

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Оглавление

Оформление лабораторного журнала	2
1. ГИДРОКСИСОЕДИНЕНИЯ.....	3
1.1. Спирты.....	3
1.2. Фенолы.....	5
ПРАКТИКУМ	6
2. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ	12
ПРАКТИКУМ	14
3. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ.....	19
ПРАКТИКУМ	22
4. УГЛЕВОДЫ	27
4.1. Моносахариды	28
4.2. Ди- и полисахариды.....	33
ПРАКТИКУМ	37
5. АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ И БЕЛКИ.....	47
5.1 Аминокислоты	47
5.2. Пептиды и белки.....	51
ПРАКТИКУМ	55

Оформление лабораторного журнала.

Перед выполнением опытов малого практикума студент должен внимательно прочитать описание эксперимента и оформить лабораторный журнал по следующей схеме (используя развернутый лист тетради).

Название опыта	Уравнение основной реакции (с указанием по возможности механизма реакции)	Условия опыта	Наблюдения	Выводы
1	2	3	4	5

Графы 1, 2, 3 заполняются заранее при подготовке к практическому занятию, графы 4 и 5 – после проведения каждого опыта.

В графе 3 (условия опыта) в сокращенной форме описывается процедура эксперимента – последовательное добавление реагентов с указанием их количества (числа капель) и концентрации и возможное воздействие температуры (обычные условия, нагревание, охлаждение) и других физических факторов, если они даны в описании опыта. Такая запись условий опыта позволяет студенту выполнить эксперимент непосредственно по своему лабораторному журналу.

В графе 4 (наблюдения) студент описывает внешние эффекты, подтверждающие протекание реакции – появление или изменение цвета раствора, появление осадка, с указанием его цвета, выделение газа, появление или исчезновение мутности системы, появление специфического запаха и других внешних изменений в реакционной смеси.

В графе 5 (выводы) проводится и кратко описывается общая характеристика данной реакции (например, тип реакции, взаимосвязь реакционной способности с электронным строением молекулы или данной функциональной группы, обратимость или необратимость взаимодействия, характерность реакции на данную функциональную группу, практическое значение реакции (для чего и в какой области применяется). Правильный и глубокий вывод по данной реакции невозможен без предварительной теоретической подготовки соответствующего раздела органической химии и выполнения самостоятельной работы по заданной теме.

При оформлении лабораторного журнала запрещается в тексте и выводах сокращать слова, писать формулы органических молекул без выделения функциональных групп, нарушать в структурных формулах химическое строение молекул, т.е. порядок связи атомов.

1. ГИДРОКСИСОЕДИНЕНИЯ

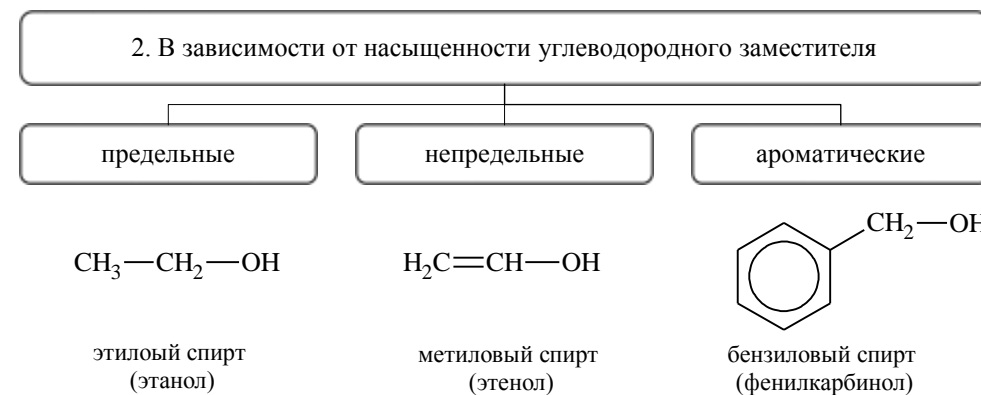
Гидроксисоединения – органические вещества, содержащие в молекулах одну или несколько гидроксильных групп —*ОН*, связанных с углеводородным радикалом.

В зависимости от характера углеводородного радикала гидроксисоединения подразделяются на две большие группы: спирты и фенолы.

1.1. Спирты

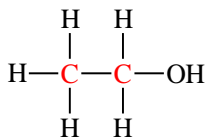
Спирты – производные углеводов, в молекулах которых гидроксильная группа образует σ -связь с sp^3 -гибридизованной орбиталью атома углерода.

Спирты классифицируются:



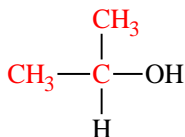
3. В зависимости от числа заместителей при α-углеродном атоме

первичные



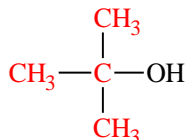
этиловый спирт
(этанол)

вторичные



пропановый спирт
(пропанол)

третичные



2-метилпропанол-2

Название спиртов по заместительной номенклатуре ИЮПАК состоит из названия соответствующего углеводорода, суффикса *-ол* и цифры, указывающей положение гидроксигруппы.

В названиях многоатомных спиртов (полиолов) положение и число гидроксильных групп указывают соответствующими цифрами и суффиксами *-диол* (две OH-группы), *-триол* (три OH-группы) и т.д.

Химические свойства спиртов определяются электронным строением молекулы и характером ковалентной связи.



Все многочисленные реакции спиртов можно разделить на три группы:

- реакции, идущие с участием атома водорода гидроксильной группы (отщепление протона – кислотные свойства);
- реакции, происходящие с замещением или отщеплением гидроксильной группы;
- реакции, затрагивающие углеводородный радикал, в том числе реакции окисления.

Спирты обладают слабокислотными свойствами, в меньшей степени, чем у воды (для воды $pK_a = 15,7$, для этилового спирта – $pK_a = 16,0$) и поэтому окраска индикаторов не подтверждает кислую среду в спирте.

Спирты не взаимодействуют с водными растворами щелочей, но реагируют с щелочными металлами образуя алкоголяты, легко разлагающиеся водой. С карбоновыми кислотами спирты образуют сложные эфиры (реакция этерификации).

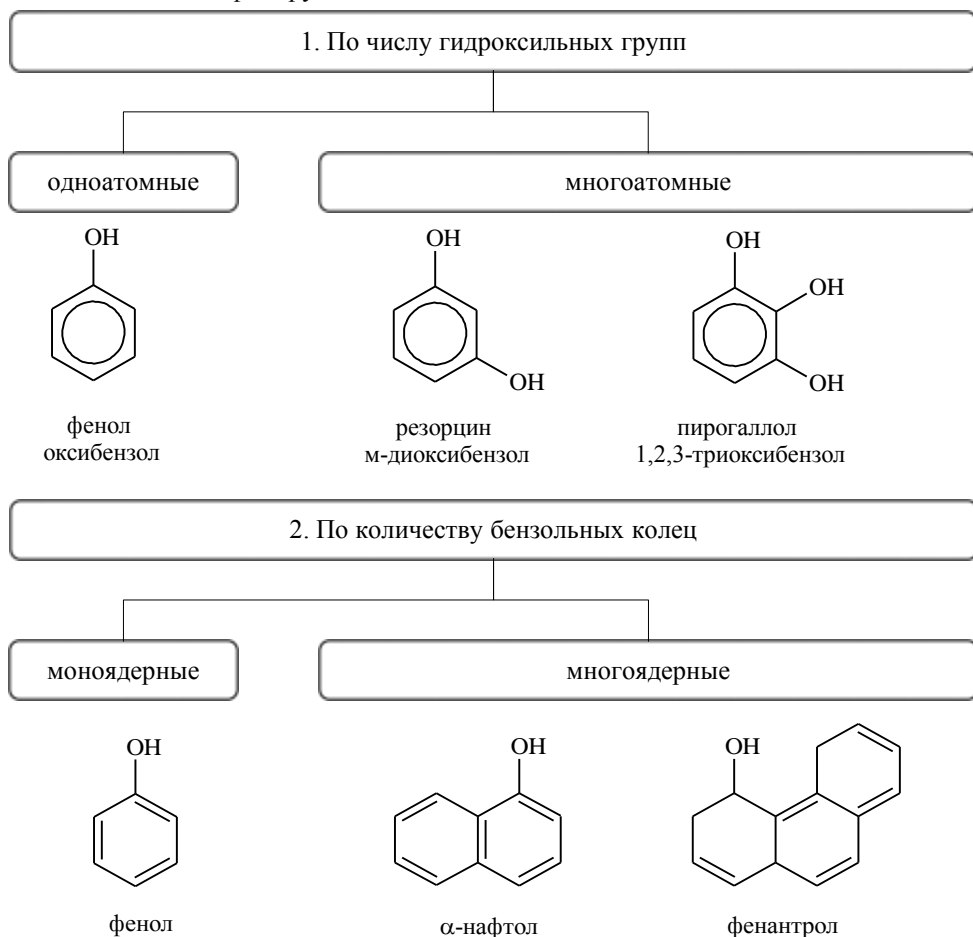
Спирты можно рассматривать как очень слабые основания, так как они могут протонизироваться за счет неподеленной электронной пары атома кислорода с образованием непрочного оксониевого катиона.

Реакции замещения гидроксильной группы на галоген (нуклеофильное замещение S_N) и отщепления группы —OH в реакциях дегидратации (внутримолекулярной или межмолекулярной), как и реакции дегидрирования и окисления, протекают и приводят к получению продуктов в зависимости от характера спирта (первичного, вторичного или третичного).

1.2. Фенолы

Фенолы – органические соединения, в молекулах которых гидроксильная группа непосредственно связана с атомом углерода ароматического ядра, т.е. образует σ -связь с sp^2 -гибридизованной орбиталью углеродного атома.

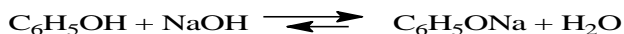
Фенолы классифицируются:



Химические свойства фенолов объясняются их электронным строением, проявлением мезомерного эффекта (+М – эффекта) для гидроксильной группы.

Неподеленная электронная пара атома кислорода находится в сопряжении с π -электронами бензольного ядра, притягивается к ядру. В результате уменьшения электронной плотности атома кислорода прочность связи O—H уменьшается и облегчается отрыв протона, т.е. усиливается кислотность (как способность отщепления протона).

Для фенола величина $pK_a = 9,7$, что значительно меньше pK_a алифатических спиртов (для C_2H_5OH $pK_a = 16,0$). Повышенная кислотность фенолов по сравнению со спиртами проявляется во взаимодействии с щелочами с образованием фенолятов. Реакция практически необратимая, т.к. образуется вода, как более слабый электролит чем фенол (для воды $pK_a = 15,7$).



Однако фенолы – очень слабые кислоты, окраска индикаторов не подтверждает кислую среду, а феноляты в водных растворах сильно гидролизуются и кислоты, более сильные, чем фенол, вытесняют из фенолятов свободные фенолы.

Для фенолов, как производных ароматических углеводородов характерны реакции электрофильного замещения. Гидроксильная группа, проявляя положительный мезомерный эффект (+М), преобладающий над отрицательным индуктивным эффектом (-I) увеличивает электронную плотность в ядре и тем самым облегчает реакции электрофильного замещения. Гидроксильная группа в фенолах является сильным орто-пара ориентантом (заместителем I рода).

ПРАКТИКУМ

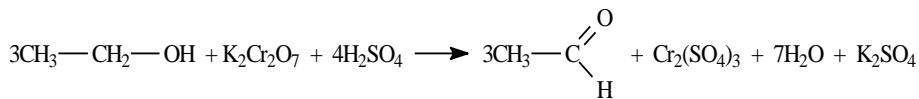
Опыт 1. Окисление этилового спирта хромовой смесью

Реактивы и оборудование: этиловый спирт (C_2H_5OH), 2н раствор серной кислоты (H_2SO_4), 0,5н раствор бихромата калия ($K_2Cr_2O_7$), 1 пробирка, водяная баня, электроплитка.

Выполнение опыта: в пробирку внесите 5 капель этилового спирта, добавьте 2 капли раствора серной кислоты и 1 каплю раствора бихромата калия. Полученный раствор нагрейте до начала изменения цвета.

Ход реакции:





Происходит образование сульфата хрома (III) синне-зеленого цвета.

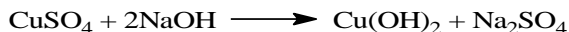
Реакция может быть использована для открытия этилового спирта (по запаху альдегида).

Опыт 2. Реакция глицерина с гидроксидом меди (II) в щелочной среде

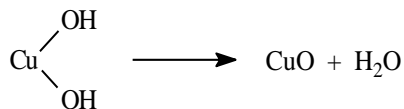
Реактивы и оборудование: 0,2н раствор сульфата меди (CuSO_4), 2н раствор гидроксида натрия (NaOH), глицерин ($\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$), 2 пробирки, водяная баня, электроплитка.

Выполнение опыта: в пробирку внесите 2 капли раствора сульфата меди, 5 капель раствора гидроксида натрия и взболтайте. Появляется студенистый голубой осадок гидроксида меди (II). Нагрейте раствор.

Ход реакции:

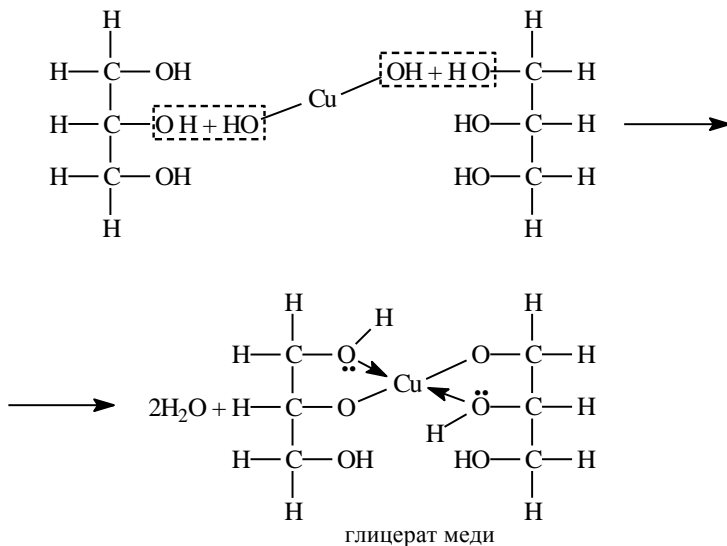


При нагревании в щелочной среде до кипения полученный гидроксид меди (II) разлагается. Это видно по выделению черного осадка меди (II).



Повторите опыт, но перед нагреванием гидроксида меди (II) добавьте в пробирку 1 каплю глицерина.

Что происходит с раствором после нагрева?



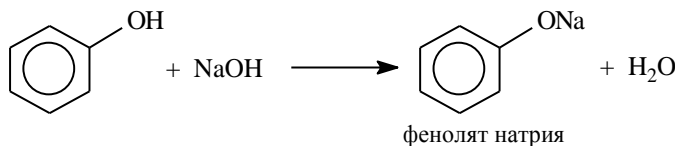
Можно предполагать, что реакция идет еще сложнее, так как отмытый от щелочи осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в глицерине не растворяется. Растворение наблюдается только в щелочной среде.

