

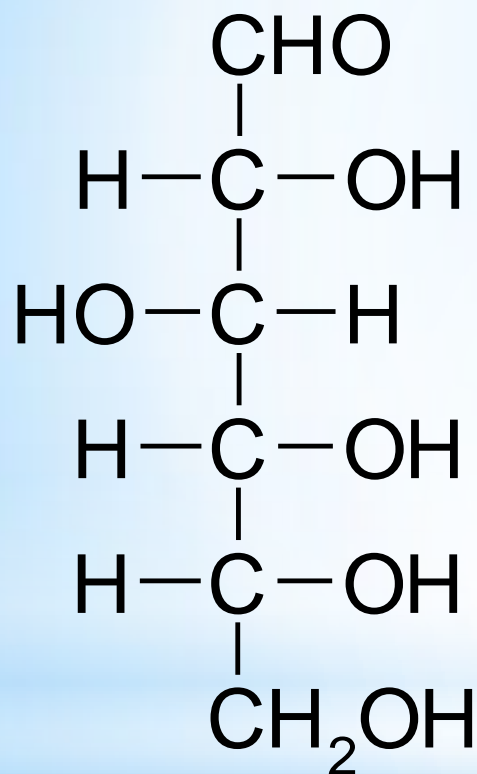
* ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Лекция 15

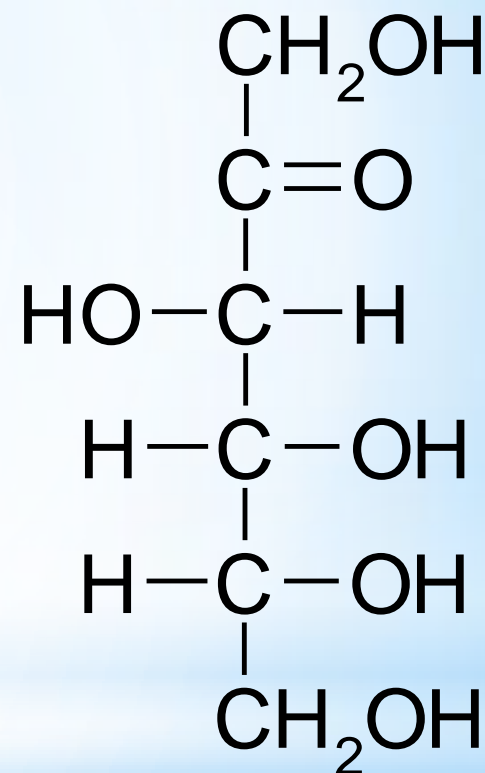
1. Углеводы

2. Моносахариды

* Углеводы - это полигидроксиальдегиды и полигидроксикетоны и их производные, например:



глюкоза
(полигидроксиальдегид)



фруктоза
(полигидроксикетон)

- * Общая формула простых моносахаридов может быть представлена как $C_n(H_2O)_m$ и поэтому ранее сахара считали гидратированными формами углерода, что объясняет этимологию слова “углевод”.
- * Молекулярная формула глюкозы $C_6H_{12}O_6$ может быть представлена как $C_6(H_2O)_6$
- * англ. **Carbohydrate** происходит от carbon (углерод) и гидрат - продукт присоединения воды - от греческого υδωρ - вода

* Классификация углеводов

- * Моносахариды (простые сахара, например, глюкоза)
- * Олигосахариды (углеводы, содержащие 2-10 остатков моносахаридов, например сахароза).
- * Полисахариды (углеводы, содержащие более 10 остатков моносахаридов, но обычно - тысячи и миллионы).

* 1. Моносахариды

* Моносахариды - простейшие углеводы, не гидролизующиеся на более простые углеводы (греч. *μονος* - один)

* 1.1. Классификация моносахаридов

* а) по числу атомов углерода в молекуле

* Триозы, тетрозы, пентозы, гексозы, гептозы, октозы, нонозы, декозы.

* б) по функциональной группе

* Альдозы - содержат альдегидную группу

* Кетозы - содержат кетонную группу.

