

Тема 8. Вуглеводи

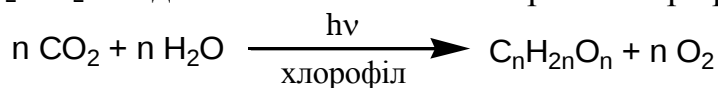
Моно- та дисахариди. Поширення у природі та біологічна роль. Номенклатура та класифікація. Пентози, гексози, їх будова, стереоізомерія. Таутомерія, напівацетальний гідроксил, мутаротація. Формули Фішера та Хеуорса. Відновлюючі та невідновлюючі дисахариди. Методи одержання та хімічні властивості моносахаридів: глюкози, фруктози; та дисахаридів: сахарози, мальтози, лактози.

Полісахариди: целюлоза, крохмаль, глікоген. Знаходження у природі. Методи одержання. Будова полісахаридів (формули Фішера та Хеуорса). Фізичні та хімічні властивості. Застосування. Фізичні та хімічні властивості целюлози. Етери (метил-, етил-, карбоксиметил-) та естери (ацетати, нітрати) целюлози. Застосування целюлози та її похідних.

Методичні поради

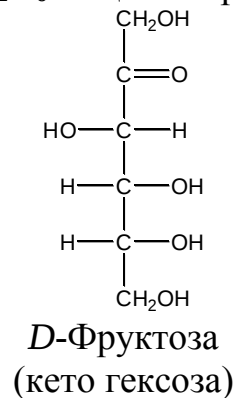
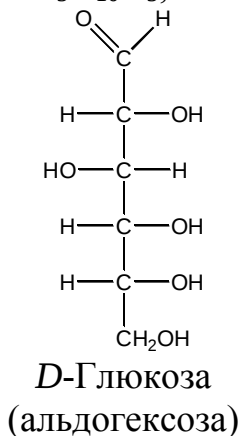
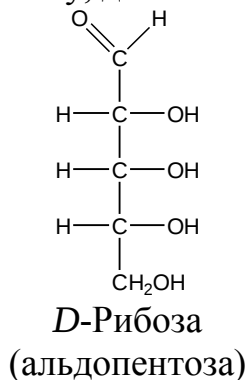
Вуглеводи найрозповсюдженіші речовини як у рослинному, так і в тваринному світі. Поряд з білками та жирами вони беруть участь у біологічних процесах, які відбуваються в тваринних організмах.

Вуглеводи є головними продуктами фотосинтезу та основним джерелом кисню на нашій планеті. У зеленому листі рослин відбувається синтез вуглеводів із CO_2 і H_2O під впливом сонячної енергії і хлорофілу.



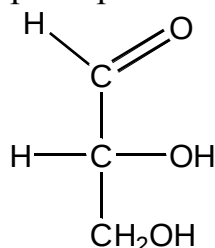
За складністю молекул вуглеводи поділяють на прості (монози, моносахариди) і складні (поліози, полісахариди). Монози не піддаються гідролізу та не розпадаються на більш прості сполуки. Складні вуглеводи гідролізують з утворенням кінцевих продуктів – моносахаридів.

Моносахариди за хімічною будовою є альдегідо- або кетоспиртами. Моносахариди, які мають альдегідну групу, називаються альдозами, а ті, у складі яких є кетонна група – кетозами. Залежно від кількості атомів Карбону, діляться на пентози $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$, гексози $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ тощо. Наприклад,



