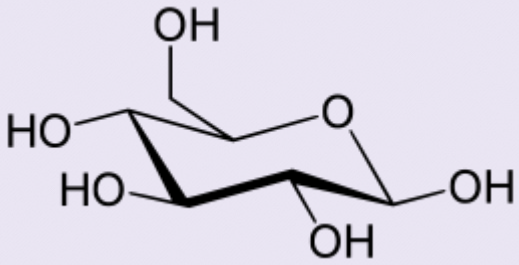
VIDEOUROKI.NET

**Углеводы —**

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

**Углеводы**



VIDEOUROKI.NET

# Углеводы

## Моносахариды

Гидролизу не подвергаются

## Дисахариды

Состоят из двух остатков моносахаридов

## Полисахариды

Состоят из большого числа моносахаридов

VIDEOUROKI.NET

# Моносахариды

## Тетрозы

## Пентозы

Рибоза ($C_5H_{10}O_5$)

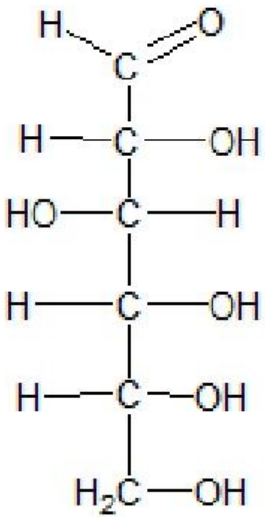
Дезоксирибоза ($C_5H_{10}O_4$)

## Гексозы

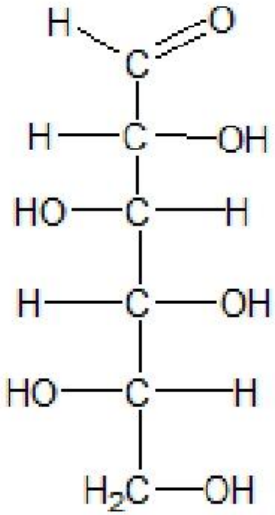
Глюкоза ($C_6H_{12}O_6$)

Фруктоза ($C_6H_{12}O_6$)

# Строение моносахаридов
# Проекционные формулы Фишера



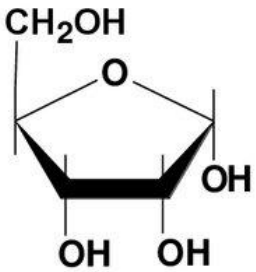

D- Глюкоза



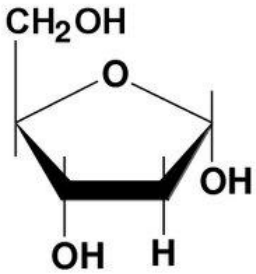

L- Глюкоза

# Моносахариды

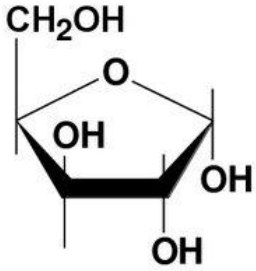
## пентозы




D-рибоза

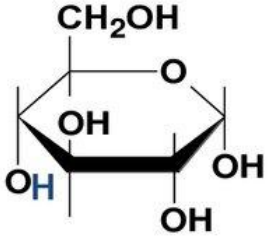



D-дезоксирибоза

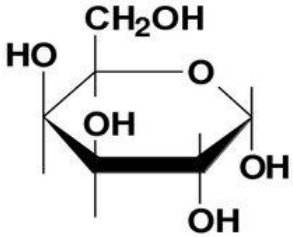



D-ксилоза

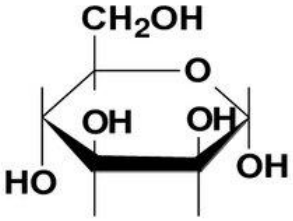
## гексозы



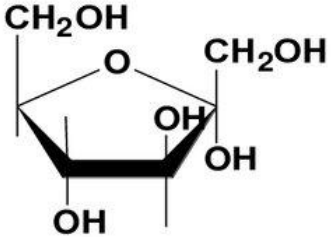

D-глюкоза




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.**

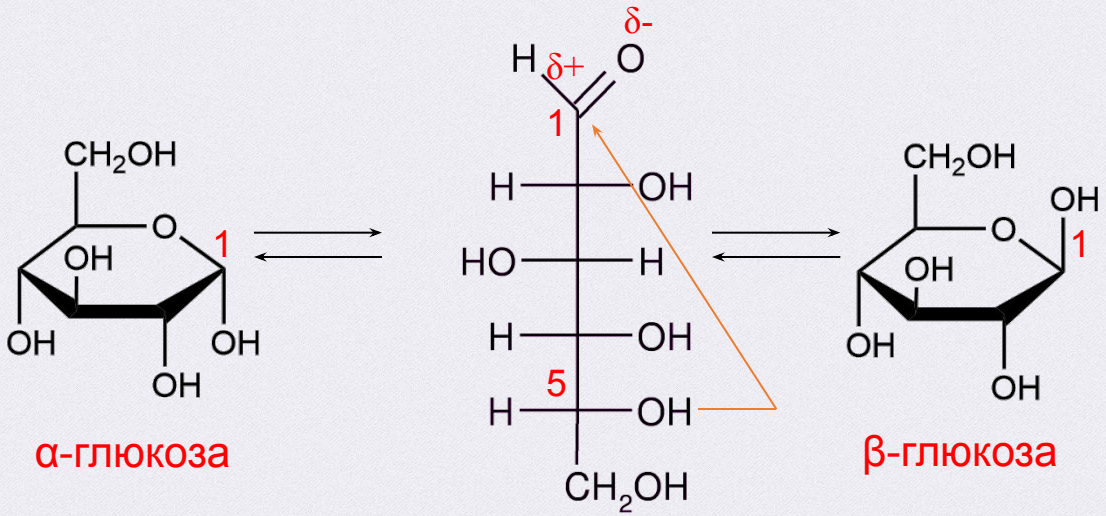
**Вывод**: Моносахариды могут иметь **двоякое строение**: 1) альдегидо- и кетоспирты

- 2) внутренних циклических полуацеталей – циклическая форма.

Она не содержит свободной альдегидной или кетонной групп, но легко может образовывать оксоформу путем разрыва цикла.

VIDEOUROKI.NET

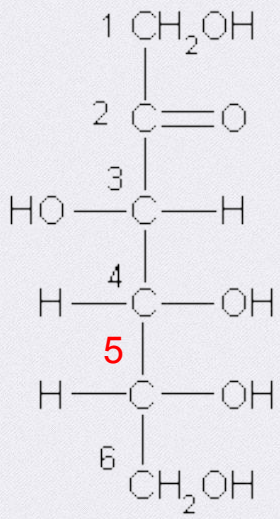
# Строение глюкозы

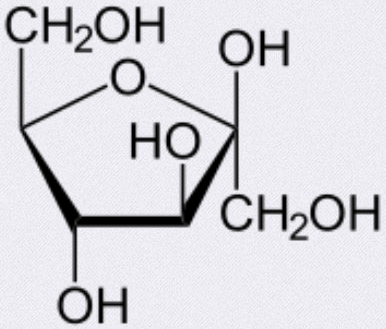



**Глюкоза**

VIDEOUROKI.NET

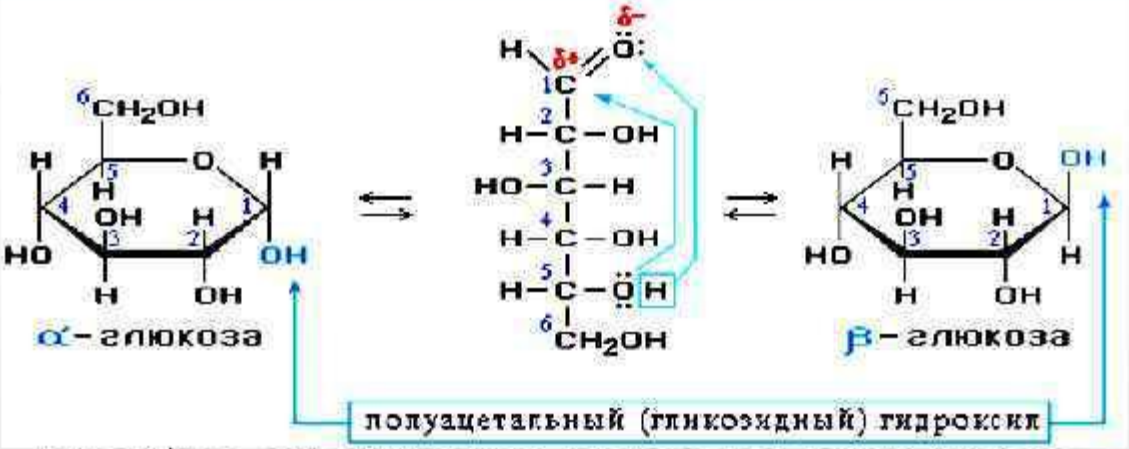
# Строение фруктозы






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

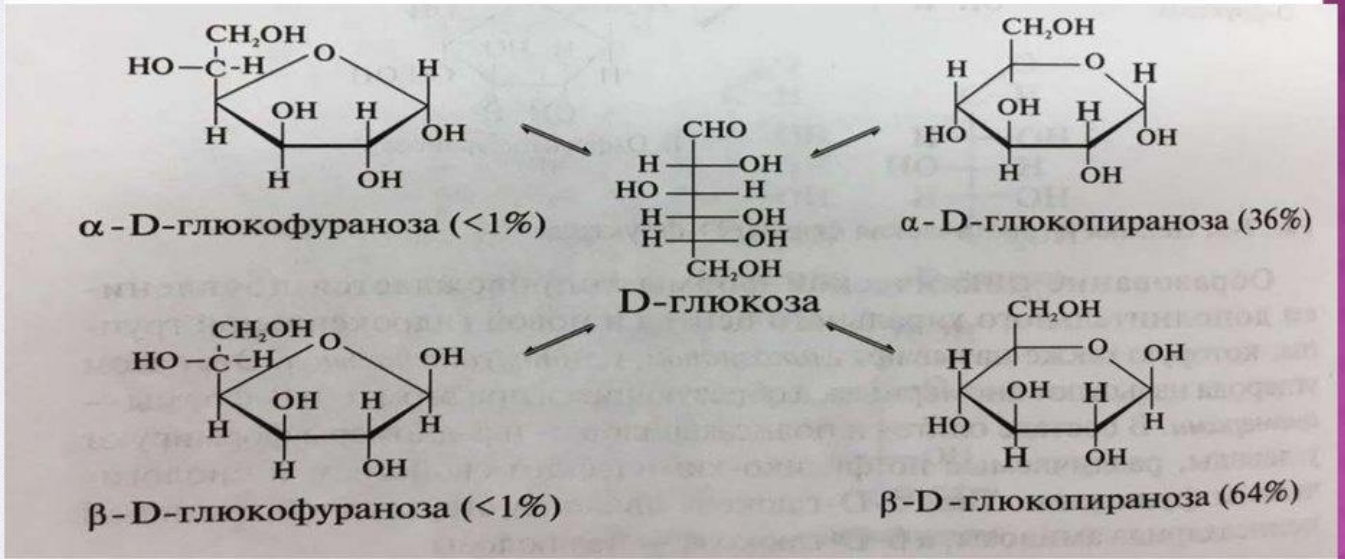
Таутомерия – обратимая самопроизвольная изомеризация (см. следующий слайд)

* По аналогии другие углеводы

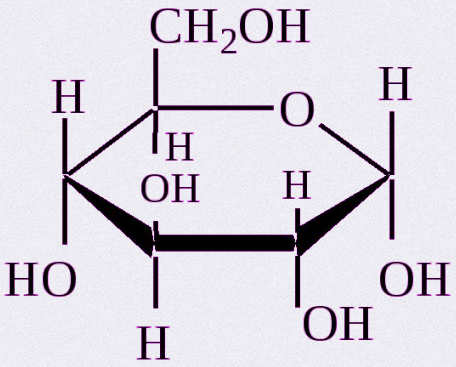
# ТАУТОМЕРИЯ МОНОСАХАРИДОВ

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 пятитаумерных форм. Которые могут самопроизвольно переходить друг в друга.

