



Лекція 5. Вуглеводи



к.х.н., ст. викл. кафедри
загальної хімії

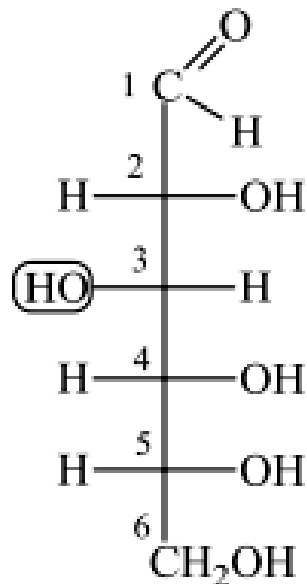
Яновська Ганна Олександрівна



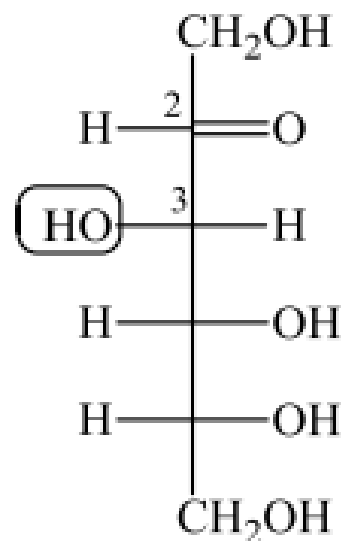
Вуглеводи мають загальну формулу



Моносахариди — це гетерофункціональні сполуки, що містять оксогрупу і декілька гідроксильних груп, тобто полігідроксиальдегіди і полігідроксикетони



Глюкоза



Фруктоза

Класифікація вуглеводів.

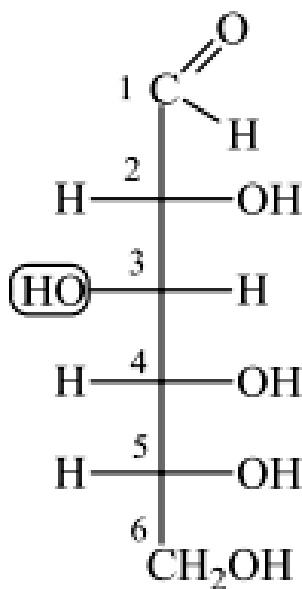
За будовою та здатністю до гідролізу:

Моносахариди: не підлягають гідролізу

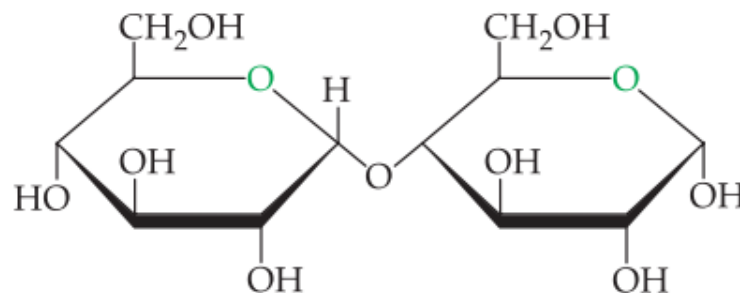
Дисахариди, мають 2 залишки, підлягають гідролізу

Олігосахариди: внаслідок гідролізу утворюється від 2 до 10 молекул моносахаридів.

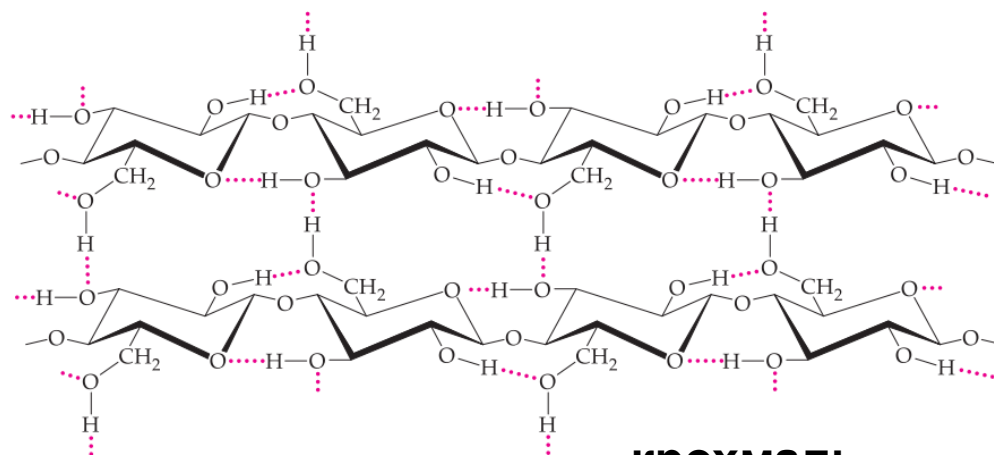
Полісахариди: внаслідок гідролізу утворюється понад 10 молекул моносахаридів.



Глюкоза



мальтоза

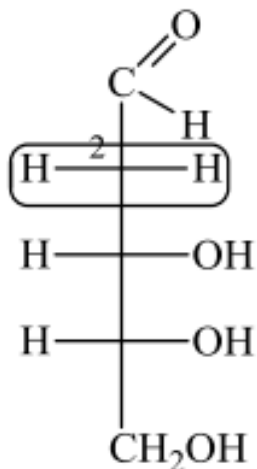


крохмаль

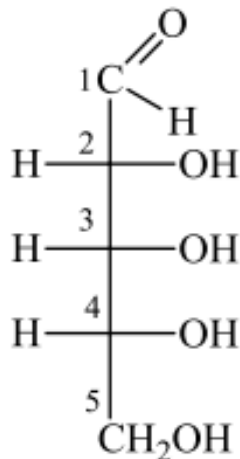
За кількістю атомів карбону:

- тетрози, пентози, гексози і т.д.

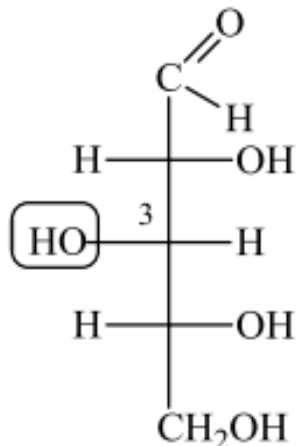
Пентози $C_5H_{10}O_5$



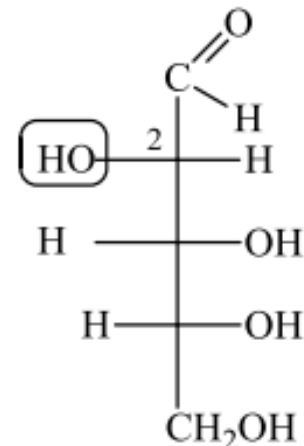
Дезоксирибоза



Рибоза

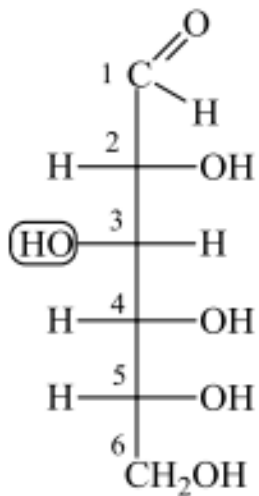


Ксилоза

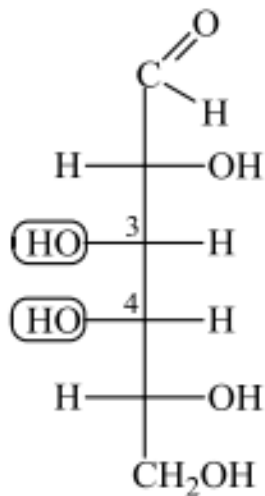


Арабіноза

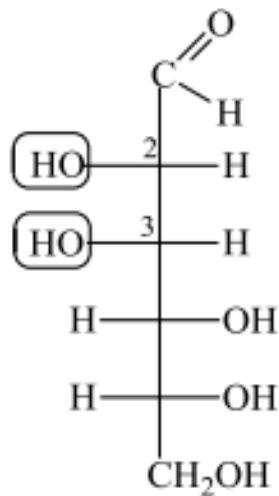
Гексози $C_6H_{12}O_6$



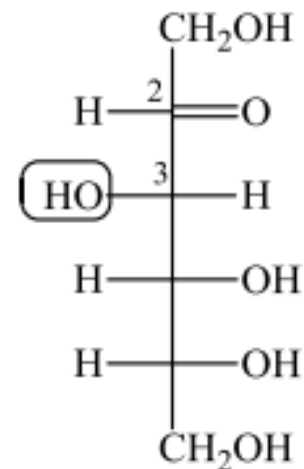
Глюкоза



Галактоза



Маноза

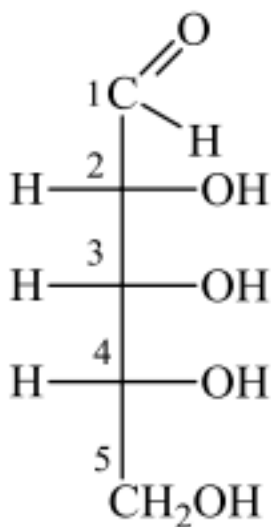


Фруктоза

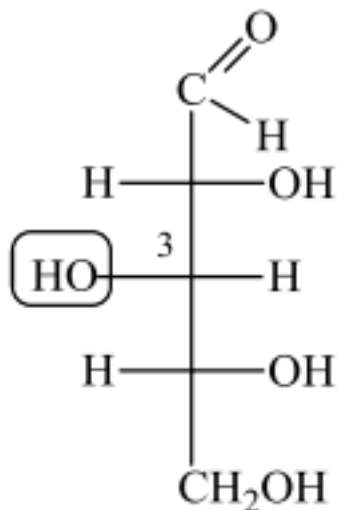
За видом карбонільної групи:

-альдози рибоза, дезоксирибоза, ксилоза, арабіноза, глюкоза, галактоза, маноза

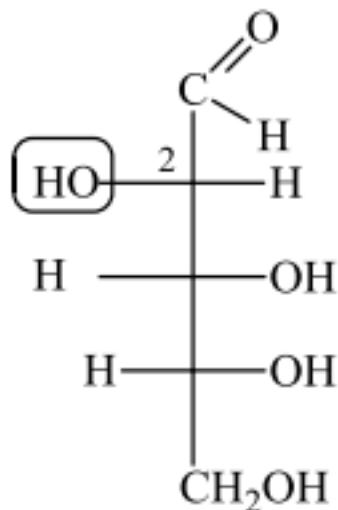
-кетози фруктоза



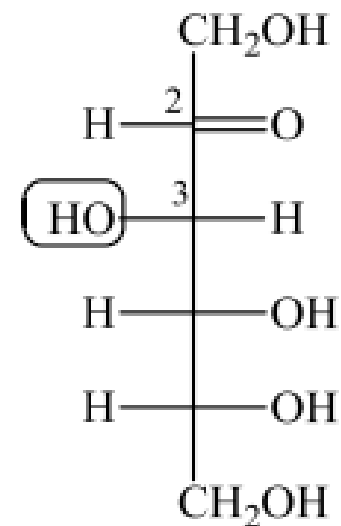
Рибоза



Ксилоза

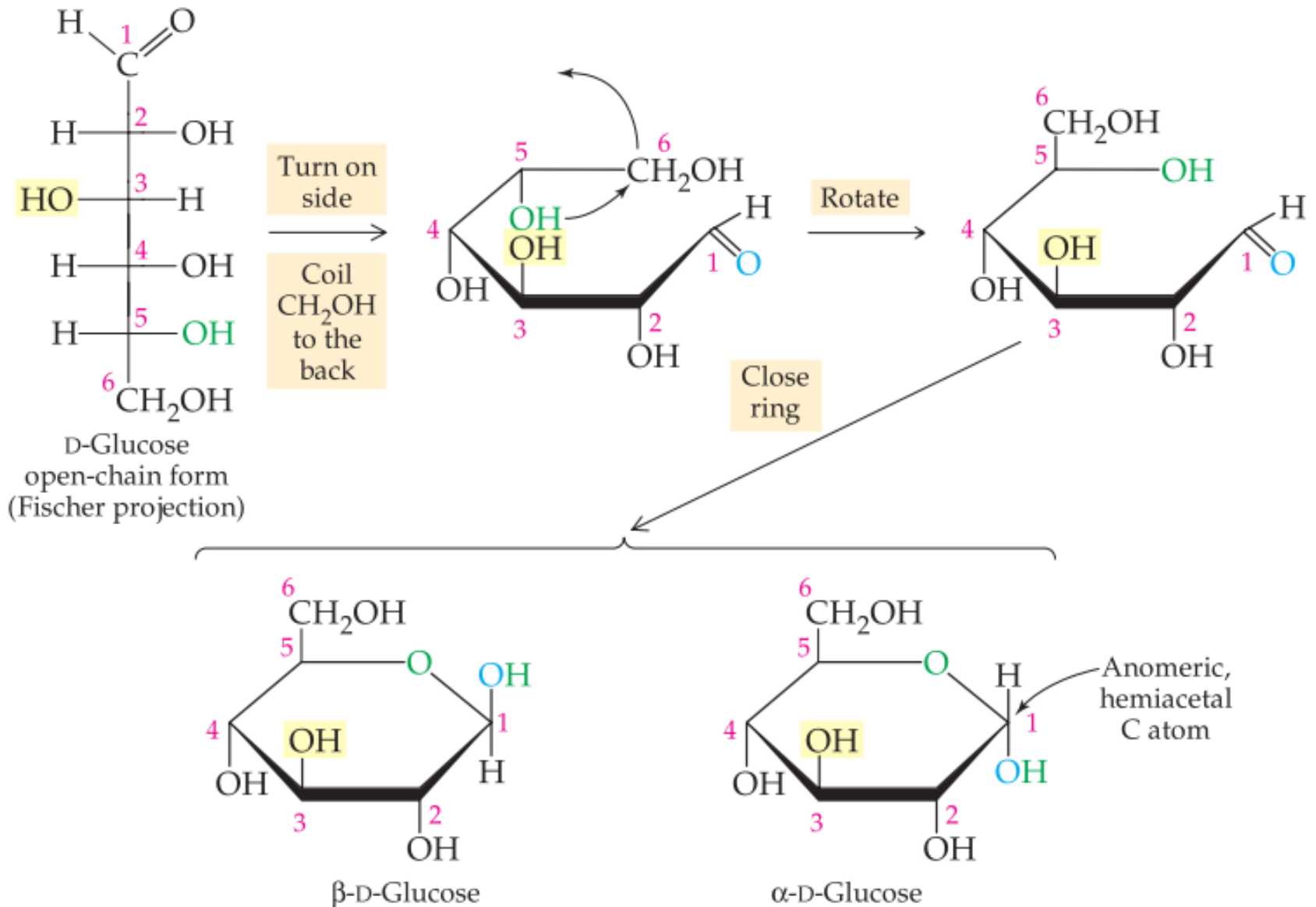


Арабіноза

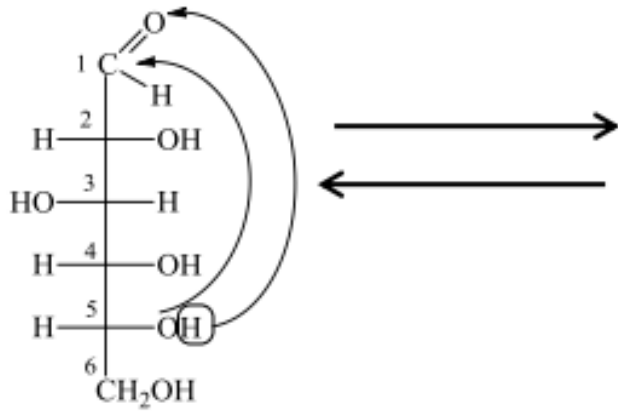


Фруктоза

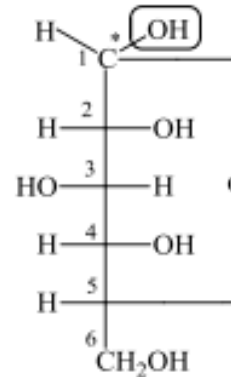
Утворення циклічної форми глюкози



Таутомерія вуглеводів



Альдегідна форма



Циклічна форма

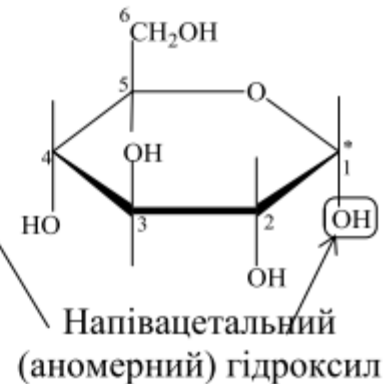
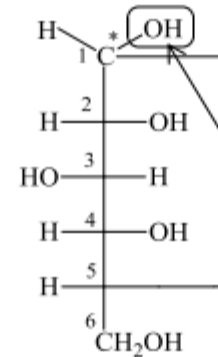
фруктоза

глюкоза

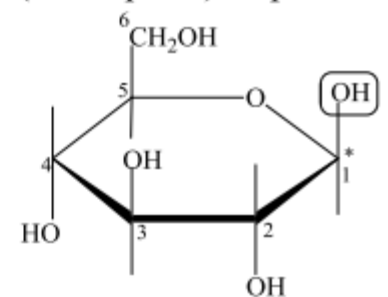
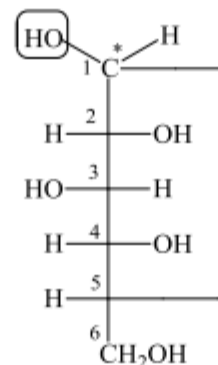
рибоза

Моносахариди є таутомерними речовинами. У кристалічному стані вони мають циклічну будову. Так, D-глюкоза, одержана кристалізацією з етилового спирту або води, знаходиться у формі α -D-глюкопіранози. У водному розчині циклічна форма під впливом розчинника перетворюється через відкриту оксоформу в інші циклічні форми – піранозні та фуранозні з α - і β -конфігурацією аномерного центру. Такий вид таутомерії називається цикло-оксо-таутомерією або кільчасто-ланцюговою таутомерією.