Опыт 3. Доказательство кислотного характера фенола

Реактивы и оборудование: «жидкий» фенол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), фенольная вода, 2н раствор гидроксида натрия (NaOH), 1 пробирка.

Выполнение опыта: в пробирку внесите 10 капель фенольной воды, добавьте 1 каплю «жидкого» фенола и взболтайте. К полученной мутной эмульсии фенола в воде добавьте 1 каплю раствора гидроксида натрия. Моментально образуется прозрачный раствор фенолята натрия, так как он хорошо растворяется в воде.

Ход реакции:

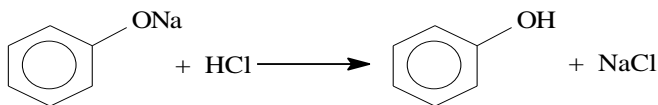


Опыт 4. Разложение фенолята натрия кислотой

Реактивы и оборудование: фенолят натрия, 2н раствор соляной кислоты (HCl).

Выполнение опыта: к раствору фенолята натрия (опыт 3) добавьте 2 капли раствора соляной кислоты. Жидкость мутнеет вследствие выделения свободного фенола.

Ход реакции:



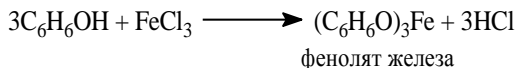
Опыт 5. Качественная реакция обнаружения фенолов. Цветная реакция с хлоридом железа (III)

С помощью этой реакции легко можно отличить различные фенолы по характерной окраске, которую они дают с хлоридом железа (III).

Реактивы и оборудование: «жидкий» фенол, 0,1н раствор пирокатехина, 0,1н раствор хлорида железа (FeCl_3), 2 пробирки.

Выполнение опыта: в первую пробирку внесите 5 капель «жидкого» фенола, во вторую пробирку 5 капель раствора пирокатехина и добавьте по 1 капле раствора хлорида железа (III). Отметьте окрас растворов.

Ход реакции:



Опыт 6. Нитрозо-реакция фенолов.

Реактивы и оборудование: «жидкий» фенол, 0,1% водный раствор нитрита натрия (NaNO_2), концентрированная серная кислота (H_2SO_4), концентрированный гидроксид натрия (NaOH), дистиллированная вода, 3 пробирки.

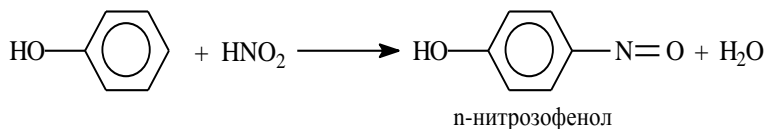
Выполнение опыта: в пробирку внесите 20 капель концентрированной серной кислоты и добавьте 2 капли «жидкого» фенола. Полученный раствор охладите, и добавьте к нему каплю раствора нитрита натрия. При встряхивании смесь окрашивается в густо-зеленый цвет; при избытке нитрита натрия появляется фиолетово-синяя или пурпурная окраска.

Отлейте половину полученного раствора в пробирку с 10 мл воды, при этом образуется розово-красный раствор. Прибавьте к раствору избыток щелочи (розовая окраска раствора переходит в зеленую или синеватую), а затем подкислите раствор кислотой (раствор снова приобретает розовую окраску).

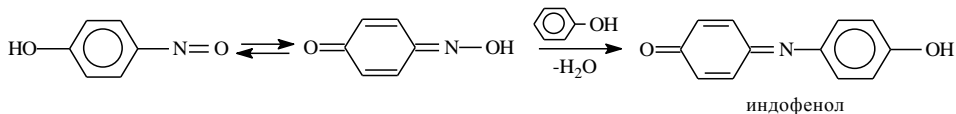
Ход реакции:

Благодаря активирующему действию гидроксигруппы, многие фенолы и их производные вступают в реакцию с азотистой кислотой, которая в присутствии сильной кислоты отщепляет воду и образует слабую электрофильную частицу –

нитрозо-катион ${}^+\text{N}=\text{O}$. Первоначально продуктом реакции электрофильного замещения является *n*-нитрозофенол.



n-нитрозофенол легко конденсируется с избытком фенола и образует окрашенное соединение – индофенол, который легко изменяет окраску в зависимости от реакции среды с образованием хиноидных соединений.



Опыт 7. Окисление фенолов

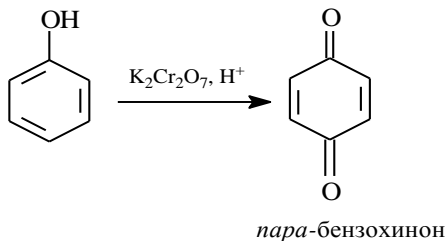
Реактивы и оборудование: «жидкий» фенол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), 0,1н раствор пирокатехина, 2н раствор серной кислоты (H_2SO_4), 0,5н раствор бихромата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), 0,2н раствор нитрата серебра (AgNO_3), водный раствор аммиака (NH_4OH), 1 пробирка, предметное стекло.

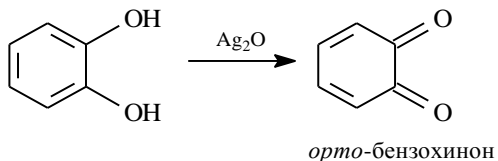
Выполнение опыта: а) в пробирку внесите 2 капли бихромата калия и 2 капли раствора серной кислоты и добавьте при встряхивании 1 каплю «жидкого» фенола. Наблюдается переход оранжевой окраски к коричнево-зеленой.

б) на предметное стекло нанесите 1 каплю нитрата серебра и 1 каплю раствора аммиака и добавьте 1 каплю раствора пирокатехина.

Ход реакции:

Фенолы окисляются уже при стоянии на воздухе, что объясняется повышенной, при сравнении с бензолом, электронной плотностью в цикле. Окисление фенола приводит к *орто*- и *пара*-хинонам. Значительно легче вступают в окисление с образованием соответствующих хинонов двухатомные фенолы.





Вопросы для контроля.

1. Какие соединения называются спиртами?
2. Как классифицируются спирты.
3. Приведите примеры первичных, вторичных, третичных спиртов и объясните, чем они отличаются друг от друга.
4. Какое свойство проявляют спирты при реакции с хромовой кислотой?
5. В чем различие в строении и химических свойствах фенолов и ароматических спиртов?
6. Какие химические реакции свойственны одноатомным фенолам?
7. Какие свойства проявляет фенол в реакции с хлоридом железа (III)?

2. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

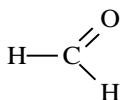
Альдегиды и кетоны – органические соединения, содержащие в молекулах

карбонильную группу (оксо-группу) и $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$ поэтому относятся к классу карбонильных или оксосоединений.

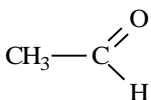
Общая формула альдегидов: $R-\text{CHO}$ или $R-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$.

Общая формула кетонов: $R-\text{CO}-R'$ или $R-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ || \\ \text{O} \end{array}-R'$.

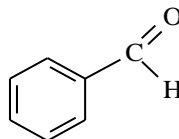
Альдегиды называют по тем кислотам, в которые они превращаются при окислении. По международной номенклатуре альдегидам дается суффикс *-аль* (первый слог названия этого класса соединений), кетонам – суффикс *-он* (последние буквы названия класса).



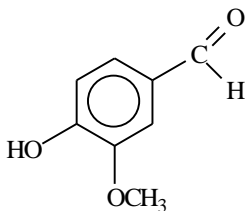
формальдегид
муравьиный альдегид
метаналь



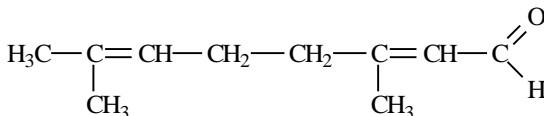
ацетальдегид
уксусный альдегид
этаналь



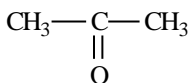
бензальдегид
бензойный альдегид



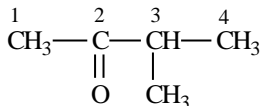
ванилин
4-гидрокси-3-метоксибензальдегид



цитраль
3,7-диметилоктадиен-2,6-аль

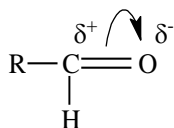


ацетон
диметилкетон
пропанон

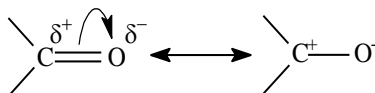


метилизопропилкетон,
3-метилбутанон-2

Химические свойства альдегидов и кетонов определяются прежде всего электронным строением карбонильной группы, в которой происходит значительное смещение электронов двойной связи (особенно π -связи как менее прочной и легко поляризуемой по сравнению с σ -связью) в сторону атома кислорода. В результате возникают большие величины частичных зарядов (δ^+ и δ^- , соответственно), высокая степень поляризации связи C=O и большая величина дипольного момента этой связи.



Поэтому состояние карбонильной группы можно описать двумя резонансными формами:



При действии полярных агентов связь между атомами углерода и кислорода в карбонильной группе легко переходит в простую связь с образованием биполярного иона.

Как следствие такого состояния функциональной группы, для альдегидов и кетонов характерны и наиболее легко протекают реакции нуклеофильного присоединения (A_N).

Вообще для карбонильных соединений, обладающих высокой реакционной способностью, возможно протекание четырех типов реакций:

- реакции нуклеофильного присоединения;
- реакции замещения карбонильного кислорода (т.е. нуклеофильное присоединение с последующим элиминированием (отщеплением) воды);
- реакции окисления;
- реакции с участием водорода в α -положении.

Характерные реакции нуклеофильного присоединения происходят при взаимодействии альдегидов и кетонов с многими полярными агентами, в том числе с гидросульфитом натрия (NaHSO_3), со спиртами и др.

В реакции с NaHSO_3 образуются гидросульфитные (бисульфитные) производные – кристаллические вещества, дальнейшая обработка которых позволяет выделить альдегиды и кетоны из смеси с другими веществами.

При взаимодействии альдегидов и кетонов со спиртами образуются полуацетали и далее ацетали или полукетали и кетали.

Реакции замещения карбонильного кислорода происходят при взаимодействии с гидроксиламином (NH_2OH) – образуются оксимы, при взаимодействии с гидразином, фенилгидразином и др.

Реакции окисления легко протекают для альдегидов с образованием карбоновых кислот даже при действии слабых окислителей (аммиачный раствор гидроксида серебра, гидроксид меди (II), кислород воздуха).

Кетоны не окисляются данными реагентами. Только при действии сильных окислителей (перманганат калия или дихромат калия в кислой среде) кетоны участвуют в реакциях окисления. При этом происходит разрыв углеродной цепи вблизи карбонильной группы, и образование кислоты или кислоты и кетона с меньшим числом углеродных атомов, чем в исходной молекуле кетона, т.е. происходит деструктивное окисление.

В целом реакционная способность кетонов ниже, чем альдегидов, так как карбонильная группа в молекуле кетона связана с двумя углеводородными радикалами, которые, обладая положительным индуктивным эффектом (+I), снижают частичный положительный заряд (δ^+) на карбонильном углероде и уменьшают величину дипольного момента группы CO. Кроме того, наличие двух радикалов в молекуле кетона снижает доступность карбонильной группы для реагента, т.е. с учетом стерического (пространственного) фактора также объяснима пониженная реакционная способность кетонов по сравнению с альдегидами.

ПРАКТИКУМ

Опыт 8. Окислительно-восстановительная реакция формальдегида

Реактивы и оборудование: раствор формальдегида, индикатор метиловый оранжевый, 1 пробирка.

Выполнение опыта: в пробирку внесите 4 капли формальдегида и добавьте 1 каплю индикатора метилового оранжевого.

Ход реакции:



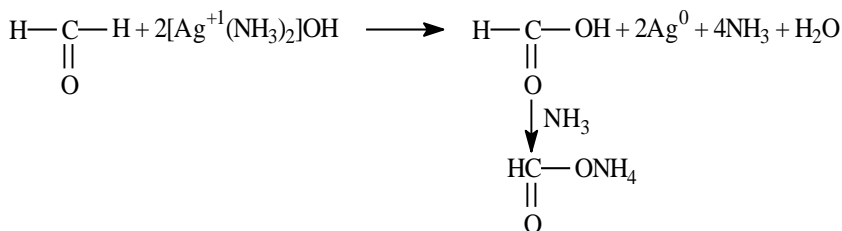
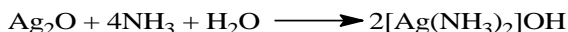
Опыт 9. Окисление альдегидов аммиачным раствором оксида серебра (реакция «серебряного зеркала»)

Реактивы и оборудование: 0,2н раствор нитрата серебра (AgNO_3), 2н раствор гидроксида натрия (NaOH), водный раствор аммиака (NH_4OH), 1%-ный раствор формалина, 1 пробирка, водяная баня, электроплитка.

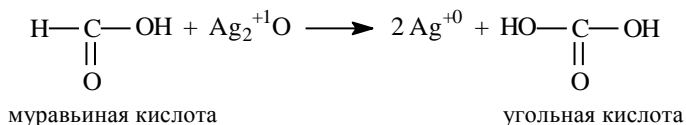
Выполнение опыта: в пробирку внесите 2 капли раствора нитрата серебра, 1 каплю раствора гидроксида натрия. К полученному бурому осадку добавьте 2-3 капли аммиака, до растворения осадка.

К прозрачному раствору добавьте 2 капли раствора формалина. Пробирку слегка подогреть. На поверхность пробирки серебро выделяется в виде блестящего зеркального налета. Вот почему реакцию восстановления аммиачного раствора оксида серебра называют часто реакцией «серебряного зеркала», хотя положительной реакцией считается и просто почернение или даже побурение бесцветного раствора.

Ход реакции:



При избытке серебряного реактива муравьиная кислота окисляется до угольной кислоты:

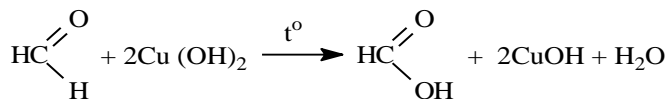


Опыт 10. Окисление альдегидов гидроксидом меди (II) в щелочном растворе

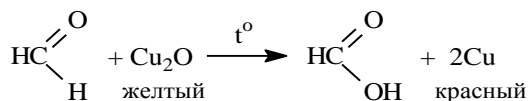
Реактивы и оборудование: 2н раствор гидроксида натрия (NaOH), 0,2н раствор сульфата меди (CuSO₄), 1%-ый раствор формалина, 1 пробирка, водяная баня, электроплитка.

Выполнение опыта: в пробирку внесите 6 капель раствора гидроксида натрия и добавьте 2 капли раствора сульфата меди. К выпавшему осадку гидроксида меди прибавьте 2-3 капли раствора формалина и взболтайте раствор. Нагрейте. Что происходит с осадком после нагревания.

Ход реакции:



Желтый осадок гидроксида меди (I) при нагревании легко теряет воду и превращается в оксид меди (II) красного цвета:



Это очень важная качественная реакция на альдегидную группу, ее восстанавливающую способность. Она широко известна в биохимии и медицине как проба Троммера; в химии сахаров используется и для количественного определения.

В некоторых случаях, в частности у формальдегида, являющегося наиболее активным из альдегидов, реакция может идти и дальше: до образования металлической меди («медного зеркала»).

