



**Д.Ю.Корульский
Р.А.Музычкина**

**Анализ
органических
веществ**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
Казахский национальный университет имени аль-Фараби

Д.Ю.КОРУЛЬКИН, Р.А.МУЗЫЧКИНА

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Учебное пособие

Алматы
ЦДК-Глобус
2016

УДК 543.8 (075.8)
ББК 24.2я73
К69

Рекомендовано Ученым советом факультета химии и химической технологии КазНУ им. аль-Фараби

Рецензенты:

Д.х.н., проф. В.К.Ю (Институт химических наук им.А.Б.Бектурова)
Д.х.н., доц. О.Т.Жилкибаев (КазНУ им аль-Фараби)

К69 Корулькин Д.Ю.

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ: Учебное пособие /
Д.Ю.Корулькин, Р.А.Музычкина.- Алматы: ЦДК Глобус, 2016.-
86 с.

ISBN 978-601-04-1539-3

В издании изложена методология анализа и идентификации органических веществ в рамках дисциплины «Методы анализа органических веществ и материалов».

Каждая глава пособия включает современные подходы к анализу основных, промышленно-важных классов органических веществ. Пособие содержит наиболее воспроизводимые химические реакции для идентификации моно- и полифункциональных соединений с добавлением специфических областей спектральных методов идентификации скелета молекул и функциональных групп.

Учебное пособие предназначено для студентов химических факультетов при изучении органической и биоорганической химии, методов химического, хроматографического и спектрального анализа синтетических и природных органических веществ.

УДК 543.8 (075.8)
ББК 24.2я73

ISBN 978-601-04-1539-3

© Коллектив авторов, 2016

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время все большее значение приобретают приборные физические методы исследования органических соединений. С их помощью можно решать задачи качественного и количественного анализа, установления строения сложных органических молекул. Однако химические методы более доступны и до сих пор остаются востребованными, особенно для анализа моно- и полифункциональных соединений.

Обычно они основаны на простых химических реакциях и дают достаточно точную информацию о природе функциональных групп. Большинство реакций не требуют нагревания; используют минимальные количества анализируемых проб и выраженные признаки реакций (цвет, осадок).

Для анализа полифункциональных соединений, особенно растительного происхождения, где может быть сочетание более двух функциональных групп при разнообразии углеродного скелета, необходимо сочетание химического и спектрального методов.

Цель данного пособия – обеспечить специалистов в области анализа органических соединений разнообразными, доступными химическими методами для определения большинства наиболее типичных функциональных групп органических соединений.

Авторы не преследовали цели дать исчерпывающий обзор методов определения каждой функциональной группы, но руководствовались при отборе методик на их простоту, доступность и информативность.

Вопросы функционального органического анализа интересуют органиков-синтетиков, химиков, работающих, в области природных, высокомолекулярных соединений, а также биохимиков, фармацевтов, экологов.

Авторы

ВВЕДЕНИЕ

Настоящее учебное пособие включает различные методы анализа органических соединений по определению скелета молекул (спектральные методы), по функциональным группам (моно- и полифункциональных соединений различных групп), и по взаимному расположению заместителей. Следует отметить, что анализ органических соединений возможен только после их очистки, т.к. любые примеси могут исказить или сделать невозможным отнесение вещества к той или иной группе.

Перед описанием специфических качественных реакций, дается краткая характеристика каждой группе веществ с особенностями разнообразия углеводородных радикалов.

На каждую функциональную группу приводится несколько доступных реакций и читатель может выбрать наиболее доступную ему по набору реактивов, приборов или времени выполнения.

Учебное пособие предназначено для специализаций «Химия» и «Химическая технология органических веществ», где необходимо синтезировать или выделять из природных источников вещества любой природы, отнести их к определенной группе веществ или доказать строение.

- Если анализируемое вещество жидкое, определяют его температуру кипения и n_D и сравнивают со справочными данными.

- Если – сухое, определяют температуру плавления и по интервалу процесса плавления определяют степень чистоты вещества.

- Иногда проводят пробу сжигания. Если вещество сгорает полностью – вещество чистое.

- Пробу вещества (0,01-0,02 г) растворяют в 1-2 мл воды. Для веществ растворимых в воде определяют реакцию водных растворов на лакмус. Кислую реакцию будут иметь растворы фенолов, карбоновых и фенолокислот, а щелочную – растворы аминов, диаминов, алкалоидов.

- Если вещества нерастворимы или ограниченно растворимы в воде, проверяют растворимость соединения в 5% соляной кислоте. Вещество, которое растворится можно предположительно отнести к аминам. Слабоосновные ароматические амины дают соли только

с концентрированной кислотой, которые выпадают из раствора при разбавлении его водой.

- Затем вещество обрабатывают 5% раствором щелочи и 5% раствором бикарбоната натрия. В щелочи растворяются карбоновые кислоты и фенолы. Кислоты, кроме того, реагируют с бикарбонатом натрия с выделением двуокси углерода.

- Фенолы можно отличить от карбоновых кислот по реакции с раствором хлорного железа. При взаимодействии с растворами фенолов окраска раствора меняется. Реакция не специфична для фенолокислот – наложение разных оттенков.

- Пробу вещества растворяют в 1 мл спирта и прибавляют 0,5 мл раствора 2,4-динитрофенилгидразина в конц. серной кислоте. Вещество, которое образует при охлаждении осадок, является альдегидом или кетоном.

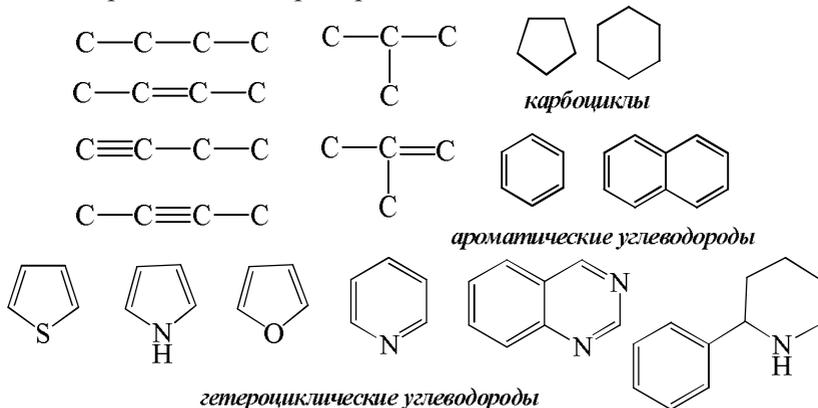
- Вещества по 0,01-0,05 г встряхивают с 1 мл холодной конц. серной кислоты. Растворяются спирты, а нитро- и галогенпроизводные образуют несмешивающиеся растворы.

- Принадлежность вещества к галогенпроизводным можно установить по пробе Бейльштейна. При сжигании на медной проволочке галогенпроизводные окрашивают пламя в зеленый цвет, а при наличии азота пламя окрашивается в коричневый цвет.

Далее для подтверждения своих предположений рекомендуется провести некоторые качественные реакции на разные классы соединений.

1. АНАЛИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ (скелет органических молекул)

Углеводороды бывают предельные, непредельные, нормального и изостроения, ароматические, карбо-, гетероциклические, конденсированные. Например:



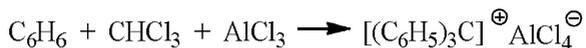
▪ Если соединения – углеводороды, прежде всего проверяют их растворимость в воде и серной кислоте. Насыщенные алифатические углеводороды нерастворимы в воде и в концентрированной серной кислоте. Ненасыщенные углеводороды (алкены) растворяются концентрированной серной кислотой. Ароматические углеводороды не растворяются в конц. серной кислоте на холоду, но могут растворяться при нагревании. Карбоциклы нерастворимы в воде, частично растворимы в конц. серной кислоте (образуют соли).

▪ Реакция с перманганатом калия. Непредельные соединения обесцвечивают раствор перманганата калия с образованием бурого или черного хлопьевидного осадка двуокиси марганца. Нужно учесть, что некоторые первичные и вторичные спирты и альдегиды дают аналогичную реакцию, однако она протекает медленнее.

Растворяют 0,05 г анализируемого вещества в 2 мл воды или 2 мл ацетона и по каплям добавляют 1% раствор перманганата калия. Наблюдают изменение окраски раствора.

▪ Реакция с хлороформом. Для отличия ароматических углеводородов от алифатических используется цветная реакция с

хлороформом в присутствии хлористого алюминия. Ароматические углеводороды образуют окрашенные соединения.

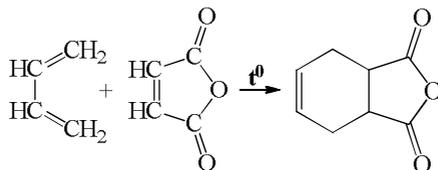


К 1-2 мл хлороформа, высушенного над хлористым кальцием, прибавляют 2-3 капли предполагаемого ароматического углеводорода, тщательно перемешивают и добавляют 0,5-0,6 г хлористого алюминия таким образом, чтобы часть порошка попала на стенки пробирки. Обращают внимание на окраску порошка на стенке и на цвет раствора. В реакции с бензолом возникает красно-оранжевая окраска, с дифенилом - пурпурная, с нафталином - синяя, с антраценом – зеленая. Эту реакцию дают и ароматические галогенпроизводные.

▪ **Реакция с формальдегидом.** Эта проба также позволяет отличить ароматические углеводороды от алифатических, т.к. первые дают окраску с реактивом, а вторые обычно не дают.

0,03 г исследуемого вещества растворяют в 1 мл неароматического растворителя, лучше всего в четыреххлористом углероде. Вносят 1 каплю 37-50% формалина в 1 мл конц. серной кислоты и осторожно перемешивают. При этом нужно обратить внимание на окраску верхнего слоя после сливания растворов и окраску после перемешивания. В зависимости от строения углеводорода, наблюдается разнообразная окраска.

▪ Для обнаружения сопряженных диенов можно использовать реакцию диенового синтеза с ангидридом малеиновой кислоты при нагревании:



Если проба положительна, образуется кристаллический продукт присоединения.

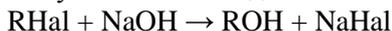
▪ Карбоциклы доказывают методом РСА, т.к. специфичных реакций для них не описано.

Отсюда различная поляризация связи C-Hal и реакционная способность.

▪ **Отщепление галогена действием щелочи и реакция с $AgNO_3$:** в пробирку с предполагаемым галогенопроизводным добавляют 1-2 мл раствора щелочи и осторожно, при взбалтывании, нагревают до начала кипения. Дают смеси остыть, отстояться, сливают часть водно-щелочного слоя, подкисляют его разбавленной азотной кислотой и добавляют несколько капель раствора $AgNO_3$.

Различие подвижности атомов галогена в исследуемом соединении очевидно из сравнения количеств и цвета образующихся осадков галогенидов серебра.

При одинаковом типе соединения, атом йода обычно связан менее прочно, чем атом брома и, тем более – хлора. Галоген у двойной связи малоподвижен; двойная связь у соседнего атома углерода значительно увеличивает подвижность атома галогена:



(нуклеофильный обмен $Hal^- \rightarrow OH^-$)

* Прочность связи галогена в ароматических галогенопроизводных: атом галогена в ядре не отщепляется ни щелочью, ни спиртовым раствором нитрата серебра (например: хлорбензол).

Если атом галогена находится в боковой цепи (α -), галоген отщепляется щелочью легче, чем у галогеноалканов.

* Типы галогенопроизводных, в зависимости от природы углеродного атома, можно идентифицировать в области 2700-2900 cm^{-1} (CH_3 , CH_2 , CH , $C-$); $C=C$ и $C\equiv C$ в скелете (2000-2150 cm^{-1}), алифатика или ароматика (в области «отпечатков пальцев» (700-1500 cm^{-1}), природа галогена (в области 450-700 cm^{-1})).

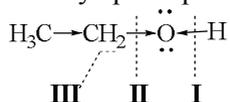
Большую информацию о природе радикала получают по ПМР-спектрам соединений, а о природе и количестве галогенов в молекуле достоверную информацию можно получить из масс-спектров, где после M^+ будет $M^+ - Hal$, а галогены по массе отличаются значительно и спутать их невозможно: F ($M^+ - 19$ и 19 m/z), Cl ($M^+ - 35$ и 35 m/z), Br ($M^+ - 80$ и 80 m/z), I ($M^+ - 127$ и 127 m/z).

Особенно масс-спектрометрия информативна для фторпроизводных, которые определить качественным химическим методом, без сопоставления со стандартными веществами, невозможно.

при этом необходимо проделать несколько реакций. Для спиртов рекомендуется определение $t_{\text{кип}}$, n_D , d .

Структуру радикала определяют реакциями, описанными в разделе 1 или по ИК-спектрам (алифатика-2700-2900 см^{-1} (CH_3 , CH_2 , CH , C), 2000-2150 см^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$), 2500-2700 см^{-1} (ОН-спиртовые), 700-1500 см^{-1} (ароматика), 3300-3450 см^{-1} (ОН-фенольные)).

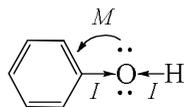
Все оксипроизводные могут реагировать с разрывом связей:



В реакциях I типа реакционная способность убывает в ряду первичные > вторичные > третичные.

В реакциях II типа – наоборот. При наличии третичного, вторичного и первичного α -водородных атомов возможны (при нагревании) реакции III типа.

Фенолы, за счет мезомерного эффекта кислее всех спиртов, т.е. I тип реакции проходит не только с Na (спирт), но и с NaOH (кислота).



Для того, чтобы различить первичные, вторичные и третичные спирты используется различная подвижность оксигруппы в реакции спиртов с раствором хлористого цинка в конц. соляной кислоте.

▪ **Реакция с реактивом Лукаса:** к 1 мл анализируемого вещества добавляют 6 мл реактива Лукаса. Смесь взбалтывают и оставляют стоять 2 минуты. Если спирт первичный – раствор остается прозрачным, если вторичный – происходит помутнение раствора, а если третичный – на дне образуется маслянистый слой акилгалогенида. Различить третичные и вторичные спирты можно пробой с конц. соляной кислотой без хлористого цинка. В этих условиях третичные спирты реагируют в течение 3-5 минут, а вторичные – не реагируют.

* Циклические спирты также дают эту реакцию.

▪ **Проба Дениже:** к нескольким каплям анализируемого вещества добавляют 3 мл реактива Дениже (5 г оксида ртути и 20 мл конц. серной кислоты в 100 мл воды) и нагревают 1-3 минуты. Первичные и вторичные спирты дают муть, переходящую в

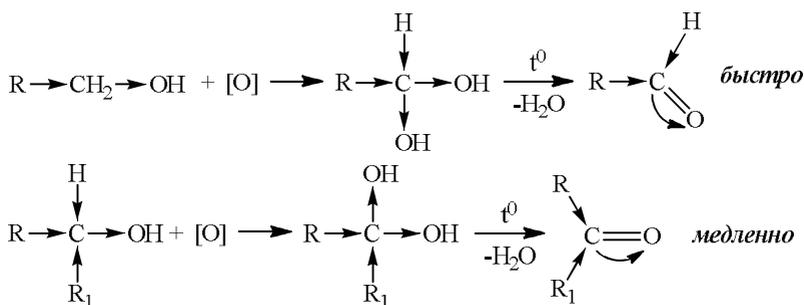
бесцветные осадки, третичные – образуют осадок желтого или красного цвета.

▪ **Реакция с хромовым ангидридом:** в пробирке смешивают исследуемое вещество с четыреххлористым углеродом или петролейным эфиром и прибавляют раствор хромового ангидрида в конц. серной кислоте. Если спирт первичный или вторичный, то раствор окрашивается в зеленый или голубой цвет. Третичный спирт не изменяет окраски реагента. Изменение окраски после 2 сек не следует принимать во внимание.

* Эту же реакцию дают циклопентанол и циклогексанол.

▪ **Реакция с раствором перманганата калия:** к пробе 1-2 мл анализируемого вещества добавляют 1-2 мл раствора перманганата калия, встряхивают. Первичные и вторичные спирты обесцвечивают раствор, третичные – нет.

▪ **Различие в легкости окисления:**



* Первичные отличаются от вторичных по запаху (цветочный – альдегиды, специфичный - кетоны).

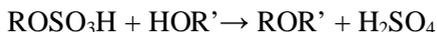
▪ **Реакция с концентрированной серной кислотой:** в пробирке смешивают равные объемы испытуемого вещества и концентрированной серной кислоты (1 мл + 1 мл).

Смесь сильно разогревается. Как только бурная реакция пройдет, нагревают смесь до начала кипения, затем удаляют пробирку от горелки и очень осторожно прибавляют к горячей смеси 5-10 капель исследуемого вещества. Если это спирт, сразу же появляется запах эфира.

При взаимодействии первичных спиртов с концентрированной серной кислотой первоначально образуется алкилсерная кислота:

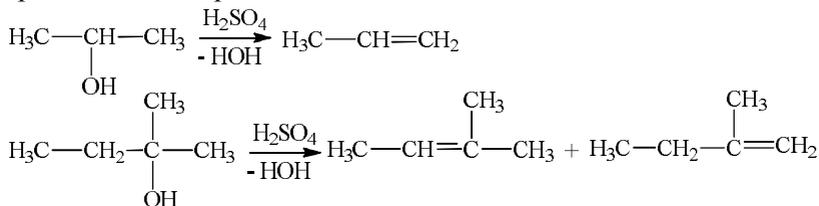


После дополнительного добавления спирта при нагревании образуется эфир:

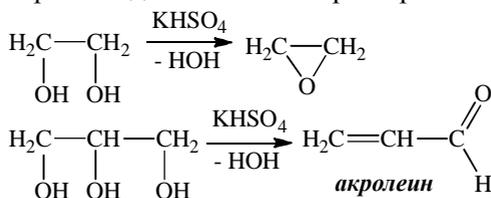


* По этой реакции высшие первичные спирты образуют, преимущественно, непредельные углеводороды и небольшие количества эфиров.

Вторичные и третичные спирты дегидратируют с образованием непредельных соединений:



▪ **Дегидратация двух и трехатомных спиртов:** к нескольким каплям исследуемого спирта в сухой пробирке добавляют около 1 г бисульфата калия (натрия), встряхивают смесь и осторожно нагревают до появления характерного запаха:

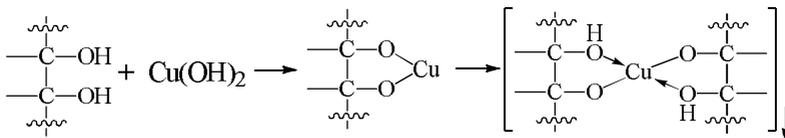


▪ **Комплексообразование многоатомных спиртов:** в пробирке получают гидроксид меди (раствор CuSO_4 добавляют к раствору щелочи), дают отстояться, надосадочный раствор сливают. В другую пробирку наливают испытуемый спирт или его водный раствор (если испытуемое вещество твердое) 1-5 мл, вносят стеклянной палочкой осадок гидроксида меди, встряхивают и наблюдают изменение цвета раствора и осадка, растворимость осадка. Затем добавляют 2 мл разбавленной соляной кислоты и вновь наблюдают изменение окраски.

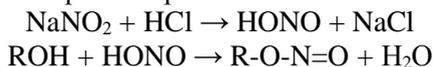
С увеличением числа OH -групп в молекуле любого спирта, степень ионизации атомов водорода этих групп возрастает, поэтому многоатомные спирты имеют уже заметные, хотя и очень слабые, кислотные свойства.

Если в молекуле спирта есть рядовое расположение хотя бы двух ОН-групп, то гидроокись меди в щелочном растворе сначала образует алкоголят меди, который затем превращается в комплексный катион с участием уже 4-х ОН-групп. Именно эти комплексные ионы обуславливают интенсивную синюю или фиолетовую окраску раствора.

При добавлении кислоты, окраска жидкости исчезает или уменьшается ее интенсивность:



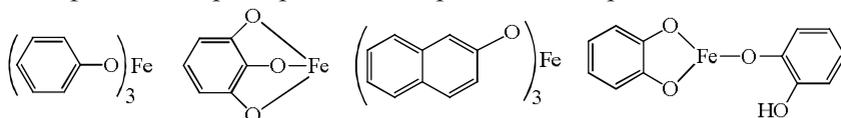
▪ **Взаимодействие первичных спиртовых групп с азотистой кислотой:** 1 г нитрита натрия растворяют в 2 мл воды, добавляют 1-1.5 мл спирта, охлаждают в смеси воды со льдом. В другой пробирке смешивают 1 мл концентрированной соляной кислоты и 1 мл воды. Осторожно, малыми порциями, вливают кислоту в водно-спиртовой раствор нитрита натрия, постоянно взбалтывая и охлаждая. Над водным раствором всплывает желтоватый слой нитрита с приятным запахом:



Если к полученному нитриту добавить 1-2 капли раствора щелочи и смесь встряхнуть, слой сложного эфира и его запах исчезают (щелочной гидролиз эфиров).

* Чтобы отличить любые спирты от фенолов проводят **реакцию с хлоридом железа (III)**.

Для большинства фенолов, нафтолов и других типов полифенолов, характерна цветная реакция с хлорным железом:



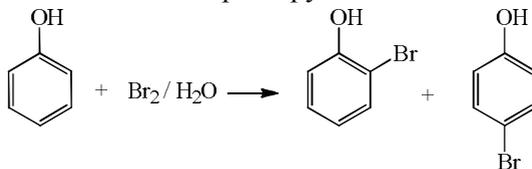
Цвет таких различных продуктов реакции различный (зависимость от атомности и расположения ОН-групп).

Коричневый цвет возможен за счет реакции кислот с FeCl_3 , фенолы дают серое, голубоватое, фиолетовое, зеленое и красное окрашивание.

* Взаимодействие с солями (FeCl_3) подтверждает кислотный характер фенолов.

▪ **Реакция фенолов с бромной водой**

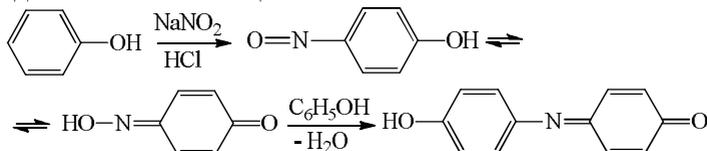
Бензол не реагирует с бромной водой, фенолы и нафтолы со свободными о- и п- положениями обесцвечивают бромную воду, при этом возможно выпадение осадков желтоватого цвета, в зависимости от соотношения реагирующих веществ:



* OH – ориентант I рода, направляет электрофильное замещение в о- и п-положения.

