

КЫРГЫЗСКО–РОССИЙСКИЙ СЛАВЯНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра общей и медицинской химии

Л. П. Горборукова, Н. И. Чевгун, Ю. А. Абдурашитова,
Л. Н. Десятниченко, И. Н. Васянина

**МЕТОДИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО
К ЛАБОРАТОРНО–ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ ПО
БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

*для студентов медицинского факультета
(специальность: «Стоматология»)*

Бишкек 2008

Рецензенты:

канд. мед. наук, доц. Кучук Э. М.

гл. научн. сотр. ИХ и ХТ НАН КР, д.х.н., проф. Джаманбаев Ж. А.

УДК 577.1(072)

Л. П. Горборукова, Н. И. Чевгун, Ю. А. Абдурашитова, Л. Н. Десятниченко, И. Н. Васянина.

МЕТОДИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО К ЛАБОРАТОРНО–ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ
ПО БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ для студентов медицинского факультета
(специальность: «Стоматология»).-Бишкек: КРСУ, 2008.- 50 с.

Методическое руководство позволяет студентам самостоятельно подготовиться к лабораторно–практическим и семинарским занятиям.

Рассчитано на студентов медицинского факультета по специальности «стоматологическое дело».

КРСУ, 2008

Л. П. Горборукова, Н. И. Чевгун, Ю. А. Абдурашитова,
Л. Н. Десятниченко, И. Н. Васянина

**МЕТОДИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО
К ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ ПО
БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

ВВЕДЕНИЕ

Методические разработки к лабораторно-практическим занятиям по биоорганической химии составлены для студентов 1 курса КРСУ по программе медицинских вузов Российской Федерации.

Изучение курса рассчитано на 60 часов занятий, в них включены основные лабораторные работы, которые являются либо биохимическими анализами, либо лежат в их основе.

Методические разработки позволят студенту самостоятельно подготовиться к каждому занятию, используя учебную литературу, лекции. Занятия даны в логической последовательности в соответствии с планом. Теоретический материал изложен в виде целевых задач, предлагается ход выполнения лабораторных работ; для более полного осмысления и усвоения вопросов темы даны задачи и упражнения.

Студент оформляет протоколы лабораторных работ дома при подготовке к занятию в виде выводов. На лабораторно-практическом занятии он выполняет работу, заполняет таблицы, делает расчеты, объясняет наблюдаемые явления, изменения. В конце занятия правильно оформленный протокол подписывается преподавателем.

Для изучения курса рекомендуется как основная, так и дополнительная литература. Для контроля знаний проводится два модуля по разделам:

1) Кислотно-основные свойства органических соединений. Конкурентные реакции нуклеофильного замещения и элиминирования у насыщенного атома углерода. Биологически важные реакции карбонильных соединений. Карбоновые кислоты и их производные.

2) Биополимеры. Углеводы, белки, аминокислоты, нуклеиновые кислоты.

Две контрольные работы: 1) Строение и реакционная способность органических соединений не полимерного характера 2) Стереизомерия, ее значение для проявления биологической активности
Итог изучения курса - зачет.

Занятие № 1

Семинар

Тема: Введение в практикум. Классификация и номенклатура органических соединений. Пространственное строение органических молекул. Конфигурация и конформация молекул.

Цель занятия: Сформировать знания основных правил заместительной номенклатуры ИЮПАК. Уметь использовать эти знания в названиях органических соединений. Сформировать представление о единстве строения, конфигурации и конформации органических молекул.

Исходный уровень

1. Основные положения теории строения органических соединений А. М. Бутлерова.
2. Основные правила систематической номенклатуры отдельных классов органических соединений – углеводов, спиртов, альдегидов, карбоновых кислот, аминов, аминокислот.

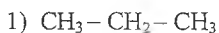
Целевые задачи

Изучить теорию и подготовить ответы на вопросы:

1. Классификация органических соединений по углеродному скелету и функциональным группам.
2. Номенклатура органических соединений: тривиальная, радикально-функциональная, систематическая.
3. Основные правила систематической номенклатуры органических соединений.
4. Конфигурация атома углерода – sp^3 , sp^2 , sp – гибридизация.
5. Конформации: проекционные формулы, заслоненные, заторможенные, скошенные. Их характеристика с помощью энергетической кривой конформеров.

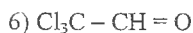
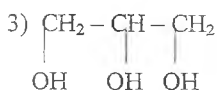
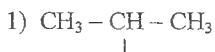
Упражнения для самостоятельной работы

1. Что положено в основу классификации органических соединений? По какому принципу определяется принадлежность органического соединения к определенному классу?
2. Приведите строение и назовите функциональные группы, в состав которых входит атом кислорода или атом азота.
3. Рассмотрите электронное и пространственное строение следующих молекул:





4. Сформулировать основные принципы составления названий органических соединений по систематической номенклатуре ИЮПАК. Назвать по этой номенклатуре следующие соединения:



5. Напишите сокращенные структурные формулы соединений:

- 1) 3-хлорпропанол;
- 2) 2,2,4,4-тетраметилпентан;
- 3) метилциклопентан;
- 4) 1-бром-1-фенилэтан;
- 5) 2,5-диметил-3-изопропилгексан;
- 6) 2-изопропил-5-метилциклогексанол;
- 7) 3,7-диметилоктадиен-2,6-аль;
- 8) 2-оксобутандиовая кислота;
- 9) 2-гидроксипропановая кислота;
- 10) 3-нитроанилин.

6. Дайте определение конфигурации и конформации. Изобразите с помощью соответствующих формул строение, конфигурацию, конформации этанола. Приведите возможные конформации бутана. Какая из них является наиболее энергетически выгодной?
7. Какая конформация наиболее энергетически выгодна для бромциклогексана?

Занятие № 2

Семинар

Тема: *Строение химических связей и взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений.*

Цель занятия: Изучить строение химических связей в органических соединениях. Сформировать знания электронных эффектов, являющихся основой передачи взаимного влияния атомов в молекулах органических соединений.

Исходный уровень

1. Виды гибридизации атома углерода.
2. Строение σ и π -связей.

Целевые задачи

Изучить теоретические положения и ответить на вопросы:

1. Виды ковалентной связи в органических соединениях.
2. σ и π -связи органических молекул, их характеристика (энергия, длина, полярность, поляризуемость).
3. Сопряжение. Системы с открытой цепью сопряжения. π, π -, ρ, π -сопряжение.
4. Зависимость реакционной способности органических соединений от взаимного влияния атомов в молекулах: электронодоноры, электроноакцепторы.
5. Электронные эффекты: индуктивный, мезомерный.

Упражнения для самостоятельной работы

1. Опишите строение sp^3 -гибридизованного атома углерода. Какие химические связи может образовывать этот атом углерода?
2. Изобразите схематическое перекрывание p -атомных орбиталей sp^2 -гибридизованного атома углерода и атома кислорода, связанных σ -связью.
3. Напишите схему реакции взаимодействия амфетамина (2-амино-3-фенилпропан) с хлороводородом. Объясните, как образуется донорно-акцепторная связь.
4. Запишите структурную формулу 2-хлорэтанола. Выберите самую полярную связь в молекуле.
5. Покажите смещение электронной плотности в молекуле нитроэтана. Определите, электронодонором или электроакцептором является нитрогруппа. Укажите знак индуктивного эффекта, проявляемого нитрогруппой.

6. Дать определение понятия «сопряжение». Какое строение должен иметь алкадиен, чтобы образовать сопряженную систему? В каком случае – для молекулы гексадиена–1,3 или для молекулы гексадиена 1,4 – будет происходить сопряжение?
7. Опишите схему образования сопряженной системы в бензоле. Укажите вид сопряжения в данном случае. Какие заместители в бензольном кольце проявляют +М эффект, –М эффект?
8. Покажите действие мезомерного эффекта в молекулах:
 - 1) пропеновой (акриловой) кислоты;
 - 2) фенола;
 - 3) п–гидроксibenзойной кислоты;
 - 4) анилина;
 - 5) п–метилфенола.

Занятие № 3

Тема: *Классификация и механизмы реакций в органической химии. Реакционная способность углеводов.*

Цель занятий: Иметь представление о реакциях гомолитического типа неполярных σ -связей тетрагонального атома углерода, способности локализованных и сопряженных двойных углерод – углеродных связей в открытых системах к электрофильному присоединению для понимания аналогичных реакций в организме.

Исходный уровень

1. Строение атома углерода. sp^3 -гибридизация.
2. Строение, длина и энергия σ -связей C–C и C–H.
3. Сопряжение, открытые сопряженные системы.
4. Электронные эффекты заместителей.

Целевые задачи

Объяснить следующие процессы:

1. Классификация реакций: а) по типу реагента и изменения связей в субстрате; б) направлению реакций и их молекулярности.
2. Реакции радикального замещения как гомолитическое взаимодействие с насыщенным атомом углерода (S_R).
3. Галогенирование алканов и циклоалканов. Цепные процессы.
4. Реакции электрофильного присоединения как гетеролитическое взаимодействие с участком π -связей тригонального углеродного атома (A_E).
5. Гидрирование алкенов, циклоалкенов.
6. Гидрогалогенирование, гидратация алкенов, алканов, диеновых углеводов (правило Марковникова).

Лабораторные работы

Опыт № 1. Доказательство неопределенности терпенов

В пробирку поместите 2 капли бромной воды и 1 каплю скипидара, встряхните. Водный слой обесцвечивается.

Опыт № 2. Мягкая окисляемость терпенов

В пробирку поместите 1 каплю 2 %-ного раствора перманганата калия и 5 капель воды, добавьте 1 каплю скипидара и встряхните. Водный слой обесцвечивается.

Опыт № 3. Окисление альфа-пинена кислородом воздуха

В пробирку налейте 1,5 мл 1 %-ного раствора йодида калия, несколько капель крахмального клейстера и 0,5 мл скипидара. Реакционную смесь встряхните и поставьте в штатив. Раствор постепенно окрашивается в синий цвет, что указывает на образование свободного йода.

Опыт № 4. Определение доброкачественности диэтилового эфира

Диэтиловый эфир применяют в медицинской практике для ингаляционного наркоза. Такой наркоз относительно безопасен и легкоуправляем. Под действием света, воздуха и влаги в эфире образуются вредные продукты окисления – пероксиды, которые вызывают сильное раздражение дыхательных путей. Для обнаружения в эфире пероксидов используют йодид калия KI.

Для открытия пероксидов налейте в пробирку 3–4 капли диэтилового эфира (на общем столе), добавьте к нему 1 каплю 10 %-ного раствора йодида калия и 1 каплю 10 %-ного раствора хлороводородной кислоты. При наличии пероксидов эфир окрасится в желтый цвет вследствие выделения свободного йода.

Если окраска трудно различима, то добавьте в пробирку 2 капли 0,5 %-ного крахмального клейстера. Появляется синяя окраска комплекса йода с крахмалом.

Занятие № 4

Тема: *Классификация и механизмы реакций в органической химии. Реакционная способность углеводов (продолжение).*

Цель занятий: Научиться прогнозировать реакционную способность ароматических соединений в зависимости от электронных эффектов заместителей или гетероатомов в ароматическом ядре.

Исходный уровень:

1. Электронные эффекты заместителей.
2. Переходное состояние; интермедиаты π - и σ -комплекса.

Целевые задачи

Объяснить следующие процессы в реакциях электрофильного замещения ароматических углеводородов (арены) S_E :

1. Ароматичность. Правило Хьюккеля.
2. Реакции галогенирования, алкилирования, нитрования, сульфирования аренов и их производных.
3. Ориентирующее действие заместителей в бензольном ядре.
4. Ориентанты I и II рода.
5. Влияние заместителей в реакциях электрофильного замещения.

Лабораторные работы

Опыт № 1. Образование триброманилина

В пробирку поместите 1 каплю анилина и 5–6 капель воды, хорошо взболтайте и прибавьте несколько капель бромной воды до появления белого осадка 2,4,6–триброманилина.

