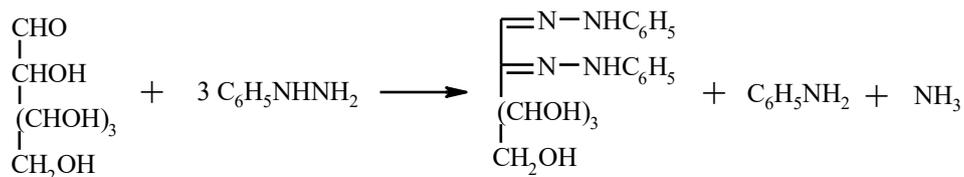


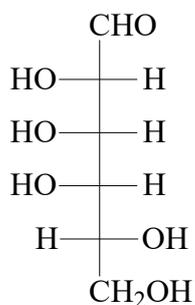
11 КЛАСС

Задание 1

Важной реакцией, позволяющей судить о строении углеводов, является их взаимодействие с фенилгидразином. В результате реакции образуются озаоны – кристаллические вещества ярко-желтого цвета с четкой температурой плавления и характерной формой кристаллов. Образование озаона из альдогексозы протекает с участием карбонильного и соседнего с ним атомов углерода.



Перед Вами структурные формулы четырех альдогексоз:



D-глюкоза

D-манноза

D-галактоза

D-талоза

1а) При действии фенилгидразина на данные альдозы были получены четыре озаона. Два озаона (один из них получен из D-глюкозы) плавилась при 205°C, два других озаона плавилась при 201°C. Укажите температуры плавления озаонов D-маннозы, D-галактозы и D-талозы. Объясните данный результат.

1б) Какую температуру плавления будут иметь озаоны, полученные из D-фруктозы и L-талозы? Ответ поясните.

1в) При окислении альдоз азотной кислотой окисляются карбонильная и первичная спиртовая группы, при этом образуются двухосновные карбоновые кислоты, которые называют альдаровыми, гликардовыми или сахарными. Окисление глюкозы дает глюкаровую, а окисление галактозы – слизевую кислоты. Изобразите структурные формулы глюкаровой и слизевой кислот, полученных из D-глюкозы и D-галактозы. Будут ли эти кислоты обладать оптической активностью? Ответ поясните.

Задание 2

1. Качественный анализ

В четырех пронумерованных пробирках находятся водные растворы галактозы, фруктозы (может содержать примесь глюкозы), лактозы и сахарозы. Используя реактивы Фелинга, Селиванова, Барфедда и водяную баню, идентифицируйте указанные сахара. Результаты проведенных экспериментов объясните и покажите преподавателю.

Реактивы: реактивы Фелинга, Селиванова, Барфедда.

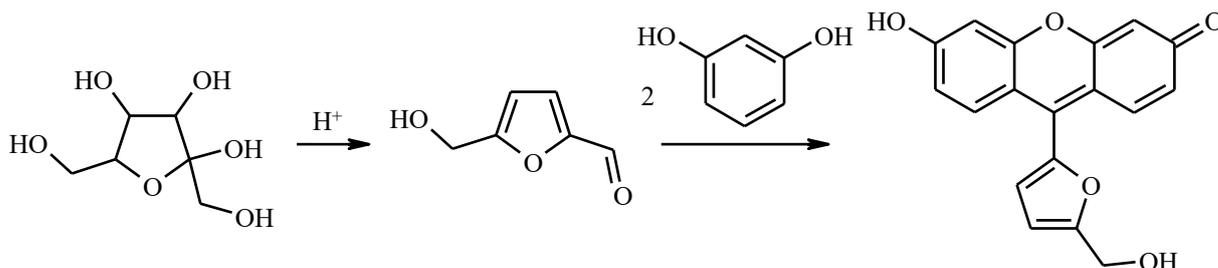
Оборудование: пробирки – 12 шт., штатив для пробирок, глазная пипетка с резиновой грушей, стакан с дистиллированной водой для промывания пипетки, электроплитка, стакан с водой (водяная баня).

Методика проведения пробы Фелинга

В пробирку налейте 1-2 мл исследуемого раствора углевода и прибавьте к нему несколько капель реактива Фелинга. Нагрейте пробирку на кипящей водяной бане в течение 1-2 минут. Положительной реакцией является образование красного осадка. (Реактив Фелинга готовится смешиванием растворов медного купороса, соли винной кислоты и гидроксида натрия).

