

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2-2

Работа посвящена изучению физических и химических свойств углеводов, сахаров, крахмала и клетчатки.

Необходимые теоретические сведения

Углеводы - это обширная группа органических соединений, входящих в состав всех живых организмов. Углеводами называют полиоксиальдегиды (полиоксикетоны) или соединения, превращающиеся в них при гидролизе.

Углеводы принято делить на три основных группы: моносахариды, олигосахариды и полисахариды. Моносахариды относятся к простым углеводам и не подвергаются гидролизу. Из остатков моносахаридов построены сложные углеводы – олигосахариды и полисахариды. Сложные углеводы подвергаются гидролизу с образованием моносахаридов. В состав олигосахаридов входит от 2 до 10 моносахаридных остатков, в состав полисахаридов – до 1000 и более.

В природе наиболее распространены моносахариды, в молекулах которых содержится пять углеродных атомов (пентозы) или шесть (гексозы). Моносахариды – гетерофункциональные соединения, в состав их молекул входят несколько гидроксильных групп и одна карбонильная группа (альдегидная или кетонная). Моносахариды, содержащие альдегидную группу, называются альдозами (например, глюкоза), а кетонную группу – кетозами (например, фруктоза).

Изомерия моносахаридов обусловлена наличием альдегидной или кетонной группы в их структурах. Глюкоза и фруктоза являются структурными изомерами. Они отвечают одной общей формуле $C_6H_{12}O_6$, но имеют разное строение.

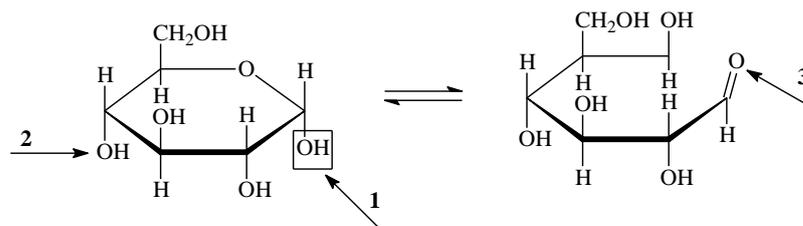
1. Химические свойства

Моносахариды – имеют несколько реакционных центров:

1 - полуацетальный гидроксил

2 - спиртовые гидроксильные группы (все остальные, кроме полуацетальной)

3 - карбонильная группа ациклической формы

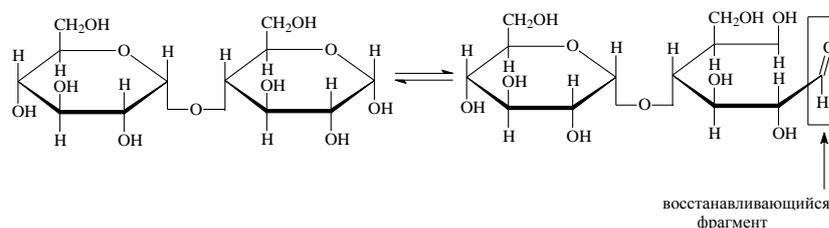


Химические свойства моно-, олиго и полисахаридов обусловлены наличием в молекуле функциональных групп двух видов: карбонильной и гидроксильной. **По карбонильной группе** сахарады вступают в реакции присоединения, окисления и восстановления аналогично альдегидам и кетонам. **По гидроксильной группе** сахарады вступают в реакции, характерные для многоатомных спиртов. Поэтому они образуют простые и сложные эфиры и комплексные соединения с гидроксидом меди(II).

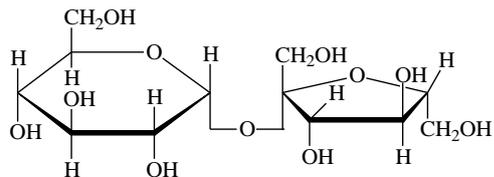
Для моносахаридов характерны только реакции по карбонильной и гидроксильным группам.

