

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ МЕДИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ВУГЛЕВОДИ
ОЛІГО- та ПОЛІСАХАРИДИ

Методичні вказівки для самостійної роботи студентів 1-го курсу з біологічної та
біоорганічної хімії
(модуль 1)

Затверджено
Вченою радою університету
Прот. №2 від 21 лютого 2013

Харків
2013

Вуглеводи: МОМОСАХАРИДИ. ОЛІГО- та ПОЛІСАХАРИДИ

Метод. вказ. для студентів 1-го курсу/уклад. Г.О. Сирова, Л.Г. Шаповал, В.М. Петюніна, Є.Р. Грабовецька, Н.М. Ткачук, В.О. Макаров, С.В. Андрєєва, С.А. Наконечна, Л.В. Лук'янова, Р.О. Бачинський, С.М. Козуб, Т.С. Тішакова, О.Л. Левашова, Н.В. Вакуленко, Н.М. Чаленко.–Харків: ХНМУ, 2013.– 30с.

Укладачі:

Г.О. Сирова,
Л.Г. Шаповал,
В.М. Петюніна,
Є.Р. Грабовецька,
Н.М. Ткачук,
В.О. Макаров,
С.В. Андрєєва,
Л.В. Лук'янова,
С.А. Наконечна,
Р.О. Бачинський,
С.М. Козуб,
Т.С. Тішакова,
О.Л. Левашова,
Н.В. Вакуленко,
Н.М. Чаленко

ТЕМА : МОНОСАХАРИДИ.

Мотиваційна характеристика теми

Моносахариди є структурними компонентами тваринного крохмалю, гепарину й інших важливих біополімерів. Вони утворюються в процесі метаболізму й приймають участь в процесах біологічного окислення.

Учбова мета:

Закріпити знання стереохімічної будови, таутомерної рівноваги та вміння проводити якісні реакції визначення важливих моносахаридів.

Учбово-цільові питання:

1. Знати класифікацію моносахаридів за числом атомів карбону та функціональному складу.
2. Знати класифікацію моносахаридів в залежності від розміру циклу й розташування полуацетального гідроксилу.
3. Вивчити найбільш стійкі конформації гексоз
4. Засвоїти властивості, пов'язані з існуванням в молекулах моносахаридів полуацетального (глікозидного) гідроксилу.
5. Вміти ілюструвати властивості моносахаридів, пов'язані з існуванням в них карбонільної й гідроксильної груп (окислення, відновлення, утворення простих й складних ефірів, епімеризація гексоз у лужному середовищі).

Методологічні питання:

1. Гетерофункціональність – одна із важливих ознак моносахаридів, що беруть участь у процесах життєдіяльності.

2. Взаємодія частини й цілого в молекулах моносахаридів як гетерофункціональних сполук.

Вихідний рівень:

1. Хімічні властивості гідроксильної та альдегідної груп. Механізм реакції утворення напівацеталів й ацеталів.
2. Конформація циклогексану.
3. Поняття про таутомерію.

Практичні навички:

1. Вміти прогнозувати властивості важливих моносахаридів.
2. Вміти проводити реакції з визначення моносахаридів.

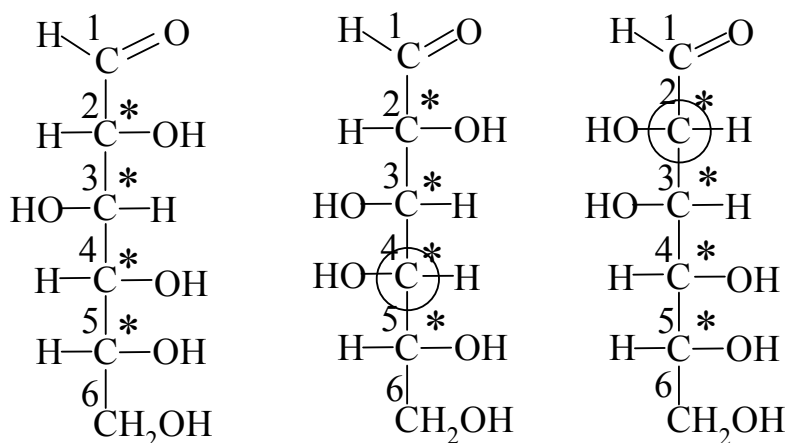
Контрольні питання:

1. Які біологічно важливі продукти можуть бути отримані при окисленні глюкози у різних умовах?
2. Напишіть реакцію взаємодії β -D-галактопіранози (формулою Хеуорсу) з етиловим спиртом. Назвіть отриману сполуку.
3. Наведіть схеми й поясніть механізм утворення циклічних форм рибози й фруктози.

Навчальні завдання та еталони їх вирішення

Задача 1. Які ізомери характерні для моносахаридів? Чим відрізняються оптичні ізомери?

Еталон рішення: В природі найбільш розповсюджені пентози й гексози. Вони уявляють собою, як правило, сполуки із нерозгалуженим ланцюгом. Кількість їх ізомерів повинно бути невеликим. Однак, моносахариди містять декілька асиметричних атомів карбону й, внаслідок цього, вони мають оптичну ізомерію. Так, альдогексоза має чотири асиметричних атоми карбону й 16 оптичних антиподів. Вони розподілені на 8 пар D- та L-гексоз, які відрізняються розташуванням замісників у всіх асиметричних атомів карбону і мають однакові властивості, за виключенням знаку оберту.



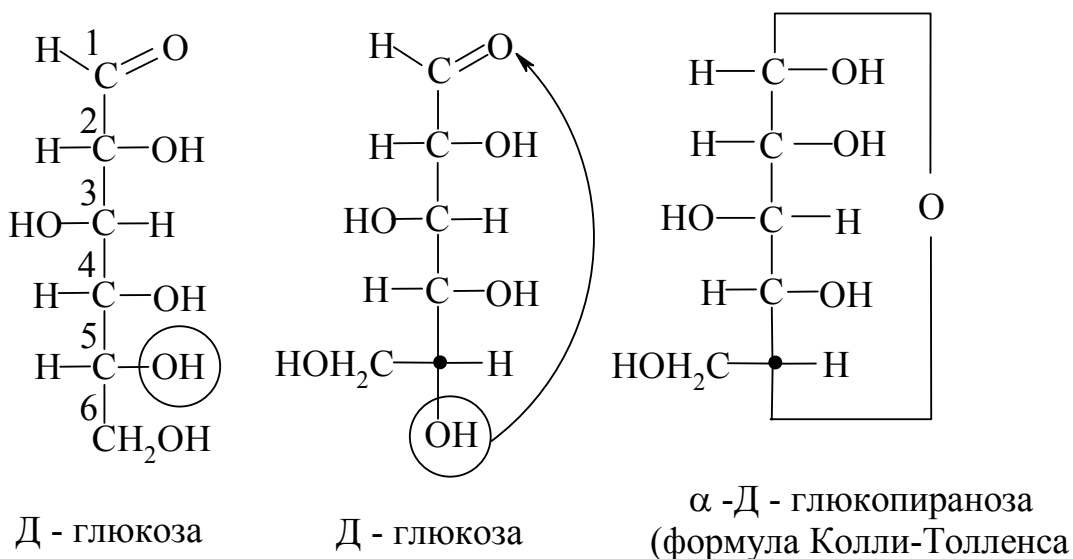
Ізомери, що мають різне розташування гідроксильних груп тільки у декількох хоральних центрах, відрізняються не тільки оптичною активністю, але й деякими фізичними та хімічними властивостями й мають різні назви (глюкоза, галактоза, манноза та ін.).

