

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
СЕВЕРНОГО ЗАУРАЛЬЯ»**

# **ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

## **Часть 2**

**Учебно-методическое пособие**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Государственный аграрный университет Северного Зауралья»  
Агротехнологический институт  
Кафедра общей химии им. И. Д. Комиссарова

# **ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

## **Часть 2**

Учебно-методическое пособие

Текстовое (символьное) электронное издание

Редакционно-издательский отдел ФГБОУ ВО ГАУ Северного Зауралья  
Тюмень 2023

© Л. Н. Барabanщикова, М. К. Киршина,  
О. В. Рыбачук, В. Е. Разманова, сост., 2023  
© ФГБОУ ВО ГАУ Северного Зауралья, 2023

ISBN 978-5-98346-140-6

**Рецензенты:**

профессор, Высшая нефтяная школа, ФГБОУ ВО «Югорский государственный университет», доктор биологических наук М. П. Сартаков;  
доцент кафедры общей биологии, ФГБОУ ВО ГАУ Северного Зауралья,  
кандидат сельскохозяйственных наук К. В. Моисеева

**Органическая химия. Часть 2** : учебно-методическое пособие / авторы-составители : Л. Н. Барабанщикова, М. К. Киршина, О. В. Рыбачук, В. Е. Разманова. – Тюмень : ГАУ Северного Зауралья, 2023. – 113 с. – URL: <https://www.tsaa.ru/documents/publications/2023/barabanshikova.pdf>. – Текст : электронный.

Учебно-методическое пособие разработано в рамках курса «Химия» для студентов направлений подготовки 35.03.04 Агрономия, 35.03.07 Технология производства и переработки сельскохозяйственной продукции, 35.03.03 Агрехимия и агропочвоведение, 35.03.05. Садоводство, 35.03.08 Водные биоресурсы и аквакультура, 36.03.01 Ветеринарно-санитарная экспертиза, 36.03.02 Зоотехния, 19.03.02 Продукты питания из растительного сырья, 05.03.06. Экология и природопользование, 06.03.01. Биология, 35.03.01 Лесное дело, 20.03.02 Природообустройство и водопользование и специалитета 36.05.01 Ветеринария.

Учебно-методическое пособие рекомендовано к изданию методической комиссией Агротехнологического института ГАУ Северного Зауралья (протокол №8 от 16 мая 2023г.)

Текстовое (символьное) электронное издание

© Л. Н. Барабанщикова, М. К. Киршина,  
О. В. Рыбачук, В. Е. Разманова, сост., 2023  
© ФГБОУ ВО ГАУ Северного Зауралья, 2023

## Содержание

	Введение.....	4
1	Липиды.....	6
1.1	Жиры.....	9
1.2	Воски.....	15
1.3	Сложные липиды.....	16
	Лабораторная работа. Изучение свойств жиров и мыла. Получение мыла.....	18
2	Углеводы.....	22
2.1	Классификация углеводов.....	23
2.2	Моносахариды.....	24
2.2.1	Стереоизомерия моносахаридов.....	27
2.2.2	Таутомерия.....	32
2.3	Олигосахариды.....	48
2.3.1	Восстанавливающие дисахариды.....	51
2.3.2	Невосстанавливающие дисахариды.....	55
2.3	Полисахариды.....	57
2.3.1	Гомополисахариды.....	61
2.3.2	Гетерополисахариды.....	68
	Лабораторная работа. Качественные реакции на углеводы...	71
3	Аминокислоты.....	77
4	Белки.....	87
	Лабораторная работа. Аминокислоты и белки.....	96
	Глоссарий	102
	Список использованной литературы.....	111

## ВВЕДЕНИЕ

Органическая химия относится к естественнонаучным дисциплинам. Предмет предусматривает углубленное изучение свойств, методов получения, выделения и очистки основных классов органических соединений.

Органические вещества являются материальными носителями жизни на Земле. Каждая живая клетка содержит десятки органических соединений, в том числе таких сложных, как липиды, белки, углеводы, нуклеиновые кислоты и другие, которые находятся в постоянном взаимопревращении, обеспечивая жизнедеятельность организма. Эти превращения происходят в соответствии с закономерностями, определяющими свойства различных классов органических соединений. Изучая сложные химические вещества, органическая химия находится в тесном контакте с биологической химией, биологией, физиологией растений и животных, агрохимией и другими специальными дисциплинами, имеющие большое значение при подготовке специалистов для сельскохозяйственной отрасли.

Данное учебно-методическое пособие рассматривает теоретические вопросы строения и свойств липидов, углеводов, аминокислот и белков, а также проведение лабораторных работ по этим разделам органической химии. В конце каждого раздела даются вопросы и упражнения по данной теме, что облегчает студентам подготовку к каждой отдельной теме и дает возможность выполнять лабораторные работы более осмысленно и самостоятельно.

Необходимо учитывать особенности работы с органическими веществами, поэтому перед началом работы необходимо не только вспомнить основные правила по технике безопасности в химической лаборатории, но и познакомиться с особенностями органических веществ и с приемами нейтрализации, в случае необходимости, их воздействия на организм человека. Во время прохождения лабораторного практикума выполнение правил строго обязательно.

Учебно-методическое пособие разработано в рамках курса «Химия» для студентов направлений подготовки 35.03.04 Агрономия, 35.03.07 Технология производства и переработки сельскохозяйственной продукции, 35.03.03 Агрохимия и агропочвоведение, 35.03.05. Садоводство, 35.03.08 Водные биоресурсы и аквакультура, 36.03.01 Ветеринарно-санитарная экспертиза, 36.03.02 Зоотехния, 19.03.02 Продукты питания из растительного сырья, 05.03.06. Экология и природопользование, 06.03.01. Биология, 35.03.01 Лесное дело, 20.03.02 Природообустройство и водопользование и специалитета 36.05.01 Ветеринария.

## 1 ЛИПИДЫ

К липидам (от греческого слова «*липос*» – жир) относят большую и разнообразную группу органических соединений, большинство из которых построено по типу сложных эфиров с участием карбоновых кислот и спиртов, содержащих длинноцепочечные углеводородные радикалы. Для липидов характерна низкая растворимость в воде и высокая в неполярных органических растворителях (эфире, бензоле и др.). В большинстве случаев липиды имеют растительное или животное происхождение, но иногда их получают синтетическим путем.

В живых организмах липиды выполняют ряд важных функций. Так, окислительное расщепление триацилглицеринов обеспечивает организм человека и животных энергией, необходимой для осуществления других жизненно важных процессов. Кроме того, скопления жира играют важную защитную роль: предохраняют органы и ткани от механических повреждений, служат в качестве теплосберегающего и электроизоляционного материала. Липиды входят в состав клеточных мембран и определяют их проницаемость для ионов, неэлектролитов и воды. Липидам присуща также регуляторно-сигнальная функция выполняемая, главным образом, липидными спиртами (стероидами).

В настоящее время липиды классифицируют по различным признакам, однако ни одна из предложенных классификаций не является исчерпывающей. Наиболее распространенной является классификация липидов по их отношению к кислотному (или щелочному) гидролизу.

*Омыляющиеся* липиды – соединения, которые под действием щелочей гидролизуются с образованием солей жирных кислот. К омыляющимся липидам относятся как простые (диольные эфиры, воски, триацилглицерины), так и сложные липиды (фосфолипиды, сфинголипиды и др.).

*Неомыляющиеся* липиды – соединения, не подвергающиеся щелочному гидролизу. К неомыляющимся липидам относят стероиды (например

холестерин и его производные), терпены (скавален, гераниол, лимонен, каротиноиды и др.), в том числе жирорастворимые витамины А, Д, Е и К, коферменты и церолы, а также их спиртовые и карбонильные производные (рисунок 1).

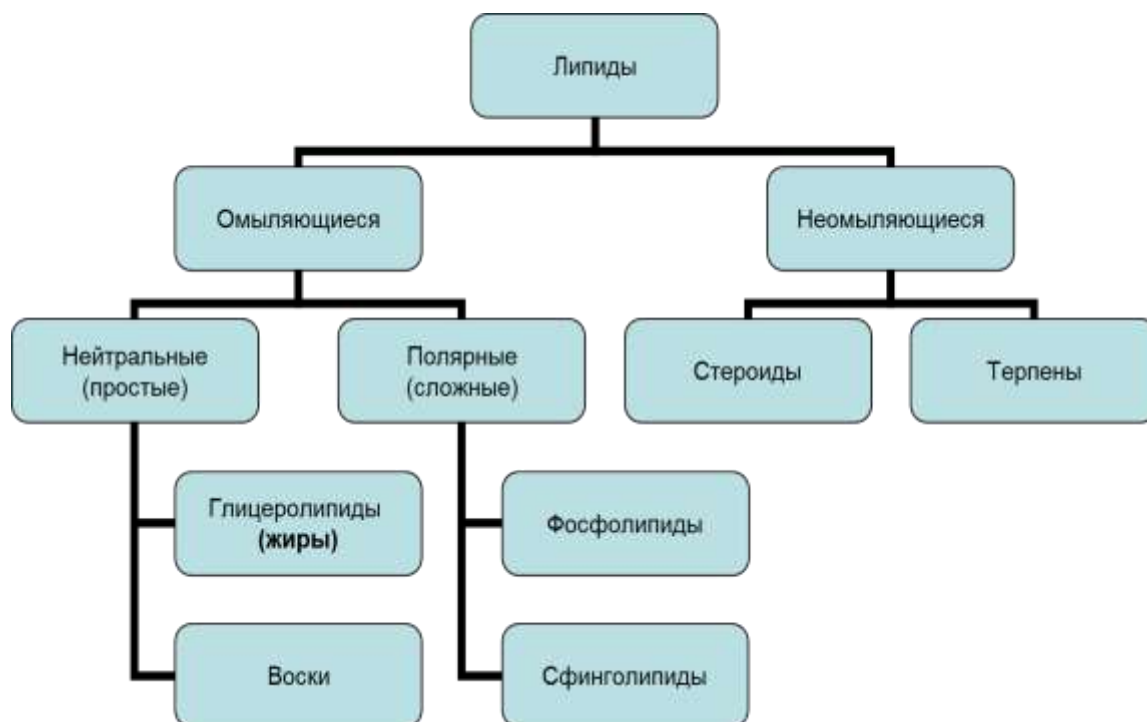


Рисунок 1 – Классификация липидов

*По химическому составу липиды делят на:*

*Простые* – состоящие только из атомов углерода, водорода и кислорода.

К ним относят: сложные эфиры двухатомных спиртов (диольные эфиры), высшие спирты и воски, жирные кислоты и их эфиры, простые эфиры (церолы), стеролы, углеводороды жирного ряда (терпены).

*Сложные* – содержащие кроме углерода, водорода и кислорода, еще и фосфор, азот, иногда серу.

К ним относят: фосфолипиды (глицерофосфолипиды, сфингофосфолипиды), гликолипиды, содержащие атомы фосфора или азота, стероиды.



*Биологическая роль липидов* очень разнообразна. Липиды входят в состав тканей любого живого организма и выполняют ряд жизненно важных функций. Условно липиды можно подразделить на:

*Запасные (резервные) липиды* – это липиды, которые обладают высокой калорийностью и являются энергетическим резервом организма. К ним относят в основном ацилглицерины (жиры). При сгорании одного грамма жира выделяется около 38,9 кДж теплоты, это почти в два раза больше, чем при переработке организмом углеводов или белков. Кроме того, жиры в условиях жаркого климата пустынь являются для ряда животных источником воды, образующейся при разложении ацилглицеринов под действием ферментов.

*Защитные липиды*, помогающие живым организмам переносить неблагоприятное воздействие окружающей среды, например, сухой климат или низкие температуры. Они создают водоотталкивающие и теплоизоляционные покровы у растений и животных, а также способствуют защите различных внутренних органов от механических повреждений. Защитными функциями обладают воски, а также ацилглицерины.

*Структурные липиды*, образующие сложные комплексы с белками, углеводами и формирующие мембраны клеток, клеточные структуры. По современным представлениям, в состав биологических мембран входят липиды трех видов: фосфолипиды, гликолипиды, стероиды – формирующих трехслойную структуру (рисунок 2).

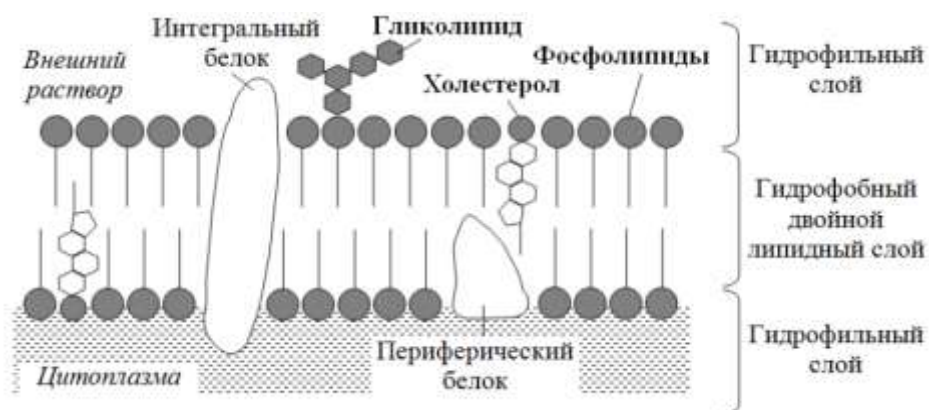


Рисунок 2 – Схема строения биологической мембраны

Как компоненты биологических мембран липиды проявляют биологическую активность и оказывают влияние на проницаемость клеток, активность ферментов, участвующих в межклеточных контактах, мышечном сокращении и иммунобиохимических процессах

### 1.1 Жиры

*Жиры – это сложные эфиры глицерина и высших одноатомных карбоновых кислот.*

В образовании сложных эфиров, входящих в состав жира, могут принимать участие разные высшие карбоновые кислоты, но из спиртов только один – глицерин. Поэтому эти эфиры называют *глицеридами*. Если все три радикала являются остатками одной и той же кислоты, то глицериды считаются *простыми*, а если разных, *смешанными* глицеридами (рисунок 3).

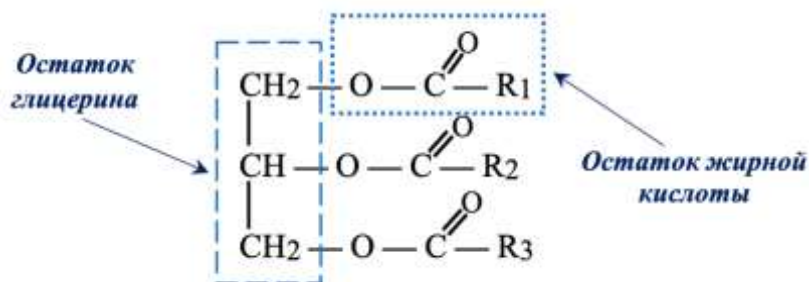
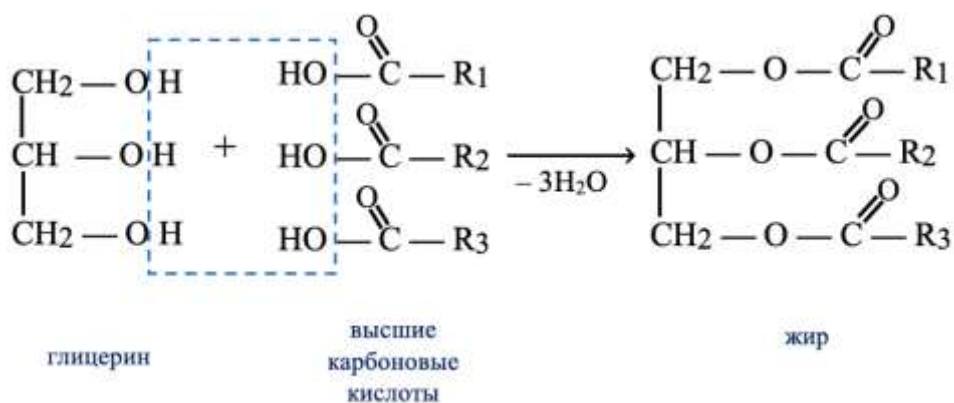


Рисунок 3 – Общая формула жира

Строение жиров было установлено в 1811 г. французским химиком М.Э. Шеврелем. В 1854 г. жиры синтезированы М. Бертло при нагревании глицерина с высшими карбоновыми кислотами:



В состав жиров в основном входят *триглицериды* – производные глицерина, остаток которого связан с тремя остатками высших кислот, но в жирах могут присутствовать и ди-, и даже моноглицериды (рисунок 4).

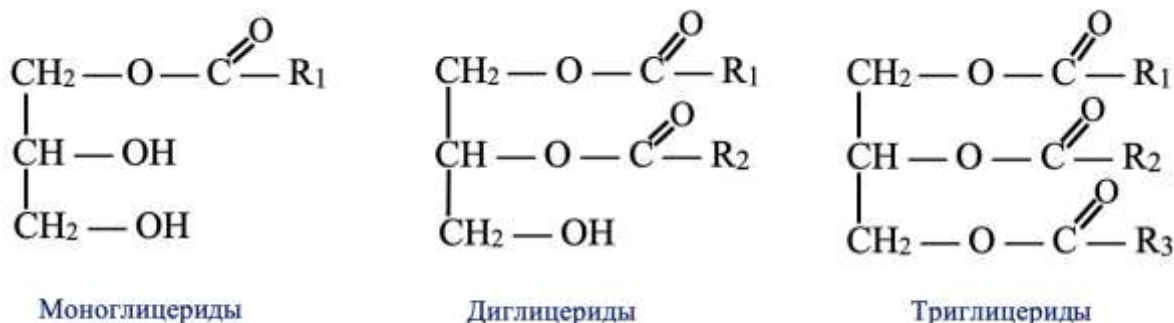


Рисунок 4 – Классификация жиров

Наиболее распространенные остатки высших кислот, содержащихся в жирах, содержат от 12 до 18 атомов углерода. Но в состав некоторых жиров могут входить (в небольшом количестве) также остатки кислот с C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>. В состав природных триглицеридов входят остатки *предельных* и *непредельных* кислот (таблица 1).

Таблица 1 – Наиболее распространенные карбоновые кислоты, входящие в состав жиров

Кислота	Число атомов углерода в цепи	Формула
<b>Предельные кислоты</b>		
Лауриновая	C <sub>12</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> COOH
Миристиновая	C <sub>14</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> COOH
Пальмитиновая	C <sub>16</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COOH
Стеариновая	C <sub>18</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COOH
Арахидиновая	C <sub>20</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>39</sub> COOH
<b>Непредельные кислоты</b>		
Олеиновая	C <sub>18</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> <sup>10</sup> CH=CH <sup>9</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH
Линолевая	C <sub>18</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> <sup>13</sup> CH=CH <sup>12</sup> CH <sub>2</sub> <sup>10</sup> CH=CH <sup>9</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH
Линоленовая	C <sub>18</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> <sup>16</sup> CH=CH <sup>15</sup> CH <sub>2</sub> <sup>13</sup> CH=CH <sup>12</sup> CH <sub>2</sub> <sup>6</sup> CH=CH <sup>5</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH
Арахидононовая	C <sub>20</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <sup>15</sup> CH=CH <sup>14</sup> CH <sub>2</sub> <sup>12</sup> CH=CH <sup>11</sup> CH <sub>2</sub> <sup>9</sup> CH=CH <sup>8</sup> CH <sub>2</sub> <sup>6</sup> CH=CH <sup>5</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH
Элеостеариновая	C <sub>18</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <sup>14</sup> CH=CH <sup>13</sup> CH=CH <sup>12</sup> CH=CH <sup>11</sup> CH=CH <sup>10</sup> CH=CH <sup>9</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH
Эруковая	C <sub>22</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> <sup>14</sup> CH=CH <sup>13</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> COOH

Ацилы кислот, входящие в состав глицеридов, могут быть предельными (миристиновая, пальмитиновая, стеариновая кислоты и др.) и

непредельными (олеиновая, линолевая, линоленовая, арахидоновая кислоты и др.). Встречаются жиры, глицериды которых состоят одновременно из предельных и непредельных высших кислот.

### Номенклатура и изомерия жиров

Называя глицериды, вначале нумеруют углеродные атомы в остатке глицерина, а затем указывают положение и название заместителей с добавлением слова «глицерин» (рисунок 5).

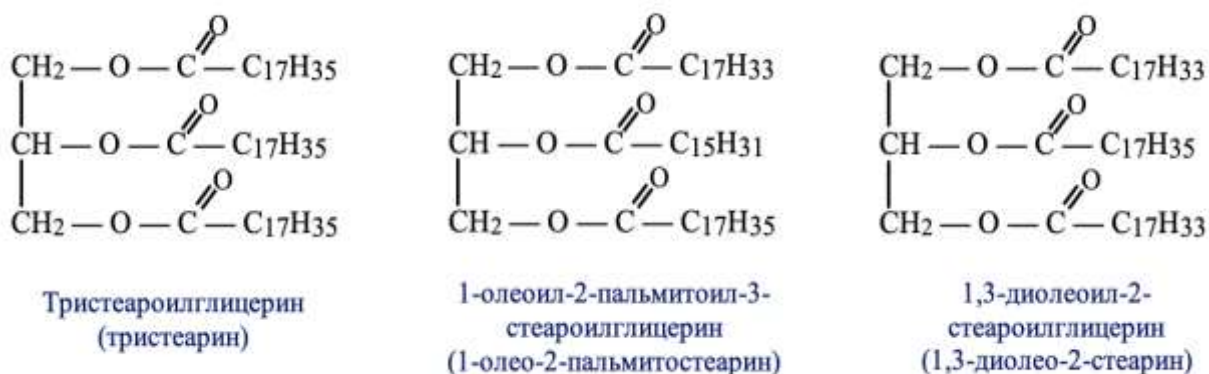


Рисунок 5 – Номенклатура триглицеридов

Изомерия триглицеридов связана с различным строением ацилов и их положением в молекуле (1,2,3-положение). При различных ацильных группах в положении 1 и 3 может появиться оптическая изомерия, с появлением во 2-м положении ассиметрического атома углерода.

### Физические свойства жиров

Жиры имеют маслянистую консистенцию (твердую или жидкую). Жиры, в молекулах которых преобладают остатки *предельных* кислот – *твердые*, *непредельных* кислот – *жидкие*. Температура плавления жиров зависит от того, какие жирные кислоты в них входят.

Жиры содержатся во всех растительных и животных организмах. *Животные жиры* (бараний, свиной, говяжий и т. п.), как правило, являются твердыми веществами с высокой температурой плавления (исключение – рыбий жир). *Растительные жиры* – масла (подсолнечное, соевое, хлопковое,

льняное и др.) – жидкости (исключение – масло какао-бобов и кокосовое масло).

Жиры и масла хорошо растворяются в органических растворителях – бензоле, хлороформе, эфире, сероуглероде, горячем спирте (в холодном – труднее), ацетоне, но *не растворяются в воде*. При попадании в воду они образуют два несмешивающихся слоя, а так как плотность масел меньше плотности воды, то масло всегда будет находиться в верхнем слое. При добавлении к находящимся в воде жирам *поверхностно-активных веществ* (ПАВ) они способны образовывать гетерогенные системы – жировые эмульсии. Это свойство используется для приготовления мазей и кремов. Масла при взбивании с водой также способны образовывать эмульсии, примером такой гетерогенной системы является майонез.

#### *Аналитическая характеристика жиров*

Для характеристики различных жиров, помимо температуры плавления, большое значение имеет определение числа омыления, кислотного и иодного числа.

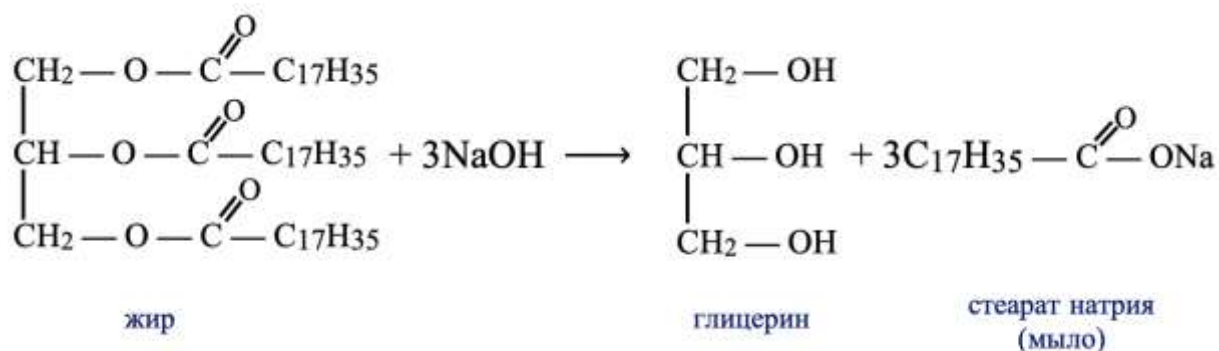
*Кислотное число* – количество миллиграмм гидроксида калия (KOH), пошедших на титрование свободных жирных кислот, содержащихся в 1 г жира. Чем выше кислотное число, тем хуже качество жира.

*Число омыления* – количество миллиграмм гидроксида калия (KOH), пошедших на полное омыление 1 г жира. Оно указывает на количество свободных и связанных жирных кислот.

*Иодное число* – количество грамм иода, поглощаемых 100 г жира. Оно характеризует степень ненасыщенности жира.

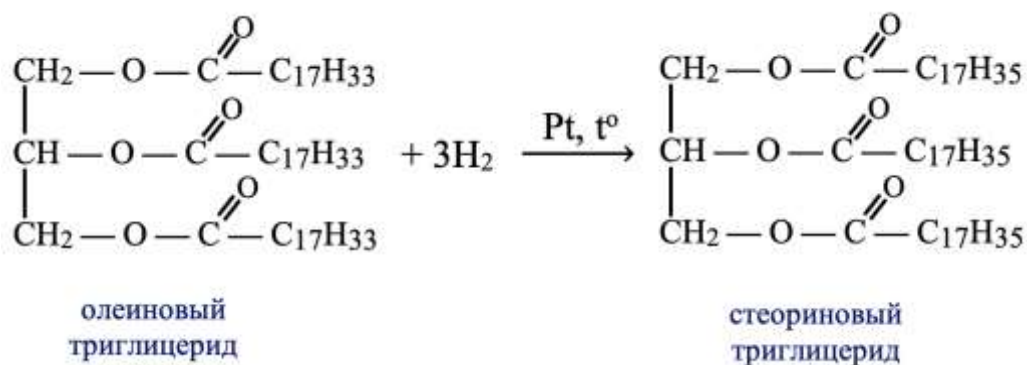
## Химические свойства жиров

1. *Гидролиз (омыление) жиров.* Под действием воды при высокой температуре и давлении или в присутствии минеральных кислот, а также щелочей или ферментов (липазы) происходит процесс расщепления жиров, в результате которого образуются глицерин и высшие карбоновые кислоты. При участии щелочей гидролиз жиров происходит необратимо. Продуктами в этом случае являются *мыла* – соли высших карбоновых кислот и щелочных металлов:



Реакция щелочного гидролиза жиров, и вообще всех сложных эфиров, называется также *омылением*. Натриевые соли высших карбоновых кислот – твердые мыла, калиевые соли – жидкие.

2. *Гидрогенизация жиров.* Жидкие жиры превращают в твердые путем реакции гидрогенизации (гидрирования). При этом водород присоединяется по двойной связи, содержащейся в углеводородном радикале молекул масел:

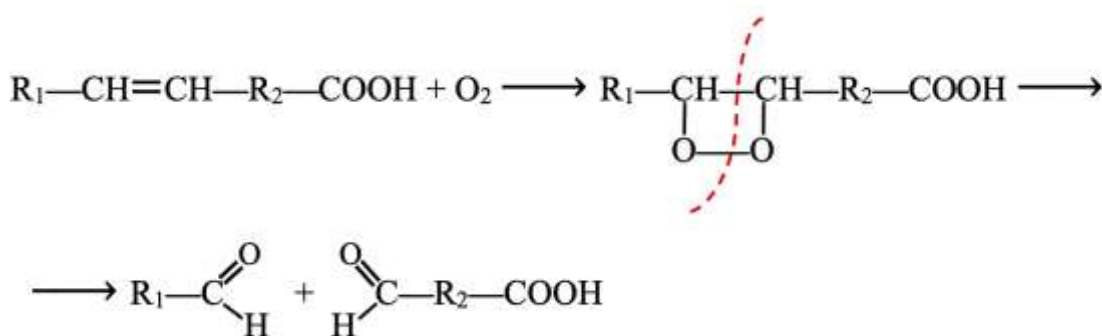


Продукт гидрогенизации масел – твердый жир (искусственное сало, *саломас*) используют для производства пищевого продукта – маргарина и для технических целей.

*Маргарин* – пищевой жир, состоит из смеси гидрогенизированных масел (подсолнечного, кукурузного, хлопкового и др.), животных жиров, молока и вкусовых добавок (соли, сахара, витаминов и др.).

3. *Окисление жиров.* При хранении жиры под влиянием света и кислорода воздуха, а также влаги приобретают неприятный вкус и запах. Этот процесс, заключающийся в окислении и гидролизе жиров, называется *прогорканием*.

Установлено, что в прогоркании жиров главную роль играет химический процесс окисления ненасыщенных жирных кислот кислородом воздуха. Получающиеся при этом перекиси разлагаются с образованием альдегидов, кетонов, свободных кислот, гидроксикислот:



Прогоркание может быть обусловлено и биохимическими процессами, протекающими под воздействием содержащихся в белках ферментов (липаз), при этом происходит гидролиз жиров и образование свободных жирных и ненасыщенных жирных кислот, которые окисляются затем до –кетокислот (так называемое кетонное прогоркание жиров).

Растительные масла, характеризующиеся большим содержанием полиненасыщенных жирных кислот (льняное, конопляное, маковое, тунговое масло), известны под названием *высыхающих масел*, так как под действием кислорода воздуха они окисляются и образуя тонкую прозрачную пленку – *линоксин*. Это свойство жидких жиров находит применение в лакокрасочной промышленности.

## Способы получения жиров

На сегодняшний день невыгодно получать жиры синтетическим путем. Поэтому основные источники жиров и масел – животные и растительные организмы. Из них жиры и масла выделяют *вытапливанием* (нагреванием животных тканей), *отжимом* (прессованием нагретых семян) и *экстрагированием* (растворением жиров в химических растворителях с последующим извлечением).

