

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

**УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БРЕСТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

КАФЕДРА ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ И ХИМИИ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

**к лабораторным работам по курсу «Химия»,
раздел «Органическая химия»**

**для студентов специальности
1-37 01 07 «Природоохранная деятельность»**

Брест 2013

УДК 547.1 + 543

Методические указания к лабораторным работам по курсу «Химия» для студентов специальности 1-37 01 07 «Природоохранная деятельность» содержит основы теории и практики анализа органических соединений, методики проведения лабораторных работ, необходимые сведения о технике безопасности. В методические указания также включены контрольные задания к темам, список литературы.

Составители: Голуб Н.М., доцент, к.х.н.
Кобринец Л.А., ст. преподаватель, м.б.н.

Рецензент: Артемук Е.Г., кандидат биологических наук, доцент кафедры Химия
УО «Брестский государственный университет им. А.С. Пушкина»

Содержание

Введение.....	4
1. КАЧЕСТВЕННЫЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ	5
1.1. Отношение органического вещества к нагреванию.....	5
1.2. Открытие углерода и водорода в органическом веществе.....	6
1.3. Открытие азота, серы и галоидов в органическом веществе	6
Контрольные задания к разделу 1.....	9
2. КАЧЕСТВЕННЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ	11
2.1. Кратная связь.....	11
2.2. Гидроксильная группа	12
Контрольные задания к разделам 2.1 и 2.2.....	14
2.3. Карбонильная группа.....	16
2.4. Карбоксильная группа	19
Контрольные задания к разделам 2.3. и 2.4.....	20
2.5. Углеводы	22
Контрольные задания к разделу 2.5.....	27
2.6. Амины.....	29
2.7. Аминокислоты. Белки	29
Контрольные задания к разделам 2.6 и 2.7.....	38
2.8. Витамины	38
2.9. Жиры	41
3. ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В АНАЛИЗЕ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	43
4. ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В АНАЛИЗЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ..	45
5. ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЯ В АНАЛИЗЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	46
6. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОНСТАНТ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	49
6.1. Температура плавления.....	49
6.2. Температура кипения	49
6.3. Определение плотности.....	50
6.4. Показатель преломления.....	50
7. ЗАДАЧА НА ИДЕНТИФИКАЦИЮ НЕИЗВЕСТНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА	52
7.1. Предварительное исследование вещества	52
7.2. Качественный анализ	53
7.3. Открытие функциональных групп	53
7.4. Идентификация отдельных соединений	56
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	58

Введение

Элементный анализ органических соединений основан на разложении органического вещества соответствующими неорганическими реагентами при нагревании и идентификации образующихся новых неорганических соединений обычными методами качественного и количественного анализа.

Функциональный анализ органических соединений основан на специфических реакциях функциональных групп с органическими реагентами, в результате которых образуются легко идентифицируемые соединения по выпадению осадка, появлению специфического запаха, выделению газа, а также физико-химическими методами.

Исключительно надежными и информативными при установлении строения органических соединений зарекомендовали себя хроматографические и спектральные методы. Тонкослойная хроматография может быть использована для анализа многих органических соединений: одно- и многоатомных спиртов, карбонильных соединений, карбоновых кислот и их производных, аминов и аминокислот, пептидов, белков, восков, различных консервантов и антиоксидантов [3-8]. В ряде случаев для получения чистых веществ применяют препаративную хроматографию (жидкостную или газовую) [7-11].

При проведении синтезов органических соединений для подтверждения чистоты, состава и строения получаемых продуктов студенты должны уметь использовать как химические, так и физические (хроматографические и спектральные) методы анализа [12-19].

В данном разделе лабораторного практикума, выполняемого как учебная исследовательская работа, студент должен приобрести знания, навыки и умения выполнения основного элементного и функционального анализа состава органических соединений.

В процессе выполнения лабораторного практикума студент все стадии экспериментов отражает в лабораторном рабочем журнале.

Результаты всех опытов и их объяснение оформляют в виде таблицы:

Название реакции	Реактивы	Условия проведения реакции	Наблюдаемые изменения	Объяснение полученного результата

Дополнительную информацию по функциональному анализу и идентификации органических соединений можно получить в специальных руководствах [20-28].

1. Качественный элементный анализ

Принадлежность органических веществ к определенным классам соединений, их строение, степень чистоты устанавливается с помощью элементного и функционального анализа.

Качественный элементный анализ позволяет определить, из атомов каких элементов построены молекулы органического вещества: количественный элементный анализ устанавливает элементный состав соединения и простейшую формулу.

При выполнении элементного анализа органические вещества «минерализуют», т.е. разлагают таким образом, чтобы углерод превратился в CO_2 , водород – в H_2O , азот – в N_2 , NO_3^- или ионы CN^- и т.п. Дальнейшее определение проводят обычными методами аналитической химии.

1.1. Отношение органического вещества к нагреванию

Материалы: какие-либо малолетучие или нелетучие органические вещества (сахар, глицерин, бензойная кислота, винная кислота, лимонная кислота, натриевые или кальциевые соли органических кислот и т.п.).

Методика проведения: небольшое количество (~ 0,2 г) вещества помещают в маленькую фарфоровую чашечку. Нагревают чашечку с веществом в вытяжном шкафу – на треугольнике в кольце штатива либо в щипцах – сначала осторожно, затем сильнее и наблюдают: плавится ли вещество, улетучивается ли, горючи ли его пары, бесцветное или коптящее пламя, образуются ли при горении пары воды (конденсирующиеся на поднесенной к пламени холодной пробирке). Если вещество не улетучивается полностью, усиливают нагревание остатка до его потемнения (обугливания) и прокалывают его до последующего побеления. Дают чашечке охладиться, добавляют к остатку от прокалывания несколько капель воды, перемешивают палочкой и помещают каплю жидкости на красную лакмусовую бумажку. Если остаток не растворился в воде, то испытывают растворимость его в соляной кислоте, добавляя несколько капель кислоты при помешивании.

Органические соединения, не содержащие металлов, при нагревании обычно улетучиваются или разлагаются (обугливаются), но затем при прокалывании сгорают полностью. В данном опыте обнаруживается, способно ли вещество кипеть при атмосферном давлении или плавиться без разложения. Сильно коптящее пламя горячих паров вещества указывает на высокое процентное содержание углерода, т.е. заставляет предполагать наличие кратных связей, бензольных колец или длинных углеродных цепей. Образование паров воды обнаруживает наличие водорода в молекуле вещества (см. следующий опыт).

При сильном прокалывании солеобразных органических соединений, содержащих металлы (соли кислот, феноляты и т.п.), образуются нелетучие карбонаты щелочных металлов (K, Na) либо оксиды щелочноземельных металлов (Ca, Ba, а также Mg). Все эти продукты прокалывания с водой дают щелочную реакцию и полностью растворимы в соляной кислоте; наличие нерастворимого в ней остатка указывает на присутствие в испытуемом веществе тяжелых металлов.

Некоторые металлоорганические соединения (например, тетраэтилсвинец) при нагревании в описанных условиях улетучиваются без остатка, не разлагаясь; это характерно для веществ, содержащих металл, непосредственно связанный с углеродом органической молекулы.

1.2. Открытие углерода и водорода в органическом веществе

Материалы: какое-либо малолетучее органическое вещество (сахар, нафталин, глицерин и т.п.), оксид меди (в порошке); безводный CuSO_4 , известковая или баритовая вода (насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Ba}(\text{OH})_2$).

Методика проведения: 0,2-0,3 г испытуемого жидкого или твердого вещества смешивают с 1-2 г порошка оксида меди на часовом стекле или на бумажке. Смесь пересыпают в сухую пробирку. В верхнюю часть пробирки вводят в виде пробки небольшой неплотный комочек ваты. Насыпав на вату тонкий слой обезвоженного медного купороса плотно закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой. При этом конец трубки должен почти упираться в вату с CuSO_4 . Пробирку укрепляют в лапке штатива почти горизонтально и конец трубки вводят в другую пробирку, содержащую 2-3 см³ прозрачной известковой или баритовой воды, так, чтобы трубка почти касалась поверхности жидкости. Смесь нагревают сначала осторожно, затем сильнее.

Образование воды обнаруживается по появлению капель на холодных стенках пробирки и посинению обезвоженного CuSO_4 вследствие образования медного купороса, а образование углекислого газа – по появлению осадка плохо растворимого углекислого кальция (или бария).

Далеко не всегда удается обнаружить путем нагревания (по обугливанню) наличие в органическом веществе углерода, тогда как при прокаливании с оксидом меди весь содержащийся в веществе углерод превращается в CO_2 , а водород – в H_2O . Оксид меди, окисляя органическое вещество, сам восстанавливается до металлической меди.

Этот метод используется как при качественном, так и при количественном элементном анализе органических соединений.

Используемое вещество предварительно высушивают для удаления гигроскопической и кристаллизационной воды.

1.3. Открытие азота, серы и галоидов в органическом веществе

Для обнаружения присутствия азота, серы или галоидов обычно необходимо полностью разрушить органическое вещество прокаливанием со щелочью, например с натронной известью. При этом сера и галоиды переходят в неорганические соли – сульфиды и хлориды (бромиды, йодиды), а большая часть азота выделяется в виде аммиака. Все эти образовавшиеся вещества могут быть обнаружены обычными ионными реакциями. Галоиды часто удается отщепить и перевести в соли галогенводородных кислот также действием металлического натрия на спиртовой раствор испытуемого вещества (способ Степанова). Для одновременного открытия азота, серы хлора, брома и йода в органических соединениях удобен предложенный Лассенем метод прокалывания вещества с металлическим натрием. При этом сера и галоиды связываются так же, как и при их прокаливании со щелочью, азот же частично образует с углеродом и натрием цианистую соль:



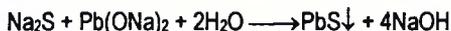
Если в органическом соединении содержится галоген, то образуется легко открываемая обычными методами соответствующая натриевая соль.

При содержании в органическом соединении азота образуются цианиды, легко обнаруживаемые по образованию комплексного цианида – *берлинской лазури*.

Если в органическом соединении содержатся азот и сера (что характерно, например, для тиомочевины, а также цистеина), то они легко идентифицируются по появлению красной окраски при добавлении к раствору продуктов прокаливания солей железа (III): это по существу качественная реакция на образование роданид-иона CNS⁻:



Открытие серы основано на переводе полученного сульфида натрия в нерастворимый в щелочах сернистый свинец буро-черного цвета:



Нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ образует с сернистым натрием нестойкое комплексное соединение фиолетового цвета, которому приписывают строение $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ONSNa}]$.

Если при пробе на галоиды (после прокаливании с натрием) не удалены кипячением с азотной кислотой присутствующие в растворе H_2S и HCN , то добавление азотнокислого серебра может дать черный осадок Ag_2S или белый осадок AgCN ; этот последний по характеру и цвету совершенно схож с хлористым серебром, но не темнеет на свету за несколько минут как AgCl .

Перманганат калия в кислой среде окисляет ионы галоидов до свободных галоидов:



Бром и йод, легко растворяясь в органических растворителях, окрашивают их в характерный цвет.

Примечание. Некоторые органические вещества (CH_3NO_2 , CHCl_3 , CCl_4 , соли диазония, ди- и тринитросоединения) при прокаливании с металлическим натрием иногда реагируют бурно, со взрывом.

Материалы: какое-либо органическое соединение, содержащее указанные элементы (например, анилин, его хлоридрат, тиомочевина, сульфаниловая кислота, мочевина, йодоформ); натрий металлический; азотнокислый свинец (10%-й водный раствор); нитропруссид натрия (свежеприготовленный 0,5%-й водный раствор); сернокислое железо закисное (железный купорос); хлороформ или бензол.

Методика проведения: несколько кристаллов или каплю исследуемого вещества помещают в узкую пробирку (из стеклянной трубки), держа ее наклонно, и кладут туда же (немного выше) кусочек очищенного от корки и высушенного фильтровальной бумагой металлического натрия размером с пшеничное зерно.

Держа пробирку почти горизонтально (в деревянном зажиме), сначала нагревают натрий до его расплавления; затем поворачивают пробирку вертикально, чтобы капля горячего натрия упала на вещество (**осторожно, ВСПЫШКА!**), после чего нагревают смесь до красного каления. Горячую пробирку быстро опускают в ступку с 5-6 см³ дистиллированной воды так, чтобы пробирка растрескалась. Эту операцию следует проводить за стеклянной дверцей вытяжного шкафа или же работать в защитных очках.

Черные кусочки плава хорошо измельчают пестиком, переливают содержимое ступки в пробирку, нагревают до кипения; отфильтровывают щелочную жидкость через маленький складчатый фильтр и используют ее для проб на серу, азот и галоиды. Жидкость должна быть бесцветной; желтая или коричневая ее окраска указывает на неполноту разрушения исходного вещества. В этом случае опыт надо повторить с новой порцией того же вещества.

1.3.1. Проба на серу

Методика проведения:

а) к 1 см^3 раствора азотнокислого свинца приливают раствор гидроксида натрия по каплям до растворения первоначально образующегося гидроксида и затем добавляют несколько капель отфильтрованной щелочной жидкости (см. выше).

Появление темно-коричневой окраски или образование черного осадка сульфида свинца, ускоряющееся при нагревании, указывает на то, что исследуемое вещество содержало серу;

б) к 1 см^3 отфильтрованной щелочной жидкости добавляют 1-2 капли раствора нитропруссид натрия.

В присутствии серы смесь сразу или постепенно приобретает ярко-фиолетовую окраску.

1.3.2. Проба на азот

Методика проведения: отлив половину полученной фильтрацией щелочной жидкости, добавляют к ней маленький кристаллик железного купороса, кипятят смесь в течение 1-2 минут, охлаждают, дают постоять 3-5 минут и подкисляют разбавленной соляной кислотой. Образование синего осадка берлинской лазури указывает на то, что исходное вещество содержало азот. Если азота мало, то раствор после подкисления окрашивается в зеленый цвет, а синий осадок выделяется лишь спустя некоторое время.

1.3.3. Проба на галоиды

Методика проведения: вторую половину щелочной жидкости подкисляют концентрированной азотной кислотой. В случае наличия серы или азота необходимо кипятить этот кислый раствор в течение нескольких минут в вытяжном шкафу для удаления сероводорода и синильной кислоты, которые мешают последующей реакции. К части оставшей прозрачной кислой жидкости добавляют несколько капель раствора азотнокислого серебра.

Образование тяжелого хлопьевидного осадка указывает на присутствие галоида.

Хлористое серебро – белое (затем темнеющее на свету), бромистое – желтоватое, а йодистое – желтое.

Если желательно уточнить, присутствует ли бром или йод, то к оставшейся части кислого раствора добавляют 1 см^3 хлороформа или бензола и затем при встряхивании 2-3 капли 1%-го раствора марганцевокислого калия. Дав смеси отстояться, отмечают окраску органического слоя; фиолетовая окраска указывает на присутствие йода, оранжевая или желтая – на присутствие брома.

Однако избыток перманганата может обусловить фиолетовую окраску водного слоя, что не следует принимать за положительную реакцию на присутствие йода.

1.3.4. Проба Бейльштейна на галоиды

Материалы: какие-либо не слишком летучие органические соединения, содержащие галоид (бромбензол, хлорбензол, хлоруксусная кислота, йодоформ).

Методика проведения: тонкую проволоку из красной меди загибают на конце в петлю диаметром 1-2 мм и прокалывают этот конец в бесцветном пламени горелки до прекращения окрашивания пламени. Помещают несколько крупинок исследуемого вещества в петлю или обмакивают ее в исследуемую жидкость и снова вводят ее в наиболее горячую часть бесцветного пламени. В присутствии галогенов пламя принимает зеленую окраску вследствие образования летучего соединения меди с галогеном.

Для очистки проволоку смачивают соляной кислотой и снова прокалывают. Если пламя недостаточно горячо (например, пламя спиртовки), то в петле или спирали медной проволоки закрепляют зернышко оксида меди.

Этот способ качественного обнаружения галоида в органическом веществе был предложен петербургским химиком (впоследствии русским академиком) Ф.Ф. Бейльштейном в 1872 г. Окраска пламени объясняется образованием летучих при высокой температуре галоидных солей меди. Этот проба чрезвычайно чувствительна, и положительный ее результат может быть обусловлен наличием в исследуемом веществе лишь следов примесей, содержащих галоид. Этим путем легко обнаруживается, например, хлор в слюне.

Известны также азотистые вещества, не содержащие галоида, но дающие положительную пробу Бейльштейна, по-видимому, в результате образования цианида меди. К их числу относятся некоторые производные пиридина, хинолина, мочевины и др.

Присутствие фтора пробой Бейльштейна не обнаруживается, так как фтористая медь нелетуча.

Контрольные задания к разделу 1.

1. Как практически проводить открытие углерода и водорода?
2. Для каких целей проводится сплавление органического соединения с металлическим натрием?
3. С помощью каких реакций можно открыть серу в органическом соединении?
4. Какие вещества используются для поглощения CO_2 и H_2O ?
5. Как проводят качественное определение галогенов в органических соединениях?
6. Написать уравнение реакции для открытия азота.
7. При анализе азотосодержащего вещества при сжигании 22,5 г его над CuO получено 11,2 см³ N_2 (нормальные условия). Каково процентное содержание азота в исследуемом веществе?
8. При анализе вещества, имеющего молекулярную формулу $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$, найдено: $\text{C} = 60,40\%$; $\text{H} = 8,5\%$. Каково расхождение полученных данных с вычисленными значениями?
9. По данным элементного анализа углеводород содержит 92,31% углерода и 7,69% водорода. Плотность паров вещества по водороду равна 39. Найдите молекулярную формулу.

10. При сжигании вещества, имеющего молекулярную формулу $C_8H_{12}O_2$, получены следующие результаты: C = 68,63%, H = 8,53%. Каково расхождение этих данных с вычисленными значениями?

11. Найдите молекулярную формулу вещества, если при сжигании 13,8 г его получили 26,4 г оксида углерода (IV) и 16,2 г воды. Плотность его паров по водороду равна 23.

12. Сколько граммов CO_2 и H_2O получится при сжигании над окисью меди (без доступа воздуха): а) 0,2840 г *n*-декана; б) 0,228 г изооктана. Сколько грамм окиси меди требуется для сжигания.

13. Выведите молекулярную формулу вещества, в котором на одну массовую долю водорода приходится 6 массовых долей углерода и 8 массовых долей кислорода. Молярная масса вещества равна 180 г/моль.

14. В состав ароматического углеводорода входит 93,75% углерода и 6,25% водорода. Молярная масса углеводорода равна 128 г/моль. Выведите молекулярную формулу и напишите структурную формулу, имея в виду, что в состав молекулы входят два бензольных ядра.

