**УГЛЕВОДЫ**

Оглавление

Введение

1. Образование сложных эфиров

2. Превращение в циклические ацетали и кетали

3. Удлинение цепи по Килиани-Фишеру

4. Укорочение цепи по Руфу

5. Аскорбиновая кислота

6. Целлофан и вискозный шелк

7. Нитрат целлюлозы

8. Азотсодержащие сахара

**Введение**

В живой природе широко распространены вещества, многим из которых соответствует формула Сх(Н2О)у. Они представляют собой, таким образом, как бы гидраты углерода, что и обусловило их название – углеводы. К углеводам относится обычный сахар – сахароза, виноградный сахар – глюкоза, фруктовый сахар – фруктоза и молочный сахар – мальтоза. Этим объясняется еще одно их общепринятое название сахара. Растения синтезируют углеводы из двуокиси углерода и воды в процессе фотосинтеза. При этом солнечная энергия переходит в химическую:

хСО2 + уH2О + солнечная энергия ⎯→ Сх(Н2О)у + хО2

При окислении углеводов в организме энергия высвобождается и используется для жизнедеятельности:

Сх(Н2О)у + хО2 ⎯→ хСО2 + уH2О + энергия

**1. Образование сложных эфиров**

Углеводы реагируют с уксусным ангидридом в присутствии таких оснований, как пиридин или ацетат натрия с превращением всех гидроксильных групп, включая аномерный гидроксил в сложноэфирные. Если реакция проводится при охлаждении, то она проходит стереоспецифически; α-аномер дает α-ацетат, а β-аномер - β-ацетат:



D-глюкопираноза D-пентацетилглюкоза



D-тетраацетилбромгюкоза

При обработке пентаацетилглюкозы бромистым водородом в уксусной кислоте замещению подвергается ацетоксигруппа только при атоме С-1.

Действием на целлюлозу уксусным ангидридом в уксусной кислоте получают растворимый в ацетоне ацетат целлюлозы:



целлюлоза ацетат целлюлозы

Из ацетилцеллюлозы получают ацетатный шелк и безопасную в обращении кинофотопленку.

Упр. 24. Как получают ацетилцеллюлозу, и какое применение она находит?

Упр. 25. Как получают пентаацетат глюкозы? Подвергается ли он мутаротации?

14.



**2. Превращение в циклические ацетали и кетали**

При изучении альдегидов и кетонов мы видели, что, реагируя с диолами, они превращаются в циклические ацетали и кетали.



1,2-диол циклический кеталь

Углеводы образуют циклические ацетали и кетали лишь в том случае, когда вицинальные гидроксильные группы находятся в цис-положении по отношению друг к другу. Например, α-D-галактопираноза реагирует с ацетоном следующим образом:



α-D-галактопираноза ацетонид α-D-галактопиранозы

Ацетали ацетона называют ацетонидами.

**3. Удлинение цепи по Килиани – Фишеру**

Метод удлинения цепи углевода на один атом углерода основан на реакции альдегидов с синильной кислотой. Рассмотрим его на примере D-глицеринового альдегида:



## альдоновые кислоты



γ-альдонолактоны



D-эритроза D-треоза

Упр. 26. Какие пентозы могут быть получены по Килиани-Фишеру из D-эритрозы.

Упр. 27. Напишите формулы пентоз, котрые могут быть получены по Килиани-Фишеру из D-треозы. Их называют D-ксилоза и D-ликсоза. D-ксилоза окисляется азотной кислотой в оптически не активную альдаровую кислоту, а D-ликсоза – в оптически активную. Каково строение этих пентоз?



16. 17.

**4. Укорочение цепи по Руфу**

Укорочение цепи по Руфу включает две стадии: окисление альдозы бромной водой до альдоновой кислоты и окислительное декарбоксилирование альдоновой кислоты перекисью водорода и сульфатом железа до альдозы, например:



D-рибоза D-рибоновая к-та D-эритроза

Упр. 28. Напишите реакции укорочения цепи по Руфу D-галактозы и назовите образующуюся пентозу.



18.

