

ΛΥΜΕΝΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Μονοσακχαρίτες: ιδιότητες και αντιδράσεις

Άσκηση 1.1.

Γράψτε τους τύπους που αντιστοιχούν στα παρακάτω ονόματα μορίων:

β. D-γλυκόζη (προβολή Fischer)

γ. C-2 επιμερές της α-D-γλυκόζης (προβολή Haworth)

Άσκηση 1.2.

Να συμπληρώσετε τα προϊόντα των παρακάτω αντιδράσεων (δομή και όνομα). Για τα προϊόντα των αντιδράσεων **α**, **β**, **γ** και **ε** να δώσετε τις προβολές κατά Fischer και για τα προϊόντα της **δ** τη διαμόρφωση ανακλίντρου. Σχεδιάστε απαραίτητα και τις αντίστοιχες δομές των αρχικών ενώσεων (σακχάρων).

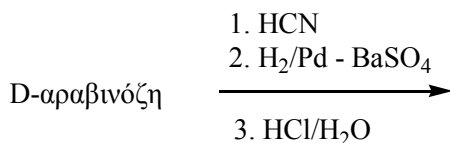
α. D-γαλακτόζη + Br₂ (υδατικό διάλυμα) →

β. D-ιδόζη + Ph-NH-NH₂ (αναλογία mol 1 : 3) →

γ. D-μανόζη + HNO₃ →

δ. β-D-γλυκόζη + CH₃OH/ HCl →

ε.



Άσκηση 1.3.

Ανάλυση αλκαλικού διαλύματος D-φρουκτόζης έδειξε την παρουσία τριών μονοσακχαριτών. Δώστε τα ονόματα και τις προβολές κατά Fischer των εν λόγω μονοσακχαριτών. Είναι δυνατόν κάτω από αλκαλικές συνθήκες να οξειδωθεί η D-φρουκτόζη; Δικαιολογήστε την απάντησή σας.

Άσκηση 1.4.

A. Εξηγήστε για ποιο λόγο ένα υδατικό διάλυμα D-γλυκόζης περιέχει περισσότερη β-D-γλυκοπιυρανόζη από την α-D-γλυκοπιυρανόζη (σχεδιάστε απαραίτητα τις κατάλληλες δομές).

B. Ποιος είναι ο μονοσακχαρίτης που δίνει την ίδια οζαζόνη με την D-γλυκόζη, αλλά δεν οξειδώνεται με το ήπιο οξειδωτικό μέσο Br₂/H₂O; (Δώστε απαραίτητα και τις προβολές και των τριών ενώσεων κατά Fischer).

Άσκηση 1.5.

Γράψτε την προβολή Fischer και τη διαμόρφωση ανακλίντρου για την D-αλλόζη και για το C-4 επιμερές της. Δώστε την ονομασία του επιμερούς αυτού και εξηγήστε γιατί η D-γλυκόζη απαντά σε μεγαλύτερη αφθονία στη φύση από την D-αλλόζη και το C-4 επιμερές της.

Άσκηση 1.6.

Ξεκινώντας από την προβολή Fischer της D-ξυλόζης του βιβλίου σας, δώστε τις διαμορφώσεις που αντιστοιχούν στον τύπο ανακλίντρου της β-D-ξυλοπιυρανόζης.

Ποια από αυτές είναι η σταθερότερη σε διάλυμα και γιατί;

Άσκηση 1.7.

α. Δώστε τον τύπο της D-γλυκόζης με προβολική γραφή κατά Fischer. Στη συνέχεια δώστε τον αντίστοιχο τύπο της D-γαλακτόζης (ισομερές σάκχαρο στον C-4), την προβολή του μορίου αυτού κατά Haworth και τον τύπο του ως ανακλίντρου.

β. Δώστε τον τύπο του μεθυλο-α-D-γαλακτοπυρανοζίτη και διευκρινίστε εάν αυτός είναι δυνατόν να οξειδωθεί σε υδατικό διάλυμα βρομίου.