α -D-
глюкопіраноза



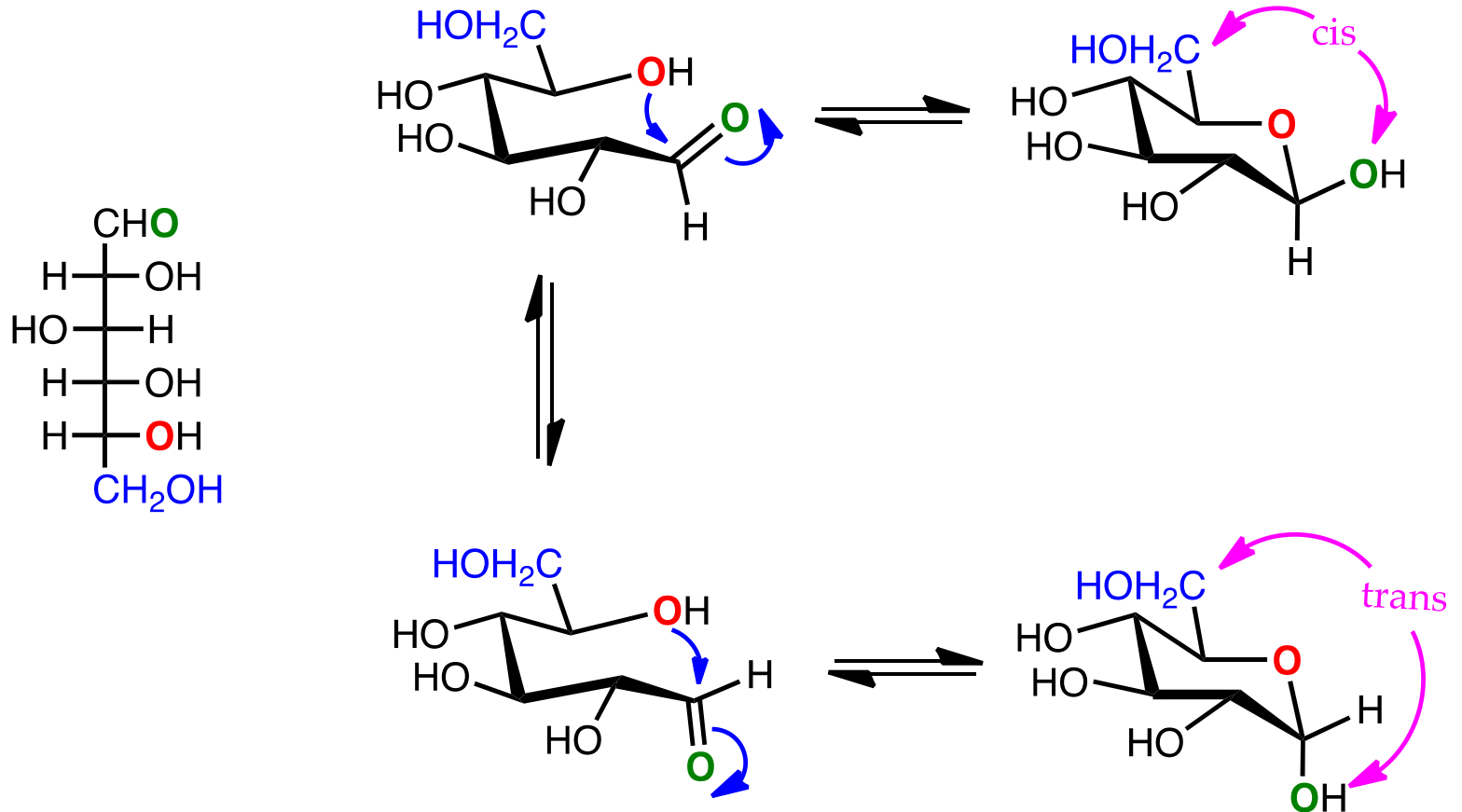
β -D-
глюкопіраноза



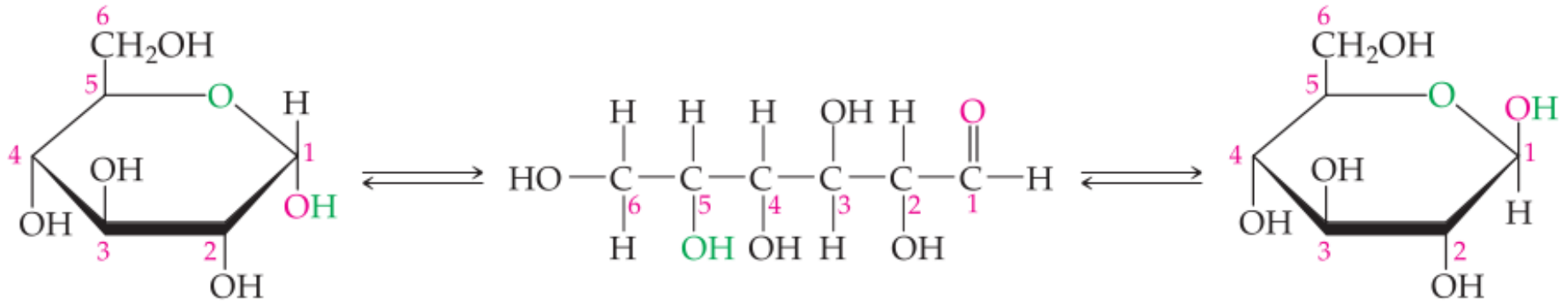
Таутомерія вуглеводів

Кільчасто-ланцюговою (цикло-оксо-) таутомерією називають динамічну рівновагу між циклічною і відкритою формами моносахаридів в розчині

Зміна в часі кута оптичного обертання свіжоприготовлених розчинів моносахаридів, за рахунок встановлення рівноваги, називають **мутаротацією**



Ізомерія по напівацетальному гідроксилу

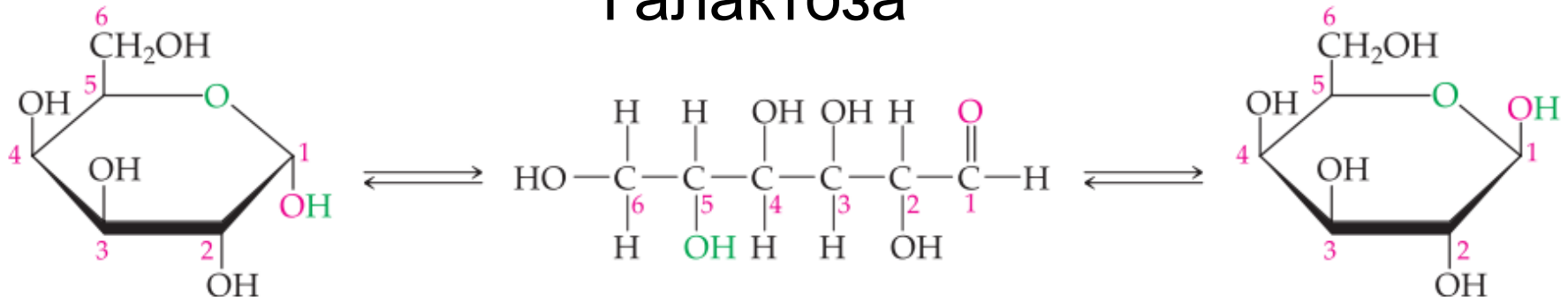


α -глюкоза

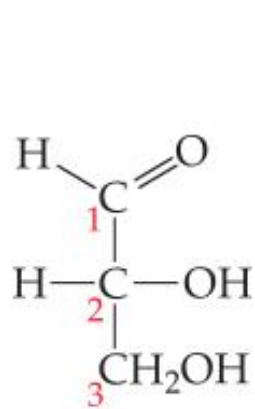
β -глюкоза

Циклічні моносахариди, що відрізняються положенням замісника (напівацетального гідроксилу) біля першого атому карбону називаються аномерами (α та β ізомери)

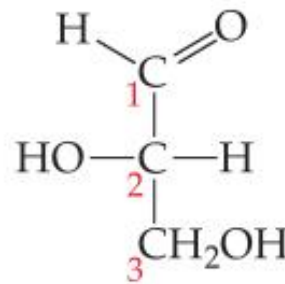
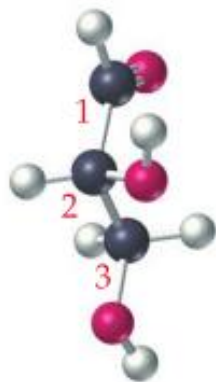
Галактоза



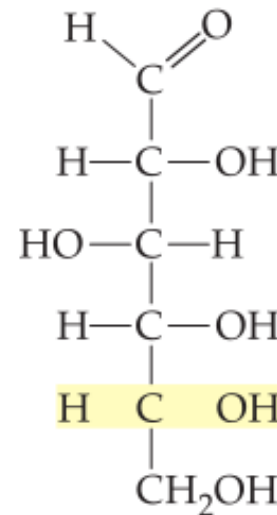
Оптична ізомерія вуглеводів



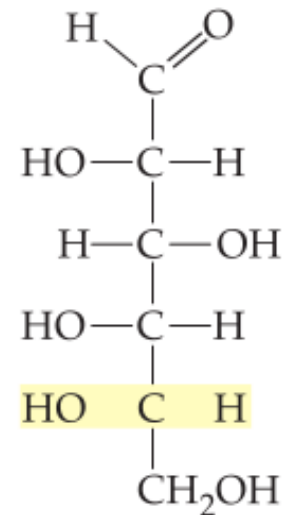
D-Glyceraldehyde
Right-handed



L-Glyceraldehyde
Left-handed

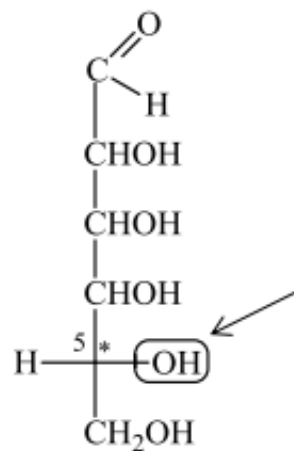


D-Glucose



L-Glucose

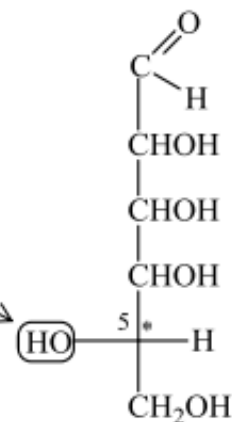
Молекули моносахаридів містять декілька асиметричних (хіральних) атомів Карбону і тому вони існують у вигляді різних просторових ізомерів. Наприклад, альдопентоза має 3 хіральні атоми С, тому одній і тій самій структурній формулі відповідає 8 стереїзомерів (2^3).



D -альдогексоза

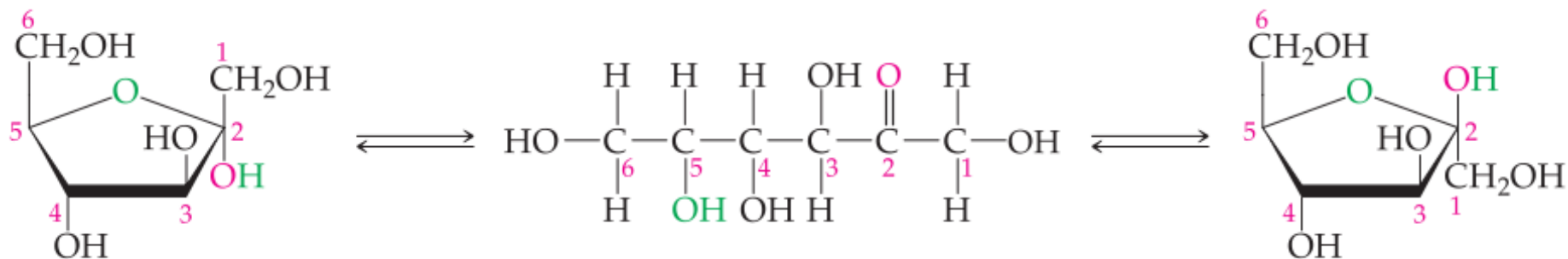
праворуч

ліворуч

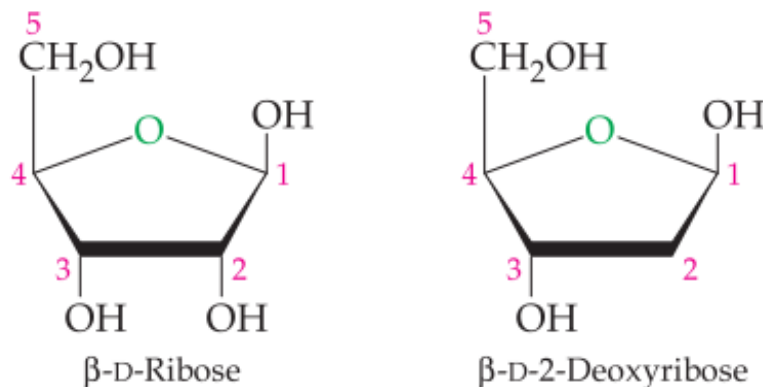


L -альдогексоза

Фруктоза



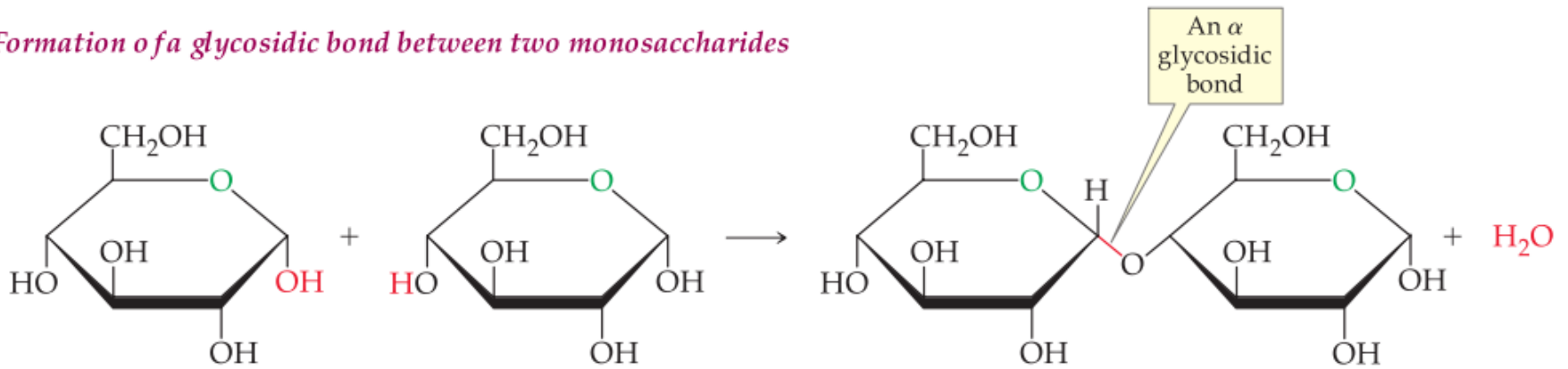
Рибоза та дезоксирибоза



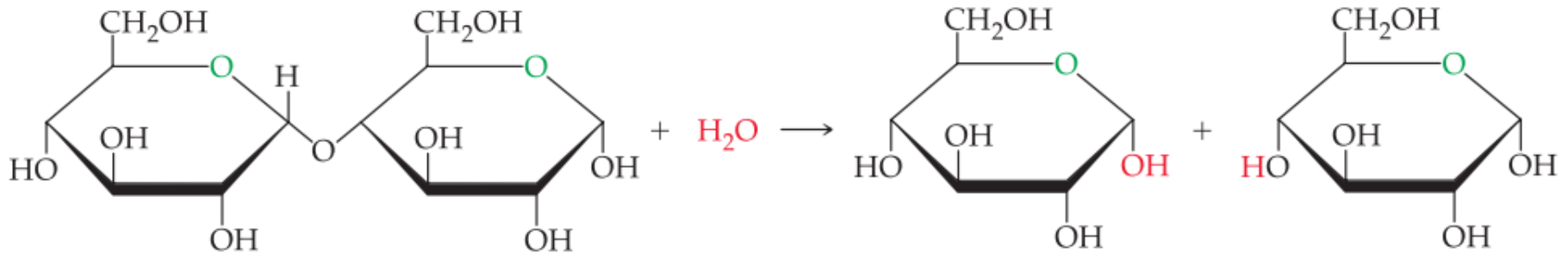
Утворення циклічних форм на основі фурану –
рібофураноза та фруктофураноза

Утворення глікозидного зв'язку між двома моносахаридами

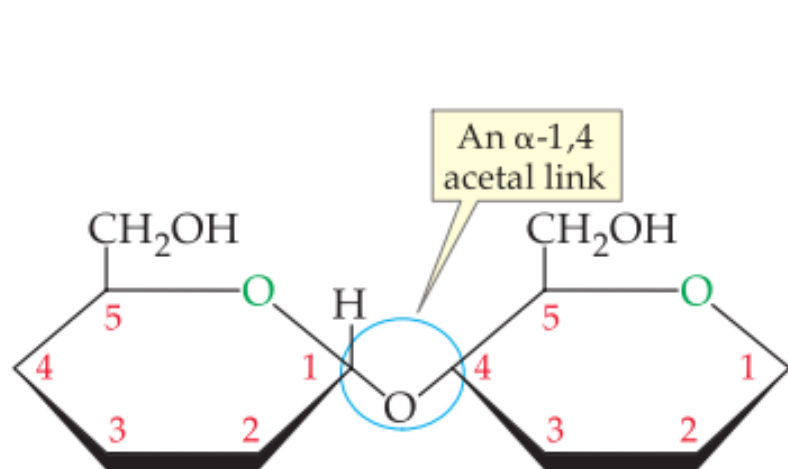
Formation of a glycosidic bond between two monosaccharides



