

Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Курта Сергій Андрійович

ПРИРОДНІ ВУГЛЕВОДИ ТА ПОЛІСАХАРИДИ

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

Івано-Франківськ
2016

УДК 663 (547-3);

ББК 24.2(24я73)

К 93

Друкується відповідно до рішення вченої ради Інституту природничих наук ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, протокол № 7 від 21 квітня 2016 р.

Рецензенти: **Реутський В. В.**, доктор технічних наук, професор, кафедра технології органічних продуктів (спеціальність технологія бродильних виробництв і виноробства). Національний університет “Львівська політехніка” МОН Україна м. Львів.

Токарев В.С. доктор хімічних наук, професор, кафедра органічної хімії Національний університет “Львівська політехніка” МОН України, м. Львів.

Староста В.І. доктор педагогічних наук, кандидат хімічних наук, професор кафедри фізичної і колоїдної хімії Ужгородського національного університету, МОН Україна м. Ужгород.

Курта С.А. Природні вуглеводів та полісахариди. Навчальний посібник. Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника. – Івано-Франківськ, 2016. –100 с.

Навчальний посібник є рукопис, який містить теоретичні основи з будови та способів отримання, фізичних та хімічних властивостей і використання вуглеводів та полісахаридів природного походження в тому числі в складі виноградного вина. У роботі розглянуто класифікацію та походження природних вуглеводів і полісахаридів, походження моносахаридів, дисахаридів та полісахаридів. Особлива увага приділена таким представникам: глюкозі, фруктозі, мальтозі, целобіозі, лактози, сахарозі, трегаллозі, крохмалю, амілозі, глікогену, целюлозі, ксантановій камеді, аміноцукрам та їх модифікованим похідним, в тому числі в складі виноградного суслу та вина. Приведені їхні особливості будови, добування, застосування, хімічні властивості та використання, а також принципи сенсорного аналізу виноградних вин. Посібник розрахований для студентів вищих навчальних закладів та спеціалістів в галузі добування та переробки природних вуглеводів та полісахаридів.

ISBN 978-966-8969-84-3

УДК 663 (547-3);

ББК 24.2(24я73)

© ПНУ ім.В.Стефаника

© Курта С.А.

Зміст

Передмова	4
Розділ 1. Моносахариди	8
1.1. Особливості будови	8
1.1.2. Циклічна структура моносахаридів.....	11
1.1.3. Мутаротація.....	13
1.1.4. Глікозиди.....	17
1.2. Одержання моносахаридів	22
1.2.1. Синтез моносахаридів.....	25
1.3. Хімічні властивості	27
1.3.1. Реакції моносахаридів.....	27
1.3.2. Доказ структури Д-глюкози.....	43
Розділ 2. Дисахариди	50
2.1. Відновлюючі дисахариди	50
2.1.1. Мальтоза.....	50
2.1.2. Лактоза.....	51
2.2. Не відновлюючі дисахариди	52
2.2.1. Гентибіоза і целобіоза.....	52
2.2.2. Сахароза.....	53
2.2.3 Тригалоza.....	53
Розділ 3. Полісахариди	55
Розділ 4. Аміноцукри.....	60
Розділ 5. Хімія вина.....	65
5.1. Хімічний склад винограду і вина.....	67
5.1.1. Моносахариди вина.....	67
5.1.2. Полісахариди вина.....	73
5.2. Традиції вживання вина та їжі.....	83
5.2.1. Вино та їжа: базові принципи поєднання.....	87
5.2.2. Сенсорний аналіз вина.....	91
Розділ 6. Питання для самоконтролю	95
Список використаних джерел	100

Вступ

Природні вуглеводи і полісахариди – це клас біомолекул, якого в природі із всієї біомаси найбільше. На вуглеводи припадає приблизно 80% сухої маси рослин і 2% маси тварин.

Вуглеводи надзвичайно поширені у рослинному і тваринному світі і мають виняткове значення в у життєвих процесах, оскільки є джерелом енергії для біологічних систем. Поряд з білками, нуклеїновими кислотами і ліпідами вони є основними компонентами, з яких формуються клітини організмів людей і тварин. Синтез вуглеводів з CO_2 і H_2O під дією світла і природного каталізатора хлорофілу (фотосинтез) є основою життєдіяльності рослинних організмів. Вуглеводи, один з основних харчових продуктів, що містяться в зерні злаків, картоплі, фруктах, овочах та інших природних продуктах. Вони та полісахариди широко використовуються для виробництва спирту, штучного волокна, паперу, вибухівки тощо.

В посібнику проведена класифікація, походження, особливості будови, одержання, вивчення хімічних властивостей, застосування, використання, поширення вуглеводів та природних полісахаридів.

Завдання посібника – допомогти студентам детально вивчити клас органічних сполук –вуглеводні та полісахариди. Посібник складається з анотації, змісту, вступу, 6-и розділів, питань для самоконтролю, списку використаних джерел. Робота викладена українською мовою на 100 сторінках, містить 120 хімічних формул і реакцій і 23 посилань на літературні джерела та 70 питань для самоконтролю.

В посібнику вперше систематизовано і узагальнено величезний матеріал, опублікований у відомих виданнях та монографіях по хімії природних вуглеводів та полісахаридів і викладено у стислій формі, інформацію, що дає можливість студентам і аспірантам за короткий період швидко ознайомитися з усіма типовими класами вуглеводів та природних полісахаридів. Представлена робота допоможе викладачу, студенту ознайомитися з основним хімічним складом вин, застосовуваними

сенсорного аналізу, їх асортиментом та показниками якості, а також атрибутикою під час споживання вин різних марок.

Вуглеводи відіграють значну роль у складних біохімічних процесах метаболізму живих організмів і порушення їхнього обміну призводить до деяких хвороб (цукрового діабету, уражень печінки, нервової системи тощо). Такі вуглеводи, як рибоза і дезоксирибоза входять до складу нуклеїнових кислот, які забезпечують збереження і відтворення генетичної інформації.

У живих організмах вуглеводи виконують певні функції, найважливішими з яких є структурні, енергетичні, захисні, транспортні. Вуглеводи виконують роль транспортерів – виводять з організму і знезаражують отримання речовини. Функція біологічно-активних сполук – вуглеводів і полісахаридів являється ключовою в процесах молекулярного природнього пізнання.

Вуглеводами (аквакарбонами) називаються сполуки загальної формули $C_n(H_2O)_n$, з чим і пов'язана їх назва (К. Шмідт, 1844 р. – *карбон і вода*). За хімічною класифікацією вуглеводи відносяться до *гідроксиальдегідів* або до *гідроксикетонів*, тобто, до сполук зі змішаними функціями, які містять одночасно гідроксильні групи та альдегідну або кетонну групи. Вуглеводи називаються також *цукрами*, або *сахаридами* (*карбогідратами*).

Для української хімічної термінології вуглеводів питання щодо користування родоначальними термінами *цукор* і *сахар* остаточно ще не вирішене. За рекомендаціями УНКоХіТерН пропонується керуватися правилом: слову *сахар* відповідає англійський термін *sacchar*, наприклад *сахарид* (*saccharide*), *полісахарид* (*polysaccharide*), *сахароза* (*saccharose*) тощо; а слову *цукор* - англійський термін *sugar*, наприклад, клас *цукри* (*sugars*), *аміноцукор* (*aminosugar*) тощо.

Оскільки вуглеводи відносяться до поширеного класу природних сполук, правилами IUPAC дозволяється використовувати для них тривіальні

назви. Такі назви для найпростіших вуглеводів закінчуються на (-оза) (рибоза, глюкоза, фруктоза, сахароза, цулюлоза).

Вуглеводи поділяються на дві великі групи: *моносахариди* і *полісахариди*. Моносахаридами (монозами) називаються прості вуглеводи. Полісахаридами називаються складні вуглеводи, здатні гідролізуватися на моносахариди.

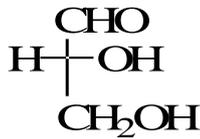
Загальна назва моносахаридів складається з назви числівника, що відповідає загальній кількості атомів вуглецю (три-, тетра-, пента-, гекса- тощо), і закінчення *-оза*. Наприклад, вуглеводи з чотирма атомами вуглецю – тетрози, з п'ятьма - пентози тощо.

За функціональною групою моносахариди поділяють на *альдозу* (*альдегід* + *оза*, гідроксиальдегіди) і *кетозу* (*кетон* + *оза*, гідроксикетони). Повну загальну назву моносахариду утворюють з префікса *альдо-* або *кето-*, до якого додають назву числівника і закінчення (суфікса) *-оза*. Наприклад, моносахариди пентози $C_5H_{10}O_5$ називаються *альдопентозами* з альдегідною групою (рибоза, арабіноза, ксилоза, ліксоза) і *кетопентозами* з карбонільною групою (рибулоза, ксилулоза), а *гексози* $C_6H_{12}O_6$ - *альдогексозами* і *кетогексозами* відповідно. Найбільше значення з природних сахаридів мають пентози та гексози, причому триози (гліцериновий альдегід, дигідроксиацетон) не вважаються сахаридами внаслідок суттєвої відмінності їх хімічних властивостей від властивостей інших моносахаридів, а тетрози в природі не зустрічаються.

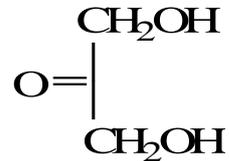
Полісахариди поділяють на *цукроподібні*, або *олігосахариди* (дисахариди, трисахариди тощо), і *нецукроподібні* (крохмаль, целюлоза, або клітковина).

Розділ 1. Моносахариди

1. 1. Особливості будови. У природі найпоширенішими моносахаридами є пентози і гексози, здебільшого групи альдоз. Родоначальниками генетичного ряду моносахаридів є хіральный гліцериновий альдегід для альдоз, і дигідроксиацетон для кетоз:

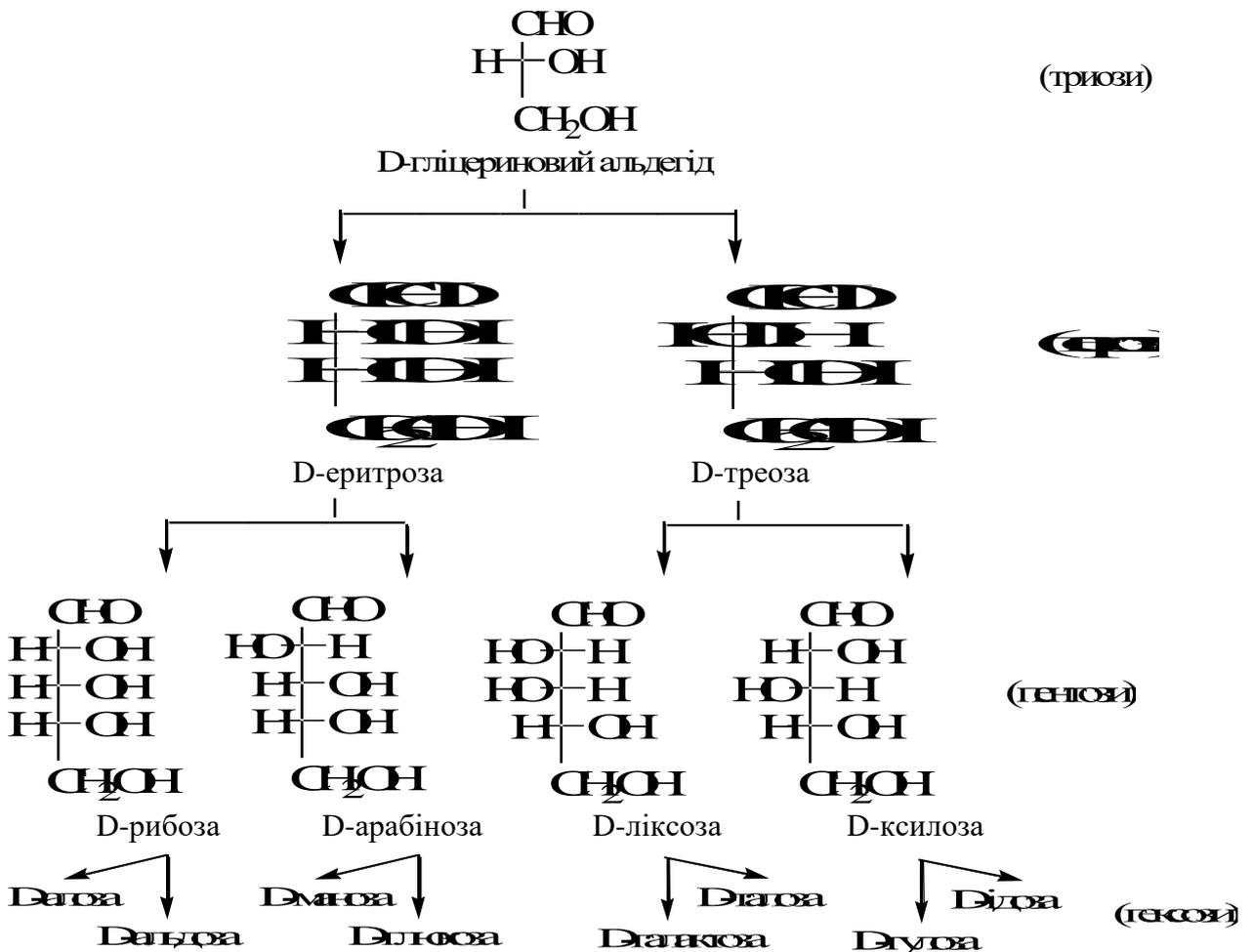


гліцериновий альдегід



дигідроксиацетон

З цих сполук можна отримати синтетичним методом інші моносахариди, які утворюють генетичний ряд. Віднесення вуглеводів до D- або L-ряду залежить від конфігурації нижнього хірального вуглецевого атома на відміну від гідроксикислот і амінокислот, для яких конфігурація визначається за верхнім хіральним атомом. Генетичний ряд D-альдоз представлений на схемі:



Аналогічна картина спостерігається для L-гліцеринового альдегіду. Використавши в якості родоначальника кетоз дигідроксиацетон, можна побудувати по аналогії генетичний ряд D-кетоз:

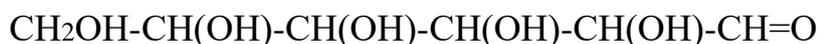
Тривіальні назви тетра- і пентакетоз утворені з назв відповідних за структурою альдоз із суфіксом *-улоза*.

Для моносахаридів існують також систематичні назви за правилами IUPAC. Так, назва альдоз утворюється за допомогою конфігураційних префіксів, які відповідають основній назві без закінчення *-за*. Конфігураційний префікс - проекція Фішера відповідної основи без урахування верхнього (карбонільного) і нижнього атомів вуглецю, що позначаються, наприклад: *D-еритро-* (це проекція D-еритрози без верхньої СНО- і нижньої СН₂ОН-групи), *D-арабіно-*, *D-глюко-*. Далі до конфігураційного префікса додають назву основи (тетроза, пентоза, гексоза тощо) із закінченням *-оза*, наприклад: *D-треоза* (тривіальна назва) => *D-трео-тетроза* (систематична назва), *D-арабіноза* => *D-арабіно-пентоза*, *D-глюкоза* => *D-глюко-гексоза*. Аналогічно утворюють назви кетоз, але за основу конфігураційного префікса беруть той, що відповідає основі альдоз від нижнього атома вуглецю до кетогрупи. Наприклад, для D-фруктози застосовується конфігураційний префікс *арабіно-*, оскільки конфігурація D-фруктози від нижньої СН₂ОН-групи до кетогрупи відповідає конфігурації альдози - D-арабінози. При цьому закінчення *-а* змінюють на *-улоза*, а положення кетогрупи позначають локантом, наприклад: D-еритрулоза => *D-гліцero-2-тетрулоза*, D-фруктоза => *D-арабіно-2-гексулоза*, D-тагатоza => *D-ліксо-2-гексулоза*. Складніші правила для похідних моносахаридів.

Найпоширенішими моносахаридами є D-глюкоза (виноградний цукор) і D-фруктоза (фруктовий цукор). Так, глюкоза міститься у винограді та більшості солодких фруктів, входить до складу дисахаридів (мальтоза, лактоза тощо), полісахаридів (крохмаль, клітковина, глікоген, декстрини тощо). Фруктоза також міститься переважно в солодких фруктах, але у

меншій кількості, ніж глюкоза, а крім того, у меді, помідорах; входить до складу дисахариду сахарози, полісахариду інуліну тощо.

На підставі вивчення хімічних властивостей глюкози (в реакціях відновлення, ацилювання, окиснення, утворення оксимів) А. Байєром і Р.Фіттігом (1870 р.) була визначена її структурна формула:



Пізніше Е. Фішер дослідив просторову конфігурацію глюкози та фруктози і запропонував для них сучасні проєкційні формули:



Ці формули називаються *відкритими* або *ланцюговими* (карбонільними) Фішера.

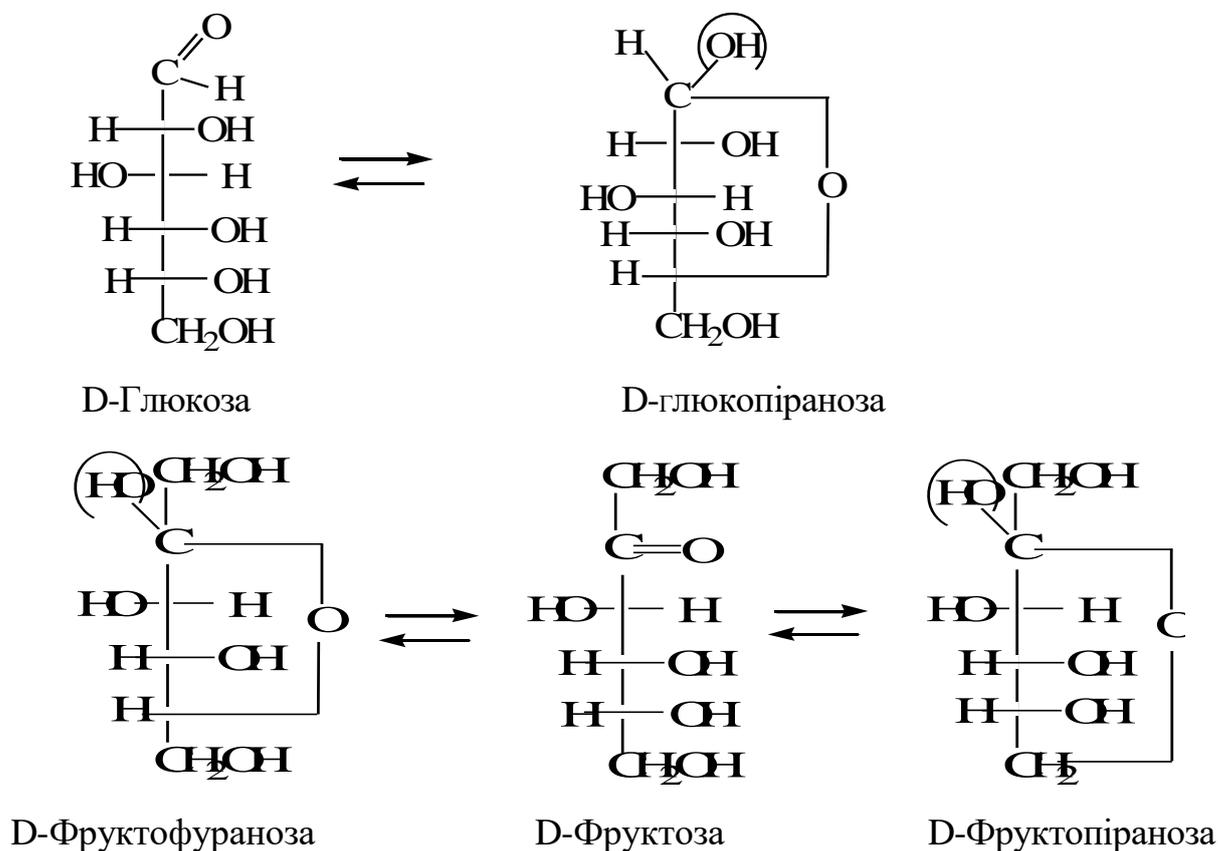
Нумерацію починають з того кінця ланцюга, до якого ближче перебуває оксогрупа. Застосовують також позначення α -, β - тощо по відношенню до оксогрупи.

Було встановлено, що один гідроксил за хімічними властивостями реакційноздатніший і відрізняється від чотирьох інших гідроксилів.

Крім того, незважаючи на здатність сполук на зразок глюкози до реакцій, характерних для оксогруп (взаємодія з HCN, окиснення аміачним розчином оксиду срібла, відновлення до шестиатомного спирту, утворення озазону з фенілгідразином), вони не взаємодіють з гідросульфїтом NaHSO₃, не забарвлюють розчини фуксинсульфїтної кислоти, не вступають у реакції конденсації та полімеризації. Це свідчить про існування іншої форми моносахаридів, так званої *циклїчної*, або *напївацетальної* (кільчастої, форми О. Коллі - Б. Толленса), яка виникає, наприклад, для глюкози і фруктози.

1.1.2. Циклічна структура моносахаридів

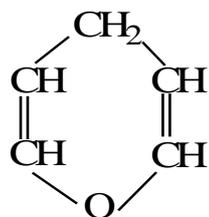
Напівацеталь глюкози утворюється внутрішньомолекулярним способом при взаємодії карбонільної групи з гідроксилом біля δ -вуглецевого атома, а фруктози - при взаємодії карбонілу з гідроксилом біля γ - або δ -вуглецевих атомів за схемою:



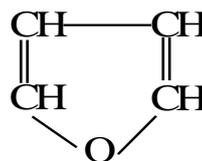
При цьому виникає новий хіральний центр, або аномерний атом вуглецю. Напівацетальний гідроксил відрізняється за хімічними властивостями від чотирьох інших гідроксилів. Його називають *глікозидним гідроксилом* (у формулі він обведений колом).

Таутомерія циклічної та відкритої форм називається *циклоланцюговою таутомерією*.

Напівацеталі існують у шестичленній *піранозній формі* (δ -формі), назва якої походить від циклу пірану, і п'ятичленній *фуранозній* (γ -формі) - від циклу фурану:



γ-Піран



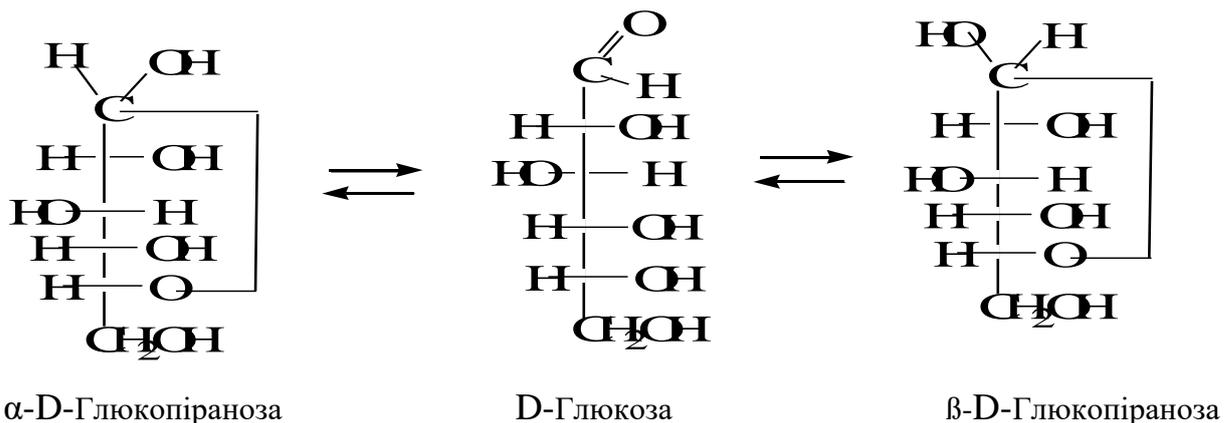
Фуран

Напівацетальна форма характерна для кристалічного стану гексоз. В ІЧ-спектрах кристалічної глюкози відсутні смуги поглинання >C=O групи.

У водних розчинах утворюється рівноважна суміш циклічної і відкритої форм, оскільки таутомерія проходить лише у водних розчинах, тобто моносахариди вступають в реакції як у циклічній, так і у відкритій формі. При цьому згідно з принципом Ле-Шательє, якщо тільки відкрита форма починає реагувати з яким-небудь реагентом, таутомерна рівновага зсувається в бік відновлення концентрації сполук відкритої форми.

Загалом циклічна будова моносахаридів являє собою α - або β -форми, які називаються *аномерами* (від грецьк. *ано* — зверху).

Аномери — діастереоізомери, що розрізняються між собою лише конфігурацією при аномерному, або напівацетальному, атомі вуглецю. Аномери мають різні температури топлення, різні кути обертання площини поляризованого світла і є діастереоізомерами між собою, але не енантіомерами. Для α -форми характерне розташування глікозидного гідроксилу з того самого боку, що і гідроксил, який визначає конфігурацію моносахариду в цілому (D- або L-) і бере участь в утворенні циклу. β -форма існує при розміщенні даних гідроксилів по різні боки циклу. Рентгеноструктурний аналіз підтвердив, що група OH при аномерному атомі вуглецю C1 розташована з правого боку для α - D-ряду і з лівого - для β -D-ряду:



+ ст. 425-429

1.1.3. Мутаротація

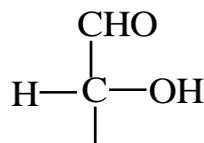
Відомо, що свіжоприготовлений розчин α -D-глюкози обертає площину поляризованого світла вправо на кут 112° , а розчин β -D-глюкози також вправо, але на 19° . При розчиненні однієї з цих форм у воді завжди відбувається часткова ізомеризація одного аномеру в інший через стадію відкритої форми до встановлення рівноваги між ними з кінцевим кутом обертання $52,7^\circ$. Така зміна значення кута обертання моносахаридів у часі називається *мутаротацією* (від лат. *mutare* – змінювати, *rotatio* - обертання), або *аномеризацією*.

Встановлено, що у водному розчині глюкози при 25°C міститься 36% α -D-глюкопіранози і 64% β -D-глюкопіранози. Тільки приблизно 0,02% D-глюкози у таких розчинах існує у відкритій формі, але, як вже було зазначено, цього вистачає для перебігу хімічної реакції за карбонільною групою.

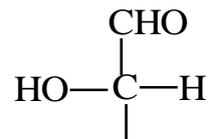
Таким чином, глюкоза існує в основному в піранозній формі. Фуранозна форма для глюкози вважається нестійкою переважно внаслідок напруження валентних кутів у циклі. Однак для альдотетроз фуранозна форма є по суті єдиною можливою формою існування моносахаридів у кристалічному стані. Фуранозна форма більш характерна для фруктози, водний розчин якої після мутаротації складається приблизно з

76% β-D-фруктопіранози, 20% β-D-фруктофуранози і 4% α-D-фруктофуранози.

Відмінність конфігурації іншого, часто другого зверху, хірального вуглецевого атома викликає утворення *епімерів*. **Епімери** – діастереоізомери з декількома хіральними атомами, що відрізняються конфігурацією лише при одному (епімерному) атомі. Наприклад, D-глюкоза і D-маноза, D-алоза і D-альтроза, D-галактоза і D-талоза тощо є між собою епімерами:

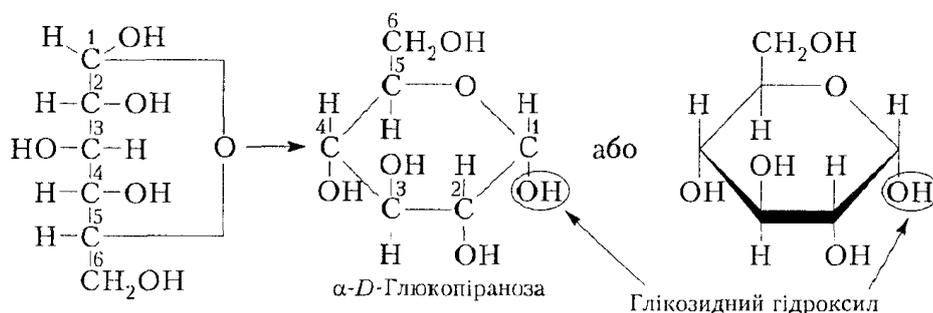


Глюкоза

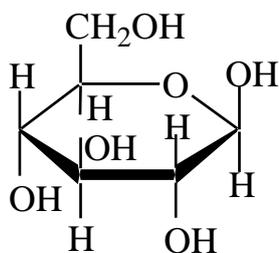


Маноза

Будову моносахаридів у циклічній формі зручно зображати *перспективними формулами У. Хеурса* (1929 р.). При цьому атоми, розміщені у формулі Коллі -Толленса зліва, розташовуються зверху, а розміщені справа – внизу площини кільця. Біля п'ятого вуглецевого атома водень розташований внизу, оскільки для утворення кисневого містка C5-O необхідний поворот частини молекули навколо валентної осі C4-C5 для замикання циклу:

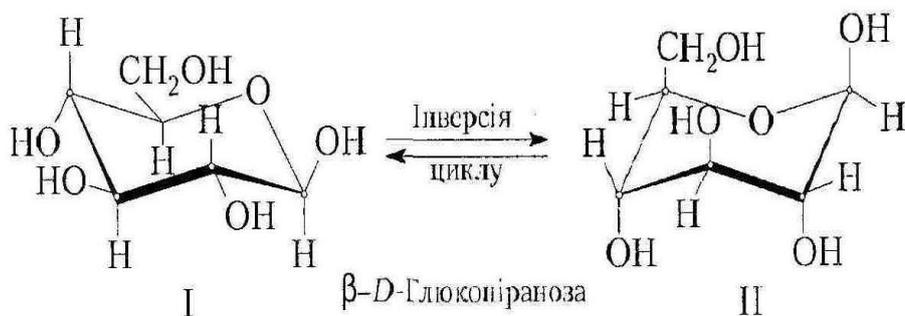


Аналогічно для β-D-глюкопіранози отримаємо:



β -D-Глюкопіраноза

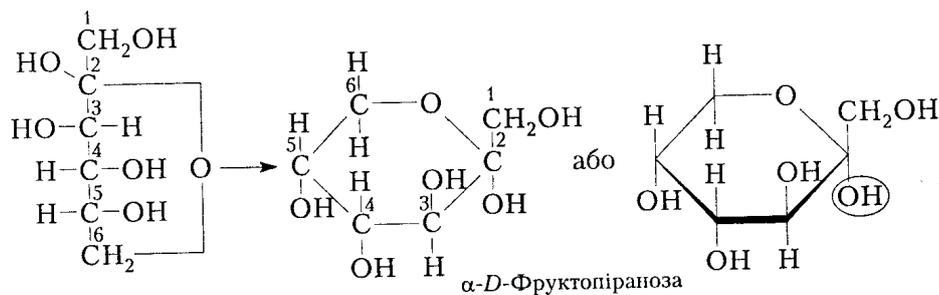
Насправді глюкоза і фруктоза, як і всі шестичленні цикли, не мають плоскої будови, а існують у вигляді просторових конформерів у формі ванни (шість конформерів) або в енергетично вигіднішій формі крісла (два конформери) :



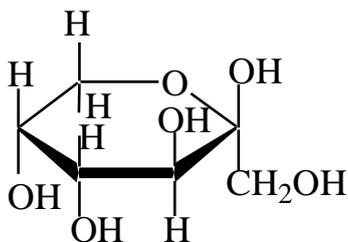
При цьому конформер I у формі крісла переважає, оскільки містить всі великі об'ємні замісники OH і CH_2OH в екваторіальному положенні, а в конформері II вони знаходяться в аксіальному (паралельному) положенні. Внаслідок такої максимальної термодинамічної стійкості конформеру I β -D-глюкоза та целюлоза на її основі значно поширені в природі.

Для зручності будемо застосовувати формули Хеурса, пам'ятаючи, що реально молекули моносахаридів існують у тій чи іншій конформаційній будові.

