

Г. П. ФАНДО, Ф. Ф. ЛАХВИЧ,
О. Н. РИНЕЙСКАЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Практикум

В 2-х частях

Часть 2

Минск БГМУ 2016

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Г. П. ФАНДО, Ф. Ф. ЛАХВИЧ, О. Н. РИНЕЙСКАЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Практикум

В 2-х частях

Часть 2

2-е издание, переработанное



Минск БГМУ 2016

УДК 547(076.5) (075.8)
ББК 24.2 я73
О-64

Рекомендовано Научно-методическим советом университета
в качестве практикума 01.12.2016 г., протокол № 3

Рецензенты: д-р мед. наук, проф. А. Д. Таганович; канд. хим. наук, доц. С. В. Ткачев

Фандо, Г. П.

О-64 Органическая химия : практикум. В 2 ч. Ч. 2 / Г. П. Фандо, Ф. Ф. Лахвич, О. Н. Ринейская. – 2-е изд., перераб. – Минск : БГМУ, 2016. – 172 с.

ISBN 978-985-567-530-4.

Содержит методические рекомендации, задания для самостоятельной работы и методики по выполнению лабораторных опытов по органической химии. Первое издание вышло в 2015 году.

Предназначен для студентов 2-го курса фармацевтического факультета и студентов медицинского факультета иностранных учащихся специальности «Фармация».

УДК 547(076.5) (075.8)
ББК 24.2 я73

Учебное издание

Фандо Галина Павловна
Лахвич Федор Федорович
Ринейская Ольга Николаевна

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Практикум

В 2 частях

Часть 2

2-е издание, переработанное

Ответственная за выпуск О. Н. Ринейская
Компьютерная верстка Н. М. Федорцовой

Подписано в печать 02.12.16. Формат 60×84/8. Бумага офсетная.

Ризография. Гарнитура «Times».

Усл. печ. л. 19,99. Уч.-изд. л. 6,01. Тираж 118 экз. Заказ 761.

Издатель и полиграфическое исполнение: учреждение образования
«Белорусский государственный медицинский университет».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/187 от 18.02.2014.

Ул. Ленинградская, 6, 220006, Минск.

ISBN 978-985-567-530-4 (Ч. 2)
ISBN 978-985-567-529-8

© Фандо Г. П., Лахвич Ф. Ф., Ринейская О. Н., 2016
© УО «Белорусский государственный
медицинский университет», 2016

УЧЕБНО-УЧЕТНАЯ КАРТА

студента ____ гр. фармацевтического факультета _____ (Ф.И.О.)

4 семестр

Учеб. нед.	Тема лабораторного занятия	Дата занятия	Оценка	Подпись преподавателя	Дата отработки
1.	Карбоновые кислоты и их функциональные производные				
2.	Гидрокси-, фенол-, оксокарбоновые кислоты				
3.	Функциональные производные угольной кислоты. Сульфоновые кислоты и их функциональные производные				
4.	Аминокислоты. Пептиды, белки. Аминоспирты и аминифенолы				
5.	Органический синтез-1				
6.	Органический синтез-2				
7.	Контрольная работа № 4: Карбоновые кислоты, их функциональные производные. Гетерофункциональные соединения. УИРС-4				
8.	Изучение методов очистки органических веществ. Определение температуры плавления, показателя преломления				
9.	Моносахариды				
10.	Олиго- и полисахариды				
11.	Пятичленные ароматические гетероциклические соединения с одним гетероатомом				
12.	Шестичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом				
13.	Гетероциклы с двумя и более гетероатомами. Нуклеотиды. Алкалоиды				
14.	Контрольная работа № 5: Углеводы. Гетероциклические соединения. Нуклеотиды и нуклеозиды. УИРС-5				
15.	Омыляемые липиды. Терпены и терпеноиды				
16.	Стероиды				
17.	Физико-химические методы идентификации соединений. Масс-спектрометрия				
18.	Контрольная работа № 6: Омыляемые липиды. Терпены, терпеноиды. Стероиды УИРС-6				

4 СЕМЕСТР

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 1

Тема: КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

Цель занятия:

- 1) сформировать знания о реакционной способности карбоновых кислот, возможностей идентификации этих соединений;
- 2) сформировать навыки прогнозирования реакционной способности карбоновых кислот и их функциональных производных; записи схем и механизмов соответствующих реакций; экспериментального выполнения качественных реакций.

Вопросы для подготовки к занятию:

1. Общая характеристика карбоновых кислот. Физические свойства.
2. Химические свойства:
 - а) кислотные свойства моно- и дикарбоновых кислот;
 - б) реакции нуклеофильного замещения у sp^2 -гибридизованного атома углерода, их механизм;
 - в) образование функциональных производных карбоновых кислот;
 - г) образование циклических ангидридов янтарной, глутаровой, малеиновой кислот;
 - д) СН-кислотные свойства карбоновых кислот, галогенирование по Гелю–Фольгарду–Зелинскому;
 - е) реакции декарбоксилирования моно- и дикарбоновых кислот.
3. Отдельные представители карбоновых кислот.
4. Идентификация карбоновых кислот.
5. Общая характеристика функциональных производных карбоновых кислот.
6. Реакции ацилирования. Сравнительная характеристика ацилирующей способности.
7. Ангидриды. Фталевый ангидрид. Фенолфталеин, индикаторные свойства.
8. Галогенангидриды. Ацетилхлорид.
9. Сложные эфиры. Кислотный и щелочной гидролиз; аммонолиз.
10. СН-Кислотные свойства маленового эфира. Синтез карбоновых кислот на основе маленового эфира.
11. Амиды. Расщепление амидов гипобромитами и азотистой кислотой. Дегидратация в нитрилы. Гидролиз, восстановление нитрилов.
12. Гидразиды карбоновых кислот. Гидроксамовые кислоты.

Литература*

[1] С. 453–514.

Письменные задания

1. Запишите формулы следующих соединений. Дайте им названия по заместительной номенклатуре ИЮПАК. Укажите реакционные центры.

уксусная кислота	метилформиат	этилметакрилат
------------------	--------------	----------------

* Список литературы см. на с. 166.

уксусный ангидрид	валериановая кислота	хлорангидрид изовалериановой кислоты
N,N-диметилформамид	ацетонитрил	коричная кислота (3-фенилпропеновая)

2. Приведите структурные формулы указанных соединений в порядке увеличения их кислотных свойств:

а) уксусная, изомасляная и трифторуксусная кислоты

б) муравьиная, уксусная и щавелевая кислоты

в) бензойная, *o*-гидроксibenзойная и *n*-гидроксibenзойная кислоты

в) фталевая, терефталевая, 4-метоксибензойная кислоты

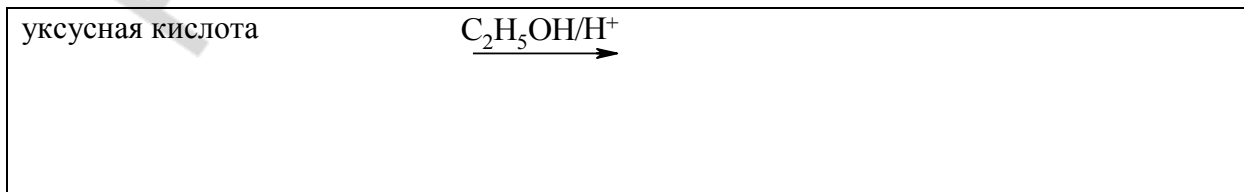
г) муравьиная, бензойная, бензолсульфоная кислоты

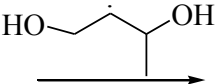
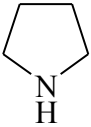
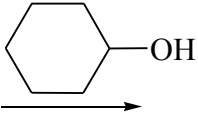
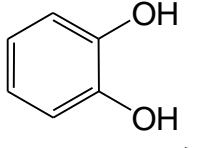
3. Рассмотрите механизм реакции этерификации на примере взаимодействия уксусной кислоты и этанола.

4. Рассмотрите механизм реакции переэтерификации на примере взаимодействия этилбутирата и пентанола.

5. Рассмотрите механизм реакции аминирования на примере взаимодействия метилбензоата и бензиламина.

6. Заполните таблицу. Дайте название продуктам реакции. Укажите тип реакции.



этилбензоат	
метилбутират	$\xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}}$
метилбензоат	$\xrightarrow{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2}$
пропионилхлорид	
масляная кислота	$\xrightarrow{\text{SOCl}_2}$
акриламид	$\xrightarrow{\text{KOH/t}}$
уксусный ангидрид	
пропионилхлорид	

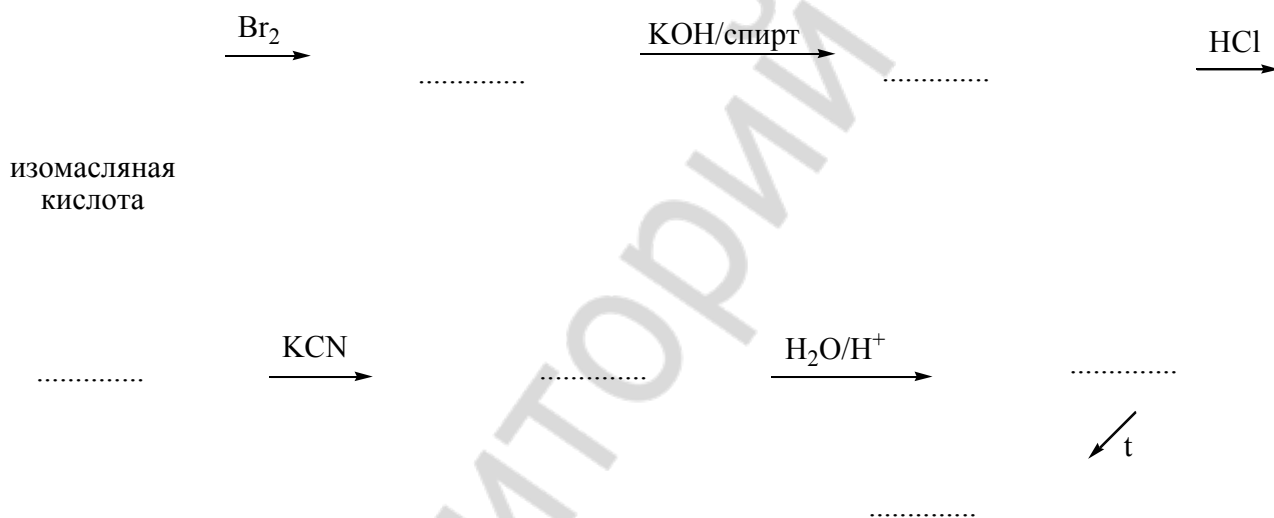
изовалериановая кислота	$\xrightarrow{P_2O_5/t}$
ХОЛИН	$\begin{array}{c} O \\ \\ CH_3 - C - SCoA \end{array}$ $\xrightarrow{\hspace{2cm}}$

7. Напишите схемы и укажите продукты реакций, протекающих при нагревании щавелевой, бензойной и малоновой кислот. Укажите тип реакции. Приведите примеры биологически важных реакций данного типа.

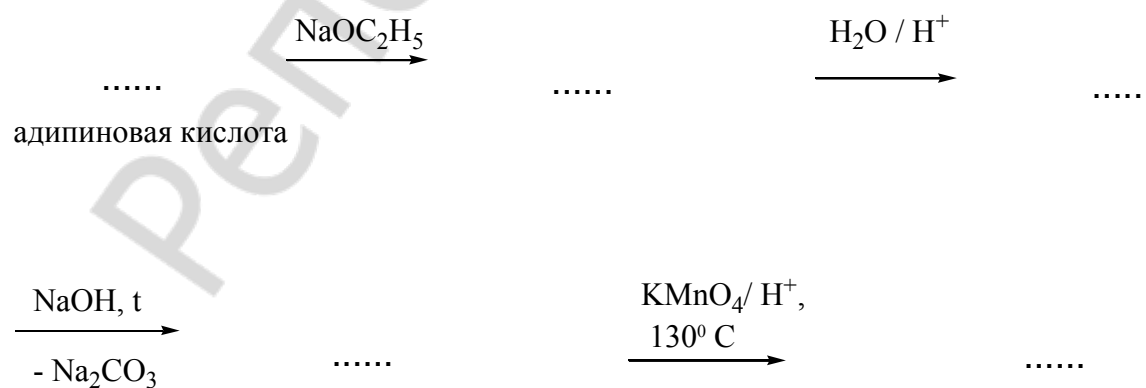
8. Напишите схемы и укажите продукты реакций, протекающих при нагревании янтарной, фумаровой и малеиновой кислот. Укажите тип реакции.

9. Рассмотрите механизм галогенирования этилпропаноата бромом в присутствии фосфора.

10. Заполните схему, назовите продукты и механизмы реакций:



11. Заполните схему и назовите продукты последовательности реакций:



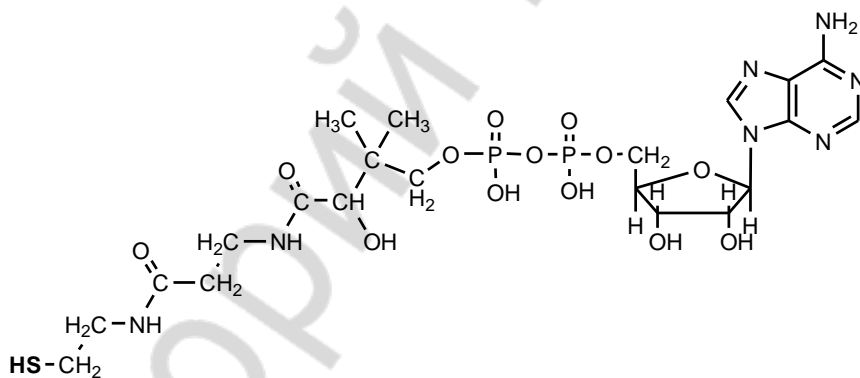
12. Рассмотрите механизм расщепления амида изовалериановой кислоты до первичного амина.

13. Сравните ацилирующую способность уксусной кислоты и ее функциональных производных — метилового эфира, N-бензиламида, ангидрида и хлорангидрида.

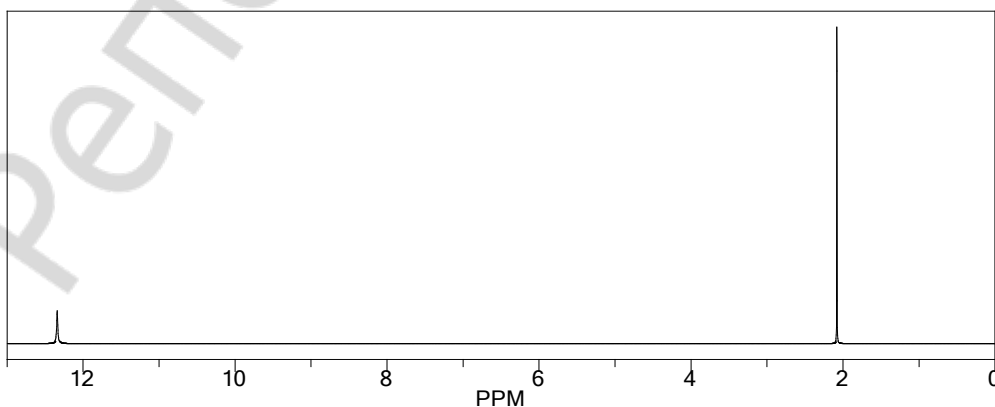
14. Напишите формулы *новокаина* и *лидокаина*. Рассмотрите относительную скорость гидролиза в организме действующих начал этих лекарственных средств.

15. Приведите схему синтеза 2-метил-3-фенилпропановой кислоты на основе малонного эфира.

16. Обозначьте в молекуле кофермента А сложноэфирные, амидные, ангидридные фрагменты. Приведите схему образования ацетилкофермента А, обозначив кофермент А сокращенно CoA-SH.



17. Какой из кислот: муравьиная, уксусная, 2,2-диметилпропановая, масляная — соответствует представленный спектр. Ответ обоснуйте.



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАЧЕСТВЕННЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Опыт 1. Кислотные свойства карбоновых кислот.

В три пробирки поместите по 3 капли уксусной кислоты (36). В первую пробирку добавьте 1 каплю лакмуса синего* (интервал рН перехода окраски 8–5), во вторую — метилового оранжевого* (интервал рН 3,1–4,4), в третью — 1 % спиртового раствора фенолфталеина* (интервал рН 8,2–10,0). Отметьте, в каких пробирках происходит изменение окраски индикатора, и определите приблизительное значение рН раствора уксусной кислоты.

Напишите схему диссоциации уксусной кислоты в водном растворе. Как подтвердить этот процесс экспериментально?

Приведите строение ацетат-иона.

Опыт 2. Реакция карбоновых кислот с гидрокарбонатом натрия.

В одну пробирку поместите 2–3 капли уксусной кислоты (36), в другую — немного (на кончике лопаточки) бензойной кислоты (44). Добавьте в каждую пробирку по 2 капли насыщенного раствора гидрокарбоната натрия* и встряхните. Какие изменения происходят?

Какой газ выделяется в пробирках? Запишите схемы реакций.

Сравните силу кислоты в каждой паре:

а) уксусная и угольная кислоты;

б) бензойная и угольная кислоты.

Опыт 3. Получение бензоата натрия.

В пробирку поместите несколько кристаллов бензойной кислоты (44) и 2 капли воды. Затем при встряхивании прибавьте 2–3 капли 10 % раствора гидроксида натрия (21) до полного растворения кристаллов. К полученному прозрачному раствору прибавьте 2–3 капли 10 % хлороводородной кислоты (9). Какие изменения наблюдаются в пробирке?

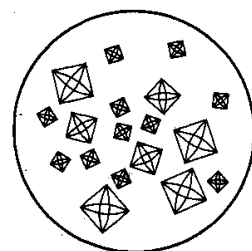
Напишите схему реакции получения бензоата натрия.

Напишите схему реакции бензоата натрия с хлороводородной кислотой. Почему хлороводородная кислота разлагает бензоат натрия?

На основании проделанного опыта сделайте вывод о растворимости в воде бензойной кислоты и ее натриевой соли.

Опыт 4. Обнаружение щавелевой кислоты.

В пробирку поместите лопаточку щавелевой кислоты (25) и прибавьте 3–4 капли воды до полного растворения. Пипеткой возьмите 1 каплю полученного раствора и нанесите на предметное стекло. Добавьте к ней 1 каплю 5 % раствора хлорида кальция (41). Появляются кри-



сталлы оксалата кальция. Предметное стекло поместите под микроскоп и рассмотрите форму кристаллов: они похожи на почтовые конверты.

С помощью стеклянной палочки разделите кристаллы на предметном стекле на две части. К одной части прибавьте 1 каплю уксусной кислоты (36), к другой — 1 каплю 10 % хлороводородной кислоты (9). В каком случае наблюдается растворение кристаллов оксалата кальция?

Напишите схему реакции образования оксалата кальция.

Какая из кислот — уксусная или хлороводородная — разлагает оксалат кальция? Напишите схему реакции.

Опыт 5. Окисление муравьиной кислоты.

Окисление перманганатом калия. Поместите в первую пробирку 3 капли муравьиной кислоты*, 2 капли 10 % раствора серной кислоты (23) и 5 капель 2 % раствора перманганата калия (14). Плотно закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите во вторую пробирку с 4–5 каплями баритовой воды*. Осторожно нагрейте первую пробирку до появления осадка во второй пробирке.

Окисление гидроксидом диамминсеребра. В пробирку поместите 1 каплю 1 % раствора нитрата серебра* и 1 каплю 10 % раствора гидроксида натрия (21). Образовавшийся осадок оксида серебра растворите, прилив 2 капли 10 % раствора аммиака (38) и 2 капли воды. Затем в пробирку добавьте 3 капли муравьиной кислоты* и осторожно нагрейте. Какие изменения наблюдаются в пробирке?

Напишите схему реакции окисления муравьиной кислоты. Образование какого газообразного продукта окисления муравьиной кислоты подтверждает проба с баритовой водой? Приведите схему этой реакции.

Напишите схему реакции окисления муравьиной кислоты гидроксидом диамминсеребра.

Опыт 6. Окисление щавелевой кислоты

Поместите в первую пробирку 1 лопаточку щавелевой кислоты (25), добавьте 2 капли 2 % раствора перманганата калия (14) и 1 каплю 10 % раствора серной кислоты (23). Отверстие пробирки закройте пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите во вторую пробирку с баритовой водой*. Нагрейте реакционную смесь в первой пробирке. Раствор перманганата калия, имеющий первоначально розовую окраску, при этом обесцвечивается, а во второй пробирке выпадает белый осадок.

Напишите схему реакции окисления щавелевой кислоты.

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

Опыт 7. Декарбосилирование щавелевой кислоты.

В сухую пробирку поместите лопаточку щавелевой кислоты (25), закройте пробкой с газоотводной трубкой и опустите конец ее в пробирку с 2–3 каплями известковой воды (2). Нагрейте первую пробирку до появления осадка во второй пробирке. Удалите конец газоотводной трубки из жидкости и, продолжая нагревание первой пробирки, подожгите у отверстия трубки выделяющийся газ. Он горит характерным голубым пламенем.

Напишите схему реакции декарбосилирования щавелевой кислоты.

Какой продукт разложения щавелевой кислоты доказывается с помощью пробы с известковой водой?

Какой газ при поджигании горит голубым пламенем?

Опыт 8. Получение сложных эфиров.

В сухую пробирку поместите 3 лопаточки порошка безводного ацетата натрия (42) и 3 капли этанола*. Добавьте 2 капли концентрированной серной кислоты* и осторожно нагрейте над пламенем горелки (раствор может выплеснуться). Через несколько секунд появляется приятный освежающий запах. Проведите аналогичный опыт, взяв вместо этанола изопентиловый (изоамиловый) спирт*. После нагревания смеси появляется характерный запах грушевой эссенции.

Как называется реакция карбоновой кислоты со спиртом?

Напишите схемы реакций уксусной кислоты с этиловым и изопентиловым спиртами и назовите полученные продукты. Приведите механизм реакции и объясните роль концентрированной серной кислоты.

Опыт 9. Расщепление амидов кислот.

Расщепление амидов кислот бромом в присутствии гидроксида натрия, т. е. гипобромитом натрия, называется перегруппировкой Гофмана и применяется для уменьшения длины углеродного скелета на один углеродный атом.

Поместите в первую пробирку 2 лопаточки ацетамида*, растворите его в 5 каплях воды. К раствору прибавьте 5 капель бромной воды* и 5 капель концентрированного раствора гидроксида натрия (30) и пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой. Газоотводную трубку опустите во вторую пробирку, содержащую 10 капель дистиллированной воды. Нагрейте над пламенем горелки первую пробирку в течение 5 мин.

Открытие амина. После окончания нагревания к раствору во второй пробирке добавьте 2 капли 2 % раствора сульфата меди (26). Появление интенсивного сине-фиолетового окрашивания подтверждает наличие первичного амина.

Напишите схему реакции перегруппировки Гофмана для ацетамида.

Будут ли расщепляться бромом в присутствии гидроксида натрия N-метилацетамид и N,N-диметилацетамид?

Опыт 10. Гидроксамовая проба на сложные эфиры, ангидриды и амиды кислот.

В три пробирки поместите (в каждую отдельно) по 2 капли этилацетата, уксусного ангидрида и ацетамида. Добавьте в каждую по 2 капли 5 % раствора гидроксиламина солянокислого* и 2 капли 10 % NaOH (21). Нагрейте до начала кипения и охладите. Добавьте в каждую пробирку несколько капель 10 % HCl (9) до кислой реакции среды (по индикатору) и затем 1–2 капли 1 % FeCl₃ (8). Сделайте наблюдения об изменении цвета раствора в каждой пробирке.

Каков цвет раствора в каждой из трех пробирок, какое вещество является причиной окрашивания?

Запишите схемы реакций, предложите их механизм и обозначьте тип реакций. Расположите взятые субстраты в порядке увеличения скорости ацилирования гидроксиламина.

Опыт 11. Щелочной гидролиз амидов.

В пробирку поместите несколько кристаллов (на кончике лопаточки) ацетамида, добавьте 10 капель 10 % NaOH (21), нагрейте до кипения. Индикаторную бумагу (лакмус, универсальный индикатор) смочите водой и поднесите к отверстию пробирки. Наблюдайте изменение цвета индикаторной бумаги. Осторожно определите запах выделяющегося газа.

Какой газ выделяется при щелочном гидролизе N-незамещенного амида?

Какую реакцию среды показала индикаторная бумага в опыте?

Запишите схему щелочного гидролиза ацетамида. Обозначьте субстрат и реагент в реакции, тип реакции.

Подпись преподавателя:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 2

Тема: ГИДРОКСИ-, ФЕНОЛ-, ОКСОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Цель занятия:

- 1) сформировать знания о строении и реакционной способности гидроксид- и оксокислот как гетерофункциональных соединений;
- 2) сформировать навыки записи схем и механизмов реакций, экспериментального выполнения реакций и анализа их результата.

Вопросы для подготовки к занятию:

1. Общая характеристика гидроксикислот.
2. Химические свойства гидроксикислот как гетерофункциональных соединений.
3. Специфические реакции α -, β -, γ -гидроксикислот.
4. Отдельные представители гидроксикислот: молочная, винная, яблочная, лимонная.
5. Фенолокарбонные кислоты. Салициловая кислота: химические свойства как гетерофункционального соединения.
6. Эфиры салициловой кислоты (метилсалицилат, фенилсалицилат, ацетилсалициловая кислота).
7. Отдельные представители фенолокислот: *p*-аминосалициловая кислота (ПАСК); кумаровая, галловая кислоты.
8. Общая характеристика оксокислот.
9. Химические свойства оксокислот как гетерофункциональных соединений.
10. Специфические свойства. Кето-енольная таутомерия β -дикарбонильных соединений (ацетилацетон, ацетоуксусный эфир).
11. Синтез карбоновых кислот и кетонов на основе ацетоуксусного эфира.
12. Отдельные представители оксокислот: глиоксильная, пировиноградная, ацетоуксусная, щавелевоуксусная, α -кетоглутаровая кислоты.
13. Идентификация гидроксид-, фенол-, оксокарбонных кислот.

Литература

[1] С. 558–581.

Письменные задания

1. Запишите формулы следующих соединений. Дайте им названия по заместительной номенклатуре ИЮПАК. Укажите реакционные центры.

глиоксалева кислота	молочная кислота	этилпируват
монометилмалат	триэтилцитрат	фенилсалицилат

ацетоуксусный эфир	<i>мезо</i> -диэтилтарtrat	салициловая кислота
γ -бутиролактон	ПАСК (<i>пара</i> -аминосалициловая кислота)	N-бензиламид галловой кислоты

2. Сравните кислотные свойства пропановой, 2-гидроксипропановой и 3-гидроксипропановой кислот. Ответ поясните. Для самой сильной из приведенных кислот напишите реакции солеобразования, назовите продукты реакций.

3. Напишите формулу молочной кислоты. Приведите D-, L-стереоизомеры данного соединения. Назовите их по R-, S-номенклатуре.

4. Напишите стереоизомеры винной кислоты. Назовите их.

5. Напишите стереоизомеры монометилового эфира винной кислоты. Обозначьте пары энантиомеров. Укажите, какие из стереоизомеров будут являться диастереомерами.

6. Напишите схемы реакций, протекающих при нагревании в кислой среде:

а) 3-гидрокси-3-метилбутановой кислоты

б) 4-гидрокси-2-этилпентановой кислоты

в) α -гидроксивалериановой кислоты

7. Рассмотрите механизм внутримолекулярной циклизации 4-гидроксибутановой кислоты.

8. Напишите реакции декарбоксилирования для следующих соединений:

а) γ -гидроксимасляная кислота

б) 3-гидрокси-2-метилпентановая кислота

в) ацетоуксусная кислота

г) пировиноградная кислота

9. Напишите схемы реакций, приводящих к получению:

а) 3-гидрокси-2-этилгексановой кислоты из этилбутирата

б) салициловой кислоты из бензола

10. Для полученных из задания № 9 гидроксикислот напишите следующие реакции (если возможно):

а) с метанолом в кислой среде

б) с ацетилхлоридом

11. Приведите механизм восстановления пировиноградной кислоты НАДН *in vivo*.

12. Приведите схему синтеза 3-метилгептановой кислоты (кислотное расщепление) на основе ацетоуксусного эфира.

13. Приведите схему синтеза гептан-2,6-диона (кетонное расщепление) на основе ацетоуксусного эфира.

14. Приведите схему таутомерных превращений ацетоуксусного эфира. Сравните С-Н и О-Н кислотность соответствующих таутомерных форм.

15. На основании спектроскопии ИК и ПМР различите соединения:

а) этиллактат и ацетилмолочная кислота

б) салициловая и ацетилсалициловая кислота

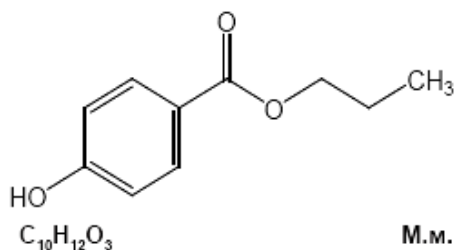
в) ПАСК и толуидин

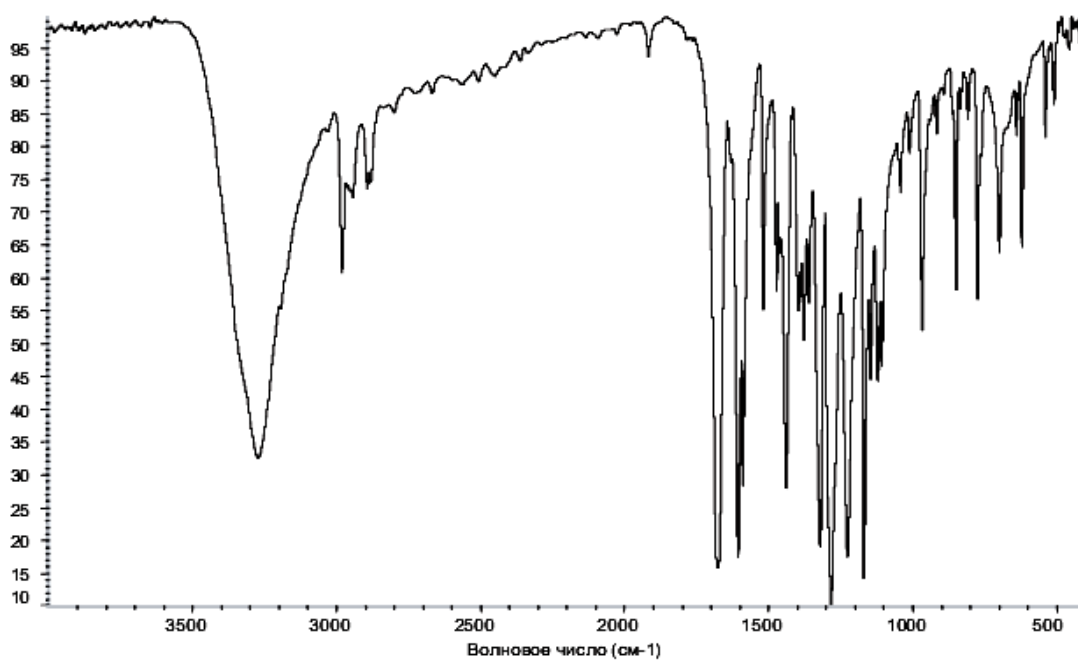
г) этилпируват и изопропиллактат

д) *n*-диацетоксибензол и этиловый эфир 2,2,3-триметилбут-3-еновой кислоты.

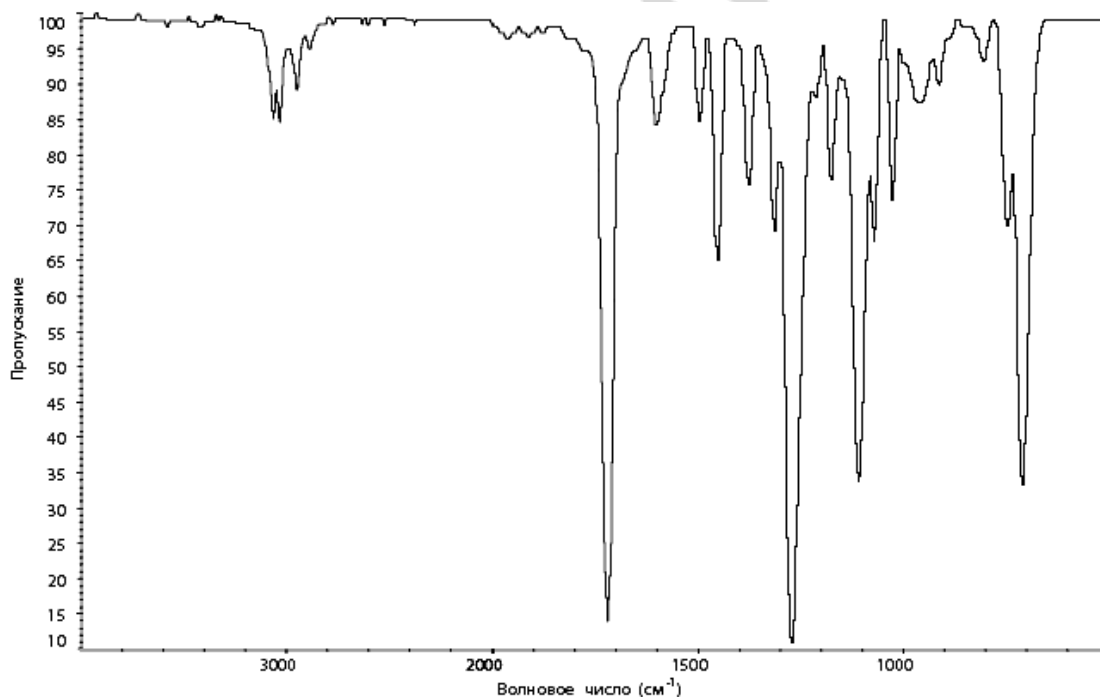
16. Проанализируйте представленные ниже ИК-спектры и объясните происхождение наблюдаемых полос поглощения:

а)





б) бензил бензоат



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАЧЕСТВЕННЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Опыт 1. Получение и свойства солей винной кислоты.

Гидротартрат и тартрат калия. В пробирку поместите по 2 капли 10 % раствора винной кислоты (50) и 5 % раствора гидроксида калия (51). Пробирку энергично встряхните до появления белого кристаллического осадка гидротартрата калия. Содержимое пробирки разделите на две части. В первую пробирку добавьте 4 капли 5 % раствора гидроксида калия (51), во вторую — 4 капли 10 % раствора гидроксида натрия (21). В обеих пробирках осадок

постепенно растворяется с образованием в первой пробирке тартрата калия, во второй — двойной соли калия и натрия, известной под названием сегнетовой соли (раствор сохраните). *Напишите схему реакции образования гидротартрата калия.*

Напишите схему реакции образования тартрата калия и тартрата калия-натрия. Почему этот опыт можно использовать для доказательства наличия в молекуле винной кислоты двух карбоксильных групп?

Тартрат кальция. В пробирку поместите 5 капель 10 % раствора винной кислоты (50). Раствор нейтрализуйте по лакмусу путем добавления по каплям 10 % водного раствора аммиака (38). Добавьте в пробирку 3 капли 5 % раствора хлорида кальция (41). Выпадает белый осадок тартрата кальция.

Напишите схему реакции образования тартрата кальция. Какой структурный фрагмент можно обнаружить с помощью этой реакции?

По результатам опытов сделайте вывод о растворимости в воде различных солей винной кислоты.

Комплексная соль меди (II). В две пробирки поместите по 2 капли 2 % раствора сульфата меди(II) (26) и 10 % раствора гидроксида натрия (21). В первую пробирку к выпавшему голубому осадку гидроксида меди (II) добавьте несколько капель ранее полученного раствора сегнетовой соли до полного растворения осадка. Прозрачный раствор приобретает интенсивную синюю окраску. Полученный раствор внутрикислотной соли меди(II) с тартратом калия-натрия называется *жидкостью Фелинга*. Нагрейте обе пробирки до кипения. Окраска раствора в первой пробирке при этом не изменяется. Отметьте изменения, происходящие во второй пробирке.

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

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

Молочная кислота. В сухую пробирку поместите 2 капли молочной кислоты (49) и 2 капли концентрированной серной кислоты*. Нагрейте пробирку над пламенем горелки. Жидкость при этом темнеет и пенится с выделением газа. Подожгите газ у отверстия пробирки, пламя приобретает голубоватый оттенок.

Проделайте этот же опыт с разбавленной серной кислотой (23) (во избежание полимеризации образующегося карбонильного соединения). В пробирку, снабженную газоотводной трубкой, поместите 2 капли воды и по 1 капле молочной (49) и концентрированной серной кислоты*. Конец газоотводной трубки опустите в пробирку, содержащую 1 каплю раствора йода в йодиде калия (47) и 3 капли 10 % раствора гидроксида натрия (21). Нагрейте первую пробирку над пламенем горелки. Через некоторое время во второй пробирке появляется желтоватый осадок йодоформа.

Какой химический процесс происходит при нагревании молочной кислоты с концентрированной серной кислотой? Напишите схему реакции.

Напишите схемы реакций, лежащих в основе обнаружения продуктов расщепления молочной кислоты.

Лимонная кислота. В сухую пробирку с газоотводной трубкой поместите лопаточку лимонной кислоты (53) и 3–4 капли концентрированной серной кислоты*. Осторожно нагрейте реакционную смесь над пламенем горелки. Через некоторое время подожгите у отверстия газоотводной трубки выделяющийся газ. Он горит характерным голубоватым пламенем. Затем, продолжая нагревать первую пробирку, опустите конец газоотводной трубки во вторую пробирку, содержащую 5 капель насыщенного раствора гидроксида бария (59). После помутнения раствора гидроксида бария, не переставая нагревать первую пробирку, перенесите конец газоотводной трубки в третью пробирку, в которую предварительно поместите 3 капли раствора йода в йодиде калия (47), обесцвеченного добавлением нескольких капель 10 % раствора гидроксида натрия (21). Образуется желтоватый осадок с характерным запахом йодоформа.

Напишите схему расщепления лимонной кислоты под действием концентрированной серной кислоты.

Какой химический процесс происходит при нагревании лимонной кислоты? С помощью какого экспериментального приема доказывается получение одного из продуктов? Напишите схему соответствующей реакции.

Какое карбонильное соединение получается в результате расщепления лимонной кислоты? Напишите схему реакции, лежащей в основе экспериментального доказательства этого карбонильного соединения.

Опыт 3. Декарбосилирование салициловой кислоты.

В сухую пробирку поместите несколько кристаллов салициловой кислоты (39). Закройте пробирку пробкой с изогнутой газоотводной трубкой, конец которой опустите в другую пробирку, содержащую 8 капель насыщенного раствора гидроксида бария (59). Нагрейте первую пробирку. Через некоторое время во второй пробирке наблюдается помутнение.

Проделайте такой же опыт с бензойной кислотой.

Какое превращение претерпевает салициловая кислота при нагревании? Напишите схему реакции.

В чем состоит причина помутнения раствора во второй пробирке? Напишите схему реакции.

Опыт 4. Гидролиз ацетилсалициловой кислоты.