Большинство фенолов с незамещенным п-положением дают окрашенные соединения по реакции с азотистой кислотой.

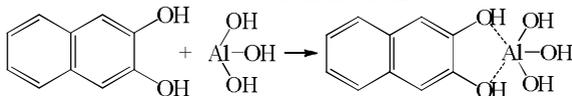
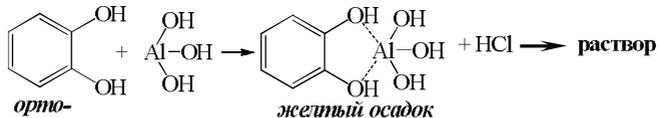
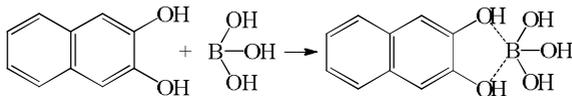
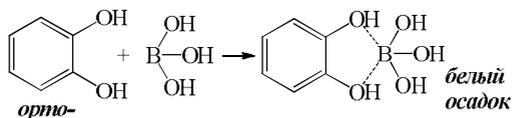
▪ **Реакция фенолов с азотистой кислотой (реакция Либермана):** в пробирке растворяют 0,5 г NaNO_2 в 3,5 мл соляной кислоты, прибавляют 1 мл раствора анализируемого образца и наблюдают изменения в цвете:



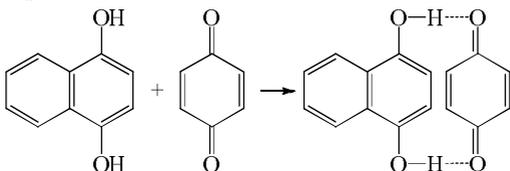
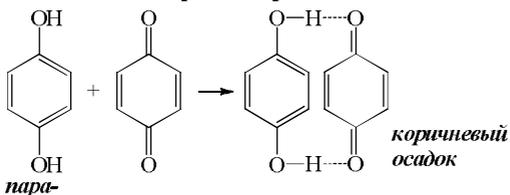
К водному раствору исследуемого вещества добавляют 0,5 мл конц. серной кислоты и 1 каплю 10% раствора нитрита натрия. При встряхивании смесь окрашивается в фиолетово-синий цвет.

Окрашенную жидкость осторожно выливают в 5 мл воды образуется розово-красный раствор. 1 мл этого раствора подщелачивают 1 н раствором щелочи, розоватая окраска переходит в зеленую и синеватую. При подкислении жидкость вновь приобретает первоначальную окраску.

* Атомность фенолов и нафтолов определяют титрованием, определением рН и реакциями:



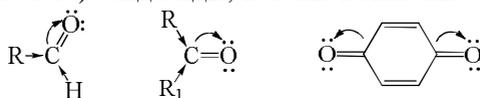
"Хингидронная проба"



* Для нафтолов реакционная способность α- и β-ОН отличается.

4. АНАЛИЗ КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

К этой группе относятся (независимо от структуры углеродного скелета) альдегиды, кетоны и хиноны.



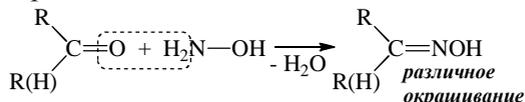
Следует отметить, что карбонилсодержащих соединений очень много; сюда могут быть отнесены также кислоты (R-COOH), ангидриды, сложные эфиры, лактоны, амиды, галогенангидриды, многие природные вещества, карбо- и гетероциклические соединения.

Для любой C=O группы характерно электрофильное присоединение ($^{\oplus}\sigma\text{C}=\overset{\ominus}\sigma\text{O}$) и нуклеофильное отщепление ($\text{C}=\overset{\ominus}\sigma\text{O}$).

* Для определения любых карбонилсодержащих соединений существует много методов.

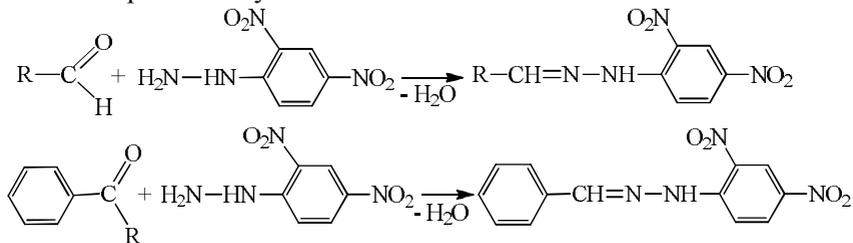
* Производные альдегидов и кетонов (ацетали, кетали, имины) также могут быть определены некоторыми методами, если в условиях анализа предусмотрен их гидролиз до свободных карбонилсодержащих соединений. Чаще других используется доступный метод образования оксимов.

▪ **Реакция с гидроксиламином** солянокислым в среде триэтанолamina, который связывает HCl и в реакции участвует свободный гидроксилamin:

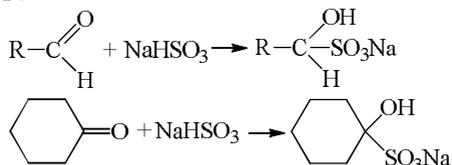


* Низкие концентрации карбонилсодержащих соединений количественно определяют колориметрическими методами, например, с фенилгидразином.

▪ **Реакция с 2,4-динитрофенилгидразином:** к 1-2 каплям кетона или альдегида прибавляют 1 мл солянокислого раствора 2,4-динитрофенилгидразина, охлаждают и наблюдают выпадение желтых или красных осадков; иногда выпадает масло, которое при стоянии кристаллизуется.



▪ **Реакция с бисульфитом натрия:** к 1 мл кетона или альдегида прибавляют 1 мл насыщенного раствора бисульфита натрия, встряхивают и охлаждают. Появление осадка бисульфитного производного свидетельствует о присутствии карбонильной группы:



В результате реакции образуются хорошо кристаллизующиеся бисульфитные производные.

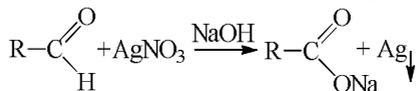
▪ **Реакция с нитропруссидом натрия**

В присутствии альдегидов и кетонов нитропруссид натрия – (пентацианонитрозоферрат натрия) окрашивается в красно-фиолетовый цвет, причем наиболее яркую окраску дают кетоны. Ароматические карбонильные соединения, в которых C=O группа связана с незамещенным ароматическим ядром и формальдегид не дают этой реакции!

В пробирку наливают 1 мл воды, 2-3 капли исследуемого вещества и 1 мл 0,5% раствора нитропруссида натрия в воде. После приливания нескольких капель 10% раствора щелочи смесь принимает красно-фиолетовую окраску, которая, в некоторых случаях, может перейти в желтую. При подкислении уксусной кислотой окраска не меняется.

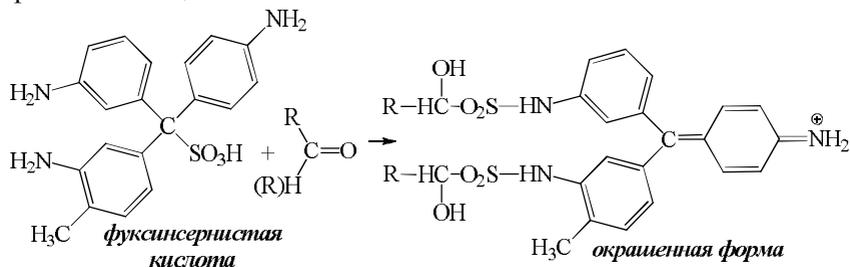
▪ **Реакция «серебряного зеркала».** Все альдегиды восстанавливают аммиачный раствор окиси серебра (**реактив Толленса**): смешивают 1 мл свежеприготовленного 10% раствора нитрата серебра и 1 мл 10% раствора едкого натра. В смесь по каплям вносят 2% раствор аммиака до растворения выпавшего осадка гидроокиси серебра. Добавляют несколько капель раствора исследуемого альдегида, осторожно нагревают на водяной бане.

Металлическое серебро оседает на стенках пробирки. Если пробирка недостаточно чистая, то выпадает черный осадок серебра.



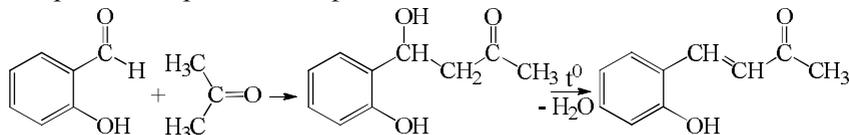
* По этой реакции отличают все альдегиды от кетонов.

▪ **Реакция с фуксинсернистой кислотой (реакция Шиффа):** к раствору фуксинсернистой кислоты (фуксин + сульфит натрия + HCl) приливают анализируемое вещество, перемешивают и оставляют на 5 минут. Раствор окрашивается в красный или сине-фиолетовый цвет.



* Эта реакция легче проходит для альдегидов.

▪ **Реакция с салициловым альдегидом:** около 0.05 г анализируемого вещества, 0.5 мл салицилового альдегида и 4 мл воды, перемешивают, добавляют 2 мл конц. серной кислоты, нагревают 15 минут на водяной бане. Верхний слой окрашивается от оранжево-красного до фиолетового:



* Эта реакция более характерна для кетонов.

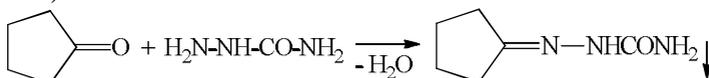
▪ **Реакция окисления с реактивом Фелинга ($\text{Cu}(\text{OH})_2$ + сегнетова соль):** к 1 мл исследуемого раствора альдегида добавляют 0,5 мл разбавленного раствора щелочи, затем по каплям раствор сульфата меди до образования осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$; смесь нагревают до начала кипения. Можно использовать реактив Фелинга (1 мл к 1 мл анализируемого образца).

Осадок меняет окраску: $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (голубой) \rightarrow CuOH (желтый) \rightarrow CuO (черный) \rightarrow Cu_2O (коричнево-красный) \rightarrow $\downarrow \text{Cu}$ (розовый).

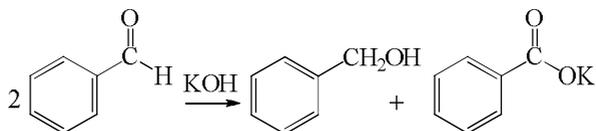
* Различные альдегиды при окислении дают различные по цвету осадки. Все альдегиды окисляются легче кетонов.

Ароматические альдегиды дают все описанные реакции, но не восстанавливают раствор Фелинга.

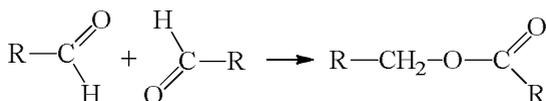
Для отделения карбонилсодержащих соединений от веществ других классов или разделения альдегидов и кетонов используют **реакцию с семикарбазидом**: к анализируемой пробе добавляют 1-2 мл раствора семикарбазид, нагревают 1-2 минуты, охлаждают и добавляют еще 1-5 капель раствора семикарбазид, выпадает осадок (цвет зависит от анализируемого карбонилсодержащего вещества).



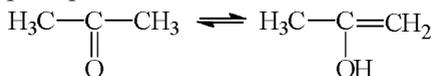
▪ **Реакция Канинциаро-Тищенко**: к 1 мл анализируемого ароматического альдегида добавляют при встряхивании 5 мл 10% спиртового раствора KOH. Смесь разогревается и выпадает бензойнокислый калий.



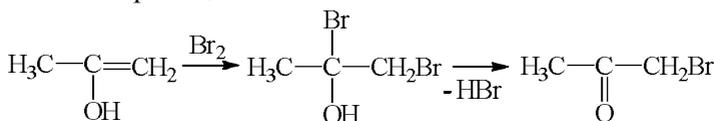
Тищенко В.Е. показал, что и альдегиды жирного ряда способны к «гидриднему перемещению», но первой фазой реакции является образование сложного эфира, который затем гидролизуетея щелочью:



* Многие карбонильные соединения, при наличии хотя бы одного α-Н атома перегруппировываются по типу кето-енольной таутомерии. Например:

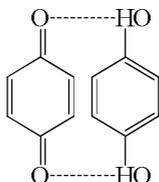


Если добавить раствор брома, возможно его присоединение по двойной связи, а затем отщепляется один атом в виде HBr с образованием бромацетона:



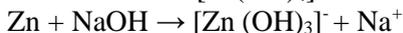
▪ В сухую пробирку помещают 0,5 мл раствора брома в CCl_4 и добавляют по каплям исследуемое вещество. Ярко окрашенная бромом жидкость при осторожном нагревании быстро обесцвечивается и выделяется HBr (резкий запах, дым, лакмус окрашивает в красный цвет).

Хиноны определяют реакцией получения хингидрона по реакции с гидрохиноном.

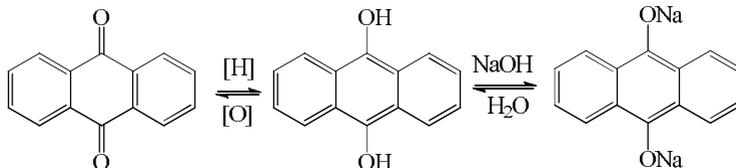


Хингидрон интенсивно окрашен, мало растворим в воде.

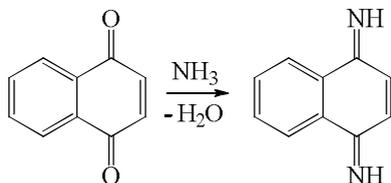
▪ **Восстановление хинонов:** в пробирку помещают несколько кристалликов исследуемого хинона (бензо-, нафто-, антра-), 2-3 мл разбавленного раствора щелочи и нагревают смесь до кипения; видимых изменений при этом не наблюдается. Прибавляют на кончике шпателя порошок цинка или алюминия и продолжают нагревать еще 1-2 минуты, затем смесь охлаждают. По окончании выделения пузырьков водорода, жидкость окрашивается в яркий цвет; при встряхивании раствор обесцвечивается. Если добавить еще порошок металла, жидкость снова окрашивается.



Выделившийся водород реагирует по $C=O$ группе, например:



▪ **Реакция хинонов с аммиаком:** в пробирку помещают несколько кристаллов исследуемого хинона, добавляют 2-3 капли раствора аммиака (лучше 5%), встряхивают смесь и оставляют на 1-2 минуты, снова встряхивают и появляется желтое окрашивание раствора, а при длительном стоянии или при легком нагревании выпадает желтый осадок иминов:



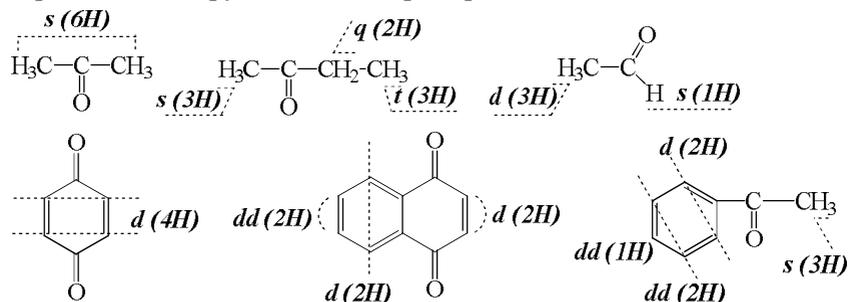
* Эту реакцию дают все карбонилсодержащие соединения при легком нагревании.

В ИК-спектре карбонилсодержащие соединения идентифицируют по области поглощения $1600-1800\text{ см}^{-1}$. Сначала, прописываются полосы поглощения хинонов и кетонов $1640-1680\text{ см}^{-1}$, затем альдегидов $1700-1715\text{ см}^{-1}$; кислоты отличает полоса $\text{C}=\text{O}$ в области $>1740\text{ см}^{-1}$.

Если карбонильных групп несколько, и они не равноценны по химическому окружению, в указанных областях прописывается несколько полос; единичные и химически эквивалентные $\text{C}=\text{O}$ группы прописываются одним интенсивным сигналом. В масс-спектрах характеристичным сигналом всех карбонилсодержащих соединений является наличие фрагментов с массой $[\text{M}-28(\text{CO})]^+$; число таких фрагментов соответствует числу $\text{C}=\text{O}$ групп.

* Альдегиды, помимо сигнала $[\text{M}-28]^+$, отличает наличие осколочного иона с массой $[\text{M}-29(\text{CHO})]^+$.

В ПМР-спектрах алифатические радикалы резонируют до 6 м.д., ароматические протоны – от 6 до 8, реже 8,5 м.д. Эта область информативна для различий строения радикалов и расположения карбонильных групп в них, например:



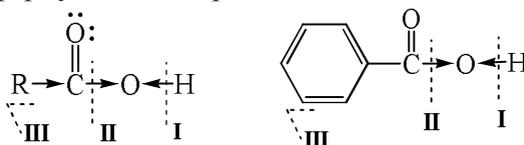
5. АНАЛИЗ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Это большая и разнообразная по строению и свойствам группа органических соединений:

- предельные и непредельные одноосновные карбоновые кислоты нормального и изостроения;
- предельные и непредельные двухосновные кислоты;
- ароматические одно- и двухосновные кислоты;
- высшие жировые кислоты (предельные, непредельные) $C > 10$.

* Число COOH групп – основность кислот.

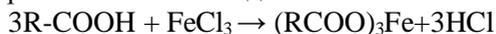
Общая формула кислот предполагает 3 основных типа реакции:



▪ При наличии в структуре кислоты $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$ – связей, возможны реакции присоединения.

* Карбонильная группа за счет М-эффекта не участвует в реакциях, характерных для $\text{C}=\text{O}$ содержащих соединений.

▪ Все карбоксилсодержащие соединения растворимы в воде, с едкими щелочами образуют соли; с растворами солей железа дают коричнево-окрашивание или осадки:



▪ **Сравнение степени ионизации кислот.** В пробирке готовят раствор анализируемого вещества и наносят каплю раствора на универсальную индикаторную бумагу, определяют pH раствора.

* Кислую реакцию могут дать сульфо-, тио-, фенолокислоты, нитрофенолы и др. вещества.

▪ **Реакция с бикарбонатом натрия**

Вещества, содержащие COOH группу, вытесняют углекислый газ из растворов бикарбоната натрия и образуют растворимые соли по реакции с 5% водным раствором бикарбоната натрия (NaHCO_3).

▪ **Образование нерастворимых солей**

Как правило, свинцовые, серебряные, бариевые и кальциевые соли карбоновых кислот ограниченно растворимы в воде и выпадают в виде белых осадков.

1 мл исследуемого вещества нейтрализуют 5% раствором едкого натра, затем добавляют 1 мл конц. раствора нитрата свинца или серебра, встряхивают. Через 1-3 минуты выпадают осадки солей карбоновых кислот.

▪ **Определение эквивалента (основности) кислот:** взвешивают около 0,1 г исследуемой кислоты, навеску переносят в стакан или коническую колбу, добавляют 10-20 мл воды, 1-2 капли раствора фенолфталеина и титруют полученный раствор при встряхивании раствором точной концентрации щелочи до не исчезающей розовой окраски.

Для проверки результата титруют новую навеску анализируемого вещества.

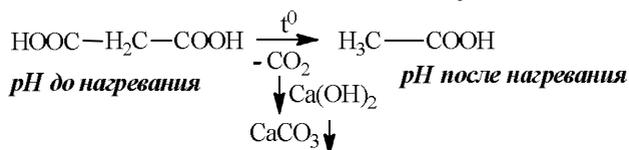
Ξ = навеска кислоты, г • 1000/ число мл 1н щелочи.

▪ **Различие в окисляемости органических кислот** определяют добавлением к растворам анализируемых образцов по 1 мл разбавленной серной кислоты и по каплям разбавленный раствор перманганата калия (лучше титровать образец кислоты перманганатом калия). Наблюдают изменение окраски раствора сразу и при стоянии в течение 10 минут, сравнивая количество прибавленного раствора перманганата. Эта реакция позволяет оценить степень ненасыщенности радикала.

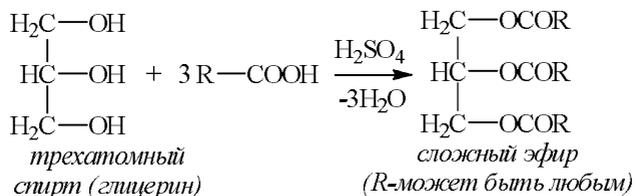
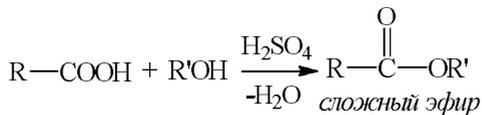
Основность кислот определяют по реакции декарбоксилирования при нагревании.

▪ **Отношение кислот к нагреванию:** в пробирке с газоотводной трубкой нагревают 1-2 г. анализируемого вещества. Конец газоотводной трубки опускают в другую пробирку, содержащую 1-2 мл известковой или баритовой воды. Наблюдают образование осадков карбонатов кальция или бария. Выделяющийся газ (CO₂) можно поджечь, он горит характерным голубым пламенем.

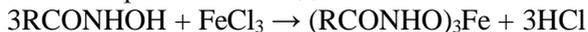
* Эту реакцию можно использовать для определения основности весовым методом по массе образовавшегося осадка карбоната кальция или объемным – по объему выделяющегося CO₂.



