

Углеводы

План презентации

1. Общая характеристика углеводов

1.1. История появления названия и общая формула класса

1.2. Представители углеводов

1.3. Значение углеводов

1.4. Классификация углеводов

2. Моносахариды

2.1. Номенклатура моносахаридов

2.2. Классификация моносахаридов

2.3. Изомерия и строение моносахаридов

2.4. Получение и свойства моносахаридов 2.4. Получение и свойства моносахаридов 2.4. Получение и свойства моносахаридов 2.4. Получение и свойства моносахаридов

3. Дисахариды

3.1. Классификация и отдельные представители

3.2. Строение дисахаридов 3.2. Строение и свойства дисахаридов

4. Полисахариды

4.1. Классификация и отдельные представители

4.2. Строение и свойства полисахаридов

5. Биологическая роль углеводов

История возникновения названия

- Состав: С, Н, О
- Общая формула:
 $C_mH_{2n}O_n$ или $C_m(H_2O)_n$
- В прошлом столетии углеводы рассматривали как «гидраты углерода»
- Русское название «углеводы» предложено К. Шмидтом (1844)



Карл Эрнест Генрих
Шмидт
(1822-1894)



Представители углеводов

- **виноградный сахар (глюкоза),**
- **свекловичный или тростниковый сахар (сахароза),**
- **крахмал,**
- **животный крахмал (гликоген),**
- **целлюлоза и др.**



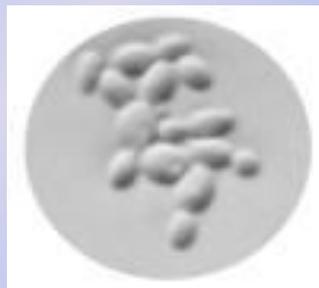
Значение углеводов

Растения



*До 90 % сухого
вещества
растений*

Микроорганизмы



*20-30 %
микроорганизмов*

Животные



*Около 2 % сухого
вещества животных
организмов*



Значение углеводов

В растениях углеводы образуются в результате процесса фотосинтеза из CO_2 и воды с участием солнечной энергии и хлорофилла

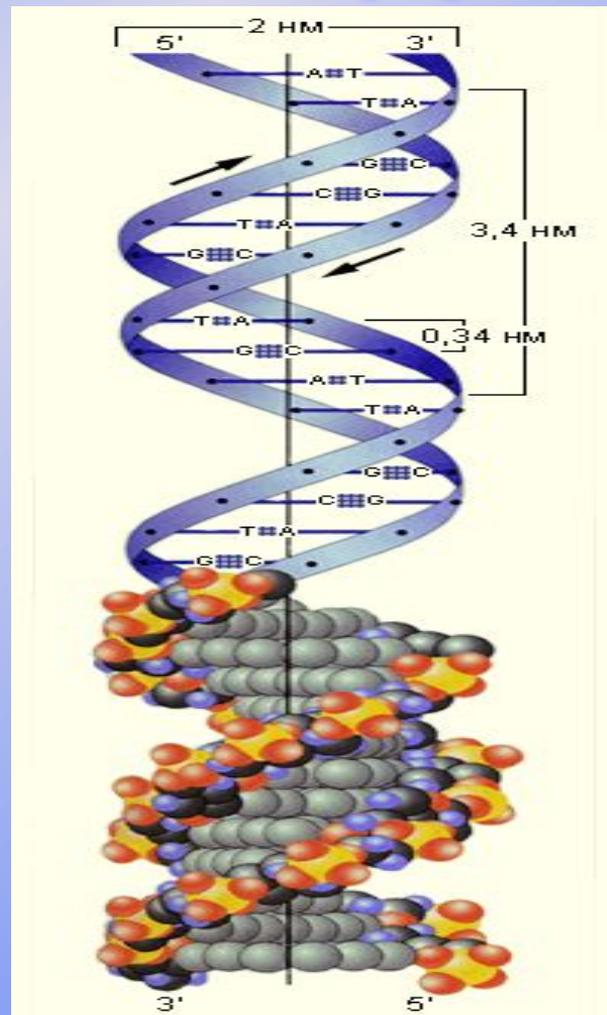


Значение углеводов

Углеводы входят
в состав
нуклеиновых
кислот

↓
ДНК

↓
РНК



Классификация углеводов

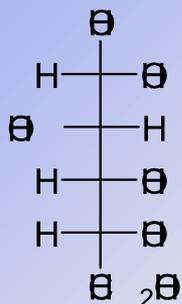
Простые углеводы

Сложные углеводы

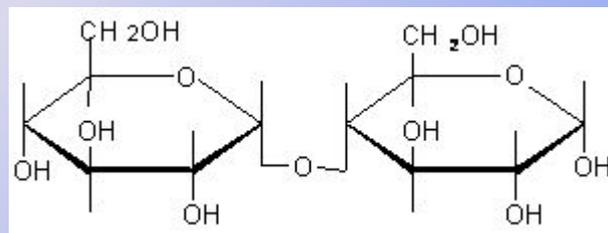
Моносахариды

Олигосахариды

Полисахариды

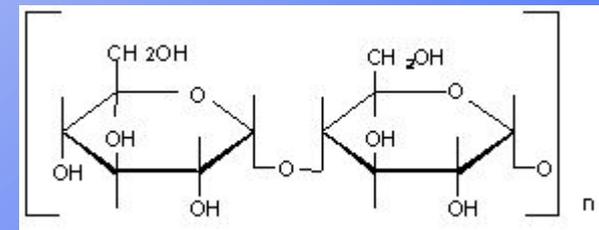


Глюкоза



Мальтоза

Алехина Е.А.



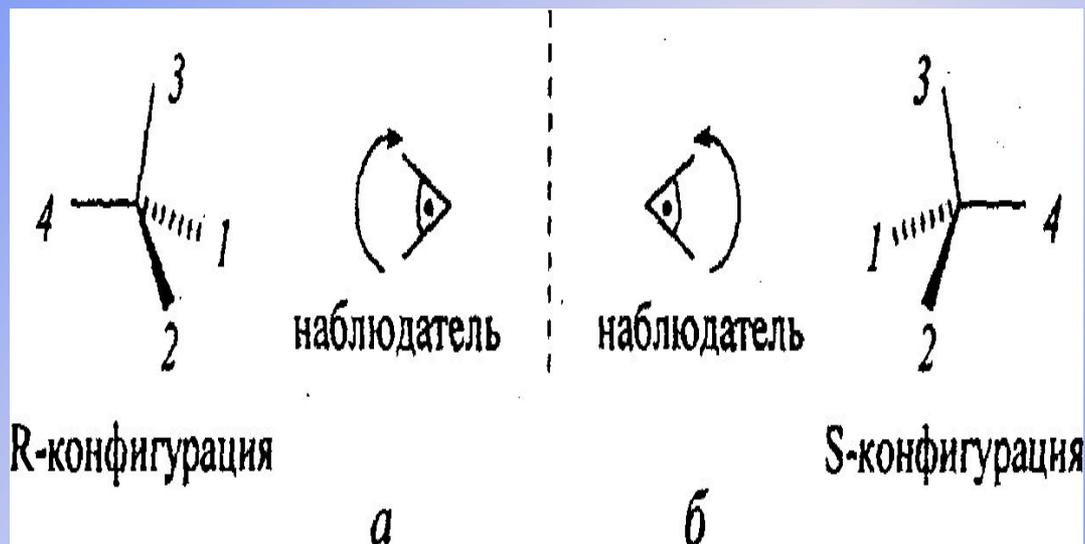
Крахмал



Классификация углеводов



R-S номенклатура Ингольда-Кана-Прелога



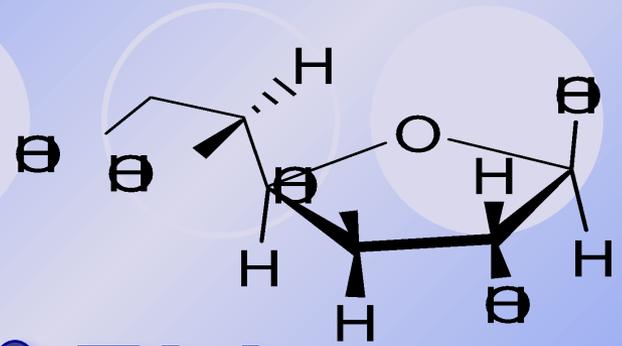
Определение абсолютной конфигурации хирального центра
 $1 > 2 > 3 > 4$,
где заместитель 4 - самый младший .



Правила старшинства в системе Кана-Ингольда-Прелога

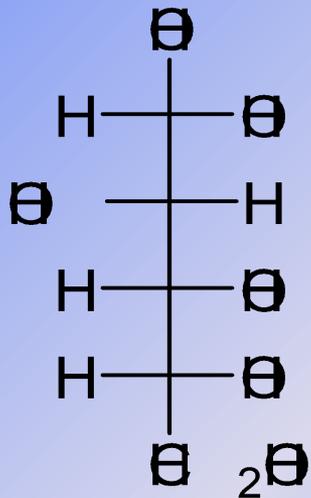
1. Атом или атом заместителя, непосредственно связанный с хиральным центром, с большим атомным номером является старшим относительно атома с меньшим атомным номером.
2. Большее массовое число имеет преимущество перед меньшим, в том числе и для изотопов.
3. Неподделенные пары электронов имеют самый низкий порядок, в том числе и по сравнению с водородом.
4. Если с хиральным центром связаны два идентичных атома, то старшим считается тот, который связан с атомом с большим атомным номером; процедура может повторяться.
5. Если атом двоексвязан, то по старшинству он приравнивается к атому, связанному с двумя эквивалентными группами.





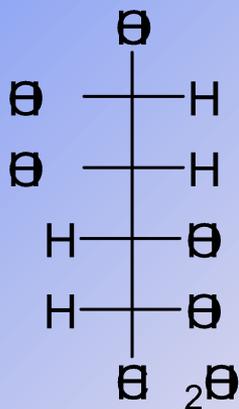
Простые углеводы

Моносахариды

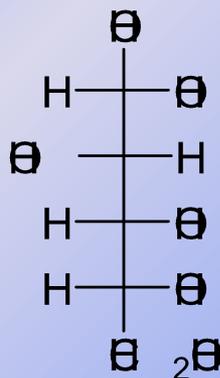


Моносахариды

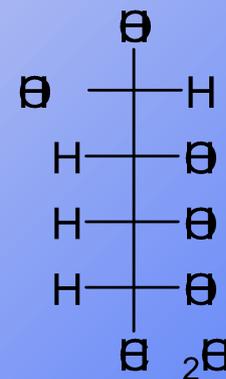
сложные органические вещества, состоящие из С, Н, О, большинство из которых соответствует формуле $C_nH_{2n}O_n$, где $n > 3$.



D-манноза



D-глюкоза



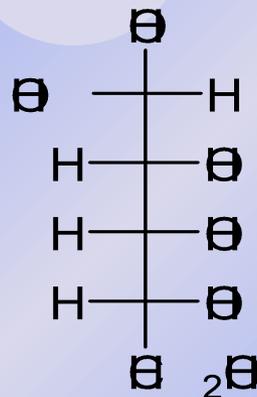
D-альтроза



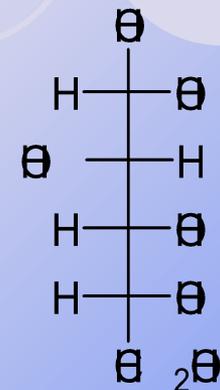
Номенклатура моносахаридов

Моносахариды обычно имеют названия с суффиксом – оза.

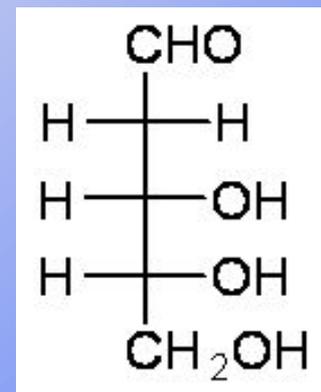
В составе названия может присутствовать приставка дезокси-, что означает «без гидроксила», т.е. в моносахариде отсутствует ОН-группа



D-альтроза



D-глюкоза

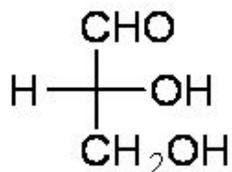


D-дезоксирибоза

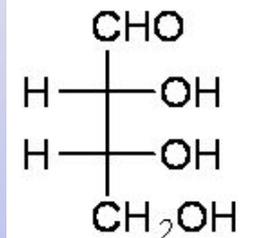


Классификация моносахаридов (по числу атомов углерода)

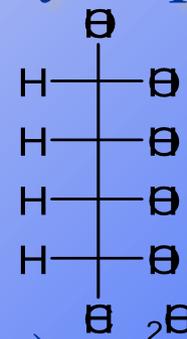
Триозы
(3 атома углерода)



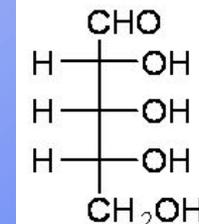
Тетрозы
(4 атома углерода)



Гексозы
(6 атомов углерода)



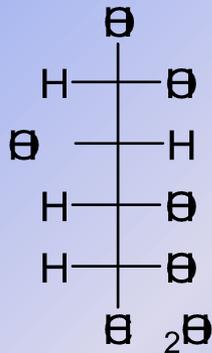
Пентозы
(5 атомов углерода)



Классификация моносахаридов (по функциональным группам)



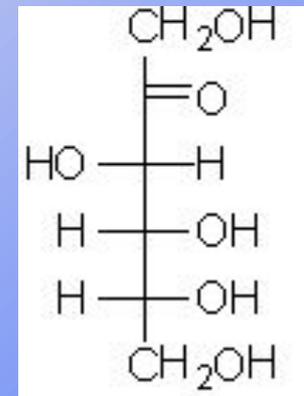
Альдегидоспирты
(альдозы)



D-глюкоза



Кетоспирты
(кетозы)



D-фруктоза



Строение моносахаридов

Конфигурация - расположение заместителей (атомов или атомных групп) в пространстве вокруг стереических центров (двойных связей, циклов или элемента хиральности).

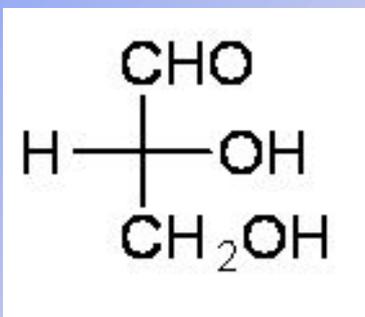
Хиральность - способность соединений существовать в виде пары несовместимых между собой зеркальных изомеров. Если молекула не имеет ни оси, ни центра симметрии, то она хиральна.

Хиральный центр - обычно атом с четырьмя различными заместителями (асимметрический).

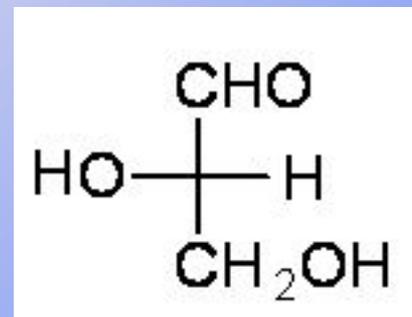


Строение моносахаридов

Для обозначения пространственного строения (конфигурации) каждого из стереоизомеров углеводов по предложению М.А. Розанова разделяют на 2 ряда: L-ряд и D-ряд.



