

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

И. П. Антоневич, С. В. Нестерова, Н. М. Кузьменок

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ С ОСНОВАМИ ХИМИИ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*Рекомендовано
учебно-методическим объединением
по химико-технологическому образованию в качестве
учебно-методического пособия для студентов
учреждений высшего образования по специальностям
7-07-0711-01 «Технология лекарственных препаратов»,
7-07-0711-02 «Промышленная биотехнология»,
6-05-0716-07 «Физико-химические методы и приборы
контроля качества продукции»*

Минск 2025

УДК 547(076.5)

ББК 24.2я73

A72

Р е ц е н з е н т ы:

кафедра радиационной химии и химико-фармацевтических

технологий Белорусского государственного университета

(кандидат химических наук, доцент,

заведующий кафедрой *И. М. Кимленко*);

кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник

Института биоорганической химии НАН Беларусь *Ф. С. Пашковский*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Антоневич, И. П.

A72 Органическая химия. Лабораторный практикум с основами химии природных соединений : учеб.-метод. пособие для студентов специальностей 7-07-0711-01 «Технология лекарственных препаратов», 7-07-0711-02 «Промышленная биотехнология», 6-05-0716-07 «Физико-химические методы и приборы контроля качества продукции» / И. П. Антоневич, С. В. Нестерова, Н. М. Кузьменок. – Минск : БГТУ, 2025. – 116 с.

ISBN 978-985-897-261-5.

Учебно-методическое пособие составлено на основе учебных программ по дисциплине «Органическая химия» и содержит рекомендации для проведения лабораторных занятий по трем разделам курса: «Углеводы», «Аминокислоты, пептиды, белки», «Гетероциклические соединения». Оно может быть полезно также при изучении курсов «Идентификация природных органических соединений», «Биохимия».

В издание включен теоретический материал по номенклатуре и классификации изучаемых классов соединений, приведены индивидуальные задания и методические указания по подготовке к лабораторным работам, их оформлению и выполнению.

УДК 547(076.5)

ББК 24.2я73

ISBN 978-985-897-261-5

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2025
© Антоневич И. П., Нестерова С. В.,
Кузьменок Н. М., 2025

ПРЕДИСЛОВИЕ

Целью преподавания органической химии для студентов специальностей 7-07-0711-01 «Технология лекарственных препаратов», 7-07-0711-02 «Промышленная биотехнология» и 6-05-0716-07 «Физико-химические методы и приборы контроля качества продукции» является формирование базиса знаний теоретических основ органической химии, реакционной способности и способов синтеза основных классов органических соединений, в том числе природных. Эти знания послужат основой для выработки умений и навыков, необходимых для управления технологическими процессами, грамотного решения постоянно усложняющихся проблем и задач, связанных с производством и использованием органических веществ в биохимии, биотехнологиях, фармакологии, разработкой и изготовлением фармацевтических субстанций и препаратов, оценкой качества выпускаемой продукции.

Объемный лабораторный практикум, предусмотренный учебным планом, нацелен на выработку практических навыков работы с органическими веществами, что, без сомнения, способствует формированию профессиональных компетенций будущих инженеров, химиков-технологов.

Настоящее издание подготовлено на основе учебных программ по дисциплине для студентов вышеперечисленных специальностей и содержит рекомендации по проведению лабораторных занятий по трем заключительным разделам курса, таким как «Углеводы», «Аминокислоты, пептиды, белки», «Гетероциклические соединения». Вещества, изучаемые в этих разделах курса, составляют основу живой природы и оказывают решающее влияние на ее функционирование.

Практикум состоит из трех одноименных глав и списка литературы. Каждая из глав построена по одному алгоритму и включает не только методическую часть самой лабораторной работы, но и содержит материал для подготовки к ней.

Подготовка к лабораторной работе предполагает прежде всего усвоение материала по классификации и номенклатуре изучаемых соединений, выполнение индивидуального задания

по теме для закрепления теоретических знаний в лабораторной тетради и оформление работы в лабораторном журнале в виде таблиц, в которых сведены данные по физико-химическим характеристикам изучаемых соединений и приведены уравнения реакций, методики выполнения которых описаны в экспериментальной части лабораторной работы. После выполнения каждой реакции студент должен не только зафиксировать наблюдаемый результат, но и сделать вывод о свойствах изучаемых веществ и областях использования рассматриваемой реакции.

Исследовательская часть лабораторной работы предполагает проведение идентификации соединения, которое выдано для анализа после выполнения обзорных реакций на чистых образцах реальных соединений.

Глава 1. УГЛЕВОДЫ

Основные теоретические вопросы

1. Классификация, номенклатура, изомерия углеводов.
 2. Моносахариды: триозы, тетрозы, пентозы, гексозы, гептозы, альдозы, кетозы.
 3. Генетический ряд D-глицеринового альдегида, понятие об эпимерных сахараах. Строение, стереохимия.
 4. Открытая оксо- и циклическая формы пентоз и гексоз, α - и β -аномеры. Формулы Фишера и Хеуорса, их взаимосвязь. Явление мутаротации.
 5. Химические свойства моносахаридов на примере глюкозы.
 6. Свойства и стереохимия кетоз на примере D-фруктозы.
 7. Дисахариды: классификация, строение, номенклатура.
 8. Восстановливающие и невосстановливающие дисахариды. Особенности химических свойств восстановливающих дисахаридов на примере малтозы, целлобиозы, лактозы.
 9. Реакции невосстановливающих дисахаридов на примере сахарозы. Инверсия сахарозы.
 10. Качественные реакции на углеводы.
 11. Полисахариды: классификация, строение, номенклатура. Глюканы: крахмал, гликоген, целлюлоза.
 12. Амилоза и амилопектин. Особенности строения и физические свойства. Гидролиз крахмала. Структурные особенности гликогена.
 13. Целлюлоза, распространение в природе, практическое использование. Строение целлюлозы как жесткоцепного полимера. Физические и химические свойства целлюлозы.
 14. Получение целлюлозы и ее химическая переработка.
- Ключевые слова:** агликон, альдаровая кислота, альдоза, амилоза, амилопектин, аномер, аномерный префикс (α - и β -), восстановляющий дисахарид, гексоза, гетерополисахарид, гликоген, гликозид, гликозил-гликозидная связь, гликозил-гликозная связь, гомополисахарид, дезоксисахара, дисахарид, инверсия, кетоза, крахмал, лактоза, малтоза, моносахарид, мутаротация, невосстановляющий

дисахарид, открытая форма монозы, пентоза, пираноза, полисахарид, сахара, тетроза, триоза, углеводы, формула Хеуорса, фураноза, целлобиоза, целлюлоза, эпимер.

1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ, НОМЕНКЛАТУРА, ИЗОМЕРИЯ УГЛЕВОДОВ

1.1.1. Классификация углеводов

Большинство углеводов (сахаров, сахаридов) имеют общую формулу – $C_n(H_2O)_m$, что обусловило их название. Так, молекулярная формула для глюкозы – $C_6H_{12}O_6$ или $C_6(H_2O)_6$, для сахарозы – $C_{12}H_{22}O_{11}$ или $C_{12}(H_2O)_{11}$. Однако известны углеводы, состав которых не отвечает указанной формуле.

В зависимости от структуры различают:

- 1) простые (моносахариды, монозы, например глюкоза);
- 2) сложные углеводы, которые в свою очередь делятся:
 - на олигосахариды: дисахариды (биозы, например сахароза), трисахариды и т. д.;
 - полисахариды (полиозы, например крахмал, целлюлоза).

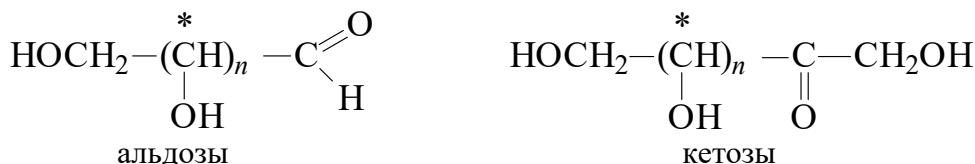
К моносахаридам (монозам) относятся углеводы (как правило, полиоксиальдегиды или полиоксикетоны), которые не подвергаются гидролизу с образованием более простых сахаров.

Дисахариды (биозы) – это углеводы, молекулы которых состоят из двух остатков моносахаридов, которые образуются из дисахарида при гидролизе. Дисахариды являются частным случаем олигосахаридов, которые содержат от 2 до 10 звеньев моносахаридов.

Полисахариды, соответственно, содержат от 10 до сотен тысяч остатков моносахаридов, причем различают гомо- (их молекулы образованы из одного моносахарида) и гетерополисахариды, молекулы которых образованы из разных моносахаридов.

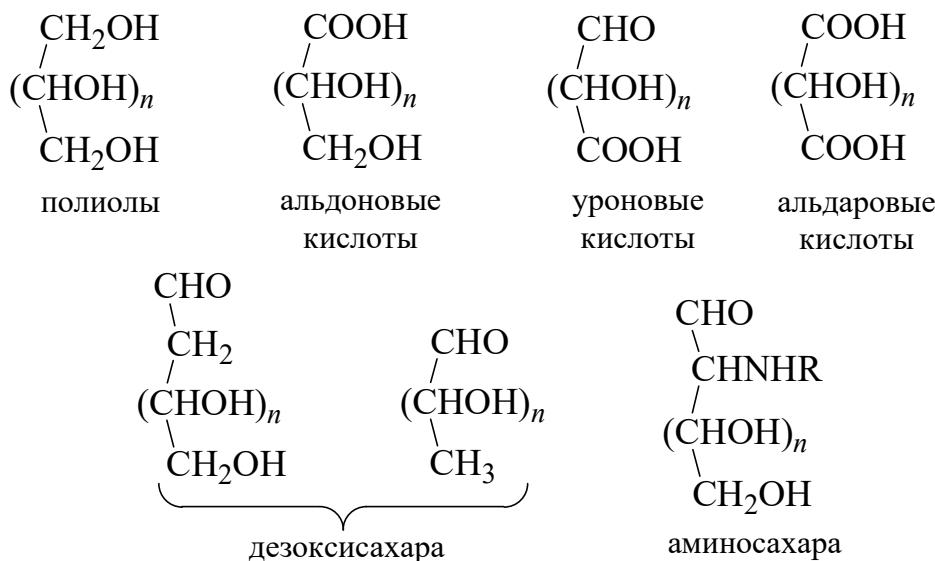
По количеству атомов углерода в молекуле выделяют триозы (3 С-атома), тетрозы (4 С-атома), пентозы (5 С-атомов), гексозы (6 С-атомов) и т. д. Моносахариды, которые содержат семь и более углеродных атомов, называются высшими сахарами.

В зависимости от карбонильной группы (альдегидной или кетогруппы) различают:



При объединении этих терминов образуются следующие названия: альдопентоза (при $n = 3$, т. е. пять атомов углерода в молекуле альдозы) и кетогексоза (при $n = 3$, т. е. шесть атомов углерода в молекуле кетозы).

Кроме карбонильной или спиртовой группы, в составе углеводов или их производных могут также присутствовать такие функциональные группы, как карбоксильная, аминогруппа и др.:



Таким образом, кроме альдоз и кетоз, которые занимают центральное место среди моносахаридов, наиболее часто встречаются указанные типы моносахаридов и их производных.

1.1.2. Номенклатура моносахаридов

Для моносахаридов используют тривиальные названия, на основе которых образуют названия других углеводов или их производных. На рис. 1 и 2 представлен генетический ряд D-альдоз и D-кетоз соответственно, содержащих до шести C-атомов, с их тривиальными названиями и общепринятыми сокращенными обозначениями.

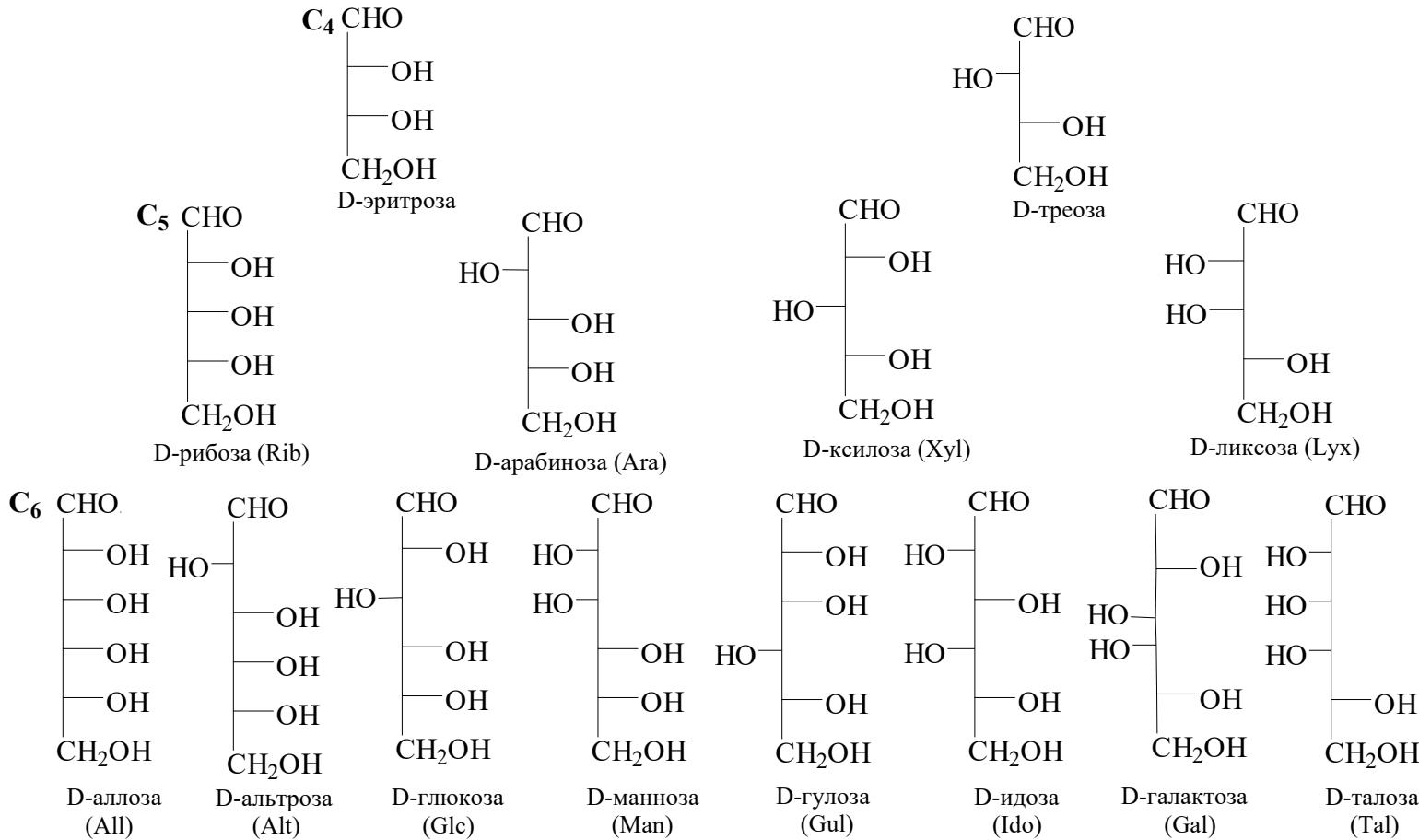


Рис. 1.1. Генетический ряд D-альдоз

Названия альдоз имеют характерный суффикс «**-оза**», как и тривиальные названия некоторых кетоз (например, фруктоза, сорбоза) (см. рис. 1 и 2).

Названия ряда кетоз формируют из названий соответствующих альдоз посредством замещения суффикса «**-оза**» на «**-улоза**» (например, рибулоза, ксилулоза).

Представленные в виде формул Фишера на рис. 1 и 2 альдозы и кетозы с одинаковым числом атомов углерода являются стереоизомерами.

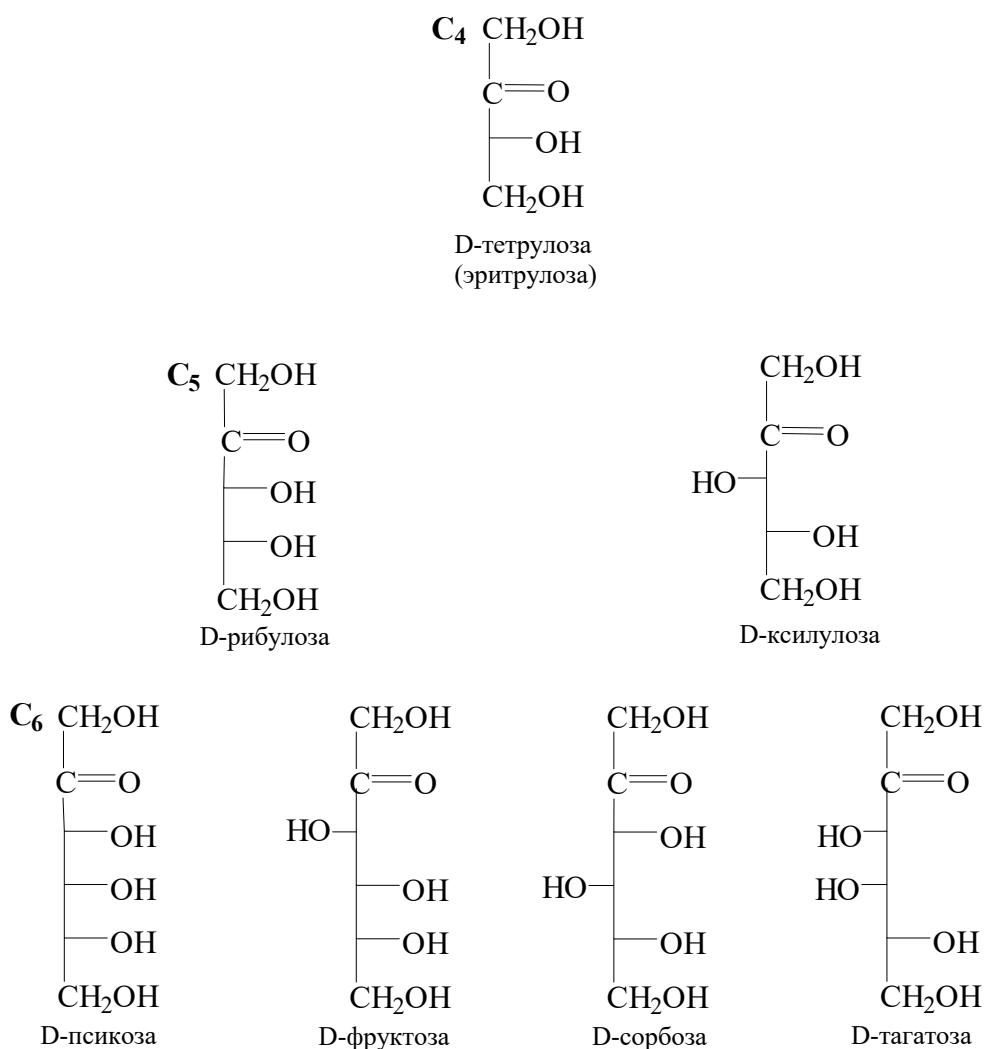
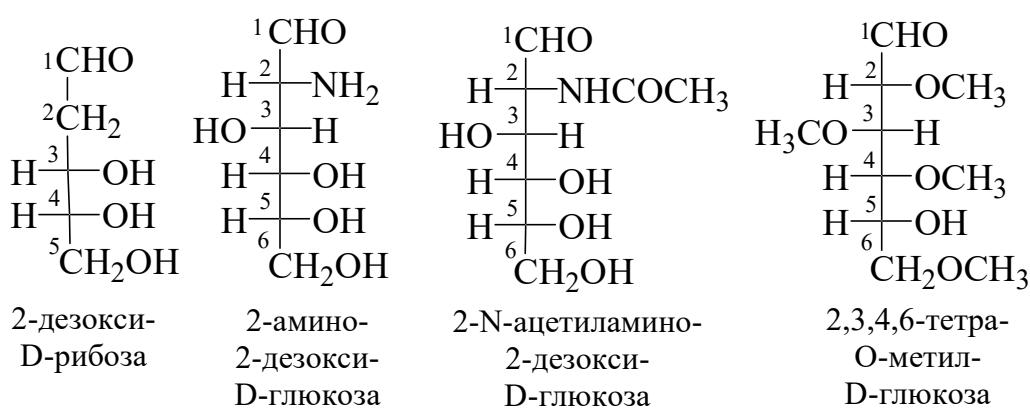


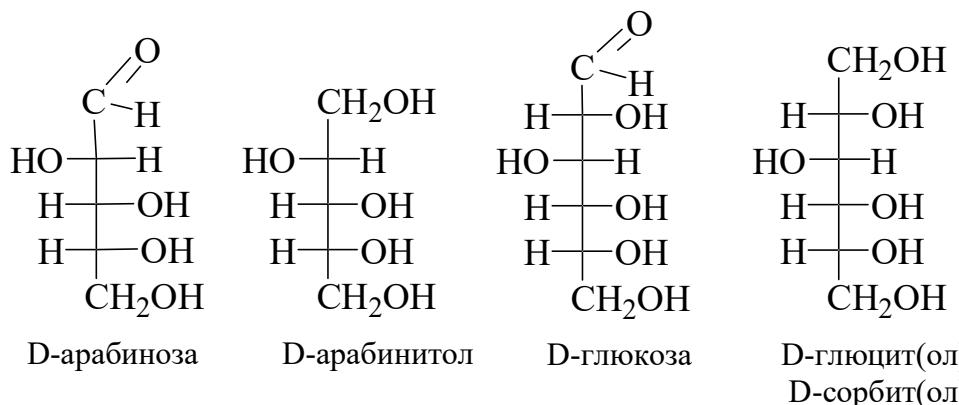
Рис. 1.2. Генетический ряд D-кетоз

От тривиальных названий моносахаридов образуют названия производных: дезоксисахаров, аминосахаров, многоатомных спиртов и др.:

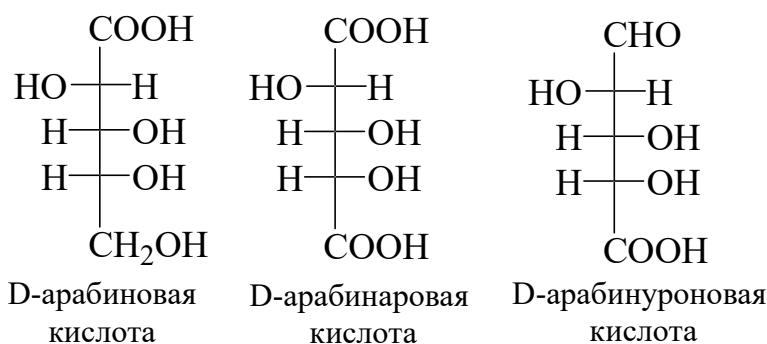


Если заместитель связан не с C-атомом, то наряду с локантами и количеством одинаковых заместителей в названии указывают и атом, с которым связан заместитель.

Для многоатомных спиртов, образующихся из моносахаридов при восстановлении карбонильной группы, суффикс «-оза» в названии заменяют на «-ит» или «-итол»:



При окислении моноз образуются монокарбоновые – альдонаовые (гликоновые) – кислоты, в названии которых суффикс «-оза» из названия исходной альдозы заменяют на «**оновые кислоты**»:



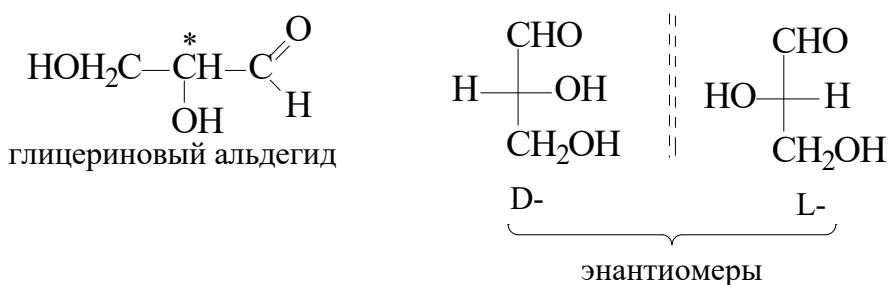
Для дикарбоновых – альдаровых (гликаровых) – кислот суффикс «**-оза**» в названии исходной альдозы заменяют на «**-аровая кислота**».

Монокарбоновые кислоты, которые образуются при окислении концевой CH_2OH -группы в структуре моносахаридов, называются уроновыми кислотами. В их названии суффикс «**-оза**» заменяют на «**-уроновая кислота**», причем нумерация углеродной цепи сохраняется, т. е. С-атом карбонильной группы имеет минимальный номер.

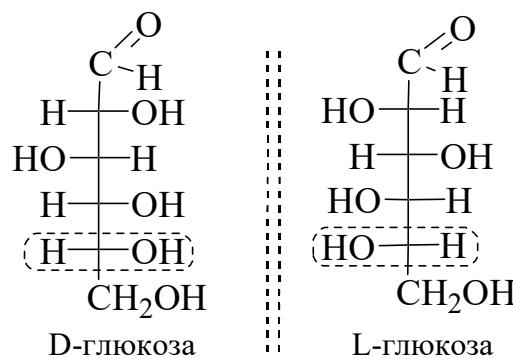
1.1.3. Изомерия моносахаридов

Альдозы и кетозы с одинаковым количеством атомов углерода являются структурными, а именно, межклассовыми изомерами. Все углеводы содержат асимметрические С-атомы (центры хиральности, стереогенные центры), которые в структурной формуле обычно обозначают звездочкой (*). Наличие асимметрических С-атомов обуславливает существование стереоизомеров, количество которых определяют по формуле Фишера: $N = 2^n$, где n – число центров хиральности.

Для изображения пространственного строения углеводов используются проекционные формулы (формулы Фишера, проекции Фишера). Например, глицериновый альдегид существует в виде двух стереоизомеров (энантиомеров, $N = 2^1 = 2$):

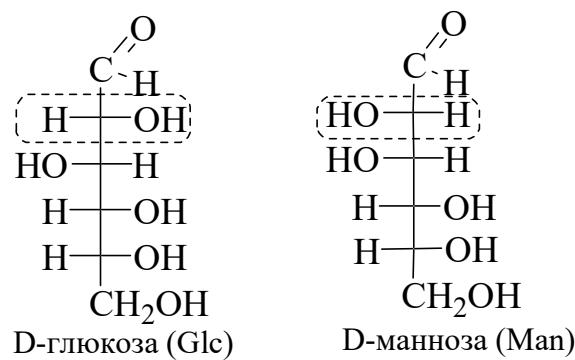


Относительную конфигурацию асимметрического С-атома альдоз определяют, сравнивая ее с D- или L-глицериновым альдегидом. Принадлежность моносахарида к D- или L-ряду устанавливают по конфигурации наиболее удаленного от карбонильной группы асимметрического С-атома, который называется конфигурационным:



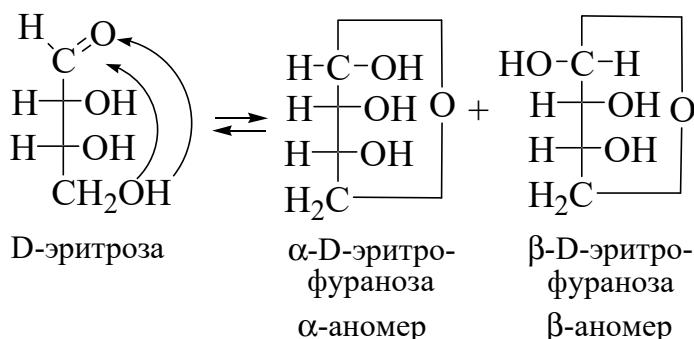
Большинство природных моносахаридов относится к D-ряду.

Монозы, которые отличаются конфигурацией только одного асимметрического С-атома (в углеводах – обычно соседнего с карбонильной группой), называют эпимерами, что является частным случаем диастереомеров. Так, эпимерами являются D-глюко-за и D-манноза:



В приведенной выше открытой или оксоформе моносахариды существуют в малой концентрации только в водных растворах, а в основном они имеют циклическое строение и в растворах, и в кристаллическом состоянии.

В моносахаридах идет внутримолекулярная реакция между спиртовой и карбонильной группами с образованием пятичленного (фуранозного) или шестичленного (пиранозного) цикла. Так, для D-эритрозы (альдотетрозы) процесс циклизации можно представить в виде схемы:



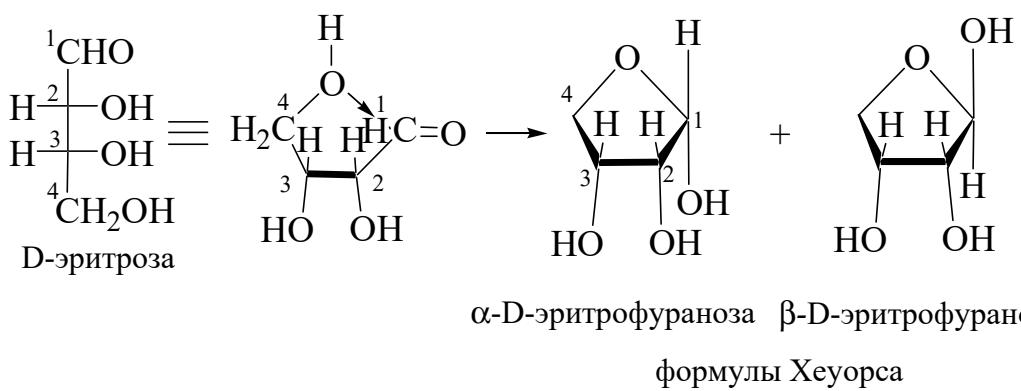
Образующаяся из карбонильного О-атома OH-группа называется полуацетальной (гликозидной) гидроксильной группой, в отличие от имевшихся в оксоформе спиртовых (гликозных) гидроксилов.

В циклических формах моноз появляется еще один асимметрический С-атом – центр хиральности, который называется аномерным центром, у альдоз это C-1, у кетоз – C-2. При этом общее количество стереоизомеров для фуранозной или пиранозной формы монозы увеличивается в 2 раза. Так, для эритрозы число стереоизомеров в оксоформе $N = 2^2 = 4$, а в фуранозной форме $N = 2^3 = 8$.

Полученные из одной монозы циклические стереоизомеры, различающиеся положением только полуацетальной (гликозидной) гидроксильной группы, называются **аномерами**.

В α -аномере расположение полуацетальной OH-группы такое же, как у последнего асимметрического С-атома, по которому моносахарид относят к D- или L-ряду, а в β -аномере расположение полуацетальной OH-группы противоположное.

