

Углеводы-природные
вещества, которые в
соответствии с химической
классификацией являются
полиоксиальдегидами или
полиоксикетонами, либо
продуктами их конденсации

Общая формула – $C_n(H_2O)_m$

Глюкоза: $C_6H_{12}O_6$ ИЛИ

$C_6(H_2O)_6$

Углеводы составляют до

- 80% сухого вещества

массы растений

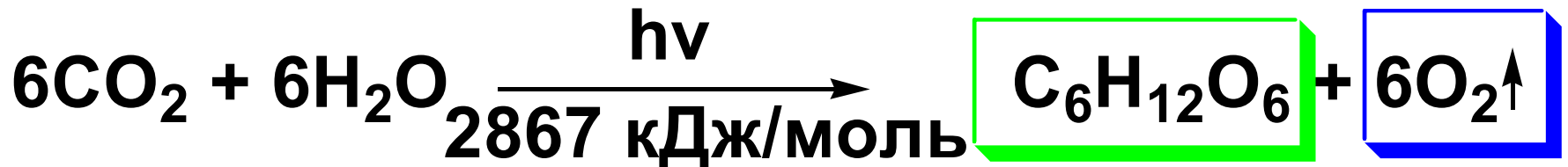
-2% сухого вещества

массы ЖИВОТНЫХ

Животные организмы не способны синтезировать **углеводы** и получают их с различными пищевыми продуктами растительного происхождения.

Растения образуют их в процессе реакции фотосинтеза, осуществляемого за счет солнечной энергии с участием зеленого пигмента растений –

хлорофилла:



Применение углеводов

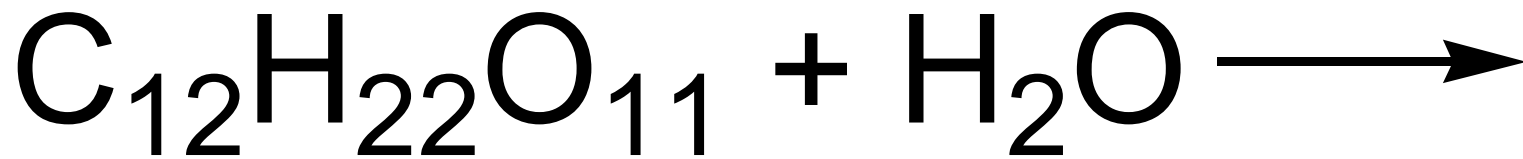
- 1) Сырье для волокна – **хлопок, лен, вискоза;**
- 2) строительные материалы и топливо – **древесина**
- 3) питательные вещества – **сахароза, крахмал.**

Углеводы делят на 3 группы:

1) Моносахариды или монозы - не подвергнутся гидролизу и не распадаются на более простые сахара;

2) Олигосахариды - при гидролизе распадаются на несколько моносахаридов

пример: **дисахариды** –
на 2 моносахарида



сахароза



глюкоза

фруктоза

3). Полисахариды – высокомолекулярные вещества, распадающиеся при гидролизе на n молекул моносахаридов .



целлюлоза



ГЛЮКОЗА

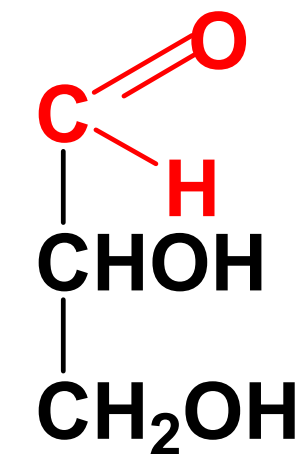
Моносахариды

Классификация

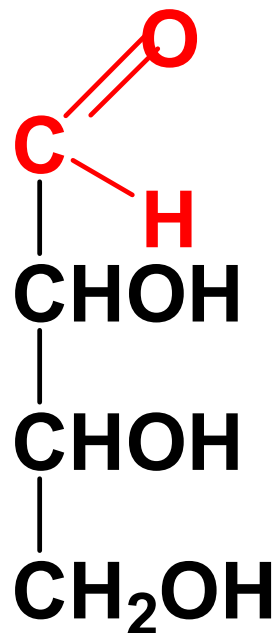
1) В зависимости от функциональной группы - моносахариды могут быть **альдегидо-** или **кетоноспиртами**.

Моносахариды, содержащие альдегидную группу **называются альдозами**,
кетонную группу – **кетозами**.

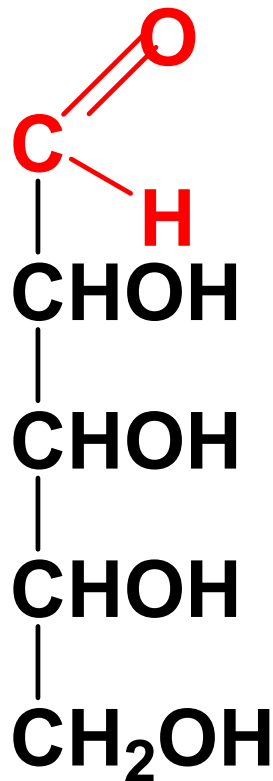
2) В зависимости от числа атомов углерода в молекуле различают **биозы, триозы, тетрозы, пентозы, гексозы, гептозы** и т.д.



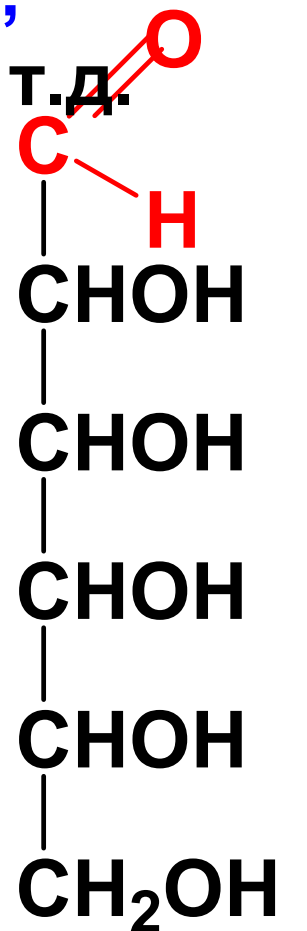
альдо-
триоза



альдо-
тетроза

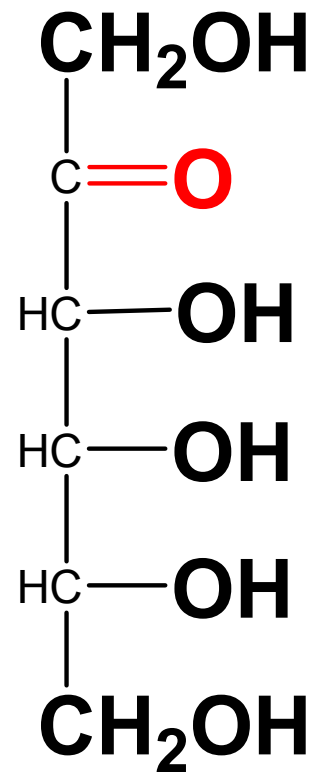
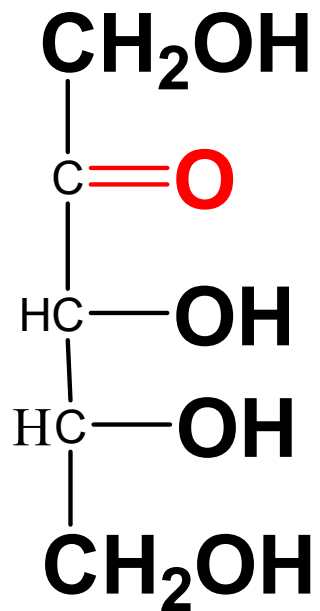


альдо-
пентоза



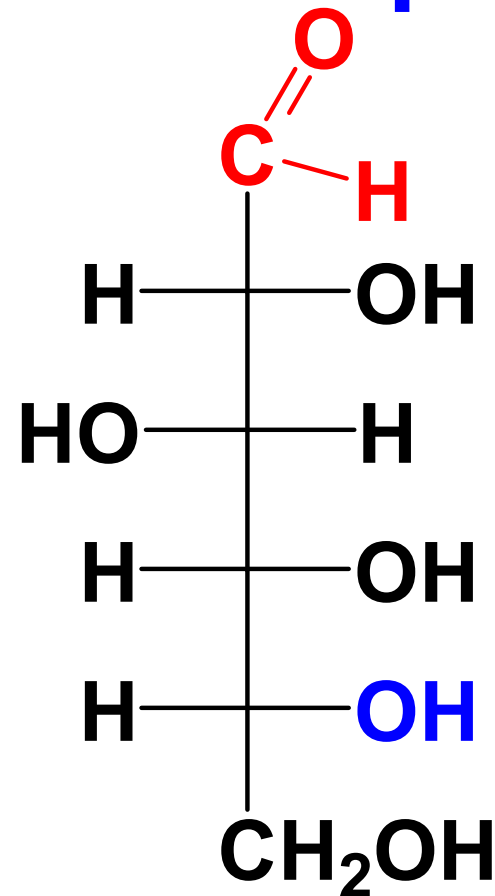
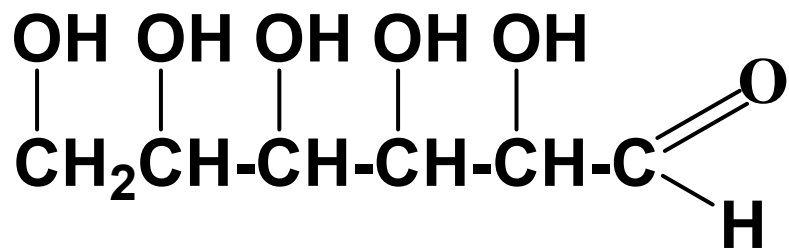
альдо-
гексоза

Кетозы



Немецкий химик **Э.Фишер** для изображения углеводов предложил проекционные формулы, которые отражают их

пространственное строение – оксоформа

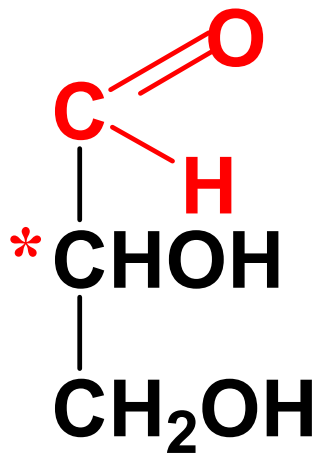


Все **МОНОЗЫ** содержат
асимметрические (четыре
разных заместителя) атомы
углерода и существуют в виде
нескольких **ОПТИЧЕСКИХ**
(пространственных) изомеров.

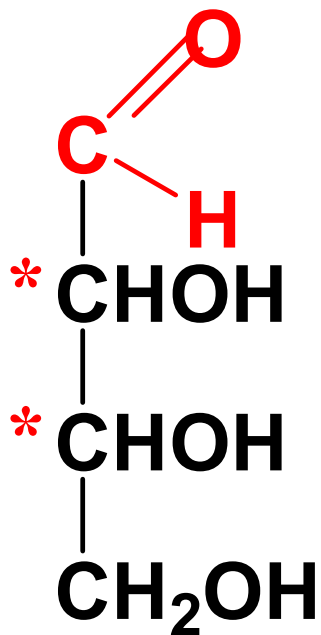
Согласно формуле Фишера:

$$N=2^n$$

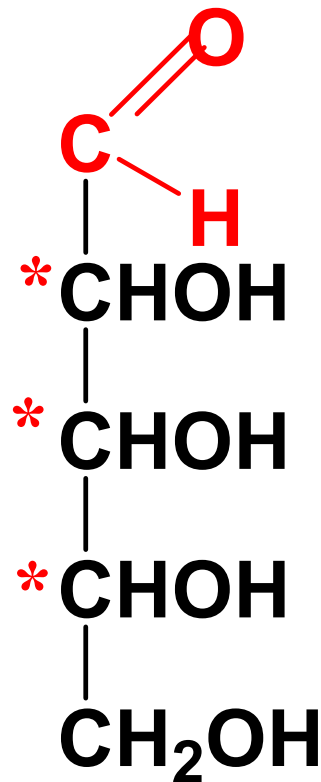
где **n** – число асимметрических
атомов углерода.



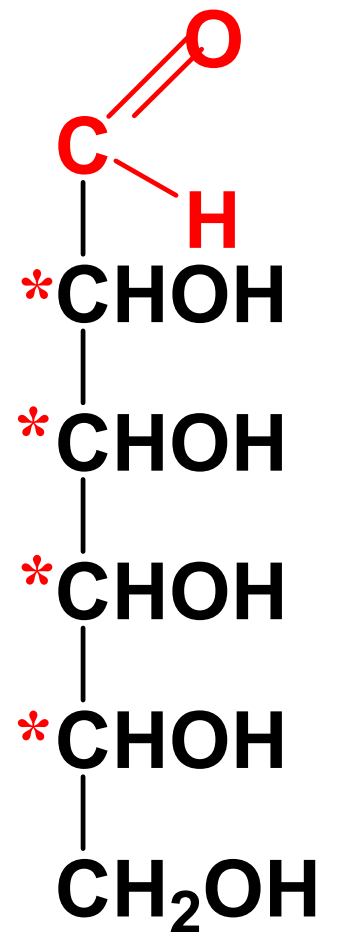
альдо-
триоза



альдо-
тетроза



альдо-
пентоза

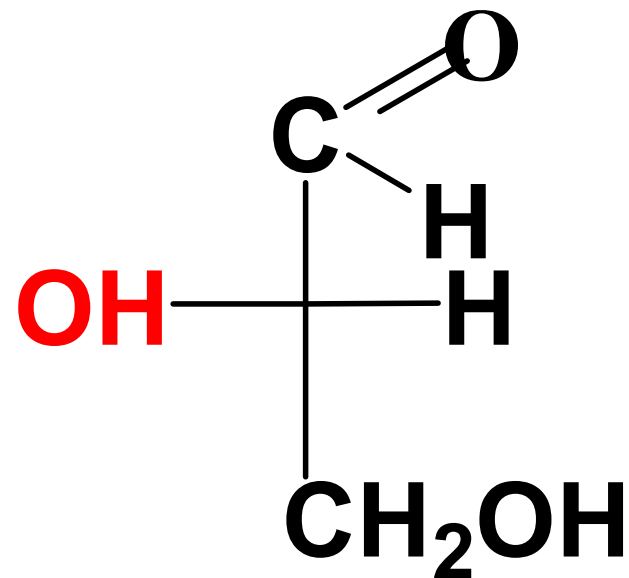
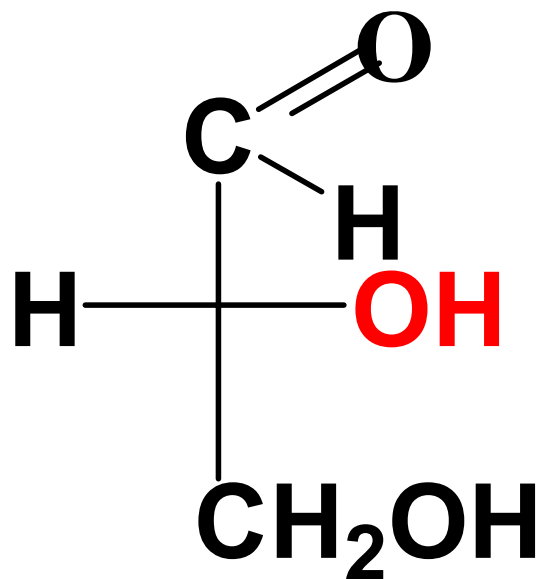


альдо-
гексоза

Для всех **моноз** установлены **относительные конфигурации**, т.е. пространственное расположение **гидроксильных групп** у асимметрических атомов углерода относительно конфигурации **D-глицеринового альдегида**.

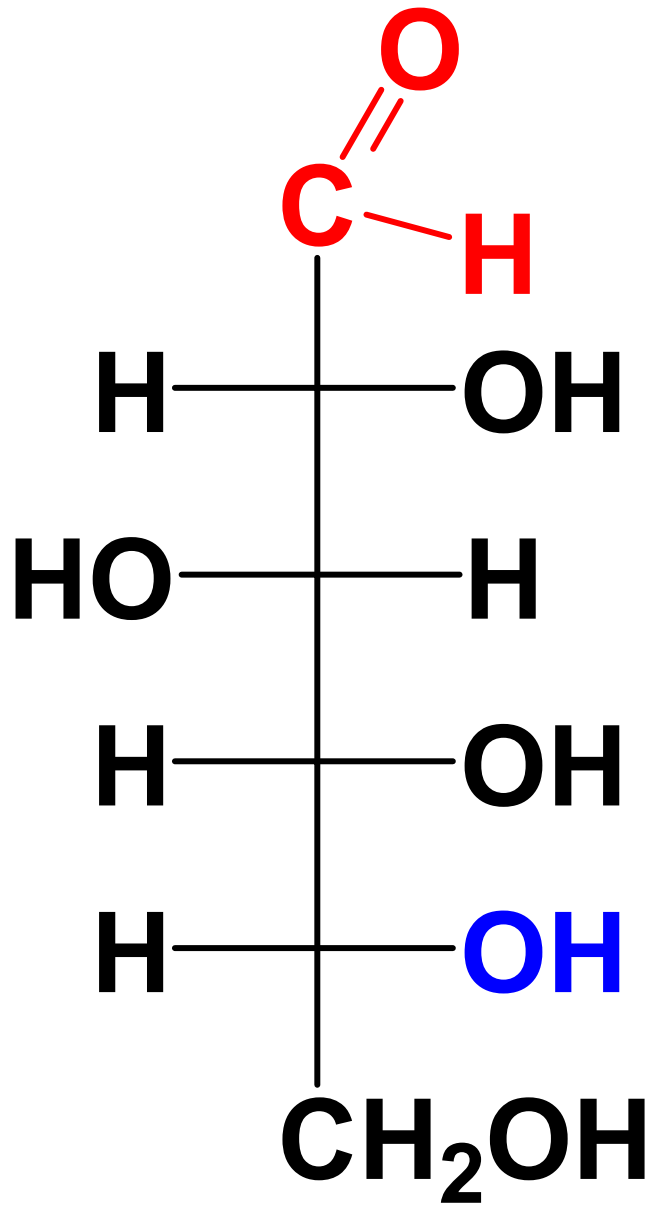
Принадлежность моносахарида к тому или иному генетическому ряду определяется по конфигурации его последнего, считая от альдегидной группы, асимметрического атома углерода.

Если она соответствует конфигурации **D-глицеринового альдегида** (НО-группа стоит справа от вертикальной линии), то моноза относится к **D-ряду**. Если НО-группа стоит слева, то соответствует конфигурации **L-глицеринового альдегида**, и моноза относится к **L –ряду**.

