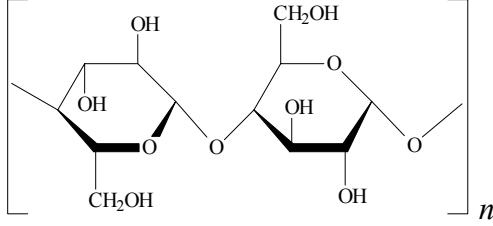
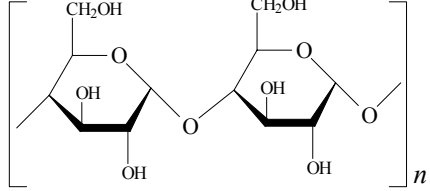
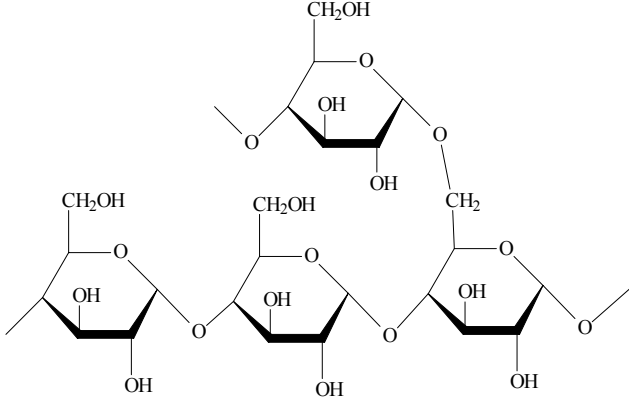
### ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИССЛЕДУЕМЫХ ВЕЩЕСТВ

**Обозначения.** т.пл. – температура плавления; разл., возг. – вещество при нагревании разлагается или возгоняется соответственно; кр. – кристаллический, кристаллы; ам. – аморфный. Растворимость равна количеству граммов вещества, растворимого в 100 г воды при 20°C или приведена качественная оценка растворимости: р – растворяется, мр – мало растворяется, нр – не растворяется.  $[\alpha]_D$  – удельное вращение; pI – изоэлектрическая точка.

**Таблица П.2.1**

**Физические свойства важнейших углеводов**

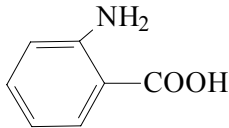
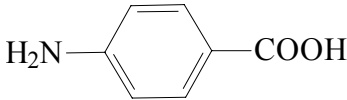
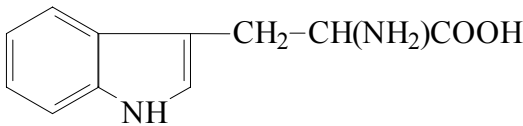
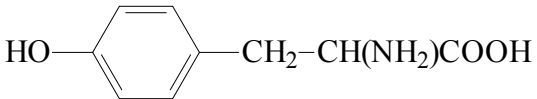
	Вещество	Формула	Т.пл., °С; внеш. вид	Растворимость в воде
1	2	3	4	5
Моносахариды	D-Фруктоза		104 кр.	р
	D-Ксилоза		145 кр.	р
	D-Глюкоза		146 кр.	р
Дисахариды	Мальтоза		160–165 кр.	р

1	2	3	4	5
	Сахароза		185 кр.	204
Полисахариды	Целлюлоза		– ам.	нр*
	Амилоза		– ам.	р*
	Амилопектин		– ам.	нр*
Производные сахаров	D-Сорбит	$\text{HOH}_2\text{C}-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$	96 кр.	р
	D-Глюка- ровая кислота	$\text{HOOC}-(\text{CHOH})_4-\text{COOH}$	185 кр.	р

\* Более подробно см. табл. 2.

Таблица П.2.2

## Физические свойства некоторых аминокислот

Название	Формула	Т. пл., °С	Растворимость в воде	$[\alpha]_D$ , град	pI
<i>o</i> -Аминобензойная кислота (антралиловая кислота)		146– 147 возг.	0,35	неактивна	–
<i>p</i> -Аминобензойная кислота		186– 187 возг.	0,34	неактивна	–
L-Цистеин (Cys)	HS-CH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )COOH	240 разл.	p	–16,5	5,0
Глицин (Gly)	CH <sub>2</sub> (NH <sub>2</sub> )COOH	232 разл.	25	неактивен	6,0
L-Триптофан (Trp)		293 разл.	1,1	–33,7	5,9
L-Тирозин (Tyr)		314 разл.	mp (0,05)	–10,0*	5,7

\* В 5 М соляной кислоте

Таблица П.2.3

**Характеристика некоторых белков и полипептидов**

Название	Класс соединения	Растворимость в воде	Качественные реакции
Желатин	Полипептид	p*	⊕ Нингидриновая реакция ⊖ Ксантопротеиновая реакция ⊕ Биуретовая реакция ⊖ Реакция Фоля
Альбумин яичный	Глобулярный протеин	p**	⊕ Нингидриновая реакция ⊕ Ксантопротеиновая реакция ⊕ Биуретовая реакция ⊕ Реакция Фоля ⊕ Реакция Адамкевича

\* При нагревании, а при охлаждении образует гель.