Альдегідні та кетонні формули будови моносахаридів гарно пояснюють реакції цих речовин. Однак, поступово накопичувались факти, які не можуть бути пояснені на ґрунті цих формул. Альдози не вступають в деякі альдегідні реакції. Глюкоза за нормальних умов не дає забарвлення з фруксинсернистою кислотою. В той же час деякі реакції (утворення глікозидів) не можуть бути пояснені за допомогою оксоформ.

Задача 2. У чому закладається сутність таутомерних претворень моносахаридів, як це впливає на хімічні властивості?

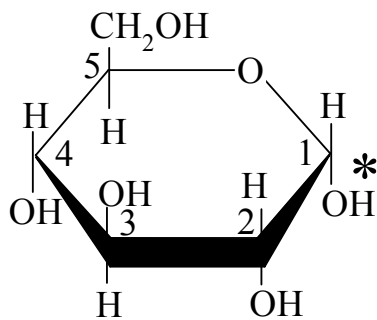
Еталон рішення: Необхідно мати на увазі, що альдегідна й кетонна форми є тільки одним із таутомерних моносахаридів й що більшість сахаридів знаходиться у вигляді таутомерних циклічних форм, що уявляють собою внутрішні напівацеталі багатоатомних альдегідо- й кетонспиртів.

Сутність таутомерного переходу альдегідної або кетонної форми в циклічну є в утворенні внутрішнього напівацеталу внаслідок переміщення атому гідрогену від гідроксилу біля п'ятого карбонового атому до оксигену карбонільної групи. В результаті між атомами карбону встановлюється зв'язок через атом оксигену з утворенням з утворенням шести- або п'ятичленного циклу:

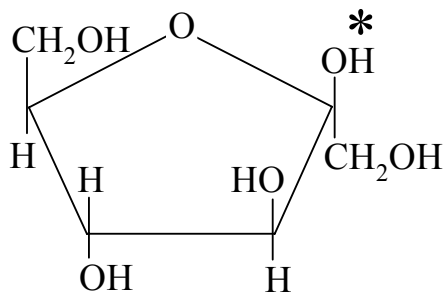


При утворенні циклічної форми виникає ще один гідроксил, якого не було у відкритій формі. Він має назву напівацетальний і за властивостями відрізняється від інших гідроксильних груп, тому що по-перше, він знаходиться у рівновазі з карбонільною групою, а по-друге, надходить до складу напівацетального угруповування, в якому електронна щільність зсунута до оксигенового атому. Атом карбону, що пов'язаний із напівацетальним гідроксилом, є асиметричним, внаслідок чого можливе існування двох циклічних ізомерів, що мають назву α- і β-форми – це форми, в яких розташування напівацетального гідроксилу таке ж саме, як гідроксила асиметричного атому карбону, який визначає приналежність до D- та L-ряду.

Англійський хімік Хеурс запропонував позначати циклічні форми моносахаридів у вигляді правильних багатокутників, що лежать у площині малюнка:

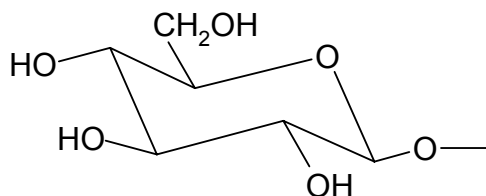


α -D-глюкопіраноза



β -D-фруктофураноза

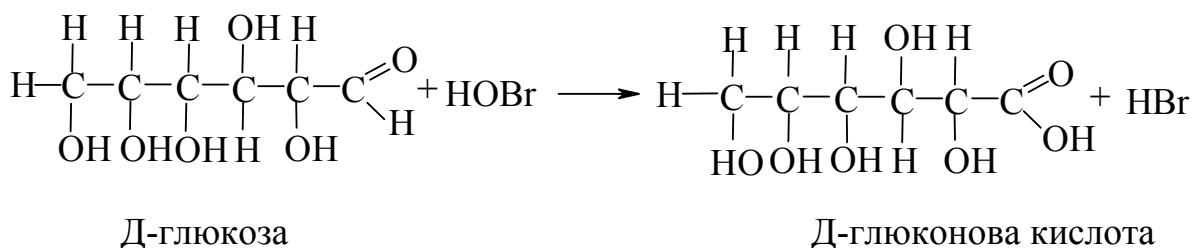
У дійсності циклічним моносахаридам повинні бути присутні ті ж конформації, які присутні іншим циклам, які складаються з тетрагональних атомів карбону, по суті конформації кресла.



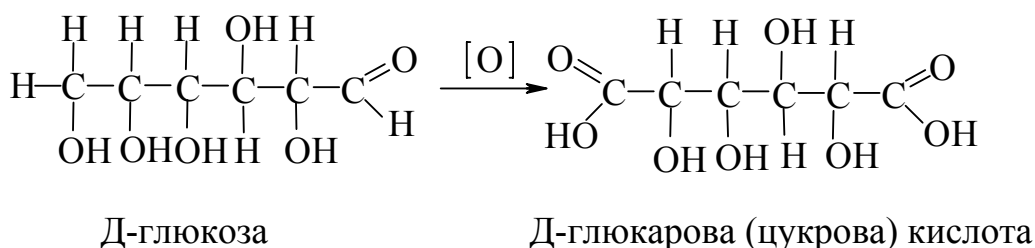
Задача 3. Які біологічно важливі продукти можуть бути отримані під час окислення й відновлення глюкози?

Еталон рішення: Необхідно знати, що належність в моносахаридах різних функціональних груп, їх спроможність до таутомерних перетворень обумовлює високу реакційну спроможність та різноманітність хімічних властивостей моносахаридів. Найбільш легко вони вступають до реакцій під дією окислювачів. При цьому в залежності від сили окислювача й реакції середовища утворюються різні продукти.

Глюкоза при взаємодії з бромною водою у нейтральному середовищі окислюється в оксикислоту з таким же числом атомів карбону:

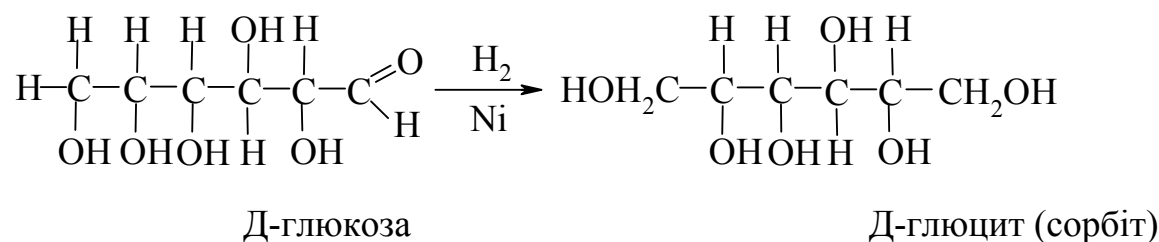


Більш сильні окислювачі (наприклад, концентрована азотна кислота) перетворює в карбоксил не тільки альдегідну, але й первинну спиртову групу. При цьому утворюються двоховсновні оксикислоти:



Найбільш суттєві перетворення моносахариди мають у лужному середовищі. При взаємодії з аміачним розчином нітрату аргентуму або гідроксидом купруму (II) відбувається розрив карбонового ланцюга з утворенням суміші різних оксикислот.