Реакция бромирования анилина протекает количественно и используется в фармацевтическом анализе для открытия анилина и его производных.

Опыт № 2. Взаимодействие фенола с бромной водой

В пробирку поместите 1 мл 5 %-ного раствора фенола и по каплям прилейте бромную воду. Наблюдается образование белого осадка. При добавлении избытка бромной воды осадок становится желтым.

Контрольная работа по разделу:

Строение и реакционная способность органических соединений не полимерного характера

При подготовке к контрольной работе повторить следующие темы:

1. Классификация и номенклатура органических соединений. Пространственное строение органических молекул.
2. Строение химических связей и взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений.
3. Реакционная способность углеводородов. Механизм реакций S_R , A_E , S_E .
4. Написать реакции и объяснить механизм проведенных лабораторных работ.

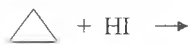
Образец билета

1. Основные правила систематической номенклатуры органических соединений. Назвать по заместительной номенклатуре ИЮПАК органическое соединение.

2. Сопряжение. Системы с открытой цепью сопряжения. Привести конкретные примеры.
3. Напишите реакцию галогенирования этана. По какому механизму протекает эта реакция?
4. Проведите реакцию алкилирования бензола. Опишите механизм реакции.
5. Доказательство неопределенности терпенов.

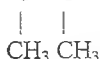
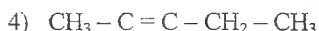
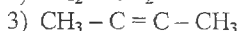
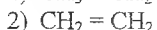
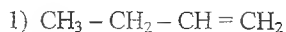
Упражнения для самостоятельной работы:

1. Дайте определение понятиям: гомолитические (радикальные) реакции и гетеролитические (ионные) реакции. Укажите условия, способствующие протеканию радикальных и ионных реакций.
2. Бутан бромруется только при облучении. Напишите последовательные стадии реакции бромирования бутана в данных условиях. Какие углеводородные радикалы могут образовываться в качестве промежуточных частиц в процессе этой реакции, укажите наиболее устойчивый из них.
3. Покажите региоселективность реакции радикального замещения на примере галогенирования пропана и 2-метилпропана при облучении УФ-светом.
4. В каждой из приведенных ниже пар молекул укажите более реакционно-способную и дайте объяснение ее большей реакционной способности:
 - 1) бутан и циклобутан;
 - 2) циклогексан и циклогексен;
 - 3) бензол и гексен-1.
5. Какая из реакций осуществима:



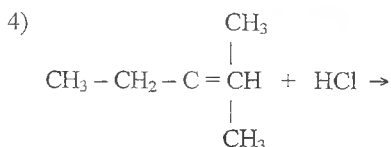
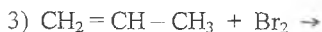
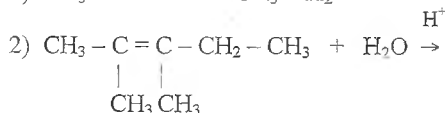
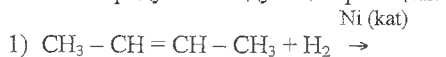
Чем объясняется различная реакционная способность циклопропана и циклогексана в этой реакции?

6. Расположите следующие алкены в ряд по возрастанию легкости вступления в реакцию гидробромирования:



7. Напишите структурную формулу углеводорода, который содержит четыре sp^2 -гибридизованных и один sp^3 -гибридизованный атом углерода. Провести бромирование этого соединения без облучения.

8. Допишите продукты следующих реакций:



9. Проведите гидрогалогенирование 2-метилпентена-2 и 3-метилпентена-2 с учетом статических и динамических факторов, опишите механизмы реакций. Назовите полученные продукты.

10. Напишите уравнения реакций окисления разбавленным водным раствором KMnO_4 следующих органических соединений:

1) 2-метилбутен-2;

2) 2-метилпентен-1

11. Предскажите продукты реакции соляной кислоты с каждым из следующих соединений:

1) пропен; 2) пропен-2-овой кислотой; 3) 2-метилбутеном-2.

Какие из предложенных реакций протекают по правилу Марковникова?

12. Проведите галогенирование бензола и пропена с описанием механизма этих реакций. Назовите полученные продукты.

13. Какое из соединений — толуол или нитробензол следует брать для одностадийного синтеза п-нитротолуола, который является промежуточным продуктом в синтезе новокаина? Ответ поясните соответствующими реакциями.

14. Напишите схему реакции нитрования фенола. Укажите взаимное расположение заместителей в полученном продукте, если в реакции участвуют три нитрогруппы.

15. Напишите схему реакции сульфирования бензойной кислоты. Ориентантом какого рода является карбоксильная группа в данной кислоте? Укажите взаимное расположение функциональных групп в полученном продукте.

Занятие № 5

Тема: *Кисотно-основные свойства органических соединений*

Цель занятия (темы): Сформировать знания о кислотности и основности органических соединений как важнейших свойствах, определяющих большинство химических реакций в живых организмах.

Исходный уровень:

1. Электроотрицательность элементов.
2. Электронные эффекты заместителей. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители.

Целевые задачи

Изучить следующие вопросы:

1. Кислотность и основность органических соединений по Бренстеду.
2. Кислотные центры, их характеристика у различных органических соединений (спирты, тиолы, карбоновые кислоты).
3. π -, n -основания. Влияние электронных эффектов заместителей на основность органических соединений.
4. Кислоты и основания Льюиса.
5. Принцип жестких и мягких кислот и оснований (ЖКМО).

Лабораторные работы

Опыт № 1. Окисление этилового спирта

В пробирку наливают 1–2 мл хромовой смеси и добавляют по каплям при встряхивании 0,5 мл этилового спирта. Цвет смеси изменяется от оранжево-красного до зеленого. При этом ощущается запах уксусного альдегида, напоминающий запах зеленых яблок.

Опыт № 2. Реакция глицерина с гидроксидом меди (II)

В пробирку наливают 2 капли 2 % раствора сульфата меди (II) CuSO_4 и 2 капли 10 % гидроксида натрия NaOH . Образуется голубой хлопьевидный осадок гидроксида меди (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$. К образовавшемуся осадку добавьте несколько капель глицерина. После перемешивания осадок растворяется и появляется васильково-синее окрашивание вследствие образования комплексного соединения – глицерата меди. Эта реакция используется для обнаружения органических соединений, содержащих диольный фрагмент (две гидроксильные группы у соседних атомов углерода).

Опыт № 3. Получение фенолята натрия и его разложение

В пробирку с 3 каплями воды поместите несколько кристалликов фенола и встряхните. К возникшей мутной эмульсии добавьте по каплям 10 %

раствор гидроксида натрия до образования прозрачного раствора. Подкислите этот раствор несколькими каплями 10 % раствора хлороводородной кислоты HCl.

Опыт № 4. Качественная реакция на фенолы. Взаимодействие фенола с хлоридом железа.

В пробирку наливают 1 мл 1 % раствора фенола и добавляют 3–4 капли 2 % раствора хлорида железа (III) FeCl_3 . В пробирке появляется сине-фиолетовая окраска вследствие образования комплексного соединения.

Опыт № 5. Сравнение основных свойств алифатических и ароматических аминов.

В две пробирки внесите по 2 капли воды. Затем в первую пробирку поместите 1 каплю анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, а во вторую 1 каплю диэтиламина $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ и взболтайте. Сравните растворимость этих аминов в воде. По 1 капле содержимого каждой пробирки нанесите на полоску универсальной индикаторной бумаги или красного лакмуса. Определите pH растворов анилина и диэтиламина.

Упражнения для самостоятельной работы

1. Выберите из перечисленных соединений те, которые могут выступать в качестве кислоты:
 - 1) дигидрофосфат ион H_2PO_4^-
 - 2) тетрахлорметан CCl_4
 - 3) аммиак NH_3
 - 4) метиламин CH_3NH_2
 - 5) хлороформ CH_3Cl
 - 6) этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
 - 7) этантиол $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{SH}$
 - 8) гидросульфат ион HSO_4^-
2. Выберите из перечисленных соединений те, которые могут выступать в качестве оснований:
 - 9) метан CH_4
 - 10) аммиак NH_3
 - 11) метанол CH_3OH
 - 12) диэтиловый эфир $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$
 - 13) хлорид-ион Cl^-
 - 14) гидросульфат-ион HSO_4^-
3. Напишите схему реакции кислотно-основного взаимодействия пропановой кислоты с водой. Укажите кислоту, основание, сопряженную кислоту и сопряженное основание.
4. Пользуясь принципом ЖКМО, предскажите преимущественное направление реакции этилйодида с бромидом натрия. Напишите уравнение реакции и назовите продукт реакции.

5. Пользуясь принципом ЖМКО, предскажите, какие из следующих солей: HgBr_2 , AgCl , AlCl_3 , MgCl_2 будут лучше растворяться в диэтиловом эфире.
6. Сравните основность атомов азота в следующих соединениях, расположите их в порядке увеличения основности:
 NH_3 ; $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$; $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$; $(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{NH}$; CH_3NH_2
7. Сравните кислотность следующих соединений и расположите их в ряд по уменьшению кислотности:

1) фенол	п-нитрофенол	п-аминофенол
2) 2-бромэтанол,	этанол,	2,2,2-трибромэтанол
$\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{Br}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$
8. Необычно высокая температура кипения имидазола (256°C) обусловлена межмолекулярной ассоциацией его молекул за счет водородных связей. Почему имидазол способен образовывать связи такого типа.
9. Укажите в молекуле α -аминокислоты тирозине кислотные центры и определите порядок уменьшения их кислотности.
10. В медицинской практике новокаинамид применяется в виде гидрохлорида. Определите центр протонирования в молекуле новокаиамида.
11. Разделите перечисленные соединения на группы жестких и мягких кислот и оснований Льюиса: хлорид железа (III), метанол, пиридин, хлорид цинка, бензол, хлорид меди (I).
12. Объясните причину легкой растворимости в щелочах большинства сульфаниламидных лекарственных средств.
13. Под действием сильных минеральных кислот простые эфиры расщепляются тем легче, чем больше их основность. Какое соединение расщепляется легче – диэтиловый эфир $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ или фенетол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$.

Занятие № 6

Тема: *Нуклеофильное замещение и элиминирование у насыщенного атома углерода*

Цель занятия: Уметь прогнозировать реакционную способность спиртов и галогенпроизводных углеводородов в конкурентных реакциях нуклеофильного замещения и элиминирования в зависимости от строения субстрата и типа реагента.

Исходный уровень:

1. Электроотрицательность элементов.
2. Электронные эффекты заместителей.
3. Типы реагентов (нуклеофил). Переходное состояние. Строение карбокатиона и карбаниона.
4. Кислотность и основность органических соединений (СН-кислоты).
5. Принцип ЖМКО.

Целевые задачи

Изучить вопросы:

1. Гетеролитические реакции, обусловленные поляризацией σ -связи углерод – гетероатом (галогенпроизводные, спирты).
2. Легко и трудно уходящие группы.
3. Влияние электронных факторов на реакционную способность соединений в реакциях нуклеофильного замещения.
4. Механизм бимолекулярного нуклеофильного замещения S_N2 .
5. Механизм мономолекулярного нуклеофильного замещения S_N1 .
6. Механизм конкурентной реакции бимолекулярного отщепления (элиминирования) E_2 .
7. Механизм конкурентной реакции мономолекулярного элиминирования E_1 .

Лабораторные работы

Опыт № 1. Получение этилхлорида из этилового спирта.

В пробирку насыпьте 2 лопаточки хлорида натрия. Прилейте 5–6 капель этилового спирта (на общем столе). Затем добавьте 3–4 капли концентрированной серной кислоты и нагрейте на слабом пламени горелки, не допуская слишком обильного выделения хлороводорода. Время от времени подносите отверстие пробирки к пламени горелки. Выделяющийся этилхлорид загорается, образуя колечко зеленого цвета.