D-глицериновый
альдегид



L-глицериновый
альдегид



Виды изомерии моносахаридов



Диастереомерия

Количество диастереомеров можно
рассчитать по формуле:

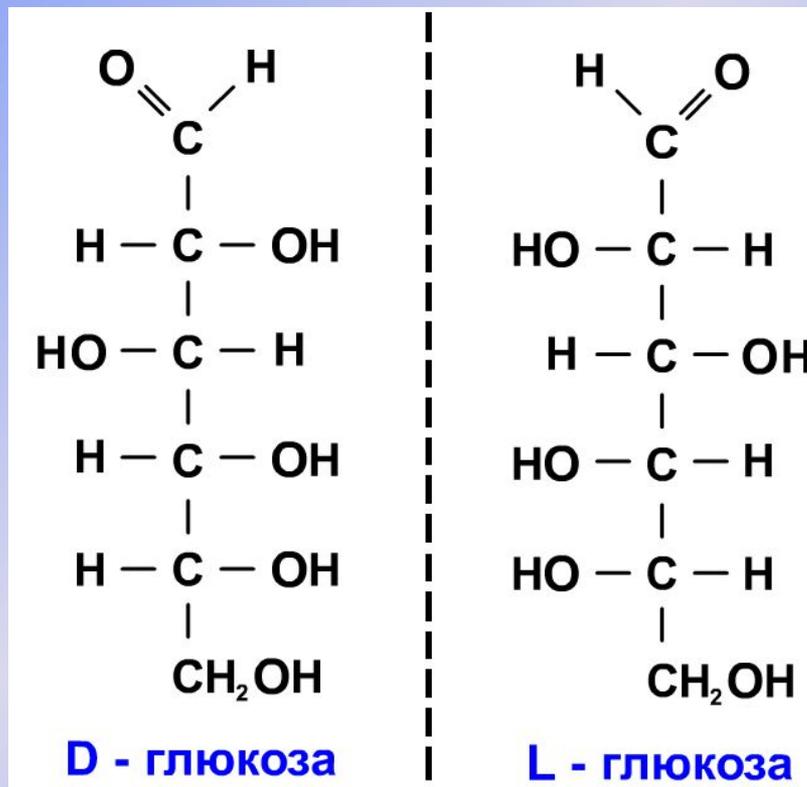
$$N=2^n$$

где N - число изомеров,
n - количество асимметрических атомов
углерода



Энантиомерия

(зеркальная изомерия, оптическая изомерия)

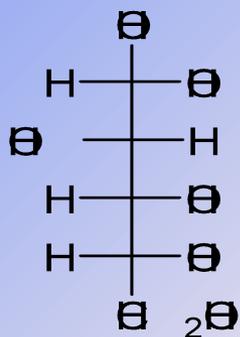


Рацематы

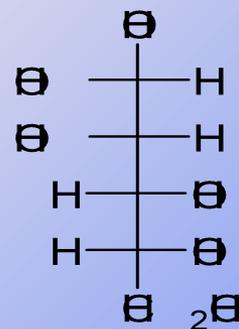
Асимметрический атом углерода



Эпимерия



и



D-глюкоза

D-манноза



Таутомерные превращения моносахаридов

А. Колли 1870 г.

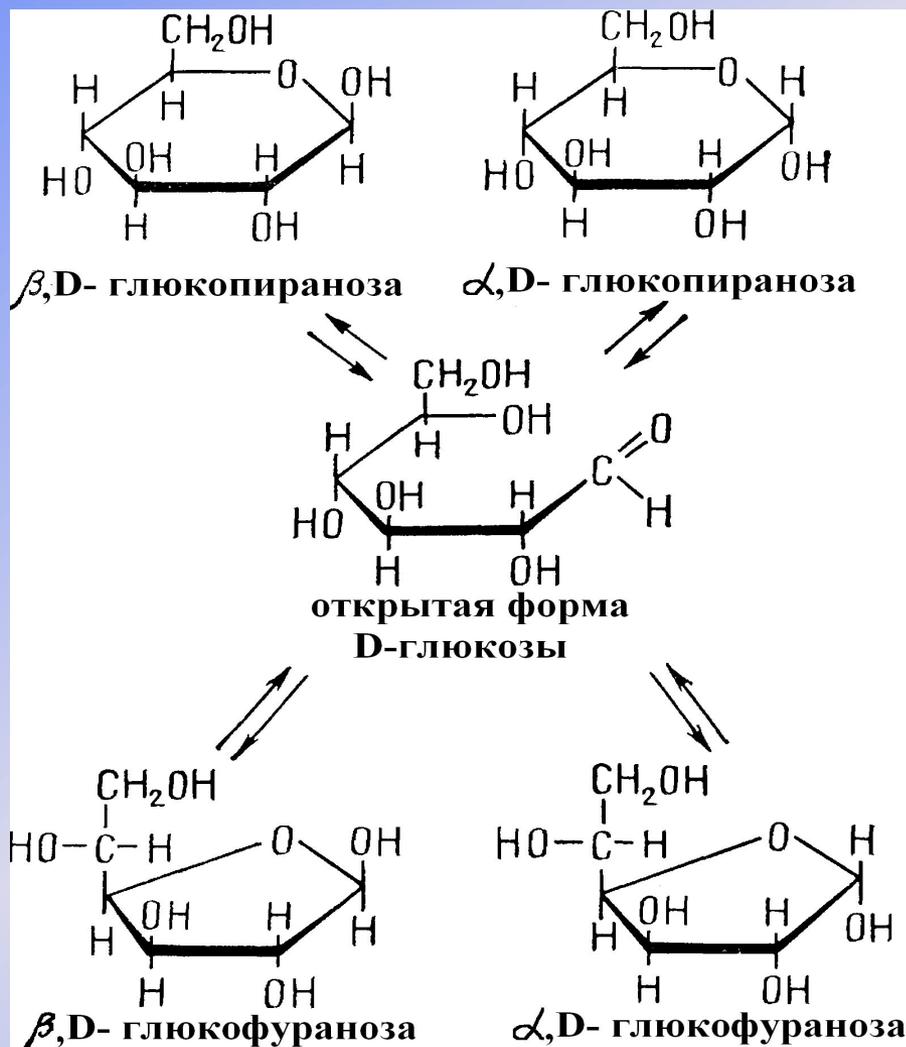
Б. Толленс 1883 г.

У. Хеуорс в 1925-1930 гг.

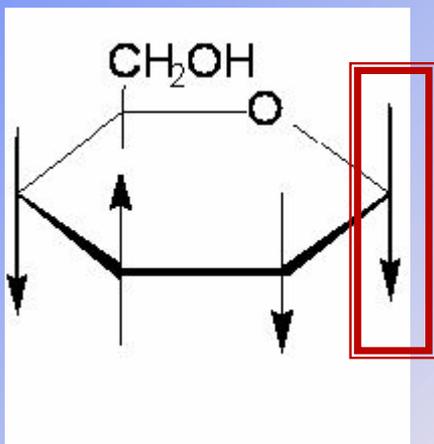
У. Хеуорс предложил называть моносахариды с пятичленным циклом фуранозами, а с шестичленным – пиранозами.



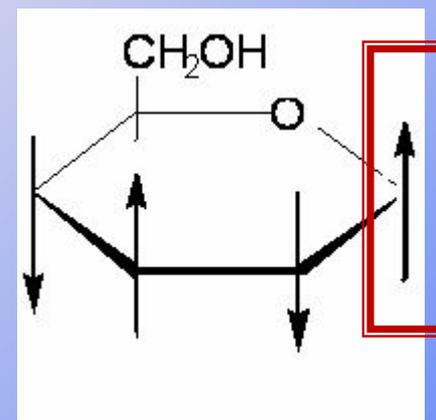
Таутомерные превращения моносахаридов



АНОМЕРИЯ



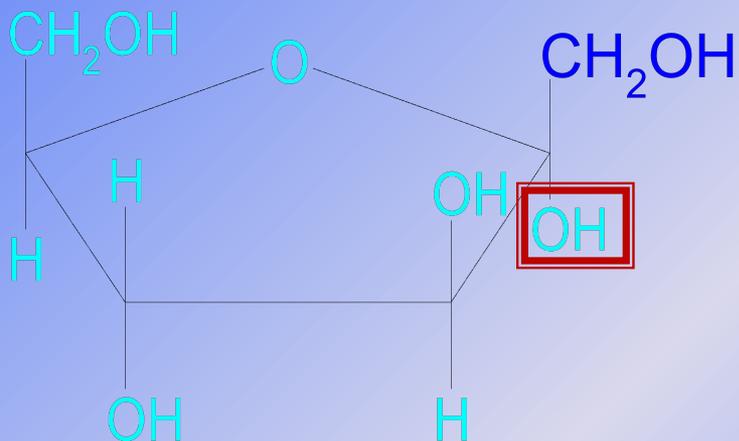
α -D-глюкопираноза



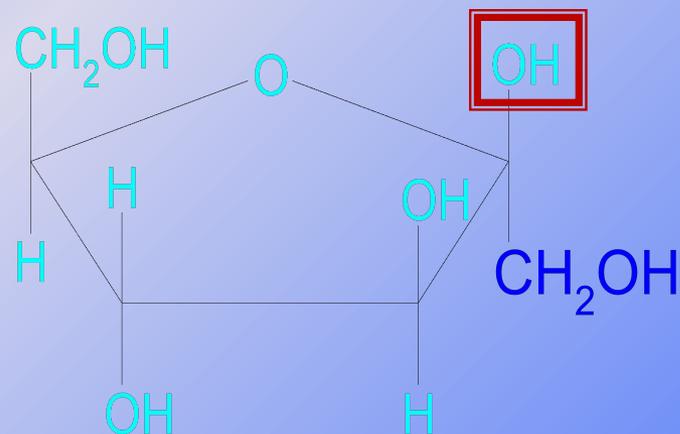
β -D-глюкопираноза



АНОМЕРИЯ



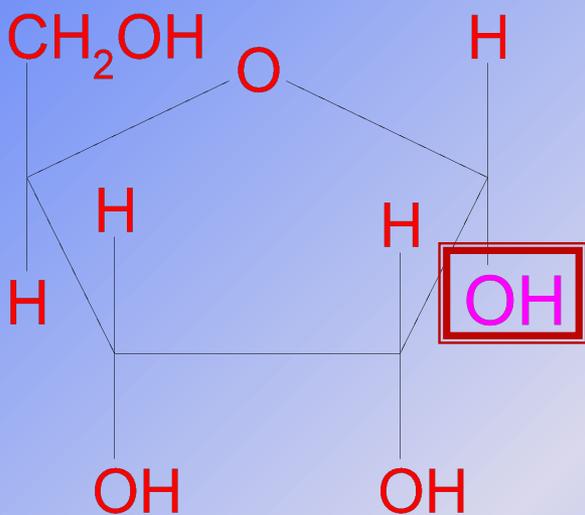
α -D-фруктофураноза



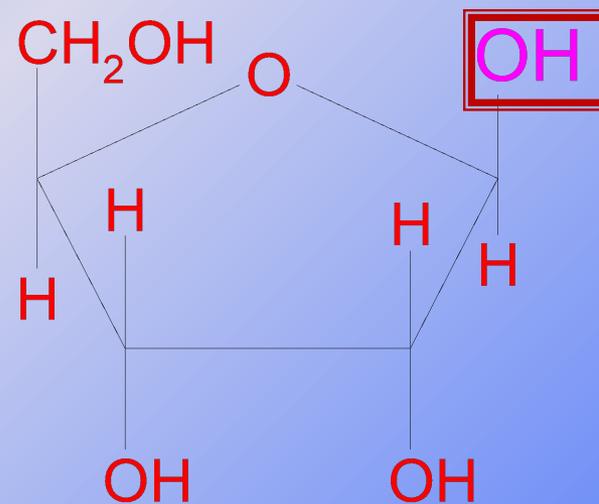
β -D-фруктофураноза



АНОМЕРИЯ



α -D-рибофураноза



β -D-рибофураноза



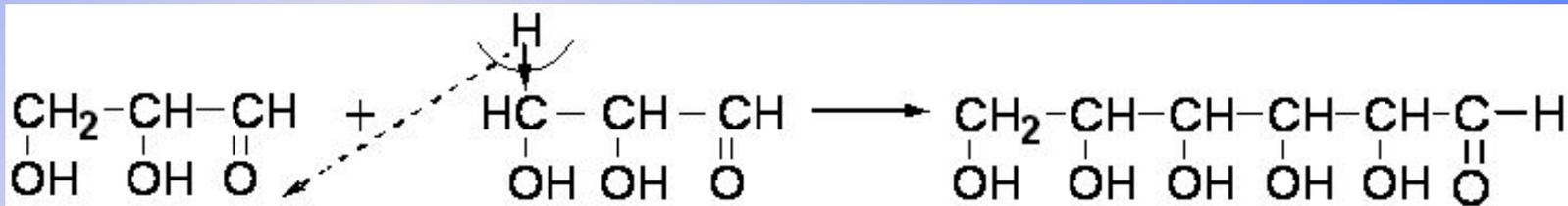
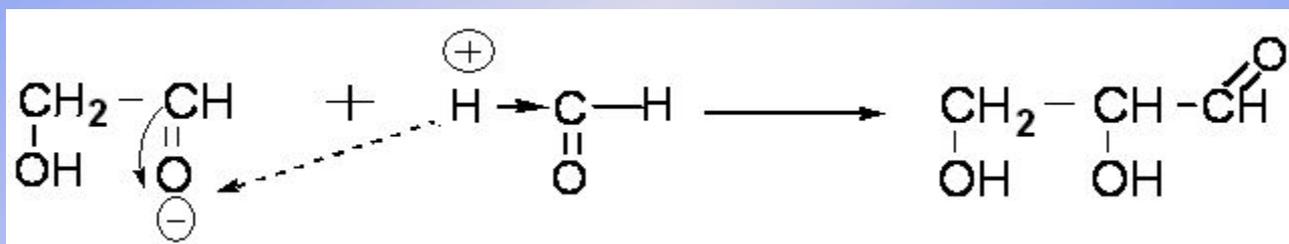
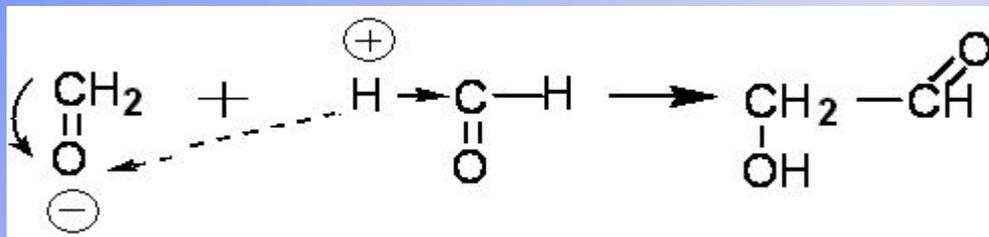
A decorative header consisting of five circles arranged in a horizontal line. The first, third, and fifth circles are solid white, while the second and fourth circles are white outlines.