### 1.2 Воски

*Воски — это сложные эфиры высших жирных кислот и высших одноатомных спиртов.*

Воски содержат главным образом предельные остатки как кислот, так и спиртов. Кислотный остаток обычно состоит из 24-32 углеродных атомов, а спиртовый – из 14-30. Кроме того, воски всегда содержат свободные кислоты, спирты и довольно часто – углеводороды. Однако по внешнему виду, по физическим свойствам воски и жиры имеют много общего. Существует очень простой способ, с помощью которого можно отличить воск от жира. При сильном нагревании жир издает едкий запах (образование акролеина), а воск при этом имеет приятный запах.

Воски широко распространены в природе. По происхождению воски бывают растительные, животные и ископаемые. Наиболее известными восками животного происхождения являются пчелиный воск, спермацет, основные компоненты которых приведены в рисунке 6.

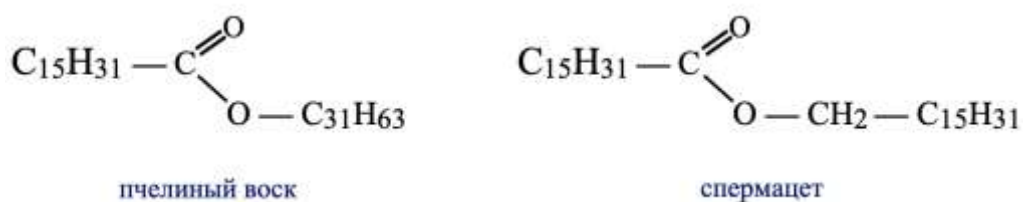


Рисунок 6 – Воски животного происхождения



*Пчелиный воск* служит для изготовления искусственной вошины; компонент полировочных паст, мазей косметических препаратов.

*Спермацет* выделяют из спермацетового жира, содержащегося в полостях черепной коробки кашалотов. Смазочный материал, служит основой кремов и мазей, сырьем для производства мыла, свечей.

*Ланолин* (шерстный жир) получают при промывке шерсти овец на шерстомойных фабриках. Содержит смесь диэфиров двухатомных спиртов и высших карбоновых кислот ( $C_{18}-C_{24}$ ), а также около 10% стерinov. Применяют для приготовления косметических препаратов и лекарственных мазей.

Из растительных восков наиболее известны карнаубский воск (бразильская пальма) и пальмовый воск (восковая пальма). *Карнаубский воск* ( $C_{25}H_{51}-COOC_{16}H_{61}$ ) выделяют из воскового налета листьев бразильской пальмы. Применяют для твердых жестких покрытий (консервант для автомобильных кузовов, полировка для полов, обувной крем), используют в качестве полировочных паст, при выделке кожи и др.

### 1.3 Сложные липиды

К сложным липидам относятся *фосфолипиды* (фосфатиды) и *сфинголипиды*. Эти соединения широко распространены в природе и содержатся прежде всего в таких органах животных, как головной и спинной мозг, сердце и печень, в желтке яиц. Сложные липиды являются основными частями биологических мембран и клеточных структур, участвуют в разнообразных процессах, протекающих в клетке.

*Фосфолипиды* (фосфатиды) – сложные эфиры глицерина, образованные с участием высших карбоновых и фосфорных кислот, а также азотистых оснований (рисунок 7).

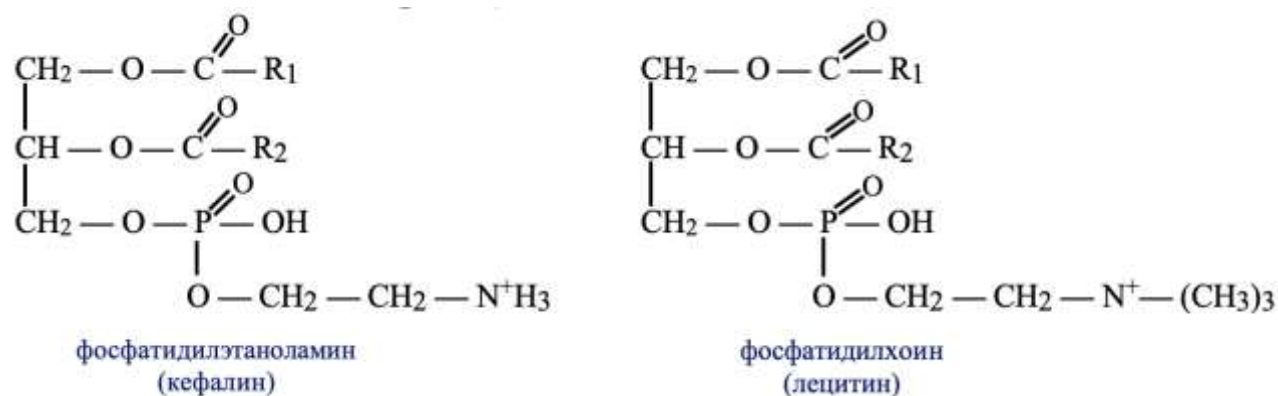


Рисунок 7 – Фосфолипиды

Лецитины были впервые обнаружены в желтке яйца (от греч. *lekithos* – желток), а кефалины выделены из тканей головного мозга (от греч. *kephale* – голова). Фосфатиды – белые воскоподобные вещества, обладающие поверхностно-активными свойствами. Гигроскопичны. Лецитины и кефалины содержатся как в животных жирах, так и растительных маслах. Фосфатиды легко окисляются. Сильноокисленные фосфатиды могут принести вред организму. Это необходимо учитывать при хранении и использовании жировых продуктов.

*Сфинголипиды.* Они делятся на две группы: фосфорсодержащие сфинголипиды и гликосфинголипиды. Сфинголипиды участвуют в построении клеточных мембран, в сложных процессах, связанных с нервной деятельностью животных. Гликосфинголипиды отличаются от большинства сложных липидов тем, что не содержат фосфорную кислоту, а их состав входит D-глюкоза или D-галактоза.

Лабораторная работа  
на тему: **ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ЖИРОВ И МЫЛА.**  
**ПОЛУЧЕНИЕ МЫЛА**

**Цель занятия:** познакомиться с некоторыми химическими свойствами жиров и мыла. Показать использование химических свойств для определения основных характеристик жиров.

**Продолжительность занятия:** 4 часа.

**Опыт № 1. Определение непереносимости растительного масла реакцией с бромной водой**

*Реактивы и оборудование:* растительное масло, насыщенный раствор бромной воды, пробирки и штативы к ним.

В пробирку внесите 1 каплю растительного масла и 2-3 капли насыщенной бромной воды (вытяжной шкаф), которая при встряхивании содержимого пробирки быстро обесцвечивается вследствие присоединения брома к остаткам непереносимых жирных кислот.

Напишите уравнение реакции присоединения брома к 1,2-диолеолиноину.

**Опыт № 2. Взаимодействие растительного масла с водным раствором перманганата калия (реакция Вагнера)**

*Реактивы и оборудование:* растительное масло, 1%-й раствор перманганата калия, пробирки и штативы к ним.

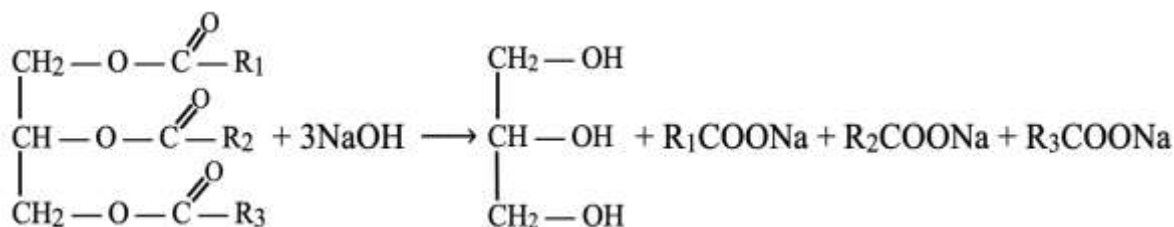
В пробирку налейте 1 каплю растительного масла 6 капель 10%-ного раствора карбоната натрия и 6 капель 1%-ного раствора перманганата калия. Смесь энергично встряхните. При этом розово-фиолетовая окраска перманганата калия исчезает, что указывает на окисление марганцем остатков непереносимых высших жирных кислот, входящих в состав масла. При этом  $Mn^{+7}$  переходит в  $Mn^{+4}$ .

Напишите уравнение реакции 1,3-диолеостеарата с перманганатом калия в щелочной среде

### Опыт № 3. Щелочной гидролиз растительного масла

*Реактивы и оборудование:* растительное масло, 30%-й раствор гидроксида натрия, насыщенный раствор хлорида натрия, термостойкие стаканы 100 мл (6 шт.), электрические плитки с асбестовыми сетками (2 шт.), мерные цилиндры на 10 мл (6 шт.) и на 25 мл (4 шт.), пробирки и штативы к ним, стеклянные воронки  $d=50$  мл (6 шт.), конические колбы на 100 мл.

Среди прочих реакций жиров особое значение имеет гидролиз. При обычных условиях гидролиз жиров водой практически невозможен. Однако под действием перегретого водного пара в условиях противотока они гидролизуются с образованием глицерина и высших жирных кислот. Значительно ускоряется гидролиз присутствии ионов  $H^+$  или  $OH^-$ . Наибольшее значение имеет применение щелочного гидролиза жиров, в результате которого образуется глицерин и натриевые или калиевые соли высших жирных кислот – *мыло*. Реакция омыления проходит по следующей схеме:



#### Ход работы

1. В стакан поместите 3 мл растительного масла, 3 мл спирта и 5 мл 30%-ного раствора гидроксида натрия.
2. Смесь в стакане нагрейте на плитке с асбестовой сеткой при постоянном помешивании стеклянной палочкой (на руки надевают перчатки) до тех пор, пока раствор не станет однородным. После чего продолжайте нагревание при постоянном помешивании ещё 10 минут, следя за тем, чтобы жидкость не кипела.

3. Стакан снимите с плитки и добавьте 20 мл горячего насыщенного раствора хлорида натрия. Раствор становится мутным и мыло всплывает на поверхность жидкости.
4. Стакан со смесью охлаждают. Затем охлажденную смесь фильтруют в конические колбы. Оставшееся на фильтровальной бумаге затвердевшее мыло подсушите, после чего проверьте его моющую способность.
5. В пробирку налейте 1 мл фильтрата и добавьте несколько капель сульфата меди. Что наблюдается? Дайте объяснение.

#### **Опыт № 4. Свойства мыла**

*Реактивы и оборудование:* мыло, полученное в 3 опыте, растительное масло, сажа, 20%-е растворы хлорида кальция и ацетата свинца, фенолфталеин, стаканы на 100 мл, пробирки на 15 мл и штативы к ним.

Часть мыла, полученного в 3 опыте, растворите в 50 мл дистиллированной воды. Используйте получившийся мыльный раствор для проведения следующих опытов:

##### *4.1 Эмульгирующие свойства мыла*

Налейте в пробирку 3-4 мл раствора мыла и 2-3 капли растительного масла. Энергично встряхните в течение 2-3 минут. Что наблюдается? Дайте объяснение.

##### *4.2 Адсорбционные свойства мыла*

В одну пробирку налейте около 5 мл раствора мыла, в другую – 5 мл воды. В обе пробирки добавляют немного сажи и хорошо взбалтывают. Содержимое пробирок профильтруйте. Есть ли различия в полученных фильтрах? Дайте объяснение.

##### *4.3 Обменные реакции мыла*

В две пробирки налейте по 3 мл раствора мыла. В одну пробирку внесите несколько капель раствора хлорида кальция  $\text{CaCl}_2$ , в другую – ацетата свинца  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ . Содержимое пробирок энергично взбалтывают. Образуются нерастворимые в воде соли тяжелых металлов,

которые коагулируют и всплывают. Проверьте: обладают ли эти соли моющими свойствами?

Напишите соответствующие уравнения реакции для опыта.

#### 4.4 Гидролиз мыла

В пробирку налейте 2-3 мл раствора мыла и прибавьте 1 каплю раствора фенолфталеина. Что наблюдается? Дайте объяснение.

Напишите уравнение гидролиза мыла.

#### **Вопросы и задания для самоконтроля**

1. Назовите правила техники безопасности при работе с жирами.
2. Понятие липидов и их классификация.
3. Состав жиров. Спирты и кислоты образующие жиры.
4. Укажите различия в структуре и свойствах предельных и непредельных жирных кислот. Приведите примеры.
5. Понятие о прогоркании жиров.
6. Дайте определение, что такое число омыления, кислотное и иодное числа.
7. Растительные и животные воски. Состав и представители.
8. Строение сложных липидов, их представители.
9. Получите жир – 2-линодипальмиат. Укажите его консистенцию (твердый или жидкий).
10. Получите жир – 1-стеаро-2-линолеат. Укажите его консистенцию (твердый или жидкий).
11. Напишите уравнение гидрогенизации любого жидкого жира.
12. Напишите реакцию омыления триолеина. Назовите продукты гидролиза.
13. Напишите кислотный гидролиз любого твердого жира. Назовите продукты гидролиза.
14. Получите натриевую соль стеариновой кислоты из соответствующего жира.
15. Напишите формулу 1-олео-2-стеарофосфатидной кислоты.

## 2 УГЛЕВОДЫ

*Углеводы* (сахара) – природные органические соединения, представляющие собой многоатомные альдегидо- или кетоспирты, большинство из которых отвечает общей формуле  $C_n(H_2O)_m$ .

Однако не все соединения с таким соотношением количеств атомов углерода, водорода и кислорода – углеводы, например,  $CH_2O$  – формальдегид и  $C_2H_4O_2$  – уксусная кислота не являются углеводами. Существуют углеводы иного количественного состава, например,  $C_5H_{10}O_4$  – дезоксирибоза,  $C_6H_{12}O_5$  – рамноза.

Углеводы широко распространены в природе, являются компонентами продуктов питания. Сахар, мед, крахмал представляют собой чистые углеводы. На долю углеводов приходится около 80% сухого вещества растений 2-3% массы животных и человека. Наиболее богаты углеводами печень (5-10%), скелетные мышцы (1-3%), мышцы сердца (около 0,5%), головной мозг (около 0,5%). Растения синтезируют углеводы из неорганических соединений  $CO_2$  и  $H_2O$  в процессе фотосинтеза.

Углеводы обладают самыми разнообразными свойствами. Среди них есть вещества низкомолекулярные и высокомолекулярные, кристаллические и аморфные, растворимые и нерастворимые в воде, химически активные и довольно инертные. Столь же многообразна их биологическая роль.

*Углеводы выполняют различные функции:*

1. Энергетическая функция. Снабжение головного мозга идёт исключительно за счёт углеводов. Окисление 1 г углевода приводит к освобождению 17,2 кДж энергии.
2. Углеводы являются запасным питательным веществом: это гликоген, содержащийся в печени и мышцах, сахароза, лактоза, крахмал, инулин.
3. Специфические функции: принимают участие в процессе свёртывания крови, регулируют перистальтику кишечника, регулируют осмотические процессы.

4. Опорная функция: углевод хитин является опорой скелета беспозвоночных. Клетчатка выполняет опорную функцию в растениях.
5. Пластическая функция: углеводы рибоза и дезоксирибоза входят в состав нуклеиновых кислот, используются для построения субклеточных структур, клеточных оболочек, липидов, гормонов, ферментов.
6. Углеводы являются информационными молекулами: некоторые углеводы и их комплексы с веществами других классов образуют уникальные структуры, обеспечивающие избирательность взаимодействия защитных антител крови с проникающими в организм болезнетворными началами. Такие структуры выполняют рецепторные функции в клеточных оболочках, отвечают за специфичность действия более 250 белков-ферментов, определяют групповую принадлежность крови.

## 2.1 Классификация углеводов

Все углеводы делят на две большие группы.

*I. Простые углеводы (моносахариды, или монозы).* Эти углеводы не подвергаются гидролизу с образованием более простых углеводов. В зависимости от числа углеродных атомов в молекуле моносахаридов различают *тетрозы* (C<sub>4</sub>), *пентозы* (C<sub>5</sub>), *гексозы* (C<sub>6</sub>) и т.д. Если моносахариды содержат альдегидную группу, то они относятся к классу *альдоз* (альдегидоспиртов), если кетонную – к классу *кетоз* (кетоноспиртов).

*II. Сложные углеводы (полисахариды, или полиозы).* Эти углеводы подвергаются гидролизу с образованием простых углеводов.

Сложные углеводы, в свою очередь, делят на:

- *низкомолекулярные*, сахароподобные углеводы (олигосахариды), растворимы в воде и сладкие на вкус;
- *высокомолекулярные*, несхароподобные углеводы (высшие полисахариды), несладкие на вкус и нерастворимые в воде (рисунок 8).





Рисунок 8 – Классификация углеводов

В зависимости от состава сложные углеводы можно разделить на две группы:

- а) *гомополисахариды*, состоящие из остатков одного и того же моносахарида;
- б) *гетерополисахариды*, состоящие из остатков различных моносахаридов.

## 2.2 Моносахариды (монозы)

*Моносахариды* (монозы) – наиболее простая группа углеводов с общей формулой  $C_nH_{2n}O_n$ .

*Моносахариды* – гетерофункциональные соединения, в состав которых входит одна карбонильная группа и несколько гидроксильных.

К ним относятся, например, глюкоза, фруктоза, рибоза, дезоксирибоза и другие.

*Строение.* В зависимости от характера карбонильной группы (альдегидная или кетонная), входящей в состав моносахаридов, монозы могут быть *альдозами* и *кетозами* (рисунок 9).

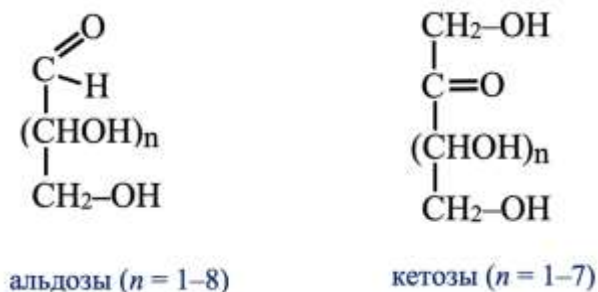


Рисунок 9 – Моносахариды

В зависимости от длины углеродной цепи (3-10 атомов) моносахариды делят на триозы (рисунок 10), тетрозы (рисунок 11), пентозы, гексозы, гептозы и т. д.

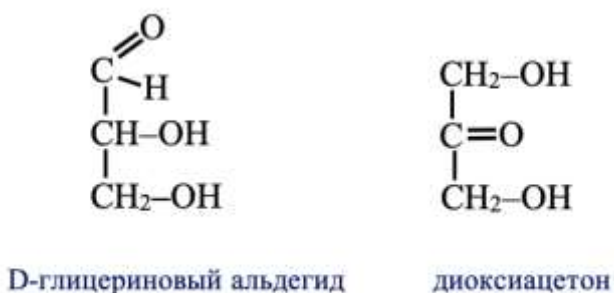


Рисунок 10 – Триозы

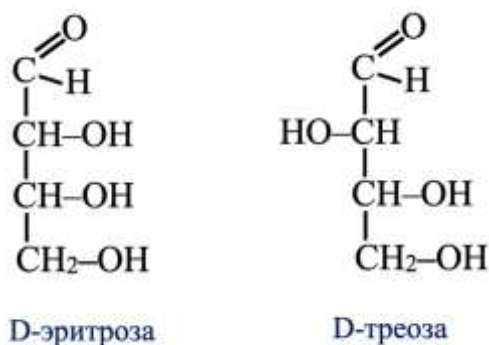


Рисунок 11 – Тетрозы

*Эритроза* – является промежуточным продуктом обмена углеводов в организме и промежуточным продуктом процесса фотосинтеза растений.

*Пентозы* весьма распространенные в природе моносахариды. Содержатся в больших количествах в растениях в свободном виде, также в различных гликозидах, в полисахаридах (пентозанах) Из альдопентоз особенно большое распространение имеют *D-рибоза* и *2-дезоксид-рибоза*. *D-рибоза* входит в состав молекулы РНК, *2-дезоксид-рибоза* составная часть ДНК (рисунок 12).

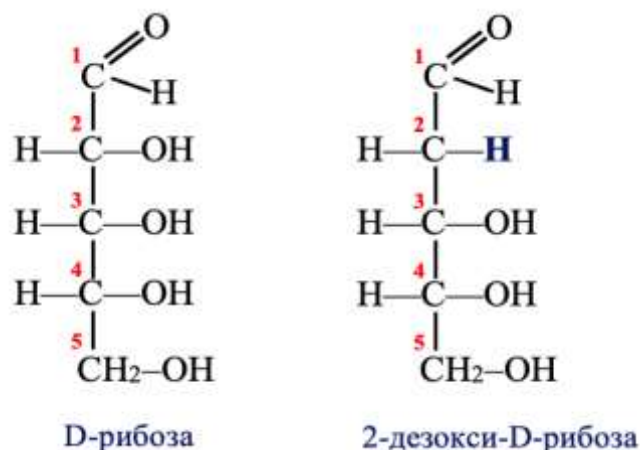


Рисунок 12 – Пентозы

*Гексозы* относятся к наиболее распространенным в природе моносахаридам. Из гексоз наибольшее значение имеют *D-глюкоза* (виноградный сахар) и *D-фруктоза* (фруктовый сахар). Глюкоза и фруктоза имеют одну и ту же общую формулу, но различное строение. Следовательно, глюкоза и фруктоза – изомеры (рисунок 13).

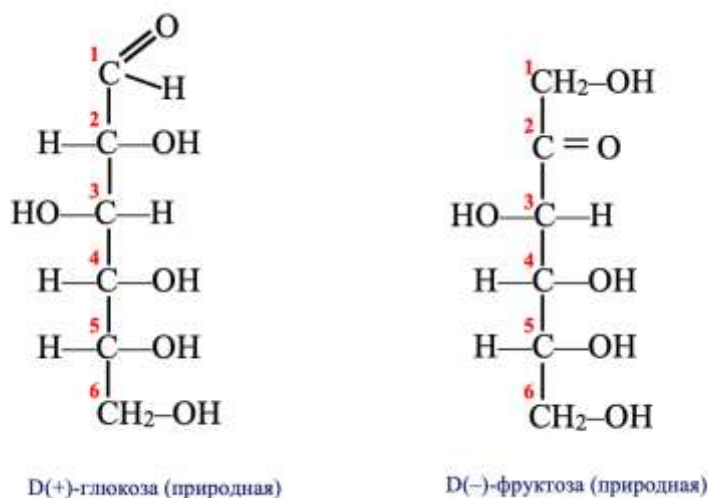


Рисунок 13 – Гексозы

Моносахариды являются строительными блоками дисахаридов (таких как сахароза, лактоза, мальтоза) и полисахаридов (таких как целлюлоза и крахмал).

### 2.2.1 Стереоизомерия моносахаридов

Способность ряда органических соединений вращать плоскость поляризации поляризованного света вправо или влево называют *оптической активностью*. Исходя из этого, следует, что органические вещества могут существовать в виде правовращающих и левовращающих изомеров. Подобные изомеры получили название *стереоизомеров*, а само явление *стереоизомерии*.

Стереоизомерия, или, иными словами, пространственная изомерия, делится на геометрическую и оптическую изомерию. Первая связана с существованием цис- и транс-изомеров. Явление *оптической* изомерии обусловлено тем, что некоторые вещества способны изменять плоскость поляризации проходящего через них поляризованного света. Такая способность объясняется несимметричным строением молекул. Несимметричность молекул моносахаридов как раз и связана с наличием *асимметрических* химических групп. Такие группы содержат одинаковые атомы, но расположение этих атомов таково, что они не имеют никаких элементов симметрии. Группы атомов углеводов обладают свойством асимметричности в том случае, если к атому углерода присоединены 4 различных атома или группы. Такие две группы отличаются одна от другой так, как отличается предмет от своего зеркального отражения (рисунок 14).

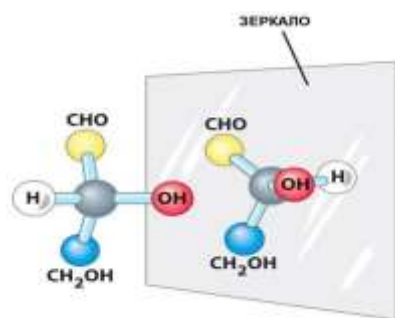


Рисунок 14 – Зеркальное отражение молекулы

Вследствие этого, такой вид изомерии получил еще название «зеркальной изомерии», а молекулы, отличающиеся друг от друга, как предмет от своего зеркального отражения, назвали *хиральными*.

Все оптически активные вещества содержат в молекулах хотя бы один *асимметрический атом углерода* (\*C), то есть атом, который связан с четырьмя различными атомами или группами атомов.

Все моносахариды содержат *асимметричные атомы углерода*: альдотриозы – один центр асимметрии, альдотетрозы – 2, альдопентозы – 3, альдогексозы – 4 и т. д. Кетозы содержат на один асимметричный атом меньше, чем альдозы с тем же числом углеродных атомов. Следовательно, кетотриоза диоксиацетон не содержит асимметричных атомов углерода. Все остальные моносахариды могут существовать в виде различных стереоизомеров.

Общее число стереоизомеров для любого моносахарида выражается формулой  $N = 2^n$ , где: N – число стереоизомеров, а n – число асимметричных атомов углерода.

Например, глицериновый альдегид содержит только один асимметричный атом углерода и поэтому может существовать в виде двух различных стереоизомеров. Изомер глицеринового альдегида, у которого при проекции модели на плоскость OH-группа у асимметричного атома углерода расположена с правой стороны, принято считать D-глицериновый альдегид, а зеркальное отражение – L-глицериновый альдегид (рисунок 15).

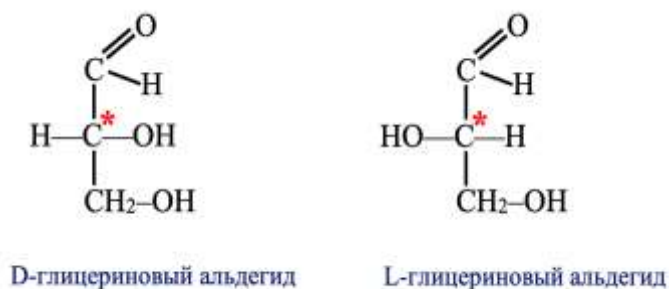


Рисунок 15 – Зеркальное отражение молекулы глицеринового альдегида

Для моносахаридов характерно большое число стереоизомеров. Это объясняется тем, что в состав их молекул входит несколько асимметрических углеродных атомов. Например, альдогексоза в открытой альдегидной форме содержит четыре таких атома. Исходя из формулы число возможных оптических изомеров для нее равно 16 ( $2^4=16$ ). Эти 16 стереоизомеров образуют восемь пар антиподов: восемь стереоизомеров D-ряда и восемь – L-ряда. Так, природной D-глюкозе, соответствует синтетически полученный антипод – L-глюкоза, отличающийся только взаимным расположением атомов водорода и гидроксильных групп в молекуле (рисунок 16).

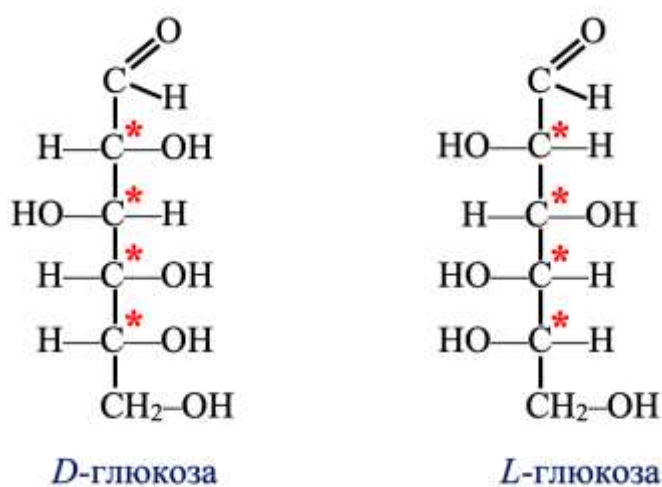


Рисунок 16 – Зеркальное отражение молекулы глюкозы

Кроме глюкозы существует еще семь альдогексоз: *галактоза*, *манноза*, *аллоза*, *альтроза*, *гулоза*, *идоза* и *таллоза*. Все 16 стереоизомеров в настоящее время либо получены синтетическим путем, либо выделены из природных источников. Стехиометрический D-ряд альдоз представлен на рисунке 17.

Как видно из рисунка 17 стереоизомеры различаются между собой только расположением атомов водорода и гидроксильных групп в пространстве по отношению к углеродной цепи. Если для каждой D-альдозы представить ее зеркальное изображение – *антипод*, то появляются соответствующие альдозы L-ряда.

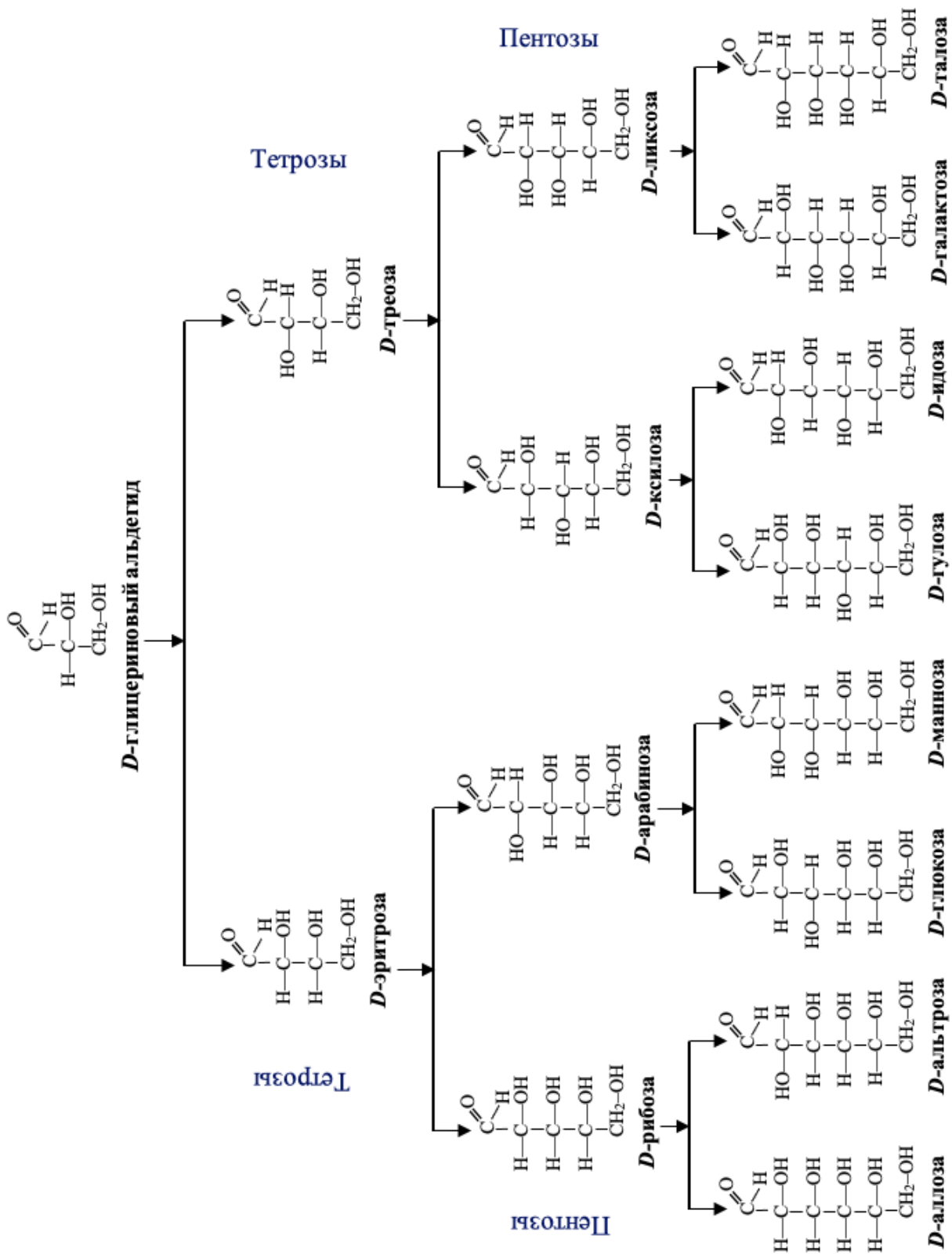


Рисунок 17 – Stereoхимический D-ряд альдоз

Большинство природных углеводов соответствуют D-ряду. Принадлежность к стереохимическому ряду определяется конфигурацией асимметрического атома углерода с максимальным порядковым номером в молекуле открытой формы моносахарида.