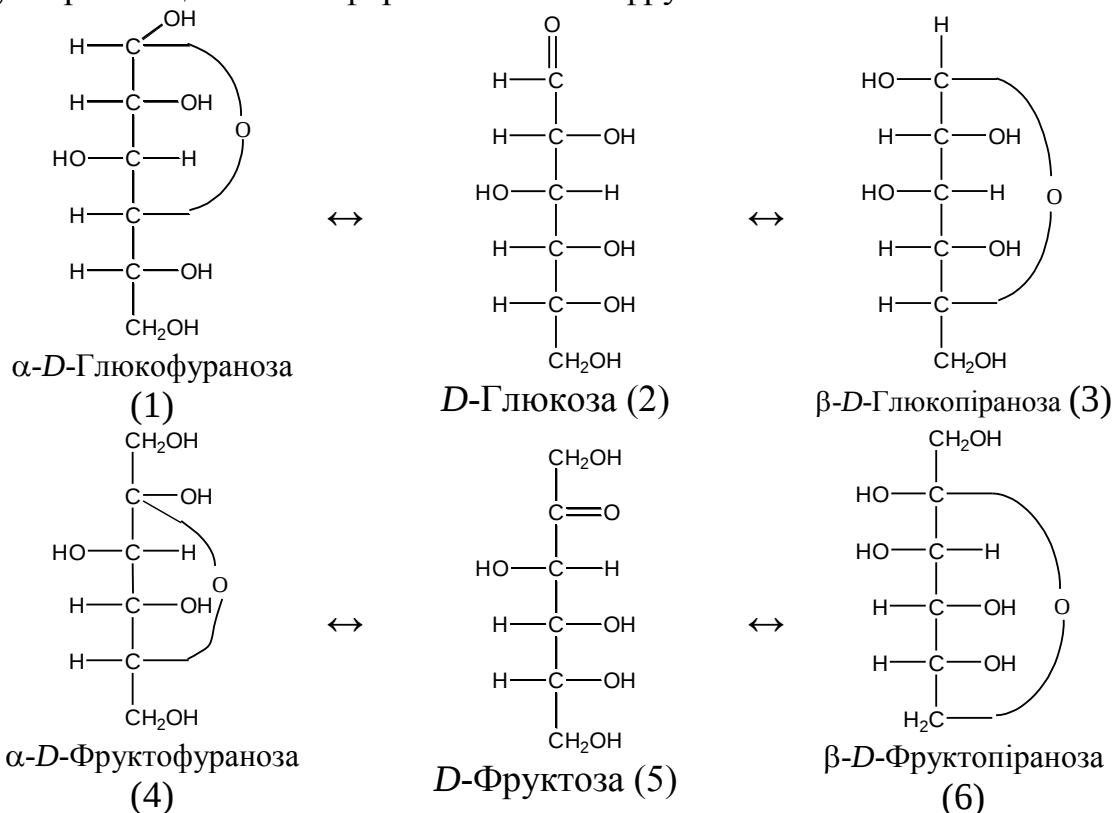
Оскільки в їх молекулах є асиметричні атоми Карбону, то для них характерна оптична ізомерія. Приналежність вуглеводу до *D*-стеричного ряду визначається розташуванням гідроксилу при найбільш віддаленому від

карбонільної групи асиметричному атомі Карбону. Якщо гідроксильна група знаходиться справа, як у *D*-гліцеролового альдегиду, то сполука належить до *D*-ряду. Для вуглеводів також характерний такий вид ізомерії як таутомерія.



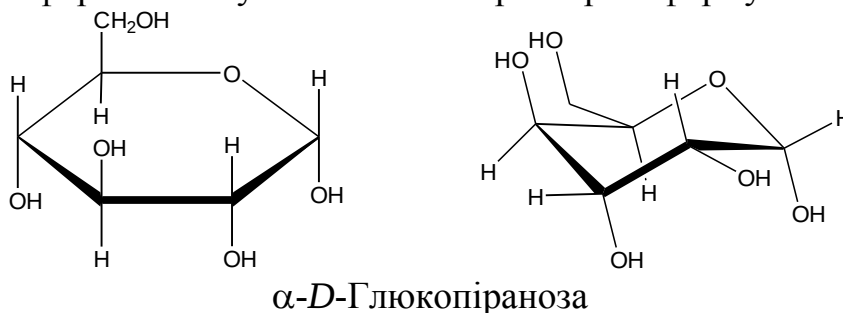
D-гліцероловий альдегід

Утворення циклічних форм моносахаридів обумовлене тим, що спиртові групи молекул моносахаридів, які знаходяться в четвертому чи п'ятому положеннях відносно карбонільної групи, вільно зближуються у просторі з карбонільною групою і взаємодіють з нею. Як приклад наведемо схему утворення циклічних форм глюкози та фруктози:

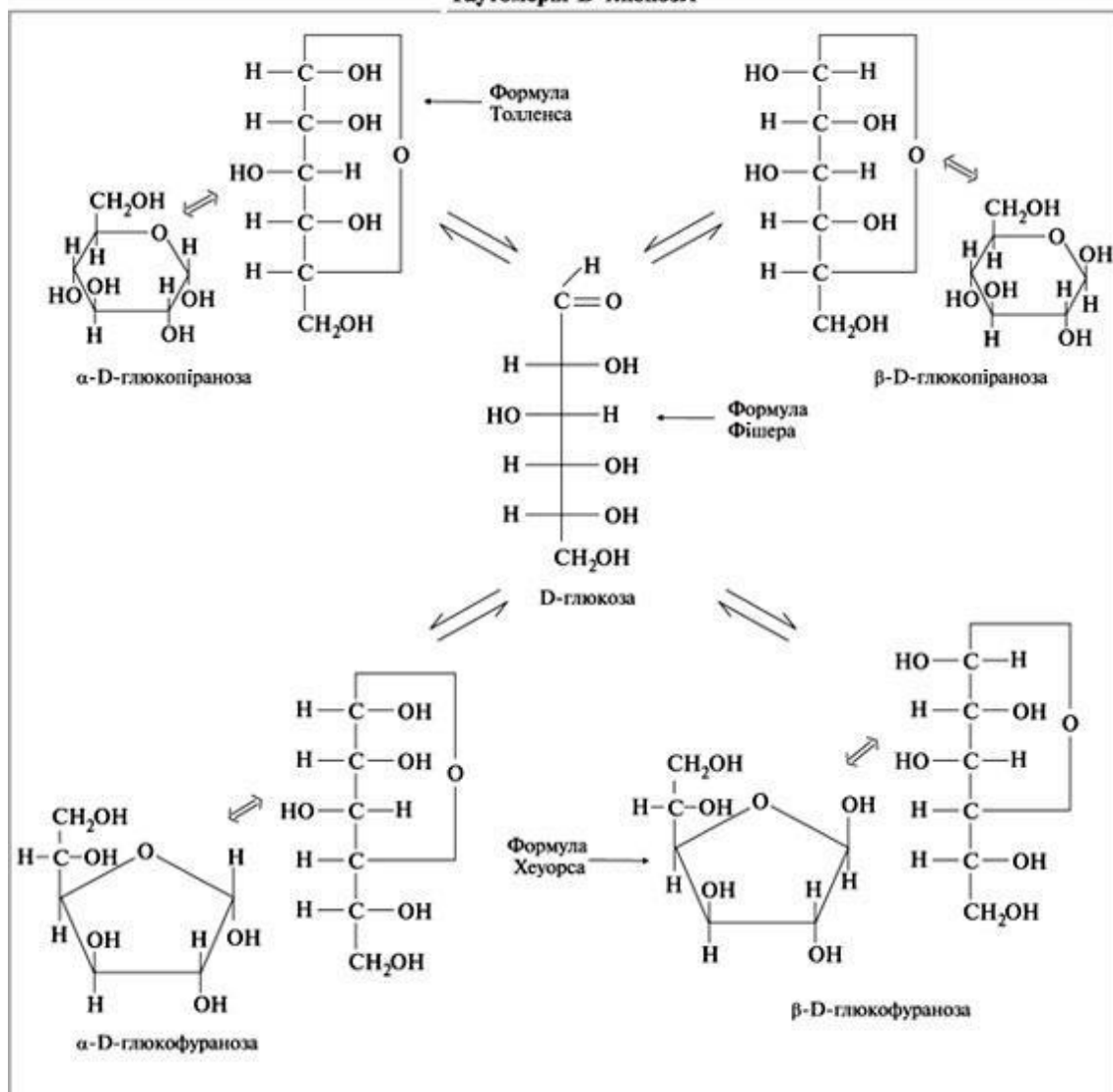


У результаті утворюються стійкі цикли: з п'ятичленим кільцем (1,4) називаються фуранозами, а з шестичленими (3,6) – піранозами.