**Рис. таумерные формы D-глюкозы**



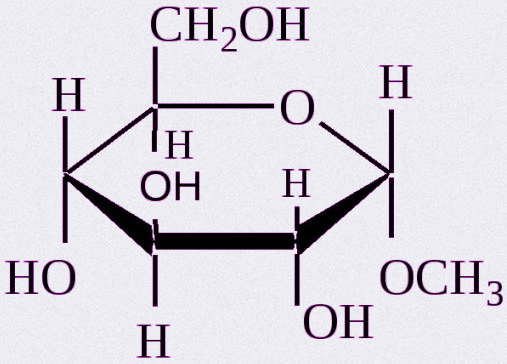
# Задание 1




α-D-глюкопираноза

$CH_3OH$

HCl сух.

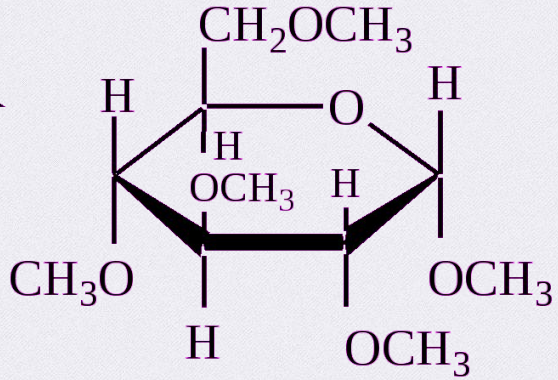



метил- α-D-глюкопиранозид

+ $H_2O$

5 $CH_3I$

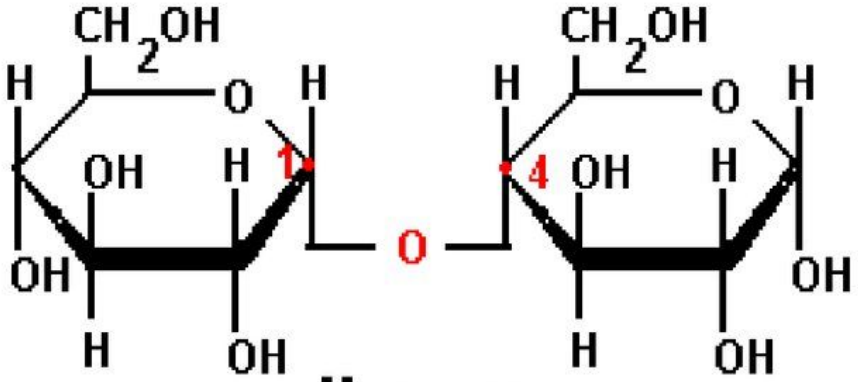
$Ag_2O$




пентаметил- α-D-глюкопиранозид

+ 5 $H_2O$

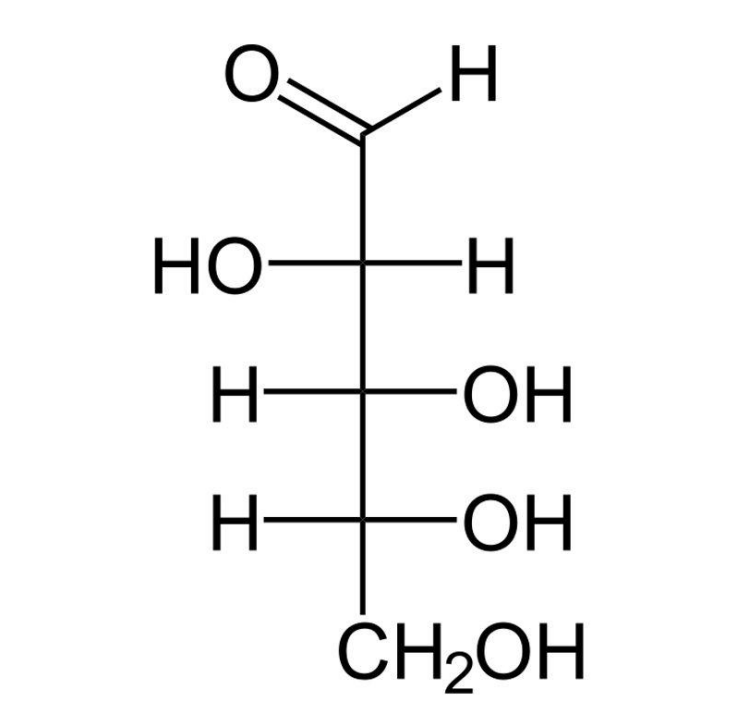
# Мальтоза



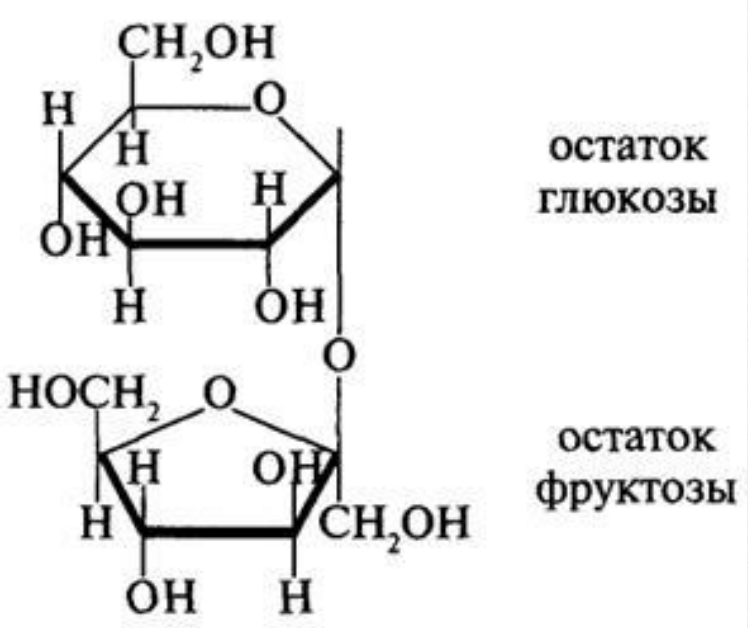

Мальтоза

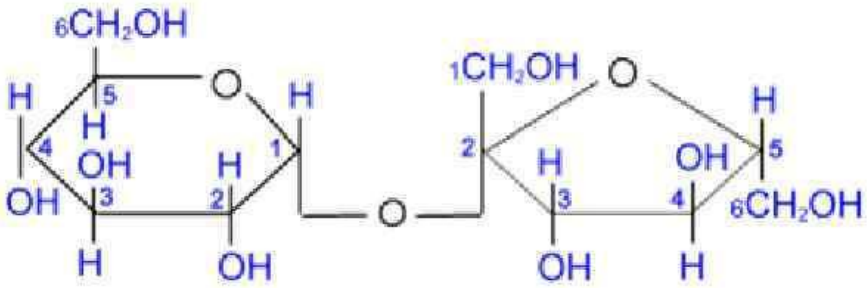
α D-глюкопиранозил(1-4) α D-глюкопираноза

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



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

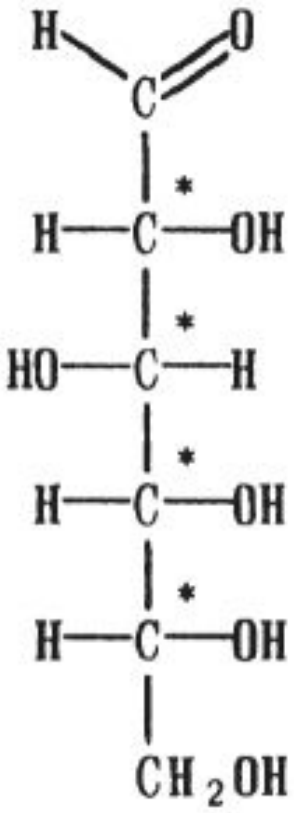


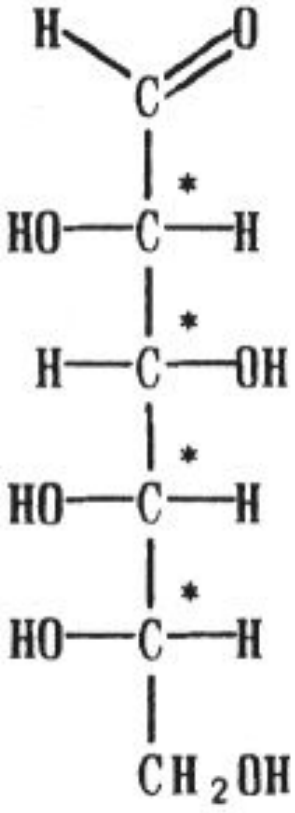
сахароза

# СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ МОНОСАХАРИДОВ

- Молекула моносахарида содержит несколько асимметрических атомов углерода.
- У цепной (альдегидной) формы альдогексозы имеется **четыре таких атома**.
- **Исходя из правила *N* = 2П, число возможных оптических изомеров для нее равно 16 (2 в 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, алътроза, 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:
-



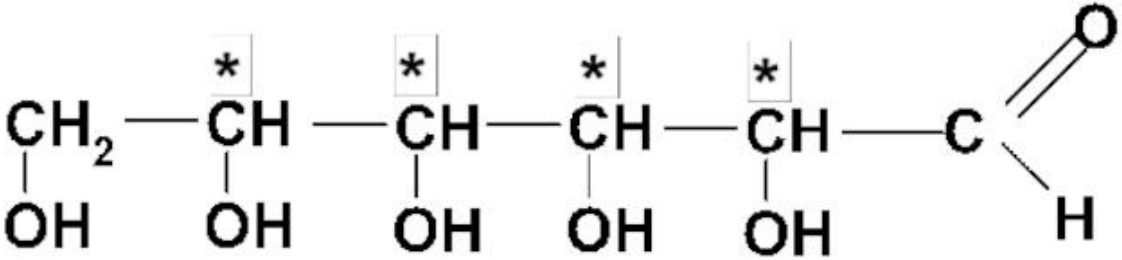
D(+)-глюкоза
(природная)



L(−)-глюкоза
(синтетическая)

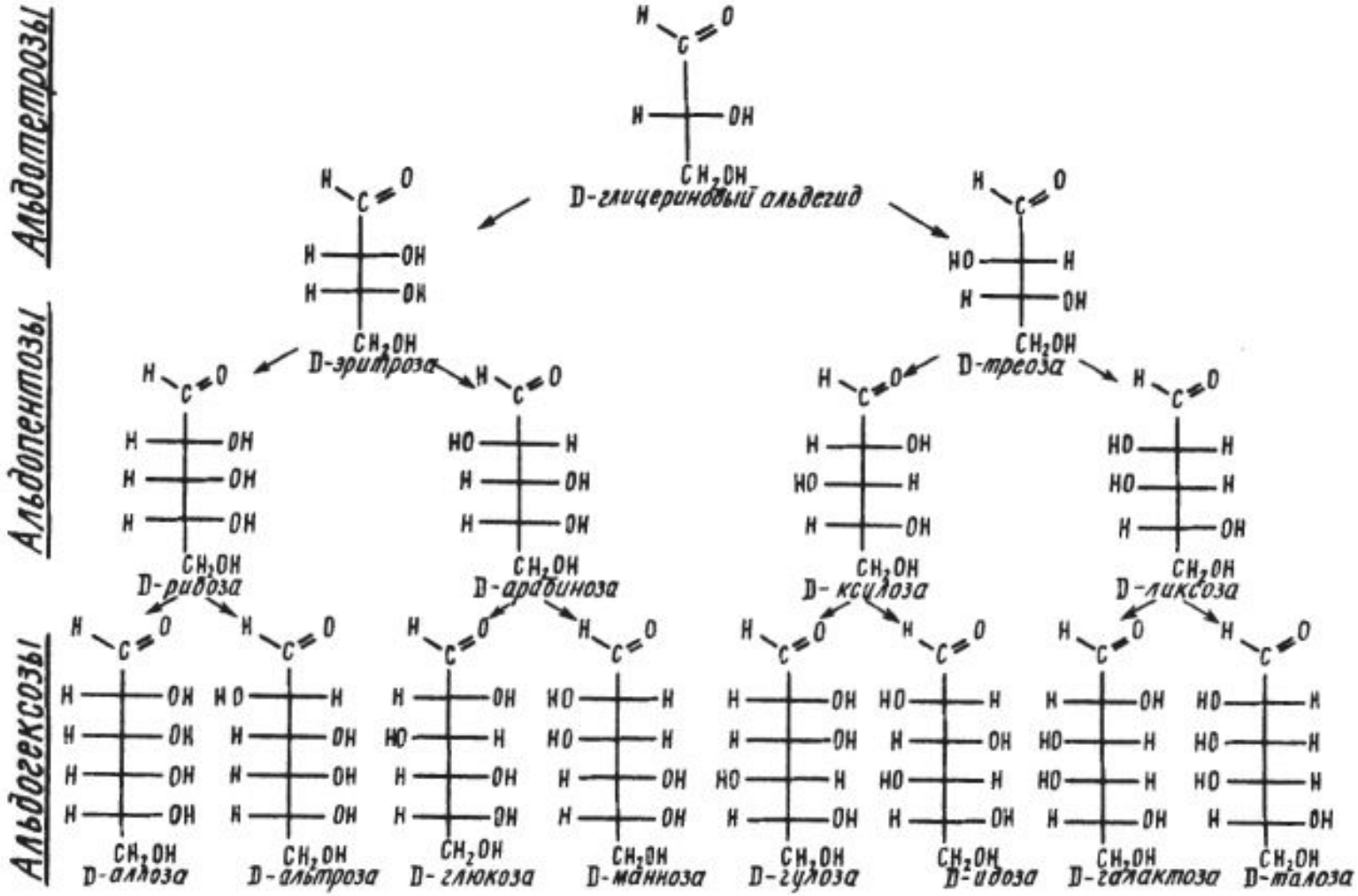
# D-ряд и L-ряд

- 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**


Альдотетрозы
Альдопентозы
Альдогексозы
D-глицериновый альдегид
D-эритроза
D-треоза
D-рибоза
D-арабиноза
D-ксилоза
D-ликсоза
D-аллоза
D-альтроза
D-глюкоза
D-манноза
D-гулоза
D-идоза
D-галактоза
D-талоза

