

## Zajęcia nr 9

### Analiza jakościowa związków organicznych (cz.3)

#### 1. Zakres materiału:

1. Budowa, nazewnictwo i podstawowe właściwości chemiczne:
  - a. kwasów karboksylowych i ich pochodnych: chlorków, bezwodników, estrów, amidów – reaktywność, moc kwasów, podstawowe reakcje chemiczne jakim ulegają,
  - b. lipidów: podział, tłuszcze i kwasy tłuszczowe – reakcje zmydlania, utwardzania, jęlczenia, badanie składu fosfolipidów,
  - c. steroidów: struktura gonanu, podział steroidów, cholesterol,
  - d. związków heterocyklicznych: struktura i właściwości pirolu, pirydyny, chinoliny, pirymidyny i jej pochodnych (cytozyna, tymidyna, kwas barbiturowy, formy tautomeryczne), puryny i jej pochodnych; charakter aromatyczny związków heterocyklicznych; zasadowość / kwasowość.
2. Wykrywanie grup funkcyjnych na podstawie reakcji charakterystycznych:
  - a. kwasy karboksylowe – badanie odczynu, reakcja z  $\text{NaHCO}_3$ , tworzenie estrów, reakcja hydroksamowa,
  - b. estry – badanie odczynu, próba hydroksamowa,
  - c. amidy kwasowe – hydroliza zasadowa i kwasowa,
  - d. kwasy tłuszczowe – powstawanie i rozpuszczanie mydeł, wydzielanie wolnych kwasów tłuszczowych, przyłączanie fluorowca do nienasyconych kwasów tłuszczowych,
  - e. steroidy – wykrywanie i właściwości cholesterolu (reakcja z bromem, próby Salkowskiego i Liebermana-Burchardta),
  - f. związki heterocykliczne – próba Ehrlicha, reakcja antypiryny z kwasem azotowym(III), reakcja z odczynnikiem Okhuma, reakcja pochodnych pirydyny z jonami miedzi(II), reakcja oksyny z jonami metali, próba mureksydowa, reakcja Parriego.

#### 2. Literatura:

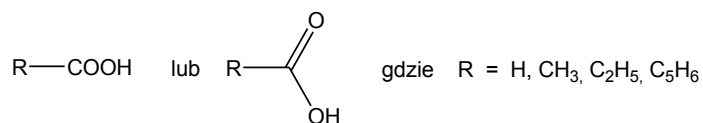
- John McMurry, *Chemia organiczna*, (Wydawnictwo Naukowe PWN, 2005),
- Harold Hart, *Chemia organiczna. Krótki kurs*, (Wydawnictwo Lekarskie PZWL, 2008).

#### 3. Teoria

##### Kwasy karboksylowe i ich pochodne

Kwasami organicznymi nazywamy związki, w których grupa funkcyjna  $-\text{COOH}$  zwana grupą karboksylową jest związana z fragmentem węglowodorowym (alifatycznym lub aromatycznym), w przypadku kwasu mrówkowego – z atomem wodoru.

Związki te oznacza się wzorem ogólnym:



Grupa karboksylowa składa się z grupy karbonylowej i wodorotlenowej. Właściwości tych grup nie są typowe, jak w aldehydach czy ketonach i alkoholach. Ze względu na bliskość i wzajemne oddziaływanie obu grup, właściwości ich są zmodyfikowane i współzależne. Grupa karboksylowa ma charakterystyczne dla siebie własności chemiczne, których nie można przewidzieć na podstawie właściwości aldehydów, ketonów i alkoholi.

W zależności od liczby grup karboksylowych występujących w cząsteczce, kwasy można podzielić na jedno-, dwu- i wielokarboksylowe. W zależności od rodzaju podstawników występujących w cząsteczce kwasy karboksylowe dzielimy na:

- *hydroksykwasy* - w cząsteczce oprócz grupy  $-\text{COOH}$  występuje grupa  $-\text{OH}$ ,
- *aldehydokwasy* - występuje również grupa formylowa ( $-\text{CHO}$ ),
- *oksokwasy* - występuje również grupa karbonylowa,
- *aminokwasy* - występuje również grupa  $-\text{NH}_2$ .

W zależności od rodzaju podstawnika węglowodorowego, z którym związana jest bezpośrednio grupa karboksylowa, kwasy dzielimy na:

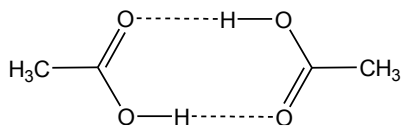
**Projekt „Przedmioty przyrodnicze – kluczem do zawodów przyszłości”. Wyższa jakość kształcenia przedmiotów chemiczno-biologicznych w I LO w Białymstoku dzięki nauczaniu poprzez eksperyment i współpracy z jednostką naukowo-badawczą”**

współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Podlaskiego na lata 2014-2020

## 2 | Strona

- *alifatyczne* - grupa karboksylowa wchodzi w skład łańcucha węglowodorowego,
- *aromatyczne* - grupa karboksylowa związana jest bezpośrednio z pierścieniem aromatycznym.

W porównaniu z innymi związkami o zbliżonych masach molowych, kwasy karboksylowe mają wyższe temperatury wrzenia. Podwyższenie temperatury wrzenia wynika stąd, że grupa karboksylowa stwarza lepsze możliwości asocjacji cząsteczek niż grupa hydroksylowa w alkoholach. Pomiedzy cząsteczkami kwasów wytwarzają się dwa wiązania wodorowe, skutkiem czego jest powstawanie dimerów o budowie pierścieniowej.

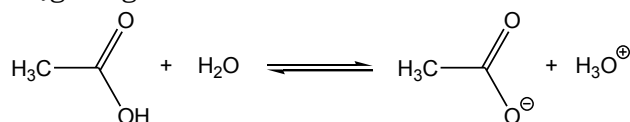


Kwasy karboksylowe są związkami stosunkowo mało reaktywnymi. Grupa karboksylowa, reprezentująca najwyższy występujący w związkach organicznych stopień utlenienia atomu węgla, jest niewrażliwa na działanie silnych środków utleniających, a jednocześnie odznacza się dużą odpornością na działanie reduktorów. Bezpośrednia redukcja grupy  $\text{—COOH}$  jest możliwa tylko przy udziale silnych reduktorów.

Do najważniejszych reakcji grupy karboksylowej należą:

### 1. Reakcje polegające na rozpadzie wiązania O-H w procesach dysocjacji kwasowej

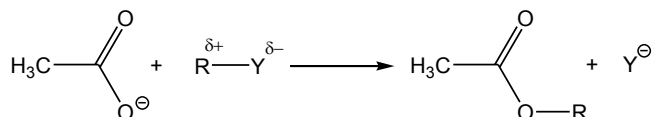
Kwasy karboksylowe są kwasami słabszymi niż większość kwasów nieorganicznych, są natomiast mocniejsze od kwasu węglowego i fenoli.



Kwasy karboksylowe reagują z zasadami, np. wodorotlenkiem sodu lub wodorowęglanem sodu, czy też amoniakiem i aminami o różnej rzędowości. W reakcjach tych powstają odpowiednie sole kwasów karboksylowych.

### 2. Reakcje odbywające się przy atomie tlenu grupy karboksylowej

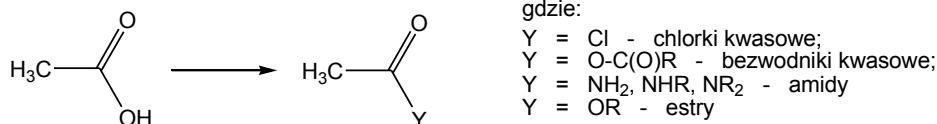
Reakcje tego typu przebiegają z udziałem jonu karboksylanowego, który jest odczynnikiem nukleofilowym i chętnie oddziałuje z cząstkami o charakterze elektrofilowym.



Przykładem takiej reakcji jest tworzenie estrów w wyniku reakcji karboksylanów (soli sodowych lub potasowych kwasów karboksylowych) z I-rzędowymi chlorowcoalkanami.

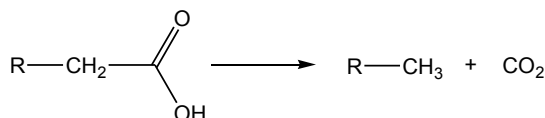
### 3. Reakcje polegające na wymianie grupy $\text{—OH}$ na inne podstawniki

Są to reakcje prowadzące do otrzymania bardziej reaktywnych pochodnych kwasów, takich jak chlorki i bezwodniki kwasowe oraz mniej reaktywnych jak amidy, estry.



### 4. Reakcje dekarboksylacji

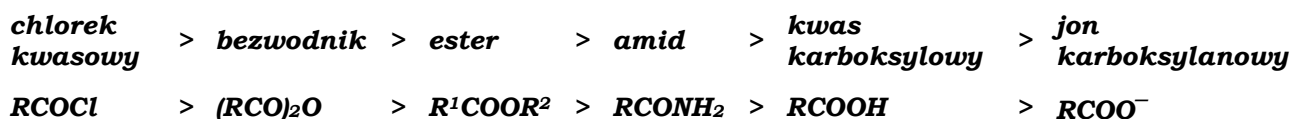
Podczas dekarboksylacji (inaczej dekarboksylowania) z cząsteczki kwasu karboksylowego, jego soli albo estru usuwana jest grupa karboksylowa w postaci ditlenku węgla.



### 5. Reakcje podstawienia w łańcuchu bocznym

W wyniku wymiany atomów wodoru lub fluorowca (we fluorowcokwasach) w łańcuchu bocznym na inne podstawniki otrzymywane są pochodne kwasów z nienaruszoną grupą karboksylową. Przebieg tych reakcji jest uzależniony od położenia podstawnika względem grupy karboksylowej.

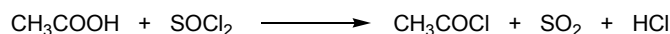
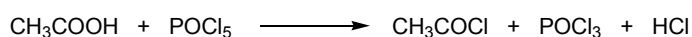
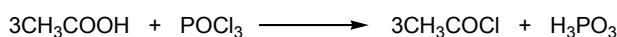
Najmniej reaktywnymi pochodnymi kwasów karboksylowych są aniony karboksylanowe, a najbardziej reaktywnymi są chlorki kwasowe. Przekształcanie kwasów karboksylowych w ich pochodne wymaga aktywacji grupy karboksylowej polegającej na zastąpieniu grupy hydroksylowej inną, lepiej odchodzącą grupą. Otrzymywanie amidów bezpośrednio z kwasów karboksylowych nie jest możliwe, gdyż powstają odpowiednie sole amonowe lub aminiowe, dopiero użycie chlorków lub bezwodników kwasowych pozwala uzyskać amidy z wysoką wydajnością. Szereg reaktywności kwasów i ich pochodnych w podstawieniu nukleofilowym można przedstawić następująco:



### Chlorki kwasowe (halogenki acylowe)

Halogenki acylowe są to związki powstałe poprzez podstawienie grupy hydroksylowej, znajdującej się w grupie karboksylowej, atomem fluorowca.

