

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна
Должность: проректор по учебной работе
Дата подписания: 14.09.2022 16:36:53
Уникальный программный ключ:
0b817ca911e6668abb13a5d4260b9e3f1c1feabb75e943d744b51fda56d089

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии



УГЛЕВОДЫ

Методические указания к практическим занятиям и самостоятельной работе по курсу «Органическая химия» для студентов направления подготовки 04.03.01 Химия

Курск 2020

УДК 547.114

Составители Л.М.Миронович

Рецензент:

Кандидат химических наук, доцент *С.Д.Пождаева*

Углеводы: методические указания к практическим занятиям и самостоятельной работе по курсу «Органическая химия» для студентов направления подготовки 04.03.01 Химия / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Л. М. Миронович. Курск, 2020, 17 с: Библиогр.: 17 с.

Методические указания предназначены для углубленного изучения углеводов курса «Органическая химия» для студентов очной формы обучения, а также для преподавателей, научных сотрудников, аспирантов и инженеров кафедры органической и аналитической химии.

Методические указания соответствуют требованиям программы, утвержденной учебно-методическим объединением по курсу «Органическая химия» для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия».

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать 21.02.20. Формат 60x84 1/16
Усл.печ.л. 1,14 Уч.-изд.л. 0,89 Тираж 50 экз. Заказ 101 Бесплатно.
Юго-Западный государственный университет.
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94

СОДЕРЖАНИЕ

	с
1 Краткие теоретические сведения.	3
2 Вопросы для самоподготовки.	9
3 Примеры ответов на тестовые задания.	10
4 Тестовые задания.	12
5 Литература.	17

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Термин “углеводороды” предложен в 1844 г. российским химиком К.Г.Шмидтом $[C_x(H_2O)_y]$. К углеводородам относят многочисленную группу природных и синтетических веществ, которые являются полигидроксильными соединениями, которые имеют в своем составе альдегидную либо кетонную группы, или образуют их при гидролизе.

Углеводы (сахара) широко распространены в природе. Они составляют до 80% массы сухого остатка растений и приблизительно 2% сухого остатка млекопитающих.

Целлюлоза является опорным материалом клеток растений. Биополимеры на основе углеводов обеспечивают нас одеждой (хлопок, лен, вискоза); строительным материалом и топливом (древесина); пищей с высокой энергетической ценностью (крахмал, сахароза).

Млекопитающие организмы не способны к синтезу углеводов и получают их с пищей растительного происхождения. В растениях углеводороды образуются с оксида углерода (IV) и воды в процессе сложной реакции фотосинтеза, которая проходит за счет солнечной энергии с участием зеленого пигмента растений – хлорофилла.

Изучение данной темы является базовой в органической химии, вследствие большого биологического значения и применения в хозяйстве. Данная методическая разработка, предназначена для углубленного изучения темы, укрепления навыков по химическим свойствам углеводов, написанию структурных формул различных классов углеводов и их применения.

Углеводы (сахара) делят на моносахариды (альдозы, кетозы) и полисахариды (олигосахариды, в том числе дисахариды (сахароза, лактоза, целлобиоза) и полисахариды (крахмал, целлюлоза).

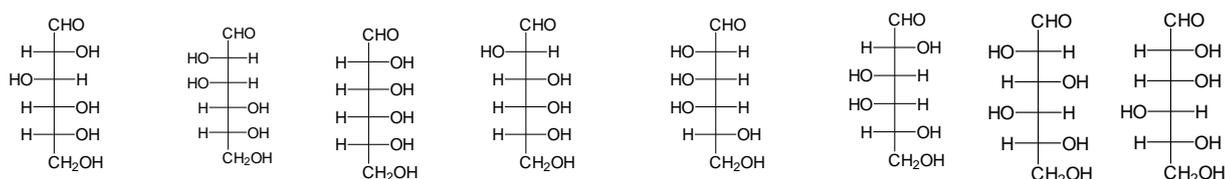
Все изомеры делят на D– и L–стереохеометрические ряды (схема 1), принадлежность к которым определяется конфигурацией глицеринового альдегида, то есть по конфигурации хирального атома углерода, максимально отдаленного от карбонильной группы.

Половина стереоизомеров относится к D-ряду, а другая половина к L-ряду, и они являются оптическими антидотами (D-глюкоза, L-глюкоза), то есть *энантиомерами*. Альдогексозы существуют в виде 8 пар энантиомеров. *Диастереомеры* – это пространственные изомеры моносахаридов, которые отличаются конфигурацией одного или нескольких атомов углерода и не отличаются от энантиомеров.

