Л-7

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*

П.1. Понятие об углеводах. Классификация.

Углеводы

- обширный класс природных соединений,

которые играют важную роль в жизни человека, животных и растений

$$C_n(H_2O)_m$$

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 $(C_6H_5O_{10})n$
- целлюлоза $(C_6H_5O_{10})n$

II.2. Моносахариды

Моносахариды –углеводы, которые не могут гидролизоваться 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

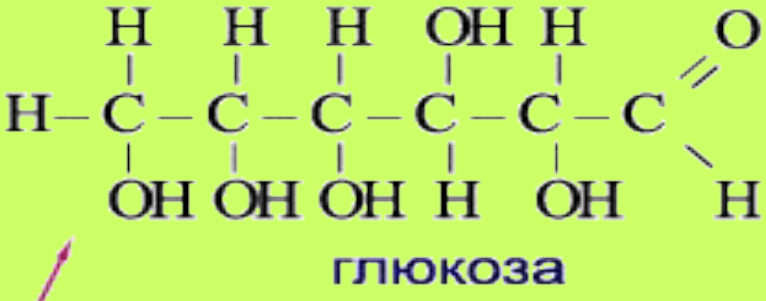
- гексозы
- пентозы
- тетрозы

по типу функциональных групп

- альдозы
- кетозы

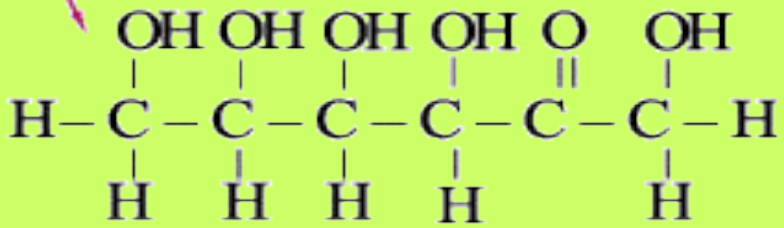
ГЛЮКОЗА И ФРУКТОЗА

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



глюкоза

$C_6H_{12}O_6$



фруктоза

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.

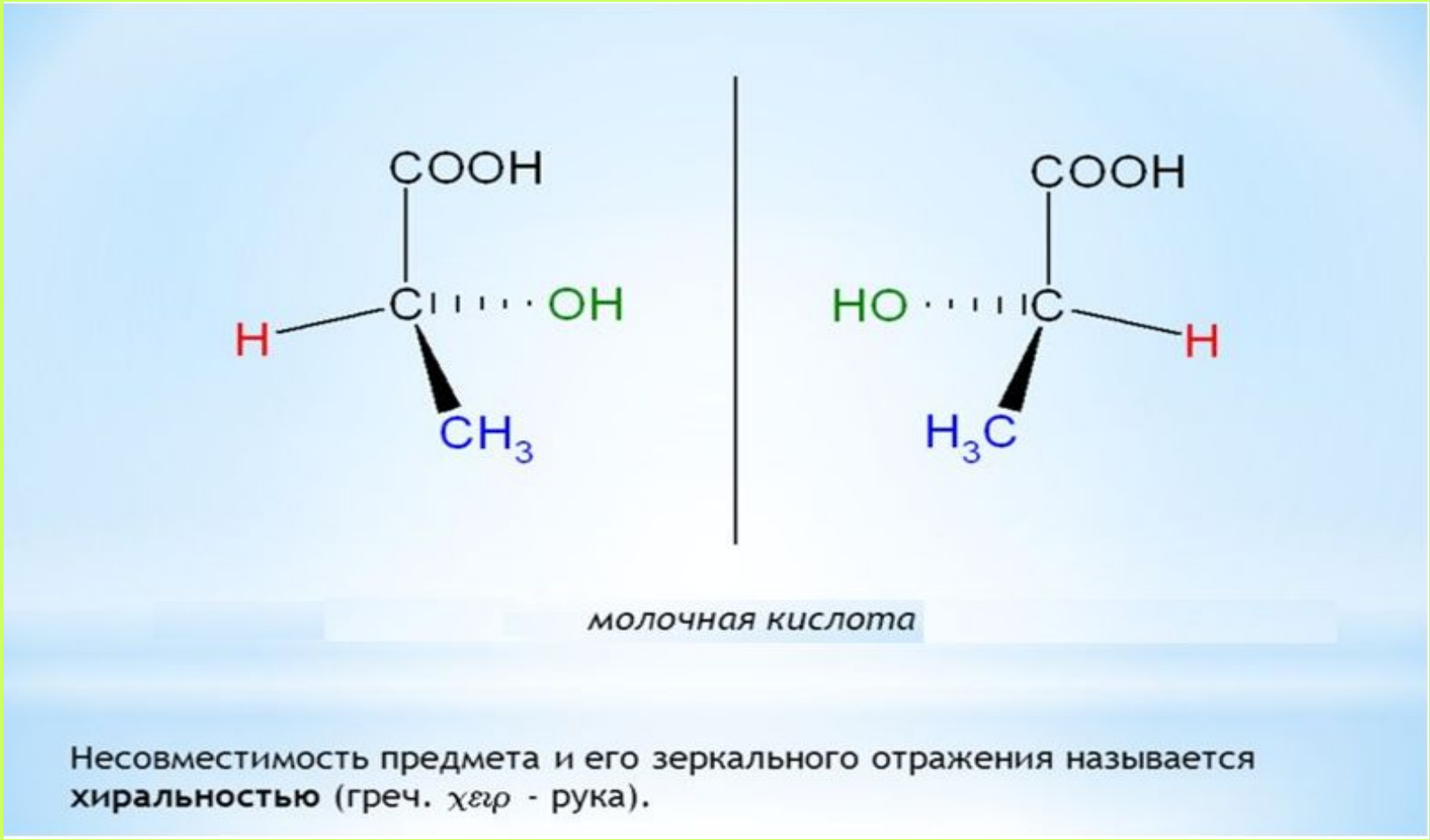
Диастереомеры – стереоизомеры, не являющиеся зеркальным отражением друг друга.

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 С. Конфигурации – D и L –ряд. Практически все природные моносахариды относятся к D – ряду (эталоном является конфигурация D - глицеринового альдегида).

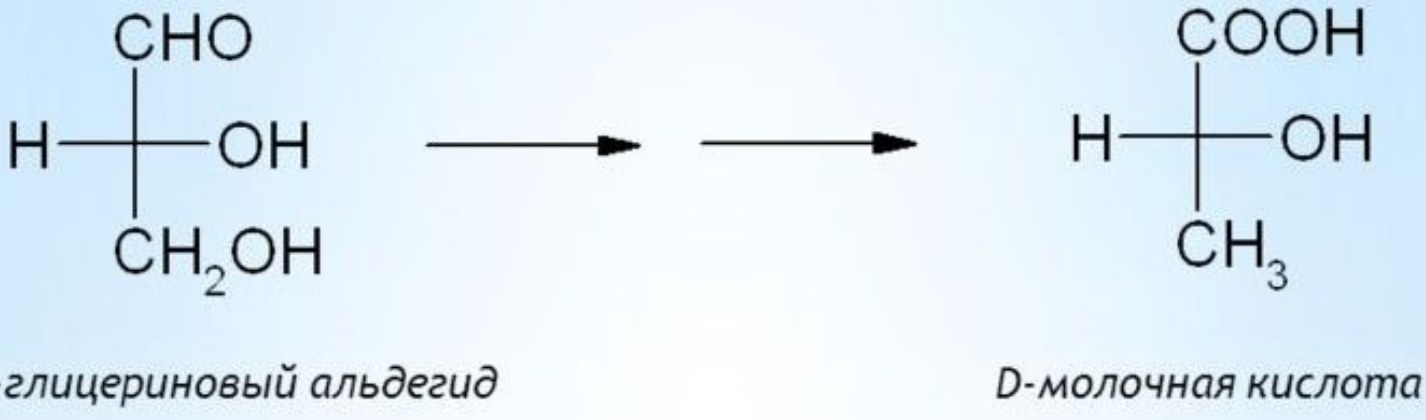


* Как отличаются энантиомеры структурно? Оптические изомеры отличаются конфигурацией - то есть взаимным расположением атомов в пространстве. Различают **абсолютную** конфигурацию и **относительную**.

