

**Уральский государственный
аграрный университет**

д.х.н., проф. Хонина Татьяна Григорьевна

Органическая химия

Углеводы

Екатеринбург, 2019-2020

План

- 1. Понятие об углеводах. Классификация.**
- 2. Моносахариды**
- 3. Олигосахариды (дисахариды)**
- 5. Полисахариды**

Ц.1. Понятие об углеводах. Классификация.

Углеводы

- обширный класс природных соединений, которые играют важную роль в жизни человека, животных и растений



Углеводы: простые (моносахариды) и сложные (олигосахариды и полисахариды). Полисахариды образуются из моносахаридов при конденсации их в процессе биосинтеза. Ниже приведены названия углеводов, которые будут рассмотрены.

Из простых:

моносахариды

глюкоза
 $C_6H_{12}O_6$

фруктоза
 $C_6H_{12}O_6$

рибоза
 $C_5H_{10}O_5$

дезоксирибоза
 $C_5H_{10}O_4$

Из сложных (олигосахариды и полисахариды)

дисахариды

сахароза
 $C_{12}H_{22}O_{11}$

лактоза
 $C_{12}H_{22}O_{11}$

мальтоза
 $C_{12}H_{22}O_{11}$

полисахариды

крахмал
 $(C_6H_{10}O_5)_n$

целлюлоза
 $(C_6H_{10}O_5)_n$

Ц.2. Моносахариды

Моносахариды – углеводы, которые не могут гидролизироваться с образованием более простых углеводов. Моносахариды являются многоатомными альдегидо- или кетоспиртами и подразделяются по типу функциональных групп, соответственно, на альдозы и кетозы.

По числу атомов углерода – на гексозы, пентозы, тетрозы

по числу атомов
углерода

ГЕКСОЗЫ

ПЕНТОЗЫ

ТЕТРОЗЫ

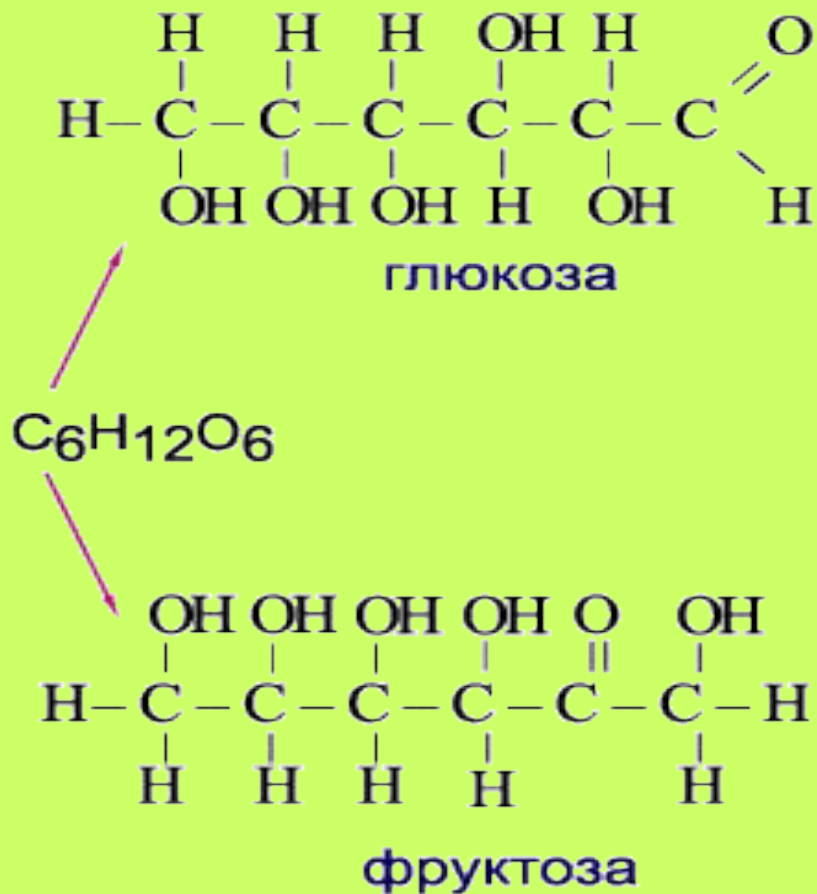
по типу функциональных
групп

альдозы

кетозы

ГЛЮКОЗА И ФРУКТОЗА

Глюкоза и фруктоза – представители альдогексоз (глюкоза) и кетогексоз (фруктоза).
Линейные и циклические формулы.



Пространственная изомерия

Изомеры - вещества, имеющие один и тот же качественный и количественный состав молекулы (брутто-формулу), но отличающиеся между собой строением и свойствами.

Изомерия: структурная и пространственная.

Изомеры, отличающиеся друг от друга пространственным расположением атомов в молекуле, называются пространственными, или **стереоизомерами**. Раздел химии, изучающий пространственное строение молекул и его влияние на физические и химические свойства, называется **стереохимией**.

Пространственная изомерия – геометрическая (цис-транс) и оптическая.

Энантиомеры – стереоизомеры (оптические изомеры), являющиеся зеркальным отражением друг друга.

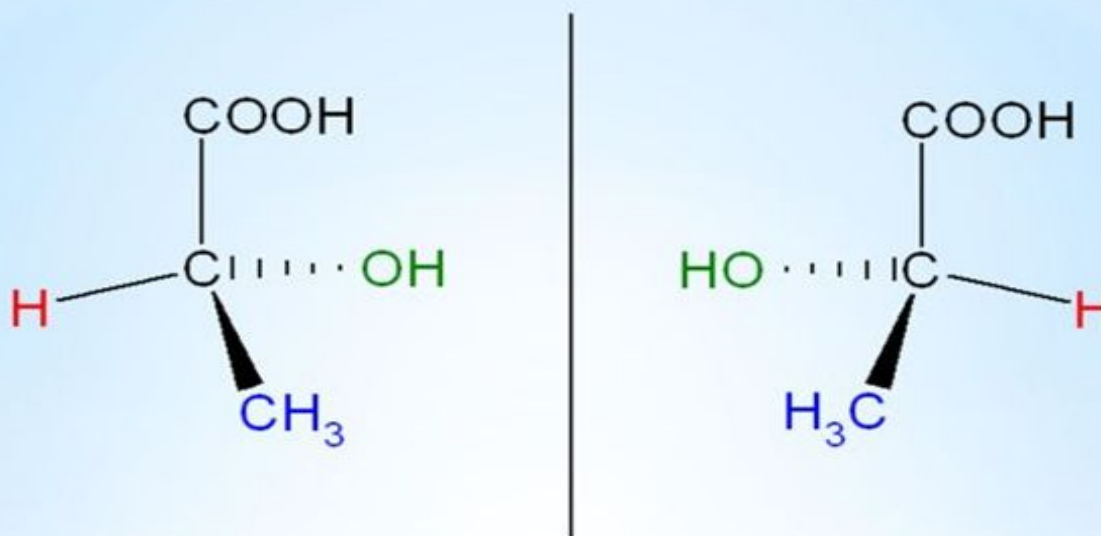
Диастереомеры – стереоизомеры, не являющиеся зеркальным отражением друг друга.

В отличие от энантиомеров, диастереомеры отличаются по физическим и химическим свойствам, в том числе, по оптической активности.