Упражнения для самостоятельной работы

1. Рассмотрите электронные эффекты в молекулах 1-бром- и 2-бромбутана, выделите электрофильные центры. На каком из электрофильных центров будет сосредоточен больший частичный положительный заряд?
2. Напишите схему реакции щелочного гидролиза 1-йодбутана и опишите ее механизм.
3. Предложите реакцию получения метилэтилового эфира, используя в качестве одного из исходных соединений бромэтан.
4. Напишите схему реакции взаимодействия 1-хлорпропана с цианидом натрия. Опишите механизм и назовите продукт реакции.
5. По какому механизму проходит гидролиз трет-бутилхлорида избытком воды. Напишите схему реакции данного гидролиза, опишите механизм и назовите продукты реакции.
6. Опишите механизм реакции элиминирования на примере превращения 2-бром-2-метилбутана. Покажите действие правила Зайцева.
7. Какой продукт получается при действии на пропилбромид концентрированного спиртового раствора гидроксида калия? Напишите схему реакции и объясните механизм.

8. Напишите схему внутримолекулярной ~~дегидратации~~ 2-метилпропанола-2 и объясните роль кислотного катализатора.

Занятие № 7

Тема: Биологически важные реакции карбонильных соединений (альдегидов и кетонов)

Цель занятия: Изучить гетеролитические реакции нуклеофильного присоединения с участием π -связи углерод – кислород для понимания реакционной способности, обуславливающей их протекание в биологических системах.

Исходный уровень:

1. Строение двойной связи.
2. Электронные эффекты заместителей.
3. Нуклеофильные и электрофильные реагенты.
4. Реакции элиминирования.

Целевые задачи

Изучить следующие вопросы:

1. Характеристика реакционной способности карбонильных соединений.
2. Реакции карбонильных соединений с водой, спиртами, тиолами, первичными аминами.
3. Влияние электронных и пространственных факторов.
4. Роль кислотного катализа.
5. Реакция восстановления карбонильных соединений.
6. Дисмутация формальдегида, реакция Канниццаро – как ОВР альдегидов.
7. Альдольная конденсация как следствие повышения CH -кислотности в α -положении по отношению к оксогруппе.

Лабораторные работы

Опыт № 1. Получение уксусного альдегида окислением этилового спирта дихроматом калия

В сухую пробирку насыпьте несколько кристалликов дихромата калия и прилейте 2–3 капли 10 %-ного раствора серной кислоты и постепенно при встряхивании добавьте 2–3 капли этилового спирта. Содержимое пробирки нагрейте в пламени горелки до начала изменения окраски раствора. Через несколько секунд раствор становится зеленым за счет образования сульфата хрома (III) и ощущается характерный запах уксусного альдегида (запах антоновских яблок).

Опыт № 2. Качественная реакция на формальдегид с резорцином

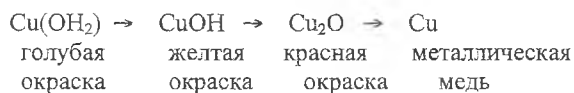
В пробирку налейте 2–3 капли 0,5 %-ного раствора резорцина и 1 каплю 10 %-ного раствора формальдегида. На полученную смесь осторожно по стенке пробирки наслаиваете пипеткой 1–2 капли концентрированной серной кислоты. Наблюдается появление малинового кольца на границе двух жидкостей.

Опыт № 3. Окисление формальдегида гидроксидом серебра и гидроксидом меди в щелочной среде

Окисление гидроксидом серебра. Возьмите пробирку и поместите в нее 1 каплю 5 % раствора нитрата серебра AgNO_3 и 1 каплю 10 % раствора гидроксида натрия NaOH . К полученному бурому осадку добавьте по каплям 10 % водный раствор аммиака до полного его растворения. Затем в пробирку прибавьте 2 капли 40 % формалина. В пробирке образуется осадок черного цвета, который при осторожном нагревании может выделиться на стенках пробирки в виде блестящего зеркального налета. Эта реакция носит название реакции «серебряного зеркала».

Окисление гидроксидом меди (II). Поместите в пробирку 5 капель 10 % раствора гидроксида натрия и воды, добавьте 1 каплю 2 % раствора сульфата меди CuSO_4 . К выпавшему осадку гидроксида меди (II) прибавьте 3 капли 40 % раствора формалина. Пробирку осторожно нагрейте до кипения. В пробирке осадок приобретает сначала желтый цвет, затем – красный и, если пробирка чистая, на ее стенках может выделиться металлическая медь («медное зеркало»).

Изменение окраски осадка объясняется различной степенью окисления меди



Опыт № 4. Реакция диспропорционирования водных растворов формальдегида

(реакция Канниццаро)

Поместите в пробирку 2–3 капли 40 % формалина. Добавьте 1 каплю 0,2 % раствора индикатора метилового красного. Покраснение раствора указывает на кислую реакцию среды.

Опыт № 5. Открытие ацетона посредством перевода его в йодоформ (йодоформная реакция на ацетон)

Эта реакция используется в клинических лабораториях и имеет практическое значение для диагностики сахарного диабета.

В пробирку поместите 1 каплю раствора йода в йодиде калия и прибавьте почти до обесцвечивания по каплям раствор гидроксида натрия. К обесцвеченному раствору добавьте 1 каплю ацетона. При слабом нагревании от тепла рук выпадает желтовато белый осадок с характерным запахом йодоформа.

Упражнения для самостоятельной работы

1. Напишите структурные формулы 3-метилбутаналь (изовалерианового альдегида), 4-гидроксициклогексанкарбальдегида, 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида (ванилина).
2. Напишите схемы реакций дегидрирования пентанола-3; бутанола-1, циклогексанола. Назовите продукты реакций.
3. Какие исходные вещества потребуются для получения 1-этоксипентанола-1 по механизму нуклеофильного присоединения. Напишите схему этой реакции и опишите ее механизм.
4. Какое из соединений – бензальдегид или п-нитробензальдегид – будет легче вступать в реакцию нуклеофильного присоединения?
5. Расположите предложенные соединения в порядке уменьшения их способности к реакциям нуклеофильного присоединения: диэтилкетон, ацетон, диизопропилкетон, этилметилкетон.
6. Какое соединение получится в результате реакции взаимодействия пропанола с фенилгидразином? Опишите механизм реакции.
7. Какое из соединений – бензальдегид или пропаналь может вступать в реакцию альдольной конденсации? Опишите механизм данной реакции на примере выбранного соединения. Объясните роль щелочного катализатора в этой реакции.
8. Бутанол-1 – компонент сивушного масла. Из какого карбонилсодержащего соединения можно получить бутанол-1 в результате реакции восстановления алюмогидридом лития.
9. Какое соединение получается при взаимодействии пропанола с гидразином. Напишите схему реакции. По какому механизму протекает эта реакция.
10. Напишите схему реакции получения коричневого альдегида $C_6H_5CH=CH-CHO$, используя в качестве исходных продуктов бензальдегид и ацетальдегид. Нужен ли для этого катализатор и какой?
11. Напишите схему реакции взаимодействия пропанола с 2,4-динитрофенилгидразином. С какой целью получают 2,4-динитрофенилгидразоны альдегидов.

Занятие № 8

Тема: Карбоновые кислоты и их функциональные производные

Цель занятия: Сформировать знания закономерностей и особенностей в химическом поведении карбоновых кислот и их функциональных производных, являющихся участниками ряда биохимических процессов.

Исходный уровень:

1. Электронные эффекты заместителей.

2. Сопряженные системы.
3. Кислотность и основность органических соединений.
4. Механизм реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода.

Целевые задачи

Ответить на следующие вопросы:

1. Реакции нуклеофильного замещения у sp^2 -гибридизованного атома углерода. Реакции ацилирования – образования альдегидов, сложных эфиров, сложных тиоэфиров, амидов – и обратные им реакции гидролиза.
2. Реакции по пути альдольного присоединения с участием кофермента А как путь образования углерод – углеродной связи.
3. Реакции декарбоксилирования карбоновых кислот в зависимости от числа и расположения карбоксильных групп.

Лабораторные работы

Опыт № 1. Открытие уксусной кислоты

В пробирку поместите по 3 капли уксусной кислоты и воды. Испытайте реакцию раствора на лакмус. К раствору прибавьте 2–3 капли 10 % раствора гидроксида натрия до полной нейтрализации уксусной кислоты. После этого добавьте 2–3 капли 1 % раствора хлорида железа $FeCl_3$. Появляется желто-красное окрашивание ацетата железа (III). Подогрейте раствор до кипения. Выделяется красно-бурый осадок нерастворимого в воде гидроксида диацетата железа. Раствор над осадком становится бесцветным.

Опыт № 2. Получение уксусно-этилового эфира и его гидролиз

В сухую пробирку поместите порошок безводного ацетата натрия (высота около 2 мм) и 3 капли этилового спирта (на общем столе). Добавьте 2 капли концентрированной серной кислоты и осторожно нагрейте над пламенем горелки (раствор может выплеснуться!). Через несколько секунд появляется приятный освежающий запах этилацетата. Реакция используется для открытия этилового спирта.

В две пробирки поместите по 5 капель этилацетата и воды. Затем в одну пробирку прибавьте каплю конц. серной кислоты, а во вторую пробирку 2–7 капель 10%-ного раствора гидроксида натрия. Обе пробирки нагрейте при энергичном встряхивании. Реакционная смесь становится однородной.

Опыт № 3. Открытие щавелевой кислоты в виде кальциевой соли

В пробирку поместите лопаточку щавелевой кислоты и прибавьте 4–5 капель воды до полного растворения. Пипеткой возьмите 1 каплю раствора и нанесите на предметное стекло. Добавьте к ней 1 каплю раствора хлорида кальция. Выпадает кристаллический осадок.

С кристаллами оксалата кальция можно встретиться при клиническом исследовании мочи. Они имеют форму почтовых конвертов и хорошо видны под микроскопом.

Идентификация оксалата кальция. Возьмите 2 предметных стекла и на каждое поместите несколько кристаллов оксалата кальция. К ним на одном предметном стекле прибавьте 1-2 капли уксусной кислоты, на другом предметном стекле – 1-2 капли 10%-ной хлороводородной кислоты. На каком предметном стекле наблюдается растворение кристаллов оксалата кальция.

Опыт № 4. Получение калиевых солей щавелевой кислоты

В пробирку наливают 2 капли 1 М раствора щавелевой кислоты и добавляют 1 каплю 2 М раствора гидроксида калия. Наблюдается выпадение осадка кислой калиевой соли щавелевой кислоты.

К осадку добавляют избыток гидроксида калия и наблюдают его растворение вследствие образования средней соли щавелевой кислоты.

Опыт № 5. Получение нерастворимых кальциевых солей высших жирных кислот.

Мыла – соли высших жирных кислот. Калиевые, натриевые, аммониевые соли этих кислот являются водорастворимыми, а соли, содержащие металлы II, III групп (например, Ca, Al, Co, Pb и др.) не растворяются в воде.

В пробирку поместите 5 капель раствора мыла и добавьте 1 каплю 5%-ного раствора хлорида кальция. Взболтайте содержимое пробирки, появляется белый осадок.

Опыт № 6. Декарбоксилирование щавелевой кислоты при нагревании (демонстрация)

В сухую пробирку внесите 1 г щавелевой кислоты. Пробирку закройте пробкой с изогнутой газоотводной трубкой, конец которой опустите в пробирку с известковой водой, и нагрейте. При нагревании щавелевая кислота декарбоксилируется. Выделяющийся оксид углерода (IV) обнаруживается по помутнению известковой воды.

Занятие № 9

Тема: Липиды. Фосфолипиды. Влияние ионизирующего излучения на процессы перекисного окисления липидов и структуру биологических мембран

Цель занятия: Изучить строение и свойства омыляемых липидов (триацилглицеринов и фосфолипидов) и их структурных компонентов как химическую основу для изучения структуры биологических мембран и процессов липидного обмена.

