



GLUCOZO

- Biết cấu trúc dạng mạch hở, dạng mạch vòng của glucozơ.
- Hiểu tính chất các nhóm chức của glucozơ và vận dụng để giải thích tính chất hoá học của glucozơ.

I – TÍNH CHẤT VẬT LÝ VÀ TRẠNG THÁI TỰ NHIÊN

Glucozơ là chất kết tinh, không màu, nóng chảy ở 146°C (dạng α) và 150°C (dạng β), dễ tan trong nước, có vị ngọt nhưng không ngọt bằng đường mía. Glucozơ có trong hầu hết các bộ phận của cây như lá, hoa, rễ,... và nhất là trong quả chín. Đặc biệt, glucozơ có nhiều trong quả nho chín nên còn gọi là đường nho. Trong mật ong có nhiều glucozơ (khoảng 30%). Glucozơ cũng có trong cơ thể người và động vật. Trong máu người có một lượng nhỏ glucozơ, hầu như không đổi (nồng độ khoảng 0,1%).

II – CẤU TRÚC PHÂN TỬ

Glucozơ có công thức phân tử là $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, tồn tại ở dạng mạch hở và dạng mạch vòng.

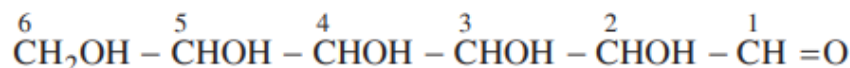
1. Dạng mạch hở

a) Các dữ kiện thực nghiệm

- + Khử hoàn toàn glucozơ thì thu được hexan. Vậy 6 nguyên tử C của phân tử glucozơ tạo thành 1 mạch hở không phân nhánh.
- + Glucozơ có phản ứng tráng bạc, khi tác dụng với nước brom tạo thành axit gluconic, chứng tỏ trong phân tử có nhóm $\text{CH}=\text{O}$.
- + Glucozơ tác dụng với $\text{Cu}(\text{OH})_2$ tạo thành dung dịch màu xanh lam, chứng tỏ phân tử glucozơ có nhiều nhóm OH kề nhau.
- + Glucozơ tạo este chứa 5 gốc CH_3COO , vậy trong phân tử có 5 nhóm OH.

b) Kết luận

Phân tử glucozơ có công thức cấu tạo thu gọn dạng mạch hở là :

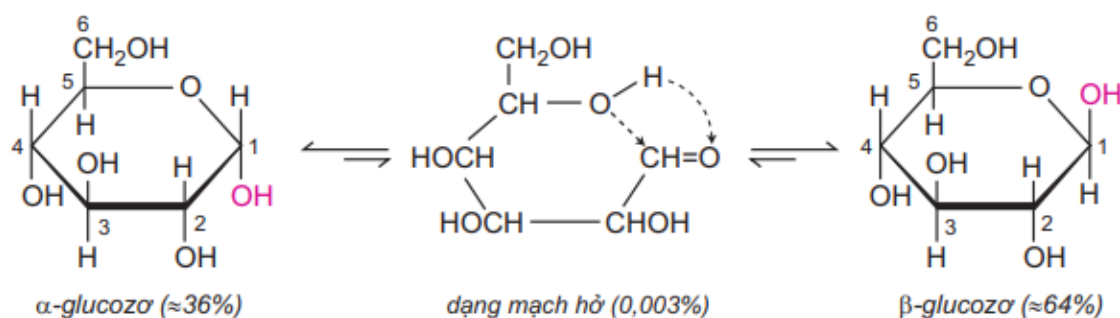


hoặc viết gọn là : $\text{CH}_2\text{OH}[\text{CHOH}]_4\text{CHO}$.

2. Dạng mạch vòng

Glucosơ kết tinh tạo ra hai dạng tinh thể có nhiệt độ nóng chảy khác nhau. Các dữ kiện thực nghiệm khác đều cho thấy hai dạng tinh thể đó ứng với hai dạng cấu trúc vòng khác nhau.