Моносахариды D- и L- ряда являются *энантиомерами*. Все альдогексозы (или альдопентозы) одного ряда являются *диастереомерами*.

Диастереомеры, которые различаются конфигурацией только одного асимметрического атома, называются *эпимеры*.

Например, D-глюкоза – это эпимер D-аллозы (по C<sub>3</sub>). Эпимерами D-глюкозы являются D-манноза (по C<sub>2</sub>) и D-галактоза (по C<sub>4</sub>). Но относительно друг друга D-манноза и D-галактоза могут рассматриваться только как диастереомеры, поскольку их молекулы различаются конфигурацией заместителей более, чем в одном в стереогенном центре (рисунок 18).

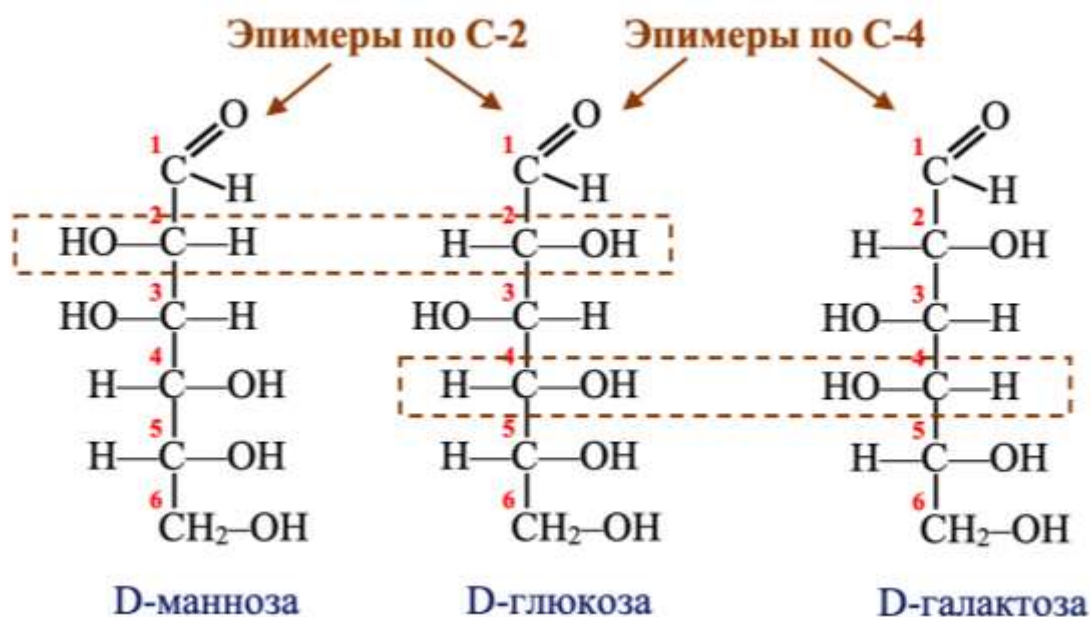


Рисунок 18 – Эпимеры

Истинное направление вращения плоскости поляризации света в растворе зависит от влияния атомов водорода и гидроксильных групп всех асимметрических атомов углерода молекулы и обычно определяется



экспериментально. В моносахаридах направление вращения плоскости поляризации указывается вправо знаком (+) и влево (–) после буквы D или L.

### 2.2.2 Таутомерия

Открытые формы моносахаридов удобны для рассмотрения пространственных отношений между стереоизомерными моносахаридами. В действительности моносахариды по строению являются *циклическими полуацетальными*. Образование циклических форм моносахаридов можно представить, как результат внутримолекулярного взаимодействия карбонильной и гидроксильной групп, содержащихся в молекуле моносахарида (рисунок 19).

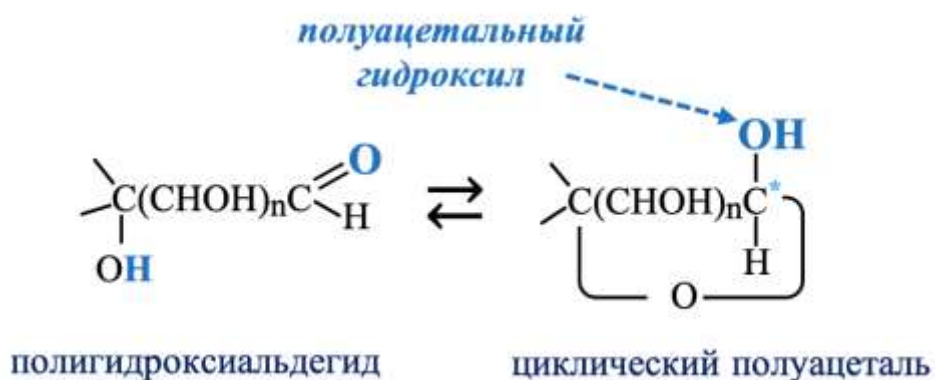


Рисунок 19 – Образование циклической формы моносахарида

Полуацетальную гидроксильную группу в химии углеводов называют *гликозидной*. По свойствам она значительно отличается от остальных (спиртовых) гидроксильных групп.

В результате циклизации образуются термодинамически более устойчивые фуранозные (пятичленные) и пиранозные (шестичленные) циклы. Названия циклов происходят от названий родственных гетероциклических соединений – *фурана* и *пирана* (рисунок 20).

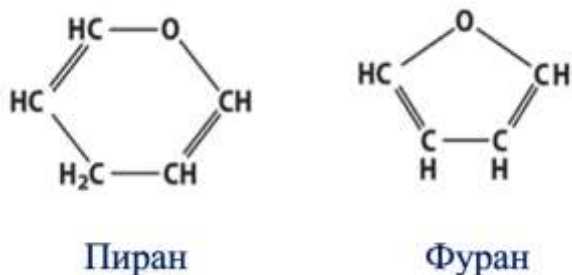


Рисунок 20 – Гетероциклические соединения

Образование этих циклов связано со способностью углеродных цепей моносахаридов принимать достаточно выгодную кляшневидную конформацию. Вследствие этого в пространстве оказываются сближенными альдегидная (или кетонная) и гидроксильная при С-4 (или при С-5) группы, то есть те функциональные группы, в результате взаимодействия которых осуществляется внутримолекулярная циклизация. Если у альдогексоз в реакцию вступит гидроксильная группа при С-5, то возникает полуацеталь с шестичленным *пиранозным* циклом (рисунок 21). Аналогичный цикл у кетогексоз получается при участии в реакции гидроксильной группы при С-6.

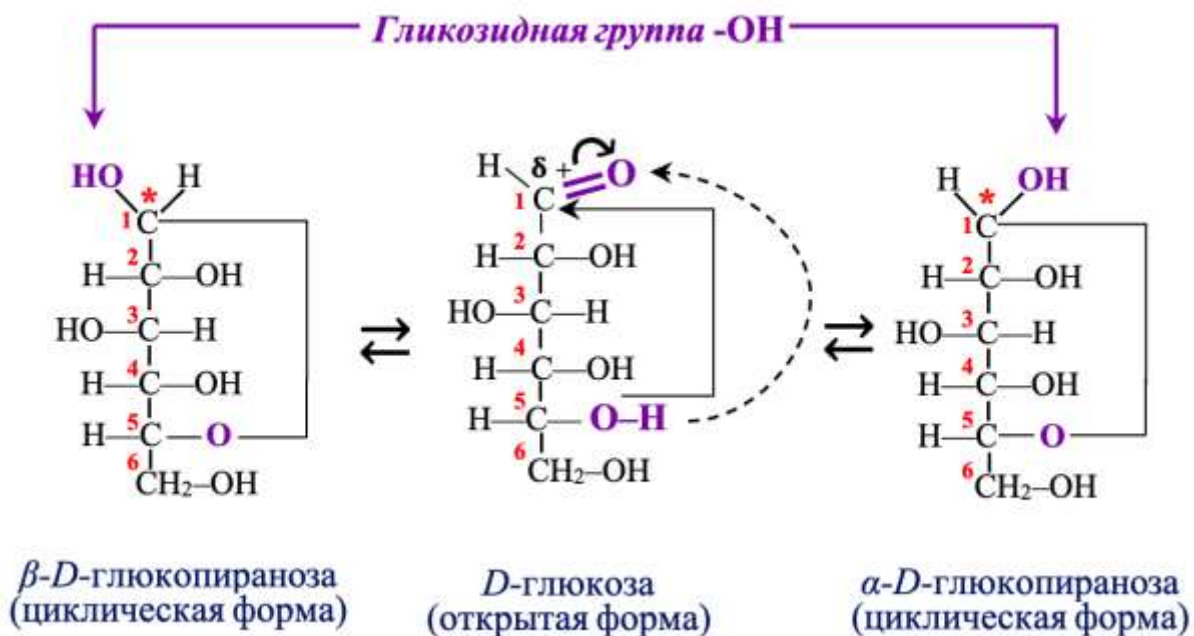


Рисунок 21 – Образование пиранозных циклов D-глюкозы

Если в циклизации у альдогексоз участвует гидроксильная группа при С-4, а у кетогексоз – при С-5, то получаются полуацетали с пятичленным *фуранозным* циклом. В названиях циклических форм наряду с названием моносахарида указывают размер цикла словами *пираноза* или *фураноза* (рисунок 22).

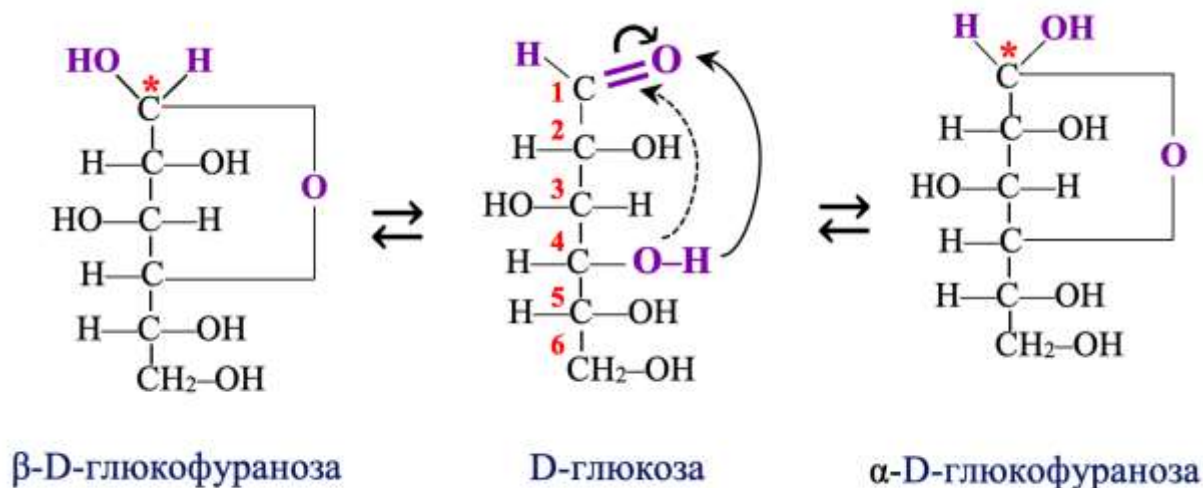


Рисунок 22 – Образование фуранозных циклов D-глюкозы

В циклической форме создается дополнительный центр хиральности – атом углерода, ранее входивший в состав карбонильной группы (у альдоз это С-1). Этот атом называют *аномерным*, а два соответствующих стереоизомера –  *$\alpha$ -и  $\beta$ -аномерами*. Аномеры представляют собой частный случай эпимеров.

У  $\alpha$ -аномера конфигурация аномерного центра одинакова с конфигурацией «концевого» хирального центра, определяющего принадлежность к D-или L-ряду, а у  $\beta$ -аномера – противоположна. В проекционных формулах Фишера у моносахаридов D-ряда в  $\alpha$ -аномере гликозидная группа -ОН находится *справа*, а в  $\beta$ -аномере – *слева* от углеродной цепи.

*Формулы Хеурса.* Циклические формы моносахаридов изображают в виде перспективных формул Хеурса, в которых циклы показывают в виде плоских многоугольников, лежащих перпендикулярно плоскости рисунка. Атом кислорода располагают в пиранозном цикле в дальнем правом углу, в

фуранозном – за плоскостью цикла. Символы атомов углерода в циклах не указывают (рисунок 23).

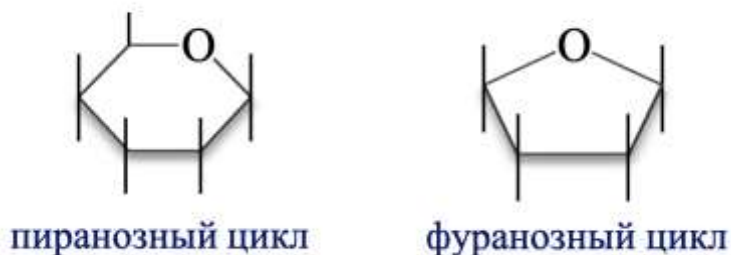


Рисунок 23 – Формулы Хеуорса

Для перехода к формулам Хеуорса циклическую формулу Фишера преобразуют так, чтобы атом кислорода цикла располагался на одной прямой с атомами углерода, входящими в цикл. Это показано ниже на примере  $\alpha$ -D-глюкопиранозы путем двух перестановок у атома C-5, что не изменяет конфигурацию этого асимметрического центра. Если преобразованную формулу Фишера расположить горизонтально, как требуют правила написания формул Хеуорса, то заместители, находившиеся справа от вертикальной линии углеродной цепи, окажутся под плоскостью цикла, а те, что были слева, – над этой плоскостью (рисунок 24).

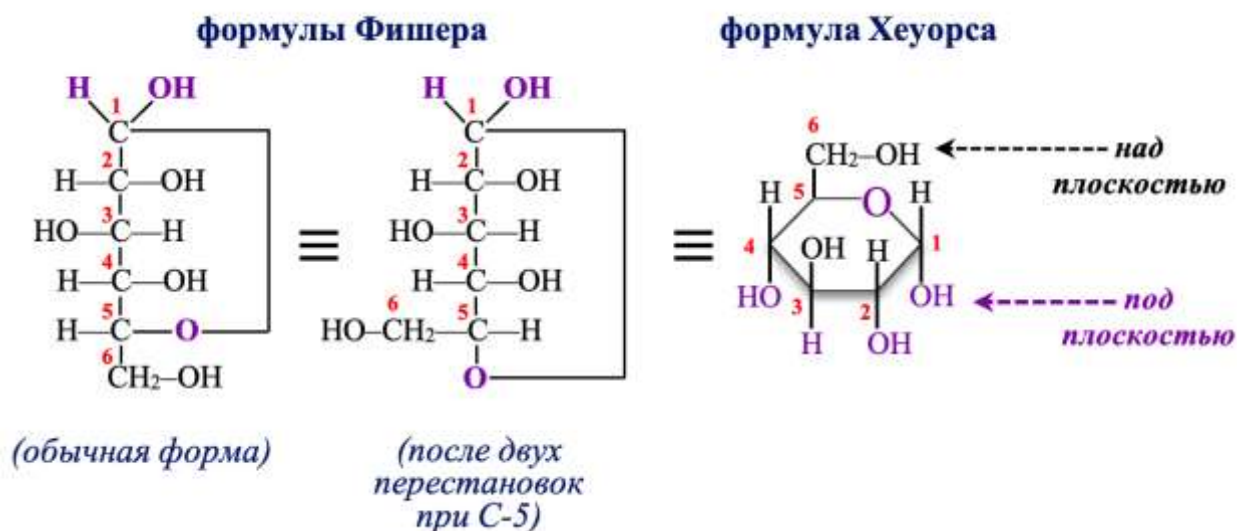


Рисунок 24 – Переход от формулы Фишера к формуле Хеуорса на примере  $\alpha$ -D-глюкопиранозы

У D-альдогексоз в пиранозной форме (и у D-альдопентоз в фуранозной форме) группа  $\text{CH}_2\text{OH}$  всегда располагается над плоскостью цикла, что

служит формальным признаком D-ряда. Гликозидная гидроксильная группа у  $\alpha$ -аномеров D-альдоз оказывается под плоскостью цикла, у  $\beta$ -аномеров – над плоскостью.

С целью упрощения в формулах Хеурса часто не изображают символы атомов водорода и их связи с атомами углерода цикла. Если речь идет о смеси аномеров или стереоизомере с неизвестной конфигурацией аномерного центра, то положение гликозидной группы -ОН обозначают волнистой линией (рисунок 25).

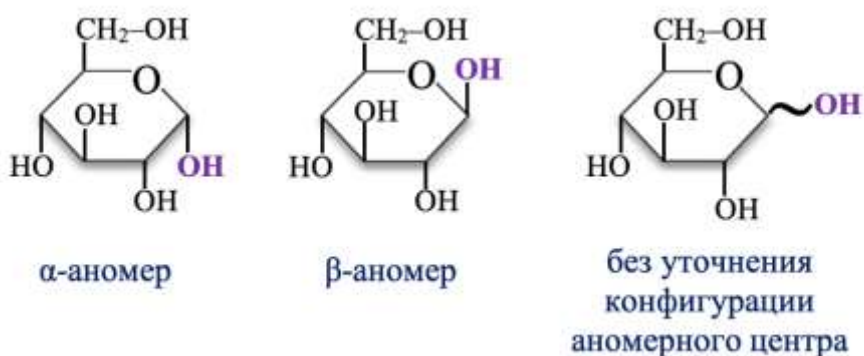


Рисунок 25 – Формулы Хеурса D-глюкопиранозы

По аналогичным правилам осуществляется переход и у кетоз, что показано ниже на примере одного из аномеров фуранозной формы D-фруктозы (рисунок 26).

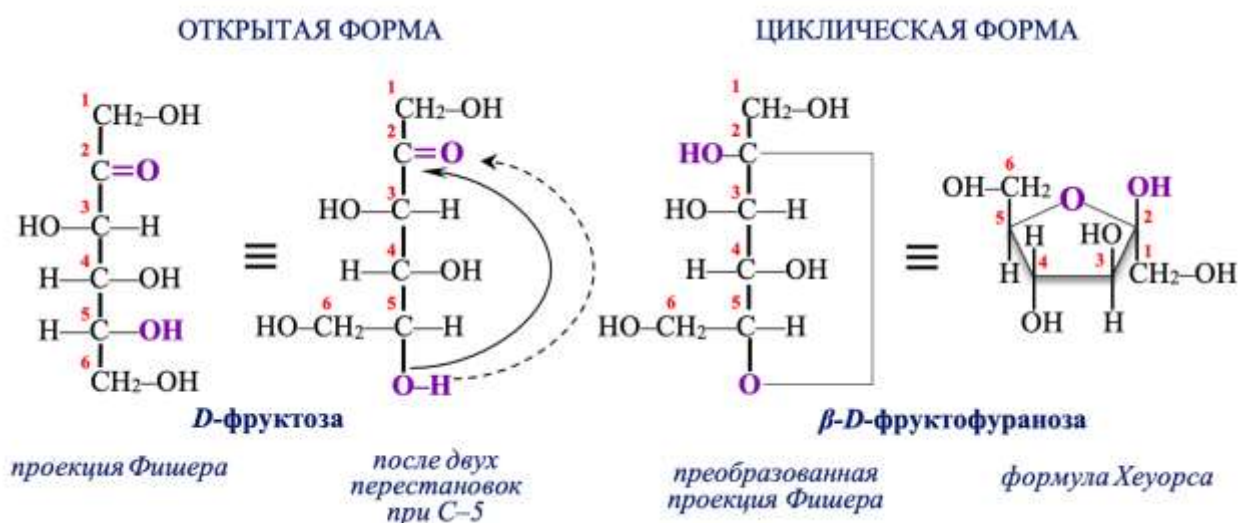


Рисунок 26 – Переход от формулы Фишера к формуле Хеурса на примере  $\beta$ -D-фруктофуранозы

Для моноз в циклической форме существует еще один вид пространственной изомерии – *конформационная изомерия*. Она связана с положением в пространстве углеродных атомов шестичленного (пиранозного) цикла. В природе пиранозное кольцо не является плоским и может возникнуть большое число конформаций: шесть в форме «лодки» и две в форме «кресла» (рисунок 27). Форма «кресла» является более устойчивой, и она преобладает в большей части природных углеводов.



Рисунок 27 – Некоторые конформации пираноз

В твердом состоянии моносахариды находятся в циклической форме. В зависимости от того, из какого растворителя была перекристаллизована D-глюкоза, она получается либо в виде  $\alpha$ -D-глюкопиранозы (из спирта или воды), либо в виде  $\beta$ -D-глюкопиранозы (из пиридина). Они различаются величиной угла удельного вращения  $[\alpha]_D^{20}$ , а именно  $+112^\circ$  у  $\alpha$ -аномера и  $+19^\circ$  у  $\beta$ -аномера. У свежеприготовленного раствора каждого аномера при стоянии наблюдается изменение удельного вращения до достижения постоянного, одинакового для того и другого раствора угла вращения  $+52,5^\circ$ .

Изменение во времени угла вращения плоскости поляризации света растворами углеводов называют *мутаротацией*.

Химическая сущность мутаротации состоит в способности моносахаридов к существованию в виде равновесной смеси таутомеров – открытой и циклических форм. Такой вид таутомерии называется *цикло-оксо-таутомерией*.

В растворах равновесие между четырьмя циклическими таутомерами моносахаридов устанавливается через открытую форму – оксоформу.

Взаимопревращение  $\alpha$ - и  $\beta$ -аномеров друг в друга через промежуточную оксоформу называется *аномеризацией*.

Таким образом, раствор D-глюкозы представляет собой равновесную систему, состоящую из пяти изомерных форм. При этом на долю  $\alpha$ -D-глюкопиранозы приходится около 35%,  $\beta$ -D-глюкопиранозы – более 63%, ациклических молекул – менее 1%, остальное составляют обе глюкофуранозы (рисунок 28).

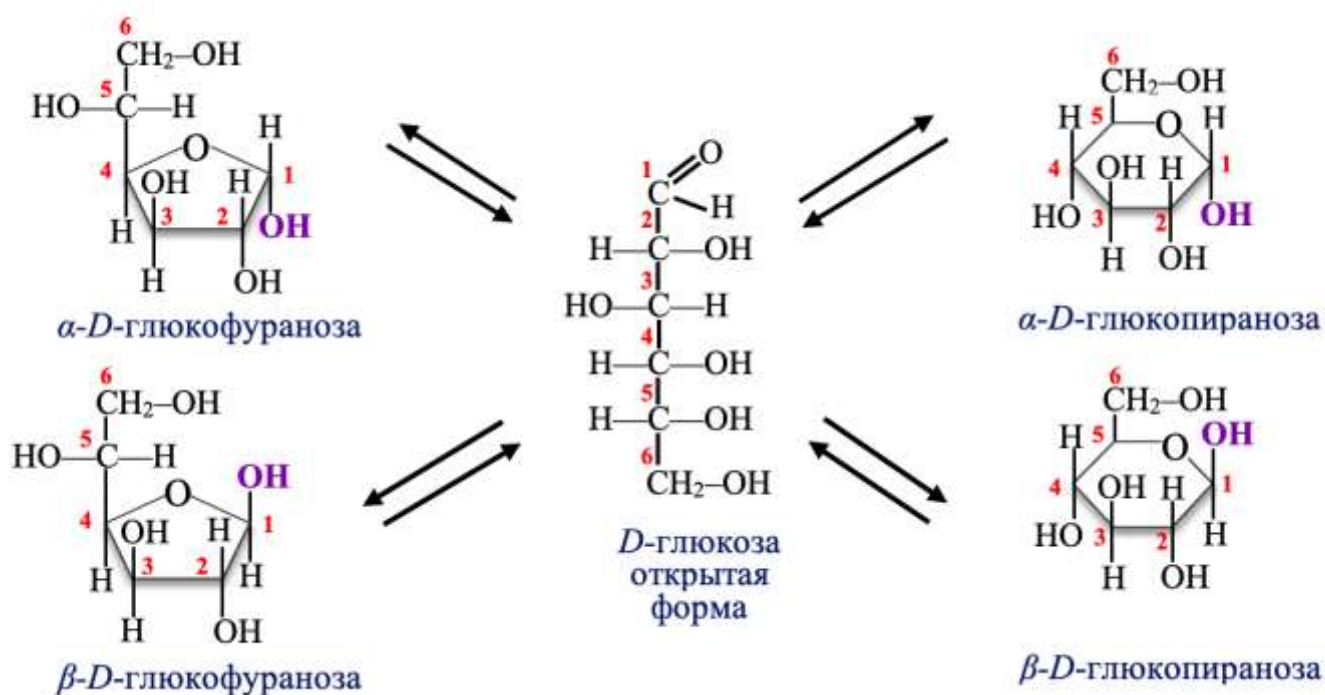


Рисунок 28 – Таутомерия D-глюкозы

Важно, однако, не абсолютное содержание того или иного таутомера, а возможность их перехода друг в друга, что приводит к пополнению количества «нужной» формы по мере ее расходования в каком-либо процессе. Например, несмотря на незначительное содержание открытой формы, глюкоза вступает в реакции, характерные для альдегидной группы.

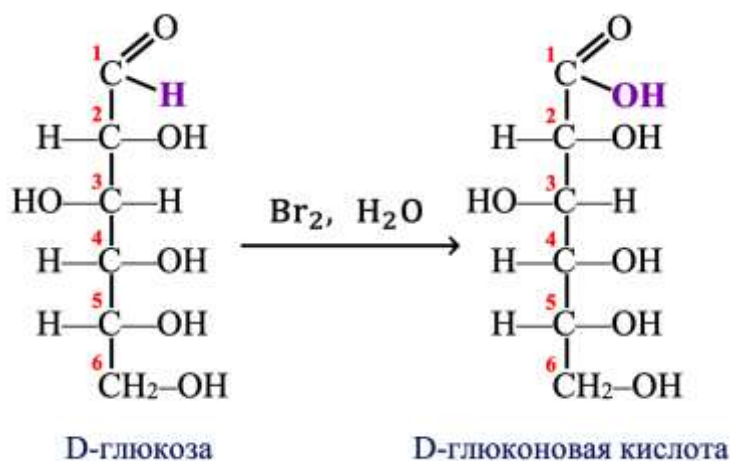
### *Физические свойства моносахаридов*

Моносахариды – твердые кристаллические вещества, обычно сладкого вкуса. Гигроскопичны, хорошо растворяются в воде, образуя растворы и сиропы. Водные растворы имеют нейтральную реакцию среды. В

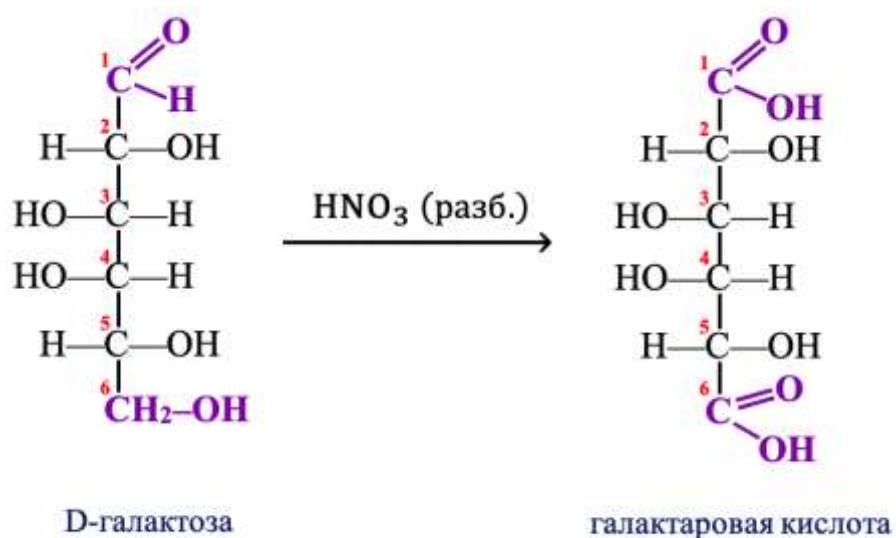




Мягкими окислителями (бромная вода) можно окислить альдегидную группу в карбоксильную, не затрагивая других групп. При этом образуются альдоновые кислоты. Так, при окислении D-глюкозы бромной водой получается D-глюконовая кислота:



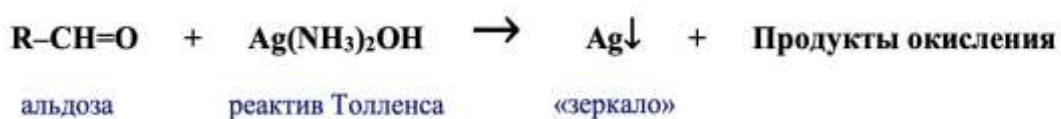
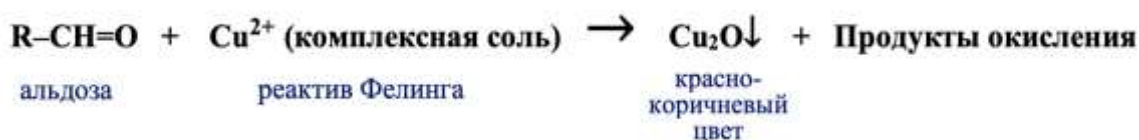
Действие более сильных окислителей, таких, как азотная кислота, перманганат калия, и даже ионов  $\text{Cu}^{2+}$  или  $\text{Ag}^+$  приводит к глубокому распаду моносахаридов с разрывом углерод-углеродных связей. Углеродная цепь сохраняется только в отдельных случаях, например при окислении D-глюкозы в D-глюконовую кислоту или D-галактозы в галактаровую (слизевую) кислоту:



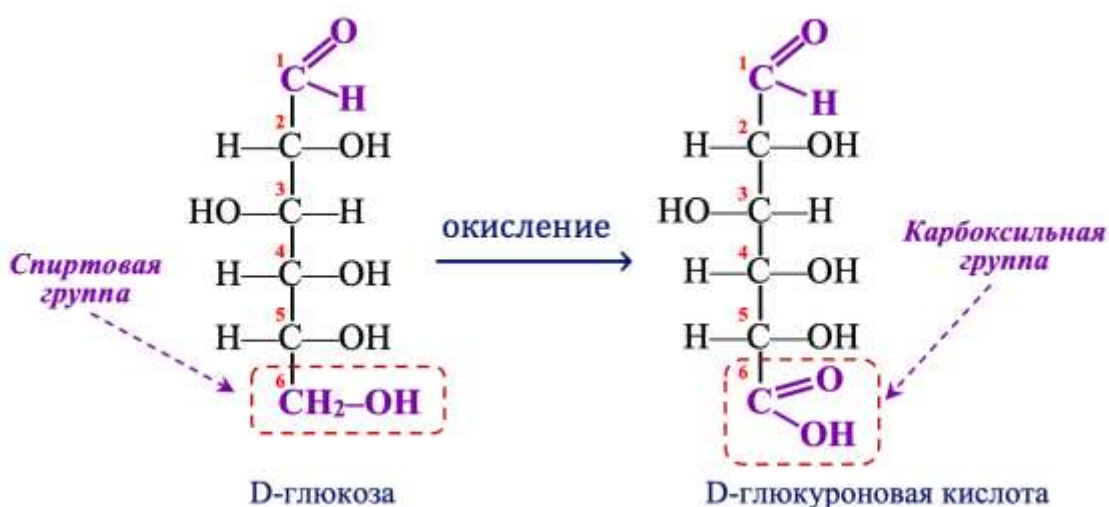
Альдозы легко окисляются комплексными соединениями меди (II) и серебра – соответственно реактивами Фелинга и Толленса. Такие реакции

возможны в связи с присутствием альдегидной (открытой) формы в таутомерной смеси.