Исходный уровень:

1. Строение и свойства двойной связи.
2. Электронное строение свободных радикалов.
3. Механизм электрофильного присоединения A_E .
4. Механизм нуклеофильного замещения S_N у тригонального атома углерода. Свойства сложных эфиров.

Целевые задачи

Объяснить и дать ответы на следующие вопросы:

1. Омыляемые липиды. Естественные жиры как смесь триацилглицеринов.
2. Структурные компоненты липидов. Основные природные высшие жирные кислоты, входящие в состав липидов.
3. Классификация липидов:
 - а) Простые липиды. Понятие о строении восков.
 - б) Сложные липиды: Фосфолипиды, сфинголипиды, гликолипиды.
4. Фосфатидовая кислота. Фосфатидилсерин, фосфатидилэтаноламин, фосфатидилхолин – структурные компоненты клеточных мембран.
5. Свойства липидов. Реакции гидролиза, присоединения. Перекисное окисление липидов.

Лабораторные работы

Опыт № 1. Окисление непредельной кислоты (олеиновой) раствором перманганата калия

В пробирку поместите 2 капли олеиновой кислоты (подсолнечное масло), добавьте 2 капли 5 % раствора карбоната натрия Na_2CO_3 и 2 капли 2 % раствора перманганата калия $KMnO_4$. Встряхните пробирку несколько раз. Отметьте, какие изменения происходят с первоначальной фиолетовой окраской раствора.

Опыт № 2. Определение непредельности остатков кислот в жире

В пробирку внесите 2 капли растительного масла и 3–4 капли насыщенной бромной воды, которая при встряхивании содержимого пробирки быстро обесцвечивается вследствие присоединения брома к остаткам непредельных жирных кислот.

Опыт № 3. Образование нерастворимых солей высших жирных кислот

В три пробирки наливают по 1–2 капли водного раствора мыла, а затем в первую пробирку вносят 1 каплю 5 % раствора хлорида кальция, во вторую – 1 каплю 5 % раствора ацетата свинца, а в третью – 1 каплю 5 % раствора сульфата меди (II). В первой пробирке выпадает белый осадок нерастворимых в воде кальциевых солей высших жирных кислот (кальциевое мыло). К осадку кальциевого мыла прибавьте 1 каплю 10 %

раствора соляной кислоты. При этом осадок растворяется, а высшие жирные кислоты постепенно всплывают над жидкой фазой.

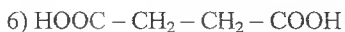
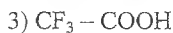
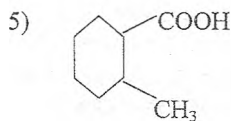
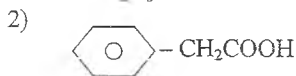
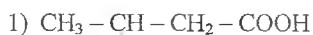
Во второй пробирке образуется белый осадок свинцовых солей высших жирных кислот. Свинцовое мыло взаимодействует с растворами соляной и уксусной кислот.

В третьей пробирке выпадает голубовато-зеленый осадок медного мыла. Медное мыло разливают в две пробирки. Одну из них нагревают до начинающегося кипения. Медное мыло расплавляется и всплывает в виде изумрудно-зеленого кольца. Если кольцо не образуется, то следует добавить несколько капель раствора сульфата меди (II), а затем снова нагреть смесь.

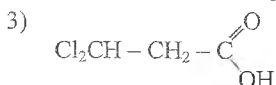
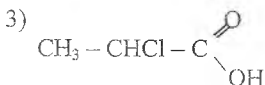
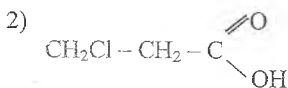
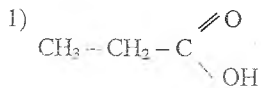
Нерастворимые в воде мыла высших жирных кислот прекрасно растворяются в органических растворителях. Во вторую пробирку с медным мылом добавляют несколько капель керосина и полученную смесь сильно встряхивают. Над поверхностью водного слоя образуется изумрудно-зеленое колечко керосинового раствора медного мыла.

Упражнения для самостоятельной работы

1. Назовите по заместительной номенклатуре кислоты:



2. Какая из предложенных карбоновых кислот является наиболее слабой? Ответ обоснуйте.



3. Какая из кислот: 2-амино-3-гидроксипропановая или 2-амино-3-метилбутановая, наиболее активно участвуют в процессе декарбоксилирования? Ответ обоснуйте.
4. Напишите схему реакции гидратации пропановой кислоты. По какому механизму протекает эта реакция? Опишите механизм, назовите полученное вещество.
5. Напишите схему получения сложного эфира из этанола и изовалериановой кислоты. Опишите механизм реакции. С какой целью используется в реакции серная кислота?
6. Напишите схему реакции гидролиза уксусного ангидрида.
7. Напишите схему реакции ацетилирования аммиака ангидридом уксусной кислоты. Назовите полученный продукт. По какому механизму протекает реакция?
8. Напишите схему реакции полного ацетилирования глицерина. Назовите полученный продукт реакции. Сколько моль уксусного ангидрида расходуется в этой реакции на 1 моль глицерина?
9. Напишите структурные формулы фосфатидилколаминов (кефалины) и фосфатидилхолинов (лецитины), содержащих остатки олеиновой и стеариновой кислот. Какие продукты получаются в результате их гидролитического расщепления?
10. Напишите уравнения реакций пероксидного окисления олеиновой и ленолевой кислот. Где встречаются такие реакции, и какие последствия они вызывают?

Занятие № 10

Модуль № 1

Цель занятия: Выяснить уровень программных вопросов курса. Объяснить реакционную способность основных классов органических соединений, исходя из их строения.

Целевые задачи

Повторить и дать объяснение теоретическим вопросам следующих разделов:

1. Кисотно-основные свойства органических соединений.

2. Конкуренционные реакции нуклеофильного замещения и элиминирования у насыщенного атома углерода.
3. Биологически важные реакции карбонильных соединений.
4. Карбоновые кислоты и их производные.

Образец билета

1. Механизм реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода.
2. Принцип ЖКМО на конкретных примерах.
3. Структурные компоненты липидов. Основные высшие жирные кислоты, входящие в состав липидов.
4. Реакция карбонильных соединений со спиртами. По какому механизму протекает эта реакция?
5. Открытие оксалат-иона.

Занятие № 11

Тема: *Поли- и гетерофункциональность как один из характерных признаков органических соединений, участвующих в процессах жизнедеятельности. Гетерофункциональные соединения алифатического ряда, участвующие в процессе метаболизма. Особенности химического поведения поли- и гетерофункциональных соединений: особенности проявления кислотно-основных свойств (амфолиты); циклизация, хелатообразование.*

Цель занятия: Сформировать знания специфических химических свойств и пространственного строения алифатических гетерофункциональных соединений как основу для понимания их метаболических процессов в организме.

Исходный уровень:

1. Электронные эффекты заместителей.
2. Кислотность и основность органических соединений. СН-кислоты.
3. Нуклеофильные реакции карбонильных соединений.
4. Реакции нуклеофильного замещения и элиминирования у насыщенного атома углерода.

Целевые задачи

Изучить строение и реакционную способность органических соединений:

1. Многоатомные спирты: этиленгликоль, глицерин, инозит. Образование хелатных комплексов как качественная реакция на α -диольный фрагмент. Диметакрилатглицерофосфорная кислота как компонент пломбировочного материала.

2. Аминоспирты: аминокэтанол (коламин), холин, ацетилхолин. Аминофенолы: дофамин, норадреналин, адреналин. Понятие о биологической роли этих соединений.
3. Двухосновные карбоновые кислоты: щавелевая, малоновая, янтарная, глутаровая, фумаровая. Основные свойства. Превращение янтарной кислоты в фумаровую как пример биологической реакции дегидрирования.
4. Гидроксо-аминокислоты. Основные способы получения и свойства α -, β -, γ -оксикилот. Одноосновные (молочная, β - и γ -гидроксомасляные), двухосновные (яблочная, винная), трехосновные (лимонная), гидроксокислоты. Образование лимонной кислоты в результате альдольного присоединения.
5. Альдегидо- и кетокислоты: глиоксиловая, пировиноградная, ацетоуксусная, щавелевоуксусная, α -оксоглутаровая. Реакция декарбоксилирования β -кетокислот и окислительного декарбоксилирования α -кетокислот. Кетонольная таутомерия.
6. Стереонизомерия.

Лабораторные работы

Опыт № 1. Качественная реакция на молочную кислоту

В две пробирки поместите по 0,5 мл раствора FeCl_3 , сюда же по капле раствора фенола. В одну пробирку добавьте 2 мл молочной кислоты, а в другую – уксусной кислоты. В пробирке с молочной кислотой появляется желтое окрашивание, характерное для α -гидроксокислот, уксусная кислота такого окрашивания не дает.

Опыт № 2. Доказательство наличия двух карбоксильных групп в винной кислоте

В пробирку поместите 1 каплю 15 % раствора винной кислоты, 2 капли 5 % раствора гидроксида калия и встряхните. Постепенно начинает выделяться белый кристаллический осадок малорастворимой в воде кислой калиевой соли винной кислоты (гидротартрат калия). Если осадок не выпадает, охладите пробирку под струей воды и потрите внутреннюю стенку пробирки стеклянной палочкой. Добавьте в пробирку еще 4–5 капель раствора гидроксида калия. Кристаллический осадок постепенно растворяется, т.к. образуется хорошо растворимая в воде средняя калиевая соль винной кислоты (тартрат калия). Раствор тартрата калия сохраните до следующего опыта.

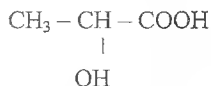
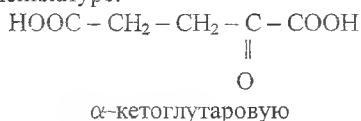
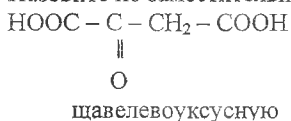
Опыт № 3. Доказательство наличия гидроксильных групп в винной кислоте

В две пробирки поместите по 2 капли 2 % раствора сульфата меди (II) и 10 % раствора гидроксида натрия. Выпадает голубой осадок гидроксида меди

(II). В первую пробирку добавьте раствор тартрата калия, полученный в предыдущем опыте. Осадок гидроксида меди (II) растворяется с образованием синего раствора. Жидкость в обеих пробирках нагрейте до кипения. В первой пробирке цвет жидкости не изменяется, во второй – голубой осадок гидроксида меди (II) превращается в оксид меди (II) черного цвета. Образовавшийся синий раствор носит название реактива Фелинга и применяется для обнаружения глюкозы в моче.

Упражнения для самостоятельной работы

1. Напишите схемы реакций получения коламина и холина из этиленгликоля. По какому механизму идут данные реакции?
2. В живых организмах ацетилхолин после передачи нервного импульса гидролизует под действием фермента холинэстеразы. Напишите схему реакции гидролиза ацетилхолина.
3. Назовите по заместительной номенклатуре:



и молочную кислоты

4. Напишите схемы реакций образования лактата кальция и гидротартрата калия из соответствующих кислот и гидроксидов металлов.
5. Какой из двух кислот – 2-оксопентандиовой или оксобутандиовой – присуща кето-енольная таутомерия. Напишите эти таутомерные формы.
6. На примере α-, β-, γ-гидроксимасляных кислот охарактеризуйте их отношение к нагреванию. Напишите схемы реакций и назовите полученные продукты.
7. Запишите реакцию получения α-аминопропановой кислоты из соответствующей α-галогенозамещенной кислоты. Назовите исходную кислоту по заместительной номенклатуре. По какому механизму проведена реакция?
8. Напишите схему гидролиза этилового эфира ацетоуксусной кислоты. Назовите полученные продукты по заместительной номенклатуре.