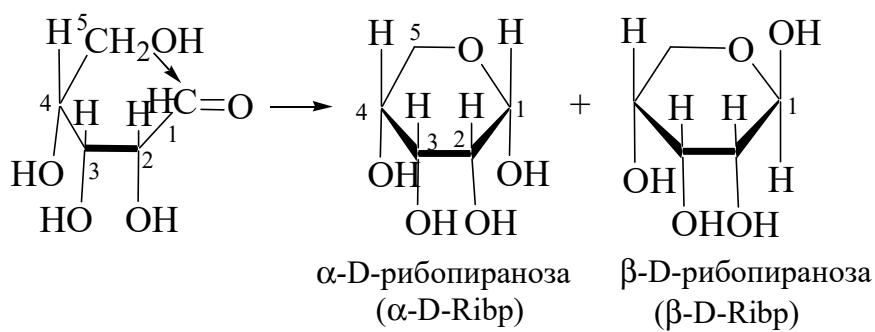
Более удобно представлять циклические формы моноз в виде формул Хеуорса:



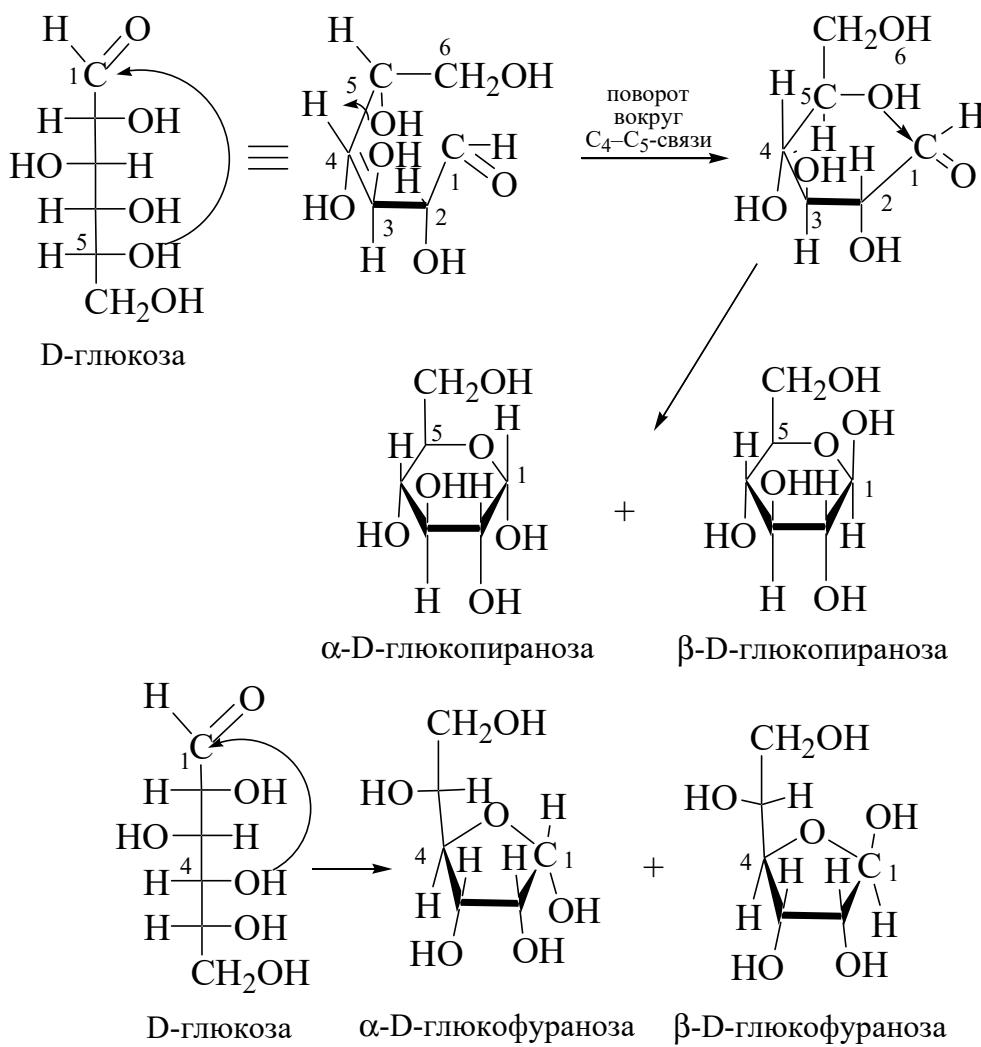
Если в формуле Фишера OH-группа находится справа, то в формуле Хеуорса она будет ориентирована вниз относительно плоскости цикла.

Для сокращенного обозначения конкретной циклической формы используют трехбуквенное обозначение монозы с добавлением буквы *f* для фуранозного цикла и буквы *p* для пиранозного цикла соответственно.

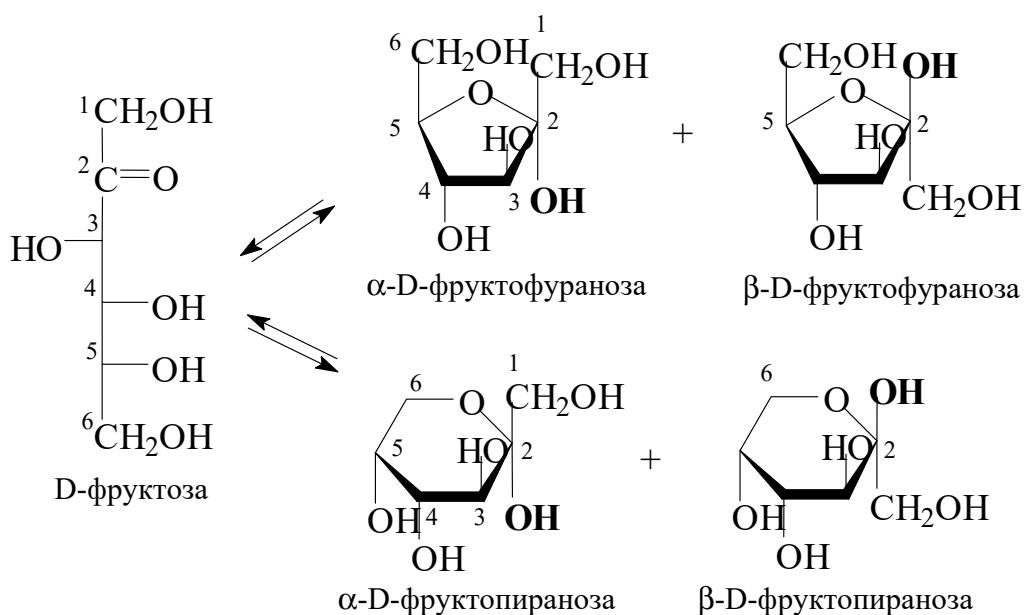
Образование пиранозных форм для D-рибозы можно представить следующим образом:



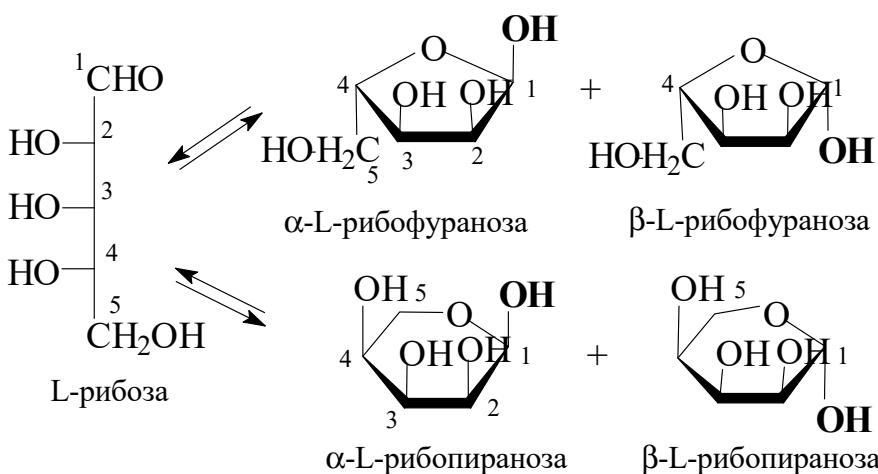
Альдогексозы также образуют две пиранозные и две фуранозные формы. Так, для D-глюкозы:



Кетозы образуют аналогичные циклические формы по тем же правилам. Для упрощения формул допускается не изображать связи C–H. Так, ниже показано образование циклических форм D-фруктозы:



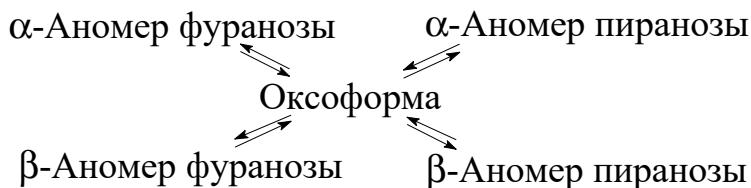
Эти же правила действуют при образовании циклических форм L-ряда:



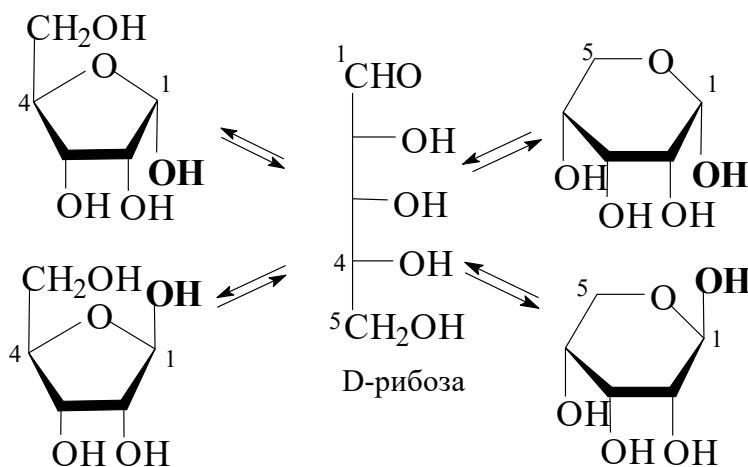
Для L-рибозы образование фуранозных и пиранозных форм в виде формул Хеуорса показано выше.

1.1.4. Кольчачто-цепная таутомерия моносахариев и явление мутаротации

В водных растворах моносахариды существуют в четырех циклических и оксоформе, при этом все эти формы находятся в таутомерном равновесии, которое называется кольчачто-цепной таутомерией. В общем виде это представлено в виде равновесия:

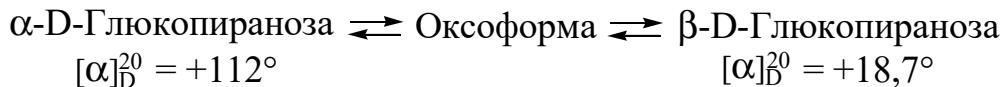


Или для D-рибозы:



Как правило, одна из циклических форм моноэз присутствует в большем количестве, чем другие. Для альдопентоз и кетогексоз наиболее характерна фуранозная форма, а для альдогексоз – пиранозная форма.

Таким образом, с учетом преобладающих форм в растворе α -аномера D-глюкозы (альдогексозы) постепенно устанавливается равновесие:



Взаимное превращение α - и β -аномеров моносахарида называется аномеризацией. С этим взаимным превращением связано явление *мутаротации*, так как за счет данной таутомерии наблюдается изменение удельного вращения раствора одного из аномеров моносахарида, которое прекращается при достижении равновесия. Так, у свежеприготовленного раствора α -аномера D-глюкозы *удельное вращение* $[\alpha]_D^{20}$ составляет $+112^\circ$, а при стоянии раствора эта величина постепенно снижается до $+52,5^\circ$.

Явление мутаротации – это самопроизвольное изменение угла удельного вращения свежеприготовленных водных растворов сахаров при стоянии.

1.1.5. Классификация, номенклатура дисахаридов

Молекулы дисахаридов состоят из двух остатков *моносахаридов*, которые могут быть как одинаковыми, так и разными. Данные моносахариды образуются из дисахарида при его гидролизе.

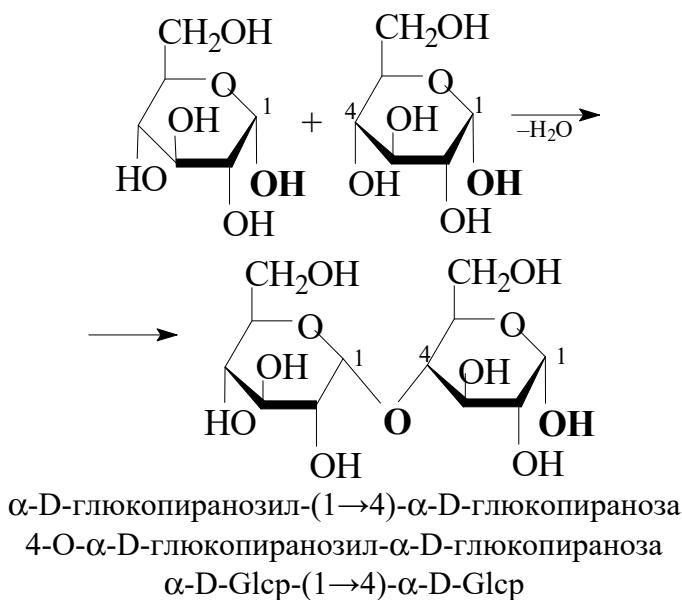
В образовании связи между двумя моносахаридными остатками могут участвовать: полуацетальный (гликозидный) гидроксил одной молекулы моносахарида, а от второй молекулы – гликозидный гидроксил или спиртовый гидроксил.

В первом случае связь между моносахаридными звеньями является гликозил-гликозидной (дигликозидной) и образуется невосстановливающий (нередуцирующий) дисахарид (например, сахароза), а во втором случае в образовании связи между двумя моносахаридными остатками участвует полуацетальный гидроксил одного остатка и любой спиртовой (гликозный) гидроксил другого моносахарида. Тогда образуется гликозил-гликозная (многликозидная) связь, и дисахарид является восстановливающим (редуцирующим).

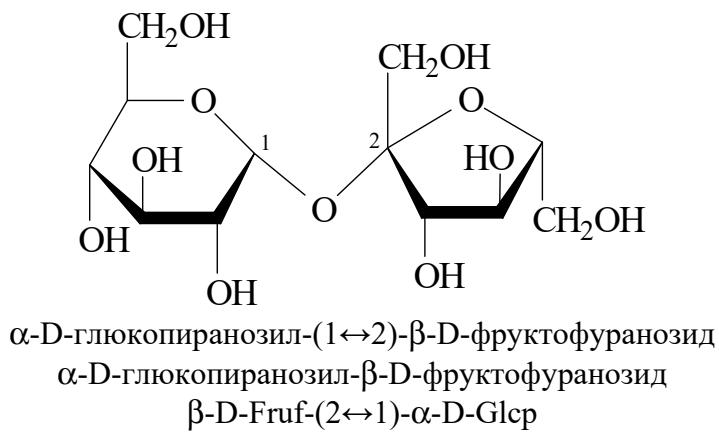
Для названия восстановливающего дисахарида сначала указывают фрагмент моносахарида, у которого гликозидный гидроксил участвует в образовании гликозидной связи (невосстановливающая часть), а затем, в качестве корня – остаток другого моносахарида, который имеет свободную гликозидную OH-группу (невосстановливающая часть).

Для обозначения положения OH-групп, участвующих в образовании связи между двумя моносахаридными остатками восстановливающего дисахарида, в скобках между названиями моноз записывают локанты с односторонней стрелкой от номера C-атома невосстановливающей части к номеру C-атома восстановливающей части. Или перед всем названием указывают один локант, который обозначает положение в моносахаридном звене восстановливающей части (корень в названии, основа) другого остатка, который в данном случае рассматривается как заместитель при основе.

Так, образование α -мальтозы из двух молекул α -D-глюкопиранозы можно записать следующим образом:

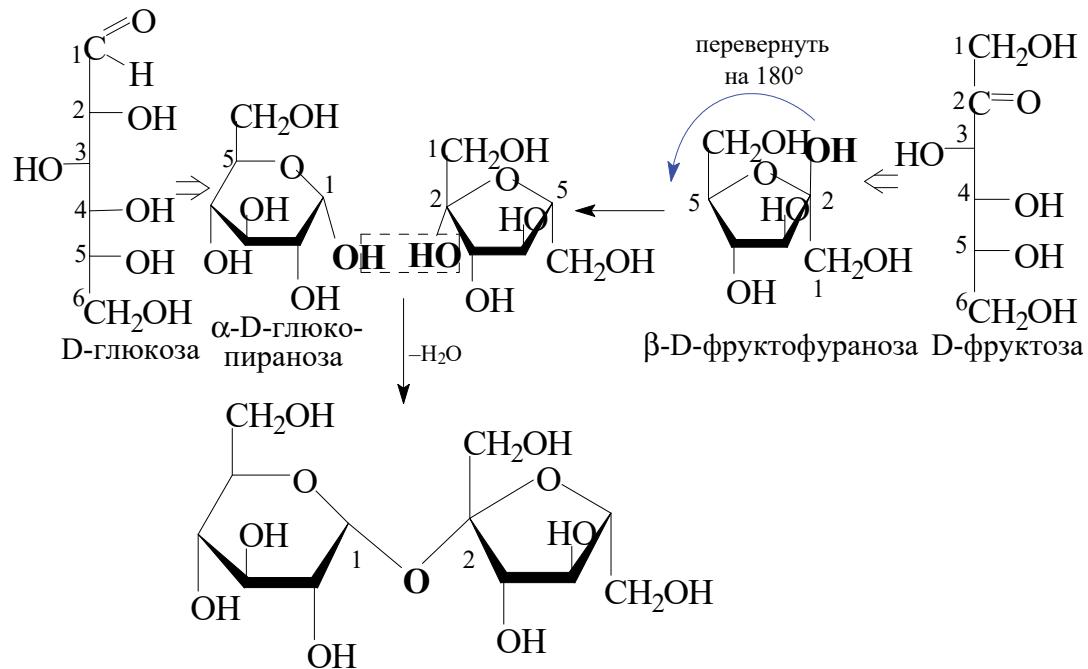


В названии невосстановляющего дисахарида остатки моносахаридов перечисляют в алфавитном порядке с учетом различий в русском и английском языке. При этом используется двусторонняя стрелка между локантами, так как участвующие в образовании гликозидной связи обе OH-группы являются гликозидными. Так, формула и названия сахарозы, молекула которой состоит из α -D-глюкопиранозы и β -D-фруктофuranозы, будет:

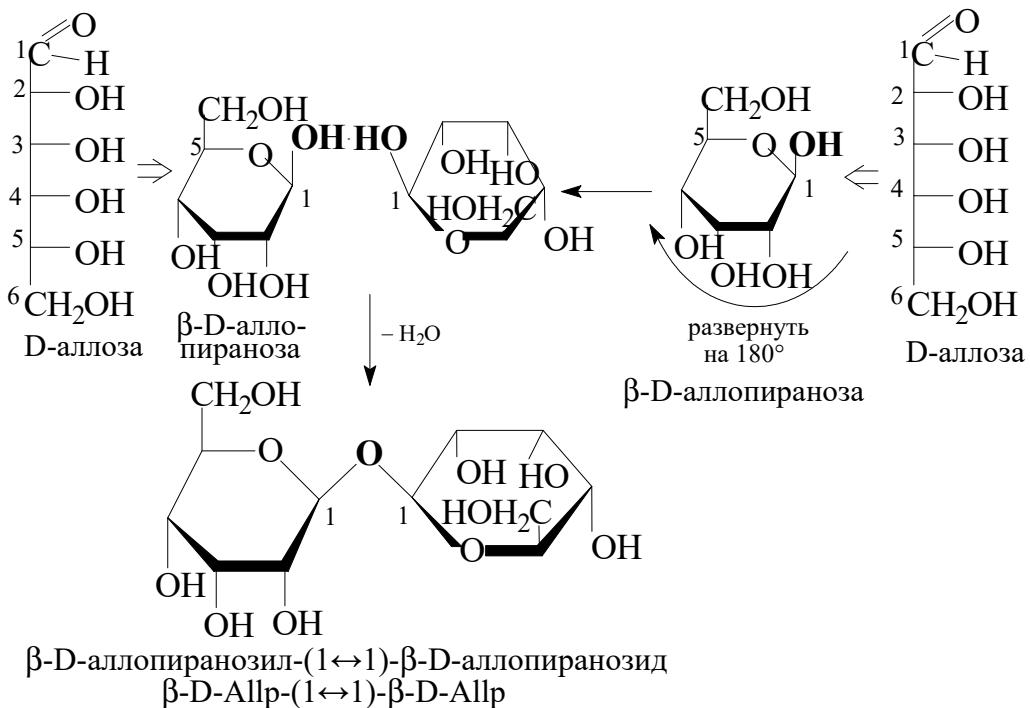


Рассмотрим алгоритм образования дисахарида. Начинать следует с проекций Фишера входящих в состав дисахарида моносахаридов и формирования их соответствующих циклических форм. Затем нужно выделить OH-группы, участвующие в образовании связи между моносахаридными звеньями. При необходимости одно из звеньев следует повернуть или перевернуть так, чтобы указанные OH-группы были расположены рядом, и сформировать связь между ними.

ду ними. Например, образование сахарозы таким путем можно представить следующим образом:



Ниже приведен пример образования β -D-аллопиранозил-(1 \leftrightarrow 1)- β -D-аллопиранозида:



Очевидно, что представленный дисахарид относится к типу невосстанавливющих дисахаридов.

1.2. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1.2.1. Индивидуальные задания по теме «Номенклатура и стереоизомерия моносахаридов»

Приведите для указанного в табл. 1.1 названия моносахарида формулу в виде проекции Фишера (см. рис. 1 и 2 на с. 8–9); а также формулы энантиомера, эпимера; формулы Хеуорса для пиранозной и фуранозной форм (в виде α - и β -аномеров). Для оксоформы расчтайте количество стереоизомеров. Укажите классификацию данного моносахарида в зависимости от количества атомов углерода и характера карбонильной группы (например, альдопентоза).

Таблица 1.1
**Индивидуальные задания по теме «Номенклатура
и стереоизомерия моносахаридов» для вариантов 1–20**

Вариант	Название моносахарида	Вариант	Название моносахарида
1	D-Ксилоза	11	D-Гулоза
2	D-Галактоза	12	D-Талоза
3	2-Амино-2-дезокси-D-рибоза	13	2-Ацетамидо-2-дезокси-D-ксилоза
4	D-Сорбоза	14	D-Арабиноза
5	2-Амино-2-дезокси-D-гулоза	15	2-Ацетамидо-2-дезокси-D-манноза
6	D-Альтроза	16	D-Фруктоза
7	D-Манноза	17	L-Гулоза
8	D-Тагатоза	18	L-Сорбоза
9	D-Идоза	19	L-Арабиноза
10	D-Ликсоза	20	L-Фруктоза

1.2.2. Индивидуальные задания по теме «Химические свойства моносахаридов»

Для приведенного в табл. 1.2 моносахарида в оксоформе (для реакций 1–7 по карбонильной группе) или наиболее устойчивой циклической (фуранозной или пиранозной) форме (для реакций 8–10 по гидроксильным группам) напишите уравнения реакций со следующими реагентами: а) Br_2 (H_2O), затем лактонизация; б) HNO_3 (конц);

в) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$; г) NaBH_4 ; д) фенилгидразин (3 моль); е) HCN , затем кислотный гидролиз; ж) NH_2OH ; з) метанол/ HCl ; и) $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}_{(\text{изб})}/\text{Ag}_2\text{O}$; к) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}_{(\text{изб})}$, пиридин.

Таблица 1.2

Индивидуальные задания по теме «Химические свойства моносахаридов» для вариантов 1–20

Вариант	Название моносахарида	Вариант	Название моносахарида
1	D-Манноза	11	D-Ликсоза
2	D-Арабиноза	12	D-Гулоза
3	D-Ксилоза	13	D-Сорбоза
4	D-Галактоза	14	D-Глюкоза
5	D-Аллоза	15	L-Арабиноза
6	D-Альтроза	16	D-Тагатоза
7	D-Ксилоза	17	L-Манноза
8	D-Манноза	18	L-Ликсоза
9	D-Идоза	19	D-Псиказа
10	D-Талоза	20	D-Фруктоза

**1.2.3. Индивидуальные задания по теме
«Номенклатура и свойства дисахаридов»**

Напишите структурную формулу дисахарида (табл. 1.3), приведите его название в сокращенной форме (например, α -D-Glc β -(1→4)- α -D-Glc β), классифицируйте дисахарид как восстанавливющий или невосстанавливающий. Напишите уравнения гидролиза и назовите образующиеся моносахариды (записав их в циклической форме).

Таблица 1.3

Индивидуальные задания по теме «Номенклатура и свойства дисахаридов» для вариантов 1–20

Вариант	Название дисахарида
1	β -D-Галактопиранозил-(1→4)- α -D-идопираноза
2	α -D-Аллопиранозил-(1↔1)- α -D-идопиранозид
3	β -D-Альтропиранозил-(1→5)- α -D-рибофураноза
4	β -D-Глюкопиранозил-(1→4)- α -D-галактопираноза
5	β -D-Аллопиранозил-(1↔1)- β -D-идопиранозид
6	β -D-Рибофуранозил-(1→6)- α -D-альтропираноза

Окончание табл. 1.3

Вариант	Название дисахарида
7	α -D-Глюкопиранозил-(1 \rightarrow 4)- α -D-гулопираноза
8	α -D-Галактопиранозил-(1 \leftrightarrow 1)- α -D-маннопиранозид
9	β -D-Ксилофуранозил-(1 \rightarrow 6)- α -D-альтропираноза
10	α -D-Глюкопиранозил-(1 \leftrightarrow 1)- α -D-маннопиранозид
11	α -D-Глюкопиранозил-(1 \rightarrow 4)- β -D-талопираноза
12	α -D-Глюкопиранозил-(1 \leftrightarrow 2)- β -D-сорбофуранозид
13	β -D-Галактопиранозил-(1 \rightarrow 5)- α -D-ликсофураноза
14	α -D-Глюкопиранозил-(1 \leftrightarrow 1)- α -D-гулопиранозид
15	β -D-Галактопиранозил-(1 \rightarrow 6)- β -D-идопираноза
16	β -D-Глюкопиранозил-(1 \rightarrow 4)- α -D-идопираноза
17	β -D-Галактопиранозил-(1 \leftrightarrow 2)- β -D-фруктофуранозид
18	α -D-Арабифуранозил-(1 \rightarrow 4)- β -D-гулопираноза
19	β -D-Идопиранозил-(1 \rightarrow 6)- α -D-галактопираноза
20	β -D-Аллопиранозил-(1 \leftrightarrow 1)- β -D-идопиранозид

Лабораторная работа № 1 УГЛЕВОДЫ

Цель работы: исследовать физические, химические свойства и качественные реакцииmono-, ди- и полисахаридов, а также их производных; приобрести навыки работы с углеводами, выполнить идентификацию неизвестных представителей класса углеводов.

План работы

1. Изучить учебный материал по теме, используя конспект лекций и учебные пособия [1–7]. Особое внимание следует уделить классификации углеводов, особенностям физических и химических свойств mono-, ди- и полисахаридов, а также их качественным реакциям.

2. Ознакомиться с содержанием лабораторной работы, приступить к письменному ее оформлению в соответствии с приведенным образцом (табл. 1.5 и 1.6 (см. на с. 35–37)). Провести соответствующий опыт с указанным веществом, строго соблюдая

методику его выполнения. Отметить наблюдаемый результат (внешний признак реакции), сделать вывод.

3. Получить для исследования неизвестное вещество. (В работе включены соединения, представленные в табл. 1.5.)

4. Выполнить опыты с неизвестным веществом, отметив в пятом столбце табл. 1.6 наблюдаемый результат (см. на с. 37). При необходимости уточнить его, для сравнения проводя контрольный опыт.

5. На основании анализа полученных результатов, сравнения их с данными табл. 1.4 (см. на с. 24) и 1.5 сделать вывод о классе неизвестного вещества (моно-, ди-, полисахарид, производное сахаров).

6. Выполнить идентификацию вещества (см. опыт 6). Написать его структурную формулу (для моносахаридов – в открытой и циклической формах), дать название.

7. Защитить лабораторную работу, подготовив ответы на контрольные вопросы в устной форме.

Экспериментальная часть

Опыт 1. Предварительные испытания (внешний вид и растворимость в воде)

Реактивы: вода, углеводы, перечисленные в табл. 1.5.

На данном этапе следует оценить внешний вид (аморфная масса, цвет, запах) и растворимость в воде исследуемого вещества.

При исследовании 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.

Моно- и дисахариды представляют собой белые кристаллические вещества, сладкие на вкус, растворимые в воде и нерастворимые в диэтиловом эфире и углеводородах.

Полисахариды – это аморфные вещества, иногда со слабовыраженным кристаллическим строением, без вкуса и запаха, нерастворимые (отдельные представители – малорастворимы) в воде и органических растворителях. Например, целлюлоза не растворяется в воде; а такой компонент крахмала, как амилоза, растворим в горячей воде, но не образует клейстера (геля). А другой компонент

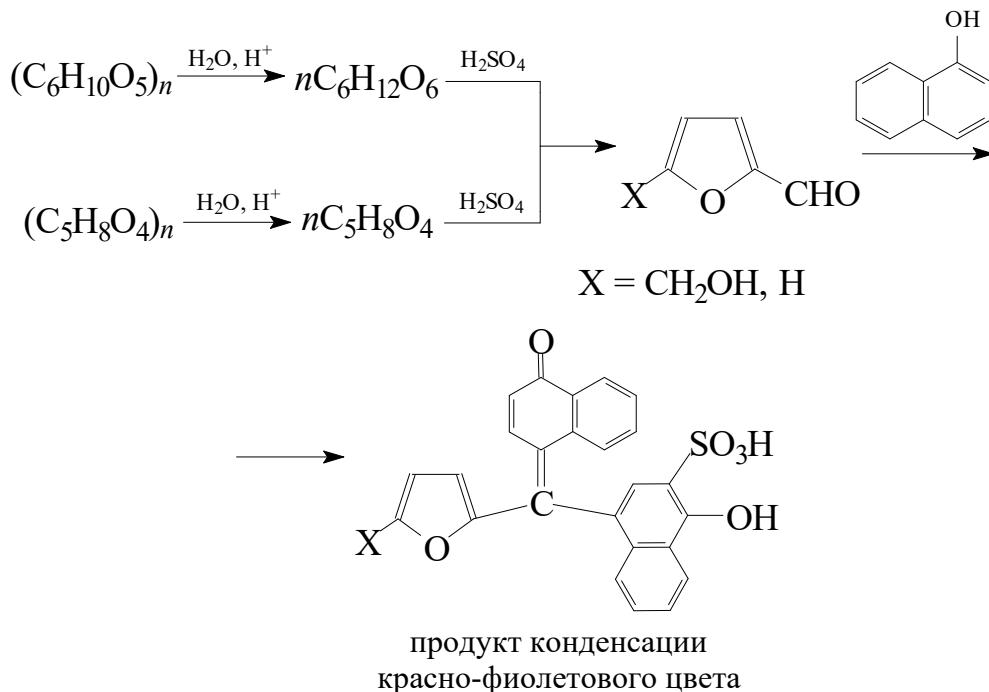
крахмала – амилопектин – не растворяется в холодной воде, а в горячей образует клейстер (табл. 1.4).

