

Углеводы

Углеводы –

- органические соединения, содержащие в молекулах карбонильную (альдегидную или кето-) группу и 1 или несколько гидроксильных групп
- Общая формула $C_m(H_2O)_n$ не совсем верна
- 1927 г., Международная комиссия по реформе химической номенклатуры – термин «**глициды**» (или «глюциды»)

Классификация углеводов

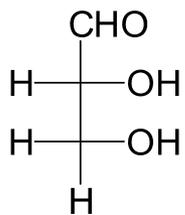


Моносахариды

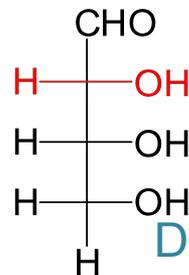
Классификация моносахаридов

- По природе карбонильной группы
 - Полигидроксиальдегиды – **альдозы**
 - Полигидроксикетоны – **кетозы**
- По длине углеродной цепи
 - **Триозы**
 - **Тетрозы**
 - **Пентозы**
 - **Гексозы**
 - **Гептозы**

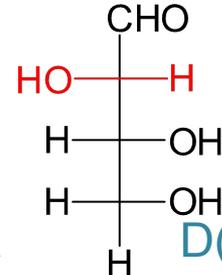
АЛЬДОЗЫ



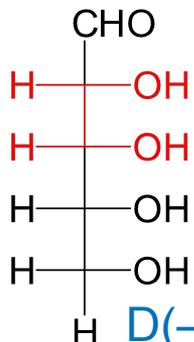
D(-)-глицериновый альдегид



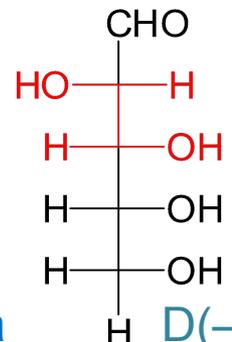
D(-)-эритроза



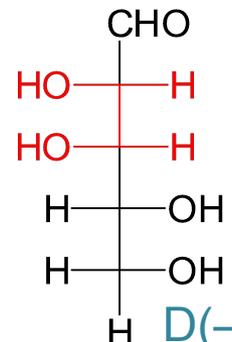
D(-)-треоза



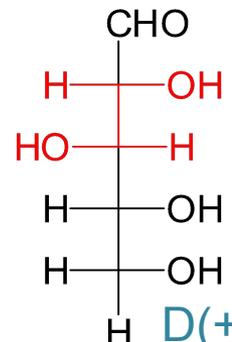
D(-)-рибоза



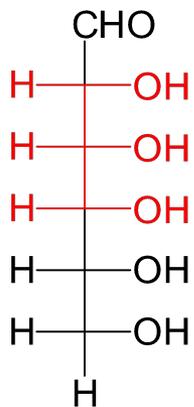
D(-)-арабиноза



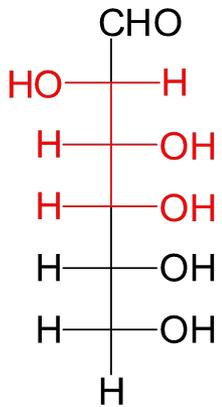
D(-)-ликсоза



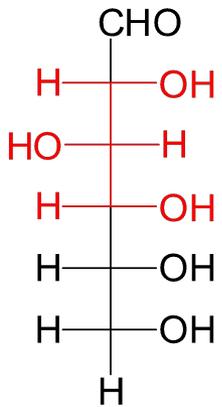
D(+)-ксилоза



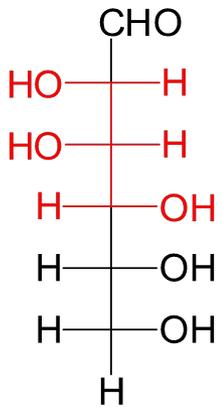
D(+)-аллоза



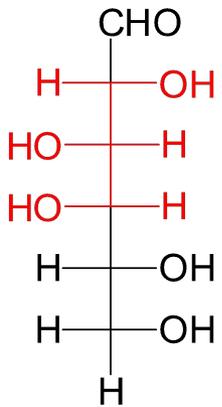
D(+)-альтроза



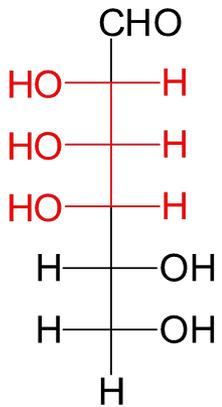
D(+)-глюкоза



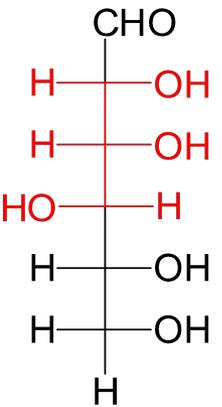
D(+)-манноза



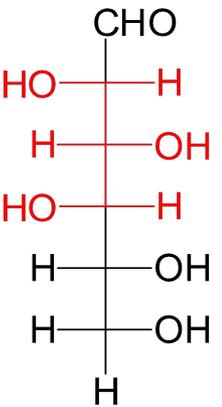
D(+)-галактоза



D(+)-талоза

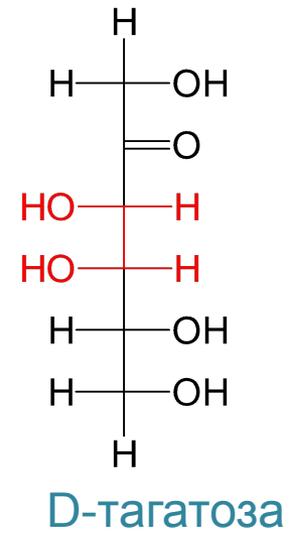
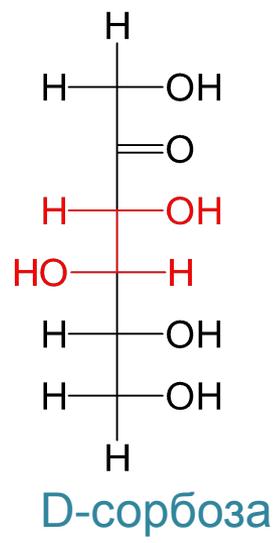
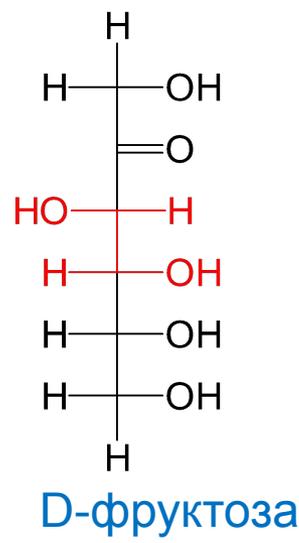
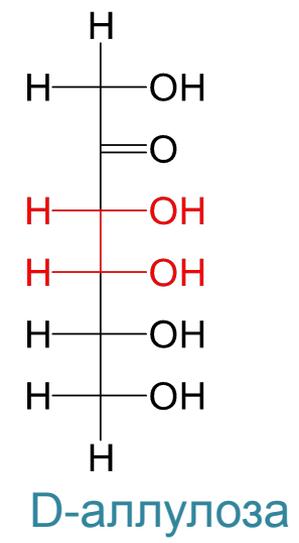
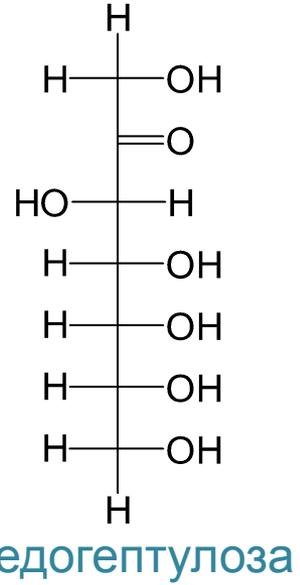
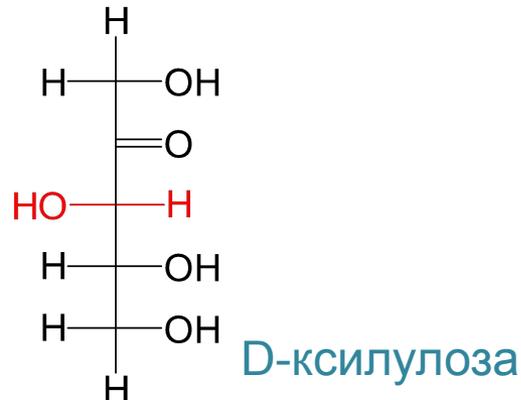
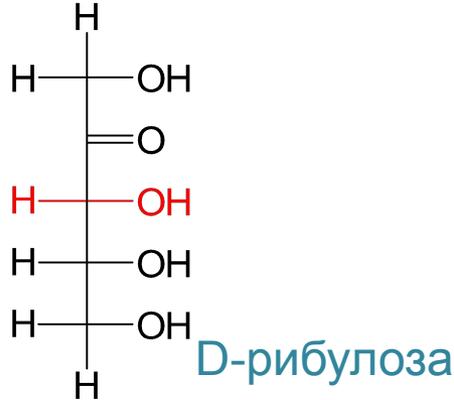
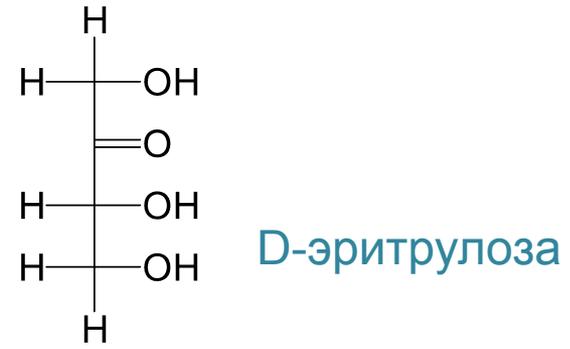
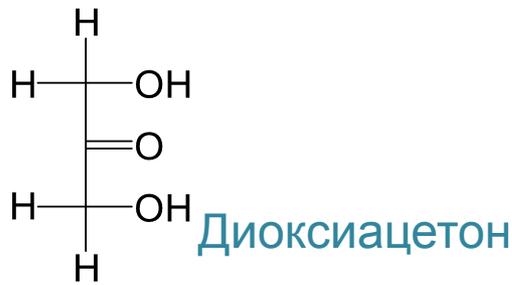