Получение

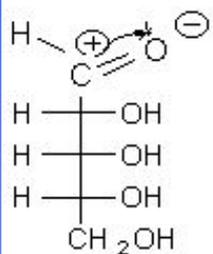
МОНОСАХАРИДОВ



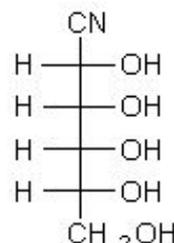
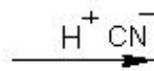
Синтез Бутлерова



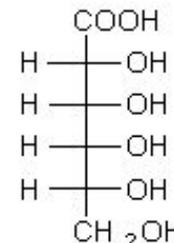
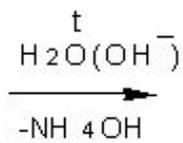
Синтез Килиани-Фишера



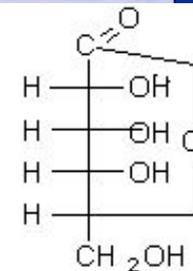
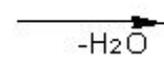
D-рибоза



D-аллонитрил

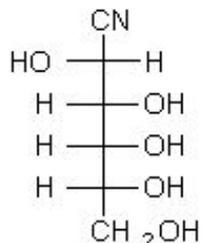


D-аллоновая кислота



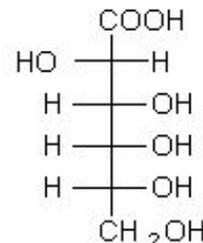
лактон D-аллоновой кислоты

+



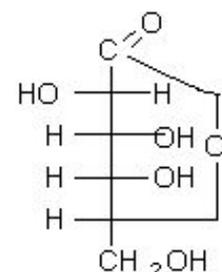
D-альтронитрил

+

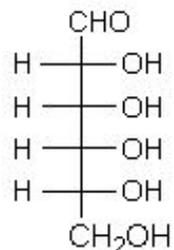
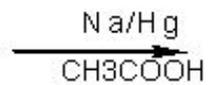


D-альтроновая кислота

+

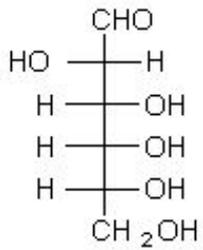


лактон D-альтроновой кислоты



D-аллоза

+

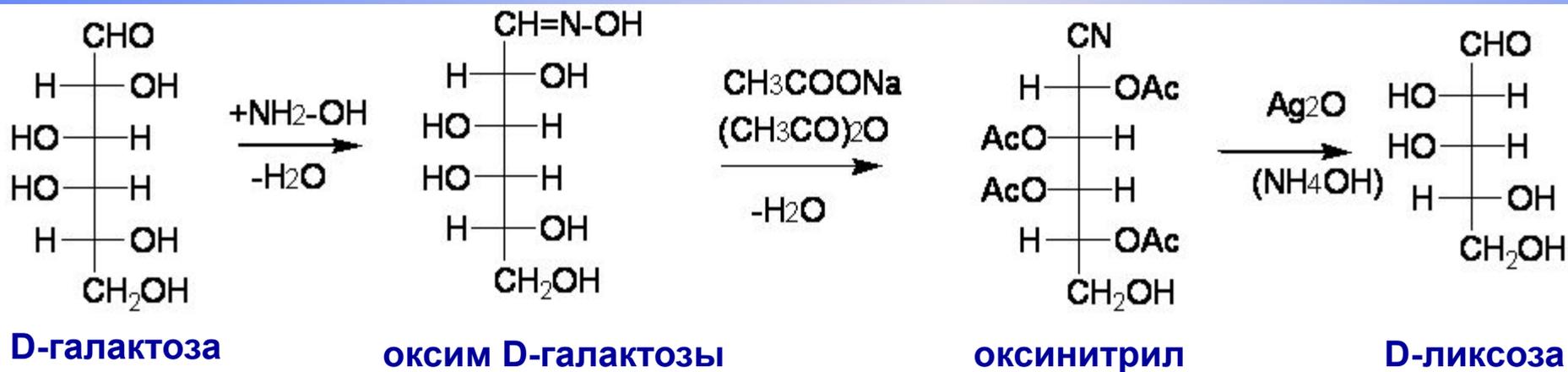


D-альтроза

Алехина Е.А.



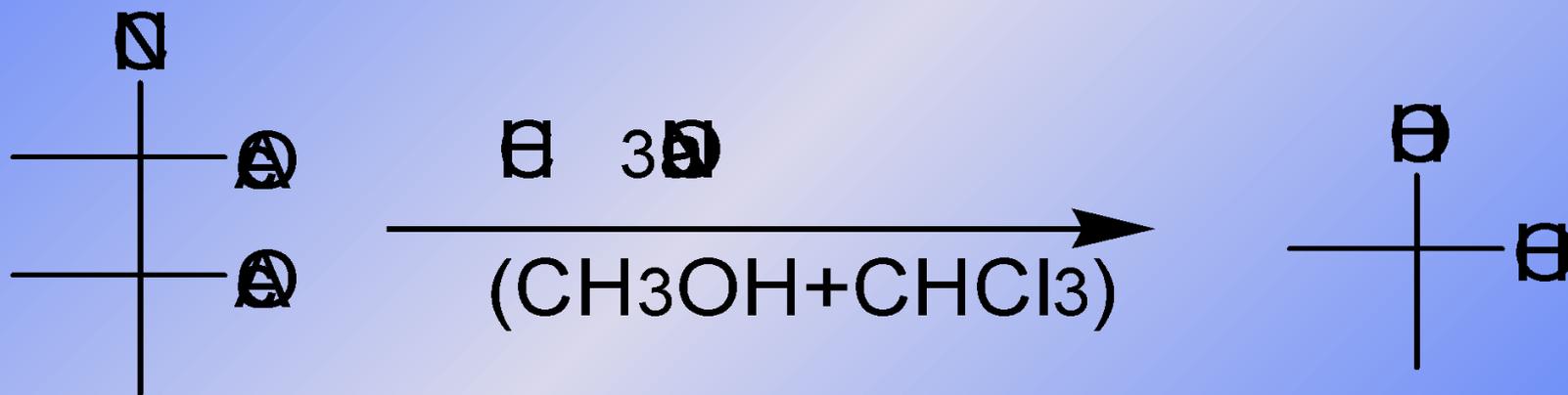
Синтез Воля



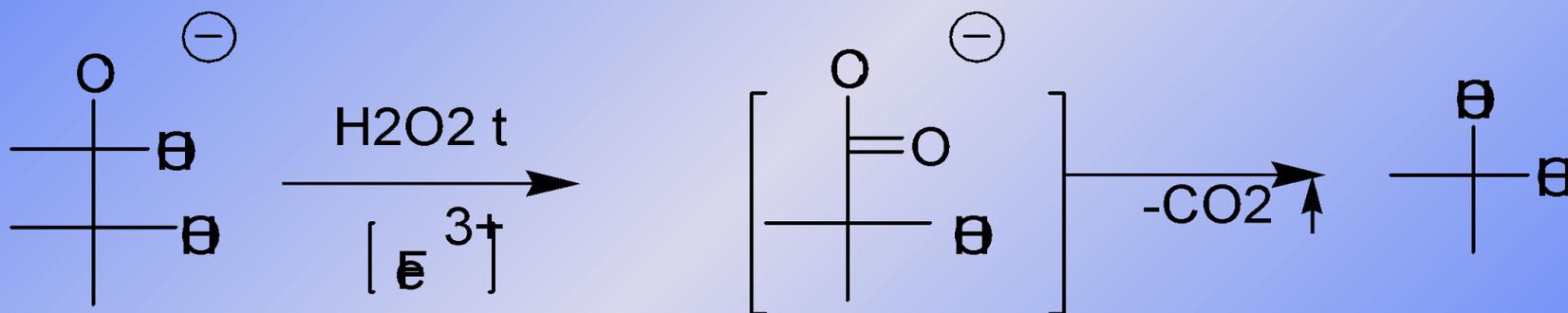
Ac- – это $\text{CH}_3\text{-C}(=\text{O})\text{-}$



Модификация Земплена

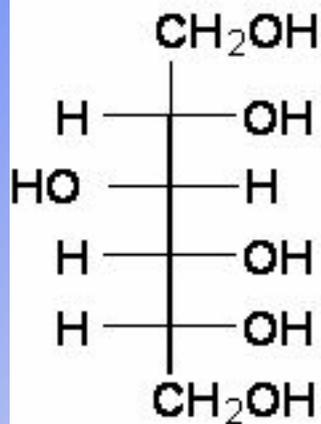


Упрощение по Руфффу

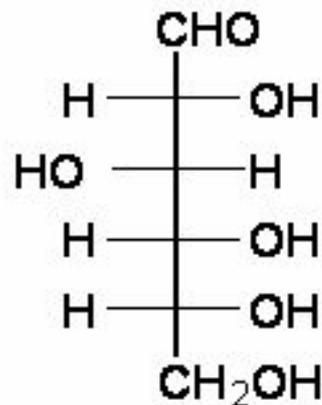
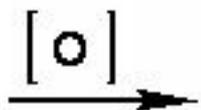


ОКИСЛЕНИЕ МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ

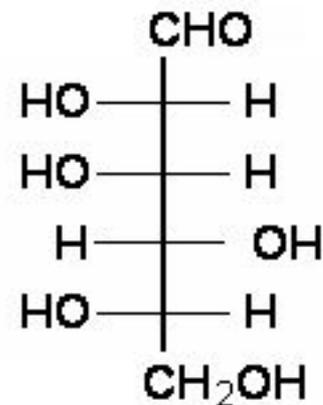
Мягкими окислителями



D-сорбит



D-глюкоза

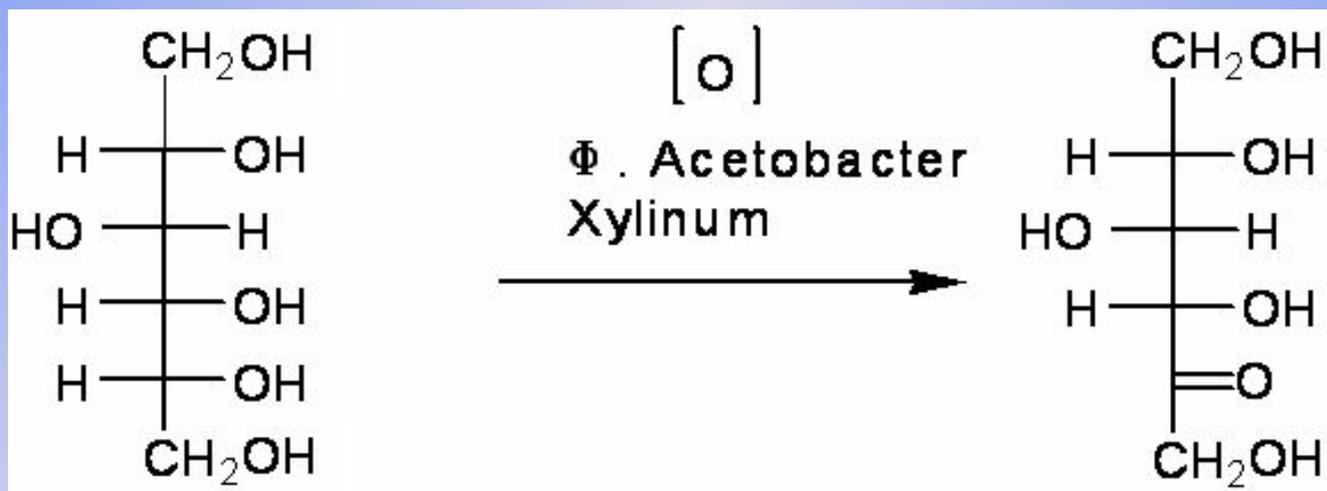


L-гулоза



ОКИСЛЕНИЕ МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ

При ферментативном окислении



D-сорбит

L-сорбоза



Физические свойства моносахаридов

- Бесцветные кристаллические вещества.
- Хорошо растворимы в воде, плохо растворимы в спирте, не растворимы в эфире.
- Большинство моносахаридов имеют сладкий вкус. Сладость их весьма различна.
- Растворы моносахаридов обладают оптической активностью.



Five decorative circles are arranged in a horizontal line at the top of the slide. The first, third, and fifth circles are solid white, while the second, fourth, and sixth circles are white with a thin white outline.

Химические свойства МОНОСАХАРИДОВ

Реакции, идущие по гидроксильным группам

Реакции, идущие по альдегидной группе

Окислительно-восстановительные реакции

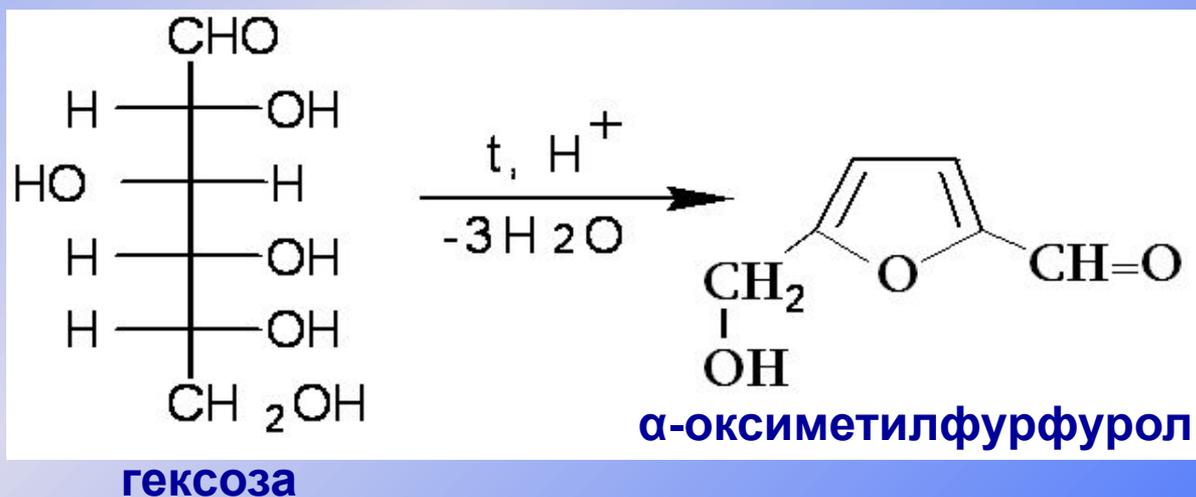
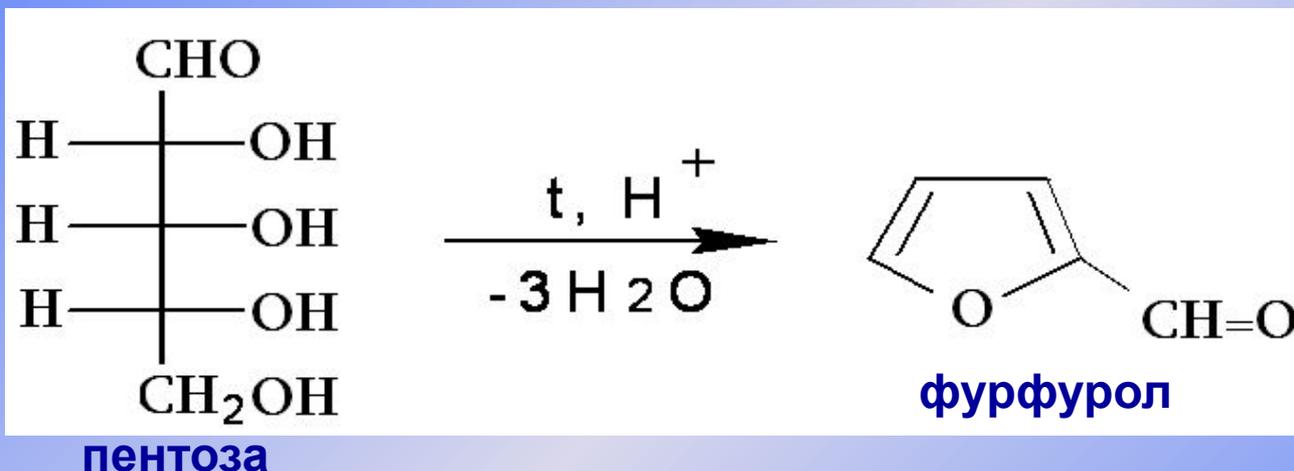