* 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.

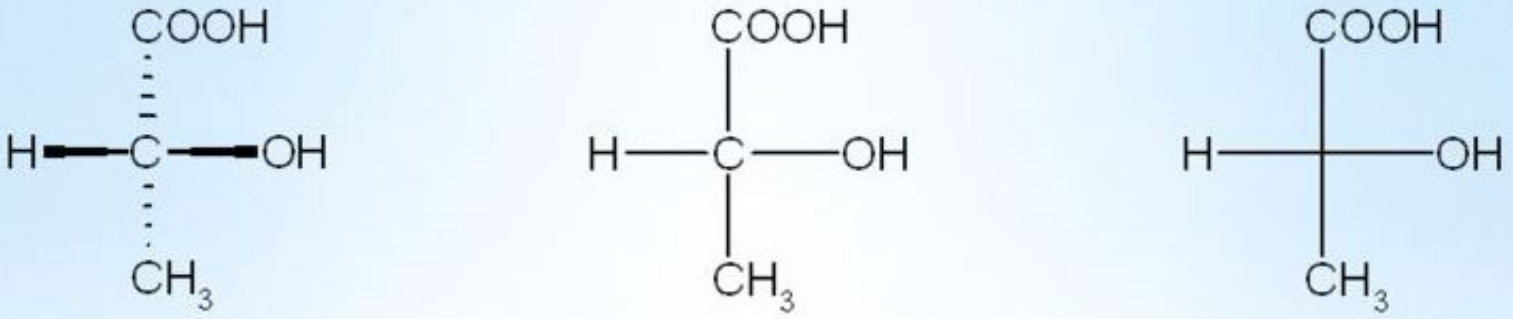
Проекционные формулы Фишера



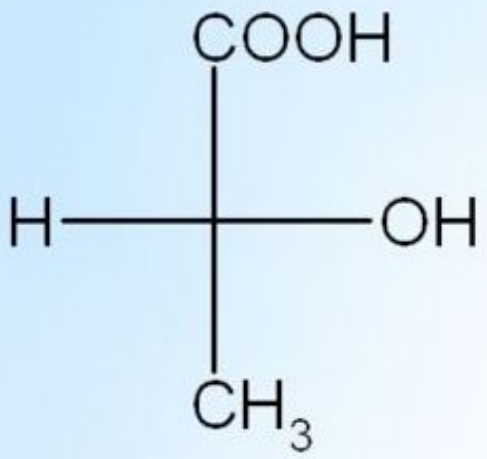
D-глицериновый альдегид

D-молочная кислота

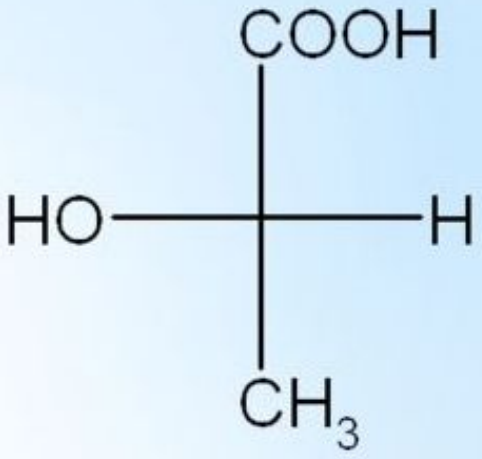
*Эквимольные смеси энантиомеров называются **рацематами** или **рацемическими смесями**. Плоскость поляризации света растворы рацематов не вращают. При обычных химических синтезах образуются рацематы.



проекционных формул Фишера для D-молочной кислоты



D-молочная кислота



L-молочная кислота

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

ДИАСТЕРЕОМЕРЫ

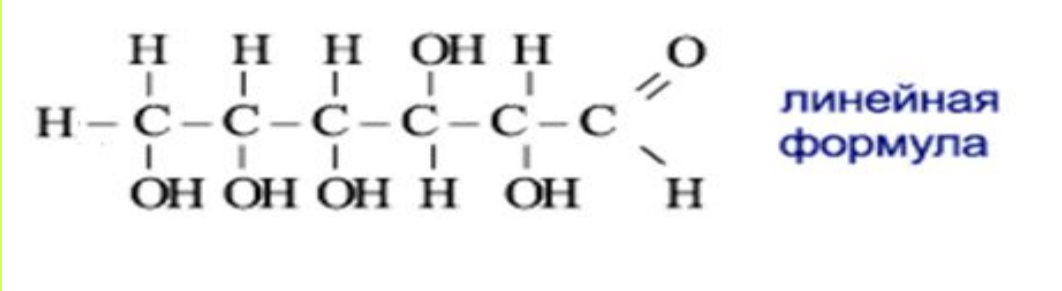
D-винная кислота *L*-винная кислота мезовинная кислота

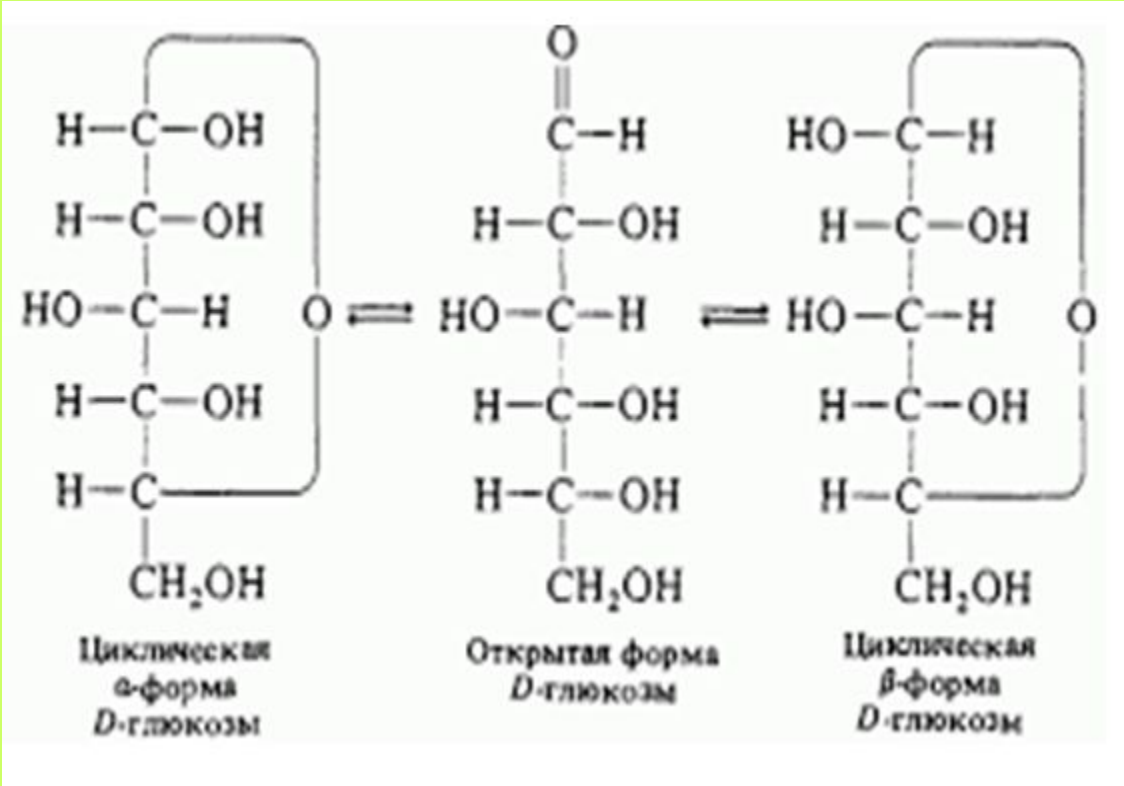
ЭНАНТИОМЕРЫ

П.2. Моносахариды (глюкоза) (продолжение)