В пробирку поместите несколько кристаллов ацетилсалициловой кислоты* и добавьте 10 капель воды при встряхивании до полного их растворения. Разделите раствор на две пробирки. В первую пробирку прибавьте одну каплю 1% раствора хлорида железа(III) (8). Раствор во второй пробирке прокипятите в течение 30 с на небольшом пламени горелки, охладите и прибавьте 1 каплю 1% раствора хлорида железа (III) (8).

Напишите схему реакции гидролиза ацетилсалициловой кислоты при нагревании ее водного раствора.

Как экспериментально доказывается наличие одного из продуктов реакции гидролиза?

Опыт 5. Кето-енольная таутомерия ацетоуксусного эфира.

Поместите в пробирку 1 каплю ацетоуксусного эфира* и каплю 1 % раствора хлорида железа (III) (8). Появляется фиолетово-красное окрашивание. Прибавьте 1 каплю насыщенного водного раствора брома* (над раствором в склянке должны быть оранжевые пары брома). Фиолетово-красное окрашивание сначала исчезает, но затем появляется вновь. Это явление может повториться несколько раз при добавлении каждый раз по 1 капле бромной воды.

Напишите схему таутомерных превращений ацетоуксусного эфира, происходящих при комнатной температуре.

Какой структурный фрагмент молекулы ацетоуксусного эфира обуславливает фиолетово-красное окрашивание с хлоридом железа (III)?

Какие факторы способствуют стабилизации енольной формы ацетоуксусного эфира?

Почему фиолетово-красное окрашивание исчезает каждый раз при добавлении раствора брома? Напишите схему реакции, приводящей к обесцвечиванию раствора.

Опыт 6. Кетонное расщепление ацетоуксусного эфира.

В пробирку с газоотводной трубкой поместите 5 капель ацетоуксусного эфира* и 5 капель 10 % раствора серной кислоты (23). Пробирку нагрейте, и конец газоотводной трубки опустите в первую пробирку, содержащую 5 капель насыщенного раствора гидроксида бария (59). После появления мути перенесите газоотводную трубку во вторую пробирку, содержащую 2 капли раствора йода в йодиде калия (47), предварительно обесцвеченного добавлением нескольких капель 10 % раствора гидроксида натрия (21). Во второй пробирке выпадает бледно-желтый осадок.

Напишите схему расщепления ацетоуксусного эфира под действием серной кислоты.

Напишите схемы реакций, использованных для обнаружения продуктов расщепления ацетоуксусного эфира.

Какой структурный фрагмент обуславливает положительную йодоформную пробу?

Опыт 7. Обнаружение кислотных свойств ацетоуксусного эфира

В пробирку поместите 2–3 мл воды, добавьте по 1 капле 1% раствора фенолфталеина и 10% раствора NaOH (21). Обратите внимание на цвет раствора. Добавьте в этот же раствор 2–3 капли ацетоуксусного эфира. Отметьте происходящие изменения.

Какой цвет имеет раствор до прибавления ацетоуксусного эфира? Какова среда (pH) в растворе?

Какой цвет имеет раствор после добавления ацетоуксусного эфира? О каком изменении pH (в щелочную или кислую «сторону») свидетельствует изменение цвета раствора?

Запишите схему реакции ацетоуксусного эфира со щелочью, покажите графически его действующий реакционный центр.

Подпись преподавателя:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 3

Тема: ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ. СУЛЬФОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

Цели занятия:

- 1) сформировать знания о реакционной способности сульфокислот, функциональных производных сульфокислот и угольной кислоты;
- 2) сформировать навыки записи схем и механизмов качественных реакций на мочевины.

Вопросы для подготовки к занятию:

1. Функциональные производные угольной кислоты:
 - а) фосген, хлоругольные эфиры;
 - б) карбаминная кислота и ее эфиры (уретаны);
 - в) карбамид (мочевина): гидролиз, основные и нуклеофильные свойства;
 - г) образование биурета; биуретовая реакция; взаимодействие мочевины с азотистой кислотой и гипобромитами;
 - е) ацилмочевины (уреиды), уреидокислоты;
 - ж) гуанидин, его основные свойства.
2. Сульфоновые кислоты. Кислотные свойства, образование солей. Десульфирование ароматических сульфокислот.
3. Функциональные производные сульфокислот:
 - а) сульфонилхлориды;
 - б) эфиры сульфоновых кислот;
 - в) сульфонамиды.
4. Сульфаниловая кислота. Общий принцип строения сульфаниламидных лекарственных средств.

Литература

[1] С. 494–507.

Письменные задания

1. Запишите формулы следующих соединений. Дайте (для соединений с тривиальными названиями) названия по заместительной номенклатуре ИЮПАК. Укажите реакционные центры.

этилхлорформиат	пропилэтилкарбонат
фосген	диэтилкарбонат
этилкарбонат	карбаминная кислота

N,N- диметилэтилкарбомат	этилоизоционат
мочевина	нитрозомочевина
уреид масляной кислоты	гуанидин

2. Рассмотрите основно-кислотные основные свойства (ответ поясните):

а) мочевины

б) гуанидина

в) аргинина

Запишите схему образования нитратов и оксалатов мочевины. Объясните смещение равновесия в сторону образования солей:

3. Приведите схемы взаимодействия фосгена со следующими реагентами:

а) с избытком изопропилового спирта

б) последовательно с эквимолярными количествами этанола и циклогексанола

в) с анизолом (метоксибензолом) в присутствии хлорида алюминия

г) с эквимолярным количеством анилина в присутствии пиридина

д) с эквимолярным количеством пирокатехина

е) с эквимолярным количеством этаноламина

ж) с избытком бензола

з) с избытком бутан-2-амина

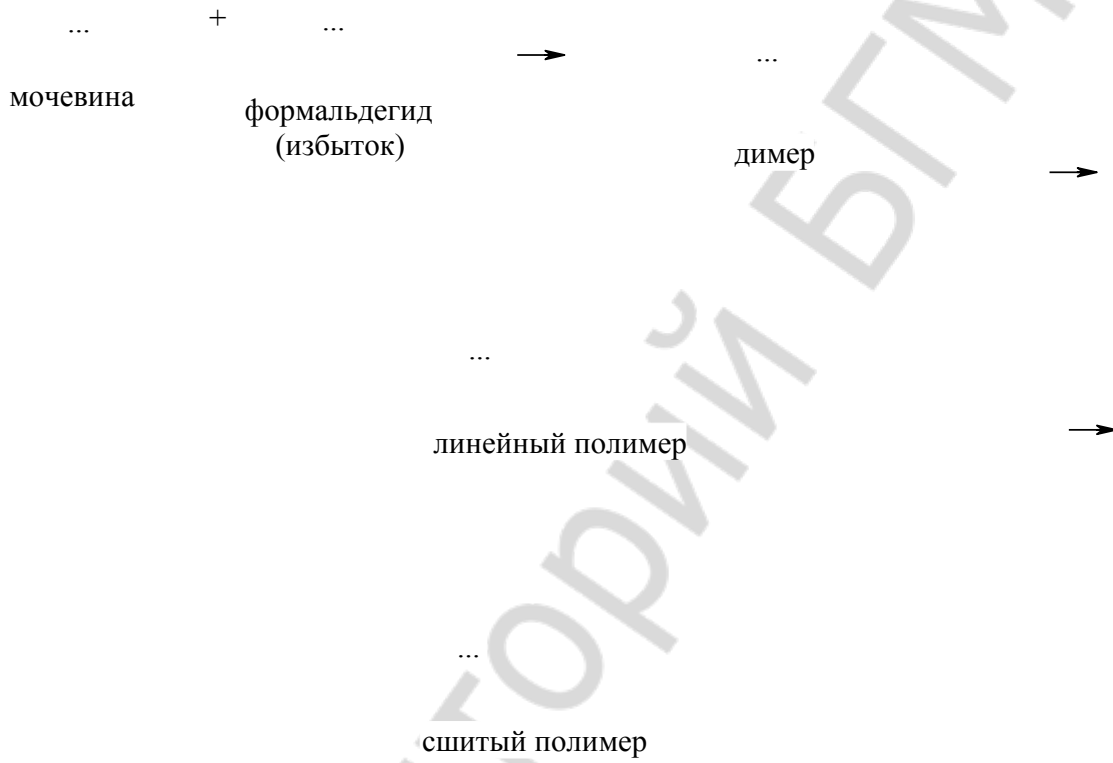
4. Приведите схемы защиты и снятия защиты функциональных групп гетерофункциональных соединений:

а) L-фенилаланина *трет.*-бутилхлорформиатом

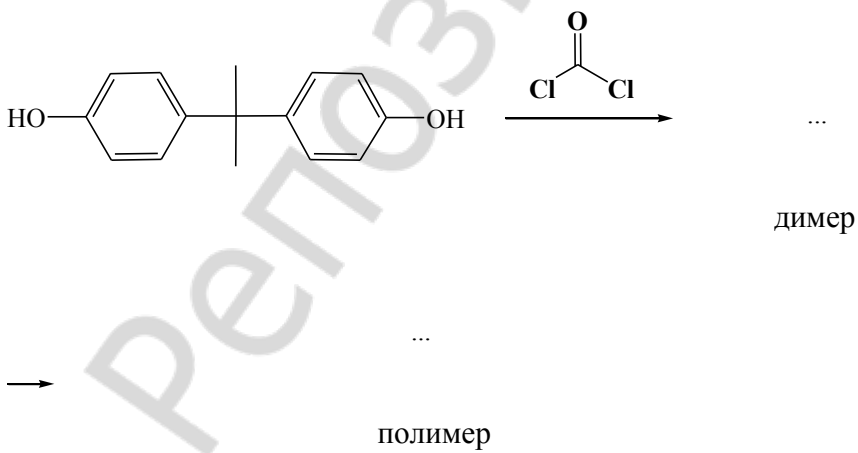
б) D-молочной кислоты бензилбромформиатом

5. Дополните схемы поликонденсации и дайте название продуктам

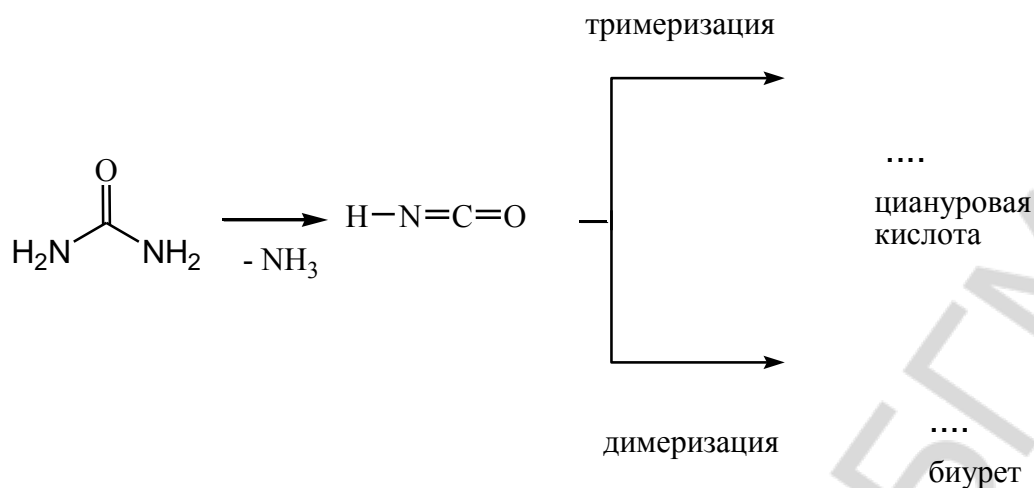
а)



б)



6. Закончите схемы олигомеризации мочевины:



7. Приведите схему образования хелатного комплекса димера с гидроксидом меди (II)

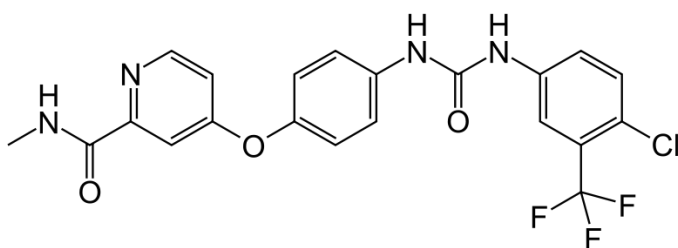
8. **Клатраты** — это ...

9. Приведите формулы и выделите известные вам структурные фрагменты действующих начал следующих лекарственных препаратов [4].

сульгин	сферофизин
глиформин	нитрозометилмочевина

бигумаль	хлоргексидин
----------	--------------

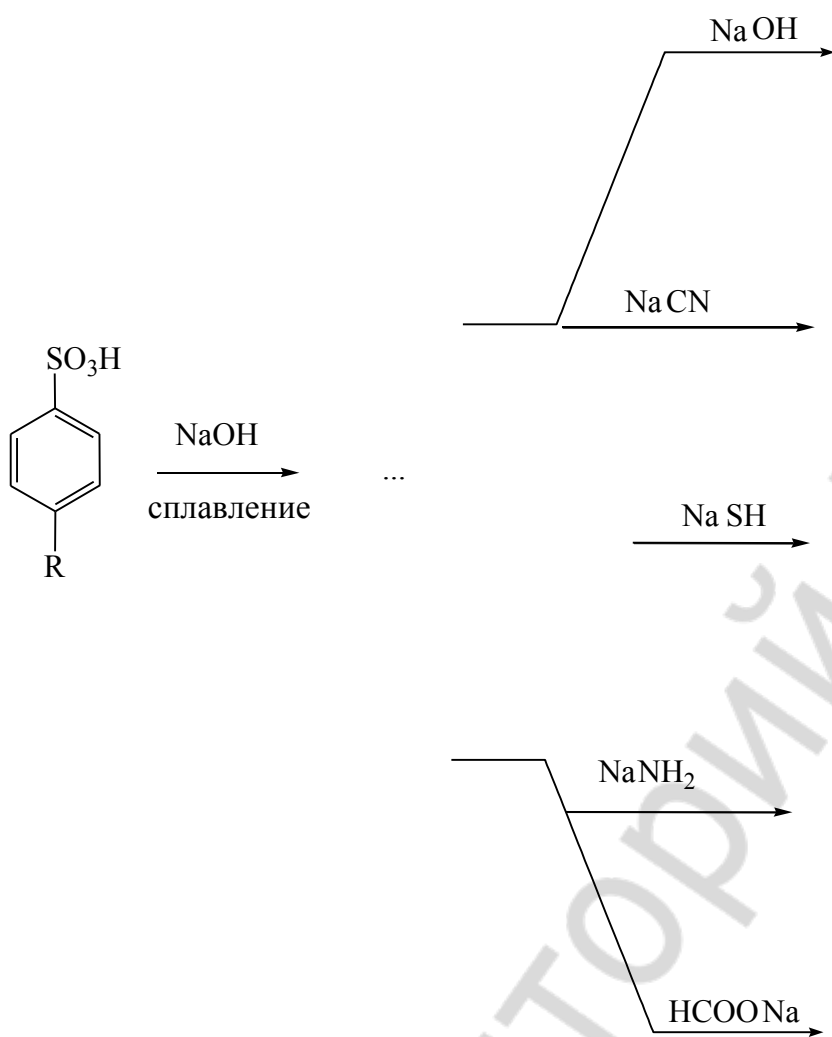
10. Проанализируйте строение *сорафениба* — действующего начала лекарственного средства *нексавар*, которое используется для лечения злокачественных заболеваний. Выделите известные вам структурные фрагменты, укажите функциональные группы и основные центры.



11. Запишите формулы следующих соединений. Дайте (для соединений с тривиальными названиями) названия по заместительной номенклатуре ИЮПАК. Укажите реакционные центры [4].

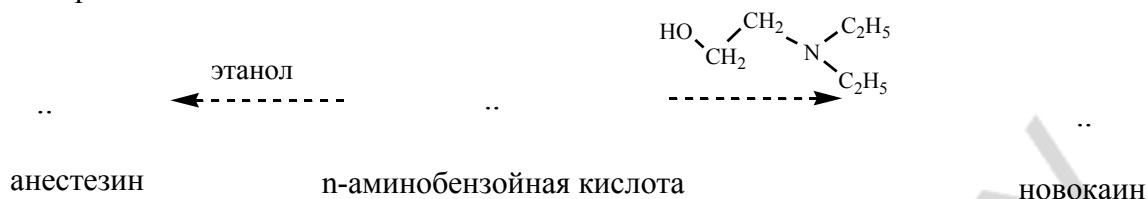
толуолсульфокислота	этамзилат
этилсульфонат аммония	4,4'-дихлордифенилсульфон
N,N- диметилтолуолсульфонамид	сахарин

12. Дополните схему превращений. Назовите продукты.

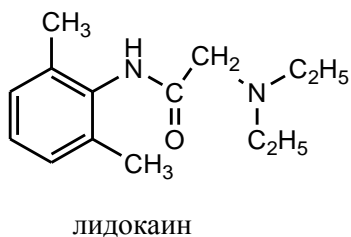


13. Приведите схему получения чистого (без примесей) 1-бром-2-метилбензола из толуола с использованием сульфогруппы в качестве вспомогательной (защитной):

14. Дополните схему реакций получения производных *p*-аминобензойной кислоты. Укажите механизм реакций.



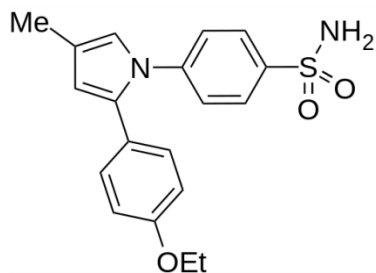
Объясните более длительное анестезирующее действие *лидокаина* по сравнению с *новокаином* и напишите реакцию солеобразования *лидокаина* с HCl.



15. Приведите структурные формулы действующих начал следующих лекарственных средств [4]. Выделите известные структурные фрагменты.

сульфацил натрия	сульфадиметоксин
ампренавир	целекоксиб
зонисамид	хлорпрамид
фуросемид	мафемид
соталол	тамсулозин

16. Проанализируйте структуру *априкоксиба*. Выделите структурные фрагменты, схожие с лекарственными средствами других групп.



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАЧЕСТВЕННЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Опыт 1. Основные свойства мочевины.

В две пробирки поместите по 1 лопаточке мочевины (60) и добавьте по 2 капли воды. В первую пробирку добавьте 2 капли концентрированной азотной кислоты*, во вторую — 2 капли насыщенного раствора щавелевой кислоты, приготовленного в отдельной пробирке путем растворения 1 лопаточки щавелевой кислоты (25) в 1–2 каплях воды. Через несколько секунд начинается выделение кристаллов нитрата мочевины и оксалата мочевины, которые труднее растворяются в воде по сравнению с мочевиной.

Напишите схемы реакций образования нитрата и оксалата мочевины.

Почему мочевина образует соль только с одним эквивалентом щавелевой кислоты?

Опыт 2. Гидролиз мочевины.

В пробирку поместите 1 лопаточку мочевины (60) и добавьте 4–5 капель баритовой воды (59) так, чтобы не смочить верхнюю часть пробирки. Смесь нагрейте до кипения и, продолжая нагревание, к верхнему краю пробирки поднесите полоску красной лакмусовой бумаги, смоченную водой. Происходит изменение окраски лакмусовой бумаги, в пробирке появляется белая муть.

Напишите схему реакции гидролиза мочевины.

Какой из продуктов гидролиза мочевины идентифицируется с помощью лакмусового индикатора?

Какой из продуктов гидролиза мочевины обнаруживается с помощью баритовой воды?

Опыт 3. Взаимодействие мочевины с азотистой кислотой.

В пробирку поместите 1 лопаточку мочевины (60), добавьте 2–3 капли воды. К полученному раствору прилейте 2 капли 5 % раствора нитрита натрия (34) и 1 каплю концентрированной серной кислоты*. Содержимое пробирки встряхните, начинается бурное выделение пузырьков газа.

Напишите схему реакции мочевины с азотистой кислотой.

Какой газ выделяется в результате происходящей реакции?

Опыт 4. Термическое разложение мочевины.

В сухую пробирку поместите 1 лопаточку мочевины (60) и осторожно нагрейте. Наблюдается выделение пузырьков газа. Поднесите к отверстию пробирки полоску красной лакмусовой бумаги*, смоченную водой. Отметьте изменение окраски лакмуса. Пробирку нагревайте, пока плав не затвердеет. После остывания добавьте в пробирку 5–6 капель воды и прокипятите в течение 2–3 мин. Дайте содержимому пробирки отстояться, раствор осторожно декантируйте в другую пробирку и добавьте к нему 2 капли 10 % раствора гидроксида натрия (21) и 1 каплю 2 % раствора сульфата меди (II) (26). Отметьте окраску комплексной соли биурета с ионами меди (II).

Напишите схему реакции, происходящей при нагревании мочевины.

Какой из продуктов реакции обнаруживается с помощью лакмусового индикатора?

Напишите схему реакции образования комплексной соли биурета с ионами меди (II).

Опыт 5. Получение *n*-гидроксибензолсульфоновой кислоты.

В пробирку поместите 3 капли жидкого фенола (27), добавьте 8–10 капель концентрированной серной кислоты*. В другую пробирку налейте 1 мл воды и добавьте в нее 1 каплю раствора из первой пробирки. Фенол выделяется в виде мути. Подсоедините первую пробирку к обратному воздушному холодильнику и нагревайте смесь на кипящей водяной бане в течение 3–5 мин. После охлаждения содержимое пробирки вылейте в пробирку, содержащую 1 мл воды. Наблюдается ли помутнение раствора?

*Напишите схему реакции получения *n*-гидроксибензолсульфоновой кислоты. По какому механизму протекает эта реакция?*

Объясните ориентирующее влияние гидроксильной группы в реакции сульфирования фенола.

Подпись преподавателя:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 4

Тема: АМИНОКИСЛОТЫ. ПЕПТИДЫ, БЕЛКИ. АМИНОСПИРТЫ И АМИНОФЕНОЛЫ

Цель занятия:

- 1) сформировать знания реакционной способности аминокислот как гетерофункциональных соединений;
- 2) сформировать навыки записи схем и механизмов реакций, экспериментального выполнения качественных реакций на α -аминокислоты.

Вопросы для подготовки к занятию:

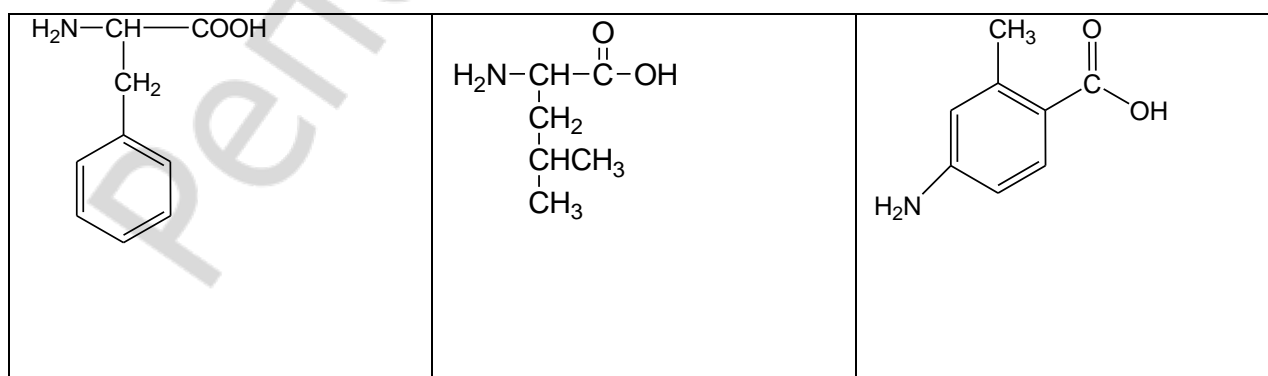
1. Общая характеристика аминокислот.
2. Химические свойства аминокислот как гетерофункциональных соединений.
3. Амфотерность, изоэлектрическая точка. Образование хелатных соединений.
4. Специфические реакции α -, β -, γ -аминокарбоновых кислот. Понятие о строении β -лактамных антибиотиков.
5. α -Аминокислоты. Строение и классификация α -аминокарбоновых кислот, входящих в состав белков. Стереизомерия.
6. Пептиды, белки. Первичная структура. Строение пептидной группы. Частичный и полный гидролиз.
7. Пептидные гормоны (окситоцин, вазопрессин, инсулин).
8. Биологически значимые аминокислоты и их производные. γ -Аминомасляная кислота. Аминалон. Пирацетам.
9. *n*-Аминобензойная кислота. Анестезин, новокаин, новокаинамид. *o*-Аминобензойная (антраниловая) кислота.
10. Сульфаниловая кислота. Сульфаниламид (стрептоцид). Общий принцип строения сульфаниламидных лекарственных средств.
11. *n*-Аминофенол, его производные, применяемые в медицине (парацетамол). Катехоламины. Адреналин, норадреналин. Синтетические аналоги катехоламинов.
12. Аминоспирты: 2-аминоэтанол, холин, ацетилхолин.
13. Идентификация α -аминокислот.

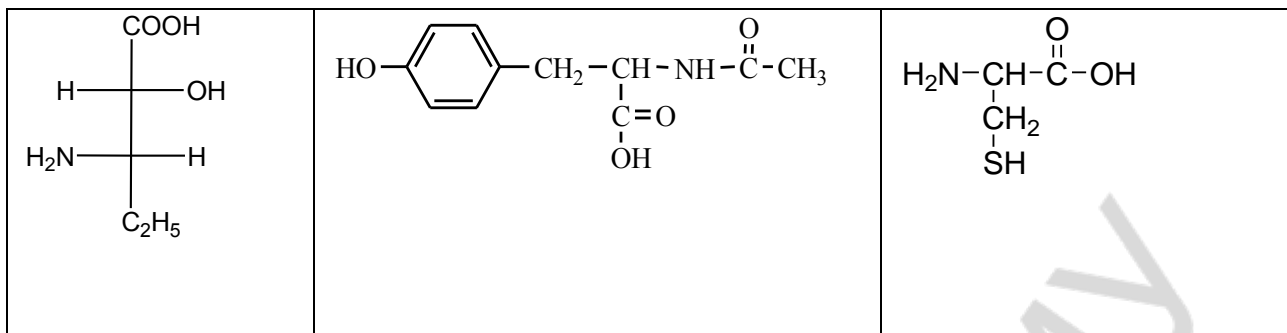
Литература

[1] С. 582–605, [2] С. 178–227.

Письменные задания

1. Назовите по заместительной номенклатуре ИУПАС следующие аминокислоты:





2. Напишите структурные формулы следующих соединений:

<i>o</i> -аминобензойная (антралиловая) кислота	этиловый эфир <i>n</i> -аминобензойной кисло- ты — лекарственное сред- ство <i>анестезин</i>	<i>γ</i> -аминомасляная кислота (ГАМК) — лекарственное средство <i>аминалон</i>
<i>n</i> -аминобензолсульфоновая (сульфаниловая) кислота	2-аминоэтансульфоновая кислота — лекарственное средство <i>таурин</i>	глутаминовая кислота

3. **Биогенные аминокислоты** — это ...

Протеиногенные аминокислоты — это ...

Перечислите в таблицах при помощи трехбуквенного кода протеиногенные аминокислоты в соответствии с различными классификациями.

Неполярные АМК (8)	Полярные АМК		
	<i>с неионизирующимся радикалом (7)</i>	<i>с ионизирующимся отрицательно радикалом (2)</i>	<i>с ионизирующимся положительно радикалом (3)</i>

<i>Алифатические АМК (5)</i>	
<i>Гидроксиаминокислоты (2)</i>	
<i>Дикарбоновые (кислые) АМК (2)</i>	
<i>Амиды дикарбоновых кислот (2)</i>	
<i>Диаминомонокарбоновые кислоты (2)</i>	
<i>Серосодержащие АМК (2)</i>	
<i>Ароматические АМК (2)</i>	
<i>Гетероциклические АМК (3)</i>	

В последней таблице обозначьте * незаменимые АМК.

4. Запишите формулы протеиногенных аминокислот, относящихся к группе алифатических, обозначьте хиральные центры.

5. Постройте проекционные формулы Фишера D-стереоизомеров аминокислот, относящихся к группе ароматических.

6. Напишите D-, L- и R-, S-стереоизомеры аланина и цистеина.

7. Сравните распределение электронной плотности в бензольных кольцах молекул тирозина и фенилаланина.

8. Изобразите гидроксиаминокислоты в молекулярной и ионной формах. Объясните, что такое изоэлектрическая точка.

9. Напишите формулы полярных аминокислот с отрицательно ионизирующимся радикалом в ионной форме. Объясните, почему их pI значительно ниже 7 (3,0–3,2).

10. Напишите схемы реакций, протекающих при нагревании в кислой среде. Обозначьте механизм и назовите продукты данных реакций.

а) 3-амино-2-метилбутановой кислоты

б) 4-гидроксипентановой кислоты

11. Напишите уравнения реакции декарбоксилирования аминокислот *in vivo*. Назовите продукты реакций.

а) гистидин

б) глутаминовая кислота

в) серин

г) триптофан

12. Напишите схемы реакций, приводящих к получению валина из 3-метилбутановой кислоты.

Для полученного валина напишите уравнения реакций и назовите продукты:

а) с азотистой кислотой

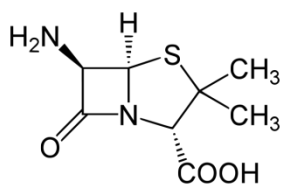
б) метанолом в кислой среде

в) с ацетилхлоридом

13. Приведите схему получения глицина из уксусной кислоты. Что произойдет с глицином при нагревании? Напишите уравнения реакций. Назовите продукты.

14. Реакции дезаминирования и декарбоксилирования аминокислот в химическом эксперименте осуществляется в более жестких условиях, чем в живой клетке. Напишите реакции дезаминирования *in vitro* для β -аминобутановой кислоты, лизина, аспарагиновой кислоты.

15. Молекула антибиотика ампициллина представляет собой амид, построенный из остатков α -фенилглицина (ацильный компонент) и 6-аминопенициллановой кислоты. Приведите структуру ампициллина. Укажите в его молекуле амидные связи и определите, какая из них гидролизуется в более мягких условиях. Напишите схему реакции гидролиза ампициллина в слабощелочной среде.



6-аминопенициллановая кислота

16. **Пептиды** — это ...

17. Напишите формулы трипептидов. Обозначьте N- и C-концы пептидных цепей и укажите заряд данных трипептидов при физиологическом значении pH крови.

а) Lys-Phe-Arg

б) Gly-Cys-Glu

в) Met-His-Pro

г) аспартиласпарагиниллейцин

д) глутамилглицилглутаминилаланин

18. *Первичная структура белка* — это ...

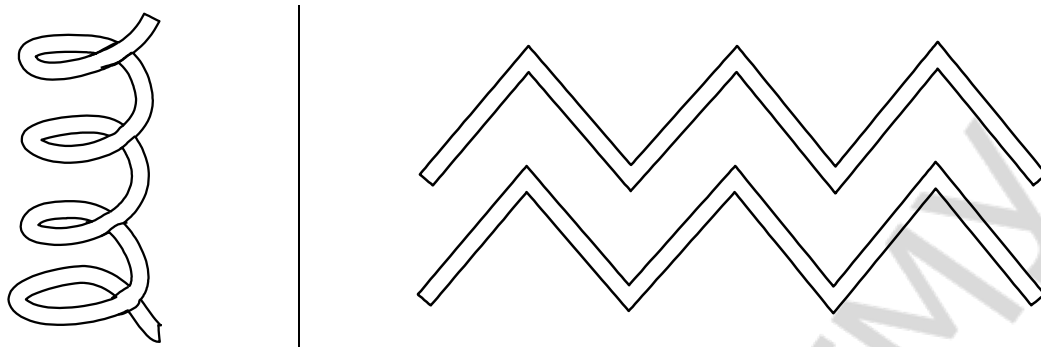
19. *Белки* — это ...

Вторичная структура белка — это ...

Назовите виды вторичной структуры:

Различные виды вторичной структуры стабилизируются ...

Дополните рисунки, покажите направление формирования связей, стабилизирующих структуры.



20. **Третичная структура белка** — это ...

Третичная структура стабилизируется связями и взаимодействиями:

21. **Денатурация** — это ...

22. Укажите, каким путем, преимущественно, вызывают денатурацию следующие денатурирующие агенты (*разрушение водородных связей, гидрофобных взаимодействий или восстановление дисульфидных связей*):

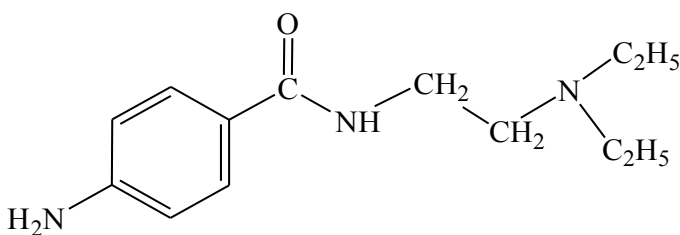
этанол	2-меркаптоэтанол	фенол	додецилсульфат
--------	------------------	-------	----------------

23. Чем обусловлено проявление специфического биологического действия пептидных гормонов *окситоцина* и *вазопрессина* [4]?

24. Напишите формулу действующего вещества лекарственного средства *аминалон* и назовите его по заместительной номенклатуре [4].

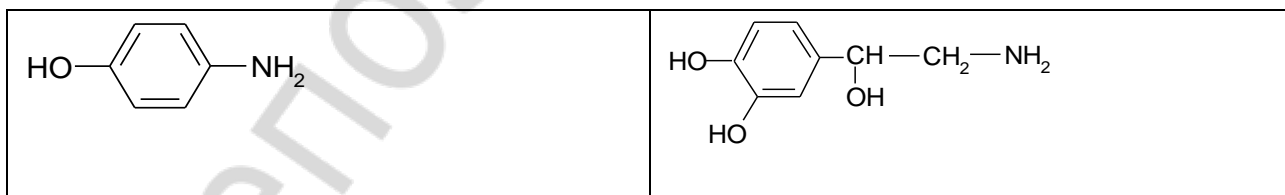
25. Сравните распределение электронной плотности в бензольных кольцах молекул *n*-аминобензойной кислоты и *o*-аминобензойной (антралиловой) кислот.

26. Укажите наиболее сильный основной центр в молекуле *прокаинамида*, гидрохлорид которого используется в качестве антиаритмического средства. Напишите реакцию образования прокаинамида гидрохлорида.



27. Напишите общую формулу сульфаниламидов.

28. Назовите по заместительной номенклатуре ИУПАС аминифенолы:



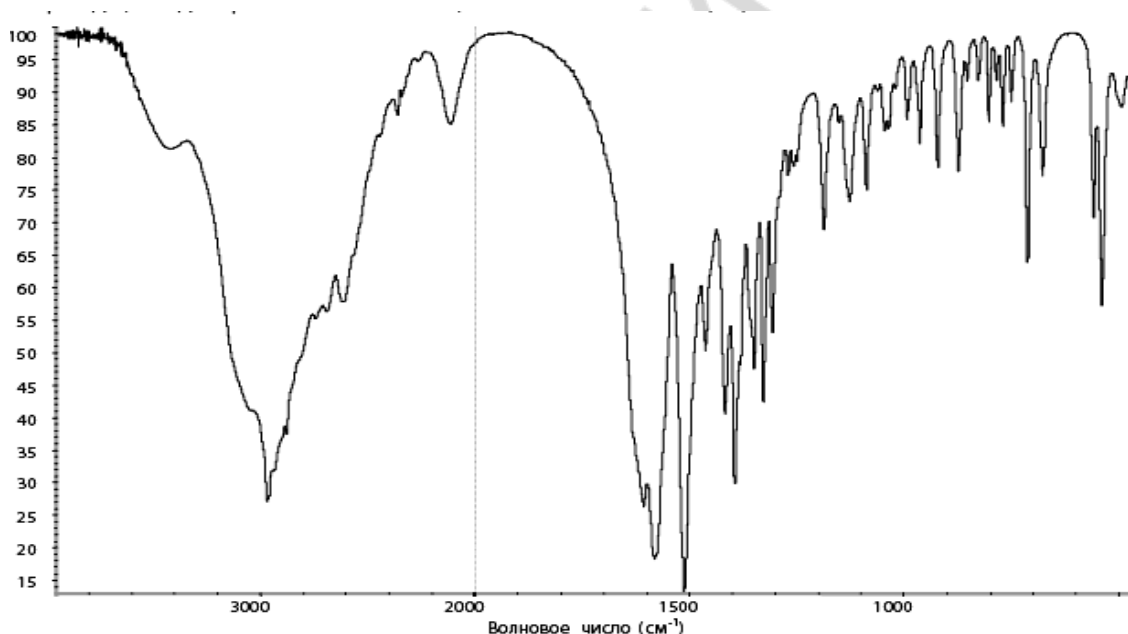
29. Напишите структурные формулы следующих соединений:

холин	парацетамол	<i>o</i> -нитрохлорбензол

30. Приведите формулы катехоламинов (дофамин, норадреналин и адреналин). Объясните различное электронное влияние гидроксильных групп на распределение электронной плотности.

31. Напишите формулы этаноламина и его N-метилированного производного. Какова их биологическая роль? Приведите реакцию получения этаноламина *in vivo* (реакция декарбоксилирования).

32. Определите строение соединения $C_6H_{13}NO_2$ на основании ИК-спектра.



33. Как можно различить спектральными методами аланин и фенилаланин? Укажите отличительные признаки этих аминокислот (характеристические частоты, максимум поглощения, химические сдвиги, мультиплетность сигналов), по которым они различаются в ИК-, УФ-спектрах и спектре ПМР.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАЧЕСТВЕННЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Опыт 1. Реакция α -аминокислот с формальдегидом.

В пробирку поместите 5 капель 1 % раствора глицина (6) и добавьте 1 каплю индикатора метилового красного*. Раствор приобретает желтую окраску. Добавьте к нему равный объем формалина (32). Окраска содержимого становится красной.

Напишите схему реакции глицина с формальдегидом.

Чем обусловлено изменение окраски метилового красного в результате реакции?

Опыт 2. Общие качественные реакции α -аминокислот.

Образование комплексных солей меди (II). В пробирку поместите около 1 мл 1 % раствора глицина (6). Добавьте на кончике лопаточки оксид меди (II) CuO (45) и смесь нагрейте. Раствор приобретает синюю окраску.

Напишите схему реакции глицина с оксидом меди (II).

Для каких классов соединений характерна подобная реакция с солями меди (II)?

Может ли данная реакция использоваться для количественного определения аминокислот?

Реакция с нингидрином. В пробирку поместите 4 капли 1 % раствора глицина (6) и 2 капли 0,1 % раствора нингидрина*. Содержимое пробирки нагрейте до появления синекрасного окрашивания.

Напишите схему реакции глицина с нингидрином.

Какое практическое применение имеет данная реакция?

Реакция с азотистой кислотой. В пробирку поместите по 5 капель 1 % раствора глицина (6) и 5 % раствора нитрита натрия (34). Добавьте 2 капли концентрированной хлороводородной кислоты* и осторожно взболтайте. Наблюдается выделение пузырьков газа.

Напишите схему реакции глицина с азотистой кислотой.

На чем основано применение данной реакции для количественного определения аминокислот?

Органические соединения каких классов будут мешать определению аминокислот этим методом?

Опыт 3. Ксантопротеиновая реакция обнаружения ароматических аминокислот.