Циклічні форми записують також як просторові формули Хеуорса.



Таутомерія D-глюкози



Циклічні форми називають також напівацетальними (за аналогією з назвою продукту, який утворюється при взаємодії спирту з альдегідом). Гідроксил, який утворився при утворенні циклу, називають напівацетальним або глікозидним.

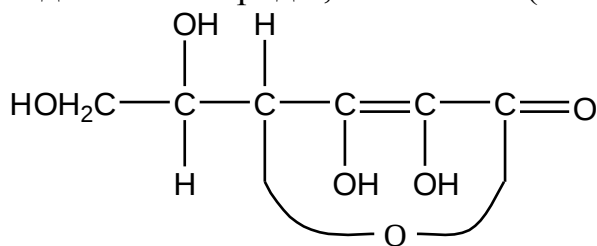
Якщо глікозидний гідроксил знаходиться по одну сторону з оксигеновим містком, то така форма є α -ізомером (1,4), а якщо по різні, то β -ізомером (3,6). Моносахариди в кристалічному стані існують у напівацетальній формі α - або β -; при розчиненні у воді перетворюються на карбонільну, а остання переходить у всі чотири можливі циклічні форми (таутомерні), між якими встановлюється рівновага. Таутомерні перетворення вуглеводів обумовлюють оптичний ефект, який називається мутаротацією. Сутність цього явища в тому, що кут обертання свіжоприготовленого розчину моносахаридів при стоянні поступово змінюється (збільшується або зменшується), поки не досягає деякої постійної величини, характерної для даного моносахариду.

Залежно від умов і природи діючого реагенту на вуглевод в реакцію можуть вступати або карбонільна, або циклічна напівацетальна форми його.

У карбонільній формі моносахариди дають реакції, характерні для альдегідів і кетонів. Карбонільні форми моносахаридів легко окиснюються амоніачним розчином оксиду срібла та рідиною Фелінга. Альдегідна група альдоз при цьому перетворюється на карбоксильну, у результаті утворюються одноосновні багатоатомні гідроксикислоти.

Як альдегіди та кетони, моносахариди здатні до реакцій приєднання (приєднують водень, HCN), здатні до реакцій заміщення Оксигену карбонільної групи.

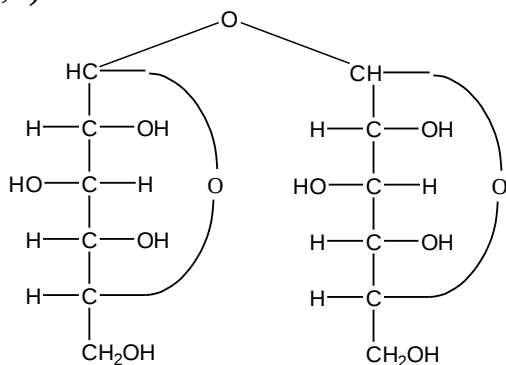
У циклічних формах моносахариди проявляють властивості багатоатомних спиртів: утворюють етери та естери, сахарати. Етеропохідні циклічних форм моносахаридів, які утворюються в результаті заміщення Гідрогену глікозидного гідроксилу на який-небудь залишок іншої молекули, називаються глікозидами. Глікозиди дуже розповсюджені; багато з них мають біологічне значення. У природних глікозидах моносахариди часто сполучені з різними дуже важливими речовинами (барвниками, алкалоїдами). Речовиною, близькою до моносахаридів, є вітамін С (аскорбінова кислота):



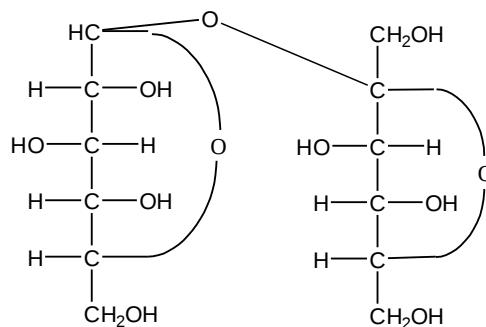
Вітамін С (аскорбінова кислота)

Дисахариди - це складні вуглеводи, молекули яких утворюються з двох молекул моносахаридів при відщепленні молекули води. Загальна формула дисахаридів $C_{12}H_{22}O_{11}$.

