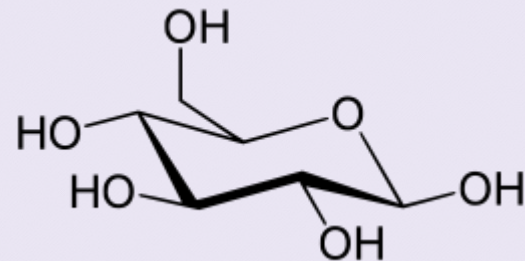
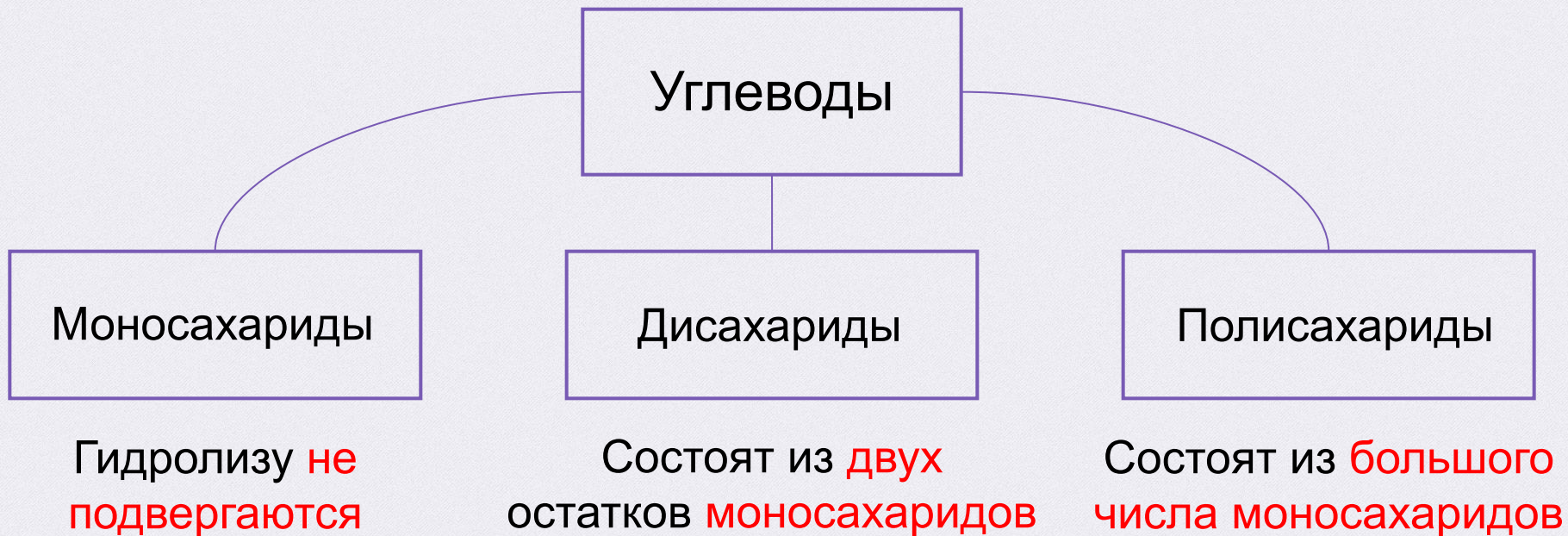


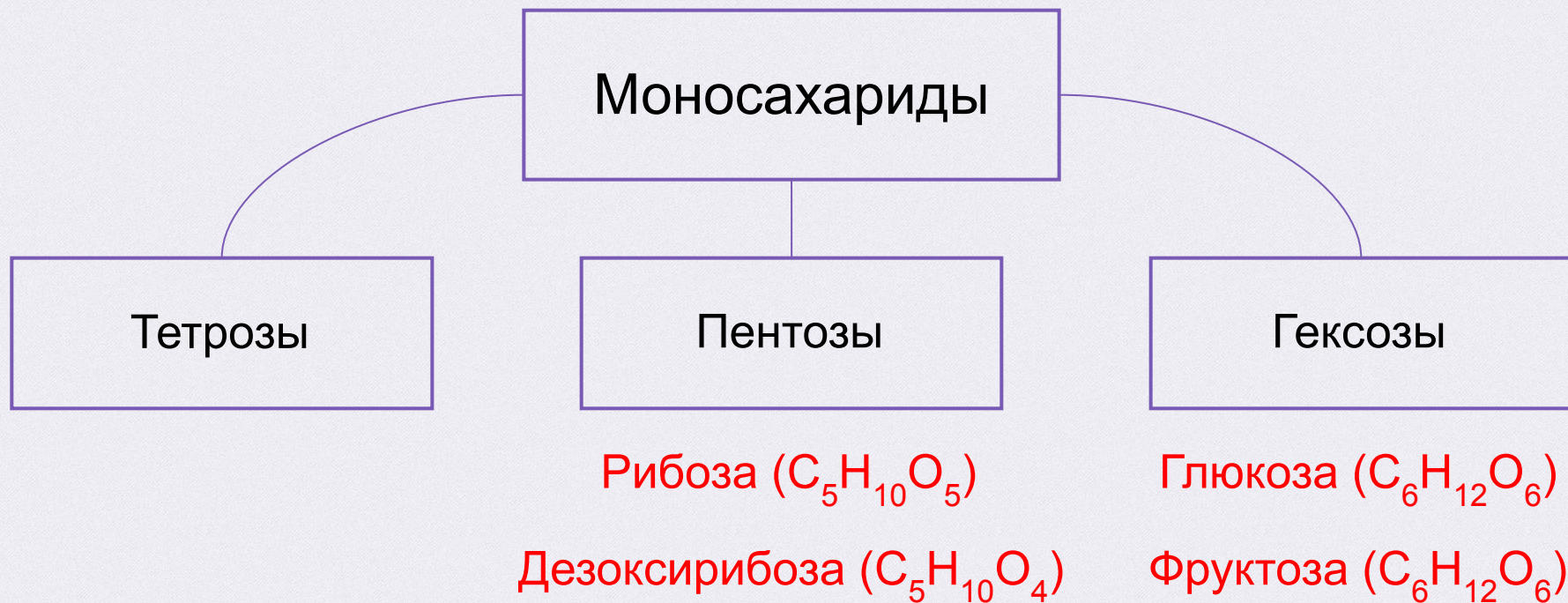
Углеводы —

это органические вещества,
содержащие **карбонильную группу** и
несколько **гидроксильных групп**.

Углеводы

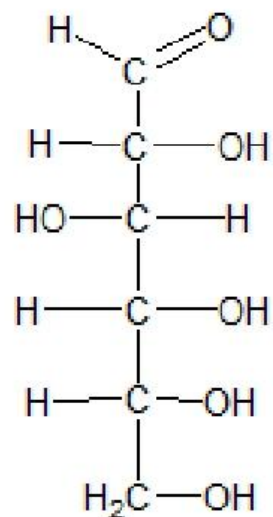




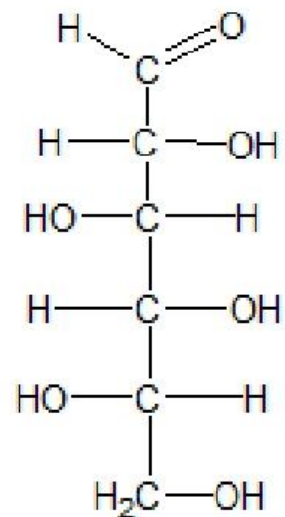


Строение моносахаридов

Проекционные формулы Фишера



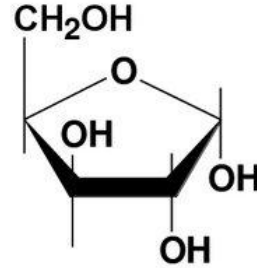
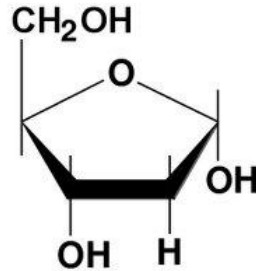
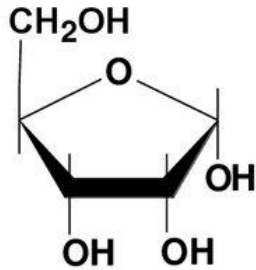
D- Глюкоза



L- Глюкоза

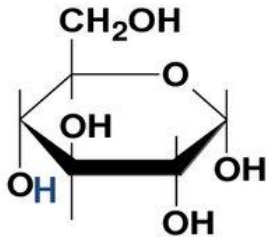
Моносахариды

пентозы

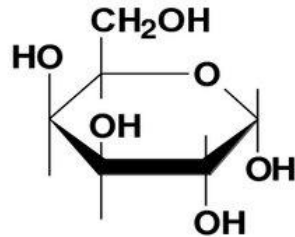


D-рибоза D-дезоксирибоза D-ксилоза

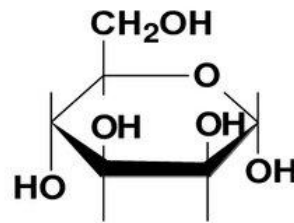
гексозы



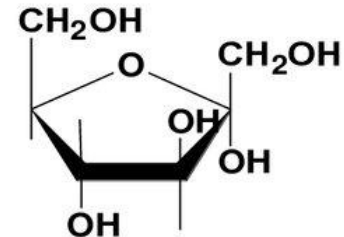
D-глюкоза



D-галактоза



D-манноза



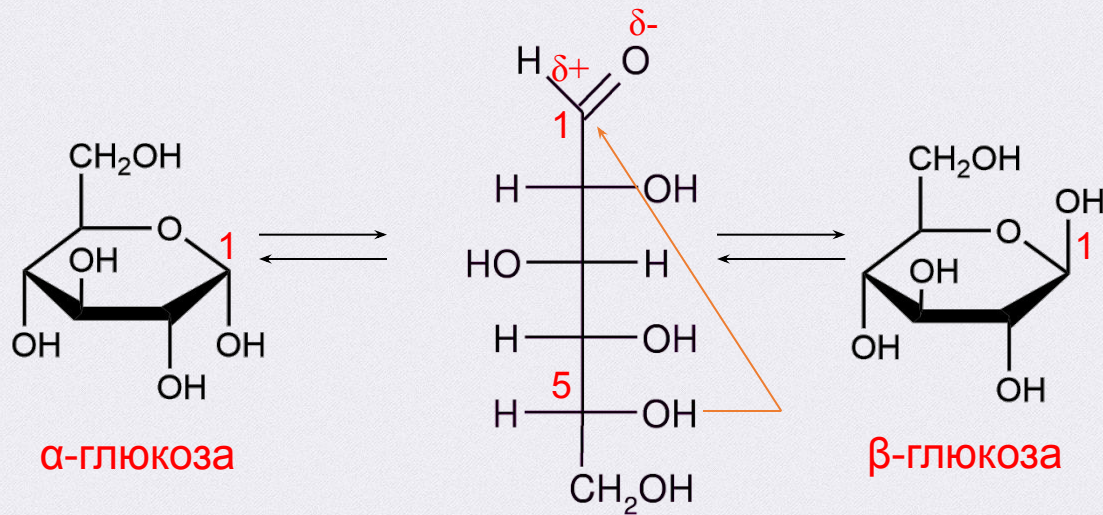
D-фруктоза

- **Хеуорс** установил свойства моносахаридов, которые не объясняются предложенными оксоформами:
- а) медленно реагируют с NaHSO_3 ;
- б) повышенная реакционная способность одной из ОН-групп;
- в) наличие в 2 раза большего числа изомеров, чем предсказывает формула **Фишера**;
- г) **Мутаротация**- изменение угла вращения свежеприготовленных растворов углевода.

Вывод: Моносахариды могут иметь **двойное строение**: 1) альдегидо- и кетоспирты

- 2) внутренних циклических полуацеталей – циклическая форма. Она не содержит свободной альдегидной или кетонной групп, но легко может образовывать оксоформу путем разрыва цикла.

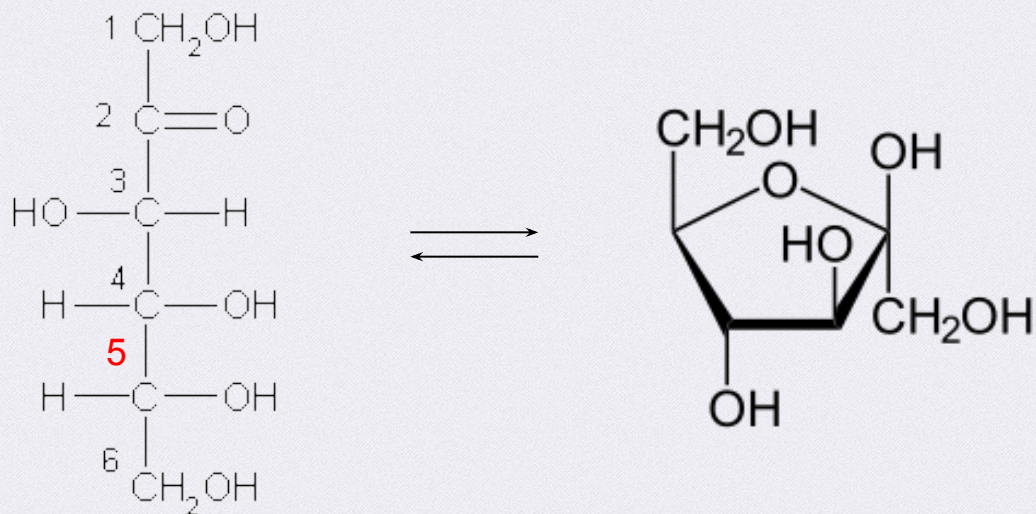
Строение глюкозы



Глюкоза



Строение фруктозы



Фруктоза –
кетоспирт.

