

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 2021

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: Кириченко Л. А., ст. преподаватель, м. б. н.
Антонюк Е. К., ст. преподаватель, м. б. н.

Рецензент: Колбас Н. Ю., заведующий кафедрой Химия УО «Брестский государственный университет им. А. С. Пушкина» кандидат биологических наук, доцент

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	12
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.....	28
2.6 Амины.....	29
2.7 Аминокислоты. Белки	30
Контрольные задания к разделам 2.6 и 2.7	36
2.8 Витамины	38
2.9 Жиры	41
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ ...	44

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, карбоноевых 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, методика проведения реакции (рисунок)	Наблюдаемые изменения, уравнения реакций	Объяснение полученного результата, выводы

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

1 Качественный элементный анализ

Цель работы: изучить качественный состав органических веществ и реакции на обнаружение продуктов распада веществ.

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 $\text{N}_2, \text{NO}_3^-$ 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 ($\sim 0,2$ 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 прокаливают его до последующего побеления. Дают чашечке охладиться, добавляют к остатку от прокаливания 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 прокаливании 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 прокаливании 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 прокаливания 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 улетучивается 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, парафин и т.п.), оксид меди (в порошке); безводный CuSO_4 , известковая или баритовая вода (свежеприготовленный насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Ba}(\text{OH})_2$, пробирка, пробка с газоотводной трубкой, вата, держатель или штатив с лапкой, спиртовка, спички.

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 не-плотный 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 (см. рисунок 1.) Смесь нагревают сначала осторожно, затем сильнее.

При прокаливании органического вещества 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.

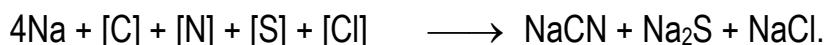
Как обнаруживаются образовавшиеся CO_2 в H_2O ? Для чего необходимы CuSO_4 и раствор

Рисунок 1. Обнаружение С и N в орг. в-ве $\text{Ca}(\text{OH})_2$? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Используемое вещество для анализа предварительно высушивают для удаления гигроскопической и кристаллизационной воды.

1.3 Открытие азота, серы и галоидов в органическом веществе

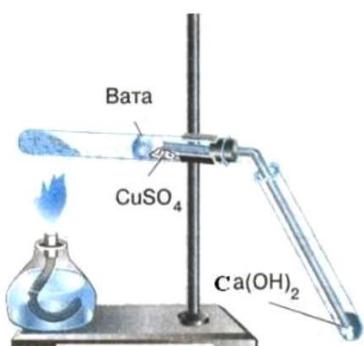
Для обнаружения присутствия азота, серы или галоидов обычно необходимо полностью разрушить органическое вещество прокаливанием со щелочью, например с натронной известью. При этом сера и галоиды переходят в неорганические соли – сульфиды и хлориды (бромиды, йодиды), а большая часть азота выделяется в 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 прокаливания 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.

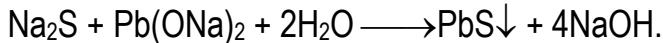
Если в органическом соединении содержатся азот и сера (что характерно, например, для тиомочевины, а также цистеина), то они легко идентифицируются по появлению



красной окраски при добавлении к раствору продуктов прокаливания солей железа (III): это по существу качественная реакция на образование роданид-иона CNS^- :



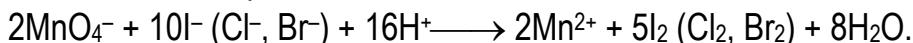
Открытие серы основано на переводе полученного сульфида натрия в нерастворимый в щелочах сернистый свинец буро-черного цвета:



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 прокаливания 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 хлоргидрат, 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, пробирка, держатель, спиртовка, спички.

Методика проведения: несколько кристаллов или капель 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 см³ 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 см³ отфильтрованной щелочной жидкости добавляют 1-2 капли раствора нитропруссида натрия.

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

1.3.2 Проба на азот

Методика проведения: отлив половину полученной фильтрованием 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.

1.3.2.1 Проба на аммиачный азот

Многие азотсодержащие вещества при нагревании с избытком натронной извести выделяют аммиак, который узнается либо по запаху, либо по посинению универсальной индикаторной бумаги (или красной лакмусовой бумаги).

Материалы: какое-либо органическое соединение, содержащее аммиачный азот (мочевина, аминокислоты, амины и т. п.), баритовая или известковая вода (свежеприготовленная), универсальная индикаторная бумага, пробирка, пробка резиновая, водяная баня.

Методика проведения: для открытия азота поместите в сухую пробирку один шпатель (около 10 мг) азотсодержащего испытуемого вещества. Добавьте 5–6 капель баритовой или известковой воды. Страйтесь наливать раствор так, чтобы не смочить стенок пробирки сверху. Закройте пробирку пробкой, но не плотно, иначе при нагревании раствора пробка выскочит из пробирки. Между пробкой и стенками пробирки вставьте смоченную в воде полоску индикаторной бумаги.

Поставьте пробирку в нагретую до кипения электрическую водяную баню. Через 10–15 мин обратите внимание на изменения, произошедшие в пробирке. Что это доказывает? Запишите уравнения протекающих реакций.

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 остывшей 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 см³ 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), раствор HCl, медная проволока, держатель, спиртовка, наждачная бумага.

Методика проведения: предварительно очищенную тонкую проволоку из красной меди загибают на конце в петлю диаметром 1–2 мм и прокаливают 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 прокаливают. Если пламя недостаточно горячо (например, пламя спиртовки), то в петле или спирали медной проволоки закрепляют зернышко оксида меди.

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 нелетучая.

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 CO₂ и H₂O?
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 Cu O получено 11,2 см³ N₂ (нормальные условия). Каково процентное содержание азота в исследуемом веществе?
8. При анализе вещества, имеющего молекулярную формулу C₁₀H₁₆O₄, найдено: C = 60,40 %; 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: С = 68,63 %, Н = 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 н-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. После сжигания 9 г органического вещества получено (н. у.) 2,24 дм³ N_2 , 8,96 дм³ CO_2 и 12,6 г H_2O . В состав 1 моль соединения входит 1 моль азота. Установите формулу вещества.

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

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

20. 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.

21. При сжигании 2,24 дм³ (н.у.) газообразного органического вещества получили 2,24 дм³ (н.у.) CO_2 и 1,8 г H_2O . на горение было затрачено 3,2 г O_2 . Определите формулу вещества.

22. Определите структурную формулу соединения, если известно, что оно состоит из 37,7 % С, 6,3 % Н и 56,0 % Cl (по массе). 6,35 г. паров этого соединения занимают объем 1,12 л (н.у.). при гидролизе этого соединения образуется вещество, состоящее из С, Н, О, а при восстановлении последнего образуется вторичный спирт. Запишите уравнения соответствующих реакций.

23. При сжигании 0,1 моль УВ получено 5,4 г H_2O и 8,96 дм³ (н. у.) CO_2 . Установите формулу УВ и изобразите его возможные изомеры.

24. В результате полного сжигания вещества, относительная плотность паров которого по водороду 15,5, получено (н. у.) 2,24 дм³ N_2 , 4,48 дм³ CO_2 и 9 г H_2O . На горение затрачено 14,4 г (н. у.) кислорода. Определите формулу соединения.

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.

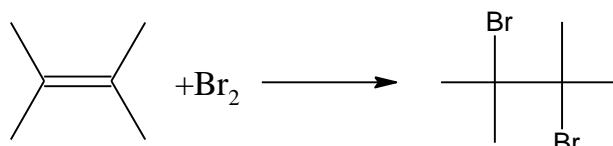
Выбор реагента для получения производного определяется доступностью и устойчивостью реагента, простотой, удобством, скоростью реакции, выходом и четкой температурой плавления производного.

2.1 Обнаружение кратной связи

Цель работы: изучить физико-химические свойства и качественные реакции соединений, содержащих кратные связи.

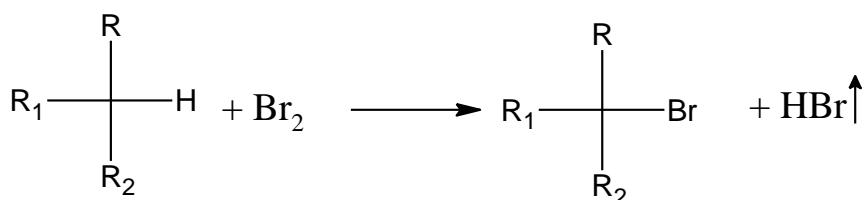
2.1.1 Реакция с бромом

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 (олеиновой кислоты, аллилового спирта, циклогексадиена или алкенов) 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.

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»:

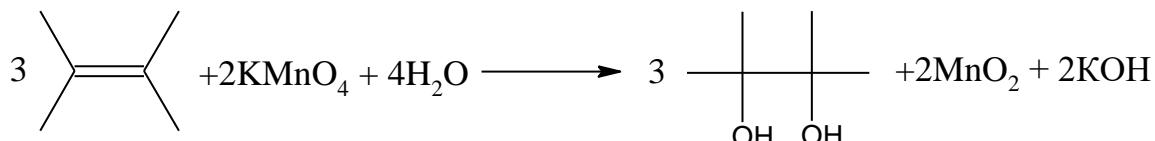


Тогда реакцию удобнее проводить в CCl_4 , в котором HBr нерастворим.

Реакция с йодом идет по аналогичной схеме.

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.

