

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Задорожная Людмила Ивановна
Должность: Проректор по учебной работе
Дата подписания: 09.06.2019 13:04:35
Уникальный программный ключ:
faa404d1aeb2a023b5f4a331ee5ddc540496512d

Министерство Высшего образования и науки РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Майкопский государственный технологический университет»
Медицинский институт

ХИМИЯ УГЛЕВОДОВ

Учебное пособие

Майкоп, 2019

УДК 547.454(07)

ББК 24.239

X-46

Печатается по решению Научно-технического совета ФГБОУ ВО
«Майкопский государственный технологический университет»

Рецензенты: *И.Н. Дьякова* - канд. биол. наук, доцент кафедры фармации
ФГБОУ ВО «МГТУ»,
Б.Г. Бочкарев - канд. фарм. наук, главный специалист
территориального органа Росздравнадзора по РА,

Составители: Ю.А. Овчарова, И.И. Бочкарева

X-46 ХИМИЯ УГЛЕВОДОВ: учебное пособие /Сост.: Ю.А. Овчарова, И.И.
Бочкарева. – Майкоп: Изд-во «ИП Кучеренко В.О.», 2019. – 125 с.

Учебное пособие «Химия углеводов» предназначено для проведения лабораторных занятий у студентов лечебного, стоматологического и фармацевтического факультетов, составлено в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом в рамках дисциплин «Биологическая химия», «Органическая химия». В данном пособии приведены теоретические сведения по разделу «Углеводы», методические указания по выполнению лабораторных опытов по изучению свойств углеводов, тестовые задания, наборы задач и упражнений для самостоятельной работы студентов по методам получения, химическим свойствам и качественной идентификации углеводов.

Содержание

Введение	4
1. Классификация углеводов	7
2. Моносахариды	8
2.1. Строение и стереоизомерия	8
2.2. Таутомерия моносахаридов. Мутаротация	20
2.3. Химические свойства	21
2.3.1. Реакции по гидроксильной группе.	21
2.3.2. Реакции по карбонильной группе	25
2.3.3. Поведение моносахаридов в водных растворах кислот и щелочей.	
Дегидратация и взаимные превращения моносахаридов	30
2.3.4. Специфические реакции моносахаридов	32
2.4. Производные моносахаридов	33
3. Дисахариды	37
3.1. Восстанавливающие дисахариды	38
3.2. Невосстанавливающие дисахариды	41
3.3. Химические свойства дисахаридов	41
4. Полисахариды	43
4.1. Гомополисахариды	43
4.1.1. Резервные полисахариды	44
4.1.2. Структурные полисахариды	47
4.2. Гетерополисахариды	49
4.3. Химические свойства полисахаридов	52
5. Изучение свойств углеводов (методические указания к выполнению лабораторных опытов)	54
5.1. Моносахариды	54
5.2. Дисахариды	58
5.3. Полисахариды	61
6. Тестовые задания для самоконтроля	63

7. Задания к самостоятельной работе	92
7.1. Моносахариды	92
7.2. Олиго- и полисахариды	102
8. Варианты обучающих задач с эталонами ответов	112
Список литературы	125

Введение

Углеводы относятся к числу наиболее распространенных в природе органических соединений. В биосфере углеводов содержится больше, чем всех других органических соединений вместе взятых. В растениях углеводы составляют до 80% от общей массы, в животных организмах их доля не превышает 2%. Среди них встречаются как относительно простые соединения, так и гигантские макромолекулы (полимеры), молекулярная масса которых может достигать нескольких миллионов. Наиболее распространены D-глюкоза и ее полисахариды – целлюлоза и крахмал.

Наряду с нуклеиновыми кислотами и белками, углеводы являются важнейшими компонентами, участвующими практически во всех процессах, которые протекают в живых организмах. Основными функциями углеводов в биологических системах являются энергетическая и структурная. Действительно, углеводы играют центральную роль в накоплении, хранении и транспорте энергии во всех живых организмах, а появление в природе опорных конструкций на основе полисахаридов (древесина растений или панцири членистоногих) произошло задолго до появления скелетов на основе фосфата кальция. Помимо этих функций, сложные олигосахариды используются для специфического межклеточного узнавания, а D-рибоза и D-дезоксирибоза входят в состав нуклеиновых кислот (РНК и ДНК) – хранителей и переносчиков наследственной информации. Некоторые углеводы и их производные являются лекарственными средствами, например, антибиотиками.

Запасы углеводов в виде гликогена в организме человека составляют 2% от общей массы. Основная масса его (2/3) находится в мышцах, 1/3 – в печени. В крови содержится 100-110 мг глюкозы и от ее концентрации зависит осмотическое давление крови. Хронический дефицит углеводов приводит к истощению запасов гликогена в печени и отложению жира в ее

клетках. Это может вызвать так называемое жировое перерождение печени и нарушение ее функций.

Таким образом, для того, чтобы понимать характер процессов, протекающих в живой природе в целом и в организме человека в частности и целенаправленно влиять на них, борясь с инфекциями и заболеваниями, необходимо знать и развивать химию углеводов.

«Органическая химия» и «Биохимия» как учебные дисциплины занимают ведущее место в системе медицинского и фармацевтического образования. Изучение данной дисциплины является составной частью профессиональной подготовки студентов, обучающихся по специальностям «Фармация», «Лечебное дело», «Педиатрия», «Стоматология». Это обусловлено требованиями современных технологий, широким применением органических соединений в технике, быту, их физиологической активностью, экологическими проблемами и путями их решения с использованием достижений современной науки в области органической химии и биохимии.

Данное учебное пособие ориентировано на методологические аспекты изучения раздела «Углеводы» в режиме самостоятельной, индивидуальной проработки теоретического материала. Последовательность рассмотрения разделов представлена таким образом, чтобы в наибольшей степени способствовать процессу осмысления связи: строение – химические свойства углеводов.

Учебное пособие содержит опыты по изучению свойств углеводов, тестовые задания, наборы задач и упражнений для самостоятельной работы студентов по методам получения, химическим свойствам и качественной идентификации углеводов. Задачи составлены в разных вариантах: схемы превращений, несложные двух-, трехстадийные синтезы, задания на установление строения неизвестного вещества, качественный анализ соединений. Также в качестве примера приведены типовые задания с эталонами ответов.

Данное пособие призвано оказать помощь не только студентам, но и преподавателю в организации учебного процесса, активизации усвоения раздела «Углеводы», на изучение которого отводится небольшое количество аудиторных часов.

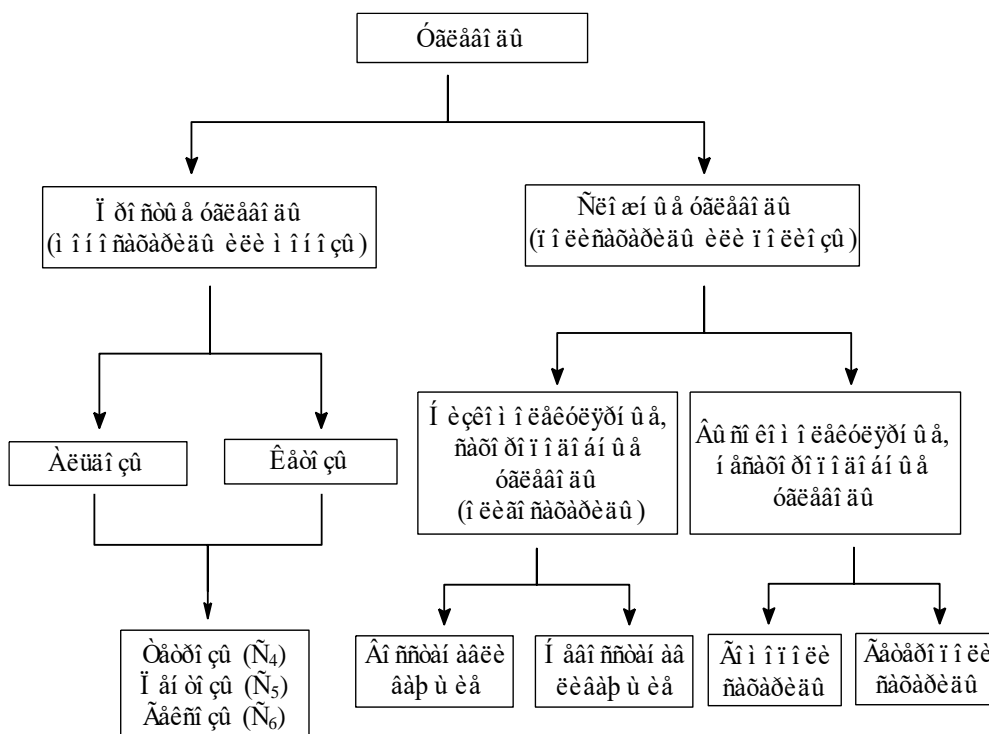
1. Классификация углеводов

Углеводы (сахариды) – общее название обширного класса природных органических соединений, содержащих неразветвленную цепь из нескольких атомов углерода, карбонильную группу а также несколько гидроксильных групп. Иными словами, это полиоксикарбонильные соединения, которые описываются брутто-формулой $C_x(H_2O)_y$, и их производные.

Простейшими представителями углеводов являются **моносахариды** (от греч. **monos** - единственный; **sacchar** - сахар), отвечающие формуле $(CH_2O)_x$, где $x = 3 \div 9$.

В зависимости от числа остатков моносахаридов в молекуле углеводы делятся на **моно-, олиго- и полисахариды**. Полисахариды, в свою очередь, делятся на **гомополисахариды**, состоящие из остатков одного и того же моносахарида и **гетерополисахариды**, состоящие их остатков различных моносахаридов. Отдельную группу составляют углеводсодержащие смешанные биополимеры. Классификацию углеводов можно представить в виде схемы:

Схема 1 - Классификация углеводов



2. Моносахариды

2.1. Структура и стереоизомерия

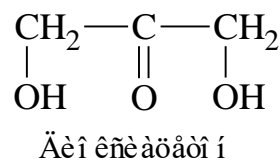
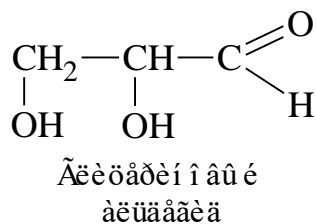
Среди моносахаридов наиболее распространены **полиоксиальдегиды** (альдозы) и **полиоксикетоны** (кетозы). К моносахаридам также относят их производные, содержащие иные функциональные группы (карбоксильную, тиольную, аминогруппу и др.), а также отличающиеся другими особенностями строения (табл. 1).

Таблица 1 - Некоторые типы моносахаридов и их названия

$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ (\text{CHOH})_n \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ (\text{CHOH})_n \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ (\text{CHOH})_n \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ (\text{CHOH})_n \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ (\text{CHOH})_n \\ \\ \text{COOH} \end{array}$
Альдозы	Кетозы	Полиолы	Альдоновые кислоты	Альдаровые кислоты
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ (\text{CHOH})_n \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ (\text{CHOH})_n \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ (\text{CHOH})_m \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ (\text{CHOH})_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ (\text{CHOH})_n \\ \\ \text{CHNHR} \\ \\ (\text{CHOH})_m \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ (\text{CHOH})_n \\ \\ \text{CHNH}_2 \end{array}$
Уроновые кислоты	Дезоксисахара		Аминосахара	

В неразветвленной цепи моносахаридов обычно содержится от трех до шести атомов углерода, вследствие чего они делятся соответственно на **триозы, тетразы, пентозы и гексозы**.

Простейшие моносахариды – это трехуглеродные **глицериновый альдегид** (альдотриоза) и **диоксиацетон** (кетотриоза):

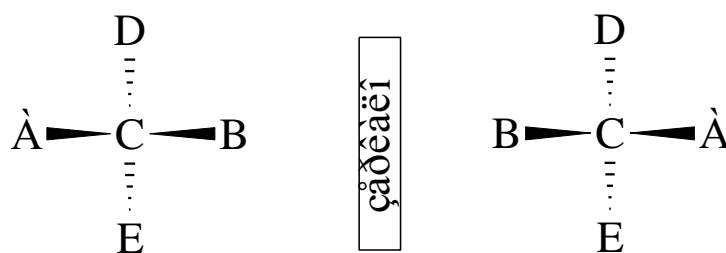


С учетом природы оксогруппы и длины углеродной цепи моносахариды подразделяются на производные глицеринового альдегида (альдотетрозы, альдопентозы и т. д. по мере удлинения цепи) и диоксиацетона (кетотетрозы, кетопентозы и т.д.).

Низшие представители альдоз и кетоз – бесцветные жидкости, напоминающие сироп. Остальные представляют собой бесцветные кристаллические вещества, большинство из них обладают сладким вкусом. Они хорошо растворяются в воде, хуже – в спирте, и практически нерастворимы в неполярных растворителях (эфир, гексан, CCl₄ и др.). Водные растворы альдоз и кетоз имеют нейтральную реакцию среды.

Широко распространенная глюкоза C₆H₁₂O₆ является альдогексозой и по номенклатурным правилам ИЮПАК называется 2,3,4,5,6-пентагидроксигексаналь. Однако на практике международная номенклатура в химии углеводов не употребляется. Причиной тому является большое число оптических изомеров, соответствующих одной структурной формуле.

Стереоизомерия или оптическая изомерия является одним из видов пространственной изомерии. Она обусловлена наличием хиральных центров и проявляется в способности некоторых соединений вращать плоскость поляризованного луча света в разные стороны. Наиболее распространенным хиральным центром является асимметрический атом углерода, т. е. углеродный атом, связанный с четырьмя различными заместителями. При наличии одного асимметрического атома углерода молекула может существовать в виде двух изомеров, относящихся друг к другу как несимметричный предмет к своему отражению:



Заместители А и В располагаются перед плоскостью рисунка, а D и E – за ней.

Такие изомеры называются **оптическими антиподами** или **энантиомерами**. Один из них вращает плоскость поляризованного луча влево (L- или (-)-форма), другой на такой же угол вправо (D- или (+)-форма). Энантиомеры одинаковы по всем физическим и химическим свойствам и отличаются только отношением к плоскополяризованному свету*.

Смесь энантиомеров в соотношении 1:1 оптической активностью не обладает и называется **рацемической**. Общее число оптических изомеров соответствует формуле $N = 2^n$, где N – число оптических изомеров, n – число асимметрических атомов.

Знак вращения или абсолютная конфигурация определяется методом рентгеноструктурного анализа и помимо природы самого хирального соединения может зависеть от природы растворителя, температуры и др.

Пространственные изомеры с несколькими хиральными центрами, часть которых имеет одинаковую конфигурацию, называют **диастереомерами**. Пары диастереомеров, отличающиеся конфигурацией только асимметрического атома, называют **эпимерами**.

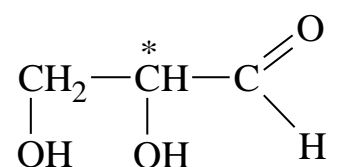
Асимметрия молекул приводит к тому, что низшие моносахариды трудно кристаллизуются. Действительно, для включения молекулы в кристаллическую решетку требуется ее единственная конфигурация, а в рацемической смеси присутствует набор по-разному ориентированных молекул.

*Довольно редко асимметрия молекул двух оптических изомеров проявляется в образуемых ими кристаллах. Благодаря этому свойству Л.

Пастер (1848) открыл явление оптической изомерии: он обнаружил два типа кристаллов соли винной кислоты, различающихся окраской, и разделил их при помощи пинцета (!).

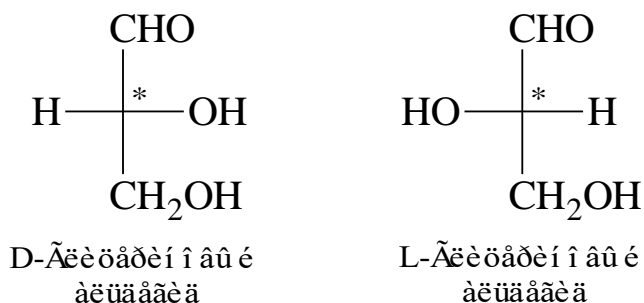
Вещества, имеющие родственную конфигурацию у асимметрического атома, принято классифицировать по принципу **стереохимических рядов** (D- и L-ряды). Такая классификация успешно применяется для углеводов и α -аминокислот.

Для оксикарбонильных соединений в качестве конфигурационного стандарта используют глицериновый альдегид. Это соединение имеет 1 хиральный центр (атом C-2):



Общее число его оптических изомеров равно: $N = 2^n = 2^1 = 2$.

Для представления оптических изомеров используют **формулы (проекции) Фишера**:

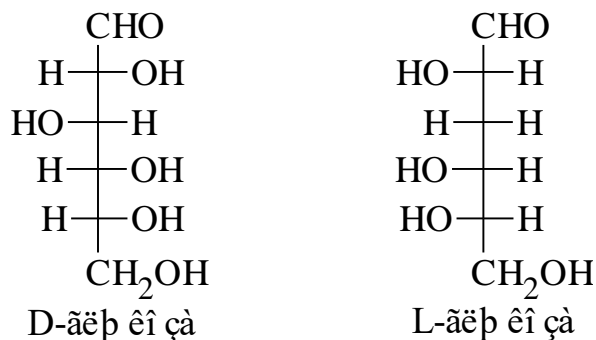


Построение фишеровских проекций проводят **следующим образом**:

- 1) формулу соединения проецируют на плоскость таким образом, чтобы цепь углеродных атомов располагалась вертикально;
- 2) C-атом с наименьшим порядковым номером (входящий в состав старшей функциональной группы) должен быть сверху;
- 3) два заместителя у асимметрического атома углерода должны располагаться слева и справа.

конфигурация С-4 у них одинакова и, таким образом, они являются диастереомерами. В отличие от энантиомеров, диастереоизомеры являются самостоятельными соединениями с различным комплексом физико-химических свойств. Из семейства D-альдоз рекомендуется знать формулы D-рибозы, D-ксилозы, D-маннозы, D-глюкозы и D-галактозы.

Для перехода от моносахарида D-ряда к L-ряду необходимо изменить конфигурацию всех асимметрических атомов на противоположную:



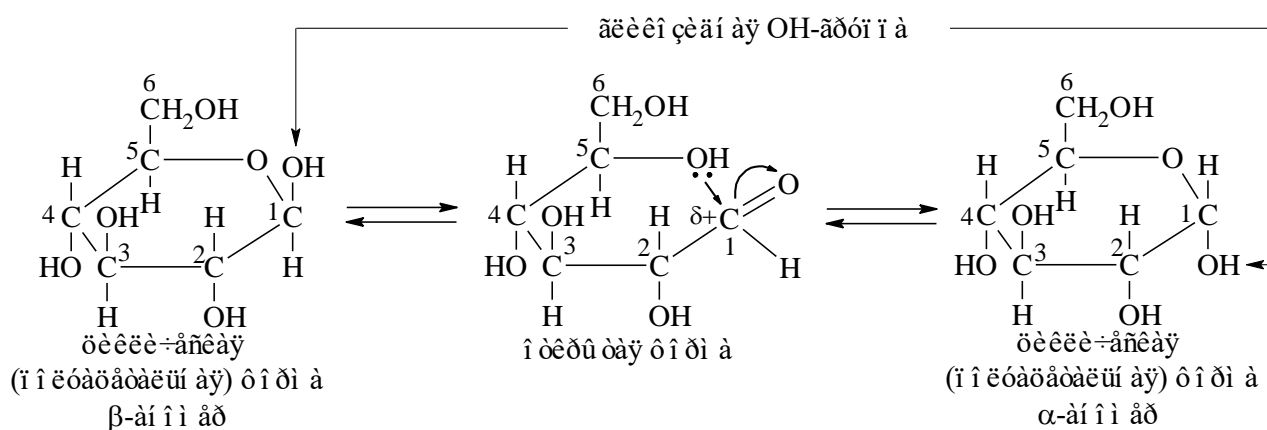
Простейшим представителем кетоз, имеющих хиральный центр, является кетотетроза (тетрулоза), у которой есть 2 оптических изомера: D- и L-эритрулоза (по тривиальной номенклатуре). От них происходят семейства D- и L-кетоз. Семейство D-кетоз приведено на рис. 2. На практике из них чаще всего встречается D-фруктоза.

Подавляющее большинство природных моносахаридов принадлежит к D-ряду. Например, живые организмы не «узнают» и не умеют перерабатывать L-глюкозу. Так, дрожжевые клетки могут вырабатывать спирт только из D-глюкозы, тогда как L-глюкоза спиртовому брожению не подвергается. В то же время имеются примеры, когда более распространенными в природе оказываются L-изомеры. Например, в растениях чаще встречается L-арабиноза, а D-арабиноза обнаружена только в некоторых видах бактерий.

При помощи проекций Фишера изображаются, в основном, моносахариды, имеющие открытое, незамкнутое строение. Однако моносахариды могут иметь и **циклическое строение**. Причиной образования циклических форм является возможность пространственного сближения двух

функциональных групп молекулы моносахарида: карбонильной и гидроксильной. Действительно, карбонильный атом углерода имеет частичный положительный заряд δ^+ и является объектом нуклеофильной атаки. Атом кислорода гидроксильной группы имеет неподеленную электронную пару и проявляет свойства нуклеофила.

В результате этого взаимодействия в растворе моносахарида происходит разрыв связи C=O и образуется **циклический полуацеталь**:



Отметим, что далеко не все гидроксильные группы моносахарида могут участвовать в образовании циклического полуацетала. Это связано с тем, что образующийся полуацеталь должен быть термодинамически устойчив, а наиболее устойчивы, как известно, пяти- и шестичленные циклы.

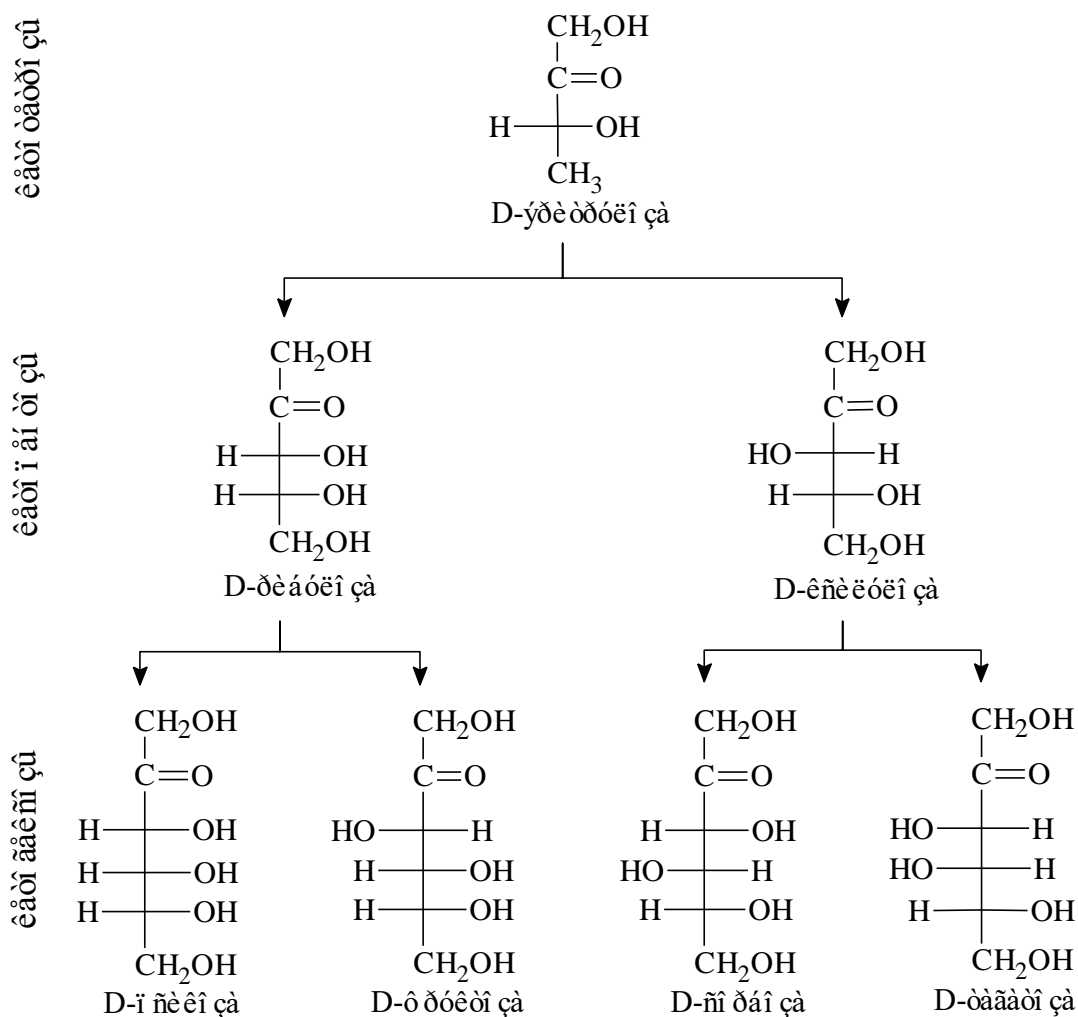
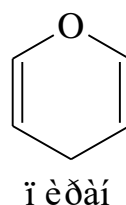
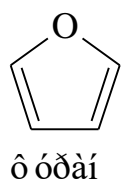


Рис. 2. Семейство D-кетоз.

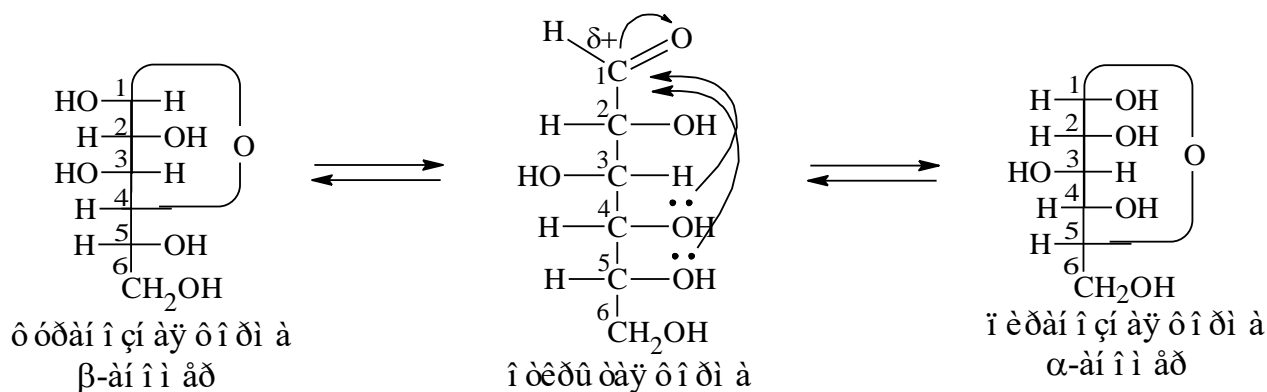
В альдогексозе такие циклы могут образовываться только с участием гидроксильных групп у С-4 и С-5. Остальные ОН-группы устойчивых циклов с С-1 не образуют. Отсюда следует, что существовать в виде циклических форм могут только моносахариды, содержащие пять и более атомов углерода в цепи. Триозы и тетрозы циклических структур не образуют и в водном растворе существуют только в виде открытой формы.

Пятичленные циклы называют **фуранозами**, шестичленные – **пиранозами**. Названия происходят от соответствующих гетероциклов – **фурана** и **пирана**:



Образуемая в результате циклизации ОН-группу у атома С-1 называют полуацетальной или гликозидной. Сам атом С-1 приобретает свойства хирального центра, что приводит к появлению двух дополнительных оптических изомеров, называемых **аномерами** (α -, β -). У **α -аномера** гликозидная ОН-группа расположена по одну сторону с гидроксильной группой, определяющей принадлежность моносахарида к стереохимическому ряду, у **β -аномера** они находятся по разные стороны. Появление аномеров обусловлено свободным вращением заместителей вокруг связи С1-С2, что позволяет осуществлять нуклеофильную атаку как сверху, так и снизу по отношению к плоскости расположения альдегидной группы. Таким образом, реакция нуклеофильного взаимодействия гидроксильной и альдегидной групп не является стереоселективной.

В проекциях Фишера это выглядит следующим образом:



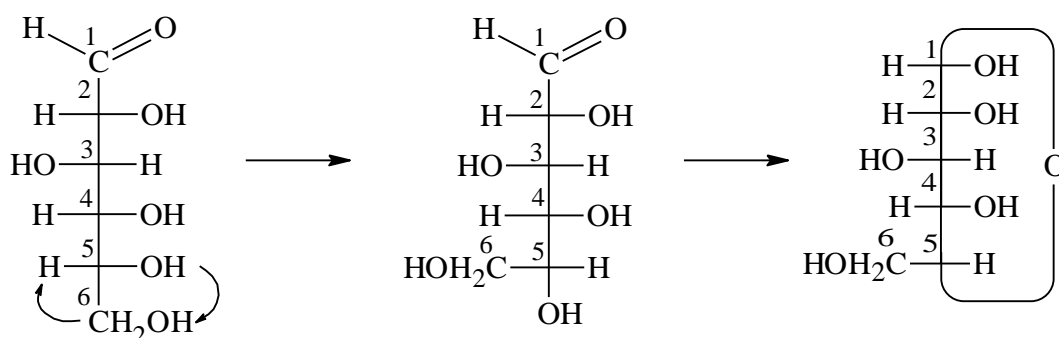
Благодаря наличию в молекуле моносахарида других хиральных центров, α - и β -аномеры по отношению друг к другу являются диастереомерами и, как следствие, различаются по физико-химическим характеристикам. Так, α -аномер D-глюкозы имеет температуру плавления 146 °С, а β -аномер плавится при 150 °С.

Использование проекций Фишера для описания строения циклических форм не очень удобно, так как они не отражают в полной мере геометрию цикла. Пространственное строение циклических форм принято описывать при помощи **формул Хеуорса**.

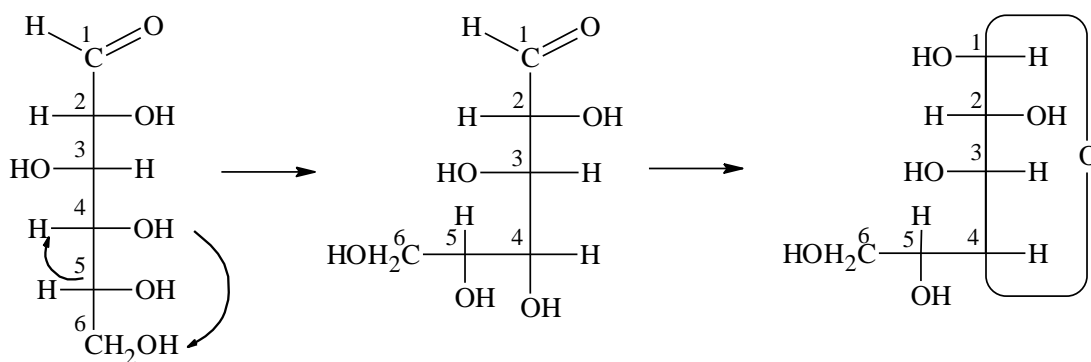
Переход от проекционных формул Фишера к формулам Хеуорса осуществляется по следующим **правилам**:

1. В формуле Фишера производится четное число перестановок заместителей у атома углерода, чья гидроксильная группа участвует в образовании циклического полуацетала. Перестановка осуществляется таким образом, чтобы данная OH-группа располагалась на одной вертикали с карбонильной группой и находилась внизу.

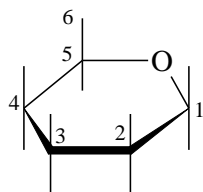
Например, в образовании пиранозного цикла D-глюкозы участвует OH-группа при C-5. Осуществляем две перестановки и записываем циклическую форму в проекции Фишера:



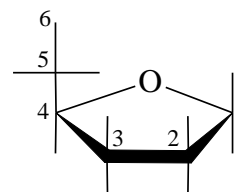
Аналогичным образом поступаем в случае образования фуранозного цикла. Теперь в образовании цикла участвует OH-группа при C-4:



2. В зависимости от структуры цикла берется соответствующая «заготовка»:

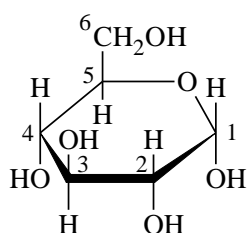


для пиранозного цикла

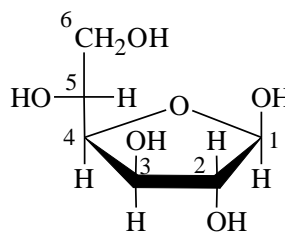


для фуранозного цикла

Все заместители, находящиеся в фишерской проекции справа от линии углеродной цепи, располагаются под плоскостью цикла; соответственно заместители, находящиеся слева – над плоскостью.