\*\* При нагревании коагулирует.

## ЛИТЕРАТУРА

### *Учебники и учебные пособия:*

1. Органическая химия. Реакционная способность основных классов органических соединений / А. Э. Щербина, Л. Г. Матусевич, И. В. Сенько, А. М. Звонок. – Мн.: БГТУ, 2000. – 624 с.
2. Міляшкевіч Я. Г., Тоўкач В. Я. Арганічная хімія з асновамі біяхіміі раслін. – Мн.: БДТУ, 2003. – 94 с.
3. Углеводы / А. М. Звонок, Т. С. Селиверстова, Н. М. Кузьменок, М. А. Кушнер. – Мн.: БГТУ, 1998. – 30 с.
4. Углеводы: В 3 ч. Часть II / Т. С. Селиверстова, А. М. Звонок, Н. М. Кузьменок, М. А. Кушнер. – Мн.: БГТУ, 2000. – 32 с.
5. Грандберг И. И. Органическая химия. – М.: Высш. шк., 1987. – 426 с.
6. Овчинников Ю. А. Биоорганическая химия. – М.: Просвещение, 1987. – 815 с.
7. Органическая химия: Учеб. для вузов: В 2 кн. / В. Л. Белебородов, С. Э. Зурабян, А. П. Лузин, Н. А. Тюкавкина; Под ред. Н. А. Тюкавкиной. – М.: Дрофа, 2003. – Кн. 1: Основной курс. – 640 с.
8. Тюкавкина Н. А., Бауков Ю. И. Биоорганическая химия. – М.: Медицина, 1991. – 528 с.

### *Лабораторные практикумы:*

9. Руководство к лабораторным занятиям по органической химии / Н. Н. Артемьева, В. Л. Белебородов, С. Э. Зурабян и др.; Под ред. Н. А. Тюкавкиной. – М.: Дрофа, 2002. – 384 с.
10. Грандберг И. И. Практические работы и семинарские занятия по органической химии. – М.: Дрофа, 2001. – 352 с.
11. Некрасов В. Н. Руководство к малому практикуму по органической химии. – М.: Химия, 1975. – 328 с.
12. Лазурьевский Г. В., Терентьева И. В., Шамшурин А. А. Практические работы по химии природных соединений. – М.: Высш. шк., 1966. – 336 с.
13. Практикум по химии углеводов / Под ред. Ю. А. Жданова. – М.: Высш. шк., 1973. – 204 с.
14. Лабораторные работы по органическому синтезу / О. А. Птицина, Н. В. Куплетская, В. К. Тимофеева, Н. В. Васильева, Т. А. Смолина. – М.: Просвещение, 1979. – 256 с.
15. Гетероциклические соединения / Н. М. Кузьменок, С. Г. Михаленок, А. Д. Алексеев, М. А. Кушнер. – Мн.: БГТУ, 2003. – 76 с.