Chlorki kwasowe są otrzymywane poprzez działanie nieorganicznymi związkami chloru takimi jak trój- i pięciochlorek fosforu lub chlorek tionylu.



Obecność atomu fluorowca w cząsteczce halogenku kwasowego, poprzez ujemny efekt indukcyjny, zwiększa polaryzację podwójnego wiązania węgiel-tlen przyczyniając się tym samym do większej reaktywności w porównaniu z kwasami karboksylowymi. Halogenki kwasowe łatwo i energicznie reagują z odczynnikami nukleofilowymi, czemu towarzyszy wydzielanie ciepła.

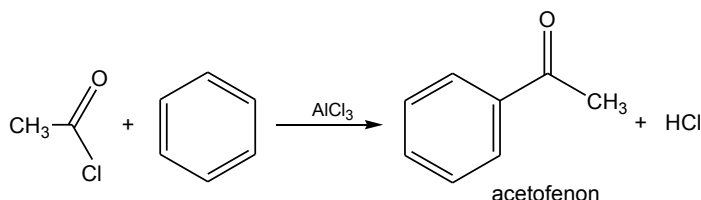
Reakcje halogenków kwasowych możemy podzielić na dwie grupy:

#### 1. Reakcje ze związkami zawierającymi tzw. aktywny wodór

Halogenki kwasowe w reakcji z wodą tworzą kwasy karboksylowe, reakcja z alkoholami (lub alkoholanami) prowadzi do powstania estrów, działanie amoniakiem lub aminami daje amidy, a hydrazyną – hydrazydy. W reakcji z hydroksyloaminą powstają kwasy hydroksamowe, z cyjankami – odpowiednie nityle, natomiast reakcja z solami kwasów organicznych prowadzi do powstania odpowiednich bezwodników kwasowych.

#### 2. Reakcje ze związkami aromatycznymi

W obecności kwasów Lewisa ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ) działanie halogenkami acylowymi na benzen i jego pochodne prowadzi do powstania odpowiednich ketonów zawierających układ aromatyczny bezpośrednio połączony z karbonylowym atomem węgla. Jest to tzw. reakcja Friedela-Craftsa).



### **BEZWODNIKI KWASÓW KARBOKSYLOWYCH**

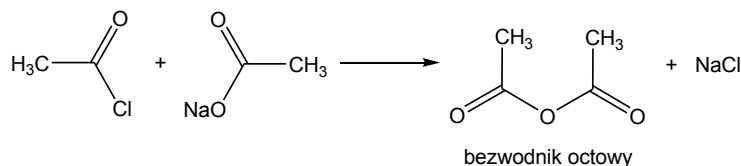
Bezwodniki kwasowe są to związki, w których dwie grupy acylowe są połączone ze sobą poprzez jeden atom tlenu. Bezwodników kwasowych kwasów jednokarboksylowych nie można otrzymać w wyniku dehydratacji odpowiednich kwasów. Otrzymujemy je w wyniku reakcji:

a. kwasów i chlorków kwasowych;

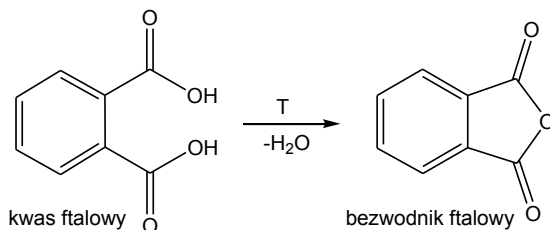
**Projekt „Przedmioty przyrodnicze – kluczem do zawodów przyszłości”. Wyższa jakość kształcenia przedmiotów chemiczno-biologicznych w I LO w Białymstoku dzięki nauczaniu poprzez eksperyment i współpracy z jednostką naukowo-badawczą”**

współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Podlaskiego na lata 2014-2020

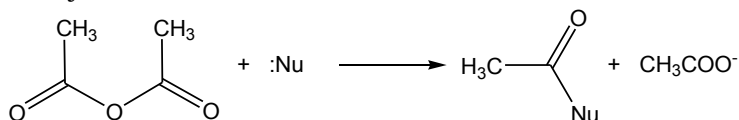
b. chlorków kwasowych i soli (najczęściej sodowych) kwasów karboksylowych:



Bezwodniki kwasów dikarboksylowych powstają przez dehydratację, która prowadzona jest w wysokiej temperaturze.



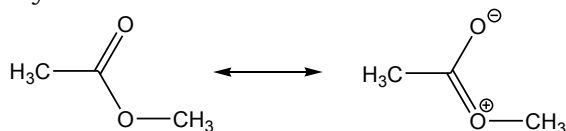
Bezwodniki kwasowe reagują energicznie, podobnie jak chlorki kwasowe, z wieloma odczynnikami nukleofilowymi.



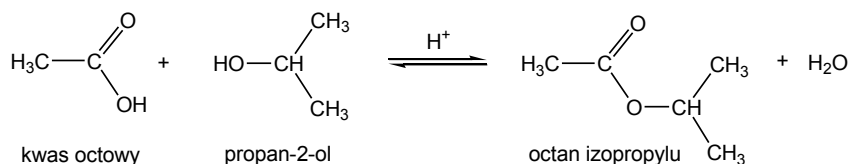
W obecności wody bezwodniki kwasowe ulegają hydrolizie do odpowiednich kwasów karboksylowych. W reakcji z alkoholami powstają estry, działanie amoniakiem prowadzi do otrzymania amidów I-rzędowych, a aminami do amidów drugo- lub trzeciorzędowych. Bezwodniki kwasowe wchodzi również w reakcję acylowania Friedela-Craftsa (reakcja acylowania pierścienia aromatycznego w obecności kwasów Lewisa).

### **Estry kwasów karboksylowych**

Estry kwasów organicznych są związkami powstałymi przez podstawienie atomu wodoru w grupie hydroksylowej alkoholu odpowiednią grupą acylową. Estry należy rozpatrywać jako hybrydę rezonansową poniższych struktur:



Estry kwasów karboksylowych można otrzymać w wyniku reakcji acylowania alkoholi lub fenoli kwasami, bezwodnikami, halogenkami kwasowymi. Najważniejszą metodą otrzymywania estrów jest reakcja estryfikacji Fischera, w której kwas karboksylowy reaguje z alkoholem w obecności katalizatora (mocny kwas nieorganiczny).



Estry ulegają następującym reakcjom chemicznym:

- amonolizie i aminolizie (odpowiednio reakcja z amoniakiem i aminami) w wyniku, czego powstają amidy;
- hydrolizie kwasowej lub zasadowej w wyniku, czego powstają kwasy karboksylowe i alkohole;
- tworzenia hydrazydów w reakcji z hydrazyną;
- redukcji w wyniku, czego powstają alkohole;
- kondensacji Claisena prowadzącej do powstania β-ketoestrów, oraz innym kondensacjom mieszanym.

## Reakcje grupowe kwasów, estrów, halogenków i bezwodników kwasowych

### 1. Próba na wytwarzanie estrów

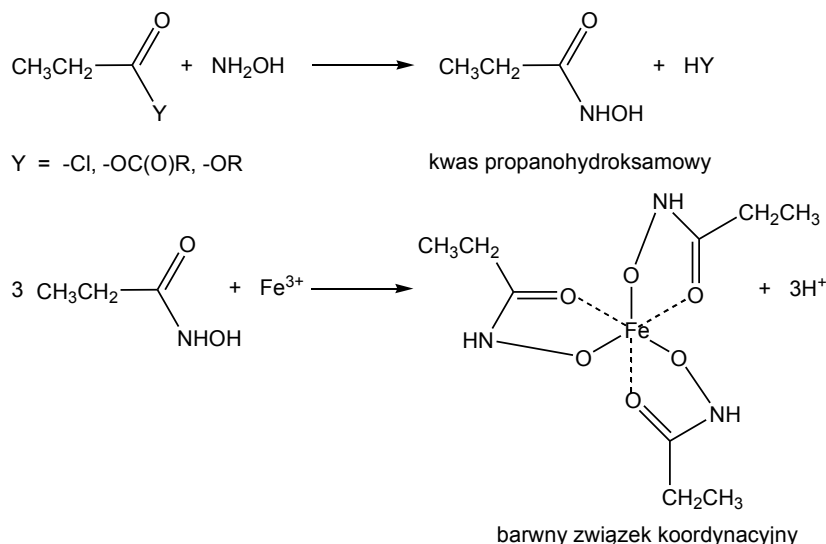
W reakcji z alkoholami powstają estry o charakterystycznym zapachu, często owocowo-kwiatowym. Próba ta pozwala wykluczyć obecność alkoholu w badanej próbce, natomiast przebieg reakcji umożliwia potwierdzenie obecności kwasu lub jego reaktywnych pochodnych.

Reakcja pomiędzy kwasem i alkoholem wymaga podwyższonej temperatury oraz udziału katalizatora, z reguły mocnego kwasu nieorganicznego. Bezwodniki i chlorki kwasowe reagują dość szybko z wydzielaniem ciepła. W przypadku chlorków dodatkowo w reakcji wydzielają się chlorowodór (gaz o ostrym, przenikliwym zapachu).

### 2. Próba hydroksamowa

Reakcja polega na otrzymaniu kwasów hydroksamowych, które z chlorem żelaza(III) tworzą sole kompleksowe o charakterystycznym czerwonym lub czerwono-brunatnym zabarwieniu. Przeprowadzenie pozytywnej próby dla kwasów karboksylowych wymaga ich uprzedniego przekształcenia w reaktywne pochodne, np. halogenki kwasowe.

W przypadku estrów kwasy hydroksamowe powstają w środowisku zasadowym, natomiast w przypadku halogenków i bezwodników kwasowych – w środowisku kwasowym.