В пробирку поместите 5 капель 1 % раствора тирозина (46) и 3 капли концентрированной азотной кислоты*. Смесь нагрейте до появления желтого окрашивания. Пробирку охладите и добавьте 10 % раствор гидроксида натрия (21) до появления оранжевого окрашивания. *Напишите схему реакции тирозина с азотной кислотой.*

Какая аминокислота — тирозин или фенилаланин — легче вступает в данную реакцию?

Почему при добавлении аммиака или щелочи желтая окраска раствора переходит в оранжевую?

Опыт 4. Качественная реакция обнаружения цистеина.

В пробирку поместите 5 капель 1 % раствора цистеина (48) и 2 капли 10 % раствора гидроксида натрия (21). Нагрейте смесь до кипения и добавьте 2 капли 10 % раствора ацетата свинца (II) (52). Наблюдается выпадение осадка сульфида свинца(II) серо-черного цвета. *Напишите схему реакции цистеина с ацетатом свинца (II).*

Какое практическое значение имеет данная реакция?

Опыт 5. Качественные реакции пептидов и белков.

Биуретовая реакция. В пробирку поместите 5 капель раствора яичного белка (28), 5 капель 10 % раствора гидроксида натрия (21) и по стенке добавьте 1–2 капли 2 % раствора сульфата меди (II) (26). Появляется красно-фиолетовое окрашивание. *Напишите схему реакции биурета с сульфатом меди (II).*

Дают ли положительную биуретовую реакцию α -аминокислоты?

Ксантопротеиновая реакция. В пробирку поместите 10 капель раствора яичного белка (28) и 2 капли концентрированной азотной кислоты*. Смесь осторожно нагрейте, непрерывно встряхивая. Раствор и осадок окрашивается в желтый цвет. Пробирку охладите и добавьте 10 % раствор гидроксида натрия (21) до появления оранжевого окрашивания. *Объясните, какие аминокислоты, входящие в состав белка обнаруживаются с помощью ксантопротеиновой реакции.*

Чем обусловлено появление желтых пятен на коже при попадании на нее концентрированной азотной кислоты?

Подпись преподавателя:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 5–6

Тема: ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Цель занятия:

- 1) расширить представление о безопасной работе в химической лаборатории;
- 2) сформировать навыки выполнения органического синтеза.

Вопросы для подготовки к занятию:

1. Понятие о планировании органического синтеза.
2. Синтез органических соединений.

Литература

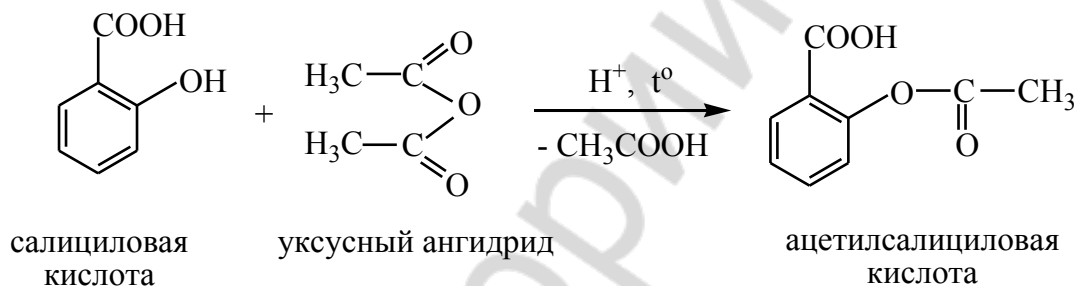
[3] С. 142–144, 152–153.

Синтез ацетилсалициловой кислоты

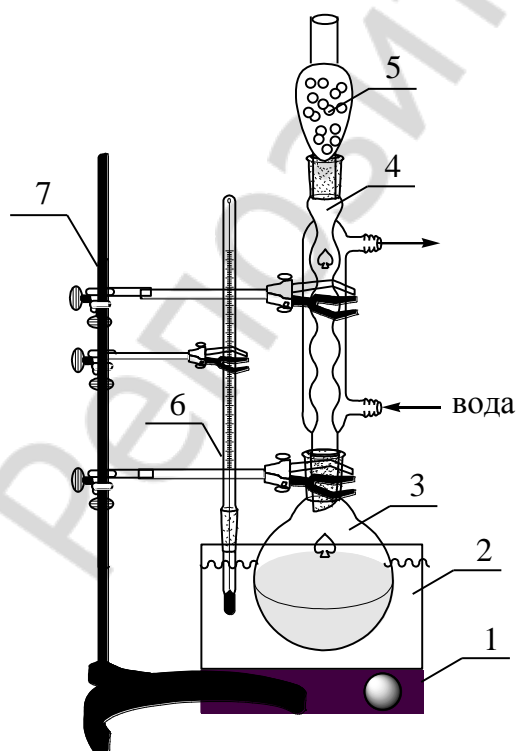
Методика выполнения работы

Синтез органического соединения состоит из двух главных операций: 1) собственно синтез и 2) отделение полученного продукта от реакционной смеси.

Схема реакции синтеза ацетилсалициловой кислоты:



Собирают установку для синтеза как указано на рисунке:



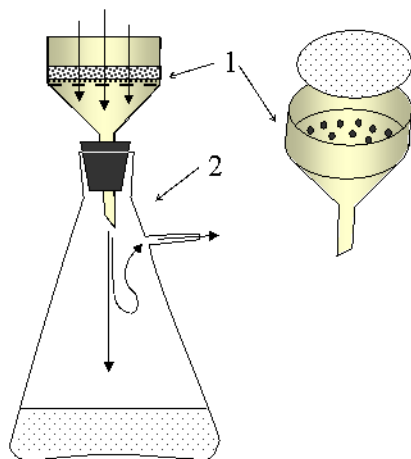
- 1 - электроплитка
- 2 - баня
- 3 - круглодонная колба
- 4 - обратный холодильник
- 5 - хлоркальциевая трубка
- 6 - термометр
- 7 - штатив Бунзена с набором муфт (3 штуки) и лапок (3 штуки)

В круглодонную колбу емкостью 25–30 мл помещают 3,1 г салициловой кислоты, 6 мл уксусного ангидрида*, 6–8 капель концентрированной $H_2SO_4^*$ (или 85 % H_3PO_4). Колбу со смесью закрывают обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой.

Смесь нагревают 60 минут на водяной бане при температуре 70–80 °С, затем увеличивают температуру бани до 90–95 °С и нагревают еще около 1 часа.

Смесь охлаждают в бане с ледяной водой до прекращения образования кристаллов.

Кристаллы отделяют фильтрованием при пониженном давлении (фильтрование в «вакууме»). Для этого собирают прибор как указано на рисунке:



- 1 — керамическая воронка (воронка Бюхнера)
2 — толстостенная колба (колба Бунзена)

Керамическую воронку соединяют плотно с толстостенной стеклянной колбой (для улучшения герметичности соединительную пробку воронки можно смочить водой).

Основание воронки закрывают кружком фильтровальной бумаги, причем диаметр кружка должно точно соответствовать внутреннему диаметру воронки.

В воронку наливают небольшое количество растворителя, который используется в синтезе. Включают водоструйный насос и соединяют его с колбой. Фильтровальная бумага в воронке должна плотно «прилипнуть» к воронке.

Охлажденную смесь из колбы переносят в воронку Бюхнера. После полного отделения жидкости, кристаллы на фильтре промывают несколько раз (2–3 раза) холодной водой. Для этого отключают прибор от водоструйного насоса, смачивают кристаллы небольшим количеством холодной воды (должна получиться «кашица»), осторожно перемешивают и подключают насос до полного отделения жидкости от кристаллов.

Промытые кристаллы ацетилсалициловой кислоты вместе с фильтровальной бумагой переносят в чистую чашку Петри и сушат на воздухе. Сухой продукт взвешивают и рассчитывают выход «грязной» ацетилсалициловой кислоты.

Какой из компонентов реакции (исходных веществ и продуктов) гидролизует наиболее легко?

Использование хлоркальциевой трубки уменьшает вероятность гидролиза какого из компонентов реакции?

Назовите среди участвующих в реакции веществ субстрат, реагент (его тип), катализатор. Классифицируйте реакцию по механизму и конечному результату.

Почему в качестве катализатора в данном синтезе применяют концентрированную, а не разбавленную кислоту?

Объясните механизм катализа данной реакции.

Почему кристаллы ацетилсалициловой кислоты появляются из реакционной смеси после ее охлаждения?

Почему для промывания кристаллов ацетилсалициловой кислоты на фильтре применяют не теплую (или горячую), а холодную воду?

Выскажите предположения о природе примесей в «грязной» ацетилсалициловой кислоте.

Как доказать примесь салициловой кислоты в полученном «грязном» продукте синтеза.

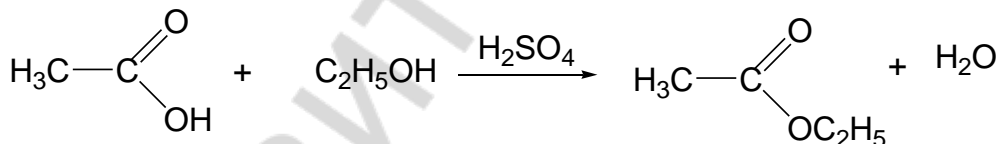
Рассчитайте выход «грязной» ацетилсалициловой кислоты.

Некоторые физико-химические свойства ацетилсалициловой кислоты.

Ацетилсалициловая кислота (салициловый эфир уксусной кислоты, аспирин):
M = 180,16 г/моль; бесцветные кристаллы (иглы или пластинки); температура плавления — 136,5 °С, температура разложения — 140 °С; малорастворима в холодной воде (0,25 г на 100 г воды), растворима в горячей воде, щелочных растворах, эфире, хлороформе, этаноле; малорастворима в бензоле.

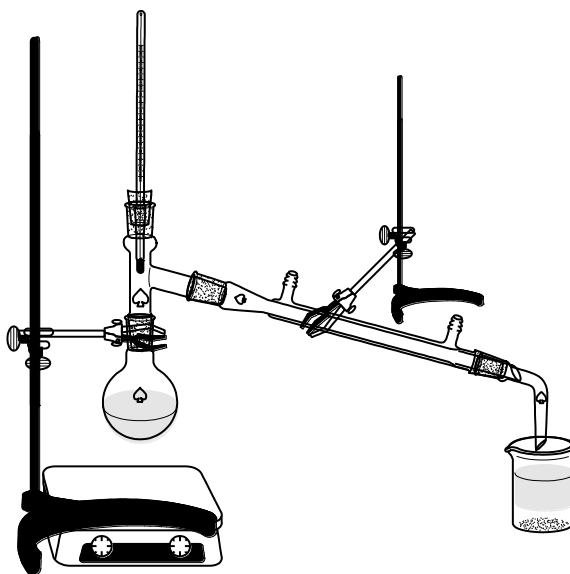
В горячем водном растворе и хранении в условиях влажной атмосферы ацетилсалициловая кислота гидролизуется.

Синтез этилацетата



Реактивы:

уксусная кислота;
этиловый спирт;
серная кислота;
карбонат натрия (насыщенный раствор),
сульфат натрия (безв.) или хлорид кальция (безв.).



Методика выполнения работы

В колбу Вюрца (можно заменить обычной круглодонной колбой с насадкой Вюрца), снабженную термометром и соединенную с прямым холодильником, помещают 5 мл (ледяной) уксусной кислоты, 5,6 мл этилового спирта и 0,8 мл концентрированной серной кислоты. Содержимое на водяной бане нагревают до кипения (центры кипения!!!) и в течение 25 мин поддерживают температуру нагревания таким образом, чтобы пары испаряемых веществ не попадали в холодильник. После этого нагрев увеличивают (поднимая плитку, или оборачивая колбу стеклотканью) до начала отгонки образовавшегося этилацетата. Собирают фракцию с $T_{\text{кип}} 70\text{--}79\text{ }^{\circ}\text{C}$.

После окончания отгонки, этилацетат переносят в делительную воронку и промывают насыщенным раствором карбоната натрия для удаления непрореагировавшей уксусной кислоты до нейтральной реакции (универсальная индикаторная бумага). Эфирный слой отделяют, сушат в течение 30 мин безводным сульфатом натрия (или хлоридом кальция) и фильтруют через складчатый бумажный фильтр. Фильтрат перегоняют из колбы Вюрца на водяной бане, собирая фракцию, кипящую при $75\text{--}79\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Определяют выход полученного этилацетата.

$T_{\text{кип}} 77,5\text{ }^{\circ}\text{C}$

Синтез этилформиата



Реактивы:

Муравьиная кислота, 96 % — 1,4 мл.

Этиловый спирт — 2,8 мл.

Гидрокарбонат натрия — 5,6 мл.

Хлорид кальция — 0,6 г.

В круглодонной колбе, снабжённой дефлегматором и обратным холодильником, смешивают 1,4 мл 96 % муравьиной кислоты и 2,8 мл этилового спирта и прибавляют 0,6 г хлорида кальция. Смесь нагревают на водяной бане, при этом этилформиат отгоняется и собирается в приёмник, охлаждаемом холодной водой.

Полученный продукт промывают водой, раствором соды и снова водой, после чего высушивают безводным хлористым кальцием. Высушенный этилформиат после его фильтрации отгоняют на водяной бане с высоким дефлегматором, собирая фракцию, кипящую в интервале $53\text{--}56\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Определяют выход полученного этилформиата.

$T_{\text{кип}} 55\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Название лабораторной работы: ...

1. Подготовка к выполнению синтеза.

Список веществ, используемых в синтезе	Характеристики веществ					
	Количественные		Качественные			
	m (г)	V (мл)	T _{пл}	T _{кип}	d	n _D ²⁰
1.						
2.						
3.						
4.						
5.						
6.						
7.						
8.						
9.						
10.						
11.						
Используемая посуда и оборудование		Схема прибора				
1	6					
2	7					
3	8					
4	9					
5						
Замечание по ТБ:						

2. Расчёты и механизмы синтеза.

3. Перечень химических операций в ходе синтеза (с указанием количеств и формул веществ и посуды).

4. Допуск преподавателя к выполнению работы.

К началу занятия протокол должен быть полностью оформлен до этой строки. Все остальное — в ходе выполнения синтеза.

5. Наблюдения в ходе синтеза.

6. Выход продукта: _____ г _____ %

7. Идентификация свойств синтезированного вещества:

$T_{\text{к}}$ | $T_{\text{пл}}$ | n_D^{20} | $T_{\text{к}}$ | $T_{\text{пл}}$ | n_D^{20} |

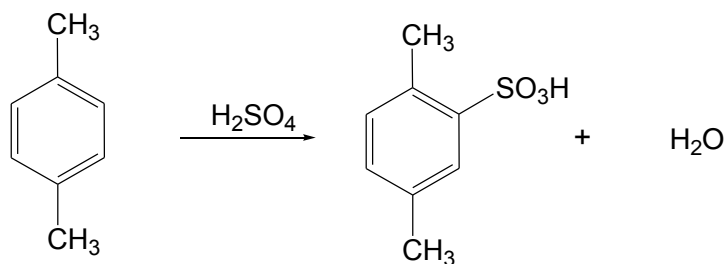
ИК:

^1H ЯМР:

8. Защита лабораторной работы:

Подпись преподавателя:

Синтез *n*-ксилолсульфокислоты



Реактивы:

n-Ксилол — 7 г

Серная кислота — 9 мл.

Соляная кислота.

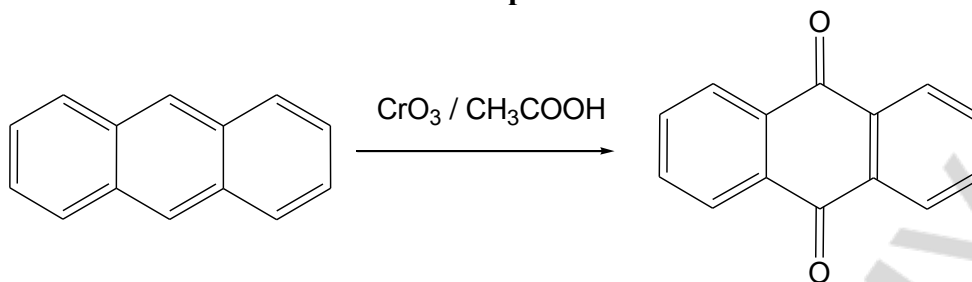
В конической или круглодонной колбе (25 мл), снабженную обратным холодильником (или дефлегматором) и термометром перемешивают при помощи магнитной мешалки смесь 7 г *n*-ксилола и 9 мл концентрированной серной кислоты при 80–95 °С в течение 45 мин. После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь выливают в 10 мл охлажденной до 0 °С воды (с добавлением кусочков льда), затем доводят температуру до –10 °С (баня со смесью льда и соли), отфильтровывают выпавшую *n*-ксилолсульфокислоту на стеклянном фильтре, промывают охлажденным до 5 °С раствором 5 мл концентрированной HCl в 3 мл воды и тщательно отжимают на фильтре.

Для очистки от примеси серной кислоты полученную *n*-ксилолсульфокислоту перекристаллизовывают из 7 мл концентрированной HCl, разбавленной 4 мл воды (на следующем занятии).

Выход дигидрата *n*-ксилолсульфокислоты около 5 г.

$T_{пл}$ 86 °С.

Синтез антрахинона



Реактивы:

Антрацен — 0,25 г.

Уксусная кислота — 15 мл.

Оксид хрома (VI) — 1 г.

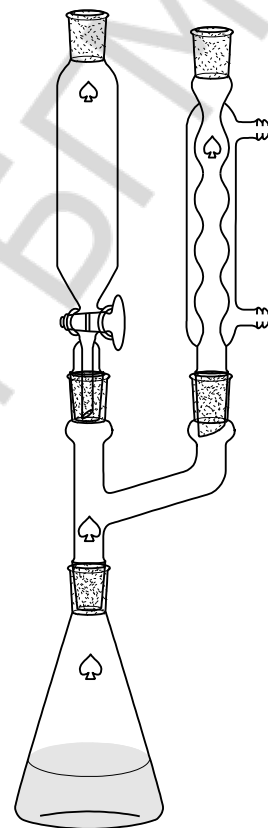
Посуда и оборудование:

Двугорлая колба (50 мл) или плоскодонная колба
с двурогим форштроссом

Капельная воронка

Обратный холодильник

Магнитная мешалка (с магнитиком)



В двугорлой колбе (можно заменить одnogорлой колбой с двурогим форштроссом), снабженной капельной воронкой и обратным холодильником, растворяют при нагревании 0,25 г антрацена в 11 мл уксусной кислоты. Полученный раствор доводят до кипения. К полученному кипящему раствору прикапывают при перемешивании (магнитная мешалка) раствор 1 г хромового ангидрида в 1 мл воды и 4 мл уксусной кислоты. Перемешивание продолжают до появления зеленой окраски (~20 мин). К охлажденной реакционной смеси добавляют при перемешивании 10 мл воды. Выпавшие кристаллы отфильтровывают при пониженном давлении, промывают водой до исчезновения запаха уксусной кислоты и высушивают на воздухе. Окончательную очистку антрахинона проводят посредством возгонки.

$T_{\text{пл.}} 286\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Название лабораторной работы:

1. Подготовка к выполнению синтеза.

Список веществ, используемых в синтезе	Характеристики веществ					
	Количественные		Качественные			
	m (г)	V (мл)	T _{пл}	T _{кип}	d	n _D ²⁰
1.						
2.						
3.						
4.						
5.						
6.						
7.						
8.						
9.						
10.						
11.						
Используемая посуда и оборудование			Схема прибора			
1	6					
2	7					
3	8					
4	9					
5						
Замечание по ТБ:						

2. Расчёты и механизмы синтеза.

3. Перечень химических операций в ходе синтеза (с указанием количеств и формул веществ и посуды).

4. Допуск преподавателя к выполнению работы.

К началу занятия протокол должен быть полностью оформлен до этой строки. Все остальное — в ходе выполнения синтеза.

5. Наблюдения в ходе синтеза.

6. Выход продукта: _____ г _____ %

7. Идентификация свойств синтезированного вещества:

$T_{\text{к}}$ | $T_{\text{пл}}$ | n_D^{20} | **||** $T_{\text{к}}$ | $T_{\text{пл}}$ | n_D^{20} |

ИК:

^1H ЯМР:

8. Защита лабораторной работы:

Подпись преподавателя:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 7

КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 4: КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ, ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. УИРС-4

Цель занятия:

- 1) систематизировать знания особенностей строения реакционной способности и идентификации соединений карбоновых кислот, их функциональных производных, амино-, гидрокси-, оксокарбоновых кислот, производных угольной и сульфокислот;
- 2) закрепить навыки выполнения качественных реакций на карбоксильную, сложноэфирную, амидную, оксо-группы;

Вопросы для подготовки к занятию:

1. Общая характеристика карбоновых кислот, классификация, номенклатура. Физические и химические свойства. Реакции нуклеофильного замещения у sp^2 -гибридизированного атома углерода, их механизм, образование функциональных производных карбоновых кислот (галогенангидриды, ангидриды, сложные эфиры, амиды).
2. Образование циклических ангидридов янтарной, глутаровой, малеиновой кислотами. СН-Кислотные свойства карбоновых кислот, галогенирование по Геллю–Фольгарду–Зелинскому; использование α -галогенозамещенных кислот для синтеза α -гидрокси-, α -амино- и α,β -непредельных кислот. Декарбоксилирование моно- и дикарбоновых кислот.
3. Функциональные производные карбоновых кислот, классификация, номенклатура. Реакции нуклеофильного замещения (ацилирования). Сравнительная характеристика ацилирующей способности.
4. Ангидриды и галогеноангидриды как активные ацилирующие агенты. Ацетилхлорид. Фталевый ангидрид. Фенолфталеин, индикаторные свойства.
5. Кислотный и щелочной гидролиз сложных эфиров, переэтерификация, аммонолиз сложных эфиров. Сложно-эфирная конденсация. СН-Кислотные свойства малонового эфира. Синтез карбоновых кислот на основе малонового эфира.
6. Кислотно-основные свойства амидов карбоновых кислот, кислотный и щелочной гидролиз. Расщепление амидов гипобромитами и азотистой кислотой. Дегидратация в нитрилы.
7. Алкилирование и гидролиз имидов. Гидролиз, восстановление нитрилов. Гидразиды карбоновых кислот.
8. Специфические реакции α -, β -, γ -, δ -гидроксикислот. Лактоны, лактиды.
9. Химические свойства фенолкарбоновых кислот. Салициловая кислота и ее эфиры (метилсалицилат, фенилсалицилат, ацетилсалициловая кислота).
10. Специфические свойства оксокарбоновых кислот. Кето-енольная таутомерия β -дикарбонильных соединений (ацетилацетон, ацетоуксусный эфир). Синтез карбоновых кислот и кетонов на основе ацетоуксусного эфира.
11. Функциональные производные угольной кислоты. Гидролиз, основные и нуклеофильные свойства мочевины. Взаимодействие мочевины с азотистой кислотой и гипобромитами. Образование биурета; биуретовая реакция. Гуанидин, его основные свойства.
12. Классификация, номенклатура, особенности строения, кислотные свойства сульфокислот. Десульфирование ароматических сульфокислот. Функциональные производные сульфокислот: эфиры, амиды, хлорангидриды. Сульфаниловая кислота. Сульфаниламид (стрептоцид). Общий принцип строения сульфаниламидных лекарственных средств.
13. Строение и классификация протеиногенных аминокислот. Стереоиomerия, амфотерность, изоэлектрическая точка. Образование хелатных соединений. Пептиды, белки. Частичный и полный гидролиз.

14. α -Аминокислоты. Строение и классификация α -аминокарбоновых кислот, входящих в состав белков. Stereoизомерия. Амфотерность, изоэлектрическая точка. Образование хелатных соединений. Специфические реакции α -, β -, γ -, δ -аминокарбоновых кислот. Лактамы, дикетопиперазины. Понятие о строении β -лактамных антибиотиков.

15. Пептиды и белки. Амидная природа пептидной связи. Строение макромолекулы белков и пептидов. Первичная структура пептидов и белков. Частичный и полный гидролиз. Амфотерность пептидов и белков. Качественные реакции. Пептидная природа некоторых гормонов (окситоцин, вазопрессин, инсулин) и лекарственных средств (эналаприл).

16. Специфические реакции α -, β -, γ -гидрокси- и аминоккарбоновых кислот. Лактамы, дикетопиперазины. Понятие о строении β -лактамных антибиотиков. Биологически значимые аминокислоты и их производные. ГАМК (Аминалон). Пирацетам.

17. Идентификация карбоновых кислот и их функциональных производных. Спектральные характеристики.

18. Методы очистки твердых и жидких химических веществ.

УЧЕБНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ РАБОТА-4

Примерный вариант экспериментальной задачи:

1) приведите схемы качественных реакций, укажите условия проведения и внешние признаки, позволяющие различить ацетоуксусный эфир и фенилсалицилат;

2) идентифицируйте предложенное соединение и методы его очистки;

3) дайте спектральную характеристику веществу, данному в задаче (УФ-, ИК-, ПМР-спектры).

Для качественного функционального анализа и спектральной характеристики предложены соединения:

ацетоуксусный эфир, этилацетат, аланин, анестезин, ацетамид, ацетанилид, бензамид, бензойная кислота, салициловая кислота, мочеви́на, глутаровая кислота, щавелевая кислота, коричневая кислота, ацетилсалициловая кислота, фенилсалицилат, уксусная кислота, муравьиная кислота, уксусный ангидрид, бутилацетат, этиловый эфир монохлоруксусной кислоты.

Литература

[1] С. 453–513, 558–605.

Репозиторий БГМУ

Подпись преподавателя:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 8

Тема: ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ, ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Цель занятия:

- 1) приобрести навыки экспериментального выполнения очистки твердого вещества методом перекристаллизации и возгонки;
- 2) сформировать навыки экспериментального выполнения очистки вещества методом перегонки, определения показателя преломления;
- 3) приобрести навыки определения физических констант вещества — температуры кипения и плавления;
- 4) научиться пользоваться справочной литературой и использовать метод определения температуры плавления органических соединений для идентификации твердых веществ.

Вопросы для подготовки к занятию:

1. Применение методов перекристаллизации и возгонки для очистки твердых веществ.
2. Укажите последовательность операций, выполняемых при очистке твердых веществ методом перекристаллизации.
3. Требования, предъявляемые к растворителям, применяемым для перекристаллизации веществ.
4. Укажите последовательность операций, выполняемых при очистке твердых веществ методом возгонки.
5. Преимущества и недостатки метода возгонки по сравнению с методом перекристаллизации.
6. Критерии чистоты и индивидуальности твердых органических соединений.
7. Методы определения температуры плавления органических веществ.
8. Правила подготовки образца вещества для определения его температуры плавления.
9. Аппаратурное оформление работы по определению температуры плавления органических соединений; требования к капилляру.
10. Применение метода пробы смешения для идентификации двух органических соединений с одинаковой температурой плавления.
11. Определение температуры кипения по методу Сиволобова.
12. Назначение и применение методов простой и фракционной перегонки, схема установки.
13. Сравнительная характеристика методов очистки жидких органических веществ.
14. Установление чистоты вещества путем определения показателя преломления.
15. Техника безопасности при работе с легко воспламеняющимися жидкостями и нагревательными приборами.

Литература

[3] С. 50–66.

Очистка твердого органического вещества методом перекристаллизации из воды.

Метод перекристаллизации (повторной кристаллизации) заключается в том, что «грязное» вещество (вещество с примесями) сначала растворяют при нагревании в необходимом объеме подходящего растворителя и получают горячий насыщенный раствор вещества. Затем полученный раствор охлаждают и превращают его в пересыщенный раствор вещества, поэтому избыток вещества кристаллизуется и образует осадок, который определяют фильтрованием.



Примеси остаются в холодном растворе (маточный раствор), который для примесей является разбавленным. Таким образом, метод перекристаллизации основан на обратимости процессов растворения и осаждения (кристаллизации), температурной зависимости растворимости вещества и различия в растворимости разных веществ.

Метод перекристаллизации широко применяется для очистки твердых веществ. По качеству очистки это один из лучших «химических» методов. Недостатком метода перекристаллизации являются относительно большие потери вещества в маточном растворе и при дополнительном фильтровании горячего раствора.

Работа по очистке твердого вещества методом перекристаллизации состоит из пяти этапов:

- 1) выбор хорошего растворителя для перекристаллизации;
- 2) получение горячего насыщенного раствора очищаемого вещества в выбранном растворителе;
- 3) «горячее» фильтрование насыщенного раствора (выполняется, если горячий раствор содержит видимые твердые примеси);
- 4) охлаждение фильтрата и кристаллизация очищаемого вещества;
- 5) отделение кристаллизованного вещества от маточного раствора.

Этап 1. Выбор растворителя.

«Хороший» для перекристаллизации растворитель соответствует требованиям:

- 1) мало растворяет вещество при комнатной температуре;
- 2) растворяет вещество при нагревании;
- 3) обеспечивает хорошую кристаллизацию вещества из холодного пересыщенного вещества.

Методика выбора «хорошего» растворителя:

- 1) небольшое количество вещества, которое предполагается перекристаллизовать, помещают в пробирку (0,5–1,0 шпателя);
- 2) добавляют 2–3 капли растворителя, встряхивают и наблюдают результат;
- 3) если вещество растворяется, то данный растворитель не подходит («плохой»);
- 4) если растворение идет плохо, пробирку осторожно нагревают (на водяной или другой подходящей бане или пламени спиртовки) до полного растворения пробы;
- 5) если растворение при нагревании не произошло, растворитель тоже «плохой» (можно проверить результат, добавив дополнительно еще 1–2 капли растворителя);
- 6) если при нагревании произошло растворение, пробирку с горячим раствором охлаждают (проточная вода, снег), потирая стеклянной палочкой о стенки пробирки в растворе: если растворитель «хороший», то происходит быстрая кристаллизация вещества из раствора.

Задание: выберите «хороший» растворитель для перекристаллизации ацетилсалициловой кислоты; предложены: вода, этанол, бензол.

Этап 2. Получение горячего насыщенного раствора вещества.

Возможны два варианта действий:

а) перекристаллизовывают известное вещество: тогда по справочнику определяют растворимость вещества в выбранном растворителе и вычисляют объем растворителя для перекристаллизации;

Пример: нужно перекристаллизовать 1,2 г бензойной кислоты из воды.

Данные справочника: растворимость бензойной кислоты в горячей воде при 75 °С составляет 2,2 г на 100 г воды.

100 г H₂O — 2,2 г бензойной кислоты

x — 1,2 г

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{100 \times 1,2}{2,2} = 54,5 \text{ г}$$

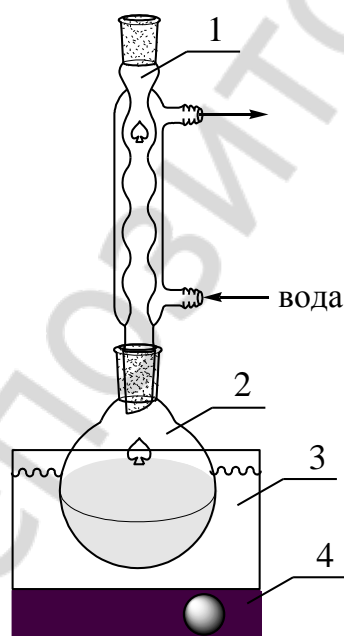
$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{H}_2\text{O})} = 54,5 \text{ мл}$$

$\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ г/мл}$

Вычисленный объем воды и навеску 1,2 г бензойной кислоты помещают в прибор для перекристаллизации и нагревают до растворения;

б) перекристаллизовывают неизвестное вещество (или нет количественных данных по его растворимости, нет возможности точно взять навеску вещества); тогда действуют по схеме:

- 1) закрепляют на штативе Бунзена колбу (круглодонная или коническая);
- 2) помещают в колбу все вещество и добавляют к нему известный небольшой объем растворителя (вещество в колбе должно быть лишь слегка «влажным»);
- 3) собирают прибор;
- 4) нагревают колбу с веществом до кипения растворителя (растворитель «скапывает» с внутренней трубки холодильника);
- 5) если растворения не произошло, то добавляют растворитель небольшими известными объемами (например, по 1 мл, по 0,5 мл) через холодильник; каждый раз снова нагревают до кипения; операцию повторяют до растворения вещества.



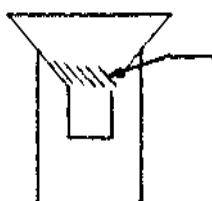
- 1 - холодильник;
- 2 - колба с веществом;
- 3 - водяная баня;
- 4 - электроплитка

Задание: получите горячий насыщенный раствор 5 г ацетилсалициловой кислоты в воде, если ее растворимость в воде при 20 °С равна 0,25 г на 100 г воды, а количественная характеристика растворимости в горячей воде не известна.

Этап 3. «Горячее» фильтрование насыщенного раствора.

Производится, если горячий раствор имеет некоторое количество нерастворившихся примесей.

Для «горячего» фильтрования можно использовать специальные воронки с обогревом или обычную стеклянную воронку с укороченным основанием:



Фильтруют через складчатый фильтр или небольшое количество ваты.

Методика работы при «горячем» фильтровании:

- 1) выключают электроплитку;
- 2) убирают холодильник (поднимают по штативу вверх);
- 3) снимают горячую колбу (осторожно!), и быстро выливают ее содержимое на фильтр в воронку, обязательно придерживая вату-фильтр стеклянной палочкой;
- 4) фильтр слегка отжимают палочкой.

Задание: проверьте полученный горячий насыщенный раствор ацетилсалициловой кислоты на содержание видимых твердых примесей; выполните «горячее» фильтрование раствора, если это необходимо.

Этап 4. Охлаждение маточного раствора (или фильтрата) и кристаллизация вещества.

Важна скорость кристаллизации вещества. Обычно, стакан (колбу) с горячим раствором помещают в охлажденную баню (холодная вода, снег, вода/лед и другие охлаждающие смеси), накрывают стеклом или чашкой Петри и оставляют на некоторое время.

Этап 5. Отделение кристаллизованного вещества от маточного раствора осуществляют фильтрованием при пониженном давлении на воронке Бюхнера.

Осадок с фильтром вынимают из воронки, помещают на лист бумаги, отделяют от осадка фильтр и высушивают осадок, нагревая его в сушильном шкафу при температуре 60–70 °С. Затем чистое вещество взвешивают и определяют выход чистого вещества.

Задание: выполните охлаждение горячего раствора ацетилсалициловой кислоты, ее кристаллизацию и отделение от маточного раствора.

Очистка твердого органического вещества методом возгонки.

Очистка вещества методом его возгонки состоит из процессов испарения твердого вещества с последующей конденсацией его пара непосредственно в твердую фазу.

Твердое вещество → пар → твердое вещество

Возгоняются вещества, давление пара которых над твердой фазой достаточно велико при температурах ниже их температуры плавления. Поэтому температура возгонки таких веществ ниже температуры кипения.

Очистка методом возгонки для веществ, способных возгоняться, имеет преимущества перед их перегонкой и перекристаллизацией: возгонка осуществляется при относительно более низких температурах (в сравнении с перегонкой) и имеет достаточно высокий выход (в сравнении с перекристаллизацией).

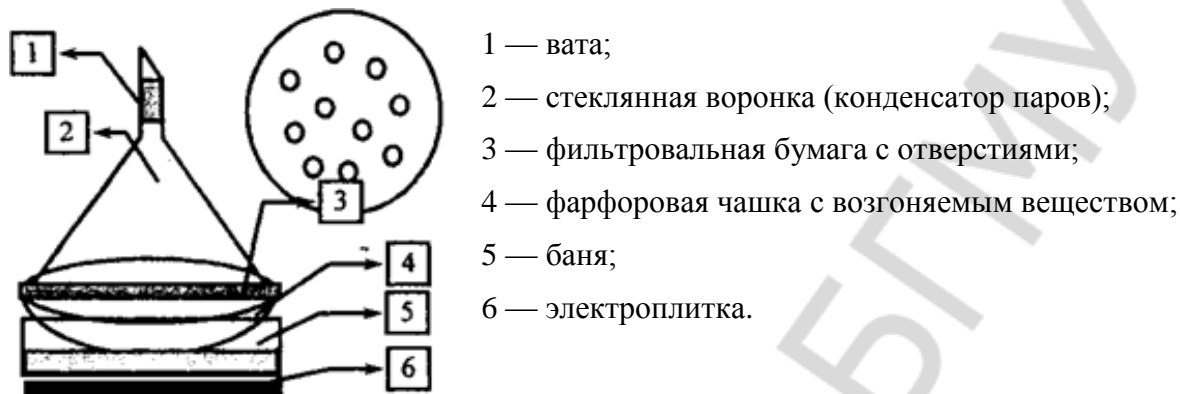
Возгонка может осуществляться в 2 вариантах: 1) при атмосферном давлении; 2) при пониженном давлении. В последнем варианте температура возгонки понижается.

Методика работы

Работа состоит из 3 этапов: подготовка вещества; сборка и загрузка прибора; выполнение возгонки.

1. Подготовка вещества: вещество следует тщательно измельчить перетиранием его на предметном стекле шпателем (небольшое количество) или в фарфоровой ступке.

2. Собирают прибор в соответствии со схемой:



Измельченное вещество помещают в прибор для возгонки тонким слоем.

3. Выполнение возгонки: включают нагревание и доводят температуру бани до начала возгонки (на холодной поверхности воронки, появляются первые кристаллы); в дальнейшем температуру бани стараются поддерживать постоянной; максимальная температура опыта ограничена возможностью разложения возгоняемого вещества; чистое вещество собирают с конденсатора, взвешивают и определяют выход возгонки.

Задание: выполните очистку 0,5 г бензойной кислоты ее возгонкой.

Определение температуры плавления.

Температура плавления вещества является одной из важнейших его физических констант. Индивидуальное вещество плавится при строго определенной температуре (или в узком $\sim 0,5^\circ$ интервале). Температура плавления индивидуального вещества зависит от его природы — состава, строения, энергии кристаллической решетки.

Увеличение (более $0,5^\circ$) температурного интервала плавления может быть следствием разложения вещества при его плавлении. Присутствие примесей, в том числе и воды, также увеличивает температурный интервал плавления и в большинстве случаев вызывает понижение (депрессию) температуры плавления. Таким образом, температура плавления вещества может быть использована как критерий идентификации и чистоты вещества.

В лабораторной практике для идентификации веществ часто применяется определение температуры плавления смешанной пробы. Идентифицируемое вещество смешивают с чистым образцом вещества известной природы. Если исследуемое вещество идентично образцу, температура плавления смешанной пробы совпадает с температурой плавления чистого образца (отличается не более, чем на $0,5^\circ$). Неидентичность веществ (в том числе и присутствие примесей в определяемом веществе) приводит, обычно, к депрессии температуры плавления смешанной пробы на величину от нескольких градусов до $10\text{--}30^\circ\text{C}$.

Работа по определению температуры плавления вещества состоит из четырех этапов:

- 1) подготовка вещества;
- 2) подготовка капилляра;
- 3) заполнение капилляра веществом и сборка прибора;
- 4) определение температуры плавления.

1. Подготовка вещества.

Образец исследуемого вещества необходимо высушить при температуре $80\text{--}90^\circ\text{C}$ в течение 30 минут. Небольшое количество вещества (~ 1 шпатель) помещают на предметное стекло и тщательно растирают стеклянной палочкой.

2. Подготовка капилляра.