Занятие № 12

Тема: Биологически активные гетерофункциональные соединения ароматического и гетероциклического рядов – метаболиты и биорегуляторы.

Биологически важные гетероциклические системы.

Цель занятия: Сформировать знания строения некоторых гетерофункциональных производных бензольного ряда, имеющих лекарственное значение.

Исходный уровень:

1. Сопряжение и ароматичность.
2. Химические свойства соединений, содержащих гидроксильную, amino- и карбоксильную группы.

Целевые задачи

Изучить гетерофункциональные производные бензольного ряда:

1. Салициловая кислота и ее производные: ацетилсалициловая кислота, фенилсалицилат.
2. п-аминобензойная кислота и ее производные (анестезин, новокаин), обладающие местным анестезирующим действием. Биологическая роль п-аминобензойной кислоты.
3. Биологически важные гетероциклические системы. Гетероциклы с одним гетероатомом. Пиррол, индол, пиридин, хиолин. Понятие о тетрапирольных соединениях (порфин, гем).
4. Биологически важные производные пиридина – никотинамид, пиридоксал, производные изоникотиновой кислоты. Производные 8-гидроксохиолина – антибактериальные средства.
5. Гетероциклы с несколькими гетероатомами. Пиразол, имидазол, тиазол, пиразин, пиримидин, пурин. Пиразолон-5 – основа ненаркотических анальгетиков. Кето-енольная и лактим-лактаманная таутомерия в гидроксоазотсодержащих гетероциклических соединениях.
6. Биотин. Тиамин. Понятие о строении и биологической роли.
7. Барбитуровая кислота и ее производные. Гидроксипурины – гипоксантин, ксантин, мочевиная кислота.
8. Фолевая кислота и ее производные. Рибофлавин. Понятие о строении и биологической роли.
9. Понятие об алколоидах. Метилированные ксантины (теобромин, теофиллин, кофеин). Представление о строении никотина, морфина, хинина, атропина. Понятие об антибиотиках.
10. Строение металлоферментов и биоконплексных соединений – цитохромы, кобаламины, гемоглобин.

Лабораторные работы

Опыт № 1. Доказательство отсутствия фенольного гидроксила в ацетилсалициловой кислоте и ее гидролиз.

В одной пробирке растворите 0,1 г салициловой кислоты в 3-4 мл воды. Полученный раствор разделите на две части. В первую пробирку прилейте

1–2 капли 1 % раствора хлорида железа (III) FeCl_3 . Изменения окраски не произойдет. Однако следует помнить, что при длительном хранении аспирин может гидролизаться, и в этом случае будет появляться фиолетовая окраска. Реакция с хлоридом железа (III) служит для определения чистоты аспирина.

Вторую пробирку с раствором аспирина кипятите несколько минут, а затем добавьте 1–2 капли раствора хлорида железа (III). Появляется фиолетовая окраска, которая свидетельствует о том, что при нагревании происходит высвобождение фенольного гидроксила в результате гидролиза.

Опыт № 2. *Качественная реакция на амидопирин с хлоридом железа (II) и азотистой кислотой*

В пробирку поместите несколько кристалликов амидопирина, добавьте 2 капли воды и 1 каплю раствора хлорида железа (III). Появляется быстро исчезающее фиолетовое окрашивание. Добавьте сразу еще 3 капли хлорида железа (III). Окраска вновь появляется, сохраняется несколько дольше, но постепенно бледнеет.

Окрашивание амидопирина с хлоридом железа обусловлено образованием продуктов окисления.

В пробирку поместите несколько кристалликов амидопирина. Добавьте 2 капли воды, 1 каплю 10 % раствора серной кислоты и 1 каплю 5 % раствора нитрита натрия. Появляется нестойкое фиолетовое окрашивание. Если окрашивание исчезает слишком быстро, добавьте еще немного амидопирина. С амидопирином образуются окрашенные продукты окисления.

Опыт № 3. *Комплексообразование парацетамола с катионами Fe^{3+}*

К 1 мл раствора парацетамола добавляют 3–4 капли 10 % раствора хлорида железа (III). Наблюдается синее окрашивание.

Опыт № 4. *Взаимодействие анальгина с хлоридом железа (III) и с дихроматом калия в кислой среде*

В первую пробирку наливают 1 мл раствора анальгина и добавляют 3–4 капли 10 % раствора FeCl_3 . Появляется темно-синее окрашивание, постепенно переходящее в темно-зеленое, а затем в оранжево-желтое.

Во вторую пробирку наливают 1 мл раствора анальгина и 1 мл 10 % раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. К полученной смеси добавляют 2 мл 0,1 М раствора HCl . Сначала появляется темно-синяя окраска, затем темно-зеленая, переходящая в бурую. Окрашенные продукты образуются вследствие окисления анальгина.

Опыт № 5. Опыт с фурацилином

В пробирку наливают 1 мл раствора фурацилина и добавляют к нему 0,5 мл 2 М раствора NaOH. Наблюдается изменение окраски с желтой на оранжево-красную.

Упражнения для самостоятельной работы

1. Напишите схему реакции взаимодействия *p*-гидроксibenзойной кислоты с избытком гидроксида калия.
2. Напишите схемы реакций получения *p*-аминобензойной кислоты из *p*-нитротолуола.
3. Какой ацилирующий агент можно использовать для получения ацетилсалициловой кислоты из салициловой? Напишите схему реакции.
4. Напишите схемы реакций щелочного и кислотного гидролиза анестезина.
5. Напишите уравнение реакции взаимодействия имидазола с хлороводородной кислотой.
6. Какое из соединений – пиррол, имидазол, пиазол – обладает самым кислым или самым основным характером?
7. Напишите схему реакции получения амида никотиновой кислоты из никотина.
8. Напишите схему реакции нитрования индола и объясните, какое из колец подвергается электрофильной атаке. Обоснуйте выбор реагента и назовите полученное соединение.
9. Напишите схемы реакций взаимодействия имидазола с бромоводородом и с металлическим натрием. Какая из реакций доказывает основные свойства имидазола?
10. Наличие какого структурного фрагмента обуславливает лактим-лактамную таутомерию у 5-метилурацила? Напишите это таутомерное равновесие.

Занятие № 13

Тема: *Стереоизомерия, ее значение для проявления биологической активности*

Цель занятия: Сформировать знания пространственного строения алифатических гетерофункциональных соединений.

Исходный уровень:

1. Основные положения теории строения органических соединений А.М.Бутлерова.
2. Структурная цис-транс-изомерия.
3. Конфигурация и конформация.

Целевые задачи:

1. Виды стереоизомерии.
2. Элементы симметрии молекул: ось симметрии, плоскость симметрии, хиральный центр, хиральные молекулы. Оптическая активность.
3. Энантиомеры молекул с одним хиральным центром (глицериновый альдегид, молочная кислота, альфа-аминокислоты).
4. Относительная и абсолютная конфигурация. Проекционные формулы Фишера.
5. Энанти- диастереоизомеры с двумя и более хиральными центрами (винная кислота, моносахариды). D и L-стереические ряды. Рацематы.

Упражнения для самостоятельной работы

1. Какое из двух соединений – глицерин или глицериновый альдегид – может существовать в виде энантиомеров.
2. Один из стереоизомеров 2-амино-3-гидроксипропановой кислоты – L-треонин – входит в состав белков. Какие конфигурационные стереоизомеры возможны для треонина.
3. Приведите стереоизомеры винной кислоты в виде проекционных формул. Какой из них оптически неактивен и почему?
4. Какие из перечисленных соединений – 2-метилпентен-1, гексен-3, бутен-2-овая кислота, 1-бromo-1,2-дихлорэтен могут существовать в виде цис- и транс-изомеров.
5. Какое соединение 2-метилгексен-2 или 2-метилгексен-3 – может существовать в виде цис- и транс-изомеров.
6. Какие из перечисленных соединений – бутанол-1, бутанол-2, аминокислота, 2-амино- и 2-гидроксипропановая кислоты – могут существовать в виде пар энантиомеров.
7. Какая из участвующих в цикле Кребса карбоновых кислот – яблочная (гидроксипропановая) или фумаровая (транс-бутендиовая) способна существовать в виде пары энантиомеров.
8. Может ли существовать в виде энантиомеров адреналин?
9. Обладает ли оптической активностью 2,3-дигидробутан?

Контрольная работа № 2

по разделам: «Поли- и гетерофункциональность как один из характерных признаков органических соединений,

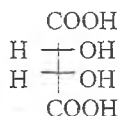
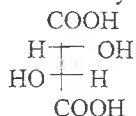
являющихся родоначальниками лекарственных средств»;
Стереоизомерия, ее значение для проявления биологической активности»

Образец билета

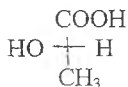
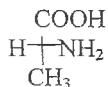
1. Напишите реакцию образования лимонной кислоты как результат альдольного присоединения.
2. Салициловая кислота и ее производные.
3. Биотин. Тиамин. Строение и биологическая роль.
4. Строение гемоглобина.
5. Качественная реакция на ацетилсалициловую кислоту.

Упражнения для самостоятельной работы

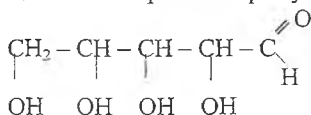
1. Какие виды конфигурационных стереоизомеров возможны для 2-амино-3-метилпентановой кислоты? Напишите их проекционные формулы.
2. В чем состоит отличие конформационных и конфигурационных стереоизомеров?
3. Дайте определение рацемата и объясните отсутствие у него оптической активности.
4. Какие стереоизомеры 2,3-дигидроксипентандиовой (винной) кислоты приведены ниже в виде проекционных формул Фишера? Какой из них оптически активен и почему?



5. Определите принадлежность к стереохимическим рядам стереоизомеров α-аланина и молочной кислоты, проекционные формулы которых изображены ниже:



6. Определите число конфигурационных стереоизомеров у альдегидспирта:



7. Какое различие в строении имеют D-галактоза и D-манноза, находясь в водном растворе или в кристаллическом состоянии.

8. В чем заключается различие в строении и физических свойствах следующих пар стереоизомеров: 1) α -D-глюкопираноза и β -D-глюкопираноза; 2) α -D-глюкопираноза и α -D-галактопираноза; 3) D-глюкоза и L-глюкоза.
9. Моносахариды чаще встречаются в природе не свободными, а в связанном виде за счет гликозидного центра. Процесс связывания моносахаридов в живых организмах можно моделировать на примере реакции со спиртами. Какие продукты получаются при взаимодействии α -D-ксилопиранозы с метанолом в условиях кислотного катализа.
10. Как можно отличить глюкозу от фруктозы.
11. Назовите продукты, образующиеся в результате кислотного гидролиза: а) метил- α -D-ксилопиранозид; б) бензил- β -D-ксилопиранозид; в) этил- β -D-ксилопиранозид.
12. Напишите схему получения α -метилгалактозида.
13. Изобразите структуры α - и β -D-фруктопиранозы в конформации кресла.
14. В природных соединениях моносахаридные фрагменты встречаются не только в виде гликозидов, но и других производных. Какие производные могут образовывать моносахариды с участием спиртовых гидроксильных групп, и каково отношение этих производных к гидролизу.

Занятие № 14

Тема: Биополимеры. Углеводы. Моносахариды

Цель занятия: Сформировать знания о таутомерных формах и важнейших свойствах моносахаридов как основу для понимания их метаболических превращений в организме, а также для изучения структурной организации полисахаридов.

Исходный уровень:

1. Конформации циклогексана.
2. Механизм реакции нуклеофильного присоединения в карбонилсодержащих соединениях.
3. Строение и свойства полуацеталей и ацеталей.
4. Окисление и восстановление спиртов, альдегидов и кетонов.

Целевые задачи

Изучить и дать ответы на следующие вопросы:

1. Простые углеводы. Классификация моносахаридов: альдозы, кетозы; триозы, тетрозы, пентозы, гексозы.