15. По данным элементного анализа углеводород содержит 90% углерода и 10% водорода. Плотность паров этого соединения по водороду составляет 20. Найдите его молекулярную формулу.

16. Элементным анализом установлено, что газ имеет следующий состав: 52,2% углерода, 13,0% водорода и кислород. Объем этого газа 1 дм³, а масса 2,05 г (н.у.). Вычислите эмпирическую и молекулярную формулу соединения, зная, что оно не взаимодействует с металлическим натрием.

17. Выведете формулу янтарной кислоты на основании следующих данных: углерода – 40,68%, водорода – 5,08% и кислорода – 54,24%. Янтарная кислота образует с натрием две соли: кислоту и нейтральную.

18. Установите эмпирическую формулу по следующим данным: C = 30,70%; H = 3,82%, Cl = 45,23%. Качественным анализом никаких других элементов не обнаружено, плотность его по водороду 39,25.

19. Анализ жидкого соединения дал 40,0% углерода, 6,7% водорода и кислород. При температуре 200°C и давлении $10,13 \times 10^4$ Па соединение массой 10 мг занимает объем 6,47 см³. Определите молекулярную формулу вещества.

2. Качественный функциональный анализ

Данные элементного анализа недостаточны для отнесения вещества к определенному классу органических соединений. Эта задача решается с помощью функционального анализа, т.е. определения группировок атомов, обладающих характерной реакционной способностью, – так называемых функциональных групп (например, $-\text{OH}$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$ и др.).

В функциональном анализе применяются химические, физические и физико-химические методы.

Для качественных проб на функциональные группы выбирают реакции, при которых происходит изменение окраски или разделение фаз (выпадение осадка, выделение газа). Большое значение при этом имеет избирательность и чувствительность реакций.

Реакций, характерных только для какой-либо одной функциональной группы, известно немного, и для того, чтобы установить, к какому классу соединений относится данное вещество, нужно проделать несколько качественных реакций.

Вывод, сделанный на основании качественных проб и физико-химических данных, обычно подтверждают получением производных.

Производными органических соединений называют вещества, которые получают в результате химических изменений в функциональной группе соединений. Например, $\text{R}_2\text{C}=\text{NOH}$ (оксимы) и $\text{R}_2\text{C}=\text{NHC}_6\text{H}_5$ (фенилгидразоны) – производные карбонильных соединений; RCONH_2 (амиды) – производные кислот.

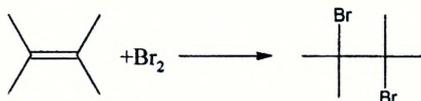
Получение производных – важный этап в анализе органических соединений. Каждому представителю данного класса соединений соответствует производное с определенной температурой плавления. Например, температура плавления амида уксусной кислоты 82°C , а амидапропионовой кислоты 79°C , амида масляной кислоты 115°C . По температуре плавления производного можно сделать заключение о строении соответствующего ему вещества, если оно было ранее описано.

Выбор реактива для получения производного определяется доступностью и устойчивостью реактива, простотой, удобством, скоростью реакции, выходом и четкой температурой плавления производного.

2.1. Обнаружение кратной связи

2.1.1. Реакция с бромом

Подавляющее большинство соединений, содержащих кратную связь (двойную, тройную, их комбинации, за исключением ароматических систем), легко присоединяют бром:



Методика проведения: реакцию проводят обычно в уксусной кислоте или четыреххлористом углероде. К раствору 0,1 г или 0,1 см³ вещества в 2-3 см³ ледяной уксусной кислоты, помещенному в пробирку, добавляют по каплям, встряхивая, 1%-й раствор брома в ледяной уксусной кислоте. При наличии в веществе кратной связи раствор мгновенно обесцвечивается. Для реакции удобно использовать олеиновую кислоту, аллиловый спирт, циклогексадиен, алкены.

В отдельных случаях соединения, содержащие водород, легко замещающийся на бром (анилин, фенол, некоторые третичные углеводороды), также обесцвечивают раствор брома. Однако при этом выделяется бромистый водород, который легко определяется с помощью влажной лакмусовой бумажки или красителя «конго»:



Тогда реакцию удобнее проводить в CCl_4 , в котором HBr нерастворим.

2.1.2. Реакция с перманганатом калия

В слабощелочной среде KMnO_4 окисляет двойную связь в большинстве соединений до гликольной группировки (реакция Вагнера), восстанавливаясь при этом в диоксид марганца:



Наиболее подходящие растворители (если вещество не растворимо в воде) – чистые пиридин и ацетон.

Методика проведения: к раствору 0,1 см³ вещества в 2-3 см³ или 0,1 г вещества в 2-3 см³ растворителя (вода, ацетон или пиридин), помещенному в пробирку, прибавляют, встряхивая, по каплям 0,2%-й раствор перманганата калия. При наличии в исследуемом веществе кратных связей фиолетовая окраска почти мгновенно исчезает и появляется коричневая муть диоксида марганца. Некоторые насыщенные соединения (малоновый эфир, альдегиды, ароматические амины и др.) тоже обесцвечивают перманганат, но в этих случаях реакция протекает значительно медленнее.

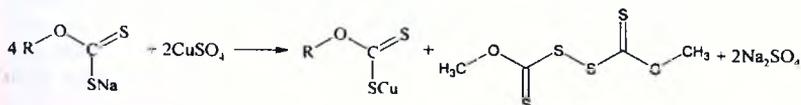
2.2. Обнаружение гидроксильной группы

2.2.1. Реакция с сероуглеродом и щелочью

Реакция носит название *ксантогеновой пробы* на первичные и вторичные гидроксильные группы. Первичные и вторичные спирты в присутствии щелочей реагируют с сероуглеродом, образуя растворимые в воде соли алкилксантогенов-1:



Соли алкилксантогенов в реакции с растворами солей двухвалентной меди дают коричневые ксантогенаты одновалентной меди:

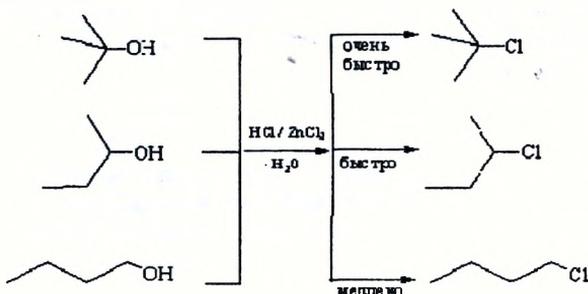


Ксантогенаты третичных спиртов неустойчивы и разлагаются до минеральных соединений, вследствие чего эта реакция для определения третичных спиртов непригодна.

Методика проведения: растворяют каплю исследуемого вещества в 1 см³ диэтилового эфира, добавляют каплю сероуглерода и несколько крупинок едкого натра. Смесь, встряхивая в пробирке, слегка нагревают на водяной бане. Прибавляют каплю 2%-го раствора CuSO₄. При наличии в веществе спиртовой группы выпадает коричневый осадок ксантогената меди. При отсутствии гидроксильных групп цвет осадка синий.

2.2.2. Реакция с реактивом Лукаса

На различной реакционной способности первичных, вторичных, третичных спиртов основано их отличие пробой Лукаса.



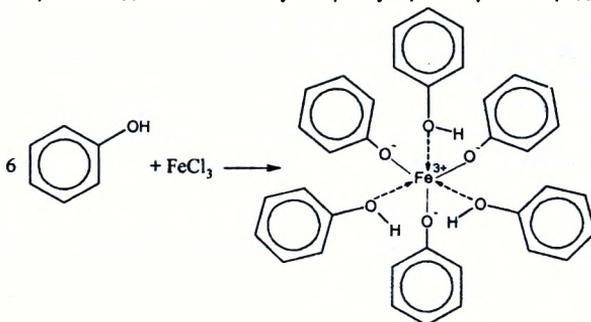
Методика проведения: к 1 см³ этилового спирта прибавляют 6 см³ реактива Лукаса (раствор ZnCl₂ в HCl конц.). Пробирку закрывают пробкой, встряхивают и оставляют стоять на 10 мин. Отмечают изменения, происходящие с содержимым пробирки.

Повторяют опыт с изоамиловым и (или) амиловым спиртом.

Первичные спирты образуют гомогенный раствор, который часто окрашивается в темные тона, но остается прозрачным (реакция не идет). Вторичные дают растворы, которые первые 10 мин мутнеют, выделяя капельки галогенопроизводного. Третичные в первые 5 мин образуют хлористый алкил в виде несмешивающегося с водой и оседающего на дно слоя.

2.2.3. Реакция на фенолы

Большинство фенолов дают интенсивную окраску с раствором хлорида железа (III):

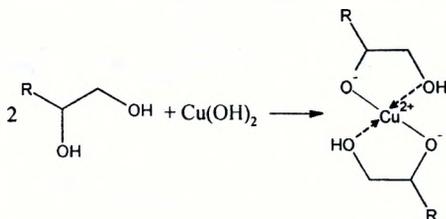


Обычная окраска раствора синяя или фиолетовая. Но у ряда сложных фенолов она бывает зеленой или красной. Реакцию проводят в водных растворах или в хлороформе, чтобы отличить фенолы от енолов. Последние дают интенсивное окрашивание в метаноле или этаноле.

Методика проведения: в пробирке растворяют несколько кристаллов или одну каплю вещества в 1 см³ воды или хлороформа. Встряхивают, добавляют 1 каплю 1%-го водного раствора FeCl₃. В присутствии фенольного гидроксида тотчас же появляется интенсивная окраска. Енолы в этих условиях дают лишь слабое окрашивание. Фенолы четче дают реакцию в присутствии воды.

2.2.4. Реакция на гликоли и многоатомные спирты

Большинство многоатомных спиртов, содержащих гидроксигруппы у соседних атомов углерода, образуют хелатированные гликоляты меди, растворимые в воде и окрашенные в ярко-синий цвет:



Гликоляты устойчивы в щелочной среде, но разлагаются на исходные соединения (соли меди и гликоли) в кислой среде.

Методика проведения: в пробирку наливают 10 капель 3%-го раствора CuSO₄ и 1 см³ 5%-го едкого натра. К смеси быстро добавляют три капли исследуемого раствора. Если в нем присутствует многоатомный спирт, голубой осадок свежевыпавшего гидроксида меди растворяется и раствор принимает интенсивную сине-голубую окраску. Таким же образом ведут себя α-аминокислоты и α-аминоспирты.

Контрольные задания к разделам 2.1 и 2.2.

1. Какие галоидные алкилы и какие карбонильные соединения могут быть использованы для синтеза метилэтилпропилкарбинола при помощи реакции Гриньяра? Напишите схемы синтеза.

2. Напишите структурную формулу вещества C₄H₈O, если оно обесцвечивает бромную воду, реагирует с металлическим натрием с выделением водорода, при осторожном окислении образует винилуксусный альдегид.

3. Определите строение углеводорода молекулярной формулы C₅H₁₀, если при каталитическом гидрировании его получается метилбутан; при обработке HBr (в отсутствие перекисей) и последующем гидролизе галогенпроизводного образуется спирт, который при окислении дает кетон.

4. Какие из веществ: а) оксид кальция; б) натрий; в) гидроксид меди (II); г) гидроксид натрия – будут реагировать с этанолом и с глицерином? Приведите уравнения соответствующих реакций. Дайте объяснения.

5. Какими качественными и количественными реакциями можно определить фенолы? Какие реакции позволяют установить их строение?

6. Какими качественными и количественными реакциями можно определить ароматические спирты? Какие реакции позволяют установить их строение?

7. Какими качественными и количественными реакциями можно определить алкано-лы? Какие реакции позволяют установить их строение?

8. Напишите структурные формулы изомерных спиртов состава C_4H_9O и назовите их по тривиальной и систематической номенклатурам. Напишите уравнения реакций окисления этих спиртов.

9. Какими качественными и количественными реакциями можно определить много-атомные спирты? Какие реакции позволяют установить их строение?

10. Какие спирты образуются в результате щелочного гидролиза 2-бром-пропана; йодистого изопропила; хлористого изобутила; этиленхлоргидрина; 1,4-дибромбутана? Назовите полученные соединения.

11. Установите строение соединения состава $C_8H_{18}O_2$, которое обладает следующими свойствами: а) реагирует с метилмагниййодидом с выделением 2 моль метана; б) при окислении иодной кислотой образуется только метилэтилкетон.

12. Расположите приведенные ниже соединения в порядке увеличения кислотности: этиленгликоль, этанол, третичный бутиловый спирт, 2-пентанол.

13. Напишите уравнения реакций взаимодействия пропанола-3 со следующими ве-ществами: металлическим натрием, HCl , CH_3COOH в присутствии H_2SO_4 , PCl_5 , PCl_3 , $SOCl_2$. Что образуется при окислении пропанола-2?

14. Установите строение вещества состава $C_4H_{10}O$. Это вещество взаимодействует с металлическим натрием, выделяя водород. При действии окислителя образует веще-ство состава C_4H_8O , реагирующее с аммиачным раствором гидроксида серебра. Если ис-следуемое соединение нагревать с серной кислотой, то образуется углеводород состава C_4H_8 , который при озонлизе дает муравьиный альдегид и ацетон.

15. Какие качественные реакции на гидроксильную группу вам известны? Напишите соответствующие уравнения реакции.

16. Гидратацией каких этиленовых углеводородов можно получить следующие спирт-ты: изопропиловый, трет.бутиловый, 2-метилбутанол-3? Напишите уравнения реакций гидратации в присутствии серной кислоты.

17. Какие продукты образуются при окислении гликоля, глицерина?

18. Как с помощью химических реакций отличить друг от друга пропанол-1 и фенол?

19. Какие количественные реакции на гидроксильную группу вам известны? Приве-дите пример.

20. Напишите возможную структурную формулу вещества $C_7H_{16}O$, обладающего следующими свойствами: а) при действии метилмагниййодида выделяет метан; б) при дегидратации переходит в углеводород C_7H_{14} , который при озонлизе дает смесь уксу-ного и изовалерианового альдегида.

21. Напишите структурную формулу соединения $C_4H_{10}O$, если оно реагирует с ме-таллическим натрием с выделением водорода, при окислении дает кетон с тем же чис-лом атомов углерода.

22. Превращение сложных эфиров в спирты методом восстановления может быть осуществлено двумя путями: а) действием водорода в момент выделения; б) каталити-ческим восстановлением под давлением. Напишите уравнения реакций восстановления следующих сложных эфиров: $CH_3(CH_2)_{10}COOC_2H_5$; $CH_3(CH_2)_{16}COOC_4H_9$.

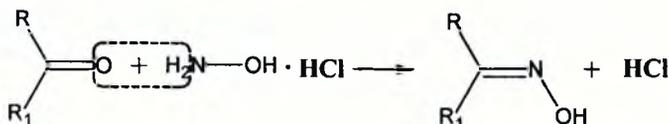
23. Какие соединения образуются, если на пропилмагнийиодид подействовать: а) формальдегидом и водой; б) уксусным альдегидом и водой; в) метилэтилкетонем и водой; г) этиловым эфиром уксусной кислоты и водой? Назовите полученные соединения по карбинольной и женеvской номенклатурам.

24. Сравните физические свойства этилового спирта и диметилового эфира. Чем обусловлена хорошая растворимость в воде первых членов гомологического ряда спиртов?

2.3. Обнаружение карбонильной группы

2.3.1. Реакция с солянокислым гидросиламином

Реакция гидросиламина с пространственно незатрудненной карбонильной группой также является весьма общей:

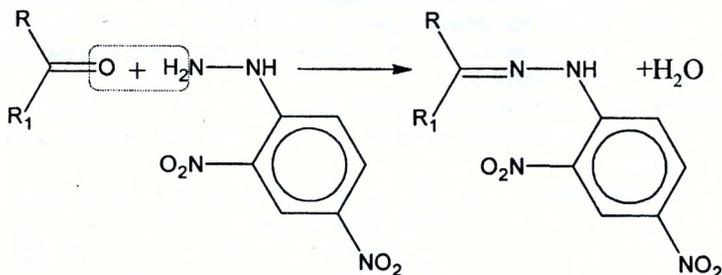


Так как солянокислый гидросиламин обладает практически нейтральной реакцией, а образующийся оксим не является сильным основанием, то **ход реакции легко контролировать по увеличению кислотности среды за счет выделения хлористого водорода**.

Методика проведения: к 2 см³ 3 %-го солянокислого гидросиламина в пробирке прибавляют раствор 0,1 г исследуемого вещества в 0,5 см³ этанола. Нагревают смесь на водяной бане. Добавляют одну каплю метилового оранжевого. Если исследуемое вещество содержит карбонильную группу, наблюдается отчетливое покраснение индикатора. Реакции мешают карбоновые кислоты, реагирующие с гидросиламином. В их отсутствии легко убедиться, проверив исследуемый раствор на лакмус.

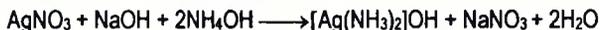
2.3.2. Реакции с 2,4-динитрофенилгидразином

Методика проведения: в три пробирки наливают по 1 см³ раствора 2,4-динитрофенилгидразина и добавляют по 1-2 капли: в первую пробирку – ацетона; вторую – метилэтилкетона; третью – раствора глюкозы. Наблюдают изменение цвета реакционной смеси и выпадение желтого осадка. Раствор 2,4-динитрофенилгидразина готовят концентрацией 2 г/дм³ в 2н HCl при нагревании.



2.3.3. Реакция Толленса на альдегидную группу

Если вещество дает положительную реакцию на карбонильную группу с 2,4-динитрофенилгидразином и с солянокислым гидроксиламином, то проводят специальные реакции на альдегидную группу. Аммиачный раствор оксида серебра окисляет альдегиды до кислот. Выделяющееся при этом металлическое серебро оседает на стенках сосуда в виде зеркального слоя (реакция *серебряного зеркала*):

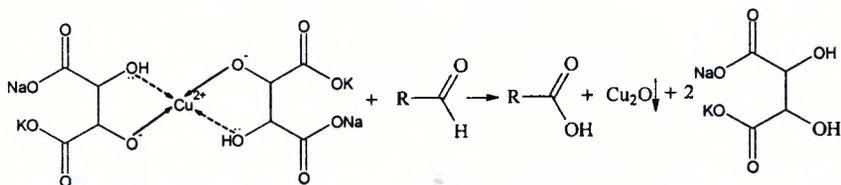


Методика проведения: в пробирке смешивают 1 см³ свежеприготовленного 10%-го раствора нитрата серебра и 1 см³ 2н раствора едкого натра. К смеси по каплям вносят 25%-й раствор аммиака до растворения выпавшего осадка гидроксида серебра. Добавляют несколько капель исследуемого вещества в спирте. При наличии альдегидов быстро начинается выделение серебра на стенки пробирки в виде зеркального слоя.