Проекционные формулы Фишера

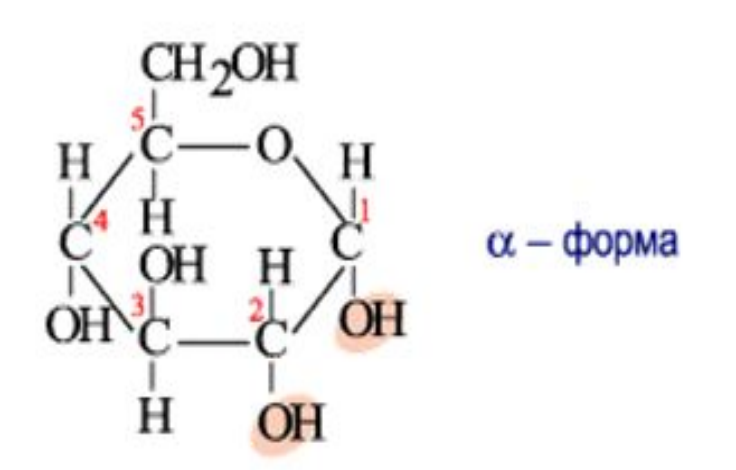
D-глюкоза



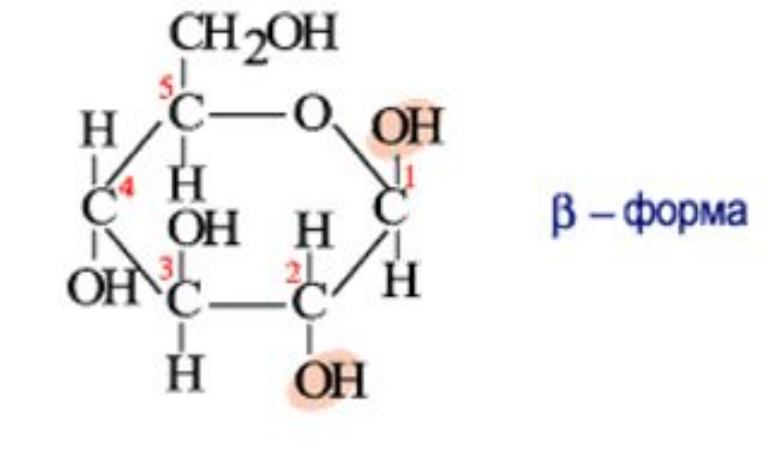


Перспективные формулы Хеуорса

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



α-D-глюкоза (α-D-глюкопираноза)



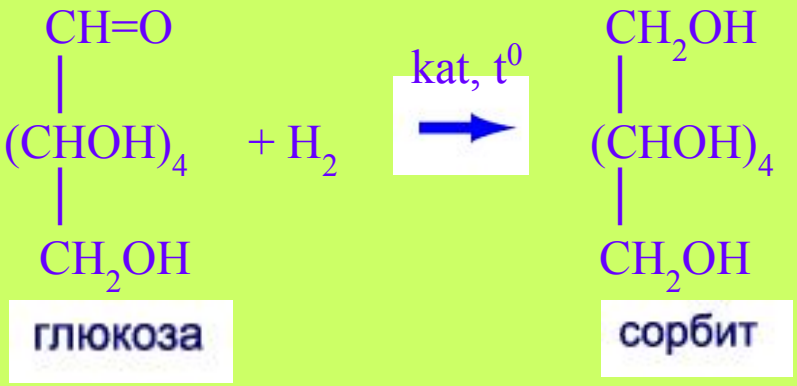
β-D-глюкоза (β-D-глюкопираноза)

Химические свойства глюкозы

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

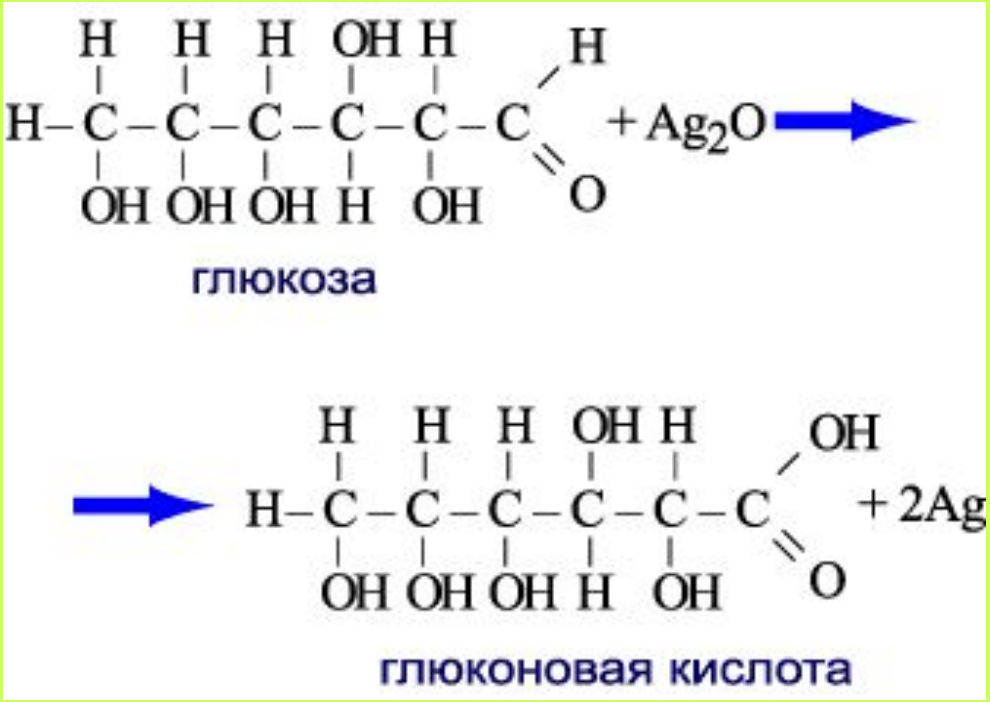
1. Реакции с участием альдегидной группы глюкозы:

а) восстановление (гидрирование)