Таблица 1.4

Свойства некоторых полисахаридов

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

На основании сравнения полученных результатов с данными табл. 1.4 можно сделать предварительное заключение о классе неизвестного углевода: хорошо растворимые в воде вещества могут относиться кmono-, дисахаридам и их производным; а нерастворимые в холодной воде углеводы являются полисахаридами.

Опыт 2. Открытие углеводов реакцией Молиша

Реактивы: 10%-ный спиртовой раствор α -нафтола, серная кислота, углевод.

В пробирку с 1 мл воды помещают несколько крупинок ($\sim 0,01$ г) исследуемого вещества (или используют 1 мл раствора, полученного в опыте 1), встряхивают и добавляют 1–2 капли 10%-ного спиртового раствора α -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.

Данную реакцию дают все углеводы, причем олиго- и полисахариды в условиях реакции сначала гидролизуются до моносахаридов. Моносахариды под действием концентрированной серной кислоты расщепляются до фурфурола или гидроксиметилфурфурола, которые при взаимодействии с α -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%.

Опыт 3. Открытие моносахаридов реакцией с калием гидроксидом



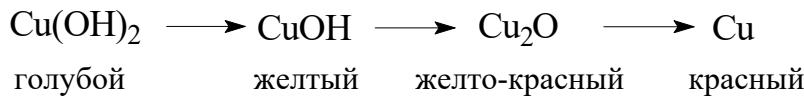
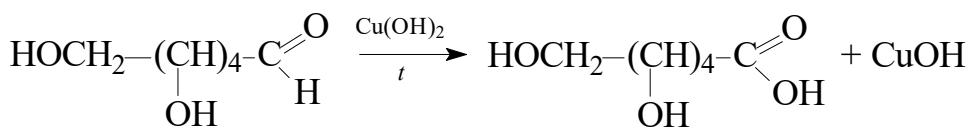
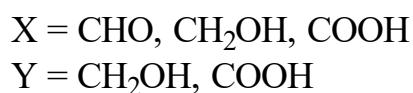
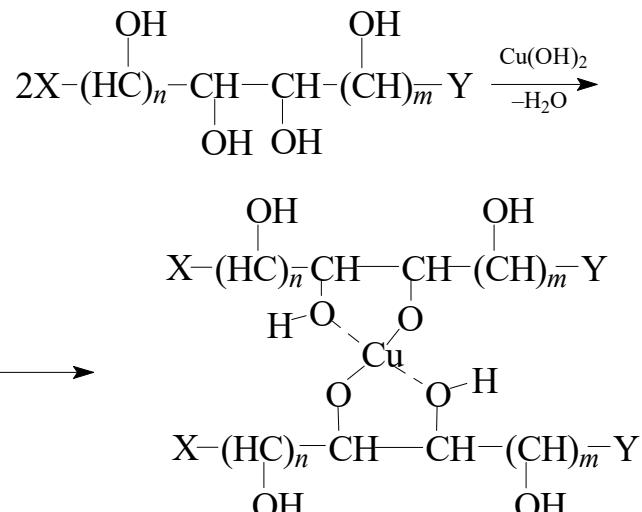
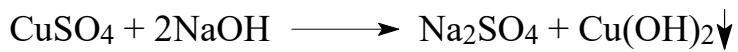
Реактивы: концентрированный раствор калия гидроксида, серная кислота, моносахарид или мальтоза.

Примерно 0,1 г исследуемого вещества растворяют в 1 мл воды, приливают 0,5 мл концентрированного раствора КОН. Смесь аккуратно нагревают, добавив центры кипения (осторожно, возможен выброс), и кипятят в течение 2–3 мин. Затем смесь охлаждают и нейтрализуют 10%-ной серной кислотой.

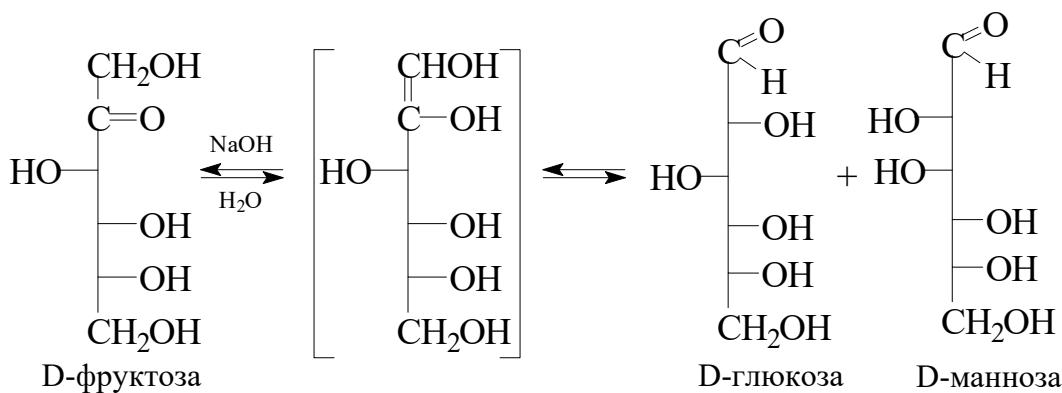
Отмечают изменения окраски: при наличии моносахаридов смесь приобретает сначала *желтый*, затем *бурый цвет*, а после подкисления бледнеет, и появляется отчетливый *запах жженого сахара (карамели)*.

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.

Опыт 4. Открытие альдоз и кетоз реакцией Троммера



Кетозы также способны давать эту реакцию, так как в щелочной среде они изомеризуются в альдозы:



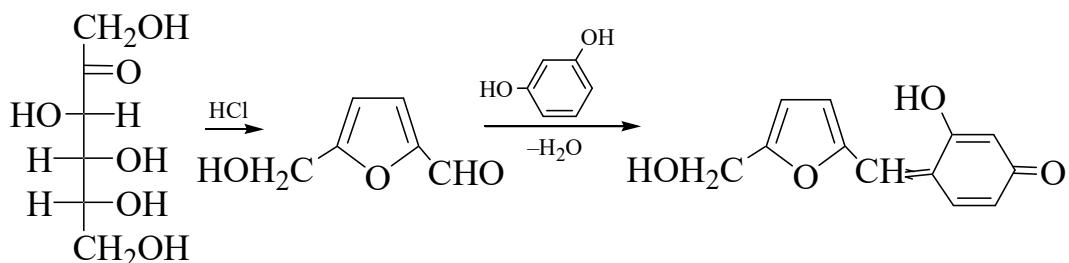
Реактивы: 5%-ный раствор натрия гидроксида, 5%-ный раствор меди (II) сульфата, моносахарид или восстановляющийся дисахарид.

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 CuSO₄. Образующийся голубой осадок меди (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 ниже изменения.

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

Образование яркоокрашенных комплексов меди с растворением голубого осадка меди (II) гидроксида характерно для многоатомных спиртов с вицинально расположенными гидроксильными группами и используется для идентификации ряда производных углеводов (сорбит, глюкаровая кислота) (см. опыт 8). Гликозиды и невосстанавливющие сахара (например, сахароза) эту реакцию не дают.

Опыт 5. Открытие кетоз реакцией Селиванова



Реактивы: резорцин, растворы D-глюкозы или D-фруктозы, соляная кислота.

В две пробирки помещают по несколько кристалликов резорцина и приливают 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 растворяют 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.

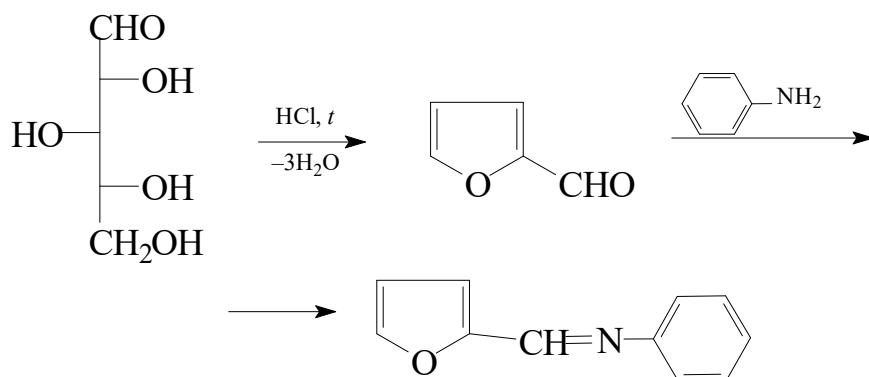
Эта качественная реакция позволяет отличить кетозы от альдоз. Она обусловлена образованием окрашенных продуктов конденсации резорцина с гидроксиметилфурфуролом, который получается при нагревании с соляной кислотой из кетоз (например, фруктозы) в 15–20 раз быстрее, чем из альдоз. Дисахариды, содержащие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

Опыт 6. Идентификация углеводов

Опыт 6.1. Открытие фруктозы

Данная кетогексоза дает положительную реакцию на моносахарины со щелочью (см. опыт 3), положительную реакцию Троммера на альдозы и кетозы (см. опыт 4) и открывается реакцией Селиванова на кетозы (см. опыт 5).

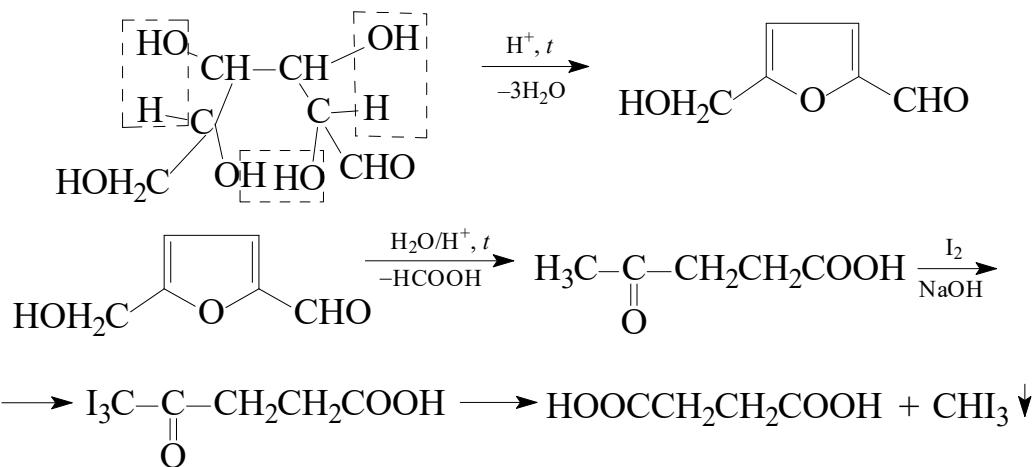
Опыт 6.2. Открытие ксилозы



Реактивы: анилин, уксусная кислота, концентрированная соляная кислота, ксилоза.

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*.

Опыт 6.3. Открытие глюкозы



Реактивы: 2%-ный раствор иода, 5%-ный раствор NaOH, концентрированная соляная кислота, глюкоза.

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 натрия гидроксида до щелочной среды и исчезновения желтой окраски иода. При наличии левулиновой кислоты, полученной из глюкозы, образуется *желтая муть* с характерным «больничным» запахом (иодоформ).

При действии минеральных кислот глюкоза (и другие гексозы) превращается в гидроксиметилфурфурол, который в условиях опыта распадается на муравьиную и левулиновую кислоты. Левулиновая кислота ($\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) обнаруживается иodoформной пробой благодаря наличию CH_3CO -группировки.

Пентозы не дают этой реакции, так как образуют устойчивый в этих условиях фурфурол (см. опыт 5). Мальтоза и сахароза также дают эту реакцию (почему?).

Опыт 6.4. Открытие мальтозы

Реактивы: 25%-ный раствор аммиака, мальтоза.

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 в течение 10 мин на водяной бане при температуре 80–90°C. При наличии мальтозы образуется *розово-красное окрашивание*.

Этот восстановливающий дисахарид состоит из двух остатков D-глюкозы и дает те же реакции, что и глюкоза. Мальтозу открывают с помощью реакции с аммиаком, под действием которого образуется сложная смесь окрашенных продуктов конденсации, изомеризации, гидролиза, деструкции и полимеризации.

Опыт 6.5. Открытие сахарозы (свекловичный, тростниковый сахар)

Реактивы: 5%-ный раствор натрия гидроксида, 5%-ный раствор кобальта (II) сульфата.

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

Сахароза является невосстанавливющим 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. опыт 5). Этот результат подтверждают с помощью качественной реакции с CoSO_4 , с которым образуется окрашенное комплексное соединение.

Опыт 7. Открытие полисахаридов

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

- оно является углеводом (положительная реакция Молиша);
- дает отрицательную реакцию Троммера;
- не растворяется в холодной воде (см. табл. 1.4 на с. 24).

Опыт 7.1. Компоненты крахмала – амилоза и амилопектин



Реактивы: вода, 2%-ный раствор иода, амилоза, амилопектин.

Амилоза и амилопектин являются компонентами крахмала (гомополисахарид), построены из остатков мальтозы и различаются между собой по структуре (см. табл. 1.4): амилоза имеет линейную, а амилопектин – разветвленную структуру, что обуславливает существенные различия их физических и химических свойств. Идентификацию этих полисахаридов выполняют, исследуя: их растворимость в холодной и горячей воде; взаимодействие с иодом (см. табл. 1.4).

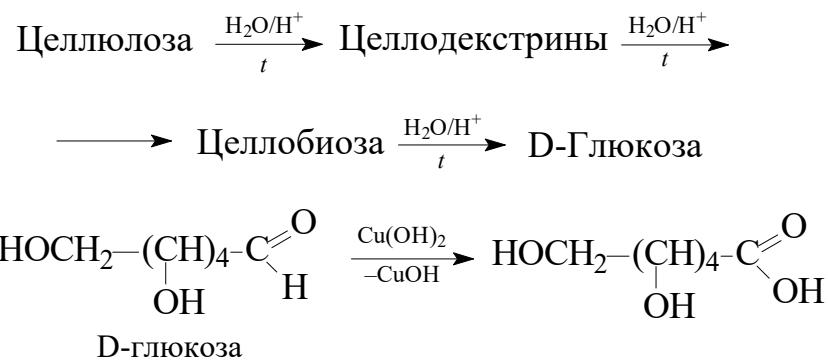
7.1.1. Растворимость и реакция с иодом. На данном этапе изучение *растворимости* проводят несколько иначе, чем на стадии предварительных испытаний. В пробирке готовят суспензию примерно 0,05 г полисахарида в 0,5 мл воды, которую затем приливают в другую пробирку с 5 мл воды, нагретой до кипения. Полное растворение полисахарида свидетельствует в пользу амилозы, а образование геля (*клейстера*) говорит о наличии амилопектина или крахмала (см. табл. 1.6 на с. 37). Полученный раствор или гель далее используют для реакции с иодом.

7.1.2. Реакция с иодом при нагревании. 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. 1.6 (см. на с. 37) идентифицируют полисахарид.

Опыт 7.2. Гидролиз 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 KOH, реакцию Троммера). Идентифицировать целлюлозу можно по комплексу указанных выше свойств. Кроме того, целлюлоза дает положительную реакцию Молиша (см. опыт 2), а в результате гидролиза под действием концентрированных кислот образует целлобиозу и D-глюкозу, 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:



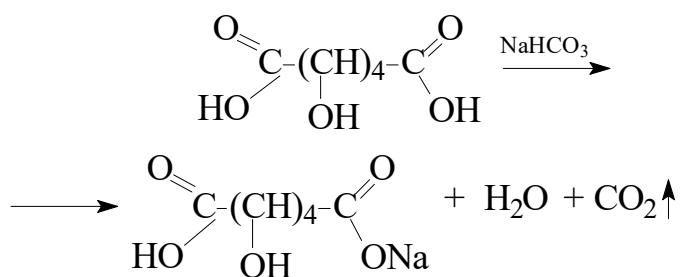
Реактивы: концентрированная серная кислота, целлюлоза.

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. опыт 4). Положительная проба Троммера *после проведения гидролиза* при соответствующей растворимости и результатах других качественных реакций свидетельствует в пользу целлюлозы.

Опыт 8. Идентификация производных сахаров

Опыт 8.1. Реакция глюкаровой кислоты по карбоксильной группе

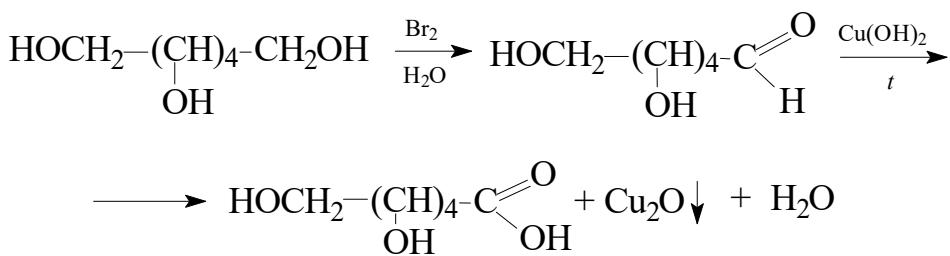


Реактивы: натрия гидрокарбонат, глюкаровая кислота.

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

Глюкаровая кислота относится к альдаровым кислотам, образуется из глюкозы при окислении под действием сильных окислителей (например, HNO_3). Дает отрицательные реакции Молиша, Троммера, как и сорбит образует с меди (II) гидроксидом хелатный комплекс темно-синего цвета (реакция на многоатомные спирты) (см. опыт 4). В отличие от сорбита содержит карбоксильные группы, которые открывают реакцией с NaHCO_3 .

Опыт 8.2. Окисление сорбита

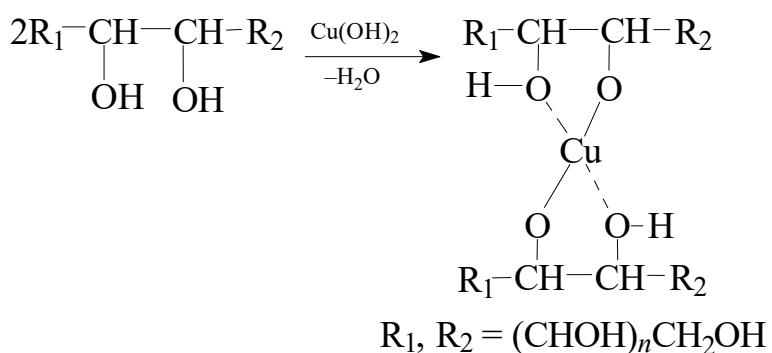


Реактивы: сорбит, бромная вода.

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. опыт 4).

При окислении бромной водой сорбит превращается в глюкозу, которую открывают реакцией Троммера (см. опыт 4), что позволяет идентифицировать сорбит.

Сорбит – многоатомный спирт, хорошо растворим в воде, образуется при восстановлении глюкозы, не содержит альдегидной и карбоксильной группы, не дает реакции Молиша на углеводы:



В условиях реакции Троммера образует с меди (II) гидроксидом хелатный комплекс темно-синего цвета (см. опыт 4).

ОБРАЗЕЦ ОФОРМЛЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ № 1

Цель работы:

План работы

Обозначения. $T_{\text{пл}}$ – 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.

Таблица 1.5

Физические свойства важнейших углеводов

Класс углеводов	Название и характеристика углевода	Формула	$T_{\text{ш}}, ^{\circ}\text{C}$, внешний вид	Растворимость в воде
Моносахариды	D-Фруктоза, кетогексоза		104, кр.	P
	D-Ксилоза, альдопентоза		145, кр.	P
	D-Глюкоза, альдогексоза		146, кр.	P
Дисахариды	Мальтоза – восстановливающий дисахарид, состоящий из α -D-глюкопиранозы и α , β -D-глюкопиранозы		160–165, кр.	P

Окончание табл. 1.5

Класс углеводов	Название и характеристика углевода	Формула	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$, внешний вид	Растворимость в воде
Дисахариды	Сахароза – невосстанавливющий дисахарид, состоящий из α -D-глюкопиранозы и β -D-фруктофуранозы		185, кр.	P
Полисахариды	Целлюлоза		— ам.	HP
	Крахмал – полисахарид, состоящий из остатков α -D-глюкопиранозы, соединенных 1→4 (амилоза); 1→4 и 1→6 (амилопектин) гликозидными связями	<p style="text-align: center;">амилоза</p> <p style="text-align: center;">амилопектин</p>	— ам.	P
Производные сахаридов	Сорбит	$\text{HOH}_2\text{C}-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$	96, кр.	P
	D-Глюкаровая кислота	$\text{HOOC}-(\text{CHOH})_4-\text{COOH}$	185, кр.	P

Таблица 1.6

**Свойства углеводов и их производных
(образец оформления на примере опытов 1–3,
при подготовке заполняется полностью для опытов 1–8)**

Номер и название опыта	Вещество	Уравнения реакций. Замечания	Наблюдаемый результат, вывод	Неизвестное вещество №
Предварительные испытания				
1. Внешний вид и растворимость в воде	D-Фруктоза, D-ксилоза, D-глюкоза, мальтоза, сахароза, целлюлоза, крахмал, глюкаровая кислота, сорбит	Моносахарид, кетогексоза	Следует указать наблюдаемый результат	Следует указать наблюдаемый результат и сделать вывод о классе соединения
2. Открытие углеводов реакцией Молиша	D-Глюкоза, D-фруктоза, сахароза, крахмал	$(C_6H_{10}O_5)_n \xrightarrow{H_2O, H^+} nC_6H_{12}O_6$ $(C_5H_8O_4)_n \xrightarrow{H_2O, H^+} nC_5H_{10}O_5 \xrightarrow{H_2SO_4} \dots$		
3. Открытие моносахаридов реакцией со щелочью	D-Глюкоза	$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{KOH, t} \dots$		



Рис. 1.3. Алгоритм идентификации неизвестного углевода

После заполнения табл. 1.6 и выполнения обзорных реакций с указанием наблюдаемых результатов студент персонально получает неизвестное соединение для идентификации.

Выполнение идентификации неизвестного углевода осуществляется в три основных этапа (рис. 1.3). На первом этапе предварительных испытаний 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 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.

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

Уточнив результаты идентификации у преподавателя, после табл. 1.6 студент записывает структурные формулы и названия идентифицированных соединений и уравнения положительных реакций.

Подпись студента, дата

Подпись преподавателя

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите общую классификацию углеводов.
2. Дайте определения моно-, олиго- и полисахаридов.
3. Поясните на конкретных примерах термины: «тетроза», «гексоза», «альдоза», «кетоза», «альдопентоза», «кетогексоза».
4. Рассмотрите на примере D- и L-глюкозы отнесение углевода к D- и L-стереохимическому ряду.
5. Раскройте суть следующих терминов: «энантиомеры», «эпимеры», «диастереомеры». Приведите примеры.
6. Поясните на примере D-галактозы термины: «оксоформа», «пираноза», «фураноза». Какие формулы используют для их изображения?

7. Перечислите, какие циклические формы типичны для альдогексоз.

8. Рассмотрите образование α - и β -аномеров на примере D-маннозы.

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

10. Укажите, какие циклические формы наиболее характерны для альдопентоз, альдогексоз, кетогексоз. Приведите конкретные примеры.

11. Напишите уравнение реакции, с помощью которой можно различить альдозу и кетозу (на конкретном примере).

12. С помощью какой реакции можно отличить углеводы от других соединений? Приведите уравнение этой реакции для амилозы.

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

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

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

16. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно различить восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды на примере мальтозы и сахарозы.

17. Какие моносахариды образуются при гидролизе: а) лактозы (β -D-галактопиранозил-(1 \rightarrow 4)- α -D-глюкопиранозы); б) целлобиозы? Приведите уравнения реакций и механизм гидролиза одного из дисахаридов.

18. Назовите, какие моносахариды образуются при гидролизе: а) мальтозы; б) сахарозы. Напишите уравнения соответствующих реакций и механизм гидролиза одного из дисахаридов.

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

20. Напишите структурные формулы крахмала и целлюлозы. Какие различия наблюдаются в их структуре, физических и химических свойствах?

Глава 2. АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ, БЕЛКИ

Основные теоретические вопросы

1. Классификация, номенклатура, изомерия аминокислот.
2. Особенности строения и физические свойства α -аминокислот.
3. Протеиногенные аминокислоты. Распространение в природе, биологическая роль. Расщепление рацемических аминокислот биохимическим способом с использованием ацилазы.
4. Химические свойства: реакции с участием карбоксильной группы; реакции по аминогруппе; реакции с одновременным участием функциональных групп.
5. Пептидная связь. Общая стратегия пептидного синтеза.
6. Пептиды и белки. Определение, классификация, состав.
7. Строение белковых молекул: первичная (аминокислотный состав), вторичная (α -спираль, β -структура), третичная (глобулярные и фибриллярные белки), четвертичная структуры.
8. Важнейшие свойства белков: амфотерность, гидролиз, денатурация, цветные реакции (биуретовая, нингидриновая, ксантопротеиновая реакции, реакции Фоля, Миллона).
9. Определение аминокислотной последовательности по Сенгеру, Эдману, дансильным методом.
10. Основы методов синтеза белков и пептидов.

Ключевые слова: аминокислотная последовательность, аминокислотный состав белков и пептидов, аминокислоты, α -L-аминокислоты, бетаины, биуретовая реакция, вторичная структура, глобулярные белки, диполярный ион, изоэлектрическая точка, ксантопротеиновая реакция, лактамы, лактиды, β -листы, Миллона реакция, нингидриновая реакция, пептидная связь, пептиды, первичная структура, простые белки (протеины), секвенирование, сложные белки (протеиды), α -спирали, третичная структура, фазеолин, фибриллярные белки, Фоля реакция, четвертичная структура.

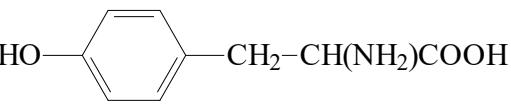
2.1. КЛАССИФИКАЦИЯ, НОМЕНКЛАТУРА, ИЗОМЕРИЯ АМИНОКИСЛОТ, ПЕПТИДОВ, БЕЛКОВ

2.1.1. Классификация и номенклатура аминокислот

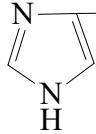
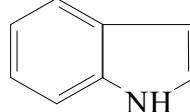
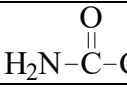
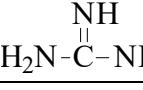
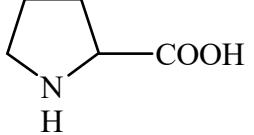
Аминокислоты – гетерофункциональные соединения, молекулы которых одновременно содержат аминогруппу и карбоксильную группу.

Для наименования аминокислот широко используют тривиальные названия (табл. 2.1). Но даже короткие тривиальные названия являются слишком длинными при обозначении аминокислотной последовательности полипептидов. В связи с этим приняты международные сокращенные трехбуквенные обозначения аминокислот, например Ala для L-аланина и Met для L-метионина. Оптическая конфигурация специально отмечается только для D- и DL-аминокислот, например D-Ala и DL-Met. В 1968 г. комиссией IUPAC рекомендовано при написании аминокислотных последовательностей белков использовать однобуквенные обозначения аминокислот.

Таблица 2.1
Протеиногенные аминокислоты

Название	Формула	Сокращенное обозначение
Глицин	$\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Gly (G)
Аланин	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Ala (A)
Валин*	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Val (V)
Лейцин*	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Leu (L)
Изолейцин*	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Ile (I)
Цистеин	$\text{HSCH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Cys (C)
Метионин*	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Met (M)
Серин	$\text{HOCH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Ser (S)
Треонин*	$\text{CH}_3(\text{HO})\text{CH}-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Thr (T)
Тирозин		Tyr (Y)
Фенилаланин*	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Phe (F)

Окончание табл. 2.1

Название	Формула	Сокращенное обозначение
Гистидин**		His (H)
Триптофан*		Trp (W)
Аспарагиновая кислота	HOOC-CH ₂ -CH(NH ₂)COOH	Asp (D)
Глутаминовая кислота	HOOC-CH ₂ CH ₂ -CH(NH ₂)COOH	Glu (E)
Аспарагин		Asn (N)
Глутамин		Gln (Q)
Аргинин**		Arg (R)
Лизин*	H ₂ N(CH ₂) ₄ -CH(NH ₂)COOH	Lys (K)
Пролин		Pro (P)

* Незаменимые аминокислоты.

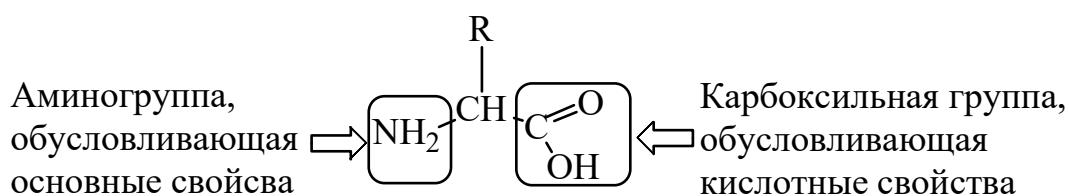
** Условно незаменимые аминокислоты.

По рациональной номенклатуре аминокислоты рассматривают как замещенные соответствующих кислот, положение NH₂-групп обозначают префиксами α , β , γ .

В номенклатуре IUPAC NH₂-группу называют *амино-* и указывают номер С-атома, с которым она связана, затем следует название кислоты.

У α -аминокислот аминогруппа связана с атомом углерода, находящимся в соседнем положении по отношению к углероду карбоксильной группы. Именно α -аминокислоты составляют основу белков и пептидов.

Общую формулу α -аминокислот можно записать следующим образом:



Существует несколько классификационных признаков, в соответствии с которыми аминокислоты подразделяют на группы.

В зависимости от взаимного расположения амино- и карбоксильной групп различают:

- α -аминокислоты;
- β -аминокислоты;
- γ - и другие аминокислоты.