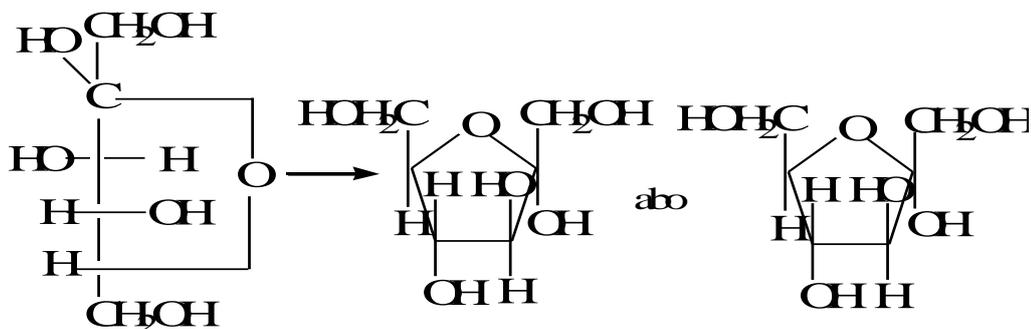
Відповідно для фруктози, як це було показано на прикладі глюкози, можна навести піранозну і фуранозну формули Хеурса:



Аналогічно для β -D-фруктопіранози отримуємо:

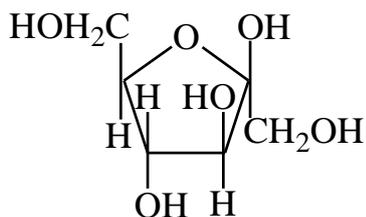


β -D-фруктопіраноза



α -D-фруктофураноза

Аналогічно для β -D-фруктофуранози отримуємо:

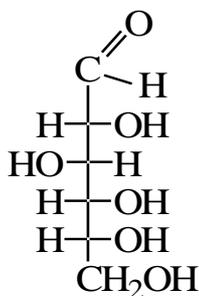


β -D-фруктофураноза

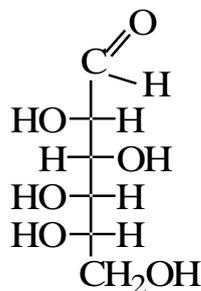
Таким чином, для вуглеводів характерні всі основні види ізомерії: структурна, стерична і конформаційна.

Альдогексози у відкритій формі містять чотири хіральних атоми вуглецю, і, отже, загальна кількість стереоізомерів для них становить $2^n = 2^4 = 16$. Ці 16 ізомерів утворюють вісім пар енантіомерів: вісім D-ряду і вісім L-

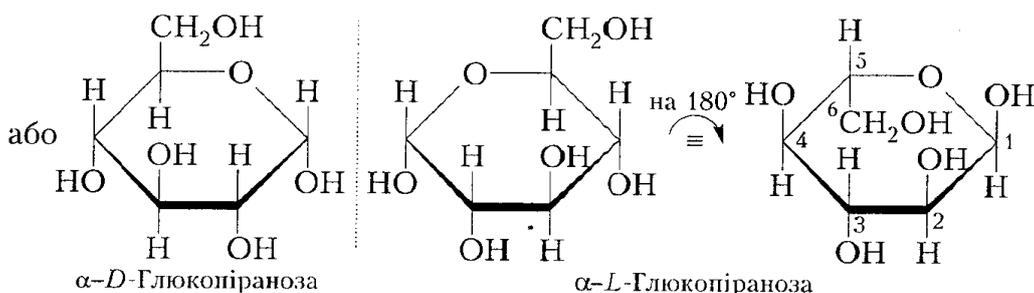
ряду (див. генетичний ряд альдоз). Усі 16 енантіомерів відомі, причому більшість L-ізомерів отримано синтетичним шляхом. При напівацетальній формі для альдогексоз кількість хіральних центрів збільшується до п'яти і альдогексозам відповідають вже $2^5 = 32$ стереоізомери, тобто кожний з них існує в α - або β -формі:



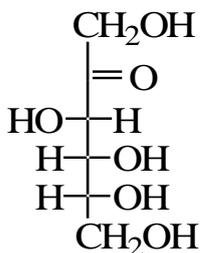
D-Глюкоза
(природна)



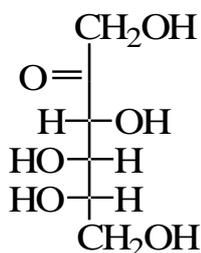
L-Глюкоза
(синтетична)



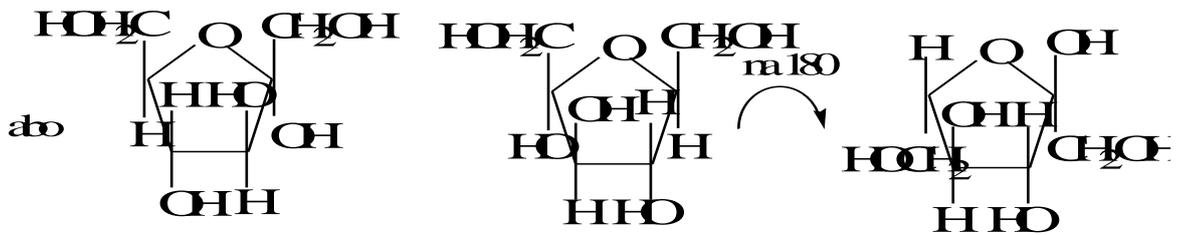
Для кетогексоз, що містять три хіральні атоми вуглецю у відкритій формі, кількість стереоізомерів досягає $2^3=8$, які утворюють чотири пари енантіомерів: чотири D-ряду і чотири L-ряду:



D-фруктоза (природна)



L-фруктоза (синтетична)

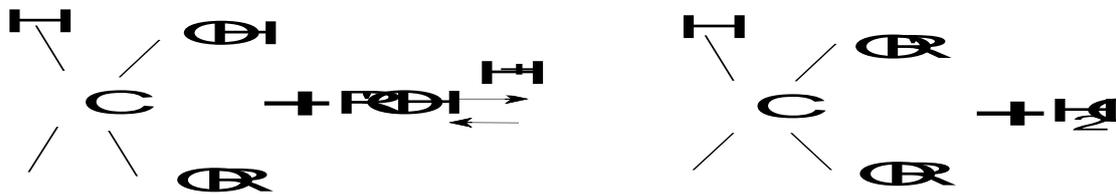


α -D –Фруктофураноза

α -L–Фруктофураноза

1.1.4.Глікозиди

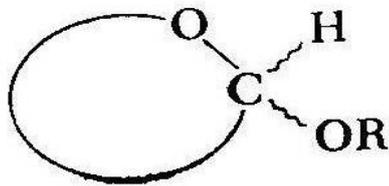
Реакції простих півацеталів або півкеталів з спиртами утворюють відповідно ацеталі або кеталі.Альдози та кетози також дають ацеталі і кеталі.



Півацеталь

ацеталь

В хімії вуглеводів подібні речовини називають **глікозидами**.

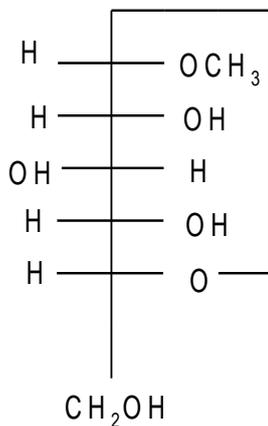
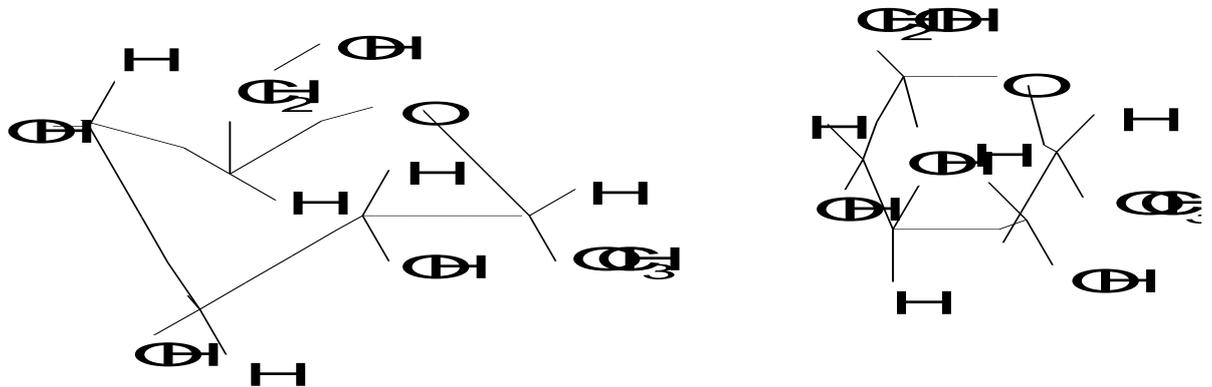


Глікозид в загальному вигляді,м показаний тільки аномерний атом вуглецю.Циклічні глікозиди, існуючі у вигляді шестичленних кілець, мають назву піранозиди. Циклічні глікозиди, кільце яких містить п'ять атомів,називаються фуранозидами.



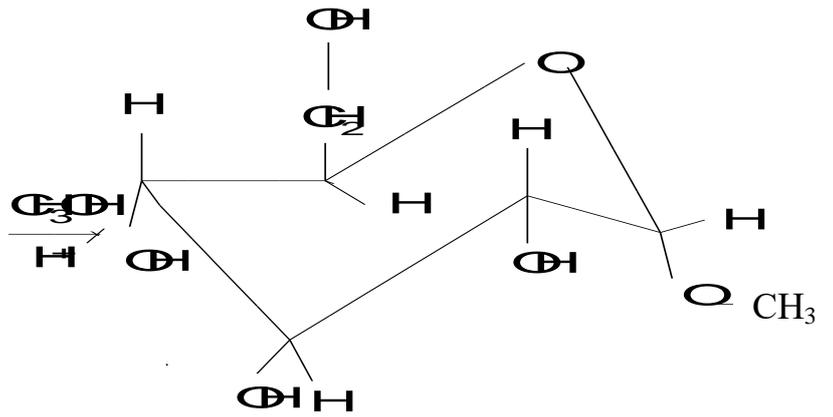
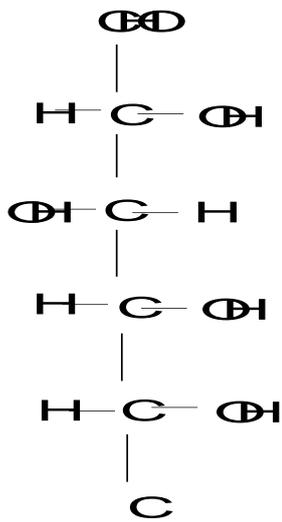
Піранозид в загальному вигляді; фуранозид в загальному вигляді;
В природі широко розповсюдені глікозиди глюкози – глюкозиди.

Нижче дані різні способи зображення одного і того ж α -D-глюкопіранозида.



Різні способи зображення одного і того ж метил α -D-глюкопіранозида.

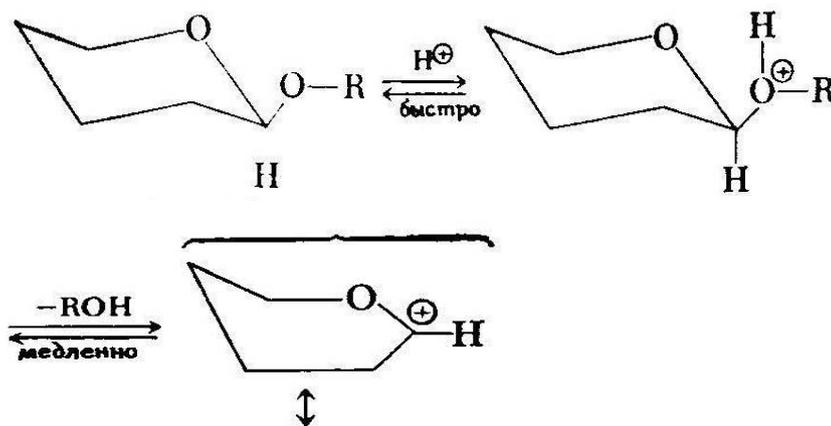
При синтезі глікозидів з допомогою реакції моносахаридів з спиртами в присутності кислоти одержують звичайно ацеталі і кеталі. Так названий аглікон (що означає «які не містять цукор») приєднується до вуглеводів через атом кисню, тому більш точно називати утворений продукт O-глікозидом. Реакції утворення глікозидів проводять, як правило, в дуже м'яких умовах, так що спирт не може перетворитись в ефір, в реакцію вступає тільки гідрокильна група при глюкози:



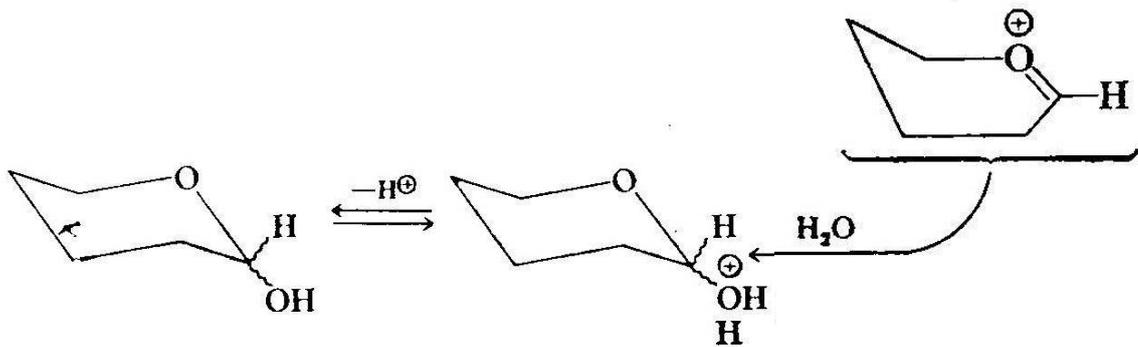
D-глюкоза
(утворюється також β -аномер)

метил- α -D-глюкопіранозид

Глікозидний зв'язок зустрічається в усіх природніх вуглеводах, і тому методи її розщеплення має велику роль при аналізі вуглеводів. Як і інші ацеталі або кеталі, глікозиди стійкі в слаболужних розчинах, але легко гідролізуються кислотами. Механізм такого гідролізу зображений нижче:

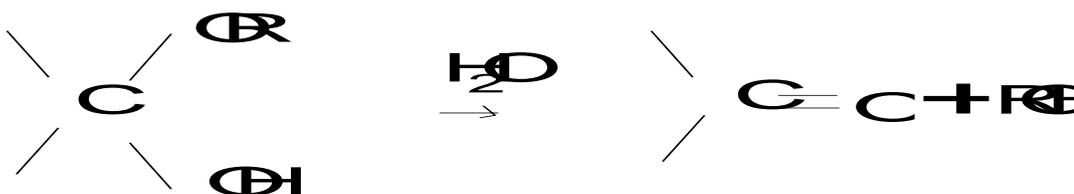


Глікозид в загальному вигляді;

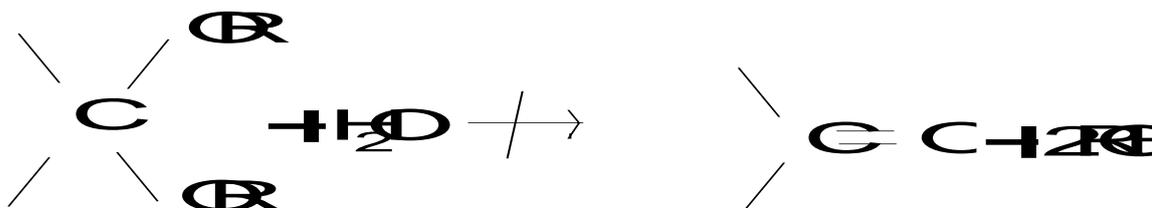


Не дивлячись на швидкість каталізуемого кислотами гідроліза, перевагу слід віддати *ферментативному гідролізу*. Річ в тім, що ферменти не тільки швидко розщиплюють глікозидні зв'язки, але і володіють високою селективністю. Так, наприклад, *алкогольдегідрогеназа* із дріжджів діє тільки на глікозидні зв'язки при C1 α -аномера глюкози. Напроти, β -D-глюкозидаза, яка міститься в емульсині мендаля, специфічна по відношенню до β -глюкозидним зв'язкам.

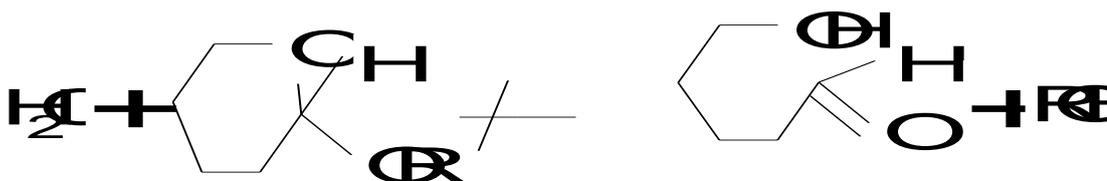
Півацеталі легко розщепляються, даючи карбонільні зв'язки і спирт.



А ацеталі, навпаки досить стійкі і не піддаються спонтанному гідролізу.



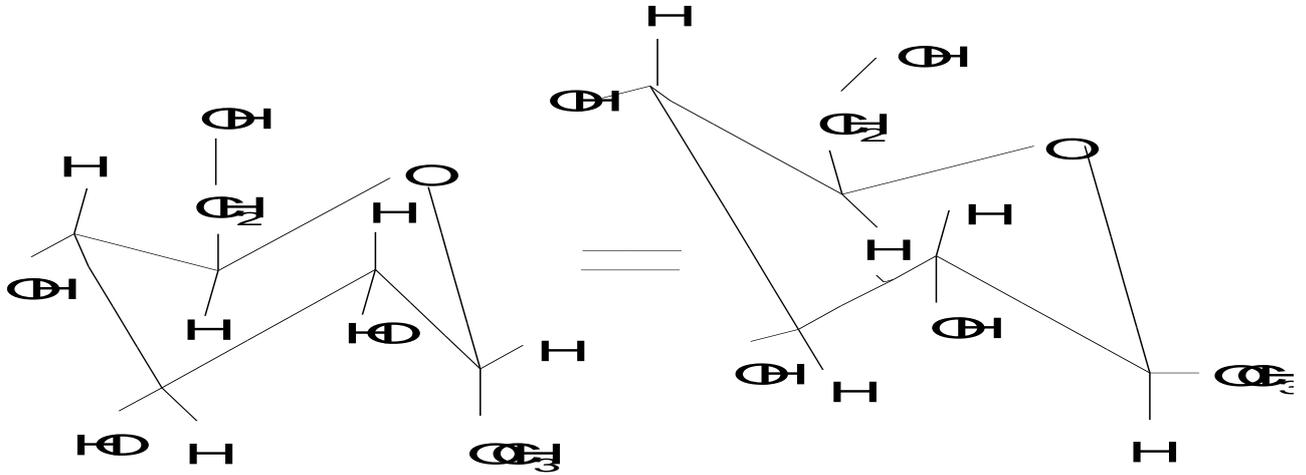
Глікозиди – це ацеталі. Тому вони не здатні спонтанно перетворюватись в відповідний моносахарид.



моносахарид

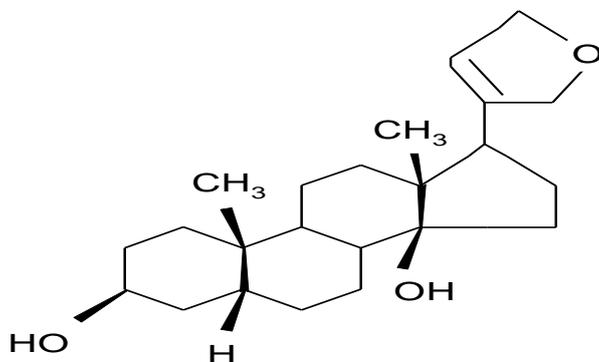
Для того, щоб між аномерними глікозидами спонтанно встановилась рівновага, вони повинні бути здатні утворювати вільний моносахарид, так як

саме він є проміжним з'єднанням при взаємоперетворенні α - і β -глюкозидів. В іншому випадку спонтанне взаємоперетворення аномernih глікозидів виключено. Виходячи з цього, фуранозиди і піранозиди не проявляють мутаротації.



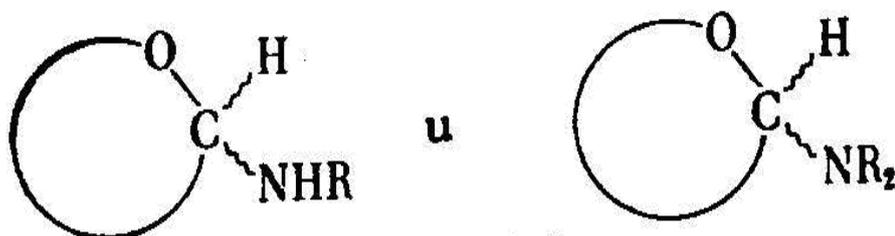
Спонтанного взаємного перетворення не відбувається

Найбільш цікаві аглікони. Багато природніх продуктів містять цукри, які з'єднані глікозидними зв'язками з цікавими агліконами. До простих глікозидів, представляючі інтерес з медичної точки зору, відносяться *сердечні глікозиди*, які містять стероїдний аглікон і використовуються для стимуляції серцевої діяльності. Із отруйної рослини наперстянки (*Digitalis purpurea*) можна екстрагувати суміш, відому під назвою *digitalis*. Ця суміш багата глікозидами, головним агліконом яких є дигетоксигенин - поліциклічний спирт, який використовується при серцевих захворювань.



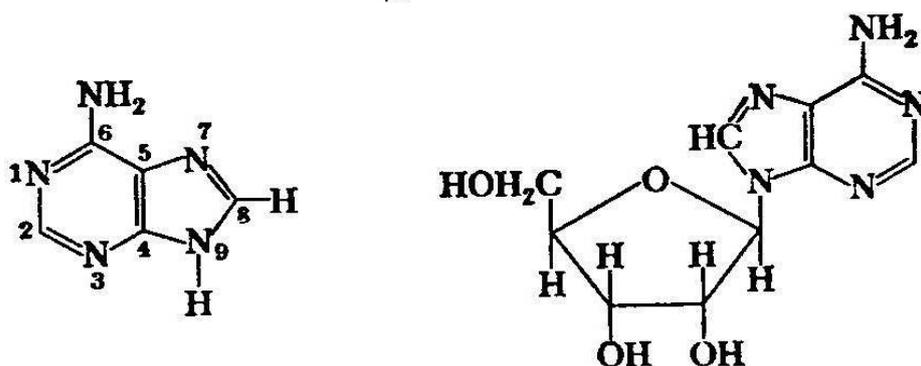
Дигетоксигенін

Крім О-глікозидів, існують і інші типи глікозидів, в яких аглікон приєднаний до цукру не через атом кисню, а через який-небудь інший атом. Наприклад, в N-глікозидах аглікон з'єднаний з С1 через атом азоту.



N-глікозиди в узагальненому виді.

До найважливих N-глікозидам відносяться нуклеозиди, які складаються із рибози або дезоксирибози і гетероциклічного аміна. Нижче приведена формула аденозина-нуклеозида, збудованого з аденіна і рибози.



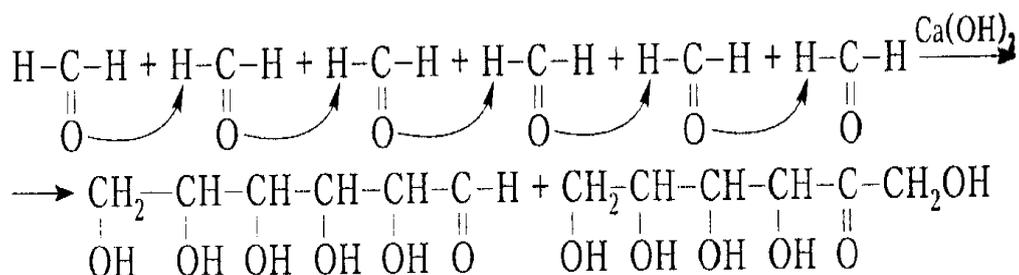
Аденін

нуклеозид, збудований з рибози і аденіну

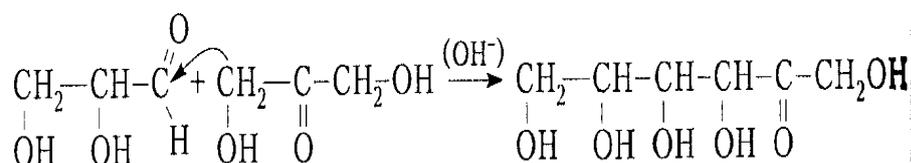
1.2. Одержання моносахаридів

Моносахариди можна отримувати за допомогою синтетичних методів, але в цьому не має потреби, оскільки вигідніше їх добувати з природних продуктів. Нижче наведено основні промислові та синтетичні методи одержання моносахаридів.

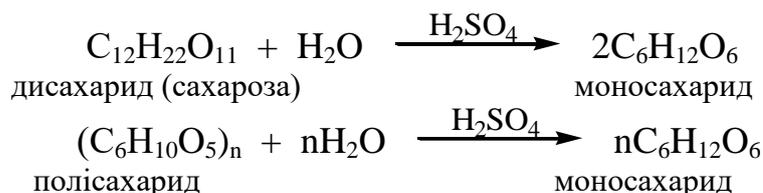
1. **Альдольна конденсація.** Першим синтезував цукристі речовини О. Бутлеров (1861 р.), який з формальдегіду під дією вапняної води одержав складну суміш гексоз (альдоз і кетоз):



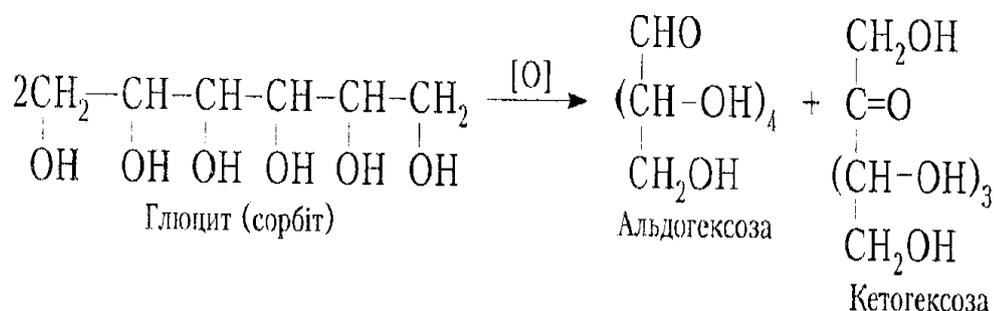
Пізніше Е. Фішер виділив з такої суміші рацемат D- і L-фруктози. Альдольна конденсація гліцеринового альдегіду і дигідроксиацетону також веде до утворення кетогексоз:



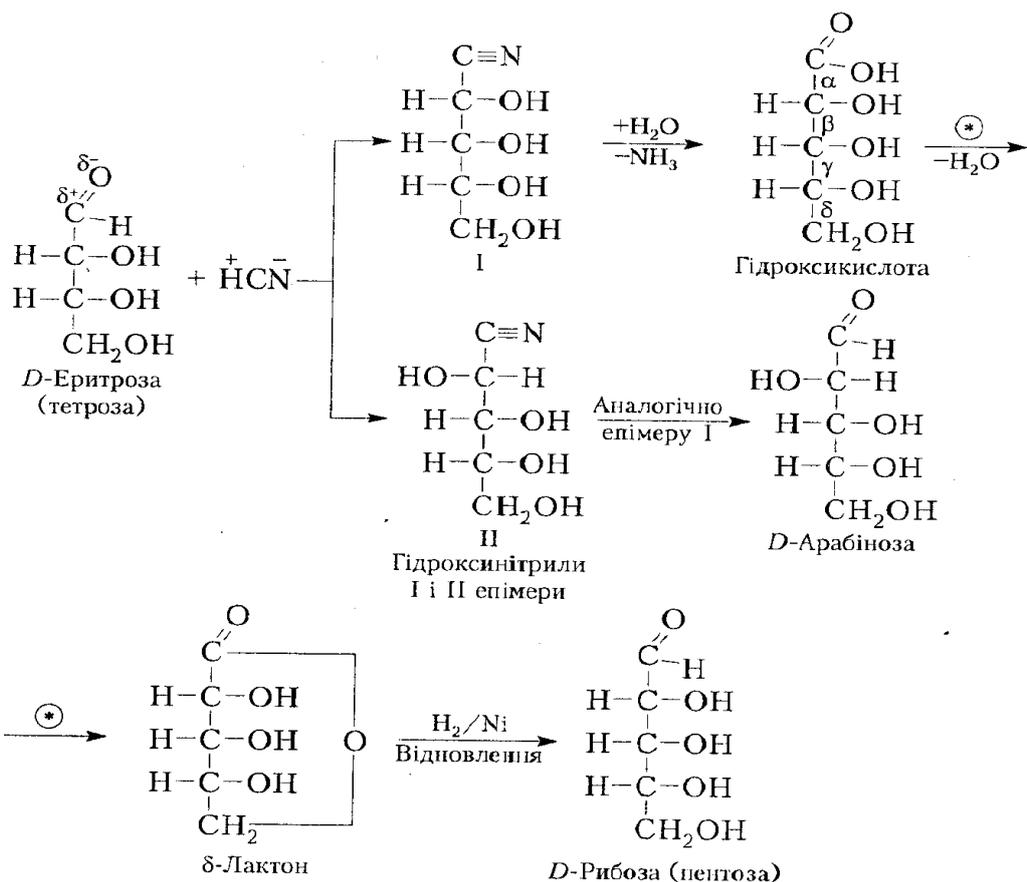
2. Гідроліз дисахаридів і полісахаридів. Цей метод основний для добування моносахаридів у промисловості:



3. Неповне окиснення шестиатомних спиртів. За звичайних умов при окисненні багатоатомних спиртів утворюється, як правило, суміш вуглеводів альдозної та кетозної природи:



4. Гідроксинітрильний синтез Г. Кіліані - Е. Фішера. Даним методом можна збільшувати довжину вуглецевого ланцюга моносахариду. Таким шляхом були отримані гептози, октози і навіть декози $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$, тобто з нижчих моносахаридів утворили вищі:

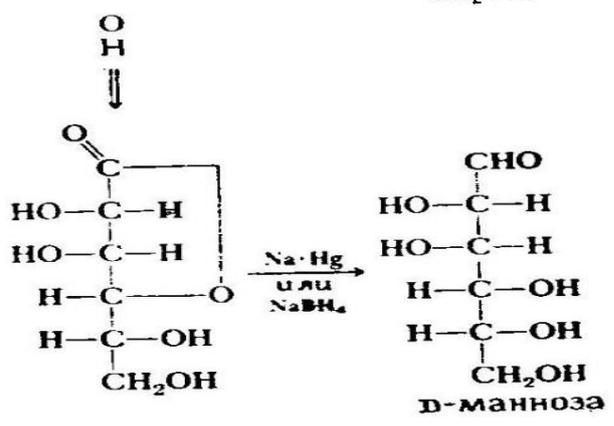
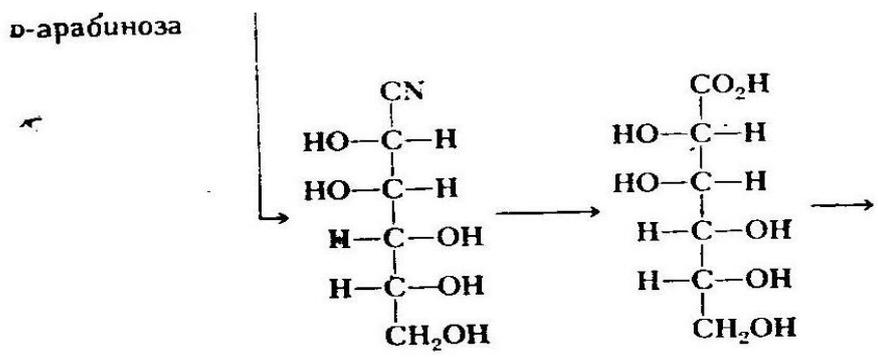
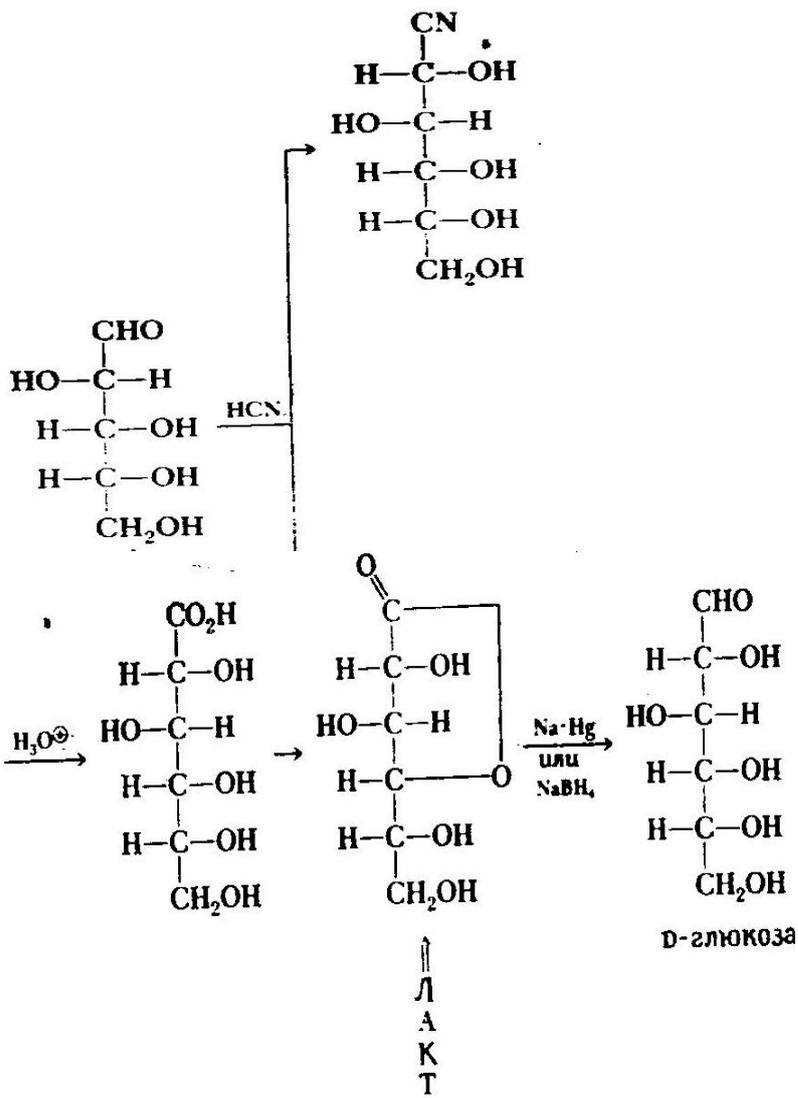


Гідроксинітрильний синтез відбувається завдяки здатності карбонільної групи моносахариду взаємодіяти з ціанідною кислотою з утворенням суміші епімерів (гідроксинітрилів I і II), що відрізняються конфігурацією верхнього хірального атома вуглецю C1. Такий гідроксинітрил гідролізують до відповідної гідроксикислоти, яка при нагріванні легко дегідратується з утворенням переважно стійкішого шестичленного δ-лактону порівняно з п'ятичленим γ-лактоном. Отриманий δ-лактон легше, ніж гідроксикислоту, відновити в альдопентозу дією амальгами натрію або каталітичного водню.