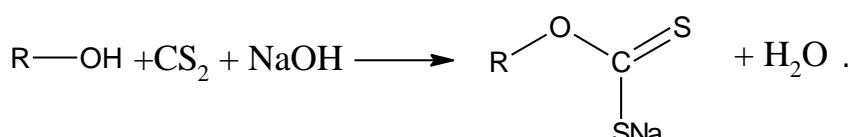
Методика проведения: к раствору 0,1 см³ или 0,1 г вещества с кратной связью в 2–3 см³ растворителя (вода, ацетон или пиридин), помещенному в пробирку, прибавляют, встряхивая, по каплям 0,2 %-й раствор перманганата калия. При наличии в исследуемом веществе кратных связей фиолетовая окраска почти мгновенно 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

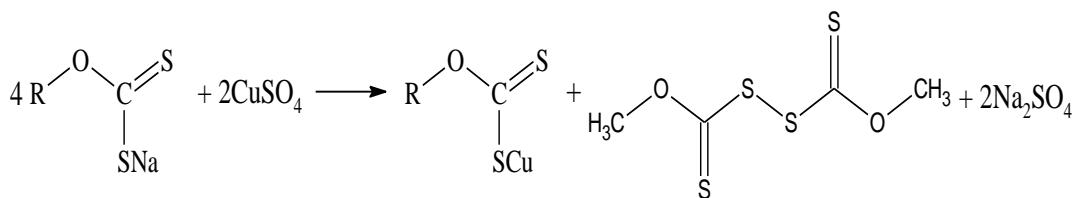
Цель работы: изучить физико-химические свойства и качественные реакции алифатических и ароматических спиртов.

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 алкилксантогенатов-1:



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

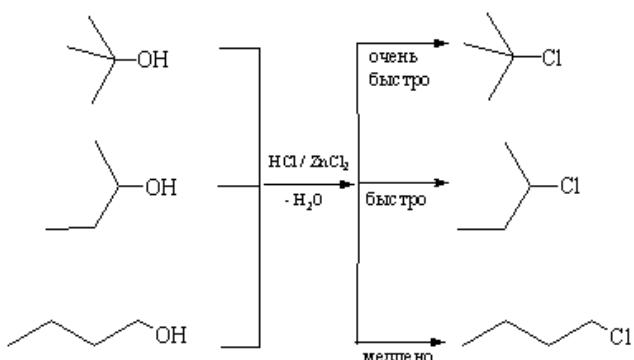


Ксантогенаты третичных спиртов неустойчивы и разлагаются до минеральных соединений, вследствие чего эта реакция для определения третичных спиртов непригодна.

Методика проведения: растворяют каплю исследуемого вещества (первичный или вторичный спирт) в 1 см³ диэтилового эфира, добавляют каплю сероуглерода и несколько крупинок ёдкого 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 реагентом Лукаса

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



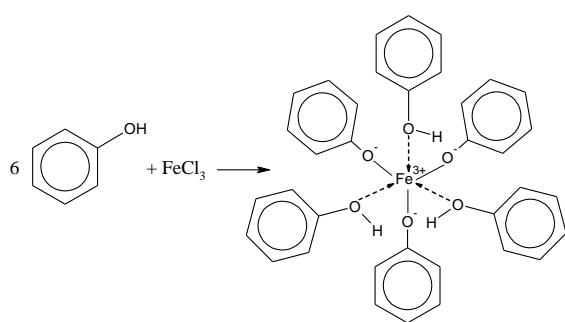
Методика проведения: к 1 см³ этилового спирта прибавляют 6 см³ реагента Лукаса (раствор ZnCl₂ в HCl конц.). Пробирку закрывают пробкой, встряхивают и оставляют стоять на 10 мин. Отмечают изменения, происходящие с содержимым пробирки.

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):

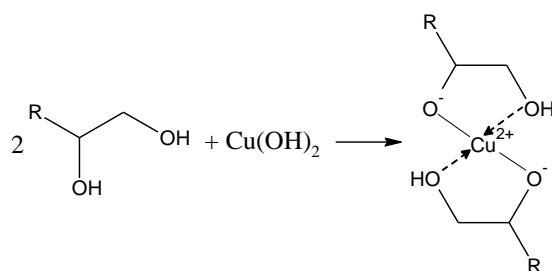


Обычная окраска раствора синяя или фиолетовая. Но у ряда сложных фенолов она бывает зеленой или красной. Реакцию проводят в водных растворах или в хлороформе, чтобы отличить фенолы от енолов. Последние дают интенсивное окрашивание в метаноле или этаноле.

Методика проведения: в пробирке растворяют несколько кристаллов или одну каплю фенола или енола в 1 см³ воды или хлороформа. Встряхивают, добавляют 1 каплю 1 %-го водного раствора FeCl₃. В присутствии фенольного гидроксида тотчас же появляется интенсивная окраска. Фенолы 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 (этиленгликоль или глицерин). 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. Опишите электронное и пространственное строение атома углерода в состоянии sp³-, sp²- и sp-гибридизации. С помощью атомных орбиталей изобразите строение молекул: а) этана, б) этилена, в) ацетилена, г) пропана, д) пропена, е) пропина, ж) бутана, з) 2-бутена, и) 2-бутина, к) этилэтилена. Дайте определение σ - и π -ковалентным связям. Опишите свойства рассматриваемых кратных связей.

2. Приведите уравнения реакций и назовите алканы, образующиеся: при действии металлического натрия и при нагревании с йодистоводородной кислотой (в запаянной трубке) следующих галогеналканов: а) 2-йодопентана, б) 3-метил-2-йодобутана, в) йодистого изобутила, г) бромистого втор-бутила, д) 1-бром-2-метилпентана.

3. Какие продукты получаются при нагревании смеси этилового и метилового спиртов с концентрированной серной кислотой? Запишите уравнения протекающих реакций.

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

5. Определите строение углеводорода молекулярной формулы C_5H_{10} , если при катализитическом гидрировании его получается метилбутан; при обработке HBr (в отсутствии перекисей) и последующем гидролизе галогенпроизводного образуется спирт, который при окислении дает кетон.

6. 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.

7. Приведите уравнения реакций взаимодействия фенола, п-крезола, м-крезола, резорцина, гидрохинона со следующими реагентами: 1) гидрокарбонатом натрия, 2) хлоридом железа (III), 3) натрием, затем этилиодидом, 4) уксусным ангидридом, 5) бромом, 6) реагентом Марки, 7) солью diazonия. Назовите продукты реакций. Какими качественными и количественными реакциями можно определить алканолы? Какие реакции позволяют установить их строение?

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

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

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

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

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

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

14. Какие продукты образуются при окислении этиленгликоля, глицерина?

15. Как с помощью химических реакций отличить друг от друга пропанол-1 и фенол? Запишите соответствующие уравнения.

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

17. Напишите структурную формулу соединения $C_4H_{10}O$, если оно реагирует с металлическим натрием с выделением водорода, при окислении дает кетон с тем же числом атомов углерода.

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

19. Какие соединения образуются, если на пропилмагнийиодид действовать:
а) формальдегидом и водой; б) уксусным альдегидом и водой; в) метилэтилкетоном и водой; г) этиловым эфиром уксусной кислоты и водой. Назовите полученные соединения по карбинольной и женевской номенклатурам.

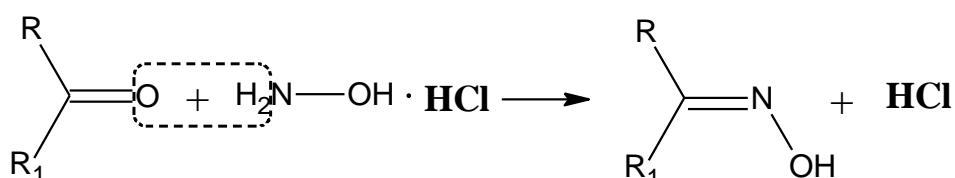
20. Сравните физические свойства этилового спирта и диметилового эфира. Чем обусловлена хорошая растворимость в воде первых членов гомологического ряда спиртов?

2.3 Обнаружение карбонильной группы

Цель работы: изучить физико-химические свойства и качественные реакции альдегидов и кетонов.

2.3.1 Реакция с солянокислым гидроксиламином

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



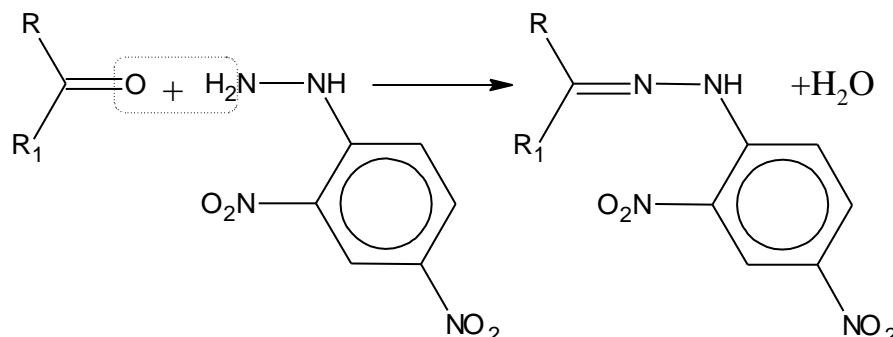
Так как солянокислый гидроксиламин обладает практически нейтральной реакцией, а образующийся оксим не является сильным основанием, то **ход реакции легко контролировать по увеличению кислотности среды за счет выделения хлористого водорода**.

Методика проведения: к 2 см³ 3 %-го солянокислого гидроксиламина в пробирке прибавляют раствор 0,1 г исследуемого вещества (альдегида или кетона) 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 гидроксиламином. В их отсутствии легко убедиться, проверив исследуемый раствор на лакмус.