Исходя из количества функциональных групп выделяют:

- 1)monoаминокарбоновые кислоты (обладают нейтральным характером);
- 2)monoаминодикарбоновые кислоты (кислые аминокислоты);
- 3)диаминокарбоновые кислоты (основные аминокислоты).

В соответствии со строением углеводородного радикала аминокислоты делятся:

- на алифатические;
- ароматические;
- гетероциклические.

При этом в алифатическом радикале могут содержаться другие функциональные группы. Например, в *серине* и *треонине* имеется гидроксильная группа; в *цистеине* – тиольная; в *аспарagine* и *глутамине* – амидная.

В настоящее время известно более 200 природных аминокислот, 20 из которых являются основными составными частями животных и растительных белков. Это так называемые протеиногенные аминокислоты (см. табл. 2.1 на с. 42–43), они включаются в состав белков в ходе биосинтеза в рибосомах под генетическим контролем информационной РНК. Кроме того, различают заменимые и незаменимые аминокислоты в зависимости от того, могут ли они образовываться в организме или должны быть доставлены с пищей. В некоторых случаях, когда конкретный организм не способен синтезировать ту или иную аминокислоту, перечень незаменимых аминокислот может быть расширен. Детские организмы также не могут синтезировать в нужном количестве некоторые аминокислоты (их называют условно незаменимыми). Эти аминокислоты необязательно должны поступать извне во взрослом возрасте.

В зависимости от строения бокового радикала выделяют:

- 1) α -аминокислоты, содержащие неполярные (гидрофобные) радикалы;
- 2) α -аминокислоты, содержащие полярные (гидрофильные) радикалы.

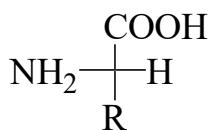
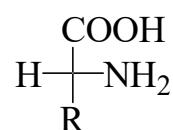
В первую группу входят соединения с алифатическими и ароматическими радикалами. Ко второй группе относятся α -аминокислоты с полярными функциональными группами:

- имеющими возможность в организме переходить в ионное состояние (ионогенные). Например, фенольная или тиольная группа;
- не имеющими такой возможности (неионогенные). Например, спиртовая или амидная группа.

Полярные α -аминокислоты, содержащие ионогенные группы, при определенных условиях могут находиться в анионном или катионном состоянии.

2.1.2. Стереохимия протеиногенных α -аминокислот

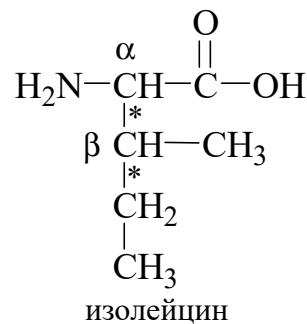
Поскольку в формуле α -аминокислоты при втором атоме углерода обязательно находятся амино- и карбоксильная группы, водород и углеводородный радикал (за исключением глицина), то молекулы α -аминокислот хиральны. Относительная конфигурация молекул определяется по глицериновому альдегиду. Так, в двухмерном изображении для оптических изомеров принят определенный порядок расположения заместителей. У D-аминокислот на верху изображают карбоксильную группу, далее по часовой стрелке следуют аминогруппа, углеводородный радикал и атом водорода. У L-аминокислот принят обратный порядок расположения заместителей, при этом боковая цепь всегда изображается внизу. Таким образом в стандартной формуле Фишера для L-конфигурации аминогруппа будет располагаться слева (как $-\text{OH}$ -группа в L-глицериновом альдегиде), а для D-конфигурации – справа (как $-\text{OH}$ -группа в D-глицериновом альдегиде). По R,S-системе обозначений хиральный α -углеродный атом аминокислот L-ряда имеет S-конфигурацию, а у аминокислот D-ряда – R-конфигурацию (кроме цистеина). Практически все природные α -аминокислоты относятся к L-ряду:

L- α -аминокислотаD- α -аминокислота

В некоторых аминокислотах (например, *треонин*, *изолейцин*) имеется два хиральных центра. Такие молекулы могут существовать в виде четырех диастереомеров, каждая пара энантиомеров которых образует рацематы:

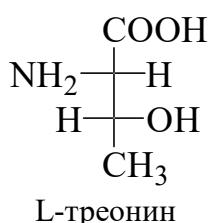


треонин

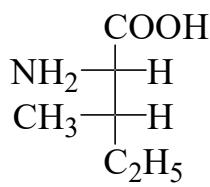


изолейцин

При этом протеиногенным для человека является только один из четырех пространственных изомеров. В состав белков входит L-изолейцин с S,S-конфигурацией центров хиральности. У входящего в состав белков L-треонина атом C- α имеет S-конфигурацию, а атом C- β – R-конфигурацию:



L-треонин



L-изолейцин

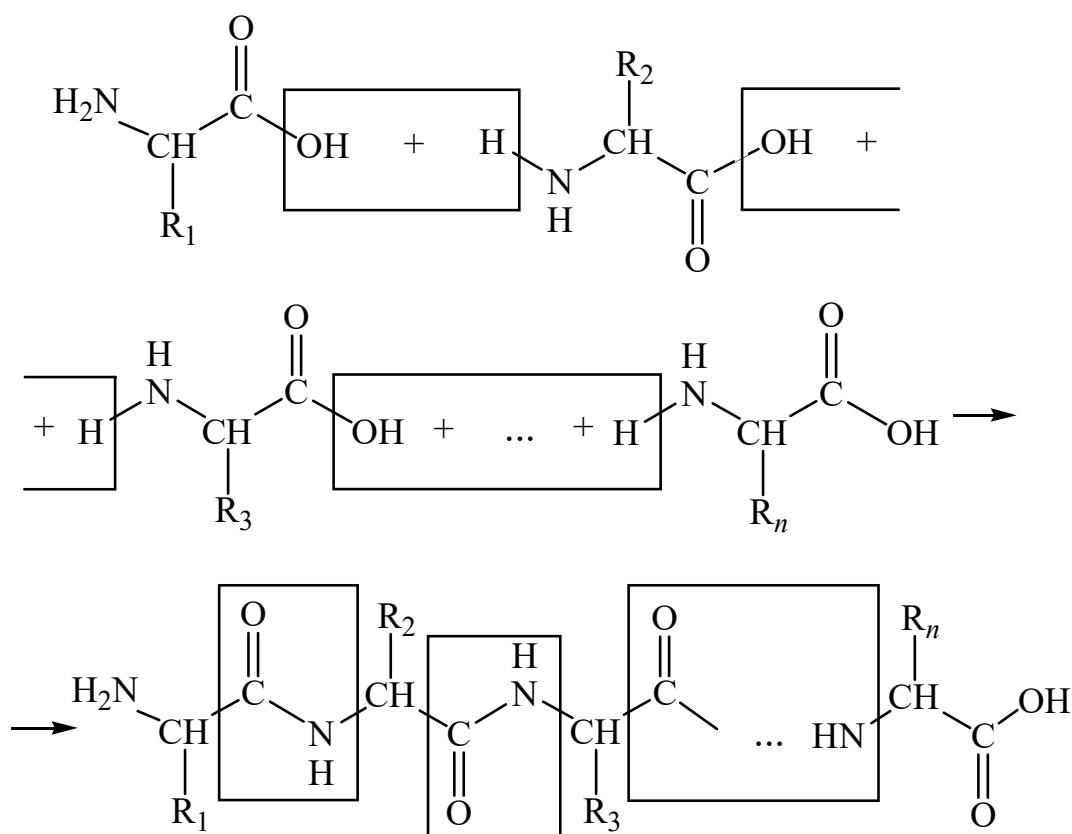
Необходимо отметить, что в случае аминокислот символы D и L используют для обозначения конфигурации α -углеродного атома, а для указания направления оптического вращения применяются знаки (+) и (-).

2.1.3. Классификация и номенклатура пептидов и белков

Пептиды и белки – это соединения, построенные из остатков α -аминокислот. Принято считать, что пептиды содержат в молекуле до 100, а белки – свыше 100 аминокислотных остатков.

В группе пептидов, в свою очередь, различают олигопептиды, содержащие в цепи не более 10 аминокислотных остатков, и полипептиды, в состав цепи которых входит до 100 аминокислотных остатков. Для макромолекул с числом аминокислотных остатков, близким или превышающим 100, понятия полипептидов и белков практически не отличаются.

Пептидную или белковую молекулу можно представить как продукт поликонденсации α -аминокислот, при которой образуются пептидные, или амидные, связи между мономерными звеньями:

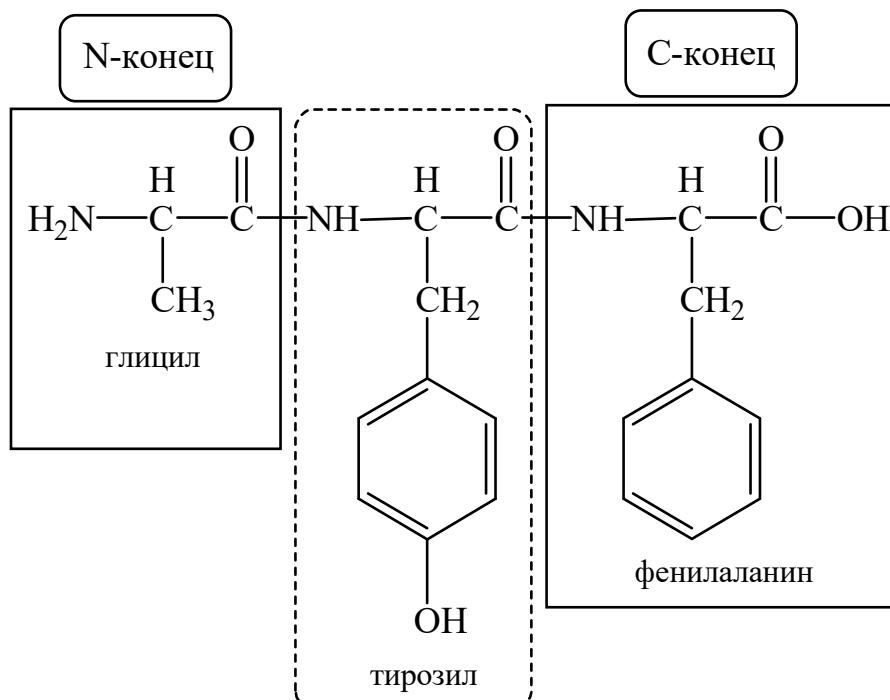


Строение полиамидной цепи одинаково для всего многообразия полипептидов и белков. Эта цепь имеет неразветвленное строение из чередующихся амидных (CONH) и метиновых (CH) групп. Один конец цепи, на котором находится первичная аминогруппа, называют N -концом, а другой, на котором находится аминокислота со свободной COOH -группой, – C -концом.

Пептидные и белковые цепи принято записывать с N -конца.

Для названия пептидов в соответствии с номенклатурой IUPAC последовательно перечисляют аминокислотные остатки, начиная с

N-конца, в виде ацилов, заменяя окончания названий аминокислот на «-ил». Название C-концевой аминокислоты со свободной COOH-группой остается без изменения:



Трипептид – глицилтироцилфенилаланин (Gly-Tyr-Phe)

В настоящее время не существует стройной системы классификации и номенклатуры белков. По функциональным признакам различают 12 основных классов белков [2].

По химическому строению и степени сложности белки подразделяют на простые и сложные. Простые белки (протеины) построены только из остатков аминокислот. Сложные белки (протеиды) состоят из белковой части и неорганической или органической части небелковой природы, которая называется простетической группой.

Простые белки по растворимости в воде и солевых растворах условно подразделяются на 6 групп: протамины, гистоны, альбумины, глобулины, проламины, глютелины.

Классификация сложных белков основана на химической природе входящей в их состав простетической группы:

1. Гликопротеины. Простетические группы представлены углеводами и их производными (1–30%), связанными с белковой частью ковалентно-гликозидной связью через OH-группы (серин, треонин) или NH-группу (лизин, аспарагин, глутамин).

2. Липопротеины. Содержат липиды нескольких классов в качестве простетической группы, связанны с липидами и холестерином за счет различных нековалентных сил.

3. Фосфопротеины. Простетическая группа представлена фосфорной кислотой. Остатки фосфата соединяются с белковой частью молекулы сложноэфирными связями через гидроксигруппы аминокислот серина и треонина.

4. Хромопротеины. Простетическая группа придает им окраску.

5. Металлопротеины. Содержат ионы одного или нескольких металлов, соединенных координационными связями с функциональными группами белка.

6. Нуклеопротеины. Небелковым компонентом являются нуклеиновые кислоты. ДНК или РНК связаны многочисленными ионными связями с белковыми компонентами положительно заряженных аминокислот – аргинина и лизина.

Многие белки имеют тривиальные названия, присвоенные чаще всего в зависимости от источника выделения (к примеру, казеин – белок молока, овителлин – белок яичного желтка, овалбумин – белок куриного яйца) либо растворимости, формы молекулы, аминокислотного состава.

2.1.4. Уровни структурной организации белков

Выделяют несколько уровней структурной организации белков, а именно первичную, вторичную, третичную и четвертичную структуры. Эти уровни отличаются друг от друга природой взаимодействий, необходимых для поддержания структуры.

Под первичной структурой белка понимается число и последовательность аминокислотных остатков, соединенных между собой ковалентными пептидными связями.

Вторичная структура белка представляет собой участки полипептидной цепи с упорядоченной конформацией, стабилизированной водородными связями между пептидными фрагментами.

Третичная структура белка – полная укладка в пространстве всей полипептидной цепи, т. е. трехмерная функционально активная конформация белка. Третичная структура стабилизируется не только водородными связями, но и другими видами взаимодействий, например ионным, гидрофобным, а также дисульфидными связями.

Первые три уровня характерны для структурной организации всех белковых молекул. Четвертичный уровень встречается при образовании единых белковых комплексов, состоящих из нескольких полипептидных цепей.

Пространственная структура белков способна нарушаться под влиянием ряда факторов: повышенной температуры, изменения рН среды, облучения УФ-светом, механического воздействия. Разрушение природной (нативной) структуры белка называется денатурацией. Первичная структура белка при денатурации сохраняется. Денатурация может быть обратимой, так называемая ренатурация, если она приводит к легко восстанавливаемому изменению в структуре. Необратимая денатурация часто происходит при нагревании.

2.2. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

2.2.1. Индивидуальные задания по теме «Химические свойства аминокислот»

Напишите уравнения реакций, происходящих с указанной в столбце 2 аминокислотой, в условиях, приведенных в табл. 2.2. Назовите продукты реакций. Укажите среди представленных реакций те, которые могут использоваться как качественные.

Таблица 2.2

Индивидуальные задания по теме «Химические свойства аминокислот» для вариантов 1–20

Вариант	Трехбуквенное обозначение аминокислоты	Реагенты
1	L-Leu	а) нингидрин; б) $\text{CH}_3\text{I}_{(\text{изб})}$, NaOH ; в) $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$; г) NaHCO_3 ; д) $t > 200^\circ\text{C}$
2	L-Phe	а) $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$; б) нингидрин; в) $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}_{(\text{изб})}$, NaOH ; г) $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$; д) декарбоксилаза
3	L-Lys	а) нингидрин; б) декарбоксилаза; в) $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$; г) NaOH ; д) $\text{Cu}(\text{OH})_2$
4	L-Tyr	а) $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$; б) $\text{Cu}(\text{OH})_2$; в) $\text{CH}_3\text{I}_{(\text{изб})}$, NaOH ; г) $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$; д) $t > 200^\circ\text{C}$

Окончание табл. 2.2

Вариант	Трехбуквенное обозначение аминокислоты	Реагенты
5	L-Cys	а) NaHCO_3 ; б) NaOH (H_2O , t), затем $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; в) $\text{CH}_3\text{J}_{(\text{изб})}$, NaOH ; г) $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$; д) декарбоксилаза
6	L-Val	а) $\text{Cu}(\text{OH})_2$; б) нингидрин; в) $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}_{(\text{изб})}$, NaOH ; г) $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$; д) $t > 200^\circ\text{C}$
7	L-Glu	а) NH_3 (H_2O , $t_{\text{комн}}$); б) дегидрогеназа, затем гидролиз; в) $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{COOH}$, трансаминаза; г) $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$; д) NaHCO_3
8	L-Phe	а) $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$; б) $\text{Cu}(\text{OH})_2$; в) $\text{CH}_3\text{I}_{(\text{изб})}$, NaOH ; г) $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$; д) $t > 200^\circ\text{C}$
9	L-Lys	а) нингидрин; б) декарбоксилаза; в) $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$; г) NaHCO_3 ; д) HCl
10	L-Cys	а) NaOH (H_2O , t), затем $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; б) декарбоксилаза; в) $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$; г) $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}_{(\text{изб})}$, NaOH ; д) HCl
11	L-Asp	а) NH_3 (H_2O , $t_{\text{комн}}$); б) дегидрогеназа, затем гидролиз; в) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$; г) $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$; д) β -декарбоксилаза
12	L-Ala	а) NaHCO_3 ; б) декарбоксилаза; в) $\text{CH}_3\text{J}_{(\text{изб})}$, NaOH ; г) $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$; д) $t > 200^\circ\text{C}$
13	L-Tyr	а) $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$; б) $\text{Cu}(\text{OH})_2$; в) $\text{CH}_3\text{I}_{(\text{изб})}$, NaOH ; г) $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$; д) нингидрин
14	Gly	а) NaHCO_3 ; б) $\text{Cu}(\text{OH})_2$; в) $\text{CH}_3\text{I}_{(\text{изб})}$, NaOH ; г) $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$; д) нингидрин
15	L-Lys	а) нингидрин; б) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}_{(\text{изб})}$; в) $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$; г) NaHCO_3 ; д) декарбоксилаза
16	L-Leu	а) CH_3OH , HCl ; б) нингидрин; в) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$; г) $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$; д) $t > 200^\circ\text{C}$
17	L-Val	а) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$; б) $\text{Cu}(\text{OH})_2$; в) NaOH ; г) $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$; д) нингидрин
18	L-Trp	а) нингидрин; б) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}_{(\text{изб})}$; в) $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$; г) NaHCO_3 ; д) CH_2O , H_2SO_4
19	L-Ala	а) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, HCl ; б) нингидрин; в) $\text{CH}_3\text{I}_{(\text{изб})}$, NaOH ; г) $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$; д) $t > 200^\circ\text{C}$
20	Gly	а) нингидрин; б) $\text{Cu}(\text{OH})_2$; в) $\text{CH}_3\text{I}_{(\text{изб})}$, NaOH ; г) $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$; д) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$

2.2.2. Индивидуальные задания по теме «Синтез пептидов»

Напишите структурные формулы дипептидов (табл. 2.3), укажите N- и C-концевые аминокислоты. Осуществите синтез дипептида с использованием реагентов, необходимых для защиты аминогруппы и активации карбоксильной группы. Назовите все стадии синтеза.

Таблица 2.3

Индивидуальные задания по теме «Синтез пептидов» для вариантов 1–20

Вариант	Название дипептида	Вариант	Название дипептида
1	Met-Ala	11	Phe-Ala
2	Cys-Val	12	Met-Val
3	Ala-Cys	13	Cys-Ala
4	Val-Ala	14	Val-Gly
5	Phe-Val	15	Phe-Ile
6	Ala-Leu	16	Trp-Ala
7	Met-Val	17	Ala-Val
8	Cys-Gly	18	Met-Gly
9	Ala-Phe	19	Ile-Ala
10	Gly-Val	20	Leu-Val

Лабораторная работа № 2 АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ, БЕЛКИ

Цель работы: исследовать физические, химические свойства и качественные реакции аминокислот, пептидов, белков; приобрести навыки работы с аминокислотами и белками, произвести идентификацию неизвестных представителей азотсодержащих соединений.

План работы

1. Изучить учебный материал по теме, используя конспект лекций и учебные пособия [2, 5, 6].
2. Ознакомиться с содержанием данной лабораторной работы, приступить к письменному ее оформлению в соответствии с при-

веденным ниже порядком оформления (см. табл. 2.4 и 2.6 на с. 65 и 67–68 соответственно), написать уравнения реакций, провести соответствующий опыт с указанным веществом, отметить наблюдаемый результат (внешний признак реакции), сделать вывод.

3. Получить для исследования неизвестное вещество. (В работу включены соединения, представленные в табл. 2.4.)

4. Защитить лабораторную работу, подготовив ответы на контрольные вопросы в устной форме.

Экспериментальная часть

Опыт 1. Приготовление водных растворов яичного и растительного белков

Опыт 1.1. 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 и используют для последующих опытов.

Опыт 1.2. Приготовление водного раствора растительного белка

К 40 г пшеничной муки прибавляют 160 мл дистиллированной воды и хорошо перемешивают. Колбу помещают в холодильник (1–2°C) на сутки, затем снова перемешивают и фильтруют сначала через вату, а потом через складчатый бумажный фильтр. Раствор содержит в основном альбумины.

Опыт 2. Предварительные испытания (внешний вид и растворимость в воде)

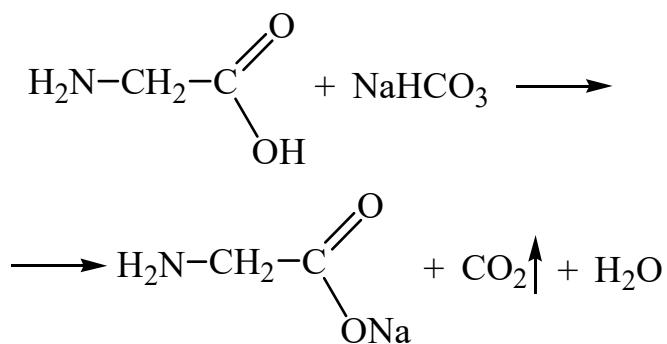
Реактивы: вода, аминокислоты и белки, перечисленные в табл. 2.4.

На данном этапе работы следует оценить внешний вид и растворимость в воде исследуемого вещества.

При исследовании растворимости вещества в воде в пробирку помещают несколько крупинок твердого вещества или 5 капель раствора, добавляют 5 капель воды и смесь энергично встряхивают. Если вещество сразу не растворяется, то приливают еще столько же воды, затем пробирку осторожно нагревают на водяной бане (α -аминокислоты обычно хорошо растворимы в воде, белки и пептиды различаются по растворимости в воде и растворах некоторых веществ, что используют для их идентификации). Белки, как правило, при нагревании коагулируют.

Опыт 3. Обнаружение кислотных свойств аминокислот

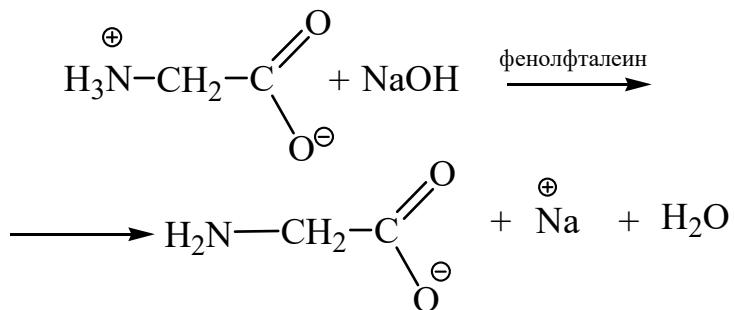
Опыт 3.1. Качественная реакция на карбоксильную группу



Реактивы: глицин, 10%-ный водный раствор натрия гидрокарбоната.

В пробирку помещают 0,01 г глицина (или 1 мл раствора глицина) и добавляют 1 мл 10%-ного раствора натрия гидрокарбоната. Фиксируют выделение газа (какого?).

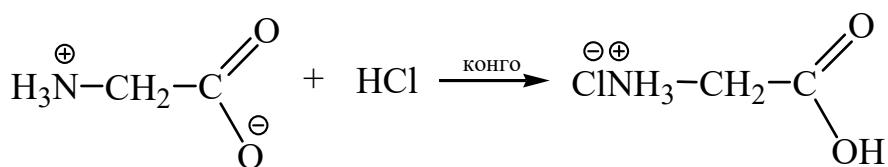
Опыт 3.2. Реакция аминокислот с раствором щелочи



Реактивы: вода, глицин, 5%-ный раствор натрия гидроксида, фенолфталеин.

В пробирку с 5 мл воды помещают 1 каплю 5%-ного раствора натрия гидроксида и 2–3 капли фенолфталеина до появления розовой окраски. Затем 1 каплю этого окрашенного раствора добавляют к 1 мл водного раствора глицина. При наличии аминокислоты или белка розовая окраска должна исчезнуть.

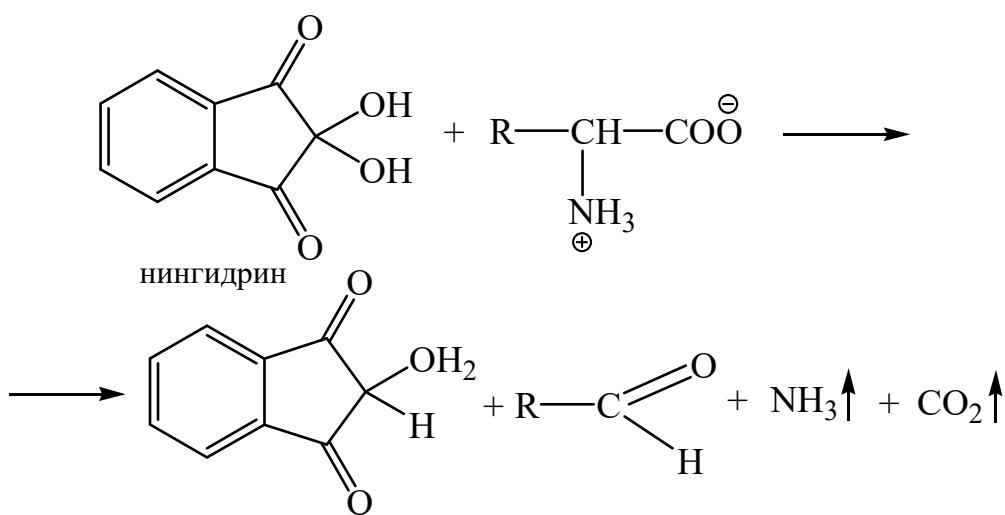
Опыт 4. Обнаружение основных свойств аминокислот

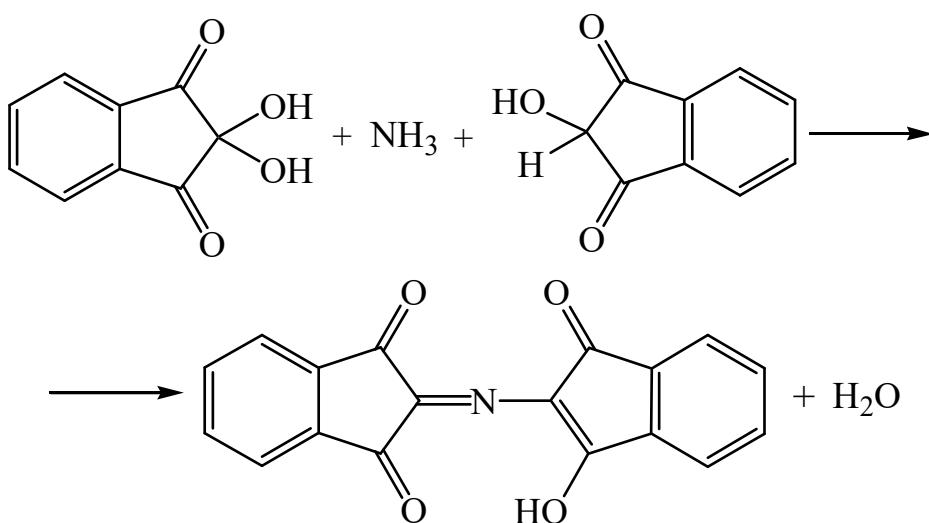


Реактивы: глицин, 0,1 н. раствор соляной кислоты, индикаторная бумага конго.

В пробирку помещают 2 капли 0,1 н. раствора соляной кислоты, палочкой наносят каплю раствора на бумажку конго. Фиксируют изменение цвета. На появившееся пятно наносят палочкой раствор глицина, наблюдают изменение окраски.

Опыт 5. Взаимодействие α -аминокислот с нингидрином (реакция Руэманна)



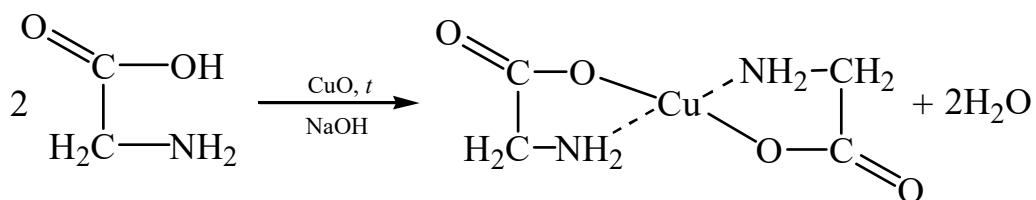


Реактивы: 1%-ный раствор α -аминокислоты или альбумина, 0,1%-ный раствор нингидрина.

В пробирку помещают 2 капли 0,1%-ного раствора нингидрина и 4 капли 1%-ного раствора α -аминокислоты. Смесь нагревают до кипения и наблюдают появление сине-фиолетового окрашивания раствора. Нингидринная реакция используется для определения α -аминокислот.

Пролин и гидроксипролин, у которых нет первичной аминогруппы, в реакции с нингидрином образуют производное желтого цвета. Нингидриновая реакция неспецифична, так как окрашенный продукт с нингидрином дают также NH_3 и другие соединения, содержащие аминогруппу (в том числе белки и пептиды). Однако реакции с этими соединениями осуществляются без выделения CO_2 (нингидриновая реакция с выделением CO_2 специфична только для α -аминокислот).

Опыт 6. Взаимодействие α -аминокислот с солями меди (II)

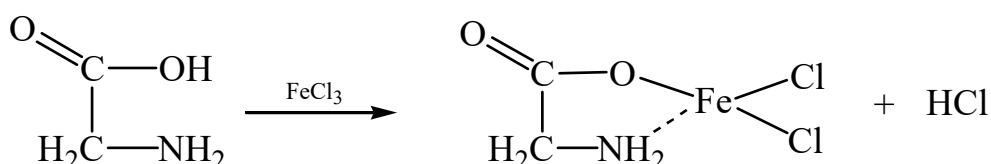


Реактивы: глицин, меди (II) оксид, 10%-ный раствор натрия гидроксида.