* Используется также совмещённая классификация, например:

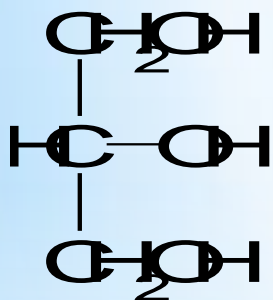
альдопентоза - альдоза и пентоза (напр. рибоза)

кетогексоза - кетоза и гексоза (напр. фруктоза)

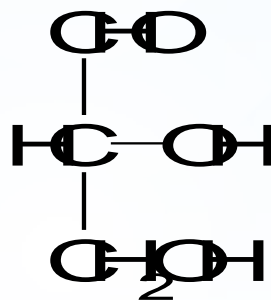
* 1.2. Номенклатура

* название D-глюкозы по номенклатуре IUPAC :

(2R, 3S, 4R, 5R) - 2,3,4,5,6-гексагидроксигексаналь.

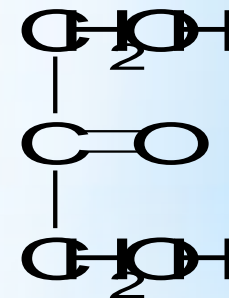


глицерин

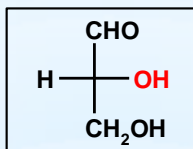


глицериновый альдегид

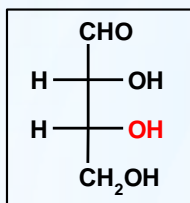
+



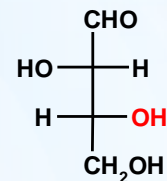
дигидроксиацетон



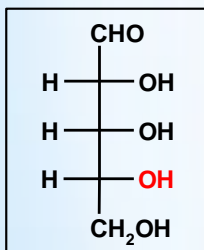
D-глицериновый альдегид



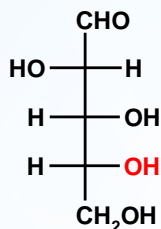
D-эритроза



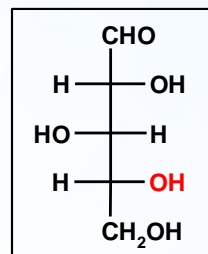
D-треоза



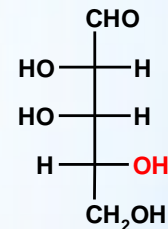
D-рибоза



