

# ĆWICZENIE 5

## Badanie właściwości cukrów, kwasów karboksylowych, tłuszczów na podstawie wybranych reakcji chemicznych

### I. Reakcje na cukry

#### 1. Próby redukcyjne

Najczęściej stosowanymi do utleniania grupy aldehydowej akceptorami elektronów są jony metali ciężkich:  $\text{Cu}^{2+}$  (próby: Fehlinga, Trommera, Hainesa, Benedicta),  $\text{Bi}^{3+}$  (próba Nylandera) i  $\text{Ag}^+$  (próba Tollensa).

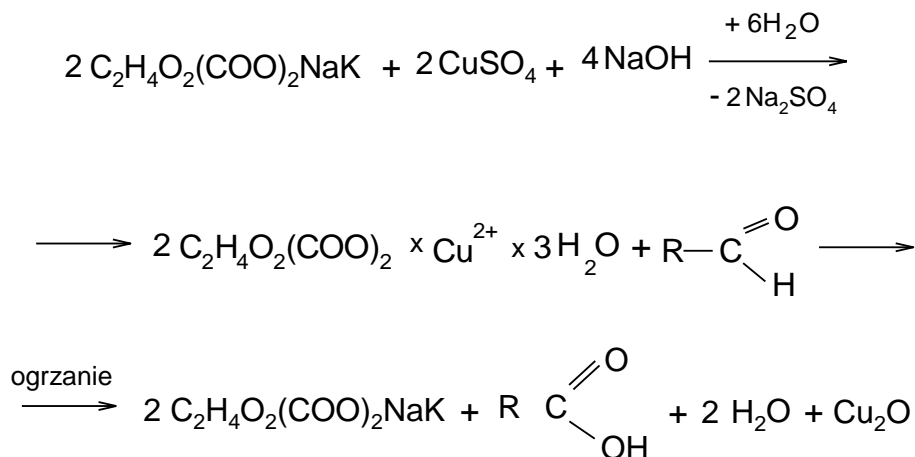
Monosacharydy (aldozy i  $\alpha$ -hydroksyketozy) wykazują również zdolność redukowania powyższych jonów w środowisku alkalicznym, same zaś utleniają się do odpowiednich kwasów. Aldozy ulegają tej reakcji ze względu na obecność grupy  $-\text{CHO}$ , natomiast ketozy w środowisku alkalicznym ulegają izomeryzacji do odpowiedniej aldozy. W warunkach prób redukcyjnych, podczas zużywania formy łańcuchowej, cząsteczki pierścieniowe kolejno przechodzą w cząsteczki łańcuchowe. W efekcie tych przemian zwiększa się również ilość produktów zredukowanych ( $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+}$ ,  $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$  itp.). Właściwości redukcyjne wykazują także disacharydy, które posiadają wolną, niezablokowaną grupę  $-\text{OH}$  przy węglu glikozydowym (półacetalowym).

Utleniane mogą być albo grupa aldehydowa, albo I-rzędowa grupa alkoholowa albo obie grupy w zależności od warunków utleniania. Łagodne utlenianie prowadzi do utlenienia grupy aldehydowej, w wyniku czego powstają kwasy *R-onowe*, w wyniku energicznego utleniania powstają kwasy *dikarboksylowe R-cukrowe*, a jeśli utlenieniu ulega tylko grupa alkoholowa I-rzędowa powstają kwasy *R-uronowe*. W tym ostatnim przypadku utlenianie winno odbywać się tylko po zablokowaniu grupy aldehydowej, co ma miejsce podczas przemian biochemicznych w żywych organizmach.

#### a) Próba Fehlinga

W próbie Fehlinga po zmieszaniu odczynników Fehling I ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  w rozcieńczonym  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) i Fehling II (roztwór winianu sodowo-potasowego i  $\text{NaOH}$ ) powstaje zasadowy roztwór kompleksu miedzi z winianem, co zapobiega wytrącaniu się osadu  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  i maskowaniu końcowego produktu reakcji - czerwonego osadu  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Dodany aldehyd ulega utlenieniu

oddając elektrony, których akceptorem jest dwuwartościowa miedź. Kompleks miedzi z winianem po ogrzaniu rozpada się i powstaje czerwony osad tlenku miedzi (I).



### Wykonanie:

Zmieszać po 1 ml roztworów Fehling I i II, ogrzać do wrzenia aby sprawdzić czy nie wystąpi redukcja własna odczynnika. Następnie dodać kilka kropli roztworu (glukozy, fruktozy, sacharozy) i ponownie ogrzać. Pojawia się osad o barwie pomarańczowej do czerwonej, zależnie od stanu rozproszenia powstającego tlenku miedzi(I). Sacharoza tej próby nie daje.