Олигосахариды содержат 2 – 10 моносахаридных остатков, связанных гликозидными связями. В соответствии с этим различают дисахариды, трисахариды и т.д. Наиболее распространены в природе дисахариды сахароза, трегалоза, лактоза. В зависимости от способа образования связи дисахариды делятся на две группы, различающиеся строением и свойствами: **восстанавливающие** и **невосстанавливающие**. Примерами восстанавливающих дисахаридов, проявляющих свойства восстановителей и способных к окислению, являются мальтоза и целлобиоза. Невосстанавливающие дисахариды не вступают в реакции окисления. К ним относится сахароза. Таким образом, **реакция окисления** позволяет различить восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды.

восстанавливающие дисахариды



невосстанавливающиеся дисахариды



Кроме того для дисахаридов возможен процесс **гидролиза**. Гидролиз осуществляется ферментативно или в присутствии кислых или щелочных катализаторов при нагревании. В результате гидролиза образуются моносахариды. Эта реакция (гидролиз) является обратной реакцией получения дисахаридов.

Полисахариды – высокомолекулярные соединения из класса углеводов - состоят из огромного числа остатков моносахаридов. Многие распространённые полисахариды носят давно укоренившиеся названия - целлюлоза, крахмал, хитин, пектиновые вещества и др. Для них характерны реакции аналогичные дисахаридам.

Моносахариды – сладкие на вкус бесцветные кристаллические вещества, легко растворимые в воде, трудно – в этаноле, не растворимы в неполярных органических растворителях (бензоле, петролейном эфире и др.). Моносахариды применяются в пищевой и кондитерской промышленности, в медицине, в текстильной промышленности.

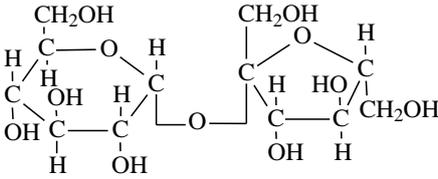
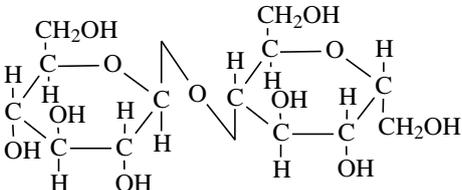
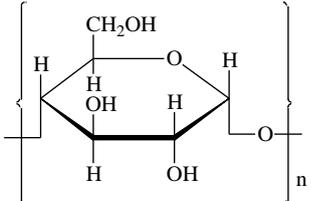
Дисахариды широко используются в пищевой и микробиологической промышленности.

Одними из самых распространенных в природе полисахаридов являются крахмал и целлюлоза. Крахмал и его производные применяются при производстве бумаги, текстильных изделий, клеев, в литейном производстве и других отраслях промышленности. Целлюлоза служит основой текстильной промышленности, получения искусственных целлюлозных волокон, бумаги, пластмасс, взрывчатых веществ.

Практическая часть

Реакционную способность углеводов изучить на примере глюкозы, фруктозы, сахарозы, лактозы и крахмала (таблица 1).

Таблица 1. Список изучаемых углеводов

моносахариды	глюкоза	$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C} - \text{O} - \text{H} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{OH} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C} - \text{C} \\ \backslash \quad / \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array} $
	фруктоза	$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $
дисахариды	сахароза	
	лактоза	
полисахариды	крахмал	

Опыт 1. Качественная реакция на гидроксильную группу в сахарах

Реакция гидроксида меди с сахарами используется для обнаружения гидроксильной группы в их составе.

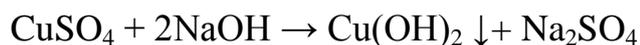
Реактивы: глюкоза (1% раствор), фруктоза (1% раствор), сахароза (1% раствор), клейстер (1% раствор), сульфат меди (5% раствор), гидроксид натрия (10% раствор).

Приборы и материалы: пробирки, пипетки

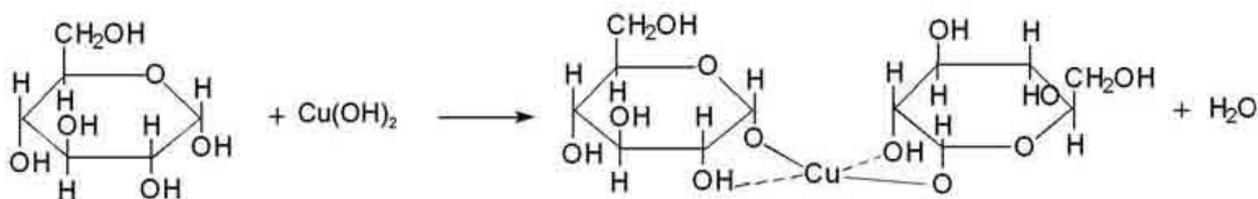
Задание: Проведите эксперимент. Объясните происходящие изменения. Напишите уравнения реакций.