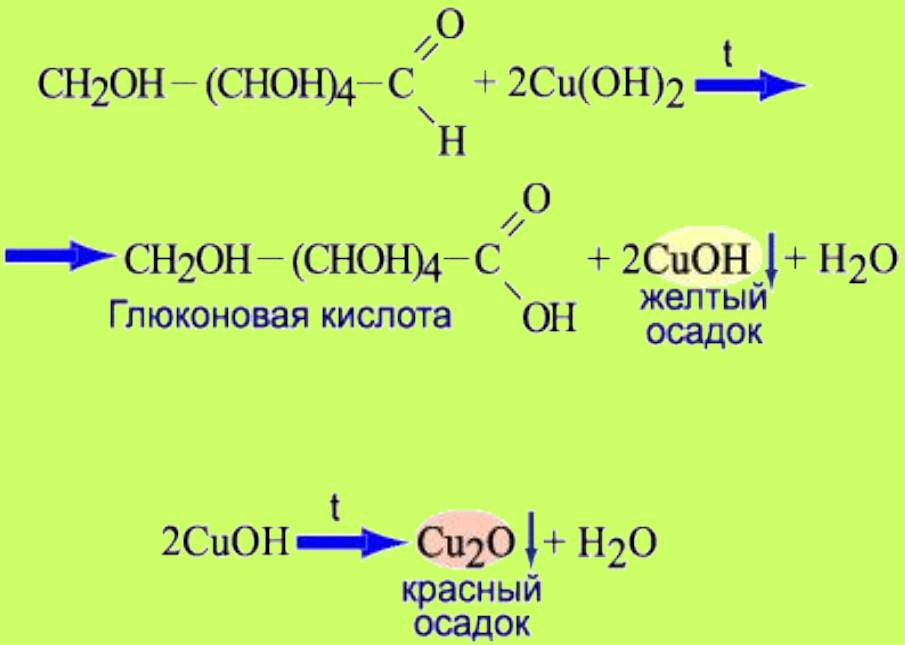


б) окисление – качественные реакции на глюкозу как альдегид

- **реакция «серебряного зеркала»**

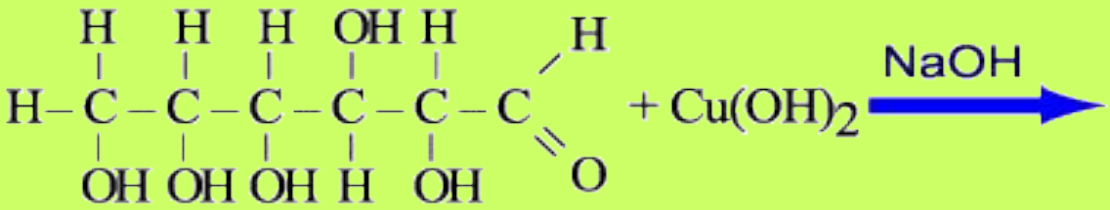


- **реакция с гидроксидом меди (II) $Cu(OH)_2$, при температуре образуется красно-бурый осадок.**

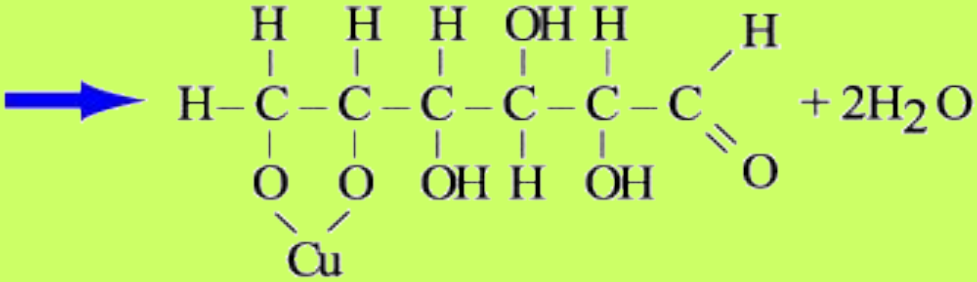


2. Реакция глюкозы с участием гидроксильных групп

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



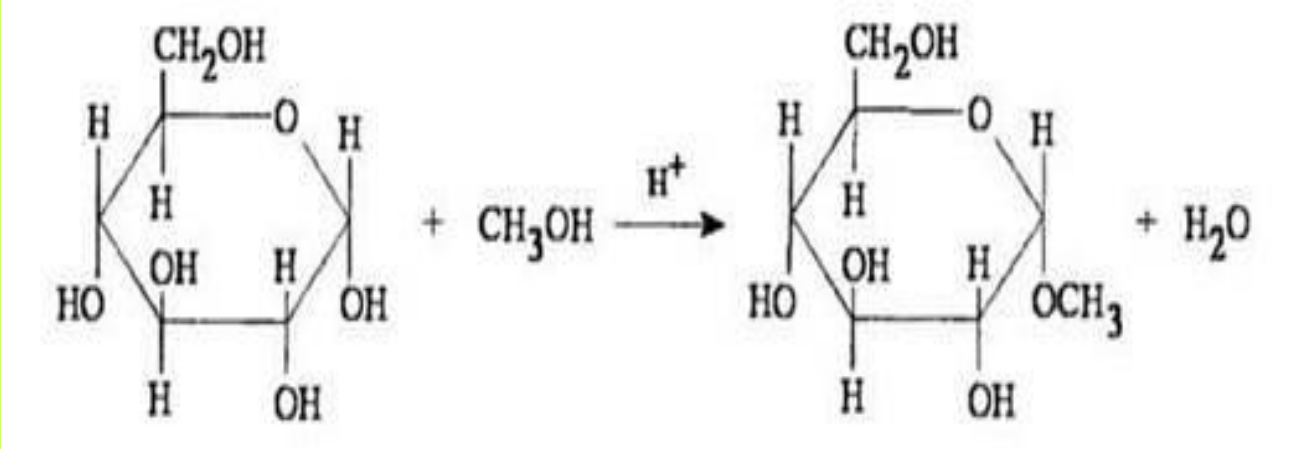
глюкоза



глюконат меди

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):

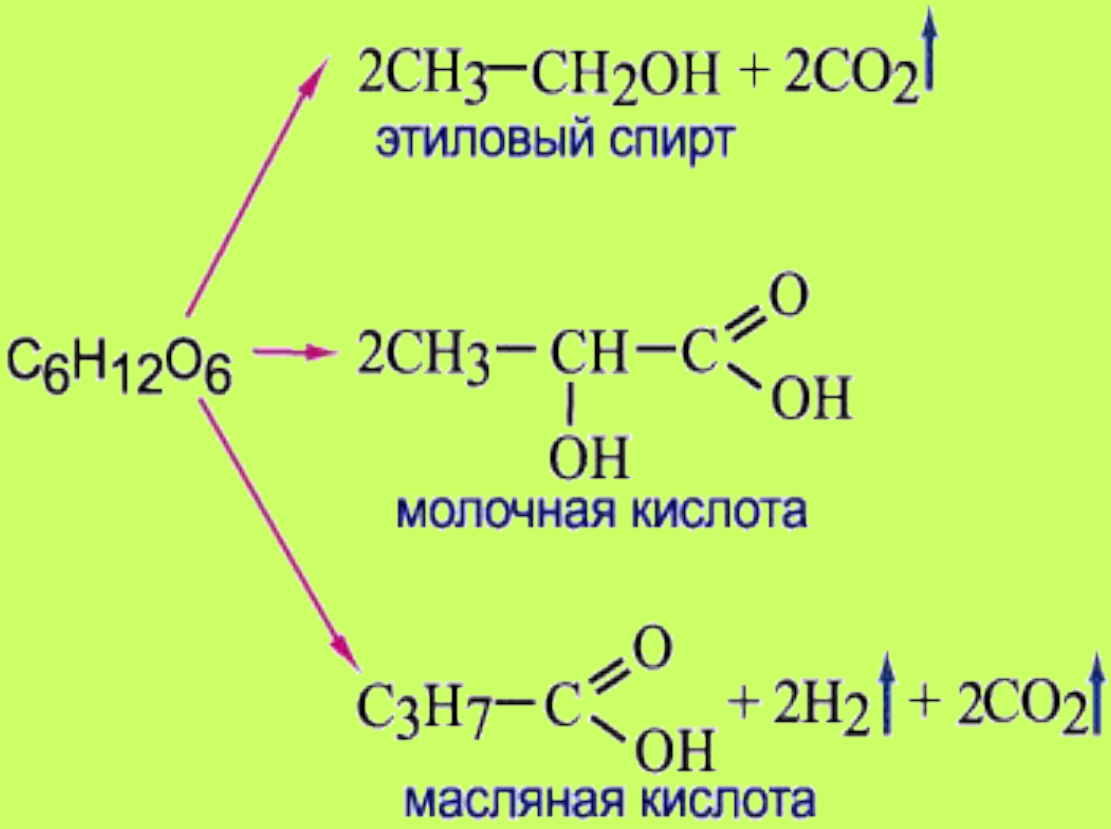
$CH_2OH\text{-}(CHOH)_4\text{-}CHO + Ac_2O \rightarrow CH_2OAc\text{-}(CHOAc)_4\text{-}CHO + AcOH$

AcOH – уксусная кислота

3. Брожение (ферментация) моносахаридов.