Подобную реакцию дают также многоатомные фенолы, diketоны и некоторые ароматические амины.

2.3.4. Реакция с реактивом Фелинга

Альдегиды жирного ряда восстанавливают двухвалентную медь в одновалентную. В качестве реактива, содержащего ионы двухвалентной меди, применяется реактив Фелинга. Его готовят перед употреблением, смешивая два раствора: раствор CuSO₄ и щелочной раствор *сегнетовой соли* (калиево-натриевой соли винной кислоты). При сливании растворов образуется гидроксид меди, который с сегнетовой солью дает комплексное соединение типа гликолята меди:



Ароматические альдегиды эту реакцию не дают.

Методика проведения: приготавливают в пробирке реактив Фелинга, сливая по 1 см³ исходных растворов, и прибавляют 2 см³ 1%-го раствора глюкозы. Верхнюю часть содержимого пробирки нагревают в пламени горелки до начала кипения и наблюдают появление желтого или красного осадка оксида меди (I). Параллельно проводят реакцию с формалином и бензальдегидом, прибавляя к 2 см³ реактива Фелинга (по отдельности) по 2-3 капли формалина и 1-2 капли бензальдегида. Наблюдают происходящие изменения.

2.3.5. Реакция с фуксинсернистой кислотой (реакция Шиффа)

Все альдегиды, метилкетоны и простейшие алициклические кетоны дают цветную реакцию с раствором фуксинсернистой кислоты.

Методика проведения: помещают в пробирку 1 каплю 0,5н раствора нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$, 5 капель воды и 1 каплю водного раствора ацетона. Добавляют 1 каплю 2н NaOH . Отмечают происходящие изменения. Туда же добавляют 1 каплю 2н CH_3COOH . Раствор окрашивается в темно-красный цвет.

Обратите внимание на чувствительность реакции.

2.4. Обнаружение карбоксильной группы

2.4.1. Реакция на кислотность среды

Карбоновые кислоты, будучи кислотами средней силы ($K_a = 10^{-3}$ - 10^{-5}), приближаются по силе к фосфорной кислоте ($K_a = 8 \cdot 10^{-3}$). Они отчетливо диссоциируют в водном растворе и окрашивают лакмус, «конго» либо др. индикатор:

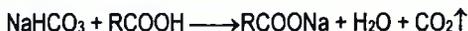


Методика проведения: раствор исследуемого вещества в воде (10%-й) наносят на бумажку «конго». Алифатические и ароматические карбоновые кислоты окрашивают ее в коричневый цвет, довольно быстро бледнеющий. Аналогичную реакцию дают также сульфокислоты, нитрофенолы и некоторые другие соединения с «кислым» атомом водорода.

В пробирку с 1 мл раствора уксусной кислоты добавляют несколько капель лакмуса. Проводят тот же опыт с метиловым оранжевым. Отмечают прошедшие изменения.

2.4.2. Реакция с гидрокарбонатом натрия

Карбоновые кислоты вытесняют из гидрокарбоната натрия диоксид углерода:



Методика проведения: в пробирку наливают 2 см³ насыщенного раствора гидрокарбоната натрия и 0,2 см³ 50%-го исследуемого раствора в спирте или в воде. При наличии кислоты выделяется газ CO_2 .

2.4.3. Качественная реакция α -оксикислот с хлоридом железа (III)

α -Оксикислоты вытесняют фенол из комплексного фенолята, и фиолетовая окраска раствора переходит в желтую. В присутствии молочной кислоты фиолетовый цвет железного комплекса изменяется на зеленовато-желтый вследствие образования лактата железа – молочнокислого железа:

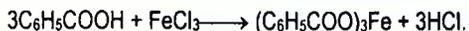


Эта реакция представляет большой интерес и используется в клинической практике для определения молочной кислоты (как патологического продукта) в желудочном соке.

Методика проведения: в две пробирки вводят по 1 капле 0,1н раствора хлорного железа и добавляют по 2 капли водного раствора фенола. Растворы окрашиваются в фиолетовый цвет. В одну пробирку добавляют две капли кислой сыворотки (от простокваши или творога), содержащей молочную кислоту, а в другую – столько же капель уксусной кислоты. В пробирке с молочной кислотой появляется зеленовато-желтое окрашивание, в пробирке с уксусной кислотой цвет раствора не изменяется.

2.4.4. Качественная реакция бензойной кислоты с хлоридом железа (III)

При добавлении к насыщенному раствору бензойной кислоты 5%-го раствора хлорида железа (III) выпадает красновато-коричневый осадок бензоата железа:



2.4.5. Обнаружение сложного эфира

Методика проведения: к раствору 100-500 мг сложного эфира в 3-5 см³ спирта приливают несколько капель раствора фенолфталеина и прибавляют по каплям 0,5н спиртовой раствор гидроксида калия. Возникшая сначала красная окраска вскоре исчезает. Эта проба на омыление дает положительный результат не только для сложных эфиров, но и для лактонов, ангидридов.



Контрольные задания к разделам 2.3. и 2.4.

1. Сравните свойства гидроксильной группы в спиртах и кислотах. Приведите примеры соответствующих реакций. Дайте объяснение.

2. При помощи каких реакций можно отличить уксусную кислоту от пропионового альдегида?

3. Напишите уравнения реакций получения бензальдегида, о-толуилового и фенилуксусного альдегидов: а) окислением соответствующих спиртов; б) гидролизом дигалогензамещенных. У какого из альдегидов будут легче осуществляться реакции нуклеофильного присоединения? Почему?

4. Какие продукты можно получить при сухой перегонке кальциевых солей следующих кислот: а) фенилуксусной; б) смеси бензойной и муравьиной; в) смеси бензойной и пропионовой? Напишите уравнения соответствующих реакций.

5. При помощи каких реакций можно отличить пропиловый спирт от пропионового альдегида?

6. Объясните с точки зрения электронной теории большую кислотность дикарбоновых кислот по сравнению с монокарбоновыми. Расположите в порядке уменьшения кислотности уксусную, пропионовую и муравьиную кислоты.

7. При помощи каких реакций можно отличить фенол от пропионовой кислоты?

8. Напишите уравнения реакций янтарной кислоты с: а) гидроксидом кальция; б) карбонатом натрия; в) аммиаком при последующем нагревании; г) избытком тионилхлорида; д) этанолом; е) азотной кислотой. Во всех ли случаях будут происходить реакции?

9. При помощи каких реакций можно отличить диметилкетон от пропионовой кислоты?

10. При окислении этиленового углеводорода C_8H_{16} образуется в качестве единственного продукта реакции вещество $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, не дающее реакции серебряного зеркала. Дальнейшее окисление $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ в жестких условиях приводит к образованию смеси CO_2 , уксусной и пропионовой кислот. Какова структурная формула углеводорода?

11. Для количественного определения альдегидов и кетонов применяют метод оксимирования, основанный на взаимодействии альдегидов и кетонов с раствором солянокислого гидросиламина, освобождающуюся при этом соляную кислоту оттитровывают. Определите процентное содержание пропионового альдегида в смеси, если при обработке 1 г этой смеси хлоридратом гидросиламина выделяется 0,12 г хлористого водорода.

12. Большое значение для синтеза индивидуальных углеводов и исследований карбонильных соединений имеет реакция Н.М. Кижнера, которая заключается в каталитическом разложении гидразинов альдегидов и кетонов. Напишите уравнения реакций разложения гидразонов следующих карбонильных соединений: гептаноля; 2,4-диметилгептанола-3.

13. Какое строение имеет соединение состава $C_8H_{14}O_4$, если оно было получено при последовательном воздействии на диэтиловый эфир малоновой кислоты этилата натрия, этилового эфира хлоруксусной кислоты, воды (при нагревании), этилового спирта (2 моль)? Назовите полученное вещество.

14. В водном растворе содержится уксусная кислота с примесью серной кислоты. Каким способом можно очистить уксусную кислоту от примеси серной кислоты?

15. Напишите уравнения реакций, при помощи которых фенилуксусную кислоту можно превратить в: а) фенилацетат натрия; б) этилфенилацетат; в) фенил-ацетамид; г) *п*-бромфенилуксусную кислоту.

16. При помощи каких реакций можно отличить уксусный альдегид от пропионовой кислоты?

17. Продукт хлорирования уксусного альдегида (хлораль) применяется в производстве инсектицида ДДТ (дихлордифенилтрихлорметилметана) при взаимодействии его с хлорбензолом. Составить соответствующие уравнения реакции.

18. Напишите уравнения реакций взаимодействия янтарного ангидрида с: а) водным раствором аммиака; б) бензиловым спиртом; в) анилином с последующим сильным нагреванием; г) горячим водным раствором гидроксида натрия; д) водой. Во всех ли случаях пойдет реакция?

19. При помощи каких реакций можно отличить пропионовый альдегид от пропионовой кислоты?

20. Метальдегид $(C_2H_4O)_4$, называемый в быту "сухим спиртом", получается в результате реакции полимеризации уксусного альдегида. Сколько литров метана необходимо сжечь, чтобы получить такое количество углекислого газа, которое получается при сжигании 120 г "сухого спирта"?

21. Сколько граммов оксида серебра можно восстановить с помощью 200 см³ 36%-го раствора муравьиного альдегида (удельный вес 1,11)?

22. При помощи каких реакций можно отличить этанол от щавелевой кислоты?

23. При помощи каких реакций можно отличить ацетон от пропионовой кислоты?

24. Какой этиленовый углеводород даёт при озоноллизе смесь пропионового альдегида и метилэтилкетона?

25. При помощи каких реакций можно отличить щавелевую кислоту от пропионовой кислоты?

26. Какие продукты получаются при омылении жира $C_3H_5(C_3H_5COO)_3$? Составьте уравнение реакции и дайте название продуктам омыления.

27. При помощи каких реакций можно отличить фенол от уксусного альдегида?

28. Напишите структурную формулу ненасыщенной кислоты молекулярной формулы $C_{18}H_{34}O_2$, если при восстановлении водородом получается стеариновая кислота, при окислении перманганатом в щелочной среде образуется *н*-пеларгоновая кислота $C_8H_7(CH_2)_7COOH$ и *н*-азелаиновая кислота $HOOC(CH_2)_7COOH$, при озоноллизе образуется альдегид пеларгоновой кислоты и полуальдегид азелаиновой кислоты.

29. При помощи каких реакций можно отличить формальдегид от уксусного альдегида?

30. При помощи каких реакций можно отличить ацетон от изомерного ему пропионового альдегида?

31. Напишите структурную формулу кетона, при окислении которого были получены следующие кислоты: уксусная, изовалериановая, пропионовая и изомаляновая.

32. Напишите структурную формулу вещества состава $C_3H_6O_2$, если водный раствор его имеет кислую реакцию, а при прокаливании его натриевой соли с гидроксидом натрия образуется этан. Приведите уравнения реакций, иллюстрирующих свойства этого соединения.

33. Напишите структурную формулу спирта $C_7H_{16}O$, если при его окислении образуется кетон $C_7H_{14}O$. Окисление последнего приводит к образованию смеси уксусной, пропионовой, масляной и валериановой кислот.

34. Какое соединение образуется, если этилпропилкетон восстановить, полученный спирт обработать последовательно бромистым водородом; магнием в эфирном растворе; формальдегидом; разбавленной соляной кислотой и смесью йода и красного фосфора, затем металлическим натрием?

35. Напишите и назовите структурные формулы всех изомерных кислот состава $C_6H_{12}O_2$, при декарбоксилировании которых получается метилбутан.

36. Реакция взаимодействия альдегидов и некоторых кетонов с бисульфитом натрия используется для выделения и очистки этих соединений. Напишите реакцию образования бисульфитного соединения пропионового альдегида и реакции разложения этого соединения в присутствии соляной кислоты и соды.

37. При помощи каких реакций можно разделить смесь, состоящую из амилового спирта, валерианового альдегида и валериановой кислоты?

38. При помощи каких реакций можно отличить уксусную кислоту от малоновой кислоты?

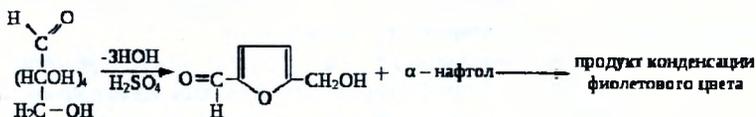
2.5. Углеводы

Углеводы бесцветны, хорошо растворимы в воде, нейтральны. Их легко обнаруживают по присутствию альдегидной, гидроксильной и кето- групп.

Моносахариды

2.5.1. Реакция на углеводы с α -нафтолом (реакция Молиша)

При действии серной кислоты на самые различные углеводы (кроме моносахаридов) первоначально идет гидролиз. Образующийся моносахарид конденсируется в 5-гидроксиметилфурфурол. Последний конденсируется с двумя молекулами α -нафтола в хиноидную структуру, подвергающуюся сульфированию. Образуется ярко окрашенное красно-фиолетовое соединение хиноидного типа.

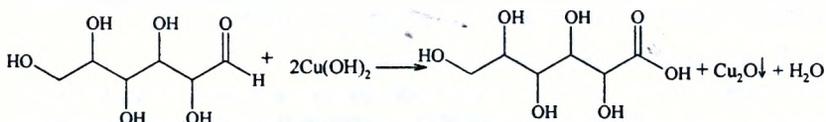


Методика проведения: в 1 см³ воды вносят 0,01 г углевода (или сырья, содержащего углевод) и 2 капли свежеприготовленного 10%-го спиртового раствора α -нафтола. Смесь слегка мутнеет из-за выпадения α -нафтола. Осторожно из пипетки по стенкам пробирки

приливают 1 см³ концентрированной серной кислоты так, чтобы она опустилась на дно, не смешавшись с водным слоем. При наличии в исследуемом веществе углеводов на границе слоев появляется красно-фиолетовое кольцо. Реакция очень чувствительна, и необходимо следить, чтобы в реакционную смесь не попали углеводные загрязнения.

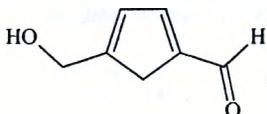
2.5.2. Реакция Троммера на альдозы

Методика проведения: в пробирку наливают 1 см³ 1%-го водного раствора глюкозы, 1 см³ 2н раствора гидроксида натрия и 2 капли 5%-го раствора сульфата меди. Выпадающий гидроксид меди быстро растворяется в темно-синий раствор за счет возникновения хелатов меди по расположенным рядом гидроксигруппам (см. 2.2.4). Медленно нагревают верхнюю часть пробирки на спиртовке до начала кипения. Синий цвет исчезает, выделяется желтый или красно-коричневый осадок оксида меди (I), (см. 2.3.4). Если для опыта взять кетозу или невосстанавливающий дисахарид, например, сахарозу, то изменение окраски не происходит.



2.5.3. Реакция Селиванова на кетозы

При нагревании с концентрированными минеральными кислотами, в данном случае с соляной кислотой, молекулы гексоз постепенно расщепляются, образуя смесь различных продуктов. В числе других веществ они образуют 5-гидрокси-метилфурфурол



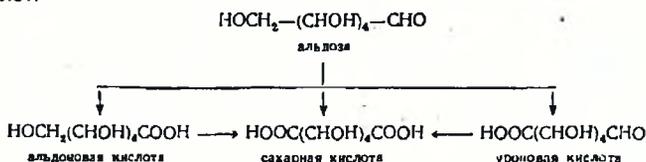
который конденсируется с резорцином, образуя окрашенные соединения. Эта реакция позволяет быстро обнаружить в смеси сахаров наличие кетогексоз.

При длительном кипячении и глюкоза может вызвать незначительное покраснение раствора. Альдозы, например, глюкоза, также могут образовать гидроксиметилфурфурол, но при этом вначале они переходят в кетозы.

Методика проведения: в пробирку с раствором фруктозы помещают кристаллик резорцина и 2 капли соляной кислоты. Содержимое пробирки нагревают до начала кипения. Жидкость постепенно окрашивается в красный цвет.

2.5.4. Окисление альдозы и кетозы иодом

Альдозы отличаются от кетоз тем, что при окислении дают оксикислоты с тем же числом углеродных атомов, тогда как кетозы при этом распадаются с образованием низших кислот.



Опыт проводится параллельно с растворами глюкозы и фруктозы.

Методика проведения: к 3 см³ каждого раствора сахара добавляют по 10 капель раствора Люголя (раствор иода в иодиде калия). Затем одновременно в обе пробирки добавляют одинаковое число капель 2н NaOH до обесцвечивания смеси. Через 7-8 минут в каждую из пробирок добавляют по 10 капель 2н H₂SO₄.

Сравнивают происходящие изменения в двух пробирках. Записывают уравнения реакций.

Дисахариды

Редуцирующие дисахариды (например, мальтоза и лактоза) способны окисляться до соответствующих кислот, восстанавливать соли металлов, участвуя в реакциях, характерных для моносахаридов. Однако нередуцирующие дисахариды (например, сахароза) в такие реакции не вступают. Наиболее широко для обнаружения подобных дисахаридов используют методы, в основе которых лежит гидролиз дисахаридов до моносахаридов с последующим обнаружением продуктов гидролиза – моносахаридов.

2.5.5. Восстанавливающая способность лактозы

Благодаря наличию свободной альдегидной группы в молекуле лактозы (в остатке глюкозы) этот дисахарид обладает редуцирующими свойствами и способен участвовать в реакциях восстановления. В частности лактоза дает положительную реакцию Троммера. Данная реакция может служить для обнаружения лактозы в растворах.

Методика проведения: в стакане смешивают 100 см³ молока со 100 см³ воды и добавляют при перемешивании концентрированную уксусную кислоту (около 0,5 см³) до образования хлопьевидного осадка белков. Через 10-15 мин жидкость фильтруют через ткань, свободно уложенную в воронку в форме мешочка.

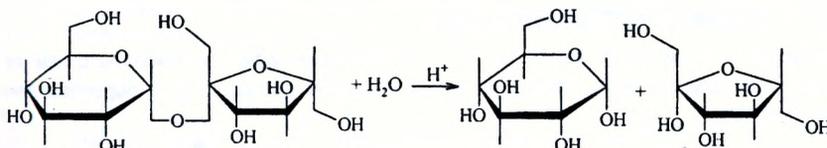
К 2 см³ слегка мутного фильтрата добавляют 1 см³ 2н NaOH и 5 капель 0,5н CuSO₄. Пробирку осторожно нагревают в пламени горелки до начала кипения. Образование желтого или кирпично-красного осадка доказывает наличие альдегидной группы в составе лактозы (как редуцирующего дисахариды).