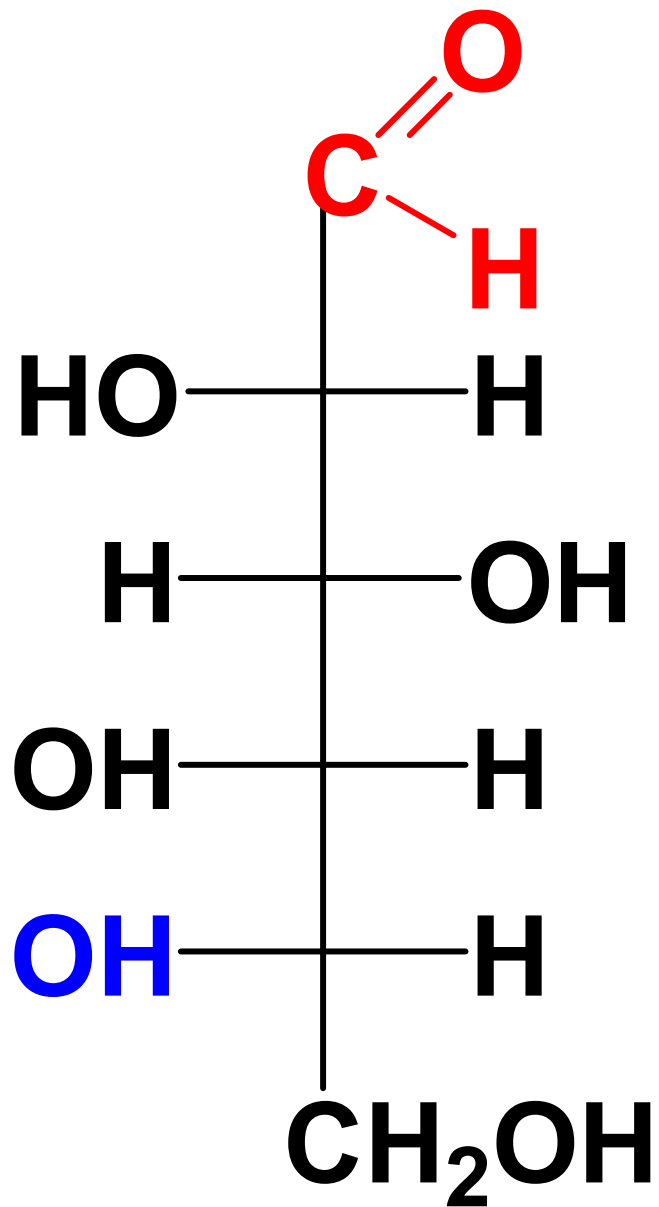


D-глицериновый альдегид

L

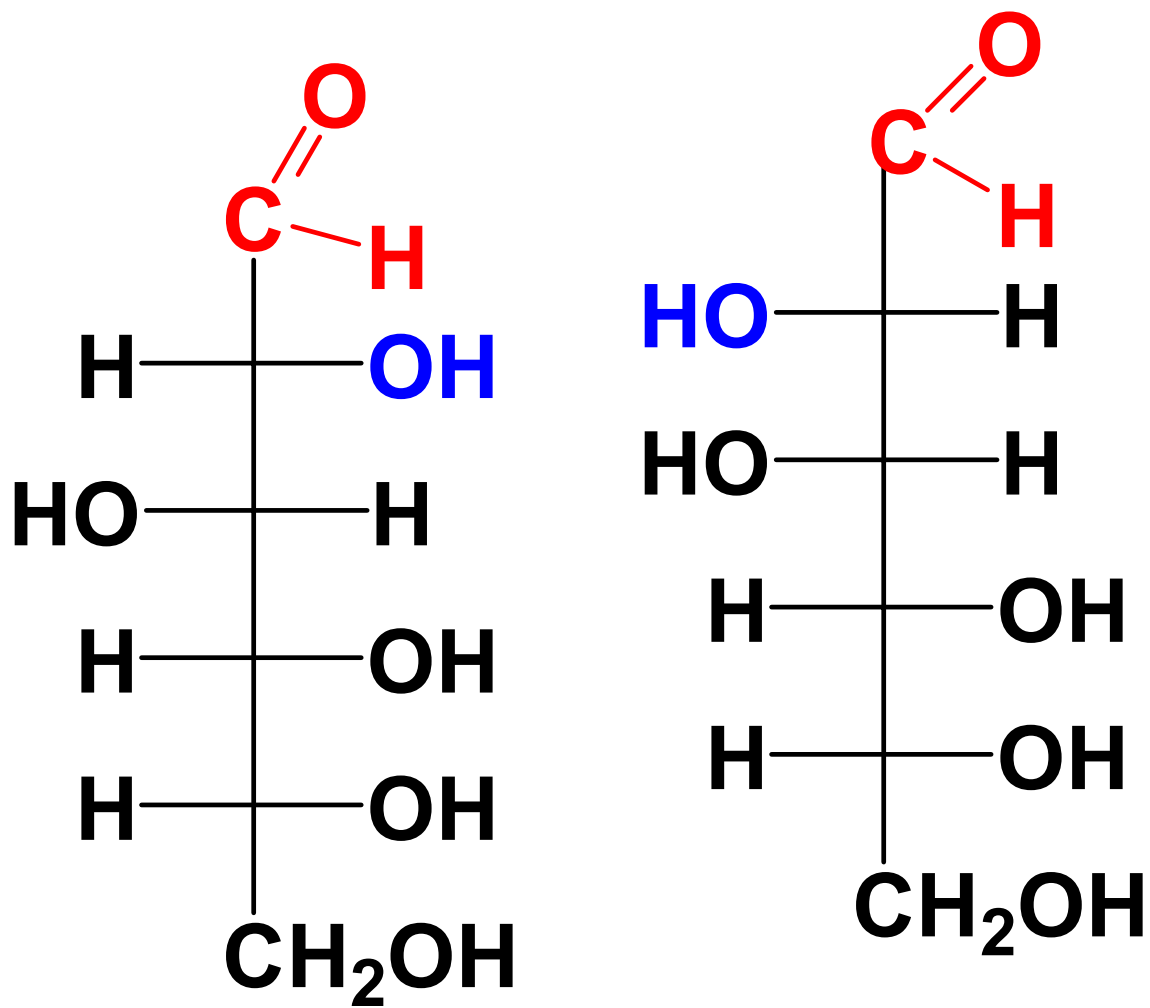


D-глюкоза



L-глюкоза

Альдозы, отличающиеся друг от друга конфигурацией лишь одного асимметрического атома углерода, называются эпимерами (D-глюкоза и D-манноза).



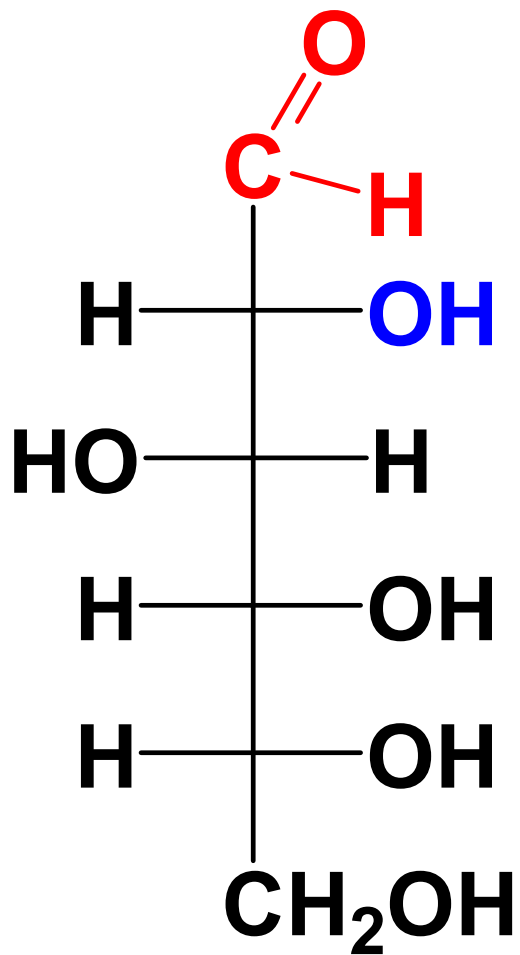
глюкоза

манноза

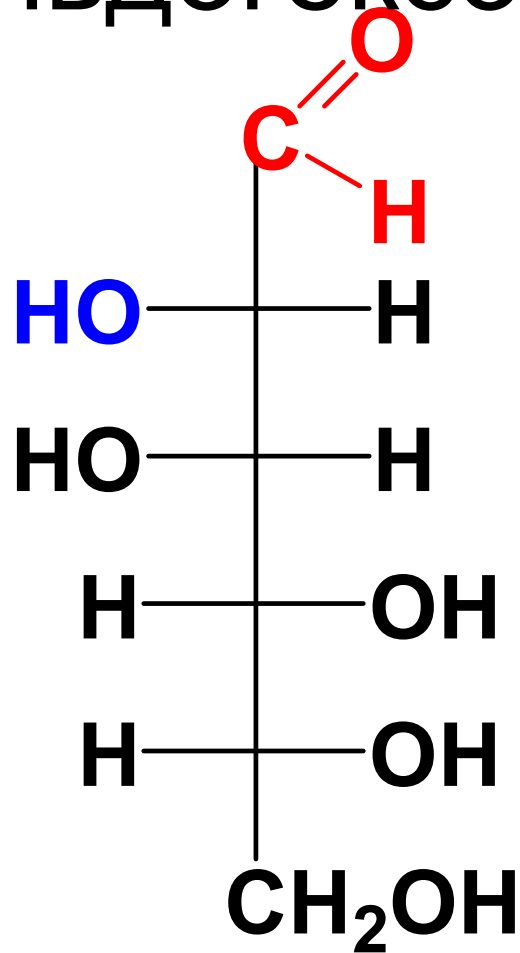
эпимеры

**В природе распространены
D-пентозы и D-гексозы. Названия
моносахаридов тривиальные**

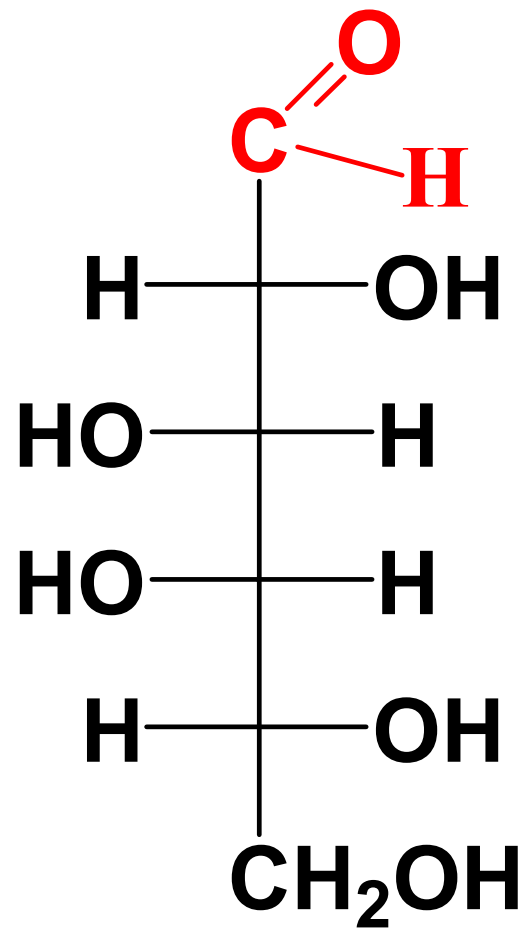
Альдогексозы



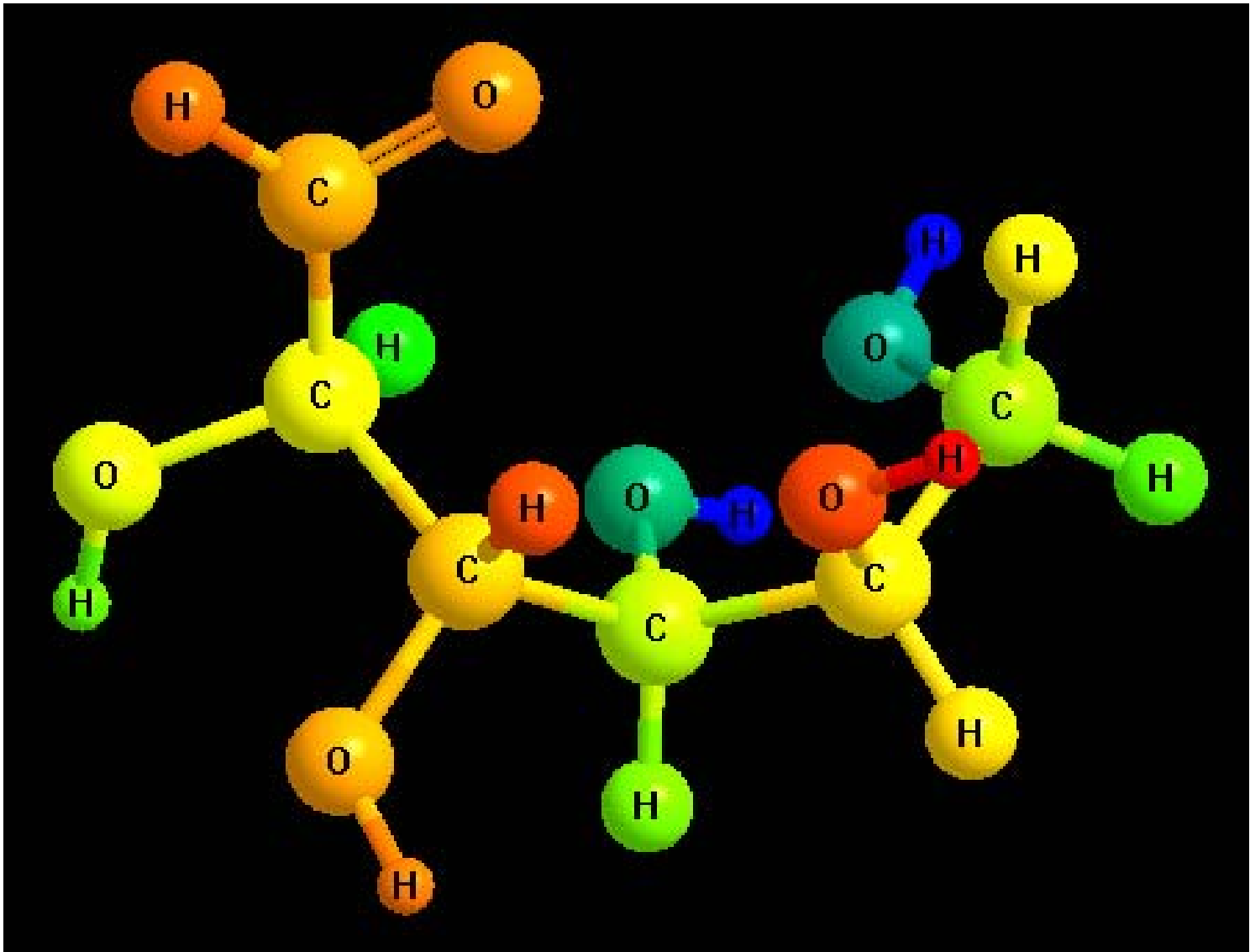
глюкоза



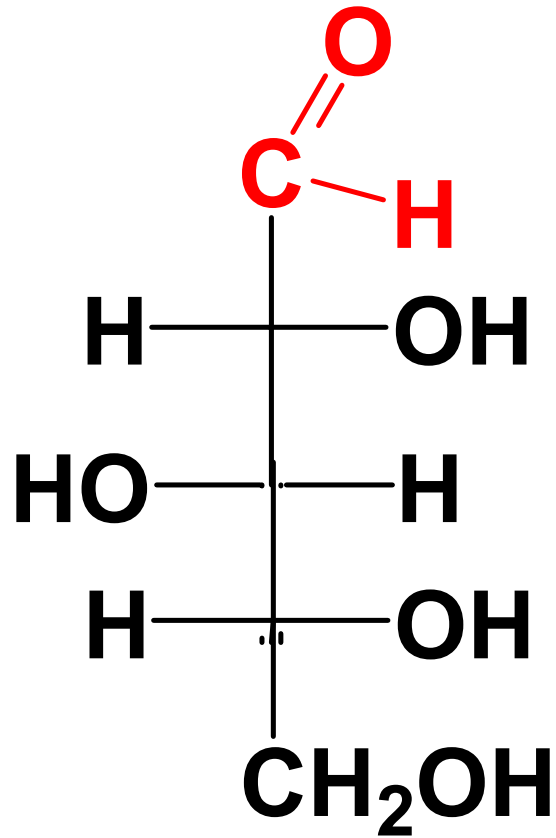
манноза



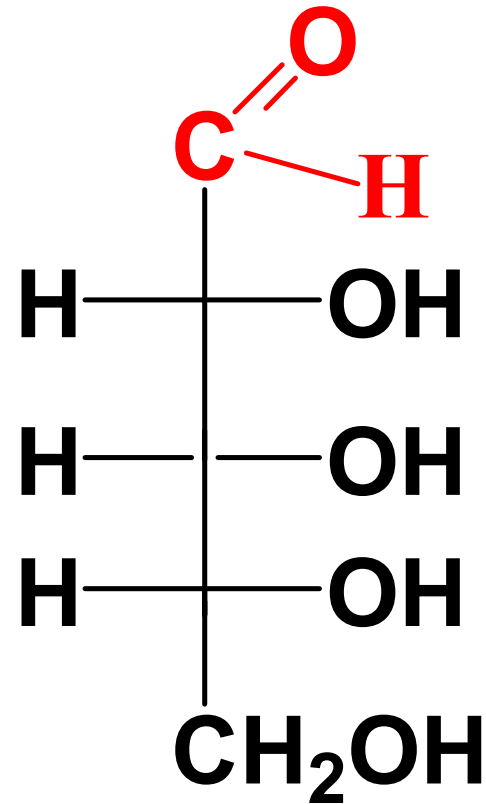
галактоза



Альдопентозы

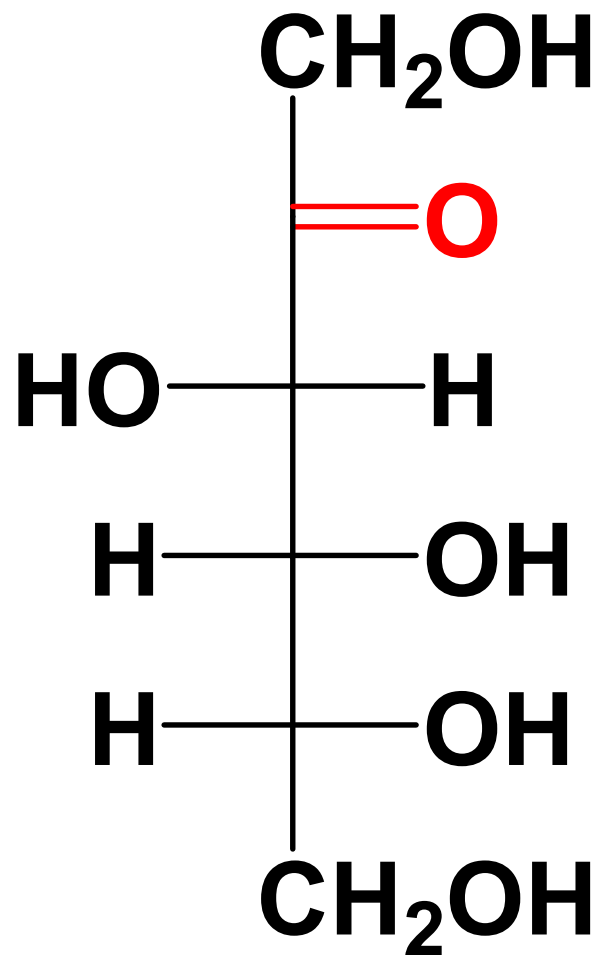


ксилоза



рибоза

Кетогексоза



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:

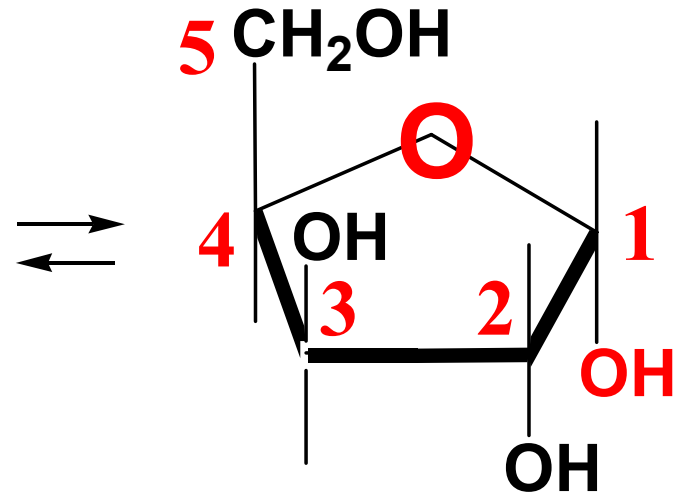
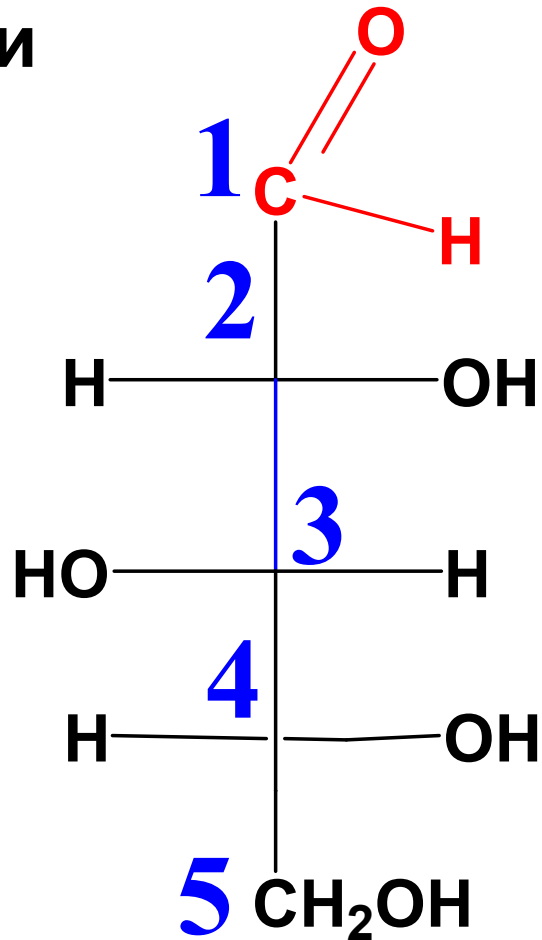
1) альдегидо- и кетоспиртов-
оксоформа

2) внутренних циклических
полуацеталей – **циклическая форма**.

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

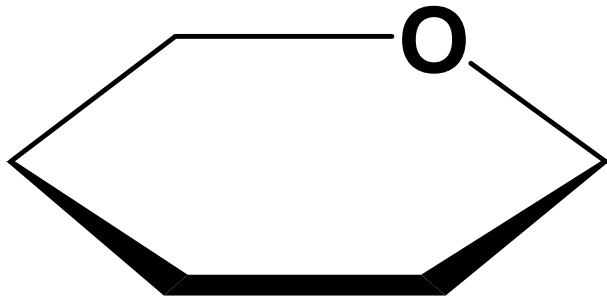
двойное строение моносахаридов:

в кристаллическом состоянии моносахариды имеют **циклическое** строение, а в растворах могут быть **циклическими** и **открытыми** оксо-формами

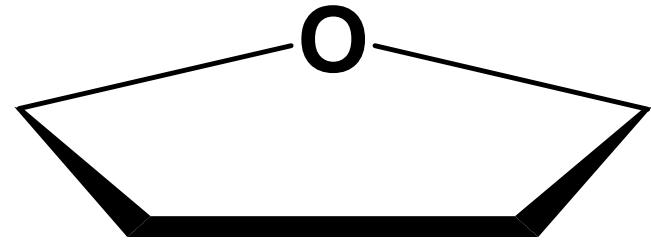


D-ксилоза

Для циклических форм
моносахаридов приняты формулы
Хеуорса: пиранозный и фуранозный
ЦИКЛЫ



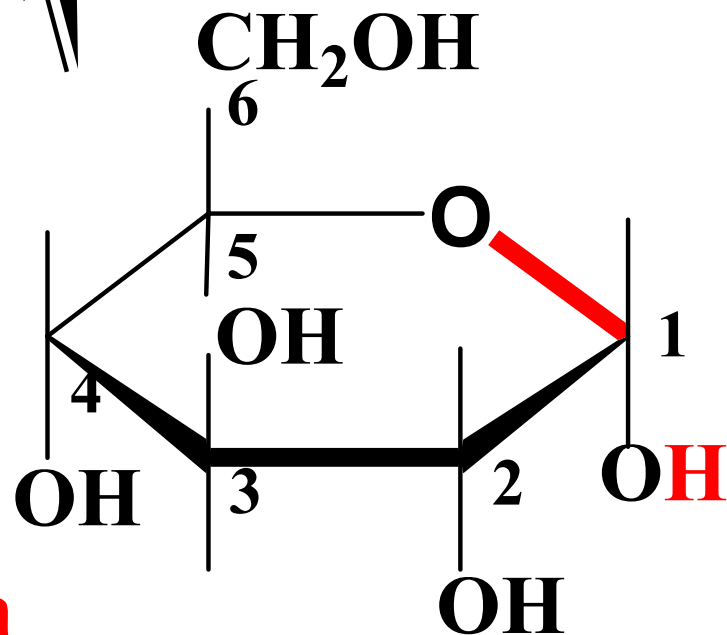
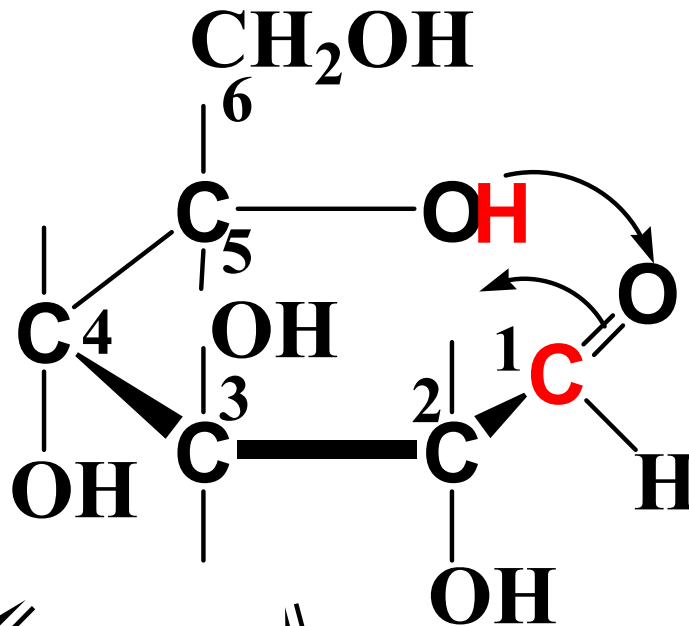
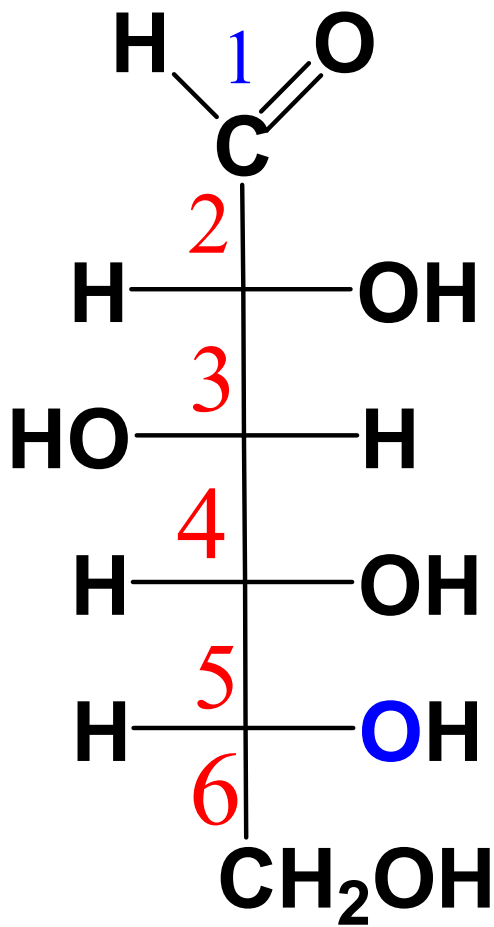
**пиранозный
цикл**



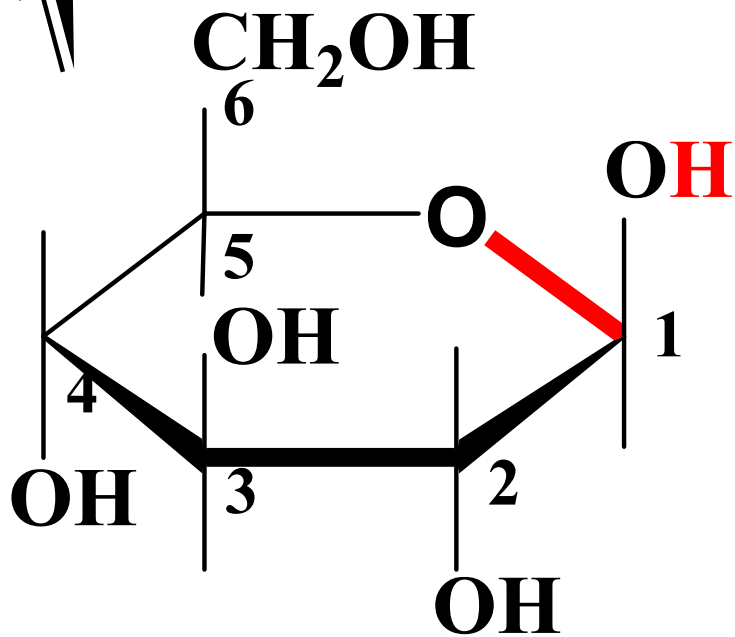
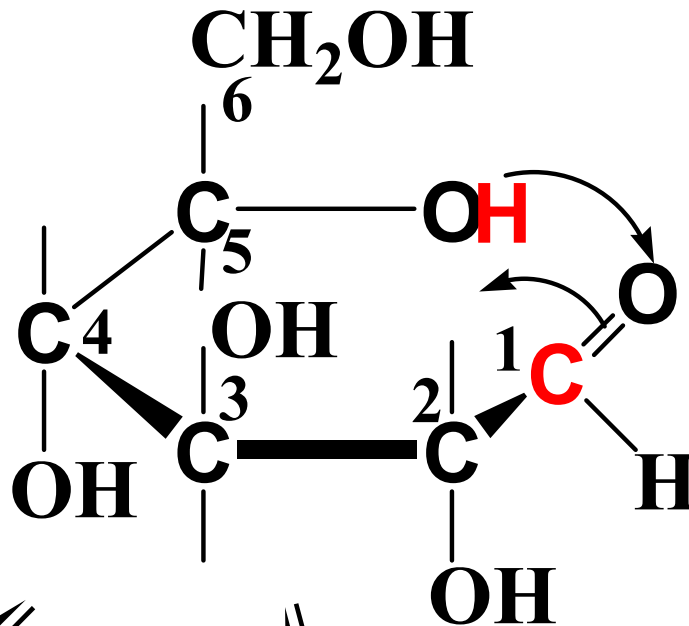
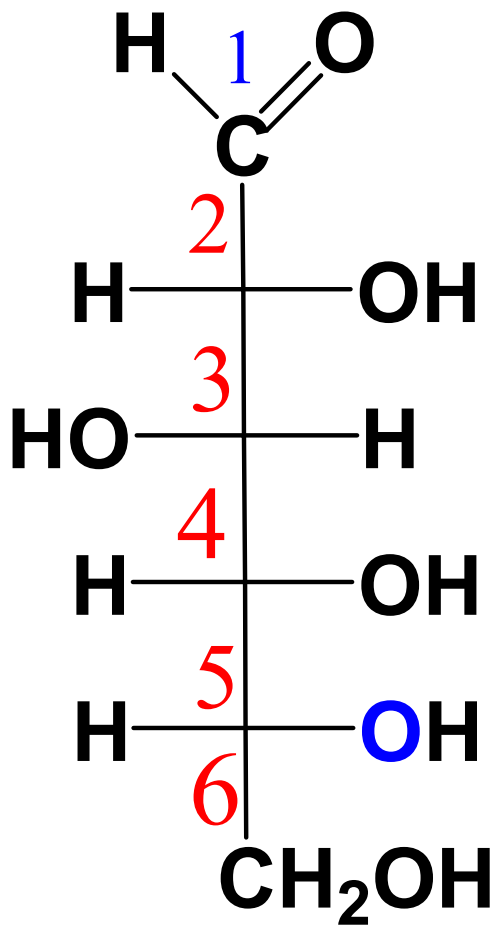
фуранозный цикл

Циклические формы альдогексоз
образуются при взаимодействии
альдегидной группы с НО-группой
у C_5 или C_4 –атома.

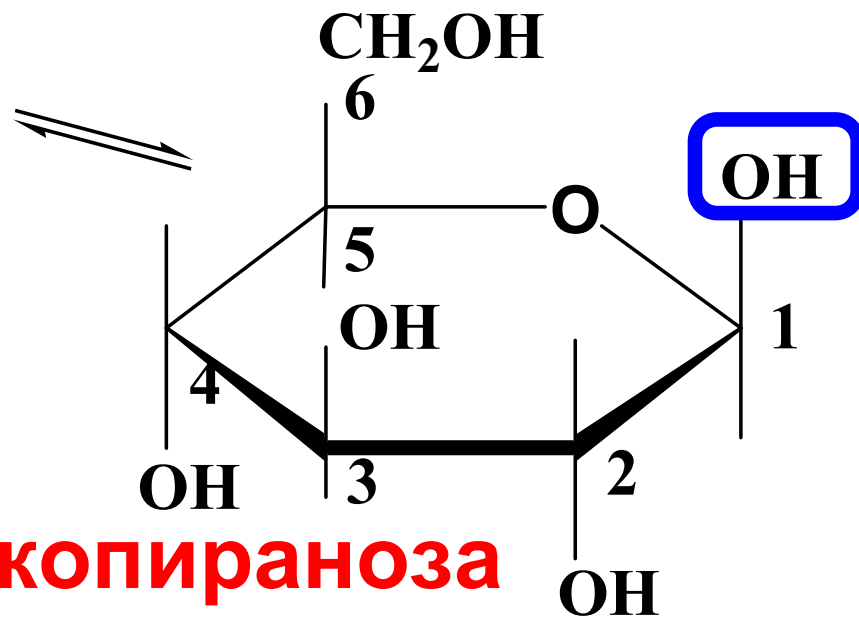
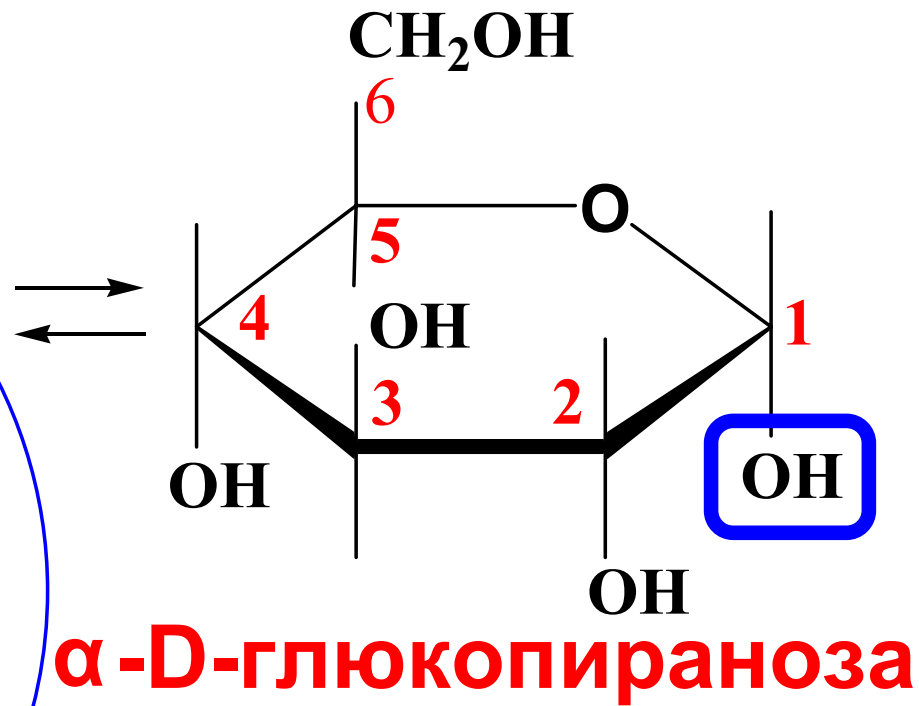
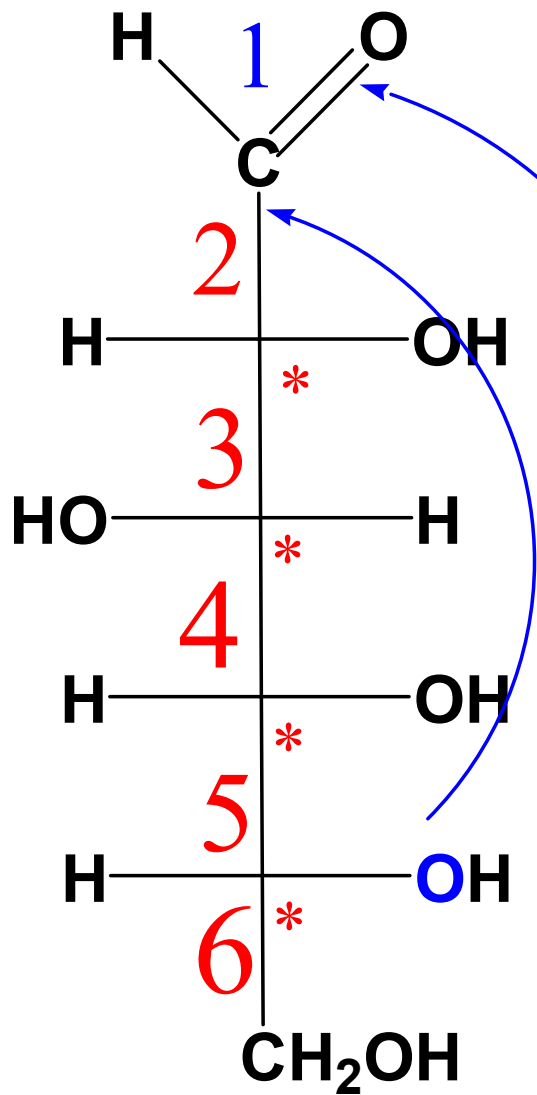
При взаимодействии альдегидной
группы с НО-группой при C_5
образуется
шестичленный цикл – пиранозная
форма.



