

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Курганский государственный университет»

Кафедра физической и прикладной химии

**УГЛЕВОДЫ:
свойства моно-, ди- и полисахаридов**

Методические указания
к практическим занятиям и лабораторным работам
по курсу «Органическая химия»
для студентов направления 04.05.01
«Фундаментальная и прикладная химия»

Курган 2018

Кафедра: «Физическая и прикладная химия».

Дисциплина: «Органическая химия» (направление 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия»).

Составитель: профессор О. М. Плотникова.

Утверждены на заседании кафедры «31» августа 2018 г.

Рекомендованы методическим советом университета «20» декабря 2017 г.

Содержание

Практическое занятие «Углеводы»	4
Задачи для самостоятельного решения	5
Лабораторная работа № 1 «Углеводы: свойства моносахаридов»	10
Лабораторная работа № 2 «Углеводы: свойства ди- и полисахаридов» ...	15
Список литературы.....	22

Практическое занятие «УГЛЕВОДЫ»

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ ПРОГРАММЫ

Углеводы: моно-, ди- и полисахариды.

Классификация и номенклатура моносахаридов, основные представители.

Строение углеводов. Изомерия моносахаридов: структурная, оптическая и конформационная. Проекционные формулы Фишера, D- и L-ряды. Циклические полуацетальные формы, перспективные формулы Хеуорса. Кольчаточная таутомерия. Мутаротация. α - и β -аномеры. Полуацетальный (гликозидный) гидроксил. Гликозиды. Конформационные стереоэлектронные эффекты на примере аномерного эффекта.

Методы получения моносахаридов: гидролиз ди- и полисахаридов, синтез сахаристых веществ А.М. Бутлеровым, циангидриновый синтез с увеличением углеродной цепи и деградация с уменьшением углеродной цепи.

Химические свойства моносахаридов.

Реакции карбонильных цепных форм: циангидриновый синтез; получение озаонов; эпимеризация под действием разбавленных щелочей; окисление до одноосновных (альдоновых) и двухосновных (аровых, сахарных) кислот; лактонизация альдоновых кислот; восстановление до многоатомных спиртов.

Реакции циклических форм (реакции по гидроксильным группам): свойства полуацетального гидроксила (алкилирование, получение и гидролиз гликозидов, агликоны), исчерпывающее алкилирование и ацилирование, образование фосфорных эфиров и их биороль.

Действие кислот на моносахариды (получение фурфурола), брожение гексоз.

Дисахариды (биозы). Строение и свойства основных типов: восстанавливающие (гликозидоглюкозы – мальтоза, лактоза, целлобиоза) и невосстанавливающие (гликозидогликозиды – трегалоза, микоза; гликозидофруктозид – сахароза), распространение в природе.

Полисахариды: строение, свойства. Крахмал, гликоген, целлюлоза. Эфиры клетчатки как взрывчатые вещества и искусственные волокна.

Пектиновые вещества, хитин.

Понятие о гетерополисахаридах.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1 Напишите проекционные формулы по Фишеру:

- 1) D-глюкозы; L-рибозы; D-ксилозы;
- 2) D-галактозы; 2-дезоксид-рибозы; L-арабинозы;
- 3) L-маннозы; D-фруктозы; D-эритрозы.

2 Напишите перспективные формулы по Хеуорсу:

- 1) β -D-фруктопиранозы; 2) α -D-галактопиранозы;
- 3) β -D-рибофуранозы; 4) 3-метил- β -метил-D-глюкопиранозид;
- 5) 2,3,4,6-тетраацетил- β -метил-D-маннопиранозид;
- 6) β -D-фруктофуранозо-1,6-дифосфата.

3 Напишите конформационные формулы α - и β -D-гексоз (таблица 1), учитывая, что они имеют конформацию «кресла» (C1) и указанное расположение заместителей. Объясните, какая из форм будет более устойчивой.

Таблица 1 – Расположение заместителей в гексозах

Гексоза	Аномер	CH ₂ OH	C1	C2	C3	C4
Манноза	α	e	a	a	e	e
	β	e	e	a	e	e
Галактоза	α	e	a	e	e	e
	β	e	e	e	e	a
Глюкоза	α	e	a	e	e	e
	β	e	e	e	e	e

4 В чем заключается процесс мутаротации? Напишите схему превращений, происходящих при этом явлении, для следующих сахаров:

- 1) D-рибозы; 2) D-фруктозы; 3) D-галактозы.

5 Напишите, как при действии щелочи происходит процесс эпимеризации

- 1) фруктозы; 2) маннозы; 3) глюкозы.

6 Напишите уравнения реакций с а) бромной водой, б) азотной кислотой, в) синильной кислотой, г) избытком фенилгидразина, д) водородом (Ni), е) гидросиламином для:

- 1) D-галактозы; 2) D-рибозы; 3) D-маннозы.

7 Напишите уравнения реакций а) CH₃OH в присутствии сухого HCl (рассмотрите механизм реакции S_N1), б) избытком диметилсульфата, в) уксусным ангидридом для 1) α -D-рибофуранозы; 2) α -D-фруктофуранозы; 3) β -D-маннопиранозы.

8 Какие продукты образуются при восстановлении и при окислении бромной водой и азотной кислотой: 1) арабинозы; 2) глюкозы; 3) фруктозы.

9 В промышленности глюкоза является сырьем для получения витамина С (L-аскорбиновой кислоты). Написать уравнения последовательных реакций восстановления D-глюкозы в D-сорбит, окисления последнего в L-сорбозу (карбонильная группа у С-2 атома), дальнейшего окисления в α -кетокислоту и ее лактонизации по С-4 атому с образованием витамина С.

10 Наличие шестичленного цикла в молекулах D-галактозы, D-фруктозы и D-арабинозы было доказано методом метилирования. Напишите уравнения соответствующих реакций и назовите получающиеся при этом вещества.

11 Из глюкозы массой 18 г получена пентаацетилглюкоза с выходом 70%. Определить массу полученного продукта.

12 В результате спиртового брожения глюкозы получили этанол, который окислили до кислоты. При действии избытка гидрокарбоната калия на всю полученную кислоту выделилось 8,96 л газа (н.у.). Определите массу глюкозы, подвергнутую брожению.

13 При спиртовом брожении глюкозы выделился газ, который прореагировал с раствором гидроксида натрия объемом 60,2 мл и плотностью 1,33 г/мл, образовав среднюю соль. Массовая доля гидроксида натрия в этом растворе равна 30%. Какая масса раствора с массовой долей этанола 60% получена?

14 Используя представление о степенях окисления, напишите уравнение окисления глюкозы перманганатом калия в присутствии концентрированной серной кислоты и расставьте коэффициенты. Рассчитайте массу перманганата калия, необходимую для окисления 9 г глюкозы. Какой объем воздуха (н.у.), объемная доля кислорода в котором составляет 21%, потребуется для полного окисления такого же количества глюкозы?

15 Какая масса глюкозы потребуется для получения из нее этанола брожением, если известно, что при нагревании полученного спирта с концентрированной серной кислотой образуется 10 мл диэтилового эфира (плотность 0,714 г/мл) с выходом 50% ?

16 Найдите массу глюкозы, которая была подвергнута спиртовому брожению, если при этом выделилось столько же углекислого газа, сколько его образуется при сгорании 80 мл метанола (плотность 0,8 г/мл), причем реакция горения протекает количественно, а выход реакции брожения составляет 90% от теоретического?

17 К аммиачному раствору оксида серебра, приготовленному из 35,87 мл 34% раствора азотнокислого серебра плотностью 1,4 г/мл, прибавили раствор 2,68 г смеси уксусного альдегида и глюкозы в воде. Выпавший при нагревании осадок отфильтровали, а к нейтрализованному азотной кислотой фильтрату

прибавили избыток раствора хлорида калия. При этом выпал осадок массой 5,74 г. Определите процентный состав исходной смеси.