▪ **Реакция этерификации** – образование сложных эфиров при взаимодействии любых кислот со спиртами:



Сложные эфиры обладают специфическим запахом, не смешиваются с водой. При взаимодействии с гидроксиламином образуются гидроксамовые кислоты, которые с раствором FeCl₃ дают интенсивно окрашенные соединения:

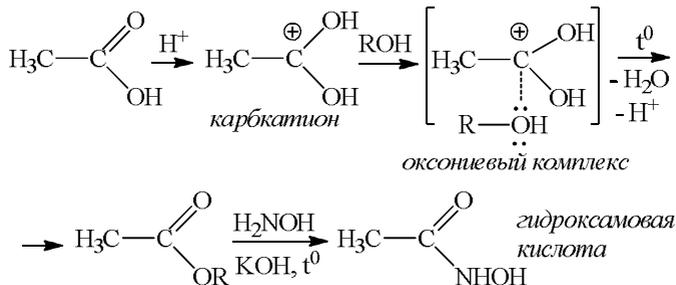


В пробирке нагревают 2-3 капли сложного эфира с 2-3 каплями насыщенного раствора гидроксиланамина солянокислого в спирте. Оставляют стоять 1-2 минуты, затем добавляют 1 каплю насыщенного спиртового раствора KOH и осторожно нагревают до начала кипения.

Смесь охлаждают, добавляют 3-5 капель 1M раствора HCl и 1 каплю 3% раствора FeCl₃.

* В зависимости от природы сложного эфира и его количества возникает розовая, красная или фиолетовая окраска.

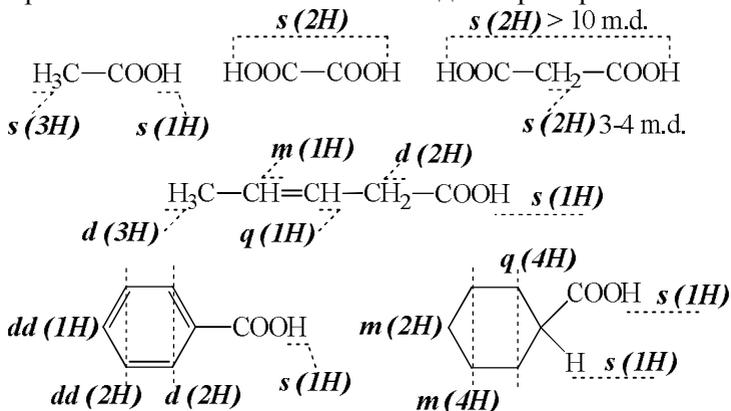
* Галогенангидриды и ангидриды кислот реагируют аналогично.



Идентификация кислот возможна по ИК-спектрам, где COOH -группу и их число определяют по числу полос в области от 1720 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) и $>3350 \text{ см}^{-1}$ (OH). При наличии нескольких COOH -групп, прописывается колебательная структура полос.

Ароматические кислоты идентифицируют в области «отпечатков пальцев» ($700\text{-}1500 \text{ см}^{-1}$).

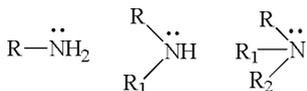
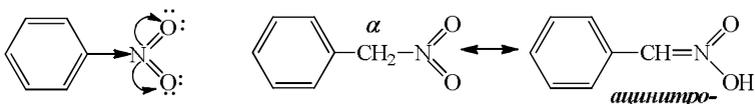
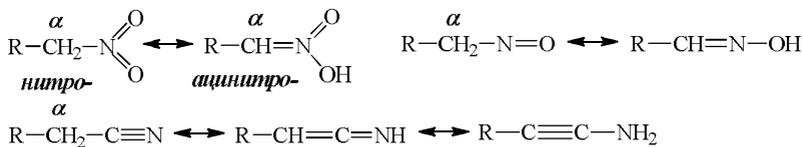
В ПМР-спектрах, протон COOH -группы прописывается однопротонным синглетом после 10 м.д. Например:



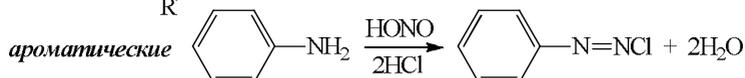
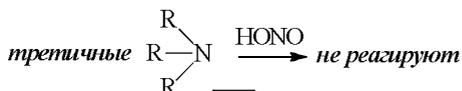
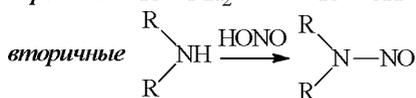
6. АНАЛИЗ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

К этой группе относят: $\text{R}-\text{NO}_2$ - нитросоединения, $\text{R}-\text{N}=\text{O}$ - нитрозосоединения, $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ - нитрилы, $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}$ - азосоединения, $\text{R}-\text{N}\equiv\text{N}$ - диазосоединения, амины ($\text{R}-\text{NH}_2$ - первичные, R_2NH - вторичные, R_3N - третичные). Радикалы могут быть алифатические (предельные, непредельные), карбо- и гетероциклические, ароматические, конденсированные.

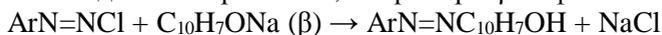
При анализе следует учитывать свойства указанных радикалов и особенности азотосодержащих функциональных групп:



▪ **Наличие α -H атомов**, следовательно, первичность и вторичность указанных азотсодержащих соединений, проверяют **реакцией с азотистой кислотой**: к пробе 1 мл анализируемого вещества добавляют 1 г NaNO_2 , 3 мл конц. HCl , встряхивают, нагревают до температуры $50-60^\circ\text{C}$, охлаждают. Наблюдается выделение газа, изменение окраски растворов или выпадение осадков:



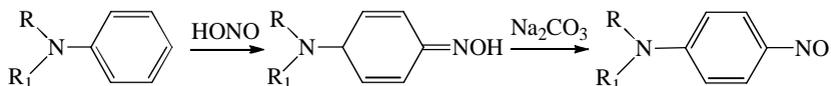
* Ароматические амины превращаются в диазосоединения, которые затем дают азокрасители, например с β -нафтолом:



* Вторичные алифатические и ароматические амины дают нитрозосоединения, окраска которых может быть различной в зависимости от наличия других заместителей в молекуле.

* Третичные амины не реагируют с азотистой кислотой.

* Жирно-ароматичные третичные амины образуют нитрозосоединения:

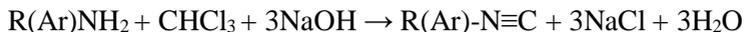


К 1 мл исследуемого образца добавляют 3 мл конц. HCl, 5 мл H₂O, охлаждают до 0⁰C. Растворяют 1 г NaNO₂ в 5 мл H₂O и медленно добавляют, встряхивая к первому раствору до положительной реакции на йодкрахмальную бумагу.

Полученный раствор разделяют на две части; одну часть осторожно нагревают, следя за выделением и цветом газа, вторую часть холодного раствора приливают к 0,1 г β-нафтола в 2 мл 10% раствора NaOH и 5 мл H₂O. Отмечают оранжево-красный краситель (первичные амины с любым радикалом).

- Первичные амины дают пурпурную, вторичные – красную, третичные оранжево-желтую окраску по **реакции с хингидроном**: к 0,5 мл раствора анализируемого вещества или его соли в 50% спирте добавляют 1 мл 2,5% раствора хингидрона в спирте. Через 1-2 минуты к смеси добавляют 2 мл 50% спирта и наблюдают появление окраски раствора.

- **Изонитрильная проба** позволяет отличить любые первичные амины:



Исследуемое вещество растворяют в 1 мл спирта, добавляют 2 мл разбавленного раствора NaOH, 1 мл хлороформа и быстро нагревают до кипения. Появление характерного неприятного запаха свидетельствует об образовании изонитрила.

- **Реакция с нитропруссидом натрия**: к 1 мл слабощелочного раствора анализируемого вещества прибавляют 1-3 капли свежеприготовленного 1% раствора нитропрусида натрия, содержащего 10% (по объему) уксусного альдегида и каплю 2% раствора соды.

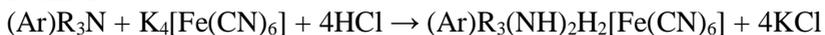
- * При наличии вторичного амина алифатического ряда появляется синяя или фиолетовая окраска.

- * Первичные - дают фиолетовую окраску, если вместо уксусного альдегида использовать ацетон.

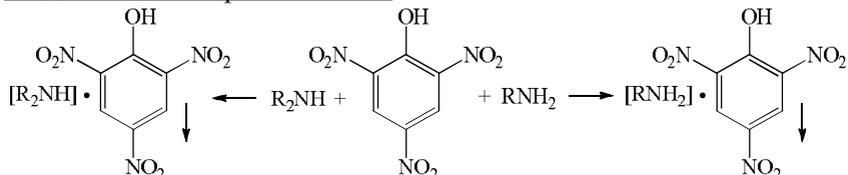
- * Третичные амины - реакцию с нитропруссидом не дают.

- **Реакция с ферроцианидом железа** характерна для третичных алкил или ариламинов: к 2 каплям анализируемого вещества приливают 2 мл воды, взбалтывают и оставляют на 1-2

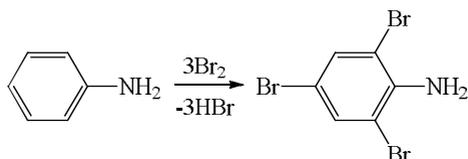
минуты. Затем добавляют 1-2 мл концентрированного раствора гексацианоферрата калия и подкисляют смесь соляной кислотой до кислой реакции. Выпадают осадки от желтых до желто-коричневых оттенков.



▪ **Реакция с пикриновой кислотой** характерна для первичных и вторичных аминов: к 1 мл исследуемого образца или раствора в спирте добавляют 3 мл насыщенного водного раствора пикриновой кислоты, охлаждают льдом. Выделяются желтые осадки смеси пикратов аминов:



▪ **Реакция с бромной водой** характерна для ароматических аминов: к 5-6 мл воды добавляют 1 мл исследуемого вещества, встряхивают до полного растворения, добавляют по каплям 2-3 мл бромной воды, наблюдая ее обесцвечивание и выделение белой мути или осадка:



* NH_2 -группа – ориентант I рода, поэтому электрофильное замещение в молекулах ароматических аминов проходит в о- и п-положения.

▪ **Реакция окисления ароматических аминов** проходит при действии бихроматом калия, гипохлоритом натрия или кальция, гипобромитом натрия в водном растворе.

В три пробирки помещают по 1 мл анализируемого вещества (например, анилина), добавляют 1 мл указанных водных растворов окислителей.

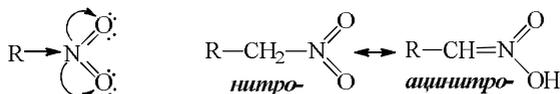
* от добавления хлорноватистых окислителей появляется красное окрашивание,

* от бромноватистых - ярко-красное, а затем выпадает осадок,

* от бихромата калия – темно-зеленое, переходящее в синее окрашивание.

Из анилина при окислении могут образоваться азобензол, азоксибензол, нитрозо- и нитробензол, бензохинон и другие.

Нитросоединения алифатические и ароматические, карбоциклические (предельные и непредельные)

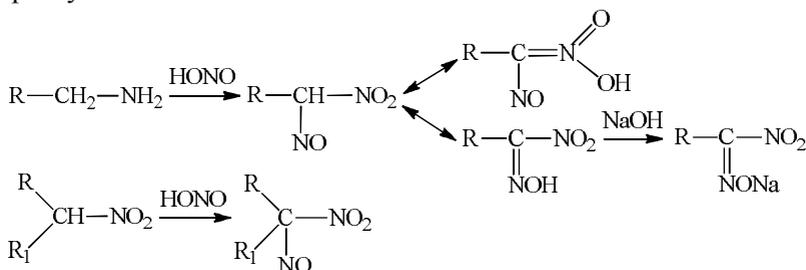


При наличии хотя бы одного α -H атома в их структуре возможна изомеризация.

В ароматическом ряду это возможно, если нитрогруппа находится в боковой цепи.

▪ **Реакция восстановления нитросоединений:** несколько капель исследуемого вещества растворяют в 1-2 мл 30% раствора едкого натра, вносят небольшой кусочек цинка и смесь нагревают. Через 1-2 минуты отмечают характерный запах амина и посинение влажной индикаторной бумаги. Если амин не летуч, то проводят реакцию диазотирования и сочетания с β -нафтолом, как описано выше для аминов.

▪ **Реакция с азотистой кислотой** характерна для первичных и вторичных нитросоединений: первичные образуют нитроловые кислоты, щелочные соли которых окрашены в кроваво-красный цвет, вторичные – образуют псевдонитролы, которые в расплавах и в растворах органических растворителей имеют бирюзовую окраску:



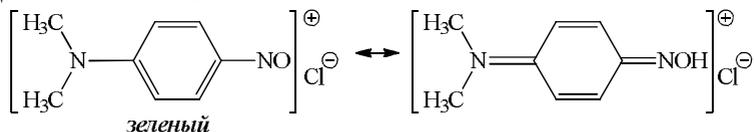
К 0,5 мл исследуемого вещества добавляют 2 мл 10н раствора едкого кали и 1 мл 10% раствора нитрита натрия. Затем осторожно приливают 10% серную кислоту и наблюдают происходящие изменения.

▪ **Реакция Коновалова**

При действии водных растворов едкого натра и хлорного железа для первичных и вторичных нитросоединений наблюдают появление ярко-красной или красно-коричневой окраски.

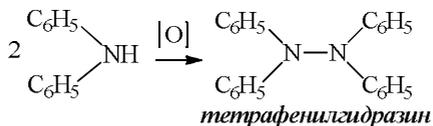
К 1 мл исследуемого вещества добавляют 1 мл конц. раствора едкого кали, 2-3 мл воды, приливают 2-3 мл эфира или бензола, а затем по каплям раствор FeCl_3 .

▪ Нитрозосоединения легко изомеризуются в соответствующие хиноноксимы:

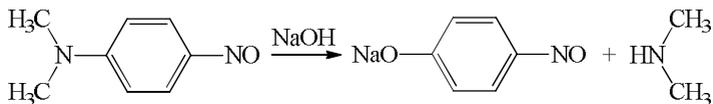


В пробирку или на часовое стекло помещают несколько капель или 1 мл исследуемого вещества, прикапывают бесцветный раствор дифениламина в серной кислоте, появляется интенсивное окрашивание.

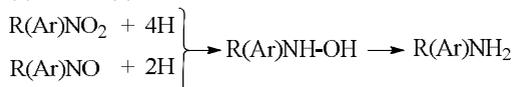
Эта реакция обусловлена легкостью отщепления нитрозогруппы с образованием окислов азота, которые легко окисляют дифениламин:



▪ **Реакция нитрозосоединений со щелочью** характерна для нитрозоаминов: к 1 мл исследуемого вещества добавляют 1 мл концентрированного раствора щелочи. Полученную муть кипятят 2-3 минуты. Жидкость сначала становится прозрачной, а затем постепенно окрашивается с выделением газа и характерным запахом аминов:



▪ **Реакция восстановления нитро- и нитрозосоединений:**
 несколько капель исследуемого вещества растворяют в 2 мл спирта, добавляют 1-2 мл воды, 2-3 капли концентрированной уксусной кислоты и нагревают до начала кипения. Затем медленно всыпают 0,2-0,3 г цинковой пыли, снова слегка нагревают и дают постоять 5-7 минут, выпадает осадок:



* **Азокси- и азосоединения** в описанных условиях восстанавливаются до гидразосоединений или замещенных гидразинов.

▪ **Азотсодержащие функциональные группы можно идентифицировать в ИК-спектрах соединений:**

- NH₂, NH – группы – выше 3450 см⁻¹;
- NO₂- интенсивная полоса около 1550 см⁻¹;
- C≡N, C=N на 15-25 см⁻¹ сдвинуты относительно C≡C и C=C связей.

▪ **Идентификация аминогрупп** (первичная, вторичная) возможна ПМР-спектрами: все водородсодержащие фрагменты молекул (радикалы и функциональные группы) резонируют в строго определенных областях (алифатика до 6 м.д., ароматика 6-8 м.д., функциональные группы 9-15 м.д.). положение сигналов и их характер (КССВ) – однозначны для большинства структур. В ИК-спектрах аминогруппы прописываются около 3500 см⁻¹. В масс-спектрах характерными являются массы М⁺, М⁺-1(2), М⁺-14.

▪ **Нитросоединения** имеют характеристичное интенсивное поглощение при 1550 см⁻¹, а в масс-спектрах М⁺, М-46, -16-16-14], а затем массы скелета молекул.

▪ **Нитрозо- от нитрогруппы** отличает наличие М⁺, М⁺-30-16-14].

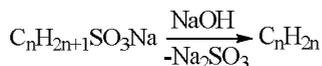
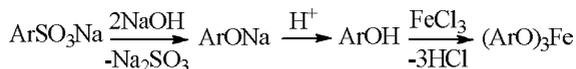
7. АНАЛИЗ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

К этой группе относятся сульфокислоты (R-SO₃H, Ar-SO₃H), меркаптаны (R-SH), тиофенолы, сульфиды (R-S-R'), дисульфиды (R-S-S-R'), сульфаты (R-SO₄), сульфонаты (R-SO₂O-R).

▪ **При сжигании** пробы веществ на медной проволоке, указанные соединения искрят

▪ **Сплавление с щелочью** позволяет отличить сульфокислоты алифатического и ароматического ряда: в фарфоровой чашке сплавляют пробу анализируемого вещества с NaOH, плав охлаждают и подкисляют. Выделение диоксида серы указывает на наличие в анализируемом веществе сульфогруппы.

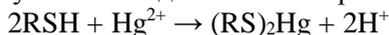
В опытах с ароматическими сульфокислотами, подкисленный плав дает качественную реакцию на фенол:



▪ **Реакция меркаптанов и тиофенолов с двухвалентной ртутью**

Меркаптаны и тиофенолы идентифицируют прямым титрованием ионами Hg²⁺ или окислением йодом.

1 мл анализируемого вещества растворяют в ацетоне и титруют стандартным раствором 0,05 мл перхлората ртути в присутствии индикатора. Раствор окрашивается в яркий желто-зеленый цвет, переходящий в голубой после добавления перхлората ртути:



* Эту реакцию дают первичные, вторичные и третичные меркаптаны.

▪ Сульфиды и дисульфиды окисляют бромом с образованием сульфоксидов и сульфоновых кислот(соответственно).

▪ Алкилсульфаты подвергают гидролизу кислотами до кислых сульфатов.

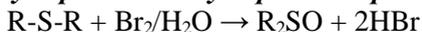
▪ **Окисление меркаптанов йодом**



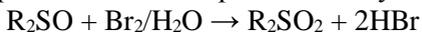
Готовят 0,1н раствор йода и стандартный 0,1н раствор тиосульфата натрия (индикатор крахмал).

В колбу помещают 5 мл 0,1н раствора йода, добавляют 1 мл анализируемого вещества в спирте, выдерживают при комнатной температуре 10-15 минут и титруют стандартным раствором 0,1 г тиосульфата натрия в присутствии крахмала.

▪ **Реакция сульфидов и дисульфидов с бромом**



В избытке брома окисление проходит до сульфона:



В колбу вносят 4 мл ледяной уксусной кислоты, 1 мл H₂O, 1-2 мл анализируемого вещества, 1 мл концентрированной HCl (5 мл для дисульфидов) и титруют стандартным 0,1н раствором бромата калия до исчезновения окраски брома.

▪ **В ИК-спектрах серусодержащих соединений:**

–SO₃H - сравнивают с CO, т.к. S=O и C=O S-OH и C-OH близки между собой;

–SH – близка к OH - спиртов или фенолов;

Поэтому в дополнение к ИК-спектрам, при наличии стандартных образцов, вещества любой функциональной принадлежности идентифицируют хроматографическим сопоставлением величин R_f и окраски пятен от действия специфических проявителей (БХ, ТСХ).

▪ **В ПМР-спектрах** по области резонанса и КССВ идентифицируют скелет молекул и водородсодержащие функциональные группы (1-6 м.д. – алифатические фрагменты, 6-8,5 – ароматические, более 9 м.д. – все водородсодержащие группы).

▪ **В масс-спектрах** определяют молекулярную массу любого вещества и характерное для каждой группы соединений направление фрагментации (разрыв связей проходит по наиболее поляризованным связям): -O-H и S-H отличаются по массе (M⁺-17) или (M⁺-33), C=O и S=O (M⁺-28) или (M⁺-48) и т.д.

▪ **Сульфогруппа** в ИК-спектрах идентифицируется в сравнении с образцом известного сульфосоединения, т.к. S=O подобна C=O, OH-подобна OH-кислот. В масс-спектре характерным является наличие M⁺, [M-1-80]⁺.

8. АНАЛИЗ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

К этой группе относятся алифатические (предельные или непредельные) карбо-, гетероциклические, ароматические и конденсированные структуры с двумя и более разными функциональными группами:

- галогеноспирты и фенолы ($\text{Hal} + \text{OH}$)
- галогеноальдегиды (кетоны, хиноны) ($\text{Hal} + \text{C}=\text{O}$)
- галогенокислоты ($\text{Hal} + \text{COOH}$)
- альдегидо- и кетоноспирты, углеводы ($\text{C}=\text{O} + \text{OH}$)
- альдегидо- и кетоникислоты ($\text{C}=\text{O} + \text{COOH}$)
- оксикислоты (фенолокислоты) ($\text{OH} + \text{COOH}$)
- аминокислоты ($\text{NH}_2 + \text{COOH}$)
- аминоспирты ($\text{NH}_2 + \text{OH}$) и аминсахара ($\text{NH}_2 + \text{OH} + \text{C}=\text{O}$)
- аминоальдегиды (кетоны, хиноны) ($\text{NH}_2 + \text{C}=\text{O}$)
- нитроспирты ($\text{NO}_2 + \text{OH}$)
- нитрокислоты ($\text{NO}_2 + \text{COOH}$)
- сульфокислоты ($\text{SO}_3\text{H} + \text{COOH}$) и др. разнофункциональные

группы.

Конденсированные системы

- терпеноиды (моно-, сескви-, ди-, сестер-, три-, тетра-, поли)
- алкалоиды (разного типа)
- кумарины (фурано-, пирано-)
- халконы
- флавоноиды
- ауроны
- ксантоны
- антрахиноны
- дубильные вещества (гидролизуемые, конденсированные)
- гликозиды (различные агликоны), сапонины

При анализе всех групп полифункциональных соединений проводят сначала групповой, а затем компонентный анализ, при этом необходимо:

- установить структуру скелета молекул
- установить природу функциональных групп
- взаимное расположение структурных элементов и функциональных групп
- число функциональных групп и их взаимное расположение

▪ для карбоциклов и насыщенных гетероциклов установить конформацию колец и расположение функциональных групп.