Энантиомеры идентичны по всем физическим и химическим свойствам, но отличаются способностью вращения плоскополяризованного света, способностью образовывать при кристаллизации кристаллы, являющиеся зеркальным отражением друг друга.

Оптические изомеры

Асимметрические атомы углерода. Оптические изомеры $N = 2^n$, где n – число асимметрических атомов C . Конфигурации – D и L –ряд. Практически все природные моносахариды относятся к D – ряду (эталон является конфигурация D - глицеринового альдегида).

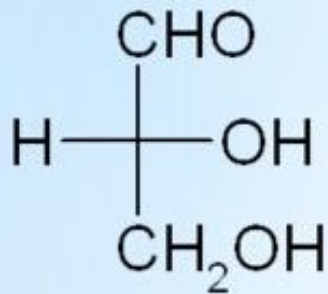


молочная кислота

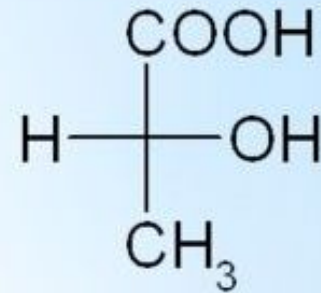
Несовместимость предмета и его зеркального отражения называется **хиральностью** (греч. *χερ* - рука).

- * Как отличаются энантиомеры структурно? Оптические изомеры отличаются конфигурацией - то есть взаимным расположением атомов в пространстве. Различают абсолютную конфигурацию и относительную.
- * Относительная конфигурация определяется по конфигурационному стандарту - глицериновому альдегиду (Розанов М.А, 1906). Правовращающему глицериновому альдегиду произвольно приписали D-конфигурацию.
- * Если какое-либо вещество в результате химических превращений превращается в D-глицериновый альдегид (или наоборот образовывалось из него), то этому веществу приписывали конфигурацию D-глицеринового альдегида.

Проекционные формулы Фишера

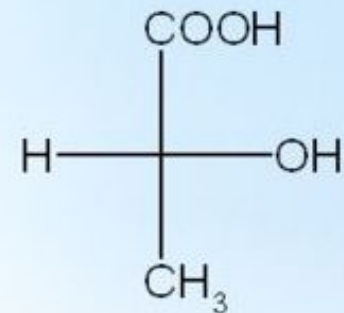
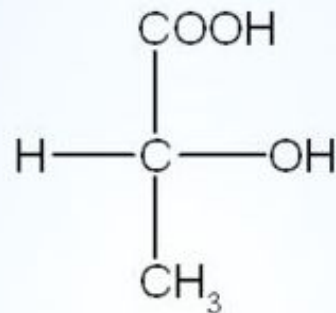
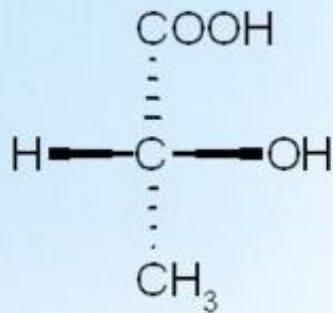


D-глицериновый альдегид

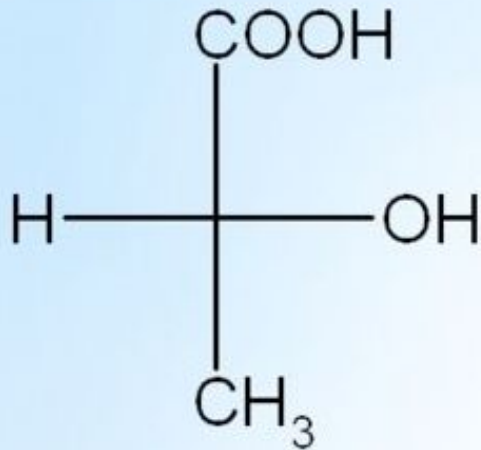


D-молочная кислота

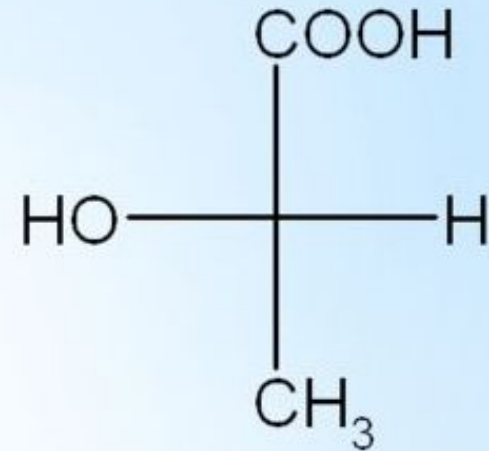
* Эквимольные смеси энантиомеров называются **рацематами** или **рацемическими смесями**. Плоскость поляризации света растворы рацематов не вращают. При обычных химических синтезах образуются рацематы.



проекционных формул Фишера для D-молочной кислоты



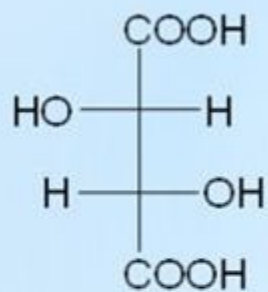
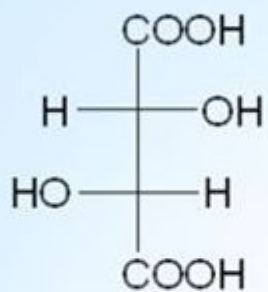
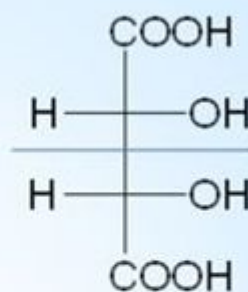
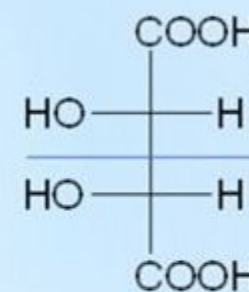
D-молочная кислота



L-молочная кислота

(лат. dextrus - правый, laevus (читается "лэвус") - левый).