2.3.2 Реакции с 2,4-динитрофенилгидразином

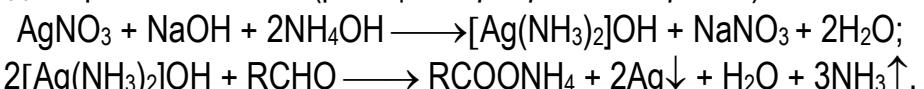
Методика проведения: в три пробирки наливают по 1 см³ раствора 2,4-динитрофенилгидразина и добавляют по 1–2 капли: в первую пробирку – ацетона; вторую – метилэтоксикетона; третью – раствора глюкозы. Наблюдают изменение цвета реакционной смеси и выпадение желтого осадка. Протекающие реакции отражают уравнениями.

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 стенах сосуда в виде зеркального слоя (реакция серебряного зеркала):

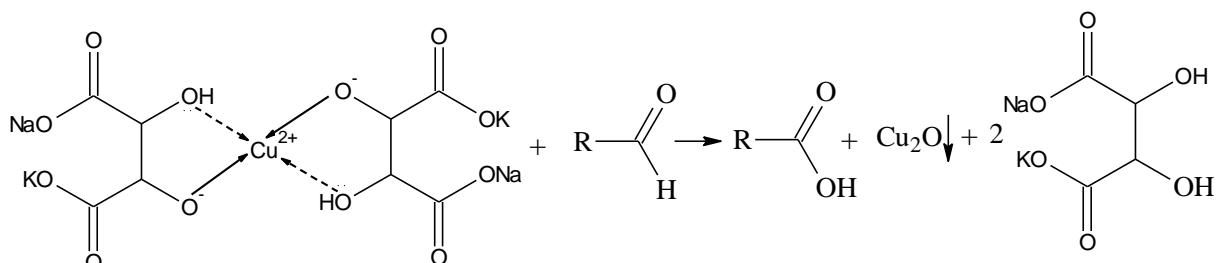


Методика проведения: в пробирке смешивают 1 см³ свежеприготовленного 10 %-го раствора нитрата серебра и 1 см³ 2н раствора едкого натра. К смеси по каплям вносят 25 %-й раствор аммиака до растворения выпавшего осадка гидроксида серебра. Добавляют несколько капель исследуемого вещества (например формалина)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

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

2.3.4 Реакция с реагентом Фелинга

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

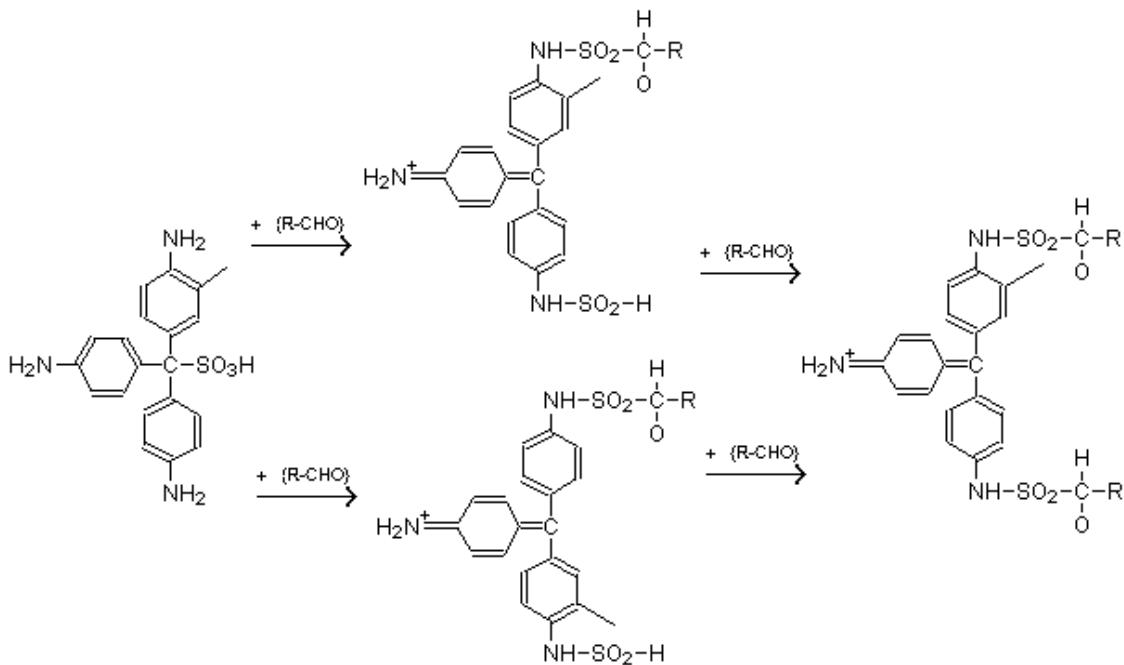


Ароматические альдегиды эту реакцию не дают.

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

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: наливают в две пробирки по 1 см³ бесцветного раствора фуксинсернистой кислоты и добавляют в одну из них несколько капель раствора формальдегида, а в другую – такое же количество раствора ацетона. Отмечают произошедшие изменения. Затем добавляю в обе пробирки по 0,5 см³ разбавленной серной кислоты. Отмечают изменения в пробирках сразу и через 5–10 мин. Протекающие реакции отражают уравнениями.

2.3.6 Открытие ацетона посредством перевода его в иодоформ

Иодоформная пробы на ацетон (проба Либена) очень чувствительна и позволяет открыть ацетон в водных растворах уже при содержании его около 0,04 %.

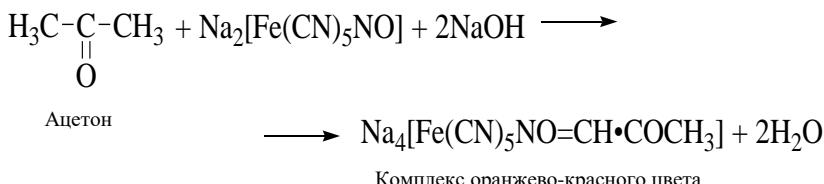
Процесс идет в соответствии с реакциями:

- 1) $3I_2 + 6NaOH \rightarrow 3NaIO + 3NaI + 3H_2O$;
 - 2) $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3 + 3NaIO \rightarrow 3NaOH + I_3\text{C-CO-CH}_3$;
 - 3) $I_3\text{C-CO-CH}_3 + NaOH \rightarrow CH_3I + NaO-OC-CH_3$.
- акетон триоидацетон
 иодоформ

Методика проведения: помещают в пробирку 1 каплю раствора иода в иодистом калии и 5 капель 2н NaOH. К обесцвеченному раствору образовавшейся иодноватистокислого натрия добавляют с помощью пипетки 1 каплю водного раствора ацетона. Немедленно без нагревания выпадает желтовато-белый осадок с характерным запахом иодоформа. Протекающие реакции отражают уравнениями.

2.3.7 Цветная реакция на ацетон с нитропруссидом натрия

Цветная реакция с нитропруссидом натрия (проба Легая) служит дополнением к иодоформной пробе на ацетон (проба Либена) и широко применяется в клинической практике для открытия ацетона в моче (при сахарном диабете).



Методика проведения: помещают в пробирку 1 каплю 0,5н раствора нитропруссида 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. Протекающие реакции отражают уравнениями.

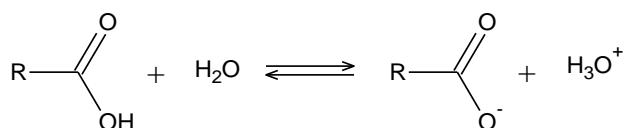
Обратите внимание на чувствительность реакции.

2.4 Обнаружение карбоксильной группы

Цель работы: изучить физико-химические свойства и качественные реакции карбоновых кислот и сложных эфиров.

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:

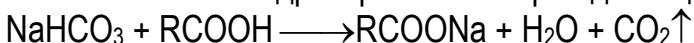


Методика проведения: раствор исследуемого вещества в воде (10 %-й раствор уксусной, бензойной, щавелевой, лимонной или др. кислоты) наносят на бумажку «конго». Алифатические и ароматические карбоновые кислоты окрашивают ее в коричневый цвет, довольно быстро бледнеющий. Аналогичную реакцию дают также 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. Протекающие реакции отражают уравнениями.

2.4.2 Реакция с гидрокарбонатом натрия

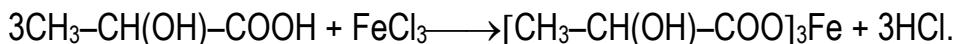
Карбоновые кислоты вытесняют из гидрокарбоната натрия диоксид углерода:



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 . Протекающие реакции отражают уравнениями.

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 простокваша 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. Протекающие реакции отражают уравнениями.

2.4.4 Образование нерастворимых солей

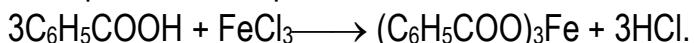
Как правило, свинцовые, серебряные и кальциевые соли карбоновых кислот сложного строения плохо растворимы в воде и выпадают в виде белых осадков.

Методика проведения: к 1–2 мл раствора каждой из исследуемых кислот добавляют 5–10 капель 2 н. NaOH. Затем добавить несколько капель насыщенного раствора нитрата свинца (II). Что происходит? Протекающие реакции отражают уравнениями.

На предметное стекло помещают 1 каплю раствора оксалата натрия (или аммония). Добавляют столько же капель раствора хлорида кальция. Осадок какого вещества выпадает? Прибавляют к нему 1 каплю 2 н. CH₃COOH. Что происходит? Прибавляют туда же 1–2 капли 2 н. HCl. Отмечают растворимость оксалата кальция в растворах кислот. Протекающие реакции отражают уравнениями.