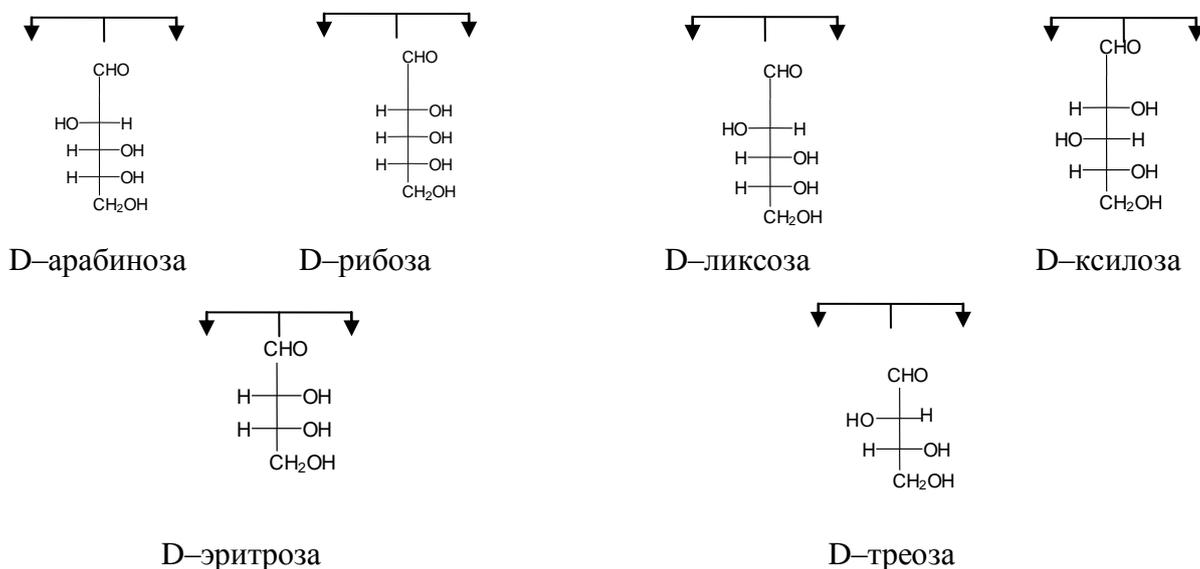
Если диастереомеры различаются конфигурацией лишь одного хирального атома углерода, то их называют *эпимерами*.

Оптическая активность – это способность веществ вращать площадь поляризованного луча света. Вращение площади света в правую сторону обозначают знаком (+), а в левую сторону – знаком (-).

Схема 1 – Генетический ряд D-глицеринового альдегида



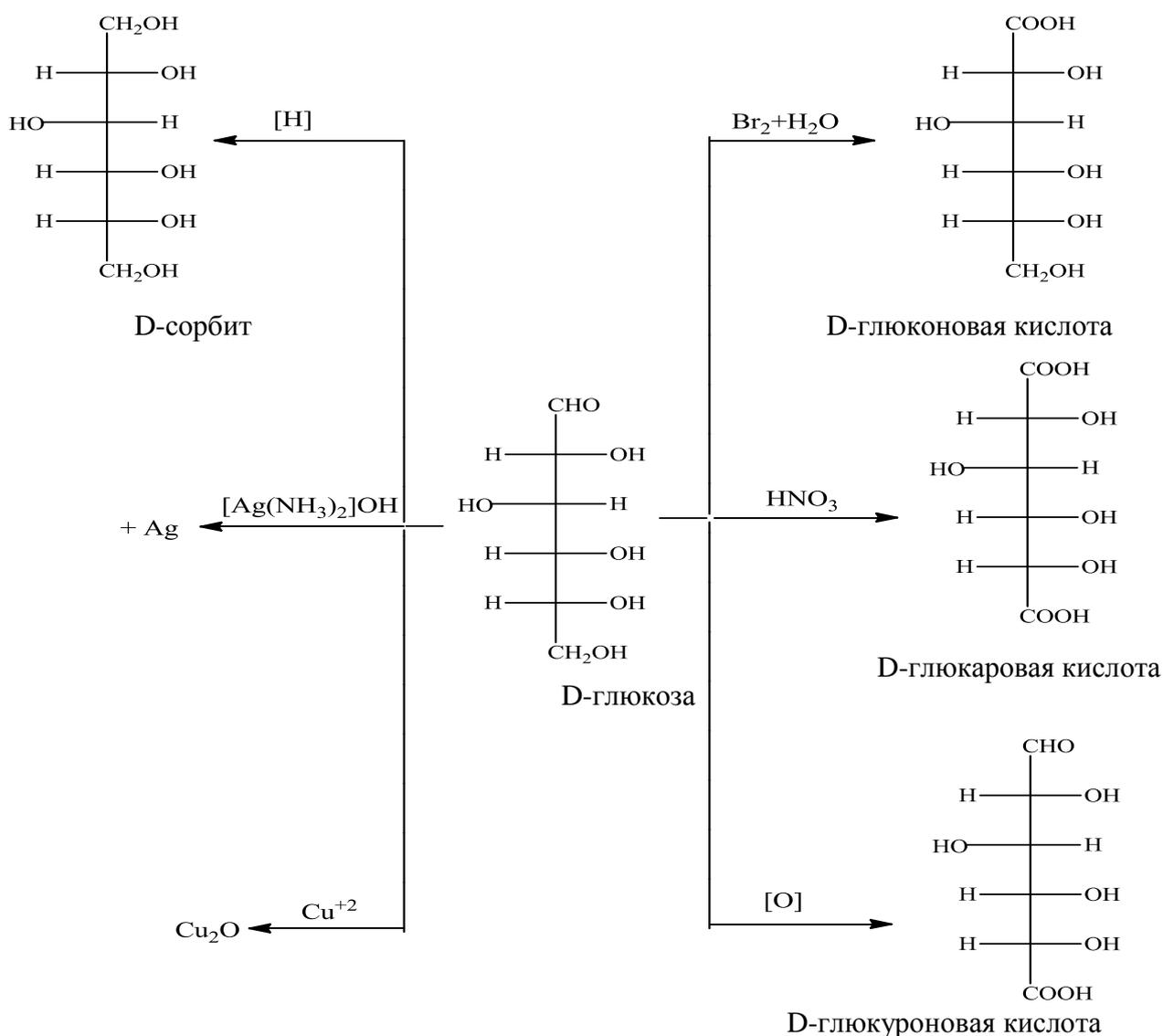
D-глюкоза D-манноза D-аллоза D-альтроза D-галола D-галактоза D-идоза D-гулоза



Химические свойства. Восстановление проводят водородом в присутствии катализатора (никель, палладий), при этом образуются многоатомные спирты. D-Ксилит (из D-ксилозы) и D-сорбит (из D-глюкозы) применяют как заменители сахара.