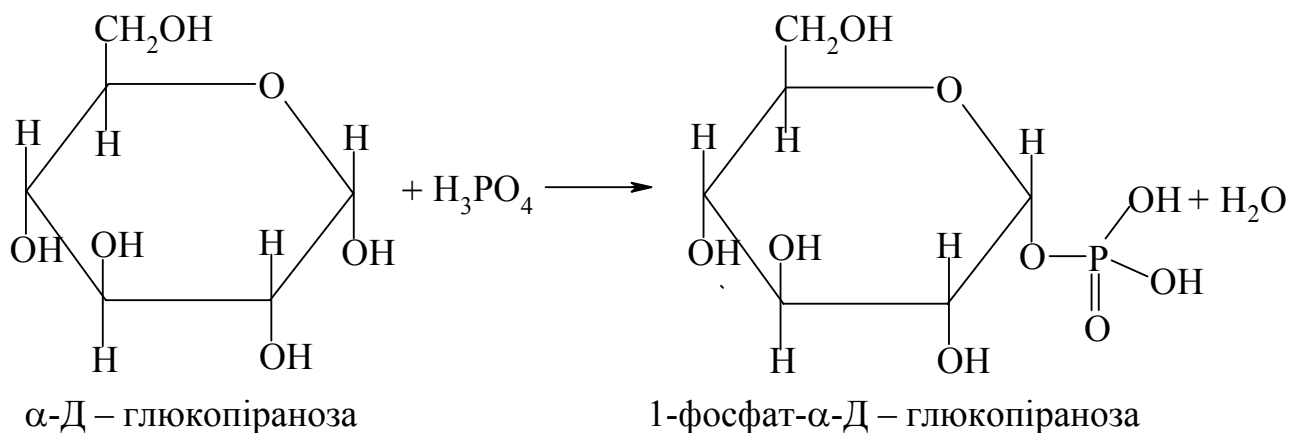
При відновленні гідрогеном в присутності металевого нікола моносахариди перетворюються в багатоатомні спирти:



Із глюкози таким чином може бути отриманий шестиатомний спирт сорбіт, що використовується у якості замінювача цукору при діабеті.

Задача 4. Напишіть реакцію взаємодії моносахариди з фосфорною кислотою.

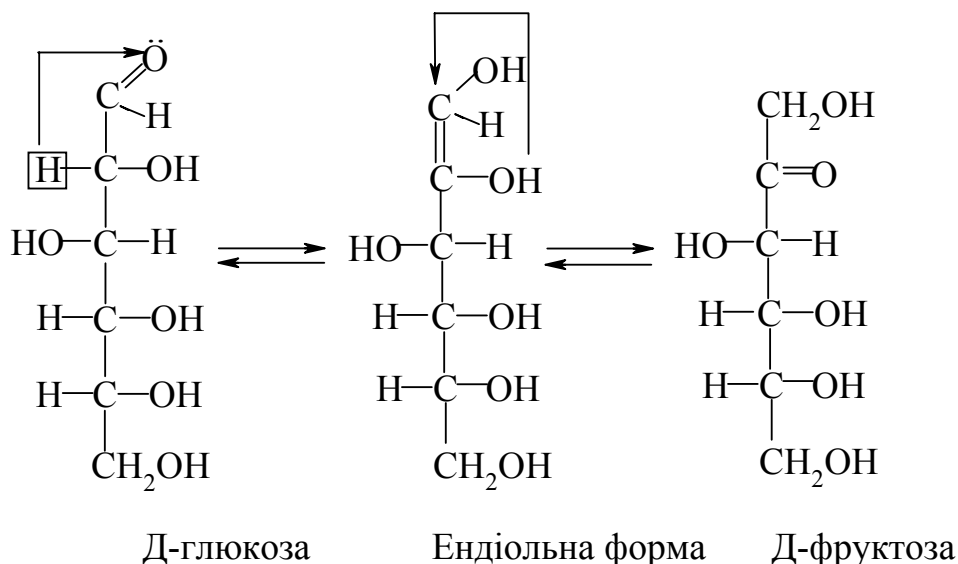
Еталон рішення : Спиртові гідроксили глюкози приймають участь в утворенні простих ефірів зі спиртами й складних ефірів з кислотами. Велике біологічне значення мають фосфорнокислі ефіри моносахаридів.



Утворення фосфатів є першою стадією біохімічних перетворень моносахаридів.

Задача 5. Які перетворення відбуваються з моносахаридами у лужному середовищі?

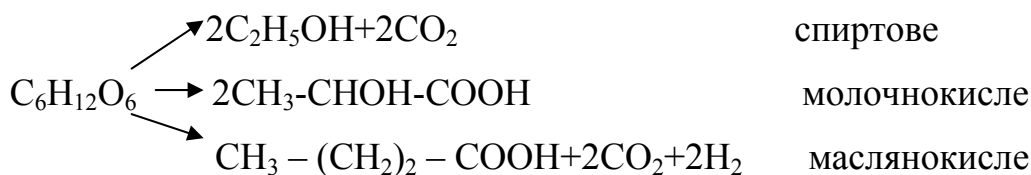
Еталон рішення: У лужному середовищі моносахариди спроможні до ізомеризації через утворення енольної форми:



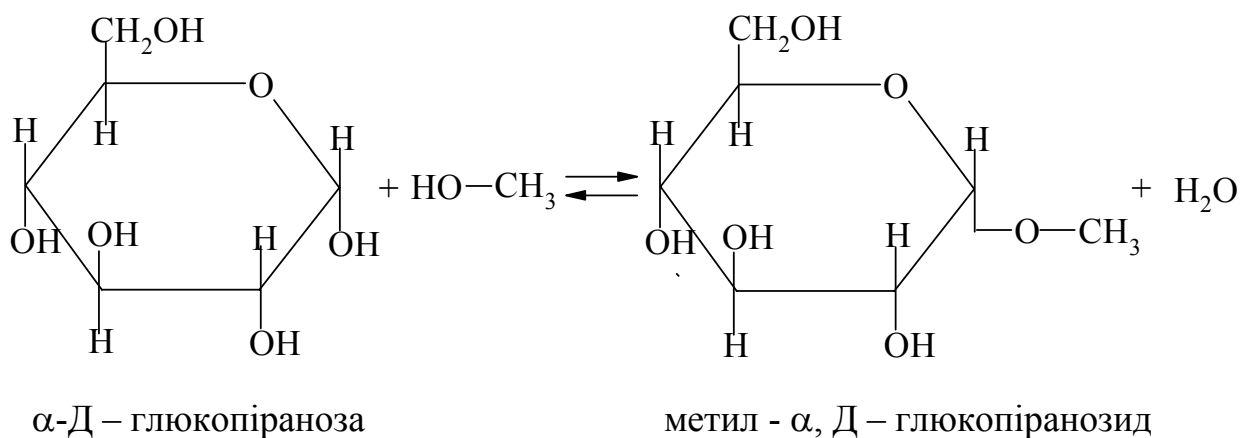
Ізомеризація моносахаридів та їх похідних має місце у важливих біохімічних перетвореннях.

Задача 6. Які перетворення відбуваються з моносахаридами при дії мікроорганізмів?