Фруктоза





Подобное динамическое равновесие структурных изомеров называется **таутомерией**. Данный случай относится к **цикло-цепной таутомерии моносахаридов**.

Циклические α - и β -формы глюкозы представляют собой пространственные изомеры, отличающиеся **положением полуацетального гидроксила относительно плоскости кольца**.

В твердом состоянии моносахариды имеют циклическое строение.

Задание 14

- Цикло-цепная таутомерия глюкозы

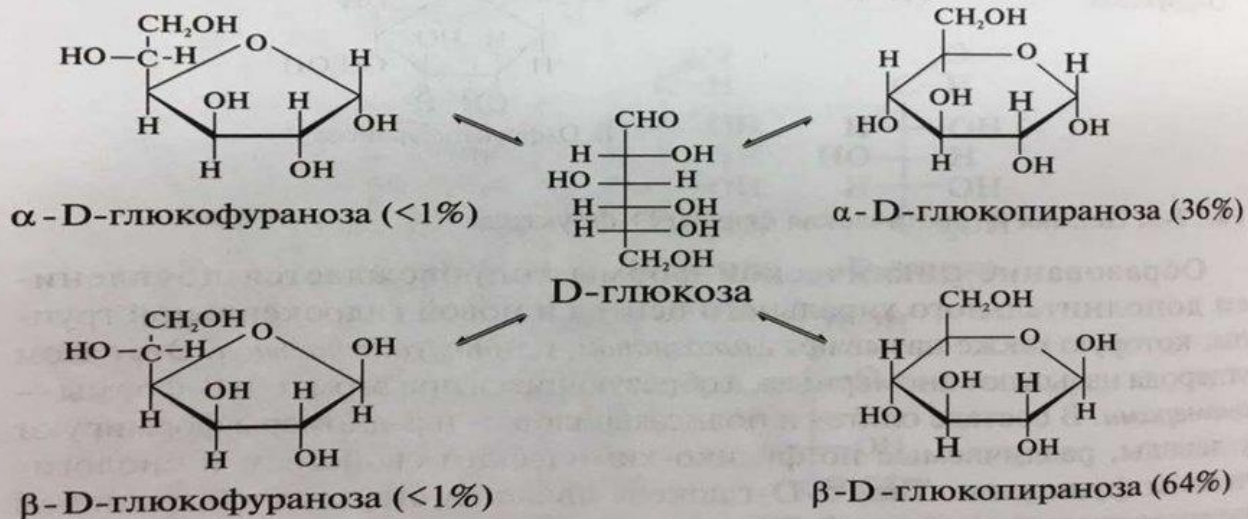
Таутомерия – обратимая самопроизвольная изомеризация
(см. следующий слайд)

* По аналогии другие углеводы

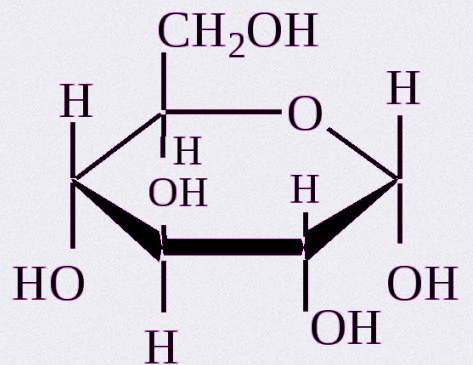
ТАУТОМЕРИЯ МОНОСАХАРИДОВ

Если в образовании цикла участвует гидроксильная группа пятого атома углерода, то образуются шестичленные циклы. Их называют **пиранозными**. Если в образовании цикла участвует гидроксильная группа четвертого атома углерода, то образуются пятичленные циклы. Их называют **фуранозными**. В кристаллическом виде моносахариды существуют в одной из циклических форм, а в растворе устанавливается равновесие из пятиатамерных форм. Которые могут самопроизвольно переходить друг в друга.

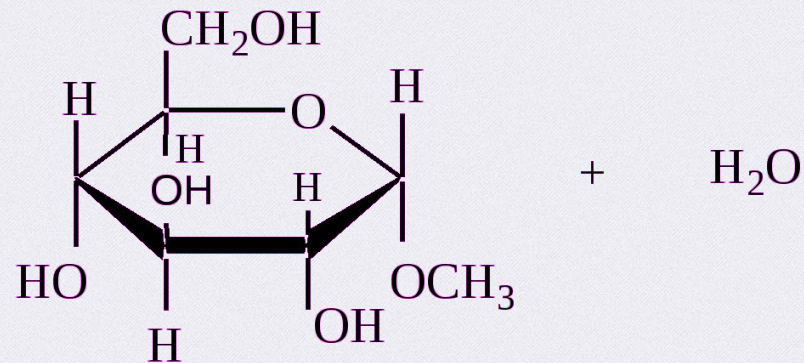
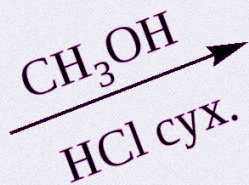
Рис. таумерные формы D-глюкозы



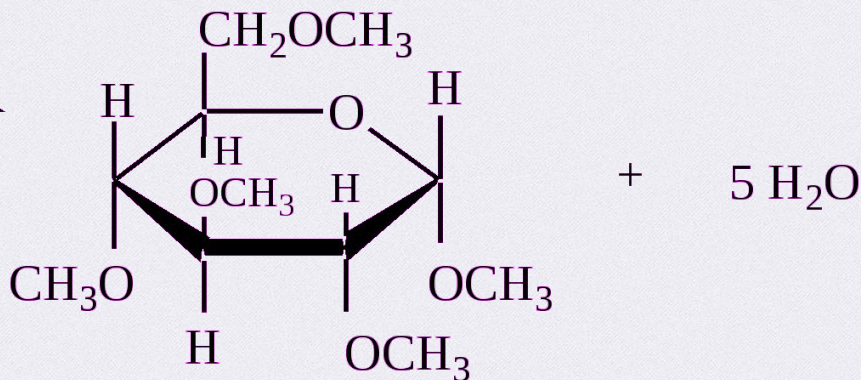
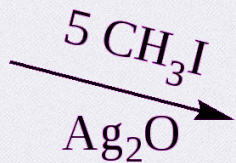
Задание 1



α -D-глюкопираноза

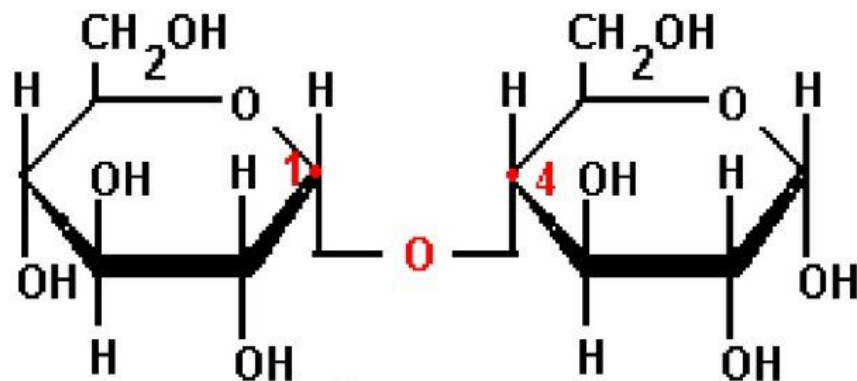


метил- α -D-глюкопиранозид



пентаметил- α -D-глюкопиранозид

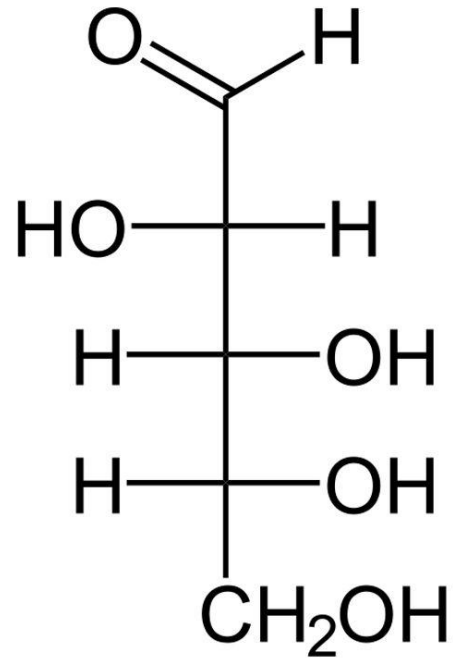
Мальтоза



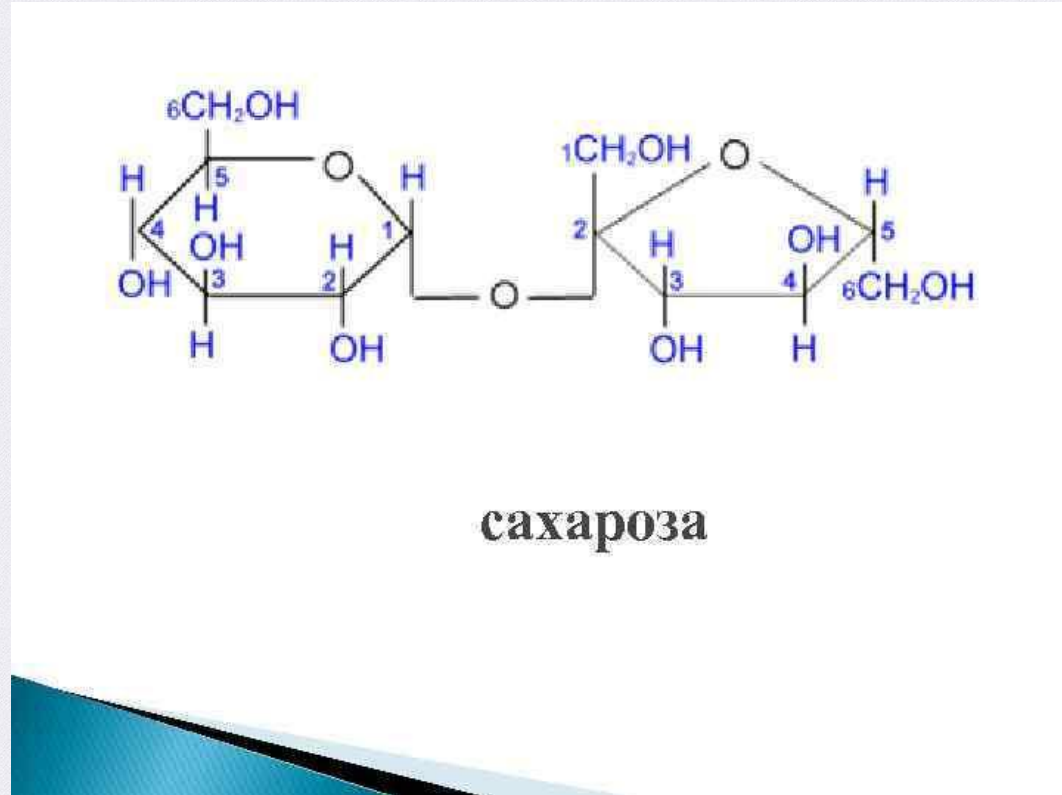
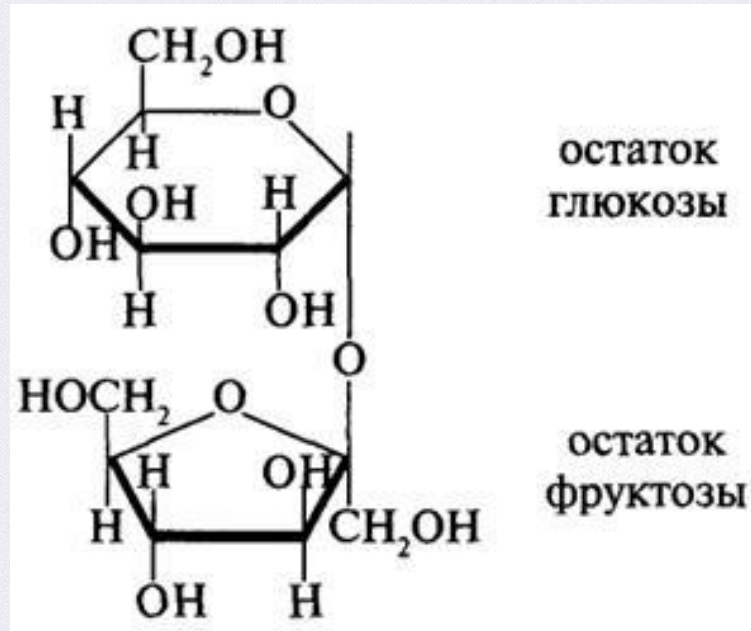
Мальтоза