Ход работы

В пробирку поместите 1 мл раствора гидроксида натрия и добавьте по каплям раствор сульфата меди. Образуется голубой студенистый осадок гидроксида меди (II)



К образовавшемуся осадку прилейте 2 мл раствора глюкозы. Встряхните содержимое пробирки. Осадок растворяется, получается синий прозрачный раствор комплекса глюконата меди.



Прodelайте аналогичные эксперименты с фруктозой. Полученные растворы оставьте для следующего опыта.

Опыт 2. Качественная реакция на альдегидную группу в моносахаридах и восстанавливающихся дисахаридах

Изменения, происходящие в ходе реакции гидроксида меди с сахарами при высокой температуре, являются качественным доказательством наличия альдегидной группы (таблица 2)

Таблица 2. Изменение цвета растворов моно- и дисахаридов при взаимодействии с гидроксидом меди в ходе эксперимента

	Анализируемые группы	Моносахариды		Дисахариды		Полисахариды
		глюкоза	фруктоза	лактоза	сахароза	крахмал
Комнатная температура	-ОН	ярко-синий раствор				
Нагрев	$-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$	красный осадок	красный осадок	красный осадок	ярко-синий раствор	ярко-синий раствор

Реактивы: глюкоза (1% раствор), фруктоза (1% раствор), сахароза (1% раствор), клейстер (1% раствор), сульфат меди (5% раствор), гидроксид натрия (10% раствор).

Приборы и материалы: пробирки, пипетки

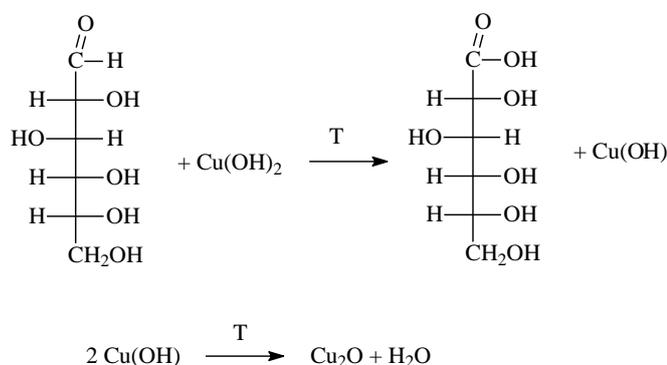
Задание: Проведите эксперимент. Объясните происходящие изменения. Напишите уравнения реакций.

Ход работы

Пробирки с растворами, полученными в ходе опыта 1, поместите в водяную баню. В пробирках с глюкозой, фруктозой и лактозой происходит исчезновение синей окраски и появление желтого осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$, который с течением времени переходит в красный цвет (рис. 1). Это связано с образованием Cu_2O , при этом альдегидная группа окисляется в карбоксильную группу. Данный эксперимент свидетельствует о том, что моносахариды и восстанавливающие дисахариды относятся к классу альдегидов. Например, глюкоза при этом окисляется до глюконовой кислоты:



Рисунок 1. Изменение цвета раствора сульфата меди в щелочном растворе при взаимодействии с глюкозой.



Следует помнить, что длительное кипячение раствора сахарозы в щелочной среде приводит к ее расщеплению, и продукты гидролиза могут восстанавливать реактив Фелинга до оксида меди (I).

Опыт 3. Реакция Селиванова на кетозы

Эта реакция была открыта Ф. Ф. Селивановым в 1887 г. для качественного обнаружения фруктозы. При нагревании пробы с фруктозой в присутствии резорцина и соляной кислоты появляется вишнево-красное окрашивание. Проба также применима для обнаружения других кетоз. Альдозы в этих же условиях взаимодействуют медленнее и дают бледно-розовую окраску или вообще не взаимодействуют.