2.5.6. Кислотный гидролиз сахарозы

С целью получения глюкозы и фруктозы проводят кислотный гидролиз сахарозы. Молекула сахарозы легко расщепляется при гидролизе на молекулу глюкозы и молекулу фруктозы. Оба моносахарида входят в состав сахарозы в циклических формах. В создании связи между ними участвуют оба гликозидных гидроксила.

В сахарозе остаток фруктозы находится в виде непрочного 5-членного цикла – фуранозы; такие сложные сахара очень легко гидролизуются.

Химизм процесса:



Методика проведения: в пробирку наливают две капли 1%-го водного раствора сахарозы, 2 капли 2н соляной кислоты, 5 капель воды и осторожно нагревают над пламенем горелки 20-30 мин. Полученный раствор разливают на две пробирки, в которых открывают глюкозу и фруктозу.

2.5.7. Определение восстанавливающей способности у сахарозы и гидролиз сахарозы

В молекуле сахарозы связь между остатками глюкозы и фруктозы образуется за счет двух гликозидных гидроксильных групп. Сахароза не обладает восстановительными свойствами и дает отрицательную реакцию Троммера. После гидролиза сахарозы (кипячение в присутствии концентрированной соляной кислоты) образуются моносахариды, которые можно обнаружить с помощью реакции Троммера, а фруктозу – и по реакции Селиванова.

Методика проведения: в две сухие пробирки наливают по 6 см³ 5%-го раствора сахарозы. В одну из них добавляют 2 капли концентрированной соляной кислоты и нагревают над пламенем горелки в течение 30 сек (засекают время секундомером). Держат пробирку как можно более наклонно и все время встряхивают ее, чтобы раствор не выбросило. Затем дают содержимому остыть. Вторая пробирка содержит контрольный раствор сахарозы. Берут еще две пробирки и в одну из них вносят примерно 1 см³ гидролизата сахарозы и столько же раствора едкой щелочи, а в другую – 3 см³ контрольного раствора сахарозы. К содержимому этих пробирок добавляют по 1 см³ 2н NaOH и по 5 капель раствора CuSO₄. Затем нагревают на водяной бане до кипения. Сравнивают полученный результат в двух пробирках. Желтый или красно-коричневый осадок доказывает образование глюкозы при гидролизе сахарозы.

С оставшимися растворами гидролизата сахарозы и контрольного раствора сахарозы проводят реакцию Селиванова на обнаружение фруктозы. С этой целью в обе пробирки добавляют по 1 см³ 4н HCl и несколько кристаллов резорцина. Содержимое пробирок нагревают на водяной бане в течение 5-10 мин при температуре около 80 С. Образование красного раствора доказывает наличие фруктозы в гидролизате.

Полисахариды

2.5.8. Реакция крахмала с йодом

Полисахариды отличаются друг от друга химической природой повторяющихся моносахаридных звеньев, степенью разветвления и длиной цепи. Полисахариды не содержат свободных редуцирующих групп, поэтому они не обладают восстанавливающей способностью. Полный гидролиз полисахаридов в присутствии кислот или специфических ферментов приводит к образованию моносахаридов, обладающих редуцирующими свойствами.

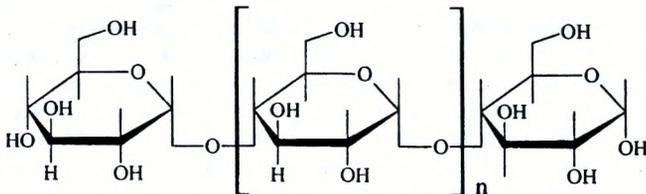
Методика проведения: в пробирку помещают 2 капли 2%-го крахмального клейстера и 1 каплю 0,1н водного раствора йода. Содержимое пробирки окрашивается в синий цвет.

Полученную темно-синюю жидкость нагревают до кипения. Окраска при этом исчезает, но при охлаждении появляется вновь.

Крахмал является неоднородным соединением. Он представляет собой смесь двух полисахаридов – амилозы (20 %) и амилопектина (80 %). Амилоза растворима в теплой воде и дает с йодом синее окрашивание.

И амилоза, и амилопектин состоят из остатков глюкозы, связанных α-гликозидными связями; но они отличаются формой молекул. Амилоза представляет собой линейный полисахарид, построенный из нескольких тысяч остатков глюкозы, обладающий структурой спирали. Внутри спирали остается свободный канал диаметром около 5 мк, в который могут внедряться молекулы, образуя особого типа комплексы – так называемые соединения включения (клатраты). Одним из них является соединение амилозы с йодом, имеющее синее окрашивание.

Строение амилозы схематически выражается следующей формулой:



Амилопектин в теплой воде нерастворим, набухает в ней, образуя крахмальный клейстер. В состав амилопектина, в отличие от амилозы, входят разветвленные цепи гликозных остатков.

Амилопектин с йодом дает красновато-фиолетовое окрашивание.

2.5.9. Гидролиз крахмала

Гидролиз крахмала, как и реакции гидролиза других соединений, значительно ускоряется в присутствии минеральных кислот. В результате последовательно углубляющегося гидролиза крахмала сначала образуются декстрины, затем дисахарид – мальтоза $C_{12}H_{22}O_{11}$ и как конечный продукт гидролиза – моносахарид *D*-глюкоза. Образующуюся глюкозу можно обнаружить характерными реакциями на моносахариды.

Методика проведения: в две пробирки помещают по 5 см³ раствора крахмала. В одну из них вносят 2-3 капли концентрированной соляной кислоты и кипятят на водяной бане 10-15 минут, вторая пробирка является контрольной. Затем в обе пробирки приливают по 2 см³ 2*n* NaOH и по 5 капель раствора сульфата меди и нагревают (проводится реакция Троммера). Сравнивают полученные результаты. Записывают реакцию гидролиза крахмала.

2.5.10. Гидролиз целлюлозы (клетчатки)

Гидролиз клетчатки минеральными кислотами идет гораздо медленнее, чем крахмала, так как при взаимодействии целлюлозы с достаточно концентрированной серной кислотой первоначально происходит этерификация свободных гидроксильных групп целлюлозы с образованием кислых эфиров. Параллельно идет постепенный гидролиз целлюлозы по кислородным связям между остатками глюкозы с образованием мономера.

Методика проведения: в пробирку помещают несколько небольших кусочков фильтровальной бумаги или ваты. Добавляют несколько капель концентрированной серной кислоты так, чтобы она слегка смочила бумагу. При встряхивании в течение 1-2 минут волокна целлюлозы разъединяются и почти полностью исчезают; образуется бесцветный густой раствор. В полученный раствор добавляют пятикратный объем воды. Ставят пробирку в кипящую водяную баню. Через 10 минут проводят пробу Троммера на глюкозу. Для этого помещают около 0,5 см³ гидролизата в пробирку и добавляют 16-20 капель 2*n* NaOH с расчетом не только нейтрализовать взятую для гидролиза кислоту, но и создать избыток щелочи, необходимый для реакции восстановления. Прибавляют 2-3 капли 0,5*n* CuSO₄. Затем осторожно нагревают верхнюю часть жидкости до кипения. Образование желтого осадка доказывает наличие глюкозы в гидролизате. Записывают реакцию гидролиза клетчатки.

2.5.11. Тонкослойная хроматография сахаров

Вследствие гидрофильности сахаров их не удается разделить на обычном силикагеле. Однако они могут быть разделены в тонком слое силикагеля, содержащего борную кислоту [5].

Методика проведения: перемешивают 30 г силикагеля с 60 см³ 0,1н раствора борной кислоты и наносят на 5 пластинок 20×20 см. В качестве подвижного растворителя (элюента) используется система пропиловый спирт – метилэтилкетон – вода – этилацетат (40:20:20:2); продолжительность проявления около 3 часов. В этой системе могут быть разделены не только сахара, но и многоатомные спирты. Для обнаружения последних хроматограмму опрыскивают аммиачным раствором нитрата серебра (смешивают 5%-й раствор нитрата серебра с 25%-м водным аммиаком в объемном соотношении 9:1). Сушат при 100°C в течение 15-20 минут. Многоатомные спирты дают темно-коричневые или коричневые, или коричневато-черные пятна на желто-коричневом фоне.

Для обнаружения сахаров применяют раствор 0,2 г 1,3-дигидро-ксинафталина в 90 см³ 96%-го спирта, к которому добавляют 10 см³ 85%-й фосфорной кислоты. Глюкоза и лактоза образуют голубые пятна, фруктоза и сахароза – ярко-красные. Сахара также можно разделить на целлюлозе в системе уксусная кислота – этилацетат – пиридин – вода (1:7:5:3) или муравьиная кислота – метилэтилкетон – (трет-бутиловый спирт) – вода (3:5:7:5).

Контрольные задания к разделу 2.5.

1. Какие из искусственных волокон на основе целлюлозы представляют собой регенерированную целлюлозу, а какие – ее производные?
2. Напишите качественные реакции, позволяющие отличить алканол от моноуглевода.
3. Напишите уравнения реакций: а) образования озазона мальтозы; б) окисления мальтозы бромной водой; в) взаимодействия мальтозы с гидроксидом меди (II) в щелочной среде. Какие свойства проявляет мальтоза в этих реакциях?
4. Поясните кольчато-цепную таутомерию моносахаридов на примере *D*-рибозы. Напишите перспективные (по Хеурсу) формулы β ,*D*-рибофуранозы и β ,*D*-дезоксирифофуранозы.
5. Приведите строение фрагмента целлюлозы (по Хеурсу) и схему реакции ее ацелирования. Чем отличаются моно-, ди- и триацетаты целлюлозы? Какое применение имеют указанные продукты в промышленности?
6. Напишите качественные реакции, позволяющие отличить алканол от диуглевода.
7. Продукт гидролиза крахмала восстанавливает серебро из аммиачного раствора окиси серебра, а с уксусной кислотой образует сложный эфир. Какое вещество образовалось в результате гидролиза крахмала.
8. Напишите качественные реакции, позволяющие отличить алканол от полиуглевода.
9. На мальтозу действовали аммиачным раствором гидроксида серебра. Полученный продукт подвергли гидролизу. Напишите уравнения реакций. Пойдут ли такие реакции с сахарозой? Ответ поясните.
10. Напишите качественные реакции, позволяющие отличить карбонильное соединение от диуглевода.

11. Тростниковый сахар последовательно обрабатывали при нагревании водным раствором серной кислоты, а затем избытком фенилгидразина. Напишите уравнения реакций, которые при этом протекали.

12. Чем отличается строение крахмала от строения клетчатки?

13. Напишите качественные реакции, позволяющие отличить карбонильное соединение от моноуглевода.

14. А.А. Колли впервые показал, что глюкоза имеет пять гидроксильных групп. Это можно доказать, действуя на нее хлористым ацетилом, с последующим гидролизом образовавшегося продукта и титрованием выделившейся уксусной кислоты. Напишите уравнения этих реакций.

15. Напишите качественные реакции, позволяющие отличить карбонильное соединение от полиуглевода.

16. Моносахариды в кристаллическом виде имеют циклическое строение. Определение размера цикла осуществляется рядом последовательных реакций. Например, для арабинозы были проведены реакции: метанолом (в присутствии сухого хлороводорода), диметилсульфатом с последующим гидролизом, окислили бромной водой, окислителем. Определите строение исходного вещества. Напишите уравнения всех проведенных реакций.

17. При действии иодистого метила и оксида серебра на метилглюкозид получается простой эфир пентаметилглюкозы. При действии на этот эфир слабой кислоты отщепляется только одна из пяти метильных групп и получается тетраметилглюкоза. Это свидетельствует об особом характере одной из гидроксильных групп молекулы глюкозы. При окислении образовавшейся тетраметилглюкозы получается ксилоксиметоксиглутаровая кислота. Это доказывает, что внутренний мостик был образован за счет первого и пятого атомов углерода. Напишите уравнения реакции.

18. Напишите качественные реакции позволяющие отличить многоатомный спирт от диуглевода.

19. Напишите качественные реакции позволяющие отличить многоатомный спирт от моноуглевода.

20. Напишите качественные реакции позволяющие отличить многоатомный спирт от полиуглевода.

21. Напишите качественные реакции позволяющие отличить моноуглевод от диуглевода.

22. Приведите формулу фрагмента молекулы амилозы и амилопектина, укажите типы связей между остатками глюкозы. Отметьте отличия в строении и свойствах амилозы и амилопектина.

23. Напишите качественные реакции позволяющие отличить моноуглевод от полиуглевода.

24. С помощью каких реакций можно отличить сахарозу от мальтозы?

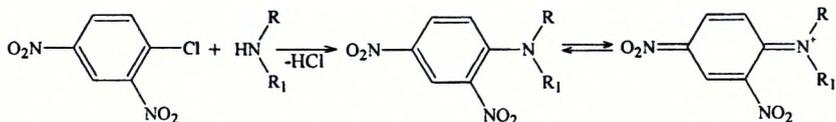
25. Напишите схему превращения L-глюкозы в левулиновую кислоту.

26. Напишите качественные реакции позволяющие отличить диуглевод от полиуглевода.

2.6. Амины

2.6.1. Обнаружение аминогруппы по реакции с 2,4-динитрохлорбензолом

В бесцветном 2,4-динитрохлорбензоле атом хлора весьма подвижен и в мягких условиях реагирует с аминами, образуя окрашенные в желтый цвет продукты конденсации:



Реакция происходит только со свободными основаниями.

Методика проведения: к 1-2 каплям исследуемого эфирного раствора вещества в пробирке прибавляют 1-2 капли 1%-го эфирного раствора 2,4-динитро-хлорбензола, выпаривают эфир на водяной бане. Желтое или бурое остающееся пятно указывает на наличие аминов. Гетероциклы, содержащие атом азота с основными свойствами, также дают положительную реакцию (пиридин, хиолин, имидазол, пурин и т.д.).

2.6.2. Исследование основности аминов

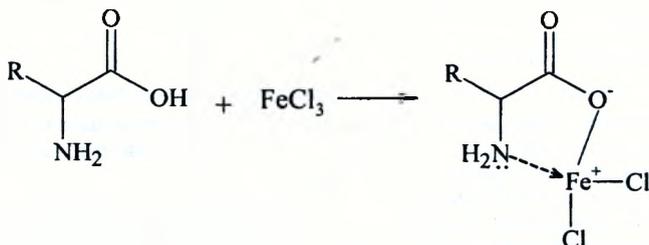
Исследуемый водный раствор желательно испытать на универсальную индикаторную бумагу или фенолфталеин. Хотя основность аминов колеблется весьма сильно (pH = 5 для анилина и pH = 10 для алифатических аминов), но в случае алифатических аминов эта простая проба позволяет сразу установить их присутствие:



2.7. Аминокислоты. Белки

2.7.1. Реакция аминокислот с хлоридом железа (III) FeCl₃

При действии FeCl₃ в водных растворах на аминокислоты образуются хелаты, окрашенные в красный цвет:

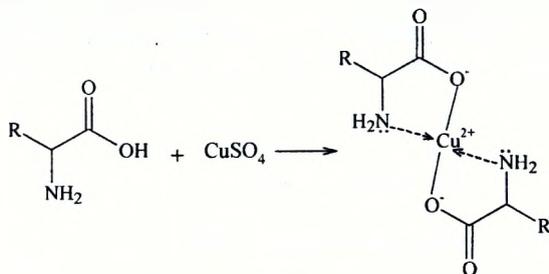


От минеральных кислот окраска исчезает.

Методика проведения: к 0,05 г α-аминокислоты, растворенной в 1 см³ воды, добавляют каплю 3%-го раствора FeCl₃. Возникшая окраска доказывает присутствие аминокислот.

2.7.2. Реакция с солями меди

В слабокислых средах аминокислоты дают с солями меди ярко-синие *хелаты*:



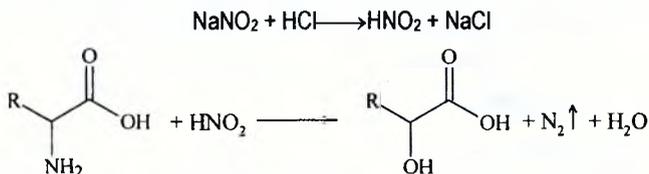
Для сдвига равновесия вправо ее лучше проводить в буферном растворе с добавкой ацетата натрия.

Методика проведения: в 1 см³ 1%-го раствора аминокислоты вносят кристаллик медного купороса и кристаллик ацетата натрия. В присутствии аминокислоты раствор становится густо-синим.

2.7.3. Действие азотистой кислоты на аминокислоты

Методика проведения: в пробирку помещают 2 капли 0,2н раствора аминокислоты, 2 капли раствора 1н азотистокислого натрия и 2 капли 2н соляной кислоты. При встряхивании пробирки выделяются пузырьки газа.

Химизм реакции:



На этой реакции основано количественное определение аминогрупп в аминокислотах, а также в белках и продуктах их распада. Выделяющийся азот определяется объемным методом.

Цветные реакции на белки

Цветные реакции на белки являются качественными реакциями, обусловленными специфическими группами – радикалами. Некоторые из таких реакций широко используются в биохимической практике для изучения структуры и аминокислотного состава белков, их количественного определения.

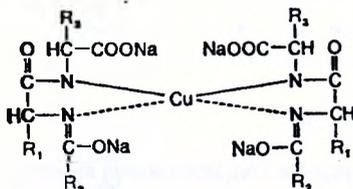
Для проведения исследований готовят растворы животного и растительного белков:

✓ **раствор животного белка:** у куриного яйца отделите белок в мерный стакан, размешайте его стеклянной палочкой с дистиллированной водой в соотношении 1:10; затем профильтруйте через бумажный фильтр в коническую колбу;

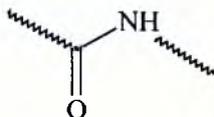
✓ **раствор растительного белка:** зерновой вызревший горох измельчите в муку в кофемолке. Разведите в соотношении: 10 г гороховой муки на 50 см³ 10%-го раствора NaCl или KCl; затем профильтруйте через бумажный фильтр в коническую колбу.