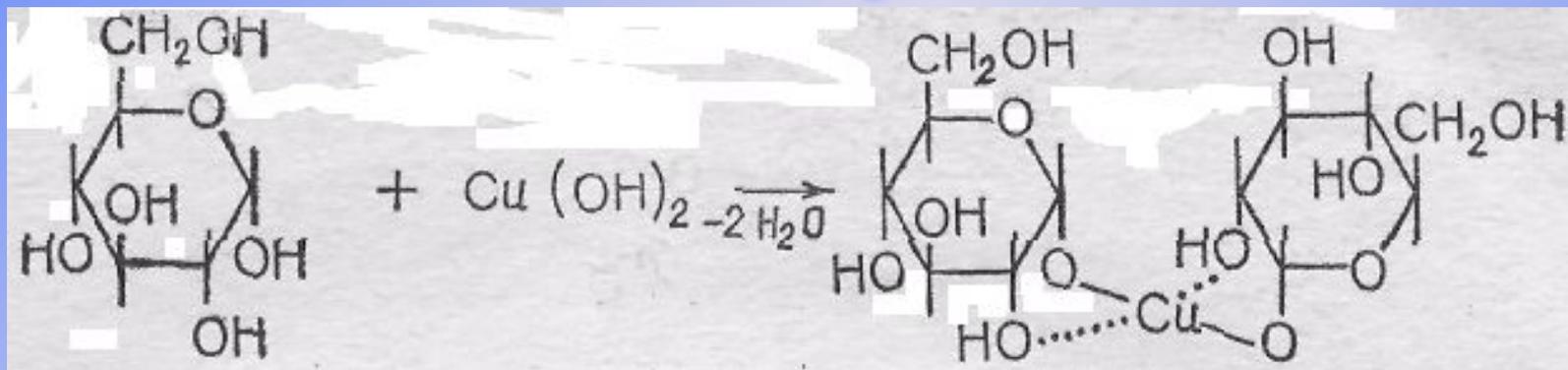
Реакции, идущие по гидроксильным группам



Дегидратация пентоз и гексоз



Реакция с гидроксидом меди (II) при нормальных условиях



α -D-глюкопираноза

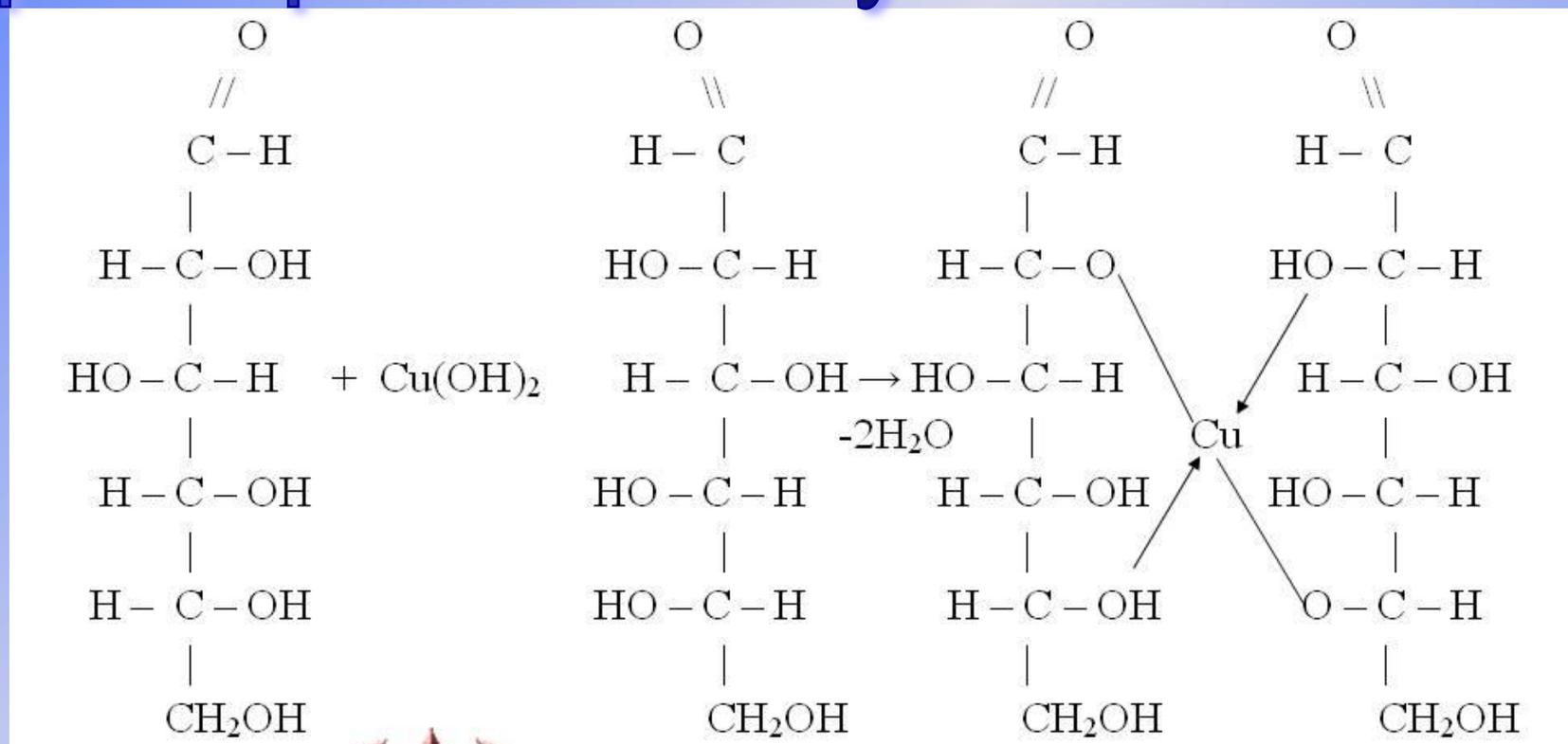
комплексный

α -D-глюкопиранозат меди (II)



Реакция с гидроксидом меди (II)

при нормальных условиях

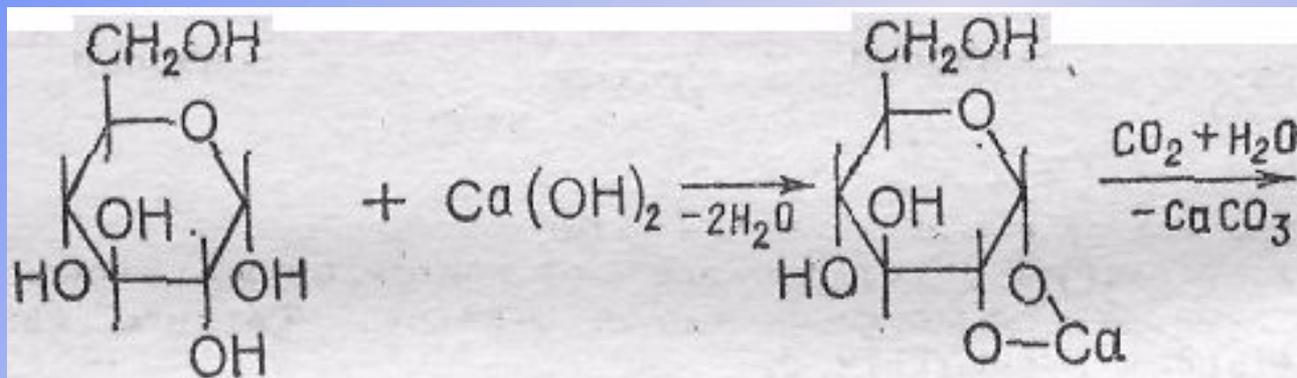


D-глюкоза

комплексный D-глюкозат меди (II)



