

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2-4

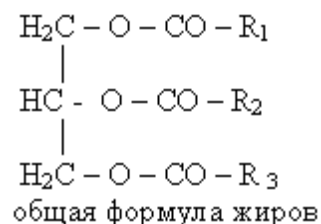
Работа посвящена исследованию особенностей строения и реакционной способности жиров и их производных (строение, химические свойства и практическая значимость).

Необходимые теоретические сведения

Жиры (триглицериды) - природные органические соединения, представляющие собой полные сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и одноосновных высших или средних жирных (предельных) кислот. Жиры относят к классу липидов. Вместе с белками и углеводами жиры выступают главным компонентом живых клеток.

Жидкие жиры растительного происхождения называются **маслами** и представляют собой сложные эфиры глицерина и высших непредельных кислот. Природные жиры содержат в своём составе три кислотных радикала (одинаковых или разных), имеющих неразветвлённую структуру и, как правило, чётное число атомов углерода (от 4 до 24 атомов углерода).

В 1779 г. великий шведский химик К. Шееле, нагревая оливковое масло с оксидом свинца, получил осадок и сладкое, растворимое в воде вещество, которое он назвал “жировым сахаром”. Только через 45 лет французский химик М. Шеврель определил строение этого жирового сахара и показал, что осадок представляет собой свинцовые соли так называемых жирных кислот. Жировой сахар М.Шеврель назвал глицерином (от греч. “гликос” - сладкий).



Наиболее распространенные кислотные радикалы в жирах

предельные кислоты

масляная	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
капроновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
миристиновая	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$
пальмитиновая	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$
стеариновая	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$

«непредельные» кислоты

олеиновая кислота $C_{17}H_{33}COOH$ $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$

линолевая кислота $C_{17}H_{31}COOH$ $CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CHCOOH$

линоленовая кислота $C_{17}H_{29}COOH$ $CH_3CH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_4COOH$

Номенклатура

По систематической номенклатуре жиры называют триацилглицеринами. У ацилов суффикс – *oil* (олеоил, пальмитоил, стеароил и т.д.)

Классификация жиров

Жиры можно классифицировать **по составу** на простые - если все ацильные остатки одинаковые, и смешанные - если ацильные остатки разные.

Жиры можно классифицировать **по происхождению** на животные и растительные. Растительные жиры называют маслами.

Жиры можно разделить **на жидкие** (большинство растительных масел, жиры рыб и морских млекопитающих) **и твердые** (жиры наземных животных, кокосовое масло). Жидкие жиры содержат 70-85% непредельных кислот, а твердые жиры содержат около 50 % и более предельных кислот.

Растительные жиры (масла) по агрегатному состоянию можно разделить на следующие группы:

- высыхающие, т.е. окисляющиеся и затвердевающие на воздухе (имеющие две или более двойные связи: льняное, маковое, конопляное масло).
- полувысыхающие, (имеющие одну или две двойные связи: подсолнечное, соевое, хлопковое масло).
- невысыхающие, (имеющие одну двойную связь: арахисовое, касторовое, оливковое, пальмовое, кокосовое масло).

Химические свойства

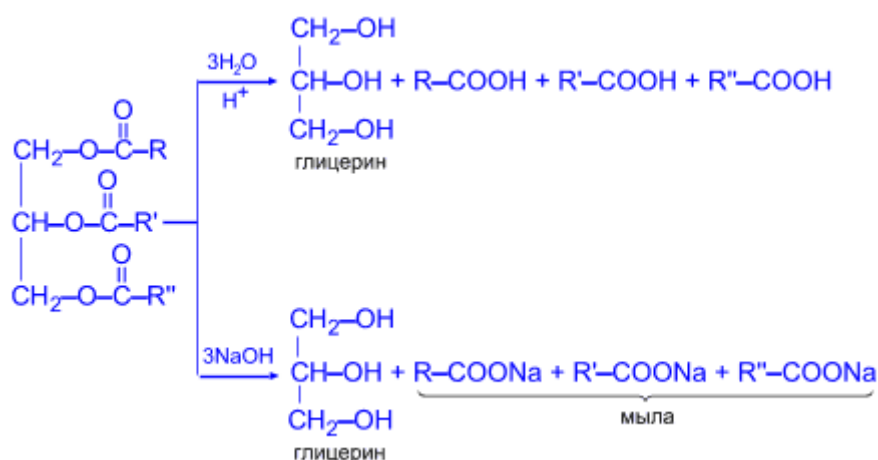
Химические свойства жиров обусловлены наличием:

- 1) сложных эфирных связей;

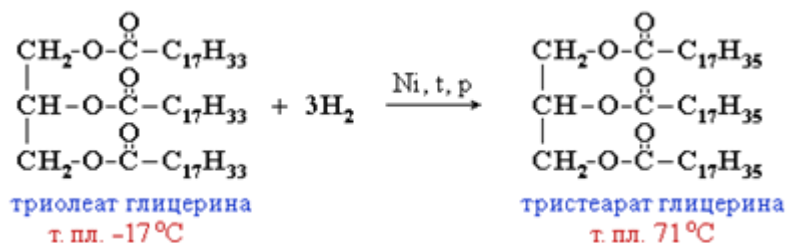
- 2) двойных связей в углеводородных радикалах жирных кислот;
- 3) наличием глицерина в составе жира.

Гидролиз (омыление) жиров

Обработка жиров минеральной кислотой, щелочью или перегретым паром дает глицерин и жирные кислоты (или их соли). Гидролиз невозможен без воды, ферментов или кислотных катализаторов. В присутствии кислот образуется глицерин (спирт) и карбоновая кислота. Данная реакция обратима. В присутствии щелочи образуются соль высшей жирной кислоты (мыло) и глицерин. И реакция необратима.



Кислотные радикалы жирных кислот, содержащие двойные связи между атомами углерода, вступают в реакции окисления. Эти реакции приводят к порче растительных масел и жиров. Для того чтобы растительные масла и жидкие животные жиры обладали большей химической стойкостью и большим сроком хранения, их подвергают **гидрогенизации**. Для этого проводят **гидрирование** жидких (как правило, растительных) жиров



Этот метод широко используется в пищевой промышленности. Всем хорошо известны конечные продукты гидрогенизации: саломас и маргарин. Маргарин представляет собой не что иное, как пищевой жир, который

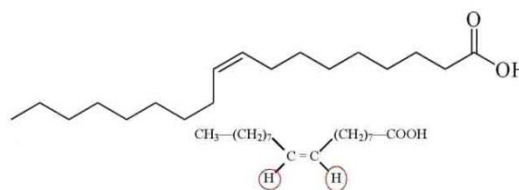
получают, смешивая гидрогенизированные масла (подсолнечное, хлопковое, кукурузное) с животными жирами, молоком, солью и сахаром.

Из дешевых сортов растительных масел, непригодных для употребления в пищу, получают с помощью неполного гидрирования *маргарин*, а при глубоком гидрировании образуется *саломас* — твердая масса, которую используют для производства мыла.

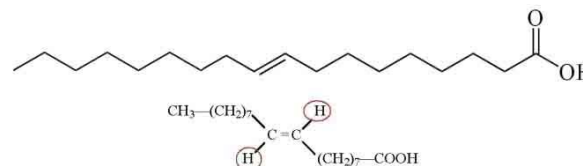
Стоит отметить, что впервые маргарин появился на свет более 100 лет назад - в 1869 г. Император Франции Наполеон III пообещал крупный приз тому, кто сумеет найти дешевый заменитель сливочного масла в рационе солдат. Французский химик Меж-Мурье предложил схему производства, сохранившуюся в своей основе вплоть до наших дней. Он представил на конкурс продукт, который был назван маргарином потому, что в его составе преобладала маргариновая кислота $C_{16}H_{33}COOH$. В выборе названия немалое значение имел и внешний вид полупрозрачной голубоватой массы продукта, похожий на жемчуг (от греч. “маргон” - жемчуг).