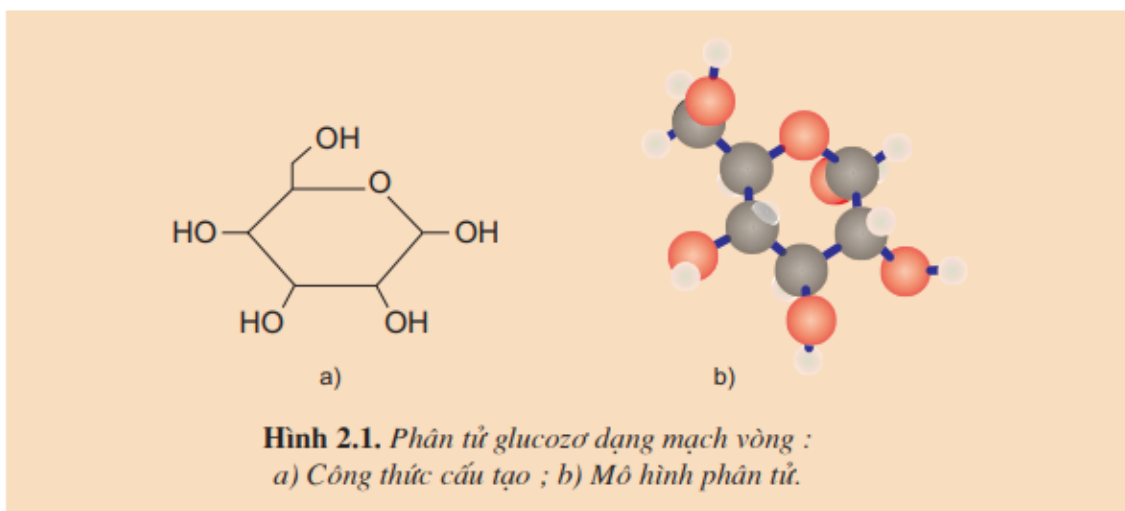
Nhóm OH ở C₅ cộng vào nhóm C = O tạo ra hai dạng vòng 6 cạnh α và β :



Trong dung dịch, glucosơ tồn tại chủ yếu ở dạng vòng 6 cạnh (α và β). Hai dạng vòng này luôn chuyển hoá lẫn nhau theo một cân bằng qua dạng mạch hở^(*).

Nhóm OH ở vị trí số 1 được gọi là OH hemiaxetal.

Để đơn giản, công thức cấu tạo của glucosơ có thể được viết như ở hình 2.1a. Mô hình rỗng của glucosơ được trình bày ở hình 2.1b.



(*) Trong công thức của α và β -glucosơ, ta coi các nguyên tử C và O trong vòng của phân tử đều nằm trên một mặt phẳng vuông góc với mặt phẳng tờ giấy và các nét đậm biểu diễn những liên kết C – C ở phía gần người quan sát.

III – TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Glucozơ có các tính chất của andehit và ancol đa chức.

1. Tính chất của ancol đa chức (poliancol hay poliol)

a) Tác dụng với Cu(OH)_2

Trong dung dịch, ở nhiệt độ thường glucozơ hoà tan Cu(OH)_2 cho dung dịch phức đồng-glucozơ có màu xanh lam :



b) Phản ứng tạo este

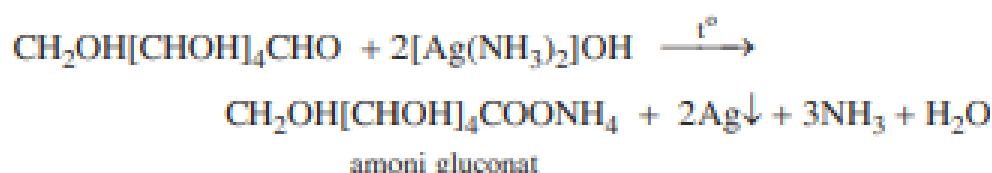
Khi tác dụng với anhidrit axetic, glucozơ có thể tạo este chứa 5 gốc axetat trong phân tử $\text{C}_6\text{H}_7\text{O(OCOCH}_3)_5$.

2. Tính chất của andehit

a) Oxi hoá glucozơ

Phản ứng tráng bạc : Cho vào ống nghiệm sạch 1 ml dung dịch AgNO_3 1%, sau đó nhỏ từng giọt dung dịch NH_3 5% và lắc đều đến khi kết tủa vừa tan hết. Thêm tiếp 1 ml dung dịch glucozơ. Đun nóng nhẹ ống nghiệm. Trên thành ống nghiệm thấy xuất hiện một lớp bạc sáng như gương.