α -D-глюкоза

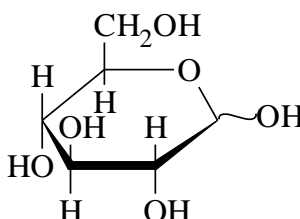


β -D-глюкоза

Отметим, что у пиранозных форм моносахаридов D-ряда группа $-\text{CH}_2\text{OH}$ всегда располагается над плоскостью цикла. У α -аномеров гликозидная OH-группа располагается под плоскостью цикла, а у β -аномера – над плоскостью.

Названия циклических форм строятся следующим образом: сначала указывают положение гликозидной группы - α - или β -, затем принадлежность сахара к стереохимическому ряду - **D-** или **L-**, далее в корень тривиального названия сахара вставляют смысловую часть названия цикла **фуран-** или **-пиран-**, заканчивая название суффиксом **-оза**.

В случаях, когда аномеризация не уточняется или речь идет о равновесной смеси аномеров, положение гликозидной группы обозначается волнистой линией:

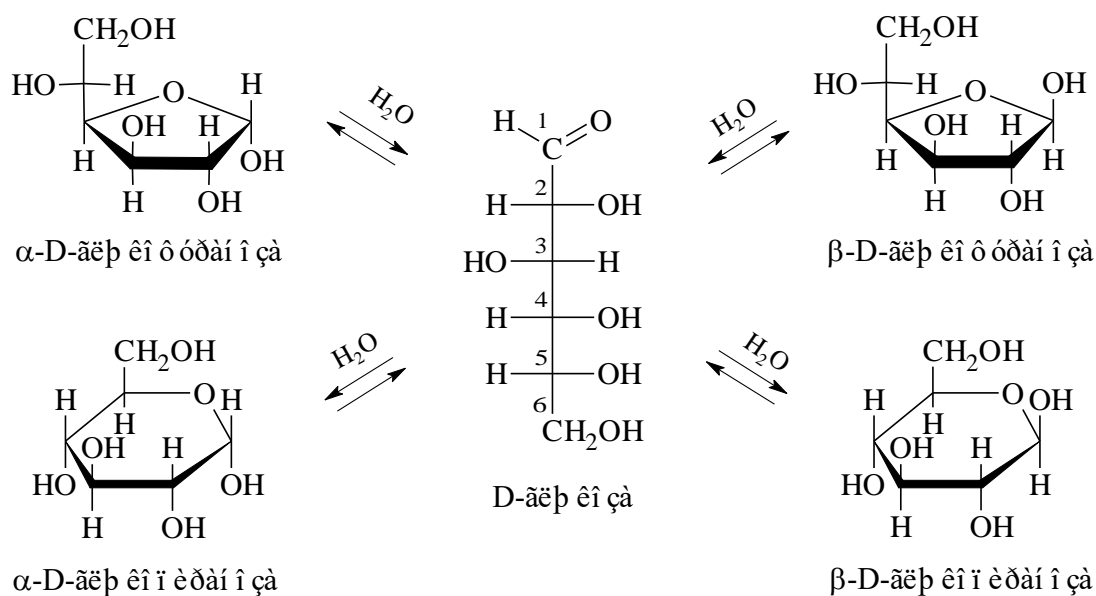


2.2. Таутомерия моносахаридов. Мутаротация

Фуранозные и пиранозные циклы, а также α - и β -аномеры обладают различной термодинамической устойчивостью. Однако в растворе моносахариды существуют как в открытой форме, так и во всех возможных циклических формах. Соотношение этих форм зависит от строения открытой формы моносахарида, природы растворителя и других факторов. В целом пиранозные циклы более устойчивы, чем фуранозные, а в полярных растворителях более устойчивы β -аномеры благодаря экваториальной конформации заместителей.

Таким образом, в водном растворе возможны взаимные превращения фуранозных циклов в пиранозные, а α -аномеров в β -аномеры и наоборот. Такое динамическое равновесие между открытой и циклическими формами моносахарида называется **цикло-оксо-таутомерией**. Взаимопревращение α - и β -аномеров называется **аномеризацией**.

Внешним проявлением этого процесса является постепенное изменение оптического вращения раствора до достижения равновесного значения. Изменение угла вращения плоскости поляризованного света в растворе моносахарида называется **мутаротацией**.

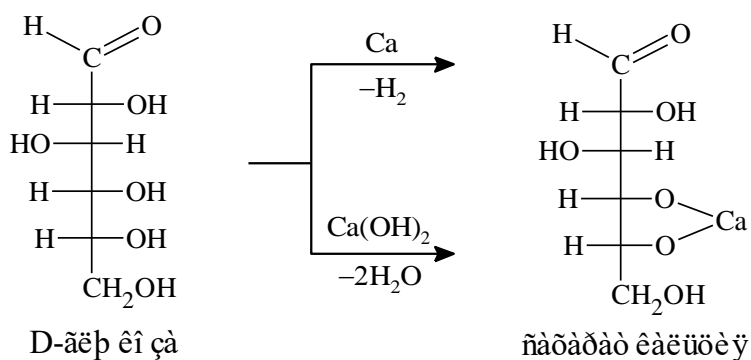


2.3. Химические свойства

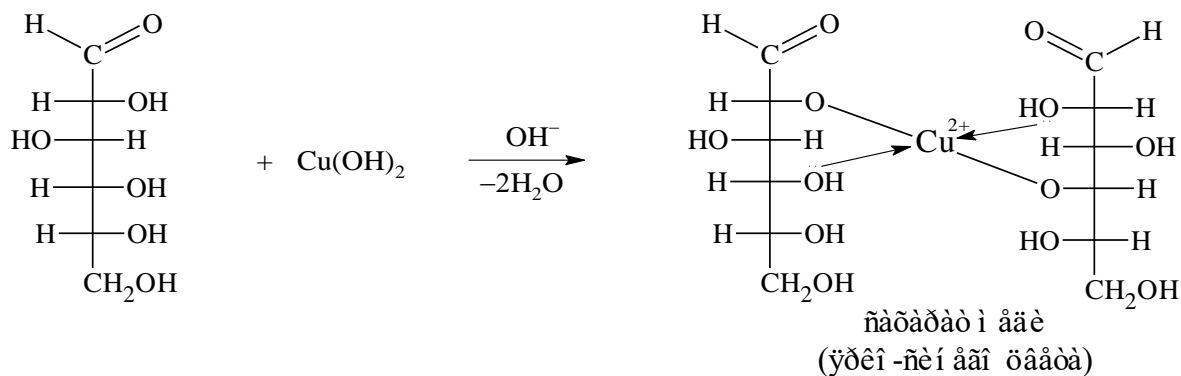
Альдозы и кетозы представляют собой полифункциональные соединения и вступают в реакции, характерные для гидроксильной и карбонильной групп. При этом следует учитывать, что конфигурация заместителей у асимметрических атомов каждого моносахарида является строго определенной и проведение того или иного превращения должно осуществляться стереоспецифично.

2.3.1. Реакции по гидроксильной группе

Образование алкоголятов (сахаратов). Углеродная цепь любого моносахарида содержит большое число OH-групп, обладающих электроакцепторными свойствами. По этой причине гидроксильные группы в молекулах моносахаридов обладают большей кислотностью по сравнению со спиртами. В результате моносахариды могут образовывать **алкоголяты (сахараты)** не только с щелочными и щелочноземельными металлами, но и с их гидроксидами:

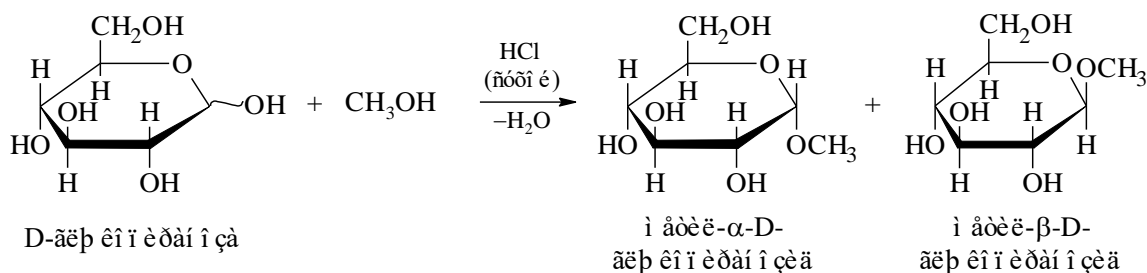


Как и все многоатомные спирты, реагируя в щелочной среде с гидроксидом меди (II), глюкоза дает интенсивное синее окрашивание:



Эта реакция используется как качественная для доказательства наличия в структуре моносахаридов двух и более гидроксильных групп, способных образовывать с катионами металлов внутрикомплексные соединения в виде пяти- или шестичленных циклов.

Образование простых эфиров. Если через раствор D-глюкозы в метаноле пропустить газообразный HCl, то в результате нуклеофильного замещения гликозидной OH-группы на алкоксильную группу образуется циклический ацеталь, который называется **гликозид**:



Связь между атомом C-1 и группой -OR (где R – алкильный радикал или фрагмент моносахарида) называется **гликозидной**.

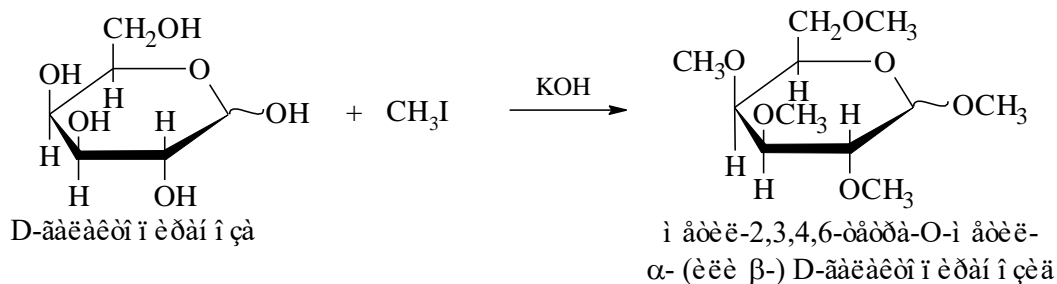
Остальные OH-группы в реакции не участвуют. Это означает, что гликозидный гидроксил отличается по своим свойствам от других гидроксильных групп моносахарида. Он легко замещается на другие нуклеофилы, в результате чего образуются различные производные углеводов по C-1: простые и сложные эфиры, галогениды и др.

Отметим также, что нуклеофильной атаке подвергается атом C-1, который является хиральным центром. В отсутствии специфических условий протекания реакции (например, ферментативного катализа) это неизбежно приводит к образованию рацемической смеси, в данном состоящей из двух аномеров.

В названии гликозида указываются **алкильный заместитель** (метил-), **аномер** (α- или β-), **моносахарид** (глюко-) и **циклическая форма** (пирано- или фурано-), **суффикс -оза** заменяется на **-озид**.

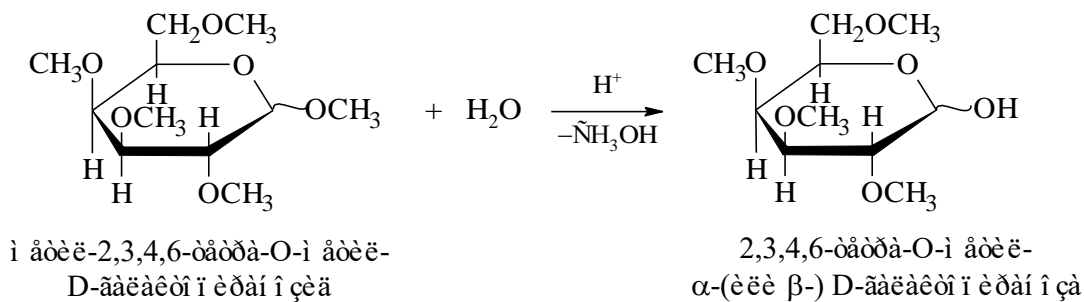
В отсутствие свободной полуацетальной ОН-группы переход в открытую форму становится невозможным. Следовательно, гликозиды не способны к цикло-оксо-таутомерии и их растворы не мутаротируют.

В более жестких условиях в реакцию вступают все гидроксильные группы углевода:



Здесь также образуется смесь из двух аномеров. В названии указываются сначала алкильный фрагмент циклического полуацетала (метил-), затем положение и число и вид других алкильных заместителей (2,3,4,6,-тетра-О-метил), аномер (α - или β -), моносахарид (галакто-), циклическая форма (пирано- или фурано-) и добавляется суффикс -озид.

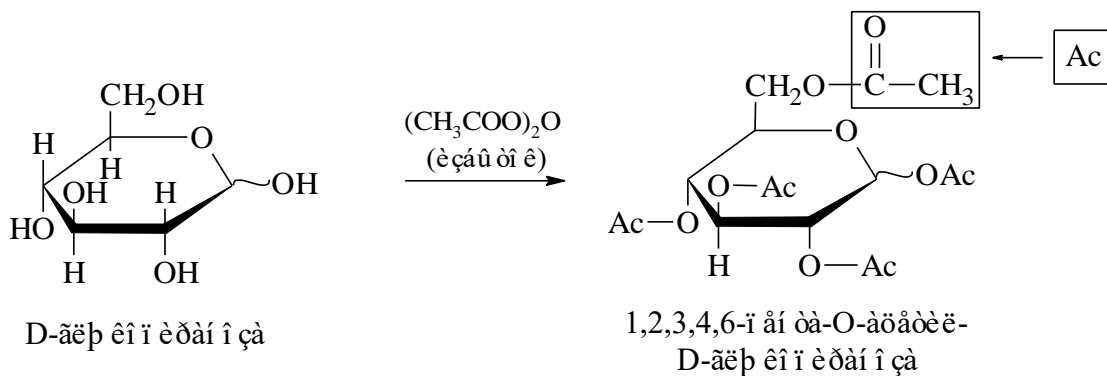
Простые эфиры не гидролизуются в слабокислой и щелочной средах. В то же время ацетали легко гидролизуются при кипячении с кислотой:



В результате кислотного гидролиза образуется полуацеталь, способный к аномеризации, и раствор такого сахара мутаротирует.

К щелочному гидролизу большинство гликозидов устойчиво.

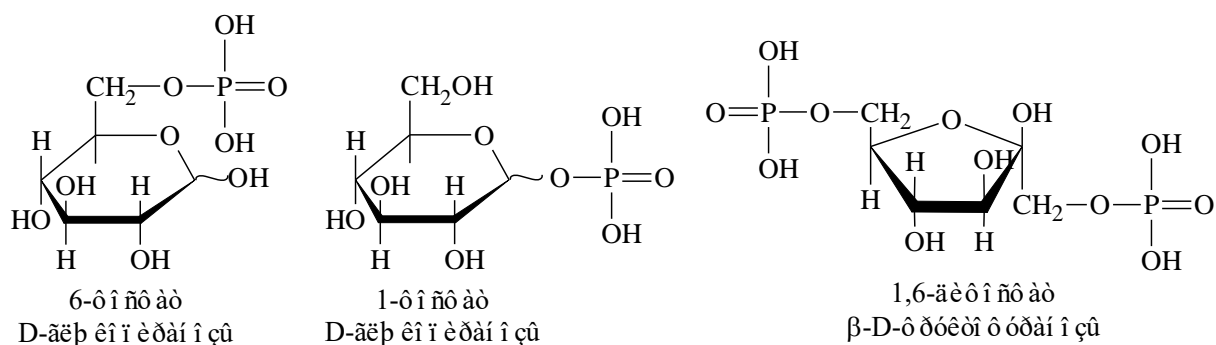
Образование сложных эфиров. Моносахариды легко вступают в реакцию этерификации с ангидридами карбоновых кислот. Так, действием избытка уксусного ангидрида получают ацетатные производные моносахаридов, при этом в реакции участвуют все гидроксильные группы:



где Ac – COCH₃.

Сложные эфиры моносахаридов легко гидролизуются и в кислой, и в щелочной средах. Это объясняется меньшей прочностью сложноэфирной связи по сравнению с простой эфирной связью.

Среди сложноэфирных производных моносахаридов наибольшее значение имеют фосфаты (сложные эфиры фосфорной кислоты):

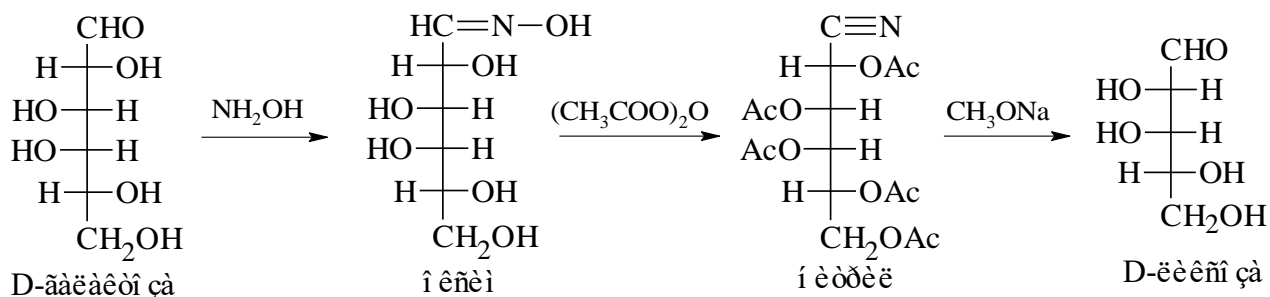


Фотосинтез углеводов, брожение и другие биологические процессы, в основе которых лежат превращения моносахаридов, в действительности осуществляются с участием их фосфатов. Так, при гидролизе гликогена, который в организме осуществляется при помощи фермента фосфорилазы, глюкоза отщепляется в виде 1-фосфата. 6-фосфат глюкозы образуется в биологических условиях при ее фосфорилировании аденозинтрифосфорной кислотой (АТФ).

Эфиры моносахаридов и серной кислоты (сульфаты) являются структурными компонентами полисахаридов соединительной ткани (хондроитинсульфаты, гепарин).

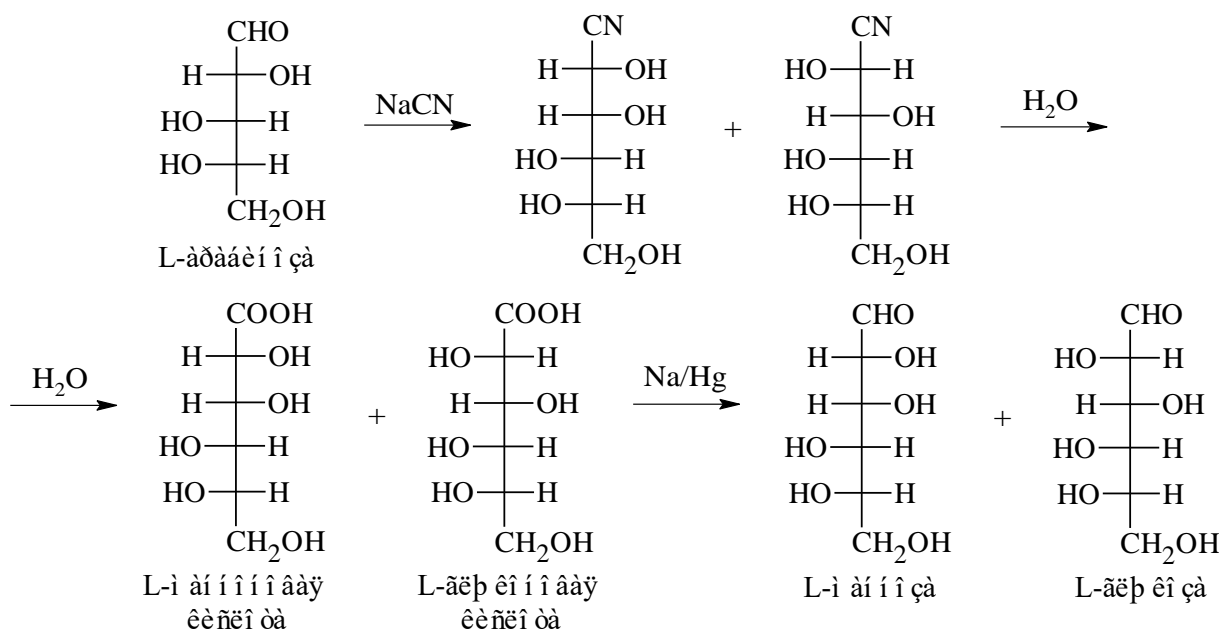
2.3.2. Реакции по карбонильной группе

Удлинение и укорачивание цепи моносахарида. Несмотря на то, что в смеси таутомерных форм равновесие сдвинуто в сторону образования циклических форм, в растворе моносахарида присутствует некоторое количество ациклической (открытой) формы, что позволяет ему вступать в реакции, характерные для альдегидов и кетонов. Так, при взаимодействии сахаридов с гидроксиламином образуется смесь оксимов циклических и ациклических форм. При действии на них уксусного ангидрида одновременно происходят ацетилирование и дегидратация с образованием нитрила. Обработка полученного нитрила метилатом натрия приводит к дезацетилированию и отщеплению молекулы HCN:



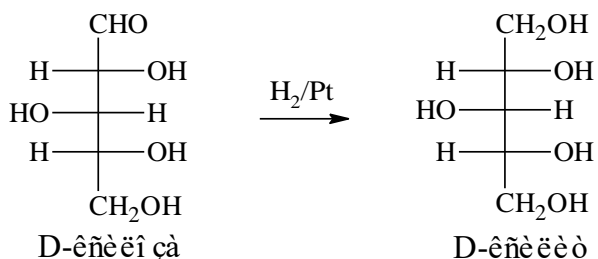
Таким путем углеродная цепь альдозы укорачивается на один атом углерода.

Удлинение углеродной цепи можно осуществить циангидринным методом. Взаимодействие альдозы с цианидом натрия приводит к образованию смеси двух изомерных нитрилов, которые легко гидролизуются в альдоновые кислоты. Последние при восстановлении амальгамой натрия дают альдозы:

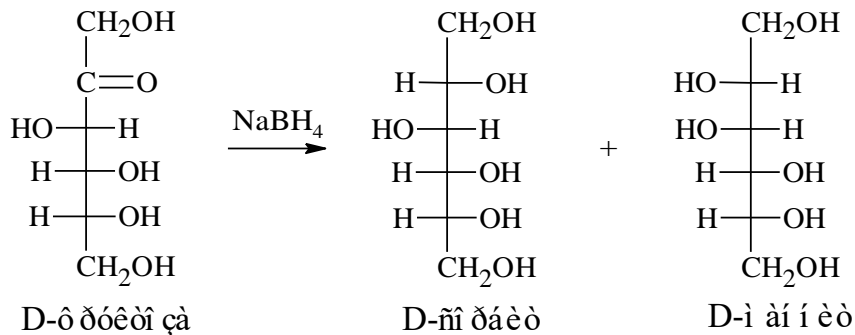


Отметим, что в обоих случаях конфигурация хиральных центров, не участвующих в превращениях, сохраняется.

Реакции окисления-восстановления. При восстановлении альдегидной или кето-группы моносахаридов образуются **многоатомные спирты**. Восстановление проводят водородом в присутствии металлического катализатора (Ni, Pd):



Альдозы образуют один полиол, кетозы дают смесь двух стереоизомеров. Так, из D-фруктозы образуются D-сорбит и D-маннит:

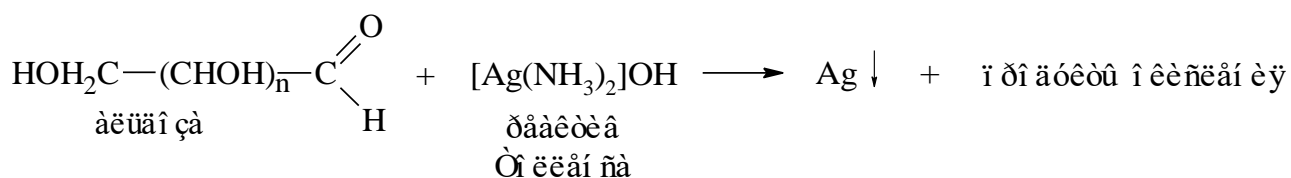
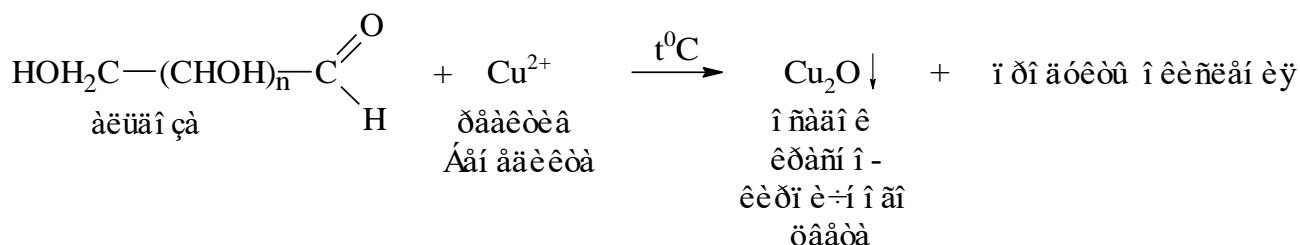


Несложно видеть, что эти спирты могут быть получены восстановлением D-глюкозы и D-маннозы соответственно.

Названия таких спиртов оканчиваются на **-ит**. Они представляют собой кристаллические вещества, хорошо растворяются в воде, обладают сладким вкусом и используются как заменители сахара при сахарном диабете (ксилит, сорбит). Восстановление моносахаридов также может осуществляться при помощи ферментов.

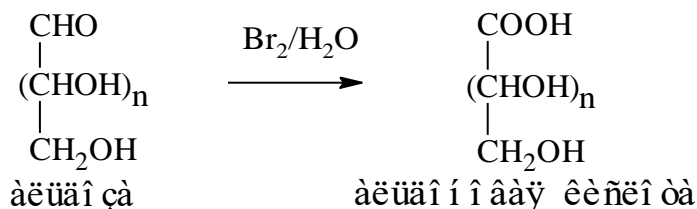
Окисление моносахаридов играет большую роль в химии углеводов. В зависимости от условий реакции окисления могут приводить к образованию различных продуктов.

В щелочной среде моносахариды окисляются реактивами Толленса, Бенедикта и Фелинга. Окисление в щелочной среде, как правило, приводит к разрушению молекулы моносахарида, поэтому эти реакции используются только для их качественного обнаружения. Принцип действия реактивов основан на восстановлении катионов Ag^+ (**реактив Толленса**) и Cu^{2+} (**реактивы Бенедикта и Фелинга**) до характерных осадков Ag и Cu_2O (красно-кирпичного цвета):

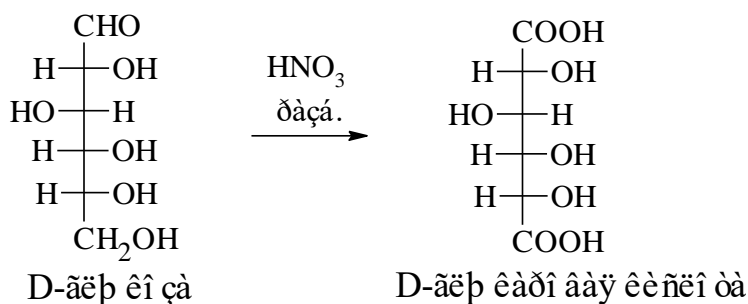


Реактивы Толленса, Бенедикта и Фелинга используются в биохимических лабораториях как тесты для обнаружения альдоз и кетоз в биологических жидкостях (крови, моче). Гликозиды в такие реакции не вступают.

Окисление в нейтральной или кислой среде позволяет сохранить углеродный скелет. Окисление в мягких условиях, например, бромной водой, позволяет окислить карбонильную группу до карбоксильной, не затрагивая гидроксильные группы. Образующиеся при этом кислоты называют **альдоновыми**.

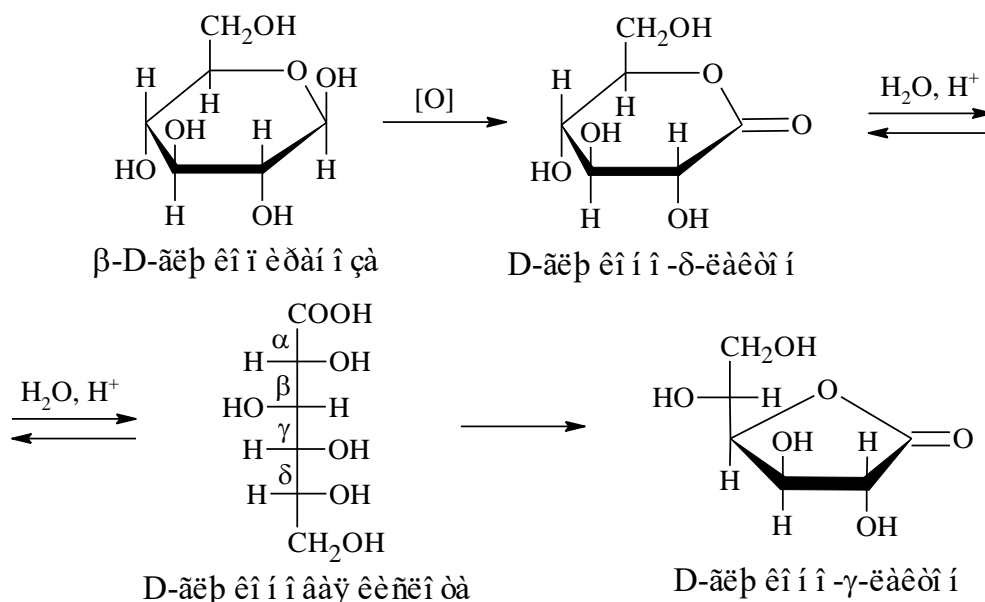


При окислении D-глюкозы бромной водой образуется D-глюконовая кислота. Ее кальциевая соль (глюконат кальция) используется в медицине. Использование сильного окислителя, например, разбавленной азотной кислоты, позволяет окислить обе концевые группы – карбонильную и первичную спиртовую до карбоксильных. Образующиеся при этом кислоты называют **альдаровыми**. Продукт такого окисления D-глюкозы называется D-глюкоаровой кислотой:



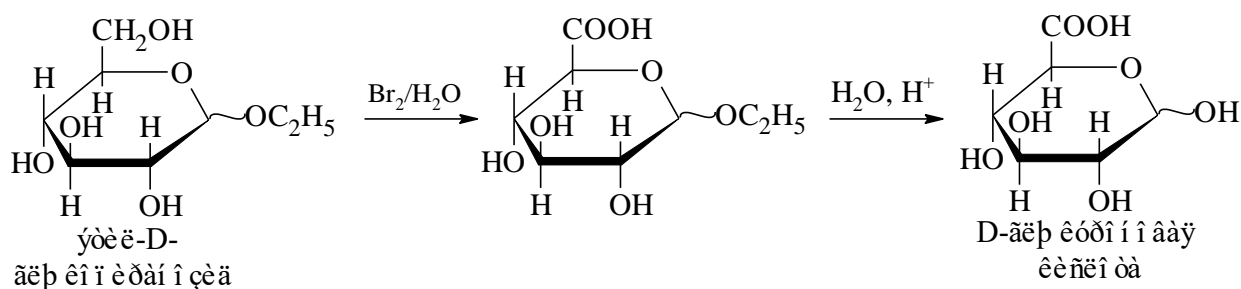
При окислении D-галактозы азотной кислотой образуется D-галактаровая или слизевая кислота, которая мало растворима в воде. Это позволяет использовать азотную кислоту для обнаружения D-галактозы.

Окисление моносахаридов в биологических системах носит более сложный характер. Так, при аэробном окислении D-глюкозы, катализируемом ферментом глюкозооксидазой, окислению подвергается не открытая, а циклическая форма. Глюкозооксидаза специфична к β-D-глюкопиранозе, которая вначале окисляется до δ-лактона:



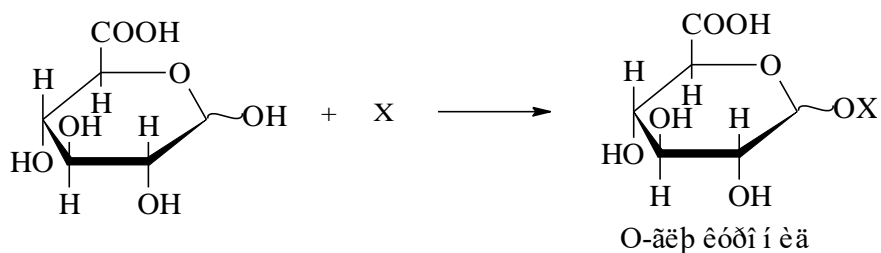
В кислой среде δ -лактон легко превращается в γ -лактон. Взаимные превращения лактонов приводят к мутаротации раствора глюконовой кислоты.