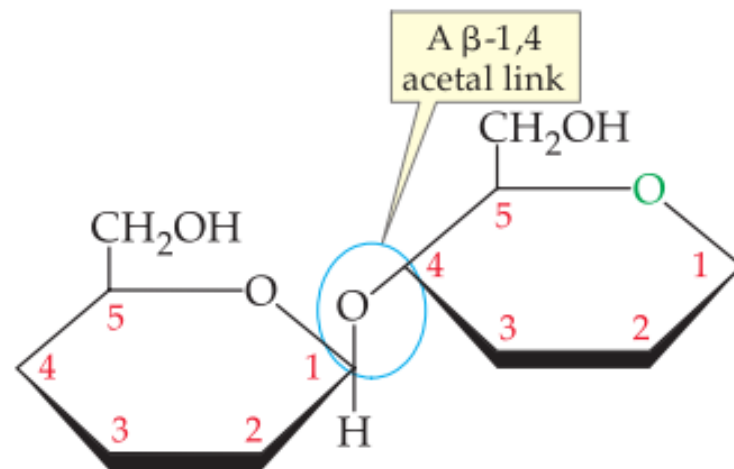
Гідроліз дисахаридів призводить до утворення двох моносахаридів



Утворення дисахаридів

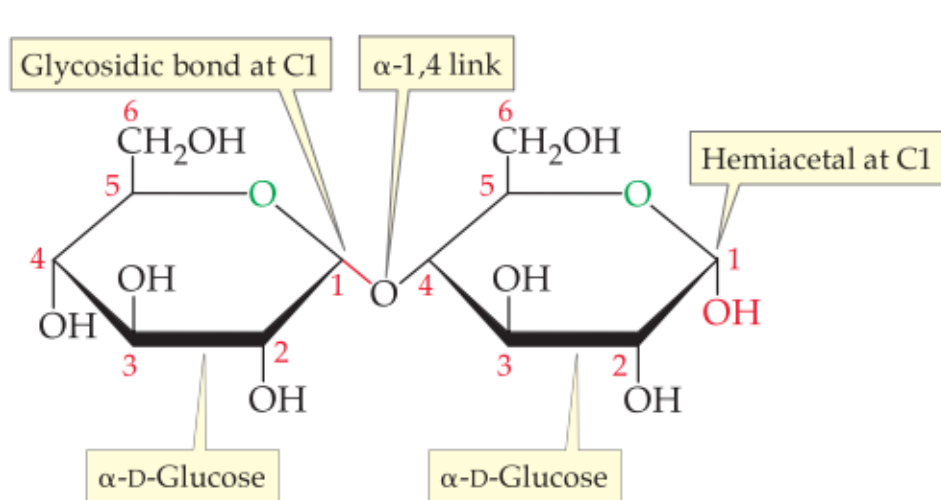


An α -1,4 disaccharide

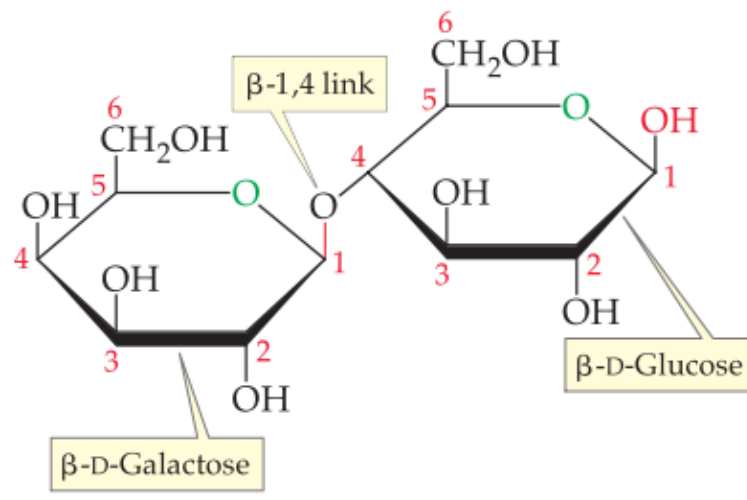


A β -1,4 disaccharide

При утворенні дисахаридів відбувається формування глікозидного зв'язку між атомами карбону 1 і 4

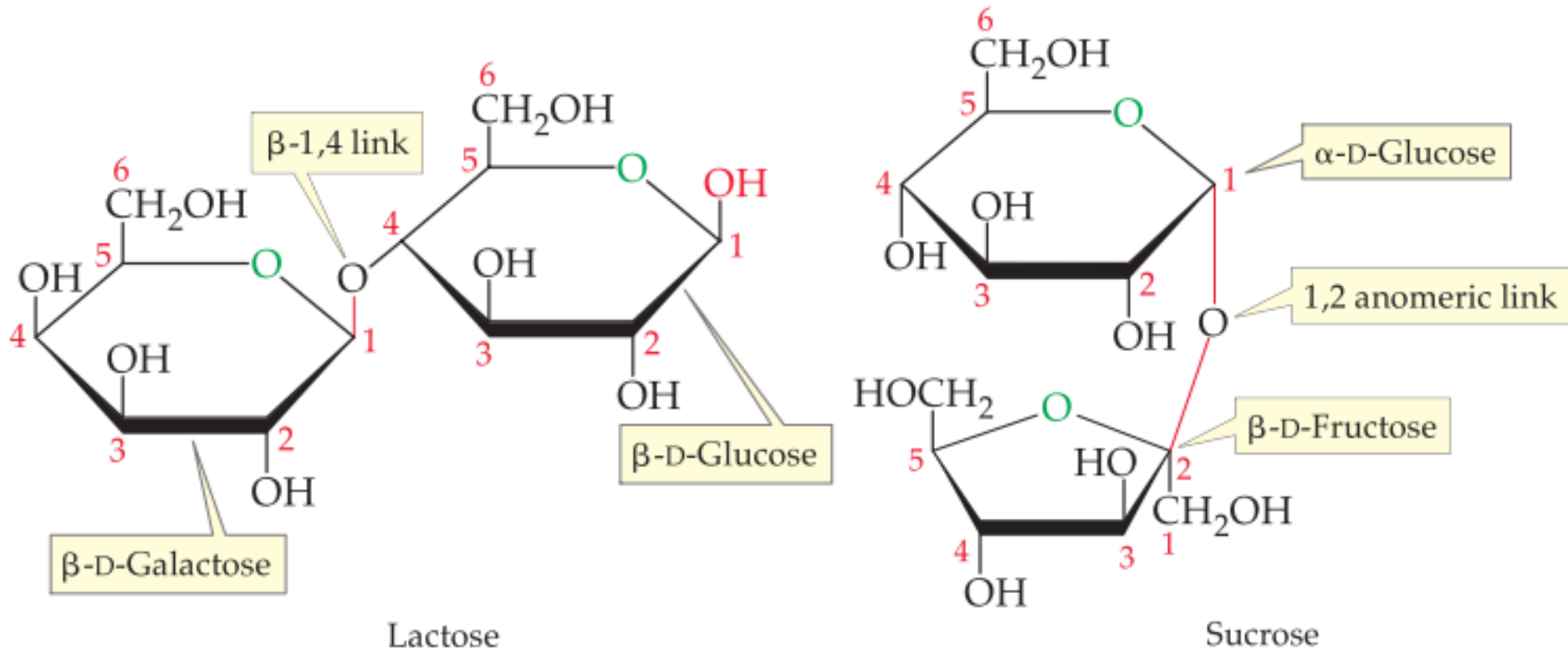


Maltose



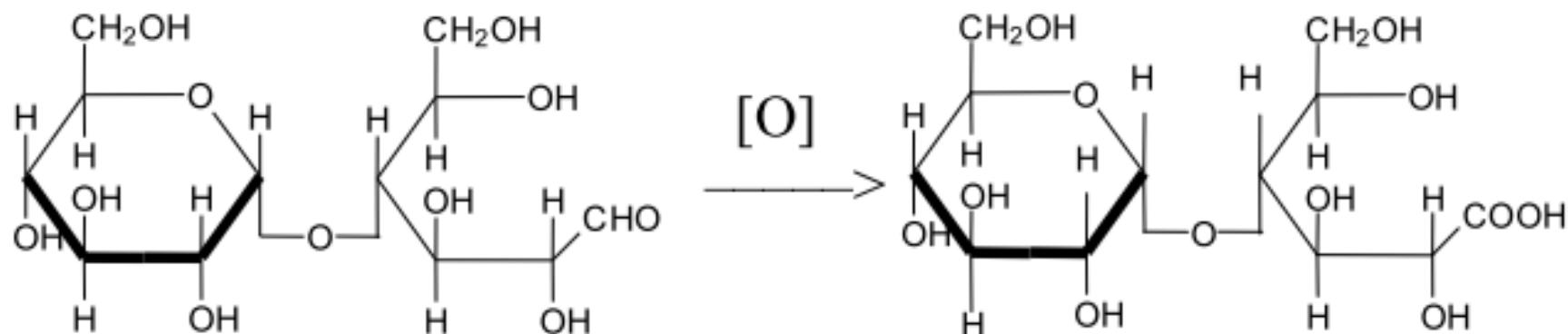
Lactose

Дисахариди поділяються на відновні та невідновні



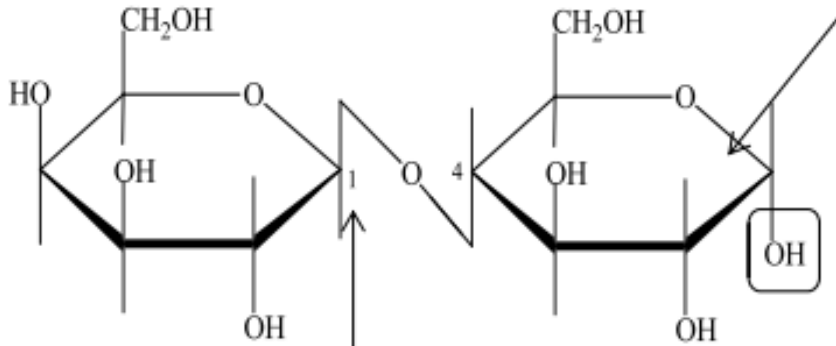
- В утворенні відновних дисахаридів приймає участь тільки один напівацетальний гідроксил, а в утворенні невідновних приймає участь два напівацетальні гідроксили

Розчини мальтози дають позитивну реакцію з реактивом Толленса і реактивом Фелінга.



Будова дисахаридів

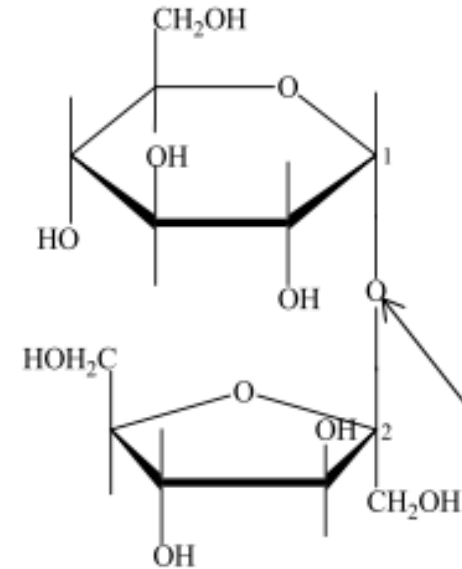
Лактоза



Залишки молекули β -галактози та α -глюкози, сполучені β -(1 \rightarrow 4)-О-глікозидним зв'язком

Сахароза

напівацетальний
гідроксил

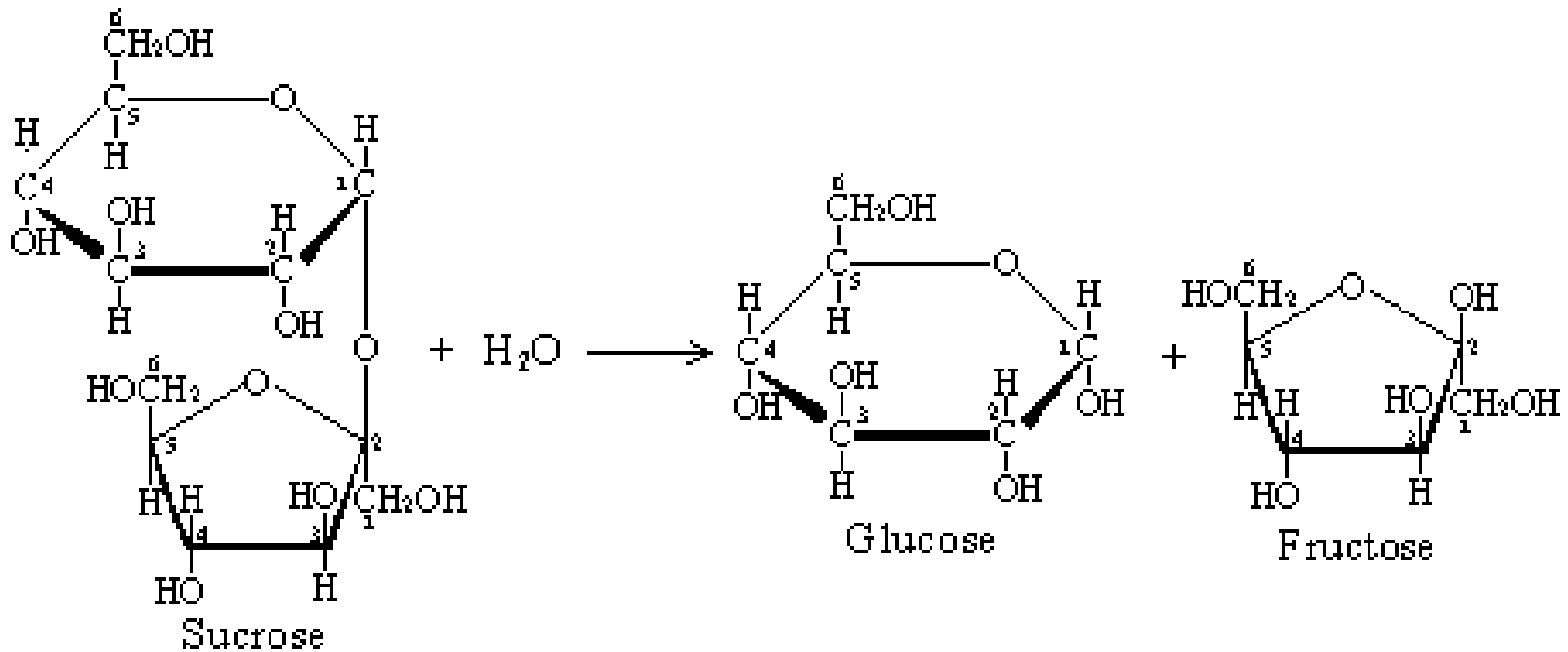


Залишки молекули α -глюкози та β -фруктози, сполучені(1 \rightarrow 2)-О-глікозидним зв'язком

Гідроліз дисахаридів

$C_{12}H_{22}O_{11}$	Мальтоза	$+ H_2O, H^+$ \longrightarrow	α -D-глюкоза +	α -D-глюкоза
	Целобіоза		β -D-глюкоза +	β -D-глюкоза
	Лактоза		β -D-галактоза +	α -D-глюкоза
	Сахароза		α -D-глюкоза +	β -D-фруктоза

Інвертний цукор – еквівалентна кількість глюкози і фруктози, в розчині який утворюється при гідролізі сахарози



Полісахариди

Гомополісахариди

внаслідок гідролізу утворюють однакові моносахариди

крохмаль, глікоген, целюлоза

Гетерополісахариди

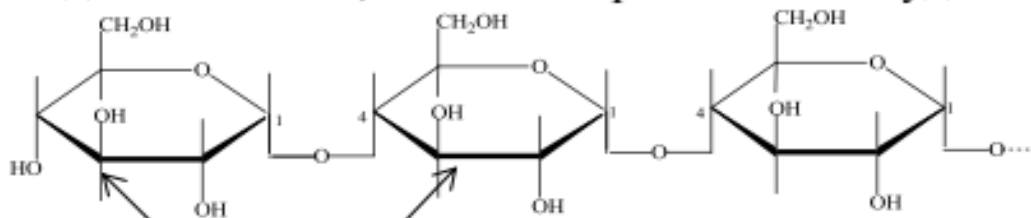
внаслідок гідролізу утворюють різні компоненти, зокрема уронові кислоти, аміносахариди тощо)

гіалуронова кислота, хондроїтинсульфати, гепарин

Гомополісахариди

Крохмаль - біополімер, який складається з **амілози** **амілопектину**.

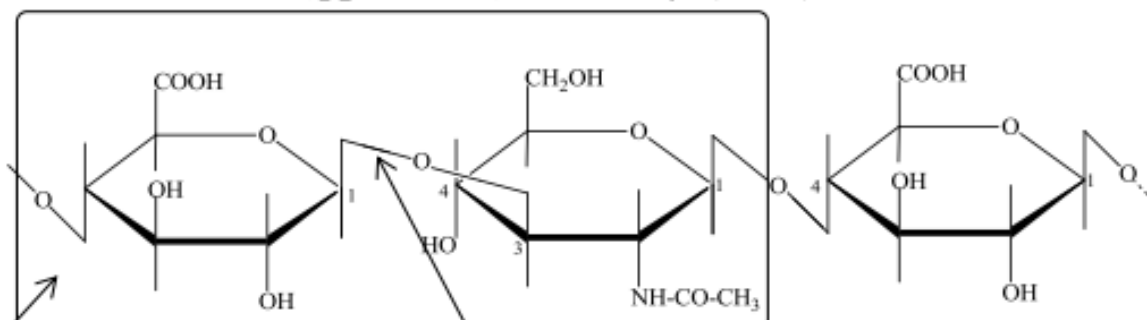
Амілоза містить велику кількість залишків α -D-глюкопіраноз, сполучених α -(1→4)-O-глікозидним зв'язком, є біополімером лінійної будови.