Капилляр (стеклянная трубочка) должен быть тонкостенным, иметь внутренний диаметр около 1 мм и длину 4–6 см. Капилляр должен быть чистым, он используется только один раз. Капилляр заправляют с одного конца на пламени спички или спиртовки.

3. Заполнение капилляра веществом.

Открытым концом капилляра набирают небольшое количество приготовленного образца. Чтобы переместить вещество на дно капилляра и утрамбовать его, капилляр бросают несколько раз в вертикально стоящую стеклянную трубку диаметром 1 см и длиной 40–50 см. Операцию повторяют до тех пор, пока высота плотного слоя вещества в капилляре окажется равной 2–3 мм.

4. Определение температуры плавления органического вещества.

Для определения температуры плавления в лабораторной практике применяют приборы разной конструкции. Чаще всего используют прибор Рота.

Схема установки для определения температуры плавления.

Прибор для определения температуры плавления укрепляют с помощью лапки на штативе на высоте около 5–7 см над плиткой. В прибор помещают термометр, укрепленный в пробке, не закрывая плотно горловину прибора. Положение термометра регулируется таким образом, чтобы ртутный шарик оказался в центре широкой части прибора и не касался его стенок.

Положение ртутного шарика термометра в горловине прибора приводит к значительной ошибке при определении температуры плавления вещества.

Отрегулировав высоту термометра, его вынимают из прибора и прикрепляют с помощью резинового кольца к термометру капилляр с образцом таким образом, чтобы образец вещества находился посередине ртутного шарика и не соприкасался с ним. Термометр с капилляром помещают в прибор, не касаясь стенок прибора, и включают плитку. Нагревание до 90–100 °С ведут со скоростью 4–6 °С в минуту (если нагревание идет медленнее, прибор опускается ниже над плиткой, но не должен ее касаться, чтобы не вызвать неравномерное нагревание), а затем нагревание проводится со скоростью

1–2 °С в минуту. Началом температуры плавления вещества является температура, при которой появилась жидкая фаза в образце вещества, окончанием — полное расплавление вещества в капилляре. Фиксируется весь интервал температур перехода вещества из твердого состояния в жидкое, который для чистых веществ должен составлять 1 °С.

Внимание!

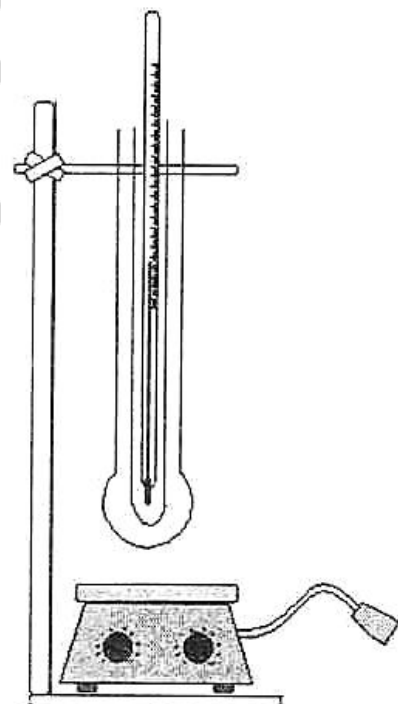
1. Большой интервал температуры плавления вещества может быть связан с его сильным загрязнением примесями, с разложением вещества в точке плавления, с большим объемом образца.

2. Повторное определение температуры плавления вещества проводится только в приборе, охлажденном до комнатной температуры.

3. Если в процессе определения температуры плавления температура прекратила подниматься, необходимо ниже опустить прибор над плиткой.

4. Данная работа выполняется на лабораторном столе, избегая сильных воздушных потоков.

5. Капилляры для определения температуры плавления веществ разового пользования.



Идентификация двух органических веществ с одинаковой температурой плавления методом пробы смешения.

Образцы двух веществ с одинаковой температурой плавления тщательно измельчают и смешивают, приготавливая две смеси с разными соотношениями исходных компонентов.

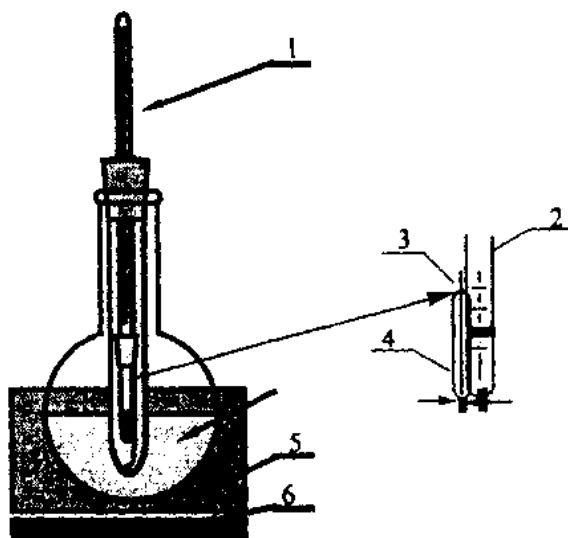
Подготовленные капилляры закрепляют на термометре прибора и определяют температуры плавления для каждой смеси в одном опыте. Если температура плавления смеси в обоих случаях совпадает с температурой плавления исходных веществ, то делают вывод об идентичности соединений. Возникновение температурной депрессии смеси по сравнению с исходными веществами свидетельствует об отсутствии их идентичности.

Задание:

1) определите температуру плавления веществ, синтезированных на лабораторных занятиях № 5 и № 6.

Определение температуры кипения. Температура кипения вещества равна температуре, при котором давление его паров становится равным внешнему давлению. Поэтому температура кипения зависит от внешнего давления. Например, температура кипения бензоальдегида: 179 °С при Р 760 мм рт. ст. и 62,0 °С при Р 10 мм рт. ст.

Каждое индивидуальное вещество в данных условиях имеет постоянную температуру кипения. Смеси (кроме азеотропов) кипят в некотором температурном интервале. Поэтому температура кипения может служить критерием чистоты вещества и критерием его идентификации.



1 — прибор, аналогичный прибору для определения температуры плавления; 2 — термометр; 3 — тонкий капилляр, запаянный с одного конца; 4 — толстый капилляр с внутренним диаметром 2–3 мм; 5 — баня; 6 — электроплитка

Температура кипения определяется:

- 1) по температуре жидкости в состоянии кипения;
- 2) по температуре пара, который находится в равновесии с кипящей жидкостью.

Для определения температуры кипения можно использовать:

- 1) обычный прибор для простой перегонки; в этом случае должен быть выполнен ряд требований по сборке, загрузке прибора и скорости перегонки;
- 2) специальные приборы и методы; метод Сиволобова удобен для определения температуры кипения малых количеств жидкости.

Методика определения температуры кипения по методу Сиволобова:

1. Толстый капилляр (4) заполняется исследуемой жидкостью на $\frac{3}{4}$ объема (с помощью пипетки).

2. Тонкий капилляр (3), запаянный с одного конца, помещают в жидкость в капилляре открытым концом вниз (обеспечивает равномерность кипения жидкости).

3. Капилляр (4) с жидкостью прикрепляют резиновым кольцом к термометру.

4. Термометр с капилляром помещают во внутренний сосуд прибора для определения температуры плавления.

5. Для нагревания используют: 1) водяную баню для жидкостей с температурой кипения ≤ 90 °С; 2) песчаную (масляную) баню для более высоко кипящих жидкостей.

6. Скорость нагревания: 1) быстро до температуры, составляющей $\sim \frac{2}{3}$ от ориентировочной температуры кипения жидкости; 2) медленно ($\sim 1^\circ$ /минуту) на последней $\frac{1}{3}$ температурного участка.

7. Температура кипения достигнута, если из тонкого капилляра в исследуемой жидкости начинает выделяться непрерывный поток пузырьков газа.

Задание: определить температуру кипения этанола (изопропиловый спирт, бутиловые спирты, толуол, CCl_4), имея в распоряжении небольшое (меньше 1 мл) количество жидкости.

Очистка жидкого органического вещества методом простой перегонки.

Задание: выполнить очистку методом простой перегонки 20 мл растворителя.

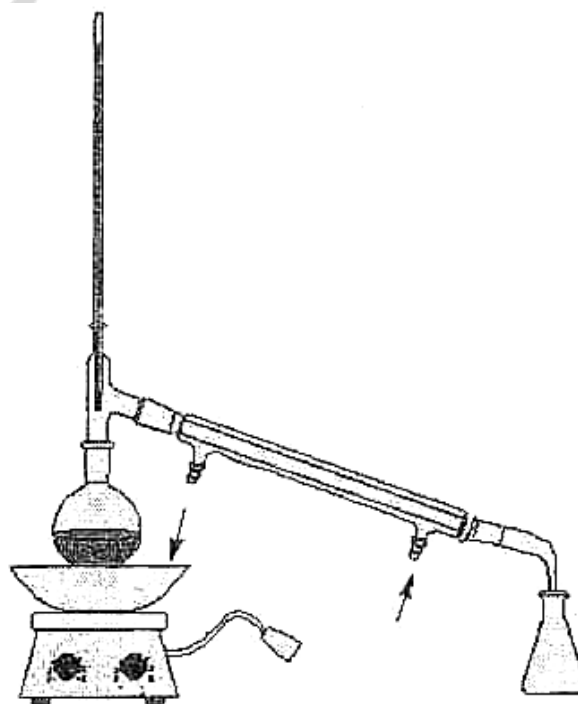
Схема установки для прямой перегонки

При нагревании жидкости до ее кипения жидкость испаряется и превращается в пар. Если эти пары отводить по трубке, а затем охлаждать, происходит конденсация паров, и жидкость накапливается в некотором приемнике. Такой процесс называется перегонкой жидкости.

Поскольку разные вещества различаются температурой кипения, то перегонка позволяет разделять смеси веществ и проводить очистку веществ от примесей. Необходимыми условиями возможности использования данного метода очистки и разделения является устойчивость вещества к нагреванию до температуры его кипения, достаточная разница в температурах кипения вещества и примесей, либо других веществ в смеси, а также отсутствие в данных условиях азеотропных смесей.

Перегоняют жидкости как при атмосферном давлении, так и при пониженном давлении (перегонка в «вакууме»). Понижение давления уменьшает температуру перегонки. В этих условиях возможна очистка веществ, которые в обычных условиях являются твердыми или неустойчивы к значительному нагреванию.

Для очистки и разделения жидкостей с достаточно разными температурами кипения (более 80–100 °С) применяют простую перегонку. Если разница в температурах кипения



меньше, а требования к очистке высокие, применяют фракционную перегонку. Для перегонки высококипящих жидкостей, которые не смешиваются с водой, применяют перегонку с водяным паром. Этот вид перегонки является альтернативой перегонки при пониженном давлении и в ряде случаев дает лучшие результаты очистки.

Собирают прибор в соответствии с его схемой. Для этого:

- 1) электроплитку с баней закрепляют на штативе с помощью муфты и кольца на высоте, приблизительно, равной высоте бани; выбор теплоносителя бани определяется температурой кипения перегоняемой жидкости;
- 2) колба Вюрца закрепляется на штативе на уровне бани;
- 3) на втором штативе закрепляется наклонно холодильник;
- 4) штатив с холодильником помещается рядом с первым штативом; высота и наклон холодильника регулируется так, чтобы они соответствовали отводной трубке колбы; соединяют холодильник с колбой; заполняют рубашку холодильника водой (вода должна вытекать из верхнего шланга тонкой спокойной струей);
- 5) аллонж закрепляется на холодильник; конец аллонжа должен входить в колбу приемник.

Прибор должен быть собран без перекосов и напряжений. В местах соединений сборка должна быть особенно качественной.

В колбу Вюрца с помощью воронки помещают 20 мл очищаемого жидкого вещества, добавляют кусочек простой керамики («кипелки» обеспечивают равномерное кипение жидкости, «кипелки» можно помещать только в холодную жидкость). Жидкость в колбе должна занимать не более $\frac{2}{3}$ объема колбы. Колбу Вюрца закрывают пробкой с термометром и нагревают на водяной бане. «Шарик» термометра должен находиться на высоте отводной трубки колбы, либо чуть ниже.

Если в процессе повышения температуры отгоняется органическое вещество, его собирают в первый приемник. При установлении постоянной температуры собирают чистую фракцию перегоняемой жидкости в другой приемник, одновременно фиксируют в отчете температуру начала перегонки. Чистую жидкость собирают в интервале 2–3°C. По окончании перегонки отмечают в отчете температуру окончания перегонки. Отбор фракции прекращается, когда в колбе Вюрца остается 2–3 мл жидкости.

Измеряют объем чистого продукта, рассчитывают выход перегонки.

Очистка смеси двух жидких органических веществ методом фракционной перегонки.

Задание: выполнить фракционную перегонку смеси двух жидких органических веществ, измерить температуру перегонки и объем каждой фракции.

Схема установки для фракционной перегонки

Фракционная (иначе дробная) перегонка применяется для разделения смеси жидкостей, которые относительно мало различаются по температурам кипения. Такие смеси (кроме азеотропов) кипят, обычно, в некотором температурном интервале. Поэтому при перегонке собирают несколько фракций, используя разные колбы-приемники для промежуточных температурных интервалов. Так, если некоторая двухкомпонентная смесь перегоняется при температуре от 80° до 90° $^{\circ}\text{C}$, можно собрать, например, пять фракций, каждую с температурным интервалом кипения два градуса ($80\text{--}82^{\circ}$ $^{\circ}\text{C}$, $82\text{--}84^{\circ}$ $^{\circ}\text{C}$ и т. д.).

Первые фракции обогащены легколетучим компонентом, последние — высококипящим.

Полученные фракции, каждую отдельно, снова перегоняют. Так поступают несколько раз.

Для увеличения эффективности разделения жидкостей в приборе для фракционной перегонки обязательно используется дефлегматор. Дефлегматор создает условия для многократного повторения процесса конденсации и испарения, поэтому в парах содержание легкокипящего компонента существенно увеличивается, а высококипящая жидкость конденсируется и возвращается в перегонную колбу.

В приборе для фракционной перегонки, вместо колбы Вюрца, применяют круглодонную колбу, в которую вставляют дефлегматор с отводной трубкой (или с насадкой) для соединения с холодильником.

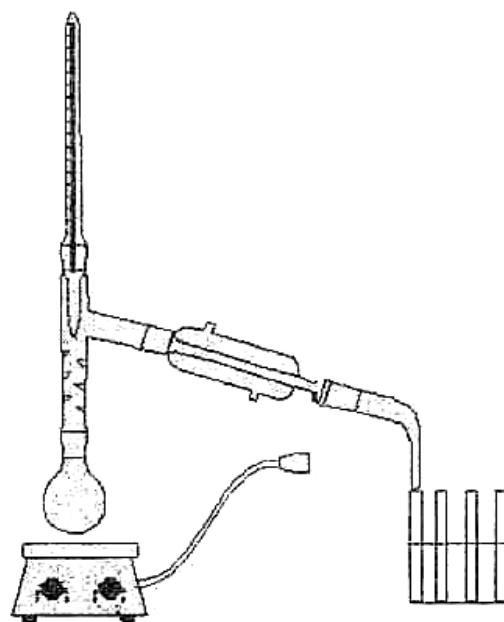
Собирают прибор в соответствии с его схемой. Сборка прибора для фракционной перегонки в общих чертах аналогична сборке прибора для простой перегонки.

В круглодонную колбу помещают 30 мл смеси органических растворителей, добавляют кусочек пористой керамики («кипелки»). Затем колбу с жидкостью закрывают дефлегматором; для этого дефлегматор сначала закрепляют на штативе (с помощью лапки с муфтой) точно над колбой, затем ослабляют зажим лапки и опускают дефлегматор до контакта с колбой. Дефлегматор закрывают термометром и соединяют с холодильником.

Смесь нагревают на воздушной бане на плитке, собирая в первый приемник фракцию до установления постоянной температуры, во второй приемник — чистую низкокипящую органическую жидкость, в третий — смесь растворителей, которая отгоняется до установления второй постоянной температуры, в четвертый — собирают чистую высококипящую жидкость. Каждую чистую фракцию собирают в интервале не более 3°C . В отчет записывают температуры кипения всех четырех фракций. Отбор фракций прекращается, когда в перегонной колбе остается 2–3 мл жидкости.

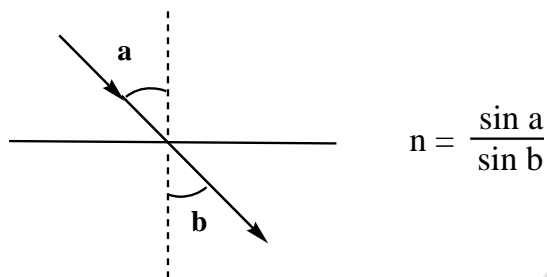
Задание:

1) методом перегонки очистить органические вещества, синтезированные на лабораторных занятиях № 5 и № 6;



Определение показателя преломления

Показатель преломления n — величина, в данных условиях постоянная для вещества, равная отношению синусов угла падения света на поверхность раздела двух сред и угла преломления света:



Показатель преломления вещества определяется его природой и внешними условиями: температурой, длиной волны света и некоторыми другими причинами.

У органических жидкостей с ростом температуры на 1° показатель преломления уменьшается на 0,0005 (или 0,0001); с понижением температуры показатель преломления увеличивается на 0,005 (или 0,0001).

Измерение показателя преломления проводят в монохроматическом свете. Обычно, показатель преломления дается для спектральной D-линии ($\lambda = 589$ нм) желтого натриевого пламени.

Критерием чистоты служит совпадение показателя преломления исследуемого препарата с данными справочника до 0,0001–0,0002.

Для идентификации вещества, обычно, считается удовлетворительным совпадение показателей до 0,001–0,002.

Порядок работы с рефрактометром:

1. Открывают призмный блок.
2. Наносят 1–2 капли исследуемой жидкости с помощью пипетки, не касаясь ее концом поверхности стекла, на горизонтальную грань измерительной призмы.
3. Закрывают блок.
4. Выполняют измерение показателя преломления.

Для этого:

- наводят зрительную трубку на границу света и тени;
 - добиваются уничтожения окраски граничной линии;
 - устанавливают перекрестье на границу светлого и темного полей;
 - производят отсчет по шкале показателя преломления.
5. Открывают призмный блок.
 6. Вытирают (промокают) рабочие поверхности чистой фильтровальной бумагой, осторожно, не нажимая на поверхности.
 7. Призмы промывают несколькими каплями подходящего растворителя и вновь вытирают.
 8. Оставляют открытым призмный блок для просушки на некоторое время.

Задание:

- 1) определить показатель преломления органических веществ, синтезированных на лабораторных занятиях № 5 и № 6 до и после очистки. Данные внести в таблицу стр. 53, 57.
- 2) сделать вывод о качестве (степени чистоты) веществ.

Подпись преподавателя:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 9

Тема: МОНОСАХАРИДЫ

Цели занятия:

- 1) сформировать знания о строении и реакционной способности моносахаридов; возможностях функционального анализа, моносахаридов;
- 2) сформировать навыки записи формул важнейших моносахаридов (по Фишеру и по Хеурсу) в открытой и циклической формах; записи схем реакций моносахаридов.

Вопросы для подготовки к занятию:

1. Классификация моносахаридов.
2. Стереоизомерия моносахаридов: D- и L-ряды.
3. Цикло-оксо-таутомерия. Фуранозы, пиранозы. α - и β -Аномеры. Формулы Фишера. Формулы Хеурса.
4. Мутаротация. Конформации циклических форм моносахаридов.
5. Химические свойства моносахаридов:
 - а) образование простых и сложных эфиров;
 - б) реакции полуацетальной группы: образование гликозидов;
 - в) окисление моносахаридов;
 - г) реакции восстановления;
 - д) изомеризация в щелочной среде.
6. Важнейшие представители моносахаридов и их производных:
 - а) D-ксилоза, D-рибоза, 2-дезоксид-рибоза;
 - б) D-глюкоза, D-галактоза, D-манноза, D-фруктоза, D-глюкозамин, D-сорбит, ксилит, D-глюкуроновая кислота, D-галактуриновая кислота, D-глюконовая кислота;
 - в) аскорбиновая кислота (витамин С).

Литература

[2] С. 97–136.

Письменные задания

1. Отнесите моносахариды к определенной группе в соответствии с природой карбонильной группы и длиной углеродной цепи:

$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

2. Напишите схему таутомерных превращений, происходящих при растворении в воде α -D-глюкопиранозы, и назовите все таутомерные формы (циклические формы изобразите по Фишеру и по Хеурсу).

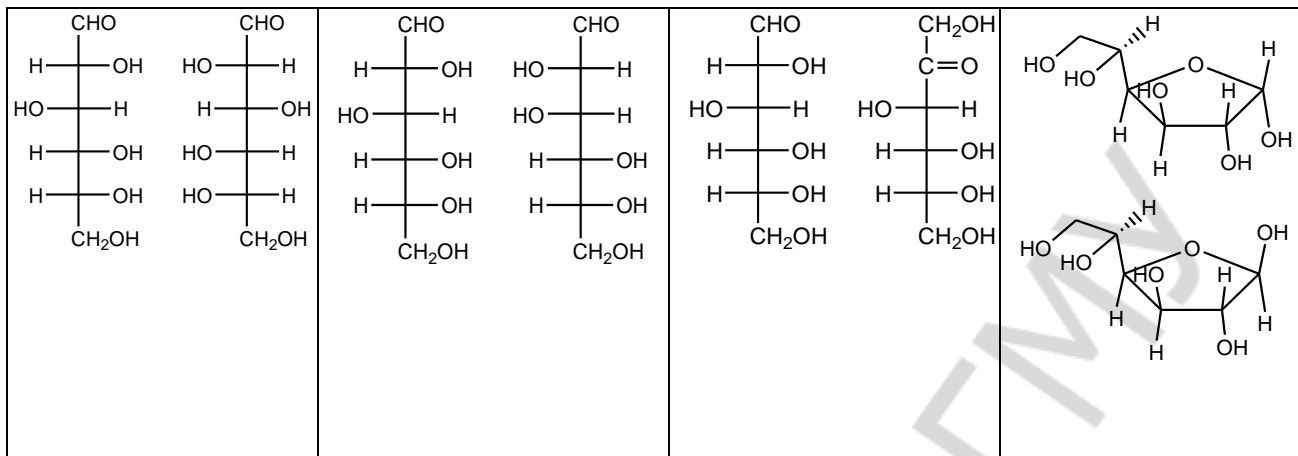
3. Изобразите α - и β -D-глюкопиранозу в конформации *кресла*.

4. Напишите по Хеурсу формулы β -D-рибофуранозы и β -D-дезоксирибофуранозы.

5. Напишите таутомерные формы D-фруктозы (циклические формы изобразите по Фишеру и по Хеурсу).

6. *Эпимеры* — это ...

Назовите пары изомеров (эпимеры, аномеры, функциональные изомеры, энантиомеры).



7. Укажите различие в конформационном строении α - и β -аномеров D-глюкозы. Какой аномер D-глюкозы участвует в процессах метаболизма в организме человека? Напишите его структурную формулу по Хеуорсу.

8. Напишите схемы реакций восстановления. Назовите продукты реакций.

а) D-ксилозы

б) D-фруктозы

в) D-глюкозы

9. Напишите схему реакции получения D-глюкуроновой кислоты из D-глюкозы. Укажите биологическую роль уроновых кислот. Могут ли уроновые кислоты образовывать таутомерные циклические формы? Ответ обоснуйте.

10. Напишите схему окисления D-глюкозы мягким окислителем. Назовите продукты реакции.

11. Напишите схему получения D-галактаровой кислоты из D-галактозы.

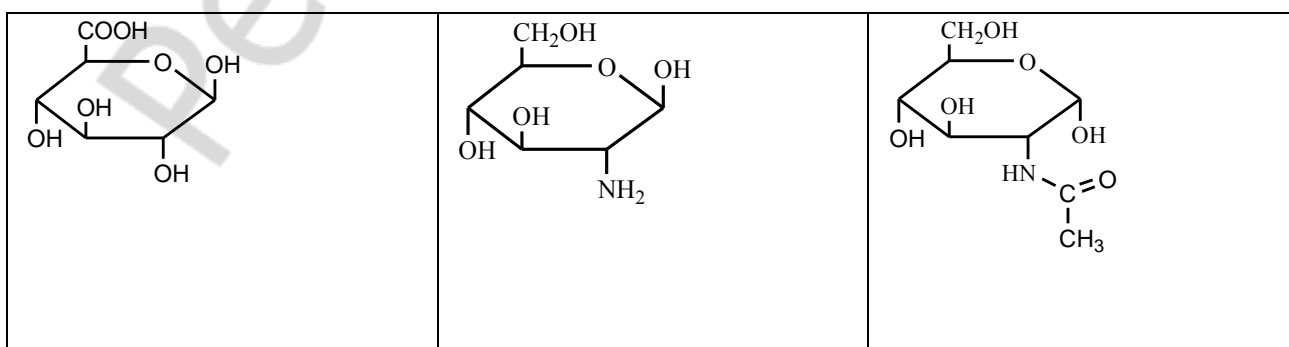
12. Напишите реакцию взаимодействия D-глюкопиранозы и анилина. Назовите полученный продукт.

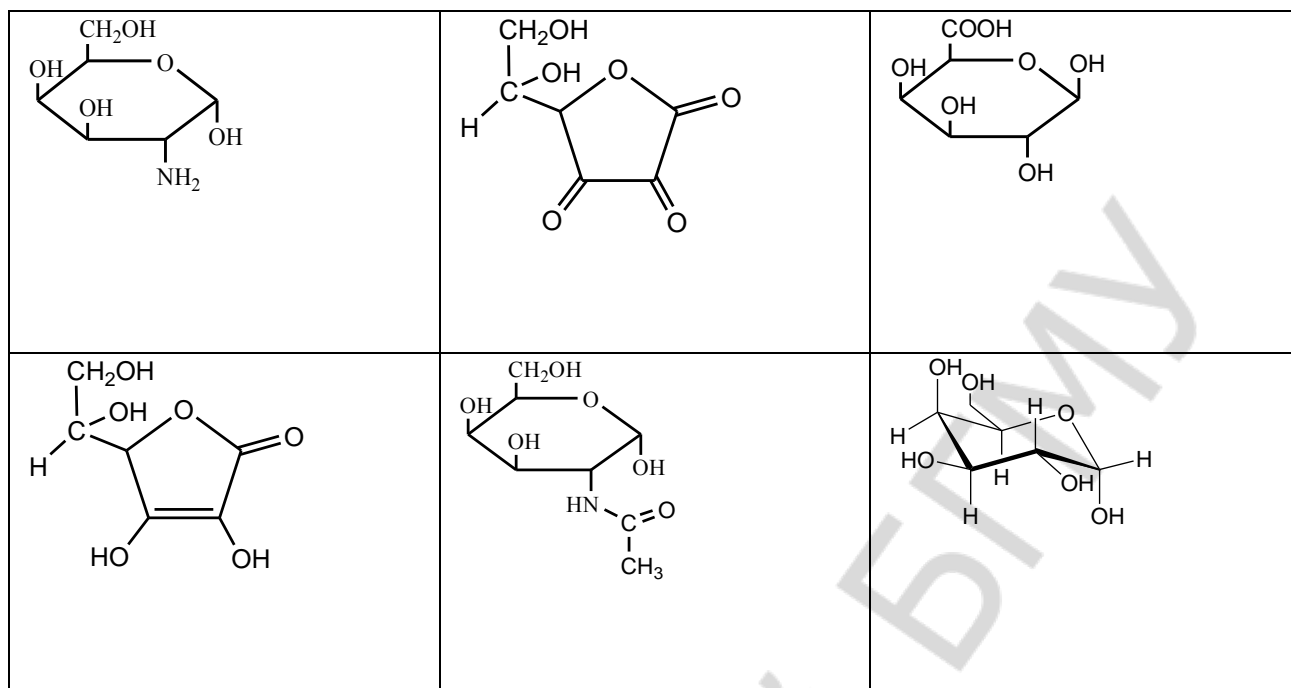
13. Напишите структурные формулы по Хеурсу 2-дезоксидезокси-2-амино- α -D-глюкопиранозы, 2-дезоксидезокси-2-амино- α -D-галактопиранозы. Какие кислотно-основные свойства они проявляют, в состав каких соединений и тканей входят?

14. Напишите реакции получения D-глюконовой и D-глюкаровой кислот из D-глюкозы.

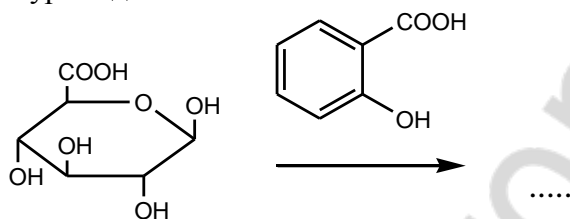
15. Напишите схему реакции окисления аскорбиновой кислоты. Подтвердите реакцией диссоциации ее кислотные свойства.

16. Назовите следующие соединения:

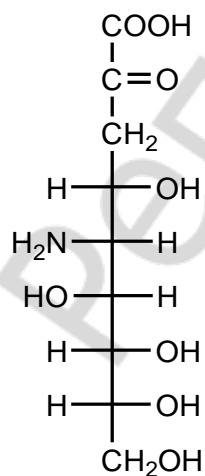




17. Образование глюкуроидов — путь повышения растворимости лекарственных веществ или их метаболитов для выведения из организма. Закончите схему реакции образования O-глюкуроида.



18. Выделите в молекуле нейраминовой кислоты фрагменты ПВК и D-маннозамина, при конденсации которых она образуется. Укажите функциональные группы, участвующие в реакции образования циклической полуацетальной формы. Напишите структурную формулу по Хеурсу N-ацетилнейраминовой кислоты.

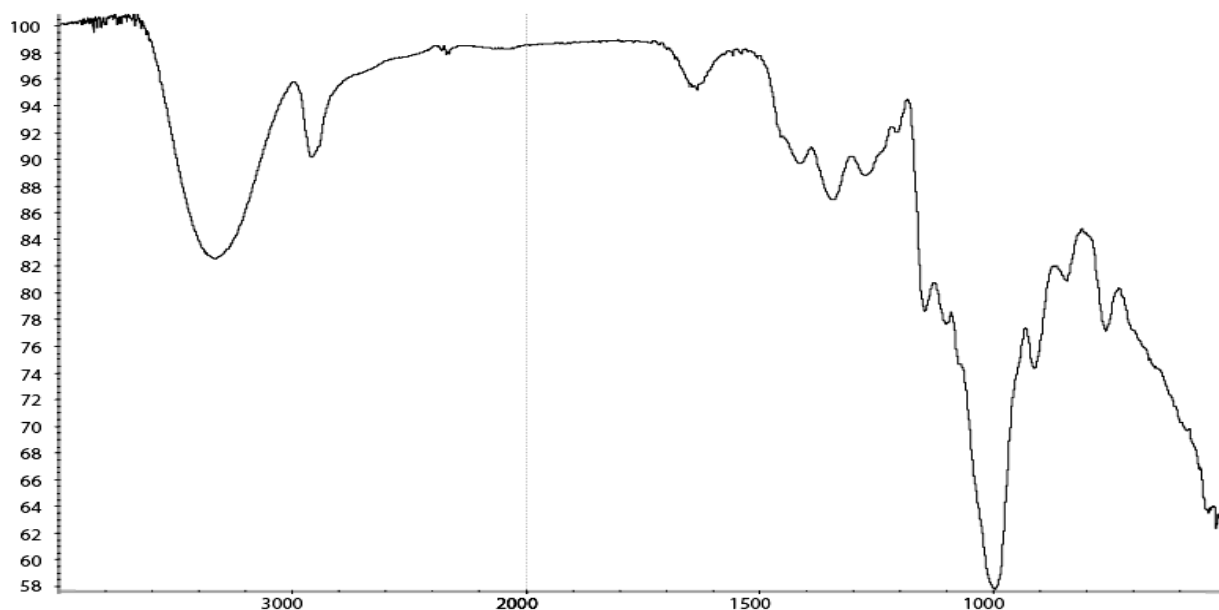


19. L-Рамноза (6-дезоксид-манноза) — компонент многих растительных гликозидов. Приведите структуры пиранозных формул L-рамнозы и наиболее устойчивую конформацию β -L-рамнопиранозы.

20. Приведите примеры O-, N-, S- и C-гликозидов.

21. Один из методов анализа моносахаридов, входящих в состав природных гликозидов — взаимодействие с избытком метанола в присутствии хлороводорода при нагревании. Какие продукты получаются в результате метанолиза β -D-глюкопиранозидов и какой из них будет преобладающим?

22. Проанализируйте ИК-спектр декстрана.



23. При контроле методом ИК-спектроскопии за ходом ацетилирования моносахаридов избытком уксусного ангидрида выявлено постепенное уменьшение поглощения в одной области и появления поглощения в другой области спектра. О каких характеристических частотах идет речь в данном случае и какую из них можно использовать для контроля за полнотой протекания реакции ацетилирования? Как можно методом ИК-спектроскопии проконтролировать реакцию метилирования моносахаридов? Можно ли использовать метод электронной спектроскопии для контроля за полнотой реакции ацилирования и метилирования? Ответы проиллюстрируйте примерами реакций с D-ксилозой.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАЧЕСТВЕННЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Опыт 1. Доказательство наличия диольного фрагмента в глюкозе.

В пробирку поместите 1 каплю 0,5 % раствора D-глюкозы (54), 6 капель 10 % раствора гидроксида натрия (21) и добавьте 1 каплю 2 % раствора сульфата меди (II) (26). Выпавший вначале осадок гидроксида меди(II) быстро растворяется. Прозрачный раствор имеет интенсивную синюю окраску. Сохраните его для следующего опыта.

Какой процесс обуславливает растворение голубого осадка гидроксида меди (II)?

Почему глюкоза, этиленгликоль и винная кислота проявляют общность в реакции взаимодействия с гидроксидом меди (II)?

Объясните, будет ли получаться аналогичный результат в этой реакции с другими моносахаридами.

Опыт 2. Восстановление гидроксида меди(II) глюкозой.

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

Напишите схему реакции восстановления гидроксида меди (II) глюкозой при нагревании.

Какая функциональная группа глюкозы обуславливает ее восстановительные свойства?

Опыт 3. Восстановление гидроксида диамминсеребра глюкозой и фруктозой.

Возьмите две пробирки и в каждую из них поместите 1 каплю 5 % раствора нитрата серебра*, 2 капли 10 % раствора гидроксида натрия (21) и 3–4 капли 10 % раствора аммиака (38) до растворения образовавшегося осадка гидроксида серебра. Полученный раствор называется реактивом Толленса.

В первую пробирку добавьте 1 каплю 0,5 % раствора D-глюкозы (54), во вторую — 1 каплю 0,5 % раствора D-фруктозы (56). Слегка нагрейте пробирки до начала побурения раствора. Через несколько минут на стенках пробирок осаждается серебро в виде зеркального налета (если пробирки не были достаточно чистыми, то серебро выпадет в виде черного осадка).

Напишите схемы реакций восстановления гидроксида диамминсеребра глюкозой и фруктозой.

Какая функциональная группа глюкозы обуславливает ее восстановительные свойства?

Почему фруктоза, в молекуле которой отсутствует альдегидная группа, также дает положительную реакцию «серебряного зеркала»?

Опыт 4. Реакция Селиванова на фруктозу.

В две пробирки поместите по 2 капли 1 % раствора резорцина (17) и концентрированной хлороводородной кислоты. В первую пробирку добавьте 2 капли 0,5 % раствора D-фруктозы (56), во вторую — 2 капли 0,5 % раствора D-глюкозы (54). Обе пробирки погрузите в кипящую водяную баню на 3–5 мин. В первой пробирке раствор приобретает красную окраску, во второй пробирке за это время заметного окрашивания не проявляется (оно может возникнуть только при длительном нагревании).

Напишите схему реакции образования 5-гидроксиметилфурфуrolа из фруктозы.

Будет ли положительной реакция Селиванова при анализе ксилозы и галактозы?

Опыт 5. Качественная реакция на пентозы.

Поместите в пробирку несколько кристаллов арабинозы и 1 каплю концентрированной HCl*. На полоску фильтровальной бумаги нанесите в одну точку 1 каплю анилина и 1 каплю 10% уксусной кислоты (36). Положите эту полоску фильтровальной бумаги на отверстие пробирки с приготовленной смесью и нагрейте пробирку. Обратите внимание на изменения, происходящие на фильтровальной бумаге.

Как изменился цвет бумаги?

Запишите схемы происходящих реакций.

Подпись преподавателя:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 10

Тема: ОЛИГО- И ПОЛИСАХАРИДЫ

Цель занятия:

- 1) сформировать знания о строении и реакционной способности углеводов для прогнозирования поведения углеводов в организме;
- 2) закрепить навыки записи формул важнейших углеводов открытой и циклической формах; записи схем реакций углеводов; экспериментального выполнения качественного функционального анализа соединений класса углеводов.

Вопросы для подготовки к занятию:

1. Общая характеристика олигосахаридов.
2. Восстанавливающие дисахариды. Строение и номенклатура.
3. Цикло-оксотавтомерия восстанавливающих дисахаридов.
4. Строение и реакционная способность отдельных представителей дисахаридов: мальтозы, целлобиозы, лактозы, лактулозы, сахарозы.
5. Общая характеристика полисахаридов. Гомо- и гетерополисахариды.
6. Физические и химические свойства.
7. Сложные и простые эфиры целлюлозы: ацетаты, нитраты, метил-, карбоксиметил- и диэтиламиноэтилцеллюлоза.
8. Представители: крахмал, целлюлоза, декстраны, инулин, пектиновые вещества. Гидролиз полисахаридов и их производных.

Литература

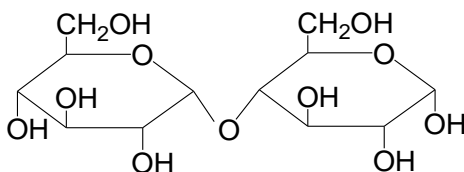
[2] С. 137–156.

Письменные задания

1. Отнесите полисахарид к определенной группе в соответствии с классификацией (дисахарид восстанавливающий, дисахарид невосстанавливающий, гомополисахарид, гетерополисахарид).

сахароза	целлюлоза	крахмал	целлобиоза	лактоза	мальтоза
декстран	гепарин	лактuloза	хондроитинсульфат	гиалуроновая кислота	

2. Укажите моносахариды, из остатков которых образован дисахарид, тип гликозидной связи между ними, восстанавливающее звено, невосстанавливающее звено, полуацетальный гидроксил. Назовите дисахарид.



3. Напишите структурную формулу сахарозы. Назовите дисахарид по систематической номенклатуре. Укажите тип связи между моносахаридными остатками. Обладает ли сахароза восстановительными свойствами? Ответ поясните. Может ли данный дисахарид подвергаться таутомерным превращениям? Ответ поясните.

4. Подтвердите уравнением реакции восстанавливающие свойства лактозы. Укажите биологическое значение лактозы.

5. Напишите формулу дисахарида β -D-галактопиранозил-(1-4)- α -D-фруктофуранозы. Укажите его тривиальное название и применение в медицине.

6. Изобразите фрагмент гликогена и укажите типы гликозидных связей.

7. Напишите фрагмент целлюлозы и укажите тип гликозидной связи. Укажите мономер данного биополимера и изобразите его конформацию.