Άσκηση 1.8.

Ποιο είναι το μειονέκτημα της διαδικασίας που ονομάζεται ανοικοδόμηση αλδοζών; Εξηγείστε την απάντησή σας δίνοντας ως χαρακτηριστικό παράδειγμα τις αντιδράσεις που απαιτούνται και τα προϊόντα που παράγονται κατά την ανοικοδόμηση της D-γλυκόζης.

Άσκηση 1.9.

α. Υποδείξτε ποια (και γιατί) από τα προϊόντα αναγωγής με NaBH_4 των σακχάρων D-γαλακτόζη, D-ξυλόζη και D-γουλόζη είναι οπτικώς ανενεργά.

β. Ποιο από τα παραπάνω σάκχαρα θα χρησιμοποιούσατε για να το μετατρέψετε σε D-ιδόζη; Ποιο άλλο σάκχαρο θα συμπαραχθεί; Χρησιμοποιείστε οποιοδήποτε αντιδραστήριο θεωρείτε απαραίτητο.

Άσκηση 1.10.

Η οξείδωση της D-αλδοπεντόζης **A** με νιτρικό οξύ δίνει το οπτικά ενεργό δικαρβοξυλικό οξύ **B**. Η αποικοδόμηση Ruff της **A** δίνει την αλδοτετρόζη **Γ**, η οξείδωση της οποίας με νιτρικό οξύ δίνει το οπτικά μη ενεργό δικαρβοξυλικό οξύ **Δ**. Να προσδιοριστούν οι δομές των μορίων **A**, **B**, **Γ** και **Δ**.

Άσκηση 1.11.

Ξεκινώντας από τις προβολές Fischer του βιβλίου σας (τόμος Δ, σελ. 23), δώστε τις διαμορφώσεις ανακλίντρου των β-D-αλλοπυρανόζη και α-D-γαλακτοπυρανόζη. Ποια από αυτές είναι η σταθερότερη και γιατί;

Άσκηση 1.12.

Δύο αλδοεξόζες **A** και **B** σχηματίζουν την ίδια οζαζόνη. Η **A** οξειδώνεται με νιτρικό οξύ σε ένα οπτικά ενεργό αλδαρικό οξύ και η **B** σε ένα οπτικά ανενεργό αλδαρικό οξύ. Αποικοδόμηση κατά Ruff και των δύο **A** και **B** σχηματίζει αλδοπεντόζη **Γ**, η οποία οξειδώνεται με νιτρικό οξύ σε ένα οπτικά ενεργό αλδαρικό οξύ. Αποικοδόμηση κατά Ruff της **Γ** σχηματίζει την ένωση **Δ**, η οποία οξειδώνεται με νιτρικό οξύ σε ένα οπτικά ενεργό αλδαρικό οξύ. Τέλος αποικοδόμηση κατά Ruff της ένωσης **Δ** σχηματίζει R-(+)-γλυκεριναλδεΐδη.

Να ταυτοποιήσετε (δίνοντας δομές κατά Fischer και εμπειρικά ονόματα) τις ενώσεις **A**, **B**, **Γ** και **Δ**.

Γ

Άσκηση 1.13.

Εκτός από τη γλυκόζη, υπάρχουν πολλά άλλα σάκχαρα που εμφανίζουν το φαινόμενο του πολυστροφισμού. Η α-D-γαλακτοπυρανόζη, για παράδειγμα, έχει $[\alpha]_D = +150,7^\circ$, ενώ η β-D-

γαλακτοπυρανόζη έχει $[\alpha]_D = +52,8^\circ$. Εάν κάθε ανωμερές διαλυθεί σε νερό και καταλήξουμε σε κατάσταση ισορροπίας, η ειδική στροφή του διαλύματος είναι $[\alpha]_D = +80,2^\circ$. Ποια είναι τα ποσοστά κάθε ανωμερούς στην κατάσταση της ισορροπίας; Ποια υπερισχύει από τις δύο και γιατί; Σχεδιάστε απαραίτητα τις πυρανοζικές μορφές και των δύο ανωμερών, χρησιμοποιώντας προβολές κατά Haworth.