2.7.5. Биуретовая реакция (на обнаружение пептидных связей в белках)

Белки (пептиды) в щелочном растворе в присутствии солей меди (II) образуют комплексные ее соединения, окрашенные в сине-фиолетовый или красно-фиолетовый цвет. Для пептидной (амидной) группы характерна лактам-лактимная таутомерия: В щелочной среде преобладающая лактимная (енольная) форма полипептида взаимодействует с медью с образованием стабильного окрашенного комплекса:



Методика проведения: в пробирку с 3 см³ раствора белка вливают 1 см³ 10%-го раствора едкого натра и 2 капли 2%-го раствора медного купороса. Появляется сине-фиолетовое или красно-фиолетовое окрашивание, указывающее на наличие в белковой молекуле пептидных связей:



Продукты распада белка – полипептиды – также дают биуретовую реакцию. Цвет образующихся медных комплексов определяется числом аминокислот, связанных пептидной связью. Дипептиды дают синюю окраску, трипептиды – фиолетовую, а тетрапептиды и более сложные пептиды – красную, фиолетовый цвет медного комплекса с белком в условиях биуретовой реакции указывает на преобладание в сложной белковой частице трипептидных группировок (это подтверждается и другими данными).

Некоторые атомные группы, например,

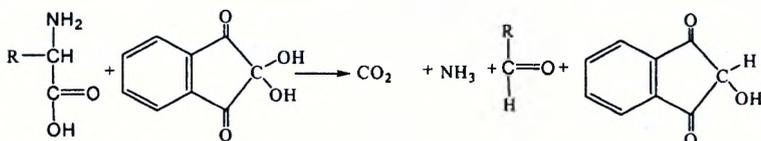


накапливаясь в молекуле, также дают биуретовую реакцию. При ее проведении следует избегать избытка медной соли, так как образующаяся в этом случае синий гидроксид меди (II) маскирует появление фиолетовой окраски.

2.7.6. Нингидриновая реакция (на аминогруппу, находящуюся в α-положении)

Белки, полипептиды и свободные α-аминокислоты при нагревании реагируют с нингидрином (трикетогидринденгидратом) с образованием продукта конденсации, окрашенного в фиолетовый цвет.

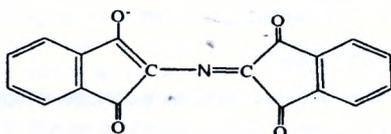
В ходе реакции α -аминокислоты и пептиды, реагируя с нингидрином, подвергаются окислительному дезаминированию и декарбоксилированию:



α -аминокислота нингидрин

восстановленный нингидрин

Восстановленный нингидрин взаимодействует с аммиаком и второй молекулой нингидрина, в результате чего образуется окрашенное соединение:



Методика проведения: к 1 см³ 1%-го раствора белка прибавляют 0,5 см³ 0,5%-го раствора нингидрина и нагревают до кипения. Появляется фиолетово-синее окрашивание.

Проделявают эту реакцию с раствором аминокислоты, взяв вместо раствора белка 1%-ным раствор глицина. Сравнивают полученные результаты.

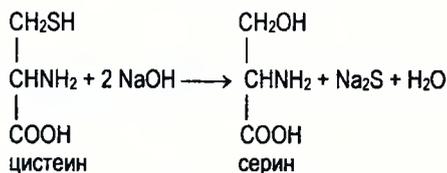
2.7.7. Реакция Сакагучи (на аргинин)

Белки, содержащие аргинин, в присутствии щелочи дают красное окрашивание с гипобромитом и α -нафтолом. Гуанидиновая группа аргинина окисляется гипобромитом, и окисленный аргинин при взаимодействии с α -нафтолом образует продукт конденсации красного цвета. Ее механизм еще полностью не выяснен.

Методика проведения: к 0,5 см³ 1%-го раствора белка (яичного белка, желатина) добавляют 0,5 см³ 10%-й раствора щелочи, 3 капли 0,1%-го спиртового раствора α -нафтола и после перемешивания 2-3 капли 2%-го раствора гипобромита натрия. Появляется красное окрашивание.

2.7.8. Реакция Фолья (на цистеин и цистин)

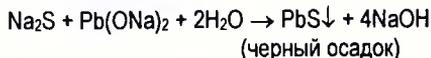
В молекулах цистеина и цистина сера связана слабо и легко отщепляется при щелочном гидролизе. При кипячении белка со щелочью от цистеина (цистина) легко отщепляется сера в виде сероводорода, который в щелочной среде образует сульфид натрия:



Для выявления сульфида натрия используют ацетат свинца, который при взаимодействии с гидроксидом натрия превращается в его плумбит:



В результате взаимодействия ионов серы и свинца образуется сульфид свинца черного или бурого цвета:

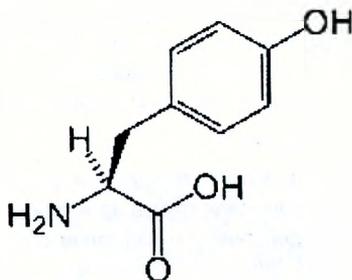


Методика проведения: к 1 см³ 1%-го раствора яичного белка или кусочку шерстяной нити добавляют 1 см³ 30%-й щелочи и 3-4 капли 5%-го раствора ацетата свинца. При интенсивном кипячении жидкость окрашивается в бурый или черный цвет.

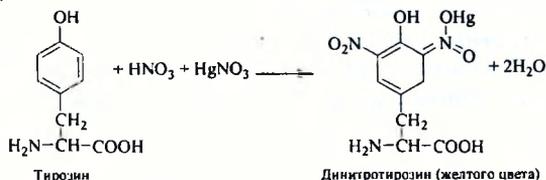
Реакцию Фолья проделывают с 1%-м раствором желатина, в составе которого нет серосодержащих аминокислот. Черный осадок сульфида свинца не образуется.

2.7.9. Реакция Милона (на тирозин)

Реакция Милона открывает в белке тирозин, в составе которого имеется фенольный радикал:



При нагревании белка с реактивом Милона (смесь нитратов и нитритов ртути (I) и (II), растворенных в концентрированной азотной кислоте) образуется осадок, окрашенный сначала в розовый, а затем в красный цвет. Реактив Милона дает окрашивание почти со всеми фенолами.

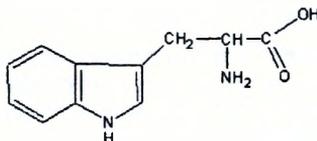


Методика проведения: к 1 см³ 1%-го раствора яичного белка добавляют 3-5 капель реактива Милона и осторожно нагревают до образования окрашенного в красный цвет осадка.

Проделяют реакцию Милона с 1%-м раствором желатина, 0,1%-м раствором тирозина и фенола.

2.7.10. Реакция Адамкевича (*на триптофан*)

Белки, содержащие триптофан, в присутствии глиоксиловой и серной кислот дают красно-фиолетовое окрашивание.



Реакция основана на способности триптофана взаимодействовать в кислой среде с альдегидами (глиоксиловой кислотой) с образованием окрашенных продуктов конденсации.

Глиоксиловая кислота всегда присутствует в небольшом количестве в ледяной уксусной кислоте, которую используют в реакции Адамкевича.

Методика проведения: к 1 см³ 1%-го раствора яичного белка добавляют 1 см³ ледяной (концентрированной) уксусной кислоты и осторожно нагревают до растворения осадка. После охлаждения к смеси осторожно добавляют 1 см³ концентрированной серной кислоты (по каплям по стенке пробирки, чтобы жидкости не смешались). Через 5-10 минут на границе раздела двух слоев наблюдают образование красно-фиолетового кольца.

Проделявают реакцию Адамкевича и с 0,1%-м раствором триптофана.

2.7.11. Реакция Ваузена (*на триптофан*)

Белки, содержащие триптофан, дают в кислой среде в присутствии нитрита натрия и формальдегида сине-фиолетовое окрашивание. В этой реакции триптофан взаимодействует с формальдегидом с образованием продукта конденсации (бис-2-триптофанилметана), который окисляется нитритом натрия до бис-2-триптофанилкарбинола. Последний, в присутствии минеральных кислот, образует соли сине-фиолетового цвета.

Методика проведения: к 2 см³ 1%-го раствора яичного белка добавляют 1 каплю 2,5%-го раствора формальдегида. К полученной смеси, тщательно перемешивая, добавляют осторожно по каплям 6 см³ концентрированной серной кислоты, охлаждая пробирку в ванночке со льдом. Через 10 минут добавляют, перемешивая, 10 капель 0,5%-го раствора нитрита натрия. Появляется сине-фиолетовая окраска.

2.7.12. Реакция Паули (*на гистидин и тирозин*)

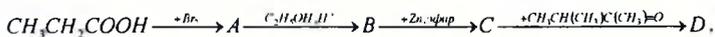
Реакция Паули позволяет обнаружить в белке аминокислоты гистидин и тирозин, которые образуют с диазобензол-сульфоновой кислотой комплексные соединения вишнево-красного цвета. Диазобензолсульфоновая кислота образуется в реакции диазотирования при взаимодействии сульфаниловой кислоты с нитритом натрия (или калия) в кислой среде.

Методика проведения: к 1 см³ 1%-го раствора сульфаниловой кислоты (готовится на 5%-м растворе соляной кислоты) прибавляют 2 см³ 0,5%-го раствора нитрита натрия, тщательно перемешивают, добавляют 2 см³ 1%-го раствора яичного белка и после перемешивания 6 см³ 10%-го раствора карбоната натрия. После перемешивания смесь окрашивается в вишнево-красный цвет.

Проделяют эту реакцию с 0,1%-м раствором гистидина, сравнивают полученные результаты и делают вывод.

Контрольные задания к разделам 2.6 и 2.7.

1. Напишите проекционные формулы энантимеров аланина, и валина. Осуществите превращение:



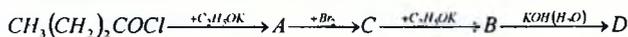
2. Осуществите превращение: алкан \rightarrow хлорпроизводное \rightarrow спирт \rightarrow альдегид \rightarrow оксинитрил \rightarrow молочная кислота. Описать молочную кислоту: изомеры, физические и химические свойства, ее основные источники получения и применение.

3. Напишите какими качественными реакциями можно отличить аминокарбоновую кислоту и оксикарбоновую кислоту.

4. Какие качественные реакции позволяют определить наличие пептидных связей в белках?

5. Осуществите превращение: алкен \rightarrow спирт \rightarrow альдегид \rightarrow карбоновая кислота \rightarrow галогензамещенная кислота \rightarrow аланин \rightarrow трипептид. Дайте характеристику аланина: изомеры, физические и химические свойства, получение и применение.

6. Напишите, какими качественными реакциями можно отличить аминокарбоновую кислоту и карбоновую кислоту. Осуществите превращение:



7. Какие качественные реакции позволяют определить наличие серосодержащих аминокислот в белках? Какие это аминокислоты?

8. Напишите, какими качественными реакциями можно отличить аминокарбоновую кислоту и карбонильное соединение.

9. Осуществите превращение: ароматический углеводород \rightarrow нитропроизводное арена \rightarrow аминокпроизводное \rightarrow алкиламинопроизводное \rightarrow *l*-аминобензойная кислота \rightarrow трипептид. Опишите физические, химические свойства, получение и применение *l*-аминобензойной кислоты.

10. Какие качественные реакции позволяют определить наличие фенолсодержащих аминокислот в белках? Какие это аминокислоты?

11. Напишите, какими качественными реакциями можно отличить аминокарбоновую кислоту и многоатомный спирт.

12. Осуществите превращение: алкан \rightarrow галогенпроизводное \rightarrow спирт \rightarrow карбоновая кислота \rightarrow α -хлоркарбоновая кислота \rightarrow валин \rightarrow трипептид. Опишите физические и химические свойства валина. Оптические изомеры. Основные источники получения и применение.

13. Какие качественные реакции позволяют определить наличие конденсированных ароматических колец в белках? Какие это аминокислоты?

14. Напишите, какими качественными реакциями можно отличить аминокарбоновую кислоту и моноуглевод (глюкозу).

15. Осуществите превращения: алкен \rightarrow галогенпроизводное \rightarrow нитроалкан \rightarrow хлорнитроалкан \rightarrow α -хлоркарбоновая кислота \rightarrow аланин \rightarrow трипептид. Дайте характеристику оптических изомеров аланина: физические и химические свойства, основные источники получения и применение.

16. Какие реакции позволяют отличить белок от amino- и оксикарбоновых кислот?

17. Напишите, какими качественными реакциями можно отличить аминокарбоновую кислоту и моноуглевод (фруктозу).

18. Осуществите превращения: алкен → дигалогенпроизводное → динитрилпроизводное → дикарбоновая кислота → хлордикарбоновая кислота → аспарагиновая кислота → трипептид. Опишите физические и химические свойства аспарагиновой кислоты, ее оптических изомеров, основные источники получения и применение.

19. Какие качественные реакции позволяют определить наличие аминокислот, содержащих гетероциклические соединения в белках? Какие это аминокислоты?

20. Напишите, какими качественными реакциями можно отличить аминокарбоновую кислоту и непредельный углеводород.

21. Осуществите превращение: хлоралкан → алкен → дигалоген-производное → динитрилпроизводное → дикарбоновая кислота → хлордикарбоновая кислота → яблочная кислота. Дайте описание физических и химических свойств яблочной кислоты, ее оптические изомеры, методы получения и применение.

22. Какие реакции позволяют отличить белок от amino- и оксикарбоновых кислот?

23. Напишите, какими качественными реакциями можно отличить аминокарбоновую кислоту и одноатомный спирт.

24. Осуществите превращение: алкан → галогенпроизводное → алкен → альдегид → оксинитрил → оксимасляная кислота → α -аминомасляная кислота → трипептид. Охарактеризуйте физические и химические свойства аминомасляной кислоты, ее оптических изомеров, основные источники получения и применение.

25. Какие качественные реакции позволяют определить наличие фенолсодержащих аминокислот в белках? Какие это аминокислоты?

26. Осуществите превращение: алкен → альдегид → карбоновая кислота → хлоркарбоновая кислота → оксикарбоновая кислота → изолейцин → трипептид. Дайте характеристику физических и химических свойств изолейцина, его оптических изомеров, основные источники получения и применение.

27. Какие качественные реакции позволяют определить наличие конденсированных ароматических колец в белках? Какие это аминокислоты?

28. Напишите какими качественными реакциями можно отличить аминокарбоновую кислоту и галогеналкан.

29. Осуществите превращение: изомер гексана → первичное бром-производное → спирт → карбоновая кислота → α -хлоркарбоновая кислота → лейцин → трипептид. Охарактеризуйте физические, химические свойства лейцина, его оптических изомеров, получение и применение.

30. Какие качественные реакции позволяют определить наличие серосодержащих аминокислот в белках? Какие это аминокислоты?

31. Напишите, какими качественными реакциями можно отличить аминокарбоновую кислоту и диуглевод (лактозу, целобиозу).

32. Осуществите превращение: изомер пентана → первичное хлор-производное → спирт → альдегид → оксинитрил → оксикислота → изолейцин → трипептид. Дайте характеристику изолейцина: физические, химические свойства, его оптические изомеры, получение и применение.

33. Какие качественные реакции позволяют определить наличие пептидных связей в белках?

34. Напишите, какими качественными реакциями можно отличить аминокарбоновую кислоту и полиуглевод (целюлозу, крахмал).

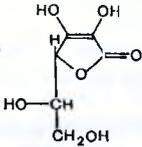
35. Осуществите превращение: алкен → дихлоралкан → алкин → альдегид (конденсация) → оксикислота → 3-аминомасляная кислота → трипептид. Опишите физические и химические свойства аминокислоты, ее оптические изомеры, получение и применение.

36. Какие качественные реакции позволяют определить наличие аминокислот, содержащих гетероциклические соединения в белках? Какие это аминокислоты?

2.8. Витамины

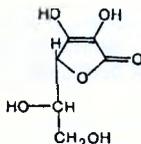
Под названием «витамины» понимают органические вещества разнообразной структуры, являющиеся биологическими катализаторами химических реакций, протекающих в живой клетке, и участвующие в обмене веществ, преимущественно в составе ферментных систем.

Записывают результаты идентификации предложенных витаминов по следующей форме:

Витамин, название	Формула витамина	Реагент, условия проведения реакции	Аналитический эффект
Витамин С (аскорбиновая кислота)		Метиленовый синий, температура $\approx 40^\circ\text{C}$	Обесцвечивание раствора

Водорастворимые витамины

2.8.1. Витамин С (аскорбиновая кислота) по химической природе представляет собой γ -Лактон 2,3-дегидро-L-гулоновой кислоты. Он участвует в окислительно-восстановительных реакциях организма человека, регулирует синтез коллагена и метаболизм соединительной ткани, предохраняет от окисления активные HS-группы белков, повышает сопротивляемость организма инфекционным воздействиям.



При недостаточном поступлении витамина С в организм с пищей развивается *цинга* (у человека, обезьян и морских свинок).

А. Реакция с метиленовой синью.

Аскорбиновая кислота восстанавливает метиленовую синь на свету в бесцветное соединение, при этом образуется дегидроаскорбиновая кислота.

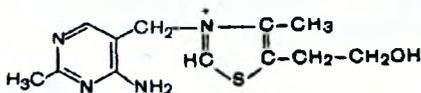
Методика проведения: в две пробирки помещают по 1 капле раствора метиленовой сини и по 1 капле раствора карбоната натрия. В первую приливают 5 капель раствора аскорбиновой кислоты, во вторую – 5 капель дистиллированной воды. Пробирки ставят на 2-3 мин в водяную баню при температуре $37-40^\circ\text{C}$. Наблюдается обесцвечивание раствора.

Б. Реакция с гексацианоферратом (III) калия.

Аскорбиновая кислота окисляясь, восстанавливает гексацианоферрат (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ до гексацианоферрата (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, который с ионом Fe^{3+} в кислой среде образует берлинскую лазурь $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

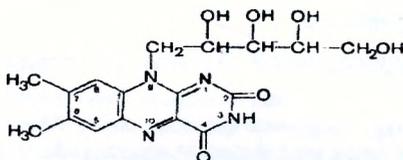
Методика проведения: к 1 см^3 раствора аскорбиновой кислоты приливают 1 см^3 раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $0,5\text{ см}^3$ 5%-го раствора FeCl_3 . Выпадает осадок берлинской лазури.

2.8.2. Витамин В₁ (тиамин) 3-[(4-амино-2-метил-5-пиримидинил)метил]-5-(2-гидроксиэтил)-4-метилтиазолия хлорид:



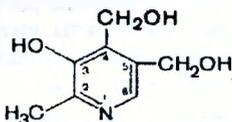
Методика проведения: в пробирку приливают 1 см³ раствора сульфаниловой кислоты и 1 см³ раствора нитрита натрия. Образуется диазореактив. Сюда же вносят 0,5 см³ раствора тиамин и по стенке пробирки осторожно добавляют 1 см³ раствора Na₂CO₃. Кольцо оранжево-красного цвета образуется на границе двух жидкостей.