При конденсації моносахаридів вода може відщеплюватись за рахунок гідрогену глікозидного гідроксилу однієї молекули та глікозидного гідроксилу другої. Такі дисахариди називаються невідновлюючими або глікозид-глікозидними. Вони не мають відновлюючих властивостей і не дають реакцій на альдегідну групу. Представником таких дисахаридів є трегалоза (утворюється з двох молекул α -D-глікопіранози, зв'язок-1,1) і сахароза (утворюється з α -D-глюкопіранози і β -D-фруктофуранози, зв'язок-1,2).



Трегалоза



Сахароза

Якщо вода відщеплюється за рахунок Гідрогену глікозидного гідроксилу однієї молекули та гідроксильної групи, найчастіше у четвертого атома Карбону, другої молекули, то такі дисахариди називаються відновлюючими або глікозид-глікозами (зв'язок-1,4). У цьому випадку у молекулі дисахариду зберігається один глікозидний гідроксил. Циклічна форма одного із залишків моносахаридів переходить у карбонільну та дає характерні реакції для альдегідів, тобто має відновні властивості. Представниками відновлюючих дисахаридів є мальтоза, лактоза, целобіоза. Мальтоза утворюється з двох молекул α -D-глюкопіранози, лактоза – з β -D-галактопіранози і α -D-глюкопіранози, а целобіоза – з двох молекул β -D-глюкопіранози. При окисненні мальтози утворюється мальтобіонова кислота (*напишіть відповідні рівняння реакцій*).

Полісахариди - це високомолекулярні речовини, молекули яких при гідролізі розпадаються на велику кількість молекул моносахаридів. Загальна формула полісахаридів - $(C_6H_{10}O_5)_n$. До них належать крохмаль, глікоген (тваринний крохмаль), целюлоза (клітковина). Крохмаль і глікоген є продуктами конденсації багатьох молекул α -D-глюкози. Між залишками глюкози, як і в мальтозі, реалізований зв'язок 1,4-, а крім того є зв'язок 1,6- (для амілопектину – нерозчинної частини крохмалю). При нагріванні з розбавленою H_2SO_4 крохмаль гідролізується.

Крохмаль – одна з найбільш важливих поживних речовин. За оцукрення дає декстрини, які використовуються у кондитерській промисловості як клеї та як кормова добавка, застосовується також у текстильній і парфумерній промисловості.

Целюлоза (клітковина) – основна речовина, з якої складаються стінки рослинних клітин. Молекули її побудовані із залишків β -D-глюкози (зв'язок 1,4-), тобто за типом дисахариду целобіози.

Целюлоза дуже міцна волокниста речовина. Стійкіша до дії мінеральних кислот, ніж крохмаль, однак гідролізується ними при тривалому нагріванні.

Гідроліз целюлози та крохмалю використовується для одержання глюкози, з якої виготовляють етиловий спирт. Целюлоза має велике значення у народному господарстві: використовується для виготовлення паперу. Естери целюлози - нітроцелюлоза та ацетилцелюлоза використовується у виробництві бездимного пороху, лаків, плівок, целулоїду. Ацетилцелюлоза використовується також у виробництві негорючих пластмас, кіноплівок, лаків і ацетатного шовку. Ксантогенати целюлози дають віскозний шовк. Із віскози одержують целофан.

1. *Лекція. Високомолекулярні природні сполуки: крохмаль, целюлоза – 1 год.*

1. Знаходження в природі.
2. Методи одержання.
3. Будова полісахаридів (формули Фішера та Хеуорса).
4. Фізичні та хімічні властивості.

5. Застосування.

2. *Лабораторна робота. Полісахариди. Вивчення властивостей крохмалю і целюлози (клітковини)- 2 год.*

1. Кольорова реакція на крохмаль

У пробірку наливають 3...4 мл розчину крохмалю і додають 1...2 краплини розчину йоду в калій йодиді. Якого забарвлення набуває розчин крохмалю?