Методика проведения пробы Селиванова

В пробирку налейте 1-2 мл раствора исследуемого углевода и прибавьте к нему 1 мл реактива Селиванова. Нагрейте пробирку на кипящей водяной бане в течение 1-2 минут. Положительной реакцией является появление ярко красного окрашивания. (Реактив Селиванова готовится растворением резорцина в соляной кислоте).



Методика проведения пробы Барфед

В пробирку налейте 1-2 мл исследуемого раствора углевода и прибавьте к нему 1 мл реактива Барфед. Нагрейте пробирку на кипящей водяной бане в течение 1-2 минут. Положительной реакцией является образование красного осадка. (Реактив Барфед готовится растворением ацетата меди в воде с последующим добавлением нескольких капель уксусной кислоты для создания рН близкого к 7,0).

2. Количественный анализ

Важным метаболитом и регулятором обмена углеводов в организме является такой продукт брожения сахаров, как молочная (2-гидроксипропановая) кислота.

1. Напишите уравнение реакции молочнокислого брожения глюкозы.
2. Проявляет ли молочная кислота оптическую активность? Ответ обоснуйте.
3. Известно, что содержание молочной кислоты в ее концентрированных растворах нельзя определять прямым титрованием щелочью. Однако такое определение возможно методом обратного титрования (когда к пробе добавляют избыток стандартного раствора NaOH, а непрореагировавшую часть щелочи оттитровывают стандартным раствором HCl и содержание молочной кислоты рассчитывают по разности количеств NaOH и HCl). Объясните, в чем причина такого поведения молочной кислоты в ее концентрированном растворе? Приведите соответствующее уравнение реакции. Почему добавление избытка щелочи устраняет вышеуказанную проблему? Приведите соответствующее уравнение реакции.

4. В мерной колбе Вам выдан раствор с неизвестным содержанием молочной кислоты. Доведите выданный раствор до метки, закройте пробкой и тщательно перемешайте, многократно переворачивая колбу.

а) Проведите стандартизацию раствора NaOH (установите концентрацию), оттитровав его имеющимся стандартным раствором HCl. Для этого с помощью пипетки Мора аликвоту 10,00 мл раствора NaOH перенесите в коническую колбу для титрования, прибавьте 2–3 капли раствора фенолфталеина и при перемешивании оттитруйте раствором HCl до обесцвечивания. Титрование повторите до достижения трех результатов, отличающихся не более чем на 0,1 мл, эти результаты усредните и

запишите средний объем в тетрадь. На основании результатов титрования рассчитайте концентрацию NaOH.

б) С помощью стандартизованного раствора NaOH и стандартного раствора HCl методом обратного кислотно-основного титрования установите концентрацию *моль/л*) молочной кислоты в выданном Вам растворе. Для этого с помощью пипетки Мора аликвоту 10,00 мл анализируемого раствора перенесите в коническую колбу для титрования, туда же внесите с помощью другой пипетки Мора 20,00 мл NaOH, прибавьте 2–3 капли раствора фенолфталеина и при перемешивании оттитруйте раствором HCl до обесцвечивания. Титрование повторите до достижения трех результатов, отличающихся не более чем на 0,1 мл, эти результаты усредните и **запишите средний объем в тетрадь**. На основании результатов титрования рассчитайте концентрацию молочной кислоты.

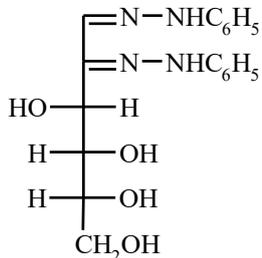
Реактивы: стандартный раствор HCl (концентрация указана на склянке), ~ 0,1 М раствор NaOH, раствор индикатора фенолфталеин.

Оборудование: мерная колба с анализируемым раствором, пробка для мерной колбы, пипетка Мора на 10,00 мл (2 шт.), резиновая груша или пипетатор, капельница с дистиллированной водой, колба для титрования – 3 шт, штатив для титрования, бюретка на 25 мл, воронка для бюретки, капельница для раствора фенолфталеина.