18 Раствор, содержащий 2,25 г смеси глюкозы и муравьиного альдегида в 17,75 г воды, прибавили к аммиачному раствору оксида серебра, полученному из 86,2 мл 17% раствора азотнокислого серебра (плотность 1,16). Выпавший при нагревании осадок отфильтровали, и к нейтрализованному уксусной кислотой фильтрату прибавили избыток раствора хлорида кальция. Определите процентное содержание исходных веществ в растворе.

19 Изобразите перспективные формулы (по Хеуорсу) дисахаридов:

- 1) 1-(α -D-глюкопиранозил)- α -D-глюкопиранозида (трегалоза),
- 2) 4-(β -D-галактопиранозил)-D-глюкозы (лактоза),
- 3) 2-(α -D-глюкопиранозил)- β -D-фруктофуранозида (сахароза).

20 Какие углеводы называются дисахаридами? Что такое гликозидная связь? Какое строение имеет сахароза? Почему ее относят к невосстанавливающим сахарам? Приведите схему гидролиза сахарозы. Почему продукт гидролиза называется инвертным сахаром?

21 В состав меда входит главным образом D-глюкоза и D-фруктоза. Предложите способ получения искусственного меда в лабораторных условиях из доступного пищевого продукта. Как химически можно отличить сахарный сироп от натурального меда? Можно ли этим путем отличить молочный сахар от меда?

22 Трегалоза – грибной сахар, при гидролизе которого образуются две молекулы глюкозы. Написать перспективную формулу трегалозы, дать полное название этому дисахариду. Что такое мутаротация? Обладает ли этим свойством трегалоза?

23 Напишите уравнения реакций для мальтозы: 1) образование озона; 2) с реактивом Фелинга; 3) с избытком иодистого метила; 4) с этанолом в присутствии HCl. Мутаротирует ли раствор лактозы и почему?

24 Напишите схему кольчато-цепной таутомерии лактозы и уравнения реакций лактозы: с бромной водой, с гидразином, с диметилсульфатом, с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в щелочной среде без нагревания.

25 Составьте схему кольчато-цепной таутомерии целлобиозы. Напишите уравнения реакций целлобиозы с уксусным ангидридом, гидроксиламином, фенилгидразином, хлорной водой.

26 Мальтозу последовательно обработали этанолом в присутствии HCl, иодистым метилом в щелочной среде, раствором HCl, избытком фенилгидразина. Составьте схему этого превращения.

27 На сахарозу последовательно действовали избытком диметилсульфата, разбавленной серной кислотой и фенилгидразином. Напишите схему превращения, назовите получающиеся вещества, укажите, какие из них способны мутаротировать.

28 Для установления строения мальтозы, лактозы и целлобиозы могут быть последовательно проведены следующие реакции: 1) исчерпывающее метилирование диметилсульфатом, 2) гидролиз октаметилпроизводного с образованием соответствующих 2,3,4,6-тетраметил- и 2,3,6-триметилгексоз, 3) окисление иодной кислотой, 4) гидролиз дисахарида. Напишите уравнения реакций и приведите соответствующие объяснения.

29 С помощью каких качественных реакций можно различить глюкозу, сахарозу и крахмал? Приведите уравнения реакций.

30 Напишите уравнения следующих реакций: а) образования алкоголята клетчатки, б) приготовление ксантогената клетчатки, в) получение тринитроклетчатки (пироксилина), г) получение полного этилового эфира клетчатки (этилцеллюлозы).

31 Для получения вязкого шелка (продукт гидролиза ксантогената целлюлозы в кислой среде) целлобиозу обрабатывают гидроксидом натрия; на образующуюся при этом алкалицеллюлозу действуют сероуглеродом, получая ксантогенат целлюлозы (вискоза), который гидролизуют. Напишите уравнения всех реакций. Что такое целлофан?

32 Приведите сравнительную характеристику строения крахмала (амилозы и амилопектина), гликогена, целлюлозы и напишите структурные формулы фрагментов их молекул.

33 Приведите фрагменты формул целлюлозы и крахмала, используя конформационные пиранозные формулы и учитывая, что глюкоза имеет С1-конформацию. Что способствует строго линейному строению целлюлозы? Почему крахмал имеет спиральное строение?

34 Лютеоза, вырабатываемая одним из видов плесневого гриба, представляет собой полимер, построенный из остатков β -D-глюкопиранозы, которые соединены между собой β -1,6-гликозидными связями. Приведите фрагмент этой макромолекулы.

35 Гиалуроновая кислота, широко распространенная в тканях животных, состоит из остатков β -D-глюкуроновой кислоты и N-ацетил- β -D-глюкозамина (в пиранозной форме). Тип связи между остатками моноз – β -1,3-гликозидный. Дисахаридные фрагменты соединены β -1,4-связями. Приведите перспективную формулу фрагмента молекулы гиалуроновой кислоты.

36 В состав соединительной ткани входят хондроитинсульфаты, которые состоят из дисахаридных фрагментов, соединенных β -1,4-связями. Дисахариды состоят из β -D-глюкуроновой кислоты и N-ацетил- β -галактозамина, связанных β -1,3-связями. Напишите структурную формулу фрагмента хондроитин-4-сульфата.

37 Основу пектиновых веществ составляет пектовая (полигалактуроно-вая) кислота. Напишите формулу (по Хеуорсу) фрагмента молекулы пектовой кислоты, если известно, что она состоит из остатков α -D-галактуроновой кислоты, связанных между собой α -1,4-гликозидными связями.

38 Массовая доля целлюлозы в древесине равна 50%. Какая масса раствора спирта может быть получена при брожении глюкозы, которая образуется при гидролизе древесных опилок массой 810 г, если спирт выделяется в виде раствора с массовой долей воды 8%? Выход спирта составляет 70%.

39 Какую массу крахмала надо подвергнуть гидролизу, чтобы из полученной глюкозы при молочнокислом брожении образовалась молочная кислота массой 108 г? Выход продуктов гидролиза крахмала равен 80%, а продуктов брожения – 60%.

40 Найдите массу глюкозы, которая была подвергнута спиртовому брожению, если при этом выделилось столько же углекислого газа, сколько образуется при сгорании 80 мл метанола (плотность 0,8), причем реакция горения протекает количественно, а выход реакции брожения составляет 90% от теоретического.

41 При гидролизе крахмала массой 324 г с выходом 80% получили глюкозу, которую подвергли спиртовому брожению. Выход продукта брожения составил 75%. В результате брожения образовался водный раствор спирта массой 600 г. Определите массовую долю этанола в полученном растворе.

42 Какую массу целлюлозы и какой объем раствора с массовой долей азотной кислоты 80% и плотностью 1,15 г/мл надо взять для получения тринитроцеллюлозы массой 990 кг? Выход тринитроцеллюлозы составляет 66,7%.

43 При спиртовом брожении глюкозы получен газ, который прореагировал с раствором гидроксида натрия объемом 60,2 мл и плотностью 1,33 г/мл, образовав среднюю соль. Массовая доля гидроксида натрия в этом растворе равна 30%. Какая масса раствора с массовой долей этанола 60% получена при этом?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

«Углеводы: свойства моносахаридов»

Опыт 1. Реакции на гидроксильные группы в моносахаридах

В пробирку наливают 2 мл 1% раствора глюкозы и 1 мл 10% раствора NaOH. Затем по каплям добавляют 5% раствор сульфата меди. При встряхивании образовавшийся вначале голубой осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворяется, и получается синий прозрачный раствор комплексного алкоголята (или сахарата, в данном случае – глюкозата) меди (II) (рисунок 1).