# Циклические формы альдогексоз

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

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

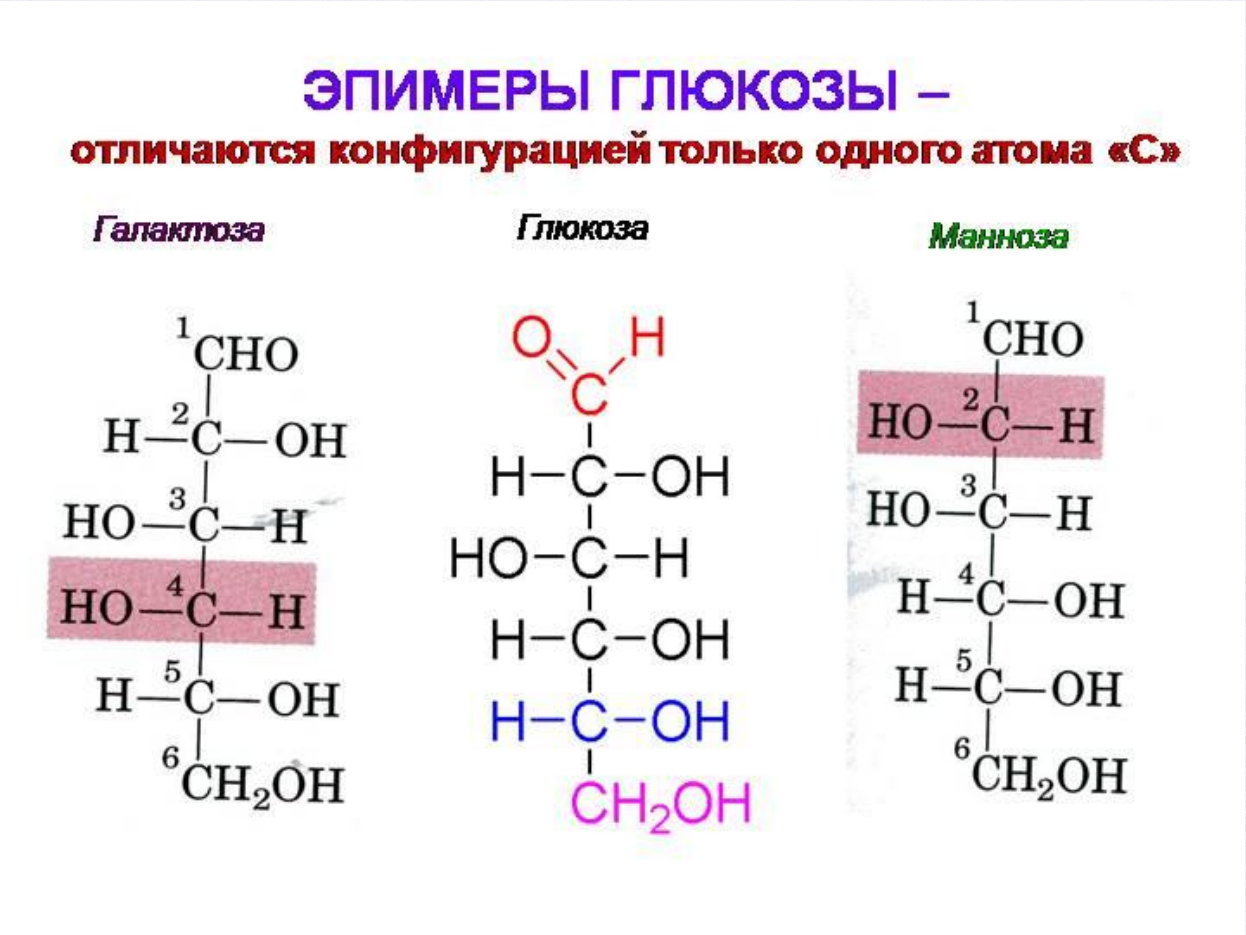
*Их циклические формулы напишите сами

# Эпимеры

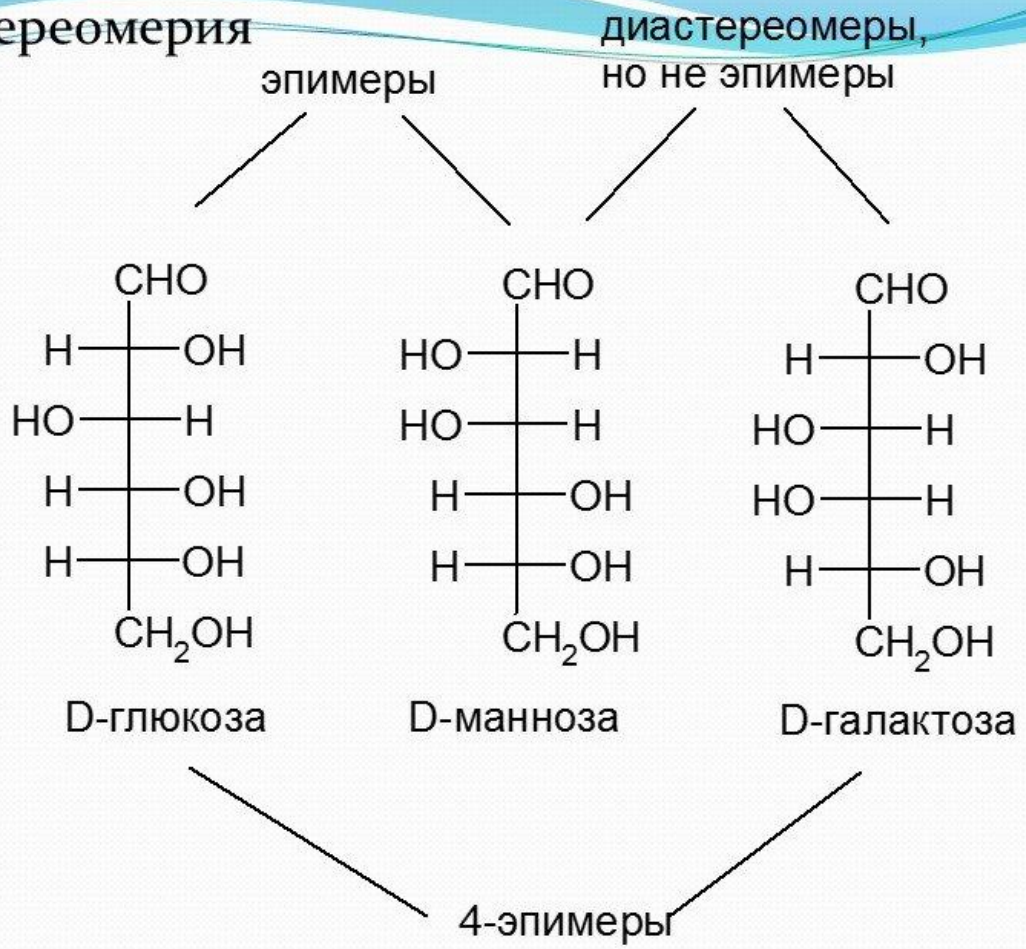
- **Эпимерами** называются диастереомеры моносахаридов, различающиеся конфигурацией только одного асимметрического атома углерода, исключая последний
- Эпимером D-глюкозы по $C_4$ является

  D-галактоза, а по $C_2$ – D манно

# Задание 3

- 
ЭПИМЕРЫ ГЛЮКОЗЫ –
отличаются конфигурацией только одного атома «С»
Галактоза
Глюкоза
Маннoза

- Диастереомерия



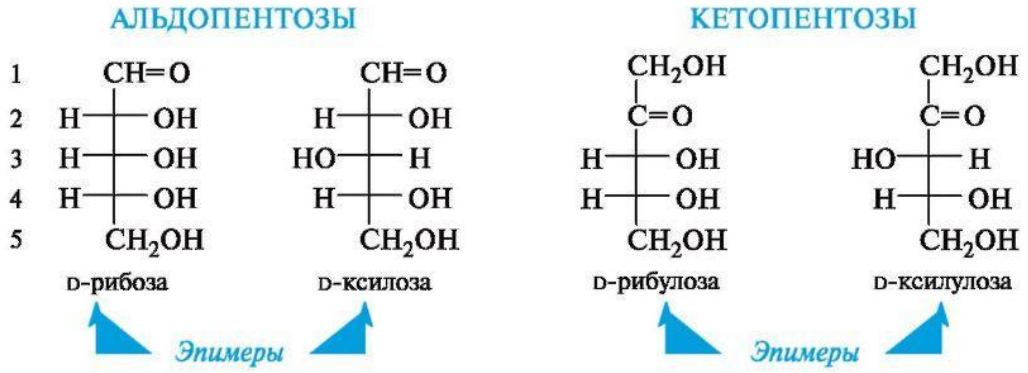
## Задание 4

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 стереизомеры являются **диастереомерами.**
- **Если диастереомеры отличаются конфигурацией лишь одного стереоцентра, то они называются эпимерами.**

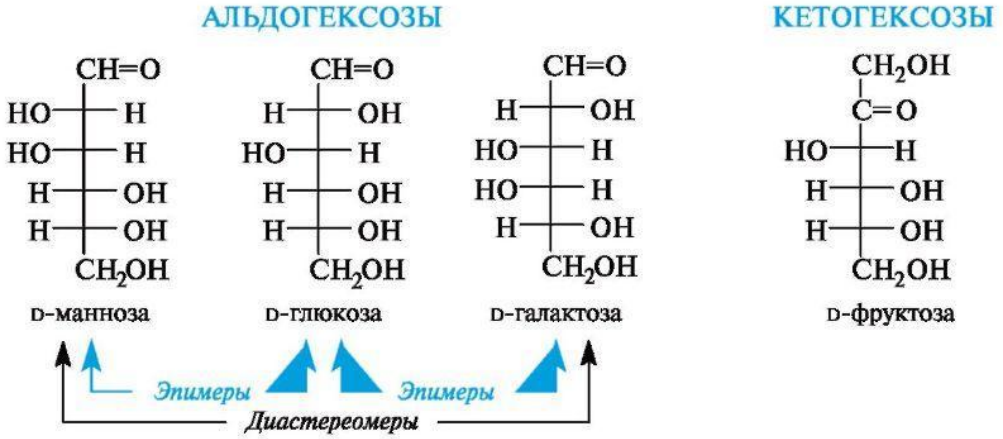
- В отличие от энантиомеров, диастереомеры различаются по физическим свойствам и реакционной способности.

## НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ПЕНТОЗЫ

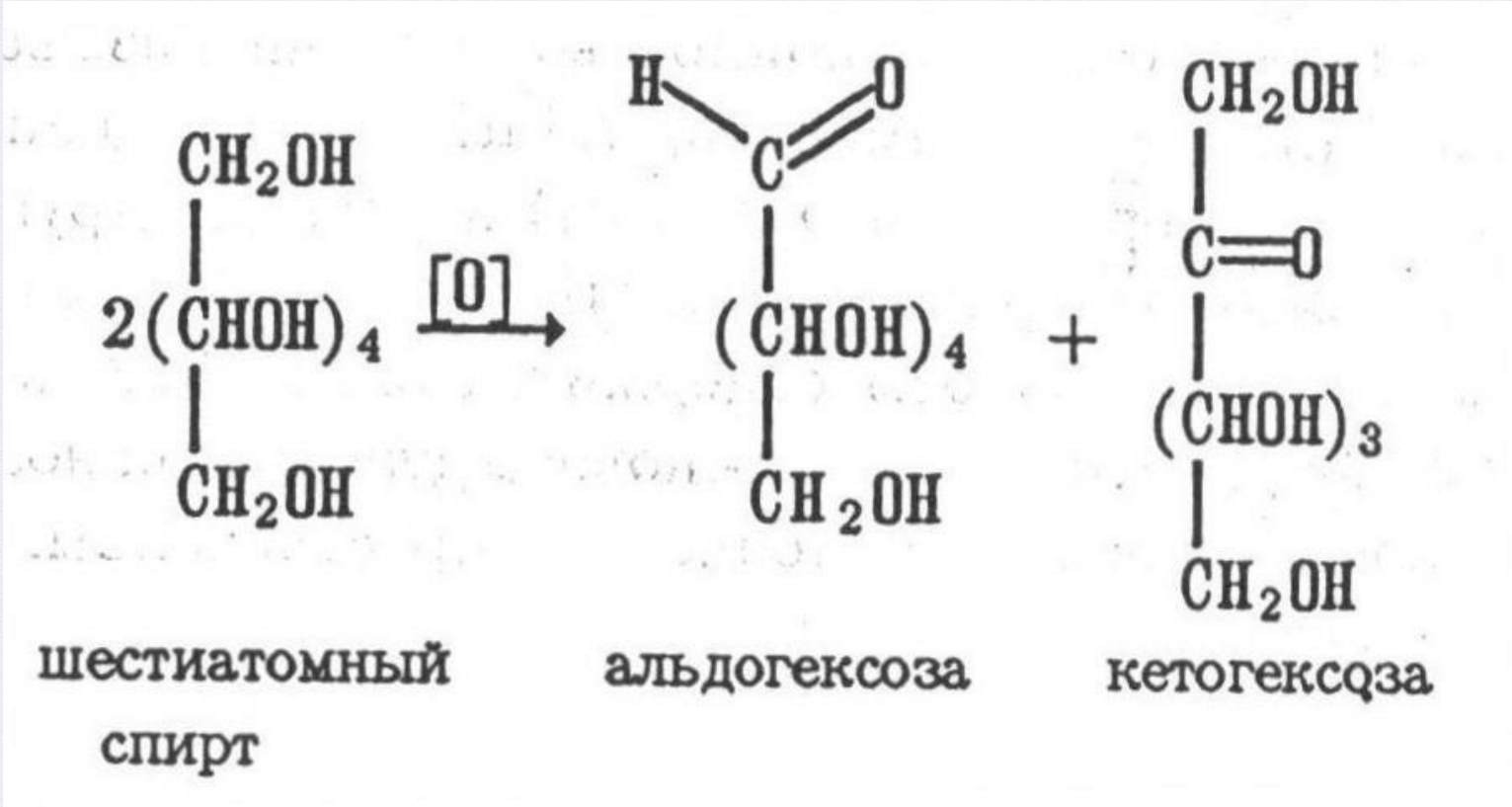



Наиболее распространены в природе альдогексозы — D-глюкоза, D-галактоза и D-манноза, а из кетогексоз — D-фруктоза.

## НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ГЕКСОЗЫ

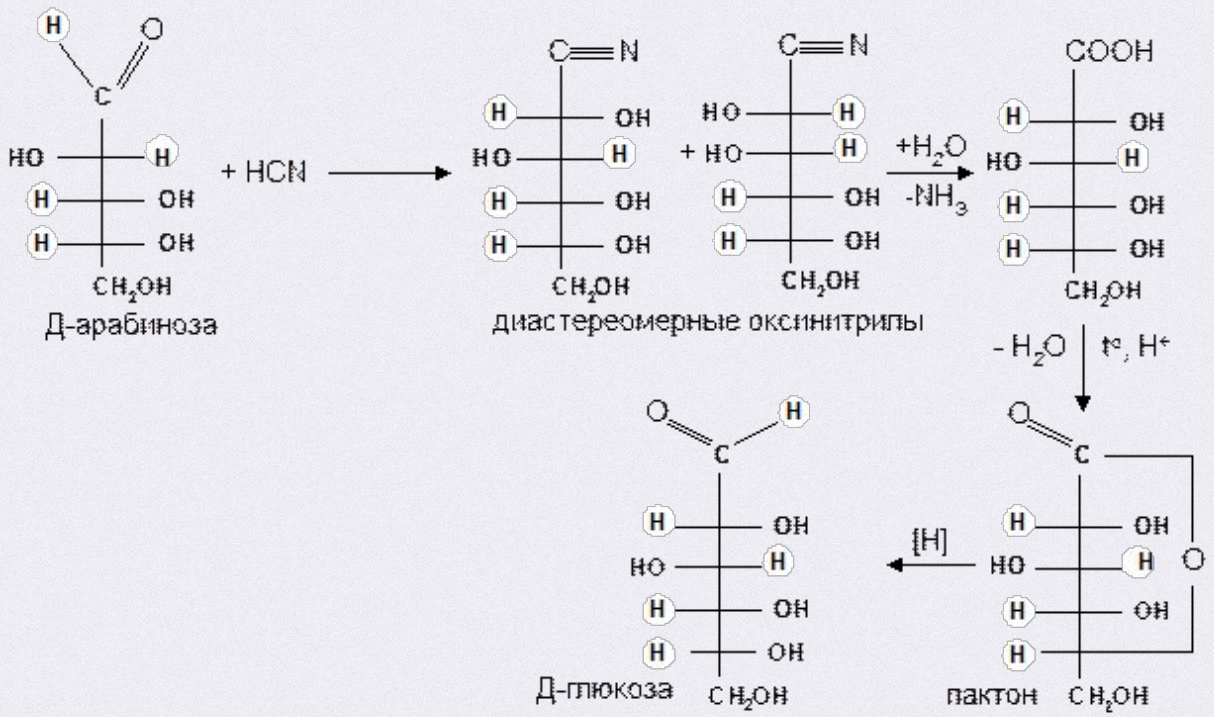


# Задание 5


CH2OH
2(CHOH)4
CH2OH
[O]
H
C
O
(CHOH)4
CH2OH
+
CH2OH
C=O
(CHOH)3
CH2OH
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.

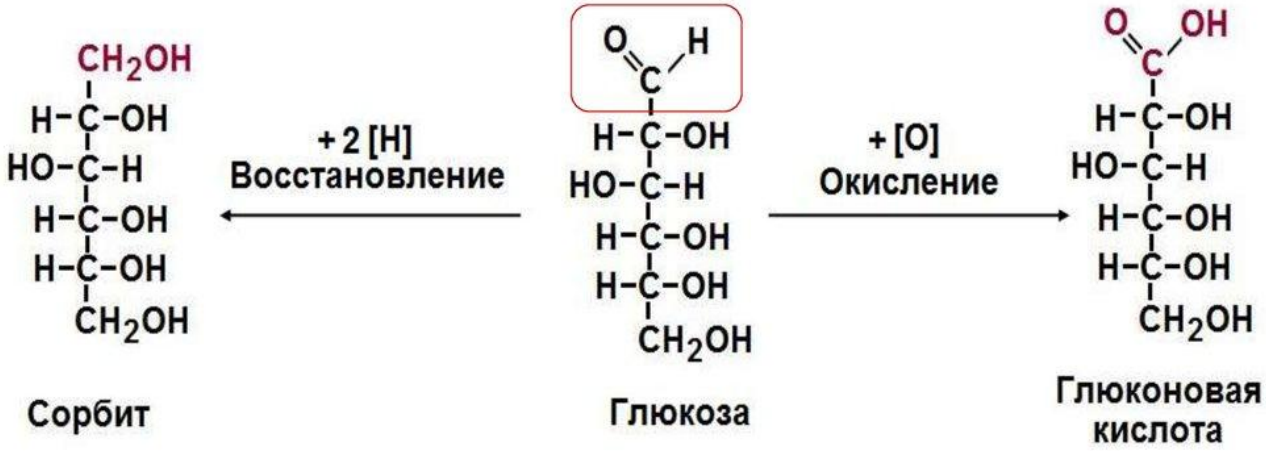
В результате гидролиза образуется смесь диастерео-изомерных амидов, которые омыляют затем $Ba(OH)_2$ с оброванием смеси диастереомерных солей.

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



VIDEOUROKI.NET

# Химические свойства глюкозы

## Реакции окисления

$$CH_2OH - (CHOH)_4 - CHO + Ag_2O \xrightarrow{NH_3/H_2O} CH_2OH - (CHOH)_4 - COOH + 2Ag\downarrow$$

Глюконовая кислота

## Качественная реакция

## Реакция «серебряного зеркала»

VIDEOUROKI.NET

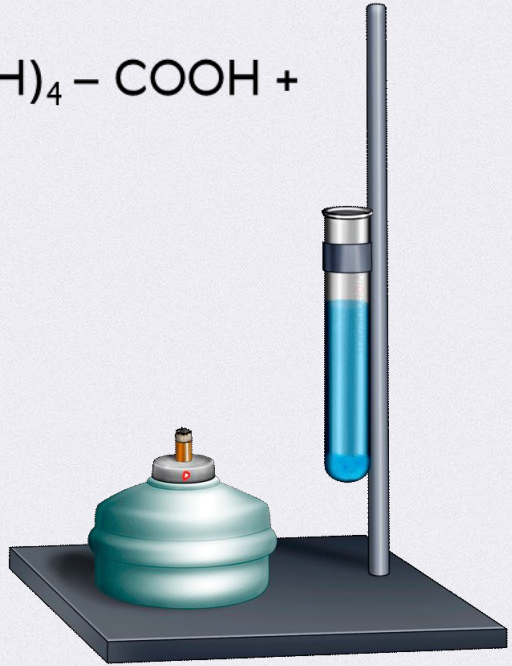
# Химические свойства глюкозы

## Как альдегид

$$CH_2OH - (CHOH)_4 - CHO + Cu(OH)_2 \xrightarrow{t} CH_2OH - (CHOH)_4 - COOH + Cu_2O\downarrow + 2H_2O$$

Глюконовая кислота

## Качественная реакция



VIDEOUROKI.NET

# Химические свойства глюкозы

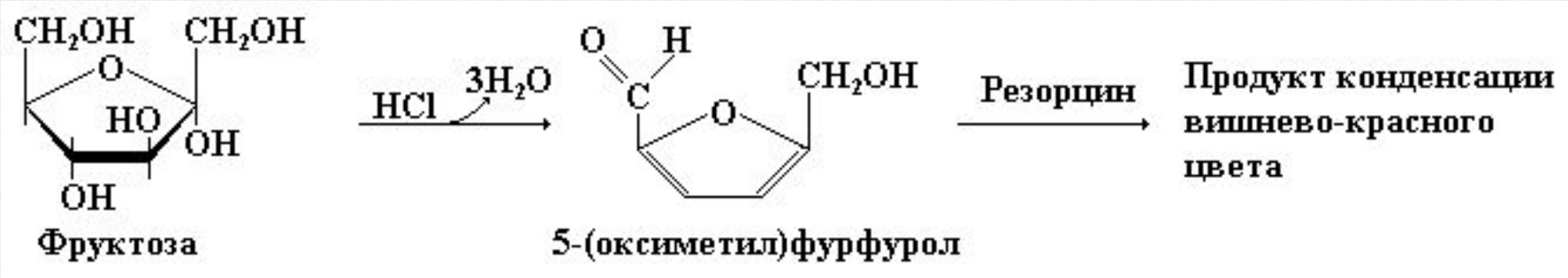
## Реакции восстановления

$$CH_2OH - (CHOH)_4 - CHO + Cu(OH)_2 \xrightarrow{t} CH_2OH - (CHOH)_4 - COOH + Cu_2O\downarrow + 2H_2O$$