При окислении первичной спиртовой группы без затрагивания альдегидной образуются **гликуроновые (уроновые)** кислоты. Ввиду более легкой окисляемости альдегидной группы получение уроновых кислот представляет собой довольно сложную задачу. В этой связи окислению подвергают моносахарид с защищенной альдегидной группой, например, в виде гликозида:



Уроновые кислоты имеют большое значение. Они входят в состав различных полисахаридов. Так, глюкуроновая кислота является структурной единицей гепарина, гиалуроновой кислоты и др. Пектиновые вещества плодов и ягод являются полиуронидами.

В организме уронные кислоты выполняют важную функцию: они связывают посторонние и токсические вещества и в виде глюкуронидов выводят их из организма вместе с мочой:

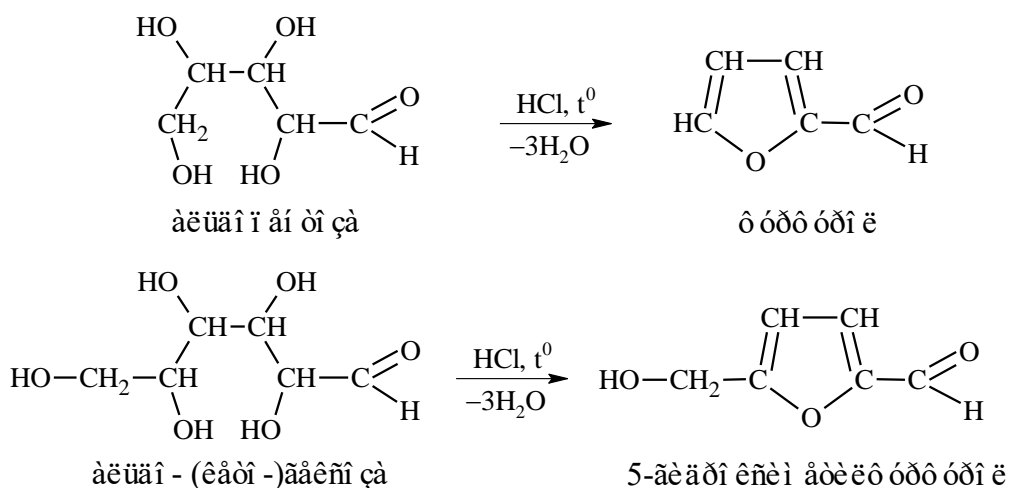


где X – токсикант.

2.3.3. Поведение моносахаридов в водных растворах кислот и щелочей. Дегидратация и взаимные превращения моносахаридов

Моносахариды устойчивы к действию разбавленных растворов неорганических кислот, что позволяет количественно выделять их путем кислотного гидролиза олиго- и полисахаридов.

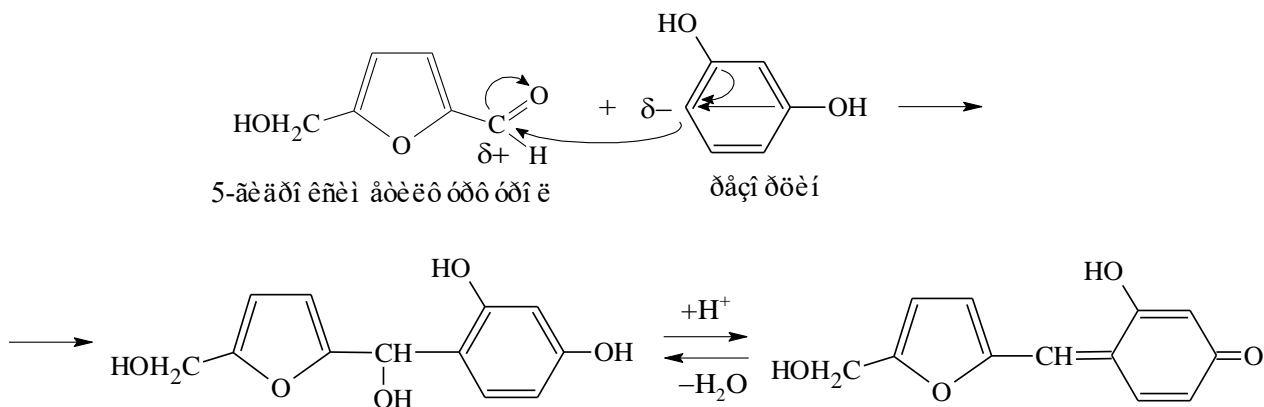
В концентрированных растворах кислот при нагревании моносахариды подвергаются дегидратации. Отщепляя по три молекулы воды, альдопентозы образуют фурфурол, а альдо- и кетогексозы – 5-гидроксиметилфурфурол:



Фурфурол и 5-гидроксиметилфурфурол вступают в характерные реакции с замещенными бензолами с образованием окрашенных продуктов. Эти реакции используют для обнаружения моносахаридов. Так, реакция с анилином является качественной на пентозы, а реакция с резорцином – на

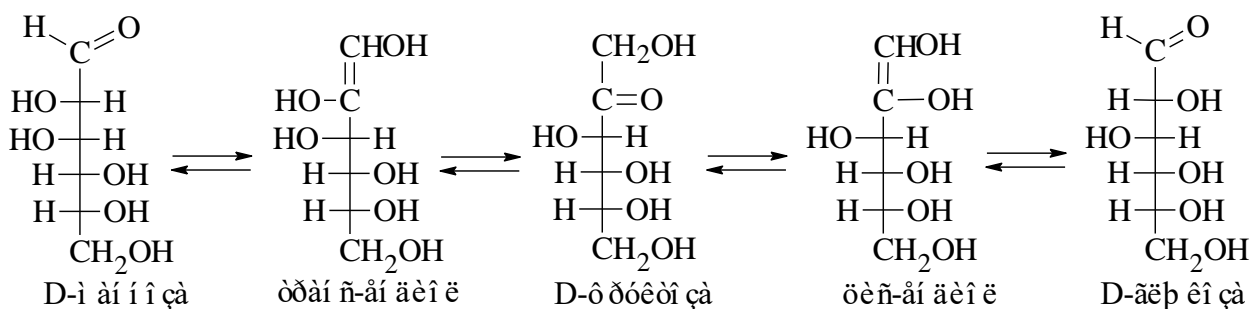
альдо- и кетогексозы. В обоих случаях растворы окрашиваются в красный цвет.

Обнаружение фруктозы в растворе по методу Селиванова проводят следующим образом. Сначала фруктозу переводят в 5-гидроксиметилфурфурол нагреванием с концентрированной HCl, затем добавляют резорцин (1,3-дигидроксибензол). Образующееся конденсированное соединение в кислой среде отщепляет воду, переходя в структуру с большим числом сопряженных двойных связей. Подобное строение имеют многие индикаторы кислотного-основного типа (фенолфталеин, метилоранж и др.). Присоединяя или отщепляя протон H⁺, они меняют свою окраску в зависимости от активной реакции среды:



Интересно, что использование изомерных дигидроксибензолов (орто- и пара-) не дает желаемого результата. Это объясняется тем, что в резорцине влияние заместителей на перераспределение электронной плотности внутри кольца носит согласованный характер: они являются электронодонорами (+M) и способствуют повышению электронной плотности в положении 4 бензольного кольца. Орто- и пара-изомеры дигидроксибензола (пирокатехин и гидрохинон) таким эффектом не обладают.

В разбавленных щелочных растворах при комнатной температуре моносахариды способны к кето-енольной таутомерии, обусловленной миграцией двойной связи. При переходе от эндиольной формы в кето-форму возможна перегруппировка заместителей у аномерного и соседнего с ним атомов углерода:



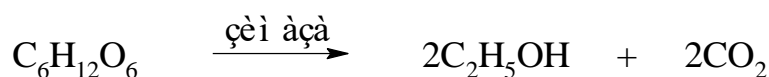
Следствием этого процесса является появление в растворе равновесной смеси эпимеров данного моносахарида.

При высоких температурах и высоких концентрациях щелочей моносахариды подвергаются расщеплению и полимеризации с образованием различных продуктов, в том числе молочной и муравьиной кислот.

2.3.4. Специфические реакции моносахаридов

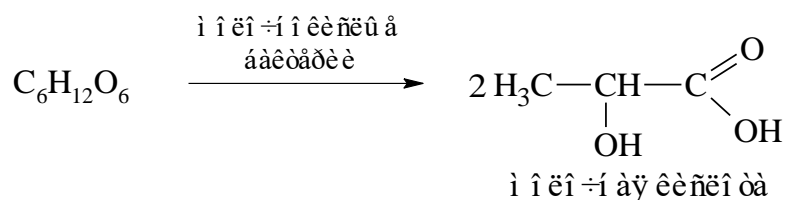
Помимо перечисленных выше общих свойств моносахаридов, отдельные представители могут принимать участие в специфических процессах. Таковым является, например, **брожение** – ферментативное расщепление молекул сахаров. Брожению подвергаются сахара с числом углеродных атомов, кратным трем. Например, для глюкозы существует несколько видов брожения: спиртовое, молочнокислое, маслянокислое и лимоннокислое.

Спиртовое брожение протекает под влиянием различных микроорганизмов или фермента **зимазы**, который содержится, например, в кожуре винограда. В результате спиртового брожения гексоз (для пентоз эта реакция не характерна) образуется этиловый спирт:

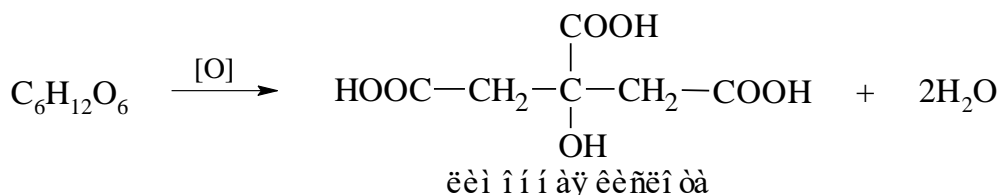
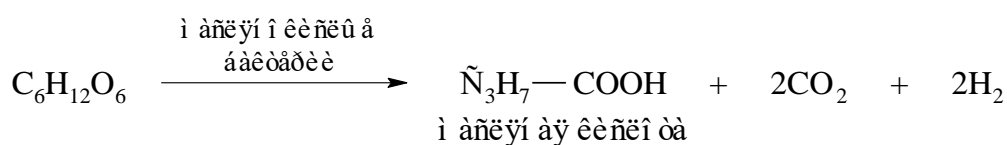


Спиртовое брожение используют для получения этилового спирта, в виноделии, пивоварении и т.д., а также в хлебопечении (выделяющийся при брожении CO_2 поднимает тесто).

Молочнокислородное брожение протекает при выработке различных молочнокислых продуктов, при солении огурцов, квашеной капусты и силосовании кормов:



Процессы масляно-кислого и лимоннокислого брожения можно представить в следующем виде:

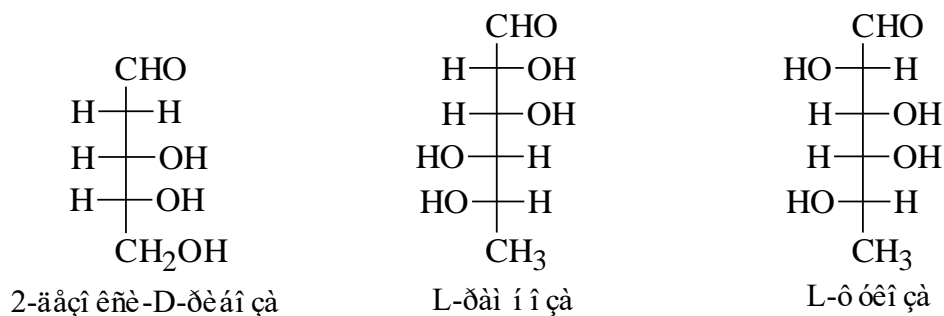


Лимоннокислородное брожение протекает в присутствии особых плесневых грибов. Этот процесс используют для получения лимонной кислоты.

2.4. Производные моносахаридов

К производным моносахаридов относятся соединения, имеющие близкую природу, но содержащие вместо карбонильной или гидроксильной групп или в дополнение к ним другие функциональные группы. Наиболее известными производными являются дезокси- и аминосахара.

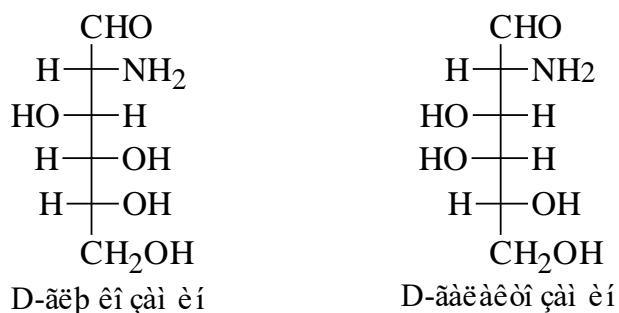
Дезоксисахара – это моносахариды, у которых одна или две гидроксильные группы замещены на атом(ы) водорода. Из дезоксисахаров наиболее известны 2-дезокси-D-рибоза, 6-дезокси-L-манноза (L-рамноза) и 6-дезокси-L-галактоза (L-фукоза):



2-Дезокси-D-рибоза входит в состав дезоксирибонуклеиновых кислот (ДНК), концевые остатки L-фукозы служат маркировкой поверхности клеток, определяющих групповую принадлежность крови человека.

6-Дезоксисахара, называемые также метилпентозами, входят в состав природных соединений, применяемых в кардиологии. Некоторые из них одновременно являются 2-дезоксисахарами. Примером 2,6-дидезоксимоносахарида является D-дигитоксоза (2,6-дидезокси-D-аллоза), содержащаяся в сердечных гликозидах наперстянки.

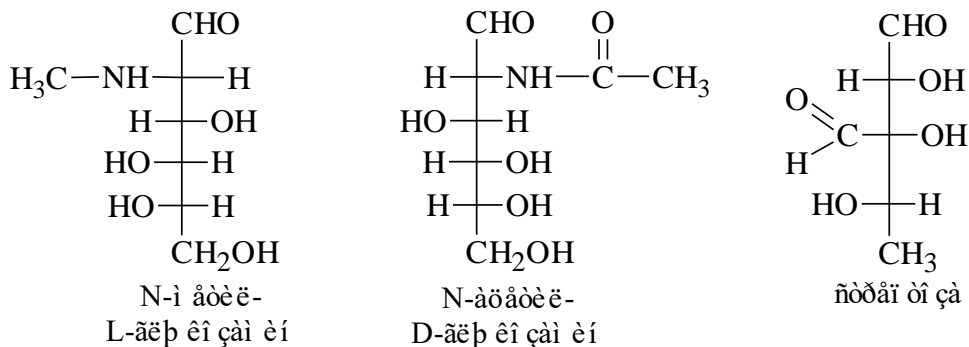
Из **аминосахаров** в природе широко распространены два – 2-амино-2-дезокси-D-глюкоза (D-глюкозамин, хитозамин) и 2-амино-2-дезокси-D-галактоза (D-галактозамин, хондрозамин), в которых гидроксильная группа при C-2 замещена на аминогруппу:



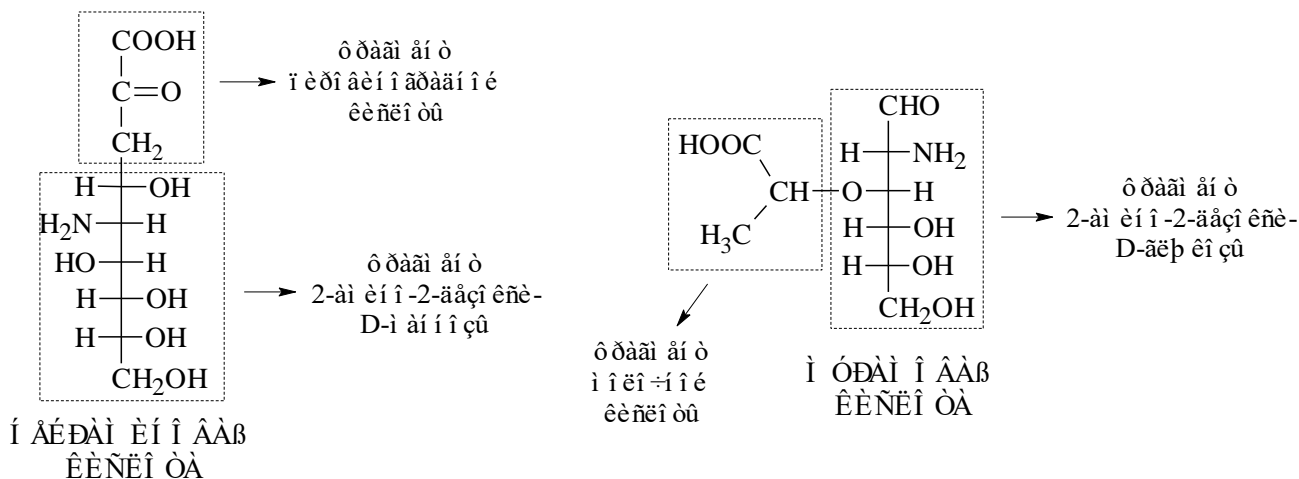
Первый входит в состав многих полисахаридов, содержащихся в тканях позвоночных, второй является компонентом гликолипидов и входит в состав главного полисахарида хрящей – хондроитинсульфата.

Часто аминогруппа бывает ацетилирована или метилирована. Так, N-ацетил-D-глюкозамин является главным компонентом хитина – структурного полисахарида, образующего наружный скелет насекомых и ракообразных. В состав действующего начала препарата стрептомицин, обладающего

антибактериальным действием, входит N-метилированный L-глюкозамин. Помимо N-метил-L-глюкозамина в состав препарата входит **стрептоза** – 5-дезокси-3-формил-L-ликсоза, содержащая дополнительную альдегидную группу:



Особое место среди производных моносахаридов занимают **нейраминовая** и **мурамовая** кислоты. Структуру этих кислот легче понять, если мысленно разбить их на два фрагмента:



Действительно, N-ацетилнейраминовая кислота получается в результате альдольной конденсации N-ацетил-D-маннозамина и пировиноградной кислоты, протекающей под действием ферментов.

Эти кислоты играют важную роль в качестве строительных блоков полисахаридов, содержащихся в клеточных стенках бактерий и в клеточных оболочках высших животных. N-ацетилмурамовая кислота – главный структурный элемент полисахаридного остова бактериальных клеточных стенок. Она также является главным строительным блоком полисахаридных

цепей, входящих в состав гликопротеидов и гликолипидов клеточных оболочек животных тканей.

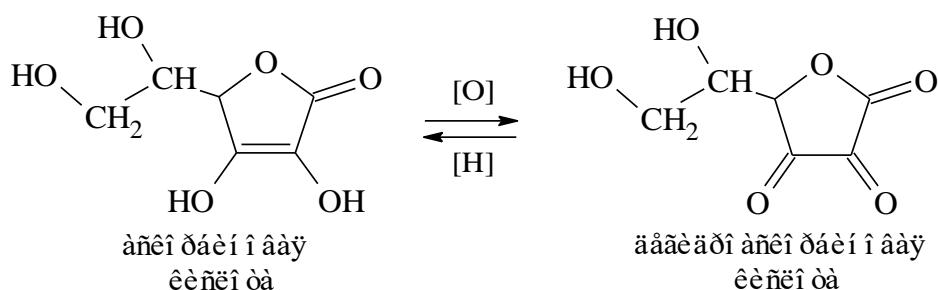
N-ацильные производные нейраминовой кислоты называют **сиаловыми кислотами**. Сиаловые кислоты представляют собой бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде и малорастворимые в неполярных органических растворителях. Они являются компонентами специфических веществ крови и тканей, входят в состав ганглиозидов мозга, участвующих в проведении нервных импульсов. В спинномозговой жидкости они содержатся в свободном состоянии.

Наконец, структурную связь с моносахаридами имеет хорошо известная аскорбиновая кислота (витамин С). В природных условиях она образуется из D-глюкозы и содержится в овощах (картофель, томаты), ягодах (черная смородина) и фруктах, особенно цитрусовых.

Аскорбиновая кислота представляет собой γ -лактон, содержащий эндиольный фрагмент.

Так кислота аскорбиновая сильнее уксусной: ее кислотность обусловлена диссоциацией одной из эндиольных групп. Интересно, что при образовании солей лактонное кольцо не размыкается.

Аскорбиновая кислота обладает восстановительными свойствами: при ее окислении образуется дикетонная форма, называемая дегидроаскорбиновой кислотой:



Эти превращения протекают в мягких условиях и обеспечивают протекание некоторых окислительно-восстановительных реакций в клетке. Например, аскорбиновая кислота участвует в окислении пролина.

Суточная потребность в аскорбиновой кислоте для человека составляет 30 мг и более. Недостаток аскорбиновой кислоты вызывает различные заболевания, в частности, цингу.

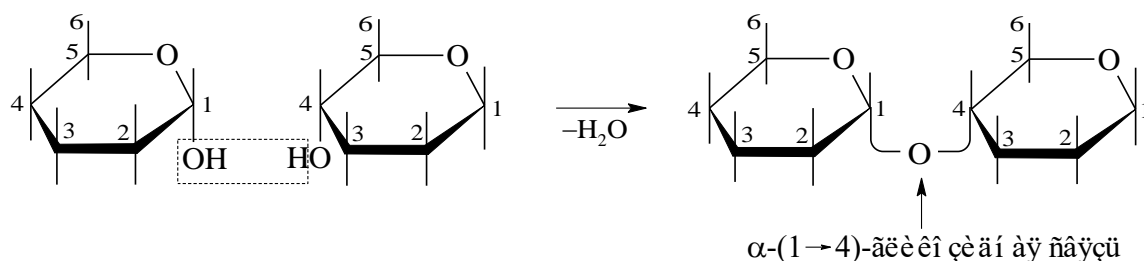
3. Дисахариды

Промежуточную группу между моно- и полисахаридами составляют **олигосахариды**. Как правило, к ним относят углеводы, содержащие в своей молекуле от двух до десяти остатков моносахаридов.

Простейшими олигосахаридами являются **дисахариды**. По своим физико-химическим свойствам они во многом сходны с моносахаридами: обладают способностью кристаллизоваться, растворимы в воде и обладают сладким вкусом. Отличие заключается в способности дисахаридов к кислотному гидролизу.

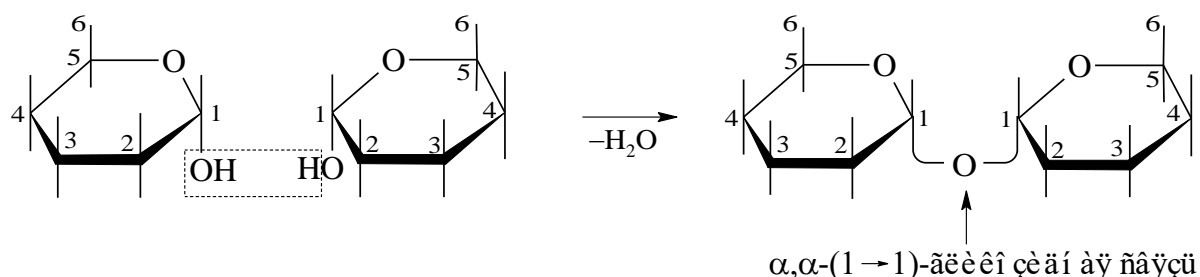
Образование дисахаридов происходит путем димеризации моносахаридов с обязательным участием хотя бы одной гликозидной OH-группы. Существует два типа связывания моносахаридных остатков: «**голова к хвосту**» и «**голова к голове**». Под термином «голова» подразумевают гликозидную OH-группу, под термином «хвост» – любую другую гидроксильную группу. В первом случае образуются дисахариды, называемые **восстанавливающими**, во втором – **невосстанавливающими**.

Схему протекания димеризации по принципу «голова к хвосту» можно представить следующим образом:



Образующуюся связь называют гликозидной и обозначают α - (или β -) (1 \rightarrow 4), где цифры показывают положения гидроксильных групп, образующих связь, а α - (или β -) – конфигурацию этой связи.

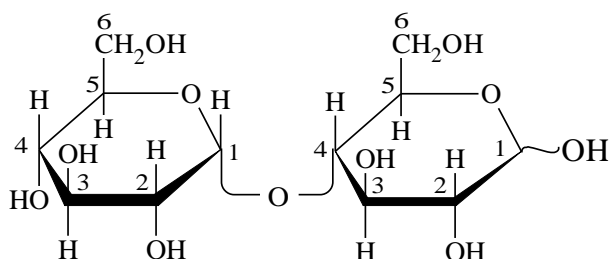
Принцип «голова к голове» реализуется так:



3.1. Восстанавливающие дисахариды

Среди восстанавливающих дисахаридов широко распространены мальтоза, лактоза, и целлобиоза. Эти дисахариды изомерны друг к другу и отвечают общей формуле $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Мальтоза (солодовый сахар) состоит из двух остатков D-глюкопиранозы, связанных (1 \rightarrow 4)-гликозидной связью:



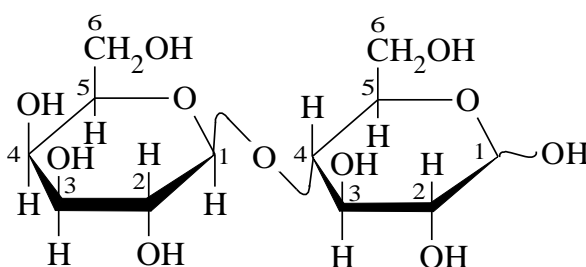
Аномерный атом углерода, участвующий в образовании гликозидной связи, имеет α -конфигурацию. Второй аномерный атом может иметь как α - (α -мальтоза), так и β -конфигурацию (β -мальтоза). Преобладающей является β -форма.

Первая молекула глюкозы, поставляющая для образования связи гликозидную OH-группу, рассматривается как заместитель в 4-м положении второго моносахарида. В этой связи в названии дисахарида она приобретает **суффикс -озил**, в названии же второй молекулы сохраняется **суффикс -оза**. В названии дисахарида обязательно указывается конфигурация обоих

аномерных атомов. Таким образом, полное номенклатурное название α -мальтозы: α -D-глюкопиранозил-(1 \rightarrow 4)- α -D-глюкопираноза.

Мальтоза – промежуточный продукт расщепления крахмала и гликогена в желудочно-кишечном тракте. В свободном виде в пищевых продуктах она встречается в меде, солоде, пиве, патоке и проросшем зерне. Получают мальтозу гидролизом крахмала.

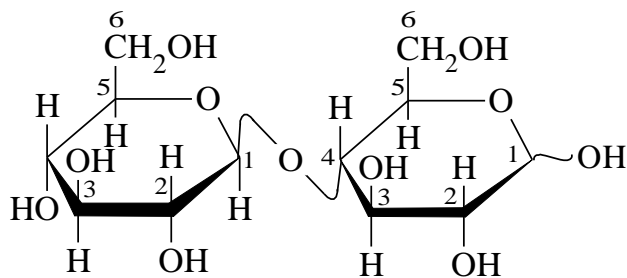
Лактоза состоит из остатка β -D-галактопиранозы (невосстанавливающее звено), связанного β -(1 \rightarrow 4)-гликозидной связью с остатком D-глюкозы:



Аномерный атом глюкозного фрагмента может иметь как α -(α -лактоза), так и β -конфигурацию (β -лактоза). Полное название лактозы: β -D-галактопиранозил-(1 \rightarrow 4)- α - (или β)-D-глюкопираноза.

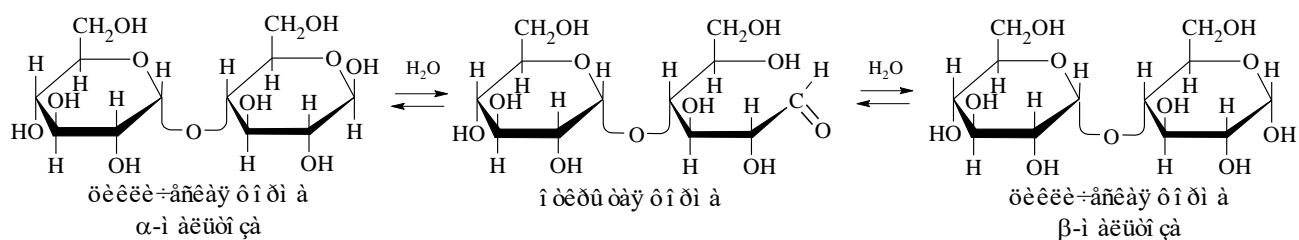
В природе лактоза содержится только в молоке. Она плохо растворима в холодной воде и в желудочно-кишечном тракте расщепляется до глюкозы и галактозы под действием фермента лактазы. Дефицит этого фермента у некоторых людей приводит к непереносимости молока. Нерасщепленная лактоза служит хорошим питательным веществом для кишечной микрофлоры. В кисломолочных продуктах большая часть лактозы сброжена до молочной кислоты, поэтому люди с лактазной недостаточностью могут переносить кисломолочные продукты без неприятных последствий. Кроме того, молочнокислые бактерии в кисломолочных продуктах подавляют деятельность кишечной микрофлоры и снижают неблагоприятные действия лактозы.

Целлобиоза образована двумя D-глюкопиранозными остатками, но в отличие от мальтозы, (1 \rightarrow 4)-гликозидная связь имеет β -конфигурацию:



Целлобиоза является структурным компонентом целлюлозы. Интересно, что фермент α -глюкозидаза (мальтаза), расщепляющий мальтозу, неактивен по отношению к целлобиозе. Это объясняется различием в конфигурации гликозидной связи. Целлобиоза расщепляется при помощи β -глюкозидазы, которая в организме человека отсутствует. Поэтому целлобиоза и ее полимер целлюлоза в организме человека не перерабатываются и не могут служить источником питания. В то же время жвачные животные употребляют в пищу растения, содержащие целлюлозу, так как в их пищеварительном тракте имеются бактерии, содержащие β -глюкозидазу.

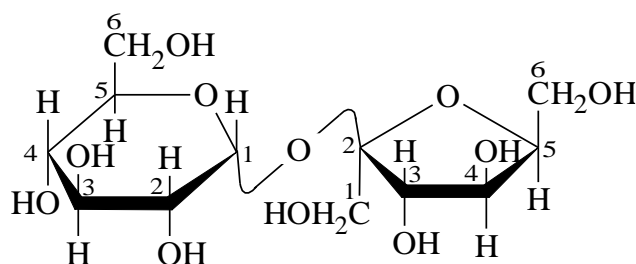
Восстанавливающие свойства мальтозы, лактозы и целлобиозы обусловлены наличием свободной полуацетальной гидроксильной группы, вследствие чего сохраняется способность к раскрытию цикла и образованию аномеров:



Таким образом, растворы восстанавливающих дисахаридов мутаротируют, но поскольку синтез природных дисахаридов с участием ферментов строго стереоспецифичен, гликозидная связь может находиться только в одной из возможных конфигураций (α - или β -) и на ее стереохимию мутаротация не влияет. Кроме того, восстанавливающие дисахариды вступают в реакции с реактивами Бенедикта, Феллинга и Толленса.