Для решения этих задач, как правило, необходим комплексный анализ (химический, электрохимический, хроматографический, спектральный, хромато-масс-, конформационный и РСА).

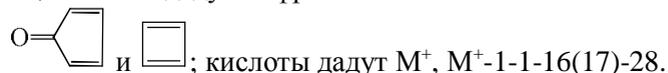
Галогеноспирты, галогеноальдегиды, галогенокетоны, галогенохиноны, галогенокислоты

Общим элементом для названных групп соединений является наличие галогена, идентификация которого начинается с пробы Бейльштейна и реакции с AgNO_3 . Только галогеноальдегиды с AgNO_3 идентифицируют с осторожностью, т.к. альдегидная группа легко вступает в реакцию «серебряного зеркала». Окси-, оксо-, хинонная и карбокси- группы этой реакции не мешают. Их контроль возможен реакциями, описанными в соответствующих разделах.

Кроме химического анализа, сочетание галогена со спиртовым, альдегидным, кетонным, хинонным и кислотным фрагментами, и одновременно скелет молекул идентифицируют ИК-спектрами:

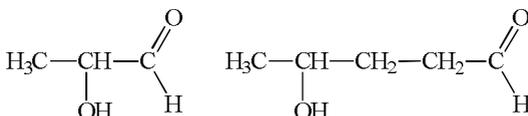
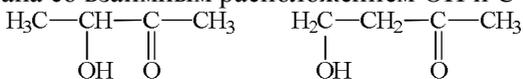
- Hal ($450\text{-}700\text{ см}^{-1}$) + OH (спирт, $2500\text{-}2700\text{ см}^{-1}$);
- Hal ($450\text{-}700\text{ см}^{-1}$) + C(H)O (альдегид, $1705\text{-}1715\text{ см}^{-1}$);
- Hal ($450\text{-}700\text{ см}^{-1}$) + C(R)O (кетон, хинон, $1620\text{-}1680\text{ см}^{-1}$);
- Hal ($450\text{-}700\text{ см}^{-1}$) + COOH (кислота, $>1720\text{ см}^{-1}$ (C=O) и $>3400\text{ см}^{-1}$ (OH)).

В масс-спектрах при наличии Hal и OH должны прописываться M^+ , $\text{M}^+\text{-Hal}$, $[\text{M}-1-16(17)]^+$; при наличии галогена и альдегидной группы - M^+ , $\text{M}^+\text{-Hal}$, $[\text{M}-1-28]^+$, при наличии Hal и C=O - M^+ , M^+-28 ; хиноны дадут 2 фрагмента M^+-28 с наличием масс осколков:

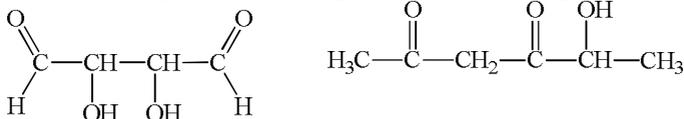


Оксиальдегиды, оксикетоны, оксихиноны

Оксиальдегиды и оксикетоны алифатического ряда определяют реактивами, описанными выше. Специфичность анализа связана со взаимным расположением OH и C=O групп:



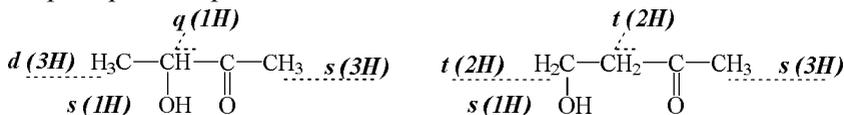
Число OH и карбонильных групп может быть различным.



Рядовое расположение OH-групп проверяют реакцией с $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Альдегиды и диальдегиды легко окисляются даже кислородом воздуха до кислот. При наличии α -H, возможна кетонольная таутомерия. Перечисленные особенности необходимо учитывать при проведении качественных реакций.

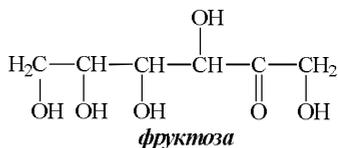
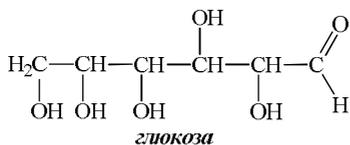
В ИК-спектрах спиртовые OH-группы подтверждают в области $2500-2700 \text{ см}^{-1}$, альдегидную C=O группу – в области $1705-1715 \text{ см}^{-1}$, кетонную C=O – $1640-1680 \text{ см}^{-1}$.

Структуру радикала и взаимное расположение функциональных групп определяют только ПРМ-спектрами, например, изомеры:

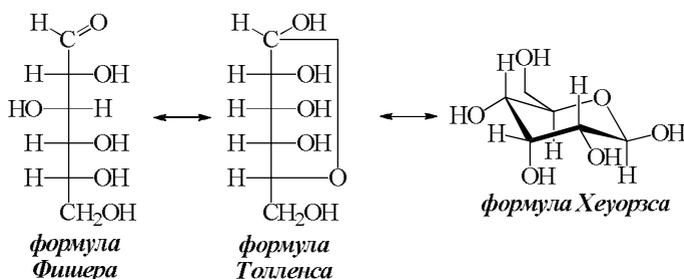


Нафто- и антрахиноны часто содержат одну или несколько OH-групп. Такие соединения идентифицируют как фенолы и как хиноны по реакциям, описанным в соответствующих разделах.

Наиболее распространенной группой многоатомных альдегидов и кетонов являются углеводы, идентификация которых имеет специфические особенности:



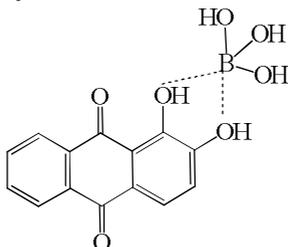
Это изомеры по положению карбонильной группы. Оба содержат 5ОН-групп (первично-вторичных). У глюкозы 4 асимметрических атома, у фруктозы – 3, следовательно, глюкоза имеет $2^4=16$ пространственных изомеров, фруктоза – $2^3=8$ изомеров. В растворах углеводы существуют в открытой и циклической форме, между которыми устанавливается равновесие:



Существуют специфические реакции, позволяющие определять взаимное расположение оксигрупп, например:

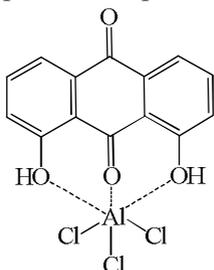
▪ **Реакция комплексообразования**

– Если необходимо проверить орто-диоксигруппировку: к 1 мл исследуемого раствора (спиртового, хлороформного, диоксанового) добавляют 1 мл раствора борной кислоты, слегка нагревают смесь, образуется белый осадок:



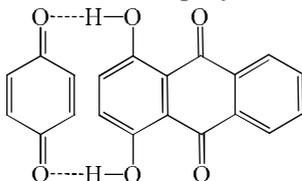
У бора координационное число 5.

– Если необходимо проверить α,α -ди-ОН, вместо борной кислоты добавляют раствор алюминия хлористого, выпадает осадок или образуется окрашенный раствор, например:



Координационное число алюминия 6.

– Если необходимо проверить α,α -пара-ОН- фрагмент добавляют раствор бензохинона, образуется осадок, типа:



* Как все фенолы, нафтолы и антрахиноны со щелочами дают соответствующие феноляты

- В парах аммиака все оксихиноны дают окрашивание от желто-розового до красного за счет образования иминов.

- В ИК-спектрах оксихинонов β -оксигруппы дают полосу в области $3150-3600\text{ см}^{-1}$, число полос в этой области – соответствует числу β -ОН-групп.

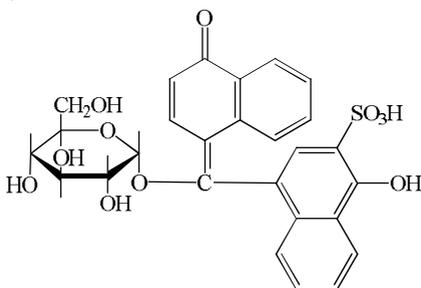
Если в α -положении нет ОН-групп, С=О группы прописываются с одной полосой в области $1653-1678\text{ см}^{-1}$, с одной α -ОН-группой $1624-1637$ и $1647-1675\text{ см}^{-1}$. Две α -ОН-группы прописывают одну С=О от 1608 до 1645 см^{-1} .

- Все хиноны в масс-спектрах отличаются интенсивными пиками после M^+ , $(M^+ - CO)$ и $(M^+ - CO)$, $(M^+ - HO)$.

В ПМР-спектрах подтверждается расположение заместителей в ароматических кольцах, и ОН-фенольные протоны резонируют одним или несколькими синглетами от 10 до 11 м.д.

▪ **Общая реакция на углеводы с α -нафтолом (реакция Молиша):** в пробирку помещают 0,5-1 мл воды, вносят несколько крупинок исследуемого вещества, затем добавляют 2 капли 10% раствора α -нафтола в спирте, затем по стенке пробирки, осторожно, добавляют 1-1,5 мл концентрированной серной кислоты. Кислотный слой опускается на дно пробирки, на границе слоев быстро образуется красно-фиолетовое кольцо; при взбалтывании смесь разогревается и окрашивается по всему объему. Если добавить воду \rightarrow осадок.

* В отсутствие углеводов (любых) фиолетовое кольцо не образуется, а жидкость может позеленеть или пожелтеть.



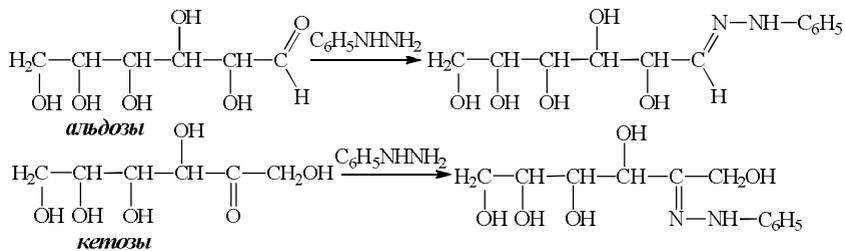
▪ **Взаимодействие углеводов с концентрированными кислотами**

Эта реакция позволяет отличить альдозы и кетозы. В двух пробирках параллельно анализируют 2 образца.

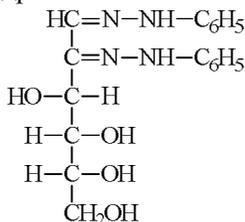
Несколько кусочков анализируемого вещества кипятят 1 минуту с 2 мл концентрированной соляной кислоты, охлаждают и добавляют воду до половины пробирки. Отмечают резкое различие внешнего вида двух полученных растворов.

▪ Несколько крупинок анализируемого образца в пробирке растворяют в 1-2 мл воды. К холодному раствору осторожно по стенкам добавляют 1-2 мл концентрированной серной кислоты, стараясь не взбалтывать смесь. Кислоты образуют нижний слой, на границе слоев постепенно появляется темно-бурое кольцо.

▪ **Реакция углеводов с фенилгидразином (Шемакин М.М.)**



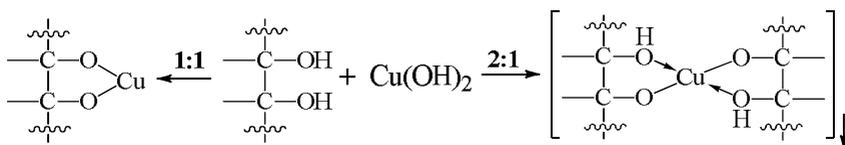
В избытке фенилгидразина возможно образование озаонов:



Перед опытом смешивают 2 весовые части солянокислого фенилгидразина, с 2 весовыми частями ацетата натрия, растирают в фарфоровой ступке.

Около 0,1 г исследуемого образца растворяют в 2 мл воды, добавляют около 0,5 г приготовленной смеси солей и нагревают 5-10 минут на кипящей водяной бане. Окончание реакции – выпадение желтых кристаллов озаона, при охлаждении – осадок.

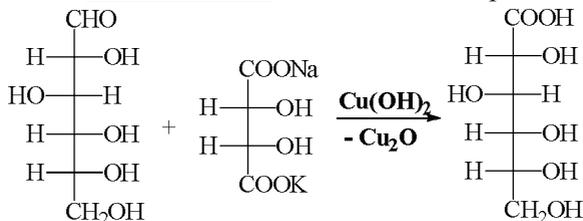
▪ **Проба Троммера (обнаружение восстанавливающих сахаров, альдоз и кетоз** при наличии рядового расположения OH-групп): в пробирке готовят раствор 0,05-0,1 г исследуемого образца в 2-3 мл воды, добавляют 1 мл разбавленного раствора щелочи и 2-3 капли раствора сульфата меди, взбалтывают, жидкость окрашивается в синий цвет. Затем осторожно нагревают в пламени горелки до начала кипения. Если сахар окисляется, то цвет раствора меняется на зеленый (CuOH), а затем появляется желтый, красный или коричневый осадок (Cu₂O или Cu).



▪ **Реакция с реактивом Фелинга (качественная и количественная)**

Для сравнения можно использовать одновременно различные сахара. Точно отмеряют равные объемы (1: сульфат меди в воде (3,5 г $\text{CuSO}_4 + 50$ мл воды) и 2: калий-натрий виннокислый 17,3 г + 6 г NaOH в 50 мл воды) растворов 1 и 2, (цвет жидкости становится темно-синим).

Нагревают жидкость до начала кипения и по каплям добавляют 0,5-1,5 мл исследуемых растворов до исчезновения синей окраски смеси и выделения красного осадка Cu_2O . Если раствор анализируемого сахара приливать из градуированной пипетки или бюретки, можно количественно оценить его содержание.



▪ **Реакция с аммиачным раствором окиси серебра**

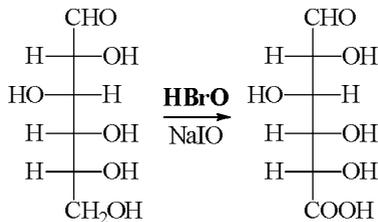
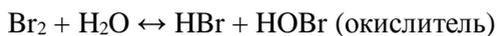
Аммиачный раствор окиси серебра готовят, добавляя к 1-2% раствору нитрата серебра по каплям аммиак до растворения первоначально образующегося осадка; затем добавляют 1/10 ее объема разбавленного раствора NaOH . Реактив лучше использовать свежеприготовленным.

В чистой пробирке смешивают 1 мл аммиачного раствора окиси серебра и 1 мл анализируемого раствора сахара. Пробирку на несколько минут помещают в горячую ($60-80^\circ\text{C}$) воду. Выделяющееся при окислении сахара Ag осаждается на стенках пробирки или выпадает черный осадок.

* Восстанавливающие сахара, альдозы и кетоды окисляются Ag_2O в щелочном растворе; сахароза окисляется после инверсии.

▪ **Реакции окисления сахаров бромной водой или йодом:** к 1 мл анализируемых сахаров прибавляют 6 мл бромной воды или 0,5 мл раствора йода и несколько капель разбавленной щелочи. Смесь нагревают на кипящей водяной бане 15 минут. Охладив растворы до комнатной температуры, добавляют несколько капель раствора

FeCl_3 (в опыте с бромной водой) или 0,5 мл разбавленной серной кислоты (в опыте с йодом), сравнивают появляющуюся окраску:



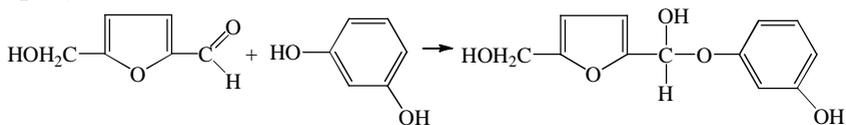
* Альдозы окисляются легче, но при длительном стоянии растворов окисляются и кетозы.

▪ **Реакция Селиванова на кетозы свободные и связанные**

Реактив Селиванова: раствор 0,01 г резорцина в смеси 10 мл воды и 10 мл концентрированной соляной кислоты. Используют свежеприготовленным.

В пробирку помещают 0,5-1 мл исследуемого сахара, добавляют 2 мл реактива Селиванова и на 2 мин погружают в кипящую водяную баню. Появляется яркое (красное, розовое, оранжевое) окрашивание. Если затем нагреть растворы на пламени спиртовки до кипения, растворы мутнеют и выпадают окрашенные осадки.

Гексозы дают оксиметилфурфурол, который с резорцином дает продукт конденсации:

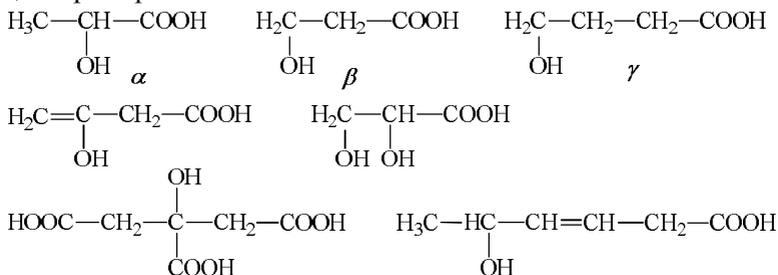


ИК-спектры позволяют установить размер цикла (пиранозные кольца поглощают в области 770 ± 14 и $914 \pm 13 \text{ см}^{-1}$; фуранозные - 799 ± 17 и $924 \pm 13 \text{ см}^{-1}$).

α - и β -фуранозиды трудно отличить в ИК-спектрах, α -аксиальное положение поглощает при $891 \pm 7 \text{ см}^{-1}$, β - $844 \pm 8 \text{ см}^{-1}$.

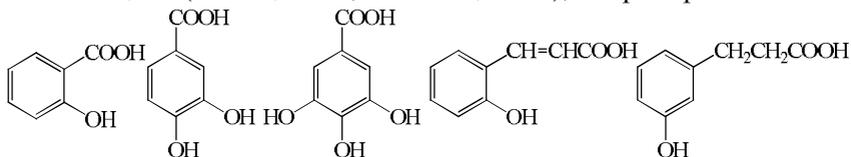
Оксикислоты алифатического ряда, фенолоксислоты

Алифатические оксикислоты бывают предельные, непредельные, с α -, β -, γ - взаимным расположением функциональных групп; например:



Все они проявляют свойства спиртов и кислот.

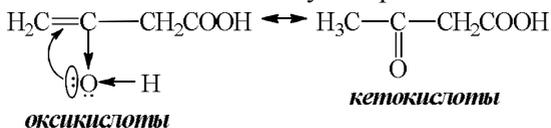
Фенолоксислоты бывают с COOH группой в кольце или в боковой цепи (насыщенной, ненасыщенной), например:



* Число OH и COOH групп может быть различным и с разным расположением относительно друг друга. Отсюда многообразие фенолоксислот.

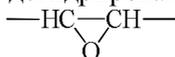
Все оксикислоты – это спиртокислоты; их идентифицируют как спирты, и как кислоты по реакциям, описанным выше для соответствующих групп соединений. Существуют специфические методы:

- для α -оксикислот (оптически активны) замеряют на поляриметре угол вращения, β и γ – кислоты оптически не активны.
- если OH -группа стоит у $\text{C}=\text{C}$ – связи, за счет мезомерного эффекта возможна кето-енольная таутомерия:



Эту особенность необходимо учитывать при проведении реакций по $\text{C}=\text{C}$ – связи и OH -группе.

▪ Если две и больше ОН-групп рядом, между ними образуется внутримолекулярная водородная связь, что снижает их активность при идентификации, а в реакции с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ необходимо подогреть реакционную смесь. В присутствии водоотнимающих реагентов, образуются эпоксиды или дегидрирование:



▪ Две и три COOH -группы, в зависимости от расположения, при разных температурных воздействиях декарбоксилируются с выделением CO_2 , объем которого можно количественно и качественно определить объемным методом или по количеству осадков карбонатов кальция или бария (известковая или баритовая вода + CO_2)

Отмеченные особенности структур необходимо учитывать при идентификации по реакциям спиртов и кислот.

▪ **Специфические реакции оксикислот:**

$\text{HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH}$ винная кислота
(2-х атомная, 2-х основная)

$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO—C—COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$ лимонная кислота
(одноатомная, 3-х основная)

$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C—CH—COOH} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ молочная кислота
(одноосновная, одноатомная)

Их можно идентифицировать методом титрования, по $t_{\text{пл}}$. (винная - 170°C , лимонная - 153°C , молочная - 18°C), определением эквивалентов

$$\frac{\text{навеска (г)} \cdot 1000}{\text{число мл 1 N щелочи}}$$

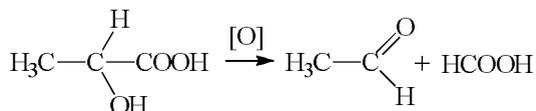
С раствором FeCl_3 оксикислоты дают желтое (коричневое) окрашивание, фенолокислоты (серо-фиолетовое).

* Для фенолокислот эта реакция не строго селективна.

▪ **Окисление α -оксикислот в кислой среде:** в пробирку с газоотводной трубкой помещают 0,5-1 мл кислоты, равный объем разбавленной серной кислоты и 1-2 мл раствора перманганата калия. Закрепив пробирку наклонно в лапке штатива, конец газоотводной трубки погружают в пробирку с 1-2 мл воды.

Осторожно нагревают реакцию смесь почти до кипения, наблюдается быстрое обесцвечивание.

Полученный в пробирке-приемнике раствор летучих продуктов реакции имеет специфический запах альдегида и дает реакции на альдегиды.



* Если используется другая α -оксикислота, образуется муравьиная кислота, альдегид или кетон (при наличии изомерии в углеродной цепи).

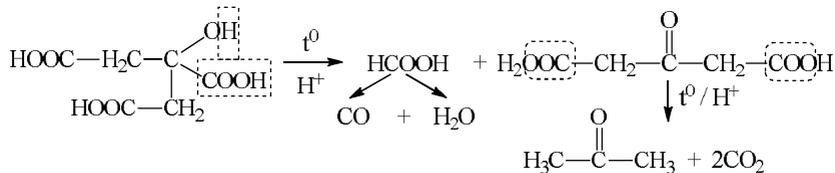
* В присутствии концентрированной серной кислоты, из муравьиной кислоты образуется окись углерода, а альдегид полимеризуется.