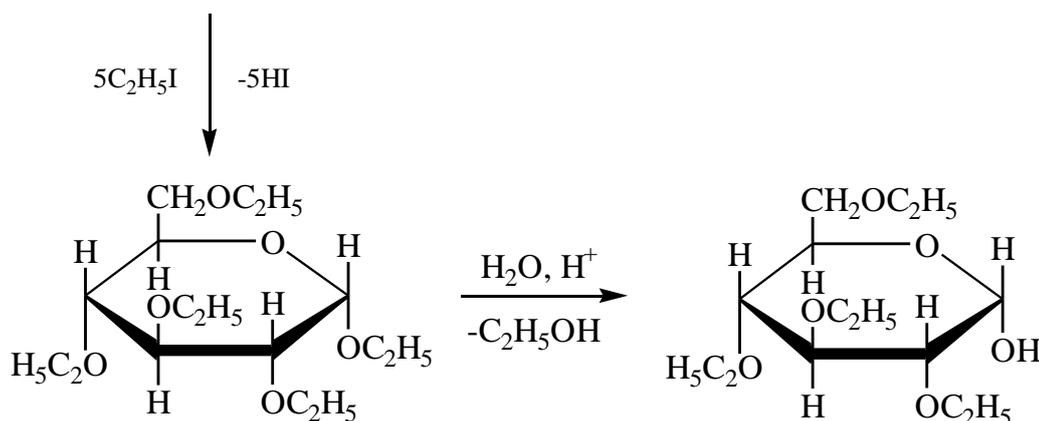
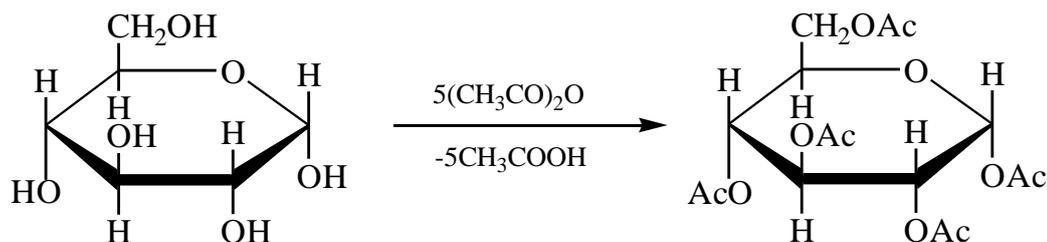
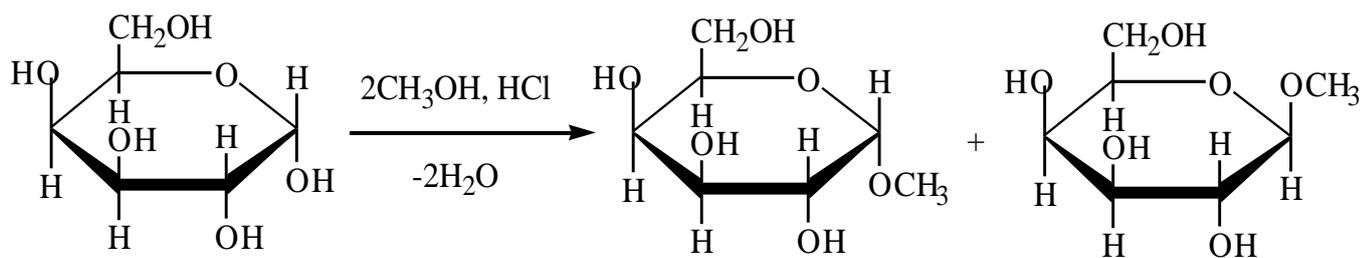
Слабые окислители приводят к окислению альдегидной группы с образованием альдоновых кислот. Сильные окислители приводят к окислению альдегидной и первичной спиртовой группы с образованием альдаровых кислот.

Селективное окисление первичной спиртовой группы приводит к образованию уроновых кислот.



Изомерные превращения моносахаридов под действием щелочей называют *эпимеризацией*. Эпимеризация происходит через эндиольную форму и образуется смесь трех моносахаридов.