ДИАСТЕРЕОМЕРЫ

*D-винная кислота**L-винная кислота**мезовинная кислота*

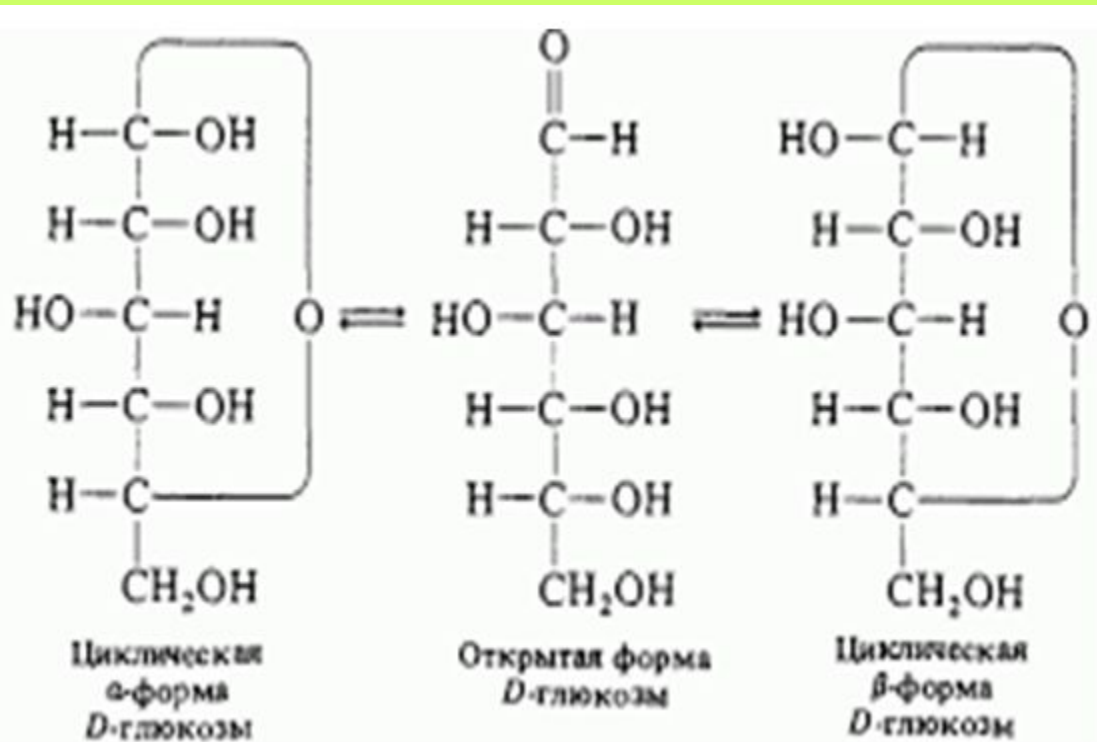
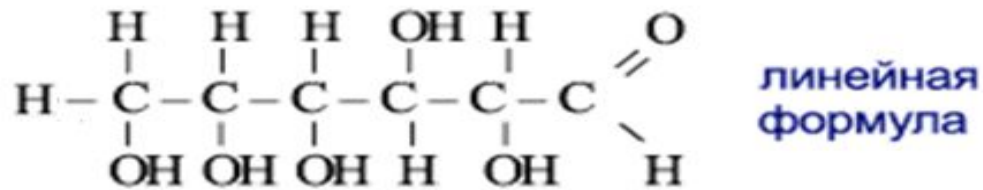
ЭНАНТИОМЕРЫ

П.2. Моносахариды (глюкоза)

(продолжение)

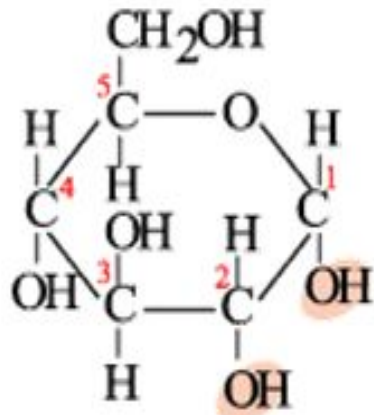
Проекционные формулы Фишера

Д-глюкоза



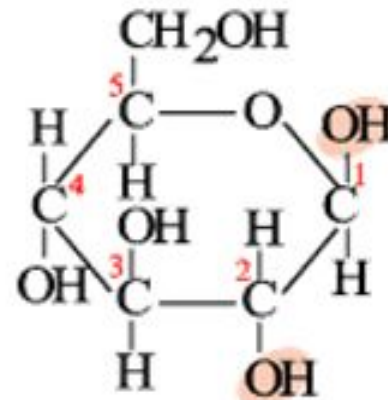
Перспективные формулы Хеуорса

Группа OH при первом углеродном атоме в циклических формах называется гликозидным гидроксилом. Название 6-членного цикла происходит от циклического гетероцикла пирана, 5-членного – от фурана.



α – форма

α -D-глюкоза (α -D-глюкопираноза)



β – форма

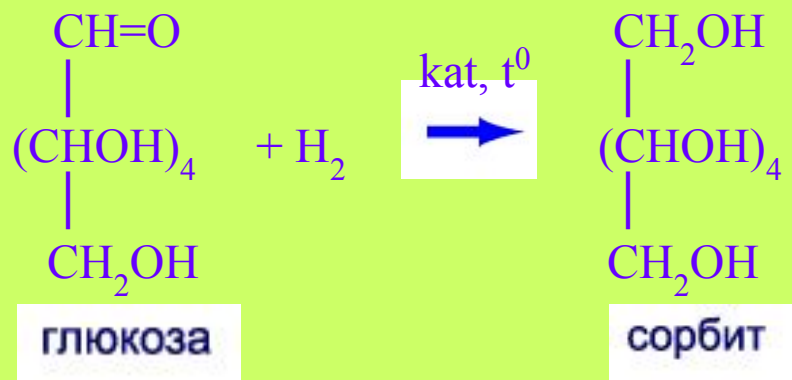
β -D-глюкоза (β -D-глюкопираноза)

Химические свойства глюкозы

Моносахариды – бифункциональные соединения, поэтому их химические свойства обусловлены наличием как карбонильных (в линейной форме), так и гидроксильных групп.

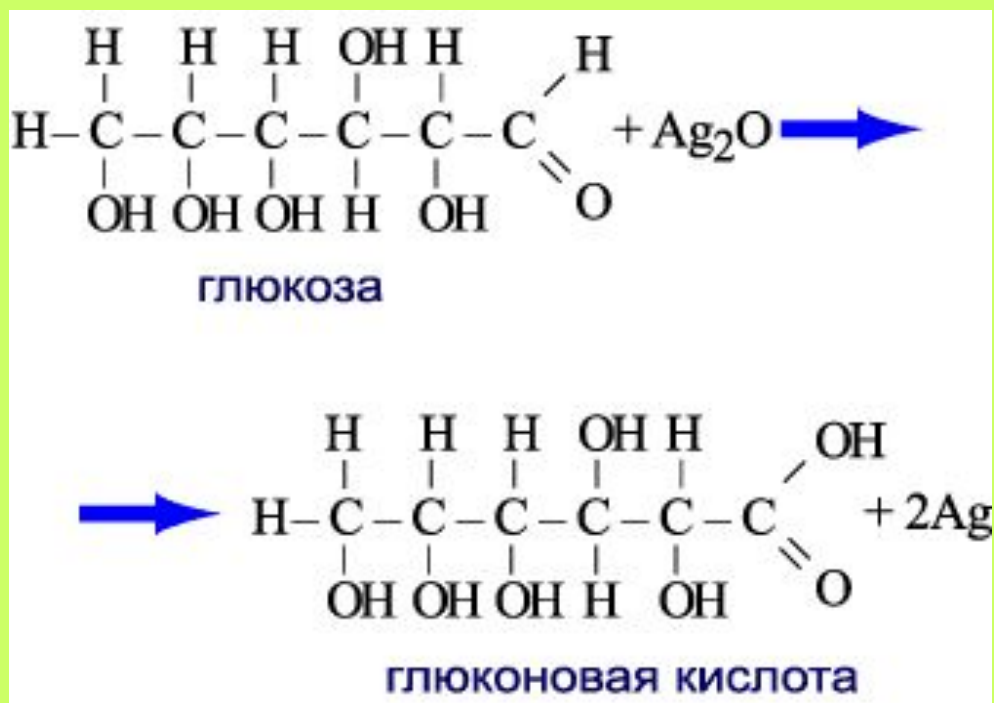
1. Реакции с участием альдегидной группы глюкозы:

а) восстановление (гидрирование)



б) окисление – качественные реакции на глюкозу как альдегид

- реакция «серебряного зеркала»

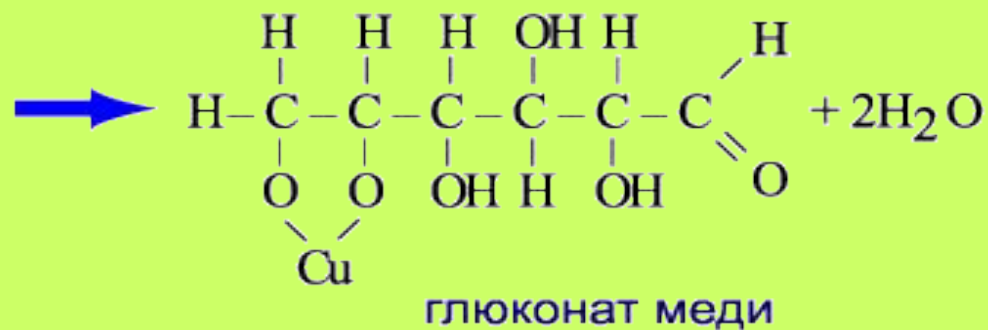
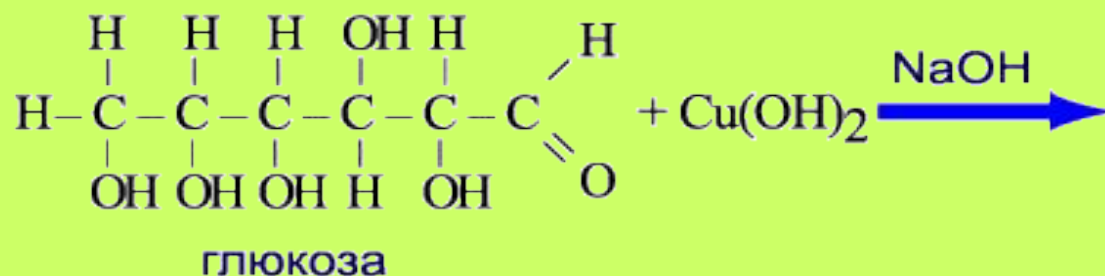


- реакция с гидроксидом меди (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, при температуре образуется красно-бурый осадок.



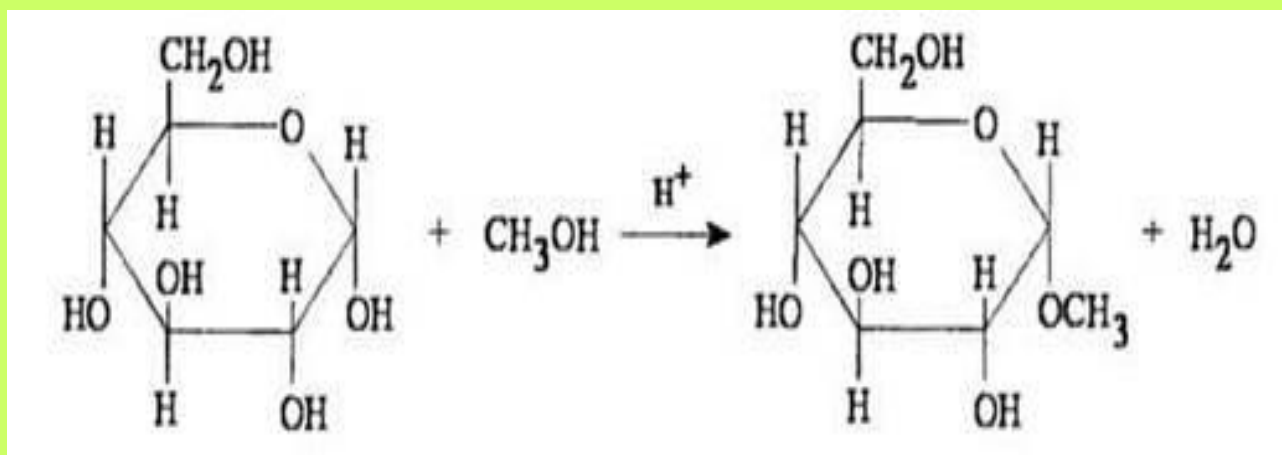
2. Реакция глюкозы с участием гидроксильных групп

а) взаимодействие с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ на холоду - качественная реакция на глюкозу как многоатомный спирт (образуется раствор синего цвета).

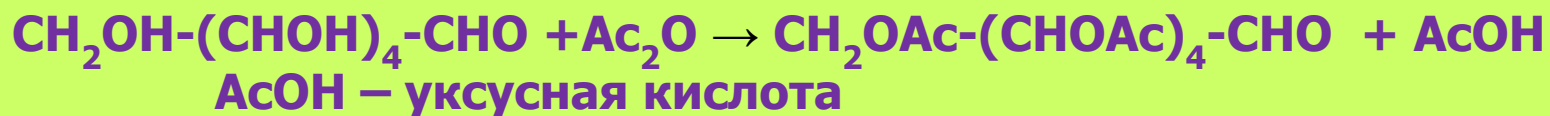


б) Образование простых эфиров (с CH_3OH – метиловый спирт) и сложных эфиров (с Ac_2O - уксусный ангидрид).

- Реакция с CH_3OH в присутствии HCl (газ)- образуется метил- α -глюкозид.



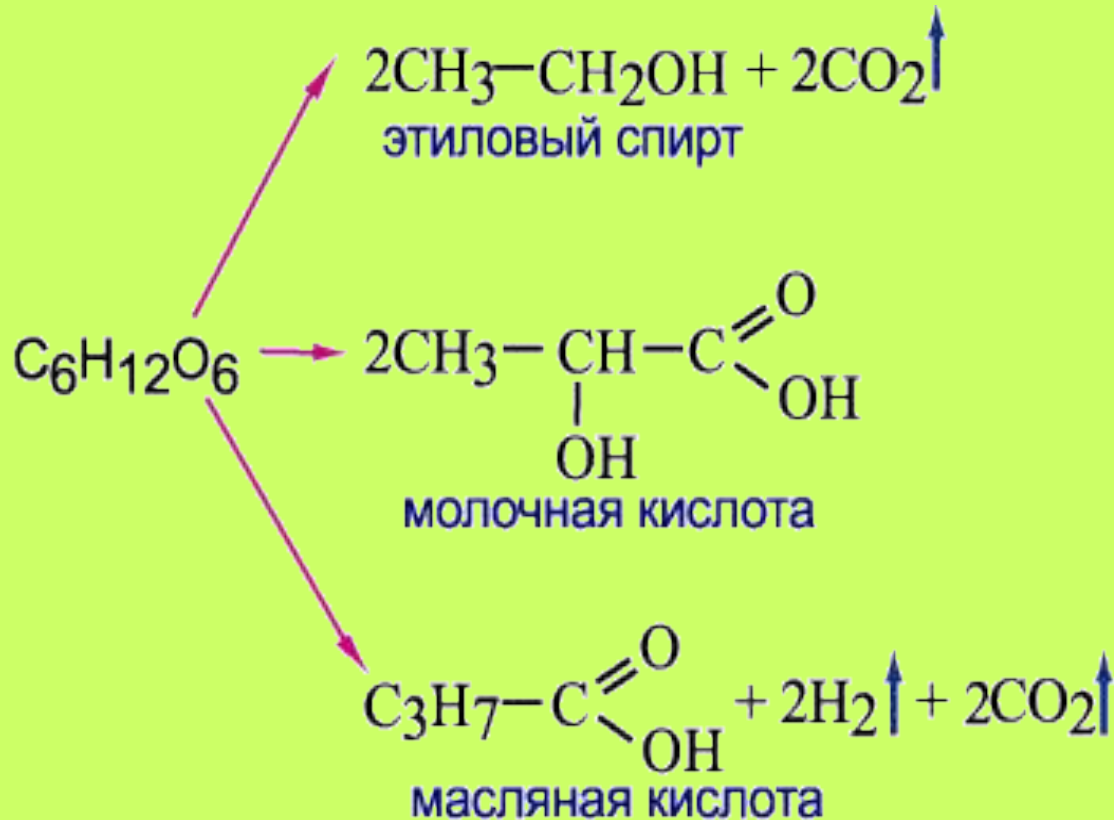
- Реакция с Ac_2O – образуется пентаацетил- α -глюкоза (пентаацетат- α -глюкоза):