α -D-глюкопиранозил(1-4) α -D-глюкопираноза

(2S,3R,4R)-2,3,4,5-
тетрагидроксипентаналь (D-арабиноза),



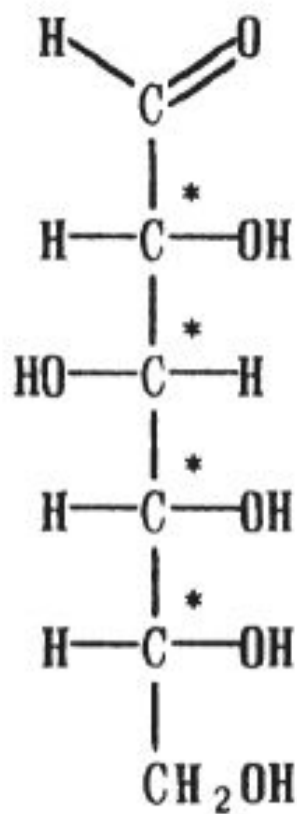
α -D-глюкопиранозил-(1,2)- β -D-фруктофуранозид



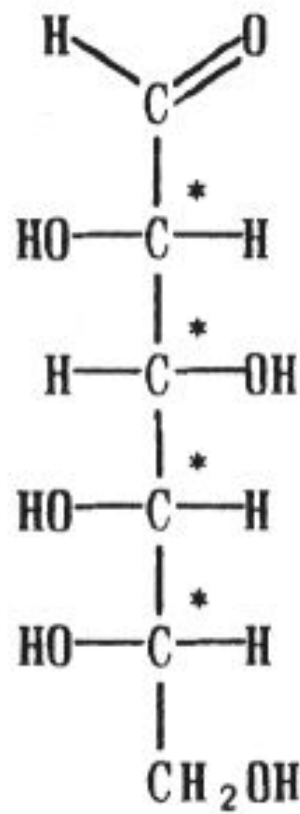
СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ МОНОСАХАРИДОВ

- Молекула моносахарида содержит несколько асимметрических атомов углерода.
- У цепной (альдегидной) формы альдогексозы имеется **четыре таких атома**.
- Исходя из правила $N = 2^P$, число возможных оптических изомеров для нее равно **16** (2^4 степени = 16).
- Эти 16 стереоизомеров образуют **8 пар антиподов: 8 стереоизомеров D-ряда и 8 — L-ряда**.
- Кроме глюкозы имеется еще семь альдогексоз: *галактоза, манноза, аллоза, альтроза, гулоза, идоза* и *талоза*. Все 16 изомеров в настоящее время получены либо синтетическим путем, либо выделены из природных источников.
- Например, природной D-глюкозе соответствует синтетически полученный антипод — L-глюкоза, отличающийся только взаимным расположением атомов водорода и гидроксильных групп в молекуле:

•



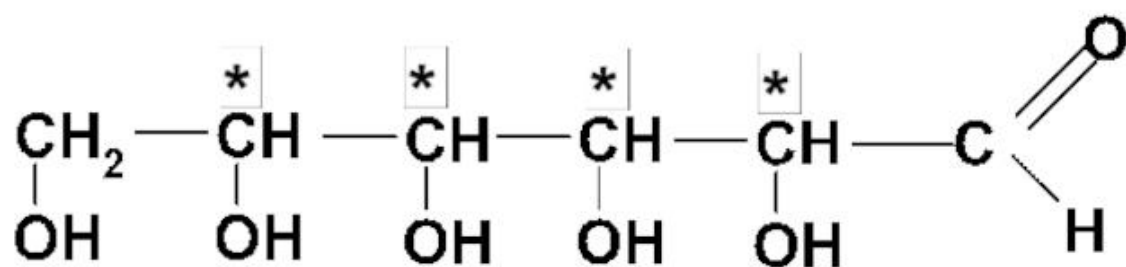
D(+)-глюкоза
(природная)



L(-)-глюкоза
(синтетическая)

D-ряд и L-ряд

- Для всех моноз установлены относительные конфигурации, т.е. пространственное расположение гидроксильных групп у асимметрических атомов углерода относительно конфигурации **D-глицеринового альдегида**.
- Принадлежность моносахарида к тому или иному генетическому ряду определяется **по конфигурации его последнего, считая от альдегидной группы, асимметрического атома углерода**.

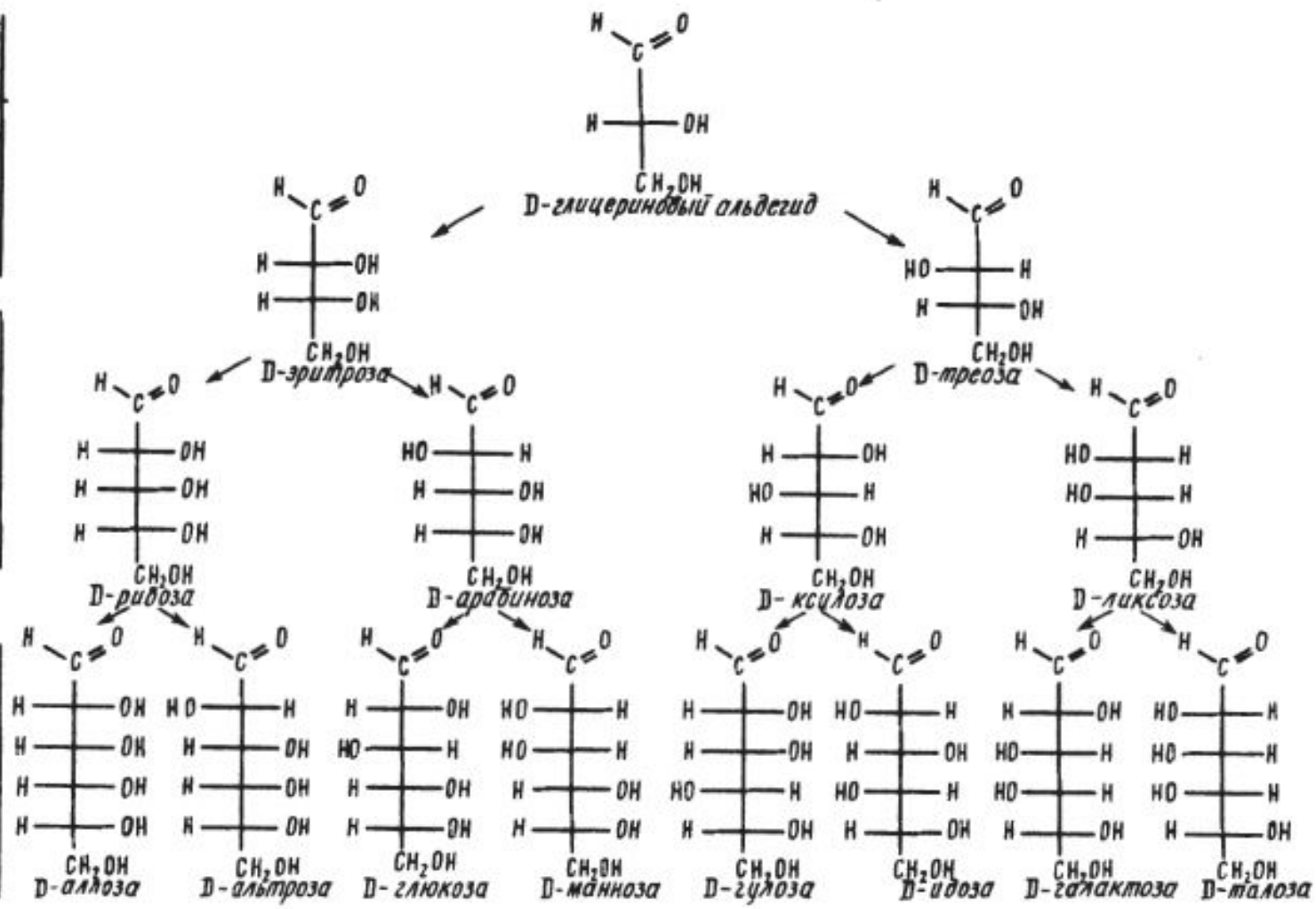


Альдогексозы 4 центра хиральности
 $2^4 = 16$ стереоизомеров

Альдогексозы

Альдопентозы

Альдогексозы



Циклические формы альдогексоз

- 5 ассиметрических атомов C = 32 изомера (2 в 5 степени)

В природе распространены 3 альдогексозы (D-глюкоза, D-галактоза, D-манноза) и 1 кетогексоза (D-фруктоза)

*Их циклические формулы напишите сами

Эпимеры

- **Эпимерами** называются диастереомеры моносахаридов, различающиеся конфигурацией только одного асимметрического атома углерода, исключая последний
- Эпимером D-глюкозы по C₄ является D-галактоза, а по C₂ – D манноза.

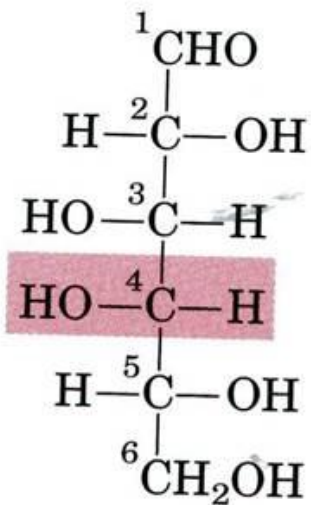


Задание 3

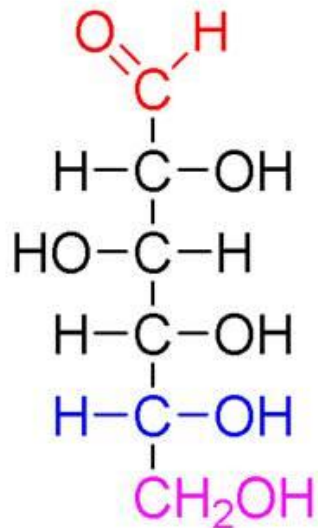
ЭПИМЕРЫ ГЛЮКОЗЫ –

отличаются конфигурацией только одного атома «С»

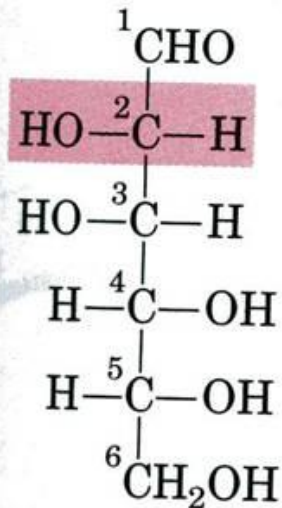
Галактоза



Глюкоза



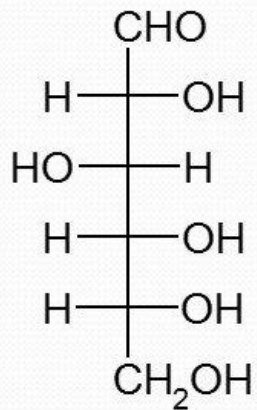
Манноза



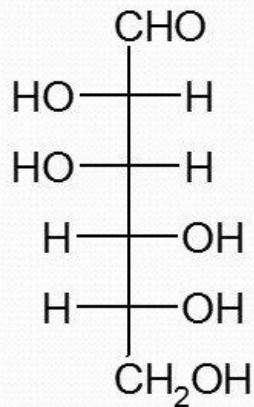
• Диастереомерия

эпимеры

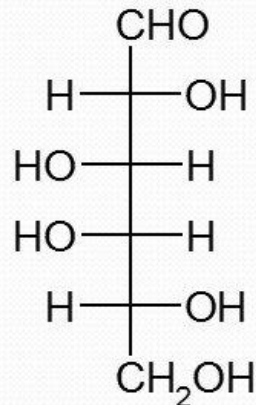
диастереомеры,
но не эпимеры



D-глюкоза



D-манноза



D-галактоза

4-эпимеры

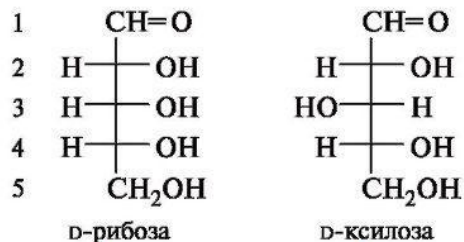
Задание 4

Диастереомерия возникает, когда соединение имеет несколько стереоцентров.

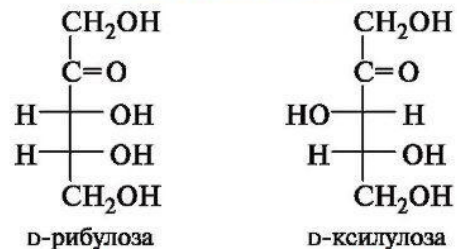
- Если два стереоизомера имеют противоположные конфигурации всех соответствующих стереоцентров, то они являются энантиомерами.
- Однако, если конфигурация различается лишь у некоторых (а не у всех) стереоцентров, то такие стереоизомеры являются **диастереомерами**.
- **Если диастереомеры отличаются конфигурацией лишь одного стереоцентра, то они называются эпимерами.**
- В отличие от энантиомеров, диастереомеры различаются по физическим свойствам и реакционной способности.

НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ПЕНТОЗЫ

АЛЬДОПЕНТОЗЫ



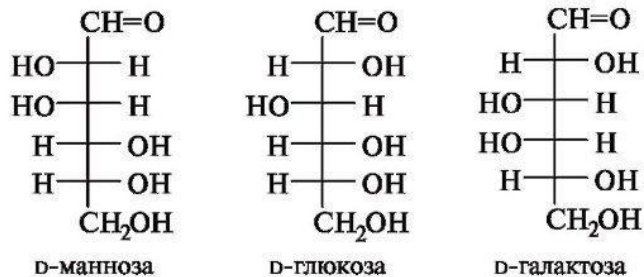
КЕТОПЕНТОЗЫ



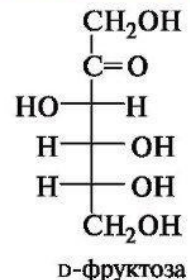
Наиболее распространены в природе альдогексозы – D-глюкоза, D-галактоза и D-манноза, а из кетогексоз – D-фруктоза.

НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ГЕКСОЗЫ

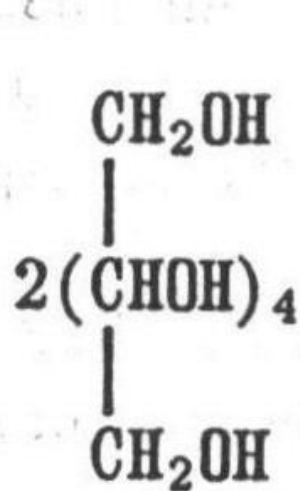
АЛЬДОГЕКСОЗЫ



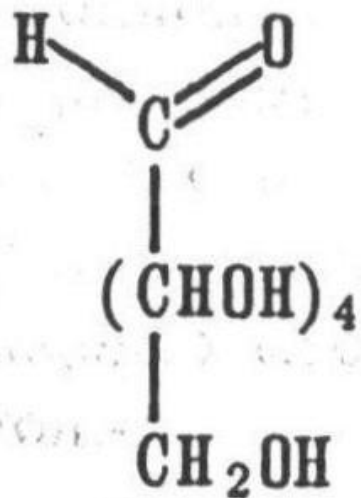
КЕТОГЕКСОЗЫ



Задание 5

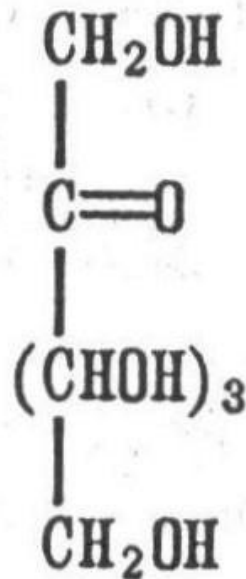


шестиатомный
спирт



альдогексоза

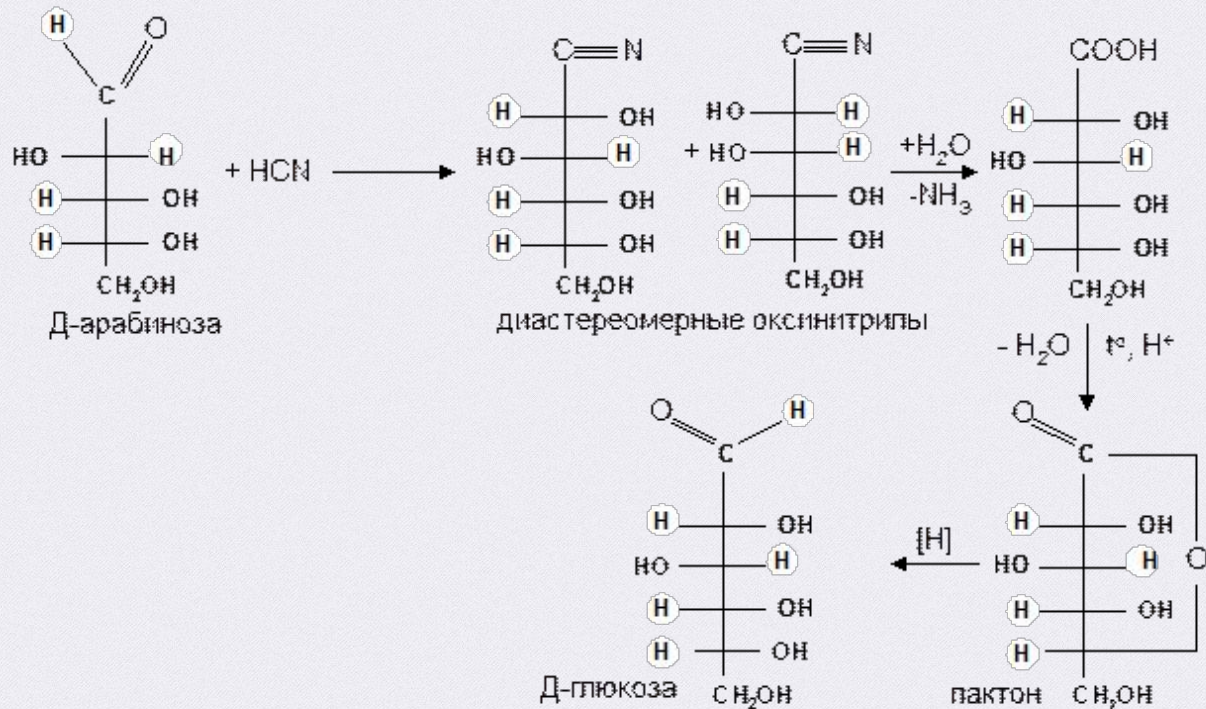
+



кетогексоза

К Заданию 5б и 8а:

Оксинитрильный синтез используется для удлинения цепи моносахаридов и перехода от низших моносахаридов к высшим. Этот метод был разработан более ста лет назад (Киллани, Фишер), но до сих пор остается важнейшим методом наращивания цепи моносахаридов, несмотря на свою многостадийность:



К предыдущему слайду пояснения:

Первая стадия – получение оксинитрилов приводит к смеси диастереоизомеров.

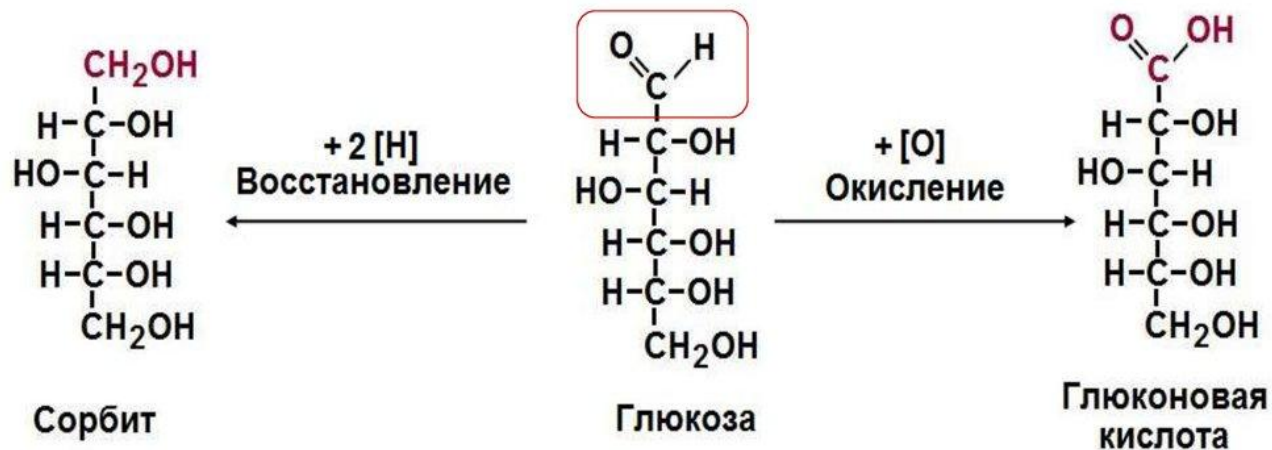
В результате гидролиза образуется смесь диастерео-изомерных амидов, которые омыляют затем $Ba(OH)_2$ с образованием смеси диастереомерных солей.

Разделение двух диастереомеров проводят на этой стадии методом дробной кристаллизации солей, после чего каждую соль переводят в кислоту.

Кислоты нагреванием с разбавленной H_2SO_4 превращают в соответствующие *d*-лактоны, которые восстанавливают амальгамой натрия в моносахариды : *D*-глюкозу и *D*-маннозу, содержащие на один углеродный атом больше, чем исходная *D*-арабиноза.

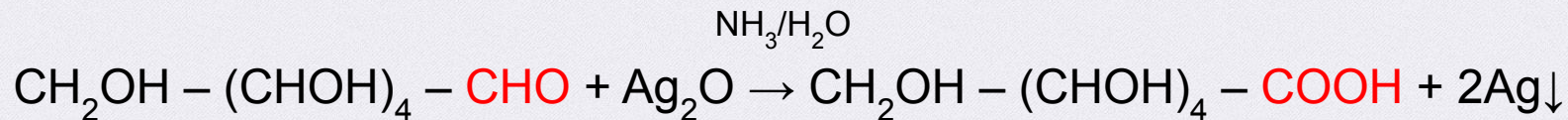
Задание 6

Продукты окисления и восстановления глюкозы



Химические свойства глюкозы

Реакции окисления



Глюконовая кислота

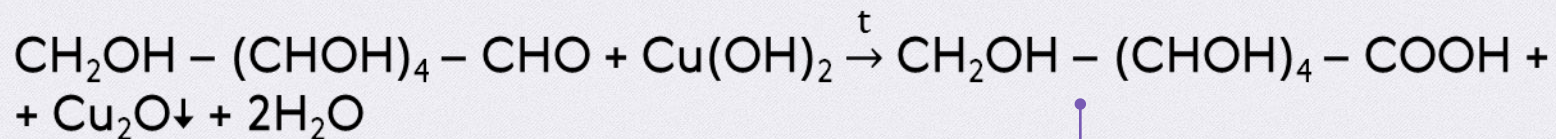
Качественная реакция

Реакция «серебряного зеркала»