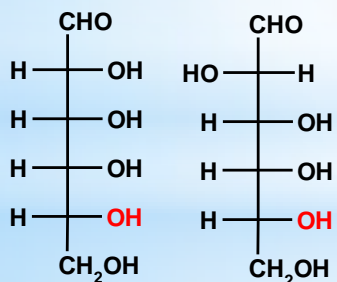
D-арабиноза



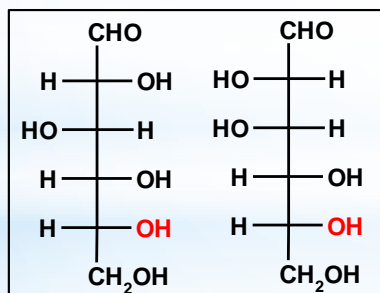
D-ксилоза



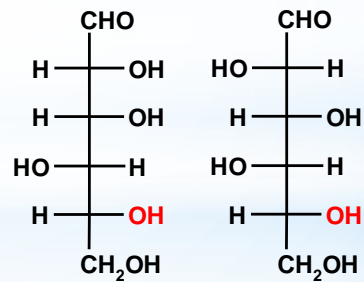
D-Ликсоза



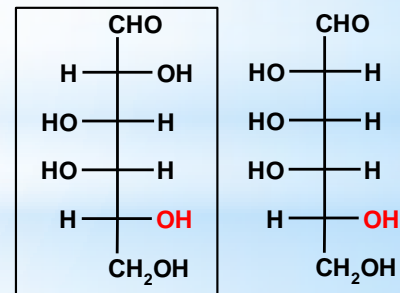
D-аллоза D-альтроза



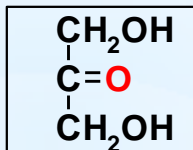
D-глюкоза D-манноза



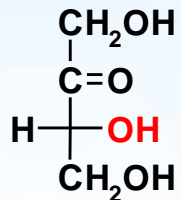
D-гулоза D-идоза



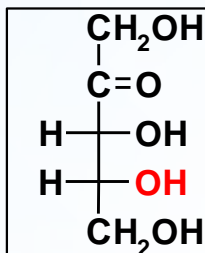
D-галактоза D-галола



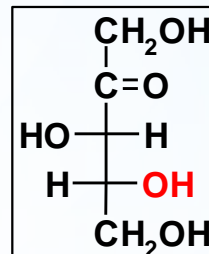
дигидроксиацетон



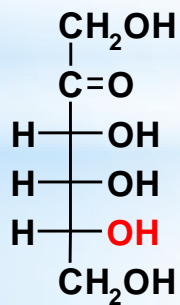
D-эритрулоза



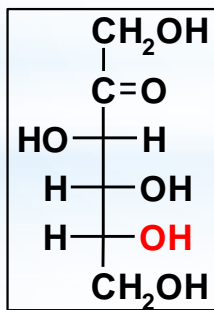
D-рибулоза



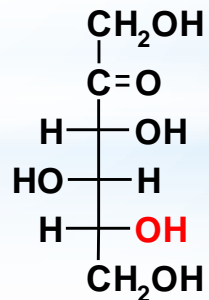
D-ксилулоза



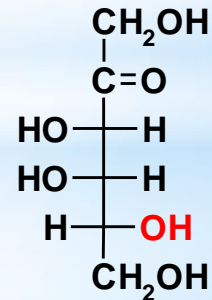
D-псикоза



D-фруктоза



D-сорбоза



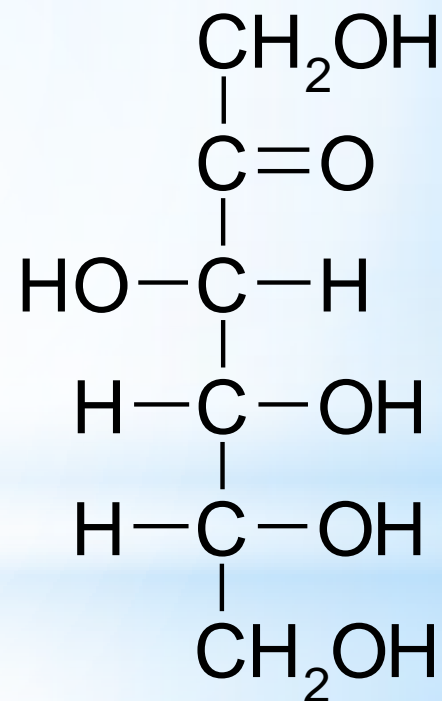
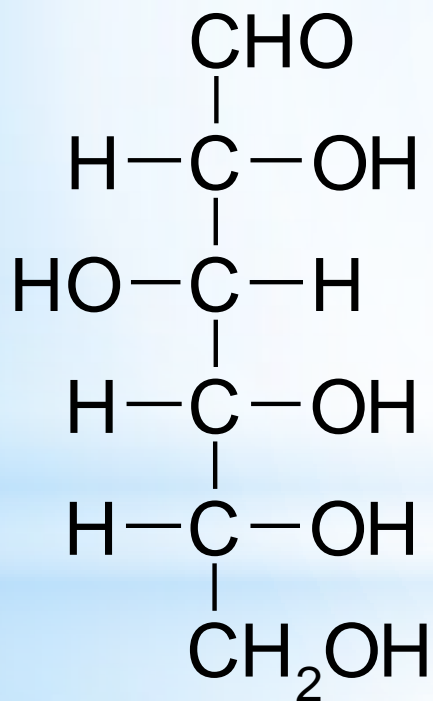
D-тагатоза