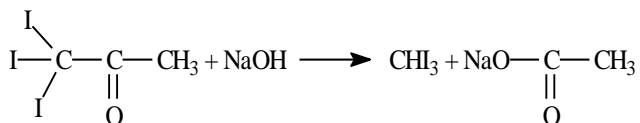
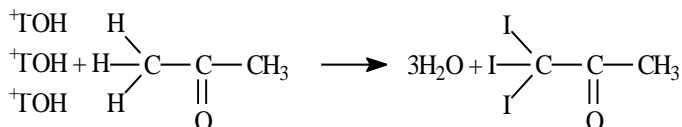
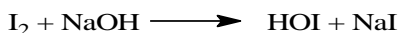
Опыт 11. Йодоформная проба на ацетон

Реакция называется пробой Либена и применяется для открытия ацетона.

Реактивы и оборудование: ацетон, раствор йодида в иодиде калия (I_2+KI), 2н раствор гидроксида натрия (NaOH), 1 пробирка.

Выполнение опыта: в пробирку внесите 5 капель раствора йода в иодиде калия и прибавьте 1-2 капли раствора гидроксида натрия, до обесцвечивания раствора. К раствору добавьте 3 капли ацетона. Мгновенно выпадает желтовато-белый осадок с характерным запахом йодоформа.

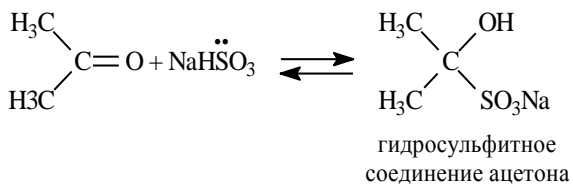
Ход реакции:



йодоформ ацетат натрия

Опыт 12. Получение оксима ацетона

Реактивы и оборудование: ацетон, гидросиламин солянокислый ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$), карбонат натрия безводный (Na_2CO_3), 1 пробирка.



Приведенная реакция представляет один из многочисленных примеров присоединения по карбонильной группе (нуклеофильное присоединение).

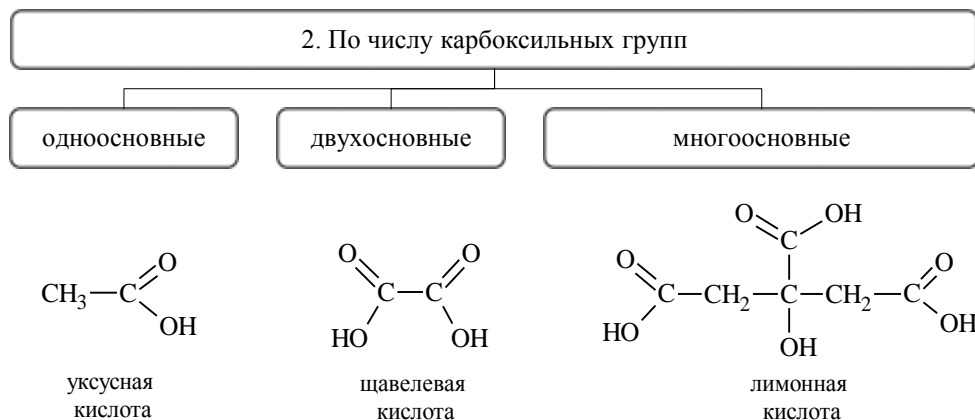
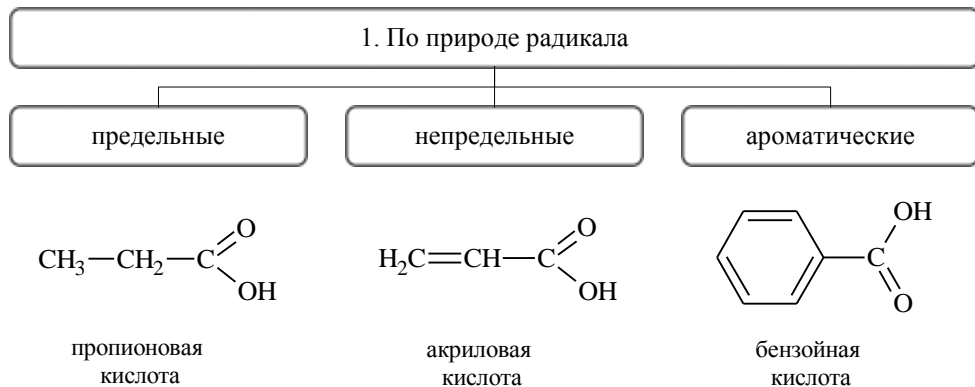
Вопросы для самопроверки.

1. Какие соединения называются альдегидами?
2. Какие соединения называются кетонами?
3. Какие общие и отличительные признаки имеют альдегиды и кетоны в строении и химических свойствах?
4. Приведите примеры реакций полимеризации и конденсации альдегидов.
5. Почему реакция окисления аммиачным раствором оксида серебра является качественной реакцией на выявление альдегидов?
6. При помощи каких реакций можно отличить альдегиды от кетонов?

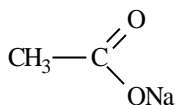
3. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Карбоновые кислоты – органические соединения, содержащие в молекуле карбоксильную группу $-COOH$, связанную с углеводородным радикалом.

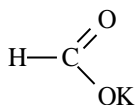
Карбоновые кислоты классифицируются:



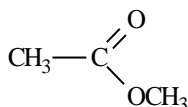
К важнейшим производным карбоновых кислот относятся соли (ацетат натрия, формиат калия), сложные эфиры (метилацетат и изопропилацетат) а также галогенангидриды, ангидриды и амиды карбоновых кислот.



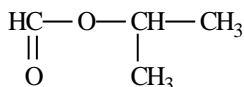
ацетат натрия
этаноат натрия



формиат калия
метаноат калия



метилацетат
метилэтаноат
метиловый эфир
уксусной кислоты

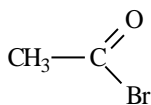


изопропилформиат
изопропилметаноат
изопропиловый эфир
муравьиной кислоты

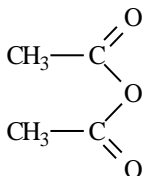
Галогенангтридами карбоновых кислот называют продукт замещения гидроксильной группы кислоты на атом галогена (бромангтрид уксусной кислоты).

Ангтриды карбоновых кислот могут рассматриваться как продукт дегидратации двух молекул кислоты (ангтрид уксусной кислоты).

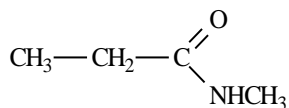
Амиды кислот – продукт замещения гидроксильной группы кислоты на аминогруппу (или замещенную аминогруппу).



бромангтрид
уксусной кислоты
ацетилбромид



ангтрид
уксусной кислоты
ацетангтрид



метиламид
пропионовой кислоты

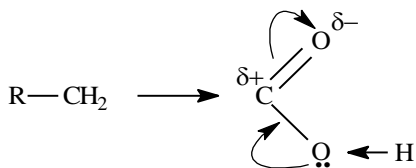
Систематические названия карбоновых кислот составляют из названия главной углеродной цепи молекулы, суффикса *-овая* и слова *кислота*.

Для многоосновных кислот используются суффиксы *-диковая*, *-триовая* и т.д.

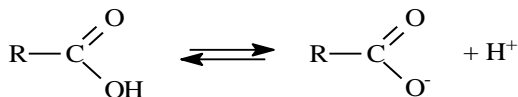
Названия солей и эфиров кислот производят обычно от латинских названий кислот, а по международной номенклатуре – от названий углеводов, добавляя окончание *-оат*:

Химические свойства карбоновых кислот определяются прежде всего электронным строением карбоксильной группы, специфическим распределением в ней электронной плотности в сторону карбонильного кислорода, в результате чего

значительно ослабляется связь O—H в гидроксиле и облегчается отрыв протона, т.е. проявляется повышенная кислотность по сравнению со спиртами.

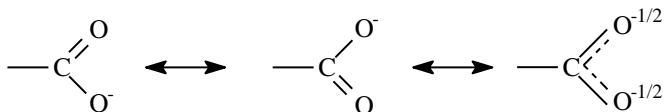


В водном растворе карбоновые кислоты диссоциируют.



Однако большинство их является слабыми электролитами, имеющими степень диссоциации $\alpha < 1$. Химическое равновесие между ионами (продуктами диссоциации) и недиссоциированными молекулами карбоновых кислот выражается константой кислотности K_a , которая по существу является константой равновесия и константой диссоциации. Значения pK_a ($pK_a = -\lg K_a$) для одноосновных карбоновых кислот находятся в интервале 3,7 – 6,0.

Кислотность карбоновых кислот может быть объяснена не только специфическим распределением электронной плотности в карбоксильной группе, но и особым состоянием карбоксильного аниона, структуру которого можно выразить следующим резонансными формами:



В карбоксилатном анионе отрицательный заряд, как и электронная плотность двойной связи, в равной степени принадлежит обоим атомам кислорода, т.е. происходит максимальная делокализация («выравнивание») электронной плотности в карбоксилатном анионе. Чем больше выражена делокализация электронной плотности в любой частице (анионе, катионе или радикале) тем меньшей энергией она обладает и тем более она устойчива и легче образуется. Это один из общих энергетических принципов реакционной способности в химических превращениях.

Введение в молекулу карбоновой кислоты любой электроноакцепторной группы (обладающей отрицательным индуктивным или мезомерным эффектами) смещающей электронную плотность на себя, увеличивает частичный положительный заряд δ^+ на углероде карбоксильной группы и тем самым усиливает

все сдвиги электронной плотности между атомами, ослабляя связь O–H, тем самым повышая кислотность молекулы. Как результат, значение pK_a понижается.

Введение электронодонорной группы, в том числе углеводородного радикала, (обладающего +I эффектом) ослабляет все сдвиги электронной плотности в карбоксильной группе, повышая прочность связи O–H, а значит понижая кислотность молекулы. Поэтому в гомологическом ряду одноосновных карбоновых кислот наиболее сильной является первая кислота – муравьиная, значение $pK_a = 3,75$. Для уксусной кислоты $pK_a = 4,76$, для пропионовой кислоты $pK_a = 4,89$.

При взаимодействии карбоновых кислот с металлами, гидроксидами, карбонатами металлов, аммиаком, аминами образуются соли, подтверждая кислотный характер карбоновых кислот. Со спиртами карбоновые кислоты образуют сложные эфиры.

К действию окислителей одноосновные карбоновые кислоты устойчивы. Исключение составляет муравьиная кислота и кислоты с третичным атомом углерода в α -положении.

ПРАКТИКУМ

Опыт 14. Кислотные свойства карбоновых кислот

Реактивы и оборудование: 2н раствор уксусной кислоты (CH_3COOH), индикатор конго, индикатор метиловый оранжевый, индикатор фенолфталеин, 3 пробирки.

Выполнение опыта: в три пробирки внесите по 5 капель уксусной кислоты и добавьте по 2 капли: в первую пробирку индикатора конго, во вторую – индикатора метилового оранжевого, в третью – индикатора фенолфталеина. Отметьте, в каких пробирках происходит изменение окраски индикатора.

Опыт 15. Растворимость в воде карбоновых кислот и их солей. Отношение кислот к индикаторам

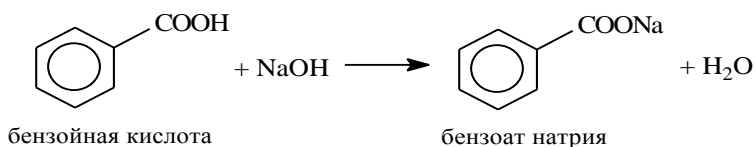
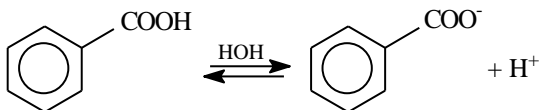
Реактивы и оборудование: концентрированная муравьиная кислота ($HCOOH$), концентрированная уксусная кислота (CH_3COOH), бензойная кислота (C_6H_6), дистиллированная вода, 2н раствор гидроксида натрия ($NaOH$), универсальная индикаторная бумага, 3 пробирки, водяная баня, электроплитка.

Выполнение опыта: в три пробирки внесите по 20 капель воды и добавьте в первую пробирку 5 капель концентрированной уксусной кислоты, во вторую – 5 капель концентрированной муравьиной кислоты, в третью - 1 лопатку бензойной кислоты. Пробирки с осадком нагрейте до растворения осадка.

По капле полученных растворов органических кислот нанесите на полоску универсальной индикаторной бумаги и определите pH растворов.

Нагретые смеси охладите, отметьте, выделяются ли снова кристаллы кислоты и добавьте 3 капли гидроксида натрия, встряхните и отметьте происходящие изменения.

Ход реакции:



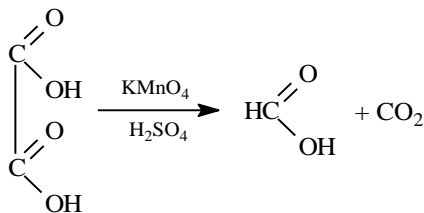
Опыт 16. Окисление карбоновых кислот перманганатом калия

Реактивы и оборудование: 2н раствор муравьиной кислоты (HCOOH), 2н раствор уксусной кислоты (CH₃COOH), 2н раствор щавелевой кислоты ((COOH)₂), 2н раствор серной кислоты (H₂SO₄), 0,1н раствор перманганата калия (KMnO₄), 3 пробирки, водяная баня, электроплитка.

Выполнение опыта: в 3 пробирки внесите по 3 капли растворов муравьиной, уксусной и щавелевой кислот, прибавьте 3 капли раствора серной кислоты и 2 капли раствора перманганата калия. Нагрейте пробирки.

Ход реакции:





Одноосновные предельные кислоты, за исключением муравьиной кислоты, устойчивы по отношению к окислителям. Муравьиная кислота, являющаяся по своему строению также и альдегидом, легко окисляется с образованием двуокиси углерода и воды.

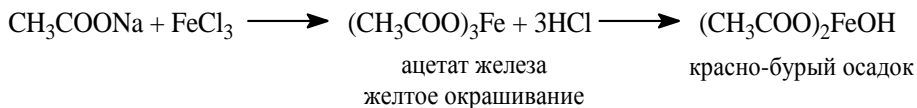
Щавелевая кислота, легко переходящая в муравьиную с отщеплением CO_2 , также легко окисляется перманганатом калия в кислой среде.

Опыт 17. Открытие уксусной кислоты. Получение комплексной железной соли и разложение ее при кипячении

Реактивы и оборудование: ацетат натрия (CH_3COONa), вода, 0,1н раствор хлорида железа (FeCl_3), 1 пробирка, водяная баня, электроплитка.

Выполнение опыта: в пробирку внесите 1 лопатку ацетата натрия, добавьте 10 капель воды и 2 капли раствора хлорида железа. Нагрейте пробирку.

Ход реакции:



Фактически ацетат железа частично гидролизуется с образованием комплексного соединения, имеющего гораздо более сложное строение. При нагревании немедленно происходит гидролиз железной соли. Выделяется красно-бурый осадок нерастворимого в воде основного ацетата железа.

Получающийся над ним раствор, не содержащий ионов железа, становится бесцветным.