Для ненасыщенных жиров характерна цис-транс изомерия. Природные жиры содержат в **основном** цис-изомеры жирных кислот. Например, олеиновая кислота — цис-изомер, а элаидиновая — транс изомер. Продукт их гидрирования — стеариновая кислота.

цис-изомер олеиновой кислоты



транс-изомер элаидиновая кислота



Экспериментально было показано, что при частичном гидрировании жиров доля транс-жиров в маргаринах, саломасах, кулинарных жирах может достигать десятков процентов, что значительно превышает допустимые

нормы. Стоит отметить, что 6-8% транс-изомеров жирных кислот содержится в жирах жвачных животных (говяжий, бараний), коровьем молоке, молочных продуктах. Пальмовое же масло не содержит изомеров транс-жиров и при этом обладает всеми кулинарными свойствами твердого жира. В 90-ых годах XX века было показано, что употребление транс-жиров увеличивает риск сердечно-сосудистых заболеваний. Поэтому Всемирная Организация Здравоохранения (ВОЗ) рекомендовала ограничить содержание транс-жиров в пищевых продуктах.

Практическая часть

Опыт 1. Обнаружение жиров в семенах растений методом экстракции

Реактивы: Семена и орехи различных растений

Приборы и материалы: фарфоровая ступка с пестиком, шпатель, пробирки с пробками, бензин или уайт-спирит (нефрас-С4-155/200 или растворитель Стоддарда (англ. Stoddard solvent) - бензин-растворитель, смесь жидких алифатических и ароматических углеводородов), пипетки, фильтровальная бумага

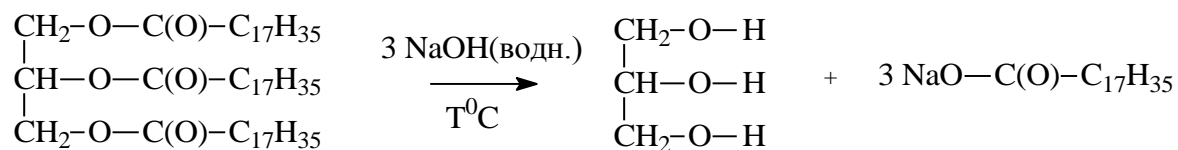
Задание: Проведите эксперименты. Объясните происходящие изменения.

Ход работы

Истолките семена в фарфоровой ступке. Поместите их в пробирку и добавьте 1-2 мл растворителя, закройте пробкой и несколько раз встряхните. Через 10-15 минут, после отстаивания, поместите каплю полученного экстракта с помощью пипетки на фильтровальную бумагу. Подсушите фильтровальную бумагу. Если семена содержат в своем составе жир, то после испарения растворителя на фильтровальной бумаге останется жирное пятно.

Опыт 2. Гидролиз жиров

Реакция «омыления» – это щелочной гидролиз жиров сложных эфиров. В результате образуются натриевые соли высших карбоновых кислот – мыла (например, стеарат натрия) и глицерин:



Реактивы: Жир, дистиллированная вода, хлорид натрия (крист.), фенолфталеин (1% спиртовой раствор), этиловый спирт, сульфат меди (5% раствор), гидроксид натрия (10% раствор)

Приборы и материалы: пробирки, пипетки, химические стаканы, электрическая плитка

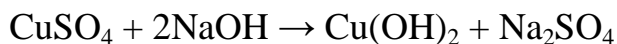
Задание: Проведите эксперимент. Объясните, почему используется спиртовой раствор щелочи? Что образуется на поверхности гидролизата в результате проделанного опыта? Какой вид мыла образуется? Что такое «высаливание»? Зачем используется насыщенный раствор хлорида натрия? Напишите уравнения реакций.