### Amidy kwasowe

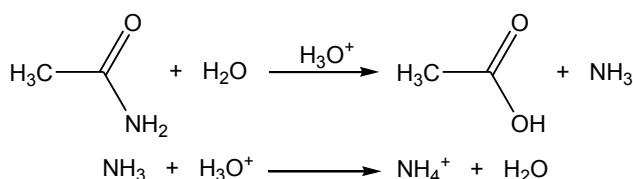
Amidami kwasowymi nazywamy pochodne amoniaku, w którym atom wodoru zastąpiony jest grupą acylową. Amidy otrzymuje się:

- przez ogrzewanie soli amonowych odpowiednich kwasów karboksylowych albo przez ogrzewanie kwasów karboksylowych z mocznikiem – tą metodą można uzyskać tylko amidy I-rzędowe,
- w wyniku amonolizy lub aminolizy chlorków kwasowych, bezwodników kwasowych oraz estrów,
- w wyniku hydrolizy nitryli.

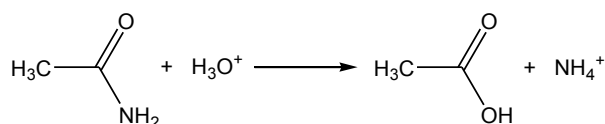
Reakcją, której amidy dość łatwo ulegają i którą często stosuje się w preparatyce organicznej, jest hydroliza amidów, zarówno zasadowa jak i kwasowa.

### 3. Kwasowa hydroliza amidów

Amidy w obecności roztworów kwasów i w podwyższonej temperaturze hydrolizują do odpowiedniego kwasu organicznego oraz soli amonowej (w przypadku hydrolizy amidu I-rzędowego) lub aminiowej (w przypadku amidów II- i III-rzędowych).

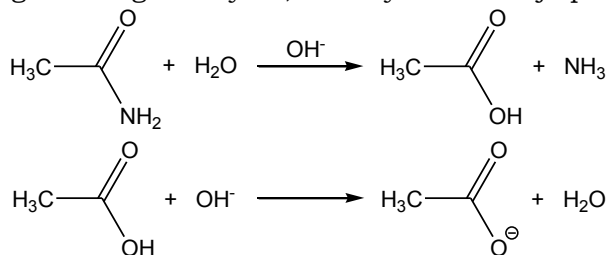


sumarycznie:

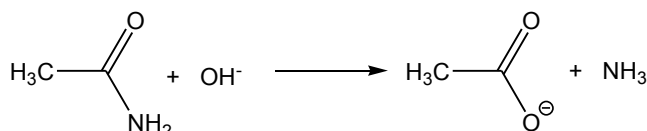


#### 4. Zasadowa hydroliza amidów

W obecności silnych zasad, także w podwyższonej temperaturze, amidy uwalniają amoniak (w przypadku amidów pierwszorzędowych) lub aminy (w przypadku amidów drugo- i trzeciorzędowych), jednocześnie powstają wtedy sole kwasów karboksylowych. Obecność amoniaku, a także niektórych amin można stwierdzić poprzez zbliżenie wilgotnego papierka uniwersalnego do wylotu ogrzewanego naczynia, w którym ta reakcja przebiega.



sumarycznie:



Inne znaczące reakcje dotyczą pierwszorzędowych amidów kwasowych i są to:

- dehydratacja do nityli pod działaniem środków odwadniających, np.  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SOCl}_2$ ;
- redukcja (za pomocą  $\text{LiAlH}_4$ ) do amin pierwszorzędowych o tej samej liczbie atomów węgla;
- degradacji Hofmanna (pod wpływem  $\text{Br}_2$  i  $\text{NaOH}$  lub  $\text{NBS}$ ) do amin o łańcuchu węglowym krótszym o jeden atom węgla.

#### Lipidy (tłuszcze)

Lipidy – to naturalnie występujące związki organiczne, izolowane z komórek i tkanek roślinnych lub zwierzęcych przez ekstrakcję rozpuszczalnikami niepolarnymi, takimi jak: eter, chloroform, benzen, aceton. Różną rozpuszczalność lipidów w rozpuszczalnikach organicznych można wykorzystać do ich rozdzielenia i wyodrębniania. Lipidy obejmują szereg różnie zbudowanych biocząsteczek, spełniających ważną rolę w świecie mikroorganizmów, roślin i zwierząt. Jako elementy żywych organizmów spełniają rolę materiału energetycznego, zapasowego i ochronnego, oraz biorą udział w przemianie materii, jako substraty lub składniki biokatalizatorów. Pod względem chemicznym lipidy stanowią grupę związków o budowie glicerydowej, jak również grupę związków o właściwościach podobnych do glicerydów, lecz o bardziej złożonej strukturze.

Lipidy możemy podzielić na:

- Lipidy proste
  - Woski (estry wyższych kwasów tłuszczowych oraz wyższych alkoholi),
  - Tłuszcze właściwe (glicerydy, czyli estry wyższych kwasów tłuszczowych i glicerolu),
- Lipidy złożone
  - Fosfolipidy (estry kwasu fosforowego),
    - Glicerofosfolipidy (fosforanowe pochodne glicerolu),
    - Sfingomieliny (fosforanowe pochodne sfingozyny),
  - Sfingolipidy (niefosforanowe pochodne sfingozyny),
    - Ceramidy (amidy kwasów tłuszczowych i sfingozyny),
    - Cerebrozydy (glikoceramidy),
  - Sacharolipidy (reszty kwasów tłuszczowych połączone są bezpośrednio z grupami hydroksylowymi polisacharydu),
- Pochodne lipidów
  - Terpeny,

**Projekt „Przedmioty przyrodnicze – kluczem do zawodów przyszłości”. Wyższa jakość kształcenia przedmiotów chemiczno-biologicznych w I LO w Białymstoku dzięki nauczaniu poprzez eksperyment i współpracy z jednostką naukowo-badawczą”**

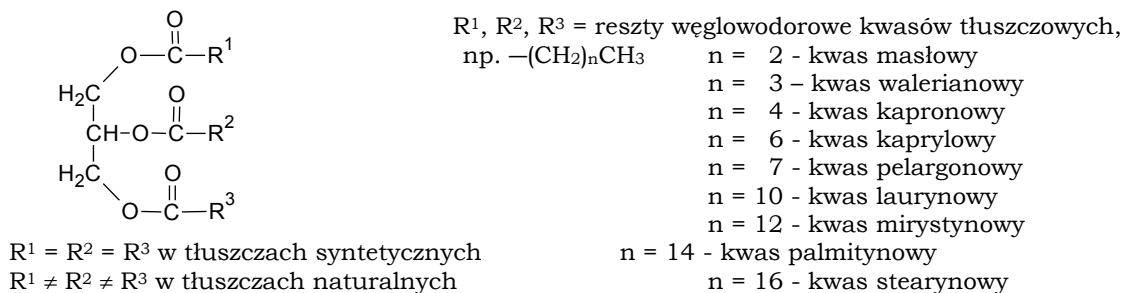
współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Podlaskiego na lata 2014-2020

## 7 | Strona

- 3.2. Steroidy,
- 3.3. Kwasy tłuszczowe,
- 3.4. Prostaglandyny,
- 3.5. Alkohole lipidowe.

**Tłuszcze właściwe** są to znane z życia codziennego oleje roślinne (olej rzepakowy, słonecznikowy, sojowy i inne) oraz tłuszcze zwierzęce (smalec, masło, łój). W organizmie człowieka najczęściej gromadzą się w tkance podskórnej, w tkance tłuszczowej jamy brzusznej, w tkance łącznej oraz w stanach patologicznych otluszczają serce, wątrobę, nerki. Tłuszcze proste pełnią w przyrodzie funkcje materiałów zapasowych w postaci, których organizmy magazynują energię. Tłuszcze mają ciepło spalania prawie dwa razy większe niż węglowodany i białka. W porównaniu z innymi składnikami żywności tłuszcze są najbardziej kaloryczne.

Tłuszcze właściwe zbudowane są z glicerolu (gliceryny) i wyższych kwasów tłuszczowych.



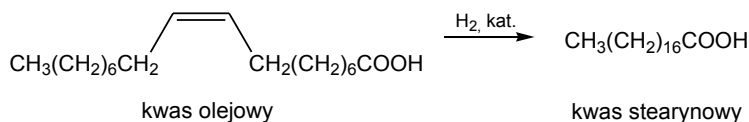
### 5. Próba akroleinowa

Reakcja ta pozwala odróżnić glicerolipidy lub glicerynę od substancji mineralnej pochodzącej z destylacji ropy naftowej (oleje mineralne). Glicerol ogrzewany w obecności czynników wiążących wodę (np.  $KHSO_4$ ), ulega odwodnieniu, przekształcając się w akroleinę, aldehyd nienasycony tj. prop-2-enal. Akroleina, jak każdy aldehyd wykazuje własności redukujące, dlatego można ją wykryć np. reakcją „lustra srebrnego”. Pary akroleiny, która jest lotną cieczą o nieprzyjemnym, duszącym zapachu, można wykryć poprzez zbliżenie paska bibuły nasączonego odczynnikami Tollensa do wylotu naczynia, w którym reakcja jest prowadzona. Obecne jony  $Ag^+$  redukują się do metalicznego srebra, bibuła przybiera kolor brunatny, aż do czarnego, zależnie od stężenia akroleiny.

### 6. Reakcje addycji do wiązania podwójnego:

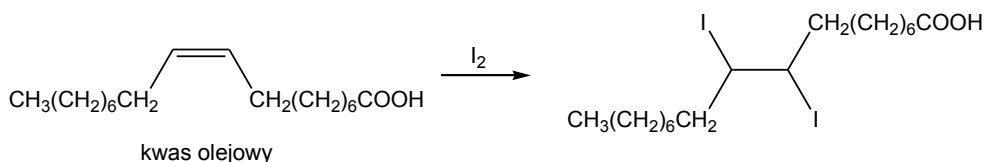
#### a. utwardzanie tłuszczów

Proporcje poszczególnych kwasów zmieniają się w zależności od rodzaju tłuszczu. Tłuszcze stałe o wyższej temperaturze topnienia mają przewagę kwasów tłuszczowych nasyconych np. tristearynian gliceryny – ciało stałe o temp. topnienia  $71^\circ C$ . Obecność natomiast kwasów nienasyconych świadczy o tym, iż mamy do czynienia z tłuszczami płynnymi, np. trioleinian gliceryny – temperatura krzepnięcia równa jest  $-17^\circ C$ . Zmianie charakteru tłuszczu z nienasyconego na nasycony towarzyszy zmiana stanu skupienia z ciekłego na stały. Z tego względu proces uwodornienia przeprowadzany na skalę przemysłową nosi nazwę utwardzania tłuszczów. Reakcję prowadzi się w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem, w obecności katalizatora niklowego.