* 1.3. Изомерия

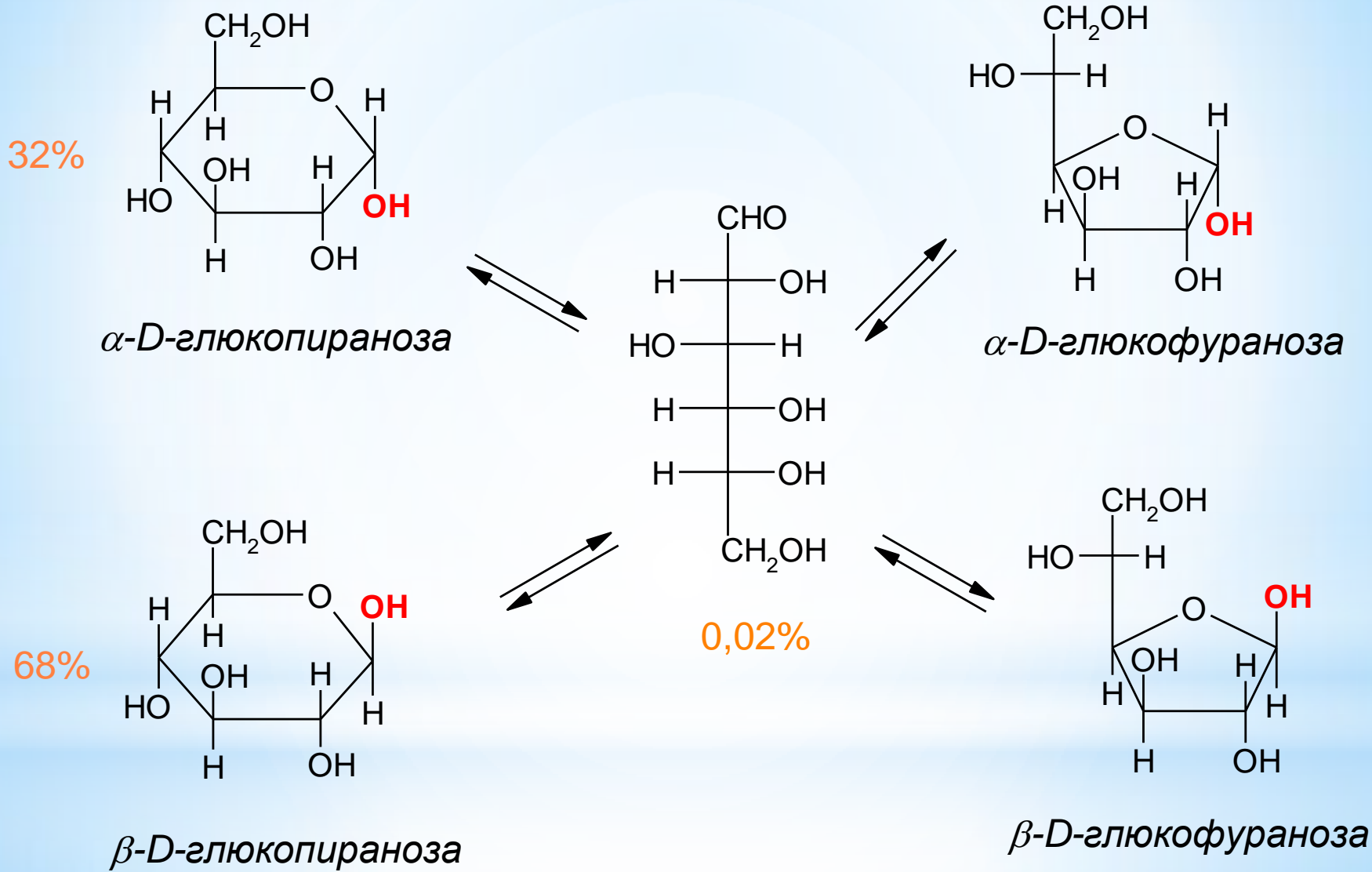
* 1.3.1. Структурная изомерия

* альдозы изомерны кетозам - глюкоза является изомером фруктозы

*

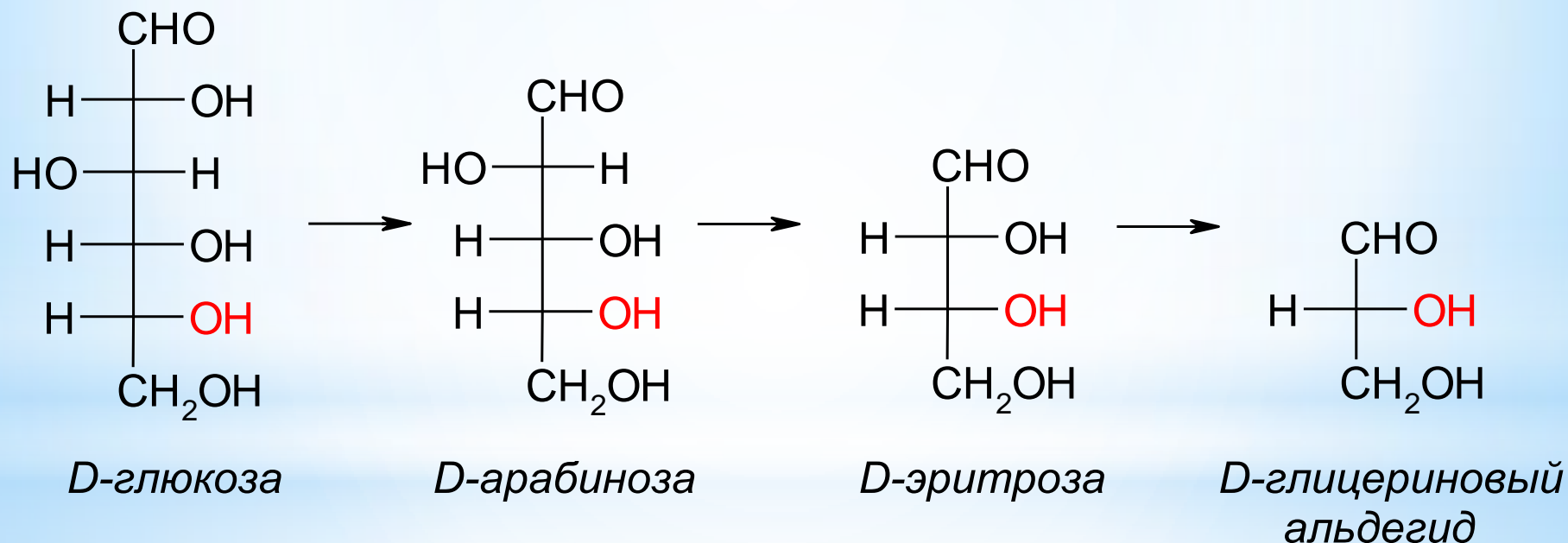


* Кольчато-цепная таутомерия

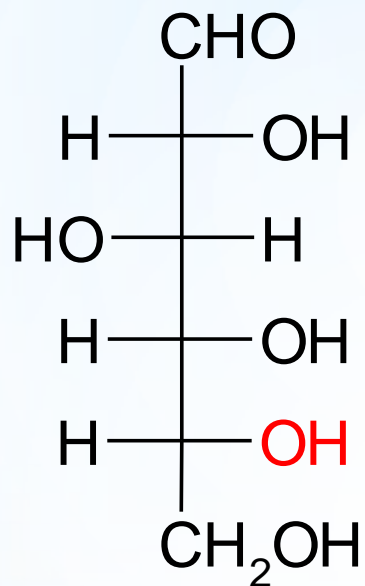


* 1.3.2. Стереоизомерия

* Принадлежность к D- или L-ряду у моносахаридов определяется не по первому асимметрическому атому, а по последнему