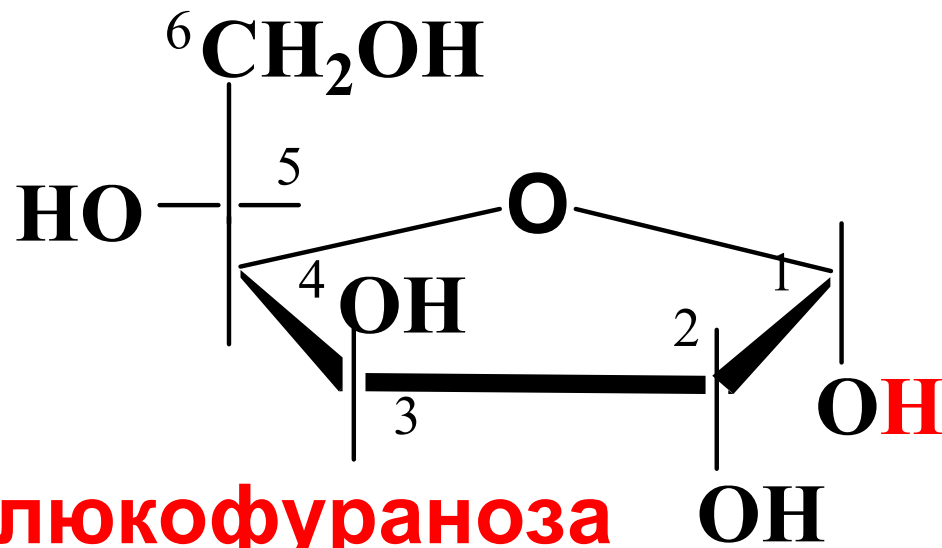
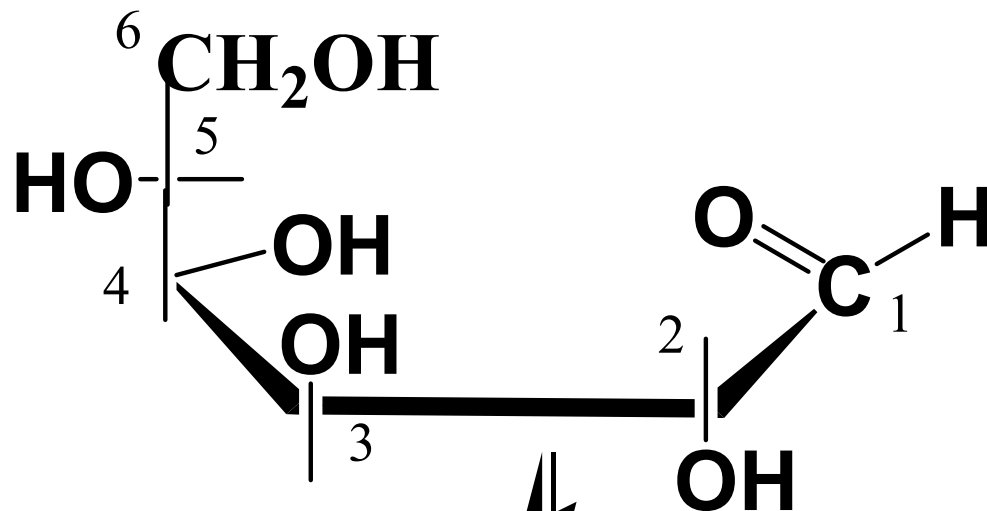
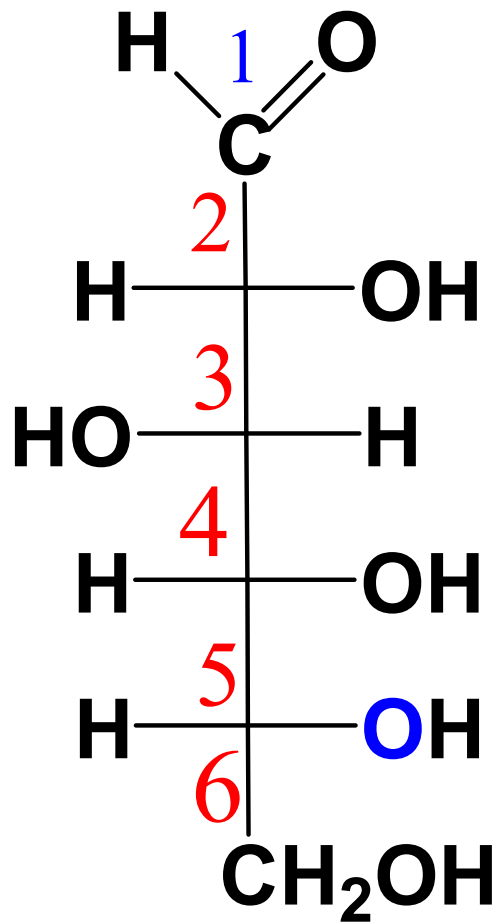
α -D-глюкоза



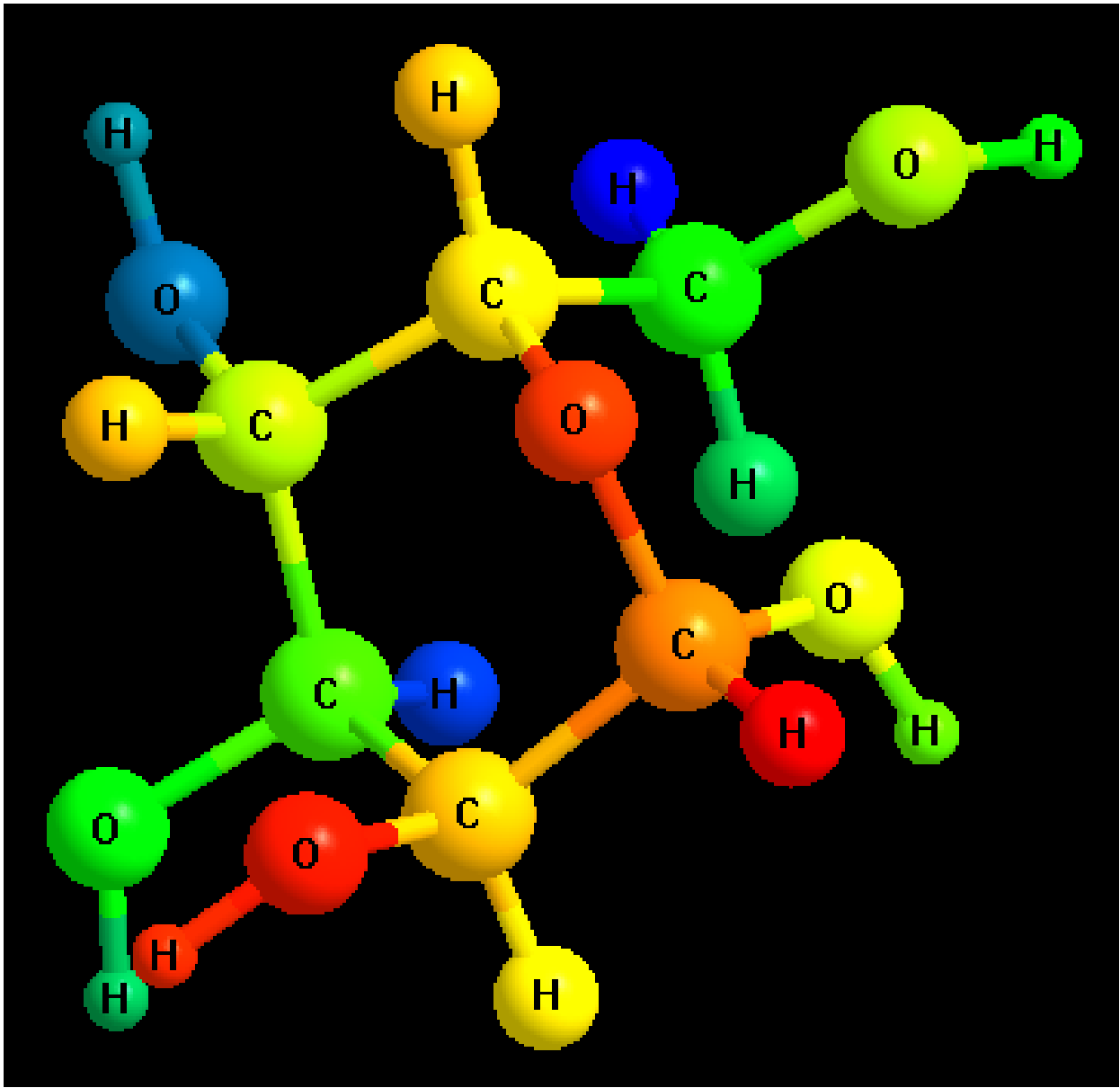
β-D-глюкоза



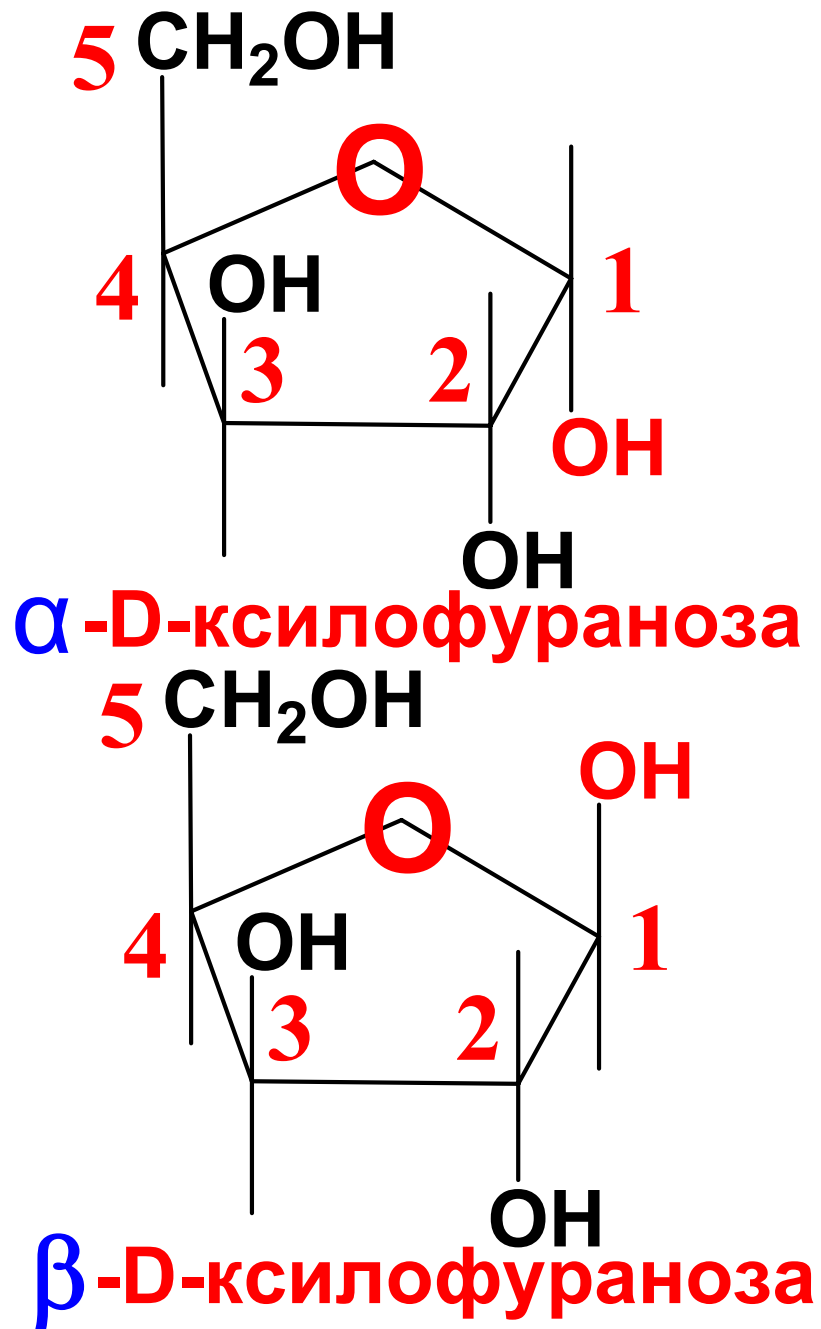
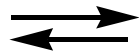
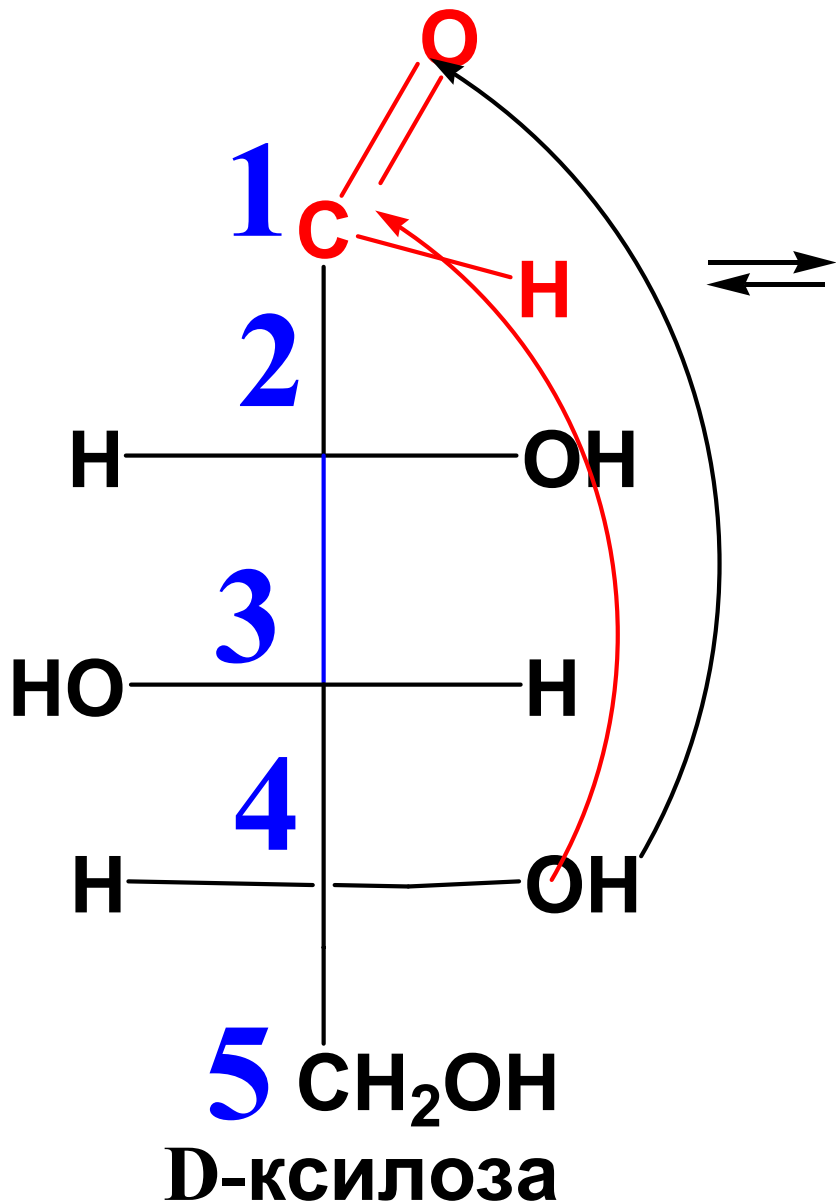
При взаимодействии альдегидной группы с **НО-** группой при **C₄** образуется пятичленный цикл – **фуранозная** форма-более напряженный цикл- легче чем пиранозный расщепляется в оксоформу.