#### b. przyłączanie jodu lub bromu

Nienasycone tłuszcze oraz kwasy tłuszczowe przyłączają fluorowce do wiązania wielokrotnego; odbarwiają wodę bromową oraz roztwory jodu.



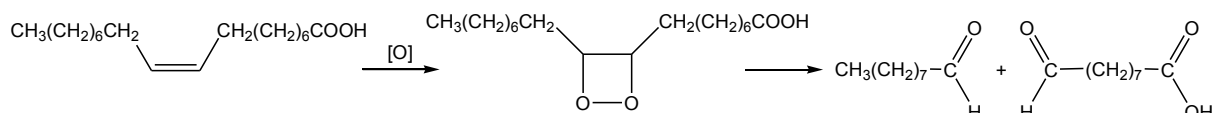
**Projekt „Przedmioty przyrodnicze – kluczem do zawodów przyszłości”. Wyższa jakość kształcenia przedmiotów chemiczno-biologicznych w I LO w Białymstoku dzięki nauczaniu poprzez eksperyment i współpracy z jednostką naukowo-badawczą”**

współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Podlaskiego na lata 2014-2020

### c. jęłczenie tłuszczów

Tłuszcze zawierające reszty nienasyconych kwasów tłuszczowych ulegają utlenieniu pod wpływem tlenu z utleniaczy, a także, choć znacznie wolniej, pod wpływem tlenu atmosferycznego. Wiązanie podwójne ulega rozerwaniu, a reszta kwasu tłuszczowego zostaje rozbita na dwie cząsteczki z terminalnymi grupami aldehydowymi.

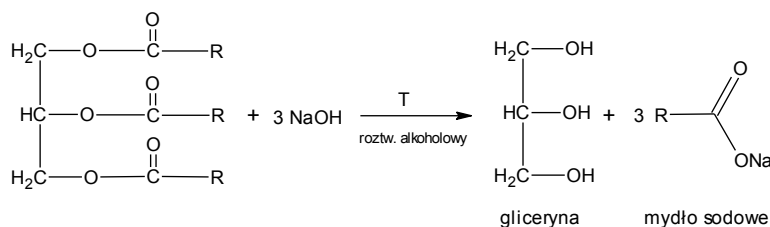
Reakcja ta zachodzi podczas jęłczenia tłuszczów, a gromadzące się aldehydy nadają im przykry smak i zapach.



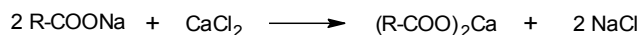
## 7. Zmydlanie tłuszczów

Tłuszcze właściwe łatwo ulegają hydrolizie w środowisku alkalicznym. Proces ten nazywa się zmydleniem tłuszczów. Hydroliza tłuszczów zachodzi także w przewodzie pokarmowym zwierząt i człowieka. Tłuszcze wprowadzone z pokarmem ulegają hydrolizie pod wpływem katalizatorów biochemicznych – lipaz.

W wyniku zmydlenia tłuszczów powstaje glicerol oraz rozpuszczalne mydła sodowe lub potasowe.



Mydła nierozpuszczalne - wapniowe, magnezowe, barowe, ołowiowe- otrzymuje się działając solami tych metali na roztwory wodne mydeł rozpuszczalnych.



Właściwości tłuszczów określają reakcje, które ustalają zawartość oraz rodzaj kwasów tłuszczowych w tłuszczach. Najważniejsze reakcje wyrażone są za pomocą liczb:

- liczba kwasowości** to liczba mg KOH potrzebna do zobojętnienia wolnych kwasów tłuszczowych, zawartych w 1 g tłuszczu. Liczba ta jest tym mniejsza, im świeższy jest tłuszcz,
- liczba zmydlenia** przedstawia liczbę mg KOH potrzebną do zobojętnienia wszystkich kwasów tłuszczowych zawartych w 1 g tłuszczu, zarówno wolnych jak i otrzymanych po zmydleniu,
- liczba estrowa** to liczba mg KOH potrzebna do zobojętnienia kwasów tłuszczowych związanych estrowo, a powstałych przy zmydleniu 1 g tłuszczu. Liczbę estrową otrzymujemy odejmując od liczby zmydlenia liczbę kwasowości. W tłuszczach obojętnych, tj. nie zawierających wolnych kwasów tłuszczowych, liczba estrowa równa się liczbie zmydlenia,
- liczba Reicherta-Meissla** oznacza liczbę cm<sup>3</sup> 0.1 M KOH i NaOH potrzebną do zobojętnienia lotnych kwasów tłuszczowych po jego zmydleniu. Liczba ta ma szczególne znaczenie w badaniu masła,
- liczba jodowa** określa ilość jodu w gramach, jaka wiąże 100 g tłuszczu. Liczba ta wykazuje ilościowo zawartość nienasyconych kwasów tłuszczowych.

Najbardziej rozpowszechnionymi w przyrodzie **lipidami złożonymi** są fosfolipidy (glicerofosfolipidy oraz sfingofosfolipidy). Znajdują się one w każdej komórce, w szczególnie dużym stężeniu występują w tkankach nerwowych oraz błonie komórkowej. Większość lipidów stosowanych w codziennym życiu pochodzi z dojrzałych nasion roślin oleistych.

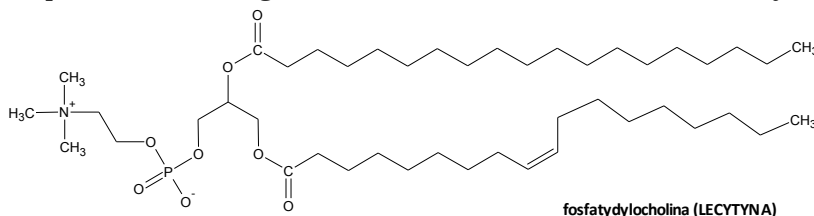
**Glicerofosfolipidy** są pochodnymi kwasu glicerofosforowego, który powstaje przez połączenie jednej cząsteczki gliceryny z jedną cząsteczką kwasu orto-fosforowego. Estryfikacja kwasami tłuszczowymi pozostałych dwóch grup hydroksylowych reszty glicerynowej (I- i II-rzędowej) prowadzi do powstania **kwasu fosfatydowego** (fosfatydu, 1,2-diacyloglicerolo-3-fosforanu).

## 9 | Strona

Połączenie jednej z wolnych grup hydroksylowych reszty fosforanowej fosfatydu ze związkiem o charakterze polarnym, także wiązaniem estrowym, daje glicerofosfolipid:

- fosfatydyloetanolaminę – estryfikacja z etanolaminą,
- fosfatydylocholinę (lecytynę) – połączenie z choliną,
- fosfatydyloserynę – estryfikacja z seryną,
- fosfatydyloinozytol – połączenie z inozytolem.

Najbardziej rozpowszechnionymi fosfolipidami są **lecytyny**, po raz pierwszy wyizolowane i scharakteryzowane przez francuskiego chemika i farmaceutę Teodora Gobley'a w roku 1845.



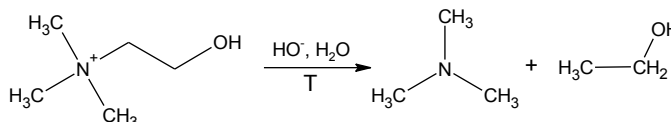
Lecytyny mają postać żółtawej masy o woskowatym wyglądzie i charakterystycznym zapachu. Surowcem do produkcji lecytyn (i innych fosfolipidów) są rośliny oleiste – soja, rzepak i słonecznik, bogatym ich źródłem jest także żółtko jaj kurzych, mleko oraz ryby. W wodzie pęcznieją, rozpuszczają się w eterze, alkoholach, tłuszczach i olejach. Ze względu na strukturę wykazują właściwości amfifilowe, dzięki czemu są doskonałymi naturalnymi emulgatorami, stosowanymi zarówno, jako składnik kosmetyków czy środków farmaceutycznych jak i dodatek do żywności (lecytynę dodaje się do lodów, czekolady, margaryny, sosów sałatkowych, ponieważ pomaga mieszać tłuszcze z wodą, a przy okazji działa odżywczo).

### 8. Badanie składu chemicznego lecytyn

W celu zbadania fosfatydylocholiny należy wykazać obecność jej poszczególnych składników poprzez wykonanie:

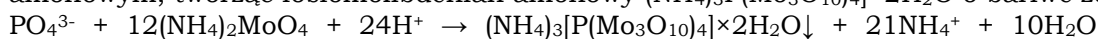
- próby akroleinowej,**
- próby dla tłuszczów właściwych,**
- wykrycie cholicy**

W środowisku silnie zasadowym lecytyna ulega hydrolizie z jednoczesnym uwolnieniem cholicy, która jest czwartorzędowym kationem aminowym i która w tych warunkach rozpada się do trimetyloaminy i glikolu etylenowego. Trimetyloamina ma charakterystyczny zapach solanki śledziowej, który pozwala zidentyfikować obecność cholicy w fosfolipidach.

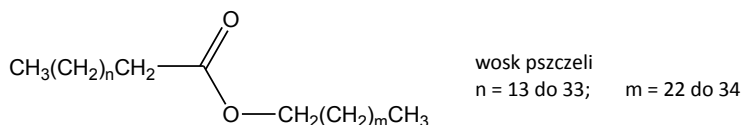


#### d. wykazanie obecności fosforu

Wykrywanie ortofosforanów w związkach organicznych, w tym również w fosfolipidach, jest skuteczne po zmineralizowaniu związku. W wyniku spalania prób fosforanów organicznych w osadzie pozostają tlenki różnych pierwiastków, także P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Wyługowany z osadu bezwodnik kwasu fosforowego, po zakwaszeniu stężonym kwasem azotowym(V) reaguje z molibdenianem amonowym, tworząc fosfomolibdenian amonowy (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[P(Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O o bariwie żółtej.



**Woski** są to nierozpuszczalne w wodzie tłuszczopodobne substancje stałe, służące często w świecie roślinnym i zwierzęcym jako powłoki ochronne. Substancje te zamiast glicerolu zawierają wyższe alifatyczne jednowodorotlenowe alkohole np. alkohol cetylowy, alkohol mirycylowy.