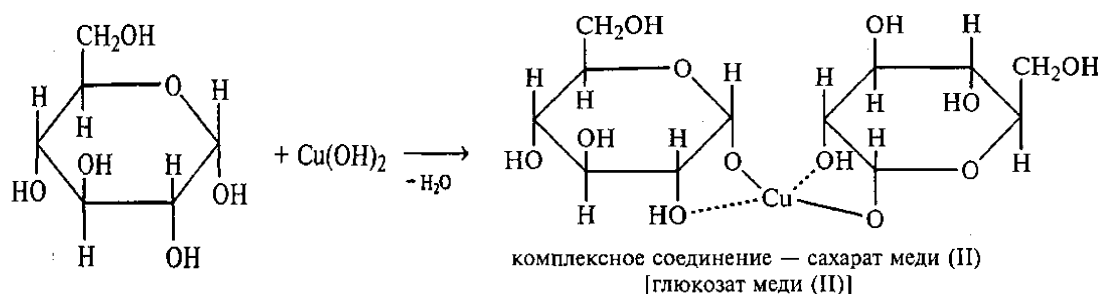
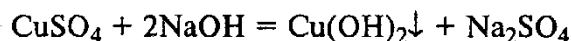


Рисунок 1 – Реакции на гидроксильные группы в моносахаридах

Эта реакция является качественной реакцией для многоатомных спиртов, поэтому доказывает, что моносахариды в своем составе имеют группу многоатомного спирта.

Задания

- 1) напишите уравнение реакции с гидроксидом меди в щелочной среде для фруктозы;
- 2) напишите образование глюкозата кальция и его разрушения под действием углекислого газа.

Опыт 2. Реакции на карбонильные группы в моносахаридах

2.1 Реакция с фуксинсернистой кислотой

В две пробирки наливают по 1 мл фуксинсернистой кислоты, затем добавляют в одну из них 1 мл 10% раствора формальдегида, в другую – 10% раствора глюкозы. Пробирки встряхивают. Через некоторое время в пробирке с формальдегидом появляется фиолетовое окрашивание, а раствор с глюкозой остается бесцветным (глюкоза не реагирует с фуксинсернистой кислотой).

Водный раствор фуксинсернистой кислоты (реактив Шиффа) используют для обнаружения альдегидов. Фуксинсернистую кислоту получают при пропускании через раствор солянокислого фуксина (розовый цвет) газообразного SO_2 . Фуксинсернистая кислота, не имеющая окраски, с альдегидами RCHO образует вещество с хиноидной структурой малиново-фиолетового цвета (рисунок 2).

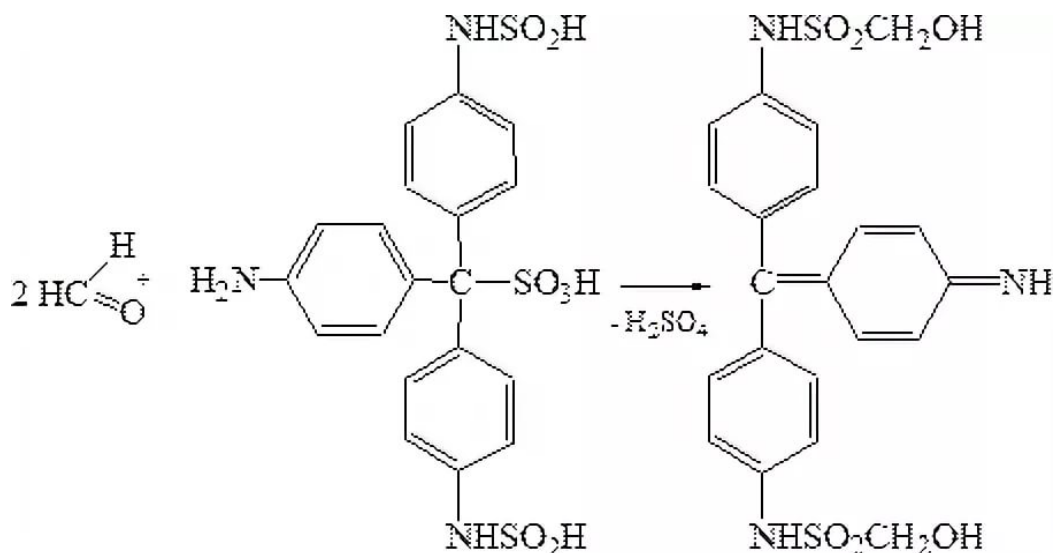


Рисунок 2 – Реакция формальдегида с фуксинсернистой кислотой

2.2 Окисление аммиачным раствором оксида серебра (реакция серебряного зеркала)

Для опыта берут чистую обезжиренную пробирку (для этого в пробирке кипятят 10% раствор щелочи и споласкивают дистиллированной водой). В пробирку наливают 2 мл аммиачного раствора нитрата серебра, добавляют 1 мл 1% раствора глюкозы и помещают в водяную баню при 70-80°C на 5-10 минут.

Металлическое серебро выделяется на стенках обеих пробирок в виде зеркального слоя, если во время нагревания пробирки не встряхивали, в противном случае серебро выпадет в виде черного осадка (рисунок 3).

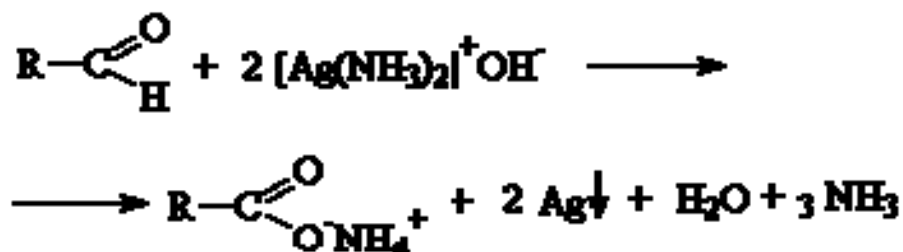


Рисунок 3 – Реакция альдегидов с аммиачным раствором оксида серебра

2.3 Окисление моносахаридов гидроксидом меди

В пробирку наливают 2 мл 1% раствора глюкозы и 1 мл 10% раствора NaOH и по каплям при встряхивании добавляют 5% раствор сульфата меди до появления исчезающей мути, но не допускается большого избытка, так как избыток Cu(OH)₂ при нагревании образует CuO черного цвета. При недостатке гидроксида меди (II) не связанная в медный комплекс глюкоза при нагревании осмоляется, и продукты осмоления темного цвета также маскируют реакцию.

Верхнюю часть раствора (нижняя остается для контроля) нагревают до начинающегося кипения, при этом в нагретой части появляется желтый осадок CuOH, переходящий в осадок Cu₂O краснокирпичного цвета.

2.4 Окисление реактивом Фелинга

Опыт проводят аналогично предыдущему, взяв вместо растворов NaOH и CuSO₄ раствор Фелинга, равный по объему раствору моносахарида. Реактивом Фелинга пользоваться удобнее, так как реакция с ним протекает быстрее и более четко, и не образуется черный осадок оксида меди (II), маскирующий красно-оранжевый цвет осадка оксида меди (I) (рисунок 4).