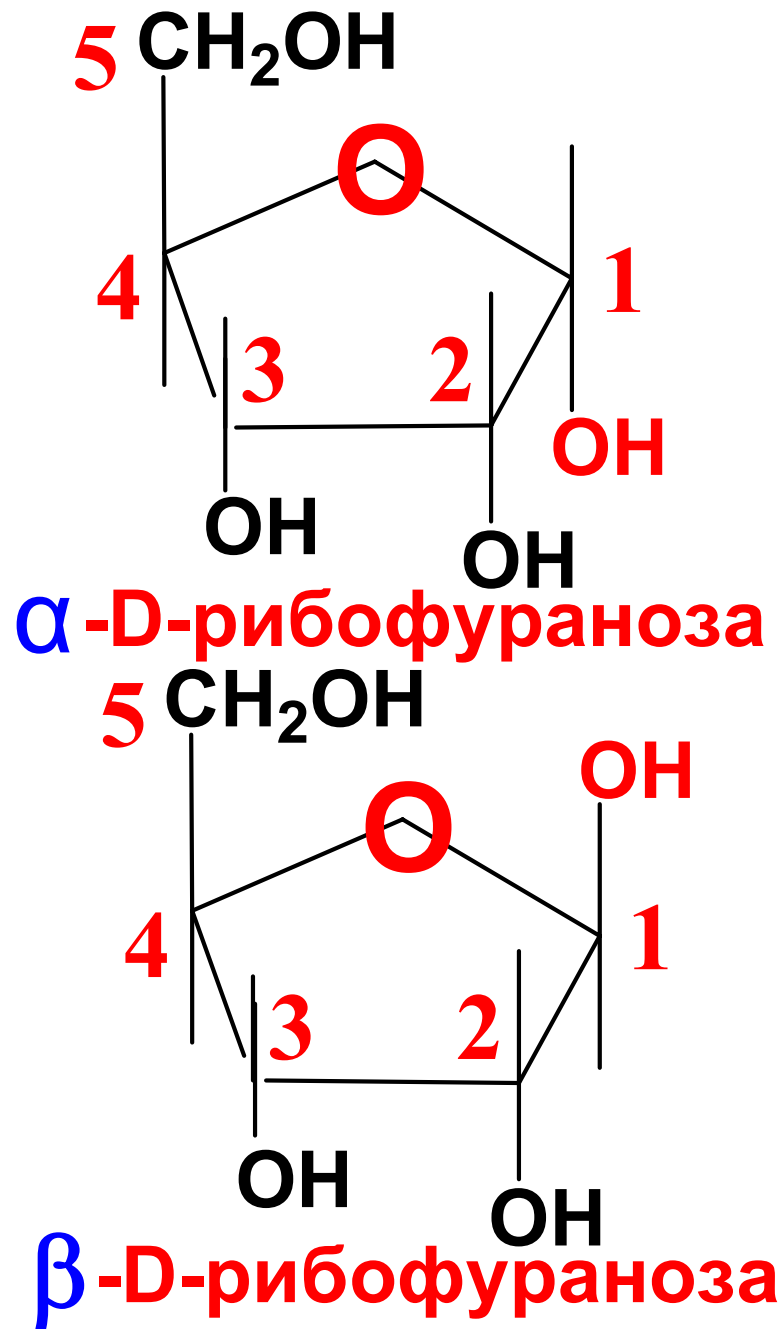
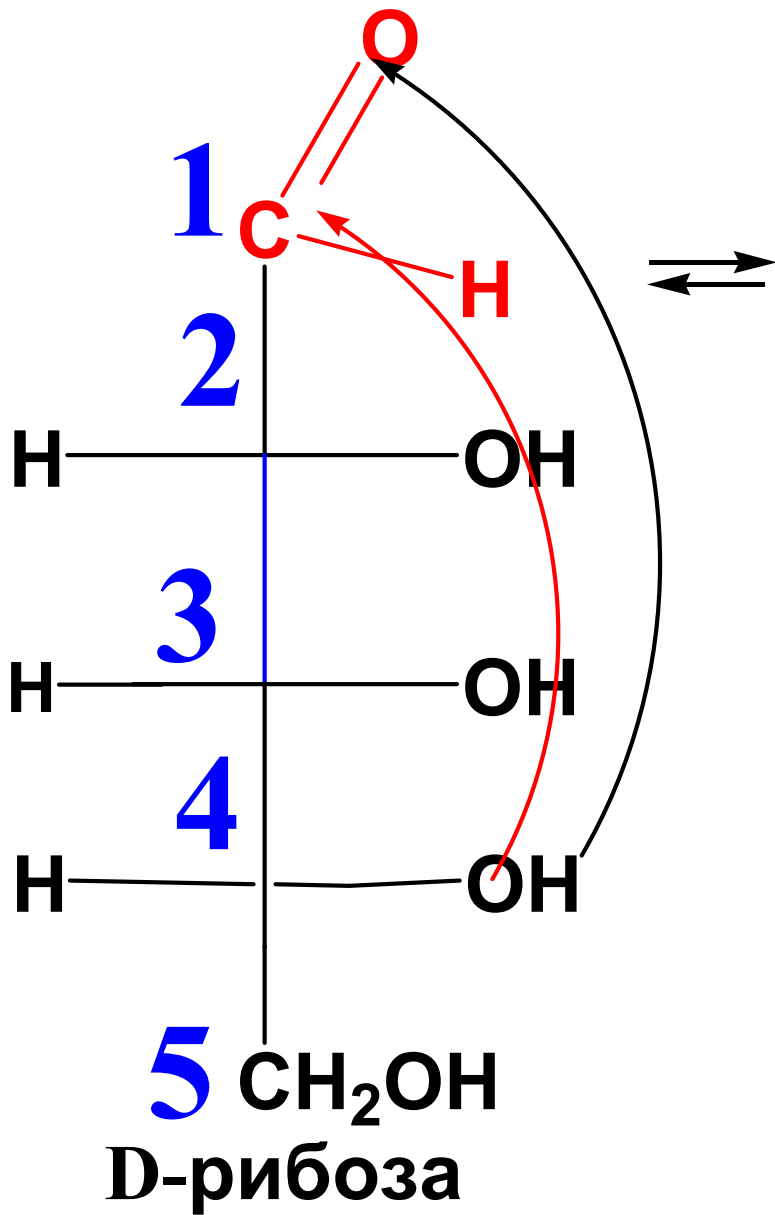


α -D-глюкофураноза



Циклические формы альдопентоз

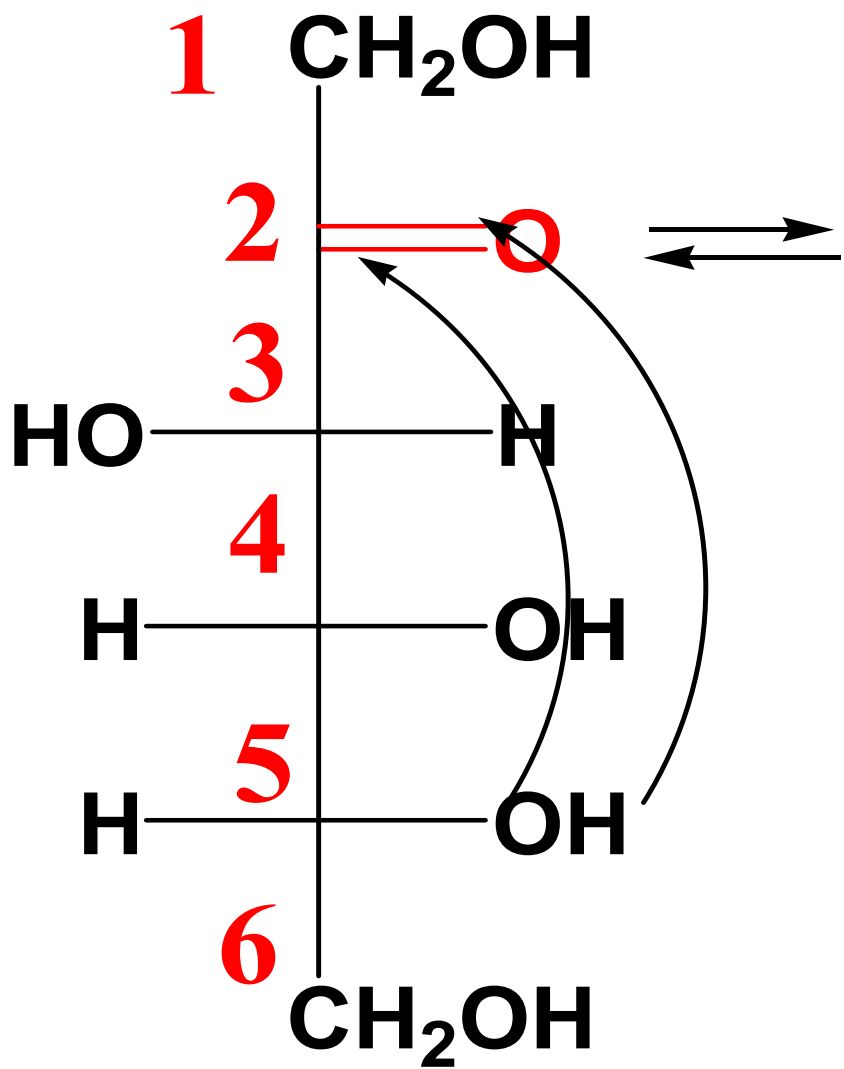




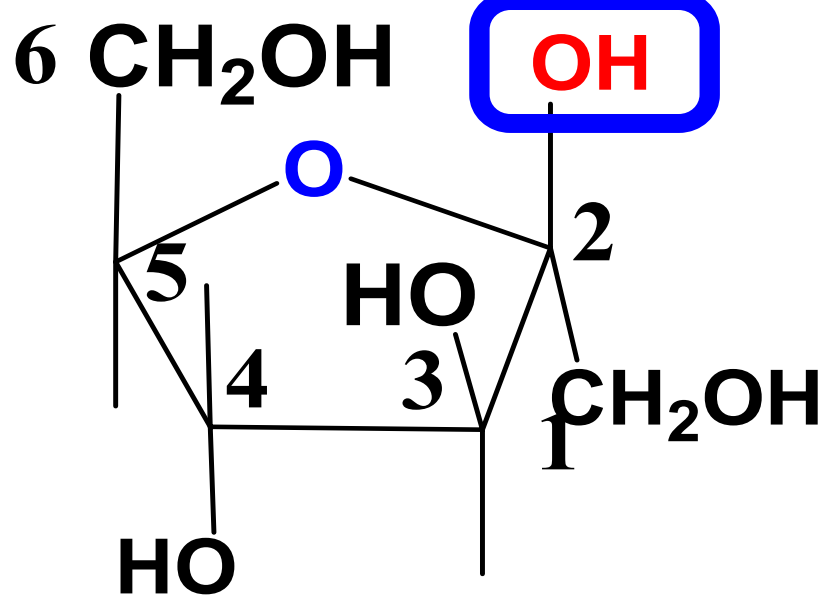
Задание:

**привести циклические
формы
маннозы и галактозы**

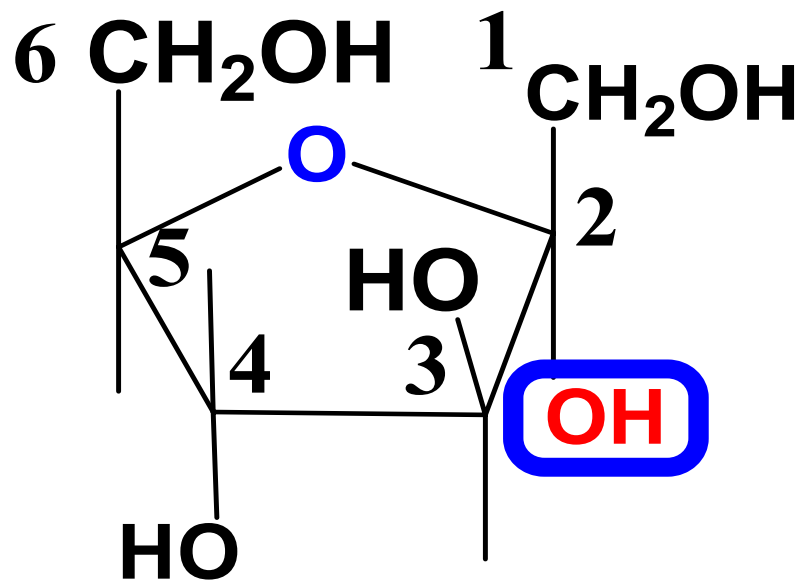
Карбонильная группа, присоединяя протон, превращается в **полуацетальный (гликозидный) гидроксил**. В результате циклическая форма углевода, помимо D и L-изомеров, образует **α - и β -формы, которые называют аномерами**. В циклических формах моноз на один асимметрический атом C больше, чем в открытых, поэтому у них в 2 раза большее число оптических изомеров (за счет **α - и β -форм**).



фруктоза



β-D-фруктофураноза



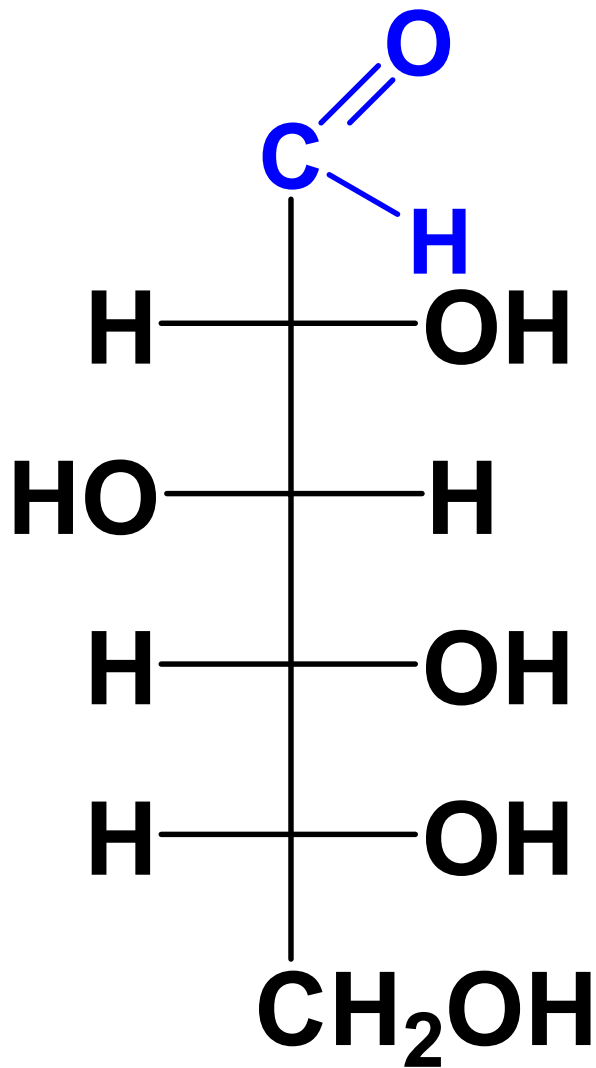
α-D-фруктоза

Химические свойства моносахаридов.

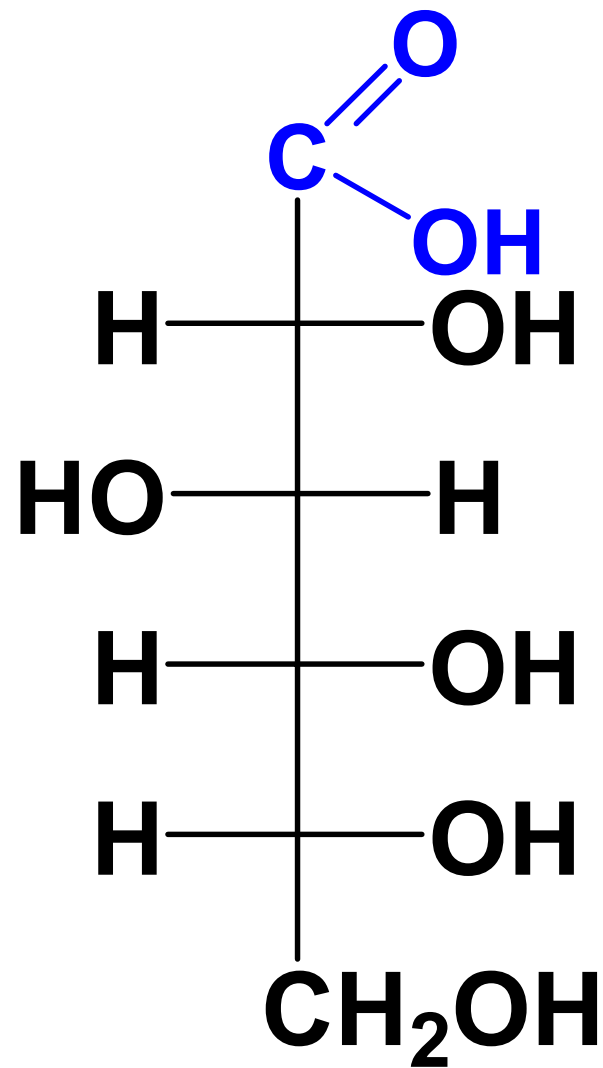
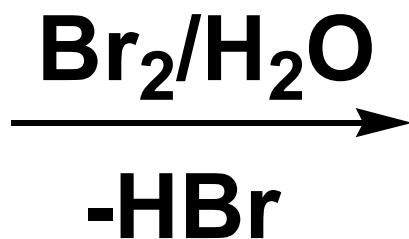
1. РЕАКЦИИ ПО КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЕ

1) Окисление

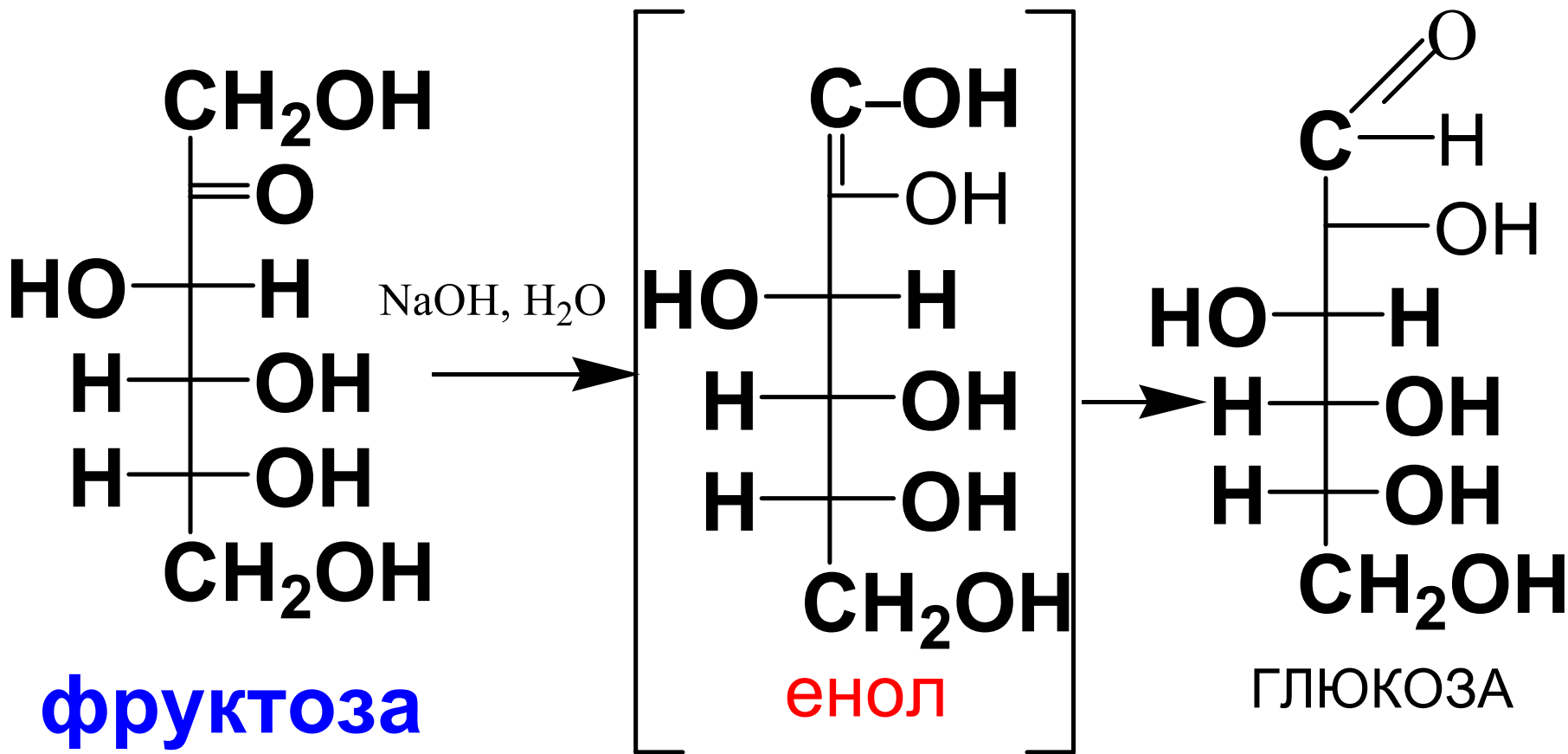
Мягкое окисление ведет к
альдоновым кислотам



