

Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
“Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
кафедра хімії

Методичні вказівки і інструкція до виконання лабораторної роботи
з курсу «Органічна хімія»

Лабораторна робота №14
Гідроксикислоти

Івано-Франківськ
2020

Лабораторна робота №14

1.ТЕМА. Сполуки зі змішаними функціями. Гідроксикислоти.

2.МЕТА. Вивчити властивості гідроксикислот.

2.1. У результаті проведення лабораторних занять студенти повинні:

знати

- теоретичні основи будови, ізомерії і номенклатури досліджуваних органічних сполук;
- техніку безпеки при проведенні хімічних експериментів;
- методику проведення хімічних експериментів;
- основні фізико-хімічні властивості речовин, способи їх одержання, застосування

вміти

- працювати з хімічним посудом, органічними речовинами;
- скласти установки одержання речовин;
- встановлювати будову органічних сполук, виходячи з результатів аналізу;
- скласти електронні та структурні формули речовин, скласти рівняння реакцій, що характеризують властивості вивчених речовин, обчислювати масу, об'єм або кількість речовини за відомими даними, вихід продукту реакції, характеризувати окремі представники досліджуваних сполук, писати ізомери, рівняння реакцій одержання, хімічних властивостей органічних сполук;
- виконувати обчислення за рівняннями хімічних реакцій;
- застосувати основні поняття, закони та моделі органічних речовин та їх реакційної здатності в хімічній технології;
- виконувати вимоги безпечної роботи з хімічними об'єктами.

2.2. Самостійна робота на занятті:

- виконання тестових або індивідуальних завдань (перевірка домашньої самопідготовки);

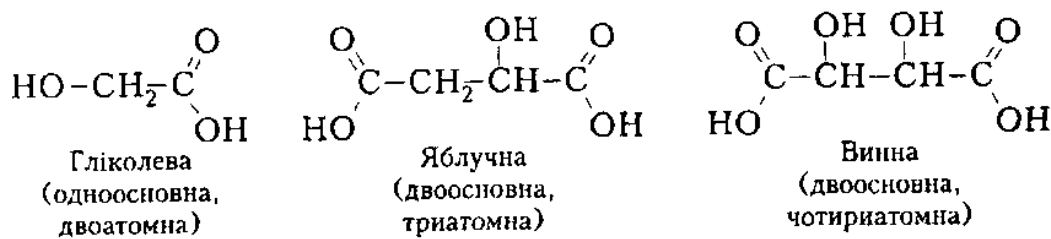
- виконання лабораторної роботи;
- обговорення та математична обробка експериментальних результатів;
- обговорення висновків та оформлення протоколу (залік лабораторної роботи).

2.3. Питання для самостійної роботи

1. Визначення, основність і атомність гідроксикислот.
2. Ізомерія та номенклатура одноосновних гідроксикислот.
3. Методи одержання (при неповному окисненні гліколей, з галогенокислот, з альдегідів і кетонів через гідроксинітрили).
4. Хімічні властивості гідроксикислот: реакції карбоксильної і спиртової груп. Відношення гідроксикислот до нагрівання.
5. Найбільш важливі представники гідроксикислот: гліколева, молочна, яблучна, винна, лимонна.
6. Оптична ізомерія, її визначення. Асиметричні органічні молекули. Асиметричні центри. Оптична активність, оптично активні речовини.
7. Оптичні ізомери з одним асиметричним атомом Карбону. Дзеркальні ізомери (енантіомери, оптичні антиподи). Рацемати. Проекційні формули Фішера. D і L-ряди.
8. Оптичні ізомери з декількома асиметричними атомами Карбону. Формула Фішера для визначення числа стереоізомерів. Діастереомери. Мезоформи.
9. R, S-система зображення конфігурацій при асиметричному центрі в оптичних ізомерах.

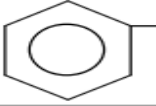
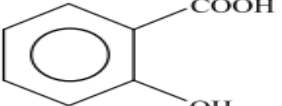
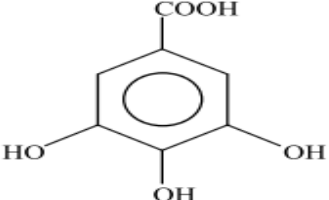
3. Теоретична частина

Гідроксикислоти містять у молекулі одночасно гідроксильну і карбоксильну групи. Їх класифікують за основністю (кількість COOH-груп) та атомністю (кількість OH-груп, включаючи OH-групи з карбоксильної):



Номенклатура поширених гідроксикислот

Формула	Тривіальна	Раціональна	Систематична IUPAC
1	2	3	4
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Гліколева	Гідроксіоцтова	Гідроксіетанова
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Молочна	α -Гідроксипропіонова	2-Гідроксипропанова
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	–	β -Гідроксипропіонова	3-Гідроксипропанова
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{COOH}$	Яблучна	α -Гідроксибурштинова	2-Гідроксибутанова

1	2	3	4
$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{COOH} \end{array}$	Винна	α, β -Дигідроксибурштинова	2,3-Дигідроксибутандіова
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{COOH} \end{array}$	Лимонна	–	3-Гідрокси-3-карбоксіпентандіова
	Мигдальна	Фенілгідроксіоцтова	Фенілгідроксіетанова
	Саліцилова	<i>орто</i> -Гідроксибензенова	2-Гідроксибензенкарбонова
	Галова	3,4,5-Тригідроксибензенова	3,4,5-Тригідроксибензенкарбонова

Молочна (2-гідроксипропанова, α -гідроксипропіонова) кислота у м'язах є продуктом розщеплення тваринного крохмалю (глікогену). Вона відіграє важливу роль в обміні речовин і є проміжним продуктом

перетворення вуглеводів та інших речовин в організмі. Молочна кислота, що утворюється в результаті бродіння, застосовується у протравному фарбуванні, у шкіряному виробництві, для виробництва лікарських засобів, як протибродильний засіб при гострому розширенні шлунку у коней, метеоризмі, хронічному запаленні шлунку, для дезінфекції повітря в пташниках та інкубаторах.

Яблучна (гідроксибурштинова) кислота міститься у яблуках кислих сортів, агрусі та барбарисі, горобині, фруктових соках.

Калієво-натрієва сіль **винної кислоти** (сегнетова) використовується для виготовлення рідини Фелінга, що застосовується як реактив для якісного і кількісного визначення альдегідів і цукрів, а також у радіотехніці як діелектрик (п'єзокристали). Нерозчинну калієву сіль використовують в аналітичній хімії для виявлення Калію. У текстильній промисловості застосовують подвійну калієво-стибієву сіль як протраву у фарбуванні тканин. Ця сіль у медицині застосовується для лікування деяких інфекційних захворювань.

Лимонна (цитратна) кислота входить до складу багатьох плодів та ягід: лимону, гранату, апельсину, смородини, агрусу, винограду, у листках тютюну тощо. Лимонна кислота бере участь у біохімічному обміні речовин. Лимонну кислоту застосовують у харчовій і текстильній промисловості (при фарбуванні тканин), у медицині: для приготування плазми крові при переливанні крові – «цитратна плазма», як антидот при отруєнні лугами. Сіль лимонної кислоти з Ферумом – лікувальний препарат при ферумодефіцитних анеміях.

Саліцилова кислота характеризується антисептичними (консервуючими) властивостями. Вона застосовується у медицині як протиревматичний і жарознижуючий засіб. У мазях та пастах її застосовують при екзематозних процесах шкіри та мокнучих виразках. Її порошок застосовується як засіб, що зупиняє розвиток мікробів у рані.

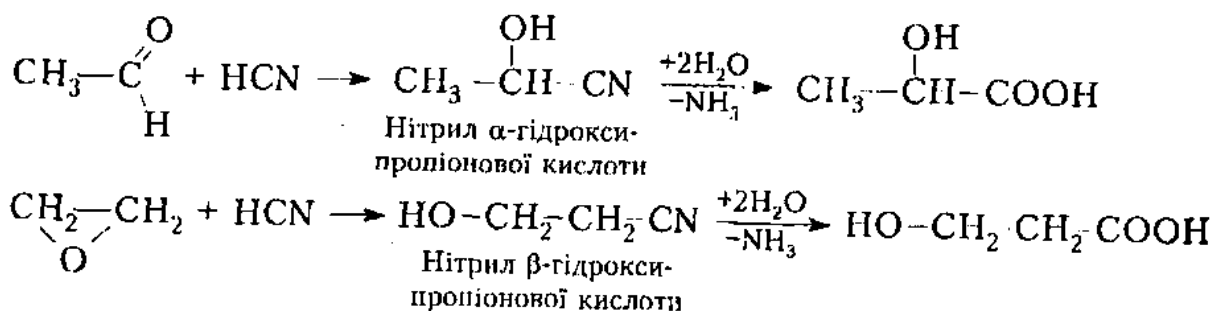
Оскільки сама саліцилова кислота подразнює слизову оболонку шлунку, застосовують її солі та естери.

Ацетилсаліцилова кислота (аспірин) – це естер, утворений оцтовою та саліциловою кислотами.

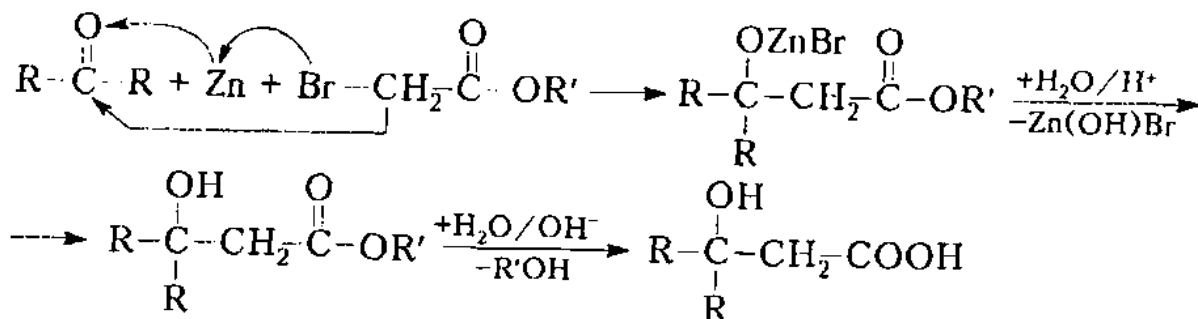
Галова кислота – кристалічна речовина, яка має в'язучий смак і є складовою частиною дубильних речовин, зокрема глюкозиду – таніну, якого багато в корі дуба і особливо в чорнильних горішках. У медицині й ветеринарії танін використовують як в'язучий препарат. Він застосовується також у шкіряній промисловості для дубіння шкір і хутряних виробів. У хімічному аналізі його використовують як реактив на алкалоїд.

Методи одержання

1. Одержання з альдегідів, кетонів і органічних оксидів через гідроксинітрили (ціаногідрини):



2. Синтез β -гідроксикислот за реакцією С. Реформадського (1887). Даний метод полягає у взаємодії естерів α -бромокарбонових або α -хлорокарбонових кислот з альдегідами і кетонами в присутності цинку:



Фізичні властивості

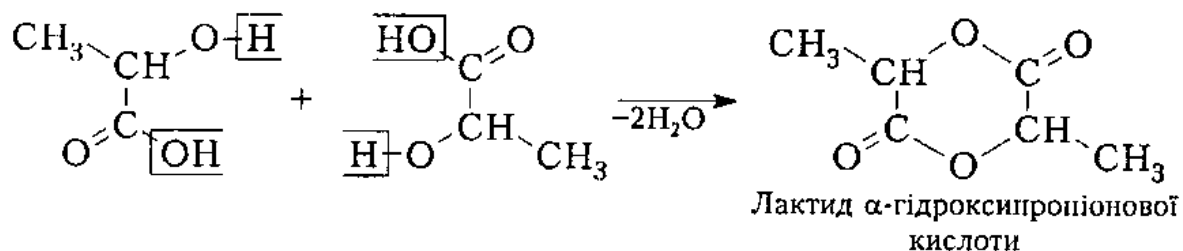
Гідроксикислоти – це рідкі або кристалічні речовини, які добре розчиняються у воді. Вони мають вищі температури кипіння і топлення, ніж

відповідні незаміщені карбонові кислоти внаслідок додаткового утворення водневих зв'язків гідроксильними групами. Для всіх α -похідних, крім гліколевої кислоти, характерна енантіометрія (проявлення оптичної активності) завдяки наявності хірального атома вуглецю. Гідроксикислоти, особливо α -похідні, сильніші, ніж карбонові незаміщені аналоги, що пояснюється впливом на кислотність $-I$ -ефекту ОН-групи.

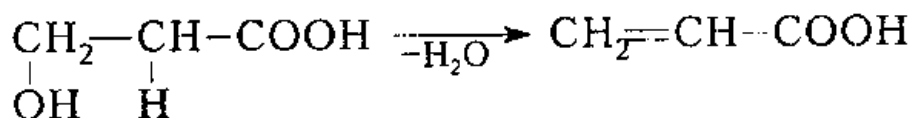
Хімічні властивості

1. Реакції дегідратації гідроксикислот.

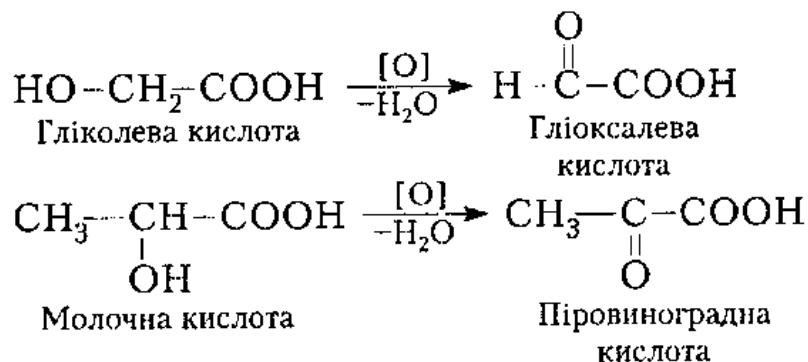
α -Гідроксикислоти в присутності каталітичної кількості мінеральних кислот утворюють міжмолекулярні циклічні естери – лактиди:



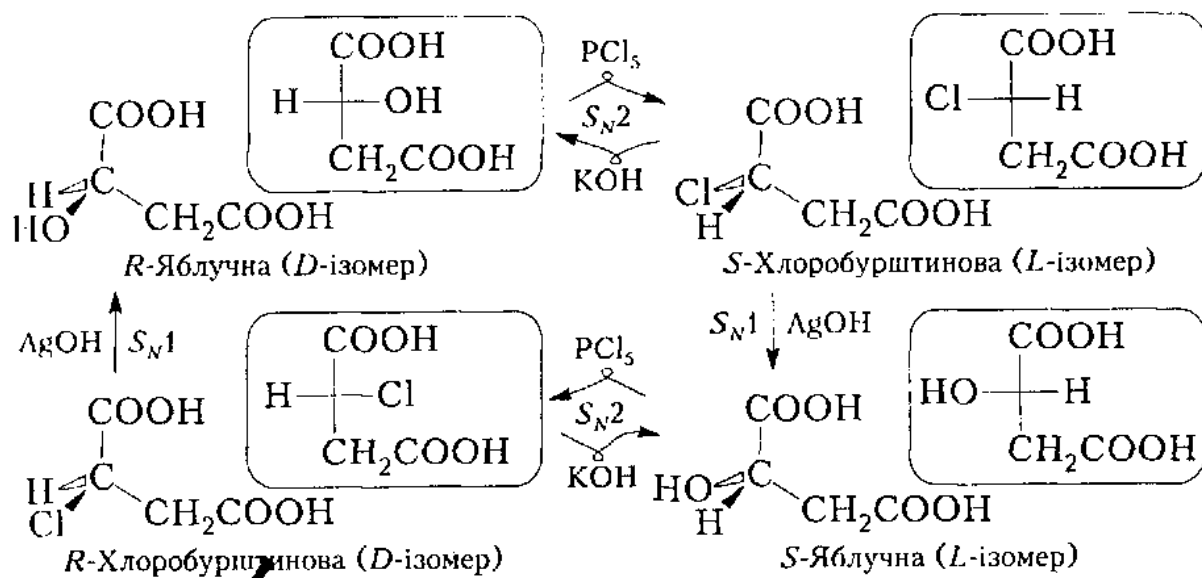
β -Гідроксикислоти при нагріванні легко відщеплюють воду з появою α, β -ненасичених кислот:



2. Окиснення гідроксикислот. Гідроксикислоти окислюються значно легше порівняно з їх насиченими карбоновими аналогами. При цьому сполуки з первинною гідроксильною групою окислюються до альдегіду, а з вторинною – до кетону з утворенням відповідно альдегідо- і кетокислот:



3. Реакції заміщення біля хірального атома Карбону.



4. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ:

Молочна кислота, 5%-ва

Молочна сироватка

Сульфатна кислота, концентрована та 10%-ва

Фуксинсульфітна кислота

Винна кислота, 2 н (10%-вий)

Лимонна кислота, кристалічна

Саліцилова кислота, насичений розчин

Ацетилсаліцилова кислота (аспірин), кристалічна

Галова кислота, 5%-вий розчин

Танін, насичений розчин

Оцтова кислота

Фенол, 5%-вий

Натрій гідроксид, 0,5 н і 2 н

Калій гідроксид, 0,5 н

CuSO_4 , 2 н розчин (10%)

FeCl_3 , 0,1 н розчин (2%)

KMnO_4 , 1%-вий

Розчину йоду у калій йодиді

Вапняна або баритова вода, насичений розчин

Фенолфталеїн, спиртовий розчин

Пробірки

Пробіркотримачі

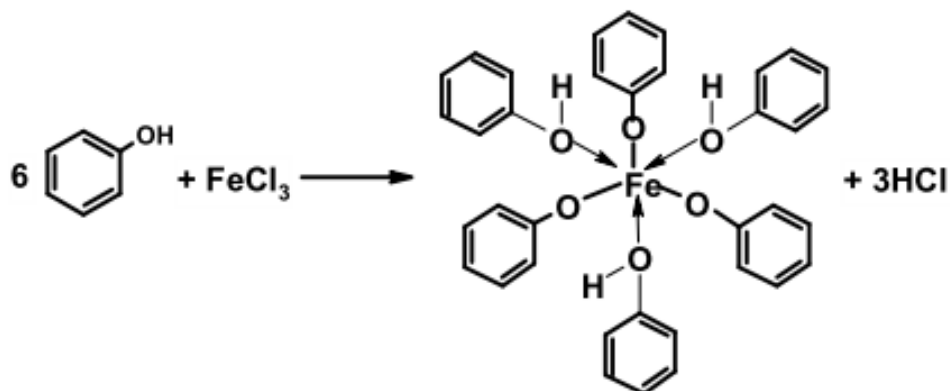
Газовідвідні трубки

Сухий спирт або спиртівки

5. ЗМІСТ РОБОТИ

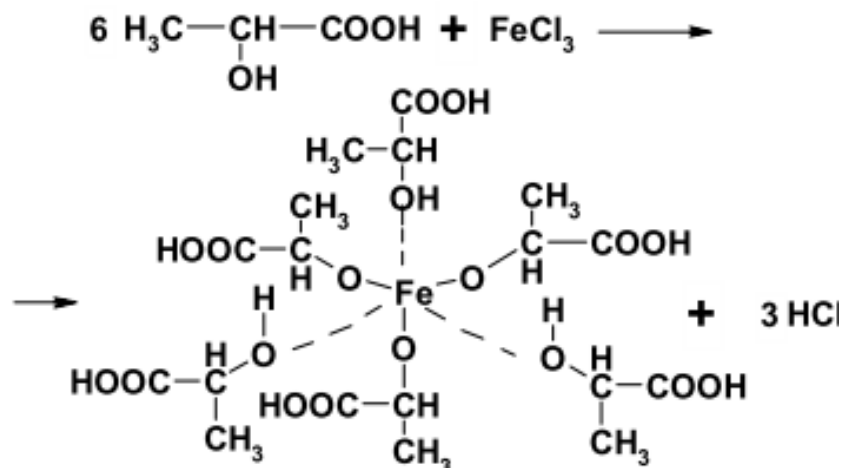
5.1. Якісна реакція α -гідроксикислот з ферум(III) хлоридом.

У три пробірки вносять по 1 краплі 2 %-ого розчину ферум(III) хлориду і по 2 краплі 5 %-ого розчину фенолу. При взаємодії ферум(III) хлориду з фенолом утворюється ферум(III) фенолят, і розчин набуває фіолетового забарвлення:



У першу пробірку додають 2 краплі оцтової кислоти, у другу – молочної, у третю – молочної сироватки. У пробірці з оцтовою кислотою забарвлення не змінюється.

Молочна кислота руйнує ферум(III) фенолят і реагує з ферум(III) хлоридом з утворенням комплексної сполуки:



В процесі реакції фіолетове забарвлення розчину переходить в зелене або жовте.

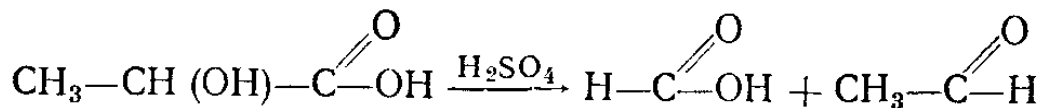
Кисла молочна сироватка теж дає реакцію з ферум(III) хлоридом, оскільки вона містить молочну кислоту.

5.2. Розклад молочної кислоти сульфатною кислотою.

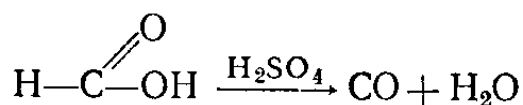
5.2.1. Розклад молочної кислоти концентрованою сульфатною кислотою.

В суху пробірку поміщають 2 краплі молочної кислоти. Доливають 2 краплі концентрованої сульфатної кислоти і нагрівають до кипіння (**тяга!**). Рідина темніє і піниться від виділення газу – CO. Газ, що виділяється, підпалюють, він горить блакитним полум'ям.

α -Гідроксикислоти при нагріванні з сульфатною кислотою відщеплюють мурашину кислоту, перетворюючись в альдегід або кетон, що містить на один атом Карбону менше, ніж вихідна гідроксикислота.



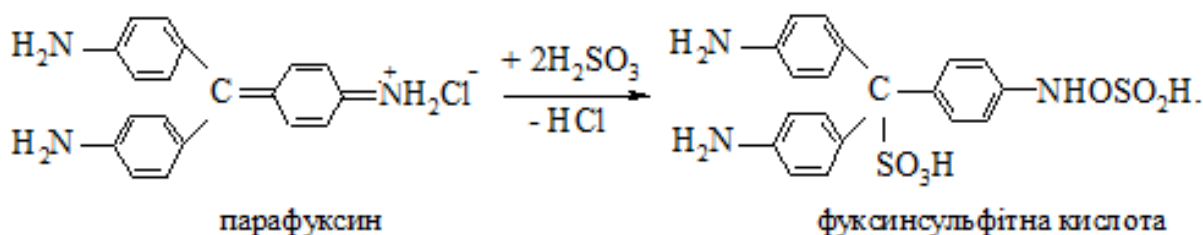
В присутності концентрованої сульфатної кислоти із мурашиної кислоти утворюється продукт її дегідратації – карбон(II) оксид:



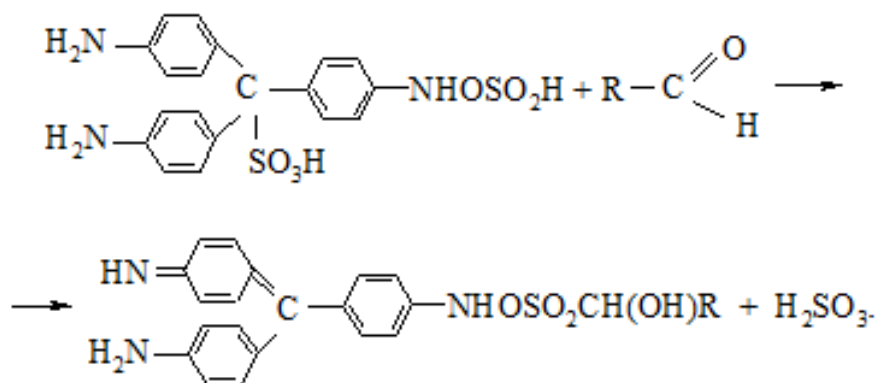
5.2.2. Розклад молочної кислоти розведеною сульфатною кислотою.

В пробірку поміщають 2 краплі води, краплю сульфатної кислоти і краплю молочної кислоти. Закривають пробірку корком з газовідвідною трубкою, кінець якої занурюють в пробірку, яка містить 1 мл води і 2-3 краплі фуксинсульфітної кислоти. Суміш кислот нагрівають до кипіння. Фуксинсульфітна кислота забарвлюється в рожево-фіолетовий колір внаслідок утворення сполуки з альдегідом, що утворився з молочної кислоти при нагріванні з сульфатною кислотою.

Фуксинсульфітну кислоту добувають дією сульфїтної кислоти на розчин фуксину. Фуксин – яскраво-червоний трифенілметановий барвник – знебарвлюється сульфїтною кислотою внаслідок руйнування хіноїдної структури:



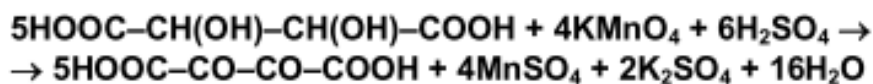
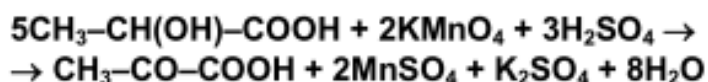
Після додавання альдегіду до безбарвного розчину фуксинсульфітної кислоти з'являється фіолетове або синє забарвлення:



5.3. Окиснення молочної та винної кислот

У окремі пробірки наливають по 1,5-2 мл 5 %-их розчинів молочної та винної кислот, а потім по 0,5 мл 10%-ї H₂SO₄ та 1 мл розчину калій(VII) манганату. Суміші перемішують, злегка нагрівають та спостерігають швидкість окиснення за знебарвленням розчину калій(VII) манганату.

При окисненні молочної і винної кислоти утворюються кетокислоти – пірвіноградна кислота і дикетобурштинова кислота відповідно.



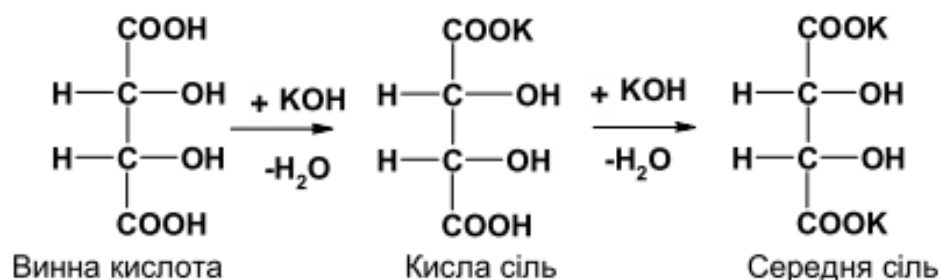
5.4. Одержання кислої та середньої солей винної кислоти.

При взаємодії винної кислоти з калій гідроксидом спочатку утворюється кисла, а потім середня сіль.

Більшість солей винної кислоти (тартрати) добре розчинні у воді, але кисла калієва сіль малорозчинна: при кімнатній температурі розчинність кислої солі складає 0,65 г на 100 г води (розчинність середньої солі – 158 г). Низька розчинність кислої калієвої солі лежить в основі визначення йонів Калію винною кислотою, або винної кислоти за допомогою йонів Калію. Кисла калієва сіль винної кислоти входить до складу нерозчинного винного каменю – осаду, що утворюється в діжках при виготовленні вина з виноградного соку.

До 2 мл розчину винної кислоти при перемішуванні по краплях додають 0,5 н розчин КОН. Випадає білий кристалічний осад.

Вміст пробірки ділять на дві частини (одну з них використовують у досліді для одержання сегнетової солі). До однієї пробірки додають 1 краплю фенолфталеїну та приливають кілька крапель 0,5 н розчину КОН. За забарвленням індикатора визначають зміну середовища на лужне, в якому утворюється розчинна середня сіль винної кислоти. Кристали в розчині зникають.

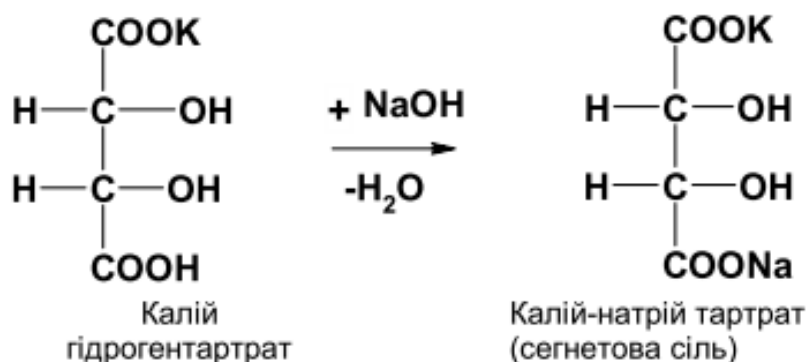


Утворення двох різних за фізичними властивостями калієвих солей є доказом наявності двох карбоксильних груп у винній кислоті.

5.5. Одержання сегнетової солі

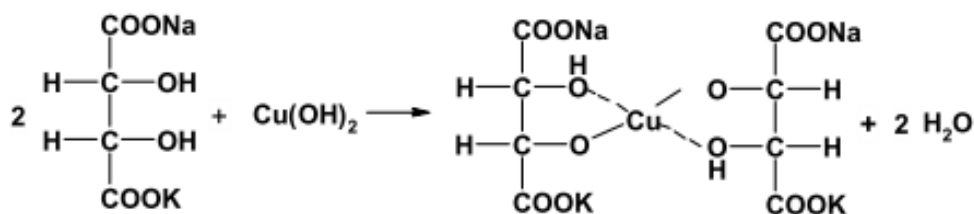
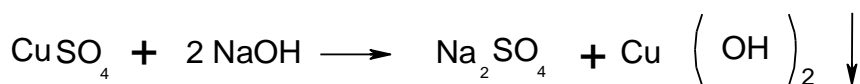
Калієво-натрієва сіль винної кислоти (сегнетова сіль) є основою для виготовлення реактиву Фелінга.

Сегнетову сіль одержують із кислої калієвої солі (попередній дослід), до якої додають краплями) 0,5н розчин NaOH. Кристалики калій гідрогентартрату розчиняються і утворюється подвійна сіль калій-натрій тартрат:



5.6. Одержання реактиву Фелінга.

В пробірку поміщають дві краплі розчину купрум(II) сульфату і 2 краплі розчину натрій гідроксиду. До блакитного осаду купрум(II) гідроксиду добавляють розчин сегнетової солі (калій-натрій тартрат), яка вступає з ним в реакцію. Утворюється комплексна сполука винної кислоти і Cu^{2+} (реактив Фелінга) – рідина темно-синього кольору:

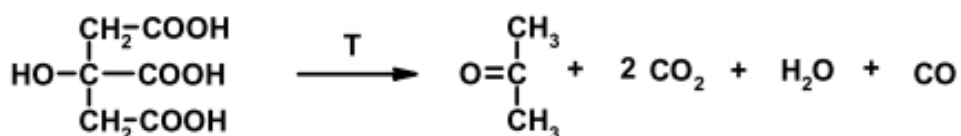


За допомогою реактиву Фелінга проводять якісне та кількісне визначення альдегідів, моносахаридів, відновлюючих дисахаридів. Реактив Фелінга легко окислює ці сполуки з виділенням червоного осаду купрум(I) оксиду, і частково навіть металічної міді. Наприклад, альдегіди за нагрівання з реактивом Фелінга окиснюються до карбонових кислот, відновлюючи Cu^{2+} до Cu^{1+} .

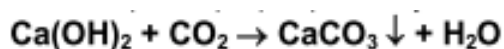
5.7. Розкладання лимонної (цитратної) кислоти сульфатною кислотою

За нагрівання з концентрованою сульфатною кислотою цитратна (лимонна) кислота розкладається на ацетон, вуглекислий газ, чадний газ та воду.

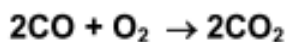
У суху пробірку з газовідвідною трубкою вміщують 0,5-1 г порошку цитратної кислоти, додають 1 мл концентрованої сульфатної кислоти і нагрівають:



Кінець газовідвідної трубки занурюють у пробірку з вапняною (чи баритовою) водою. Спостерігають помутніння вапняної (баритової) води, внаслідок утворення кальцій (чи барій) карбонату:



Після цього підносять полум'я до кінця газовідвідної трубки, виявляючи інший продукт розкладу – чадний газ (CO), який горить голубим полум'ям:

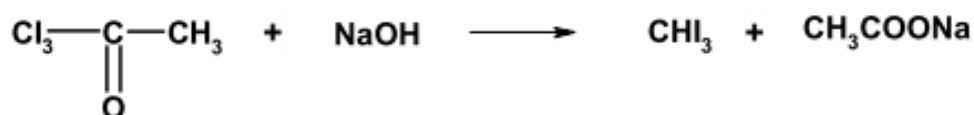
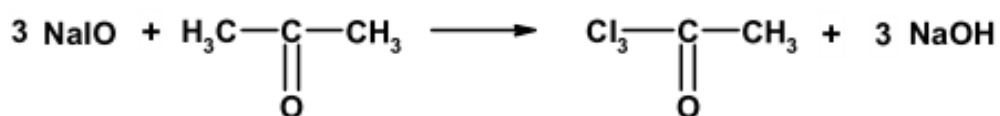


Ацетон виявляють, пропускаючи газ у пробірку з 1 мл розчину йоду у калій йодиді, майже знебарвленому 2н розчином натрій гідроксиду. Утворюється йодоформ – жовті кристалики з характерним запахом.

Спочатку відбувається окисно-відновна реакція:

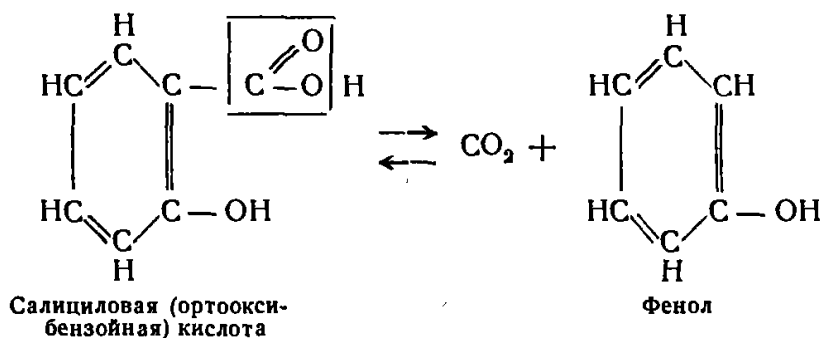


При додаванні в цю пробірку ацетону утворюється жовтий осад йодоформу з характерним запахом (проба Лібена):



5.8. Сублімація і розкладання саліцилової кислоти при нагріванні – декарбоксілювання.

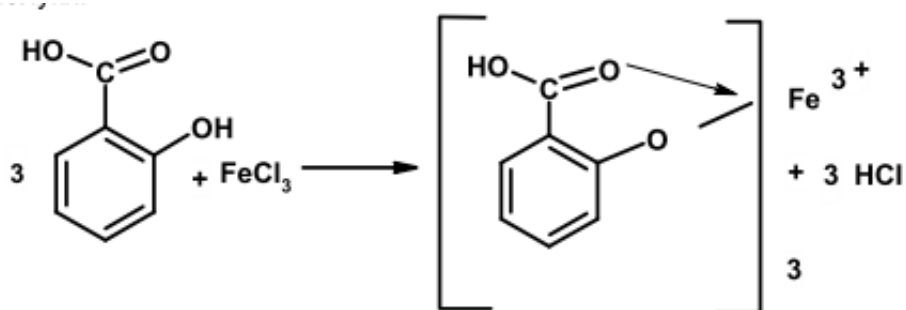
В суху пробірку вносять 1-2 кристали саліцилової кислоти та нагрівають. Саліцилова кислота плавиться при 156-157 °С і сублімується у вигляді білого нальоту, який швидко піднімається вгору із нагріванням пробірки. Якщо нагрівати швидко і так, щоби пари кислоти проходили через нагріту зону, то спостерігається часткове відщеплення вуглекислого газу – декарбоксілювання і утворення фенолу, який визначається за різким запахом.



Ця реакція зворотня – при нагріванні фенолу з CO_2 під тиском утворюється саліцилова кислота (так її і отримують в великих кількостях, але використовуючи натрій фенолят замість фенолу; натрієву сіль саліцилової кислоти далі переводять в кислоту дією сульфатної кислоти).

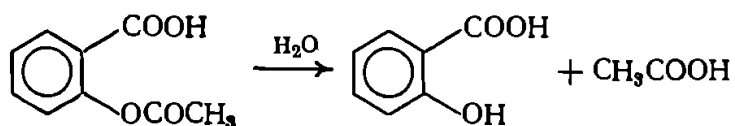
5.9. Реакція саліцилової кислоти з ферум(III) хлоридом.

В пробірку наливають 2 мл води і додають декілька крапель саліцилової кислоти. До одержаного розчину додають 2-3 краплі розчину ферум(III) хлориду. З'являється інтенсивне фіолетове забарвлення, що свідчить про наявність фенольної гідроксильної групи в саліциловій кислоті:



5.10. Гідроліз ацетилсаліцилової кислоти.

Декілька кристалів аспірину розчиняють в 3-5 мл води. Розчин ділять на дві частини, одну з них кип'ятять 2-3 хв, а потім охолоджують і додають в кожен пробірку декілька крапель розчину FeCl_3 .

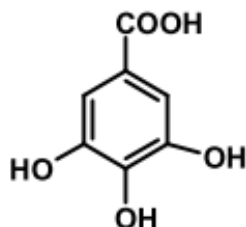


В одній з них з'являється інтенсивне фіолетове забарвлення, що свідчить про наявність фенольної гідроксильної групи в утвореній гідролізом саліциловій кислоті.

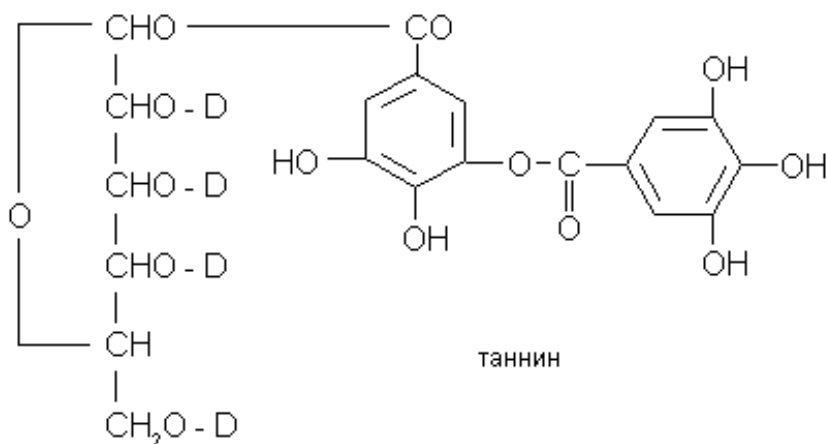
Аспірин – ацетилсаліцилова кислота – не дає кольорової реакції з FeCl_3 .