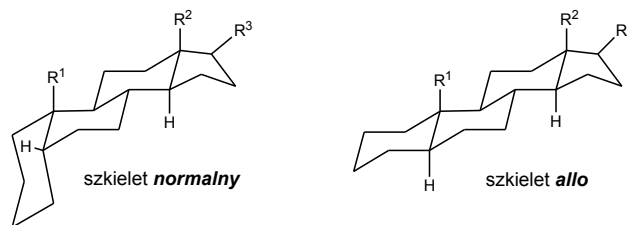
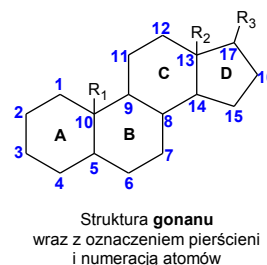
Często kwas i alkohol mają tę samą ilość atomów węgla. Fakt ten może wskazywać, że oba te składniki powstały z dwóch cząsteczek tego samego aldehydu w wyniku reakcji Cannizzaro. Jedna

cząsteczka aldehydu utlenia się do kwasu, druga redukuje się do alkoholu, po czym następuje estryfikacja.

Niektóre woski są zbudowane z kwasów tłuszczowych i steroli (cholesterolu, lanosterolu).

### Steroidy

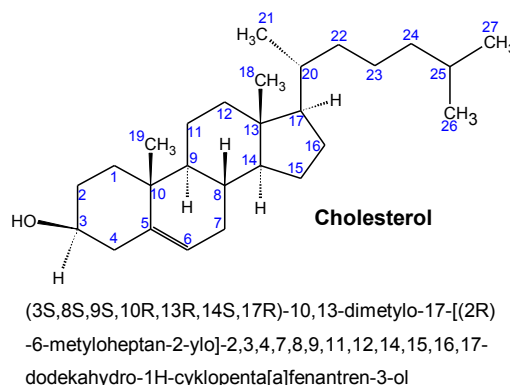
Steroidy są lipidami, których wspólną cechą jest występowanie w ich cząsteczkach szkieletu węglowego w formie czterech sprzężonych pierścieni, czyli **gonanu** (steranu, cyklopentanoperhydrofenantrenu). Poszczególne grupy steroidów różnicuje przede wszystkim wzajemny układ (konfiguracja cis/trans) skondensowanych pierścieni A/B, B/C, stopień nienasycenia, rodzaj i długość łańcuchów bocznych znajdujących się w pozycjach 10, 13 i 17 oraz obecność i położenie grup funkcyjnych takich jak hydroksylowa czy karbonylowa. Prawie we wszystkich steroidach podstawnikami  $R^1$  i  $R^2$  są grupy metylowe. W steroidach pierścienie A/B mogą być ustawione wobec siebie w konfiguracji „cis”, takie steroidy określono jako *normalne* z racji tego, że zostały odkryte jako pierwsze. Natomiast steroidy zawierające pierścienie A/B w układzie „trans” są określane jako *allo* (inny).



Podział steroidów ze względu na układ A/B i rozmiary łańcuchów R:

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Nazwa układu	
			A/B cis (normalny)	A/B trans (allo)
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	testan	androstan
CH <sub>3</sub>	H	H	estran	
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	pregnan	allopregnan
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	cholan	allocholan
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	koprostan	cholestan

Ważną grupę steroidów stanowią **sterole**, które w pozycji 3 posiadają grupę hydroksylową (—OH). Sterole mają szkielet cholestanu (A/B trans) lub koprostanu (A/B cis), różnią się także obecnością i położeniem podwójnych wiązań w pierścieniu B oraz w łańcuchu bocznym R<sup>3</sup>, a także budową tego łańcucha. Typowym steroidem, pochodzenia zwierzęcego jest **cholesterol**; jego odpowiednikiem w świecie roślinnym jest ergosterol (wiązania podwójne znajdują się pomiędzy C5-C6 oraz C7-C8, R<sup>3</sup> = —CH(CH<sub>3</sub>)—CH=CH—CH(CH<sub>3</sub>)—CH(CH<sub>3</sub>)—CH<sub>3</sub>). Cząsteczka cholesterolu ma strukturę cholestanu (układ pierścieni A/B trans, allo) i posiada jedno wiązanie podwójne pomiędzy 5 i 6 atomem węgla. Obie grupy metylowe znajdują się w pozycjach aksjalnych wobec płaszczyzny pierścieni, natomiast grupa hydroksylowa zajmuje pozycję ekwatorialną (położenie β), stąd inna nazwa cholesterolu to **3β-cholest-5-en-3-ol**.



Cząsteczka cholesterolu posiada aż 8 asymetrycznych atomów węgla, są to atomy znajdujące się w układzie cyklicznym oznaczone numerami 3, 8, 9, 10, 13, 14, 17 oraz atom węgla łańcucha R<sup>3</sup> oznaczony numerem 20. Teoretycznie cząsteczka cholesterolu powinna posiadać 256 (2<sup>8</sup>) izomerów optycznych, jednakże, jako cząsteczka pochodzenia naturalnego występuje tylko w jednej formie.

Cholesterol nie rozpuszcza się w wodzie, trudno w alkoholu etylowym, dobrze w rozpuszczalnikach organicznych o niskiej lub średniej polarności (węglowodory i ich chlorowcopochodne, octan etylu,

## 11 | Strona

tetrahydrofuran, dioksan, aceton). Do celów przemysłowych pozyskiwany jest przez ekstrakcję zmydlonych tkanek zwierzęcych oraz z wełny owczej (właściwie z wosku pozyskiwanego z wełny, tzn. lanoliny).

Cholesterol ulega takim reakcjom chemicznym, jakim ulegają grupy funkcyjne, które cząsteczka cholesterolu posiada. Obecność grupy hydroksylowej (II-rzędowej) sprawia, że cholesterol może ulec utlenieniu do ketonu, dając cholest-5-en-3-on, może też tworzyć estry poprzez połączenie z różnymi grupami acylowymi. Może także reagować jak alken biorąc udział w reakcji addycji elektrofilowej (uwodornienie do cholestanolu, przyłączanie chlorowców, przyłączenie HCl itp.).

### 9. Reakcja cholesterolu z bromem

Cholesterol odbarwia roztwór bromu w kwasie octowym, po pewnym czasie z mieszaniny reakcyjnej wytrąca się dibromocholesterol w postaci bezbarwnych igieł.

### 10. Tworzenie barwnych pochodnych sulfonowych

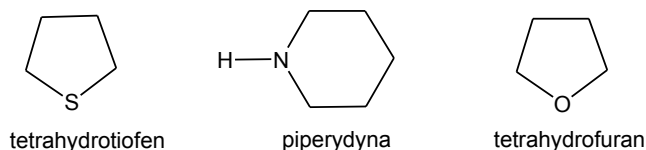
Sterole, takie jak cholesterol, zawierające podwójne wiązanie, w bezwodnym środowisku w reakcji z mocnymi kwasami dają barwne produkty. Pod wpływem stężonych kwasów (np.  $H_2SO_4$ ) dochodzi do odłączenia dwóch cząsteczek wody z dwóch cząsteczek sterolu i powstania bisterolu, którego pochodne sulfonowe są barwne:

- próba Salkowskiego** - czerwone
- próba Liebermana-Burcharda** - zielone, po pewnym czasie przechodzące w czerwone.

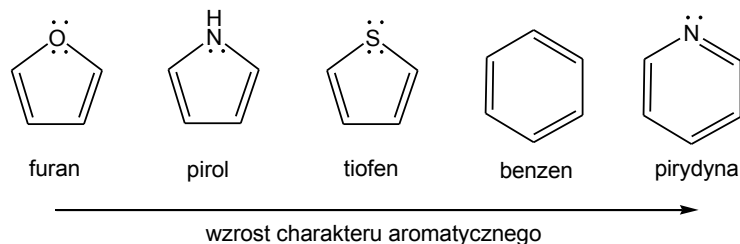
### Związki heterocykliczne

Heterocykliczne związki organiczne są związkami o budowie pierścieniowej, w których jeden lub więcej atomów pierścienia stanowią pierwiastki inne niż węgiel, tzw. heteroatomy, np. azot, tlen, siarka, fosfor, bor, cyna, krzem.

Nasycone związki heterocykliczne lub zawierające jedno wiązanie podwójne pomiędzy atomami w pierścieniu posiadają właściwości analogiczne do właściwości związków acyklicznych. Tetrahydrofuran jest typowym eterem, piperidyna – aminą drugorzędową, zaś tetrahydrotiofen – sulfidem.



Aromatyczne związki heterocykliczne wykazują właściwości typowe dla benzenu. Są odporne na utlenianie, chętnie wchodzi w reakcje substytucji, a nie przyłączenia. Charakter aromatyczny zależy od rodzaju związku. Podane poniżej przykłady podstawowych związków heterocyklicznych uszeregowano zgodnie ze zwiększającymi się właściwościami aromatycznymi w porównaniu z benzenem:



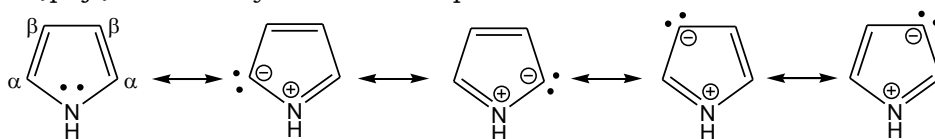
O znaczeniu związków heterocyklicznych świadczy ilość i różnorodność substancji tego typu występujących w przyrodzie, a także otrzymywanych na skalę przemysłową leków i barwników. Liczne związki spełniają ważne funkcje w organizmach roślinnych i zwierzęcych. Węglowodany można uznać za pochodne piranu lub furanu. Najbardziej rozpowszechnione są jednak związki heterocykliczne zawierające atomy azotu (kwasy nukleinowe, aminokwasy, białka, antybiotyki).