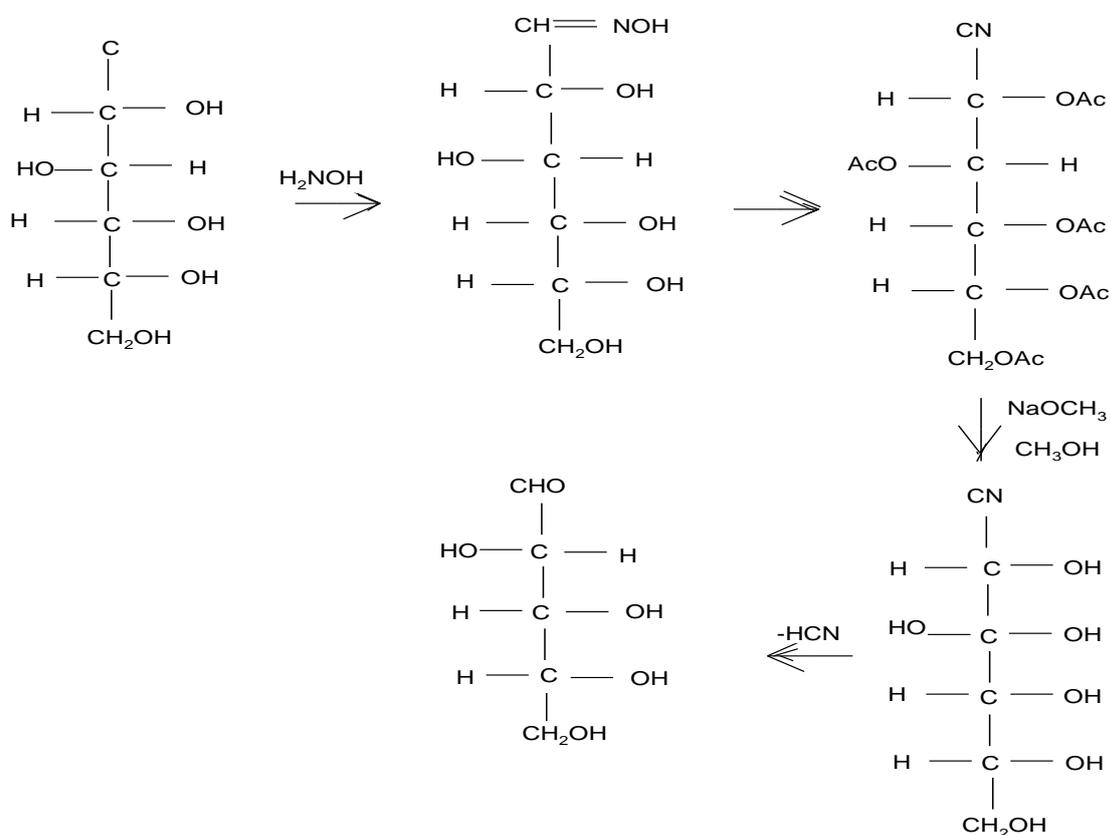
На схемі наведені перетворення лише для епімеру I, оскільки для епімеру II вони аналогічні.

1.2.1 Синтез і розклад моносахаридів;

Синтез по методу Кіліані- Фішера. Цей метод застосовується для збільшення довжини вуглеводного ланцюга альдози на один атом вуглевода, в результаті чого утворюються дві діастометричні альдоза.



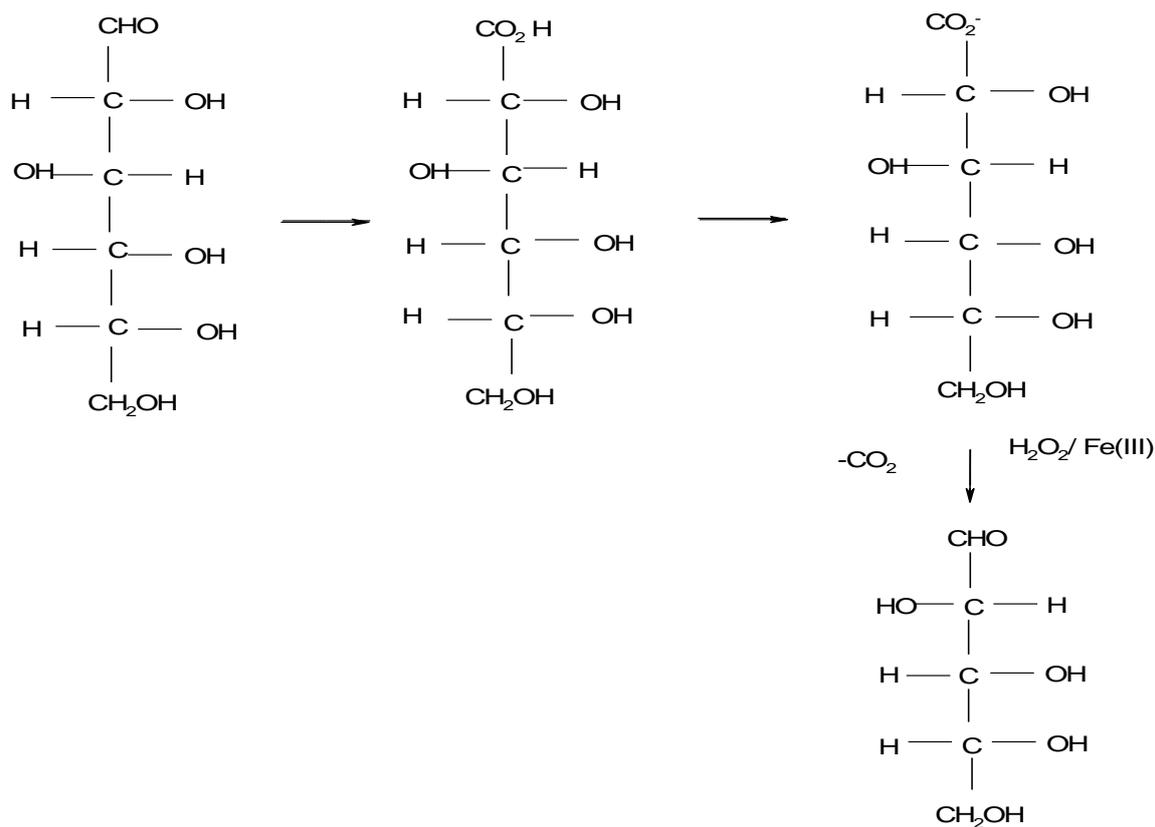
Вже на першій стадії синтезу утворюється ізомерні ціангідриди, після гідролізу і дегідратації яких утворюються лактони, які відновлюються до альдоз, які містять на один атом вуглевода більше, ніж вихідний моносахарид. Утворення D-глюкози і D-манози із альдопептози показано вище. Суміш дистереомерних продуктів можна розділити на різні стадії синтезу, але краще зробити перед останнім відновленням, так як розділення двох утворених цукрів буває спряжено з деякими труднощами. Ці ж реакції можна проводити в зворотньому порядку, якщо потребується скоротити вуглеводневий ланцюг моносахариду на один атом. Ця ретрореакція Кіліані-Фішера починається з перетворення альдози в оксим, при допомозі реакції з гідроксиламіном. Під дією оцтового ангідриду відбувається дегідратація оксиму до нітрилу. Ця реакція супроводжується ацетилюванням вільних гідроксильних груп вільних цукрів. Переетерифікація ацетилюваного продукту дає ціангідрин моносахариду, який в результаті відщеплення ціаністого водню, перетворюється в альдозу, яка містить на один атом вуглеводу менше, ніж вихідний цукор.



Синтез D-глюкози і D-манози за Кіліані-Фішером.

Перетворення D-глюкози в D-арабінозу при допомозі ретрореакції Кілліані-Фішера. В даному випадку получають тільки один кінцевий продукт, так як нові хіральні центри в реакціях не утворюються. Якщо для синтезу по Кіліані – Фішеру, беруть ціаністий водень в надлишку, щоб забезпечити високий вихід ціангідрину, для успішного протікання зворотної послідовності реакції (так названої дегідратації по Волю) потрібно неперервно видаляти утворений ціаністий водень.

Деградація по Руффу. Деградація альдоз по Руффу представляє собою вільнорадикальне декарбоксілювання солі гліконової кислоти, в результаті якого вуглецевий ланцюг альдози скорочується на один атом. Декарбоксілювання проводять сумішшю пероксиду водню і трьохвалентного заліза (так званий реактив Фентона). На жаль, вихід продукту складає всього біля 30-40%. Дегідратація глюкози по Руффу показана нижче.



Перетворення D-глюкози в D-арабінозу за допомогою деградації за Руффом.

1.3. Хімічні властивості

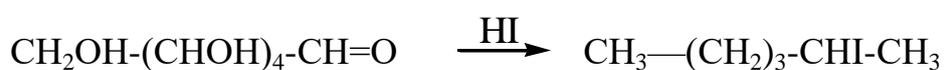
1.3.1. Реакції моносахаридів;

Унаслідок особливості будови моносахариди проявляють властивості спиртів, карбонільних сполук і напівапеталів. Розглянемо спочатку їх реакції для відкритої (карбонільної) форми.

Відновлення. При відновленні моносахаридів утворюються відповідні багатоатомні спирти, реакція зворотна до неповного окислення. Під дією сильних відновників на зразок HI відбувається їх повне відновлення. Наприклад, з глюкози отримують 2-йодогексан:

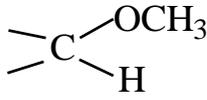
Глюкоза 2-Йодогексан

2. Окиснення. Моносахариди легко окиснюються і залежно від характеру

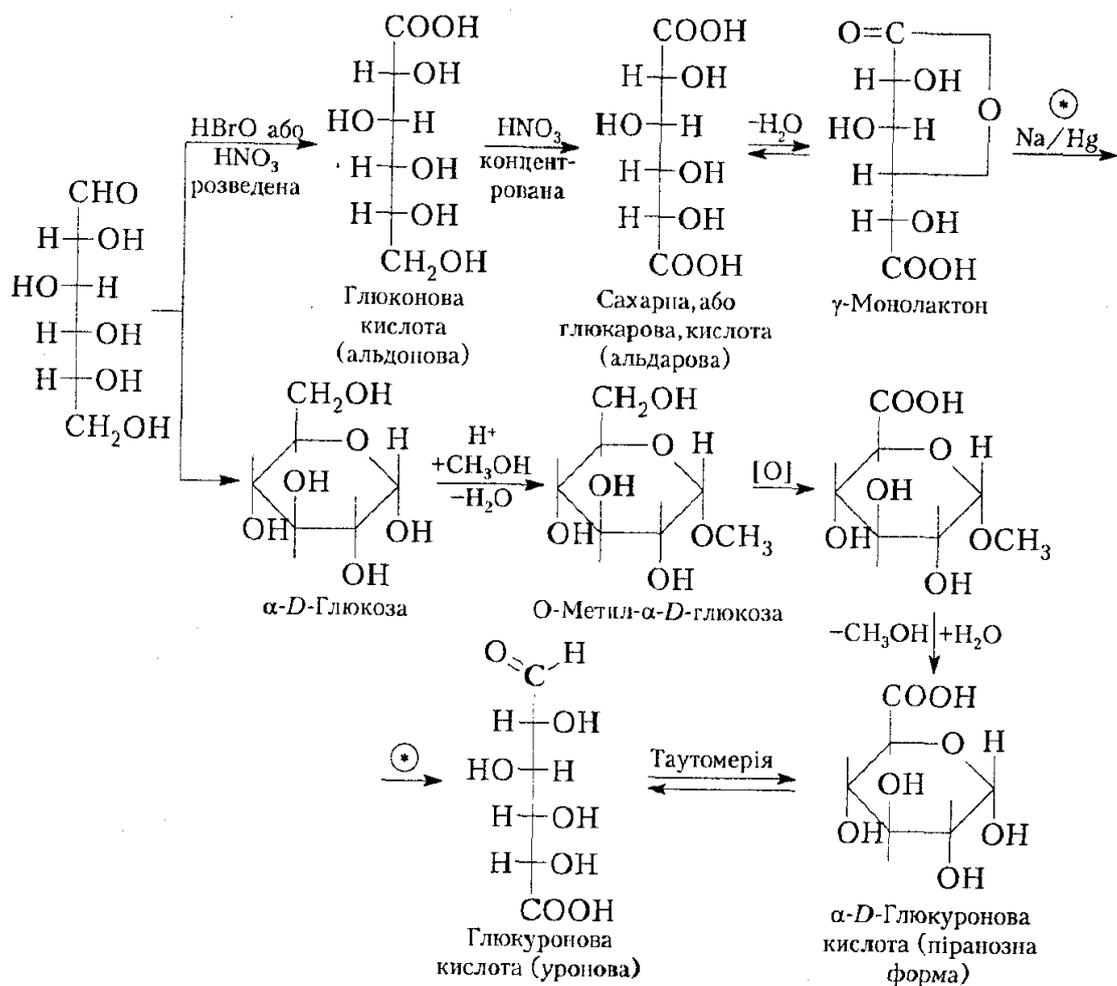


окисника дають різні продукти. Так, м'які окисники (HNO_3 , розведена або бромна вода) в кислих і нейтральних середовищах окиснюють тільки альдегідну групу з утворенням так званих *альдонових* кислот. При застосуванні сильнішого окисника моносахариди або альдо-нові кислоти окиснюються в *альдарові* (двоосновні). Так, з глюконової кислоти при окисненні первинної спиртової групи одержують сахарну кислоту. При окисненні добуваються переважно не самі кислоти, а їх лактони.

Уронові кислоти отримують шляхом окиснення похідних моносахаридів з попередньо захищеною альдегідною групою. Застосуванні захисту альдегідної групи пояснюється необхідністю її збереження від окиснення.

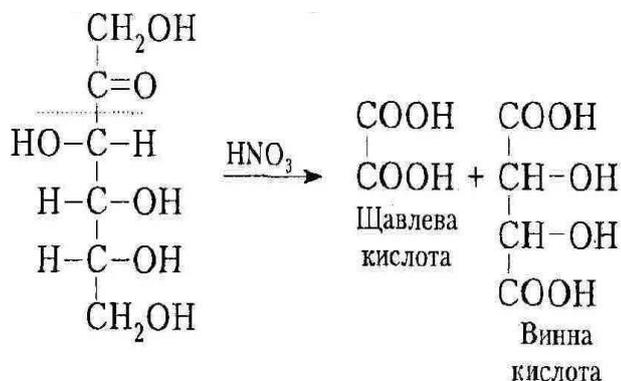
Для цього спочатку утворюють глікозид  або монометилловий етер α -D-глюкопіранози дією метанолу на α -D-глюкопіранози в слаб окислому середовищі. Окиснення такого глікозиду з подальшим гідролізом дає глюкуронову кислоту.

Інший метод полягає у відновленні амальгамою натрію моно лактонів сахарних кислот, що легко утворюються при реакції:



З таких γ -монолактонів сахарної кислоти першою буде відновлюватися та карбоксильна група, яка легше утворює лактон.

Фруктоза (кетогексоза) окиснюється важче, ніж глюкоза (альдо-гексоза), і часто з розщепленням вуглецевого ланцюга:



У лужному середовищі моносахариди окиснюються з розщепленням вуглецевого ланцюга і з утворенням продуктів окиснення, які характеризуються сильними відновними властивостями. На цьому засноване застосування для якісного визначення вуглеводів реакції срібного дзеркала – так звана *проба Толленса*, що полягає в окисненні альдегідної групи під дією аміачного розчину оксиду срібла (реактиву Толленса):



З цією ж метою застосовують відновлення вуглеводами гідроксиду купруму (II) до яскраво-червоного оксиду купруму (I):

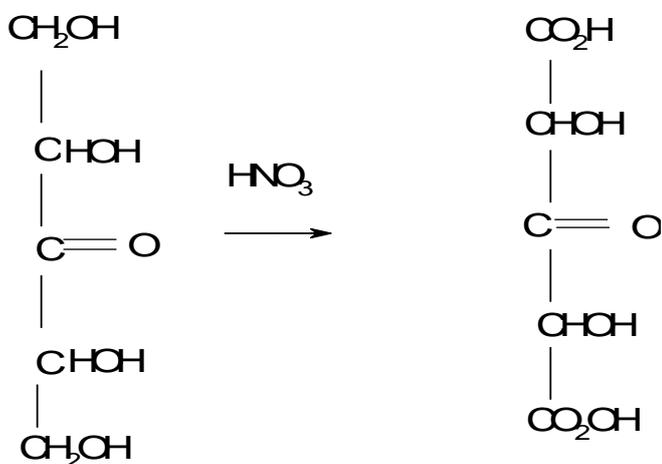


Фруктоза обидві згадані сполуки також відновлює, на відміну від кетонів. Але це відбувається не завдяки самій фруктозі, а внаслідок утворення в лужному середовищі певної кількості глюкози і манози при епімеризації фруктози.

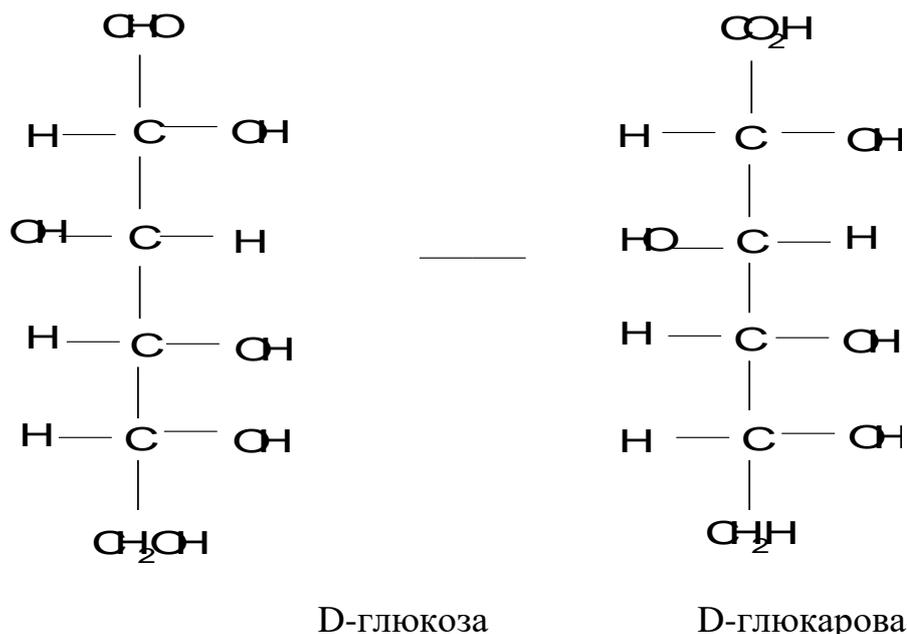
Концентровані розчини лугів моносахариди осмолюють з утворенням складної суміші продуктів окиснення, розщеплення, поліконденсації тощо.

Окиснення до глікарових кислот.

В простих цурках міститься більше число функціональних груп, які можуть бути окислені різними агентами. Азотна кислота окислює альдозу і кетозу до дикарбонових кислот-глікарових (або цукрових) кислот.



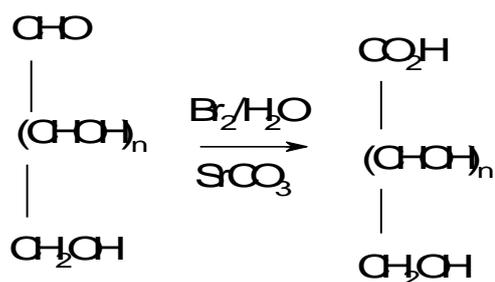
Так, із D-глюкози утворюється при цьому D-глюкоєва кислота.



В результаті подібної реакції відбувається окислення первинних гідроксильних груп і альдегідних груп моносахариди.

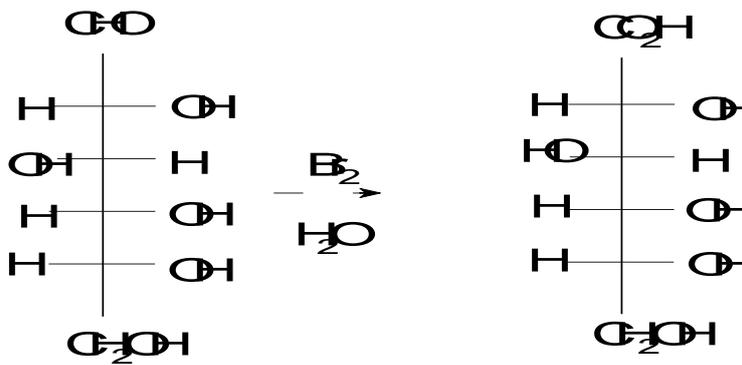
Окислення до глікоєвих кислот.

Якщо взяти більш м'який, ніж азотна кислота, окиснючий агент, окиснення функціональних груп буде більш вибіркоєим. Бромна вода ($\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$), наприклад, окиснює тільки альдегідні групи альдозу до карбоксильних груп. Монокарбоєві кислоти називаються глікоєєими або альдоєєими. Часто реакцію проводять в присутності неєеликої кількості основ.

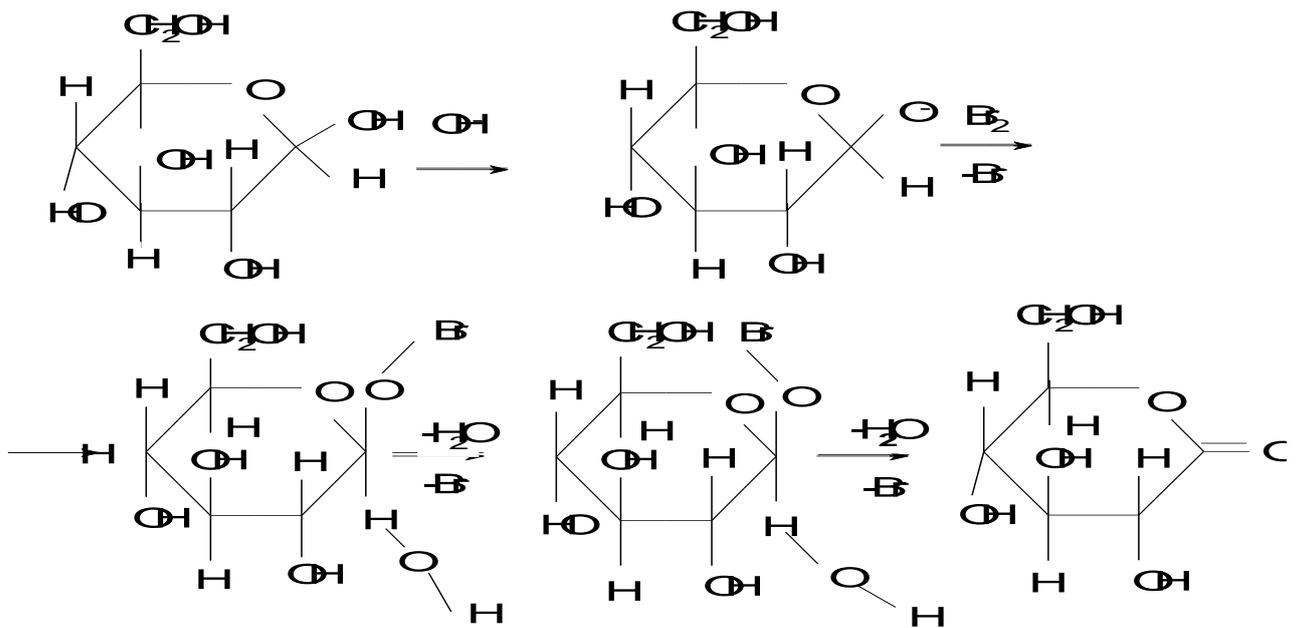


Утворення глікоєєєї кислоти

Під дією бромної єєди, D-глюкоєєа окислюється до D-глюкоєєєї кислоти, єєихід який може переєєищувати 75%.



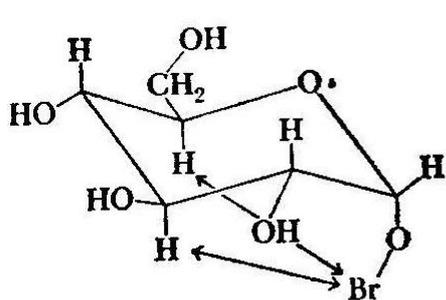
Насправді, при окисленні утворюється не сама гліконова кислота, а відповідний їй лактон. Відповідно, окисненню підлаштовуються не карбонільні, а півацетальні з'єднання. Роль основ зводиться до утворення алкоксид-аніона, атакуючого бром. Потім відбувається відщеплення бромистого водню по механізму E2. Нижче наведений приклад подібних реакцій.



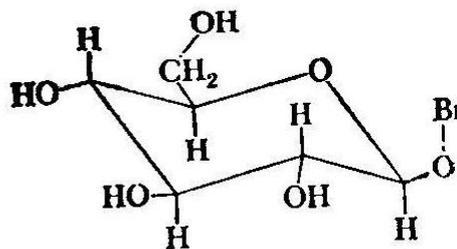
D-глюконолактон

α -D-Глюкопіраноза окислюється повільніше β -аномера, через несприятливі аксіальних взаємодій в тому конформері α -аномера, який необхідний для протікання транс-ламінування, В конформері β -аномера, який потрібний для того, щоб ішла ця реакція, подібні взаємодії не відбуваються. Відповідно, β -

аномер потребує меншої енергії активації для транс-ламінування, ніж α -аномер.



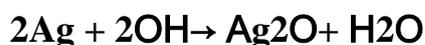
Конформер α -аномера
в E2-реакції



конформер β -аномеру,
в E2-реакції

Реактиви Бенедикта, Феленга (феленгова рідина) і Толленса окислюють альдоза до гліконових кислот. Кожен з цих реактивів містить кетон металу, який відновлюється альдозами (звідки і назва цих цукрів – відновлюючи цукри),

Реактив Толленса готують, змішуючи розчини їдкого натрія і нітрата срібла, в результаті чого випадає осад оксиду срібла.



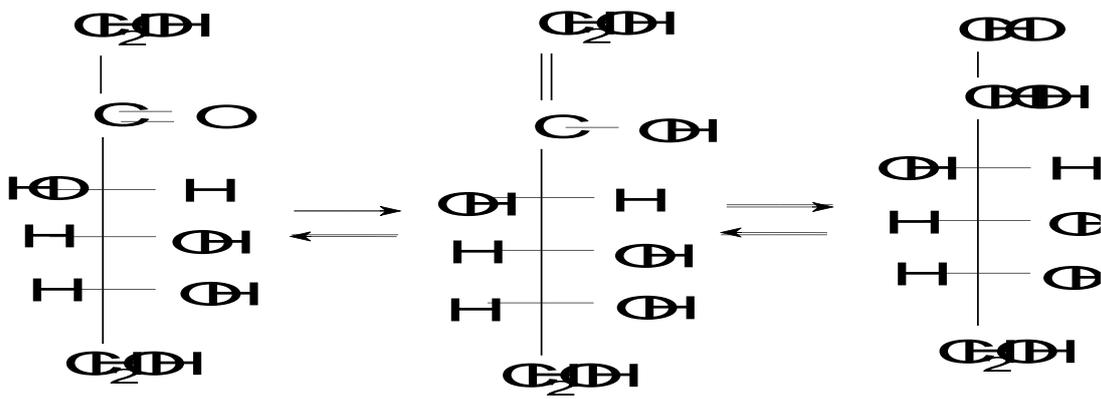
При обережному добавленні водного розчину амоніаку осад розчиняється і утворюється $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$. Цей розчин являється реактивом Толленса.

Добавлення альдоза до реактиву Толленса осаджує металічне срібло, нерідко у вигляді дзеркального покриття на стінках пробірки (звідки і назва-реакція «срібного дзеркала»). В якості прикладу показано окиснення D-глюкози до D-глюконової кислоти.

Фруктоза теж дає позитивну реакцію з реактивом Толленса, хоча в



ній немає альдегідної групи. Справа в тім, що між глюкозою, манозою і фруктозою існує рівновага, яке каталізується основами. Ця рівновага включає ендіол в якості проміжного продукту, і відомого під назвою перегрупування Лобрі де Брюйна – ван Екенштейна.

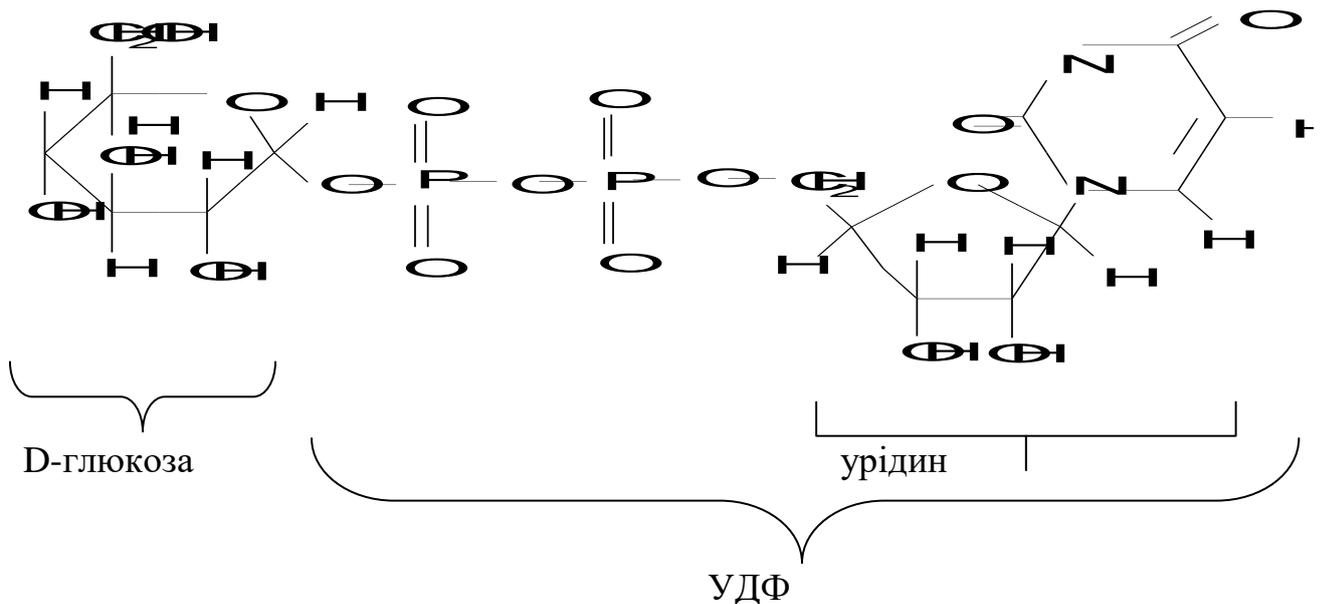


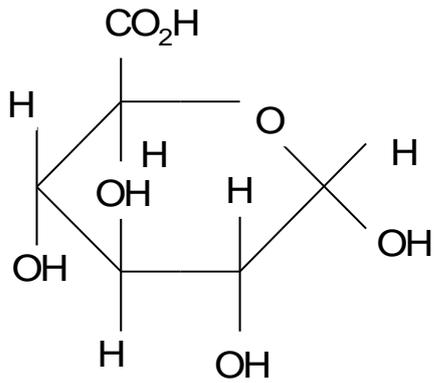
D-фруктоза проміжний ендиол D-глюкоза і D-маноза

Таким чином, з реактивом Толленса реагує не фруктоза, а утворена з неї, під дією лугу, маноза та глюкоза.