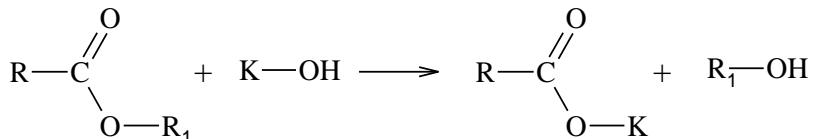
2.4.5 Качественная реакция бензойной кислоты с хлоридом железа (III)

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



2.4.6 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

- Сравните свойства гидроксильной группы в спиртах и кислотах. Приведите примеры соответствующих реакций. Дайте объяснение.
- При помощи каких реакций можно отличить уксусную кислоту от пропионового альдегида? Приведите примеры реакций.
- Напишите уравнения реакций получения бензальдегида и фенилуксусного альдегидов: а) окислением соответствующих спиртов; б) гидролизом дигалогензамещенных. У какого из альдегидов будут легче осуществляться реакции нуклеофильного присоединения? Почему?
- 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.
- При помощи каких реакций можно отличить пропиловый спирт от пропионового альдегида? Приведите примеры реакций.
- 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? Приведите примеры.

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? Приведите примеры.

10. При окислении этиленового углеводорода C_8H_{16} образуется в качестве единственного продукта реакции вещество C_4H_8O , не дающее реакции серебряного зеркала. Дальнейшее окисление C_4H_8O 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 гидроксиламина, освобождающуюся при этом соляную кислоту оттитровывают. Определите процентное содержание пропионового альдегида в смеси, если при обработке 1 г этой смеси хлоргидратом гидроксиламина выделяется 0,12 г хлористого водорода.

12. 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. Напишите уравнения протекающих реакций.

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

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

15. При помощи каких реакций можно отличить уксусный альдегид от пропионовой кислоты? Приведите примеры.

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

17. Напишите уравнения реакций взаимодействия янтарного ангидрида: а) с 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?

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

19. 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"?

20. Сколько граммов окисда серебра можно восстановить с помощью 200 см³ 36 %-го раствора муравьиного альдегида, удельный вес 1,11?

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

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

23. Какой этиленовый углеводород дает при озонолизе смесь пропионового альдегида и метилэтилкетона?

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

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

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

27. 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 *n*-пелар-гоновая кислота $CH_3(CH_2)_7COOH$ и *n*-азелаиновая кислота $HOOC(CH_2)_7COOH$, при озонолизе образуется альдегид пеларгоновой кислоты и полуальдегид азелаиновой кислоты.

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

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

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

31. 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.

32. 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.

33. 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?

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

35. 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.

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

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

2.5 Углеводы

Цель работы: изучить физико-химические свойства и качественные реакции простых и сложных углеводов.

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

2.5.1 Доказательство наличия гидроксогрупп в углеводах

Методика проведения: в пробирку помещают 5–6 капель 5 %-го раствора углевода (глюкозы, сахарозы) и 5 капель 2н раствора гидроксида натрия. К полученной смеси по каплям прибавляют 5 %-й раствор сульфата меди (II). Образующийся вначале осадок

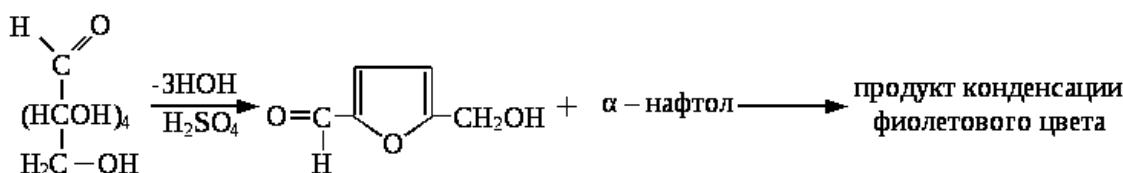
гидроксида меди (II) растворяется с образованием раствора сахарата меди синей окраски. Образование легкорастворимых, интенсивно окрашенных и не разлагаемых щёлочью комплексных алкоголятов меди доказывает наличие нескольких гидроксогрупп в молекуле углевода. Напишите уравнения, отражающие химизм протекающих реакций.

2.5.2 Доказательство наличия карбонильных групп (альдегидная проба Мура)

Методика проведения: к 8–10 каплям 5 % раствора глюкозы прибавляют столько же 30 %-го раствора едкого натра. Жидкость нагревают до кипения. Появляются сначала жёлтое, а затем тёмно-бурое окрашивание и запах карамели, делающийся более заметным при подкислении жидкости разбавленной серной кислотой. Напишите уравнения, отражающие химизм протекающих реакций.

2.5.3 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.

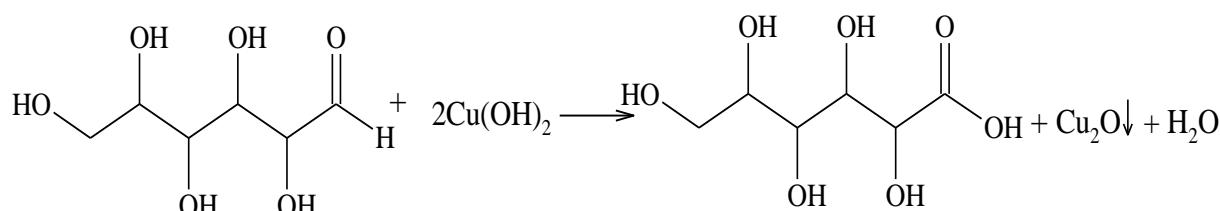


Методика проведения: в 1 см³ воды вносят 0,01 г углевода (или сырья, содержащего углевод) и 2 капли свежеприготовленного 10%-го спиртового раствора α -нафтола. Смесь слегка мутнеет из-за выпадения α -нафтола. Осторожно из пипетки по стенкам пробирки приливают 1 см³ концентрированной серной кислоты так,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

Моносахариды

2.5.4 Реакция Троммера на альдозы

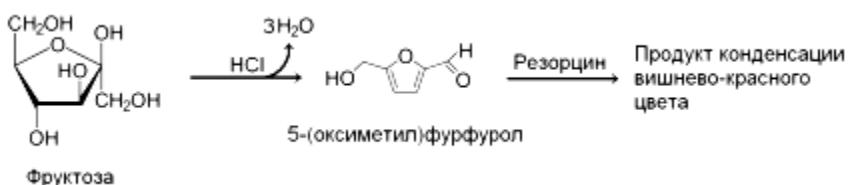
Методика проведения: в пробирку наливают 1 см³ 5 %-го водного раствора глюкозы (свежеприготовленного), 1 см³ 2н раствора гидроксида натрия и 2 капли 5 %-го раствора сульфата меди. Выпадающий гидроксид меди быстро растворяется в темно-синий раствор за счет возникновения хелатов меди по расположенным рядом 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 невосстановляющий дисахарид, например саха-розу, то изменение окраски не происходит.

2.5.5 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-гидроксиметилфурфурол, 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.

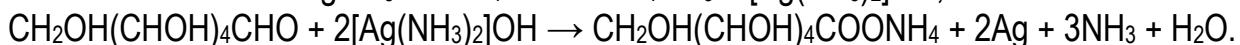
Методика проведения: в пробирку с раствором фруктозы помещают кристаллик резорцина и 2 капли раствора соляной кислоты. Содержимое пробирки нагревают только до начала кипения. Жидкость постепенно окрашивается в красный цвет.

2.5.6 Окисление моносахаридов с реагентом Фелинга

Методика проведения: реагент Фелинга готовят перед применением, смешивая два раствора: раствор CuSO_4 и щелочной раствор сегнетовой соли (калиево-натриевой соли винной кислоты). При слиянии растворов образуется гидроксид меди, который с сегнетовой солью дает комплексное соединение типа гликолята меди. Для проведения качественной реакции в одну пробирку наливают 5 капель 5 %-го раствора глюкозы, в другую 5 капель 5 %-го раствора фруктозы. В обе пробирки добавляют по 1 капле реагента Фелинга и нагревают до кипения. Записывают уравнения реакций образования реагента Фелинга (алкоголята меди виннокаменной кислоты), его взаимодействие с глюкозой и фруктозой. Наличие каких функциональных групп доказывает эта реакция? Реакция окисления моносахаридов реагентом Фелинга более удобна, поскольку калиевонатриевая соль виннокаменной кислоты (сегнетовасоль) связывает избыток гидроксида меди и не допускает выделение черного осадка оксида меди (I), который мешает протеканию основной реакции в случае пробы Троммера.

2.5.7 Окисление моносахаридов аммиачным раствором оксида серебра — проба Толленса

Глюкоза восстанавливает аммиачный раствор гидроксида серебра, образуемый при взаимодействии нитрата серебра с гидроксидом натрия и водным раствором аммиака, до металлического серебра:

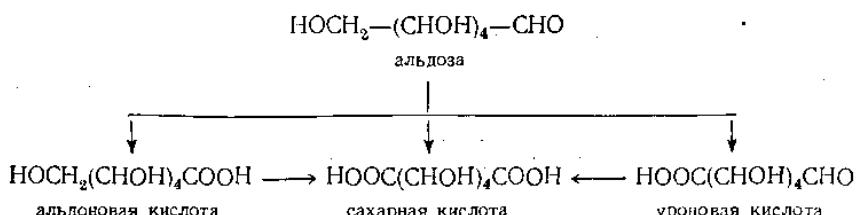


Методика проведения: в чистую пробирку помещают 2 капли 5 %-го раствора нитрата серебра, подщелачивают раствор, прибавив 1 каплю 2н раствора гидроксида натрия, и по каплям добавляют 25 %-й раствор аммиака до растворения образующегося осадка гидроксида серебра. Полученный прозрачный бесцветный аммиачный раствор гидроксида серебра является реагентом, которым можно окислить альдозу (реакция «сереб-

ряного зеркала». Для этого добавляют к реактиву 2 капли 5 %-го раствора глюкозы и подогревают пробирку. Наблюдается образование металлического налета на стенках пробирки. Аналогично проводят реакцию с 5 %-м р-ром фруктозы. Объясняют полученный результат.