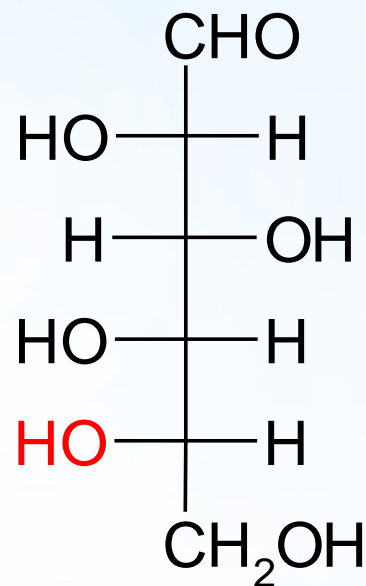


*Энантиомерия



D-глюкоза

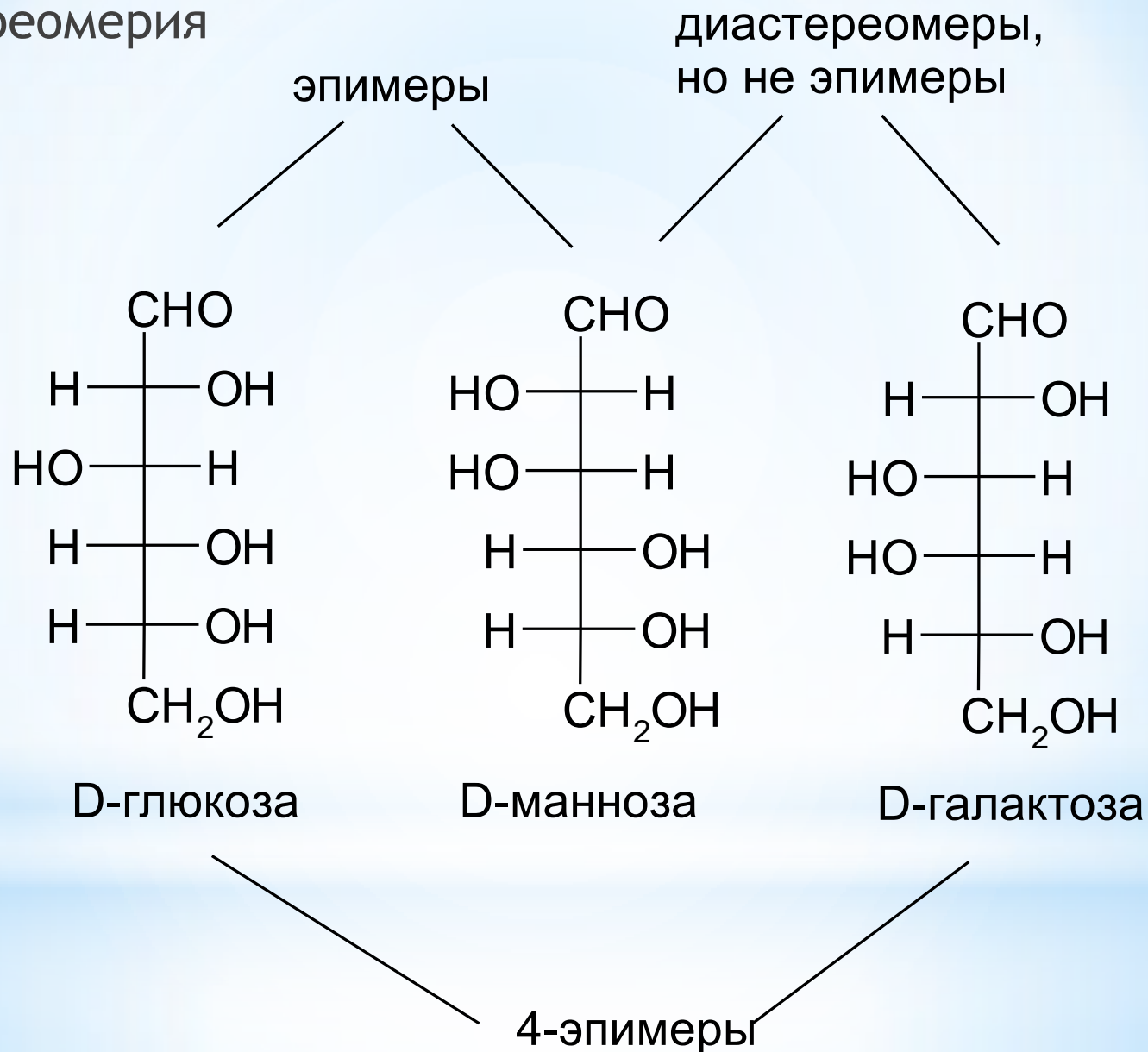
$$[\alpha] = +52.5^\circ$$



L-глюкоза

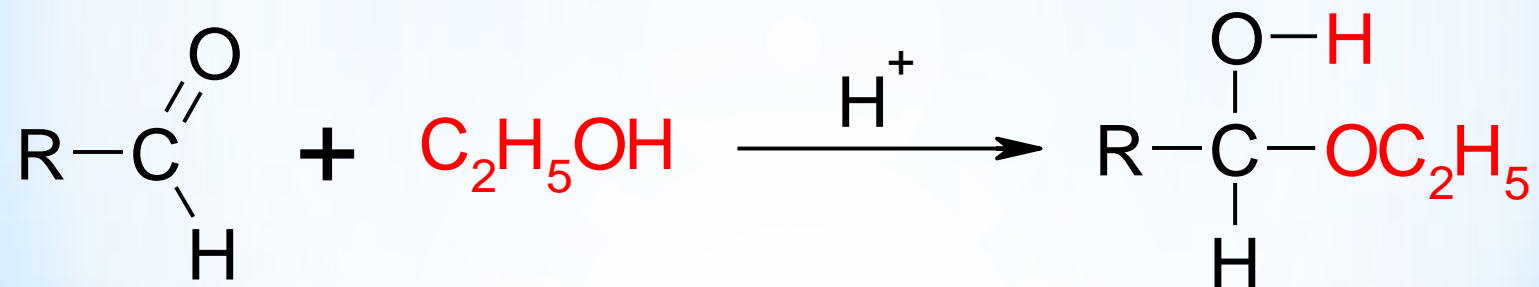