### b) *Próba Trommera z glukozą*

Próbie redukcyjną  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+}$  można wykonać także bez stosowania soli Seignetta (związku solubilizującego  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ), gdyż sam cukier posiada kilka grup hydroksylowych, które mogą w podobny sposób solubilizować wodorotlenek miedzi. W próbie Trommera ważne jest dodanie tylko nieznacznej ilości roztworu  $\text{CuSO}_4$ , aby nie przekroczyć molekularnego stosunku cukier :  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (1:1) i wtedy otrzymuje się efekt próby identyczny, jak w próbie Fehlinga. Jeśli jednak roztwór  $\text{CuSO}_4$  zostanie dodany w nadmiarze, to po ogrzaniu otrzymuje się czarny osad  $\text{CuO}$ , który będzie maskował powstały równoległe czerwony osad  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

### Wykonanie:

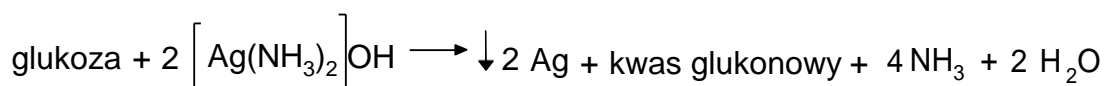
Do 1 ml roztworu glukozy dodać około 10 kropli 2 M roztworu NaOH, po czym dodawać kroplami roztwór  $\text{CuSO}_4$  dopóty, dopóki strącający się  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  jeszcze się rozpuszcza przy wstrząsaniu płynu. Ogrzać we wrzącej łaźni wodnej. Powstaje żółtopomarańczowy lub czerwony osad tlenku miedzi(I). Gdyby dodano zbyt dużo  $\text{CuSO}_4$  i wytrącający się osad  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  nie rozpuszczał się, należy przed ogrzaniem próby osad odsączyć.

### c) *Próba Tollensa (próba lustra srebrowego)*

Odczynnik Tollensa stanowi roztwór wodorotlenku diaminasrebra, który przygotowuje się bezpośrednio przed użyciem w czystej, dokładnie odtłuszczonej probówce.

### Wykonanie:

Do dokładnie odtłuszczonej probówki odmierzyć 1 ml 0,1 M roztworu  $\text{AgNO}_3$  i wkraplać ostrożnie 2 M roztwór amoniaku  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Najpierw powstaje zmętnienie i osad  $\text{AgOH}$ , który po dodaniu dalszych kropli roztworu amoniaku rozpuszcza się wskutek powstania związku kompleksowego  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ . Do przyrządzonego w ten sposób odczynnika dodać 8 kropli badanego roztworu (glukozy, fruktozy i sacharozy), zmieszać i ogrzewać na wrzącej łaźni wodnej lub w płomieniu palnika. Po pewnym czasie na ściankach probówki wydziela się metaliczne srebro w postaci lustra.



### d) Próba Barfoeda z glukozą i laktozą

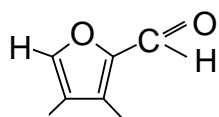
Próba służy do odróżnienia cukrów prostych od dwucukrów redukujących. Dwucukry redukujące dają dodatni wynik reakcji dopiero po dłuższym ogrzaniu, a więc dopiero po hydrolizie do cukrów prostych. Próba jest stosowana w diagnostyce cukromoczu dla odróżnienia redukcji pochodzącej od glukozy lub od laktozy.

### Wykonanie:

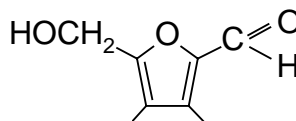
Do dwóch probówek odmierzyć po 0,5 ml odczynnika Barfoeda (roztwór octanu miedzi(II) i kwasu octowego) (**odczynnik znajduje się pod dygestorium**), po czym do pierwszej dodać 1 ml roztworu glukozy, do drugiej laktozy, zmieszać i ogrzewać we wrzącej łaźni wodnej około 5 minut. Osad tlenku miedzi(I) pojawia się tylko w probówce zawierającej glukozę. Po dalszym ogrzewaniu (ok. 0,5 godziny) osad tlenku miedzi(I) pojawia się również w probówce zawierającej laktozę.