Описанную реакцию применяют в качественном анализе для удаления оксида железа (III) из раствора.

Реакцию эту можно провести и со свободной уксусной кислотой, предварительно нейтрализовав ее щелочью (пользуясь лакмусовой бумажкой).

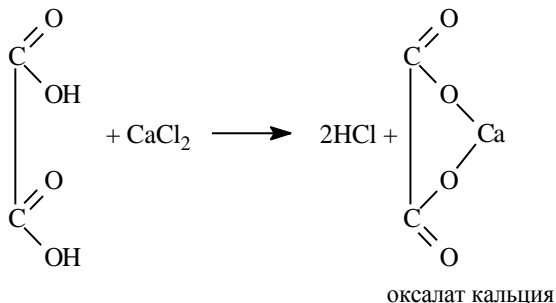
Опыт 18. Обнаружение щавелевой кислоты

Реактивы и оборудование: 2н раствор щавелевой кислоты ((COOH)₂), 5% раствор хлорида кальция (CaCl₂), концентрированная уксусная кислота (CH₃COOH), концентрированная соляная кислота (HCl), 2 пробирки.

Выполнение опыта: в 2 пробирки внесите по 5 капель щавелевой кислоты и добавьте по 2 капли хлорида кальция. Что вы наблюдаете?

Прибавьте 5 капель в одну пробирку концентрированной уксусной кислоты, а в другую концентрированной соляной кислоты. Что происходит с растворами?

Ход реакции:

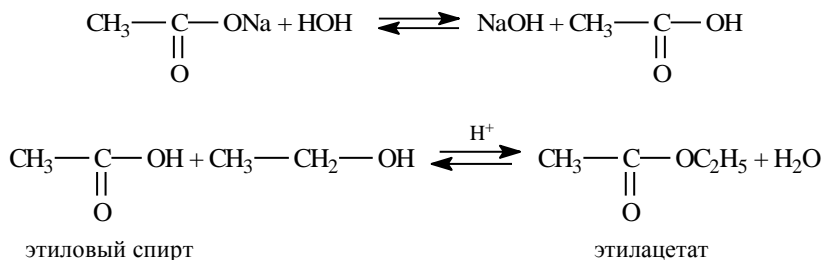


Опыт 19. Образование этилацетата

Реактивы и оборудование: ацетат натрия (CH₃COONa), этиловый спирт (C₂H₅OH), концентрированная серная кислота (H₂SO₄), 1 пробирка, водяная баня, электроплитка.

Выполнение опыта: в пробирку внесите 1 лопатку ацетата натрия и 10 капель этилового спирта. Добавьте 3 капли концентрированной серной кислоты и нагрейте осторожно. Отметить запах образовавшегося сложного эфира.

Ход реакции:



Уксусно-этиловый эфир, или этилацетат употребляется в качестве растворителя. Реакция используется для открытия этилового спирта (по запаху эфира).

Вопросы для контроля.

1. Какие соединения называются карбоновыми кислотами?
2. Дайте определение предельным карбоновым кислотам.
3. Какие соединения называются непредельными карбоновыми кислотами?
4. Какие кислоты называются ароматическими?
5. Какие соединения называются оксикислотами? Их общая формула. Какие функциональные группы для них характерны? Что положено в основу классификации оксикислот?
6. Что такое реакция этерификации?

4. УГЛЕВОДЫ

Углеводы (сахара) – соединения состава $C_n(H_2O)_m$ – самые распространенные органические вещества на земле. Они имеют большое значение в живой природе (в животном и растительном мире) как источники энергии в процессах метаболизма, структурные компоненты клеточных стенок растений, бактерий и входят в состав жизненно важных веществ (нуклеиновые кислоты, витамины и др.).

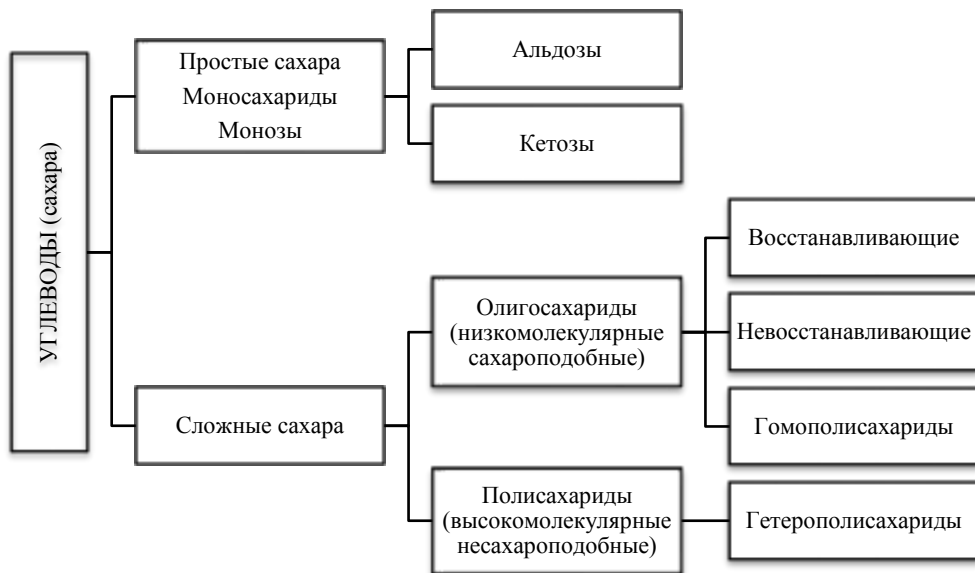
Они составляют значительную долю пищи млекопитающих. Углеводы пищи – основной источник энергии для организма человека.

Углеводы относятся к незаменимым питательным веществам, так как животные организмы не способны синтезировать эти вещества и получают их с продуктами растительного происхождения.

Все углеводы делятся на две большие группы по способности к гидролизу:

- простые сахара - моносахариды (не гидролизуемые вещества);
- продукты их конденсации в процессе биосинтеза, т.е. сложные сахара, включающие олигосахариды (при гидролизе образуются 2-10 молекул моносахаридов) и полисахариды (состоящие из сотен и тысяч молекул моносахаридов).

Дальнейшую классификацию углеводов можно представить следующей схемой:



Молекулы моносахаридов имеют одну карбонильную группу, т.е. альдегидную или кетонную. Отсюда деление простых сахаров на альдозы и кетозы. Кроме альдегидной или кетонной группы все моносахариды содержат несколько гидроксильных групп, являясь многоатомными альдегидспиртами или кетонспиртами (полигидроксиальдегидами или полигидроксикетонами).

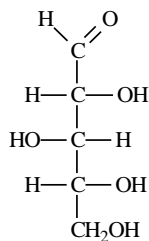
Деление олигосахаридов на восстанавливающие, т.е. по способности легко окисляться за счет наличия свободных карбонильных групп и восстанавливать при этом катионы металлов (серебро, медь и др.), и не восстанавливающие зависит от химического строения молекулы и наличия свободного гликозидного (полуацетального) гидроксила.

Молекулы полисахаридов могут состоять из остатков одного моносахарида (это гомополисахариды) или из остатков различных моносахаридов (гетерополисахариды).

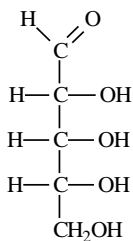
4.1. Моносахариды

В зависимости от числа углеродных атомов (3 – 6) моносахариды относятся к триозам, тетрозам, пентозам и гексозам. В природе наиболее распространены и наиболее важны для жизнедеятельности пентозы $C_5H_{10}O_5$ и гексозы $C_6H_{12}O_6$.

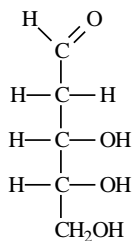
Моносахариды имеют тривиальные названия с окончанием *-оза*. Важнейшие представители пентоз (ксилоза, рибоза, дезоксирибоза, арабиноза) и гексоз (глюкоза, фруктоза, галактоза и манноза) даны в виде проекционных формул Фишера, из которых видно, что только фруктоза является кетозой, остальные вещества относятся к альдозам.



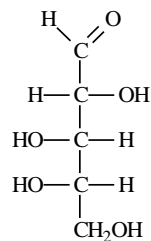
D-ксилоза



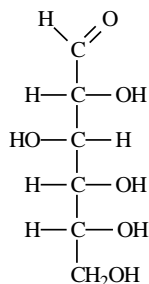
D-рибоза



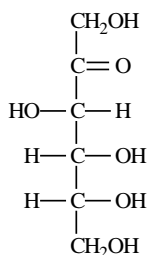
D-дезоксирибоза



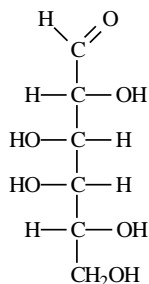
L-арабиноза



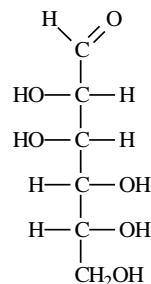
D-глюкоза



D-фруктоза



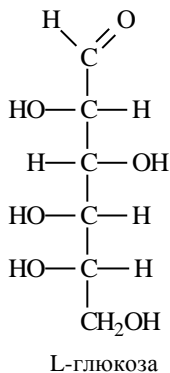
D-галактоза



D-манноза

Молекулы моносахаридов, как видно, имеют несколько асимметрических атомов углерода и потому моносахариды являются оптически активными веществами, т.е. способны вращать плоскость поляризованного света. Принадлежность по конфигурациям к D- или L-ряду для молекул моносахаридов определяется пространственным положением гидроксильной группы при последнем асимметрическом атоме углерода (для пентоз при четвертом атоме, для гексоз при пятом атоме). Подавляющее большинство природных моносахаридов относится к D-ряду.

Живые организмы не умеют перерабатывать L-глюкозу. Например, спиртовое брожение происходит только из D-глюкозы.



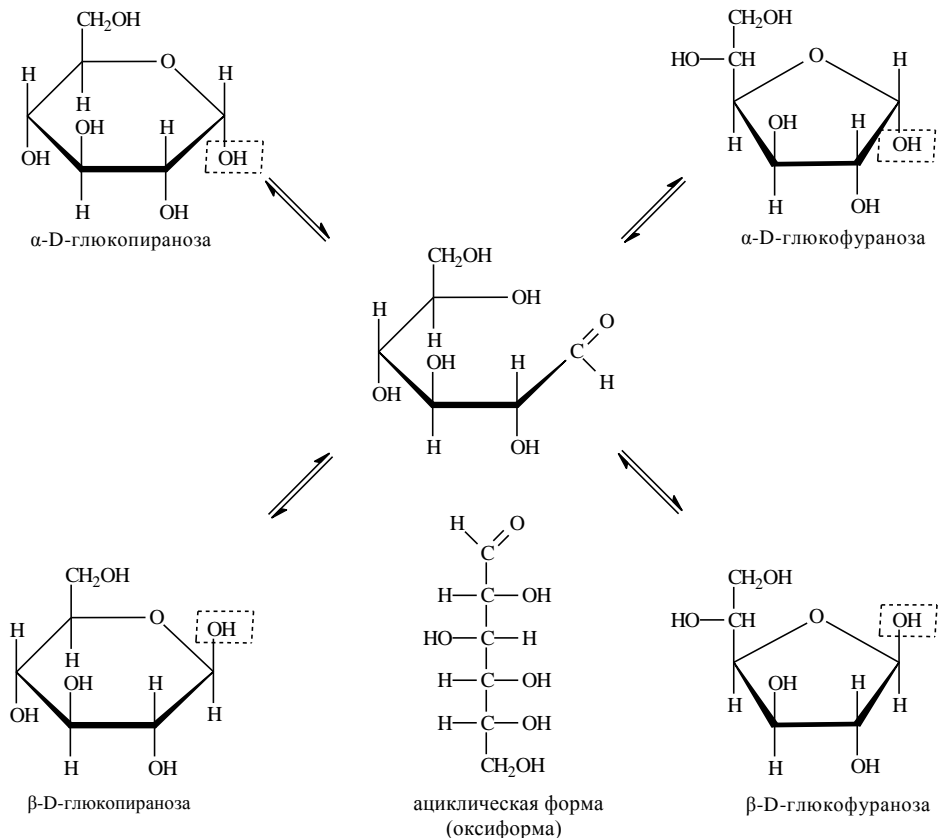
Напомним, что L-изомеры являются зеркальными изомерами D-моносахаридов, т.е. все функциональные группы около асимметрических атомов углерода в D- и L-изомерах расположены в противоположные стороны (что наглядно видно в формулах Фишера для D- и L-конфигураций).

Есть некоторые примеры, когда более распространенными в природе оказываются моносахариды L-ряда, например, L-арабиноза.

Поскольку в молекулах моносахаридов имеются два типа функциональных групп (карбонильная и спиртовая группы), то возможно их внутримолекулярное взаимодействие, приводящие к образованию циклической формы (пиранозные – шестичленные и фуранозные – пятичленные циклы) и появлению нового гидроксильного – полуацетального или гликозидного.

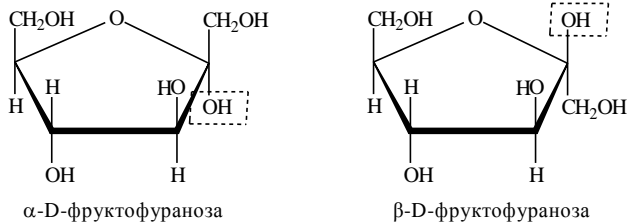
В зависимости от расположения в пространстве полуацетального (гликозидного) гидроксильного различают α - и β -формы моносахаридов (α - и β -аномеры). Между открытой и циклической формой молекулы моносахарида существует подвижное динамическое равновесие и возможен обратимый переход из одной формы в другую, т.е. наблюдается циклоцепная таутомерия или циклооксо-таутомерия (таутомеры – обратимые изомеры).

В твердом состоянии моносахариды имеют циклическое строение. В водном растворе возможно существование 5 таутомерных форм). Ниже приведены таутомеры для глюкозы с привлечением формулы Хеурса (гликозидный гидроксил обведен в рамку).

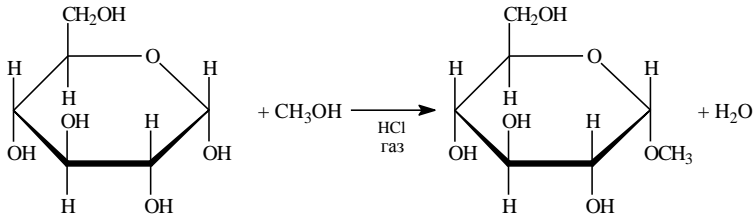


В растворе глюкозы в смеси таутомеров преобладают пиранозные формы (особенно β -пиранозная форма). Оксоформа (ациклическая) и таутомеры с фуранозными циклами содержатся в малых количествах.

В растворе фруктозы в равновесной смеси таутомеров преобладают фуранозные циклы.



или

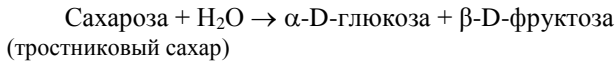
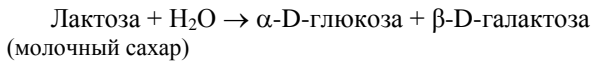
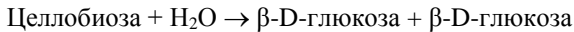
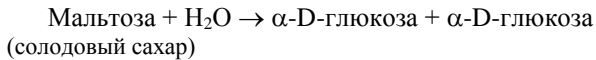


Окончание *-оза* для сахаров в названиях гликозидов заменяется на *-озид* (галактозид, фруктозид, рибозид и т.д.).