* В щелочной среде молочная кислота окисляется KMnO_4 до пировиноградной кислоты без разрыва углеродной цепи.

■ **Реакция многоосновных оксикислот с конц. H_2SO_4 :** в пробирку с газоотводной трубкой помещают около 1 г кислоты, добавляют 2 мл концентрированной серной кислоты, закрепляют наклонно в лапке штатива. Готовят еще 2 пробирки: две – по 3 мл известковой или баритовой воды, две – с таким же количеством раствора йода с добавлением нескольких капель раствора щелочи до почти полного обесцвечивания раствора йода.

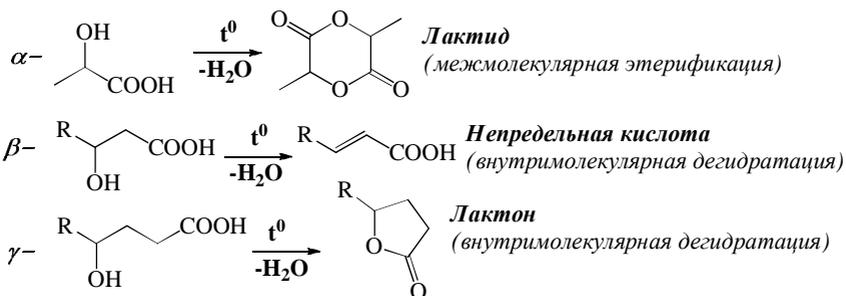
Осторожно нагревают реакцию смесь и не прерывая нагревания, конец газоотводной трубки погружают сначала в 1-пробирку, где образуется муть или осадок, а затем во 2-ю и наблюдают происходящие изменения (цвет, запах; часто йодоформ выпадает в виде желтого осадка с характерным запахом).

Если провести титрование образца – можно определить основность кислоты.



▪ **Отношение оксикислот к нагреванию**

α -, β -, γ - оксикислоты дают различные реакции при нагревании; по продуктам реакций их можно отличить:



Опыты проводят в пробирке в присутствии серной кислоты, которая является катализатором реакции этерификации и поглощает выделяющуюся во всех опытах воду.

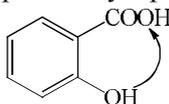
▪ **Реакция с фосфорномолибденовокислым натрием:** в пробирку помещают 1-2 мл оксикислоты, добавляют 4 мл аммиака и 1 мл 10% раствора натрия фосфорномолибденового в 10% кислоте хлороводородной, встряхивают, появляется синее окрашивание.

* Такое же окрашивание образуется в пробе с аскорбиновой кислотой.

▪ **Реакция с ферроцианидом калия и железоаммониевыми квасцами:** к 1 мл анализируемого вещества, добавляют 1 мл 1% раствора ферроцианида калия и 1 мл железоаммониевых квасцов; при встряхивании появляется темное или синее окрашивание. Эту реакцию дают оксикислоты, диокси- и триоксикарбоновые и трикарбоновые кислоты.

▪ **Растворимость и сравнение степени ионизации фенолокислот**

о-, м- и п-фенолокислоты по-разному растворимы в воде и растворах солей: NaHCO_3 , CH_3COONa , HCOONa . Например, салициловая кислота значительно сильнее своих изомеров за счет образования водородной внутримолекулярной связи.



В пробирках готовят растворы указанных солей, прибавляют равные объемы исследуемых фенолокислот и ориентировочно оценивают степень ионизации («силу») малорастворимых в воде фенолокислот, наблюдая, вытесняет ли она из соли другую кислоту, степень ионизации которой известна.

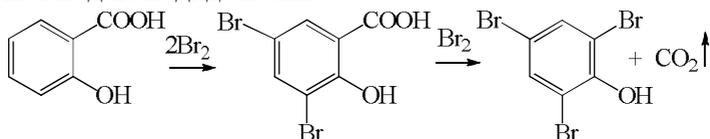
▪ **Реакция фенолокислот с хлоридом железа:** небольшое количество фенолокислоты растворяют в воде. 1-2 мл прозрачных растворов сливают с осадков, добавляют несколько капель раствора FeCl_3 , появляется синее или фиолетовое окрашивание. Добавляют равный объем спирта и наблюдают за изменением окрашивания.

* Реакция с FeCl_3 не строго специфична, так как одновременно реагируют OH - фенола и $-\text{COOH}$ (наложение окраски двух разных продуктов реакции).

▪ **Реакция фенолокислот с бромом:** к насыщенному водному раствору анализируемой фенолокислоты (1-2 мл), добавляют по каплям бромную воду при встряхивании до появления ярко-желтой окраски и перехода белого осадка в желтоватый. При кипячении смеси осадок растворяется.

Добавляют несколько капель раствора иодида калия, встряхивают, отмечают изменение окраски.

* Наличие фенольных OH -групп резко повышает способность бензольного кольца к электрофильным реакциям. (Бензойная кислота в условиях опыта не бромруется), салициловая кислота быстро бромруется, образуя сначала малорастворимую бесцветную дибромсалициловую кислоту, а при действии избытка брома отщепляется CO_2 и образуется трибромфенол, затем тетрабромид желтого цвета. Последний является окислителем и выделяет йод из йодида калия:



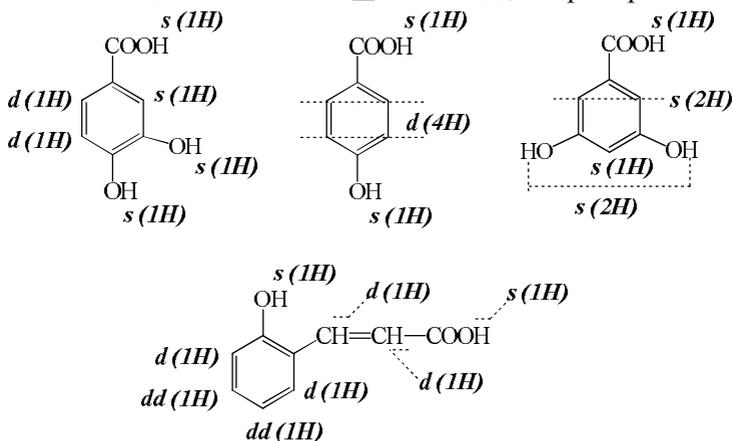
▪ **Реакция обнаружения многоатомных фенолокислот**

Многоатомные фенолокислоты (2 или 3- OH) окисляются легче ароматических кислот (даже кислородом воздуха), образуя темноокрашенные продукты; дают реакцию с хлоридом железа (III)

Растворяют 0,2-0,3 г исследуемого вещества в 3-5 мл воды и делят на 3 пробирки. К первой добавляют 5-6 капель разбавленного раствора щелочи, через 10-15 минут меняется окраска.

Ко второй части добавляют 2-3 капли раствора FeCl_3 ; к третьей – 0,5 мл сульфата железа (II), только через несколько дней меняется цвет раствора, т.е. с солями Fe^{2+} реакция не идет, и только через несколько дней, когда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ цвет чернеет.

■ В ПМР-спектрах, протон OH фенольных групп резонирует в области 9-10 м.д. кислотный OH -11-12 м.д., например:



В ИК-спектрах фенолоксилов идентифицируют рядовое расположение фенольных или $-\text{COOH}$ и OH - групп (колебательная структура полос) в области $3300\text{-}3400\text{ см}^{-1}$ (OH -фенолов) и выше 3400 см^{-1} (OH -кислоты).

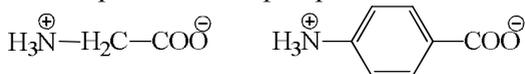
В масс-спектрах идентифицируют M^+ и фрагменты (M^+ , - OH , 17), (M^+ - H , - OH , - $\text{C}=\text{O}$)

Аминокислоты алифатические и ароматические

Многообразие аминокислот связано с характером и количеством $\text{NH}_2(\text{NH})$ - групп, взаимным расположением амино- и карбоксигрупп, структурой радикала.

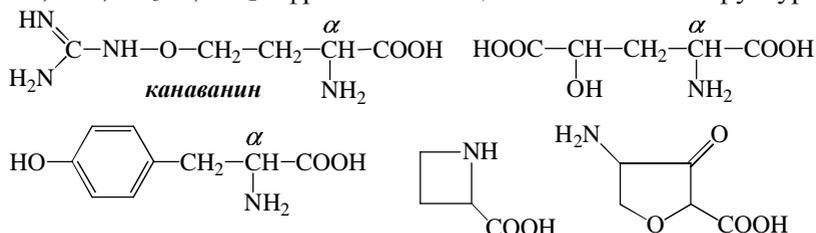
Реакции идентификации NH_2 , NH , N – фрагментов и COOH групп, по отдельности, описаны в соответствующих разделах.

Особенностью аминокислот является взаимное влияние двух противоположных по характеру функциональных групп (основание-кислота), поэтому чаще аминокислоты существуют как биполярный ион и проявляют амфотерные свойства:



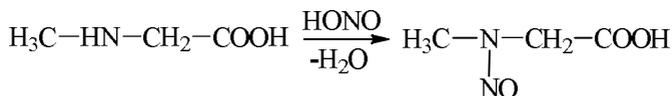
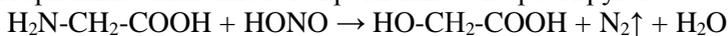
Этим они отличаются от всех других кислот.

К редким аминокислотам относят кислоты, в структуре которых, помимо NH_2 и COOH – групп, содержатся галогены, SO , $-\text{S}-\text{S}-$; $\text{SH}-$, $\text{SO}_3\text{H}-$; NO_2- фрагменты и еще более сложные структуры:



* Многие (чаще α -аминокислоты) являются оптически активными.

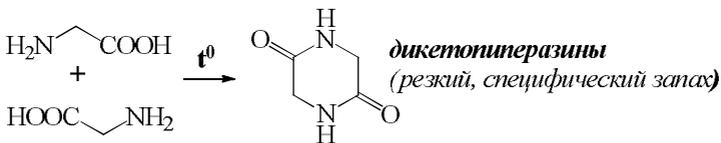
▪ **Реакция с азотистой кислотой:** к раствору (1-2 мл) аминокислоты добавляют 0,5-1 г NaNO_2 в 5 мл HCl , встряхивают и нагревают до $60-70^\circ\text{C}$, наблюдают выделение коричневых паров азота (если есть NH_2 -группа), изменение цвета без выделения газа для вторичных аминокислот. Третичные – не реагируют.



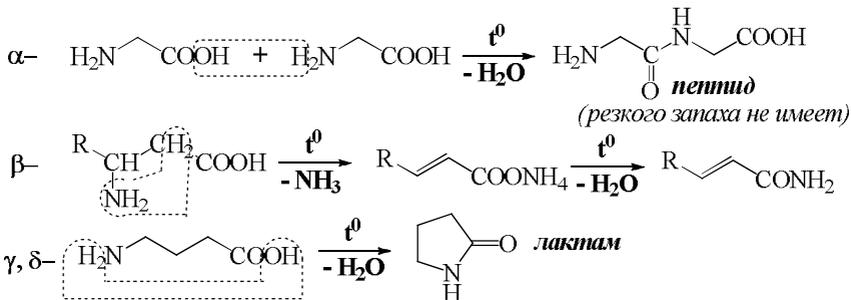
* Этой реакцией пользуются для количественного определения аминогрупп в любых аминокислотах и в белках.

* Число COOH – групп определяют титрованием стандартным раствором едкого натра.

▪ **Реакции α, β, γ -аминокислот при нагревании:** в пробирки помещают 0,5-1 г аминокислот или их растворы и нагревают до кипения. Наблюдают происходящие изменения.

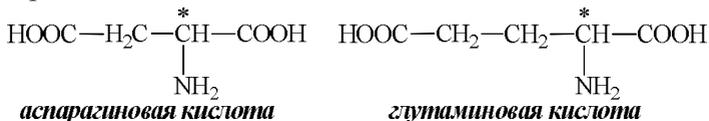


* Возможно линейное взаимодействие

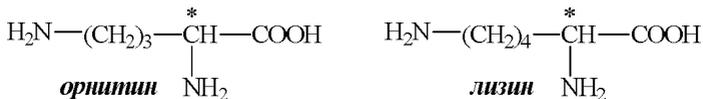


* Если функциональные группы разделены 5-ю и более углеродными атомами, при их нагревании проходит поликонденсация (с отщеплением воды) с образованием полипептидов.

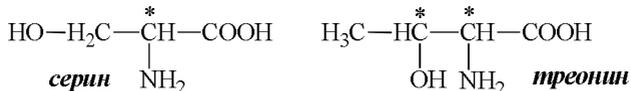
Двухосновные моноаминокислоты обладают ярко выраженной кислот реакцией и оптической активностью:



Одноосновные диаминокислоты имеют выраженные основные свойства и оптически активны.

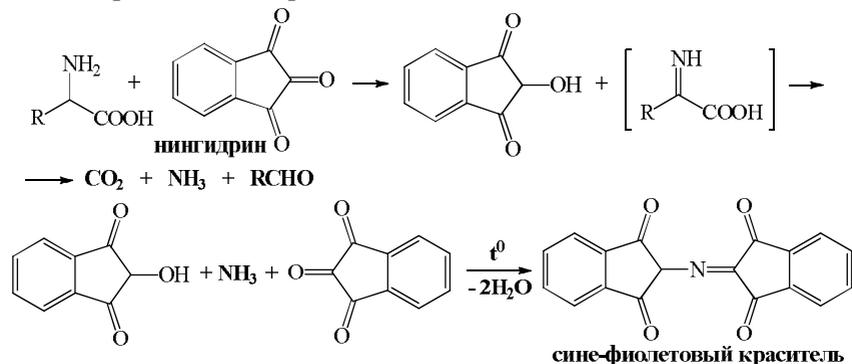


Оксиаминокислоты оптически активны, амфотерны.



▪ **Реакция с нингидрином:** к 1 мл кислоты добавляют 1-2 капли 0,1-1% спиртового раствора нингидрина, появляется различное окрашивание от желтого до фиолетового. Эту реакцию

также дают аминоксахара, алкалоиды; первичные и вторичные амины; фиолетовое окрашивание отличает α -аминокислоты.

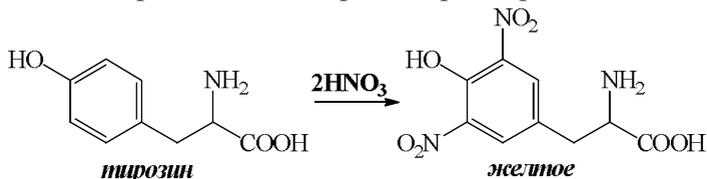


▪ **Реакция с нитритом натрия и β -нафтолом:** к пробе исследуемого образца добавляют 1-3 мл 10% раствора HCl, 1-3 капли 0,1M раствора нитрита натрия. Перемешивают и добавляют 1-3 мл щелочного раствора β -нафтола, появляется вишнево-красное окрашивание или выпадает осадок. Эту реакцию дают ароматические аминокислоты.

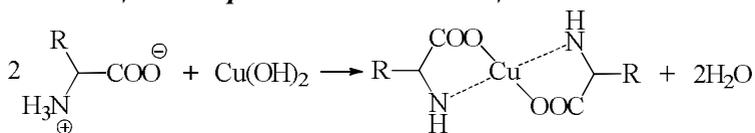
▪ **Реакция с реактивом Фелинга**

При нагревании до кипения появляется зеленое или бурое окрашивание, характерное для одно- и двухосновных аминокислот.

▪ **Ксантопротеиновая реакция:** к пробе анализируемой кислоты добавляют 1 мл концентрированной азотной кислоты, появляется муть или осадок, цвет которого при нагревании меняется на ярко-желтый. Эту реакцию дают ароматические аминокислоты, фенилаланин, тирозин, триптофан.



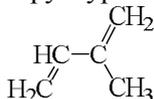
▪ **Реакция с гидроксидом меди или цинка**



9. КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ (общая характеристика, специфические реакции)

Все конденсированные вещества отличает характер и степень конденсации, величина циклов, степень насыщенности, наличие и расположение заместителей.

Изопреноиды рассматриваются как продукты биогенного превращения сопряженной структуры изопрена (C_5H_8):



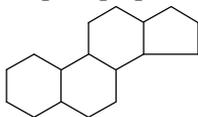
К изопреноидам относятся различные терпены, их производные – терпеноиды и стероиды. Некоторые изопреноиды являются структурными фрагментами антибиотиков, части витаминов, ряда алкалоидов и гормонов животных.

Терпены и терпеноиды - ненасыщенные углеводороды и их производные состава $(C_5H_8)_n$, где $n \geq 1$. По числу изопреновых звеньев их делят на несколько классов: монотерпеноиды $C_{10}H_{16}$; сесквитерпеноиды $C_{15}H_{24}$ (соединения этих двух рядов являются компонентами эфирных масел растений); $C_{20}H_{32}$ - дитерпеноиды и $C_{25}H_{40}$ - сестертерпены – входят, главным образом, в состав растительных смол; тритерпеноиды $C_{30}H_{48}$, преимущественно, встречаются в виде, так называемых, тритерпеновых сапонинов; тетратерпеноиды $C_{40}H_{64}$ - каротины и каротиноиды. Политерпеноиды образуют природный каучук и гутту.

Многие растения имеют специфический запах, обусловленный эфирными маслами, в составе которых могут быть -ОН, -С(Н)О, -СООН и др. функциональные производные терпеноидов. Листья, цветки, плоды и корни (корневища) являются, чаще всего, местами их локализации в растениях.

Эфирные масла находят довольно широкое применение в медицине, значительно реже используются смолы. Каротины и каротиноиды (провитамины А), обладающие А-витаминной активностью, применяются либо в виде выделенных сумм, либо лекарственное сырье, их содержащее, входит в состав поливитаминных сборов. Каучук и гутта используются для изготовления некоторых наружных лекарственных средств типа пластырей и горчичников.

Стероиды - класс соединений, в молекуле которых присутствует циклопентанпергидрофенантеновый скелет:



Предшественником стероидов является тритерпен сквален. Стероиды подразделяются на стерины, витамины группы D, желчные кислоты и спирты, стероидные сапонины, кардиотонические стероиды (кардиотонические гликозиды), стероидные алкалоиды и стероидные гормоны.

Растительные стерины, или фитостерины, содержат 28-30 углеродных атомов. Некоторые из них (например, β -ситостерин) находят применение в медицине. Выделенные в чистом виде стерины используют для получения стероидных лекарственных средств - стероидных гормонов, витамина D и др.

Стероидные сапонины содержат 27 углеродных атомов. Растения, имеющие стероидные сапонины, отчасти служат как антисклеротические средства, либо из них выделяют чистые вещества для полусинтетического получения стероидных гормонов.

Кардиотонические стероиды, или, как их чаще называют, кардиотонические, или сердечные гликозиды, отличаются от прочих стероидов наличием в молекуле, вместо алифатической боковой цепи, лактонного гетероцикла. Они применяются в медицине для стимуляции сокращений миокарда и в качестве мягкого сосудосуживающего средства. Часть из них - диуретики. Наконец, молекула стероидных алкалоидов состоит из остатка циклопентанпергидрофенантрена, различным образом связанного с азотсодержащими гетероциклами.

Алкалоиды - азотсодержащие органические соединения, преимущественно, растительного происхождения. Строение молекул алкалоидов весьма разнообразно и нередко довольно сложно. Азот, как правило, располагается в гетероциклах, но иногда находится в боковой цепи. Чаще всего алкалоиды классифицируют по строению гетероциклов или в соответствии с их биогенетическими предшественниками.

Большинство алкалоидов образуется в растениях из аминокислот, реже из изопреноидов (дитерпеновые и стероидные алкалоиды). Образование различных азотсодержащих гетероциклов алкалоидов зависит от природы доминирующих в растениях аминокислот, например, из орнитина образуется пирролидиновый и тропановый циклы (стахидрин, атропин, кокаин), из лизина – пиперидиновый и хинолизидиновый циклы (анабазин, лобелин, пахикарпин, термопсин), из аспарагиновой кислоты - пиридиновый циклы (никотин), из тирозина - хинолиновый и изохинолиновый циклы (хинин, морфин, глауцин) и т.д.

Многие из алкалоидов оказывают специфическое, подчас уникальное физиологическое действие и широко используются в медицине, как правило, в виде индивидуальных веществ. Некоторые алкалоиды - сильнейшие яды.

Фенольные соединения - вещества ароматической природы, содержащие в кольце одну или несколько гидроксильных групп.

Среди вторичных соединений природного происхождения это одна из наиболее многочисленных групп, свойственных практически каждому растению и даже каждой растительной клетке. По числу ОН-групп различают одноатомные (например, сам фенол), двухатомные (пирокатехин, резорцин, гидрохинон) и трехатомные (пирогаллол, флороглюцин и др.) фенолы. Сюда относятся: фенолокислоты, различные нафтолы, кумарины, флавоноиды, антрахиноны, дубильные вещества, ксантоны и др.

Фенольные соединения встречаются в растениях в виде мономеров, димеров, олигомеров (такие соединения активно участвуют в процессах обмена веществ) и полимеров (обычно откладываются в клеточной стенке - лигнин - или накапливаются в вакуолях – танины) в свободном виде или в виде гликозидов.

Классификация фенольных соединений строится с учетом основного углеродного скелета:

- C_6 – простые фенолы (окси-, ди-, триоксибензолы);
- C_6-C_1 – фенолокислоты;
- C_6-C_2 – фенолоспирты, ацетофеноны, фенилуксусные кислоты;
- C_6-C_3 – оксикоричные кислоты, кумарины, хромоны;
- $(C_6-C_3)_n$ – лигнаны;
- $C_6-C_1-C_6$ – ксантоны;

- $C_6-C_2-C_6$ – антраценовые;
- $C_6-C_3-C_6$ – флавоноиды различных групп;
- $(C_6-C_3-C_6)_n$ – конденсированные дубильные вещества.