5.11. Кольорові реакції галової кислоти і таніну з ферум(III) хлоридом

Беруть дві пробірки, в першу з них наливають 2-3 мл 5 %-ого водного розчину галової кислоти (4-пірогалолкарбонова кислота):



У другу пробірку додають 2-3 мл 5 %-го водного розчину таніну (природна рослинна сполука (дубильна речовина), є сумішшю естерів галової кислоти і глюкози).



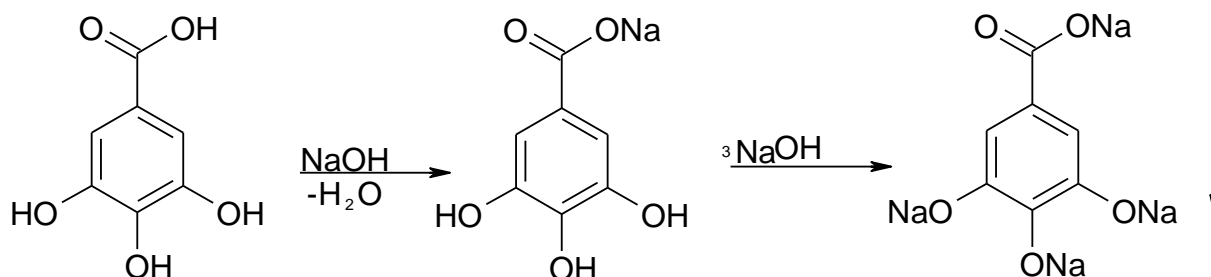
У кожен пробірку додають 2-3 краплі розчину ферум(III) хлориду. Вміст першої пробірки забарвлюється у зелений колір, другої – в синьочорний. Забарвлення виникає в результаті утворення комплексних солей при взаємодії фенольних груп фенолокислоти з молекулами ферум(III) хлориду.

Іони Fe^{3+} у зазначеній реакції є не лише кольоровим реагентом на фенольні гідроксили галової кислоти, а ще й окиснюють її як багатоатомну фенольну сполуку.

5.12. Окиснення галової кислоти і таніну.

В одну пробірку поміщають 3 краплі галової кислоти, в другу поміщають 3 краплі розчину таніну. В кожен пробірку добавляють по 2 краплі

розчину натрій гідроксиду. Збовтують вміст пробірок і залишають. Через 3-5 хв суміші в обох пробірках змінюють забарвлення на коричневе внаслідок окиснення галової кислоти і таніну.



Галова кислота є багатоатомною фенолокислотою і виявляє багато властивостей фенолів. Зокрема, вона легко окиснюється навіть киснем повітря в лужному розчині (як пірогалол), забарвлюючись в коричневий колір. Подібні реакції окиснення перебігають також у харчових продуктах, які містять поліфеноли, — потемніння чищеної картоплі, розрізаних яблук тощо.

Танін похідною сполукою галової кислоти і теж легко окиснюється.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Напишіть структурні формули таких кислот:

- β-гідроксималяна;
- 3,4-дигідроксипентанова;
- 3-гідрокси-2-метил-4-гексенова;
- гідроксициклопропанова;
- 2-гідрокси-3-метилбензойна;
- δ-гідроксикапронова.

Яка з них дає забарвлення з ферум(III) хлоридом?

2. Напишіть структурні формули таких сполук:

- етиловий естер гідроксіетанової кислоти;
- діамід винної кислоти;
- хлорангідрид β-гідроксималяної кислоти;
- метиловий естер 3-гідроксибензойної кислоти;

- д) ізопропіловий етер β -гідроксіізомаляної кислоти;
- е) лактон δ -гідроксиапронової кислоти.
3. Напишіть схеми реакцій утворення молочної кислоти з:
- а) оцтового альдегіду;
- б) пропіонової кислоти;
- в) піровиноградної кислоти.
4. Напишіть схеми реакцій, які відбуваються в умовах нагрівання таких кислот:
- а) α -гідроксималяної;
- б) γ -гідроксиапронової;
- в) β -гідроксивалеріанової.
5. Напишіть схеми реакцій яблучної кислоти з:
- а) кальцій гідроксидом;
- б) ізопропіловим спиртом;
- в) п'ятихлористим фосфором;
- г) окисником.
6. Одержіть з бензену ізомерні орто-, мета-, пара-гідроксибензойні кислоти. Для однієї з них напишіть схеми реакцій із:
- а) содою;
- б) лугом.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Навести приклади гетерофункціональних сполук, чим зумовлена їх ізомерія, як будуються назви?
2. Галогензаміщені-, гідроксикислоти – номенклатура, способи одержання і властивості.
3. Наведіть хімічні реакції гідроксикарбонових кислот зумовлені: а) рухливістю атома Гідрогену карбоксильної групи; б) наявністю гідроксильної групи.
4. Наведіть структурні формули гідроксикарбонових кислот, що мають біологічне значення. Опишіть способи їх добування та хімічні властивості.

5. Запропонуйте схеми одержання з метану хлороцтової, молочної, виннокам'яної кислот.

ЛІТЕРАТУРА

1. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. – Івано-Франківськ:, 2013.– 599 с. вид-во. Прикарпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника.400 екз.
2. Б.В.Некрасов „Руководство к малому практикуму по органической химии”.
3. Храмкіна М.Н. " Практикум по органічному синтезу" - М.: ХІМІЯ 1989
4. О. І. Комонський. Органічна хімія. Практикум. □ К.: Вища шк., 2002 □ 247 с.
5. Серняк І.М., Микитин І.М., Курта С.А., Ляковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних робіт з Органічної хімії(ароматичні вуглеводні). МОН ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,Івано-Франківськ 2019, 119 с.
6. Інструкції до лабораторних робіт з курсу органічної хімії. Кафедра хімії. 2016 р. 58с.

Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
“Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника”

Методичні вказівки і інструкція до виконання лабораторної роботи
з курсу «Органічна хімія»

Лабораторна робота №15
Альдегідо- і кетокислоти

Івано-Франківськ

2018

Лабораторна робота №15

1.ТЕМА. Сполуки зі змішаними функціями. Оксоксикислоти.

2.МЕТА. Вивчити властивості оксоксикислот.

2.1. У результаті проведення лабораторних занять студенти повинні:

знати

- теоретичні основи будови, ізомерії і номенклатури досліджуваних органічних сполук;
- техніку безпеки при проведенні хімічних експериментів;
- методику проведення хімічних експериментів;
- основні фізико-хімічні властивості речовин, способи їх одержання, застосування

вміти

- працювати з хімічним посудом, органічними речовинами;
- складати установки одержання речовин;
- встановлювати будову органічних сполук, виходячи з результатів аналізу;
- скласти електронні та структурні формули речовин, скласти рівняння реакцій, що характеризують властивості вивчених речовин, обчислювати масу, об'єм або кількість речовини за відомими даними, вихід продукту реакції, характеризувати окремі представники досліджуваних сполук, писати ізомери, рівняння реакцій одержання, хімічних властивостей органічних сполук;
- виконувати обчислення за рівняннями хімічних реакцій;
- застосувати основні поняття, закони та моделі органічних речовин та їх реакційної здатності в хімічній технології;
- виконувати вимоги безпечної роботи з хімічними об'єктами.

2.2. Самостійна робота на занятті:

- виконання тестових або індивідуальних завдань (перевірка домашньої самопідготовки);

- виконання лабораторної роботи;
- обговорення та математична обробка експериментальних результатів;
- обговорення висновків та оформлення протоколу (залік лабораторної роботи).

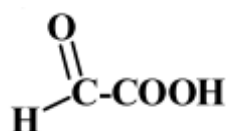
2.3. Питання для самостійної роботи

10. Ізомерія та номенклатура оксокислот.
11. Оксокислоти – способи одержання і властивості.
12. Механізм таутомерних перетворень ацетооцтового естеру в кислому й лужному середовищах.

3. Теоретична частина

Оксокислотами називаються органічні сполуки, що містять одночасно карбоксильну (-COOH) та карбонільну (оксо) (-C=O) групи.

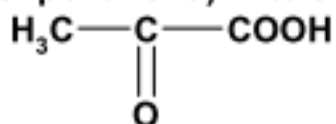
За номенклатурою IUPAC назви оксокислот утворюють введенням префікса оксо- до назви карбонової кислоти з позначенням атома Карбону, біля якого знаходиться карбонільна група.



Гліоксилева кислота

Гліоксилева кислота зустрічається в природі в незрілих фруктах, по міру їх дозрівання вона зникає.

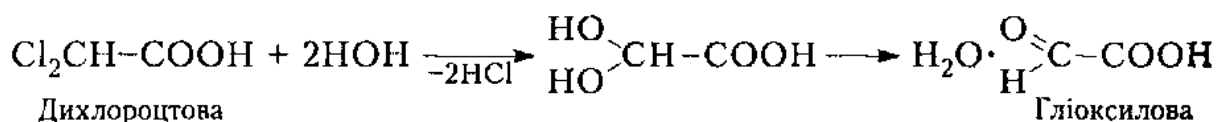
Піровиноградна (2-оксопропанова) кислота



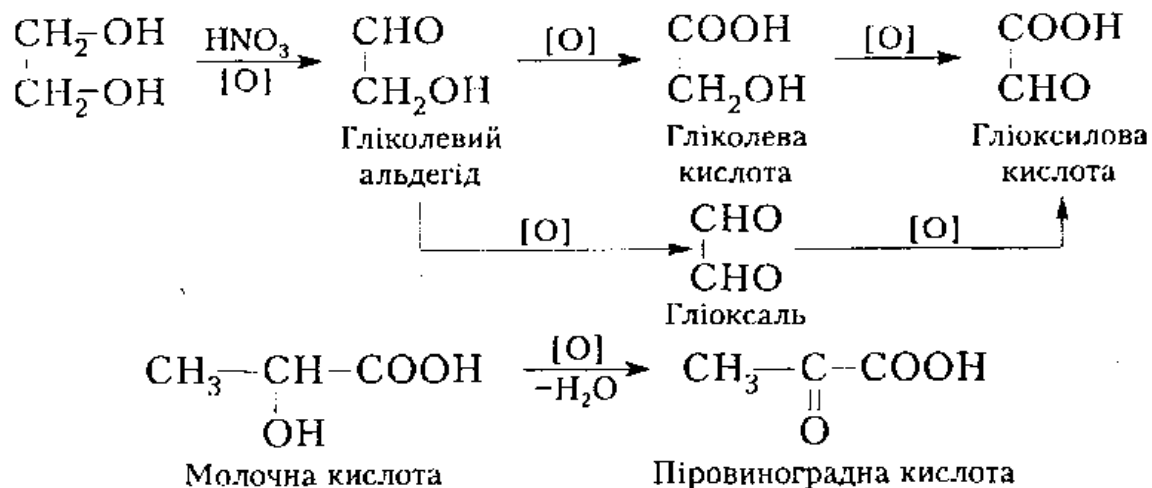
має важливе біологічне значення. Це проміжний продукт при перетворенні вуглеводів і білків у тваринних організмах.

4. Методи одержання

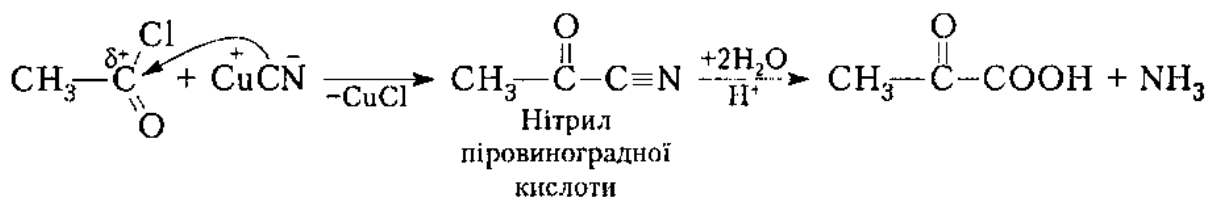
1. Гідроліз гемінальних галогенокарбонових кислот



2. Окиснення спиртів, гліколів, гідроксикислот



3. Ацилювання ціанідів з подальшим гідролізом

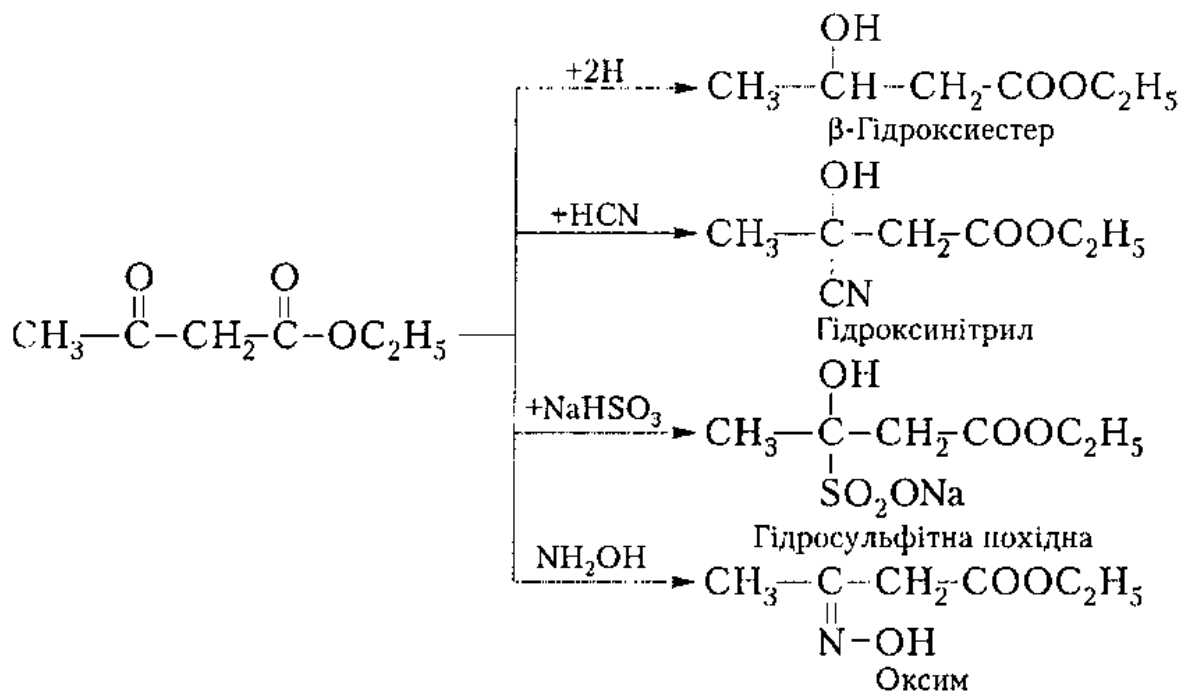


Фізичні властивості

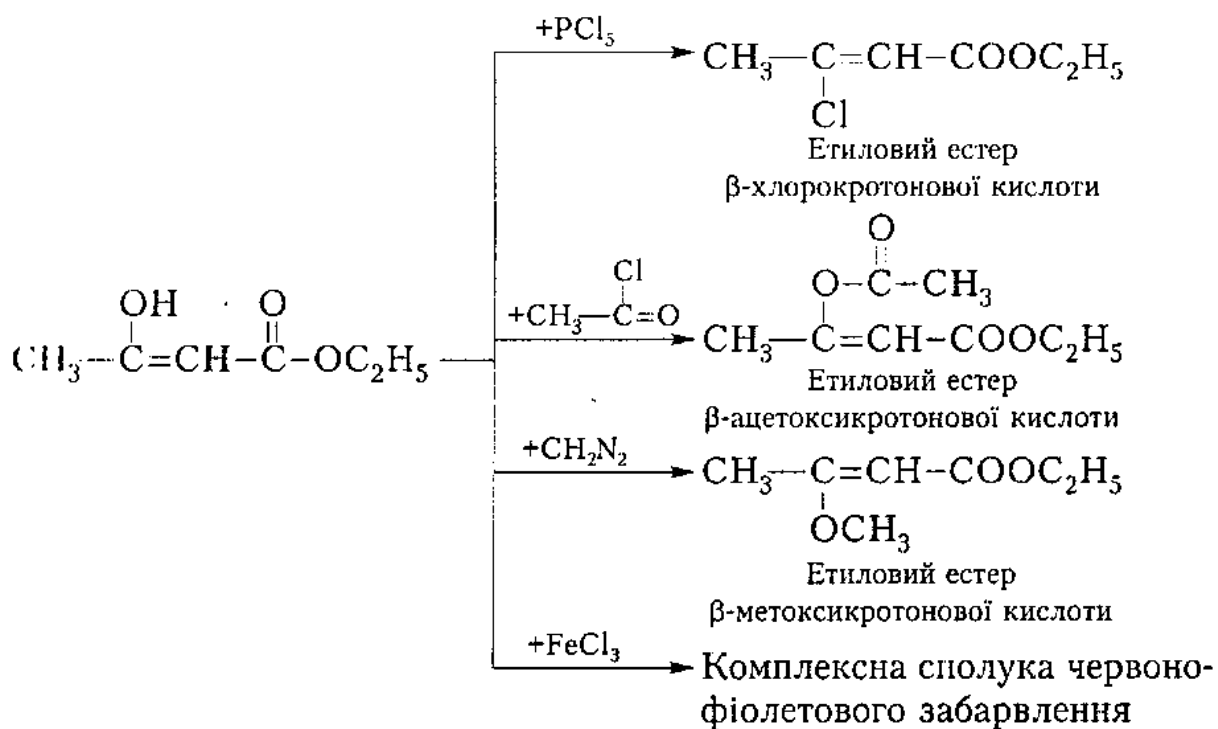
Оксокислоти переважно рідини, розчинні у воді. Для α -оксокислот характерні всі реакції, в які вступають карбоксильна та карбонільна групи. Взаємний вплив даних груп одна на одну внаслідок індукційного та мезомерного ефектів підвищує їх реакційну здатність: підсилює електрофільність карбонільного вуглецю альдегідної групи і збільшує кислотність карбоксильної, тобто оксикислоти сильніші, ніж відповідні гідроксикислоти.

Хімічні властивості

1. Реакції кетонної форми

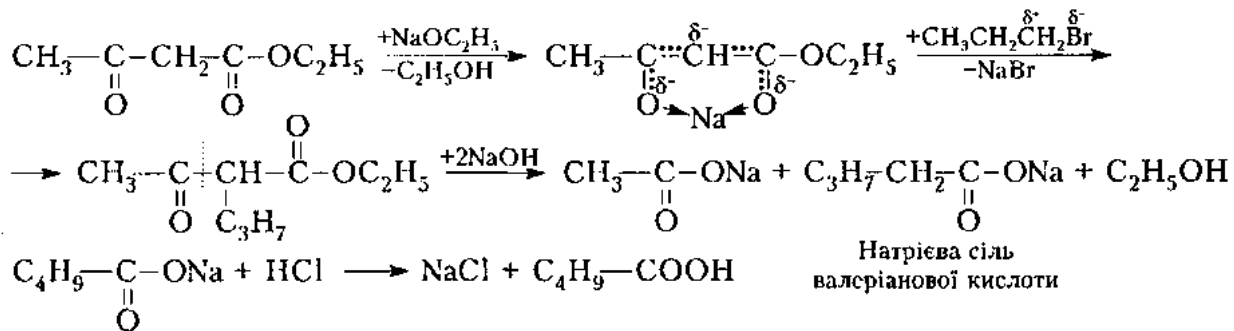


2. Реакції енольної форми

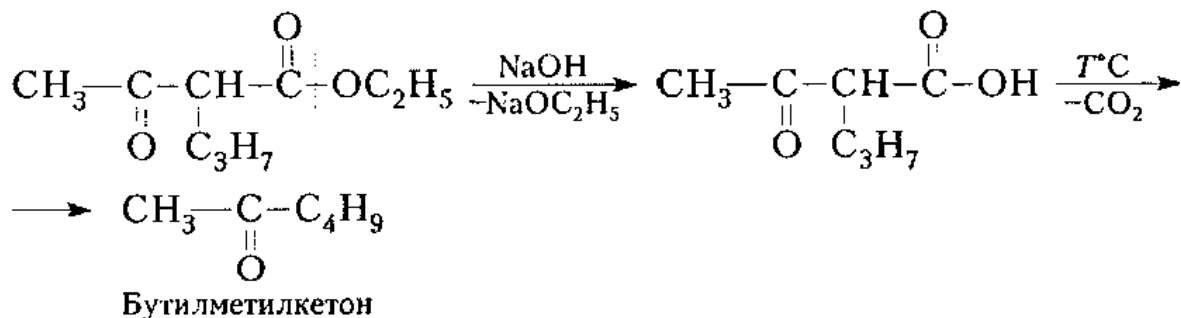


3. Синтез за допомогою натрій ацетооцтового естеру (НАОЕ)

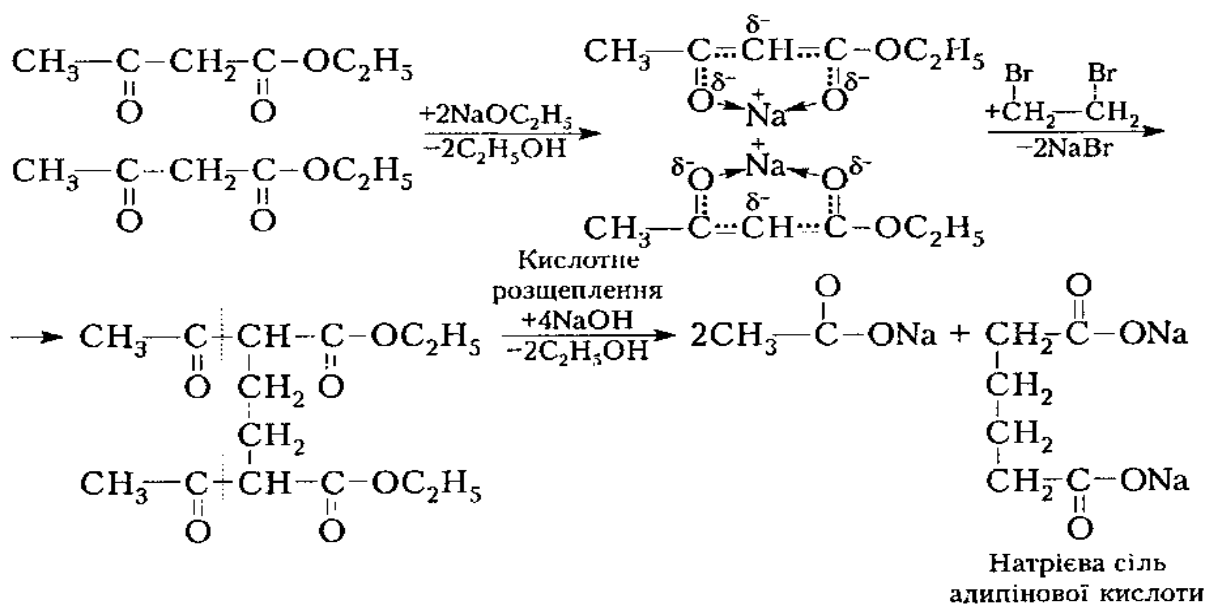
а) Отримання моно карбонових кислот і монокетонів:



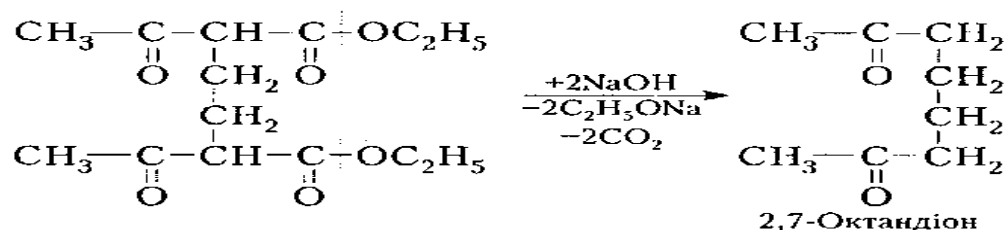
При застосуванні розведеного лугу відбувається кетонне розщеплення:



б) Отримання дикарбонових кислот і diketонів:



При кетонному розщепленні:



4. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ:

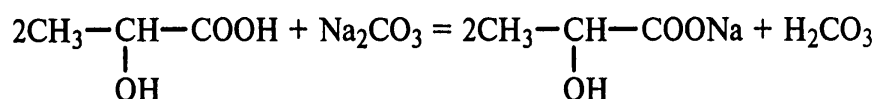
Молочна кислота, 5%-ва

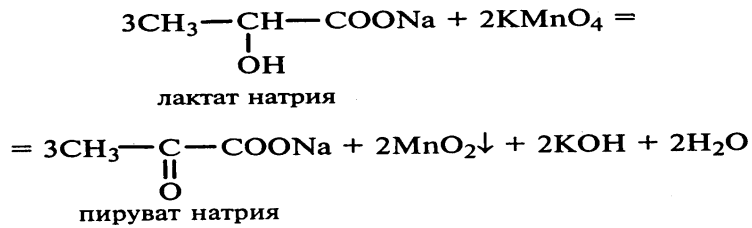
Винна кислота, кристалічна
Хлоридна кислота, 10%-ва
Оцтова кислота, концентрована
Натрій гідросульфат, кристалічний
Натрій гідросульфід, насичений розчин
Натрій нітропрусид свіжоприготовлений, 2%-вий
Натрій карбонат, 5%-вий
Натрій гідроксид, 10%-вий
Калій перманганат, 1%-вий
Ферум(III) хлорид, 2%-вий
Фенілгідазин, оцтовокислий розчин
Ацетооцтовий естер
Бромна вода, насичений розчин
Універсальний індикаторний папір
Фільтрувальний папір
Пробірки
Пробіркотримачі
Лійки
Ступка з товкачиком
Газовідвідні трубки
Сухий спирт або спиртівки
Лід

5. ЗМІСТ РОБОТИ

5.1. Одержання піровиноградної кислоти з молочної кислоти

У пробірку наливають 0,5 мл молочної кислоти, яку нейтралізують, додаючи по краплях 10%-вий розчин натрій карбонату (контроль рН середовища здійснюють за універсальним індикаторним папером). Потім додають 2-3 мл 5%-вого розчину калій перманганату. Вміст пробірки ретельно перемішують і доводять до кипіння на спиртівці. Фіолетово-рожеве забарвлення калій перманганату зникає, і випадає бурий осад оксиду марганцю (IV).





Отриманий розчин фільтрують і зберігають. Для виявлення піровиноградної кислоти проводять якісні реакції на кетогрупу.

5.2. Якісні реакції на кетогрупу піровиноградної кислоти.

5.2.1. Відкриття кетогрупи пробою Легалья.

До фільтрату отриманої піровиноградної кислоти доливають 1 мл 2%-вого розчину натрій нітропрусиду і 1 мл 10%-вого розчину натрій гідроксиду. Розчин забарвлюється в оранжево-червоний колір. При додаванні декількох крапель концентрованої оцтової кислоти розчин стає вишнево-червоним.

5.2.2. Виявлення кетогрупи натрій гідросульфідом

У пробірку наливають 3 мл насиченого розчину натрій гідросульфідом і при енергійному струшуванні додають 1 мл піровиноградної кислоти. Суміш розігривається. При охолодженні її в склянці з крижаною водою випадає кристалічний осад. Якщо осад відразу не з'являється, то викликають кристалізацію потиранням скляною паличкою об стінки пробірки. Переносять трохи кристалів гідросульфідної сполуки на предметне скло і розглядають їх форму під мікроскопом при збільшенні.

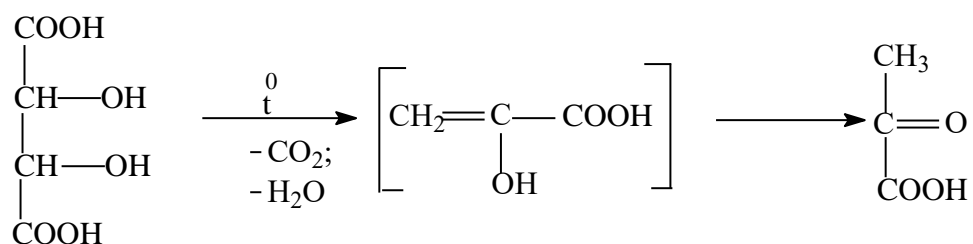
Відфільтровують кристали гідросульфідної похідної сполуки і переносять їх в дві пробірки. В одну пробірку доливають 1 мл 10%-вого розчину хлоридної кислоти, в іншу – 1 мл 10%-вого розчину натрій карбонату. Злегка нагрівають пробірки і відзначають запах пари, що виділяється.

5.3. Отримання піровиноградної кислоти з винної кислоти

У ступці готують суміш винної кислоти і натрій гідросульфату приблизно в співвідношенні 3:1. Ретельно розтерту суміш вміщують в пробірку, яку закривають пробкою з газовідвідної трубкою, до якої підводять

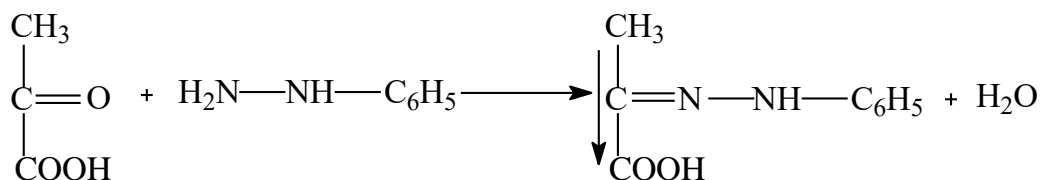
пробірку - приймач. Суміш обережно нагрівають до плавлення, і утворену піровиноградну кислоту відганяють в пробірку-приймач.

Обережно! Стежити, щоб при вспінненні реакційної суміші не відбувалося перекидання і не забивалася газовідвідна трубка. Перегонку закінчують, коли в приймачі збереться 0,5-1 мл рідини. Її перевіряють лакмусовим папірцем (яке рН?), розбавляють подвійною кількістю води і зберігають для наступного досліду.



5.4. Одержання фенілгідразону піровиноградної кислоти.

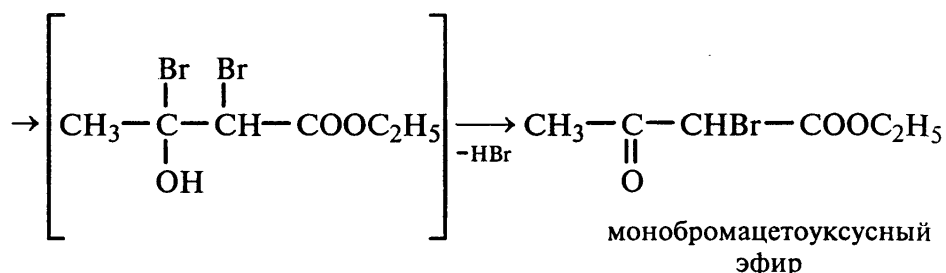
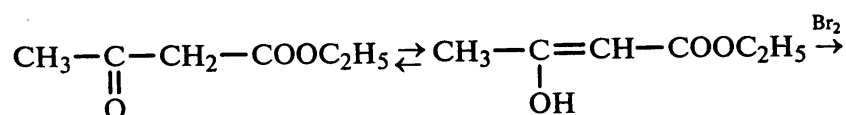
До розчину піровиноградної кислоти додають 1-1,5 мл розчину оцтовокислого фенілгідразину. Що відбувається? Чому? Які властивості піровиноградної кислоти характеризує ця реакція?



5.5. Властивості ацетооцтового естеру

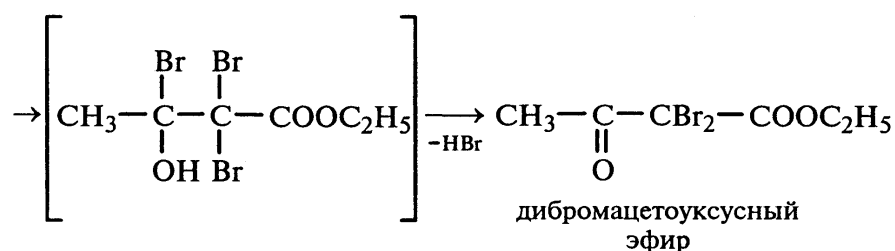
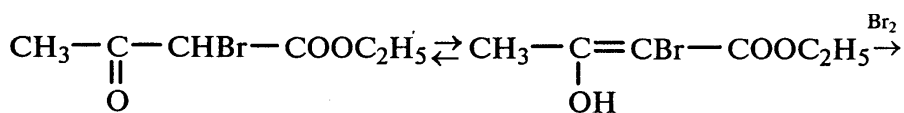
У пробірку вносять 1-2 краплі ацетооцтового ефіру і доливають 2 мл дистильованої води. Суміш енергійно перемішують і додають 1 краплю 2%-вого розчину ферум(III) хлориду. Поступово розвивається фіолетове забарвлення, яке свідчить про наявність енольної групи в розчині ацетооцтового ефіру. Ферум(III) хлорид утворює з енольною формою забарвлену комплексну сполуку.

При додаванні декількох крапель бромної води розчин знебарвлюється, так як бром приєднується за подвійним зв'язком, і гідроксильна група втрачає енольний характер:



Через деякий час розчин знову забарвлюється в фіолетовий колір, так як зв'язування енольної форми порушує динамічну рівновагу, і частина кетонної форми ацетооцтового ефіру, що залишилася, переходить в енольну, що утворює забарвлений комплекс з іонами Fe^{3+} .

При повторному додаванні бромної води знову спостерігають знебарвлення розчину з подальшим відновленням фіолетового забарвлення. Цей процес може тривати до повного заміщення рухливих атомів Гідрогену на бром, тобто до отримання дибромацетооцтового естеру, нездатного до таутомерного перетворення.



КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Напишіть реакцію бромовання ацетооцтового естеру й розгляньте її механізм.
2. Напишіть механізм таутомерних перетворень ацетооцтового естеру в кислому й лужному середовищах.

3. Напишіть для ацетооцтового естеру реакції з такими речовинами: ціанідною кислотою, гідроксиламіном, п'ятихлористим фосфором, амоніаком.

4. З ацетооцтового естеру отримайте: ізопропілацетооцтовий естер, діетилацетооцтовий естер, метилпропілацетооцтовий естер.

5. Для втор-бутилацетооцтового естеру покажіть кето-енольну таутомерію і наведіть реакції для таутомерних форм.

6. Напишіть схеми кислотного й кетонного розщеплень етилацетооцтового естеру, диметилацетооцтового естеру.

7. Напишіть схеми кислотного й кетонного розщеплень втор-бутилацетооцтового естеру, метилетилацетооцтового естеру.

8. На прикладі ацетооцтового естеру розгляньте механізм кислотного та кетонного розщеплень.

9. Які сполуки утворюються з пропілацетооцтового естеру при реакції:
а) з розбавленим розчином КОН і б) концентрованим розчином КОН?

ЛІТЕРАТУРА

1. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. – Івано-Франківськ:, 2013.– 599 с. вид-во. Прикарпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника.400 екз.
2. Б.В.Некрасов „Руководство к малому практикуму по органической химии”.
3. Храмкіна М.Н. " Практикум по органічному синтезу" - М.: ХІМІЯ 1989
4. О. І. Комонський. Органічна хімія. Практикум. □ К.: Вища шк., 2002 □ 247 с.
5. Серняк І.М., Микитин І.М., Курта С.А., Ляковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних робіт з Органічної хімії(ароматичні вуглеводні). МОН ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,Івано-Франківськ 2019, 119 с.
6. Інструкції до лабораторних робіт з курсу органічної хімії. Кафедра хімії. 2016 р. 58с.

Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
“Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”

Методичні вказівки і інструкція до виконання лабораторної роботи
з курсу «Органічна хімія»

Лабораторна робота №16
Амінокислоти

Івано-Франківськ

2018

32

Лабораторна робота №16

1. ТЕМА: Амінокислоти.

2. МЕТА: Вивчити властивості амінокислот.

2.1. У результаті проведення лабораторних занять студенти повинні:

знати

- теоретичні основи будови, ізомерії і номенклатури досліджуваних органічних сполук;

- техніку безпеки при проведенні хімічних експериментів;

- методику проведення хімічних експериментів;

- основні фізико-хімічні властивості речовин, способи їх одержання, застосування

вміти

- працювати з хімічним посудом, органічними речовинами;

- складати установки одержання речовин;

- встановлювати будову органічних сполук, виходячи з результатів аналізу;

- скласти електронні та структурні формули речовин, скласти рівняння реакцій, що характеризують властивості вивчених речовин, обчислювати масу, об'єм або кількість речовини за відомими даними, вихід продукту реакції, характеризувати окремі представники досліджуваних сполук, писати ізомери, рівняння реакцій одержання, хімічних властивостей органічних сполук;

- виконувати обчислення за рівняннями хімічних реакцій;

- застосувати основні поняття, закони та моделі органічних речовин та їх реакційної здатності в хімічній технології;

- виконувати вимоги безпечної роботи з хімічними об'єктами.

2.2. Самостійна робота на занятті:

- виконання тестових або індивідуальних завдань (перевірка домашньої самопідготовки);

- виконання лабораторної роботи;
- обговорення та математична обробка експериментальних результатів;
- обговорення висновків та оформлення протоколу (залік лабораторної роботи).

2.3. Питання для самостійної роботи.

1. Визначення, ізомерія і номенклатура амінокислот. Найважливіші α -амінокислоти.

2. Хімічні властивості:

а) амфотерність амінокислот; стан амінокислот у водних розчинах; ізоелектрична точка; мідні комплексні солі α -амінокислот;

б) реакції карбоксильної групи: утворення солей, складних ефірів, галогенангідридів тощо;

в) реакції аміногрупи: утворення солей, N-алкільних і N-ацильних похідних, реакція з азотистою кислотою;

г) специфічна поведінка α -, β -, γ -амінокислот при нагріванні.

3. Методи одержання амінокислот з альдегідів і кетонів, з галогенозаміщених кислот.