Еталон рішення: Перетворення моносахаридів під дією мікроорганізмів називається бродінням. В залежності від умов процесу та виду мікроорганізмів розрізняють декілька видів бродіння:



Більш висока реакційна спроможність напівацетального гідроксилу в порівнянні з іншими гідроксильними групами дозволяє за деяких умов (кип'ятіння цукору у розчині спирту, що містить 2 % сухого хлористого водню) отримувати ацеталі сахаридів – глікозиди:



Необхідно знати, що деякі природні глікозиди є лікарськими препаратами, наприклад, серцеві глікозиди.

Задача 7. Яка біологічна роль моносахаридів?

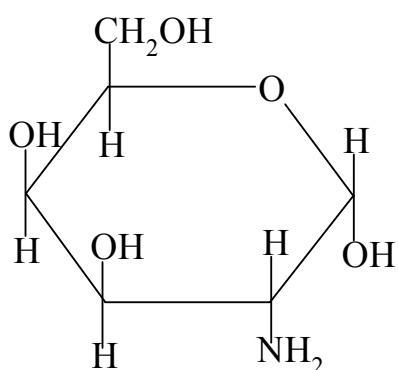
Еталон рішення: Із пентоз найбільше біологічне значення мають рибоза й дезоксирибоза, що є компонентами рибонуклеїнових й дезоксирибонуклеїнових кислот. Самою розповсюдженою альдогексозою є глюкоза. Її звать також

виноградним цукором, оскільки вона міститься у виноградному соці. Окрім винограду, глюкоза міститься в інших солодких продуктах. Біля 0,1 % глюкози міститься в крові.

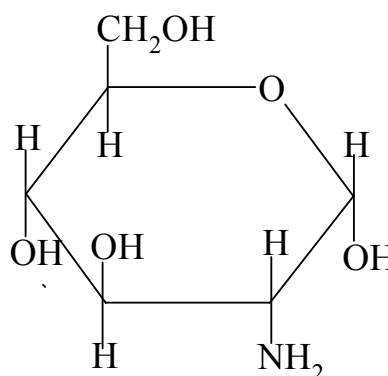
Представником кето гексоз є фруктоза. Це самий солодкий із всіх вуглеводів. У великій кількості міститься у меді.

Задача 8. Наведіть будову аміносахарів. Розкажіть про властивості.

Еталон рішення: Похідні моноз, які отримані заміщенням спиртового гідроксилу аміногрупою, називаються аміносахаридами. Їм притаманні сильні відновні властивості. Залишки аміносахаридів містяться в деяких полісахаридах.



2-дезоксид-2-аміно- α -Д-галактопіраноза
(галактозамін)



2-дезоксид-2-аміно- α -Д-глюкопіраноза
(глюкозамін)

Лабораторні досліді:

Дослід 1. Доказ вмісту гідроксильних груп в глюкозі.

В пробірку містять 1 краплю 0,5 % розчину глюкози й 6 крапель 2М розчину NaOH. До отриманої суміші додають 1 краплю 0,2 М розчину мідного купоросу. Що спостерігається? Отриманий розчин збережіть для наступного досліді.

Дослід 2. Окислення глюкози гідроксидом купруму (II) в присутності луку (проба Троммера, використовується при визначенні глюкози в сечі).

До отриманого в попередньому досліді лужного розчину сахарату купруму додають 5-6 крапель води (товща шару рідини повинна бути 10-15 мм). Вміст пробірки нагрівають у полум'ї горілки, удержуючи пробірку під наклоном, щоб нагрівалася тільки верхня частина розчину. Що спостерігається?

Окисен, що виділяються при відновленні гідроксиду купруму ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), йде на окислення глюкози. Наведіть рівняння реакції.

Дослід 3. Окислення глюкози реактивом Фелінга.

У пробірку вводять 3 краплі розчину глюкози й 1 краплю реактиву Фелінга. Утримуючи пробірку під наклоном, обережно нагрівають верхню частину розчину. Що спостерігається? Наведіть механізм процесу. Окислення реактивом Фелінгу є якісною реакцією на глюкозу.

Дослід 4. Реакція Селіванова на фруктозу.

У пробірку містять крупку сухого резорцину й 2 краплі концентрованої соляної кислоти. Додають 2 краплі 0,5 % розчину фруктози й нагрівають тільки до кипіння. Що спостерігається?

Питання та вправи:

№ 1

1. Напишіть формулу Д- α -глюкопіранози (формулою Хеуорсу). Вкажіть, конфігурація якого атому визначає її приналежність до Д-ряду.

2. Напишіть рівняння реакції взаємодії етиламіну з 2- β -Д-дезоксирибофуранозою. До якого типу глікозидів відноситься отримана сполука? Назвіть її. Приведіть її гідроліз.
3. Наведіть схему відновлення лужного розчину гідроксиду купруму (II) глюкозою.. З якою метою використовується ця реакція?

№ 2

1. Напишіть формулу β -Д-глюкопіранози та її 6-фосфату (формулою Хеуорсу). Вкажіть, конфігурація якого атому визначає приналежність до Д-ряду.
2. Напишіть рівняння реакції гідролізу метил- β -Д-2,3,4,5-тетраметилгалактопіранозиду. Назвіть отриману сполуку. В якому середовищі вона гідролізується?
3. Яка властивість глюкози лежить в основі взаємодії її з реактивом Фелінгу? Вкажіть склад цього реактиву.

№ 3

1. Напишіть формулу α -Д-галактопіранози (формулою Хеуорсу). Вкажіть, конфігурація якого атому визначає приналежність до Д-ряду.
2. Напишіть рівняння реакції взаємодії β -Д-рибофуранози (формулою Хеуорсу) з метиловим спиртом. Вкажіть умови реакції. Назвіть отриману сполуку.
3. Напишіть рівняння реакції отримання глюкарової кислоти із Д-глюкози. Вкажіть умови.

№ 4

1. Напишіть формулу β -Д-галактопіранози (формулою Хеуорсу). Вкажіть, конфігурація якого атому визначає приналежність до Д-ряду.
2. Наведіть реакцію гідролізу метил- β -Д-1,3,4,6-тетраметилфруктофуранозиду (формулою Хеуорсу). Назвіть отриману сполуку.
3. Належність яких властивостей у глюкози виявляється в реакції «срібного дзеркала»?

№ 5

1. Напишіть ланцюгову (відкриту) формулу D-манози та D-ксилози. Вкажіть, конфігурація яких атомів визначає приналежність до D-ряду.
2. Наведіть реакцію взаємодії β -D-фруктофуранози (формулою Хеуорсу) з етиловим спиртом. Назвіть отриману сполуку. Наведіть її гідроліз.
3. За допомогою якої реакції наводиться існування декількох гідроксильних груп у гексозі?

№ 6

1. Покажіть явище оксо-окситаутомерії на прикладі D-рибози (фуранозний цикл). До складу яких біополімерів надходить D-рибоза?
2. Напишіть рівняння реакції гідролізу продукту повного метилування цукрози (формулою Хеуорсу). Чи будуть мати відновні властивості отримані в результаті гідролізу сполуки?
3. Які полісахариди називаються гомо полісахаридами? Назвіть моносахаридні ланки декстрину й позначте характер зв'язку між ними. Наведіть будову біозного фрагменту основного ланцюга.