## 3. Próby grupowe na cukry

Stężone kwasy, takie jak kwas solny, siarkowy, a nawet octowy odwadniają cząsteczki monosacharydów w wyniku czego powstają aldehydowe pochodne furanu, z pentoz powstaje furfural, a z heksoz hydroksymetylenofurfural



H H  
furfural



H H  
hydroksymetylenofurfural

Związki te, kondensując z fenolami, dają barwne pochodne triarylometanowe (w próbach

Molischa, tymolowej) lub ksantenowe (w próbach Biala, Seliwanowa). Reakcje barwne dają nie tylko monosacharydy, ale również oligo- i polisacharydy, które pod wpływem kwasu ulegają hydrolizie do cukrów prostych.

Próby Molischa i tymolowa są próbami grupowymi na cukry. Wynik ujemny wyklucza obecność węglowodanów w środowisku, natomiast wynik dodatni nie jest jeszcze dowodem wystarczającym dla stwierdzenia ich obecności. Reakcje barwne z fenolami dają również inne substancje (aldehydy, aceton, kwasy: mlekowy, cytrynowy, mrówkowy i inne).

### *a) Próba Molischa*

#### Wykonanie:

Do około 1 ml roztworu cukru dodać 5 kropli alkoholowego roztworu  $\alpha$ -naftolu (**pod dygestorium**), dobrze wymieszać i podwarstwić 1 ml stężonego  $H_2SO_4$ . Po kilku minutach, na granicy warstw, powstaje czerwono-fioletowy pierścień. Czasami poniżej pierścienia pojawia się krążek zielony, który pochodzi od zanieczyszczeń  $\alpha$ -naftolu.

### *b) Próba Seliwanowa na ketozy*

W środowisku stężonego HCl ketoheksozy ulegają odwodnieniu o wiele łatwiej niż aldoheksozy. Powstały hydroksymetylenofurfural tworzy z rezorcyną (1,3-dihydroksybenzen) kompleks o barwie czerwonej. Przy dłuższym ogrzewaniu, odczyn ten wypada również dodatnio z sacharozą i inuliną, które ulegają hydrolizie do fruktozy.

#### Wykonanie:

Do około 1 ml odczynnika Seliwanowa (0,5% roztwór rezorcyny w kwasie solnym rozcieńczonym wodą w stosunku 1:2) (**pod dygestorium**) dodać 10 kropli roztworu fruktozy, zmieszać i ogrzewać we wrzącej łaźni wodnej ok. 3 minuty. W drugiej probówce wykonać tą samą próbę stosując glukozę i porównać wyniki. W obecności ketoz próba barwi się na jasnoczerwono, zaś przy dużych ich stężeniach powstaje osad.

### *c) Próba Biala na pentozy*

Zasada próby oparta jest również na zachowaniu się cukru wobec stężonych kwasów, po czym furfural kondensuje z orcyną w obecności  $FeCl_3$ .

#### Wykonanie:

Do około 1 ml odczynnika Biala (roztwór orcyny w stężonym kwasie solnym) (**pod dygestorium**) dodać 3 krople roztworu pentozy (ksylozy) w drugiej probówce wykonać tą samą próbę stosując glukozę obie próby ogrzać we wrzącej łaźni wodnej, po ogrzaniu do obu probówek dodać 3 krople  $FeCl_3$  i porównać wyniki. Po krótkim ogrzewaniu i dodaniu  $FeCl_3$  roztwór pentozy zabarwia się na

zielono. Heksozy w powyższych warunkach tworzą połączenia o barwie żółtej.

## II. Reakcje na kwasy karboksylowe

Swoistość tych reakcji zależy albo od rodnika organicznego, z którym połączona jest grupa karboksylowa albo od obecności w cząsteczce drugiej, innej grupy funkcyjnej. Kwasy karboksylowe w porównaniu z kwasami mineralnymi są kwasami słabymi, ale mocniejszymi od kwasu węglowego.

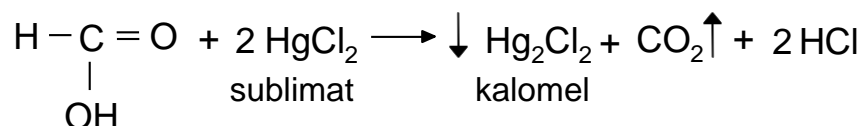
### 1. Wypieranie CO<sub>2</sub> z kwaśnego węglanu sodowego

#### Wykonanie:

Do około 1 ml roztworu kwasu organicznego dodać około 1 ml 5% NaHCO<sub>3</sub>. Wymieszać zawartość probówki. Obserwować wydzielanie się pęcherzyków dwutlenku węgla CO<sub>2</sub>.