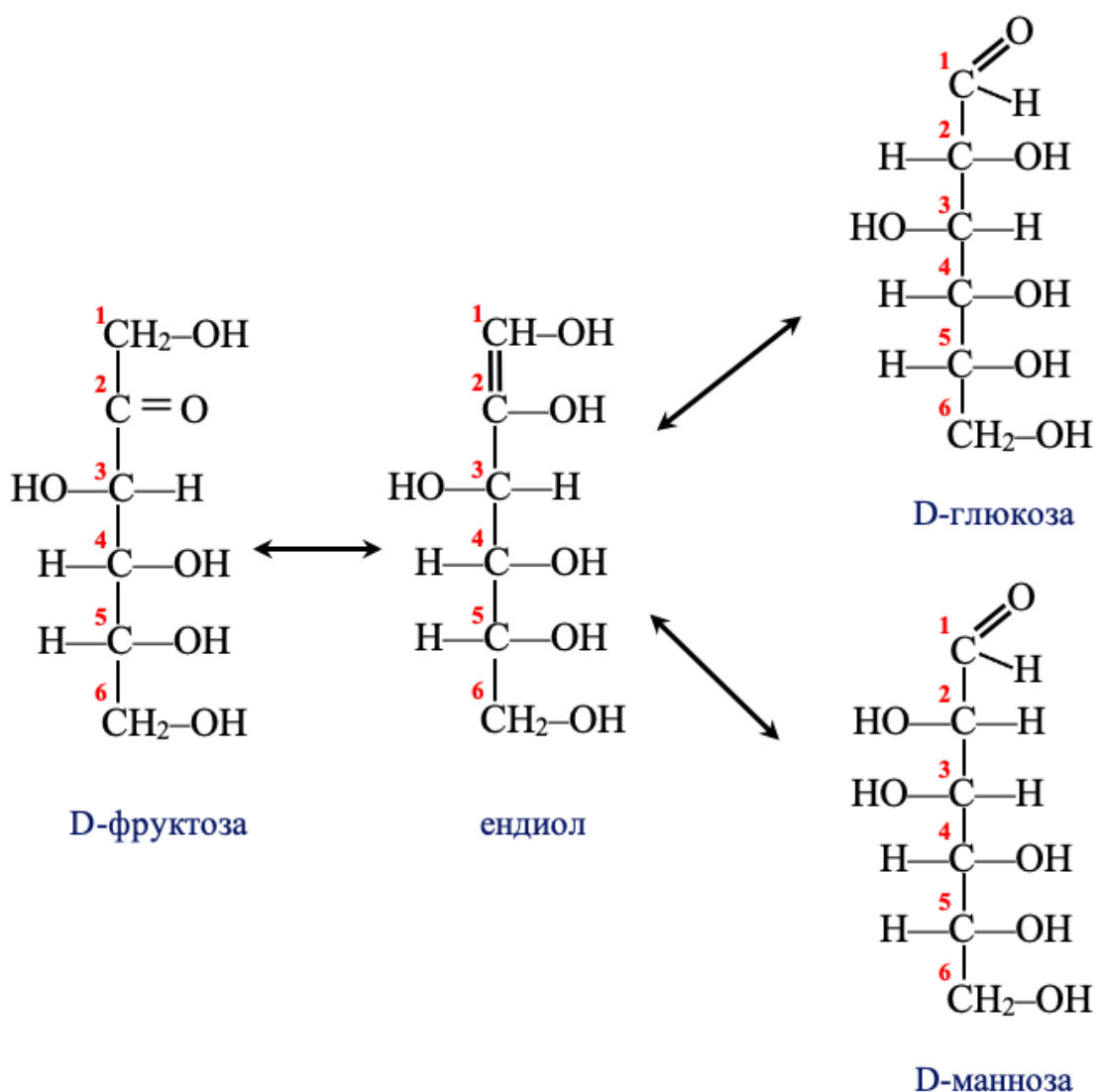
Благодаря способности восстанавливать ионы  $\text{Cu}^{2+}$  или  $\text{Ag}^+$  моносахариды и их производные, содержащие потенциальную альдегидную группу, называют *восстанавливающими*:



Если проводить окисление не альдозы, а ее простого эфира (в циклической форме), образованного за счет полуацетального гидроксила, то есть гликозида, то происходит окисление только первичной спиртовой группы в карбоксильную. После окисления первичной спиртовой группы можно гидролизом ацеталя снова получить альдегидную группу, и тогда образуется полиоксиальдегидокислота. Такие альдегидокислоты называют *уроновыми кислотами*: из глюкозы получается глюкуроновая кислота, из галактозы – галактуроновая кислота и т. п.:



3. *Эпимеризация.* В щелочной среде, а в растениях под влиянием специфических ферментов происходит изменение пространственного расположения групп у асимметрического атома углерода, находящегося непосредственно у альдегидной или кетонной группы. При этом происходит превращение одних моносахаридов в другие. Такие превращения возможны, если все эпимеры могут переходить в общую для всех енольную форму как, например, глюкоза, фруктоза, манноза. В растворе индивидуального вещества образуется равновесная смесь всех эпимеров:



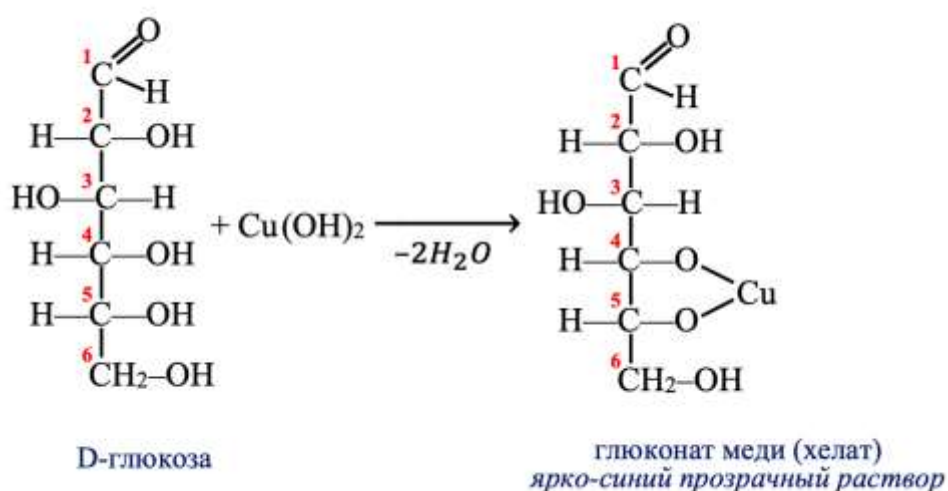
Эпимеризация помогает объяснить ряд общих свойств моносахаридов. Примером может служить образование озаонов.

4. *Образование озаонов.* При нагревании глюкозы с избытком фенилгидразина образуется озаон глюкозы. Вначале альдегидная группа образует фенилгидразон. Затем соседняя спиртовая группа под влиянием второй молекулы фенилгидразина превращается в кетогруппу. Эта группа взаимодействует с третьей молекулой фенилгидразина, образует окончательный продукт – озаон:



#### *Свойства, связанные с гидроксильными группами*

5. *Взаимодействие с гидроксидом меди.* Являясь многоатомными спиртами, моносахариды растворяют голубой осадок гидроксида меди с синим окрашиванием раствора. Эта реакция аналогична растворению гидроксида меди гликолем и глицерином:



## 6. Образование гликозидов

К гликозидам относят производные циклических форм углеводов, в которых полуацетальная гидроксильная группа заменена группой OR. Неуглеводный компонент гликозида называют *агликоном*. Связь между аномерным центром (в альдозах это C-1, в кетозах – C-2) и группой OR называют гликозидной. Гликозиды являются ацетальными циклическими формами альдоз или кетоз (рисунок 29).

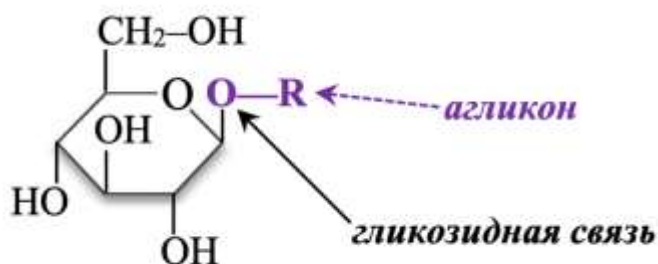
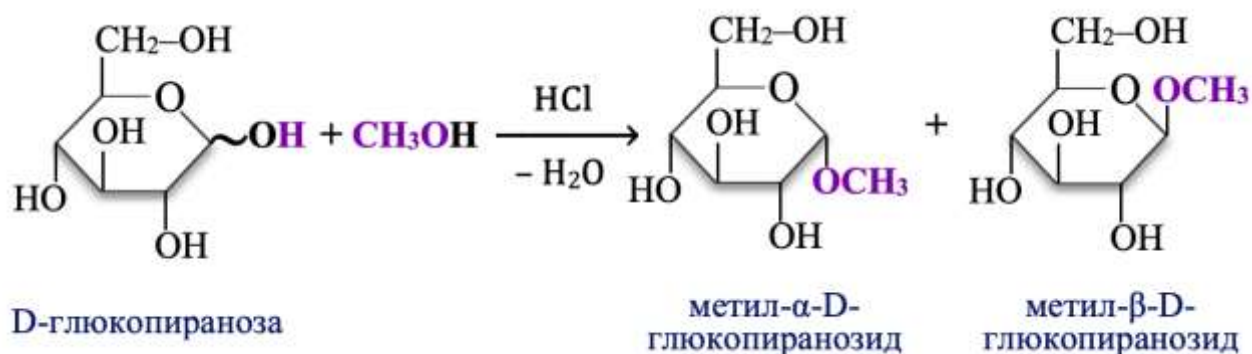


Рисунок 29 – Образование гликозидов

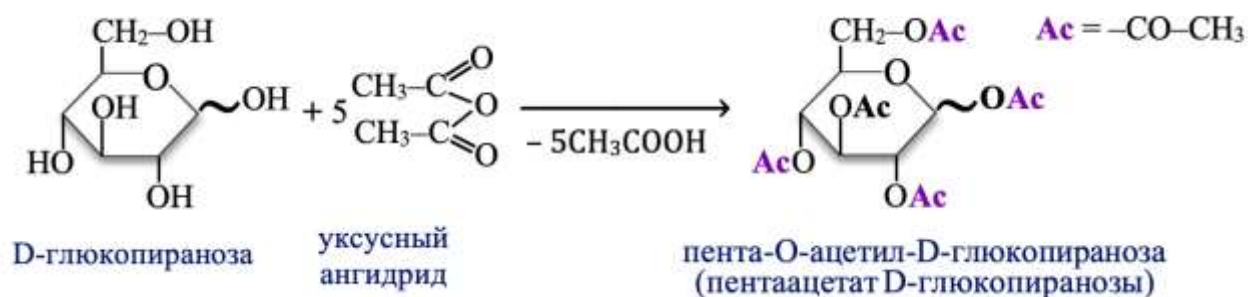
В зависимости от размера оксидного цикла гликозиды подразделяют на *пиранозиды* и *фуранозиды*. Гликозиды глюкозы называют глюкозидами, рибозы – рибозидами и т. п. В полном названии гликозидов последовательно указывают наименование радикала R, конфигурацию аномерного центра ( $\alpha$ - или  $\beta$ -) и название углеводного остатка с заменой суффикса *-оза* на *-озид*.

Гликозиды образуются при взаимодействии моносахаридов со спиртами в условиях кислотного катализа; при этом в реакцию вступает только полуацетальная группа -ОН:



Гликозиды, очень широко распространены в растениях и в животных организмах. Они содержатся в различных смолах, эфирных маслах, красящих веществах цветов и ягод, в миндале, дубильных веществах и во многих других физиологически важных соединениях.

7. *Образование сложных эфиров.* Моносахариды легко ацилируются ангидридами органических кислот, образуя сложные эфиры с участием всех гидроксильных групп. Например, при взаимодействии с уксусным ангидридом получают ацетильные производные моносахаридов. Сложные эфиры моносахаридов гидролизуются как в кислой, так и в щелочной средах:



Большое значение имеют эфиры неорганических кислот, в частности эфиры фосфорной кислоты – фосфаты. Они содержатся во всех растительных и животных организмах и представляют собой метаболически активные формы моносахаридов. Наиболее важную роль играют фосфаты D-глюкозы и D-фруктозы (рисунок 30).

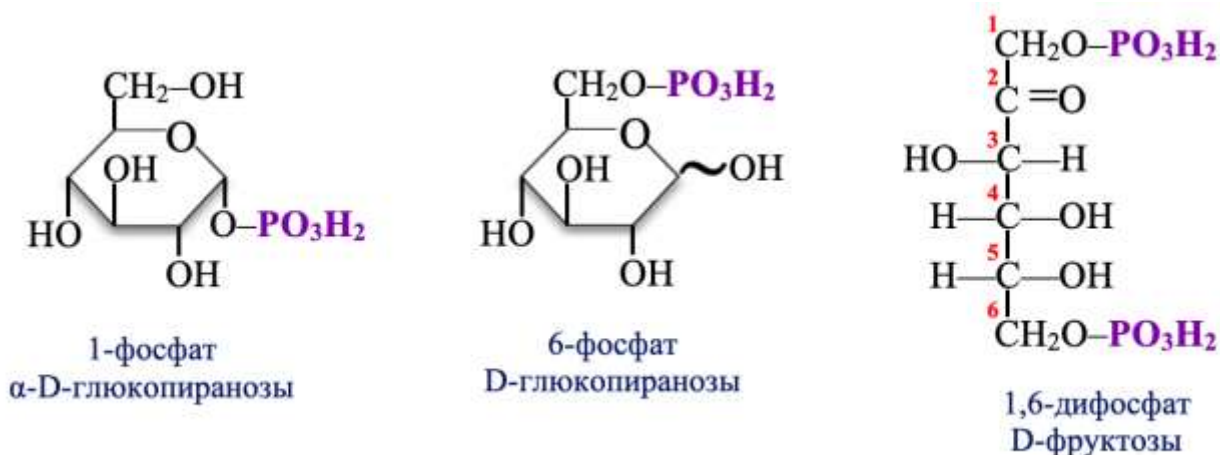
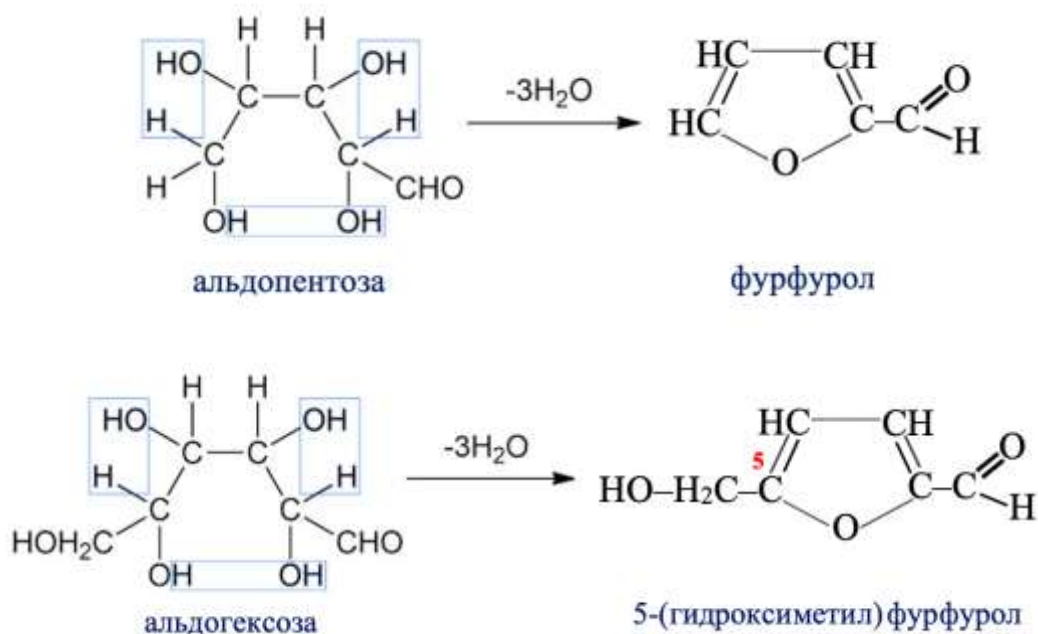


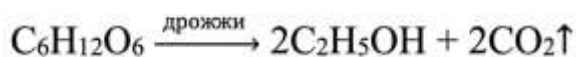
Рисунок 30 – Фосфаты D-глюкозы и D-фруктозы

8. *Гидролитическая циклизация моносахаридов.* При нагревании моносахаридов с разбавленной серной кислотой происходит дегидратация с образованием непредельного гетероциклического альдегида. В результате такого воздействия на пентозы получается фурфурол, а на гексозы – оксиметилфурфурол:

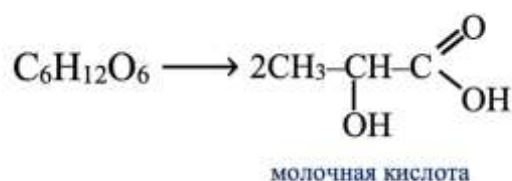


9. *Брожение моносахаридов.* Брожение – процесс разложения моноз под действием различных микроорганизмов. Для глюкозы существует несколько видов брожения.

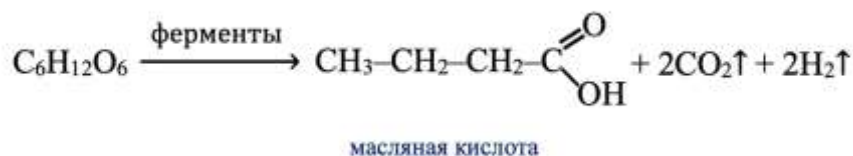
а) *Спиртовое брожение* вызывается дрожжевыми грибами различных рас. При этом глюкоза, фруктоза и некоторые другие гексозы разлагаются до этанола и CO<sub>2</sub>. Процесс можно суммарно выразить уравнением:



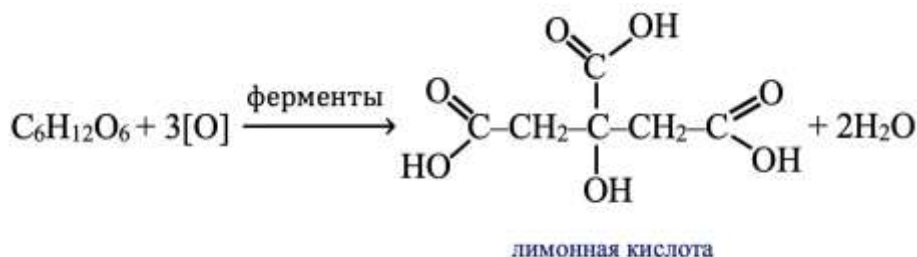
б) *Молочнокислое брожение* вызывается многими бактериями. В результате этого брожения образуется молочная кислота:



в) *Маслянокислое брожение* происходит под влияние многих анаэробных бактерий:

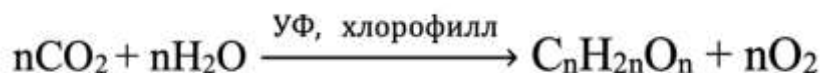


г) *Лимоннокислое брожение* происходит под влияние плесневых грибов, в присутствии кислорода воздуха. Этому брожению подвергаются многие моносахариды, а также дисахариды (сахароза), при этом происходит изомеризация углеродного скелета молекулы сахара:



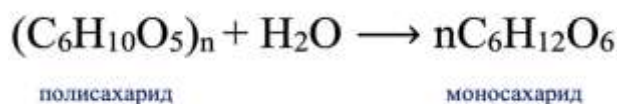
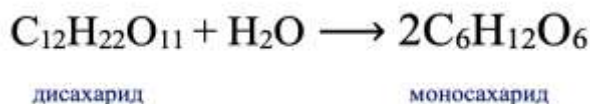
#### *Способы получения моносахаридов*

В растениях углеводы образуются из оксида углерода (IV) и воды в процессе фотосинтеза:



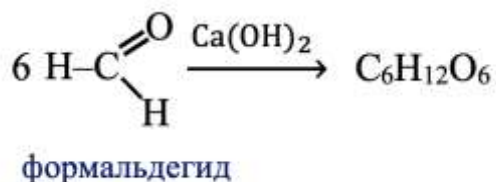
Моносахариды можно получать и синтетическим путем, однако до настоящего времени этот способ носит чисто экспериментальный характер.

1. *Гидролиз ди- и полисахаридов* – один из основных методов получения моноз:

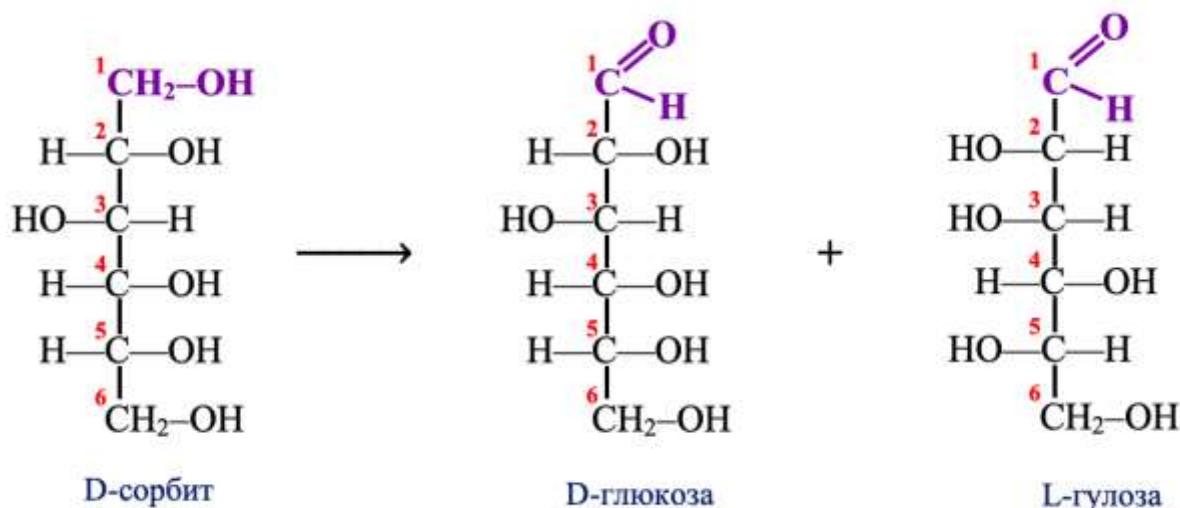




2. *Альдольная конденсация.* Из формальдегида в присутствии гидроксида кальция можно получить сиропообразное сахаристое вещество. Этот продукт впервые синтезирован А.М. Бутлеровым (1861). Позже анализ показал, что полученный густой сироп представляет собой рацемическую смесь D- и L-фруктозы:



3. *Неполное окисление многоатомных спиртов.* Путем осторожного окисления первичных групп в многоатомных спиртах можно получить соответствующие альдозы, а вторичных – кетозы. Часто при таком окислении получают смеси альдоз и кетоз:



### 2.3 Олигосахариды

*Олигосахариды* – углеводы, построенные из нескольких остатков моносахаридов (от 2 до 10), связанных между собой гликозидной связью.

При гидролизе из олигосахаридов образуются несколько молекул моносахаридов. В зависимости от их числа различают *дисахариды* (биозы), гидролизующиеся на две молекулы моносахаридов, *трисахариды* (триозы), гидролизующиеся на три молекулы моносахаридов и т.д.

Наибольшее значение имеют дисахариды, которые являются природными веществами. Так как большинство биоз состоят из гексоз, то их общая формула имеет вид  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . Из дисахаридов наиболее часто встречаются в природе мальтоза, лактоза и сахароза.

Существуют два типа связывания моносахаридных остатков:

- за счет полуацетальной (гликозидной) группы -ОН одного моносахарида и любой спиртовой группы другого (в примере ниже – гидроксил при С-4) – *восстанавливающие* дисахариды (гликозидо-гликозы);
- с участием полуацетальных групп -ОН обоих моносахаридов – *невосстанавливающие* дисахариды (гликозидо-гликозиды) (рисунок 31).

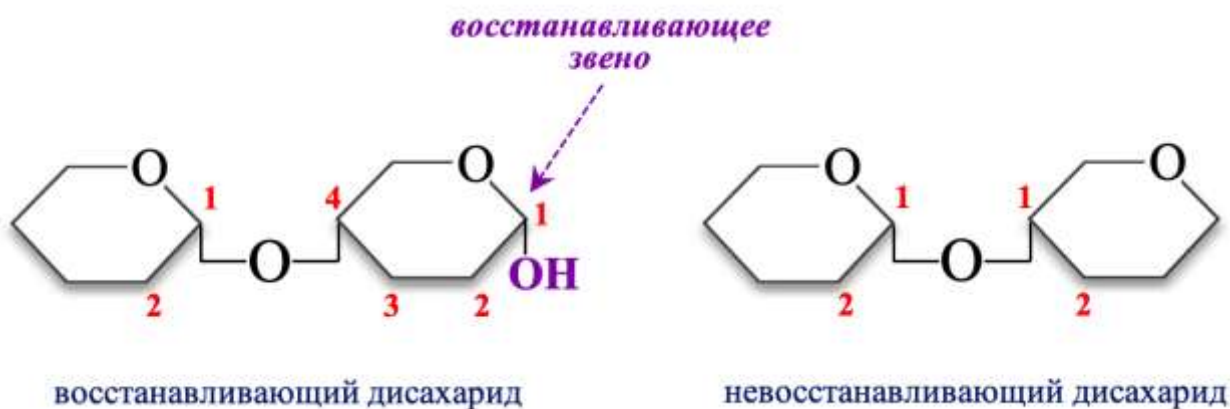


Рисунок 31 – Образование восстанавливающих и невосстанавливающих дисахаридов

*Номенклатура.* Широко используются тривиальные названия дисахаридов, происходящие чаще всего от названия продукта, из которого впервые был выделен сахар, например солодовый сахар, тростниковый сахар, молочный сахар и т.д. Также известны специальные названия, например мальтоза, сахароза, лактоза и др. Кроме этого, в систематической номенклатуре, существует принцип названия дисахаридов, в котором отражены все детали строения молекулы: остатки каких моносахаридов и в какой форме образуют молекулу дисахариды ( $\alpha$ - или  $\beta$ -; в фуранозной или пиранозной форме), а также какие гидроксилы участвуют в образовании ацетала. В систематической номенклатуре дисахаридов «первая» молекула

приобретает суффикс *-озил*, а у «второй» сохраняется суффикс *-оза* в названиях восстанавливающих дисахаридов. В случае невосстанавливающих дисахаридов у «второй» молекулы используется суффикс *-озид*. Кроме того, в полном названии указывают конфигурации обоих аномерных атомов углерода.

Например, мальтоза, состоящая из остатков двух молекул  $\alpha$ -D-глюкозы в пиранозной форме, у которой связь образована глюкозидным гидроксилом одного моносахарида и гидроксилом в положении 4 другого, имеет полное название:  *$\alpha$ -D-глюкопиранозил-1 $\rightarrow$ 4- $\alpha$ -D-глюкопираноза*; а дисахарид трегалоза, состоящий из таких же остатков моносахарида, но соединенных за счет обоих гликозидных гидроксильных групп называется так:  *$\alpha$ -D-глюкопиранозил-1 $\rightarrow$ 1- $\alpha$ -D-глюкопиранозид*.