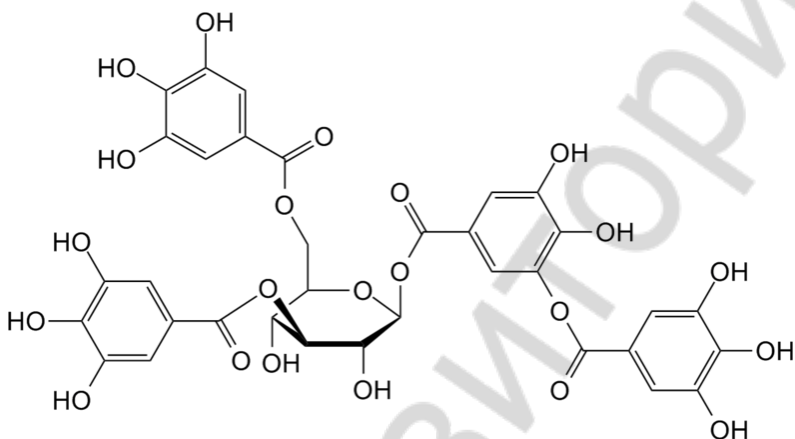
8. Напишите фрагмент структуры декстрана, укажите типы гликозидных связей. Каково происхождение данного полисахарида?

9. Напишите схему реакции кислотного гидролиза крахмала. Укажите мономер данного биополимера и изобразите его конформацию.

10. Напишите схему синтеза триацетата целлюлозы и метилцеллюлозы.

11. Напишите формулу соединения, которое лежит в основе пектинов.

12. Проанализируйте структуру *галлотанина*. Выделите фрагменты знакомых Вам соединений, укажите функциональные группы и типы связей.



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАЧЕСТВЕННЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Опыт 1. Отсутствие восстановительной способности у сахарозы.

В пробирку поместите 1 каплю 1 % раствора сахарозы (57) и 6 капель 10 % раствора гидроксида натрия (21). Смесь разбавьте 5–6 каплями воды и добавьте 1 каплю 2 % раствора сульфата меди (II) (26). Образуется прозрачный раствор комплексной соли меди (II) с сахарозой, имеющий интенсивную синюю окраску. Разделите раствор по двум пробиркам. Одну из них нагрейте до кипения, но не кипятите. Изменения окраски раствора не происходит (сравните с пробиркой, которую не нагревали).

Почему в аналогичном опыте с глюкозой происходит изменение окраски раствора, а с сахарозой — нет?

Объясните, будет ли мутаротировать свежеприготовленный раствор сахарозы.

Опыт 2. Восстановительная способность лактозы.

Аналогично предыдущему проделайте опыт с 1 каплей 1 % раствора лактозы (58). Полученный синий раствор комплексной соли меди (II) с лактозой разделите по двум пробиркам, одну из них нагрейте до кипения. Окраска раствора меняется на желто-красную. *Объясните причину наличия восстановительных свойств у лактозы в отличие от сахарозы. Напишите схему реакции.*

Будет ли обладать восстановительными свойствами мальтоза и метил- β -лактозид?

Опыт 3. Качественная реакция на крахмал.

В пробирку поместите 5 капель 0,5 % крахмального клейстера* и 1 каплю раствора йода в йодиде калия (47), разбавленного водой до светло-желтой окраски. Раствор приобретает синюю окраску. Нагрейте раствор — окраска исчезает; при охлаждении раствора окраска появляется вновь.

Какой из компонентов крахмала обуславливает образование окрашенного комплекса с йодом?

Объясните исчезновение при нагревании синей окраски комплекса йода с крахмалом.

Опыт 4. Кислотный гидролиз крахмала.

В пробирку поместите 1 каплю 0,5 % раствора крахмального клейстера*. Добавьте 2 капли 10 % раствора серной кислоты (23) и поместите пробирку в кипящую водяную баню. Смесь становится прозрачной примерно через 20 мин. Пипеткой нанесите 1 каплю гидролизата на предметное стекло и добавьте 1 каплю раствора йода в йодиде калия (47), разбавленного водой до светло-желтой окраски. Если проба не дает положительной йодкрахмальной реакции, добавьте в пробирку 8 капель 10 % раствора гидроксида натрия (21) до создания щелочной среды. Затем добавьте 1 каплю 2 % раствора сульфата меди (II) (26) и осторожно нагрейте пробирку до кипения. Окраска раствора изменяется на желто-красную. *Напишите схему реакции гидролиза мальтозы – структурной единицы крахмала.*

О каких изменениях в структуре крахмала свидетельствует отрицательная йодкрахмальная проба?

О чем свидетельствует положительная проба Троммера с продуктами гидролиза крахмала? Можно ли на основании положительной пробы Троммера заключить, что продуктом гидролиза является глюкоза?

Подпись преподавателя:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 11

Тема: ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С ОДНИМ ГЕТЕРОАТОМОМ

Цель занятия:

1) сформировать знания об электронном строении и реакционной способности пятичленных гетероциклов; структурных особенностях и свойствах применяющихся в качестве лекарственных средств;

2) сформировать навыки записи формул важнейших представителей данной группы по их систематическим названиям, записи схем и механизма реакций; экспериментального выполнения некоторых качественных реакций.

Вопросы для подготовки к занятию:

1. Строение и систематическая номенклатура пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом.

2. Электронное строение ароматических гетероциклов.

3. Кислотно-основные свойства пиррола и его производных с одним гетероатомом.

4. Реакции электрофильного замещения у пятичленных ароматических гетероциклов.

5. Производные пятичленных гетероциклов: фурфурол, семикарбазон 5-нитрофурфурола (фурацилин), бензопиррол, β -индолуксусная кислота.

Литература

[2] С. 41–68.

Письменные задания

1. Напишите структурные формулы и пронумеруйте атомы следующих соединений:

2-метилфуран	пирролидин	фурфурол
2,5-диметилпиррол	2-тиофенкарбоновая кислота	2-этилазол
тетрагидрофуран	2-хлорпиррол	4-пирролинон-2

2. Покажите распределение электронной плотности в пирроле и тиофене. Сравните стабильность указанных соединений

3. Заполните таблицу:

Соединение	Критерии ароматичности
пиррол	
тиофен	
индол	
тетрагидрофуран	

4. Рассмотрите механизм нитрования 2-метилтиофена. Поясните причины региоселективности электрофильного замещения.

5. Напишите схемы и назовите продукты следующих реакций. Поясните выбор реагента:

а) нитрование пиррола

б) ацилирование фурана

в) сульфирование 2-метилтиофена

г) гидрирование (десульфуризации) 2-метил-4-этилтиофена никелем Ренея

д) получение пиррола из фурфура

6. Напишите схемы и назовите продукты восстановления следующих соединений:

а) пиррола

б) фурана

в) тиофена

г) 2,3-диметилпиррола

д) 5-этилиндола

е) фурфура

7. Приведите схемы окисления пероксидом водорода:

а) пиррола

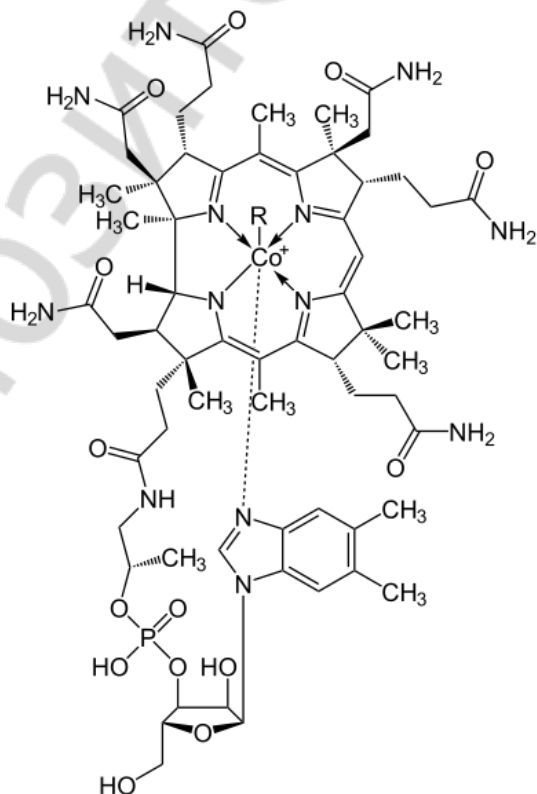
б) тиофена

в) фурфуrola

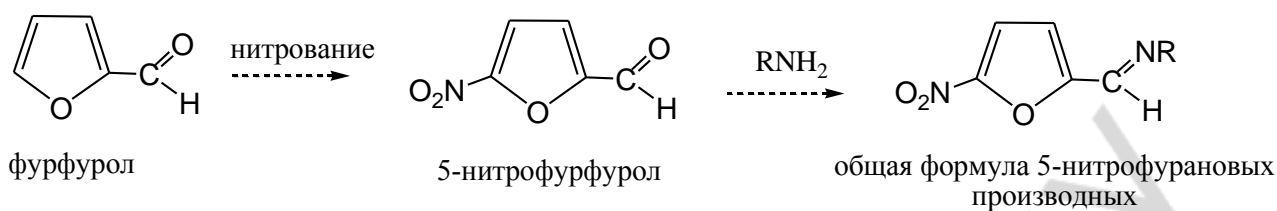
8. Приведите схему и механизм перекрестной реакции Канницарро фурфуrola и формальдегида. Назовите продукты реакции.

9. Приведите схемы и охарактеризуйте механизмы реакций получения фурана из фурфуrola и пироглишевой кислоты.

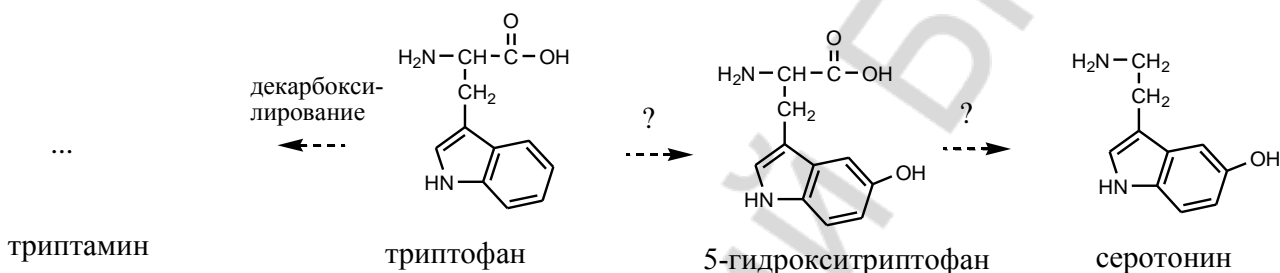
10. Рассмотрите строение коболамина (витамина B_{12}). Определите кислотные и основные центры. Покажите ароматические фрагменты, докажете их ароматичность. Укажите медико-биологическое значение коболамина.



11. Укажите механизм реакций получения производных 5-нитрофурфурола, обладающих бактерицидным действием.



12. Протеиногенная аминокислота триптофан, содержащая ядро индола, может подвергаться в организме человека ряду превращений. Дополните схему реакций недостающими формулами и названиями происходящих реакций (*декарбоксилирование, гидроксילирование*). Укажите значение образующихся продуктов.



13. Выделите ядро индола в молекулах: лекарственного средства *индопан* с антидепрессивным и психоактивирующим действием; продуктов жизнедеятельности грибов *псилоцибина* и *диэтиламида лизергиновой кислоты*, обладающими психоактивными свойствами.



14. Приведите формулу действующего начала лекарственного средства *гигроний* [4], обладающего ганглиоблокирующим действием. Проанализируйте его структуру, дайте название и укажите кислотные и основные центры

15. Приведите формулу действующего начала лекарственного средства *индометацин* [4], обладающего противовоспалительным действием. Проанализируйте его структуру, дайте название и укажите кислотные и основные центры.

16. Приведите схему метаболических превращений *in vivo* триптофана до триптамина и серотонина.

17. Предложите схему синтеза действующего начала лекарственного средства *фурациллина* из фурфуррола. Охарактеризуйте механизм каждой из стадий. Назовите продукты реакций.

18. Укажите характеристические частоты полос колебаний в ИК спектре и покажите вид сигналов (мультиплетность и интенсивность) в спектре ^1H ЯМР.

а) *фурациллина*

б) тетрагидрофурана

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАЧЕСТВЕННЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Опыт 1. Качественные реакции обнаружения анальгина.

В каждой из двух пробирок растворите несколько кристаллов анальгина*, в 2–3 каплях воды. В первую пробирку добавьте 1 каплю хлорида железа(III) (8), во вторую — 1 каплю 10 % раствора серной кислоты (23) и 1 каплю 5 % раствора нитрита натрия (34). В пробирках наблюдается характерное окрашивание.

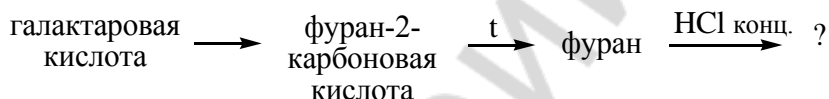
Напишите схему реакции анальгина с азотистой кислотой. По какому механизму протекает эта реакция?

Какое окрашивание появляется в первой и во второй пробирках?

Опыт 2. Получение и идентификация фурана.

Поместите в сухую пробирку 1 лопаточку галактаровой (слизевой) кислоты. Пробирку нагрейте на пламени спиртовки и внесите в верхнюю часть пробирки лучинку, смоченную концентрированной HCl. Обратите внимание на изменение цвета лучинки.

Запишите схемы реакций опыта в соответствии со следующей схемой:

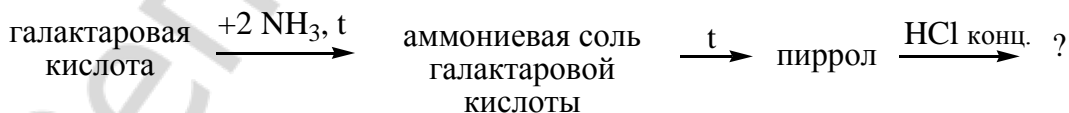


Объясните причину ацидофобности фурана. В каких условиях и как проявляется его ацидофобность.

Опыт 3. Получение и идентификация пиррола.

Поместите в сухую пробирку 1 лопаточку галактаровой (слизевой) кислоты и 2–3 капли концентрированного раствора NH₃. Хорошо перемешайте смесь в пробирке стеклянной палочкой. Нагрейте пробирку в пламени спиртовки (**осторожно!**) и внесите в верхнюю часть пробирки лучинку, смоченную концентрированной HCl. Обратите внимание на изменение цвета лучинки.

Запишите схемы реакций опыта в соответствии со следующей схемой:



Объясните причину ацидофобности пиррола. В каких условиях и как проявляется его ацидофобность.

Подпись преподавателя:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 12

Тема: ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С ОДНИМ ГЕТЕРОАТОМОМ

Цель занятия:

1) сформировать знания об электронном строении и реакционной способности шестичленных гетероциклов с одним гетероатомом; медицинского и биологического значения ряда соединений этих классов;

2) сформировать навыки записи формул важнейших представителей шестичленных гетероциклических соединений, записи схем реакций электрофильного и нуклеофильного замещения, кислотно-основного взаимодействия.

Вопросы для подготовки к занятию:

1. Электронное строение представителей шестичленных азотсодержащих гетероциклов с одним гетероатомом: пиридина, хинолина, изохинолина.

2. Основные и нуклеофильные свойства пиридина. Кофермент НАД⁺.

3. Реакции электрофильного и нуклеофильного замещения у шестичленных гетероциклов с одним гетероатомом.

4. Лактим-лактаманная таутомерия гидроксипроизводных пиридина.

5. Гомологи пиридина: α -, β -, γ -пиколины. Реакции окисления пиколинов. Витамин РР, изониазид, фтивазид. Пиперидин.

6. Группа пирана. Соли пирилия, их ароматичность. Пироны.

7. Бензопироны: хромон, кумарин, флаван и их гидроксипроизводные.

8. Флавоноиды: лютеолин, кверцетин, рутин; цианидиновая проба. Флаван и его гидроксипроизводные (катехины).

Литература

[2] С. 16–41, 60–85.

Письменные задания

1. Напишите формулы следующих соединений

2-метилпиридин	пиридин-4-карбоновая кислота	2-нитро-4-этилхинолин
α -пиридон	β -гидроксипиридин	8-гидрокси-3-бромхинолин
этиловый эфир никотиновой кислоты	N-метилникотинамид	4-этил-2H-пиран

изохинолин-7-карбоновая кислота	2-бром-пиран-4-он	3-метилпирилий бромид
---------------------------------	-------------------	-----------------------

2. Заполните таблицу:

Соединение	Критерии ароматичности
пиридин	
хинолин	
изохинолин	
пирилий катион	

3. Напишите схемы и назовите продукты восстановления водородом (в условиях гетерогенного катализа) и натрием в жидком аммиаке приведенных соединений. Поясните причины хемоселективности:

а) 3-метилхинолина

б) 8-этилизхинолина

4. Напишите схемы и назовите продукты окисления:

а) β -пиколина пероксидом водорода

б) 3-этилпиридина перманганатом калия в кислой среде

в) 4-этилхинолина надуксусной кислотой

г) хинолина перманганатом калия в щелочной среде

д) никотина перманганатом калия в кислой среде

е) изохинолина перманганатом калия в щелочной среде.

5. Напишите схемы и назовите продукты взаимодействия электрофилов с атомов азота:

а) пиридина и серного ангидрида

б) γ -пиколина и бромэтана

в) пиридина и нитроний тетрафторбората

г) пиридина и ацетилхлорида

д) хинолина и метилиодида

Напишите схемы реакций 2-метилфурана с продуктами взаимодействия а) в) и г)

6. Рассмотрите механизм и продукты электрофильного замещения пиридина при взаимодействии:

а) с серной кислотой (250 °С)

б) нитрующей смесью (300 °С)

в) хлором

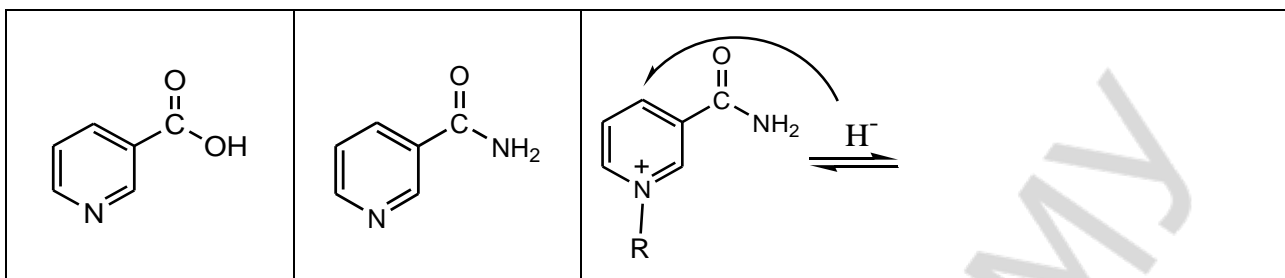
7. Приведите схему и механизм нуклеофильного замещения пиридина при взаимодействии:

а) с гидроксидом калия

б) с амидом натрия

8. Приведите схему и назовите продукты сульфирования и нитрования хинолина.

9. Дайте названия формам витамина РР; приведите схему реакции, объясняющую участие витамина РР (как структурного компонента кофермента НАД⁺) в окислительно-восстановительных реакциях:



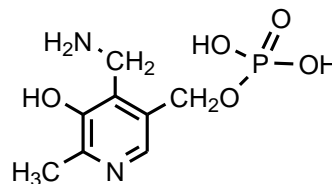
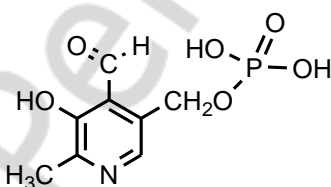
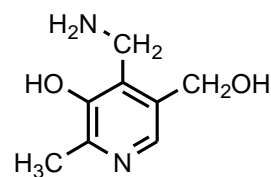
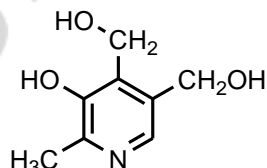
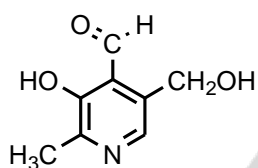
10. Приведите реакции и назовите продукты взаимодействия 2-этилпиридин-4-она со следующими реагентами

а) бензилхлоридом

б) изобутилмагний бромидом

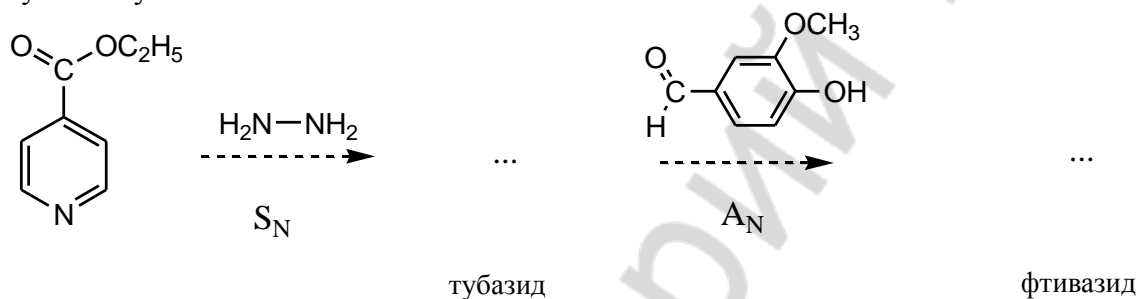
в) анилином

11. В состав витамина В₆ входит ядро пиридина. Подпишите названия различных форм витамина В₆ (*пиридоксаминфосфат, пиридоксол, пиридоксаль, пиридоксамин, пиридоксальфосфат*).



12. Приведите структурную формулу и рассмотрите строение НАД⁺. Выделите фрагменты биологически активных молекул. Приведите механизм восстановления этанола НАД⁺.

13. Производные изоникотиновой кислоты — *тубазид* и *фтивазид* — используются как противотуберкулезные препараты. Напишите формулы этих веществ, используя нижеприведенную схему.



14. Напишите формулы производных хинолина, использующихся в медицине как антисептические средства.

8-гидрокси-5-нитрохинолин (5-НОК) | 8-гидрокси-7-иодо-5-хлорохинолин (энтеросептол)

15. Приведите формулы действующего начала указанных ниже лекарственных средств [4]. Проанализируйте их структуру, дайте название, укажите кислотные и основные центры. Укажите область применения.

а) *фентанил*

б) *трамадол*

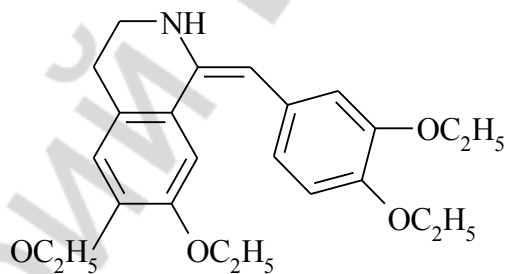
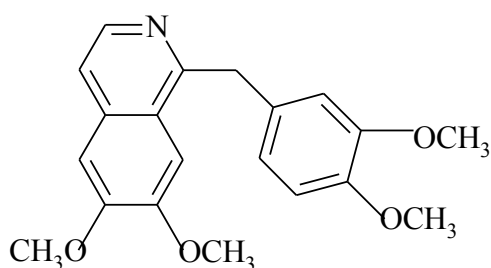
в) *пикамилон*

г) *терфенадин*

д) *изониазид*

е) *нитроксолин*

16. Проанализируйте формулы *папаверина* и *дротаверина*. Отметьте основные центры. Напишите их реакции с хлороводородом. Назовите продукты реакции. Укажите медицинское применение данных алкалоидов.



17. Проанализируйте формулы *лютеолина* и *кверцетина* [4]. Дайте им названия по номенклатуре ИЮПАК. Охарактеризуйте биологическое значение флаваноидов.

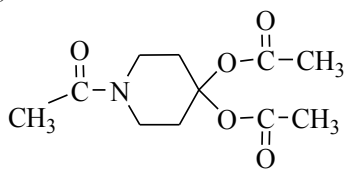
18. Проанализируйте формулу *α-токоферола* [4]. Дайте названия по номенклатуре ИЮПАК. Охарактеризуйте его биологическое значение.

19. Предложите схему синтеза действующего начала лекарственного средства *фтивазид* из γ -пиколина и ванилина. Охарактеризуйте механизм каждой из стадий. Назовите продукты реакций. Охарактеризуйте область применения лекарственного средства и его аналогов.

20. Укажите характеристические частоты полос колебаний в ИК спектре и покажите вид сигналов (мультиплетность и интенсивность) в спектре ^1H ЯМР.

а) *кордиамин* [4].

б)



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАЧЕСТВЕННЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

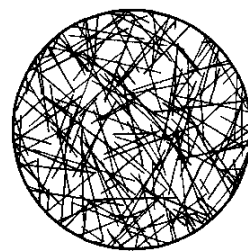
Опыт 1. Основные свойства пиридина.

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

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

Цветная реакция с хлоридом железа (III). В пробирку поместите 2 капли водного раствора пиридина* и добавьте 1 каплю 1 % раствора хлорида железа (III) (8). Как окрашен выпавший осадок?

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



Кристаллы пикрата пиридина

Осаждение раствором таннина. В пробирку поместите 2 капли водного раствора пиридина* и добавьте 4–5 капель 5% раствора таннина*. Отметьте окраску выпавшего осадка.

Напишите схему реакции пиридина с водой.

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

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

Опыт 2. Отношение пиридина к окислению.

В пробирку поместите по 3 капли водного раствора пиридина*, 2 % раствора перманганата калия (14) и 5 % раствора карбоната натрия (15). Содержимое пробирки тщательно встряхните и нагрейте до кипения. Происходит ли обесцвечивание раствора перманганата калия?

Объясните устойчивость пиридина к окислению.

Каким критериям ароматичности удовлетворяет молекула пиридина?

Опыт 3. «Цианидиновая проба» на кверцетин.

В пробирку поместите 5 капель спиртового раствора кверцетина, немного металлического магния (стружка или порошок). Добавьте 1 каплю HCl концентрированной. Обратите внимание на изменение цвета реакционной смеси.

Запишите схему происходящей реакции.

Какое соединение является причиной окраски смеси.

Подпись преподавателя:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 13

Тема: ГЕТЕРОЦИКЛЫ С ДВУМЯ И БОЛЕЕ ГЕТЕРОАТОМАМИ. НУКЛЕОТИДЫ. АЛКАЛОИДЫ

Цель занятия:

- 1) сформировать знания об электронном строении и реакционной способности гетероциклов с двумя и более гетероатомами и их биологически значимых производных; особенностей строения и реакционной способности алкалоидов как основы для идентификации и выделения из сырья;
- 2) сформировать навыки записи схем реакций гетероциклов с двумя и более гетероатомами и их биологически значимых производных; выполнения некоторых общих и специфических реакций на алкалоиды.

Вопросы для подготовки к занятию:

1. Электронное строение представителей гетероциклов с двумя гетероатомами.
2. Кисотно-основные свойства пятичленных гетероциклов с двумя гетероатомами, образование ассоциатов.
3. Реакции электрофильного замещения в пиразоле и имидазоле.
4. Пиразолон, его таутомерные формы. Лекарственные средства на основе пиразолона-5 (анальгин, бутадиион).
5. Производные имидазола: гистидин, гистамин, бензимидазол.
6. Тиазолидин. Представление о строении пенициллиновых антибиотиков.
7. Пиримидин и его гидроксид- и аминопроизводные: урацил, тимин, цитозин, их таутомерия.
8. Барбитуровая кислота: синтез, таутомерия, кислотные свойства. Производные барбитуровой кислоты: барбитал, фенобарбитал.
9. Электронное строение пурина. Кислотные-основные свойства, прототропная таутомерия.
10. Производные пурина: гипоксантин, ксантин, мочевая кислота, аденин, гуанин. Лактим-лактаминная таутомерия.
11. Кислотные свойства мочевой кислоты, соли мочевой кислоты.
12. Нуклеозиды. Нуклеотиды.
13. Птерины: строение и медикобиологическое значение. Фолиевая кислота. Рибофлавин.
14. Алкалоиды. Химическая классификация. Основные свойства. Реакции солеобразования.
15. Метилированные ксантины: кофеин, теofilлин, теобромин. Качественные реакции.
16. Производные пиридина: никотин, анабазин.
17. Производные хинолина: хинин.
18. Производные изохинолина и фенантренизохинолина: папаверин, морфин, кодеин.
19. Группа тропана: атропин, кокаин.

Литература

[2] С. 77–82, 228–235.

Письменные задания

1. Напишите формулы следующих гетероциклов, пронумеруйте атомы, укажите кислотные и основные центры:

имидазол	пиразол	1,3-тиазол	пиразолидон

пиримидин	пиперазин	пурин
птеридин		акридин

2. Покажите графически распределение электронной плотности в молекулах пиразола бензимидазола и пиридина. Какие из циклов является π -недостаточным, а какой — π -избыточным? Укажите кислотные и основные атомы азота.

3. Напишите схемы таутомерных превращений следующих соединений. Назовите таутомерные формы и тип таутомерии.

а) бензимидазол

б) *o*-гидроксипиразол

в) барбитуровая кислота

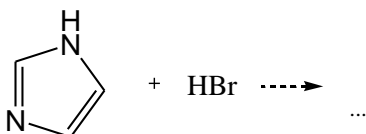
г) мочевая кислота

д) цитозин

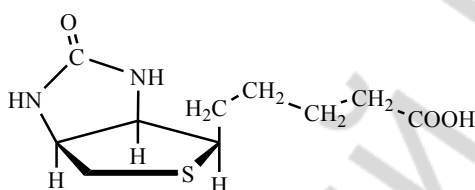
е) аденин

ж) гуанина

4. Закончите схему реакции:



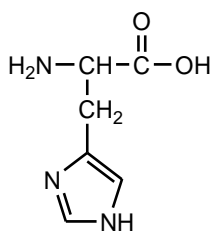
5. Выделите в молекуле биотина — витамина Н — фрагменты тетрагидротиофена, мочевины и валериановой кислоты. Обозначьте хиральные центры (3).



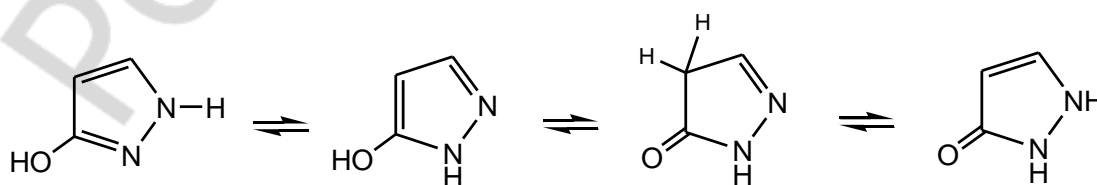
биотин

Биотин участвует в реакциях переноса карбоксильных групп *in vivo*.

6. Объясните возможность участия ядра имидазола в кислотном и основном катализе *in vivo*. Укажите кислотные и основные центры в молекуле протеиногенной аминокислоты гистидин, напишите ее в ионном виде. Приведите реакцию декарбоксилирования гистидина с образованием гистамина.



7. Среди производных пиразола важное значение имеет пиразолон-5, на основе которого получают ряд лекарственных средств, обладающих жаропонижающим и обезболивающим действием. Ниже приведены таутомерные формы пиразолон-5. Покажите стрелками направление перемещения протона от одной формы к другой.

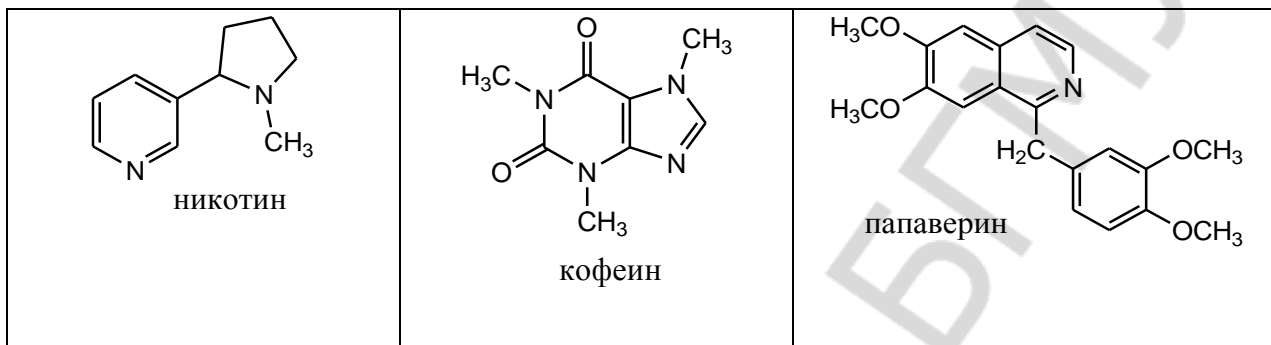


8. Соли мочевой кислоты — это ...

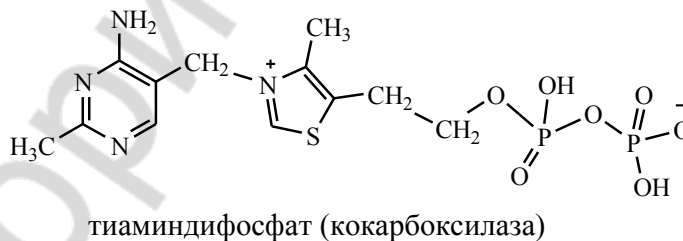
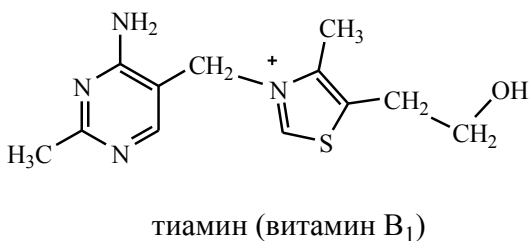
Напишите формулы динатриевой соли мочевой кислоты и урата аммония (двухзамещенной).

9. *Алкалоиды* — это ...

Выделите в формулах различных алкалоидов известные вам гетероциклы и назовите их.



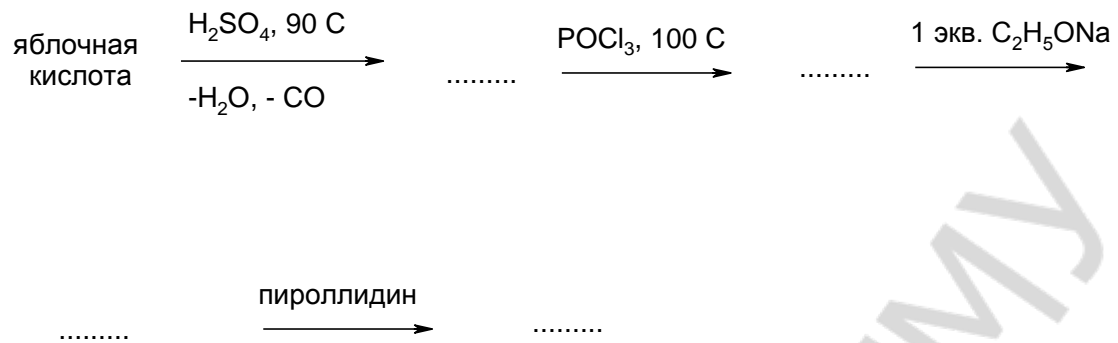
10. Тиамин — витамин В₁ — участвует в реакциях декарбоксилирования α-оксокислот. Выделите и назовите гетероциклы, являющиеся структурными фрагментами тиамина. Укажите механизм реакции образования активной формы витамин В₁-кокарбоксылазы.



11. Приведите схему взаимодействия барбитуровой кислоты с гидрокарбонатом и гидроксидом натрия. Поясните, почему барбитуровая кислота титруется как одноосновная кислота.

12. Рассмотрите строение действующего начала азепинового транквилизатора *феназепам* [4]. Отметьте реакционные и основные центры, ароматические фрагменты.

13. Заполните следующую цепь превращений. Назовите продукты реакций



14. Рассмотрите строение действующего начала анальгетика *бутадиона* [4]. Отметьте реакционные и основные центры, ароматические фрагменты. Покажите таутомерные превращения.

15. Напишите структурные формулы следующих нуклеотидов. Дайте их полные названия.

а) гуанозин-5-фосфат

б) адениловая кислота

в) УДФ

г) тимидиловая кислота

16. Покажите образование водородных связей в комплементарных парах:

аденин – тимин

гуанин – цитозин

17. Приведите структурную формулу АТФ. Дайте полное название, укажите типы связей.

18. Приведите полную формулу NADH. Рассмотрите механизм переноса гидрид-аниона (в структурном виде) для восстановления NADH пировиноградной кислоты.

19. Рассмотрите строение следующих лекарственных средств. Выделите структурные фрагменты, реакционные и кислотно-основные центры [4].

пуromицин

азидотимидин

цитарабин

20. Приведите структурные формулы следующих алкалоидов. Укажите структурные фрагменты, реакционные и основно-кислотные центры. Приведите названия и формулы лекарственных средств, созданных на их основе (включая аналоги).

а) никотин

б) хинин

в) морфин

г) папаверин

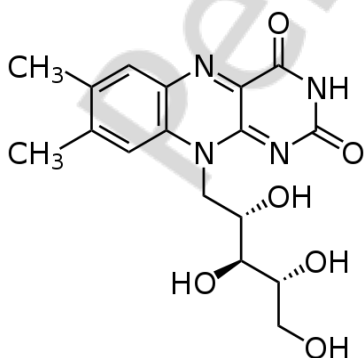
д) кокаин

е) кофеин

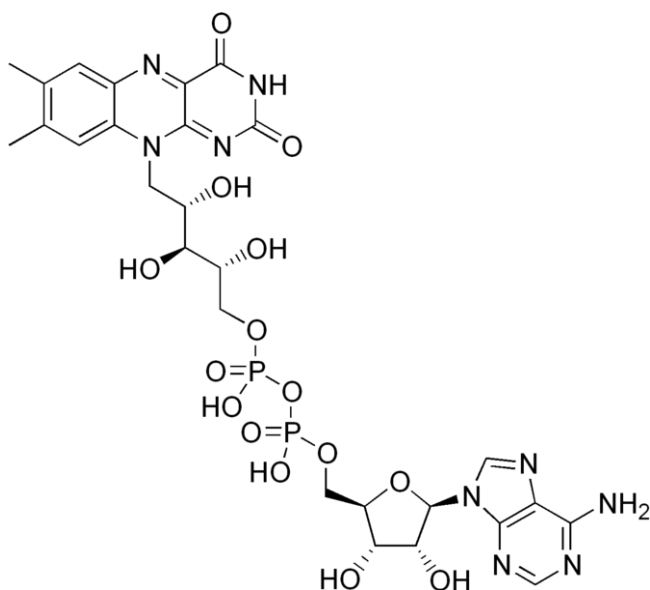
ж) эфедрин

з) пилокарпин

21. Рассмотрите строение *рибофлавина*. Выделите структурные фрагменты. Определите конфигурацию хиральных центров. Охарактеризуйте медико-биологическое значение.



22. Рассмотрите строение ФАД. Выделите структурные фрагменты. В сокращенном виде (для бензоптеридинового скелета) покажите участие ФАД как переносчика энергии при окислительном фосфорилировании в митохондриях.



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАЧЕСТВЕННЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Опыт 1. Мурексидная проба.