3.2. Невосстанавливающие дисахариды

Примером наиболее распространенных в природе восстанавливающих дисахаридов является **сахароза (свекловичный или тростниковый сахар)**. Молекула сахарозы состоит из остатков α -D-глюкопиранозы и β -D-фруктофуранозы, соединенных друг с другом за счет взаимодействия обоих полуацетальных гидроксилы, т. е. (1 \rightarrow 2)-гликозидной связью:



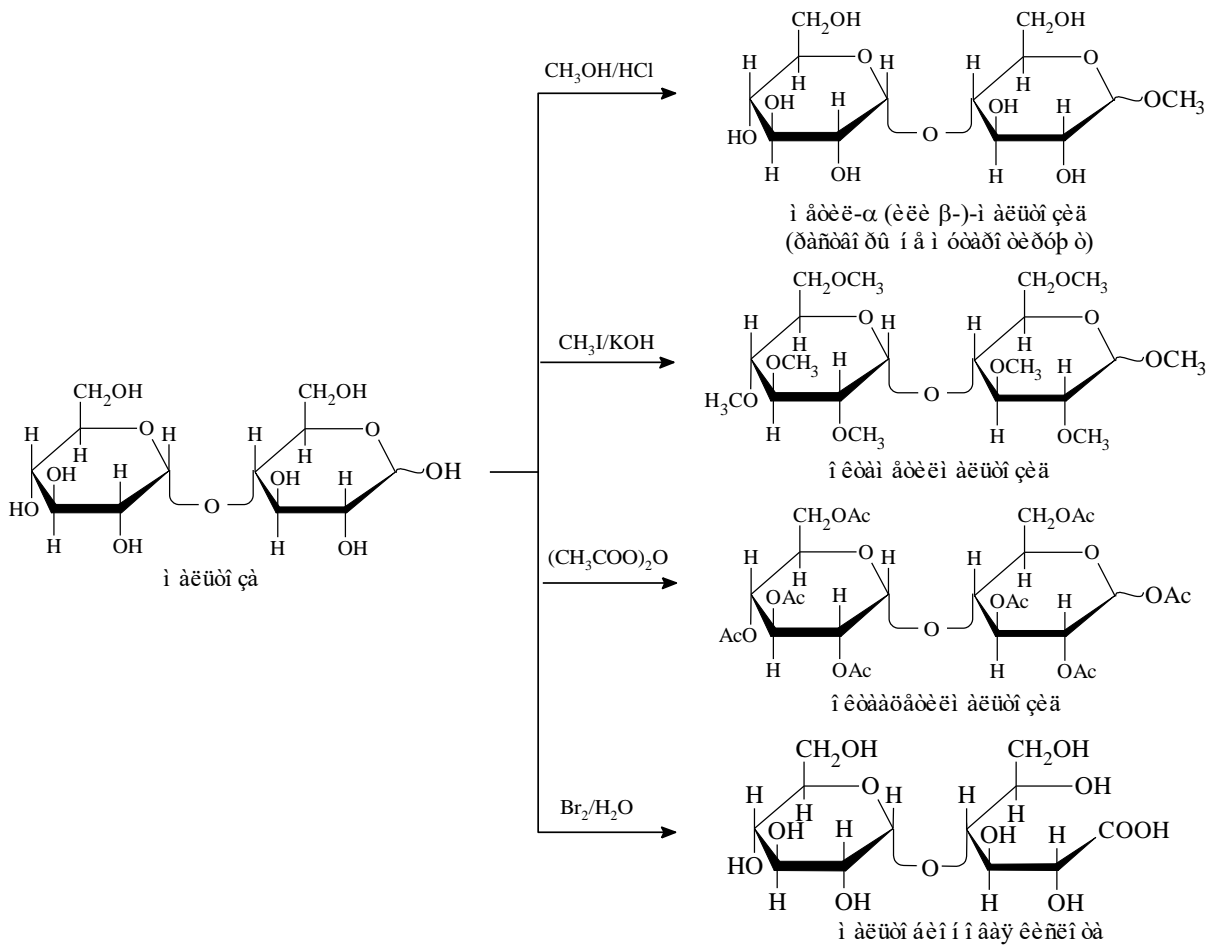
В название восстанавливающих дисахаридов один из моносахаридных остатков входит в общее название с **суффиксом -озил**, а другой с **суффиксом -озид**. Если дисахарид состоит из остатков двух одинаковых моносахаридов, то не имеет значения, какой из них будет назван первым. Если же в состав дисахариды входят остатки различных моносахаридов, то название строится в соответствии с номенклатурным принципом: фрагменты моносахаридов располагают в алфавитном порядке. Таким образом, название сахарозы: α -D-глюкопиранозил-(1 \rightarrow 2)- β -D-фруктофуранозид.

Отсутствие полуацетального гидроксильной группы в молекуле сахарозы приводит к тому, что сахароза не имеет таутомерной оксо-формы и поэтому не обладает восстанавливающими свойствами, а ее растворы не мутаротируют.

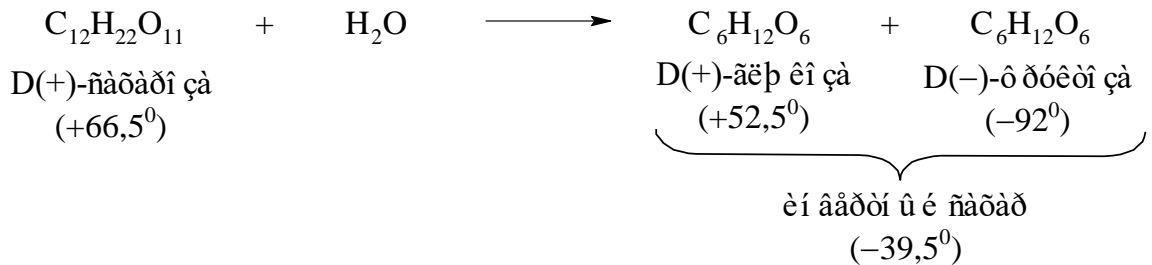
3.3. Химические свойства дисахаридов

Для восстанавливающих дисахаридов характерны многие реакции, в которые вступают моносахариды: образование гликозидов, простых и сложных эфиров, окисление и др. Некоторые процессы приведены на схеме 2:

Схема 2. Химические превращения мальтозы



Однако в отличие от моносахаридов дисахариды способны к кислотному гидролизу, в результате которого разрывается гликозидная связь и образуются моносахариды. Так, при гидролизе сахарозы образуется смесь глюкозы и фруктозы:



Полученная смесь моносахаридов имеет левое вращение $(-39,5^\circ)$, в то время как исходное вещество – сахароза – характеризуется противоположным углом вращения $(+66,5^\circ)$. Такое изменение знака связано с тем, что при гидролизе образуется фруктоза, имеющая угол вращения,

равный -92° , и глюкоза, вращающаяся вправо на $+52,5^{\circ}$. Разница между этими величинами и будет углом вращения смеси глюкозы и фруктозы. Изменение угла вращения под влиянием гидролиза называется **инверсией** (от лат. *inversia* – переворачивание), а смесь глюкозы и фруктозы, полученную при этом, называют **инвертным сахаром или искусственным медом**.

Натуральный мед – природный инвертный сахар, который образуется в организме пчелы из сахарозы под влиянием фермента инвертазы.

К щелочному гидролизу дисахариды устойчивы.

4. Полисахариды

Большинство углеводов встречается в природе в виде полисахаридов.

Полисахариды (полиозы) – это высокомолекулярные соединения, состоящие из большого числа моносахаридных остатков, соединенных гликозидными связями. Общая формула полисахаридов $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Макромолекулы полисахаридов отличаются друг от друга природой повторяющихся моносахаридных звеньев, длиной цепи и степенью разветвления. Относительная молекулярная масса полисахаридов варьирует в широких пределах: от нескольких тысяч до нескольких миллионов, так как любой образец полисахарида негетерогенен по составу, а состоит из полимергомологов разной длины и молекулярной массы. Многие полисахариды образуют высокоупорядоченные надмолекулярные структуры, препятствующие гидратации отдельных молекул, поэтому такие полисахариды (хитин, целлюлоза) не только не растворяются, но и не набухают в воде.

4.1. Гомополисахариды

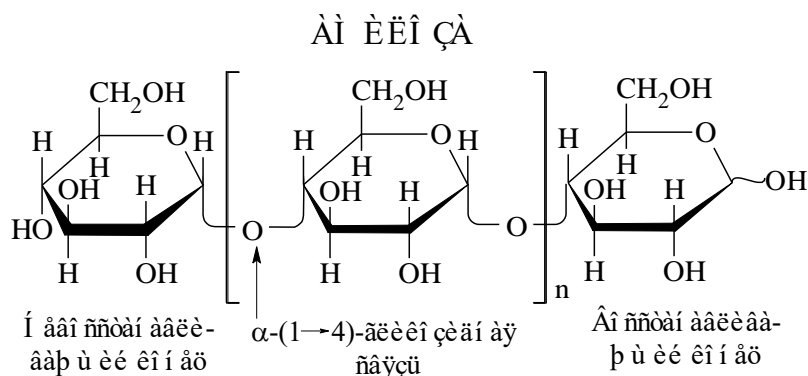
К гомополисахаридам относятся полисахариды растительного (крахмал, целлюлоза, пектиновые вещества), животного (гликоген, хитин) и

бактериального (декстрины) происхождения, состоящие из остатков моносахарида одного типа. Для большинства из них этим моносахаридом является D-глюкоза.

С учетом биологической роли гомополисахариды делятся на структурные и резервные. К резервным относятся крахмал и гликоген; к структурным – целлюлоза и хитин.

4.1.1. Резервные полисахариды

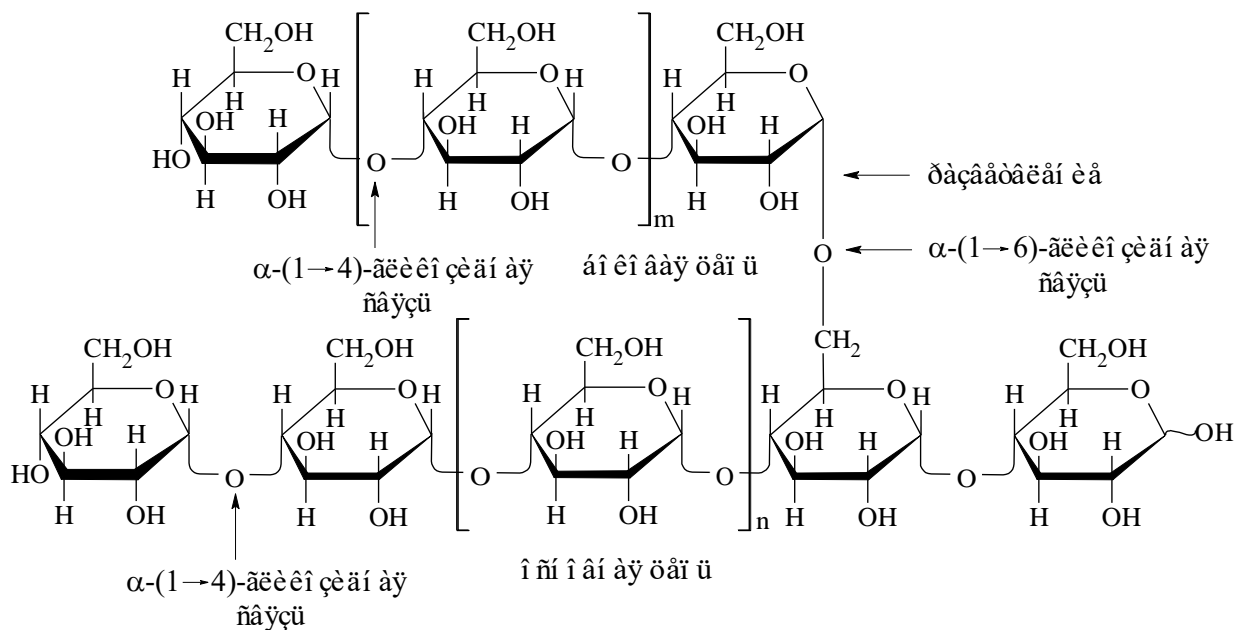
Крахмал – это смесь двух полисахаридов (амилозы и амилопектина), в состав которых входят остатки α -D-глюкопиранозы. Образуется в растениях в процессе фотосинтеза и содержится в клубнях, корнях, семечках. Цепь амилозы линейна и включает 200-1000 глюкозных остатков. Относительная молекулярная масса составляет ~ 160000.



В водном растворе макромолекулярная цепь амилозы свернута в спираль, поэтому в воде амилоза не дает истинного раствора, а образует гидратированные мицеллы, которые при добавлении иода окрашиваются в синий цвет.

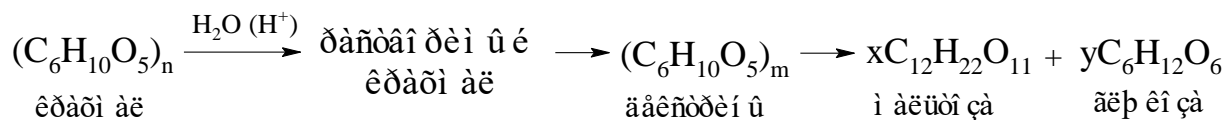
Амилопектин имеет разветвленное (звездообразное) строение. В отличие от амилозы амилопектин при набухании в водных растворах образует клейстер. В основной цепи амилопектина остатки α -D-глюкопиранозы связаны α -(1→4)-гликозидными связями, а в местах разветвления – α -(1→6)-гликозидными связями:

АМИЛОПЕКТИН



Относительная молекулярная масса амилопектина в сотни больше чем у амилозы и составляет 1-6 млн. В воде амилопектин также образует коллоидные растворы, однако при добавлении йода раствор окрашивается не в синий, а в красно-фиолетовый цвет.

Гидролиз крахмала при нагревании в присутствии минеральных кислот приводит к образованию различных продуктов:



где $m < n$.

Растворимый крахмал – это частично гидролизованный полисахарид. Его молекулярная масса несколько меньше, чем обычного крахмала. Растворимый крахмал растворяется в горячей воде, с йодом дает синее окрашивание.

Декстрины – это полисахариды с промежуточной длиной цепи. Они являются продуктами неполного гидролиза крахмала. Они хорошо растворяются в холодной воде и с йодом окрашиваются от фиолетового до желтого цвета. Промышленный способ получения декстринов – нагревание крахмала до 180-200⁰С. Например, процесс хлебопечения состоит в

превращении нерастворимого крахмала в растворимые и гораздо легче усваиваемые организмом декстрины.

Блестящая поверхность накрахмаленного белья после глажения горячим утюгом также объясняется образованием декстринов.

Крахмал – ценный пищевой продукт. Применяется он и в химической промышленности. Например, кислотный гидролиз крахмала (при кипячении) служит промышленным методом получения глюкозы. Крахмал является сырьем для производства этилового и *n*-бутилового спиртов, ацетона, молочной и лимонной кислот, глицерина и других продуктов. Он используется для приклеивания бумаги и картона, производства декстринов и клеев.

В пищеварительном тракте гидролиз основных компонентов крахмала протекает под действием ферментов. Гидролиз амилозы протекает под действием фермента α -амилазы, который присутствует в слюне и соке поджелудочной железы. Этот фермент гидролизует α -(1→4)-гликозидные связи с образованием в конечном итоге смеси глюкозы и мальтозы. α -(1→6)-гликозидные связи, находящиеся в точках ветвления, гидролизуются при помощи фермента α -(1→6)-глюкозидазы. Конечными продуктами гидролиза также являются глюкоза и мальтоза.

В животных организмах функциональным аналогом растительного крахмала является гликоген. Особенно много его содержится в печени и мышцах. Относительная молекулярная масса углевода составляет ~ 100 млн. По структуре гликоген близок к амилопектину и отличается от него большей степенью разветвленности. В пищеварительном тракте гликоген легко гидролизуются амилазами, что позволяет проводить быструю регенерацию глюкозы в организме человека в случае стрессовых ситуаций, при физических и умственных нагрузках. В клетках гидролиз гликогена осуществляется фосфоролитическим путем при помощи фермента фосфоорилазы, которая последовательно отщепляет молекулы глюкозы в виде 1-фосфата.

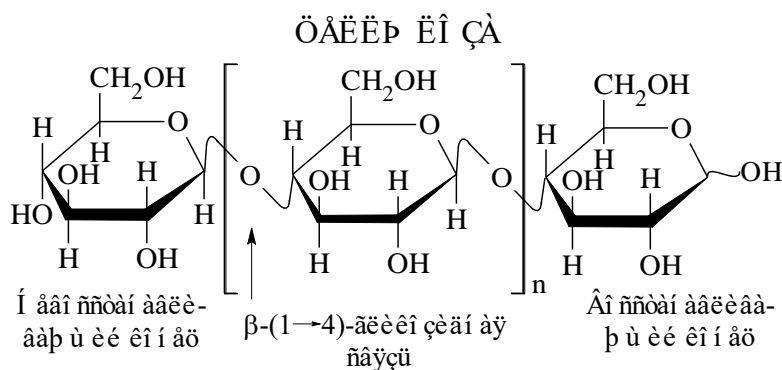
В целом, функцию резервных полисахаридов можно представить следующим образом: если в клетке имеется избыток глюкозы, то под действием соответствующих ферментов ее молекулы присоединяются к молекулам крахмала или гликогена; если же возникает метаболическая потребность в глюкозе, то происходит ее ферментативное отщепление от полисахаридов.

В микроорганизмах (дрожжах, бактериях) роль резервных полисахаридов выполняют декстраны. Они также представляют собой полисахариды с разветвленной цепью и состоят из остатков D-глюкозы, но отличаются от крахмала и гликогена тем, что структурные единицы их остова связаны главным образом α -(1→6)-гликозидными связями. Декстраны, синтезируемые бактериями, обитающими на поверхности зубов, являются компонентами зубного налета.

4.1.2. Структурные полисахариды

Целлюлоза, или клетчатка (от лат. cellula – клетка) – главная составная часть оболочек растительных клеток, выполняющая функции конструкционного материала. Древесина состоит из целлюлозы примерно на 50%, а волокна хлопчатника (очищенная вата) представляет собой почти чистую целлюлозу (до 96%).

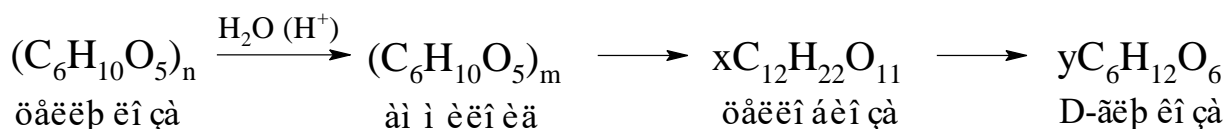
Целлюлоза представляет собой полисахарид, который состоит из остатков β -D-глюкопиранозы, связанных между собой β -(1→4)-гликозидными связями:



Относительная молекулярная масса целлюлозы составляет от 400 тысяч до 1-2 млн. Макромолекулы целлюлозы имеют линейное строение и образуют плотную кристаллическую структуру. Этим объясняется высокая устойчивость целлюлозы к механическим и химическим воздействиям, а также крайне низкая растворимость в воде, спирте, эфире, ацетоне и других растворителях.

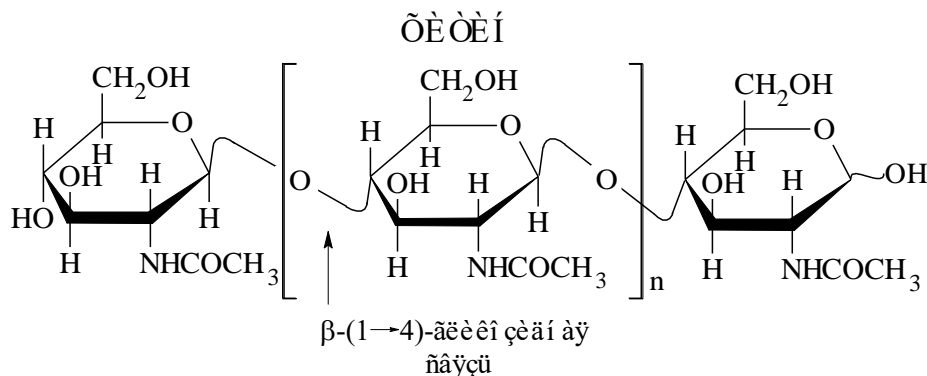
В организме человека и большинства млекопитающих целлюлоза не расщепляется ферментами желудочно-кишечного тракта, но имеет большое значение: выступает в роли балласта и помогает пищеварению, механически очищая слизистые оболочки желудка и кишечника. Так, клетчатка способствует выведению из организма избытка холестерина. Объясняется это тем, что клетчатка растительной пищи адсорбирует стеринны и препятствует их всасыванию. Кроме того, клетчатка играет важную роль в нормализации полезной кишечной микрофлоры.

При длительном нагревании целлюлозы с минеральными кислотами, можно получить промежуточные продукты гидролиза, вплоть до D-глюкозы:



где $m < n$.

Хитин служит главным структурным элементом твердого наружного скелета насекомых и ракообразных. Он представляет собой гомополимер N-ацетил-D-глюкозамина, остатки которого связаны между собой β -(1→4)-гликозидными связями, и по структуре близок к целлюлозе:



Как и целлюлоза, хитин нерастворим в воде и его цепи имеют кристаллическую упаковку.

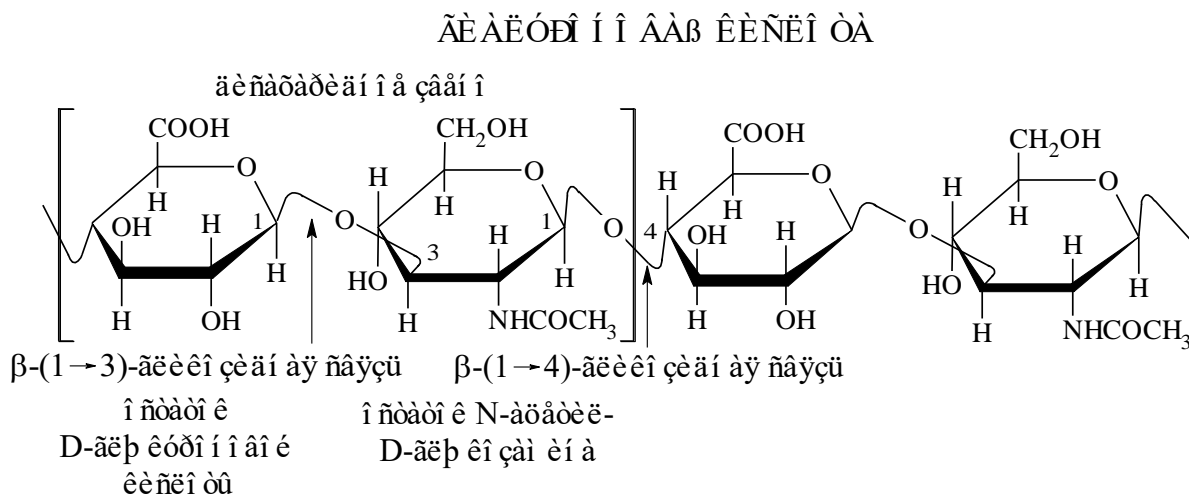
К числу структурных гомополисахаридов относятся также **инулин**, построенный из остатков D-фруктозы (редкий случай, когда полисахарид построен из остатков кетоз) и **пектиновые вещества**, состоящие из остатков уроновых кислот (например, галактуроновой). Пектиновые вещества содержатся в растительных соках, плодах (яблоки, груши, лимон) и овощах (свекла, морковь). Современными исследованиями установлена возможность их использования с терапевтической целью при заболеваниях желудочно-кишечного тракта. Так, препарат «плантаглюцид», получаемый из подорожника, используется при язвенной болезни.

4.2. Гетерополисахариды

Гетерополисахариды представляют собой полимеры, построенные из моносахаридов различных типов и их производных. Чаще всего гетерополисахариды состоят из двух различных мономеров, расположенных повторяющимся образом. Важнейшими представителями гетерополисахаридов в органах и тканях животных и человека являются **гликозаминогликаны (мукополисахариды)**. Они состоят из неразветвленных цепей, содержащих аминсахара и уроновые кислоты, и выполняют важные биологические функции. В частности, они являются основой углеводных компонентов соединительных тканей (хрящей, сухожилий и др.), входят в состав костей и обеспечивают прочность и упругость органов.

Важную биологическую роль играет **гиалуровая кислота**: с ней связаны процессы оплодотворения, защита от проникновения микроорганизмов, она находится в стекловидном теле глаза, в полости суставов и т.д. Повторяющейся единицей гиалуроновой кислоты служит дисахарид, состоящий из остатков D-глюкуроновой кислоты и N-ацетил-D-

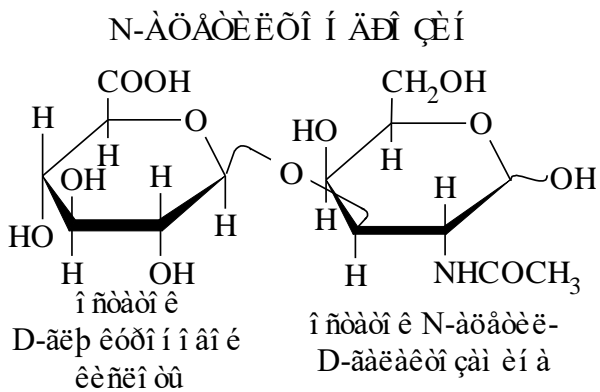
глюкозамина, связанных β -(1 \rightarrow 3)-гликозидной связью. В свою очередь, дисахаридные остатки соединены β -(1 \rightarrow 4)-гликозидной связью:



Гиалурионовая кислота имеет высокую молекулярную массу – $2\cdot 7\cdot 10^6$, ее растворы обладают высокой вязкостью.

Другой мукополисахарид, обнаруженный в составе клеточных оболочек и основного внеклеточного вещества, – это **хондроитин**. По своей структуре хондроитин почти идентичен гиалурионовой кислоте: единственное различие состоит в том, что вместо остатков N-ацетил-D-глюкозамина он содержит остатки N-ацетил-D-галактозамина.

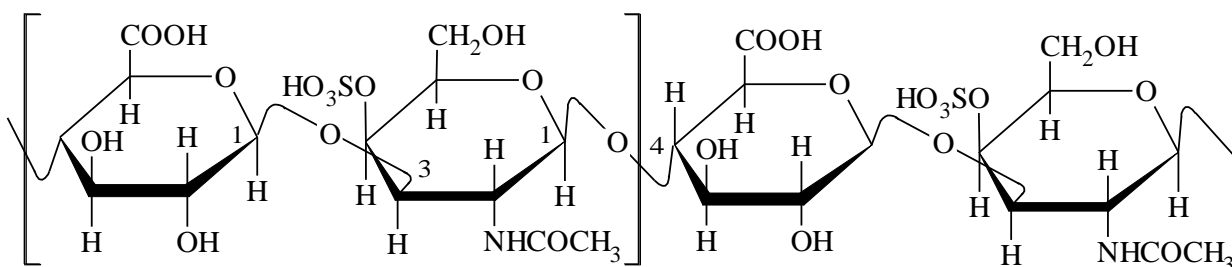
Такой дисахарид называется N-ацетилхондрозин:



Сернокислые эфиры хондроитина называются хондроитинсульфатами. Различают хондроитин-4- и хондроитин-6-сульфаты, в которых сульфатная группа образует сложноэфирную связь с гидроксильной группой N-ацетил-D-галактозамина соответственно при C-4 и при C-6. Они являются основными структурными компонентами хрящевой и костной ткани,

роговицы и других видов соединительной ткани позвоночных. Молекулярная масса хондроитинсульфатов колеблется в диапазоне от 10 до 60 тысяч.

Хондроитин-6-сульфат

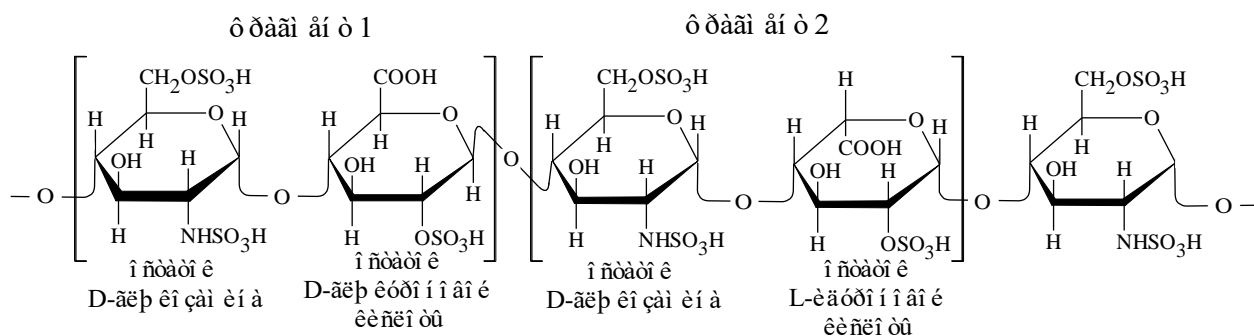


В животных организмах также широко распространен **гепарин**, который был выделен из печени, тканей сердца и легких, а также из мышц. Он является природным антикоагулянт крови и поэтому играет важную биологическую роль.

Гепарин имеет более сложное строение: чередующимися звеньями являются дисахариды, в состав которых входят остатки D-глюкозамина, связанные α -(1→4)-гликозидной связью с остатками либо D-глюкуроновой, либо L-идуроновой кислоты. В свою очередь, дисахариды связаны между собой β -(1→4)-связью, если дисахарид оканчивается D-глюкуроновой кислотой и α -(1→4)-связью – если D-идуроновой кислотой.

Большинство аминогрупп гепарина сульфатированы, некоторые – ацетилированы. Кроме того, у ряда остатков L-идуроновых кислот сульфатные группы содержатся при C-2, а у глюкозаминных – при C-6.

Гепарин



Структурным элементом стенок кровеносных сосудов является гепаринсульфат, который содержит аналогичные дисахаридные единицы,

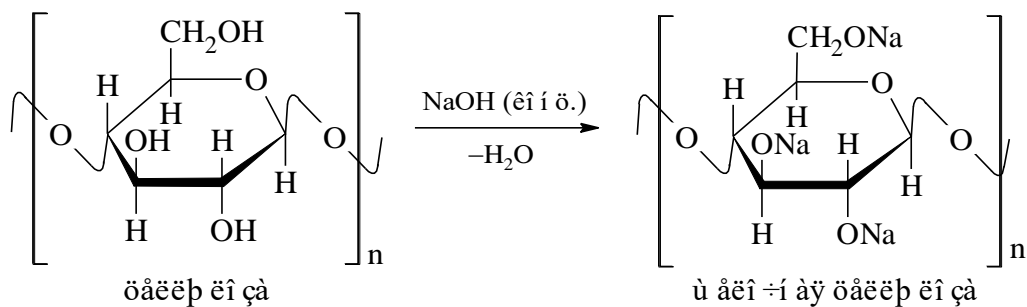
но имеет в своем составе больше N-ацетильных групп и меньше сульфатных групп.

4.3. Химические свойства полисахаридов

Химические свойства полисахаридов в основном связаны с наличием OH-групп и гликозидных связей. Доля свободных альдегидных групп в макромолекуле сравнительно невелика, поэтому полисахариды восстанавливающих свойств практически не проявляют.

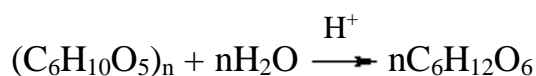
Из химических свойств полисахаридов наибольшее значение имеют реакции гидролиза и образование производных за счёт реакций макромолекул по гидроксильным группам.

Полисахариды устойчивы к гидролизу в щелочной среде, но при действии концентрированных растворов щелочей могут образовывать алкоголяты. Так, например, получают щелочную целлюлозу:



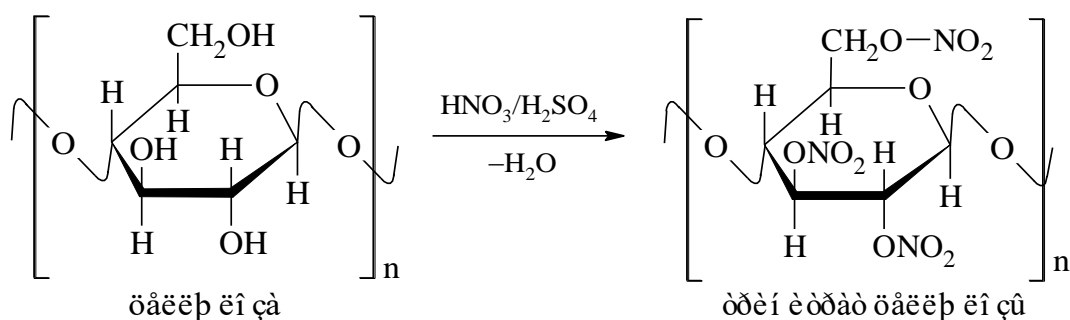
В кислой среде при неполном гидролизе образуются олигосахариды, в том числе и дисахариды. Полный гидролиз полисахаридов ведет к образованию моносахаридов. Способность полисахаридов к гидролизу увеличивается в ряду: целлюлоза < крахмал < гликоген.

Из целлюлозы (отходов деревообрабатывающей промышленности) в результате кислотного гидролиза и последующего сбраживания образующейся глюкозы получают этанол (называемый «гидролизным спиртом»):



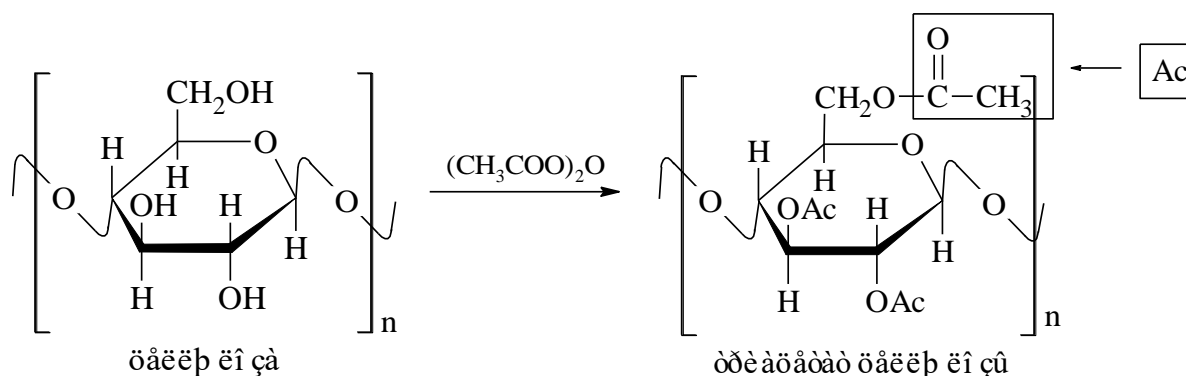
Среди производных полисахаридов наибольшее практическое значение имеют простые и сложные эфиры. Такая химическая модификация полимеров не сопровождается существенным изменением степени полимеризации макромолекул.