глюкоза

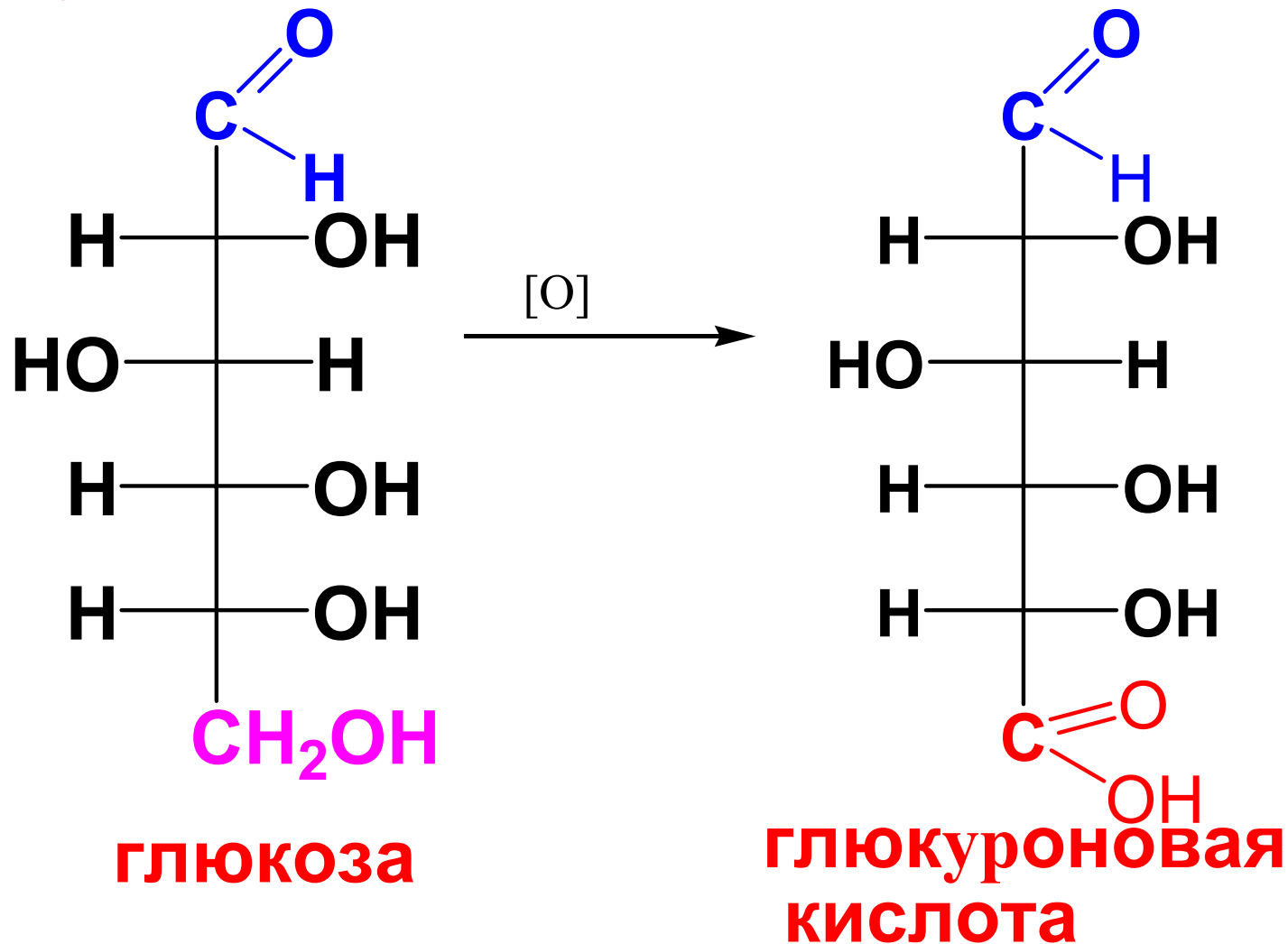


**глюконовая
кислота**

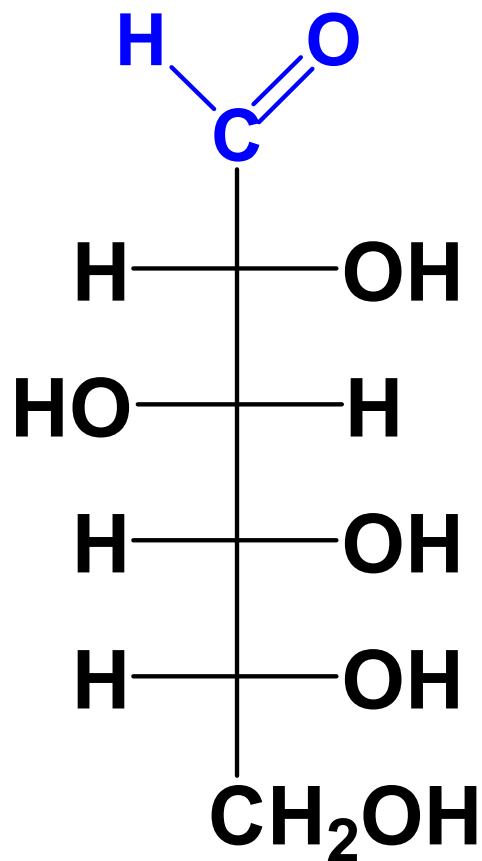


Окисление глюкозы см. выше

Если защитить карбонильную группу и окислить спиртовую при С-6, получим **глюкуроновые кислоты**

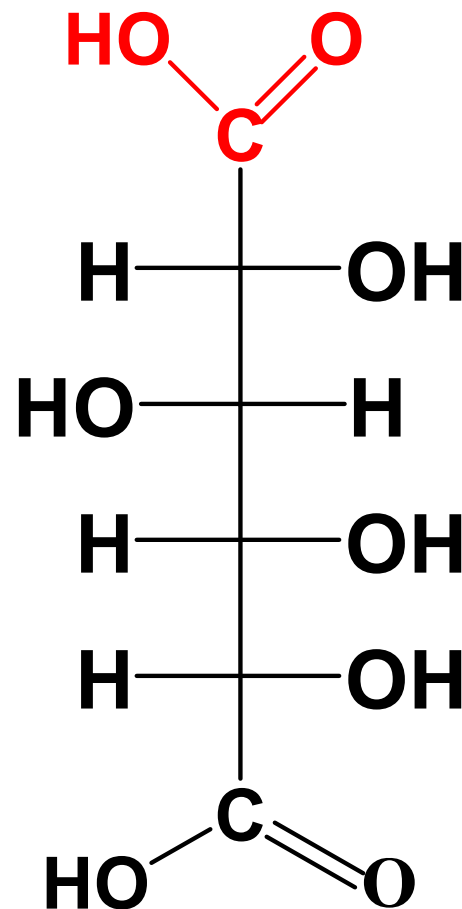


2) При более сильном окислении (**жестком**) образуются **альдаровые (сахарные) кислоты.**



глюкоза

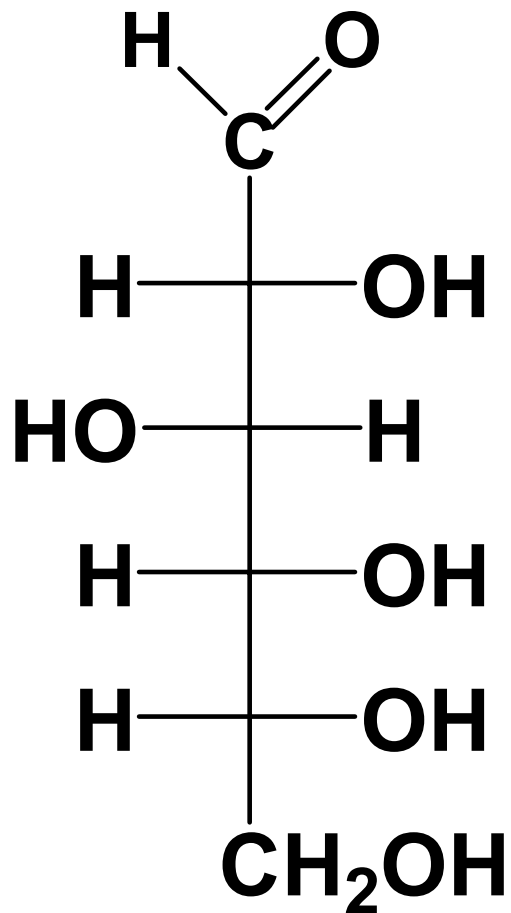
HNO₃ конц



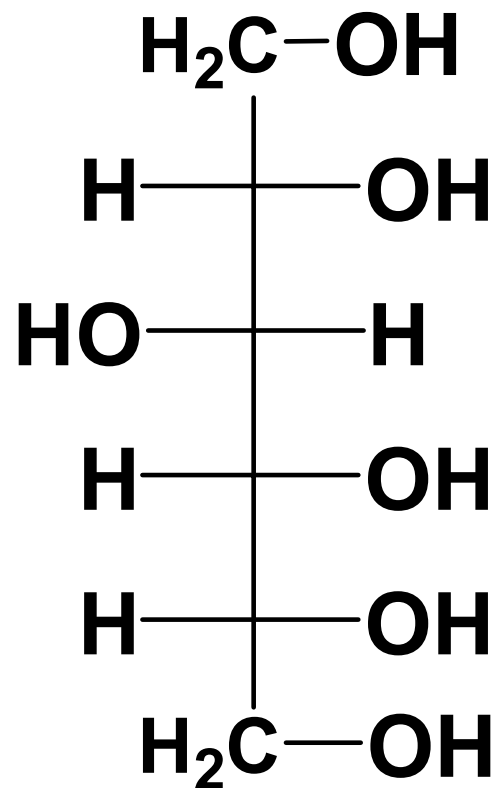
глюкардовая кислота

3) Восстановление.

Галактоза- спирт дульцит, манноза- маннит

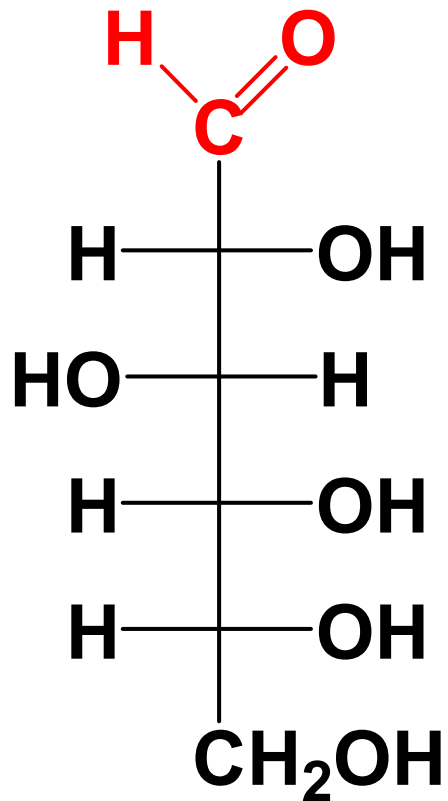


глюкоза

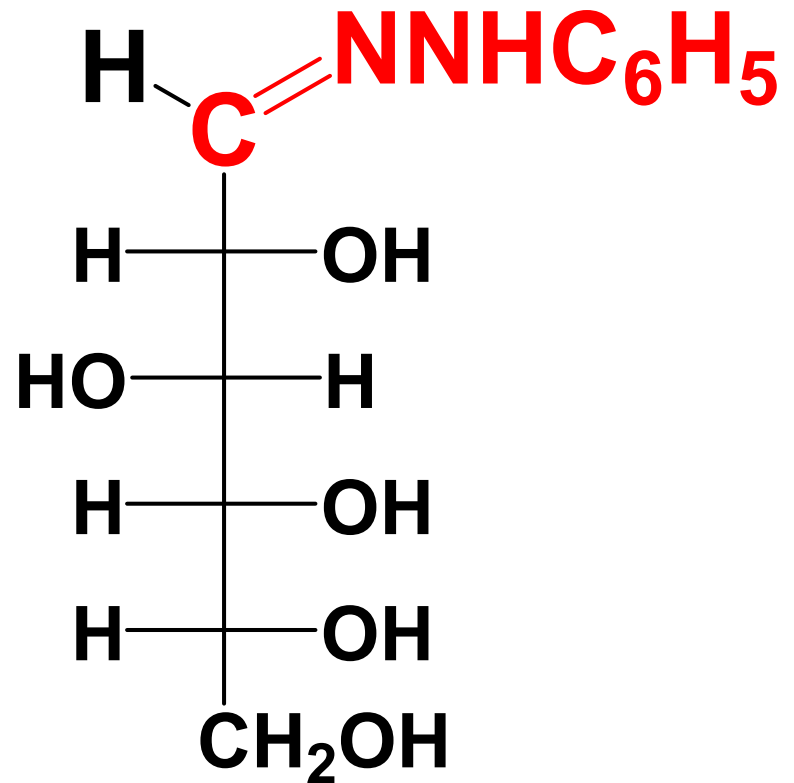
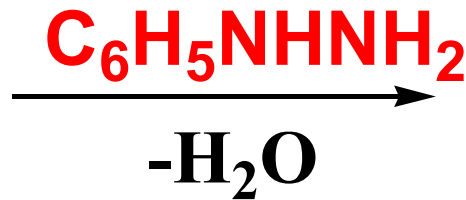


D-сорбит

4) Реакции с нуклеофилами.