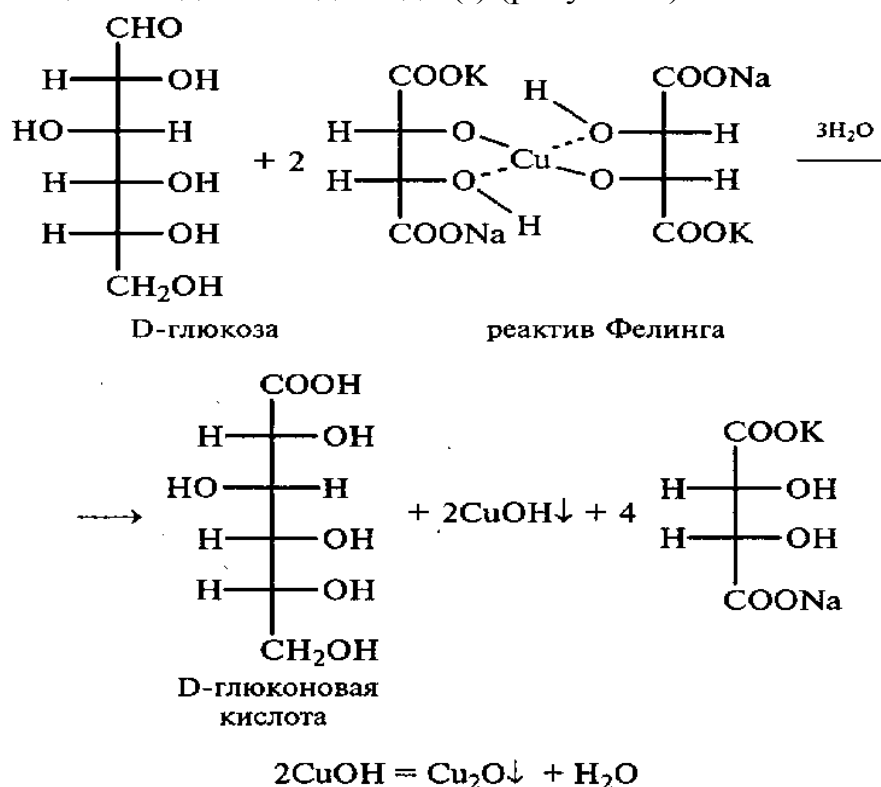


Рисунок 4 – Реакция глюкозы с реактивом Фелинга

2.5 Реакция образования фенилозаонов

В сухую пробирку вносят 100 мг (на кончике шпателя) смеси солянокислого фенилгидразина и ацетата натрия (соотношение 1:3), а затем добавляют 1 мл 1% раствора глюкозы. Содержимое пробирки тщательно перемешивают и помещают в кипящую водяную баню. Через 15 мин содержимое пробирки окрашивается в желтый цвет, и появляется желтый кристаллический осадок озазона – фенилглюкозазона (рисунок 5).

Задания

- почему глюкоза не дает некоторых реакций на карбонильные группы, например, не реагирует с фуксинсернистой кислотой и гидросульфитом натрия;
- напишите уравнения реакций окисления глюкозы гидроксидом меди (II), аммиачным раствором оксида серебра с образованием глюконовой кислоты;
- в условиях опытов 2.2, 2.3, 2.4 легко окисляются не только альдозы (глюкоза), но и кетозы (фруктоза). При этом моносахариды реально расщепляются с

образованием смеси веществ. Предположите, какие кислоты могут образоваться при окислении фруктозы. Напишите предполагаемую схему реакции.

4) рассчитайте, какое количество серебра может выделиться на стенках пробирки в условиях опыта 2.4.

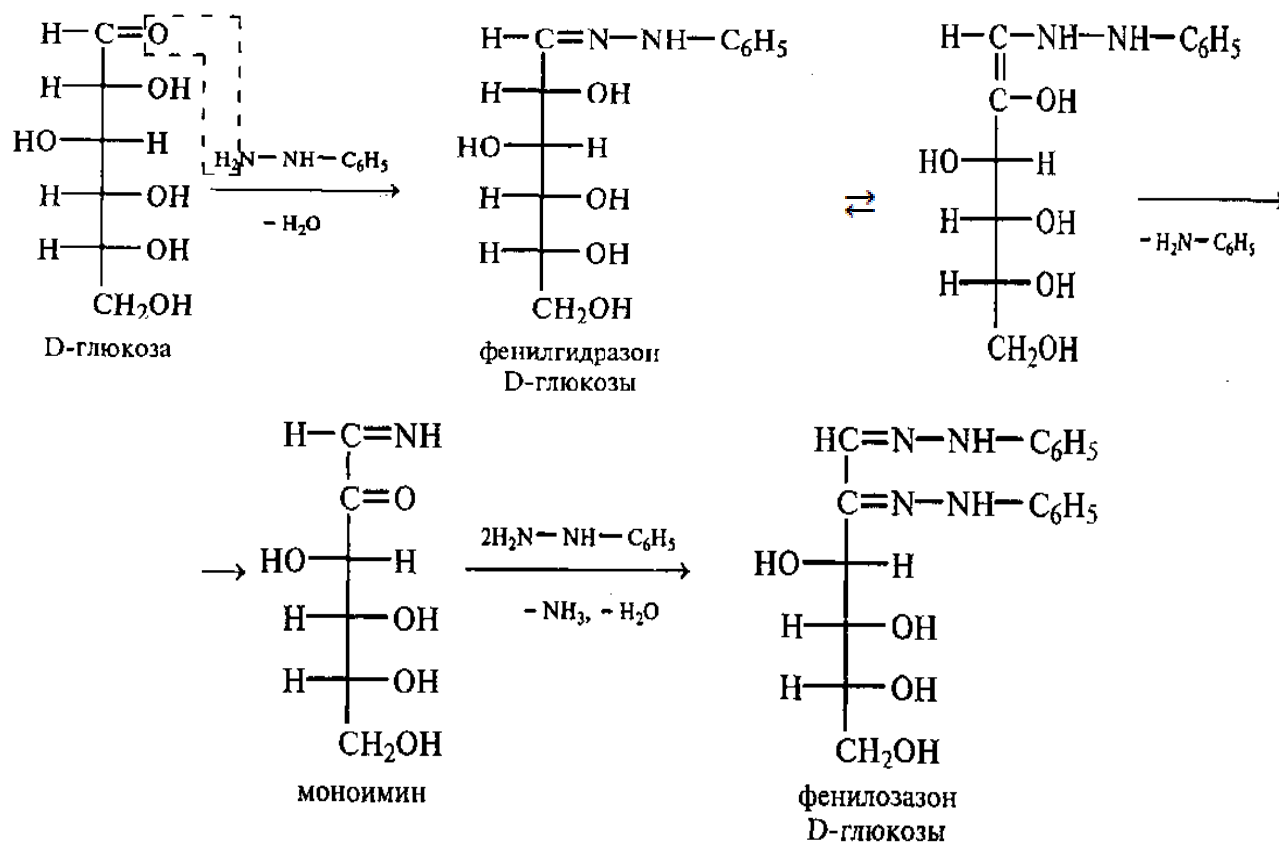


Рисунок 5 – Реакция глюкозы с фенилгидразином

Опыт 3. Цветные реакции на моносахариды

3.1 Качественная реакция на кетозы – реакция Селиванова

В три пробирки наливают по 2 мл реактива Селиванова (раствор резорцина в разбавленной соляной кислоте), затем в одну пробирку прибавляют 2-3 капли 1-2% раствора глюкозы, в другую – 2-3 капли 1-2% раствора фруктозы, в третью – 2-3 капли 5% раствора меда. Все пробирки помещают одновременно в водяную баню при 80°C на 5-10 минут.

Сравнивают окраску растворов: в пробирке с фруктозой и медом появляется оранжевое, а затем розово-красное окрашивание; раствор, содержащий глюкозу, не окрашивается.

Эта реакция позволяет различить альдозы и кетозы. При нагревании с соляной кислотой фруктоза (кетозы) превращается в оксиметилфурфурол (рисунок б), который вступает в реакцию конденсации с резорцином, входящим в состав реактива Селиванова, в результате чего получается окрашенное в розово-

красный цвет соединение. Альдозы также дают эту реакцию, но протекает она медленнее, при более высокой температуре (длительное кипячение).