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

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

Опыт 7. Реакция α -аминокислот с железа (III) хлоридом

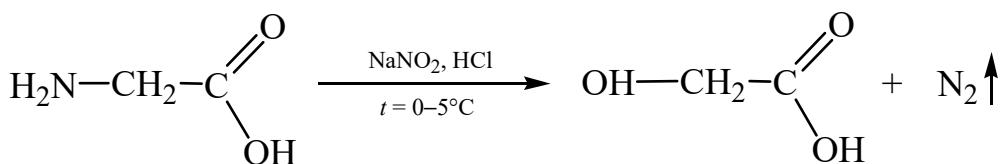


Реактивы: глицин, 3%-ный раствор железа (III) хлорида.

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

Окрашенные в красный цвет комплексные соли образуются при взаимодействии α -аминокислот с железа (III) хлоридом, причем окраска исчезает при действии минеральных кислот. Эту реакцию дают также фенолы и енолы.

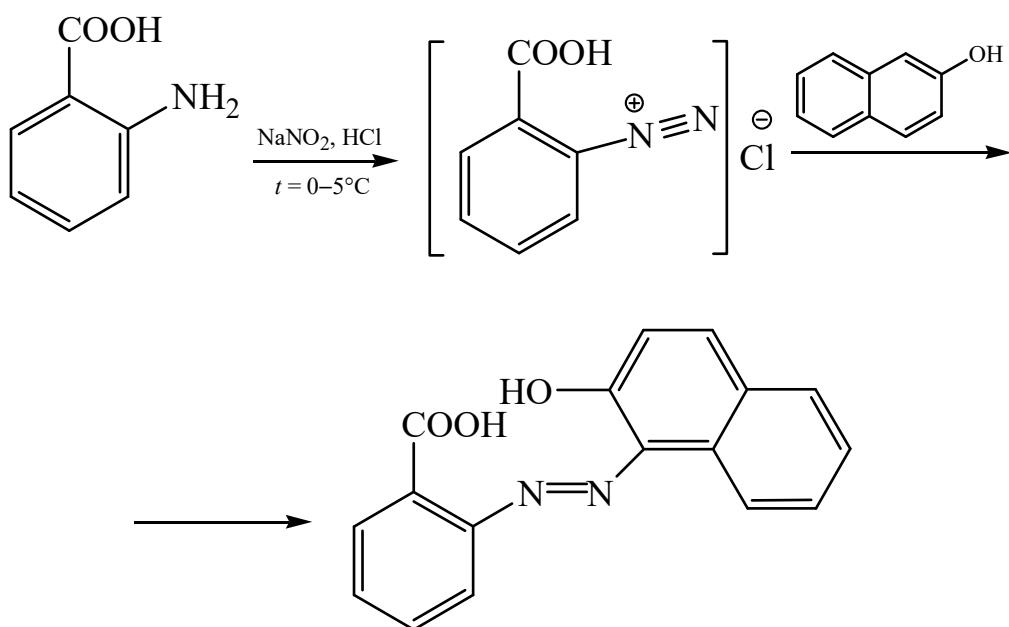
Опыт 8. Открытие первичной алифатической аминогруппы реакцией с азотистой кислотой



Реактивы: глицин, 10%-ный раствор соляной кислоты, 20%-ный раствор натрия нитрита.

В пробирке растворяют 0,05 г глицина в 5 каплях 10%-ного раствора соляной кислоты. Пробирку охлаждают в ледяной бане, после чего добавляют при встряхивании несколько капель 20%-ного раствора натрия нитрита. Выделение пузырьков газа свидетельствует о наличии первичной алифатической аминогруппы.

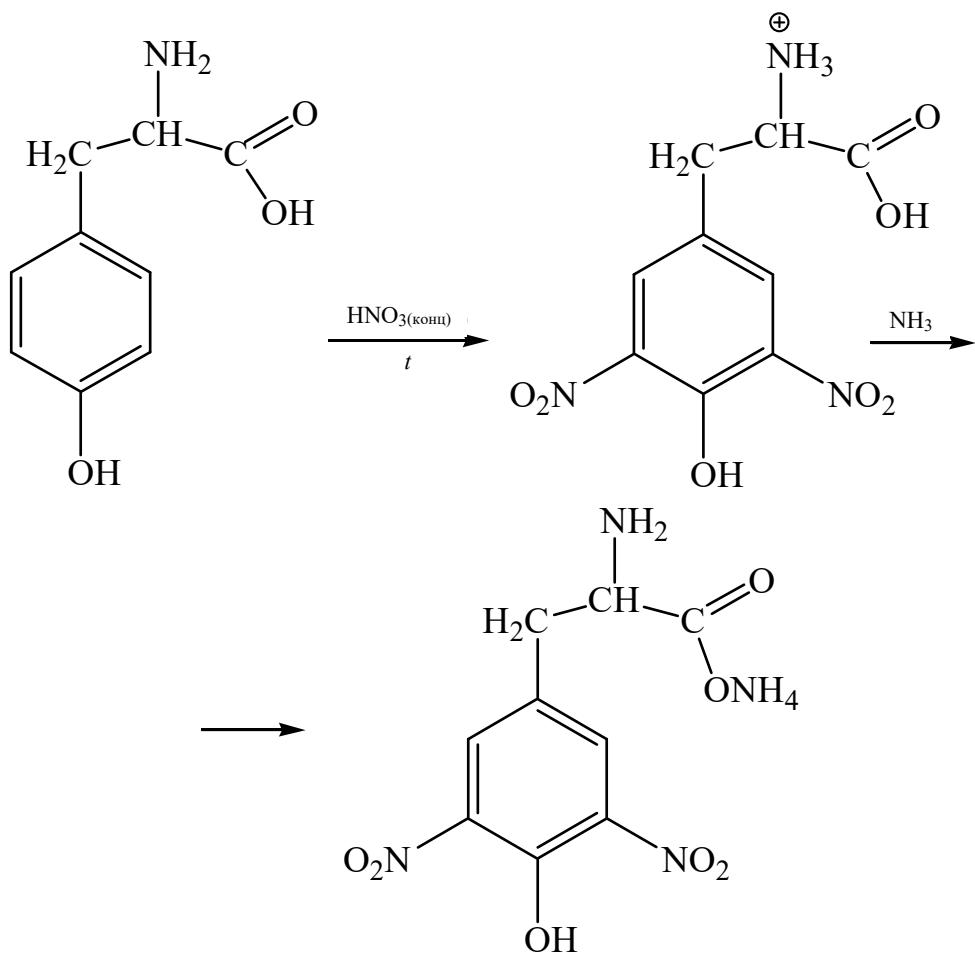
Опыт 9. Открытие аминобензойной кислоты (первичной ароматической аминогруппы)



Реактивы: *o*- или *n*-аминобензойная кислота, концентрированная соляная кислота, 20%-ный раствор натрия нитрита, щелочная раствор β-нафтола.

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

Опыт 10. Открытие ароматических аминокислот ксантопротеиновой реакцией



Реактивы: тирозин или белок альбумин, концентрированная азотная кислота, 25%-ный раствор аммиака или 10%-ный раствор натрия гидроксида.

К 1 мл раствора тирозина (или белка) добавляют 0,2–0,3 мл концентрированной азотной кислоты, при этом появляется белый осадок или раствор мутнеет. Затем нагревают смесь на горелке до кипения и поддерживают его в течение 1–2 мин, при этом раствор и осадок окрашиваются в ярко-желтый цвет. При кипячении выделившийся осадок может частично или полностью раствориться в результате гидролиза, но характерная желтая окраска раствора сохраняется. Охладив смесь, осторожно по каплям приливают к кислой жидкости избыток (1–2 мл) 25%-ного раствора аммиака или 10%-ного раствора натрия гидроксида до появления оранжевого

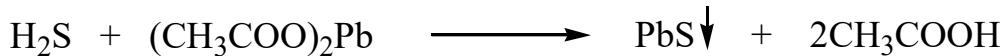
окрашивания. Ксантопротеиновая реакция обнаруживает наличие в белке одиночных или конденсированных ароматических ядер, т. е. остатков таких аминокислот, как фенилаланин, тирозин, триптофан. Желтое окрашивание появляется в результате нитрования этих ядер азотной кислотой и образования полинитросоединений. Переход в щелочной среде желтой окраски подобных веществ в оранжевую обусловлен образованием более интенсивно окрашенных анионов.

В случае белка альбумина выпадает осадок кислотного альбумината, образующий с избытком щелочи ярко-оранжевый раствор.

Кислотные альбуминаты, образующиеся при энергичном действии кислот на белки, нерастворимы в воде и в разбавленных растворах солей, но хорошо растворяются в щелочах и в разбавленных кислотах. Кислотные альбуминаты связывают значительно большее количество щелочи, чем исходный белок.

Чистый желатин не содержит перечисленных выше аминокислот и не дает ксантопротеиновой реакции.

Опыт 11. Открытие серосодержащих аминокислот (реакция Фоля)

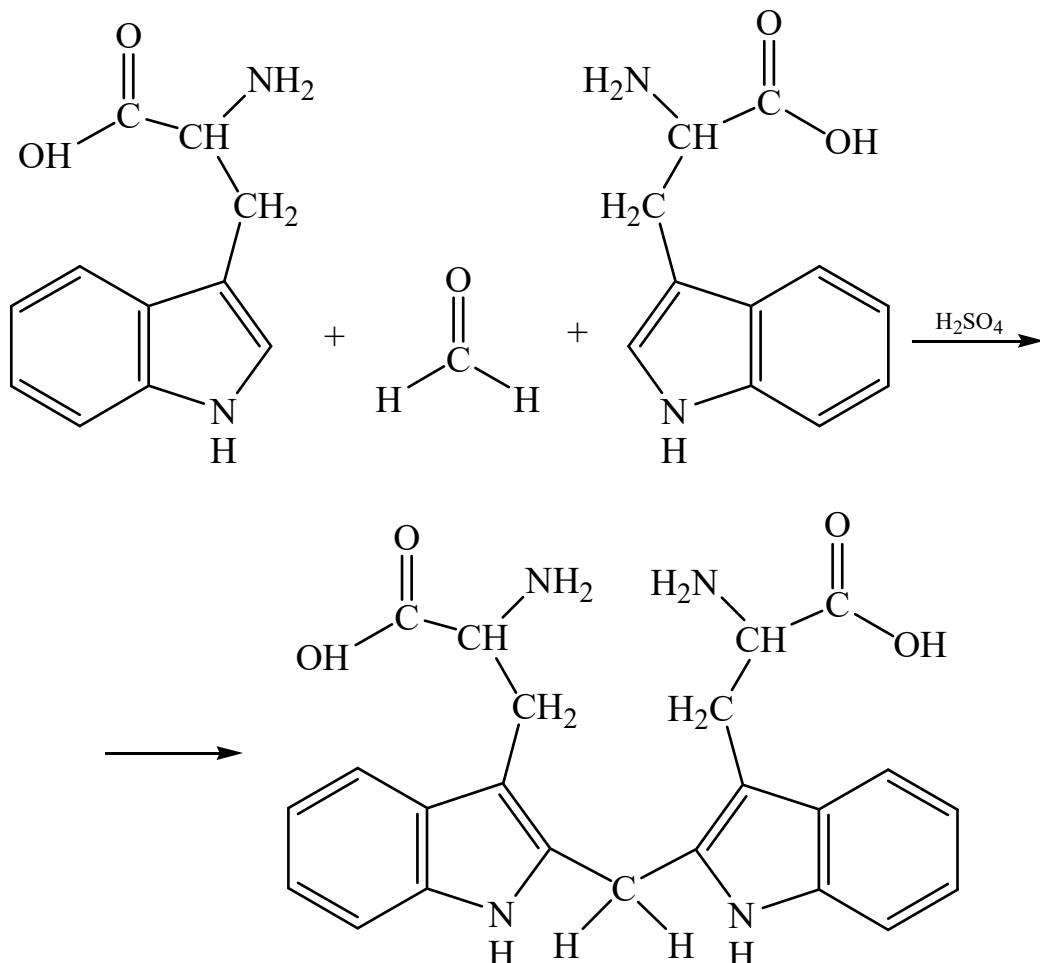


Реактивы: цистеин, 5%-ный раствор свинца (II) ацетата, 10%-ный раствор натрия гидроксида.

В пробирке растворяют 0,01 г цистеина в 0,5 мл воды, добавляют 2 мл 10%-ного раствора натрия гидроксида. Смесь кипятят в течение 1–2 мин, затем вносят в горячую смесь 5 капель 5%-ного раствора свинца (II) ацетата, после чего кипятят до образования серо-черного осадка свинца (II) сульфида.

Эта реакция основана на нуклеофильном замещении тиольной группы на гидроксил; при этом образуется натрия сульфид, который реагирует со свинца (II) ацетатом, в результате чего выпадает черный осадок. Эту реакцию дают не только серосодержащие аминокислоты (цистеин, цистин, метионин), но белки (альбумин) и полипептиды (желатин не дает реакции), имеющие остатки этих аминокислот, а также тиолы, тиофенолы и др.

**Опыт 12. Открытие L-триптофана
(реакция Адамкевича)**

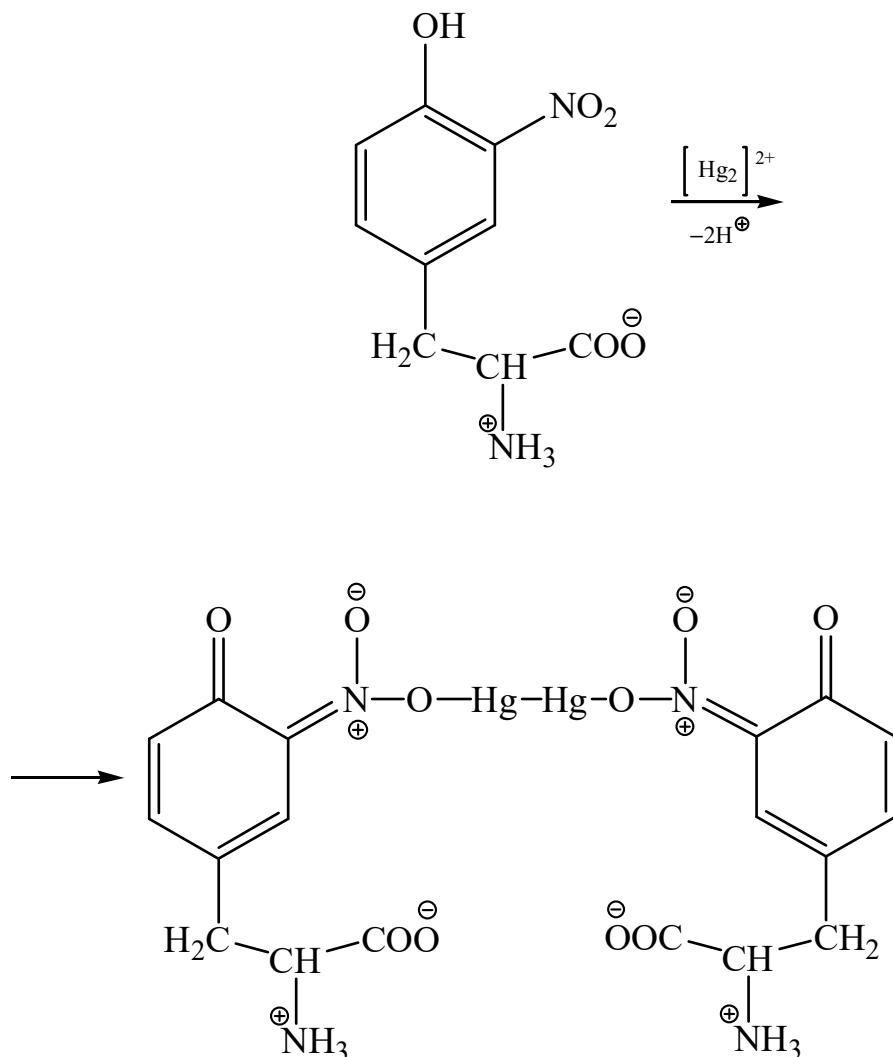


Реактивы: L-триптофан (или раствор альбумина), 5%-ный раствор формалина, концентрированная серная кислота.

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

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 формальдегидом.

**Опыт 13. Открытие L-тироцина
(реакция Миллона)**



Реактивы: L-тироцин (или раствор альбумина), ртуть, концентрированная азотная кислота, натрия нитрит (или реактив Миллона).

Все работы следует выполнять в вытяжном шкафу!

Опыт 13.1. Приготовление реактива Миллона (готовят лаборанты)

Растворяют каплю ртути в концентрированной азотной кислоте. К полученному раствору добавляют равный объем воды, затем несколько кристалликов натрия нитрита.

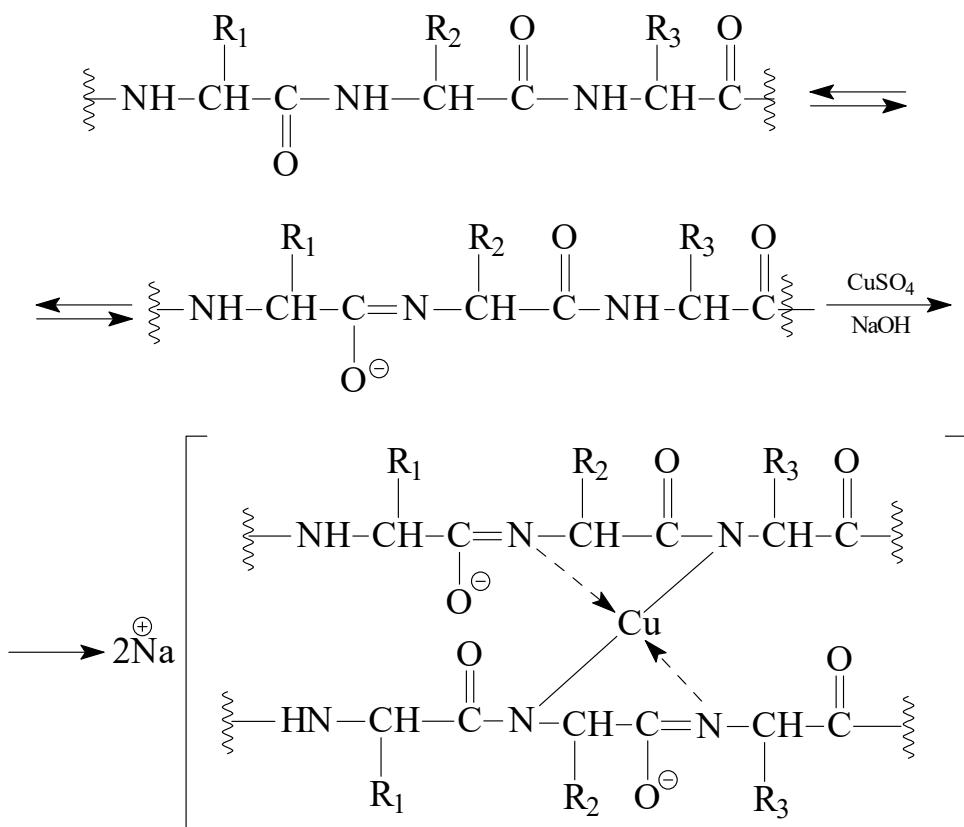
Опыт 13.2. Реакция Миллона

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

Тирозин образует с реагентом Миллона ртутную соль нитротирозина красного цвета.

Эту реакцию дают также почти все фенолы.

Опыт 14. Открытие белков (ди- и полипептидов) биуретовой реакцией (реакция Пиотровского)



Реактивы: водный раствор альбумина или желатина, 5%-ный раствор меди (II) сульфата, 10%-ный раствор натрия гидроксида.

А. К 1–2 мл раствора белка добавляют равный объем концентрированного раствора щелочи и затем каплю (*не больше!*)

раствора сернокислой меди. Жидкость окрашивается в ярко-фиолетовый цвет.

Б. При малом содержании белка (например, раствор молочного альбумина) и недостаточной яркости и отчетливости получаемой окраски снова смешивают в чистой пробирке растворы белка и щелочи, наклоняют пробирку и осторожно приливают по ее стенке из пипетки 0,5–1,0 мл раствора сернокислой меди так, чтобы он образовал в пробирке верхний слой, который не смешивается с остальной жидкостью. В этом случае на границе слоев появляется очень отчетливое фиолетовое прозрачное кольцо.

Биуретовая реакция обнаруживает наличие в молекуле белка пептидных группировок ($-\text{CO}-\text{NH}-$). Продукты распада белка – полипептиды – также дают биуретовую реакцию, причем цвет образующихся медных комплексов определяется числом аминокислот, связанных пептидной связью. Дипептиды дают синюю окраску, трипептиды – фиолетовую, а тетра- и более сложные полипептиды – красную. α -Аминокислоты могут образовывать в этом случае комплексные соли меди синего цвета (см. опыт 6).

Взаимодействие белков с солями меди (II) в щелочном растворе связано со способностью любых веществ, содержащих повторяющуюся группировку $-\text{CO}-\text{NH}-$, к образованию хелатного комплекса соединений типа биурета $-\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ с катионами меди (II). При проведении биуретовой реакции следует избегать избытка медной соли, так как образующийся в этом случае синего цвета меди (II) гидроксид может маскировать появление фиолетовой окраски.

ОБРАЗЕЦ ОФОРМЛЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ № 2

Цель работы:

План работы

Обозначения. $[\alpha]_D$ – удельное вращение; рI – изоэлектрическая точка.

Таблица 2.4
Физические свойства некоторых аминокислот

Название аминокислоты	Формула	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Растворимость в воде, г на 100 мл	[α] _D , град	pI
<i>o</i> -Амино-бензойная кислота (антраниловая кислота)		146–147, возг.	0,35	*	—
<i>n</i> -Амино-бензойная кислота		186–187, возг.	0,34	*	—
L-Цистеин (Cys)		240, разл.	P	-16,5	5,0
Глицин (Gly)		232, разл.	25,0	*	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

* Неактивна.

** В 5 М соляной кислоте.

Таблица 2.5

**Характеристика некоторых белков
и полипептидов**

Название	Класс соединения	Растворимость в воде	Качественные реакции
Желатин	Полипептид	При нагревании растворяется, а при охлаждении образует гель	⊕ нингидриновая реакция ⊖ ксантопротеиновая реакция ⊕ биуретовая реакция ⊖ реакция Фоля
Альбумин яичный	Глобулярный белок	При нагревании коагулирует	⊕ нингидриновая реакция ⊕ ксантопротеиновая реакция ⊕ биуретовая реакция ⊕ реакция Фоля ⊕ реакция Адамкевича

Примечание. ⊕ – положительная реакция, ⊖ – отрицательная реакция.

Далее оформляют табл. 2.6, в которую вносят уравнения реакций опытов 2–14 по приведенному образцу. После допуска к лабораторной работе студент выполняет экспериментальную часть, строго следя методическим указаниям.

Наблюдаемые результаты опытов и выводы студент вносит в четвертый столбец табл. 2.6.

После выполнения обзорных реакций каждый студентPersonally получает неизвестное вещество для его идентификации. Результаты опытов с неизвестным веществом и выводы фиксируют в пятом столбце табл. 2.6.

На основании выполненных опытов студент делает заключение о строении анализируемого соединения: α -аминокислота алифатическая (серосодержащая или несеросодержащая), α -аминокислота ароматическая, алифатическая аминокислота, пептид, белок (желатин, альбумин). Уточнив результат идентификации у преподавателя, студент записывает формулу проанализированного соединения и уравнения выполненных реакций после табл. 2.6.

В заключение делается вывод о работе, который должен соотноситься с ее целью. Студент подписывает свою работу и указывает дату ее окончания.

Подпись студента, дата

Подпись преподавателя

Таблица 2.6

Свойства аминокислот, пептидов, белков (образец оформления)

Номер и название опыта	Вещество	Уравнения реакций. Замечания	Наблюдаемый результат, вывод	Неизвестное вещество № (внешние признаки, выводы)
1. Приготовление водных растворов яичного и растительного белков	Куриное яйцо, пшеничная мука, ди-стиллированная вода			
2. Внешний вид и растворимость в воде	<i>o</i> -Аминобензойная кислота, <i>n</i> -амино-бензойная кислота, L-цистеин, глицин, L-триптофан, L-тирозин, альбумин, желатин	Написать структурные формулы. Сделать вывод об отнесении вещества к белкам, пептидам или аминокислотам		Следует указать наблюдаемый результат и сделать вывод о классе соединения
3. Обнаружение кислотных свойств аминокислот	<i>o</i> -Аминобензойная кислота, <i>n</i> -амино-бензойная кислота, L-цистеин, глицин, L-триптофан, L-тирозин			

Окончание табл. 2.6

68

Номер и название опыта	Вещество	Уравнения реакций. Замечания	Наблюдаемый результат, вывод	Неизвестное вещество № (внешние признаки, выводы)
3.1. Качественная реакция на карбоксильную группу	Глицин	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} + \text{NaHCO}_3 \rightarrow$ $\rightarrow \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ONa}}{\text{C}}} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$		
3.2. Реакция аминокислот с раствором щелочи	Глицин	$\text{H}_3\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}^\ominus}{\text{C}}} + \text{NaOH} \xrightarrow{\text{фенолфталеин}}$ $\rightarrow \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}^\ominus}{\text{C}}} + \overset{\oplus}{\text{Na}} + \text{H}_2\text{O}$		
4. Обнаружение основных свойств аминокислот	Глицин	$\text{H}_3\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}^\ominus}{\text{C}}} + \text{HCl} \xrightarrow{\text{конго}}$ $\rightarrow \overset{\ominus}{\text{ClNH}_3}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}$		

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Можно ли с помощью реагентов отличить раствор аминокислот от раствора белка?
2. В одной пробирке находится раствор глутаминовой кислоты, а в другой – раствор пролина. В обе пробирки прилили раствор уксусной кислоты, а затем раствор натрия нитрита. Можно ли использовать эту реакцию для того, чтобы отличить глутаминовую кислоту от пролина?
3. Укажите конфигурацию L-тирофиллина по R,S-системе.
4. Какая из аминокислот и почему проявляет более кислые свойства – глутамин или глутаминовая кислота?
5. Сколько оптических изомеров имеет треонин? Напишите их формулы Фишера и назовите по R,S-системе.
6. Какая из аминокислот проявляет более основные свойства – лизин или лейцин?
7. При помощи каких реакций можно отличить фенилаланин и тиофиллин?
8. Что такое денатурация белков?
9. Укажите уровни структурной организации белков. Какие взаимодействия лежат в их основе?
10. Что такое обратимая денатурация и как можно ее использовать для выделения белков?
11. Почему при попадании азотной кислоты на кожу на ней появляются несмываемые желтые пятна?
12. Напишите уравнения реакций глицина и анилина с *n*-диметиламинобензальдегидом.
13. Остатки каких аминокислот в молекуле белка обусловливают положительную реакцию Фоля?
14. По каким признакам классифицируют белки?
15. Приведите реакции, с помощью которых можно отличить антракениловую кислоту от биогенных аминокислот.
16. Среди биогенных аминокислот укажите аминокислоты, обладающие кислой реакцией среды.
17. Назовите аминокислоты, которые способны изменять окраску фенолфталеина.
18. Для каких аминокислот характерна реакция Миллона?
19. Под действием каких факторов белки могут денатурировать?
20. Какими реакциями можно отличить желатин от альбумина?

Глава 3. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Основные теоретические вопросы

1. Классификация и номенклатура гетероциклических соединений.
2. Ароматичность гетероциклических соединений.
3. Кислотно-основные свойства азотсодержащих гетероциклов.
4. Получение, физические и химические свойства фурана, пиррола и тиофена.
5. Получение, физические и химические свойства индола.
6. Получение, физические и химические свойства пиразола, имидазола. Амфотерность и азольная таутомерия диазолов.
7. Шестичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом. Пиридин и его производные.
8. Получение, физические и химические свойства хинолина, изохинолина.
9. Получение, физические и химические свойства шестичленных гетероциклов с двумя гетероатомами: пиразин, пиридин, пиридазин. Пиридиновые основания.
10. Конденсированные системы гетероциклов. Физические и химические свойства пурина и его гидроксипроизводных. Таутомерные превращения (лактам-лактимная и азольная таутомерия).

Ключевые слова: аденин, азолы, азольная таутомерия, ацидофобность, барбитуровая кислота, гетероатом пиридинового типа, гетероатом пиррольного типа, гетероциклы π -дефицитные, гетероциклы π -избыточные, гуанин, диазины, диазолы, изоксазол, изохинолин, индол, кофеин, ксантин, N-оксиды азинов, пиразин, пиразол, пиридазин, пиридин, пиридиния соли, пиридинин, пирин, пиррол, пирролид-анион, птеридин, теобромин, теофиллин, тимин, тиофен, урацил, фуран, хинолин, цитозин.

3.1. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

3.1.1. Классификация гетероциклических соединений

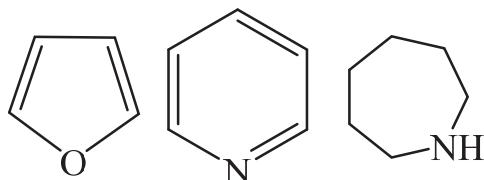
Гетероциклические соединения классифицируют по размеру циклов, характеру гетероатомов, числу гетероатомов и конденсированных циклов в молекуле, а также по наличию ароматичности.

В зависимости от размера циклы бывают:

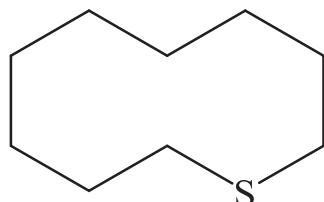
– трех-, четырехчленные (малые)



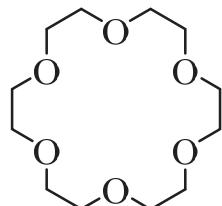
– пяти-, шести-, семи- и восьмичленные (нормальные)



– циклы, состоящие из 8–12 атомов (средние)



– циклы, состоящие больше чем из 12 атомов (макроциклы)



Гетероциклические соединения классифицируют по характеру гетероатома. В качестве гетероатома могут выступать атомы O, S, N, P, Si, Bi, Te и др. Гетероциклические соединения, содержащие гетероатомы O, S, N, наиболее распространены в природе.

Гетероциклические соединения подразделяют исходя из числа гетероатомов и конденсированных циклов в молекуле. Гетероциклические соединения могут иметь один или несколько одинаковых или разных гетероатомов в цикле, а также различаться числом конденсированных циклов в одной молекуле:



Гетероциклические соединения классифицируют по наличию ароматичности. Они могут быть неароматическими (насыщенными или ненасыщенными) и ароматическими. Именно ароматические гетероциклы проявляют специфические, присущие только этим классам соединений, химические свойства, тогда как свойства насыщенных структур или ненасыщенных неароматических гетероциклов, как правило, подобны их ациклическим аналогам. Неароматические гетероциклические соединения не имеют циклической сопряженной системы, удовлетворяющей правилу Хюккеля:



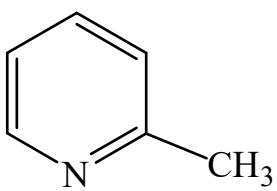
Химическое поведение представленных соединений аналогично ациклическим соединениям соответствующих классов, в данном случае простых эфиров и вторичных аминов.