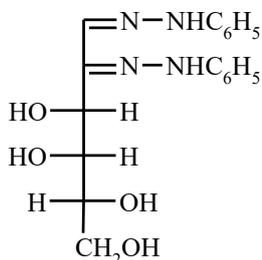
РЕШЕНИЕ

Задание 1

1а) Глюкоза и манноза, имеющие идентичную конфигурацию при атомах C_3 , C_4 и C_5 , образуют один и тот же озазон с т.пл. $205^\circ C$.



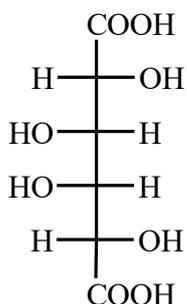
Галактоза и талоза также дают один озазон с т.пл. $201^\circ C$.



1б) При образовании озазона из D-фруктозы в реакции участвуют только атомы углерода C_1 и C_2 и образуется тот же озазон, что и из D-глюкозы.

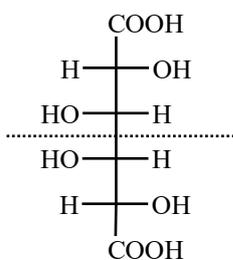
Известно, что физико-химические характеристики энантиомеров (зеркальных изомеров) одинаковы. Поэтому температура плавления озазонов L-и D-талозы одна и та же ($201^\circ C$).

1в) Структурные формулы кислот:



Слизевая
кислота

Слизевая кислота, в отличие от глюконовой кислоты, не проявляет оптической активности, т.к. ее молекула содержит плоскость симметрии:



Задание 2

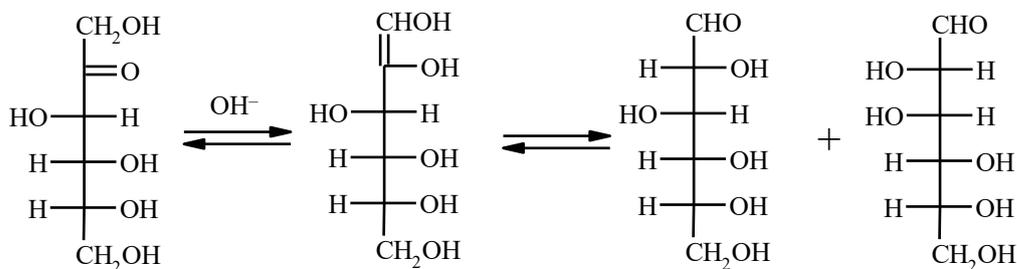
1. Качественный анализ

Различить четыре углевода можно, используя предложенные реактивы. Галактоза и фруктоза – это моносахариды. Галактоза – это альдогексоза, фруктоза – это кетогексоза.

Лактоза и сахароза – это дисахариды. Лактоза – восстанавливающий дисахарид, сахароза – невосстанавливающий дисахарид. При проведении пробы Фелинга протекает окисление альдегидной группы до карбоксильной и восстановление Cu^{+2} до Cu_2O .

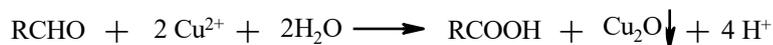


Галактоза, фруктоза и лактоза дают положительную реакцию (красно-коричневый осадок). Фруктоза в щелочной среде изомеризуется в альдозу.



Проба Селиванова позволяет обнаружить кетогексозы. В кислой среде кетогексоза превращается в 5-гидроксиметил-2-фуранальдегид, который с резорцином дает продукт, имеющий ярко красную окраску. Положительную реакцию дает фруктоза (и сахароза, которая при длительном нагревании в соляной кислоте медленно гидролизуется с образованием фруктозы и глюкозы).

При проведении пробы Барфедда окисление альдегидной группы протекает в среде со значением рН, близким к нейтральному. Это позволяет различить моносахарид (альдегидоспирт) и восстанавливающий дисахарид (лактозу), который не окисляется в этих условиях.