2.8.3. Витамин В₂ (рибофлавин) 6,7-диметил-9-(D-1-рибитил)-изоаллоксазин:



Методика проведения: драже витамина растирают в ступке и растворяют 1 микрошпатель порошка в 1 см³ воды, встряхивают до растворения витамина. К полученному раствору приливают 0,5 см³ концентрированной соляной кислоты и осторожно опускают кусочек металлического цинка. Выделяющийся водород реагирует с рибофлавином, восстанавливая его, и жидкость постепенно окрашивается в розовый цвет, а затем обесцвечивается. При взбалтывании обесцвеченного раствора лейкофлавин вновь окисляется кислородом воздуха в рибофлавин.

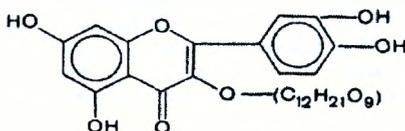
2.8.4. Витамин В₆ (пиридоксин) 2-метил-3-окси-4,5-ди-(оксиметил)-пиридина гидрохлорид:



Методика проведения: В пробирке смешивают 1 см³ водного раствора пиридоксина и 2 капли раствора хлорида железа. Смесь встряхивают. Наблюдают изменение цвета раствора.

Витаминоподобные соединения

2.8.5. Витамин Р (рутин) является флавиновым производным гликозидов желто-оранжевого цвета (3-рутинозит-кверцетин или же 3-рамноглюкозил-3,5,7,3',4'-пентаоксифлавонон):



А. Реакция рутина с хлоридом железа (III).

Методика проведения: к 2 см³ насыщенного водного раствора рутина прибавляют несколько капель раствора FeCl₃. Наблюдают появление зеленого окрашивания.

Б. Реакция рутина с концентрированной серной кислотой.

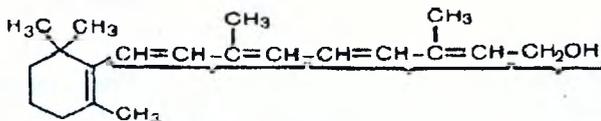
Методика проведения: к 2 см³ насыщенного водного раствора рутина осторожно по стенке пробирки доливают 1 см³ концентрированной серной кислоты. На границе двух жидкостей возникает окрашенное в желтый цвет кольцо.

В. Реакция рутина с реактивом Фелинга.

Методика проведения: к 0,5 г рутина прибавляют 5 см³ раствора соляной кислоты, кипятят в течение 1 минуты, затем фильтруют. К 5 см³ фильтрата доливают 3 см³ раствора гидроксида натрия и 3 см³ свежеприготовленного реактива Фелинга. Снова нагревают до кипения. Наблюдают образование красного осадка геммоксида меди.

Жирорастворимые витамины

2.8.6. Витамин А (ретинол) транс-9,13-диметил-7-(1,1,5-триметил-циклогексен-5-ил-6)-нонатетраен-7,9,11,13-ол:



В пробирке готовят раствор витамина А в хлороформе. Для этого 1 капсулу витамина А растворяют в 5 мл хлороформа.

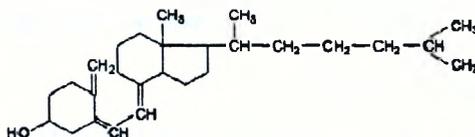
А. Реакция Друммонда.

Методика проведения: в пробирку к 2-3 каплям раствора витамина А в хлороформе прибавляют 2-3 капли концентрированной серной кислоты. Появляется голубое окрашивание, переходящее в буро-красное.

Б. Реакция с сульфатом железа (II).

Методика проведения: в пробирку к 2-3 каплям раствора витамина А в хлороформе приливают 5-10 капель ледяной уксусной кислоты, насыщенной сульфатом железа (II), 1-2 капли концентрированной серной кислоты. Наблюдается изменение цвета раствора. Каротины дают при этой реакции зеленое окрашивание.

2.8.7. Витамин D (эргокальциферол) холекальциферол:



Реакция с анилином.

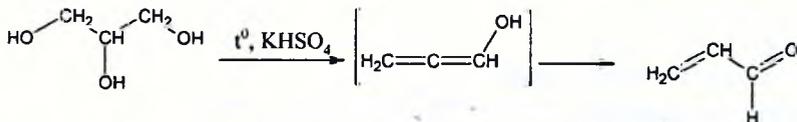
Методика проведения: в сухую пробирку к 1-2 каплям раствора витамина D вносят 1 каплю анилинового реактива. Перемешивают раствор встряхиванием. Нагревают осторожно содержимое пробирки на пламени горелки. Образуется эмульсия желтого цвета. Оставляют пробирку отстаиваться на 1-2 минуты. В присутствии витамина D желтая эмульсия приобретает в начале грязно-зеленое, а затем буро-красное и красное окрашивание.

2.9. Жиры

Жиры представляют собой сложные эфиры глицерина и жирных кислот как средней, так и большой молекулярной массы. В жирах всегда присутствует небольшое количество свободных кислот и незначительное количество неомыляемых составных частей.

2.9.1. Обнаружение жиров

Реакцией на присутствие жира служит акролеиновая проба, которой открывают в жирах глицериновый остаток. При нагревании жира глицериновый остаток частично переходит в глицерин, который теряет воду и образует акролеин, легко обнаруживаемый по специфическому раздражающему запаху.



Воски, в отличие от жиров, такой реакции не дают.

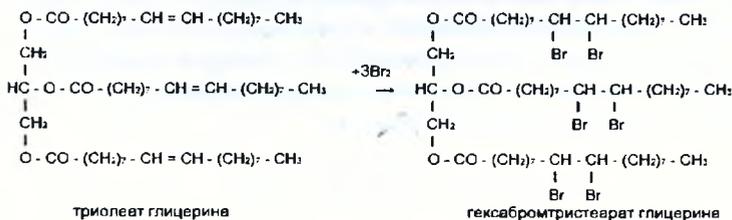
Методика проведения: в сухую пробирку помещают 1-2 капли жира, добавляют двойное количество (по объему) сухого гидросульфата калия и нагревают содержимое до появления белых густых паров. Резкий, раздражающий запах говорит об образовании акролеина.

2.9.2. Определение непредельных кислот в жирах

(см. качественные реакции на двойную связь – п.п. 2.1.1, 2.1.2).

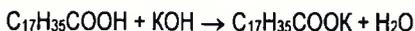
Методика проведения: в одну пробирку помещают каплю растительного (подсолнечного) масла, а в другую – каплю расплавленного жира (маргарина). Приливают в обе пробирки по 1 см³ этилового эфира или смеси спирта и бензола для растворения жира.

Затем из бюретки приливают при перемешивании бромную воду до тех пор, пока не появится устойчивая желтая окраска в пробирках. Определяют объем бромной воды, пошедшей на бромирование твердого и жидкого жира, и делают вывод о непредельности взятых жиров:



2.9.3. Определение кислотности жиров

При хранении жиров происходит их гидролиз. Наличие свободных жирных кислот выражается кислотным числом (КЧ) и нормируется стандартом. В несвежем жире количество свободных кислот увеличивается и кислотное число повышается. Кислотным числом называется количество миллиграммов гидроксида калия, необходимое для нейтрализации свободных жирных кислот, содержащихся в 1 г жира.



В стакане на 100 см³ растворяют навеску около 0,5 г несвежего сливочного масла в 5 см³ горячего этилового спирта и добавляют 2 капли раствора фенолфталеина. Затем из бюретки по каплям, постоянно перемешивая, приливают раствор 0,1н КОН до появления светло-розового окрашивания, не исчезающего в течение 2 минут. Отмечают количество щелочи, пошедшее на нейтрализацию свободных кислот в жире.

Кислотное число рассчитывают по формуле и делают вывод о свежести масла:

$$КЧ = \frac{k \cdot 5,61 \cdot V}{a},$$

где a – навеска жира в г;

V – количество щелочи КОН в мл, пошедшее на титрование;

5,61 – титр 0,1н. КОН;

k – поправка к титру 0,1н. КОН.

2.9.4. Омыление жира

Омыление жира проводят спиртовым или водным раствором щелочи. Методика представлена в [14].

2.9.5. Определение перекисного числа жира

Одной из характеристик качества жира является перекисное число. Перекисным число (ПЧ) называют количество граммов йода, выделенного из йодистого калия перекисями, содержащимися в 100 г жира. ПЧ выражают в процентах йода. Определение перекисей проводится йодометрическим методом, который основан на взаимодействии активного кислорода гидроперекисей с йодистоводородной кислотой. Выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом натрия.

В коническую колбочку на 100 мл помещают навеску в 1 г жира, растворяют ее в 20 см³ смеси ледяной уксусной кислоты и хлороформа (2:1). Добавляют 1 мл насыщенного водного раствора йодида калия и, закрыв пробкой, выдерживают смесь в течение 3 минут в темноте. Затем в колбу добавляют 20 см³ дистиллированной воды и 5 капель 1%-го раствора крахмала. Выделившийся йод титруют 0,01н раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания синего раствора. Параллельно проводят контрольный опыт без жира.

Перекисное число рассчитывают по формуле:

$$ПЧ = \frac{(V_2 - V_1) \cdot k \cdot 0,1256}{a},$$

где V_2 и V_1 – количество в см³ 0,01н. раствора тиосульфата, израсходованное при определении и в контрольном опыте;

0,1256 – титр 0,01н раствора тиосульфата по йоду;

a – навеска жира;

k – поправка к титру 0,01н раствора тиосульфата натрия.

3. ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В АНАЛИЗЕ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Метод инфракрасной спектроскопии (ИКС) является инструментальным методом и пригоден как для качественного, так и для количественного анализа органических соединений и их смесей, а также высокомолекулярных соединений. Он позволяет надежно установить присутствие кислородсодержащих функциональных групп, функциональных групп с кратными связями, двойных и тройных углеродных связей, ароматических и гетероароматических структур.

ИК-спектр – это развертка электромагнитного излучения в области от 400 до 4000 см⁻¹, состоящих из отдельных полос резонансного поглощения электромагнитной энергии, соответствующих колебаниям определенных групп атомов, связанных химической связью. Существуют два основных типа колебаний: валентные (ν) и деформационные (δ). Первый тип связан с изменением расстояния между атомами (длины химической связи), другой – с изменением угла между ними.

Колебания, соответствующие определенным химическим связям (функциональным группам), обычно продвигаются в узком интервале ИК-спектра и мало зависят от строения остальной части молекулы. Такие колебания (их частоты) получили название «характеристических», значения главных из них приведены в таблице 2.

После записи спектра соединения на спектрофотометре приступают к его интерпретации, т.е. отнесению присутствующих в нем полос поглощения к колебаниям определенных групп. Так, наличие широких полос в области 3200 - 3500 см⁻¹ свидетельствует о наличии в молекуле групп –ОН или –NH₂ (либо о наличии влаги в образце). В области 3000 см⁻¹ располагаются полосы валентных колебаний связей С–Н, причем, если водород связан атомом углерода в sp²-состоянии (этиленовые и ароматические соединения), то поглощение происходит в области 3000 - 3100 см⁻¹. «Ацетиленовый» водород (sp-гибридизация атома углерода) проявляется в виде узкой полосы в области 3300 см⁻¹ и т.д.

Сопоставление спектра соединения со значениями характеристических колебаний, приведенными в табл. 2, позволяет достаточно надежно идентифицировать строение синтезированного органического соединения.

Более обширная и детальная таблица характеристических частот поглощения групп атомов в ИК-области приведена в «Сборнике задач и упражнений по органической химии» (авторы В.М. Альбицкая, В.И. Серкова.–М.: Высшая школа, 1983., с. 199). Дополнительную информацию о получении и возможностях использования ИК-спектров можно получить в методическом пособии [2] и специальных руководствах [14,17–19].

Таблица 2 – Характеристические частоты поглощения отдельных групп и связей в ИК области.

Типы связей и функциональные группы	ν , см^{-1}	δ , см^{-1}
C – H (sp^3)	2850 – 2960	1340 – 1460
C – H (sp^2)	3010 – 3100	790 – 900
C – H (sp)	3300	–
C – C (sp^3)	900 – 1200	700
C – C (sp^2)	1620 – 1680	–
C = C (сопряж.)	1600	–
C \equiv C (sp)	2100 – 2260	–
бензольное кольцо	1450 – 1600	730 – 900
O – H	3200 – 3500	1050 – 1200
C – OH (спирты)	1050 – 1150	–
C – OH (фенолы)	1200	–
C = O	1665 – 1740	–
CO – H (альдегиды)	2720	780 – 980
C = O (карб. кислоты)	1680 – 1750	–
O – H (карб. кислоты)	2500 – 3000	900 – 950
C = O (сложные эфиры)	1735 – 1750	–
C – O – C (простые эфиры)	1200 – 1300	–
N – H (амины)	3100 – 3400	–
NO ₂ (нитрогруппа)	1350 – 1560	–
C – N (нитросоединения)	830 – 920	–
S = O (сульфоны)	1300 – 1350	–
	1120 – 1160	–
C – N (амины)	1030 – 1230	–

4. ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В АНАЛИЗЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Хроматографией называют группу аналитических и препаративных методов, основанных на том, что компоненты смеси в разной степени удерживаются поверхностью специально подобранного тела, называемого сорбентом или неподвижной фазой. Разделяемая смесь при этом продвигается по сорбенту, увлекаемая подвижной фазой (элюентом), которая может быть жидкой или газообразной. Существует много видов хроматографии, и один из них – хроматография в тонком слое адсорбента, или тонкослойная хроматография (ТСХ). Разделение анализируемой смеси на компоненты основано на различной скорости их перемещения в слое адсорбента под влиянием подвижной фазы (растворителя).

Хроматографическое поведение органических соединений зависит от их химического строения: наличия непредельных связей, различных функциональных групп и радикалов, их числа и положения в молекуле. На хроматографическое поведение органических молекул может сильно влиять конформационное состояние молекулы. Пространственные изомеры, разделение которых с помощью других методов является невозможным, могут быть легко разделены при хроматографии их в тонких слоях.

Тонкослойная хроматография может быть использована для анализа многих органических соединений: одно- и многоатомных спиртов, карбонильных соединений, карбоновых кислот и их производных, аминов и аминокислот, пептидов, белков, восков, различных консервантов и антиоксидантов, пищевых красителей. Особое значение имеет применение тонкослойной хроматографии для решения задач прикладного значения, например, для определения остаточных количеств пестицидов в окружающей среде. При выполнении синтезов органических соединений тонкослойная хроматография может быть использована для контроля за ходом реакции и определения степени чистоты получаемого продукта, его идентификации.

Техника метода хроматографии в тонких слоях состоит в последовательном выполнении ряда приемов и операций. Вначале на пластинку наносят слой адсорбента (подвижная фаза), затем на нижний край пластинки наносят пробу испытуемого вещества. Подготовленную таким образом пластинку помещают в камеру для хроматографии, куда предварительно наливают нужный растворитель или элюирующий раствор (подвижная фаза), затем на нижний край пластинки наносят пробу испытуемого вещества. Подготовленную таким образом пластинку помещают в камеру для хроматографии, куда предварительно наливают нужный растворитель или элюирующий раствор (подвижная фаза). По мере продвижения растворителя по пластинке происходит разделение анализируемой смеси веществ в зависимости от их сродства к сорбенту. После элюирования пластинку вынимают из камеры, отмечают линию фронта, до которой поднялся растворитель, и обрабатывают специальными реагентами для обнаружения пятен, рассчитывают коэффициенты задержки (R_f) идентифицируемых соединений. Более подробную информацию об использовании тонкослойной (ТСХ) и газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) в органическом анализе и синтезе можно получить из методического пособия [1] и специальных руководств [3-11].

5. ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЯ В АНАЛИЗЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) является наиболее мощным методом физико-химического исследования органических соединений.

С помощью ЯМР-спектроскопии можно решать те же задачи, что и с помощью ИК- и УФ-спектроскопии: определять структуру органических соединений, проводить кинетические измерения, решать задачи количественного и качественного анализа. Наибольшее применение получил протонный магнитный резонанс (ПМР) – резонанс на ядрах водорода, поскольку этот вид ЯМР применяется наиболее широко.

Ядро атома водорода (протон) обладает магнитным моментом. Если протон попадает в постоянное магнитное поле, то магнитный момент его может быть направлен или по направлению внешнего магнитного поля, или против; в первом случае его спин равен минус $1/2$, во втором $+1/2$. Расположение по направлению магнитного поля энергетически несколько более выгодно, и, чтобы расположиться против направления магнитного поля, ядро должно получить определенный квант энергии, который обозначают ΔE . Поэтому, если дополнительно воздействовать на протон излучением с такой частотой, чтобы соблюдалось равенство $\Delta E = h\nu$ (h – постоянная Планка), то будет происходить резонансное поглощение этого излучения и изменение ориентации его магнитного спина; в спектре появится сигнал протонного резонанса данного типа атомов, т.е. пик поглощения на регистраторе резонанса. В зависимости от окружения, в котором находятся ядра водорода, сигнал протонного магнитного резонанса может находиться при различных значениях резонансной частоты. Меняя радиочастоту в области всего спектра, мы получим своеобразную «фотографию» всех протонов, содержащихся в веществе, и изображенную пиками поглощения в спектре.

Спектрометр ПМР имеет мощный магнит, способный создать однородное магнитное поле напряженностью от 10000 и более эрстед. Между полюсами этого магнита помещается ампула с образцом. Для устранения флуктуаций в однородности поля ампула быстро вращается. Имеется генератор радиоизлучения, которое направлено перпендикулярно магнитному полю. Спектр записывается регистратором резонанса.

Принято характеризовать спектрометры ПМР по рабочей частоте генератора резонанса, которая связана с напряженностью магнитного поля прямой пропорциональной зависимостью. Выпускают спектрометры с рабочей частотой 80, 100, 200, 300 мегагерц (МГц), следовательно, с длиной волны 5,3, 1,5 и 1 м. Таким образом, для облучения вещества в ЯМР-спектрометрах используются радиоволны.

Основное уравнение протонного магнитного резонанса имеет вид:

$$\nu = \frac{2\mu H_0}{h} (1 - \sigma),$$

где H_0 – напряженность магнитного поля;

ν – частота излучения;

μ – магнитный момент ядра, равный для протона 2,7927;

h – постоянная Планка;

δ – константа экранирования, которая характеризует величину локальных магнитных полей, экранирующих ядро.

Чем больше электронная плотность у ядра, тем более сильные локальные магнитные поля возникают, они экранируют ядро от действия приложенного магнитного поля H_0 . При этом резонансный сигнал наблюдается в более сильных полях. Величина возникающих локальных магнитных полей зависит от заместителей у ближайшего углеродного атома, а также от строения более удаленных частей молекулы. Чем сильнее оттянуты электроны от протона, тем в более слабых полях (т.е. левее в спектре) наблюдается его резонансная частота в виде пика поглощения.