3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ:

Гліцин, 2%- і 10%-ві розчини

Аланін, 2%-вий розчин

Купрум(II) сульфат, 2%-вий розчин

Ферум(III) хлорид, 3%-вий розчин

Натрій нітрит, 10%-вий розчин

Натрій гідроксид, 0,1% - і 10 %-вий розчини

Хлоридна кислота, концентрована і 0,1%-вий розчин

Оцтова кислота, льодяна

Натрій ацетат, кристалічний

CuO, кристалічний

Формальдегід, 40 %-вий розчин

Фенолфталеїн

Метилловий червоний, 0,2%-вий розчин

Метилоранж

Конго червоний

Нінгідрин, 0,1% розчин

Універсальний індикаторний папір

Штативи з пробірками

Склянки місткістю 500 мл

Пробіркотримачі

Скляні палички

Сухий спирт або спиртівки

Лід

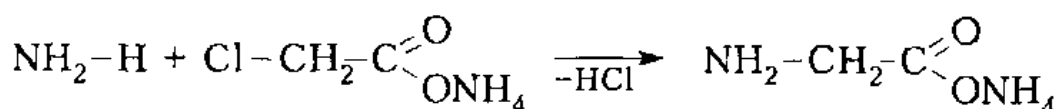
Електрична плитка

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

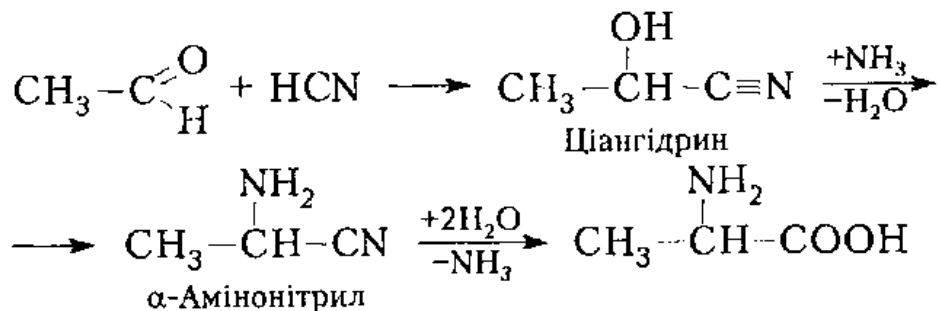
Амінокислоти – це органічні біфункціональні сполуки, що містять в одній молекулі аміногрупу – NH₂ і карбоксильну групу – COOH.

Методи одержання

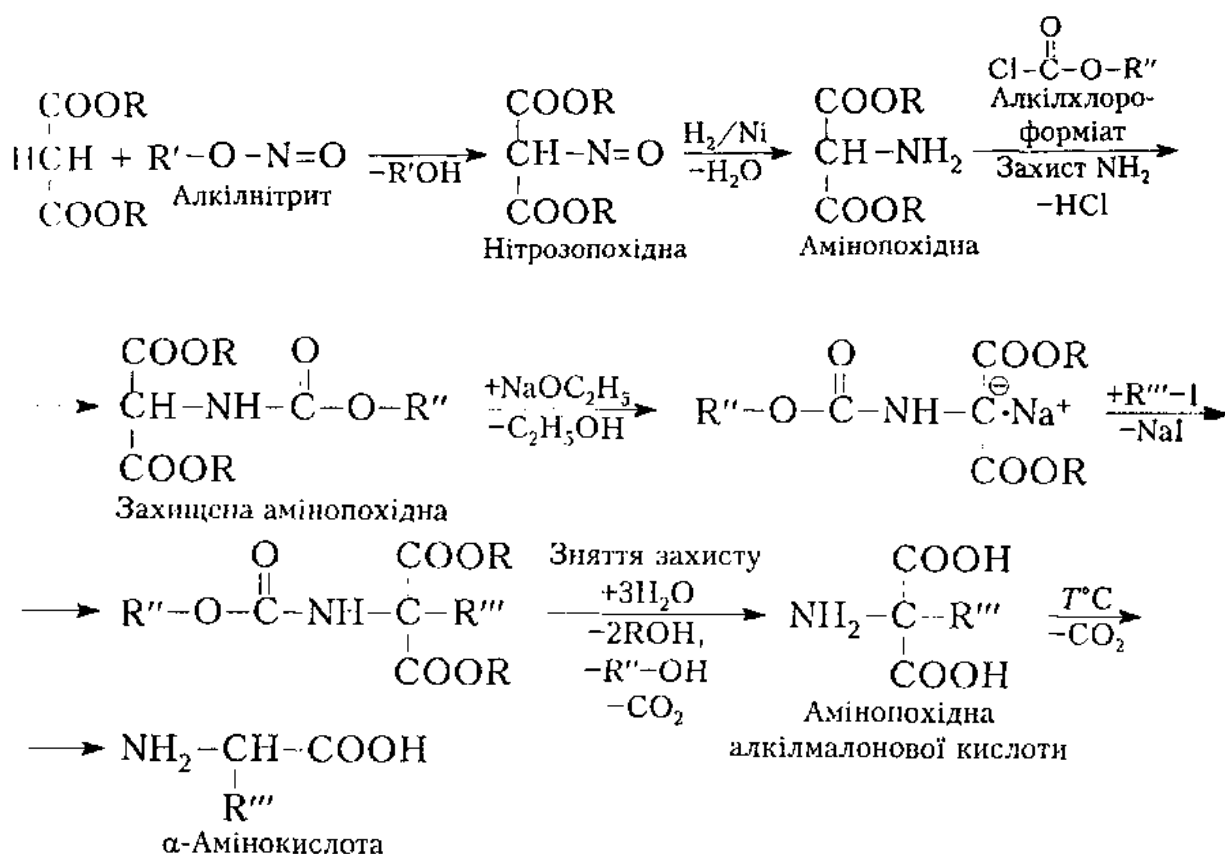
1. Одержання з галоген заміщених кислот:



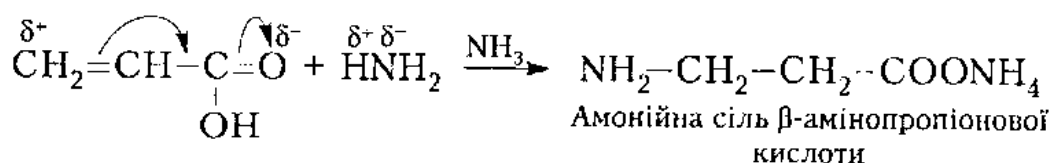
2. Одержання з ціангідринів (α-гідроксинітрилів):



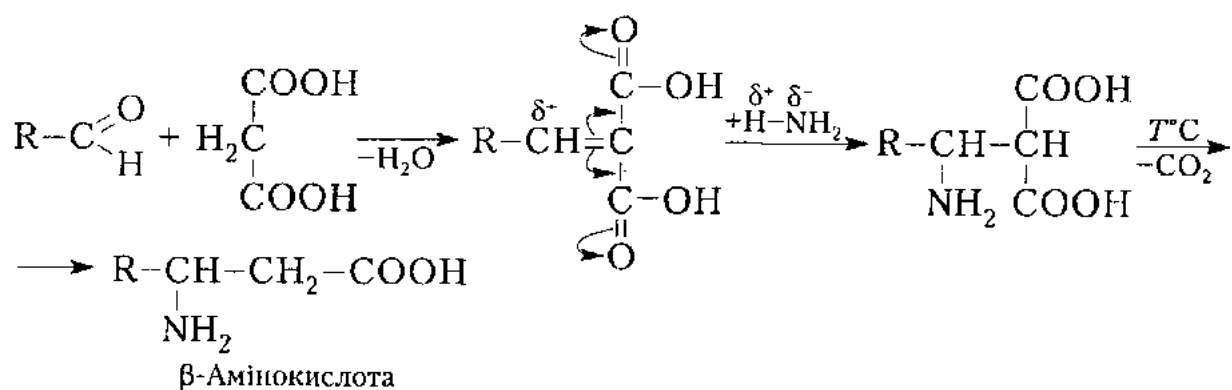
3. Одержання з малонового естеру (для α-амінокислот):



4. Приєднання аміаку до ненасичених α,β -кислот:



5. Одержання з малонової кислоти:



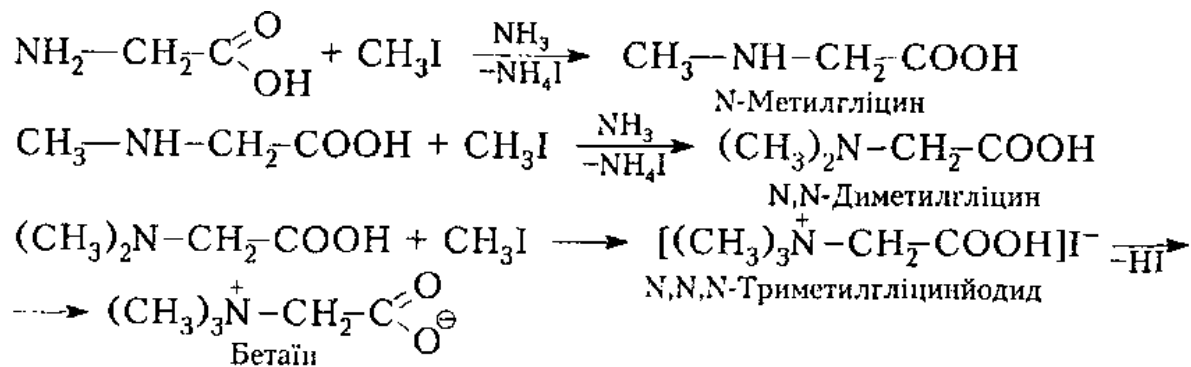
Фізичні властивості амінокислот:

Тверді, безбарвні, кристалічні речовини. Чимало хто з них мають солодкуватий смак. Добре розчиняються у воді, слабо – в органічних

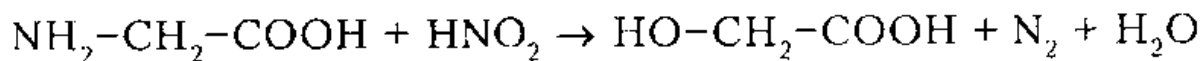
розчинниках. Мають високі температури плавлення. При нагріванні розкладаються.

Хімічні властивості амінокислот

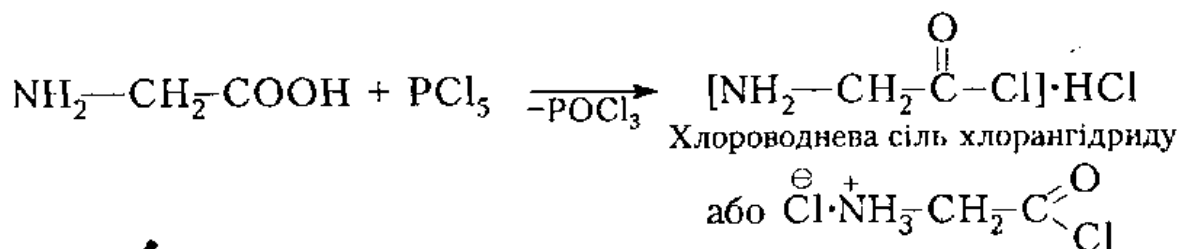
1. Реакції за аміногрупою при алкілюванні:



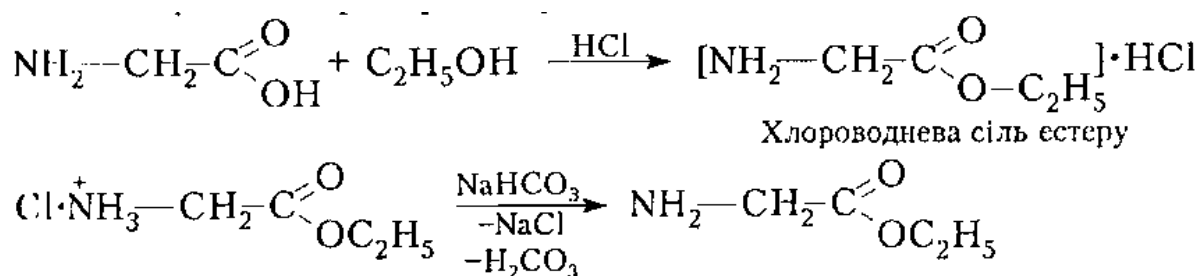
При дії нітритної кислоти:



2. Реакції за карбоксильною групою. Утворення галогенангідридів.

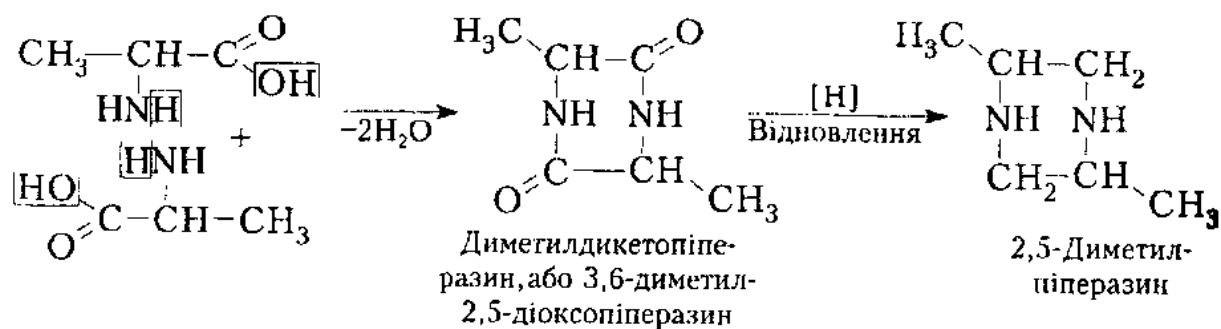


Утворення естерів:

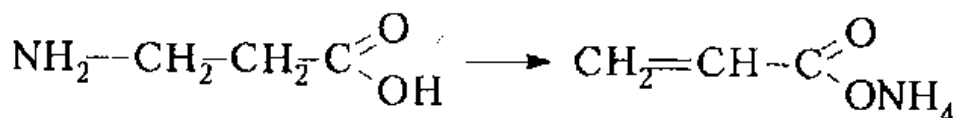


Реакції що розрізняють α, β, γ -амінокислоти:

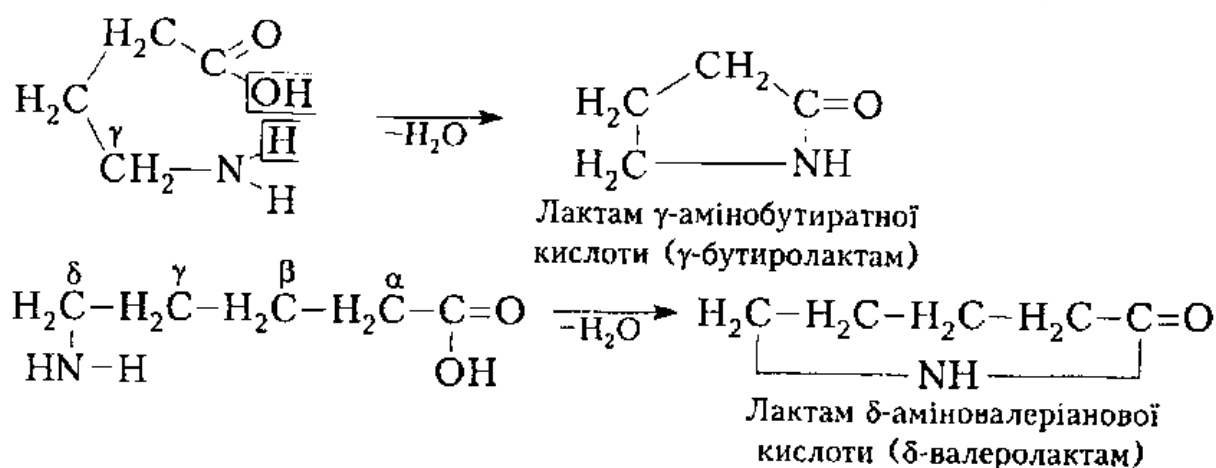
α -амінокислоти утворюють дикетопіперазин, або циклічні діаміни:



β-амінокислоти дають головним чином ненасичені кислоти:



γ, δ-амінокислоти перетворюються в лактами – внутрішні амід:



5. ЗМІСТ РОБОТИ

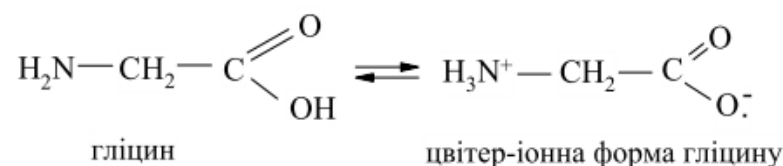
5.1. Відношення амінокислот до індикаторів.

За допомогою смужки універсального індикаторного паперу визначають рН 2%-вих водних розчинів амінокислот. В 2 пробірки наливають по 1 мл гліцину (глікоколю), в інші 2 – по 1 мл аланіну, і додають в пробірки з амінокислотами по 2 краплі розчинів індикаторів метилового оранжевого і метилового червоного. Зафіксуйте забарвленість індикаторів.

Таблиця. Найважливіші кислотно-основні індикатори

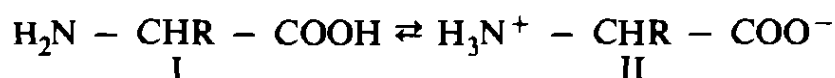
Індикатори	pK _{in}	Інтервал переходу рН	Забарвлення		pT
			у кислому середовищі	у лужному середовищі	
Метилловий жовтогарячий	3,7	3,1–4,0	Червоне	Жовте	4
Метилловий червоний	5,1	4,2–6,2	Червоне	Жовте	5
Феноловий червоний	8,0	6,8–8,4	Жовте	Червоне	7
Фенолфталеїн	9,2	8,2–10,0	Безбарвне	Червоне	9
Тимолфталеїн	9,7	9,3–10,5	Безбарвне	Синє	10
Алізариновий жовтий	10,7	10,0–12,1	Жовте	Бузкове	11

В твердому стані і в сильнополярних розчинниках амінокислоти існують у вигляді диполярних цвітер-йонів:



Причому кислотність карбоксильної групи врівноважується основністю аміногрупи, тому водні розчини цих амінокислот мають зазвичай нейтральну реакцію середовища.

В рівновазі практично існує тільки цвітер-йон (II), наприклад, у водному розчині аланіну II : I = 260 000:

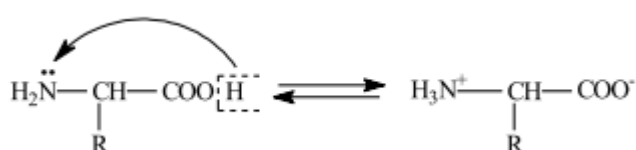


Розчин гліцину має слабокислу реакцію середовища (рН ~ 6,1), що пов'язано з більшою здатністю до дисоціації кислотної групи:

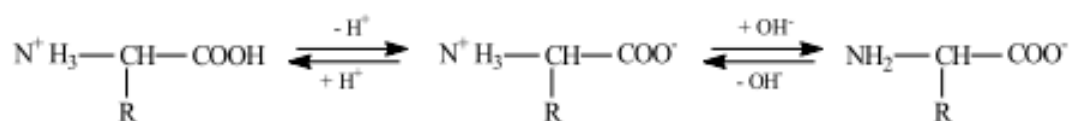


5.2. Амфотерні властивості α -амінокислот.

Одновременна присутність в молекулі амінокислоти кислотної і оснóвної групи обумовлює їх внутрішньомолекулярну взаємодію, що приводить до утворення внутрішньої солі або біполярного іона (цвітер-іона):



У водному розчині α -амінокислота існує у вигляді рівноважної суміші біполярного іона, катіонної та аніонної форм молекули. Положення рівноваги залежить від рН середовища:



Катіонна форма
(кисле середовище)

Аніонна форма
(лужне середовище)

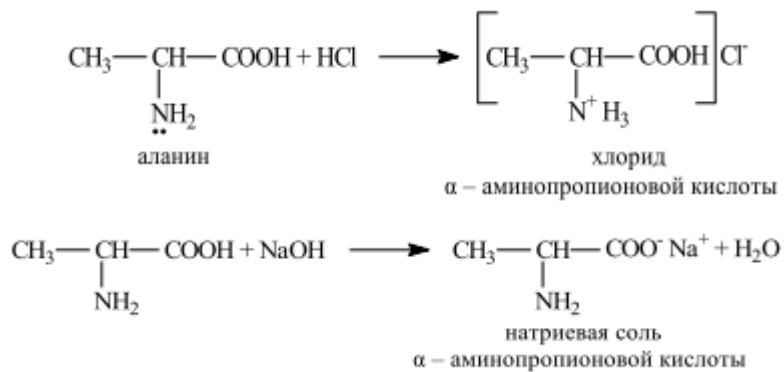
Хімічні властивості амінокислот визначаються їх функціональними групами – кислотного характеру (COOH) і оснóвного характеру (NH₂). Тому амінокислоти є амфотерними сполуками, утворюючи солі як з лугами, так і кислотами.

У пробірку вносять 1 краплю 0,1 %-ого розчину хлоридної кислоти з індикатором конго червоний (суміш має синє забарвлення). Додаємо 5 крапель 2 %-го розчину аланіну. Забарвлення змінюється на червоне внаслідок зменшення концентрації іонів H⁺. Появу забарвлення можна прискорити, нагрівши пробірку.

В іншу пробірку внесіть 1 краплю 0,1 %-ого розчину натрій гідроксиду з фенолфталеїном (розчин має малинове забарвлення). Додаємо 5 крапель

2 %-го розчину аланіну. Малиновий колір зникає внаслідок зменшення концентрації OH^- .

У водному розчині аланін існує у вигляді біполярного йону, який реагує як з кислотою, так і з основою:

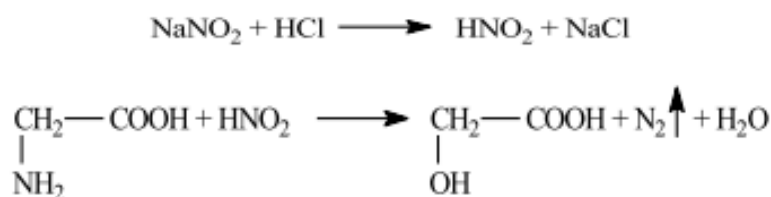


5.3. Реакції амінокислот за участю аміногруп: дезамінування

5.3.1. Дія нітритної кислоти

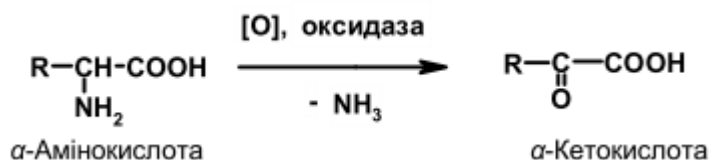
Цією реакцією користуються для кількісного газометричного (за об'ємом азоту) визначення аміногруп в амінокислотах, а також у білках і продуктах їх розкладу.

В пробірку внести 5 крапель розчину гліцину і 5 крапель натрій нітриту. Додати 2 краплі концентрованої оцтової або хлоридної кислоти і обережно збовтати. Спостерігається виділення бульбашок газу і утворення гідроксикислоти:

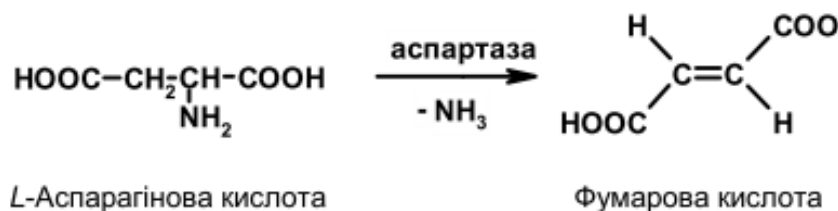


5.3.2. Дія ферментів

Дезамінування у живих організмах здійснюється за участю ферментів як окисним шляхом (ферментами оксидазами) з утворенням α -кетокислот:



так і неокисним, з утворенням α , β -ненасичених кислот (наприклад, за дії аспартази з аспарагінової кислоти утворюється фумарова кислота):

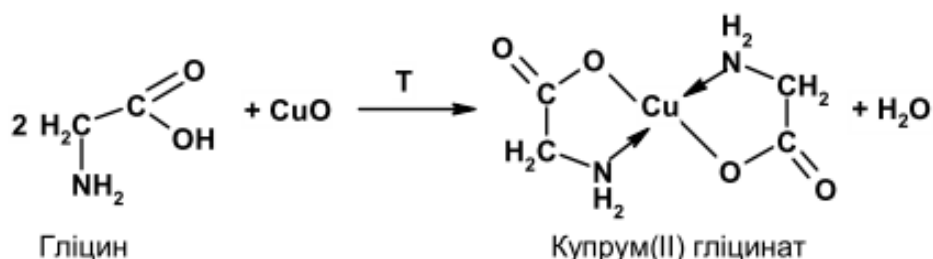


5.4. Одержання комплексних солей Купруму з α -амінокислотою

Іони 3d-перехідних металів при взаємодії з α -амінокислотами утворюють яскраво забарвлені комплексні (координаційні) сполуки.

5.4.1. Взаємодія з купрум(II) оксидом

У пробірці нагрівають при струшуванні суміш 0,5 г купрум(II) оксиду і 2-3 мл 2%-вого розчину гліцину. Через 2-3 хв пробірку ставлять у штатив. Після відстоювання добре видно синє забарвлення розчину – йон Купруму утворює комплексну сполуку темно-синього кольору:



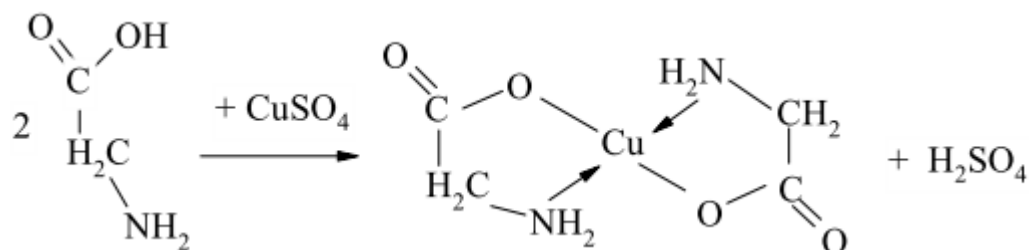
Відливають приблизно 0,5 мл розчину і додають до нього 1-2 краплі 10%-вого розчину натрій гідроксиду. Решту рідини зливають з осаду купрум(II) оксиду в пробірку і охолоджують її в склянці з крижаною водою.

Випадання осаду купрум(II) гідроксиду при додаванні натрій гідроксиду, як це спостерігається зі звичайними солями Купруму, не відбувається. З цього слід зробити висновок, що при дії гліцину на сіль Купруму(II) утворюється не звичайна мідна сіль, а комплексна хелатна сполука (від грец. слова *hela* – клешня), в якому атом Купруму пов'язаний не тільки з атомом Оксигену гідроксиду, а й з атомом Нітрогену аміногрупи.

При охолодженні розчину поступово випадають кристали важкорозчинної мідної солі гліцину. Зазвичай для прискорення процесу кристалізації стінку пробірки потирають скляною паличкою.

5.4.2. Взаємодія з купрум(II) сульфатом

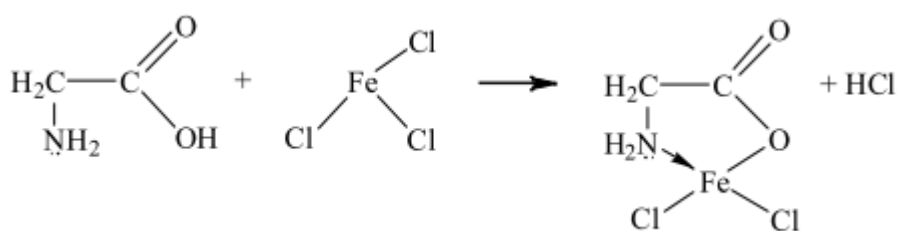
До 1 мл розчину гліцину додають 1 мл розчину купрум(II) сульфату і кристалик натрій ацетату, енергійно струшують утворену суміш. У слабкокислих середовищах амінокислоти дають з солями Купруму яскравосині хелати:



Сульфатна кислота, яка виділяється в процесі, не руйнує комплекс; сіль гліцину стійка як в лужному, так і в кислому середовищах.

5.5. Взаємодія α -амінокислот з ферум(III) хлоридом

До 1 мл розчину амінокислоти додати краплю розчину ферум(III) хлориду. Поява червоного забарвлення хелатної сполуки є свідченням наявності у розчині амінокислоти. Додайте кілька крапель хлоридної кислоти.



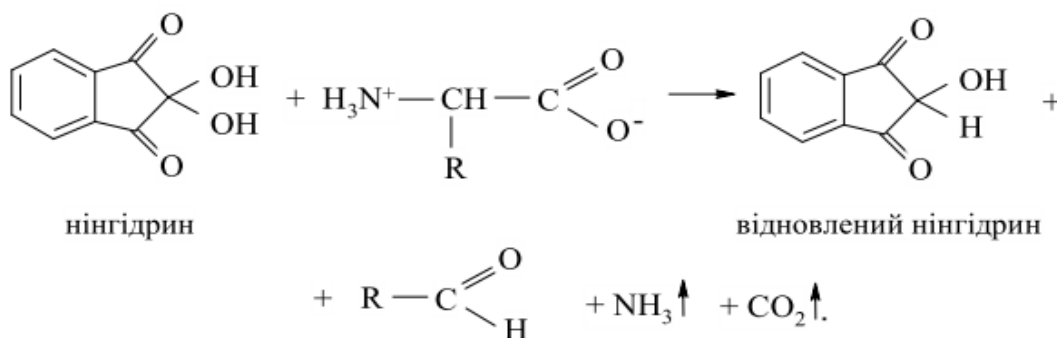
При додаванні мінеральних кислот забарвлення зникає.

5.6. Взаємодія α -амінокислот з нінгідрином

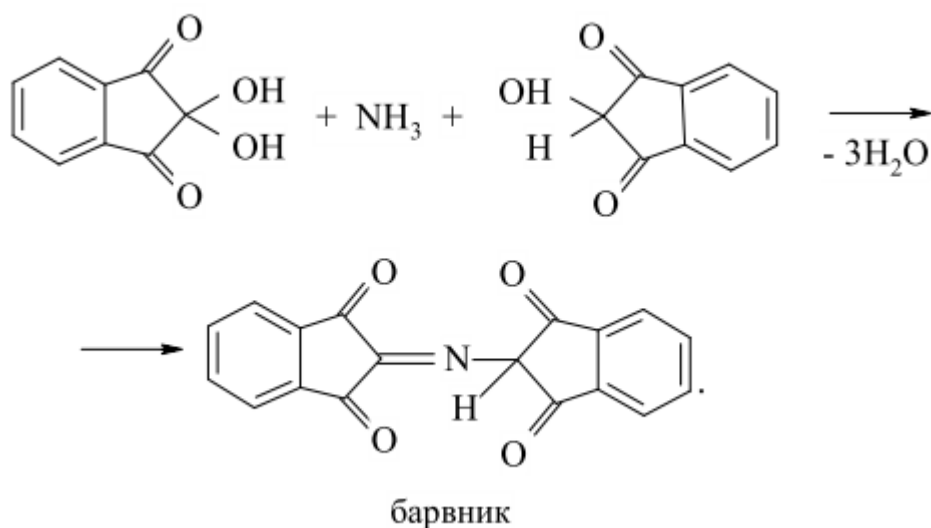
Реакція з нінгідрином дуже чутлива. Її застосовують для якісного і кількісного аналізу α -амінокислот.

До 1 мл розчину амінокислоти додають краплю розчину нінгідрину. Суміш нагрівають до кипіння. Поява синього кольору свідчить про наявність амінокислоти.

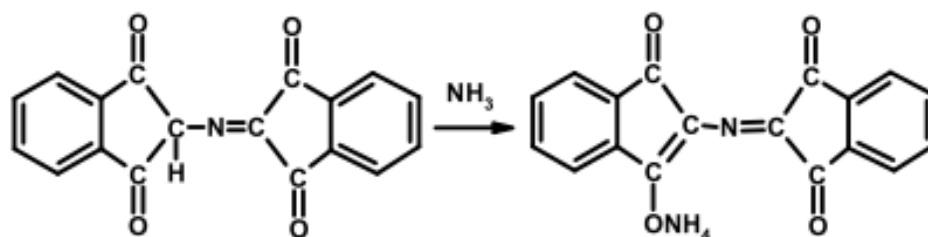
За нагрівання з амінокислотою нінгідрин відновлюється, а амінокислота окиснюється та розкладається на альдегіди, карбон(IV) оксид і амоніак.



Амоніак, який виділився, конденсується з молекулою продукту відновлення нінгідрину та з другою молекулою нінгідрину:



Енольна форма сполуки, що утворилась, завдяки наявності системи спряжених подвійних зв'язків, забарвлена в інтенсивний синьо-фіолетовий колір:



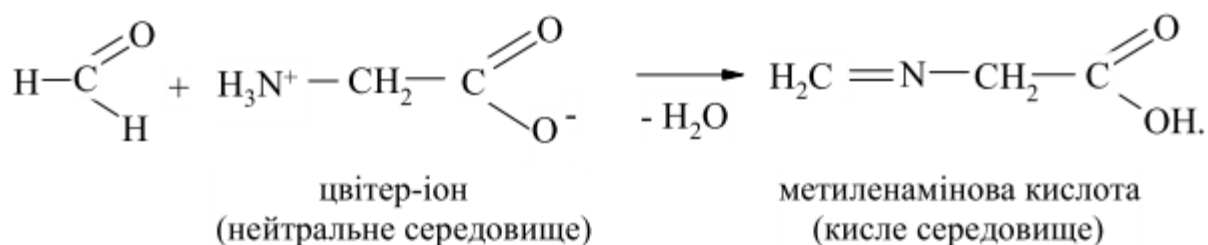
Різні α -амінокислоти утворюють забарвлені сполуки, що відрізняються відтінком синього кольору ($\lambda_{\text{макс}} = 570 \text{ нм}$), а пролін і оксипролін – сполуки іншої будови, забарвлені на буро-жовтий колір ($\lambda_{\text{макс}} = 440 \text{ нм}$).

Необхідно враховувати, що забарвлення з нінгідрином дають не тільки амінокислоти, але також пептиди та дикетопіперазини.

5.7. Взаємодія α -амінокислот з формальдегідом

Дана реакція лежить в основі методу формольного титрування (метод Серенсена) амінокислот і використовується для кількісного визначення карбоксильних груп α -амінокислотах. Унаслідок амфотерності амінокислоти не можуть бути відтитровані лугом. Після обробки формальдегідом аміногрупи кислоти блокується ним, і у молекулі залишається вільною лише карбоксильна група, яку можна кількісно відтитрувати.

У пробірку вносять 3 краплі 40 %-го водного розчину формальдегіду та 1 краплю індикатора метилового червоного. Спостерігають появу червоного забарвлення розчину, яке свідчить про наявність кислого середовища. Піпеткою в пробірку краплями додають 10 %-й водний розчин натрій гідроксиду до нейтральної реакції. Спостерігають появу жовтого забарвлення розчину. Добутий нейтралізований розчин формальдегіду змішують з 3 краплями 2%-го водного розчину гліцину і спостерігають появу червоного забарвлення (кисле середовище):



КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Напишіть структурні формули таких амінокислот: аланіну, серину, цистеїну, глутамінової кислоти, лізину, фенілаланіну. Які назви відповідають цим амінокислотам за номенклатурою ІУРАС? Позначте у формулах асиметричні атоми Карбону.

2. Чим відрізняються амідні кислоти і амінокислоти? Напишіть формули сполук: а) амідів пропіонової та ізомасляної кислот; б) β -амінопропіонової та α -аміномасляної кислот; в) амідів α -аміноізовалеріаної кислоти і N-ацил- α -аміноізовалеріаної кислоти.
3. Складіть схеми реакцій і назвіть амінокислоти, які утворюються при дії аміаку на такі кислоти: α -хлоропропіонову, α -бром- β -метилвалеріанову, монобромянтарну, α -хлороглутарову.
4. Одержіть ціангідринним методом: аланін, α -аміномасляну і α -аміноізомасляну кислоти.
5. За допомогою яких реакцій з етанолу можна одержати гліцин? Напишіть формулу гліцину у вигляді біполярного йона.
6. Напишіть рівняння реакцій: а) орнітину з бромистим етилом; б) етилового ефіру гліцину з аміаком; в) лейцину з нітритною кислотою; г) валіну з сірчаною кислотою; д) тирозину з натрій гідроксидом.
7. Напишіть рівняння реакцій, які відбуваються при нагріванні: аланіну, β -аміномасляної і γ -аміновалеріаної кислот.

Тести для самоконтролю

1. До складу молекул амінокислот входять такі функціональні групи:

а) $-\text{OH}$ і $-\text{CHO}$;	б) $-\text{OH}$ і $-\text{COOH}$;
в) $-\text{NH}_2$ і $-\text{COOH}$;	г) $-\text{NH}_2$ і $-\text{OH}$.
2. Скільки оптичних ізомерів може бути серед амінокислот, загальна молекулярна формула яких $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$?
 - а) два; б) чотири; в) шість; г) вісім?
3. У молекулах α -амінокислот обов'язково повинні бути аміно- і карбоксильна групи, що знаходяться біля...
 - а) одного атома Карбону;
 - б) сусідніх атомів Карбону;
 - в) крайніх атомів Карбону в головному ланцюзі;
 - г) взаємне розташування груп немає значення.
4. Ізоелектричний стан молекул амінокислоти в розчині спостерігається, коли...
 - а) переважають йонізовані карбоксильні групи;
 - б) переважають протонізовані аміногрупи;
 - в) спостерігається однакова кількість йонізованих карбоксильних груп і протонізованих аміногруп;
 - г) такий стан не характерний для амінокислот.
5. У вигляді якої частинки знаходиться амінокислота в розчині ($\text{pH} = 13$), якщо ізоелектрична точка її знаходиться при $\text{pH} = 9,7$?
 - а) аніону; б) катіону; в) цвіттер-іону; г) молекули.
6. Амфотерність амінокислот виявляється в реакціях із...
 - а) кислотами; б) основами; в) солями; г) кислотами і основами.
7. α -амінокислоти перетворюються в аміни внаслідок реакції...
 - а) декарбоксилування; б) дегідрогенізації;

в) дегідратації; г) електролітичної дисоціації.

ЛІТЕРАТУРА

1. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. – Івано-Франківськ:, 2013.– 599 с. вид-во. Прикарпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника.400 екз.
2. Б.В.Некрасов „Руководство к малому практикуму по органической химии”.
3. Храмкіна М.Н. " Практикум по органічному синтезу" - М.: ХІМІЯ 1989
4. О. І. Комонський. Органічна хімія. Практикум. □ К.: Вища шк., 2002 247 с.
5. Серняк І.М., Микитин І.М., Курта С.А., Лясковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних робіт з Органічної хімії(ароматичні вуглеводні). МОН ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,Івано-Франківськ 2019, 119 с.
6. Інструкції до лабораторних робіт з курсу органічної хімії. Кафедра хімії. 2016 р. 58с.

Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Методичні вказівки і інструкція до виконання лабораторної роботи
з курсу «Органічна хімія»

Лабораторна робота №17
Білки

Івано-Франківськ

2018

48

Лабораторна робота № 17

1. ТЕМА. Білки.

2. МЕТА. Вивчити властивості білків.

2.1. У результаті проведення лабораторних занять студенти повинні: знати

- теоретичні основи будови, ізомерії і номенклатури досліджуваних органічних сполук;

- техніку безпеки при проведенні хімічних експериментів;

- методику проведення хімічних експериментів;

- основні фізико-хімічні властивості речовин, способи їх одержання, застосування

вміти

- працювати з хімічним посудом, органічними речовинами;

- складати установки одержання речовин;

- встановлювати будову органічних сполук, виходячи з результатів аналізу;

- скласти електронні та структурні формули речовин, скласти рівняння реакцій, що характеризують властивості вивчених речовин, обчислювати масу, об'єм або кількість речовини за відомими даними, вихід продукту реакції, характеризувати окремі представники досліджуваних сполук, писати ізомери, рівняння реакцій одержання, хімічних властивостей органічних сполук;

- виконувати обчислення за рівняннями хімічних реакцій;

- застосувати основні поняття, закони та моделі органічних речовин та їх реакційної здатності в хімічній технології;

- виконувати вимоги безпечної роботи з хімічними об'єктами.