Реакция с гидроксидом кальция



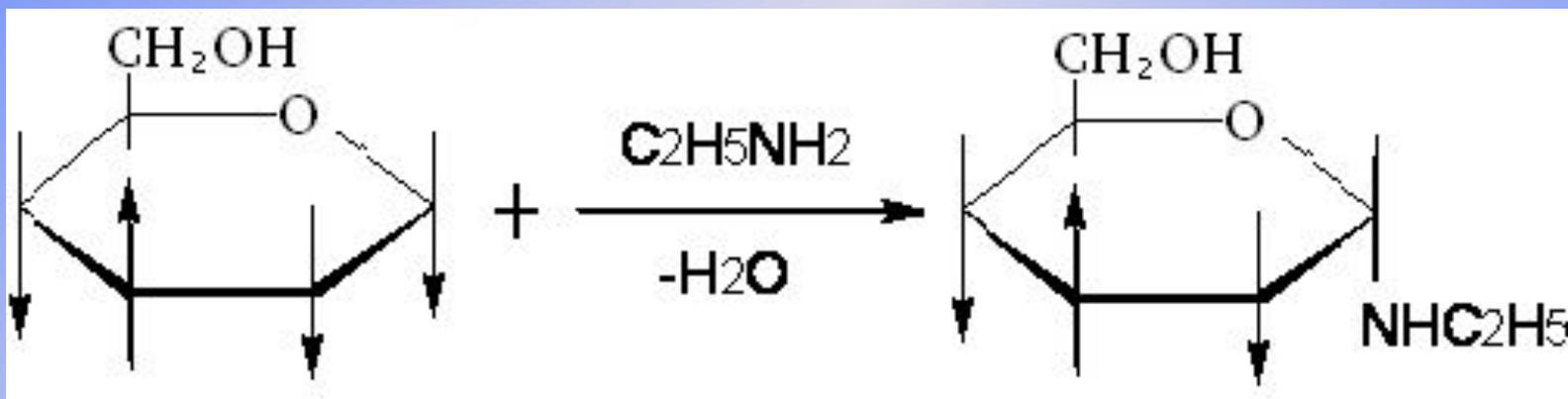
α -D-глюкопираноза

α -D-глюкопиранозат
кальция

D-глюкоза



Аминирование

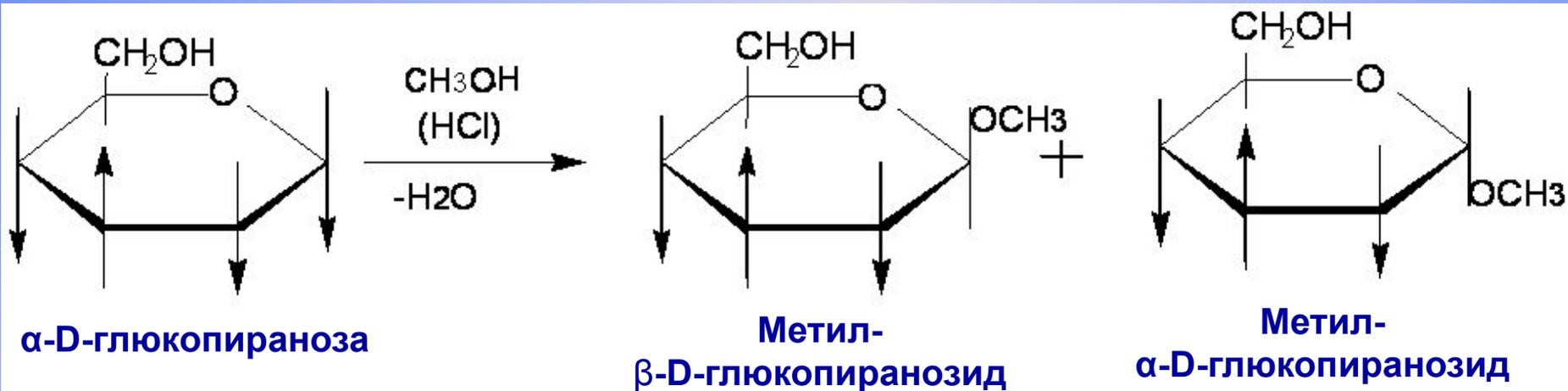


α -D-глюкопираноза

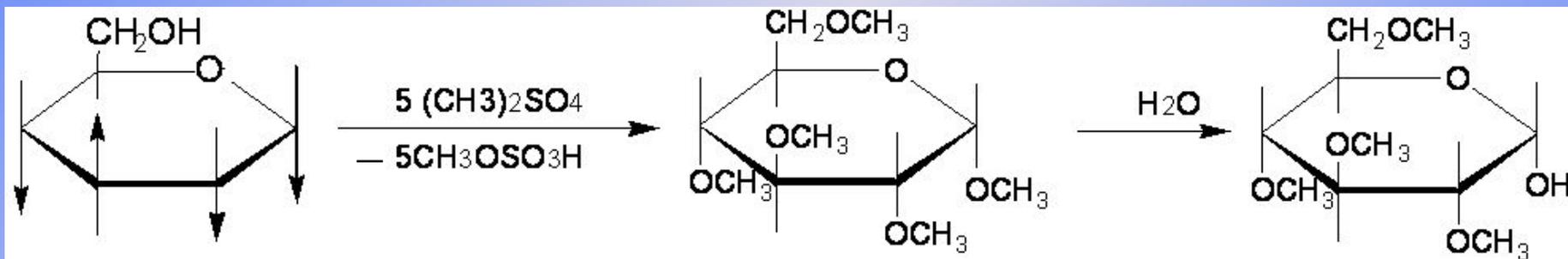
N-этил- α -D-глюкопиранозиламин



Алкилирование спиртами



Алкилирование солями



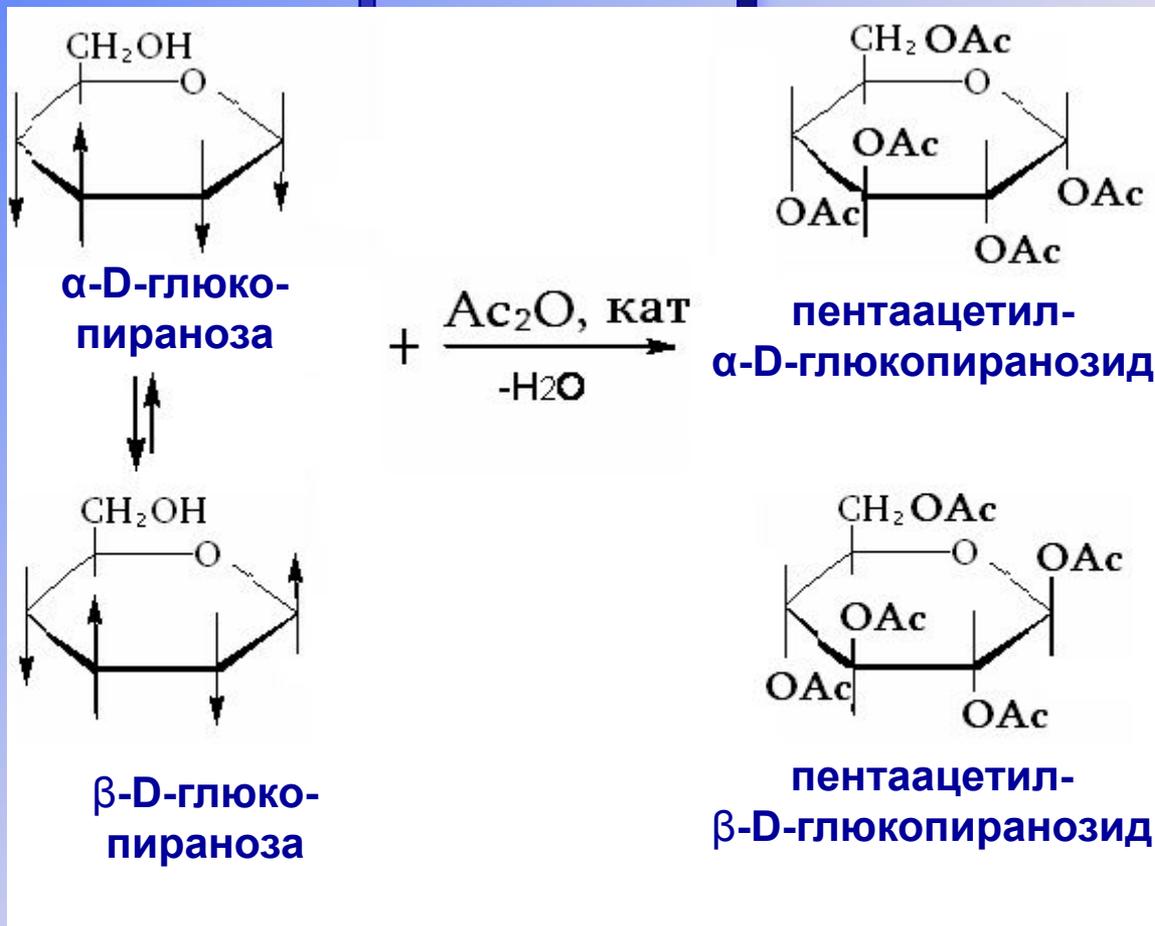
$\alpha\text{-D-глюкопираноза}$

Метил-2,3,4,6-тетраметил- $\alpha\text{-D-глюкопиранозид}$

2,3,4,6-тетраметил- $\alpha\text{-D-глюкопираноза}$



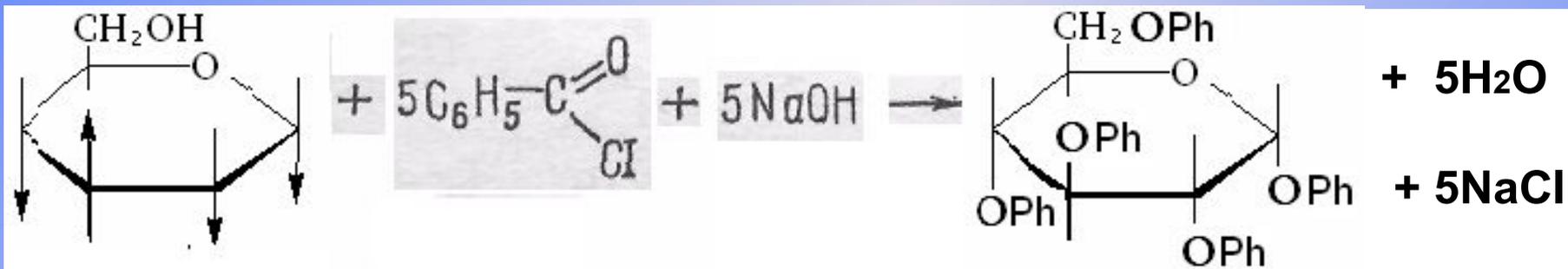
Ацилирование



Ac – это $\text{CH}_3\text{-C}(=\text{O})\text{-}$



Бензоилирование



α -D-глюкопираноза

пентабензоил- α -D-глюкопиранозид

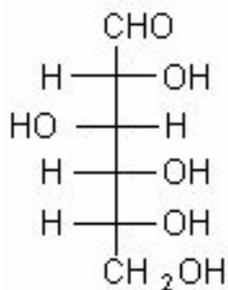




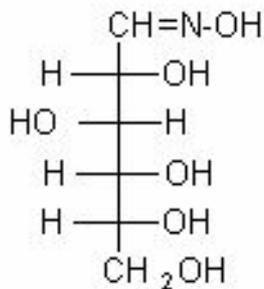
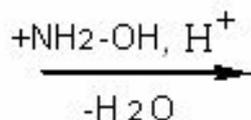
Реакции, идущие по альдегидной группе



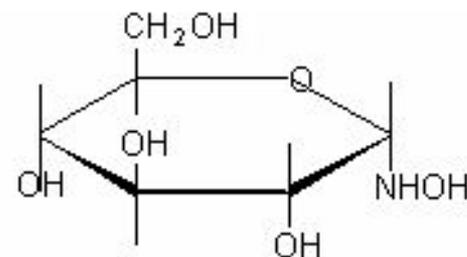
Реакция с гидроксилламином



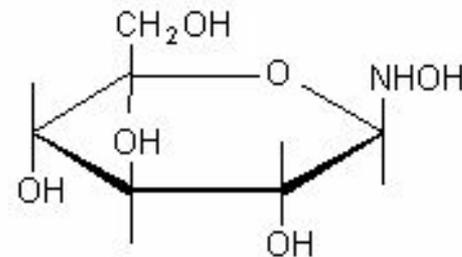
D-глюкоза



**оксим
D-глюкозы**



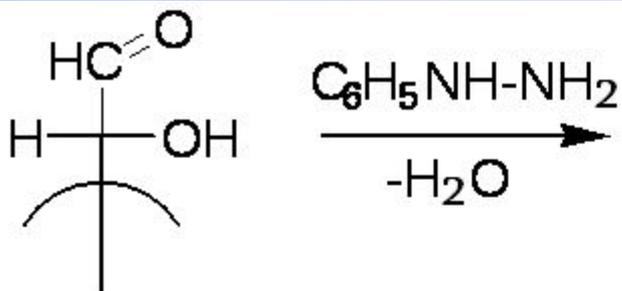
**гидроксиламино-
N-α,D-глюкопиранозид**



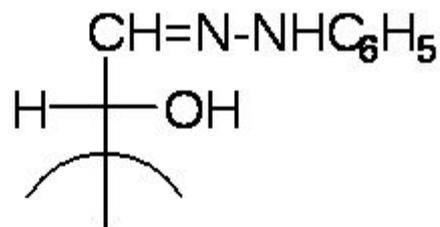
**гидроксиламино-
N-β,D-глюкопиранозид**



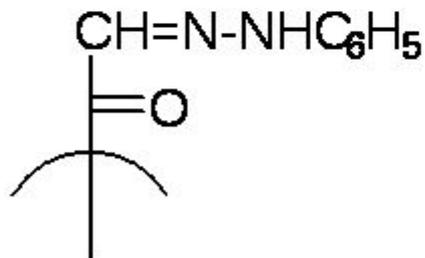
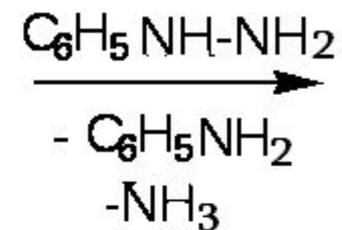
Реакция с фенилгидразином



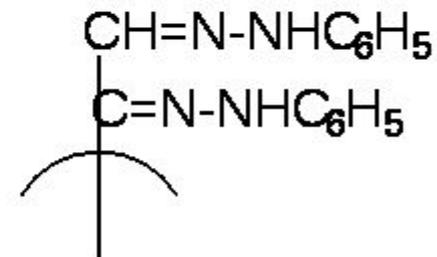
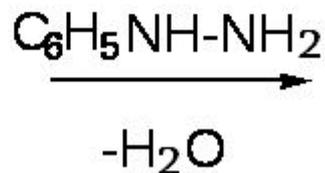
моноза



фенилгидразон

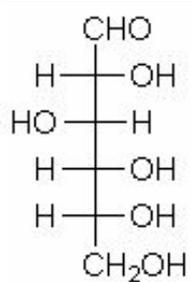


фенилгидразон

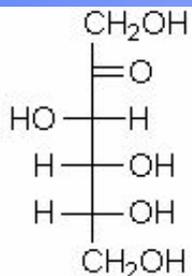


озазон

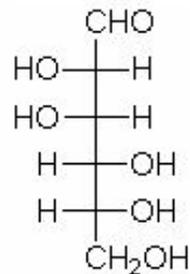




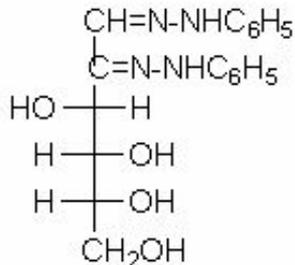
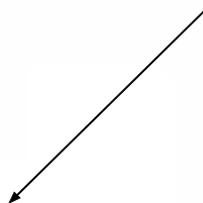
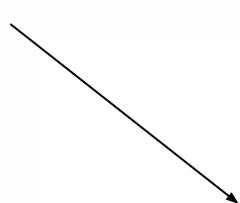
D-глюкоза



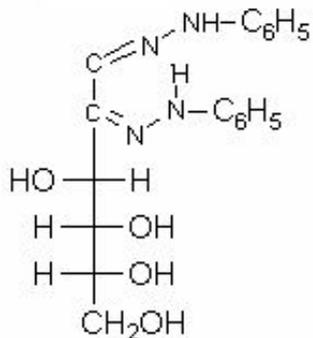
D-фруктоза



D-манноза

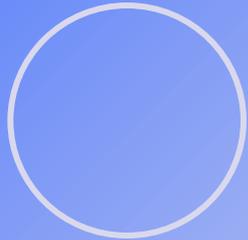


оозон



Общий оозон D-фруктозы, D-глюкозы и D-маннозы





ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ



Брожение глюкозы

- отличительное свойство моносахаридов, характеризующиеся способностью вступать в анаэробное расщепление под влиянием микроорганизмов или выделенных из них ферментов

Спиртовое брожение



Брожение гексоз

Уксуснокислое брожение



«ВИННЫЙ
УКСУС»



Брожение гексоз

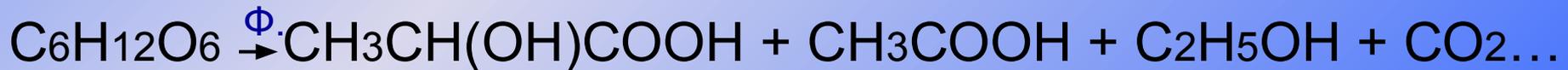
Молочнокислое брожение



1. Ферментативное брожение (*Lactobacillus clebruckii*)

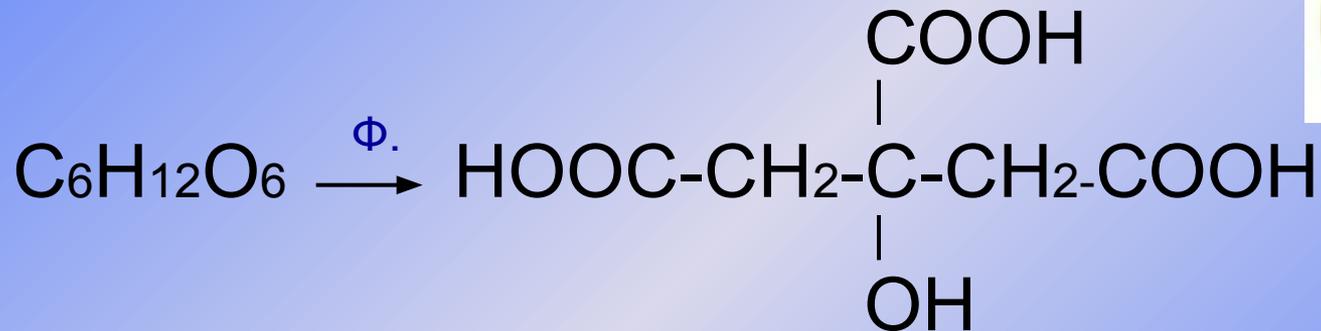


2. Ферментативное брожение (*Bacterium lactis aerogenes*)



Брожение гексоз

Лимоннокислое брожение



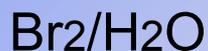
Маслянокислое брожение



Окислители моносахаридов

Мягкие окислители

Сильные окислители



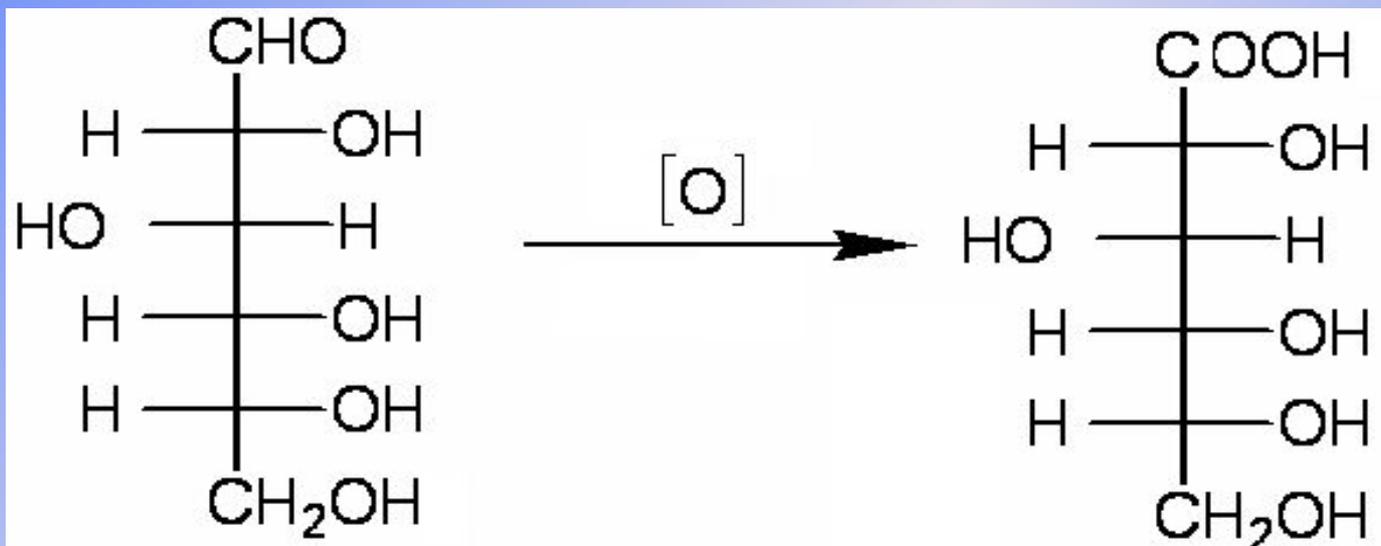
Реактив
Толленса

Реактив
Фелинга

Реактив
Троммера



Окисление моноз мягкими окислителями



D-глюкоза

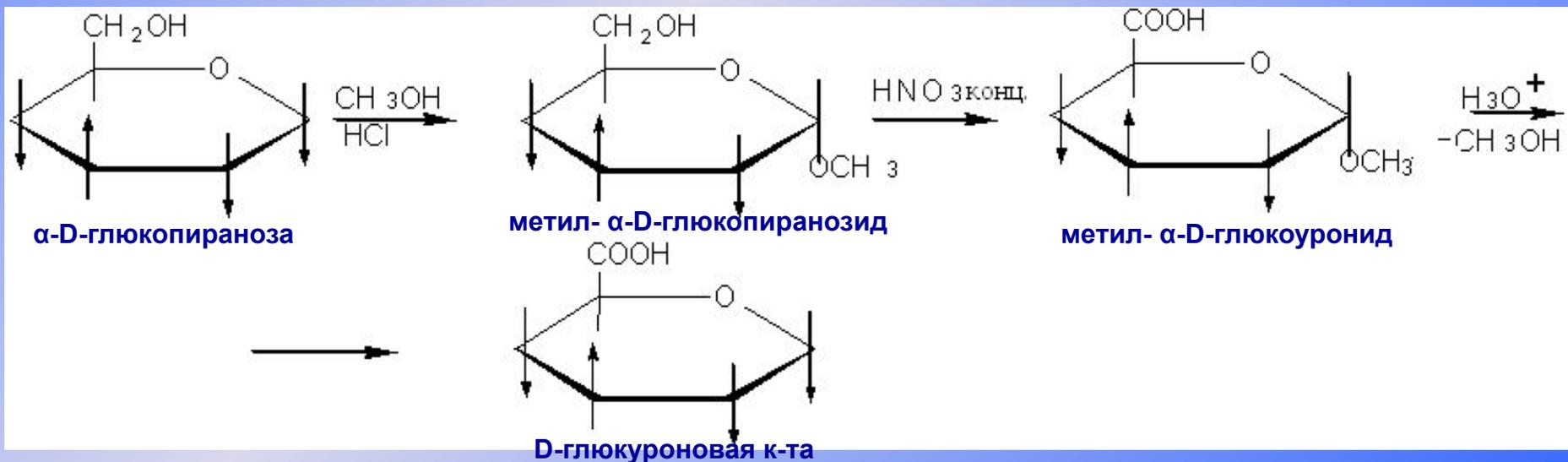
D-глюконовая
кислота



Окисление моноз сильными окислителями

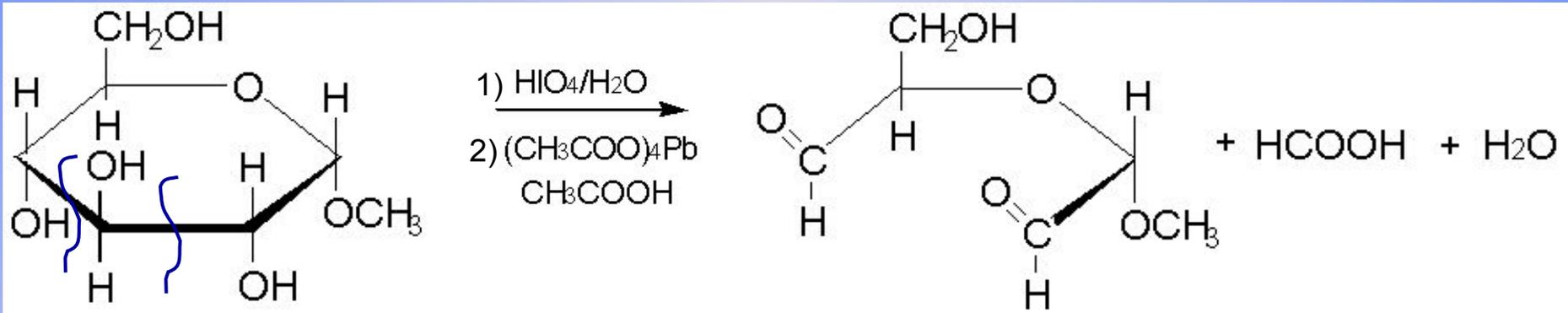


Можно осуществлять окисление моносахаридов с сохранением альдегидной группы до уроновых кислот