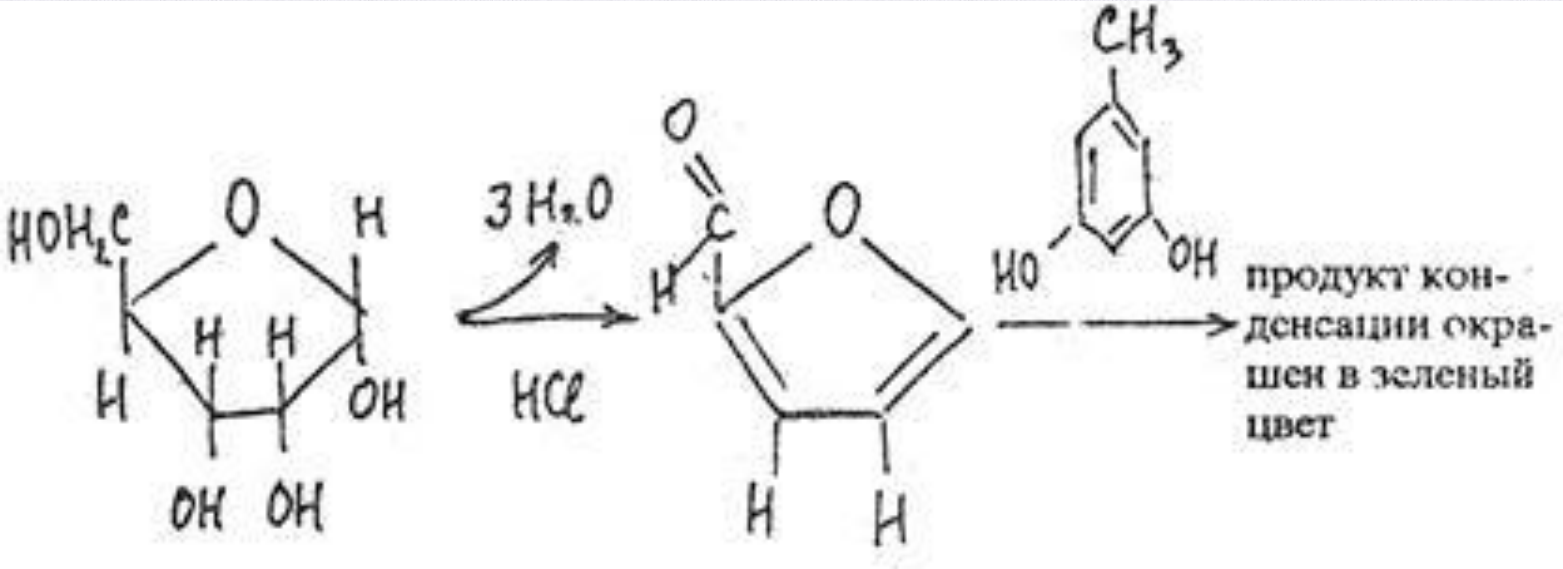
Сорбит

# Задание 6

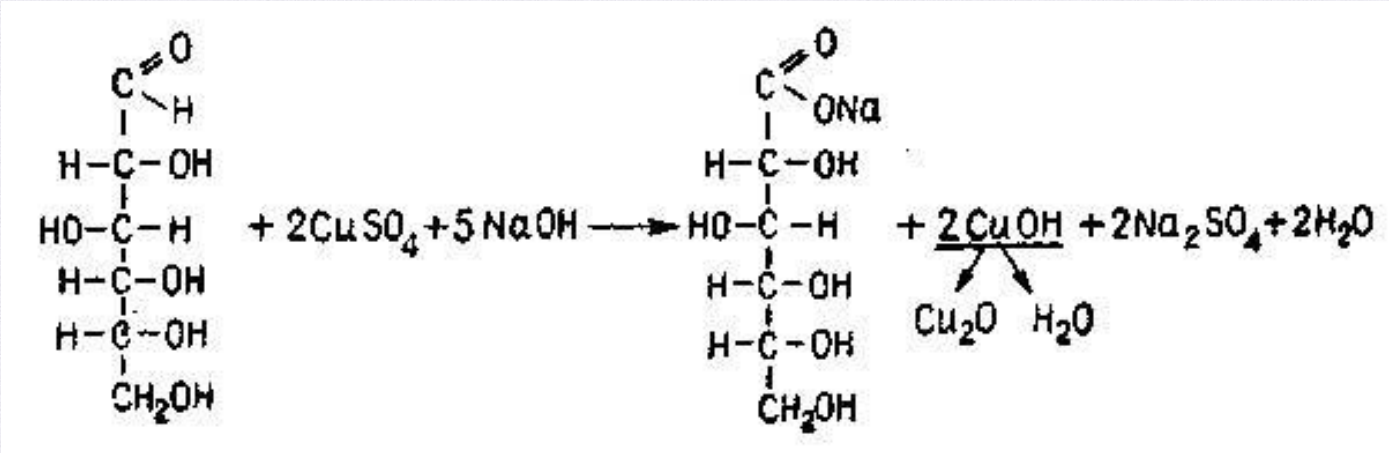
- Отличить
- А) Глюкозу от фруктозы – реакция Селиванова



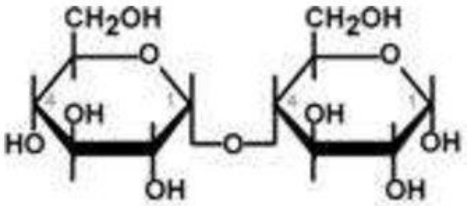
- Б) арабинозу от маннозы – реакция с орцином на пентозы (реакция Биаля)



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

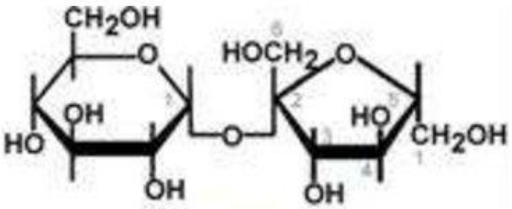


# Дисахариды мальтоза и сахароза




Мальтоза

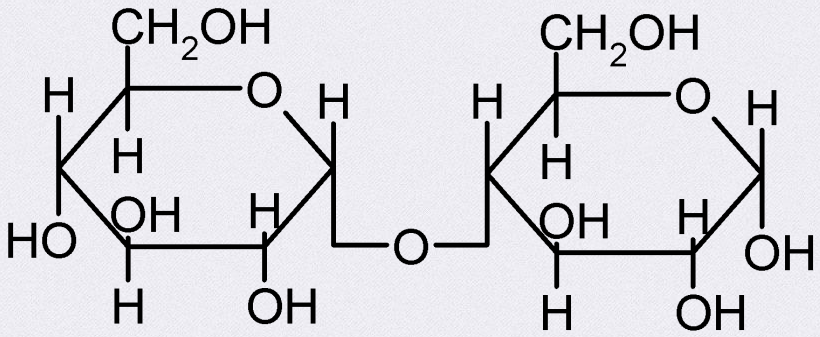
α-D-глюкопиранозил-(1–4)-
α-D-глюкопираноза

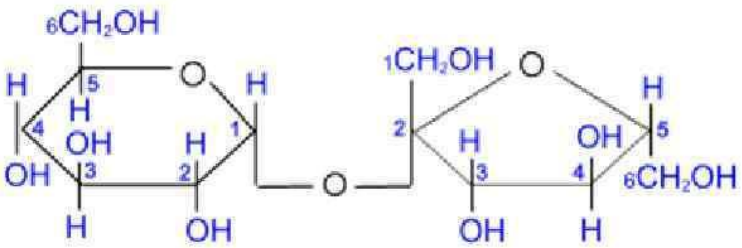



Сахароза

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)



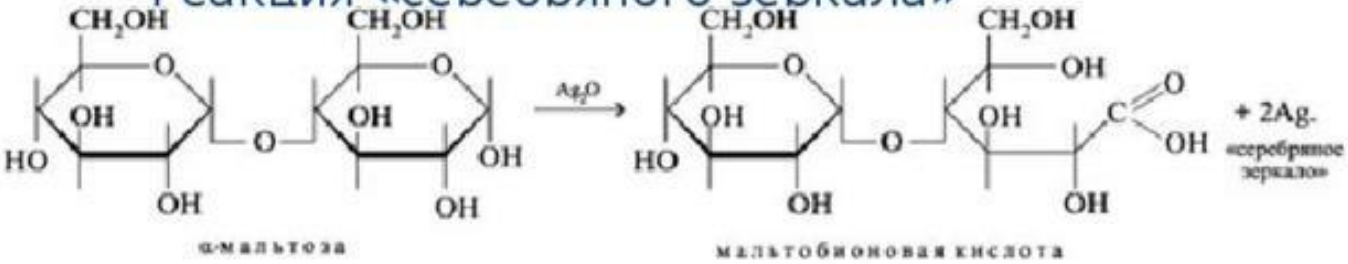




сахароза

# Химические свойства

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

- Реакция «серебряного зеркала»



VIDEOUROKI.NET

# Химические свойства глюкозы

## Реакции брожения

### Спиртовое брожение

$$CH_2OH - (CHOH)_4 - CHO + Cu(OH)_2 \xrightarrow{t} CH_2OH - (CHOH)_4 - COOH + Cu_2O\downarrow + 2H_2O$$

Этанол

### Молочнокислое брожение

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2H_3C - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - COOH$$

Молочная кислота

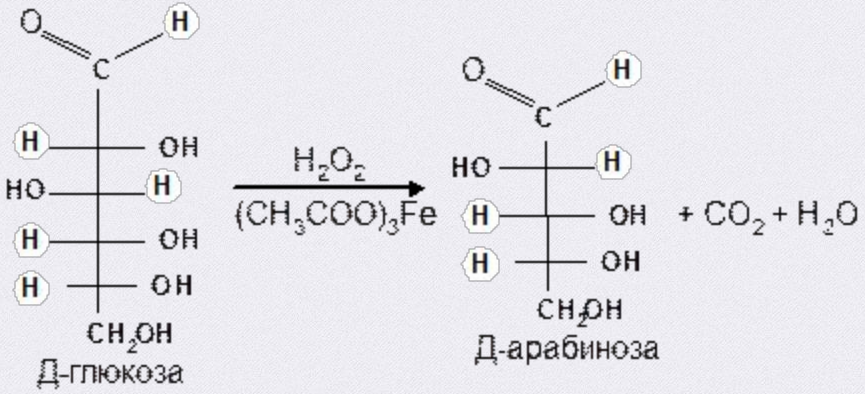
### Маслянокислое брожение

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_3H_7COOH + 2H_2\uparrow + 2CO_2\uparrow$$