В пробирку поместите несколько кристаллов мочевой кислоты (7) и растворите в 1–2 каплях 10 % раствора NaOH (21).

Одну каплю полученного раствора поместите на предметное стекло и добавьте 1 каплю концентрированной HNO₃*. Раствор на стекле осторожно упарьте на пламени спиртовки и охладите до комнатной температуры.

К сухому остатку на стекле добавьте 2–3 капли 10 % раствора NH₃ (38).

Какое соединение образуется в результате окисления мочевой кислоты с помощью азотной кислоты? Напишите его строение.

Приведите строение аммониевой соли пурпурной кислоты (мурексида). Какую окраску имеет это соединение? Наличие какого структурного фрагмента в молекулах соединений обуславливает положительную мурексидную пробу?

Опыт 2. Кислотные свойства мочевой кислоты.

Труднорастворимые в воде моонатриевая и аммониевые соли мочевой кислоты являются компонентами мочевых камней.

В пробирку поместите на кончике лопаточки мочевую кислоту (7) и при встряхивании добавьте 5–6 капель воды. Мочевая кислота плохо растворяется в воде. К полученной взвеси добавьте 1 каплю 10 % раствора гидроксида натрия (21). Раствор становится прозрачным вследствие образования динатриевой соли мочевой кислоты. К этому раствору добавьте 1 каплю насыщенного раствора хлорида аммония (10). Наблюдается появление нерастворимого осадка урата аммония.

Напишите схему реакции мочевой кислоты с гидроксидом натрия.

Приведите строение образующегося при добавлении хлорида аммония нерастворимого вещества.

Какая таутомерная форма мочевой кислоты принимает участие в образовании солей?

Опыт 3. Качественная реакция обнаружения метилированных ксантинов.

Возьмите три пробирки. В первую поместите несколько кристалликов кофеина, во вторую — теобромину, в третью — теофиллина. В каждую пробирку добавьте 2 капли 10 % раствора гидроксида натрия (21) и встряхивайте в течение 2 мин, а затем внесите по 2 капли 5 % раствора хлорида кобальта (II)*. Отметьте окраску осадков, выпавших во второй и третьей пробирках.

Выделите кислотные центры в молекулах теофиллина и теобромину. Почему кофеин не растворяется в щелочи?

Напишите схемы реакций образования солей теофиллина и теобромину с хлоридом кобальта (II).

В чем состоит различие в строении солей теофиллина и теобромину с кобальтом (II)?

Опыт 4. Общие реакции на алкалоиды.

В пробирку поместите 1 каплю 1 % раствора гидрохлорида хинина* и 5 капель воды. Возьмите предметное стекло и нанесите с помощью пипетки из пробирки трижды по 1 капле раствора гидрохлорида хинина*, расположив их на некотором расстоянии друг от друга. На стекле рядом с первой каплей поместите 1 каплю раствора йода в йодиде калия (47), со второй — 1 каплю 5 % раствора таннина*, с третьей — 1 каплю насыщенного раствора пикриновой кислоты (5). В местах соприкосновения капель появляются кристаллы, имеющие характерную окраску.

Напишите схему реакции хинина с пикриновой кислотой.

Наличие каких реакционных центров в молекулах алкалоидов обуславливает протекание общих реакций осаждения?

Опыт 5. Реакция обнаружения хинина.

В пробирку поместите 1 каплю 1 % раствора гидрохлорида хинина*, добавьте 5 капель воды, 2 капли насыщенного раствора брома в воде*, а затем 1 каплю 10 % раствора аммиака (38). Появляется интенсивное зеленое окрашивание.

Напишите схемы последовательно протекающих реакций при добавлении к раствору гидрохлорида хинина бромной воды, а затем раствора гидроксида аммония.

Чем обусловлено появление интенсивной окраски раствора?

Подпись преподавателя:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 14

КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 5 УГЛЕВОДЫ. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. НУКЛЕОТИДЫ И НУКЛЕОЗИДЫ. УИРС-5

Цель занятия:

- 1) систематизировать знания строения и реакционной способности и возможностей химической идентификации гетероциклических соединений и их производных;
- 2) закрепить навыки проведения качественных реакций соединений данной группы.

Вопросы для подготовки к занятию:

1. Классификация моносахаридов, стереоизомерия моносахаридов: D- и L-ряды, цикло-оксо-таутомерия. Формулы Фишера. Формулы Хеуорса.
2. Мутаротация. Конформации циклических форм моносахаридов.
3. Химические свойства моносахаридов: образование простых и сложных эфиров; реакции полуацетальной группы; окисление моносахаридов; реакции восстановления; изомеризация в щелочной среде.
4. Важнейшие представители моносахаридов и их производных: D-ксилоза, D-рибоза, 2-дезоксид-рибоза; D-глюкоза, D-галактоза, D-манноза, D-фруктоза, D-глюкозамин, D-сорбит, ксилит, D-глюкуроновая кислота, D-галактуроновая кислота, D-глюконовая кислота; аскорбиновая кислота (витамин С).
5. Общая характеристика олигосахаридов. Восстанавливающие дисахариды. Строение и номенклатура. Цикло-оксоттаутомерия восстанавливающих дисахаридов.
6. Реакционная способность отдельных представителей дисахаридов: мальтозы, целлобиозы, лактозы, лактулозы, сахарозы.
7. Общая характеристика полисахаридов. Гомо- и гетерополисахариды. Физические и химические свойства. Крахмал, целлюлоза, декстраны, инулин, пектиновые вещества. Гидролиз полисахаридов и их производных.
8. Сложные и простые эфиры целлюлозы: ацетаты, нитраты, метил-, карбоксиметил- и диэтиламиноэтилцеллюлоза.
9. Строение и систематическая номенклатура пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом. Кислотно-основные свойства. Реакции электрофильного замещения у пятичленных ароматических гетероциклов. Производные пятичленных гетероциклов: фурфурол, семикарбазон 5-нитрофурфуро-ла (фурацилин), бензопиррол, β -индолуксусная кислота.
10. Строение и номенклатура пятичленных гетероциклов с двумя гетероатомами, их кислотно-основные свойства, образование ассоциатов. Реакции электрофильного замещения в пиразоле и имидазоле.
11. Лекарственные средства на основе пиразолона-5 (анальгин, бутадиион). Производные имидазола: гистидин, гистамин, бензимидазол. Тиазолидин. Представление о строении пенициллиновых антибиотиков.
12. Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом: пиридин, хиолин, изохиолин. Основные и нуклеофильные свойства. Кофермент НАД⁺. Лактим-лактамина таутомерия гидроксипроизводных пиридина. Гомологи пиридина: α -, β -, γ -пиколины. Реакции окисления пиколинов. Витамин РР, изониазид, фтивазид. Пиперидин. Группа пирана. Флавоноиды.
13. Шестичленные гетероциклов с двумя гетероатомами. Пиримидин и его гидроксиды и аминопроизводные: урацил, тимин, цитозин, их таутомерия. Барбитуровая кислота: синтез, таутомерия, кислотные свойства. Производные барбитуровой кислоты: барбитал, фенобарбитал.
14. Пурин. Кислотно-основные свойства, прототропная таутомерия. Производные пурина: гипоксантин, ксантин, мочевиная кислота, аденин, гуанин. Лактим-лактамина таутомерия.
15. Кислотные свойства мочевиной кислоты, соли мочевиной кислоты.

16. Нуклеозиды. Нуклеотиды.
17. Алкалоиды. Химическая классификация. Основные свойства. Реакции солеобразования.
18. Метилированные ксантины: кофеин, теofilлин, теобромин. Качественные реакции.
19. Производные пиридина: никотин, анабазин.
20. Производные хинолина: хинин.
21. Производные изохинолина и фенантренизохинолина: папаверин, морфин, кодеин.
22. Группа тропана: атропин, кокаин.
23. Строение и медико-биологическое значение птеринов. Фолиевая кислота. Рибофлавин.

Примерный вариант экспериментальной задачи:

1. Приведите схемы качественных реакций, условия их проведения и внешние признаки, позволяющие различить глюкозу, сахарозу, мочевую кислоту (растворы).
2. Дайте этим веществам спектральные характеристики (УФ-, ИК-, ПМР-спектры).

Для качественного функционального анализа предложены соединения: глюкоза, фруктоза, арабиноза, мальтоза, лактоза, сахароза, крахмал, сорбит, теобромин, барбитал-натрий, кверцетин, кодеин, кофеин, мочевая кислота, хинина гидрохлорид.

Литература

[2] С. 16–173.

УИРС-5

Подпись преподавателя:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 15

ТЕМА: ОМЫЛЯЕМЫЕ ЛИПИДЫ. ТЕРПЕНЫ И ТЕРПЕНОИДЫ

Цели занятия:

- 1) сформировать знания строения и реакционной способности омыляемых липидов, терпенов, терпеноидов;
- 2) сформировать навыки записи формул омыляемых липидов, терпеноидов и уравнений реакций.

Вопросы для подготовки к занятию:

1. Классификация липидов.
2. Воски. Высшие одноатомные спирты (цетиловый, мирициловый). Пчелиный воск. Спермацет. Ланолин. Твины.
3. Триацилглицерины: жиры, масла. Высшие жирные кислоты (пальмитиновая, стеариновая, олеиновая, линолевая, линоленовая, арахидоновая).
4. Химические свойства жиров и масел: гидролиз, гидрогенизация, окисление.
5. Фосфатидная кислота. Фосфолипиды (фосфатидилэтаноламины, фосфатидилхолины). Дифильное строение. Гидролиз.
6. Терпены и терпеноиды. Изопреновое правило. Классификация.
7. Монотерпены: ациклические (цитраль и его изомеры), моноциклические (лимонен), бициклические (α -пинен, борнеол, камфора), ментан и его производные (ментол, терпин).
8. Дитерпеноиды: ретинол, ретиналь. Тетратерпеноиды (каротиноиды), β -каротин.

Литература

[2] С. 236–242, 251–288.

Письменные задания

1. Напишите формулы (краткие и скелетные) высших жирных кислот. Приведите названия ненасыщенных жирных кислот по ω -номенклатуре.

Стеариновая кислота
Пальмитиновая кислота
Олеиновая кислота
Линолевая кислота

Линоленовая кислота
Арахидоновая кислота

2. Перечислите эссенциальные жирные кислоты, укажите их особенности.

3. Напишите формулы различных спиртов, встречающихся в составе липидов, а также гетерофункциональных соединений, содержащих гидроксильную группу.

глицерол	гексадеканол-1 (цетиловый спирт)
2-аминооктадец-4-ен-диол-1,3 (сфингозин)	
этаноламин	ХОЛИН
серин	ИНОЗИТОЛ

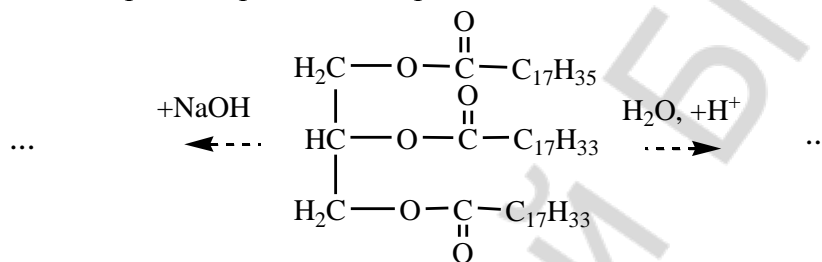
4. **Простые липиды** — это ...

Воски — это ...

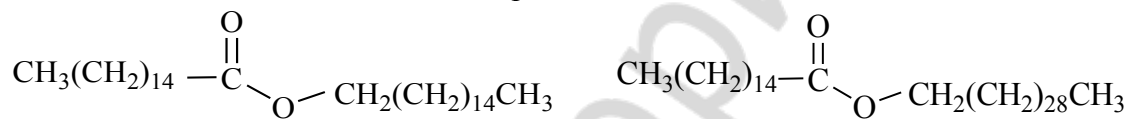
5. Напишите формулы жиров, укажите их агрегатное состояние.

1,2-дилинолеил-3-линоленоилглицерол	1-олеоил-2-пальмитоил-3-стеароилглицерол

6. Напишите реакции гидролиза триацилглицерола.

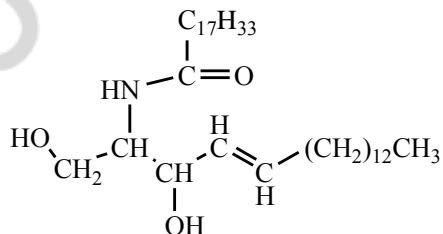


7. Дайте названия воскам. Укажите применение этих веществ.



8. **Церамиды** — это ...

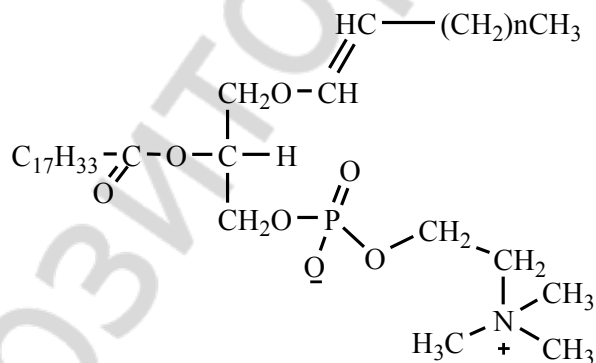
9. Выделите в представленной формуле церамида остатки сфингозина и жирной кислоты.



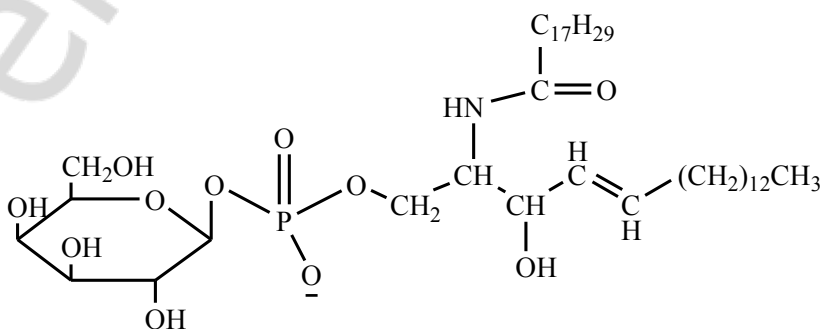
10. Напишите структурные формулы глицерофосфолипидов в таблице. Укажите гидрофильные и гидрофобные части молекул.

1-пальмитоил-2-линоленоилфосфатидилэтаноламин	1-стеароил-2-арахидоноилфосфатидилхолин
1-стеароил-2-олеоилфосфатидилсерин	1-стеароил-2-линоленоилфосфатидилинозитол

11. Около 10 % всех липидов ЦНС составляют плазмалогены. Обозначьте структурные компоненты данного липида, типы связей между ними. Укажите гидрофильную и гидрофобные части молекулы.



12. Представитель какой из групп представлен на рисунке? Обозначьте структурные компоненты данного липида. Укажите гидрофильную и гидрофобные части молекулы.



13. Напишите схему пероксидного окисления на примере остатка линоленовой кислоты в составе триацилглицерола с указанием всех образующихся пероксидов и конечных альдегидов. Учитывая, что преобладающей кислотой триацилглицеролов оливкового масла является олеиновая кислота, а подсолнечного масла — линолевая кислота, предскажите, какое из этих масел в большей степени подвержено пероксидному окислению при длительном хранении.

14. **Терпены** — это ...

Терпеноиды — это ...

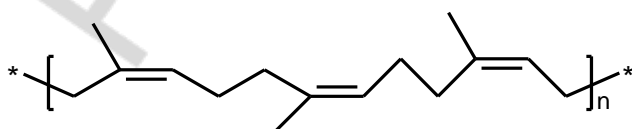
15. Молекула дитерпеноида содержит ... изопреновых звеньев

Молекула тетратерпеноида содержит ... изопреновых звеньев.

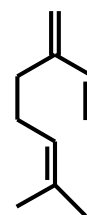
16. Напишите формулы моноциклических и бициклических терпеноидов и дайте названия.

17. Проанализируйте структуру цитраля (3,7-диметилонкта-2,6-диеналь). Напишите его диастереомеры и обозначьте в их структуре изопреновые звенья.

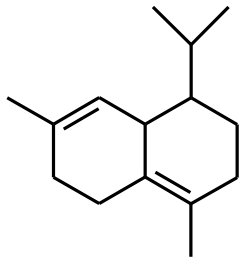
18. Покажите принадлежность к терпеноидам следующих соединений. Выделите изопреновые звенья, отнесите к конкретному классу терпеноидов. Определите конфигурацию двойной связи.



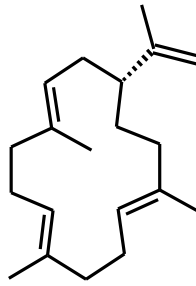
цис-полиизопрен



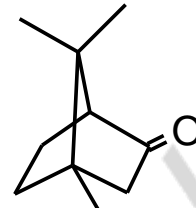
мирцен



кадинен

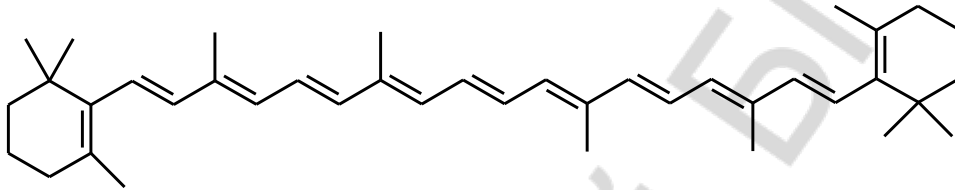


камбрен

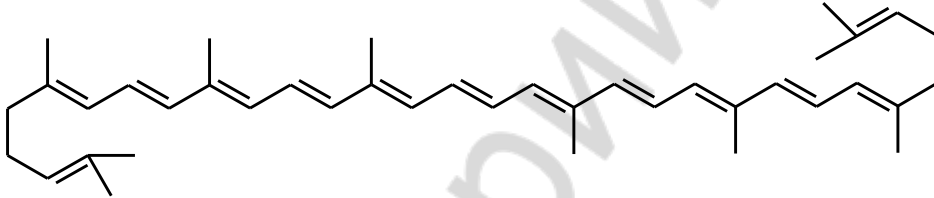


камфора

19. Выделите изопреновые звенья в структуре растительных пигментов β -каротина и ликопина. Чем объясняется наличие окраски у этих веществ?



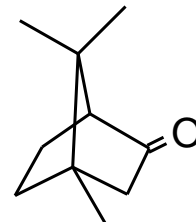
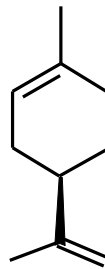
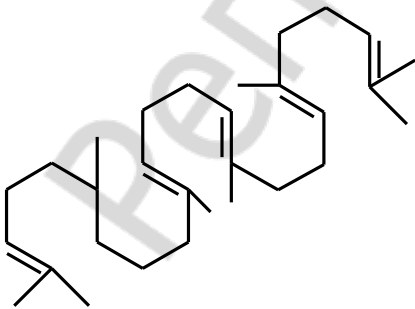
β -каротин



ликопин

20. Приведите примеры производных ментана, применяемых в медицине [4].

21. В чем состоит биогенетическое родство сквалена, лимонена и камфоры?



22. *Валидол* является эфиром изовалериановой кислоты и ментола. Напишите реакцию взаимодействия хлорангидрида изовалериановой (3-метилбутановой) кислоты и (-)-ментола.

23. Как с помощью химических методов определить, какой из двух анализируемых образцов является насыщенным триацилглицеролом, а какой — пчелиным воском. Можно ли решить эту задачу с помощью ИК- или ПМР-спектроскопии?

24. Триолеоилглицерин — основной компонент растительных масел (70–80 %) — плавится при 5 °С. Выше или ниже температура плавления олеоилдистеароилглицерина?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАЧЕСТВЕННЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Опыт 1. Доказательство ненасыщенности олеиновой кислоты.

Бромирование. В пробирку поместите 3 капли олеиновой кислоты* и 4–5 капель раствора брома. Встряхните пробирку, происходит обесцвечивание раствора брома. Напишите схему реакции бромирования олеиновой кислоты.

Какие высшие жирные кислоты можно обнаружить с помощью реакции бромирования?

Окисление. В пробирку поместите по 2 капли олеиновой кислоты*, 5 % раствора карбоната натрия (15) и 2 % раствора перманганата калия (14). Встряхните пробирку и отметьте изменение первоначальной окраски раствора.

Напишите схему реакции олеиновой кислоты с перманганатом калия в щелочной среде.

Какой структурный фрагмент олеиновой кислоты обуславливает наблюдаемый результат?

Опыт 2. Омыление жира.

В пробирку поместите кусочек маргарина величиной с горошину*, 1 мл этанола* и 1 мл 40 % раствора гидроксида натрия (30). Нагрейте пробирку при встряхивании или перемешивании палочкой на кипящей водяной бане. Через 5–10 мин смесь становится однородной. Перенесите 2–3 капли раствора в другую пробирку, добавьте 1 мл воды и нагрейте на водяной бане. Если проба полностью растворяется, омыление можно считать законченным.

К густой однородной массе добавьте при перемешивании горячий насыщенный раствор хлорида натрия (12), чтобы выделившийся слой мыла поднялся до верха пробирки. Дайте смеси отстояться, погрузите пробирку почти целиком в стакан с холодной водой и извлеките мыло палочкой или шпателем. Отожмите его между листами фильтровальной бумаги и сохраните для опыта 3.

Напишите схему реакции щелочного гидролиза на примере 2-О-олеоил-1-О-пальмитоил-3-О-стеароилглицерина.

На чем основана проба, с помощью которой устанавливается полнота омыления?

С какой целью к реакционной смеси добавляется насыщенный раствор хлорида натрия?

Опыт 3. Гидролиз мыла.

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

В пробирку поместите крупинку полученного очищенного мыла и добавьте 1–2 капли 1 % спиртового раствора фенолфталеина*. Покраснения не наблюдается. Добавьте в пробирку 5 капель воды и отметьте появление окрашивания.

Напишите схему реакции гидролиза мыла на примере пальмитата натрия.

С какой целью проводится предварительное растворение и последующее высаливание мыла?

О чем свидетельствует первоначальное отсутствие окрашивания индикатора и появление окрашивания после добавления воды?

Опыт 4. Доказательство ненасыщенности α -пинена.

Проба с бромной водой. В пробирку поместите 2 капли бромной воды* и 1 каплю скипидара*, встряхните. Если водный слой обесцвечивается, то проба положительная.

Проба с перманганатом калия в нейтральной среде. В пробирку поместите 1 каплю 2 % раствора перманганата калия (14), 5 капель воды, добавьте 1 каплю скипидара* и встряхните. Если водный слой обесцвечивается, то проба положительная.

Напишите схемы химических превращений α -пинена, лежащих в основе обеих проб.

Исходя из условий проведенного эксперимента, сделайте вывод об отношении терпенов к окислению.

Опыт 5. Экстракция каротиноидов из моркови.

Кусочек моркови размером с горошину измельчите и поместите в пробирку с 10 каплями тетрахлорометана*. Для ускорения экстракции пробирку энергично встряхивайте в течение 20–30 с. Отметьте изменение окраски экстрагента. Полученный экстракт слейте в другую пробирку и добавьте в нее 1 каплю 5 % раствора брома в тетрахлорометане*. Через несколько секунд окраска брома исчезает.

Разделите на полярные и неполярные следующие растворители — петролейный эфир, этанол, бензол, ацетонитрил. Растворители какой группы более эффективно можно использовать для экстракции каротиноидов и почему?

Почему для проведения пробы на ненасыщенность используют раствор брома в тетрахлорометане, а не бромную воду? Почему исчезает окраска брома?

Подпись преподавателя:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 16

Тема: СТЕРОИДЫ

Цель занятия:

- 1) сформировать знания строения и реакционной способности стероидов;
- 2) сформировать навыки записи формул стероидов и уравнений реакций.

Вопросы для подготовки к занятию:

1. Стероиды: строение и стереоизомерия гонана. 5α - и 5β -стероиды.
2. Родоначальные углеводороды стероидов: эстран, андростан, прегнан, холан, холестеран.
3. Производные эстрана: эстрон, эстрадиол, эстриол. Производные андростана: тестостерон, андростерон.
4. Производные прегнана (кортикостероиды): дезоксикортикостерон, гидрокортизон, преднизолон.
5. Производные холана (желчные кислоты): холевая и дезоксихолевые кислоты. Гликохолевая и таурохолевая кислоты, их дифильный характер.
6. Производные холестерана (стерины): холестерол, эргостерин. Превращение эргостерина и холестерина в соединения витаминов группы D (витамины D_2 и D_3).
7. Агликоны сердечных гликозидов: дигитоксигенин, строфантин. Принцип строения сердечных гликозидов.
8. Химические свойства стероидов, обусловленные функциональными группами: производные по гидроксильной, карбонильной, карбоксильной группам.

Литература

[2] С. 242–250, 362–374.

Письменные задания

1. Какие соединения называются изопреноидами. Приведите примеры.

2. Напишите формулу гонана, пронумеруйте атомы углерода.

3. Изобразите пространственное строение 5α - и 5β -гонана, используя конформации *кресла* для циклогексановых ядер.

4. Приведите формулы родоначальных стероидов.

эстран	андростан	прегнан
холан	холестан	

5. Напишите структурные формулы эстрогенов. Каково их биологическое значение?

эстр-1,3,5(10)-триен-3,17 β -диол (эстрадиол)	3-гидроксиэстр-1,3,5(10)-триен-17-он (эстрон)
--------------------------------------------------------	--------------------------------------------------

6. Напишите структурные формулы андрогенов. Укажите их биологическое значение.

2 α ,3 α -метокси-5 β -холан-24-овая кислота	3 α -гидроксиандростан-17-он (андростерон)
------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------

7. Напишите структурные формулы производных прегнана. Укажите их биологическое значение.

17 α ,21-дигидроксипрегн-4-ен-3,11,20-трион (кортизон)	17 α ,11 β ,21-тригидроксипрегн-4-ен-3,20-дион (кортизол)
прегн-4-ен-3,20-дион (прогестерон)	

8. Напишите структурные формулы желчных кислот. Укажите их биологическое значение.

3 α ,7 α ,12 α -тригидрокси-5 β -холан-24-овая кислота	3 α ,12 α -дигидрокси-5 β -холан-24-овая кислота
-----------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------

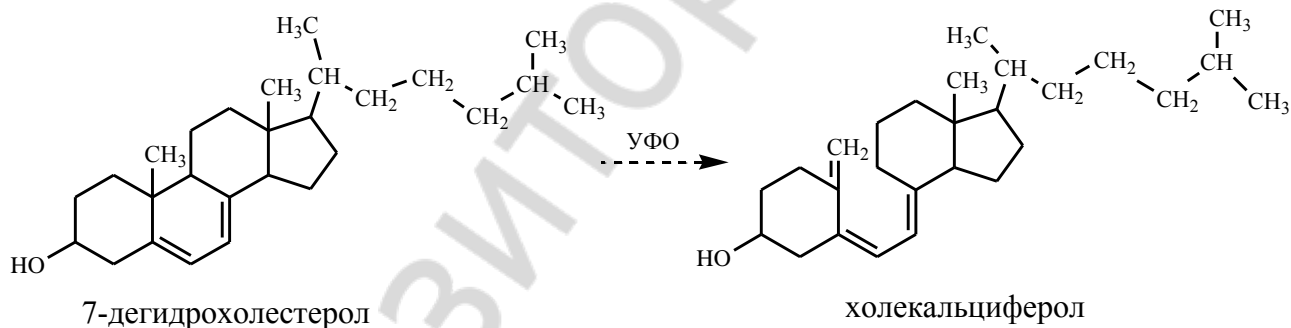
9. Напишите уравнения реакций взаимодействия холевой кислоты с:

а) глицином

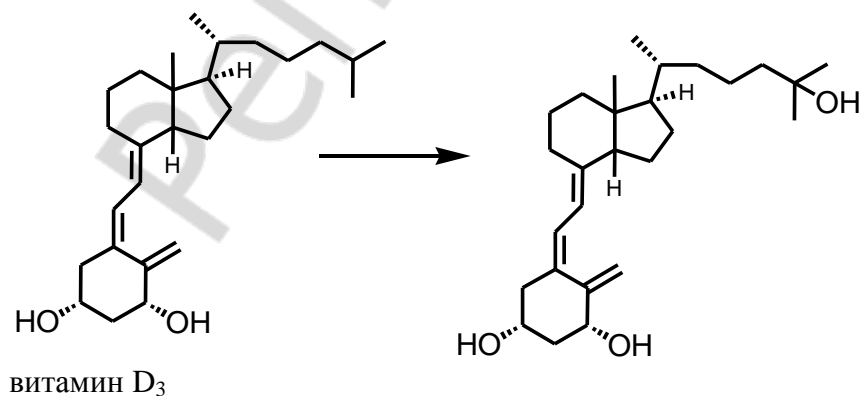
б) таурином (2-аминоэтансульфоновой кислотой).

Отметьте механизм реакции и назовите продукты данных реакций. Укажите биологическое значение данных соединений.

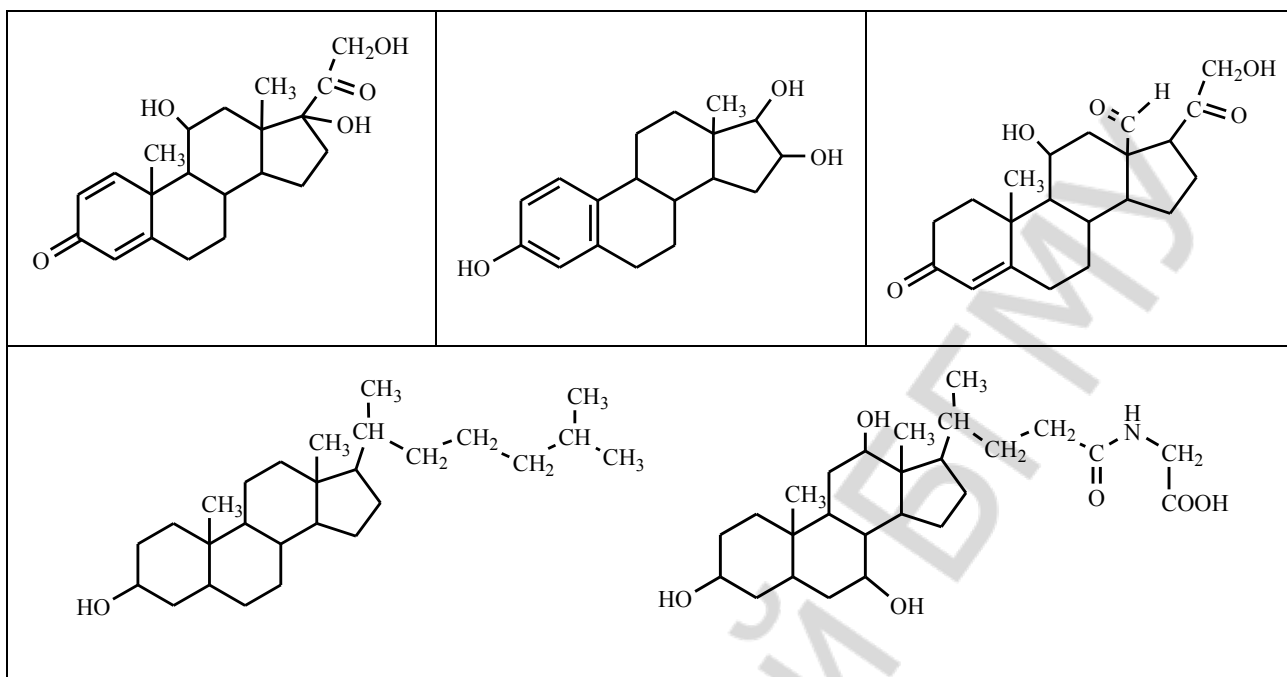
10. Предшественник холекальциферола — 7-дегидрохолестерол — образуются в коже из холестерина. Объясните, какая особенность его строения способствует дальнейшему превращению в витамин D₃? В чем заключается биологическое значение витаминов группы D?



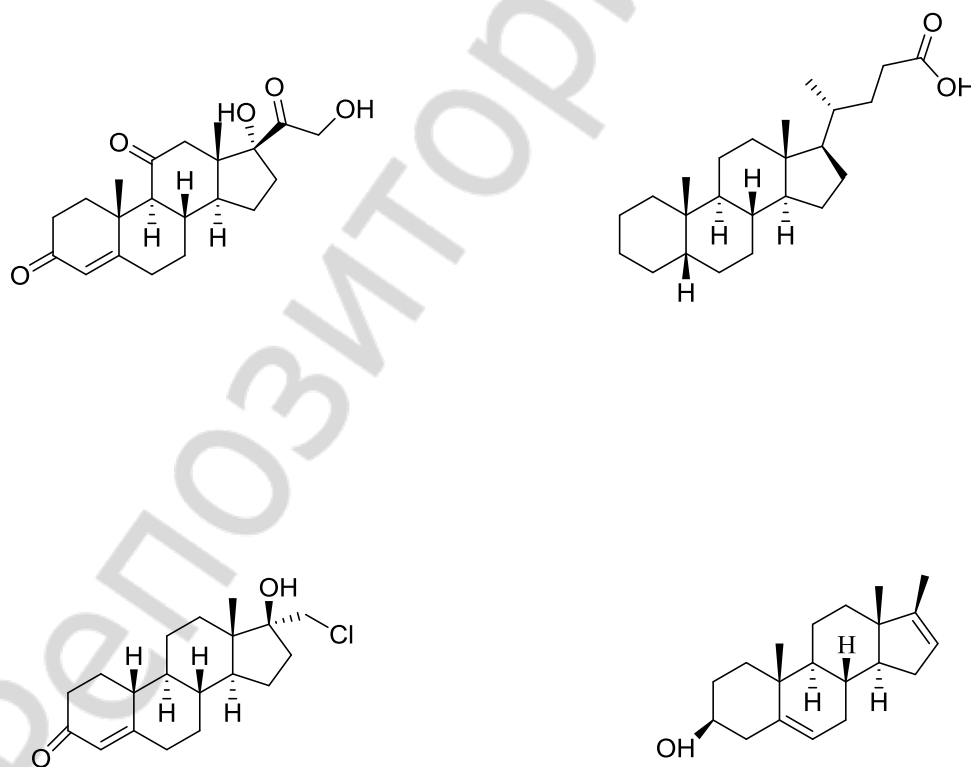
11. Проанализируйте структуру витамина D₃ и тип реакции, которая приводит к его трансформации в активную форму.



12. Определите принадлежность изображенных формул соединений к группе стероидов (эстран, андростан, прегнан, холан, холестеран).



13. Назовите соединения по систематической номенклатуре:



14. Постройте структурные формулы следующих соединений:

а) эстр-2,4-диен-2 α ,3 α ,6 β ,17 β -тетраол

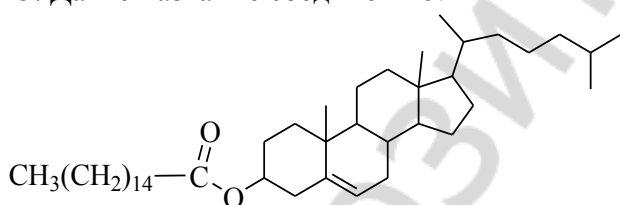
б) 3 β -ацетокси-холест-5,22-диен

в) 2 β ,3 α -дигидрокси-андрост-7,17-дион

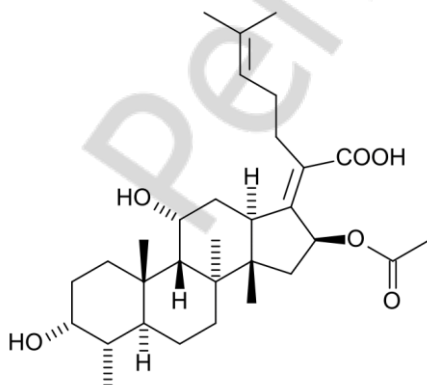
г) 21-гидроксипрегн-4-ен-3,20-дион

д) 17 α -метокси-6 α -метил-прегн-4-ен-3,20-дион

15. Дайте название соединению:



16. Определите характер сочленения А, В, С и D в молекуле фузидиевой кислоты, являющееся природным антибиотиком с узким спектром активности.



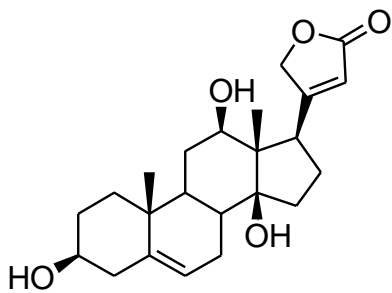
17. Стероидные гормоны в процессе метаболизма гликозилируются глюконовой кислотой. Приведите структуру одного из таких метаболитов — 16β-D-глюкуронидаэстриола (эстр-1,3,5(10)-триен-3,16α,17β-триола).

18. Синтетический аналог эстрогенных гормонов *микрофоллин* (17-α-этинилэстр-1,3,5(10)-триен-3,17β-диол), который более активен, чем натуральный эстрадиол, способен образовывать соли. За счет какого кислотного центра *микрофоллин* взаимодействует со щелочами? Напишите схему реакции.

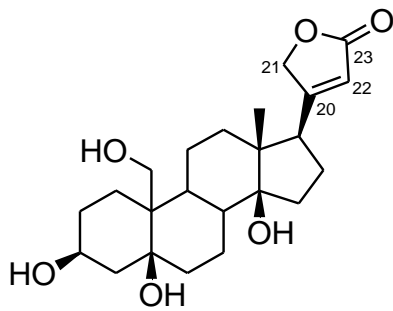
19. Один из кортикостероидных гормонов — *дезоксикортикостерон* — получают синтетически и используют в качестве лекарственного средства. За рубежом под названием «*кортексон*» выпускают 21-гидроксипрегн-4-ен-3,20-дион, обладающий аналогичной активностью. Идентичны ли эти два лекарственных средства?

20. Два синтетических аналога кортикостероидов — дексаметазон (11β,17,21-тригидрокси-16α-метил-9-фторопрегн-1,4-диен-3,20-дион) и *бетаметазон* [4] — проявляют сходное биологическое действие. Идентичны ли эти два соединения? Если они являются изомерами, то какими?

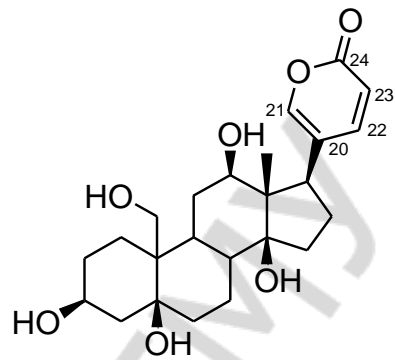
21. Проанализируйте структуры агликонов сердечных гликозидов. Укажите гликозидные связи. К каким группам относятся изображенные сердечные гликозиды.