Сложные эфиры целлюлозы образуются при действии на целлюлозу минеральных или органических кислот и их ангидридов. Так, при взаимодействии целлюлозы со смесью азотной и серной кислот можно получить нитраты целлюлозы:



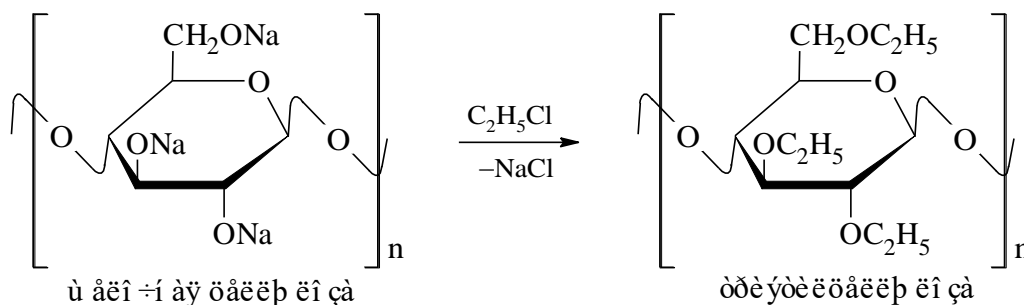
В зависимости от числа гидроксильных групп в глюкозном звене, вступивших в реакцию этерификации, образуются различные эфиры: моно-, ди- и тринитрат целлюлозы. Смесь моно- и динитрата целлюлозы называют **колоксилином**, а тринитрат целлюлозы – **пироксилином**. На основе нитратов целлюлозы (нитроцеллюлозы) получают различные взрывчатые вещества, например, порох. Нитраты целлюлозы также служат основой для получения нитролаков и эмалей.

При взаимодействии целлюлозы с уксусной кислотой (в присутствии серной кислоты) или уксусным ангидридом образуется ацетат целлюлозы. Наибольшее промышленное значение получил полный эфир – триацетат целлюлозы – называемый искусственным шелком:



Ацетаты целлюлозы применяют также для получения пластмасс, фото- и киноплёнки, специальных лаков.

Из простых эфиров целлюлозы особое значение получили метил-, этил- и бутилцеллюлоза. Они образуются при действии галогеналканов на щелочную целлюлозу. Например:



Алкилированная целлюлоза приобретает некоторую растворимость в воде, в связи с чем ее используют в качестве лаков, клеев и пропиточных материалов.

Для приготовления покрытий и загустителей применяют ацилированный крахмал. Алкильные производные крахмала используют в качестве пластификаторов и клеев.

5. Изучение свойств углеводов (методические указания к выполнению лабораторных опытов)

5.1. Моносахариды

Опыт 1. Образование озаонов моносахаридов

Реактивы: глюкоза и фруктоза (1 %-ные водные растворы), фенилгидразин солянокислый, ацетат натрия.

Выполнение опыта. Поместите в две пробирки микрошпатель солянокислого фенилгидразина и столько же ацетата натрия. В одну пробирку добавьте 5 капель раствора глюкозы, в другую 5 капель фруктозы. Пробирки энергично встряхните, поместите в кипящую водную баню на 5-10 мин. Охладите содержимое пробирок при комнатной температуре. Что наблюдаете?

Запись данных опыта:

1. Составьте уравнения реакции образования озазонов глюкозы.
2. О наличии какой функциональной группы свидетельствует данная реакция?
3. Почему глюкоза и фруктоза образуют одинаковые озазоны?
4. В чем особенность реакции взаимодействия фенилгидразина моносахаридами по сравнению с альдегидами и кетонами?
5. С какой целью вводят в реакции ацетат натрия? Составьте уравнения реакции образования ацетата фенилгидразина и его последующего гидролиза.

Опыт 2. Образование сахаратов

Реактивы: глюкоза и фруктоза (1 %-ные водные растворы), 2 н раствор гидроксида натрия, раствор хлорида кальция, 0,2 н раствор гидроксида меди (II).

Выполнение опыта. В две пробирки налейте по 5 капель раствора хлорида кальция, добавьте в каждую по 10 капель раствора гидроксида натрия до образования осадка. Затем прилейте в одну пробирку 5 капель раствора глюкозы, в другую 5 капель фруктозы. Что наблюдаете?

Повторите опыт, заменив хлорид кальция сульфатом меди (II). Полученный раствор сохраните для следующего опыта.

Запись данных опыта:

1. Составьте уравнения реакций гидроксидов кальция и меди (II), их растворение с образованием сахаратов.

2. О наличии каких функциональных групп в углеводах свидетельствует эти реакции?

Опыт 3. Окисление моносахаридов гидроксидом меди (II) – проба Троммера.

Выполнение опыта. К полученному в предыдущем опыте раствору сахарата меди добавьте воды, чтобы высота слоя жидкости было около 2 см. Держа пробирку наклонно нагрейте ее до кипения (но не кипятите) над пламенем горелки так, чтобы нагревалась только верхняя часть раствора, а нижняя оставалась для контроля. Что наблюдаете?

Запись данных опыта:

1. Составьте уравнения реакций образования гидроксида меди (II) и взаимодействия его с глюкозой и фруктозой.
2. Почему фруктоза восстанавливает гидроксид меди (II)? В какой среде протекает эта реакция?
3. Какую особенность структуры моносахаридов доказывает эта реакция?

Опыт 4. Окисление моносахаридов с жидкостью Фелинга

Реактивы: 1 %-ный водный раствор моносахарида (глюкоза, фруктоза), реактив Фелинга.

Выполнение опыта. В одну пробирку налейте 5 капель глюкозы, в другую 5 капель фруктозы. В обе пробирки добавьте по 1 капле реактива Фелинга и нагрейте до кипения. Что наблюдаете?

Запись данных опыта:

1. Напишите уравнения реакций образования реактива Фелинга (алкоголята меди виннокаменной кислоты), его взаимодействие с глюкозой и фруктозой.
2. Наличие каких функциональных групп доказывает эта реакция?

***Реакция окисления моносахаридов реактивом Фелинга более удобна, поскольку калиево-натриевая соль виннокаменной кислоты (сегнетовасоль) связывает избыток гидроксида меди и не допускает выделение черного осадка оксида меди (I), который мешает протеканию основной реакции в случае пробы Троммера.

Опыт 5. Окисление моносахаридов аммиачным раствором оксида серебра - проба Толленса

Реактивы: глюкоза и фруктоза (1 % - ные водные растворы), аммиачный раствор оксида серебра.

Выполнение опыта. В две сухие пробирки налейте по 5 капель аммиачного раствора оксида серебра. В одну пробирку добавьте 5 капель глюкозы, в другую 5 капель фруктозы. Смесь встряхните и поместите пробирки в горячую воду на несколько минут. Отметьте свои наблюдения.

Запись данных опыта:

1. Напишите реакции окисления моносахаридов аммиачным раствором оксида серебра.
2. Почему глюкоза и фруктоза могут восстанавливать оксид серебра? В какой среде протекает реакция?

Опыт 6. Окисление моносахаридов бромной водой

Реактивы: 1%-ный водный раствор моносахарида (глюкоза, фруктоза), бромная вода (свежеприготовленная, насыщенная), окрашенный 3%-ный раствор хлорида железа (III) окрашенный фенолом в фиолетовый цвет.

Выполнение опыта. В одну пробирку налейте 0,5 мл глюкозы в другую 0,5 мл фруктозы, добавьте в каждую по 3 мл бромной воды и нагрейте на кипящей водяной бане в течении 15 минут до обесцвечивания растворов. Охладите полученные растворы в воде до комнатной температуры, добавьте к каждому из них по 3 капли раствора хлорида железа (III), сравните проявившуюся их окраску.

Запись данных опыта:

1. Составьте уравнения реакции брома с водой. Напишите реакцию окисления глюкозы бромной водой.

2. Почему моносахариды по разному относятся к бромной воде?

3. В какой среде протекает реакция с бромной водой?

***С помощью реакций с бромной водой можно отличить альдогексозы от кетогексозы.

Опыт 7. Реакция Селиванова на кетозы

Реактивы: глюкоза, фруктоза (1% -ные водные растворы), резорцин, концентрированная соляная кислота.

Выполнение опыта. В две пробирки поместите по крупинке сухого резорцина, по 2 капли концентрированной соляной кислоты. Добавьте в одну пробирку 2 капли глюкозы, в другую - 2 капли фруктозы и нагрейте только до начала кипения. Что наблюдаете?

Запись данных опыта:

1. Составьте уравнения реакции образования гидроксиметилфурфузола.

2. Для каких моносахаридов характерна реакция Селиванова?

***Реакция Селиванова является качественной реакцией на кетозы.

5.2. Дисахариды

Опыт 1. Получение озаонов дисахаридов

Реактивы: мальтоза, лактоза, сахароза (1 %-ные водные растворы), фенилгидразин солянокислый, ацетат натрия.

Выполнение опыта. В три пробирки поместите по микрошпателью солянокислогофенилгидразина и ацетата натрия, добавьте 5 капель мальтозы, в другую - 5 капель лактозы, в третью - 5 капель сахарозы. Пробирки энергично встряхните и поместите в кипящую водяную баню на 10-15 мин.

Охладите содержимое пробирок при комнатной температуре. Что наблюдаете?

Запись данных опыта:

1. Составьте уравнения реакций образования озонов мальтозы и лактозы.
2. Почему не образуется озон сахарозы?
3. О наличии какой функциональной группы свидетельствует реакция с фенилгидразином?

Опыт 2. Образование сахаратов и окисление дисахаридов

Реактивы: мальтоза, лактоза, фруктоза (1%-ные водные растворы), 2 н раствор гидроксида натрия, 0,2 н раствор сульфата меди (II).

Выполнение опыта. В три пробирки поместите по 2 капли раствора: в первую - мальтозы, во вторую - лактозы, в третью - фруктозы, добавьте в каждую по 5 капель раствора NaOH и по 2 капли раствора CuSO₄. Что наблюдаете? Встряхните энергично содержимое пробирок и отметьте изменения. В каждую пробирку добавьте воды столько, чтобы высота слоя жидкости была около 2 см, стараясь смыть остатки CuSO₄, если они попали на стенки пробирки. Нагрейте верхнюю часть раствора только до кипения.

Запись данных опыта:

1. Составьте уравнения реакций образования сахаратов меди и окисления мальтозы и лактозы гидроксидом меди.
2. Чем объяснить одинаковое отношение дисахаридов в реакции образования сахаратов меди и разное отношение к окислению гидроксидом меди (II)?

Опыт 3. Окисление дисахаридов реактивом Фелинга

Реактивы: лактоза, мальтоза, сахароза (1 %-ные водные растворы), реактив Фелинга.

Выполнение опыта. В одну пробирку прилейте 5 капель лактозы, в другую - 5 капель мальтозы, в третью - 5 капель сахарозы. Затем во все три пробирки добавьте по одной капли реактива Фелинга. Держа пробирки наклонно поочередно нагрейте их до кипения.

Запись данных опыта:

1. Составьте схемы кольчато-ценной таутомерии дисахаридов и реакции окисления лактозы и мальтозы.
2. Почему мальтозы и лактозы называют восстанавливающими сахарами, а сахарозу - не восстанавливающим сахаром?
3. Какие реакции окисления для моносахаридов будут протекать аналогично моносахаридам?

Опыт 4. Гидролиз сахарозы

Реактивы: 1 %-ный раствор сахарозы, 2 н соляной кислоты, 2 н гидроксида натрия, 0,2 н раствор сульфата меди (II), концентрированная соляная кислота, резорцин.

Выполнение опыта. В пробирку налейте 10 капель раствора сахарозы добавьте каплю 2 н раствора соляной кислоты и кипятите раствор 1-2 мин. на пламени горелки. Держите пробирку как можно более наклонно и все время встряхивайте ее, чтобы раствор не выбросило. Разлейте полученный раствор на две пробирки. В один раствор добавьте столько же раствора сульфата меди и прилейте 2 н раствор гидроксида натрия до образования голубого осадка. Пробирку энергично встряхните и нагрейте верхнюю часть раствора до кипения. Что наблюдаете?

В другой раствор поместите крупинку резорцина, 2-3 капли концентрированной соляной кислоты и осторожно нагрейте до кипения. Что наблюдаете?

Для сравнения смешайте в пробирке по 5 капель раствора сахарозы и сульфата меди (II), добавьте 10 капель гидроксида натрия и нагрейте смесь. Наблюдается ли образование оксида меди (I)? О чем это свидетельствует?

Запись данных опыта:

1. Напишите уравнения гидролиза сахарозы и назовите полученные продукты.
2. С какой целью добавляют разбавленную HCl?
3. Что образуется в нагретой части первой пробирки?
4. Объясните почему раствор приобрел останавливающую способность? Напишите соответствующее уравнение реакции.
5. На присутствие такого вещества указывает положительная проба Селиванова во второй пробирке?

5.3. Полисахариды

Опыт 1. Кислотный гидролиз полисахаридов

Реактивы: крахмальный клейстер, целлюлоза, концентрированная серная кислота, 2 н раствор серной кислоты, 2 н раствор гидроксида натрия; 0,2 н раствор сульфата меди, реактив Фелинга.

Выполнение опыта. Поместите в одну пробирку кусочек фильтровальной бумаги (0,5-1 см), добавьте 3-5 капель концентрированной серной кислоты. В другую пробирку налейте 1 каплю крахмального клейстера, 2 капли раствора серной кислоты. Затем осторожно подогрейте смесь в пробирках на кипящей водяной бане, периодически встряхивая до полного растворения в течении 20 мин. Добавьте в обе пробирки по 10 капель гидроксида натрия для нейтрализации кислоты и создания щелочной среды и по 1 капле сульфата меди. Что при этом происходит?

Нагрейте верхнюю часть раствора в пробирках до кипения. Объясните происходящие изменения. Для сравнения подействуйте реактивом Фелинга на негидролизованные полисахариды.

Запись данных опыта:

1. Напишите уравнения реакций гидролиза крахмала и клетчатки с образованием промежуточных продуктов.

2. О чем свидетельствует появление осадков при нагревании растворов? Напишите соответствующие уравнения.

Опыт 2. Взаимодействие крахмала с йодом

Реактивы: крахмальный клейстер, раствор Люголя, 1 %-ный раствор йодида калия.

Выполнение опыта. В две пробирки налейте по 2 капли крахмального клейстера и по 3 мл воды. В одну пробирку добавьте 1 каплю раствора Люголя, в другую 1 каплю йодида калия. Что наблюдаете?

Нагрейте раствор а затем охладите. Какие происходят изменения?

Запись данных опыта:

1. Опишите наблюдаемые изменения.
2. О чем свидетельствует появление синего окрашивания в пробирке.

***Реакция с йодом является качественной реакцией на крахмал

Опыт 3. Растворение целлюлозы в реактиве Швейцера

Реактивы: вата или фильтровальная бумага, реактив Швейцера, концентрированная соляная кислота.

Выполнение опыта. В пробирку налейте 10 капель аммиачного раствора гидроксида меди (реактив Швейцера) и опустите очень маленький кусочек ваты. Пробирку энергично встряхивайте до полного растворения ваты. Добавьте в пробирку 1-2 капли концентрированной соляной кислоты. Что наблюдаете? Какие изменения произошли в структуре целлюлозы?

Запись данных опыта:

1. Опишите наблюдаемы явления.
2. Объясните, почему целлюлоза растворяется в реактиве Швейцера.

***Качественной реакцией на целлюлозу является ее растворение в реактиве Швейцера.

Опыт 4. Общая реакция на углеводы с – нафтолом (реакция Молиша).

Реактивы: глюкоза, фруктоза, лактоза, мальтоза, сахароза, крахмал (1%-ные водные растворы), спиртовой 10% раствор - нафтола, 5%-ный водный раствор резорцина, концентрированная серная кислота.

Выполнение опыта. В шесть пробирок внести по 2 капли свежеприготовленного раствора - нафтола и добавьте в первую пробирку 2 капли глюкозы, во вторую – 2 капли фруктозы, в третью - 2 капли сахарозы, в четвертую - лактозы, в пятую 2 капли - мальтозы, в шестую - 2 капли крахмала. Затем, наклонив каждую пробирку, осторожно, по стенке, прилейте из пипетки по 4 капли концентрированной серной кислоты, слой которой располагается внизу, а наверху смесь раствора углевода с - нафтолом. Что наблюдаете на границе раздела 2-х фаз?

Перемешайте смесь, затем разбавьте 2-3 каплями воды. Произошли ли какие-либо изменения?

Повторите опыт, используя вместо - нафтола раствор резорцина.

Запись данных опыта:

1. Опишите наблюдаемые явления.
2. О чем свидетельствует появление окрашивания на поверхности раздела двух фаз?
3. Объясните, почему с резорцином реагируют не все исследуемые углеводы.

***Реакция с нафтолом является качественной реакцией на углеводы.

6. Тестовые задания для самоконтроля

В заданиях 1-90 за незаконченным утверждением следует несколько ответов. Выберите один или несколько правильных ответов, дайте его буквенное обозначение.

1. Глюкоза является:

- а) альдопентозой;

- б) альдогексозой;
- в) кетопентозой;
- г) кетогексозой.

2. Манноза является:

- а) альдопентозой;
- б) альдогексозой;
- в) кетопентозой;
- г) кетогексозой.

3. Ксилоза является:

- а) альдопентозой;
- б) альдогексозой;
- в) кетопентозой;
- г) кетогексозой.

4. Фруктоза является:

- а) альдопентозой;
- б) альдогексозой;
- в) кетопентозой;
- г) кетогексозой.

5. D-глюкоза и ее 4-эпимер являются по отношению друг к другу:

- а) энантиомерами;
- б) аномерами;
- в) диастереомерами.

6. D- и L -рибоза являются по отношению друг к другу:

- а) энантиомерами;
- б) аномерами;

в) диастереомерами.

7. α - и β -глюкопиранозы являются по отношению друг к другу:

а) энантиомерами;

б) аномерами;

в) диастереомерами.

8. Аналитическим эффектом взаимодействия альдомоноз с гидроксидом меди (II) при комнатной температуре является образование:

а) синего раствора;

б) красного раствора;

в) зеленого раствора;

г) белого осадка;

д) красного осадка;

е) газообразного вещества.

9. Аналитические эффектом взаимодействия альдомоноз с реактивом Фелинга при нагревании является образование:

а) синего раствора;

б) красного раствора;

в) зеленого раствора;

г) белого осадка;

д) красного осадка;

е) газообразного вещества.

10. Аналитические эффектом взаимодействия фруктозы с реактивом Селиванова является образование:

а) синего раствора;

б) красного раствора;

- в) зеленого раствора;
- г) белого осадка;
- д) красного осадка;
- е) газообразного вещества.

11. 4-эпимер глюкозы называется:

- а) сорбоза;
- б) сорбит;
- в) ксилит;
- г) галактоза;
- д) глюконовая кислота.

12. Продукт восстановления глюкозы называется:

- а) сорбоза;
- б) сорбит;
- в) ксилит;
- г) галактоза;
- д) глюконовая кислота.

13. Продукт окисления глюкозы бромной водой называется:

- а) сорбоза;
- б) сорбит;
- в) ксилит;
- г) галактоза;
- д) глюконовая кислота.

14. По строению аномеры различаются:

- а) количеством гидроксильных групп;
- б) количеством атомов углерода;
- в) размером цикла;

- г) расположением полуацетальных гидроксигрупп;
- д) расположением всех гидроксигрупп.

15. Глюкоза, применяемая в медицине, относится к D-ряду, потому что:

- а) конфигурация у последнего хирального центра совпадает с конфигурацией D-глицеринового альдегида;
- б) конфигурация у большинства хиральных центров совпадает с конфигурацией D-глицеринового альдегида;
- в) раствор вещества вращает плоскость плоскополяризованного света вправо;
- г) при окислении образуется D-глюконовая кислота.

16. Причиной мутаротации моноз является:

- а) взаимный переход аномеров;
- б) возможность к эпимеризации;
- в) возможность образовывать гликозиды;
- г) наличие в молекулах гидроксигрупп.

17. В результате эпимеризации в слабощелочной среде глюкоза превращается в:

- а) галактозу;
- б) маннозу;
- в) ксилозу;
- г) сорбозу;
- д) фруктозу.

18. Из следующих соединений не дают пробу Троммера:

- а) α -D-галактопираноза;
- б) α -D-метилфруктофуранозид;

- в) β -D-рибофураноза;
- г) L-глюкоза;
- д) глюконовая кислота.

19. Из следующих соединений мутаротация возможна для:

- а) пентаацетилглюкозы;
- б) β -D-маннопиранозы;
- в) α -D-этилглюкопиранозида;
- г) L-арабинозы,
- д) α -D-фруктофуранозы.

20. По гидроксильным группам глюкоза реагирует со следующими веществами:

- а) уксусным ангидридом;
- б) водой;
- в) циановодородом;
- г) метилиодидом в присутствии оксида серебра;
- д) разбавленной соляной кислотой.

21. По альдегидной группе глюкоза реагирует со следующими веществами:

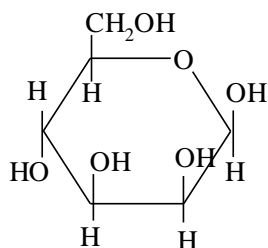
- а) хлороводородом;
- б) циановодородом;
- в) формалином;
- г) гидроксиламином;
- д) аммиачным раствором оксида серебра.

22. Отличить глюкозу от фруктозы можно с помощью качественных реакций:

- а) «серебряного зеркала» с реактивом Толленса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\text{OH}^-$;

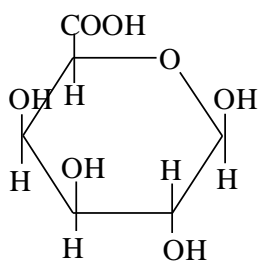
- б) окисления бромной водой;
- в) комплексообразования с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ без нагревания;
- г) образования гликозидов в кислой среде;
- д) Селиванова с резорцином при нагревании в присутствии кислоты.

23. Углевод, представленный формулой, называется:

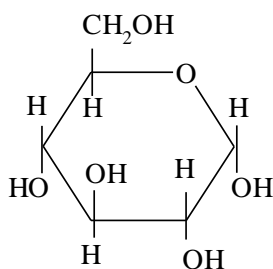


- а) α ,D-глюкопираноза;
- б) α ,D-галактопираноза;
- в) β ,D-галактопираноза;
- г) β ,D-маннопираноза;
- д) β ,D-глюкопираноза.

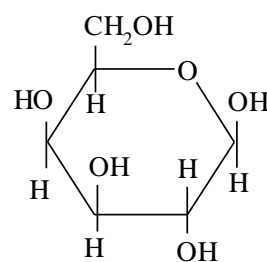
24. β , D-галактопираноза имеет формулу:



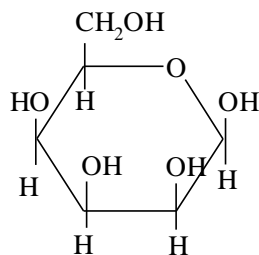
а)



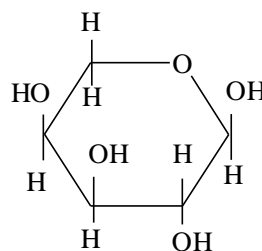
б)



в)

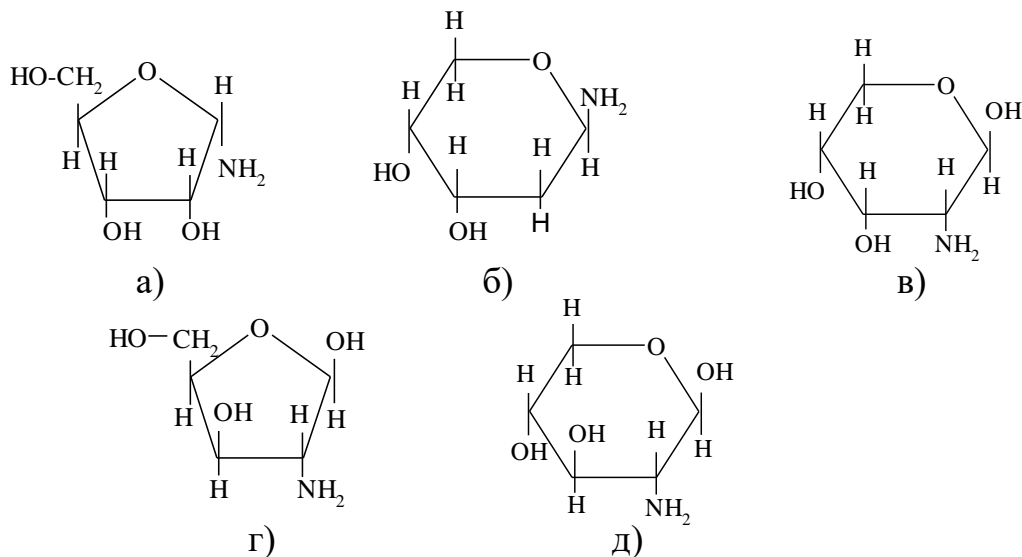


г)



д)

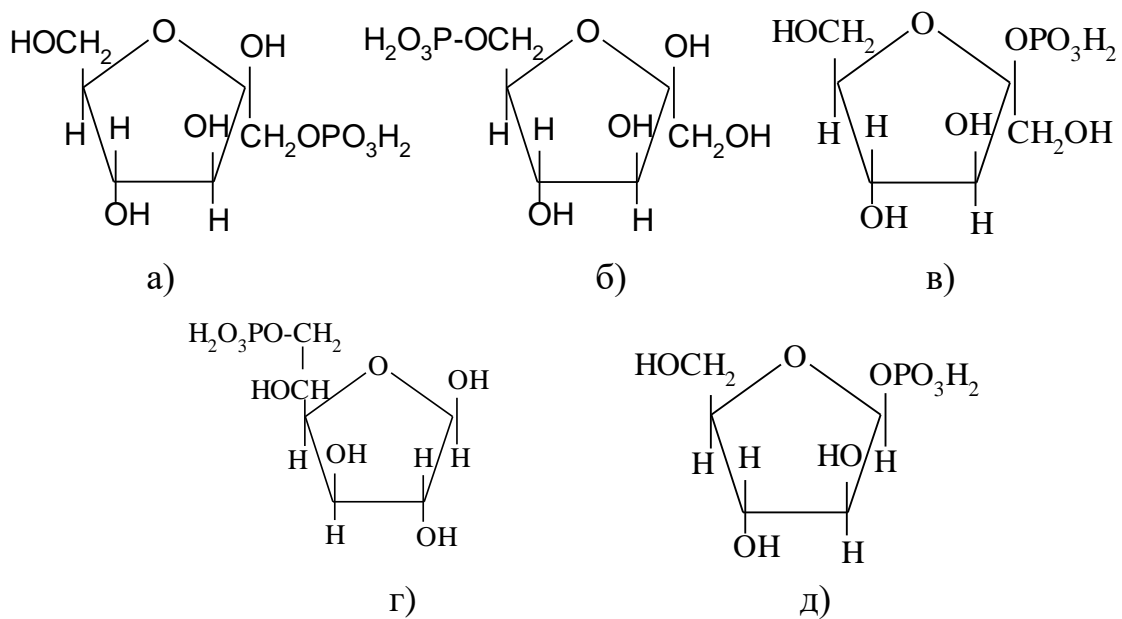
25. 2–Дезокси–2–амино– β ,D-рибопираноза имеет формулу:



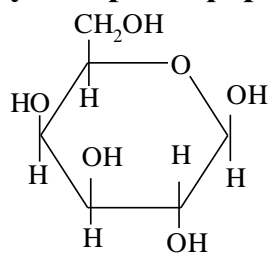
26. При восстановлении D-фруктозы образуются спирты:

- а) дульцит;
- б) манит;
- в) сорбит;
- г) рибит;
- д) ксилит.

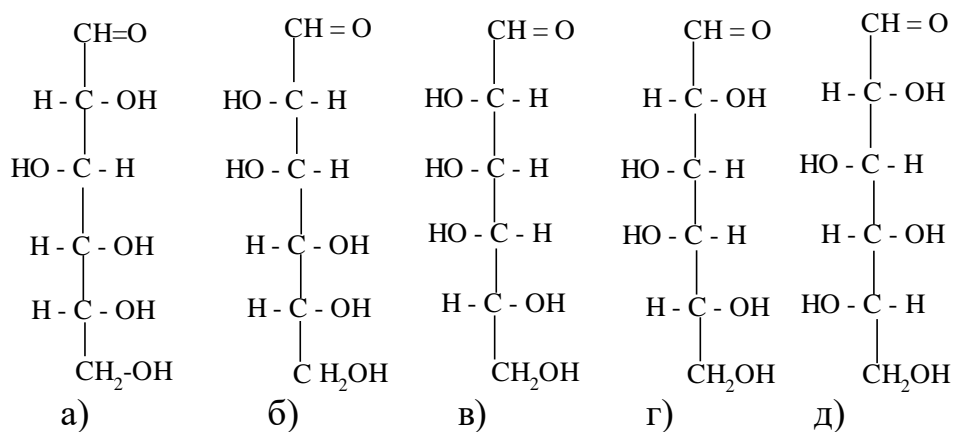
27. β, D-фруктофуранозо-6-фосфат имеет формулу:



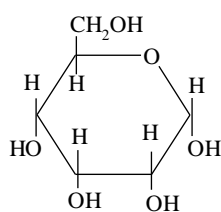
28. Циклическая таутомерная форма углевода



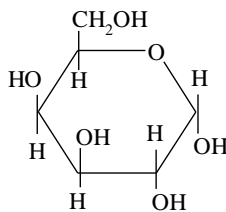
соответствует цепной форме:



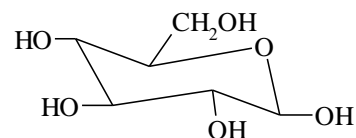
29. Циклическим таутомером D-галактозы является:



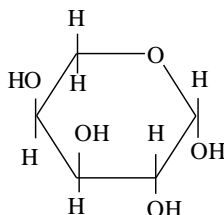
а)



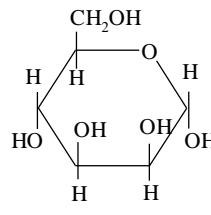
б)



в)

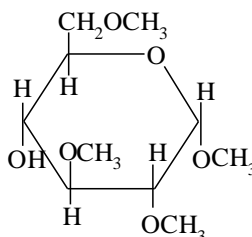


г)



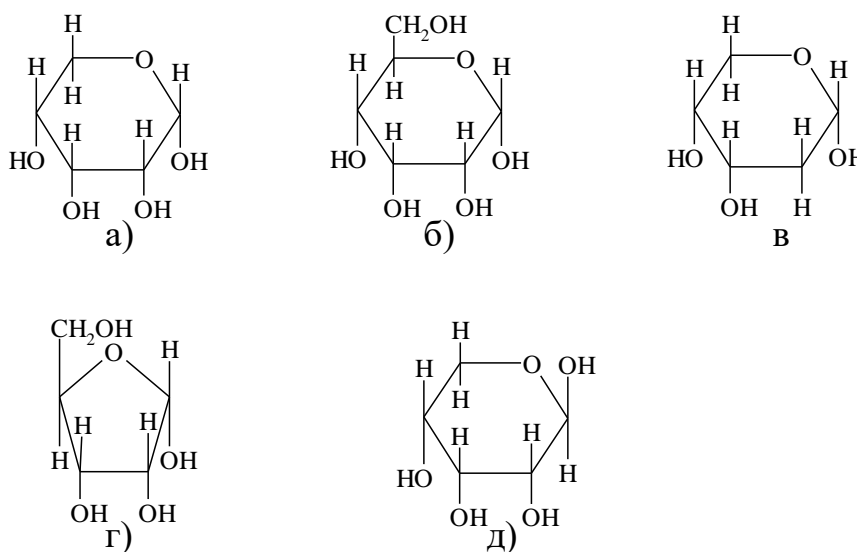
д)

30. Производное углевода называется

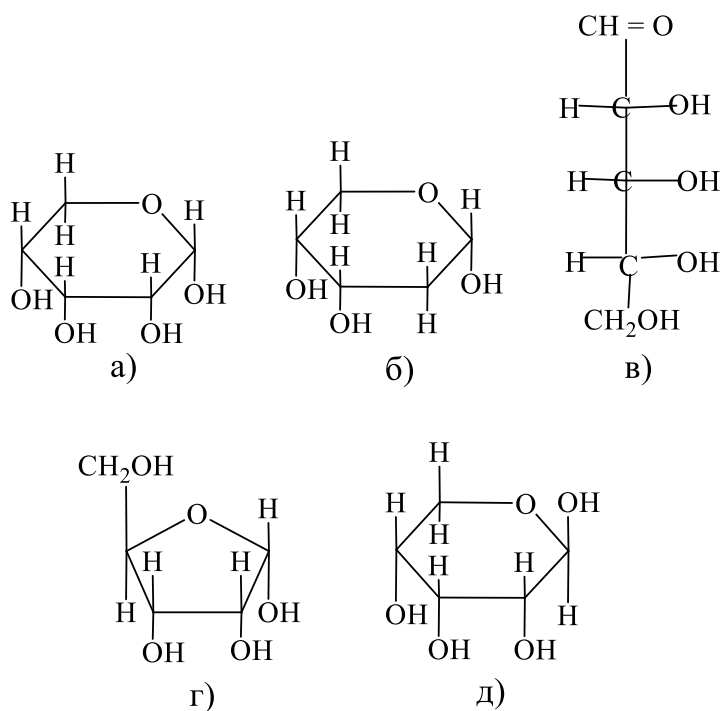


- а) 1,2,3,4,6–пентаметил- α ,D–глюкопиранозид;
- б) 1–O-метил-2,3,6–триметил- α ,D–глюкопиранозид;
- в) 1–O-метил-2,3,6–триметил- α ,D–глюкопираноза;
- г) 1–O-метил-2,3,5–триметил- β ,D–глюкопиранозид;
- д) 1,2,3,6–тетраметил- α ,D–глюкопираноза.