2.5.8 Окисление альдозы и кетозы иодом (иодоформная пробы)

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.



Методика проведения: опыт проводится параллельно с растворами глюкозы и фруктозы. К 3 см³ каждого раствора моносахарида 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.

2.5.9 Восстановливающая 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 дисахарида).

2.5.10 Открытие восстановливающих дисахаридов реакцией с аммиаком

Методика проведения: в пробирку с раствором 0,05 г анализируемого вещества в 1 мл воды добавляют 0,5 мл 25 %-го раствора аммиака. Смесь перемешивают и нагревают на кипящей водяной бане 10 мин. При наличии восстановливающего дисахарида раствор приобретает розоватый оттенок.

2.5.11 Реакция на сахарозу с солями кобальта

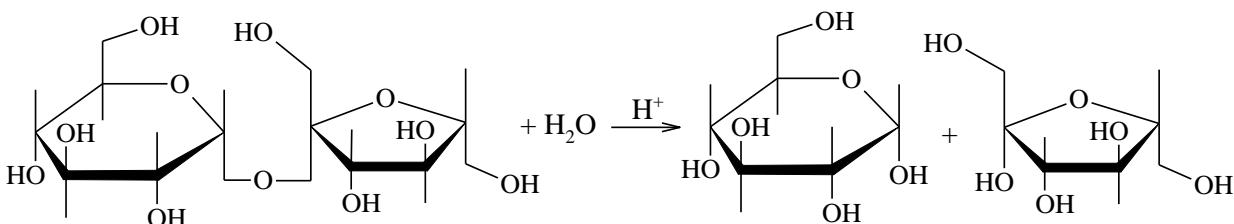
Сахароза в щелочной среде даёт фиолетовое окрашивание с ионом кобальта Co^{2+} .

Методика проведения: к 10–12 каплям 5 %-го раствора сахарозы прибавляют 5–6 капель 2н раствора гидроксида натрия, 2 капли 0,5н раствора сульфата или нитрата кобальта (II). При наличии сахарозы появляется фиолетовое окрашивание.

2.5.12 Определение восстановливающей способности у сахарозы и 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 (кислотный гидролиз):



Сахароза не обладает восстановительными свойствами и дает отрицательную реакцию Троммера. После гидролиза сахарозы (кипячение в присутствии концентрированной соляной кислоты) образуются альдозы, которые можно обнаружить с помощью реакции Троммера или иодоформной пробы, а фруктозу – 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 проводят гидролиз, нагревая 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 (не гидролизованный) раствор сахарозы. Берут еще две пробирки и в одну из них вносят примерно 1 см³ гидролизата сахарозы и столько же 2н 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 CuSO_4 . Затем нагревают на водяной бане до кипения. Сравнивают полученный результат в двух пробирках. Желтый или красно-коричневый осадок доказывает образование глюкозы при гидролизе сахарозы (реакция Троммера).

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.

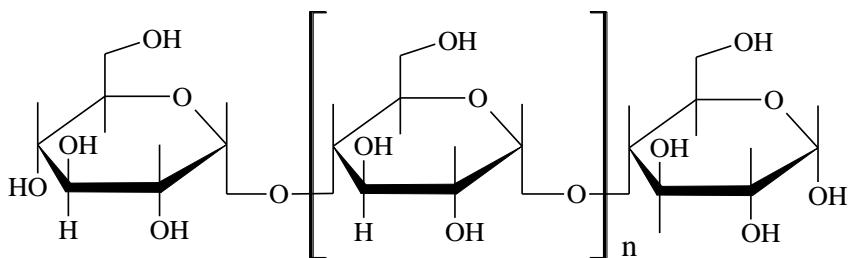
Записывают уравнения протекающих реакций.

Полисахариды

2.5.13 Реакция крахмала с йодом

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.

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 гликозидных остатков.

Амилопектин с йодом дает красновато-фиолетовое окрашивание.

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

Полученную темно-синюю жидкость нагревают, не доводя до кипения. Окраска при этом исчезает, но при охлаждении появляется вновь. Записывают происходящие изменения. О чём свидетельствует появление синего окрашивания в пробирке?

2.5.14 Гидролиз крахмала

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 восстановливающей способностью. Полный гидролиз полисахаридов в присутствии кислот или специфических ферментов приводит к образованию моносахаридов, обладающих редуцирующими свойствами.

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 2н NaOH и по 5 капель раствора сульфата меди и нагревают (проба Троммера). Сравнивают полученные результаты. Записывают реакцию гидролиза крахмала. Что доказывает положительная реакция Троммера?

2.5.15 Растворение целлюлозы в реагенте Швейцера

Методика проведения: в пробирку наливают 10 капель аммиачного раствора гидроксида меди (реактив Швейцера) и опускают очень маленький кусочек ваты. Пробирку энергично встряхивают до полного растворения ваты. Добавляют 1–2 капли концентрированной соляной кислоты. Что наблюдаете? Какие изменения произошли в структуре целлюлозы? Описывают наблюдаемые явления. Объяснить почему целлюлоза растворяется в реагенте Швейцера. Качественной реакцией на целлюлозу является ее растворение в реагенте Швейцера.

2.5.16 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. Паралельно 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 (вату). 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 реакцию Троммера на глюкозу. Для этого помещают около 0,5 см³ гидролизата в пробирку и добавляют 16–20 капель 2н NaOH с расчетом не только нейтрализовать взятую для гидролиза кислоту, но и создать избыток щелочи, необходимый для реакции восстановления. Прибавляют 2–3 капли 0,5н CuSO₄. Затем осторожно нагревают верхнюю часть жидкости до кипения. Образование желтого осадка доказывает наличие глюкозы в гидролизате. Записывают реакцию гидролиза клетчатки и реакцию Троммера для продуктов гидролиза.

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 моносахарида.
3. Напишите уравнения реакций: а) образования озона 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 кольчачто-цепную таутомерию моносахаридов на примере D-рибозы. Напишите перспективные (по Хеуорсу) формулы β,D -рибофуранозы и β,D -дезоксирибофуранозы.
5. Приведите строение фрагмента целлюлозы (по Хеуорсу) и схему реакции ее ацетилирования. Чем отличаются моно-, ди- и триацетаты целлюлозы? Какое применение имеют указанные продукты в промышленности?
6. Напишите качественные реакции позволяющие отличить алканол от дисахарида.
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 полисахарида.
9. На мальтозу подействовали 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 дисахарида.
11. Тростниковый сахар последовательно обработали при нагревании водным раствором серной кислоты, а затем избытком фенилгидразина. Напишите уравнения реакций, которые при этом протекали.

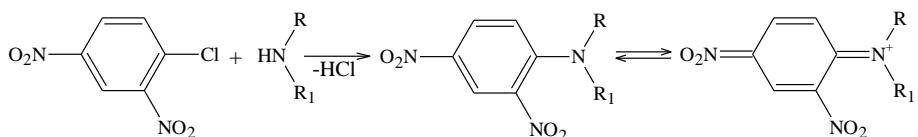
12. Чем отличается строение крахмала от строения клетчатки?
13. Напишите качественные реакции, позволяющие отличить карбонильное соединение от моносахарида.
14. А. А. Колли впервые показал, что глюкоза имеет пять гидроксильных групп. Это можно доказать действием на нее хлористым ацетилом с последующим гидролизом образовавшегося продукта и титрованием выделившейся уксусной кислоты. Напишите уравнения этих реакций.
15. Напишите качественные реакции, позволяющие отличить карбонильное соединение от полисахарида.
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 дисахарида.
19. Напишите качественные реакции, позволяющие отличить многоатомный спирт от моносахарида.
20. Напишите качественные реакции, позволяющие отличить многоатомный спирт от полисахарида.
21. Напишите качественные реакции, позволяющие отличить моносахарид от дисахарида.
22. Напишите качественные реакции, позволяющие отличить дисахарид от полисахарида.
23. Приведите формулу фрагмента молекулы амилозы и амилопектина, укажите типы связей между остатками глюкозы. Отметьте различия в строении и свойствах амилозы и амилопектина.
24. Напишите качественные реакции, позволяющие отличить моносахарид от полисахарида.
25. С помощью каких реакций можно отличить сахарозу от мальтозы?
26. Напишите схему превращения *L*-глюкозы в левулиновую кислоту.

2.6 Амины

Цель работы: изучить химические свойства и качественные реакции аминов.

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, хинолин, 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 ($\text{pH} = 5$ для анилина и $\text{pH} = 10$ для алифатических аминов), но в случае алифатических аминов эта простая проба позволяет сразу установить их присутствие:

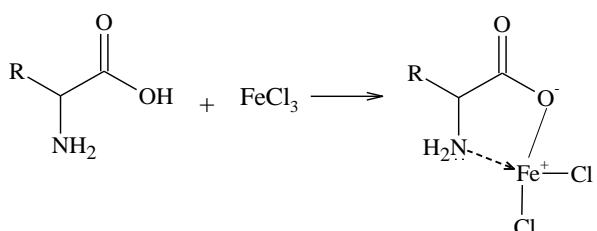


2.7 Аминокислоты. Белки

Цель работы: изучить физико-химические свойства и качественные реакции аминокислот и белков.