Ароматические свойства, или ароматичность, – это способность соединений при видимой ненасыщенности проявлять свойства предельных соединений. Ароматические гетероциклические соединения обладают всеми признаками ароматичности. В соответствии с **правилом Хюккеля** они являются *плоскими циклическими сопряженными системами* с $4n + 2\pi$ -электронами в цикле, где $n = 0, 1, 2$, любое целое число.

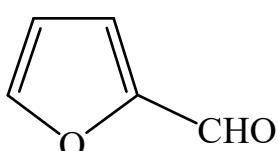
3.1.2. Номенклатуры гетероциклических соединений

Для построения названия гетероциклических соединений используется несколько номенклатур, наиболее распространенными среди которых являются тривиальная и систематическая.

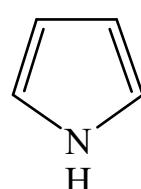
При построении тривиальных названий за основу берут или источник выделения этого соединения, или одно из его характерных свойств. Например:



пиколин
(от лат. *picatus* –
покрытый дегтем)



фурфурол
(от лат. *furfur* –
отруби)



пиррол
(от греч. *pyrrhos* –
огонь)

Пиколин был выделен из каменноугольной смолы, фурфурол означает «масло из отрубей», так как был получен из отрубей. Название «пиррол» произошло от греческого слова, которое означает огненно-красный, поскольку сосновая лучина, смоченная соляной кислотой, окрашивалась в красный цвет в парах пиррола.

Эти тривиальные названия, как, впрочем, и все названия подобного рода, не содержат информации о структуре, но традиционно продолжают использоваться.

В настоящее время существует около 60 тривиальных и полутривиальных названий, признанных IUPAC. Данные тривиальные названия важны, так как на их основе строятся более сложные системные названия для производных и полициклических соединений.

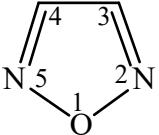
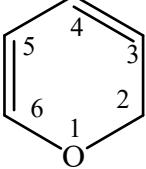
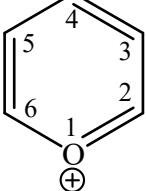
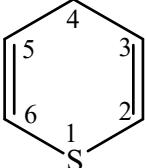
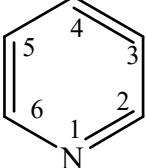
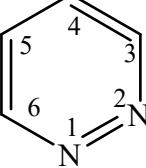
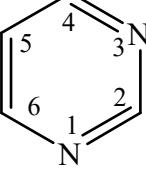
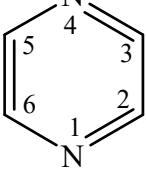
Нумерация атомов в этих системах обычно начинается с гетероатома и продолжается последовательно по кругу, а для полycиклических систем нумерация начинается с атома, следующего после соединения циклов, хотя имеются исключения. В табл. 3.1 представлены примеры гетероциклов с признанными тривиальными названиями.

Таблица 3.1

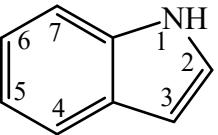
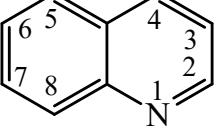
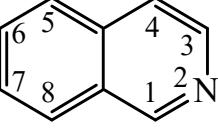
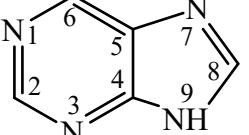
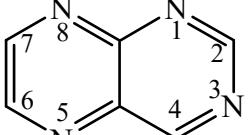
Тривиальные и систематические названия некоторых гетероциклов

Формула	Тривиальное название (другое используемое название)	Систематическое название по Ганчу – Видману
	Окись этилена (этиленоксид)	Оксиран
	(Этиленсульфид)	Тииран
	(Этиленимин)	Азиридин
	(Триметиленоксид)	Оксетан
	(Триметиленсульфид, тиациклобутан)	Тиетан
	Триметиленимин	Азетидин
	Фуран	Оксол
	Тиофен	Тиол
	Пиррол	Азол
	Пиразол	1,2-Диазол
	Имидазол	1,3-Диазол
	Изоксазол	1,2-Оксазол

Продолжение табл. 3.1

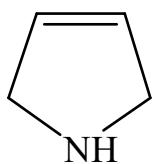
Формула	Тривиальное название (другое используемое название)	Систематическое название по Ганчу – Видману
	Фуразан	1,2,5-Оксадиазол
	2Н-Пиран	2Н-Оксин
	Пирилий-катион	–
	4Н-Тиапиран	4Н-Тиин
	Пиридин	Азин
	Пиридаzin	1,2-Диазин
	Пиримидин	1,3-Диазин
	Пираzin	1,4-Диазин

Окончание табл. 3.1

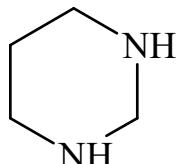
Формула	Тривиальное название (другое используемое название)	Систематическое название по Ганчу – Видману
	Индол	–
	Хинолин	–
	Изохинолин	–
	Пурин	–
	Птеридин	–

Примечание. Выделены полужирным начертанием тривиальные названия, которые признаны IUPAC и служат основой названий конденсированных систем.

Для частично гидрированных гетероциклов при построении названий используют приставки «дигидро-», «тетрагидро-» с указанием номеров атомов, к которым присоединен водород. Если атом водорода присоединен только к одному атому цикла, то в названии приводится номер гидрированного атома и символ H (например, 2H-оксин). В шести- и семичлененных азотсодержащих гетероциклах полная насыщенность цикла обозначается приставкой «пергидро-»:



2,5-дигидро-1Н-пиррол

гексагидропиридин
пергидропиридин

Кроме того, положения двойных связей могут быть указаны специальным образом. Например, Δ^2 -пиразолин обозначает, что двойная связь расположена между атомами 2 и 3 цикла. Положительный заряд кольца указывается суффиксом «-ий» («-ium»).

При построении систематических названий гетероциклов номенклатурными правилами IUPAC учитываются *природа и количество гетероатомов*, а также *размер цикла и степень его насыщенности*.

3.1.3. Номенклатураmonoциклических гетероциклических соединений

Для monoциклических гетероциклов систематическая номенклатура основывается на системе, введенной в XIX в. Ганчем и Видманом. Современная версия этой системы (расширенная или пересмотренная система Ганча – Видмана) опубликована в 1983 г. По этой номенклатуре название строится путем объединения префикса (или префиксов), в котором отражается природа гетероатома (гетероатомов), корня, указывающего на размер цикла, и суффикса, обозначающего ненасыщенность или насыщенность цикла. Список наиболее употребляемых префиксов в порядке падающего старшинства приведен в табл. 3.2, а основы названий (корни с суффиксами) перечислены в табл. 3.3.

Таблица 3.2

Префиксы, используемые для обозначения гетероатома в цикле

Элемент (валентность)	Префикс
Кислород O (II)	Окса-
Сера S (II)	Тиа-
Азот N (III)	Аза-
Фосфор P (III)	Фосфа-
Кремний Si (IV)	Сила-
Бор B (III)	Бора-

Старшинство, приведенное в табл. 3.2, падает по мере уменьшения номера группы в периодической системе и по мере возрастания атомного номера в пределах группы.

Основы названий по системе Ганча – Видмана используются для monoциклических систем с числом звеньев от 3 до 10. Для выбора

слогов, обозначающих кольца с 3, 4 и 7–10 звеньями, есть определенные логические основания:

- 3 ир(ir) tri**
- 4 ет(et) tetra**
- 7 еп(ep) hepta**
- 8 ок(ос) octa**
- 9 он(on) nona**
- 10 ец(ес) deca**

Первый слог большинства основ (т. е. истинный корень названия) образован удалением нескольких букв от соответствующего греческого числительного (корни «-ир-», «-ет-», «-еп-»). Основы «-ол-» для пятичленного и «-ин-» для шестичленного ненасыщенных циклов происходят от окончаний тривиальных названий наиболее распространенных азотистых гетероциклов соответствующего размера.

Корни названий, обозначающих ненасыщенные циклы, используют для соединений с максимальным числом некумулированных двойных связей, а для циклов без двойных связей применяют корни, обозначающие насыщенные циклы. Размер цикла обозначается корнями «-ир-» (трех-), «-ет-» (четырех-), «-ол-» (пяти-), «-ин-» (шести-), «-еп-» (семичленный) и т. д. (табл. 3.3), а степень насыщенности – суффиксами «-идин-» (насыщенный цикл с атомом азота), «-ан-» (насыщенный цикл без атома азота), «-ин-» (ненасыщенный цикл). В названии гетероциклов с максимально возможным количеством двойных связей в цикле суффикс не указывается.

Нумерация начинается с кислорода, серы или атома азота (в порядке убывания старшинства) и продолжается таким образом, чтобы гетероатомы получили по возможности меньшие числа. При прочих равных условиях нумерация начинается с замещенного атома азота, а не атома азота при кратной связи (см. имидазол, пиразол).

Таблица 3.3

Размер цикла и степень ненасыщенности по системе Ганча – Видмана

Размер цикла	Ненасыщенный цикл	Насыщенный цикл
3	ирен*	иран**
4	ет	етан**
5	ол	олан**

Окончание табл. 3.3

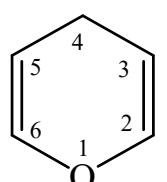
Размер цикла	Ненасыщенный цикл	Насыщенный цикл
6	ин	ан***
7	епин	епан***
8	оцин	окан***
9	онин	онан***
10	ецин	екан***

*Корень «-ирин-» обычно служит для обозначения трехчленных циклов с атомом азота.

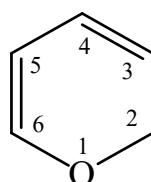
**Корни «-иридин-», «-етидин-» и «-олидин-» используют для насыщенных циклов, содержащих атом азота.

***Название насыщенного гетероцикла с атомом азота образуется путем добавления приставки «пергидро-» к названию соответствующего ненасыщенного гетероцикла. В практике CA (Chemical Abstracts) часто применяют префиксы «-тетрагидро-», «-гексагидро-» и т. д., указывающие точное число присоединенных атомов водорода к молекуле ненасыщенного соединения.

В некоторых случаях возможно существование нескольких структур с максимальным числом некумулированных двойных связей. Так, для пирана возможно существование двух структур с двумя двойными связями. Различие между ними проводят, указывая локализацию «особого водорода» или «особого азота» с помощью локанта и прописной буквы «Н». Этот символ означает положение насыщенного атома, необходимого для создания устойчивой циклической структуры, при этом атомы в гетероцикле нумеруются в направлении этого насыщенного атома:



4Н-оксин
4Н-пиран

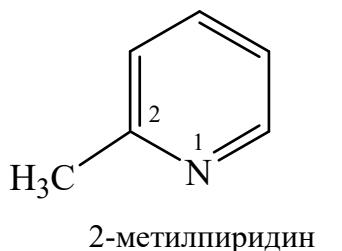


2Н-оксин
2Н-пиран

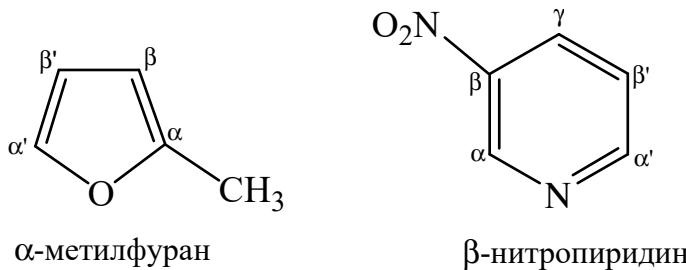
Число гетероатомов одного вида указывают в названии множительными приставками «ди-», «три-», «тетра-» и т. д. Если гетероцикл содержит несколько различных гетероатомов, то их называют в строго определенной последовательности: «окса-», «тиа-», «аза-» и др. Как правило, опускается буква «а» в этих префиксах перед корнем, начинающимся с гласной.

При составлении названия допускается ряд упрощений.

Нумерацию атомов в замещенных гетероциклических соединениях с одним гетероатомом обычно начинают с гетероатома и проводят в том направлении, чтобы заместители получили по возможности меньшие номера:



В пяти- и шестичленных гетероциклах с одним гетероатомом атомы углерода иногда обозначают греческими буквами α , β , γ :



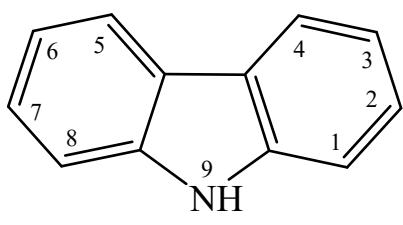
В гетероциклах с несколькими равноценными гетероатомами нумерацию осуществляют таким образом, чтобы гетероатомы получили наименьшие из возможных номеров, например 1Н-пиразол, пиридин (см. табл. 3.1 на с. 74–76).

Если в кольце имеются два или более различных гетероатома, префиксы перечисляются в том порядке, в каком они приведены в табл. 3.2 (см. на с. 77). Нумерация начинается со старшего гетероатома, т. е. гетероатомом, стоящим выше остальных в табл. 3.2, должен получить наименьший из возможных номеров. Таким образом, в ряду O, S, NH, N расположенный левее гетероатомом получает меньший номер.

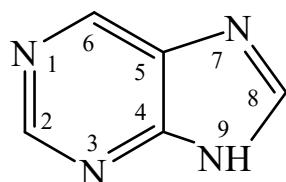
В качестве примера можно привести изоксазол, фуразан (табл. 3.1). Цифровые локанты (указатели), определяющие положения гетероатомов в кольце, ставятся перед названием. Если есть выбор, т. е. возможны различные варианты нумерации, то ее проводят таким образом, чтобы получить наименьший набор локантов.

3.1.4. Номенклатура конденсированных гетероциклических соединений

Большую группу составляют гетероциклические соединения с двумя и более конденсированными циклами. Такие вещества могут состоять из одного гетероциклического и одного или нескольких бензольных колец (индол, хинолин, карбазол), а также из нескольких гетероциклических ядер (пурин):



карбазол

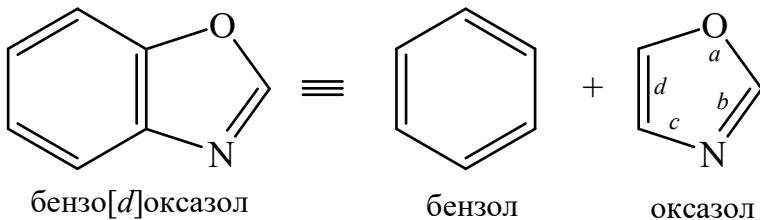


9Н-пурин

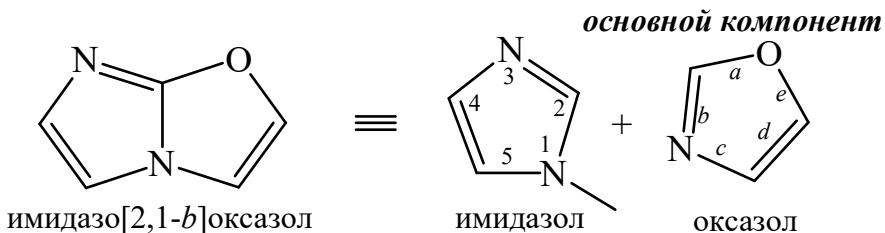
Обычно для таких гетероциклов применяют тривиальные названия, как представлено выше, некоторые из них не имеют тавровых. Нумерация в конденсированных системах, как правило, начинается с атома, соседнего с местом сочленения циклов, но так, чтобы у гетероатома был наименьший по возможности номер (например, изохинолин (см. табл. 3.1)). Для некоторых гетероциклов существует особый порядок нумерации, как приведено на примерах карбазола и пурина.

Систематические названия конденсированных гетероциклических систем образуют, используя в качестве родоначальных структур тривиальные названия гетероциклов.

При построении названий *конденсированных систем, состоящих из одного гетероциклического и одного или двух бензольных ядер*, к названию гетероцикла присоединяют префикс «**бенз-**» («**бензо-**») или «**дибенз-**» («**дибензо-**») с указанием буквами *a*, *b*, *c*, *d* и т. д. связи гетероцикла, по которой происходит конденсация. Конденсированную гетероциклическую систему при этом как бы разбивают на составные части и обозначение связей буквами в гетероцикле начинают от гетероатома:

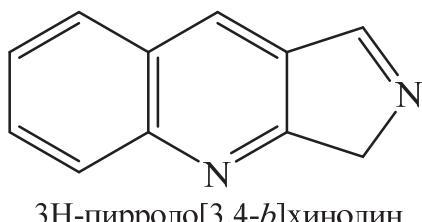
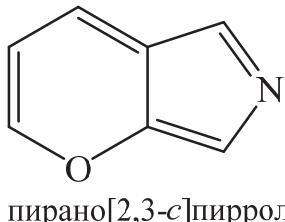


Если конденсированная система состоит из двух гетероциклов с одинаковым гетероатомом, за основу названия принимают название цикла, большего по размеру, а при одинаковом размере предпочтение отдают циклу с большим числом гетероатомов. Азотсодержащие циклы имеют предпочтение перед кислородсодержащим, а последний – перед серосодержащим. Далее по аналогии с приведенным выше примером при помощи букв указывают связь основного цикла, которая является общей для обоих циклов, а при помощи цифр – общую связь второго компонента, при этом нумерация его осуществляется обычным образом. В названии этой системы перед названием основного компонента в виде префикса указывается название второго компонента. Этот префикс образуется прибавлением буквы «о» к названию циклической системы, хотя имеются некоторые нестандартные префиксы (пиридин – «пиридо-», тиофен – «тиено-», фуран – «фуро-», хинолин – «хино-» и др.). Место сочленения двух циклов обозначается цифрами и буквой, причем номера второго компонента перечисляются в той последовательности, в которой они находятся в основном компоненте:



В качестве основного компонента при построении названия выбран оксазол, так как кроме азота имеется гетероатом (O) с большим порядковым номером (согласно табл. 3.2 см. на с. 77). Циклы соединены по стороне *b* оксазола и стороне 1, 2 имидазола, при этом атом в положении 2 имидазола расположен перед атомом в положении 1 на стороне *b* системы оксазола. Поэтому соединение называется имидазо[2,1-*b*]оксазол.

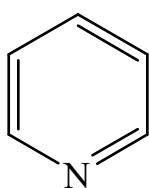
Примеры построения названий двух конденсированных гетероциклических систем приведены ниже:



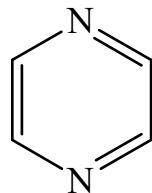
3.1.5. Заместительная номенклатура

Кроме тривиальной и систематической номенклатур можно встретить названия сложных гетероциклических соединений, построенных по иному принципу. Он напоминает подходы при построении названий карбоциклических соединений. Это названия, построенные по заместительной (заменительной) номенклатуре. Данная номенклатура основывается на замещении одного или более атомов углерода в карбоцикле гетероатомом. Соответствующую углеродсодержащую циклическую систему называют согласно правилам IUPAC, а гетероатомы указывают в ней с помощью префиксов (см. табл. 3.2 на с. 77). Эта номенклатурная система нашла применение для мостиковых и спироциклических систем, для веществ, в молекулах которых имеются необычные гетероатомы, и гетероциклов, содержащих более десяти звеньев.

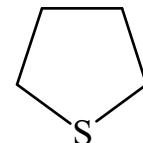
Ниже представлены примеры названий с использованием заместительной номенклатуры:



азабензол



1,4-диазабензол



тиацикlopентан

Далее для всех рассматриваемых гетероциклов приведены общепринятые и тривиальные названия и нумерация атомов.

3.2. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

3.2.1. Индивидуальные задания по теме «Ароматичность карбо- и гетероциклических соединений»

Нарисуйте электронные формулы соединений и частиц, представленных в табл. 3.4 в π -базисе (3D-формулы). С использованием критериев ароматичности на примере каждой из приведенных формул сделайте вывод о классификации рассматриваемой

структуры (ароматическая, антиароматическая, ненасыщенная, насыщенная). Представьте результаты анализа в виде таблицы, образец которой приведен ниже (см. табл. 3.5 на с. 86–87).

Таблица 3.4

Индивидуальные задания по теме «Ароматичность карбо- и гетероциклических соединений» для вариантов 1–20

Вариант	Формулы соединений				
1					
2					
3					
4					
5					
6					

Продолжение табл. 3.4

Вариант	Формулы соединений				
7					
8					
9					
10					
11					
12					
13					
14					

Окончание табл. 3.4

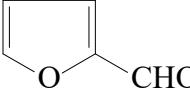
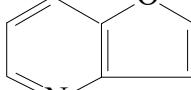
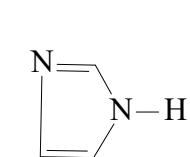
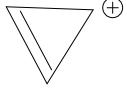
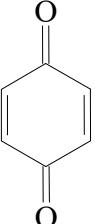
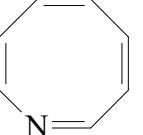
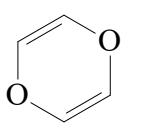
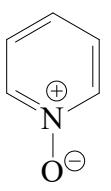
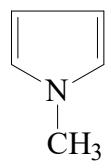
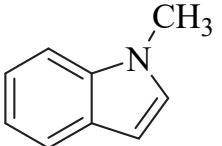
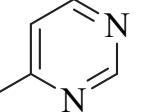
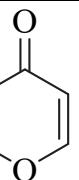
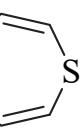
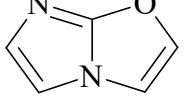
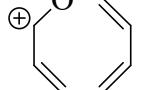
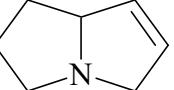
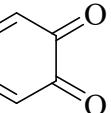
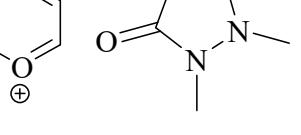
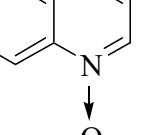
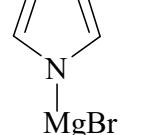
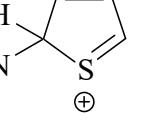
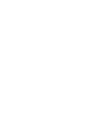
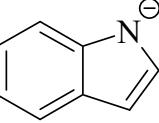
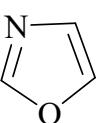
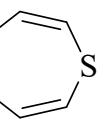
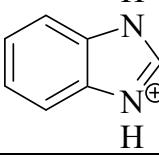
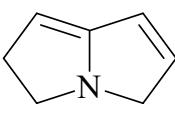
Вариант	Формулы соединений				
15					
16					
17					
18					
19					
20					

Таблица 3.5

Образец оформления индивидуального задания

№ п/п	Структурная формула	3D-формула	Плоская циклическая система	Сопряженная замкнутая циклическая система	Правило Хюккеля	Вывод
1						
2						

Окончание табл. 3.5

№ п/п	Структурная формула	3D-формула	Плоская циклическая система	Сопряженная замкнутая циклическая система	Правило Хюккеля	Вывод
3						
4						
5						

**3.2.2. Индивидуальные задания по теме
«Относительная реакционная способность
ароматических карбо- и гетероциклических
соединений в реакциях электрофильного замещения»**

Напишите структурные формулы приведенных в табл. 3.6 соединений и расположите их в ряд от менее активного к более активному по увеличению скорости реакций с электрофильными реагентами.

Таблица 3.6

Индивидуальные задания по теме «Относительная реакционная способность ароматических карбо- и гетероциклических соединений в реакциях электрофильного замещения» для вариантов 1–20

Вариант	Названия соединений
1	2-Метоксифуран, 3-этилпиридин, бензол, тиофен, 4-пиридинсульфокислота
2	Хинолин, пиридин, 4-этилпиридин, пиридinium хлорид, 3-пиридинкарбоновая кислота
3	Пиррол, пиридinium гидросульфат, 2,3-диэтилпиридин, тиофен, толуол
4	Фуран, α -пиколин, никотиновая кислота, этилбензол, пиридinium хлорид
5	N-оксид пиридина, пиррол, пиридин, пиридinium бромид, 4-бромпиридин
6	Пиррол, фуран, пиридinium хлорид, хлорбензол, 4-хлорпиридин
7	Пиридин, N-оксид пиридина, 4-гидроксипиридин, фурфуриловый спирт, пиридinium хлорид
8	Тиофен, пиридин, бензол, фуран, хинолиния хлорид
9	Пиррол, толуол, N-оксид пиридина, фурфурол, никотиновая кислота

Окончание табл. 3.6

Вариант	Названия соединений
10	Пиридин, 2,6-дизопропилпиридин, пиррол, пиридиния гидросульфат, α -николин
11	3-Этилфуран, N-оксид пиридина, пиридиния хлорид, хлорбензол, 2-хлорпиридин
12	Хинолин, хинолиния хлорид, хлорбензол, индол, анилин
13	Хинолин, пиридин, пиррол, анизол, бензол
14	Ацетанилид, α -николин, пиридин, пиридиния гидросульфат, бензольсульфокислота
15	Никотиновая кислота, 3-метокситиофен, 2-ацетаминопиридин, пиридин, тиофен
16	Хинолин, пиррол, тиофен, фуран, толуол
17	Пиридиния гидросульфат, пиррол, хинолин, бензол, кумол
18	Индол, хинолин, бензол, хинолиния хлорид, ацетанилид
19	Пиридин, 2,6-лутидин, пиррол, фуран, бензол
20	N-оксид пиридина, 1-метилпиррол, бензол, N-метиланилин, пиридиния перхлорат

3.2.3. Индивидуальные задания по теме «Химические реакции гетероциклических соединений. Цепочки превращений»

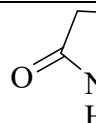
Напишите уравнения реакций последовательных превращений, представленных в табл. 3.7. Назовите органические соединения – продукты реакций.

Таблица 3.7

Индивидуальные задания по теме «Химические реакции гетероциклических соединений. Цепочки превращений» для вариантов 1–20

Вариант	Цепочки превращений
1	Слизевая кислота (2,3,4,5-тетрагидроксигександиовая кислота) $\xrightarrow[t, H^+]{-3H_2O, CO_2} A \xrightarrow[t]{-CO_2} B \xrightarrow[H_2S]{Al_2O_3, t} C \xrightarrow[SnCl_4]{CH_3COCl} D \xrightarrow[H_2/Ni\ Ренея, t]{-H_2S} E$
2	Ацетилен (2 моль) $\xrightarrow[t, \text{кат.}]{HCN} A \xrightarrow[300^\circ C]{KNO_3, H_2SO_4} B \xrightarrow[CH_3CO_2H]{H_2O_2} C \xrightarrow[H_2SO_4, t]{HNO_3} D$
3	Гександион-2,5 $\xrightarrow[t]{-H_2O} A \xrightarrow[Al_2O_3, t]{NH_3} B \xrightarrow[-CH_4]{CH_3MgCl} C \xrightarrow{CH_3I} D$

Продолжение табл. 3.7

Вариант	Цепочки превращений
4	$(C_5H_8O_4)_n \xrightarrow[t]{H_2O, H^+} A \xrightarrow[-3H_2O]{} B \xrightarrow[\text{реакция Перкина}]{(CH_3CO)_2O, CH_3CO_2Na} C \xrightarrow[H_2O]{Br_2} D$
5	Слизевая кислота (2,3,4,5-тетрагидроксигександиовая кислота) $\xrightarrow{2NH_3} A \xrightarrow[-4H_2O, -2CO_2, -NH_3]{} B \xrightarrow[ZnCl_2]{CH_3COCl} C \xrightarrow[-H_2O]{NH_2OH} D$
6	 $\xrightarrow[-2ZnO]{2Zn} A \xrightarrow[-H_2O]{} B \xrightarrow[t < 5^\circ C]{CH_3I} C \xrightarrow[t]{} D$
7	Ацетилен (2 моль) $\xrightarrow[t, \text{кат.}]{H_2S} A \xrightarrow[AlCl_3]{CH_3COCl} B \xrightarrow{HNO_3(\text{конц})} C \xrightarrow[NaOH]{C_6H_5CHO} D$
8	Анилин $\xrightarrow[HCl]{NaNO_2} A \xrightarrow[H_2O]{Na_2SO_3} B \xrightarrow{CH_3COCH_3} C \xrightarrow[-NH_3]{H_2SO_4(\text{конц})} D$
9	Пиридин $\xrightarrow{CH_3COOOH} A \xrightarrow{HNO_3(\text{конц})} B \xrightarrow{PCl_3} C \xrightarrow{H_2/Ni} D$
10	γ -Пиколин $\xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} A \xrightarrow{SOCl_2} B \xrightarrow[C_2H_5OH, H^+]{C_2H_5OH} C \xrightarrow{NH_2-NH_2} D$
11	$(C_5H_8O_4)_n \xrightarrow[t]{H_2O, H^+} A \xrightarrow[-3H_2O]{} B \xrightarrow{(CH_3CO)_2O, HNO_3} C \xrightarrow[-2CH_3COOH]{H_2SO_4, H_2O} D$
12	β -Фенил-этиламин $\xrightarrow{CH_3COCl} A \xrightarrow[\text{пиридин, } -H_2O]{P_2O_5} B \xrightarrow[-H_2]{Pd/C, t} C \xrightarrow{CH_3I} D$
13	Пиридин $\xrightarrow{NaNH_2} A \xrightarrow[HCl]{NaNO_2} B \xrightarrow{NaOH} C \xrightarrow{(CH_3)_2SO_4} D$
14	o -Аминофенол $\xrightarrow[H_2SO_4(\text{конц})]{\text{глицерин}} A \xrightarrow[-o\text{-аминофенол}]{o\text{-нитрофенол}} B \xrightarrow{NaOH} C \xrightarrow[-NaI]{2CH_3I} D$
15	n -Анизидин $\xrightarrow[HCl]{NaNO_2} A \xrightarrow[H_2O]{Na_2SO_3} B \xrightarrow{CH_3COCH_3} C \xrightarrow[-NH_3]{H_2SO_4(\text{конц})} D$

Окончание табл. 3.7

Вариант	Цепочки превращений
16	Хинолин $\xrightarrow{\text{NaNH}_2} \text{A} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COCl}} \text{B} \xrightarrow[\text{-2CO}_2, \text{-H}_2\text{O}]{\text{KMnO}_4, \text{HO}^-} \text{C} \xrightarrow{2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}^+} \text{D}$
17	$3\text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow[-4\text{H}_2\text{O}]{\text{NH}_3, t} \text{A} \xrightarrow[\text{ZnCl}_2, t]{\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}} \text{B} \xrightarrow{\text{KMnO}_4, \text{HO}^-} \text{C} \xrightarrow{\text{HIO}_4} \text{D}$
18	$\alpha\text{-Пиколин} \xrightarrow{\text{NaNH}_2} \text{A} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{I}} \text{B} \xrightarrow{\text{KMnO}_4, \text{H}^+} \text{C} \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}^+} \text{D}$
19	Ацетоуксусный эфир $\xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}, -\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{NH}_2} \text{A} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{I}} \text{B} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}, -\text{NaI}]{\text{NaOH}} \text{C} \xrightarrow[\text{HCl}]{\text{NaNO}_2} \text{D}$
20	$m\text{-Толуидин} \xrightarrow[\text{HCl}]{\text{NaNO}_2} \text{A} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{Na}_2\text{SO}_3} \text{B} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COCH}_3} \text{C} \xrightarrow[-\text{NH}_3]{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц})} \text{D} + \text{E}$

Лабораторная работа № 3

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Цель работы: исследовать химические свойства и качественные реакции пяти- и шестичленных гетероциклических соединений; приобрести навыки работы с гетероциклическими соединениями, освоить методы получения простых гетероциклических веществ.