α -(1→4)-O-глікозидний зв'язок

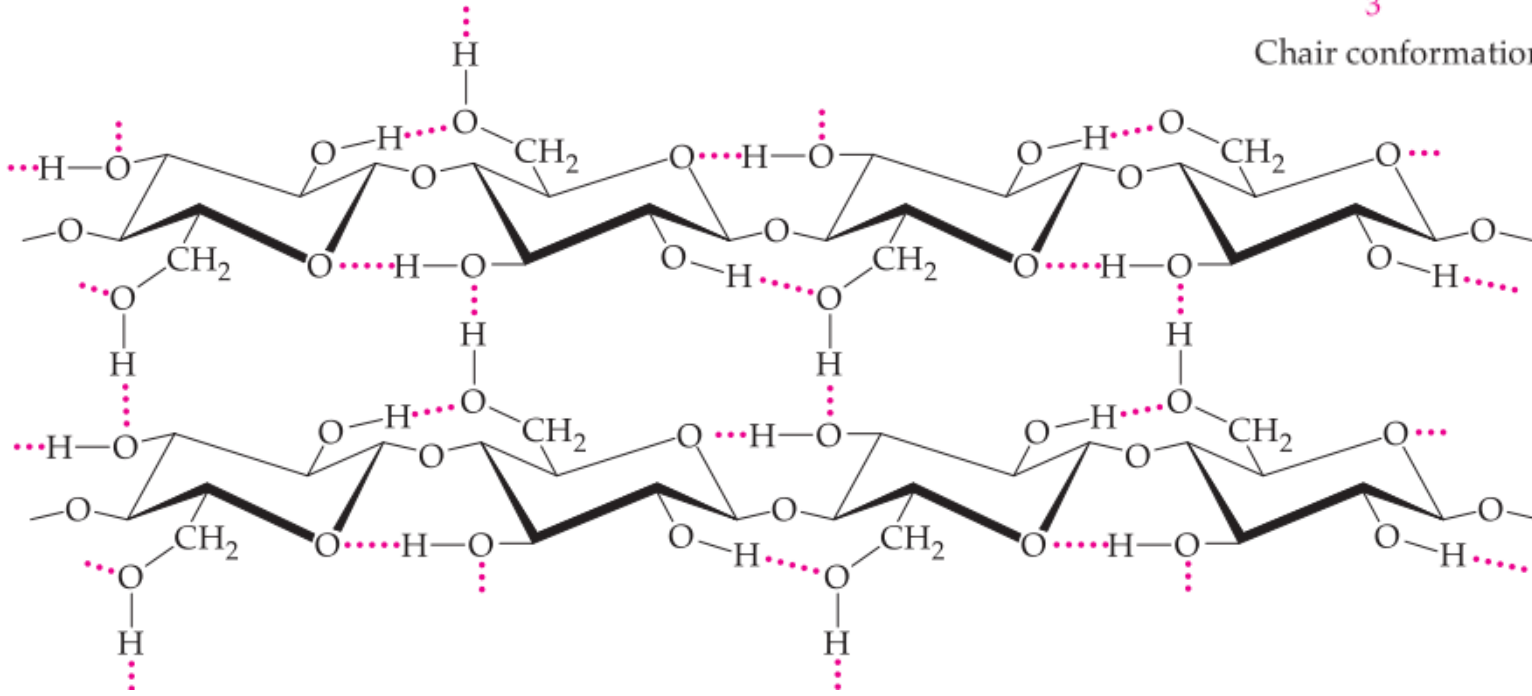
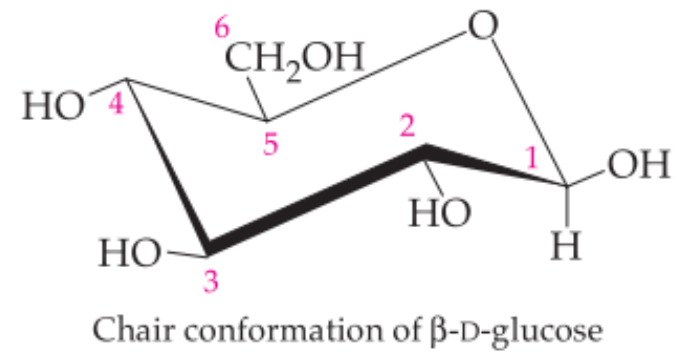
Гетерополісахариди

Гіалуронова кислота (фрагмент) містить β -(1→3)-O-глікозидні зв'язки



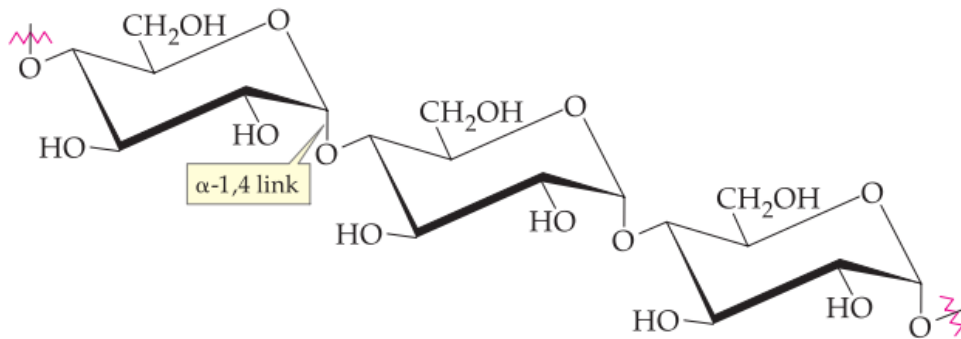
β -(1→3)-O-глікозидні зв'язки

Полісахариди: Целюлоза

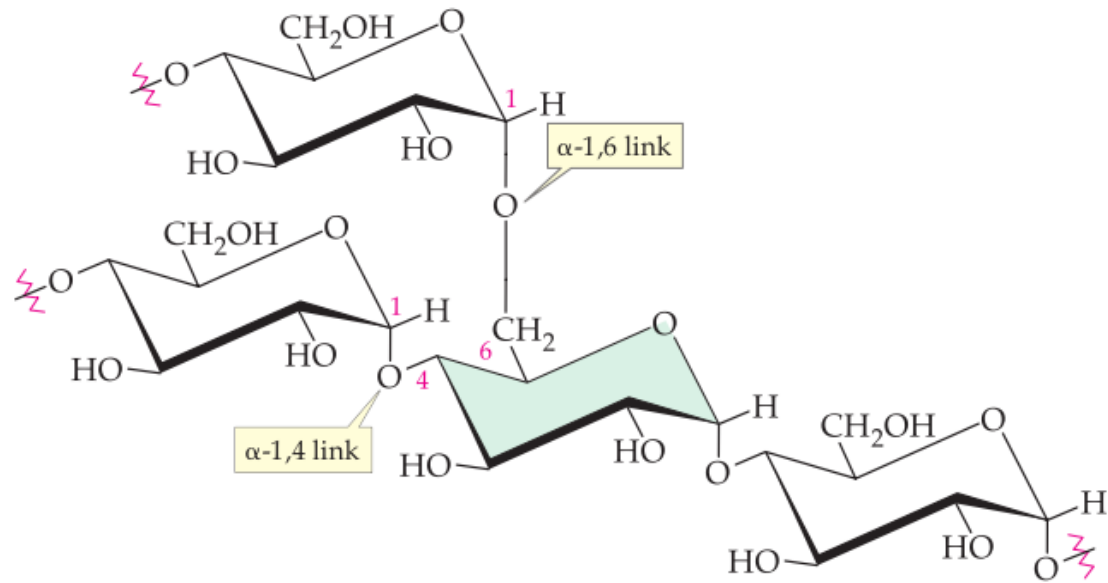


Амілоза має лінійну будову

Структура амілопектину (також властива для глікогену)



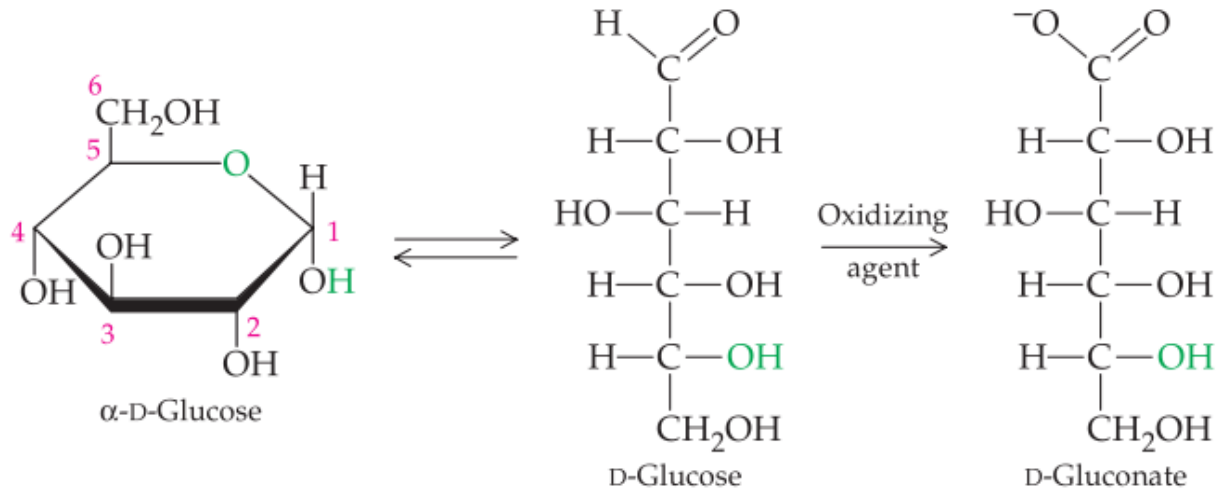
Amylose



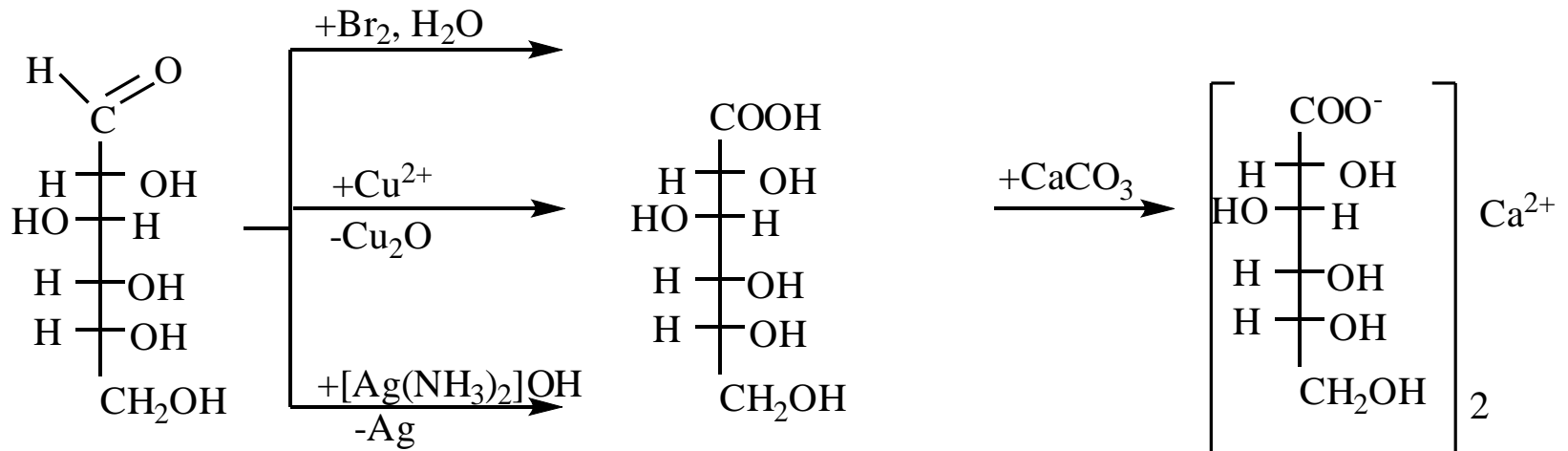
- Амілопектин, який складає 80% крохмалю, схожий на амілозу, але має більш довгі молекули (біля 100.000 залишків глюкози в молекулі і має розгалужені ланцюги) є нерозчинним у воді.

Хімічні властивості вуглеводів

М'яке окиснення
(Загальна схема)



Окиснення $-\text{C} \begin{matrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{matrix}$ групи з утворенням **альдонової (глюконової) кислоти**

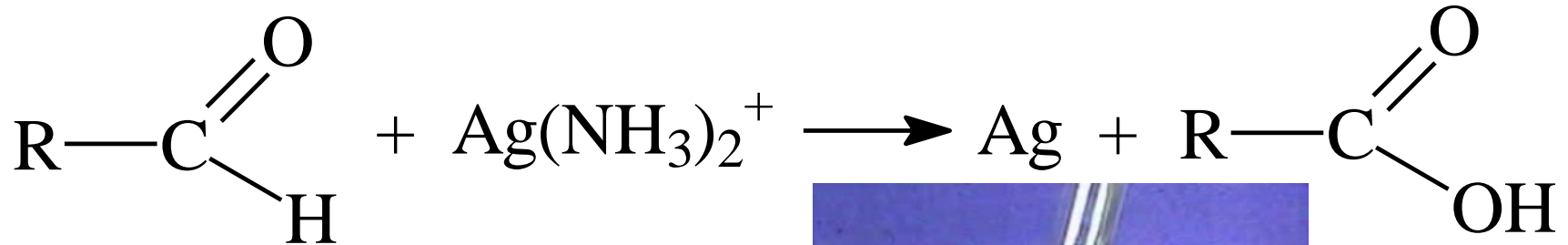


Глюконова кислота

Кальцію глюконат

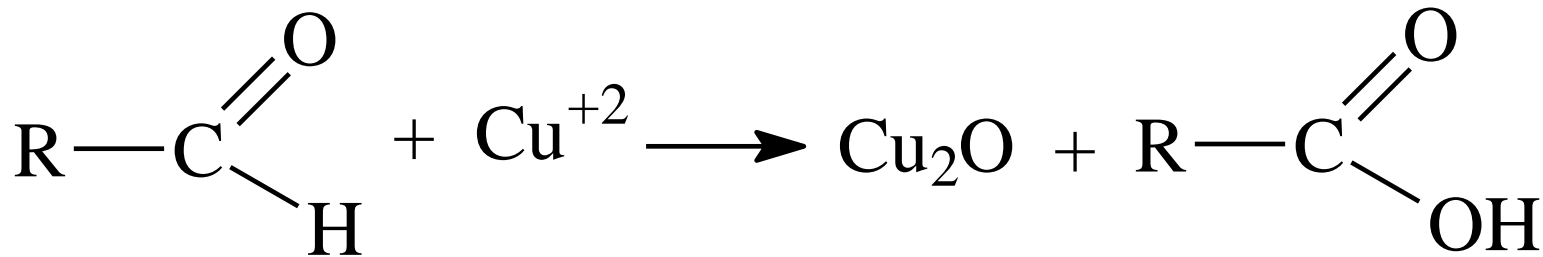
МОНОСАХАРИДИ. Хімічні властивості.

Окислення



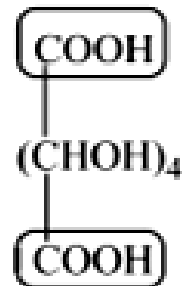
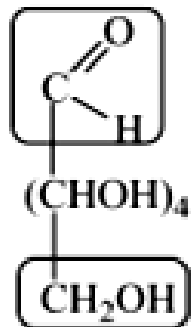
альдоза

Реактив
Толленса

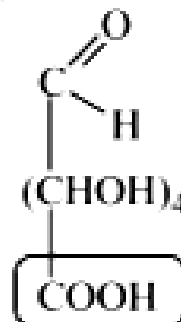
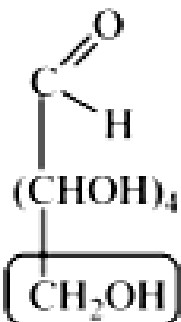


альдоза

Реактив
Фелинга

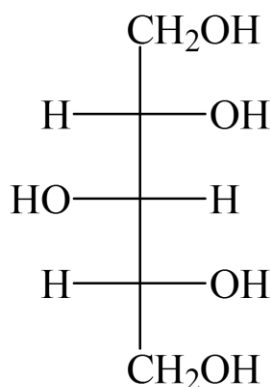
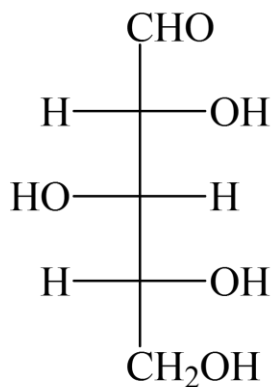


Глюкарова кислота



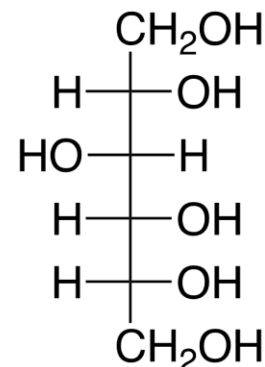
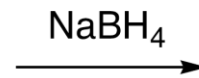
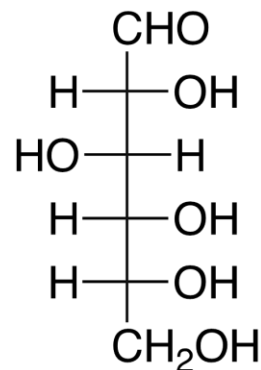
**Глюкуронова кислота
(уронова кислота)**

Відновлення з утворенням багатоатомних спиртів



D-ксилоза

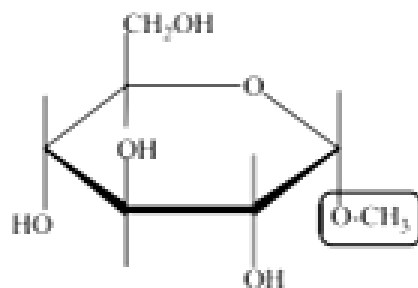
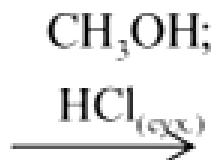
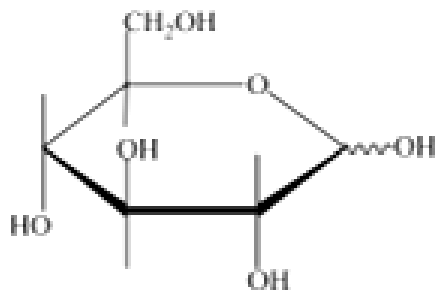
ксилит