Giải thích : Phức bạc amoniac đã oxi hoá glucozơ thành amoni gluconat tan vào dung dịch và giải phóng bạc kim loại bám vào thành ống nghiệm.



Glucozơ có thể khử Cu(II) trong Cu(OH)_2 thành Cu(I) dưới dạng Cu_2O kết tủa màu đỏ gạch. Glucozơ làm mất màu dung dịch brom.

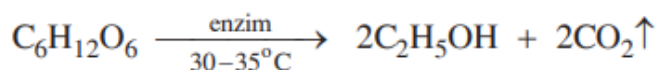
b) Khử glucozơ

Khi dẫn khí hiđro vào dung dịch glucozơ đun nóng (xúc tác Ni), thu được một poliancol có tên là sobitol :



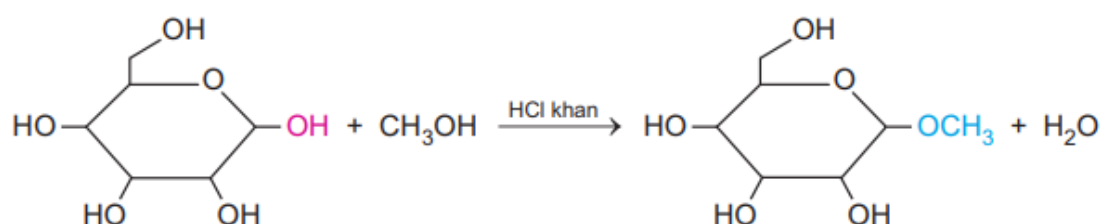
3. Phản ứng lên men

Khi có enzym xúc tác, glucozơ bị lên men cho ancol etylic và khí cacbonic :



4. Tính chất riêng của dạng mạch vòng

Riêng nhóm OH ở C₁ (OH hemiaxetal) của dạng vòng tác dụng với metanol có HCl xúc tác, tạo ra nhóm methyl glicozit :

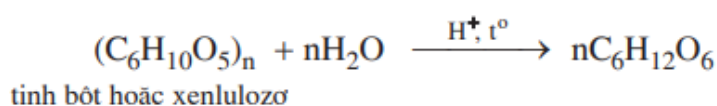


Khi nhóm OH ở C₁ đã chuyển thành nhóm OCH₃, dạng vòng không thể chuyển sang dạng mạch hở được nữa.

IV – ĐIỀU CHẾ VÀ ỨNG DỤNG

1. Điều chế

Trong công nghiệp, glucozơ được điều chế bằng cách thủy phân tinh bột nhờ xúc tác axit clohidric loãng hoặc enzym. Người ta cũng thủy phân xenlulozơ (có trong vỏ bào, mùn cưa) nhờ xúc tác axit clohidric đặc thành glucozơ để làm nguyên liệu sản xuất ancol etylic. Hai phương pháp đó đều được tóm tắt bằng phương trình phản ứng như sau :

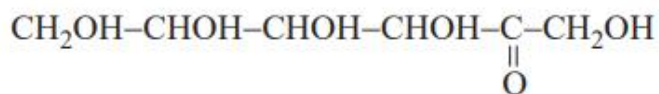


2. Ứng dụng

Glucozơ là chất dinh dưỡng có giá trị của con người, nhất là đối với trẻ em, người già. Trong y học, glucozơ được dùng làm thuốc tăng lực. Trong công nghiệp, glucozơ được dùng để tráng gương, tráng ruột phích và là sản phẩm trung gian trong sản xuất ancol etylic từ các nguyên liệu có chứa tinh bột và xenlulozơ.