План работы

1. Изучить учебный материал по теме, используя конспект лекций и рекомендуемые учебные издания [4–7]. Следует освоить особенности и закономерности номенклатуры гетероциклических соединений и научиться писать формулы основных гетероциклических соединений по их названиям и, наоборот, приводить названия по формулам.

2. Выполнить индивидуальное домашнее задание в рабочей тетради.

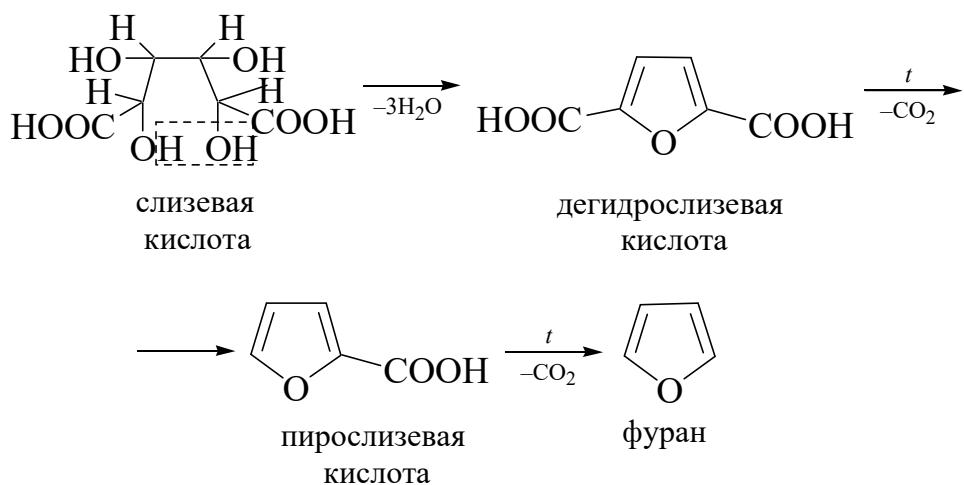
3. Ознакомиться с содержанием настоящей лабораторной работы и оформить ее в соответствии с прилагаемым образцом (см. табл. 3.8 и 3.9 на с. 108–110). Табл. 3.9 рекомендуется расположить в альбомной ориентации, ожидаемый результат указать в третьем столбце.

4. Выполнить опыты 1–15 в строгом соответствии с прилагаемыми методиками, наблюдаемый результат зафиксировать в четвертом столбце, в пятом столбце сделать вывод об областях применения выполненной реакции и свойствах изучаемого соединения.

5. Защитить лабораторную работу, подготовив ответы на контрольные вопросы в устной форме.

Экспериментальная часть

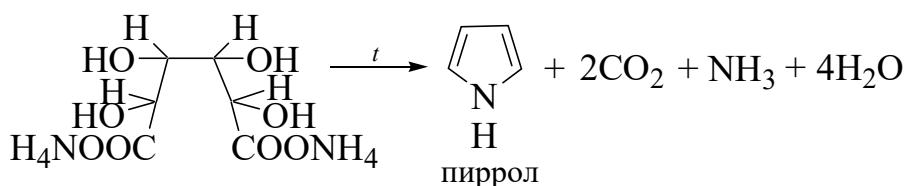
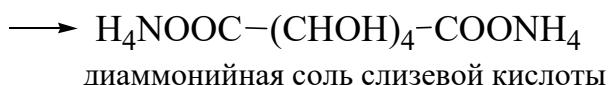
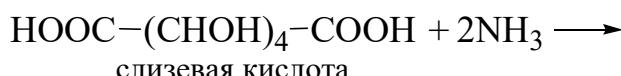
Опыт 1. Получение и обнаружение фурана (выполняется двумя студентами)



Реактивы: слизевая (или пирослизевая) кислота, сосновая палочка, концентрированная соляная кислота.

Около 0,5 г слизевой (галактаровой) кислоты помещают в сухую пробирку и осторожно нагревают до разложения. Сосновую палочку погружают в концентрированную солянную кислоту и поджигают. Вносят сосновую лучину в пары фурана, выделяющиеся при разложении слизевой кислоты, и наблюдают окрашивание лучины в зеленый цвет.

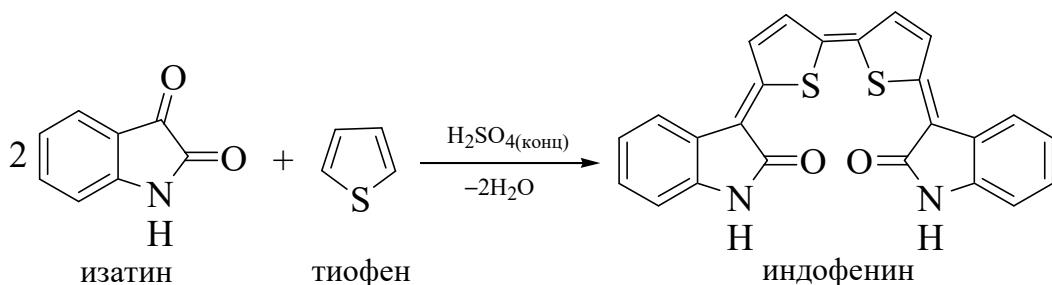
**Опыт 2. Получение и обнаружение пиррола
(выполняется двумя студентами)**



Реактивы: слизевая кислота, концентрированный раствор аммиака, глицерин, сосновая палочка, концентрированная соляная кислота.

В пробирке смешивают 0,5 г слизевой кислоты, 1 мл концентрированного раствора аммиака, добавляют 0,5 мл глицерина и закрепляют как можно более горизонтально в лапке штатива. Осторожно прогревают нижнюю часть пробирки в пламени горелки. После выделения паров воды смесь начинает пениться. Образующиеся летучие продукты обладают неприятным специфическим запахом (горелой картошки). Сосновую лучину, смоченную концентрированной соляной кислотой, вносят в пробирку. Пары пиррола окрашивают лучину в ярко-красный цвет.

**Опыт 3. Обнаружение тиофена
(индофениновая реакция)**

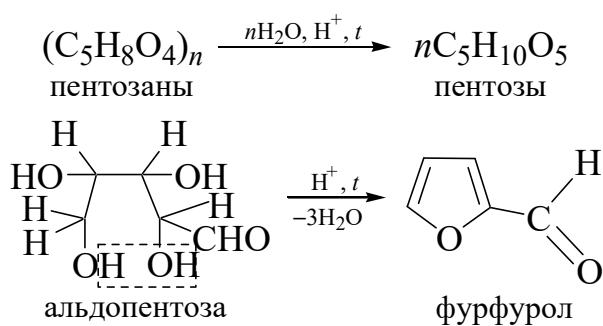


Реактивы: тиофен, концентрированная серная кислота, изатин.

Помещают в сухую пробирку 0,5 мл тиофена, добавляют 2 капли концентрированной серной кислоты и несколько кристаллов изатина. Наблюдается появление темно-синего окрашивания раствора вследствие образования индофенина.

Опыт 4. Получение и обнаружение фурфурола

Опыт 4.1. Получение фурфурола из растительного сырья

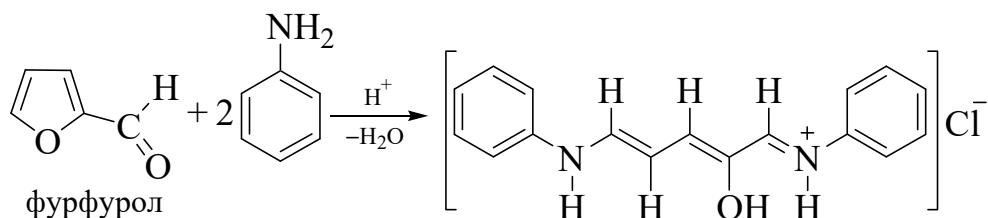


Реактивы: растительное сырье (древесные опилки, отруби, подсолнечная лузга), концентрированная соляная кислота, 1%-ный раствор железа (III) хлорида, смесь анилина – ледяная уксусная кислота в соотношении 1 : 1, фильтровальная бумага.

В большую пробирку засыпают 1 г растительного сырья (или древесные опилки, или отруби, или подсолнечную лузгу), добавляют 2 мл концентрированной соляной кислоты, 2 мл воды, 2–3 капли 1%-ного раствора железа (III) хлорида в качестве катализатора и помещают на водянную баню. Пентозы, входящие в состав растительного сырья, при нагревании в кислой среде гидролизуются, образуя пентозы состава $C_5H_{10}O_5$, чаще альдопентозы – ксилозу и арабинозу, которые подвергаются внутримолекулярной дегидратации с образованием фурфурола.

Для обнаружения паров фурфурола в пробирку опускают полоску фильтровальной бумаги, смоченную смесью анилина и ледяной уксусной кислоты (1 : 1). В парах выделяющегося фурфурола полоска фильтровальной бумаги окрашивается в розово-красный цвет, что объясняется образованием продукта конденсации фурфурола с анилином, которое сопровождается раскрытием фуранового кольца (см. опыт 4.2).

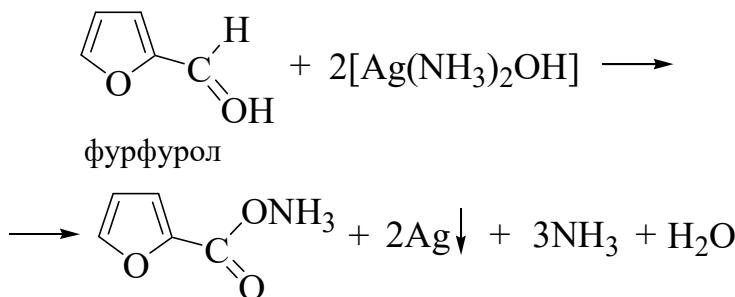
Опыт 4.2. Обнаружение фурфурола конденсацией с анилином



Реактивы: свежеперегнанный анилин, концентрированная соляная кислота, свежеперегнанный фурфурол, этанол.

В пробирку наливают 0,4 мл свежеперегнанного анилина, 0,2 мл концентрированной соляной кислоты, 2 мл этанола и 2 мл свежеперегнанного фурфурола в 2 мл этанола. Реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 5 мин. При охлаждении раствора наблюдается образование кристаллического осадка фиолетового цвета.

Опыт 4.3. Реакция «серебряного зеркала» с фурфуролом



Реактивы: фурфурол, реактив Толленса (для его приготовления: 5%-ный раствор серебра нитрата, 10%-ный раствор натрия гидроксида, 2%-ный раствор аммиака).

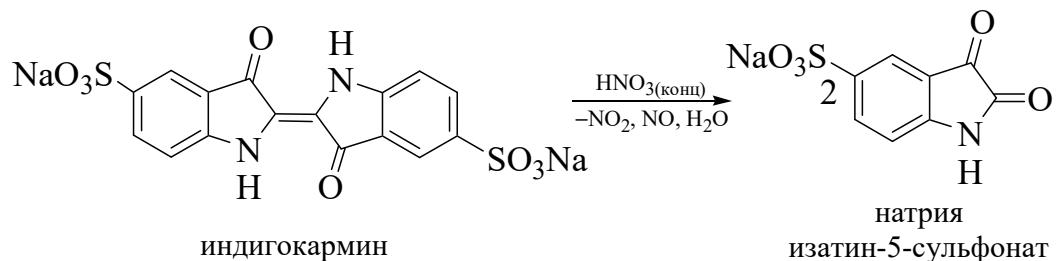
Приготовление реактива Толленса. К 2 мл 5%-ного раствора серебра нитрата добавляют 1 каплю 10%-ного раствора натрия гидроксида. По каплям приливают разбавленный 2%-ный раствор аммиака. Раствор непрерывно встряхивают до полного растворения осадка серебра оксида. Для того чтобы реагент был более чувствителен, надо избегать большого избытка аммиака.

Реактив готовят непосредственно перед применением. Его не следует хранить, поскольку при стоянии в результате разложения образуется взрывчатый осадок черного цвета – серебра нитрид Ag_3N .

На предметном стекле смешивают 1 каплю раствора фурфурола, полученного в опыте 4.1, с 1 каплей раствора реактива Толленса. Фурфурол уже при комнатной температуре восстанавливает аммиачный раствор серебра оксида. Происходит выделение серебра в виде тонкого зеркального слоя или серого осадка.

Опыт 5. Реакции производных индола на примере индигокармина

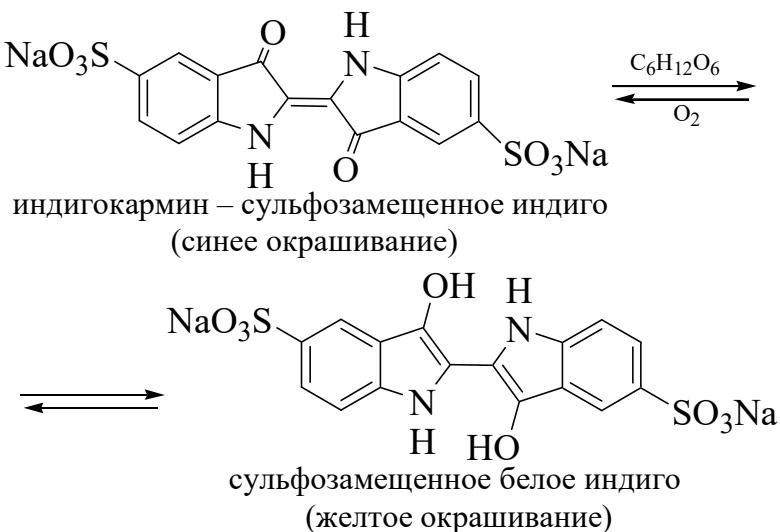
Опыт 5.1. Отношение индигокармина к окислителям



Реактивы: 0,5%-ный раствор индигокармина, концентрированная азотная кислота.

В пробирку помещают 0,5 мл 0,5%-ного раствора индигокармина и 2–3 капли концентрированной азотной кислоты. Синяя окраска индигокармина при комнатной температуре или слабом нагревании изменяется на желто-коричневую.

Опыт 5.2. Отношение индигокармина к восстановителям



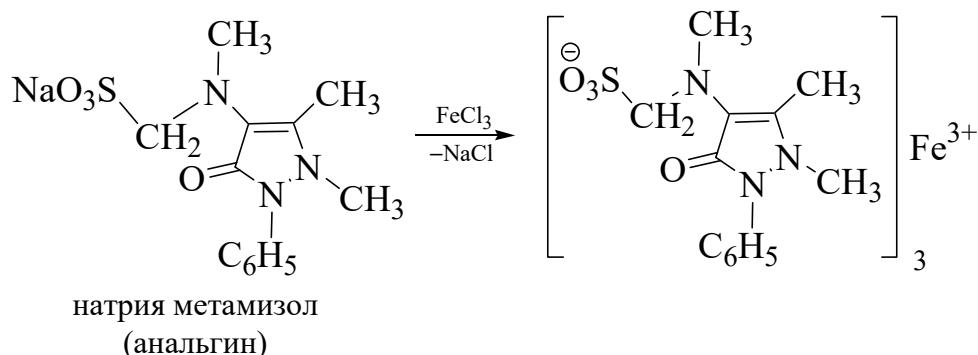
Реактивы: 0,5%-ный раствор индигокармина, 0,5%-ный раствор глюкозы, 5%-ный раствор натрия карбоната.

В пробирку помещают по 2 капли 0,5%-ных растворов индигокармина и глюкозы. Смесь подщелачивают прибавлением 1–2 капель 5%-ного раствора натрия карбоната и разбавляют 5 каплями воды. Пробирку фиксируют в штативе в наклонном положении и осторожно нагревают без взбалтывания. Происходит постепенное изменение окраски от синей, через фиолетовую, к светло-желтой. Затем пробирку интенсивно встряхивают, наблюдая посинение раствора.

При выдерживании раствор опять желтеет. Колебание окраски будет наблюдаться до тех пор, пока в растворе будет присутствовать глюкоза, восстанавливающая индигокармин в щелочной среде.

Опыт 6. Реакции производных пятичлененных гетероциклических соединений с двумя гетероатомами на примере лекарственного препарата анальгин (группа пиразолона-5)

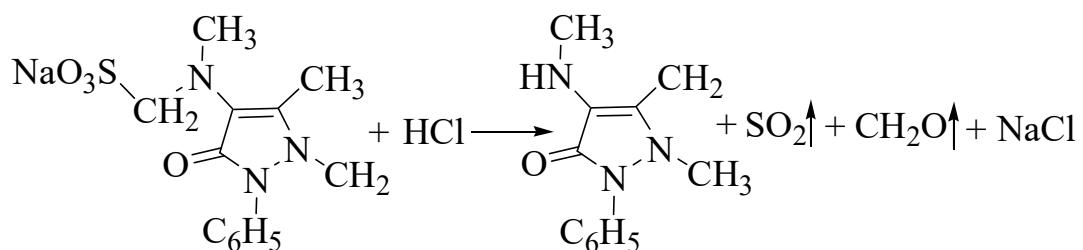
Опыт 6.1. Качественная реакция на анальгин с железом (III) хлоридом



Реактивы: анальгин, 1%-ный раствор железа (III) хлорида.

Растворяют 0,05 г препарата в 4 мл воды, прибавляют 1 мл 1%-ного раствора железа (III) хлорида. Наблюдают появление темно-синего окрашивания, переходящего при встряхивании постепенно в темно-зеленое, затем в желтое.

Опыт 6.2. Качественная реакция на анальгин разложением минеральными кислотами



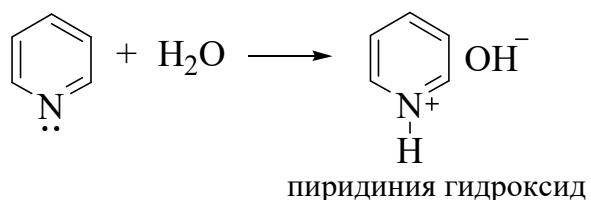
Реактивы: анальгин, разведенная соляная кислота (для ее приготовления 17 мл концентрированной соляной кислоты доводят водой в мерной колбе до 100 мл), 3%-ный раствор железа (III) хлорида.

Растворяют 0,1 г препарата в 3 мл воды, прибавляют 2 мл разведенной соляной кислоты и помещают пробирку на 2 мин в кипящую водяную баню. При этом ощущается неприятный запах серы диоксида и формальдегида.

После охлаждения приливают 1 мл 3%-ного раствора железа (III) хлорида. Через 2 мин появляется темно-красное окрашивание. Эта реакция позволяет отличить анальгин от других препаратов группы пиразолона-5.

Опыт 7. Реакции пиридина

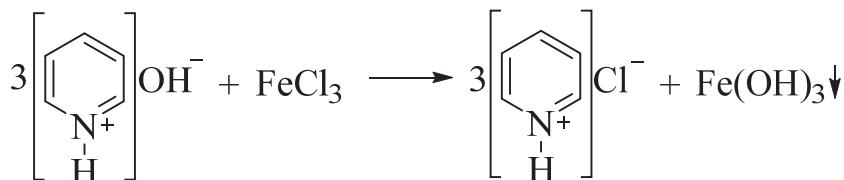
Опыт 7.1. Основные свойства пиридина



Реактивы: пиридин, вода, универсальная индикаторная бумага.

В пробирку помещают 2 капли пиридина и 10 капель воды. Ощущают характерный запах пиридина. Образовавшийся гомогенный раствор используют для проведения последующих опытов. Пиридин смешивается с водой во всех соотношениях, взаимодействуя с ней как основание. На полоску универсальной индикаторной бумаги наносят каплю водного раствора пиридина и наблюдают появление синего окрашивания, что указывает на щелочную реакцию.

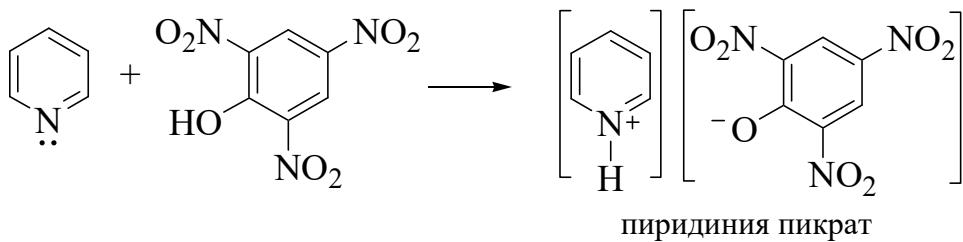
Опыт 7.2. Реакция пиридиния гидроксида с железа (III) хлоридом



Реактивы: водный раствор пиридина, 1%-ный раствор железа (III) хлорида.

В пробирку приливают 2 капли водного раствора пиридина и 1 каплю 1%-ного раствора железа (III) хлорида. Наблюдают образование буро-коричневого осадка железа (III) гидроксида, что подтверждает наличие пиридиния гидроксида в водном растворе.

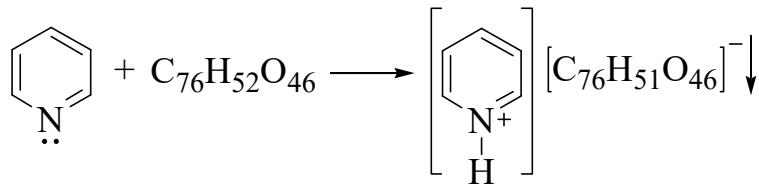
Опыт 7.3. Реакция пиридина с пикриновой кислотой



Реактивы: водный раствор пиридина, насыщенный водный раствор пикриновой кислоты.

В пробирку помещают 1 каплю водного раствора пиридина и 2 капли насыщенного водного раствора пикриновой кислоты. Содержимое пробирки встряхивают и наблюдают постепенное образование желтых игольчатых кристаллов пиридиния пикрата.

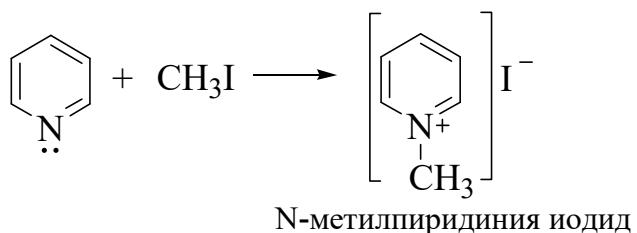
Опыт 7.4. Реакция пиридина с танином



Реактивы: водный раствор пиридина, 5%-ный водный раствор танина.

В пробирку вносят 2 капли водного раствора пиридина и 4 капли 5%-ного водного раствора танина. Наблюдают образование белого осадка.

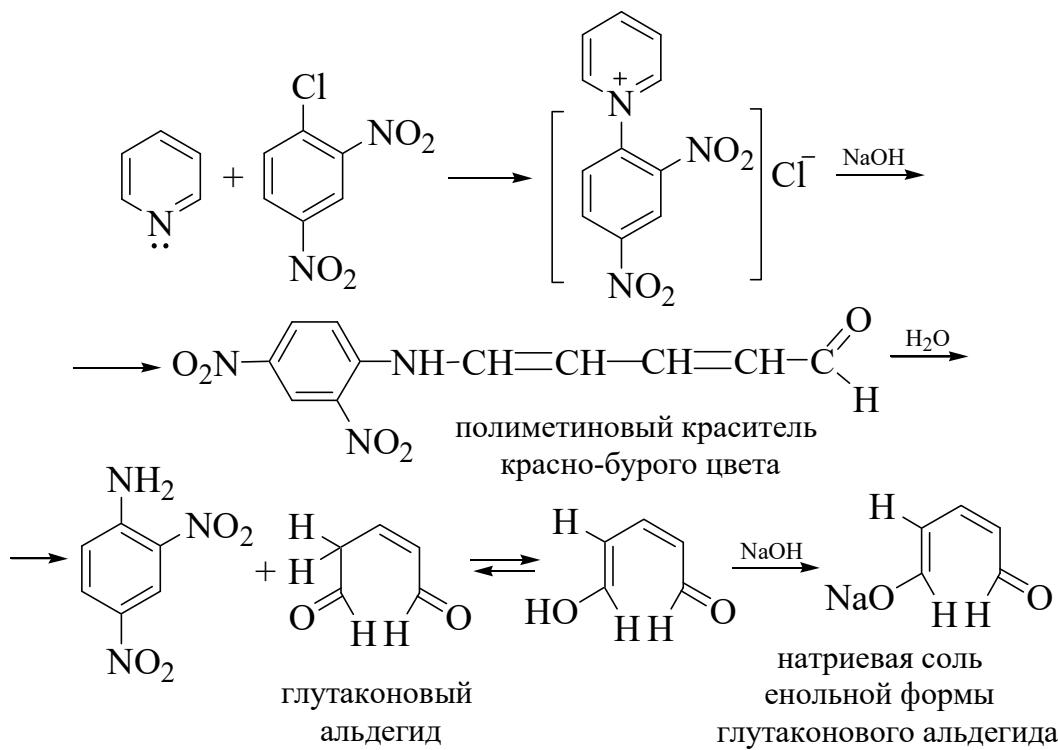
Опыт 8. Получение четвертичной аммонийной соли пиридина



Реактивы: пиридин, иодметан.

В пробирку добавляют по 2 капли пиридина и иодметана. Образуется однородная смесь, которая разогревается, желтеет, мутнеет, а затем расслаивается. Наблюдается выделение быстrotвердеющего масла.

Опыт 9. Образование глутаконового альдегида (реакция Цинце)

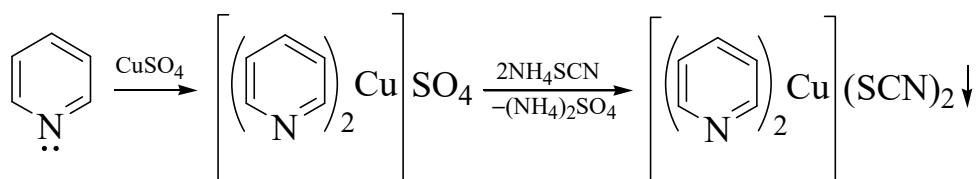


Реактивы: пиридин, 2,4-динитрохлорбензол, 95%-ный раствор этанола, 10%-ный раствор натрия гидроксида.

В пробирку помещают 3 капли пиридина, несколько кристаллов 2,4-динитрохлорбензола и 3 мл 95%-ного раствора этанола. Смесь кипятят в течение 2–3 мин и охлаждают. В пробирку добавляют 2 капли 10%-ного раствора натрия гидроксида и наблюдают появление красно-буровой окраски малоустойчивого полиметинового красителя, который в результате гидролиза превращается в глутаконовый альдегид. Постепенно образуется натриевая соль енольной формы глутаконового альдегида и окраска раствора становится желтой.

Эта реакция характерна для производных пиридина со свободными α - и α' -положениями.

Опыт 10. Образование тройного комплекса пиридина



Реактивы: 1%-ный раствор пиридина, 10%-ный раствор меди (II) сульфата, 20%-ный раствор аммония роданида.

В пробирку приливают 2 мл 1%-ного раствора пиридина и добавляют 1 каплю 10%-ного раствора меди (II) сульфата. Происходит образование комплексного соединения интенсивно-синего цвета.

В этот раствор вносят 4 капли 20%-ного раствора аммония роданида и наблюдают появление ярко-зеленого осадка тройного комплексного соединения пиридина.

Данная реакция применяется для доказательства подлинности пиридина и его производных.

Опыт 11. Реакции хинолина

Опыт 11.1. Растворимость хинолина в воде, основные свойства

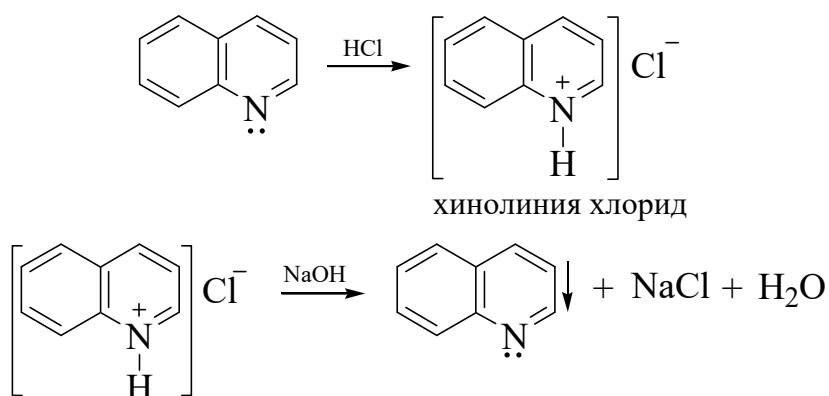
Реактивы: хинолин, вода, универсальная индикаторная бумага.

В пробирку приливают 0,5 мл хинолина, 3 мл воды и энергично встряхивают. Хинолин растворим в холодной воде в

соотношении 6 : 100. После отстаивания смеси тяжелые капли хинолина вновь опускаются на дно пробирки. Водный раствор аккуратно сливают в другую пробирку и используют для последующих опытов.

На полоску универсальной индикаторной бумаги наносят каплю водного раствора хинолина и фиксируют ее окраску, отмечая, что основные свойства хинолина выражены слабо.