#### *Физические свойства дисахаридов*

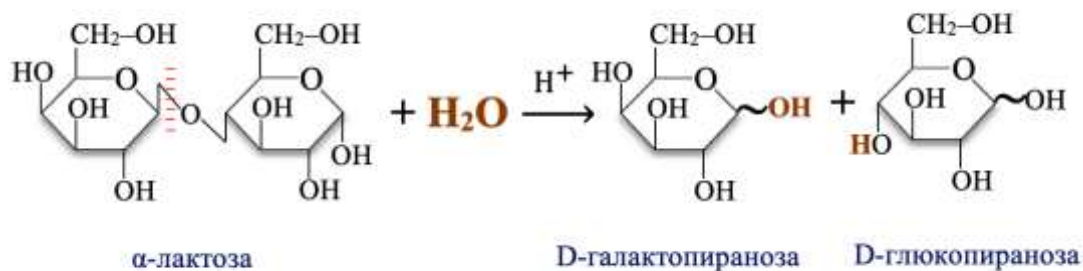
Дисахариды – кристаллические, бесцветные вещества, хорошо растворяются в воде и образуют оптически активные растворы. Обладают сладким вкусом.

#### *Химические свойства дисахаридов*

По химической сути олигосахариды являются гликозидами, а восстанавливающие олигосахариды обладают ещё и признаками моносахаридов, так как содержат потенциальную альдегидную группу (в открытой форме) и полуацетальный гидроксил. Этим и определяется их химическое поведение. Они вступают во многие реакции, свойственные моносахаридам: образуют сложные эфиры, способны окисляться и восстанавливаться под действием тех же реагентов.

Наиболее характерной реакцией дисахаридов является кислотный гидролиз, приводящий к расщеплению гликозидной связи с образованием моносахаридов (во всех таутомерных формах). В общих чертах эта реакция аналогична гидролизу алкилгликозидов.

Например, лактоза гидролизруется до D-галактопиранозы и D-глюкопиранозы:



### 2.3.1 Восстанавливающие дисахариды

В этих дисахаридах один из моносахаридных остатков участвует в образовании гликозидной связи за счет гидроксильной группы (чаще всего при C-4). В дисахариде имеется свободная полуацетальная гидроксильная группа, вследствие чего сохраняется способность к раскрытию цикла.

Восстановительные свойства таких дисахаридов и мутаротация их растворов обусловлены цикло-оксо-таутомерией.

Представителями восстанавливающих дисахаридов являются мальтоза, целлобиоза, лактоза.

*Мальтоза.* Этот дисахарид называют еще солодовым сахаром (от лат. *maltum* – солод). Он является основным продуктом расщепления крахмала под действием фермента  $\beta$ -амилазы, выделяемого слюнной железой, а также содержащегося в солоде (проросших, а затем высушенных и измельченных зернах хлебных злаков). Мальтоза имеет менее сладкий вкус, чем сахароза.

Мальтоза ( $\alpha\text{-D-глюкопиранозил-1}\rightarrow\text{4-}\alpha\text{-D-глюкопираноза}$ ) образована из двух молекул  $\alpha\text{-D-глюкопираноз}$  в результате выделения молекулы воды из полуацетального гидроксила одной молекулы и гидроксила в 4 положении молекулы. Мальтоза существует в двух таутомерных формах, так как при её образовании один из полуацетальных гидроксильных сохранился (соответственно  $\alpha$ - и  $\beta$ -мальтоза). Поэтому мальтоза – восстанавливающий

дисахарид. Остатки двух циклических форм  $\alpha$ -D-глюкозы связаны между собой 1-4-гликозид-гликозной связью.

В растворе мальтоза находится в равновесии с таутомерной альдегидной формой (рисунок 32).

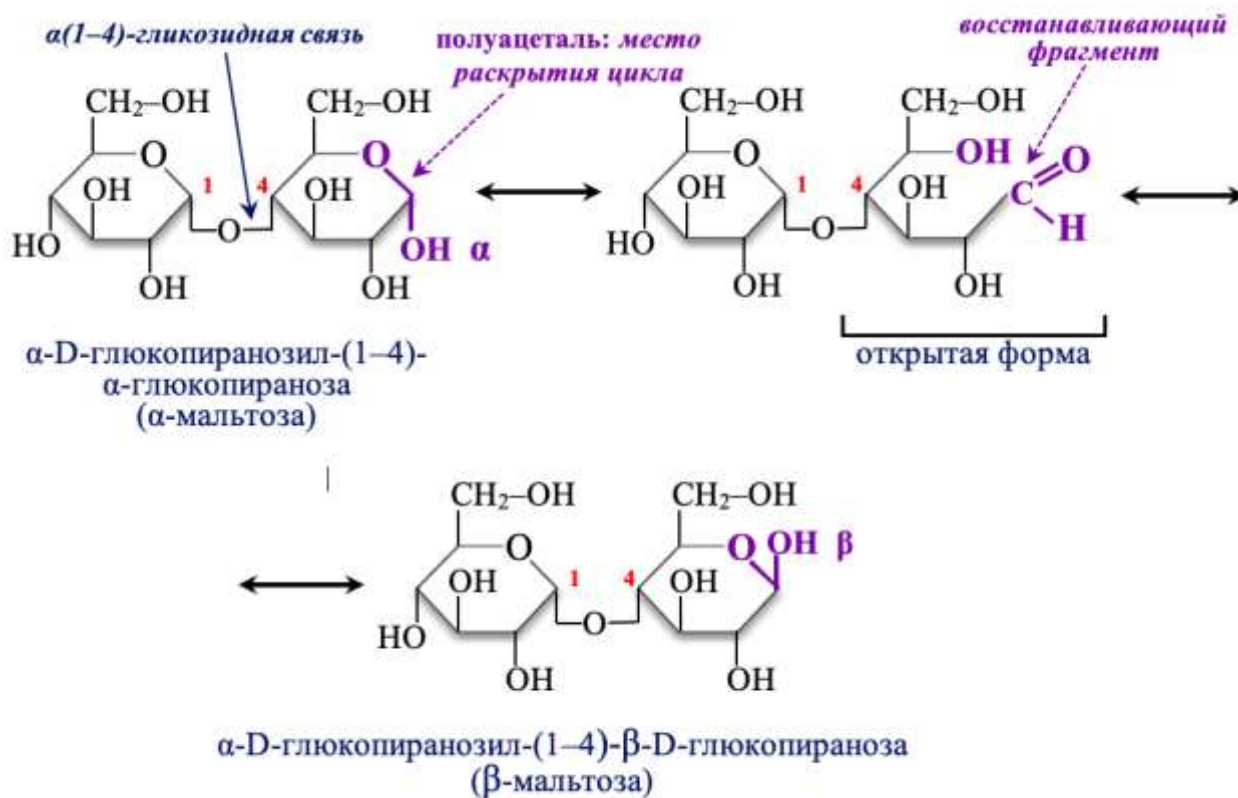
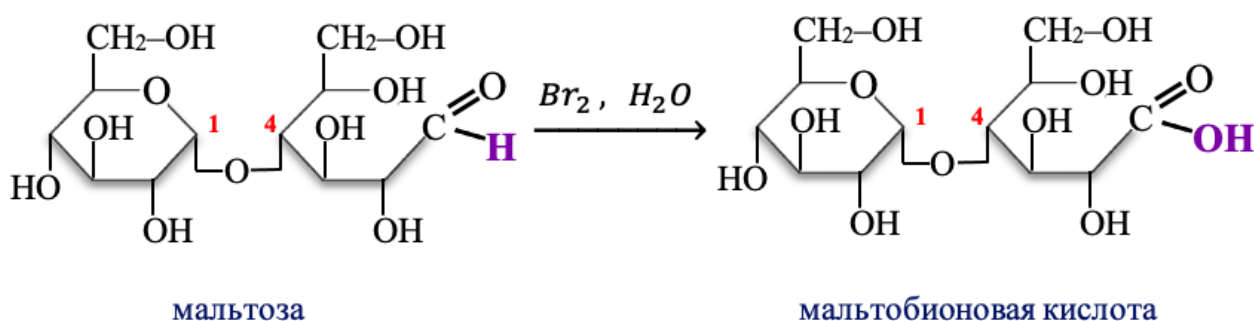


Рисунок 32 – Таутомерия мальтозы

При окислении мальтозы (в альдегидной форме) образуется мальтобионовая кислота:



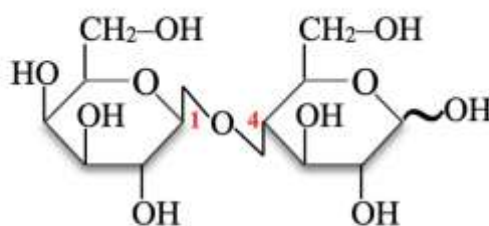
Мальтоза в свободном виде не встречается. Она кристаллизуется с одной молекулой воды. Температура плавления кристаллов 102-103°C.

Мальтоза хорошо растворима в воде. Уступает по сладости сахарозе в 0,6 раза.

Солодовый сахар является промежуточным продуктом при гидролизе крахмала и широко распространен как в растительных, так и животных организмах. Дрожжи сбраживают мальтозу. При гидролизе мальтозы образуется две молекулы  $\alpha$ -D- глюкозы.

Лактоза содержится в молоке (4-5%) и получается из молочной сыворотки после отделения творога (отсюда и ее название «молочный сахар»).

Лактоза ( $\beta$ -D-галактопиранозил-1 $\rightarrow$ 4- $\alpha$ -D-глюкопираноза) – дисахарид, в котором остатки  $\beta$ -D-галактозы и D-глюкозы связаны  $\beta$ -(1-4)-гликозидной связью (рисунок 33).



$\beta$ -D-галактопиранозил-(1-4)-D-глюкопираноза

Рисунок 33 – Лактоза

В молекуле лактозы присутствует полуацетальный гидроксил (в остатке глюкозы), поэтому в растворе лактоза существует в виде трех находящихся в равновесии таутомеров: двух аномеров полуацетальной формы ( $\alpha$ - и  $\beta$ -лактоза) и одной альдегидной.

Лактоза – белый кристаллический продукт, с температурой плавления 202°C. Плохо растворим в холодной воде. Лактоза в 4-5 раз менее сладкая, чем сахароза.

Под влиянием кислот и ферментов гидролизуется до моносахаридов. Такой гидролиз происходит в кишечнике млекопитающих. Спиртовому брожению лактоза не подвергается, но сбраживается молочнокислыми

дрожжами до молочной кислоты. Подвергается также лимоннокислому брожению. При окислении образуется лактобионовая кислота.

**Целлобиоза.** Этот дисахарид образуется при неполном гидролизе полисахарида целлюлозы (клетчатки). Целлобиоза ( $\beta$ -D-глюкопиранозил-1 $\rightarrow$ 4- $\beta$ -D-глюкопираноза) – дисахарид, в котором остатки двух молекул  $\beta$ -D-глюкопиранозы связаны  $\beta$ (1-4)-гликозидной связью.

Отличие целлобиозы от мальтозы состоит в том, что аномерный атом углерода, участвующий в образовании гликозидной связи, имеет  $\beta$ -конфигурацию. Как восстанавливающий дисахарид целлобиоза имеет свободный полуацетальный гидроксил и существует в растворе в  $\alpha$ - и  $\beta$ -формах (рисунок 34).

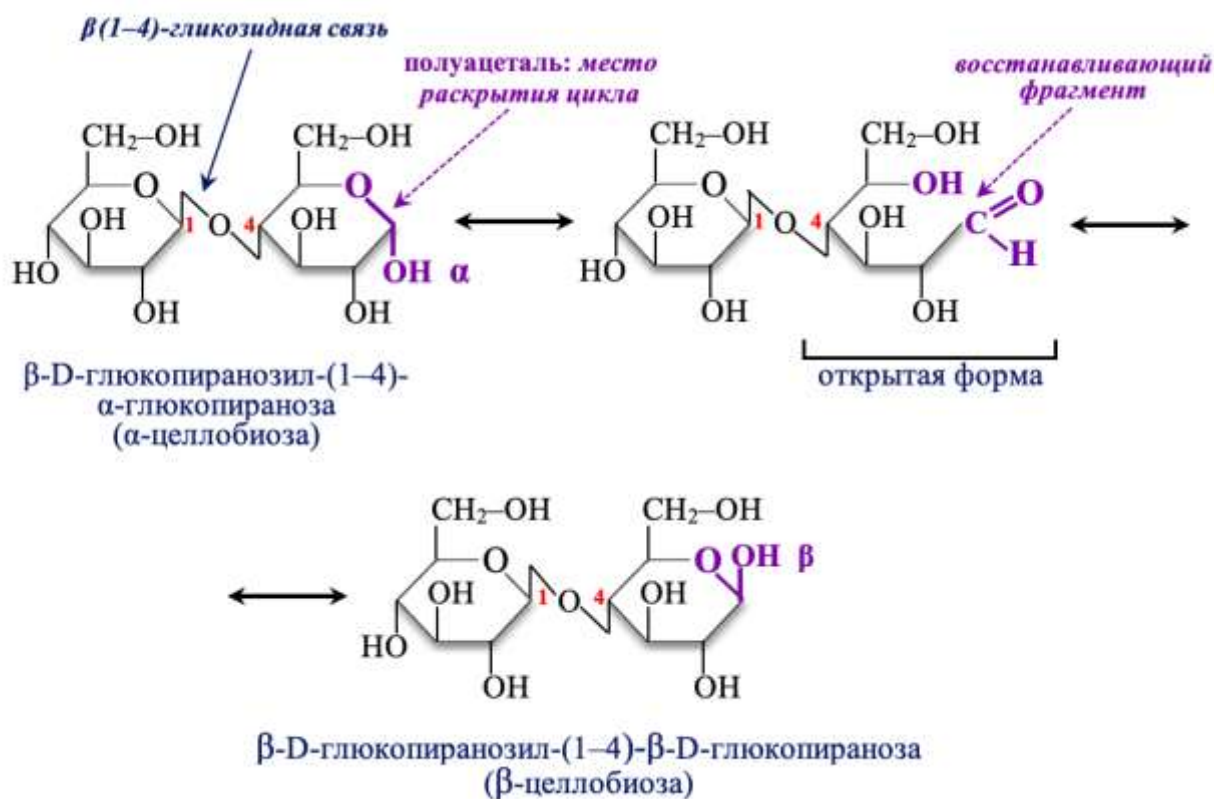


Рисунок 34 – Таутомерия целлобиозы

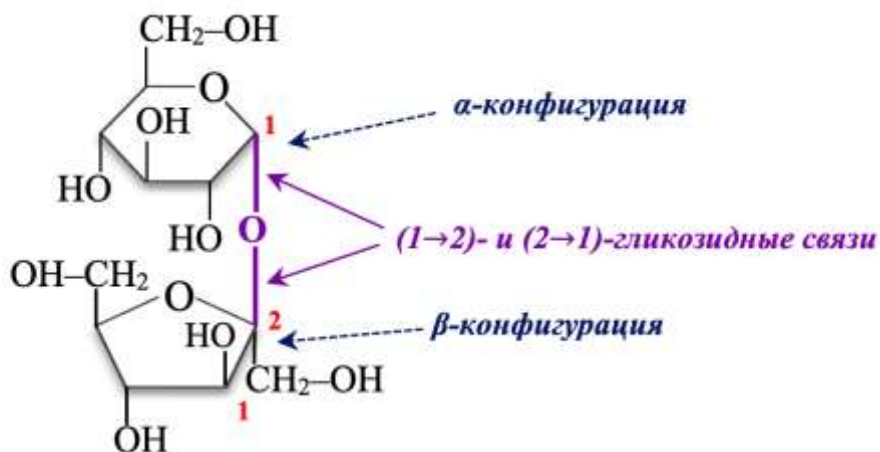
Целлобиоза – кристаллическое вещество, с температурой плавления 225°C, почти не сладкая. Она может быть получена разложением целлюлозы микроорганизмами. Дрожжи ее не сбраживают. Организм человека, в отличие от животного, целлобиозу не усваивает. Она очень распространена в

природе. Содержится в прорастающих семенах многих растений (ячменя, овса, шпината), в желудочном соке улиток и других организмах.

### 2.3.2 Невосстанавливающие дисахариды

Важнейшим из восстанавливающих дисахаридов является *сахароза* (свекловичный или тростниковый сахар). Ее источником служат сахарный тростник, сахарная свекла (до 28% от сухого вещества), соки растений и плодов.

Сахароза ( $\alpha$ -D-глюкопиранозил-1 $\rightarrow$ 2- $\beta$ -D-фруктофуранозид) – дисахарид, в котором остатки  $\alpha$ -D-глюкопиранозы и  $\beta$ -D-фруктофуранозы связаны гликозидными связями за счет полуацетальных гидроксильных групп каждого моносахарида (рисунок 35).



$\beta$ -D-фруктофуранозил-(2 $\leftrightarrow$ 1)- $\alpha$ -D-глюкопиранозид  
(сахароза)

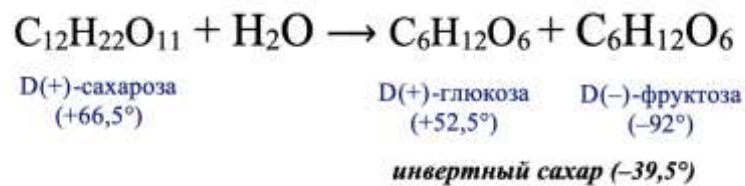
Рисунок 35 – Сахароза

Сахароза – бесцветные, многогранные кристаллы моноклинической системы, плавящиеся при 185-186 $^{\circ}$ C. При нагревании выше 200 $^{\circ}$ C частично разлагается (карамелизуется), при более высокой температуре обугливается. Хорошо растворяется в воде и плохо в органических растворителях. Удельное вращение плоскости поляризации водных растворов сахарозы +66,53 $^{\circ}$ .



В молекуле сахарозы гликозидная связь образовалась за счет полуацетальных гидроксильных групп глюкозы и фруктозы. Отсутствие полуацетального гидроксильного группы в молекуле приводит к тому, что сахароза не имеет таутомерной (альдегидной) формы и поэтому является *невосстанавливающим* дисахаридом.

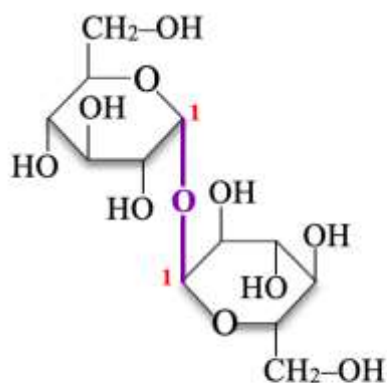
При гидролизе (кислотном или ферментативном) сахароза расщепляется на две молекулы – D-глюкозу и D-фруктозу:



Образующаяся смесь глюкозы и фруктозы имеет левое вращение ( $-39,5^\circ$ ), в то время как исходный продукт – сахароза – характеризуется противоположным углом вращения ( $+66,5^\circ$ ). Такое изменение знака связано с тем, что при гидролизе образуется фруктоза, имеющая угол вращения, равный  $-92^\circ$ , и глюкоза, вращающая 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*, а смесь глюкозы и фруктозы, полученная при этом, называется *инвертным сахаром* или *искусственным медом*.

Сахароза – самый распространенный в растениях дисахарид. Она содержится в свободном состоянии во многих растениях. Самыми богатыми сахарозой растениями являются сахарный тростник (15-20%) и сахарная свекла (16-22%). В сахарном тростнике сахароза содержится в стеблях, а в свекле – в корнях. Хорошими сахароносами являются также сахарное просо (сорго), сахарная кукуруза.

*Трегалоза* (грибной сахар, микоза), или  $\alpha$ -D-глюкопиранозил-1 $\rightarrow$ 1-  $\alpha$ -D-глюкопиранозид. На образование соединения затрачены оба полуацетальных гидроксильных группы, и поэтому трегалоза является *невосстанавливающим* дисахаридом (рисунок 36).



трегалоза  
 $\alpha$ -D-глюкопиранозил- $\alpha$ -D-глюкопиранозид

Рисунок 36 – Трегалоза

Трегалоза кристаллизуется с двумя молекулами воды. Безводная плавится при 205°C, а дигидрат – при 97°C. Удельное вращение +197°.

Содержится в низших и высших грибах (спорынья, шампиньоны и др.); в ряде патогенных бактерий, дрожжах, водорослях, лишайниках и высших растениях. Этот сахар содержат также некоторые насекомые, черви, моллюски, членистоногие и другие беспозвоночные животные. Трегалоза всегда содержится в рожковых болезненных образованиях на зерновых культурах, вызываемых паразитарными грибами.

## 2.4 Полисахариды

*Полисахариды* составляют основную массу органической материи в биосфере Земли. Они представляют собой высокомолекулярные биополимеры, построенные из большого количества остатков моносахаридов. По химической природе они являются полигликозидами (полиацетальями). Молекулярный вес у полисахаридов сильно различается, но чаще всего доходит до многих десятков тысяч, сотен тысяч или даже миллионов углеродных единиц. Общая формула полисахаридов  $(C_nH_{2m}O_m)_x$ .

По принципу строения полисахариды не отличаются от восстанавливающих олигосахаридов. Каждое звено моносахарида связано

гликозидными связями с предыдущим и последующим звеньями. При этом для связи с последующим звеном предоставляется полуацетальная гидроксильная группа, а с предыдущим – спиртовая группа. Различие заключается лишь в количестве моносахаридных остатков: полисахариды могут содержать их сотни и даже тысячи.

В полисахаридах растительного происхождения наиболее часто встречаются (1-4)-гликозидные связи, а в полисахаридах животного и бактериального происхождения имеются связи и других типов. На одном конце полимерной цепи находится остаток восстанавливающего моносахарида. Поскольку его доля во всей макромолекуле очень мала, полисахариды практически не проявляют восстановительных свойств.

Полисахариды имеют большую молекулярную массу. Им присущ типичный для высокомолекулярных веществ более высокий уровень структурной организации макромолекул. Наряду с первичной структурой, то есть с определенной последовательностью мономерных остатков, важную роль играет вторичная структура, определяемая пространственным расположением макромолекулярной цепи.

Полисахаридные цепи могут быть разветвленными или неразветвленными (линейными).

### *Классификация полисахаридов*

I. Полисахариды делят на группы:

1. *Гомополисахариды* состоят из остатков одного какого-либо моносахара. Они могут быть пентозанами или гексозанами. К ним относятся многие полисахариды растительного (крахмал, целлюлоза, пектиновые вещества), животного (гликоген, хитин) и бактериального (декстраны) происхождения.

2. *Гетерополисахариды* состоят из остатков различных моносахаридов или их производных. К их числу относятся многие животные и бактериальные полисахариды, они изучены меньше, но играют важную

биологическую роль. Гетерополисахариды в организме связаны с белками и образуют сложные надмолекулярные комплексы. Сюда относятся гемицеллюлозы, камеди, слизи, мукополисахариды и другие вещества.

II. Полисахариды подразделяются также по биологическим функциям, выполняемым ими в растительных и животных организмах.

1. *Структурные полисахариды* в организме растения или животного выполняют опорные функции, то есть обеспечивают устойчивость структуры организмов. К ним относятся, например, в растениях клетчатка и пектиновые вещества, в насекомых и грибах – хитин.

2. *Резервные полисахариды* – это временные или постоянные запасные углеводы растений и животных, которые в соответствующие периоды жизнедеятельности, используются как питательные вещества и источники энергии. К ним относятся: крахмал, гликоген, инулин и др.

3. *Полисахариды с неизвестными функциями* – это растительные камеди, различные слизи, полисахариды бактерий, грибов и т. д.

III. По растворимости в воде полисахариды подразделяют на нерастворимые и растворимые (образуют коллоидные растворы).

1. *Не растворимые в воде полисахариды* – это главные составные части стенок клеток растений. К ним относятся целлюлоза, гемицеллюлозы, пектиновые вещества и др.

2. *Полисахариды, растворяющиеся* в горячей воде или набухающие и образующие в ней коллоидные растворы. Такими свойствами обладают крахмал, гликоген, инулин, слизи, агар-агар и др.

*Свойства.* Полисахариды – бесцветные аморфные вещества. Они не обладают сладким вкусом. Благодаря своим физическим свойствам (аморфность, плохая растворимость, отсутствие сладкого вкуса) все полисахариды относятся к *несахароподобным*.

Химические свойства полисахаридов обусловлены особенностями строения их молекулы: большинство остатков моносахаридов израсходовали свои полуацетальные гидроксилы на образование гликозидных связей, а

свободные альдегидные группы могут находиться только в концевых остатках. Поэтому восстанавливающие свойства у полисахаридов проявляются в ничтожной степени.

Гликозидная природа полисахаридов обуславливает их гидролиз в кислой и устойчивость в щелочной средах. В растительных и животных организмах содержатся специфические ферменты, обеспечивающие гидролиз тех или иных полисахаридов, а также определенные стадии этого процесса. Полный гидролиз приводит к образованию моносахаридов или их производных, неполный – к ряду промежуточных олигосахаридов, в том числе и дисахаридов.

В каждом остатке моносахарида (кроме концевых), входящем в состав полисахарида, имеется три свободных гидроксила. Эти гидроксилы обеспечивают возможность ряда реакций, в том числе алкилирования и ацилирования полисахаридов, которые распространены в процессах обмена веществ в живых организмах. Такие реакции используются в промышленности по переработке полисахаридов.

*Биологическое значение полисахаридов.* Полисахариды выполняют ряд важнейших функций в живых организмах. Как уже отмечалось это конструктивные и энергетические функции. Многие полисахариды, кроме этого, обладают высокой биологической активностью. Например, гетерополисахариды, входящие в сложные биополимеры веществ группы крови, которые служат антикоагулянтами крови, влияют на липидный обмен и т. д. Некоторые полисахариды регулируют проницаемость тканей в организме, участвуют в минеральном обмене, обладают иммунными свойствами и т. д.

Полисахариды являются главными видами углеводов в питании человека и животных. На долю углеводов приходится до 56% всей калорийности пищи человека. При гидролизе полисахаридов образуются основные количества моносахаридов. Необходимые для синтеза всех сложных соединений в процессе жизнедеятельности.

## 2.4.1 Гомополисахариды

*Крахмал.* Самый важный и чрезвычайно распространенный резервный полисахарид, относящийся к гомополисахаридам, а по свойствам к полиглюкозидам. Крахмал – первый видимый продукт фотосинтеза в растениях. Как резервное вещество он откладывается в больших количествах в самых различных органах растения: в семенах, клубнях, корнях, тканях и т.д. В клубнях картофеля, в зернах злаков и других культур происходит поликонденсация глюкозы в макромолекулы крахмала, который откладывается в виде особых зерен, различающихся для каждого растения по величине, форме и строению.

Макромолекулы крахмала состоят из  $\alpha$ -D-глюкопиранозных звеньев, построенных по типу мальтозы. По степени поликонденсации и характеру связей между звеньями различают две фракции: растворимая в воде *амилоза* – внутренняя часть крахмального зерна (20-30%) и нерастворимый *амилопектин* – оболочка крахмального зерна (70-80%).

*Амилоза* – полисахарид, в котором остатки  $\alpha$ -D-глюкопиранозы связаны  $\alpha$ -(1-4)-гликозидными связями (рисунок 37).



Рисунок 37 – Фрагмент амилозы

Цепь амилозы неразветвленная, включает от 200 до 1000 глюкозных остатков, молекулярная масса до 180000. По данным рентгеноструктурного анализа, макромолекула амилозы свернута в спираль. На каждый виток спирали приходится шесть моносахаридных звеньев (рисунок 38).

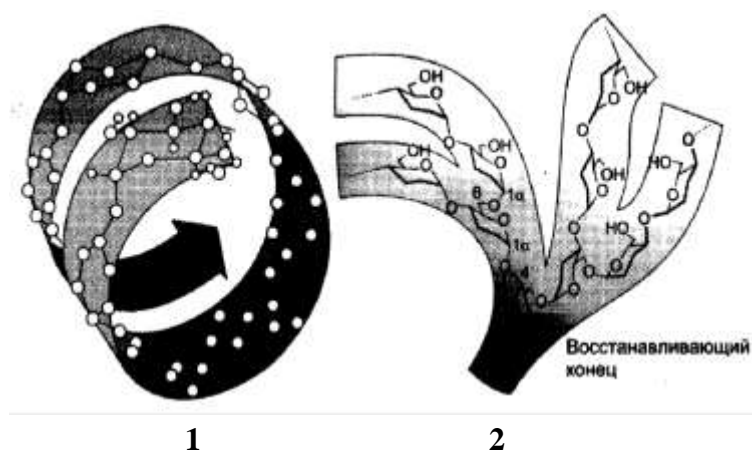


Рисунок 38 – Строение крахмала: 1 – амилоза, 2 – амилопектин

*Амилопектин* в отличие от амилозы отличаются большей степенью поликонденсации и значительной разветвленностью. В макромолекуле амилопектина число глюкозидных остатков может достигать 36000, а молекулярная масса – 1-6 млн. Амилопектин – разветвленный полисахарид, в цепях которого остатки D-глюкопиранозы связаны  $\alpha$ -(1,4)-гликозидными связями, а в точках разветвления –  $\alpha$ -(1,6)-связями. Между точками разветвления располагаются 20–25 глюкозных остатков (рисунок 39).

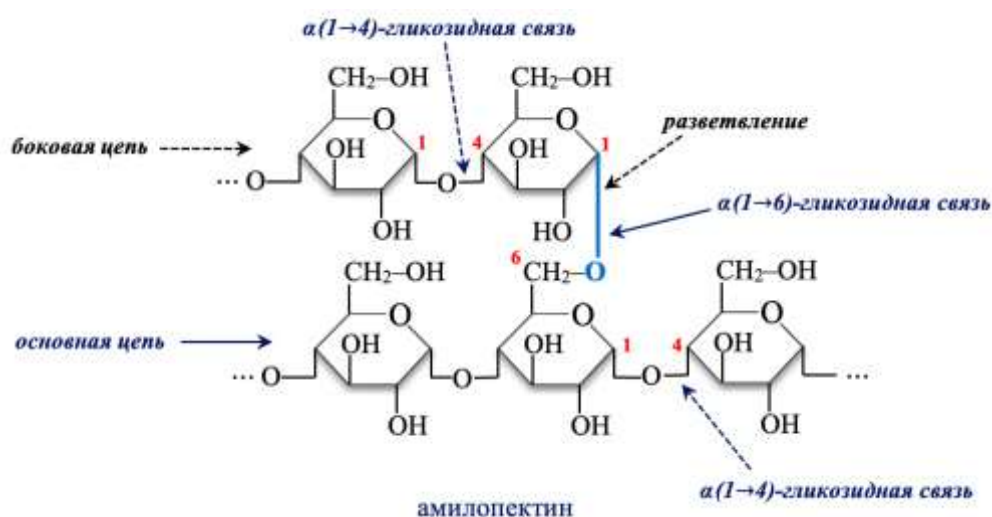


Рисунок 39 – Фрагмент молекулы амилопектина

Крахмал – белое аморфное вещество, в холодной воде нерастворим, в горячей набухает. Амилоза переходит в раствор, а амилопектин клейстеризуется, то есть образует коллоидный раствор.