3. Брожение (ферментация) моносахаридов.

Брожению подвергаются в основном гексозы.

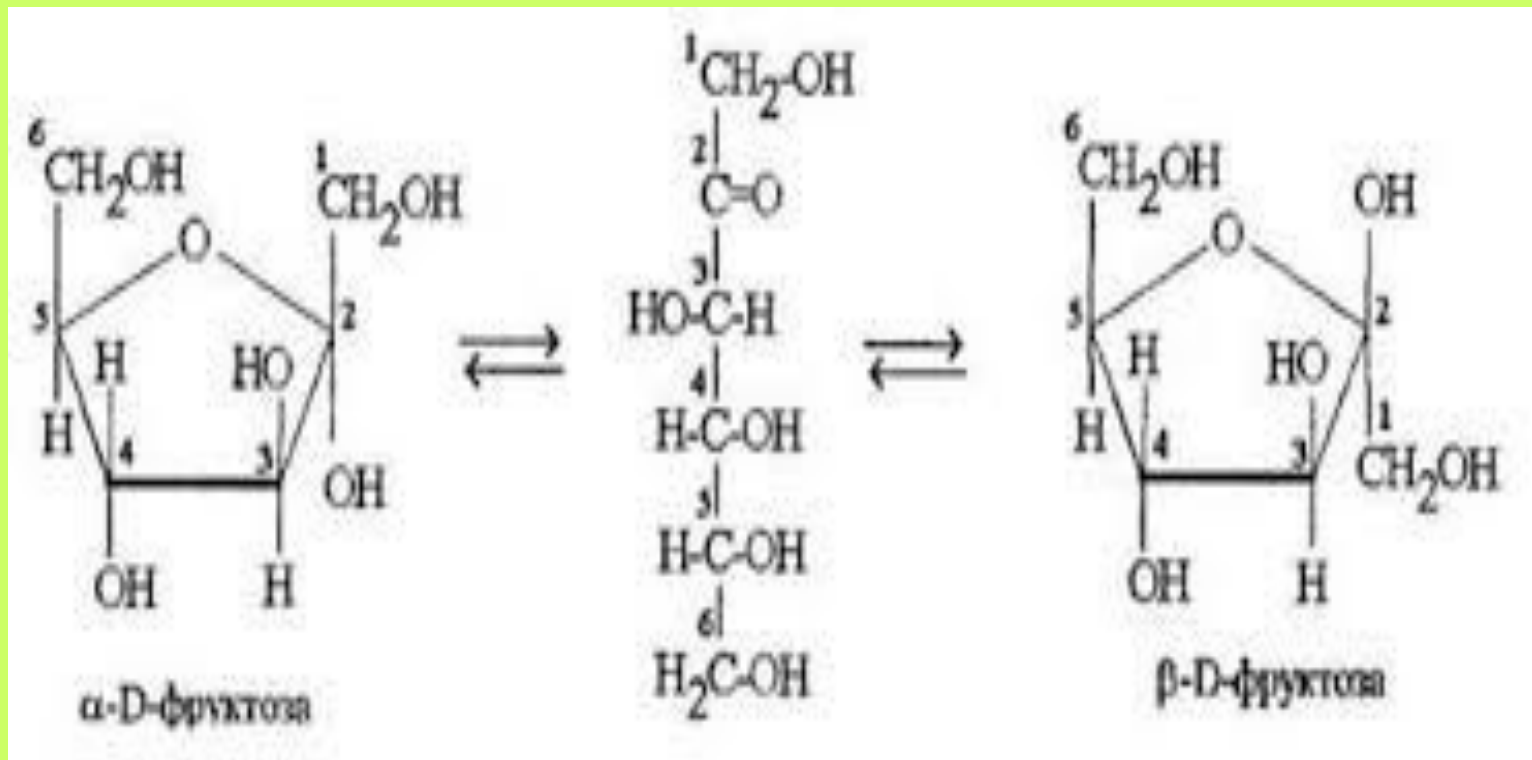
Основные виды брожения на примере глюкозы: спиртовое, молочнокислое и маслянокислое:



Фруктоза

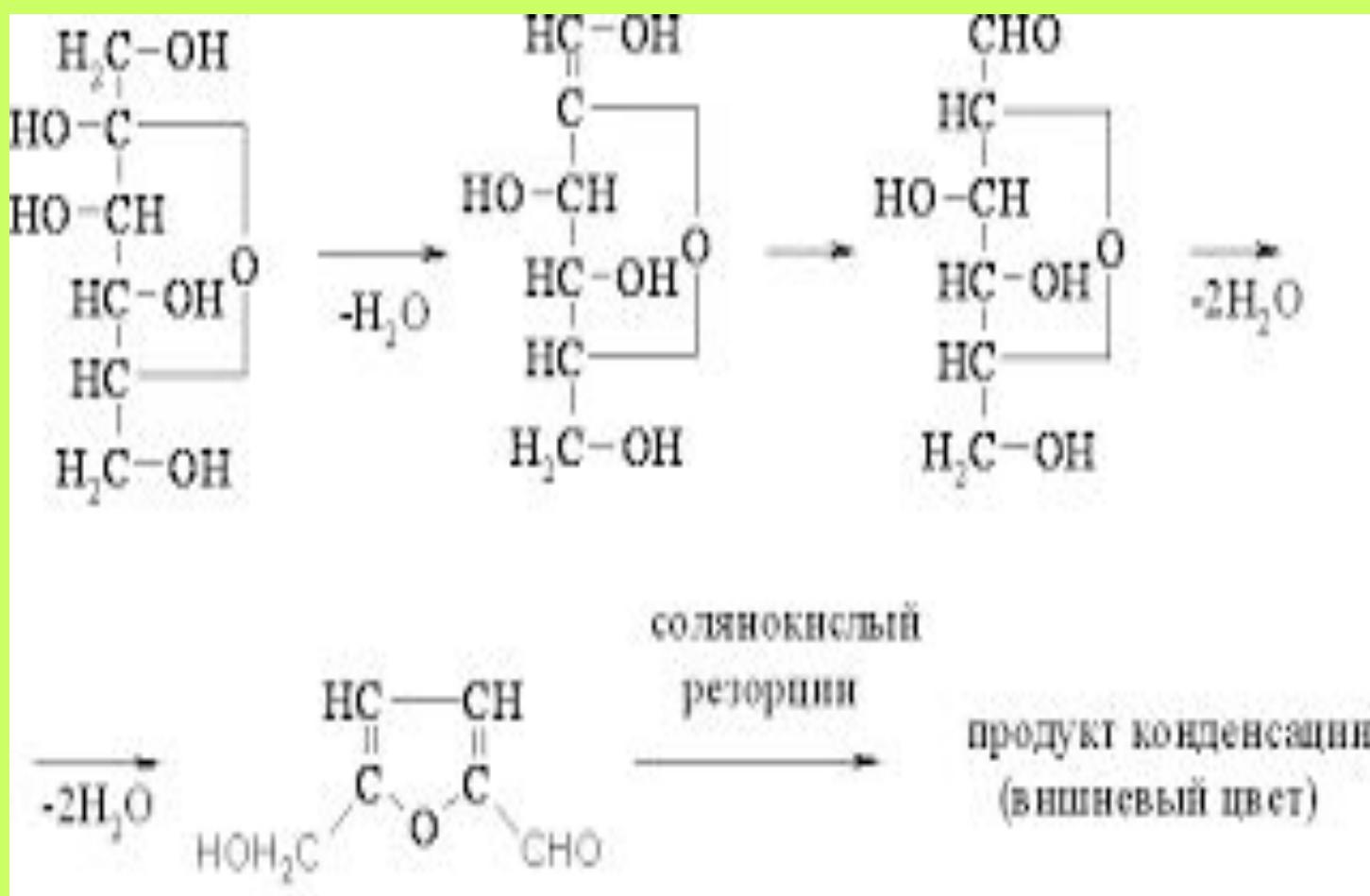
Линейная и циклические формы:

α -D-фруктофураноза и β -D-фруктофураноза (фурановый цикл)

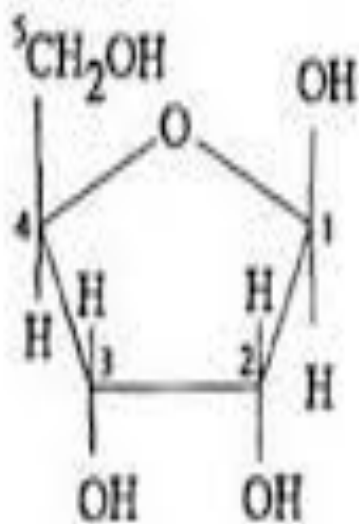
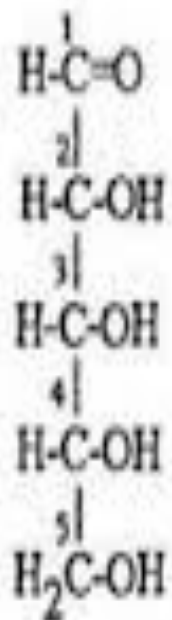


Качественная реакция на фруктозу

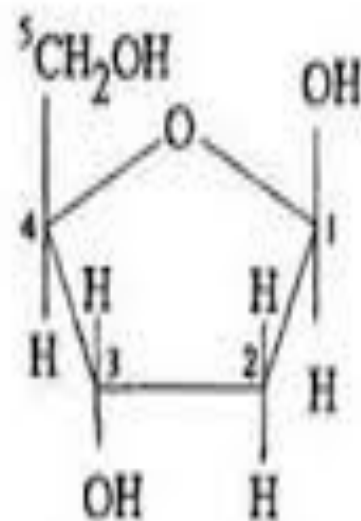
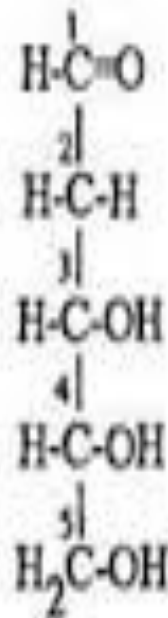
23



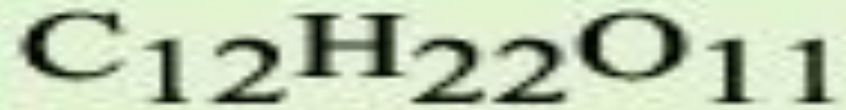
D-рибоза и 2-дезоксирибоза



D-рибоза



2-дезоксид-рибоза



сахароза
(тростниковый или свекловичный сахар)

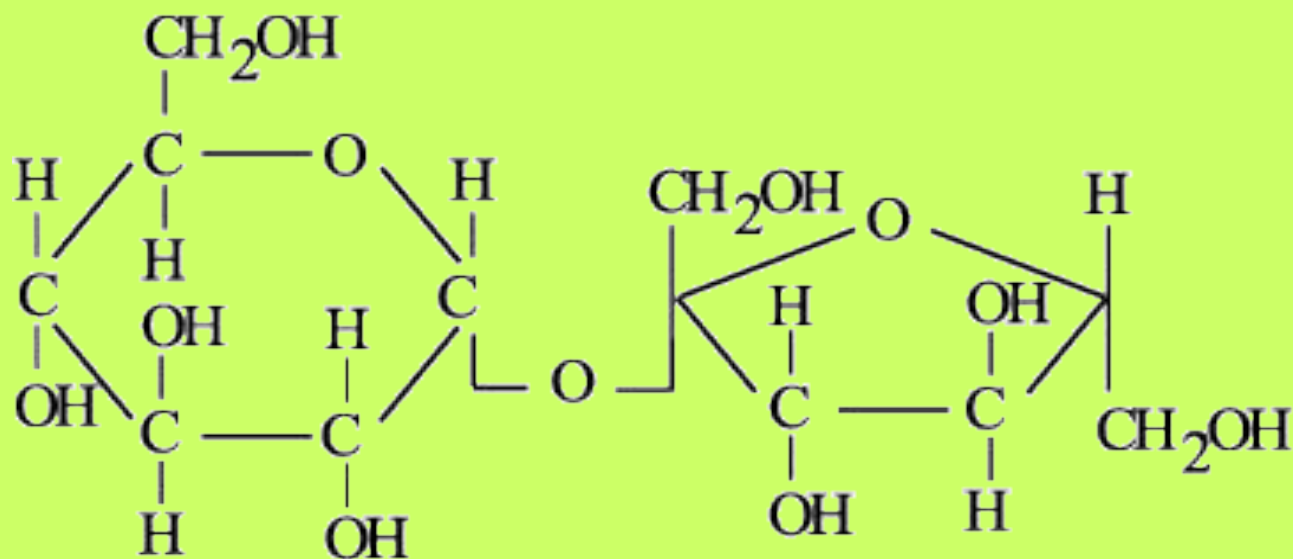
мальтоза (солодовый сахар)

лактоза (молочный сахар)

Фруктоза

Линейная и циклические формы:

α -D-фруктофураноза и β -D-фруктофураноза (фурановый цикл)