Окислення до глікуронових кислот.

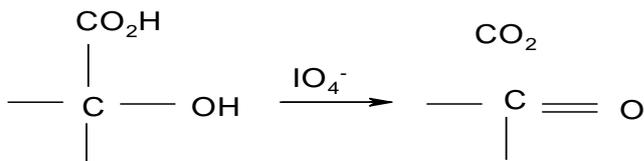
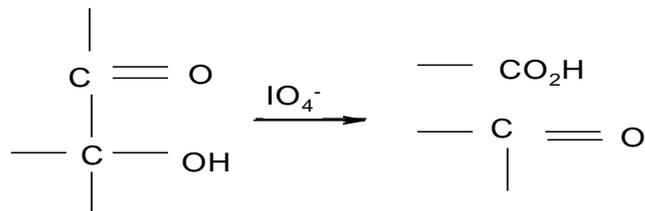
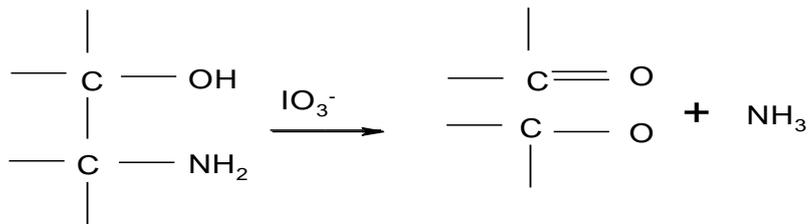
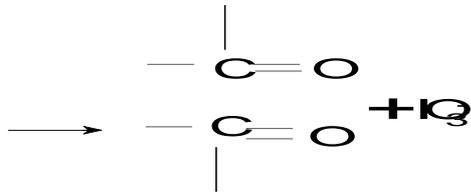
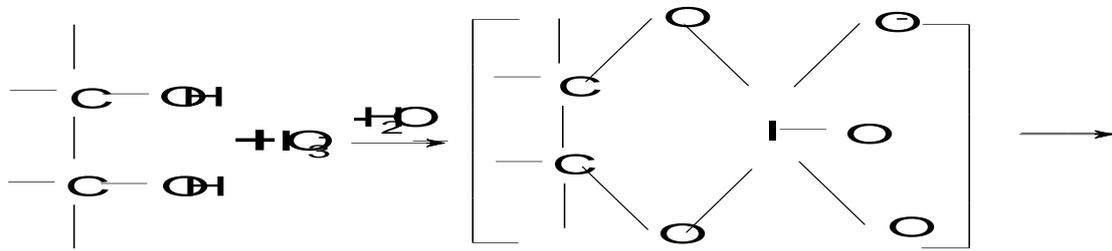
Глікуронові (уронові) кислоти-це з'єднання, в яких кінцева первинна гідроксильна група моносахарида окислена до карбоксильної, в той час як карбонільна група не зазнала змін. Їх досить тяжко синтезувати в лабораторії, хоча вони поширені в природніх умовах, особливо D-глюкуронова кислота, яка утворюється від *in vivo* при ферментативному окисленні складної молекули уридиндифосфат- α -D-глюкози (УДФ-глюкози). Важлива біологічна роль D-глюкуронової кислоти полягає в тому, що багато токсичних речовин виділяється з мочою у вигляді β -глюкоронідів.



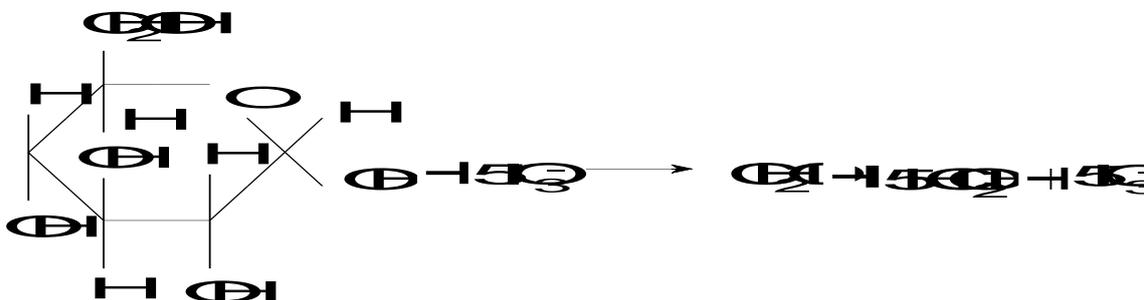


α -D-глюкуронова кислота (написана у вигляді пірацеталя)

Окиснена дегідратація цукрів. Окиснення діолів періодат-іоном IO_4^- , ця реакція часто використовується при аналізі вуглеводнів, приведена нижче.



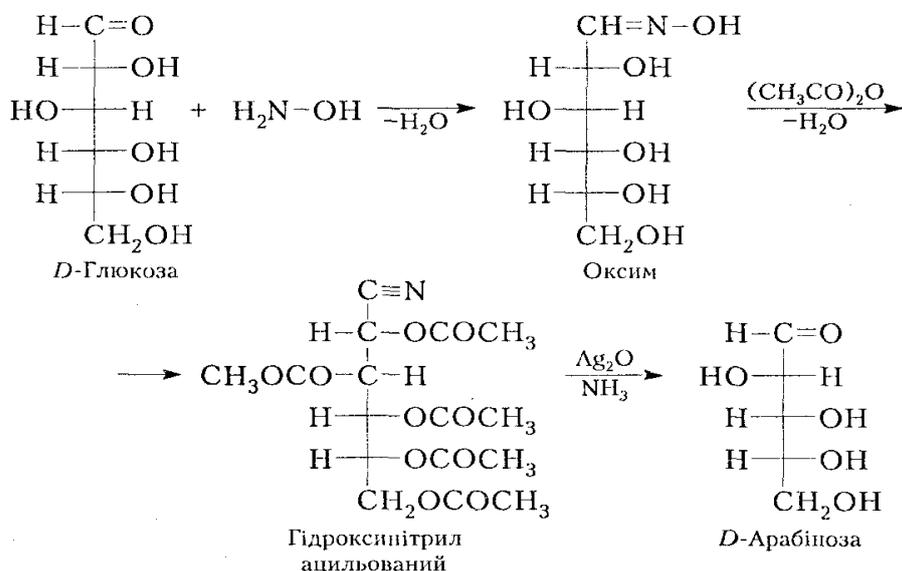
При окисленні глюкози метаперіодатом натрію, наприклад утворюється 5 моль мурашиної кислоти і 1 моль формальдегіду. Який, з вуглеводних атомів глюкози переходить в формальдегід.



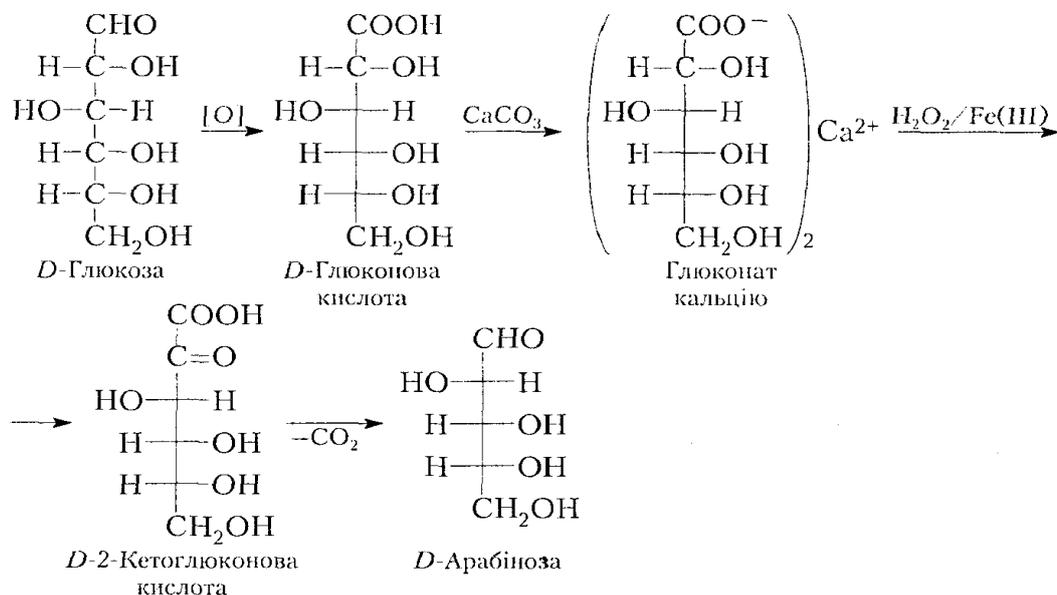
3. Перехід від вищих моносахаридів до нижчих.

Існує декілька методів переходу від вищих моносахаридів до нижчих. Заслужують на увагу взаємодія з гідроксиламіном (розщеплення за А. Водем, 1893 р.) і окиснювальна деградація за О. Руффом (1899 р.)

Під дією гідроксиламіну з альдогексози утворюється відповідний оксим, який за допомогою оцтового ангідриду дегідратується до гідроксинітрилу. Реакція супроводжується також ацилюванням вільних гідроксильних груп глюкози. Нітрильна група в ацильованому гідроксинітрилі вилучається при обробці аміачним розчином оксиду срібла. Одночасно під дією аміаку відбувається амоноліз ацетоксильних груп моносахариду з регенерацією гідроксильних груп. В результаті утворюється альдопентоза з меншою кількістю вуглецевих атомів:

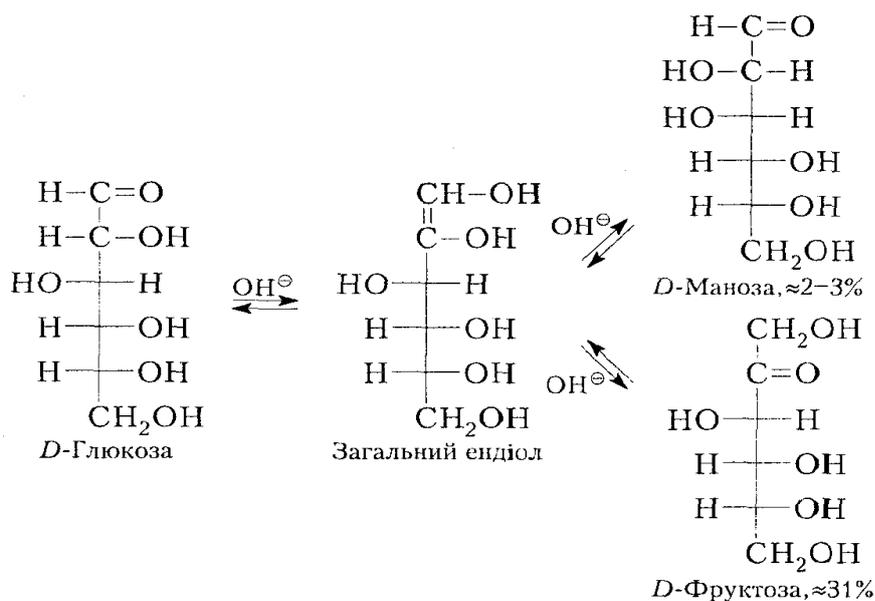


Деградація (розщеплення) за Руффом полягає в окислювальному декарбоксилюванні солей альдонових кислот, наприклад глюконової під дією суміші пероксиду водню та солі заліза (III):



4. Дія лугів (епімеризація).

Луги за нормальних умов викликають кето-енольну таутомерію біля C1 і C2 атомів вуглецю моносахаридів, що зумовлює їх епімеризацію. При цьому з одного моносахариду утворюються відповідні епімери. Наприклад, при дії на D-глюкозу розчином лугу вона на 2-3% перетворюється в D-манозу і на 31% у D-фруктозу через стадію проміжного ендіолу:

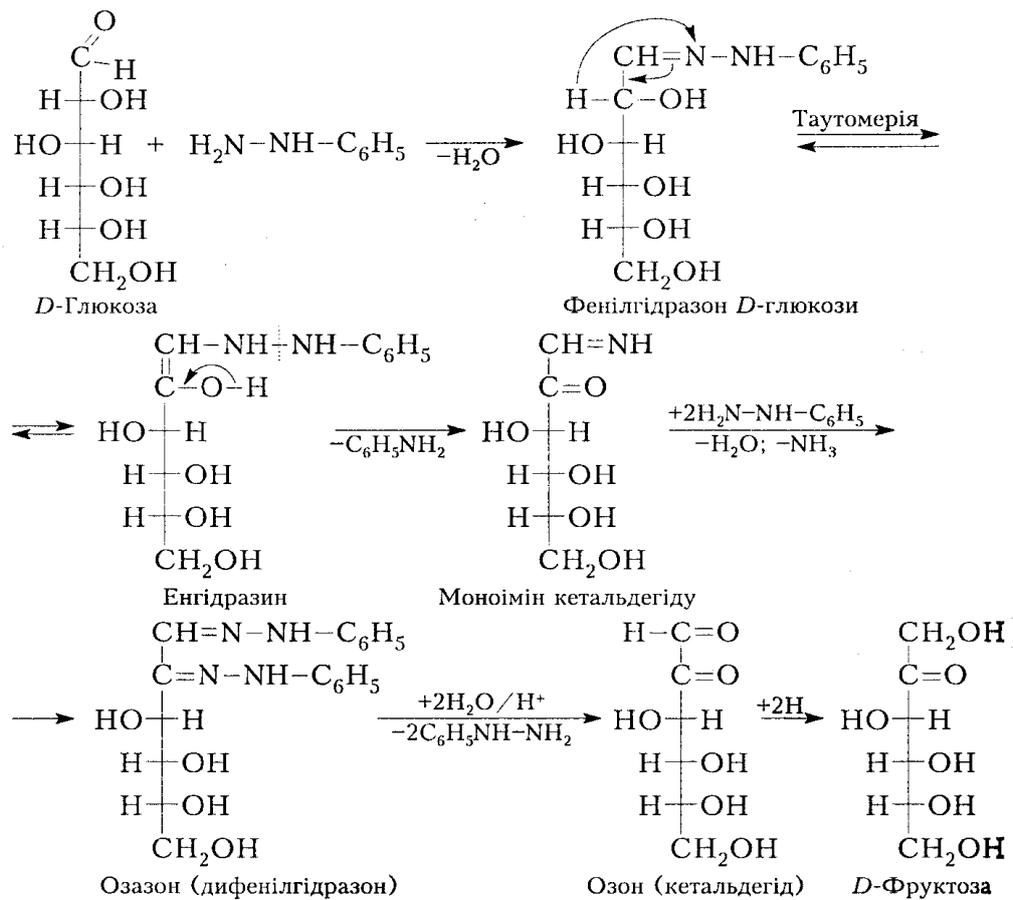


Перетворення такого типу відбуваються і для D-фруктози або D-манози. Доказом наведених процесів є те, що всі три згадані сахариди

однаково реагують з фенілгідрaziном і відрізняють між собою лише конфігурацією біля другого атома вуглецю (C2).

5. Взаємодія з фенілгідрaziном.

Дія фенілгідрaziну на моносахариди дозволяє виділяти їх у чистому вигляді, встановлювати будову і головне переходити від альдоз до кетоз. Фенілгідразин взаємодіє спочатку з альдозою, як із звичайним альдегідом з утворенням фенілгідразону, здатного таутомеріно ізомеризуватися в енгідразин. Останній у результаті відщеплення аніліну утворює моноімін кетальдегіду. При взаємодії з наступними двома молекулами фенілгідрaziну синтезується озон – кристалічна речовина, за допомогою якої можна ідентифікувати вихідні моносахариди. В кислому середовищі озони утворюють кетальдегіди - озони, з яких за допомогою відновлення добувають відповідну кетозу:



Моносахариди беруть участь у хімічних реакціях також і в напівацетальній формі.

6. Алкілювання моносахаридів.

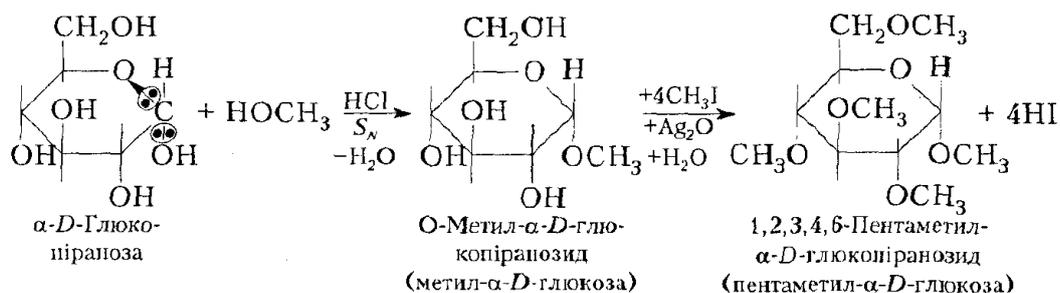
При алкілюванні, наприклад, глюкози слабким алкілюючим агентом, як CH_3OH , у присутності розчину HCl реагує тільки глікозидний гідроксил з утворенням відповідного глікозиду, чи ацеталю.

Глікозид – ацепиль або кеталь моносахариду, який існує в α - і β -формах.

Інші чотири OH -групи глюкози при цьому в реакції участь не беруть.

До глікозидів відносяться похідні моносахаридів, в яких глікозидний гідроксил заміщений будь-яким неуглеводним залишком – агліконом і сполучений з циклом моносахариду через атом кисню, азоту або вуглецю. Ацеталі глюкози (глікозиди) прийнято називати глікозидами, галактози - галактозидами тощо, а кеталі фруктози - фруктозидами.

Підвищену реакційну здатність глікозидного гідроксилу пояснюють впливом етерового атома кисню, який зміщує частково електрони суміжних C-O -зв'язків на себе. Таке зміщення електронної густини збільшує полярність зв'язку між атомом вуглецю і OH -групою:



Глікозиди на зразок метил- α -D-глюкози не здатні до мутаротації у водних розчинах, не відновлюють аміачний розчин оксиду срібла до металічного срібла або $\text{Cu}(\text{OH})_2$ до Cu_2O і тому є невідновлюючими сахарами.

При дії надлишку сильніших алкілюючих агентів (алкілгалогенідів, діалкіл-сульфатів $(\text{RO})_2 \text{SO}_2$ тощо) алкілюються інші чотири гідроксильні групи з утворенням повного етеру.

Механізм алкілювання за глікозидним гідроксилом полягає в заміщенні його CH_3O -групою. При алкілюванні інших гідроксильних груп галоген алкілами механізм реакції полягає в заміщенні атомів водню OH -груп алкілами CH_3 - і подібний до механізму утворення етерів:

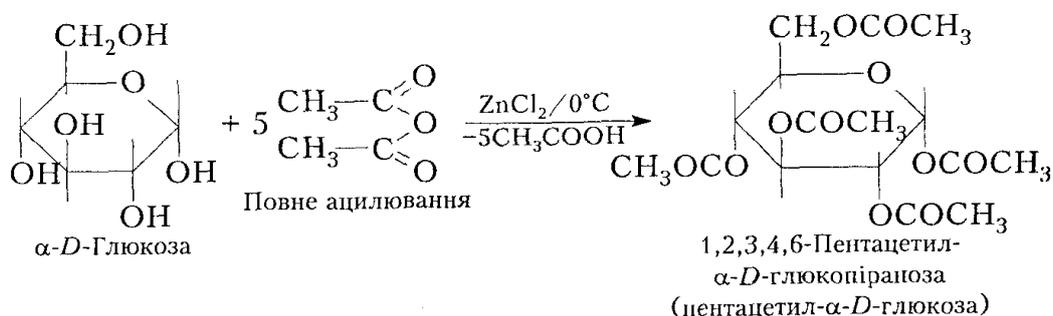


При гідролізі повністю алкільованих моносахаридів у м'яких умовах у першу чергу гідролізується ацетальна група, утворена завдяки глікозидному гідроксилу. Для діалкілових етерів $\text{R}-\text{O}-\text{R}$ при цьому гідроліз не спостерігається. У жорсткіших умовах гідролізуються інші чотири етерові зв'язки до вихідного моносахариду.

Таким чином, повністю метильована глюкоза містить ацетальний і етерні зв'язки, що утворилися різними шляхами і гідролізуються в різних умовах.

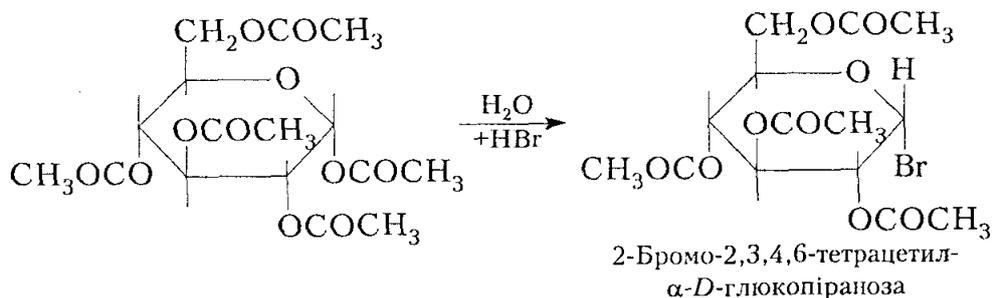
7. Ацилювання моносахаридів.

Моносахариди ацилюються звичайними ацилюючими агентами до естерів:



Аналогічно етерам моносахаридів при гідролізі естерів у першу чергу гідролізується естерна група, утворена глікозидним гідроксилом. Це використовують для синтезу інших похідних моносахаридів, а також дисахаридів. Наприклад, при дії бромоводню в умовах м'якого гідролізу

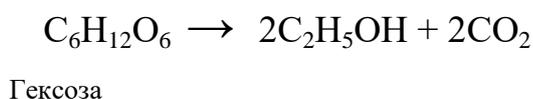
пентацетил- α -D-глюкози виникає тільки монобромпохідна, оскільки гідролізується лише естерний зв'язок, утворений глікозидні гідроксилком:



8.Бродіння моносахаридів.

При анаеробному (без доступу повітря) бродіння гексоз (пентозам бродіння не властиве) відбувається розщеплення моносахаридів на простіші речовини з основному під впливом мікроорганізмів. Хімізм бродіння досить складний, багатоплановий і до кінця ще не вивчений. Для деяких гексоз характерне розщеплення молекул до спирту і вуглекислого під дією ферментів на зразок зимази - *спиртове бродіння*. Цю суміш ферментів виробляють дріжджові гриби.

При спиртовому бродінні процес перетворення глюкози в етиловий пирт можна уявити у вигляді спрощеної схеми (глюкоза \rightarrow гліцериновий альдегід \rightarrow гліцерінова кислота \rightarrow піровиноградна кислота \rightarrow оцтовий альдегід \rightarrow етиловий спирт) та спрощеного рівняння:

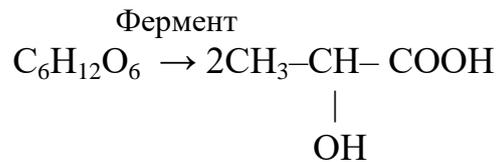


Етиловий спирт під дією ферментів утворюється лише з D-глюкози, D-фруктози та D-манози.

При зміні природи мікроорганізмів та інших умов процесу для моносахаридів крім спиртового відомі декілька видів бродіння.

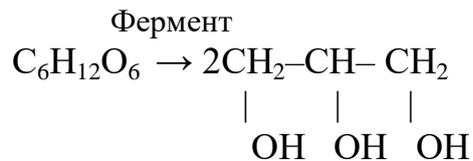
Молочнокисле бродіння (лактатне) відбувається під дією молочнокислих бактерій, і з глюкози добувають до 90% рацемічної суміші молочної кислоти за спрощеними схемою і рівнянням аналогічно глюкозі:

Глюкоза → гліцериновий альдегід → гліцеринова кислота → піровиноградна кислота → молочна кислота:



Крім молочної кислоти у реакційному середовищі одержується також оцтова кислота, етиловий спирт, вуглекислий газ. Молочна кислота в процесі бродіння утворюється при виготовленні сиру, квашеної капусти, силосуванні кормів.

Гліцеринове бродіння за хімізмом являє собою відхилення від маршруту спиртового бродіння: глюкоза → гліцериновий альдегід → гліцерин:



Для запобігання перебігу процесу по спиртовому маршруту до реакції суміші додають гідросульфід натрію або амонію з метою зв'язування оцтового альдегіду, який виникає на відповідному етапі з піровиноградної кислоти.

Пропіоновокисле бродіння проходить через низку хімічних перетворень за участю таких сполук:

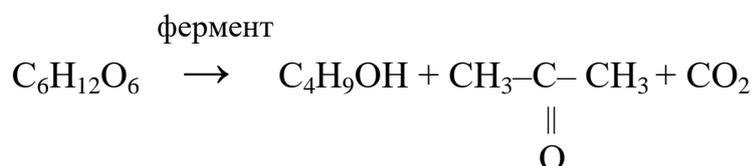
глюкоза → гліцериновий альдегід → гліцеринова кислота → піровиноградна кислота → щавлевооцтова кислота → яблучна кислота → фумарова кислота → бурштинова кислота → пропіонова кислота:



Бутиратнокисле (маслянокисле) бродіння за хімізмом відбувається аналогічно спиртовому до утворення піровиноградної кислоти далі перетворюється в бутиратну: глюкоза → піровиноградна кислота → бутиратна кислота:



Ацетонобутанолове бродіння на перших стадіях відбувається аналогічно спиртовому бродінню. Одержана пірвіноградна кислота при цьому перетворюється в бутиратний альдегід (відновлення його приводить до виникнення 1-бутанолу) або в ацетоцтову кислоту (декарбоксілювання її викликає появу ацетону) (Х. Вейцман):

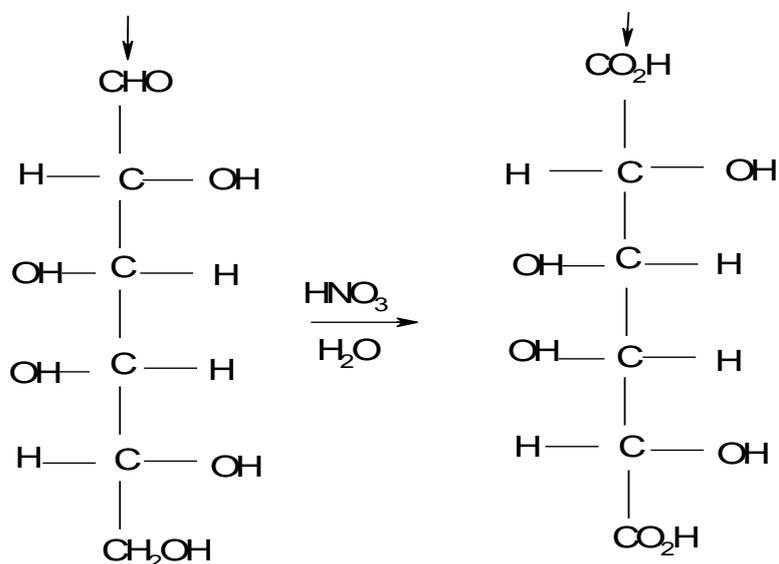
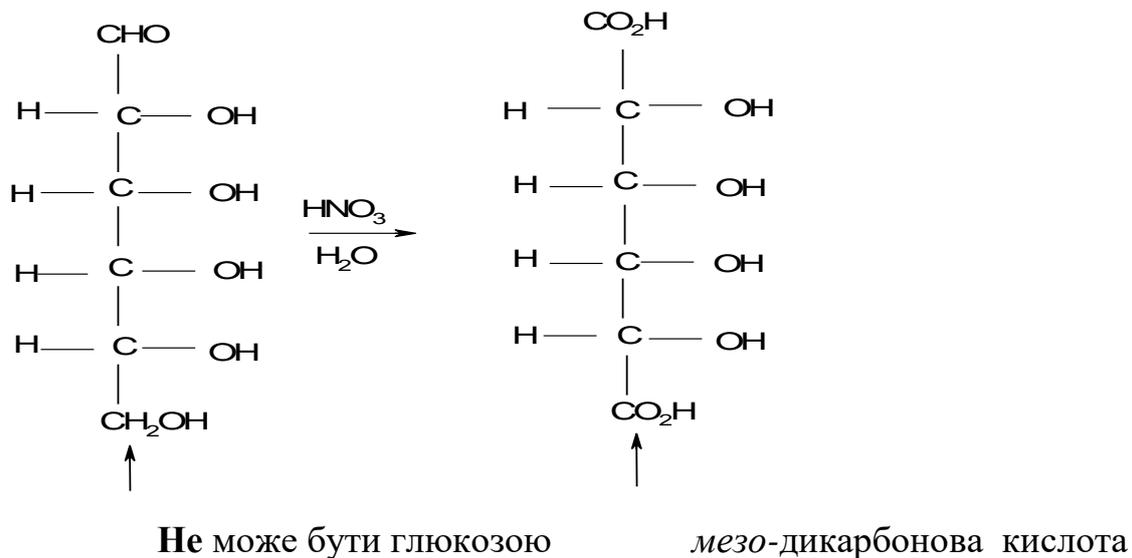


1.3.2. Доказ структури D-(+)глюкози

Майже сто років назад (в 1888 р.) Еміль Фішер почав свою блискучу роботу, яка привела до встановленню стереохімії (+) - глюкози. Але він тоді не мав обладнання, без якої зараз ми не уявляємо собі хімічну лабораторію. Найбільш складним приладом в той час був, поляриметр.

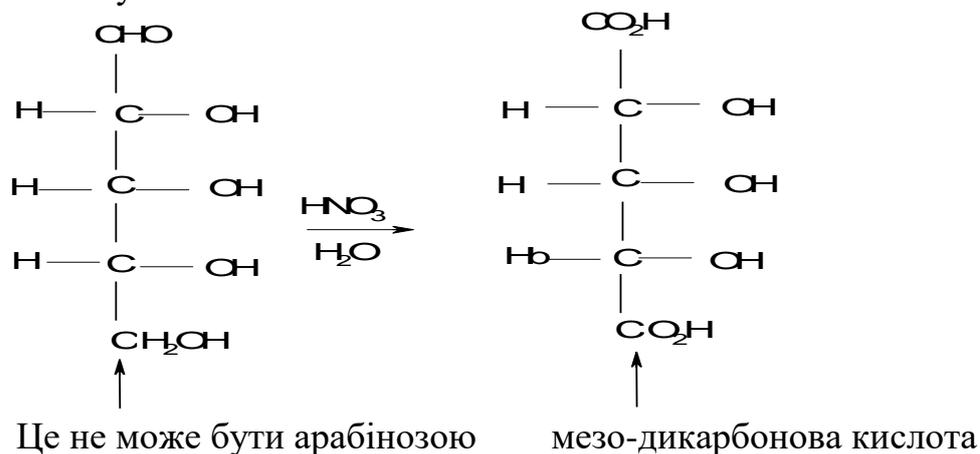
Фішер розумів, що він зможе розрізнити енантіомери моносахаридів. Оскільки він знав, що (+)-глюкоза є альдогексозою, Фішер обмежив круг своїх дослідів восьми енантіомерами, віднесених до D-ряду. Нижче в спрощеному вигляді перераховані стадії, які в кінцевому результаті дозволили встановити конфігурацію (+)-глюкози.

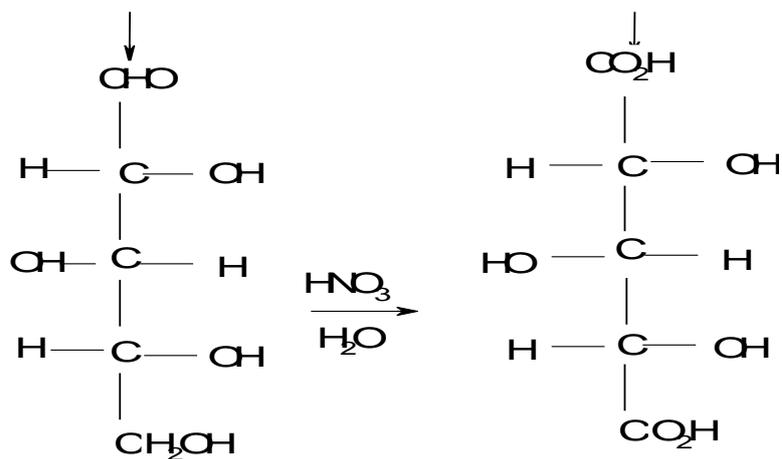
1. (+)-Глюкоза окислюється до оптично активної альдаривої кислоти під дією азотної кислоти. Внаслідок, продукт реакції – глюкурова кислота – не може володіти плоскістю симетрії. В іншому випадку вона була б ахіральною, але не оптично активною. І так, структури, відомі зараз під назвою аллози і галактози, повинні бути відкинуті. Обидві вони призвели б до утворення мезо-альдарових кислот.