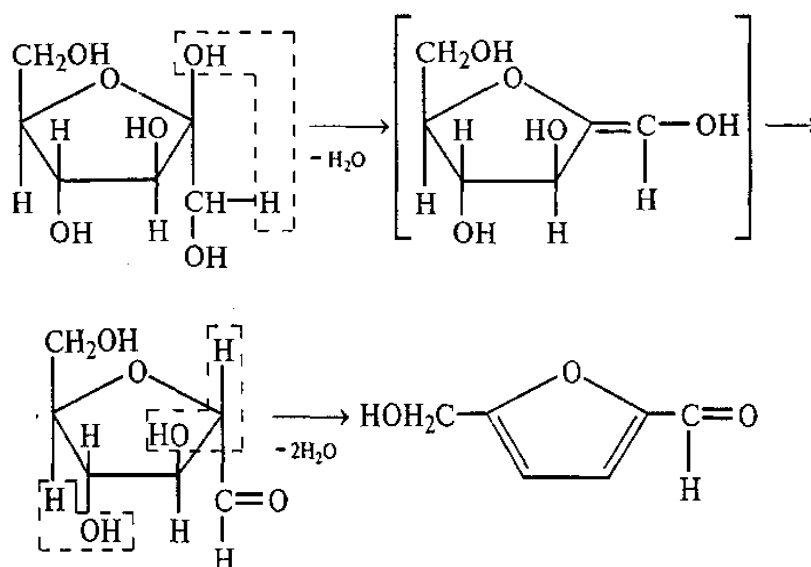


Рисунок 6 – Реакция дегидратации фруктозы до оксиметилфурфуrolа

3.2 Реакция на пентозы с анилином

В сухую пробирку помещают несколько крупинок арабинозы или другой пентозы, добавляют 1 мл раствора соляной кислоты (1:1) и 1 мл свежеперегнанного анилина, смесь нагревают до кипения. Через некоторое время появляется интенсивное розово-красное окрашивание раствора (рисунок 7).

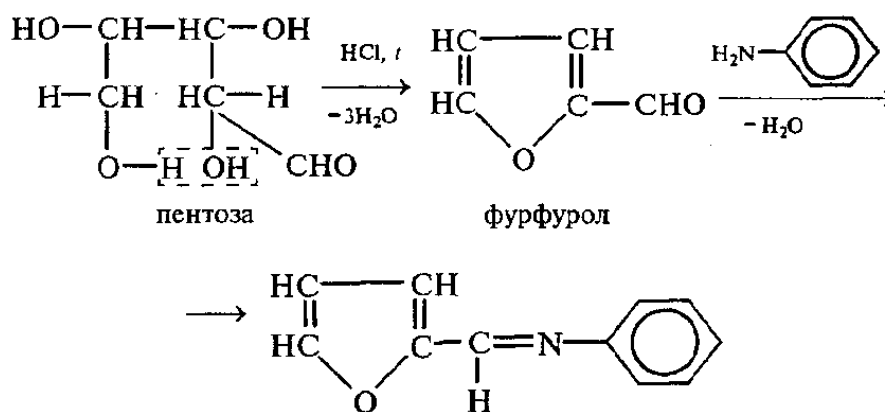


Рисунок 7 – Реакция пентозы с анилином

Задания

- 1) напишите уравнение превращения фруктозы в оксиметилфурфуrol;
- 2) почему в условиях опыта не образуется оксиметилфурфуrol;
- 3) чем объясняется окрашивание раствора в пробирке с фруктозой в розовый цвет? О чем говорит окрашивание раствора в розовый цвет в пробирке с медом?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2
«Углеводы: свойства ди- и полисахаридов»

Опыт 1. Реакции по гидроксильным группам дисахаридов

1.1 Получение сахарата кальция

В пробирку объемом 20 мл наливают 4 мл 20% раствора сахарозы и 2 мл свежеприготовленного известкового молока. Реакционную смесь хорошо перемешивают и оставляют на 5-7 минут. Затем отфильтровывают раствор в пробирку, в нем содержатся растворимые на холоде сахараты кальция. При нагревании фильтрата до кипячения выпадает мелкокристаллический осадок сахаратов кальция, который вновь растворяется при охлаждении.

1.2 Реакция сахарозы с сульфатами кобальта и никеля

В две пробирки наливают по 2 мл 10% раствора сахарозы и по 0,5 мл 5% раствора гидроксида натрия. В одну из пробирок добавляют несколько капель 5% раствора сульфата кобальта, а в другую — несколько капель 5% раствора сульфата никеля. В пробирке с сульфатом кобальта развивается фиолетовое окрашивание, а в пробирке с сульфатом никеля — зеленое.

1.3 Реакция дисахаридов с гидроксидом меди (II) в щелочной среде

В одну пробирку наливают 1 мл 1% раствора сахарозы, в другую — 1 мл раствора лактозы (или мальтозы). Затем в каждую пробирку добавляют по 1 мл 10% раствора NaOH и по 2-3 капли 5% раствора сульфата меди. В обеих пробирках образуется бледно-голубой осадок гидроксида меди (II), который после встряхивания растворяется, и растворы приобретают светло-синюю окраску вследствие образования комплексных сахаратов меди (II) (рисунки 8, 9).