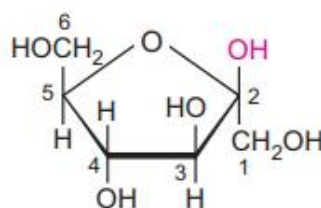
V – ĐỒNG PHÂN CỦA GLUCOZƠ : FRUCTOZƠ

Fructozơ ($C_6H_{12}O_6$) ở dạng mạch hở là một polihidroxi xeton, có công thức cấu tạo thu gọn là :



Hoặc viết gọn là : $CH_2OH[CHOH]_3COCH_2OH$

Trong dung dịch, fructozơ tồn tại chủ yếu ở dạng β , vòng 5 cạnh hoặc 6 cạnh. Ở trạng thái tinh thể, fructozơ ở dạng β , vòng 5 cạnh :



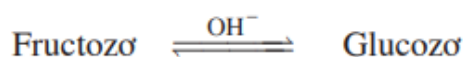
dạng β - fructozơ

Fructozơ là chất kết tinh, dễ tan trong nước, có vị ngọt hơn đường mía, có nhiều trong quả ngọt và đặc biệt trong mật ong (tới 40%) làm cho mật ong có vị ngọt đậm.

31

Tương tự như glucozơ, fructozơ tác dụng với $Cu(OH)_2$ cho dung dịch phức màu xanh lam (tính chất của ancol đa chức), tác dụng với hiđro cho poliancol (tính chất của nhóm cacbonyl).

Fructozơ không có nhóm $CH=O$ nhưng vẫn có phản ứng tráng bạc và phản ứng khử $Cu(OH)_2$ thành Cu_2O là do khi đun nóng trong môi trường kiềm nó chuyển thành glucozơ theo cân bằng sau :



6. Cho 200 ml dung dịch glucozơ phản ứng hoàn toàn với dung dịch $AgNO_3$ trong NH_3 thu được 10,8 gam Ag. Tính nồng độ mol của dung dịch glucozơ đã dùng.
7. Đun nóng dung dịch chứa 18 gam glucozơ với một lượng vừa đủ $AgNO_3$ trong NH_3 thấy Ag tách ra. Tính lượng Ag thu được và khối lượng $AgNO_3$ cần dùng, biết rằng các phản ứng xảy ra hoàn toàn.
8. Cho lên men 1 m^3 nước rỉ đường, sau đó chưng cất thu được 60 lít cồn 96°. Tính khối lượng glucozơ có trong 1 m^3 nước rỉ đường glucozơ trên, biết rằng khối lượng riêng của ancol etylic bằng 0,789 g/ml ở 20°C và hiệu suất của quá trình lên men đạt 80%.



SACCAROZO

- Biết cấu trúc của phân tử saccarozơ và mantozơ.
- Hiểu được tính chất của saccarozơ, phân biệt với mantozơ và vận dụng để giải thích các tính chất hoá học của chúng.

I – TÍNH CHẤT VẬT LÝ VÀ TRẠNG THÁI TỰ NHIÊN

Saccarozơ là chất kết tinh, không màu, vị ngọt, dễ tan trong nước, nóng chảy ở 185°C .

Saccarozơ có trong nhiều loại thực vật và là thành phần chủ yếu của đường mía (từ cây mía) ; đường củ cải (từ củ cải đường) ; đường thốt nốt (từ cụm hoa thốt nốt).

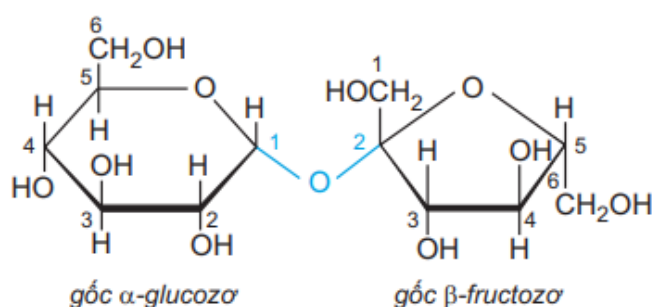
Ở nước ta, đường mía được sản xuất dưới nhiều dạng thương phẩm khác nhau : Đường phèn là đường mía kết tinh ở nhiệt độ thường (khoảng 30°C) dưới dạng tinh thể lớn. Đường cát là đường mía kết tinh có lẫn tạp chất màu vàng. Đường phên là đường mía được ép thành phên, còn chứa nhiều tạp chất, có màu nâu sẫm. Đường kính chính là saccarozơ ở dạng tinh thể nhỏ.