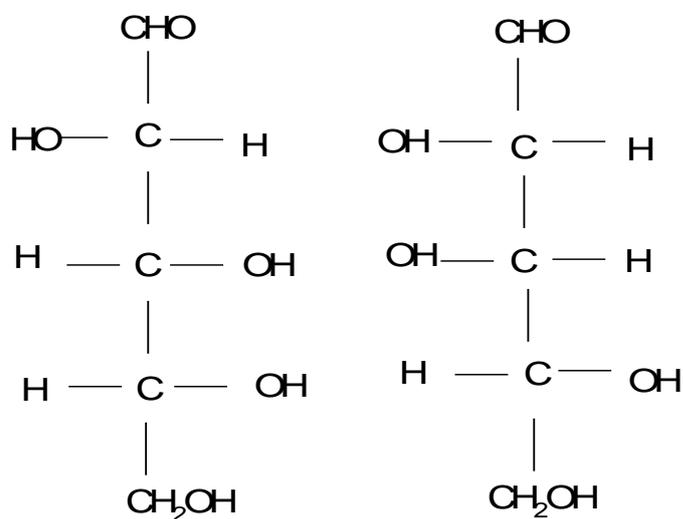
В результаті деградації (+) -глюкози утворюється (-) -арабіноза. Але структура (-) -арабінози не відома, встановлено, що вона окислюється до оптично активної альдарової кислоти під дією азотної кислоти.

Відповідно, (-)-арабіноза не може володіти структурами, які ми в наш час приписуємо рибозі або ксилозі, так, як їх окиснення дало б мезо –дикарбонову кислоту.



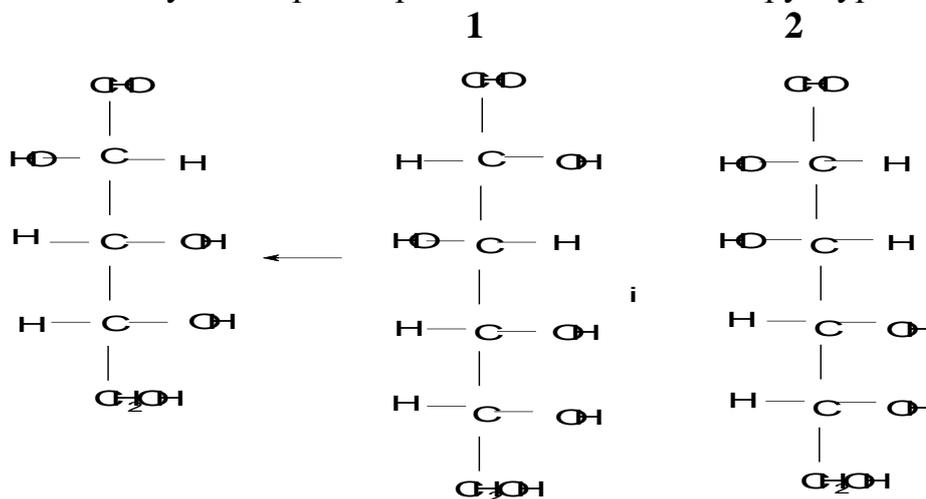


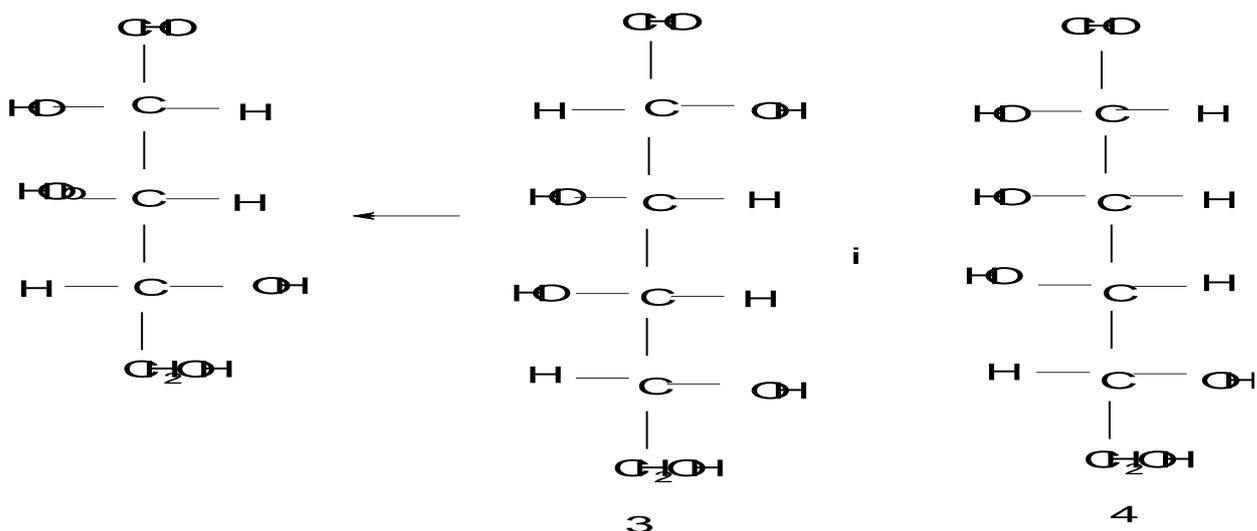
Оскільки (-)-арабіноза не може володіти ні однією з двох приведених вище структур, їй потрібно приписати першу або другу з двох структур, показаних нижче, так як вони являють собою дві альдопентози, які можуть дати оптично активну альдарову кислоту:



На цій стадії Фішер знав, що (-)-арабінозі притаманна одна з цих двох структур

Отже, (+)-глюкоза утворює при дегідратації (-)-арабінозу, яка повинна володіти одною з двох можливих структур. Відповідно, глюкозі потрібно приписати одну з чотирьох представлених нижче структур:



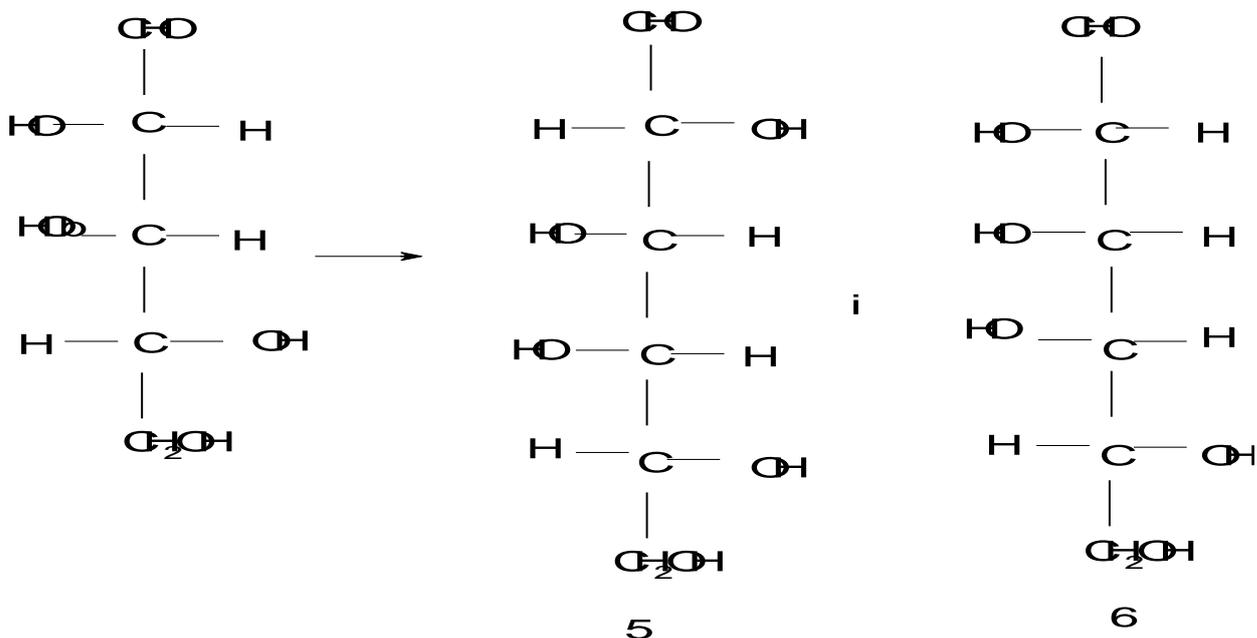


Якщо це (-)-арабіноза ,то одне з цих з'єднань –(+)-глюкоза.

Однак структура 3 (см. вище) дасть в результаті окиснення оптично неактивну альдорову кислоту.Продуктом окислення глюкози служить оптично активна альдорова кислота.Внаслідок,залишається зробити вибір між структурами 1,2 і 4.

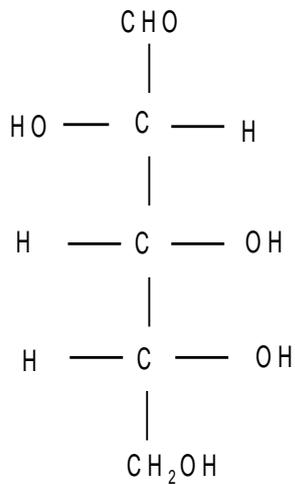
3.Якщо проводити синтез по Кіліані-Фішеру,виходячи з (-)-арабінози,утворююься дві альдогексози: (*+)-глюкоза і (+)-маноза.Їх окислення під дією азотної кислоти дає оптично активні альдарові кислоти.

Якщо (-)-арабінозі належить конфігурація, показана нижче ,вона дасть дві альдогексози. Однак окиснення однієї з них (5) приведуть до виникненню оптично неактивної альдарової кислоти.Внаслідок, (-)-арабіноза не може мати цю структуру.Синтез за Кіліані-Фішеру:



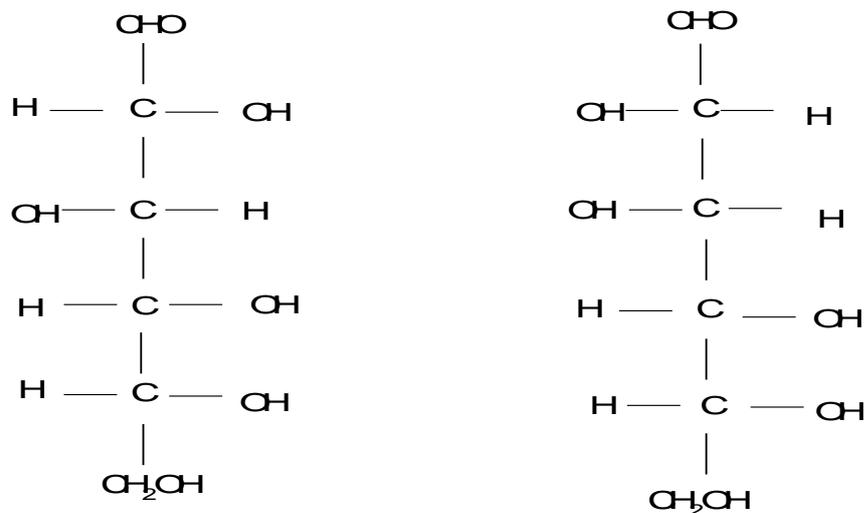
Якщо б це була (-) – арабіноза , вона дала б ці дві альдогексози

Так як ми уже показали ,що (-)-арабіноза може володіти однією з двох альтернативних структур, залишається віддати перевагу структурі, приведеній нижче.



Правильна структура (-)-арабінози

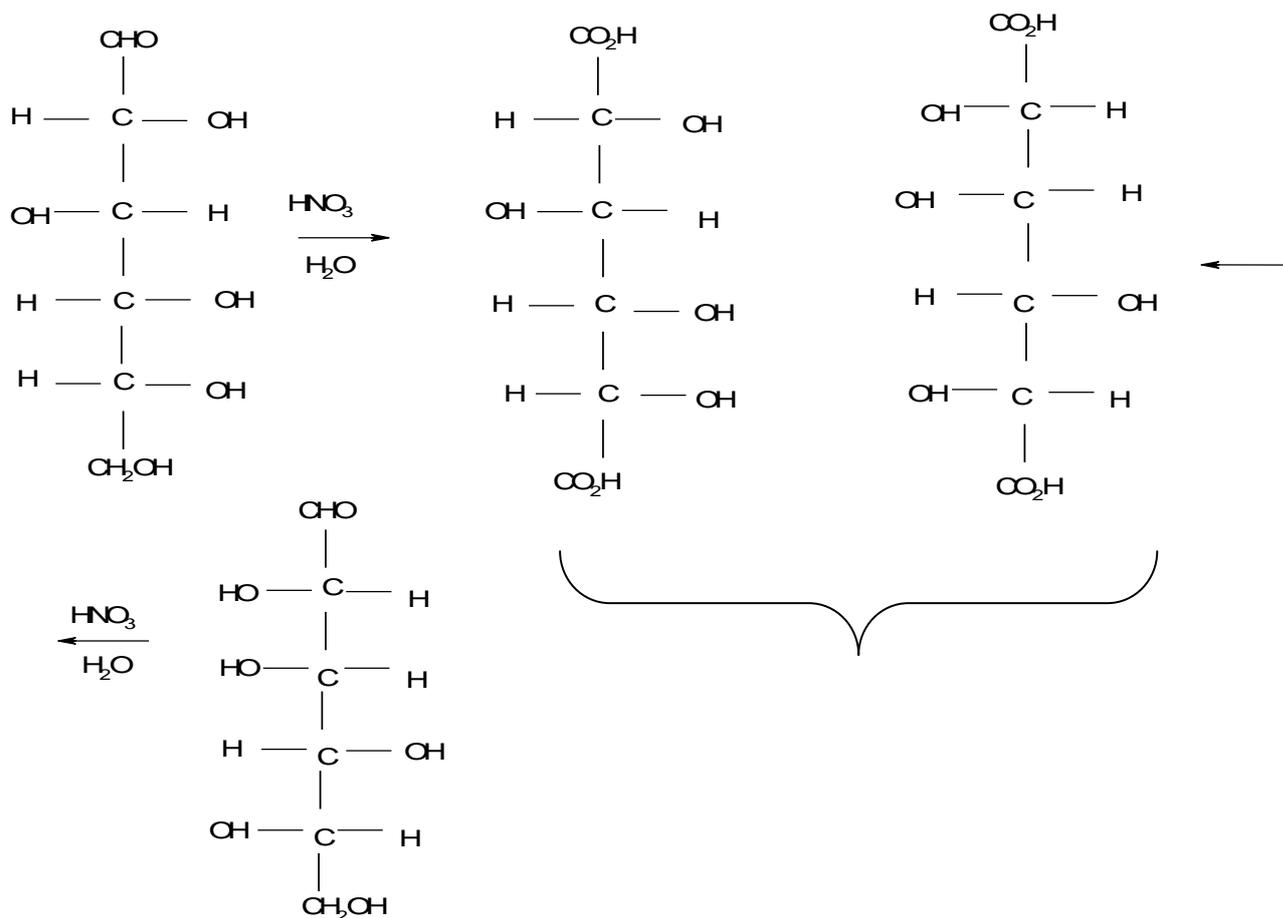
На увазі того,що структура (-)- арабінози уже з'ясована, (+)-глюкоза повинна мати одну із показаних нижче структур,а (+)-маноза-іншу.



Одна із цих структур відноситься до (+)-глюкози, а інша- до (+)-манозі.

Так, як правильне вирішення потрібно прийняти на даній стадії.Як це нам зробити?

Звертаючись до структур альдогексоз ми побачимо, що L-гулоза дає ті ж кислоти,що й (+)-глюкоза, якщо у *глюкози* буде структура,приведена нижче.



L-гулоза

4. Фішер синтезував L-(+)-гулозу, вона дала при окисненні ту ж альдарову кислоту, що і (+)- глюкоза.

Тим самим, Фішер довів відносну конфігурацію всіх хоральних центрів в (+)-глюкозі. Поступово він встановив структуру (+)-манози.

Фішер розробив також синтез L-(+)-галози. Це з'єднання було відомо до того, як Фішер почав свої дослідження. Не дивно, тому, що за свої блискучі роботи Фішер був нагороджений в 1902 році Нобелівською премією з хімії.

Розділ 2. Дисахариди

Сполуки, які складаються з двох залишків моносахаридів, сполучених між собою глікозидним зв'язком, називаються дисахаридами. Вони бувають *відновлюючими* і *невідновлюючими* залежно від:

- 1) природи моносахаридів, що їх складають,
- 2) будови циклічної форми (піранозної або фуранозної),

3) α - або β -аномерної конформації моносахаридів,

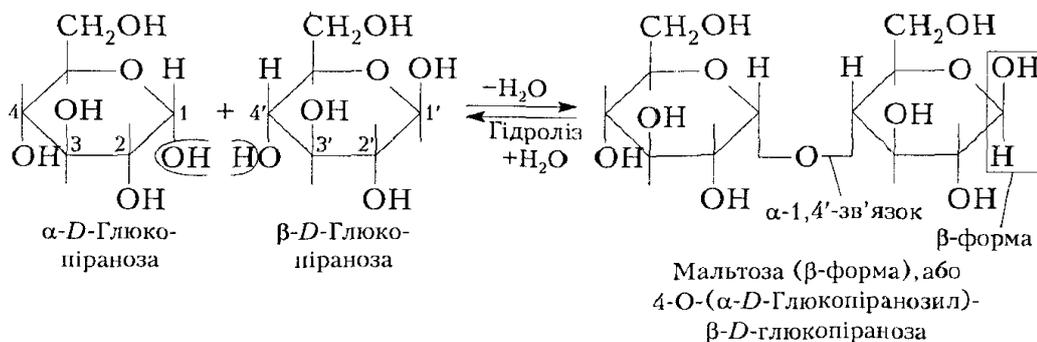
4) природи гідроксилу, що бере участь в утворенні глікозидного зв'язку між молекулами моносахаридів.

Якщо для виникнення кисневого містка в молекулі дисахариду використовується глікозидний гідроксил лише одного моносахариду, то такий дисахарид називається відновлюючим, оскільки глікозидна ОН-група другого моносахариду, що залишилася, здатна до циклоланцюгової таутомерії з одержанням альдегідної групи. Такого типу дисахариди відновлюють деякі метали з їх оксидів (тому їх назвали відновлюючими), схильні до мутаротації та існують у відповідних α - і β -формах. До них відносяться мальтоза, целобіоза, лактоза тощо.

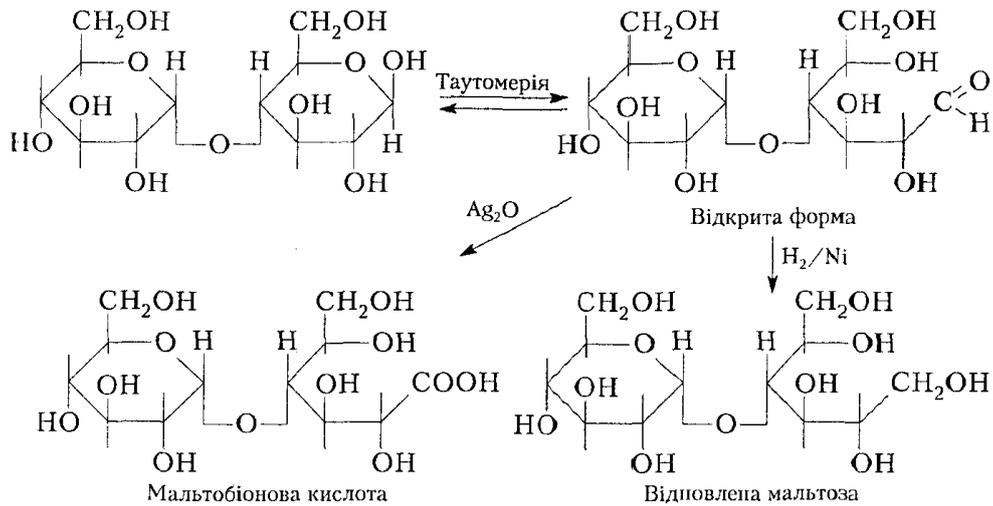
Якщо кисневий місток між молекулами моносахаридів утворени за участю двох глікозидних ОН-груп, то дисахариди називаються невідновлюючими, оскільки вони не відновлюють оксидів металів, не здатні до мутаротації та існують тільки в циклічній формі. До них належать сахароза, трегалоза тощо.

2.1. Відновлюючі дисахариди.

2.1.1 Мальтоза (солодовий цукор) – продукт неповного гідролізу крохмалю. Кристалічна мальтоза існує переважно в β -формі, що визначається відповідним розташуванням глікозидного гідроксилу, який у структурній формулі обведено прямокутником. Умовно структуру мальтози, подібно до інших дисахаридів, можна уявити як результат взаємодії двох молекул D-глюкопіранози з різними аномерними формами:

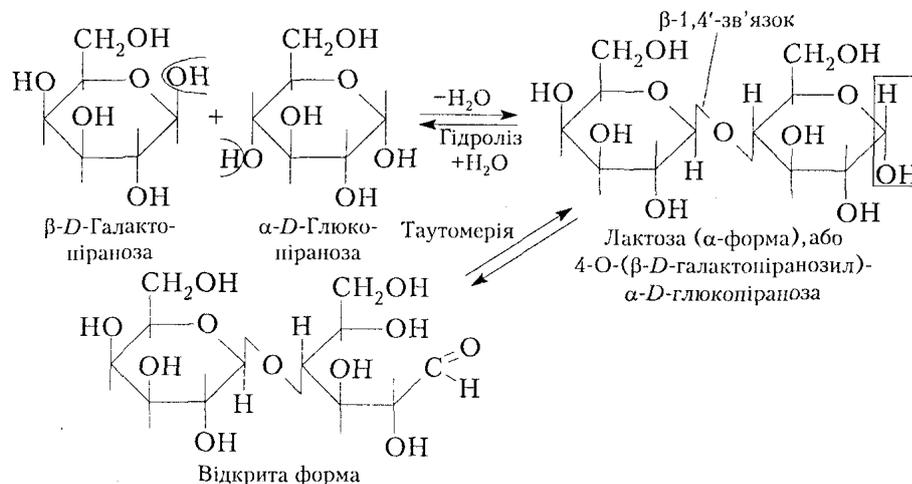


Кисневий місток для її молекули утворюється за участю гідроксилів при 1-му і 4'-му атомах вуглецю і називається α -1,4'-глікозидним зв'язком. У водних розчинах мальтоза здатна до цикло-ланцюгової таутомерії, внаслідок чого проявляє всі властивості карбонільної групи. Так, при окисненні синтезується мальтобіонова кислота (альдобіонової кислоти), при відновленні альдегідної групи виникає спиртова група тощо:



При гідролізі мальтози одержують D-глюкопіранозу в α - і β -формах. Мальтоза значно менш солодка, ніж сахароза.

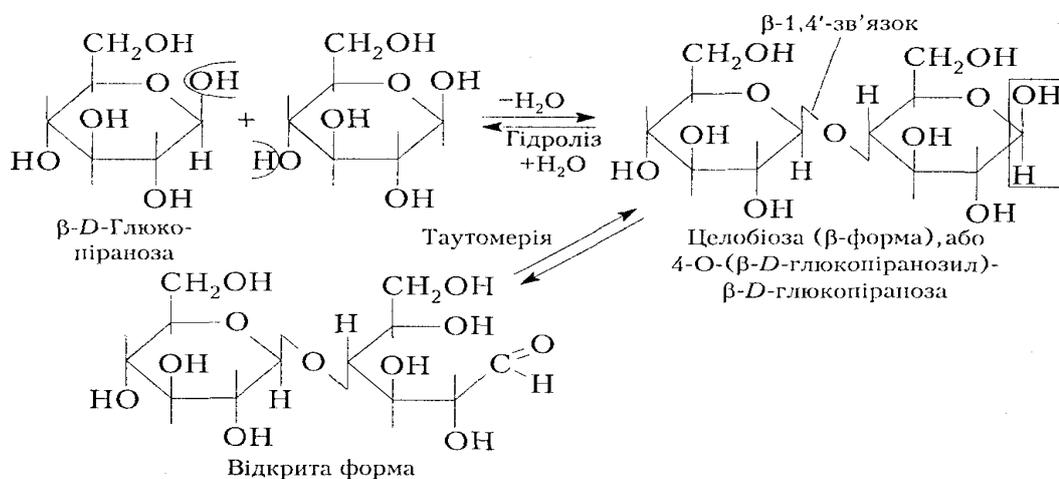
2.1.2 Лактоза (молочний цукор) побудована із залишків β -D-галактопіранози і α -D-глюкопіранози, існує в основному в α -формі. При її гідролізі утворюються D-галактопіраноза і D-глюкопіраноза в обох α - і β -формах. Хімічні властивості лактози подібні до властивостей мальтози і целобіози. Вона окиснюється до лактобіонової кислоти:



Лактозу добувають з молока, у коров'ячому її міститься до 5%, у жіночому – 8%. Лактоза менш солодка, ніж сахароза. Відрізняється від інших дисахаридів відсутністю гігроскопічності (стійкістю до вологи). Її використовують для дитячого харчування, при виготовленні фармацевтичних препаратів.

2. Невідновлюючі дисахариди.

2.2.1 Целобіоза – проміжний продукт гідролізу целюлози. Для кристалічної цело-біози характерна також β-форма. Целобіоза побудована з β-D-глюкози і відрізняється від мальтози наявністю β-1,4'-глікозидного зв'язку:



У водних розчинах при мутаротації виникає також α-форма целобіози. Для целобіози аналогічно мальтозі характерні реакції альдегідної групи (утворення при окисненні целобіонової кислоти, відновлення тощо). При гідролізі целобіоза дає D-глюкопіранозу, як і у випадку гідролізу мальтози. Целобіоза майже не солодка на відміну від сахарози і лактози.

2.2.2.Сахароза (буряковий або тростиновий цукор) –кристалічна солодка на смак речовина, яка широко ооистовується в харчовій промисловості. Молекули сахарози побувані із залишків α-D-глюкопіранози і β- D-фруктофуранози, сполучених між собою α-1,2'-глікозидним зв'язком, в якому беруть участь обидва глікозидних гідроксили. Тому сахароза відновлюючих властивостей не проявляє:

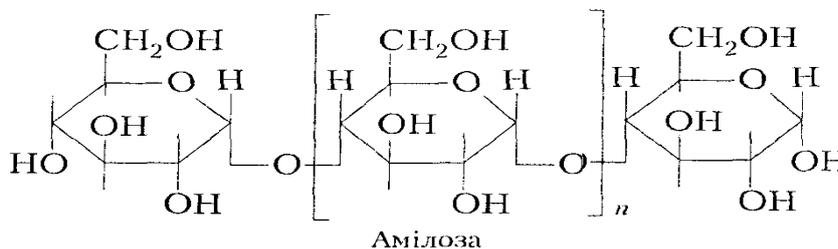
Більшість дисахаридів входить до складу полісахаридів. З перелічених дисахаридів лише сахароза, лактоза і трегалоза існують природі у вільному стані. Крім дисахаридів відомі також трисахариди, наприклад рафіноза (невідновлююча) і генціаноза, побудовані із залишків трьох моносахаридів. Наприклад, рафіноза, що міститься у цукрових буряках, складається з D-глюкози, D-фруктози і D-галактози. У природі існують і складніші олігосахариди, побудовані з чотирьох моносахаридів (тетрасахарид стахіоза) тощо.

Розділ 3. Полісахариди

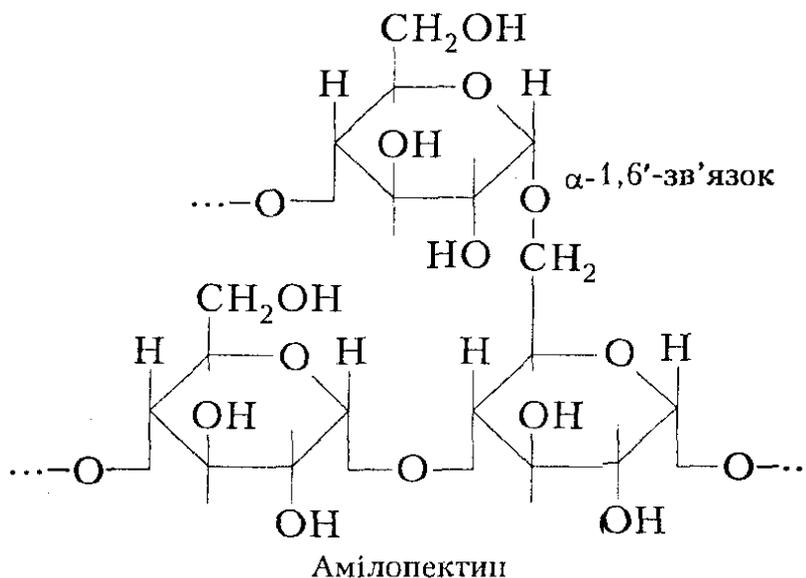
Полісахариди - високомолекулярні нецукроподібні природні вуглеводи. Вони являють собою продукти конденсації великої кількості моносахаридів аналогічно дисахаридам. Залишки моносахаридів сполучені глікозидними зв'язками, утвореними завдяки глікозидному гідроксилу одного моносахариду і здебільшого четвертому гідроксилу іншого моносахариду в α - або β -формі. Основні представники полісахаридів – крохмаль, целюлоза (клітковина) і глікоген. Всі вони побудовані з ланок D-глюкози і відповідають загальній формулі $(C_6H_{10}O_5)_n$, причому майже не проявляють властивостей відновника.

Крохмаль - резервний полісахарид рослин, який нагромаджується в насінні, бульбах картоплі, коренях, листках тощо. Крохмаль у воді набухає й утворює колоїдний розчин. Він складається в основному з двох полісахаридних компонентів: амілози (20-30%) і амілопектину (70-80%).

Амілоза побудована з молекул α - D-глюкози, сполучених аналогічно мальтозі α -1,4'-глікозидними зв'язками, характеризується практично лінійною будовою макромолекул, які здатні закручуватись спіралеподібні структури:

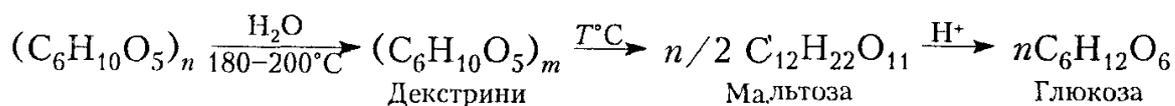


Амілопектин – високомолекулярний полісахарид з розгалуженою структурою, який складається із залишків α - D-глюкози, з'єднаних α -1,4'-глікозидними зв'язками. Розгалуження виникає внаслідок сполучення деяких молекул α - D-глюкози за шостим атомом вуглецю (α -1,6'-глікозидні зв'язки):



Ступінь поліконденсації (n) для амілопектину досягає приблизно 600-5000.

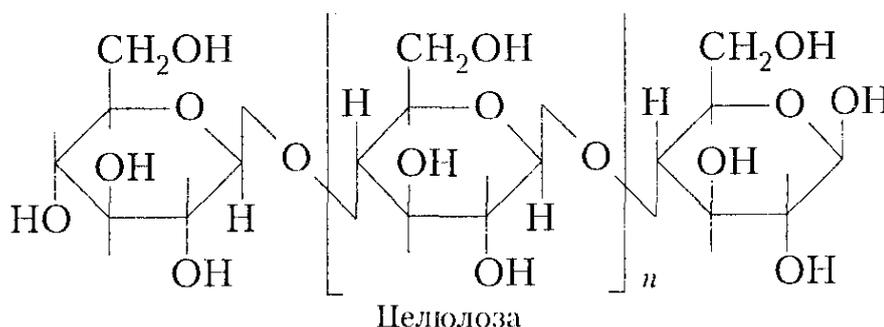
Крохмаль вважається основним джерелом вуглеводів і широко використовується для харчових потреб. У промисловості застосовується гідроліз крохмалю, який має ступінчастий характер. Частковий гідроліз крохмалю до декстринів (його аналогів з меншою молекулярною масою ($n > m$)), для яких вже характерні властивості відновника, відбувається при швидкому нагріванні крохмалю з невеликою кількістю води (10-20%). Декстрини утворюються при випіканні хліба (поява скоринки) або при дії гарячої праски на накрохмалену тканину, внаслідок чого вона виблискує. При повному гідролізі одержують глюкозу, а проміжними продуктами можуть бути олігосахариди, мальтоза:



Глікоген (тваринний крохмаль) побудований з D-глюкози. Він служить резервним полісахаридом, і енергія, яка виділяється при його розщепленні,

використовується для проходження життєдіяльних процесів (робота м'язів, печінки тощо). За структурою він нагадує амілопектин, тільки має розгалуженіші макромолекули.