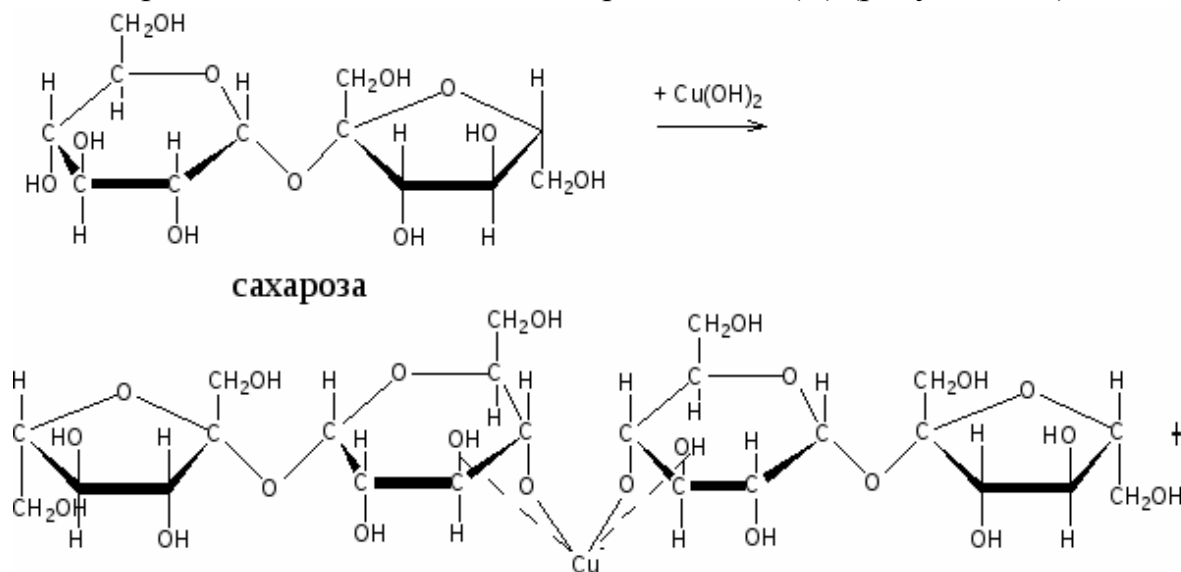


Рисунок 8 – Реакции образования сахарата меди для сахарозы

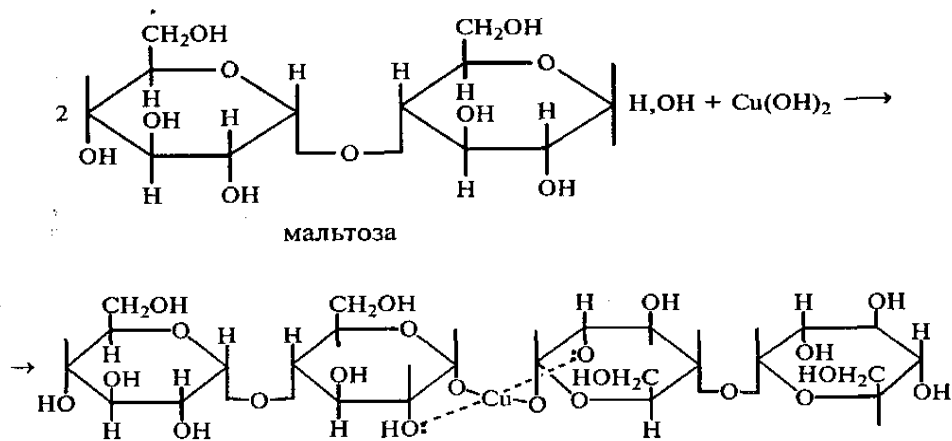


Рисунок 9 – Реакции образования сахара меди для мальтозы

Задания

- 1) напишите уравнение образования моносахарата кальция;
- 2) где используют свойство сахарозы давать растворимые сахара кальция?
- 3) напишите уравнение реакции образования комплексного алкоголята (сахарата) меди (II) с лактозой. Для каких соединений характерна эта реакция?

Опыт 2. Реакции дисахаридов по карбонильной группе

2.1 Реакция с реактивом Фелинга

В три пробирки наливают по 1 мл 1% раствора сахарозы, мальтозы, лактозы. Затем в каждую пробирку добавляют равный объем реактива Фелинга и нагревают верхнюю часть пробирки до кипения. Выпадает осадок кирпичного цвета Cu_2O (рисунок 10)

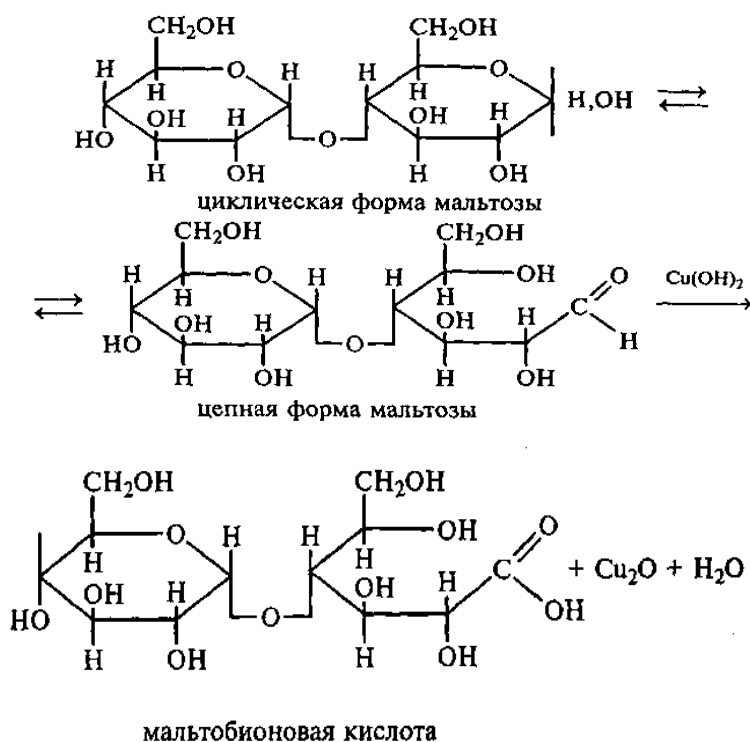


Рисунок 10 – Реакция мальтозы с реактивом Фелинга

2.2 Обнаружение лактозы в молоке

Для опыта берут заранее приготовленную сыворотку молока (в стакан на 25 мл наливают 5-7 мл разбавленного в 2 раза водой молока и при перемешивании добавляют к нему несколько капель уксусной кислоты; выпавший осадок белка отфильтровывают, фильтрат нейтрализуют 10% раствором NaOH до слабо щелочной реакции). К 1 мл полученного раствора сыворотки молока добавляют 1 мл реактива Фелинга и нагревают до кипения.

Положительную реакцию с фелинговой жидкостью дают восстанавливающие дисахариды (мальтоза и лактоза), в водных растворах которых вследствие таутомерных переходов имеются свободные альдегидные группы. Раствор, содержащий сахарозу, при нагревании до начинающегося кипения не изменяет своей окраски, так как сахароза относится к невосстанавливающим дисахаридам и не окисляется реактивом Фелинга.

Следует помнить, что длительное кипячение раствора сахарозы в щелочной среде приводит к ее расщеплению, и продукты гидролиза могут восстанавливать реактив Фелинга до оксида меди (I).

Задания

- 1) напишите уравнения окисления лактозы с реактивом Фелинга;
- 2) почему сахароза не дает этой реакции?
- 3) почему молочная сыворотка реагирует с реактивом Фелинга?

2.3 Получение фенилозаона мальтозы

В сухую пробирку помещают 100 мг (на кончике шпателя) смеси солянокислого фенилгидразина и безводного ацетата натрия (1:3). Затем в пробирку добавляют 1 мл 1% раствора мальтозы при тщательном перемешивании. Пробирку помещают в кипящую водяную баню на 15 мин. При охлаждении на воздухе, а потом в стакане со льдом в реакционной смеси выпадают кристаллы фенилозаона мальтозы (рисунок 11).

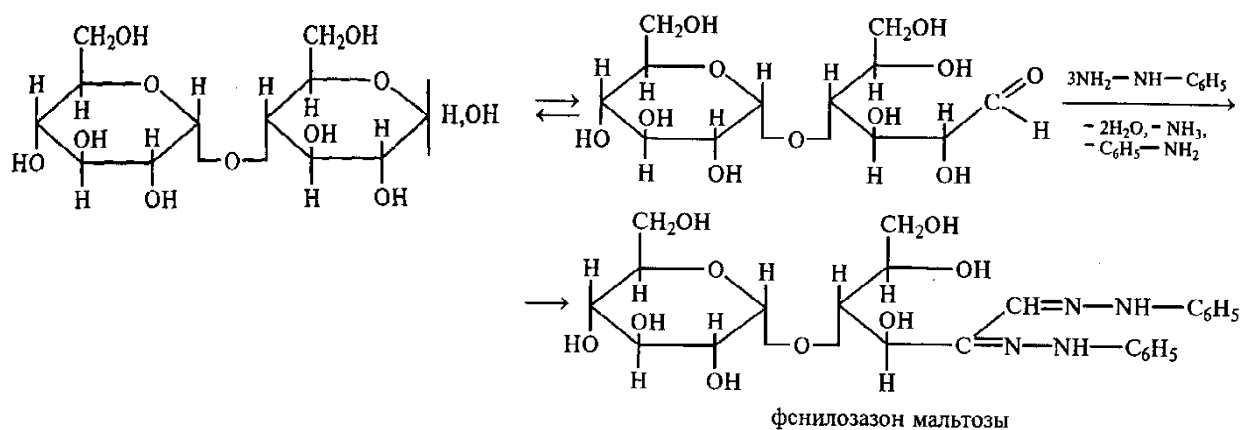


Рисунок 11 – Реакция мальтозы с фенилгидразином

При нагревании с кислотой углеводы достаточно легко подвергаются дегидратации с образованием фурфуrolа из пентоз (запах жареных семечек) или метилфурфуrolа из гексоз (рисунок 13).