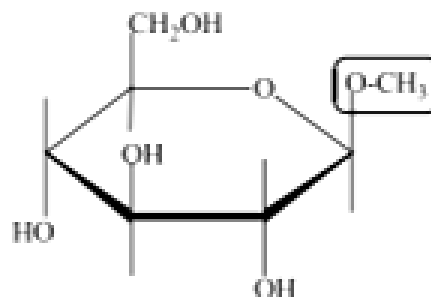
сорбіт

Хімічні властивості циклічної форми глюкози

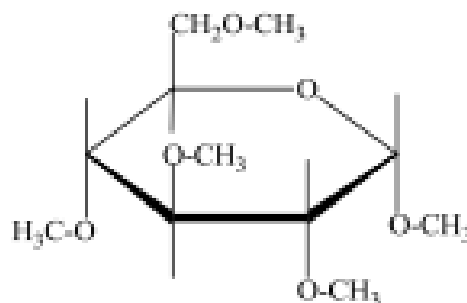
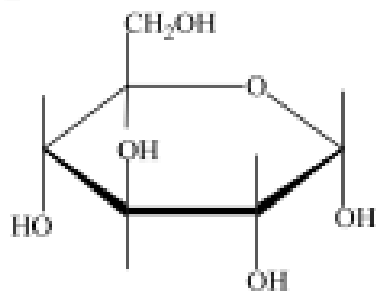
Оскільки глюкоза та інші моносахариди є циклічними напівацеталами вони реагують зі спиртами утворюючи ацеталі, які називають глікозидами



Метил- α -D-глюкопіранозид

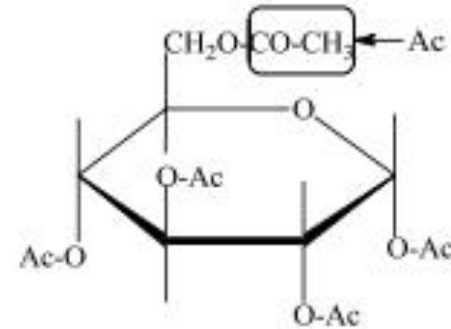
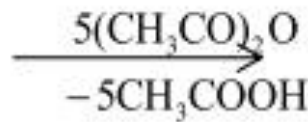
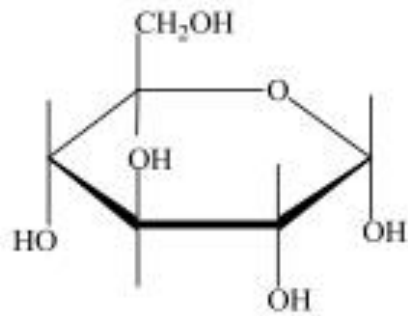


Метил- β -D-глюкопіранозид

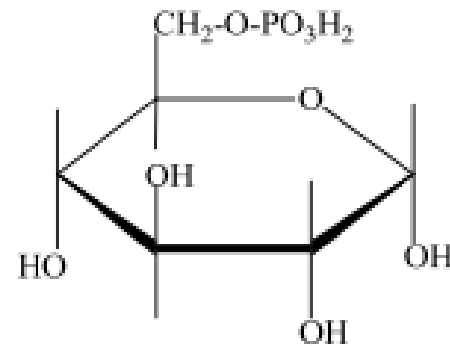
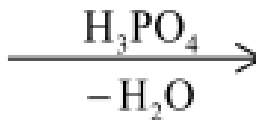
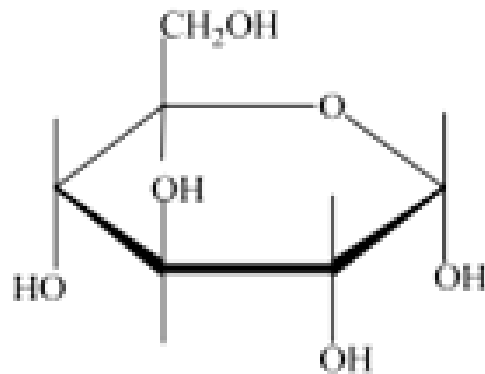


Метил-2,3,4,6-тетраметил-D-глюкопіранозид

Хімічні властивості циклічної форми глюкози



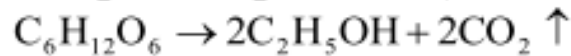
**1,2,3,4,6-пента-О-ацетил-Д-глюкопіраноза
(пентаацетилглюкоза)**



Глюкозо-6-фосфат

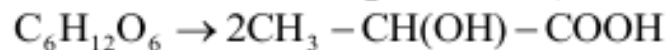
Реакції бродіння глюкози

Спиртове бродіння (під дією ферменту дріжджів):

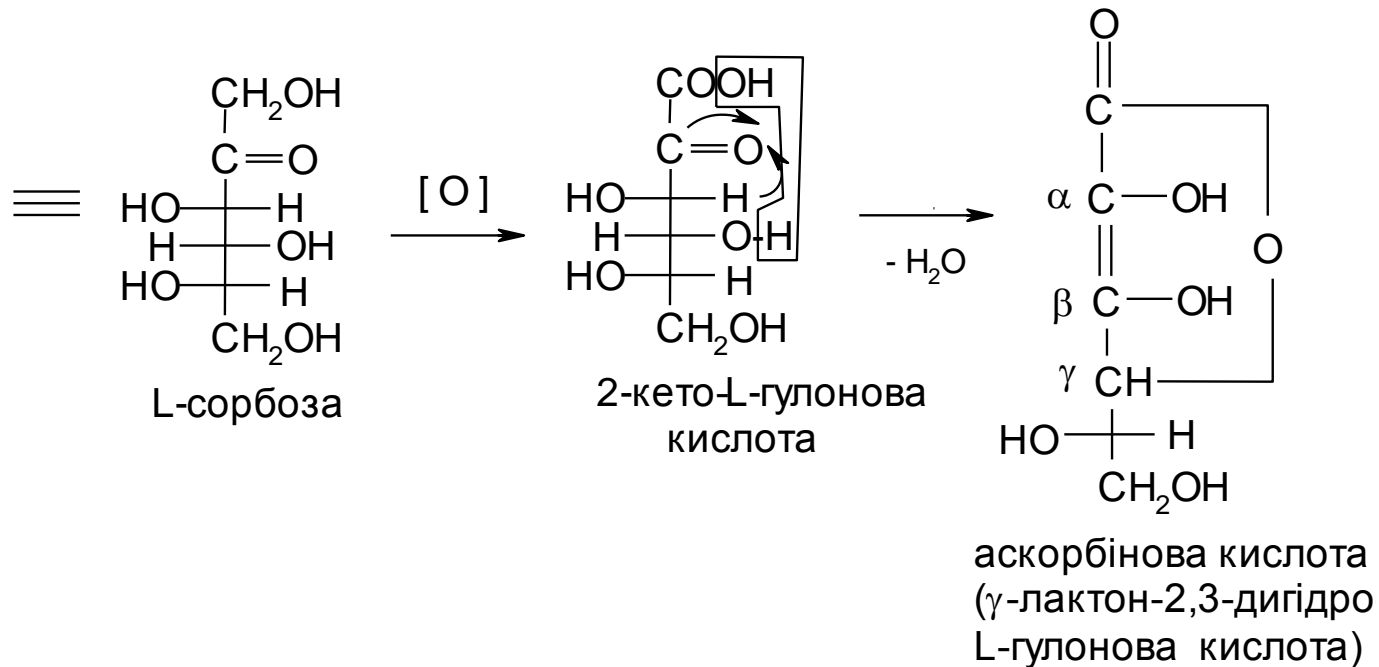


етанол

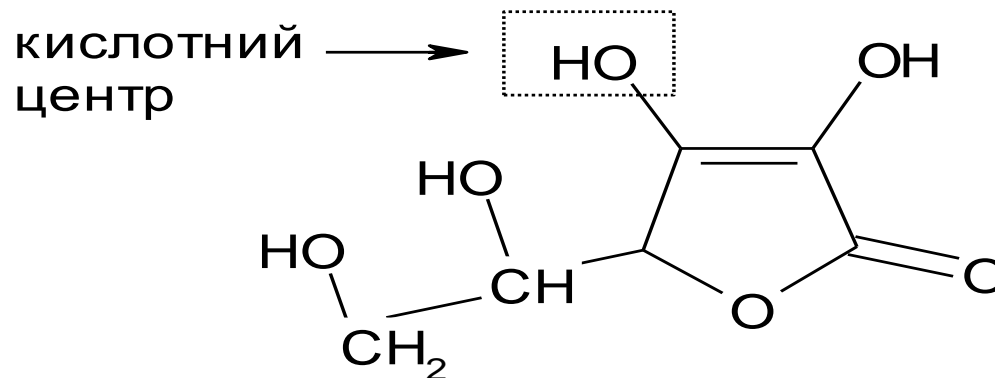
Молочнокисле бродіння (під дією ферментів молочнокислих бактерій):



молочна кислота



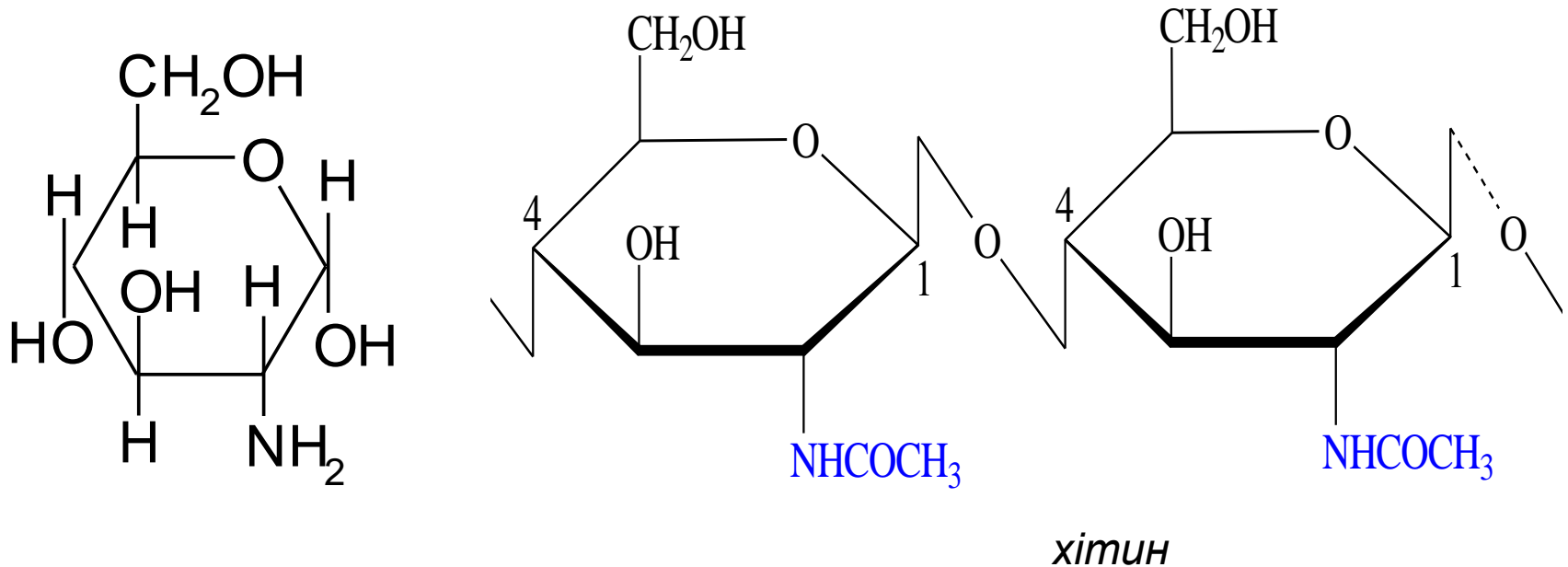
Для зручності формулу аскорбінової кислоти прийнято зображувати таким чином

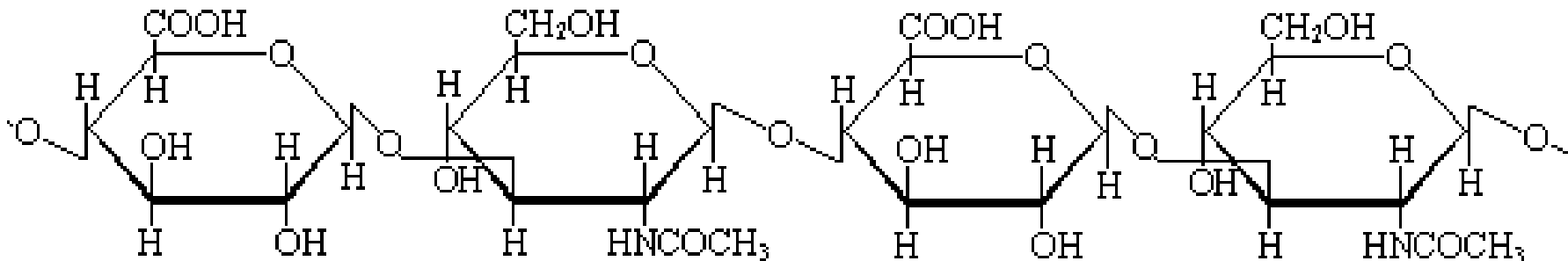


Потреба у вітаміні С для людини – 50-70 мг на добу. Його нестача в організмі понижує опірність організму до інфекційних хвороб

Глюкозамін (2-дезоксиглюкопіраноза)

Глюкозамін – це основна частина полісахариду хітину. Він входить до складу антибіотику стрептоміцину. Це сильна основа, що з мінеральними кислотами утворює солі.



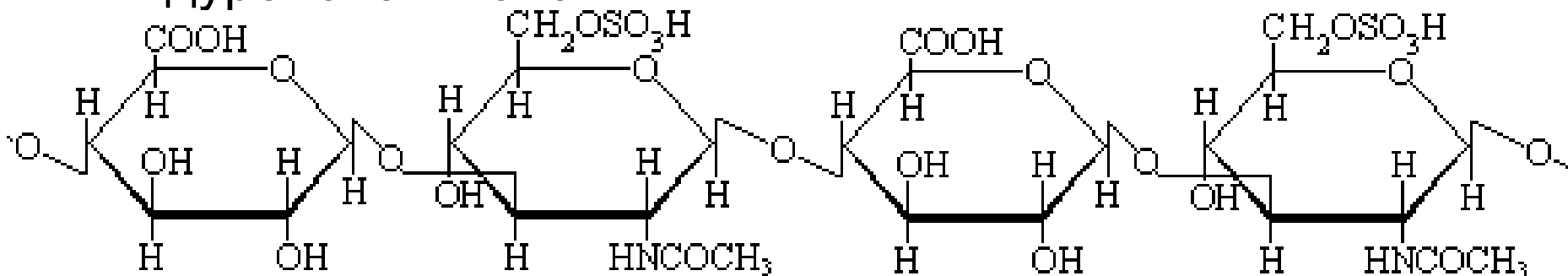


(1,4)-O- β -D-Глюкоріранозилуронова кислота(1,3)-2-ацетиламідо-2-дезоксид- β -D-глюкопіраноза

Гіалуронова кислота - містить N-ацетилглюкозамін і глюкуронову кислоту зв'язані $\beta(1 - 3)$ і $\beta(1-4)$ глікозидними зв'язками

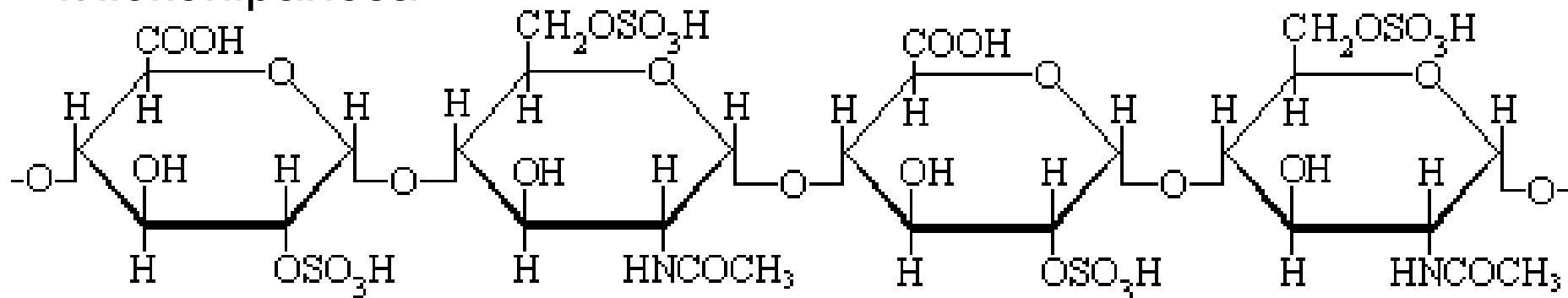
- Є основою сполучної тканини, міститься у синовіальній рідині, шкірі, хрящах, скловидному тілі ока, пупковині. Синовіальна рідина містить 0.02 – 0.05% гіалуронової кислоти.