### 2. Próba na kwas mrówkowy

Kwas mrówkowy dzięki obecności grupy aldehydowej posiada właściwości redukujące



#### Wykonanie:

Do około 1 ml roztworu kwasu mrówkowego dodać kilka kropli roztworu sublimatu HgCl<sub>2</sub> i ogrzewać we wrzącej łaźni wodnej do pojawienia się białego osadu kalomelu Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

### 3. Próba na kwas mlekowy

Kwas mlekowy (2-hydroksypropanowy) podobnie jak i inne 2-hydroksykwasy zmienia barwę odczynnika Uffelmana na kolor żółto-zielony.

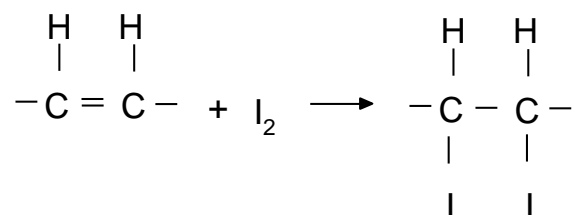
#### Wykonanie:

Do około 1 ml roztworu kwasu mlekowego dodać kilka kropli odczynnika Uffelmana (FeCl<sub>3</sub> w 1% roztworze fenolu) (**pod dygestorium**). Kwas mlekowy zmienia fioletową barwę odczynnika na barwę jasno żółto-zieloną.

### III. Reakcje na kwasy tłuszczowe

#### 1. Przyłączanie chlorowca do nienasyconych kwasów tłuszczowych

Jod (lub inne chlorowce) łatwo przyłącza się w miejscu podwójnego wiązania, w wyniku czego brunatny roztwór jodu odbarwia się na skutek powstania bezbarwnego związku z organicznie związanym jodem.



#### Wykonanie:

Do 3 kropli oliwy dodawać kroplami odczynnik Hűbla (roztwór jodu i chlorku rtęci(II) w alkoholu) (**pod dygestorium**). Płyn odbarwia się po pewnym czasie w temperaturze pokojowej lub natychmiast po ogrzaniu.

#### 2. Rozpuszczalność tłuszczów

Tłuszcze posiadają długie hydrofobowe reszty kwasów tłuszczowych i dlatego rozpuszczają się dobrze w rozpuszczalnikach niepolarnych, takich jak chloroform, eter, benzen, nie rozpuszczają się natomiast w rozpuszczalnikach polarnych.

#### Wykonanie:

**a)** kilka kropli oliwy zalać 3 ml wody i wytrząsnąć. Tworzy się nietrwała emulsja tłuszczu w wodzie, która po pewnym czasie rozdziela się na dwie warstwy,

**b)** do kilku kropli oliwy dodać 2 ml chloroformu i wstrząsnąć. Tłuszcz ulega całkowitemu rozpuszczeniu.

#### 3. Powstawanie mydeł

Ogrzewanie tłuszczu w środowisku alkalicznym doprowadza do hydrolizy wiązań estrowych, a uwolnione kwasy tłuszczowe tworzą z jonami sodu lub potasu rozpuszczalne sole, zwane mydłami. Z roztworów mydeł rozpuszczalnych można wytrącać mydła nierozpuszczalne odpowiednimi jonami ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ).

#### Wykonanie:

Do kilku kropli oliwy dodać 3-4 ml alkoholowego roztworu KOH, mieszaninę ogrzewać kilka minut

we wrzącej łaźni wodnej. Do mieszaniny dodać 10 ml wody destylowanej i wstrząsnąć. Pienienie się roztworu świadczy o obecności mydeł.

#### IV. Reakcje związków aromatycznych i heterocyklicznych

##### 1. Reakcja fenolu

###### Wykonanie:

Do około 1ml wodnego roztworu fenolu dodać kroplę roztworu  $\text{FeCl}_3$ . Powstaje fioletowe zabarwienie, które znika po zakwaszeniu.

##### 2. Próba na kwas salicylowy

###### Wykonanie:

Kilka kryształków kwasu salicylowego rozpuścić w 1 ml wody i dodać 1 kroplę roztworu  $\text{FeCl}_3$ . Podobnie jak w roztworze fenoli występuje fioletowe zabarwienie.

##### 3. Reakcja Folina na kwas moczowy

###### Wykonanie:

Kilka kryształków kwasu moczowego rozpuścić w 1ml destylowanej wody, dodać kilka kropli kwasu fosforowolframowego, następnie dodać kilka kropli 2M NaOH. Powstaje niebieskie zabarwienie połączeń zredukowanego wolframu.