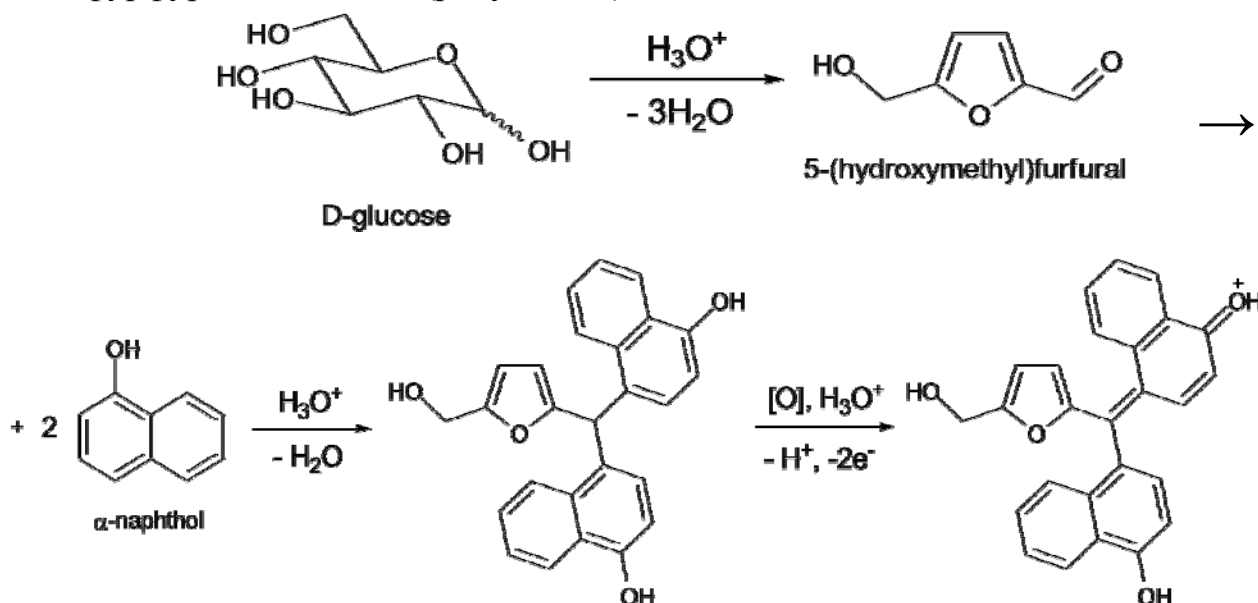


Рисунок 13 – Реакция метилфурфуrolа с α -нафтолом

2 Реакция с йодом

В пробирку наливают 1 мл 1% раствора крахмала и несколько капель сильно разбавленного раствора йода (светло желтого цвета) – развивается синее окрашивание. Пробирку с раствором нагревают до кипения, при этом синяя окраска исчезает, а при охлаждении раствора снова появляется.

Задания

- 1) напишите уравнение реакции дегидратации Д-глюкозы с образованием оксиметилфурфуrolа;
- 2) за счет чего появляется окрашивание образующегося фурфуrolа и α -нафтола?
- 3) почему крахмал также дает реакцию Молиша?
- 4) чем объяснить синее окрашивание раствора крахмала с йодом? Почему оно исчезает при нагревании и появляется при охлаждении? Где находит применение эта реакция?

Опыт 5. Кислотный гидролиз крахмала

В коническую колбу емкостью 100 мл наливают 20 мл 1% крахмального клейстера и 10 мл 10% раствора серной кислоты. В 6 пробирок наливают по 1 мл очень разбавленного (светло-желтого цвета) раствора йода в йодиде калия (раствор Люголя). В первую пробирку вносят 1-2 капли подготовленного для опыта раствора крахмала. Затем колбу нагревают на плитке до кипения и сразу отбирают 1-2 капли этого раствора во вторую пробирку с йодом и замечают

цвет раствора. Далее отбирают пробы через каждые 30-40 секунд в пробирки с йодом.

Отмечают постепенное изменение окраски растворов при реакции с йодом. Изменение окраски происходит в следующем порядке (в скобках указан номер пробирки): синяя (1) → сине-фиолетовая (2) → фиолетовая (3) → → малиновая (4) → красная (5) → желтая (6).

Интенсивно синяя окраска соответствует крахмалу, фиолетовая – амилодекстринам, красно-бурая – эритродекстринам, оранжево-желтая – мальтодекстринам и, наконец, желтая – мальтозе и глюкозе.

После этого смесь кипятят еще 1-2 минуты, охлаждают и добавляют 10% раствор NaOH до щелочной реакции по лакмусу. Отливают 1 мл гидролизата, добавляют равный объем реактива Фелинга и нагревают до начала кипения – выпадает красный осадок оксида меди (I), что свидетельствует о наличии в растворе продуктов глубокого гидролиза крахмала — глюкозы и мальтозы.

Задания

- 1) напишите схему ступенчатого гидролиза крахмала с указанием промежуточных и конечных продуктов;
- 2) почему в процессе гидролиза изменяется окраска гидролизата с йодом?
- 3) почему появляется красный осадок при нагревании гидролизата с реактивом Фелинга? Напишите уравнение реакции.

Опыт 6. Кислотный гидролиз клетчатки

В сухую пробирку помещают несколько мелко нарезанных кусочков фильтровальной бумаги и приливают 1 мл концентрированной серной кислоты. Содержимое пробирки тщательно перемешивают стеклянной палочкой до полного разрушения бумаги и образования бесцветного вязкого раствора. После этого к нему осторожно при перемешивании по каплям добавляют 1 мл дистиллированной воды. Пробирку ставят на кипящую водяную баню. Смесь нагревают 5-10 мин при регулярном перемешивании. После охлаждения жидкость нейтрализуют 10% раствором гидроксида натрия (контроль по универсальной индикаторной бумаге) и проводят с ней реакцию с фелинговой жидкостью для обнаружения в продуктах гидролиза восстанавливающих сахаров.

Задание напишите уравнение гидролиза целлюлозы; объясните результаты.

Опыт 7. Получение динитроцеллюлозы

В узкий стакан на 100 мл или в широкую пробирку помещают 4 мл концентрированной азотной кислоты и 8 мл концентрированной серной кислоты, смесь слегка охлаждают. Затем с помощью стеклянной палочки погружают в

стакан со смесью кислот небольшой комок хлопковой ваты, стакан нагревают на водяной бане 5 минут при 60-70°C, помешивая содержимое палочкой.

Вынимают вату палочкой и хорошо промывают в сосуде с водой (в стакане или эксикаторе), помешивая палочкой и меняя несколько раз воду. Затем промывают под краном, расщепляя вату пальцами. Промытую вату отжимают сначала руками, потом между листами фильтровальной бумаги и сушат в фарфоровой чашке на кипящей водяной бане. Сухой светло-желтоватый волокнистый нитрат целлюлозы – коллоксилин (рисунок 14).

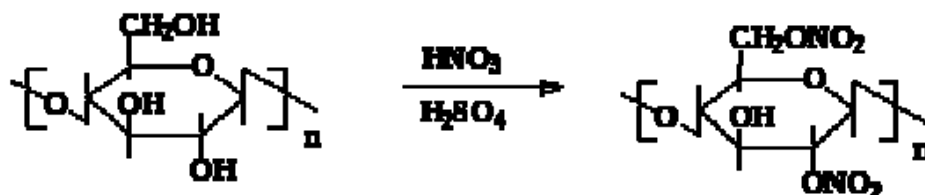


Рисунок 14 – Реакция образования динитрата целлюлозы – коллоксилина

Кусочек коллоксилиновой ваты помещают на сетку или берут тигельными щипцами и поджигают – вата вспыхивает и мгновенно сгорает.