Реактивы: глюкоза (1% раствор), фруктоза (1% раствор), сахароза (1% раствор), соляная кислота (конц.), резорцин.

Приборы и материалы: пробирки, пипетки, водяная баня, шпатели

Задание: Проведите эксперимент. Объясните происходящие изменения.

Напишите уравнения реакций

Ход работы

Поместите 2 мл фруктозы в пробирку и прилейте 2 мл концентрированной HCl. Пробирку нагрейте на водяной бане до начала кипения. Затем добавьте несколько кристалликов резорцина (1,3-дигидроксибензол). Пробирку снова нагрейте на водяной бане. Жидкость окрашивается в красный цвет (рис. 2).

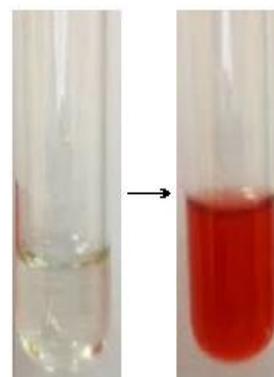
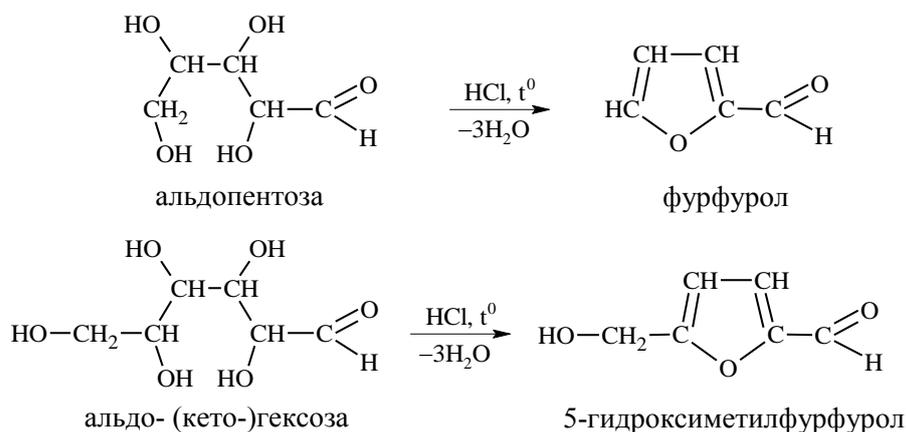
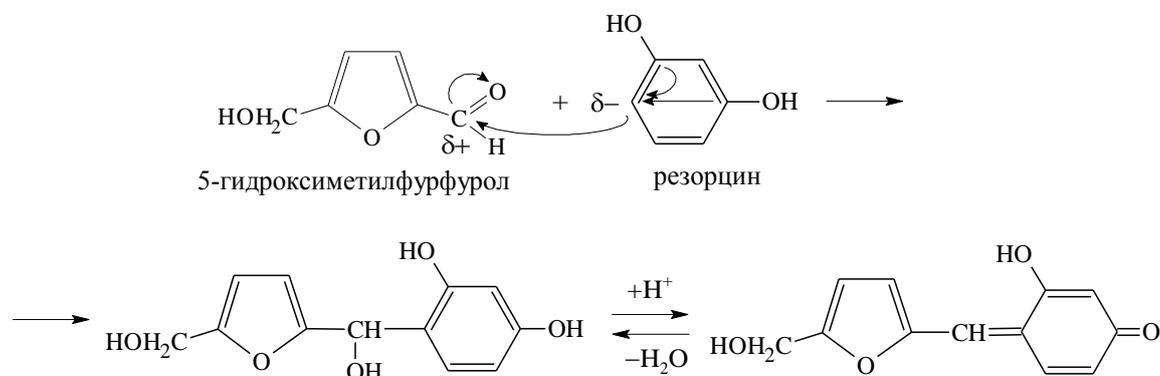


Рисунок 2. Определение глюкозы по реакции Селиванова

При нагревании с концентрированными минеральными кислотами молекулы гексоз (фруктоза) начинают расщепляться, образуя смесь различных продуктов, в том числе оксиметилфурфурол