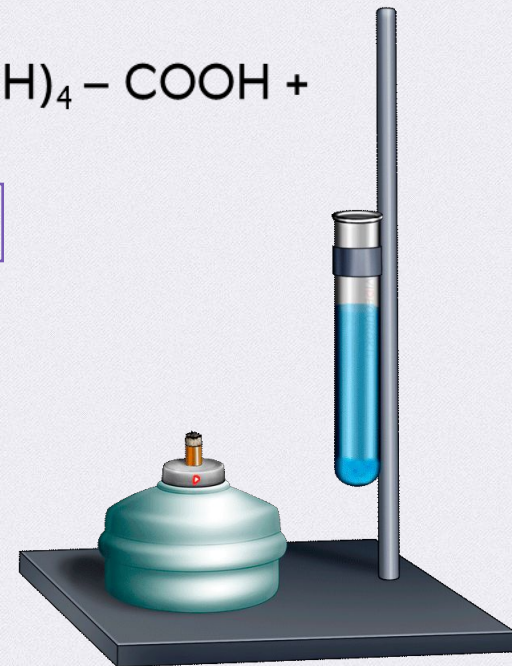
Химические свойства глюкозы

Как альдегид



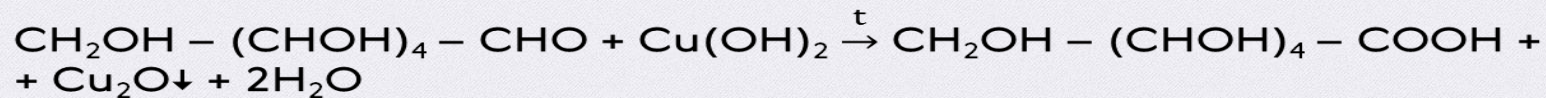
Глюконовая кислота

Качественная реакция



Химические свойства глюкозы

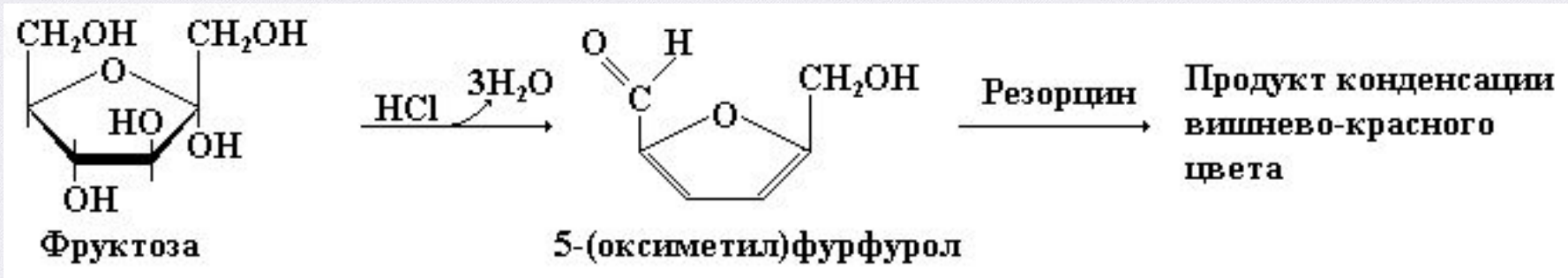
Реакции восстановления



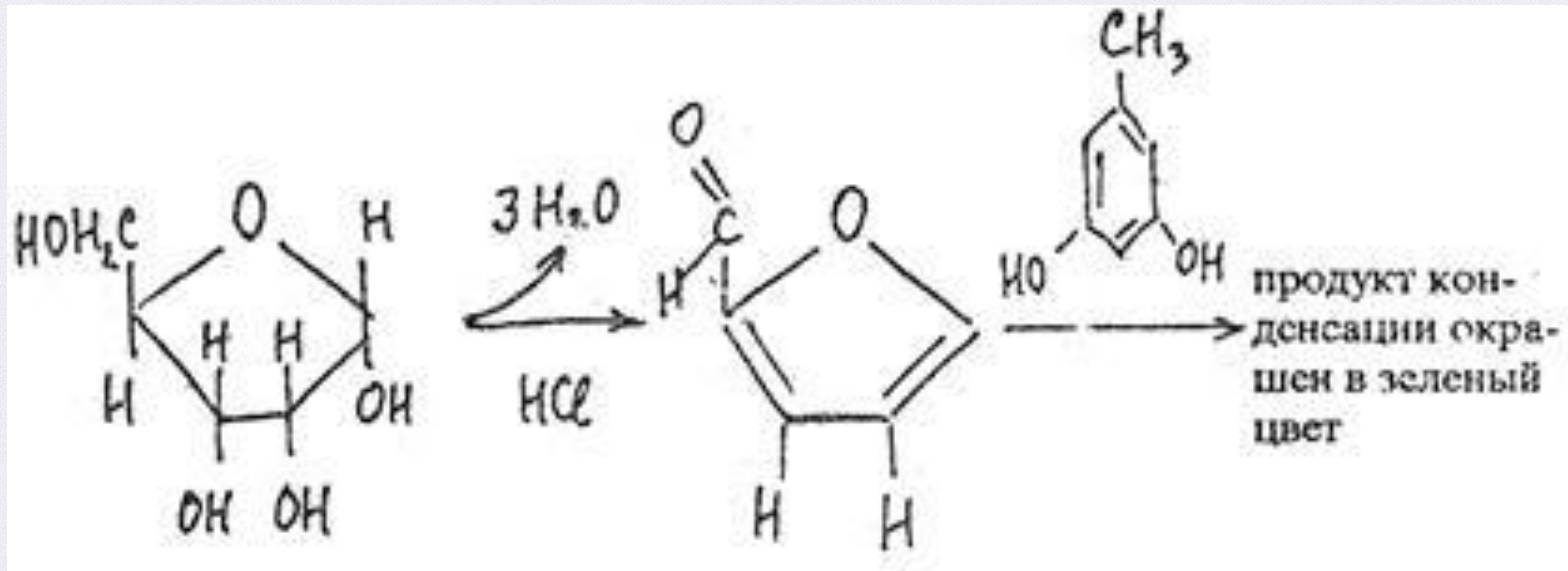
Сорбит

Задание 6

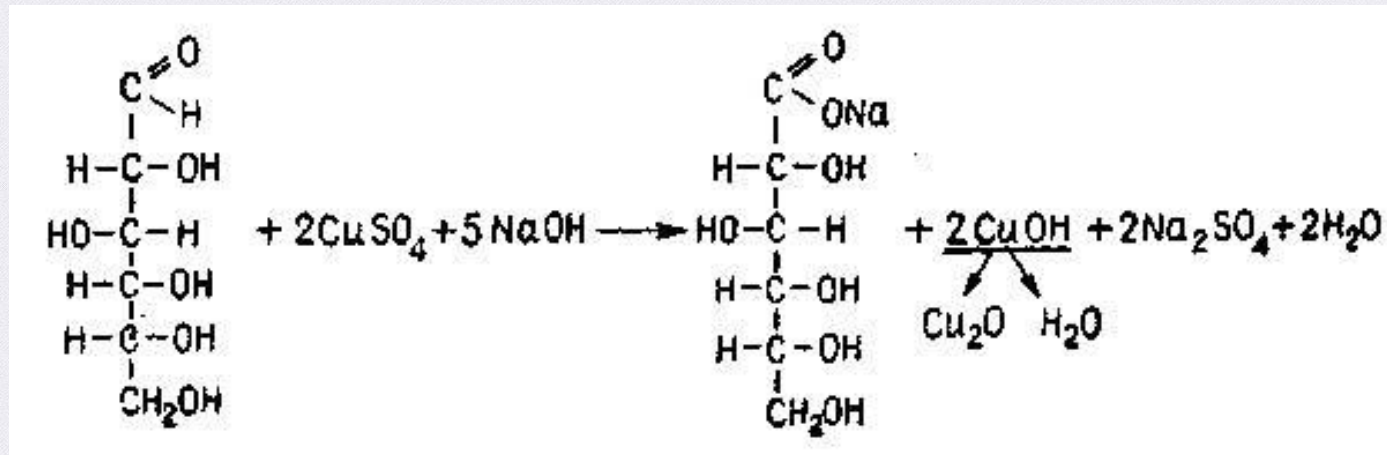
- Отличить
- А) Глюкозу от фруктозы – реакция Селиванова



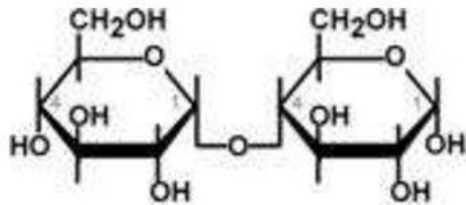
- Б) арабинозу от маннозы – реакция с орцином на пентозы (реакция Биалля)



- В) сахарозу от мальтозы – реакция Троммера (красный осадок) – см. формулы мальтозы и сахарозы

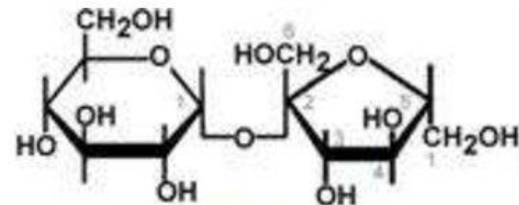


ДИСАХАРИДЫ МАЛЬТОЗА И САХАРОЗА



Мальтоза

α -D-глюкопиранозил-(1-4)-
 α -D-глюкопираноза

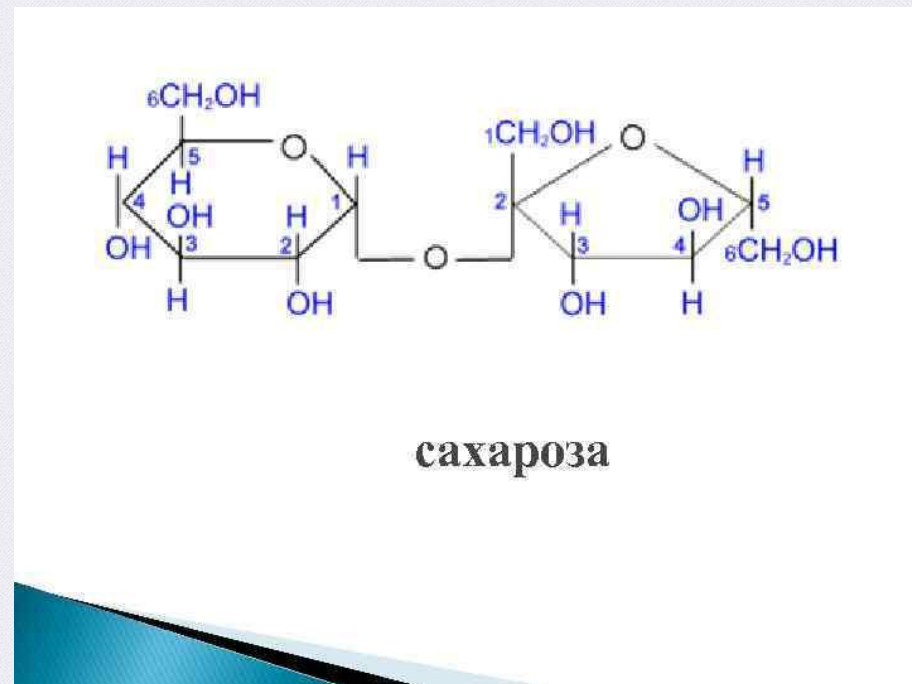
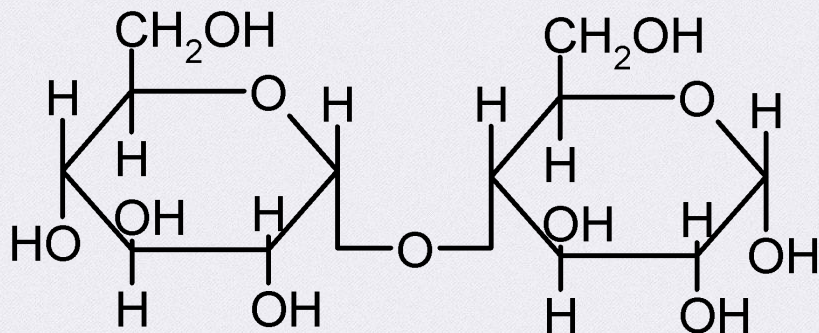


Сахароза

α -D-глюкопиранозил-(1-2)-
 β -D-фруктофуранозид



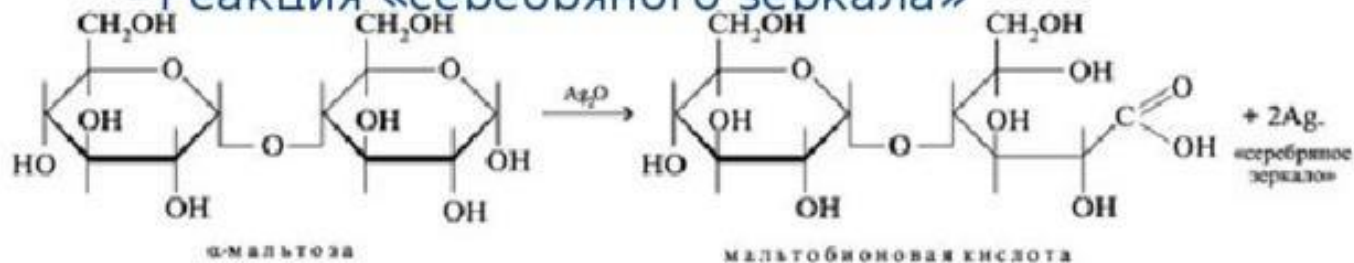
Мальтоза – восстанавливающий дисахарид (правое кольцо раскрывается, реакция по альдегидной группе), Сахароза - невосстанавливающий дисахарид (оба гликозидных гидроксила задействованы в образовании гликозидной связи)



Химические свойства

- * Мальтоза, в отличие от сахарозы, даёт качественные реакции на альдегидную группу:

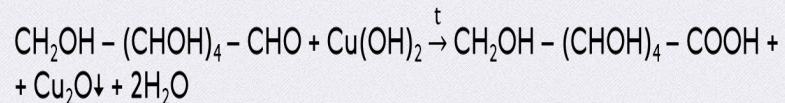
- Реакция «серебряного зеркала»