2. Глипериновый альдегид и дигидроксоацетон как простейшие представители моносахаридов.
3. Открытые и циклические формы. Формула Фишера и формула Хеурса. Фураноза и пиранозы: α и β -аномеры. Цикло-оксо-таутомерия.
4. Нуклеофильное замещение у аномерного центра в циклических формах моносахаридов. О- и N-гликозиды. Гидролиз гликозидов. Фосфаты моносахаридов.
5. Окисление моносахаридов: гликоновые, гликаровые, гликуроновые кислоты.
6. Аминосахара: глюкозамин, маннозамин, галактозамин. Ацилирование аминосахаров.

Лабораторные работы

Опыт № 1. Доказательство наличия гидроксильных групп в глюкозе

В пробирку поместите 1 каплю 0,5 % раствора D-глюкозы и 6 капель 10 % гидроксида натрия NaOH. К полученной смеси добавьте 1 каплю 2 % раствора сульфата меди (II) CuSO_4 . Образующийся осадок гидроксида меди (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ быстро растворяется и получается прозрачный раствор сахара меди синего цвета. Полученный раствор сохраните до следующего опыта.

Эта реакция доказывает присутствие в молекулах глюкозы нескольких гидроксильных групп и является качественной реакцией, характерной для многоатомных спиртов.

Опыт № 2. Восстановление гидроксида меди (II) глюкозой в щелочной среде (проба Троммера)

К синему раствору, полученному в предыдущем опыте, добавьте несколько капель воды до высоты слоя жидкости в пробирке 18–20 мм. Нагрейте ее над пламенем горелки, держа пробирку наклонно так, чтобы нагревалась только верхняя часть раствора, а нижняя оставалась для контроля (без нагревания). Нагрейте только до начала кипения, но не кипятите. При нагревании цвет верхней части раствора изменится от синего до желто-красного. Эта реакция называется пробой Троммера и используется для открытия глюкозы в моче.

Опыт № 3. Восстановление аммиачного раствора гидроксида серебра глюкозой

В пробирку поместите 1 каплю 5 % нитрата серебра AgNO_3 , прибавьте 2 капли 10 % гидроксида натрия NaOH и 3–4 капли 10 % водного раствора аммиака до растворения образующегося осадка гидроксида серебра. Полученный прозрачный раствор гидроксида серебра является реактивом, окисляющим глюкозу (реактив Толленса).

Добавьте к полученному реактиву 1 каплю 0,5 % раствора глюкозы и слегка подогрейте пробирку над пламенем горелки до начала побурения раствора. Далее реакция идет без нагревания и металлическое серебро выпадает либо в виде черного осадка, либо осаждается на стенках пробирки в виде блестящего зеркального налета.

Опыт № 4. Качественная реакция на фруктозу (реакция Селиванова)

В пробирку поместите крупинку сухого резорцина и 2 капли концентрированной соляной кислоты (на общем столе). Добавьте 2 капли 0,5 % раствора фруктозы и нагрейте до начала кипения. Постепенно жидкость приобретает красное окрашивание.

Реакция обусловлена образованием нестойкого соединения — гидроксиметилфурфуrolа. Под действием концентрированной хлороводородной кислоты гидроксиметилфурфуrol конденсируется с резорцином, давая окрашенное соединение.

Занятие № 15

Тема: Биополимеры. Олиго- и полисахариды

Цель занятия: Сформировать знания принципов строения, структурной организации и основных химических превращений важнейших гомо- и гетерополисахаридов во взаимосвязи с их биологическими функциями.

Исходный уровень:

1. Таутомерия моносахаридов.
2. Получение и свойства (гидролиз) гликозидов.
3. Восстанавливающие свойства альдогексоз.

Целевые задачи

Изучить и ответить на следующие вопросы:

1. Олигосахариды. Дисахариды: сахароза, лактоза. Восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды. Строение, состав.
2. Полисахариды. Гомо- и гетерополисахариды.
3. Гомополисахариды: крахмал (амилоза, амилопектин), гликоген, декстран, пектины. Строение, реакции гидролиза.
4. Гетерополисахариды: гиалуроновая кислота, хондроитин-сульфаты. Первичная структура. Представление о строении гепарина, обладающего антикоагулянтными свойствами.
5. Понятие о смешанных биополимерах: пептидогликаны, протеоглики, гликопротеины, гликолипиды.

Лабораторные работы

Опыт № 1. Отсутствие восстанавливающей способности у сахарозы

В пробирку поместите 1 каплю 1 % раствора сахарозы и 6 капель 10 % гидроксида натрия NaOH. Добавьте для разбавления 5–6 капель воды (высота слоя жидкости 18–20 мм). Прибавьте 1 каплю 2 % сульфата меди (II) CuSO_4 . Образуется прозрачный синий раствор комплексной соли меди (II) с сахарозой. Осторожно нагрейте пробирку над пламенем горелки так, чтобы нагревалась только верхняя часть раствора, а нижняя оставалась без нагревания (для контроля). Нагревайте только до кипения, но не кипятите. Изменения окраски раствора не происходит. Вспомните, что с D-глюкозой в аналогичных условиях происходило изменение окраски верхней части раствора в желто-красную.

Опыт № 2. Восстанавливающая способность лактозы

В пробирку поместите 1 каплю 1 % раствора лактозы и 4 капли 10 % гидроксида натрия NaOH. Добавьте 1 каплю 2 % сульфата меди CuSO_4 . Образуемый голубой осадок гидроксида меди (II) при встряхивании пробирки растворяется, образуя синий раствор комплексной соли меди (II) с лактозой. Добавьте для разбавления несколько капель воды до высоты слоя жидкости 18–20 мм. Осторожно нагрейте пробирку над пламенем горелки так, чтобы нагревалась только верхняя часть раствора, а нижняя оставалась без нагревания. Нагрейте до кипения. При нагревании цвет верхней части раствора изменяется в желто-красный.

Опыт № 3. Качественная реакция на крахмал

В пробирку поместите 5 капель 0,5 % крахмального клейстера (на общем столе) и 1 каплю сильно разбавленного раствора йода. Раствор окрашивается в синий цвет. Нагрейте раствор, он обесцвечивается; при охлаждении окраска восстанавливается.

Опыт № 4. Кислотный гидролиз крахмала

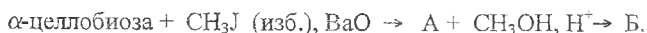
В пробирку поместите 1 каплю 0,5 % раствора крахмала (на общем столе). Добавьте 2 капли 10 % серной кислоты H_2SO_4 и поместите пробирку в кипящую водяную баню. Мутный раствор клейстера становится прозрачным через 20 минут. Пипеткой нанесите 1 каплю гидролизата на предметное стекло и добавьте 1 каплю разбавленного раствора йода в йодиде калия.

Если проба не дает положительной йодкрахмальной реакции (синее окрашивание), добавьте в пробирку 8 капель 10 % гидроксида натрия NaOH для создания щелочной среды. Затем добавьте 1 каплю 2 % сульфата меди (II) CuSO_4 . Будет ли положительной проба Троммера?

Упражнения для самостоятельной работы

1. Опишите на конкретных примерах принцип образования О-гликозидной связи между моносахаридными звеньями в ди- и полисахаридах.
2. Объясните, почему мальтоза и лактоза обладают восстанавливающими свойствами, а сахароза не обладает? Ответ обоснуйте соответствующими реакциями.
3. Сколько невосстанавливающих дисахаридов можно построить:
а) из двух остатков D-глюкопиранозы; б) из остатков D-глюкопиранозы и D-маннопиранозы?
Приведите по одной структуре такого дисахарида из каждой группы.
4. В состав меда входят D-глюкоза и D-фруктоза. Предложите лабораторный способ получения искусственного меда из доступного пищевого продукта.
5. О чем свидетельствует положительная проба Троммера с продуктами гидролиза крахмала? Ответ обоснуйте соответствующими реакциями.
6. Как с помощью метода метилирования показать, что амилаза является неразветвленным полисахаридом, а амилопектин – разветвленным? Ответ обоснуйте схемами превращений на фрагментах цепей.
7. Какие полисахариды называются гетерополисахаридами? Назовите компоненты, входящие в состав хондритинсульфатов и гепарина. Укажите виды связей между моносахаридными звеньями этих соединений.
8. Напишите строение фрагмента гиалуроновой кислоты, если известно, что его структурной единицей является дисахарид, состоящий из остатков D-глюкуроновой кислоты и N-ацетил-D-глюкозамина, связанных $\beta(1-3)$ -гликозидной связью, а дисахаридные остатки связаны $\beta(1-4)$ -гликозидной связью.
9. Анализ олигосахарида с молекулярной массой около 340 показал, что он состоит из остатков D-глюкозы и D-галактозы C (1 $\rightarrow$ 4)-связью между звеньями. Используйте эти данные для установления структуры олигосахарида.
10. Какие продукты получаются при взаимодействии мальтозы со спиртами в условиях кислотного катализа.
11. Напишите структуру β -D-глюкопиранозил-(1 $\rightarrow$ 4)- α -D-глюкопиранозы. Какое тривиальное название имеет этот дисахарид. Покажите способность его к таутомерным превращениям.
12. Сахарозу подвергли кислотному гидролизу, продукты гидролиза восстановили водородом в присутствии катализатора. Напишите схемы указанных превращений и назовите конечные продукты.
13. Напишите схему реакции кислотного гидролиза пектиновой кислоты. Какие связи в этом соединении способны гидролизаться в кислой среде? Будут ли полученные продукты обладать восстановительными свойствами.

14. Какое строение имеют дисахариды, состоящие из остатков D-глюкуроновой кислоты и N-ацетил-D-глюкозамина, соединенных β -(1 $\rightarrow$ 3)-гликозидной связью.
15. Напишите структуры соединений А и Б, образующихся в цепи указанных превращений и назовите их.



Занятие № 16

Тема: Структура и реакционная способность аминокислот как гетерофункциональных соединений

Цель занятия: Изучить строение и свойства важнейших α -аминокислот.

Исходный уровень:

1. Кислотность и основность органических соединений.
2. Реакции нуклеофильного замещения в карбоксильной группе.
3. Химические свойства аминогруппы.

Целевые задачи:

1. Строение и номенклатура альфа-аминокислот, входящих в состав белка.
2. Классификация альфа-аминокислот по химической природе радикала; по кислотно-основным свойствам; заменимые и незаменимые.
3. Биполярная структура, образование хелатных соединений.
4. Биологически важные реакции α -аминокислот:
 - а) реакции дезаминирования (неокислительного и окислительного);
 - б) реакции декарбоксилирования – путь к образованию биогенных аминов.
5. Реакции, лежащие в основе количественного анализа аминокислот (азотистая кислота, формальдегид).
6. Качественные реакции на аминокислоты.

Лабораторные работы

Опыт № 1. Образование комплексной соли меди с глицином

В пробирку поместите 2–3 капли 1 % раствора глицина. Добавьте на кончике лопаточки сухой карбонат меди (II) и смесь нагрейте. Раствор окрашивается в синий цвет.

Опыт № 2. Отсутствие кислой реакции у глицина

В три пробирки налейте по 1 мл 2 % раствора глицина и добавьте по 2 капли растворов индикаторов: в первую пробирку – метиловый

оранжевый; во вторую – метиловый красный; в третью – лакмус. Окраска индикаторов не изменяется.

Опыт № 3. Образование оснований Шиффа. Реакция глицина с формальдегидом. Реакция α -аминокислот с формальдегидом является основой метода формального титрования (метод Серенсена). Этот метод используется в фармацевтическом анализе для количественного определения лекарственных средств аминокислотной природы.