### Związki pięcioczłonowe.

Do pięcioczłonowych związków heterocyklicznych z jednym heteroatomem zaliczamy furan, pirol, tiofen. Każdy z nich wykazuje wyraźny charakter aromatyczny, wynikający z delokalizacji czterech elektronów  $\pi$  atomów węgla i pary elektronowej dostarczanej przez heteroatom – tworzy

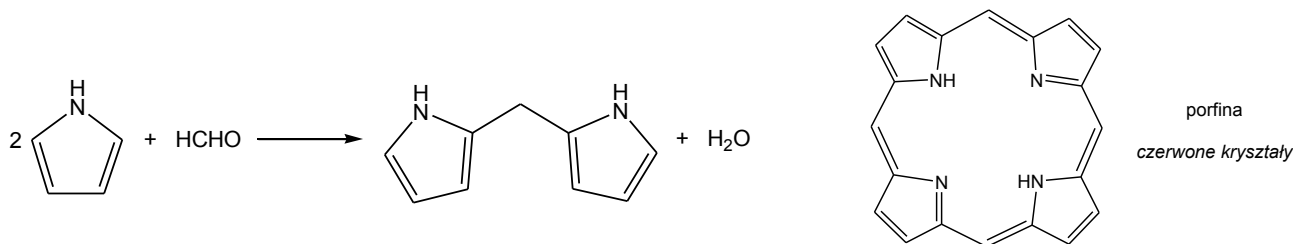
## 12 | Strona

się sekstet elektronowy. Łatwo reagują z odczynnikami elektrofilowymi w reakcjach substytucji, co wyjaśniają następujące struktury rezonansowe pirolu:



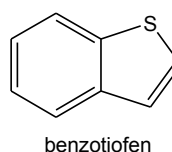
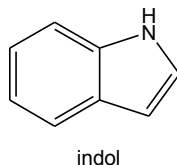
Pirol ma charakter amfoteryczny; jest zarówno słabym kwasem, jak i bardzo słabą zasadą. Rozpuszcza się w roztworach zasad, tworząc sole sodowe i potasowe oraz w rozcieńczonych kwasach. Prócz reakcji nitrowania, sulfonowania, acylowania, chlorowcowania, ulega również sprzęganiu ze związkami diazoniowymi. Podstawienie przebiega w pozycji 2 (α) pierścienia, jeżeli oba położenia α są zajęte – w położeniu β.

Pirol ulega kondensacji z aldehydami, tworząc pochodne dipirylometanu:



Dalsze kondensowanie tego typu prowadzi do utworzenia układu cyklicznego, tzw. porfina, która jest elementem strukturalnym hemoglobiny i chlorofilu. Pierścienie pirolowe w porfinie połączone są ze sobą mostkami metinowymi.

Furan, pirol i tiofen tworzą z benzenem układy skondensowane. W przyrodzie najbardziej rozpowszechniony jest *indol* (2,3-benzopirol), stanowiący szkielet tryptofanu i jego pochodnych, tryptaminy, serotoniny oraz wielu alkaloidów.

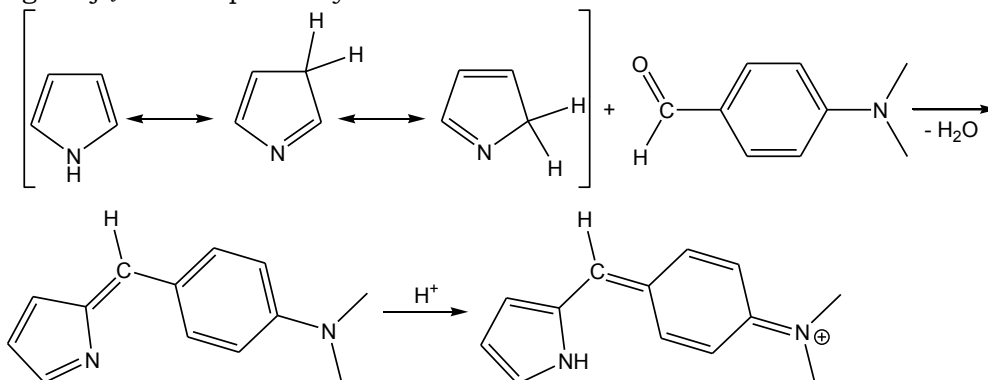


Ważnym biologicznie układem heterocyklicznym jest **pirazol** (1,2-diazol), który wprowadzić nie występuje w produktach naturalnych, ale jest podstawą wielu związków otrzymywanych syntetycznie takich jak barwniki oraz substancje biologicznie czynne, np. pestycydy oraz leki. Przykładem pochodnej pirazolu jest **antypiryna** (fenazon) – związek o właściwościach przeciwwgorączkowych, przeciwbólowych oraz przeciwzapalnych.

Do ważnych prób pozwalających wykryć wyżej opisane układy heterocykliczne są następujące próby:

### 11. Próba Ehrlicha

Pirol i jego pochodne w reakcji z aldehydem *p*-dimetyloaminobenzoesowym w obecności kwasu solnego dają barwne produkty:



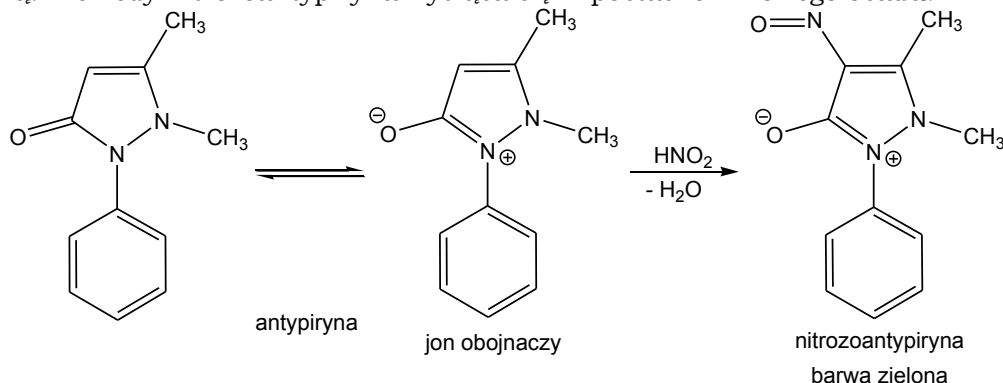
Pozytywny wynik próby Ehrlicha dają także I-rzędowe aminy aromatyczne (anilina) tworząc intensywnie pomarańczowe połączenia.

## 12. Wykrywanie indolu

Działając na indol formaliną w środowisku kwasu siarkowego(VI) można zaobserwować pojawienie się białego osadu oraz fioletowego pierścienia na granicy wolno mieszających się składników mieszanki reakcyjnej (patrz reakcja pirołu z aldehydami).

## 13. Wykrywanie antypiryny

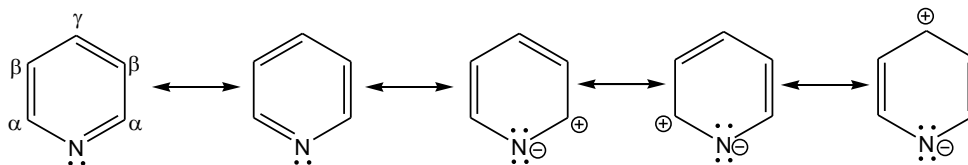
Antypiryna w postaci jonu obojnego o strukturze analogicznej do anionu fenolanowego reaguje z kwasem azotowym(III), dając nitrozoantypirynę o barwie zielonej, przechodzącej w oliwkową. Niekiedy nitrozoantypiryna wytrąca się w postaci oliwkowego osadu.



## Związki sześciocłonowe

Do sześciocłonowych związków heterocyklicznych należą między innymi pirydyna i pirymidyna, które mogą tworzyć układy skondensowane z innymi pierścieniami.

Charakter aromatyczny pirydyny wynika z delokalizacji sześciu elektronów  $\pi$ , po jednym od każdego z pięciu atomów węgla i jednego atomu azotu. Strukturę pirydyny przedstawia się jako hybrydę rezonansową następujących struktur:

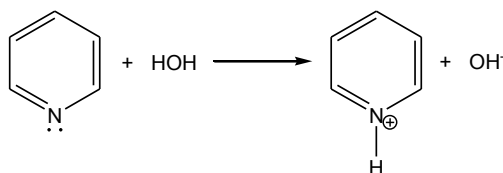


Taki rozkład ładunków w pierścieniu pirydyny sprawia, że jest ona bardziej podatna na substytucję nukleofilową niż elektrofilową, szczególnie w pozycjach 2 i 4 ( $\alpha$  i  $\gamma$ ).

## 14. Reakcje pirydyny i jej pochodnych

### a. Właściwości zasadowe

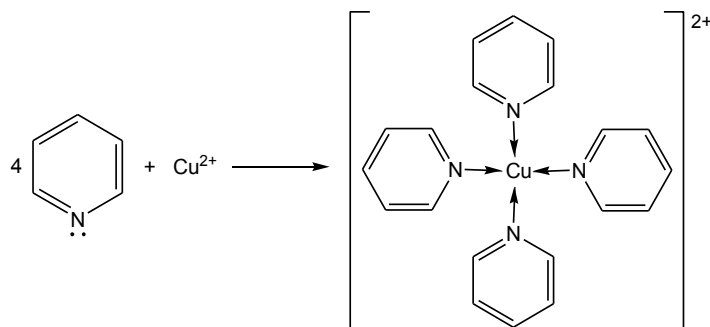
Ze względu na wolną parę elektronową azotu, pirydyna i jej pochodne wykazują słabe właściwości zasadowe (posiadają ugrupowanie charakterystyczne dla amin trzeciorzędowych). Wodne roztwory pirydyny i chinoliny (rozpuszcza się łatwiej w gorącej wodzie) wykazują odczyn zasadowy.



### b. Tworzenie związków kompleksowych

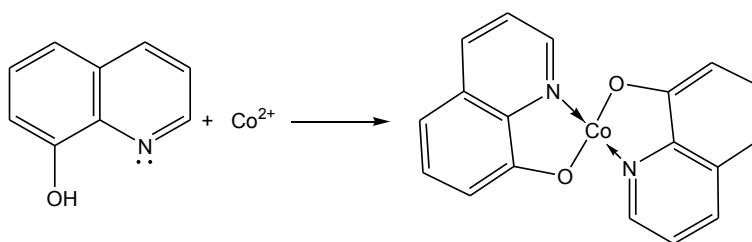
Pirydyna, jak również jej analogi skondensowane z pierścieniem benzenowym chętnie tworzą barwne połączenia koordynacyjne z jonami metali.

Pirydyna i chinolina w reakcji z  $\text{CuSO}_4$  pogłębiają niebieską barwę roztworu.



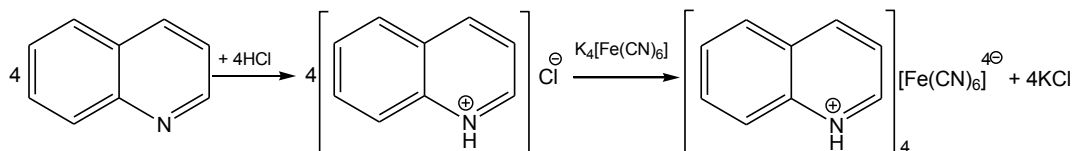
### 15. Tworzenie chelatów oksyny z jonami metali

8-Hydroksychinolina (oksyna) z większością metali (poza metalami alkalicznymi) tworzy barwne połączenia chelatowe (kleszczowe). Związki te wytrącają się w określonym pH. Zmieniając pH środowiska reakcyjnego można rozdzielić mieszaninę kationów metali poprzez stopniowe wytrącanie ich w postaci soli z 8-hydroksychinoliny. Z tego właśnie względu związek ten jest często używany do oznaczania jonów metali w roztworach wodnych.