Химические свойства глюкозы

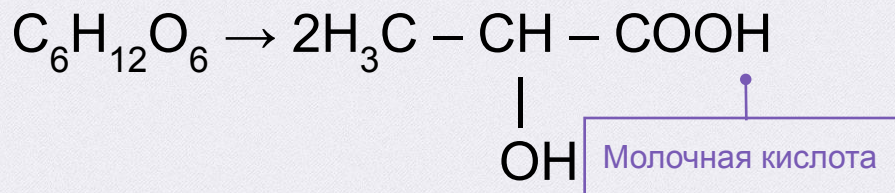
Реакции брожения

Спиртовое брожение

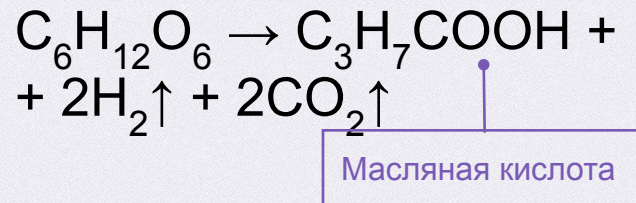


Этанол

Молочнокисловое брожение

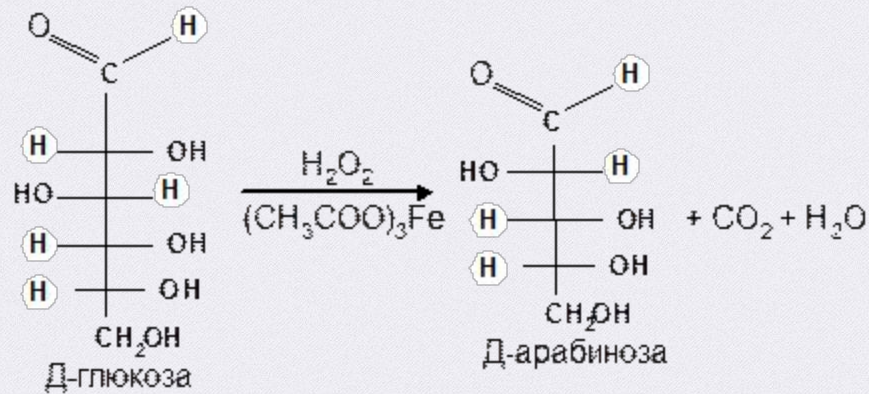


Маслянокисловое брожение

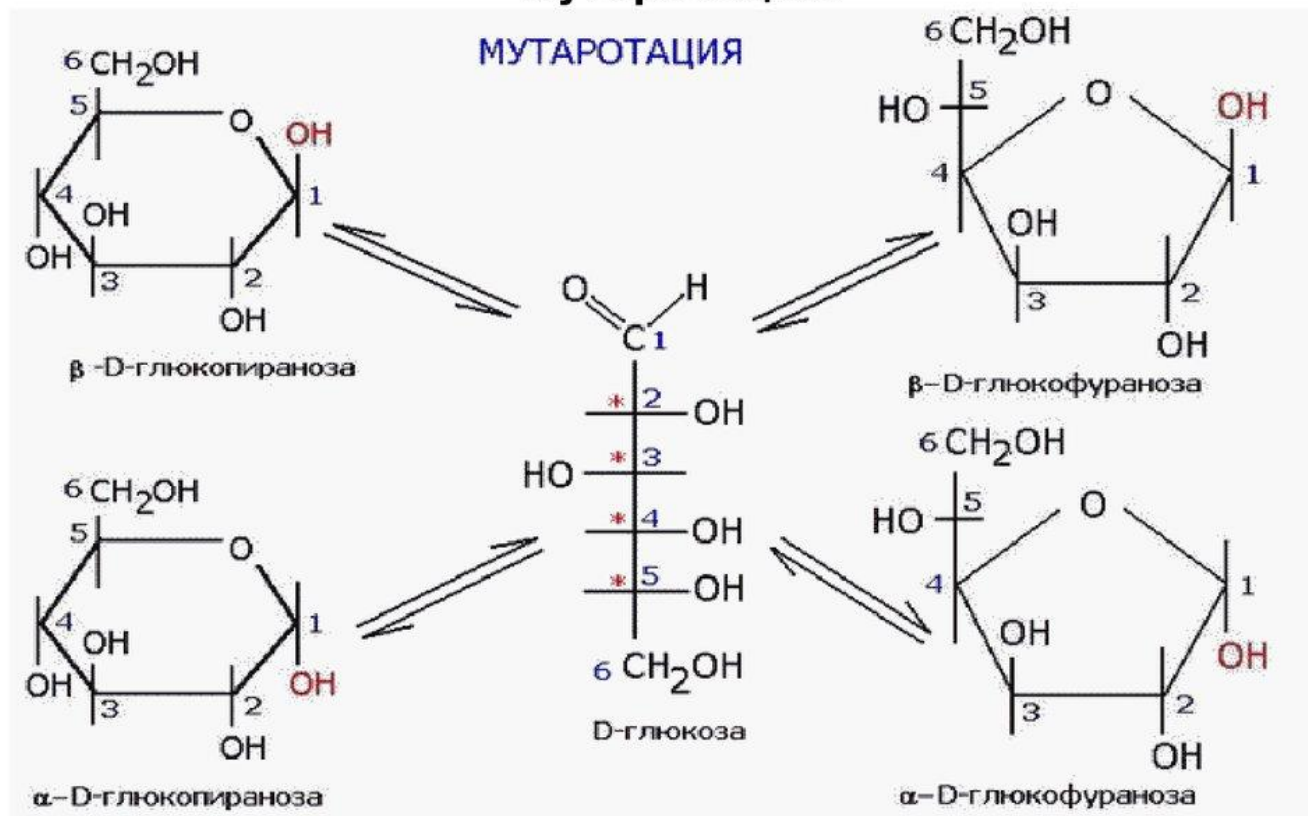


Задание 8

- А) оксинитрильный синтез (рассмотрели ранее)
- Б) **Метод укорачивания цепи** основан на окислении моносахаридов, содержащих на один атом углерода больше, чем в нужном моносахариде. Например, при окислении альдогексозы H_2O_2 в присутствии ацетата железа(III) образуется альдоновая кислота, которая затем декарбоксилируется с образованием соответствующей альдопентозы:

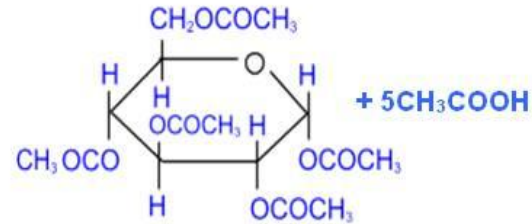
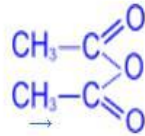
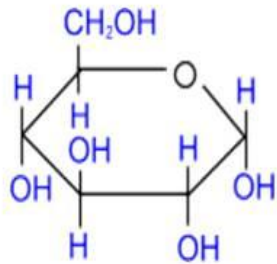


Взаимопревращение форм глюкозы друг в друга через образование линейной конформации носит название **мутаротации**:



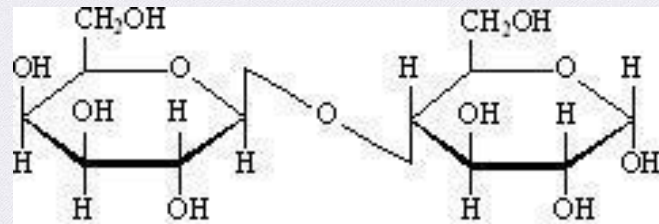
2. Ацилирование (образование сложных эфиров).

При действии на глюкозу уксусного ангидрида образуется сложный эфир – пентаацетилглюкоза.

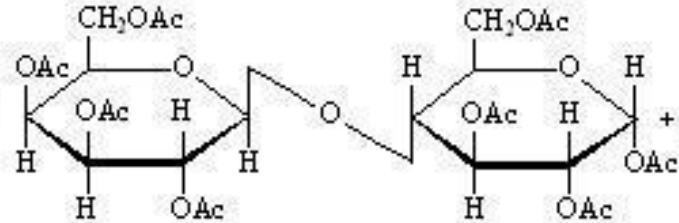
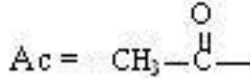
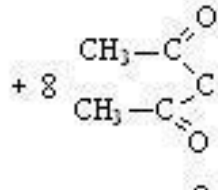


Задание 16

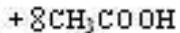
Лактоза с уксусным ангидридом



Ac - ацил уксусной кислоты (ацетил)

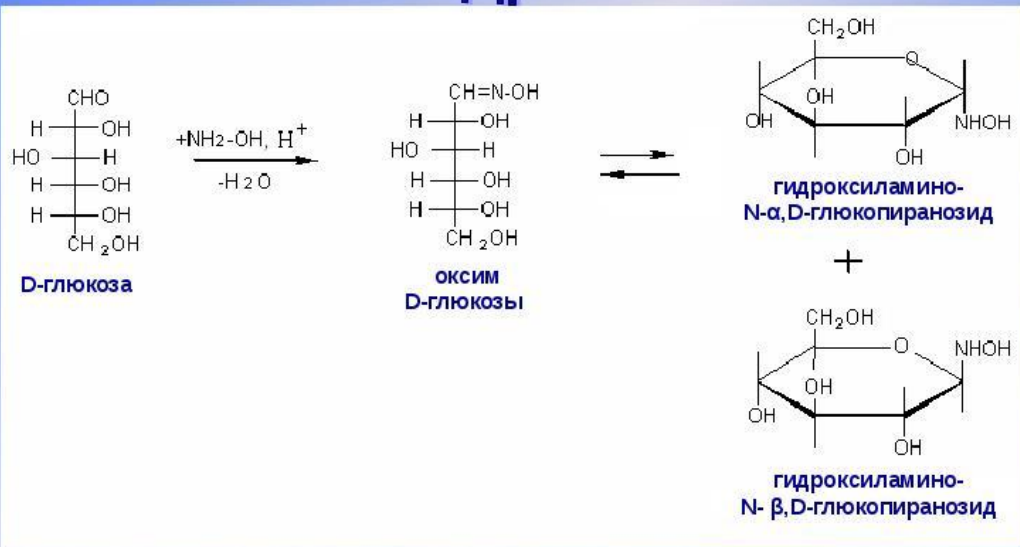


октаацетишлактоза

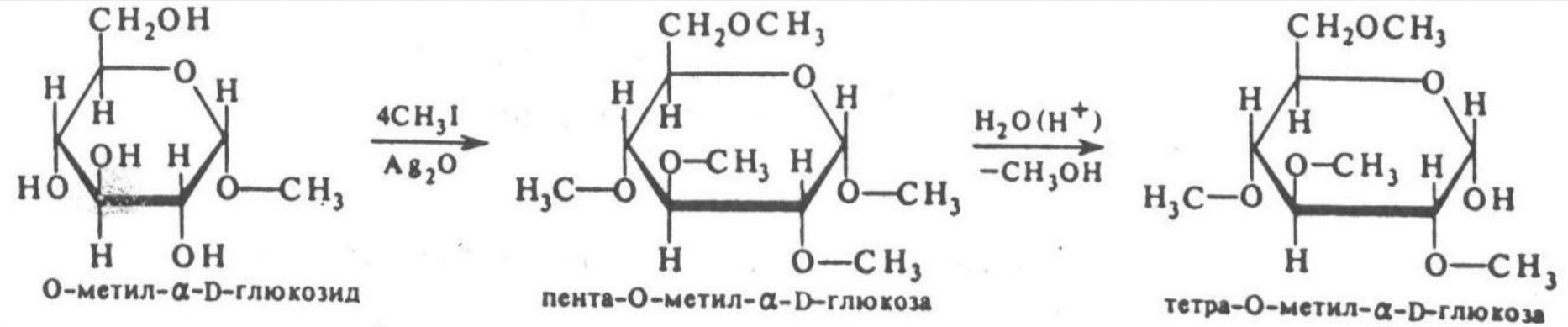


С гидроксиламином сами: левое кольцо остается без изменения, правое (редуцирующий конец) – раскрывается, образуется оксим лактозы. Вот для глюкозы:

Реакция с гидроксиламином



Задание 17

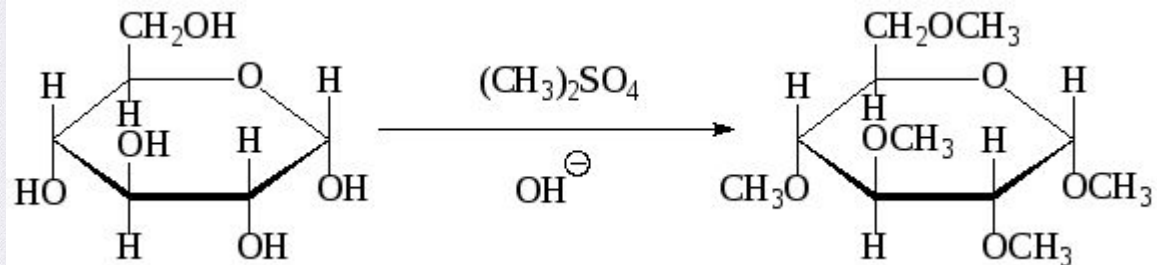
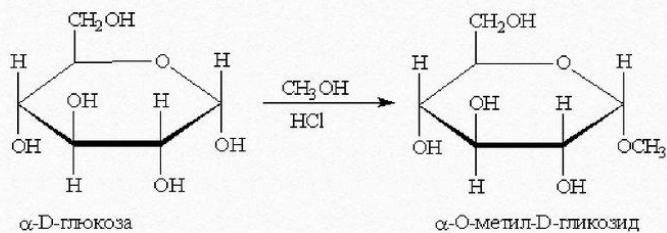


можно получить пентаметилглюкозу, частичный гидролиз которой приводит к тетраметилглюкозе. При этом в первую очередь отщепляется метильная группа, связанная с кислородом глюкозидного гидроксила...