II – CẤU TRÚC PHÂN TỬ

Saccarozơ có công thức phân tử là $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Người ta xác định cấu trúc phân tử saccarozơ căn cứ vào các dữ kiện thí nghiệm sau :

- Dung dịch saccarozơ hoà tan $\text{Cu}(\text{OH})_2$ thành dung dịch màu xanh lam, chứng tỏ trong phân tử saccarozơ có nhiều nhóm OH kề nhau.
- Dung dịch saccarozơ không có phản ứng tráng bạc, không bị oxi hoá bởi nước brom, chứng tỏ phân tử saccarozơ không có nhóm $\text{CH} = \text{O}$.
- Đun nóng dung dịch saccarozơ có mặt axit vô cơ làm xúc tác, ta được glucozơ và fructozơ.

Các dữ kiện thực nghiệm khác cho phép xác định được trong phân tử saccarozơ gốc α - glucozơ và gốc β - fructozơ liên kết với nhau qua nguyên tử oxi giữa C_1 của glucozơ và C_2 của fructozơ ($\text{C}_1\text{--O--C}_2$). Liên kết này thuộc loại liên kết glicozit. Vậy, cấu trúc phân tử saccarozơ được biểu diễn như sau :



III – TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

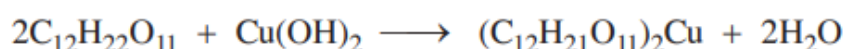
Saccarozơ không có tính khử vì phân tử không còn nhóm OH hemiaxetal tự do nên không chuyển được thành dạng mạch hở chứa nhóm andehit. Vì vậy, saccarozơ chỉ còn tính chất của ancol đa chức và có phản ứng thuỷ phân của disaccarit.

1. Phản ứng với $\text{Cu}(\text{OH})_2$

Thí nghiệm : Cho vào một ống nghiệm vài giọt dung dịch CuSO_4 5%, sau đó thêm tiếp 1 ml dung dịch NaOH 10%. Gạn bỏ phần dung dịch, giữ lại kết tủa $\text{Cu}(\text{OH})_2$, thêm khoảng 2 ml dung dịch saccarozơ 1%, sau đó lắc nhẹ.

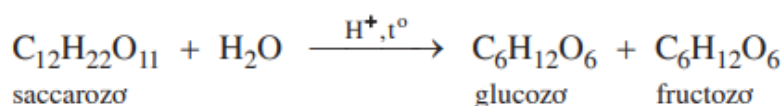
Hiện tượng : Kết tủa $\text{Cu}(\text{OH})_2$ tan trong dung dịch saccarozơ cho dung dịch màu xanh lam.

Giải thích : Là một poliol có nhiều nhóm OH kề nhau nên saccarozơ đã phản ứng với $\text{Cu}(\text{OH})_2$ sinh ra phức đồng-saccarozơ tan có màu xanh lam.



2. Phản ứng thuỷ phân

Dung dịch saccarozơ không có tính khử nhưng khi đun nóng với axit thì tạo thành dung dịch có tính khử là do nó bị thuỷ phân thành glucozơ và fructozơ :



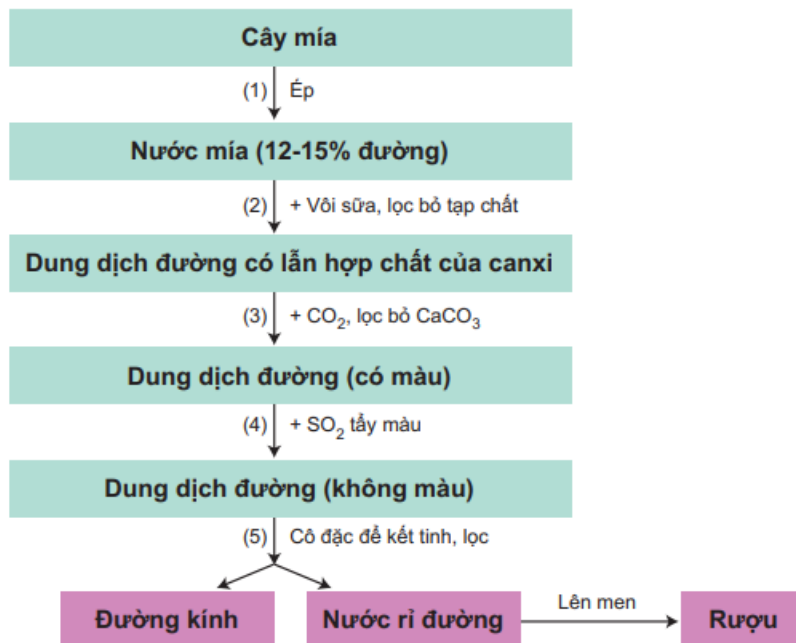
Trong cơ thể người, phản ứng này xảy ra nhờ enzym.