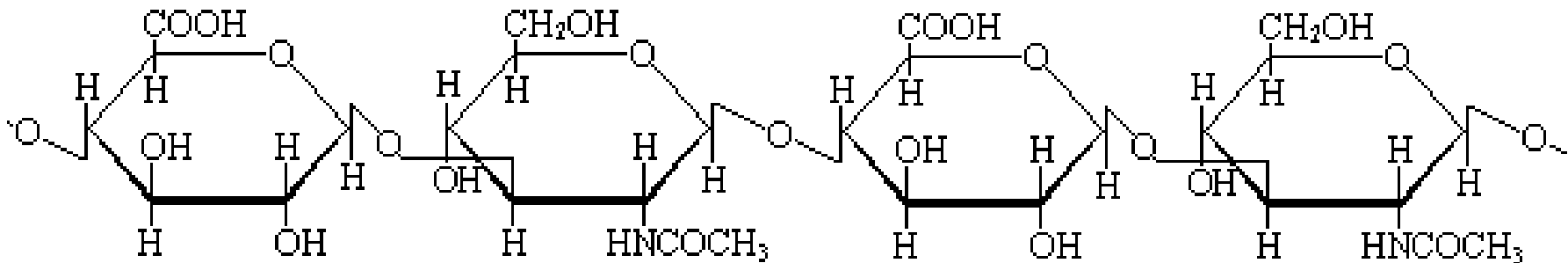
Хондроїтин сульфат. Складається N-ацетил
 глюзамін-6 сульфату і глюкуронової кислоти або L-
 ідурунової кислоти.



(1,4)-O-β-D-глюкопіранозилурунова кислота-(1,3)-2-
 ацетоаміно-2-дезоксi-6-O-сульфо-β-D-
 галактопіраноза

Гепарин. (1,4)-O-α-D-глюкопіранозилурунова кислота-
 2-сульфо-(1,4)-2-сульфоамідо-2-дезоксi-6-O-сульфо-α-D-
 глюкопіраноза



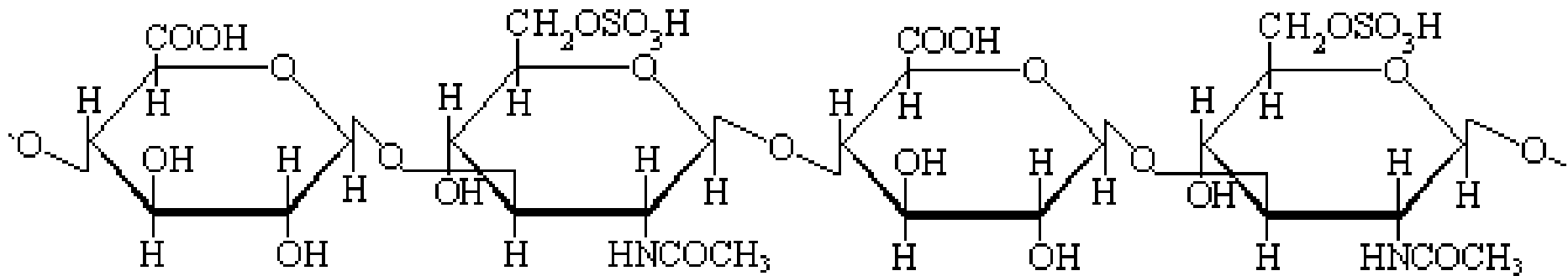


(1,4)-O- β -D-Глюкоріранозилуронова кислота(1,3)-2-ацетиламідо-2-дезоксид- β -D-глюкопіраноза

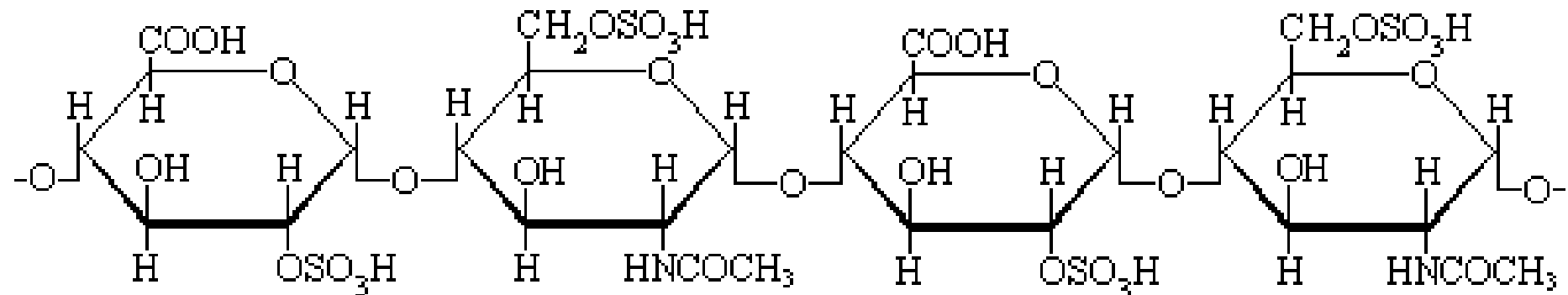
Гіалуронова кислота - містить N-ацетилглюкозамін і глюкуронову кислоту зв'язані $\beta(1 - 3)$ і $\beta(1-4)$ глікозидними зв'язками

- Є основою сполучної тканини, міститься у синовіальній рідині, шкірі, хрящах, скловидному тілі ока, пупковині. Синовіальна рідина містить 0.02 – 0.05% гіалуронової кислоти.

Хондроїтин сульфат. Складається N-ацетил
глюкозамін-6 сульфату і глюкуронової кислоти або L-
ідуронової кислоти.



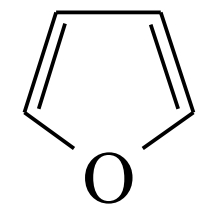
Гепарин. (1,4)-O- α -D-глюкопіранозилуронова кислота-2-
сульфо-(1,4)-2-сульфоамідо-2-дезоксиглюкопіраноза-6-
O-сульфо- α -D-глюкопіраноза



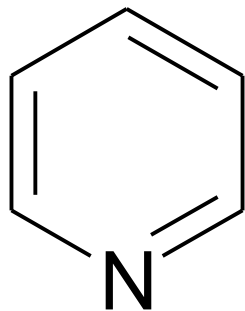
Гетероциклічні сполуки

Гетероциклічні сполуки – це сполуки, в молекулах яких містяться цикли, до складу яких окрім атомів Карбону входять атоми інших елементів – гетероатоми (від грецьк. “гетерос” – різний) (найчастіше Оксиген, Нітроген, Сульфур).

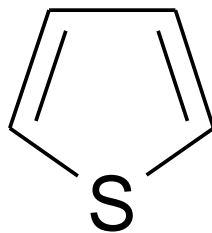
Гетероциклічні сполуки можуть містити цикли від трьох до семи атомів і містити від одного до чотирьох гетероатомів, але найбільше практичне значення мають п'яти і шестичленні гетероцикли.



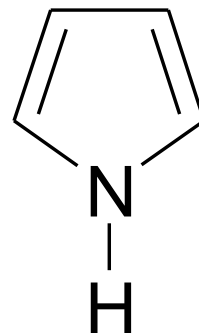
фуран



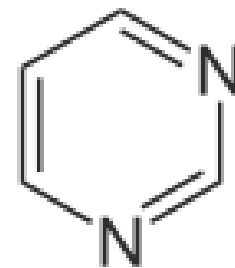
Піридин



Тіофен



Пірол



піриміди

н

Номенклатура гетероциклічних сполуки.

Наявність гетероатома:

окса- (O); тіа- (S); аза- (N)

Розмір циклу - корінь:

-ир- (три-); -ет- або -єт- (чотири); -ол- (п'яти); -ин- (шести);
-еп- (семичленний)

Ступінь насиченості - суфікси:

-идин або –ідин (насичений цикл з атомом Нітрогену);
-ан (насичений цикл без атома Нітрогену);
-ин або –ін (ненасичений цикл).

Гідрованість циклів:

Дигідро-, тетрагідро- частково гідровані цикли з вказуванням номерів атомів, до яких приєднаний Гідроген;

Пергідро повністю гідровані 6- та 7-членні гетероцикли;

2Н – атом Гідрогену приєднаний лише до одного атома циклу

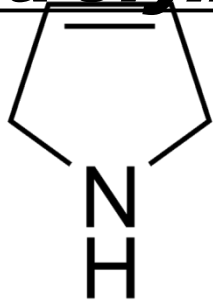
Класифікація гетероциклів:

- За кількістю атомів в циклі:

Тричленні, чотиричленні, п'ятичленні, шестичленні

- За кількістю гетероатомів в циклі:

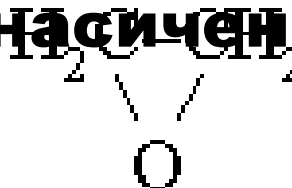
- За ступенем насичення: насичені і ненасичені



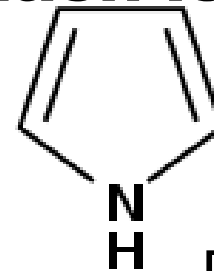
піролін



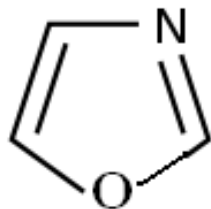
етиленімі
н



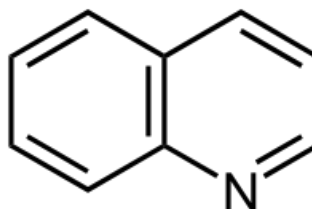
етиленокс
ид



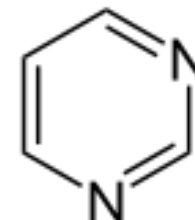
пірол



оксазо
л



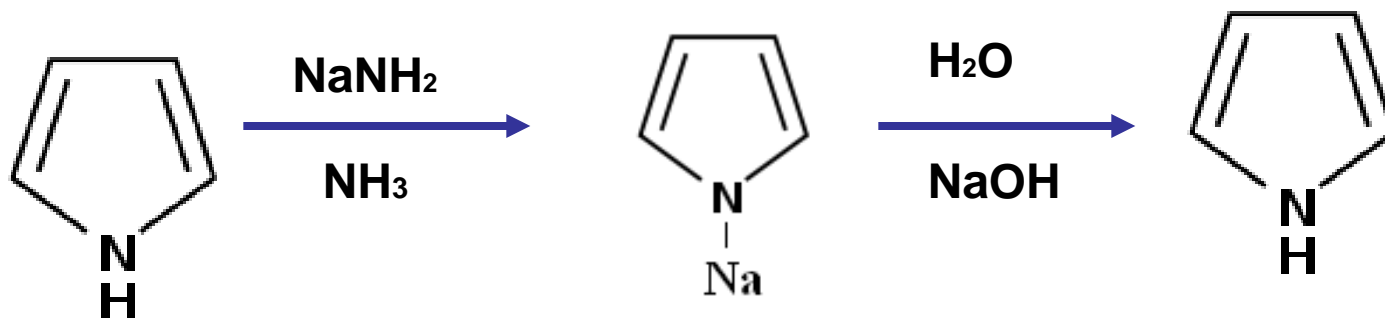
хінолі
н



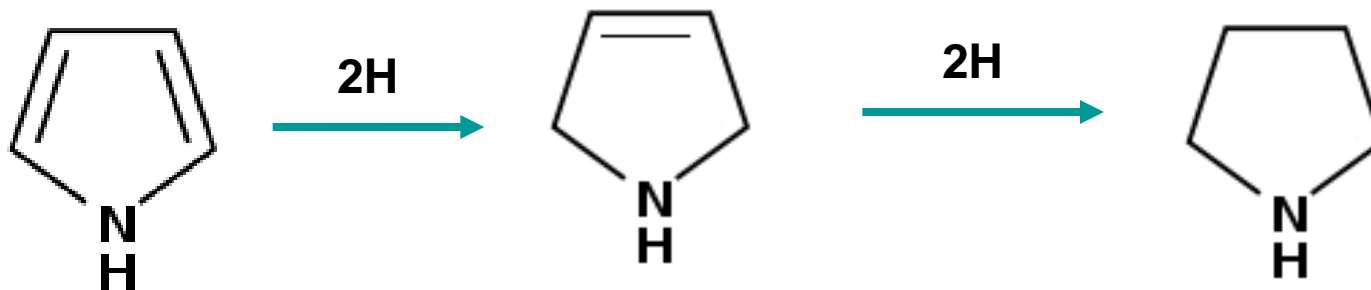
піриміди
н

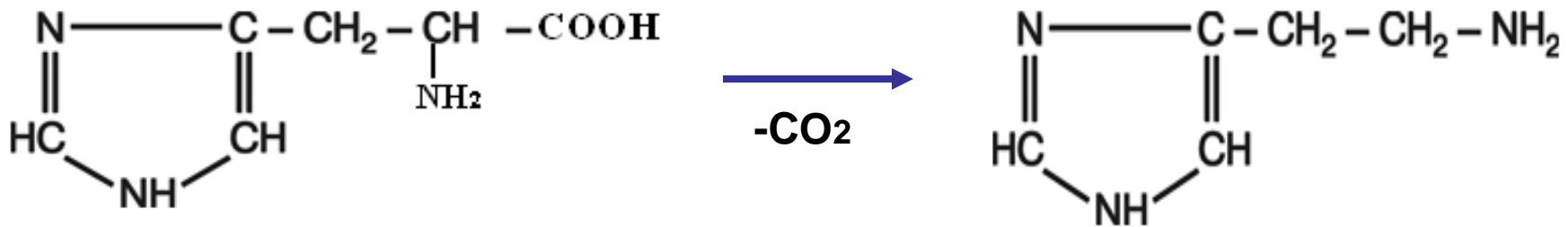
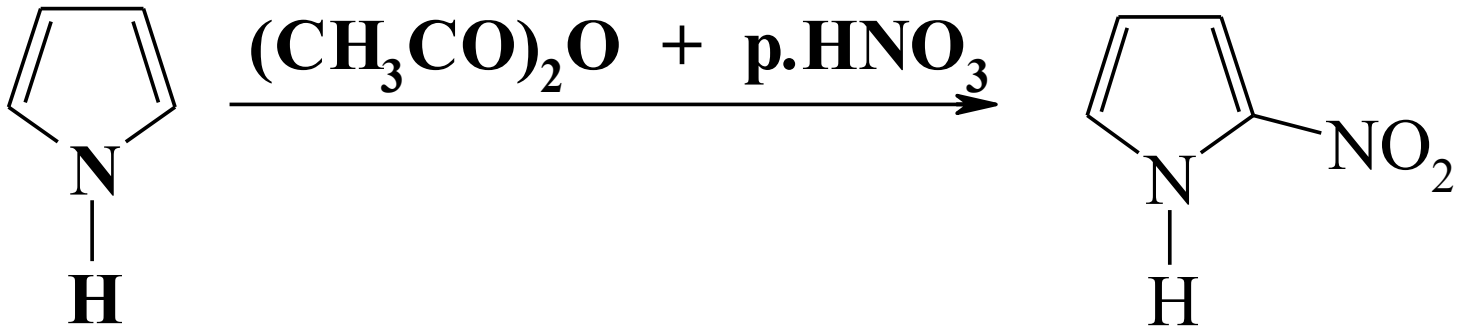
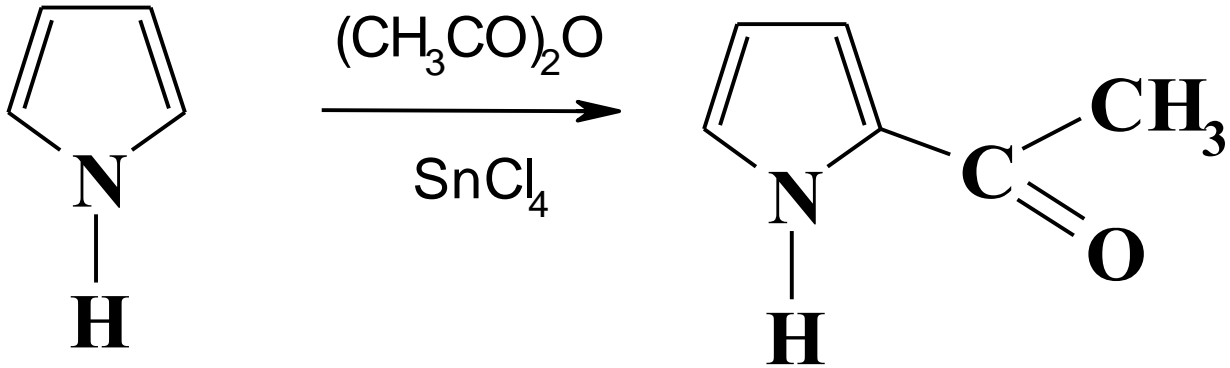
Хімічні властивості п'ятичленних ароматичних гетероциклічних сполук