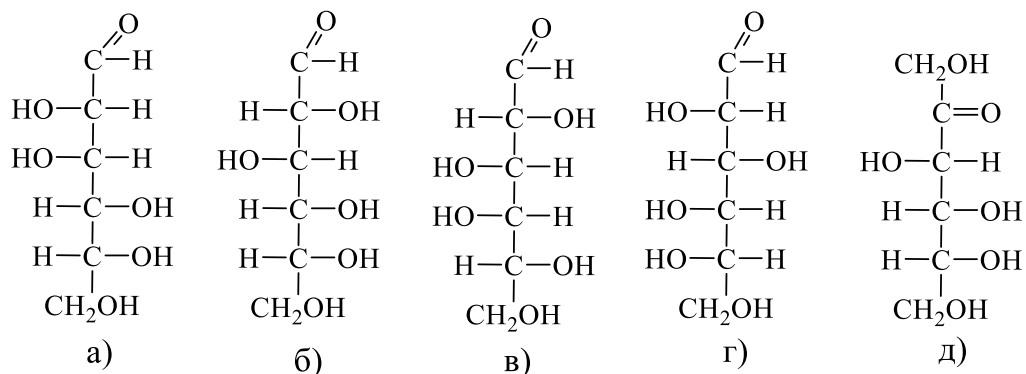
31. Аномером α ,D–рибопиранозы является:



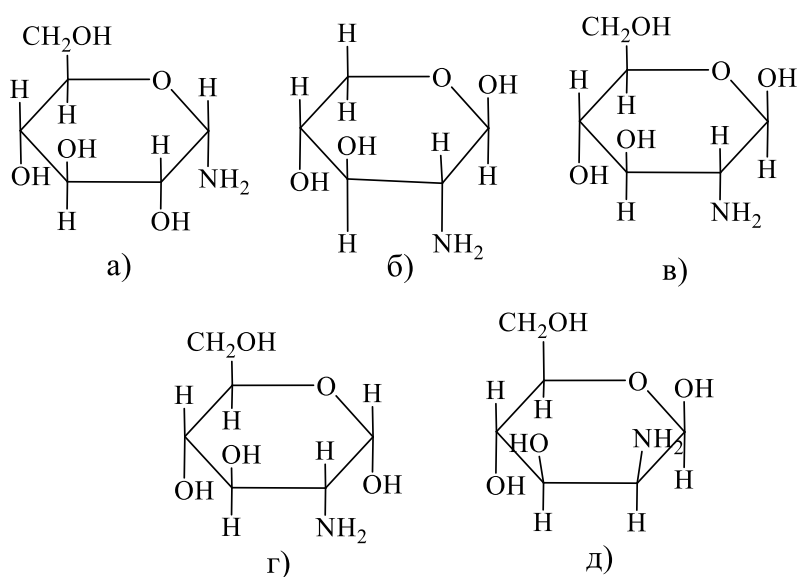
33. Таутомером 2-дезоксид-рибозы является:



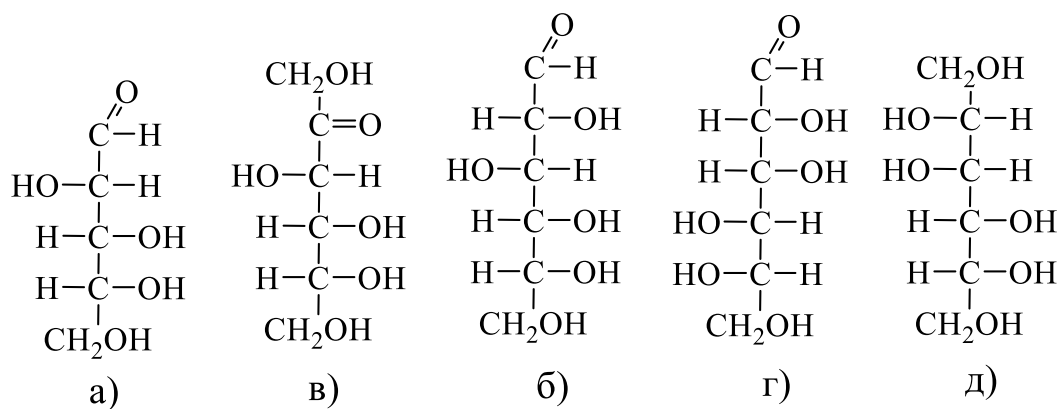
34. Энантиомером D-глюкозы является:



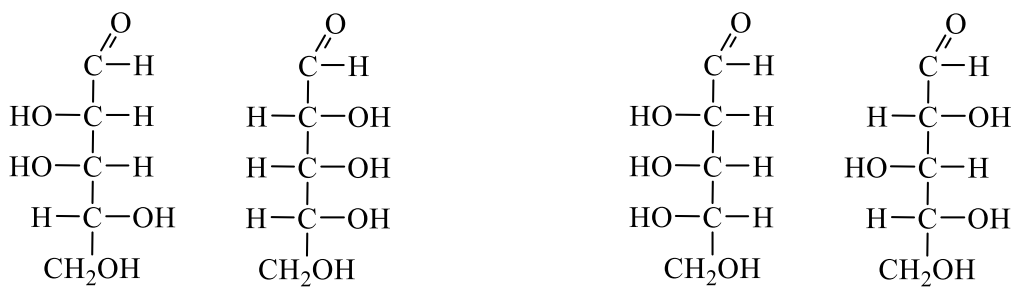
35. Аномером 2-амино-2-дезоксид-β-D-глюкопиранозы является:



36. Диастереомером D-маннозы является:

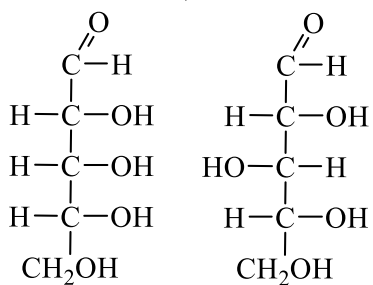


37. Энантиомерами является пара углеводов:

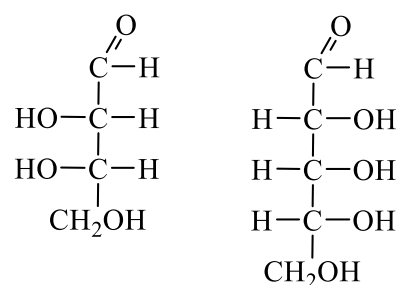


а)

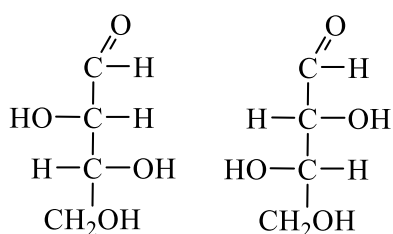
б)



в)

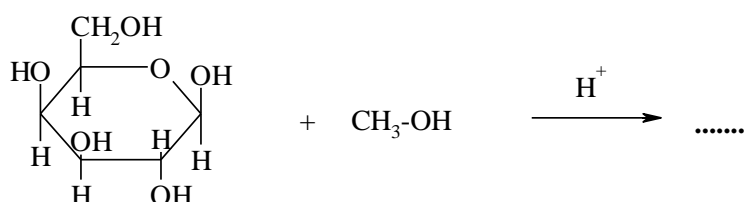


г)



д)

38. В реакции образуются продукты:



а) 1-О-метил- α ,D-глюкопиранозид;

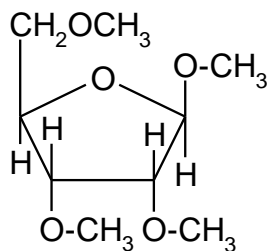
б) 1-О-метил-2,3,4,6-тетраметил- α ,D-галактопиранозид;

в) 1-О-метил- α ,D-галактопиранозид;

г) 1-О-метил- β ,D-галактопиранозид;

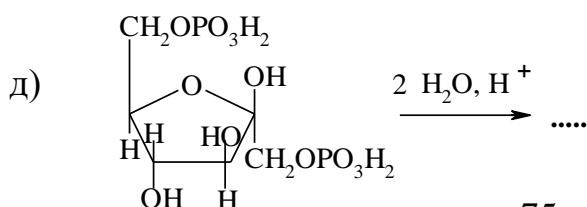
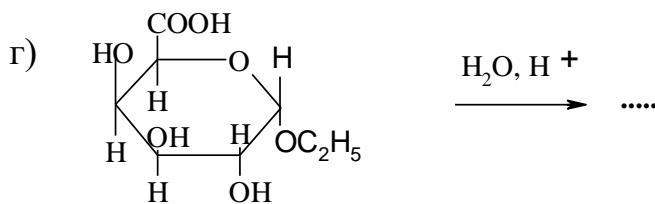
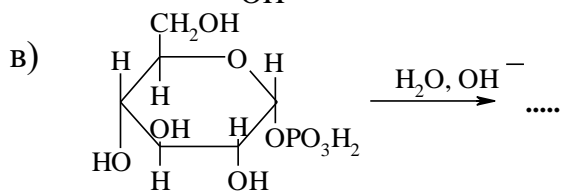
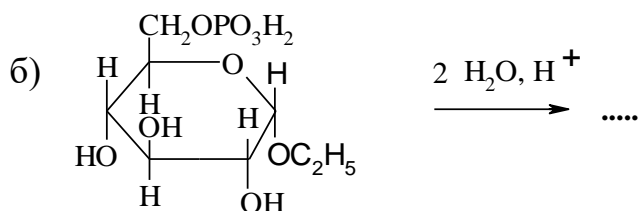
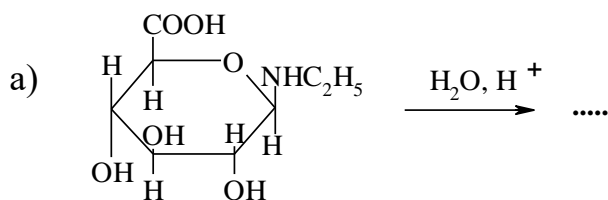
д) 1-О-метил-2,3,4,6-тетраметил- β ,D-галактопираноза.

39. Производное углевода обладает свойствами



- а) является метилгликозидом 2,3,5–триметил-β,D–рибофуранозы;
- б) обладает восстановительными свойствами;
- в) образуется при взаимодействии β,D–рибофуранозы с избытком метилйодида в щелочной среде;
- г) образуется при взаимодействии D- рибозы с избытком метанола;
- д) существует в виде цикло - цепных таутомеров.

40. Гидролиз гликозидной связи происходит в следующих случаях:



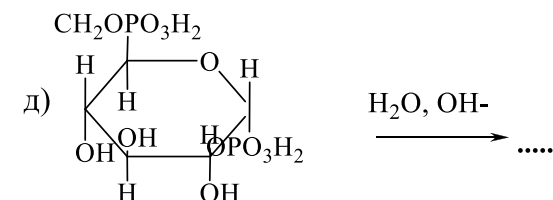
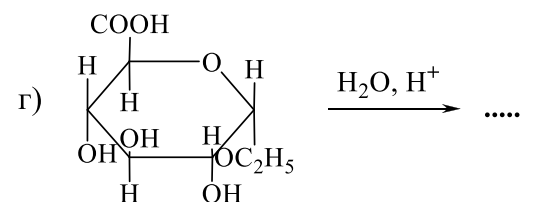
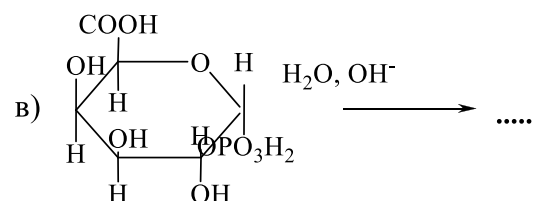
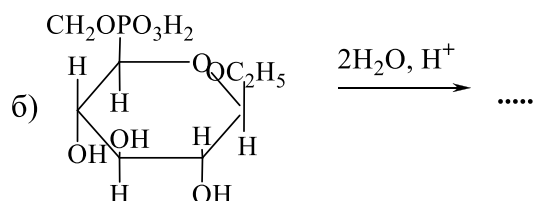
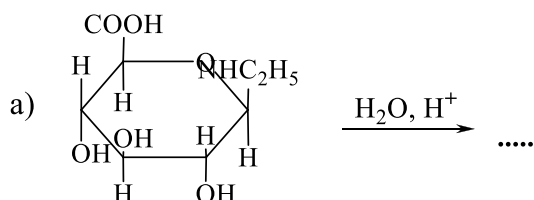
41. D-глюконовая кислота образуется при окислении D-глюкозы

под действием:

- а) HNO_3 ;
- б) $\text{Cu}(\text{OH})_2, t$;
- в) Реактива Феллинга;
- г) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\text{OH}^-$;
- д) $\text{Br}_2 / \text{H}_2\text{O}$.

42. Гидролиз гликозидной связи глюкуроновой кислоты

происходит в следующих случаях:



43. Глюкоза вступает в реакции:

- а) алкилирования избытком йодистого метила в щелочной среде;

- б) ацетализации спиртом в кислой среде с образованием гликозида;
- в) окисления под действием HNO_3 ;
- г) гидролиза в кислой среде;
- д) образования сложного эфира при взаимодействии с H_3PO_4 .

44. D-глюкуроновая кислота характеризуется свойствами:

- а) существует в виде цикло-цепных таутомеров;
- б) образуется при окислении глюкозы в жестких условиях;
- в) обладает восстанавливающими свойствами;
- г) является продуктом ферментативного окисления глюкозы;
- д) образует соли глюконаты.

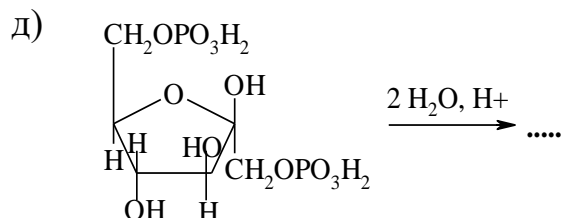
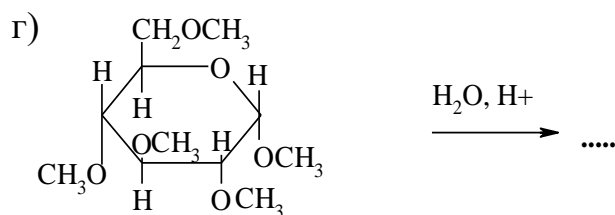
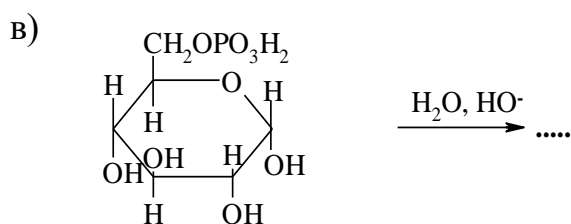
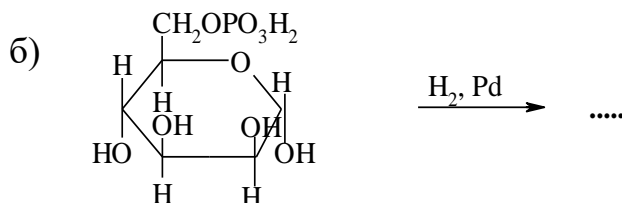
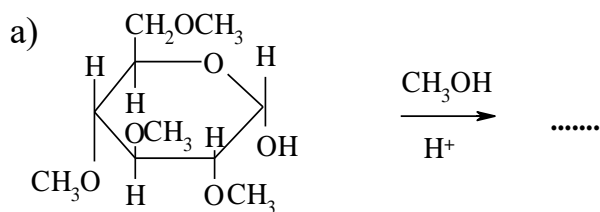
45. В мальтозе остатки моноз связаны следующим типом связи:

- а) α -1,4;
- б) α -1,6;
- в) β -1,4;
- г) α, β -1,2;
- д) α -1,4 и α -1,6;
- е) β -1,4 и β -1,6.

46. В лактозе остатки моноз связаны следующим типом связи:

- а) α -1,4;
- б) α -1,6;
- в) β -1,4;
- г) α, β -1,2;
- д) α -1,4 и α -1,6;
- е) β -1,4 и β -1,6.

47. Гидролиз сложно-эфирной связи происходит в результате реакций:



48. В сахарозе реализуется следующий тип связи:

- а) α -1,4;
- б) α -1,6;
- в) β -1,4;
- г) α, β -1,2;
- д) α -1,4 и α -1,6;
- е) β -1,4 и β -1,6.

49. В амилозе остатки глюкозы связаны следующим типом связи:

- а) α -1,4;
- б) α -1,6;
- в) β -1,4;
- г) α,β -1,2;
- д) α -1,4 и α -1,6;
- е) β -1,4 и β -1,6.

50. В амилопектине остатки глюкозы связаны следующим типом связи:

- а) α -1,4;
- б) α -1,6;
- в) β -1,4;
- г) α,β -1,2;
- д) α -1,4 и α -1,6;
- е) β -1,4 и β -1,6.

51. В восстанавливающих дисахаридах остатки моноз связаны за счет:

- а) двух спиртовых гидроксигрупп;
- б) двух полуацетальных гидроксигрупп;
- в) спиртовой и полуацетальной гидроксигрупп.

52. В невосстанавливающих дисахаридах остатки моноз связаны за счет:

- а) двух спиртовых гидроксигрупп;
- б) двух полуацетальных гидроксигрупп;
- в) спиртовой и полуацетальной гидроксигрупп.

53. Мономером крахмала является:

- а) α -D-маннопираноза;
- б) β -D-фруктофураноза;
- в) α -D-глюкопираноза;
- г) β -D-глюкопираноза;
- д) β -D-галактопираноза.

54. Мономером гликогена является:

- а) α -D-маннопираноза;
- б) β -D-фруктофураноза;
- в) α -D-глюкопираноза;
- г) β -D-глюкопираноза;
- д) β -D-галактопираноза.

55. Мономером клетчатки является:

- а) α -D-маннопираноза;
- б) β -D-фруктофураноза;
- в) α -D-глюкопираноза;
- г) β -D-глюкопираноза;
- д) β -D-галактопираноза.

56. По строению гликоген схож с одной из фракций крахмала, которая называется:

- а) амилоза;
- б) амилопектин;
- в) целлюлоза;
- г) мальтоза.

57. Реактивом, позволяющим отличить крахмал от других полисахаридов является:

- а) сульфат меди;
- б) иод;
- в) иодид калия;
- г) гидроксид меди.

58. Аналитическим эффектом пробы Троммера на восстанавливающие дисахариды является образование:

- а) синего раствора;
- б) осадка голубого цвета;
- в) осадка красно-кирпичного цвета;
- г) обесцвечивание раствора.

59. Для придания сладкого вкуса жидким лекарственным формам используют дисахарид:

- а) целлобиозу;
- б) мальтозу;
- в) сахарозу;
- г) лактозу.

60. Для придания сладкого вкуса твердым лекарственным формам используют:

- а) целлобиозу;
- б) мальтозу;
- в) сахарозу;
- г) лактозу.

61. К дисахаридам относятся следующие вещества:

- 1) сахароза;
- 2) крахмал;
- 3) гликоген;

- 4) клетчатка;
- 5) мальтоза.

62. К собственно полисахаридам относятся:

- 1) целлюлоза;
- 2) лактоза;
- 3) крахмал;
- 4) галактоза;
- 5) гликоген.

63. Для анализа углеводов могут быть использованы:

- 1) проба Селиванова;
- 2) проба Либена;
- 3) проба Троммера;
- 4) проба Степанова;
- 5) проба Подобедова-Молиша.

64. При проведении реакции Подобедова-Молиша исследуемый углевод:

- 1) растворяют в воде;
- 2) добавляют спиртовый раствор β -нафтола;
- 3) добавляют спиртовый раствор α -нафтола;
- 4) приливают концентрированную серную кислоту;
- 5) нейтрализуют избыток кислоты.

65. Для лактозы возможны:

- 1) окисление бромной водой;
- 2) восстановление;
- 3) гидролиз;
- 4) мутаротация;

5) образование гликозидов.

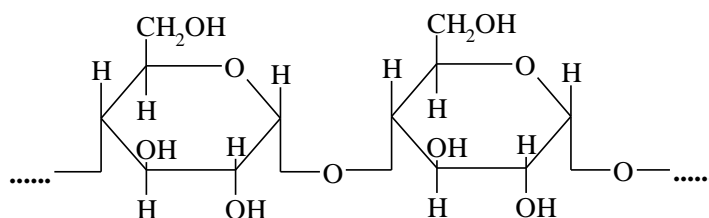
66. Для сахарозы возможны:

- 1) окисление гидроксидом меди (II);
- 2) восстановление;
- 3) гидролиз;
- 4) мутаротация;
- 5) образование гликозидов.

67. Молекула сахарозы состоит из двух моносахаридов:

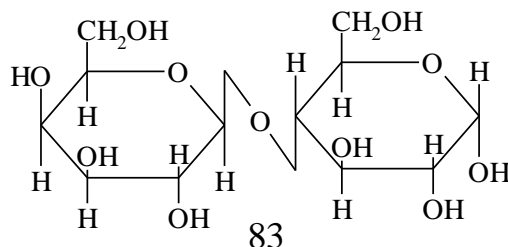
- а) глюкозы и галактозы, тип связи 1,4;
- б) глюкозы и фруктозы, тип связи 1,2;
- в) двух остатков глюкозы, тип связи 1,4;
- г) галактозы и глюкозы, тип связи 1,2;
- д) галактозы и фруктозы, тип связи 1,2.

68. Углевод с приведенной ниже формулой называется



- а) целлюлоза;
- б) мальтоза;
- в) амилоза;
- г) амилопектин;
- д) гликоген.

69. Дисахарид с приведенной ниже формулой называется:

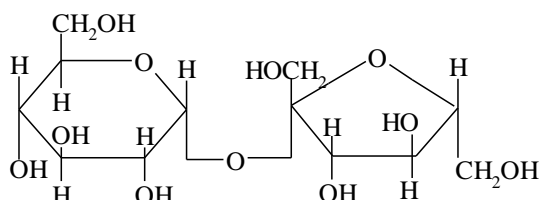


- а) α ,D-галактопиранозил-(1,4)- α ,D-глюкопираноза;
- б) β ,D-галактопиранозил-(1,4)- α ,D-глюкопираноза;
- в) β ,D-галактопиранозил-(1,1)- α ,D-глюкопираноза;
- г) β ,D-галактопиранозил-(1,4)- β ,D-галактопираноза;
- д) β ,D-галактопиранозил-(1,4)- α ,D-галактопираноза.

70. Молекула лактозы состоит из двух моносахаридов:

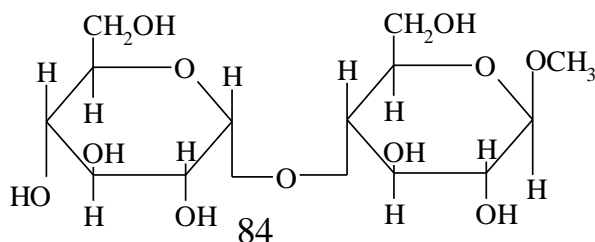
- а) глюкозы и галактозы, тип связи α -1,4;
- б) глюкозы и фруктозы, тип связи β -1,2;
- в) галактозы и глюкозы, тип связи β -1,4;
- г) двух остатков глюкозы, тип связи α -1,4;
- д) двух остатков глюкозы, тип связи β -1,4.

71. Дисахарид с приведенной ниже формулой называется



- а) α ,D-галактопиранозил-(1,4)- α ,D-фруктофураноза;
- б) α ,D-галактопиранозил-(1,2)- α ,D-фруктофуранозид;
- в) α ,D-глюкопиранозил-(1,2)- β ,D-фруктофуранозид;
- г) β ,D-глюкопиранозил-(1,2)- α ,D-фруктофуранозид;
- д) α ,D-фруктофуранозил-(1,4)- α ,D-глюкофуранозид.

72. Дисахарид с приведенной ниже формулой называется:

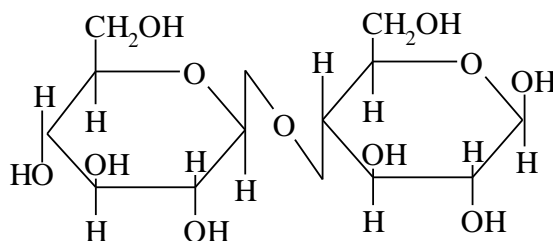


- а) α ,D-глюкопиранозил-(1,4)- α ,D-глюкопираноза;
- б) α ,D-глюкопиранозил-(1,4)-метил- α ,D-глюкопираноза;
- в) α ,D-глюкопиранозил-(1,4)-метил- β ,D-галактопиранозид;
- г) α ,D-галактопиранозил-(1,4)-метил- β ,D-глюкопиранозид;
- д) α ,D-глюкопиранозил-(1,4)-метил- β ,D-глюкопиранозид.

73. Гликоген состоит из остатков моносахарида:

- а) глюкозы и фруктозы, соединенных β -1,4- гликозидной связью;
- б) глюкозы, соединенных α -1,4-гликозидной связью;
- в) глюкозы, соединенных α -1,4- и α -1,6-гликозидными связями;
- г) глюкозы и галактозы, соединенных β -1,4 – гликозидными связями;
- д) глюкозы, соединенных α -1,4 и β -1,6 – гликозидными связями.

74. Дисахарид с приведенной ниже формулой называется:



- а) β ,D-галактопиранозил-(1,4)- β ,D-глюкопираноза;
- б) β ,D-глюкопиранозил-(1,4)- β ,D-глюкопираноза;
- в) α ,D-галактопиранозил-(1,1)- α ,D- глюкопираноза;
- г) β ,D-галактопиранозил-(1,4)- β ,D- глюкопираноза;
- д) β ,D-галактопиранозил-(1,4)- β ,D- галактопираноза.

75. Амилопектин состоит из остатков моносахаридов:

- а) глюкозы, соединенных α -1,4-гликозидными связями;
- б) глюкозы, соединенных α -1,4 и α -1,6- гликозидными связями;
- в) глюкозы, соединенных между собой β -1,4- гликозидными связями;

г) глюкозы и галактозы, соединенных между собой β -1,4-гликозидными связями;

д) глюкозы, соединенных между собой α -1,4 и β -1,6 – гликозидными связями.

76. Амилоза состоит из остатков моносахаридов:

- а) α ,D-глюкопиранозы, вторичная структура – линейная;
- б) β ,D-глюкопиранозы, вторичная структура – разветвленная;
- в) α ,D-глюкопиранозы, вторичная структура – спиральная;
- г) β ,D-глюкопиранозы, вторичная структура – спиральная;
- д) α ,D-глюкопиранозы, вторичная структура – разветвленная.

77. Гидролиз сахарозы приводит к образованию:

- а) глюкозы;
- б) глюкозы и галактозы;
- в) глюкозы и фруктозы;
- г) глюкозы и маннозы;
- д) фруктозы.

78. Конечным продуктом гидролиза амилопектина является:

- а) фруктоза;
- б) мальтоза;
- в) галактоза;
- г) глюкоза;
- д) целлобиоза;
- е) амилоза.

79. Декстрины можно получить из крахмала реакцией:

- а) гидратации;
- б) гидролиза;

- в) гидрирования;
- г) окисления;
- д) фосфорилирования.

80. Гидролизу в кислой среде подвергаются:

- а) глюкоза;
- б) рибоза;
- в) манноза;
- г) мальтоза;
- д) лактоза;
- е) галактоза;
- ж) сахароза.

81. Взаимодействие мальтозы с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ приводит к образованию:

- а) комплексной соли (хелата);
- б) манноновой кислоты;
- в) мальтобионовой кислоты;
- г) манита;
- д) маннозы;
- е) двух молекул глюкозы.

82. Гомополисахаридами являются:

- а) сахароза;
- б) целлюлоза;
- в) амилоза;
- г) мальтоза;
- д) манноза;
- е) гликоген;
- ж) гиалуроновая кислота.

83. Способны к мутаротации углеводы:

- а) мальтоза;
- б) лактоза;
- в) целлобиоза;
- г) сахароза;
- д) галактоза.

84. Крахмал можно отличить от мальтозы реакциями с:

- а) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, t^0 ;
- б) FeCl_3 ;
- в) I_2 ;
- г) H_2O , H^+ ;
- д) α -нафтолом (реакция Молиша).

85. Реакцию «серебряного зеркала» не дают:

- а) мальтоза;
- б) лактоза;
- в) галактоза;
- г) целлюлоза;
- д) сахароза.

86. Восстанавливающими дисахаридами являются:

- а) мальтоза;
- б) манноза;
- в) галактоза;
- г) сахароза;
- д) лактоза.

87. Способны к цикло-цепной таутомерии углеводы:

- а) мальтоза;

- б) сахароза;
- в) лактоза;
- г) целлобиоза;
- д) целлюлоза.

88. Углеводы, способные к мутаротации:

- а) мальтоза;
- б) лактоза;
- в) сахароза;
- г) целлобиоза;
- д) целлюлоза.

89. Крахмал характеризуется свойствами:

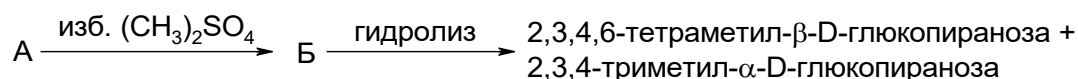
- а) состоит из двух биополимеров: амилозы и амилопектина;
- б) отличается от гликогена моносахаридными звеньями;
- в) гидролизуется в щелочной среде;
- г) конечным продуктом кислотного гидролиза является глюкоза;
- д) обладает восстанавливающими свойствами;
- е) дает реакцию Молиша.

90. Мальтоза характеризуется свойствами:

- а) молекула состоит из двух остатков α ,D-глюкопиранозы;
- б) содержит β -1,4-гликозидную связь;
- в) способна к цикло-цепной таутомерии;
- г) не обладает восстанавливающими свойствами;
- д) продукты гидролиза способны к мутаротации;
- е) гидролизуется в щелочной среде.

В заданиях 91-100 закончить ответы

91. Гликозиды - это...
92. Ксилит получают из ксилозы согласно уравнению ...
93. D-арабиноза реагирует с циановодородной кислотой по схеме...
94. Схема образования 5-монофосфата β -D-2-дезоксирибофуранозы
такова...
95. Глюконат кальция получают из глюкозы в две стадии по схеме...
96. Окисление лактозы бромной водой протекает по схеме...
97. Образование тринитрата клетчатки выражается схемой...
98. Декстрины – это промежуточные продукты гидролиза...
99. Невосстанавливающий дисахарид, продуктом гидролиза которого
является α -D-глюкопираноза, по систематической номенклатуре
называется...
100. Соединение «А» в схеме превращений имеет следующую формулу
Хеуорса...