Положение сигнала протонного магнитного резонанса измеряется по отношению к какому-либо эталону. Международным эталоном является тетраметилсилан (ТМС) – $(CH_3)_4Si$, сигнал которого наблюдается в сильном поле, так как кремний более электроположителен, чем углерод, и поэтому электронная плотность в месте нахождения протонов у данного соединения велика. Большинство других органических соединений имеют сигналы в более слабых полях. Расстояние сигнала протонов вещества от сигнала эталона называется химическим сдвигом. Химический сдвиг – одна из основных характеристик спектров ПМР. Величина химического сдвига чаще всего обозначается δ и может быть выражена в герцах. Однако эта величина зависит от прибора, на котором получен спектр ПМР. Для того чтобы иметь возможность сравнить результаты, полученные на различных приборах, величину химического сдвига измеряют в относительных единицах, получивших название «миллионные доли» (м. д.). Химический сдвиг, выраженный в миллионных долях, определяется как разность между положением сигналов образца и эталона ($\nu_{обр} - \nu_{эт}$), выраженная в единицах частоты – герцах, деленная на рабочую частоту прибора ν_0 ; эта величина умножается еще на 10^6 :

$$\frac{\nu_{обр} - \nu_{эт}}{\nu_0} \cdot 10^6 \text{ (м. д.)}$$

В шкале δ сигнал тетраметилсилана принят за 0 ($\nu_{ТМС} = 0$) и значения химических сдвигов, выраженные в м. д., увеличиваются в сторону более слабых полей.

Химические сдвиги различного типа протонов даны в таблице 3.

Таблица 3 – Химический сдвиг сигналов протонов, м.д.

№ п/п	Тип протонов	Химический сдвиг, δ , м.д.
1	Алифатические углеводороды	0 – 2
2	Алифатические α -замещенные соединения, X-CH ₂ -H	1,6 – 5
3	Ацетиленовые протоны	2 – 3
4	Олефиновые протоны	4,5 – 8
5	Ароматические протоны	6 – 9
6	Альдегидные протоны	9 – 10
7	Кислотные протоны	8 – 11

Интенсивность резонансного пика всегда пропорциональна числу эквивалентных протонов, обусловивших появление этого пика. Поэтому по химическому сдвигу и относительной интенсивности линий в спектре ПМР можно сказать, сколько и каких протонов содержится в молекуле органического соединения.

Если в соединении имеется несколько типов различных протонов, то в ПМР-спектре возникает несколько сигналов. Интегральная интенсивность сигналов (определяемая как площадь под кривой) пропорциональна числу протонов каждого вида.

Если мы наблюдаем резонансный сигнал определенных протонов, например, групп – CH_3 , $=\text{CH}_2$, $\equiv\text{CH}$, а у соседних атомов углерода, находится n эквивалентных протонов, то резонансный сигнал протонов этих групп расщепляется на $(n+1)$ линий – спин-спиновое расщепление. Расстояние между всеми соседними линиями в расщепленном сигнале одинаково, обычно оно выражается в герцах (Гц), не зависит от рабочей частоты спектрометра и называется константой спин-спинового расщепления (взаимодействия) и обозначается буквой J . Это явление вызвано взаимодействием спинов неэквивалентных протонов через валентные электроны. Величина константы J зависит от количества и характера связей между взаимодействующими ядрами и от структуры молекулы.

Хотя спин-спиновое расщепление и усложняет картину спектра, мультиплетность (сложность) сигнала дает дополнительную и весьма ценную информацию о характере расположенных рядом групп протонов.

Для съемки спектра ПМР обычно берут 5 - 15%-й раствор вещества в растворителях, как правило, не имеющих своих протонов, чтобы не усложнять картину спектра (CCl_4 , CS_2). Часто применяется дейтерированные растворители – дейтерохлороформ (CDCl_3), дейтерометанол (CD_3OD), дейтеробензол (C_6D_6), дейтероуксусная кислота (CD_3COOD) и др.). В раствор прибавляют каплю тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта.

Дополнительную информацию об использовании спектров ПМР и анализе органических соединений можно получить в специальных руководствах [20, 21, 27], учебниках и практикумах по органической химии [27-32].

6. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОНСТАНТ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Каждое органическое соединение характеризуется постоянными физическими свойствами в определенных условиях (температура и давление). Из этих физических свойств легче всего определяются и, как правило, приводятся в химической литературе при описании отдельных соединений следующие: температура плавления, температура кипения, показатель преломления, плотность, молекулярная рефракция, УФ-, ИК- и ЯМР-спектры.

Наиболее простым и удобным способом контроля наличия примесей в полученном соединении или установлении тождества неизвестного соединения с известным (идентификация) является сопоставление его физических констант с их справочными значениями. В случае отсутствия справочных данных о чистоте продукта можно судить по достижению неизменных значений физических констант в процессе многократно повторяемых циклов очистки.

Абсолютно чистое вещество можно представить себе только теоретически. В практике чистое вещество характеризуется содержанием примесей ниже определенного предела. Этот предел, как правило, составляет доли процента и менее. Получить особо чистое вещество – чрезвычайно сложная и важная технологическая задача, решенная пока для немногих веществ.

6.1. Температура плавления

Для характеристики твердого органического вещества часто в качестве критерия чистоты пользуются температурой плавления ($T_{пл}$). Органическое вещество считают чистым, если оно имеет четко выраженную температуру плавления, т.е. плавится в интервале не более одного градуса. Примеси в веществе сильно понижают температуру плавления. Этим свойством пользуются для установления идентичности двух веществ, имеющих равные или близкие температуры плавления. Для этого тщательно смешивают равные количества двух веществ (смешанная проба) и определяют температуру плавления этой смеси. Если температура смеси остается неизменной по сравнению с температурой плавления каждого компонента, то делают заключение об идентичности испытуемого вещества.

Понижение температуры плавления смешанной пробы по сравнению с исходными компонентами, т.н. *депрессия температуры плавления*, указывает на присутствие двух разных веществ. Методика определения температуры плавления представлена в методическом пособии [32] и других специальных руководствах [27-31].

6.2. Температура кипения

Температура кипения ($T_{кип}$) является важнейшей характеристикой вещества. Для ее определения вещество перегоняют. За температуру кипения принимают такую температуру, при которой давление пара жидкости над ее поверхностью равно атмосферному

давлению. Температура кипения является функцией давления, поэтому при перегонке необходимо знать показания барометра (манометра). Влияние загрязнений на температуру кипения в большей степени зависит от характера примесей.

Легколетучие вещества понижают температуру кипения, а примесь с той же самой температурой кипения, что и основное вещество, не изменяет температуру его кипения.

Точную температуру кипения определяют збуллиометрами. Принцип их действия основан на следующем. Жидкость нагревают до кипения в приборе с обратным холодильником и измеряют температуру. При работе с небольшим количеством вещества определяют температуру кипения в капилляре (по Сиволобову), который прикрепляют к термометру резиновым колечком и помещают в прибор для определения температуры плавления. Прибор нагревают, жидкость в капилляре закипает, выделяются пузырьки. Затем нагревание прекращают, и температура, при которой происходит внезапное прекращение выделения пузырьков, и есть температура кипения.

6.3. Определение плотности

Плотность (ρ или d) – одна из характерных констант чистого вещества. Она меняется с изменением температуры. Чаще всего определяют относительную плотность. Как правило, в качестве стандарта служит вода при 4°C , плотность которой в этих условиях приближается к единице ($\rho = 0,999997 \text{ г/см}^3$). Поэтому стандартную плотность при определенной температуре, отнесенную к плотности воды при 4°C , обозначают как $d_{\frac{20}{4}}$.

Плотность определяют, применяя весы Мора или Вестфала, ареометр либо пикнометр. В продаже имеются готовые комплекты ареометров, градуированные при определенной температуре.

Сухой ареометр свободно помещают в исследуемую жидкость при температуре, указанной на ареометре; плотность отсчитывают непосредственно по шкале ареометра.

Способ определения плотности в пикнометре основан на измерении массы известного объема жидкости. Вначале взвешивают пустой пикнометр, потом с водой, а затем с исследуемой жидкостью. Находят массу равных объемов исследуемой жидкости и воды. Вычислив отношение этих масс, получают относительную плотность. Сопоставив полученную величину относительной плотности (ρ) со справочным значением, делают вывод о чистоте полученного соединения или его тождестве с известным веществом. Дополнительную информацию об измерении относительной плотности с помощью пикнометров можно получить в руководствах [26-32].

6.4. Показатель преломления

Используется для идентификации и проверки чистоты жидкостей. Сопоставляя измеренную величину показателя преломления со справочным значением, можно сделать вывод о чистоте полученного соединения или о его тождестве с известным веществом. Величина показателя преломления изменяется с изменением температуры и длины волны света, при которых производится определение. Как правило, значение показателя преломления находят при длине волны, соответствующей длине волны желтого натриевого

пламени (D-линия, $\lambda = 589,3$ нм). Символ n_D^{20} показывает, что показатель преломления определен для линии D при 20°C. Для органических жидкостей показатель преломления изменяется обычно в пределах от 1,3 до 1,8.

Показатель преломления определяют рефрактометрами – рефрактометр типа Аббе. Они сконструированы так, что при любом типе освещения отмечают показатель преломления для D-линии Na. Для измерения нужны лишь несколько капель жидкости, точность измерения = 0,0001. Значение показателя преломления используется также для нахождения величины молекулярной рефракции MR, являющейся важной характеристикой вещества:

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

где n – показатель преломления;

M – молекулярная масса;

ρ – плотность вещества.

Молекулярную рефракцию, вычисленную по формуле, сравнивают с молекулярной рефракцией, найденной как сумма атомных рефракций или рефракций связей по табличным данным в соответствии с гипотетической формулой исследуемого вещества [33]. Достаточно удовлетворительное совпадение найденных в обоих случаях значений служит подтверждением правдивости представлений о составе и строении исследуемого вещества, составленных на основании данных химического анализа и изучения химических свойств.

7. ЗАДАЧА НА ИДЕНТИФИКАЦИЮ НЕИЗВЕСТНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Очень часто вещества, подлежащие определению, не являются новыми неизвестными соединениями, а были получены ранее и описаны в литературе. В этом случае нужно провести идентификацию соединений, т.е. установить, что исследуемое соединение имеет физические и химические свойства, идентичные свойствам одного из уже описанных органических веществ.

Большинство схем идентификации основано на определении констант, проведении проб на функциональные группы и, наконец, приготовлении производных. Сделать вывод о том, что вещества А и В идентичны, можно после того, как показано, что вещества имеют одинаковые константы и физические свойства, а температуры плавления их производных совпадают.

Исследование проводят в такой последовательности.

Изучают физические свойства вещества: агрегатное состояние, цвет, запах, температуру кипения или плавления, растворимость и отношение к прокаливанию.

Определяют качественный состав, т.е. делают пробы на присутствие углерода, водорода, азота, галогенов, серы.

Открывают отдельные функциональные группы и устанавливают класс анализируемого вещества.

Переводят вещество в одно или два характерных для него производных, по константам которых делают заключение о точности строения вещества (идентификация).

7.1. Предварительное исследование вещества

Исследование начинают с описания внешних свойств вещества: агрегатного состояния, цвета, запаха. Если вещество твердое, то записывают какое – кристаллическое (иглы, пластины, призмы и т.п.), микрокристаллическое, аморфное. Обращают внимание, однородное это вещество или нет. Записывают его окраску. К числу окрашенных относятся хиноны, некоторые α -дикетоны, азо-, нитрозо-, нитропроизводные, некоторые полигалогенопроизводные, соединения с большим числом сопряженных связей. Отмечают, сохраняется ли окраска при перекристаллизации и перегонке, т.е. присуща она веществу или обусловлена примесями. У кристаллических веществ определяют температуру плавления, у жидких – температуру кипения.

Записывают константы вещества, цвет и запах чистого вещества. Многие органические соединения обладают специфическим запахом, по которому при навыке можно определить, к какому классу они относятся (эфиры, фенолы, нитросоединения, амины и др.).

Прокаливание. Помещают на крышку тигля (твердое – на кончик шпателя) 0,1 см³ (0,1 г) вещества. Осторожно вносят в верхнюю или боковую часть бесцветного пламени горелки, постепенно продвигая крышку в более горячую часть пламени. Внимательно наблюдают за происходящими изменениями вещества. Записывают характер плавления (разлагается ли вещество) и горения (быстрое, со вспышкой, медленное), цвет пламени, запах. Если вещество горит слабосветящимся пламенем (почти голубое), это указывает на присутствие в нем кислородсодержащих функциональных групп. Желтое светящееся (копящее) пламя характерно для богатых углеродом соединений (ароматические и ацетиленовые углеводороды).

Определение растворимости. Растворимость вещества в различных растворителях помогает сделать заключение о наличии в веществе тех или иных функциональных групп. Кроме того, определение растворимости позволяет подобрать подходящий растворитель для перекристаллизации вещества (подобное растворяется в подобном). Растворимость целесообразно исследовать в следующих растворителях: вода; 5%-е растворы едкого натра, гидрокарбоната натрия, соляной кислоты; концентрированная серная кислота; этиловый спирт; бензол; петролейный эфир; уксусная кислота. В пробирку вносят одну каплю жидкого или 0,01 г твердого соединения и по каплям 0,2 см³ растворителя. После каждой прибавленной порции растворителя пробирку взбалтывают. Если соединение полностью растворимо, то его регистрируют как растворимое. Если вещество плохо растворяется или не растворяется при комнатной температуре, нагревают до кипения. В случае плохой растворимости в неорганических растворителях нерастворившееся вещество отделяют, а раствор нейтрализуют и наблюдают, не выделяется ли из него исходное соединение. Помутнение нейтрализованного фильтрата указывает на свойства вещества: кислые – если растворителем была щелочь или сода, основные – кислый растворитель. При внесении вещества в раствор гидрокарбоната нужно обратить внимание, не выделяется ли диоксид углерода.

7.2. Качественный анализ

Азот, серу, галоген можно открыть в одной пробе вещества, сплавив его с натрием. Растворив сплав, проводят качественные реакции на анионы Hal^- , S^{2-} , CN^- (см. «Качественный элементный анализ»).

7.3. Открытие функциональных групп

Основываясь на результатах исследования физических свойств и качественном составе соединений, определяют класс анализируемого вещества. Затем делают качественные реакции на предполагаемые функциональные группы. Допустим, установлено: вещество жидкое, бесцветное, не содержит азота, галогенов и серы, хорошо растворяется в воде, имеет нейтральную реакцию, кипит при температуре 78°C. Предположительно, такое вещество может быть спиртом, альдегидом, кетоном. Для уточнения делают качественные реакции только на спиртовую, альдегидную, кетонную группу. Следует брать небольшие пробы (0,1-0,15 г) вещества, сохраняя основную массу для получения производных и часть как резерв для заключительных специфических реакций на данное индивидуальное вещество.

Прежде чем проводить ту или иную реакцию с анализируемым веществом, целесообразно провести опыт с заведомо известным соединением данного класса. И только овладев методикой выполнения операций и убедившись в хорошем качестве реактивов, переходить к пробам с анализируемым веществом.

7.3.1. Качественные реакции на кратные углеводородные связи

Присоединение брома – см. 2.1.1, «Качественный функциональный анализ».

Проба с перманганатом калия – см. 2.1.2.

7.3.2. Открытие ароматических систем

Использование нижеприведенных реакций основано на легкой способности ароматических соединений вступать в реакции нитрования или алкилирования, образуя окрашенные соединения.

Нитрование. Методика проведения: к 0,1 г или 0,1 см³ вещества в колбе на 10 см³ добавляют, непрерывно встряхивая, 3 см³ нитрующей смеси (1 часть дымящей азотной кислоты и 1 часть концентрированной серной кислоты). Смесь нагревают 5 минут на водяной бане при 45-50°C и выливают на 10 г измельченного льда. Если выпадает твердое вещество или нерастворимое в воде масло, отличное от исходного вещества, то с большей вероятностью можно предположить наличие ароматической системы.

Алкилирование хлороформом в присутствии хлорида алюминия.

Ароматические углеводороды и их галогенпроизводные при взаимодействии с хлороформом и хлоридом алюминия (катализатор) дают окрашенные в интенсивный оранжевый или красный цвет соединения.

Методика проведения: в пробирку наливают 2 см³ сухого хлороформа и 0,1 г (0,1 см³) вещества. Тщательно перемешав содержимое, пробирку наклоняют, чтобы смочить ее стенки веществом. Добавляют 0,5-1,0 г безводного хлорида алюминия так, чтобы некоторое количество порошка попало на стенки выше уровня жидкости пробирки. Окрашивание раствора и порошка на стенке пробирки говорит о наличии ароматического ядра.

7.3.3. Открытие гидроксильных групп

Реакция с сероуглеродом и щелочью (ксантогеновая проба на спирты) – см. тему «Качественный функциональный анализ» 2.2.1.

Реакция с гидроксидом меди (II) на гликоли и полиатомные спирты – см. 2.2.3.

Реакция с соляной кислотой.

Спирты в реакции с концентрированными галогенводородными кислотами замещают гидроксильную группу на галоген, образуя нерастворимые в воде галогенпроизводные. В зависимости от условий реакций первичные, вторичные и третичные спирты реагируют с различной скоростью, чем и пользуются для отличия одних спиртов от других. Так, третичные спирты легко и быстро при обычной температуре взаимодействуют с соляной кислотой, в то время как первичные и вторичные спирты при этих условиях заметно не реагируют. В присутствии хлористого цинка третичный спирт реагирует быстро, вторичный несколько медленнее, а первичный остается без изменений. Реакцию проводят одним из двух приведенных ниже способов.

Методика проведения:

1. К 1 см³ анализируемого вещества прибавляют 6 см³ реактива Лукаса (насыщенный раствор безводного хлористого цинка в концентрированной соляной кислоте). Пробирку закрывают пробкой, встряхивают и оставляют стоять на 10 минут. Первичные спирты образуют прозрачный раствор, который часто окрашивается в темные тона, но остается прозрачным (реакция не идет). Вторичные дают растворы, которые через 10 минут мутнеют, выделяя капельки галогенпроизводного, а третичные в первые 5 минут образуют хлористый алкил в виде не смешивающегося с водой и оседающего на дно слоя.