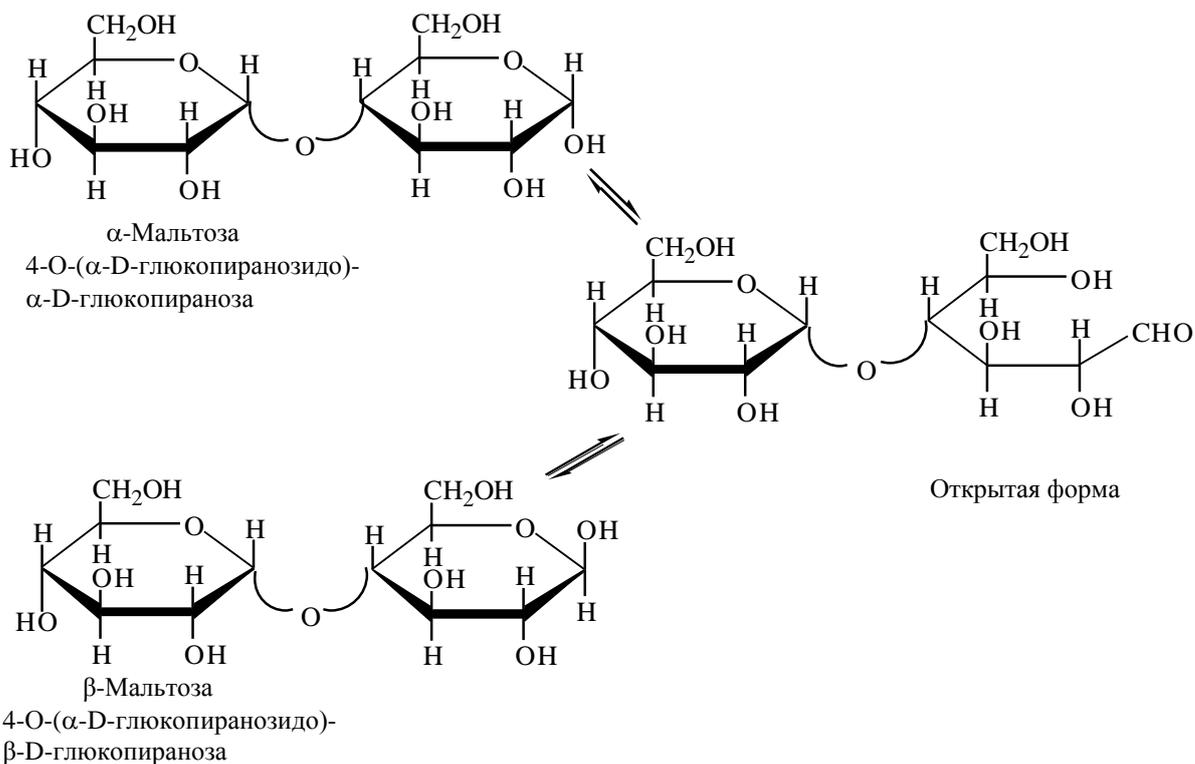
Действие галогеналканов, диметилсульфата $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ на моносахариды приводит к гликозидам, алкилированным по всем гидроксильным группам. Гидролизу подвергается только гликозидная связь.



Дисахаридами называют углеводы, молекулы которых состоят из двух остатков моносахаридов одинакового или различного строения, соединенных между собой гликозидной связью.

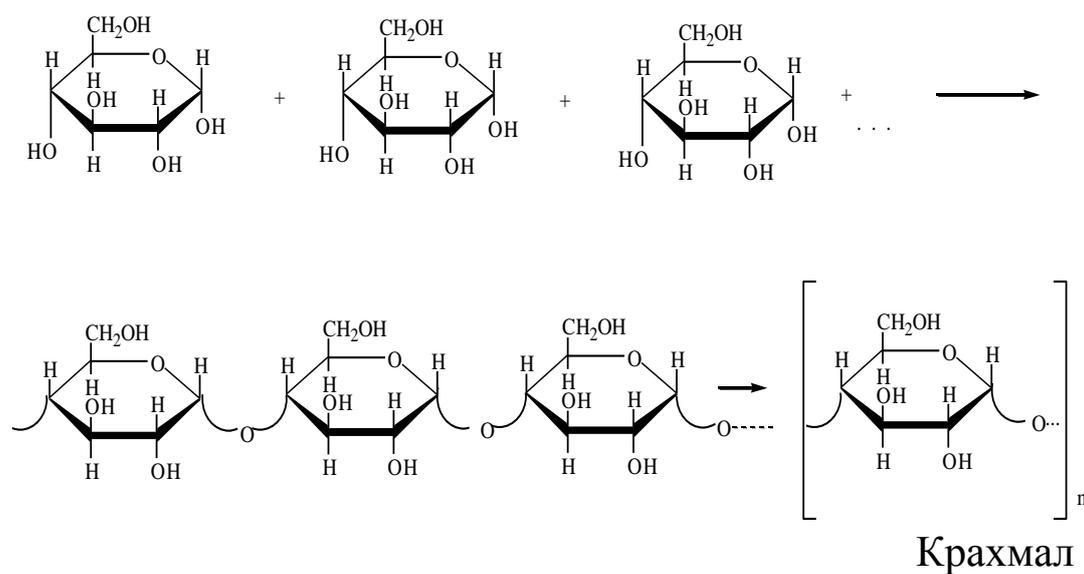
Наиболее распространенными в природе являются: сахароза (свекловичный или тростниковый сахар); мальтоза (солодовый сахар); лактоза (молочный сахар); целлобиоза (продукт гидролиза древесины) и имеют брутто-формулу $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Восстанавливающие дисахариды - это дисахариды образованные из остатков двух моносахаридов, соединенных между собой глюкозид-гликозидной связью за счет полуацетальной гидроксильной группы одного моносахарида и спиртовой гидроксильной группы другого моносахарида. К ним относят: мальтозу, лактозу, целлобиозу.