D(-)-гулоза



D(-)-идоза

КЕТОЗЫ



Стереоизомерия моносахаридов

- Несколько центров хиральности \Rightarrow
- большое число стереоизомеров
 - $\text{HOCH}_2(*\text{CHOH})_4\text{CHO}$ – 2^4 (16) стереоизомеров, т. е. 8 пар энантиомеров
 - $\text{HOCH}_2(*\text{CHOH})_3\text{C(O)CH}_2\text{OH}$ – 2^3 (8) стереоизомеров, т. е. 4 пары энантиомеров
- Относительная конфигурация – **по глицериновому альдегиду**
 - С конфигурацией его хирального центра сравнивается конфигурация асимметрического атома С с наибольшим номером

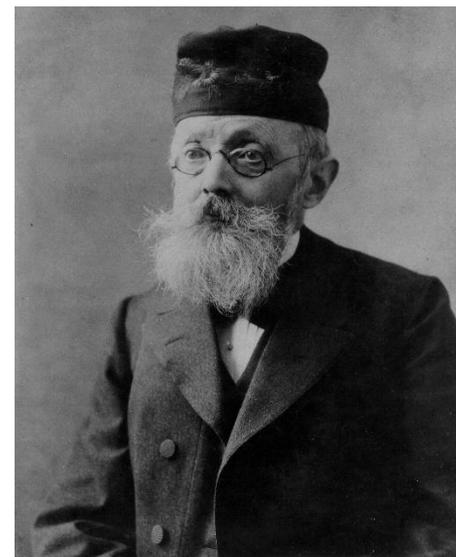
Диастереомеры

- имеют одинаковое химическое строение, но отличаются конфигурацией одного или нескольких асимметрических атомов С
- Диастереомеры, различающиеся конфигурацией только одного асимметрического атома С, – **эпимеры**
 - D-глюкоза и D-галактоза – эпимеры по С-4
 - D-глюкоза и D-манноза – эпимеры по С-2

Циклические формы

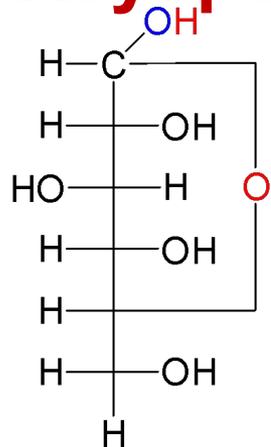
- А. А. Колли (1870), Б. Толленс (1883)
- По химической природе – циклические полуацетали
- Прохиральный центр (карбонильный С) → хиральный центр
- Дополнительный центр хиральности – **аномерный атом**
- Полуацетальная гидроксильная группа –

Александр
Андреевич Колли
(1840 – 1916)



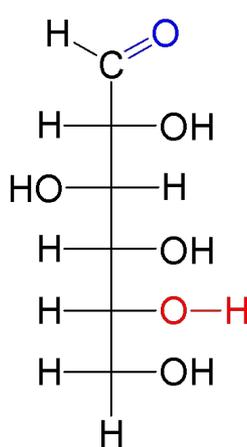
Бернгард Христиан
Готфрид Толленс
(1841 – 1918)

Пиранозы и фуранозы. Формулы Фишера и Хеуорса



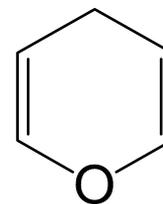
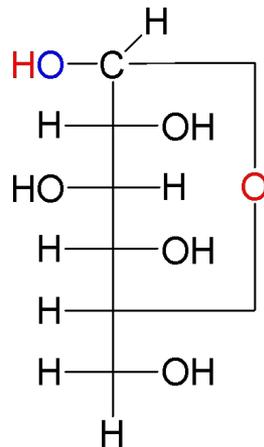
α -D-

глюкопираноза

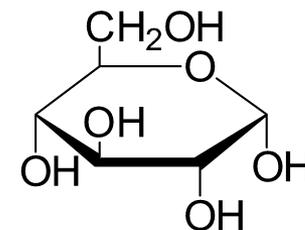


β -D-

глюкопираноза

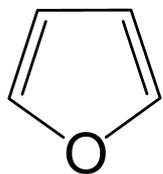


пиран

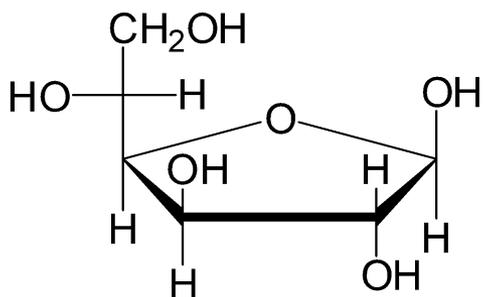


α -D-

глюкопираноза

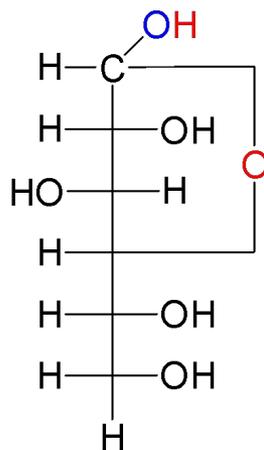


фуран



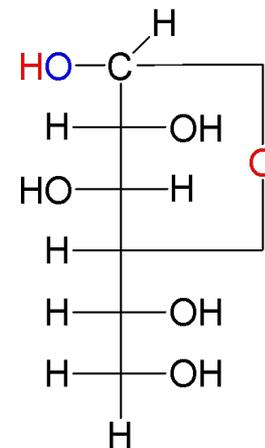
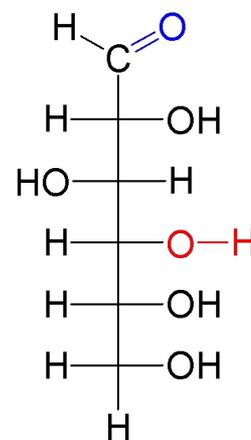
β -D-

глюкофураноза



α -D-

глюкофураноза

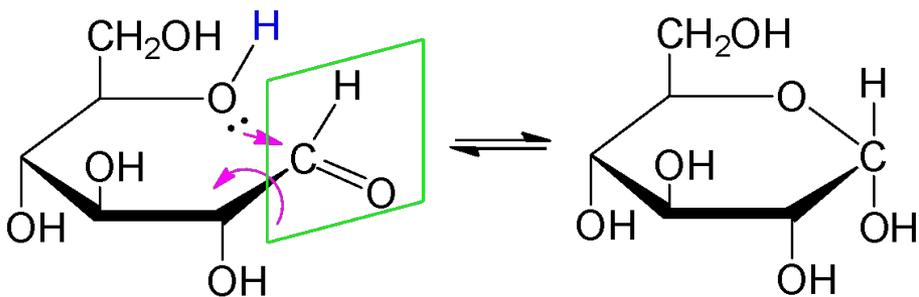
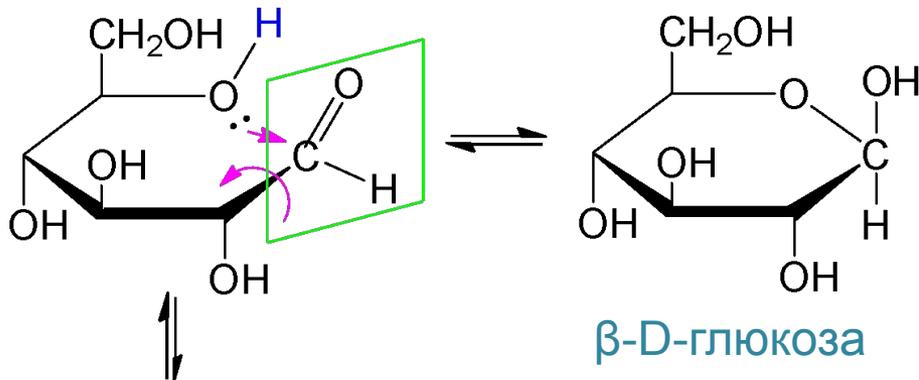


β -D-

глюкофураноза

Аномерия D-глюкозы

нуклеофильная атака
с *re*-стороны



нуклеофильная атака
с *si*-стороны

Мутаротация – изменение во времени угла вращения плоскости поляризации света растворами углеводов
У глюкозы – до $+52,5^\circ$

α -D-глюкоза и β -D-глюкоза –
диастереомеры

α -D-глюкоза:

$T_{пл} = 146^\circ\text{C}$

угол уд. вращения $+112^\circ$

β -D-глюкоза:

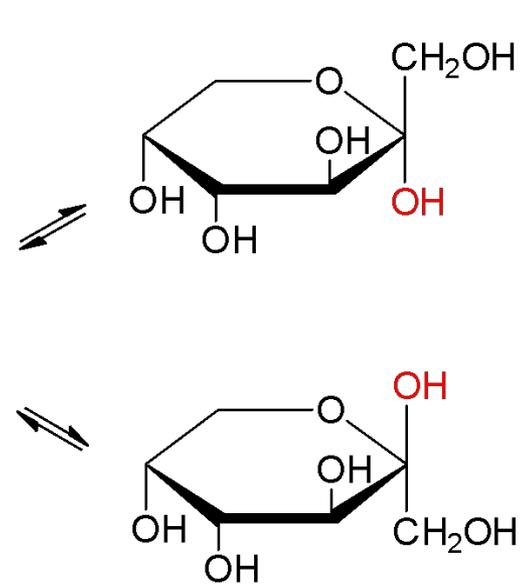
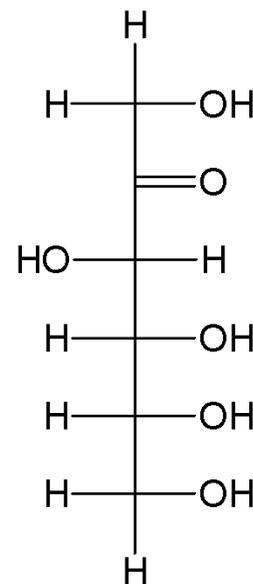
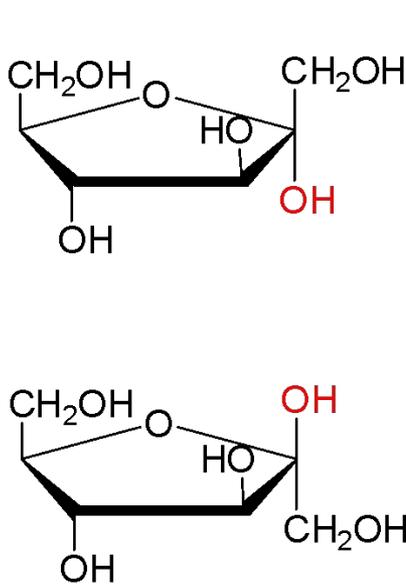
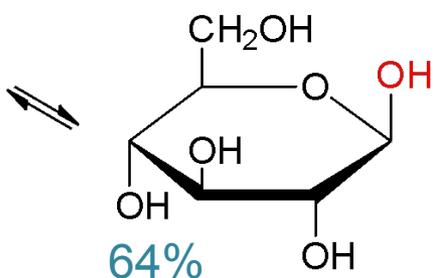
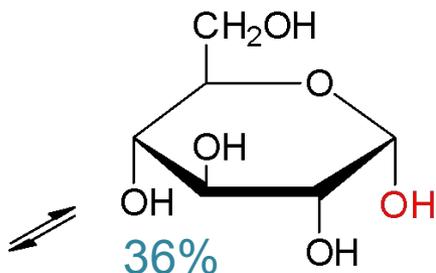
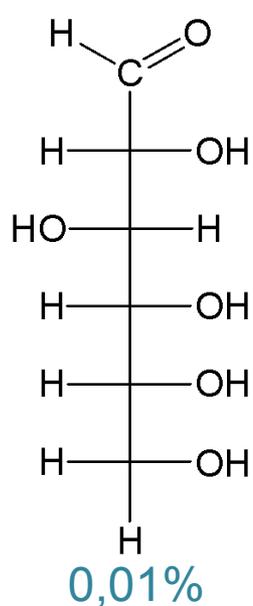
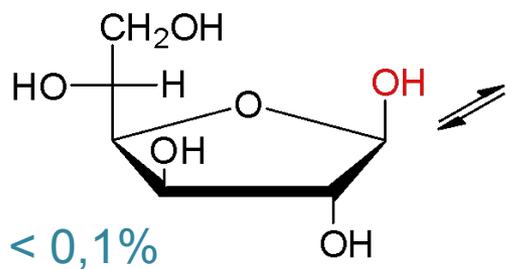
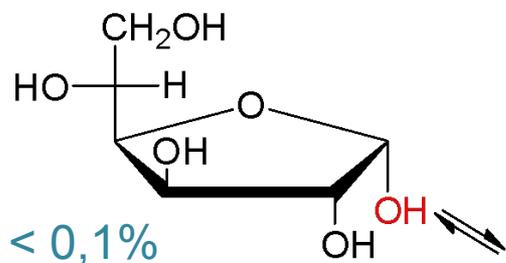
$T_{пл} = 150^\circ\text{C}$

угол уд. вращения $+19^\circ$

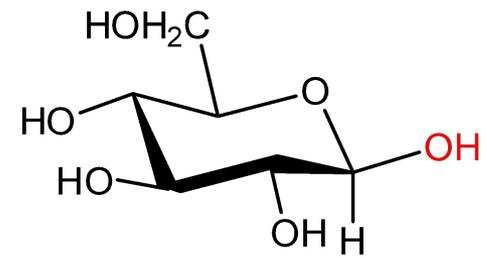
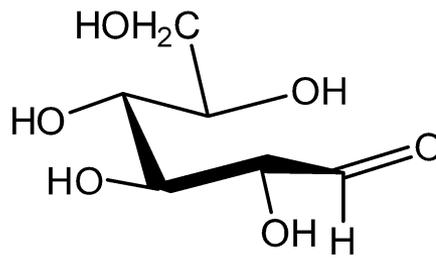
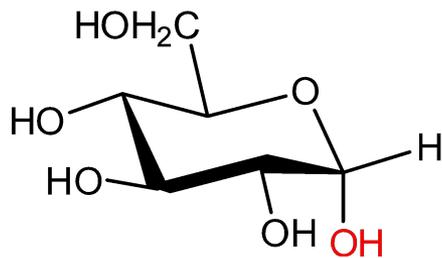
Старшинство заместителей
убывает:

- по часовой стрелке –
re-сторона; R-конфигурация
(от лат. *rectus* – правый)
- против часовой стрелки –
si-сторона; S-конфигурация
(от лат. *sinister* – левый)

Таутомерия



Конформации

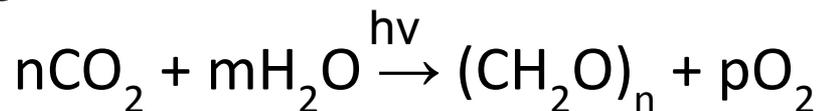


- Из двух кресловидных конформаций D-глюкопиранозы осуществляется та, в которой все большие по объему заместители занимают экваториальное положение
- β -D-глюкопираноза – моносахарид с полным экваториальным положением заместителей
- \Rightarrow высокая термодинамическая устойчивость
- **Аномерный эффект**

Методы получения

1. Из природных соединений

– Фотосинтез

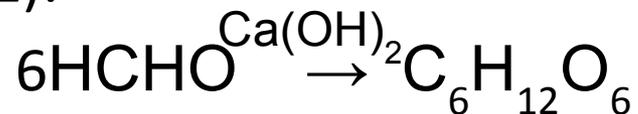


– Гидролиз природных полисахаридов

2. Синтетические способы

– Практической ценности не имеют

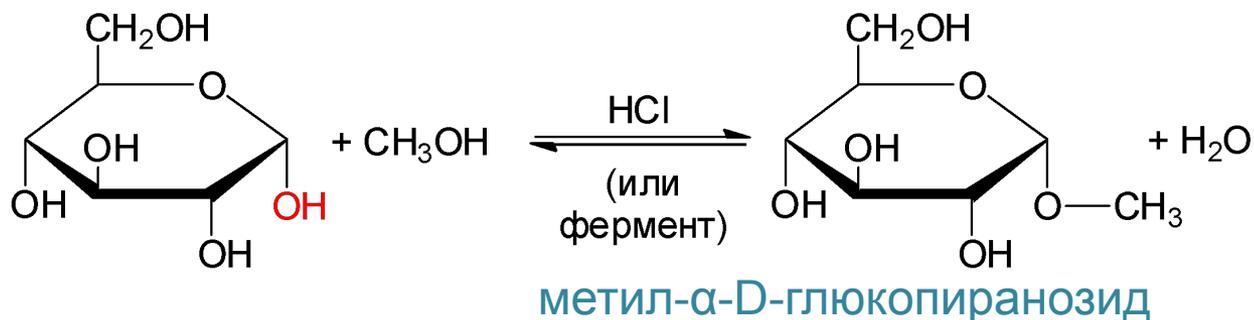
– Первый синтез смеси моносахаридов (А. М. Бутлеров, 1861):



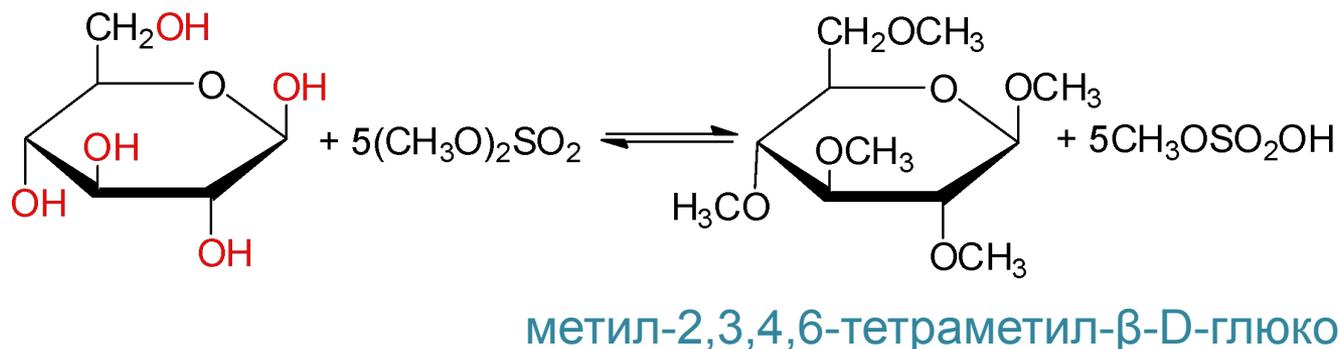
Свойства

- Твердые вещества
- Легко растворимы в воде, плохо – в спирте, нерастворимы в эфире
- Водные растворы имеют нейтральную реакцию на лакмус
- Большинство имеют сладкий вкус
- При нагревании разлагаются – карамелизация
- Реакции:
 - за счет полуацетального (гликозидного) гидроксила
 - за счет спиртовых групп
 - за счет альдегидной или кето-группы
 - ОВР

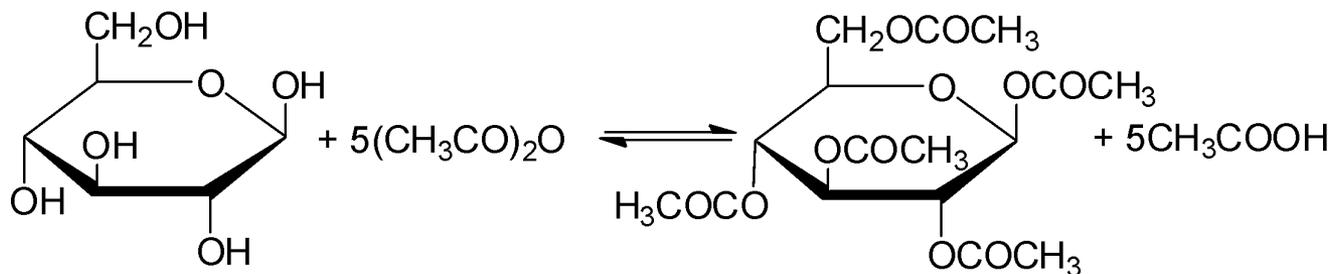
Гликозиды, простые эфиры



В более жестких условиях:

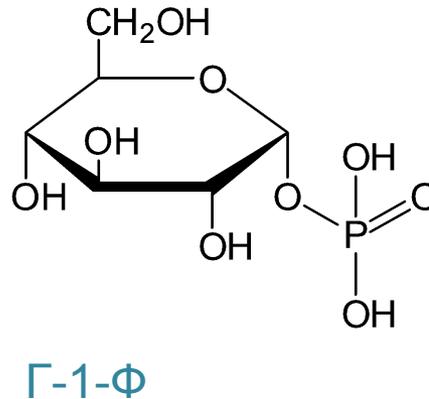
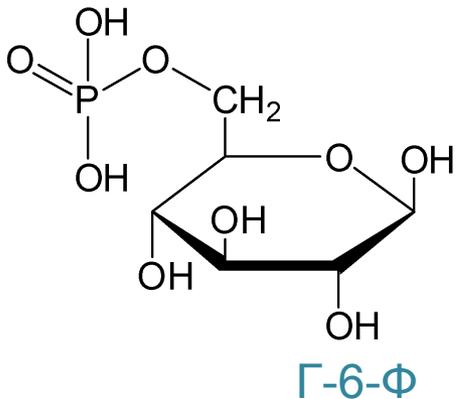


Сложные эфиры

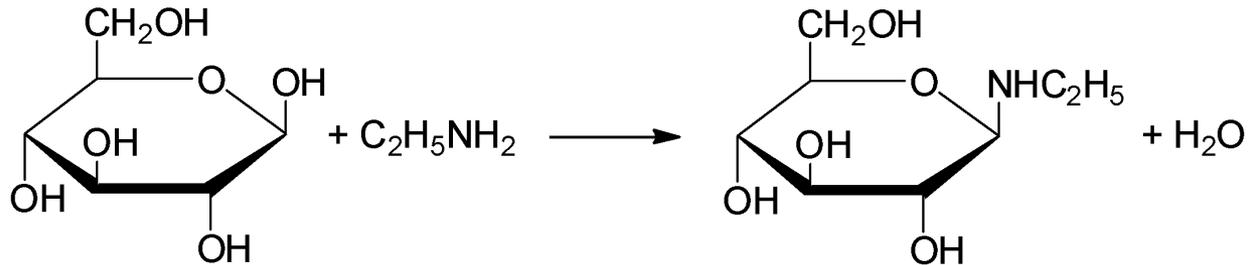


1,2,3,4,6-пентаацетил- β -D-глюкопираноза

Фосфорные эфиры:

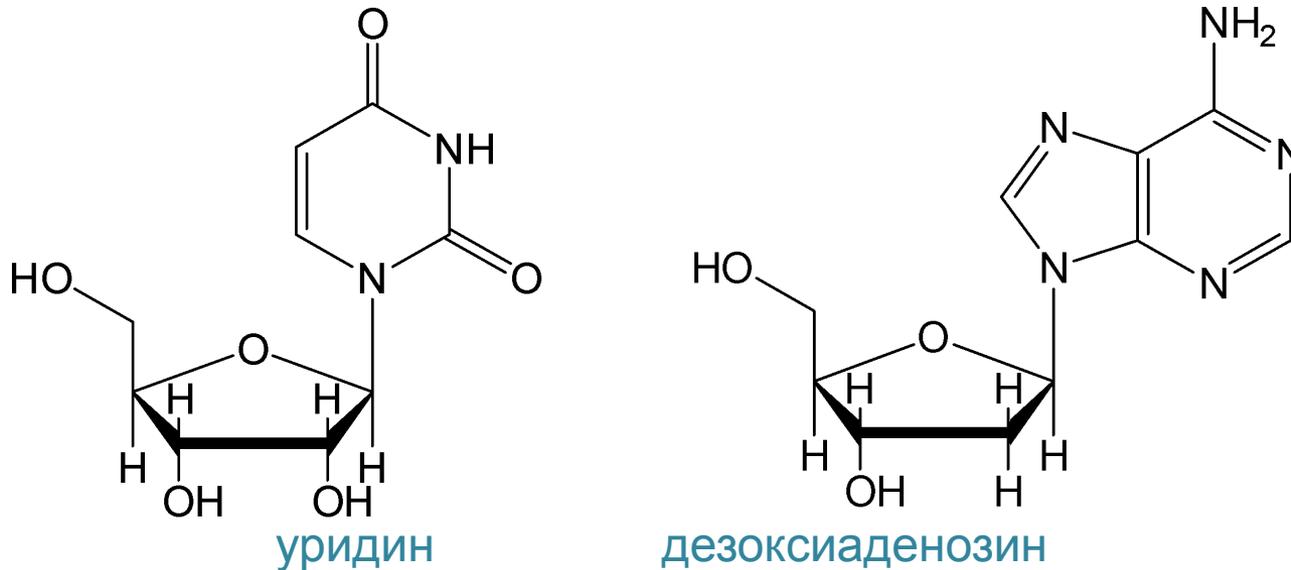


N-гликозиды



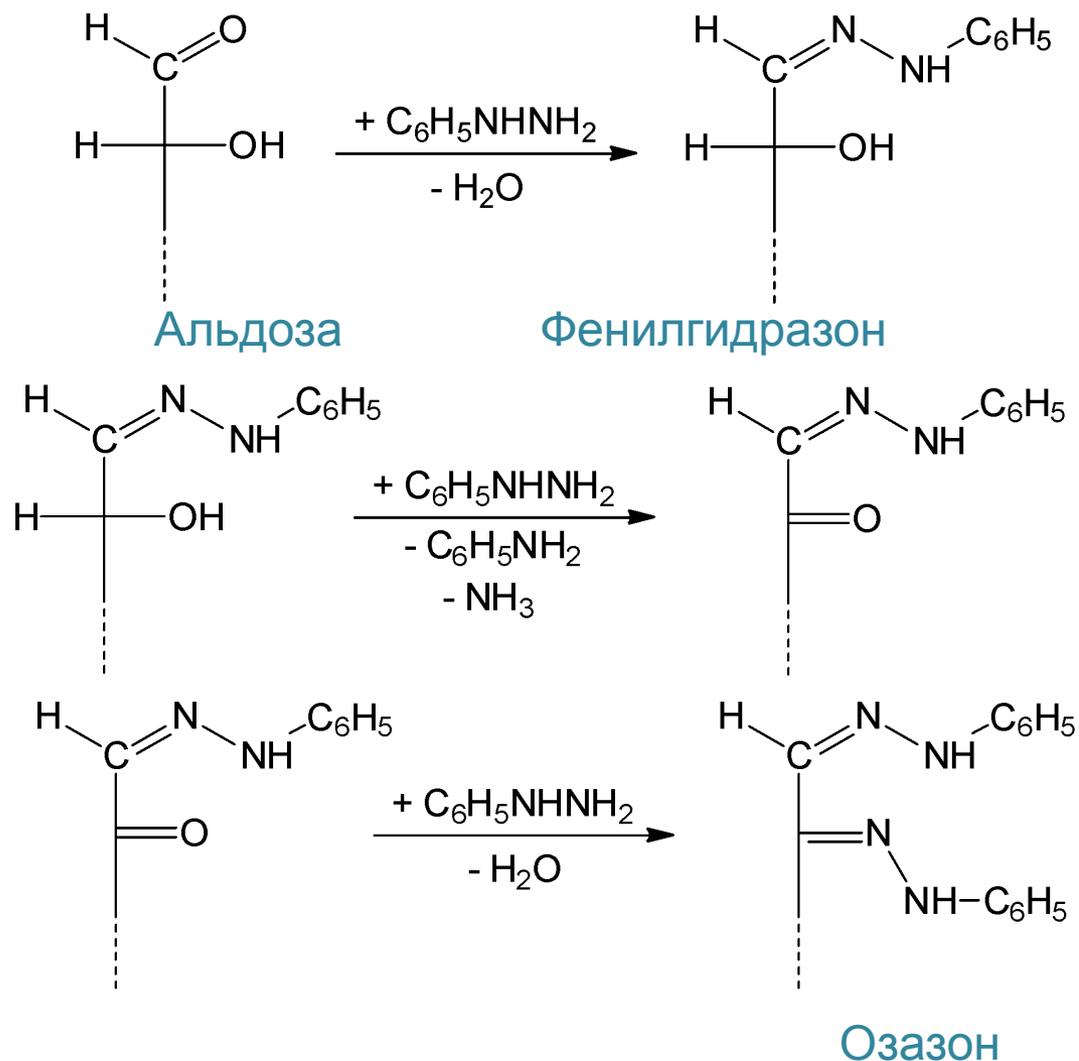
N-этил-β-D-глюкопиранозиламин

Нуклеозиды – составная часть нуклеиновых кислот:



Мононуклеотиды – монофосфорные эфиры нуклеозидов

Реакция с фенолгидразином (Э. Фишер, 1884)



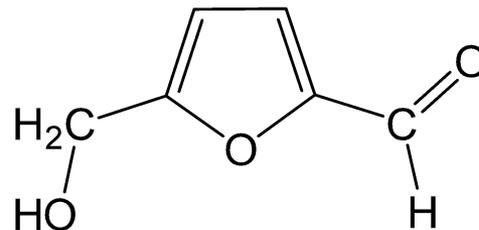
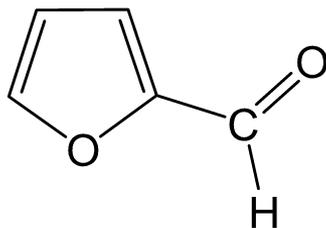
Эпимеры образуют одинаковые озоны

Действие слабых оснований и

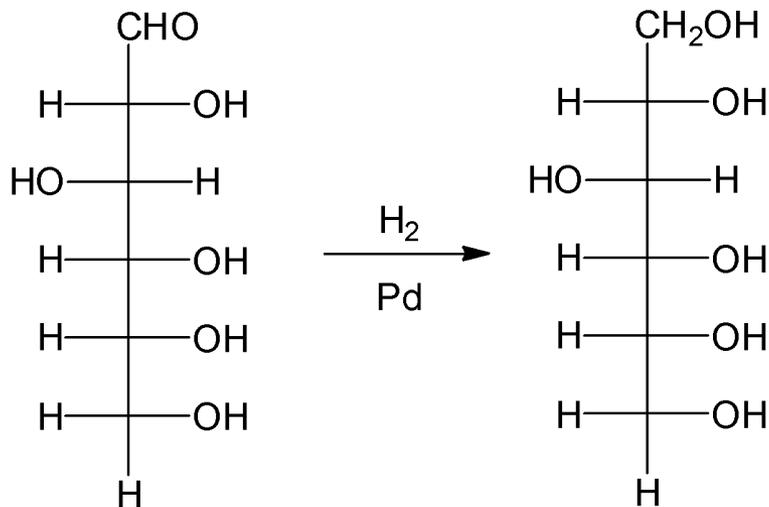
КИСЛОТ

- **Эпимеризация**

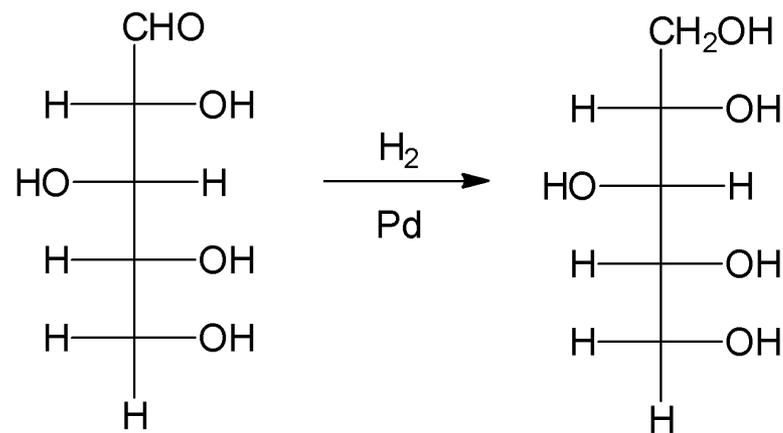
- Если к раствору глюкозы добавить известковую воду, то через 5 сут. → равновесная смесь из 6,35% глюкозы, 3,5% фруктозы и 33% маннозы (3 эпимера)
- При нагревании пентоз с минеральными кислотами – **фурфурол** (обнаруживается по реакции с анилином в уксусной кислоте – ярко-красное окрашивание)
- При нагревании гексоз – неустойчивый **оксиметилфурфурол** (красное окрашивание с резорцином – реакция Селиванова)



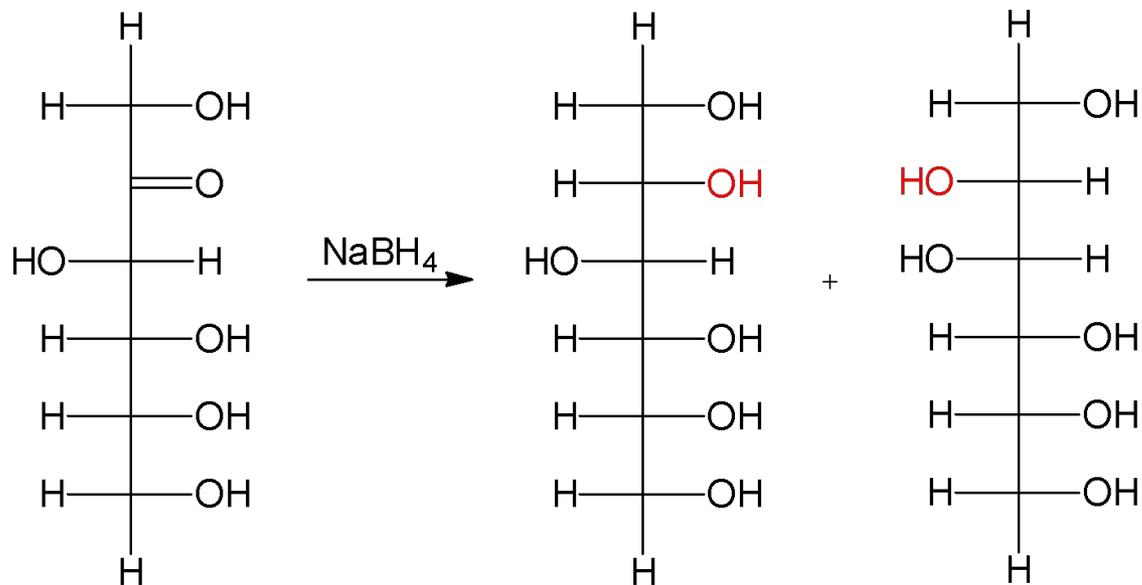
Восстановление



Глюцит (сорбит)



Ксилит



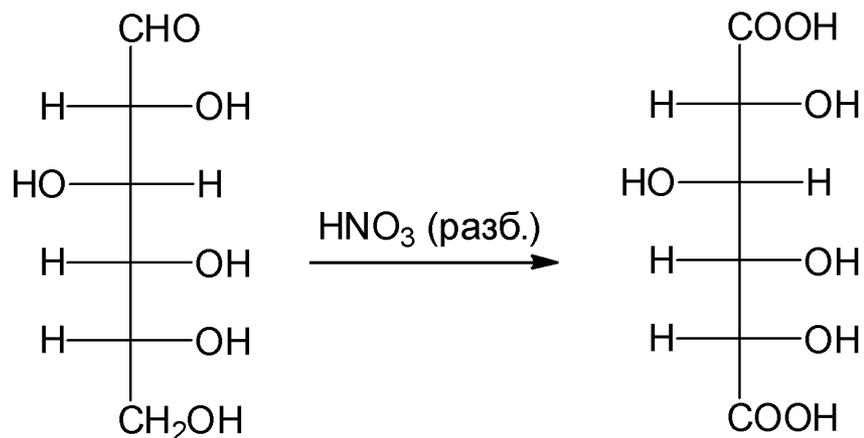
Глюцит (сорбит)

Маннит

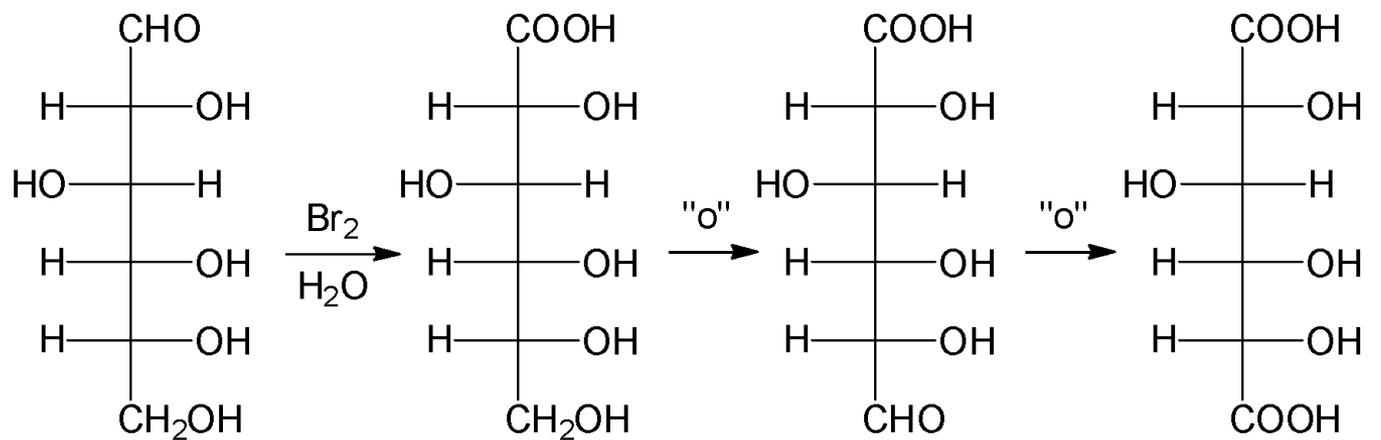
Окисление

- **В щелочной среде**
- Реакция "серебряного зеркала" с реактивом Толленса ($[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$)
- Окисление реактивом Бенедикта или реактивом Фелинга
 - Реактив Бенедикта: для стабилизации Cu^{2+} – цитрат-ионы (соли лимонной кислоты)
 - Реактив Фелинга: для стабилизации Cu^{2+} – тартрат-ионы (соли винной кислоты)
 - Смесь продуктов
- **В нейтральной и кислой средах**
 - Различные кислоты
 - Жесткие окислители – альдаровые кислоты
 - Мягкие окислители – альдоновые, уроновые кислоты

Окисление



Глюкардовая (сахарная) кислота



глюконовая

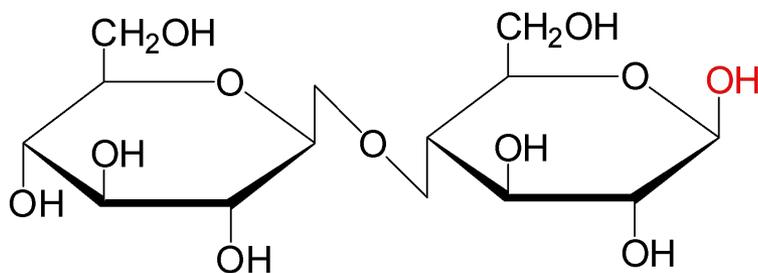
глюкуроновая
кислоты

глюкардовая

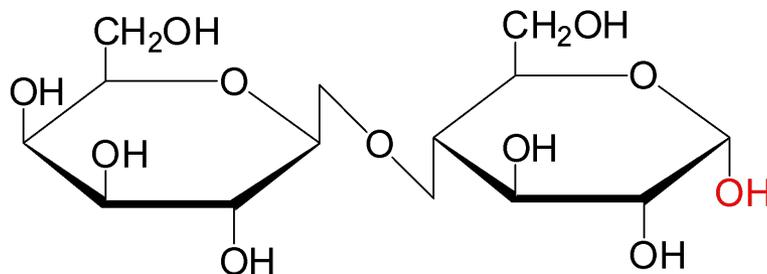
**Восстанавливающие
дисахариды
(гликозидо-глюкозы)**



Мальтоза (α -D-глюкопиранозидо-4- α (β)-D-глюкопираноза, солодовый сахар)



Целлобиоза (β -D-глюкопиранозидо-4- α (β)-D-глюкопираноза)

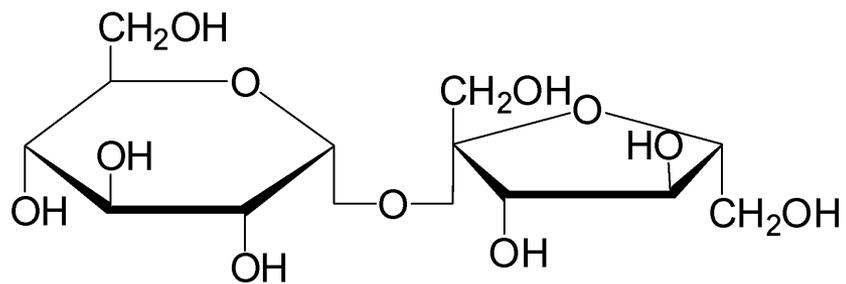


Лактоза (β -D-галактопиранозидо-4- α (β)-D-глюкопираноза, молочный сахар)

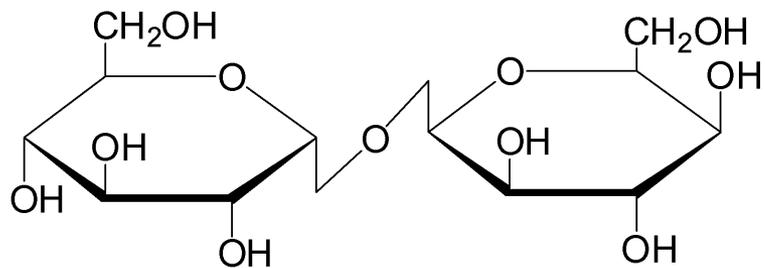
Свойства восстанавливающих дисахаридов

- Реакции, характерные для альдегидной группы
 - Реакции окисления – образуются **бионовые кислоты**
 - Реакции восстановления
 - Образование озазонов
 - Реакции поликонденсации
 - Мутаротация
 - и т. п.

**Невосстанавливающие
дисахариды
(гликозидо-гликозиды)**



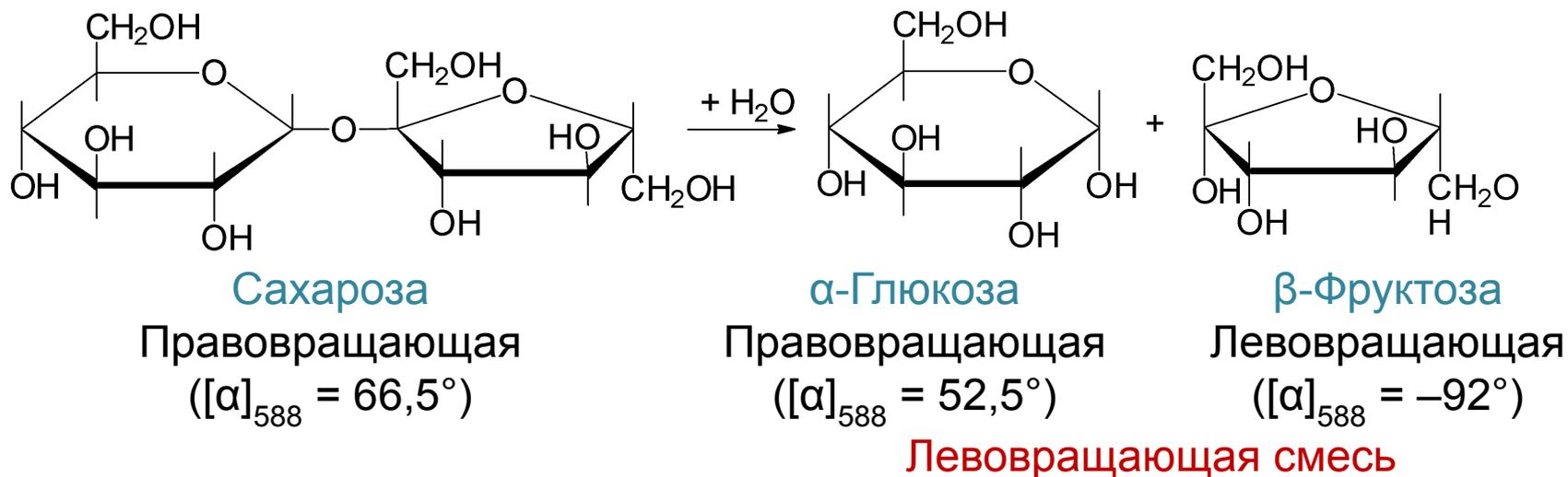
Сахароза (α -D-глюкопиранозидо- β -D-фруктофуранозид,
тростниковый или свекловичный сахар)



Трегалоза (α -D-глюкопиранозидо- α -D-глюкопиранозид)

Общие свойства дисахаридов

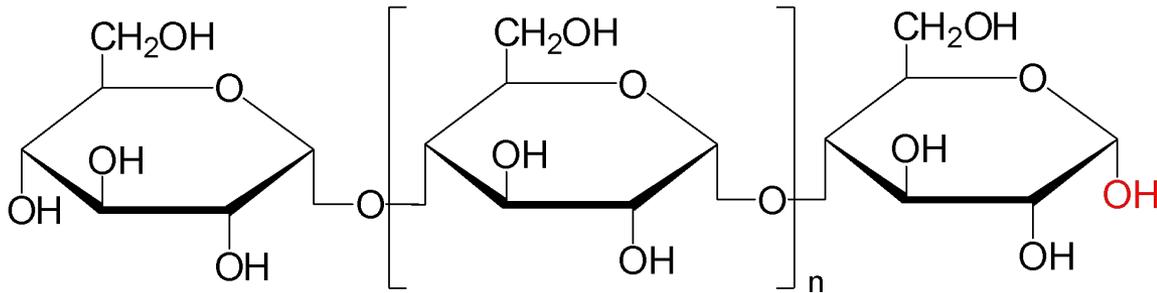
- Реакции, характерные для многоатомных спиртов
 - Реакции с гидроксидами металлов ($\text{Cu}(\text{OH})_2$)
 - Образование простых и сложных эфиров
- Гидролиз (кислотный, ферментативный)
 - Инверсия сахарозы



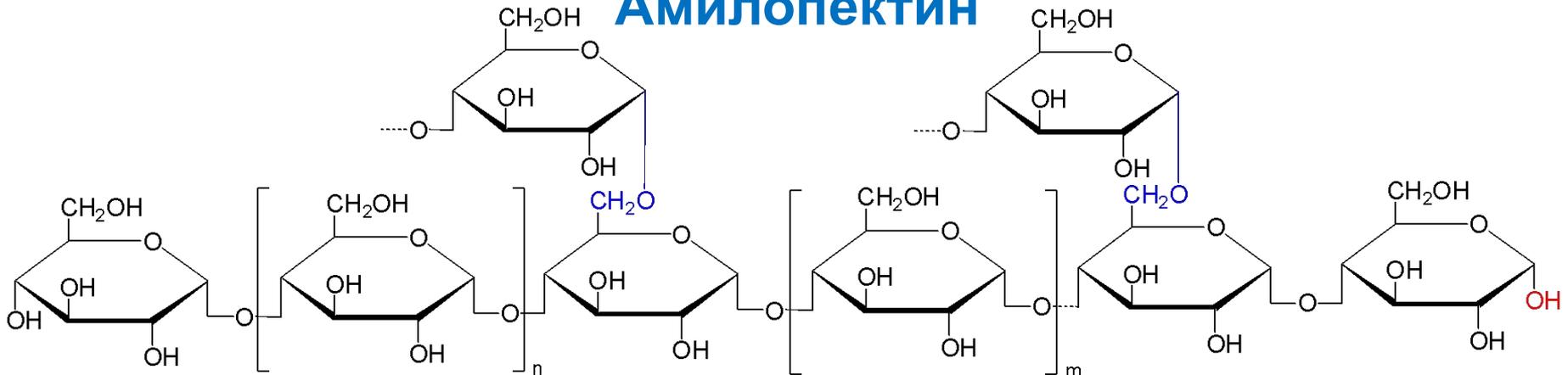
Гомополисахариды

Крахмал

Амилоза



Амилопектин



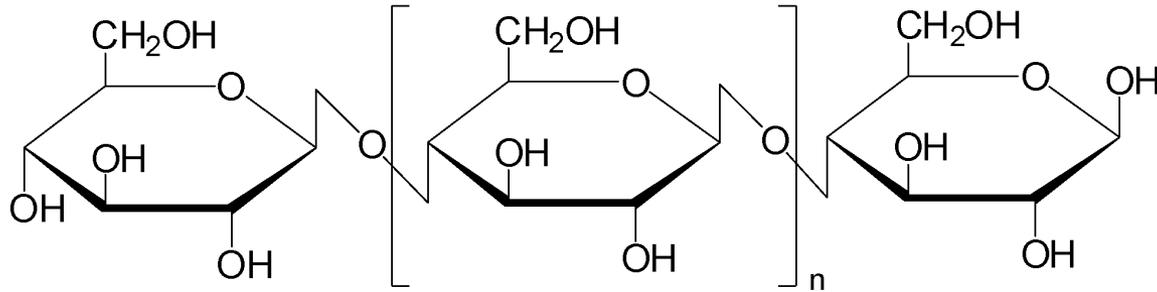
Гликоген – по строению молекул похож на крахмал, но разветвленные молекулы плотнее, чем амилопектин

Декстраны – полисахариды бактериального происхождения; молекулы сильно разветвлены

– Используются как заменители плазмы крови ("клинические декстраны" – полиглюкин) молекулы плотнее, чем амилопектин

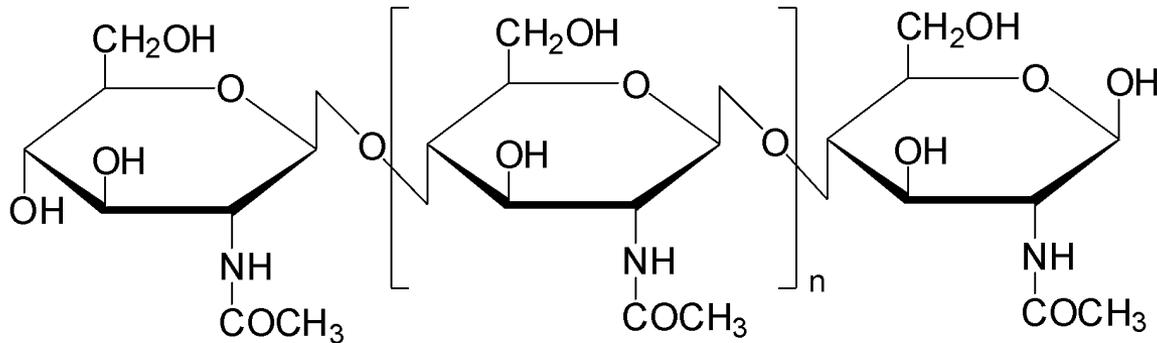
– Компоненты налета на зубах

Целлюлоза (клетчатка)



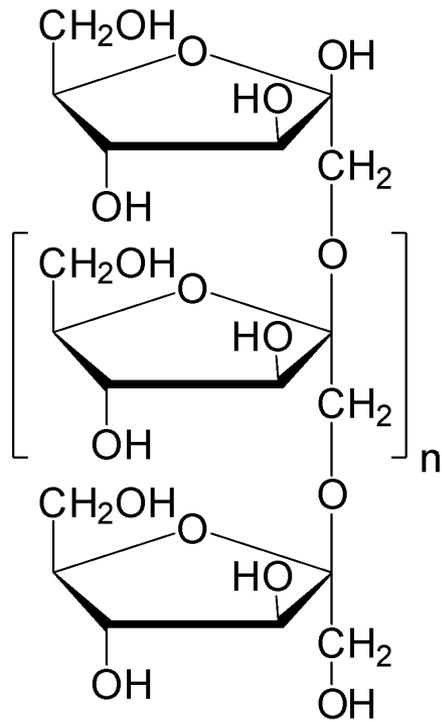
Опорный материал растений

ХИТИН



Элементарное звено – N-ацетил-β-D-глюкозамин

Выполняет опорные и механические функции в животных организмах



Инулин

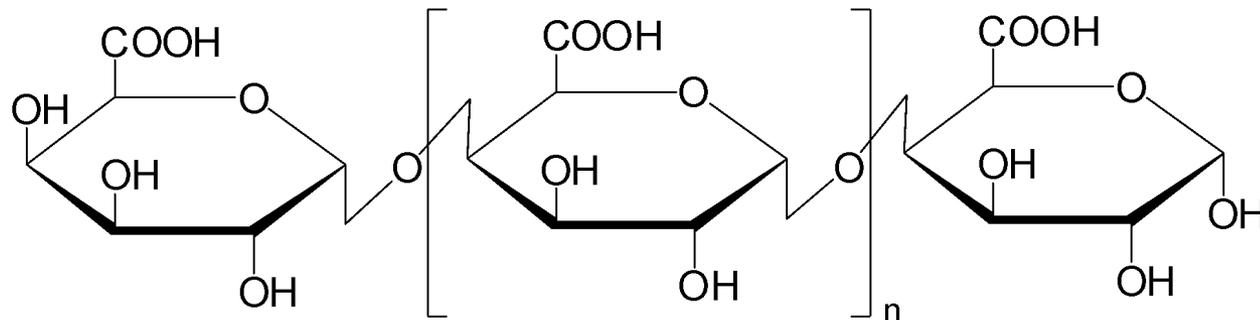
Фруктан

Накапливается в клубнях топинамбура, георгина, девясила, корнях одуванчика, цикория и др.

Заменяет крахмал

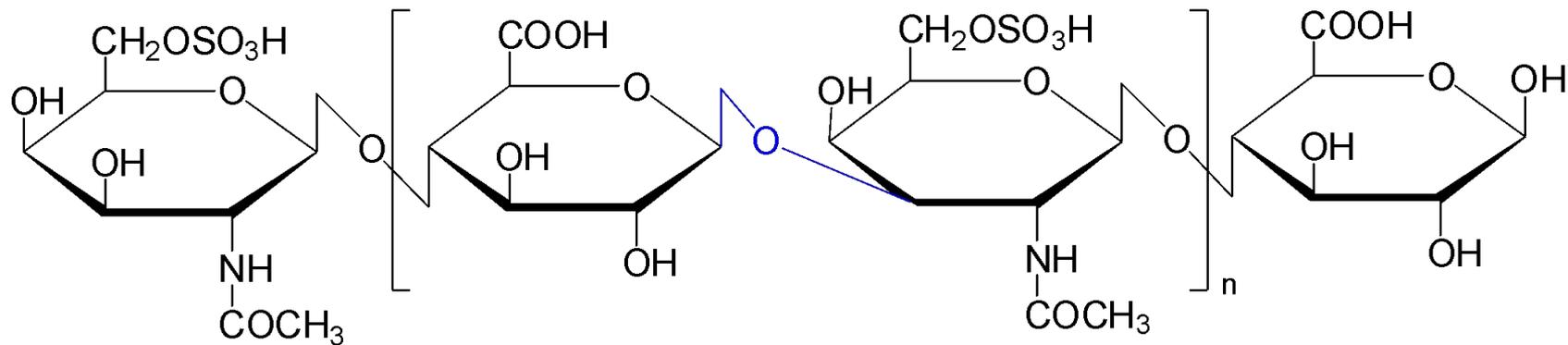
Пектиновые вещества

- содержатся в плодах и овощах
- характерно желеобразование
- основа – **пектовая кислота** (полигалактуроновая кислота):



Гетерополисахариды

Хондроитинсульфат

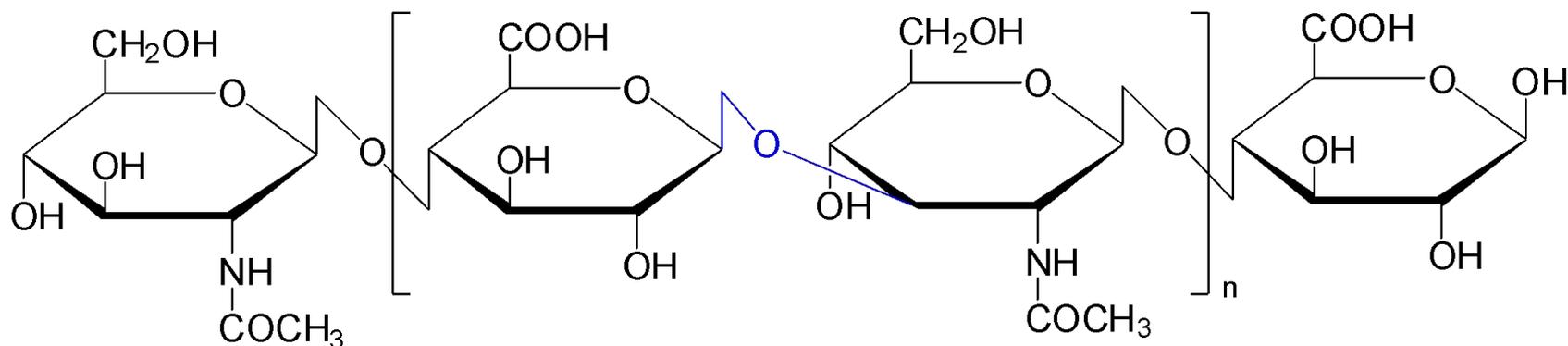


Содержит в составе 2 структурные единицы (N-ацетилхондрозин):

- N-ацетил-β-D-галактозаминсульфат
- β-D-глюкуроновую кислоту

Непременная составная часть хряща, костной ткани, сухожилий, сердечных клапанов и др. подобных тканей животных

Гиалуроновая кислота

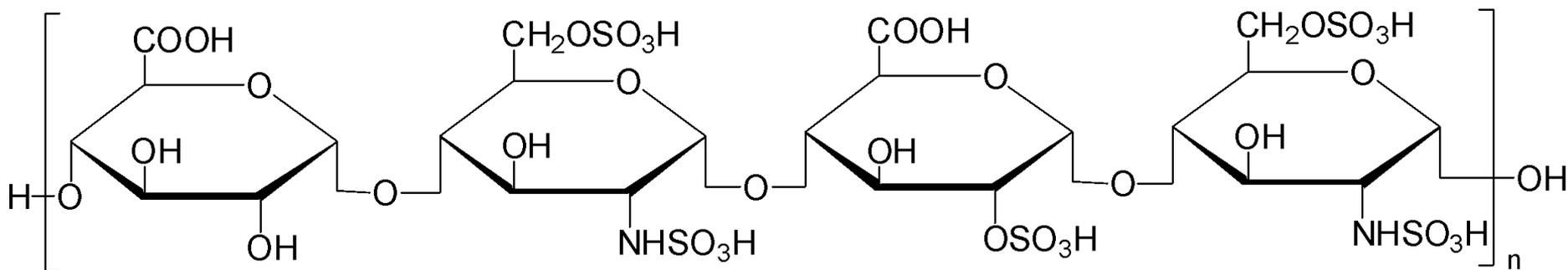


Содержит в составе 2 структурные единицы:

- **β -D-глюкуроновую кислоту**
- **N-ацетил- β -D-глюкозамин**

Важнейшая составная часть межклеточного вещества тканей животных (особенно высоко ее содержание в коже, стекловидном теле глаз, сухожилиях и т. п.)

Гепарин



Содержит в составе 2 структурные единицы:

- **α-D-глюкозамин** в виде двойного производного серной кислоты
- **β-D-глюкуроновую кислоту**

Специфический гетерополисахарид, препятствующий свертыванию крови у животных и человека