2. К 1 см³ спирта прибавляют 6 см³ раствора концентрированной соляной кислоты. Смесь взбалтывают и оставляют стоять, внимательно наблюдая за ее состоянием первые 2 минуты. Третичные спирты в этих условиях образуют нерастворимый в кислоте хлористый алкил, а первичные и вторичные не реагируют.

Реакция на фенолы и енолы – см. 2.2.2.

7.3.4. Открытие альдегидов и кетонов

Открытие альдегидов основано на их легкой окисляемости, в отличие от кетонов. Поэтому вначале проводят реакции на альдегидную группу – см. 2.3.3. и 2.3.4. при их отсутствии на карбонильную группу – см. 2.3.1. и 2.3.2.

7.3.5. Открытие карбоновых кислот и их производных

Карбоновые кислоты легко определить по их кислотности в водно-спиртовых средах (индикаторы) и по их растворимости в щелочах (см. «Качественный функциональный анализ», 2.4.2.).

Сложные эфиры обнаруживают по их способности омыляться щелочами. Растворяют 0,1 г вещества в 3 - 5 см³ спирта. Добавляют несколько капель раствора фенолфталеина и по каплям такое количество 0,1 н раствора едкого натра в метиловом спирте, чтобы стало заметно красное окрашивание. Пробирку 5 минут нагревают на водяной бане при 40°C. Исчезновение красного окрашивания указывает на образование кислоты в результате омыления сложного эфира.

7.3.6. Открытие аминов и аминокислот

Амины растворяют в кислотах. Часто обладают характерным запахом. Амины жирного ряда, кроме того, имеют основную реакцию на лакмус и другие индикаторы. Открыть аминогруппу можно по реакции с 2,4-динитрохлорбензолом – см. «Качественный функциональный анализ» 2.6.1.

Первичные амины открывают изонитрильной реакцией, вторичные – реакцией с нитропруссидом натрия и ацетальдегидом, третичные – реакцией с лимонной кислотой и уксусным ангидридом.

Изонитрильная проба.

Методика проведения: растворяют 50 мг амина или его соли в 1 см³ этилового спирта. Добавляют 2 мг разбавленного раствора едкого натра и несколько капель хлороформа. Быстро нагревают до кипения. Сильный неприятный запах указывает на образование изонитрила и наличие в исследуемом веществе первичной аминогруппы.

Реакция с нитропруссидом натрия и уксусным альдегидом.

Методика проведения: смешивают 0,1 см³ исследуемого вещества с 0,1 см³ свежеприготовленного 1%-го раствора нитропруссиды натрия, содержащего 10% по объему уксусного альдегида. Смесь подщелачивают 1 см³ 2%-го раствора соды. В присутствии вторичных алифатических аминов возникает синее или фиолетовое окрашивание.

Аминокислоты и белки открывают по реакциям, предложенным в теме «Качественный функциональный анализ», 2.7.1. – 2.7.5.

7.3.7. Открытие углеводов (моно- и дисахаридов)

Углеводы бесцветны, хорошо растворимы в воде, нейтральны. Их легко открывают по присутствию альдегидной, кетонной и гидроксильной групп. Эти группы открывают вышеописанными реакциями. Кроме того, углеводы – оптически активные соединения, угол вращения можно измерить с помощью поляриметра. Открывают углеводы по реакциям, представленным в теме «Качественный функциональный анализ», 2.5.1 – 2.5.5 и 2.2.3.

7.4. Идентификация отдельных соединений

После того как будет определен класс исследуемого соединения сопоставляют его константы с константами отдельных членов ряда (см. таблицы или справочную литературу).

Выписывают те из них, которые близко подходят к свойствам исследуемого вещества. Для окончательного установления, какое из выбранных веществ соответствует анализируемому соединению, последнее переводят в наиболее характерные для этого ряда производные. Сопоставлением температур плавления (кипения) полученного производного с константами соответствующих производных выбранных представителей ряда определяют исследуемое вещество.

Для целей идентификации применяют такие производные, которые легко получаются, хорошо очищаются и имеют различия в температурах плавления исходного вещества и производных других родственных веществ не меньше чем на 50°C.

7.4.1. Спирты и фенолы

Их удобно идентифицировать в виде фенилуретанов или эфиров 3,5-динитробензойной кислоты, которые получают в кристаллическом виде, при действии фенилизоната или 3,5-динитробензоилхлорида на соответствующий спирт или фенол. Эфиры 3,5-динитробензойной кислоты (динитробензоаты).

Методика проведения: в пробирке смешивают 0,5 г 3,5-динитро-бензоилхлорида с 1 г или 1 см³ вещества. Смесь слабо нагревают на кипящей водяной бане 5 минут. Прибавляют 10 см³ дистиллированной воды. Раствор охлаждают во льду, пока продукт реакции не затвердеет. Его отфильтровывают, промывают на фильтре 10 см³ 2%-го раствора соды и перекристаллизовывают из 5 - 10 см³ смеси этилового спирта и воды такого состава, чтобы эфир растворялся в горячем растворе, но выделялся при его охлаждении. Кристаллы отфильтровывают, сушат на фарфоровой пластинке и определяют температуру плавления. Таким же способом получают и эфиры бензойной кислоты.

7.4.2. Альдегиды и кетоны

Наиболее часто применяемыми для идентификации производными альдегидов и кетонов являются семикарбазоны и 2,4-динитрофенилгидразоны.

Семикарбазоны.

Методика проведения:

А. Для соединений, растворимых в воде. В 10 см³ воды растворяют 1 см³ альдегида и кетона, 1 г солянокислого семикарбазида и 1,5 г уксуснокислого натрия. Смесь хорошо встряхивают, опускают в стакан со льдом и трут стеклянной палочкой стенки пробирки. Кристаллы семикарбазона фильтруют, перекристаллизовывают из воды или 25 - 50%-го этилового спирта и определяют температуру плавления.

Б. Для соединений, не растворимых в воде. Растворяют 1 см³ исследуемого вещества в 10 см³ этилового спирта. Приливают воду до слабого помутнения и несколько капель этилового спирта, чтобы помутнение исчезло. Прибавляют 1 г солянокислого семикарбазида и 1,5 г уксуснокислого натрия. Дальше поступают так, как и в предыдущем опыте.

2,4-динитрофенилгидразоны. В пробирку наливают 2 см³ 10%-го раствора 2,4-динитрофенилгидразина в 20%-й хлорной кислоте и 6 см³ воды. Встряхивая, прибавляют 1 см³

10 - 20%-го спиртового раствора карбонильного соединения. Выпавший осадок 2,4-динитрофенилгидразона перекристаллизовывают из этилового спирта или диоксана.

Перекристаллизация. К гидразону прибавляют 5 см³ спирта и нагревают на водяной бане. Если растворение произойдет сразу, то постепенно приливают воду (1-1,5 см³), пока не наступит помутнение. Если динитрофенилгидразон не растворяется, то к горячей смеси медленно прибавляют этиловый эфир уксусной кислоты, пока не произойдет растворение. Горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр и оставляют при комнатной температуре, пока не закончится кристаллизация (12 ч). Кристаллы отделяют, сушат и определяют температуру плавления.

7.4.3. Кислоты

Кислоты идентифицируют в форме сложных – *п*-бромфенациловых или *п*-нитробензиловых – эфиров и анилидов.

а) *п*-Нитробензиловые эфиры. Реакция основана на взаимодействии соли кислоты с *п*-нитробензилхлоридом (осторожно, сильный **лакриматор!**), содержащим подвижный атом хлора.

Методика проведения: смесь 1 г кислоты и 2 см³ воды помещают в пробирку, нейтрализуют разбавленной щелочью до pH 4-5, доливают 2-3 см³ спирта и 1 г *п*-нитробензилхлорида. Смесь кипятят в пробирке с обратным холодильником 2 часа. Охлаждают и добавляют 1 см³ воды. Выделившийся осадок эфира отфильтровывают, перекристаллизовывают из водного спирта, сушат и определяют температуру плавления.

б) Анилиды. Реакция основана на взаимодействии кислот и их солей с анилином в присутствии соляной кислоты. Гидроксильная группа кислоты замещается остатком анилина.

Методика проведения: в пробирку вносят 0,4 г сухой растертой в порошок натриевой соли кислоты, 1 мл анилина и 0,3 см³ концентрированной соляной кислоты. Пробирку помещают в масляную баню, которую нагревают до 150 - 160°C. Поддерживают эту температуру 45 - 60 минут. Полученный продукт реакции очищают по одному из следующих способов.

Первый способ. Если взятая кислота содержит 6 и более атомов углерода, то вещество кипятят с 5 см³ 96%-го этилового спирта и выливают в 50 см³ горячей воды. Раствор выпаривают до объема 10 - 12 см³ и охлаждают во льду. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из небольшого количества воды или разбавленного спирта.

Второй способ. Если кислота содержит 5 и более атомов углерода, то сырой продукт растирают в порошок, промывают 15 см³ 5%-ной соляной кислоты и затем 15 см³ холодной воды. Остаток кипятят с 30 - 40 см³ 50%-го спирта. Раствор отфильтровывают. Фильтрат охлаждают на льду. Выпавшие кристаллы анилида отделяют фильтрованием. Анилид можно перекристаллизовать из разбавленного спирта.

У высушенного и перекристаллизованного анилида определяют температуру плавления.

Если при применении вышеописанных методик кристаллизация не происходит, анилиды можно получить другим путем: в пробирку вносят 1 г кислоты или ее натриевой соли, 2 см³ хлористого тионила. Перемешанную смесь нагревают до кипения в пробирке с обратным холодильником 30 минут и охлаждают. Прибавляют раствор 1-2 г амина в 30 см³

бензола и нагревают 2 минуты на водяной бане. Бензольный раствор переливают в делительную воронку, последовательно промывают 2 см³ воды, 5 см³ 5%-го едкого натра и, наконец, 2 см³ воды. Бензол испаряют, а аниlid перекристаллизовывают из воды или из спирта. Определяют температуру плавления.

в) ***n-Бромфенациловые эфиры.***

Методика проведения: к 5 каплям триэтиламина в 5 см³ ацетона прибавляют малыи порциями кислоту до слабокислой реакции, приливают раствор 0,2 г *n*-бромфенацилбромида в 3 см³ ацетона. Оставляют на 3 часа. Разбавляют 10 см³ воды. Отсасывают выпавший эфир, который перекристаллизовывают из 80%-го спирта. Определяют температуру плавления.

7.4.4. Амины

а) ***Бензамиды (Для первичных и вторичных аминов).***

Методика проведения: смешивают 0,3 г вещества с 10 см³ 2н раствора едкого калия. Прибавляют 0,5 см³ хлористого бензоила.

Закрывают пробирку пробкой. Встряхивают до исчезновения запаха хлористого бензоила. Кристаллы отделяют. Перекристаллизовывают из 80%-го спирта. Определяют температуру плавления.

б) ***n-Толуолсульфамиды (Для первичных и вторичных аминов).***

Методика проведения: смесь около 0,1 г вещества и 0,1 г хлорангидрида *n*-толуолсульфокислоты в 2 см³ диоксана нагревают на кипящей водяной бане 5 минут. Разбавляют водой вдвое после охлаждения. Определяют температуру плавления.

в) ***Фенилтиомочевинь (Для первичных и вторичных аминов).***

Методика проведения: смешивают растворы 0,1 г вещества в 3 см³ спирта и 0,1 см³ фенилизотионата в 2 см³ спирта. Нагревают 10 минут на водяной бане. Разбавляют вдвое водой после охлаждения. Выпавшую фенилтиомочевину перекристаллизовывают из спирта. Определяют температуру плавления.

г) ***Пикраты (Для любых аминов).***

Методика проведения: смешивают растворы 0,1 г анилина и пикриновой кислоты в 10 см³ спирта. Нагревают на водяной бане. Охлаждают. Отсасывают осадок пикрата, перекристаллизовывают его из спирта и определяют температуру плавления.

д) ***Четвертичные аммониевые соли (Для третичных аминов).***

Методика проведения: смешивают растворы 0,2 г или 0,2 см³ вещества в 0,5 см³ нитрометана и 0,2 г метилтозилата или йодистого метила, тоже в 0,5 см³ нитрометана. Выдерживают 0,5 часа. Нагревают на кипящей водяной бане один час. Отсасывают выпавшую соль. Перекристаллизовывают ее из смеси этилацетат-спирт (1:1) и определяют температуру плавления.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранов, О.М. Прикладная хроматография – Могилев: Ротапринт МТИ, 2001. – 220 с.
2. Баранов, О.М. Аналитическое применение ИК-спектроскопии в органической химии. Методические указания к учебной исследовательской работе – Могилев: Ротапринт МТИ, 1987. – 364 с.
3. Ахрем, А.А. Тонкослойная хроматография / А.А. Ахрем, А.И. Кузнецова – М.: Наука, 1964. – 175 с.
4. Хроматография в тонких слоях / Пер. с нем. под ред. Э. Штала. – М.: Мир, 1965. – 508 с.
5. Новицкая, Г.В. Методическое руководство по тонкослойной хроматографии фосфолипидов. – М.: Наука, 1972. – 63 с.
6. Кабардин, С.А. Тонкослойная хроматография в органической химии / С.А. Кабардин, К.А. Макаров. – М.: Химия, 1978. – 125 с.

7. Количественная хроматография на бумаге в тонком слое / Под ред. Э.Д. Шелларда; пер. с англ. под ред. А.М. Ермакова. – М.: Мир, 1971. – 192 с.
8. Детерман, Г. Гель-хроматография / Пер. с нем. под ред. А.С. Хохлова. – М.: Мир, 1970. – 252 с.
9. Столяров, В.В. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии / В.В. Столяров, И.М. Савина, Н.Г. Виттенберг. – Л.: Химия, 1988. – 336 с.
10. Вяхирев, Д.А. Руководство по газовой хроматографии / Д.А. Вяхирев, А.Ф. Шушунова. – М.: Высшая школа, 1983. – 243 с.
11. Хроматография. Практическое приложение метода / Под ред. Э.Хефтмана. – М.: Мир, 1986. – Ч.1 и 2.
12. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами / Пер. с англ. под ред. проф. Я.М. Варшавского и проф. И.Ф. Луденко. – М.: Химия, 1967. – кн. 1,2.
13. Казицина, Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицина, Н.Б. Куплетская. – М.: Высшая школа, 1971. – 263 с.
14. Посыпайко, В.И. Химические методы анализа / В.И. Посыпайко, Н.А. Козырева, Ю.П. Лопачева. – М.: Высшая школа, 1989. – 448 с.
15. Барковский, В.Ф. Физико-химические методы анализа / В.Ф. Барковский, С.М. Горелик, Г.Б. Горденцева. – М.: Высшая школа, 1983. – 344 с.
16. Иоффе, Б.В. Физические методы определения строения органических соединений / Б.В. Иоффе, Р.Р. Котиков, В.В. Разин. – М.: Высшая школа, 1984. – 329 с.
17. Авраменко, В.И. Спектральный анализ в пищевой промышленности / В.И. Авраменко, М.А. Есельсон. – М.: Пищевая промышленность, 1979. – 218 с.
18. Авраменко, В.Н. Инфракрасные спектры пищевых продуктов – М.: Пищевая промышленность, 1974. – 168 с.
19. Байбл, Р. Интерпретация спектров ядерного магнитного резонанса / Пер. с англ. под ред. Э.И.Федина. – М.: Атомиздат, 1969. – 224 с.
20. Вайбель, С. Идентификация органических соединений – М.: ИЛ, 1957. – 438 с.
21. Климова, В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений – М.: Химия, 1967. – 208 с.
22. Черонис, Н.Д. Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа / Н.Д. Черонис, Т.С. Ма. – М.: Химия, 1973. – 576 с.
23. Помодек-Фабини, Р. Органический анализ / Р. Помодек-Фабини, Т. Бейрих; пер. с нем. – Л.: Химия, 1981. – 622 с.
24. Шрайбер, Р. Идентификация органических соединений / Р. Шрайбер, Р. Фюзон, Д. Кертин, Т. Морил; пер. с англ. под ред. проф. Б.А. Руденко. – М.: Мир, 1983. – 703 с.
25. Практикум по органической химии. Синтез и идентификация органических соединений / Под ред. проф. О.Ф. Гинзбурга и чл.-кор. АН СССР А.А. Петрова. – М.: Высшая школа, 1989. – 318 с.
26. Общая органическая химия / Пер. с англ. под ред. акад. Н.К. Кочетова. – М.: Химия, 1981. – Т. 1-12.
27. Органикум. Практикум по органической химии / Пер. с нем. под ред. В.М. Потапова. – М.: Мир, 1979. – Т. 1,2.
28. Грандберг, И.И. Практические работы и семинарские занятия по органической химии / И.И. Грандберг. – М.: Высшая школа, 1973. – 239 с.
29. Основной практикум по органической химии / Пер. с нем. доктора хим. наук В.М. Потапова. – М.: Мир, 1973. – 208 с.
30. Васильева, Н.В. Практические работы по органической химии. Малый практикум / Н.В. Васильева [и др.]. – М.: Просвещение, 1979. – 304 с.
31. Нечаев, Н.П. Органическая химия / Н.П. Нечаев, Т.В. Еременко. – М.: Высшая школа, 1985. – 463 с.
32. Грандберг, И.И. Органическая химия / И.И. Грандберг. – М.: Высшая школа, 1974. – 416 с.
33. Моррисон, Р. Органическая химия / Р. Моррисон, К. Бойд; пер. с англ. под ред. И.К. Коробицкой. – М.: Мир, 1974. – 1156 с.
34. Березин, Б.Д. Курс современной органической химии / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин. – М.: Высшая школа, 1999. – 768 с.
35. Терней, А. Современная органическая химия / А. Терней; пер. с англ. под ред. проф. Н.Н. Суворова. – М.: Мир, 1981. – Т. 1,2.
36. Антоновский, В.Л. Как устанавливают строение органических веществ / В.Л. Антоновский, М.М. Бузленкова. – М.: Знание, 1977. – 64 с.

Учебное пособие

Составители:
Голуб Наталья Михайловна
Кобринец Лариса Александровна

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

**к лабораторным работам по курсу «Химия»,
раздел «Органическая химия»**

для студентов специальности
1-37 01 07 «Природоохранная деятельность»

Ответственный за выпуск: Кобринец Л.А.
Редактор: Боровикова Е.А.
Компьютерная вёрстка: Соколюк А.П.
Корректор: Никитчик Е.В.

Подписано к печати 26.02.2014 г. Формат 60x84 1/16. Гарнитура Arial Narrow.
Бумага «Снегурочка». Усл. п. л. 3,5. Уч. изд. 3,75. Заказ № 022. Тираж 50 экз.
Отпечатано на ризографе учреждения образования «Брестский государственный
технический университет». 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.