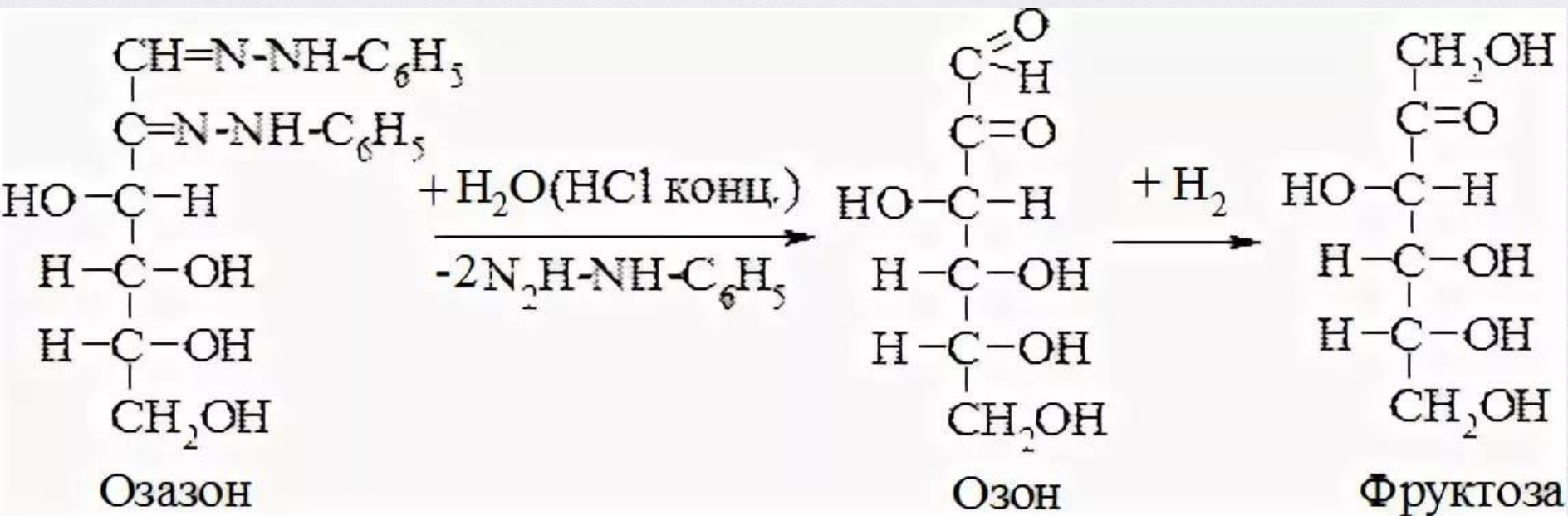
Дальше может образоваться оксим (цепочка А)

К цепочке Б

Образование простых эфиров



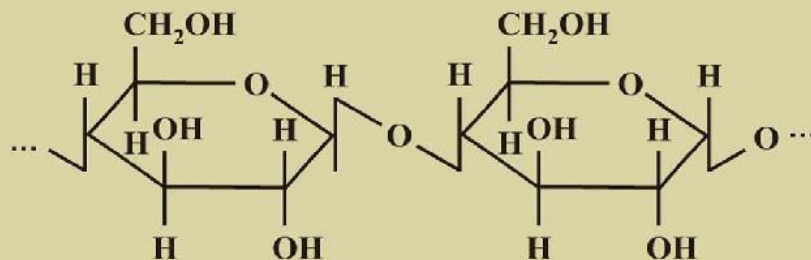
К цепочке В



Структурная формула целлюлозы

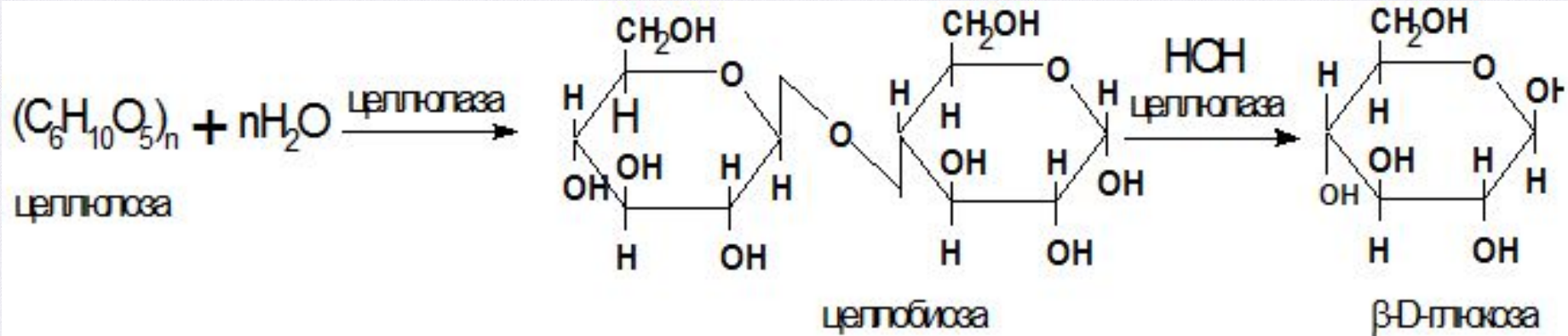


Остатки β - глюкозы



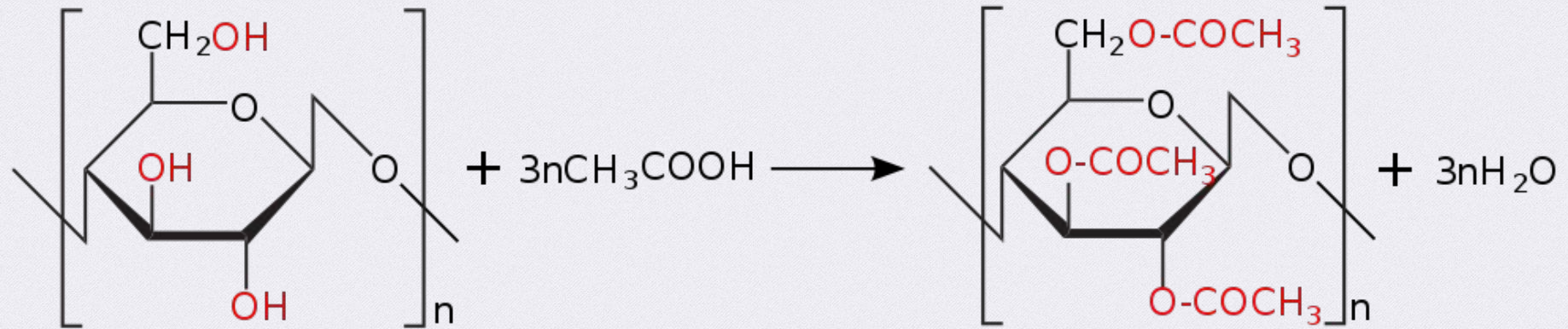
• Задание 18

• Гидролиз целлюлозы

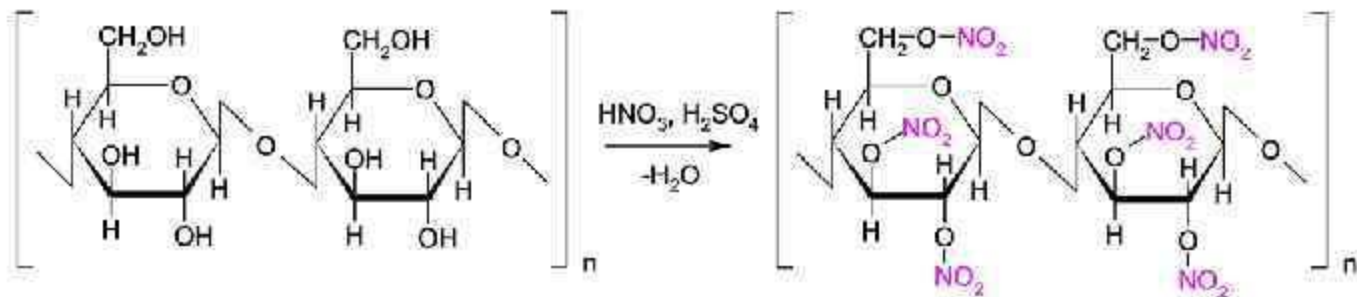


• **Задание 18**

• Получение ацетилцеллюлозы



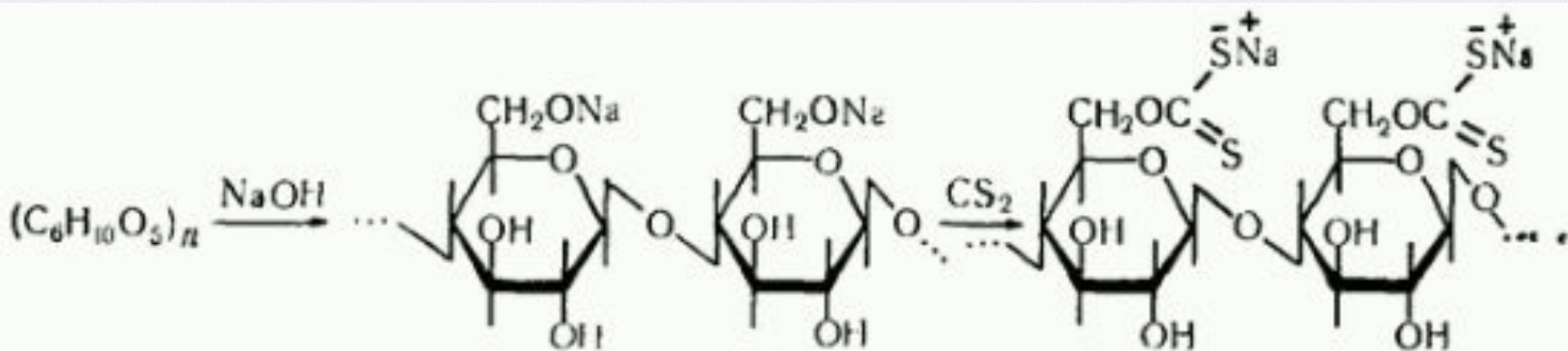
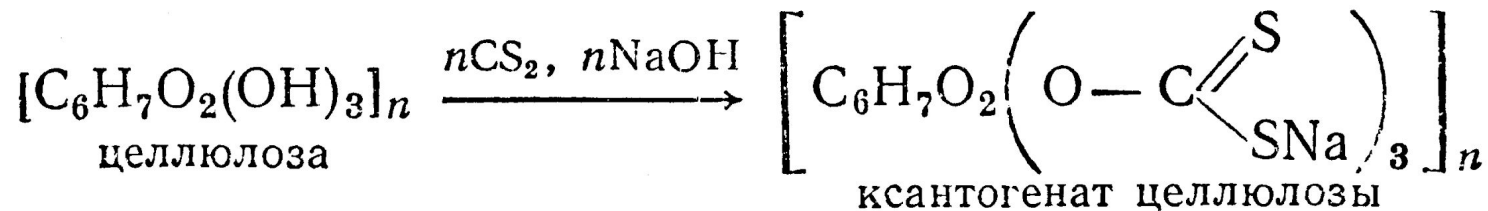
• 9. Нитроцеллюлоза.



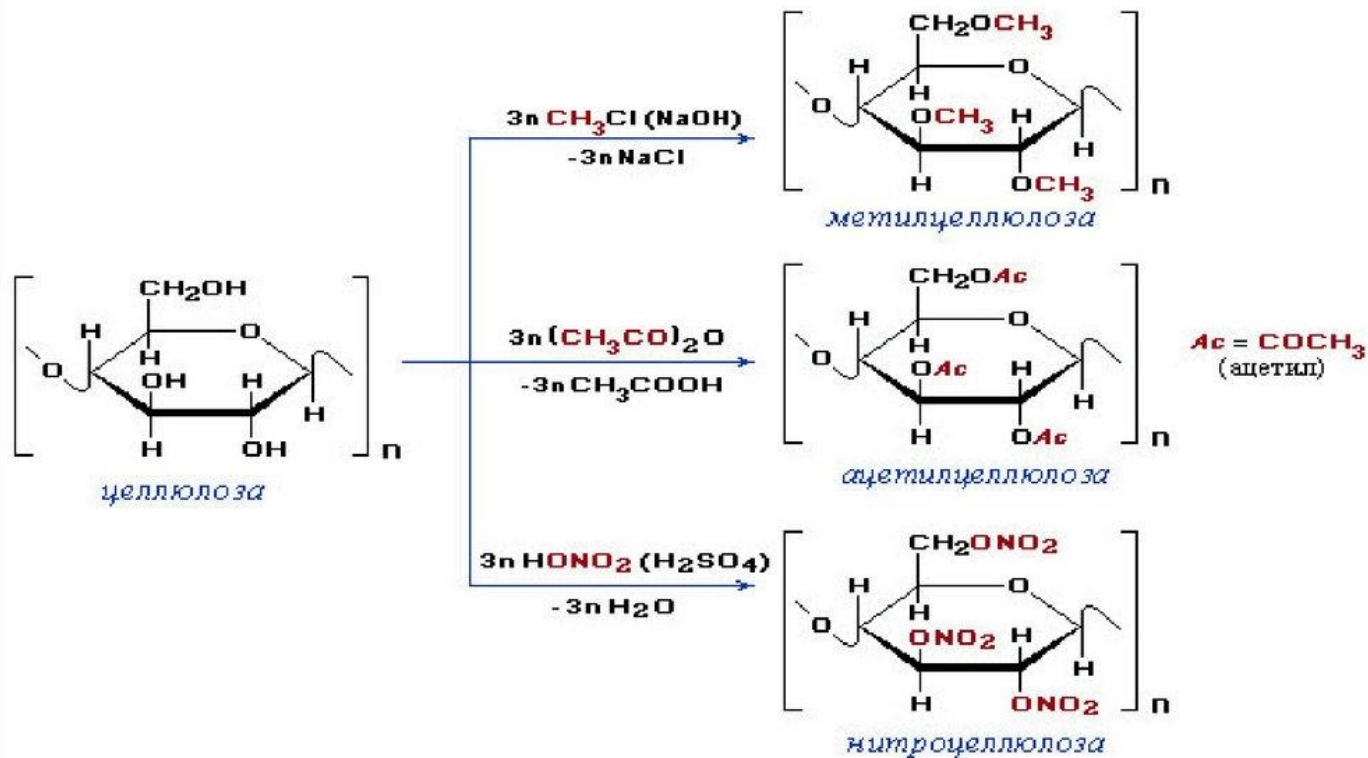
Нитроцеллюлоза с максимальным содержанием азота называется **пироксилин** (12,5-13,5% N), который используется для приготовления бездымного пороха.