2.2. Самостійна робота на занятті:

- виконання тестових або індивідуальних завдань (перевірка домашньої самопідготовки);

- виконання лабораторної роботи;

- обговорення результатів;
- обговорення висновків та оформлення протоколу (захист лабораторної роботи).

2.3. Питання для самостійної роботи.

1. Поліпептиди і білки як продукти поліконденсації α -амінокислот.
2. Класифікація білків.
3. Будова білків: первинна, вторинна, третинна і четвертинна структури; види внутрішньо- і міжмолекулярної взаємодії в білках.
4. Властивості білків: денатурація розчинних білків, амфотерність, гідроліз.

3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ

Білок курячого яйця (альбумін), білок молока (казеїн), білок пшеничних зерен (лейкозін) (10%-ві водні розчини)

Молоко, желатин

Біла шерсть, бавовняні нитки, штучний шовк

Хлоридна кислота концентрована

Сульфатна кислота концентрована

Нітратна кислота концентрована

Оцтова кислота льодяна 1М і 0,1М

Натрій гідроксид 10% і 30%

Купрум(II) сульфат 5% і насичений розчин

Плюмбум(II) ацетат 20%

Натрій ацетат 0,1 М

Нітратортутний реактив (реактив Мілона (розчин меркурій(II) нітрату у суміші нітратної і нітритної кислот)

Амоній сульфат 45%

Фуксин

Формалін

Фенолфталеїн

Етанол

Ацетон

Штативи з пробірками

Універсальний індикаторний папір

Пробіркотримачі

Скляні палички

Сухий спирт або спиртівки

Електрична плитка

Приготування розчинів білків

Для вивчення властивостей і характерних реакцій білків використовують свіжоприготовлені розчини різних білків із легкодоступних природних продуктів.

1. Яечний білок (альбумін). Білок одного курячого яйця змішують в колбі при сильному змішуванні з 100 мл дистильованої води. Суміш фільтрують через змочений водою шматок полотна, вільно укладений у лійку у вигляді мішечка.
2. Білок молока (казеїн). До 5-6 г сиру, розтертого в ступці з 15 мл води, додають 1 мл 10%-го розчину лугу. Суміш злегка розтирають в ступці, доливаючи воду до загального об'єму 30 мл, і фільтрують через складчастий паперовий фільтр, попередньо добре змочений водою. Перші мутні порції фільтрату пропускають через той самий фільтр повторно.
3. Рослинний білок (лейкозин). Змішують 25 г пшеничної муки з 100 мл дистильованої води і залишають на 30-40 хв при частому взбовтуванні, після чого фільтрують на лійці через складчастий паперовий фільтр. Перші мутні порції фільтрату пропускають через той самий фільтр повторно.
4. Желатин. Розчиняють 1 г желатину в 100 мл води.

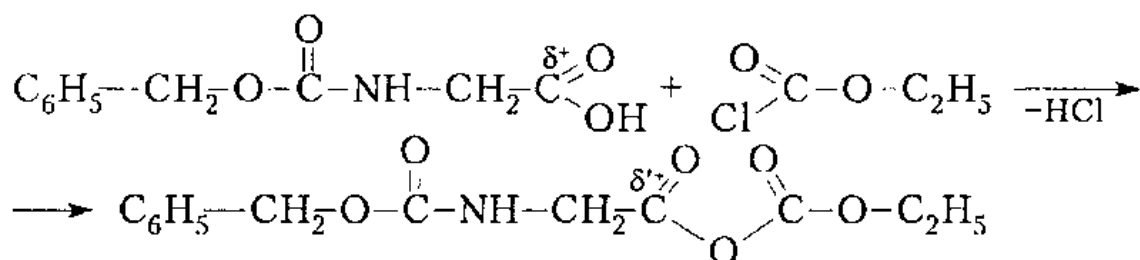
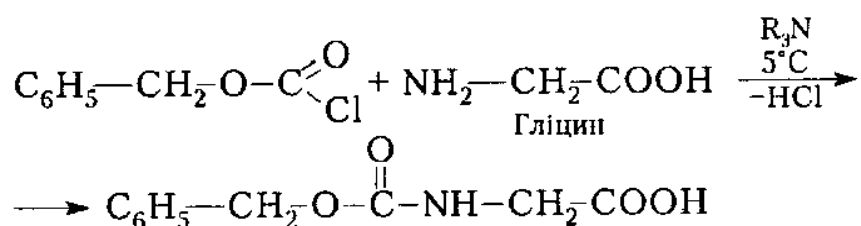
4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Білки – це складні високомолекулярні сполуки біологічного походження, побудовані із залишків амінокислот, сполучених між собою пептидними зв'язками. Умовно речовини, які містять менше 100 ланок амінокислот, називаються поліпептидами, а більше 100 – білками.

Методи одержання білків

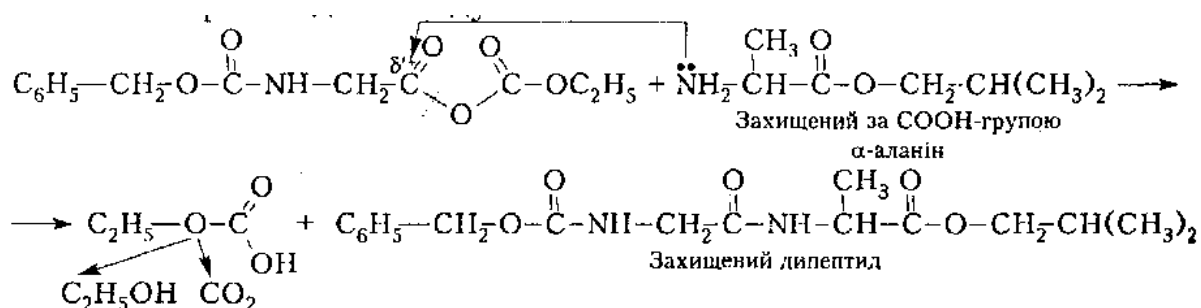
Синтез білка проходить у 3 етапи:

1 етап – виділення амінокислот із захисними групами (аміногрупами, карбоксильними групами):

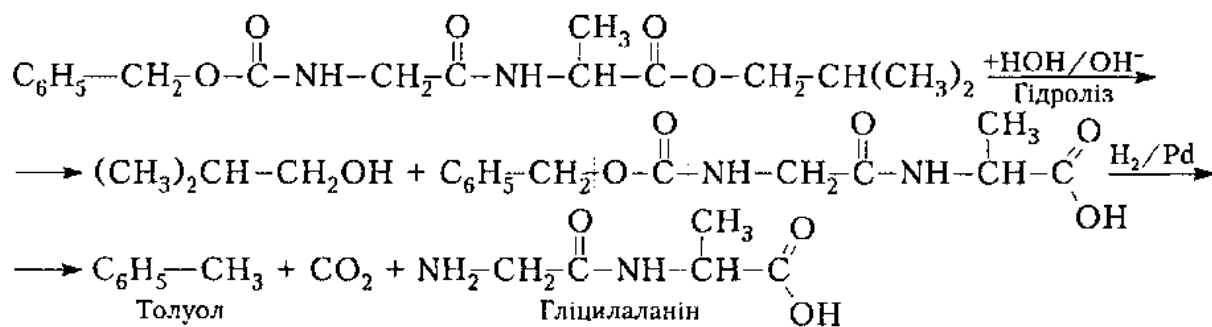


N-Захищений гліцин з активованою COOH-групою у вигляді змішаного ангідриду, $\delta^+ > \delta$

2 етап – утворення пептидного зв'язку:



3 етап – вибіркове відщеплення захисних груп:



Фізичні властивості білків

Більшість білків – тверді речовини, хоча зустрічаються й рідини. Деякі розчиняються у воді, інші – ні; більшість білків розчиняються в лугах і практично не розчиняються в органічних розчинниках. Нестійкі до впливу температур.

За здатністю розчинятися у воді білки поділяються на глобулярні (здатні розчинятися у воді або утворювати колоїдні розчини) і фібрилярні (нерозчинні у воді).

Хімічні властивості білків:

1. Під дією високих температур білки руйнуються з утворенням летких сполук, що мають характерний запах паленого пера (якісна реакція на білок).

2. Взаємодія з лугами в присутності купруму (II) сульфату (біуретова реакція): білок + луг + $\text{CuSO}_4 \rightarrow$ фіолетове забарвлення (якісна реакція на білок).

3. Взаємодія з концентрованою нітратною кислотою (ксантопротеїнова реакція): білок + $\text{HNO}_3 \rightarrow$ жовтий колір (якісна реакція на білок).

4. Денатурація – руйнування вторинної, третинної й четвертинної структур під дією лугів, кислот, солей важких металів або при нагріванні (первинна структура білка при цьому зберігається). Прикладом денатурації може бути зсідання яєчних білків при варінні яєць.

Денатурація може бути оборотною й необоротною. Найчастіше процес денатурації оборотний. Необоротна денатурація може бути викликана утворенням нерозчинних речовин при дії на білок солей важких металів.

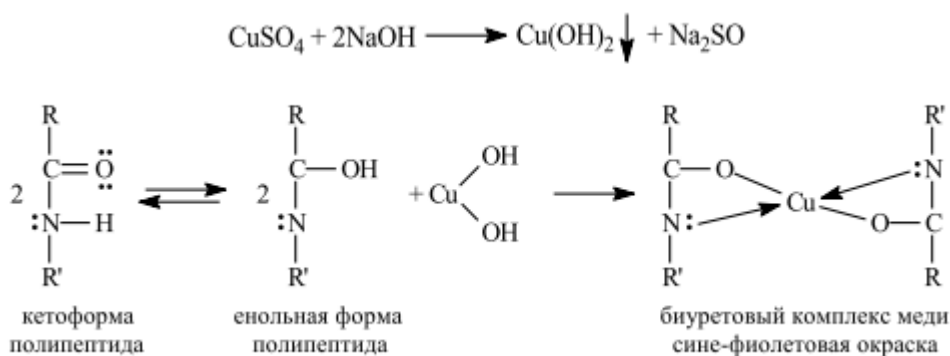
5. ЗМІСТ РОБОТИ

5.1. Якісні (кольорові) реакції білків

При взаємодії амінокислот або білків з деякими реактивами утворюються забарвлені продукти реакції, зумовлені наявністю певних амінокислот або пептидних зв'язків в молекулах білка. Ці кольорові реакції використовуються в якісному аналізі білкових речовин або певних амінокислот.

5.1.1. Біуретова реакція на білки.

У пробірки з 3 мл розчину альбуміну і лейкозину наливають по 1 мл 30%-го розчину натрій гідроксиду і додають по 1 краплі 5%-го розчину купрум(II) сульфату. З'являється червоно-фіолетове забарвлення комплексної мідної солі білка, яке свідчить про наявність у білковій молекулі пептидних зв'язків $-\text{CO}-\text{NH}-$:



Цю кольорову реакцію з солями Купруму в лужному середовищі дають біурет, аміди і іміди кислот, пептиди і білки. Забарвлені продукти реакції є комплексами. При її проведенні слід уникати надлишку солі Купруму, оскільки синій купрум(II) гідроксид, який при цьому утворюється, заважає появі фіолетового забарвлення.

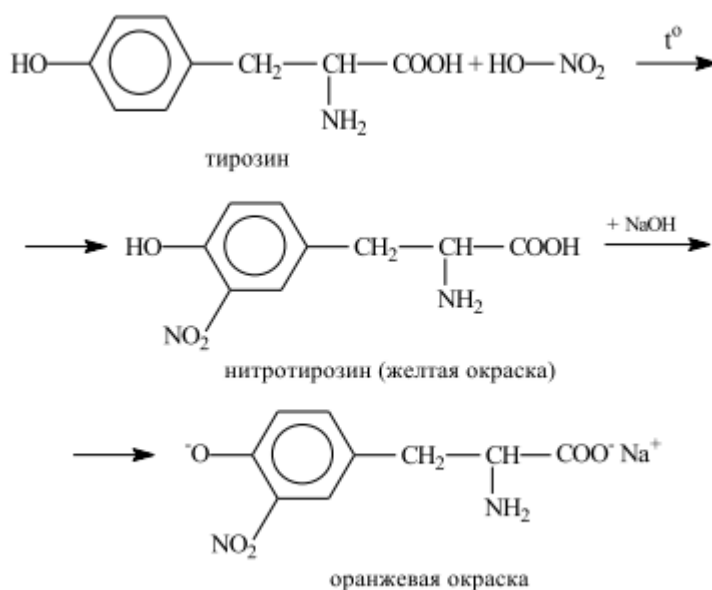
Продукти розкладу білка – поліпептиди, також дають біуретову реакцію. Причому забарвлення комплексів Купруму(II), які утворюються, визначається числом амінокислот, зв'язаних пептидним зв'язком. Дипептиди дають синє забарвлення, трипептиди – фіолетове, а тетрапептиди та складніші пептиди – червоне. Поява фіолетового забарвлення комплексу купруму(II) з білком під час проведення біуретової реакції

свідчить про утворення комплексних сполук білкової молекули та купруму(II), до складу яких входять три пептидні групи.

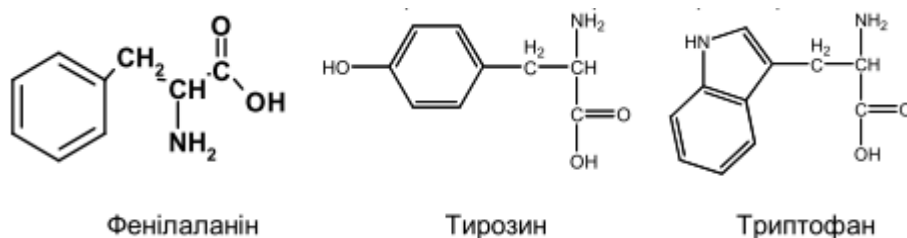
Деякі групи, наприклад, $-\text{CS}-\text{NH}-$, $>\text{CH}-\text{NH}-$, також дають біуретову реакцію.

5.1.2. Ксантопротеїнова реакція на білки

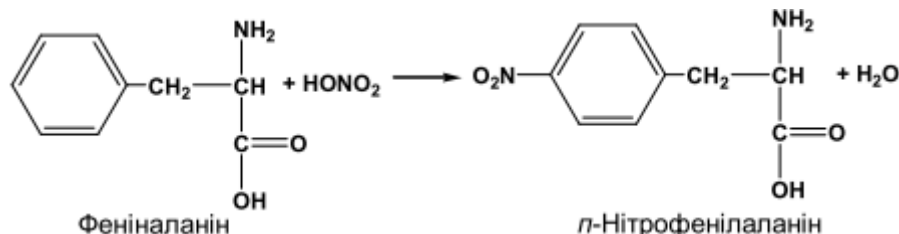
а) у пробірці наливають приблизно по 2 мл розчину альбуміну і лейкозину та 1 мл концентрованої нітратної кислоти. Білок за нагрівання забарвлюється у жовтий колір, а при додаванні при охолодженні холодною водою концентрованого розчину амоніаку або лугу стає оранжевим. Забарвлення виникає за нітрування залишків ароматичних амінокислот білкової молекули нітратною кислотою з утворенням полінітросполук:



Ксантопротеїновою реакцією виявляють у білках ароматичні ядра, тобто залишки таких кислот, як фенілаланін, тирозин і триптофан:



Саме від грецького слова ксантос – жовтий і походить назва реакції. Ксантопротеїнову реакцію дають білки шкіри рук, коли неакуратно поводяться з азотною кислотою. Жовте забарвлення шкіри за попадання на неї нітратної кислоти зумовлено нітруванням ароматичних амінокислот, залишки яких входять до складу білків:



Зміна в лужному середовищі жовтого кольору на оранжевий зумовлена утворенням аніонів, які мають інтенсивніше забарвлення.

б) у склянку з концентрованою нітратною кислотою занурюють білі вовняні й бавовняні нитки (або тканину). Вовна забарвлюється в жовтий колір, бавовна залишається незабарвленою. Забарвлення вовни залишається й при промиванні її водою. Такий же дослід виконують з натуральним і штучним шовком: штучний шовк не є білковою речовиною й для нього ксантопротеїнової реакції не спостерігається.

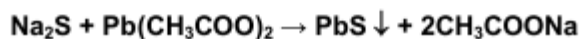
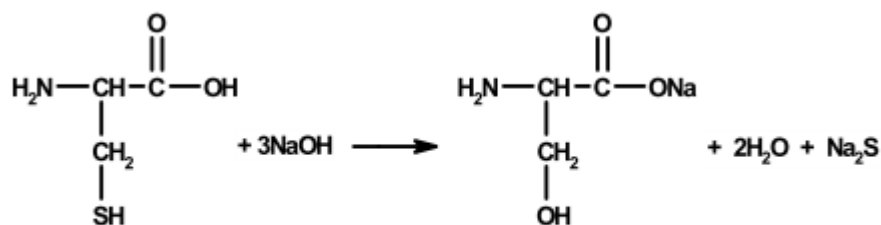
Дослід може бути використаний для розпізнавання білкових і рослинних волокон.

Чистий желатин не містить багатьох амінокислот, і не дає ксантопротеїнової реакції.

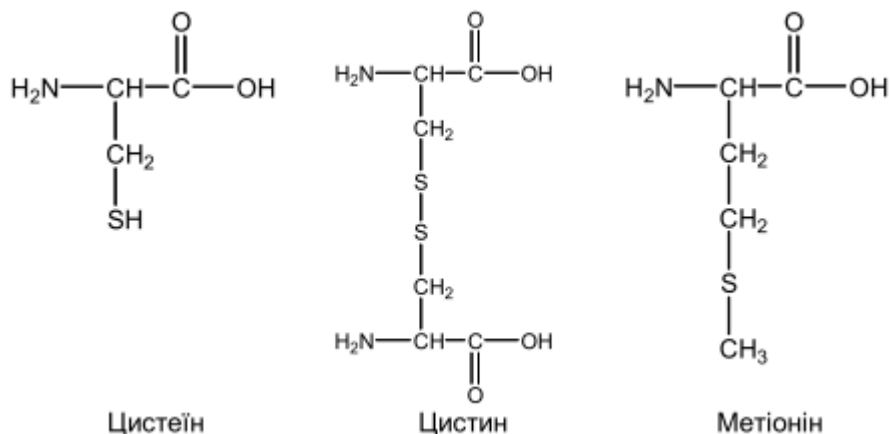
5.1.3. Реакція Фоля (цистеїнова) (якісна реакція на сульфурвмісні амінокислоти)

У пробірці з 3 мл розчину альбуміну і лейкозину наливають по 2 мл 30 %-го розчину натрій гідроксиду та 3-4 краплі плюмбум(II) ацетату. При кип'ятінні виділяється коричнево-чорний осад плюмбум(II) сульфід.

Дисульфідні і меркаптанові групи в лужному розчині гідролізуються до натрій сульфід, який з іонами Pb^{2+} утворює осад PbS :



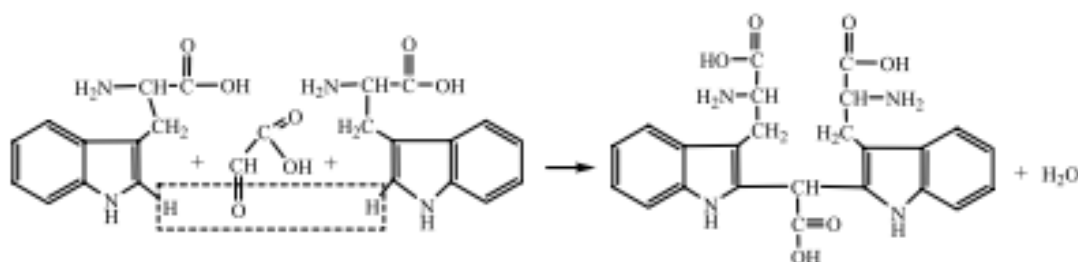
Ця реакція дає можливість визначити білки, до складу яких входять залишки амінокислот, що містять Сульфур (цистеїн, цистин, метіонін):



5.1.4. Реакція Адамкевича (якісна реакція на триптофан)

У пробірку наливають кілька крапель витяжки і додають близько 1 мл льодяної оцтової кислоти. Нахиливши пробірку, обережно доливають 1 мл концентрованої сульфатної кислоти. На межі двох рідин, які не змішуються, утворюється червоно-фіолетове кільце.

Реакція Адамкевича дозволяє виявити в білках амінокислоту триптофан, яка в кислому середовищі утворює з багатьма альдегідами забарвлені продукти конденсації. Так, з гліоксиловою кислотою, яка як домішка міститься в льодяній оцтовій кислоті, в присутності сульфатної кислоти утворюється продукт червоно-фіолетового кольору:



5.1.5. Реакція Мілона (азотнортутна) (якісна реакція на тирозин)

У пробірку наливають 1-2 мл розчину білка і 1-2 мл реактиву Мілона (розчин меркурій(II) нітрату у суміші нітратної і нітритної кислот). За нагрівання (без струшування) початку випадає білий пластівчастий осад, який забарвлюється у рожевий або червоний колір.

Ця реакція свідчить про наявність тирозину в білках. Таку реакцію також дають феноли у відсутності білків.

5.2. Буферні властивості білків

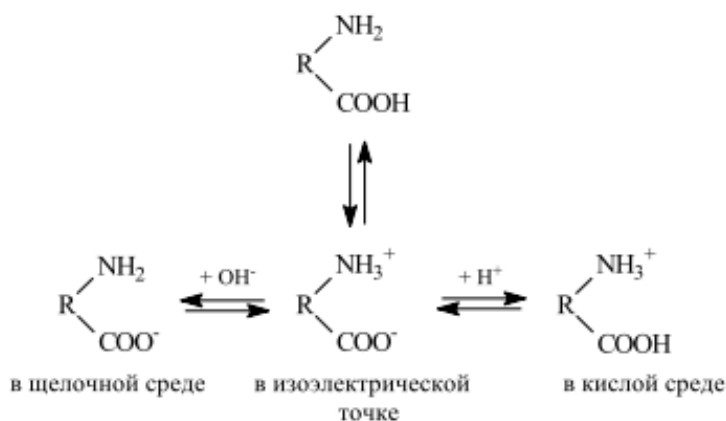
5.2.1. Білок як основа

До 1 мл розчину хлоридної кислоти концентрацією 0,01 моль/л додати декілька крапель розчину індикатору конго червоного і спостерігати утворення яскраво-синього розчину. Одержаний розчин по краплях додати до 2-3 мл розчинів альбуміну і желатину. Забарвлення індикатору змінюється з синього на червоний.

5.2.2. Білок як кислота

До розчину натрій гідроксиду концентрацією 0,01 моль/л додати декілька крапель розчину фенолфталеїну – розчин забарвлюється на яскраво-рожевий колір. Після додавання цього розчину до розчину білків забарвлення зникає.

Зміна забарвлення індикаторів відбувається завдяки буферним властивостям білка – амфотерного електроліта –, який може зв'язувати як гідроген-, так і гідроксид-іони.



У першому випадку білок знижує кислотність, у другому – основність системи.

5.3. Кислотні властивості білка

Готують 8-10 мл дуже розбавленого розчину фуксину у воді: він повинен бути інтенсивно забарвлений, але прозорий. Додають до нього 1-2 мл концентрованого розчину амоніаку: через 5-7 хв розчин фуксину майже повністю знебарвлюється. Тоді відливають половину його об'єму в іншу пробірку і приливають 3-4 краплі концентрованого розчину натрій гідроксиду. Далі вносять в обидві пробірки трохи шерстяних ниток. Через декілька хвилин шерсть в безколірній рідині, що не містить натрій гідроксиду, забарвлюється в інтенсивний синьо-фіолетовий колір. В другій пробірці шерсть залишається незафарбованою.

Яскраве забарвлення розчинів фуксину зумовлене присутністю в них солі фуксину з кислотою. Луги і амоній гідроксид знебарвлюють ці розчини, виділяючи з них майже безколірну псевдооснову фуксину. В умовах досліду білкові волокна шерсті реагують з псевдооснотою, забарвлюючись – на волокні за рахунок карбоксильних груп білка утворюється солеподібна сполука його з фуксином. Слабоіонізований розчин амоніаку не заважає утворенню цієї солі, сильно іонізований луг перешкоджає утворенню солі фуксину з білком.

5.4. Термічна денатурація білка

5 мл водного колоїдного розчину білка нагрівають до кипіння у хімічній склянці. Утворюється помутніння або білий осад (пластівці) зсілого білка. Білок відфільтровують і намагаються розчинити в чистій воді. Розчинення не відбувається ні у звичайних умовах, ні за нагрівання.

Далі трохи охолоджують рідину. Ділять її на дві частини, і додають до однієї частини 1-2 краплі льодяної оцтової кислоти, до другої – 1-2 краплі розчину натрій сульфату. Знову нагрівають обидві суміші до початку кипіння – при цьому в обох пробірках кількість зсілого білка помітно збільшується.

До трохи охолодженої суміші в одній з пробірок додають при струшуванні спочатку такий самий об'єм води, потім – 1 мл 10%-го розчину натрій гідроксиду. Пластівці зсілого білку не розчиняються у воді, а в лузі швидко розчиняються, і при кип'ятінні лужного розчину білок вже не згортається.

Згортання білків – випадання їх в осад при кип'ятінні розчинів – характерне для більшості представників цього класу сполук. Це явище зумовлене здатністю великих білкових молекул змінювати структуру – **денатуруватися** – при 80-100°C. Отримані осадки нерозчинні у воді. Найлегше згортання відбувається в слабкокислотному середовищі, гірше в нейтральному середовищі, а в лужному середовищі зазвичай зовсім не відбувається. Додавання нейтральних солей (амоній сульфат, натрій хлорид) полегшує і прискорює згортання білків при кип'ятінні; додавання багатоатомних спиртів, цукрів захищає білки від згортання.

5.5. Денатурація білків концентрованими мінеральними кислотами

Наливають в одну пробірку 1 мл концентрованої нітратної кислоти, в іншу – 1-2 мл концентрованої хлоридної кислоти. По стінці пробірки вливають в кожен по 1-1,5 мл розчину альбуміну, не допускаючи змішування, і ставлять пробірки в штатив. На межі розділу 2 рідин зразу або з часом з'являється біле кільце осаду білка. При струшуванні кількість осаду, утвореного дією нітратної кислоти, помітно збільшується, а осад, утворений дією хлоридної кислоти, розчиняється в її надлишку.

Концентровані мінеральні кислоти утворюють з білками солеподібні сполуки за рахунок аміногруп білкової молекули і одночасно викликають необоротну денатурацію білка та виділення осаду. В більшості випадків цей осад розчинний в надлишку кислоти (за винятком осаду, утвореного при дії нітратної кислоти).

5.6. Денатурація білків при дії метанолу.

До 2 мл яєчного білка додають краплями фенол. Відбувається згортання білка. Зсілий білок у воді не розчиняється – ця денатурація є необоротною.

Білки утворюють з фенолом (і формаліном) малорозчинні продукти конденсації. Дослід ілюструє дезинфікуючу дію формаліну і застосування його для збереження біологічних препаратів (дія на живі клітини мікроорганізмів – відбувається денатурація білків їх плазми, що призводить до загибелі).

5.7. Висолювання білків з розчинів солями важких металів

Збільшення в розчинах білків катіонів металів і амонію супроводжується дегідратацією білкових молекул і осадженням певних білків (**висолюванням**).

У дві пробірки налити по 1 мл розчину білка та додати при струшуванні в одну з них 3 краплі розчину купрум(II) сульфату, у другу – 3 краплі розчину плюмбум етаноату – спостерігають утворення малорозчинної сполуки білка з сіллю Купруму блакитного кольору і з сіллю Плюмбуму білого кольору. При подальшому доливанні до кожної пробірки 2 мл води осад не розчиняються.

Солі важких металів викликають необоротну денатурацію білків.

Цей дослід свідчить про шкідливу дію солей важких металів на організм і пояснює, чому яєчний білок приймається як протиотрута при подібних отруєннях.

5.8. Висолювання білків з розчинів амоній сульфатом

У пробірці змішують рівні об'єми розчинів білка та амоній сульфату, енергійно струшують суміш. Спостерігають помутніння розчину з подальшим утворенням осаду. Якщо суміш розбавити подвійним-потрійним об'ємом води, то спостерігають розчинення осаду.

Солі амонію, лужних металів і магнію викликають оборотну денатурацію білків.

5.9. Визначення ізоелектричної точки білків

Білки мають багато кислих і основних груп. У лужному середовищі вони дисоціюють як кислоти, а в кислому – як луги. Кислотні властивості білків зумовлені залишками дикарбонових амінокислот та кінцевих карбоксильних груп. Кисле середовище допомагають створити фенольні гідроксили в складі тирозину та сульфгідрильні групи у сульфуровмісних амінокислотах.

Лужні властивості білків зумовлюються головним чином аміногрупами та залишками діамінокарбонових кислот.

При певному значенні рН (яке для кожного білка різне) число позитивних зарядів зрівнюється з числом негативних. Білок, позбавлений заряду, знаходиться в ізоелектричному стані, а тому в електричному полі не буде рухатись ні до катода, ні до анода. рН розчину, при якому білок знаходиться в ізоелектричному стані, називається ізоелектричною точкою білка. Визначення останньої базується на тому, що білки в цій точці найменш стійкі й легко осаджуються.

5.9.1. Визначення ізоелектричної точки желатину.

У 6 пробірок наливають по 2 мл розчину желатину. Далі додають у них відповідні речовини у певних співвідношеннях (табл.1).

Через 10-15 хв спостерігають помутніння, яке позначають за наведеною схемою: + – слабка коагуляція, ++ – сильніша коагуляція, +++ – найсильніша коагуляція.

Найбільше помутніння з'являється в пробірці, де желатин знаходиться в ізоелектричній точці.

Таблиця 1.

Співвідношення компонентів реакційної суміші для утворення певного рН при визначенні ізоелектричної точки желатину

Речовина	Номер пробірки					
	1	2	3	4	5	6
	Додано, мл					
0,1 М CH ₃ COONa	2	2	2	2	2	2
0,1 М CH ₃ COOH	0,25	0,5	1	2	4	–
1 М CH ₃ COOH	–	–	–	–	–	0,8
1 % желатин	2	2	2	2	2	2
Вода	3.75	3.5	3	2	–	2
Ацетон	2	2	2	2	2	2
рН	5.9	5.6	5.0	4.7	4.4	4.1
Інтенсивність помутніння						

5.9.2. Визначення ізоелектричної точки казеїну.

На відміну від інших білків казеїн осаджується в ізоелектричній точці без дегідратуючих засобів. Ізоелектрична точка казеїну відповідає рН 4,7.

Для визначення ізоелектричної точки беруть 8 пробірок. У кожен з них наливають воду та розчин CH₃COOH у певних співвідношеннях і 0,1 мл 1 %-ого розчину казеїну (табл.2).

Таблиця 2.

Співвідношення компонентів реакційної суміші для утворення певного рН при визначенні ізоелектричної точки казеїну

Номер пробірки	Вода, мл	Додано, мл			рН	Інтенсивність помутніння
		0,01 М CH ₃ COOH	0,1 М CH ₃ COOH	1 %-ий розчин казеїну		
1	8.4	0,6	–	0,1	5.9	
2	7.75	1.25	–	0,1	5.6	
3	8.75	–	0,25	0,1	5.3	
4	8.5	–	0,5	0,1	5.0	
5	8.0	–	1.0	0,1	4.7	
6	7.0	–	2.0	0,1	4.4	
7	5.0	–	4.0	0,1	4.1	
8	1.0	–	8.0	0,1	3.8	

Ізоелектричну точку визначають за найбільшою інтенсивністю помутніння. Помутніння, яке спостерігається через 10-15 хв, означають таким чином: + – слабка коагуляція, ++ – сильніша коагуляція, +++ – найсильніша коагуляція.

5.10. Горіння як спосіб розпізнавання білкових матеріалів

Вносять у полум'я пучок вовни, волосся, пір'я птахів й інші білкові речовини. Відчувається характерний запах паленого пір'я.

Цей спосіб може бути використаний як найпростіший для розпізнавання білків. Наприклад, щоб відрізнити вовняні нитки від бавовняних або натуральний шовк від штучного, можна підпалити дуже невеликі пучки ниток досліджуваних зразків.

Вовна й натуральний шовк горять повільно й, як білкові речовини, дають при цьому характерний запах. Бавовняне волокно й штучний шовк, що є в основному клітковиною, горять швидко, виділяючи запах паленого паперу.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Напишіть схеми послідовних реакцій одержання гліцил-гліцину з ацетилену. Назвіть проміжні сполуки.

2. Напишіть схеми послідовних реакцій одержання дипептиду аспарагінової кислоти, виходячи з бурштинової кислоти. Назвіть проміжні сполуки.

3. Напишіть схеми послідовних реакцій одержання фенілаланіл-фенілаланіну з бензальдегіду, застосовуючи для синтезу спосіб Зелінського. Назвіть проміжні сполуки.

4. Напишіть схеми послідовних реакцій одержання гліцин-аланіну з етилену. Назвіть проміжні сполуки.

5. Напишіть схеми послідовних реакцій одержання гліцин-аланіну з ацетилену. Назвіть проміжні сполуки.

6. Напишіть схеми послідовних реакцій одержання аланіл-аланіну з піровиноградної кислоти. Назвіть проміжні сполуки.

7. Напишіть схеми реакції гідролізу тетрапептиду: лізил-метіоніл-валін- триптофану.

8. Напишіть схеми реакції гідролізу тетрапептиду: серил-ізолейцил-лізил-цистеїну.

9. Напишіть схеми реакції гідролізу тетрапептиду: тирозил-гліцил-аланіл-аспарагіну.

10. Напишіть формули дипептидів, утворених з таких амінокислот: а) аланіну і гліцину, б) гліцину і фенілаланіну, в) двох молекул аланіну.

ТЕСТИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. α -амінокислоти в білкових молекулах з'єднані...

- а) водневим зв'язком; б) пептидним зв'язком;
- б) йонним зв'язком; г) ефірним зв'язком.

2. Наяність пептидного зв'язку в молекулах пептидів і білків виявляється реакцією:

а) біуретовою; б) ксантопротеїною; в) нінгідриною; г) Міллона.

3. У результаті гідролізу простих білків утворюються:

а) α -амінокислоти; б) β -амінокислоти; в) γ -амінокислоти; г) суміш усіх цих амінокислот.

4. Первинна структура молекули білка – це послідовність залишків амінокислот, зв'язаних

а) йонними зв'язками; б) водневими зв'язками; в) ковалентними зв'язками; г) слабкими міжмолекулярними зв'язками.

5. Установіть відповідність між речовинами та їхніми ознаками:

А гліцин;	1	Ароматична амінокислота
Б фенілаланін;	2	Найпростіша амінокислота
В триптофан;	3	Сульфуровмісна амінокислота
Г метіонин.	4	Гетероциклічна амінокислота

ЛІТЕРАТУРА

1. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. – Івано-Франківськ:, 2013.– 599 с. вид-во. Прикарпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника.400 екз.
2. Б.В.Некрасов „Руководство к малому практикуму по органической химии”.
3. Храпкіна М.Н. " Практикум по органічному синтезу" - М.: ХІМІЯ 1989
4. О. І. Комонський. Органічна хімія. Практикум. □ К.: Вища шк., 2002 247 с.
5. Серняк І.М., Микитин І.М., Курта С.А., Ляковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних робіт з Органічної хімії(ароматичні вуглеводні). МОН ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,Івано-Франківськ 2019, 119 с.
6. Інструкції до лабораторних робіт з курсу органічної хімії. Кафедра хімії. 2016 р. 58с.

Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Методичні вказівки і інструкція до виконання лабораторної роботи
з курсу «Органічна хімія»

Лабораторна робота №18
Вуглеводи: моносахариди та дисахариди

Івано-Франківськ

2018

66

Лабораторна робота №18

1. ТЕМА: Вуглеводи.

2. МЕТА: Вивчити властивості моносахаридів і дисахаридів.

2.1. У результаті проведення лабораторних занять студенти повинні: знати

- теоретичні основи будови, ізомерії і номенклатури досліджуваних органічних сполук;

- техніку безпеки при проведенні хімічних експериментів;

- методику проведення хімічних експериментів;

- основні фізико-хімічні властивості речовин, способи їх одержання, застосування

вміти

- працювати з хімічним посудом, органічними речовинами;

- складати установки одержання речовин;

- встановлювати будову органічних сполук, виходячи з результатів аналізу;

- скласти електронні та структурні формули речовин, скласти рівняння реакцій, що характеризують властивості вивчених речовин, обчислювати масу, об'єм або кількість речовини за відомими даними, вихід продукту реакції, характеризувати окремі представники досліджуваних сполук, писати ізомери, рівняння реакцій одержання, хімічних властивостей органічних сполук;

- виконувати обчислення за рівняннями хімічних реакцій;

- застосувати основні поняття, закони та моделі органічних речовин та їх реакційної здатності в хімічній технології;

- виконувати вимоги безпечної роботи з хімічними об'єктами.

2.2. Самостійна робота на занятті:

- виконання тестових або індивідуальних завдань (перевірка домашньої самопідготовки);

- виконання лабораторної роботи;

- обговорення результатів;
- обговорення висновків та оформлення протоколу (захист лабораторної роботи).

2.3. Питання для самостійної роботи.

1. Класифікація вуглеводів.

2. Моносахариди.

2.1. Будова та ізомерія моносахаридів: а) класифікація за кількістю атомів Карбону в молекулі; за характером карбонільної групи (альдози і кетози); б) оптична ізомерія в моносахаридах. D- та L-ряди. Енантіомери та діастереомери. Формули Фішера для оптичних ізомерів моносахаридів; в) таутомерія моносахаридів: відкриті (гідроксикарбонільні) та закриті (напівацетальні) форми моноз. Стереοізомерія циклічних форм моносахаридів: α - і β -форми, піранози і фуранози. Глікозидний (напівацетальний) гідроксил. Перспективні формули Хеуорса для циклічних форм моноз. Явище мутаротації і його пояснення з точки зору таутомерних перетворень у розчинах моносахаридів.

2.2. Хімічні властивості. Реакції:

- а) за участю карбонільної групи: відновлення, окиснення, утворення оксимів і озазонів;
- б) за участю глікозидного гідроксилу. Глікозиди;
- в) за участю гідроксильних спиртових груп. Алкілування та ацилювання.

2.3. Окремі представники моносахаридів. Пентози: рибоза, дезоксирибоза, ксилоза, арабіноза. Гексози: глюкоза, маноза, галактоза, фруктоза.

3. Дисахариди.

3.1. Відновлюючі та невідновлюючі дисахариди. Характер зв'язку в дисахаридах між залишками моносахаридів: глікозидо-глікозидний і глікозидо-глікозний зв'язок.