IV – ỨNG DỤNG VÀ SẢN XUẤT ĐƯỜNG SACCAROZO

1. Ứng dụng

Saccarozơ được dùng nhiều trong công nghiệp thực phẩm, để sản xuất bánh, kẹo, nước giải khát,... Trong công nghiệp dược phẩm để pha chế thuốc.

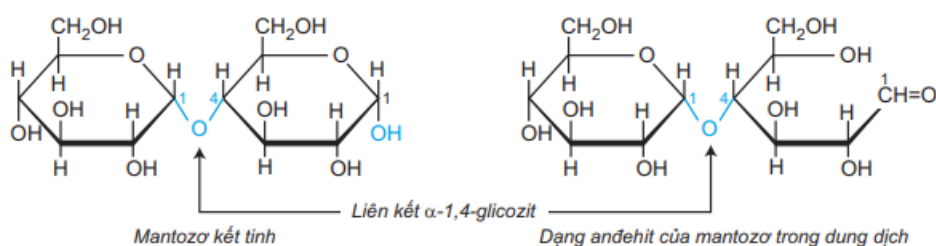
2. Sản xuất đường saccarozơ



V – ĐỒNG PHÂN CỦA SACCAROZO : MANTOZO

Trong số các đồng phân của saccarozơ, quan trọng nhất là mantozơ (còn gọi là đường mạch nha). Công thức phân tử C₁₂H₂₂O₁₁.

Ở trạng thái tinh thể, phân tử mantozơ gồm hai gốc glucosơ liên kết với nhau ở C₁ của gốc α- glucosơ này với C₄ của gốc α- glucosơ kia qua một nguyên tử oxi. Liên kết α-C₁-O-C₄ như thế được gọi là liên kết α-1,4- glicozit. Trong dung dịch, gốc α-glucosơ của mantozơ có thể mở vòng tạo ra nhóm CH=O :



Do cấu trúc như trên, mantozơ có 3 tính chất chính :

1. Tính chất của polioli giống saccarozơ : tác dụng với $\text{Cu}(\text{OH})_2$ cho phức đồng-mantozơ màu xanh lam.
2. Tính khử tương tự glucozơ, thí dụ, khử $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ và $\text{Cu}(\text{OH})_2$ khi đun nóng. Mantozơ thuộc loại disaccarit có tính khử.
3. Bị thủy phân khi có mặt xúc tác axit hoặc enzym sinh ra 2 phân tử glucozơ.

Mantozơ được điều chế bằng cách thủy phân tinh bột nhờ enzym amilaza (có trong mầm lúa). Phản ứng thủy phân này cũng xảy ra trong cơ thể người và động vật.



TINH BỘT

- Biết cấu trúc phân tử và tính chất của tinh bột.
- Biết sự chuyển hoá và sự tạo thành tinh bột.

I – TÍNH CHẤT VẬT LÝ VÀ TRẠNG THÁI TỰ NHIÊN

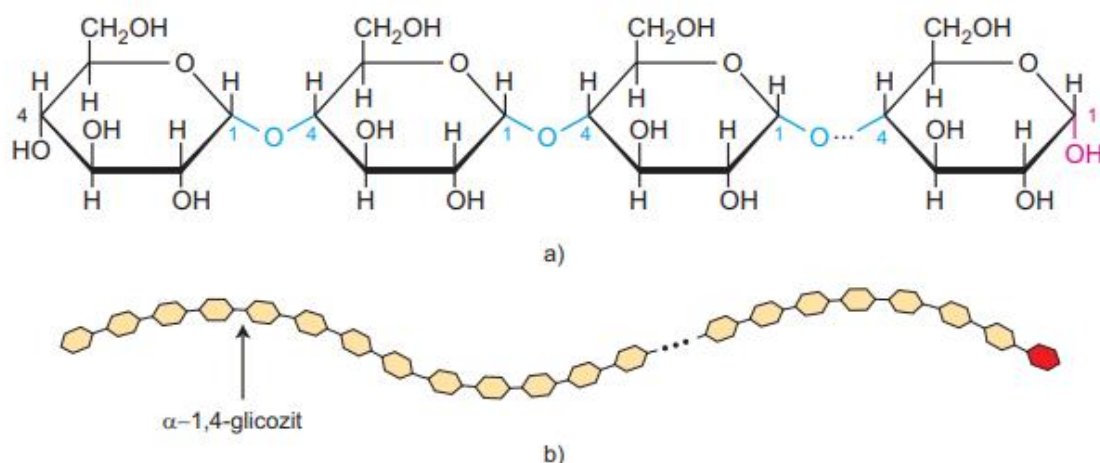
Tinh bột là chất rắn vô định hình, màu trắng, không tan trong nước nguội. Trong nước nóng từ 65°C trở lên, tinh bột chuyển thành dung dịch keo nhớt, gọi là hồ tinh bột.