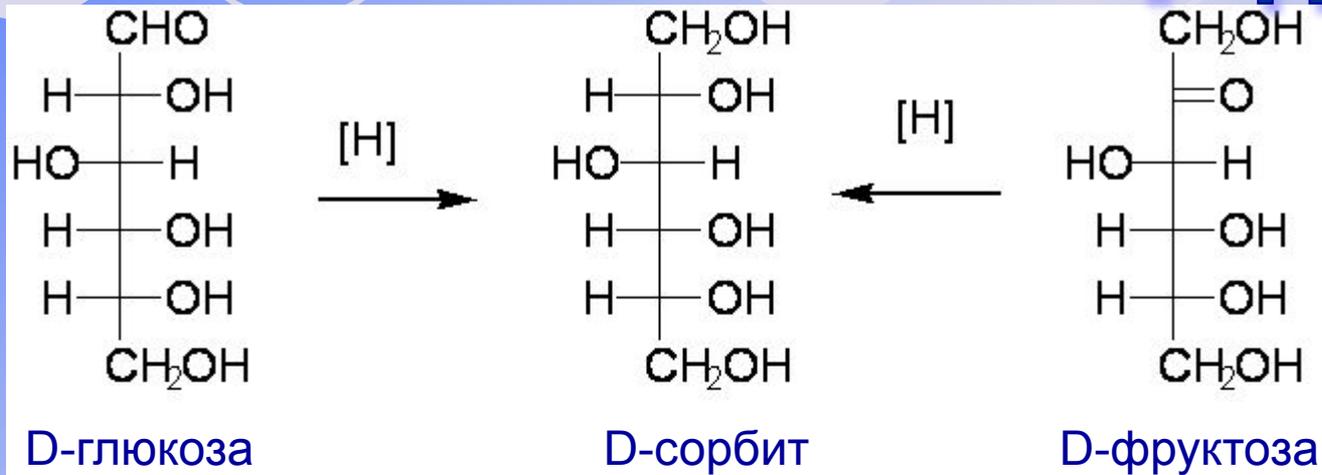


Окисление моноз сильными окислителями

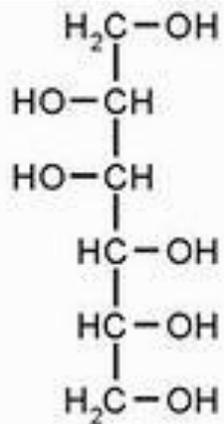
Расщепление углеводов осуществляется при действии периодат иона или тетраацетата свинца



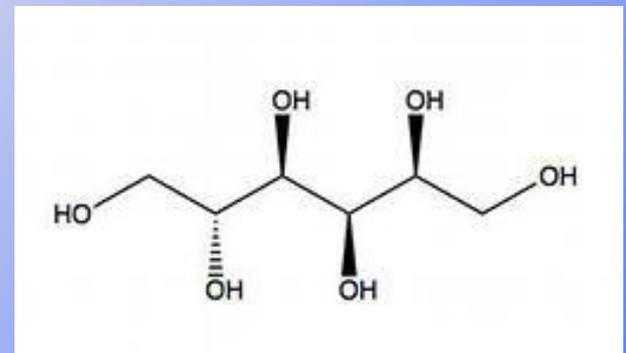
Восстановление моносахаридов



Восстановление моносахаридов



D-маннит



D-сорбит



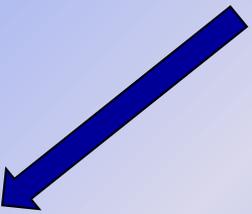
Восстановители моносахаридов

1. Na/Hg в H_2SO_4 разб.
2. NaBH_4 в H_2O
3. H_2/Ni , Pt , Pd

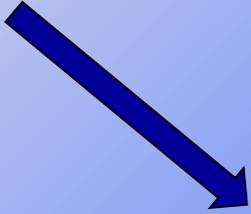


The top of the slide features five decorative circles in a light blue color. The first two are solid, while the next three are hollow outlines.

Сложные углеводы

A thick blue arrow pointing downwards and to the left from the main title.

Олигосахариды

A thick blue arrow pointing downwards and to the right from the main title.

Полисахариды





Олигосахариды

сложные сахароподобные
углеводы, состоящие из
нескольких (2-10) остатков
моносахаридов





Дисахариды

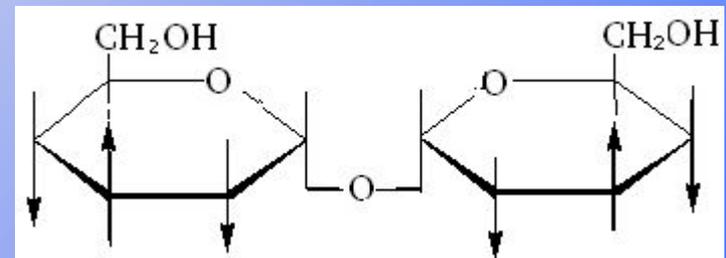
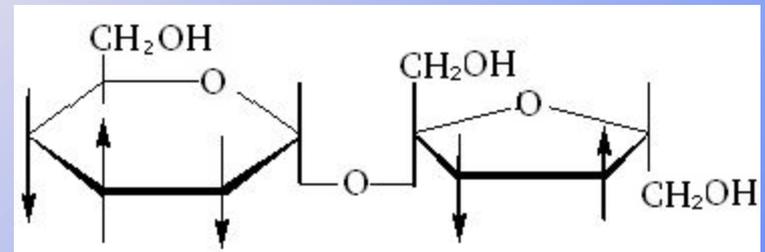
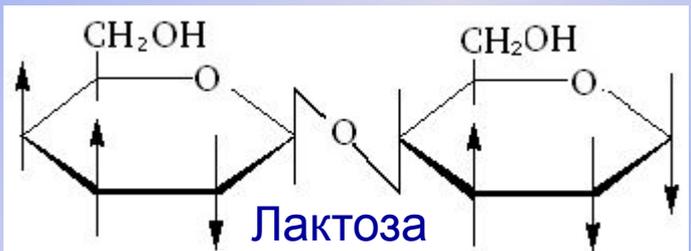
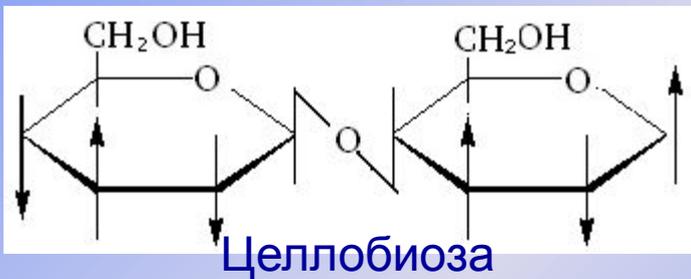
сложные углеводы, состоящие
из двух остатков молекул
моносахаридов



Дисахариды

Восстанавливающие

Невосстанавливающие



Физические свойства дисахаридов



- Кристаллические вещества.
- Имеют сладкий вкус.
- Хорошо растворимы в воде, образуют истинные растворы.



Five decorative circles are arranged in a horizontal row at the top of the slide. The first, third, and fifth circles are solid white, while the second, fourth, and sixth circles are white with a thin white outline.

Химические свойства дисахаридов

Гидролиз

Реакции, идущие по гидроксильным группам

Окислительно-восстановительные реакции

Обугливание сахарозы



Общие свойства дисахаридов

Гидролиз



Гидролиз

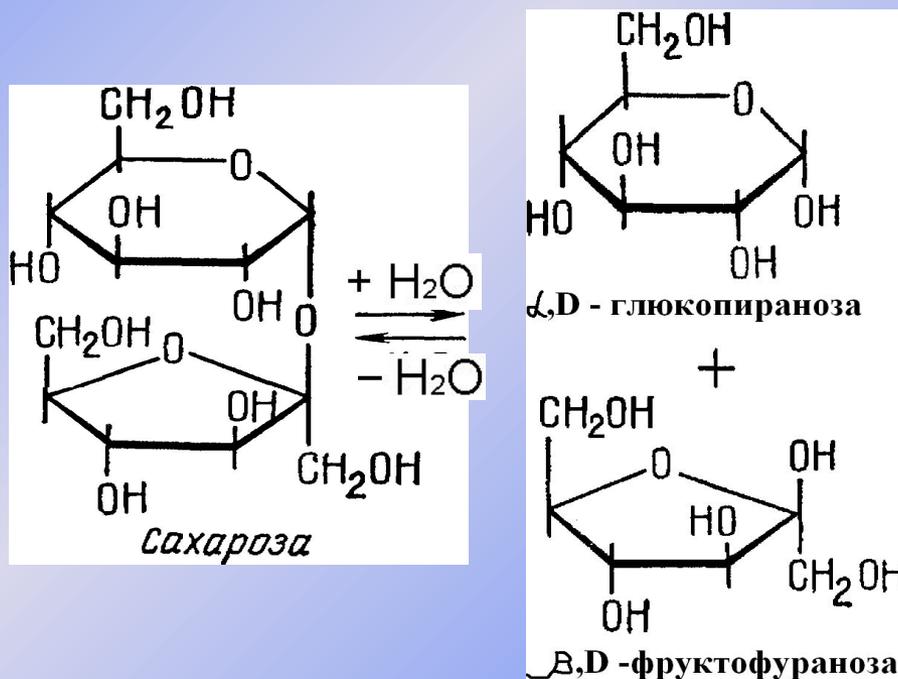


Сахароза

Глюкоза

Фруктоза

Гидролиз сахарозы называется инверсией



Мутаротация

Инверсия

Характеристики

Определение

Установление равновесия между таутомерного ациклическими альдозой или кетозой, находящимися в фуранозной и пиранозной формах

Процесс

Физический процесс

Сущность

Установление равновесия между разными формами существования **одного** вещества

Оптич. актив-ть

Изменяется **угол** вращения поляризованного луча света

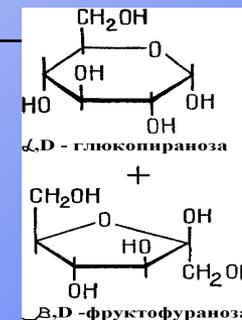
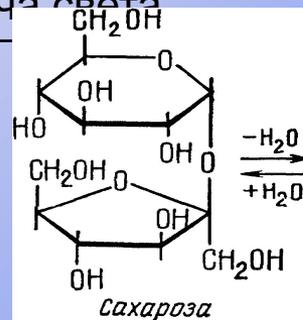
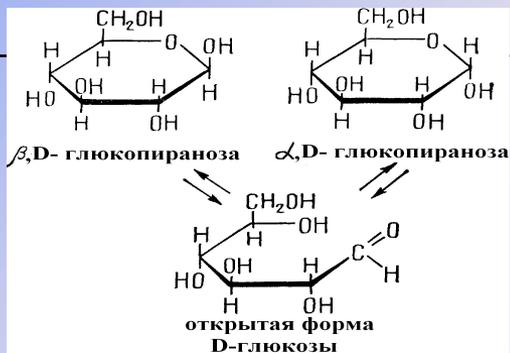
Кислотный гидролиз или ферментативный гидролиз олигосахаридов до моносахаридов

Физико-химический процесс

Превращение **одного** вещества в **другие** соединения

Изменяется **угол** и **направление** вращения плоскости поляризованного луча света

П
Р
И
М
Е
Р



+ 112,2° → + 52,7° ← + 18,7°

α ,D- глюкопираноза Смесь таутомеров β ,D- глюкопираноза
(α ,D – 36 %, β ,D – 64 %)

+ 66,5° →

сахароза

+ 52,2°

глюкоза

– 92°

фруктоза

«+»

→

«-»