3.2. Таутомерія і хімічні властивості відновлюючих дисахаридів: гідроліз, реакції карбонільної групи, спиртових і глікозидних гідроксилів.

3.3. Хімічні властивості невідновлюючих дисахаридів.

3.4. Окремі представники дисахаридів: мальтоза, трегалоза, целобіоза, лактоза, сахароза.

3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ

Глюкоза, 5% розчин

Маноза, 5% розчин

Фруктоза, 5% розчин

Кристалічні вуглеводи

H₂SO₄, концентрована

NaOH, 10% розчин

CuSO₄, 5% розчин

Фуксинсульфітна кислота

AgNO₃, 1% розчин

Реактив Селіванова

NH₄OH, 10% розчин

α -Нафтол, 10% спиртовий розчин

Розчин Фелінга

Суміш хлороводневого фенілгідразину з безводним натрій ацетатом (2:3)

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Вуглеводи – це природні органічні сполуки Карбону, Гідрогену й Оксигену, у яких співвідношення між Гідрогеном і Оксигеном таке ж, як у води (C_n(H₂O)_m). За хімічною класифікацією вуглеводи належать до гідроксиальдегідів або гідроксикетонів, тобто, до сполук, які містять одночасно гідроксильні групи альдегіду або кетонну. Вуглеводи називаються іноді цурками. Вони широко поширені в рослинному і тваринному світі й відіграють важливу роль у життєвих процесах, будучи джерелом енергії для біологічних систем.

Моносахариди – містять кілька гідроксильних груп і одну карбонільну. Молекули моносахаридів не піддаються гідролізу.

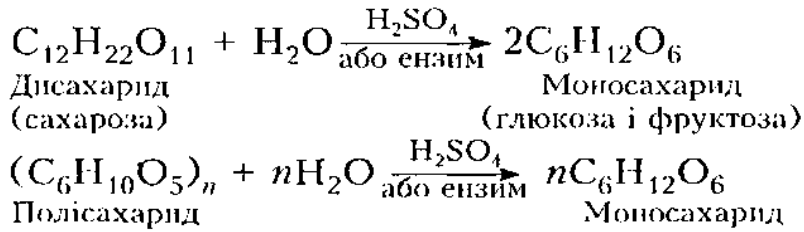
Дисахариди при гідролізі утворюють два однакові моносахариди:

- прості ефіри, що утворюються завдяки взаємодії напівацетатного гідроксилу однієї з молекул моносахариди й одного зі спиртових гідроксилів іншої молекули;

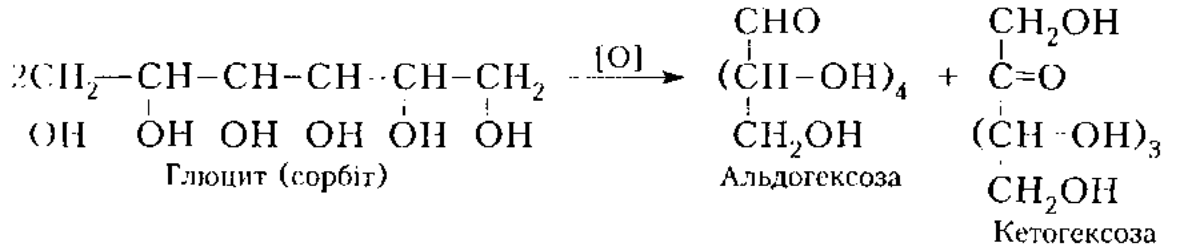
- прості ефіри, що утворюються завдяки взаємодії двох напівацетатних гідроксилів.

Методи одержання

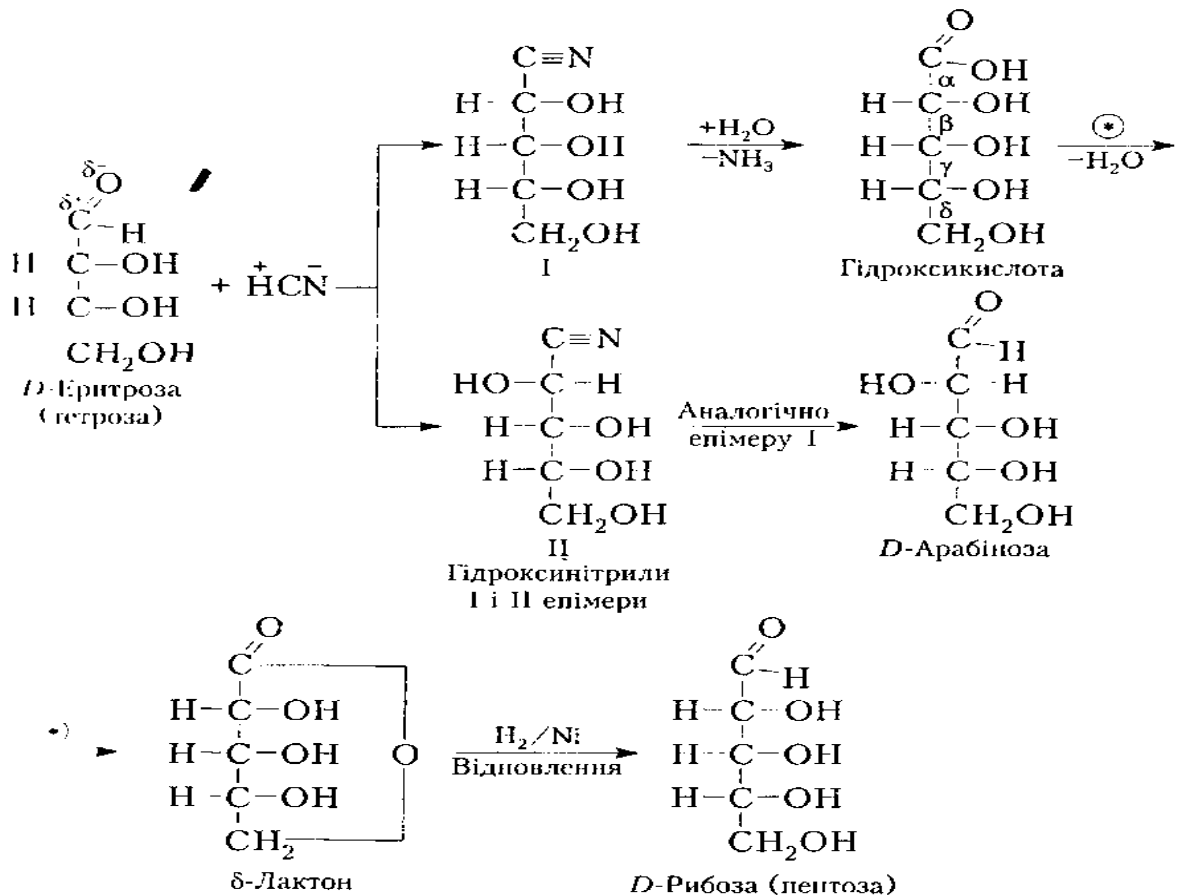
1. Гідроліз дисахаридів і полісахаридів:



2. Неповне окиснення шестиатомних спиртів:



3. Гідроксильний синтез Г. Кіліані – Е. Фішера

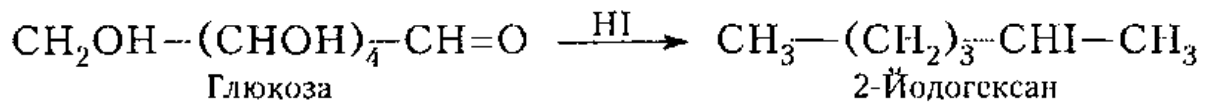


Фізичні властивості

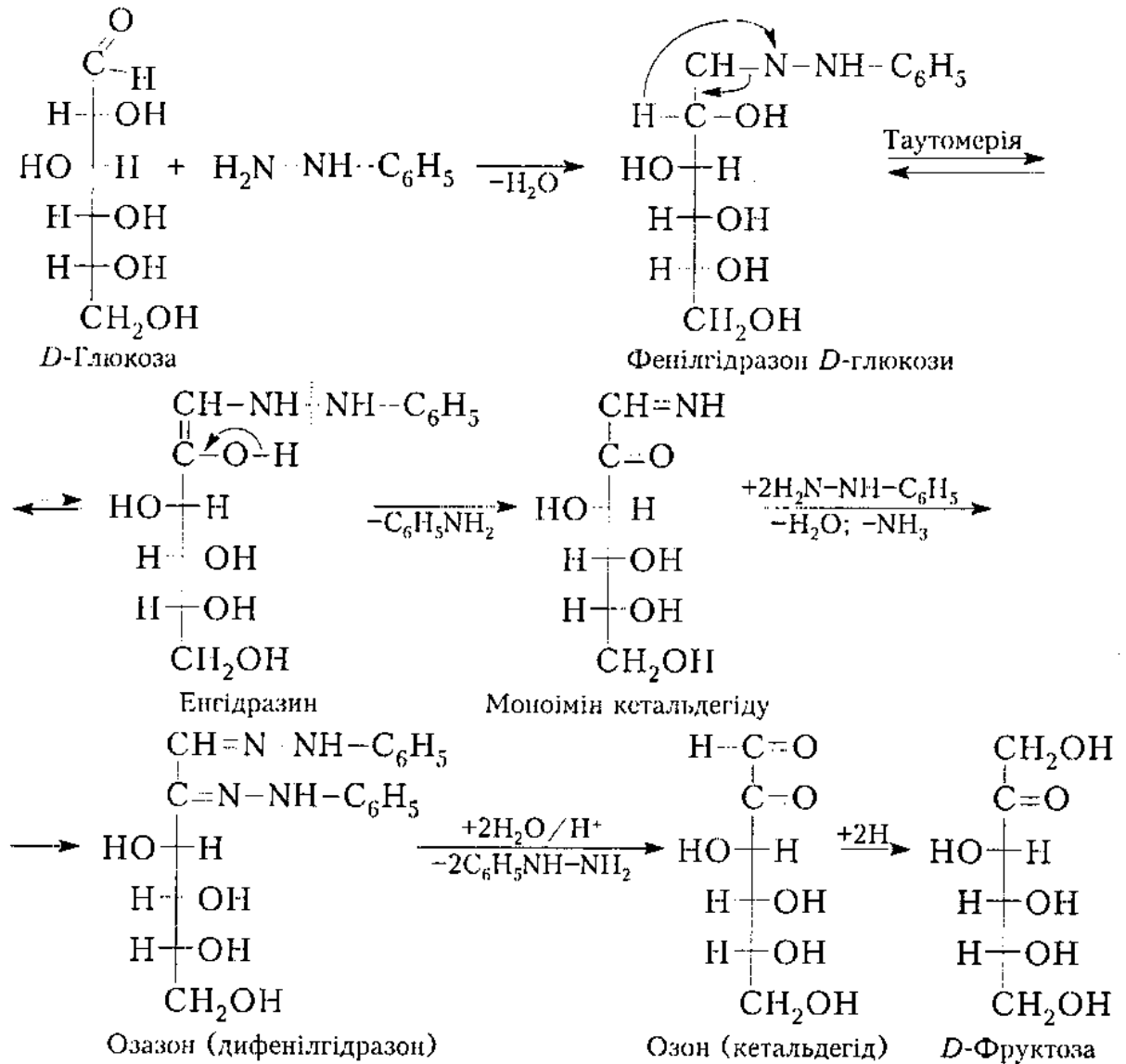
Моносахариди й дисахариди – безбарвні кристалічні речовини, солодкі на смак, розчинні у воді

Хімічні властивості

1. Відновлення

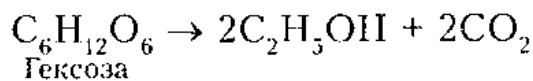


2. Взаємодія з фенілгіdraзином.

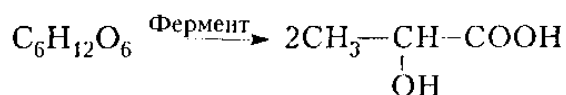


3 Бродіння моносахаридів:

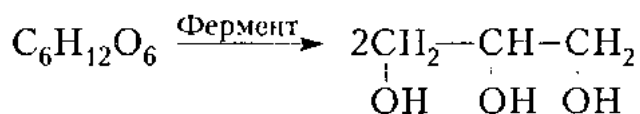
- спиртове бродіння



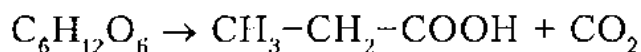
- молочнокисле бродіння



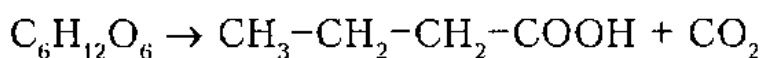
- гліцеринове бродіння



- пропіновокисле бродіння



- бутиратнокисле бродіння

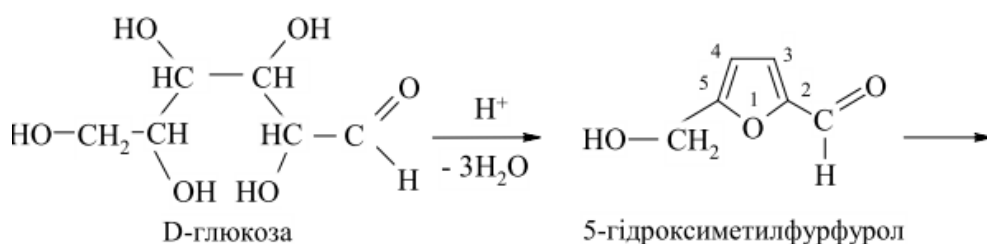


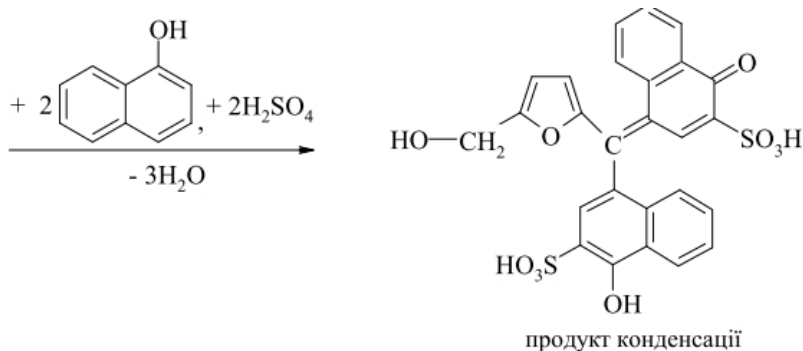
5. ЗМІСТ РОБОТИ

5.1. Якісні реакції на вуглеводи

5.1.1. Загальна реакція на вуглеводи з α -нафтолом – реакція Подобєдова–Моліша

У пробірку вносять кілька крупинок досліджуваних вуглеводів (глюкози, фруктози, сахарози), 1 мл води та 2 краплі свіжоприготовленого 10%-го спиртового розчину α -нафтолу. Пробірку струшують, потім нахилиють і обережно по стінці додають 1 мл концентрованої сульфатної кислоти (важкий шар кислоти повинен опуститися на дно пробірки, не змішуючись з водним шаром). На межі двох шарів спостерігають появу темно-фіолетового кільця, зумовленого утворенням продукту конденсації 5-гідроксиметилфурфуролу з α -нафтолом:





При збовтуванні суміш розігрівається по всьому об'єму, а при розведенні її водою виділяються забарвлені пластівці.

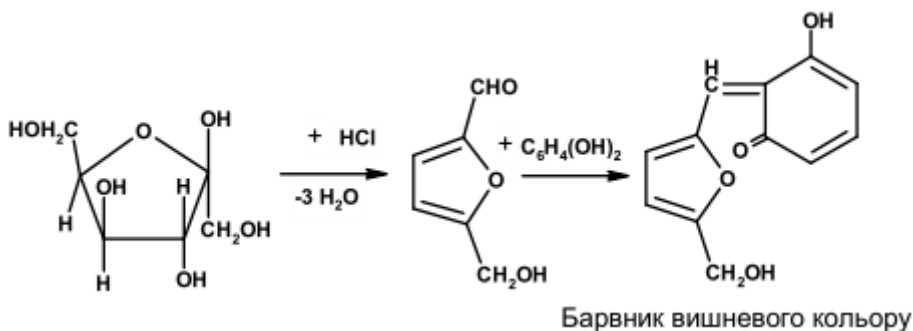
При дії сульфатної кислоти на будь-який вуглевод спочатку відбувається його гідроліз до моносахариду, а потім утворений моносахарид конденсується в 5-оксиметилфурфурол. Останній взаємодіє з двома молекулами α -нафтолу, перетворюючись у складну хіноїдну структуру, яка після реакції сульфування утворює яскраво забарвлену червоно-фіолетову речовину. Реакція дуже чутлива, тому треба стежити, щоб у реакційну суміш не потрапили вуглеводневі забруднення.

Ця реакція є загальною на всі вуглеводи (carbohydrates) та речовини, які їх містять, але кетози реагують більш інтенсивно.

α -нафтол можна замінити іншими сполуками, які здатні конденсуватися з похідними фурфуролу з утворенням забарвлених продуктів: тимол дає червоне забарвлення, дифеніламін – синє (до 50 мг фруктози в 1 мл води додають 0,5 мл 20%-го розчину дифеніламіну в 96%-му спирті і 1 мл 25%-вої хлоридної кислоти і суміш нагрівають протягом 5 хв у киплячій водяній бані. Поява інтенсивної синього забарвлення вказує на наявність вуглеводів).

5.1.2. Якісна реакція на кетогексози – реакція Селіванова

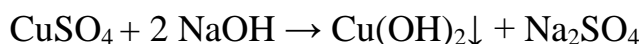
У 2 пробірки вносять по крупинці сухого резорцину і по дві краплини концентрованої хлоридної кислоти. Додають дві краплини розчину фруктози і глюкози ($\omega=0,5\%$) та нагрівають до початку кипіння (не кип'ятити!). Спостерігають утворення вишневого-червоного забарвлення розчину в пробірці з фруктозою:



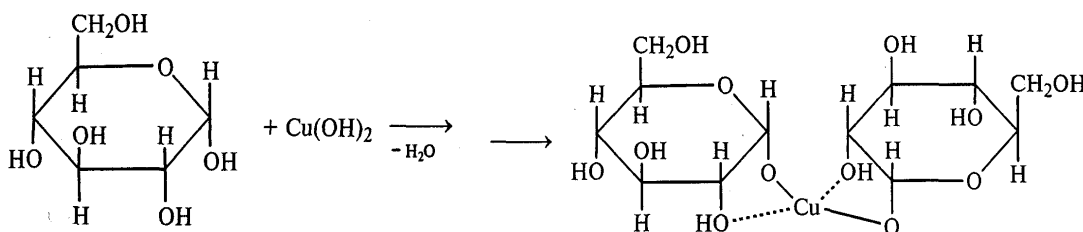
В умовах нагрівання з хлоридною кислотою фруктоза (кетогексоза) перетворюється на 5-оксиметилфурфурол, який вступає в реакцію конденсації з резорцином, у результаті чого утворюється забарвлена сполука. Для глюкози (альдогексози) також характерні аналогічні перетворення, але відбуваються вони у 15-20 раз повільніше.

а. Виявлення гідроксильних груп у моно- і дисахаридах

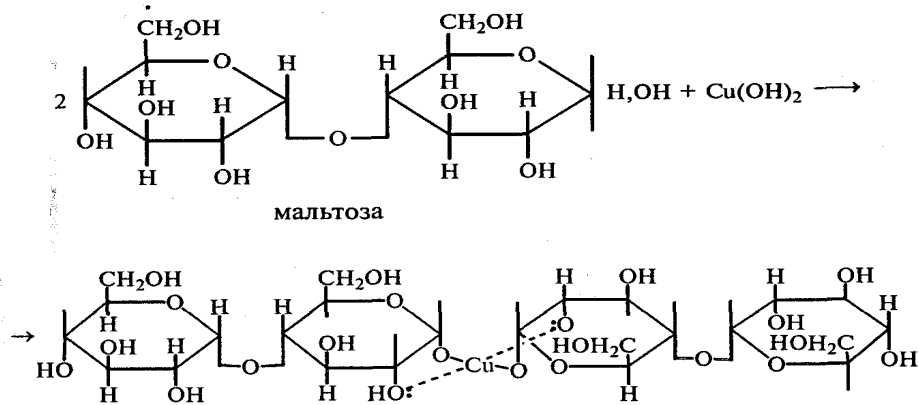
У 2 пробірки вносять по 6 крапель 10 %-го розчину натрій гідроксиду та 1 краплі 5 %-го розчину купрум(II) сульфату. Спостерігають утворення синього осаду купрум(II) гідроксиду.



При додаванні до 1 пробірки 1 краплі 0,5 %-го розчину глюкози осад швидко розчиняється з утворенням прозорого синього розчину купрум(II) глюконату:



При додаванні до 2 пробірки 1 краплі 0,5 %-го розчину мальтози чи сахарози осад швидко розчиняється з утворенням прозорого синього розчину комплексного купрум(II) сахарату:

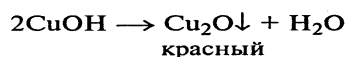
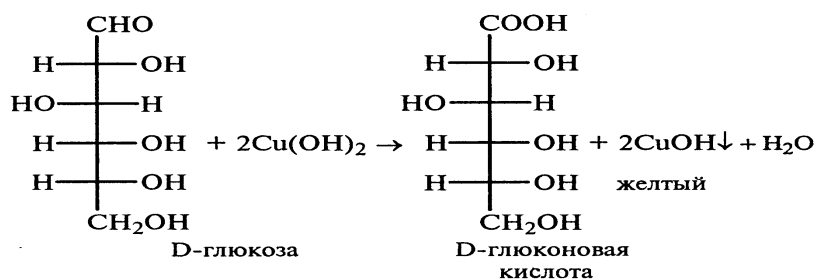


Утворення легкорозчинних, інтенсивно забарвлених комплексних алкоголятів купруму (хелатних сполук) при взаємодії розчинів моносахаридів з гідроксидом купруму (II) доводить наявність в їх молекулах декількох гідроксильних груп, розташованих поруч.

5.3. Реакція моносахаридів за карбонільною групою

5.3.1. Окиснення моносахаридів купрум(II) гідроксидом під час нагрівання – реакція Троммера

У пробірці розчиняють 0,05 г глюкози у 2 мл води, додають 1 мл 10%-го розчину натрій гідроксиду і 2-3 краплі розчину купрум сульфату. Осад купрум(II) гідроксиду, який виділяється, швидко розчиняється з утворенням темно-синього розчину завдяки утворенню хелатних сполук купруму(II). Потім повільно нагрівають верхню частину пробірки в полум'ї газового пальника до початку кипіння (нижню частину залишають для контролю). У нагрітій частині розчину з'являється жовтий осад купрум(I) гідроксиду, який незабаром переходить в червоний осад купрум(I) оксиду. Одним з продуктів окиснення глюкози є глюконова кислота.

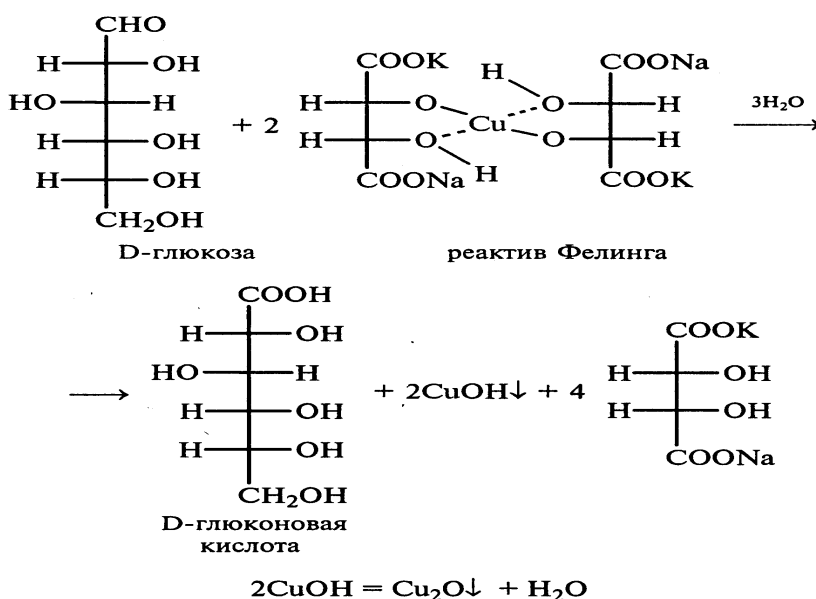


Необхідно пам'ятати, що надлишок купрум(II) гідроксиду при нагріванні розкладається з утворенням купрум(II)оксиду чорного кольору, який маскує червоний осад купрум(I)оксиду. При нестачі купрум(II) гідроксиду не зв'язана ним глюкоза при нагріванні осмолюється, і продукти осмолення темного кольору також маскують реакцію.

Глюкоза, як і багато моносахаридів, в лужному середовищі окиснюється з глибоким розщепленням молекули, тобто йде деструктивне окиснення. Реакція окиснення купрум(II) гідроксидом характерна як для альдоз (глюкоза), так і для кетоз (фруктоза). Це пов'язано з тим, що в лужному середовищі в присутності окиснювача вуглецеві ланцюжка молекул моносахаридів розщеплюються з утворенням суміші речовин, які легко окиснюються з утворенням червоного осаду купрум(I).

5.3.2. Окиснення моносахаридів реактивом Фелінга

У пробірку наливають 2 мл 1 %-го розчину глюкози і 0,5-1,5 мл реактиву Фелінга. Суміш перемішують і доводять до кипіння. У пробірці спостерігається поступове знебарвлення синього розчину (комплекс купрум(II) гідроксиду з сегнетовою сіллю) і виділення червоного осаду купрум(I) оксиду:

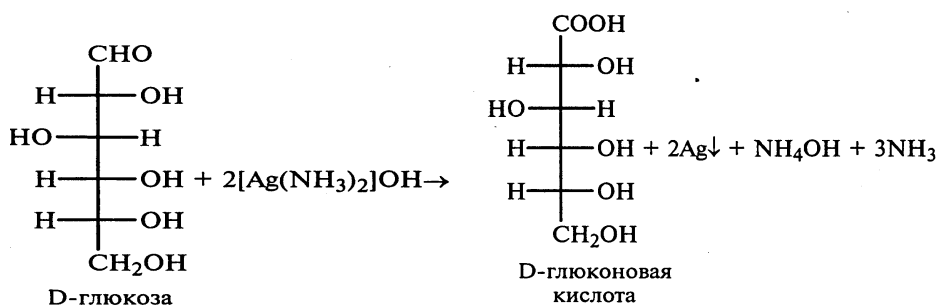


Реактивом Фелінга користуватися зручніше, ніж купрум(II) гідроксидом, так як при нагріванні цього реактиву з розчином моносахариду не відбувається утворення чорного осаду купрум(II) оксиду, що маскує червоно-помаранчевий колір осаду купрум(I) оксиду. Реакція з фелінгової рідиною протікає швидше, тому її широко використовують для якісного і кількісного визначення моносахаридів – саме ця реакція використовується для визначення кількості вуглеводів у продуктах харчування за методом Бертрана.

Реактив Фелінга готують змішуванням безпосередньо перед використанням однакових об'ємів 5%-вого розчину купрум(II) сульфату і розчину сегнетової солі (калій-натрій тартрату) (17,3 г солі і 6 г натрій гідроксиду в 50 мл води).

5.3.3. Окиснення моносахаридів амоніачним розчином аргентум(I) оксиду — реакція “срібного дзеркала”

Помістіть в 2 чисті пробірки по 1 краплі 1%-го розчину аргентум нітрату, додайте в неї 2 краплі концентрованого розчину луку і 3-4 краплі розчину аміаку до розчинення утворюється осаду гідроксиду срібла (надлишок амоніаку у розчині знижує чутливість реакції). Отримані розчини називаються реактивом Толленса. У пробірки внесіть по 1 краплю розчину глюкози і фруктози, суміш нагріти на водяній бані (70-80°C) кілька хвилин. Під час нагрівання пробірку не струшувати, оскільки металічне срібло може виділитися не на стінках пробірки, а у вигляді темного осаду.



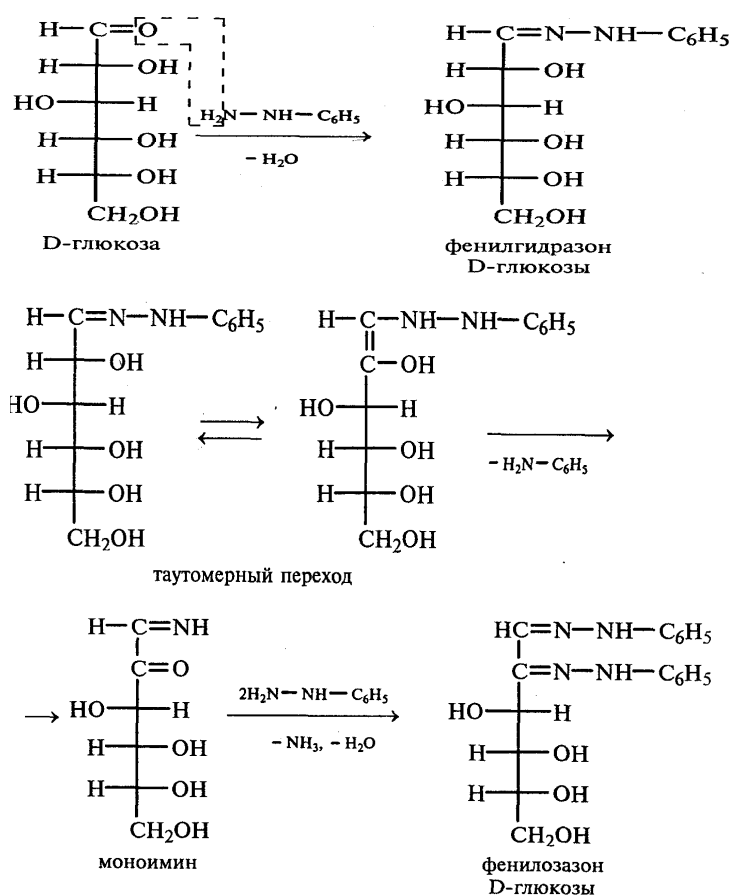
Як зазначалося в досліді 5.3.1, при нагріванні моносахаридів в лужному середовищі з окиснювачем відбувається розщеплення їх вуглецевих ланцюгів, і утворені продукти деструкції окиснюються аміачним розчином гідроксиду

срібла до відповідних карбонових кислот. Тому в реакцію “срібного дзеркала” вступають як альдоза, так і кетози.

5.3.4. Реакція заміщення карбонільного кисню в моносахаридах (отримання фенілозазону).

Перед дослідом змішують 2 масові частки фенілгідразин хлориду і 3 масові частки натрій ацетату та добре розтирають в ступці.

Розчиняють 0,2 г глюкози в 4 мл дистильованої води, додають 1 г приготовленої суміші солей і нагрівають 5-10 хв на киплячій водяній бані при частому струшуванні. Коли з'являться жовті кристали фенілозазону, ставлять пробірку в штатив і дають їй повільно охолотитись. Поступово утворюються гарні жовті голки фенілозазону глюкози:



5.4. Осмолення глюкози лугом.

В пробірку вміщають 4 краплі розчину глюкози (0,1 г в 1 мл води) і додають 2 краплі концентрованого розчину натрій гідроксиду. Нагрівають суміш до кипіння і кип'ять 2-3 хв. При кип'ятінні суміш набуває оранжево-

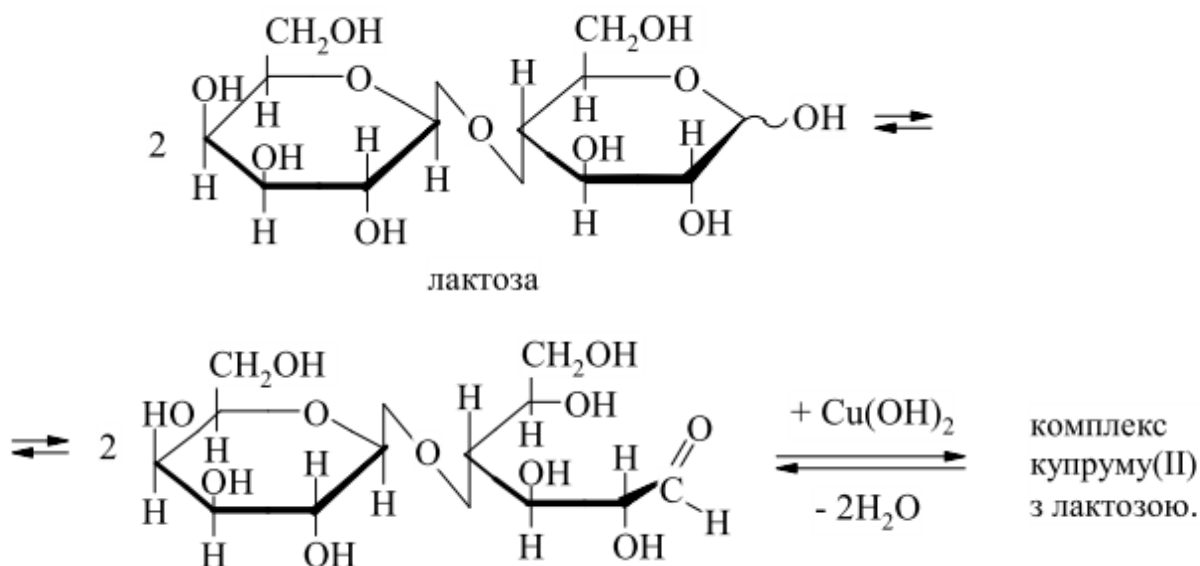
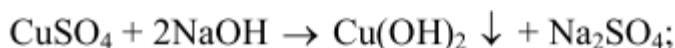
коричневого забарвлення. Потім охолоджують рідину і підкислюють її розведеною сульфатною кислотою – при цьому забарвлення блідне і з'являється відчутний запах карамелі (паленого цукру).

Всі моносахариди і деякі дисахариди (н-д, мальтоза) при нагріванні в лужному розчині легко осмолюються. Осмолення глюкози лугом – процес, який включає в себе конденсацію, полімеризацію, розщеплення, часткове окиснення.

5.5. Відновлювальні властивості дисахаридів

5.5.1. Наявність відновлювальних властивостей у лактози

У пробірку вносять 1 краплю 1%-го розчину лактози, 4 краплі 10%-го розчину натрій гідроксиду та 1 краплю 5%-го розчину купрум(II) сульфату. Утворюється яскраво-блакитний осад купрум(II) гідроксиду, який розчиняється при струшуванні пробірки. При цьому розчин стає прозоросинім, внаслідок утворення комплексу купруму(II) з лактозою:



Потім у пробірку додають 2 мл води, струшують і обережно нагрівають верхню частину розчину. Спостерігають утворення осаду, забарвлення якого змінюється від жовтого до червоно-коричневого:



5.5.2. Відсутність відновлювальних властивостей у глюкози

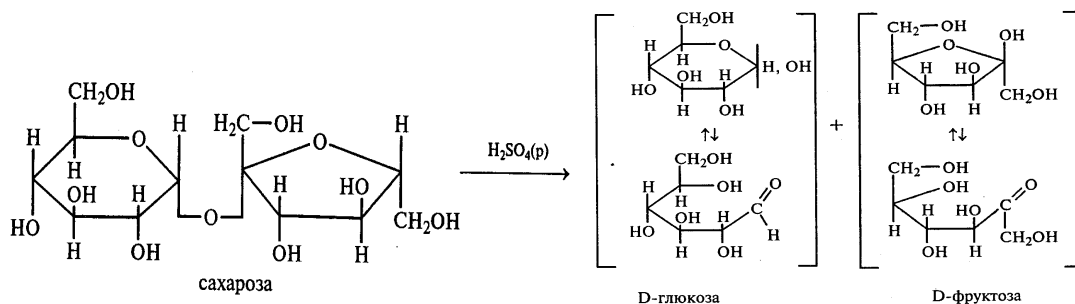
У пробірку вносять 1 краплю 1%-го розчину сахарози, 4 краплі 10%-го розчину натрій гідроксиду та 1 краплю 5%-го розчину купрум(II) сульфату. Яскраво-блакитний осад купрум(II) гідроксиду розчиняється при струшуванні пробірки. Утворюється прозорий синій розчин комплексу купруму(II) з сахарозою. Вміст пробірки нагрівають: жодних змін у пробірці не спостерігається, оскільки сахароза не має відновлювальних властивостей.

Позитивну реакцію з купрум(II) гідроксидом дають дисахариди, що мають відновлювальні властивості (мальтоза і лактоза), у водних розчинах яких внаслідок таутомерних переходів є вільні альдегідні групи. Розчин, що містить сахарозу, при нагріванні до початку кипіння не змінює свого забарвлення, так як сахароза відноситься до невідновлювальних дисахаридів, і не окиснюється купрум(II) гідроксидом.

Слід пам'ятати, що тривале кип'ятіння розчину сахарози в лужному середовищі призводить до її розщеплення, і продукти гідролізу можуть відновлювати до купрум(II) гідроксид до купрум(I) оксиду.

5.6. Гідроліз (інверсія) сахарози

У пробірку наливають 3 мл 1%-го розчину сахарози і 1 мл 10%-го розчину сульфатної кислоти. Для рівномірного кипіння в реакційну суміш додають порцелянові кип'ятильники. Вміст пробірки кип'ятять 3-5 хв, а потім охолоджують. При кип'ятінні розчину сахарози в кислому середовищі відбувається її гідролітичні розщеплення:



Для доказу гідролітичного розщеплення сахарози необхідно провести реакції, що підтверджують наявність у вмісті пробірки продуктів гідролізу. Для цього вміст пробірки ділять на дві частини. Першу частину розчину нейтралізують 10%-вим розчином гідроксиду натрію (контроль за універсальним індикаторним папером), а потім додають рівний об'єм реактиву Фелінга і нагрівають верхню частину рідини. Спостерігають утворення червоного осаду оксиду міді (I).

Для порівняння нагрівають суміш вихідного розчину сахарози з рівним об'ємом реактиву Фелінга. Забарвлення розчину не змінюється. Цей дослід показує, що в результаті гідролізу сахарози, нездатної відновлювати реактив Фелінга, утворюється суміш моносахаридів, які окиснюються фелінговою рідиною.

5.7. Взаємодія сахарози з нікол і кобальт сульфатами

У пробірці змішати 4 мл 5%-го розчину сахарози з 2 мл 10%-го розчину натрій гідроксиду. Утворений розчин розлити у дві пробірки, в одну з яких додати декілька крапель 5%-го розчину нікол(II) сульфату, а в другу — декілька крапель 5%-го розчину кобальт(II) сульфату.