Опыт 11.2. Растворение хинолина в соляной кислоте

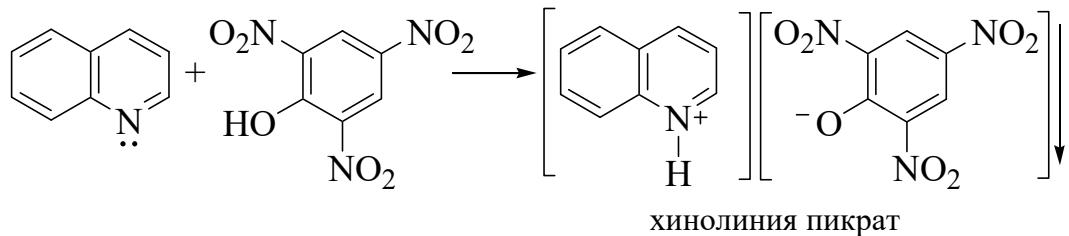


Реактивы: хинолин, концентрированная соляная кислота, 10%-ный раствор натрия гидроксида.

В пробирку приливают 2–3 капли хинолина и при встряхивании по каплям прибавляют концентрированную соляную кислоту до получения гомогенного раствора.

Хинолин при взаимодействии с сильными кислотами образует хорошо растворимые в воде соли. При добавлении в пробирку нескольких капель 10%-ного раствора натрия гидроксида наблюдается выделение тяжелых капель хинолина.

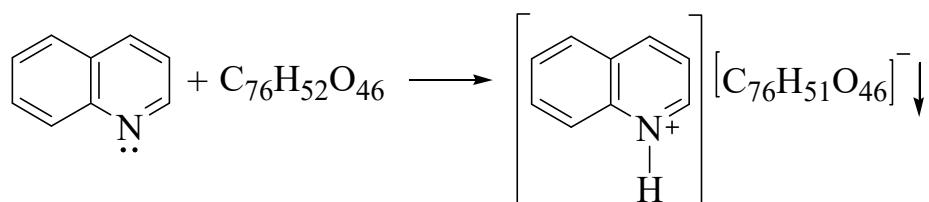
Опыт 11.3. Реакция хинолина с пикриновой кислотой



Реактивы: водный раствор хинолина, насыщенный водный раствор пикриновой кислоты.

В пробирку добавляют 1 каплю водного раствора хинолина и 2 капли насыщенного водного раствора пикриновой кислоты. Содержимое пробирки встряхивают и наблюдают постепенное образование желтых игольчатых кристаллов хинолиния пикрата.

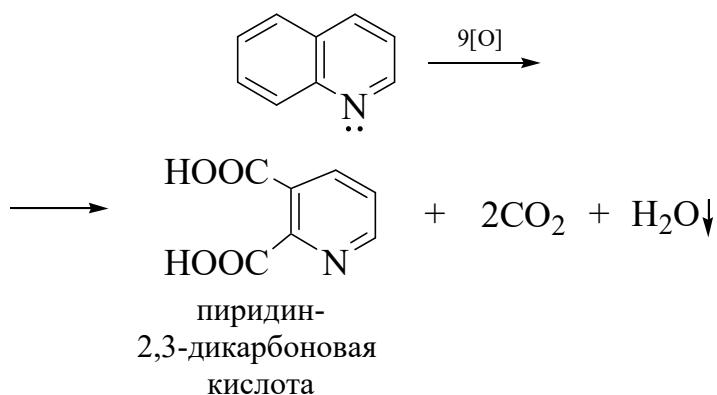
Опыт 11.4. Реакция хинолина с танином



Реактивы: водный раствор хинолина, 5%-ный водный раствор танина.

В пробирку вносят 2 капли водного раствора хинолина и 4 капли 5%-ного водного раствора танина. Наблюдают образование белого осадка.

Опыт 11.5. Окисление хинолина калием перманганатом в щелочной среде

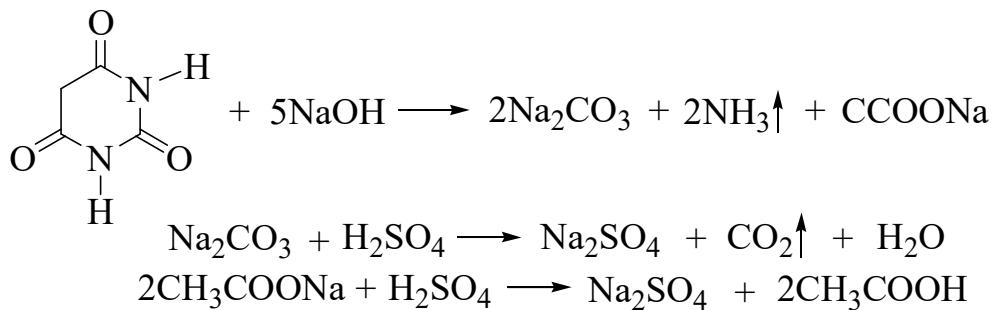


Реактивы: водный раствор хинолина, 1%-ный раствор калия перманганата, 5%-ный раствор натрия карбоната.

В пробирку помещают 0,2 мл насыщенного водного раствора хинолина, 4 капли 1%-ного раствора калия перманганата и 2 капли 5%-ного раствора натрия карбоната. Содержимое пробирки встряхивают и при необходимости слегка нагревают. Наблюдают обесцвечивание раствора.

Опыт 12. Реакции шестичленных гетероциклических соединений с двумя гетероатомами

Опыт 12.1. Сплавление барбитуровой кислоты с натрия гидроксидом



Реактивы: барбитуровая кислота, кристаллический натрия гидроксид, лакмусовая бумага, 20%-ная серная кислота.

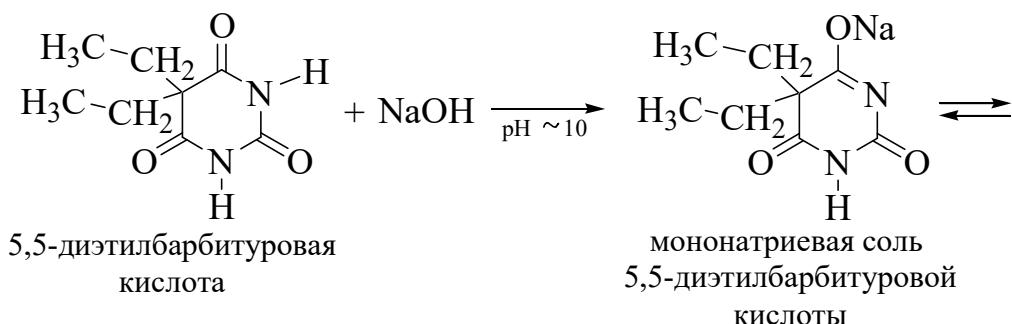
Внимание! Опыт выполняется в вытяжном шкафу!

В ступку помещают 0,2 г барбитуровой кислоты и 0,5 г кристаллического натрия гидроксида. Смесь тщательно растирают, переносят в тигель и сплавляют. Ощущается характерный запах аммиака. Подносят к тиглю смоченную водой универсальную индикаторную бумагу и наблюдают изменение ее окраски в синий цвет.

Полученный сплав растворяют в воде и подкисляют 20%-ной серной кислотой. Наблюдают выделение пузырьков углекислого газа и ощущают запах уксуса.

Данная реакция подтверждает строение барбитуровой кислоты и ее производных (ощущается запах прогорклого масла в случае более высоких гомологов уксусной кислоты) как циклических уреидов, которые расщепляются под действием щелочи.

Опыт 12.2. Взаимодействие барбитуратов с раствором натрия гидроксида



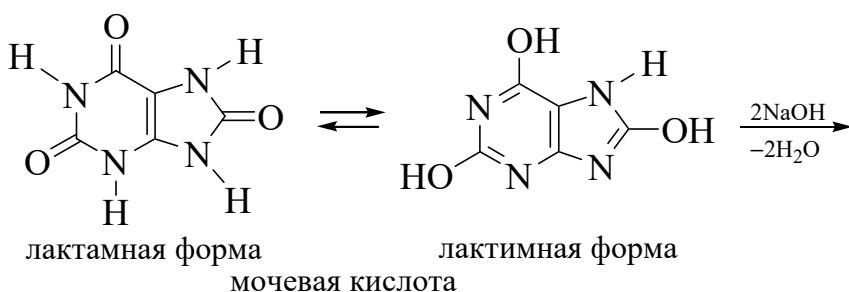


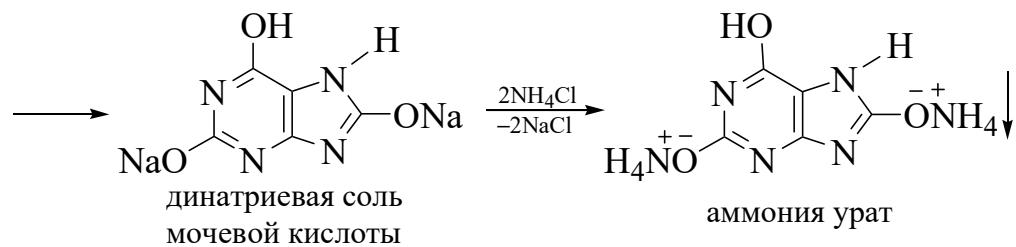
Реактивы: 5,5-диэтилбарбитуровая кислота, 10%-ный раствор натрия гидроксида.

В пробирку на кончике шпателя переносят 5,5-диэтилбарбитуровую кислоту и добавляют 1 мл воды. Содержимое пробирки встряхивают и к полученной суспензии приливают 1 мл 10%-ного раствора натрия гидроксида. Раствор становится прозрачным, что связано с образованием водорастворимыхmono- и динатриевой солей 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты. Динатриевая соль 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты в воде подвергается гидролизу и при этом равновесие смещается в сторону мононатриевой соли 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты.

Для барбитуровой кислоты (и 5-монозамещенных барбитуратов) возможны две таутомерные формы: неароматическая (пиrimидин-2,4,6(1Н,3Н,5Н)-трион) и ароматическая (2,4,6-тригидроксиpirимидин), в растворах равновесие смешено в сторону преобладания неароматической формы. Вместе с тем депротонирование барбитуровой кислоты ведет к образованию резонансно стабилизированного ароматического аниона, что и обуславливает ее кислотные свойства. Дальнейшее депротонирование с сохранением ароматической структуры энергетически невыгодно, поэтому барбитуровая кислота титруется как одноосновная кислота.

Опыт 13. Пурин и его производные. Растворимость мочевой кислоты и ее солей в воде

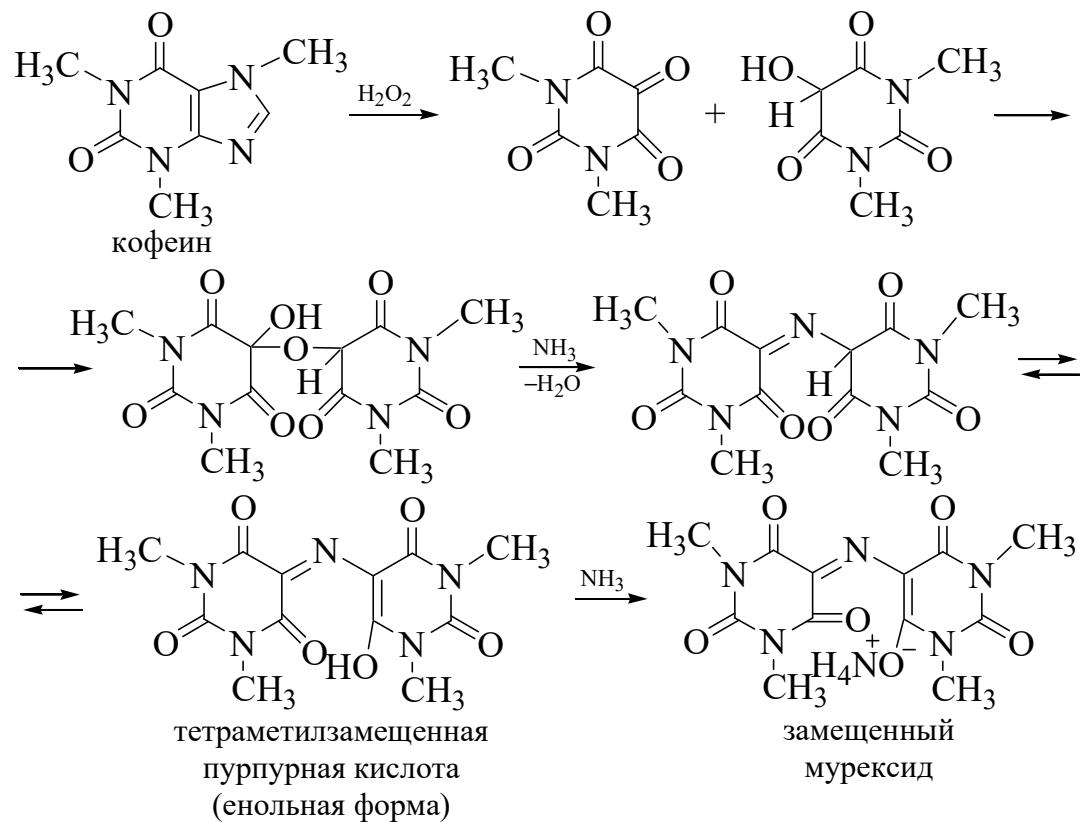




Реактивы: мочевая кислота, 10%-ный раствор натрия гидроксида, насыщенный раствор аммония хлорида.

На кончике шпателя в пробирку вносят небольшое количество мочевой кислоты и по каплям при встряхивании приливают воду. После добавления 8–10 капель воды отмечают плохую растворимость мочевой кислоты. К образовавшейся взвеси вносят 1 каплю 10%-ного раствора натрия гидроксида, и раствор становится прозрачным вследствие образования соли. К полученному раствору прибавляют 1 каплю насыщенного раствора аммония хлорида и наблюдают образование белого осадка аммония урата.

Опыт 14. Мурексидная реакция на пурин и его производные



Реактивы: кофеин, пергидроль (37%-ный раствор перекиси водорода), 10%-ный раствор аммиака.

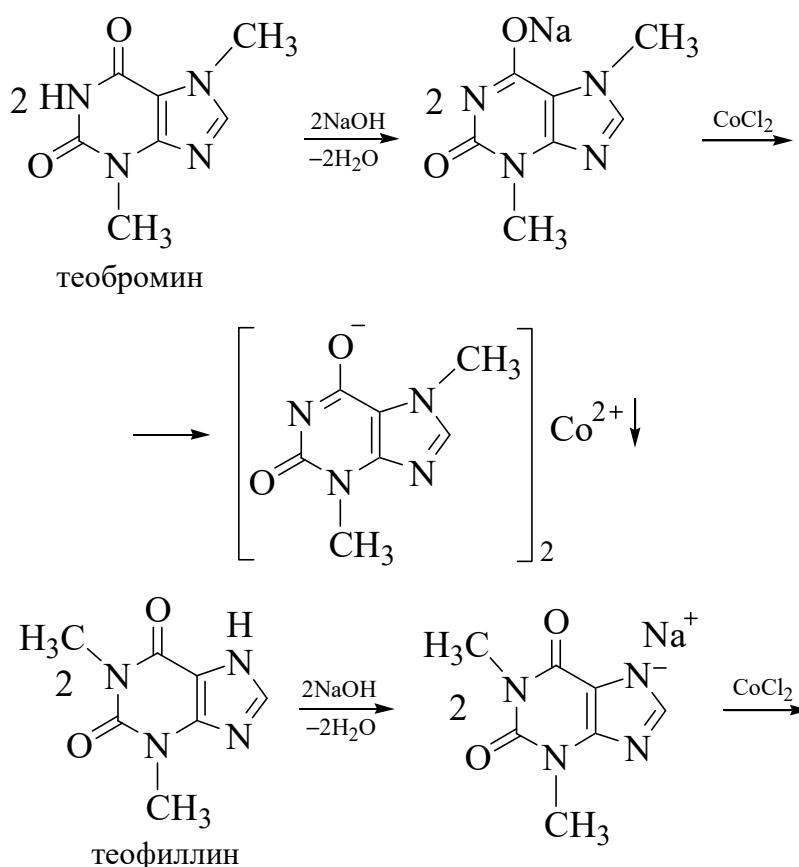
Внимание! Опыт выполняется в вытяжном шкафу!

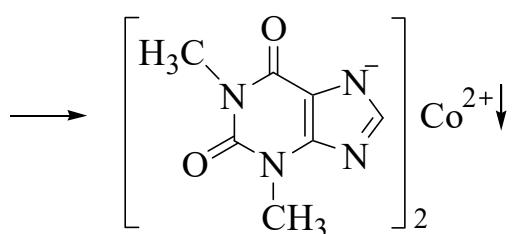
В небольшую фарфоровую чашку помещают 0,1 г испытуемого препарата – производного пурина (кофеин, теофиллин, эуфиллин), прибавляют 10 капель пергидроля, 10 капель разведенной соляной кислоты и выпаривают на водяной бане досуха. Остаток смачивают 2–3 каплями раствора аммония гидроксида. Появляется пурпурно-красное окрашивание.

Мурексидная реакция является общегрупповой реакцией на пурины и их производные.

Опыт 15. Качественная реакция на обнаружение N-метилксантинов

Опыт 15.1. Реакция на алкалоиды (производные пурина) с раствором кобальта хлорида

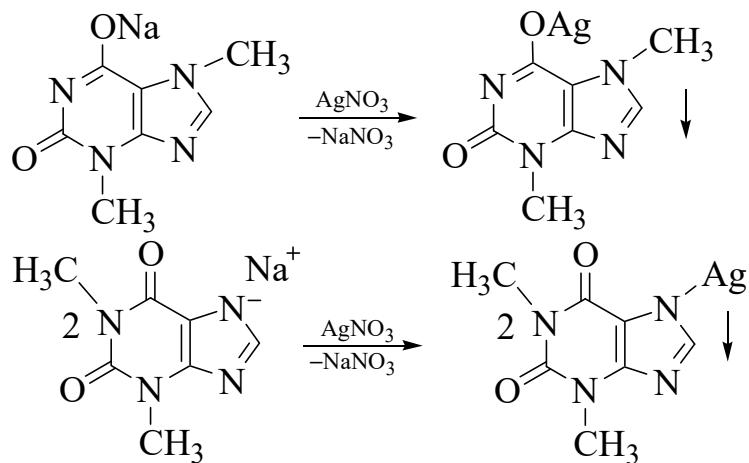




Реактивы: кофеин, теобромин, теофиллин, 10%-ный раствор натрия гидроксида, 5%-ный раствор кобальта (II) хлорида.

В три пробирки отдельно помещают по несколько кристалликов кофеина, теобромина, теофиллина и добавляют по 3 капли 10%-ного раствора натрия гидроксида. Содержимое пробирок встряхивают в течение 2 мин, а затем в каждую из них вносят по 2 капли 5%-ного раствора кобальта (II) хлорида. В пробирке с кофеином видимых изменений не наблюдают. В случае теобромина появляется быстро исчезающее фиолетовое окрашивание и выделяется серовато-голубой осадок кобальтовой соли. Кобальтовая соль теофиллина в этих условиях представляет собой белый осадок с розовым оттенком.

Опыт 15.2. Реакция на алкалоиды (производные пурина) с раствором серебра нитрата



Реактивы: кофеин, теобромин, теофиллин, 10%-ный раствор натрия гидроксида, 10%-ный раствор аммиака, 5%-ный раствор серебра нитрата.

В двух пробирках, содержащих по 3 мл воды, отдельно растворяют по 0,05 г кофеина и теобромина или теофиллина, добавляют 6 мл раствора натрия гидроксида, 1 мл раствора аммиака и 2 мл 5%-ного раствора серебра нитрата. После встряхивания теобромин и теофиллин образуют белый студенистый осадок солей серебра.

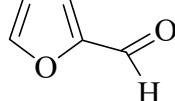
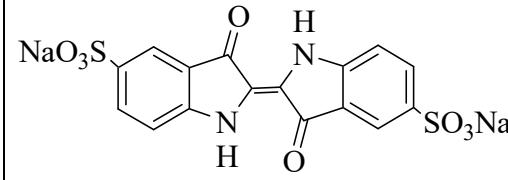
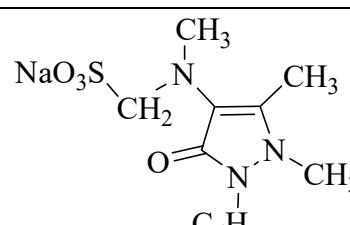
ОБРАЗЕЦ ОФОРМЛЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ № 3

Цель работы:

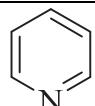
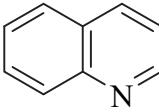
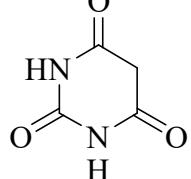
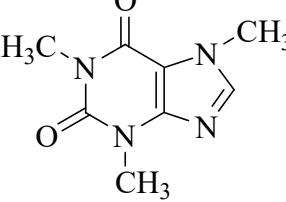
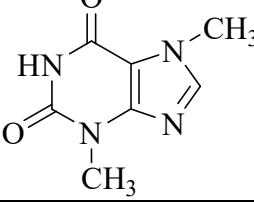
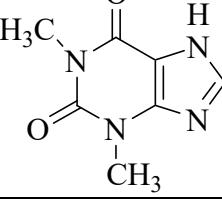
План работы

Таблица 3.8

Классификация и физические свойства изучаемых гетероциклических соединений

Название вещества	Формула	Классификация (заполнить самостоятельно)	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$, внешний вид	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$, внешний вид	Растворимость в воде, г на 100 мл
Фуран		—	32, бц. ж.	HP	
Пиррол		—	131, бц. ж.	HP	
Тиофен		-38,3	84,1, ж.	HP	
Фурфурол		-36,5	161,7, бц. ж.	8,3	
Индигокармин		— си- ний пор.	—	P	
Натрий метамизол (аналгин)		бе- ль- ый пор.	—	67,0	

Окончание табл. 3.8

Название вещества	Формула	Классификация (заполнить самостоятельно)	$T_{\text{ш}}, ^\circ\text{C}$; внешний вид	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$; внешний вид	Растворимость в воде, г на 100 мл
Пиридин			-42	115,3, бц. ж.	8
Хинолин			-19,5	237,7, бц. ж.	6,0
Барбитуровая кислота		245, разл. бц. ромб. призмы	-		TP
Кофеин		235– 237, бц. иглы	возг., 180		1,35
Теобромин		337, бц. ромб.	возг., 290– 295		0,03 ¹⁸
Теофиллин		264, мн. иглы	-		0,44 ¹⁵

Примечание. Бц. ж. – бесцветная жидкость, пор. – порошок, ромб. – ромбические, мн. – моноклинные, возг. – возгоняется, ТР – труднорастворим.

При подготовке к лабораторной работе в табл. 3.9 записывают уравнения реакций опытов 1–15. В ходе выполнения экспериментальной части в столбцы 4 и 5 вносят наблюдаемые результаты и выводы.

Таблица 3.9

Свойства гетероциклических соединений (образец оформления)

Номер и название опыта (исследуемое вещество)	Уравнения реакций	Ожидаемый результат	Наблюдаемый результат	Вывод
1. Получение и обнаружение фурана	<p>Уравнения реакций</p> <p>1. $\text{HOOC}-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OOH}_2 + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_4\text{NOOC}-(\text{CHOH})_4-\text{COONH}_4$ слизевая кислота диаммонийная соль слизевой кислоты</p> <p>2. $\text{H}_4\text{NOOC}-(\text{CHOH})_4-\text{COONH}_4 \xrightarrow{t} \text{H}_4\text{NOOC}-\text{CH}_2-\text{COONH}_4 + 2\text{CO}_2 + \text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ пиррол</p>	Окрашивание лучины в зеленый цвет		
2. Получение и обнаружение пиррола		Окрашивание лучины в ярко-красный цвет		

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Напишите схемы получения пиррола и фурана исходя из слизевой кислоты.
2. Укажите качественные реакции, с помощью которых можно идентифицировать пиррол, фуран и тиофен.
3. Охарактеризуйте отношение индигокармина к действию окислителей и восстановителей.
4. Напишите структурные формулы и приведите названия лекарственных препаратов группы пиразолона-5.
5. Почему водный раствор пиридинина изменяет окраску лакмусовой бумаги, а пиррола не изменяет?
6. Какие свойства проявляет пиридин в реакции с пикриновой кислотой и метилиодидом?
7. С помощью какой реакции можно отличить пиридин от α -николина и лутидина?
8. Можно ли реакцию образования тройного комплекса пиридинина с меди сульфатом и аммония роданидом использовать для доказательства подлинности пиридинина и его производных?
9. Сравните основность пиридинина и хинолина.
10. Сопоставьте реакционную способность пиррола, пиридинина и хинолина в S_E - и S_N -реакциях. Какие из данных реакций наиболее характерны для этих гетероциклических соединений? Приведите примеры реакций.
11. В реакциях пиридинина и хинолина с хлороводородной кислотой, иодистым метилом и пикриновой кислотой отметьте реакции, в которых гетероциклы проявляют основные или нуклеофильные свойства.
12. Сравните отношение пиридинина, хинолина и их гомологов к действию калия перманганата. Докажите ваши рассуждения, написав уравнения реакций.
13. Расположите в ряд по убыванию основных свойств 1,2-, 1,3- и 1,4-диазины, если известно, что pK_{Bn}^+ в воде составляет: пиридазина – 2,33; пиrimидина – 1,3; пиразина – 0,6. Дайте пояснения.
14. Запишите реакцию разложения фенобарбитала при сплавлении с нитрия гидроксидом.
15. Приведите схему получения фенобарбитала реакцией мочевины с малоновым эфиром.

16. Можно ли титрование барбитуровой кислоты как одноосновной кислоты натрия гидроксидом использовать для ее количественного определения?

17. Напишите возможные тautомерные превращения барбитуровой кислоты.

18. Приведите схему мурексидной реакции на примере мочевой кислоты.

19. Какое значение имеет мурексидная реакция в фармацевтическом анализе?

20. С помощью каких реакций можно отличить кофеин от теобромина и теофиллина?

21. Напишите уравнения реакций, подтверждающие основные свойства пиридина и хинолина.

22. Укажите более основный атом азота в имидазоле. Приведите уравнение реакции с раствором соляной кислоты. Нарушается ли в имидазолий-катионе ароматичность?

ЛИТЕРАТУРА

1. Органическая химия. Реакционная способность основных классов органических соединений / А. Э. Щербина [и др.]. – Минск: БГТУ, 2000. – 612 с.
2. Селиверстова, Т. С. Органическая химия. Гетерофункциональные природные соединения: учеб. пособие: в 2 кн. / Т. С. Селиверстова, А. М. Кушнер, В. С. Безбородов. – 2-е изд., перераб. и доп. – Минск: БГТУ, 2021. – Кн. 1. – 162 с.; Кн. 2. – 116 с.
3. Щербина, А. Э. Органическая химия. Идентификация и системный структурный анализ органических соединений / А. Э. Щербина, И. П. Антоневич, О. Я. Толкач. – Минск: БГТУ, 2005. – 256 с.
4. Травень, В. Ф. Органическая химия: в 3 т. / В. Ф. Травень. – М.: Лаборатория знаний, 2020. – Т. 1. – 401 с.; Т. 2. – 550 с.; Т. 3. – 391 с.
5. Тюкавкина, Н. А. Органическая химия. Специальный курс / Н. А. Тюкавкина, В. Л. Белобородов, С. Э. Зурабян. – М.: Дрофа, 2008. – 592 с.
6. Тюкавкина, Н. А. Биоорганическая химия / Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков. – М.: Дрофа, 2005. – 542 с.
7. Общий практикум по органической химии: учеб. пособие / В. П. Черных, И. С. Гриценко, М. О. Лозинский, З. И. Коваленко; под общ. ред. В. П. Черных. – Харьков: Изд-во НФАУ: Золотые страницы, 2002. – 592 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
Глава 1. УГЛЕВОДЫ	5
1.1. Классификация, номенклатура, изомерия углеводов	6
1.1.1. Классификация углеводов	6
1.1.2. Номенклатура моносахаридов.....	7
1.1.3. Изомерия моносахаридов	11
1.1.4. Кольчачно-цепная таутомерия моносахаридов и явление мутаротации.....	15
1.1.5. Классификация, номенклатура дисахаридов	17
1.2. Индивидуальные задания	20
1.2.1. Индивидуальные задания по теме «Номенклатура и стереоизомерия моносахаридов»	20
1.2.2. Индивидуальные задания по теме «Химические свойства моносахаридов»	20
1.2.3. Индивидуальные задания по теме «Номенклатура и свойства дисахаридов».....	21
Лабораторная работа № 1. Углеводы	22
Образец оформления лабораторной работы № 1	34
Контрольные вопросы	39
Глава 2. АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ, БЕЛКИ.....	41
2.1. Классификация, номенклатура, изомерия аминокислот, пептидов, белков	42
2.1.1. Классификация и номенклатура аминокислот	42
2.1.2. Стереохимия протеиногенных α -аминокислот	45
2.1.3. Классификация и номенклатура пептидов и белков....	46
2.1.4. Уровни структурной организации белков.....	49
2.2. Индивидуальные задания	50
2.2.1. Индивидуальные задания по теме «Химические свойства аминокислот»	50
2.2.2. Индивидуальные задания по теме «Синтез пептидов».....	52
Лабораторная работа № 2. Аминокислоты, пептиды, белки	52
Образец оформления лабораторной работы № 2	64
Контрольные вопросы.....	69

Глава 3. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	70
3.1. Классификация и номенклатура гетероциклических соединений	71
3.1.1. Классификация гетероциклических соединений	71
3.1.2. Номенклатура гетероциклических соединений	73
3.1.3. Номенклатураmonoциклических гетероциклических соединений	77
3.1.4. Номенклатура конденсированных гетероциклических соединений	81
3.1.5. Заместительная номенклатура.....	83
3.2. Индивидуальные задания	83
3.2.1. Индивидуальные задания по теме «Ароматичность карбо- и гетероциклических соединений»	83
3.2.2. Индивидуальные задания по теме «Относительная реакционная способность ароматических карбо- и гетероциклических соединений в реакциях электрофильного замещения»	87
3.2.3. Индивидуальные задания по теме «Химические реакции гетероциклических соединений. Цепочки превращений».....	88
Лабораторная работа № 3. Гетероциклические соединения.....	90
Образец оформления лабораторной работы № 3	108
Контрольные вопросы.....	111
ЛИТЕРАТУРА	113

Учебное издание

**Антоневич Инесса Петровна
Нестерова Светлана Владимировна
Кузьменок Нина Михайловна**

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
С ОСНОВАМИ ХИМИИ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Учебно-методическое пособие

Редактор *E. C. Ватеичкина*
Компьютерная верстка *O. A. Солодкевич*
Дизайн обложки *Д. А. Кускильдина*
Корректор *E. C. Ватеичкина*

Подписано в печать 14.10.2025. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 6,7. Уч.-изд. л. 7,0.
Тираж 100 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.