№ 7

1. Наведіть формулу β -D-рибофуранози (формулою Хеуорсу). Вкажіть, конфігурація якого атому визначає приналежність до D-ряду.
2. Напишіть рівняння реакції взаємодії β -D-глюкопіранози (формулою Хеуорсу) з надлишком оцтового альдегіду. Назвіть отриману сполуку. Наведіть її гідроліз.
3. Напишіть рівняння реакції декарбоксилування D-глюкуронової кислоти. Назвіть отриману сполуку.

№ 8

1. Напишіть формулу 2- α -D-дезоксирибофуранози (формулою Хеуорсу). Вкажіть, конфігурація якого атому визначає приналежність до D-ряду.

2. Наведіть рівняння реакції взаємодії α -Д-глюкопіранози (формулою Хеурсу) з надлишком диметилсульфату. Назвіть отриману сполуку. Наведіть її гідроліз.
3. Напишіть рівняння реакції окислення Д-галактози у Д-галактуронову кислоту. Вкажіть умови.

№ 9

1. Напишіть формулу 2- β -Д-дезоксирибофуранози (формулою Хеурсу). Вкажіть, конфігурація якого атому визначає приналежність до Д-ряду.
2. Напишіть рівняння реакції взаємодії β -Д-галактопіранози (формулою Хеурсу) з етиловим спиртом у присутності HCl. Назвіть отриману сполуку. Наведіть її гідроліз.
3. Наведіть рівняння реакції отримання Д-глюконової кислоти з Д-глюкози. Вкажіть окислювач.

№ 10

1. Напишіть ланцюгову (відкриту) формулу Д-ксилулози та Д-рибулози. Вкажіть, конфігурація яких атомів визначає приналежність до Д-ряду.
2. Напишіть рівняння реакції взаємодії β -Д-рибофуранози (формулою Хеурсу) з етиламіном. До якого типу глікозидів відноситься отримана сполука? Наведіть її гідроліз.
3. Яка властивість глюкози використовується в пробі Тромера?

№ 11

1. Напишіть формулу β -Д-фруктофуранози (формулою Хеурсу). Вкажіть, конфігурація якого атому визначає приналежність до Д-ряду.
2. Наведіть рівняння реакції взаємодії β -Д-глюкопіранози (формулою Хеурсу) з йодистим метилом. Назвіть отриману сполуку. Наведіть її гідроліз.
3. Наведіть схему відновлення глюкозою аміачного розчину оксиду аргентуму. З якою метою використовується ця реакція?

№ 12

1. Напишіть формулу α -Д-фруктофуранози (формулою Хеурсу). Вкажіть, конфігурація якого атому визначає приналежність до Д-ряду.
2. Наведіть рівняння реакції отримання β -Д-глюкопіранозиду (формулою Хеурсу). Вкажіть умови. Наведіть гідроліз сполуки.
3. Які перетворення відбуваються при взаємодії глюкози із сумішю розчину сульфату купруму (II) й винно-кислого калію-натрію?

№ 13

1. Напишіть формулу 1,6-дифосфат- β -Д-фруктофуранози у відкритій формі й формулою Хеурсу. Вкажіть, конфігурація якого атому визначає приналежність до Д-ряду.
2. Наведіть рівняння реакції взаємодії β -Д-глюкопіранози з етиловим спиртом у середовищі сухого HCl. Назвіть отриману сполуку. Наведіть її гідроліз.
3. Яка реакція лежить в основі переходу від гексуронових кислот до пентоз?

№ 14

1. Напишіть 2- α -Д та 2- β -Д-глюкозамін у піранозній формі формулами Хеурсу. Вкажіть, конфігурація якого атому визначає приналежність до Д-ряду.
2. Наведіть рівняння реакції гідролізу пентаацетил- β -Д-галактопіранози. Назвіть отриману сполуку.
3. Яка реакція може служити доказом присутності відновних властивостей у глюкози?

№ 15

1. Напишіть 2- α -Д та 2- β -Д-галактозамін у піранозній формі та формулами Хеурсу. Вкажіть, конфігурація якого атому визначає приналежність до Д-ряду.

2. Наведіть рівняння реакції взаємодії β -D-глюкопіранози (формулою Хеуорсу) з метанолом. Назвіть отриману сполуку.
3. За допомогою якої реакції доводиться наявність декількох гідроксильних груп у глюкозі?

ТЕМА : ОЛІГО- та ПОЛІСАХАРИДИ.

Мотиваційна характеристика теми

Полісахариди є важливими біополімерами й надходять до складу багатьох органів, тканин та систем організму.

Учбова мета:

Сформувати знання принципів будови й основних хімічних перетворень важливих гомо- й гетеро полісахаридів у взаємозв'язку з їх біологічними функціями.

Учбово-цільові питання:

1. Знати моносахаридний склад, будову, конформації важливих дисахаридів (мальтози, лактози, целобіози, цукрози).
2. З'ясувати фракційний склад крохмалю, лінійну й просторову будову амілози й амілопектину, а також тваринного крохмалю – глікогену.
3. З'ясувати основні хімічні властивості крохмалю: гідроліз, з'єднання, включення.
4. Знати склад й будову важливих гетеро полісахаридів: гіалуронової кислоти, гепарину, хондроїтінсульфату.

Методологічні питання:

Структура й властивості полісахаридів ілюструють основні закони діалектики.

Вихідний рівень:

1. Таутомерія моносахаридів. Глікозиди.
2. Конформація альдогексоз.
3. Відновні властивості альдогексоз.

Практичні навички:

1. Вміти прогнозувати властивості полісахаридів.
2. Вміти проводити якісні реакції на полісахариди.

Контрольні питання:

1. Проілюструйте явище оксо-окситаутомерії на прикладі дисахариду лактози (формулою Хеуорсу).
2. Покажіть фрагмент амілози й клітковини, які складаються з залишків Д-глюкози, вкажіть відмінності їх структурної будови.
3. З яких моносахаридних ланок побудований глікоген? Напишіть структуру фрагменту молекули глікогену. Вкажіть тип зв'язків між моносахаридними залишками.

Навчальні завдання та еталони їх вирішення

Задача 1. Які полісахариди називаються олігосахаридами? Наведіть приклади. Покажіть характер зв'язку між моносахаридними ланками. Хімічні властивості.

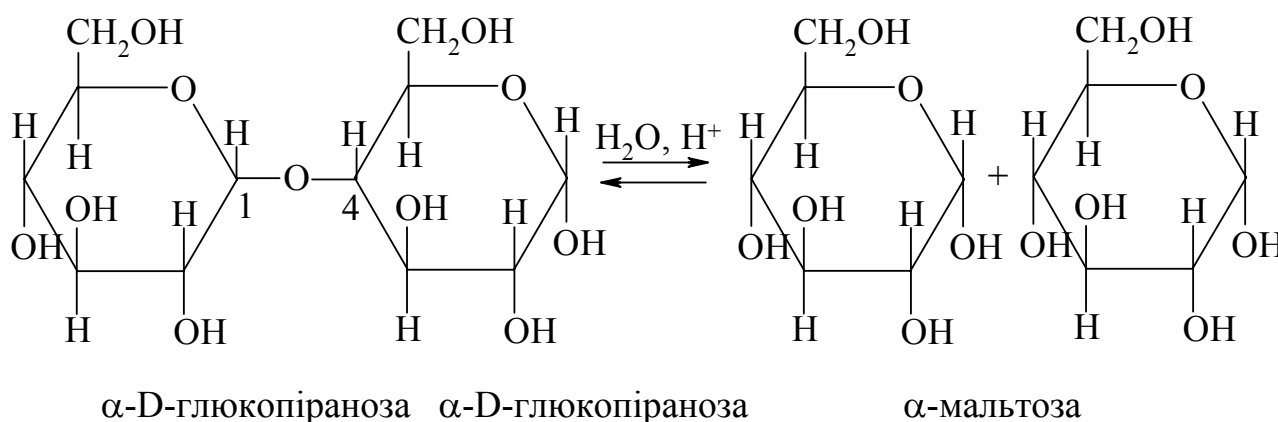
Еталон рішення: Слід мати на увазі, що всі полісахариди можна розглядати як ангідриди простих сахарів, які отримують шляхом відняття однієї та більшої кількості молекул моносахаридів. До полісахаридів відносяться різноманітні за своїми властивостями речовини й тому їх поділяють на дві підгрупи: олігосахариди –