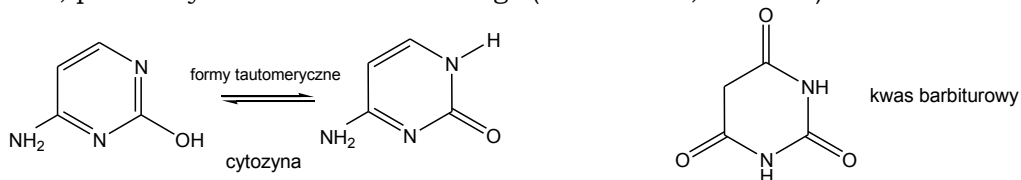
### 16. Reakcje zasad azotowych z heksacyjanożelazianem(II) potasu

Zasady azotowe (np. chinolina) z heksacyjanożelazianem(II) potasu tworzą dobrze krystalizujące, trudno rozpuszczalne sole. Kształt kryształów otrzymanych połączeń jest bardzo charakterystyczny, co pozwala na identyfikację wielu alkaloidów.



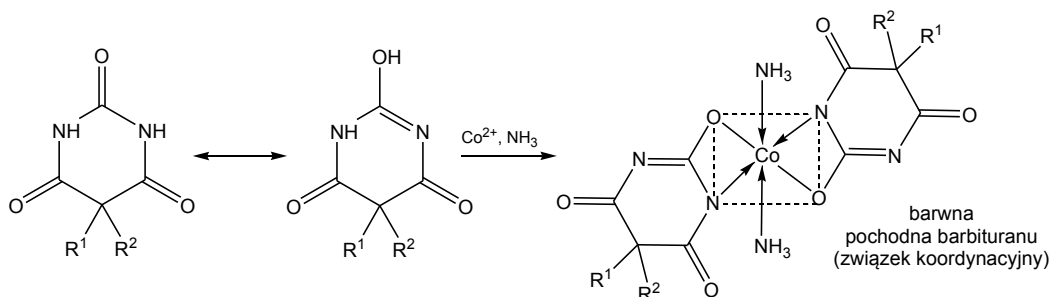
### 17. Próby na pochodne pirymidyny

Pirymidyna jest związkiem najważniejszym z diazyn, ze względu na rozpowszechnienie jej pochodnych. Struktura pirymidyny jest bardzo zbliżona do struktury pirydyny. Stanowi ją sześcioczłonowy pierścień aromatyczny z dwoma heteroatomami azotu w położeniach 1 i 3. Obecność drugiego atomu azotu potęguje właściwości chemiczne w porównaniu z pirydyną. Pirymidyna stanowi podstawowy układ dla zasad pirymidynowych, budujących kwasy nukleinowe (cytozyna, tymina, uracyl), a jako pierścień nasycony występuje w szeroko stosowanych barbituranach, pochodnych kwasu barbiturowego (Allobarbita, Luminal).



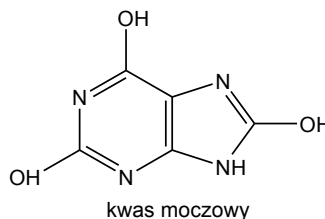
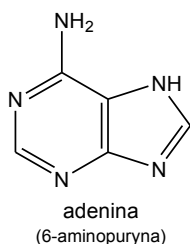
#### a. Reakcja Parriego na pochodne kwasu barbiturowego

Na obecność barbituranów w próbce wskazuje dodatnia **próba Parriego**, polegająca na tworzeniu z jonami kobaltowymi(II) w bezwodnym środowisku, w obecności zasad, fluoryzujących kompleksów o zabarwieniu czerwono-fioletowym. Dodatni wynik tej próby dają także pochodne puryny.

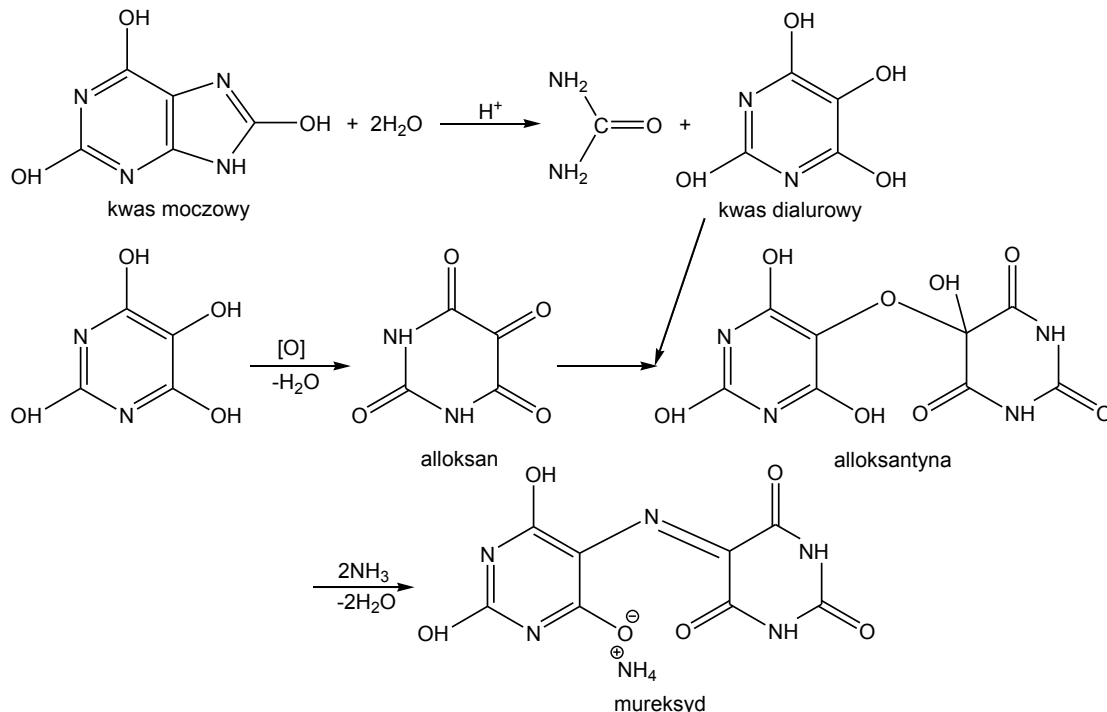


### b. Próba mureksydowa na pochodne puryny

Pirymidyna skondensowana z pierścieniem imidazolu (1,3-diazolu) stanowi kolejny bardzo ważny układ heterocykliczny, zwany **puryną**. Struktura ta występuje w adeninie i guaninie, kwasie moczowym a także w takich alkaloidach jak kofeina, teobromina i teofilina.



Charakterystyczną reakcją na układy purynowe jest **próba mureksydowa**, polegająca na ich utlenieniu do pochodnych kwasu purpurowego o zabarwieniu czerwonożółtym. Kwas moczowy pod wpływem kwasu azotowego(V) ulega hydrolizie do mocznika i kwasu dialurowego, który częściowo ulega utlenieniu do alloksanu. Obydwa produkty reakcji łączą się ze sobą tworząc trudno rozpuszczalną alloksantynę. Alloksantyna w obecności amoniaku tworzy mureksyd – sól amonową kwasu purpurowego.



Ponadto kwas moczowy, tak jak inne heterocykliczne pochodne fenoli oraz proste fenole, posiada zdolność redukowania soli kwasów fosforomolibdenowego i fosforowolframowego (**reakcja Folina**) do połączeń o niższym stopniu utlenienia metalu –  $\text{Mo}^{5+}$  do  $\text{Mo}^{3+}$  oraz  $\text{W}^{5+}$  do  $\text{W}^{3+}$ . Dokładna struktura tych barwnych połączeń nie jest znana.

**Projekt „Przedmioty przyrodnicze – kluczem do zawodów przyszłości”. Wyższa jakość kształcenia przedmiotów chemiczno-biologicznych w I LO w Białymstoku dzięki nauczaniu poprzez eksperyment i współpracy z jednostką naukowo-badawczą”**

współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Podlaskiego na lata 2014-2020

**Pytania sprawdzające**

1. Podaj przykłady kwasów jednokarboksylowych oraz ich bezwodników. Napisz równania otrzymywania odpowiednich halogenków acylowych.
2. Dlaczego kwasy karboksylowe mają wyższe temperatury wrzenia niż inne związki o podobnej masie cząsteczkowej?
3. Napisz równania reakcji otrzymywania octanu propylu trzema różnymi metodami.
4. Na czym polega i jakich związków dotyczy próba hydroksamowa?
5. Napisz równania reakcji, jakie należy przeprowadzić, aby uzyskać kwas butanohydroksamowy z kwasu butanowego.
6. Jak odróżnić od siebie kwas octowy i bezwodnik octowy?
7. Napisz równania hydrolizy kwasowej lub zasadowej następujących amidów: formamid, acetamid, butanoamid, N-metyloacetanilid, N,N-dipropyloacetamid,
8. Przedstaw podział tłuszczowców.
9. Omów liczby charakteryzujące jakość tłuszczów.
10. Na czym polega proces zmydlania tłuszczów?
11. W jaki sposób można otrzymać mydła rozpuszczalne i nierozpuszczalne w wodzie?
12. Na czym polega proces utwardzania tłuszczów?
13. Jak zachowują się kwasy tłuszczowe nienasycone pod wpływem tlenu z utleniaczy?
14. Przedstaw wzór cholesterolu.
15. Omów właściwości chemiczne cholesterolu. Napisz odpowiednie równania reakcji.
16. Narysuj wzory strukturalne: tiofenu, furanu, pirolu, pirydyny, pirymidyny, piperydyny, indolu, chinoliny, kwasu moczowego.
17. W jaki sposób wykryjesz pochodne pirolu?
18. Na czym polega reakcja antypiryny z kwasem azotowym(III)?
19. W jaki sposób udowodnisz zasadowość pirydyny, chinoliny, chininy?
20. Napisz równanie reakcji 8-hydroksychinoliny z jonami bizmutu(III).
21. Napisz równanie reakcji chinoliny z siarczanem(VI) miedzi(II).
22. Jak wykrywamy indol?
23. Podaj reakcje charakterystyczne dla kwasu moczowego. Na czym polega ich przebieg?
24. Podaj przebieg reakcji Parriego dla cytozyny.
25. Na czym polega próba mureksydowa?