2.7.1 Реакция аминокислот с хлоридом железа (III) FeCl_3

При действии FeCl_3 в водных растворах на аминокислоты образуются хелаты, окрашенные в красный цвет:

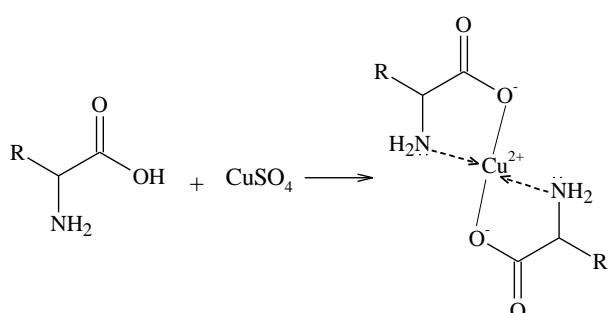


От минеральных кислот окраска исчезает.

Методика проведения: к 0,05 г α -аминокислоты, растворенной в 1 см³ воды, добавляют каплю 3 %-го раствора FeCl_3 . Возникшая окраска доказывает присутствие аминокислот.

2.7.2 Реакция с солями меди

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



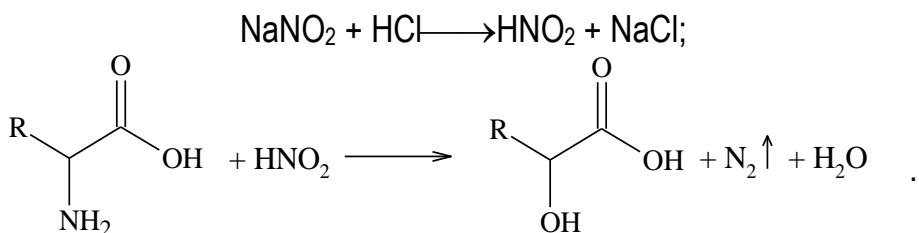
Для сдвига равновесия вправо ее лучше проводить в буферном растворе с добавкой ацетата натрия.

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 (свежеприготовленного) 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:

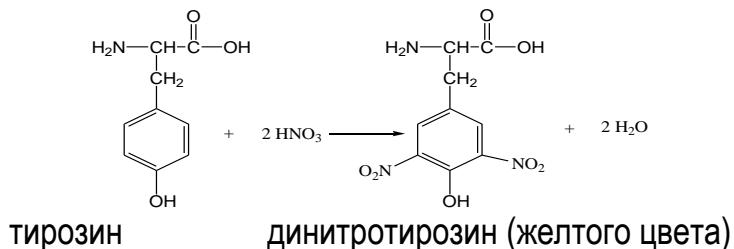
✓ **раствор животного белка:** у куриного яйца отделите белок в мерный стакан, размешайте его стеклянной палочкой с дистиллированной водой в соотношении 1:10, затем профильтруйте через бумажный фильтр в коническую колбу:

✓ **раствор растительного белка:** зерновой вызревший горох измельчите в муку в кофемолке. Разведите в соотношении: 10 г гороховой муки на 50 см^3 10 %-го раствора NaCl или KCl, затем профильтруйте через бумажный фильтр в коническую колбу.

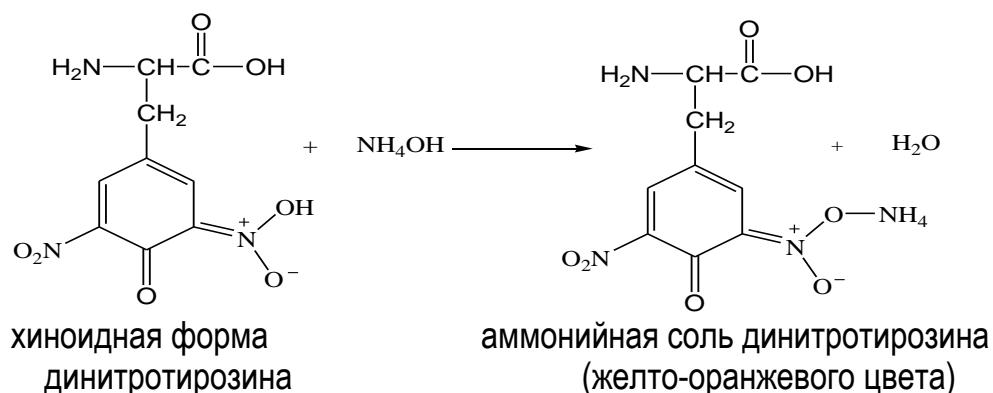
2.7.4 Ксантопротеиновая реакция на белки (на ароматические аминокислоты)

При нагревании с концентрированной азотной кислотой белки дают желтое окрашивание. Реакция основана на образовании нитропроизводных аминокислот, имеющих желтую окраску. Нитропроизводные аминокислот в щелочной среде образуют соли хиноидной структуры, окрашенные в оранжевый цвет.

Ксантопротеиновая реакция обнаруживает наличие в белке одиночных или конденсированных ароматических ядер, то есть остатков таких кислот, как фенилаланин, тирозин, триптофан. Желтое окрашивание появляется в результате нитрования этих ядер азотной кислотой и образования полинитросоединений:



Переход в щелочной среде желтой окраски подобных веществ в оранжевую обусловлен образованием более окрашенных анионов:



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

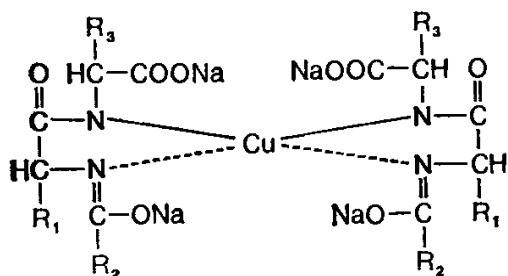
Ксантопротеиновую реакцию, кроме белков, пептидов и циклических аминокислот, дают также многие простые ароматические соединения (бензол, фенол и др.).

Чистый желатин не содержит многих аминокислот, в том числе в перечисленных выше, и не дает ксантопротеиновой реакции.

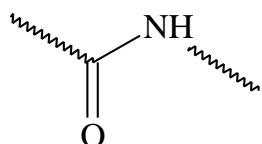
Методика проведения: в пробирку вносят около 2 см³ белка и 1 см³ концентрированной азотной кислоты. Смесь осторожно нагревают. Образующийся при нагревании сгусток окрашивается в желтый цвет, после охлаждения которого от добавления концентрированного раствора аммиака желтая окраска переходит в оранжевую. Окрашивание возникает в результате нитрования остатков ароматических аминокислот белковой молекулы.

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 тautомерия. В щелочной среде преобладающая лактимная (енольная) форма полипептида взаимодействует с медью с образованием стабильного окрашенного комплекса:

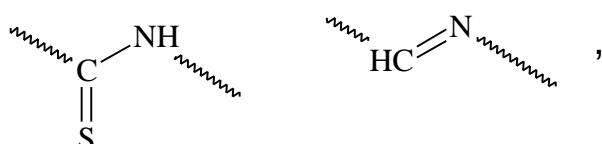


Методика проведения: в пробирку с 3 см³ раствора белка вливают 1 см³ 2н раствора едкого натра и 2 капли 5 %-го раствора медного купороса. Появляется сине-фиолетовое или красно-фиолетовое окрашивание, указывающее на наличие в белковой молекуле пептидных связей:



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,

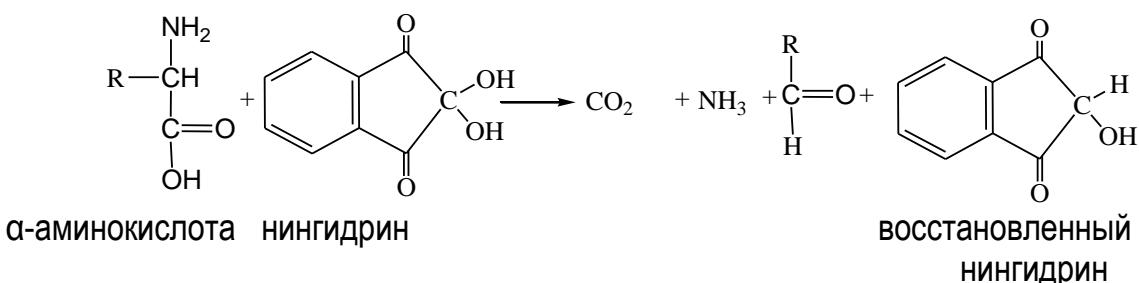


накапливаясь в молекуле, также дают биуретовую реакцию. При ее проведении следует избегать избытка медной соли, так как образующий в этом случае синий гидроксид меди (II) маскирует появление фиолетовой окраски.

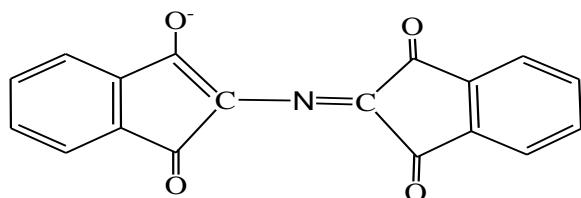
2.7.6 Нингидриновая реакция (на аминогруппу, находящуюся в α -положении)

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:



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.