Целюлоза (клітковина) – природний полісахарид, побудований із залишків β -D-глюкози за участю β -1,4'-глікозидних зв'язків аналогічно целобіозі. Прикладом майже чистої целюлози є бавовна (очищена вата) і фільтрувальний папір. Завдяки β -1,4'-зв'язкам макромолекули целюлози мають лінійну будову:

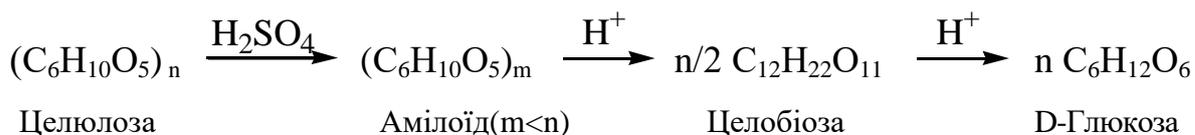


де $n = 500 \div 2000$.

Між макромолекулами виникають численні водневі зв'язки, і вони, на відміну від крохмалю, не характеризуються спіралеподібною структурою, а утворюють довгі жорсткі волокна. Це надає певної міцності та еластичності оболонкам рослин (волокнам), для яких целюлоза є основним будівельним матеріалом.

Завдяки численным водневим зв'язкам целюлоза у воді не розчиняється, але розчиняється в аміачному розчині $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (реактив Швейцера), в концентрованому розчині ZnCl_2 , в концентрованій H_2SO_4 .

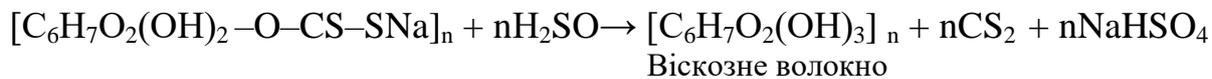
Гідроліз целюлози проходить важче, ніж для крохмалю, з утворенням ряду продуктів:



Унаслідок відсутності в організмі людини ферментів, здатних рощеплювати β -1,4'-зв'язки целюлози при шлунковому гідролізі, вона не

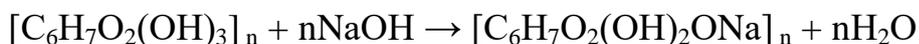
може бути використана як харчовий продукт, на відміну від крохмалю з α -1,4'-зв'язками, для якого такі ферменти існують.

Целюлоза широко застосовується для виготовлення штучних волокон, лаків, пластмас, вибухівки, етилового спирту тощо. Целюлоза містить у

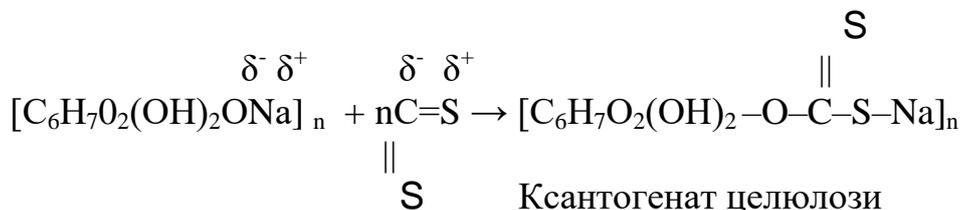


кожній ланці три гідроксильні групи, її формула $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$.

Дія лугів (мерсеризація целюлози). Целюлоза розчиняє в концентрованому розчині лугу з утворенням лужної целюлози, або алкоголяту целюлози:



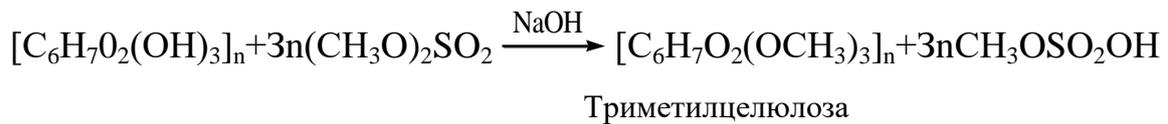
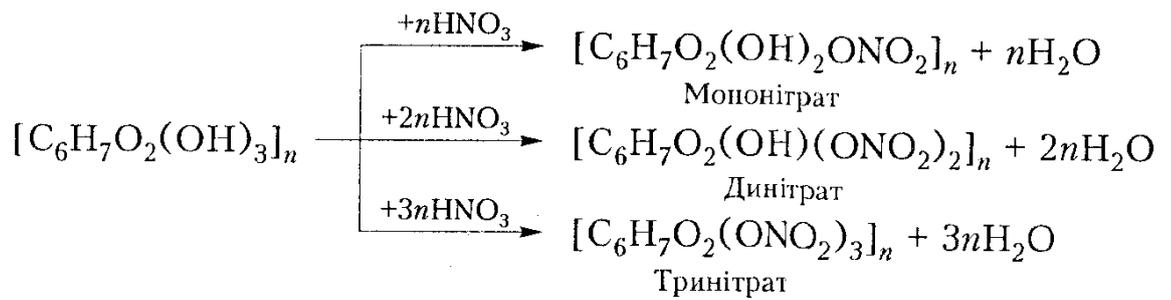
При дії сірковуглецю на алкоголят целюлози отримують натрієву сіль естеру ксантогенової кислоти – ксантогенат целюлози:



Лужний розчин ксантогенату целюлози називається віскозою і при його продавлюванні крізь фільтри (дрібні отвори) у водний розчин H_2SO_4 целюлоза регенерується (гідроліз ксантогенату) вже у вигляді ниток штучного *віскозного волокна* (віскозний шовк):

Якщо продавлювати крізь тонкі щілини в розчин сульфатної кислоти суміш целюлози з гліцирином, можна добувати тонкий прозорий матеріал – *целофан*.

Нітрування целюлози. Целюлоза легко нітрується нітратною кислотою в присутності сульфатної. Залежно від кількості нітратною кислоти одержують відповідні моно-, ди- або тринітрати целюлози:



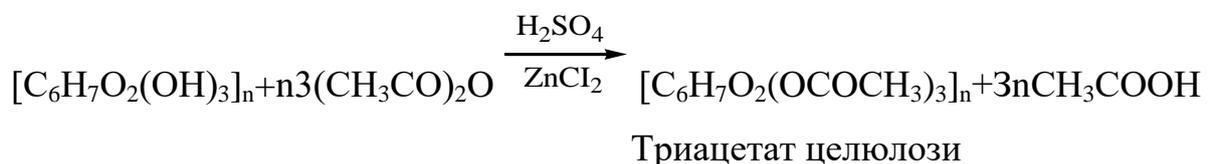
У промисловості, як правило, утворюються не індивідуальні нітропохідні целюлози з точно заданою кількістю нітрогруп, а складна суміш з перевагою однієї з них залежно від умов реакції. Суміш моно- і динітроцелюлози називається *колоксиліном* і застосовується як нітролак, колодій. Із суміші колоксиліну з камфорою виготовляють *целулоїд*. Максимально нітрвана целюлоза (тринітрат) називається *піроксиліном* і використовується для добування бездимного пороху.

Ацилювання целюлози. При дії на целюлозу оцтового ангідриду як ацилюючого агента утворюються відповідні естери: моно-, ди- або триацетат целюлози:

Суміш моно- і діацетату целюлози використовують для виробництва лаків, кіно- і фотоплівки. З ди- і триацетату виготовляють ацетатний шовк (ацетатне волокно).

Алкілювання целюлози. При алкілюванні целюлози метилхлоридом або диметилсульфатом утворюються етери різного складу:

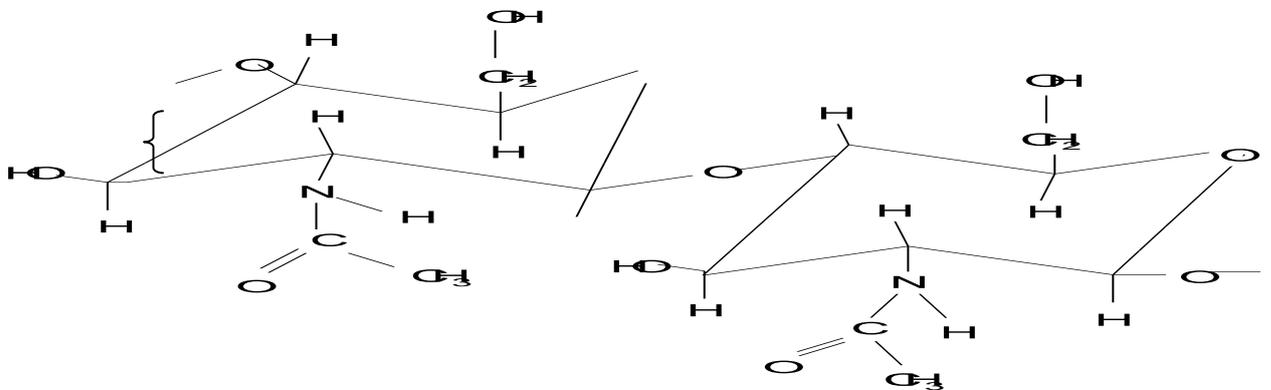
Найпоширеніші з продуктів алкілюваної целюлози – метил-, етил- і бензилцелюлоза, що застосовуються як основа лаків, плівко утворювачів, загущувачів тощо.



Розділ 4. Аміноцукри

Довгий час хіміки, вивчаючи вуглеводи, вважали, що аміноцукри можуть представляти тільки чисто теоретичний інтерес. Зараз, ми знаємо, що аміноцукри мають важливе значення для багатьох тварин, в тому числі савців та членистоногих.

Хітин. Ракоподібні мають міцний, твердий зовнішній скелет, скліючий в основному з хітину- полімеру 2-ацетамідо-2-дезоксид-D-глюкози. По мірі росту ракоподібні періодично скидають його в час линьки, так, як на відміну від тканин, зростаючих в результаті ділення клітин, жорсткий полімер зберігає постійні розміри. Хітин не тільки виконує опорні функції, але й роль шкірки, регулюючи надходження або втрату води. Цікаво, що хітин ракоподібних відрізняється від хітина комах. В першому випадку цей полімер покритий карбонатом кальцію і іншими солями, по-друге – сумішшю речовин під загальною назвою «Віск комах». І тут і там відбувається заповнення пор в полімерній матриці – свого роду біологічне шліхтування.

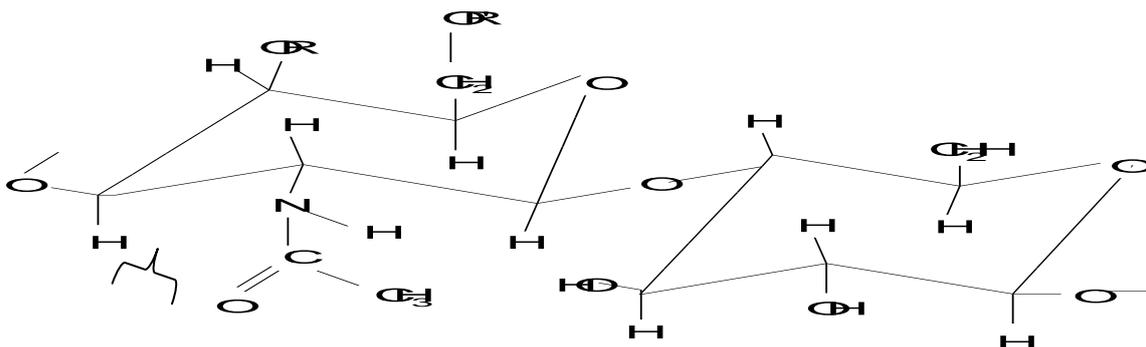


Хітин

Прекрасним джерелом 2-аміно-2-дезоксид-D-глюкози слугує панцир крабів, даючи цей аміноцукор з виходом близько 70% при гідролізі в концентрованій хлоридній кислоті. Як видно з малюнка, приведеного вище, хітин дуже подібний до целюлози.

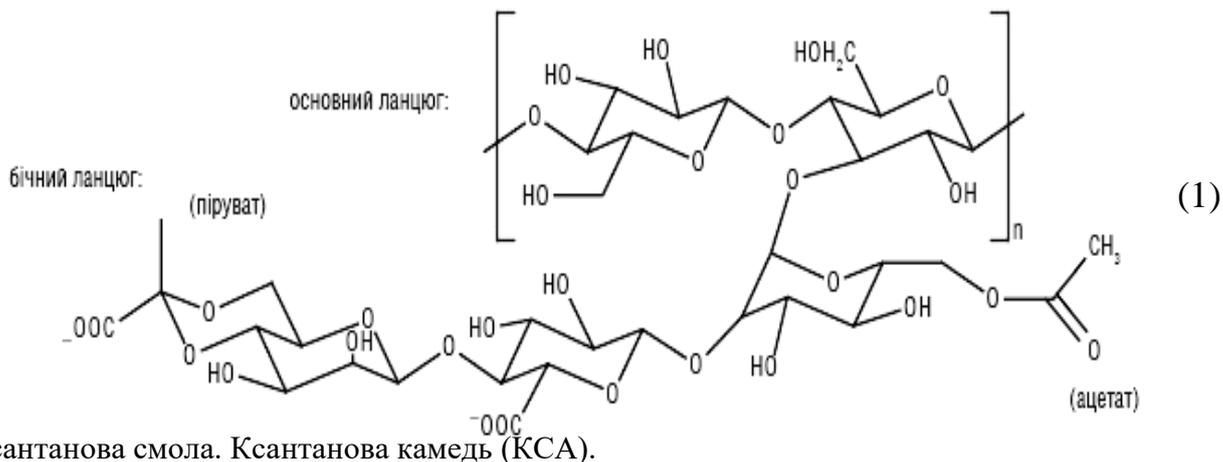
Хондроїтин. З'єднані тканини складаються з волокон колагену, занурених в білково-полісахаридний комплекс – білок, ковалентно зв'язаний з вуглеводом. Найбільш поширеним є полімер, відомий під назвою хондроїтина. На відміну від глікогену вуглеводневий ланцюг хондроїтина не

розгалужена, а мономери з'єднані в ній β-глікозидними зв'язками. Хондритин сильно відрізняється від інших полісахаридів тим, що представляє собою гетерополімер, побудований з чергуючих залишків D-глюкоринової кислоти і N-ацетил- D- галактозаміна, несучих сульфатну групу. Так називаючий «Хондритин А» містить цю групу при томі С4 аміноцукру; в даний час, для нього прийнято назву хондритин-4-сульфат. Аналогічно «Хондритин С»-це хондритин-6-сульфат.



Полімер хондритин, A(R=SO₃H, R'=H), хондритин C(R=H, R'=SO₃H)

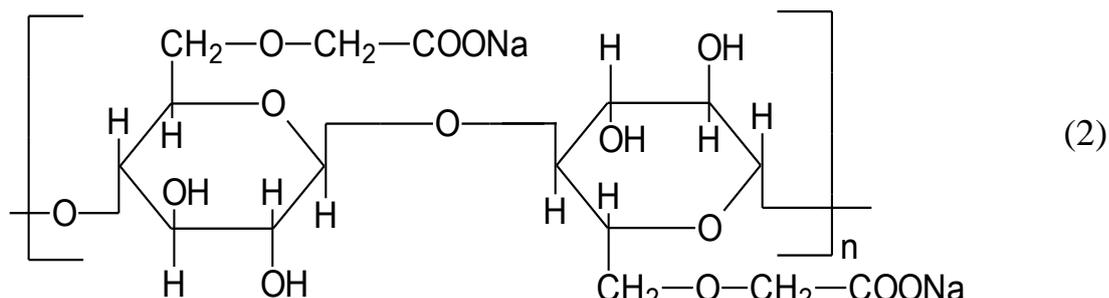
Ксантанова камедь (камедь кукурудзяного цукру), (C₃₅H₄₉O₂₉)_n, мол. м. 2 000 000–50 000 000 – являє собою суміш полісахаридів, які утворюються як вторинні метаболіти при аеробній ензимації цукру бактеріями *Xanthomonas campestris*. Макромолекула такого гетерополісахариду складається з трьох моноз: β-D-глюкози, α-D-манози і α-D-глюкуронової кислоти при співвідношенні 2:2:1 відповідно. При цьому основний ланцюг ксантанової смоли утворює β-D-глюкоза, сполучена 1,4-глікозидними зв'язками, формула якої зображена на першій схемі [7].



Ксантанова смола, камедь (КСА) має наступні аналітичні характеристики: $pH_{(1\% \text{ водний розчин})} = 6,0-8,0$; $t_{\text{зам. (1\% водний розчин)}} = 0 \text{ }^\circ\text{C}$; теплота згоряння рівна $14,6 \text{ Дж/г}$; $t_{\text{пл.}} = 270 \text{ }^\circ\text{C}$; $n_D^{20} (1\% \text{ водний розчин}) = 1,333$; в'язкість (динамічна 1% водного розчину при $25 \text{ }^\circ\text{C}$) рівна $1200-1600 \text{ МПа}\cdot\text{с}$; розмір часток світло-жовтого порошку (КСА) $\leq 180 \text{ мкм}$ (залежить від марки камеді); вологість $\leq 15\%$; практично не розчиняється в етанолі та етері, розчиняється в холодній та гарячій воді. Властивості (КСА) регулюють, змінюючи умови життя бактерій ксантану [8].

Карбоксиметилцелюлоза (целюлозгліколева кислота, простий ефір целюлози та гліколевої кислоти, тилоза, валоцел, едіфас), $[C_6H_7O_2(OH)_3(OCH_2COOH)_x]_n$, де $x = 0,08-1,5$ мол. м. $90\ 000 - 700\ 000$ – аморфна безколірна речовина, слабка кислота ($K = 5,25 \cdot 10^{-7} - 5,0 \cdot 10^{-5}$ [7].

Натрію карбоксиметилцелюлоза розчинна (синоніми: натрію-КМЦ, натрієва сіль полікарбоксиметилового етеру целюлози; Na-КМЦ, Carmellosum natricum, Carmellose, Carboxymethylcellulose sodium, Cellulose, Carboxymethyl ether, Acucell, Aguacorb; cellulose gum, CMC sodium, E466), - білий, без запаху, гранульований порошок, має такі характерні ознаки: щільність — $0,52 \text{ г/см}^3$, насипна щільність (сипучість) — 780 г/л , константа дисоціації у воді $pK_a = 4,30$; $pH_{(1\% \text{ водний розчин})} = 5,0-6,0$ $T_{\text{пл}} = \text{при} \sim 227 \text{ }^\circ\text{C}$ (темніє), $\text{при} \sim 252 \text{ }^\circ\text{C}$ (обвуглюється); гігроскопічна (містить до 10% води), може поглинати значну кількість води при температурі до $37 \text{ }^\circ\text{C}$ і відносній вологості приблизно 80%; практично не розчиняється в ацетоні, спирті (95%), етері, толуолі; легко розчиняється у воді при будь-якій температурі, утворюючи колоїдний розчин, [9,10] , формула якої зображена на другій схемі:



Натрієва сіль полікарбоксиметилового етеру целюлози (КМЦ)

Розділ 5. Хімія вина

Основним завданням хімії вина — науки про хімічний склад винограду і його перетворення в процесі перероблення на вино — є наукове обґрунтування технологічних процесів, організація і здійснення контролю за їх протіканням, створення нових технологій. Хімія вина вивчає за допомогою сучасних методів дослідження суть процесів, які складають основу виготовлення вин, що дозволяє найправильніше робити вибір оптимальних режимів і створювати нові прогресивні технологічні схеми.

Важливим аспектом у розв'язанні цього завдання є організація чіткого контролю за ходом технологічних процесів, якістю сировини та готового продукту. Такий контроль може бути найбільш ефективним під час виконання найсучасніших методів аналізу. Безперервне вдосконалення існуючих методів аналізу, їх уніфікація, створення нових аналітичних методів є основою вирішення технологічних завдань. Ось чому Міжнародна організація виноградарства і виноробства (МОВ) багато уваги приділяє розробленню єдиних методів аналізу. Їх повсюдне застосування дозволить отримувати надійні результати аналітичних досліджень.

Разом з розвитком методів хімічних і біологічних досліджень постійно удосконалюються і методи аналізу вин. Широке розповсюдження у виноробстві під час наукових дослідженнях знайшли хроматографічні методи аналізу (паперова, тонкошарова, газорідинна хроматографія), електрофорез, гельфільтрування, спектрофотометрія, полярографія, у ряді досліджень застосовуються ядерно-магнітний резонанс, радіоактивні ізотопи. Все це привело до того, що значно розширилися наші уявлення про хімічний склад винограду і вина. В даний час в цих продуктах виявлено і ідентифіковано більше 500 хімічних сполук, що відносяться до різних класів.

Хімія вина (єнохімія) відносно молода наука. Якщо виноробство налічує тисячолітню давність, то ґрунтовні хімічні дослідження винограду і вина були початі тільки в другій половині минулого століття.

Перші найбільш важливі роботи в області виноробства, присвячені вивченню процесів бродіння, хвороб вина, ролі кисню при дозріванні вин, були проведені Пастером (1866 р.). Цікаві дослідження з виявлення ролі ефірів у формуванні якості вин приблизно в той же період були виконані Бертло.

Надалі багато зробили в області хімії вина дослідники різних країн: у НРБ — Радучев, Лнчев; у УНР — Шандор; у СРР — Теодореську; у ЧССР — Ладю; у СФРЮ — Мілісавльович, Радованович; у Франції—Женева, Ж- Рібєро-Гайон, П. Рібєро-Гайон, Жольм, Пейно, Дейбнер; у Італії — Гароліо, Тарантола; у США — Америк, Уебб, Берг, Кепнер; у ФРН — Хепніг, Кильхофер, Кох, Драверт і ін.

Значний внесок до розвитку хімії вина внесли радянські єнохіміки і єнологи. Під керівництвом академіків А. І. Опаріна і Н. М. Сисакяна проведені експериментальні дослідження, які дали змогу встановити важливі закономірності біохімічних процесів, що проходять під час дозрівання винограду і виготовлення вин. Істотний внесок в єнохімію зроблений А. М. Фроловим-Багреєвим, Н. Н. Просгосердовим, М. А. Герасимовим, Р. Р. Агабальянцем, В. І. Ніловим, А. До. Родопуло, С. В. Дурмішидзе, Н. Ф. Саєнко, І. А. Егоровим, А. Д. Лашхи, А. А. Пресбраженським, Е. Н. Датунашвілі, А. А. Мержаніан і ін. Роботи цих дослідників, присвячені вивченню складових речовин винограду і їх перетворень у процесі виготовлення вина, дозволили дати наукове обґрунтування виробництва різних типів вин, шампанського, коньяку, створити нові, прогресивніші технологічні схеми. [1]

5.1. Хімічний склад винограду і вина

Хімічний склад винограду і вина включає сполуки, що представляють різні класи — вуглеводи, органічні кислоти, фенольні, азотисті, мінеральні і інші речовини. У виноградному кетязі вони розподілені нерівномірно. Наприклад, цукри зосереджені в соці ягід, фенольні сполуки в шкірці винограду, гребенях і насінні, ароматичні - в шкірці.

В процесі переробки винограду вони переходять у вино, а також проходять складні перетворення і служать неточним утворенням нових сполук. Ці перетворення винограду, будуть відрізнятися за своїм хімічним складом.

5.1.1. Моносахариди

Моносахариди, що містяться у виноградному вині представлені в (табл.1.1).

Пентози - це моносахариди, які містяться в рослинах у вільному стані в невеликій кількості. В основному вони являються основною частиною складних полісахаридів – пентозанів.

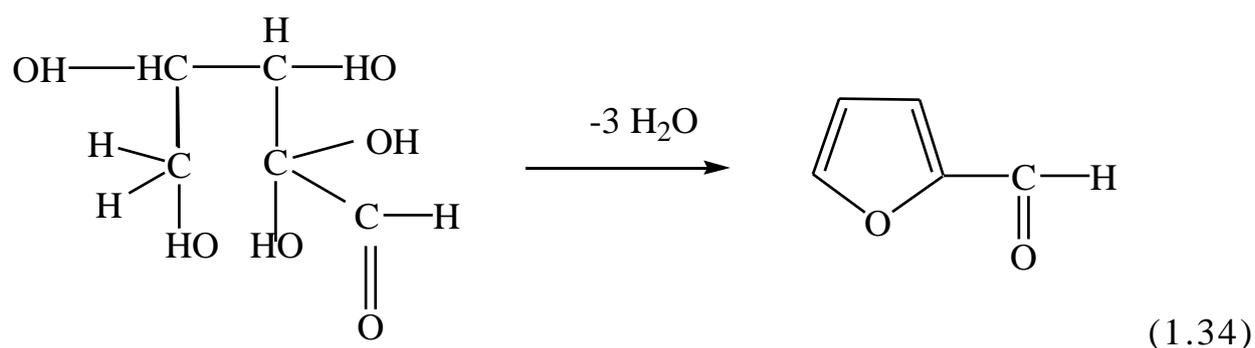
Таблиця 1.1 Моносахариди, що містяться у виноградному вині

Моносахариди, що містяться у винограді та вині	Вміст моносахаридів у винограді (суслі)г/л	Вміст моносахаридів у вині г/л
L-арабіноза	Пентози:	
D-кенлоза	В білому 0,2-0,8 В червоному 0,4-1,5	В червоному 0,2-0,7 В білому 0,4-1,4
D-глюкоза	Гексози:	
D-фруктоза	До 250 До 100	В сухих 0,2-0,8 В сухих 1-2

Пентозам властиві всі характерні реакції моносахаридів — вони відновлюють фелінгову рідину, при взаємодії з фенілгідразином утворюють озаони, здатні давати ефіри, а також глікозиди. При відновленні пентоз утворюються відповідні п'ятиатомні спирти (наприклад, арабіт і ксиліт).

На відміну від гексоз пентози дріжджами не зброджуються. Тому при кількісних визначеннях в вині гексоз методами, в яких використовується фелінгова рідина, пентози обумовлюють отримання завищених результатів.

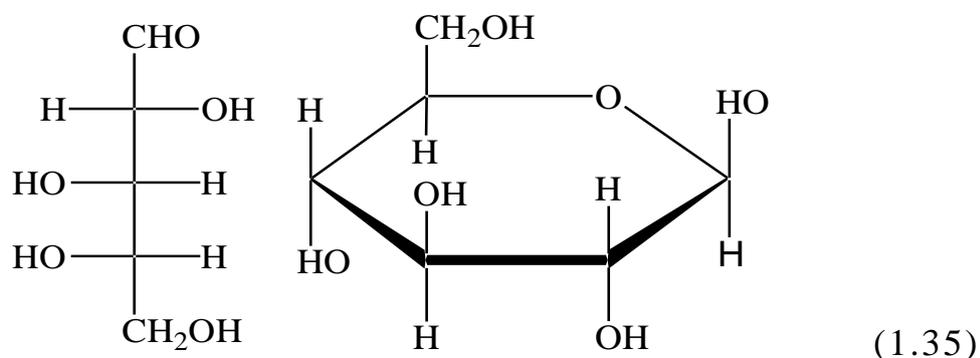
Характерною загальною реакцією на пентози є реакція утворення фурфуролу при відщепленні від пентози трьох молекул води. Реакція проводиться при нагріванні з помірно розбавленою соляною або сірчаною кислотою:



Фурфурол — рідина з приємним запахом «скориночки житнього хліба». Він утворюється при дії на пентози не тільки мінеральних, але і органічних кислот, проте реакція з органічними кислотами відбувається повільніше.

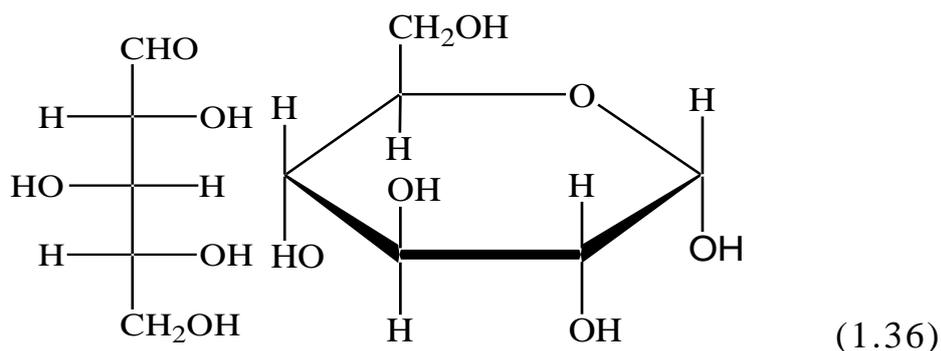
З пентоз, виявлених у винограді і вині, переважають L-арабіноза і D-ксилоза. L-арабіноза входить до складу камеді, слизу, пектинових речовин і геміцеллюлоз.

D-ксилоза (деревний цукор) виявляється не у всіх винах. У винограді її міститься мало. Вона входить до складу ксиланів, камеді і слизів.



β -піраноза форма

L-арабіноза



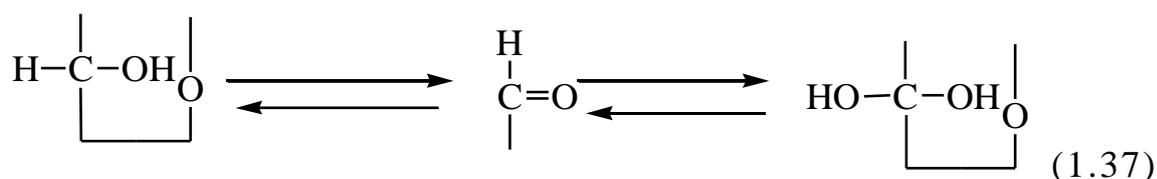
β -піраноза форма

D-ксилоза

В червоних винах пентолу зазвичай міститься майже у два рази більше ніж у білих винах. Таке збагачення вин відбувається внаслідок гідролізу пентозанів, які містяться у твердій частині ягоди і у гребнях. Джерелом пентоз у винах можуть бути також дубові бочки. Також джерелом пентоз можуть бути аміносахарариди, пігменти винограду.

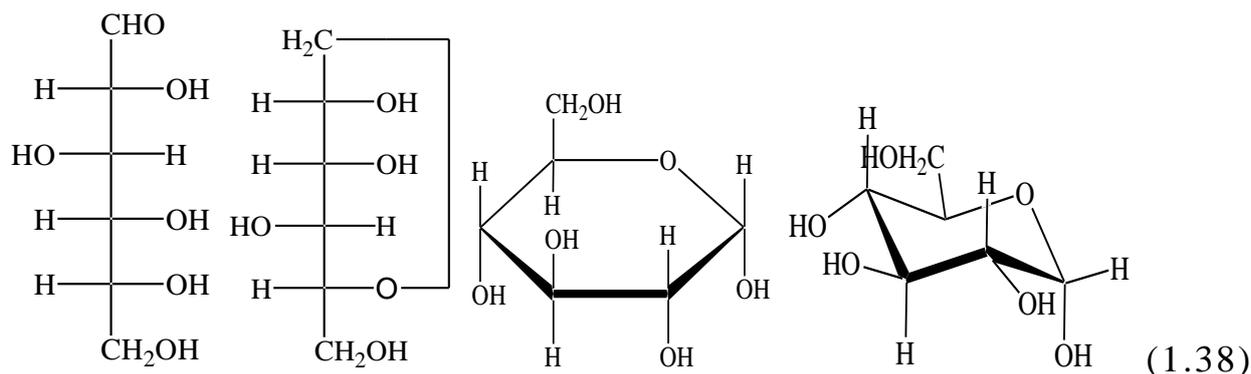
Гексози. На відміну від пентоз, гексози у вільному стані у природі зустрічаються частіше і в більшій кількості. У винограді в

найбільшій кількості міститься D-глюкоза і D – фруктоза. D-глюкоза (виноградний цукор, декстроза). Крім винограду вона міститься у меді і в плодах. D-глюкоза представляє собою альдегідоспирт. Всі водні розчини глюкози на ряду з альдегідною формою – оксоформою (I) завжди містять таутомерні циклічні (напівацетальні) її форми (фуранозну і піранозну), тобто α - і β - D-глюкозу. При цьому кількість нециклічної форми становить близько 1%.



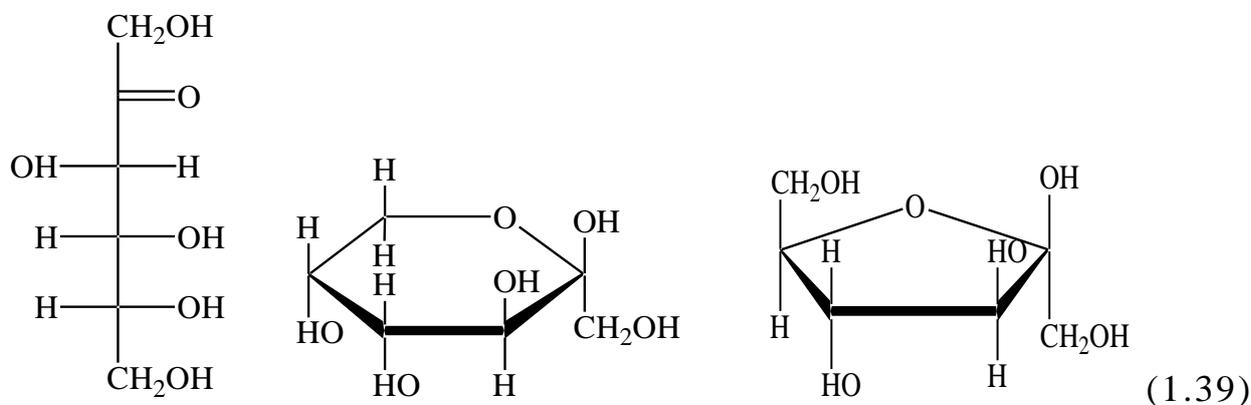
У зв'язку з різним питомим обертанням α ($[\alpha]_{20} = +110,1^\circ$) і β -D глюкози ($[\alpha]_{20} = +19,3^\circ$), обидві форми у водних розчинах піддаються муторотації. При цьому встановлюється кінцеве питома обертання $[\alpha]_{20D} = +52,5^\circ$, яке надалі не змінюється і відповідає стану рівноваги між α і β формами. Кристалічна D-глюкоза є зазвичай α -формою.