Образующиеся соединения фурфурола конденсируются с резорцином, образуя структуру с большим числом сопряженных двойных связей, которые в зависимости от рН среды изменяют свой цвет



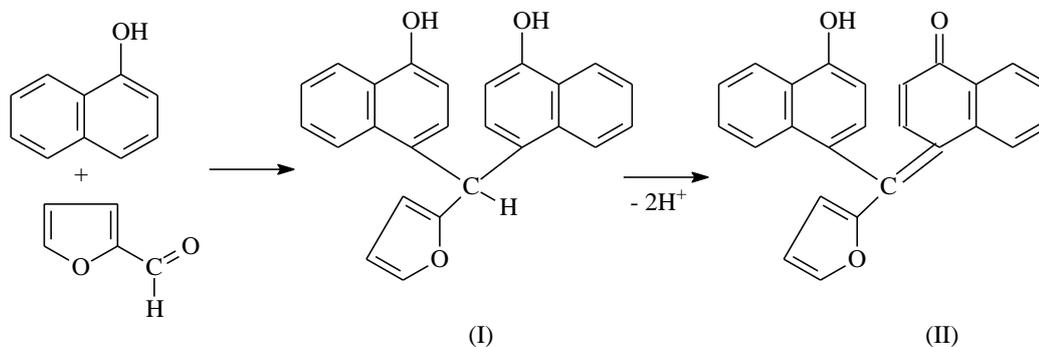
Подобное строение имеют многие индикаторы кислотно-основного типа (фенолфталеин, метилоранж и др.). Присоединяя или отщепляя протон H^+ , они меняют свою окраску в зависимости от активной реакции среды.

Стоит отметить, что использование изомерных дигидроксибензолов (орто- и пара-) не дает аналогичной реакции. Это объясняется тем, что в резорцине влияние заместителей на перераспределение электронной плотности внутри кольца носит согласованный характер. $-\text{OH}$ группы в резорцине являются электронодонорами (+M) и способствуют повышению электронной плотности в положении 4 бензольного кольца. Этот эффект не наблюдается в случае орто- и пара-изомеров дигидроксибензола (пирокатехин и гидрохинон).

Опыт 4. Реакция Молиша с α -нафтолом

Чувствительной реакцией на моносахариды является реакция с α -нафтолом. При взаимодействии моносахаридов с концентрированной серной кислотой

образуются фурфурол или оксиметилфурфурол. В присутствии α -нафтола как фурфурол, так и оксиметилфурфурол дают лейкосоединение I триарилметанового характера (бесцветное), а это лейкосоединение окисляется серной кислотой в окрашенное иноидное соединение II (красно-фиолетового цвета):



Реактивы: глюкоза (1% раствор), серная кислота (конц.), α -нафтол, спирт

Приборы и материалы: пробирки, пипетки, шпатели

Задание: Проведите эксперимент. Объясните происходящие изменения.

Напишите уравнения реакций

Ход работы

В пробирку поместите 1 мл 1% раствора глюкозы. Добавьте 2 капли 10% спиртового α -нафтола и по стенке пробирки осторожно прилейте 2 мл концентрированной H_2SO_4 . Серная кислота должна опуститься на дно пробирки, на границе двух жидкостей должно образоваться кольцо красно-фиолетового цвета.

Опыт 5. Взаимодействие сахарозы с «известковым молоком»

Известно, что сахара, как и другие соединения, содержащие в молекуле несколько гидроксильных групп, образуют с гидроксидами многих металлов прочные алкоголяты, обычно растворимые в воде. Поэтому гидроксид кальция растворяется в водных растворах сахара гораздо лучше, чем в чистой воде (насыщенный водный раствор гидроксида кальция при $20^{\circ}C$ содержит 1.26 мг CaO в 1 мл; при повышении температуры растворимость быстро падает). Сахароза образует три типа сахаратов кальция:



бикальциевый сахарат $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2CaO$

трехкальциевый сахарат $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3CaO \cdot 3H_2O$

Первые два хорошо растворимы в воде. Сахара являются очень слабыми кислотами (например, константа ионизации глюкозы составляет лишь 6-10) и поэтому вытесняются из сахаратов кальция даже угольной кислотой, что используется в промышленности при очистке свекловичного сахара.