ксисмалогенин

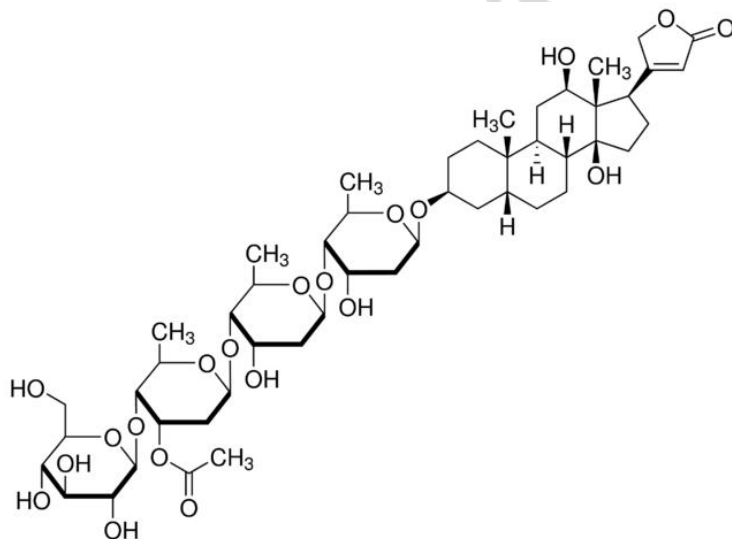


строфантидол



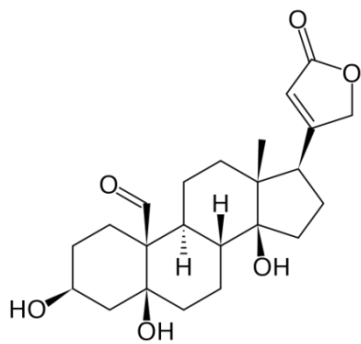
геллебригенол

22. Какие моносахариды входят в состав углеводной части сердечного гликозида ланатозида С? Укажите тип гликозидных связей.

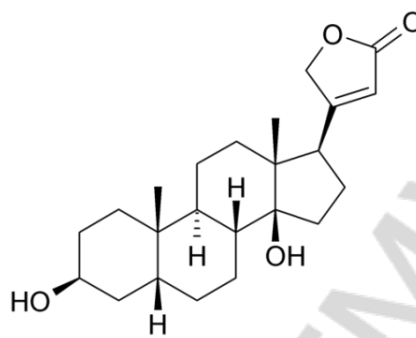


23. Агликон стероидных сапонинов *диосгенин* [4] используют в качестве сырья для синтеза кортикостероидных гормонов. Какой насыщенный углеводород составляет родоначальную структуру этого агликона?

24. Дайте названия агликонам сердечных гликозидов по номенклатуре IUPAC.

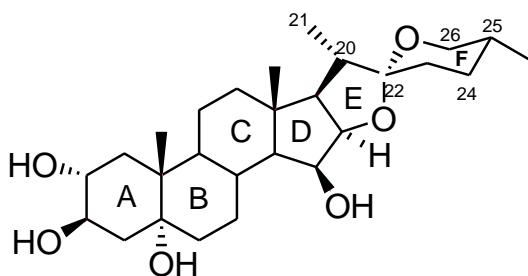


строфантиндин

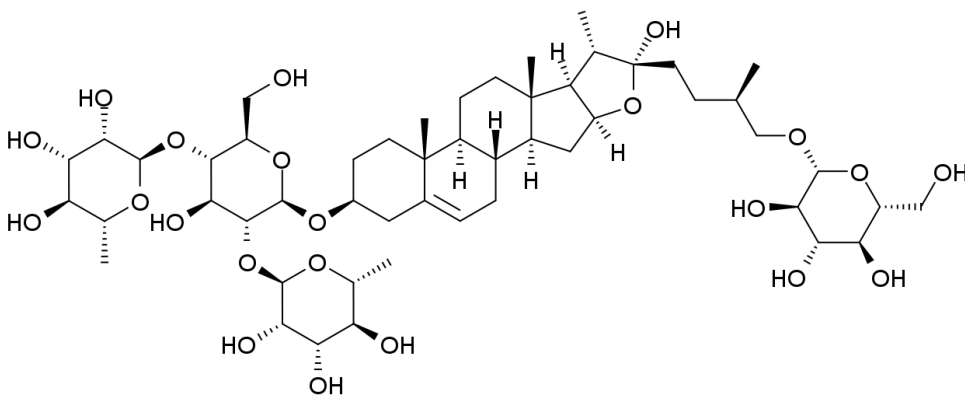


дигитоксигенин

25. Проанализируйте структуры стероидных сапонинов:

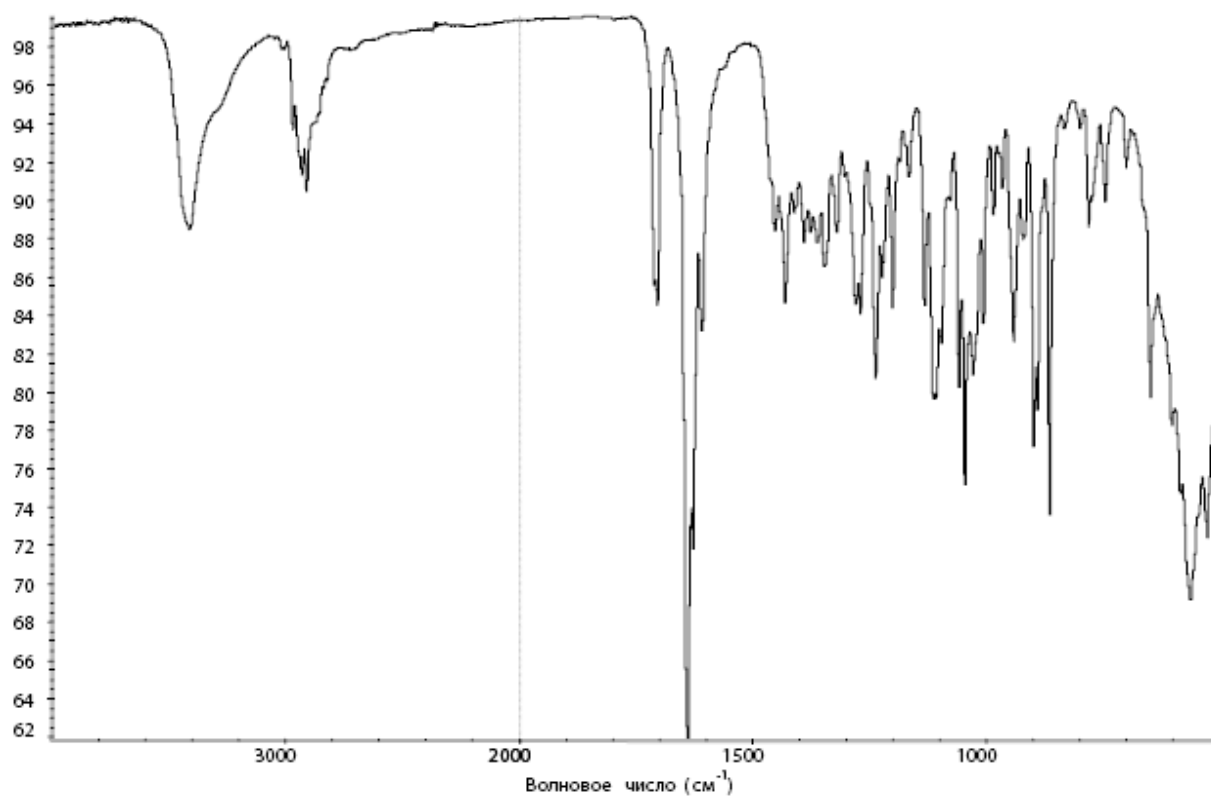


дигитогенин



протодиосцин

26. Проанализируйте спектр *гидрокортизона* и объясните происхождение наблюдаемых полос поглощения.



Подпись преподавателя:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 17

Тема: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ. МАСС-СПЕКТРОСКОПИЯ

Цель занятия:

- 1) сформировать знания основ и масс-спектропии;
- 2) сформировать навыки прогнозирования по химической формуле соединения возможности применения для его исследования масс-спектропии.

В результате изучения темы студент должен знать:

1. Общие закономерности, по которым осуществляется фрагментация молекулы.
2. Основные методики использования спектральных методов при определении строения органических соединений.

В результате изучения темы студент должен уметь:

1. Прогнозировать вероятные пути фрагментации молекулы.
2. Определять класс соединений по серийным ионам.
3. Определять молекулярную массу соединения по молекулярному иону.
4. Интерпретировать УФ-, ИК-, ЯМР, масс-спектры для определения строения органических соединений.

Вопросы для подготовки к занятию:

1. Методы установления строения молекул:
 - а) ультрафиолетовая спектроскопия и спектроскопия в видимой области. Типы электронных переходов;
 - б) инфракрасная спектроскопия. Типы колебаний атомов в молекуле, характеристические частоты;
 - в) ЯМР. ^1H ЯМР, эффект экранирования, химический сдвиг;
 - г) понятие о методе ^{13}C ЯМР;
 - д) растворители, используемые в физико-химических методах исследования.
2. Общие положения масс-спектропии. Образование молекулярного иона и его фрагментация. Возможности и масс-спектрометрии.
3. Основные типы фрагментации молекулы.
4. Определение молекулярной массы и молекулярной формулы.

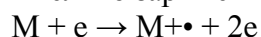
Литература

[3] С. 129–141.

Масс-спектрометрия (МС)

Метод масс-спектрометрии используется в органической химии для определения молекулярной массы и молекулярной формулы органических веществ, а в сочетании с хроматографией — для анализа смеси веществ.

В основе метода лежит качественный и количественный анализ того, на какие осколки разрушается молекула, если ее бомбардировать электронами. Исследуемое вещество нагреванием переводят в газообразное состояние и бомбардируют электронами, имеющими высокую энергию. Исследуемая молекула, получив порцию энергии, теряет при этом собственный электрон и превращается в положительно заряженный молекулярный ион:



Образующийся в результате потери одного электрона катион-радикал называется молекулярным ионом $\text{M}^{\bullet+}$. Точкой в молекулярном ионе обозначен неспаренный электрон.

Молекулярный ион малоустойчив, поэтому он распадается на части, образуя новые ионы, радикалы и нейтральные молекулы. Продукты первичного распада тоже могут быть спо-

способны к саморазрушению. В результате эксперимента образуется некий набор заряженных и нейтральных осколков, характерный именно для данного вещества. Поток осколков направляют в анализатор, где на него воздействуют магнитным или/и электрическим полем. Заряженная частица в поле отклоняется в большей или меньшей степени. Степень отклонения зависит от величины m/z , где m — масса частицы, а z — ее заряд. Поток частиц, разделенный на отдельные пучки по величине m/z , попадает в детектор, где каждый пучок регистрируется на определенном участке детектора. Прибор масс-спектрометр позволяет выделить из всего набора только те осколки, которые несут положительный заряд. Большая часть осколков несет единичный заряд, но среди фрагментов молекулы могут быть и многозарядные ионы, особенно в тех случаях, когда исходные молекулы большие (например, молекулы белков) или когда многозарядный ион обладает повышенной устойчивостью. Результат эксперимента выводится в форме спектра, в котором интенсивность сигнала представлена как функция величины m/z .

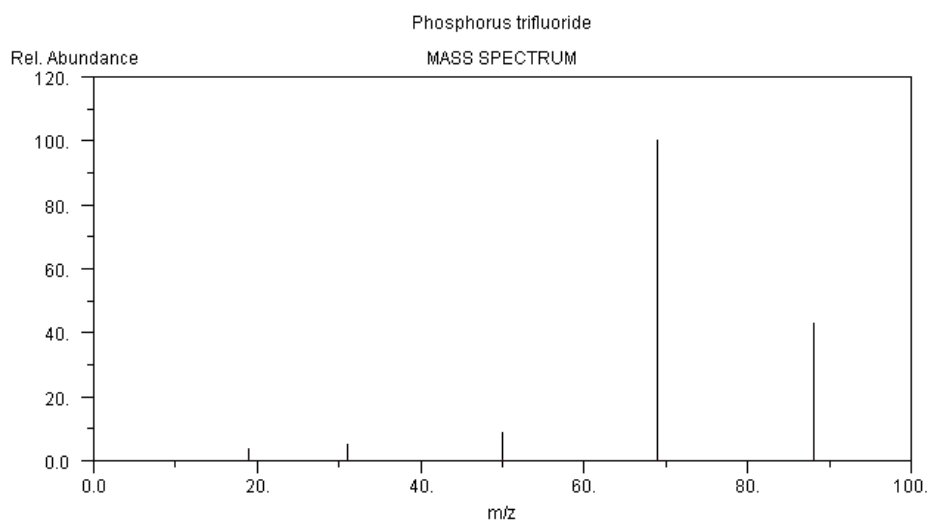


Рис. 1. Масс-спектр PF_3

Природные фосфор и фтор состоят в основном из одного изотопа: P-31 и F-19.

Значения относительных молекулярных масс:

$Mr(P) = 31$, $Mr(F) = 19$, $Mr(PF_3) = 88$.

Если все частицы, зарегистрированные детектором, однозарядны ($z = 1$), то пики спектра можно соотнести следующим образом:

Сигнал при $m/z = 88$ обусловлен молекулярными ионами PF_3^+ .

Сигнал при $m/z = 69$ обусловлен ионами PF_2^+ .

Сигнал при $m/z = 50$ обусловлен ионами PF^+ .

Сигнал при $m/z = 31$ обусловлен ионами P^+ .

Сигнал при $m/z = 19$ обусловлен ионами F^+ .

В данном примере сигнал при самом большом значении m/z принадлежит молекулярному иону. Такая ситуация встречается часто, но не всегда (если молекулярный ион нестабилен и легко распадается, то сигнал с самым большим значением m/z будет принадлежать одному из осколков; если вещество содержит примесь, то сигнал с самым большим значением m/z может принадлежать постороннему соединению). Тем не менее, в огромном числе случаев максимальная в спектре величина m/z численно равна молярной массе исследуемого вещества.

В масс-спектре регистрируются только ионы. Существуют следующие типы ионов: молекулярные, осколочные, перегруппировочные.

Расшифровка масс-спектра заключается в отнесении основных пиков к определенным фрагментам молекулы и определении на этом основании структуры вещества. Значение m/z молекулярного иона равно молекулярной массе вещества. Фрагментация молекулы происхо-

дит за счет гомолитического и гетеролитического разрыва связей и включает перегруппировки, приводящие к образованию новых связей. Вероятность фрагментации зависит от энергии соответствующей связи и возможности стабилизации осколочного иона.

Приступая к интерпретации пиков в масс-спектре, полезно провести прогнозирование вероятных путей фрагментации молекулы на базе ряда следующих общих закономерностей:

1. В насыщенных углеводородных цепях разрыв связи происходит преимущественно у наиболее замещенных атомов углерода в соответствии со стабильностью образующихся катионов: третичные радикалы более стабильны, чем вторичные, вторичные более стабильны, чем первичные. Если структура углеводорода такова, что отщепиться может несколько алкильных радикалов, то максимальным будет пик, обусловленный выбором относительно наибольшего радикала.

2. В ненасыщенных соединениях происходит разрыв связи, находящейся в β -положении к кратной связи, бензольному кольцу или ароматическому гетероциклу, способствующий стабилизации образующегося катиона.

3. Для соединений, содержащих гетероатом, наиболее вероятным процессом фрагментации является разрыв углерод-углеродной связи у атомов углерода, связанного с гетероатомом, с образованием ониевого иона.

4. Относительная интенсивность фрагментных ионов обусловлена стабильностью образующихся катионов, которая определяется эффективностью делокализации положительного заряда в осколках.

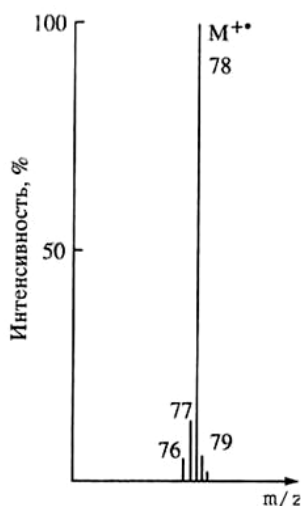
5. Соединения, содержащие карбонильную группу (альдегиды, кетоны, кислоты, сложные эфиры, амиды) претерпевают расщепление с образованием ацильных ионов.

6. Для циклических ненасыщенных соединений характерно отщепление боковой цепи вследствие разрыва α -связи.

В некоторых соединениях образуются ионы за счет внутримолекулярной перегруппировки в процессе фрагментации молекулярного иона. Перегруппировочные ионы усложняют масс-спектр. Для их идентификации можно руководствоваться следующим правилом: в результате перегруппировки выделяются небольшие, термодинамически устойчивые нейтральные молекулы; перегруппировки протекают обычно через шестичленное переходное состояние и сопровождаются миграцией атомов водорода. Перегруппировки обычно встречаются у спиртов, простых и сложных эфиров, альдегидов. Кетонов, амидов, алкилбензолов, гетероциклических соединений, виниловых эфиров алкенов.

При анализе масс-спектра важно обращать внимание на серии фрагментных ионов, отстоящих друг от друга на 14 единиц массы. Эти серии помогают определить класс соединения.

Задача № 1. Интерпретируйте фрагментацию бензола, приводящую к появлению в масс-спектре пиков.



Пояснения к задаче № 1:

Возникновение пиков связано с присутствием в молекуле исследуемого вещества разных природных изотопов, которые фиксируются в спектрах отдельными пиками. Интенсивность этих пиков обусловлена содержанием изотопов.

Таблица 1

Изотопный состав некоторых элементов

Элемент	Изотоп (естественное содержание, %)		
H	¹ H	² H (0.015)	–
C	¹² C	¹³ C (1.1)	–
N	¹⁴ N	¹⁵ N (0.37)	–
O	¹⁶ O	¹⁷ O (0.04)	¹⁸ O (0.20)
F	¹⁹ F	–	–
P	³¹ P	–	–
S	³² S	³³ S (0.80)	³⁴ S (4.4)
Cl	³⁵ Cl	–	³⁷ Cl (32.5)
Br	⁷⁹ Br	–	⁸¹ Br (98)
I	¹²⁷ I	–	–

Например, средняя распространенность изотопов углерода ¹²C и ¹³C в природе составляет 98,9 и 1,1 %. Поэтому метан содержит молекулы ¹²CH₄ и ¹³CH₄, в соотношении 98,9 : 1,1. В таком же соотношении находятся интенсивности пиков M⁺ (m/z 16) и M+1 (m/z 17) в масс-спектре метана. Чем больше процентное содержание углерода в молекуле исследуемого соединения, тем больше вероятность появления молекул, содержащих ¹³C.

Для бензола интенсивность пика: C₆H₆ M⁺+1 = 1.1 × 6 + 0,015 × 6 = 6.69

Так, в масс-спектре бензола соотношение пиков M⁺ (m/z 78) и M+1 (m/z 79) составляет ≈100 : 7.

m/z = 78 C₆H₆ +•

m/z = 77 C₆H₆ +• - H• → C₆H₅ +

m/z = 76 C₆H₅ + - H• → C₆H₄ +•

m/z = 79 M⁺+1

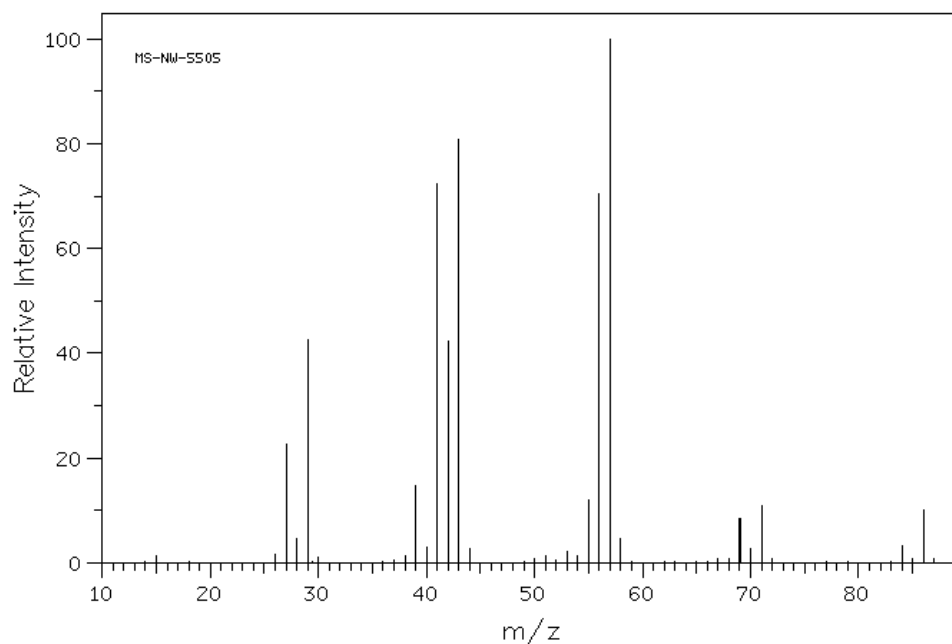
В интенсивность пиков ионов M+1 и M+2 вносят вклад изотопы всех элементов, входящих в состав исследуемого вещества. В масс-спектрах соединений, содержащих серу и кремний, интенсивность пиков M+2 приближается к интенсивности пиков M+1, так как у этих элементов значительное содержание изотопов ³⁴S и ³⁰Si.

Таблица 2

Характерные серии фрагментных ионов разных классов органических соединений

Класс соединения	Формула	m/z
Алканы	C _n H _{2n+1} ⁺	15, 29, 43, 57, 71, 85...
Алкены, нафтены	C _n H _{2n-1} ⁺	27, 41, 55, 69, 83...
Алкины, диены	C _n H _{2n-3} ⁺	25, 39, 53, 67, 81...
Спирты, простые эфиры	C _n H _{2n+1} O ⁺	31, 45, 59, 73, 87...
Альдегиды, кетоны	C _n H _{2n-1} O ⁺	29, 43, 57, 71, 85...
Кислоты, сложные эфиры	C _n H _{2n-1} O ₂ ⁺	45, 59, 73, 87, 101...
Тиолы, сульфиды	C _n H _{2n+1} S ⁺	47, 61, 75, 89, 103... (по ³² S)
Амины	C _n H _{2n+2} N ⁺	30, 44, 58, 72, 86, 100...
Алкилхлориды	C _n H _{2n} Cl ⁺	35, 49, 63, 77, 91, 105... (по ³⁵ Cl)
Алкилфториды	C _n H _{2n} F ⁺	19, 33, 47, 61, 75...
Алкилбромиды	C _n H _{2n} Br ⁺	79, 93, 107, 121... (по ⁷⁹ Br)
Алкилиодиды	C _n H _{2n} I ⁺	127, 141, 155, 169...
Нитрилы	C _n H _{2n-2} N ⁺	40, 54, 68, 82, 96...
Алкилбензолы		38, 39, 50-52, 63-65, 75-78, 91, 105, 119...

Задача № 2. Объясните происхождение пиков масс-спектра гексана.



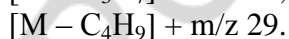
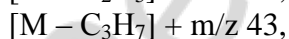
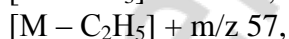
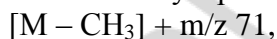
Пояснения к задаче № 2:

В масс-спектрах алканов пик молекулярного иона M^+ всегда имеет небольшую интенсивность, и она уменьшается с увеличением длины и разветвленности углеродной цепи. Молекулярные ионы образуются с потерей одного из электронов σ -связи, что приводит к последующему гомолитическому расщеплению связей одновременно в нескольких направлениях. При отщеплении от молекулярного иона алкильных радикалов образуются осколочные (фрагментные) ионы, устойчивость которых и, следовательно, интенсивность в спектре уменьшается в ряду: третичный > вторичный > первичный. В дальнейшем из этих ионов в результате гетеролитических разрывов связей с выбросом нейтральной молекулы возникают низшие гомологи ионов. За счет осуществления двух типов разрывов образуется характеристическая серия ионов, отличающихся друг от друга на 14 единиц атомной массы с m/z 15, 29, 43, 57 и т. д. Эти ионы в свою очередь способны отщеплять один или два атома водорода с образованием сопутствующих ионов с m/z 28, 27, 42, 41, 56, 55 и т. д.

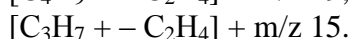
Решение.

Молекулярной массе вещества, равной 86, будет соответствовать значение m/z молекулярного иона. Представим возможные пути фрагментации молекулярного иона гексана, образовавшегося в результате ионного удара. Фрагментация молекулярного иона гексана осуществляется в разных направлениях:

– за счет гомолитического разрыва связей осуществляется отщепление алкильных радикалов от молекулярного иона:



– за счет гетеролитического разрыва связей происходит выброс алкена из алкильных ионов:



– за счет гомолитического и гетеролитического разрыва связей образуется характеристическая серия ионов, отличающихся друг от друга на 14 единиц атомной массы с m/z 15, 29, 43, 57, 71.

В масс-спектре гексана присутствуют ионы, отличающиеся значениями m/z на один или два атома водорода от характеристической серии ионов: 27, 28, 41, 42, 56, 55 (сопутствующие):

$[C_2H_3]^+ + m/z\ 27,$

$[C_2H_4]^+ + m/z\ 28,$

$[C_3H_5]^+ + m/z\ 41,$

$[C_3H_6]^+ + m/z\ 42,$

$[C_4H_7]^+ + m/z\ 55,$

$[C_4H_8]^+ + m/z\ 56.$

Таким образом, в масс-спектре гексана присутствуют ионы, связанные с отрывом электрона — молекулярные; гомолитическим и гетеролитическим разрывом связи — осколочные; отрывом атомов водорода — сопутствующие.

Письменные задания

1. Молекулярный ион — это

Фрагментация — это

Масс-спектр — это

2. Необходимые условия, которым должен удовлетворять молекулярный ион:

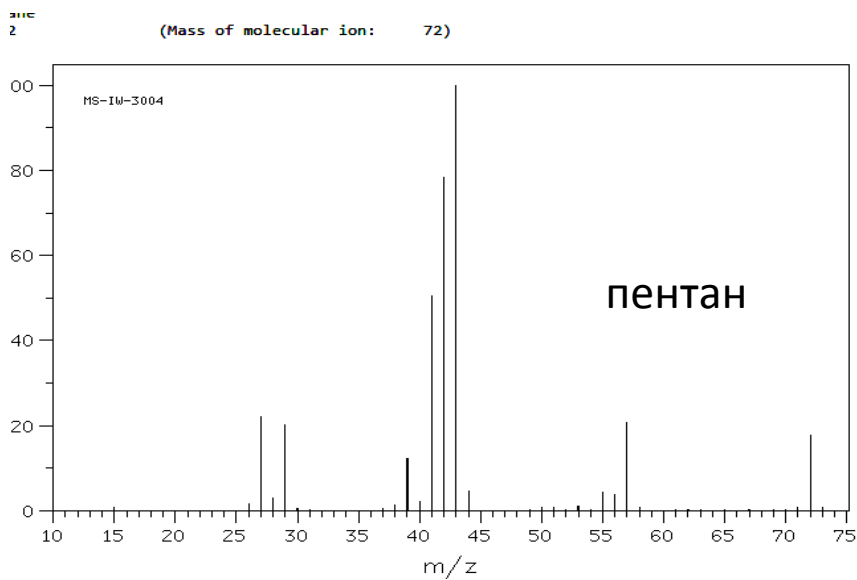
3. Назовите общие правила для предсказания наиболее интенсивных пиков в масс-спектре, полученном с использованием электронного удара.

4. Назовите наиболее интенсивный пик в масс-спектре:

а) 2-гидроксипиридина

б) 2-аминопиридина

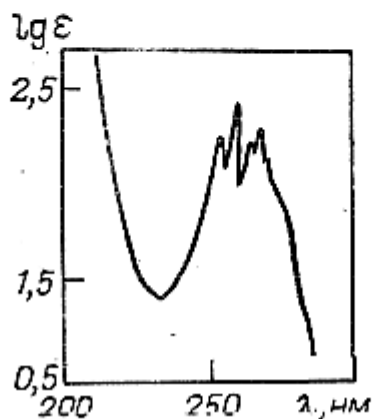
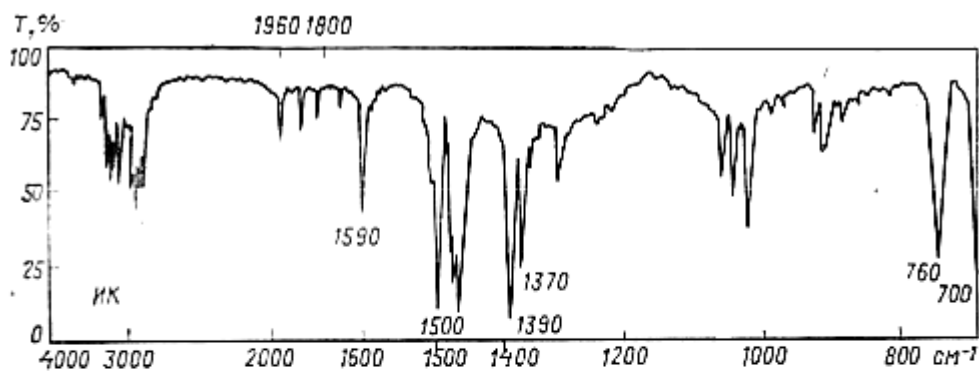
5. Объясните происхождение пиков масс-спектра пентана.



6. Объясните происхождение в масс-спектре этанола пиков со значениями m/z 46, 45, 31, 29, 15.

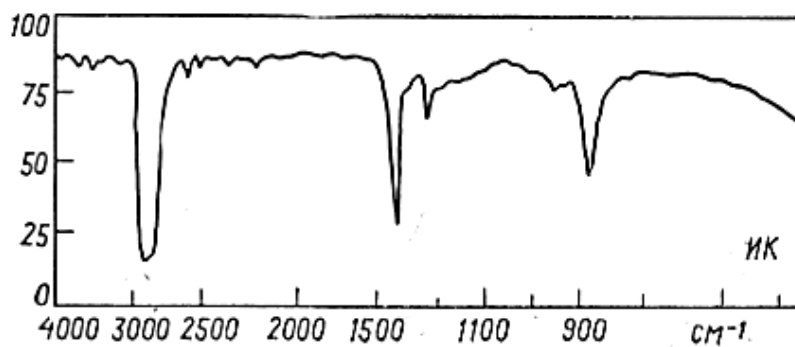
7. Какие различия имеются в масс-спектрах пентанала и пентанола-2?

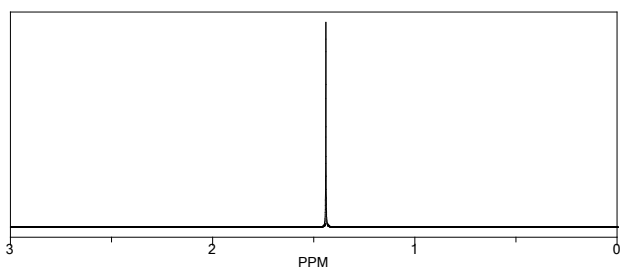
8. На основании УФ-и ИК-спектров определите структуру вещества C_9H_{12} . Спектр ПМР содержит дуплет при δ 1,18 м. д., септет при δ 3,0 м. д. и синглет при δ 7,2 м. д. Соотношение интенсивностей сигналов 6 : 1 : 5.



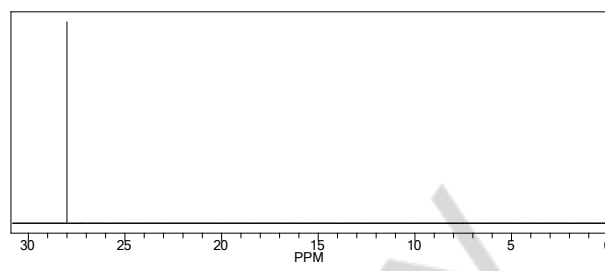
9. На основании данных ФХМИ определите структуру вещества C_6H_{12} .

T, %



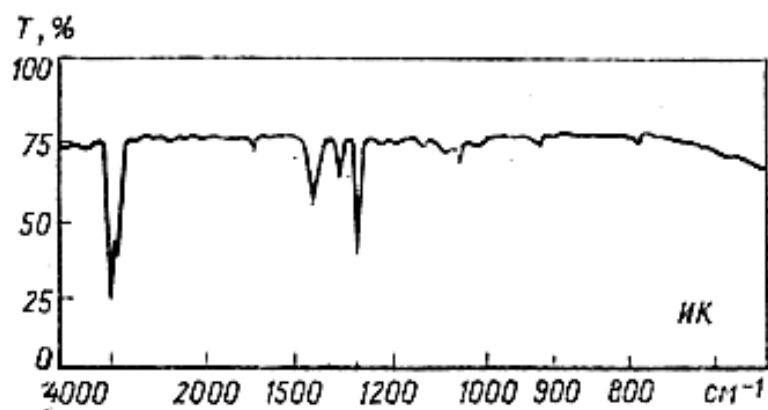
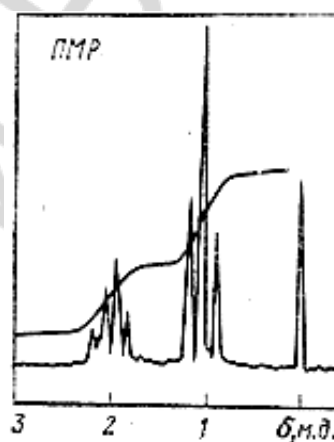
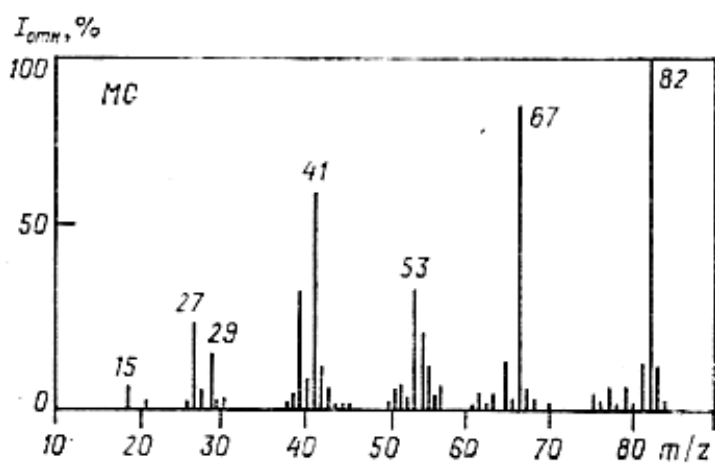


^1H ЯМР



^{13}C ЯМР

10. На основании данных ФХМИ определите структуру вещества.



Подпись преподавателя:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 18

КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 6 ЛИПИДЫ. ТЕРПЕНЫ, ТЕРПЕНОИДЫ. СТЕРОИДЫ. ФХМИ. УИРС-6

Цель занятия: систематизировать знания строения и реакционной способности простых и сложных омыляемых липидов, терпенов и терпеноидов, стероидов.

Вопросы для подготовки к занятию:

1. Классификация липидов. Высшие одноатомные спирты (цетиловый, мирициловый). Воски. Спермацет. Ланолин. Твины.
2. Триацилглицерины: жиры, масла. Высшие жирные кислоты (пальмитиновая, стеариновая, олеиновая, линолевая, линоленовая, арахидоновая).
3. Химические свойства жиров и масел: гидролиз, гидрогенизация, окисление.
4. Фосфатидная кислота. Фосфолипиды (фосфатидилэтаноламины, фосфатидилхолины). Дифильное строение. Гидролиз.
5. Терпены и терпеноиды. Изопреновые правила. Классификация.
6. Монотерпены: ациклические (цитраль и его изомеры), моноциклические (лимонен), бициклические (α -пинен, борнеол, камфора), ментан и его производные (ментол, терпин).
7. Дитерпеноиды: ретинол, ретиналь. Тетратерпеноиды (каротиноиды), β -каротин.
8. Стероиды: строение и стереоизомерия гонана. 5α - и 5β -стероиды.
9. Родоначальные углеводороды стероидов: эстран, андростан, прегнан, холан, холестеран.
10. Производные эстрана: эстрон, эстрадиол, эстриол. Производные андростана: тестостерон, андростерон.
11. Производные прегнана (кортикостероиды): дезоксикортикостерон, гидрокортизон, преднизолон.
12. Производные холана (желчные кислоты): холевая и дезоксихолевые кислоты. Гликохолевая и таурохолевая кислоты, их дифильный характер.
13. Производные холестерина (стерины): холестерол, эргостерин. Превращение эргостерина и холестерина в соединения витаминов группы D (витамины D₂ и D₃).
14. Агликоны сердечных гликозидов: дигитоксигенин, строфантин. Принцип строения сердечных гликозидов.
15. Химические свойства стероидов, обусловленные функциональными группами: производные по гидроксильной, карбонильной, карбоксильной группам.
16. Методы установления строения молекул. Определение молекулярной массы и молекулярной формулы.

УЧЕБНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ РАБОТА-6

Примерный вариант экспериментальной задачи:

- 1) приведите схемы качественных реакций, укажите условия проведения и внешние признаки, позволяющие различить ацетоуксусный эфир, фенолсалицилат, муравьиную кислоту, глюкозу.
- 2) идентифицируйте предложенное соединение и методы его очистки;
- 3) дайте спектральную характеристику веществу, данному в задаче (УФ-, ИК-, ПМР-, масс-спектры).

Для качественного функционального анализа и спектральной характеристики предложены соединения:

гексен-1, гексин-1, гексин-2, циклогексен, бензол, толуол, хлороформ; спирты — пропанол-1, пропанол-2, бензиловый спирт, глицерин; фенолы — фенол, пирокатехин, резорцин;

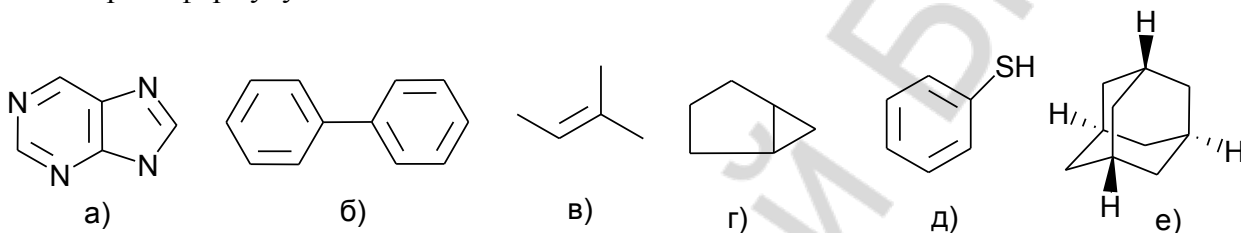
первичный алифатический амин (глицин), первичный ароматический амин (анестезин), N-метиланилин; формальдегид (формалин), пропаналь, бензальдегид, ацетон, метилэтилкетон, ацетоуксусный эфир, этилацетат, аланин, анестезин, ацетамид, ацетанилид, бензамид, бензойная кислота, салициловая кислота, мочеви́на, глутаровая кислота, щавелевая кислота, коричная кислота, ацетилсалициловая кислота, фенилсалицилат, уксусная кислота, муравьиная кислота, уксусный ангидрид, бутилацетат, этиловый эфир монохлоруксусной кислоты, глюкоза, фруктоза, арабиноза, мальтоза, лактоза, сахароза, крахмал, сорбит, теобромин, барбитал-натрий, кверцетин, кодеин, кофеин, мочева́я кислота, хинина гидрохлорид.

Литература

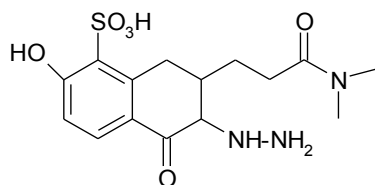
[2] С. 236–288, 362–363, 317–377.