В пробирку № 1 поместите 5 капель 1%-ного раствора глицина и 1 каплю раствора индикатора метилового красного (на общем столе). Раствор приобретает желтую окраску (нейтральная среда). В пробирку № 2 поместите 5 капель формалина и 1 каплю раствора индикатора метилового красного. Раствор в пробирке № 2, имеющий красную окраску (кислая среда) осторожно нейтрализуйте добавлением 10%-ного раствора гидроксида натрия с помощью капилляра до появления желтого окрашивания. Смешайте содержимое двух пробирок. Отметьте появление красного окрашивания.

Опыт № 4. Реакция глицина с нингидрином

В пробирку поместите 4 капли 1 % раствора глицина и 2 капли 0,1 % раствора нингидрина. Содержимое пробирки осторожно нагрейте до появления сине-фиолетовой окраски.

Опыт № 5. Дезаминирование α -аминокислот. Реакция с азотистой кислотой лежит в основе метода количественного определения α -аминокислот по объему выделившегося азота (метод Ван-Слайка).

Смешайте в пробирке 0,5 мл 1%-ного раствора нитрита натрия. Добавьте 2 капли конц. соляной кислоты (на общем столе). Смесь взболтайте. Наблюдается ли выделение пузырьков газа.

Опыт № 6. Амфотерные свойства α -аминокислот.

1) На полоску универсальной индикаторной бумаги нанесите стеклянной палочкой 1 каплю 1%-ного раствора глицина или аланина. Изменилась ли окраска индикаторной бумаги?

2) В две пробирки поместите по 3 капли 1%-ного водного раствора аланина. В пробирку № 1 добавьте по каплям 0,1%-ный раствор хлороводородной кислоты, подкрашенный индикатором конго в синий цвет (на общем столе), а в пробирку № 2 – 0,1%-ный раствор гидроксида натрия, подкрашенного фенолфталеином (на общем столе). Какие изменения наблюдаются в окраске растворов?

Упражнения для самостоятельной работы

1. Напишите схему реакции взаимодействия лизина с избытком хлороводородной кислоты.

2. Из какой α -аминокислоты образуется при декарбоксилировании биологически активный амин фенамин (1-фенилпропанамин-2)? Напишите схему реакции.
3. Напишите схему реакции этерификации Валина этанолом в присутствии хлороводорода. Какова роль хлороводорода в этой реакции?
4. Каков характер электрофореграммы при электрофорезе аспарагиновой кислоты и лейцина?
5. Напишите схему реакции трансаминирования серина с α -кетоглутаровой кислотой.
6. Какие продукты получаются при окислительном и неокислительном деаминировании триптофана? Напишите схемы реакций.
7. В результате окислительного деаминирования аминокислоты получена пировиноградная кислота. Какая аминокислота была подвергнута деаминированию?
8. Лидокаин, применяемый в качестве местного анестезирующего средства, является гидрохлоридом 2,6-диметиланилида N,N-диэтилглицина. Приведите структуру этого соединения и предложите схему его получения, исходя из N,N-диэтилглицина и соответствующего амина.

Занятие № 17

Тема: Биополимеры. Пептиды и белки

Цель занятия: Сформировать знания о структуре и свойствах пептидов и белков.

Исходный уровень:

1. Водородная связь.
2. Химические свойства карбоксильной и аминогруппы в аминокислотах.

Целевые задачи

Дать ответы на следующие вопросы:

1. Пептиды и белки. Электронное и пространственное строение пептидной группы.
2. Синтез ди-, три-, полипептидов.
3. Пространственное строение белков: первичная структура, вторичная структура (альфа-спираль и бета-структура), третичная и четвертичная структура. Связи, определяющие пространственное строение белковых цепей.
4. Структура коллагена.
5. Строение и функции гемоглобина.
6. Денатурация и ренатурация белка.
7. Классификация белков.
8. Качественные реакции на белки.

Лабораторные работы

Опыт № 1. Биуретовая реакция на пептидную связь

В пробирку поместите 5–6 капель раствора яичного белка, добавьте равный объем 10 % раствора гидроксида натрия и по стенке добавьте 1–2 капли раствора сульфата меди. Наблюдается появление красно-фиолетовой окраски.

Опыт № 2. Ксантопротеиновая реакция белков

В пробирку поместите 10 капель раствора яичного белка и 2 капли концентрированной азотной кислоты (на общем столе). Содержимое пробирки осторожно нагрейте, все время встряхивая. Раствор и осадок окрашиваются в желтый цвет. Охладив пробирку, осторожно добавьте 1–3 капли 10 % раствора гидроксида натрия до появления ярко-оранжевой окраски.

Опыт № 3. Осаждение белков сульфосалициловой кислотой

К 5 каплям 1 % раствора яичного белка добавляют 1–2 капли 10 % раствора сульфосалициловой кислоты. Выпадает осадок белка. Эта реакция используется в клинических лабораториях для обнаружения белка в моче.

Опыт № 4. Осаждение белков этанолом

К 5 каплям 1 % раствора яичного белка прибавляют 20–25 капель 96 % этилового спирта. Раствор мутнеет. Добавляют 1 каплю насыщенного раствора хлористого натрия. При стоянии выпадает осадок белка.

Упражнения для самостоятельной работы

1. Приведите строение глицилсерилгистидина, представляющего трипептидный участок инсулина. Укажите в нем пептидные связи, N- и C-концы.
2. Определите структуру тетрапептида, если в продуктах его неполного гидролиза идентифицированы аланин, изолейцин, метионин, тирозин и дипептиды ала-тир, мет-ала, тир-илей.
3. На примере синтеза дипептида серилглицина обоснуйте необходимость защиты и активации функциональных групп аминокислот. Приведите схему синтеза серилглицина из серина и глицина.
4. Дайте определение вторичной структуры белков. Какими видами взаимодействия стабилизируется α -спиральная конформация и β -структура белковой цепи?
5. Могут ли образовываться водородные связи между соседними аминокислотными остатками полипептидной цепи?

6. К какому виду взаимодействия могут приводить пространственно сближенные α -аминокислотные остатки: 1) двух молекул цистеина; 2) лизина и аспарагиновой кислоты; 3) лизина и глутаминовой кислоты?
7. В чем заключается явление денатурации белков? Приведите примеры.
8. Какой из двух трипептидов: глу-цис-три ; мет-лиз-лей обнаруживается качественной реакцией с Pb^{2+} ? Напишите схему взаимодействия.

Занятие № 18

Тема: Биополимеры. Нуклеиновые кислоты

Цель занятий: Сформировать знания строения и химических свойств нуклеиновых кислот и их мономерных звеньев нуклеотидов.

Исходный уровень:

1. Цикло-оксо и лактам-лактаманная таутомерия.
2. Строение и свойства N-гликозидов.
3. Строение и свойства сложных эфиров.
4. Водородная связь.

Целевые задачи

Подготовить ответы на следующие вопросы:

1. Нуклеиновые кислоты, их компоненты.
2. Гетероциклические основания: пуриновые – аденин, гуанин; пиримидиновые – урацил, тимин, цитозин, их таутомерные формы.
3. Нуклеозиды, характер связи нуклеинового основания с углеводным остатком. Гидролиз нуклеозидов.
4. Нуклеотиды. Строение мононуклеотидов, образующих нуклеиновые кислоты: ТМФ, ЦМФ, УМФ, АМФ, ГМФ.; АДФ, АТФ, ЦАМФ. Особенности строения этих нуклеотидов.
5. Первичная структура нуклеиновых кислот: ДНК и РНК, их нуклеотидный состав.
6. Вторичная структура ДНК. Роль водородных связей в формировании вторичной структуры. Комплементарность гетероциклических оснований нуклеотидов.
7. Изменение структуры нуклеиновых кислот под действием химических веществ. Мутагенное действие азотистой кислоты.

Лабораторная работа

В результате гидролиза нуклеопротеидов в фильтрате определяют:

- а) *пуриновые основания*

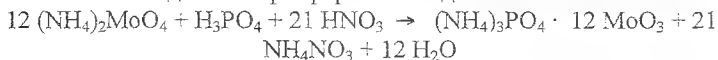
10 капель гидролизата нейтрализуют 1 каплей концентрированного раствора аммиака и добавляют 5 капель 1 % раствора азотнокислого серебра. При стоянии через 3–5 минут выпадает небольшой рыхлый осадок серебряных соединений, пуриновых оснований, окрашенных в бурый цвет.

б) *пептиды*

Реакция Селиванова на рибозу (см. раздел «Углеводы»).

в) *фосфорную кислоту*

К 20 каплям молибденового реактива добавляют 2–3 капли гидролизата и кипятят 2–3 мин на огне. Появляется лимонно-желтый осадок. При охлаждении выпадает желтый кристаллический осадок комплексного соединения фосфорномолибденовоокислого аммония



Упражнения для самостоятельной работы

1. Напишите лактим–лактамные таутомерные превращения следующих пиримидиновых и пуриновых нуклеиновых оснований: урацила, тимина, гуанина, цитозина. Для каждого из них напишите комплементарное взаимодействие с соответствующим основанием.
2. Дайте определение первичной и вторичной структуры ДНК и РНК.
3. Напишите строение нуклеозида тимидина. В какой таутомерной форме находится в нем нуклеиновое основание?
4. Какое основание получается при действии азотистой кислоты на гуанин? С какими пиримидиновыми основаниями будет образовывать комплементарную пару получающееся основание?
5. Какая из двух комплементарных пар – УА и ТА – входит в состав ДНК. Напишите строение этой пары.
6. Напишите строение антикодона в тРНК, доставляющей α-аминокислоту к кодону УЦГ в мРНК.
7. Напишите схему реакции лейцина с АТФ, назовите полученный продукт. Почему полученное соединение более активно в последующей реакции с тРНК, чем лейцин?
8. Напишите строение участков мРНК, полученных при транскрипции с ГТЦ и АГТ в ДНК.

Занятие № 19

Тема: Полимерные материалы, применяемые в стоматологии

Цель занятий: Сформировать знания строения и свойств полимерных материалов

Исходный уровень:

1. Классификация полимеров, применяемых в стоматологии.
2. Слепочные материалы на основе силиконовых полимеров, тионоловые, альгинитные, термопластичные материалы.
3. Пломбировочные материалы: акрилаты и метакрилаты, эпоксидные смолы.
4. Современные материалы для заполнения корневых каналов.

Лабораторные работы

Опыт № 1. Получение фенолформальдегидной смолы

В пробирку поместить 4 капли жидкого фенола. Добавить 5 капель 40 % формалина. Образуется прозрачный раствор. Сюда же добавить 1–2 капли концентрированной HCl и поставить в кипящую водяную баню. Через 5–10 мин кипячения образуется фенолформальдегидная смола, которую можно вытряхнуть из пробирки.

Опыт № 2. Приготовление и отверждение формовочной массы, используемой для изготовления зубных протезов

Экспериментальная задача. Выданы 4 пробирки: а) с олеиновой кислотой; б) белок; в) глюкоза;

г) пуриновые основания. Определите с помощью химических реакций, в какой пробирке находится данное вещество.

Занятие № 20

Модуль – зачет

Цель занятия: Выяснить уровень усвоения программных вопросов курса, объяснить реакционную способность биологически активных соединений, исходя из их строения.

Целевые задачи. Дать объяснение теоретическим вопросам и химическим особенностям химических реакций по следующим разделам:

1. Биополимеры. Углеводы. Моносахариды. Олигосахариды. Полисахариды.
2. Аминокислоты как гетерофункциональные соединения.
3. Пептиды и белки.
4. Биополимеры. Нуклеиновые кислоты.
5. Полимерные материалы, применяемые в стоматологии.

Образец билета

1. Восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды: мальтоза, лактоза, сахароза.
2. Биполярная структура α -аминокислот. Образование хелатных комплексов.
3. Белки, классификация. Третичная структура белка.
4. Таутомерия. Напишите лактам–лактамно превращение нуклеиновых оснований: Тимина, цитозина и комплементарное взаимодействие с соответствующими основаниями.
5. Получение фенолформальдегидной смолы (*лабораторная работа*).