4.2. Ди- и полисахариды

Наиболее распространенными природными олигосахаридами являются *дисахариды*, состоящие из двух моносахаридных звеньев одинаковой или разной природы. Общая формула дисахаридов $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Основные дисахариды и продукты их гидролиза следующие:



Возможны два типа связывания моносахаридных остатков в молекуле дисахаридов:

1. гликозидный (полуацетальный) гидроксил одной молекулы и спиртовой гидроксил другой молекулы (образуется моногликозидная связь)
2. гликозидные гидроксилы обоих моносахаридов (образуется дигликозидная связь).

В первом случае в молекуле дисахаридов с моногликозидной связью остается свободным полуацетальный (гликозидный) гидроксил и сохраняется способность к раскрытию цикла, т.е. к циклоцепной таутомерии. В открытой форме дисахаридов появляется карбонильная группа (альдегидная) и ее восстанавливающие свойства. Поэтому такие дисахариды называются *восстанавливающими*. К ним относятся мальтоза, целлобиоза и лактоза.

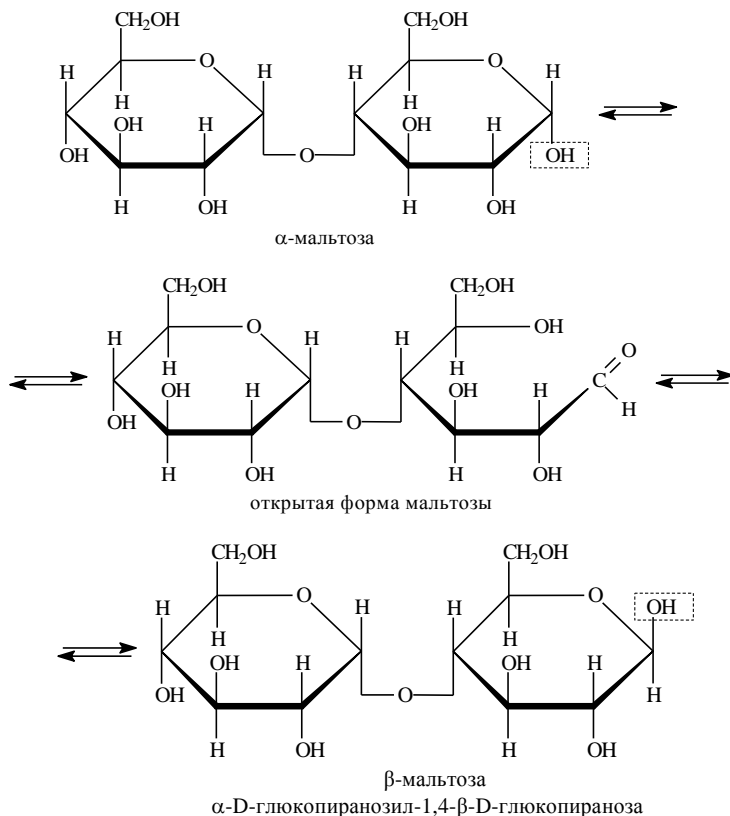
В дисахаридов с дигликозидной связью отсутствует свободный полуацетальный гидроксил и невозможна циклоцепная таутомерия, т.е. невозможен переход дисахаридов к таутомерной открытой (альдегидной) форме. Следовательно, такие дисахариды не обладают способностью восстанавливать катионы металлов, т.е.

являются *невосстанавливающими*. К ним относятся сахароза и трегалоза (при гидролизе трегалозы образуются две молекулы α -D-глюкозы).

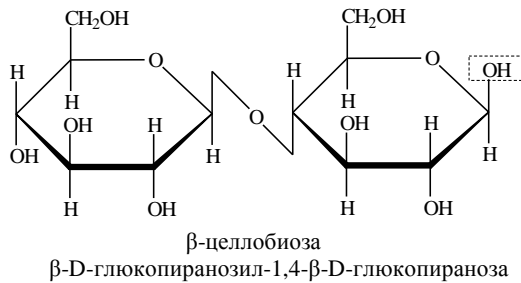
В названиях дисахаридов перечисляют названия составляющих их моносахаридов, заменяя окончание *-оза* на *-озил* (для первой молекулы) или *-озид* (для того остатка моносахарида, в котором связан полуацетальный гидроксил).

В мальтозе остатки двух молекул D-глюкопиранозы связаны α -1,4-гликозидной связью и аномерный атом углерода со свободной полуацетальной гидроксильной группой может иметь как α -конфигурацию (α -мальтоза), так и β -конфигурацию (β -мальтоза).

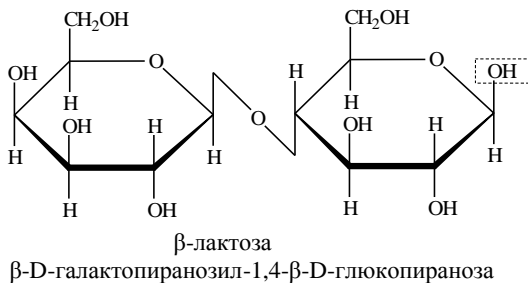
Схема таутомерных превращений мальтозы:



Целлобиоза (продукт неполного гидролиза полисахарида целлюлозы) состоит из двух D-глюкопиранозных остатков, связанных β -1,4-гликозидной связью.



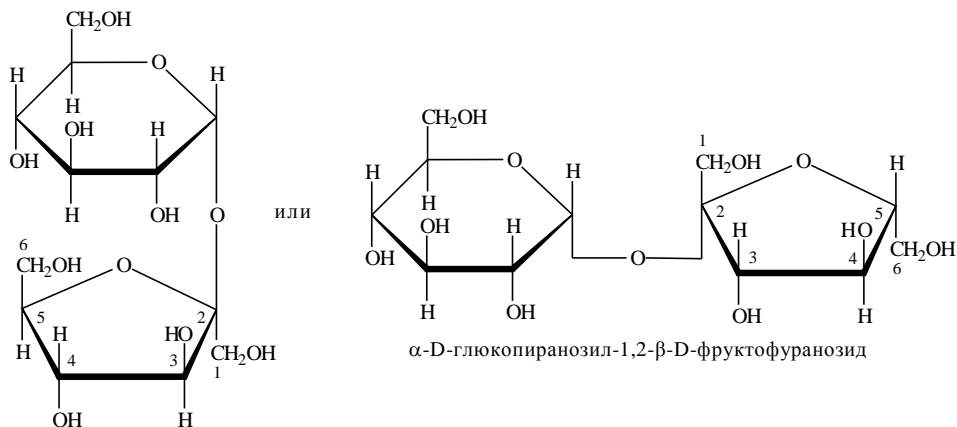
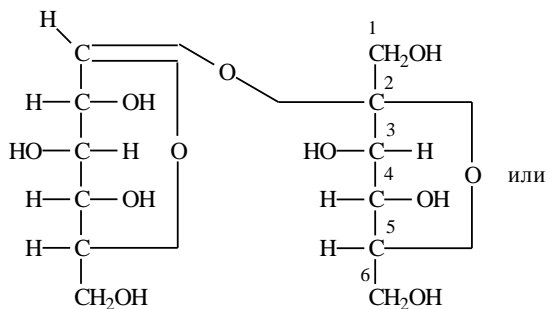
Лактоза (молочный сахар) содержится в молоке (4 – 4,5%), получается в сыроваренной промышленности из молочной сыворотки. Лактоза состоит из остатков β-D-галактопиранозы и D-глюкопиранозы, связанных β-1,4-гликозидной связью. Как и мальтоза имеет две аномерные формы: α-лактоза и β-лактоза с преобладанием в растворе β-формы.



Лактоза, как мальтоза и целлобиоза, способна восстанавливать катионы металлов (Ag, Cu и др.) и окисляться до лактобионовой кислоты.

Важнейший невосстанавливающий дисахарид – сахароза имеет огромное значение в питании человека. При действии фермента (сахаразы или инвертазы) или при действии кислоты происходит гидролиз сахарозы и образование D-глюкозы и D-фруктозы (инвертный сахар).

Дигликозидная связь в молекуле сахарозы образована между α-D-глюкопиранозой и β-D-фруктофуранозой, т.е. между первым атомом глюкозы и вторым атомом фруктозы (1,2-гликозидная связь).



Гидролиз дисахаридов (кислотный и ферментативный) происходит не только в процессе жизнедеятельности организма, но и в технологических процессах производства и обработки продуктов питания, влияя тем самым на важные качественные показатели готового изделия.

Полисахариды (полиозы) – высокомолекулярные углеводы – являются продуктами поликонденсации моносахаридов или их производных. Остатки моносахаридов соединены кислородными мостиками в длинные неразветвленные или разветвленные цепи. В образовании цепей полисахарида участвует гликозидный (полуацетальный) гидроксил одной молекулы и спиртовой гидроксил другой молекулы моносахарида, т.е. полисахариды по химической природе являются *полигликозидами* (полиацетальями).

В полисахаридах растительного происхождения в основном осуществляется 1,4- и 1,6-гликозидные связи. В полисахаридах животного и бактериального происхождения имеются также 1,3- и 1,2-гликозидные связи.

На конце цепи полисахарида имеется остаток моносахарида со свободным полуацетальным гидроксильной группой и возможен таутомерный переход к альдегидной группе, а значит и возможна восстанавливающая способность. Однако малая доля

концевых групп цепей означает очень слабую и не проявляемую обычными методами *восстанавливающую способность* полисахарида. Поэтому все полисахариды являются *невосстанавливающими* сахарами.

Для полисахаридов характерен гидролиз, который легко протекает в кислой среде и под влиянием ферментов и может дать промежуточные продукты (при неполном гидролизе) и исходные моносахариды (при полном гидролизе).

Макромолекулы полисахаридов могут состоять из пентоз (пентозаны) и гексоз (гексозаны). К пентозанам относятся арабаны (из арабинозы), ксиланы (из ксилозы) и др. К гексозанам относятся крахмал, гликоген и целлюлоза (клетчатка), состоящие из глюкозы, пектиновые вещества, состоящие из полигалактуроновой кислоты, альгиновая кислота и др.

Крахмал – важнейший резервный полисахарид растений, т.е. источник запасной энергии в метаболических процессах, входит в углеводы пищи человека (хлеб, картофель, крупа, мука и др.).

Крахмал, общая формула $(C_6H_{10}O_5)_n$, является гомополисахаридом, состоящим из α -D-глюкопиранозы. Имеет две фракции – амилоза (линейные молекулы полимера с 1,4-гликозидными связями) и амилопектин (разветвленные молекулы с 1,4- и 1,6-гликозидными связями). Содержание амилозы в крахмале 15 – 25%, амилопектина 75 – 85%.

Конформация макромолекулы амилозы – спираль (действие водородных связей), в которой на каждый виток приходится 6 звеньев моносахарида. Внутрь спирали входят подходящие по размеру молекулы (например, J_2) и образуют комплексы (соединения включения). Комплекс J_2 с амилозой имеет синюю окраску, что и используется как при открытии крахмала в пищевых системах, так и J_2 в аналитических реакциях.

Гликоген (животный крахмал) содержится в печени и мышцах. Является аналогом растительного крахмала, по строению подобен амилопектину, но имеет еще большее разветвление цепей и несет функции резервного (запасного) полисахарида.

Крахмал и гликоген подвергаются ферментативному гидролизу в пищеварительном тракте. Хранение и тепловая обработка пищевых продуктов приводит к процессам деполимеризации.

Крахмал широко применяется в пищевой промышленности. В последние годы используют модифицированные крахмалы (особенно в кондитерском производстве). Один из способов модификации крахмала – химическое взаимодействие с функциональными группами полисахарида (действие окислителей, фосфорной кислоты и др.).

Целлюлоза (клетчатка) – линейный растительный гомополисахарид, построенный из β -глюкозы, имеет 1,4-гликозидные связи. Целлюлоза не расщепляется обычными ферментами желудочно-кишечного тракта человека и животных. Более подробную информацию об углеводах.

ПРАКТИКУМ

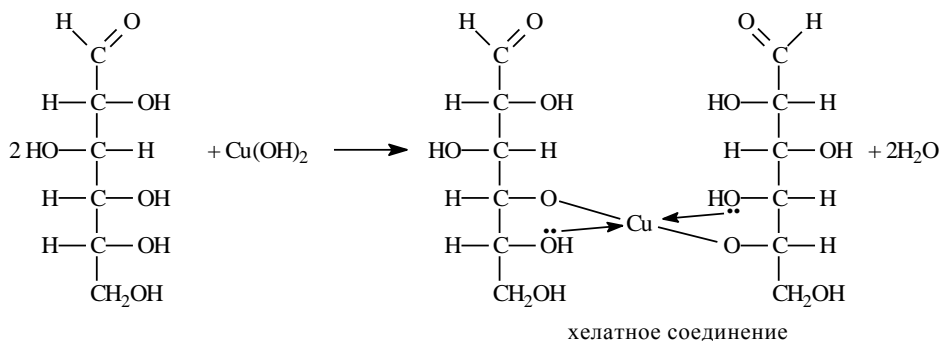
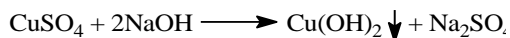
Опыт 20. Доказательство наличия гидроксильных групп в глюкозе

Реактивы и оборудование: 2н раствор гидроксида натрия (NaOH), 0,2н раствор сульфата меди (CuSO₄), 0,5% раствор глюкозы, 1 пробирка.

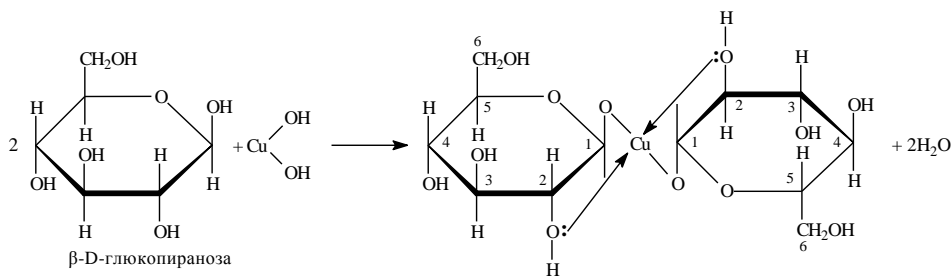
Выполнение опыта: в пробирку внесите 6 капель раствора гидроксида натрия и 2 капли раствора сульфата меди. К полученной смеси добавьте 3 капли раствора глюкозы.

Образующийся вначале осадок гидроксида меди Cu(OH)₂ немедленно растворяется и получается прозрачный раствор сахарата меди с синей окраской. Растворение гидроксида меди (II) указывает на наличие нескольких гидроксильных групп в глюкозе. Полученный раствор сохраните для следующего опыта.

Ход реакции:



или



Образование легко растворимых, интенсивно окрашенных и не разлагаемых щелочью комплексных алкоголятов меди (хелатных соединений) при взаимодействии растворов сахаров с гидроксидом двухвалентной меди доказывает наличие в молекулах сахаров нескольких гидроксильных групп, расположенных рядом.