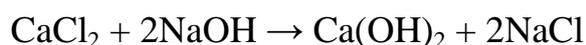
Реактивы: глюкоза (1% раствор), сахароза (1% раствор), сульфат меди (5% раствор), гидроксид натрия (10% раствор), хлорид кальция (5% раствор), мел, соляная кислота (10% раствор).

Приборы и материалы: пробирки, пипетки, пробка с газоотводной трубкой, водяная баня, спиртовка, шпатели.

Задание: Проведите эксперимент. Объясните происходящие изменения. Напишите уравнения реакций

Ход работы

В чистую сухую пробирку прилейте 1 мл 10% раствора хлорида кальция, добавьте 0.5 мл 1% раствора гидроксида натрия. В пробирке происходит помутнение раствора, что связано с образованием малорастворимого белого непрозрачного вещества гидроксида кальция

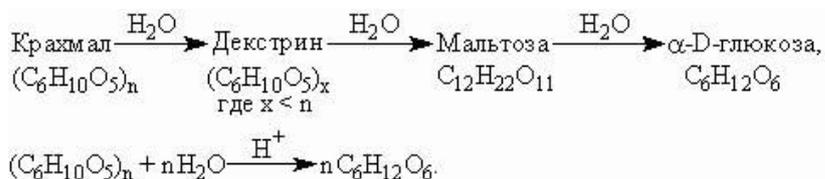


В пробирку с 2 мл водного 20% раствор сахарозы добавьте 2.5 мл свежеприготовленный раствор гидроксида кальция. Все перемешайте. Первые капли известкового молока растворяются с образованием прозрачного раствора, по мере добавления известкового молока образуется все больше осадка, не исчезающего при встряхивании. Это указывает на взаимодействие глюкозы с гидроксидом кальция с образованием сахаратов кальция:



Опыт 6. Гидролиз сахарозы и крахмала

Для полисахаридов, в том числе и для крахмала, характерна реакция гидролиза – взаимодействие с водой в присутствии катализаторов, которыми выступают кислоты. Например, крахмал может гидролизаться частично, образуя в качестве продуктов декстрины – $(C_6H_{10}O_5)_n$ – вещества с молекулярной массой значительно ниже, чем у крахмала.



Если гидролиз крахмала протекает полностью, образуется глюкоза ($C_6H_{12}O_6$). Этот процесс естественный и протекает в процессе переваривания пищи в желудке.

Реактивы: сахароза (1% раствор), крахмал (0.5% раствор), серная кислота (10% раствор), сода (крист.), гидроксид натрия (10% раствор), сульфат меди (5% раствор), резорцин, соляная кислота (конц.), универсальная индикаторная бумага

Приборы и материалы: пробирки, водяная баня, пипетки, шпатели

Задание: Проведите эксперимент. Объясните происходящие изменения. Напишите уравнения реакций.

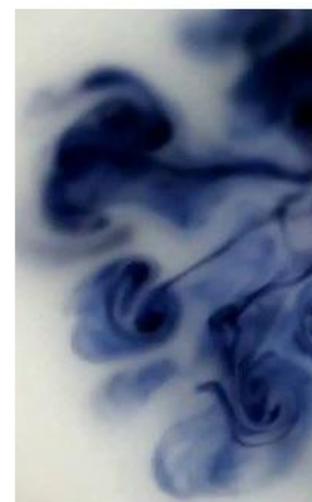
Ход работы

В пробирку налейте 2 мл раствора сахарозы, 1 мл раствора соляной кислоты. Осторожно нагрейте и немного покипятите. При этом происходит расщепление сахарозы на глюкозу и фруктозу. После охлаждения раствор нейтрализуйте сухим бикарбонатом натрия (Na_2CO_3), добавляя его небольшими порциями до тех пор, пока не прекратится выделение углекислого газа (CO_2). Для доказательства прошедшего гидролиза содержимое пробирки разделите на две части. В одной проведите пробу на глюкозу (опыт 2), в другой – пробу на фруктозу (опыт 3).

Проделайте аналогичный опыт с крахмалом.