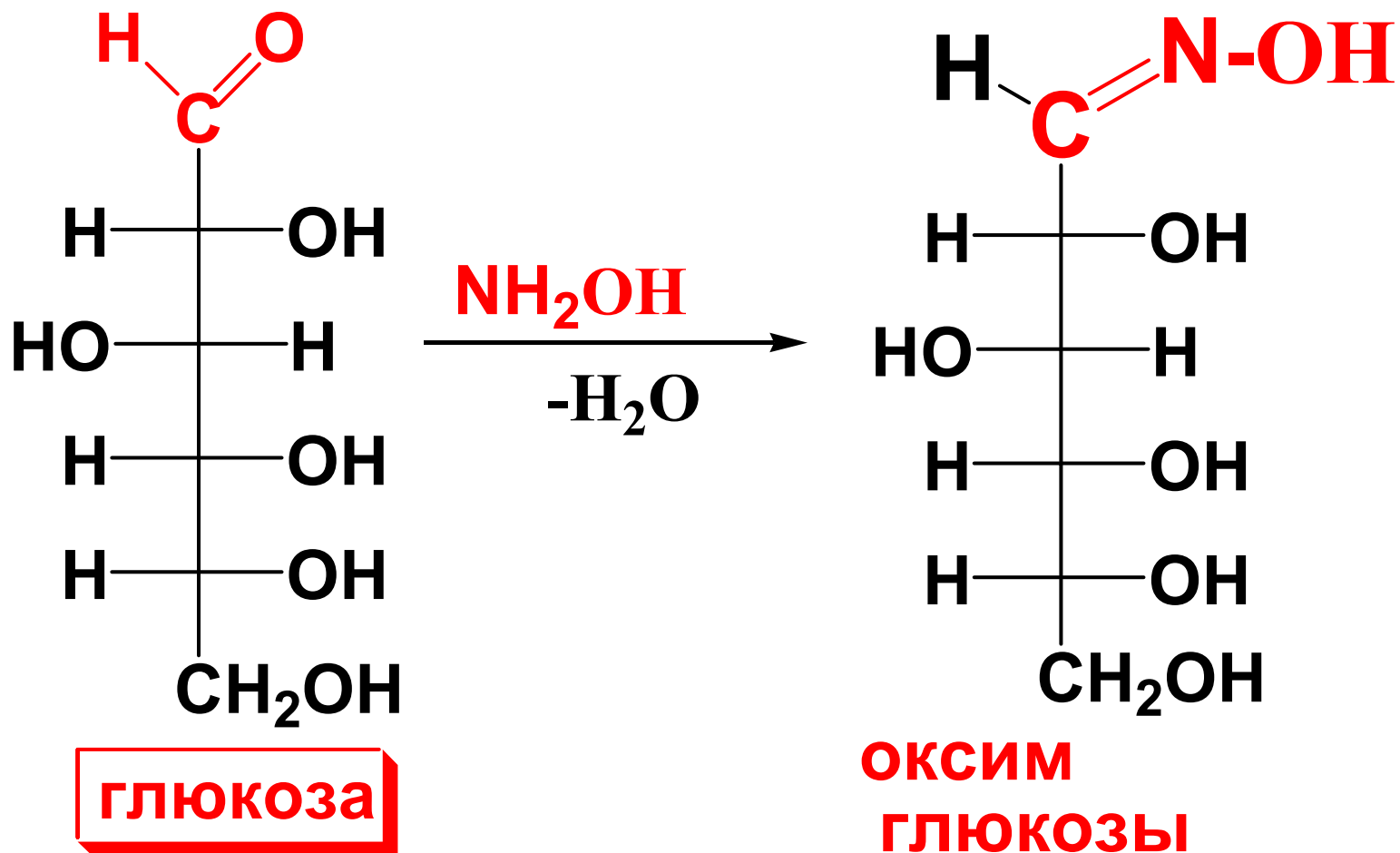


глюкоза



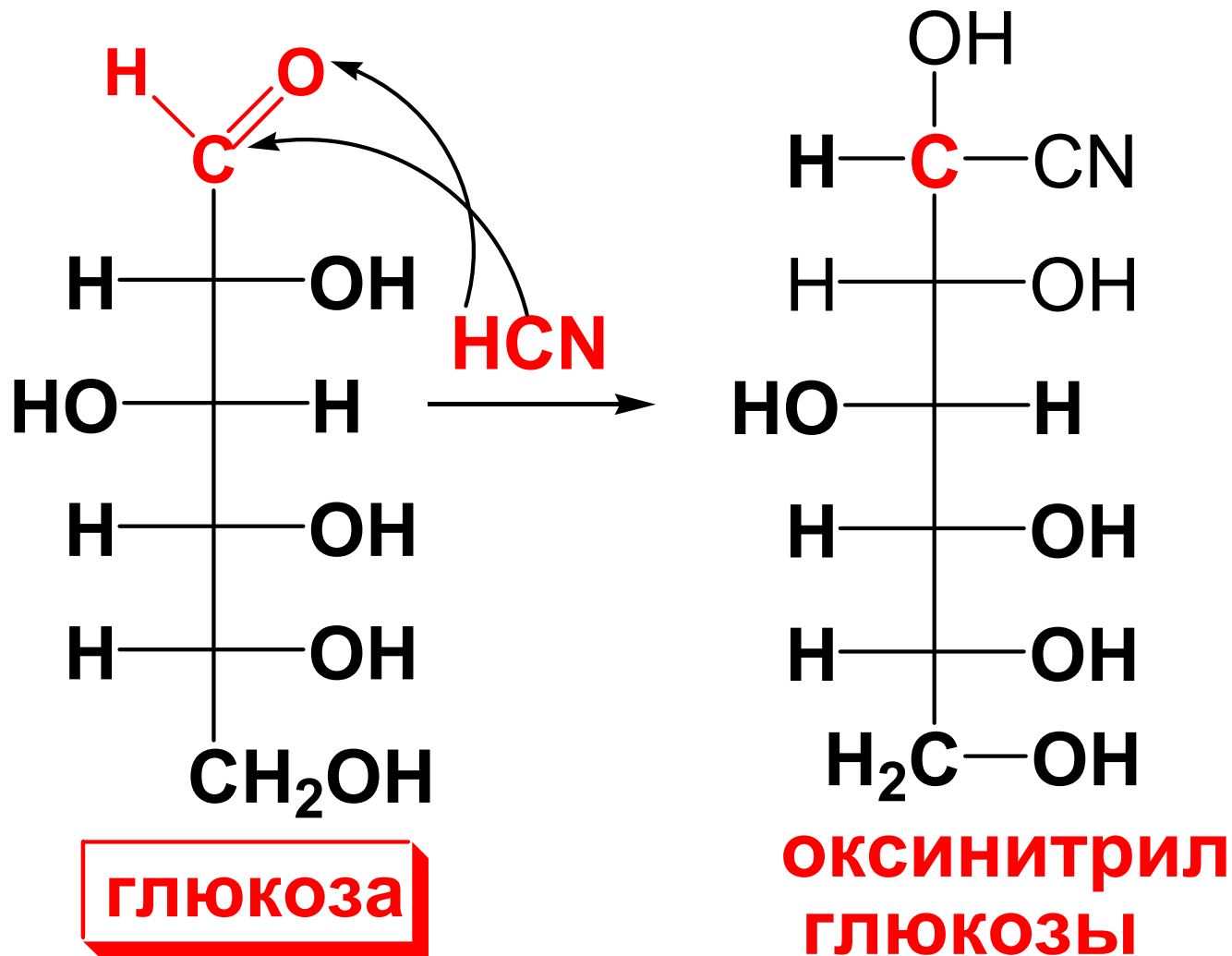
фенилгидразон
глюкозы

С гидроксиламином



**Аналогично идут реакции
с гидразином: $\text{NH}_2\text{-NH}_2$**

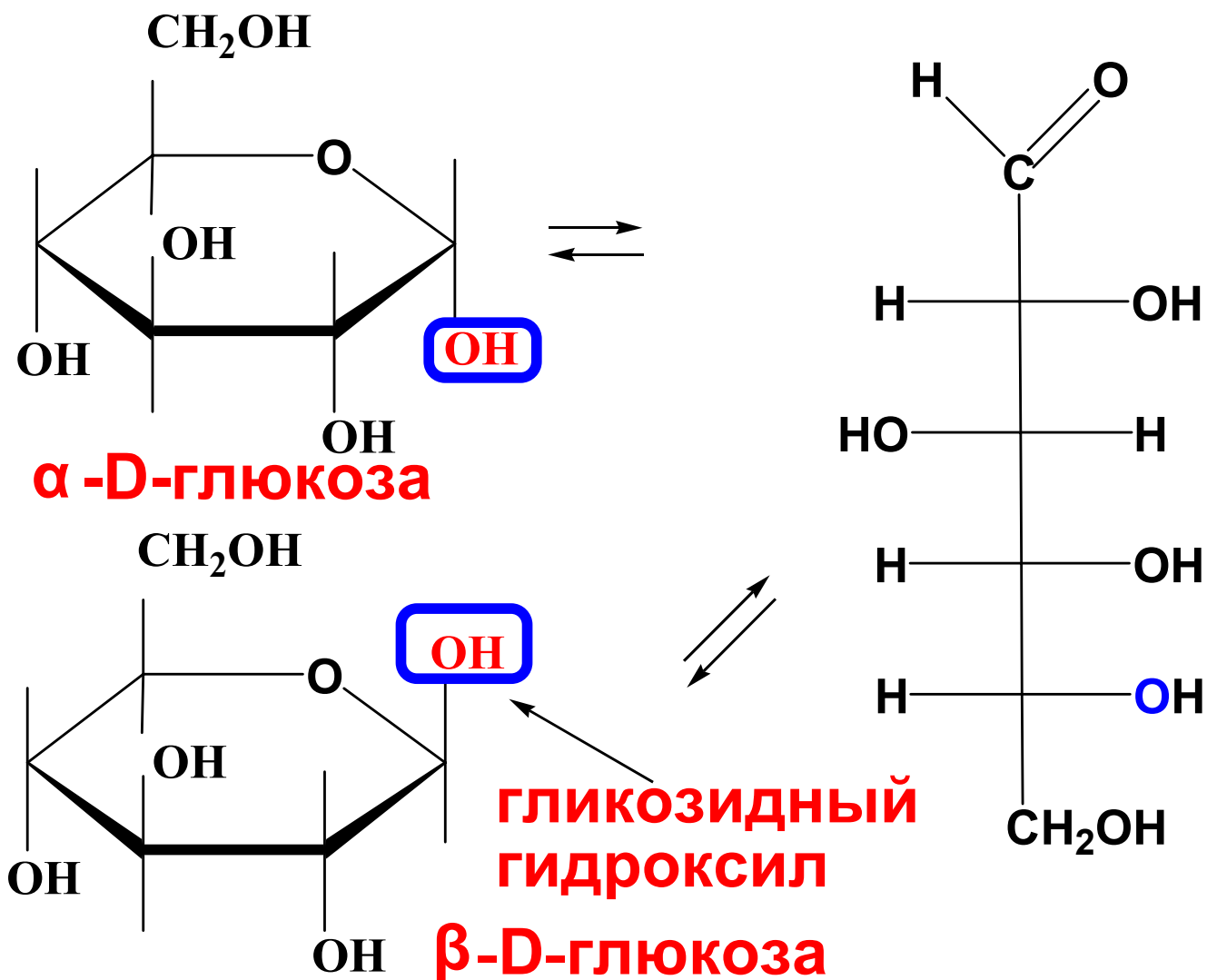
Реакции с HCN

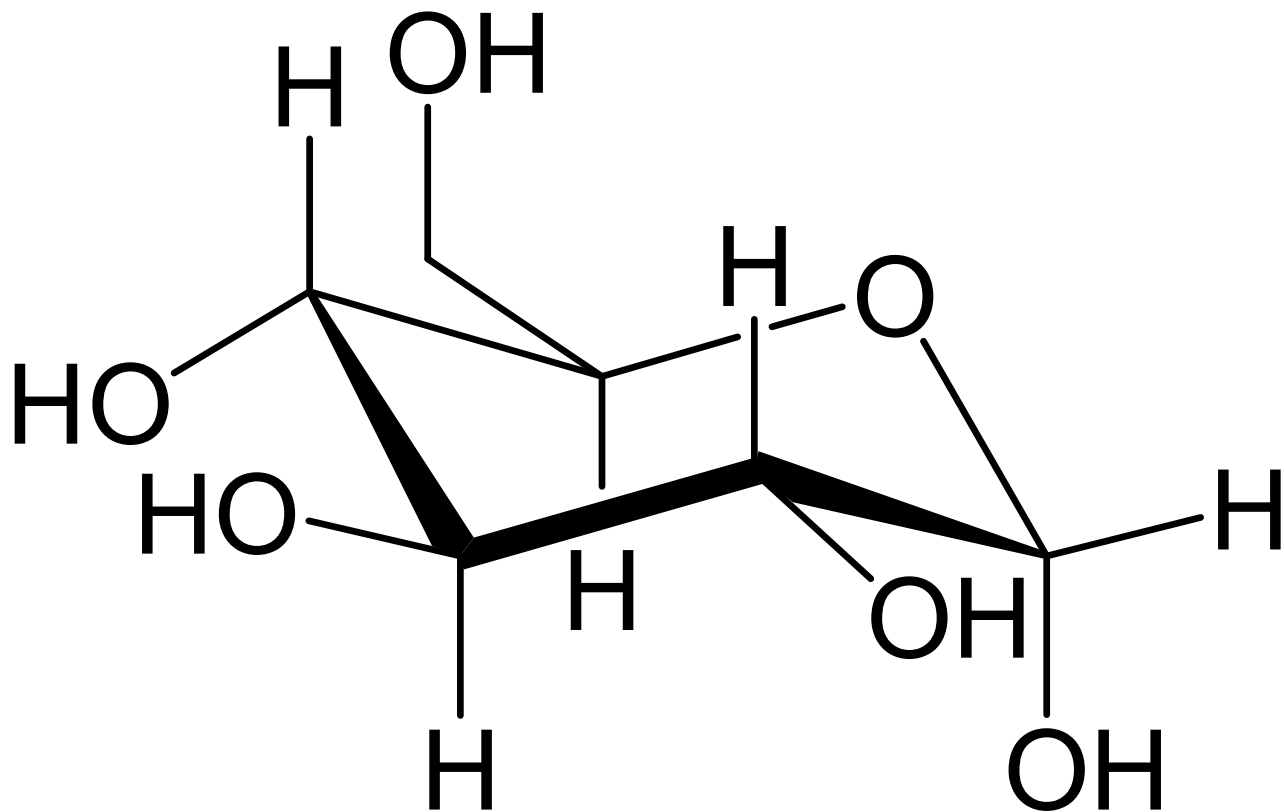


5) Явление мутаротации

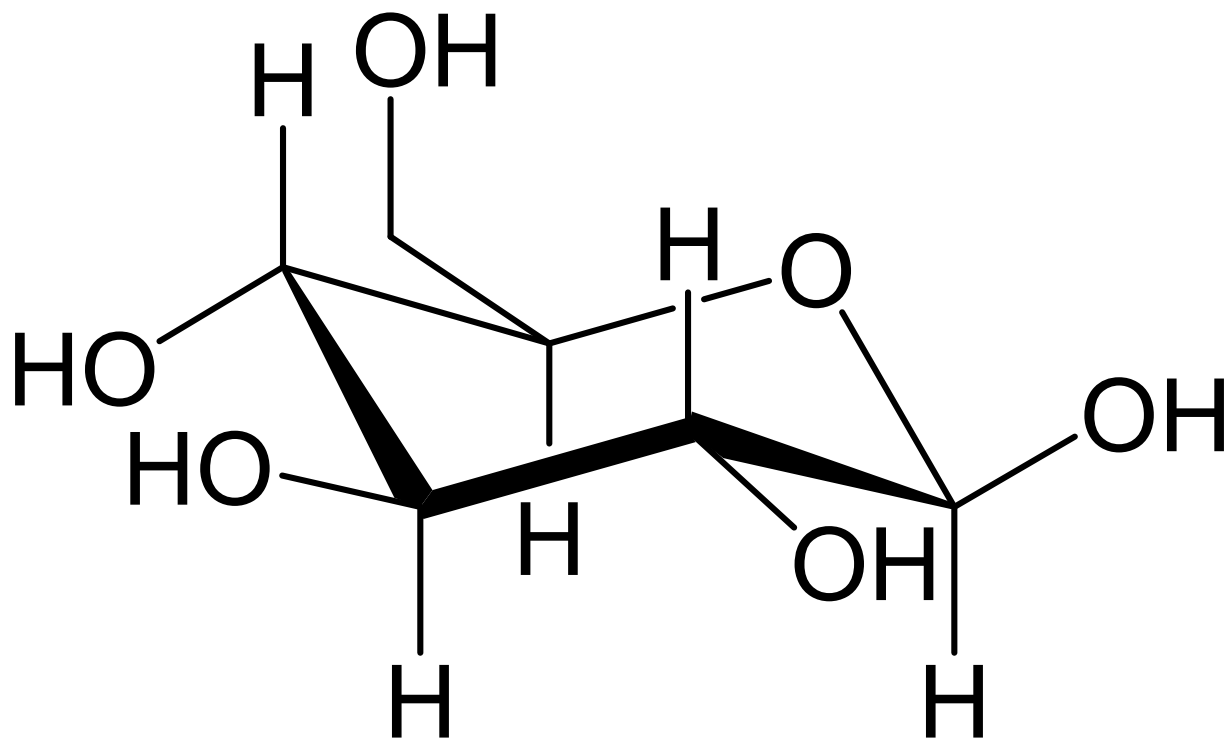
- а) **физический смысл:** самопроизвольное изменение угла вращения плоскости поляризации при стоянии свежеприготовленного раствора сахара.
- б) **Химический смысл:** установление равновесия между **таутомерными** формами моносахаридов - **α - и β -формами**

Явление мутаротации





α-глюкопираноза

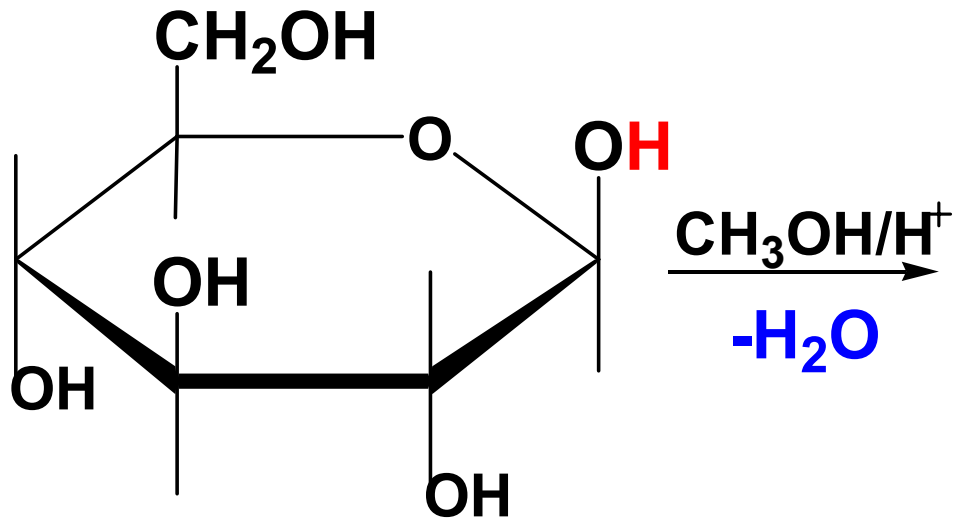


β-глюкопираноза

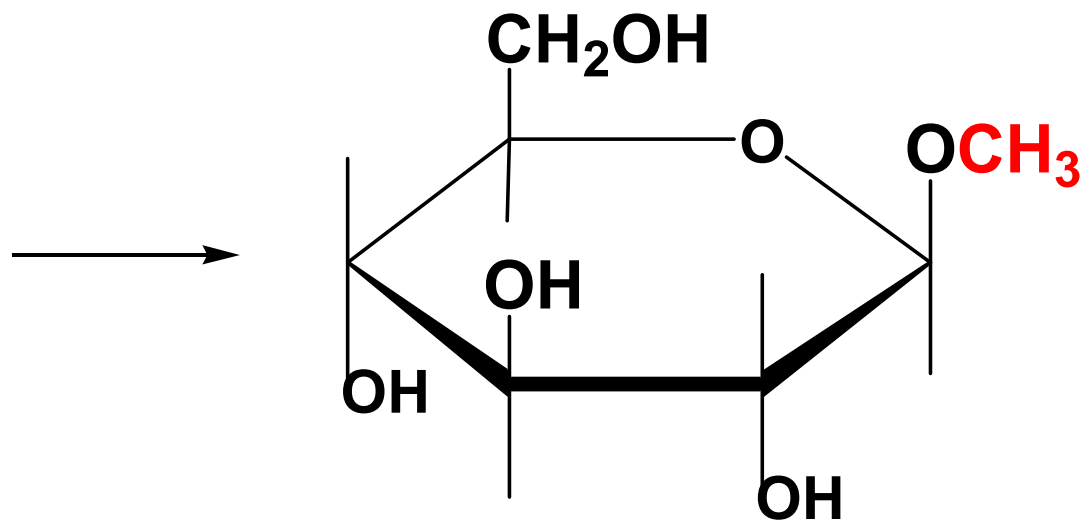
2. РЕАКЦИИ ПО ОН-ГРУППАМ

2.1 Реакции алкилирования.

2.1.1. При действии спиртов в кислой среде (слабое алкилирующее средство) водород из НО-группы только в полуацетальном гидроксиле замещается на алкильный остаток. Образуются гликозиды.