16. Синтезы органических препаратов. Сб. 2. – М.: ИЛ, 1949. – 655 с.
17. Лабораторные работы по органической химии / Под ред. О. Ф. Гинзбурга и А. А. Петрова. – М.: Высш. шк., 1982. – 269 с.
18. Голодников Г. В., Мандельштам Т. В. Практикум по органическому синтезу. – М.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1976. – 374 с.
19. Щербина А. Э., Антонец И. П., Толкач О. Я. Органическая химия. Идентификация и системный структурный анализ органических соединений. – Мн.: БГТУ, 2005. – 256 с.
20. Міляшкевіч Я. Г., Чырыч Л. В. Арганічная хімія. Лабараторныя работы для студэнтаў нехімічных спецыяльнасцяў. – Мн.: БДТУ, 1999. – 56 с.
21. Шапиро Д. К. Практикум по биологической химии. – Мн.: Высш. шк., 1976. – 288 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ</b> .....	3
<b>1. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ДОМАШНИЕ ЗАДАНИЯ И КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ</b> .....	4
1.1. Индивидуальные задания и контрольные вопросы по теме «Углеводы» .....	4
1.1.1. Задачи по номенклатуре и стереоизомерии моносахаридов	4
1.1.2. Задачи по номенклатуре и свойствам дисахаридов .....	4
1.1.3. Задачи по химическим свойствам углеводов .....	6
1.1.4. Задачи на установление строения неизвестного углевода ..	7
1.1.5. Контрольные вопросы по теме «Углеводы» .....	9
1.2. Индивидуальные задания и контрольные вопросы по теме «Аминокислоты, пептиды, белки» .....	10
1.2.1. Задачи по стереоизомерии аминокислот .....	10
1.2.2. Задачи по синтезу аминокислот .....	11
1.2.3. Задачи по химическим свойствам аминокислот .....	14
1.2.4. Задачи по синтезу пептидов .....	15
1.2.5. Задачи по установлению первичной структуры пептидов ...	16
1.2.6. Контрольные вопросы по теме «Аминокислоты, пептиды, белки» .....	16
1.3. Индивидуальные задания и контрольные вопросы по теме «Гетероциклы» .....	17
1.3.1. Ароматичность гетероциклов .....	17
1.3.2. Реакционная способность гетероциклов в реакциях электрофильного замещения .....	20
1.3.3. Реакции гетероциклов с электрофильными реагентами .....	21
1.3.4. Химические реакции гетероциклических соединений с различными реагентами .....	21
1.3.5. Контрольные вопросы по теме «Гетероциклы» .....	23
<b>2. ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО ПО СИНТЕЗУ ОРГА- НИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ</b> .....	25
2.1. Синтезы углеводов и их производных .....	25
2.1.1. Фенилозозон D-глюкозы .....	25
2.1.2. Монокалиевая соль глюкаровой кислоты .....	26
2.1.3. Слизовая кислота .....	27
2.1.4. N-n-Толил-β-D-глюкопиранозиламин .....	28
2.1.5. N-n-Карбоксифенил-β-D-глюкопиранозиламин .....	29



2.1.6. Метил- $\alpha$ -D-глюкопиранозид .....	30
2.1.7. Ацетил-2,3,4,6-тетра-O-ацетил- $\beta$ -D-глюкопиранозид .....	30
2.1.8. 1,2,5,6-Ди-O-циклогексиден-D-глюкофуранозид .....	31
2.1.9. 1,2,5,6-Ди-O-изопропилиден-D-глюкофуранозид (диацетонглюкоза) .....	32
2.1.10. 1,2-O-Изопропилиден-D-глюкофуранозид (моноацетонглюкоза) .....	33
2.1.11. Получение и свойства триацетата целлюлозы .....	33
2.2. Синтезы с участием аминокислот и белков .....	35
2.2.1. Ацетилглицин .....	35
2.2.2. <i>n</i> -Метилацетанилид .....	35
2.2.3. <i>n</i> -Ацетамидобензойная кислота .....	36
2.2.4. <i>n</i> -Аминобензойная кислота .....	36
2.2.5. $\alpha$ -Аминопропионовая кислота (аланин) .....	37
2.2.6. Казеин и тирозин из молока .....	37
2.3. Жиры и родственные соединения .....	39
2.3.1. Азелаиновая кислота .....	39
2.3.2. Глицерилтриацетат .....	41
2.3.3. Глицерилтрибензоат .....	41
2.3.4. Гидролиз жиров под действием водного раствора щелочи (реакция омыления) .....	42
2.3.5. Гидролиз мыла .....	43
2.4. Синтезы гетероциклических соединений и их производных .....	44
2.4.1. Сукцинимид (2,5-дикетопирролидин) .....	44
2.4.2. Пиррол .....	45
2.4.3. Фурфурол .....	46
2.4.4. Фурфурилдиэтиламин .....	47
2.4.5. Пироглизиновая кислота .....	48
2.4.6. Диоксан-1,4 .....	48
2.4.7. Хиолин .....	50
2.4.8. 7-Гидрокси-4-метилкумарин .....	51
<b>3. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ</b> .....	52
3.1. Лабораторная работа № 1 «Углеводы» .....	52
3.2. Лабораторная работа № 2 «Аминокислоты, пептиды, белки» .....	63
Приложение 1 .....	72
Приложение 2 .....	74
Литература .....	78

Учебное издание

**Антоневич** Инесса Петровна

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Лабораторный практикум

Редактор Е. С. Ватеичкина

Подписано в печать .11.2005. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 4,8. Уч.-изд. л. 5.0.  
Тираж 80 экз. Заказ .

Учреждение образования  
«Белорусский государственный технологический университет».  
220050. Минск, Свердлова, 13а.  
ЛП № 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования  
«Белорусский государственный технологический университет».  
220050. Минск, Свердлова, 13.  
ЛП № 02330/0056739 от 22.01.2004.