Для зображення циклічних форм глюкози застосовуються проєкційна формула Фішера, також перспективна формула Хеуорса. Останнім часом для цієї мети використовуються також конформаційні формули, більш точно відтворюючі молекули маноз і які пояснюють ряд фактів, яким не відповідає циклічна формула. Нижче розглянуті різні способи зображення молекули α -D-глюкози.



D-глюкоза є безбарвною кристалічною речовиною. Залежно від умов кристалізації вона може бути отримана у вигляді безводних кристалів (при кристалізації з метилового спирту) або з однією молекулою води — при кристалізації з водних розчинів. D-глюкоза стійка до дії кисню в нейтральних або слабокислих розчинах. У лужному середовищі при дії кисню вона руйнується. D-глюкоза добре зброджується дріжджами. У винограді вміст її разом з D-фруктозою складає 10—30% і більше.

D-фруктоза (ягідний цукор, левуаза). Крім винограду, вона міститься у бджолиному меді. D-фруктоза є кетоспиртом. В водних розчинах знаходиться в оксоформі, а також циклічній – α і β -фруктопіранозній та α і β -фруктофуранозній формах. Фруктофураноза входить в склад полісахаридів та глікозидів. В кристалічній стані D-фруктоза знаходиться в β -формах.



D-фруктоза гігроскопічна, у воді розчиняється з утворенням густого сиропу. Легко розчиняється в гарячому спирті.

Як і D-глюкоза, D-фруктоза відновлює фелінгову рідину і солі важких металів, окислюючись при цьому сама. Першими продуктами окислення D-фруктози є гліколева кислота і триоксимасляна; при подальшому окисленні можуть утворюватися мурашина, щавлева і

винна кислоти. Відновлення D-фруктози приводить до появи D-манніта і D-сорбіта, а нагрівання у присутності сильних кислот — до утворення оксиметилфурфура. Велика частина дріжджів повністю зброджує D-фруктозу .

На початку формування ягоди винограду загальна кількість моносахаридів складає приблизно 1% і представлено в основному глюкозою. Фруктоза з'являється дещо пізніше. В період наливання ягоди відношення глюкози до фруктози наближається до 1. Це відношення у момент технологічної зрілості винограду залежно від сорту і екологічних умов може складати 0,7—1,5. Сахариди накопичуються в ягоді у міру дозрівання винограду досить рівномірно. Середньодобовий приріст сахаридів перед дозріванням ягід складає від 0,2 до 0,5%.

У сприятливі роки при хорошій агротехніці у окремих сортів винограду середньодобовий приріст сахаридів міг досягати 1%. В загальному вміст сахаридів в період фізіологічної зрілості ягід в середньому складає у технічних сортів винограду 17—25%. Він залежить від сорту винограду, екологічних умов і агротехніки. Цукристість ув'яленого винограду, вживаного для виготовлення деяких типів вин (мускати, токай), досягає 35—50%. Проте абсолютна кількість сахаридів в ув'яленому винограді знижується за рахунок їх руйнування. Найбільшим змінам при цьому піддається фруктоза, внаслідок чого помітно зростає відношення глюкози до фруктози.

У сухих столових винах загальна кількість сахаридів коливається від 0,07 до 0,4%. При цьому вміст окремих складає (у г/л): фруктоза 0,1—2,0; глюкози 0,2—0,8; ксилози — до 0,4, арабінози 0,2—1,4.

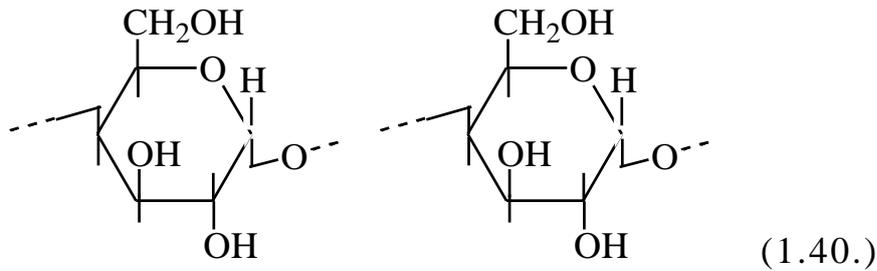
Рамнози у сухих столових винах виявлено близько 1 міліграма/л. Співвідношення глюкози до фруктози складає 0,3—1,6.

Більшість штамів дріжджів краще зброджують глюкозу. Тим часом виявлені окремі види (наприклад, сотернські дріжджі), які краще зброджують фруктозу. Існує, думка, що причина полягає не в виді дріжджів, а в початковій цукристості сусла. Так, при вмісті цукру в суслі до 20% дріжджі швидше зброджують глюкозу, а при вмісті цукру від 20 до 25% вони зброджують глюкозу і фруктозу однаково. Якщо ж цукристість сусла більше 25%, то швидше зброджується фруктоза.

При отриманні сухих вин кількісне співвідношення глюкози до фруктози в суслі і вині не має значення, оскільки весь цукор зброджується в спирт. Для міцних і десертних вин це співвідношення, навпаки, дуже важливе, оскільки фруктоза майже в два рази солодше глюкози. Тому при виготовленні вин цих типів бажано використовувати сорти винограду, у яких у стадії технічної зрілості відношення глюкози до фруктози було б менше одиниці.

5.1.2. Полісахариди

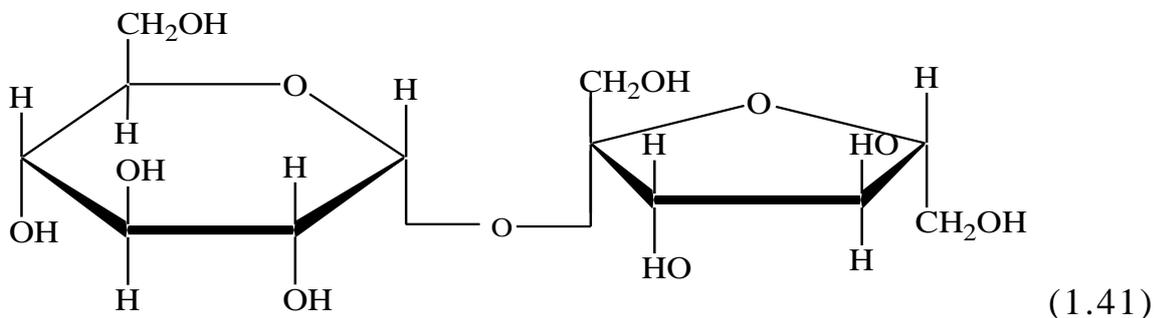
Полісахариди – високомолекулярні нецукроподібні вуглеводи загальної формули $(C_6H_{10}O_5)_n$. Вони є продуктами конденсації великої кількості молекул моноз по аналогії з дисахаридами. Залишки моноз сполучені етерним зв'язком (глюкозидним), який утворений за рахунок глюкозидного гідроксилу однієї молекули монози і четвертим гідроксилем другої молекули монози в α - або β -формі:



Основні представники полісахаридів – крохмаль і целюлоза.

Полісахариди I порядку. Полісахариди I порядку містять відносно невелике число залишків моноз (до 10-12). Вони легко розчиняються у воді, і в чистому вигляді є кристалічними речовини. У винограді більше міститься сахарози і в незначних кількостях мальтоза, мелібіоза і рафіноза. У винах виявлені D-гліцеро-, D-маннооктулози, манногептулози, алтрогептулози.

Сахароза (тростинний, буряковий цукор). Широко поширена в рослинах. Особливо багато її в цукровому очереті, цукровому буряці, з яких сахароза і виходить. Вважають, що у вищих рослин вона є основним розчинним запасним вуглеводом. Сахароза являє собою дисахарид, що складається з α -глюкопіранози (I) і β -фруктофуранози (II), сполучених (1,2 зв'язок) за рахунок своїх глікозидних гідроксилів (1- α -D-глюкопіранозидо-2- β -D-фруктофуранозид).



сахароза

Сахароза не містить вільного глікозидного гідроксила і не виявляє мутаротації. Вона не відновлює фелінгову рідину і не

утворює гідразинів і азозонів. Сахароза добре розчиняється у воді. У 100 г води при температурі 12,5°C, її розчиняється 199 г, при 20°C — 204 г, при 45°C — 245 г, при 100°C — 487 г. У абсолютному спирті сахароза мало розчинна. У ефірі і хлороформі сахароза нерозчинна. При розчиненні її у воді відбувається зменшення об'єма. Під час нагрівання сахарози при температурі вище температури плавлення (190—200°) відбувається дегідратація її з утворенням різних полімерних продуктів — карамелей, органічних (зокрема, гумінових) кислот і інших маловивчених з'єднань. Ці продукти під назвою «колера» використовуються в коньячному виробництві для додання забарвлення коньякам.

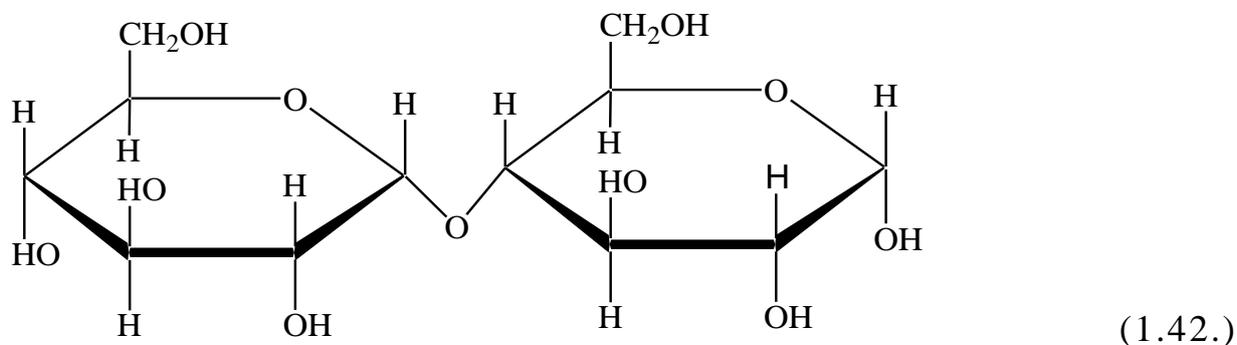
Залежно від ступеня дегідратації розрізняють наступні карамелі — карамелан, карамелен і карамелш. При утворенні цих карамелей в першому випадку видаляється — води 10,5%, в другому—14% і в третьому — 18%. Карамелі важко розчинити навіть в гарячій воді, через це для отримання кольору карамелізацію припиняють на стадії карамелена. Колір їм додають гумінові кислоти, що утворюються.

У суслі європейських сортів винограду, сахарози дуже мало і довгий час вважалося, що в нім її зовсім немає, тому виявлення у виноградних винах сахарози раніше служило ознакою фальсифікації вина. Проте останнім часом наявність сахарози в європейських сортах винограду доведена, хоча кількості її незначні (0,056—3,93%). Н. М. Сисакян і С. А. Марутян, досліджуючи вірменські, грузинські, азербайджанські, угорські, французькі і американські сорти винограду, знайшли, що вміст сахарози в них коливається в межах від 0,2 до 1,5%. У винограді американських сортів зустрічається до 5% сахарози, а у винограді ряду мічурінських сортів — до 7,2 %,

причому вміст її закономірно збільшується у міру дозрівання винограду.

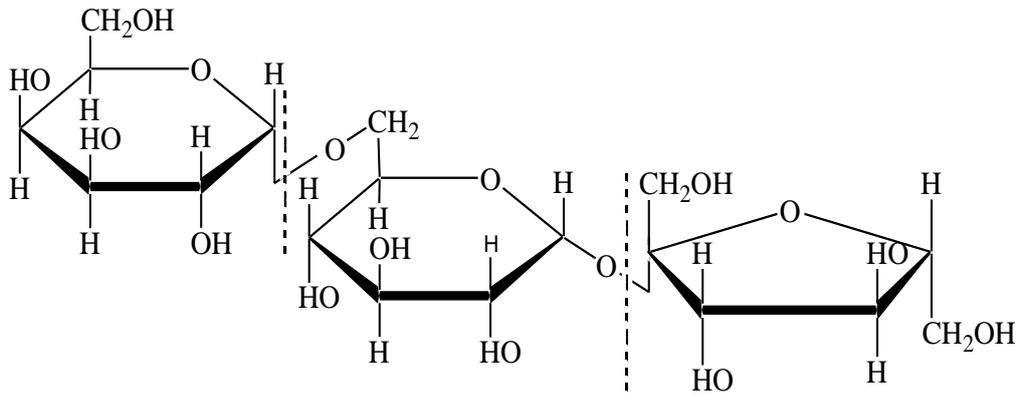
Сахароза з'являється в ягоді при досягненні відповідного рівня вмісту в ній глюкози і фруктози. Проте цей рівень залежно від сорту може коливатися від 4,5 до 22%. Мабуть, цією обставиною можна пояснити, що сахароза довгий час не була виявлена у винограді багатьох європейських сортів.

За допомогою хроматографічних методів сахароза була знайдена в невеликих кількостях в сухих винах, так само як глюкоза і фруктоза. Мальтоза (солодовий цукор) утворюється при розщепленні крохмалю при дії амілаз. У вільному стані міститься в рослинах в невеликій кількості. Складається з двох молекул α -D-глюкози, сполучених між собою зв'язком між першим і четвертим атомами (1,4- α -глюкозоглюкозид):



Мелібіоза входить в склад рафінози. Складається з глюкози і галактози в піранозних формах, зєднаних за допомогою первинної спиртової групи α -D-глюкози та напівацетального гідроксилу α -D-галактози. Зброджується дріжджами низового бродіння. У винограді і винні міститься у невеликих кількостях.

Рафіноза у винограді міститься у невеликих кількостях. Рафіноза являє собою трисахарид, який складається α -D-галактози, α -D-глюкози, α -D-фруктози.



При ферментативному гідролізі рафіноза може розщеплюватися до фруктози і мелібіози або галактози і сахарози, при кислотному гідролізі до моноз. Рафіноза не відновлює фелінгову рідину і не має солодкого смаку.

Полісахариди II порядку. Полісахариди II порядку — високомолекулярні речовини, що містять від кількох десятків до декількох тисяч залишків моносахаридів. В воді вони або не розчинні, або утворюють в'язкі колоїдні розчини. В винограді і продуктах його переробки знайдені пентозани, крохмал, глікоген, целюлоза, пектинові речовини, камеді, декстрини. (Табл 1.2)

Таблиця 1.2. Вміст полісахаридів у винограді

Полісахариди 2-ог порядку	Вміст полісахаридів у в суслі, г/л	Вміст полісахаридів у вині, г/л
Пентозани	0,3-2	0,2-1,5
Крохмал	Сліди	0
Глікоген	0	Сліди
Целюлоза	0	0
Пектинові сполуки	0,5-2	0,1-1
Камеді	0,3-4	0,2-3
Декстрини	0-1	Сліди

Пентозани входять до складу геміцелюлоз. Легко гідролізуються мінеральними кислотами з утворенням відповідних пентоз. При розчиненні в воді дають колоїдні розчини, з яких вони осаджуються спиртом. Фелінгову рідину не відновлюють. Серед пентозанів найбільш відомі арабани і ксилани, створюючи при гідролізі відповідно L-арабінозу і D-ксилозу. З пентозанів в вині переважають арабани. Їх співвідношення з ксиланами складає 3 : 1. Це обумовлено тим, що арабани добре розчинні у воді, тоді як ксилани розчиняються погано і тому гірше витягуються сушлом. У винограді нормальної зрілості вміст пентозанів коливається в межах від 0,41 до 0,48 %.

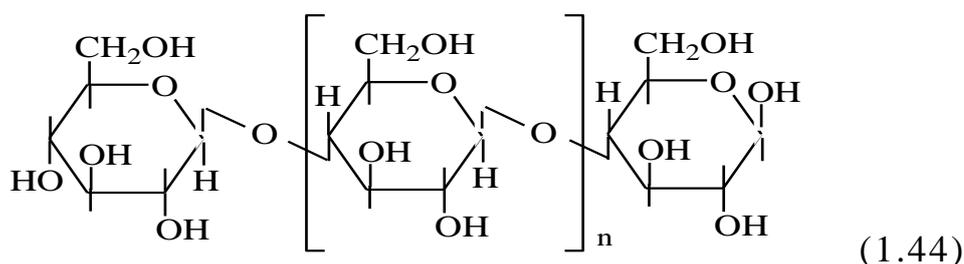
Крохмал в винограді присутній у листках, плодоножках, гребнях, а також в зелених плодах. Крохмал побудований з двох полісахаридів амілози та амілопектину. В різних рослинах співвідношення амілози і амілопектину різне. В більшості випадків амілози 10-20%, амілопектину 80-90 %. Глюкозні залишки зв'язані між собою першим і четвертим вуглецевими атомами (α -1,4 глюкозидний зв'язок). Амілоза легко розчиняється в теплій воді, дає з йодом синє забарвлення. У молекулі амілопектину ланцюги глюкозних залишків сильно розгалужені. В точках розгалужень ланцюга з глюкозних залишків, зв'язаних як у амілози 1,4-глюкозидним зв'язком, є інші зв'язки, а саме α -1,6-глюкозидні зв'язки. Останнім часом в молекулі амілопектину були виявлені 1,3-глюкозидні зв'язки (0,5—1% від загального числа глюкозидних зв'язків). Молекулярна маса його значно вище, ніж у амілози.

При кип'ятінні з кислотами крохмаль утворює α -D-глюкозу. При більш слабкій дії кислот, наприклад 7,5% HCl протягом 7 днів при кімнатній температурі, утворюється так званий «розчинний крохмаль» (використовується при виготовленні крохмального клейстеру, приготуванні індикатора, вживаного в йодометричних

реакціях). Під дією ферменту амілази, що міститься у великій кількості в пророзшому зерні, в слині і в соку, що виділяється підшлунковою залозою, відбувається ферментативне зчукрення крохмалю до мальтози.

Глікоген — тваринний крохмал. Міститься в тканинах тіла людини и тварин, в грибах і дріжджах . Відіграє важливу роль в перетворенні вуглеводів в тваринному організмі і в дріжджах при спиртовому бродінні. Він представляє інтерес як запасна поживна речовина в дріжджових клітинах. В дріжджах, перераховуючи на суху масу, глікогена може міститися до 32%. Джерелом глікогена в вині являються винні дріжджі. В виноградній ягоді він не знайдений. По своїй будові глікоген подібний до амілопектину. Молекулярная маса глікогена значно більша. При кип'ятінні з кислотами глікоген утворює α -D-глюкозу. Глікоген розчиняється в гарячій воді, утворюючи опалесцентні розчини. З йодом розчини глікогена дають колір від винно-червоного до червоно-бурого в залежності від походження глікогена.

Целюлоза. Становить головну масу кліткових стінок рослини, в тому числі виноградної лози. Присутня сама по собі або разом з іншою сполукою , наприклад лігніном. В склад целюлози входить від 1400 до 100000 залишків глюкози. Целюлоза утворює довгі волокна, які можна побачити під електронним мікроскопом. При довготривалому кип'ятінні з мінеральними кислотами целюлоза гідролізує до β -D-глюкози. Целюлоза не розчинна у воді.



Пектинові сполуки - це гелеподібні аморфні речовини. Входять в склад первинних кліткових стінок та сполучних пластинок. Вони оточують мікрофібрили целюлози. Пектинові сполуки беруть участь в регулюванні водного режиму тканин рослин, через свою здатність утримувати велику кількість води. В їх склад, крім галакторонової кислоти, входять такі цукри: D-галактоза, L-раміноза, L-арабіноза, D-ксилоза. Лужні солі пектинової кислоти добре розчинні у воді. У вигляді пектата кальцію вона легко осаджується з розчину. Це використовується для кількісного визначення пектинових речовин. При фракціонуванні пектинової кислоти, частково гідролізованої дріжджовою ендополігалактуроназою і морквяною полігалактуроназою, були отримані фракції, в яких містилися галактуронова кислота і нейтральні цукру — галактоза, арабіноза, ксилоза і рамноза. У складі пектової кислоти знайдені пектинові кислоти, що володіють колоїдними властивостями, вільні від метоксильних груп. Пектова кислота містить близько 100 залишків галактуронової кислоти. Солі (пектати) лужних металів пектової кислоти у воді розчинні, солі полівалентних металів практично нерозчинні.

Таким чином, основним складником пектинових речовин є полігалактуронові кислоти. Кожна група пектинових речовин відрізняється молекулярною масою, ступенем метоксілірування, ацетиловим числом, складом, нейтральних цукрів. Не дивлячись на значні досягнення останніх років в області вивчення пектинових речовин, багато що залишається ще не ясним в їх будові і властивостях. Так, до теперішнього часу не встановлена точна відмінність в будові розчинного пектину і протопектину, не вдалося

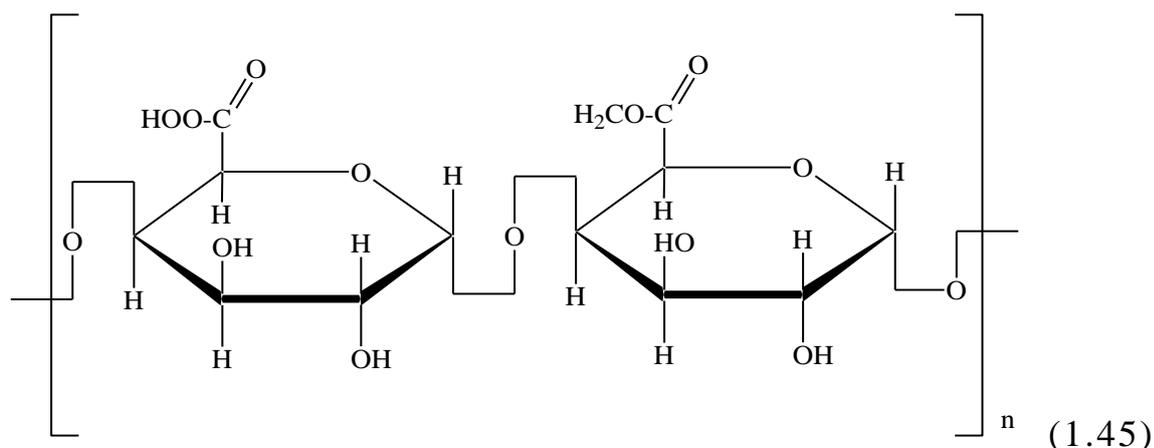
виділити протопектин в нативному вигляді і визначити його зв'язки з іншими полісахаридами.

Пектинові речовини різних рослин по своєму складу мають багато загального. Проте разом з цим спостерігається і широке варіювання показників по молекулярній масі, ступеню метоксілірування, співвідношенню і складу окремих фракцій. У винограді і винах містяться всі групи пектинових речовин. У суслі розчинний пектин складає приблизно 50%, пектинова кислота — 30%, пектова кислота — 20%. Протопектин міститься у всіх частинах виноградної лози, за винятком соку. Висока твердість незрілих ягід обумовлена протопектином. У міру дозрівання винограду протопектин переходить в розчинний пектин і ягода розм'якшується. При перезріванні частково відбувається гідроліз розчинного пектину — утворюється пектинова кислота і метанол. Виноградний пектин містить близько 6% метоксильних груп і 1,0—1,5% ацетальних груп. Зольність його складає 1,0—1,8%. В'язкість 0,5%-их розчинів виноградних пектинів залежно від сорту і способу виділення коливається в широких межах (від 1,4 до 2,3-10-8 мЗ/с). Як правило, виноградний пектин володіє слабкою желеутворюючою здатністю (тиск нижче 21,28 кПа).

Вміст пектинових речовин у винограді залежить від сорту, ступені зрілості і зазвичай коливається в межах 0,5—2 г/л. У мускатних сортах воно вище і складає 3—4 г/л. У червоному винограді пектинових речовин міститься більше, чим в білому. Багато їх в гребенях (від 0,5 до 1,6%). Протопектин складається з полігалактуранових кислот, зв'язаних з іншими з'єднаннями — крахмалом, целюлозою, галактаном, арабаном. Він нерозчинний в воді, входить до складу клітинних стінок і серединних пластинок молодих тканин. Для видалення його з рослинних тканин

застосовуються розбавлені розчини хлоридної і щавлевої кислот, щавелевокислий і лимоннокислий амоній і інші розчинники.

Хімічна природа протопектину погано вивчена, оскільки виділити його в незмінному вигляді з рослин поки не вдається. Вважають, що карбоксильні групи в молекулі протопектину сполучені з молекулами целюлози, білків і інших компонентів клітинних стінок за допомогою полівалентних металів (зазвичай Ca). При кислотному гідролізі (розбавленими кислотами) або ферментативному гідролізі протопектин переходить в розчинний пектин. Пектин не має запаху. Основою молекули розчинного пектину є галактуронова кислота – полімер галактуронової кислоти (галактуронан). Полігалактуронова кислота складається з залишків D-галактуронової кислоти, частково метоксіліруваних (від 30-80%) і зєднаних α -1,4-зв'язками:



Встановлено, що в склад молекули розчинного пектину включені також й нейтральні цукри, більш-менш добре зєднані з основним ланцюгом. Кількість нейтральних цукрів в молекулі пектину складає 10—12%. З цукрів виявлені у вигляді полісахаридів і частково у вільному вигляді арабіноза і галактоза. Іноді в пектині знаходять помітні кількості ксилози і рамнози.

Дослідження пектинів, отриманих з рослинних тканин (суспензія каллусів білого клена, бобів, яблуні, камбіального пектину яблуні і каллусу галів дикого винограду), що активно ростуть, а також пектину із дозрілих яблук, показали, що ці пектини різняться між собою по вмісту і співвідношенню нейтральних цукрів: арабінози, галактози, рамнози, ксилози.

5.2. Традиції вживання вина та їжі

Коротка історія розвитку виноградарства і виноробства

Хмільні напої були відомі ще в давнину. Особливою популярністю в усіх народів користувалося вино. За античною міфологією покровителем виноградарства і виноробства є бог Діоніс, якого ще називають Вакхом та Бахусом. Тоді ж з'являються легенди про походження рослини, яка дає вино. За цими легендами Бахус, знайшовши маленьку виноградну лозу, хотів її пересадити, для чого і помістив її у пташину кістку, але в дорозі рослина так швидко стала рости, що потрібно було шукати для неї інше вмістилище. Тоді він помістив її в кістку лева, а потім в ослину кістку. Прибувши в Наксос, він посадив лозу в землю разом з цими трьома кістками. Ось чому той, хто п'є вино, спочатку співає, як птах, потім стає левом і врешті перетворюється на осла... Також найдавніші легенди засвідчують: коли Ной садив виноградну лозу, диявол полив її кров'ю вівці, лева, мавпи і свині, тому при споживанні вина людина може вподоблятися до цих тварин. Вино є одним із найдавніших алкогольних напоїв. Його виготовляли в основному із винограду. Перші виноградоподібні рослини росли на території багатьох країн світу ще 70...110 млн. років тому (крейдяний період мезозойської ери). Такі рослини вчені знайшли на території Сибіру, Казахстану, Уралу, Сахаліну тощо.

Суспільство розвивається і людина набуває, накопичує і вдосконалює досвід культурного виноградарства і виноробства. Поступово розвивались різні способи догляду за виноградною лозою. Ці способи залежали від рівня розвитку суспільства. Шість тисяч років тому виноградну лозу вирощували в Єгипті та Месопотамії. В Давній Греції три тисячі років тому виноградарство було самостійною міцною галуззю сільськогосподарського виробництва. Також широко розвивається виноробство, де вино і хліб були основними продуктами, що задовільняли насущні потреби людини, і були символами і ознаками щасливого життя. Із Греції культура винограду і виноробства проникла на захід – у південну Італію та Сицилію. В Італії виноградарство знайшло чудові умови для свого розвитку.

На початку I ст.н.е. Франція вважалась країною з самостійною культурою винограду і технологією вина. В середині сторіччя визначились основні видатні виноробні райони Франції. Це Шампань, Бордо, Бургундія, Лангедок та ін. Багаторічний ефективний досвід виноградарів і виноробів Франції мав великий вплив на відповідні галузі сільського господарства і промисловість інших країн світу. Це країни Закавказзя і Середньої Азії, хоча археологічні експедиції при розкопках привели до висновку про те, що вино в цих регіонах з'явилося ще за 2000-1500 років до н.е. З Європи багато сортів винограду і способи виноробства були завезені на о. Мадейра, а потім у Південну Африку, Австралію, Японію і Корею.

У Китаї виноградарство розвивалось ще до нашої ери. У Північній Америці культура винограду має тисячорічну історію і вперше була описана ще вікінгами.

Історія розвитку виноградарства і виноробства в Україні бере свій початок з глибокої давнини. Про те що виноградарство і виноробство тут було одним з вельми важливих занять, свідчать зображення виноградних грон на деяких монетах III і II ст.до н.е. міста Тіра. Протягом двох з половиною тисячоліть періоди розквіту чергувалися зі спадами або повною загибеллю виноградарства

і виноробства з причин або військових дій, або недооцінки цієї високодоходної і такої необхідної галузі господарства.

Греки, які заснували свої колонії в Криму, в регіоні Дону, Дніпра, Бугу, Дністра та Дунаю, завозили сюди свої сорти винограду, вирощували його і займались виноробством. Звідси виноградарство розповсюдилось на інші райони України і Молдови, які мають сприятливі умови для культивування винограду.

Виноградарство і виноробство в Криму було добре розвинутим в кінці VI ст. до н.е. Знайдено обладнання та резервуари, що свідчать про інтенсивний розвиток цих культур і технологій в Херсонесі, Пантикапеї, Тиритапі, а також в Ольвії, на березі Бурського лиману та в інших містах півдня України.

Історичні відомості підтверджують, що до XI-XII ст.н.е. виноградарство і виноробство розвивалось і на території північної України, де велика частина виноградників належала монастирям, в більшості Києво-Печерському монастирю.

У XIX ст. виноградно-виноробна промисловість в сучасних кордонах України не була розвинена, але вже на початку XX ст. почалося значне піднесення виноградарства і виноробства, освоєння нових земель під виноградники. В Ялтинському районі в кінці XIX ст. було засноване промислове виноробне господарство “Массандра” з винзаводом і підвалами, яке потім перейшло в Удільне відомство.

Великий внесок у розвиток галузі зробив основоположник вітчизняного виноробства князь Л.С.Голіцин, який у своєму маєтку “Новий Світ” біля Судака освоїв виробництво шампанського, класичним пляшковим способом.

За площами виноградників Україна займала в колишньому СРСР 3-є місце, а за виробництвом вина – 2-е місце. Споживання вина виноградного, на душу населення, в Україні в рік складало в 1980р. – 16,9л/людину, у 1997р. – 1.0 л/людину. За останні 20 років площі виноградників в Україні знизилися в 1,6 рази, випуск виноградного вина - у 5,6 рази, споживання вина на душу населення – у 16 разів. В Україні найбільші площі виноградних насаджень були в 1971р. (188тис.га). За цим показником Україна займала четверте місце серед

колишніх радянських республік. Площі виноградників з 1971р скоротилися на 50%. Умовно цей період можна розділити на три етапи:

- переведення виноградників на щеплену культуру (1971-1984 рр.)
- період антиалкогольної кампанії (1985-1988 р.)
- період після перебудови (1988р.)

Найбільші збитки виноробній галузі завдала саме антиалкогольна кампанія, коли вирубали значну частину виноградників Криму.

До початку 90-х р. виноробство України було одним зі значних джерел поповнення бюджету держави. На різноманітних міжнародних конкурсах вин, коньяків і шапанського, марочна продукція республік колишнього СРСР незмінно завойовувала кубки Гран-Прі, золоті і срібні медалі.

Різне падіння доходів населення знизило попит на винопродукцію, що не була предметом першої необхідності. Обсяги виробництва виноградного вина в 1998р. скоротились порівняно з 1990р. на 73 % . Виноградарство і виноробство України було тісно пов'язане з іншими республіками колишнього Радянського Союзу. Так виноробне устаткування виготовлялося і поставлялося в Україну з Грузії, Росії, Молдови. Вивіз українського вина проводився значною мірою в Росію. З розподом СРСР ці зв'язки були порушені і всі питання виноробного виробництва Україна тепер повинна вирішувати самостійно.