Висновки: _____

Нагрійте пробірку із сумішшю у полум'ї пальника. Що при цьому спостерігається?

Висновки: _____

Охолодіть пробірку до кімнатної температури. Чи виникне знову синє забарвлення розчину?

Висновки: _____

Причиною ваших спостережень слід вважати утворення молекулярних комплексних сполук йоду з амілозою та амілопектином. Одночасно останній також адсорбує йод.

2. Кислотний гідроліз крохмалю

Крохмаль – високомолекулярна речовина, молекули якої утворені з великої кількості молекул *D*-глюкози в α -піранозній формі, сполучених за мальтозним типом (1,4-сполучення).

Напишіть фрагмент будови молекули крохмалю формулою Хеуорса:

У стакан об'ємом 100 мл вносять 25 мл крохмального клейстеру та 10 мл 10 %-го розчину сульфатної кислоти. Суміш, поступово нагріваючи, кип'ятять протягом 20 хв. При цьому на початку, в середині, а також у кінці нагрівання відливають зі стакана в окремі пробірки приблизно по 1 мл гарячої рідини, швидко охолоджують її у воді, додають по одній краплині розчину йоду в калій йодиді та ставлять до штатива. У пробірках із йодом відбувається поступова зміна забарвлення розчину від синього через лілове та фіолетове до червоного в результаті гідролізу молекул крохмалю з утворенням декстринів, молекулярна маса яких поступово зменшується. Коли чергова проба з йодом вже не дає забарвлення, розчин, що залишився в стакані, охолоджують. За дії кислот за умов нагрівання крохмаль поступово гідролізує. Складіть схему поступового гідролізу крохмалю і назвіть утворені продукти:

Охолоджений розчин (2...5 мл) відливають у пробірку, нейтралізують розчином лугу та нагрівають із реактивом Фелінга. Поява червоного осаду купрум(I) оксиду свідчить про повний гідроліз крохмалю.

Яка сполука утворюється в результаті повного гідролізу крохмалю?

Висновки: _____

Написати реакцію взаємодії глюкози з реактивом Фелінга при нагріванні.

Висновки: _____

3. Кислотний гідроліз целюлози (клітковини)

Клітковина – високомолекулярна речовина, молекули якої утворені з великої кількості молекул *D*-глюкози в β -піранозній формі.

Напишіть фрагмент будови молекули целюлози формулою Хеуорса:

У пробірку вносять шматочок вати і наливають 2 мл концентрованої сульфатної кислоти. Які зміни відбуваються у пробірці?

Висновки: _____

Вміст пробірки перемішують паличкою до повного розчинення вати, а потім виливають у стакан об'ємом 100 мл, в якому знаходиться 30 мл води. Суміш нагрівають на плитці та кип'ятять протягом 20 хв., а потім охолоджують. За нагрівання целюлози з кислотами відбувається поступовий гідроліз целюлози.

Написати схему поступового гідролізу целюлози. Назвіть проміжні сполуки. Яка сполука утворюється в результаті повного гідролізу целюлози?

Висновки: _____

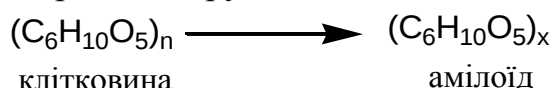
Для того, щоб доказати, яка сполука утворилася в результаті гідролізу, відливають пробу (2...5 мл) гідролізованого розчину целюлози в пробірку, нейтралізують розчином лугу, додають реактив Фелінга та нагрівають.

Що при цьому спостерігається? Для якого моносахариду взаємодія при нагріванні з реактивом Фелінга буде якісною реакцією?

Висновки: _____

4. Одержання штучного пергаменту

Смужку фільтрувального паперу занурюють у холодний розчин сульфатної кислоти (4 об'єми концентрованої кислоти на 1 об'єм води) на 1...2 хв. Після цього її прополіскують у воді, нейтралізують розчином амоніаку та висушують. Утворюється пергамент. Целюлоза на поверхні паперу гідролізується до амілоїду, який і склеює паперові волоконця. Схема гідролізу целюлози на поверхні паперу:



Амілоїд забарвлюється йодом. Нанесіть краплю розчину йоду у калій йодиді на утворений амілоїд. Яке забарвлення дає амілоїд?