Визначіть колір одержаних розчинів.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Наведіть схему таутомерних перетворень D-манози у водному розчині. Назвіть усі форми цього моносахариду.
2. Наведіть схему таутомерних перетворень D-галактози у водному розчині. Назвіть усі форми цього моносахариду.
3. Напишіть схеми реакцій D-глюкуронової кислоти:
 - а) з амоніачним розчином аргентум(I) оксиду;
 - б) з оцтовою кислотою;
 - в) ізопропілхлоридом.Назвіть одержані сполуки.
4. Напишіть схеми реакцій D-галактози з:
 - а) купрум(II) гідроксидом під час нагрівання;
 - б) амоніачним розчином аргентум(I) оксиду;
 - в) оцтовим ангідридом;
 - г) гідроксиламіном;
 - д) ацетилхлоридом.Назвіть одержані сполуки.
5. Наведіть схеми реакцій, які доводять наявність у молекулі галактози:
 - а) альдегідної групи;
 - б) п'яти гідроксильних груп;
 - в) глікозидного гідроксилу.
6. Напишіть схеми реакцій L-галактози з:
 - а) реактивом Фелінга;
 - б) йодистим ізопропілом;
 - в) оцтовим ангідридом;Назвіть одержані сполуки.
7. Напишіть схему утворення дисахариду 4-(α -D-ксилопіранозидо)- α -D-ксилопіранози. До якого типу дисахаридів він належить?
8. Напишіть схему утворення дисахариду 4-(α -D-манопіранозидо)- β -D-галактопіранози. Чи має він відновлюючі властивості?
9. Напишіть схему утворення дисахариду 6-(α -D-глюкопіранозидо)- β -D-галактопіранози. Чи здатний водний розчин цього дисахариду до мутаротації?
10. Напишіть схему утворення дисахариду 1-(β -D-манопіранозидо)- β -D-глюкопіранозиду. Чи може він відновлювати реактив Фелінга?
11. Напишіть схему утворення дисахариду 4-(α -D-галактопіранозидо)- β -D-галактопіранози. Чи має він відновлюючі властивості?
12. Напишіть схеми реакцій лактози з:
 - а) реактивом Фелінга;
 - б) оцтовим ангідридом;
 - в) гідроксиламіном;
 - г) ацетилхлоридом.
13. Напишіть схеми реакцій D-манози з:
 - а) амоніачним розчином аргентум(I) оксиду;
 - б) синильною кислотою;
 - в) ізопропіловим спиртом.

14. Поясніть, чому інвертований цукор відновлює реактив Фелінга, тоді як харчовий цукор не відновлює цей реактив.

15. Напишіть схеми реакцій целобіози з:

- а) етиловим спиртом;
- б) синильною кислотою;
- в) гідроксиламіном;
- г) пропіонілхлоридом.

ТЕСТИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. На які групи поділяються моносахариди за типом функціональних груп?

- а) альдоза і кетоза; б) монози і біози;
- в) пентоза і гексоза; г) глюкози і фруктози.

2. Скільки асиметричних атомів Карбону в молекулі альдопентози?

- а) один; б) два; в) три; г) чотири.

3. Чим відрізняються α - і β -аномери D-глюкози?

- а) кількістю асиметричних атомів Карбону;
- б) просторовим розташуванням глікозидного гідроксилу;
- в) величиною внутрішньомолекулярного циклу
- г) положенням гідроксилу біля останнього в ланцюзі асиметричного атому Карбону.

4. D-глюкоза і D-фруктоза – це ...

- а) міжвидові ізомери; б) гомологи;
- в) цис- і транс-ізомери; г) конформери.

5. Оптична активність вуглеводів характеризується...

- а) розсіюванням світла; б) поглинання світла;
- в) відбиванням світла;
- г) повертанням площини поляризованого світла.

6. Явище мутаротації в свіже приготованих розчинах моносахаридів пояснюється ...

- а) електролітичною дисоціацією; б) таутомерією;
- в) гідролізом; г) окисненням; д) відновленням.

7. Глікозидний гідроксил у молекулі моносахариду знаходиться біля ...

- а) першого атому Карбону; б) другого атому Карбону;
- в) атому Карбону, що входив до складу карбонільної групи;
- г) останнього в ланцюзі асиметричного атому Карбону.

8. Фуранозна і піранозна форми моносахаридів відрізняються ...

- а) просторовим положенням глікозидного гідроксилу;
- б) кількістю атомів Карбону, що утворюють внутрішньомолекулярний гетероцикл;
- в) кількістю асиметричних атомів Карбону в молекулі;
- г) положенням карбонільної групи в ланцюзі.

9. Якісною реакцією на альдозу є реакція з ...

а) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$; б) H_2 ; в) NaHSO_3 ; г) HCN .

10. Метил- α -D-глюкозид утворюється при взаємодії моносахариду з ...

а) H_2O ; б) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$; в) CH_3COOH ; г) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl}$.

ЛІТЕРАТУРА

1. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. – Івано-Франківськ:, 2013.– 599 с. вид-во. Прикарпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника.400 екз.
2. Б.В.Некрасов „Руководство к малому практикуму по органической химии”.
3. Храмкіна М.Н. " Практикум по органічному синтезу" - М.: ХІМІЯ 1989
4. О. І. Комонський. Органічна хімія. Практикум. □ К.: Вища шк., 2002 247 с.
5. Серняк І.М., Микитин І.М., Курта С.А., Лясковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних робіт з Органічної хімії(ароматичні вуглеводні). МОН ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,Івано-Франківськ 2019, 119 с.
6. Інструкції до лабораторних робіт з курсу органічної хімії. Кафедра хімії. 2016 р. 58с.

Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Методичні вказівки і інструкція до виконання лабораторної роботи
з курсу «Органічна хімія»

Лабораторна робота № 19
Вуглеводи: полісахариди

Івано-Франківськ

2018

85

Лабораторна робота № 19

1. ТЕМА: Вуглеводи.

2. МЕТА: Вивчити властивості полісахаридів.

2.1. У результаті проведення лабораторних занять студенти повинні знати

- теоретичні основи будови, ізомерії і номенклатури досліджуваних органічних сполук;

- техніку безпеки при проведенні хімічних експериментів;

- методику проведення хімічних експериментів;

- основні фізико-хімічні властивості речовин, способи їх одержання, застосування

вміти

- працювати з хімічним посудом, органічними речовинами;

- складати установки одержання речовин;

- встановлювати будову органічних сполук, виходячи з результатів аналізу;

- скласти електронні та структурні формули речовин, скласти рівняння реакцій, що характеризують властивості вивчених речовин, обчислювати масу, об'єм або кількість речовини за відомими даними, вихід продукту реакції, характеризувати окремі представники досліджуваних сполук, писати ізомери, рівняння реакцій одержання, хімічних властивостей органічних сполук;

- виконувати обчислення за рівняннями хімічних реакцій;

- застосувати основні поняття, закони та моделі органічних речовин та їх реакційної здатності в хімічній технології;

- виконувати вимоги безпечної роботи з хімічними об'єктами.

2.2. Самостійна робота на занятті:

- виконання тестових або індивідуальних завдань (перевірка домашньої самопідготовки);

- виконання лабораторної роботи;

- обговорення результатів;
- обговорення висновків та оформлення протоколу (захист лабораторної роботи).

2.3. Питання для самостійної роботи.

1. Несахароподібні полісахариди.

1.1. Класифікація. Полісахариди як поліглікозиди.

1.2. Хімічні властивості: гідроліз, реакції спиртових груп.

2. Окремі представники полісахаридів: крохмаль, клітковина (целюлоза), інулін, пентозани, пектинові речовини. Біологічна роль і розповсюдження в природі вуглеводів.

3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ

Крохмаль

Гігроскопічна вата, бавовняне, ацетатне і віскозне волокно

H_2SO_4 , 10% розчин і концентрована

HCl , 10% розчин і концентрована

HNO_3 , концентрована

$NaOH$, 10% розчин і 40% розчин

NH_4OH , 5% розчин

Na_2CO_3 , кристалічний

Реактив Фелінга

Розчин Люголя (1% розчин I_2 в KI)

Реактив Швейцера

Етанол

Діетиловий етер

Ацетон

Штативи з пробірками

Предметне скло

Спиртівка

Піпетки на 10 мл, гумова груша для піпеток

Універсальний індикаторний папір

Фарфорові чашки

Колба конічна термостійка на 250 мл, зворотній холодильник, водяна лазня, кипілки

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Полісахариди – вуглеводи з молекул яких при гідролізі утворюються від десяти тисяч і вище однакових або різних моносахаридів: $(C_6H_{10}O_5)_n$ – крохмаль, целюлоза.

Фізичні властивості

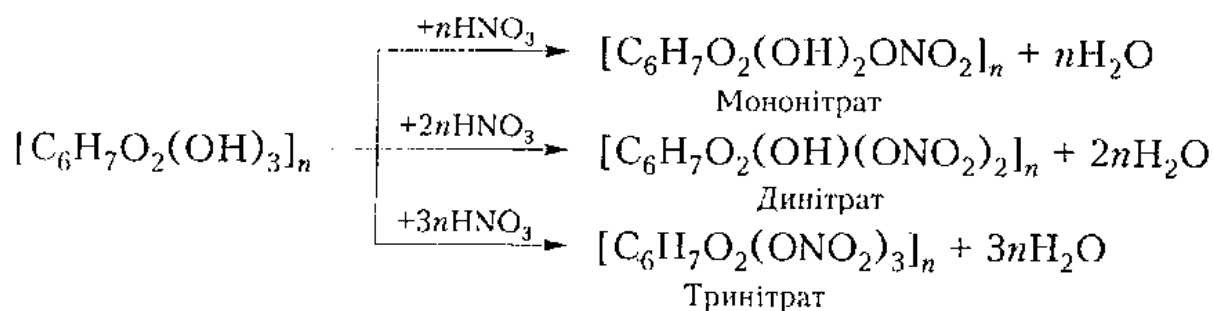
Полісахариди – білі, волокнисті або порошкоподібні речовини, нерозчинні у воді. Крохмаль здатний набухати в гарячій воді, утворюючи колоїдний розчин. Целюлоза не розчиняється навіть в органічних розчинниках.

Методи одержання

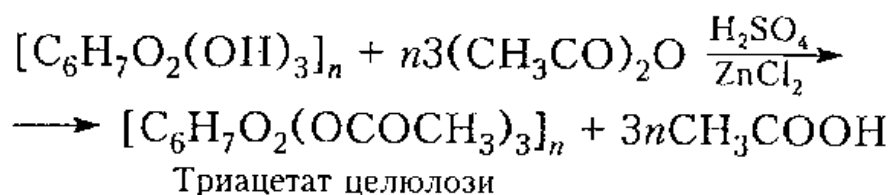
Переробка природних джерел полісахаридів (з картоплі й кукурудзи одержують крохмаль; із деревини – целюлозу).

Хімічні властивості

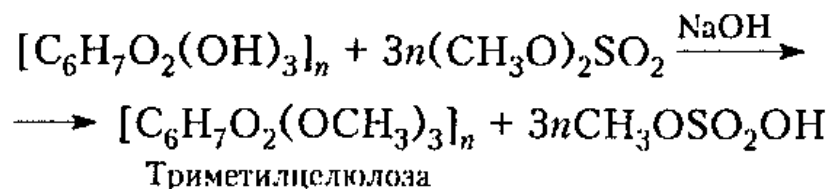
1. Нітрування целюлози:



2. Ацилювання целюлози:



3. Алкілювання целюлози:



6. ЗМІСТ РОБОТИ

5.1. Реакції крохмалю

5.1.1. Приготування крохмального клейстеру

2 г крохмалю збовтують з 10 мл води, дають суміші відстоятися 1-2 хв, зливають воду і повторюють промивання крохмалю ще 2-3 рази новими порціями води. Додати останню порцію води і добре збовтавши суміш, виливають суспензію крохмалю в 100 мл води, нагрітої до кипіння в склянці. Утворюється майже прозорий, трохи опалесцюючий крохмальний клейстер. Охолоджують розчин і проводять з ними відповідні реакції.

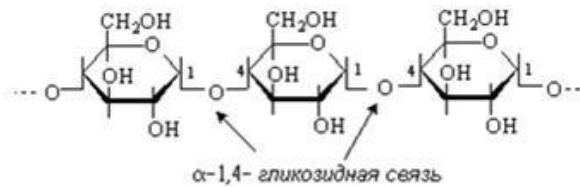
5.1.2. Якісна реакція на крохмаль

У пробірку наливають 3-4 мл розчину крохмалю і додають 1-2 краплі розчину Люголю – розчину йоду в калій йодиді. Виникає темно-синє забарвлення. За нагрівання рідини забарвлення зникає, а при охолодженні – виникає знову.

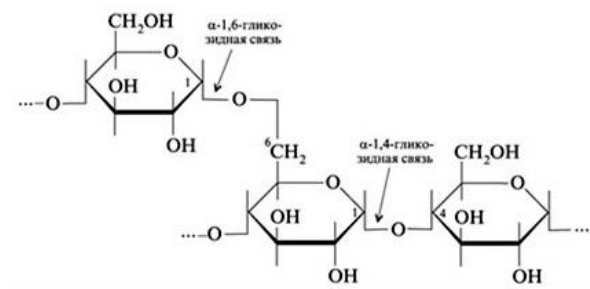
Причиною виникнення синього забарвлення слід вважати утворення молекулярних сполук включення йоду в ланцюг амілози.

Реакція крохмалю з йодом є складним процесом. Крохмаль $(C_6H_{10}O_5)_n$, – полісахарид, який складається з полімерів двох типів, побудованих з D-глюкопіраноз: амілози (10-20%) і амілопектину (80-90%).

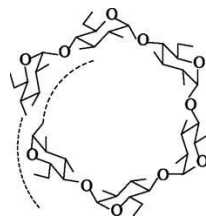
Амілоза – полісахарид, в якому залишки D-глюкопіраноз пов'язані α (1,4)-глікозидними зв'язками, тобто дисахаридним фрагментом амілози є мальтоза. Ланцюг амілози нерозгалужений, включає до тисячі глюкозних залишків, молекулярна маса до 160 тис.:



Амілопектин – розгалужений полісахарид, в ланцюгах якого залишки D-глюкопіраноз пов'язані $\alpha(1,4)$ -глікозидними зв'язками, а в точках розгалуження - $\alpha(1,6)$ -зв'язків. Між точками розгалуження розташовується 20-25 глюкозних залишків. Амілопектин на відміну від амілози має розгалужену будова, його молекулярна маса досягає 1-6 млн.:



Забарвлення має комплекс йоду з крохмалем, утворення якого пояснюють здатністю молекул I_2 поміщатися в довгих порожнинах між витками спіралей, утворених молекулою крохмалю.



Порожнини заповнені щільно, і взаємодії між молекулами (I_2 і гідроксильних груп моносахаридних залишків) досить сильні, щоб забезпечити появу інтенсивного забарвлення навіть при дуже низьких концентраціях йоду.

При взаємодії йоду з крохмалем утворюється сполука включення (клатрат) каналного типу. Клатрат – це комплексна сполука, в якій частинки однієї речовини («молекули-гості») вбудовуються в кристалічну структуру «молекул-господарів». У ролі «молекул-господарів» виступають молекули амілози, а «гостями» є молекули йоду. Молекули йоду розташовуються в

каналі спіралі діаметром ~ 1 нм, яка створюється молекулою амілози, у вигляді ланцюгів I - - - I - - - I.

При нагріванні молекули амілози втрачають свою спіралеподібну структуру, і забарвлений комплекс руйнується, при охолодженні спіралеподібну структура амілози і, отже, забарвлені комплекси відновлюються.

Амілопектин, на відміну від амілози, дає з йодом червоно-фіолетове забарвлення. Для полісахаридів з розгалуженими ланцюгами поряд з процесами утворення комплексів велике значення має процес адсорбції йоду на поверхні бічних ланцюгів. Якщо бічні ланцюги в молекулі короткі, то розвивається буре забарвлення, якщо вони довгі, то темно-червоне.

5.1.3. Якісна реакція на вуглеводи – реакція Подобєдова-Моліша.

До 1 мл розчину крохмального клейстеру додати 2 краплі розчину α -нафтолу й обережно долити по стінці пробірки 1 мл концентрованої сульфатної кислоти.

На межі двох шарів спостерігають появу темно-фіолетового кільця.

5.1.4. Взаємодія з реактивом Фелінга

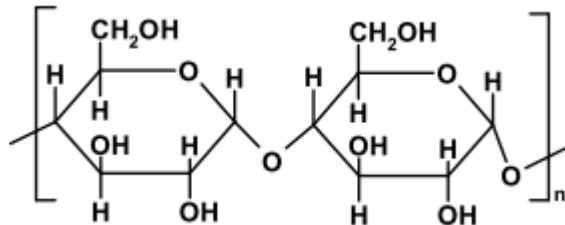
У пробірку наливають 5 мл розчину крохмалю і 1 мл реактиву Фелінга. Суміш нагрівають. При цьому її синє забарвлення не змінюється або злегка зеленіє.

На кінці ланцюга крохмалю є залишок моносахариду з вільним напівацетальним гідроксилом і можливий таутомерний перехід до альдегідної групи, а значить можлива і відновлювальна здатність. Однак мала частка кінцевих груп ланцюгів означає дуже слабку відновлювальну здатність крохмалю, яка не проявляється звичайними методами. Тому всі полісахариди є невідновлювальними цукрами.

5.2. Кислотний гідроліз крохмалю

У склянку об'ємом 100 мл вносять 25 мл крохмального клейстеру і 10 мл 10 %-го розчину сульфатної кислоти. Суміш, поступово нагріваючи, кип'ятьять впродовж 20 хв. При цьому на початку, в середині, а також у кінці нагрівання відливають зі стакана в окремі пробірки приблизно по 1 мл гарячої рідини, швидко охолоджують її у воді, додають по одній краплі розчину Люголя і ставлять до штатива. В пробірках із йодом відбувається поступова зміна забарвлення розчину від синього через лілове та фіолетове до червоного в результаті гідролізу молекул крохмалю з утворенням декстринів, молекулярна маса яких поступово зменшується. Коли чергова проба з йодом вже не дає забарвлення, розчин, що залишився в склянці, охолоджують, відливають у пробірку, нейтралізують розчином лугу і нагрівають із реактивом Фелінга. Поява червоного осаду купрум(І) оксиду свідчить про повний гідроліз крохмалю до глюкози.

Фрагмент молекули крохмалю:



Кислотами за умов нагрівання крохмаль поступово гідролізується. Кінцевими продуктами гідролізу є глюкоза і мальтоза:



Гідроліз крохмалю, як і реакції гідролізу інших сполук, значно прискорюється в присутності кислот або ферментів і використовується для отримання патоки. Крохмальна патока широко застосовується в кондитерській промисловості (у виробництві цукерок, мармеладу, пастили, карамелі, халви, пряників і різних видів борошняних кондитерських виробів).

Гідроліз крохмалю в шлунково-кишковому тракті відбувається під дією ферментів, що розщеплюють $\alpha(1,4)$ - і $\alpha(1,6)$ -глікозидні зв'язки.

5.3. Ферментативний гідроліз крохмалю

У пробірку наливають 2-3 мл крохмального клейстеру і 2-3 мл розчину слини, який одержують полосканням рота дистильованою водою (20-30 мл, отриману рідину фільтрують через складчастий фільтр). Утворений розчин слини містить фермент птіалін (амілозу), який гідролізує крохмаль до мальтози при нагріванні суміші не вище 40°C на водяній бані впродовж 10-12 хв до зникнення кольорової реакції з йодом. До гідролізату додають реактив Фелінга і нагрівають. Спостерігають утворення червоного осаду Cu_2O .

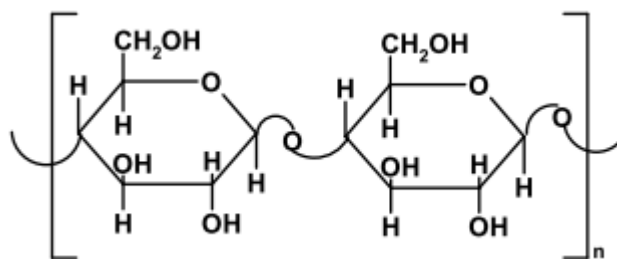
5.4. Розчинення клітковини (целюлози) у реактиві Швейцера

У пробірку помістити маленький клубок гігроскопічної вати (фільтрувального паперу) – целюлози і долити близько 1 мл реактиву Швейцера (амоніачний розчин купрум(II) гідроксиду $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$). Вміст пробірки перемішувати скляною паличкою до повного розчинення вати. Утворюється комплексна сполука подібна до купруму гліцерату. До одержаного в'язкого розчину долити 15-20 крапель води і вилити суміш у пробірку, яка містить 3 мл розбавленої хлоридної кислоти. Суміш зразу майже повністю знебарвлюється і виділяється вільна целюлоза у вигляді білого желеподібного осаду.

Целюлоза, що виділилась, аналогічна вихідній за складом, не має характерної для природної целюлози волокнистої будови, але може бути отримана у вигляд ниток бажаної товщини.

Клітковина $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ (целюлоза) – високомолекулярна речовина, молекули якої утворені з великої кількості молекул D-глюкози в β -піранозній формі.

Фрагмент молекули клітковини:

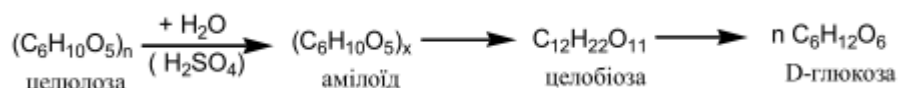


Властивість целюлози розчинятися у реактиві Швейцера використовується під час виробництва мідно-аміачного штучного шовку.

Целюлоза не розщеплюється звичайними ферментами шлунково-кишкового тракту людини і тварин.

5.5. Кислотний гідроліз клітковини

У пробірку вносять шматочок вати і наливають 2 мл концентрованої сульфатної кислоти. Вміст пробірки перемішують паличкою до повного розчинення вати, а потім виливають у склянку об'ємом 100 мл, в якому знаходиться 30 мл води. Суміш нагрівають на плитці і кип'ятять впродовж 20 хв, а потім охолоджують. Відливають 5 мл гідролізованого розчину клітковини у пробірку, нейтралізують розчином лугу і нагрівають із реактивом Фелінга. Поява червоного осаду купрум(I) оксиду свідчить про повний гідроліз клітковини до глюкози.



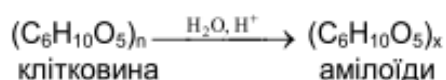
5.6. Одержання рослинного пергаменту (амілоїду)

У три порцелянові чашки налити: у першу – 5 мл охолодженої 80% розчину сульфатної кислоти (4 об'єми концентрованої кислоти на 1 об'єм води), у другу – дистильовану воду, у третю – 5% розчин амоніаку. У розчин сульфатної кислоти опустити на 8-10 с середню частину смужки фільтрувального паперу (10 x 3 см), сухі кінці паперу тримати у руці. Ділянку паперу, оброблену кислотою, промити у воді, налитій у другу чашку (змінюючи воду кілька раз). Потім нейтралізувати залишки кислоти розведеним розчином амоніаку. Просушити одержаний рослинний

пергамент між листками фільтрувального паперу і порівняти вигляд та міцність обробленої ділянки паперу з необробленою. Нанести краплю розведеного розчину йоду на оброблену кислотою ділянку паперу.

Клітковина на поверхні паперу гідролізується до амілоїду, який і склеює паперові волоконця. Амілоїд забарвлюється йодом.

Схема гідролізу клітковини на поверхні паперу:



Більш тривала дія кислоти викликає повне розчинення целюлози і більш глибокий гідроліз целюлози.

5.7. Реакція целюлози з лугом

У невелику склянку налити 40% розчин натрій гідроксиду і занурити до нього смужку фільтрувального паперу. Другу смужку, таку ж за розміром, занурити у склянкуз водою (контрольний зразок). Через 5-7 хв смужки паперу вийняти. Зразок, що був у воді, відтиснути у фільтрувальному папері. Другий зразок – промити водою, потім 10% розчином хлоридної кислоти і знову водою. Промиту смужку відтиснути у фільтрувальному папері. Після того, як обидва зразки висохнуть, порівняти їх довжину і щільність.

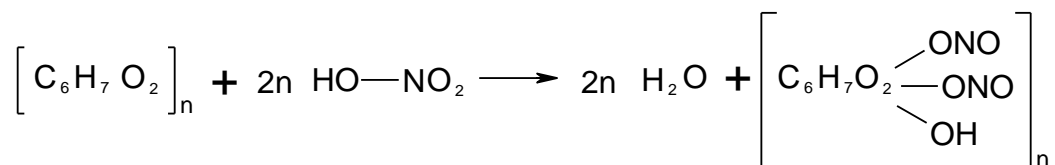
Луг поглинається целюлозою і частково зв'язується нею. При цьому целюлоза сильно набухає, її волокна потовщуються і скорочуються. Наступним промиванням можна видалити луг.

Бавовняна тканина, яку обробляють таким чином – “мерсиризована” – гарніша на вигляд і краще забарвлюється, ніж необроблена.

5.8. Одержання нітрату клітковини.

В пробірку поміщають 2 л нітратної кислоти і 4 мл концентрованої сульфатної кислоти. Гарячий розчин охолоджують і додають шматочок вати. Пробірку нагрівають на водяній бані при 70°C. Через 5 хв паличкою виймають

вату, добре промивають водою (краще під краном), відтискають руками і у фільтрувальному папері та сушать у фарфоровій чашці на киплячій бані.



Отриманий сухий світло-жовтий волокнистий нітрат целюлози – колоксилін – суміш моно - і динітроцелюлози – ділять на дві частини.

5.8.1. Горіння колоксиліну

Шматочок вати підносять до полум'я – вата сильно спалахує.

Проводять дослід також з необробленою ватою і порівнюють результат.

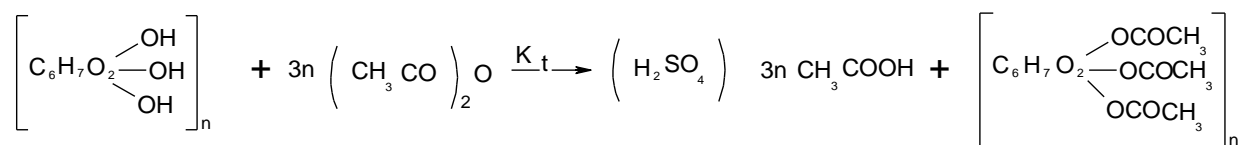
5.8.2. Утворення колодію.

Другий шматочок колоксилінової вати вміщують в суху пробірку, додають 1-2 мл суміші спирту і діетилового етеру, перемішують. Колоксилін поступово набухає у утворю колоїдний розчин – колодій. Колодій виливають на предметне скло. Після випаровування розчинника утворюється плівка; її знімають зі скла і вносять пінцетом у полум'я. Плівка колоксиліну згорає повільніше, ніж колоксилін у вигляд вати.

Проводять дослід також з необробленою ватою і порівнюють результат.

5.9. Отримання триацетату клітковини.

У пробірку поміщають 5 мл оцтового ангідриду, 5 мл льодяної оцтової кислоти і 1 краплю концентрованої сульфатної кислоти. Невеликий шматочок вати (0,3-0,5 г) змочують водою, відтискають і розщеплюють. В приготувану суміш вату вводять в декілька прийомів. Суміш охолоджують водою. Коли розігрівання суміші припиниться, пробірку ставлять у гарячу воду і перемішують до розчинення вати. Одержаний розчин виливають в склянку з 250 мл холодної води. Отриманий осад відфільтровують з вакуумним насосом через фільтрувальний папір. Отриману масу відтискають і висушують в сушильній шафі. Аморфний матеріал легко розтирається в порошок.



5.9.1. Розчинність триацетату целюлози в ацетоні

Невелику кількість одержаного триацетату целюлози вміщують в пробірку, додають 1 мл диметилкетону і нагрівають до слабого кипіння (1-2 хв). Одержаний розчин виливають на предметне скло.

5.9.2. Розчинність триацетату целюлози в хлороформі

Суміш ацетату целюлози розчиняють в 1 мл хлороформу при легкому нагріванні. Одержану рідину виливають на предметне скло і висушують. Щоб зняти плівку, скло поливають водою. Плівку осушують фільтрувальним папером і вносять в полум'я пальника.

Триацетат целюлози добре розчинний в хлороформі, набагато гірше – в ацетоні і нерозчинний у воді. Горить гірше і запалюється важче, ніж нітрати целюлози.

5.10. Деякі властивості бавовняного і штучних волокон

Налити в чотири пробірки по 2 мл: концентрованої нітратної кислоти, 25% розчину сульфатної кислоти, 10% розчину натрій гідроксиду, ацетону. У кожну пробірку занурити невеликий шматочок віскозного волокна (або тканини) і вміст перемішати скляною паличкою впродовж 2-3 хв. Дослід повторити зі зразками ацетатного і бавовняного волокон.

Для визначення реакції волокон на підвищену температуру, помістити зразки на азбестову сітку і під витяжною шафою підпалити їх скіпкою.

Результати дослідів внести до таблиці:

Назва волокна	Реакція на дію розчинників				Характер горіння
	HNO ₃ , конц.	H ₂ SO ₄ , 25%	NaOH, 10%	Ацетон	
Віскозне					
Бавовняне					
Ацетатне					

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Чим відрізняється будова крохмалю від будови клітковини? Напишіть будову частини глюкозного ланцюга, який є основним структурним елементом молекул крохмалю і клітковини.
2. Чим у будові і властивостях відрізняються амілоза і амілопектин? Напишіть фрагменти молекул амілози і амілопектину за допомогою формул Фішера і Хеуорса.
3. Виведіть формулу пентозану ксилана. Де в природі знаходяться пентозани? Яка якісна реакція існує на пентозани і пентози?
4. Напишіть схеми одержання тринітрату і триацетату клітковини за допомогою формул Фішера і Хеуорса.
5. Які продукти утворюються при гідролізі крохмалю? Складіть схему реакції поступового гідролізу трисахариду, в якому залишки глюкози зв'язані за мальтозним типом.
6. Напишіть схему реакції клітковини з надлишком йодистого метилу, використовуючи формули Хеуорса.
7. Полісахарид інουλін у результаті повного гідролізу утворює D-фруктозу, молекули якої в полісахариді утворюють між собою 2,1-β-глікозид-глікозні зв'язки. Складіть структурну формулу фрагмента молекули інуліну, до складу якого входять залишки трьох молекул моносахариду.
8. Виведіть структурну формулу частини полігалактоуронової кислоти, в якій залишки кислоти утворюють β-1,4-глікозид-глікозні зв'язки.

ТЕСТИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Унаслідок гідролізу крохмалю утворюється ...
 - а) целобіоза; б) сахароза; в) мальтоза; г) галактоза.
2. Молекула целюлози побудована із залишків ...
 - а) α -D-глюкопіранози; б) β -D-глюкопіранози;
 - в) α -D-глюкофуранози; г) β -D-глюкофуранози.
3. До складу елементарної ланки ацетату целюлози може максимально входити така кількість залишків ацетатної кислоти:
 - а) один; б) два; в) три; г) чотири.

ЛІТЕРАТУРА

1. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. – Івано-Франківськ:, 2013.– 599 с. вид-во. Прикарпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника.400 екз.
2. Б.В.Некрасов „Руководство к малому практикуму по органической химии”.
3. Храпкіна М.Н. " Практикум по органічному синтезу" - М.: ХІМІЯ 1989
4. О. І. Комонський. Органічна хімія. Практикум. □ К.: Вища шк., 2002 247 с.
5. Серняк І.М., Микитин І.М., Курта С.А., Ляковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних робіт з Органічної хімії(ароматичні вуглеводні). МОН ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,Івано-Франківськ 2019, 119 с.
6. Інструкції до лабораторних робіт з курсу органічної хімії. Кафедра хімії. 2016 р. 58с.

Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Методичні вказівки і інструкція до виконання лабораторної роботи
з курсу «Органічна хімія»

Лабораторна робота №20
Багатоядерні ароматичні сполуки

Івано-Франківськ

2018

100

Лабораторна робота №20

1. ТЕМА: Багатоядерні ароматичні сполуки

2. МЕТА: Вивчити властивості нафталіну, антрацену та антрахінону.

2.1. У результаті проведення лабораторних занять студенти повинні: знати

- теоретичні основи будови, ізомерії і номенклатури досліджуваних органічних сполук;

- техніку безпеки при проведенні хімічних експериментів;

- методику проведення хімічних експериментів;

- основні фізико-хімічні властивості речовин, способи їх одержання, застосування

вміти

- працювати з хімічним посудом, органічними речовинами;

- складати установки одержання речовин;

- встановлювати будову органічних сполук, виходячи з результатів аналізу;

- скласти електронні та структурні формули речовин, скласти рівняння реакцій, що характеризують властивості вивчених речовин, обчислювати масу, об'єм або кількість речовини за відомими даними, вихід продукту реакції, характеризувати окремі представники досліджуваних сполук, писати ізомери, рівняння реакцій одержання, хімічних властивостей органічних сполук;

- виконувати обчислення за рівняннями хімічних реакцій;

- застосувати основні поняття, закони та моделі органічних речовин та їх реакційної здатності в хімічній технології;

- виконувати вимоги безпечної роботи з хімічними об'єктами.

2.2. Самостійна робота на занятті:

- виконання тестових або індивідуальних завдань (перевірка домашньої самопідготовки);

- виконання лабораторної роботи;
- обговорення результатів;
- обговорення висновків та оформлення протоколу (захист лабораторної роботи).

3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ

Нафталін, антрацен

H_2SO_4 , концентрована

HNO_3 , концентрована

NH_4OH , концентрований розчин

NaOH , 10%-вий розчин

Льодяна оцтова кислота

Пікринова кислота

Бром (розчин у CCl_4)

$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, кристал.

NH_4NO_3 , кристал.

FeCl_3 , 3%-вий розчин

Порошок Zn або Al

Етанол

Штативи з пробірками

Предметне скло

Спиртівка

Піпетки, гумові груші для піпеток

Універсальний індикаторний папір

Фарфорові чашки

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

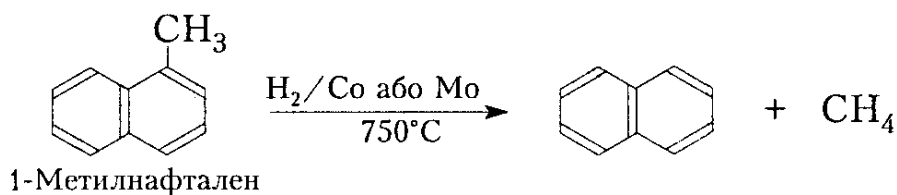
Багатоядерні ароматичні сполуки умовно розділяють на сполуки з ізольованими і конденсованими бензольними ядрами.

Нафталін.

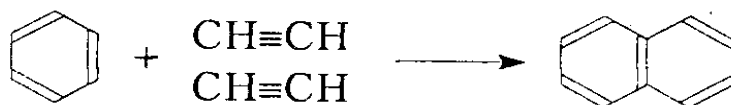
Молекула нафталіну складається з двох конденсованих бензольних ядер і має планарну структуру.

Методи одержання

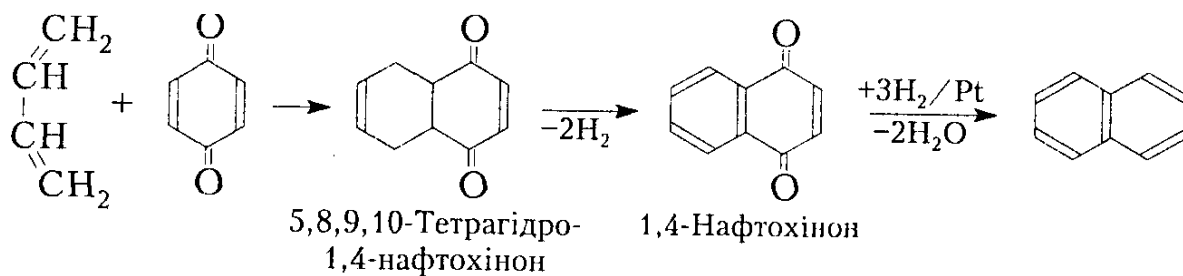
1. Одержання з продуктів переробки нафти



2. Конденсація бензолу з ацетиленом. При пропусканні парів бензолу та ацетилену через розжарені металеві трубки утворюється нафталін:



3. Реакція дієнового синтезу

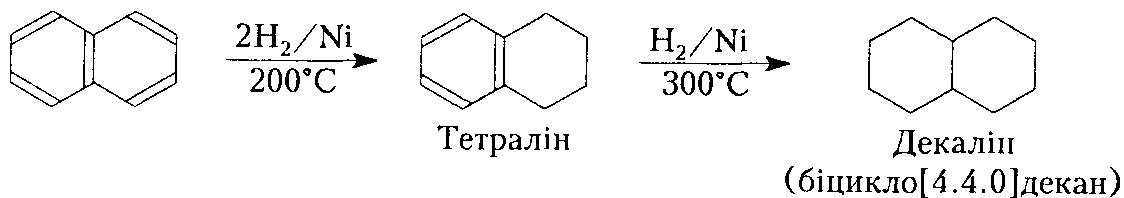


Фізичні властивості

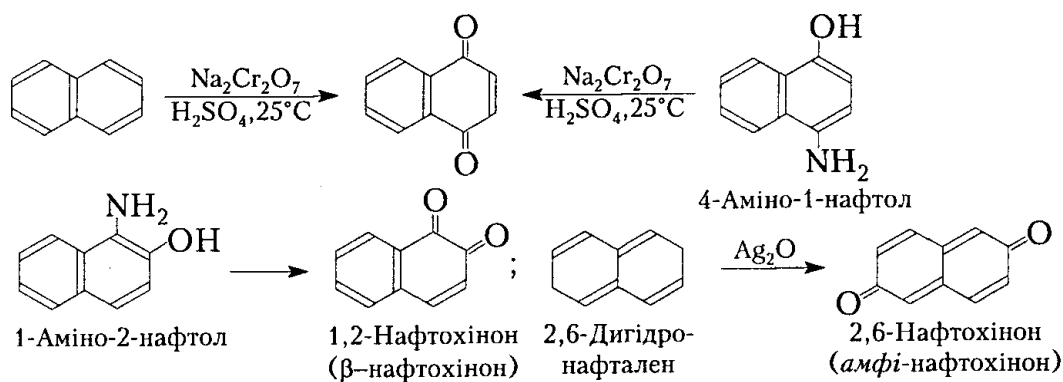
Нафталін термодинамічно менш стійкий порівняно з бензолом і проявляє більш «ненасичений» характер.