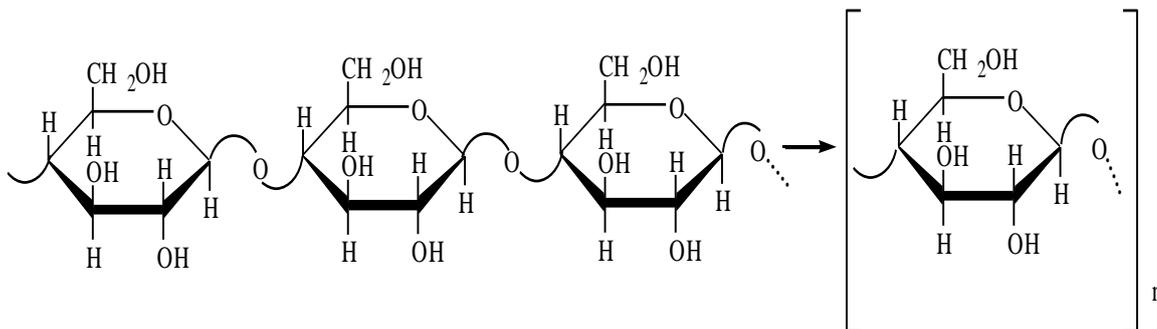
Невосстанавливающие дисахариды – это дисахариды, гликозидная связь в которых образована за счет полуацетальных гидроксильных групп двух молекул. Существуют в растворах только в циклической форме, не проявляют восстановительных свойств, не подвергаются мутаротации.

Полисахариды – это соединения, молекулы которых имеют более десяти моносахаридных звеньев, соединенных O-гликозидной связью.



Крахмал является источником резервной энергии в растениях (картофель, семечки, корни). Крахмал содержит от 15 до 25% растворимой в воде амилозы и 75–78% нерастворимого в воде амилопектина.

Полисахарид – *целлюлоза*, является составной частью оболочек растительных клеток. В состав древесины входит от 50 до 70% целлюлозы (50% - хвойные породы), а в состав хлопка – приблизительно 90–98% целлюлозы.



Вопросы для самоподготовки

- 1 Дайте определение углеводам.
- 2 Классификация моносахаридов, имеющих 6 атомов углерода в основной цепи.
- 3 Почему атомы углерода являются хиральными центрами. Поясните на примере L-галактозы.
- 4 Объясните явление мутаротации на примере D-глюкозы.
- 5 Что понимают под эпимеризацией моносахаридов? Покажите на примере.
- 6 Напишите формулы Фишера, Хеурса, Толленса для D-фруктозы.
- 7 Дайте понятие о полуацетальных формах моносахаридов.
- 8 Напишите аномеры D-маннозы.
- 9 Сколько хиральных центров содержит D-галактоза и D-рибоза?
- 10 Напишите превращения, характеризующие изомеризацию D-глюкозы в щелочной среде.
- 11 Дайте понятие гликозидам.

- 12 Напишите реакцию взаимодействия D-галактозы с фенилгидразином. Где находит применение данная реакция?
- 13 Напишите реакции окисления D-галактозы под действием различных окислителей.
- 14 Какой продукт может быть получен по схеме синтеза Килиани-Фишера из D-треозы?
- 15 Напишите структурную формулу сахарозы и ее гидролиз в кислой среде.
- 16 Напишите структурную формулу целлобиозы и ее гидролиз в кислой среде.
- 17 Напишите реакцию полного алкилирования лактозы.
- 18 Дайте характеристику восстанавливающим сахарам.
19. Напишите общую формулу крахмала и приведите полный гидролиз его под действием ферментов.
- 20 Напишите общую формулу целлюлозы. Где находит применение целлюлоза в различных отраслях промышленности?

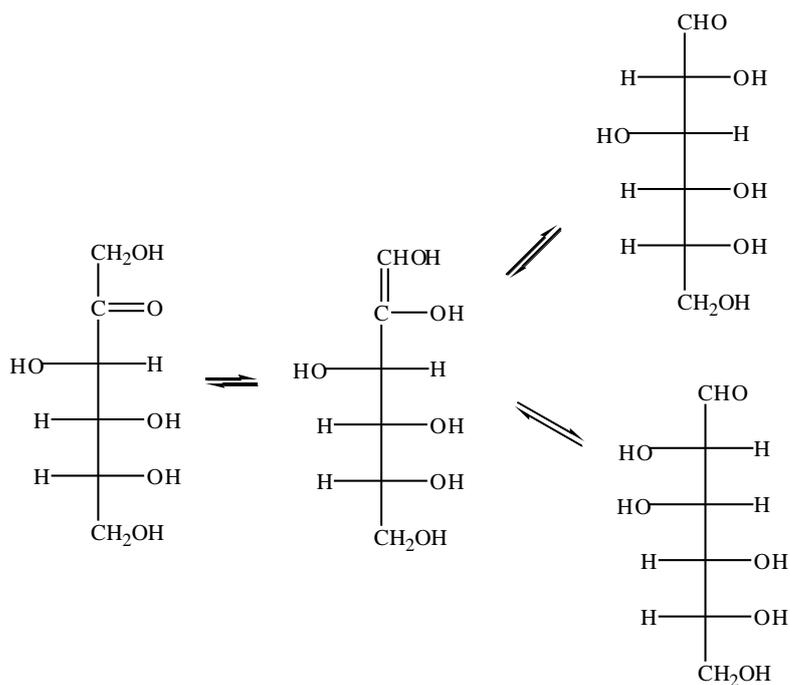
Примеры ответов на тестовые задания

Пример 1. В щелочной среде наряду с D-фруктозой в растворе имеются

- | | |
|----------------------------|----------------------------|
| а) D-галактоза, D-глюкоза; | б) D-галактоза, D-манноза; |
| в) D-рибоза, D-глюкоза; | г) D-манноза, D-глюкоза |

Ответ: Под действием разбавленных щелочей (или органических оснований) при нагревании эпимерные альдозы переходят друг в друга и соответствующие кетозы. Аналогично кетозы переходят в эпимерные альдозы.