Ход работы

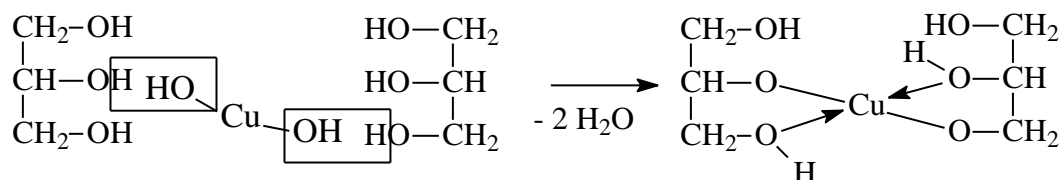
В фарфоровую чашку поместите 3 г жира, прилейте 7-8 мл раствора гидроксида натрия, 1-2 мл этилового спирта (для ускорения реакции). Смесь кипятите в течение 15-20 мин, помешивая стеклянной палочкой и добавляя время от времени воду до исходного уровня (до тех пор, пока проба смеси в пробирке с горячей водой не даст отсутствия жировых капель). Затем добавьте 0.5 г хлорида натрия и кипятите еще 1-2 мин. Мыло нерастворимо в насыщенном растворе поваренной соли. Этим свойством и пользуются для выделения мыла, которое называют «ядровым». Соберите всплывшее на поверхность мыло в виде белых хлопьев и высушите на фильтре.

После отделения мыла нейтрализуйте раствор соляной кислотой (по фенолфталеину), а затем проверьте наличие в нем глицерина, используя качественную реакцию с гидроксидом меди в избытке щелочи. Для этого в чистую пробирку поместите 1 мл раствора гидроксида натрия и 2 мл

раствора сульфата меди. Образуется голубой студенистый осадок гидроксида меди (II):



К полученной смеси добавьте по каплям раствор после отделения мыла. Встряхните содержимое пробирки. Осадок растворяется, получается синий прозрачный раствор комплексного глицерата меди.



Проверьте растворимость полученного высушенного мыла. Для этого поместите небольшое количество высушенного мыла в стакан с теплой водой. Все перемешайте. Помещенное в стакан с водой мыло должно раствориться и образоваться мутный пенящийся раствор. Мыла являются поверхностно-активными веществами, так как их частицы-анионы имеют длинный гидрофобный углеводородный «хвост» и гидрофильную карбоксильную «голову». Этим и объясняется моющее действие мыла

Опыт 3. Исследование «непредельного» характера растительных масел

В состав растительных масел как сложных эфиров входят остатки таких непредельных кислот, как олеиновая $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ (в молекуле одна двойная связь $-\text{C}=\text{C}-$), линолевая $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ (в молекуле две двойные связи $-\text{C}=\text{C}-$), линоленовая $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ (в молекуле три двойных связи $\text{C}=\text{C}-$). Следовательно, они являются **НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ** соединениями, содержащими кратные углерод-углеродные связи. Твердые животные жиры НЕ окисляются водным раствором перманганата калия, так как содержат остатки **ПРЕДЕЛЬНЫХ** карбоновых кислот, таких как стеариновая $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, пальмитиновая $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, имеющих только одинарные углерод-углеродные связи $-\text{C}-\text{C}-$.

Реактивы: масло растительное, животный жир, перманганат калия (0.1% раствор); карбонат натрия (0.1% раствор)

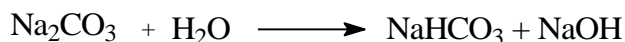
Приборы и материалы: пробирки, пипетки, водяная баня, шпатели

Задание: Проведите эксперимент. Опишите происходящие изменения с перманганатом калия. Напишите уравнения реакций

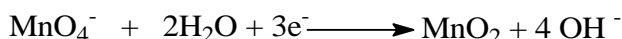
Ход работы

В пробирку прилейте 1 мл растительного масла (подсолнечного). Добавьте 0.5 мл водного раствора карбоната натрия и 0.5 мл водного раствора перманганата калия. Содержимое пробирки перемешайте. Малиновая окраска перманганата калия должна исчезнуть, что будет указывать на окисление глицеридов непредельных высших кислот, входящих в состав растительного масла.