Хімічні властивості

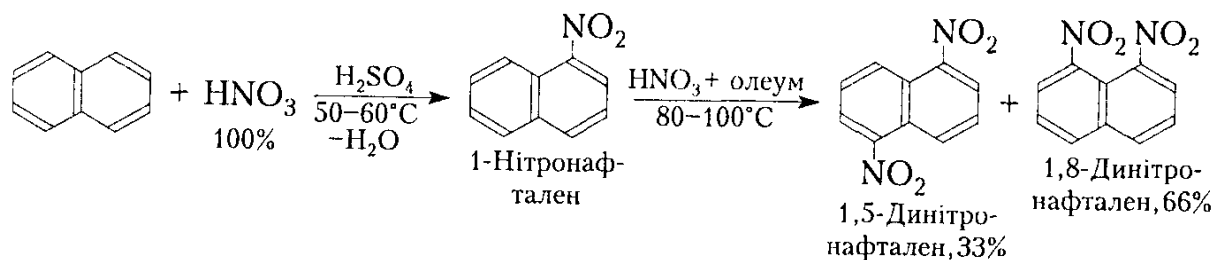
1. Реакція приєднання



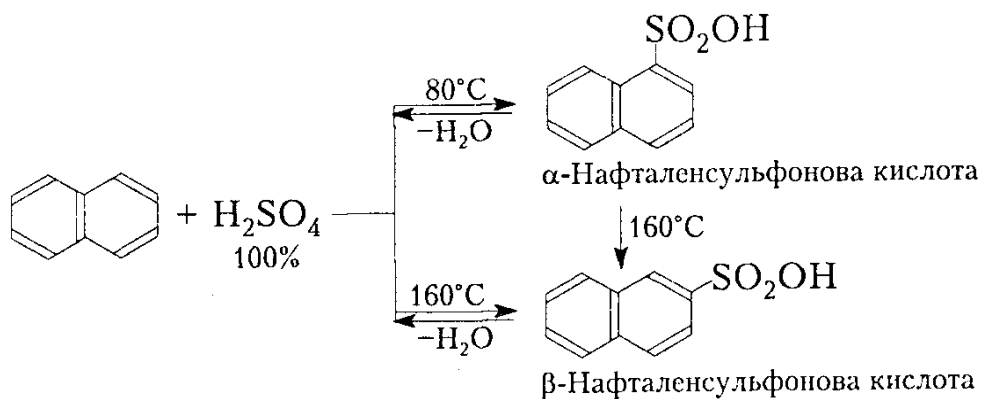
2. Реакції окиснення



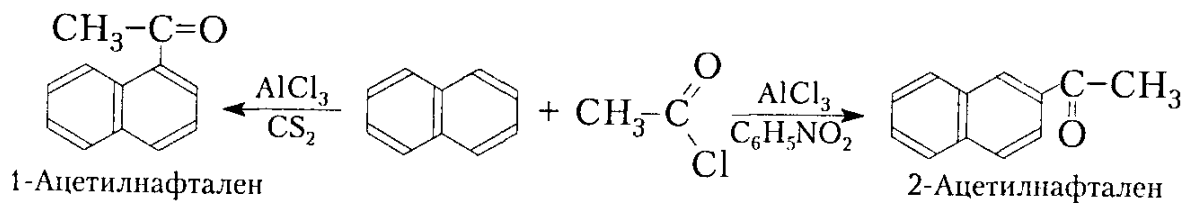
3. Реакція нітрування



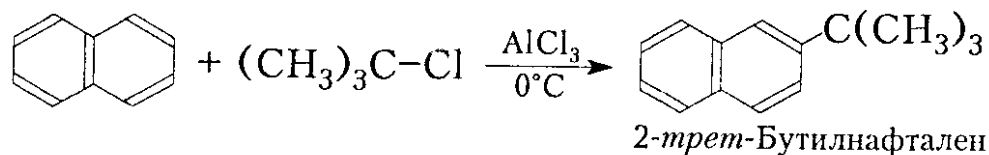
4. Реакції сульфування



5. Реакція ацилювання



6. Реакція алкілування

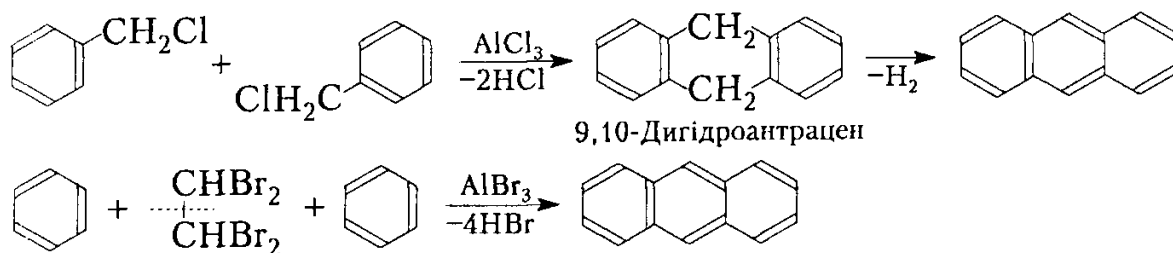


Антрацен

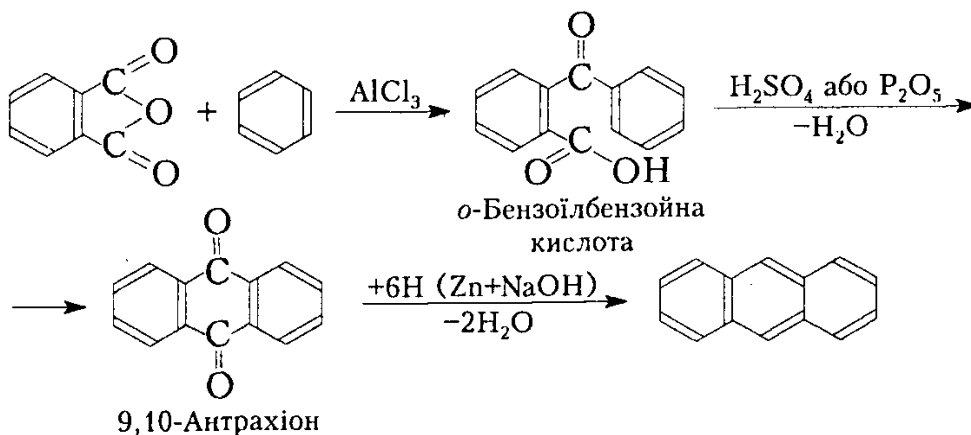
Антрацен являє собою сполуку, для якої три конденсованих кільця розташовані в одній площині.

Методи одержання

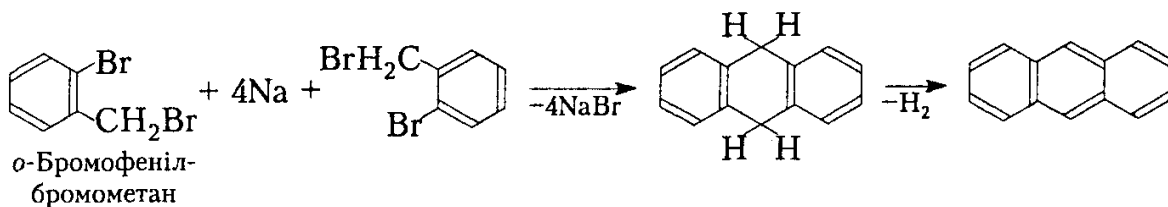
1. Алкілювання за Фріделем-Крафтсом



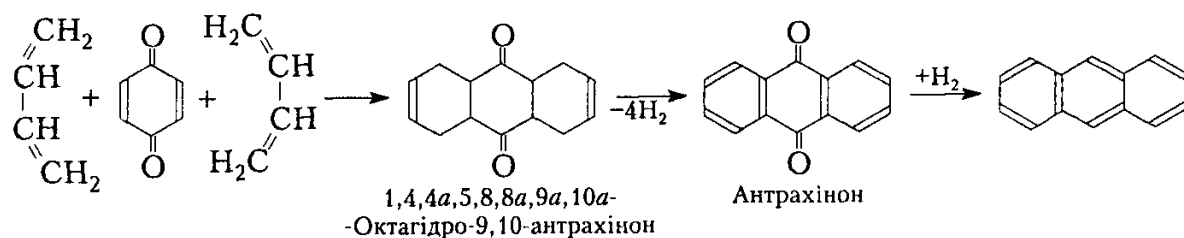
2. Ацилювання за Фріделем-Крафтсом



3. Реакція Вюрца-Фіттіга



4. Дієновий синтез

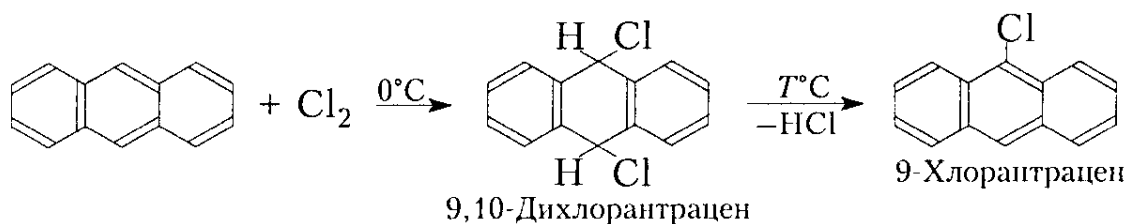


Фізичні властивості

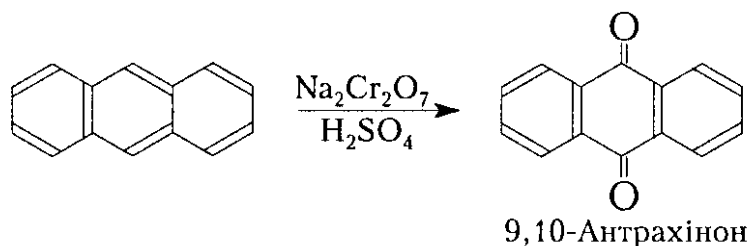
Антрацен, як і нафталін – кристалічна речовина. Проявляє високі електронодонорні властивості. Для антрацену характерна ще більша нерівномірність розподілу електронної густини семи π -зв'язків порівняно з нафталіном.

Хімічні властивості

1. Реакції заміщення (галогенування, нітрування) для антрацену відбуваються за механізмом приєднання – відщеплення:



2. При окисненні антрацену хромовою сумішшю легко утворюється антрахінон:



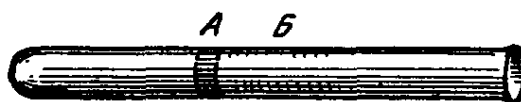
3. Реакція ацилювання



7. ЗМІСТ РОБОТИ

5.1. Сублімація нафталіну.

В суху пробірку вносять декілька кристалів нафталіну і закріплюють її горизонтально у штативі. Верхню половину пробірки обертають вологим фільтрувальним папером і починають обережно нагрівати дно пробірки. Нафталін швидко розплавляється (при 80°C). Розплавлений нафталін у вигляді кільця поступово рухається до отвору пробірки; коли кільце пересунеться на 20-20 мм, нагрівання припиняють. У частині пробірки, що охолоджується, утворюються кристали нафталіну. Скляною паличкою переносять кристали на предметне скло і розглядають під мікроскопом. Замалюйте форму кристалів.

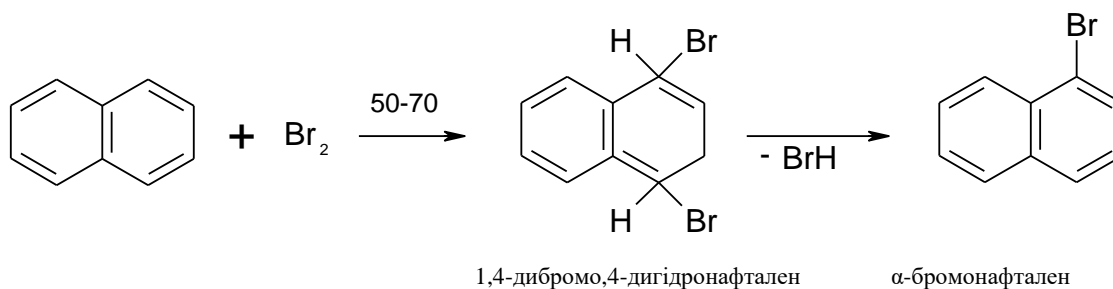


А – застигла кристалічна маса, Б – зона сублімації із дрібними кристаликами нафталіну.

Нафталін легко сублімується. Утворюються кристали характерної форми.

а. Бромовання нафталіну

В суху пробірку поміщають кілька кристаликів нафталіну, додають 4 краплі розчину бром у CCl_4 і енергійно струшують вміст пробірки. В іншу пробірку поміщають таку ж кількість нафталіну та бром у і нагрівають вміст пробірки до кипіння.

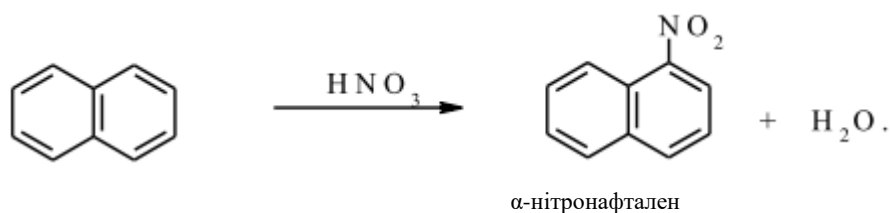


Нафталін поступово розчиняється і бромується на холоді. Доказом того, що він бромується, є зникнення кольорового забарвлення і виділення газу (бромводню), який димить на повітрі. Бромовання нафталіну іде швидше при нагріванні.

5.3. Нітрування нафталіну.

У пробірку поміщають кілька кристалів нафталіну і доливають при струшуванні 5 крапель концентрованої нітратної кислоти. Вміст пробірки перемішують скляною паличкою і нагрівають у киплячій водянній бані до повного розчинення нафталіну (до 5 хв). Гарячий розчин виливають у пробірку з 2 мл холодної води.

Нітронафталін спускається на дно у вигляді оранжевої маслянистої рідини, яка твердне при збовтуванні:



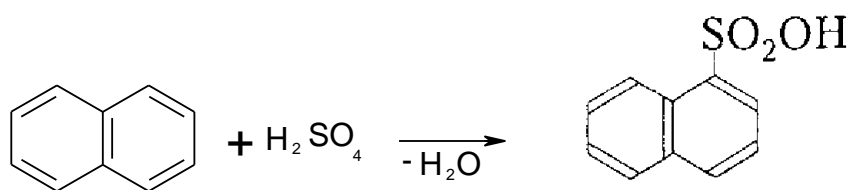
Нафталін значно легше нітрується, ніж бензен, тому замість нітруючої суміші з сульфатної і нітратної кислот використовують лише нітратну кислоту. Утворюється переважно α -нітронафтален (95%) з домішкою 5% β -нітронафталену.

Нітропохідні нафталену застосовують при одержанні нафтиламінів, з яких синтезують барвники.

5.4. Сульфування нафталіну.

5.4.1. Одержання α -нафталенсульфонової кислоти

У пробірку вносять 0,5 г нафталіну і 2 мл концентрованої сульфатної кислоти та нагрівають на водянній бані при 80 °С впродовж 10-15 хв, постійно при цьому струшуючи суміш. Нафталін, що сублімується, обережно розплавляють прогріванням цих місць, і скидують зі стінок назад в рідину. Після розчинення нафталіну суміш охолоджують в склянці з водою, і до неї обережно додають 2-3 мл води. Спостерігається повне розчинення утвореної α -нафталенсульфонової кислоти.

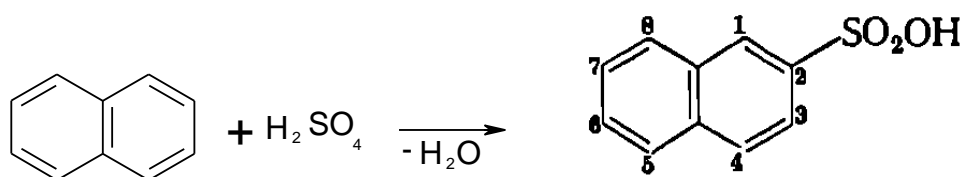


Це зворотня реакція електрофільного заміщення. Сульфогрупи вступають в реакцію нафталіну при температурах нижче 100 °С виключно в α -положення. Утворена сульфокислота є досить сильною кислотою і добре розчиняється у воді, як і її солі лужних і лужноземельних металів, на відміну від вихідних вуглеводнів.

Введення сульфогрупи часто використовується для збільшення розчинності у вод речовин, наприклад, барвників.

5.4.2. Одержання β -нафталенсульфонової кислоти

У суху пробірку поміщають 1 г нафталіну, нагрівають на вогні до плавлення і охолоджують. До нафталіну, що затвердів, доливають 1 мл (рівний об'єм) концентрованої сульфатної кислоти і обережно нагрівають при постійному струшуванні до одержання однорідної маси. Далі суміш охолоджують, додають до отриманої густої темної рідини 2-3 мл води, і знову легко нагрівають. При охолодженні до 15-20°C виділяються кристали β -нафталенсульфонової кислоти. При додаванні надлишку води (1-2 мл) води кислота повністю розчиняється.



В умовах цього дослідження сульфування нафталіну відбувається при температурі 150-180°C і на відміну від попереднього дослідження дає майже виключно β -нафталенсульфову кислоту. Вона менш розчинна у воді, ніж α -ізомер, і кристалізується з 3 молекулами води.

5.5. Утворення і розклад пікрату нафталіну.

5.5.1. Утворення пікрату нафталіну.

Вносять в одну пробірку декілька кристалів нафталіну, а в іншу – приблизно таку ж кількість пікринової кислоти (2,4,6-тринітрофенолу). Додають в обидві пробірки по 1 мл спирту і струшують впродовж кількох хвилин. Далі дають рідині відстоятися, зливають отримані прозорі насичені розчини і змішують приблизно рівні об'єми їх в окремій сухій пробірці.

Через декілька хвилин спостерігається рясне виділення жовтих кристалів пікрату нафталіну складу $C_{10}H_8 \cdot C_6H_2(NO_3)_2OH$ (молекулярний комплекс).

Пікрат нафталіну топиться при $149^\circ C$ і дуже мало розчинний у воді і спирті. Його утворення використовується при кількісному визначенні нафталіну.

5.5.2. Розклад пікрату нафталіну.

Отриманий пірат промивають на лійці Бюхнера з фільтрувальним папером декількома краплями спирту. Кристали переносять в пробірку з 3-5 мл води, додають 1 мл концентрованого розчину амоніаку і нагрівають суміш в водяній воді ($50-60^\circ C$), часто струшуючи. Голчасті кристали пікрату зникають, з'являються крупинки нафталіну з характерним запахом, а водний розчин жовтіє.

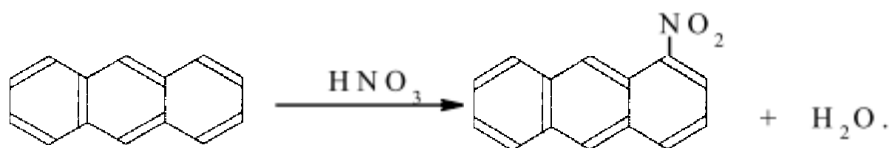
Через 5-10 хв зливають рідину з осадом в лійку з фільтрувальним папером, відсмоктуючи жовтий розчин, промиваючи залишок водою з додаванням амоніаку. У лійці отримують чистий, майже не забарвлений нафталін.

Дією водного амоніаку при нагріванні пікрати вуглеводнів легко розщеплюються на вихідний вуглеводень і добре розчинну у воді амонійну сіль пікринової кислоти.

5.6. Нітрування антрацену

Невелику кількість антрацену розчиняють при нагріванні в 3-4 мл льодяної оцтової кислоти. До отриманого теплого розчину обережно доливають 1 мл 20%-вого розчину амоній нітрату в концентрованій сульфатній кислоти. Суміш перемішують. Утворюється яскраво-жовтий осад

нітроантрацену. Якщо осад погано виділяється, то виливають суміш в пробірку з кількома мл холодної води.

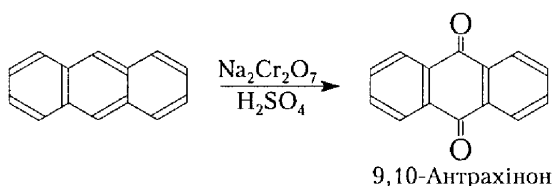


Для антрацену характерне збільшення “ненасиченості” (ще більш нерівномірний розподіл електронної густини 7 π -зв’язків і зменшення ароматичності. Тому антрацен за властивостями відрізняється від нафталену, особливо бензину, тим, що більшою мірою здатний до реакцій приєднання, а не заміщення.

5.7. Утворення антрахінону з антрацену.

5.7.1. Окиснення антрацену

Суміш 0,1-0,2 г антрацену і 2 мл льодової оцтової кислоти нагрівають до кипіння для переведення більшості антрацену у розчин. Суміш охолоджують, додають 2 мл концентрованої сульфатної кислоти і краплями 1 мл розчину хромового ангідриду або натрій дихромату. Спостерігається значне розігрівання. Позеленілу суміш кип’ять декілька хвилин, потім охолоджують і виливають в 10-15 мл води. З зеленого водного розчину випадають жовтуваті пластівці антрахінону, які відфільтровують і промивають до знебарвлення фільтру.



При окисненні антрацену хромовою сумішшю легко утворюється антрахінон. На основі антрахінону одержують барвники, серед яких найвідоміший алізарин червоного кольору (1,2-дигідроксіантрахінон).

5.7.2. Відновлення антрахінону

У пробірку поміщають 0,1 г отриманого антрахінону, попередньо вимивши осад водою у вершину конуса фільтру, 3 мл 10%-вого розчину натрій

гідроксиду, трохи цинкового порошку і суміш нагрівають до кипіння. З'являється червоне забарвлення антрагідрохінону. При збовтуванні розчину колір зникає, так як відбувається окиснення антрагідрохінону до антрахінону киснем повітря. При додаванні цинкового пилу знову з'являється червоне забарвлення.

5.8. Якісна реакція ароматичних вуглеводнів з хлороформом

До 1-2 мл хлороформу додають 2-3 кристалики нафталіну і антрацену, ретельно перемішують і, нахиливши, змочують стінки пробірок. Додають 0,5-0,6 г $AlCl_3$ таким чином, що частина порошку попала на стінки пробірки. В реакції з нафталіном виникає синє забарвлення, з антраценом – зелене, з бенzenом – червоно-оранжеве забарвлення. Іноді для проходження реакції необхідне нагрівання.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Способи одержання і властивості нафталіну, антрацену, антрахінону.
2. Хімічні властивості нафталіну, орієнтація.

ЛІТЕРАТУРА

1. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. – Івано-Франківськ:, 2013.– 599 с. вид-во. Прикарпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника.400 екз.
2. Б.В.Некрасов „Руководство к малому практикуму по органической химии”.
3. Храпкіна М.Н. " Практикум по органічному синтезу" - М.: ХІМІЯ 1989
4. О. І. Комонський. Органічна хімія. Практикум. □ К.: Вища шк., 2002 247 с.
5. Серняк І.М., Микитин І.М., Курта С.А., Ляковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних робіт з Органічної хімії(ароматичні вуглеводні). МОН ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,Івано-Франківськ 2019, 119 с.
6. Інструкції до лабораторних робіт з курсу органічної хімії. Кафедра хімії. 2016 р. 58с.

Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
«Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

Методичні вказівки і інструкція до виконання лабораторної роботи
з курсу «Органічна хімія»

Лабораторна робота № 21
Гетероциклічні сполуки

Івано-Франківськ

2018

113

Лабораторна робота № 21

1. ТЕМА: гетероциклічні сполуки.

2. МЕТА: вивчити властивості п'ятичленних сполук з одним гетероатомом на прикладі піролу і фуранових сполук (фурфуролу), шестичленних сполук з одним гетероатомом на прикладі піридину і хіноліну, конденсованих гетероциклів з одним гетероатомом на прикладі індиго, конденсованих азотовмісних гетероциклів на прикладі кофеїну як похідної сполуки пурину.

2.1. У результаті проведення лабораторних занять студенти повинні знати

- теоретичні основи будови, ізомерії і номенклатури досліджуваних органічних сполук;

- техніку безпеки при проведенні хімічних експериментів;

- методику проведення хімічних експериментів;

- основні фізико-хімічні властивості речовин, способи їх одержання, застосування

вміти

- працювати з хімічним посудом, органічними речовинами;

- складати установки одержання речовин;

- встановлювати будову органічних сполук, виходячи з результатів аналізу;

- скласти електронні та структурні формули речовин, скласти рівняння реакцій, що характеризують властивості вивчених речовин, обчислювати масу, об'єм або кількість речовини за відомими даними, вихід продукту реакції, характеризувати окремі представники досліджуваних сполук, писати ізомери, рівняння реакцій одержання, хімічних властивостей органічних сполук;

- виконувати обчислення за рівняннями хімічних реакцій;

- застосувати основні поняття, закони та моделі органічних речовин та їх реакційної здатності в хімічній технології;

- виконувати вимоги безпечної роботи з хімічними об'єктами.

2.2. Самостійна робота на занятті:

- виконання тестових або індивідуальних завдань (перевірка домашньої самопідготовки);

- виконання лабораторної роботи;

- обговорення результатів;

- обговорення висновків та оформлення протоколу (захист лабораторної роботи).

3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ

Тирса, чай, бавовняні і шерстяна тканина

Піридин, хінолін

Індиго (порошок)

H_2SO_4 , концентрована

HNO_3 , концентрована

HCl , концентрована

NH_4OH , концентрований розчин і 2н

$NaOH$, 10%-вий розчин

Льодяна оцтова кислота

Фуксинсульфітна кислота

Пікринова кислота, насичений розчин

Танін, 10%-вий водний розчин

Глюкоза, 0,5%-вий розчин

Анілін

Сукцинімід, кристал. (або бурштинова кислота)

Флороглюцин, кристал.

Фенілгідразин гідрохлорид, кристал.

CH_3COONa , кристал.

$SnCl_2$, 10%-вий розчин (+ HCl до майже повного зникнення помутніння)

$AgNO_3$, 1%-вий розчин

FeCl₃, 1%-вий розчин
CuSO₄, 2%-вий розчин
KMnO₄, 2%-вий розчин
Na₂CO₃, 10%-вий розчин
Порошок Zn або Al
Штативи з пробірками
Газовідвідні трубки
Предметне скло
Спиртівка
Універсальний індикаторний папір
Фарфорові чашки

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Гетероциклічні сполуки – сполуки, один або більше атомів яких у циклі являють собою гетероатоми, в основному O, N, S. Вони належать до одних з найпоширеніших природних сполук і характеризуються достатньо різноманітними будовою і властивостями.

Умовно гетероциклічні сполуки поділяють на насичені, ненасичені та ароматичні.

Найпростішими п'ятичленними гетероциклічними сполуками, які містять по одному гетероатому, є фуран, тіофен і пірол.

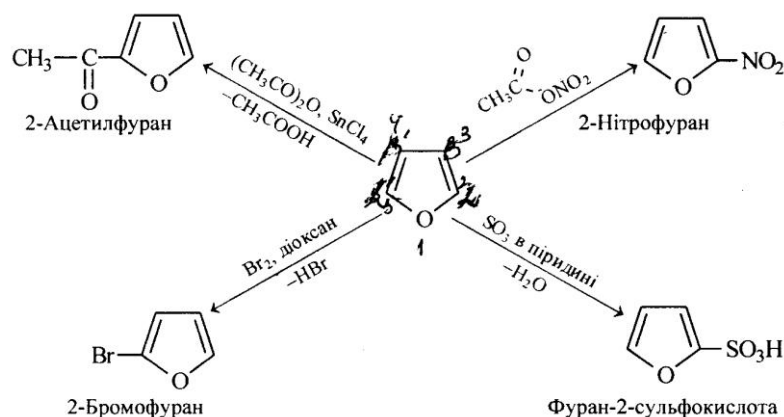
Фуран

Фуран був добутий уперше у 1881р. з фурфуролу, який в свою чергу добувають із полови вівса або рису чи качанів кукурудзи.

Фуран – безбарвна рідина, $T_{\text{кип}} = 31\text{ }^{\circ}\text{C}$, має слабкий запах хлороформу. Він не розчиняється у воді, але змішується з органічними розчинниками. Незважаючи на ароматичний характер, у структурі фурану міститься дієнова система зв'язків, тому фуран виявляє властивості проміжні між властивостями ароматичної сполуки і звичайного дієну.

1) Реакції заміщення, які відповідають ароматичним властивостям фурану.

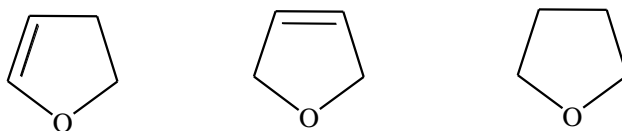
Як ароматична сполука фуран вступає в реакції нітрування, галогенування, сульфування, ацилування. Реакції відбуваються переважно за положенням 2. Він значно активніший за бензен, оскільки в положеннях 2,5 фуранового кільця електронна густина більша, ніж у бензену, внаслідок зміщення електронної пари від атома Оксигену:



Фурановий цикл руйнується під дією сульфатної і нітратної кислот, тому нітрування та сульфування проводять з допомогою більш м'яких реагентів. Пряме хлорування або бромовання спричиняє бурхливу реакцію, яка не піддається контролю, тому її проводять з діоксандибромідом.

2) Реакції приєднання.

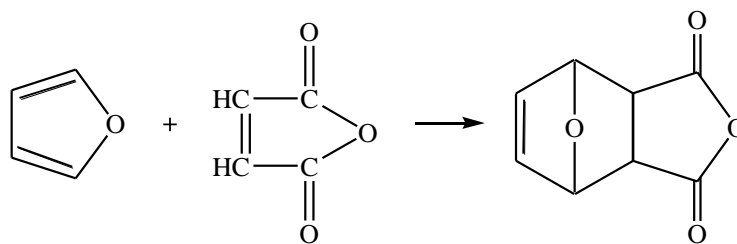
Гідрування. Фуран приєднує водень і залежно від каталізатора та умов реакції утворює різні сполуки:



2,3-дигідрофуран 2,5-дигідрофуран тетрагідрофуран

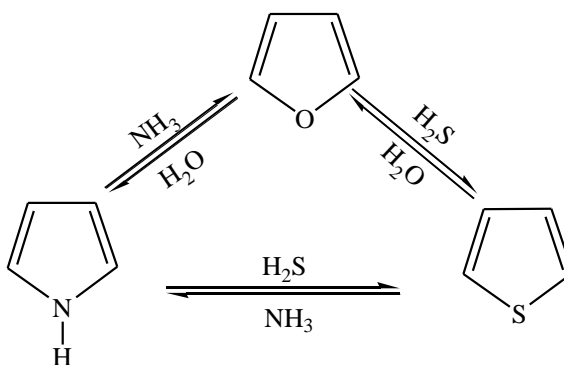
Реакція Дільса-Альдера.

Як дієнова система фуран реагує із малейновим ангідридом:



ендо-аддукт

Взаємний перехід п'ятичленних гетероциклів (реакція Юр'єва). За наявності каталізатора Al_2O_3 і температури $350\text{ }^{\circ}C$ взаємодія фурану з відповідними реагентами приводить до взаємного перетворення п'ятичленних гетероциклів:



Серед похідних фурану найбільше значення має фурфурол – альдегід, подібний за властивостями до ароматичних альдегідів. Він використовується для виробництва деяких бактерицидних лікарських препаратів (фуразолідону, фурациліну).

Фуранові похідні містяться також у природних сполуках: скипидарі та у смаженій каві.

Пірол

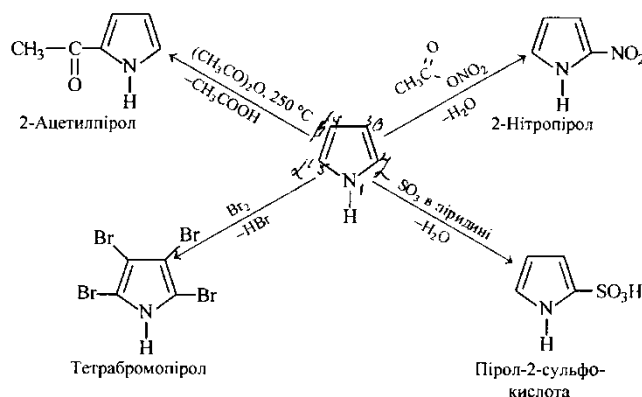
Пірол був уперше добутий у 1858р. з продуктів сухої перегонки кісток. Одним із сучасних промислових методів добування піролу є фракційна перегонка кісткового дьогтю.

Пірол – безбарвна рідина, $T_{кип.} - 130^{\circ}C$, з характерним запахом. На повітрі і світлі він швидко забарвлюється у червоно-коричневий колір, а з часом

осмолюється. Пірол забарвлює соснову скіпку, змочену хлоридною кислотою, у червоний колір.

Пірол є ще слабкішою кислотою, ніж метанол.

Для піролу найхарактерніші реакції заміщення, які здійснюються переважно в α -положенні::



Значна кількість природних сполук рослинного та тваринного походження, містить невеликий набір типових молекул-блоків, які перебувають між собою у різних комбінаціях і зазнають різних перетворень.

Такі молекули-блоки складають відповідні скелети. Надзвичайно велике біологічне значення мають сполуки, до складу яких входять метали.

В склад гемоглобіну входить комплексно зв'язаний атом феруму, до складу хлорофілу – магній, до складу вітаміну B_{12} – атом кобальту.

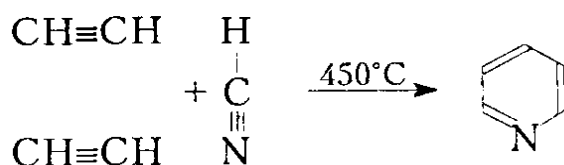
Піридин

Піридин вперше був виділений Т. Андерсоном 1849 р. з продуктів піролізу кісток тварин, подібно до піролу. Пізніше його добули з кам'яновугільної смоли.

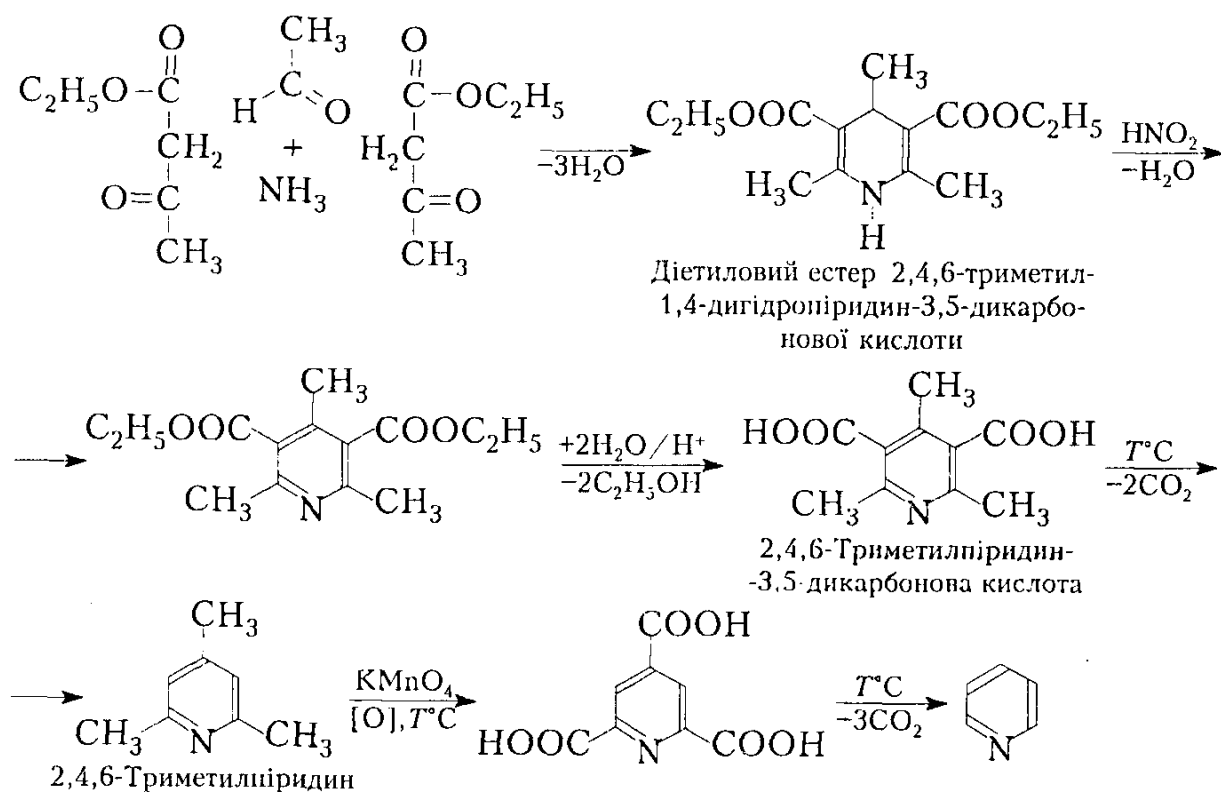
Методи одержання

1. Добування з кам'яновугільної смоли. Незважаючи на відносно малий вміст піридину в кам'яновугільній смолі (до 0,1%), даним методом користуються досі, виділяючи цю сполуку за допомогою обробки кислотою. Однак для промислових потреб такої кількості не вистачає, внаслідок чого був розроблений ряд синтетичних методів.

2. Конденсація ацетилену з ціанідною кислотою. При пропусканні парів ацетилену і ціанідної кислоти через розжарені трубки утворюється піридин:



3. Взаємодія естерів β-кислот з альдегідом і аміаком:



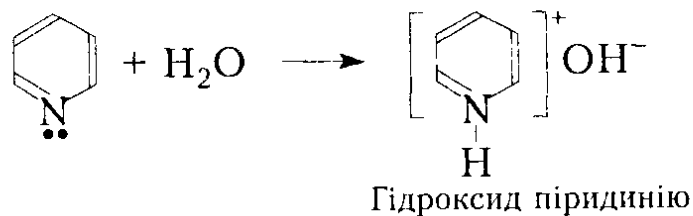
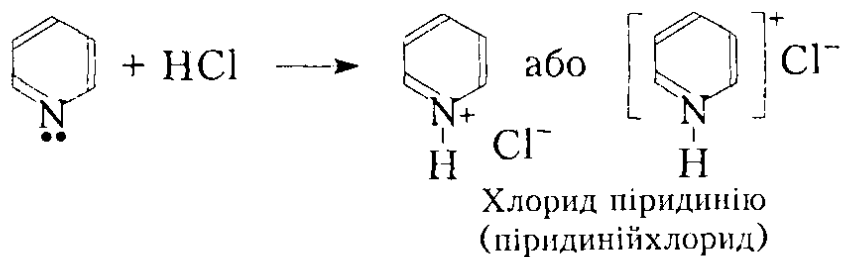
Фізичні властивості

Піридин – рідина з неприємним запахом, розчинні у воді, небезпечні для здоров'я людини.