Tinh bột có rất nhiều trong các loại hạt (gạo, mì, ngô,...), củ (khoai, sắn,...) và quả (táo, chuối,...). Hàm lượng tinh bột trong gạo khoảng 80%, trong ngô khoảng 70%, trong củ khoai tây tươi khoảng 20%.

II – CẤU TRÚC PHÂN TỬ

Tinh bột là hỗn hợp của hai polisaccarit : amilozơ và amilopectin. Cả hai đều có công thức phân tử là $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ trong đó $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ là gốc α -glucozơ.

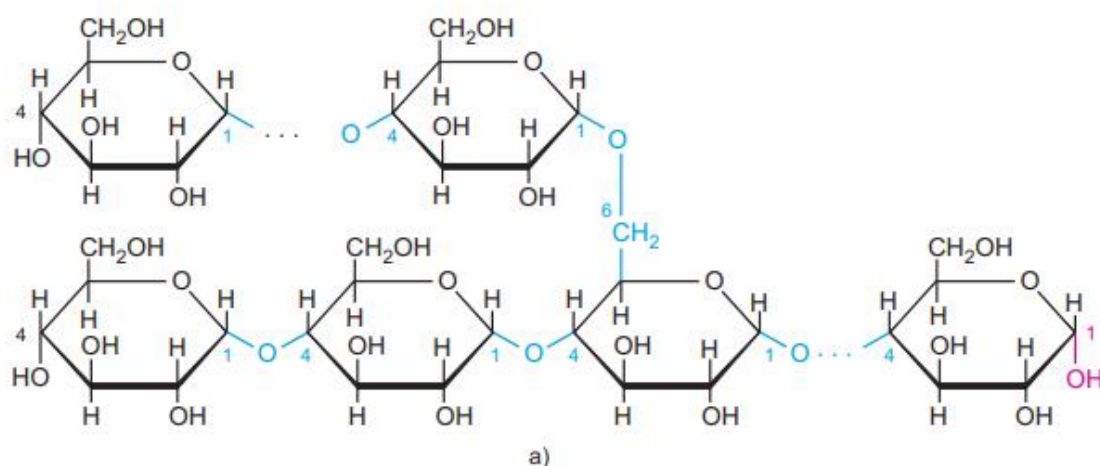
Amilozơ chiếm từ 20 – 30% khối lượng tinh bột. Trong phân tử amilozơ các gốc α -glucozơ nối với nhau bởi liên kết α -1,4-glicozit (hình 2.6a) tạo thành một chuỗi dài **không phân nhánh** (hình 2.6b). Phân tử khối của amilozơ vào khoảng 150.000 – 600.000 (ứng với n khoảng 1000 – 4000). Phân tử amilozơ không duỗi thẳng mà xoắn lại thành hình lò xo.



Hình 2.6. Phân tử amilozơ

- a) Các gốc α -glucozơ nối với nhau bởi liên kết α -1,4-glicozit ;
b) Mô hình phân tử amilozơ

Amilopectin chiếm khoảng 70 – 80% khối lượng tinh bột. Amilopectin có cấu tạo phân nhánh. Cứ khoảng 20 – 30 mắt xích α -glucozơ nối với nhau bởi liên kết α -1,4-glicozit thì tạo thành một chuỗi. Do có thêm liên kết từ C_1 của chuỗi này với C_6 của chuỗi kia qua nguyên tử O (gọi là liên kết α -1,6-glicozit) nên chuỗi bị **phân nhánh** như mô tả ở hình 2.7. Phân tử khối của amilopectin vào khoảng từ 300.000 – 3.000.000 (ứng với n từ 2000 đến 20.000).