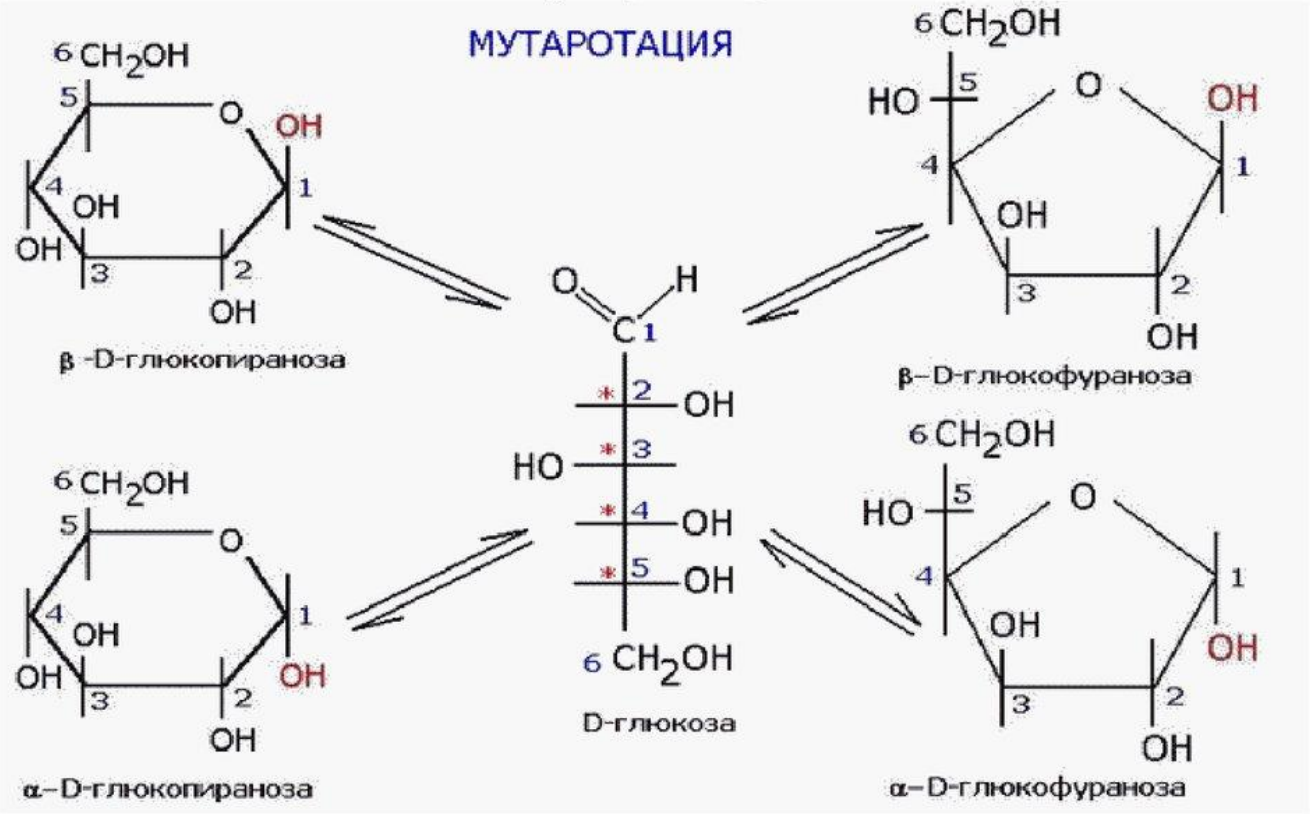
Масляная кислота

# 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:

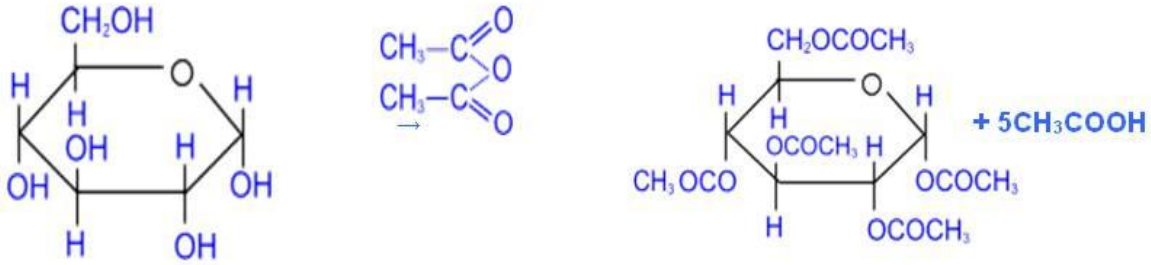


Взаимопревращение форм глюкозы друг в друга через образование линейной конформации носит название **мутаротации**:

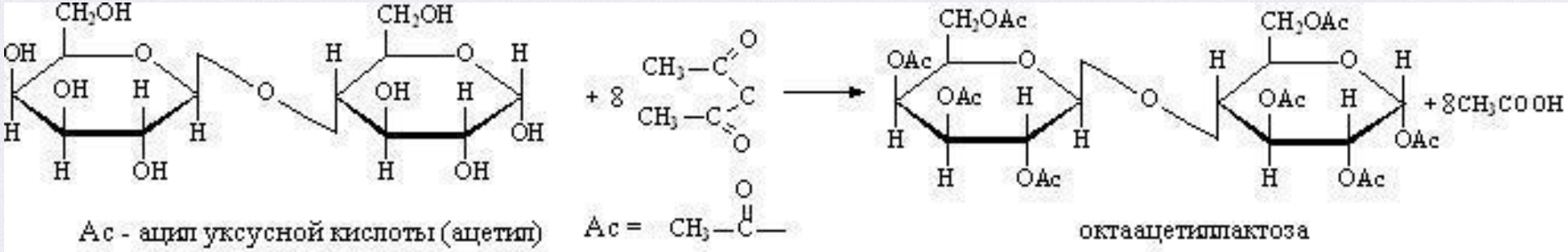


## *2. Ацилирование (образование сложных эфиров).*

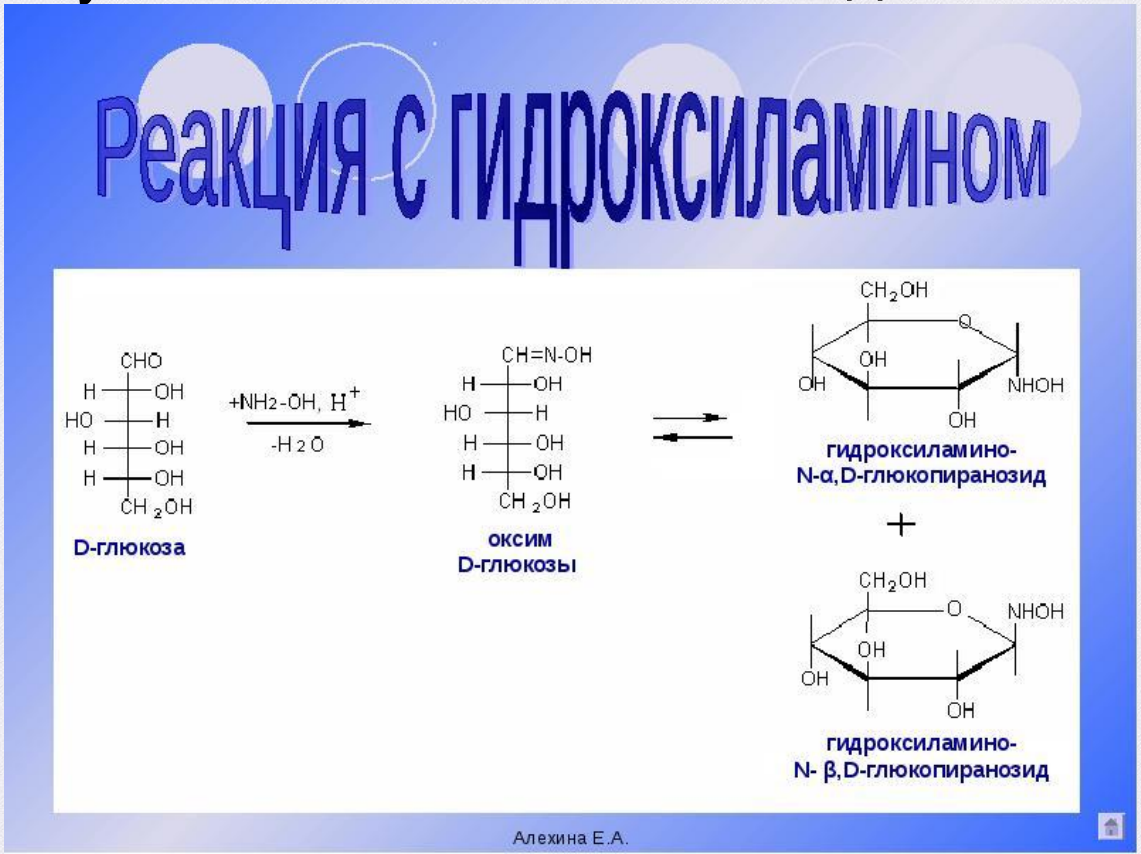
При действии на глюкозу уксусного ангидрида образуется сложный эфир – пентаацетилглюкоза.



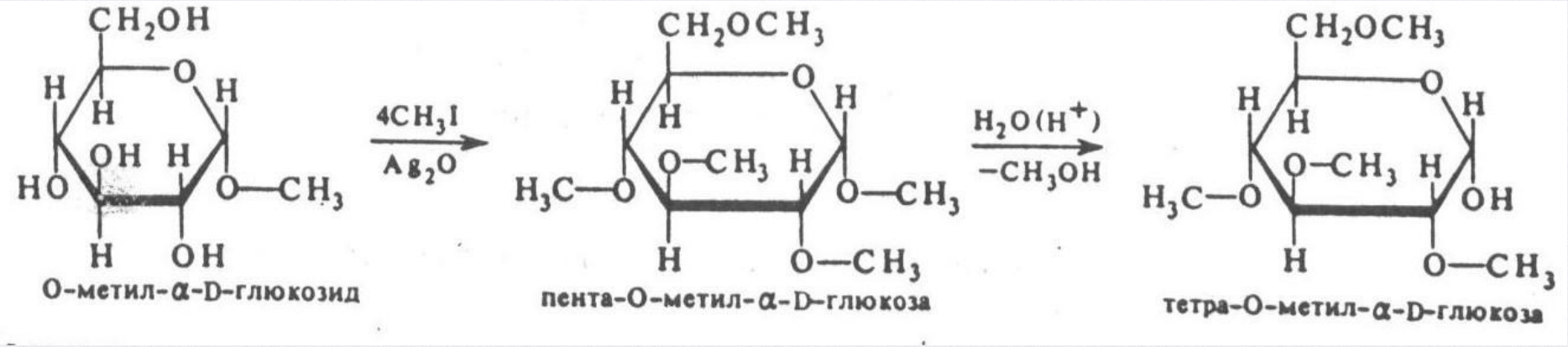
# Задание 16
# Лактоза с уксусным ангидридом



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



# Задание 17

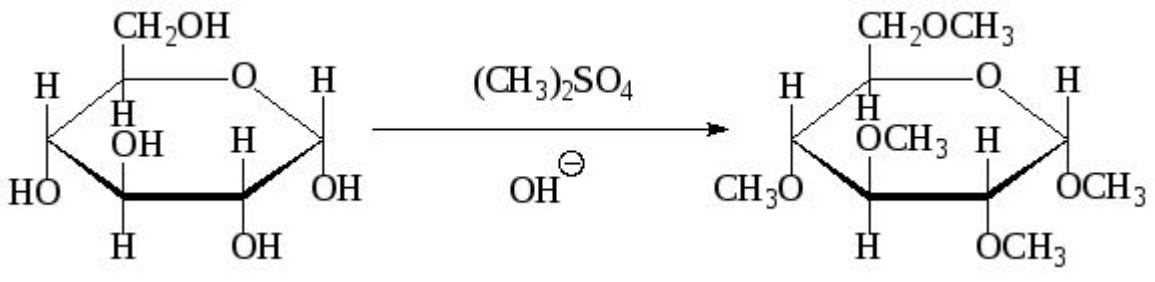



можно получить пентаметилглюкозу, частичный гидролиз которой приводит к тетраметилглюкозе. При этом в первую очередь отщепляется метильная группа, связанная с кислородом глюкозидного гидроксила…

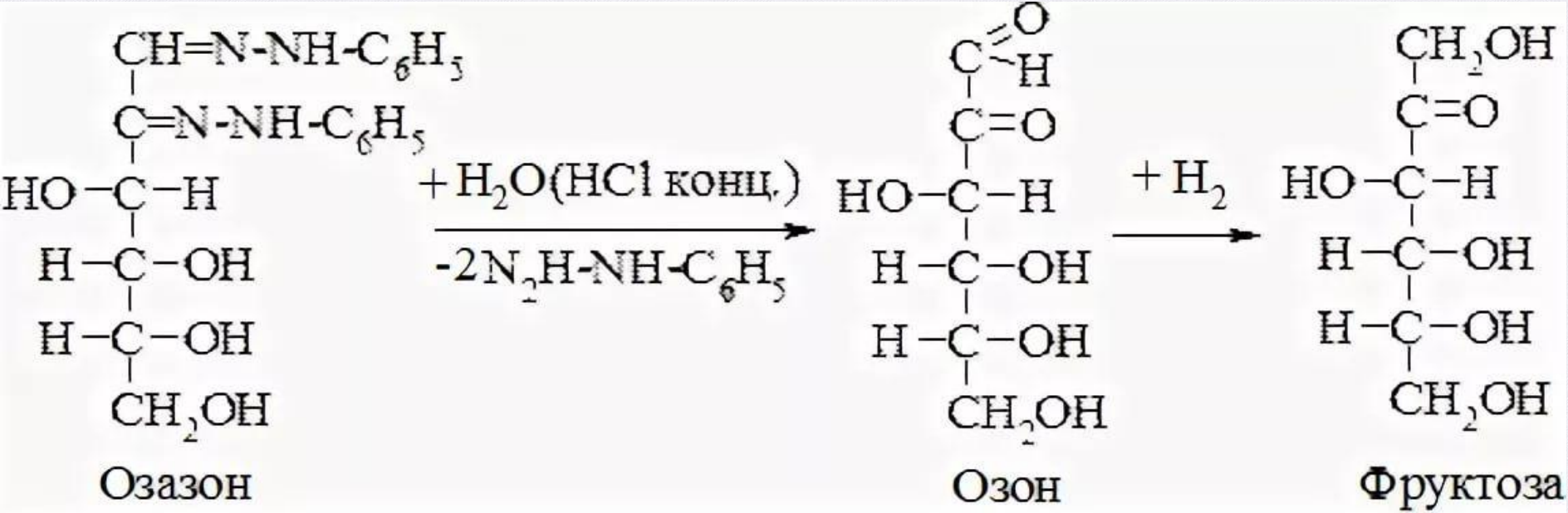
Дальше может образоваться оксим (цепочка А)

# К цепочке Б

Образование простых эфиров
CH2OH
H
O
H
OH
H
OH
OH
H
OH
CH3OH
HCl
CH2OH
H
O
H
OH
H
OH
OCH3
H
OH
α-D-глюкоза
α-O-метил-D-гликозид


CH2OH
H
O
H
H
OH
H
HO
OH
H
OH
(CH3)2SO4
OH⊖
CH2OCH3
H
O
H
H
OCH3
H
CH3O
OCH3
H
OCH3

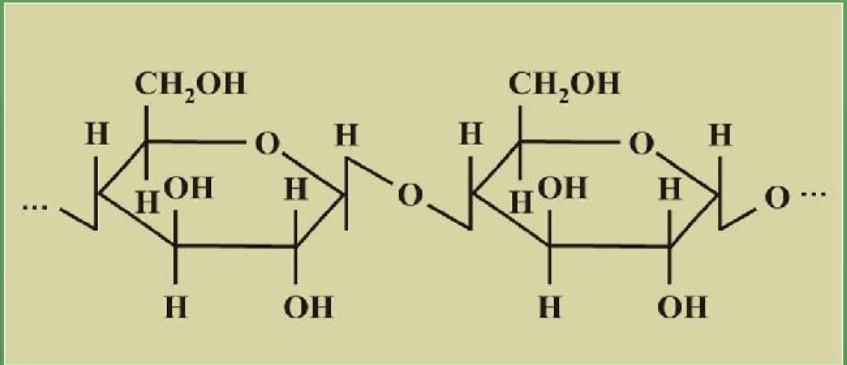
# К цепочке В


CH=N-NH-C6H5
C=N-NH-C6H5
HO-C-H
H-C-OH
H-C-OH
CH2OH
+H2O(HCl конц.)
-2N2H-NH-C6H5
O
C-H
C=O
HO-C-H
H-C-OH
H-C-OH
CH2OH
+H2
CH2OH
C=O
HO-C-H
H-C-OH
H-C-OH
CH2OH
Озазон
Озон
Фруктоза

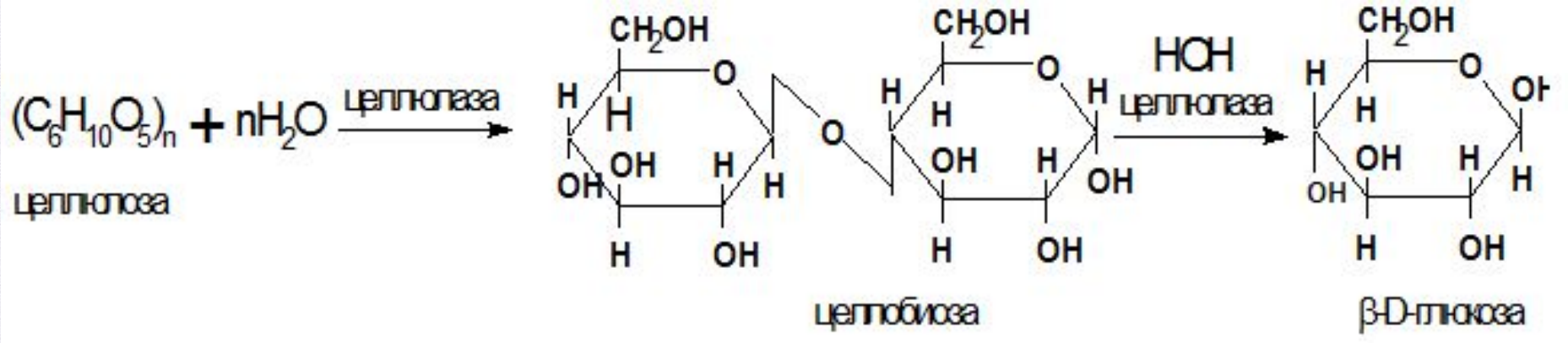
# Структурная формула целлюлозы

$$(C_6H_{10}O_5)_n$$

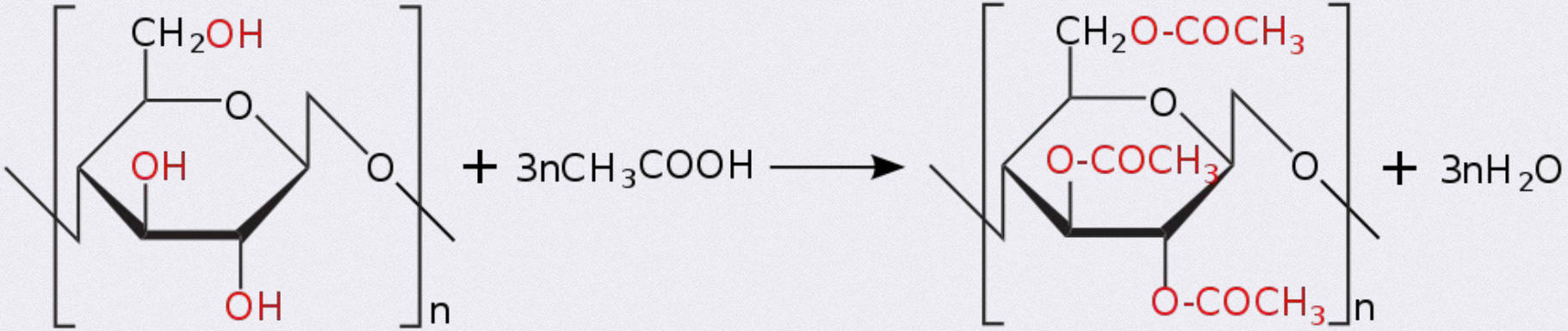
Остатки β - глюкозы



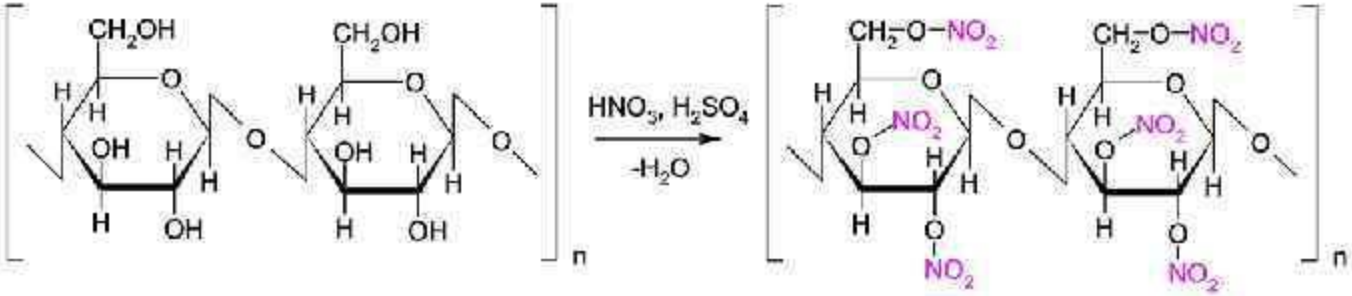
- **Задание 18**
- Гидролиз целлюлозы



- **Задание 18**
- Получение ацетилцеллюлозы



# • 9. Нитроцеллюлоза.



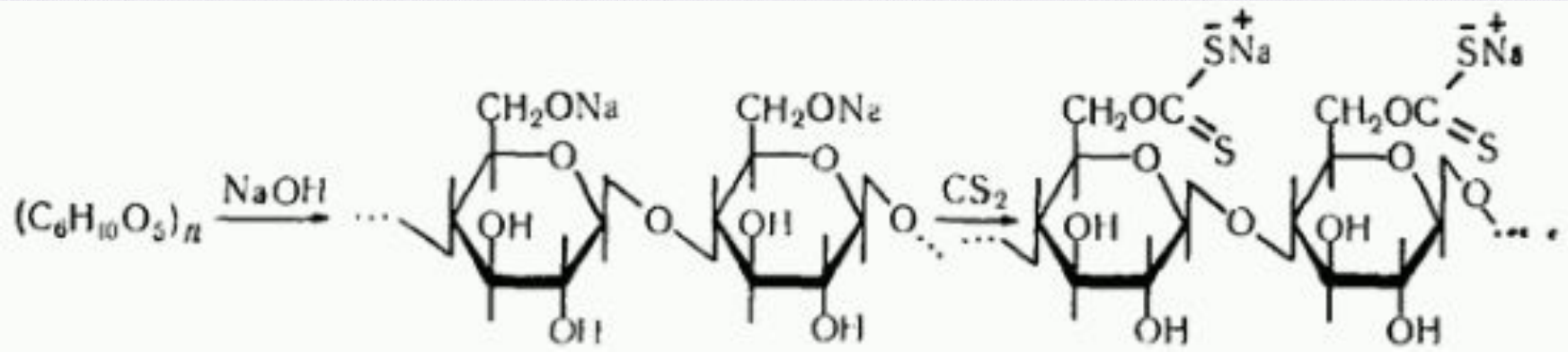

Нитроцеллюлоза с максимальным содержанием азота называется **пироксилин** (12,5-13,5% N), который используется для приготовления бездымного пороха.

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.

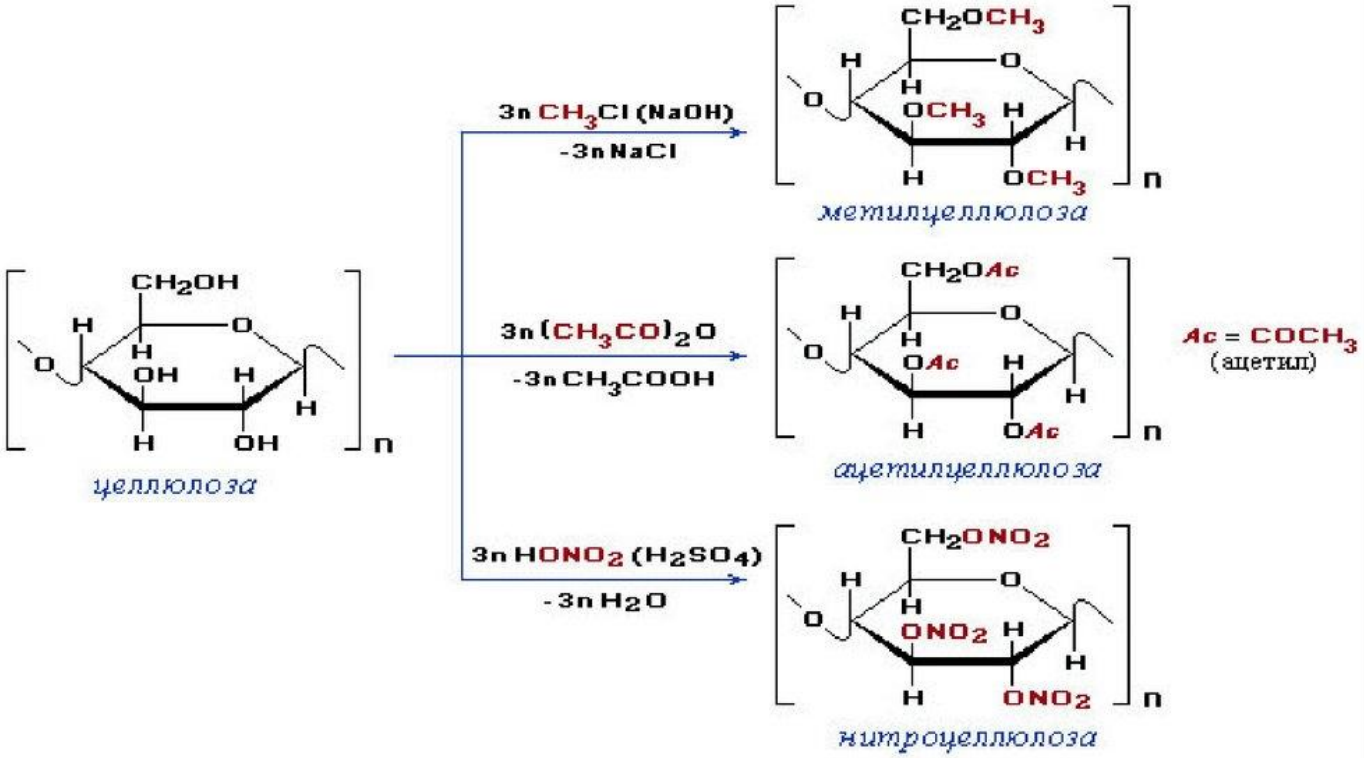
# Вискоза из целлюлозы

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n \xrightarrow{nCS_2,\ nNaOH} \left[C_6H_7O_2\left(O-C\begin{matrix}S\\ SNa\end{matrix}\right)_3\right]_n$$