Эпимеризация объясняется енолизацией кетозы (ендиольной формы) под действием щелочи. Далее ендиольная форма может самопроизвольно стабилизироваться с образованием двух эпимерных углеводов (D-манноза, D-глюкоза). Превращение происходит самопроизвольно и поэтому в растворе существует три углевода. Напишем превращения D-фруктозы в щелочной среде.



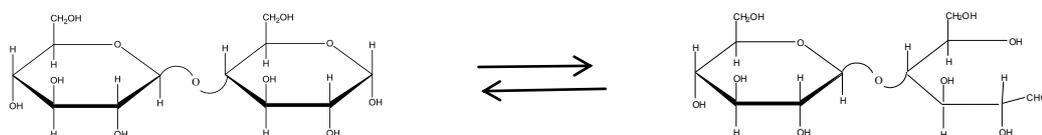
D-фруктоза ендиольная форма D-манноза и D-глюкоза

Ответ: Совместно с D-фруктозой в растворе находятся D-манноза и D-глюкоза (пункт г).

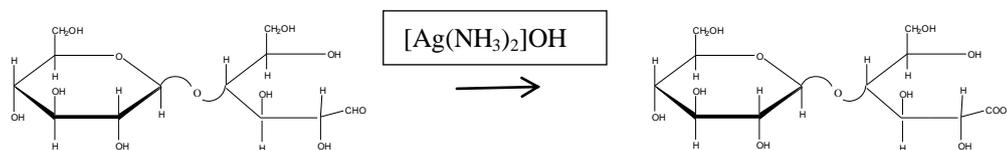
Пример 2. При окислении α-целлобиозы реактивом Толленса образуется



Ответ: Все углеводы в растворах существуют в открытой и полуацетальной формах за счет кето-енольной таутомерии, что можно представить следующей схемой



В полуацетальной форме α -целлобиоза не вступает в реакцию с реактивом Толленса, а в открытой форме, имеющей альдегидную группу происходит ее окисление до карбоксильной группы по уравнению



В ответе имеются две формулы, имеющие карбоксильные группы в открытой форме, но формула в подпункте в) не является целлобиозой. Выбираем ответ а).

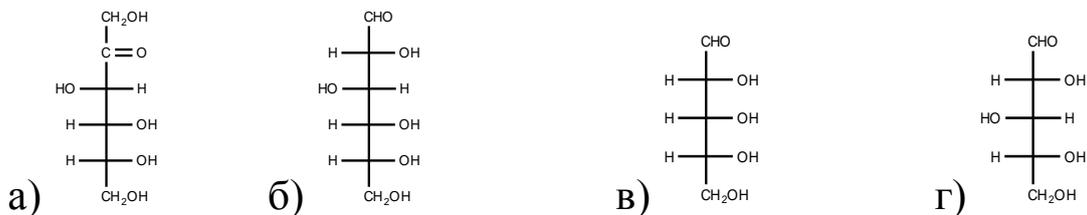
Ответ: а)

Тестовые задания

- 1 Относительная конфигурация моносахаридов (D-, L-) определяется по стандарту.....
- 2 Зеркальные изомеры углеводов являются
 - а) эпимерами; б) энантиомерами; в) диастереомерами;
 - г) аномерами.
- 3 Изомерные превращения моносахаридов под действием щелочей называют.....
- 4 D-глюкоза и L-глюкоза являются
 - а) эпимерами; б) аномерами; в) диастереомерами; г) энантиомерами
- 5 В водном растворе моносахариды существуют в виде
 - а) 4 таутомерных форм; б) 2 таутомерных форм;
 - в) 3 таутомерных форм; г) 5 таутомерных форм.
- 6 В растворах переход одной формы в другую происходит
 - а) дискретно; б) непрерывно; в) не происходит; г) постепенно.
- 7 Изобразить полуацетальные формы в виде пиранозного и фуранозного циклов предложил
 - а) Колли; б) Толленс; в) Фишер; г) Хеуорс.
- 8 Выберите соответствие приведенных формул формуле D-галактозы



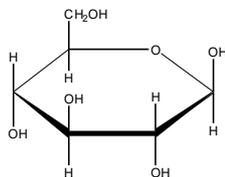
9 Из приведенных формул выберите формулу D-рибозы



10 Выберите соответствие приведенных формул формуле L-ГЛЮКОЗЫ

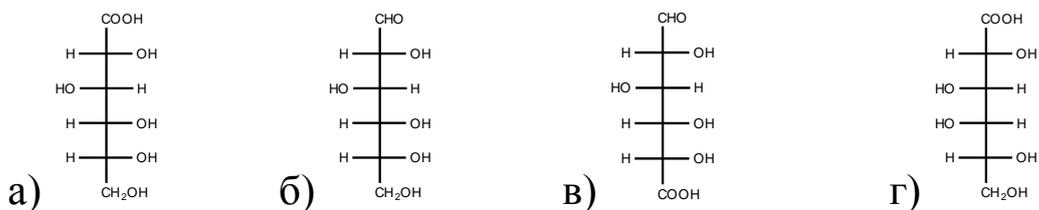


11 Приведенная формула является

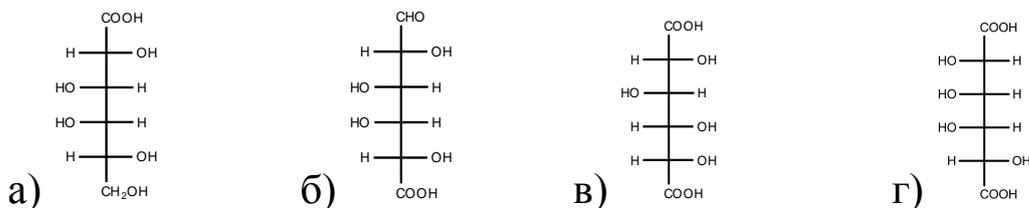


- а) α-D-глюкопиранозой; б) α-D-галактопиранозой;
 в) β-D-глюкопиранозой; г) β-D-маннопиранозой