2. Σύνθετοι υδατάνθρακες και παράγωγα

Άσκηση 2.1.

Δώστε τον τύπο ενός δισακχαρίτη που διαθέτει αναγωγικές ιδιότητες και ενός που δεν έχει, εξηγώντας τους λόγους της διαφορετικής τους συμπεριφοράς.

Έτσι η μονάδα της D-γλυκόζης έχει μορφή **ημιακετάλης**, δηλαδή μπορεί εύκολα να μετατραπεί στην

Άσκηση 2.3.

Ποιες είναι οι σημαντικότερες διαφορές στη δομή και τη λειτουργικότητα μεταξύ των ενώσεων για κάθε ένα από τα παρακάτω ζευγάρια μορίων :

- α. γλυκογόνο και κυτταρίνη
- β. θειϊκή δερματάνη και θειϊκή ηπαράνη

Άσκηση 2.4.

Για τον τρισακχαρίτη γεντιανόζη δίδονται τα παρακάτω δεδομένα:

- α. η όξινη υδρόλυσή του δίνει δυο ισοδύναμα D-γλυκόζης και ένα D-φρουκτόζης
 - β. η μερική του υδρόλυση δίνει D-φρουκτόζη και τον δισακχαρίτη γεντιβιόζη, ο οποίος είναι μια β-D-γλυκοπυρανοζυλο-(1,6)-β-D-γλυκοπυρανόζη, ενώ
 - γ. η ενζυμική του υδρόλυση δίνει D-γλυκόζη και σακχαρόζη.
- Δώστε τη δομή της γεντιανόζης.

Άσκηση 2.5.

Αναγράψτε το όνομα ενός πολυσακχαρίτη που αποτελεί τροφή μόνο για τα ζώα και όχι τον άνθρωπο εξηγώντας παράλληλα το γιατί.

Απάντηση 2.5.

Η κυτταρίνη είναι ο ζητούμενος πολυσακχαρίτης και οι ζητούμενοι λόγοι αναφέρονται στη σελίδα 59 του βιβλίου σας (Τόμος Δ').

Άσκηση 2.6.

Από τα σάκχαρα Μαλτόζη, Σακχαρόζη και Κελοβιόζη, υποδείξτε ποιο (ή ποια) έχει (έχουν) τη δυνατότητα να δώσει (δώσουν) αντίδραση με το αντιδραστήριο Tollens και γιατί;

Άσκηση 2.7

Ποια είναι η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα στο μακρομόριο της κυτταρίνης (δομή και εμπειρικό όνομα); Στην επαναλαμβανόμενη αυτή δομική μονάδα στο μακρομόριο της κυτταρίνης, να υποδείξετε το είδος και το συνολικό αριθμό των υδροξυλίων; Ποιες από αυτές θα περιμένατε να αντιδράσουν ταχύτερα π.χ. με το ογκώδες βενζοϋλοχλωρίδο και γιατί;

Άσκηση 2.8.

Εξηγήστε γιατί το άμυλο διαλύεται στο νερό, ενώ δεν μπορεί να διαλυθεί η κυτταρίνη.

Ποιος ο ρόλος της κυτταρίνης στα ζώα και του αμύλου στον άνθρωπο; Θα μπορούσε ο άνθρωπος να τραφεί με κυτταρίνη (εξηγήστε);.

Ποιο φυσικό προϊόν μπορεί να υποκαταστήσει την κυτταρίνη και γιατί;

Άσκηση 2.9.

Η ηπαρίνη είναι ένας ετεροπολυσακχαρίτης με αντιπηκτικές ιδιότητες. Δώστε μια εξήγηση για τη σημαντική ιδιότητα αυτού του μορίου.

Ποιες είναι οι διαφορές και οι ομοιότητες στη δομή και τη λειτουργικότητα μεταξύ των μορίων της ηπαρίνης και της θειικής ηπαράνης.