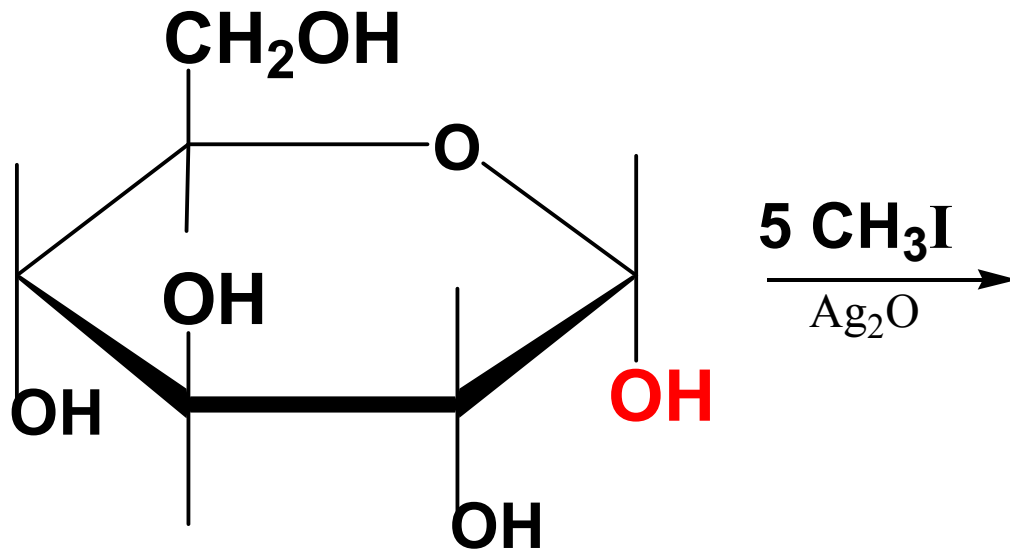


β -D-глюкопираноза

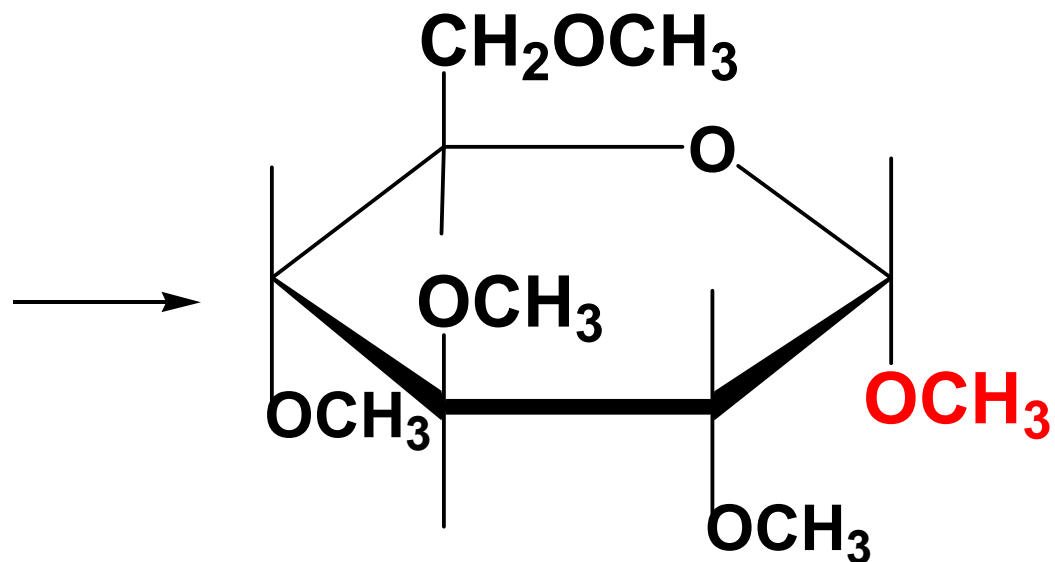


метил- β -D-глюкопиранозид

2.1.2. При действии галогеналканов (сильное алкилирующее средство) водород из всех гидроксильных групп замещается на алкильный остаток.



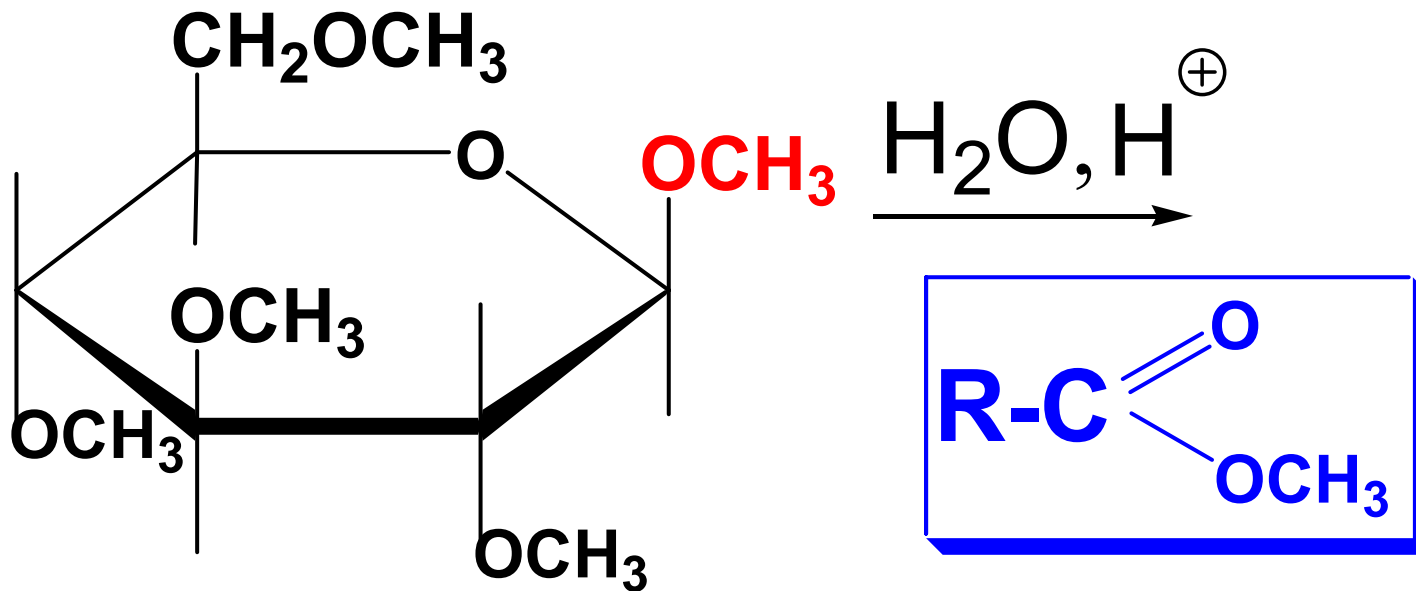
α -D-глюкопираноза



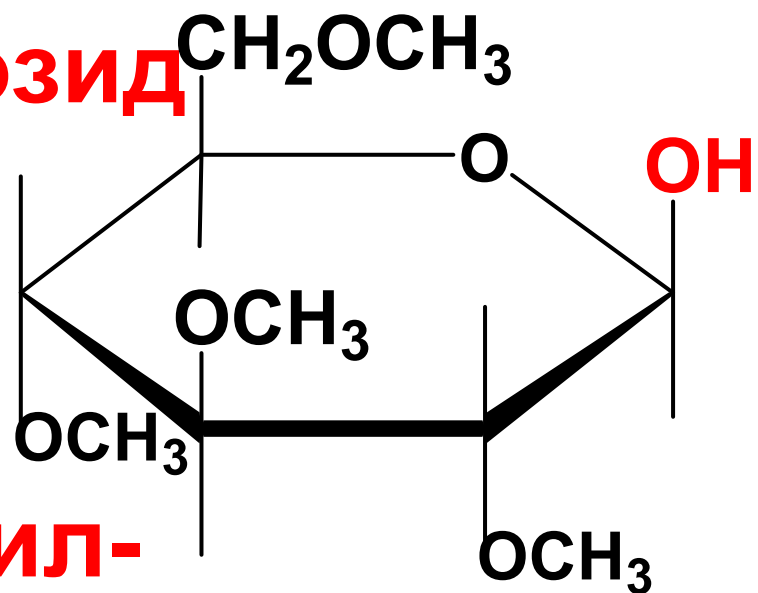
пентаметил- α -D-глюкопиранозид

2.2. Гидролиз гликозидов

**Гидролизу подвергается
связь С-О только у глико-
зидного гидроксила, т.к.
она ацетальная, остальные
связи – простого эфира.**

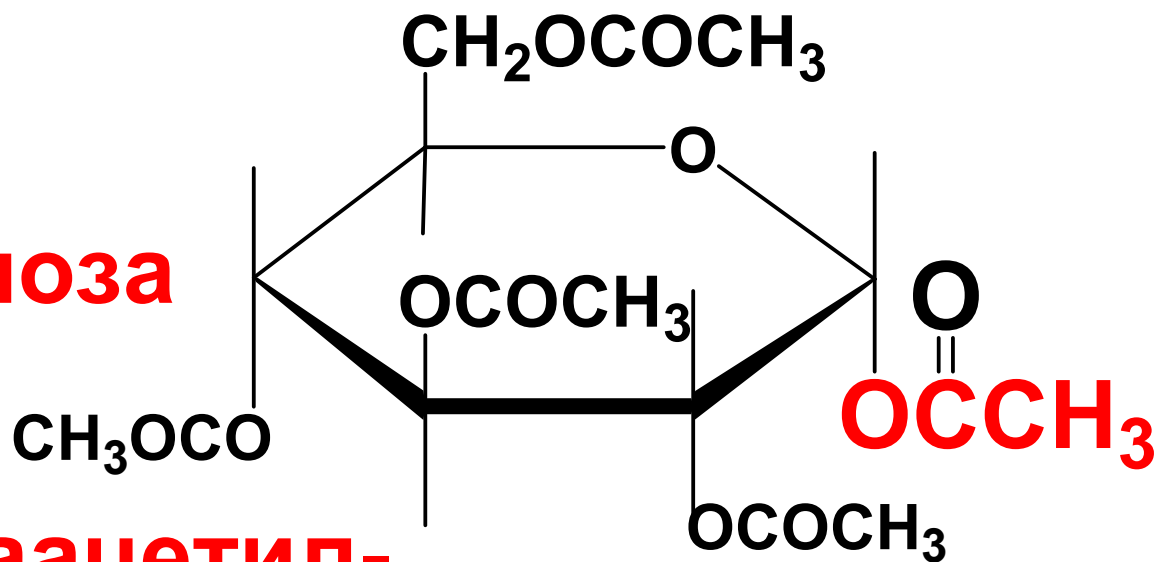
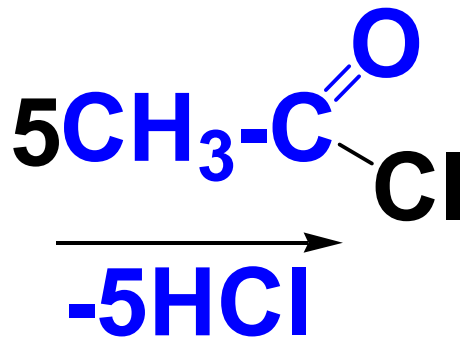
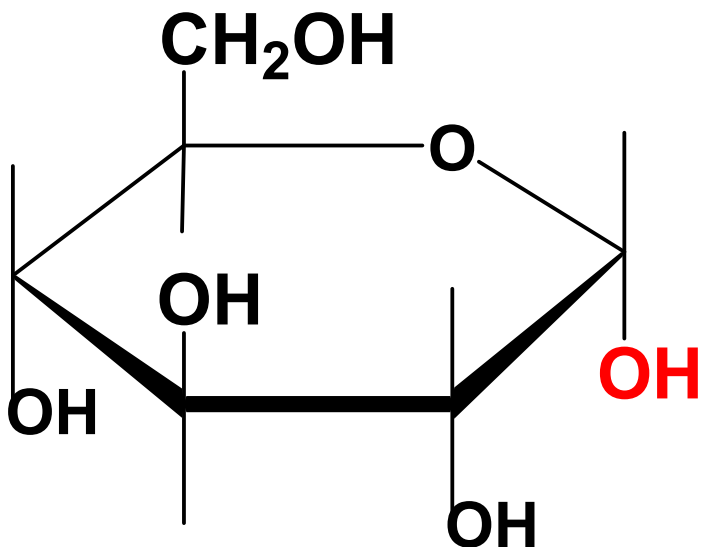


пентаметил-
 β -D-глюкопиранозид

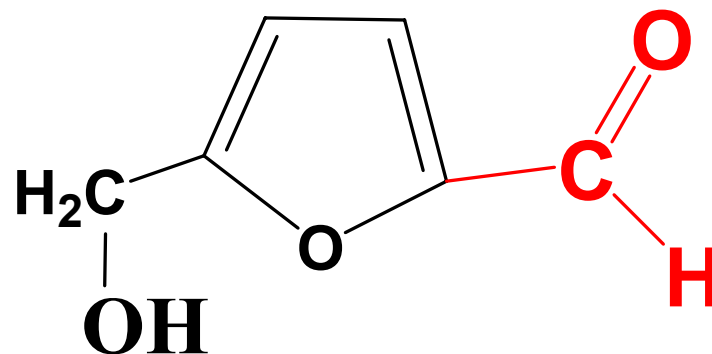
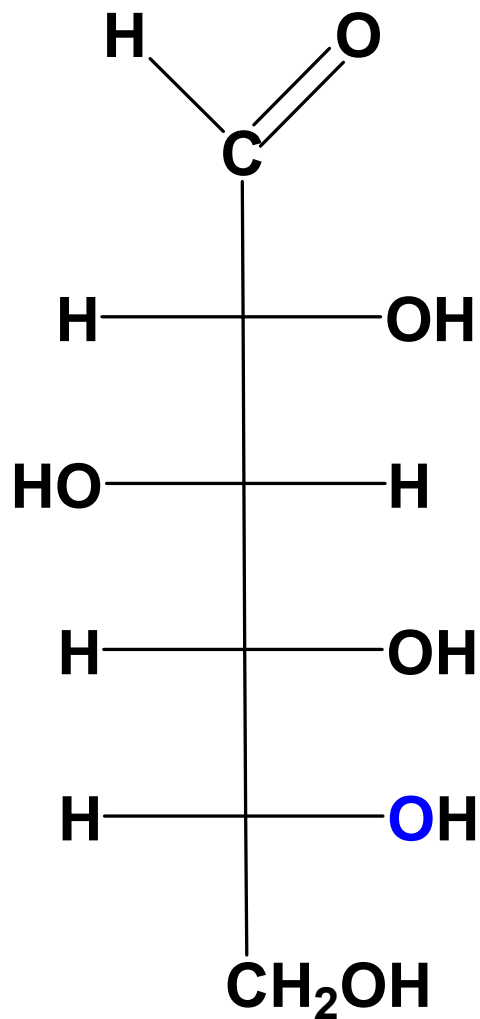


тетраметил-
 β -D-глюкопираноза

2.3 Ацилирование.

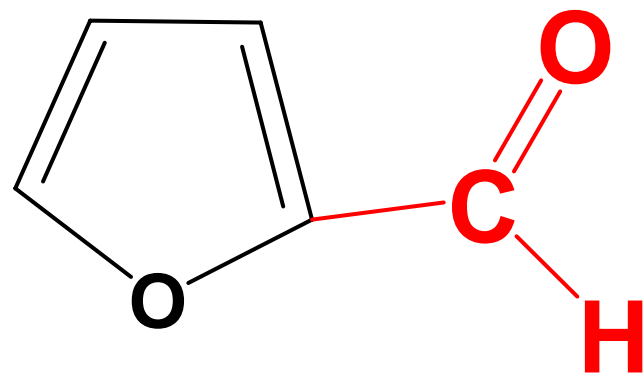
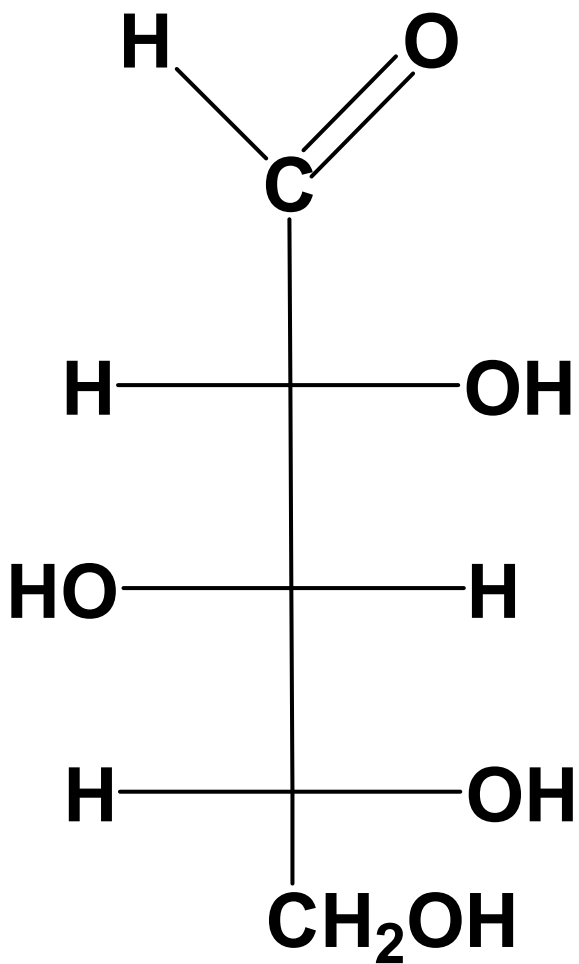


3. Нагревание с H_2SO_4



**5-оксиметил-
фурфурол**

ГЕКСОЗА



фурфурол

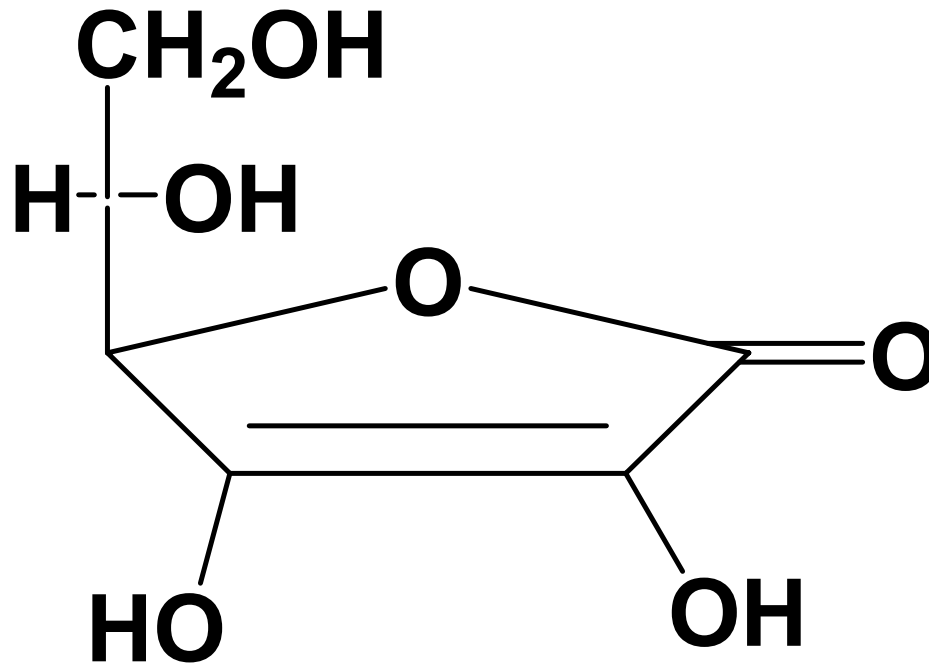
ПЕНТОЗА

Основные представители - все моносахариды –источник энергии в организме.

- **Глюкоза** – виноградный сахар, входит в состав сахарозы, мальтозы, крахмала и целлюлозы

Применяется в пищевой пром-сти, текстильной, медицине.

- **Фруктоза**-фруктовый сахар, содержится в фруктах, меде, сахарозе



Аскорбиновая кислота

Получают из глюкозы

Содержится во фруктах, особенно цитрусовых, ягодах, овощах, молоке.

Недостаток приводит, например, к цинге

Природные источники сахаров-

-гликозиды-соединения моносахаридов с например фенолами или спиртами. Это красные и синие красящие вещества ягод и цветов

-танины- гидроксильные группы сахаров этерифицированы ароматическими полиоксикислотами (галловой)