Висновки: _____

5. Характерні реакції на лігнін

На шматочок деревини, газетного та фільтрувального паперу наносять 1...2 краплини 1 %-го аніліній гідрогенсульфату. При наявності лігніну з'являється жовте забарвлення.

Зробіть висновок, який матеріал не містить лігніну.

Висновки: _____

3. Самостійна та індивідуальна робота – 8 год.

Теоретичні питання

Моно- та дисахариди. Поширення у природі та біологічна роль. Номенклатура та класифікація. Пентози, гексози, їх будова, стереоізомерія. Таутомерія, напівацетальний гідроксил, мутаротація. Формули Фішера та Хеуорса. Методи одержання та хімічні властивості моносахаридів: глюкози, фруктози; та дисахаридів: сахарози, мальтози, лактози. Відновлюючі та невідновлюючі дисахариди.

4. Контрольні завдання для самоперевірки

168. Розповсюдження у природі та біологічна роль вуглеводів. Класифікація за числом вуглеводних залишків, числом атомів Карбону, характером карбонільної групи, типом циклічного зв'язку атомів. Напишіть приклади вуглеводів згідно з класифікацією і

назвіть їх.

169. Явище мутаротації. Таутомерні форми D-дезоксирибози.
170. Напишіть рівняння реакцій: а) D-рибози з оцтовим ангідридом; б) D-глюкози з надлишком фенілгідразину; в) D-манози з метиловим спиртом у присутності хлороводню. Назвіть утворені сполуки.
171. Фруктоза як представник кетоз. Будова, таутомерія, хімічні властивості. Відмінності від глюкози.
172. Методи одержання моносахаридів. Напишіть рівняння реакцій утворення: а) D-глюкози із сорбіту; б) мальтози із крохмалю; в) целобіози із целюлози.
173. Мальтоза, її будова і гідроліз. Взаємодія мальтози з амоніачним розчином аргентум оксиду і йодистим метилом.
174. Відновлюючі та невідновлюючі дисахариди. Їх будова, хімічні властивості, назва і значення.
175. Будова, властивості та значення крохмалю. Біологічна роль крохмалю.
176. Хімічна переробка целюлози. Одержання і використання естерів целюлози.
177. Інулін: склад, гідроліз і значення.
178. Який об'єм вуглекислого газу виділиться при бродінні глюкози масою 240 г?
179. Цукровий завод переробляє за добу 5000 т буряків. Яку масу цукру за добу виробляє завод, якщо масова частка сахарози в буряках становить 12 %?
180. Які глікозиди мають утворитися за дії метилового спирту у присутності HCl на такі моносахариди: а) α ,D-галактопіраноза; б) β ,D-фруктофураноза?
181. За допомогою яких реакцій можна здійснити такі перетворення:
$$\text{CO}_2 \rightarrow \text{крохмаль} \rightarrow \text{глюкоза} \rightarrow \text{етанол?}$$
182. Зазначте умови перебігу реакцій. Розгляньте питання про циклоланцюгову таутомерію вуглеводів на прикладі D-фруктози. Напишіть рівняння реакції метанолу з β -D-фруктопіранозою. Назвіть продукт реакції.
183. Як з альдогексози одержати кетогексозу? Поясніть механізм цього перетворення на прикладі D-галактози.
184. Напишіть рівняння реакцій окиснення і відновлення D-рибози. Назвіть одержані продукти.
185. Який об'єм водню (н.у.) потрібен для відновлення 1,5 моль глюкози? До якого класу речовин належить продукт реакції?
186. Напишіть рівняння реакцій гідролізу мальтози і сахарози. Чи можлива мутаротація цих дисахаридів? Для дисахариду, що здатний до мутаротації, напишіть схему переходу α -форми в β -форму.
187. Напишіть структурні формули лактози і сахарози і поясніть, чому лактоза відновлює рідину Фелінга, а сахароза не відновлює.