Крахмал дает характерную реакцию окрашивания с раствором йода на холоде. Во внутренний канал спирали амилозы могут входить молекулы

йода, образуя комплексы, называемые *соединениями включения*. Комплекс амилозы с иодом имеет *синий* цвет, а амилопектин – слабое фиолетово-пурпурное. Это используется в аналитических целях для открытия, как крахмала, так и йода (йодкрахмальная проба). При нагревании окраска исчезает, а при охлаждении появляется вновь.

Крахмал – невосстанавливающий углевод. При гидролизе крахмала (при нагревании в присутствии минеральных кислот или при действии фермента – амилазы) образуются различные промежуточные продукты:



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

*Декстрины* – менее сложные, чем крахмал, полисахариды. Они являются продуктами неполного гидролиза крахмала. В отличие от крахмала декстрины – восстанавливающие сахара. Они растворяются в холодной воде и с иодом окрашиваются от фиолетового до желтого цвета.

Такой процесс расщепления крахмала, или *декстринизация*, осуществляется при хлебопечении. Крахмал муки, превращенный в декстрины, легче усваивается вследствие большей растворимости.

Гидролиз крахмала в желудочно-кишечном тракте происходит под действием ферментов, расщепляющих  $\alpha(1-4)$ - и  $\alpha(1-6)$ -гликозидные связи. Конечными продуктами гидролиза являются глюкоза и мальтоза.

Кроме важного физиологического значения, крахмал имеет широкое и разнообразное применение. Крахмал – главный вид углеводного питания человека и один из главных в рационе животных. Крахмал используется для производства патоки, глюкозы, кулинарных и кондитерских изделий, колбасы и других продуктов пищевой промышленности. Является сырьем



для производства этилового и бутилового спиртов, ацетона, молочной и лимонной кислот, глицерина и других веществ. Он используется для проклеивания бумаги и картона, производства декстринов и клеев.

*Гликоген (животный крахмал).* В животных организмах этот полисахарид является структурным и функциональным аналогом растительного крахмала. По строению он подобен амилопектину, но имеет еще большее разветвление цепей. Обычно между точками разветвления содержатся 10-12, иногда даже 6 глюкозных звеньев. Условно можно сказать, что разветвленность макромолекулы гликогена вдвое больше, чем амилопектина. Сильное разветвление способствует выполнению гликогеном энергетической функции, так как только при множестве концевых остатков можно обеспечить быстрое отщепление нужного количества молекул глюкозы.

Молекулярная масса гликогена необычайно велика и достигает 100 млн. Такой размер макромолекул содействует выполнению функции резервного углевода. Так, макромолекула гликогена из-за большого размера не проходит через мембрану и остается внутри клетки, пока не возникнет потребность в энергии.

Гидролиз гликогена в кислой среде протекает очень легко с количественным выходом глюкозы. Это используют в анализе тканей на содержание гликогена по количеству образовавшейся глюкозы.

Аналогично гликогену в животных организмах такую же роль резервного полисахарида в растениях выполняет амилопектин, имеющий менее разветвленное строение. Это связано с тем, что в растениях значительно медленнее протекают метаболические процессы и не требуется быстрого притока энергии, как иногда необходимо животному организму (стрессовые ситуации, физическое или умственное напряжение).

*Целлюлоза.* Этот полисахарид, называемый также *клетчаткой*, является наиболее распространенным растительным полисахаридом. Целлюлоза обладает большой механической прочностью и выполняет

функцию опорного материала растений. Древесина содержит 50-70% целлюлозы; хлопок представляет собой почти чистую целлюлозу. Целлюлоза является важным сырьем для ряда отраслей промышленности (целлюлозно-бумажной, текстильной и т. п.).

Целлюлоза – линейный высокомолекулярный полисахарид, в котором остатки  $\beta$ -D-глюкопиранозы связаны  $\beta$ -(1-4)-гликозидными связями. Дисахаридный фрагмент целлюлозы представляет собой целлобиозу (рисунок 40).

Макромолекулярная цепь не имеет разветвлений, в ней содержится от 2,5 до 12 тысяч глюкозных остатков, что соответствует молекулярной массе от 400 тысяч до 1-2 млн.

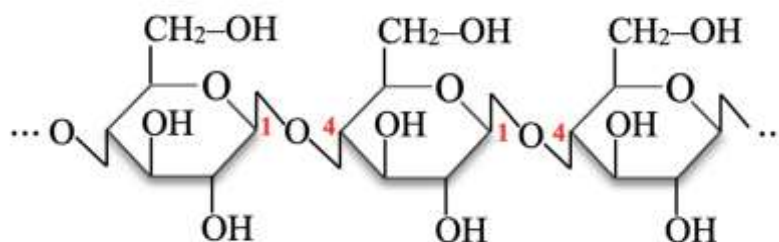


Рисунок 40 – Фрагмент молекулы целлюлозы

$\beta$ -Конфигурация аномерного атома углерода приводит к тому, что макромолекула целлюлозы имеет строго линейное строение. Цепи целлюлозы вытянуты и уложены пучками, в которых удерживаются друг около друга за счет множественных водородных связей между гидроксильными группами. Пучки, сплетаясь, образуют структуры, которые группируются в микроволокна, видимые глазом. В древесине такие структуры окружены *лигнином*, что увеличивает их прочность (рисунок 41).

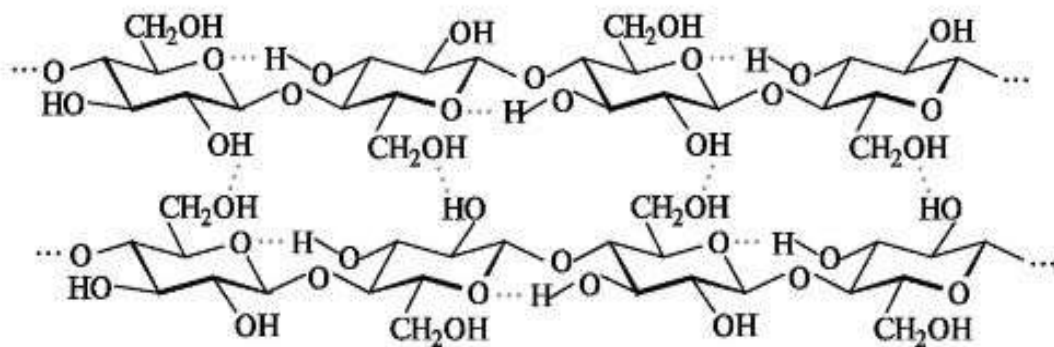
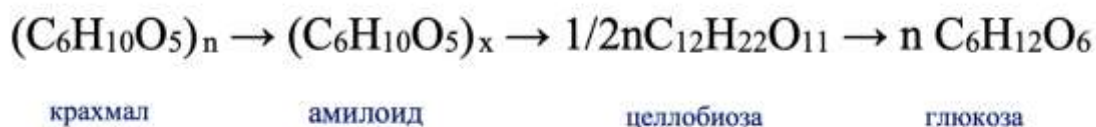


Рисунок 41 – Целлюлоза

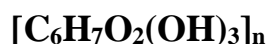
Такая упаковка цепей обеспечивает высокую механическую прочность, волокнистость, нерастворимость в воде и химическую инертность, что делает целлюлозу прекрасным материалом для построения клеточных стенок растений. Целлюлоза не расщепляется обычными ферментами желудочно-кишечного тракта, но необходима для нормального питания как балластное вещество.

Целлюлоза очень устойчива к механическим и химическим воздействиям. Она нерастворима в воде, спирте, эфире, ацетоне и других растворителях. Хорошо растворяется в концентрированном растворе хлорида цинка и в реактиве Швейцера –  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ .

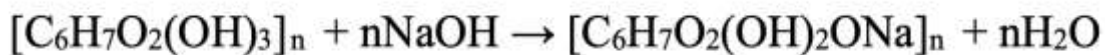
Целлюлоза не обладает восстанавливающими свойствами и труднее, чем крахмал, подвергается гидролизу. Но при длительном нагревании целлюлозы с минеральными кислотами, например серной, можно получить промежуточные продукты, вплоть до D-глюкозы:



Химические свойства целлюлозы определяются главным образом гидроксильными группами. В каждом остатке глюкозы содержится три гидроксила:



Несмотря на химическую инертность, целлюлоза под воздействием некоторых химически активных реагентов способна образовывать многие производные за счет гидроксильных групп. Например, при обработке целлюлозы концентрированными растворами щелочи получают *щелочную целлюлозу*:

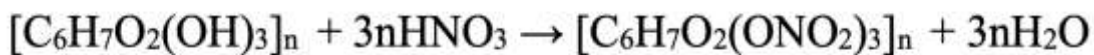


Такую целлюлозу используют в качестве промежуточного продукта в производстве ксантогената целлюлозы, который служит для получения вискозного волокна.

Если вискозу, пластифицированную глицерином, продавливать через узкие прорези в осадительный раствор, то получают тонкий прозрачный лист – *целлофан*.

Большое практическое значение имеют эфирные производные целлюлозы. Из простых эфиров особое значение получили метил-, этил- и бутилцеллюлоза. При этом алкилированная целлюлоза приобретает некоторую растворимость в воде. Простые эфиры целлюлозы используют в качестве лаков, клеев, пропиточных материалов.

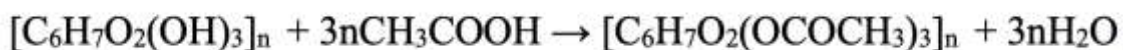
При действии на целлюлозу минеральных и органических кислот образуются сложные эфиры целлюлозы. Так, при взаимодействии целлюлозы со смесью азотной и серной кислот можно получить *нитраты целлюлозы*:



В зависимости от числа гидроксильных групп в глюкозном звене, вступивших в реакцию этерификации, образуются различные эфиры моно-, ди-, и тринитратцеллюлозы. Смесью моно- и динитратацеллюлозы называют *коллоксилином*, а тринитратцеллюлозы – *пироксилином*. На основе нитратов

целлюлозы получают различные пороха. Нитраты целлюлозы служат для синтеза нитролаков, нитроокраски и эмалей.

При взаимодействии целлюлозы с уксусной кислотой (в присутствии серной) или уксусным ангидридом образуется сложный эфир – *ацетат целлюлозы*. Наибольшее значение приобрел полный эфир – *триацетат целлюлозы*:



Ацетаты целлюлозы используют в производстве ацетатного волокна. Для этого вязкий ацетоновый раствор диацетата целлюлозы продавливают через фильеру и получают пучок тонких волокон, которые после испарения растворителя скручиваются в непрерывную нить. Ацетаты целлюлозы применяют также для получения пластмасс, негорючей фото- и киноплёнки, специальных лаков.

Большое применение в текстильной промышленности имеют природные волокнистые материалы. Волокно хлопка состоит, например, на 92-95% из целлюлозы, а волокна льна, конопли, рами ее более 90%. В различных видах древесины содержится от 40 до 60% целлюлозы.

#### 2.4.2 Гетерополисахариды

К гетерополисахаридам принадлежат полисахариды соединительной ткани – хондроитинсульфаты (содержатся в коже, хрящах), гиалуроновая кислота (в стекловидном теле, суставной жидкости, хрящах) гепарин (в печени).

В строении гетерополисахаридов есть общие черты – их молекулы линейны и состоят из повторяющихся дисахаридных фрагментов, в состав которых входят остатки уроновых кислот (глюкуроновая, галактуроновая) и N-ацетилгексозаминов (N-ацетилглюкозамин, N-ацетилгалактозамин).

*Хондроитинсульфаты* состоят из дисахаридных остатков N-ацетилированного хондрозина, соединенных  $\beta$ -1,4-гликозидными связями. Сам хондрозин состоит из остатков D-глюкуроновой кислоты и D-галактозамина, связанных  $\beta$ -(1-3)-гликозидной связью (рисунок 42).

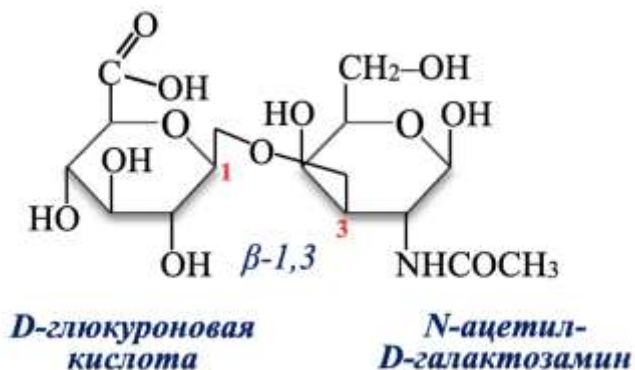


Рисунок 42 – N-ацетилхондрозин

Хондроитинсульфаты являются эфирами серной кислоты. Сульфатная группа присутствует в 4-м или 6-м положении N-ацетилгалактозамина. Соответственно различают хондроитин-4-сульфат (рисунок 43) и хондроитин-6-сульфат.

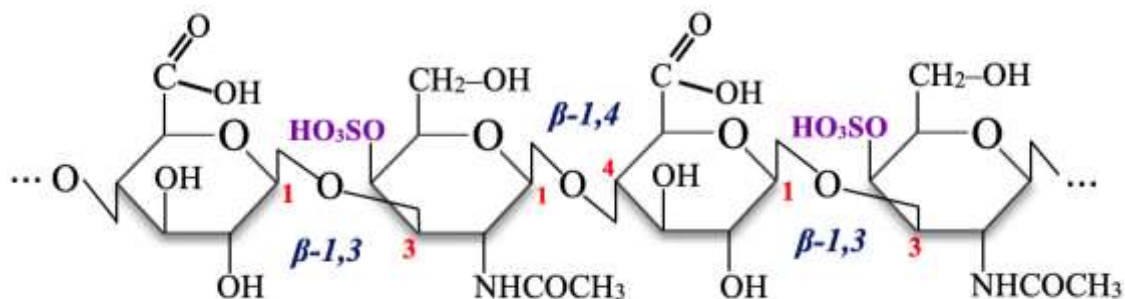


Рисунок 43 – Хондроитин-4-сульфат

Хондроитинсульфатные цепи соединены O-гликозидными связями с гидроксильными группами аминокислотных остатков белков.

*Гиалуроновая кислота* построена из дисахаридных фрагментов, связанных  $\beta$ -1,4-гликозидными связями. Дисахаридный фрагмент состоит из остатков D-глюкуроновой кислоты и N-ацетил-D-глюкозамина, связанных  $\beta$ -1,3-гликозидной связью.

Гиалуроновая кислота имеет высокую молекулярную массу (2-7 млн). Ее растворы обладают высокой вязкостью, с чем связывают ее функции по обеспечению непроницаемости соединительной ткани для патогенных микроорганизмов (рисунок 44).

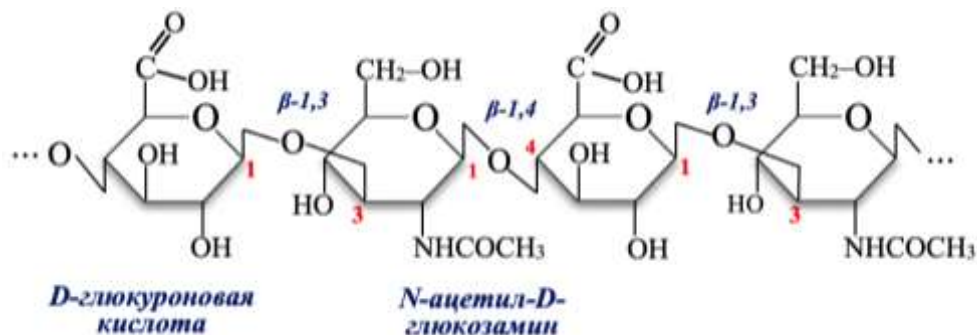


Рисунок 44 – Гиалуроновая кислота

Хондроитинсульфаты и гиалуроновая кислота содержатся в организме в связанном виде с полипептидными цепями. Углеводсодержащие смешанные биополимеры составляют основу клеток и жидкостей животных организмов. Если в молекуле биополимера преобладает полисахаридная часть, его относят к протеогликанам, если полипептидная часть – к гликопротеинам.

## Лабораторная работа

### на тему: **КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА УГЛЕВОДЫ**

**Цель занятия:** познакомиться с особенностями строения и химических свойств различных типов углеводов.

**Продолжительность занятия:** 4 часа.

#### **Опыт 1. Качественная реакция на углеводы с $\alpha$ -нафтолом (реакция Молиша)**

*Реактивы и оборудование:* растворы глюкозы, сахарозы, крахмала, 10%-й спиртовой раствор  $\alpha$ -нафтола, концентрированная серная кислота пробирки и штативы к ним.

При взаимодействии с концентрированной серной кислотой все углеводы разлагаются с образованием различных веществ, в частности фурфурола и его производных, которые конденсируются с двумя молекулами  $\alpha$ -нафтола с образованием цветных соединений хиноидного типа.

В три пробирки налейте по 5 капель растворов углеводов: в первую – глюкозы, во вторую – сахарозы, в третью – крахмала. В каждую пробирку добавьте по 2 капли свежеприготовленного 10%-ного спиртового раствора  $\alpha$ -нафтола. Затем осторожно по стенке наклоненной пробирки добавьте 5 капель концентрированной серной кислоты, чтобы она опустилась на дно, не смешиваясь с верхним слоем. При наличии углеводов на границе слоев появляется красно-фиолетовое кольцо. Реакция очень чувствительная.

#### **Опыт 2. Окисление моносахаридов реактивом Фелинга**

*Реактивы и оборудование:* раствор глюкозы, 2%-й раствор сульфата меди, щелочной раствор сегнетовой соли, пробирки и штативы к ним, водяные бани.

Реактивом Фелинга легко окисляются как альдозы, так и кетозы. Следует отметить, что в реакцию окисления с данным реактивом вступают не сами кетозы, продукты их щелочной деструкции в присутствии окислителя.



Внесите в пробирку 3 капли раствора сульфата меди и 3 капли щелочного раствора сегнетовой соли. К полученному раствору (реактив Фелинга) добавьте 3 капли раствора глюкозы и поставьте пробирку в нагретую водяную баню. Что наблюдается? На присутствие какой функциональной группы указывает данная реакция?

Напишите уравнение реакции окисления глюкозы.

### Опыт 3. Образование сахара меди (II)

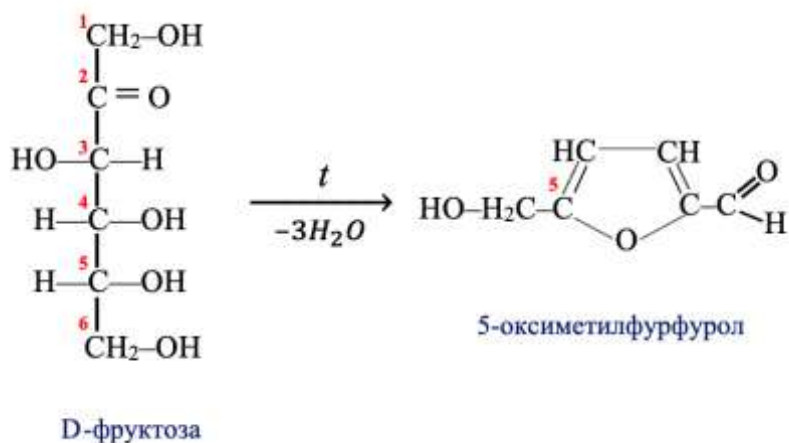
*Реактивы и оборудование:* раствор глюкозы, 2%-й раствор сульфата меди, 5%-ный раствор гидроксида натрия, пробирки и штативы к ним.

В пробирку внесите 2 капли раствора сульфата меди, добавьте 2 капли 5%-ного раствора гидроксида натрия. К образовавшемуся осадку гидроксида меди (II) прилейте по каплям и при встряхивании раствор глюкозы. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции. Для каких функциональных групп она характерна?

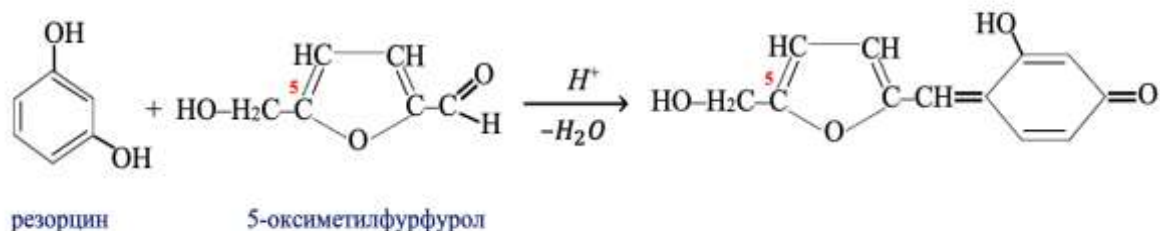
### Опыт 4. Реакция Селиванова на кетогексозы

*Реактивы и оборудование:* растворы глюкозы и фруктозы, реактив Селиванова, пробирки и штативы к ним, водяные бани.

При действии кислот кетозы подвергаются дегидратации значительно легче, чем альдозы. При нагревании с соляной кислотой молекулы кетоз отщепляют по три молекулы воды и превращаются в гетероциклический альдегид 5-гидроксиметилфурфурол:



При наличии в среде двухатомного фенол резорцина гидроксиметилфурфурол конденсируется с двумя молекулами фенола, образуя соединение, окисленная форма которого имеет характерный темно-розовый цвет:



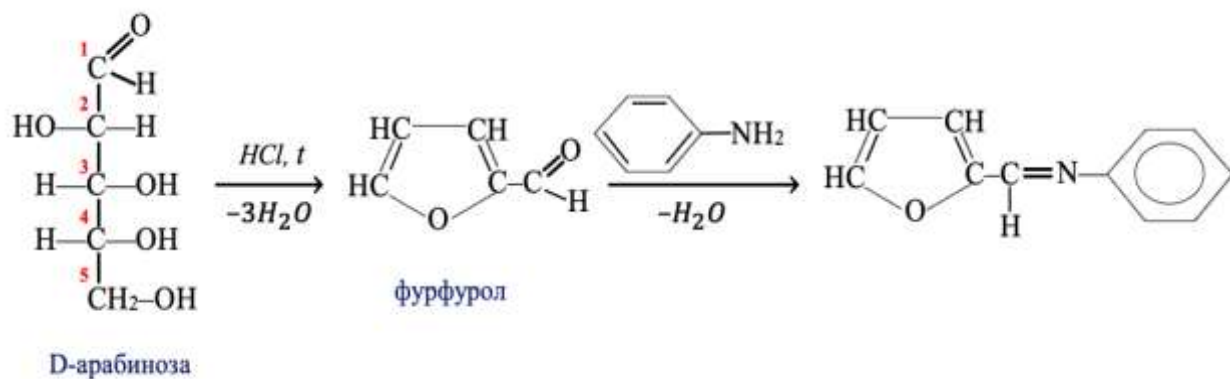
Эта реакция часто используется для качественного обнаружения фруктозы (реакция Селиванова)

В одну пробирку внесите 3 капли раствора глюкозы, во вторую – 3 капли раствора фруктозы. Прибавьте в обе пробирки по 3 капли реактива Селиванова (раствор резорцина в крепкой соляной кислоте). Обе пробирки нагревают на горячей водяной бане 5-10 минут. В пробирке с фруктозой появляется оранжевое, а затем темно-розовое окрашивание. Раствор, содержащий глюкозу, не окрашивается.

#### Опыт 5. Реакция на пентозы с анилином

*Реактивы и оборудование:* раствор арабинозы или ксилозы, концентрированная серная или соляная кислота, анилин, полоски фильтровальной бумаги, пробирки и штативы к ним, спиртовки.

При нагревании с крепкой минеральной кислотой молекула альдопентозы отщепляет три молекулы воды и превращается в гетероциклический альдегид фурфурол. Последний увлекается парами воды и взаимодействует с анилином, образуя красный краситель:



К 3 каплям раствора пентозы (арабинозы или ксилозы) прибавьте 3 капли концентрированной минеральной кислоты (соляной или серной). В верхнюю часть пробирки вставьте полоску фильтровальной бумаги, смоченной каплей анилина. Содержимое пробирки нагрейте до кипения на спиртовке. При этом анилиновое пятно на бумаге окрашивается в красный цвет. Эту реакцию дают все альдопентозы.

#### Опыт 6. Окисление дисахаридов реактивом Фелинга

*Реактивы и оборудование:* растворы сахарозы, мальтозы, лактозы, щелочной раствор сегнетовой соли, 2%-й раствор сульфата меди, пробирки и штативы к ним, водяные бани.

Положительную реакцию с фелинговой жидкостью дают восстанавливающие дисахариды (мальтоза и лактоза), в водных растворах которых вследствие таутомерных переходов имеются свободные альдегидные группы. Раствор, содержащий сахарозу, при нагревании до начинающегося кипения не изменяет своей окраски, т.к. сахароза относится к невосстанавливающим дисахаридам и не окисляется реактивом Фелинга.

Возьмите три пробирки. В каждую внесите по 3 капли раствора сульфата меди, добавьте по 3 капли щелочного раствора сегнетовой соли. К полученному реактиву Фелинга добавьте: в одну пробирку 3 капли раствора мальтозы, в другую – 3 капли раствора лактозы, в третью – 3 капли раствора сахарозы. Поставьте пробирки в нагретую до 60°C водяную баню. Что наблюдается?

Напишите уравнение реакции окисления мальтозы реактивом Фелинга.

### **Опыт 7. Взаимодействие крахмала с иодом**

*Реактивы и оборудование:* раствор крахмала, раствор иода, пробирки и штативы к ним, спиртовки.

Реакцию на крахмал с иодом представляет сложный процесс. Синюю окраску с иодом дает амилоза – одна из фракций крахмала. Ее молекулы имеют структуру спирали, внутри которой есть свободный канал, в него внедряются молекулы иода, образуя окрашенные комплексы («соединения включения») за счет взаимодействия с гидроксильными группами моносахаридных остатков. При нагревании молекулы амилозы теряют свою спиралевидную структуру, и окрашиваемые комплексы разрушаются. При охлаждении спиралевидная структура амилозы и, следовательно, окрашиваемые комплексы восстанавливаются.

В пробирку внесите 3 капли раствора крахмала и 1 каплю раствора иода. Содержимое пробирки окрашивается в синий цвет. Полученную темно-синюю жидкость нагревают до кипения, а затем охлаждают. Что наблюдается? Дайте объяснение.

### **Вопросы и задания для самоконтроля**

1. Назовите правила техники безопасности при работе с углеводами.
2. Углеводы, их классификация.
3. Определение моносахаридов и их классификация. Представители.
4. Характеристика восстанавливающих и невосстанавливающих дисахаридов. Приведите примеры.
5. Определение полисахаридов, их классификация. Краткая характеристика каждой группы.
6. Напишите формулу любой кетогептозы D-ряда. Укажите асимметрические атомы углерода и количество стереоизомеров.
7. Напишите формулу любой альдопентозы L-ряда. Укажите асимметрические атомы углерода и количество стереоизомеров.

8. Напишите схемы образования пиранозных и фуранозных  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм D-галактозы и D-фруктозы . Назовите каждую таутомерную форму.

9. Напишите реакцию образования гликозида из  $\alpha$ -D-фруктопиранозы и пропанола-1. Назовите полученный продукт.

10. Напишите реакции восстановления D-фруктозы.

11. Напишите реакцию образования глюкозо-6-фосфата.

12. Напишите схему окисления лактозы. Назовите полученный продукт

13. Получите восстанавливающий дисахарид из двух молекул  $\alpha$ -D-глюкопиранозы.

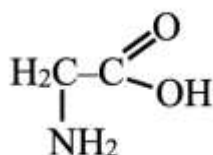
14. Напишите схему гидролиза крахмала.

15. Напишите схему образования полного азотнокислого эфира целлюлозы.

### 3 АМИНОКИСЛОТЫ

Среди азотсодержащих органических веществ имеются соединения с двойственной функцией. Особенно важными из них являются *аминокислоты*.

*Аминокислоты* – органические амфотерные соединения, в состав которых входят карбоксильные группы -COOH и аминогруппы -NH<sub>2</sub>. Например аминокислота глицин:



В клетках и тканях живых организмов встречается около 150 различных аминокислот, но только около 20 ( $\alpha$ -аминокислоты) из них служат звеньями (мономерами), из которых построены пептиды и белки всех организмов (поэтому их называют белковыми аминокислотами). Последовательность расположения этих аминокислот в белках закодирована в последовательности нуклеотидов соответствующих генов. Остальные аминокислоты встречаются как в виде свободных молекул, так и в связанном виде. Многие из аминокислот встречаются лишь в определенных организмах, а есть и такие, которые обнаруживаются только в одном из великого множества описанных организмов. Большинство микроорганизмов и растения синтезируют необходимые им аминокислоты; животные и человек не способны к образованию так называемых *незаменимых* аминокислот, получаемых с только пищей. К незаменимым аминокислотам относятся: валин, лейцин, изолейцин, лизин, метионин, треонин, фенилаланин и триптофан.

Аминокислоты участвуют в обмене белков и углеводов, в образовании важных для организмов соединений (например, пуриновых и пиримидиновых оснований, являющихся неотъемлемой частью нуклеиновых кислот), входят в состав гормонов, витаминов, алкалоидов, пигментов,

токсинов, антибиотиков и т.д.; некоторые аминокислоты служат посредниками при передаче нервных импульсов.

Аминокислоты можно рассматривать как карбоновые кислоты, в молекулах которых атом водорода в радикале замещен аминогруппой.

### Классификация

Аминокислоты классифицируют по структурным признакам.

1. В зависимости от взаимного расположения amino- и карбоксильной групп аминокислоты подразделяют на  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\epsilon$ - и т. д. (рисунок 45).



Рисунок 45 – Классификация аминокислот по структурным признакам

2. В зависимости от количества функциональных групп различают *кислые, нейтральные и основные*.

3. По характеру углеводородного радикала различают *алифатические* (жирные), *ароматические* (рисунок 46), *серосодержащие* и *гетероциклические* аминокислоты.

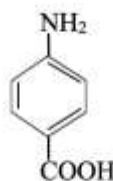


Рисунок 46 – Пара-аминобензойная кислота

Примером гетероциклической аминокислоты может служить триптофан – незаменимая  $\alpha$ -аминокислота (рисунок 47).