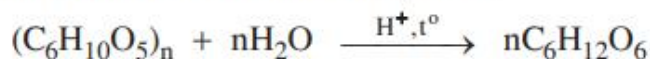


III – TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

1. Phản ứng thuỷ phân

a) Thuỷ phân nhờ xúc tác axit

Dung dịch tinh bột không có phản ứng tráng bạc nhưng sau khi đun nóng với axit vô cơ loãng ta được dung dịch có phản ứng tráng bạc. Nguyên nhân là do tinh bột bị thuỷ phân hoàn toàn cho glucozơ :



b) Thuỷ phân nhờ enzym

Phản ứng thuỷ phân tinh bột cũng xảy ra nhờ một số enzym. Nhờ enzym α - và β -amilaza (có trong nước bọt và trong mầm lúa) tinh bột bị thuỷ phân thành dextrin $(C_6H_{10}O_5)_x$ ($x < n$) rồi thành mantozơ, mantozơ bị thuỷ phân thành glucozơ nhờ enzym mantaza.

42

2. Phản ứng màu với dung dịch iot

Thí nghiệm : Nhỏ dung dịch iot vào ống nghiệm đựng dung dịch hồ tinh bột hoặc vào mặt cắt của củ khoai lang.

Hiện tượng : Dung dịch hồ tinh bột đựng trong ống nghiệm cũng như mặt cắt củ khoai lang đều nhuộm màu xanh tím. Khi đun nóng, màu xanh tím biến mất, khi để nguội màu xanh tím lại xuất hiện.

Giải thích : Phân tử tinh bột hấp phụ iot tạo ra màu xanh tím. Khi đun nóng, iot bị giải phóng ra khỏi phân tử tinh bột làm mất màu xanh tím đó. Khi để nguội, iot bị hấp phụ trở lại làm dung dịch có màu xanh tím. Phản ứng này được dùng để nhận ra tinh bột bằng iot và ngược lại.

IV – SỰ CHUYỂN HOÁ TINH BỘT TRONG CƠ THỂ

Tinh bột trong các loại lương thực là một trong những thức ăn cơ bản của con người. Khi ta ăn, tinh bột bị thuỷ phân nhờ enzym amilaza có trong nước bọt thành dextrin, rồi thành mantozơ. Ở ruột, enzym mantaza giúp cho việc thuỷ phân mantozơ thành glucozơ. Glucozơ được hấp thụ qua thành mao trạng ruột vào máu. Trong máu nồng độ glucozơ không đổi khoảng 0,1%. Lượng glucozơ dư được chuyển về gan : ở đây glucozơ hợp lại nhờ enzym thành glicogen (còn gọi là tinh bột động vật) dự trữ cho cơ thể. Khi nồng độ glucozơ trong máu giảm xuống dưới 0,1%, glicogen ở gan lại bị thuỷ phân thành glucozơ và theo đường máu chuyển đến các mô trong cơ thể. Tại các mô, glucozơ bị oxi hoá chậm qua các phản ứng phức tạp nhờ enzym thành CO_2 và H_2O , đồng thời giải phóng năng lượng cho cơ thể hoạt động. Sự chuyển hoá tinh bột trong cơ thể được biểu diễn bởi sơ đồ sau :

4. Giải thích các hiện tượng sau :
- a) Khi ăn cơm, nếu nhai kĩ sẽ thấy vị ngọt.
 - b) Miếng cơm cháy vàng ở đáy nồi hơi ngọt hơn cơm ở phía trên.
 - c) Nhỏ vài giọt dung dịch I_2 vào mặt mới cắt của quả chuối xanh thấy có màu xanh lục.
5. Từ 10 kg gạo nếp (chứa 80% tinh bột), khi lên men sẽ thu được bao nhiêu lít ancol etylic nguyên chất ? Biết rằng hiệu suất của quá trình lên men đạt 80% và ancol etylic có khối lượng riêng $D = 0,789 \text{ g/ml}$.