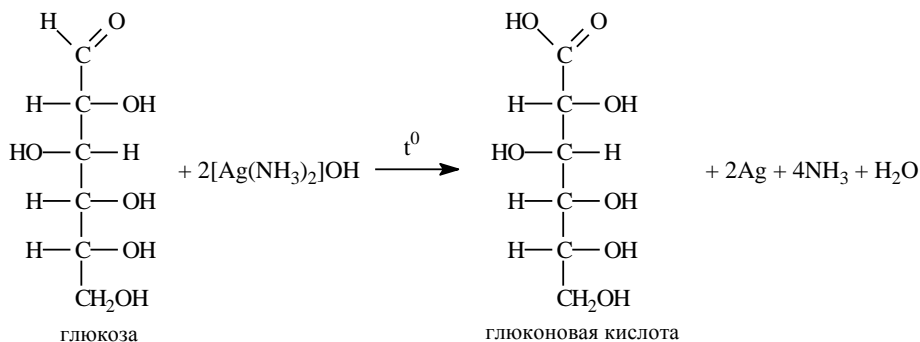
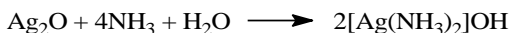
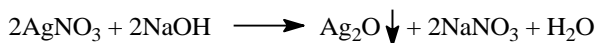
Фруктоза в щелочном растворе превращается в глюкозу и маннозу, т.е. в альдозы и также окисляется с расщеплением молекулы, а значит, может дать положительную пробу Троммера.

Опыт 22. Восстановление аммиачного раствора оксида серебра глюкозой

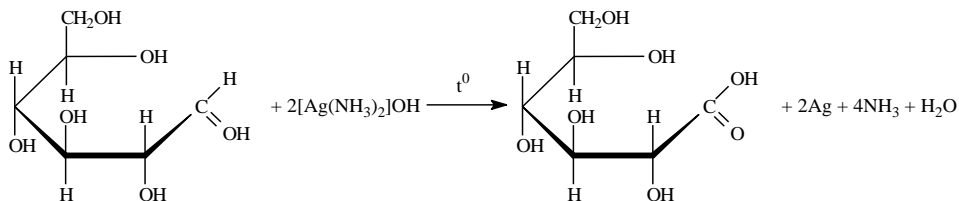
Реактивы и оборудование: 0,2н раствор нитрата серебра (AgNO_3), 2н раствор гидроксида натрия (NaOH), водный раствор аммиака (NH_4OH), 0,5% раствор глюкозы, 1 пробирка, водяная баня, электроплитка.

Выполнение опыта: в пробирку внесите 2 капли раствора нитрата серебра, 1 каплю гидроксида натрия и добавьте 2-3 капли водного раствора аммиака до растворения образующегося осадка гидроксида серебра. Добавьте 2 капли раствора глюкозы и нагрейте пробирку. Опишите свои наблюдения.

Ход реакции:



или

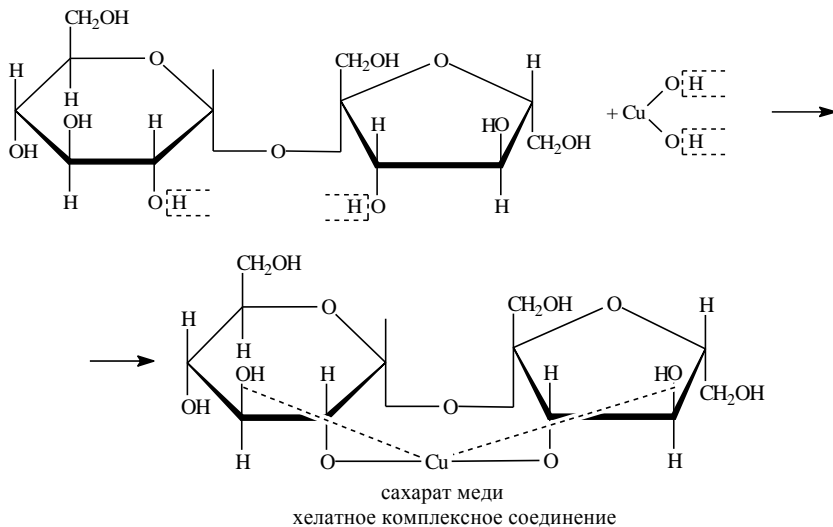
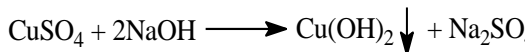


Опыт 23. Доказательство наличия гидроксильных групп в сахаре

Реактивы и оборудование: 2н раствор гидроксида натрия (NaOH), 0,2н раствор сульфата меди (CuSO₄), 1% раствор сахарозы, 1 пробирка.

Выполнение опыта: в пробирку внесите 6 капель раствора гидроксида натрия и 2 капли раствора сульфата меди. К полученному раствору добавьте 2 капли раствора сахарозы. Вместо осадка гидроксида меди (II) получается раствор сахарата меди. Для каких соединений характерно растворение Cu(OH)₂?

Ход реакции:



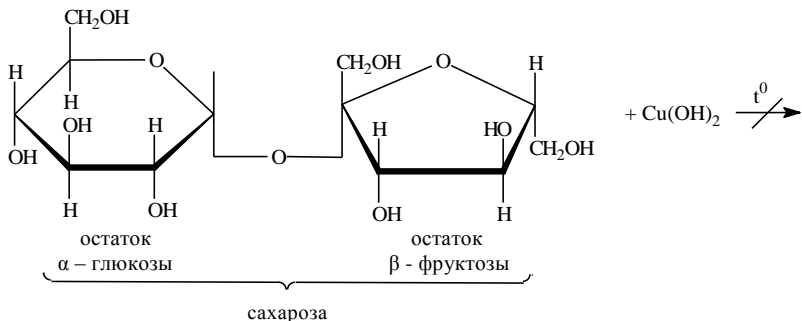
Опыт 24. Отсутствие восстанавливающей способности у сахарозы

Реактивы и оборудование: сахарат меди, 1 пробирка, водяная баня, электроплитка.

Выполнение опыта: полученный в предыдущем опыте щелочной синий раствор сахарата меди нагрейте.

Как можно было ранее убедиться (см. оп. 21), глюкоза при этих условиях давала отчетливую реакцию восстановления (проба Троммера положительная). Сахароза в этих же условиях не дает реакции восстановления. Объясните почему.

Ход реакции:



Опыт 25. Доказательство гидролиза сахарозы

Реактивы и оборудование: 1% раствор сахарозы, 2н раствор соляной кислоты (HCl), 2н раствор гидроксида натрия (NaOH), 0,2н раствор сульфата меди (CuSO₄), реактив Селиванова (раствор резорцина в растворе соляной кислоты), 2 пробирки, водяная баня, электроплитка.

Выполнение опыта: в первую пробирку внесите 3 капли раствора сахарозы, добавьте 2 капли раствора соляной кислоты. Нагрейте в течение 2 минут. Добавьте 8 капель раствора гидроксида натрия.

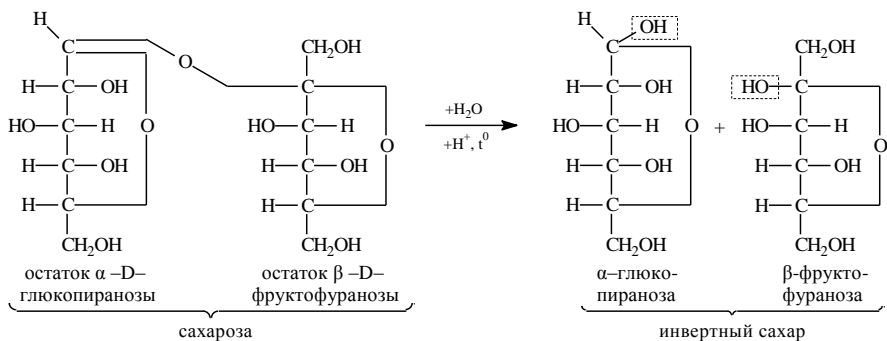
Едкой щелочи добавляют с избытком, чтобы нейтрализовать кислоту, взятую для гидролиза, а также создать необходимую для реакции восстановления щелочную среду.

Затем добавьте 2 капли раствора сульфата меди и нагрейте.

Во второй пробирке проделайте реакцию Селиванова. Для этого в пробирку внесите 10 капель реактива Селиванова и 2 капли раствора сахарозы и нагрейте.

Объясните, что доказывается первой пробиркой, а что второй.

Ход реакции:



Полученная в результате гидролиза сахарозы эквимолекулярная смесь глюкозы и фруктозы называется инвертным сахаром. Сам процесс гидролиза сахарозы,

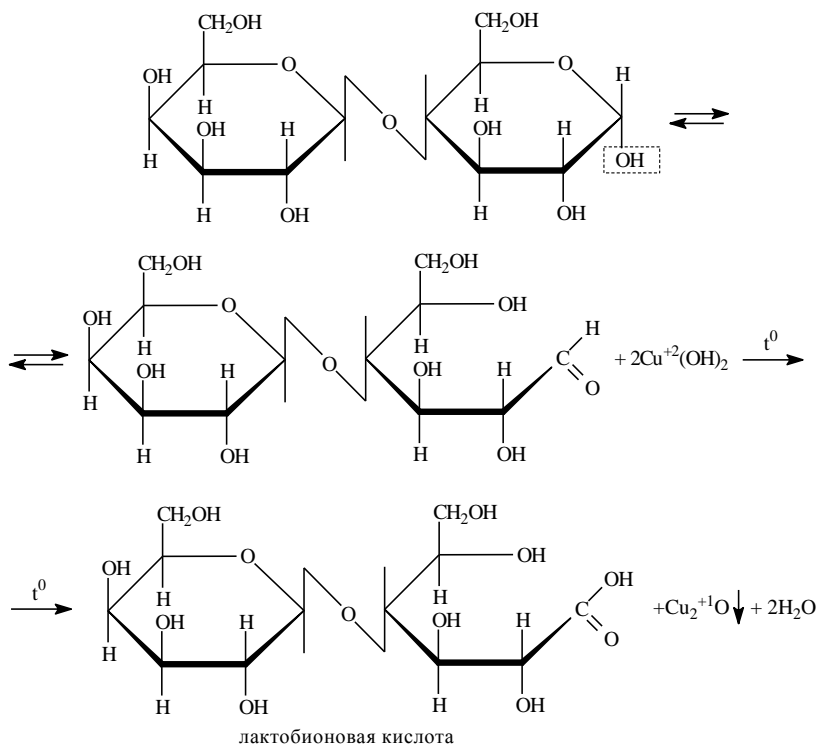
называют инверсией (от французского inverse – обратный), так как раствор сахарозы, имевший до гидролиза правое вращение, т.е. вращает плоскость поляризованного света по часовой стрелке, после гидролиза изменяет вращение на левое под влиянием образующейся фруктозы.

Опыт 26. Наличие восстанавливающей способности у лактозы (молочного сахара)

Реактивы и оборудование: 2н раствор гидроксида натрия (NaOH), 0,2н раствор сульфата меди (CuSO₄), 1% раствор лактозы, 1 пробирка, водяная баня, электроплитка.

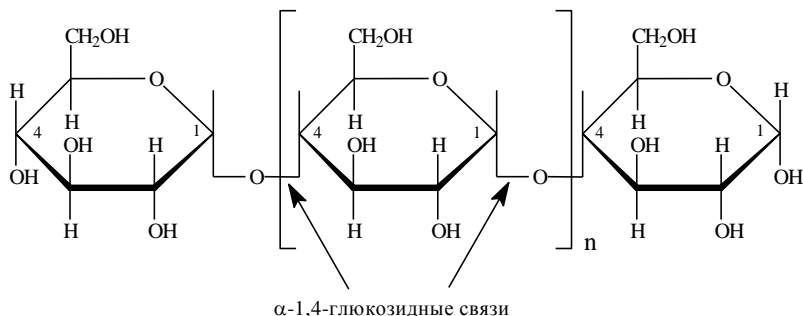
Выполнение опыта: в пробирку внесите 6 капель раствора гидроксида натрия, 2 капли раствора сульфата меди. Добавьте 2 капли раствора лактозы. Нагрейте раствор.

Ход реакции:



Опыт 27. Открытие крахмала

Формула амилозы:



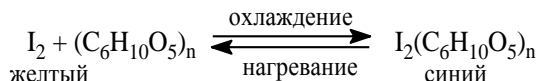
Реактивы и оборудование: крахмальный клейстер, раствор йода (I_2), дистиллированная вода, 1 пробирка.

Выполнение опыта: в пробирку внесите 10 капель крахмального клейстера и 1 каплю раствора йода. Нагрейте пробирку, а затем охладите.

При нагревании раствор обесцвечивается. Но при охлаждении окраска восстанавливается.

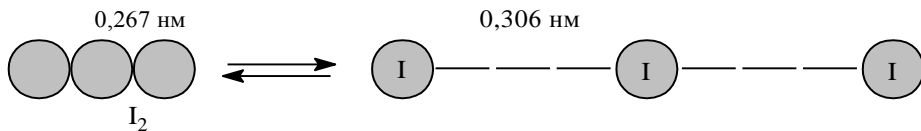
Объясните наблюдающиеся явления.

Ход реакции:



Окраску имеет комплекс йода с крахмалом, образование которого объясняют способностью молекул I_2 помещаться в длинных полостях между витками спиралей, образованных молекулой крахмала. Полости заполнены плотно, и взаимодействия между молекулами достаточно сильны, чтобы обеспечить появление интенсивного окрашивания даже при очень низких концентрациях йода.

При взаимодействии йода с крахмалом образуется соединение включения (клатрат) канального типа. Клатрат – это комплексное соединение, в котором частицы одного вещества («молекулы-гости») внедряются в кристаллическую структуру «молекул-хозяев». В роли «молекул-хозяев» выступают молекулы амилозы, а «гостями» являются молекулы йода. Молекулы йода располагаются в канале спирали диаметром ~ 1 нм, создаваемой молекулой амилозы, в виде цепей I – – – I – – – I. Попадая в спираль, молекулы йода испытывают сильное влияние со стороны своего окружения (ОН-групп), в результате чего увеличивается длина связи I–I до 0,306 нм (в молекуле йода длина связи 0,267 нм). Причем эта длина одинакова для всех атомов йода в цепи. Данный процесс сопровождается изменением бурой окраски йода на сине-фиолетовую ($I_{\text{макс}}$ 620–680 нм). Амилопектин, в отличие от амилозы, дает с йодом красно-фиолетовое окрашивание ($I_{\text{макс}}$ 520–555 нм).

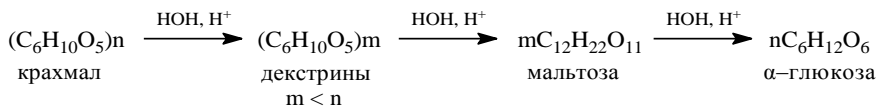


Опыт 28. Кислотный гидролиз крахмала

Реактивы и оборудование: крахмальный клейстер, 2н раствор серной кислоты (H_2SO_4), 2н раствор гидроксида натрия (NaOH), 0,2н раствор сульфата меди (CuSO_4), раствор йода (I_2), предметное стекло, 1 пробирка, водяная баня, электроплитка.