$$-52.5^\circ$$

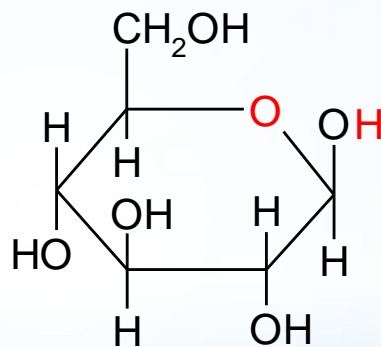
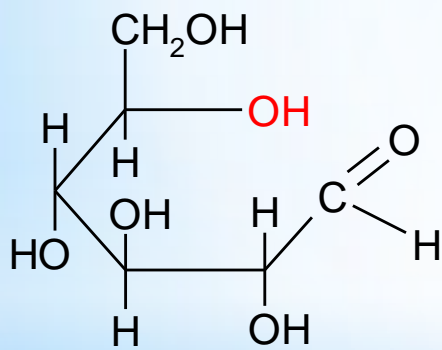
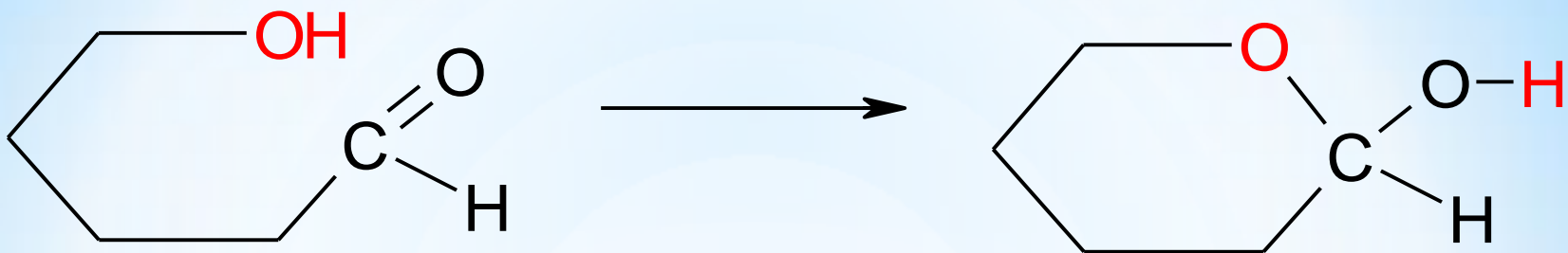
* Диастереомерия