Брожению подвергаются в основном гексозы.

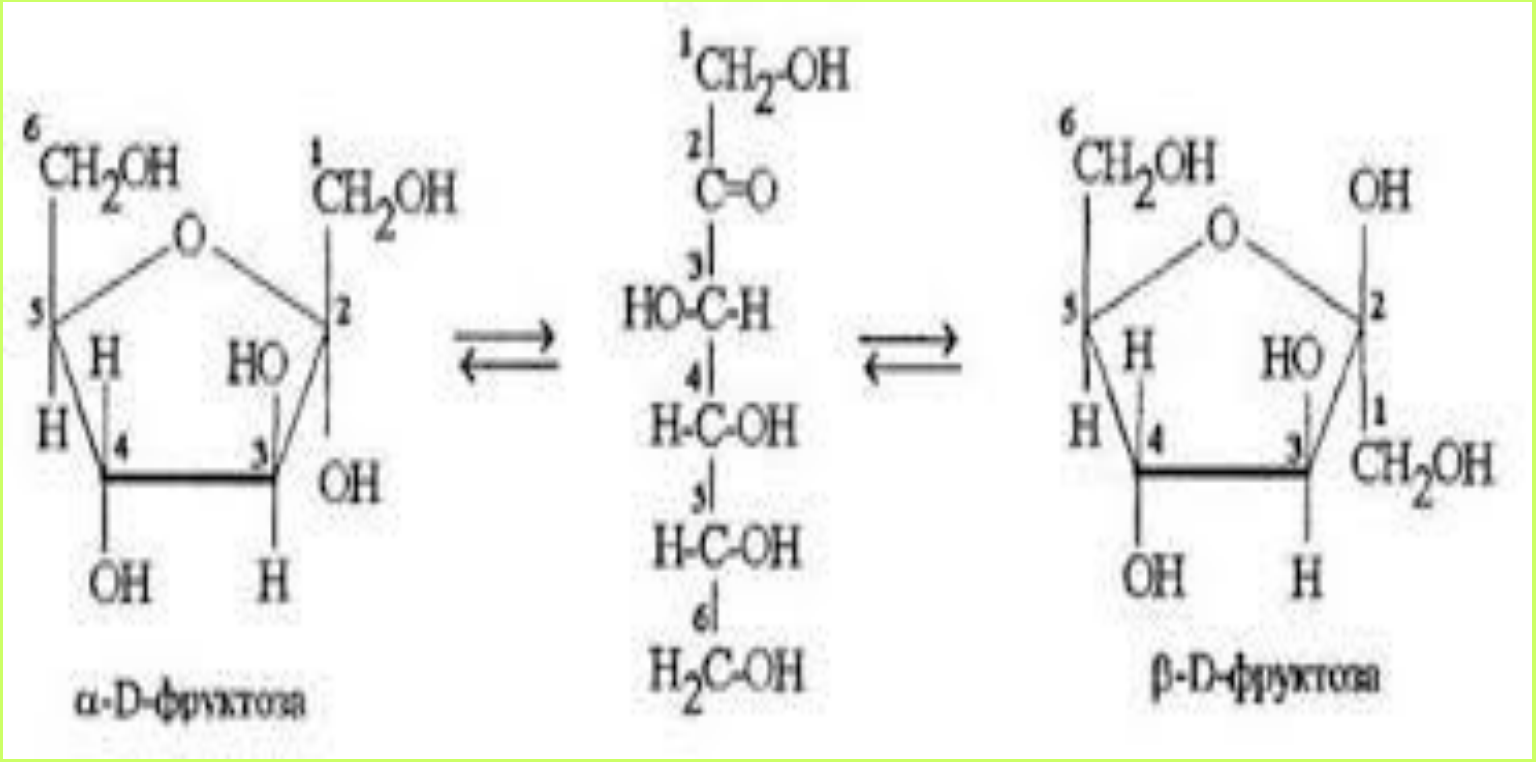
Основные виды брожения на примере глюкозы: спиртовое, молочнокислое и маслянокислое:



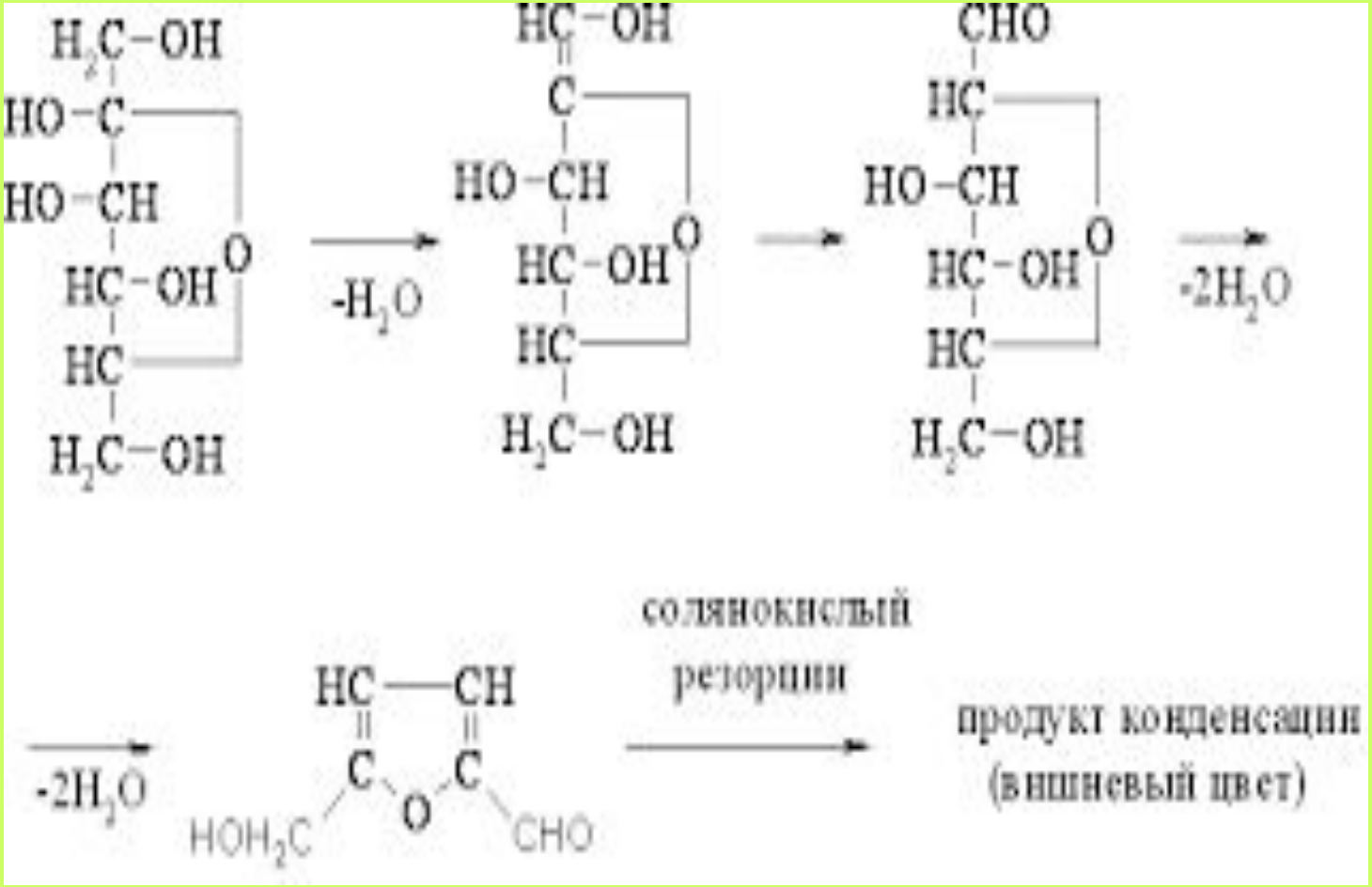
Фруктоза

Линейная и циклические формы:

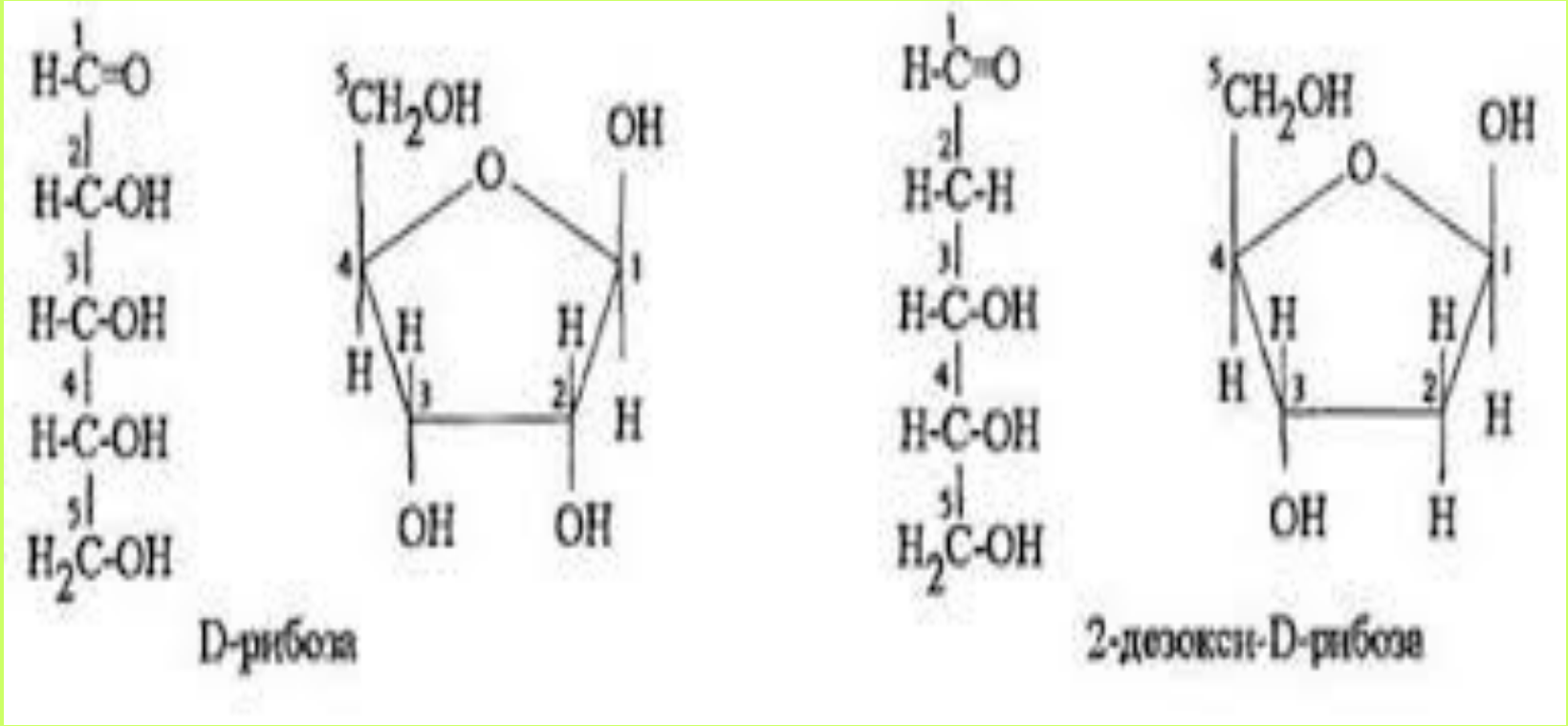
α-D-фруктофураноза и β-D-фруктофураноза (фурановый цикл)



Качественная реакция на фруктозу



D-рибоза и 2-дезоксирибоза



$C_{12}H_{22}O_{11}$

сахароза
(тростниковый или свекловичный сахар)

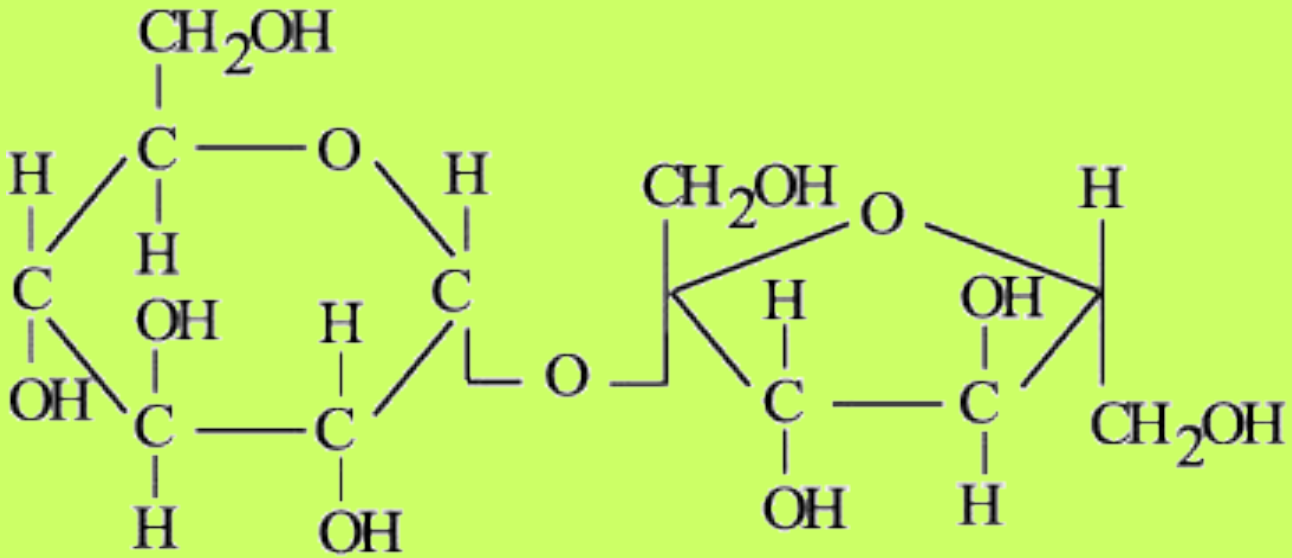
мальтоза (солодовый сахар)

лактоза (молочный сахар)

Фруктоза

Линейная и циклические формы:

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



П.3. Дисахариды

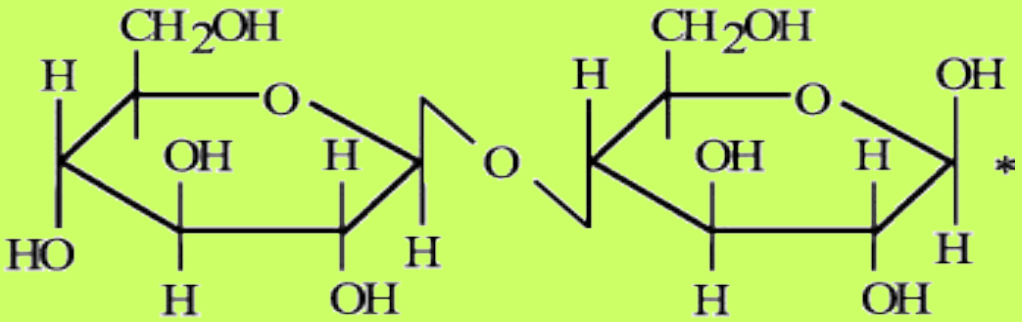
Восстанавливающие дисахариды:

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

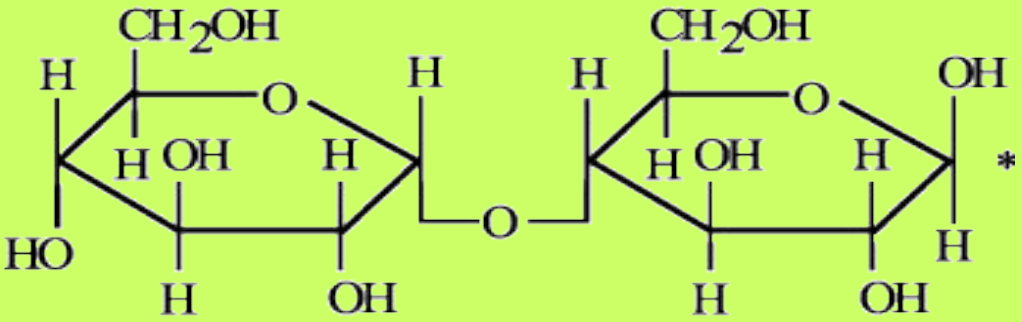
Мальтоза: (солодовый сахар): *α*-D-глюкопиранозил- β-D-глюкопираноза.

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

Целлобиоза

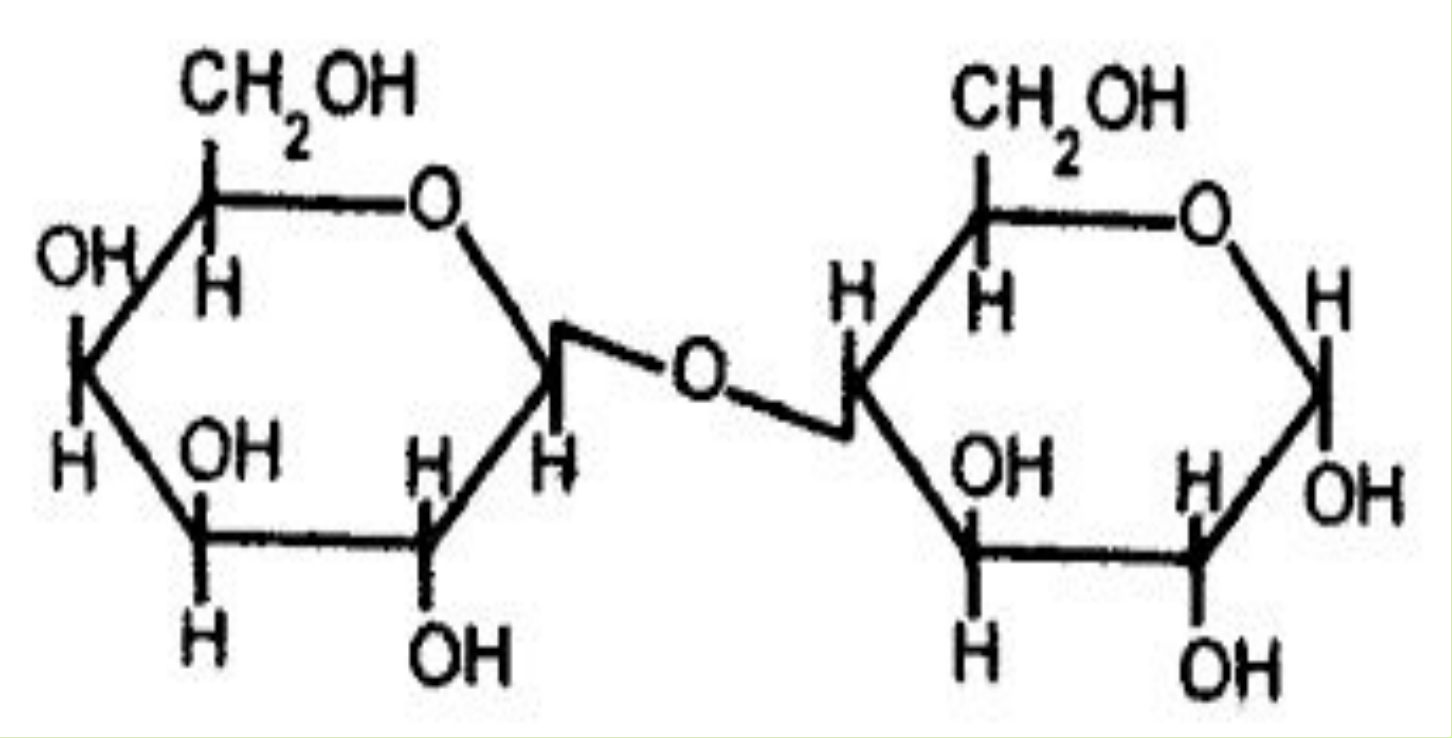


Мальтоза



Лактоза (молочный сахар)

β -D-галактопиранозил-α-D –глюкопираноза



Химические свойства дисахаридов

1. Дисахариды, в молекулах которых сохраняется полуацетальный гидроксил (мальтоза, лактоза, целлобиоза) – ***восстанавливающие*** –

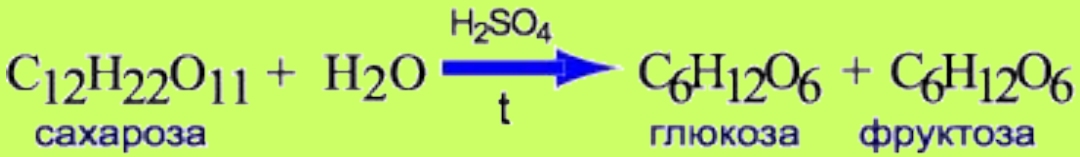
- вступают в реакцию «серебряного зеркала» и с гидроксидом меди (II).

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

- не восстанавливают $Cu(OH)_2$ и Ag_2O.

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

3. Гидролиз



$(C_6H_{10}O_5)_n$

формула КРАХМАЛА

$(C_6H_{10}O_5)_n$

формула ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Изомеры

Строение полисахаридов.
Крахмал

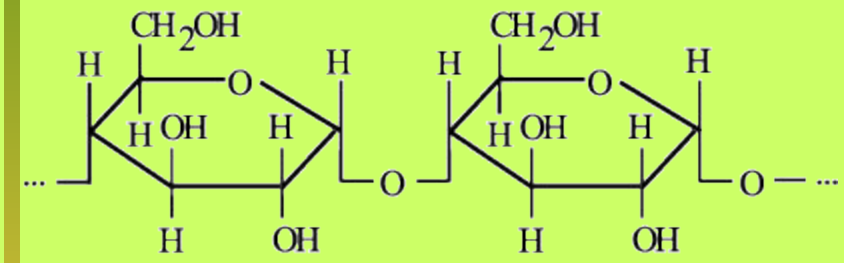
Фруктоза

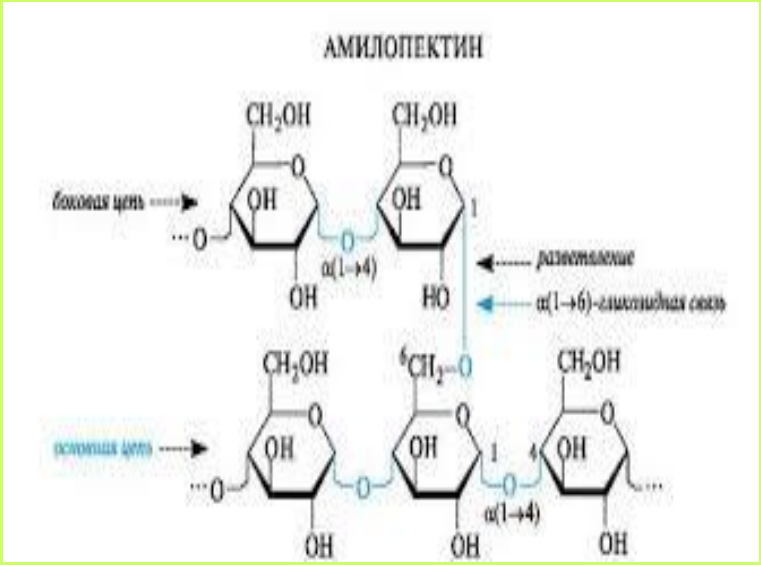
Линейная и циклические формы:

$(C_6H_{10}O_5)_n$

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

остатки α- глюкозы





Химические свойства крахмала

1. Гидролиз

$(C_6H_{10}O_5)_n$ крахмал

↓

$(C_6H_{10}O_5)_n$ декстрины

↓

$xC_{12}H_{22}O_{11}$ мальтоза (изомер сахарозы)

↓

$nC_6H_{12}O_6$ глюкоза

2. Качественная реакция на крахмал

$(C_6H_{10}O_5)_n + I_2 \rightarrow$ комплексное соединение сине-фиолетового цвета

II.4. Полисахариды

3. Горение:

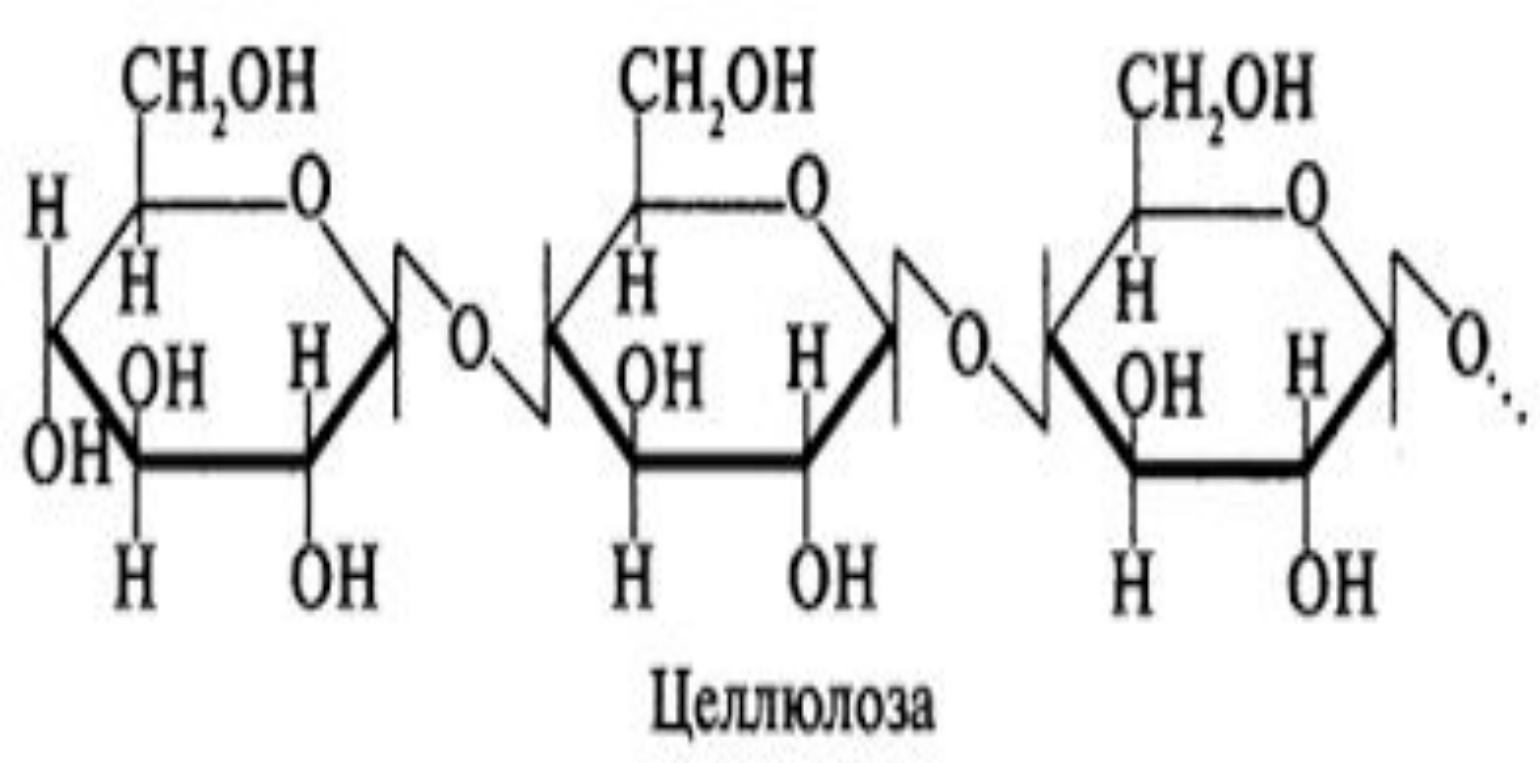
$$(C_6H_{10}O_5)_n + 6nO_2 \rightarrow 6nCO_2 + 5nH_2O + Q$$

4. Термическое разложение без доступа воздуха:

$(C_6H_{10}O_5)_n \xrightarrow{t^0}$ древесный уголь + H_2O + летучие органические вещества

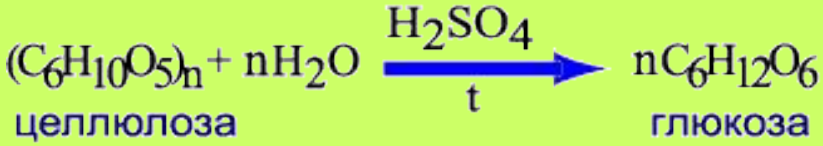
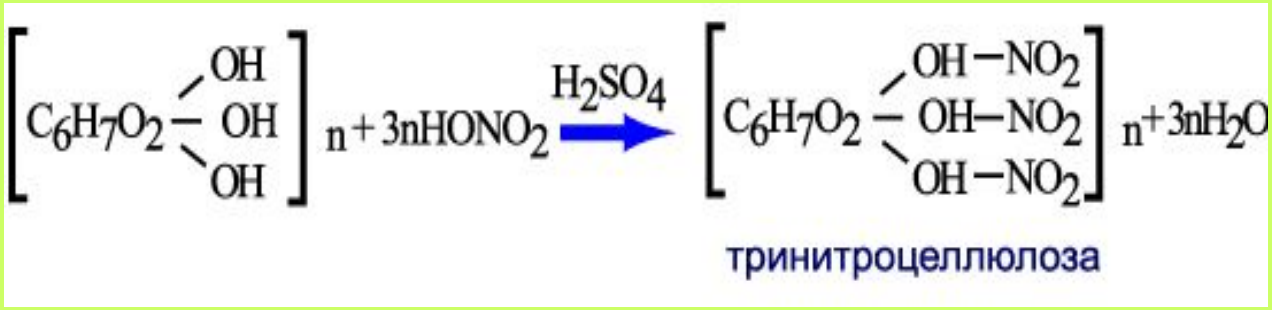
П.4. Полисахариды

Целлюлоза



Химические свойства целлюлозы

1. Гидролиз



2. Образование сложных эфиров