Фенольные соединения указанных групп образуются в растениях из уксусной кислоты («ацетатная» теория биосинтеза), из продуктов, предшествующих сахарам, из биоз, триоз, гексоз, через шикимовую или мевалоновую кислоты. Позже было высказано предположение, что ацетатный путь биосинтеза характерен для низших растений, а шикиматный – для высших. Однако, установлено, что часто эти пути объединяются, причем не только для отдельных растений, но и для разных органов в составе одного растения.

Доказательством углеводного происхождения фенолов в растениях может быть обратная зависимость между содержанием углеводов и дубильных веществ.

Тритерпеновые, стероидные гликозиды содержат углеродный скелет, по составу кратный C_5H_8 (изопрену). Это соединения циклические и с открытой С-цепью.

Гликозиды терпеноидов называют терпеновыми сапонинами, гликозиды стероидов – стероидными сапонинами:

Сапонины – вещества, обладающие значительной поверхностной активностью, что связано с наличием в одной молекуле гидрофильного и гидрофобного остатков.

Как правило, тритерпеновые гликозиды нерастворимы в хлороформе, ацетоне, петролейном эфире. Растворимость сапонинов в воде определяется в первую очередь, количеством моносахаридов и увеличивается с возрастанием числа последних. Гликозиды с 1-4 моносахаридными остатками обычно плохо растворимы в воде. Прибавление этилового эфира или ацетона к спиртовым растворам сапонинов вызывает их осаждение, что используется в качестве метода очистки.

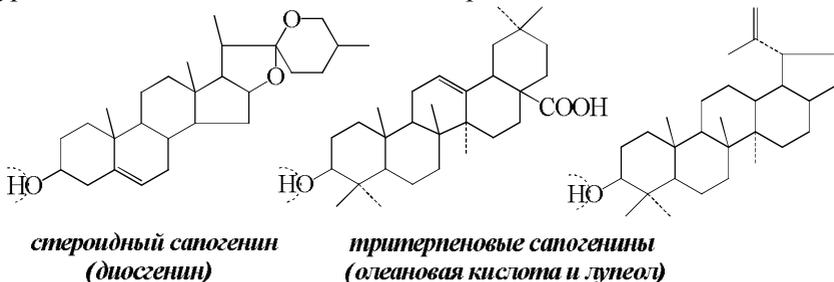
Сапонины пенятся в водных растворах, растворимы в метаноле и этаноле (~70%) на холоду, до 90% – при кипячении, а по охлаждению выпадают в осадок.

Сапонины делят на 2 группы – нейтральные (стероидный тип) легко растворимы в воде и кислые (тритерпеновые) трудно растворимые в воде, легко – в растворах щелочей, большинство из них вызывает гемолиз крови, являются очень токсичными для

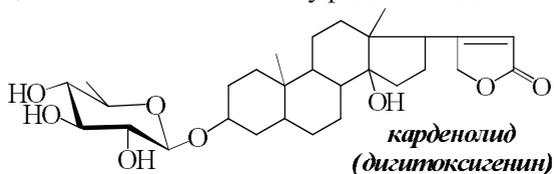
хладнокровных животных даже в очень больших разведениях (1:1000000).

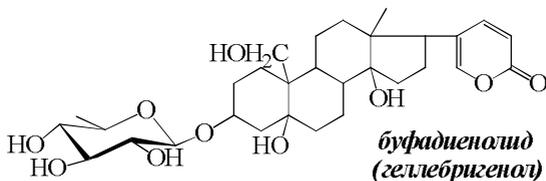
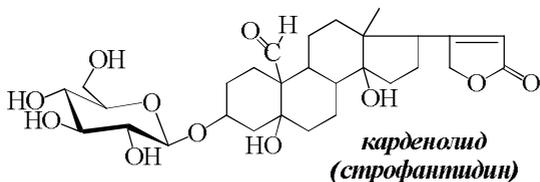
В условиях ферментативного и кислотного гидролиза сапонины расщепляются на углеводные фрагменты и агликоны (сапогенины) стероидного и тритерпенового типа.

Все тритерпеновые сапонины делят на 4 группы: производные α -амирина, β -амирина, лупеола и дамарана, например, азиатиковая, урсоловая и олеаноловая кислоты и др.



Сердечными гликозидами называется группа природных биологически активных веществ, оказывающих избирательное кардиотоническое действие на сердечную мышцу. Агликоном этих соединений является циклопентанпергидрофенантрен. Кроме обычных сахаров - глюкозы, фруктозы, рамнозы, в сердечных гликозидах встречаются специфические дезоксисахара: дигитоксоза и цимароза. Все природные сердечные гликозиды делятся на 2 группы: с пятичленным лактонным кольцом – карденолиды, и с шестиленным – буфадиинолиды:





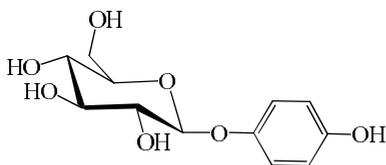
Сердечные гликозиды также можно классифицировать и по количеству сахарных остатков в углеводной части молекулы (монозиды, биозиды, триозиды и т.д.).

Большинство сердечных гликозидов мало растворимы в этиловом эфире, хлороформе, петролейном эфире и воде, хорошо растворимы в метиловом и этиловом спирте. Увеличение растворимости сердечных гликозидов напрямую связано с длиной углеводной цепи: чем длиннее углеводная цепочка, тем лучше сердечные гликозиды растворяются в воде и водно-спиртовых смесях, тогда как агликоны сердечных гликозидов лучше растворимы в неводных растворах спиртов.

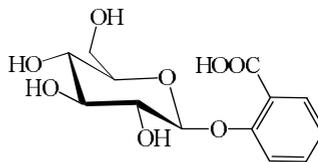
Сердечные гликозиды легко гидролизуются под действием кислот, щелочей и ферментов, и являются термолабильными, что осложняет их выделение из сырья и очистку.

К группе **фенольных гликозидов** относятся вещества, при гидролизе распадающиеся на агликоны с одним или несколькими фенольными гидроксильными группами при одном бензольном кольце и моносахара.

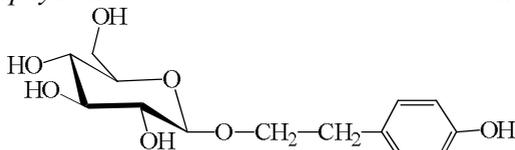
В зависимости от природы агликона, фенольные гликозиды можно классифицировать на 3 группы: производные гидрохинона (арбутин, метиларбутин), производные оксифенилметанола и оксифенилэтанола (салицин, салидрозид) и производные салициловой кислоты (сагалин):



арбутин



сагалин

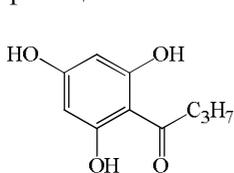


салидрозид

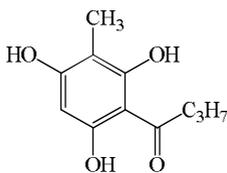
Фенольные гликозиды хорошо растворимы в воде, этиловом спирте и ацетоне и практически не растворимы в эфире и хлороформе.

Антраценовые, ксантоновые, флавоноидные и дубильные вещества также широко представлены во всех высших растениях в свободном виде и/или в виде гликозидов. Все они обладают противовоспалительными, ранозаживляющими, противоопухолевыми и др. свойствами.

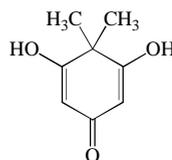
Флороглюциды - одна из малоизученных групп природных соединений, широко представленная в растениях рода щитовник. Флороглюциды являются моно-, ди-, три- и т.д. производными флороглюцина или пирона. Кроме того, они подразделяются на производные бутирилфлороглюцина, метилбутирилфлороглюцина и филициновой кислоты.



*бутирил-
флороглюцин*

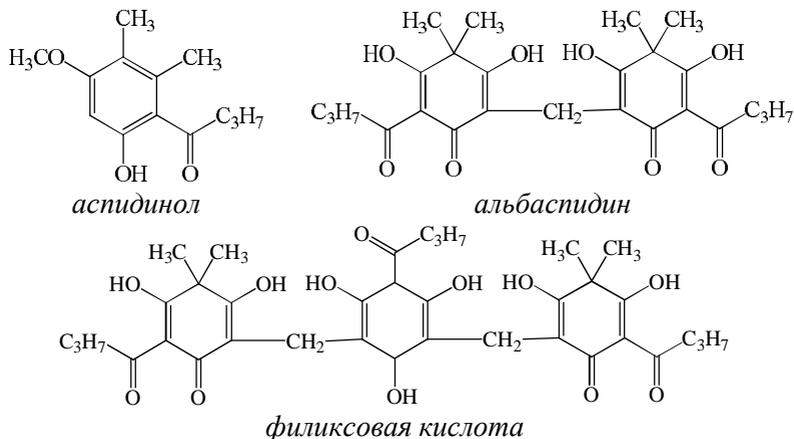


*метилбутирил-
флороглюцин*



*филициновая
кислота*

Сумма 3 флороглюцидов известна как «филицин» или «сырой филицин»:



Кроме того, описаны α - и β - «горькие» кислоты, являющиеся производными ацилфлороглюцидов и дитерпеноидов, это «медицинские горечи» аппетитного, желчегонного и успокоительного действия.

Флороглюциновые производные, при отсутствии в их структуре пространственных затруднений, способны к образованию межмолекулярных и внутримолекулярных связей. Они нерастворимы в воде, ограниченно растворимы в органических растворителях, хорошо растворимы в щелочах и жирных маслах.

Качественный анализ гликозидов любого типа

Строго специфичных реакций на наличие гликозидов нет, однако комплекс реакций на углеводную часть, основной скелет и лактонное кольцо позволяет провести их идентификацию по следующим реакциям:

- **Реакция Келлер-Килиани.** Готовят два раствора: I - ледяная уксусная кислота содержащая 0.05% железа окисного хлорида или сульфата. II-кислота серная концентрированная содержащая 0.05% железа окисного хлорида или сульфата. Добавляют сначала 2-3 капли раствора I, а затем по стенкам пробирки 2-3 капли раствора II, на границе раздела появляется бурое окрашивание, затем верхний слой меняет окраску на васильково - синюю (*дезоксисахара*).

▪ **Реакция Либермана-Бурхарда.** Добавляют смесь уксусного ангидрида в кислоте серной концентрированной (50:1). Через некоторое время развивается окраска от розовой до зеленой и синей (*стероидное ядро*); Красно-бурое окрашивание от добавления смеси указанных реагентов в соотношении 2:1 (*тритерпены*), зелено-синее кольцо, затем коричнево-красное окрашивание от добавления смеси указанных реагентов 1:1 (*фитостерины*); устойчивое темно-зеленое окрашивание (*все стерины, имеющие двойную связь в положении 5*; напр. ситостерин, холестерин и др.), малиновое ТСХ силикагель (*аралозиды*).

▪ ТСХ хроматограмму обрабатывают 25% раствором кислоты трихлоруксусной в спирте этиловом 96% с добавлением 0.2% хлорамина и нагревают в сушильном шкафу при температуре 100-105⁰С в течение 5 минут. Образуются пятна серо-синего цвета (*ланатозиды*).

▪ К пробе в хлороформе добавляют 10 капель ангидрида уксусного, 3 капли кислоты серной концентрированной, появляются сменяющие друг друга окраски от бурой до зеленой (*фитостерины*).

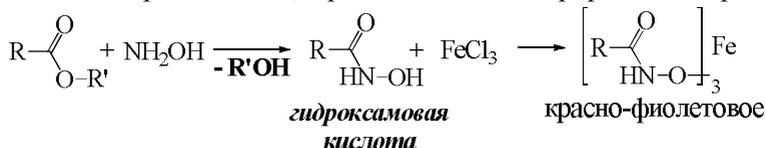
▪ **Реакция Розенхейма.** К пробе в хлороформе добавляют 90% раствор кислоты трихлоруксусной, появляются сменяющие друг друга окраски от розовой до лиловой и интенсивно синей (*стероидное ядро*), выпадает осадок – *белковые комплексы*.

▪ **Реакция Легалья.** Готовят два раствора: I- 1-5% раствор натрия нитропрусида, II - 10% раствор натра едкого. К спиртовому раствору пробы добавляют 1-2 капли раствора I, затем по стенке, не перемешивая, добавляют 1-2 капли раствора II. На границе растворов появляется постепенно исчезающее красное окрашивание (*пятичленное лактонное кольцо; гликозиды ландыша и наперстянки*).

▪ **Реакция Раймонда.** К спиртовому раствору пробы добавляют 1 мл 1% спиртового раствора мета-динитробензола и 2 капли раствора натра едкого, появляется постепенно исчезающее красно-фиолетовое окрашивание (*дигитоксин, гликозиды*, чувствительность 4-5 мкг).

▪ **Гидроксамовая проба.** Добавляют 1% спиртовый раствор гидроксилamina солянокислого и раствора калия едкого до рН=8, затем несколько капель кислоты хлороводородной, 1-2 капли 1%

спиртового раствора железа окисного хлорида, появляется фиолетовое окрашивание (*терпены, сложные эфиры, платифилин*).



▪ **Реакция на пенообразование.** В одну пробирку наливают 5 мл 0.1 н раствора кислоты хлороводородной, в другую - 5 мл 0.1 н раствора натра едкого. В обе пробирки добавляют по 2-3 капли исследуемого препарата и интенсивно встряхивают. Если в обеих пробирках образуется пена, равная по объему и стойкости (*тритерпеновые сапонины*), если в пробирке со щелочью образуется пены больше по объему и стойкости (*стероидные сапонины*).

▪ Добавляют несколько капель 1% раствора свинца ацетата, бария гидроксида или магния гидроксида, или солей меди, появляется осадок. Тритерпеновые сапонины осаждаются раствором среднего свинца ацетатом, а стероидные - основным свинца ацетатом.

Каротиноидами называют большую группу (около 500) природных пигментов желтого или оранжевого цвета. По химической природе они являются тетратерпенами. В растениях часто содержится 3 изомера (α -, β - и γ -), выполняющие роль переносчиков кислорода, с чем связано множество их кислородсодержащих производных (ксантофиллов). β -каротин является провитамином А.

Каротиноиды делят на 3 группы: ациклические, дидициклоксановые и моноциклические с 3-мя метильными группами, реже в кольцах имеются ОН, С \equiv С, ОСН₃, эпокси- и алленовые группы.

Для анализа, около 1 г измельченного растительного сырья заливают 10 мл хлороформа и экстрагируют в колбе при нагревании на водяной бане (50-60⁰С) в течение 1 часа, фильтруют.

Для качественного анализа используют 1-3 мл извлечения.

Качественный анализ:

▪ **Реакция Карра-Прайса.** Добавляют 2 мл раствора сурьмы хлорида в хлороформе, появляется зеленовато-синее окрашивание, быстро переходящее в бурое.

▪ Добавляют 2-3 мл раствора калия перманганата или бромной воды, при встряхивании происходит обесцвечивание раствора.

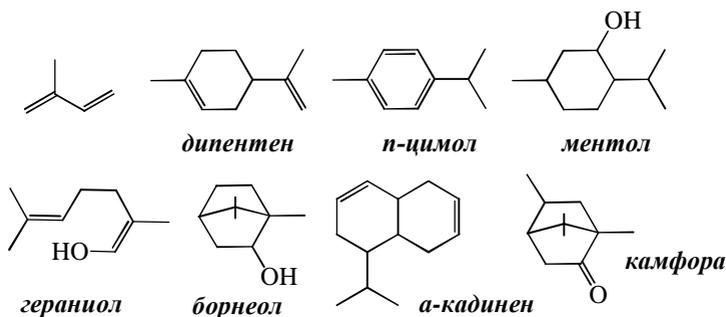
▪ Добавляют 4-5 капель 10% спиртового раствора кислоты фосфорно-молибденовой, появляется синее окрашивание (эту реакцию можно наблюдать и при БХ и ТСХ, синие пятна на желто-зеленом фоне).

▪ Извлечение петролейным эфиром поглощает в УФ-свете при длине волны 400-410 нм.

Эфирные масла

Многие растения или их части имеют специфический запах, обусловленный наличием в них летучих веществ, называемых эфирными маслами.

Как правило, эфирные масла это смесь душистых веществ растений различных групп: производные углеводов, спирты, кетоны, альдегиды, лактоны, кислоты, фенолы, простые и сложные эфиры, гликозиды и т.д.



Для проведения качественного анализа используют 2-3 мл раствора.

Качественный анализ:

▪ Добавляют 1 каплю раствора п-диметиламинобензальдегида (1 г п-диметиламинобензальдегида смачивают 4 каплями воды, затем добавляют 3 мл кислоты серной концентрированной),

появляется яркое окрашивание (*терпены различного типа, гликозиды*), желтое окрашивание, переходящее в малиново-красное от добавления 2-3 капель воды (*ментол*).

▪ **Реакция Кедде.** Добавляют 1% спиртовый раствор метадинитробензойной кислоты в щелочной среде, появляется различное яркое окрашивание (*терпены различного типа, гликозиды*).

▪ Добавляют 1-2 капли 1% раствора ванилина в кислоте серной концентрированной, появляется красно-фиолетовое или пурпурно-красное окрашивание (*терпены с C₃-ОН, C₃-О-сахар*). Желтое окрашивание, переходящее в малиново-красное от добавления 1 мл воды (*ментол*).

▪ **Гидроксамовая проба.** Добавляют 1% спиртовый раствор гидроксилamina солянокислого и раствора калия едкого до pH=8, затем несколько капель кислоты хлороводородной, 1-2 капли 1% спиртового раствора железа окисного хлорида, появляется фиолетовое окрашивание (*терпены, сложные эфиры*).

▪ **Реакция Сабетая.** Добавляют 1 мл 1% раствора брома в хлороформе, появляется окрашивание от голубого до синего (*сесквитерпены*).

Иридоиды

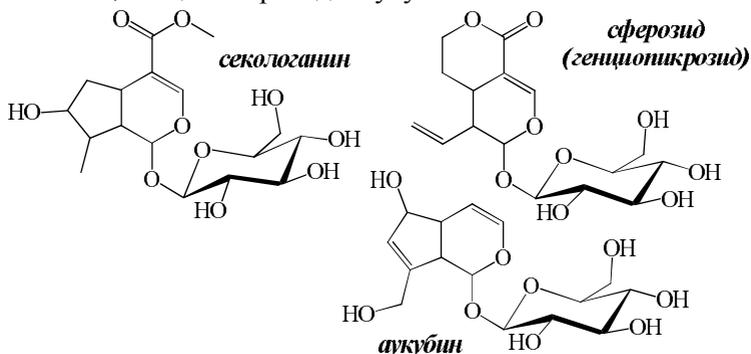
Производные монотерпенов - иридоиды проявляют антистрессорную, антимикробную, седативную, спазмолитическую, желчегонную и диуретическую активность.

По химической природе эта группа соединений относится к гликозидам, специфичным для отдельных видов «горьких» растений.

Обычно иридоиды легко растворимы в воде и низших спиртах (метиловом и этиловом) и плохо растворимы в органических растворителях (бензоле, хлороформе).

Иридоиды легко гидролизуются на агликон и сахар. Агликоны легко полимеризуются в темно-коричневые пигменты. Этот химический процесс происходит при участии ферментов и наиболее часто возможен при неправильной сушке сырья и его хранении при повышенной влажности - сырье буреет ("явление черной пигментации").

Наибольшей биоактивностью отличаются иридоиды: секологанин, генциопикрозид и аукубин:



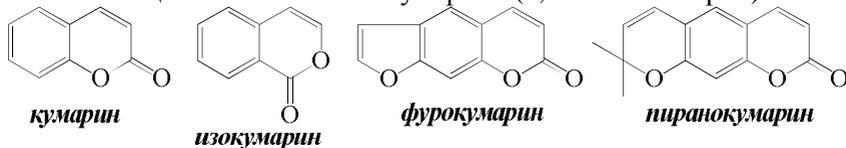
Выделение: Навеску измельченного растительного сырья экстрагируют 50-80% спиртом этиловым или метиловым при нагревании в колбе с обратным холодильником в течение 30-40 мин, фильтруют.

Для проведения качественного анализа используют 1-3 мл извлечений.

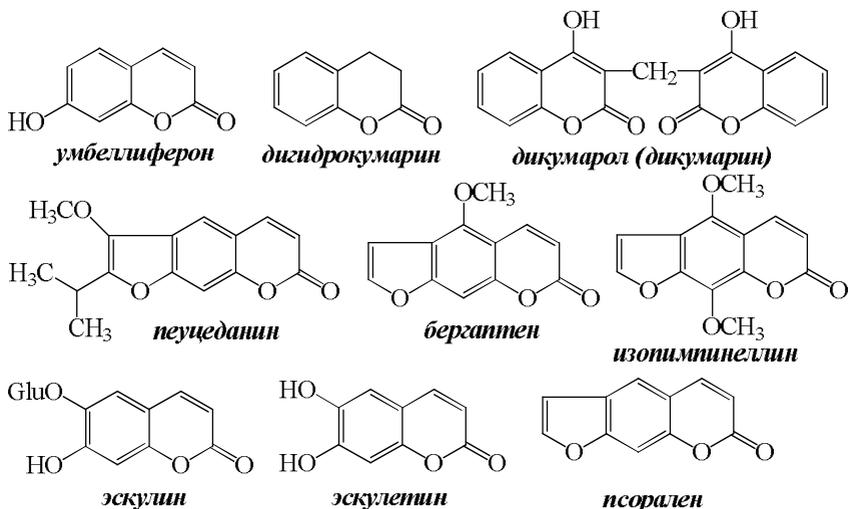
- Добавляют 1-2 мл *реактива Трима-Хилла* (смесь 5 мл кислоты хлороводородной концентрированной, 10 мл 0.2% раствора меди сульфата и 100 мл кислоты уксусной ледяной), нагревают до кипения, появляется интенсивное синее окрашивание.

Кумарины (лактоны, циклические сложные эфиры)

Многообразный класс кумаринов подразделяют на кумарины, изо- и дигидрокумарины, гликозиды кумаринов, окси-, метокси(алкокси)- и метилendioксикумарины, фурукумарины (кумарин- α -пироны), пиранокумарины (хромено-пироны), бензо(3,4)кумарины, куместролы, афлотоксины и др. В основе разнообразия кумаринов лежит бензольное и пироновое кольцо, составляющие скелет любого кумарина (5,6-бензо- α -пирон).