целлюлоза — ксантогенат целлюлозы



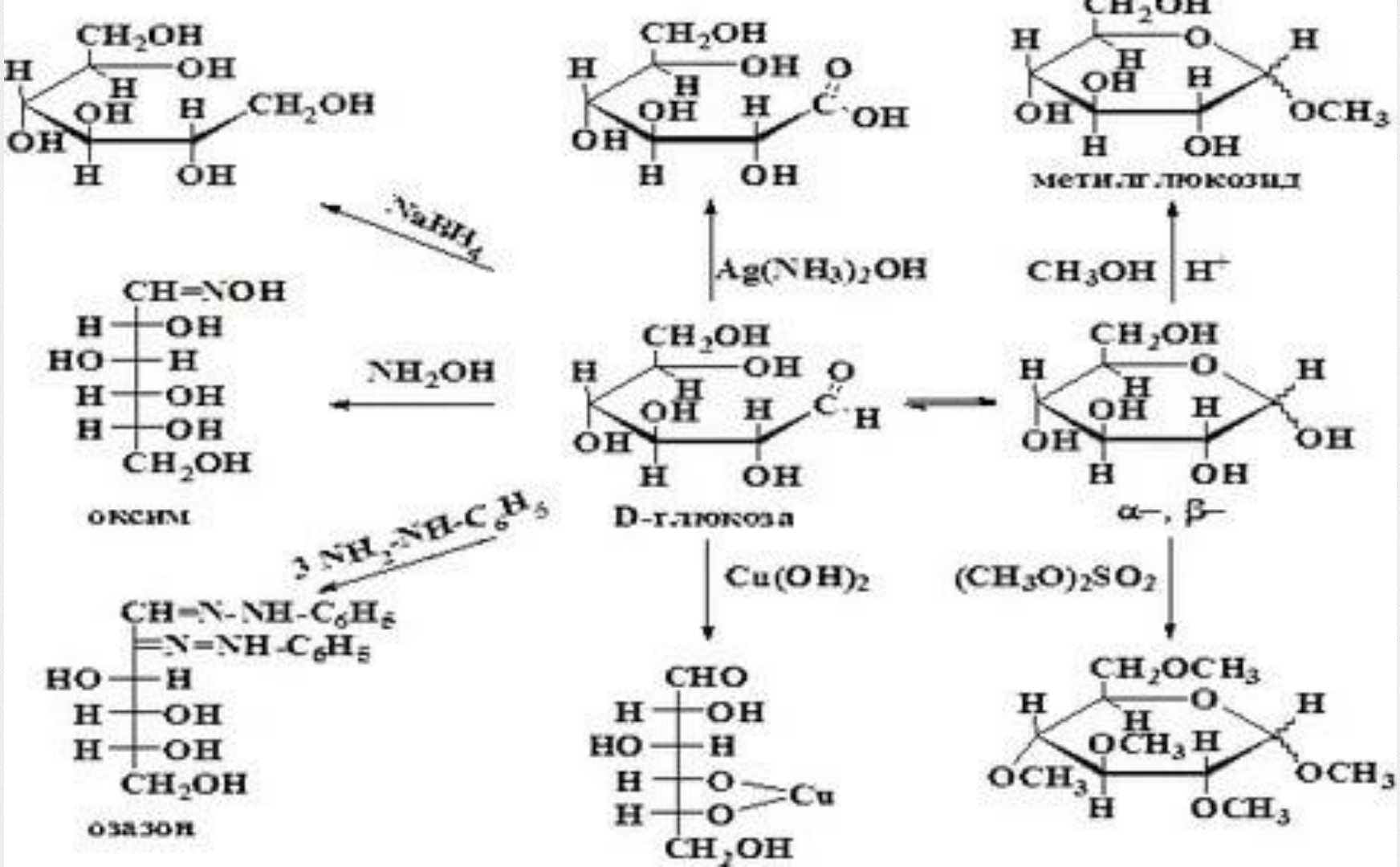
# ПРОСТЫЕ И СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ




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

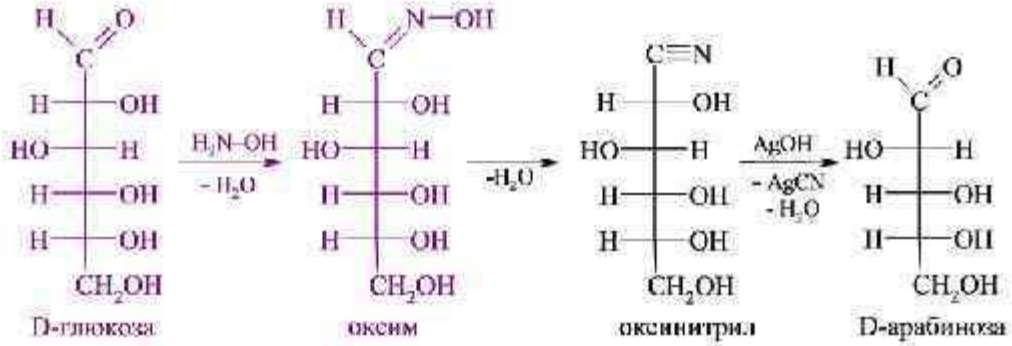
| Эфиры целлюлозы | Химическая формула | Важнейшие области применения |
|---|---|---|
| Метилцеллюлоза | $[C_6H_7O_2(OH)_{3-к}(OCH_3)_k]n$ | Загустители и эмульгаторы в текстильной, косметической и пищевой промышленности |
| Этилцеллюлоза | $[C_6H_7O_2(OH)_{3-к}(OC_2H_5)_k]n$ | Пластмассы, пленки и лаки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

- Далее некоторые реакции для лучшего понимания темы:

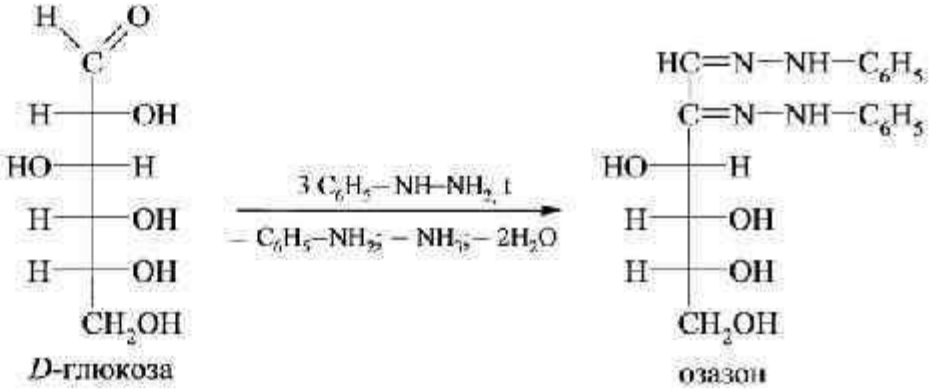

$NaBH_4$
$Ag(NH_3)_2OH$
$CH_3OH$ $H^+$
метилглюкозид
$NH_2OH$
оксим
D-глюкоза
α–, β–
$3\ NH_2\text{-}NH\text{-}C_6H_5$
озазон
$Cu(OH)_2$
$(CH_3O)_2SO_2$

## 4. Реакции с участием альдегидной группы

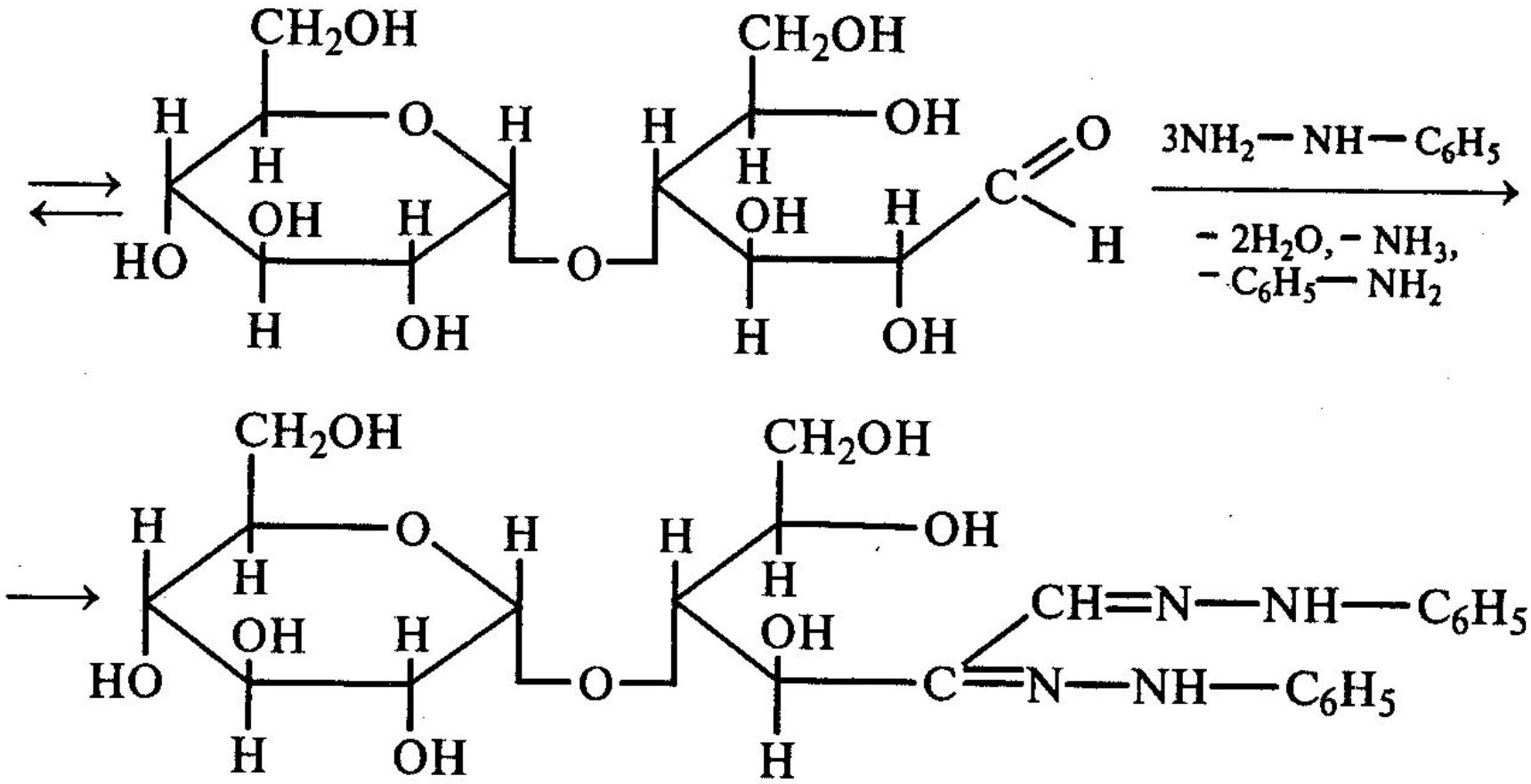
### *Взаимодействие с гидроксиламином*




### *Образование озазонов*




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




фенилозазон мальтозы