Останнім часом в Україні збільшується попит на вино-продукцію, ринок вина стає дедалі насиченішим, збільшується потреба у спеціалістах виноградно-виноробних спеціальностей.

Відкриваються курси сомельє, на яких можна дізнатися багато цікавої інформації про походження, склад та властивості вина, основні правила дегустації вин, яке вино до чого подавати і багато іншого.

5.2.1. Вино та їжа: базові принципи поєднання

Правило «червоне- до м'яса, біле до риби» діє до цього часу, але все-таки світ винно-гастрономічних поєднань дещо різноманітний. На жаль, часто їжа у підборі відповідних вин з різними стравами

викликає у людей паніку. Але тут потрібні тільки запа'мятати основні принципи.

Принцип 1. Вино – це частина їжі. Здається, що це очевидно, але в реальності цього принципу рідко дотримуються. Суть в тому, щоб відноситися до вина (і до будь-якого іншого напою, який подається за столом) так само, як до продуктів, що входять до складу страв.

Принцип 2. Основні смаки. Людський язик здатний розпізнавати всього п'ять смаків: солодкий, солоний, кислий, гіркий і умами (п'ятий смак, який найпростіше розпізнати в соєвому соусі або пармезані). У вині зазвичай зустрічаються солодкий, гіркий і кислий, дуже рідко – солоний, і майже ніколи – умами. Очевидно, що десерт і солодке вино так чи інакше поєднуюватимуться, але все-таки при зіставленні схожих смаків необхідно враховувати їх силу: шоколадний торт з могутнім смаком перетворить витончене Піно Грі пізнього збору в «воду», убивши всі його ніжні аромати. А ось з портвейном вони цілком зрівнюються по силі, і пара буде набагато гармонійніша. З кислими смаками треба бути ще обережніше – лимонна заправка в салат і сухий рислінг з власною кислотністю зведуть вам скули.

Принцип 3. Три кита вина. Смак вина в основному виділяють три компоненти: кислотність, вміст цукру і таніни (останні – для червоних). При поєднанні з їдою треба враховувати: кислотність - допомагає справлятися з стравами де багато жиру чи насичених соусів, цукор - «заокруглює» смак, а таніни (і високий алкоголь на рівні 296- 291 К) ідеальний для їжі, з високим вмістом білків. Звідси правило про «червоне – до м'яса, саме через це - червоне гармонує з бобовим і грибами.

Крім того, слід мати на увазі, що гіркі смаки в їжі підсилюють гіркі смаки в вині, що зазвичай не дуже добре. А ось кислі і солоні смаки в їжі гіркуватість у винах пригнічують. З іншого боку кислотність вина зменшує відчуття солоного смаку в їжі, тому білі з хорошою кислотністю подають до морепродуктів, які солоні від природи.

Принцип 4. Зіставлення і контраст. Вино до їжі можна підбирати або схоже, або – контрастне. Схожі смаки – це той самий шоколадний торт з портвейном. А контраст – це, наприклад, гострі тайські страви з солодкими німецькими або ельзаськими винами. Цукор, що міститься в вині, «приглушає» гостроту їжі, але при цьому не зменшує багатство смаків.

Принцип 5. Послідовність. Якщо за обідом або вечерею подається більше ніж одне вино, подавати їх треба «по наростаючій», від більш легких до сильнішим. Спочатку подають білі, потім рожеві, потім червоні, потім солодкі і міцні, потім міцний алкоголь. Якщо вина одного кольору, то правило зберігається: спочатку божоле, потім кьянти, потім червоне бордо. Правило також діє і щодо рівня алкоголю: спочатку менш міцні вина, потім більш.

Ідеальні пари. Ці пари з вин і страв перевірені часом і досвідом мільйонів гурманів і сомельє. Їх варто спробувати, тому що це просто дуже смачно. (Таблиця 4.1)

Таблиця 4.1. Ідеальні пари

Курячий чи гов'яжий бульйон	Херес фіно (найсухіший херес)
Фуа гра (холодний паштет)	Сотерн (солодке біле вино із Бордо)

Морепродукти	Мюскаде (біле вино з долини Луари із однойменного сорту)
Козячий сир	Санссер (біле вино з долини Луари зі совіньйона блан)
Устриці	Шампанське брют
Пармська буженина	Піно гріджо (італійське біле)
Смажена та запечена баранина	Червоне бордо
Рокфорд та інші голубі сири	Сотерн, вінсанто(солодкі вина)
Стілтон	Портвейн рубі(базова категорія портвейну)
Полуниця з вершками	Солодке Вувре(біле вино з долини Луари з сорта шенен блан)
Суші і сашимі	Рислінг(з залишковим цукром)

Можливі приклади поєднань вина і їжі. У таблиці 4.2. приведені поєднання, які зазвичай працюють дуже добре. Втім, жодне з них – не догма, і завжди можна підібрати що-небудь ще

Таблиця 4.2

Можливі приклади поєднань

Рагу з гов'яденою м'ясом	пироги з Божоле, Австрійське Мерло.червоне Бордо
Бургери, котлети	Зінфандель (з Каліфорнії), Кот-дю-Рон(недороге південне червоне), Дольчетто і Барбера
Стейк	Червоне Бордо

Жарена риба	Італійське біле(Піно Гриджо, Верментино Греко ди Туфо)
Рибні котлети	Шаблі
Салат «Цезар», «Грецький салат»	Біле Бургундське
Салат з помідорами	Совіньйон Блан
Овочева піца	Дольчетто чи Барбера
Пироги з цибулею	Ельзасські Піно Грі чи Шардоне з країн Нового світу
Страви з грибів	Шато еф-дю-Пап чи мерло, біла Ріоха
Фруктові салати та десерти	Москато д'Асти
Крем-брюле, ванільне морозиво, лимонні пироги, пироги з яблуками	Сотен, солодкі мускати, солодкі рислінги

Складні продукти. Ці продукти погано поєднуються з винами. Якщо вони присутні то краще обійтися водою: яйця, хрін, лимони, заправки і соуси на основі оцту. Отже, щоб підібрати вино до їжі, потрібно:

- 1.Визначити основні інгредієнти страв і те, з якого сорту (сортів) винограду зроблено вино.
- 2.Визначити основні смаки вина і їжі: солодкий, гіркий, солоний, кислий, розумами.
- 3.Визначити основні аромати вина і їжі.
- 4.Взяти до уваги те, наскільки смак вина і їжі насичений і щільний.
- 5.Вибрати тактику: зіставлення близьких смаків або контраст.

6. Не чіплятися за колір вина.

7. Немає ніяких правил.

5.2.2. Сенсорний аналіз вина

Вино - один з найпопулярніших продуктів для сенсорного вивчення, але не єдиний. Які тести повинне пройти вино, щоб отримати об'єктивний сенсорний висновок? Чи можна взагалі об'єктивно оцінювати сенсорну якість?

В кінці п'ятдесятих років сенсорний аналіз став науковою дисципліною, яка спирається на статистичні дані, а не на суб'єктивно-емоційне ставлення людей. Іншими словами, якщо один і той же тест провести в Італії, Франції або Росії, то його результати будуть однаковими незалежно від країни. Щоб потрапити в "суддівську комісію" сенсорного аналізу, не потрібно бути досвідченим дегустатором. У неї набирають звичайних людей, тобто рядових споживачів, тих самих вин. Досить володіти нормальними здібностями, що дозволяють відчувати і розрізняти сенсорні дії, - їх обов'язково перевіряють у кожного члена групи перед початком роботи.

Ось, наприклад, *смаковий тест*: потрібно визначити, який з п'яти смаків (кислий, солодкий, солоний, гіркий або умами) доданий в нейтральну воду. При цьому стаканчиків з прозорою рідиною для дегустації може бути більше п'яти. У деяких смаки повторюються, а інших може бути налита чиста вода. Концентрація смакових речовин невисока, тому тест не такий простий, як здається на перший погляд. Найчастіше плутають солодке і гірке. Якщо людина помиляється хоч один раз, то його виключають з суддівської комісії.

Наступний рівень - тактильне сприйняття. Наш язик покрити сосочками, які розрізняють терпкість, м'якість, гостроту, танінність і інші види тактильної дії. Так, вода, розведення гліцерином, дає відчуття м'якості, а алкоголь - паління. Терпкість і танінність - поняття близькі, але не однорідні. Терпкість викликає відчуття сухості, тоді як танінність сприймається трохи інакше. Таніни є в чаї, деревині, виноградній шкірці і кісточках - досвідчені дегустатори уміють розрізнити таніни, отримані з виноградних ягід, і таніни від деревних бочок. Виконувати тактильний тест набагато важче. Він мало кому вдається з першого разу, але турбуватися не варто. Тактильні рецептори, як і інші, піддаються тренуванню.

Аромати – найважливіша характеристика, по якій оцінюються сенсорна якість. Говорять, що наше позитивне чи негативне сприйняття вина на 80% залежить від того, який його букет. В цьому не важко переконатися, випивши ковток вина з закритим носом. Ви навряд чи щось зрозумієте, і ось чому не варто куштувати вина, якщо у вас застуда, закладений ніс. Ви елементарно не зможете відрізнити хороший зразок від зіпсутого. Для визначення ароматів під час сенсорного аналізу дегустатори користуються діаграмою «Колесо винних ароматів». В ній аромати згруповані в кілька великих сімейств, Кожен з яких ділиться на два рівні. Наприклад, сімейство фруктових ароматів діляться на цитрусові, ягідні, тропічні і т.п., а в групі цитрусових даліше виділяють лимонні, грейпфрутові, апельсинові.

Ароматичний тест - теж не з простих, але тільки тому, що нюх в наші дні не такий важливий для виживання, як, допустимий, зір або слух. Регулярні тренування можуть перетворити будь-яку людину на відмінного дегустатора. А далі починається рутинна робота, яку

більшість з нас знаходять нудною, але яка в принципі і лежить в основі сенсорного аналізу.

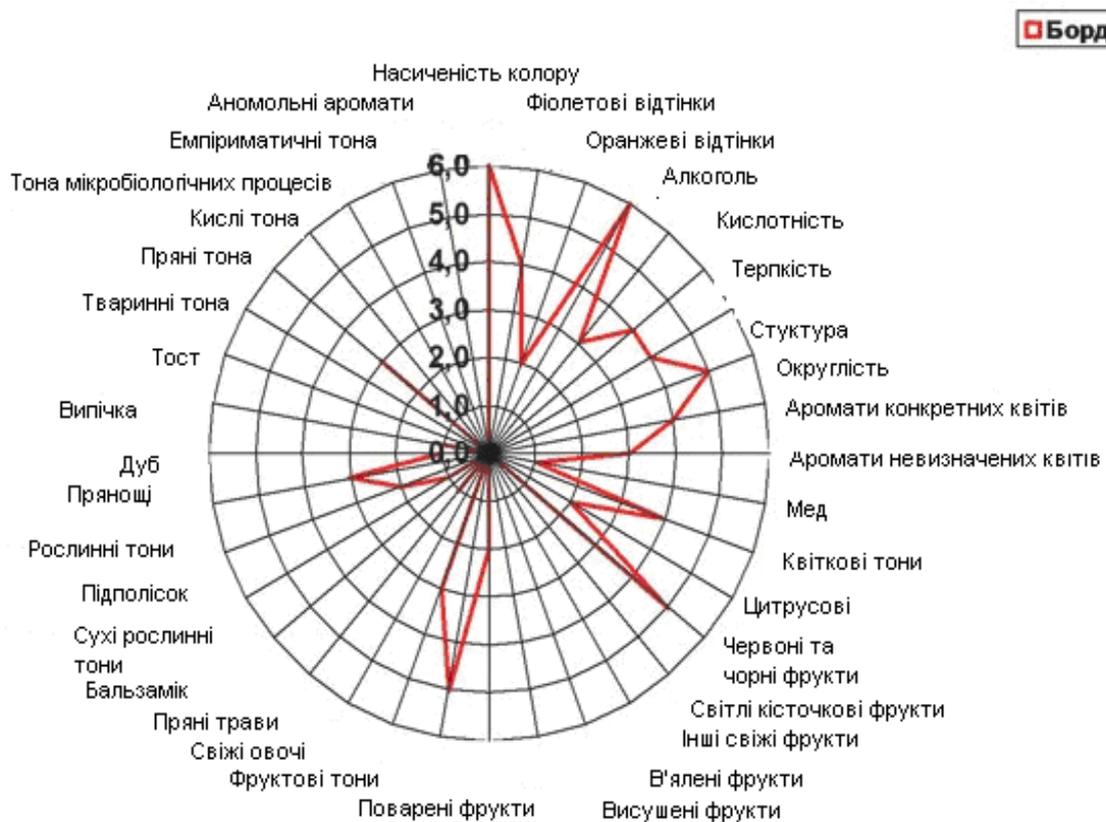


Рис. 41. Колесо (троянда) винних ароматів, або сенсорна карта вина.

Кожен дегустатор дає суб'єктивний письмовий опис вина по його зовнішньому вигляду, ароматам, смаку і післясмаку. Потім всі характеристики виносяться в загальну таблицю. З них виділяють найпопулярніші і далі визначають насиченість кожній. Для кожного зразка один і той же тест проводять 2-3 рази, щоб уникнути погрешностей, і дані обробляють. В результаті виходить графічний сенсорний профіль, по якому легко читаються ароматичні і смакові особливості вина. А провести продукт відповідно до встановлених параметрів - це вже справа техніки і майстерності винаря.

Розділ 5. Питання для самоконтролю з курсу природні вуглеводи та полісахариди

1. Види просторової ізомерії. Оптичні енантіомери та діастереоізомери. Правила віднесення молекул до D,L- та R,S-конфігурацій. D- та L-глюкози і винні кислоти.
2. Моносахариди. Класифікація.Будова, властивості глюкози, фруктози, маннози, галактози, рибози,арабінози та ксилози. Поняття про глюкозидний гідроксил та його особливості.
3. Хімічні властивості моносахаридів. Альдонові,цукрові та уронові кислоти,гідрозони та озазони,бродіння моносахаридів.
4. Моносахариди.Будова глюкози та фруктози.Проекційні формули Фішера, циклічні формули Коллі-Толенса,перспективні Хеурса, конформаційні формули.
5. Полісахариди.Властивості крохмалю та целюлози:гідроліз, алкілювання, ацилювання; лужна целюлоза, ксантогенат целюлози; віскозне волокно, целофан, колоксилін, піроксилін, целулоїд.
6. Глюкоза.Технічні методи одержання.Властивості,застосування.
7. Целюлоза(клітковина).Природні джерела.Властивості,промислове використання.
8. Моносахариди.Будова глюкози та фруктози.Проекційні формули Фішера,циклічні формули Коллі-Толенса,перспективні Хеурса,конформаційні формули.
9. Альдонові,цукрові та уронові кислоти, гідрозони та озазони,бродіння моносахаридів.
- 10.Хімічні властивості моносахаридів. Альдонові,цукрові та уронові кислоти,гідрозони та озазони,бродіння моносахаридів.
- 11.Бродіння глюкози. Спиртове, гліцеринове, пропіонове, молочнокисле,бутиратнокисле бродіння.
- 12.Поняття про глікозидний гідроксил.
- 13.Доведення структури D(+)-глюкози.
- 14.Особливості будови моносахаридів. Номенклатура вуглеводів.
- 15.Хімічні властивості невідновлюючих дисахаридів.
- 16.Види просторової ізомерії. Оптичні енантіомери та діастереоізомери. Правила віднесення молекул до D,L- та R,S-конфігурацій. D- та L-глюкози.
- 17.Хімічні властивості відновлюючих дисахаридів.
- 18.Визначте масу розчину етанолу з масовою часткою C₂H₅OH 40%, яку можна одержати з 1026 г сахарози, якщо вважати, що спочатку сахароза була інвертована, а далі утворений розчин було зброджено з виходом спирту 80%.
- 19.При пророщуванні зерен ячменю при виготовленні пива глюкоза окиснюється киснем повітря до щавелевої (етандикарбонової) кислот. Це так зване "дихання клітин". Напишіть відповідне рівняння реакції. Яка маса щавелевої кислоти утвориться із 120 г глюкози, якщо вихід реакції становить 5% від теоретично можливого?

20. Сахарозу масою 1026 г розчинили у воді і збрали з допомогою дріжджів. Після бродіння отримали розчин масою 3,0 кг. Визначте масову частку спирту у розчині (%). Розчинність CO_2 знехтувати.
21. Визначте масу розчину етанолу з масовою часткою $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 40%, яку можна одержати з 1026 г сахарози, якщо вважати, що спочатку сахароза була інвертована, а далі утворений розчин було зброжено з виходом спирту 80%.
22. Для аналізу розчину оцтової кислоти, зразок масою 50 г нейтралізували водним розчином NaHCO_3 . В результаті пропускання газу, що виділився, через вапняну воду добули осад масою 7,5 г. Знайдіть масову частку (%) оцтової кислоти у розчині.
23. Оцтова кислота, яку одержують у промисловості, містить домішки хлоридної кислоти. Для очистки кислоти від домішки, до неї добавляють AgNO_3 і переганяють. Визначте масу аргентум нітрату, яку необхідно додати до 1 кг розчину, що містить 1% HCl .
24. Для аналізу розчину на вміст глюкози, зразок цього розчину масою 200 г обробили надлишком аміачного розчину Ag_2O ; в результаті утворився осад масою 8,64 г. Обчисліть масову частку (%) глюкози у розчині.
25. Яка маса глюкози потрібна для добування етилового спирту, якщо відомо, що в результаті каталітичної взаємодії добутого спирту з оцтовою кислотою одержали 176 г естеру з виходом 50%?
26. Обчисліть масу 10%-го розчину глюкози, який піддали спиртовому бродінню, якщо відомо, що в результаті бродіння виділилось скільки ж газу, скільки його утворюється в результаті повного згорання етанолу масою 28 г.
27. Масова частка крохмалю в картоплі становить 20%. Яку масу глюкози можна добути з 1620 кг картоплі, якщо вихід продукту становить 75% від теоретичного?
28. Яку масу спирту можна добути з 1 кг кукурудзяних зерен, в яких масова частка крохмалю 70%?
29. З чого можна добути більше етилового спирту: з 1 кг глюкози, чи 1 кг крохмалю за умови, що всі реакції протікають кількісно. Відповідь обґрунтуйте.
30. Глюкозу масою 40 г піддали молочнокислому бродінню. Визначте масу одержаної молочної кислоти, якщо вихід продукту становить 80%.
31. Яку масу глюкози можна одержати з двох кілограм картоплі, масова частка крохмалю в якій становить 20%, а втрати в процесі виробництва – 20%?
32. При спиртовому бродінні 400 г технічної глюкози одержали спирт, з якого приготували 177 г розчину етанолу з масовою часткою спирту 96%. Розрахуйте вихід спирту (%). Масова частка домішок у глюкозі, які не окиснюються, становить 10%.
33. При взаємодії продукту гідролізу сахарози з амоніачним розчином аргентум оксиду виділилось 10,8 г срібла. Визначте масу сахарози, яку піддали гідролізу.

34. Яку масу целюлози потрібно використати для одержання 42,32 кг етанолу, якщо вихід продукту реакції становить 92%?
35. При переробці 2 т крохмалю одержують 400 кг етанолу. Визначте вихід спирту (%).
36. У результаті ферментативного молочнокислого бродіння глюкози масою 18 г одержали молочну кислоту (вихід продукту 80%). Розрахуйте масу натрій гідрогенкарбонату, яку потрібно використати для нейтралізації одержаної кислоти.
37. Зразок жиру – триолеатгліцерину, масою 442,0 г ввели в реакцію гідролізу в присутності H_2SO_4 . Скільки грамів гліцерину і олеїнової кислоти отримали?
38. Визначте, яку масу розчину КОН з масовою часткою лугу 12% необхідно взяти для повного омилення 17,56 г рослинної олії, яка являє собою тригліцерид лінолевої кислоти $C_{17}H_{31}COOH$.
39. Визначте об'єм аміаку (н.у.), який необхідно взяти для взаємодії із 60 г хлороцтової кислоти, щоб одержати в результаті реакції амінооцтову кислоту (гліцин).
40. При визначенні олеїнової кислоти у соняшниковій олії, її зразок масою 1,0 г провзаємодіяв з розчином йоду у воді масою 10,8 г і масовою часткою I2 5%. Визначте масову частку олеїнової кислоти в олії.
41. Визначте, який об'єм в мілілітрах розчину NaOH з масовою часткою лугу 10% та густиною 1,08 г/мл необхідно затратити на омилення 8,9 г твердого жиру, який є тригліцеридом стеаринової кислоти (м.м. жиру 890 г/моль).
42. Визначте масу розчину етанолу з масовою часткою C_2H_5OH 40%, яку можна одержати з 1026 г сахарози, якщо вважати, що спочатку сахароза була інвертована, а далі утворений розчин було зброджено з виходом спирту 80%.
43. Нагріваючи суміш 92 г етанолу з 180 г оцтової кислоти в присутності сульфатної кислоти утворився естер з виходом 80%. Визначте його масу.
44. Одним із основних компонентів борошна є крохмаль. Напишіть рівняння реакції гідролізу крохмалю. Яка маса крохмалю утворилася в рослині, якщо при цьому виділилось 5,6 мЗ (н.у.) кисню?
45. В кондитерській промисловості як консервант використовують пропанову кислоту. Її одержують окисненням пропаналю. Визначте масу кислоти, яку можна одержати із 200 мл ($\rho=0,8$ г/мл) пропаналю, якщо вихід реакції 70%.
46. У харчовій промисловості як консервант широко використовують бензойну кислоту та її натрієву сіль. Кислоту одержують при окисненні толуену киснем повітря. Визначте масу кислоти, яку можна одержати із 1 кг толуену, якщо вихід реакції 60%.
47. Лактоза – основний вуглевод молока. При ферментативному гідролізі лактози масою 34,2 г утворилось 30 г молочної кислоти. Визначте практичний вихід (%) реакції.
48. В процесі одержання кефіру частково відбувається ферментативний гідроліз лактози з утворенням етанолу. При цьому також виділяється вуглекислий газ. Напишіть це рівняння реакції. Розрахуйте, скільки

теоретично може утворитись етанолу із лактози, якщо вміст лактози у молоці 4,8%, а маса молока – 1 кг.

49. Чому більшість простих цукрів добре розчиняються у воді?
50. Питоме обертання α -D-манози $+29,3^\circ$, а β -аномера $-17,0^\circ$. У воді сполуки піддаються мутаротації, даючи розчин з питомим обертанням $+14,2^\circ$. Розрахуйте відносну кількість α - і β -аномерів, між якими встановилася рівновага.
51. Скільки може існувати альдогептоз з прямим ланцюгом? Розгляньте два випадки: а) без α - і β -форм піраноз; б) включаючи ці форми.
52. Наведіть приклади перерахованих цукрів. Напишіть їх структурні формули і назви. Не використовуйте один і той же приклад двічі.
а) альдоза, б) кетоза, в) альдогексоза, г) альдопентоза, д) кетогексоза, е) моносахарид, ж) триоза, з) аміномоносахарид, і) дезоксимоносахарид.
53. Напишіть формули α - і β -D-глюкопіраноз в формі крісла. Через який проміжний продукт відбувається їх взаємоперетворення? Чому α -D-глюкопіраноза більш стійка чим α -ізомер?
54. Намалуйте просторові структури для обох конфігурацій β -D-ксилопіранози. Зробіть те ж саме для β -L-ксилопіранози.
55. Що спільного між поняттями мутаротація, аномеризація і епімеризація і чим вони відрізняються один від одного? Як може відбутися аномеризація молекули, що не супроводжується мутаротацією? Чому α -D-глюкопіраноза піддається аномеризації, а метил- α -D-глюкопіранозид ні?
56. D-пентоза при окисненні дала оптично активну глікарову кислоту. Після її дегідратації до тетрози і окиснення цієї тетрози утворилась мезо-винна кислота. Напишіть назву та конфігурацію вихідної пентози.
57. Пентоза дала при окисненні оптично неактивну глікарову кислоту. Крім того, її перетворили у дві діастереомерні гексози. Одна з цих гексоз утворила в результаті окиснення таку ж глікарову кислоту, що і у випадку D-глюкози. Назвіть ці гексози і пентозу та напишіть їх конфігурації.
58. D-пентоза дала в результаті окиснення оптично активну двоосновну кислоту. Окрім того, ця пентоза була перетворена у дві діастереоізомерні гексози, одна з яких була окиснена в оптично активну глікарову кислоту, а інша - в оптично неактивну глікарову кислоту. Напишіть назви і намалуйте конфігурації цих гексоз і пентози.
59. Намалуйте структуру Хеуорса β -L-галапіранози, а також конформації обох конформерів. Який з них володіє більшою стійкістю?
60. Поясніть, написавши рівняння реакції, чому синтез D-галактози з D-ліксози по Кіліані-Фішеру супроводжується утворенням D-галактози. Чому D-галактоза і D-галактоза не утворюються у рівних кількостях? Чому цей синтез не дає L-галактозу?
61. Чи є якийсь зв'язок (якщо є, то який) між стереохімічними позначеннями "трео-" і "еритро-" і структурами цукрів треози і еритрози?
62. Перерахуйте стадії деградації по Руфу. Як можна використати деградацію по Руфу для розпізнавання D-глюкози та D-галактози? Чи можна застосувати деградацію по Руфу для встановлення різниці між D-глюкозою

- та D-манозою? А між D-глюкозою і L-глюкозою?
63. Оптично активний моносахарид **A** утворює такий же озазон, що й D-псікоза. Нітратна кислота окиснює моносахарид **A** в оптично неактивну кислоту **B**. Нарисуйте структури **A** і **B**.
64. Назвіть продукт (чи продукти) реакції D-глюкози з кожною з перерахованих сполук: а) бромна вода і карбонат стронцію; б) фенілгідразин, взятий у надлишку; в) нітратна кислота; г) оцтовий ангідрид; д) боргідрид натрію; е) перйодатна кислота (HIO_4); є) йодистий водень і фосфор; ж) гідроксиламін (NH_2OH); з) диметилсульфат і водний розчин лугу; и) етанол та хлороводень; і) бензоїлхлорид і пірідин; ї) метанол і хлороводень, потім перйодатна кислота; й) бромна вода, потім карбонат кальцію, після чого пероксид гідрогену та тривалентне залізо.
65. Який зв'язок існує між деградацією по Руфу та реакцією Хунсдіккера?
66. Під дією розведеної кислоти D-глюкоза-1-фосфат піддається дуже швидкому гідролізу. При цьому навіть розривається зв'язок Карбон-Оксиген. Це доволі незвична поведінка для простих алкілфосфатів. Чим вона викликана?
67. Запропонуйте зручний спосіб за допомогою якого можна було б розрізнити сполуки в наведених парах: а) глюкоза і арабіноза; б) рибоза і арабіноза; в) глюкоза і маноза; г) глюкоза і мальтоза; д) целобіоза і сахароза; е) мальтоза і лактоза.
68. Поясніть всі позначення в наведених назвах: а) O- α -D-глюкопіранозил-(1,2)- β -D-фруктофуранозид; б) O- β -D-глюкопіранозил-(1,4)- α -D-глюкопіраноза; г) 2-ацетамідо-2-дезоксі-D-глюкопіраноза.
69. Чи є якась різниця (і якщо є то яка) між сполуками в наведених парах? а) α -лактоза і β -лактоза; б) глікозид і глюкозид; в) целобіоза і гентиобіоза; г) харчовий цукор і сахароза; д) гліконова та глікарова кислоти; е) відновлюючий та невідновлюючий цукор; є) маноза і целобіоза; ж) аномер і епімер; з) фуранозид і піранозид; и) N-глікозид і O-глікозид.
70. Паперові салфетки та рушники складаються майже повністю з целюлози. Яка її структура. Концентрована шлункова кислота (соляна кислота, хлорводнева) швидко розчиняє такий папір. Яка хімічна реакція при цьому відбувається.

Список використаних джерел

1. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. – Івано-Франківськ: Прикарпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника, 2013. – 599 с. вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.. № 52578, від 13.12.2013 р. Міністерство освіти і науки України, державний департамент інтелектуальної власності.
2. Курта С.А. Хімія і технологія хлорорганічних сполук. Монографія. Видавництво “Плай” ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника Підп. до друку 30.12.2008., опуб. 12.03.2009 р.,- 264 с. тираж 300, 76000, м. Івано-Франківськ, Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір № 30576 від 08.10.2009, Міністерство освіти і науки України, державний департамент інтелектуальної власності.
3. Курта С.А., Курганський В.С. Хімія та технологія високомолекулярних речовин, навчально-методичний посібник, м.Івано-Франківськ, ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2006 р.,-132 с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25394 від 08.10.2009р. Міністерство освіти і науки України, державний департамент інтелектуальної власності.
4. Курта С.А. Будова речовини, навчально-методичний посібник, ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника м.Івано-Франківськ-Калуш, 2007 р., 162 с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.. № 25395, від 20.08.2008р. Міністерство освіти і науки України, державний департамент інтелектуальної власності.
5. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія.- Л.: Центр Європи, 2006.- -867 .
6. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии: В 2 кн. – М.; Л: Химия, 1969-1970.- Т.1 – 663 с.; Т.2.- 824 с.
7. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия.- М.: Высш. шк., 1981.- 592 с.
8. Вакарчук Л.Т. Технологія переробки винограду. — М.: Мир, 1990.-243с.
9. Валуйко Г. Г. Виноградні вина. М.: Харчова промисловість, 1978.-320с.
10. Кишковский З.М., Мержиниан А.А. Технология вина. — М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. – 504с.
11. Кишковский З. Н., И.М. Скурихин И. М. Химия вина .М.: -1975. – 432с.
12. Технологическое оборудование предприятий бродильной промышленности под редакцией — М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983. – 464с.
13. Рибера-Гайон П. Теория и практика виноделия. — М.: Мир, 1972., 207-222 с.
14. Кретьова И.Т. Технологическое оборудование предприятий бродильной промышленности. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983

УДК 663 (547-3)

ББК 24.2(24я73)

Навчальне видання

Курта Сергій Андрійович

ПРИРОДНІ ВУГЛЕВОДИ ТА ПОЛІСАХАРИДИ

Навчальний посібник

В авторській редакції

Головний редактор – *Головчак В.М.*
Літературний редактор – *О.В.Ленів*
Комп'ютерна верстка – *О.В.Клименко*
Коректор – *Н.С. Гриців*

Підписано до друку 17.04.2016 р. Формат 60x84/₁₆. Папір офсетний.
Друк цифровий. Гарнітура “Times New Roman”. Умов. друк. арк. 5,81.
Тираж 200 прим. Зам. 105. від 17.04.2016р.

УДК 663 (547-3);
ББК 24.2(24я73)
К 93

ISBN 978-966-8969-84-3

Видавництво : Супрун В.П.
76025, Івано-Франківськ, вул. В.Великого, 12, аХ
Тел.: (0342) 71-04-40, e-mail: printsv@ukr.net
Свідоцтво про внесення до Державного реєстру
від 17.10.2005р. Серія ІФ №25

Друк : підприсмець Голіней О.М.
76008, м.Івано-Франківськ. Вул.Галицька, 128,
Тел.: (0342) 58-04-32, +380505403064



Курта Сергій Андрійович

Академік АТН України, доктор технічних наук, професор кафедри органічної та аналітичної хімії Інституту природничих наук Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, м. Івано-Франківськ, Україна з 1995 рок.

Народився 11.08.1955 року в м. Калуші на Прикарпатті. В 1977 році успішно завершив навчання у Львівському Політехнічному інституту по спеціальній хімії і технологія основного органічного та нафтохімічного синтезу. З 1979

до 1988 року провідний інженер Калуського ДВ ІФХ АН України. З 1988 до 2003 рік заступник начальника ЦЗЛ в/о "Хлорвініл", ВАТ «Оріана», (ТЗОВ «Карпатнафтохім») м.Калуш, Івано-Франківської обл. Заслужений винахідник і раціоналізатор України, нагороджений пам'ятною медаллю. З 1995 року працює у Прикарпатському національному університеті імені Василя Стефаника в м. Івано-Франківськ на кафедрі органічної та аналітичної хімії.

Учасник ліквідації аварії на ЧАЕС в 1986 році, нагороджений пам'ятною медаллю. Заслужений раціоналізатор і винахідник України.

Курта С.А. автор більше 175 публікацій в тому числі: 2-монографії, 75-статтей в н\т часописах; 16-авторських свідоцтв на винаходи СРСР та 12-патентів України, 4 - свідоцтва реєстрації авторського права на твір і 67 – виступів на міжнародних наукових конференціях та симпозиумах, 6-підручників для вищої школи, а саме: «Хімія і технологія ВМС», «Будова речовини», «Хімія і технологія хлорорганічних сполук», «Хімія органічних сполук», «Наповнювачі і пігменти», «Хроматографічні методи аналізу».