Наиболее распространены:



Наиболее выраженное биологическое действие кумаринов – рострегулирующее, антигрибковое. Разжижает кровь дикумарин и дикумарол. Меньшее число производных кумарина обладают успокаивающим и снотворным действием, а фурукумарины способствуют распаду желчных камней, куместролы обладают эстрогенной активностью.

В меньших количествах в растениях присутствуют пиранокумарины (5,6; 6,6 и 7,8) с заместителями во всех кольцах, бензокумарины, куместаны (куместролы), афлотоксины.

Кумарины хорошо растворимы в органических растворителях: хлороформе, этиловом эфире, спирте этиловом, жирах и жирных маслах, в водных растворах щелочей, причем нагревание в этом случае часто приводит к раскрытию гетерокольца и образованию оксикоричных кислот. В воде, в большинстве случаев, нерастворимы; гликозиды растворяются, как правило, в воде и практически нерастворимы в органических растворителях.

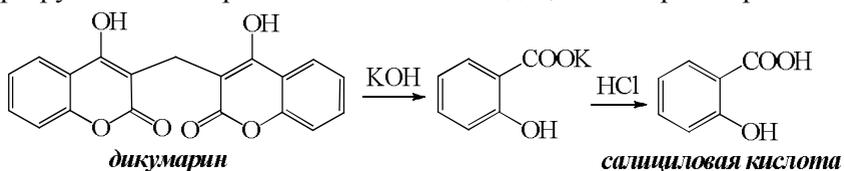
При нагревании до 100⁰С кумарины возгоняются в виде игольчатых кристаллов.

Выделение: около 2 г измельченного растительного сырья заливают 20 мл спирта этилового 70-95%, экстрагируют на кипящей водяной бане с обратным холодильником в течение 30-40 мин, фильтруют.

Поскольку для идентификации заместителей в бензольном кольце нет строго специфичных реакций, отличительной особенностью кумаринов является наличие лактонного кольца.

В зависимости от структуры, кумарины имеют голубую, синюю, фиолетовую, зеленую, желтую флюоресценцию в УФ-свете. После обработки пятен на бумаге щелочью и высушивания, флюоресценция усиливается.

Под действием щелочей в растворах кумарины и дикумарины разрушаются с образованием белого осадка, а затем раствора:



- Добавляют 1-3 мл 10% раствора калия едкого в метаноле, нагревают 5 минут на водяной бане, появляется желтое окрашивание. затем добавляют 5-6 капель свежеприготовленного **реактива Паули** по Кутачеку (см. фенолы), появляется от коричнево-красного до вишневого окрашивание (*окси- и метоксикумарины*).

- "**Лактонная проба**". Добавляют 10 капель 10% раствора калия едкого в метаноле, нагревают 5 минут на водяной бане, перемешивают и нейтрализуют 10% раствором кислоты хлороводородной до кислой реакции, появляется помутнение или выпадает осадок (*большинство кумаринов*).

- Добавляют 1-3 капли 1% спиртового раствора FeCl₃, появляется различное окрашивание для кумаринов и изокумаринов, сине-фиолетовое для дикумарина.

- Добавляют 1-3 капель 1% раствора йода вызывает обесцвечивание (C=C), коричневое окрашивание или осадок при наличии разных заместителей в лактонном кольце.

- Добавляют 1-3 мл кислоты серной концентрированной, появляется изумрудно-зеленое окрашивание (*фурокумарины*).

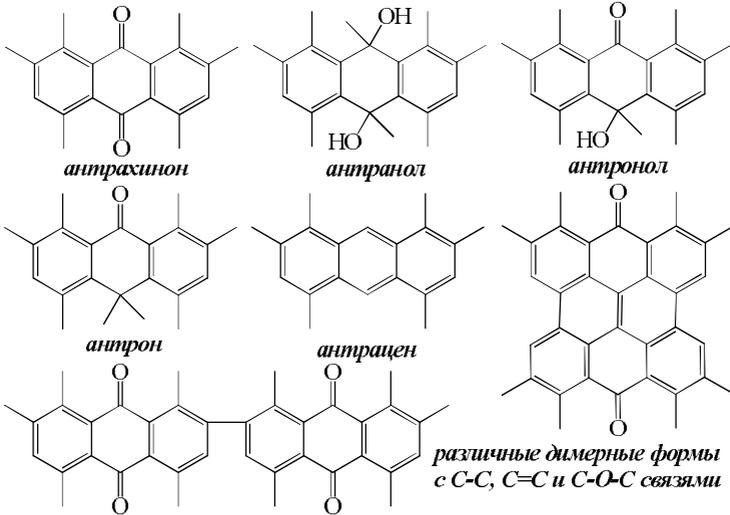
- Добавляют 1-3 мл щелочного раствора натрия нитропрусида, появляется оранжевое окрашивание.

- Добавляют 1-3 мл кислоты уксусной, окраска меняется на фиолетово-красную (*фурокумарины в отличие от кумаринов*).

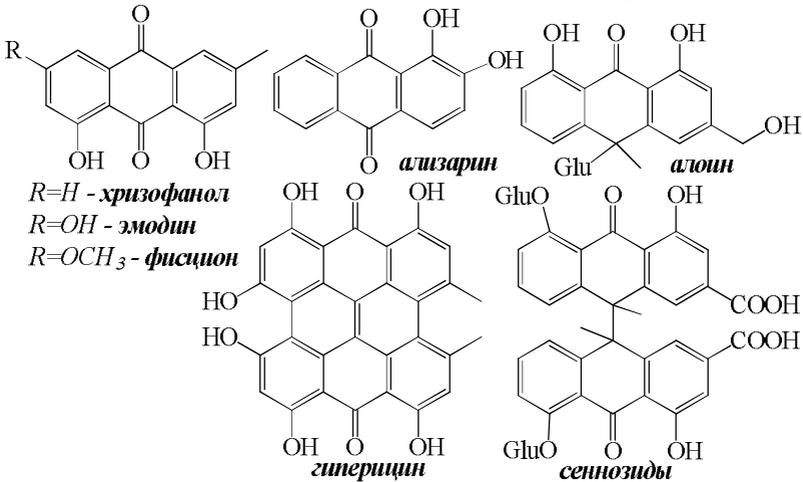
Антраценовые вещества

Антраценовыми называют группу природных веществ, содержащих три конденсированных кольца, общей формулы $C_6-C_2-C_6$.

В растениях часто присутствуют окисленные, восстановленные и конденсированные производные антрахинонов, примеры структур которых, представлены ниже:



Все они могут содержать в качестве заместителей OH, OCH₃, C(O)H, COOH, радикалы от C₁ до C₅, углеводные фрагменты.



В зависимости от характера заместителей, они растворяются в неполярных (агликоны) и полярных растворителях при нагревании.

Восстановленные формы окисляются, особенно при нагревании, до соответствующих окисленных форм. За счет образования фенолятов, они хорошо растворимы в щелочах.

▪ **Реакция Борнтрегера.** Добавляют 10% раствор натра едкого, появляется окрашивание от розового до бордово-красного (*1,8-диоксипроизводные*), пурпурное (*1,4-диоксипроизводные*), фиолетовое (*1,2-диоксипроизводные*), красно-бурое (*восстановленные формы*).

▪ В парах или от добавления раствора аммиака появляется окрашивание от розового до карминово-красного (*окисленные формы*).

▪ Добавляют 3% спиртовой раствор магния ацетата, появляется окрашивание от розового до красно-фиолетового (*окисленные оксиантрахиноны*). 1,6- и 1,8-диоксипроизводные окрашиваются в оранжево-красный цвет; 1,2-диоксипроизводные – в фиолетовый; 1,4-диоксипроизводные – в пурпурный. Реакция более чувствительная, чем р. Борнтрегера!

▪ Добавляют несколько капель кислого раствора циркония нитрата, появляется красно-фиолетовый осадок (*орто-диокси-замещенные антрахиноны*).

▪ Добавляют 5 мл кислоты уксусной ледяной, появляется флюоресценция.

▪ Добавляют 5 мл кислоты серной концентрированной появляется интенсивно синее окрашивание (*пара-расположенные ОН-группы*).

▪ Добавляют 3-5 мл 0.5 н спиртового раствора калия гидроксида, появляется желтое и зеленое окрашивание или оттенки. При стоянии на воздухе, по мере окисления, окраска меняется до красно-коричневой (*различные типы связи димерных структур*).

▪ Добавляют 2-3 капли 0.1% раствора паранитрозодиметиланилина в пиридине появляется болотно-зеленое окрашивание (*восстановленные формы антрахинонов*).

▪ Добавляют 1-3 мл 3-5% растворов натрия карбоната, буры, железа окисного хлорида, 25% раствор кислоты фосфорной, 1% аммиачного раствора серебра азотнокислого, 5% раствор цинка

ацетата, 1-3% раствор железоммониевых квасцов, все перечисленные реактивы дают окрашивание или осадки.

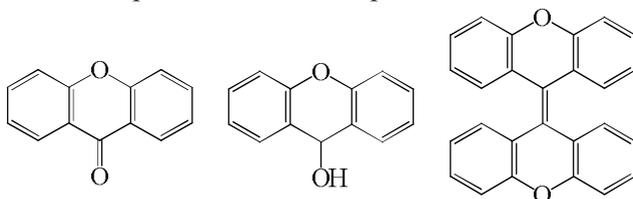
Ксантоны

Ксантоны (от греческого слова *xanthos* - желтый) – это конденсированная система бензольных колец и гетерокольца. С другой стороны их можно рассматривать как производные хромона, общей формулы $C_6-C_1-C_6$.

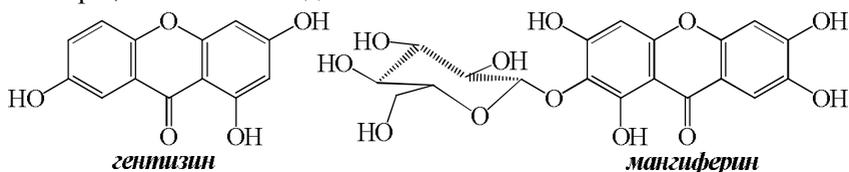
В общей сложности выделено около 500 ксантонов (моно- и димеров).

В растениях это пигменты желтого цвета, чаще α - и β -оксипроизводные и димерные структуры, которые обладают кардиотонической, диуретической, желчегонной, психотропной, антимикробной, инсектицидной, противотуберкулезной активностью.

Все производные ксантонов растворимы в спирте при нагревании, в эфире, бензоле и хлороформе. Гликозиды ксантонов извлекают водно-органическими экстрагентами.



Наиболее распространены в растениях гентизин, мангиферин (2-С- β -D-глюкопиранозил-1,3,6,7-тетраоксиксантон) и его изомеры, моно- и биозиды с С-С и С-О-С связями:



Выделение: около 1 г измельченного растительного сырья заливают 15-20 мл этилацетата, спирта этилового 70-80% или спирта метилового 50-80% и экстрагируют в течение 30-40 мин в колбе при нагревании на водяной бане, фильтруют.

Для качественных реакций используют 2-3 мл раствора.

Качественный анализ: Ксантоны дают реакции фенолов с оттенками, в зависимости от расположения ОН-групп.

- Наносят несколько капель анализируемого раствора на хроматографическую бумагу, появляется бледно-желтое окрашивание, которое в УФ-свете имеет абрикосовый цвет.

- Прибавляют 2-3 мл спиртового раствора алюминия хлорида, встряхивают, появляется зелено-голубое окрашивание.

Другие реакции являются общими для полифенолов и С=О содержащих соединений. С-О-С связь идентифицируют в ИК-спектре по наличию полосы в области $1000-1100\text{ см}^{-1}$.

Флавоноиды различных типов

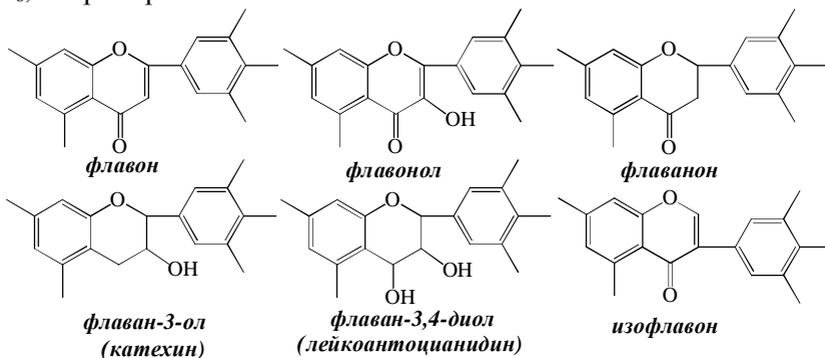
Полифенольные соединения – самый распространенный класс конденсированных природных веществ, относящихся к различным группам биологически активных соединений, различной степени окисленности ароматических колец и кольца С (в том числе флаволигнаны).

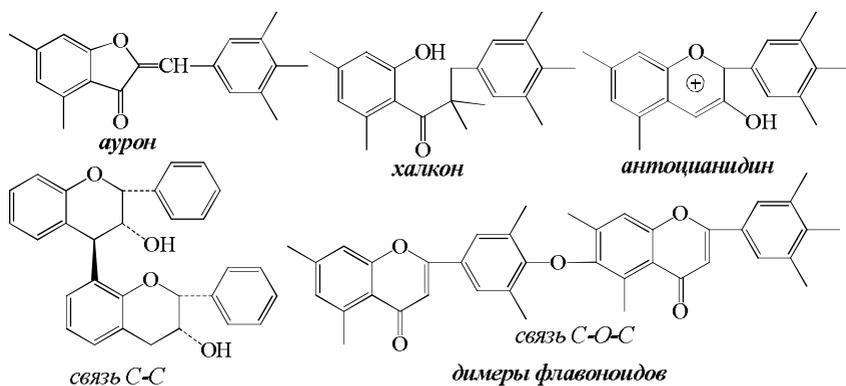
Как правило, они содержатся в различных сочетаниях в составе практически всех растений и являются действующими веществами более 70% лекарственных средств растительного происхождения.

Многообразие флавоноидных соединений связано:

- с различной степенью окисленности пиранового кольца С
- с различным расположением кольца В
- с различным числом ОН-групп в ароматических кольцах и с их расположением.

Наиболее распространены соединения общей формулы $C_6-C_3-C_6$, например:





Во всех структурах в качестве заместителей описаны: OH, OCH₃, C-алкильные фрагменты до C₅, Cl, SO₃H, углеводные (O- и C-) фрагменты и др.

В зависимости от перечисленных признаков, флавоноиды делят более чем на 20 групп. Все они являются полифенолами, кольца А и В сопряжены с C=O группой окисленных форм флавоноидов и изолированы в структурах флаванов. Флаван-3-олы и флаван-3,4-диолы – оптически активны и существуют в растениях в виде нескольких изомеров.

Оптические изомеры отличаются между собой не только физическими константами и свойствами, но и биологической активностью, например L-эпикатехин чая обладает большей Р-витаминной активностью, чем другие изомеры. Лейко- или проантоцианидины бесцветны, но при нагревании в кислой среде превращаются в различно окрашенные антоцианидины, особенностью строения и свойств которых является наличие свободной валентности у кислорода пиранового кольца (катионы) и изменение цвета в зависимости от рН среды. Подобные специфические свойства необходимо учитывать в работе по обнаружению, выделению и анализу различных форм флавоноидных молекул.

Флавоноиды накапливаются во всех органах растений, в основном в форме гликозидов, хорошо растворимых в клеточном соке, в лепестках цветков локализуются антоцианы, желтая окраска может быть обусловлена наличием халконов и ауранов, хотя желтый цвет может быть также следствием наличия каротиноидов.

Общими для всех форм флавоноидов является спазмолитическая, противовоспалительная, сердечно-сосудистая, антиоксидантная, диуретическая, антимикробная и Р-витаминная активности. Однако, в естественном сочетании с другими группами БАВ растений, спектр их терапевтического действия значительно расширяется.

Поскольку все флавоноиды являются полифенолами, их извлечение проводят 30-90% спиртом, 50% ацетоном. При наличии гликозидированных форм, концентрацию спирта уменьшают. При необходимости процесс экстракции совмещают с гидролизом гликозидов.

В зависимости от степени окисленности пропанового звена и характера конденсации колец описаны в большей или меньшей степени специфичные реакции:

- Добавляют раствор аммиака (или выдерживают в парах аммиака) или добавляют 2 н раствор натрия карбоната, появляется, углубляется или меняется естественный цвет анализируемых образцов: углубляется до ярко-желтого (*флавоны*), желто-зеленого (*флавоны, флаваноны*), розовая или красная меняется до серо-синей или фиолетовой (*антоцианы*), желтая или оранжевая меняется до интенсивно-оранжевой или красной (*халконы, ауруны*), появление темного окрашивания (*изофлавоны*). В УФ-свете при действии паров аммиака, слабая желто-коричневая флюоресценция меняется на ярко-желтую или желто-зеленую (*флавоны, флавонол-3-гликозиды*), бледно-желтую (*флаваноны*), бледно-синюю (*катехины*).

- Добавляют 1-2 мл раствора натрия молибдата, появляется желтое окрашивание (*все фенольные соединения с орто-диоксигруппировкой*).

- **Реакция Запрудетова.** Добавляют 1-3 капли реактива ванилина появляется розовое или оранжевое окрашивание (*пирокатехин и все флавоноиды, имеющие пирокатехиновый фрагмент*), красно-фиолетовое окрашивание (*флороглюцин и все флавоноиды, имеющие флороглюциновый фрагмент*), ярко-желтое окрашивание (*флавоны, флавонолы*), малиновое (*флаван-3,4-диолы, димеры групп А и Б*), розовое (*эфир катехинов*), ярко-красное (*галлокатехины*).

▪ Добавляют 1-3 капли раствора хлорида железа окисного (от 0.1 до 2% водного или 1% спиртового раствора) появляется коричневое окрашивание (*флавонолы со свободной 3-ОН группой*), зеленое (*при наличии свободной 5-ОН группы*) и т.д; синие, синефиолетовые оттенки (*флавоноиды, антрахиноны, фенолы, фенолоскислоты, дубильные вещества*).

▪ **Реакция Гейдэ.** Добавляют 1-3 капли 1% спиртового раствора алюминия хлорида, усиливается желтый цвет. При добавлении 2-5% спиртовых растворов алюминия хлорида, появляется окрашивание от бледно-желтого до ярко-желтого (*флавоны, флавонолы, халконы, ауроны*). При действии 5% раствора алюминия хлорида появляется красное окрашивание (*халконы*), оранжевое (*ауроны*), коричнево-желтое (*изофлавоны*)

▪ Добавляют 1-2 мл **реактива Фолина** (в круглодонной колбе готовят реакцию смесь: 70 мл воды, 10 г натрия вольфрамата, 2.5 г кислоты фосфорномолибденовой, 5 мл кислоты ортофосфорной, затем кипятят 2 ч с обратным холодильником, охлаждают, разбавляют водой до 100 мл, перемешивают) или **реактива Фолина-Дениса** (10 г натрия вольфрамата, 2 г фосфорномолибденовой кислоты, 5 мл 85% фосфорной кислоты и 75 мл воды кипятят 2 ч в колбе с обратным холодильником, охлаждают и доводят объем до 100 мл) и 1-2 мл раствора аммиака, появляется синее окрашивание, которое затем желтеет (*флавоноиды и некоторые аминокислоты*).

▪ **Реакция Херхаммера и Миллера.** Добавляют 1-2 мл 2% хлорокси циркония или цирконила хлористого в спирте метиловом, появляется желтое окрашивание (*5-оксифлавоны и 5-оксифлавонолы*); исчезновение желтого окрашивания от добавления 2-3 капель 5% раствора кислоты лимонной (*5-оксифлавоны, 3-гликозиды флавонолов, 3-этерифицированные флавоноиды*).

▪ Добавляют 1-3 капли 0.1 н раствора серебра азотно-кислого и 1-3 капли 5 н аммиака водного (1:1) при комнатной температуре или при нагревании появляется красно-коричневое окрашивание или осадок моментально (*орто-диоксизамещенные*), через 2-3 минуты - *пара-диоксизамещенные*, только после нагревания - *мета-диоксизамещенные*.

- **«Госсипетиновая проба».** Добавляют 1-2 мл 2% раствора бензохинона в спирте, появляется красное окрашивание (5,8-диоксифлавоноиды, пара-диоксигруппировка полифенолов).

- Добавляют 1-2 мл 1% раствора натрия боргидрида в спирте изопропиловом и 1-2 мл 1% спиртового раствора $AlCl_3$, появляется красное окрашивание (флаваноны, изофлаваноны).

Как уже отмечалось выше, в растительном сырье могут быть различные типы флавоноидных соединений, агликоны, гликозиды, отличающиеся степенью окисленности колец и связанной с этим различной растворимостью в спиртах, водно-спиртовых растворах, ацетоне, водно-ацетоновых смесях и других растворителях.

Для выбора более или менее селективного метода извлечения флавоноидов целесообразен предварительный качественный химический или **хроматографический анализ** компонентного или группового состава веществ в анализируемом объекте и разделение на группы.

При наличии стандартных образцов вещества с любой функциональной группой и любым скелетом молекул идентифицируют сравнением величины хроматографической подвижности (R_f) и по цвету пятен от действия специфических веществ (проявителей) методом восходящей бумажной хроматографии или ТСХ.

Выделение: любое измельченное сырье экстрагируют в аппарате Сокслета хлороформом в течение 3 часов при нагревании. Извлечение фильтруют, к сырью добавляют спирт 70% и экстрагируют еще 3 часа. Спиртовое извлечение фильтруют, фильтрат отгоняют досуха. Остаток 3 раза обрабатывают этилацетатом. Объединенные этилацетатные извлечения концентрируют в вакууме досуха.

Дубильные вещества

Бывают 3 типов: гидролизуемые (сложные эфиры углеводов и фенолокислот), конденсированные (димеры, тримеры, тетрамеры флавоноидов разной степени окисленности и разных типов связи С-С, С-О-С) и смешанные.

Большинство гидролизуемых дубильных веществ содержат галловую кислоту (галлотанины), метадигалловую и эллаговую (эллаготанины) кислоты.