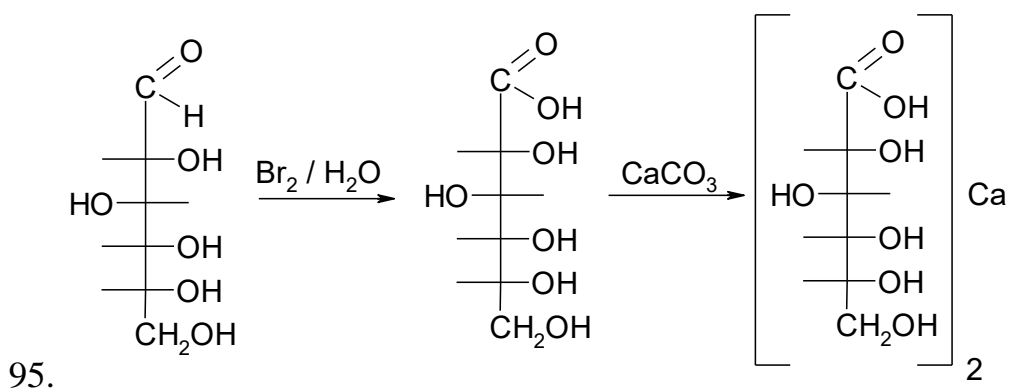
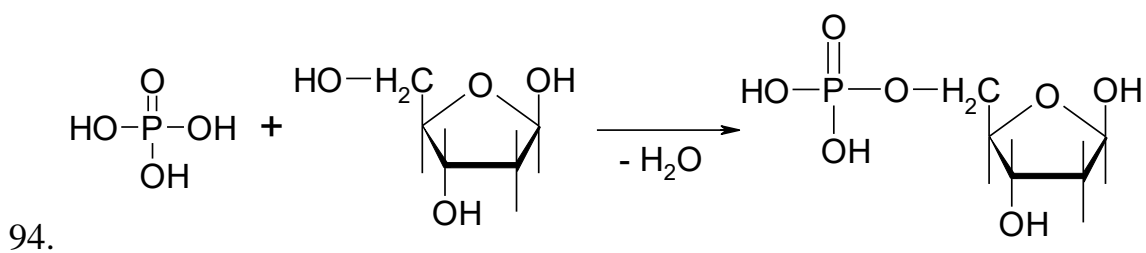
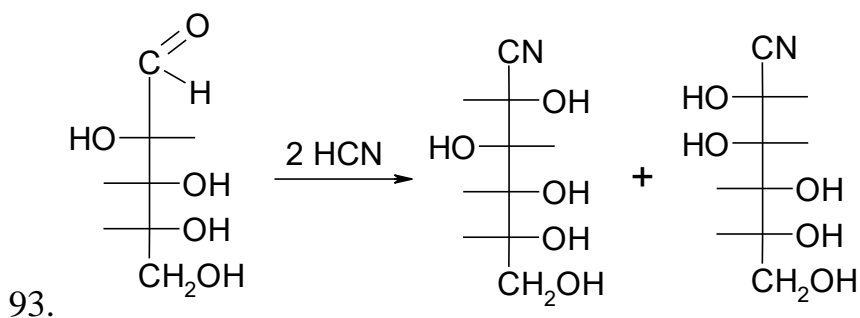
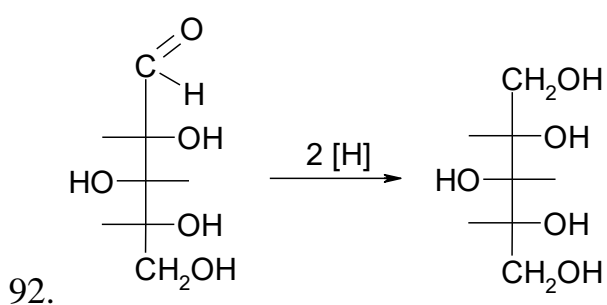


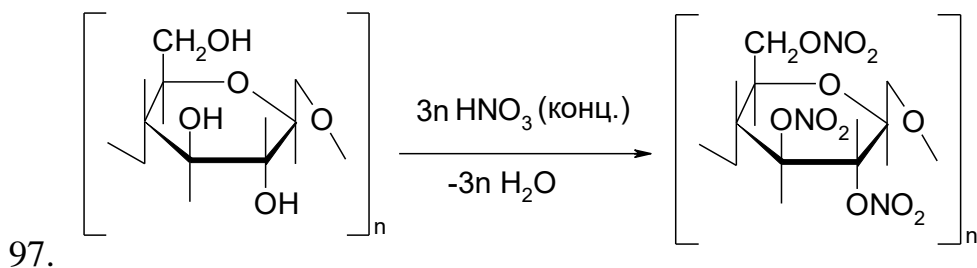
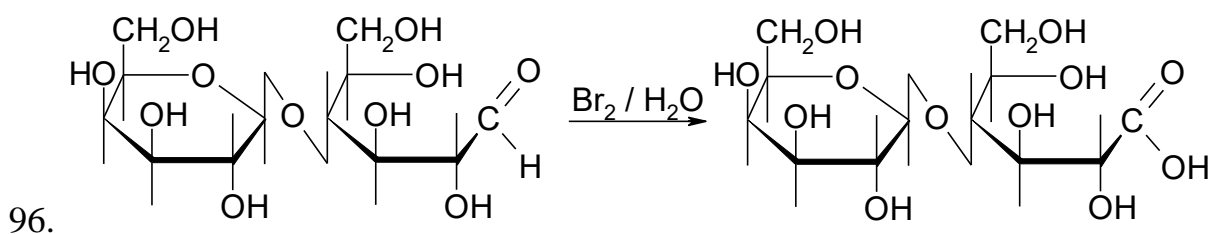
Ответы:

- | | | | | |
|--------|--------------|-----------------|--------------|--------------|
| 1. б; | 19. б, г, д; | 37. д; | 55. г; | 73. в; |
| 2. б; | 20. а, г; | 38. в, г; | 56. б; | 74. б; |
| 3. а; | 21. б, г, д; | 39. а, в; | 57. б; | 75. б; |
| 4. г; | 22. б, д; | 40. а, б, г; | 58. в; | 76. в; |
| 5. в; | 23. г; | 41. б, в, г, д; | 59. в; | 77. в; |
| 6. а; | 24. в; | 42. а, г; | 60. г; | 78. г; |
| 7. б; | 25. в; | 43. а, б, в, д; | 61. а, д; | 79. б; |
| 8. а; | 26. б, в; | 44. а, в, г; | 62. а, в, д; | 80. г, д, ж; |
| 9. д; | 27. б; | 45. а; | 63. а, в, д; | 81. а, в; |
| 10. б; | 28. г; | 46. в; | 64. а, в, г; | 82. б, в, е; |

- | | | | | |
|-----------|--------|-----------|--------------------|-----------------|
| 11. г; | 29. б; | 47. в, д; | 65. а, б, в, г, д; | 83. а, б, в, д; |
| 12. б; | 30. б; | 48. г; | 66. в; | 84. а, в; |
| 13. д; | 31. д; | 49. а; | 67. б; | 85. г, д; |
| 14. г; | 32. г; | 50. д; | 68. в; | 86. а, д; |
| 15. а; | 33. б; | 51. в; | 69. б; | 87. а, в, г; |
| 16. а; | 34. г; | 52. б; | 70. в; | 88. а, б, г; |
| 17. б, д; | 35. г; | 53. в; | 71. в; | 89. а, г, е; |
| 18. б, д; | 36. в; | 54. в; | 72. д; | 90. в, д; |

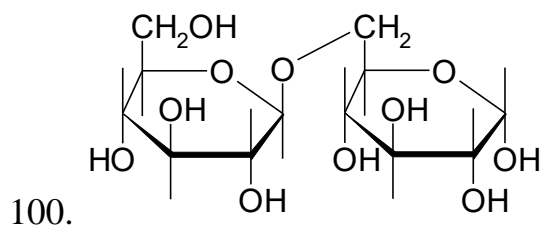
91. ...продукты замещения в полуацетальном гидроксиле





98. ... крахмала

99. α -D-глюкопиранозил-1,1- α -D-глюкопиранозид



7. Задания к самостоятельной работе

7.1. Моносахариды

Вариант 1

1. Дайте определение понятию «углеводы». Приведите их классификацию и укажите на чем она основана.

2. Изобразите формулу любой L-кетопентозы и D-альдогексозы. Поясните, что обозначают буквы D - и L - в названии моноз? Как можно определить знак вращения изображенных Вами соединений?

3. Изобразите строение ациклической формы D(+)-глюкозы. Постройте ее α - и β - пиранозные формы (с помощью проекционных формул Фишера и формул Хеуорса). Укажите, в чем структурное отличие этих форм.

4. Напишите уравнения следующих реакций: а) окисление D-ксилозы (как называется продукт реакции и где он применяется); б) окисление D-галактозы бромной водой; в) получение 1,2,3,4,6-

пентаацетилглюкозы. Укажите, какие из этих реакций Вы будете выполнять на практическом занятии. Наличие каких функциональных групп они доказывают?

5. Что такое мутаротация и какова причина этого явления? Будут ли мутаротировать растворы β -глюкопиранозы и β -этилглюкопиранозида? Ответ обоснуйте.

Вариант 2

1. Дайте определение понятию «углеводы». Укажите их значение в жизнедеятельности человека.

2. Приведите формулу любой кетогексозы и альдопентозы. Поясните, что между ними общего и разного. Определите их конфигурацию. Могут ли эти соединения иметь стереоизомеры? Почему? Сколько?

3. Для приведенной Вами в предыдущем задании альдопентозы постройте α -фуранозную и β -пиранозную формы (покажите действие правил перехода от проекционных формул Фишера к циклическим формулам Хеурса). Поясните значение символов α -и β -. Укажите полуацетальный гидроксил.

4. Какими реакциями можно доказать, что глюкоза является пятиатомным альдегидоспиртом с неразветвленной цепью? Какие из этих реакций Вы будете выполнять на практическом занятии?

5. Приведите уравнения следующих реакций: а) окисление D-маннозы гидроксидом меди (II); б) восстановление D-глюкозы (какие восстановители применяются? Для чего используется продукт восстановления?); в) получение 1,2,3,4,6-пентаметилглюкозы; г) дегидратация D-галактозы; д) получение β -метил-D-глюкопиранозида. Укажите в продукте последней реакции гликон и агликон. Дайте определение этим понятиям. Из приведенных реакций укажите реакции, протекающие по гидроксигруппам, по оксогруппе, специфические реакции моноз.

Вариант 3

1. Поясните понятие «моносахариды». Приведите их общую формулу. К каким соединениям: поли- или гетерофункциональным они относятся? Ответ обоснуйте.

2. Как определяется принадлежность моноз к D- и L- рядам, к право- и левовращающим формам? Напишите формулу любой альдопентозы, ее энантиомера и одного диастереомера. Определите их конфигурацию.

3. Поясните на примере образования β -галактопиранозы, как образуются циклические формы моноз? Изобразите ее α -аномер и дайте определение понятию «аномер».

4. Почему происходит изменение угла вращения раствора глюкозы при стоянии? Будет ли это явление наблюдаться для α -метил-- D-глюкопиранозида? Ответ обоснуйте.

5. Напишите уравнения реакций фруктозы с: а) водородом в присутствии катализатора; б) гидроксидом меди (II) на холоду и при нагревании. Какие из вышеперечисленных реакций Вы будете выполнять на практических занятиях? Напишите, как можно отличить глюкозу от фруктозы и укажите область применения этих соединений.

Вариант 4

1. Какой признак лежит в основе деления моносахаридов на: а) тетроз, пентозы и т.д.; б) альдозы и кетозы? Ответ подтвердите примерами. Определите конфигурацию соединений, формулы которых приведены в качестве примеров, и количество возможных стереоизомеров для каждого.

2. Объясните, что обозначают знаки (+), (-) в названиях моноз? Как их можно определить?

3. Приведите ациклическую формулу фруктозы. Постройте ее D-фуранозную форму (покажите действие правил перехода от проекционных формул Фишера к циклическим формулам Хеуорса). Поясните значение символа « β ». Будет ли β -D-фруктофураноза мутаротировать? Почему?

4. Приведите уравнения реакций, подтверждающих, что глюкоза является пентаоксиальдегидом. Перечислите реакции, противоречащие этому строению. Какие из этих реакций Вы будете выполнять на практическом занятии?

5. Дайте определение понятию «гликозид». Напишите уравнение реакции образования α -этилглюкопиранозида. Укажите гликон и агликон. Дайте определение этим понятиям. Будет ли полученный гликозид эпимеризоваться? Гидролизироваться? Приведите схемы соответствующих превращений.

Вариант 5

1. Дайте определение понятию «монозы». Укажите, по каким признакам их классифицируют. Ответ подтвердите примерами.

2. Поясните, что обозначают символы D-, L-, (+), (-), α -, β - в названии углеводов. Как они устанавливаются? Ответ подтвердите примерами.

3. Объясните, как образуются циклические формы моноз. Что такое пиранозные и фуранозные формы? Чем объясняется предпочтительное образование пиранозных и фуранозных форм по сравнению с другими теоретически возможными? Приведите ациклическую, α -пиранозную, β -фуранозную формы D-рибозы.

4. Какие вещества называются аномерами? Изобразите формулами Хеуорса α -метил-D-галактопиранозид и его аномер. Будут ли эти вещества мутаротировать? Эпимеризоваться? Ответ обоснуйте.

5. Приведите для глюкозы по 2-3 реакции, доказывающие: а) наличие гидроксигрупп; б) наличие альдегидной группы; в) специфические реакции. Укажите, какие из этих реакций Вы будете выполнять на практическом занятии.

Вариант 6

1. Напишите ациклические формулы любой альдотетрозы, кетопентозы, 2-дезоксальдопентозы, альдогексозы. Определите их конфигурацию. Сколько хиральных центров содержит каждое из этих соединений и сколько оптических изомеров имеет каждое из них?

2. Напишите структурные формулы ациклической, фуранозной и пиранозной формы D-маннозы. В каких из этих форм присутствует полуацетальный гидроксил? Дайте названия циклическим формам с учетом расположения полуацетального гидроксила.

3. Раствор какого из веществ: α -D-фруктопиранозы или β -этил-D-фруктофуранозиды будет мутаротировать? Почему?

4. Напишите уравнения реакций глюкозы с: а) гидроксиламином; б) циановодородной кислотой; в) избытком иодистого метила; г) концентрированной серной кислотой (дегидратация); д) слабым раствором щелочи. Как называется последнее превращение? Какие из этих реакций и зачем Вы будете выполнять на практическом занятии?

5. Приведите уравнения реакций восстановления D-фруктозы (чем?). Объясните, почему в результате образуются два соединения. Какое из них и для чего используется в медицине?

Вариант 7

1. Дайте определение и проиллюстрируйте примерами следующие понятия: углевод, кетопентоза, альдогексоза, пираноза. Сколько стереоизомеров может существовать у кетопентоз? Приведите их формулы и укажите, какие из них энантиомеры, а какие - диастереомеры. Можно ли в данном случае диастереомеры назвать эпимерами?

2. Есть ли связь между принадлежностью моноз к D- и L-рядам и их способностью вращать плоскополяризованный свет вправо или влево? Ответ поясните.

3. На примере глюкозы покажите, как формируется полуацетальный гидроксил. В какой форме моноз -циклической или ациклической - он

присутствует? Какими реакциями доказывается его большая реакционная способность по сравнению с остальными гидроксигруппами монозы? Какими символами в названии монозы указывается его пространственное расположение?

4. Альдотетрозу D-ряда обработали синильной кислотой, продукты реакции - смесь двух стереоизомеров (почему?) - подвергли гидролизу, а затем окислили по первичноспиртовой группе. Напишите схему превращений. Из каких пентоз и какой реакцией могут быть получены те же конечные продукты?

5. Как фруктоза будет: а) взаимодействовать с избытком уксусного ангидрида в присутствии ацетата натрия; б) окисляться в кислых и щелочных средах? Напишите уравнения реакций. Как можно отличить фруктозу от глюкозы? При ответе используйте материал практического занятия. Укажите область применения глюкозы и фруктозы.

Вариант 8

1. Объясните взаимосвязь между числом стереоизомеров и количеством хиральных центров. Сколько стереоизомеров может существовать у альдотетроз в ациклической форме? Напишите формулы этих изомеров и укажите, какие из них энантиомеры, а какие - диастереомеры. Определите конфигурацию каждого изомера. Можно ли теоретически определить знак вращения?

2. В чем отличие пиранозных и фуранозных форм моноз? Как они образуются? Напишите ациклическую, α -фуранозную, β -пиранозную формулы D-маннозы. Поясните значение символов α -, β -.

3. На α -метил- D-фруктофуранозид последовательно действуют избытком иодистого метила в присутствии Ag_2O , разбавленной соляной кислотой, гидроксиламином. Напишите схему превращений.

4. Для D-глюкозы приведите уравнения реакций восстановления; окисления бромной водой и азотной кислотой. Назовите продукты. Укажите область применений в медицине глюкозы и продукта ее восстановления.

5. Перечислите, какие свойства моносахаридов Вы изучите на практическом занятии. Какие реакции Вы будете выполнять для подтверждения каждого из свойств?

Вариант 9

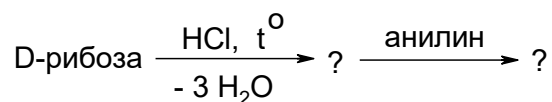
1. От чего и как зависит число стереоизомеров оптически активного вещества? Сколько стереоизомеров может иметь кетогексоза в ациклической форме? Ответ подтвердите примерами.

2. Приведите формулы ациклической формы D-глюкозы и D-фруктозы. Используя справочную литературу, определите знаки оптического вращения. Есть ли взаимосвязь между конфигурацией и знаком оптического вращения?

3. Приведите схему образования α -метил- D-глюкопиранозида. Будет ли этот гликозид мутаротировать? Эпимеризоваться? Почему? Что обозначает символ « α -» в названии гликозида?

4. Приведите уравнения реакций D-галактозы с: а) гидроксиламином; б) избытком уксусного ангидрида в присутствии ацетата натрия; в) гидроксидом меди (II) на холоду и при нагревании.

5. Заполните следующую схему:



Укажите, какие реакции из 4 и 5 задания и зачем Вы выполните в лабораторной работе?

Вариант 10

1. Дайте определение и проиллюстрируйте примерами следующие понятия: кетопентоза L-ряда, альдогексоза D-ряда, дезоксимоноза, 2-аминомоноза, α -D-пираноза, β -D-фураноза, полуацетальный гидроксил.

2. Всегда ли раствор монозы, принадлежащей к D-ряду, вращает плоскополяризованный свет вправо, а принадлежащей к L-ряду - влево? Как определяют конфигурацию и знак вращения в ряду моноз?

3. Постройте ациклическую, α -фуранозную и β -пиранозную формы D-ксилозы (две последние с помощью проекционных формул Фишера и формул Хеуорса). Есть ли среди них аномеры?

4. В каких условиях и под действием каких реагентов протекают реакции восстановления и окисления моносахаридов? Каковы конечные продукты этих превращений? Продукты восстановления каких моноз используют как заменители сахара при диабете? Какие из реакций Вы будете выполнять на практическом занятии?

5. D-глюкозу последовательно обработали следующими реагентами: избытком иодистого этила в присутствии Ag_2O , разбавленной соляной кислотой, циановодородной кислотой. Напишите схему превращений, указав промежуточные продукты.

Вариант 11

1. Сколько стереоизомеров может существовать у фруктозы в ациклической форме? В циклической? Приведите формулу D-фруктозы, ее энантиомера и одного эпимера. Является ли приведенный эпимер и диастереомером? Какая разница в понятиях «эпимер» и «диастереомер»?

2. Объясните образование циклических форм моноз на примере образования α -D-глюкопиранозы и β -D-галактопиранозы. Можно ли отнести эти соединения к аномерам? Почему?

3. Фруктоза может давать реакции «серебряного» и «медного» зеркала. Объясните, почему будучи кетозой, она дает реакции, характерные для альдегидной группы. Как можно отличить кетозу от альдозы?

4. Дайте определение понятию «гликозиды». Какими реакциями их можно получать? Способны ли гликозиды мутаротировать? Почему?

Назовите гликозиды, образование которых Вы привели в качестве примера. Укажите гликон и агликон, дайте определение этим понятиям.

5. На D-арабинозу действовали циановодородной кислотой, продукт реакции (смесь двух стереоизомеров) подвергли гидролизу в кислой среде. Образовавшиеся кислоты, отщепляя при нагревании по 1 молекуле воды, превращаются в смесь 2-х стереоизомерных γ -лактонов. Приведите схему превращений. Какие монозы будут получены в результате восстановления образовавшихся лактонов? Сравните число атомов углерода в исходной монозе и продуктах восстановления.

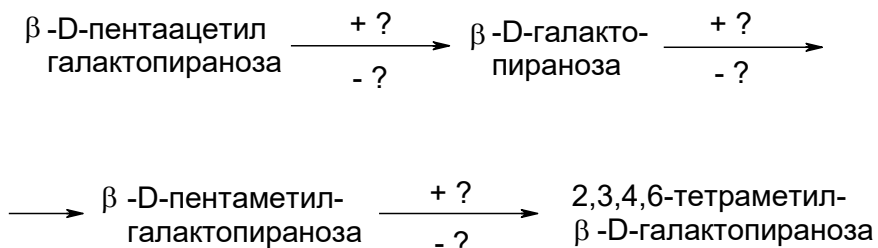
Вариант 12

1. Дайте определение и проиллюстрируйте примерами следующие понятия: моноза, кетогексоза D-ряда, аномеры, эпимеры, гликозид, агликон.

2. Почему альдомозы не дают некоторых реакции, характерных для альдегидов? Ответ обоснуйте, приведя схему превращений. Какой опыт практической работы подтверждает Ваши рассуждения?

3. Какое строение может иметь моноза, если известно, что: а) соединение восстанавливается до пентанпентаола-1,2,3,4,5; б) окисляется с трудом до смеси кислот - щавелевой и оксималоновой; в) с избытком уксусного ангидрида дает тетраацетилпроизводное. Приведите схемы реакций, подтверждающих Ваши рассуждения.

4. Запишите формулами, укажите, под действием каких реагентов протекают превращения:



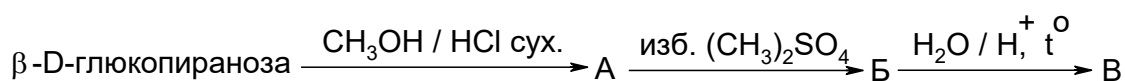
5. Как на практическом занятии Вы отличите альдозу от кетозы? Альдогексозу от альдопентозы?

Вариант 13

1. Какое число стереоизомеров возможно для альдопентоз в ациклической и циклической формах? Приведите формулу любой альдопентозы D-ряда, ее энантиомера, α -пиранозной формы и ее аномера. Объясните, чем отличаются антиподы и аномеры?

2. Поясните термин «эпимеризация». Приведите схему эпимеризации D-рибозы. Какими изомерами являются эпимеры - антиподами, диастереомерами, аномерами? Ответ обоснуйте.

3. Заполните схему, назовите все соединения. Укажите, для каких соединений и почему возможна или невозможна мутаротация:



4. Какое строение может иметь моноза, если известно: а) соединение восстанавливается до пентанпентаола-1,2,3,4,5; б) легко окисляется в мягких условиях с образованием соответствующей гликоновой кислоты. Приведите схему соответствующих реакций.

5. Какие специфические реакции на углеводы Вы будете выполнять на практическом занятии?

Вариант 14

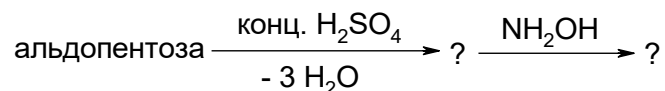
1. Сколько стереоизомеров может существовать у рибозы в ациклической форме? В циклической? Почему? Изобразите проекционными формулами Фишера и формулами Хеуорса α -рибопиранозу и ее аномер. Укажите полуацетальный гидроксил.

2. Поясните понятие «конфигурация моносахарида» и «оптическая активность моносахарида». Какими символами обозначают конфигурацию и знак вращения? Как их устанавливают? Ответ подтвердите примерами.

3. Дайте определение понятию «гликозид». Как образуются гликозиды? Способны ли они эпимеризоваться, мутаротировать, вступать в реакции по оксогруппе, гидроксигруппам? Ответ подтвердите схемами реакции.

4. Предложите схему синтеза глюконата кальция из глюкозы. Укажите область применения исходного вещества и продукта реакции.

5. Заполните следующую схему:



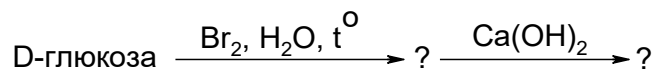
Вариант 15

1. Дайте определение и проиллюстрируйте примерами следующие понятия: L-альдопентоза, D-кетогексоза, правовращающая моноза, левовращающая моноза, аномер, эпимер.

2. Выполняя лабораторную работу, Вы убедитесь, что монозы не дают некоторых реакций, характерных для оксосоединений (какими опытами Вы это докажете?), объясните данный факт, подтвердите его схемой превращения.

3. D-маннозу обработали метанолом в присутствии сухого хлороводорода, на продукт реакции подействовали избытком диметилсульфата, а затем - разбавленной кислотой при нагревании. приведите схему превращений и поясните, будет ли конечный продукт мутаротировать? Эпимеризоваться?

4. Заполните схему, укажите область применения конечного продукта:



5. Какой реакцией можно отличить пентозу от гексоз? Приведите схему превращения.

7.2. Олиго- и полисахариды

Вариант 1

1. Напишите формулы Хеурса для следующих соединений: а) β -D - галактопиранозил-1,4- α -D-глюкопираноза; б) β -D-глюкопиранозил-1,6- β -D-глюкопираноза; в) β -этилмальтозид.

2. К какой группе углеводов относятся соединения из задания 1? Дайте определение этой группе. Какова роль отдельных представителей данной группы углеводов?

3. Приведите уравнения реакций полного метилирования и ацетилирования (реагенты, условия?) сахарозы и гидролиза полученных продуктов. Какие свойства сахарозы подтверждают эти реакции? Какими опытами Вы проверите их на практическом занятии (ход выполнения опытов)?

4. Установите строение дисахарида, если известно, что он не обладает восстанавливающими свойствами, а при гидролизе дает две молекулы α -D-галактопиранозы. Напишите схему гидролиза. Чем объясняется проявление восстанавливающих свойств у отдельных олигосахаридов? Какими опытами и как Вы будете проверять восстанавливающую способность углеводов на практическом занятии?

5. Гомополисахариды: определение, представители, фрагменты строения молекул.

Вариант 2

1. Сформулируйте принципы строения восстанавливающих и невосстанавливающих дисахаридов: природа моносахаридных звеньев, характер связи между ними, размер оксидных циклов, аномерные формы. Ответ подтвердите примерами.

2. Приведите строение с помощью формул Хеуорса и дайте систематические названия дисахаридам: лактозе, мальтозе, сахарозе. Какие из них и почему способны образовывать гликозиды? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

3. Напишите реакции взаимодействия сахарозы с избытком диметилсульфата и гидролиза полученного продукта. Обладают ли восстанавливающими свойствами и почему полученные в результате

гидролиза продукты? Как на практическом занятии Вы проверите восстанавливающие свойства полисахаридов?

4. Дайте объяснение явлению мутаротации на примере мальтозы. Способны ли к мутаротации свежеприготовленные растворы сахарозы? Почему?

5. Гетерополисахариды. Понятие о пектиновых веществах.

Вариант 3

1. Полисахариды: определение, классификация. Ответ подтвердите примерами. Какое медико-биологическое значение и применение имеют приведенные Вами соединения?

2. Напишите формулу углевода, если известно, что при его гидролизе образуются α -D-глюкопираноза и β -D-галактопираноза и он не обладает восстанавливающими свойствами. Объясните характер гликозидной связи у этого углевода.

3. Напишите циклическую и оксо-формы мальтозы. Назовите углевод по систематической номенклатуре.

4. Перечислите реакции, характерные: а) только для циклической формы; б) только для оксо-формы; в) и для циклической и для оксо-форм мальтозы. Какие из перечисленных реакций и как Вы выполните на практическом занятии? Приведите в качестве примера, по одной реакции, подтверждающей ответы «а» - «в».

5. Какие известные Вам полисахариды состоят из остатков α -D-глюкозы, β -D-глюкозы? Какие из опытов практической работы позволяют предположить строение аномерных звеньев изучаемых полисахаридов? Как выполняются эти опыты?

Вариант 4

1. Дайте определение понятию «полисахариды» и укажите принципы их классификации. Каковы биологическая роль и использование в фармации полисахаридов?

2. Приведите формулы Хеуорса для мальтозы, сахарозы и назовите эти углеводы, используя систематическую номенклатуру.

3. Обладают ли вещества из задания 2 восстанавливающей способностью? Ответ обоснуйте. Какими опытами практического занятия Вы подтвердите свои выводы?

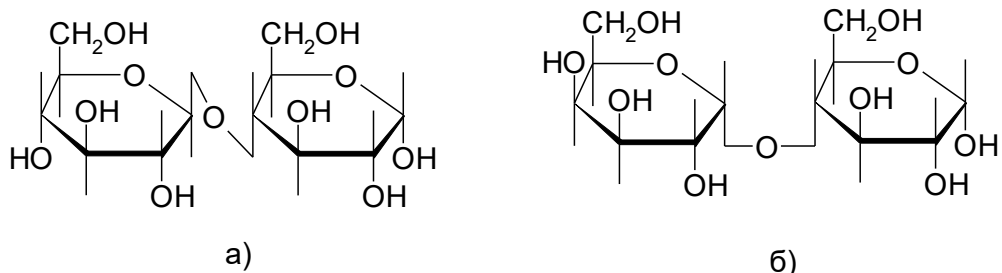
4. Напишите реакции полного метилирования и последующего гидролиза углеводов, приведенных в задании 2. Какие свойства полисахаридов Вы доказываете этими реакциями? Какие опыты, подтверждающие эти свойства, и как Вы проделаете в ходе практической работы?

5. Строение крахмала (приведите фрагменты фракций). Перечислите опыты, которые Вы выполните на практическом занятии для подтверждения, приведенного Вами строения. Каковы аналитические эффекты этих опытов?

Вариант 5

1. В результате ферментативного гидролиза β -глюкозидазой дисахаридов, не обладающих восстанавливающей способностью, получены D-глюкопираноза и D-галактопираноза. Изобразите строение 2-х возможных исходных веществ с помощью формул Хеуорса. Назовите их по систематической номенклатуре.

2. Какие из оптических изомеров (энантиомеры, диастереомеры, аномеры) получаются при гидролизе соединений «а» и «б» (ответ обоснуйте):



3. Будут ли исходные соединения из задания 2 обладать восстанавливающими свойствами? Какие опыты практической работы подтверждают проявление этих свойств? Опишите ход выполнения опытов.

4. Напишите уравнения реакций β -D-глюкопиранозил-1,4- α -D-глюкопиранозы: а) с избытком уксусного ангидрида; б) с фенилгидразином, в) с метанолом в присутствии сухого HCl; г) восстановления. Какие из перечисленных реакций и как Вы будете проводить на практическом занятии?

5. Что такое гликоген (приведите фрагмент его молекулы)? С какими полисахаридами он наиболее близок по строению?

Вариант 6

1. К какой группе углеводов - восстанавливающих или невосстанавливающих - относятся следующие соединения (ответ обоснуйте):

а) α -D-галактопиранозил-1,4- β -D-галактопираноза; б) α -D-глюкопиранозил-1,2- β -D-фруктофуранозид; в) α -метилмальтозид.

2. Какие соединения из задания 1 реагируют: а) с аммиачным раствором оксида серебра; б) гидроксиламином; в) метанолом в присутствии сухого хлороводорода? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

3. Какое строение имеет дисахарид, если известно, что в результате полного метилирования (чем? в каких условиях?) и последующего гидролиза образуются 2,3,4,6-тетраметил- α -D-глюкопираноза и 2,3,6-триметил- β -D-глюкопираноза. Приведите схемы реакций, подтверждающих Ваши рассуждения.

4. Какой реакцией в ряду органических соединений можно идентифицировать полигидроксисоединения, а среди последних - углеводы. На выбранном Вами примере покажите схемы превращений, подтверждающие Ваши рассуждения.

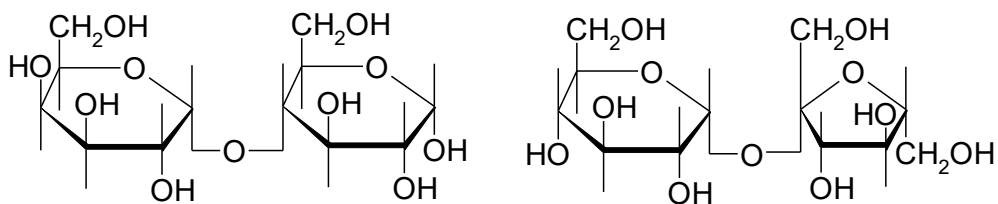
5. Пектиновые вещества: строение, нахождение в природе, использование.

Вариант 7

1. Приведите структурные фрагменты молекул крахмала, клетчатки, гликогена.

2. К какому классу органических соединений относятся соединения из задания 1? Дайте определение этому классу.