Выполнение опыта: в пробирку внесите 2 капли крахмального клейстера, добавьте 4 капли раствора серной кислоты и нагрейте в течение 20 минут, затем охладите пробирку. Проверьте гидролизат на отсутствие крахмала. Для этого с помощью пипетки нанесите 1 каплю гидролизата на предметное стекло и добавьте 1 каплю раствора йода. Убедившись в отсутствии крахмала, добавьте к продукту гидролиза 10 капель раствора гидроксида натрия (избыток щелочи нужен для нейтрализации кислоты и создания щелочной среды), затем 2 капли раствора сульфата меди. Нагрейте раствор. При нагревании раствора появляется желтовато-красное окрашивание. Это указывает на то, что крахмал при гидролизе разложился до восстанавливающего дисахарида мальтозы и далее при полном гидролизе до α -глюкозы.

Ход реакции:



Гидролиз крахмала, как и реакции гидролиза других соединений, значительно ускоряется в присутствии кислот или ферментов и используется для получения патоки. Крахмальная патока широко применяется в кондитерской промышленности (в производстве конфет, мармелада, пастилы, карамели, халвы, пряников и различных видов мучных кондитерских изделий).

Вопросы для контроля.

1. Какие соединения называются углеводами?
2. Как классифицируются углеводы?
3. Что такое L- и D-, $-\beta$ и $-\alpha$, формы сахара? Укажите на конкретных примерах моносахаридов.
4. Что такое гликозидный гидроксил? Какие реакции свойственны сахарам по этому гидроксилу?
5. Укажите, какие дисахариды относятся к восстанавливающему и невосстанавливающему типу. Приведите примеры восстанавливающих и невосстанавливающих дисахаридов.

6. Гидролиз крахмала и клетчатки. Какие промежуточные и конечные продукты при этом образуются?

5. АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ И БЕЛКИ

5.1 Аминокислоты

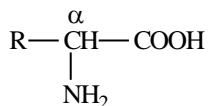
Аминокислоты – органические соединения, содержащие в молекуле два типа функциональных групп: карбоксильную — $COOH$, и аминогруппу — NH_2 , т.е. относится к гетерофункциональным соединениям.

Аминокислоты играют огромную роль в жизни животных и растительных организмов, так как являются теми структурными элементами, из которых построены молекулы важнейшего природного полимера – белка – основы всего живого.

Все аминокислоты делятся на природные (обнаруженные в растительных и животных организмах) и синтетические.

Природные аминокислоты могут быть протеиногенными (входят в состав белков) и непротеиногенными (не входят в состав белков). Среди природных аминокислот имеется группа *незаменимых* аминокислот, состоящая из 10 представителей, которые не могут синтезироваться в организме человека и животного и должны поступать извне с пищевым белком. Отсюда деление белков на полноценные (содержащие все незаменимые аминокислоты) и неполноценные.

Общее число известных аминокислот превышает 200, но наиболее важных, постоянно встречающихся во всех белках аминокислот – 20. Все они являются α -аминокислотами, т.е. аминогруппа находится в α -положении относительно карбоксильной группы:



β - и γ -аминокислоты в составе белков отсутствуют.

В зависимости от числа и характера функциональных групп различают: моноаминомонокарбоновые, моноаминодикарбоновые, диаминомонокарбоновые кислоты, оксиаминокислоты, серосодержащие аминокислоты.

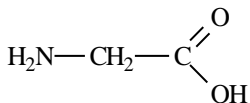
По химической природе радикала R α -аминокислоты разделяют на алифатические (например, глицин, аланин, аспарагиновая кислота, глутаминовая кислота), ароматические (например, фенилаланин, тирозин) и гетероциклические (например, триптофан, гистидин)

Для биохимических превращений и пространственного строения молекул белка важен состав и характер химических связей атомов радикала R в молекулах α -аминокислоты. Могут быть неполярные радикалы и полярные радикалы, содержащие как ионогенные (диссоциирующие) так и неионогенные (недиссоциирующие) функциональные группы.

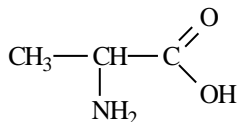
В зависимости от общего числа карбоксильных и аминогрупп в молекуле α -аминокислоты подразделяются на нейтральные (моноаминомонокарбоновые), кислые (моноаминодикарбоновые) и основные (диаминомонокарбоновые) кислоты.

Для аминокислот применима международная номенклатура (ИЮПАК), но чаще используют тривиальные названия, связанные с источником выделения.

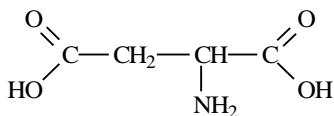
Приводим формулы некоторых α -аминокислот, которые позволят закрепить классификацию аминокислот, рассмотреть в дальнейшем их главные химические свойства.



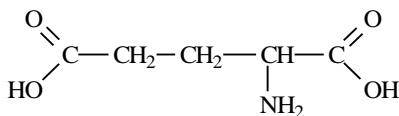
глицин или гликоколь
2-аминоэтановая кислота
аминоуксусная кислота



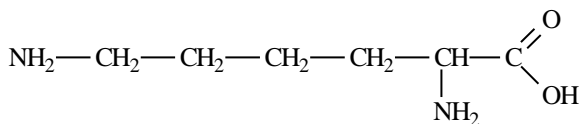
аланин
2-аминопропановая кислота
 α -аминопропионовая кислота



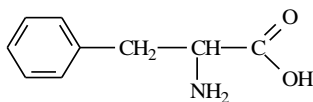
аспарагиновая кислота
2-аминобутандиовая кислота
аминоянтарная кислота



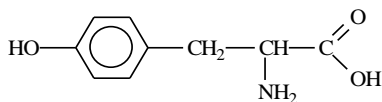
глутаминовая кислота
2-аминопентандиовая кислота
 α -аминоглутаровая кислота



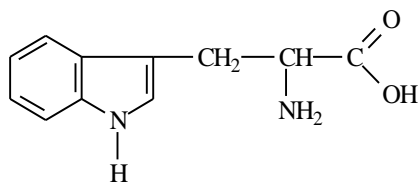
лизин*
2,6-диаминогексановая кислота
 α , ϵ -диаминокапроновая кислота



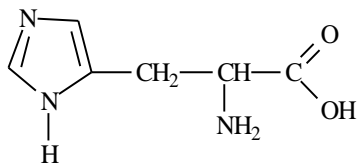
фенилаланин*
2-амино-3-фенилпропановая кислота
 α -амино- β -фенилпропионовая кислота



тирозин
2-амино-3-(4'-гидроксифенил) пропановая кислота
 α -амино- β -(пара-оксифенил) пропионовая кислота



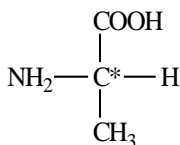
триптофан*



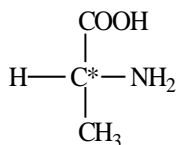
гистидин*

* - незаменимые α-аминокислоты

Все природные α-аминокислоты (кроме глицина) содержат асимметрический углеродный атом (центр хиральности) и потому оптически активные. Некоторые аминокислоты (изолейцин, треонин, цистин и гидроксипролин) содержат два центра хиральности. Поэтому для большинства α-аминокислот (с одним асимметрическим атомом) возможно существование двух оптически активных энантиомеров (D- и L-конфигурации) и одного рацемата (смесь равных количеств D- и L-изомеров).



L(+)-аланин

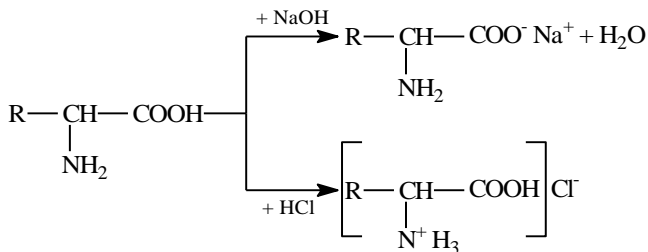


D(-)-аланин

Знаки (+) и (-) указывают на направление вращения плоскости поляризованного света (по часовой или против часовой стрелки), что определяется экспериментально.

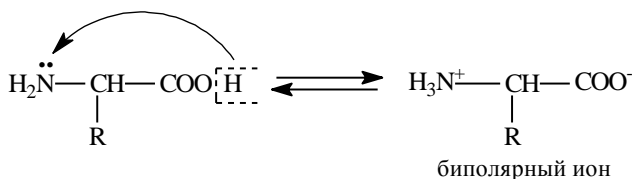
Для природных α-аминокислот, входящих в состав белков, характерна L-конфигурация. D-изомеры встречаются редко (например, в составе некоторых антибиотиков) и не усваиваются животными организмами.

Химические свойства аминокислот определяются их функциональными группами – кислотного характера (COOH) и основного характера (NH₂). Поэтому аминокислоты являются амфотерными соединениями, образуя соли как с щелочами, так и кислотами:



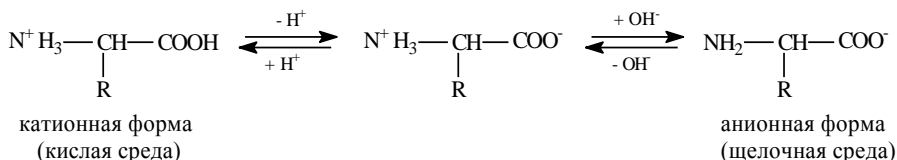
Благодаря своей амфотерности аминокислоты в живом организме играют роль буферных веществ, поддерживающих определенную концентрацию водородных ионов.

Одновременное присутствие в молекуле аминокислоты кислотной и основной группы обуславливает их внутримолекулярное взаимодействие, приводящее к образованию внутренней соли или биполярного иона (цвиттер-иона).



Ионное строение α -аминокислот подтверждено спектроскопическими исследованиями и особенностями их физических свойств.

В водном растворе α -аминокислота существует в виде равновесной смеси биполярного иона, катионной и анионной форм молекулы. Положение равновесия зависит от рН среды.



Положение равновесия различных форм α -аминокислоты при определенных значениях рН зависит от строения радикала R, особенно от наличия в нем ионогенных групп. Но для всех α -аминокислот в сильнокислой среде (рН 1 – 2) преобладает катионная форма, в сильнощелочной среде (рН 13 – 14) - анионная форма.

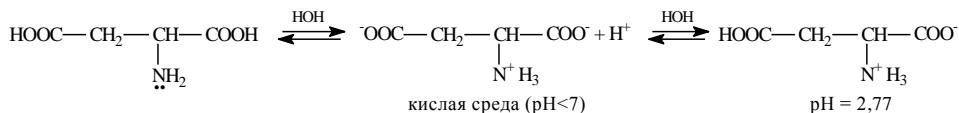
При определенных значениях рН суммарный заряд молекулы равен нулю, биполярный ион не перемещается во внешнем электрическом поле (не участвует в электрофорезе), т.е. молекула находится в изоэлектрическом состоянии. Такое значение рН называется *изоэлектрической точкой* (ИЭТ, рI). Более точное определение ИЭТ – значение рН, при котором аминокислота находится в основном в состоянии биполярного иона, а концентрации катионной и анионной форм равны и минимальны.

Для нейтральных α -аминокислот значение рI не равно 7, а находится в интервале 5,5 – 6,3, что связано с большей способностью к диссоциации кислотной группы.

Для кислых α -аминокислот рI много ниже 7. Например для аспарагиновой кислоты рI = 2,77, для глутаминовой кислоты рI = 3,22.

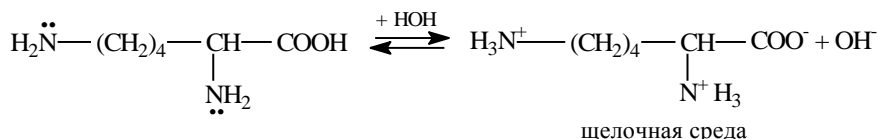
Для основных α -аминокислот рI > 7, например для лизина рI = 9,74.

Диссоциация молекул аспарагиновой кислоты в водном растворе дает кислую среду (рН < 7):



Но молекула не находится в изоэлектрическом состоянии (суммарный заряд не равен нулю). Поэтому к водному кислому раствору необходимо добавить некоторое количество кислоты для перехода в состояние биполярного иона, что и происходит при $\text{pH} = 2,77$. Избыток добавленной кислоты переводит биполярный ион в катионную форму.

Диссоциация основной α -аминокислоты – лизина, в водном растворе обуславливает щелочную среду:



В данном случае для перехода в изоэлектрическое состояние молекулы аминокислоты (биполярного иона) к водному раствору с щелочной средой необходимо добавить некоторое количество щелочи до $\text{pH} = 9,74$.

Наряду с рассмотренными кислотно-основными свойствами для аминокислот характерны также реакции, протекающие только по карбоксильной группе (например, образование эфиров) и только по аминогруппе (образование солей с минеральными кислотами, взаимодействие с азотистой кислотой и др.).

Реакции, характерные для α -аминокислот, т.е. декарбоксилирование, дезаминирование, с нингидрином и превращения аминокислот при нагревании, зависящие от положения NH_2 -группы (α , β , γ и δ) и дающие различные продукты.

Для аминокислот возможны реакции конденсации, которые происходят при получении пептидов и белков как в процессе жизнедеятельности, так и синтетическим путем.

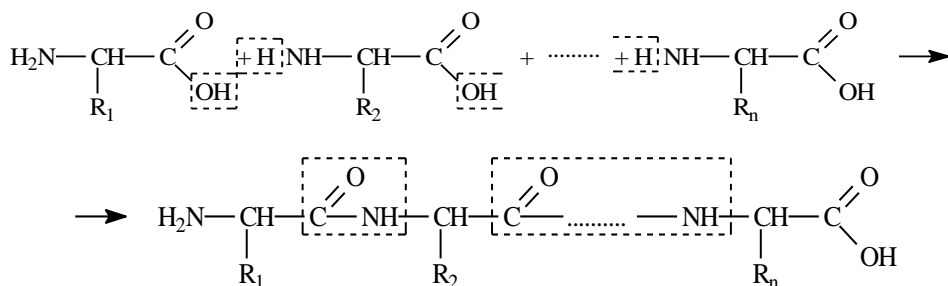
5.2. Пептиды и белки

Пептиды – продукты конденсации двух и более α -аминокислот, когда карбоксильная группа одной молекулы взаимодействует с аминогруппой соседней

молекулы с образованием пептидной (амидной) связи $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$.

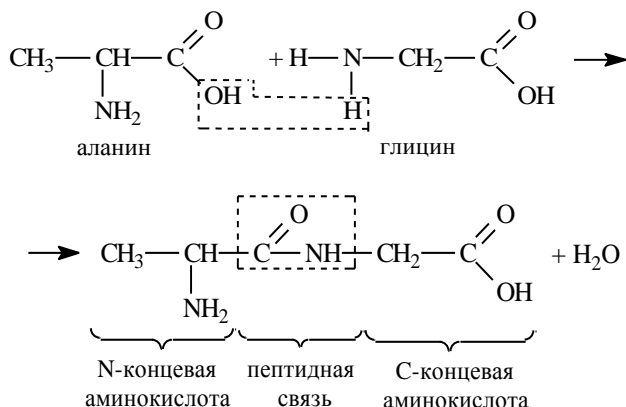
В зависимости от числа аминокислот, участвующих в реакции конденсации, различают ди-, трипептиды и т.д. вплоть до полипептидов. Условно считают вещества с молекулярной массой до 10000 (число аминокислотных остатков до 100) *пептидами* или *полипептидами*, а вещества с молекулярной массой от 10000 до нескольких миллионов (число аминокислотных остатков свыше 100) – *белками*.