остаток
 α -ГЛЮКОЗЫ

остаток
 β -ФРУКТОЗЫ

П.3. Дисахариды

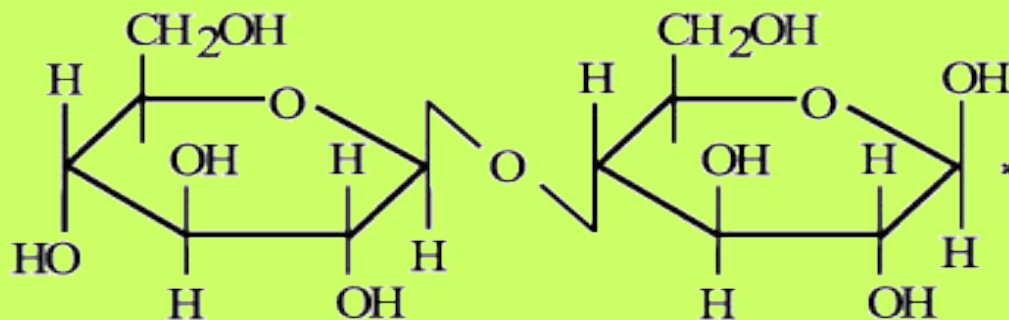
Восстанавливающие дисахариды:

Целлобиоза: β -D-глюкопиранозил- β -D-глюкопираноза.

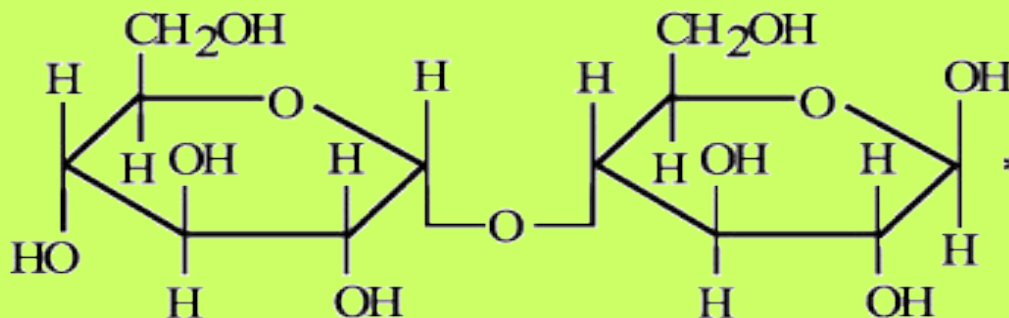
Мальтоза: (солодовый сахар): α -D-глюкопиранозил- β -D-глюкопираноза.

Лактоза: β -D-галактопиранозил- α -D-глюкопираноза.

Целлобиоза

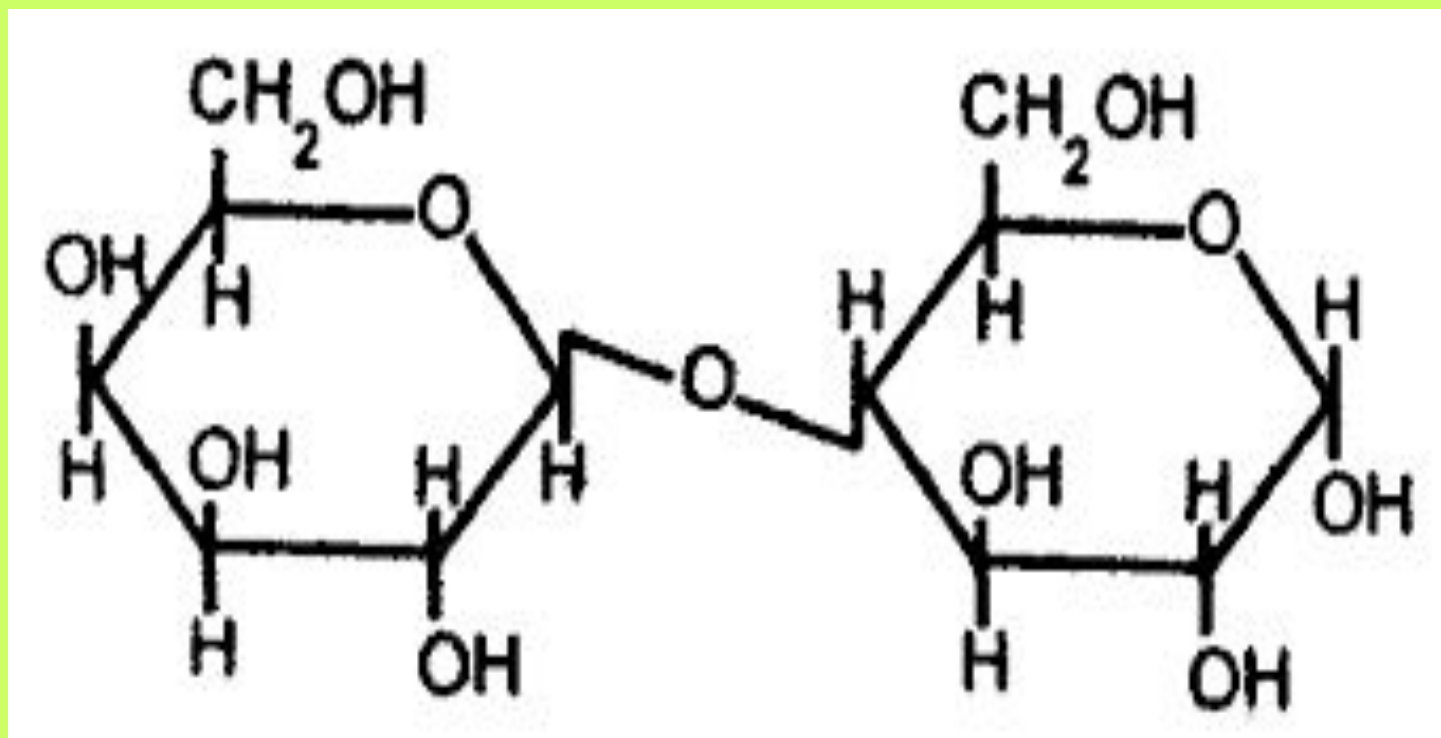


Мальтоза



Лактоза (молочный сахар)

β -D-галактопиранозил- α -D-глюкопираноза



Химические свойства дисахаридов

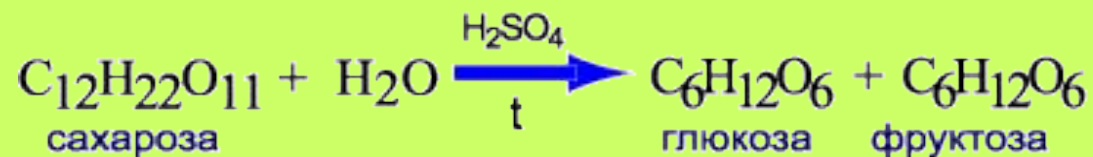
1. Дисахариды, в молекулах которых сохраняется полуацетальный гидроксил (мальтоза, лактоза, целлобиоза) – *восстанавливающие* –
 - вступают в реакцию «серебряного зеркала» и с гидроксидом меди (II).

Дисахариды, в молекулах которых нет полуацетального гидроксила (сахароза) – *невосстанавливающие* –

- не восстанавливают $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и Ag_2O .

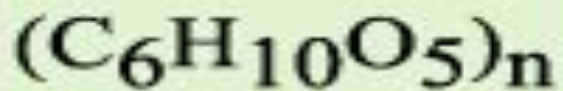
2. Все дисахариды являются многоатомными спиртами, для них характерны свойства многоатомных спиртов, они дают качественную реакции на многоатомные спирты – реакция с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ на холоду.