После окончания опыта весь полученный коллоксилин сжигают или растворяют в органическом растворителе (ацетоне, хлороформе, этилацетате). Оставлять на хранение коллоксилин запрещается, хотя коллоксилин не обладает свойствами взрывчатого вещества.

В условиях опыта при нитровании целлюлозы тринитропроизводное пироксилин (рисунок 15), как правило, не образуется. Однако нужно быть осторожным и помнить, что пироксилин – взрывчатое вещество и в замкнутом пространстве при нагревании или детонации взрывает даже без доступа воздуха:

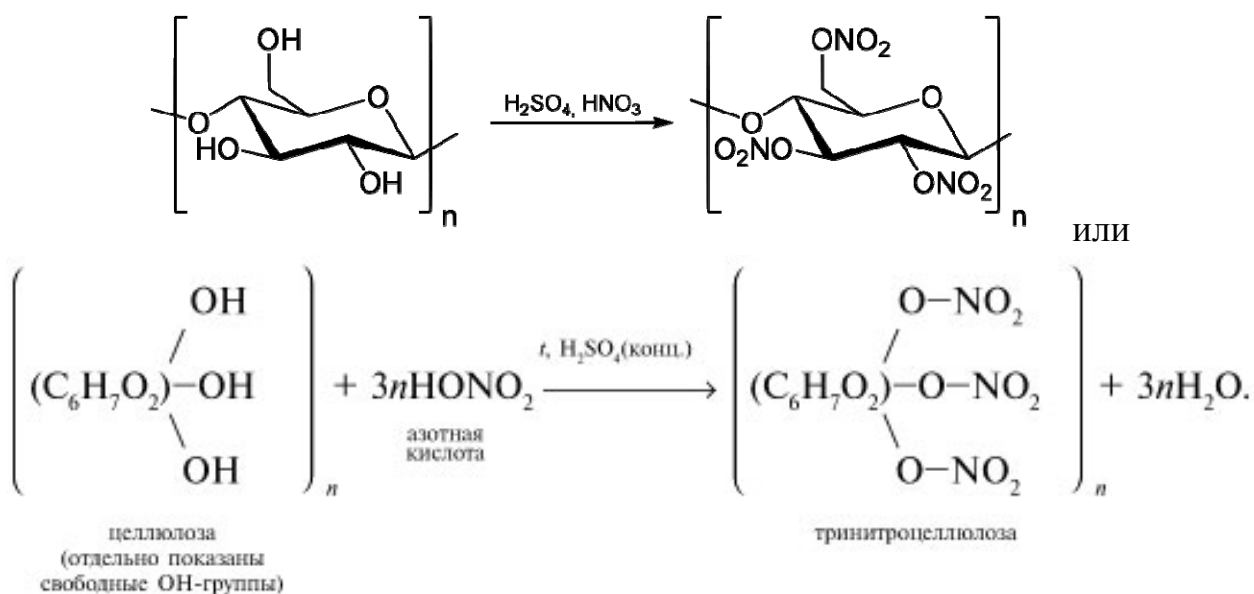
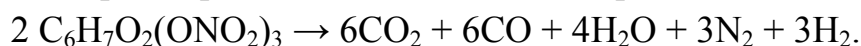


Рисунок 15 – Реакция образования тринитрата целлюлозы – пироксилина

Список литературы

Основная литература

- 1 Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П. Органическая химия. – Москва : МГУ, 1999-2004. – Т.1. – 560 с., Т.2. – 624 с., Т.3. – 544 с. Т.4. – 726 с.
- 2 Шабаров Ю. С. Органическая химия. – Москва : Химия, 2000. – 848 с.
- 3 Ким А. М. Органическая химия. – Новосибирск : Сибирское ун. изд-во, 2002. – 971 с.
- 4 Курц А. Л., Ливанцов М. В., Чепраков А. В. и др. Задачи по органической химии с решениями. – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 264 с.
- 5 Иванов В. Г., Гева О. Н., Гаверова Ю. Г. Практикум по органической химии. – Москва : Академия, 2002. – 288 с.
- 6 Практикум по органической химии. Синтез и идентификация органических соединений / под ред. О. Ф. Гинзбурга. – Москва, 1989. – 318 с.
- 7 Органическая химия. Т. I [Электронный ресурс] / В.Ф. Травень. – Москва: БИНОМ, 2013. URL: <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785996321094.html>
- 8 Органическая химия. Т. II [Электронный ресурс] / В.Ф. Травень. – Москва: БИНОМ, 2013. URL: <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785996321100.html>
- 9 Органическая химия. Т. III [Электронный ресурс] / В.Ф. Травень. – Москва: БИНОМ, 2013. URL: <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785996321117.html>

Дополнительная литература

- 1 Иванов В. Г., Горленко В. А. Органическая химия. – Москва : Академия, 2000. – 624 с.
- 2 Нейланд О. Я. Органическая химия. – Москва : Высш. шк., 1990. – 751 с.
- 3 Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. – Москва : Мир, 1974. – 1132 с.
- 4 Робертс Дж., Касерио М. Органическая химия. В 2-х т. – Москва : Мир, 1978. – I т. – 842 с. II т. – 888 с.
- 5 Терней А. Современная органическая химия. В 2-х т. – Москва : Мир, 1979. – Т. I. – 678 с., Т. II – 651 с.
- 6 Марч Дж. Органическая химия. Реакции, механизмы и структуры. В 4-х т. – Москва : Мир, 1987. – Т. I. – 381 с., Т. II. – 504 с., Т. III. – 459 с. Т. IV. – 468 с.
- 7 Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А. Начала органической химии. В 2-х т. – Москва : Химия, 1974. – Т. I. – 624 с., Т. II. – 744 с.
- 8 Петров А. А., Бальян Х. Т., Трощенко А. Т. Органическая химия. – Москва : Высш. школа, 1981. – 591 с.
- 9 Болесов И. Г., Зайцева Г. С. Задачи и упражнения по органической химии. URL: <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/bolesov/welcome.html>.
- 10 Резников В. А. Сборник задач и упражнений по органической химии. URL: <http://orgchem.nsu.ru/lit/zadachnik.html>.
- 11 Сборник задач и упражнений по органической химии / В.Г. Иванов, О.Н. Гева, Ю. Г. Гаверова – Москва : Академия, 2007. – 319 с.
- 12 Альбицкая В.М., Серкова В.И. Задачи и упражнения по органической химии. – Москва : Высш. школа, 1983. – 207 с.

13 Сборник задач по органической химии / под ред. А. Е. Агронома. – Москва : МГУ, 2000. – 160 с.

14 Смолина Т. А., Васильева Н. В. Практические работы по органической химии. – Москва : Просвещение, 1986. – 303 с.

15 Органическая химия. Задачи по общему курсу с решениями. Часть I / М.В. Ливанцов – Москва : БИНОМ, 2012.

URL: <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785996310531.html>.

16 Органическая химия. Задачи по общему курсу с решениями. Часть II / М.В. Ливанцов – Москва : БИНОМ, 2012.

URL: <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785996310548.html>.

Ольга Михайловна Плотникова

**УГЛЕВОДЫ:
свойства моно-, ди- и полисахаридов**

Методические указания
к практическим занятиям и лабораторным работам
по курсу «Органическая химия»
для студентов направления 04.05.01
«Фундаментальная и прикладная химия»

Редактор Л. П. Чукомина

Подписано в печать 28.01.19
Печать цифровая
Заказ №29

Формат 60×84 1/16
Усл. печ. л. 1,5
Тираж 25

Бумага 65 г/м²
Уч.-изд. л. 1,5
Не для продажи

БИЦ Курганского государственного университета.
640020, г. Курган, ул. Советская, 63/4.
Курганский государственный университет.