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

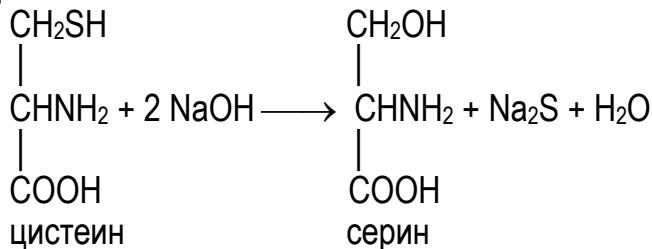
2.7.7 Реакция Сакагучи (на аргинин)

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.

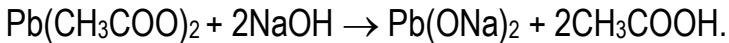
Методика проведения: к 0,5 см³ 1 %-го раствора белка (яичного белка, желатина) добавляют 0,5 см³ 10 %-й раствора щелочи, 3 капли 0,1 %-го спиртового раствора α -нафтола и после перемешивания 2–3 капли 2 %-го раствора гипобромита натрия. Появляется красное окрашивание.

2.7.8 Реакция Фоля (на цистеин и цистин)

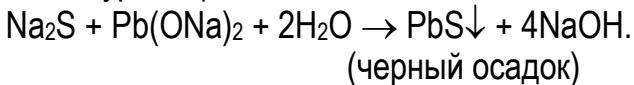
В молекулах цистеина и цистина сера связана слабо и легко отщепляется при щелочном гидролизе. При кипячении белка со щелочью от цистеина (цистина) легко отщепляется сера в виде сероводорода, который в щелочной среде образует сульфид натрия:



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



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

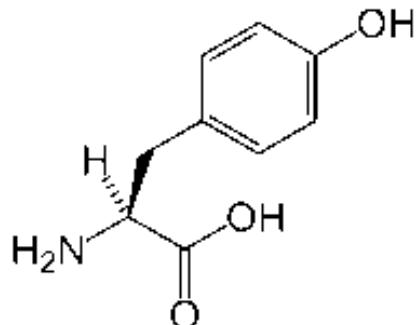


Методика проведения: к 1 см³ 1 %-го раствора яичного белка или кусочку шерстяной нити добавляют 1 см³ 30 %-ной щелочи и 3–4 капли 5 %-го раствора ацетата свинца. При интенсивном кипячении жидкость окрашивается в бурый или черный цвет.

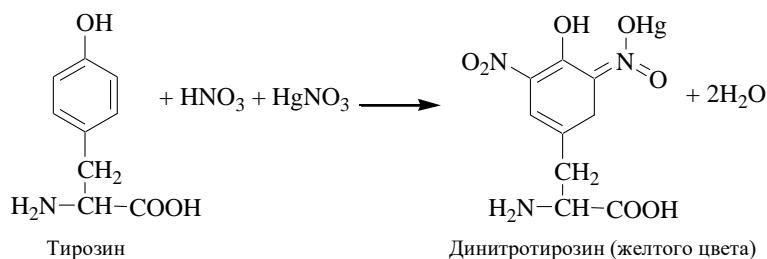
Реакцию Фоля проделывают с 1 %-ным раствором желатина, в составе которого нет серосодержащих аминокислот. Черный осадок сульфида свинца не образуется.

2.7.9 Реакция Милона (на тирозин)

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



При нагревании белка с реагентом 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.

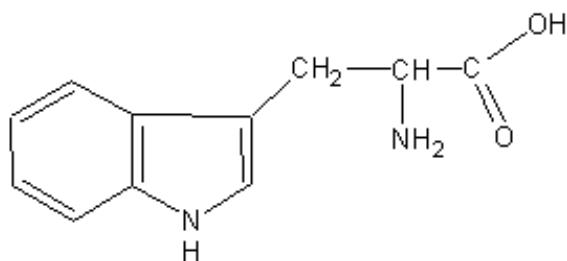


Методика проведения: РЕАКЦИЯ ПРОВОДИТСЯ В ВЫТЕЖНОМ ШКАФУ!!! К 1 см³ 1 %-го раствора растительного или яичного белка добавляют 3–5 капель реактива Милона и осторожно нагревают до образования окрашенного в красный цвет осадка.

Проделяют реакцию Милона с 1 %-м раствором желатина, 0,1 %-м раствором смеси 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.

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

- 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 про-

бирку 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)

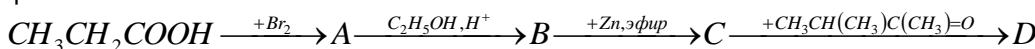
Реакция Паули позволяет обнаружить в белке аминокислоты гистидин и тирозин, которые образуют с диазобензол-сульфоновой кислотой комплексные соединения вишнево-красного цвета. Диазобензолсульфоновая кислота образуется в реакции диазотирования при взаимодействии сульфаниловой кислоты с нитритом натрия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

Методика проведения: к 1 см³ 1 %-го раствора сульфаниловой кислоты (готовится на 5 %-ном 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.

Проделывают 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 энантиомеров аланина, и валина? Осуществите превращение:



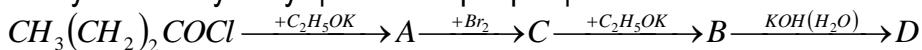
2. Осуществите превращение: Алкан → хлорпроизводное → спирт → альдегид → оксинитрил → молочная кислота. Описать молочную кислоту: изомеры, физические и химические свойства, ее основные источники получения и применения.

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: алкан → спирт → альдегид → карбоновая кислота → галогензамещенная кислота → аланин → 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 → нитропроизводное арена → аминопроизводное → алкиламинопроизводное → *n*-аминобензойная кислота → трипептид. Опишите физические, химические свойства, получение и применение *n*-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 иmonoуглевод (глюкозу).

15. Осуществите превращения: алken \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 амино- и оксикарбоновых кислот?

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

18. Осуществите превращения: алken \rightarrow дигалогенпроизводное \rightarrow динитрилпроизводное \rightarrow дикарбоновая кислота \rightarrow хлордикарбоновая кислота \rightarrow аспарагиновая кислота \rightarrow 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 \rightarrow алken \rightarrow дигалоген-производное \rightarrow динитрилпроизводное \rightarrow дикарбоновая кислота \rightarrow хлордикарбоновая кислота \rightarrow яблочная кислота. Дайте описание физических и химических свойств яблочной кислоты, ее оптические изомеры, методы получения и применение.

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

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

24. Осуществите превращение: алкан \rightarrow галогенпроизводное \rightarrow алken \rightarrow альдегид \rightarrow оксинитрил \rightarrow оксимасляная кислота \rightarrow α -аминомасляная кислота \rightarrow 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: алken \rightarrow альдегид \rightarrow карбоновая кислота \rightarrow хлоркарбоновая кислота \rightarrow оксикарбоновая кислота \rightarrow изолейцин \rightarrow 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 \rightarrow первичное бром-производное \rightarrow спирт \rightarrow карбоновая кислота \rightarrow α -хлоркарбоновая кислота \rightarrow лейцин \rightarrow 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 (целлюлозу, крахмал).

35. Осуществите превращение: алкан → 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

Цель работы: изучить физико-химические свойства и качественные реакции витаминов и витаминоподобных соединений.

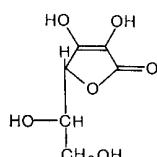
Под названием «витамины» понимают органические вещества разнообразной структуры, являющиеся биологическими катализаторами химических реакций, протекающих в живой клетке, и участвующие в обмене веществ, преимущественно в составе ферментных систем.

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 ≈ 40 °C	Обесцвечивание раствора

Водорастворимые витамины

2.8.1 Витамин С (аскорбиновая кислота) по химической природе представляет собой г-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).

a) 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 водянную баню при температуре 37–40 °С. Наблюдается обесцвечивание раствора.

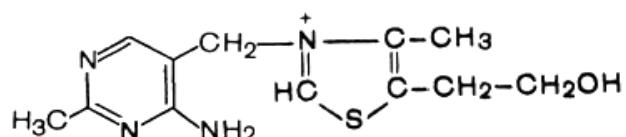
b) Реакция с гексацианоферратом (III) калия.

Аскорбиновая кислота, окисляясь, восстанавливает гексацианоферрат (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ до гексацианоферрата (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$, который с ионом Fe^{3+} в кислой среде образует берлинскую лазурь $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$.

Методика проведения: к 1 см³ раствора аскорбиновой кислоты приливают 1 см³ раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ и 0,5 см³ 5 %-го раствора $FeCl_3$. Выпадает осадок берлинской лазури.

2.8.2 Витамин В₁ (тиамин)

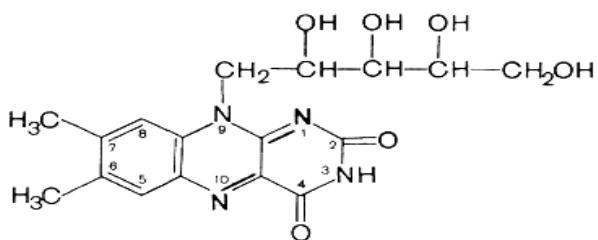
3-[*(4*-Амино-2-метил-5-пиридинил)метил]-5-(2-гидроксиэтил)-4-метилтиазолия хлорид:



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 тиамина и по стенке пробирки осторожно добавьте 1 см³ раствора Na_2CO_3 . Кольцо оранжево-красного цвета образуется на границе двух жидкостей.