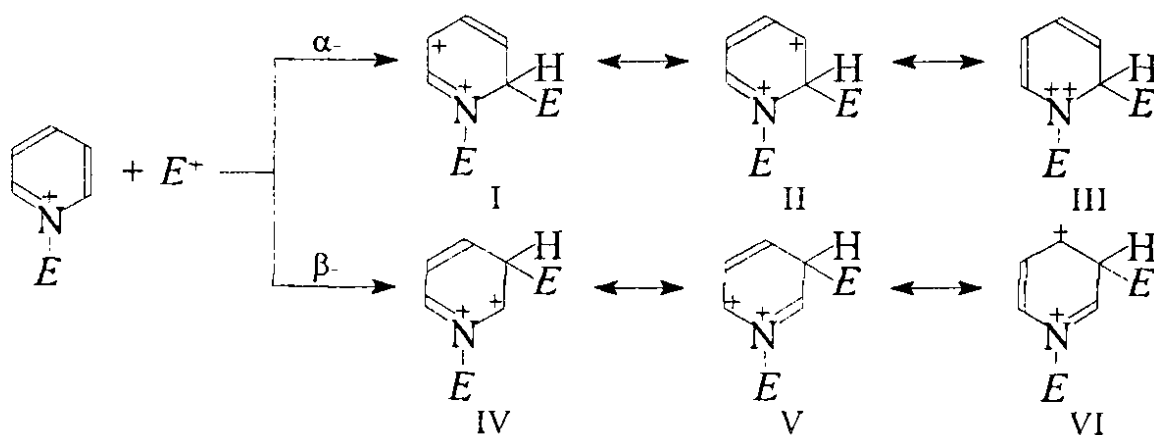
Спектральні характеристики піридину подібні до характеристик бензолу. Унаслідок особливостей будови піридинового кільця він важко вступає в реакції електрофільного заміщення, але краще, ніж бензол, в реакції нуклеофільного заміщення і проявляє основні властивості.

Хімічні властивості

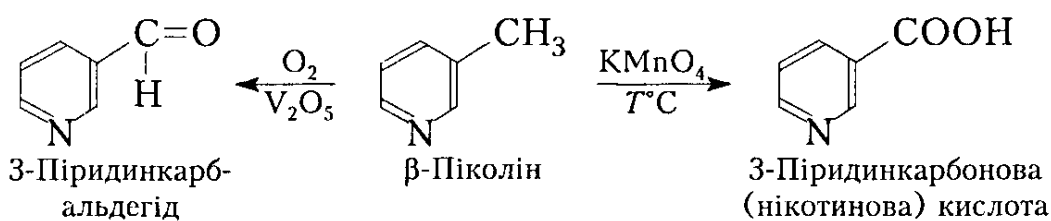
1. Основні властивості. Завдяки основності піридин утворює солі з мінеральними кислотами, водою. Останньою взаємодією і пояснюється розчинність піридину у воді:



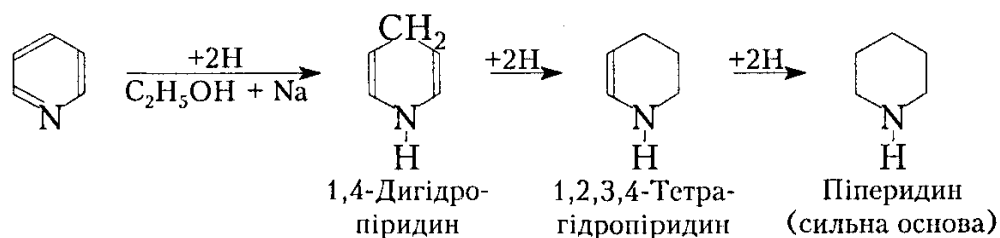
2. Реакції електрофільного заміщення.



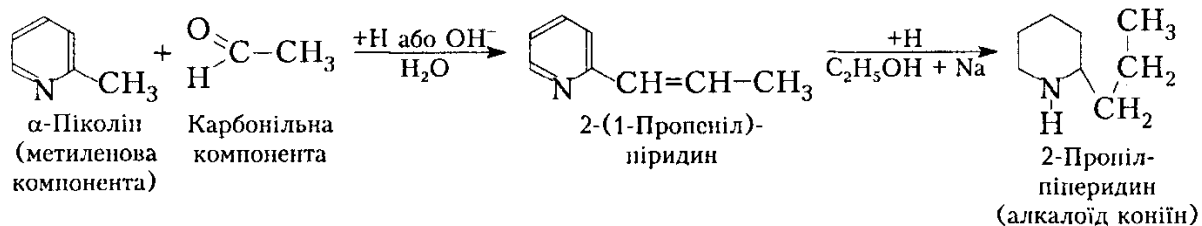
3. Реакція окиснення



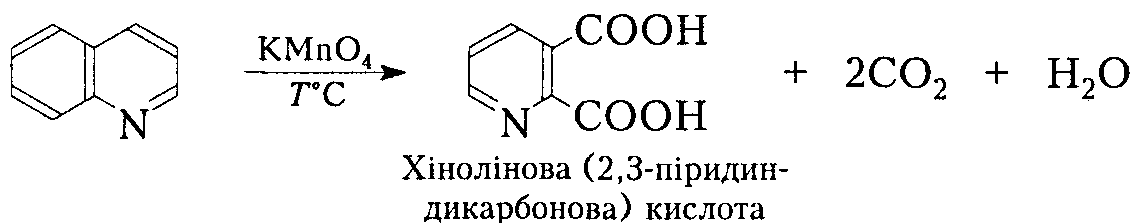
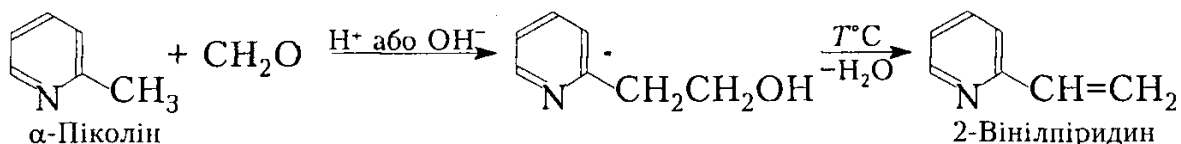
4. Приєднання водню (відновлення).



5. Реакції за метильною групою бічного ланцюга.



При конденсації з формальдегідом синтезують спирти, які шляхом дегідратації перетворюють у важливі вільні мономери – вінілпіридин:

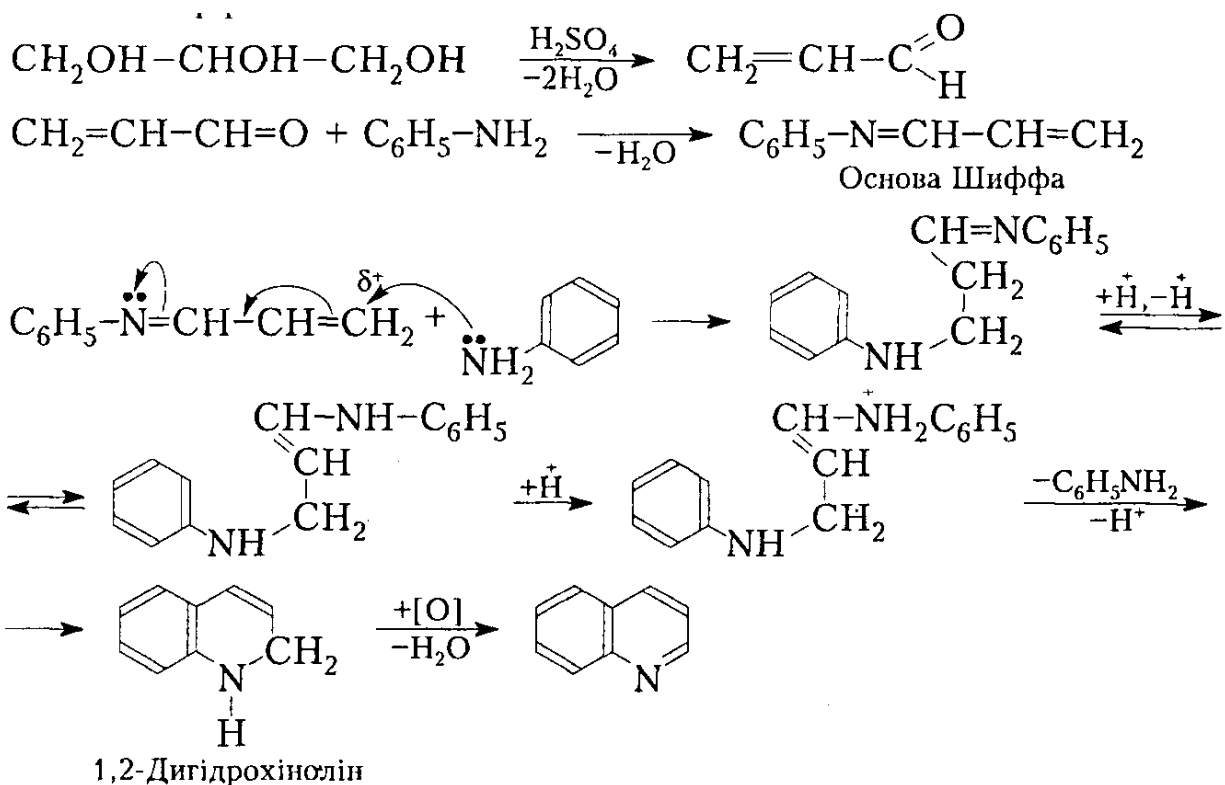


Хїнолін

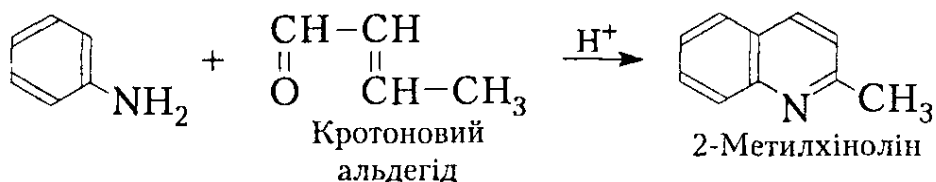
Хїнолін був уперше виділений Ф. Рунге 1834 р. з кам'яновугільної смоли, в якій містяться також ізохінолін, метилхінолін.

Методи одержання

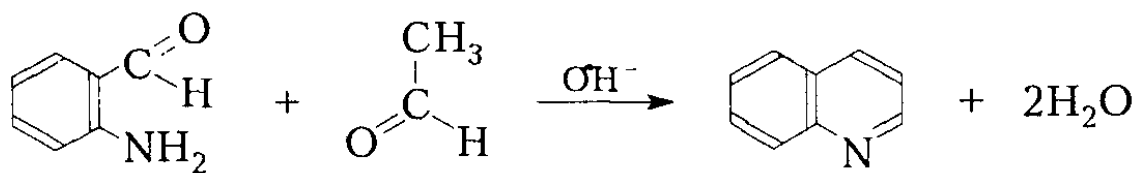
1. Синтез З. Скраупа. Перебіг реакції полягає у взаємодії аніліну з гліцерином у присутності дегідратуючого агєнта концентрованої сульфатної кїслєти і окисника на зразок нїтробєнзолу:



2. Синтез О. Дебнера – В. Міллера (1881 р.). Метод, в якому використовується суміш двох альдегідів або готові α,β -ненасичені альдегіди і кетони в присутності HCl , фактично є різновидом реакції Скраупа:

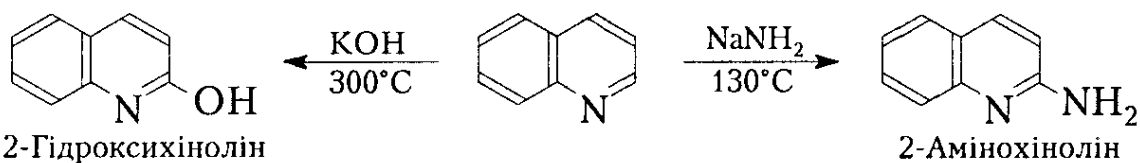


3. Конденсація *o*-амінобензальдегіду з оцтовим альдегідом.

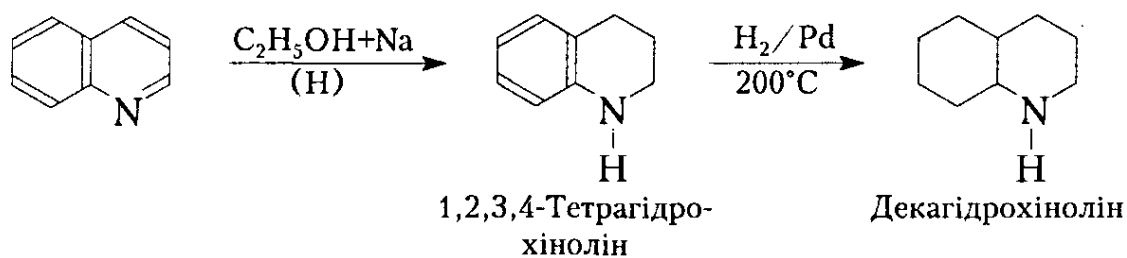


Хімічні властивості

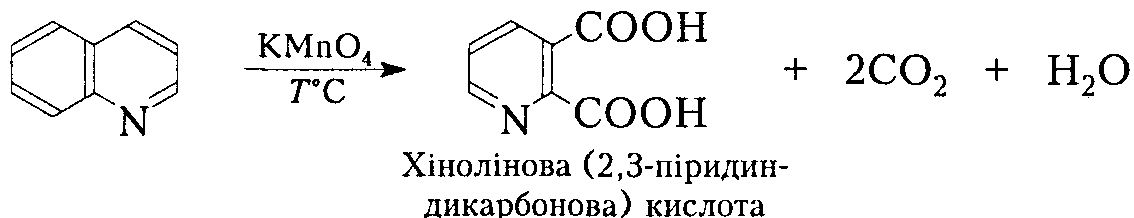
1. Взаємодія з нуклеофілами



2. Приєднання водню



3. Реакція окиснення



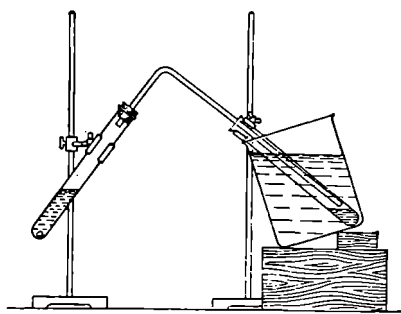
Індиго

Індиго відноситься до найстаріших природних барвників і свого часу добувався з деяких рослин, що містять індикан – глюкозид індоксилу. Індиго було одним з перших синтетичних барвників, одержання якого ґрунтувалося на певних досягненнях теорії органічної хімії.

8. ЗМІСТ РОБОТИ

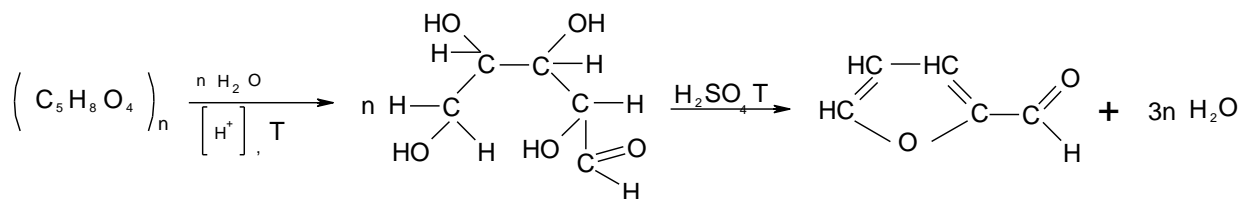
5.1. Одержання фурфуролу.

У пробірку вміщують 1 г дерев'яних стружок, змішують при струшуванні з 2-3 мл концентрованої хлоридної кислоти, 4-5 мл води і 2-3 краплями розчину ферум(III) хлориду. Вміст пробірки перемішують скляною паличкою і нагрівають 10-15 хв на киплячій водяній бані, після цього отвір пробірки закривають пробкою з газовідвідною трубкою, кінець якої занурюють у пробірку-приймач, що охолоджується водою, і продовжуючи нагрівати вміст пробірки полум'ям спиртівки, відганяють 1-2 мл рідини. Відгін має запах фурфуролу – запах житнього хліба – і дає характерні реакції ароматичних альдегідів.



– похідне фурану. Похідні 6-нітрофурфуролу є сильними антисептиками (фурацилін, фурагенін, фурадонін, фуразолон, фуразолідон) і мають застосування у медицині.

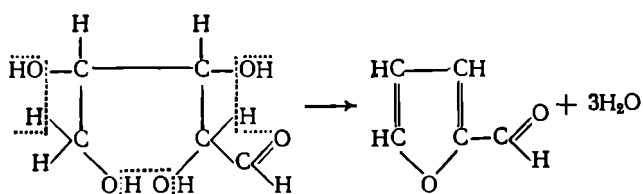
В багатьох рослинах містяться різні кількості ангідридів пентоз – пентозанів, які при нагріванні з кислотами гідролізують і утворюють альдопентози. При дії хлоридної кислоти вони легко відщеплюють 3 молекули води, утворюючи гетероциклічний альдегід.



пентозани

альдопентоза

фурфурол



а. Реакції фурфуролу

і. Утворення основи Шиффа.

У чашці Петрі змішати 2 краплі аніліну з 2 краплями концентрованої оцтової кислоти. Цим розчином змочити смужку фільтрувального паперу, а потім нанести на неї 1 краплю розчину фурфуролу. З'являється пляма рожево-червоного кольору.

Кольорова реакція зумовлена утворенням продукту конденсації фурфуролу з аніліном: фуранове кільце розкривається і утворюється насичений оксіамін $C_6H_5NH-CH=CH-CH=C(OH)-CH=NC_6H_5$, який з кислотою дає сіль, що яскраво забарвлена через наявність спряжених подвійних зв'язків.

ii. Розчинність у воді

У пробірку вносять 2 краплі фурфуролу, 8 крапель води і збовтують до повного розчинення фурфуролу.

Фурфурол повністю розчиняється у воді.

5.2.3 Реакція з фуксинсульфідною кислотою.

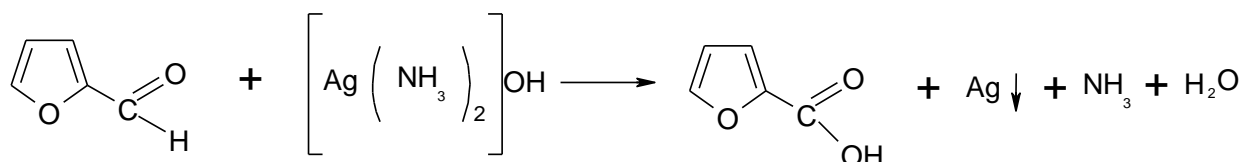
На годинникове скло наносять 4 краплі фуксинсульфідної кислоти, краплю розчину фурфуролу і розмішують скляною паличкою. Через деякий час з'явиться ледь помітне рожеве забарвлення.

Як і інші альдегіди фурфурол взаємодіє з фуксинсульфідною кислотою.

5.2.4. Окиснення фурфуролу.

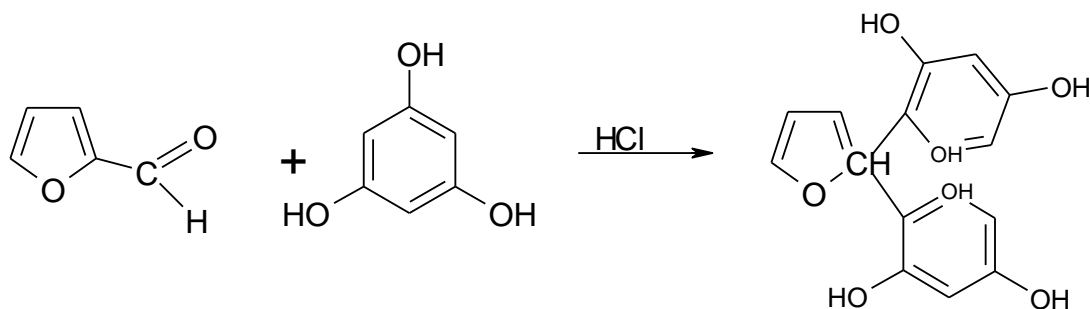
У ретельно вимиту гарячим розчином лугу і водою пробірку внести 10-15 крапель розчину аргентум нітрату, додати 10-15 крапель розчину амоніаку, перемішати і додати 10-15 крапель розчину фурфуролу. Суміш нагріти на водяній бані 2-3 хв.

Фурфурол легко відновлює солі аргентуму, окислюючись до 2-фуранкарбонової кислоти:



5.2.5. Реакція з флороглюцином.

У пробірку вміщують 3 краплі розчину фурфуролу, 1 краплю хлоридної кислоти і кристал флороглюцину. При нагріванні суміш забарвлюється в темно-зелений колір, при наступному розбавленні водою виділяється темний осад.



Забарвлений продукт конденсації дуже малорозчинний у воді: це використовується в одному з методів кількісного вагового визначення фурфуролу в продуктах, з яких він утворюється – пентозанах.

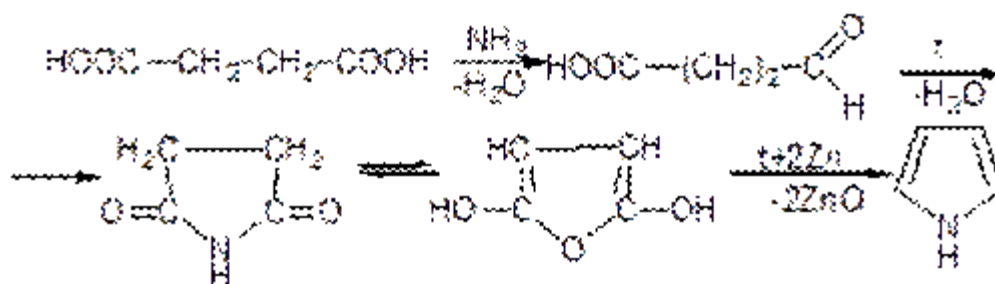
5.2.6. Реакція з фенілгідазином.

Розчиняють в 3-4 мл води 0,1-0,2 г фенілгідазину гідрохлориду і приблизно в 1,5 разів більшу кількість натрій ацетату. До розчину додають декілька крапель фурфуролу. При струшуванні з розчину виділяється фурфуролу фенілгідазон у вигляді оливи, яка швидко кристалізується (темп. плавл. 97°C).

Утворення фенілгідазонів, які швидко кристалізуються і мають характерну температуру плавлення, часто використовується для ідентифікації альдегідів і кетонів.

5.3. Одержання піролу.

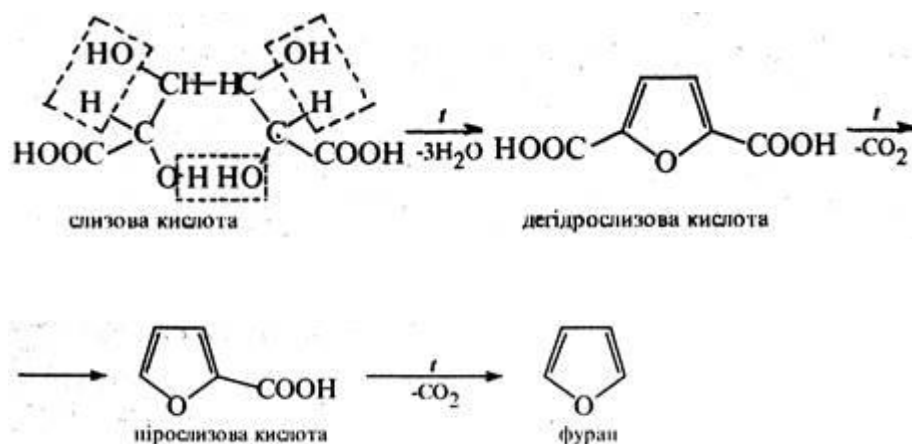
В чашку вносять 0,3 г бурштинової кислоти, 0,5 мл концентрованого розчину амоніаку і трохи цинкового порошку. Випаровують суміш і нагрівають сухий залишок в пробірці. Соснову паличку змочують 1 краплею концентрованої хлоридної кислоти і вносять у верхню частину пробірки, продовжуючи її нагрівати. Пари піролу, що виділяються, забарвлюють паличку в яскраво-червоний колір.



Пірол має своєрідний запах, кислотами легко осмолюється, забарвлюючись червоний колір. Похідні піролу – хлорофіл, гемін, коферменти – відіграють винятково важливу роль в біологічних процесах.

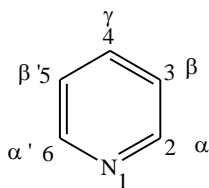
5.4. Одержання фурану

У пробірку вміщують 0,5 г слизової кислоти, обережно нагрівають в полум'ї паличка до початку розкладу. Соснову паличку змочують 1 краплею хлоридної кислоти і вносять у верхню частину пробірки, продовжуючи нагрівати. Пари фурану, що виділяються, забарвлюють паличку в зелений колір, який поступово блідне.



5.5. Властивості піридину

5.5.1. Розчинність у воді



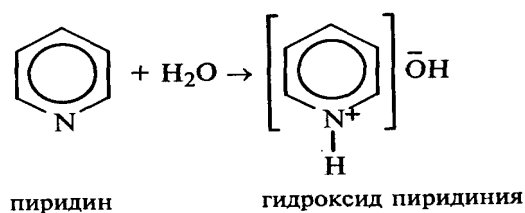
У пробірку вміщують 1 краплю піридину і 5 крапель води та отримують прозорий розчин. Піридин має дуже своєрідний неприємний запах.

Піридин змішується з водою у всіх співвідношеннях.

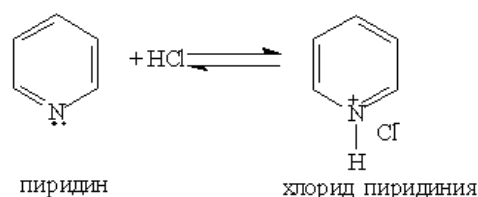
5.5.2. Основні властивості піридину.

До 1 мл піридину додати 5 мл води. Краплю одержаного розчину нанести на універсальний індикаторний папір.

Водний розчин піридину проявляє слабкі основні властивості:



До краплі піридину обережно додати 0,5 мл концентрованої хлоридної кислоти і спостерігати утворення білого осаду з сильним розігріванням. Одержаний осад долити водою до повного його розчинення.

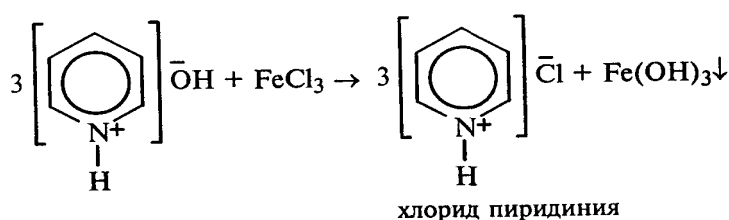


Піридин дає легкорозчинні солі з одним еквівалентом кислоти.

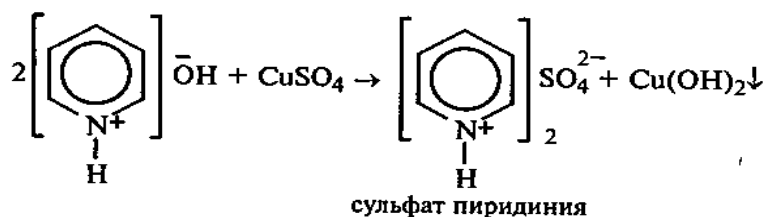
5.5.3. Утворення солей піридину.

У дві пробірки наливають по 1 мл 2%-вих розчинів ферум(III) хлориду і купрум сульфату та додають по 1-2 краплі розчину піридину.

У пробірці з ферум(III) хлоридом випадає осад бурого кольору:



У пробірці з купрум сульфатом спочатку випадає блакитний осад купрум(II) гідроксиду:



В надлишку піридину осад купрум(II) гідроксиду швидко розчиняється з утворенням комплексної солі яскраво-синього кольору.

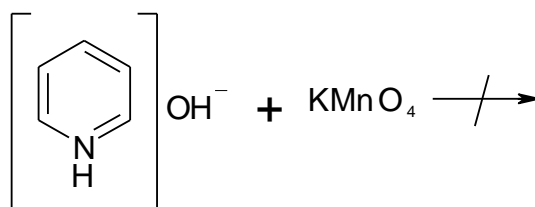
Піридин проявляє властивості аміну при утворенні солей з кислотами, сполук з деякими солями важких металів (наприклад, HgCl_2).

5.5.4. Дія окисників на піридин.

Змішують 1 мл піридину з 1 мл 2%-вого розчину калій перманганату і натрій розчину карбонату. Потім нагрівають суміш.

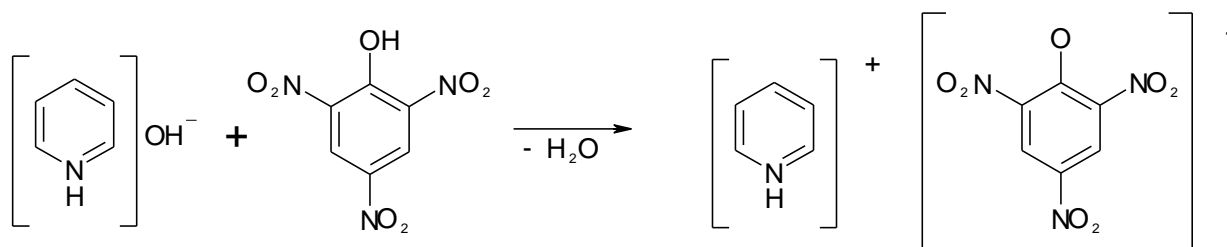
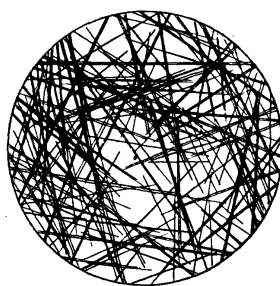
Знебарвлення не спостерігається ні при кімнатній температурі, ні при нагріванні суміші до кипіння.

За відношенням до окисників піридин, як і подібний з ним за будовою бензин, досить стійкий.



5.5.5. Утворення піридин пікрату.

До 2-3 мл розчину пікринової кислоти (2,4,6-тринітрофенолу) додають 0,3-0,5 мл піридину. При струшуванні одразу, а при відстоюванні – поступово впродовж 5-10 хв виділяються гарні голчасті кристали піридин пікрату:



При додаванні ще 1-1,5 мл розчину піридину кристали піридину розчиняться.

З пікриною кислотою піридин, як і багато ароматичних вуглеводнів, утворює кристалічний піридин пікрат, розчинний в надлишку піридину. Утворення піридин пікрату також підтверджує основний характер піридину. Цією реакцією користуються для ідентифікації піридину (піридин пікрат топиться при 167°C).

5.5.6. Взаємодія з таніном.

Змішують 2-3 мл розчину таніну і 0,5-1 мл розчину піридину. Зразу виділяється білий осад.

Піридин проявляє властивості аміну при утворенні сполук з таніном.

5.6. Властивості індиго

Індиго – один із найдавніших натуральних органічних барвників (відноситься до кубових барвників). Кубові барвники нерозчинні у воді, для фарбування переводяться відновлювачами в розчинні лейкоформи («лейкосполуки»), розчинні у воді і лугах.

5.6.1. Розчинність індиго

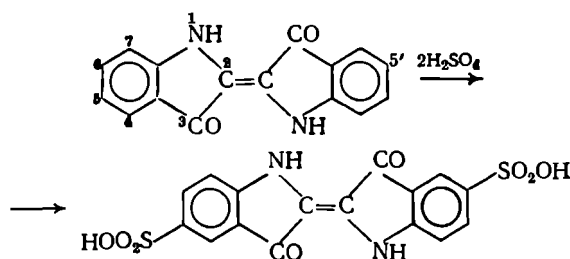
У пробірку вміщують на кінчику мікролопатки порошок індиго і додають 1-2 мл води. Вміст пробірки ретельно струшують спочатку при кімнатній температурі, а потім при нагріванні. Одну краплю отриманої суміші наносять на смужку фільтрувального паперу: навколо синьої плями, утвореної індиго, виникає широка безколірна мокра облямівка (“витік”).

Індиго не розчиняється у воді, і водний шар після відстоювання залишається безбарвним.

5.6.2. Сульфування індиго.

У суху пробірку поміщують декілька кристалів індиго і 1 мл концентрованої сульфатної кислоти. Суміш забарвлюється у синій колір. Вміст пробірки нагрівають до кипіння у полум'ї до повного розчинення індиго. 2-3 краплі охололого розчину переносять у другу пробірку і додають 2 мл холодної води.

Отримуть інтенсивно-синій розчин індиго 5,5-дисульфо кислоти (індигокарміну), добре розчинної у воді.



Для порівняння з вихідним індиго краплю водного розчину індігосульфокислоти наносять на фільтрувальний папір. Ця проба дає суцільну пляму індигокарміну, розчинного у воді.

Сульфування індиго відбувається дуже легко. Індигокармін як барвник менш стійкий, ніж індиго.

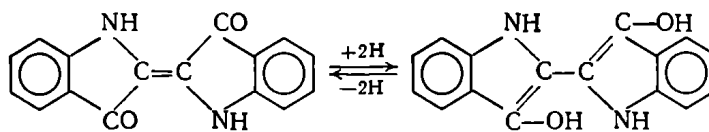
5.6.3. Відновлення індиго і кубове фарбування

До 5-6 мл розчину станум(II) хлориду додають краплями розведений розчин лугу до розчинення осаду, що спочатку утворився. Окремо ретельно розтирають в маленькій ступці 10-20 мг індиго з 1-2 мл води. Краплю отриманої суспензії вносять в приготовлений розчин станніту і вміщують реакційну пробірку в киплячу водяну баню. Темно-синя непрозора реакційна суміш швидко стає зеленою, а потім світло-жовтою і зовсім прозорою.

Продовжуючи нагрівання, додають в пробірку суспензію індиго порціями по 2-3 краплі, кожний раз добивачись зникнення синього забарвлення при нагріванні. Утворюється темно-жовта прозора рідина, іноді з невеликим осадом і з тонкою синьою плівкою на поверхні розділу з повітрям.

Частина рідини відливають в іншу пробірку, розбавляють водою, сильно струшують. Розчин синіє, і випадають пластівці синього індиго.

Розчини станнів лужних металів сильними відновниками:



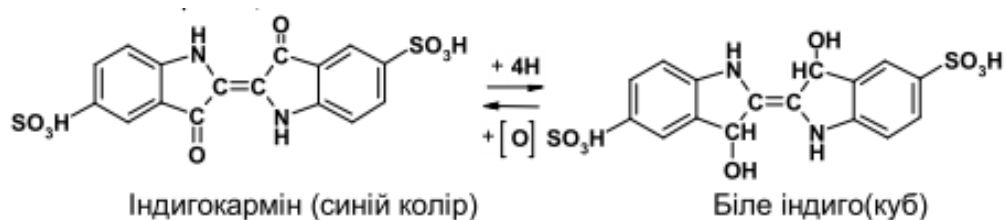
При відновленні в лужному середовищі індиго перетворюється в біле індиго (лейкоіндиго), яке має фенольний характер і легко розчиняється в розчинах лугів з утворення жовтих розчинів. Кисень повітря при струшуванні швидко окиснює цей продукт назад в індиго.

Кубове фарбування. В решту відновленого індиго (біле індиго) занурюють смужку бавовняної тканини і безбарвну вовняну пряжу, попередньо намочені у воді і закріплені в мідному дроті. Через кілька хвилин тканину виймають з пробірки, віджимають від надлишку рідини і залишають на повітрі. Тканина поступово забарвлюється в синій колір.

Це широко використовується в техніці кубового фарбування тканин. **Кубом** називають лужний розчин лейкополуки індиго, яка легко адсорбується волокном тканин. При наступному окисненні киснем повітря в товщі волокон утворюється нерозчинне у воді синє індиго. Цим пояснюється відома стійкість кубових барвників, які не линяють при пранні.

5.6.4. Відновлення індигокарміну глюкозою і кубове фарбування

У пробірку вміщують 0,1 мл 0,5 % розчину індигокарміну, 0,1 мл 0,5 %-вого розчину глюкози, 0,1 мл 10%-вого розчину Na_2CO_3 і 0,5 мл дистильованої води. Розчини перемішують і нагрівають в полум'ї спиртівки до кипіння без струшування. Розчин знебарвлюється, а при інтенсивному струшуванні знову забарвлюється в синій колір внаслідок окиснення індигокарміну киснем повітря.

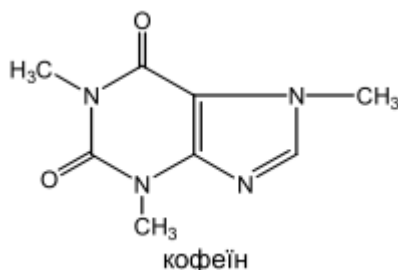


Фарбування тканин індигокарміном відбувається аналогічно фарбуванням індиго.

5.7. Одержання кофеїну з чаю.

Кофеїн – важливий лікарський засіб, що збуджує нервову систему, стимулює роботу серця й прискорює пульс.

У фарфоровий тигель вміщують близько 0,5 г сухого чаю, прикривають його годинниковим або звичайним склом і обережно нагрівають на азбестовій сітці до появи на склі кристалів кофеїну. Спочатку спостерігають виділення пари води, а потім – сублімацію блискучих безбарвних кристалів кофеїну – 1,3,7-триметилксантину. Якщо нанести паличкою розчин таніну, колір кофеїну змінюється.



КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Назвіть типи гетероциклічних сполук.
2. Чим визначається ароматичний характер гетероциклічних сполук з точки зору електронної теорії?
3. Де в природі зустрічається фурфурол?
4. Напишіть рівняння реакцій добування піролу: а) з амонійної солі слизової кислоти; б) за реакцією Юр'єва.
5. Напишіть структурні формули сполук: а) фурану; б) 2-бром-4-метилфурану; в) фурфуролу; г) піролу; д) N-метилпіролу; е) 2-

карбоксіпіролу; є) тіофену; ж) α -тіофенсульфо кислоти; з) піридину; і) β -хлорпіридину; к) N-оксиду піридину; л) індолу.

6. Напишіть реакції: а) нітрування фурану; б) сульфування піролу; в) ацетилювання тіофену. Дією яких реагентів та в яких умовах можна здійснити ці реакції?

7. Напишіть реакції піридину з такими сполуками: а) соляною кислотою; б) сульфатною кислотою на холод; в) йодометаном. Назвіть отримані сполуки.

8. Напишіть такі реакції піридину: а) бромовання; б) нітрування; в) сульфування; г) взаємодія з натрій амідом; д) взаємодія з калій гідроксидом. В яких умовах відбувається кожна реакція?

9. Напишіть структурну формулу хлорофілу. Яке біологічне значення хлорофілу?

10. Напишіть формули теофіліну, кофеїну, аденіну, урацилу.

11. Напишіть структурні формули трьох біологічно важливих органічних гетероциклічних сполук та охарактеризуйте їхні властивості хімічними реакціями.

ЛІТЕРАТУРА

1. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. – Івано-Франківськ:, 2013.– 599 с. вид-во. Прикарпат.нац.ун-т ім. В.Стефаніка.400 екз.
2. Б.В.Некрасов „Руководство к малому практикуму по органической химии”.
3. Храпкіна М.Н. " Практикум по органічному синтезу" - М.: ХІМІЯ 1989
4. О. І. Комонський. Органічна хімія. Практикум. □ К.: Вища шк., 2002 247 с.
5. Серняк І.М., Микитин І.М., Курта С.А., Ляковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних робіт з Органічної хімії(ароматичні вуглеводні). МОН ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаніка,Івано-Франківськ 2019, 119 с.
6. Інструкції до лабораторних робіт з курсу органічної хімії. Кафедра хімії. 2016 р. 58с.