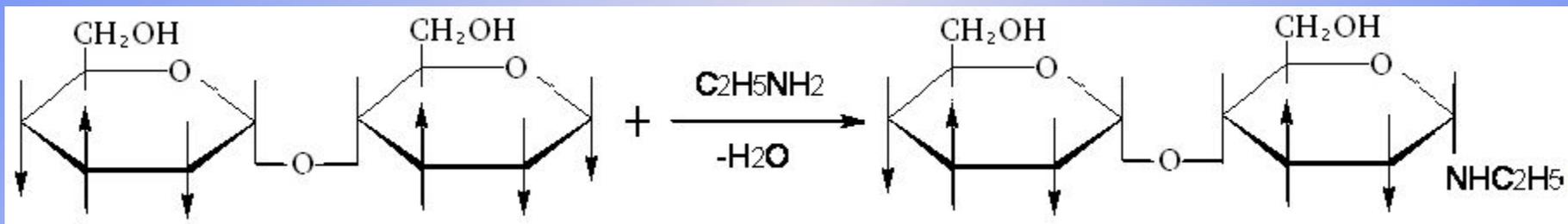


Реакции, идущие по гидроксильным группам

**Аналогичны химическим свойствам
моносахаридов**



Аминирование

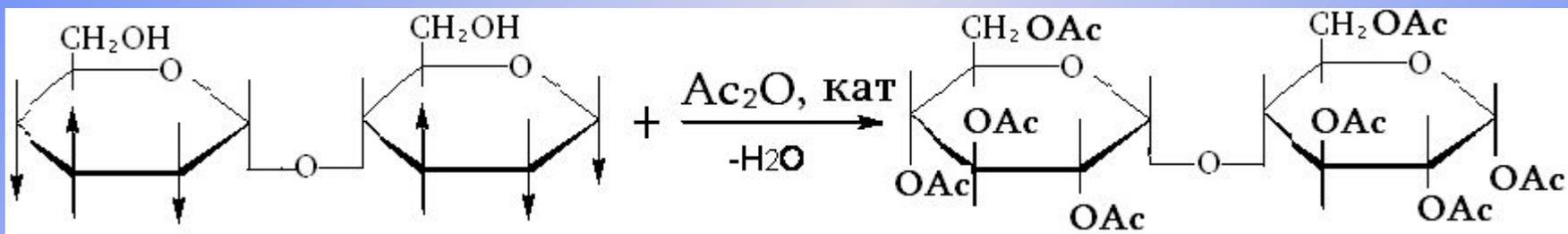


Мальтоза
или
 α -D- глюкопиранозил-(1,4)-
 α -D-глюкопираноза

α -D- глюкопиранозил-(1,4)- α -D-
N-этилглюкопиранозиламин



Ацилирование



Мальтоза

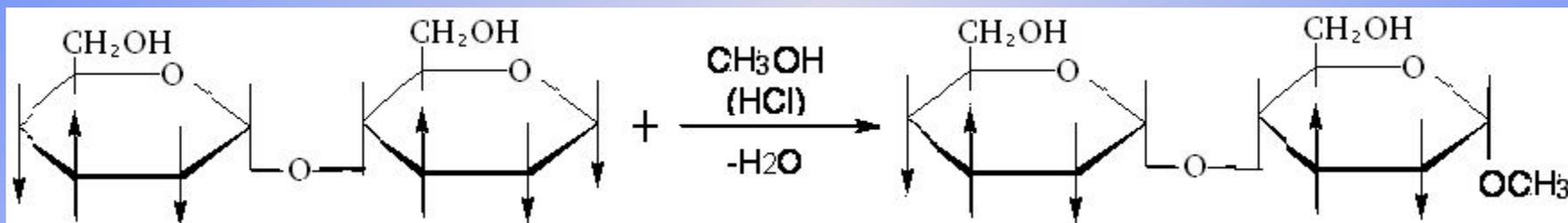
или

α -D- глюкопиранозил-(1,4)-
 α -D-глюкопираноза

α -D- глюкопиранозил-(1,4)- α -D-
ацилглюкопиранозил



Алкилирование спиртами



Мальтоза

или

α-D- глюкопиранозил-(1,4)-
α-D-глюкопираноза

α-D- глюкопиранозил-(1,4)-α-D-
метилглюкопиранозил



Реакция с гидроксидом меди (II) при нормальных условиях

Реакция с гидроксидом кальция

Реакция с гидроксидом меди (II)

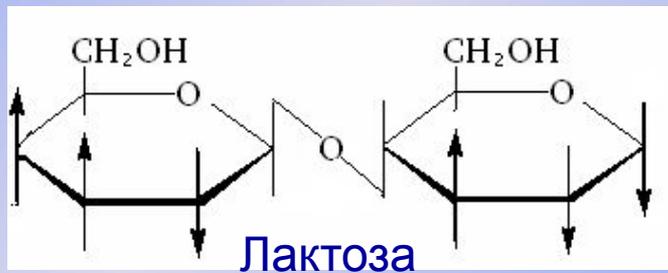
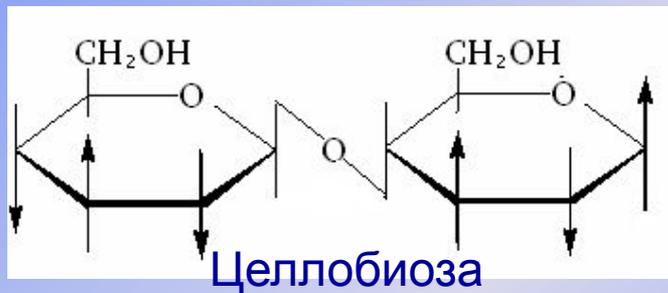
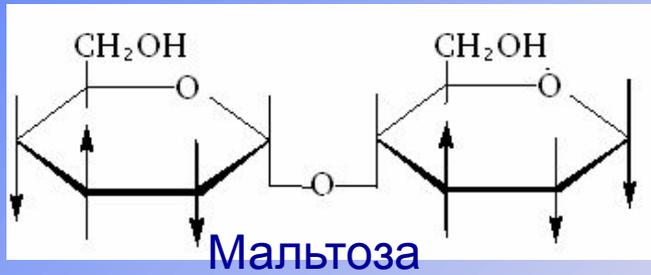


Специфические свойства восстанавливающих дисахаридов

Окислительно- восстановительные реакции



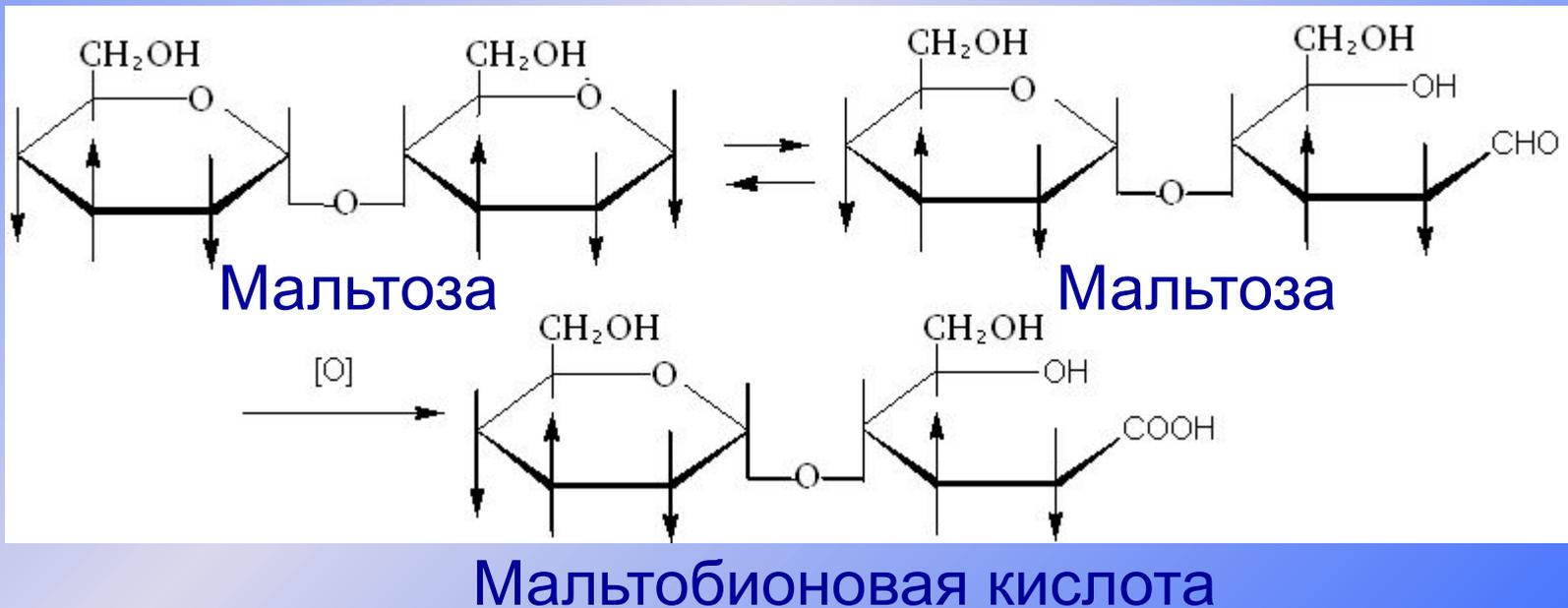
Строение восстанавливающих дисахаридов



Специфические свойства восстанавливающих дисахаридов

Окисление

- реактивом Толленса
- реактивом Фелинга
- Реактивом Троммера



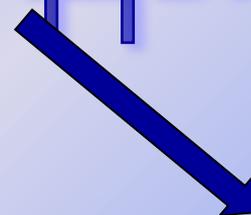


Полисахариды

- сложные высокомолекулярные углеводы, состоящие более чем из 10 остатков моносахаридов

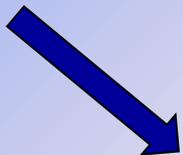


Полисахариды



Гомополисахариды

Гетерополисахариды



гексозаны

пентозаны

Гепарин

Крахмал

Гемицеллюлоза

Гиалуроновая
кислота

Целлюлоза



Физические свойства полисахаридов

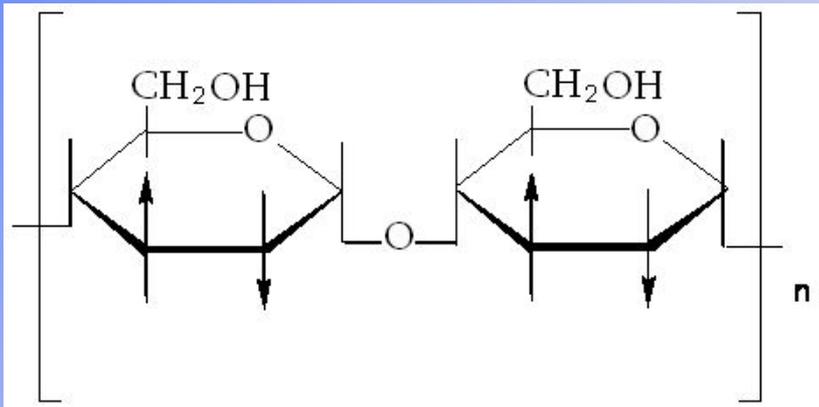
- Аморфная структура.
- Отсутствие сладкого вкуса.
- Плохо или вообще не растворимы в воде, образуют коллоидные растворы.



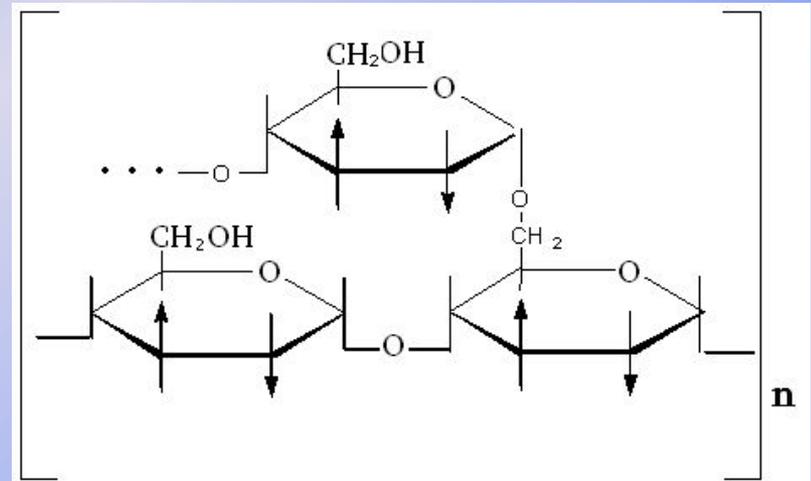
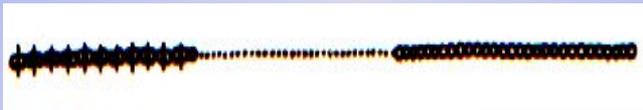
Крахмал

Амилоза

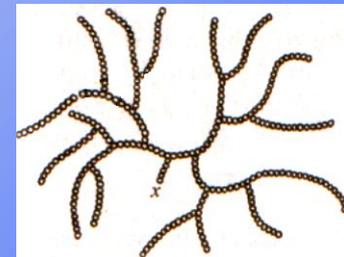
Амилопектин



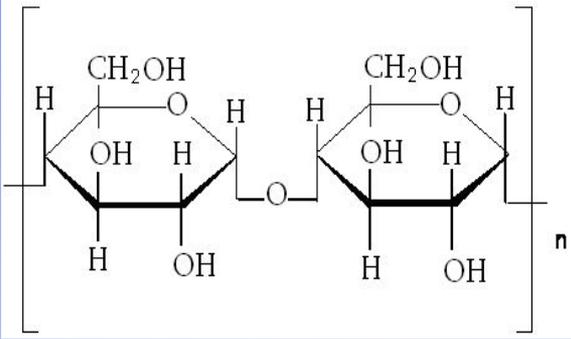
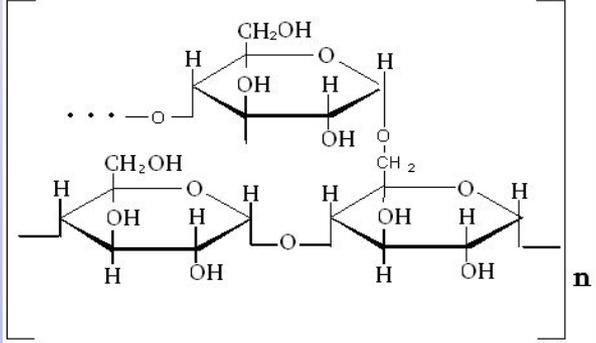
Связь 1-4



Связь 1-4 и 1-6



Особенности строения и свойств фракций крахмала

Показатели	Фракции крахмала	
	амилоза	амилопектин
Формула		
Связь	α -1,4-гликозидная	α -1,4-гликозидная; α -1,6-гликозидная
Строение	линейное	разветвленное
Степень полимеризации	До $2,46 \times 10^3$	Более $1,23 \times 10^5$
Молекулярная масса, а.е.м.	От 10^4 до 40×10^4	Более 20×10^6
Окраска с йодом	Темно-синий раствор	Темно-фиолетовый раствор

Гликоген

«Животный крахмал»

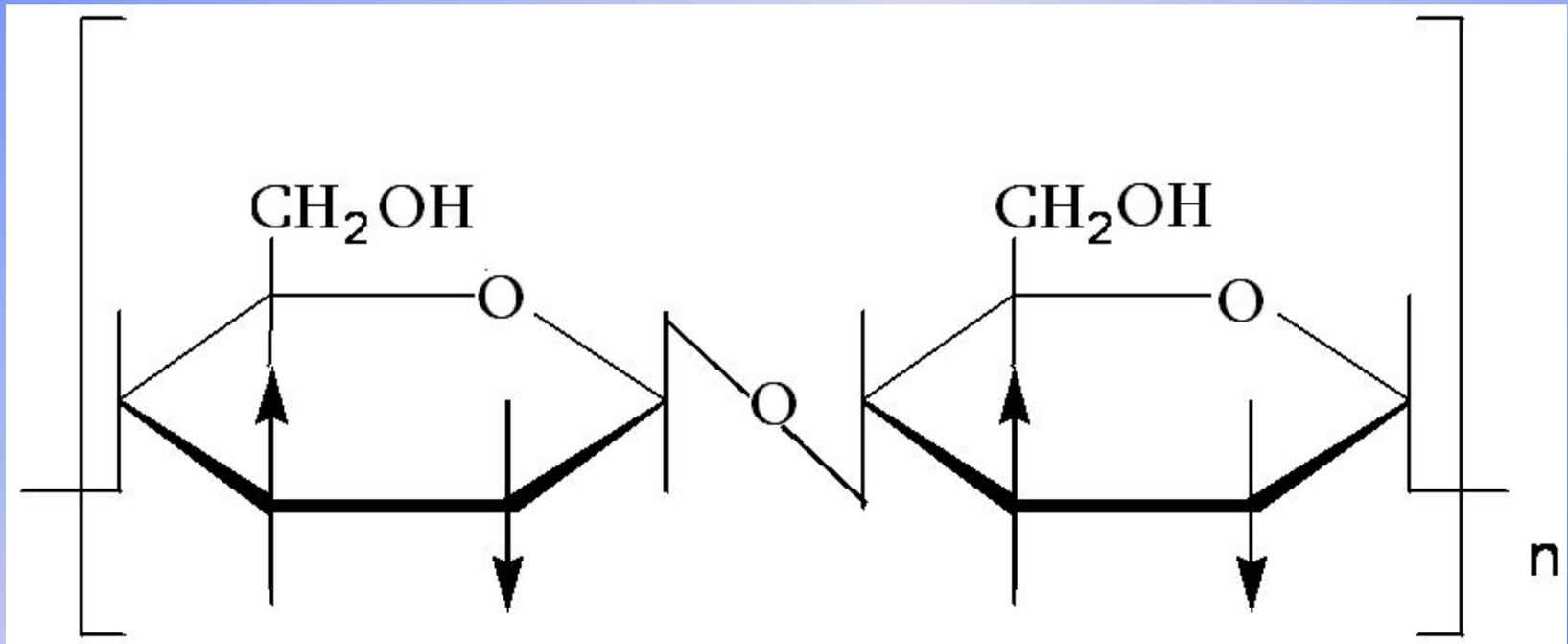


Образуется в печени и мышцах животных и играет большую роль в обмене углеводов. По строению похож на амилопектин.