## Instrukcja wykonania ćwiczenia Analiza jakościowa związków organicznych (cz.3)

### KWASY KARBOKSYLOWE

#### 1. Badanie kwasowego charakteru kwasów karboksylowych

**UWAGA!** W celu odróżnienia kwasów organicznych od nieorganicznych wykonać próbę z papierkiem Kongo oraz uniwersalnym papierkiem wskaźnikowym. Kwasy słabe i średniej mocy nie reagują z czerwienią Kongo, powodują jednak zmianę barwy papierka uniwersalnego.

Przygotować po 5 uniwersalnych papierków wskaźnikowych oraz papierków Kongo. Zwilżyć delikatnie wodą destylowaną, nadmiar wody strząsnąć. Położyć na szalce Petriego i na oba rodzaje papierków nanieść: kryształek  $\alpha$ -naftolu, kwasu szczawiowego, kwasu benzoowego, kropelkę stężonego kwasu octowego i 5% kwasu solnego. Zaobserwować zmianę zabarwienia wskaźników dla każdej substancji (często z przeciwnej strony papierka).

#### 2. Odróżnienie kwasów karboksylowych od fenoli

Do 1 cm<sup>3</sup> 5% roztworu NaHCO<sub>3</sub> dodać 2 krople badanej substancji (lub szczyptę w przypadku substancji stałej). Obserwować zachodzące zmiany. Równolegle wykonać próby dla 90% fenolu, kwasu benzoowego, kwasu szczawiowego i stęż. kwasu octowego.

#### 3. Próba na wytwarzanie estrów

W suchej probówce umieścić 0.5 cm<sup>3</sup> lodowatego (stężonego) kwasu octowego, następnie dodać 2 cm<sup>3</sup> etanolu i 0.5 cm<sup>3</sup> stężonego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Całość ogrzewać we wrzącej łaźni wodnej przez ok. 2 minuty. Probówkę ochłodzić w zimnej wodzie, następnie zawartość wlać ostrożnie do 5 cm<sup>3</sup> nasyconego roztworu Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (mieszanina może się pienić). Zaobserwować wydzielanie oleistej warstwy o charakterystycznym zapachu.

### ESTRY

#### 4. Badanie odczynu estrów

Na uniwersalny papierek wskaźnikowy nanieść kroplę octanu etylu. Wyciągnąć wnioski z obserwacji.

#### 5. Próba hydroksamowa

Do 0.5 cm<sup>3</sup> octanu etylu dodać 0.5 cm<sup>3</sup> nasyconego etanolowego roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy, 4 cm<sup>3</sup> 2 M etanolowego roztworu NaOH. Następnie otrzymaną mieszaninę zakwasić 2 M kwasem solnym i dodać kilka kropel 1% roztworu FeCl<sub>3</sub>. Obserwować pojawienie się charakterystycznego zabarwienia.

### AMIDY

#### 6. Badanie wpływu kwasów na amidy

Do acetamidu dodać 3 cm<sup>3</sup> 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wymieszać. Ogrzać do wrzenia trzymając u wylotu probówki zwilżony uniwersalny papierek wskaźnikowy. Obserwować zmianę jego barwy pod wpływem uwalnianego kwasu.

#### 7. Badanie wpływu zasad na amidy

W probówce umieścić acetamid, następnie dodać 3 cm<sup>3</sup> 10% wodnego roztworu NaOH, dokładnie wymieszać. Mieszaninę w probówce ogrzać do wrzenia trzymając u wylotu probówki zwilżony uniwersalny papierek wskaźnikowy i obserwować jego zmianę zabarwienia.

## LIPIDY

### 8. Powstawanie mydeł

Do kilku kropeł oliwy dodać parę kropeł 20% NaOH. Mieszaninę ogrzewać kilka minut we wrzącej łaźni wodnej. Do mieszaniny dodać 10 cm<sup>3</sup> wody i wstrząsnąć. Pienienie świadczy o obecności mydeł, czyli soli wyższych kwasów tłuszczowych.

### 9. Wydzielanie wolnych kwasów tłuszczowych

W zlewce o pojemności 100 cm<sup>3</sup> z płatków mydlanych sporządzić ok 50 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu mydła, następnie dodawać po kropli stężonego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aż roztwór wykaże odczyn kwasowy (wg uniwersalnego papierka wskaźnikowego). Roztwór przy tym mętnieje z powodu wydzielania się wolnych kwasów tłuszczowych. Wydzielone kwasy tłuszczowe ogrzewać przez kilka minut w celu zebrania ich w jedną warstwę na powierzchni płynu. Po oziębieniu pozostaje na powierzchni wody „plaster” kwasów tłuszczowych.

### 10. Przyłączanie fluorowca do nienasyconych kwasów tłuszczowych

Rozpuścić 3 krople kwasu olejowego w alkoholu etylowym, dodawać kroplami odczynnika Hübla (roztwór jodu i chlorku rtęci(II) w alkoholu etylowym). Płyn odbarwia się.

### 11. Wykrywanie glicerolu (pokaz)

W suchej probówce umieścić stały bezwodny KHSO<sub>4</sub> (warstwa ok. 1 cm) oraz kilka kropeł oleju. Na pasek bibuły Wh1 nanieść kroplę 5% AgNO<sub>3</sub> i na to samo miejsce kroplę stężonego amoniaku. Pasek bibuły umieścić u wylotu probówki. Probówkę z paskiem bibuły ogrzewać w płomieniu palnika do pojawienia się białych dymów akroleiny oraz zabarwienia się brzegu bibuły na kolor brunatny.

## STEROIDY

### 12. Wykrywanie i właściwości cholesterolu

#### a. Próba Salkowskiego ze stężonym H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Do suchej probówki odmierzyć około 1 cm<sup>3</sup> chloroformowego roztworu cholesterolu i podwarstwić ostrożnie 1 cm<sup>3</sup> stężonego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Warstwa kwasu fluoryzuje jasnozielono, a warstwa chloroformowa barwi się po paru minutach na kolor czerwony.

#### b. Próba Liebermana-Burchardta

Do około 1 cm<sup>3</sup> chloroformowego roztworu cholesterolu dodać 10 kropli bezwodnika octowego i 1 kroplę stężonego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Roztwór przybiera zabarwienie czerwone przechodzące w niebieskie zabarwienie, a następnie w zielone.

#### c. Reakcja cholesterolu z bromem

Kilka kryształków cholesterolu rozpuścić w 2 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu octowego i dodawać roztwór bromu w kwasie octowym do momentu, aż próbka przestanie się odbarwiać. Po chwili wydzieli się krystaliczny dibromocholesterol.

## ZWIĄZKI HETEROCYKLICZNE

### 13. Próba Ehrlicha na pochodne pirolu

Do jednej probówki wkroplić 5% roztwór pirolu, a do drugiej 5% roztwór aniliny. Do obu związków dodać kilka kropel odczynnika Ehrlicha (5 g aldehydu *p*-dimetyloaminobenzoesowego, 5 cm<sup>3</sup> stęż. kwasu solnego, 100 cm<sup>3</sup> etanolu). Zaobserwować i porównać zachodzące zmiany.

### 14. Reakcja antypiryny z kwasem azotowym(III)

Do 1 cm<sup>3</sup> 2% roztworu antypiryny dodać 1 cm<sup>3</sup> 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Często mieszając otrzymany roztwór wkroplić 1 cm<sup>3</sup> 5% NaNO<sub>2</sub>. Zaobserwować powstawanie nitrozoantypiryny o barwie zielonej.

### 15. Reakcja z odczynnikami Okhuma

Do jednej suchej probówki wsypać szczyptę 8-hydroksychinoliny, do drugiej szczyptę chininy. Do każdej z nich dodać 1 kroplę odczynnika Okhuma (2 g kwasu cytrynowego, 100 cm<sup>3</sup> bezwodnika octowego) i ogrzewać we wrzącej łaźni wodnej. Zaobserwować zmianę barwy.

### 16. Reakcja pochodnych pirydyny z jonami miedzi(II)

Do dwóch probówek wlać po 1 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, a następnie dodać dwie krople odpowiednio: benzenu – do pierwszej probówki, pirydyny – do drugiej. Do każdej probówki dodać po 1 kropli rozcieńczonego roztworu siarczanu(VI) miedzi(II). Zaobserwować zachodzące zmiany.

### 17. Reakcja 8-hydroksychinoliny z jonami metali

W 6 probówkach przygotować 6 różnych roztworów według poniższej tabeli. Zaobserwować tworzenie się różnobarwnych osadów.

Roztwory	Mg <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Bi <sup>3+</sup>
sól metalu	1 cm <sup>3</sup>	1 cm <sup>3</sup>	1 cm <sup>3</sup>	1 cm <sup>3</sup>	1 cm <sup>3</sup>	0.5 cm <sup>3</sup>
1% 8-hydroksychinolina	1 cm <sup>3</sup>	1 cm <sup>3</sup>	1 cm <sup>3</sup>	1 cm <sup>3</sup>	1 cm <sup>3</sup>	2 cm <sup>3</sup>
2 M CH <sub>3</sub> COOH	–	1 cm <sup>3</sup>	1 cm <sup>3</sup>	1 cm <sup>3</sup>	1 cm <sup>3</sup>	–
2 M NH <sub>3</sub> aq	1 kropla	1 cm <sup>3</sup>	1 cm <sup>3</sup>	1 cm <sup>3</sup>	1 cm <sup>3</sup>	1 cm <sup>3</sup>

### 18. Próba mureksydowa na pochodne puryny

Kilka kryształków kwasu moczowego umieścić w małej probówce. Dodać 1-2 krople stęż. HNO<sub>3</sub>. Mieszaninę odparować do sucha na wrzącej łaźni wodnej. Do suchej pozostałości dodać kroplę stężonego amoniaku. Zaobserwować pojawienie się barwy czerwonej.

### 19. Reakcja Parriego na pochodne kwasu barbiturowego

0.01 g barbitalu wstrząsać z 1 cm<sup>3</sup> metanolu. Otrzymany roztwór zlać z nad osadu do drugiej probówki. Do otrzymanego przesącza dodać 3 krople 5% metanolowego roztworu azotanu(V) kobaltu(II) i kroplę 10% amoniaku. Zaobserwować pojawienie się barwy czerwono-fioletowej.