Нитроцеллюлоза с меньшим количеством азота (10,5-12,3% N) хорошо растворима в спирте. Такой раствор называется **коллодий** и используется для герметизации ран. Пластифицированная нитроцеллюлоза имеет название **целлулоид**, который используется для изготовления многих предметов: пуговиц, расчёсок, щёток и киноплёнки.

Вискоза из целлюлозы



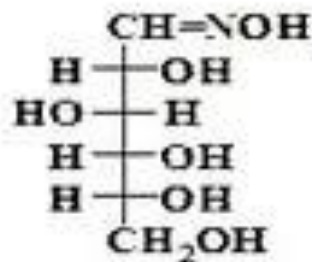
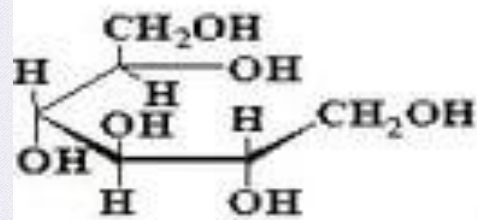
ПРОСТЫЕ И СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ



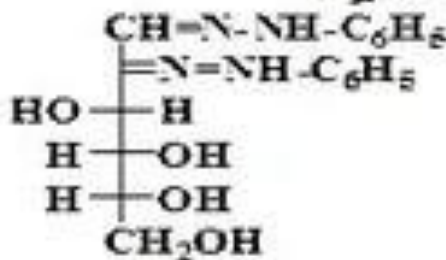
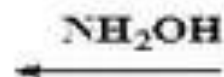
Обладают хорошими адгезионными свойствами, склонны к волокнообразованию, хорошо окрашиваются.

Эфиры целлюлозы	Химическая формула	Важнейшие области применения
Метилцеллюлоза	$[C_6H_7O_2(OH)_{3-k}(OCH_3)_k]_n$	Загустители и эмульгаторы в текстильной, косметической и пищевой промышленности
Этилцеллюлоза	$[C_6H_7O_2(OH)_{3-k}(OC_2H_5)_k]_n$	Пластмассы, пленки и лаки
Бензилцеллюлоза	$[C_6H_7O_2(OH)_{3-k}(OC_6H_5)_k]_n$	Пластмассы
Оксиэтилцеллюлоза	$[C_6H_7O_2(OH)_{3-k}(OCH_2CH_2OH)_k]_n$	Загуститель суспензий
Карбоксиметилцеллюлоза	$[C_6H_7O_2(OH)_{3-k}(OCH_2COOH)_k]_n$	Загуститель, клеи, присадка в моющих составах, заменитель глицерина в текстильной промышленности
Нитрат целлюлозы	$[C_6H_7O_2(OH)_{3-k}(ONO_2)_k]_n$	Бездымный порох, целлулоид, пленки, лаки
Ацетат целлюлозы	$[C_6H_7O_2(OH)_{3-k}(OCOCH_3)_k]_n$	Ацетатные волокна, пленки, пластмассы, лаки
Ксантогенат целлюлозы	$[C_6H_7O_2(OH)_{3-k}(OCSNaS)_k]_n$	Вискозный шелк, штапель, корд, целлофан

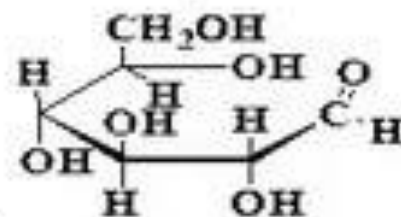
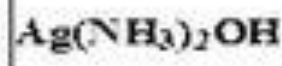
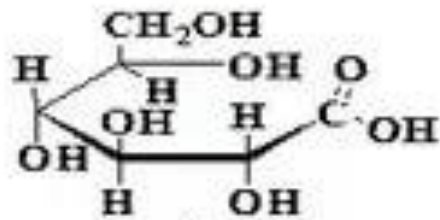
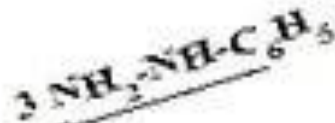
- Далее некоторые реакции для лучшего понимания темы:



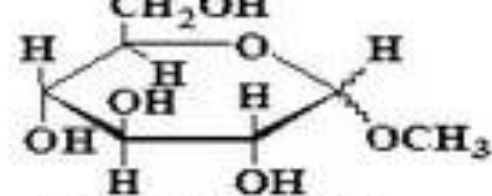
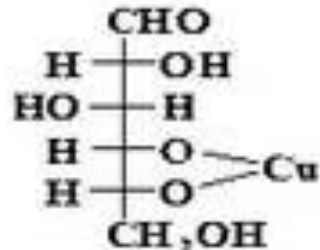
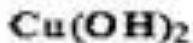
ОКСИМ



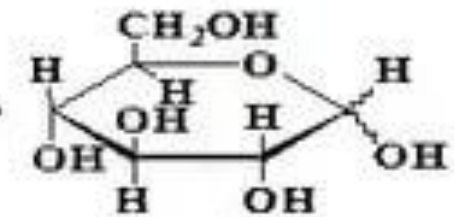
ОЗАЗОН



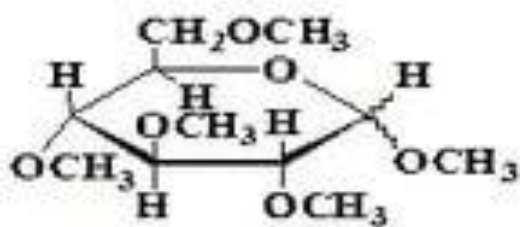
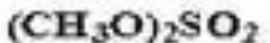
D-глюкоза



мети.г. глюкозил

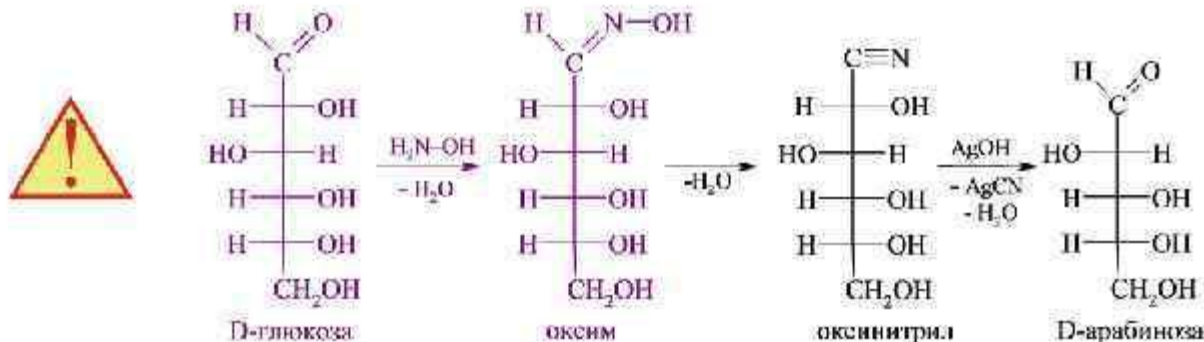


α -, β -

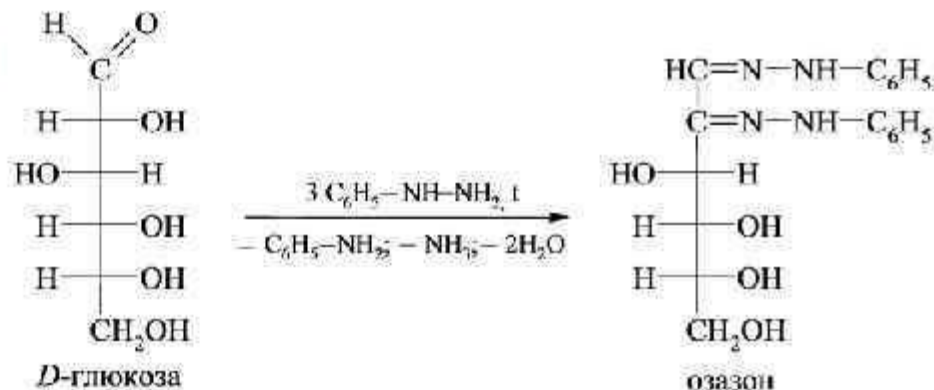


4. Реакции с участием альдегидной группы

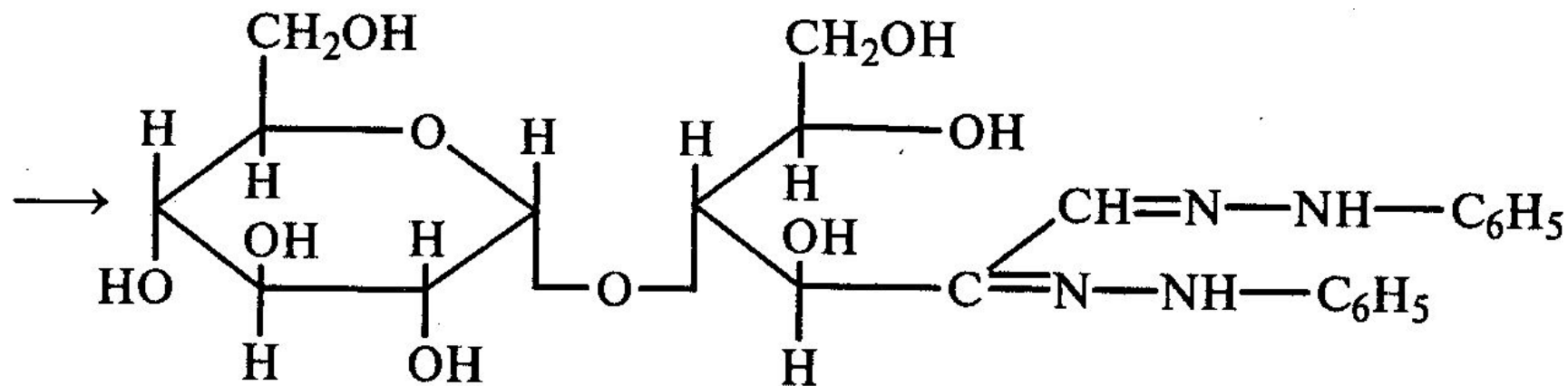
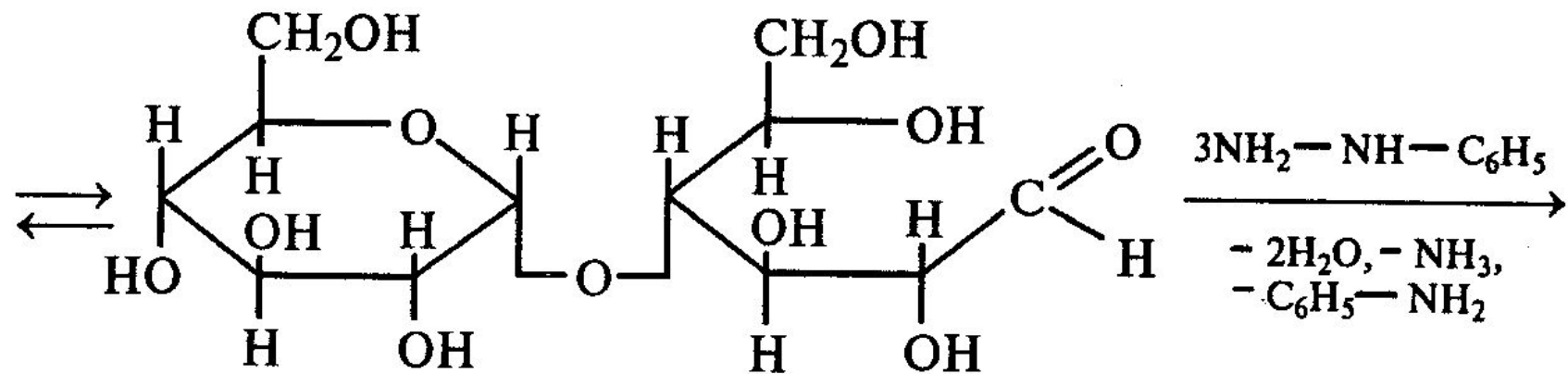
Взаимодействие с гидроксиламином



Образование озазона



D-Глюкоза, D-манноза и D-фруктоза дают один и тот же озазон



фенилозозон мальтозы