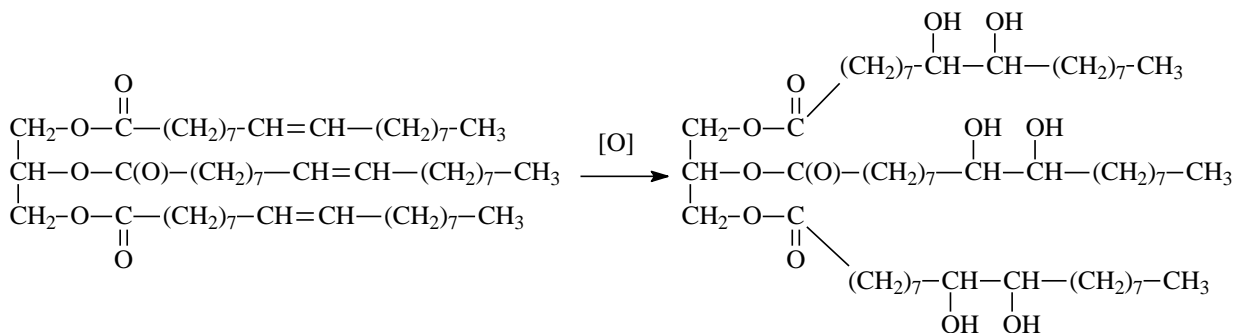
Водный раствор карбоната натрия создает щелочную среду



В щелочной среде происходит восстановление иона перманганата до оксида марганца(IV)



а окисление двойной связи приводит к образованию диолов



Проделайте аналогичный опыт с животным жиром. Для этого эксперимента необходимо взять 1 г свиного или гусиного жира и разогреть его. Смешение жира с перманганатом калия не приводит к изменению цвета окислителя (розовая окраска сохраняется). Это указывает на то, что животный жир содержит остатки предельных карбоновых кислот.

Опыт 4. Реакция жиров со спиртовым раствором йода

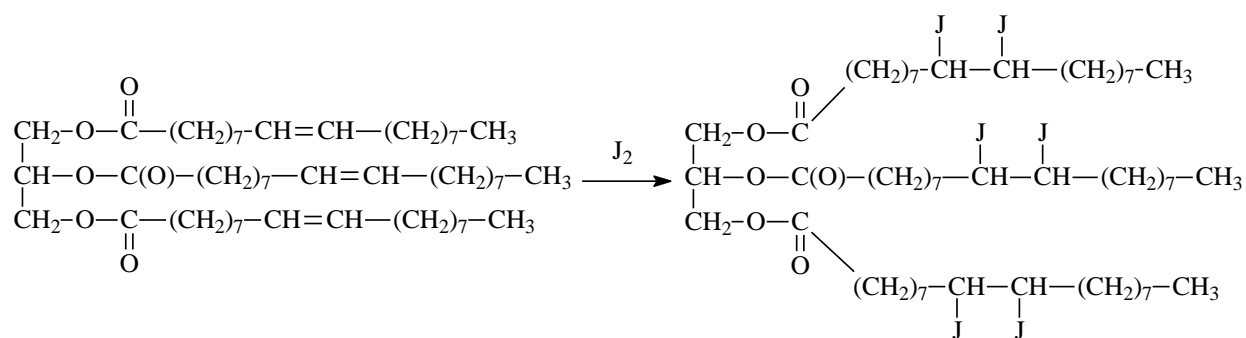
Реактивы: йод (0.05% спиртовой раствор), крахмал (1% раствор), растительное масло, хлороформ