Главное, что основой макромолекулы белка является полипептидная цепь как продукт поликонденсации различных α -аминокислот.



В полимерной цепи первая аминокислота со свободной аминогруппой называется N-концевой аминокислотой, последняя аминокислота со свободной карбоксильной группой называется С-концевой аминокислотой.

Пример образования дипептида:



В названии пептида только С-концевая аминокислота сохраняет свое название, предыдущие аминокислоты имеют окончание *-ил*. Поэтому дипептид аланина и глицина называется аланил-глицин.

Пептиды, также, как и аминокислоты, являются амфотерными и существуют в виде внутренних солей – биполярных ионов. В зависимости от аминокислотного состава пептиды могут проявлять в растворе преобладающие свойства кислоты или основания.

Каждый пептид (полипептид) характеризуется своей изоэлектрической точкой.

Полипептиды встречаются в организмах животных и человека, являясь продуктами распада белков. Ряд пептидов играет важную биологическую роль, входят в состав лекарственных средств (например, декапептид грамицидин С -

антибиотик), являются гормонами (например, инсулин), содержатся в головном мозге (группа нейропептидов, обладающих обезболивающим действием).

Белки – высокомолекулярные органические соединения, построенные из α-аминокислот, входят в состав всех живых организмов (животных, растений, микроорганизмов), выполняя многообразные жизненно важные функции (каталитические, энергетические, строительные, обменные, защитные и многие другие). Белки – необходимая составная часть пищевых продуктов.

Все многообразие белковых молекул классифицируют по различным признакам.

По продуктам гидролиза белки делятся на простые (протеины) и сложные (протеиды). Продуктами гидролиза простых белков являются только аминокислоты. В состав сложных белков кроме аминокислот входят и другие классы веществ (называемые простетическими группами).

К простым белкам относятся альбумины, глобулины и другие, которые по-разному растворяются в различных средах.

Сложные белки разделяют по природе простетической группы: фосфопротеиды (содержат молекулы фосфорной кислоты), гликопротеиды (содержат остатки углеводов), нуклеопротеиды (связаны с нуклеиновыми кислотами), липопротеиды (включают жиры, фосфолипиды) и другие.

В последнее время сложные белки называют протеинами (например, липопротеины).

По форме макромолекул белки разделяют на глобулярные (шарообразная или веретенообразная форма) и фибриллярные (волоконистое строение).

Большинство природных белков относится к глобулярным, которые растворимы в воде и солевых растворах с образованием коллоидных систем. Фибриллярные белки не растворяются в воде, к ним относится β-кератин (волосы, роговая ткань), β-фиброин шелка, коллаген кожи (соединительной ткани организма).

Белки и полипептиды характеризуются несколькими видами структур.

Первичная структура – это специфическая последовательность (порядок чередования) α-аминокислот в полипептидной цепи. Пептидные связи (амидные связи), являясь ковалентными, ответственны за формирования первичной структуры.

Первичная структура определяется аминокислотным составом пептидов и белков, т.е. природой и количественным соотношением входящих в них α-аминокислот.

Аминокислотный состав определяется по продуктам гидролиза с применением современных физико-химических методов (в основном хроматографических).

Вторичная структура молекул белка – это конформация полипептидной цепи, которая может быть двух видов: α-спираль и β-структура (структура складчатого листа, складчатого слоя).

Вторичная структура закрепляется за счет водородных связей между пептидными группами α-аминокислотных остатков, довольно близко расположенных в полипептидной цепи. При этом для α-структуры проявляются

внутримолекулярные водородные связи, для β -структуры – межмолекулярные водородные связи.

Полипептидная цепь природных белков частично имеет α -спираль, частично β -структуру.

Третичная структура белковой молекулы – это способ расположения в пространстве всей полипептидной цепи. По-существу третичная структура – это форма молекул белка, которая может быть глобулярной или фибриллярной. Связи, ответственная за третичную структуру – многообразны. Это и ионные взаимодействия, гидрофобные взаимодействия (притяжение углеводородных радикалов R различных молекул аминокислот), водородные связи, ковалентные связи при образовании сложнэфирной группы (CO—O—) или дисульфидных мостиков (S - S).

Все эти связи поперечны по отношению к полипептидной цепи и проявляются между различными частями этой цепи.

Четвертичная структура – это объединение нескольких полипептидных цепей, приводящее к образованию белкового комплекса. При этом каждая отдельная цепь (субъединица) сохраняет характерную для нее первичную, вторичную и третичную структуру, а белковый комплекс (агрегат) представляет собой единое целое и выполняет новые биологические функции, не свойственные отдельным цепям. Четвертичная структура закрепляется за счет водородных связей и гидрофобных взаимодействий между отдельными полипептидными цепями. Четвертичная структура белка крови – гемоглобина – образование из четырех полипептидных цепей.

Химические свойства белков определяются химическими свойствами аминокислот, образующих полипептидную цепь. Сохранение свободных аминогрупп и карбоксильных групп в молекулах белка обуславливает их амфотерность, возможности взаимодействия как с кислотами, так и основаниями.

Различное соотношение NH_2 -групп и COOH -групп в молекулах белка определяет три их типа – кислые, нейтральные и основные. Соответственно, изоэлектрическая точка таких белков будет лежать в кислой среде, вблизи $\text{pH} = 7$ или в щелочной среде.

Растворимые в воде белки могут образовывать как коллоидные растворы, так и истинные (молекулярные) растворы, что зависит от молекулярной массы, гидрофильности, концентрации макромолекул и многих факторов.

Важнейшие цветные реакции для белков, полипептидов, а также для α -аминокислот выполняют в практикумах по органической химии или биохимии и рассматриваются в учебной литературе.

Денатурация белков – изменение природной (нативной) макроструктуры белка (при сохранении первичной структуры). При этом происходит изменение физико-химических и биологических свойств белков. Денатурация может быть обратимой и необратимой в зависимости от характера внешнего воздействия. При изменении третичной и четвертичной структуры белка возможна обратимая денатурация.

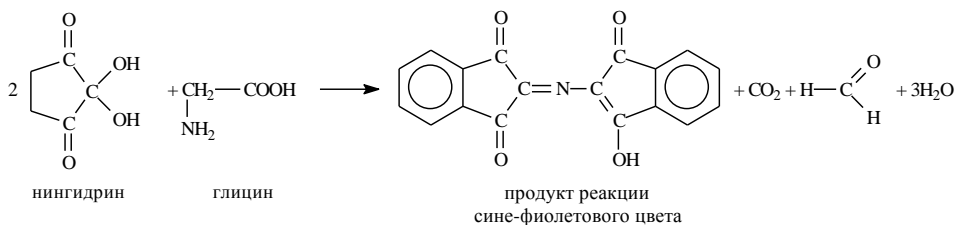
Опыт 31. Реакция α – аминокислот с нингидрином

Данная реакция является качественной реакцией на α – аминокислоты.

Реактивы и оборудование: 1% раствор глицина, 0,1% раствор нингидрина, 1 пробирка, водяная баня, электроплитка.

Выполнение опыта: в пробирку внесите 10 капель раствора глицина и добавьте 2-3 капли раствора нингидрина. Через несколько минут наблюдается появление фиолетовой окраски. Появление окраски можно ускорить, нагрев пробирку.

Ход реакции:



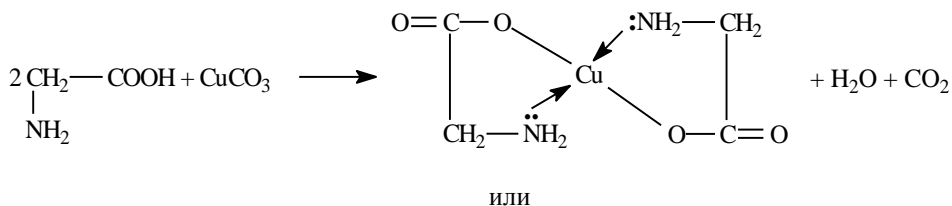
Опыт 32. Образование комплексных солей меди (II)

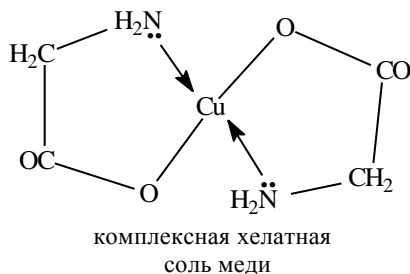
Реактивы и оборудование: 1% раствор глицина, карбонат меди (II) (CuCO_3), 2н раствор гидроксида натрия (NaOH), 1 пробирка, водяная баня, электрическая плитка.

Выполнение опыта: в пробирку внесите 20 капель раствора глицина, добавьте на кончике лопаточки карбоната меди (II) и нагрейте.

К полученному раствору прибавьте 2 капли щелочи.

Ход реакции:





Выпадение осадка гидроксида меди (II), как это наблюдается с обычными солями меди, не происходит.

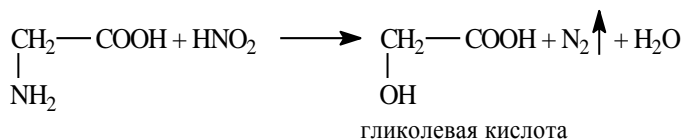
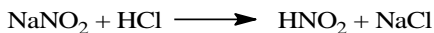
Из этого следует сделать вывод, что при действии глицина на соль меди (II) образуется не обычная медная соль, а комплексное хелатное соединение (от греч. слова *hela* – клешня), в котором атом меди связан не только с атомом кислорода гидроксила, но и с атомом азота аминогруппы.

Опыт 33. Реакция аминокислот с азотистой кислотой

Реактивы и оборудование: 1% раствор глицина, раствор нитрита натрия (NaNO_2), концентрированная соляная кислота (HCl), 1 пробирка.

Выполнение опыта: в пробирку внесите 5 капель раствора глицина и 5 капель нитрита натрия. Добавьте 2 капли концентрированной соляной кислоты и осторожно взболтайте. Наблюдается выделение пузырьков газа и образование оксикислоты.

Ход реакции:



Опыт 34. Реакция аминокислот с формальдегидом (муравьиным альдегидом)

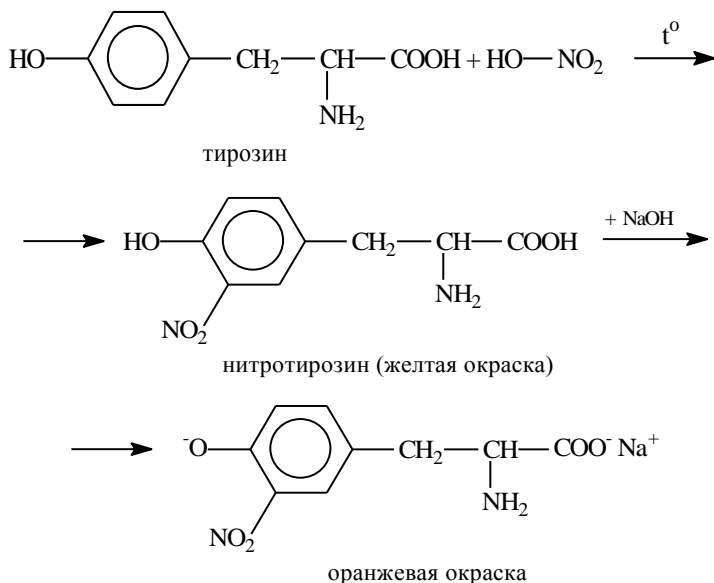
Данная реакция лежит в основе метода формольного титрования (метод Серенсена) и используется для количественного определения карбоксильных групп в α -аминокислотах.

Реактивы и оборудование: 1% раствор глицина, индикатор метиловый оранжевый, раствор формальдегида.

Выполнение опыта: в пробирку внесите 10 капель раствора глицина и 1 каплю индикатора метиловый оранжевый. Добавьте 5 капель формальдегида.

Выполнение опыта: в пробирку внесите 5 капель раствора белка и добавьте (осторожно!) 3 капли концентрированной азотной кислоты. Содержимое нагрейте до образования желтой окраски. Пробирку охладите и добавьте, не взбалтывая приборку, 2-3 капли концентрированного гидроксида натрия.

Ход реакции:



Опыт 37. Буферные свойства раствора белка

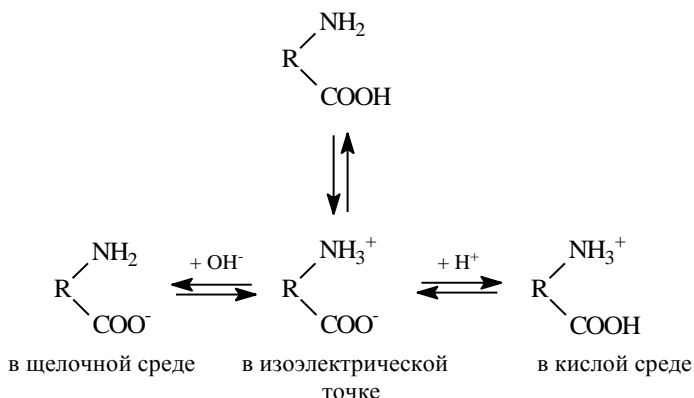
Реактивы и оборудование: 1% раствор белка, раствор соляной кислоты с индикатором конго, раствор гидроксида натрия с фенолфталеином, 2 пробирки.

Выполнение опыта: в первую пробирку внесите 10 капель раствора белка и постепенно по каплям прибавьте раствор соляной кислоты с индикатором конго. Отметьте изменение окраски раствора по мере постепенного добавления избытка кислоты с конго.

Во вторую пробирку внесите 10 капель раствора белка и добавьте постепенно по каплям раствор гидроксида натрия с фенолфталеином. Отметьте окраску раствора при добавлении избытка щелочи.

Почему не сразу изменяется окраска индикатора?

Ход реакции:



Белок в растворе проявляет буферные свойства, т.е. может связывать как появляющиеся водородные, так и гидроксильные ионы. По мере добавления определенного объема раствора кислоты или щелочи окраска индикатора конго переходит от красной к синей, а розовая окраска фенолфталеина исчезает. По мере добавления избытка реагента окраска индикаторов восстанавливается.

Вопросы для контроля.

1. Какие соединения называются аминокислотами?
2. Как подразделяются аминокислоты в зависимости от углеродного радикала, количества карбоксильных и аминных групп, входящих в молекулы аминокислот?
3. Напишите реакции диссоциации аминокислот. Объясните, почему они обладают амфотерными свойствами.
4. Напишите, какие аминокислоты имеют нейтральную, кислую и основную среду, чем объясняется характер среды.
5. Какие соединения называются полипептидами?
6. Номенклатура полипептидов.
7. Классификация белков. Какие белки называются простыми, сложными, полноценными, неполноценными?
8. Строение белковой молекулы: первичная, вторичная, третичная и четвертичная структура белка.
9. Назовите основные качественные реакции на белки.