2.8.3 Витамин В₂ (рибофлавин)

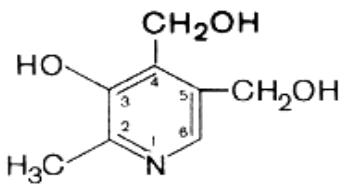
6,7-Диметил-9-(D-1-рибитил)-изоаллоказин:



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)

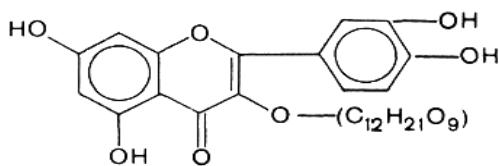
2-Метил-3-окси-4,5-ди-(оксиметил)-пиридина гидрохлорид:



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 глюкозидов желто-оранжевого цвета (3-рутинозит-кверцитина, или же 3-рамноглюкозил-3,5,7,3',4'-пентаоксифлавон):



a) Реакция рутина с хлоридом железа (III).

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

б) Реакция рутина с концентрированной серной кислотой.

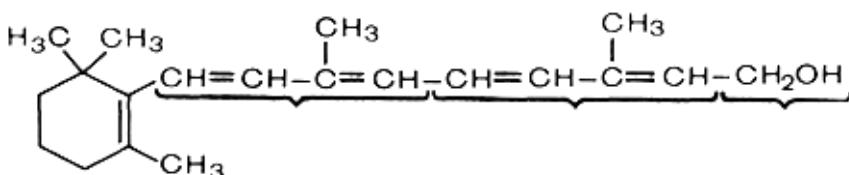
Методика проведения: к 2 см³ насыщенного водного раствора рутина осторожно по стенке пробирки доливают 1 см³ концентрированной серной кислоты. На границе двух жидкостей возникает окрашенное в желтый цвет кольцо.

в) Реакция рутина с реагентом 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 реагента Фелинга. Снова нагревают до кипения. Наблюдают образование красного осадка гемиоксида меди.

Жирорастворимые витамины

2.8.6 Витамин А (ретинол) транс-9,13-Диметил-7-(1,1,5- trimethyl-циклогексен-5-ил-6)- nonatetraen-7,9,11,13-ол:



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

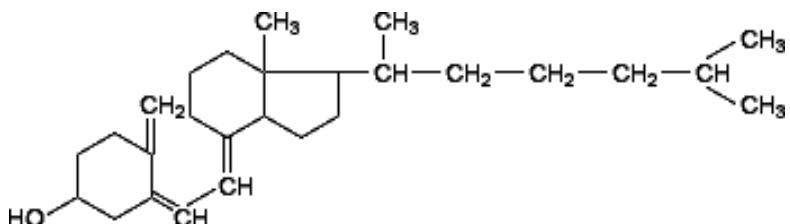
а) Реакция Друммонда.

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.

- 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.

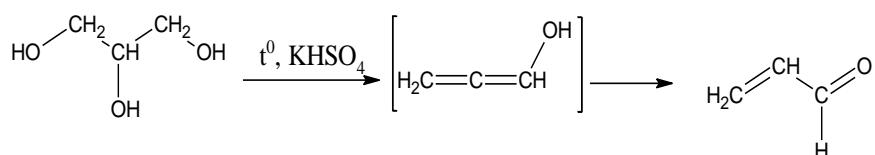
2.9 Жиры

Цель работы: изучить физико-химические свойства и реакции обнаружения жиров и продуктов их превращений.

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 неомываемых 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 специальному раздражающему запаху.



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

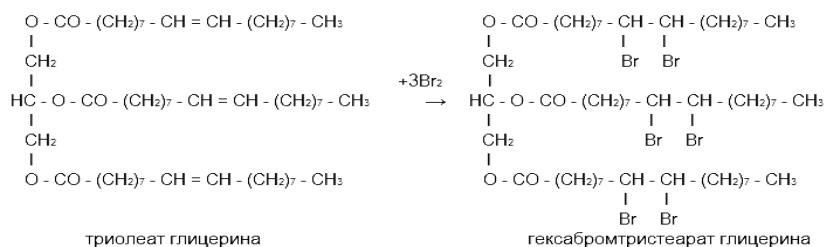
Методика проведения: в сухую пробирку помещают 1–2 капли жира, добавляют двойное количество (по объему) сухого гидросульфата калия и нагревают содержимое до появления белых густых паров. Резкий, раздражающий запах говорит об образовании акролеина.

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 три пробирки наливают по 2–3 мл дистиллированной воды и 5–6 капель раствора йода в йодистом калии. В первую пробирку прибавляют 1 мл 1 % раствора крахмала. Изменение окраски говорит о том, что крахмал может служить реагентом на присутствие в растворе йода. Во вторую пробирку пипеткой

прибавляют 10–12 капель подсолнечного масла, в третью – 0,5 г сала или маргарина. Обе пробирки встряхивают в течение 3–5 мин, затем приливают в каждую по 1 мл 1 %-го раствора крахмала. Объясняют различие в окраске растворов в пробирках и записывают соответствующие уравнения реакции. Определяют объем Люголя, пошедшего на иодирование твердого и жидкого жира, и делают вывод о непредельности взятых жиров:

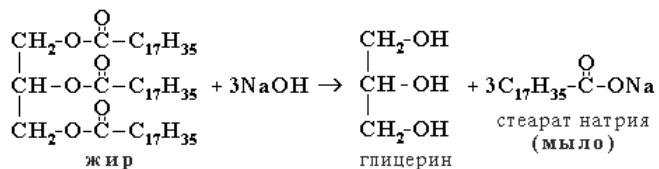


2.9.3 Омыление жира открытие в гидролизате его составных частей

Омыление – это гидролиз сложных эфиров под действием щёлочи. При этом получается соль органической кислоты (мыло, т. е. смесь солей высших жирных кислот) и спирт (глицерин – трёхатомный спирт).

Омыление жиров производится в автоклавах, щелочью или ферментативным путем (фермент липаза). Быстрее омыление происходит в водно-спиртовом растворе и спиртово-щелочном растворе.

Схема омыления жира:



Методика проведения: в коническую колбу помещают 10 мл растительного масла или 10 г жира. Добавляют 20 мл дистиллированной воды, 40 мл этилового спирта и 5–6 г гидроксида калия. Соединяют колбу с воздушным холодильником (пробка с газоотводной трубкой), помещают в водянную баню и выдерживают 1 час при температуре 80–90 °С, фиксируемой термометром. Температуру регулируют включением – выключением водянной бани. После окончания омыления содержимое колбы должно быть прозрачным. Записывают уравнение реакции гидролиза триглицерида.

По окончании омыления в горячую смесь осторожно добавляют около 20 мл соляной кислоты до кислой реакции раствора по метиловому оранжевому (рН 4–5). В результате на поверхности раствора формируется слой солей жирных кислот. Для уменьшения растворимости и более полного отделения фазы солей жирных кислот от водной среды добавляют 8–10 г хлорида натрия до образования насыщенного раствора.

Полученные соли жирных кислот отделяют от водной части на делительной воронке.

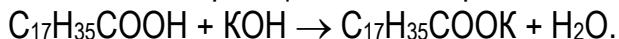
Открытие глицерина. В чистую пробирку наливают 2–3 мл разбавленного гидролизата, добавляют равный объем 2н раствора щелочи в 2–3 капли 5 %-го раствора сернокислой меди. Смешайте. Наблюдается появление характерного для глицерата меди окрашивания раствора. Записывают соответствующее уравнение реакции.

Открытие жирных кислот. Оставшийся гидролизат разливают в две пробирки. В первую пробирку прибавляют равное количество 10 %-го раствора серной кислоты

и помещают её в кипящую водяную баню до образования на поверхности раствора жидкого слоя жирных кислот. Объясняют полученный результат. На этой реакции основано открытие в гидролизате жирных кислот. Во вторую пробирку пипеткой прибавляют 5–6 капель 10 %-го раствора хлористого кальция. Встряхивают. Наблюдают появление осадка нерастворимого кальциевого мыла. Записывают уравнение реакции.

2.9.4 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:

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

где а – 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.

2.9.5 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:

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

где V₂ и V₁ – количество в см³ 0,01н. раствора тиосульфата, израсходованное при определении и в контрольном опыте;

0,1269 – титр 0,01н раствора тиосульфата по йоду;

a – навеска жира;

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

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранов, О. М. Прикладная хроматография / О. М. Баранов.– Могилев : Ротапринт МТИ, 2001. – 220 с.
2. Баранов, О. М. Аналитическое применение ИК-спектроскопии в органической химии. Методические указания к учебной исследовательской работе / О. М. Баранов. – 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. Шталя. – М. : Мир, 1965. – 508 с.
5. Новицкая, Г. В. Методическое руководство по тонкослойной хроматографии фосфолипидов / Г. В. Новицкая. – 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. Городенцева. – 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 В. Н. Авраменко. – М. : Пищевая промышленность, 1974. – 168 с.
19. Байлб, 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 / С. Вайбель. – М. : ИЛ, 1957. – 438 с.

21. Климова, В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений / В. А. Климова. – 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 [и др.]; 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. Коробицыной. – 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 ИЗДАНИЕ

Составители:

Кириченко Лариса Александровна
Антонюк Елена Константиновна

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

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

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

Ответственный за выпуск: Кириченко Л. А.

Редактор: Митлошук М. А.

Компьютерная вёрстка: Рогожина Ю .А.

Корректор: Дударук С.А.

Подписано в печать 19.10.2021 г. Формат 60x84 1/16. Бумага «Performer».

Гарнитура «Times New Roman». Усл. печ. л. 2,39. Уч. изд. л. 3,0. Заказ № 1155. Тираж 21 экз.

Отпечатано на ризографе учреждения образования «Брестский государственный
технический университет». 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/235 от 24.03.2014 г.