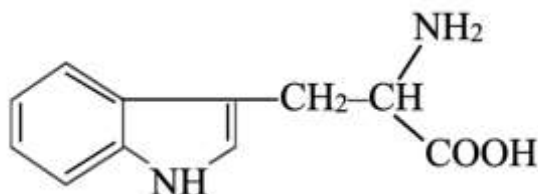
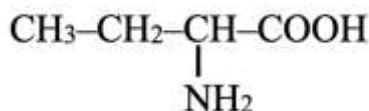


Рисунок 47 – Триптофан

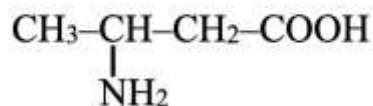
4. Аминокислоты делят на природные (содержатся в растительных и животных организмах) и синтетические (не встречаются в природе).

#### *Номенклатура и изомерия аминокислот*

По систематической номенклатуре названия аминокислот образуются из названий соответствующих кислот прибавлением приставки *амино-* и указанием места расположения аминогруппы по отношению к карбоксильной группе. Нумерация углеродной цепи с атома углерода карбоксильной группы, например:

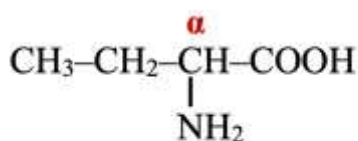


2-аминобутановая кислота

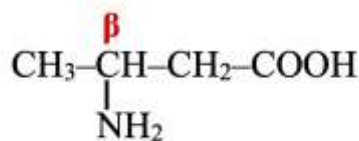


3-аминобутановая кислота

Часто используется также другой способ построения названий аминокислот, согласно которому к тривиальному названию карбоновой кислоты добавляется приставка *амино-* с указанием положения аминогруппы буквой греческого алфавита, например:



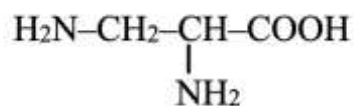
$\alpha$ -аминомасляная кислота



$\beta$ -аминомасляная кислота

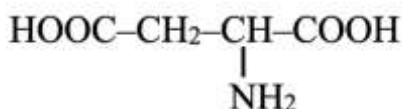


Если в молекуле аминокислоты содержится две аминогруппы то в ее названии используется приставка *диамино-*, три аминогруппы – *триамино-* и т. д., например:



2,3-диаминопропановая  
кислота

Наличие двух или трех карбоксильных групп отражается в названии суффиксом *-диовая* или *-триовая кислота*, например:

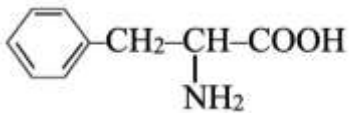
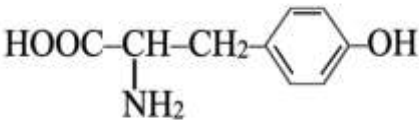
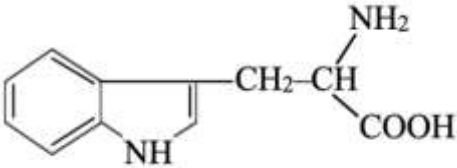


2-аминобутандиовая  
кислота

Для  $\alpha$ -аминокислот **R-CH(NH<sub>2</sub>)COOH**, которые играют исключительно важную роль в процессах жизнедеятельности животных и растений, применяются тривиальные названия (таблица 2).

Таблица 2 – Некоторые важнейшие аминокислоты

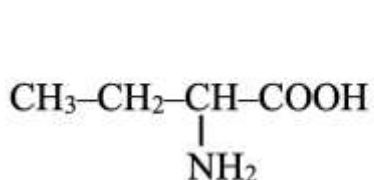
Аминокислота	Формула	Изоэлектрическая точка в единицах pH
<b>Глицин</b> (аминоуксусная кислота)	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	6,0
<b><math>\alpha</math>-Аланин</b> ( $\alpha$ -аминопропионовая кислота)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	6,0

<b>Валин</b> ( $\gamma$ -аминоизовалериановая кислота)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH-COOH} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	5,96
<b>Лейцин</b> ( $\alpha$ -амино- $\gamma$ -метил-валериановая кислота)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH-COOH} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	5,98
<b>Изолейцин</b> ( $\alpha$ -амино- $\beta$ -метил-валериановая кислота)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-CH-COOH} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	6,02
<b>Фенилаланин</b> ( $\alpha$ -амино- $\beta$ -фенил-пропионовая кислота)		3,0
<b>Аспарагиновая кислота</b> (аминоянтарная кислота)	$\begin{array}{c} \text{HOOC-CH-CH}_2\text{-COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	2,77
<b>Глутаминовая кислота</b> ( $\alpha$ -аминоглутаровая кислота)	$\begin{array}{c} \text{HOOC-CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	3,22
<b>Лизин</b> ( $\alpha$ , $\epsilon$ -диаминокапроновая кислота)	$\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH-COOH}$ <p style="text-align: center;">  NH<sub>2</sub></p>	9,74
<b>Серин</b> ( $\alpha$ -амино- $\beta$ -гидрокси-пропионовая кислота)	$\begin{array}{c} \text{HO-CH}_2\text{-CH-COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	5,68
<b>Треонин</b> ( $\alpha$ -амино- $\beta$ -гидрокси-масляная кислота)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH-COOH} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	6,16
<b>Цистеин</b> ( $\alpha$ -амино- $\beta$ -тиопропионовая кислота)	$\begin{array}{c} \text{CH-CH-COOH} \\   \quad   \\ \text{SH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	5,02
<b>Метионин</b> ( $\alpha$ -амино- $\gamma$ -метилтио-масляная кислота)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	5,74
<b>Тирозин</b> ( $\alpha$ -амино- $\beta$ -( <i>p</i> -гидрокси-фенил)-пропионовая кислота)		5,66
<b>Триптофан</b> ( $\alpha$ -амино- $\beta$ -индолил-пропионовая кислота)		5,98

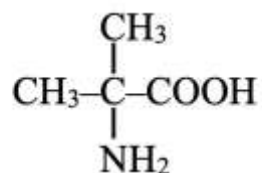
Изомерия аминокислот зависит от строения углеродной цепи и от расположения в ней аминогруппы и карбоксила.

### 1. Изомерия углеродного скелета

Например:



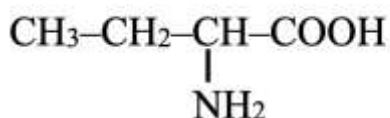
2-аминобутановая  
кислота



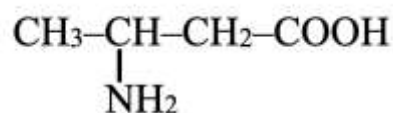
2-амино-2-метилпропановая  
кислота

### 2. Изомерия положения функциональных групп

Например:

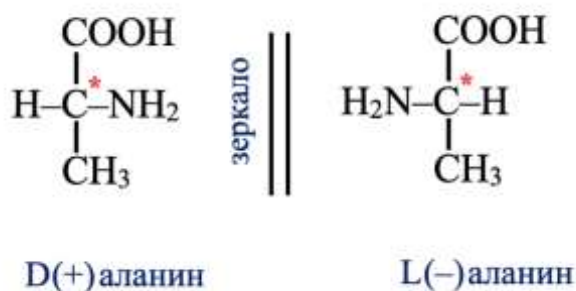


2-аминобутановая кислота



3-аминобутановая кислота

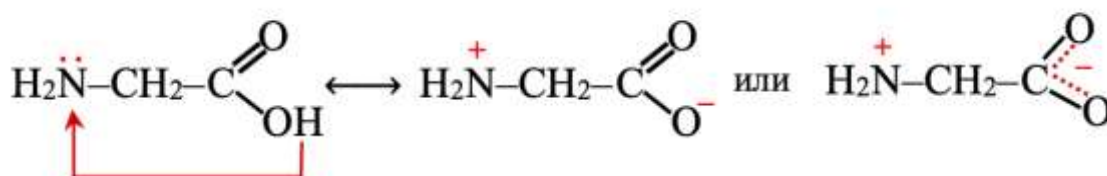
3. *Оптическая изомерия.* Все природные аминокислоты (кроме глицина) содержат асимметрические углеродные атомы и поэтому могут существовать в виде оптических изомеров (антиподов). Каждой паре оптических антиподов соответствует один рацемат. Подобно гидроксикислотам, у аминокислот различают D- и L-ряды, например:



### Физические свойства аминокислот

Аминокислоты представляют собой кристаллические вещества с высокими (выше 250°C) температурами плавления. Аминокислоты хорошо растворимы в воде и нерастворимы в органических растворителях, чем они похожи на неорганические соединения. Многие аминокислоты обладают сладким вкусом.

В водном растворе аминокислоты находятся в виде «внутренней» соли – биполярного иона (ион с противоположными зарядами). Такой ион образуется в результате внутримолекулярного взаимодействия аминогруппы с карбоксильной группой:



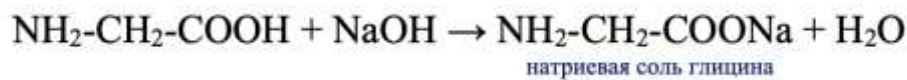
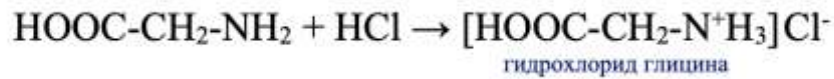
Эти ионы в кислой среде (pH<7) ведут себя как катионы, а в щелочной (pH>7) – как анионы. Значение pH растворов, при котором положительные и отрицательные заряды в молекуле аминокислоты точно компенсируют друг друга, называется изоэлектрической точкой. В этой точке аминокислота, оставаясь электронейтральной, не мигрирует под влиянием электрического тока ни к катоду, ни к аноду

Водные растворы аминокислот имеют нейтральную, кислую или щелочную среду в зависимости от количества функциональных групп.

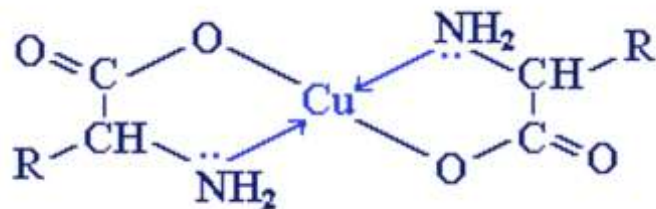
### Химические свойства аминокислот

Аминокислоты *амфотерные* органические соединения, для них характерны кислотно-основные свойства.

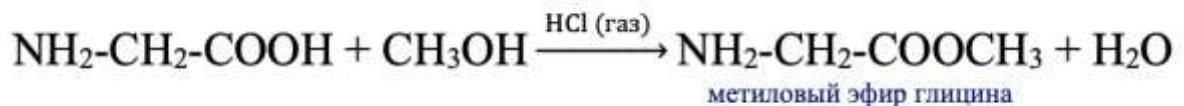
1. *Образование солей.* Являясь амфотерными соединениями, аминокислоты образуют соли как с кислотами, так и с основаниями:



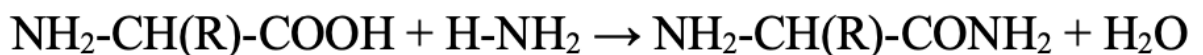
С ионами тяжелых металлов  $\alpha$ -аминокислоты образуют внутрикомплексные соли. Комплексы меди (II), имеющие глубокую синюю окраску, используются для обнаружения  $\alpha$ -аминокислот:



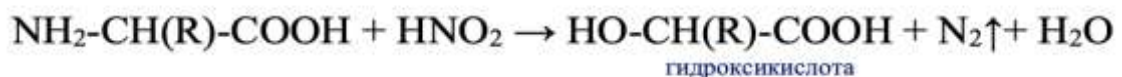
2. Образование сложных эфиров:



3. С аммиаком образуются амиды:

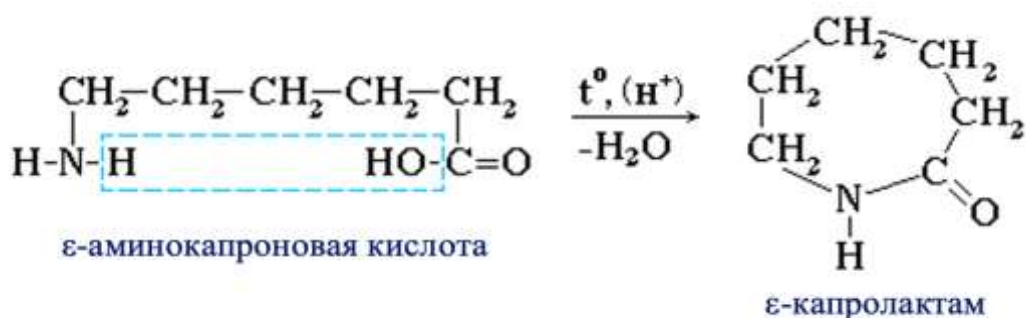


4. С азотистой кислотой аминокислоты взаимодействуют как первичные амины. При этом выделяется свободный азот и образуется соответствующая гидроксикислота:



Измерение объёма выделившегося азота позволяет определить количество аминокислоты (метод Ван-Слайка).

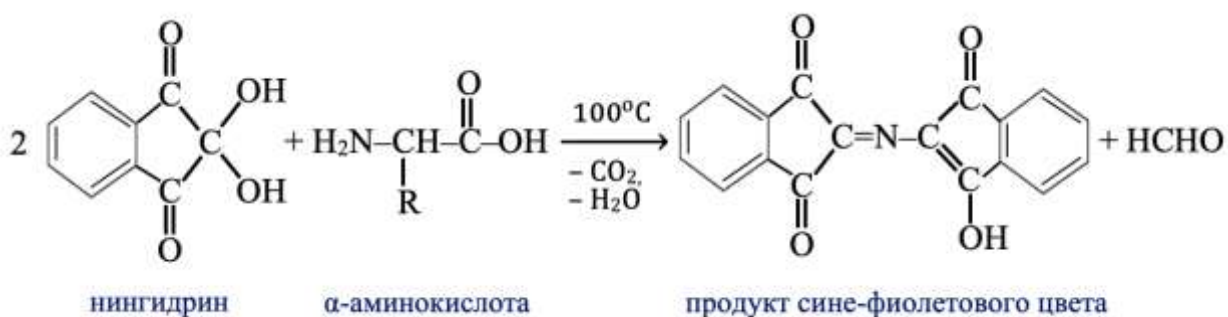
5. Практическое значение имеет внутримолекулярное взаимодействие функциональных групп  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты, в результате которого образуется  $\epsilon$ -капролактam (полупродукт для получения капрона):



6. В природе в живых организмах распространен ферментативный процесс декарбоксилирования аминокислот. При этом выделяется углекислый газ и образуется амин, содержащий на один атом углерода меньше:



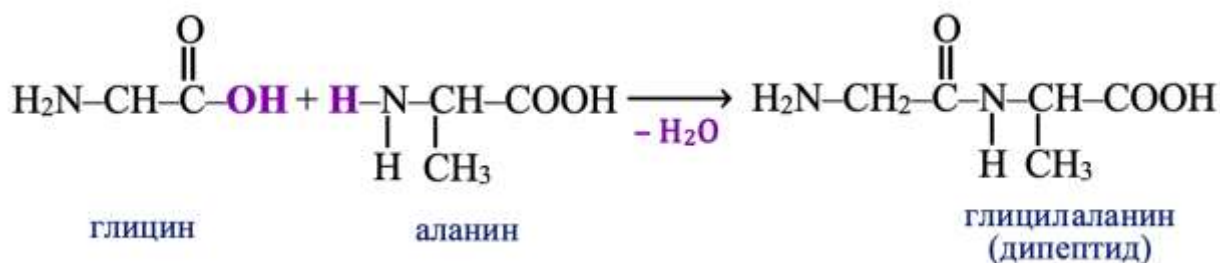
7. Все аминокислоты окисляются *нингидрином* с образованием продуктов сине-фиолетового цвета (*качественная реакция*):



8. *Поликонденсация.* Исключительно важной является реакция поликонденсации аминокислот, которая широко распространена в природе, особенно при образовании полипептидов и белков. Она также заключается в дегидратации, но молекула воды выделяется из карбоксила одной молекулы и аминогруппы другой.

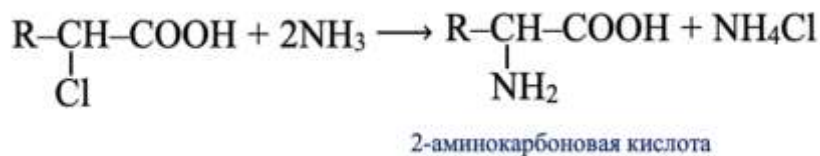
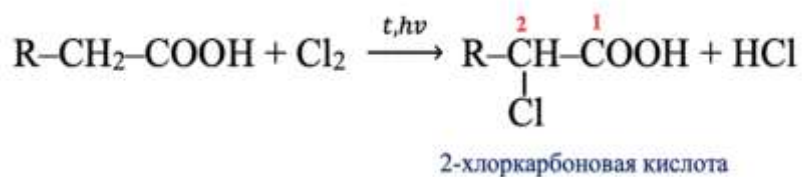
При взаимодействии двух  $\alpha$ -аминокислот образуется дипептид, трех – трипептид и т. д.

Например:

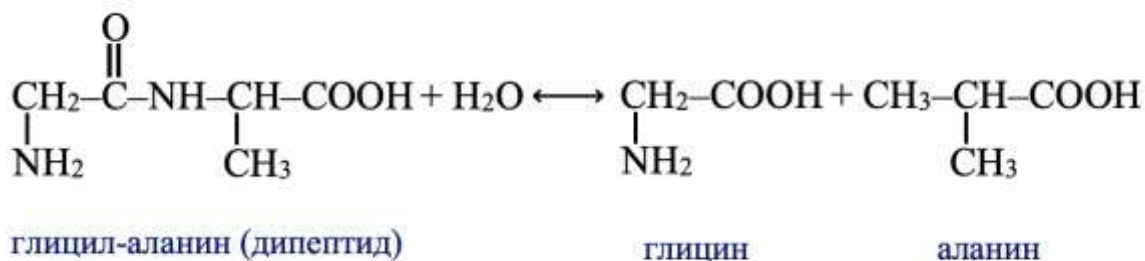


### Способы получения аминокислот

1. Из карбоновых кислот по схеме:



2. Гидролиз полипептидов (белков):



3. Микробиологический синтез. Известны микроорганизмы, которые в процессе жизнедеятельности продуцируют  $\alpha$ -аминокислоты белков.

## 4 БЕЛКИ

*Белки* – высокомолекулярные полимерные соединения, построенные из  $\alpha$ -аминокислот L-ряда, соединенных пептидными связями (рисунок 48).

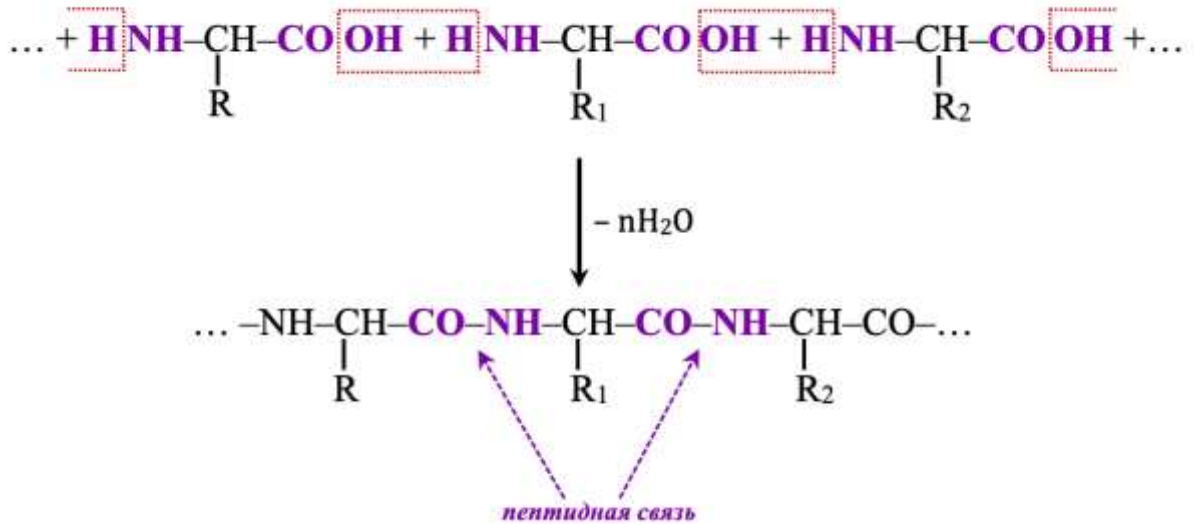


Рисунок 48 – Фрагмент полипептидной цепи

Белки называют протеинами. С ними связаны следующие свойства живого:

1. Разнообразие белков и их высокая упорядоченность.
2. Способность к воспроизведению себе подобных.
3. Сократимость и движение.
4. Обмен веществ (распад и обновление составных частей живого организма) с участием белков-ферментов.

### *Функции белков*

1. *Каталитическая* (ферментативная). Все ферменты – белки. Ни одна реакция в организме не проходит самопроизвольно, каждая при участии своего фермента.

2. *Транспортная*. Пример: гемоглобин переносит кислород от легких к тканям и  $\text{CO}_2$  от тканей к легким. В клеточных мембранах есть белки, переносящие глюкозу, аминокислоты внутрь клетки.



3. *Пищевая и запасная (резервная)*. Пример: яичный альбумин – источник питания. Казеин молока и глиадин пшеницы – источник аминокислот.

4. *Рецепторная*. Пример: белки биомембран.

5. *Сократительная и двигательная*. Пример: актин и миозин – белки мышечной ткани.

6. *Структурная*. Пример: кератин волос, ногтей, коллаген (соединительная ткань), эластин (сосуды), фосфолипопротеины (белки биологических мембран).

7. *Защитная*. Пример: антитела сыворотки крови – образуются в ответ на поступление в организм чужеродных веществ (антигенов).

8. *Регуляторная*. Пример: инсулин регулирует содержание глюкозы в крови.

9. *Когенетическая*. Совместно с нуклеиновыми кислотами участвуют в хранении и передаче наследственной информации.

10. Сохраняют онкотическое давление в клетках крови, поддерживают физиологическое значение рН внутренней среды организма.

Основным свойством белков является возможность их связывания с различными веществами. У каждого белка имеются центры, состоящие из аминокислот, которые участвуют в связывании с другими веществами – белками, углеводами, липидами, нуклеиновыми кислотами. Вещества, которые присоединяются к белкам, называются лигандами ( $O_2$  к гемоглобину).

Белки – высокомолекулярные азотсодержащие органические полимеры, мономерными единицами которых являются аминокислоты (их около 20, все они являются  $\alpha$ -аминокислоты).

У белка первая аминокислота имеет свободную  $NH_2$ -группу – это начало, называется N-конец, а конечная кислота будет иметь C-конец.

Пептидная связь – это ковалентная, очень прочная связь, чтобы ее разорвать, нужно провести жесткий гидролиз (катализатор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или щелочь). Она обнаруживается биуретовой реакцией.

*Пептиды.* Пептиды отличаются от белков молекулярным весом. Если у белков вес до млн, то у пептидов 100-1600, они содержат от 4 до 100 аминокислот. Некоторые из них являются биологически активными веществами (гормоны – вазопрессин, окситоцин). Трипептид – глутатион – участвует в окислительно-восстановительных процессах. Эндорфины – пептиды, которые связываются с определенными рецепторами на нервных клетках и уменьшают боль.

#### *Физико-химические свойства белков*

1. Белки имеют высокий молекулярный вес 16000 – 1 000000.
2. Заряд белковой молекулы. Все белки имеют хоть одну свободную  $\text{NH}_2$  и  $\text{COOH}$  группы.

Белковые растворы – коллоидные растворы с разными свойствами. Белки бывают кислыми и основными.

*Осаждение белков.* У белков есть гидратная оболочка, заряд, препятствующий склеиванию. Для осаждения необходимо снять гидратную оболочку и заряд. Реакции осаждения делят на два вида.

1. *Высаливание белков:*  $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$  – снимается только гидратная оболочка, белок сохраняет все виды своей структуры, все связи, сохраняет нативные свойства. Такие белки можно затем вновь растворить и использовать.

2. *Осаждения с потерей нативных свойств белка* – процесс необратимый. С белка снимается гидратная оболочка и заряд, нарушаются различные свойства в белке.

Например, соли меди, ртути, мышьяка, железа, концентрированные неорганические кислоты –  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ , органические кислоты, алкалоиды – танины, йодистая ртуть. При кипячении молекулы белков

начинают хаотично двигаться, сталкиваются, снимается заряд, уменьшается гидратная оболочка.

Для обнаружения белков в растворе применяются *цветные* реакции:

1. *Биуретовая реакция.*

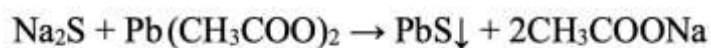
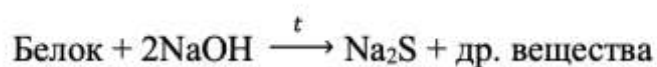
При взаимодействии с солями меди ( $\text{CuSO}_4$ ) в щелочной среде все белки дают фиолетовое окрашивание. Эта реакция является качественной на пептидные связи и подтверждает наличие их в белках и полипептидах. Для различных полипептидов окраска, возникающая при взаимодействии с солями меди, неодинакова: дипептиды дают синюю окраску, трипептиды – фиолетовую, а более сложные полипептиды – красную.

2. *Ксантопротеиновая реакция.*

При нагревании растворов белков с концентрированной азотной кислотой ( $\text{HNO}_3$ ) они окрашиваются в жёлтый цвет. Реакция объясняется наличием в белках аминокислот, содержащих ароматические углеводородные радикалы ( $\text{C}_6\text{H}_5-$ ), которые при взаимодействии с азотной кислотой образуют нитросоединения, окрашенные в жёлтый цвет.

3. *Цистиновая реакция (сульфгидрильная).*

Если прокипятить раствор белка с избытком едкого натра и прибавить несколько капель раствора ацетата свинца  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , то появляется буро-чёрное окрашивание или осадок:



*Структурная организация белков*

Все белки содержат углерод, водород, кислород, азот (реже S, P, Fe). Молекулярный вес белков чрезвычайно велик – от 5000 до многих миллионов.

Последовательность, с которой соединяются остатки  $\alpha$ -аминокислот в цепи, называется *первичной структурой* белка. Она строго уникальна для каждого вида белка.

Полипептидная цепь обычно имеет форму спирали. Склонность полипептидной цепи к скручиванию в спираль предопределяется первичной структурой белка, но её прочность определяется образованием водородных связей между карбоксильной и аминогруппами соседних витков спирали (рисунок 49).

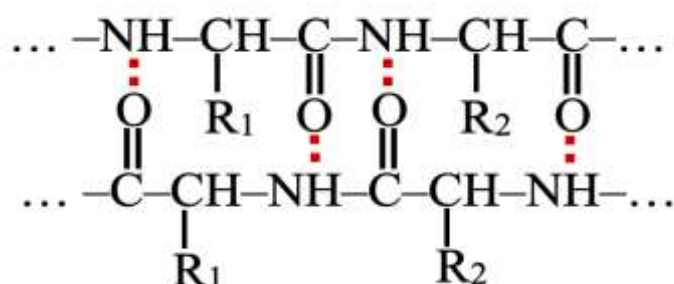


Рисунок 49 – Образование водородных связей в молекуле белка

Особенность скручивания полипептидных цепей белковых молекул в спираль называется *вторичной структурой* белков.

Витки спирали могут так или иначе складываться или сгибаться вследствие наличия дисульфидных мостиков  $\text{--S--S--}$ , удерживающих в непосредственной близости те или иные витки, эту роль могут выполнять и водородные связи. В результате такого складывания участков спирали создаётся подобие клубка. Эта форма строения белков называется *третичной структурой*.

В молекулах некоторых белков образуется по несколько таких «клубков» (глобул), вследствие чего *возникает четвертичная структура*. Связи, соединяющие субъединицы белка в молекулу с четвертичной структурой, – это не ковалентные, а более слабые связи, например водородные (как в молекуле гемоглобина), ионные или так называемые гидрофобные взаимодействия. Белки, имеющие четвертичную структуру, вследствие непрочности связей, соединяющих субъединицы, обладают

способностью обратимо диссоциировать на субъединицы. При этом может исчезать ферментативная активность белков.

*Денатурация.* При воздействии на белки определенными агентами может нарушаться пространственная структура белка. Связи, поддерживающие пространственную структуру белка, довольно легко разрушаются. Мы с детства знаем, что при варке яиц прозрачный яичный белок превращается в упругую белую массу, а молоко при скисании загустевает. Происходит это из-за разрушения пространственной структуры белков альбумина в яичном белке и казеина (от *лат.* caseus – сыр) в молоке. Такой процесс называется *денатурацией*.

Денатурация белка – разрушение сил (связей), стабилизирующих четвертичную, третичную и вторичную структуры, приводящее к дезориентации конфигурации белковой молекулы и сопровождаемое изменением растворимости, вязкости, химической активности, характера рассеивания рентгеновских лучей, снижением или полной потерей биологической функции.

В нашем примере в первом случае денатурацию вызывает нагревание, а во втором – значительное увеличение кислотности (в результате жизнедеятельности обитающих в молоке бактерий). При денатурации белок теряет много воды и уплотняется. Денатурированные белки легче усваиваются организмом, поэтому одной из целей термической обработки пищевых продуктов является денатурация белков.

Различают физические (температура, давление, механическое воздействие, ультразвуковое и ионизирующее излучения) и химические (тяжелые металлы, кислоты, щелочи, спирты) факторы, вызывающие денатурацию.

Обратным процессом является *ренатурация*, то есть восстановление физико-химических и биологических свойств белка. Иногда для этого достаточно удалить денатурирующий объект. Ренатурация невозможна, если затронута первичная структура.

### *Простые и сложные белки*

Простые (протеины) белки построены только из аминокислот. Сложные белки (протеиды) построены из двух компонентов – простой белок и небелковое вещество, называемое простетической группой. Простетические группы прочно связаны с белковой частью молекулы.

*К протеинам* относится ряд простых белков, имеющих различную растворимость в разных растворителях.

*Альбумины* – белки, растворимые в воде, не осаждаются насыщенным раствором хлорида натрия, но осаждаются насыщенным раствором сульфата аммония, свёртываются при нагревании. Представители: альбумины яйца, молока, сыворотки крови, белки ферментов и семян растений.