	Галактоза	Фруктоза	Лактоза	Сахароза
Реактив Фелинга	+	+	+	-
Реактив Селиванова	-	+	-	-(+**)
Реактив Барфедда	+	+*	-	-

*Примесь глюкозы дает положительную реакцию Барфедда

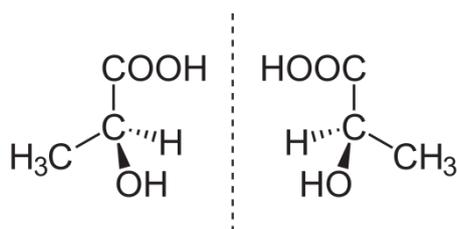
**Нагревание в течение 5-10 минут дает положительную реакцию

2. Количественный анализ

1. Уравнение реакции молочнокислого брожения глюкозы:



2. Молочная кислота проявляет оптическую активность, так как атом углерода в положении 2 окружен четырьмя разными заместителями и, следовательно, является асимметрическим:



3. В концентрированном растворе молочная кислота вступает в реакцию самоэтерификации, превращаясь в лактоилмолочную кислоту:



Лактоилмолочная кислота медленно гидролизуется до молочной, что делает невозможным прямое титрование. Однако при добавлении избытка щелочи, гидролиз идет быстро и количественно, что обуславливает возможность обратного титрования:



4. Проводится стандартизация по методике, указанной в условиях.

Расчет концентрации NaOH может быть произведен по формуле:

$$NaOH = c(HCl) \cdot V(HCl) / V(\text{аликвоты}),$$

где $c(HCl)$ – точная концентрация HCl (моль/л), $V(HCl)$ – средний объем титранта, пошедшего на титрование (мл), $V(\text{аликвоты})$ – объем аликвоты раствора

Определение содержания молочной кислоты в анализируемом растворе проводится по методике, описанной в условиях.

Расчет концентрации $\text{CH}_3\text{CH(OH)COOH}$ может быть произведен по формуле:

$$CH_3CH(OH)COOH = cNaOH \cdot VNaOH - c(HCl) \cdot V(HCl) / V(\text{аликвоты}),$$

где $c(NaOH)$ – точная концентрация NaOH, установленная на этапе стандартизации (моль/л), $V(NaOH)$ – объем NaOH, добавленный к аликвоте молочной кислоты (мл), $c(HCl)$ – концентрация HCl (моль/л), $V(HCl)$ – средний объем титранта, пошедшего на титрование (мл), $V(\text{аликвоты})$ – объем аликвоты молочной кислоты (10,00 мл).

Система оценивания

Задание 1:

Вопрос 1а – 3 озаона по 2 балла	6 баллов
(2 балла за каждый правильный ответ с объяснением)	
Вопрос 1б – 2 значения температуры по 2 балла	4 балла
Вопрос 1в – 2 структурные формулы по 2 балла	4 балла
объяснение оптической активности кислот	2 балла

Всего за задание 1 – 16 баллов

Задание 2:

Выполнение качественного анализа:

За каждое правильно определенное вещество (с объяснением) – 6 баллов	24 балла
---	----------

За количественный анализ:

1. Уравнение реакции	2 балла
2. Ответ с обоснованием	2 балла
3. Объяснение особенностей поведения молочной кислоты в концентрированном растворе	2 балла
Два уравнения реакции по 1 баллу	2 балла

а) *Точность стандартизации и титрования* оценивается, исходя из абсолютной погрешности среднего объема титранта, записанного участником (ΔV , мл), то есть разницы между величиной среднего объема титранта, полученной участником, и ожидаемым значением, в соответствии со следующей таблицей:

Стандартизация NaOH		Определение молочной кислоты	
ΔV , мл	Баллы	ΔV , мл	Баллы
$\leq 0,4$	15	$\leq 0,4$	15
0,41 – 0,5	14	0,41 – 0,5	14
0,51 – 0,6	12	0,51 – 0,6	12
0,61 – 0,7	10	0,61 – 0,7	10
0,71 – 0,8	8	0,71 – 0,8	8
0,81 – 1,0	6	0,81 – 1,0	6
$> 1,0$	4	$> 1,0$	4

б) *Правильность расчета* концентрации NaOH и молочной кислоты оценивается, исходя из среднего объема титранта, полученного участником, безотносительно точности титрования – 2 значения по 1 баллу

2 балла

ИТОГО

80 баллов

Штрафные баллы: В случае, если участнику понадобится дополнительное количество реактива или анализируемого раствора, его долив (того же варианта) производится в каждом случае со штрафом 2 балла, но не более 8 баллов суммарно.