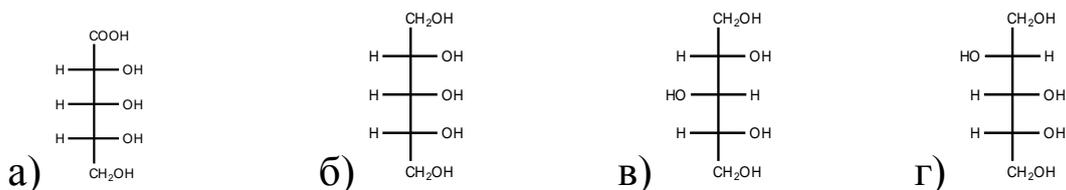
12 Окисление D-глюкозы в мягких условиях (.....) приводит к образованию



13 Действие сильных окислителей (.....) на D-талозу приводит к образованию



14 Восстановление водородом в присутствии никелевого катализатора D-рибозы приводит к образованию



15 Слабые окислители приводят к окислению моносахаридов с образованием

- а) уоновых кислот; б) альдаровых кислот;
 в) альдоновых кислот; г) многоатомных спиртов

16 При действии реактива Толленса (.....) на альдозы образуется

17 При действии реактива Толленса на раствор α-метил-D-глюкопиранозиды образуется

- а) осадок красного цвета; б) осадок серебра;
 в) появление осадка не наблюдается; г) осадок черного цвета.

18 Выберите соответствие приведенных формул формуле, которая является реактивом Толленса

- а) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$; б) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$;
 в) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]\text{OH}$; г) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{OH}$

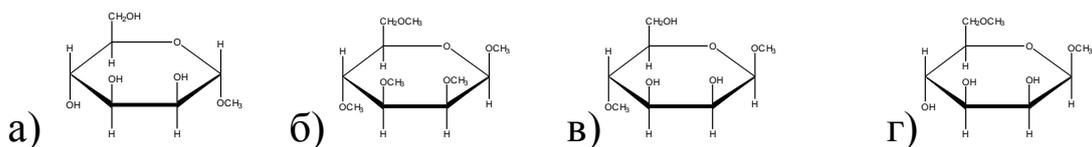
19 В процессе выведения токсических веществ из организма принимают участие

- а) уоновые кислоты; б) альдаровые кислоты;
 в) альдоновые кислоты; г) моносахариды

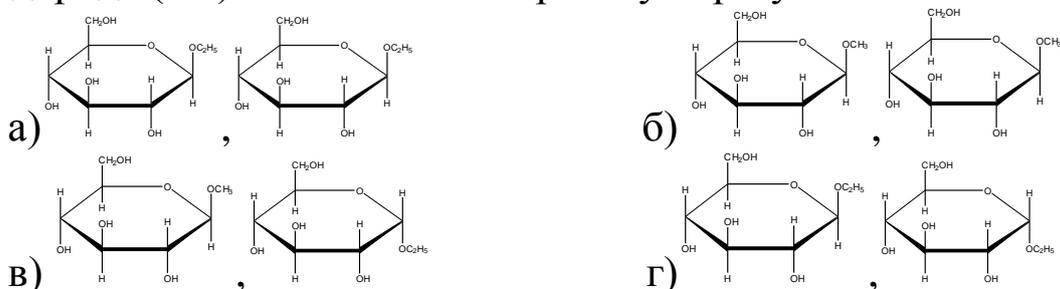
20 В щелочной среде наряду с D-маннозой в растворе имеются

- а) D-галактоза, D-глюкоза; б) D-галактоза, D-рибоза;
 в) D-фруктоза, D-глюкоза; г) D-манноза, D-глюкоза.

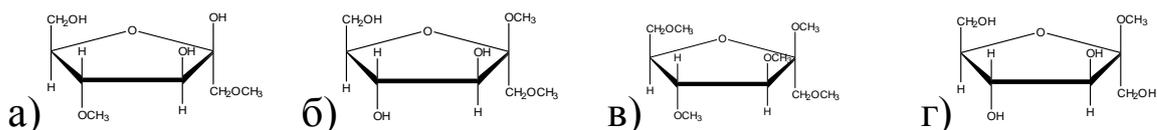
21 При действии йодметана в избытке на β-D-маннопиранозу образуется



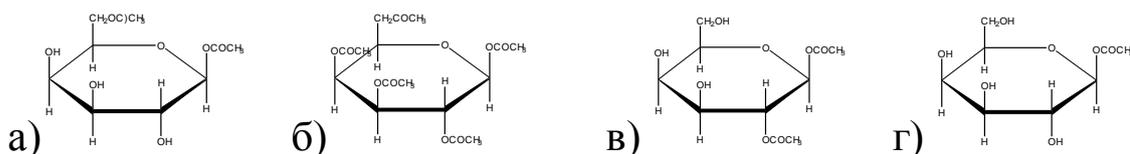
22 При действии спирта (этанола) в присутствии хлористого водорода (газ) на α -D-глюкопиранозу образуются