**5. Аскорбиновая кислота**

Промышленный способ получения аскорбиновой кислоты основан на микробиологическом окислении сорбита в L-сорбозу. Защитив четыре гидроксильные группы L-сорбозы кетализацией ее окисляют перманганатом калия и после гидролиза продукта окисления получают 2-оксо-L-гулоновую кислоту. Последняя переводится в лактон, существующий в енольной форме и представляющий собой L-аскорбиновую кислоту. Раствор аскорбиновой кислоты обладает кислой реакцией (pKa = 4,17) и сильными восстановительными свойствами. Суточная потребность взрослого человека в витамине С составляет примерно 30 мг.



D-сорбит L-сорбоза



2-оксогулоновая к-та



аскорбиновая кислота

Упр. 29. Напишите реакции получения аскорбиновой кислоты исходя из глюкозы.

**6. Целлофан и вискозный шелк**

Многие важные продукты получают из целлюлозы путем ее растворения, а затем осаждением из раствора. Полученная таким образом регенерированная целлюлоза, отличается от исходной природной тем, что она менее кристаллична из-за процессов расщепления (деградации) проходящих при ее растворении и дальнейшем осаждении. Наиболее широко используемым методом регенерации является ксантатный или вискозный процесс.

Исходным сырьем для производства является древесная целлюлоза, содержащая 95-99% высокомолекулярной целлюлозы со степенью полимеризации 800-1100. Ее обрабатывают 20%-ным раствором NaOH (мерсеризация) в течение 10 мин при 50оС. Полученную таким образом щелочную целлюлозу отделяют от лигнина и оставляют на созревание, при котором молекулярный вес целлюлозы уменьшается. Далее щелочную целлюлозу обрабатывают СS2 и получают ксантат целлюлозы:



целлюлоза ксантат целлюлозы (вискоза)

Конечно не все гидроксильные группы целлюлозы прореагируют, но прореагурующего количества достаточно, для ее растворения в водной щелочи. Получаемый раствор называют вискозой. Ее продавливают через фильеры в раствор серной кислоты, где регенерируется целлюлоза:



целлофан или вискозное волокно

Если фильеры представляют собой узкие щели, то получают целлофан, а если тонкие отверстия – вискозное волокно.

Целлофан и вискозный шелк являются лишь измененной формой целлюлозы.

**7. Нитрат целлюлозы**

При обработке целлюлозы азотной кислотой образуется нитрат целлюлозы:



нитрат целлюлозы

Нитрат целлюзозы – один из первых полимеров. Он был получен еще в 19 веке и нашел практическое применение в производстве бездымного пороха, кинопленки, лаков, текстильных волокон. Нитрат целлюлозы пластифицированный камфорой называют целлулоидом.

Известеный полимер − нитроклетчатка или нитроцеллюлоза назван неправильно, т.к. в нитрате целлюлозы нет нитрогрупп. Нитрат целлюлозы легко возгорается и не очень устойчив, поэтому в последние годы он практически полностью заменен на другие полимеры.

Упр. 30. Как получают нитрат целлюлозы, и где он используется?

**8. Азотсодержащие сахара**

Амиросахарами называют сахара, которые содержат группу –CH(NH2)- вместо –CH(OH)-. Наиболее важными аминосахарами являются D-глюкозамин и D-галактозамин. В природе они встречаются, как правило, в виде ацеамидов.



2-амино-2-дезокси- 2-ацетамидо-2-дезокси-

(D-глюкозамин) D-глюкоза

Сахара, в которых на аминогруппу замещен аномерный гидроксил называют гликозиламинами, а неаномерный – аминосахарами. В аминосахарах аминогруппа часто бывает ацилированной.



β-D-гликопиранозиламин β-D-глюкозамин β-N-ацетил-D-глюкозами

D-Глюкозамин может быть получен гидролизом хитина. Хитин – один из самых распространенных полимеров. Он входит в покровы насекомых, обитателей морей и рек, в стенки клеток грибов и дрожжей. Панцири ракообразных на 25-50% состоят из хитина, 35% хитина содержит мухомор. По прочности и химической стойкости к кислотам, щелочам и растворителям хитин заметно превосходит целлюлозу.

По своему строению хитин очень сходен с целлюлозой с той разницей, что у

С-2 хитина вместо гидроксильной находится ацетамидная группа:

