

# УГЛЕВОДЫ

---

- Будучи первыми продуктами фотосинтеза, углеводы являются первыми органическими веществами в кругообороте углерода в природе.

Углеводы широко распространены в природе, особенно в растительном мире: до 80% сухого вещества растений приходится на долю углеводов. Они являются одним из главных пищевых продуктов и служат исходным веществом для промышленного производства искусственного волокна, бумаги, этилового спирта и взрывчатых веществ.

Название «углеводы» было предложено профессором Дерптского (Юрьевского) университета К. Шмидтом в 1844 году, т.к. элементный состав известных на тот момент углеводов мог быть выражен как  $C_n(H_2O)_m$ , т.е. как соединение углерода и воды.

В настоящее время понятие «углеводы» стало гораздо шире, но название до сих пор остается общепринятым.

Другое название углеводов – «сахара» или «сахариды».

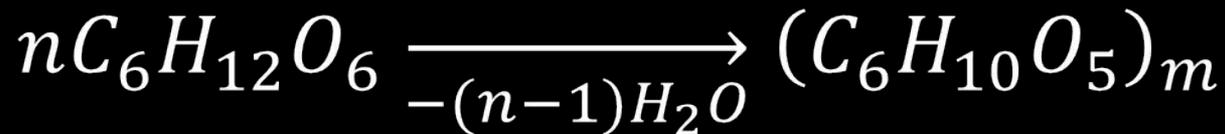
# ○ КЛАССИФИКАЦИЯ



По строению моносахариды являются полигидроксиальдегидами и полигидроксикетонами.

	Альдозы	Кетозы
тетрозы	$  \begin{array}{ccccccc}  & & & & & & \text{O} \\  & & & & & & // \\  \text{H}_2\text{C} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{C} \\    & &   & &   & & \backslash \\  \text{OH} & & \text{OH} & & \text{OH} & & \text{H}  \end{array}  $	$  \begin{array}{ccccccc}  \text{H}_2\text{C} & - & \text{CH} & - & \text{C} & - & \text{CH}_2 \\    & &   & &    & &   \\  \text{OH} & & \text{OH} & & \text{O} & & \text{OH}  \end{array}  $
пентозы	$  \begin{array}{cccccccc}  & & & & & & & & \text{O} \\  & & & & & & & & // \\  \text{H}_2\text{C} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{C} \\    & &   & &   & &   & & \backslash \\  \text{OH} & & \text{OH} & & \text{OH} & & \text{OH} & & \text{H}  \end{array}  $	$  \begin{array}{ccccccc}  \text{H}_2\text{C} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{C} & - & \text{CH}_2 \\    & &   & &   & &    & &   \\  \text{OH} & & \text{OH} & & \text{OH} & & \text{O} & & \text{OH}  \end{array}  $
гексозы	$  \begin{array}{ccccccccc}  & & & & & & & & & & \text{O} \\  & & & & & & & & & & // \\  \text{H}_2\text{C} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{C} \\    & &   & &   & &   & &   & & \backslash \\  \text{OH} & & \text{H}  \end{array}  $	$  \begin{array}{ccccccc}  \text{H}_2\text{C} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{C} & - & \text{CH}_2 \\    & &   & &   & &   & &    & &   \\  \text{OH} & & \text{OH} & & \text{OH} & & \text{OH} & & \text{O} & & \text{OH}  \end{array}  $

- Полисахариды образуются из моносахаридов при конденсации их в процессе биосинтеза. Реакция сопровождается выделением воды и усложнением молекулы:



В процессе гидролиза полисахаридов наблюдается обратный процесс.

- Полисахариды делят на:
  - ✓ Сахароподобные (олигосахариды) – низкомолекулярные углеводы, содержащие в молекуле небольшое число (2÷10) остатков моноз. Они имеют ярко выраженное кристаллическое строение, растворяются в воде и обладают сладким вкусом. Одни из них восстанавливают ионы  $Cu^{2+}$  и их относят к восстанавливающим, а другие не восстанавливают и их относят к не восстанавливающим.

- ✓ Несахароподобные – высокомолекулярные полисахариды, содержащие в молекуле от десятков до нескольких десятков тысяч остатков моноз, имеют ярко выраженное кристаллическое строение, не растворимы в воде и безвкусны.

Если молекулы полисахарида состоят из остатков одного моносахарида, он является гомополисахаридом, а если различных – гетерополисахаридом.

# МОНОСАХАРИДЫ

---

## АЛЬДОЗЫ

# ОПТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ

- Молекулы всех альдоз содержат асимметрические атомы углерода, поэтому все альдозы существуют в виде нескольких оптических изомеров.

Общее число оптических изомеров (N) может быть определено по формуле Фишера:

$$N = 2^n$$

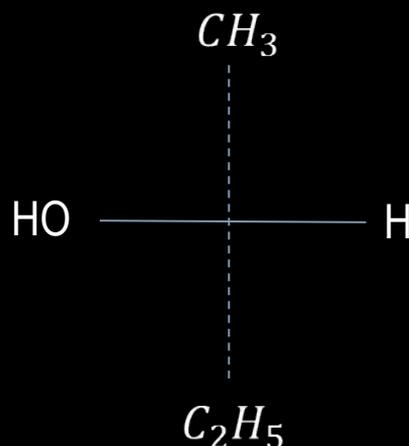
где n - число асимметрических атомов углерода.

Для каждого оптического изомера существует один его оптический антипод – энантиомер, а остальные оптические изомеры называют диастериомерами.

Таким образом, две триозы составляют одну пару антиподов, четыре тетрозы – две пары, восемь пентоз – четыре пары, шестнадцать гексоз – восемь пар антиподов, которые относят к двум рядам: правому (D-ряд) и левому (L-ряд).

Все альдозы хорошо изучены. Одни из них выделены из природных продуктов, другие получены синтетически. Для всех альдоз установлены относительные конфигурации, то есть пространственное расположение заместителей у асимметрических атомов относительно конфигураций глицериновых альдегидов.

Для более быстрого и удобного написания конфигурации моноз немецкий химик-органик Эмиль Фишер в 1891 году предложил изображать их проекционными формулами.



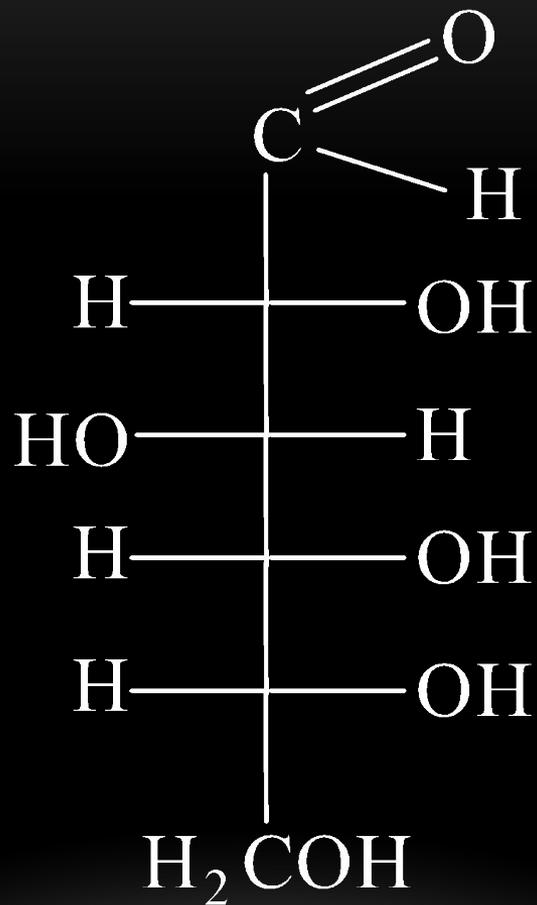
Формула Фишера для молекулы с одним  
асимметрическим атомом

Изображение на плоскости пространственных структур соединений с асимметрическими атомами: при построении формул для соединений с одним асимметрическим атомом на плоскость проецируют модель молекулы, которую условно располагают так, что бы асимметрический атом находился в плоскости чертежа, заместители, расположенные слева и справа - перед плоскостью, а заместители расположенные вверху и внизу – за плоскостью чертежа (связи этих заместителей с асимметрическим атомом иногда показывают пунктирными линиями). Цепь молекулы с несколькими асимметрическими атомами располагают в пространстве вертикально в виде равномерно выпуклой ломаной линии, обращенной выпуклостью к наблюдателю, причем главную функциональную группу изображают вверху.

Схема построения формулы Фишера для соединений с двумя  
асимметрическими атомами.

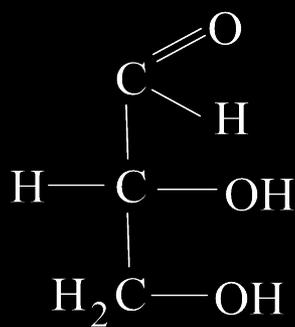
---

Таким образом, D-глюкоза по Фишеру запишется так

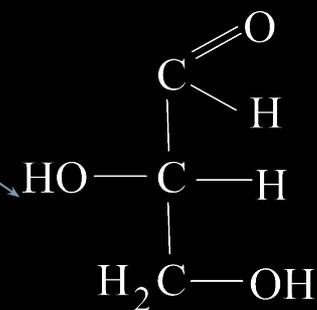


Представить себе пространственное строение оптических изомеров альдоз удобнее всего, если выводить их из глицеринового альдегида, который существует в виде двух антиподов.

# Глицериновый альдегид

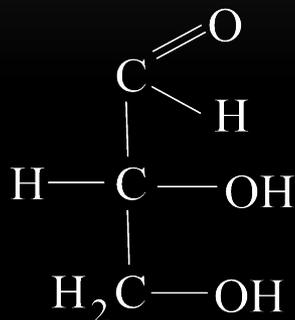


D-глицериновый  
альдегид

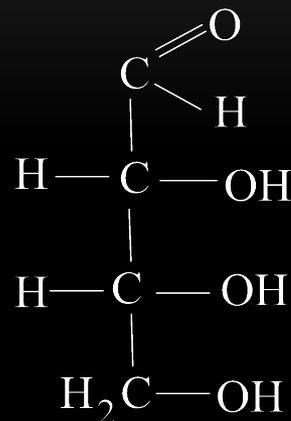


L-глицериновый  
альдегид

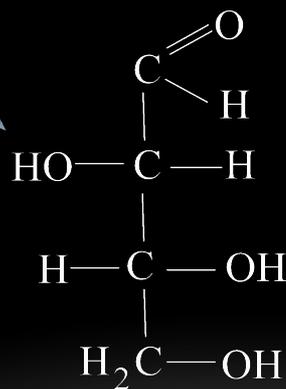
# D-ТЕТРОЗЫ



D-глицериновый  
альдегид

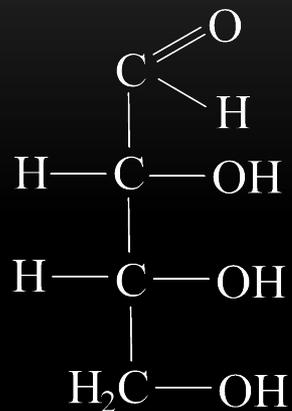


D-эритроза

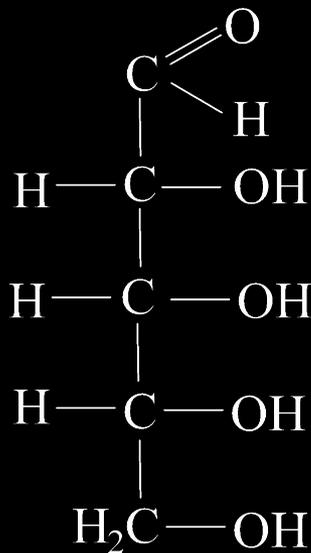


D-треоза

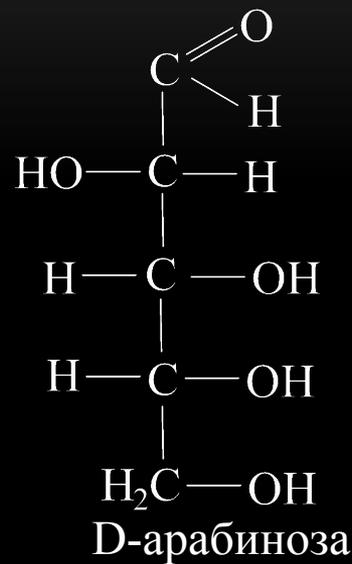
# D-ПЕНТОЗЫ



D-эритроза

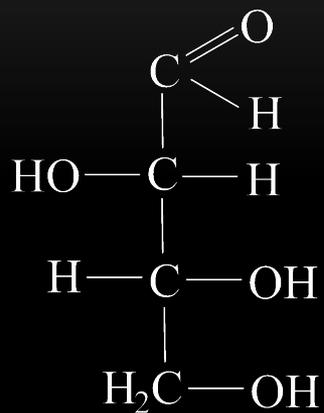


D-рибоза

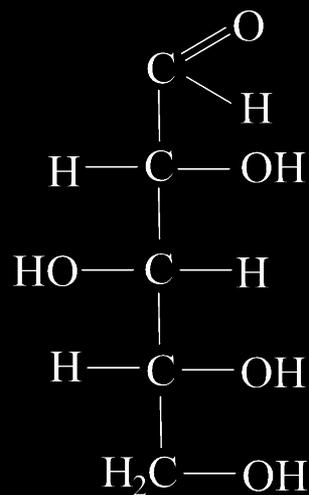


D-арабиноза

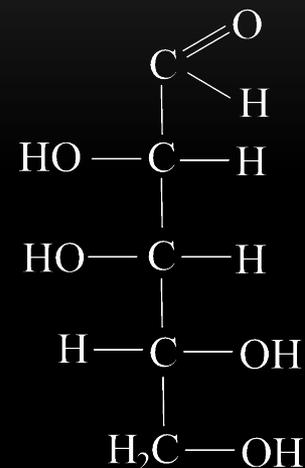
# D-ПЕНТОЗЫ



D-треоза

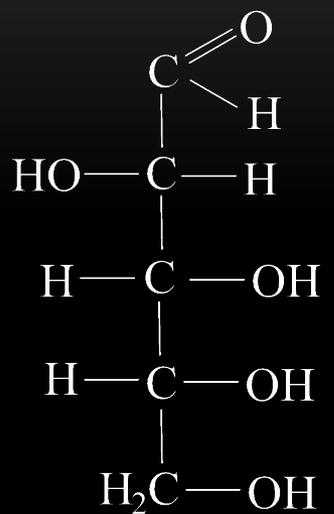


D-ксилоза

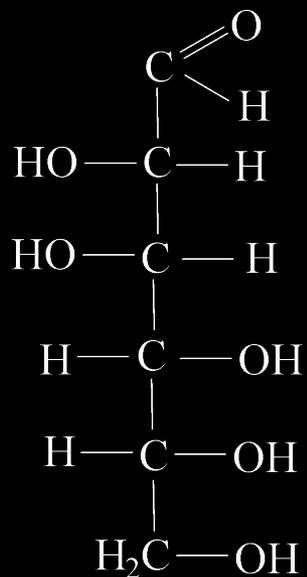
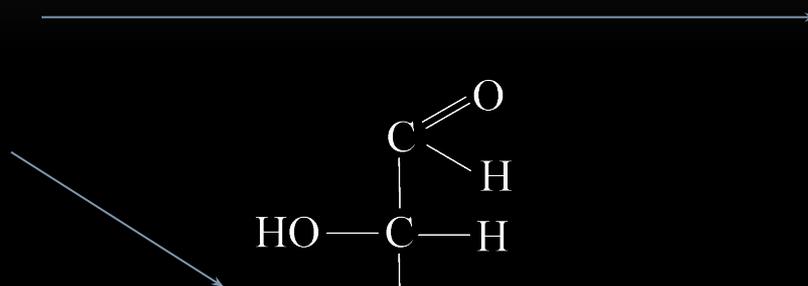


D-ликсоза

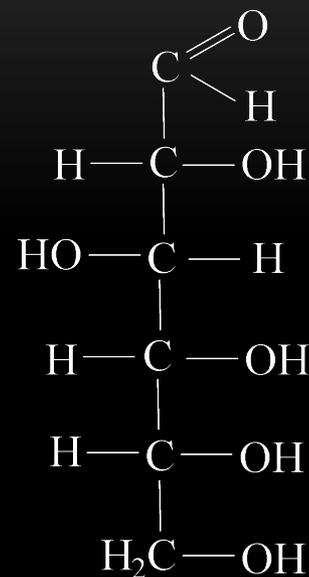
# D-ГЕКСОЗЫ



D-арабиноза

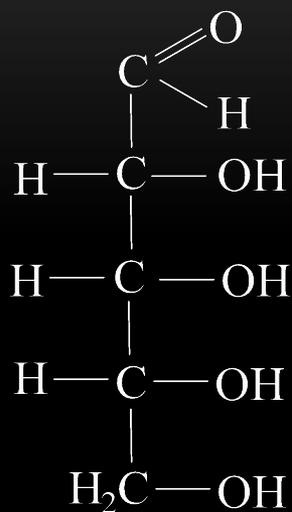


D-манноза

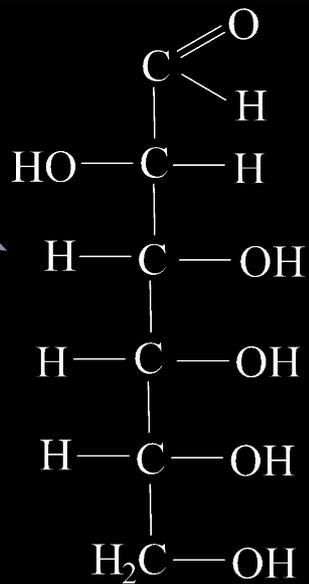


D-глюкоза

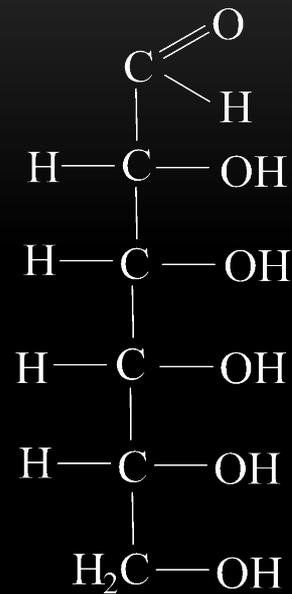
# D-ГЕКСОЗЫ



D-рибоза

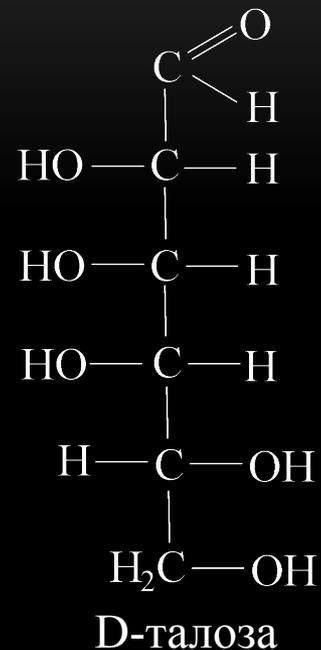
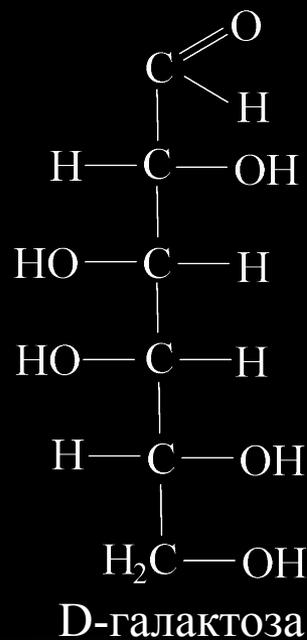
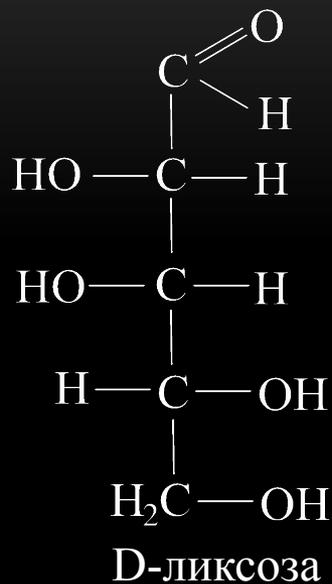


D-альтоза

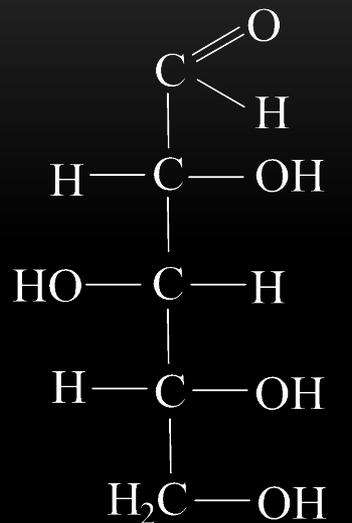


D-аллоза

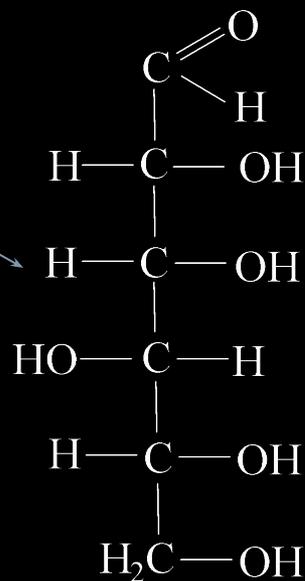
# D-ГЕКСОЗЫ



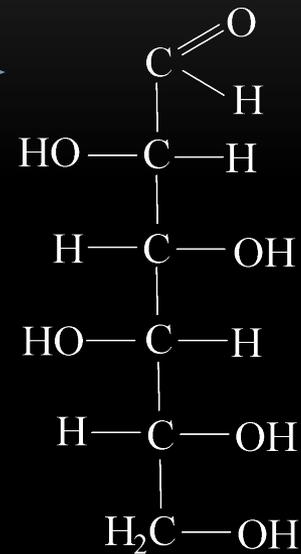
# D-ГЕКСОЗЫ



D-ксилоза



D-гулоза



D-идоза



Принадлежность моносахарида к тому или иному генетическому ряду определяют по конфигурации его последнего (считая от альдегидной группы) асимметрического атома углерода. Если она соответствует конфигурации D-глицеринового альдегида, то есть гидроксил стоит справа, то моноза относится к D-ряду. Если же гидроксил стоит слева и конфигурация последнего асимметрического атома моноза соответствует L-глицериновому альдегиду, ее относят к L-ряду.

Принадлежность моносахарида к D-ряду или L-ряду указывает только на то, что он формально может быть получен из D- или L-глицеринового альдегида.

Направление вращения плоскости поляризации света растворами моносахаридов зависит от конфигурации всех асимметрических атомов молекулы.

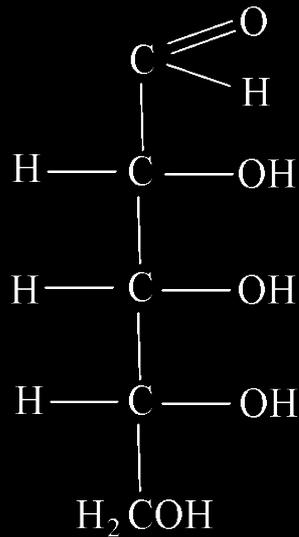
Поэтому конфигурацию моноз, то есть принадлежность их к тому или иному генетическому ряду, принято обозначать буквами (D и L соответственно), а направление вращения плоскости поляризации света – знаками: «+» – вправо и «-» – влево. Так D(-) – рибоза относится к D-ряду, плоскость поляризации света вращает влево.

Альдозы, отличающиеся друг от друга конфигурацией лишь у асимметрического атома углерода, соседнего с карбонильной группой, называют эпимерами.

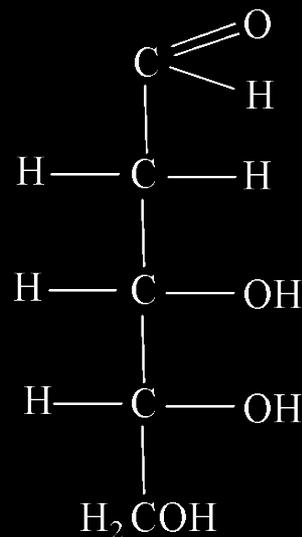
Эпимерами, в более широком смысле этого слова, называют оптические изомеры, отличающиеся конфигурацией лишь у одного из асимметрических атомов молекулы, но в таком случае, обязательно должно быть указано у какого.

В природе наиболее широко распространены пентозы и гексозы.

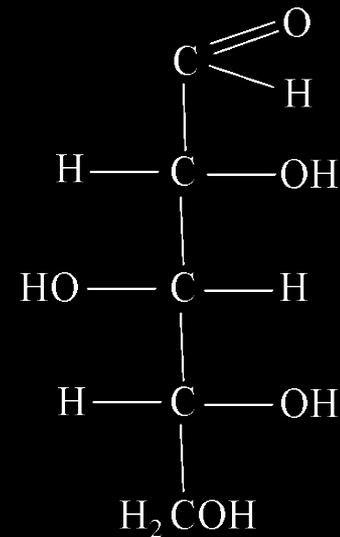
Из альдопентоз наиболее известны D-рибоза и D-дезоксирибоза, входящие в состав нуклеиновых кислот, и D-ксилоза, входящая в состав некоторых полисахаридов – пентозанов.



D-рибоза

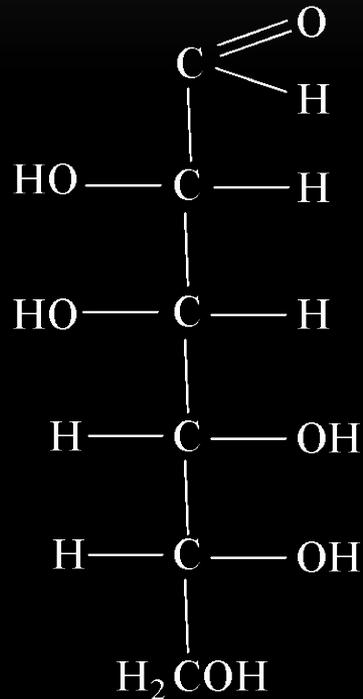


2-дезокси-D-рибоза

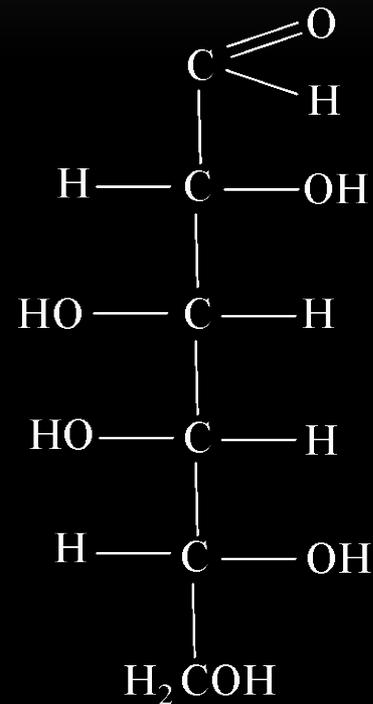


D-ксилоза

Из альдогексоз кроме широко распространенной D-глюкозы довольно часто встречаются D-манноза и D-галактоза



D-манноза



D-галактоза

Большинство природных моносахаридов  
относятся к D-ряду.

---

Моносахариды могут иметь двойное строение: не только альдегидо- и кетоспиртов, но и внутрициклических полуацеталей, не содержащих свободной альдегидной (или кетонной) группы, но легко дающей ее при разрыве цикла.

Так в кристаллическом состоянии моносахариды имеют циклическое строение, а в растворах представлены циклическими и открытыми формами, находящимися в динамическом равновесии, называемом цикло-цепной таутомерией.

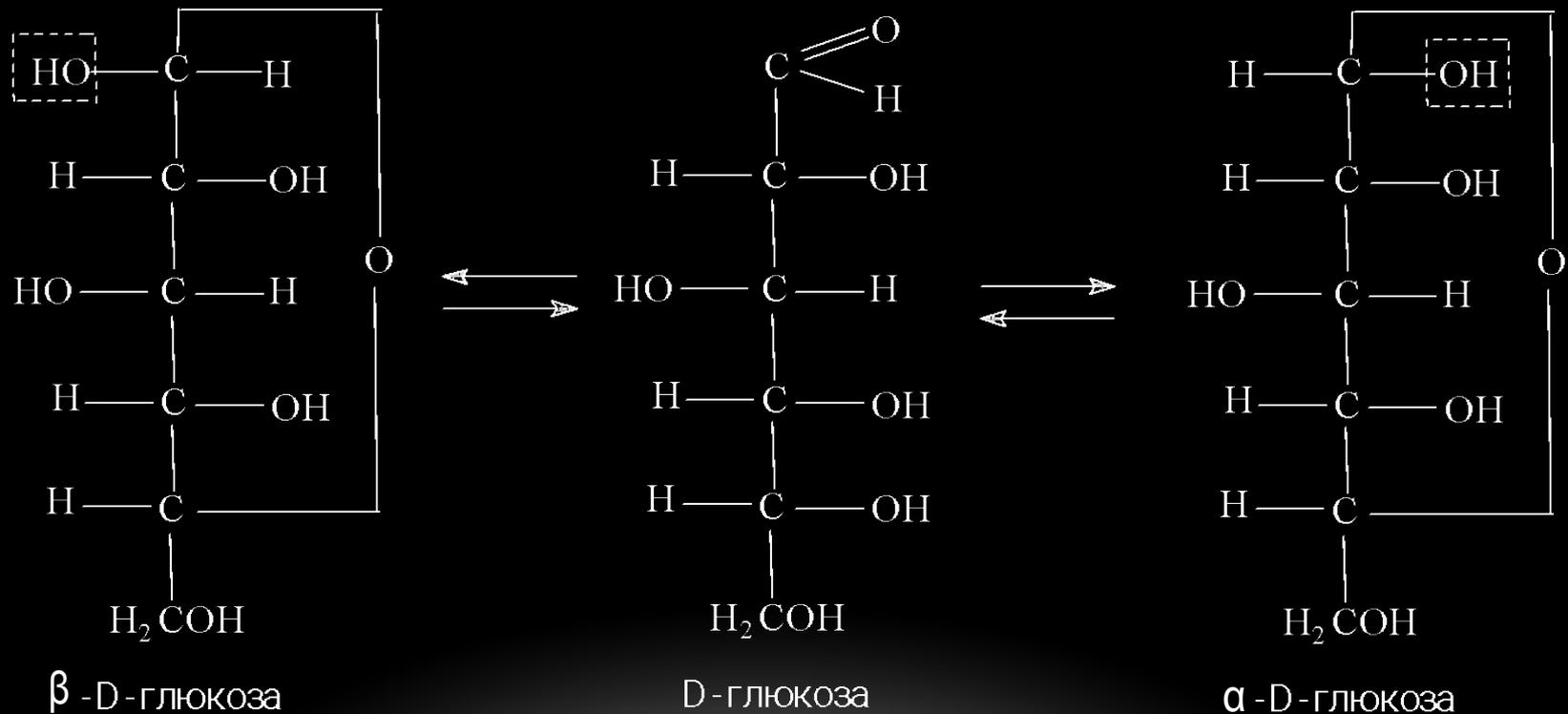
Образование циклических форм обусловлено взаимодействием альдегидной группы с гидроксильной группой пятого или реже, четвертого углеродного атома.

Циклизация происходит так, что атом водорода гидроксильной группы присоединяется к кислороду альдегидной группы за счет разрыва  $\pi$ -связи, образуя так называемый полуацетальный, или гликозидный, гидроксил.

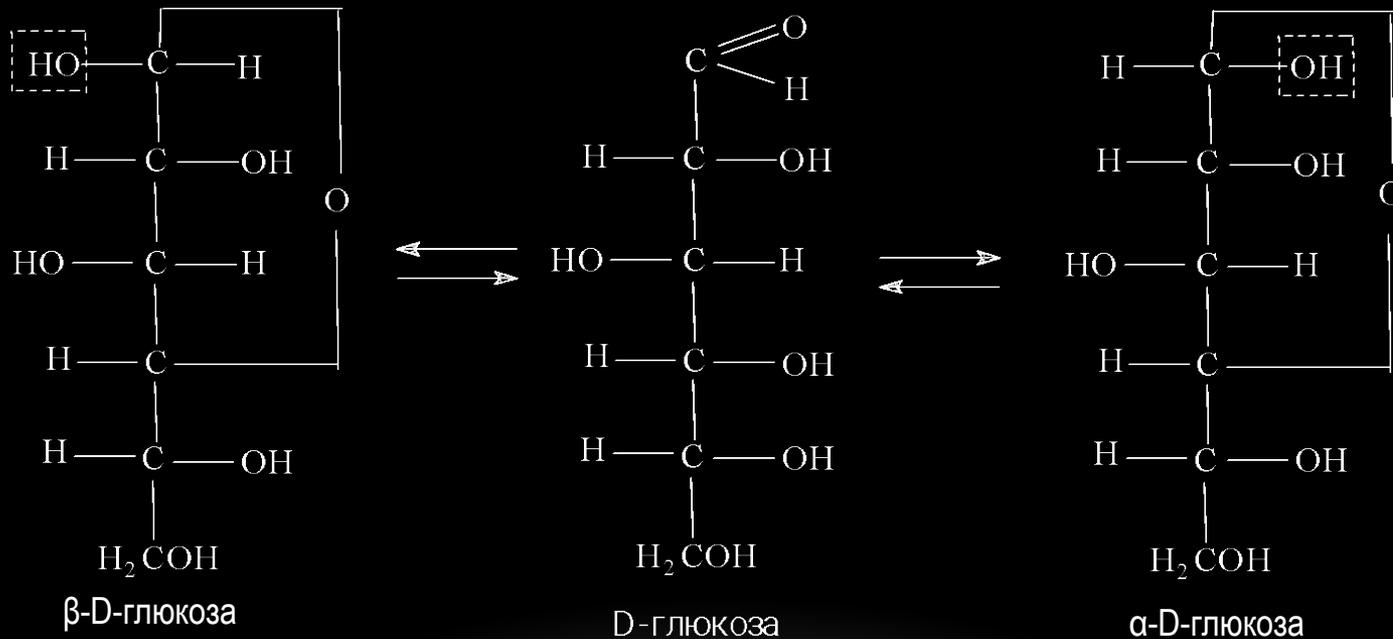
Атом кислорода гидроксильной группы у пятого атома углерода после отщепления от него атома водорода соединяется с атомом углерода альдегидной группы. Таким образом, возникает кислородный мостик между пятым и первым атомами углерода замыкающий шестичленный цикл.

В полуацетальной форме нет свободной альдегидной группы. В молекуле появляется пятый (новый) асимметрический центр.

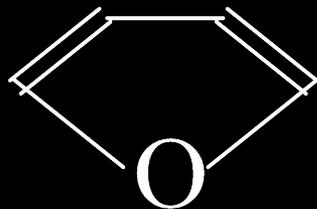
При замыкании цикла из одной открытой альдегидной формы получаются две циклические полуацетальные формы, отличающиеся пространственным расположением полуацетального гидроксила.



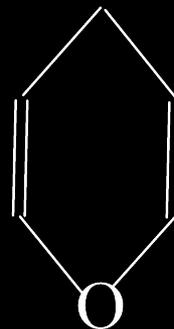
Альдегидная группа монозы может реагировать так же с гидроксильной группой четвертого атома. В этом случаются две другие аномерные полуацетальные формы, теперь пятичленные.



Моносахариды, имеющие пятичленное кольцо, относят к производным фурана и называют фуранозами, а имеющие шестичленное кольцо, относят к производным пирана и называют пиранозами.



фуран

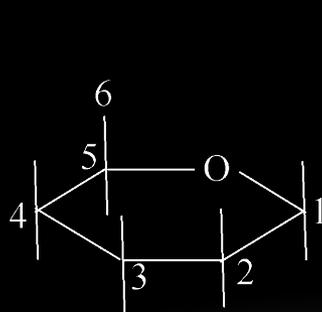


пиран

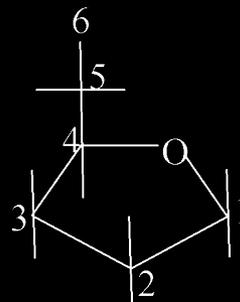
Строение пираноз и фураноз удобнее изображать «перспективными» формулами, предложенными английским химиком-органиком Уолтером Хеуорсом.

Атомы кислорода всегда располагают в правом верхнем углу. Для более отчетливого изображения плоскости кольца часть его, обращенная к наблюдателю, обозначается утолщенными линиями. Углеродные атомы, входящие в цикл, не пишутся, а только нумеруются. Через них проводят вертикальные линии, на концах которых обозначают атомы водорода и гидроксогруппы в соответствии с их пространственным расположением в молекуле.

При этом атомы и группы, находящиеся с левой стороны цепочки, размещают над плоскостью кольца, то есть сверху него, за исключением атома водорода при четвертом атоме углерода (в фуранозах) и при пятом (в пиранозах), а гидроксильные группы и водородные атомы, расположенные с правой стороны цепи, размещают под плоскостью кольца, то есть снизу:

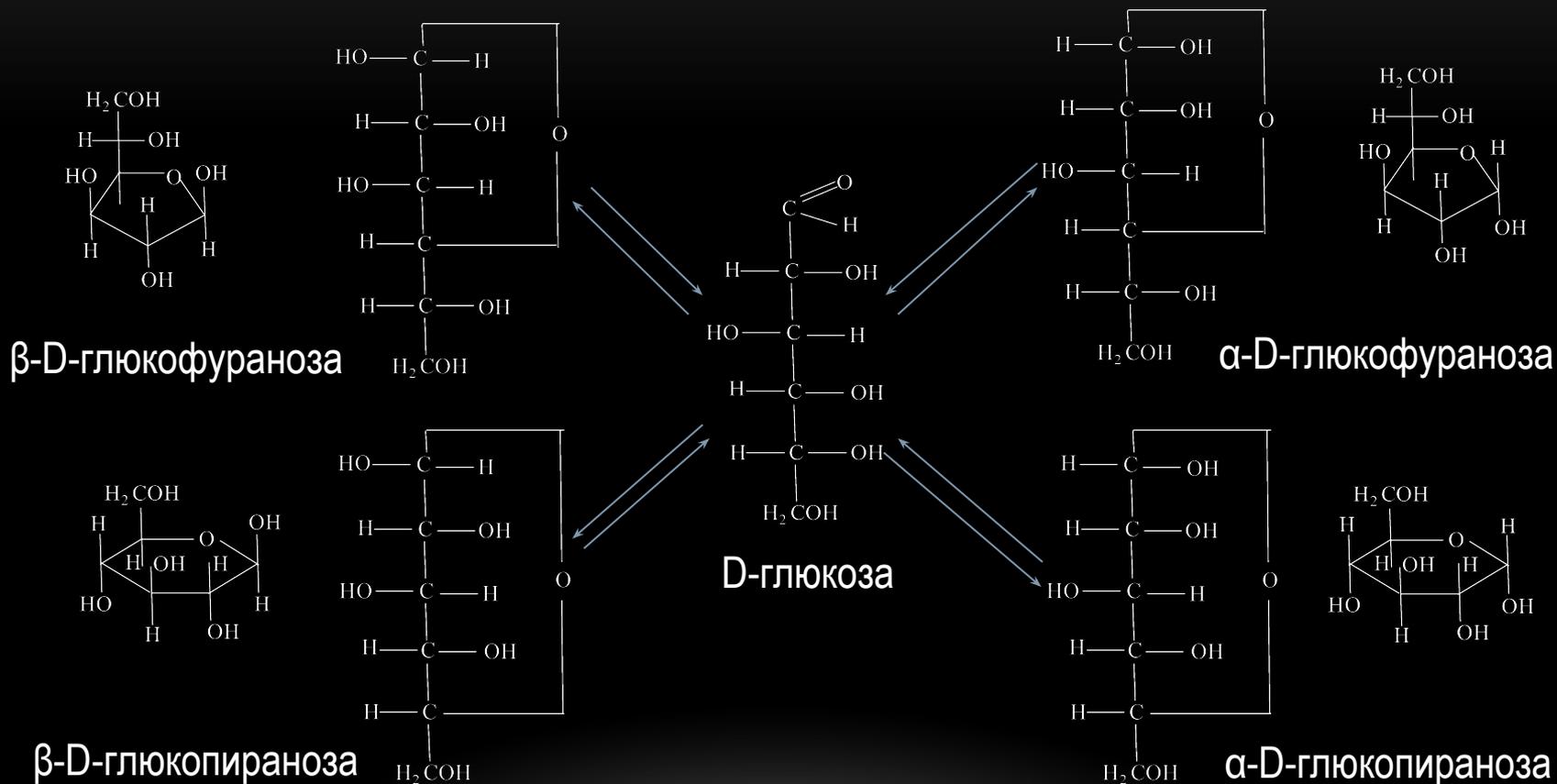


пираноза



фураноза

Таким образом получится, что структурная формула молекулы глюкозы может быть представлена следующих формах.



# МОНОСАХАРИДЫ

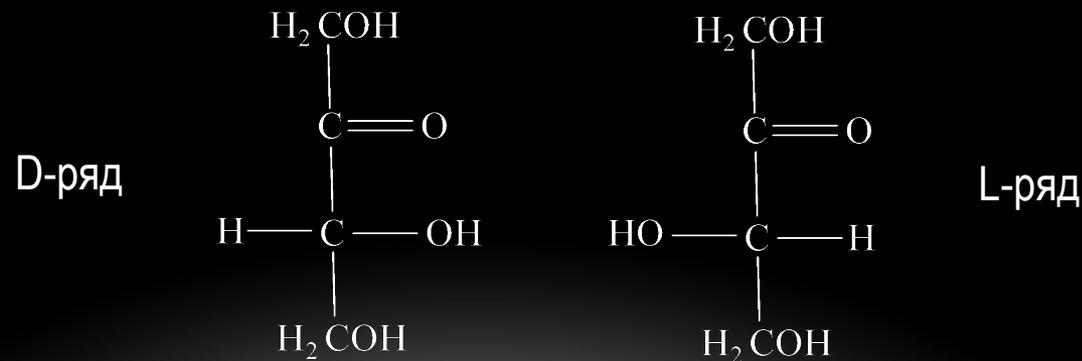
---

**КЕТОЗЫ**

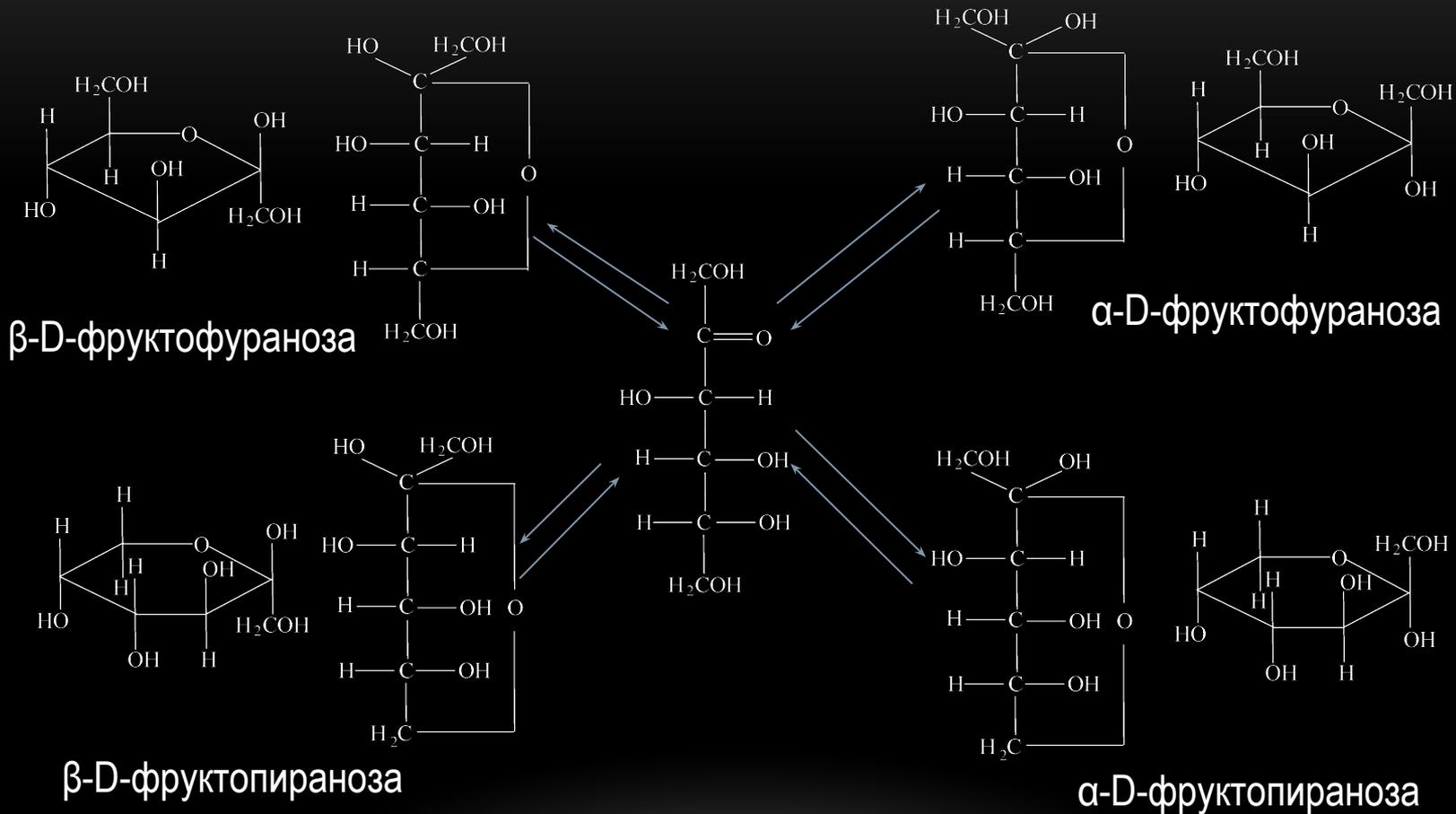
Кетозы являются изомерами альдоз с тем же числом углеродных атомов и так же подразделяются на тетразы, пентозы, гексозы и т.д.

Кетозы содержат на один асимметрический атом углерода меньше, чем соответствующие альдозы, и поэтому имеют меньшее число оптических изомеров.

Принадлежность кетоз к D- или L-ряду определяется по расположению гидроксила у последнего (считая от карбонильной группы) асимметрического атома углерода, соответствующего исходному глицериновому альдегиду.



Кетозы также существуют в двух формах: открытой кетонной и циклической полуацетальной. Так для фруктозы получится.



# МОНОСАХАРИДЫ

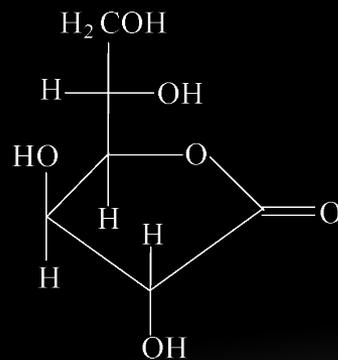
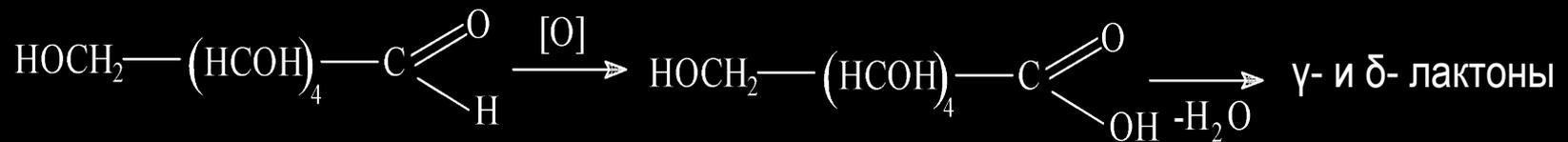
---

СВОЙСТВА

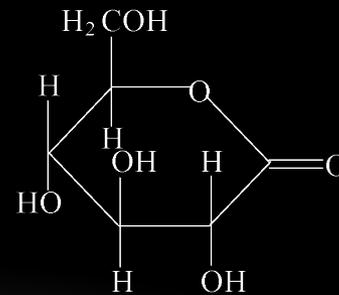
Альдопентозам свойственны почти все реакции альдегидов и многоатомных спиртов. Они окисляются, дают реакции серебряного зеркала и Фелинга, при мягком окислении образуют карбоновые кислоты (в виде лактона), при восстановлении дают пятиатомные спирты – пентиты, при взаимодействии с фенилгидразином образуют азазоны. Алкилирование альдопентоз приводит к образованию простых эфиров. Алкилирование сильными реагентами (например: диметилсульфатом) приводит к образованию тетраметилового эфира, у которого одна метильная группа (гликозидная) легко отщепляется.

Известны как альдогексозы так и кетогексозы. Для гексоз характерны реакции карбонильных соединений и многоатомных спиртов – гекситов; окисляются до монокарбоновых кислот, с фенилгидразином образуют оазоны.

- Окисление.
- При осторожном окислении, например бромной водой, образуются одноосновные полиоксикислоты с тем же числом углеродных атомов – так называемые альдоновые кислоты, которые существуют в виде  $\gamma$ - и  $\delta$ -лактонов. Из глюкозы образуется глюконовая кислота, из маннозы – манноновая и т.д.

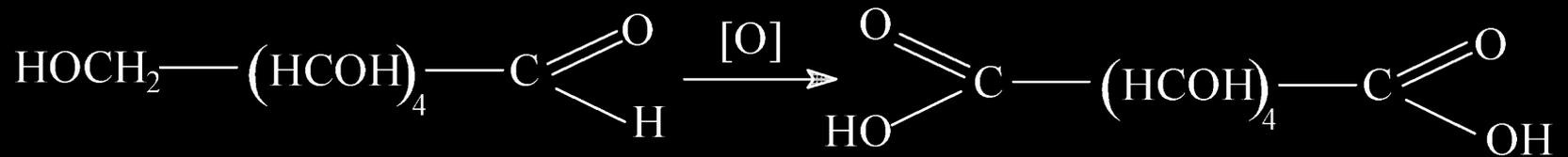


$\gamma$ -лактон D-глюконовой кислоты



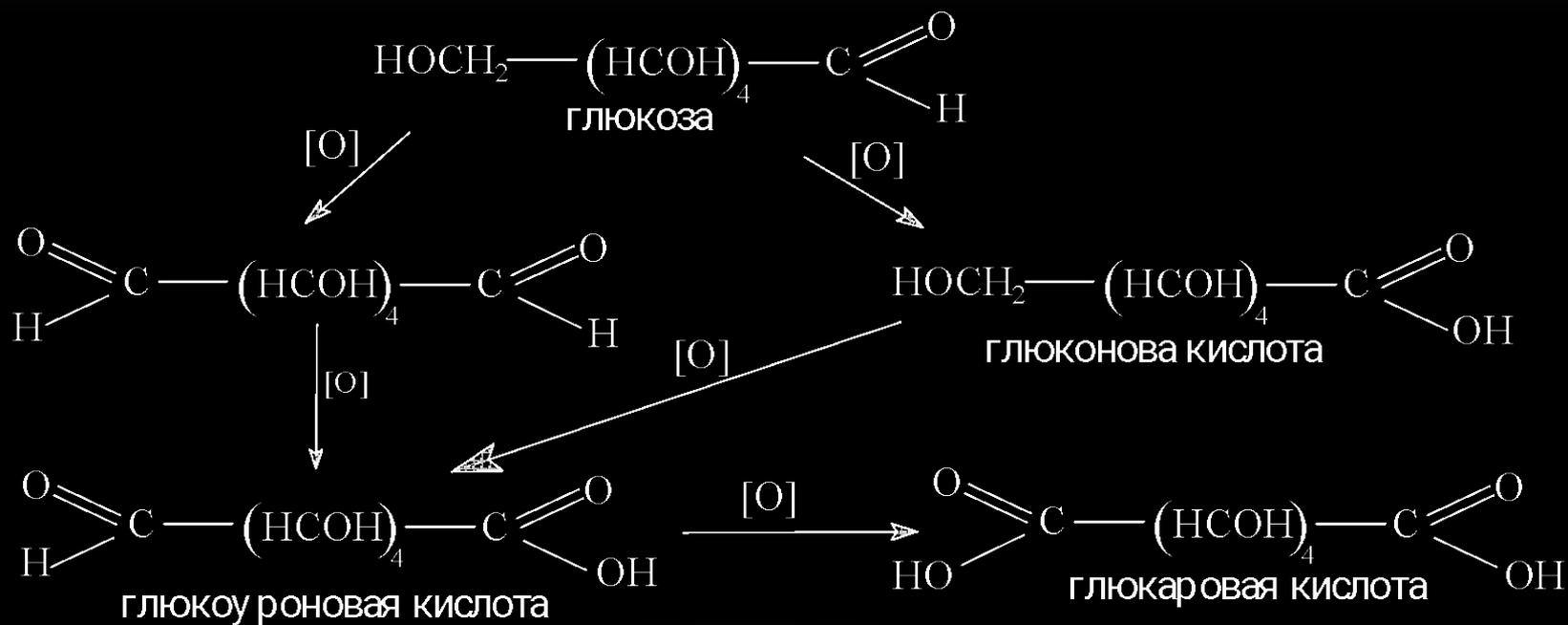
$\delta$ -лактон D-глюконовой кислоты

- При более сильном окислении (например, концентрированной азотной кислотой  $\text{HNO}_3$ ) образуются двухосновные оксикислоты (сахарные или аровые). Двухосновную кислоту, полученную при окислении глюкозы называют глюкаровой кислотой, полученную при окислении маннозы – маннокаровой, полученную при окислении рибозы – рибокаровой и т.д.



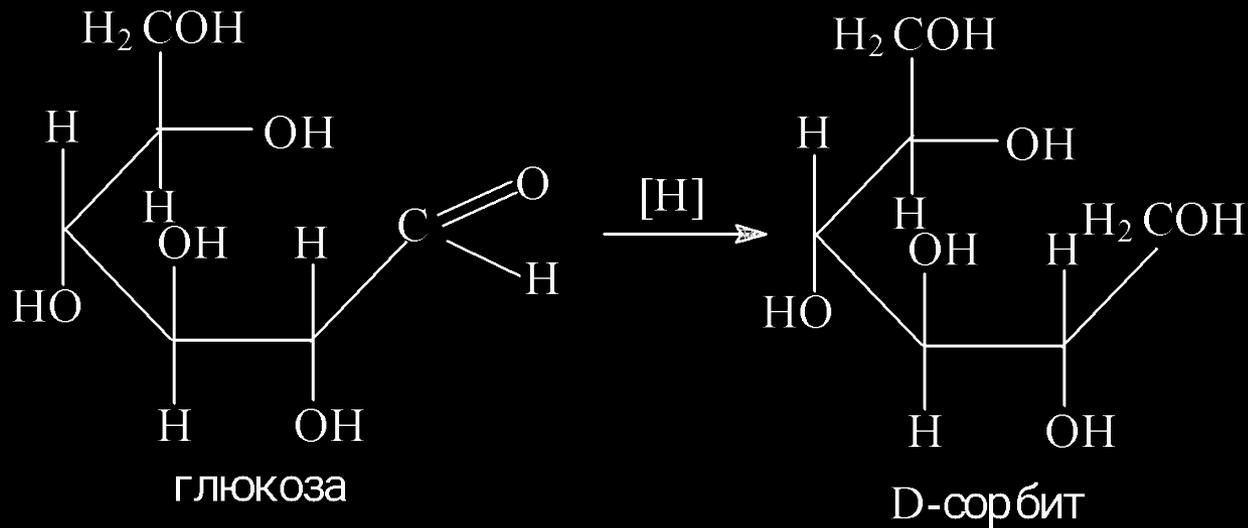
И альдоновые и сахарные кислоты не обладают способностью к цикло-цепной таутомерии.

# Полная схема окисления глюкозы



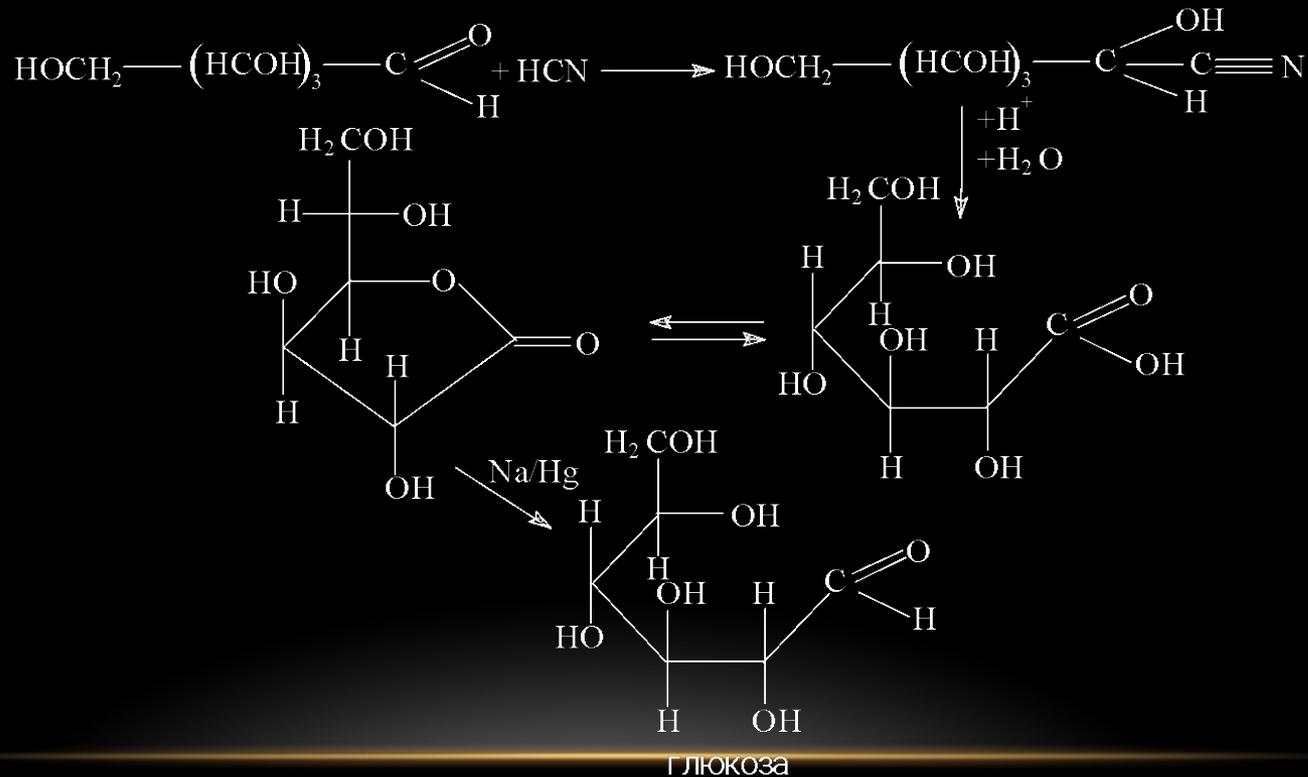
- Восстановление.

При восстановлении моносахаридов они переходят в многоатомные спирты. Так при восстановлении глюкозы образуется шестиатомный спирт D-сорбит.

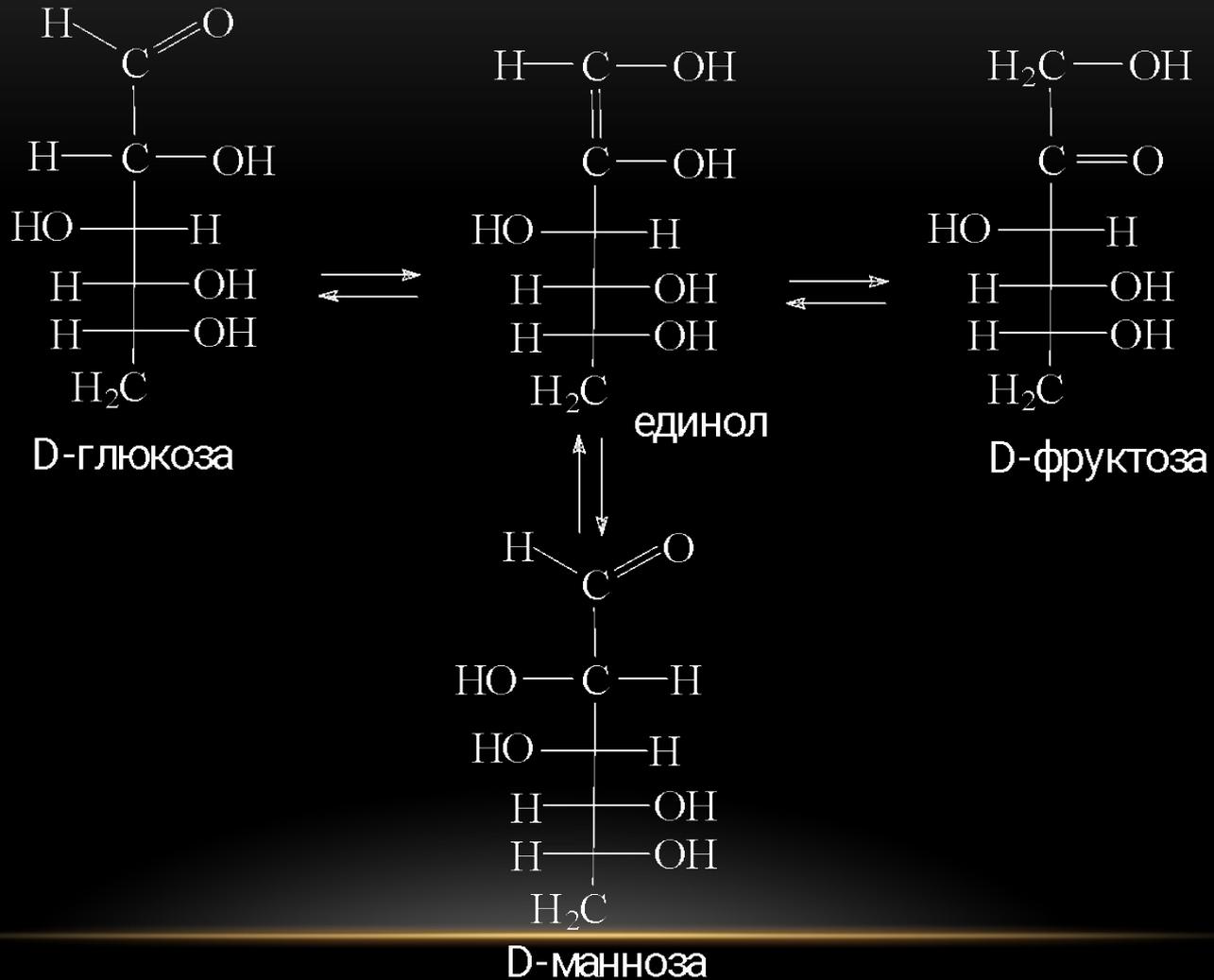


- Удлинение цепи.

Альдегидная группа альдоз присоединяет обычным путем синильную кислоту, образующийся циангидрин гидролизуется до содержащей на один атом углерода больше альдоновой кислоты, которая в виде лактона может быть восстановлена амальгамой натрия до высшей альдозы.

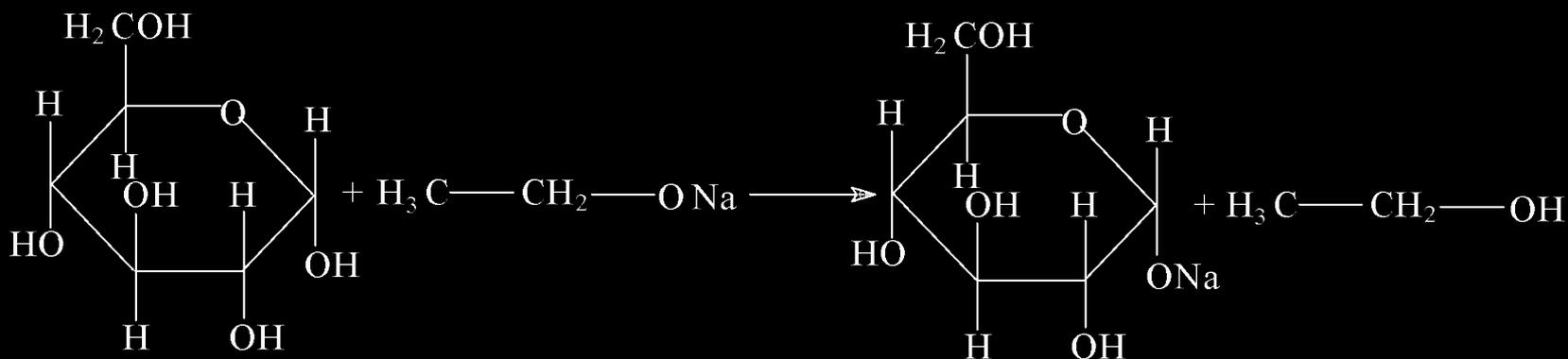


○ Эпимиризация (в щелочной среде)



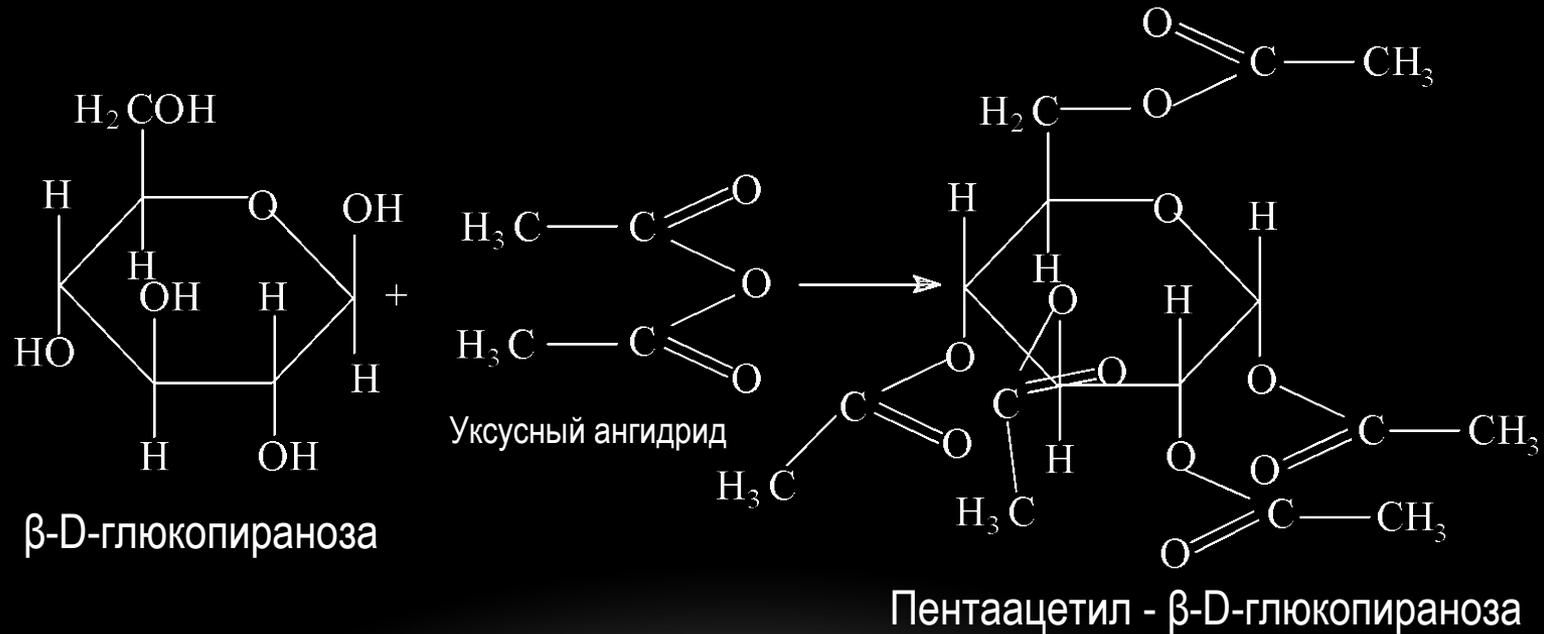
- Действие алкоголятов.

При действии алкоголятов некоторых металлов (щелочных, щелочно-земельных, меди, бора и др.) на моносахариды атомы водорода гидроксильных групп (и в первую очередь в полуацетальном гидроксиле) замещаются на ионы металла. Образующиеся соединения называют сахарами.



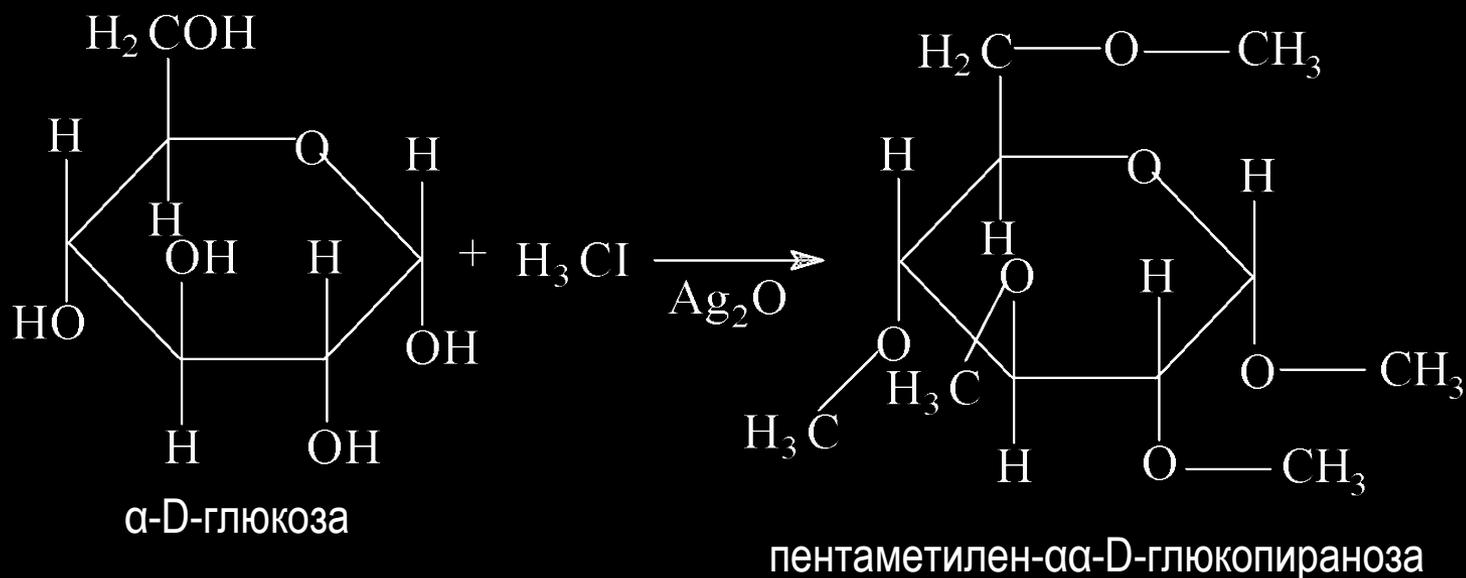
- Действие ацилирующих агентов.

При действии на моносахариды или сахара ангидридов кислот или других ацилирующих агентов образуются сложные эфиры циклических форм моноз.



- Метилирование моносахаридов.

Атомы водорода в гидроксильных группах моноз можно заменить на углеводородные радикалы.



# МОНОСАХАРИДЫ

---

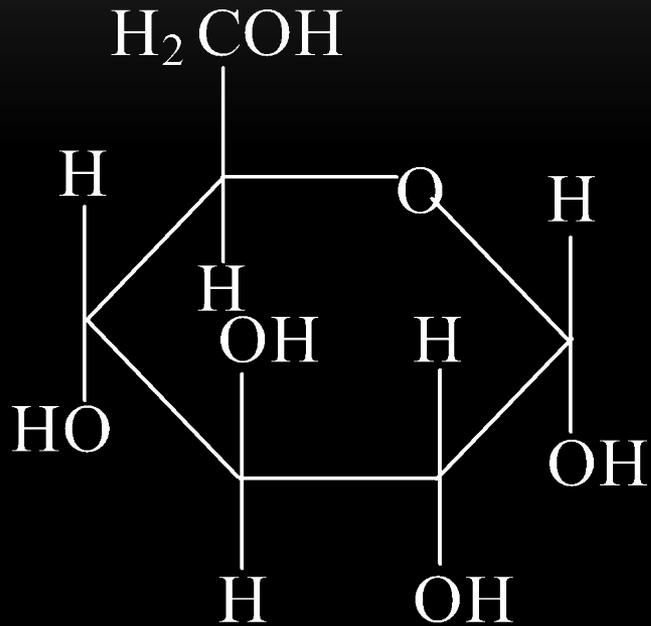
Важнейшие представители

КСИЛОЗА

РИБОЗА

# 2-ДЕЗОКСИРИБОЗА

# ГЛЮКОЗА



ГАЛАКТОЗА

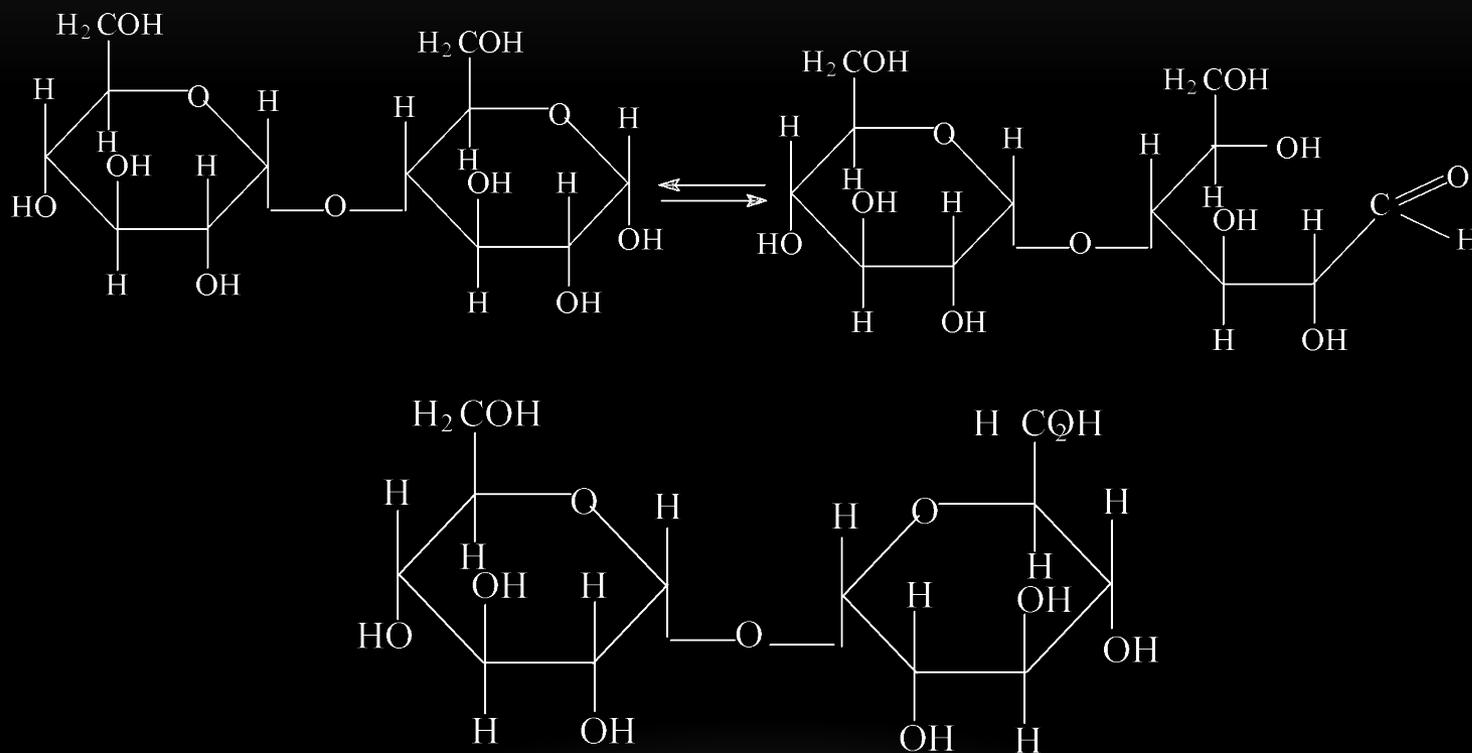
ФРУКТОЗА

# СОРБОЗА И АСКОРБИНОВАЯ КИСЛОТА

# ДИСАХАРИДЫ

---

Молекула дисахарида содержит два остатка моносахаридов соединенных между собой кислородным мостиком, то есть гликозидной связью.



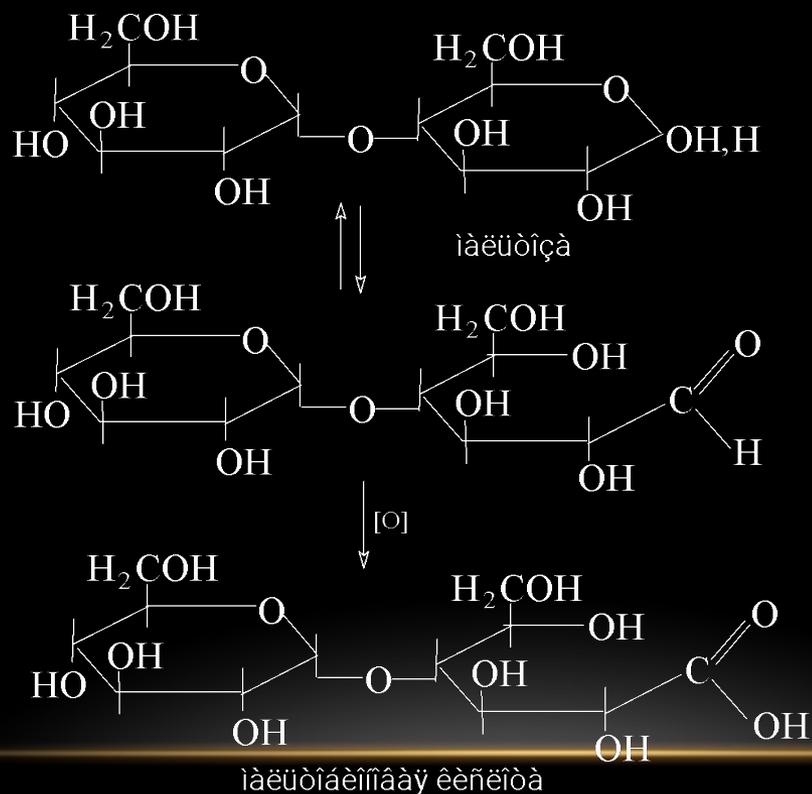
## дисахариды

Для дисахаридов характерны все те же химические реакции, что и для моносахаридов:

- Восстановление
  - Удлинение цепи
  - Действие алкоголятов
  - Действие ацилирующих агентов
  - Метилирование моносахаридов
  - Окисление
-

# Окисление

Окисление дисахаридов протекает не так глубоко, как моносахаридов. Кроме того окислению подвергаются только те из них, которые способны к существованию в открытой форме. И называют восстанавливающими сахарами.



# ПОЛИСАХАРИДЫ

---

Полисахариды — это углеводы, которые при гидролизе образуют сотни или даже тысячи моносахаридов. Это природные полимеры, которые являются продуктами поликонденсации альдоз и кетоз.

Общая формула



# Наиболее важные представители

- Крахмал
  - Целлюлоза
  - Гликоген
-

# КРАХМАЛ

Содержится в зернах растений и в картофеле. Обычно его выделяют из картофеля или кукурузных зерен.

Образуется в виде микроскопических зернышек (20÷100 мкм), набухает в воде с последующим распадом и образованием вязких растворов, клейстеров (гелей).

## КРАХМАЛ

Представляет собой неоднородный полисахарид и состоит из полисахаридов:

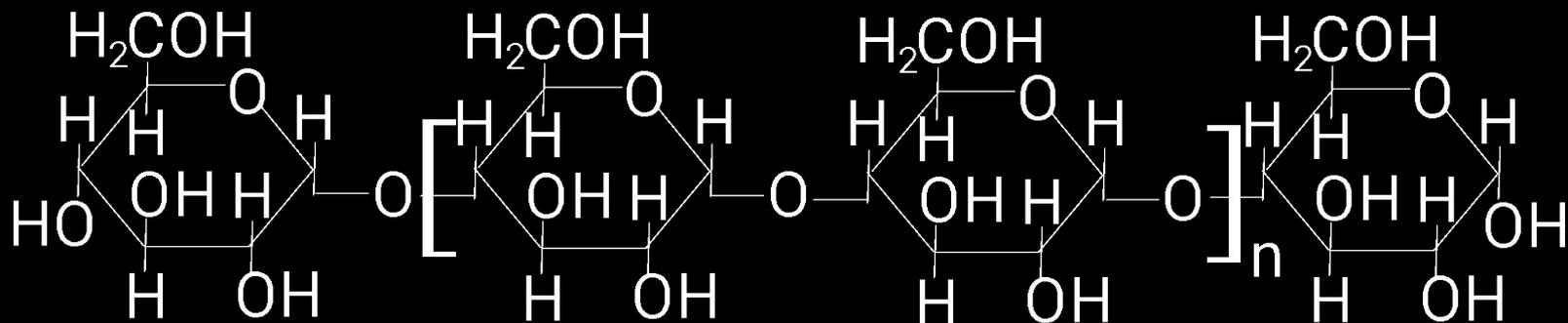
амилозы ( $\approx 20\%$ )

и

амилопектина ( $\approx 80\%$ ).

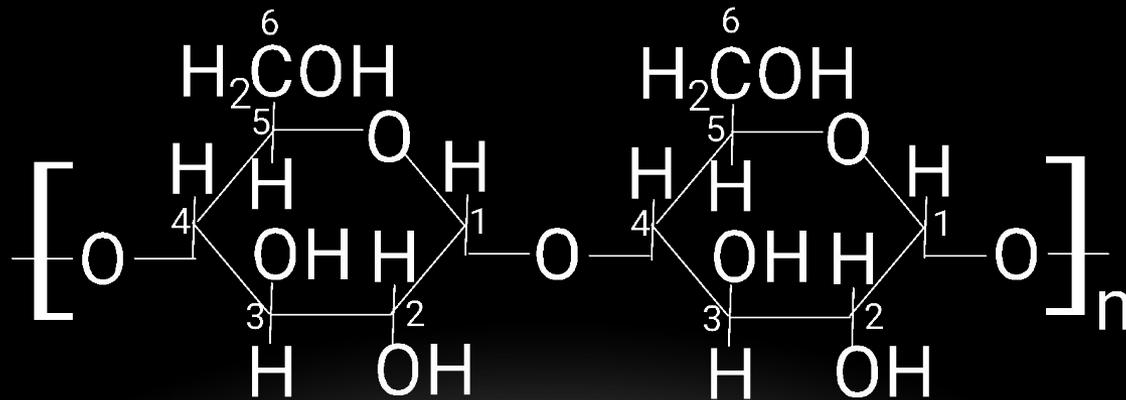
# АМИЛОЗА

Образована из остатков D-глюкозы.  
Основной повторяющийся фрагмент –  
 $\alpha$ -мальтоза.



## АМИЛОЗА

В образовании кислородных мостиков участвует  $\alpha$ -полуацетальный гидроксил одного моносахарида и четвертый гидроксил следующей молекулы ( $\alpha$ -1,4-глюкозид-глюкозидная связь).



Предположительно, амилоза состоит из длинных цепей, содержащих 200 и более звеньев D-глюкозы. Цепи, как правило, не разветвленные.

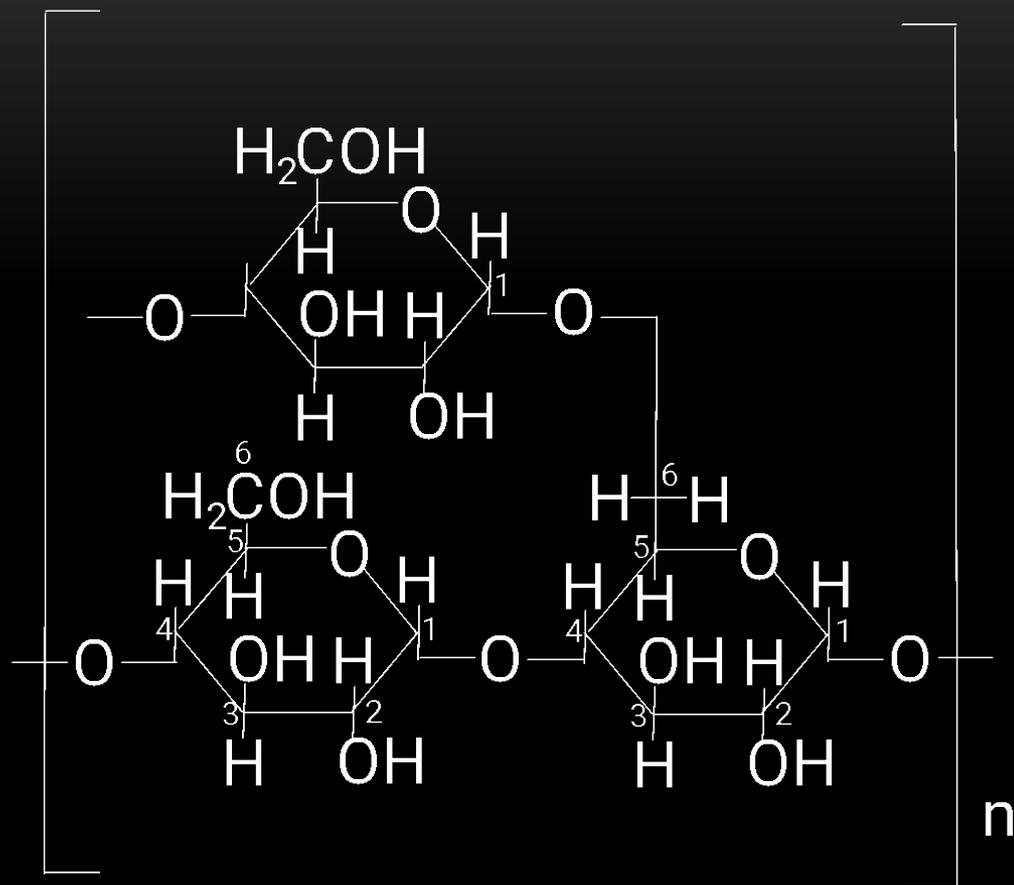
Молекула амилозы свернута в спираль.

В воде растворяется.

С йодом образует интенсивное синее окрашивание.

# АМИЛОПЕКТИН

Молекула амилопектина характеризуется высокой степенью разветвления и состоит из нескольких ветвей коротких цепей, каждая из которых содержит по 20÷25 глюкозных остатков, связанных  $\alpha$ -1,4-глюкозид-глюкозидной, а отдельные цепи  $\alpha$ -1,6-глюкозид-глюкозидной.



- В горячей воде набухает с образованием клейстера.
- При взаимодействии с йодом образует соединение с фиолетовым окрашиванием.

В общем виде формула крахмала может быть представлена в следующем виде



# СВОЙСТВА КРАХМАЛА

- Очень характерным свойством крахмала является цветная реакция с йодом. Образуется соединение с ярко синей окраской (тах поглощения 620÷650 нм).

- Считают, что появление окраски связано со специфическим донорно-акцепторным взаимодействием между гидроксогруппами молекулы крахмала и молекулами йода, при этом йод помещается внутри спирали макромолекулы амилозы.

# НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ. ПРИМЕНЕНИЕ

Крахмал имеет очень широкий спектр применения. Он является главной составной частью пищевых продуктов (хлеб, крупы, мука, картофель, кукуруза).

- Из него получают сироп и глюкозу.
- В результате ферментативных процессов получают этиловый и *n*-бутиловый спирты, молочную и лимонную кислоты и др.
- При гидролизе крахмала происходит расщепление его молекулы на более мелкие полисахариды.

Растворимый крахмал  $\xrightarrow{+ H_2O}$  декстрины  
мальтоза  $\xrightarrow{+ H_2O}$  глюкоза  $\xrightarrow{+ H_2O}$

# ПРИМЕНЕНИЕ

- Используют в текстильной промышленности для изготовления красок и клеев.
  - Применяют в медицине для изготовления присыпки, таблеток, мазей и д.р.)
-

# ГЛИКОГЕН

Имеет структуру близкую к структуре амилопектина, но более разветвленную (с  $\alpha$ -1,4 и  $\alpha$ -1,6 глюкозидными связями).

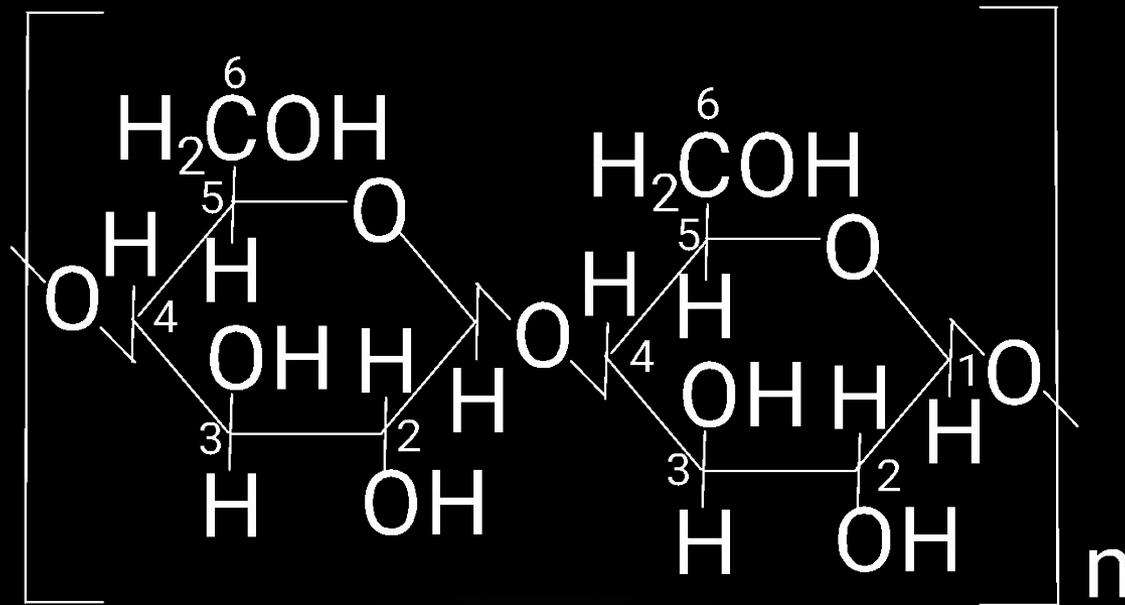
Образуется только в животных организмах.

С йодом дает красно-бурое окрашивание.

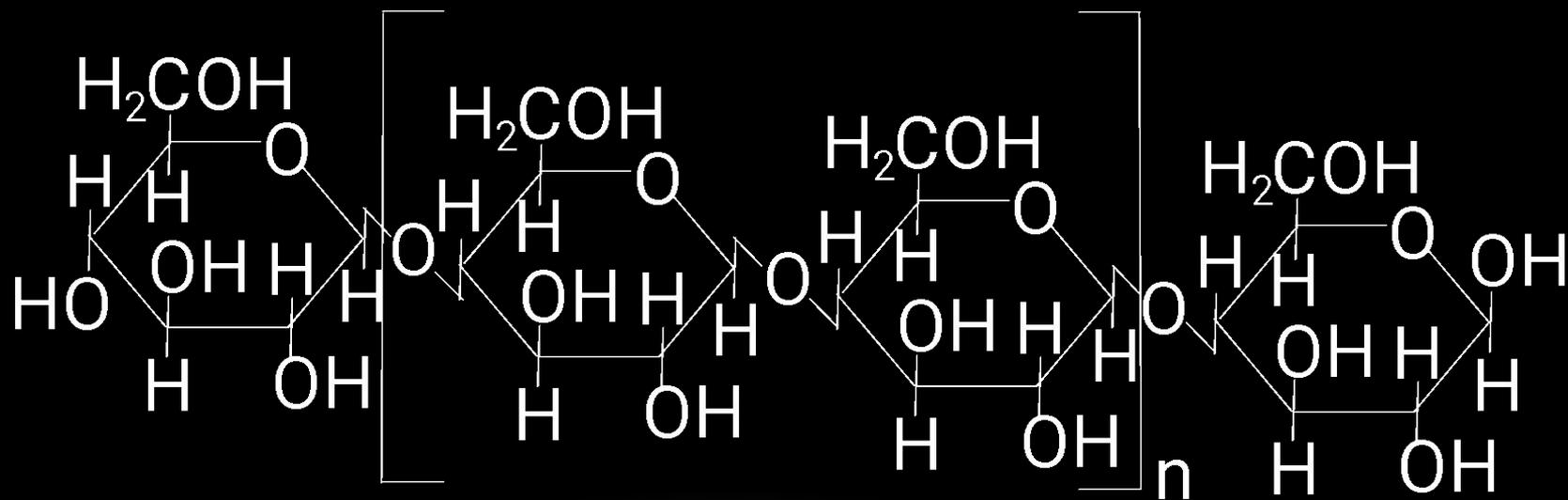
Целлюлоза (или клетчатка)  
широко распространенный в природе  
полисахарид. Она содержится в  
растениях и является главным  
компонентом древесины и  
растительного волокна.

Примером чистой целлюлозы может  
быть рассмотрен хлопок,  
фильтровальная бумага.

Макромолекула целлюлозы состоит из остатков  $\beta$ -глюкозы, связанных  $\beta$ -1,4-глюкозид-глюкозидной связью

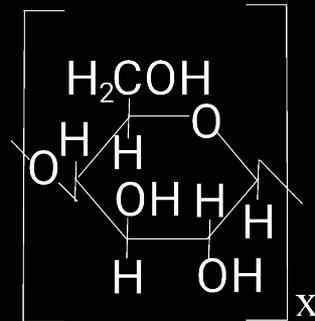


Основным повторяющимся структурным звеном является  $\beta$ -целлобиоза.



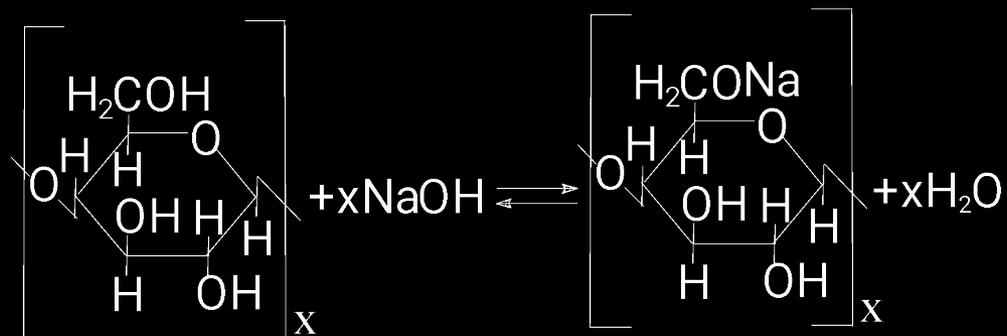
# ЦЕЛЛЮЛОЗА

- Общий вид



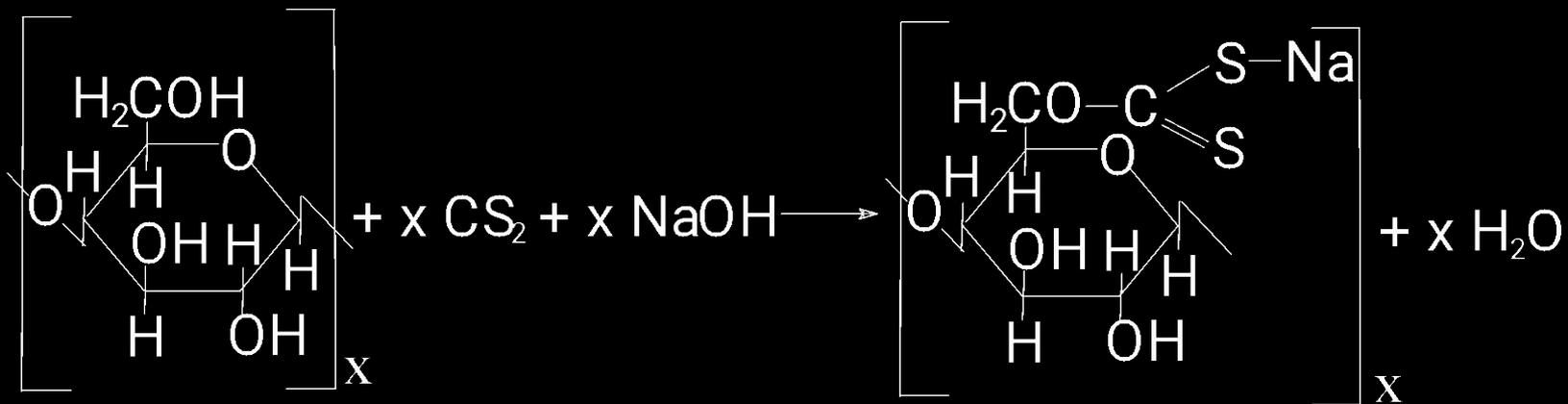
# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- Со щелочью



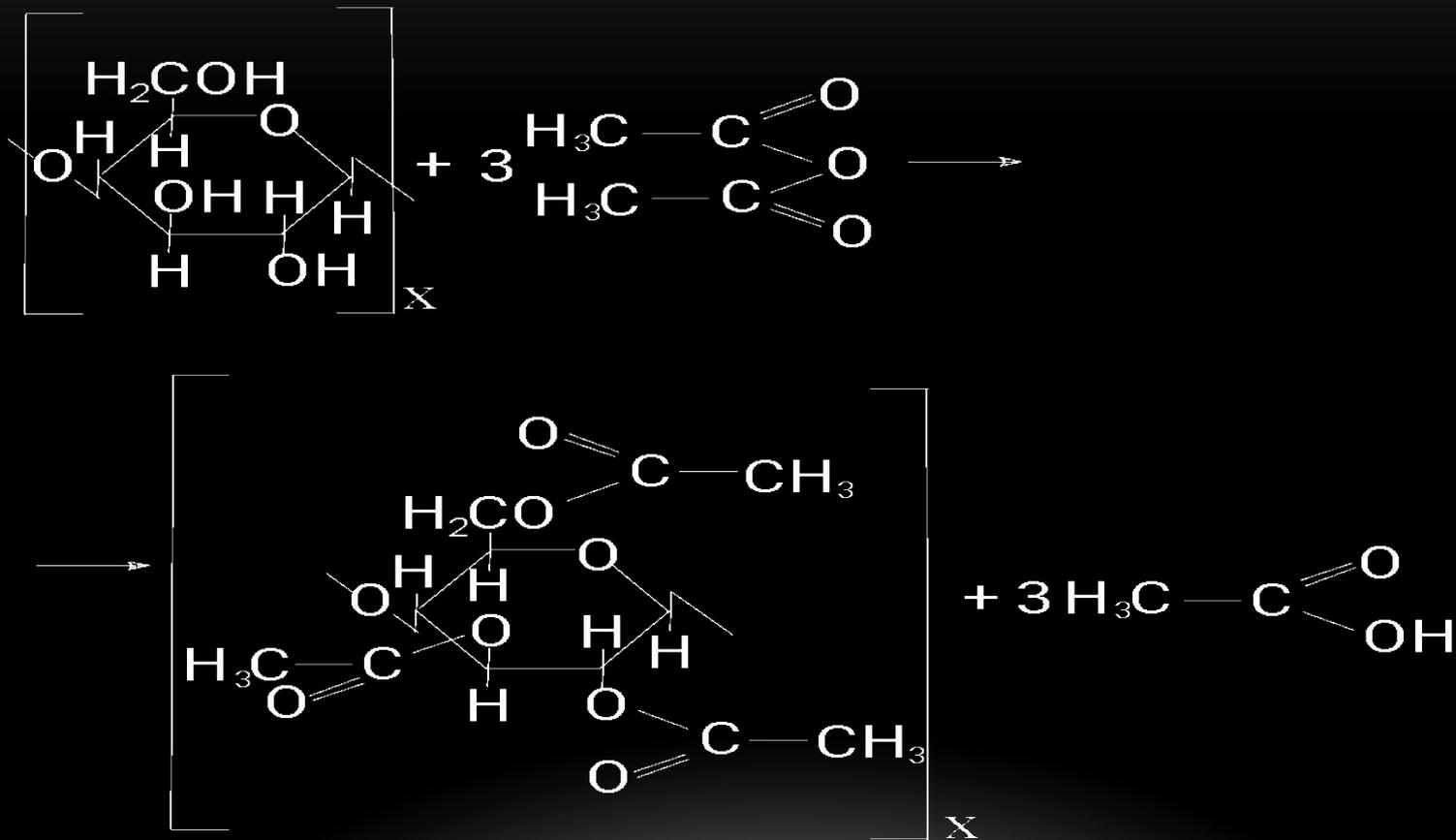
# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- Щелочь и сероуглерод



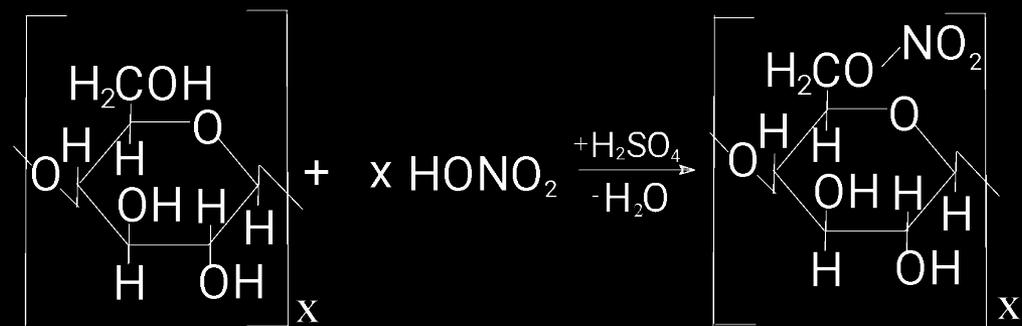
# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- С ангидридом уксусным



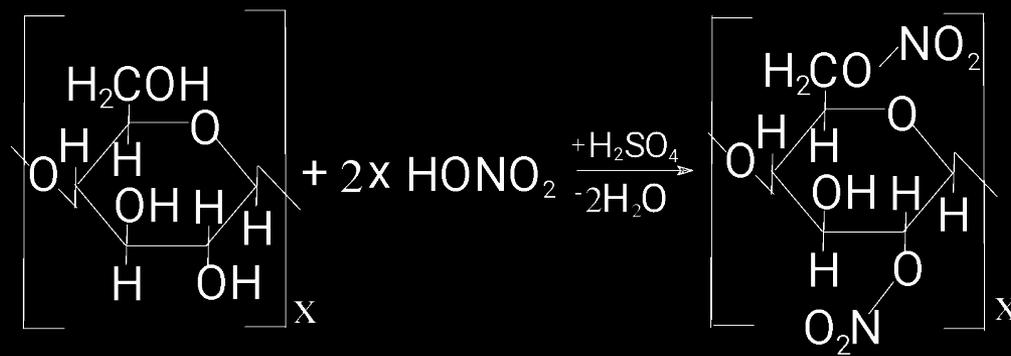
# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- Нитрование ступень1



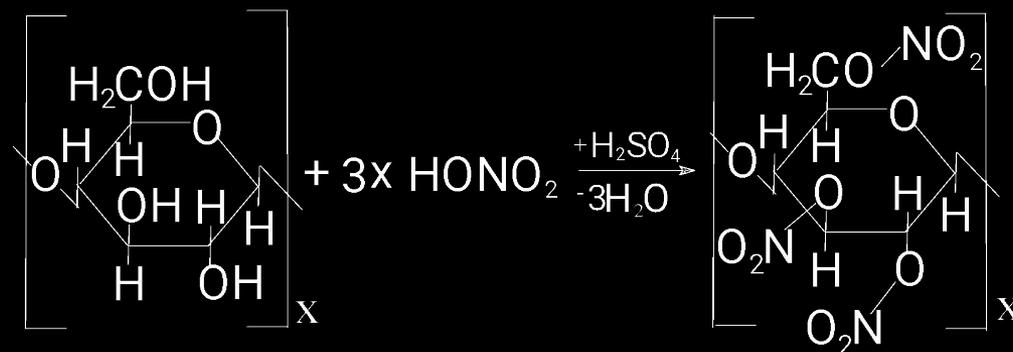
# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- Нитрование ступень 2



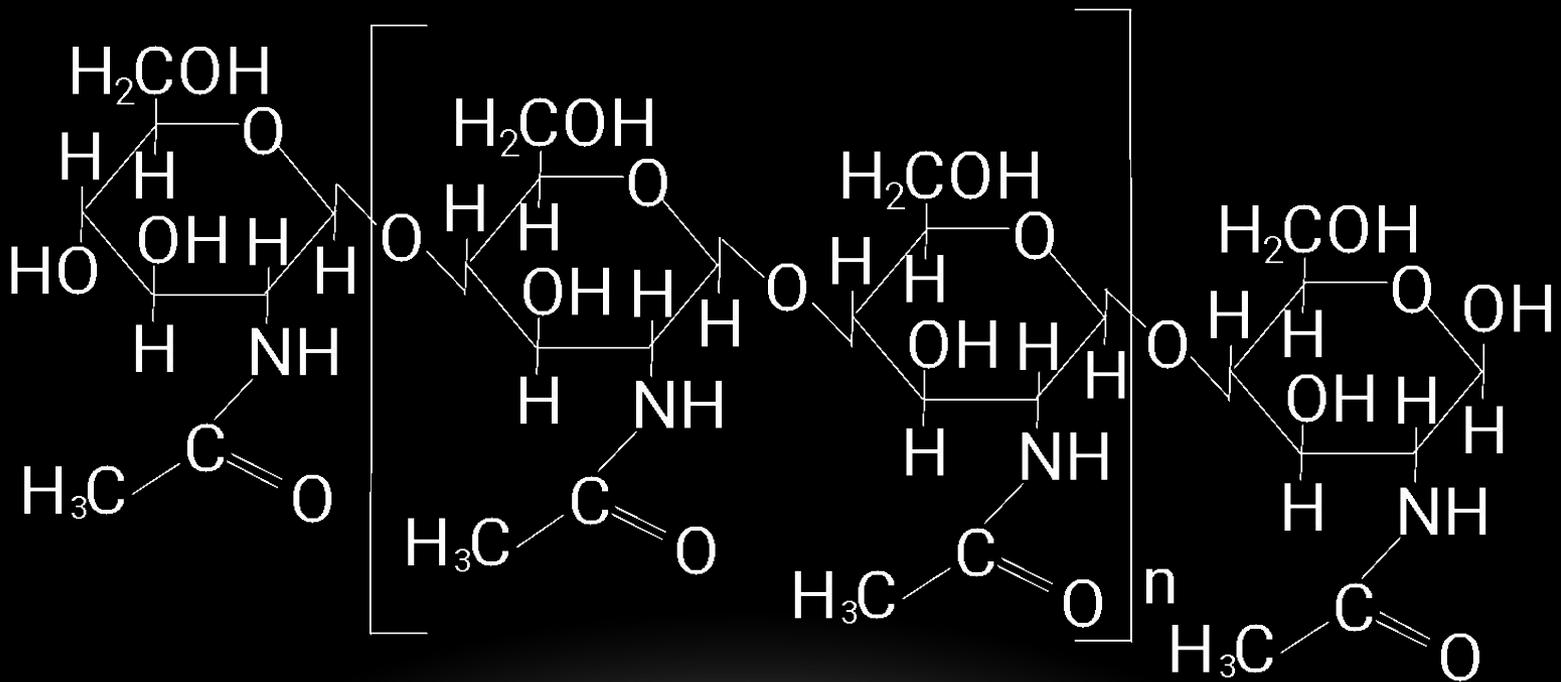
# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- Нитрование ступень 3

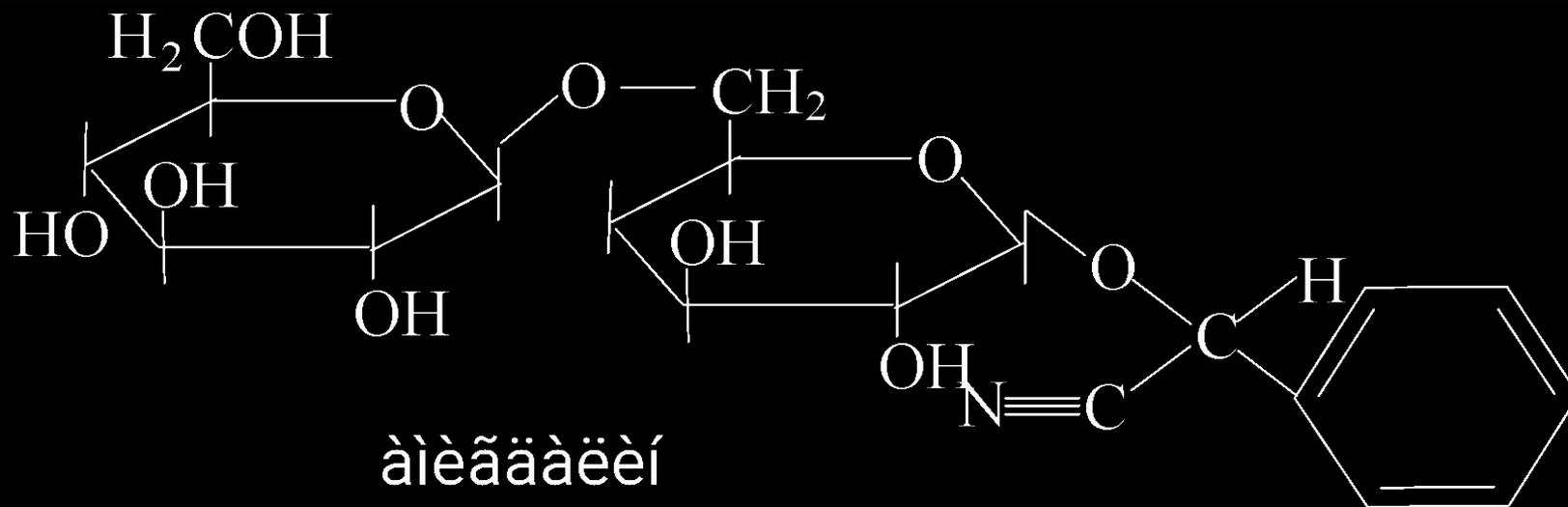


# ХИТИН

- Формула



# Гликозиды (природные)



# Гликозиды (природные)

# Гликозиды (природные)