Конденсированные дубильные вещества являются полимерами флаван-3-олов (катехинов) и флаван-3,4-диолов (лейкоцианидинов) или сополимерами этих двух типов.

Достаточно надежной для различия пирогалловых и пирокатехиновых танинов является реакция с нитрозометилуретаном, который осаждает пирокатехиновые дубильные вещества при кипячении.

* Поскольку все дубильные вещества являются полифенолами, для них характерны реакции на фенолы, фенолокислоты и флавоноиды, указанные выше.

- Добавляют 1-3 капли 1% спиртового раствора хинина (антипирина), появляется сначала окрашивание, затем выпадает осадок (*смешанные дубильные вещества*).

- Добавляют 1-3 капли 1% раствора квасцов железо-аммониевых, появляется черно-синее окрашивание (*гидролизуемые дубильные вещества*), черно-зеленое и черное (*конденсированные дубильные вещества*).

- Добавляют по каплям бромную воду (5 г брома в 1 л воды) до появления запаха брома, выпадает осадок (*конденсированные дубильные вещества, катехины*).

- Добавляют 2 мл 10% кислоты уксусной и 1 мл 10% раствора средней соли свинца ацетата, появляется осадок (*гидролизуемые дубильные вещества*). Осадок отфильтровывают, добавляют 5 капель 1% раствора квасцов железоаммониевых и 0.1 г свинца ацетата, появляется черно-зеленое окрашивание (*конденсированные дубильные вещества*).

- Добавляют несколько капель 1% раствора ванилина в кислоте хлороводородной концентрированной, появляется красное окрашивание (*конденсированные дубильные вещества, катехины*).

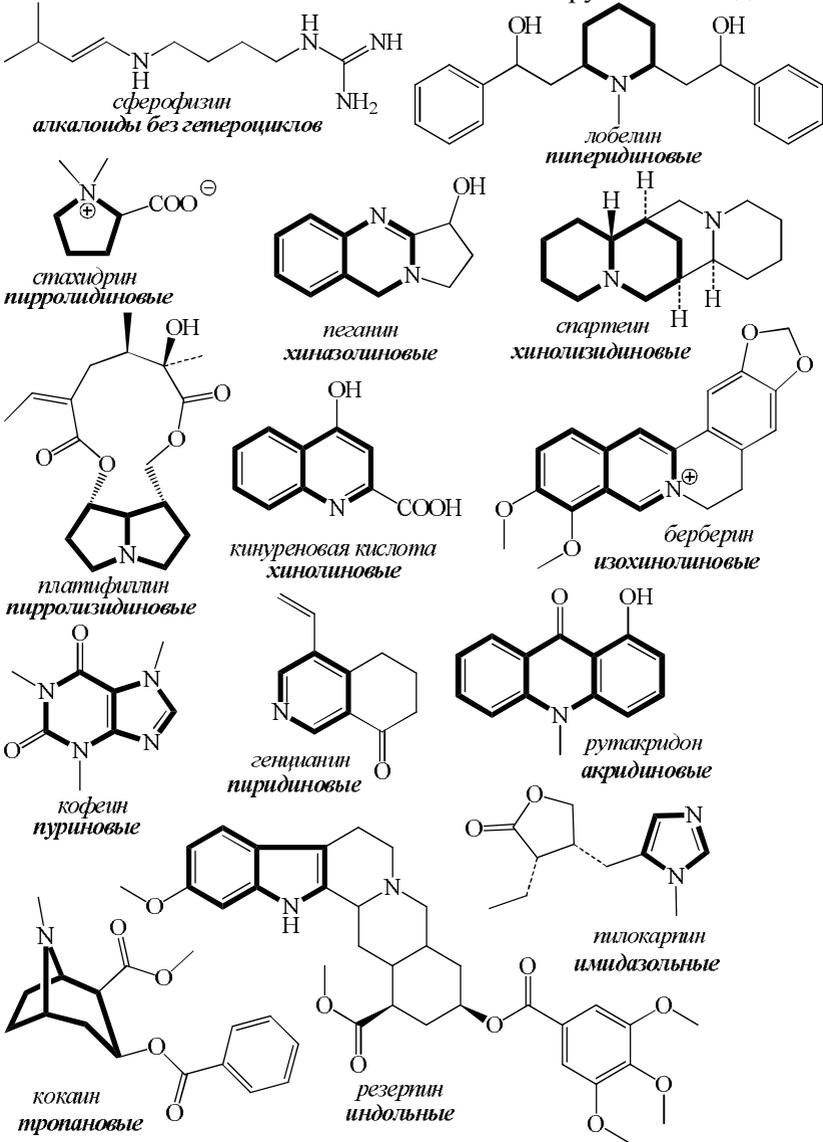
- Добавляют несколько кристаллов натрия нитрата и 2 капли 0.1н раствора кислоты хлороводородной, появляется коричневое окрашивание (*гидролизуемые дубильные вещества*).

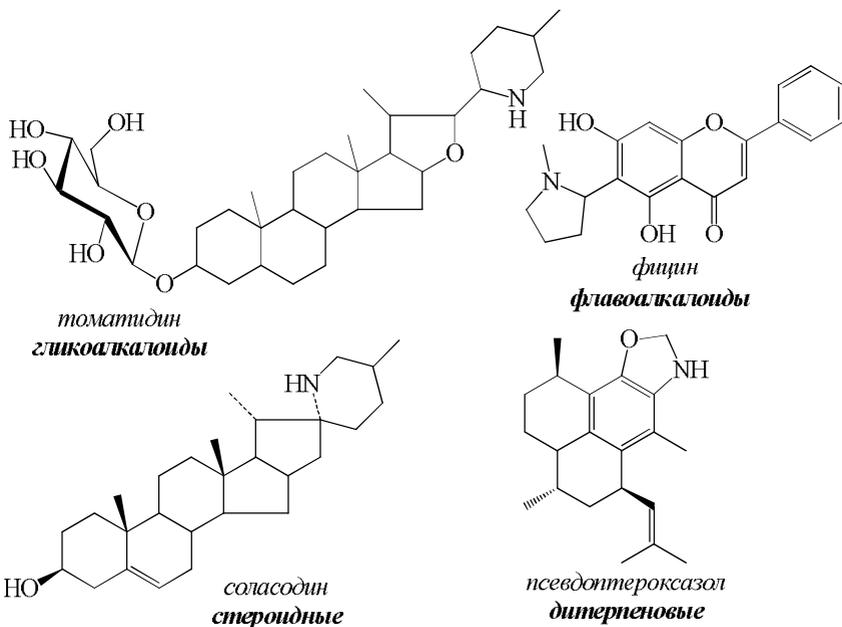
- Добавляют по каплям 1% раствор желатина, появляется муть, исчезающая при прибавлении избытка желатины (*дубильные вещества*).

Алкалоиды

В структуре всех типов алкалоидов содержится первичный, вторичный или третичный атомы азота.

Различают 11 основных и 5 смешанных групп алкалоидов:





Являясь слабыми основаниями, алкалоиды легко образуют соли (в растениях со своими кислотами). Растворимы в спирте, эфире, хлороформе, дихлорэтано, а алкалоиды-соли – не растворимы в органических растворителях, кроме спирта.

Многие алкалоиды оптически активны.

Описано большое количество реакций их обнаружения, более или менее специфичных для указанных выше групп:

- Добавляют 2-3 мл **реактива Майера** (1.358 г ртути хлорида растворяют в 60 мл воды, добавляют раствор 5 г калия иодида в 10 мл воды и доводят объем раствора до 100 мл водой), подкисляют до нейтральной или слабо кислой среды, выпадают осадки белого или светло-желтого цвета (*все алкалоиды, кроме кофеина и колхицина*).

- Добавляют 1-5 мл **реактива Драгендорфа** (раствор 0.85 г висмута иодида или нитрата основного в 40 мл воды, 10 мл кислоты уксусной (раствор 1). 2 г калия иодида растворяют в 50 мл воды очищенной (раствор 2). Смешивают равные объемы растворов 1 и 2, отбирают 10 мл полученной смеси, добавляют 100 мл воды очищенной и 20 мл кислоты уксусной ледяной, взбалтывают 15 минут), выпадают осадки оранжевого, красного или кирпичного

цвета (*кислые растворы солей алкалоидов*), оранжевое окрашивание (*стероидные алкалоиды*).

- Добавляют 1-3 мл **реактива Зоннеништейна** (1% раствор кислоты фосфорно-молибденовой) $/H_7P(Mo_2O_7)_6 \bullet H_2O/$, выпадают осадки белого, желтого или оранжевого цвета, которые при стоянии приобретают синие или зеленые оттенки.

- Добавляют 1-3 мл **реактива Шейблера** (1% раствор кислоты фосфорно-вольфрамовой) $/P_2O_5 \bullet 12WO_3 \bullet 42H_2O/$, появляется осадок разноокрашенный, чаще белого цвета.

- Добавляют 1-3 мл раствора танина (10 г танина растворяют в 90 мл воды очищенной, добавляют 10 мл спирта этилового 96%, перемешивают), выпадают осадки белого или желтого цвета в нейтральной или слабо кислой среде; от добавления 1-3 мл 0.1% раствора танина появляется белый осадок, растворимый в избытке реактива (*кофеин*).

- Добавляют 1-2 мл 1% водного раствора кислоты пикриновой, появляется окрашивание или выпадают осадки желтого цвета (*все алкалоиды, кроме кофеина, морфина, аконитина, теобромбина*); атропин осаждается из концентрированных растворов.

- Добавляют 1-3 мл **реактива Бертрана** (1% раствор кремневольфрамовой кислоты) $/SiO_2 \bullet 12WO_3 \bullet 2H_2O/$, появляется белый осадок (*разные типы алкалоидов*).

- **Реакция Витали-Морена:** добавляют 1-3 мл кислоты азотной концентрированной, выпаривают на водяной бане, появляется желтое окрашивание и осадок. При добавлении к осадку 1-3 мл 5% раствора натра едкого спиртового появляется фиолетовое окрашивание или осадок (*производные троповой кислоты. Кокаин этой реакции не дает!*).

- Добавляют 2-3 мл **реактива Марме** (раствор 10 г иодида кадмия в 100 мл 20% водного раствора калия иодида) $/K_2[CdI_4]/$, появляется белый или желтый осадок при стоянии постепенно растворимый в избытке реактива (*все алкалоиды, кроме кофеина, атропина, колхицина, вератрина*).

- Добавляют 1 мл бромной воды, появляется желтое окрашивание (*сальсолидин*), оранжевое (*термопсин*), ярко-красное (*сальсолин*). Прибавляют 1 мл бромной воды и 1 мл раствора

аммиака концентрированного, появляется зеленое окрашивание (*хининовые, хинолиновые алкалоиды, пахикарпин*).

- Добавляют 2-3 капли кислоты серной разведенной, появляется голубая флюоресценция (*хинин*).

- Добавляют 1-2 капли 1% раствора калия перманганата, выпадает фиолетовый осадок (*кокаин*).

- Добавляют 1-2 капли 3% раствора хлорида железа окисного нагревают 1-3 минуты, появляется зеленое, затем фиолетово-синее окрашивание. При добавлении 1 капли разбавленной кислоты азотной появляется красное окрашивание (*морфиновые алкалоиды*). При добавлении 1 капли кислоты азотной концентрированной появляется кроваво-красное окрашивание (*апоморфин*).

- Добавляют 1 мл кислоты азотной концентрированной, нагревают 1-2 минуты, добавляют 1 каплю 0.5 н раствора калия едкого и 1 мл ацетона, появляется фиолетовое окрашивание, исчезающее при стоянии (*атропиновые, хининовые алкалоиды*).

- **Реакция Фреде:** добавляют несколько капель 5% раствора аммония молибдата в кислоте серной концентрированной, появляется фиолетовое окрашивание, переходящее в синее, а при стоянии в зеленое (*морфин*).

- **Реакция Альберта:** добавляют несколько капель 40% раствора формальдегида в сильно кислой среде (реактив Марки), появляется малиновое или малиново-красное окрашивание (*морфин – пурпурное → фиолетовое; кодеин – сине-фиолетовое; малиново-красное - гликоалкалоиды*).

- Добавляют 1-3 мл насыщенного раствора сурьмы треххлористой в хлороформе нагревают, появляется кирпично-красное окрашивание (*стероидные алкалоиды, стероидные амины*).

- Добавляют несколько капель раствора меди сульфата и несколько капель раствора натра едкого, появляется синее окрашивание или осадок. Взбалтывают его с 1 мл эфира. Эфирный слой окрашивается в фиолетово-красный цвет, водный слой остается синим (*эфедрин, алкалоиды со вторичной аминогруппой*).

- Добавляют 1 мл 5% раствора натрия ацетата, выпадает белый хлопьевидный осадок (*наркотин, папаверин*). Осадок на часовом стекле смешивают с несколькими кристаллами персульфата калия или аммония и 2 каплями кислоты серной

концентрированной, появляется интенсивное красно-бурое окрашивание (*наркотин*). К фильтрату после отделения осадка добавляют несколько капель 5% раствора натра едкого и 3 мл эфира. Эфирное извлечение испаряют на часовом стекле досуха и к остатку добавляют 2 капли смеси из 1.5 мл формалина и 8.5 мл кислоты серной концентрированной, появляется фиолетовое окрашивание (*кодеин*).

- Добавляют 1-2 капли кислоты серной концентрированной, 1 каплю 3% раствора хлорида железа окисного нагревают 1-2 минуты, появляется синее окрашивание, переходящее в красное при добавлении 1 капли кислоты азотной разведенной (*кодеиновые алкалоиды*).

- Добавляют 1-2 капли 1% раствора кислоты пикролоновой [$C_6H_4(NO_2)-C_3N_2(OH)(NH_2)(CH_3)$], появляется ярко-желтое окрашивание, при стоянии выпадают осадки (*алкалоиды, имеющие в структуре вторичный и третичный азот*).

- Добавляют 1 мл 5% раствора натрия нитропруссиды и 1 мл 5% натрия гидроксида, появляется вишневое окрашивание (*пахикартин*). При добавлении 1 мл кислоты хлороводородной концентрированной сохраняется вишневое окрашивание (*пилокартин, сферофизин*).

- Добавляют 1 мл 5% раствора кобальта нитрата, появляется голубоватое окрашивание, затем зеленый осадок (*цитизин*).

- Добавляют 1-2 капли 5% раствора кислоты стифниновой (1,3-диокси-2,4,6-тринитробензол), выпадает осадок желтого цвета (*все алкалоиды*).

- Добавляют 3 мл *реактива Эрмана* (концентрированные серная и азотная кислоты 1:1), появляется различное, чаще желтое окрашивание (*алкалоиды-основания*).

10. АНАЛИЗ ЛЮБОГО ПРИРОДНОГО СОЕДИНЕНИЯ

- 1 Растворимость в воде и рН раствора В воде растворимы вещества, содержащие ОН-группы (спирты, полисахара, все углеводы – рН нейтральная), фенолы ограничено (рН-слабокислая), окси-, феноло-, amino- и все другие кислоты (рН-нейтральная для аминокислот, кислые для всех других кислот), ограниченная растворимость, рН-основные – амины, алкалоиды.
- 2 Проба сжигания
 - Без копоти – насыщенные соединения, с копотью – ненасыщенные;
 - бурое или коричневое пламя – вещество содержит азот;
 - пламя искрит – вещество содержит серу;
 - пламя зеленого цвета – вещество содержит галогены в структуре или галогенгидраты.*Полнота сгорания – вещество чистое.
- 3 ИК-спектр (KBr) Скелет молекулы, ненасыщенные связи, все функциональные группы.
- 4 Белки
 - Осаждаются солями свинца, меди и др. тяжелыми металлами (денатурация белка), трихлоруксусной, пикриновой, сульфосалициловой, лимонной кислотами, спиртом и танином.
 - Ксантопротеиновую пробу дают все белки, триптофан и тирозин. Раствор белка нагревают с конц. азотной кислотой → бледно-желтое окрашивание; охлаждают и добавляют конц. NH_3 → оранжевое.
- 5 Углеводы
 - Общей является реакция с реактивом Фелинга (4 г CuSO_4 в 100 мл воды, 15 г NaOH , 20 г сегнетовой соли) → оранжево-

- красный осадок закиси меди (редуцирующие сахара).
- Общий реактив на сахара – щелочной раствор 3,5-динитросалицилата (капля на бумаге), нагреть 5 мин до 100⁰С → коричневое окрашивание (0,5 г 3,5-динитросалициловой кислоты, 4 г NaOH в 100 мл воды).
 - Полисахара осаждаются 3-5 кратным избытком спирта 95%.
 - Крахмал со спиртовым раствором йода или с раствором йода в йодистом калии → темно-синее окрашивание.
- 6 Алкалоиды
- Кремневольфрамовая кислота 2% водный раствор → муть или осадок.
 - Растворы некоторых двойных солей (ртутнойодистого калия – реактив Майера, висмутнойодистого калия – реактив Драгендорфа).
 - Пикриновая и пикролоновая кислоты смешивают подкисленные H₂SO₄ водные растворы алкалоидов с пикриновой кислотой (ярко желтое окрашивание).
- 7 Гликозиды
- Реакция Легала → красное окрашивание (сердечные гликозиды).
 - Реакция Келлер-Килнани → бурое окрашивание и сверху сине-зеленый или синий слой.
 - Проба на пенообразование с кислотой и со щелочью – сапонины тритерпеновые и стероидные.
 - Кислотный гидролиз – БХ.
- 8 Флавоноиды
- Прибавляют 3 капли конц. HCl+Zn пыль, подогревают. Через 5-10 минут → красное или оранжево-красное окрашивание (антоцианы).

- C NH₃, AlCl₃ отдельно или вместе → желтое окрашивание (НО...C=O...ОН, C=O).
 - Ванилин в конц. HCl или 65% H₂SO₄ → розовое окрашивание (катехины), красное, малиновое – конденсированные ДВ, флавоноиды, лейкосоединения.
 - Проба Шинода. Добавляют Mg порошок и конц. HCl → оранжевое → красное окрашивание.
 - Реакция Хайса. Добавляют 1-2 капли диазотированного п-NO₂ анилина → желтое → коричневое окрашивание.
- 9 Антрахиноны бензо-, нафто-
- Реакция Борнтрегера, от 10% спиртового NaOH → красное (1,8-диокси-), пурпурное (1,4-диокси-), фиолетовое (1,2-диокси-), красно-бурое (восстановленные формы антронов и антранолой).
 - 3% спиртовый ацетат магния – разное окрашивание в зависимости от расположения ОН-групп.
 - «Хингидронная проба» с раствором гидрохинона → коричневое окрашивание.
- 10 Дубильные вещества
- Раствор ЖАК 1% - серое до черного окрашивание (гидролизуемые), а темно-зеленое (конденсированные танины).
- 11 Иридоиды
- Сырье чернеет при хранении. Горечи.
 - Реактив Шталя (5 мл конц. HCl + 50 мл спирта + 1 г п-диметиламинобензальдегида) → сине-зеленое окрашивание.
- 12 Каротиноиды
- Реакция Карра-Прайса. Добавляют 2 мл раствора сурьмы хлорида в хлороформе → зеленовато-синее → бурое окрашивание.
- 13 Кумарины
- «Лактонная проба». Добавляют 10 капель 10% раствора КОН в спирте,

- нагревают 5 мин + 10% HCl до кислой реакции → муть или осадок.
- 14 Фенолы, фенолокислоты
- 1-3 капли бромтимолового голубого → желтое окрашивание.
 - Добавление 1-2 мл 2% раствора свинца ацетата основного → окрашивание или осадок.
 - Добавляют 1-3 мл 1-5% раствора FeCl₃ → различное окрашивание.
- 15 Аминокислоты
- Добавляют 1-2 капли нингидрина → различное окрашивание (NH₂, NH).

Литература

1. В.И.Вершинин, К.С.Лебедев. Компьютерная идентификация органических соединений.- М., 2002.- 196с.
2. Р.Шрайнер, Р.Фьюзон, Д.Кертин. Идентификация органических соединений.- М., 1993.- 704с.
3. Д.Браун, А.Флойд Спектроскопия органических веществ.- М., 1992.- 300с.
4. Л.А.Казицына, Н.Б.Куплетская. Применение УФ-, ИК- и ЯМР- спектроскопии в органической химии.- М., 1971.- 264с.
5. Р.А.Музычкина, Д.Ю.Корулькин. Качественный и количественный анализ основных групп БАВ в лекарственном растительном сырье и фитопрепаратах.- Алматы, 2004.- 286с.
6. Р.А.Музычкина, Д.Ю.Корулькин. Методология исследования растительных метаболитов.- Алматы, 2012. – 324 с.
7. Н.И.Гринкевич, Л.Н.Сафронич. Химический анализ лекарственных растений.- М., 1983.- 492с.
8. Г.Д.Бердимуратова, Р.А.Музычкина, Д.Ю.Корулькин Биологически активные вещества растений. Выделение, разделение, анализ.- Алматы, 2006.- 438с.

Оглавление

	Предисловие	3
	Введение	4
1	Анализ углеводов (скелет органических молекул)	6
2	Анализ галогенпроизводных органических соединений	8
3	Анализ гидроксилсодержащих соединений (спирты, фенолы, хиноны)	10
4	Анализ карбонилсодержащих соединений	16
5	Анализ карбоксилсодержащих соединений	23
6	Анализ азотсодержащих соединений	26
7	Анализ серусодержащих соединений	33
8	Анализ полифункциональных соединений	35
	▪ Галогеноспирты, галогеноальдегиды, галогенкетоны, галогенохиноны, галогенокислоты	36
	▪ Оксигальдегиды, оксикетоны, оксихиноны	37
	▪ Оксикислоты алифатического ряда, фенолокислоты	44
	▪ Аминокислоты, алифатические и ароматические	49
9	Конденсированные системы	53
	▪ Каротиноиды	62
	▪ Эфирные масла	63
	▪ Иридоиды	64
	▪ Кумарины	65
	▪ Антраценовые вещества	68
	▪ Ксантоны	70
	▪ Флавоноиды	71
	▪ Дубильные вещества	75
	▪ Алкалоиды	77
10	Анализ любого природного соединения	82
	Литература	85