3. Назовите по систематической номенклатуре следующие дисахариды, охарактеризуйте их химические свойства (приведите уравнения реакций):



Какие из предложенных реакций и как Вы проверите опытным путем?

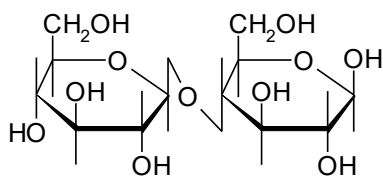
4. Сахарозу кипятят с разбавленной соляной кислотой, продукты реакции подвергают исчерпывающему метилированию (чем?), а затем вновь гидролизуют в кислой среде. Напишите схему превращений. Какие из реакций и с какой целью Вы выполните на практическом занятии?

5. Какие углеводы относятся к гетерополисахаридам? Укажите область применения наиболее известных из них.

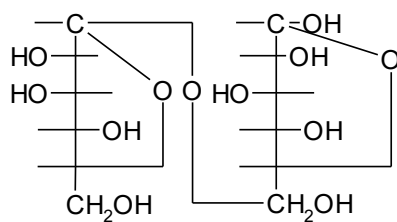
Вариант 8

1. Какие углеводы относятся к гомополисахаридам? Приведите структурные фрагменты полисахаридов, построенных из остатков D-глюкопиранозы (амилозы, амилопектина, целлюлозы). Будут ли эти вещества оптически активными и почему?

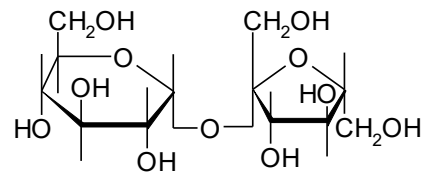
2. Назовите соединения «а»-«в», укажите характер связи между остатками моноз:



а)



б)



в)

3. Для каких из предложенных в задании 2 веществ возможна цикло-оксо-таутомерия и почему?

4. Охарактеризуйте химические свойства соединений «а» и «в» из задания 2. Укажите для них общие и разные реакции. Какие из этих реакций и как Вы выполните на практическом занятии?

5. Приведите схемы гидролиза крахмала и клетчатки (условия?).

Вариант 9

1. Классификация полисахаридов, особенности каждой группы. Ответ подтвердите примерами.

2. Какое строение имеет дисахарид, если известно, что он не обладает восстанавливающей способностью, а при гидролизе дает две молекулы α -D-глюкопиранозы. Назовите его по систематической номенклатуре и укажите характер гликозидной связи.

3. Как соединение из задания 2 будет реагировать: а) с избытком уксусного ангидрида; б) с избытком диметилсульфата. Какие свойства дисахаридов подтверждают эти реакции? Какими опытами Вы подтвердите эти свойства, выполняя практическую работу? Опишите ход выполнения этих реакций.

4. Что общего и чем отличаются по строению крахмал и мальтоза? Какими реакциями можно идентифицировать эти соединения и какие из реакций Вы выполните на практическом занятии?

5. Напишите схему образования моно-, ди- и тринитратов клетчатки. Укажите область применения продуктов реакции.

Вариант 10

1. Дайте определение понятию «углеводы». Приведите их классификацию и основные признаки каждой группы. Какую реакцию идентификации углеводов и как Вы выполните на практическом занятии?

2. Из двух молекул β -D-глюкопиранозы образуйте дисахариды с порядком связей: 1,4; 1,6; 1,1.

3. Назовите дисахариды, из задания 2 и укажите принадлежность к восстанавливающим и невосстанавливающим сахарам. Какими реакциями Вы докажете наличие восстанавливающих свойств на практическом занятии (ход выполнения этих реакций)?

4. Дает ли сахароза реакцию «серебряного зеркала», подвергается ли гидролизу (в каких условиях?), взаимодействует ли с избытком уксусного ангидрида (в каких условиях)? Дайте объяснение, приведите схемы реакций, в которые вступает исходное соединение. Какими опытами, выполняемыми в ходе практического занятия, Вы подтвердите свои рассуждения? Опишите выполнение каждого опыта.

5. Общие и отличительные признаки строения крахмала и гликогена. Приведите структурные фрагменты. Какой цветной реакцией можно различить эти полисахариды?

Вариант 11

1. Напишите формулы двух дисахаридов, если: а) каждый из них даст при гидролизе α -D-глюкозу и β -D-галактозу; б) один способен к мутаротации, а другой - нет.

2. Дайте систематические названия соединениям, приведенным Вами в задании 1, укажите характер связи.

3. Приведите уравнения реакций окисления (в различных условиях) и восстановления (чем?) мальтозы. Какие из этих свойств и как Вы подтвердите, выполняя практическую работу?

4. Охарактеризуйте гидролитическую устойчивость олигосахаридов. Напишите реакции гидролиза (каковы их условия?) для лактозы и сахарозы. Какие опыты, подтверждающие Ваши объяснения, представлены в практической работе? Как их выполнить?

5. Общие и отличительные признаки строения амилозы и амилопектина (приведите фрагменты этих фракций).

Вариант 12

1. Олигосахариды (определение, классификация, примеры).

2. Напишите структурные формулы и назовите дисахариды, содержащие остатки D-галактопиранозы и D-глюкопиранозы, связанные β -1,4-гликозидной связью.

3. Возможно ли для дисахаридов из задания 2 явление цикло-оксо-таутомерии? Ответ подтвердите схемой. Проявление каких химических свойств связано с явлением цикло-оксо-таутомерии в углеводах? Как эти свойства проверить опытным путем?

4. Дайте определение понятиям «энантиомеры» и «диастереомеры». Какими стереоизомерами являются продукты гидролиза дисахаридов из задания 2. Приведите схему их гидролиза. Гидролиз каких веществ, как и с какой целью Вы проведете на практическом занятии?

5. Строение клетчатки (изобразите ее фрагмент). Получение эфиров клетчатки и их применение.

Вариант 13

1. Общие и отличительные признаки строения олигосахаридов и полисахаридов. Подтвердите свой ответ, используя материал практической работы.

2. Укажите причину цикло-оксо-таутомерии у олигосахаридов. Какие свойства углеводов связаны с ней? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

3. Приведите формулы любых двух дисахаридов с различной способностью к цикло-оксо-таутомерии. Назовите эти соединения по систематической номенклатуре.

4. Приведите схему использования реакции метилирования с последующим гидролизом для установления характера связи между моносахаридными звеньями углеводов на примере мальтозы.

5. Фракции крахмала, их строение. Применение крахмала в фармации. Какие свойства крахмала Вы изучите на практическом занятии?

Вариант 14

1. Углеводы: определение, классификация. Какая реакция позволяет отличить их от других классов соединений? На чем она основана?

2. Напишите схему образования α -метиллактозида.

3. Назовите продукт реакции из задания 2 по систематической номенклатуре. Будут ли мутаротировать свежеприготовленные его растворы? Почему?

4. Напишите следующие уравнения реакций мальтозы: а) окисление бромной водой; б) каталитическое восстановление водородом; в) взаимодействие с фенилгидразином; г) взаимодействие с избытком CH_3I в присутствии Ag_2O . Обладает ли исходное соединение восстанавливающими свойствами? Почему? Каким опытом из практической работы можно подтвердить Ваши рассуждения?

5. Приведите схемы гидролиза крахмала и клетчатки. Имеются ли различия в условиях гидролиза и почему? Какими изомерами по отношению друг к другу являются мономеры этих полисахаридов?

Вариант 15

1. Сформулируйте принципы строения и номенклатуры дисахаридов. Ответ проиллюстрируйте примерами.

2. Дайте определение понятию «мутаротация». Свежеприготовленные растворы какого из соединений α -D-глюкопиранозил-1,4- α -D-глюкопиранозы или α -D-глюкопиранозил-1,1- β -D-глюкопиранозиды мутаротируют?

3. Возможна ли цикло-оксо-таутомерия для лактозы и почему? Ответ подтвердите схемой.

4. Напишите уравнения следующих реакций для лактозы: а) окисление бромной водой, б) каталитическое восстановление водородом, в) взаимодействие с фенилгидразином, г) взаимодействие с этанолом в присутствии сухого HCl. Какие из этих реакций протекают с оксо-, а какие - с циклической формой углевода?

5. Что такое декстраны? Какие вещества образуются при их гидролизе? Гидролиз каких полисахаридов и как Вы осуществите на практическом занятии?

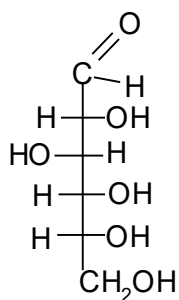
8. Варианты обучающих задач с эталонами ответов

Задача 1

Напишите структурные формулы и назовите приведенные вещества: а) моноза; б) альдопентоза; в) кетогексоза; г) восстанавливающий дисахарид; д) невосстанавливающий дисахарид; е) гомополисахарид. Не используйте один и тот же пример дважды.

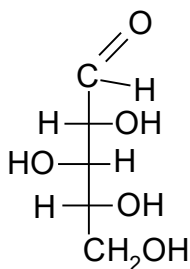
Эталон ответа:

а) Моноза (моносахарид) – простой углевод, не способный к гидролизу, например:



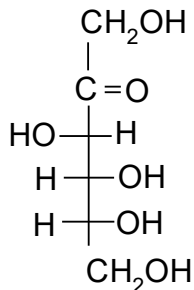
D-глюкоза

б) Альдопентоза – моноза, содержащая насыщенную цепь из 5-ти атомов углерода, татрагидроксиальдегид, например:



D-ксилоза

в) Кетогексоза – моноза, содержащая насыщенную цепь из 6-ти атомов углерода, пентагидроксикетон, например:



D-фруктоза

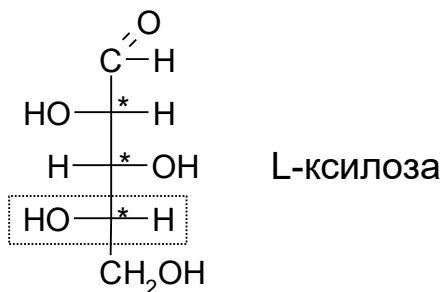
г) Восстанавливающий дисахарид – полисахарид, состоящий из 2-х остатков моноз, а, следовательно, относящийся к олигосахаридам, гликозидная связь в котором образована за счёт полуацетального гидроксила одной монозы и спиртового гидроксила другой. Такой углевод содержит полуацетальный гидроксил (выделен в структурной формуле) и поэтому проявляет восстановительные свойства, например:

1 существует в виде аномеров и способно ли оно к цикло-оксотаутомерии?

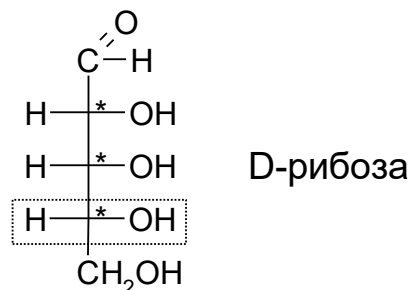
Ответ подтвердите схемой.

Эталон ответа:

Энантиомером D-ксилозы является L-ксилоза:



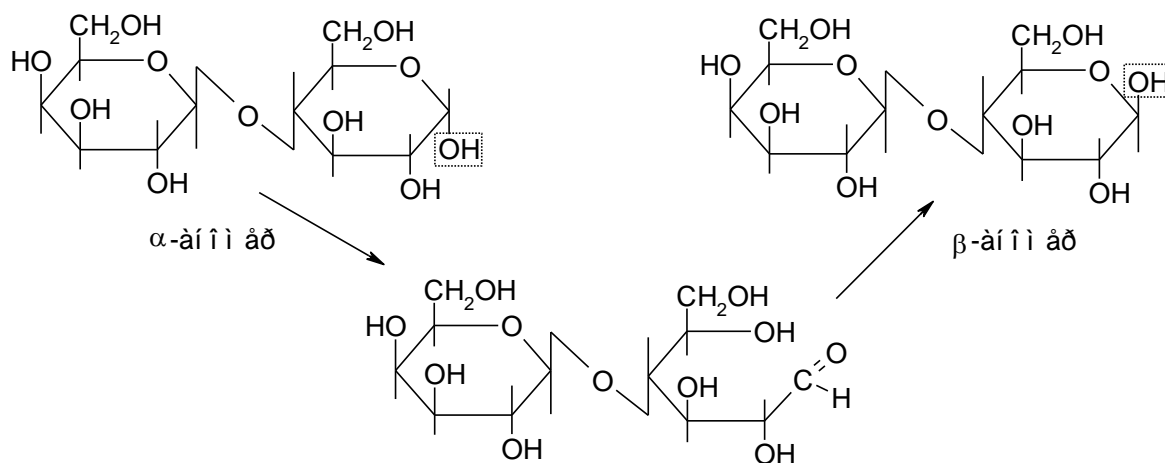
Диастереомерами D-ксилозы являются D-рибоза и D-арабиноза.



Отнесение моноз к D-, L-стереохимическим рядам производят путём сравнения конфигурации последнего хирального центра (выделен в структурных формулах L-ксилозы и D-рибозы) ациклической формы с конфигурацией D- или L-глицеринового альдегида.

В виде аномеров существуют углеводы, содержащие свободный полуацетальный гидроксил. Следовательно, это соединение «г».

Аномеры – это циклические изомеры углеводов, отличающиеся противоположным расположением полуацетального (гликозидного) гидроксила. Наличие полуацетального гидроксила объясняет способность восстанавливающих углеводов к цикло-оксотаутомерии. Схема цикло-оксотаутомерии:



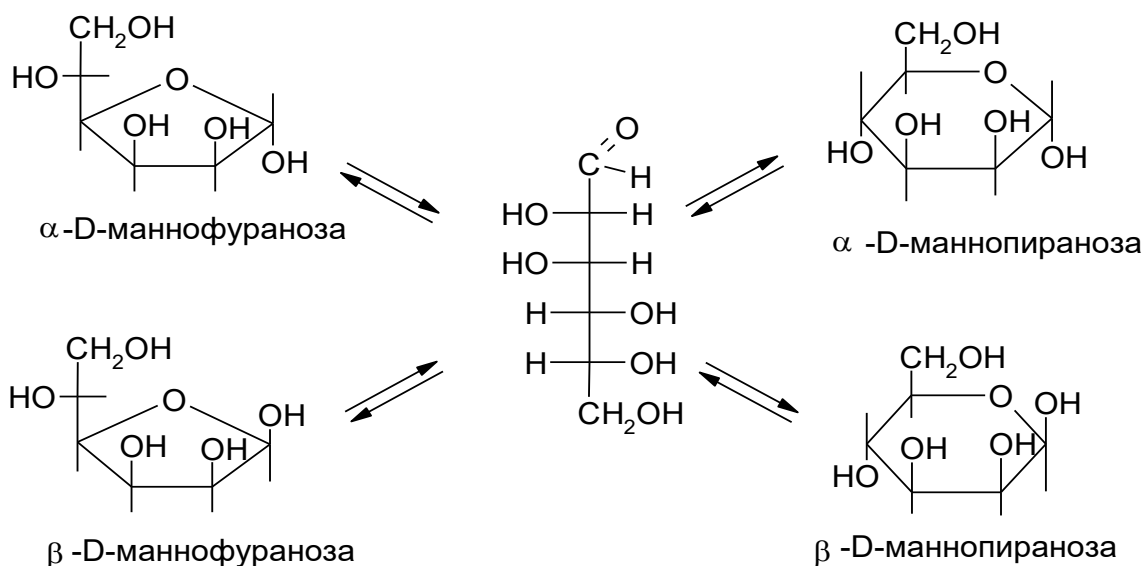
Задача 3

На примере D-маннозы объясните явление мутаротации и приведите её схему. С какими из перечисленных реагентов взаимодействует манноза (напишите уравнения соответствующих реакций): бромная вода, синильная кислота, гидросульфит натрия, водород в присутствии никеля, гидроксиламин, диметилсульфат, а затем разбавленная соляная кислота, этанол в присутствии хлороводорода. В результате, какого из превращений образуется O-гликозид? Как называется несахарная часть гликозида?

Эталон ответа:

Мутаротация – явление изменения удельного вращения свежеприготовленных растворов углеводов во времени до постоянного значения. Причиной мутаротации является установление динамического равновесия между таутомерными циклическими и ациклическими формами.

Схема мутаротации на примере маннозы:



Преимущественно образуются пиранозные формы, но не исключено образование фуранозных форм.

Реакционная способность моноз обусловлена наличием карбонильной группы и полигидроксилированием.

О-гликозиды – это продукты взаимодействия циклических форм углеводов по полуацетальному гидроксилу со спиртами или фенолами. Несахарная часть гликозида (остаток спирта или фенола) называется агликон.

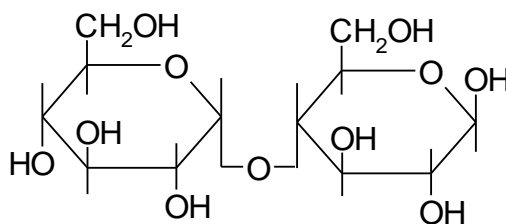
Задача 4

Объясните все обозначения в приведённом ниже названии: О- α -D-глюкопиранозил –1,4- β -D-глюкопираноза. Приведите метод анализа, подтверждающий общие и отличительные свойства вышеприведённого соединения и сахарозы.

Эталон ответа:

Приведённое соединение является дисахаридом, состоящим из 2-х остатков глюкозы. Дисахариды – сложные углеводы, состоящие из 2-х остатков моноз, соединённых О-гликозидной связью. Это и отражено в названии символом «О». Один из моносахаридов, образовавших дисахарид, является α -D-глюкопиранозой. Символ « α » показывает, что это α -аномер глюкозы. Символ «D» обозначает принадлежность к D-стереохимическому

ряду. Словосоставляющая «пираноза» говорит о том, что углевод находится в циклической форме, причём, цикл - шестичленный с одним атомом кислорода. Окончание «-озил» указывает, что в образовании гликозидной связи участвовал полуацетальный гидроксил 1-го углевода. «1,4» в названии указывает, что гликозидная связь находится между 1-ым атомом углерода первого углевода и четвёртым атомом углерода второго углевода. Символ «β» показывает, что 2-ой углевод β-аномер глюкозы. Окончание «-оза» у второй монозы говорит о том, что в этом остатке присутствует полуацетальный гидроксил и, следовательно, дисахарид является восстанавливающим. На отсутствие у невосстанавливающих дисахаридов полуацетального гидроксила указывает окончание «-озид». Таким образом, структурная формула соединения имеет вид:

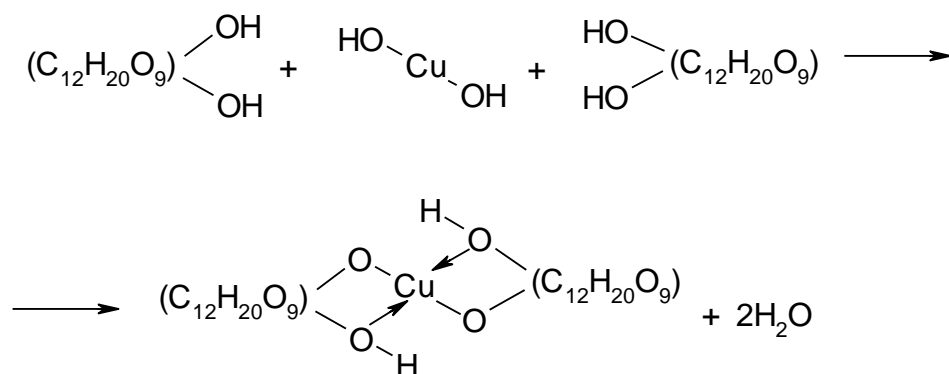


В отличие от приведённого соединения (мальтозы) сахароза является невосстанавливающим дисахаридом (отсутствует полуацетальный гидроксил).

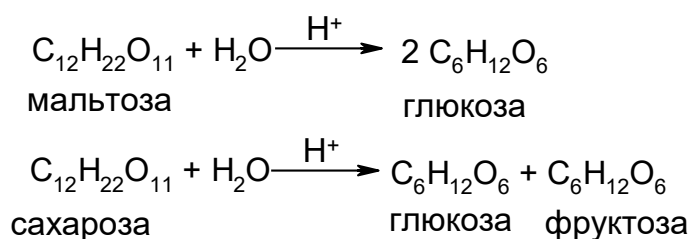
Химический анализ основан на общем и различиях в строении дисахаридов.

Общие свойства. Так как оба соединения принадлежат к классу углеводов, то они дают положительную реакцию Подобедова-Молиша (взаимодействие с конц. H_2SO_4 – реакция дегидратации – и α -нафтолом – реакция конденсации) с образованием окрашенного продукта.

Являясь полигидроксисоединениями они вступают в реакцию со свежесажённым $Cu(OH)_2$ в обычных условиях (реакция на многоатомные спирты), образуя окрашенный хелатный комплекс.



Оба соединения являясь дисахаридами способны к гидролизу (кислотному или ферментативному) с образованием двух моноз, остатки которых входят в состав исходных углеводов.



По продуктам гидролиза сахарозу можно отличить от мальтозы, так как один из них фруктоза (кетоза).

Отличительные свойства. Эти свойства основаны на том, что мальтоза – восстанавливающий дисахарид, а сахароза невосстанавливающий дисахарид. Восстанавливающие дисахариды, в отличие от невосстанавливающих, дают реакции по альдегидной группе – пробу Троммера, реакцию «серебряного зеркала», образования гидразинов и озазона.

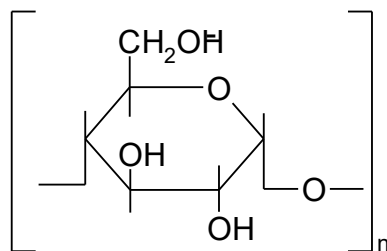
Задача 5

Каков порядок и характер гликозидных связей в молекуле крахмала? Ответ объясните, рассмотрев строение его фракций. Каковы различия в строении крахмала и клетчатки? Приведите схемы реакций, доказывающих наличие спиртовых гидроксильных групп в молекуле клетчатки.

Эталон ответа:

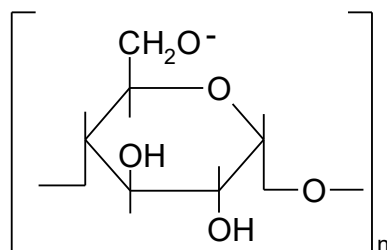
Крахмал представляет полисахарид, состоящий из двух фракций: амилозы и амилопектина.

Амилоза – полисахарид, состоящий из остатков α -D-глюкозы, соединённых 1,4-гликозидными связями.

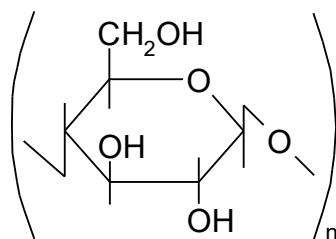


Таким образом, в этой молекуле α -1,4-гликозидная связь. Амилоза имеет линейное строение.

Амилопектин – полисахарид, с большей, чем амилоза молекулярной массой, состоящий из остатков α -D-глюкозы, соединённых 1,4- и 1,6-гликозидными связями. 1,6-гликозидных связей меньше, но именно они объясняют разветвлённое строение молекулы амилопектина.



Клетчатка – полисахарид, состоящий из остатков глюкозы, соединённых 1,4-гликозидными связями, но в отличие от крахмала это β -глюкоза. Молекулы клетчатки имеют линейное строение.



Наличие спиртовых гидроксильных групп в молекуле клетчатки можно доказать реакциями образования простых (алкилирование) и сложных (ацилирование, нитрование) эфиров.

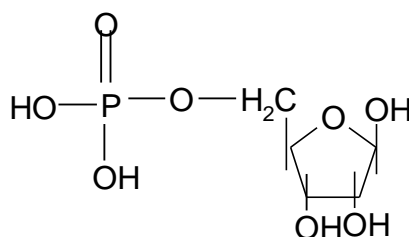
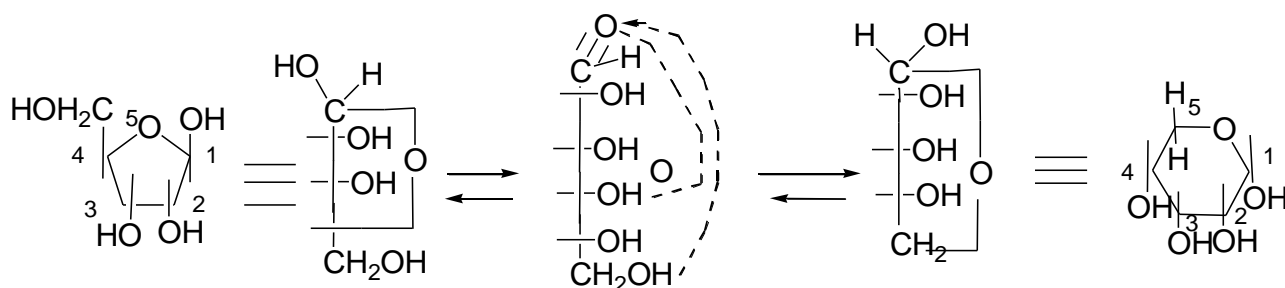
Наибольшее практическое значение имеют реакции нитрования и ацетилирования.

Отсутствие реакции со свежесоздавшимся $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в обычных условиях, характерных для полиоксисоединений, объясняется нерастворимостью клетчатки в воде.

Задача 6

Напишите ациклическую, β -фуранозную, α -пиранозную формы D (+)-рибозы. (Две последние с помощью формул Фишера и Хеуорса). Поясните, что обозначают символы D, +, α , β в названии моноз. Приведите формулу 5-монофосфата β -D-рибофуранозы. Каково биологическое значение фосфорилированных углеводов?

Эталон ответа:



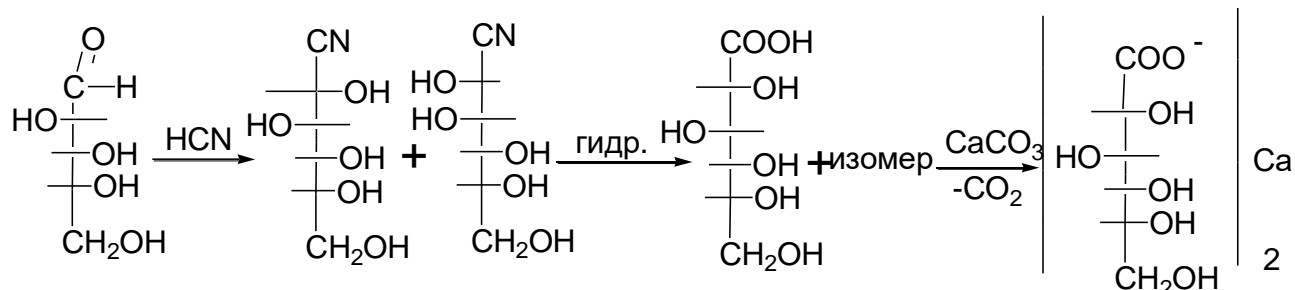
5-монофосфат β -D-рибофураноза

Задача 7

На D-арабинозу действовали цианистоводородной кислотой, продукт реакции – смесь двух стереоизомеров подвергли гидролизу. На полученные соединения действовали карбонатом кальция. Какой из полученных продуктов является фармпрепаратом? Для исходного вещества приведите по

одной-две реакции, которые будут идти: а) только для ациклической формы, б) только для циклической формы, в) могут идти и для той, и для другой формы.

Эталон ответа:



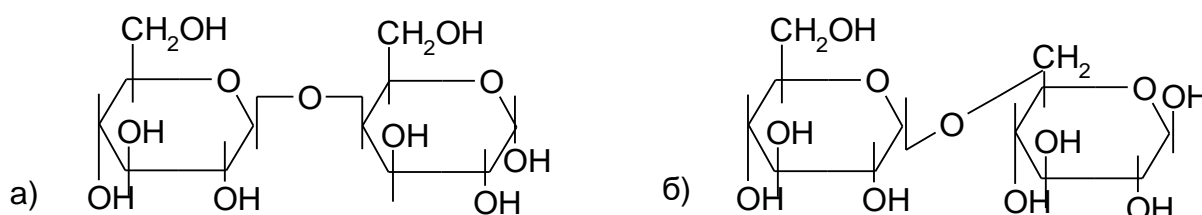
Глюконовую кислоту для глюконата кальция можно еще получить при мягком окислении глюкозы.

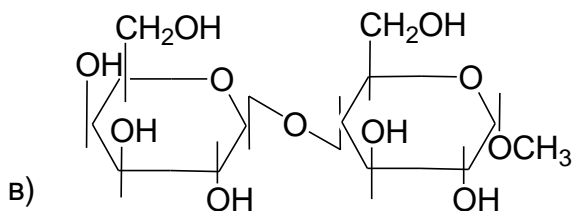
В качестве реакций для ациклической формы - восстанавливающие свойства, дегидратацию в кислой среде, а для циклической формы - ацилирование.

Задача 8

Напишите структурные формулы следующих соединений: а) β -D-глюкопиранозил-1,4- α -D-галактопираноза, б) (α -D-глюкопиранозил-1,6- β -D-глюкопираноза, в) α -метиллактозид. Укажите и объясните, какие соединения будут мутаротировать, а какие - нет. Напишите схему мутаротации. Проведите гидролиз вещества «а» и укажите, какие оптические изомеры (антиподы, аномеры, диастереомеры) образуются в результате гидролиза. Дайте определение указанным понятиям.

Эталон ответа:





Мутаротации подвергаются только соединения со свободным полуацетальным гидроксильным, т. е. соединения «а» и «б». Для соединения «а» это выглядит так:

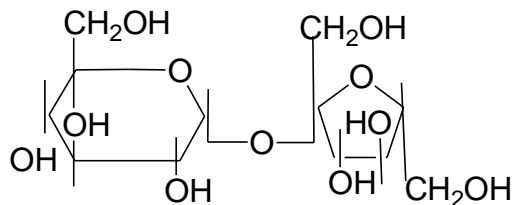
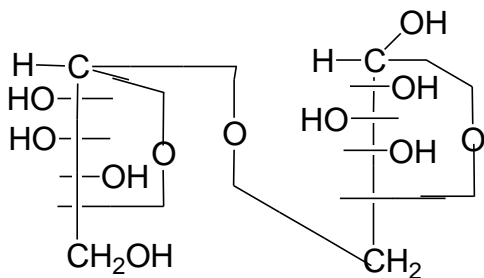
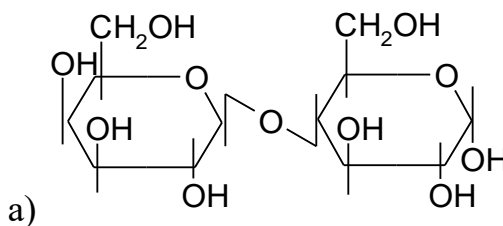


Аналогичную схему можно привести и для вещества «б».

Только наличие свободного полуацетального гидроксильного дает возможность образовать ациклическую форму, через которую идет образование аномера.

Задача 9

Дайте название следующим соединениям:



Укажите характер связи между остатками моноз. Охарактеризуйте химические свойства соединений «а» и «в». Укажите для них общие и различные реакции.

Эталон ответа:

Название указанных соединений будут таковы:

а) β -D-галактопиранозил-1,4- α -D-глюкопираноза или лактоза, порядок связи 1 \rightarrow 4;

б) α -D-маннопиранозил -1,6- α -D-глюкопираноза, порядок связи 1 \rightarrow 6;

в) α -D-глюкопиранозил -1,2- β -D-фруктофуранозид или сахароза, порядок связи 1 \rightarrow 2

Задача 10

В каких из полисахаридов, построенных из остатков D-глюкозы, осуществляется: а) α -1,4-гликозидная связь, б) α -1,6-гликозидная связь, в) β -1,4-гликозидная связь? Приведите строение фрагментов молекул, укажите области применения этих полисахаридов и их производных (каких?).

Эталон ответа:

Связь, указанная в пунктах «а» и «б» встречается во фракциях крахмала – амилозе и амилопектине, а также в гликогене; β -1,4-гликозидная связь реализуется в клетчатке.

Список литературы

1. Тюкавкина Н.А., Зурабян С.Э Органическая химия: учеб. для вузов: в 2 кн. Кн. 2: Специальный курс/ под ред. Н.А. Тюкавкиной. – М.: Дрофа, 2008.– 592 с.
2. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И., Зурабян С.Э. Биоорганическая химия: учебник. – М.: ГОЭТАР-Медиа, 2014 – 412с.
3. Биоорганическая химия. Руководство к практическим занятиям: учеб. пособие/ под ред. Н.А. Тюкавкиной. – М.: ГОЭТАР-Медиа, 2014 – 166 с.
4. Сборник самостоятельных работ по органической химии. Часть II. Учебно-методическое пособие для студентов фармацевтических ВУЗов - Пятигорск, ПятГФА, 2001.- 182 с.