*Глобулины* – белки, нерастворимые в воде, но растворимые в разбавленных солевых растворах; свёртываются при нагревании. Имеют большую молекулярную массу, чем альбумины. Представители: глобулины молока, яйца, крови, белка мышц (миозин), семян растений.

*Проламины* – белки, растворимые в 70-80%-ном спирте, нерастворимые в воде и безводном спирте. Не свёртываются при кипячении. Представители: белки злаков (глиадин – в пшенице, зеин – в кукурузе).

*Глютелины* – растительные белки, нерастворимые в нейтральных солевых растворах и в этиловом спирте; растворяются только в разбавленных (0,2%) растворах щелочей. Содержатся, главным образом, в семенах злаков. Глютелины некоторых злаков называют глютеинами (от слова клейковина).

*Гистоны* – белки основного характера, так как содержат значительное количество диаминокислот, растворимые в воде и в разбавленных кислотах, но нерастворимые в разбавленных щелочах. Обычно представляют белковые части сложных белков. Представители: глобин – белок, входящий в состав гемоглобина.

*Протамины* – наиболее простые из природных белков с низкими молекулярными массами; состоят преимущественно из диаминокислот и являются сильными основаниями. Хорошо растворимы в воде, в

разбавленных кислотах и щелочах. Не свёртываются при нагревании. Представители протаминов обнаружены в сперматозоидах рыб, в составе сложных белков – нуклеопротеидов.

*Альбуминоиды* (склеропротеины) – белки, резко отличающиеся от других белков по свойствам. Они растворяются лишь при длительной обработке концентрированными кислотами и щелочами с расщеплением молекул. В животных организмах выполняют опорные и покровные функции, в растениях не встречаются. Представителями склеропротеинов являются: фиброин – белок шёлка; кератин – белок волос, шерсти, рогового вещества, эпидермиса кожи; эластин – белок стенок кровеносных сосудов, сухожилий; коллаген – белковое вещество кожи, костей, хрящей, соединительных тканей.

*Протеиды* – сложные белки, подразделяющиеся на подгруппы в зависимости от характера простетической (небелковой) части.

*Фосфопротеиды* – белки, содержащие в качестве простетической группы остаток фосфорной кислоты. Представители: казеин – белок молока, вителлин – белок, входящий в состав желтка куриного яйца.

*Нуклеопротеиды* – белки, в которых собственно белковая часть связана с нуклеиновыми кислотами, а последние при гидролизе образуют фосфорную кислоту, гетероциклические соединения и углевод. Нуклеопротеиды входят в состав ядер растительных и животных клеток.

*Хромопротеиды* – вещества, в которых белковая часть соединена с красящим веществом. Представитель: гемоглобин крови, при гидролизе он расщепляется, образуя белок глобин и красящее вещество – гем.

*Глюкопротеиды* – белки, у которых белковая часть соединена с углеводом. Представитель: муцин, входящий в состав слюны.

*Липопротеиды* – соединения белков с липидами; к последним относятся жиры, фосфатиды и др. Липопротеиды содержатся в протоплазме клеток, в сыворотке крови, в яичном желтке.

Белковые вещества классифицируют также по форме их молекул, подразделяя на две группы:

а) фибриллярные (волоконистые) белки, молекулы которых имеют нитевидную форму; к ним относятся фиброин шёлка, кератин шерсти, миозин мышц;

б) глобулярные белки, молекулы которых имеют округлую форму; к ним относятся альбумины, глобулины и ряд сложных белков.

Пищевая ценность белков обусловлена качественным и количественным составом входящих в них аминокислот. Различают полноценные и неполноценные белки.

Полноценные белки содержат все незаменимые аминокислоты (казеин молока, яичный альбумин, белок мяса).

Неполноценными называют белки, которые не содержат хотя бы одну из незаменимых аминокислот (зеин кукурузы, желатин).



Лабораторная работа  
на тему: **АМИНОКИСЛОТЫ И БЕЛКИ**

**Цель занятия:** познакомиться с характерными реакциями аминокислот и белков.

**Продолжительность занятия:** 4 часа

**Аминокислоты**

**Опыт 1. Определение реакции среды растворов аминокислот**

*Реактивы и оборудование:* растворы гликокола (глицина), лизина, аспарагиновой кислоты, универсальная индикаторная бумага, шкала рН.

В зависимости от соотношения  $-COOH$  и  $-NH_2$  групп в молекуле аминокислоты реакция среды их растворов различна. По этому признаку аминокислоты делятся на нейтральные, кислые и основные.

На полоски универсальной индикаторной бумаги нанесите по капле растворов аминокислот: гликокола, аспарагиновой кислоты и лизина. Определить по шкале значение рН для каждой аминокислоты. К какой из трех, перечисленных выше групп, относится каждая аминокислота?

**Опыт 2. Амфотерность аминокислот**

*Реактивы и оборудование:* раствор гликокола (глицина), 0,1н раствор гидроксида натрия, 0,1н раствор соляной кислоты, фенолфталеин, метилоранж, пробирки и штативы к ним.

**2.1 Взаимодействие со щелочью**

В одну пробирку внесите 5 капель 3% раствора гликокола, в другую – 5 капель дистиллированной воды. В обе пробирки добавьте по 1 капле раствора фенолфталеина (индикатор на щелочную среду). Отметить, имеет ли раствор гликокола щелочную среду. В обе пробирки внесите по 1 капле 0,1н раствора гидроксида натрия. В какой пробирке обнаруживается щелочная среда? Дайте объяснение полученному результату.

Напишите уравнение реакции взаимодействия гликокола с гидроксидом натрия.

## 2.2 Взаимодействие с кислотой

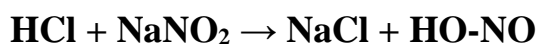
В одну пробирку внесите 5 капель раствора гликокола, в другую – 5 капель дистиллированной воды. В обе пробирки добавьте по 2 капли метилоранжа (индикатор на кислотную среду). Отметить, имеет ли раствор гликокола кислую среду. В обе пробирки внесите по 1 капле 0,1н раствора соляной кислоты. В какой пробирке обнаруживается кислотная среда? Дайте объяснение полученному результату.

Напишите уравнение реакции взаимодействия гликокола с соляной кислотой.

### **Опыт 3. Реакция аминокислот с азотистой кислотой**

*Реактивы и оборудование:* раствор гликокола (глицина), 10%-й раствор уксусной кислоты, насыщенный раствор нитрита натрия, концентрированная соляная кислота, пробирки и штативы к ним.

Первичная аминогруппа аминокислот под воздействием азотистой кислоты легко превращается в спиртовую. Реакция сопровождается выделением азота. Азотистую кислоту получают непосредственно в ходе реакции взаимодействием соляной кислоты с нитритом натрия.



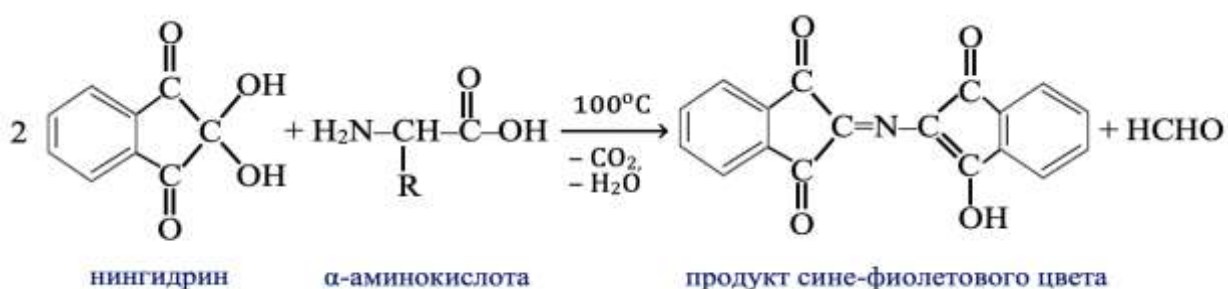
В одну пробирку внесите 3-4 капли раствора гликокола, в другую 3-4 капли уксусной кислоты. Добавьте в каждую по 2 капли концентрированной соляной кислоты HCl и раствора нитрита натрия и перемешайте. В какой пробирке наблюдается выделение азота?

Запишите схему реакции.

### **Опыт 4. Реакция с нингидрином (качественная реакция на $\alpha$ -аминокислоты)**

*Реактивы и оборудование:* раствор гликокола (глицина), 1%-й раствор нингидрина, 10%-й раствор уксусной кислоты, пробирки и штативы к ним, спиртовки.

Наиболее удобным и быстрым способом обнаружения даже следовых количеств аминокислот является реакция с нингидрином. Нингидрин вступает в окислительно-восстановительную реакцию с  $\alpha$ -аминокислотами, в результате чего  $\alpha$ -аминокислоты разлагаются с образованием альдегида, углекислого газа и аммиака. Аммиак конденсируется с избытком нингидрина и продуктами его восстановления, образуя, соединение, окрашенное в фиолетово-синий цвет:



В одну пробирку внесите 2-3 капли уксусной кислоты, а в другую – 2-3 капли гликокола. В каждую пробирку добавьте по 1 капле раствора нингидрина и осторожно нагрейте. Что наблюдается? Дайте объяснение.

### Белки

Белки дают ряд характерных цветных реакций, обусловленных строением молекулы или особенностями молекулярной структуры отдельных аминокислот.

#### Опыт 5. Реакция с нингидрином

*Реактивы и оборудование:* раствор яичного белка, 1%-й раствор нингидрина, пробирки и штативы к ним, спиртовки.

Внесите в пробирку 3-4 капли раствора белка, добавьте 1 каплю раствора нингидрина и осторожно нагрейте. Что наблюдается? Объясните результат эксперимента.

## **Опыт 6. Биуретовая реакция**

*Реактивы и оборудование:* раствор яичного белка, 0,1н раствор гидроксида натрия, 1%-й раствор сульфата меди, пробирки и штативы к ним.

$\alpha$ -аминокислоты в молекуле белка соединены пептидной связью. Для этой группировки характерно образование медных комплексов сине-фиолетового цвета – биуретовая реакция. Реакция является *качественной на молекулы белка*.

Внесите в пробирку 3 капли раствора белка, добавьте 3 капли раствора гидроксида натрия и перемешайте. К щелочному раствору белка в пробирке прибавьте 1 каплю раствора сульфата меди (II). Что наблюдается? Всем ли белкам характерна биуретовая реакция?

## **Опыт 7. Ксантопротеиновая реакция**

*Реактивы и оборудование:* раствор яичного белка, концентрированная азотная кислота, концентрированный раствор аммиака, пробирки и штативы к ним, спиртовки.

Ксантопротеиновая реакция обнаруживает в молекуле белка наличие одиночных или конденсированных ароматических ядер, то есть остатков таких аминокислот, которые их содержат. В результате нитрования ароматических колец образуются их нитропроизводные желтого цвета. При действии на них щелочей (NaOH, NH<sub>4</sub>OH) нитрованные ароматические ядра перегруппировываются с образованием хиноидных структур. При этом окраска из желтой переходит в оранжевую.

Внесите в пробирку 3 капли раствора белка и добавьте к нему 1 каплю концентрированной азотной кислоты. Смесь осторожно нагрейте. Отметьте появление окраски.

Охладите пробирку, осторожно добавьте 1-2 капли концентрированного раствора аммиака (или гидроксида натрия). Отметьте изменение окраски.

Найдите на таблице аминокислоты, ответственные за ксантопротеиновую реакцию.

### **Опыт 8. Сульфидная реакция**

*Реактивы и оборудование:* раствор яичного белка, 30%-раствор гидроксида натрия, 1%-й раствор ацетата свинца, пробирки и штативы к ним, спиртовки.

Этой реакцией обнаруживают присутствие в белке  $\alpha$ -аминокислот, содержащих серу (обычно в виде сульфгидрильных групп  $-SH$ ). При нагревании с гидроксидом натрия они отщепляют серу с образованием сульфида натрия  $Na_2S$ . При добавлении иона свинца сразу выпадает нерастворимый осадок сульфида свинца  $PbS$  темно-коричневого цвета.

Внесите в пробирку 3 капли раствора белка, добавить 4-5 капель 30%-ного раствора гидроксида натрия. Пробирку кипятите осторожно 1-2 минуты.

К горячему раствору добавьте 1 каплю раствора соли свинца. Отметьте выпадение осадка. Найдите в таблице серосодержащие аминокислоты.

### **Вопросы и задания для самоконтроля**

1. Назовите правила техники безопасности при работе с аминокислотами и белками.
2. Определение аминокислот, их классификация в зависимости от строения углеводородного радикала, количества карбоксильных и аминных групп.
3. Биологическая роль аминокислот. Понятие о незаменимых аминокислотах.
4. Определение белка. Его основное отличие от других органических соединений.
5. Классификация белков. Простые и сложные белки, примеры.
6. Понятие о вторичной, третичной и четвертичной структурах белка. Какими связями они обусловлены.

7. Напишите реакцию диссоциации аланина. Объясните, почему он обладает амфотерными свойствами.
8. Образуйте внутреннюю соль из L-аминомасляной кислоты.
9. Напишите уравнения реакций образования солей:
  - а) из триптофана и KOH;
  - б) из цистеина и HCl.
10. Напишите уравнение реакции взаимодействия между:  
2-аминопентандиовой кислотой (глутаминовой) и HNO<sub>2</sub>.
11. Напишите уравнение реакции метилового спирта с фенилаланином.
12. Напишите реакцию дегидротации валина. Назовите полученный продукт.
13. Напишите уравнение реакции образования трипептида из валина, фенилаланина и лизина.
14. Получите трипептид аргиниллизилтриптофан.
15. Назовите основные качественные реакции на белки.

## Глоссарий

*Алифатические соединения* – органические соединения (углеводороды и их производные), в которых атомы углерода, соединяясь между собой, образуют открытые (незамкнутые) цепи. При этом цепи могут быть насыщенными или ненасыщенными, линейными или разветвленными.

*Алициклические соединения* – углеводороды и их производные, в молекулах которых атомы углерода образуют замкнутые (циклические) цепи. К ним не относятся ароматические соединения.

*Алкадиены* – ненасыщенные углеводороды алифатического ряда, содержащие две двойные связи. Общая формула  $C_nH_{2n-2}$

*Алканы* – ациклические насыщенные углеводороды с общей формулой  $C_nH_{2n+2}$ , в которых атомы углерода соединены между собой только одинарными  $\sigma$ -связями.

*Алкены* – ненасыщенные углеводороды, имеющие в своем составе одну двойную углерод-углеродную связь. Общая формула алифатических алкенов  $C_nH_{2n}$ .

*Алкины* – ненасыщенные углеводороды, имеющие в своем составе тройную углерод-углеродную связь. Общая формула  $C_nH_{2n-2}$ .

*Альдегиды* – соединения, в которых карбонильная группа соединена с углеводородным радикалом и атомом водорода.

*Альдозы* – моносахариды, в структуре которых присутствует альдегидная группа.

*Амиды карбоновых кислот* – функциональные производные карбоновых кислот, в которых гидроксил карбоксильной группы замещен на аминогруппу ( $-NH_2$ ). Атомы водорода в амидной группе могут быть замещены углеводородными радикалами.

*Аминокислоты* – производные карбоновых кислот, в которых один или несколько атомов водорода в углеводородном радикале замещены на аминогруппу ( $-NH_2$ ).

*Амины* – продукты замещения одного, двух или всех атомов водорода в молекуле аммиака на углеводородные радикалы (в зависимости от количества замен — первичные, вторичные и третичные амины).

*Ангидриды карбоновых кислот* – продукты отщепления молекулы воды от двух карбоксильных групп молекул карбоновых кислот (продукты замещения гидроксила карбоксильной группы карбоксилат-анионом).

*Аномерный атом углерода* – атом углерода в циклических таутомерных формах моносахаридов, который в ациклической таутомерной форме принадлежит карбонильной группе.

*Аномеры* – стереоизомеры углеводов, которые различаются конфигурацией только аномерного атома углерода.

*Антиподы оптические* – пара энантиомеров, вращающих плоскость поляризации света на одну и ту же величину, но в противоположных направлениях.

*Арены (ароматические углеводороды)* – циклические соединения, объединяемые понятием ароматичности, которая обуславливает общие признаки в строении и химических свойствах. Содержат в своей структуре 1 или несколько бензольных циклов.

*Ароматичность* – совокупность общих признаков в строении и химических свойствах, характерных для бензола.

*Асимметрический атом* –  $sp^3$ -гибридизованный (тетраэдрический) атом (чаще атом углерода), все 4 валентности которого затрачены на связь с различными заместителями.

*Атомность* – количество гидроксильных групп в молекулах спиртов, фенолов или гидроксикислот.

*Белки* – полимерные высокомолекулярные органические соединения, построенные из остатков  $\alpha$ -аминокислот, соединенных между собой пептидными связями.

*Валентный угол* – угол между направлениями химических связей у одного атома.



*Водородная связь* – связь, образованная электронодефицитным атомом водорода и электронной парой другого атома с высокой электроотрицательностью (N, Cl, O, P).

*Галогенангидриды* – функциональные производные карбоновых кислот, у которых гидроксил карбоксильной группы замещен атомом галогена.

*Галогеноуглеводороды* – производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены атомами галогенов (F, Cl, Br, I).

*Гетерофункциональные соединения* – соединения, в структуре которых присутствуют различные функциональные группы.

*Гетероциклические соединения* – соединения, в построении циклических молекул которых наряду с атомами углерода участвуют атомы других химических элементов (гетероатомы).

*Гибридизация* – комбинация («смешение») атомных орбиталей разных типов, принадлежащих одному атому, в результате чего образуется набор эквивалентных гибридных орбиталей.

*Гидроксикислоты* – производные карбоновых кислот, в которых один или несколько атомов водорода в углеводородном радикале замещены на гидроксильную группу (-ОН).

*Гликозиды* – продукты замещения полуацетального гидроксила углеводов нуклеофилом (агликоном).

*Гомологи* – вещества, отвечающие общей формуле, содержащие общие структурные элементы и отличающиеся друг от друга на одну или несколько групп -CH<sub>2</sub>-.

*Гомологическая разность* – группа -CH<sub>2</sub>-.

*Декстрины* – продукты частичного гидролиза полисахаридов (крахмала).

*Делокализованная связь* – химическая связь, молекулярная орбиталь которой охватывает более двух атомов.

*Диастереомеры* – стереоизомеры, не соотносящиеся друг с другом как предмет и не совместимое с ним в пространстве его зеркальное отражение. Они имеют различные химические и физические свойства.

*Длина связи* – расстояние между центрами связанных в молекуле атомов.

*Донорно-акцепторная (координационная) связь* – ковалентная связь, образованная за счет пары электронов одного атома.

*Изолированное расположение двойных связей* – расположение, при котором две двойные связи разделены двумя и более одинарными связями.

*Изомерия* – явление, обусловленное существованием молекул с одинаковым качественным и количественным составом, но различающихся по физическим и химическим свойствам вследствие неодинакового расположения в молекуле атомов или групп атомов или же различий в их пространственной ориентации.

*Инверсия* – изменение свойств системы на противоположные.

*Карбоновые кислоты* – производные углеводов, в которых один или несколько атомов водорода замещены карбоксильной группой (-COOH).

*Карбоциклические соединения* – соединения, молекулы которых представлены замкнутой цепью, в построении которой участвуют только атомы углерода.

*Кетозы* – моносахариды, в структуре которых присутствует кетогруппа.

*Кетоны* – соединения, в которых карбонильная группа соединена с двумя углеводородными радикалами.

*Конфигурация* – пространственное расположение заместителей у атома, обусловленное пространственной ориентацией его электронных орбиталей.

*Конформации* – варианты пространственного строения молекулы, возникающие вследствие вращения атомов углерода вокруг одинарных  $\sigma$ -связей.

*Механизм реакции* – детальное описание процесса превращения исходных веществ (субстратов и реагентов) в конечные продукты с указанием всех промежуточных стадий и строения интермедиатов.

*Моносахариды* – простейшие углеводы, не подвергающиеся гидролизу.

*Монофункциональные соединения* – соединения, в структуре которых присутствует одна функциональная группа.

*Мутаротация* – самопроизвольное изменение величины угла вращения плоскости поляризованного света свежеприготовленными растворами оптически активных веществ.

*Насыщенные соединения* – соединения, в которых атомы углерода соединены между собой только одинарными  $\sigma$ -связями.

*Ненасыщенные соединения* – соединения, в которых между атомами углерода имеются кратные связи (двойные, тройные)/

*Нитросоединения* – производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены на нитрогруппу ( $-\text{NO}_2$ ).

*Номенклатура органических соединений* – система правил, обозначений и терминов, позволяющая дать однозначное название каждому конкретному органическому соединению.

*Олигосахариды* – полимерные углеводы, гидролизующиеся с образованием небольшого числа (от 2 до 10) моносахаридов.

*Омыление* – щелочной гидролиз сложных эфиров карбоновых кислот.

*Оптическая активность* – способность вещества или его раствора вращать плоскость поляризованного света.

*Органические соединения* – соединения углерода с другими элементами.

*Поликонденсация* – реакция образования полимеров, при которой объединение мономерных звеньев происходит за счет отщепления от них низкомолекулярных соединений ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ).

*Полимеризация* – цепная реакция последовательного присоединения каждого мономерного звена к активному центру, находящемуся на конце

растущей цепи. При этом все атомы исходных мономеров входят в состав образующегося полимера. Реакция характерна для непредельных соединений и соединений, содержащих в своей структуре напряженные трехчленные циклы.

*Полимеры* – соединения, молекулы которых построены из повторяющихся структурных звеньев — мономеров.

*Полисахариды* – полимерные углеводы, построенные из остатков более чем 10 моносахаридов, соединенных между собой О-гликозидными связями.

*Полифункциональные соединения* – соединения, в структуре которых присутствуют несколько одинаковых функциональных групп.

*Поляризованный свет* – свет, в котором электромагнитные колебания происходят только в одной плоскости.

*Поляризуемость связи* – возможность смещения электронного облака по отношению к ядрам атомов под влиянием внешнего электромагнитного поля.

*Простые эфиры* – соединения, в которых оксигруппа (-О-) соединена с двумя углеводородными радикалами.

*Рацемат* – эквимолярная смесь энантиомеров, не обладающая оптической активностью. Имеет отличную от таковой у энантиомеров температуру плавления.

*Реагент* – вещество, участвующее в химической реакции и действующее на субстрат.

*Реакционный центр* – атом в молекуле субстрата, у которого происходит разрыв и образование химических связей либо перенос электрона.

*Свободный радикал* – атом или группа атомов с неспаренным электроном (ненасыщенной валентностью).

*Сероорганические соединения* – соединения, содержащие атом серы, связанный с атомом углерода органической части молекулы.

*Сигма ( $\sigma$ )-связь* – ковалентная связь, образующаяся при осевом перекрывании двух негибридизованных s-, p- и -гибридизованной или двух sp-гибридизованных атомных орбиталей. Область максимального перекрывания атомных орбиталей находится на линии, соединяющей центры двух атомов, образующих эту связь.

*Сложные эфиры* – функциональные производные карбоновых кислот, в которых гидроксил карбоксильной группы замещен алкоксигруппой (продукты межмолекулярной дегидратации карбоновой кислоты и спирта).

*Сопряжение* – образование в молекуле единого делокализованного электронного облака в результате перекрывания негибридизованных p-орбиталей.

*Сопряженное расположение двойных связей* – расположение, при котором две двойные связи разделены одной одинарной связью.

*Спирты* – производные углеводов, в молекулах которых один или несколько водородных атомов у насыщенных атомов углерода замещены на гидроксильную группу (-ОН).

*Стереизомеры* – вещества, имеющие одинаковый химический состав, строение и различающиеся пространственным расположением атомов и групп атомов в молекуле.

*Строение* – последовательность чередования химических связей в молекуле (обозначается структурными формулами).

*Структурные изомеры* – вещества, имеющие одинаковый химический состав, но различающиеся последовательностью чередования химических связей в молекуле (строением).

*Таутомерия* – процесс взаимопревращения таутомеров.

*Таутомеры* – структурные изомеры, способные в растворе самопроизвольно превращаться друг в друга за счет внутримолекулярного переноса атомов или групп атомов.

*Фенолы* – производные аренов, у которых один или несколько водородных атомов в ароматическом кольце замещены на гидроксильную группу (-ОН).

*Функциональная группа* – заместитель неуглеводородной природы, который определяет типичные химические свойства вещества и его принадлежность к конкретному классу органических соединений.

*Химическая реакция* – процесс разрыва старых и образования новых химических связей между атомами в молекулах веществ, вступивших в реакцию.

*Химическая связь* – совокупность взаимодействий между электронами и ядрами, удерживающих атомы в молекуле.

*Химический состав* – количественное соотношение атомов в молекуле (обозначается молекулярной формулой).

*Хиральность* – свойство объектов не совмещаться в пространстве со своим зеркальным отражением. Характерно для объектов, у которых отсутствуют плоскость и центр симметрии.

*Хиральный центр* – атом, наличие которого обуславливает хиральность молекулы в целом. В большинстве случаев это тетракоординированный атом углерода, все четыре валентности которого затрачены на связь с различными заместителями.

*Циклоалканы* – насыщенные углеводороды, молекулы которых представлены замкнутой цепью углеродных атомов (циклом). Общая формула  $C_nH_{2n}$

*Электроотрицательность* – способность атома в молекуле притягивать валентные электроны, участвующие в образовании химической связи.

*Энантиомеры* – конфигурационные стереоизомеры, которые по пространственному строению соотносятся друг с другом как предмет и несовместимое с ним в пространстве его зеркальное отражение. Они имеют

одинаковые химические и физические (кроме знака оптической активности) свойства.

*Энергия связи* – количество энергии, которое необходимо затратить для разрыва связи (такое же количество энергии выделяется при образовании этой связи).

*Эимеры* – конфигурационные стереоизомеры, которые при наличии в молекуле нескольких хиральных центров отличаются друг от друга конфигурацией только одного из них.

## Список использованной литературы

1. Абакумова, Н.А. Органическая химия и основы биохимии: учебное пособие / Н.А. Абакумова, Н.Н. Быкова. – Тамбов: Изд-во ГОУ ВПО ТГТУ, 2011. – Ч.2. – 80 с.
2. Артеменко, А.И. Органическая химия для строительных специальностей вузов: учебник / А.И. Артеменко. – 8-е изд., испр. – Санкт-Петербург: Лань, 2022. – 560 с. – ISBN 978-5-8114-1643-1. – Текст: электронный// Лань: электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/211487> (дата обращения: 1.04.2023). – Режим доступа: для авториз. пользователей.
3. Грандберг, И.И. Органическая химия: учебник для вузов / И.И. Грандберг, Н.Л. Нам. – 11-е изд., стер. – Санкт-Петербург: Лань, 2022. – 608 с. – ISBN 978-5-8114-9403-3. – Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/195669> (дата обращения: 30.03.2023). – Режим доступа: для авториз. пользователей.
4. Грандберг, И.И. Органическая химия. Практические работы и семинарские занятия: учебное пособие / И.И. Грандберг, Н.Л. Нам. – 7-е изд., стер. – Санкт-Петербург: Лань, 2022. – 360 с. – ISBN 978-5-8114-3902-7. – Текст: электронный// Лань: электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/206726> (дата обращения: 2.04.2023). – Режим доступа: для авториз. пользователей.
5. Грандберг, И.И. Практические работы и семинарские занятия по органической химии: Пособие для студ. вузов. / И. И. Грандберг. – 4-е изд., перераб. и доп. М.: Дрофа, 2001. 352 с.
6. Дерябина, Г.И., Кантария Г.В. Органическая химия: веб-учебник / Г.И. Дерябина, Г.В. Кантария /1998-2022. URL: [https://orgchem.ru/index\\_.html](https://orgchem.ru/index_.html)
7. Дерябина, Г.И. Задачи и упражнения по органической химии: Учеб. пособие. – Самара: «Самарский университет», 2002. – 40 с.



8. Дерябина, Г.И. Практикум по органической химии. Часть II. Реакции органических соединений: в 2 частях / Г.И. Дерябина, О.Н. Нечаева, И.А. Потапова. – Самара: Изд-во «Универс групп», 2007 – 171 с.
9. Иванов, В.Г. Практикум по органической химии: Учеб. пособие для студ. высш. пед. учеб. заведений / В.Г. Иванов, О.Н. Гева, Ю.Г. Гаверова. – М.: Издательский центр «Академия», 2002. – 288 с.
10. Козьминых, Е.Н. Органическая химия [Электронный ресурс]: лабораторный практикум для специальности 050102.65 – «Биология с дополнительной специальностью «Химия» / Е.Н. Козьминых. – Электрон. текстовые данные. – Пермь: Пермский государственный гуманитарно-педагогический университет, 2013. – 120 с. – 2227-8397. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/32074.html>
11. Макаров, В.М. КУРС ЛЕКЦИЙ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ: учеб. пособие. В 2-х ч. / В. М. Макаров, Л. П. Леонович. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2015. – 60 с.
12. Никитина, Ю.Н. Стереоизомерия моносахаридов [Электронный ресурс] /Ю.Н. Никитина, А.В. Зотова, З.А. Ягафарова // Научно-методический электронный журнал «Концепт». – 2017. – Т. 2. – С. 45–47. – URL: <http://e-koncept.ru/2017/570012.htm>
13. Перегончая, О.В. Химия жиров. Лабораторный практикум [Электронный ресурс]/ О.В. Перегончая, В.В. Фролова, В.В. Котов, Г.Н. Данилова. – Воронеж: ФГБОУ ВО Воронежский ГАУ, 2016. – 105с. URL: <https://chemistry.vsau.ru/wp-content/uploads/2017/10/Уч.пособие-Химия-жиров-25.pdf>
14. Фоменко, Л.А. Химия: краткий курс лекций для студентов 1 курса, обучающихся по специальности 111801 «Ветеринария» / Сост.: Л.А.Фоменко // ФГОУ ВПО «Саратовский ГАУ». – Саратов, 2016, - 90 с.

Размещается в сети Internet на сайте ФГБОУ ВО ГАУ Северного Зауралья  
<https://www.tsaa.ru/documents/publications/2023/barabanshikova.pdf>  
в научной электронной библиотеке eLIBRARY, ИТАР-ТАСС, РГБ,  
доступ свободный

Издательство электронного ресурса  
Редакционно-издательский отдел ФГБОУ ВО ГАУ Северного Зауралья.  
Заказ № 1153 от 25.06.2023; авторская редакция.  
Почтовый адрес: 625003, Тюменская область, г. Тюмень, ул. Республики, 7.  
Тел.: 8 (3452) 290-111, e-mail: [rio2121@bk.ru](mailto:rio2121@bk.ru)