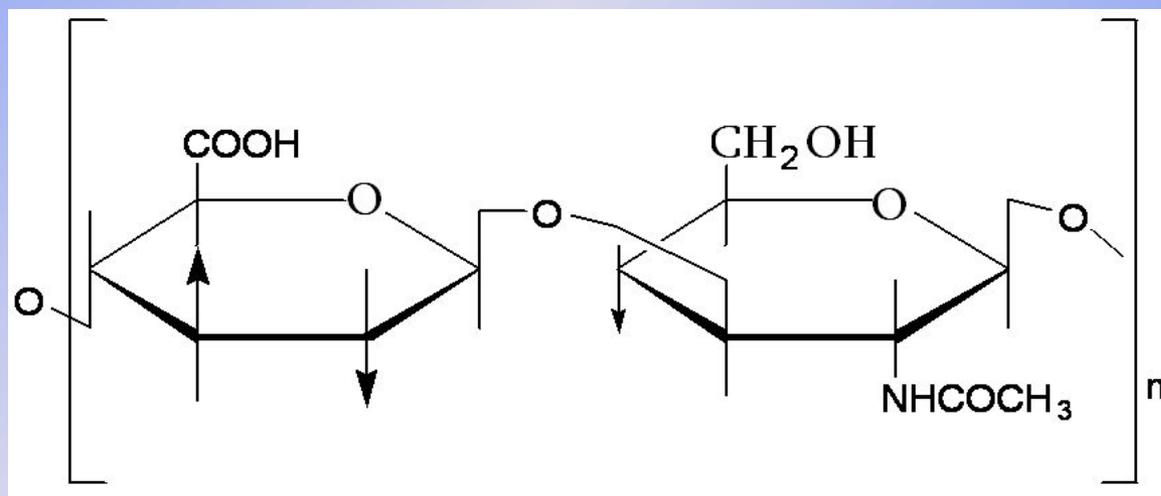


Целлюлоза

Главная составная часть растений



Гиалуроновая кислота

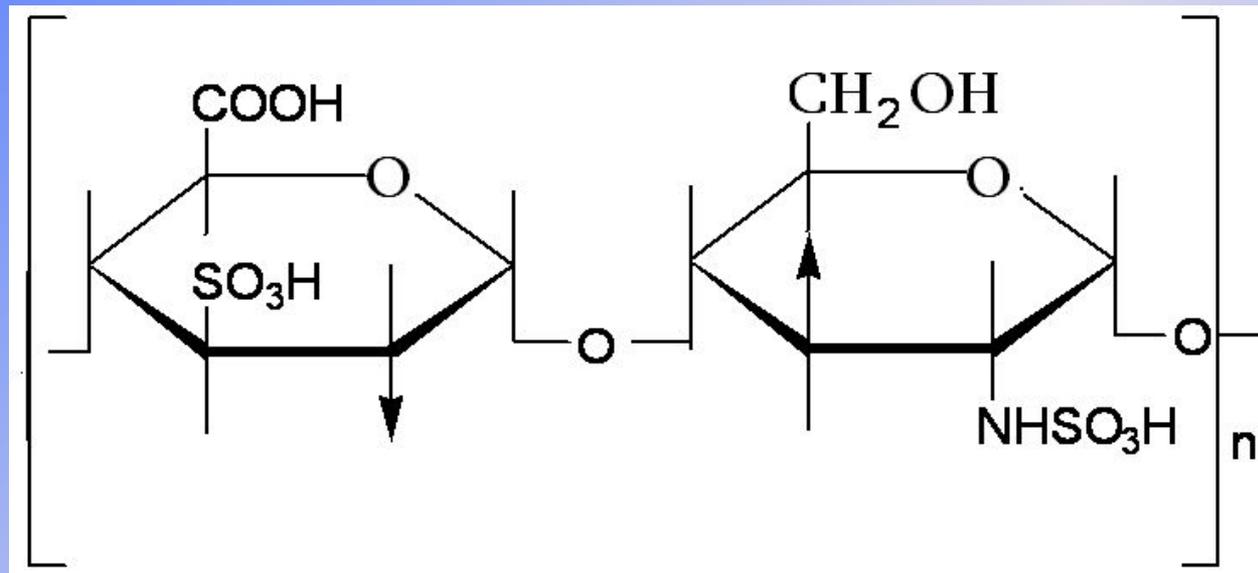


Содержится во многих видах соединительной ткани, суставной жидкости, некоторых микроорганизмах.

Помогает сохранить влагу в глубоких слоях кожи



Гепарин



Гепарин содержится в печени, мышцах, легких.

Гепарин относится к препаратам, препятствующим свертываемости крови. Выпускается гепарин в виде жидкости для инъекций и форм для наружного использования.



Five circles are arranged in a horizontal row at the top of the slide. The first, third, and fifth circles are solid white. The second and fourth circles are white with a thin white outline.

Химические свойства

полисахаридов

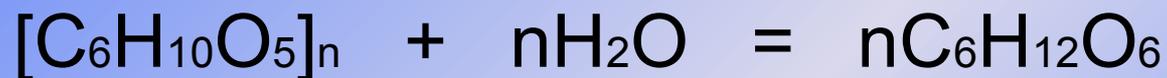


Общие свойства полисахаридов

Гидролиз

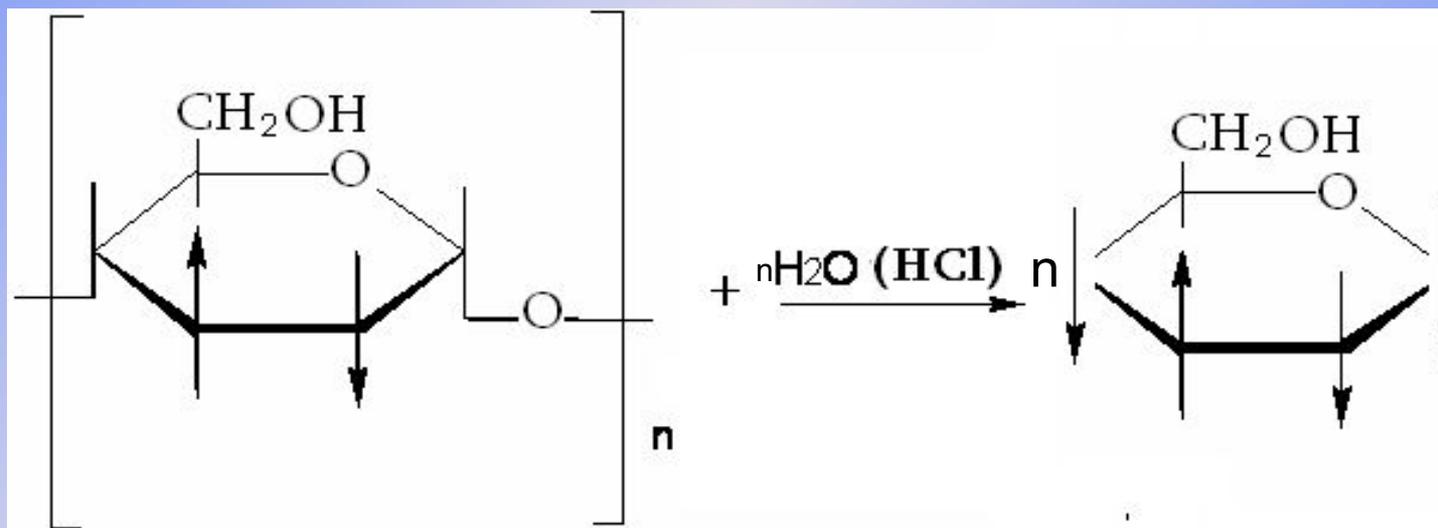


Гидролиз



Крахмал

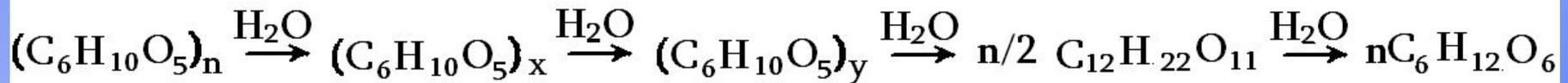
Глюкоза



Гидролиз

Гидролиз полисахаридов протекает ступенчато

Стадии гидролиза крахмала:



Крахмал

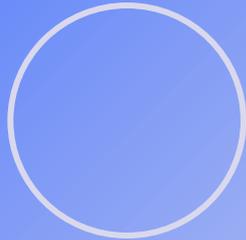
Растворимый
крахмал

Декстрины

Мальтоза

Глюкоза

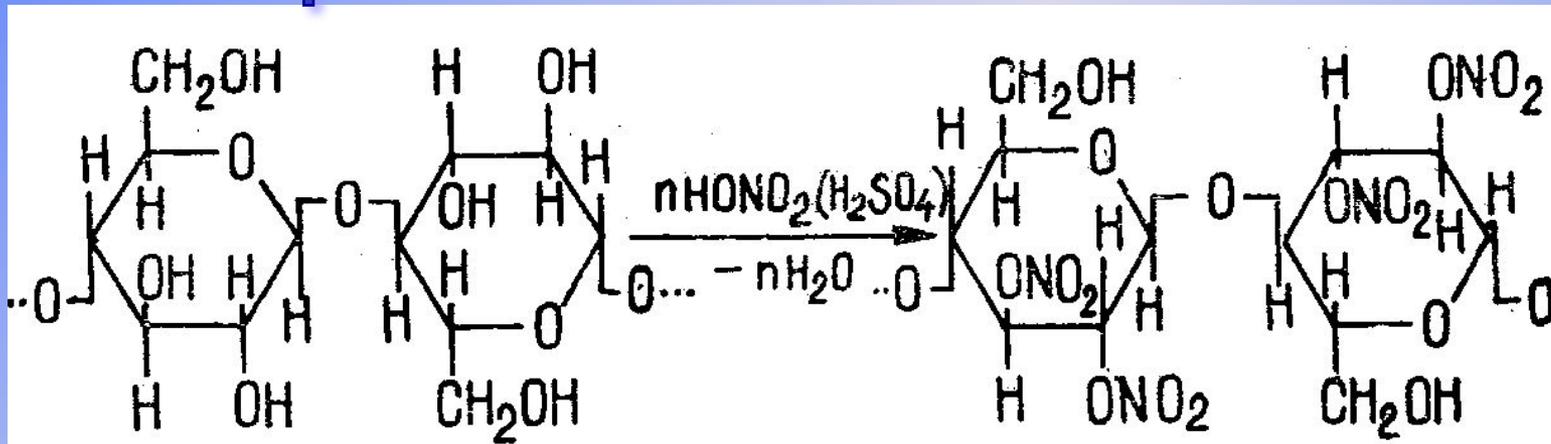




Реакции, идущие по гидроксильным группам



Нитрование целлюлозы



Фрагмент
молекулы целлюлозы

Фрагмент молекулы
динитрата целлюлозы
(коллоксилина)

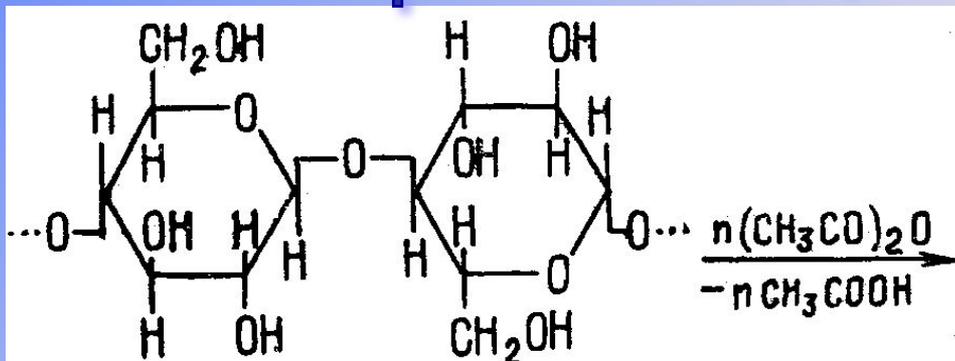
Пироксилин (тринитрат Пироксилин (тринитрат Пироксилин (тринитрат целлюлозы)) – взрывчатое вещество.



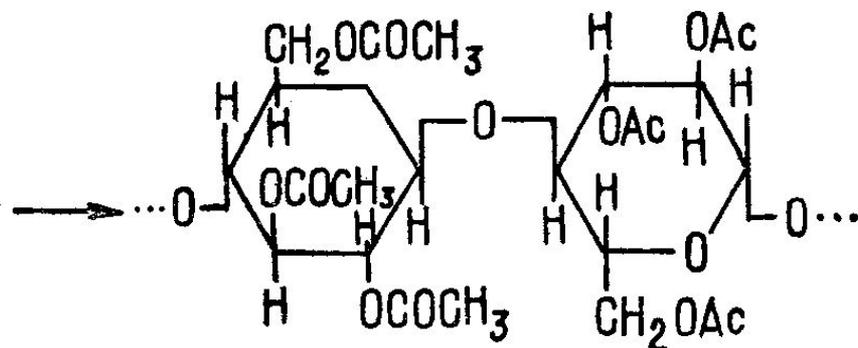
Коллоксилин не является взрывчатым веществом



Ацилирование целлюлозы



Фрагмент молекулы целлюлозы



Фрагмент молекулы
триацетата целлюлозы



Ацетатное волокно идет на изготовление атласа, тафты, парчи и др.



Специфические свойства полисахаридов

Крахмал и гликоген образуют окрашенные комплексы с йодом.

Линейная фракция крахмала (амилоза) образует с йодом комплексы темно-синего цвета, а фракция амилопектина, имеющего разветвленное строение дает комплексы **темно-фиолетового** цвета.

Окраска с йодом растворов гликогена зависит от вида животного и других условий. Она может меняться от **темно-красной** до **красно-бурой**.



Биологическая роль углеводов

- Функции углеводов;
- Суточная потребность;
- Источники углеводов.



Функции углеводов



энергетическая



жирообменная



строительная



Суточная потребность в углеводах

- Минимальное количество углеводов в суточном рационе не должно быть ниже 50-60 г.
- Оптимально потребление углеводов в количестве 50-65 % суточной энергетической ценности рациона.
- Для взрослых людей – 6-8 г на 1 кг массы тела в зависимости от пола и характера интенсивности труда.





Источники углеводов



Литература

1. Ким А.М. Органическая химия. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2004. – 842 с.
2. Органическая химия / Под ред. Н.А. Тюкавкиной. – М.: Дрофа, 2003. – 560 с.
3. Перекалин В.В. и др. Органическая химия. – М.: Просвещение, – М., 1982. – 560 с.
4. Степаненко Б.Н. Курс органической химии. В 2-х т. – М.: Высшая школа, 1981.
5. Травень В.Ф. Органическая химия. В 2-х т. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005.
6. Шабаров Ю.С. Органическая химия. В 2-х т. – М.: Химия, 1996.