1. Взаємодія з амідом натрію

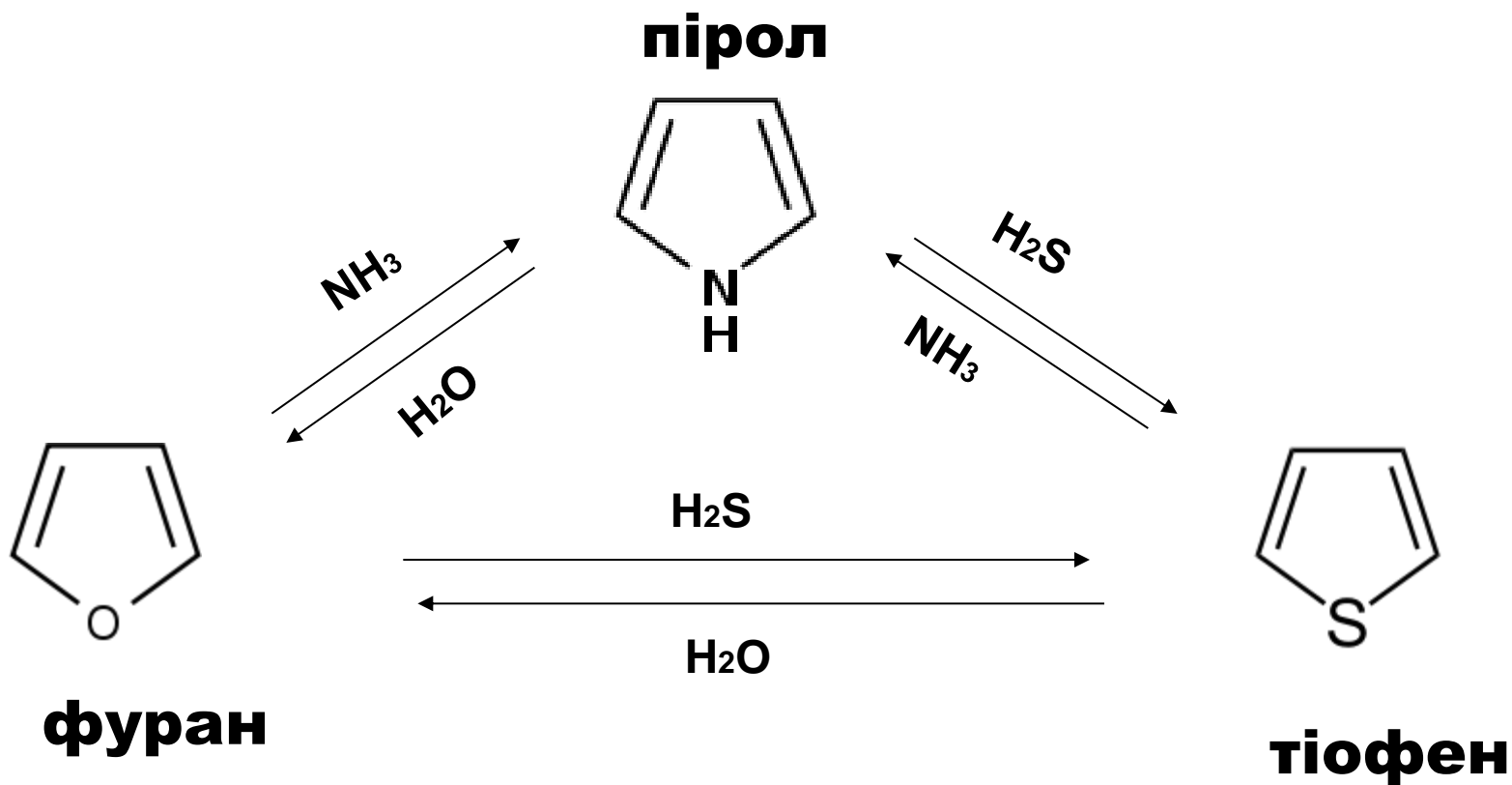


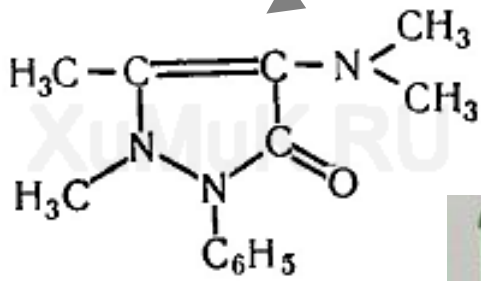
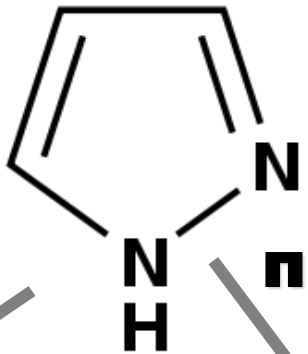
2. Відновлення п'ятичленних гетероциклічних сполук



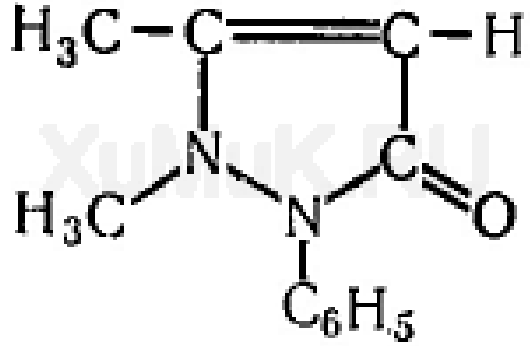


Взаємоперетворення п'ятичленних гетероциклів з одним гетероатомом



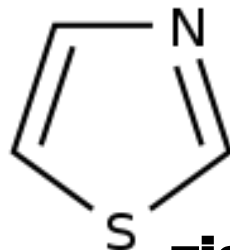


амідопірин

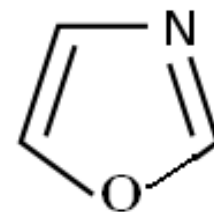
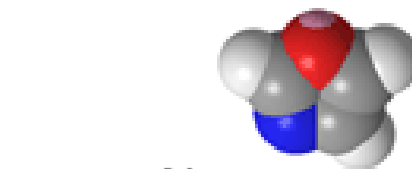


антипірин

Представники п'ятичленних гетероциклів з двома різними гетероатомами



тіазол

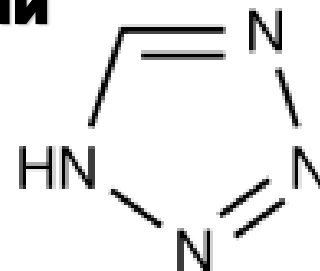


оксазол

Представники п'ятичленних гетероциклів з трьома гетероатомами

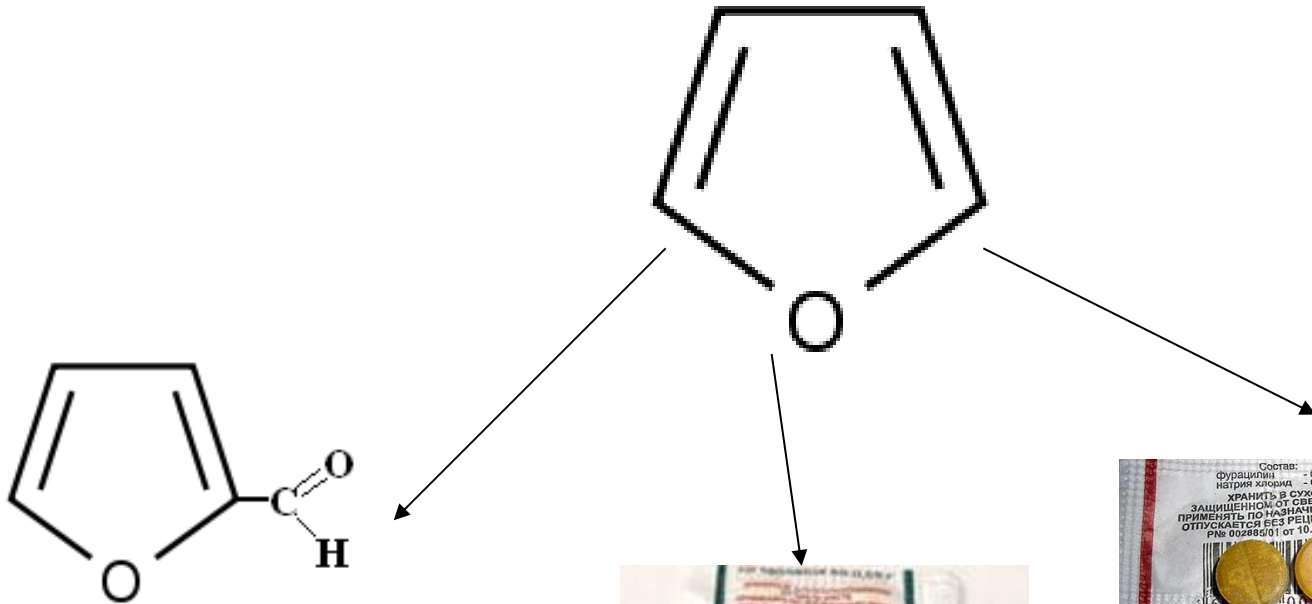


Представники п'ятичленних гетероциклів з чотирма гетероатомами

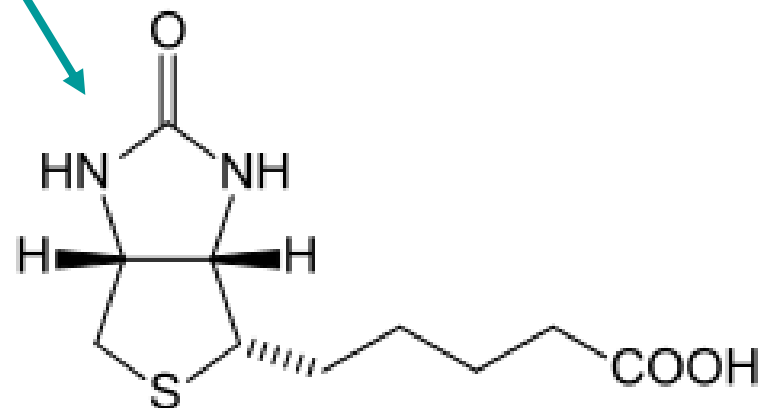
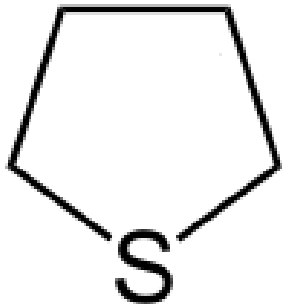
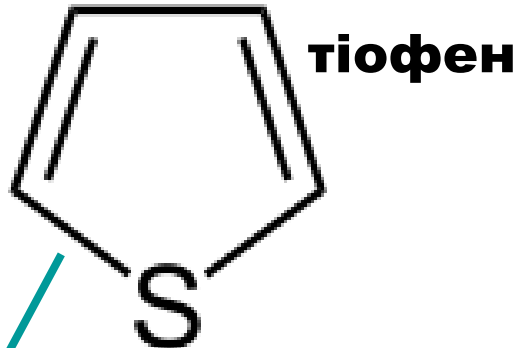


тетразол

ФУРАН ТА ЙОГО ПОХІДНІ

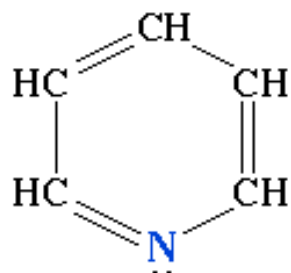


ТІОФЕН ТА ЙОГО ПОХІДНІ

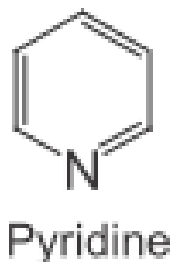


Шестичленні гетероциклічні сполуки

Група піридину



піридин



$\text{Br}_2, \text{FeBr}_3$

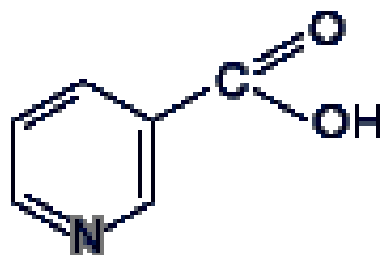
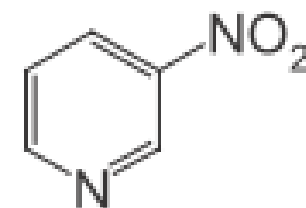
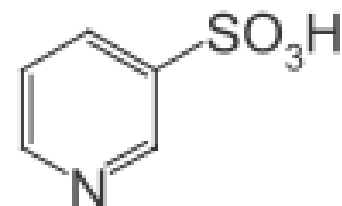
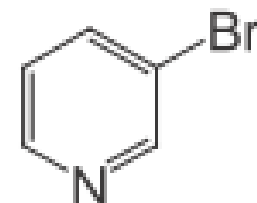
300 °C

H_2SO_4

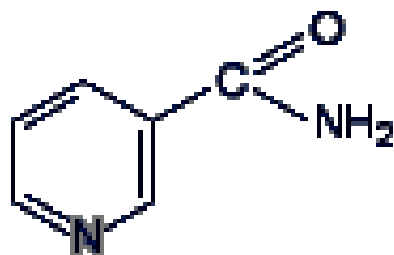
230 °C

$\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$

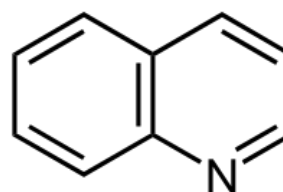
300 °C



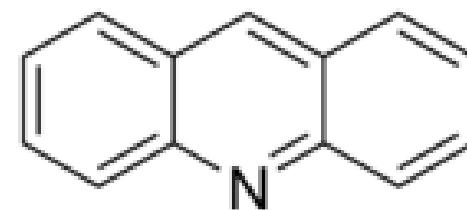
НИКОТИНОВАЯ КИСЛОТА



НИКОТИНАМИД



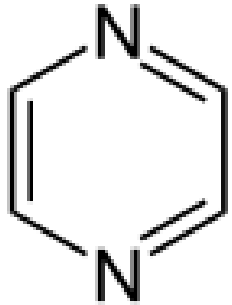
хінолін



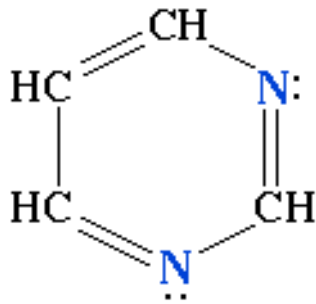
акридин

Шестичленні гетероцикли з двома гетероатомами

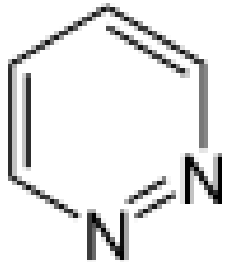
Лактим-лактамна та кето-енольна таутомерія



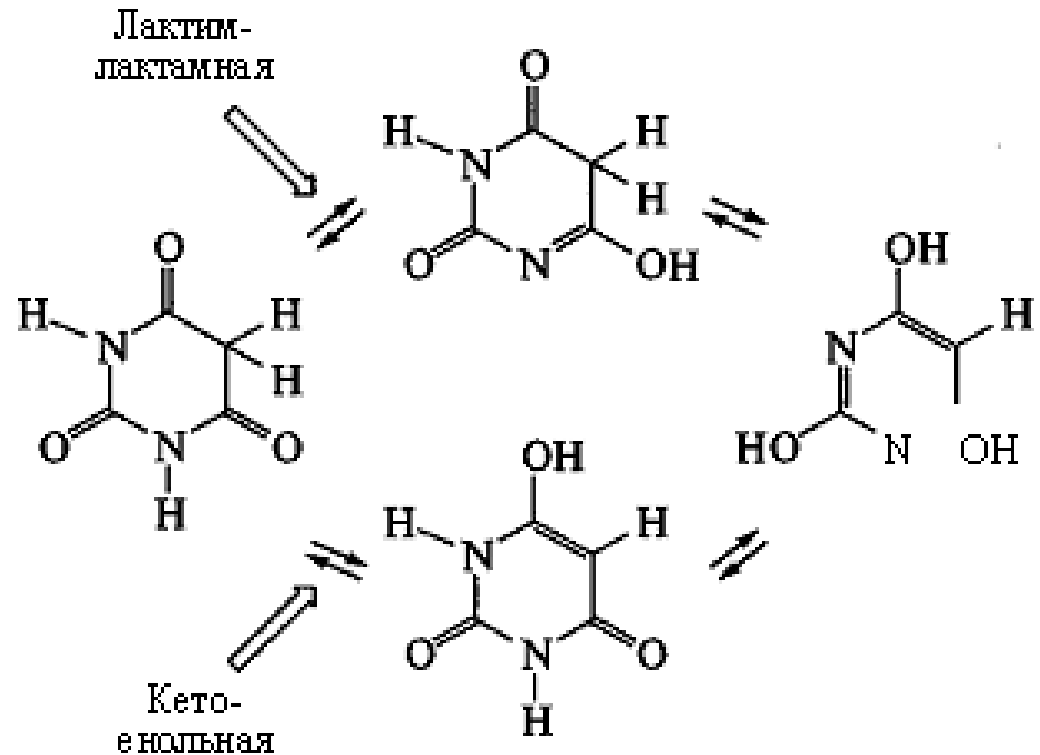
піразин



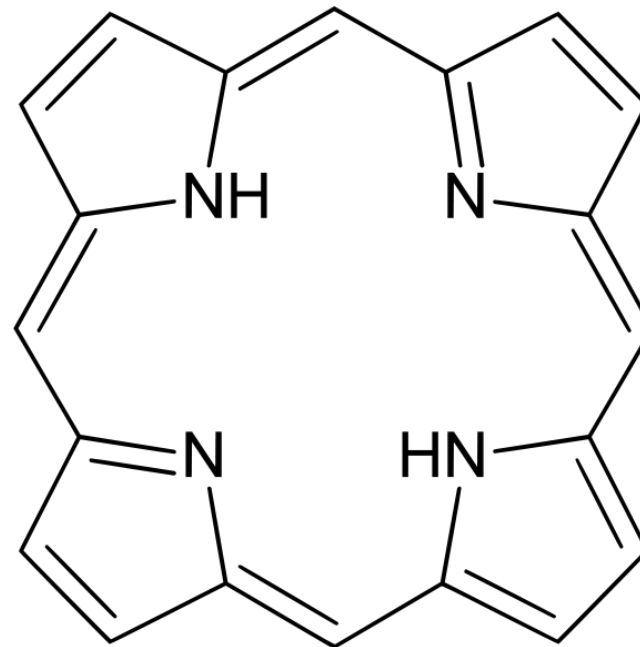
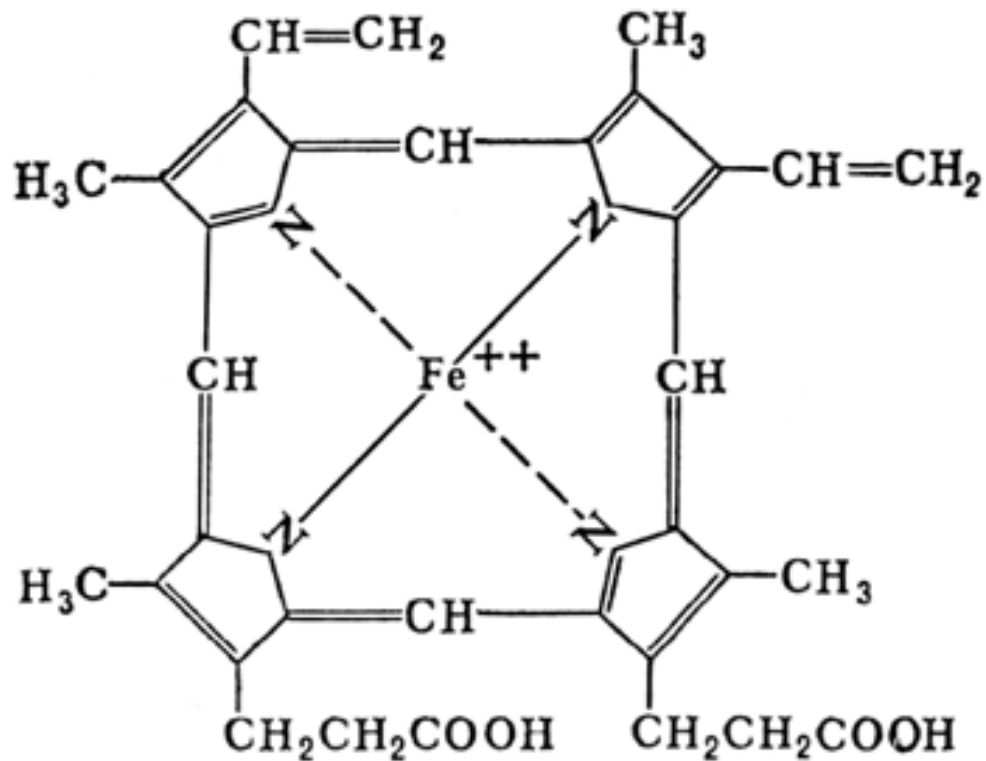
піримідин