Опыт 7. Йодная реакция крахмала

Реакция крахмала с иодом - сложный процесс. Синюю окраску с иодом дает амилоза — одна из фракций крахмала. Амилоза - полисахарид линейного строения, состоящий из остатков α ,D-глюкопиранозы. Ее молекулы имеют структуру спирали, внутри которой есть свободный канал диаметром около 5 мкм, в него внедряются молекулы йода, образуя окрашенные комплексы («соединения включения») за счет



взаимодействия с гидроксильными группами моносахаридных остатков. Комплекс крахмала с йодом имеет синий цвет (рис. 3). При нагревании молекулы амилозы теряют свою спиралевидную структуру, и окрашенные комплексы разрушаются. При охлаждении спиралевидная структура амилозы восстанавливается. Для полисахаридов с разветвленными цепями (амилопектин и гликоген) наряду с процессами образования комплексов большое значение имеет процесс адсорбции иода на поверхности боковых цепей. Если боковые цепи в молекуле гликогена короткие, то появляется бурая окраска, если они длинные - темно-красная.

Рисунок 3. Реакция крахмала с йодом

Эта реакция используется в аналитических целях для открытия, как крахмала, так и иода (иодкрахмальная проба).

Реактивы: (1% спиртовой раствор), крахмальный клейстер (1% раствор).

Приборы и материалы: пробирки, пипетки, спиртовка

Задание: Проведите эксперимент. Объясните происходящие изменения.

Напишите уравнения реакций

Ход работы

В пробирку, содержащую 2 мл крахмального клейстера, добавьте каплю йода. Наблюдается окрашивание раствора. Полученную смесь прогрейте в пламени спиртовки. Происходит обесцвечивание раствора в пробирке.

Оттенок окрашивания крахмала иодом зависит от строения полисахарида, в частности от степени его ветвления. Темно-синее окрашивание свидетельствует о присутствии крахмала, красно-бурое – гликогена или эритродекстрина. Прогрейте снова полученный раствор. Обратите внимание на поведение раствора на свету. В присутствии гликогена наблюдается опалесценция, а если раствор прозрачный – присутствует эритродекстрин.

Опыт 8. Гидролиз крахмала амилазой слюны

В живых организмах крахмал расщепляется под действием фермента амилазы с образованием различных промежуточных полисахаридов разной молекулярной массы:

крахмал → амилодекстрины → эритродекстрины → флаводекстрины → ахродекстрины и мальтодекстрины → глюкоза

Эти полисахариды с иодом дают разную окраску. Так при добавлении иода к амилодекстринам появляется фиолетовый цвет, эритродекстрины дают красно-бурую окраску, флаводекстрины – жёлтую, ахродекстрины и мальтодекстрины перестают давать реакцию с йодом

Реактивы: крахмал (0.5% раствор), вода дистиллированная, раствор иода

Приборы и материалы: пробирки, водяная баня, пипетки, шпатели

Задание: Проведите эксперимент. Объясните происходящие изменения. Напишите уравнения реакций

Ход работы

Получение ферментного препарата амилазы слюны: ополосните рот водой для удаления остатков пищи. Затем наберите 10-20 мл дистиллированной воды и подержите ее во рту 2-3 минуты. Слейте все в стакан.

В чистую пробирку прилейте 1 мл раствора амилазы слюны. Добавьте 2 мл 0.5% раствора крахмала. Все перемешайте. Поставьте пробирку в штатив при комнатной температуре. Через каждые 2-3 минуты берите пробы на анализ. Для этого к 2-3 капля анализируемой смеси, помещенной на предметное стекло, добавляйте по 1 капле раствора йода. О степени гидролиза крахмала судите по окрашиванию иода. .

Вопросы по работе

1. Какие соединения относятся к углеводам? Классификация углеводов
2. Строение полисахаридов. Основные представители полисахаридов
3. Назовите основные функциональные группы моносахаридов
4. Назовите основные качественные реакции, используемые для определения функциональных групп моно-, ди- и олигосахаридов
5. Какие существуют способы получения моносахаридов?
6. Химические свойства моносахаридов.
7. Объяснить, почему для незрелого зеленого яблока наблюдается йодная реакция, а для зрелого яблока такая реакция отсутствует