Приборы и материалы: пробирки, пипетки

Задание: Проведите эксперимент. Опишите происходящие изменения окраски спиртового раствора йода. Напишите уравнения реакций

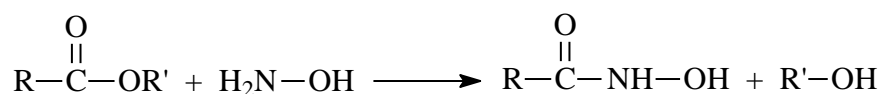
Ход работы

В пробирку прилейте 1 мл растительного масла (подсолнечного). Добавьте 1 мл водного раствора крахмала и каплю спиртового раствора йода. Крахмал окрасится в синий цвет. Содержимое пробирки перемешайте. Дайте смеси отстояться. Крахмал обесцветится. Это связано с тем, что в состав растительного масла входят остатки непредельных высших кислот. Йод встраивается по двойным связям

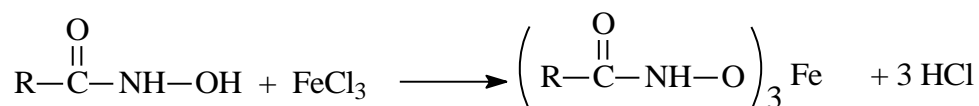


Опыт 5. Реакция жиров с гидросиламином

Жиры, как сложные эфиры, могут реагировать с гидросиламином с образованием гидроксамовой кислоты:



которая при взаимодействии с FeCl_3 дает интенсивно окрашенные соединения:



Реактивы: подсолнечное масло, сложный эфир (бутилацетат или этилацетат), солянокислый гидросиламин; гидроксид натрия (тв); раствор HCl (1 н); FeCl_3 (1% водн.), этиловый спирт

Приборы и материалы: пробирки, пипетки, спиртовка

Задание: Проведите эксперимент. Опишите происходящие изменения с перманганатом калия. Напишите уравнения реакций.

Ход работы

Приготовьте насыщенный спиртовой раствор солянокислого гидроксиламина и насыщенный спиртовой раствор гидроксида натрия.

В чистую пробирку поместите 0.5 мл сложного эфира. Добавьте 0.5 мл насыщенного раствора солянокислого гидроксиламина в этиловом спирте и оставьте стоять 1 мин. Смесь осторожно нагрейте до начала кипения. Затем пробирку охладите, и добавьте 0.5-0.6 мл соляной кислоты ($\text{pH} < 7$) и 1 каплю раствора FeCl_3 . В зависимости от природы сложного эфира и его количества должна появиться розовая, красная или фиолетовая окраска.

Проведите аналогичный опыт с подсолнечным маслом.

Опыт 6. Качественная реакция на жиры

Акролеин - соединение с удушливым резким запахом кухонного чада. Он образуется в результате взаимодействия глицерина с дегидратирующими веществами.

Реактивы: Жир, масло подсолнечное, кислый сернокислый натрий (крист.).

Приборы и материалы: Пробирки, пипетки, стеклянная палочка, спиртовка, штатив с лапками.

Задание: Проведите эксперимент. Опишите происходящие изменения с жиром. Напишите уравнения реакций.

Ход работы

В сухую пробирку поместите несколько кристалликов кислого сернокислого натрия, 3-4 капли жира и нагрейте в пламени спиртовки.

Проделайте аналогичный опыт с подсолнечным маслом.

Внимание! Опыт проводить в вытяжном шкафу.

Вопросы по работе

1. Классификация жиров. Строение жиров
2. Химические свойства жиров.
3. Жидкие и твердые масла. Общее и различие.
4. Объясните, с помощью каких химических реакций можно отличить смазочное масло, получаемое при перегонке нефти, от подсолнечного масла.
5. Объяснить, почему расход мыла в жесткой воде увеличивается, а в случае синтетических средств нет.