піридазин

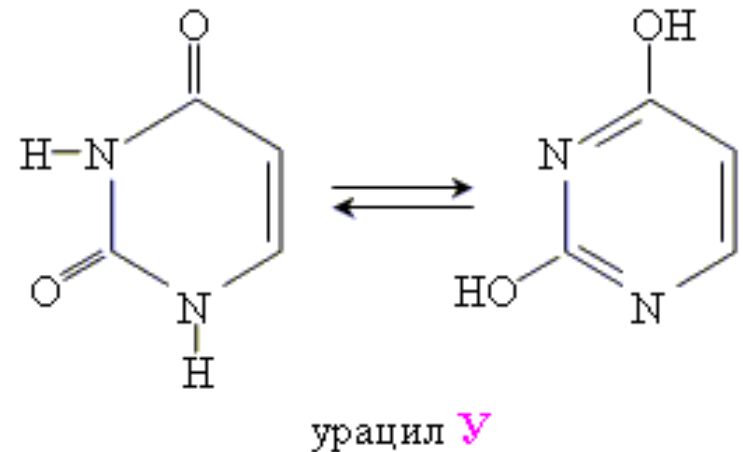
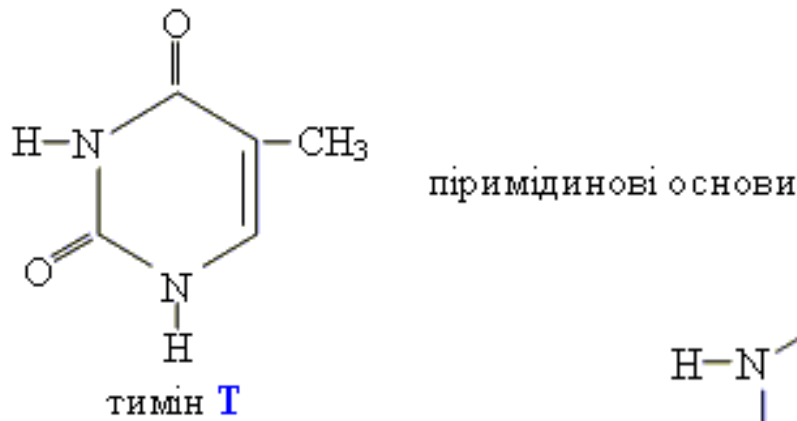
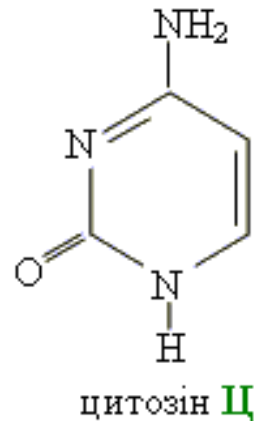
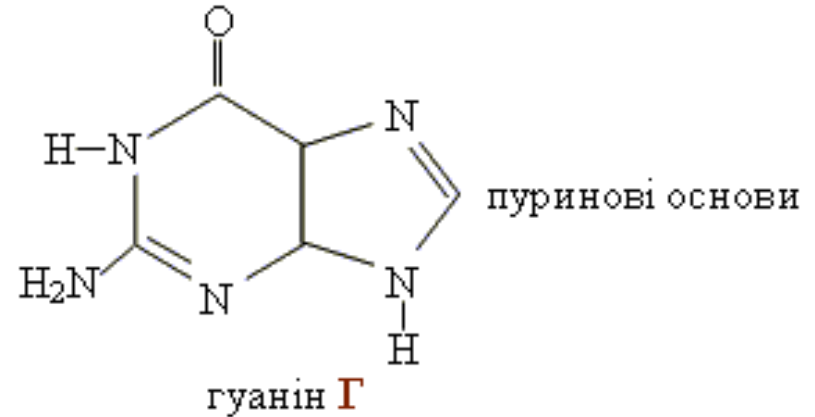


ТЕТРАПІРОЛЬНІ СПОЛУКИ

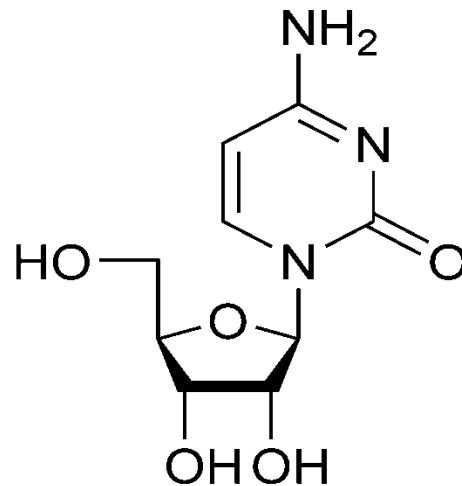
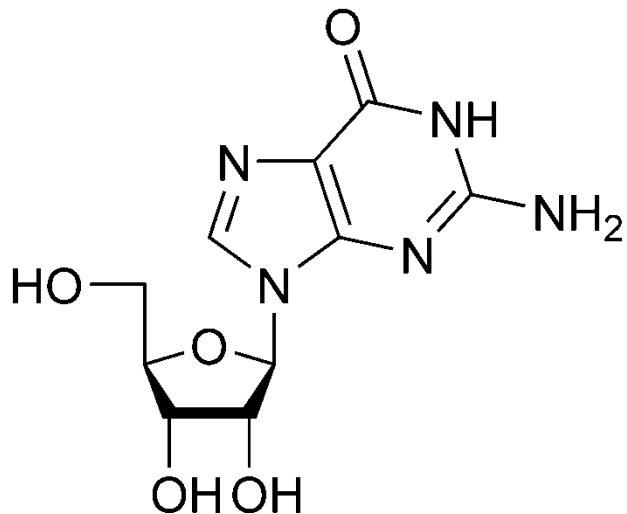


гем

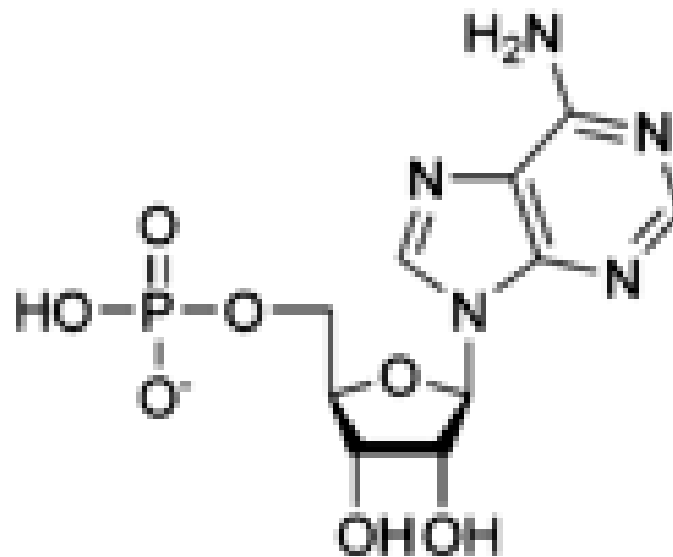
Нуклеїнові кислоти (ДНК та РНК) – це полінуклеотиди, що складаються з мономерних ланок – нуклеотидів (мононуклеотидів)



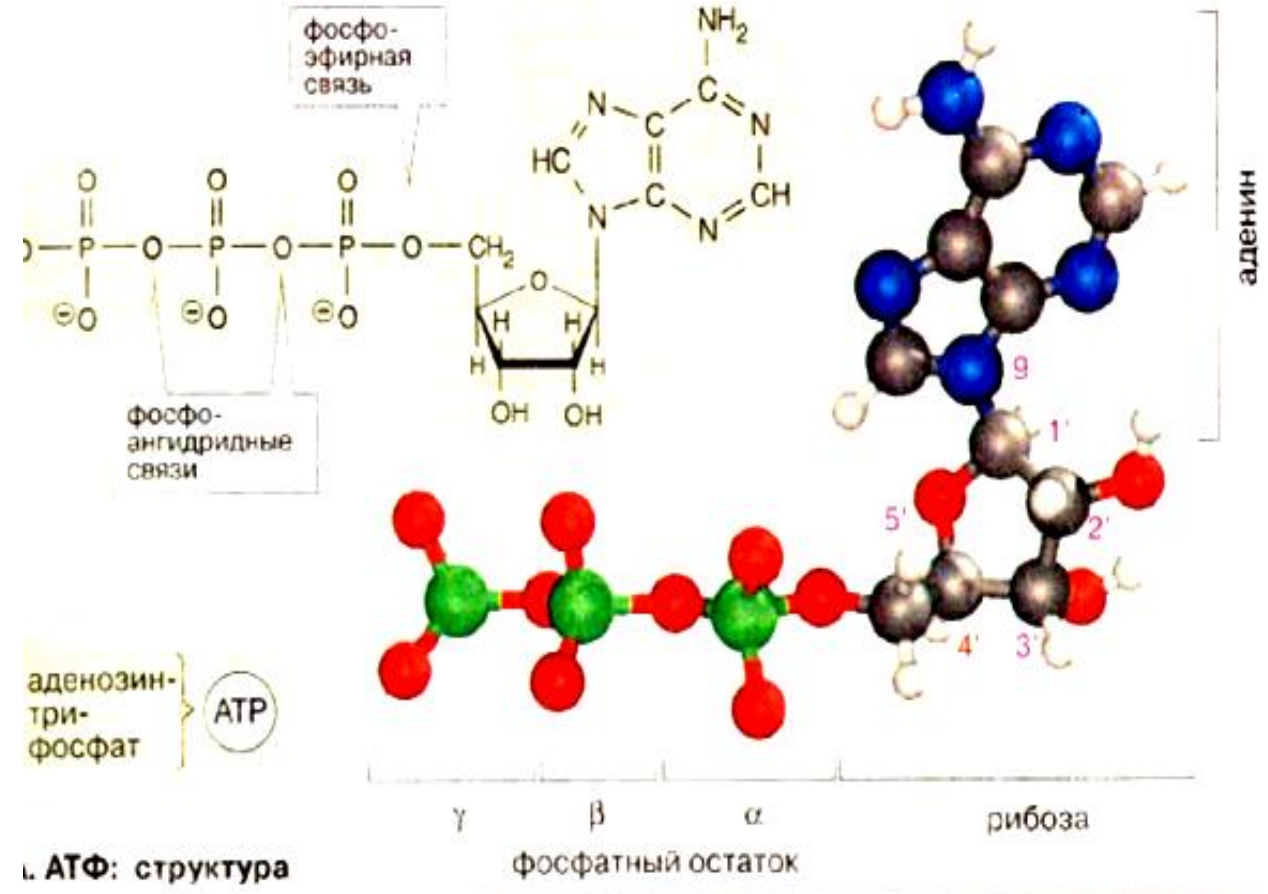
Нуклеозиди – глікозиди утворені нуклеїновими основами та вуглеводом за допомогою β -глікозидного зв'язку



Нуклеотиди – це фосфати нуклеозидів

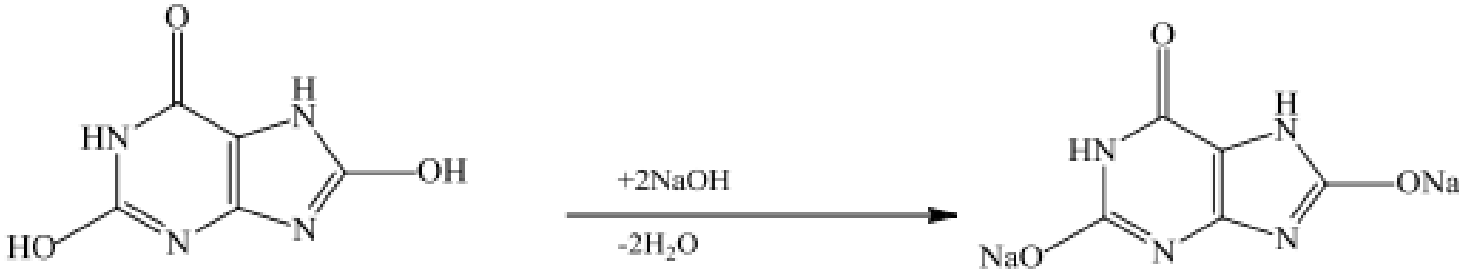


Коферменты

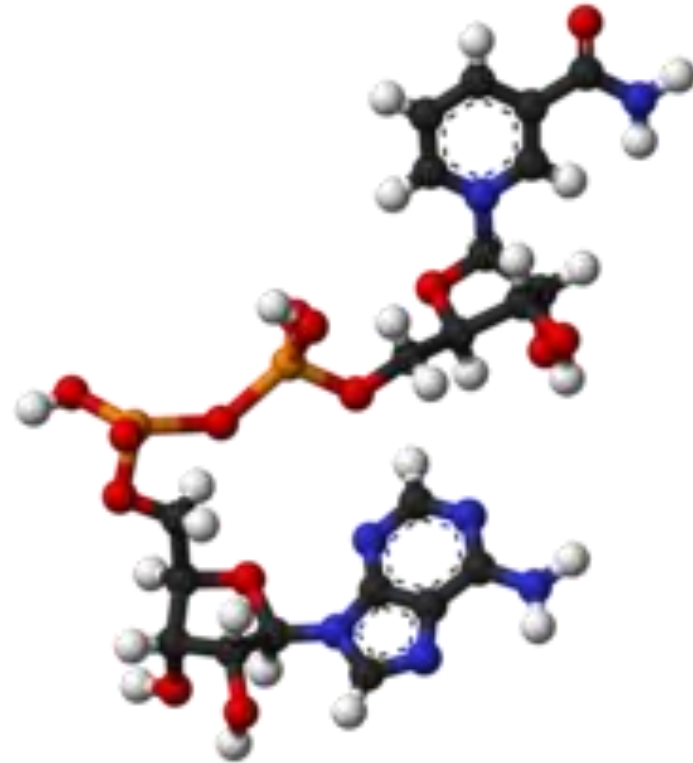
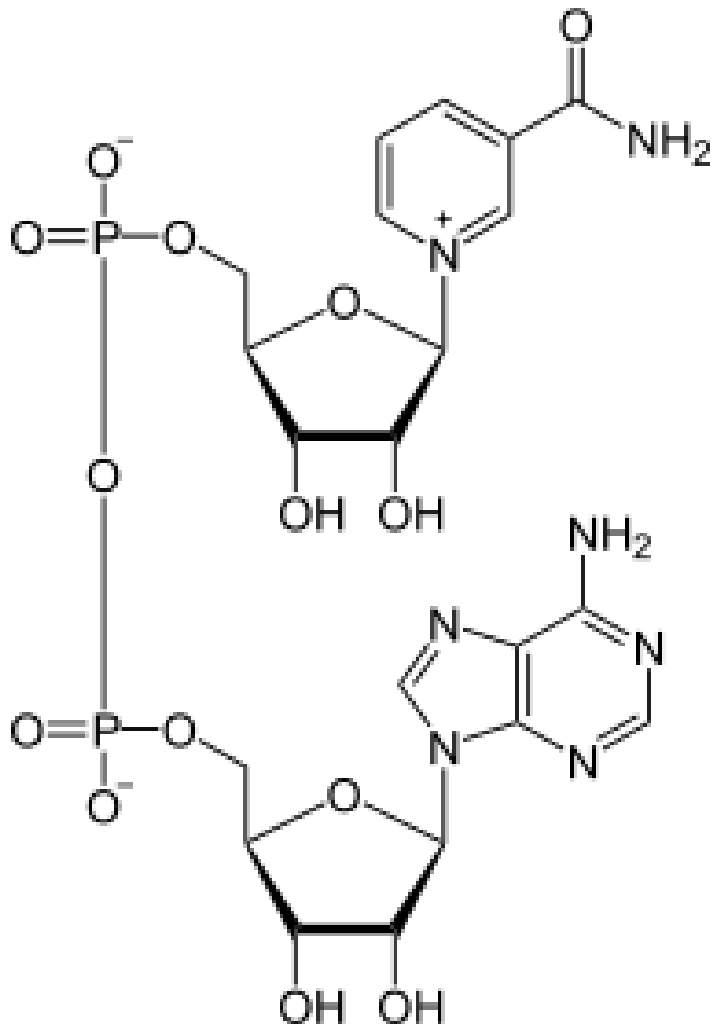


АТФ: структура

Сечова кислота



Важливі представники гетерофункціональних сполук



Нікотинамідаденіндинуклеотид (НАД)