відносно низькомолекулярні вуглеводи, при гідролізі яких утворюється невелика кількість молекул моносахаридів (назва має походження від грецької «олігос» - небагато), й високомолекулярні полісахариди, які складаються з сотнів й тисяч залишків моносахаридів. Олігосахариди проявляють ряд властивостей, що зближують їх з простими вуглеводами: добре розчиняються у воді, мають солодкий смак. Найбільш важливі дисахариди. Всі вони побудовані по типу глікозидів, тобто молекула води виділяється з двох молекул моносахаридів з обов'язковою участю напівацетального (глікозидного) гідроксилу. Гідроксил другої молекули, що приймає участь в утворенні глікозидного зв'язку, може бути спиртовим або напівацетальним. У першому випадку молекула дисахариду має один напівацетальний гідроксил, і тому такі речовини за властивостями аналогічні моносахаридам, тобто здатні легко окислюватись, тому їх називають відновлюючими сахарами.

Якщо молекула дисахариду утворюється завдяки напівацетальним гідроксилам обох моноз, отримуються невідновлюючі сахара.

Відновлюючі дисахариди завдяки наявності у молекулі напівацетального гідроксилу здібні до таутомерних перетворень.

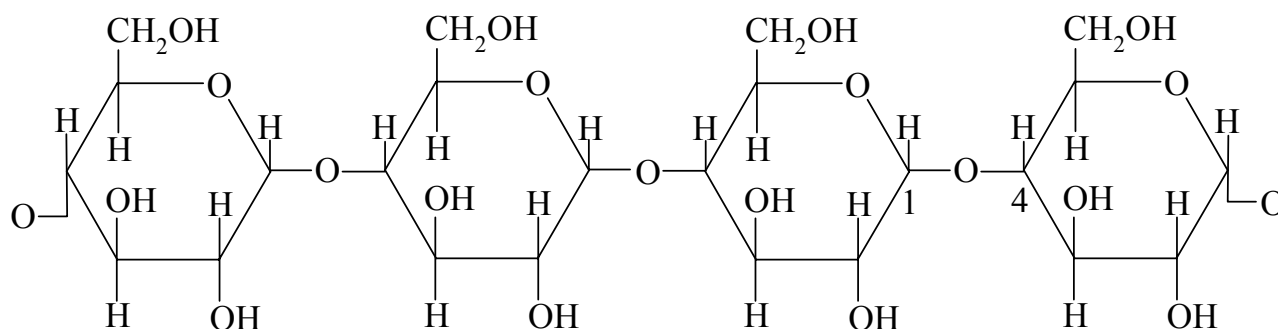
Тому вони вступають у хімічні реакції, характерні для моносахаридів (окислення оксидом срібла, утворення озонів й т.ін.). Найважливішими відновлюючими ми дисахаридами є мальтоза (солодовий цукор) та лактоза (молочний цукор):



У молекулі мальтози два залишки α -Д-глюкози зв'язані 1,4-глікозидним зв'язком; молекула лактози складається з залишків Д-галактози і Д-глюкози у β -формі. Прикладом невідновлюючих дихаридів є буряковий цукор – сахароза, яка складається з залишків Д-глюкози та Д-фруктози. Сахароза не має у своєму складі глікозидного гідроксилу, вона не може переходити у відкриту карбонільну форму і тому не відновлює оксид аргентуму та гідроксид купруму (II). Як і всі полісахариди, сахароза здатна гідролізуватися і проявляти властивості багатоатомних спиртів.

Задача 2. Які полісахариди називаються гомополісахаридами?

Еталон рішення: Вищі полісахариди є високомолекулярними речовинами, що складаються з сотен і тисяч залишків моносахаридів. Ці залишки можуть бути однаковими або різними; у першому випадку утворюються гомополісахариди, у другому – гетеро полісахариди. Найважливішими гомо полісахаридами є крохмаль та целюлоза. Обидва ці полісахариди при повній деструкції перетворюються у глюкозу. Склад обох речовин визначається формулою $(C_6H_{10}O_5)_n$. Залишки глюкози з'єднуються глікозидними зв'язками у довгі ланцюги, при цьому одна молекула своїм напівацетальним гідроксидом взаємодіє з спиртовим гідроксидом другої молекули:

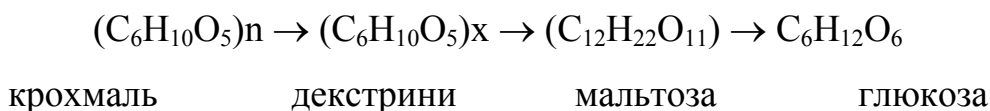


амілоза

Задача 3. Які продукти утворюються при частковому й повному гідролізі крохмалю?

Еталон рішення: Крохмаль та целюлоза практично не мають відновних властивостей, оскільки у своєму складі мають один напівацетальний гідроксил на декілька сот або навіть тисяч залишків глюкози.

При швидкому нагріванні крохмалю відбувається розщеплення його молекули на більш прості полісахариди, які називаються декстринами, з тією ж молекулярною формою, що і у крохмалю, але з меншим числом ланок. При кип'ятінні з мінеральними кислотами йде подальше ділення з утворенням спочатку мальтози, а потім глюкози. Таким чином, схема гідролізу крохмалю спрощено може бути представлена таким чином:

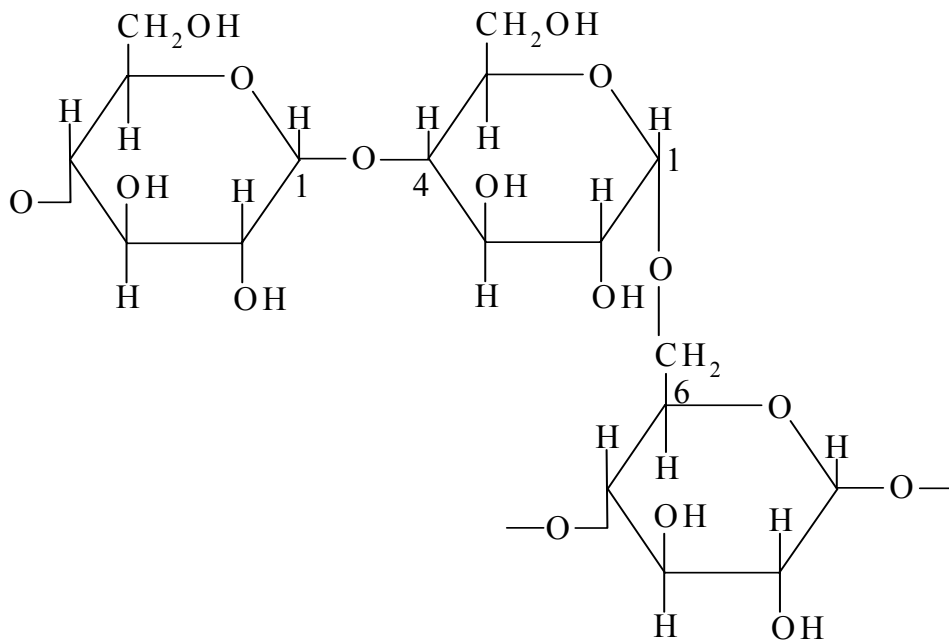


Задача 4. Наведіть будову тваринного й рослинного крохмалю.