188. Напишіть схеми гідролізу крохмалю і целюлози. Які моносахариди утворюються при повному гідролізі? Яке практичне значення вказаних полісахаридів?
189. Глікозиди, їх будова та роль у природі. Напишіть рівняння реакцій утворення метил- β -D-рибофуранозиду, феніл- α -D-глюкопіранозиду, бензил- β -D-фруктофуранозиду.
190. Напишіть рівняння реакцій фруктози з гідроксиламіном, фенілгідразином, ангідридом оцтової кислоти, воднем у присутності нікелю.
191. Целюлоза, її будова, хімічна переробка, біологічна роль. Ефіри на основі целюлози і їх застосування.
192. Целобіоза, будова і властивості. Гідроліз, циклоланцюгова таутомерія.
193. Пентозани, знаходження в природі, будова, гідроліз, циклоланцюгова таутомерія пентоз.
194. Сахароза, її одержання, будова. Інверсія сахарози.
195. Мальтоза, її будова, властивості, гідроліз. Циклоланцюгова таутомерія.
196. Глюкоза, знаходження в природі, будова, мутаротація, взаємодія з метанолом у присутності хлористого водню.
197. Крохмаль, його будова і гідроліз, біологічна роль. Різниця між амілозою і амілопектином.
198. Глюкоза, будова. Відновлення і окиснення глюкози, взаємодія з етиловим спиртом (у присутності хлороводню) й оцтовим ангідридом.
199. Ксилоза, знаходження в природі, будова. Напишіть рівняння реакцій, які підтверджують наявність у ксилосі карбонільної групи, глікозидного і спиртового гідроксилів.
200. Рибоза та дезоксирибоза, їх біологічна роль, будова, властивості.

5. Комплекс тестових завдань для самоперевірки

1. Як називається сполука, яка утворюється при повному гідролізі крохмалю ?

(у бланку відповідей впишіть вірну відповідь одним словом)

2. Розставити назви вуглеводів у відповідності до їх класів:

Класи	Назви вуглеводів
А. Моносахариди В. Дисахариди С. Полісахариди	1. Крохмаль 2. Рибоза 3. Сахароза 4. Целюлоза 5. Глюкоза 6. Мальтоза 7. Дезоксирибоза

	8. Фруктоза
--	-------------

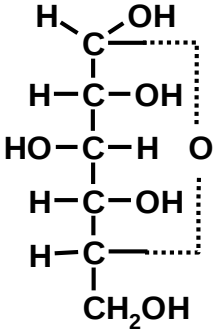
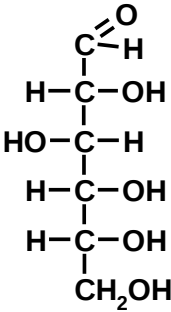
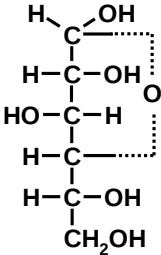
3. Скільки атомів Карбону міститься в молекулі глюкози?

(у бланку відповіді впишіть вірну відповідь одним словом)

4. У яку з вказаних реакцій глюкоза вступає лише за глюкозидним гідроксилом?

1	взаємодія з CH_3I
2	взаємодія з CH_3OH в присутності HCl
3	взаємодія з оцтовим ангідридом
4	взаємодія з хлористим ацетилом (хлорангідридом етанової кислоти)

5. Яка з наведених формул відповідає будові α, D -глюкофуранози?

1	
2	
3	

4	$ \begin{array}{c} \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \quad \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \end{array} $
---	--

6. Яка з наведених формул відповідає будові мальтози?

1	
2	
3	
4	

7. Укажіть формулу тринітрату целюлози:

	$\left[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3 \right]_n$
	$\left[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{ONO}_2) \right]_n$
	$\left[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})(\text{ONO}_2)_2 \right]_n$
	$\left[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{ONO}_2)_3 \right]_n$

8. Як одержати глюкозу з целюлози?

	Взаємодією з лугом (NaOH)
	Окисненням целюлози
	Гідролізом в присутності H_2SO_4

	Реакцією з оцтовим ангідридом
--	-------------------------------