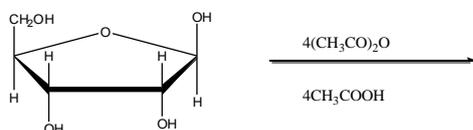
23 Выберите соответствие утверждения из предложенных структурных формул, что при действии избытка йодметана на β -D-фруктофуранозу образуется



24 Ацилирование избытком уксусного ангидрида β -D-галактопиранозы приводит к образованию

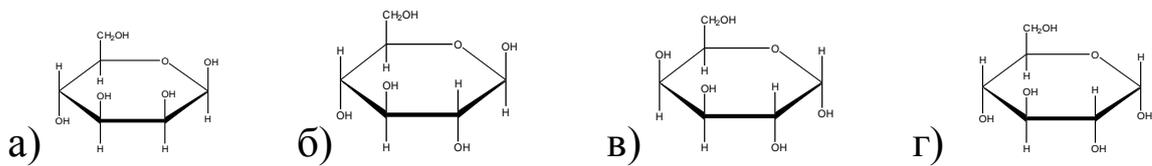


25 По приведенной схеме образуется

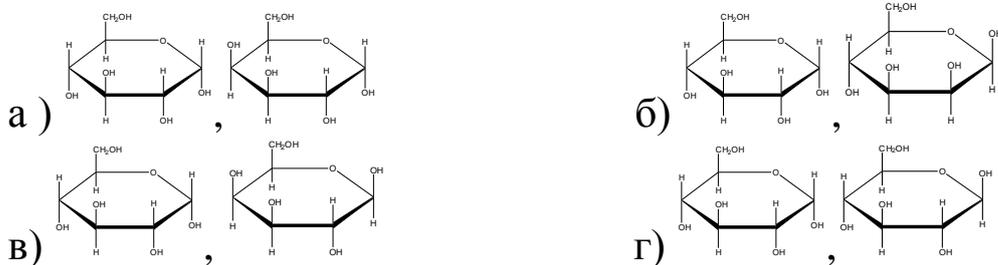


- а) β -ацетил-D-рибофураноза; б) α -ацетил-D-рибофураноза;
в) 1,2,3,5-тетраацетил- β -D-рибофураноза;
г) 1,2,3,5-тетраацетил- α -D-рибофураноза.

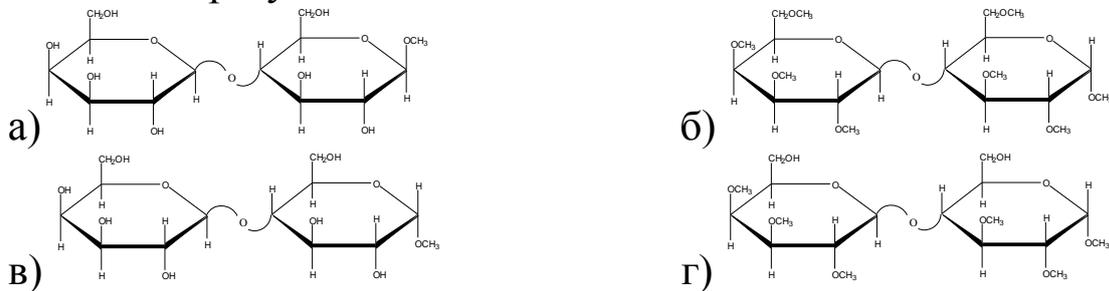
26 Из приведенных формул выберите углевод, который образуется при полном гидролизе крахмала



27 Выберите соответствие приведенным ответам утверждение того, что гидролиз β -мальтозы приводит к образованию



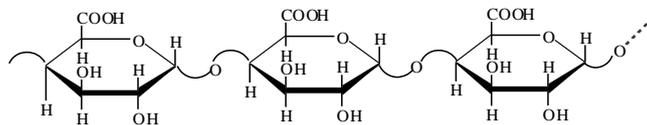
28 При метилировании избытком хлорметана в щелочной среде α -лактозы образуется



29 Из приведенных формул выберите формулу, которая отвечает открытой форме α -целлобиозы



30 Приведенная формула является.....



Литература

1. Реутов О. А. Органическая химия [Текст]: в 4 ч.: учебник для студентов вузов. Ч. 1 / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. – 567 с.

2. Березин Б. Д. Курс современной органической химии: Учебное пособие / Б. Д. Березин, Д. Б. Березин. – 2-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2003. – 768 с.

3. Иванов В. Г. Органическая химия: Учеб. пособие для студ. вуз. / В. Г. Иванов; В. А. Горленко, О. Н. Гева. – М.: Мастерство, 2003. – 620 с.

4. Физико-химические свойства органических соединений [Текст]: справочник / под общ. ред. А. М. Богомольного. – М.: Химия: Колос, 2008. – 543 с.

5. Травень В. Ф. Органическая химия в 3 ч.: учебное пособие для вузов. Ч.3 / В. Ф. Травень. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2013. – 388 с.

6. Миронович Л. М. Биоорганическая химия. Базовый курс [Текст]: учебное пособие / Л. М. Миронович, С. М. Иванов – Курск: Юго-Зап. гос. ун-т., 2019. – 191 с.

7. Сулейманова Н. А. Органическая химия [Электронный ресурс]: избранные темы курса, лабораторные работы и задания для самостоятельной подготовки и освоению курса / Н. А. Сулейманова. – Екатеринбург, 2017. – Режим доступа: <http://elar.uspu.ru/handle/uspu/6416>