3. Гидролиз





формула
КРАХМАЛА



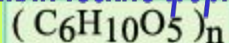
формула
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Изомеры

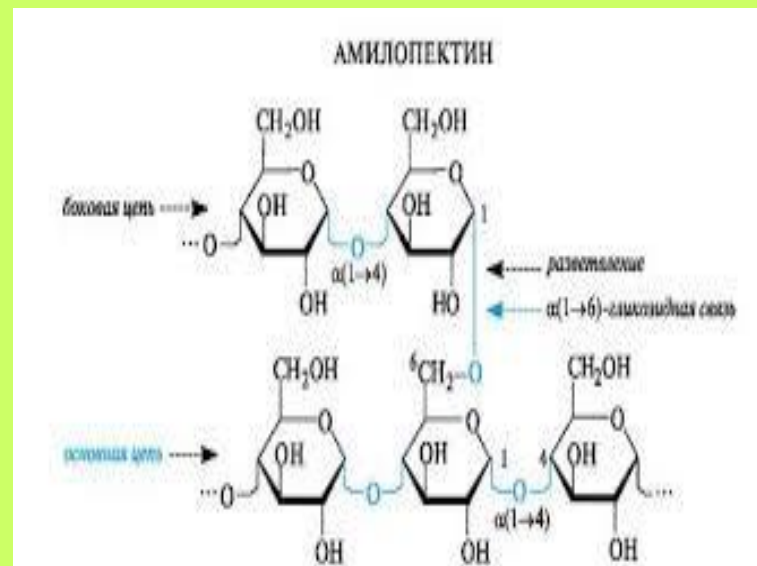
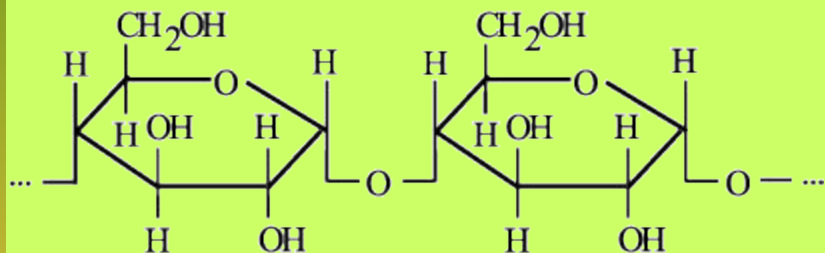
Строение полисахаридов. Крахмал

Фруктоза

Линейная и циклические формы:



α -D-фруктофураноза и β -D-фруктофураноза (фурановый цикл)
остатки α - глюкозы



Химические свойства крахмала

1. Гидролиз



2. Качественная реакция на крахмал



3. Горение:

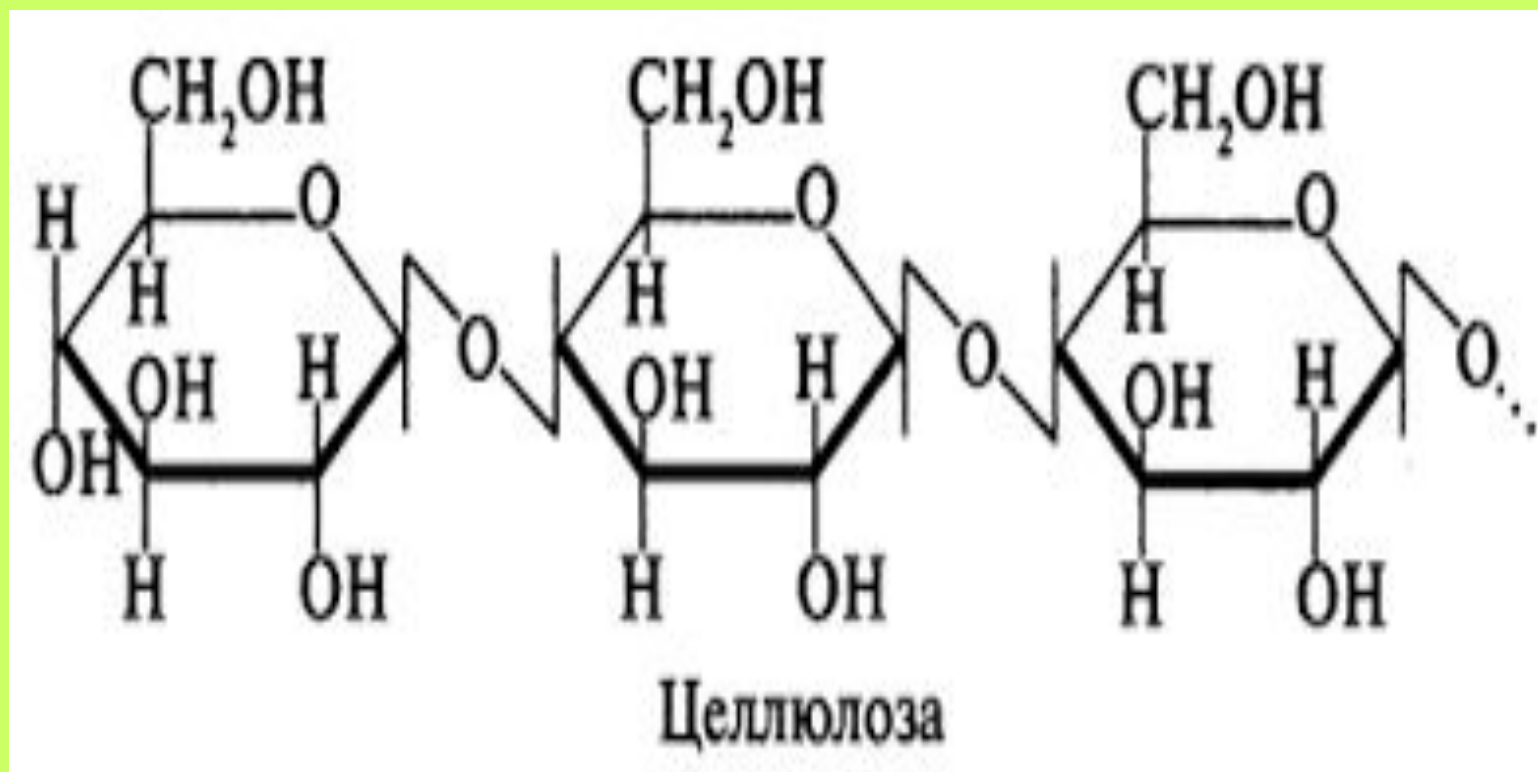


4. Термическое разложение без доступа воздуха:



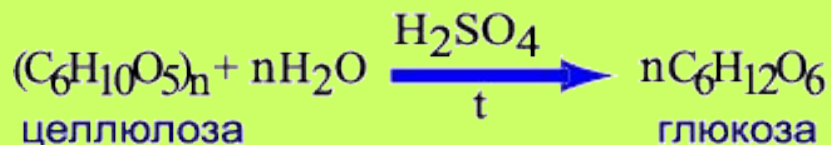
П.4. Полисахариды

Целлюлоза



Химические свойства целлюлозы

1. Гидролиз



2. Образование сложных эфиров