Еталон рішення: Вивчення будови крохмалю показало, що він не є індивідуальною речовиною, а являє собою суміш двох фракцій – амілози та амілопектину. У більшості рослин крохмаль складається з 15-20 % амілози та 80-85 % амілопектину. Молекула амілози побудована з диглікозидних ланок, з'єднаних 1,4-глікозидними зв'язками. Молекула амілози складається з 200 до 1000 глюкозних залишків і має не площину, а просторову будову, утворюючи спіраль, виток якої складається з шести ланок. Така об'ємна будова є наслідком аксіального розміщення напівацетального гідроксилу у молекули α -глюкози. У середині спіралі молекули амілози є канал діаметром понад 5 нм. У цьому каналі можуть розташовуватися підхожі за розмірами молекули, утворюючи особливого роду комплекси, так звані сполуки включення. Таким комплексом є сполука амілози з йодом, що має синій колір; його утворення використовується для якісного визначення крохмалю.

Амілопектин – полісахарид розгалуженої будови з молекулярною масою понад мільйон (ступінь полімеризації 6000). Амілопектин, як і амілоза, складається з залишків α -D-глюкози, але його молекула має понад 30 розгалужень завдяки

наявності 1,6-глікозидних зв'язків. Розгалужена будова амілопектину надає його молекулі кулястої форми.



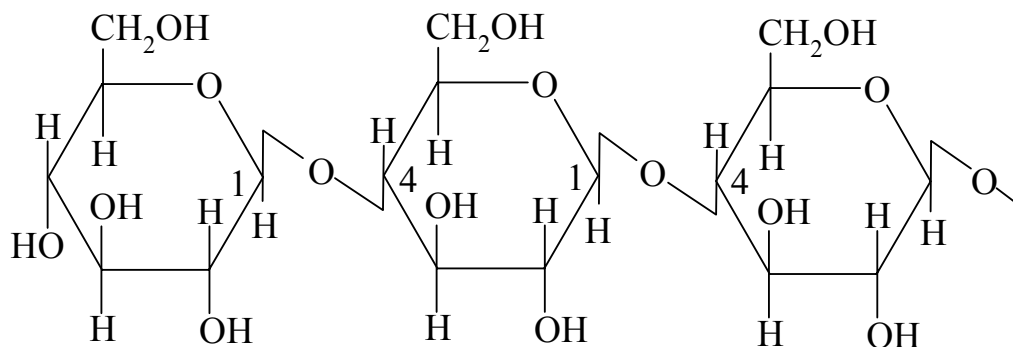
амілопектин

в усіх тваринних організмах міститься тваринний крохмаль – глікоген. Його молекула побудована за тим же типом, що і молекула амілопектину, але тому, що має набагато більше число розгалужень, глікоген добре розчиняється навіть у холодній воді. В організмі глікоген відіграє роль і запасного вуглеводу: особливо багато його у печінці (до 20 %) та у м'язах (до 4 %). Усі процеси життєдіяльності, у першу чергу робота м'язів, супроводжуються розщепленням глікогену, цей процес іде з виділенням енергії.

Задача 5. Наведіть склад і будову целюлози.

Еталон рішення: Целюлоза – найбільш поширений у природі полісахарид. Вона утворює стінки клітин рослин, обумовлює механічну міцність та еластичність рослинних тканин. Середня молекулярна маса целюлози рослинного походження коливається у межах від 100000 до 1000000. Молекули целюлози побудовані з

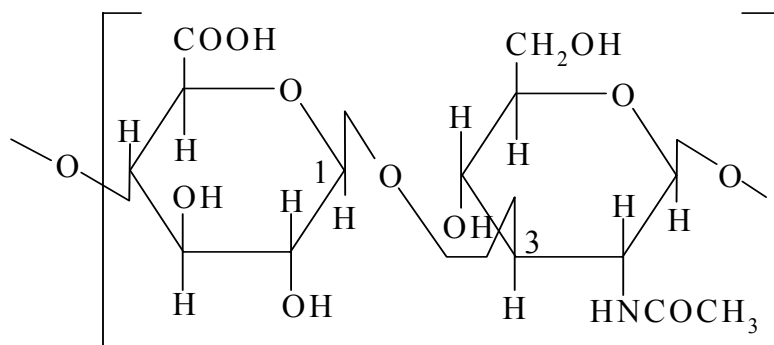
залишків β -D-глюкози, зв'язаних 1,4-глікозидними зв'язками, і мають лінійну будову:



целюлоза

Задача 6. Які полісахариди називаються гетерополісахаридами? Назвіть їх складові компоненти.

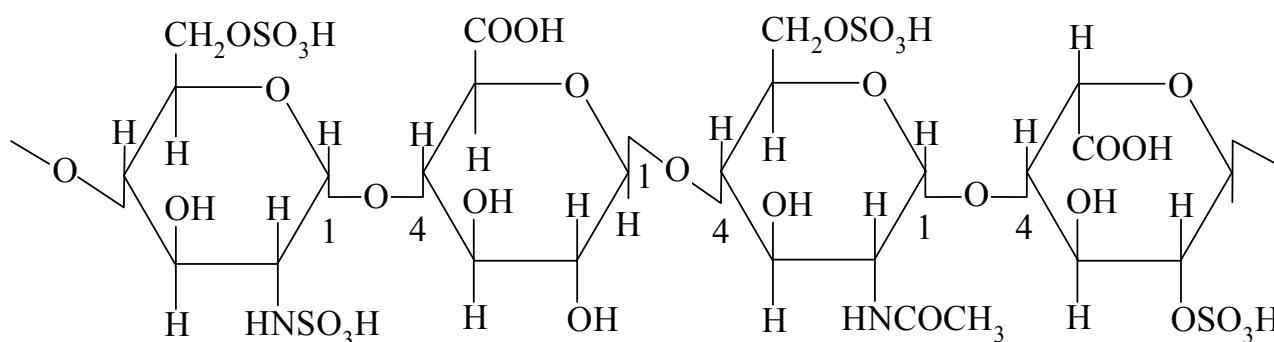
Еталон рішення: Полісахариди, молекули яких побудовані з залишків різних моносахаридів, називають гетеро полісахаридами. Вони широко розповсюджені у природі у вигляді комплексів з білковими речовинами. Так, у з'єднувальній тканині, у скловидному тілі ока, суглобовій рідині міститься гіалуронова кислота, при гідролізі якої утворюється глюкозамін, глюкуронова та оцтова кислоти. Структурними елементами гіалуронової кислоти є глюкуронова кислота та N-ацетилглюкозамін, поєднані один з одним β -1,4-глікозидними зв'язками; дисахаридні фрагменти поєднані один з одним β -1,4-глікозидними зв'язками:



β -D-глюкуронова кислота N-ацетил-D-глюкозамін

1-3-глікозидний зв'язок

В органах та тканинах тварин та людини міститься гетеро полісахарид – гепарин. Особливо його багато у печінці, легенях, серці, скелетних м'язах. Його виділено у кристалічному стані, і він знаходить широке застосування як засіб проти скипання крові (антикоагулянт). До складу молекули гепарину входять глюкуронова кислота та частково сульфований глюкозамін:



Гепарин

Лабораторні досліді:

Дослід 1. В 4 пробірки налити по 1-2 мл розчину глюкози, лактози, мальтози й сахарози, додати по 1 мл фелінгової рідини й нагріти. Спостерігаєть утворення червоного закису купруму в пробірках 1,2,3, а у 4 пробірці проба негативна.