ВОПРОСЫ КУРСА БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

I. Теоретические основы строения и реакционной способности органических соединений

1. Классификация органических соединений по углеродному скелету и функциональным группам.

2. Номенклатура органических соединений: тривиальная, радикально-функциональная, систематическая.

3. Основные правила систематической номенклатуры органических соединений.

4. Конфигурация атома углерода, sp^3 , sp^2 , sp -гибридизация.

5. Конформации: проекционные формулы, заслоненные, заторможенные, скопленные. Их характеристика с помощью энергетической кривой конформеров.

6. Виды ковалентной связи в органических соединениях.

7. σ и π -связи органических молекул, их характеристика (энергия, длина, полярность, поляризуемость).

8. Сопряжение. Системы с открытой цепью сопряжения. $\pi, \pi-$, ρ, π -сопряжение.

9. Зависимость реакционной способности органических соединений от взаимного влияния атомов в молекулах: электронодоноры, электроноакцепторы.

10. Электронные эффекты: индуктивный, мезомерный.

11. Классификация реакций: а) по типу реагента и изменения связей в субстрате; б) направлению реакций и их молекулярности.

12. Реакции радикального замещения как гомолитическое взаимодействие с насыщенным атомом углерода (S_R).

13. Галогенирование алканов и циклоалканов. Цепные процессы.

14. Реакции электрофильного присоединения как гетеролитическое взаимодействие с участком π -связей тригонального углеродного атома (A_E).

15. Гидрирование алкенов, циклоалкенов.

16. Гидрогалогенирование, гидратация алкенов, алканов, диеновых углеводородов (правило Марковникова).

17. Ароматичность. Правило Хюккеля.

18. Реакции галогенирования, алкилирования, нитрования, сульфирования аренов и их производных.

19. Ориентирующее действие заместителей в бензольном ядре.

20. Ориентанты I и II рода.

21. Влияние заместителей в реакциях электрофильного замещения.

22. Кислотность и основность органических соединений по Бренстеду.

23. Кислотные центры, их характеристика у различных органических соединений (спирты, тиолы, карбоновые кислоты).
24. π -, n -основания. Влияние электронных эффектов заместителей на основность органических соединений.
25. Кислоты и основания Льюиса.
26. Принцип жестких и мягких кислот и оснований (ЖКМО).
27. Гетеролитические реакции, обусловленные поляризацией σ -связи углерод – гетероатом (галогенпроизводные, спирты).
28. Легко и трудно уходящие группы.
29. Влияние электронных факторов на реакционную способность соединений в реакциях нуклеофильного замещения.
30. Механизм бимолекулярного нуклеофильного замещения S_N2 .
31. Механизм мономолекулярного нуклеофильного замещения S_N1 .
32. Механизм конкурентной реакции бимолекулярного отщепления (элиминирования) E_2 .
33. Механизм конкурентной реакции мономолекулярного элиминирования E_1 .
34. Характеристика реакционной способности карбонильных соединений.
35. Реакции карбонильных соединений с водой, спиртами, тиолами, первичными аминами.
36. Влияние электронных и пространственных факторов.
37. Роль кислотного катализа.
38. Реакция восстановления карбонильных соединений.
39. Дисмутация формальдегида, реакция Канницаро – как ОВР альдегидов.
40. Альдольная конденсация как следствие повышения CN -кислотности в α -положении по отношению к оксогруппе.
41. Реакции нуклеофильного замещения у sp^2 -гибридизованного атома углерода. Реакции ациллирования – образования альдегидов, сложных эфиров, сложных тиозфиров, амидов – и обратные им реакции гидролиза.
42. Реакции альдольного присоединения с участием кофермента А как путь образования углерод – углеродной связи.
43. Реакции декарбоксилирования карбоновых кислот в зависимости от числа и расположения карбоксильных групп.
44. Омыляемые липиды. Естественные жиры как смесь триацилглицеринов.
45. Структурные компоненты липидов. Основные природные высшие жирные кислоты, входящие в состав липидов.
46. Классификация липидов:
 - а) Простые липиды. Понятие о строении восков.
 - б) Сложные липиды: Фосфолипиды, сфинголипиды, гликолипиды.

47. Фосфатидовая кислота. Фосфатидилсерин, фосфатидилэтаноламин, фосфатидилхолин — структурные компоненты клеточных мембран.

48. Свойства липидов. Реакции гидролиза, присоединения. Перекисное окисление липидов.

II. Полигидрофункциональные соединения алифатического ряда, участвующие в процессе метаболизма

49. Многоатомные спирты: этиленгликоль, глицерин, инозит. Образование хелатных комплексов как качественная реакция на α -диольный фрагмент. Диметакрилатглицерофосфорная кислота как компонент пломбировочного материала.

50. Аминоспирты: аминоксано́л (коламин), холин, ацетилхолин. Аминофенолы: дофамин, норадреналин, адреналин. Понятие о биологической роли этих соединений.

51. Двухосновные карбоновые кислоты: щавелевая, малоновая, янтарная, глутаровая, фумаровая. Основные свойства. Превращение янтарной кислоты в фумаровую как пример биологической реакции дегидрирования.

52. Гидроксо-аминокислоты. Основные способы получения и свойства α -, β -, γ -оксикислот. Одноосновные (молочная, β - и γ -гидроксомасляные), двухосновные (яблочная, винная), трехосновные (лимонная), гидроксокислоты. Образование лимонной кислоты в результате альдольного присоединения.

53. Альдегидо- и кетокислоты: глиоксильная, пировиноградная, ацетоуксусная, щавелевоуксусная, α -оксоглутаровая. Реакция декарбоксилирования β -кетокислот и окислительного декарбоксилирования α -кетокислот. Кетонольная таутомерия.

54. Стереои́зомерия.

55. Салициловая кислота и ее производные: ацетилсалициловая кислота, фенилсалицилат. p -аминобензойная кислота и ее производные (анестезин, новокаин), обладающие местным анестезирующим действием. Биологическая роль p -аминобензойной кислоты.

56. Биологически важные гетероциклические системы. Гетероциклы с одним гетероатомом. Пирро́л, индо́л, пириди́н, хиноли́н. Понятие о тетрапирольных соединениях (порфин, гем).

57. Биологически важные производные пиридина — никотинамид, пиридоксаль, производные изоникотиновой кислоты. Производные 8-гидроксохинолина — антибактериальные средства.

58. Гетероциклы с несколькими гетероатомами. Пира́зол, имида́зол, тиа́зол, пиа́зин, пирими́дин, пури́н. Пира́золон-5 — основа ненаркотических анальгетиков. Кетонольная и лактим-лакта́мная таутомерия в гидроксоазотсодержащих гетероциклических соединениях.

59. Биотин. Тиамин. Понятие о строении и биологической роли.
60. Барбитуровая кислота и ее производные. Гидроксипурины – гипоксантин, ксантин, мочевая кислота.
61. Фолевая кислота и ее производные. Рибофлавин. Понятие о строении и биологической роли.
62. Понятие об алколоидах. Метилированные ксантины (теобромин, теofilлин, кофеин). Представление о строении никотина, морфина, хинина, атропина. Понятие об антибиотиках.
63. Строение металлоферментов и биоконплексных соединений – цитохромы, кобаламины, гемоглобин.
64. Виды стереоизомерии.
65. Элементы симметрии молекул: ось симметрии, плоскость симметрии, хиральный центр, хиральные молекулы. Оптическая активность.
66. Энантимеры молекул с одним хиральным центром (глицериновый альдегид, молочная кислота, альфа-аминокислоты).
67. Относительная и абсолютная конфигурация. Проекционные формулы Фишера.
68. Энанти– диастереоизомеры с двумя и более хиральными центрами (винная кислота, моносахариды). D и L–стерические ряды. Рацематы.

III. Биопилимеры

69. Простые углеводы. Классификация моносахаридов: альдозы, кетозы; триозы, тетрозы, пентозы, гексозы.
70. Глицериновый альдегид и дигидроксоацетон как простейшие представители моносахаридов.
71. Открытые и циклические формы. Формула Фишера и формула Хеуорса. Фуранозы и пиранозы: α и β -аномеры. Цикло–оксотаутомерия.
72. Нуклеофильное замещение у аномерного центра в циклических формах моносахаридов. O- и N-гликозиды. Гидролиз гликозидов. Фосфаты моносахаридов.
73. Окисление моносахаридов: гликоновые, гликаровые, гликуроновые кислоты.
74. Аминосахара: глюкозамин, маннозамин, галактозамин. Ацилирование аминсахаров.
75. Олигосахариды. Дисахариды: сахароза, лактоза. Восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды. Строение, состав.
76. Полисахариды. Гомо- и гетерополисахариды.
77. Гомополисахариды: крахмал (амилоза, амилопенат), гликоген, декстрины, лектины. Строение, реакции гидролиза.

78. Гетерополисахариды: гиалуроновая кислота, хондроитин-сульфаты. Первичная структура. Представление о строении гепарина, обладающего антикоагулянтными свойствами.

79. Понятие о смешанных биополимерах: пептидогликаны, протеогликаны, гликопротеины, гликолипиды.

80. Строение и номенклатура альфа-аминокислот, входящих в состав белка.

81. Классификация альфа-аминокислот по химической природе радикала; по кислотно-основным свойствам; заменимые и незаменимые.

82. Биоплярная структура, образование хелатных соединений.

83. Биологически важные реакции α -аминокислот: а) реакции дезаминирования (неокислительного и окислительного); б) реакции декарбоксилирования – путь к образованию биогенных аминов.

84. Реакции, лежащие в основе количественного анализа аминокислот (азотистая кислота, формальдегид).

85. Качественные реакции на аминокислоты.

86. Пептиды и белки. Электронное и пространственное строение пептидной группы.

87. Синтез ди-, три-, полипептидов.

88. Пространственное строение белков: первичная структура, вторичная структура (альфа-спираль и бета-структура), третичная и четвертичная структура. Связи, определяющие пространственное строение белковых цепей.

89. Структура коллагена.

90. Строение и функции гемоглобина.

91. Денатурация и ренативация белка.

92. Классификация белков.

93. Качественные реакции на белки.

94. Нуклеиновые кислоты, их компоненты.

95. Гетероциклические основания: пуриновые – аденин, гуанин; пиримидиновые – урацил, тимин, цитозин, их таутомерные формы.

96. Нуклеозиды, характер связи нуклеинового основания с углеводным остатком. Гидролиз нуклеозидов.

97. Нуклеотиды. Строение мононуклеотидов, образующих нуклеиновые кислоты: ТМФ, ЦМФ, УМФ, АМФ, ГМФ,; АДФ, АТФ, ЦАМФ. Особенности строения этих нуклеотидов.

98. Первичная структура нуклеиновых кислот: ДНК и РНК, их нуклеотидный состав.

99. Вторичная структура ДНК. Роль водородных связей в формировании вторичной структуры. Комплементарность гетероциклических оснований нуклеотидов.

100. Изменение структуры нуклеиновых кислот под действием химических веществ.

Мутагенное действие азотистой кислоты.

101. Классификация полимеров, применяемых в стоматологии.
102. Слечные материалы на основе силиконовых полимеров, тионоловые, альгинитные, термопластичные материалы.
103. Пломбировочные материалы: акрилаты и метакрилаты, эпоксидные смолы.
104. Современные материалы для заполнения корневых каналов.
105. Биополимеры. Углеводы. Моносахариды. Олигосахариды. Полисахариды.
106. Аминокислоты как гетерофункциональные соединения.
107. Пептиды и белки.
108. Биополимеры. Нуклеиновые кислоты.
109. Полимерные материалы, применяемые в стоматологии.

Литература

1. Тюакина Н.А., Бауков Ю. Биоорганическая химия. - М.: Дрофа, 2005.-С. 543.
2. Руководство к лабораторным занятиям по биоорганической химии / Под ред. Н.А. Тюакиной. - М.: Медицина, 1985. - С. 255.
3. Лекции по курсу биоорганической химии.