Тестовый самоконтроль

1. Выберите формулу бициклического соединения:



2. Укажите функциональные группы, которые содержит соединение следующего строения:

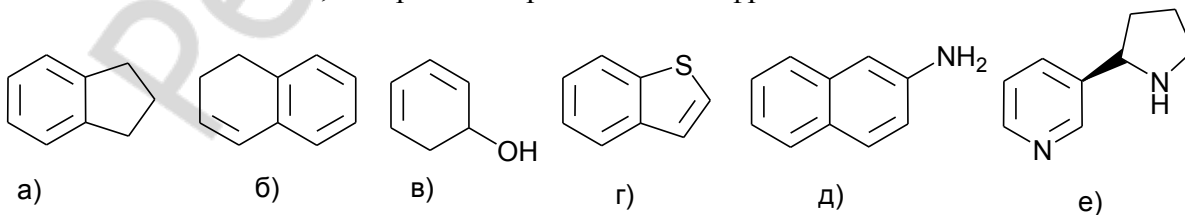


- а) гидроксильную;
- б) amino-;
- в) кето-;
- г) тиольную;
- д) сульфо-;
- е) амидную;
- ж) альдегидную.

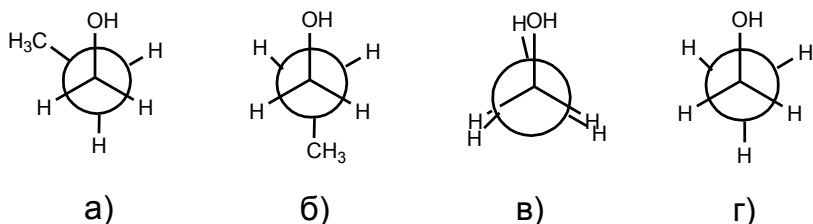
3. Укажите тип органической реакции, которая характеризует взаимодействие циклогексена с HCl:

- а) замещения;
- б) полимеризации;
- в) радикальная;
- г) присоединения;
- д) ионная;
- е) хлорирования;
- ж) гидрогалогенирования.

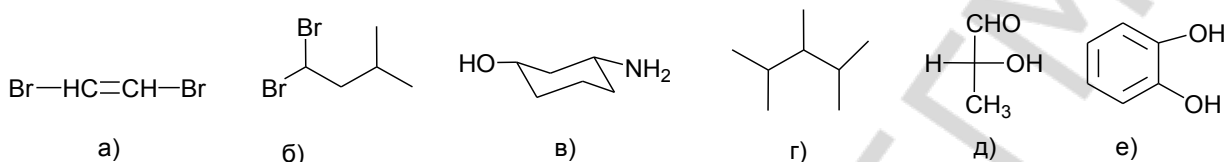
4. Укажите соединения, содержащие ароматический фрагмент:



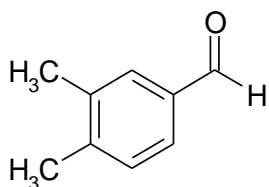
5. Укажите наиболее стабильную конформацию этанола:



6. Укажите соединения, для которых характерно явление энантиомерии:

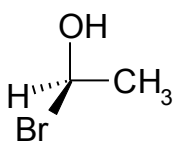


7. Назовите соединение по заместительной номенклатуре IUPAC:



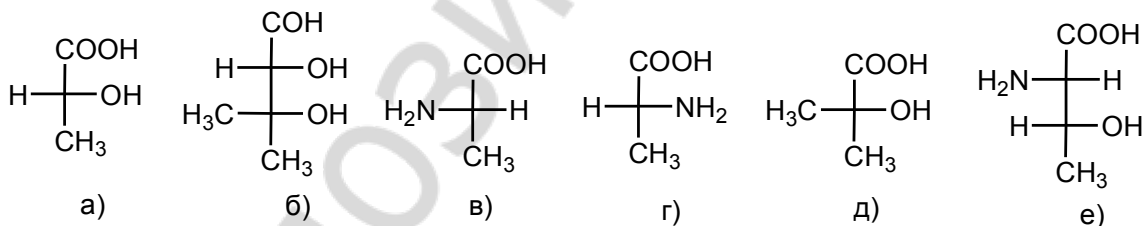
- а) 3,4-диметилбензальдегид;
 б) 4,5- диметилбензальдегид;
 в) 2-карбокси-4-метилтолуол;
 г) 3,4-диметилбензойная кислота;
 д) 4-формил-1,2-диметилбензол.

8. Назовите соединение по заместительной номенклатуре IUPAC:



- а) (S)-2-бромэтанол;
 б) (R)-1-бромэтанол;
 в) (S)-1-бромэтанол;
 г) гидроксидбромэтан;
 д) Z-1-гидрокси-1-бромэтан.

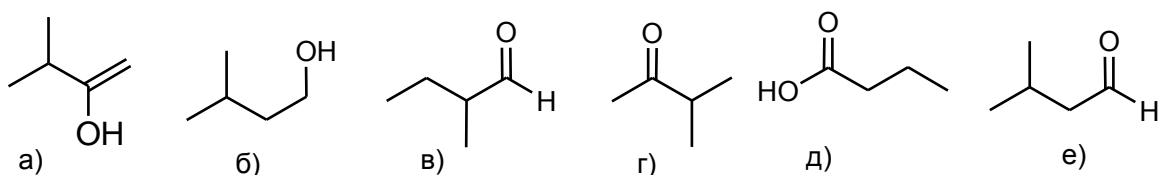
9. Укажите соединения, относящиеся к D-ряду:



10. При взаимодействии 3-хлорциклогексена с избытком спиртового раствора щелочи в основном образуется:

- а) циклогекса-1,3-диен; в) циклогекса-1,2-диен;
 б) циклогексан-1,3-диол; г) циклогексен-2-ол.

11. Присоединение воды к 3-метилбутину-1 в условиях реакции Кучерова приводит к образованию:



12. При взаимодействии толуола с азотной кислотой в различных условиях в качестве основных продуктов образуются:

- а) 1-метил-2-нитробензол; г) 2,4,6-тринитротолуол;
 б) 1-метил-3-нитробензол; д) 1-метил-3,4-динитробензол;
 в) 1-метил-2,4-динитробензол; е) 3,4,5-тринитротолуол.

13. Укажите продукты взаимодействия 2-бромпропана и этоксида натрия в этиловом спирте при 60 °С:

- а) изопропилэтиловый эфир; г) пропен;
 б) диизопропиловый эфир; д) диэтиловый эфир;
 в) этен; е) пропанол-2.

14. Укажите верные утверждения для пентанола:

- а) при взаимодействии с SOCl_2 образует 1-хлорпентан;
 б) при взаимодействии с PBr_3 образует 3-бромпентан;
 в) является одноатомным спиртом;
 г) является вторичным спиртом;
 д) при дегидратации может образовать пентен;
 е) при дегидратации может образовать 2-метилбут-2-ен;
 ж) при окислении в мягких условиях образует пентаналь;
 з) относится к классу фенолов.

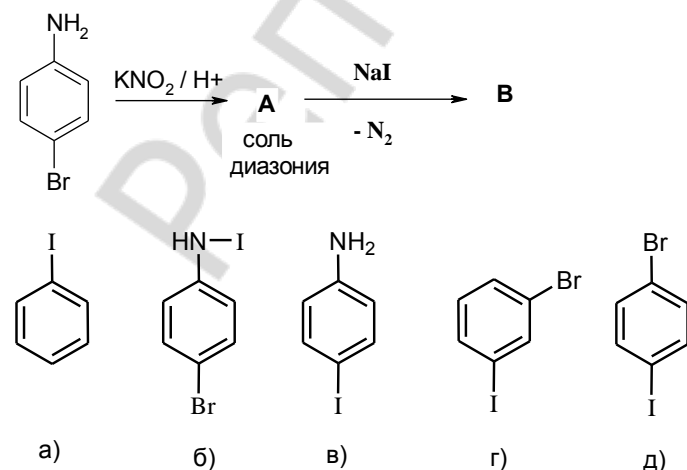
15. Укажите верные утверждения для фенола:

- а) при взаимодействии с азотной кислотой образует пикриновую кислоту;
 б) при взаимодействии с избытком бромной воды образует 1,2,3-трибром-4-гидроксифенол;
 в) является одноатомным спиртом;
 г) является первичным спиртом;
 д) используется для синтеза ацетальдегида;
 е) при восстановлении образует циклогексанол;
 ж) обладает кислотными свойствами;
 з) используется в медицинской практике;
 и) является токсичным веществом

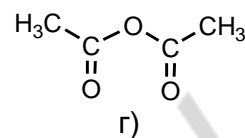
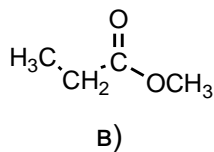
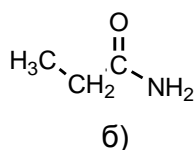
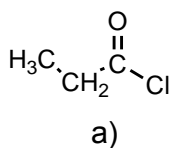
16. Выберите из приведенных соединений, обладающее наибольшей основностью:

- а)  б)  в) этиламин; г) анилин.

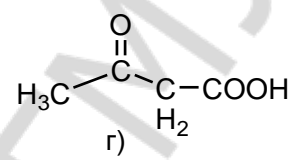
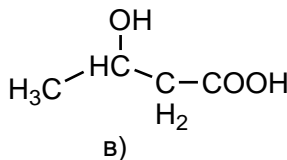
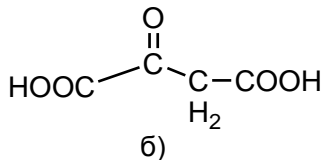
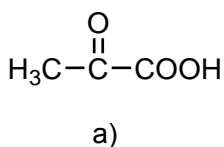
17. Приведите продукт В следующей схеме превращений:



18. Расположите в порядке убывания реакционной способности в реакциях S_N следующие соединения:



19. При окислении *in vivo* яблочной кислоты образуется:



20. Выберите справедливые утверждения относительно мочевины:

- а) при растворении в воде дает кислую реакцию среды;
- б) обладает основными свойствами;
- в) является конечным продуктом обмена азота в организме;
- г) при взаимодействии с кислотой происходит протонирование атома кислорода;
- д) при взаимодействии с кислотой происходит протонирование атома азота.

21. Какое из перечисленных ниже соединений образует при нагревании гамма-лактон?

- а) 4-гидрокси-2-метилбутановая кислота;
- б) 2-гидроксибутановая кислота;
- в) 3-гидроксибутановая кислота;
- г) 5-гидроксипентановая кислота.

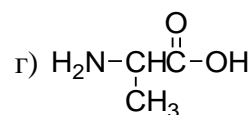
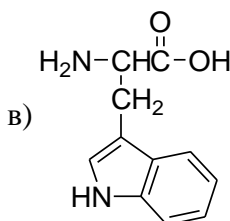
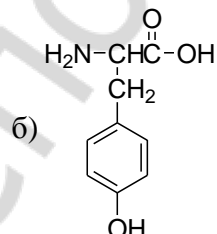
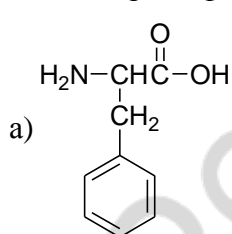
22. Для барбитуровой кислоты характерны следующие виды таутомерии:

- а) кето-енольная;
- б) лактим-лактаманная;
- в) амино-иминная;

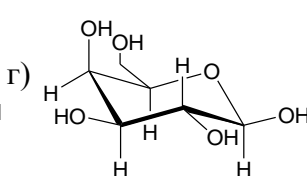
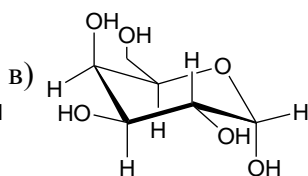
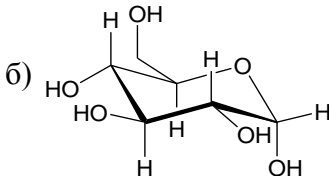
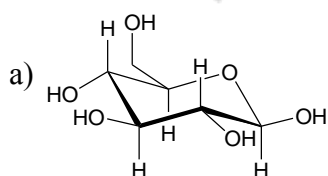
23. Укажите соединения, образующиеся в организме при метаболизме пуриновых оснований:

- а) мочевины;
- б) ксантин (2,6-дигидроксипурин);
- в) гипоксантин (6-гидроксипурин);
- г) мочевая кислота (2,6,8-тригидроксипурин).

24. Выберите формулы незаменимых аминокислот:



25. Укажите β -D-галактопиранозу:



26. Выберите верные утверждения относительно превращения ациклической формы моносахарида в циклическую:

- а) циклическая форма моносахарида является ацеталем;
- б) карбонильный атом углерода переходит из sp^2 -гибридного в sp^3 -гибридное состояние и становится асимметрическим;
- в) образуются аномерные формы моносахарида;
- г) циклическая форма моносахарида является полуацеталем.

27. Выберите тип гликозидной связи между моносахаридными остатками в лактозе:

- а) α (1–4); б) α, β (1–2); в) β (1–4); г) α (1–3).

28. Выберите справедливые утверждения:

- а) белки представляют собой сополимеры протеиногенных аминокислот;
- б) вторичная структура белка стабилизируется ионными связями;
- в) в полипептидной цепи различают N-конец и C-конец;
- г) в формировании третичной структуры белка участвуют белки-шапероны.

29. Для аденина характерна таутомерия:

- а) кето-енольная;
- б) амино-иминная;
- в) цикло-оксо;
- г) лактим-лактаминная.

30. Алифатические амины в качестве оснований взаимодействуют с:

- а) соляной кислотой;
- б) этиленгликолем;
- в) гидроксидом калия;
- г) метилиодидом;
- д) ацетилхлоридом.

31. Явлением мутаротации называют:

- а) существование моносахаридов в виде равновесной смеси таутомеров;
- б) обратимые взаимные превращения открытой и циклических форм моносахаридов;
- в) обратимое превращение α -аномера в β -аномера через открытую форму молекулы;
- г) изменение во времени угла вращения плоскости поляризации света раствора углевода;
- д) обратимые превращения пиранозных форм в фуранозные через открытую форму молекулы моносахарида.

32. Для строения молекул жирных ненасыщенных кислот характерны следующие особенности:

- а) система сопряженных двойных связей;
- б) транс-конфигурация каждой двойной связи;
- в) цис-конфигурация одних и транс-конфигурация других двойных связей;
- г) чередование простых и двойных связей;
- д) цис-конфигурация каждой двойной связи, двойные связи несопряженные, каждая их пара разделена метиленовой группой.

33. Изопреновому правилу соответствует информация:

- а) сочленение изопреновых звеньев наиболее часто осуществляется по принципу «хвост к хвосту»;
- б) присоединение реагентов состава HX осуществления преимущественно в направлении образования более устойчивого карбкатиона;

- в) тип гибридизации гетероатома, обычно, может быть прогнозирован по состоянию связанного с ним атома углерода;
- г) сочленение изопреновых звеньев наиболее часто осуществляется по принципу «голова к хвосту»;
- д) число стереоизомеров хиральной структуры, обычно, можно прогнозировать по формуле $N_{\sigma} = 2^n$.

34. Для соединений группы сердечных гликозидов характерно:

- а) все соединения данной группы являются синтетическими препаратами;
- б) по химическому строению они производные прегнана;
- в) в организме выполняют роль детергентов (природных поверхностно-активных веществ);
- г) в малых дозах нормализуют работу сердца, в больших вызывают его остановку; имеют два, обычно, вида химических связей, активных при гидролизе;
- д). по химическому строению они производные холестана.

35. Отметьте верные утверждения относительно эргостерина:

- а) хорошо растворяется в воде;
- б) это провитамин D₂;
- в) под воздействием ультрафиолетового облучения его молекула подвергается полимеризации;
- г) производное прегнана;
- д) не способен к окислению.

36. Мультиплетность сигнала протонов у вторичного атома углерода в спектре ПМР изомасляной кислоты равна:

- а) 1; б) 2; в) 3; г) 5; г) мультиплет.

37. Деформационные колебания атомов в молекуле изменяют:

- а) валентные углы и энергию всей молекулы;
- б) энергию валентных электронов и энергию всей молекулы;
- в) магнитное состояние ядер атомов и энергию всей молекулы;
- г) последовательность соединения атомов и энергию всей молекулы;
- д) длину химических связей и энергию всей молекулы.

ТРИВИАЛЬНЫЕ НАЗВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ПОЛИМЕРОВ

1. УГЛЕВОДОРОДЫ			
1.1 Ациклические неразветвлённые УВ C ₁ –C ₂₀			
1.2 Нафталин	1.3 Антрацен	1.4 Фенантрен	
1.5 Декалин (цис- и транс-)	1.6 Гидриндан	1.7 Изооктан	
1.8 Адамантан	1.9 Борнан	1.10 Пирены	
1.10 Бензол	1.11 Тoluол	1.13 Стирол	1.12 Ксилолы
2. СПИРТЫ, ФЕНОЛЫ, АМИНЫ, ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ			
2.1 Амилловый спирт	2.2 Цетиловый спирт	2.3 Глицерин	
2.4 Этиленгликоль	2.5 Пропиленгликоль	2.6 Диглим	

2.7 Инозитол	2.8 Пирогаллол	2.9 Гидразин, фенилгидразин
2.10 Диоксан	2.11 Оксиран	2.12 Гидрохинон
2.13 Пирокатехин (катехол)	2.14 Резорцин	2.15 Анилин
2.16 Бензиламин	2.17 Фенилендиамины	2.18 Нафтолы
3. УГЛЕВОДЫ И ПРОДУКТЫ ИХ ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ		
3.1 Глюкоза	3.2 Манноза	
3.3 Галактоза	3.4 Фруктоза	
3.5 Арабиноза	3.6 Ксилоза	
3.7 Рибоза	3.8 Дезоксирибоза	
3.9 Рамноза	3.10 Рутиноза	

3.11 Сахароза		3.12 Мальтоза	
3.13 Лактоза		3.14 Целлобиоза	
3.15 Лактулоза		3.16 Аскорбиновая кислота	
3.17 Сорбит		3.18 Ксилит	
4. СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ			
4.1 Диметилсульфоксид	4.2 Сульфаниловая кислота	4.3 Сульфаниламид	
4.4 Паратолуолсульфо-кислота (тозилаты)	4.5 Метансульфо-кислота (мезилаты)	4.6 Трифторметансульфо-кислота (трифлаты)	
5. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ			
5.1 Пиррол	5.2 Тиофен	5.3 Фуран	5.4 ТГФ
5.5 Пирролидин	5.6 Пиридин	5.7 Пиколин	5.8 Пиперидин

5.9 Пираны	5.10 Азепин	5.11 Индол	5.12 Хинолин
5.13 Изохинолин	5.14 Имидазол	5.15 Пиразол	5.16 Бензимидазол
5.17 Оксазол	5.18 Изоксазол	5.19 Тиазол	5.20 Пиридазин
5.21 Пиримидин	5.22 Пиразин	5.23 Пиперазин	5.24 Морфолин
5.25 Пурин	5.26 Птеридин	5.27 Акридин	5.28 Хромен
5.28 Феназин	5.29 Оксазины	5.30 Тиазины	5.31 Феноксазин
5.32 Фенотиазин	5.33 Бензопиран (хроман)	5.34 Хромон	
5.35 Флаван	5.36 Флавон	5.37 Флавин	

5.38 Порфин	5.38 Кумарин	5.39 Кумаровая кислота
5.40 Тропан	5.41 Хинуклидин	5.42 Барбитуровая кислота
5.43 Тимин	5.44 Урацил	5.45 Цитозин
5.46 Аденин	5.47 Гуанин	5.48 Ксантин
5.49 Гипоксантин	5.50 Мочевая кислота (ураты)	
5.51 Псевдоуридин	5.52 Инозин	

6. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ			
6.1 Ацетон	6.2 Параформ	6.3 Формальдегид	6.4 Глутаровый альдегид
6.5 Малоновый альдегид	6.6 Ацетофенон	6.7 Хинон	6.8 Ацетальдегид
6.9 Салициловый альдегид	6.10 Бензохиноны	6.12 Антрахинон	
7. КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ (включая латинское название аниона)			
7.1 Муравьиная кислота	7.2 Формамид	7.3 Диметилформамид	7.4 Уксусная кислота
7.5 Уксусная кислота	7.6 Ацетанилид	7.7 Ацетонитрил	7.8 Щавелевая кислота
7.9 Валериановая кислота	7.10 Капроновая кислота	7.11 Акриловая кислота	7.12 Метакриловая кислота
7.13 Масляная кислота	7.14 Коричная кислота	7.15 Малоновая кислота	
7.16 Стеариновая кислота		7.17 Пальмитиновая кислота	

7.18 Олеиновая кислота	7.19 Линолевая кислота	
7.21 Линоленовая кислота	7.22 Арахидоновая кислота	
7.22 Янтарная кислота	7.22 Сукцинимид, N-ромсукцинимид	7.23 Адипиновая кислота
7.24 Фумаровая кислота	7.25 Малеиновая кислота	7.25 Молочная кислота
7.26 Яблочная кислота	7.27 Лимонная кислота	7.28 ПВК
7.29 Ацетоуксусная кислота	7.30 ЩУК	7.31 Глутаровая кислота
7.32 Салициловая кислота	7.33 ПАСК	7.34 Фталевая кислота

7.35 Галловая кислота	7.36 Никотиновая кислота	7.37 Изоникотиновая кислота
7.38 Нипекотиновая кислота	7.39 Изонипекотиновая кислота	7.40 Простановая кислота
7.41 Пироглишевая кислота	7.42 Бензойная кислота	7.43 Кумаровая кислота
7.44 Фолиевая кислота		
8. ТЕРПЕНОИДЫ		
8.1 Ментол	8.2 Камфора	8.3 Карвон
8.4 Цитраль и Гераниол		8.5 Гонан
8.6 Линалоол	8.7 <i>para</i> -Тирозол	

9. ПОЛИМЕРЫ И ИХ МОНОМЕРЫ	
9.1 Полиэтилен	9.2 Полипропилен
9.3 Поливинилхлорид	9.4 Полихлорпрен
9.5 Полиформальдегид	9.6 Политиленгликоль
9.7 Лавсан	9.8 Полистирол
9.9 Полигликолевая кислота	9.10 Полимолочная кислота
9.11 Акрилаты	9.12 Метакрилаты
9.13 Полиакриламид	9.14 Политетрафторэтилен
9.15 Капрон	9.16 Полидиоксанон

9.17 Полиизопрены
9.18 Лавсан
9.19 Бис-фенол А
9.20 Целлюлоза
9.21 Метилцеллюлоза
9.22 Триацетилцеллюлоза
9.23 Нитроцеллюлозы

9.24 Карбоксиметилцеллюлоза
9.25 Гидроксиэтилкрахмал
9.26 Крахмалгликолат
9.27 Гипромелоза
9.28 Альгиновые кислоты
9.29 Пектовая кислота
9.30 Инулин
9.31 Поливинилпирролидон

10. ПРОТЕИНОГЕННЫЕ АМИНОКИСЛОТЫ		
10.1	10.2	10.3
10.4	10.5	10.6
10.7	10.8	10.9
10.10	10.11	10.12
10.13	10.14	10.15
10.16	10.17	10.18
10.19	10.20	

11. БИОГЕННЫЕ АМИНОКИСЛОТЫ И АМИНЫ, ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ		
11.1 ГАМК	11.2 Дофамин	11.3 β -Аланин
11.4 Этаноламин	11.5 Холин	11.6 Ацетилхолин
11.7 ДОФА	11.8 Норадреналин	11.9 Адреналин
11.10 Гистамин	11.11 Триптамин	11.12 Сератоноин
11.13 Таурин	11.14 Орнитин	11.15 Витамин U
11.16 Селенометионин	11.17 Цитруллин	11.18 Пантогеновая кислота
12. ВЕЩЕСТВА РАЗНЫХ ГРУПП		
12.1 Мочевина	12.2 Нитрозомочевина	12.3 Гуанидин
12.4 Диазометан	12.5 Фосген	12.6 Хлороформ
12.7 Биурет	12.8 Сфингозин	

ЛИТЕРАТУРА

1. *Органическая химия* : учеб. В 2 кн. Кн. 2. Специальный курс / Н. А. Тюкавкина [и др.] ; под ред. Н. А. Тюкавкиной. 2-е изд., стер. М. : Дрофа, 2009. 592 с. (или более ранние издания)
2. *Органическая химия* : учеб. В 2 кн. Кн. 1. Основной курс / В. Л. Белобородов [и др.] ; под ред. Н. А. Тюкавкиной. 5-е изд., стер. М. : Дрофа, 2011. 639 с. (или более ранние издания)
3. *Руководство к лабораторным занятиям по органической химии* : учеб. пособие для студ. фармац. высш. учеб. заведений / под ред. Н. А. Тюкавкиной. 4-е изд., стер. М. : Дрофа, 2009. 384 с. (или более ранние издания)
4. *Машковский, М. Д.* Лекарственные средства / М. Д. Машковский. 16-е изд., перераб., испр. и доп. М. : Новая волна, 2012.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Таблица 1

Полосы поглощения в УФ-спектрах некоторых органических соединений

№ п/п	Соединение	λ_{max} , нм (ϵ)	Растворитель
1	Этилен (газ)	165 (15 000*); 193 (10 000)	–
2	Ацетилен (газ)	173 (6000)	–
3	Ацетон	188 (900); 279 (15)	Гексан
4	Ацетальдегид	290 (16)	Гептан
5	Этилацетат	204 (60)	Вода
6	Бутадиен-1,3	217 (21 000)	Гексан
7	Гексатриен-1,3,5	268 (30 000)	Изооктан
8	Бензол	183 (50 000); 204 (8000); 230–260 ряд полос (200)	Циклогексан
9	Нафталин	220 (100 000); 275 (10 000); 297–310 (650)	Этанол
10	Пиррол	208 (15 000); 350 (300)	Гексан
11	Пиридин	251 (2800); 270 (450)	Гексан
12	Толуол	206 (7000); 261 (225)	Вода
13	Хлорбензол	210 (7400); 263 (190)	Вода
14	Фенол	210 (6200); 270 (1450)	Вода
15	Анилин	230 (8600); 280 (1430)	Вода
16	Нитробензол	252 (9500); 280 (1000)	Гептан
17	Бензойная кислота	230 (10 000); 270 (800)	Вода
18	Бензальдегид	242 (14 000); 280 (1400); 328 (55)	Гексан
19	Стирол	248 (14 000); 282 (760)	Гексан

* В скобках приведены значения молярного коэффициента погашения.

Таблица 2

Характеристические групповые частоты органических соединений в ИК-спектрах

Соединения	Тип колебания	Диапазон частот, см ⁻¹	Интенсивность*	
Алканы, циклоалканы	Валентные С–Н:			
	асимметричные	2962–2926	с – ср	
	симметричные	2872–2853	с – ср	
	Деформационные С–Н:			
асимметричные	1485–1430	ср		
симметричные	1380–1340	с		
Алкены	Валентные С=C	1680–1600	пер	
	Валентные =С–Н	3100–3000	ср	
	Концевая винильная группа =СН ₂ :	асимметричные	3100	ср
		симметричные	3000	ср
	Деформационные =С–Н	1000–800	с	
	Z-диастереомеры	Деформационные =С–Н	730–650	с
	E-диастереомеры	Деформационные =С–Н	980–900	с

Соединения	Тип колебания	Диапазон частот, см ⁻¹	Интенсивность*
Алкины	Валентные C≡C Валентные ≡C–H Деформационные ≡C–H	2300–2100 3333–3267 700–610	пер с с
Арены	Валентные C _{ар} –C _{ар}	~ 1600, ~ 1580, ~ 1500, ~ 1450	ср, пер
монозамещенные	Валентные C _{ар} –H Деформационные C _{ар} –H Деформационные C _{ар} –H	3100–3000 900–675 710–690	пер с, пер с, пер
<i>o</i> -дизамещенные	Деформационные C _{ар} –H	770–730	с, пер
<i>m</i> -дизамещенные	Деформационные C _{ар} –H	770–735 710–690	с, пер с, пер
<i>n</i> -дизамещенные	Деформационные C _{ар} –H	810–750 840–810	с, пер с, пер
Спирты	Валентные O–H Валентные C–O Деформационные O–H	3650–3200 ~ 1050 1350–1260	пер с с
первичные	Валентные C–O Деформационные O–H	~ 1100 1350–1260	с с
вторичные	Валентные C–O Деформационные O–H	~ 1150 1410–1310	с с
третичные	Деформационные O–H		
Фенолы	Валентные O–H Валентные C–O Деформационные O–H	3650–3200 1200 1410–1310	пер с с
Простые эфиры	Валентные C–O–C:		
алифатические	асимметричные	1150–1085	с
алкилариловые	асимметричные	1275–1200	с
	симметричные	1075–1020	с
виниловые	асимметричные	1225–1200	с
	симметричные	1075–1020	с
Тиолы, тиофенолы	Валентные S–H	2600–2550	сл
Сульфоксиды	Валентные S=O	1070–1030	с
Сульфоны	Валентные SO ₂ :		
	асимметричные	1350–1300	с
	симметричные	1160–1140	с
Сульфоновые кислоты	Валентные SO ₂ :		
	асимметричные	1260–1150	с
	симметричные	1080–1010	с
Амины	Свободные валентные N–H:		
первичные	асимметричные	~ 3500	ср
	симметричные	~ 3400	ср
	Связанные	3400–3250	с
вторичные	Свободные валентные N–H	3450–3300	ср
	Связанные	3350–3200	с
	Деформационные N–H	1650–1550	с, ср
алифатические	Валентные C–N	1220–1020	сл
ароматические	Валентные C–N	1360–1280	с

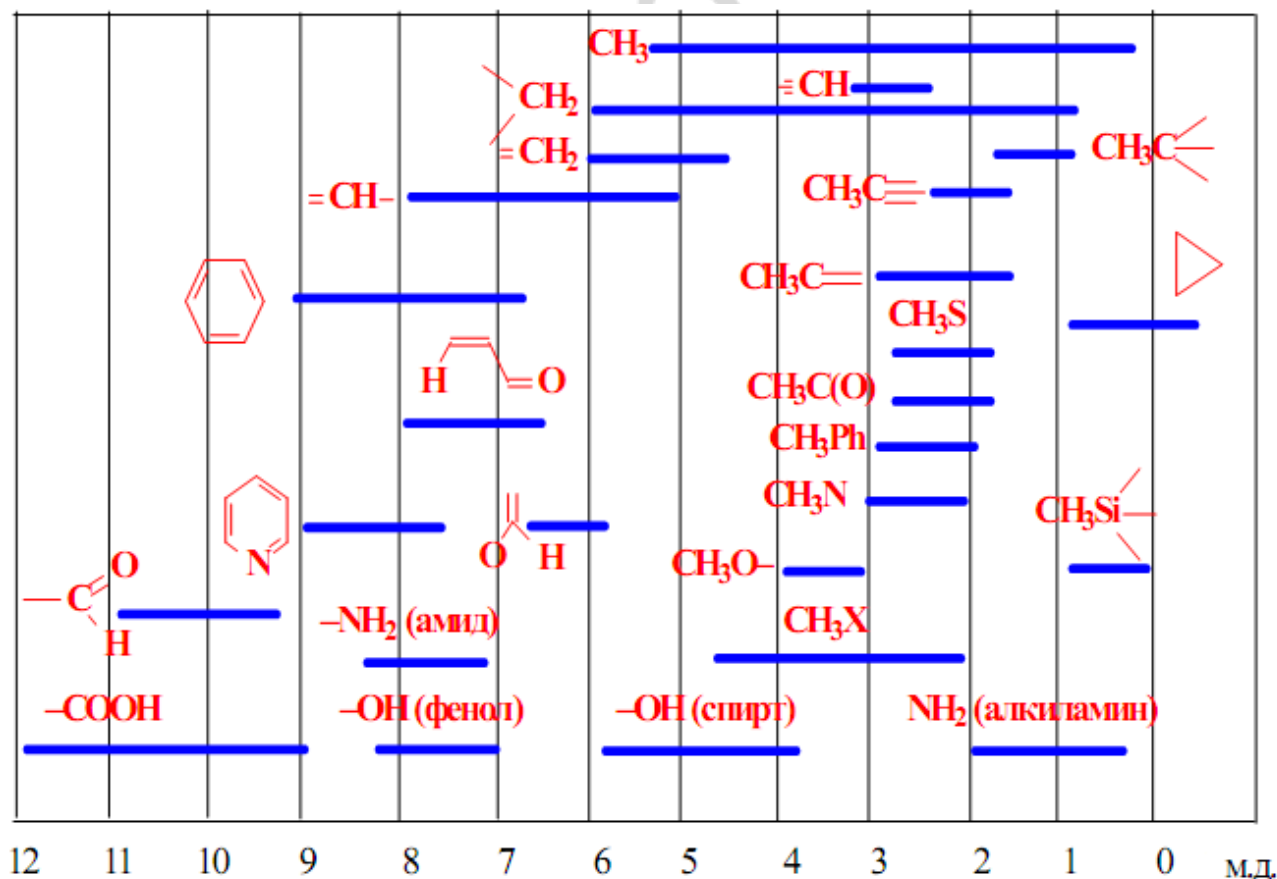
Соединения	Тип колебания	Диапазон частот, см ⁻¹	Интенсивность*
Соли аминов	Валентные NH в RNH ₃ ⁺	~ 3000	с
	Валентные NH в R ₂ NH ₂ ⁺ и	2700–2250	с
	R ₃ NH ⁺	2700–2250	с
Азосоединения	Валентные N=N	1630–1575	пер
Диазосоединения	Валентные –N≡N ⁺	2300–2000	пер
Нитросоединения ароматические алифатические	Валентные NO ₂ : асимметричные	1570–1500	с
	симметричные	1370–1300	с
	асимметричные	1570–1550	с
	симметричные	1380–1370	с
С-нитрозосоединения	Валентные NO	1600–1500	с
N-нитрозосоединения	Валентные NO	1500–1430	с
O-нитрозосоединения <i>транс</i> -форма <i>цис</i> -форма	Валентные NO	1680–1650	с
	Валентные NO	1625–1610	с
Нитрилы	Валентные C≡N	2260–2220	ср
Имины, оксимы	Валентные C=N	1690–1630	пер
Альдегиды алифатические α, β-ненасыщенные ароматические	Валентные C=O	1740–1720	с
		1705–1680	с
		1715–1695	с
	Валентные C–H	2900–2820	сл
		2775–2700	сл
Кетоны алифатические алкилариловые диариловые 1,4-хиноны	Валентные C=O	1725–1705	с
		1700–1680	с
		1670–1660	с
		1690–1660	с
	Деформационные C=O	~1100	с
Карбоновые кислоты алифатические α, β-ненасыщенные ароматические	Валентные связанных OH	2700–2500	сл
	Валентные C=O	1725–1700	с
		1715–1690	с
		1700–1680	с
Соли карбоновых кислот	Валентные C=O асимметричные	1650–1610	с
	симметричные	1450–1400	с
Функциональные производные карбоновых кислот: <i>Сложные эфиры</i> алифатические α, β-ненасыщенные и ароматические	Валентные C=O		
		1750–1735	с
		1730–1717	с

Соединения	Тип колебания	Диапазон частот, см ⁻¹	Интенсивность*
Амиды	Валентные С=О (I амидная полоса)	1700–1630	с
	Свободные валентные N–H	3500–3400	ср
	Связанные валентные N–H	3350–3140	ср
	Деформационные N–H (II амидная полоса)	1620–1510	с
Ангидриды	Валентные С=О: асимметричные	1870–1800	с
	симметричные	1790–1740	с
	Валентные С–О	1130–900	с
Галогенангидриды	Валентные С=О	1810–1750	с
Галогенопроизводные	Валентные: С–F	1400–1000	с
	С–Cl	800–600	с
	С–Br	600–500	с
	С–I	~ 500	с

* с — сильная; ср — средняя; сл — слабая; пер — переменная

Таблица 3

Диапазоны химических сдвигов в спектрах ПМР



Химические сдвиги протонов при насыщенном атоме углерода*

Группа X	CH ₃ -X	R-CH ₂ -X	H(R)	H(R)
			CH ₃ -C-X H(R)	R-CH ₂ -C-X H(R)
-H	0,2	0,9	0,9	1,3
-Ar	2,3	2,6	1,2	1,6
-CH=CR ₂	1,7	2,0	1,5	1,0
-C≡CR	1,7	2,1	1,1	1,5
-C≡N	2,0	2,3	1,3	1,6
-CH=O	2,2	2,4	1,1	1,6
-COR	2,1	2,4	1,0	1,5
-COAr	2,5	2,9	1,2	1,6
-COOR	2,1	2,2	1,1	1,7
-I	2,2	3,2	1,8	1,8
-Br	2,7	3,4	1,8	1,9
-Cl	3,0	3,4	1,5	1,8
-F	4,3	4,4	1,4	1,8
-OR	3,4	3,4	1,2	-
-OAr	3,8	3,9	1,3	1,5
-OCOR	3,6	4,1	1,2	1,6
-OCOAr	3,8	4,2	1,5	1,7
-NR ₂	2,3	2,6	1,0	1,4
-NHCOR	2,8	3,3	1,1	1,5
-NO ₂	4,3	4,4	1,6	2,0
-SR	2,1	2,5	1,2	1,6
-SO ₂ R	2,8	2,9	1,3	1,7

* Приведены средние значения δ (м.д., в CCl₄ или CDCl₃) для выделенных шрифтом протонов; R — алкил, Ar — арил.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Учебно-учетная карта	3
Лабораторное занятие № 1. Карбоновые кислоты и их функциональные производные	4
Лабораторное занятие № 2. Гидрокси-, фенол-, оксокарбоновые кислоты	16
Лабораторное занятие № 3. Функциональные производные угольной кислоты. Сульфоновые кислоты и их функциональные производные	27
Лабораторное занятие № 4. Аминокислоты. Пептиды, белки. Аминоспирты и аминифенолы	37
Лабораторное занятие № 5–6. Органический синтез	49
Лабораторное занятие № 7. Контрольная работа № 4: Карбоновые кислоты, их функциональные производные. Гетерофункциональные соединения. УИРС-4	59
Лабораторное занятие № 8. Изучение методов очистки органических веществ. Определение температуры плавления, показателя преломления	62
Лабораторное занятие № 9. Моносахариды	73
Лабораторное занятие № 10. Олиго- и полисахариды	84
Лабораторное занятие № 11. Пятичленные ароматические гетероциклические соединения с одним гетероатомом	90
Лабораторное занятие № 12. Шестичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом	97
Лабораторное занятие № 13. Гетероциклы с двумя и более гетероатомами. Нуклеотиты. Алкалоиды	106
Лабораторное занятие № 14. Контрольная работа № 5: Углеводы. Гетероциклические соединения. Нуклеотиды и нуклеозиды. УИРС-5	116
Лабораторное занятие № 15. Омыляемые липиды. Терпены и терпеноиды	118
Лабораторное занятие № 16. Стероиды	127
Лабораторное занятие № 17. Физико-химические методы идентификации соединений. Масс-спектрометрия	137
Лабораторное занятие № 18. Контрольная работа № 6: Липиды. Терпены, терпеноиды. Стероиды. ФХМИ. УИРС-6	146
Тривиальные названия органических соединений и полимеров	153
Литература	166
Приложение. Спектральные характеристики органических веществ	167