Дослід 2. в пробірку налити 2 мл розчину крохмалю й додати декілька крапель розчину йоду. Спостерігається темно-синє забарвлення, обумовлене утворенням полійодидного комплексу з крохмалом.

Питання та вправи:

№ 1

1. Наведіть механізм реакції взаємодії β -Д-галактопіранози (формулою Хеурсу) з етиловим спиртом. Назвіть отриману сполуку.

2. З яких моносахаридних ланок побудована целюлоза? Напишіть будову фрагменту целюлози й вкажіть характер зв'язки між залишками моносахаридів.

№ 2

1. Напишіть формули енантіомерів фруктози. Скільки хіральних центрів має ця молекула?
2. Напишіть реакцію гідролізу сахарози. Назвіть отримані сполуки. Вкажіть глікозидний зв'язок в молекулі сахарози.

№ 3

1. Покажіть явище оксо-окситаутомерії на прикладі Д-галактози. До складу якого дисахариду входить галактоза?
2. Які полісахариди називаються мукополісахаридами? Напишіть будову компонентів хондроїтин-6-сульфату й вкажіть характер зв'язку між ними.

№ 4

1. Напишіть реакцію отримання метил- β -D-глюкопіранозиду. Проведіть його гідроліз.
2. Наведіть будову Хондроїтин-4-сульфату. Які моносахариди входять до його складу.

№ 5

1. Які перетворення будуть відбуватися з α -D-рибозою у лужному середовищі? Напишіть схему реакції.
2. Напишіть рівняння реакції отримання глікозиду з дисахариду мальтози та етилового спирту.

№ 6

1. Напишіть реакцію взаємодії β -D-глюкопіранози (формулою Хеуорсу) з йодистим метилом. Назвіть отриману сполуку. Наведіть його гідроліз.

2. На які фракції поділяється рослинний крохмаль? Як він розрізняється за будовою?

№ 7

1. Які моносахариди називаються епімерами? Напишіть схему епімеризації Д-глюкози.
2. Напишіть формулу дисахариду, що складається з Д-глюкуронової кислоти й N-ацетилглюкозаміну, зв'язаних 1,3-глікозидним зв'язком. До складу якого біополімеру входить цей фрагмент?

№ 8

1. За допомогою якої реакції можна доказати наявність декількох гідроксильних груп в молекулі глюкози? Напишіть рівняння цієї реакції.
2. Наведіть будову амілопектину. Які продукти отримуються при його гідролізі?

№ 9

1. Наведіть механізм реакції взаємодії β -Д-фруктофуранози з етиловим спиртом. Назвіть продукт реакції.
2. Наведіть будову сахарози й поясніть причину відсутності відновних властивостей.

№ 10

1. Напишіть схему реакції утворення 1,6-дифосфату β -Д-фруктози із відповідного моносахариду й фосфорної кислоти.
2. З яких моносахаридних ланок побудований глікоген? Напишіть будову молекули глікогена й покажіть розгалуження ланцюгу.

№ 11

1. Покажіть явище оксо-окситаутомерії на прикладі фруктози. До складу якого дисахариду входить фруктоза?

2. Напишіть реакцію гідролізу лактози (молочного цукору). Назвіть отримані сполуки. Вкажіть глікозидний зв'язок в молекулі лактози.

№ 12

1. Напишіть будову α -D-галактопіранози формулою Хеуорсу й реакцію взаємодії її з метиловим спиртом. Наведіть механізм реакції.
2. Напишіть реакцію гідролізу молочного цукору (лактози). Назвіть отримані моносахариди. Чи будуть вони володіти відновними властивостями?

№ 13

1. Покажіть явище оксо-окситаутомерії на прикладі фруктози. До складу якого дисахариду входить фруктоза?
2. Напишіть реакцію гідролізу лактози (молочного цукору). Назвіть отримані сполуки. Вкажіть глікозидний зв'язок у молекулі лактози.

№ 14

1. Напишіть формули енантіомерів фруктози. Скільки хіральних центрів має ця молекула?
2. Напишіть реакцію гідролізу сахарози. Назовіть отримані сполуки. Вкажіть глікозидний зв'язок в молекулі сахарози.

№ 15

1. Які моносахариди називаються епімерами? Напишіть схему епімеризації D-глюкози.
2. Напишіть формулу дисахариду, що складається із D-глюкуронової кислоти й N-ацетилглюкозаміну, зв'язаних 1,3-глікозидним зв'язком. До складу якого біополімеру входить цей фрагмент?

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Тюкавкина Н.А. Бауков Ю.И. Биоорганическая химия. М.: – Медицина, 1985.
2. Руководство к лабораторным занятиям по биоорганической химии. Под ред. Тюкавкиной Н.А. М.: – Медицина, 1985.
3. Губський Ю.І. Біоорганічна хімія. Вінниця: – Нова книга, 2004.
4. Шаповал Л.Г., Чеховський В.Д., Петюніна В.М. Навчальний посібник з органічної хімії. Харків: – ХДМУ, 1994.
5. Теоретический курс по биологической и биоорганической химии (учебное пособие). Модуль 1. Биологически важные классы биоорганических соединений. Биополимеры и их структурные компоненты / Сырвая А.О., Шаповал Л.Г., Петюнина В.Н., Ткачук Н.М., Шапарева Л.П., Макаров В.А., Чеховской В.Д., Грабовецкая Е.Р., Бачинский Р.О., Наконечная С.А. – Харьков, ХНМУ. – 2013.

ВУГЛЕВОДИ. ОЛІГО- та ПОЛІСАХАРИДИ

Методичні вказівки для самостійної роботи студентів 1-го курсу з біологічної
ті біоорганічної хімії (Модуль 1)

Укладачі:

Г.О. Сирова,
Л.Г. Шаповал,
В.М. Петюніна,
Є.Р. Грабовецька,
Н.М. Ткачук,
В.О. Макаров,
С.В. Андрєєва,
Л.В. Лук'янова,
С.А. Наконечна,
Р.О. Бачинський,
С.М. Козуб,
Т.С. Тішакова,
О.Л. Левашова,
Н.В. Вакуленко,
Н.М. Чаленко.

Відповідальний за випуск Наконечна С.А.

План 2013. Ризографія.

Умов. др. арк. 1,25 тираж 200 екз.

ФЛП Томенко Ю.І.

м. Харків, пл. Руднева,4