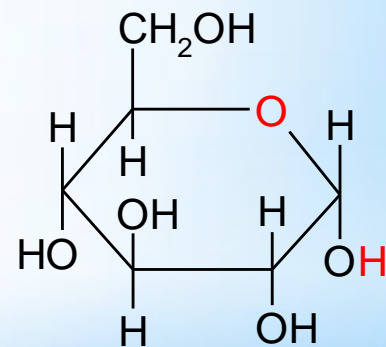
* 1.4. Циклические формы моносахаридов

* 1.4.1. Образование циклических полуацеталей





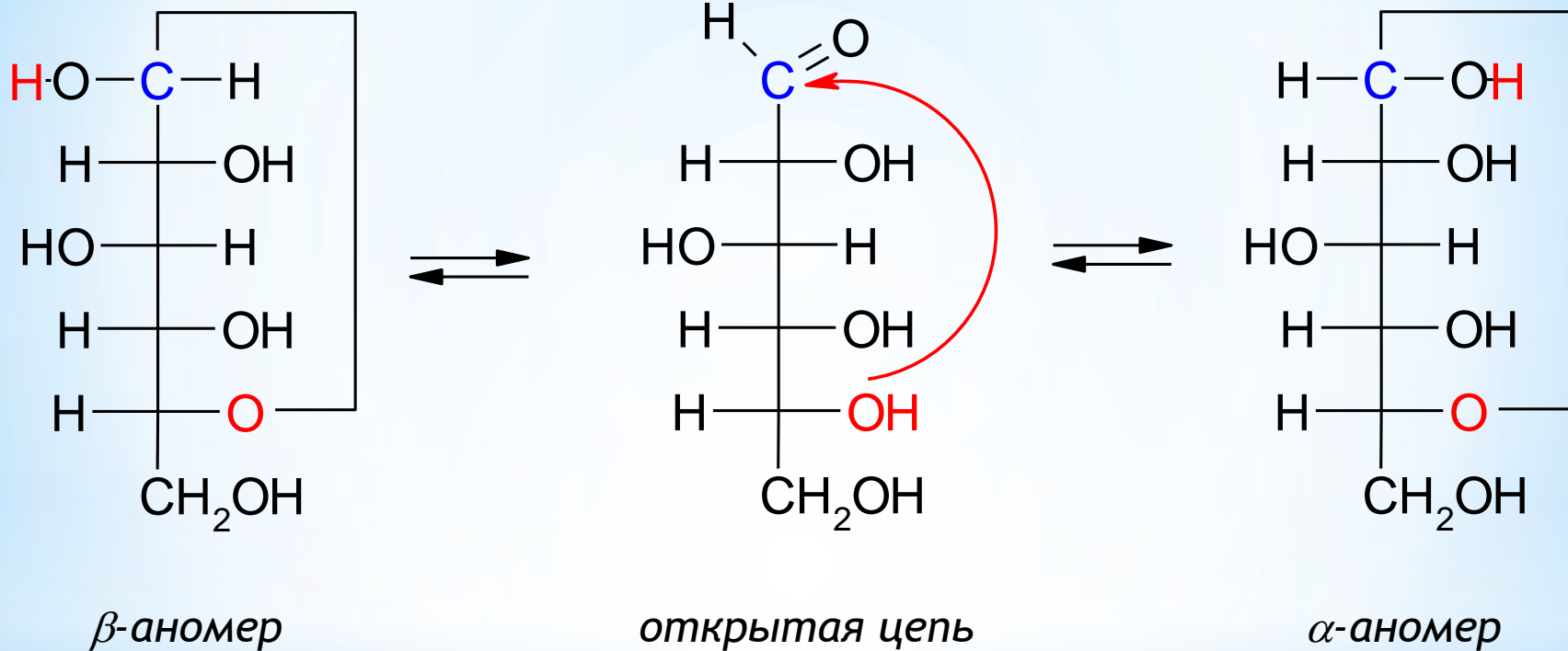
или



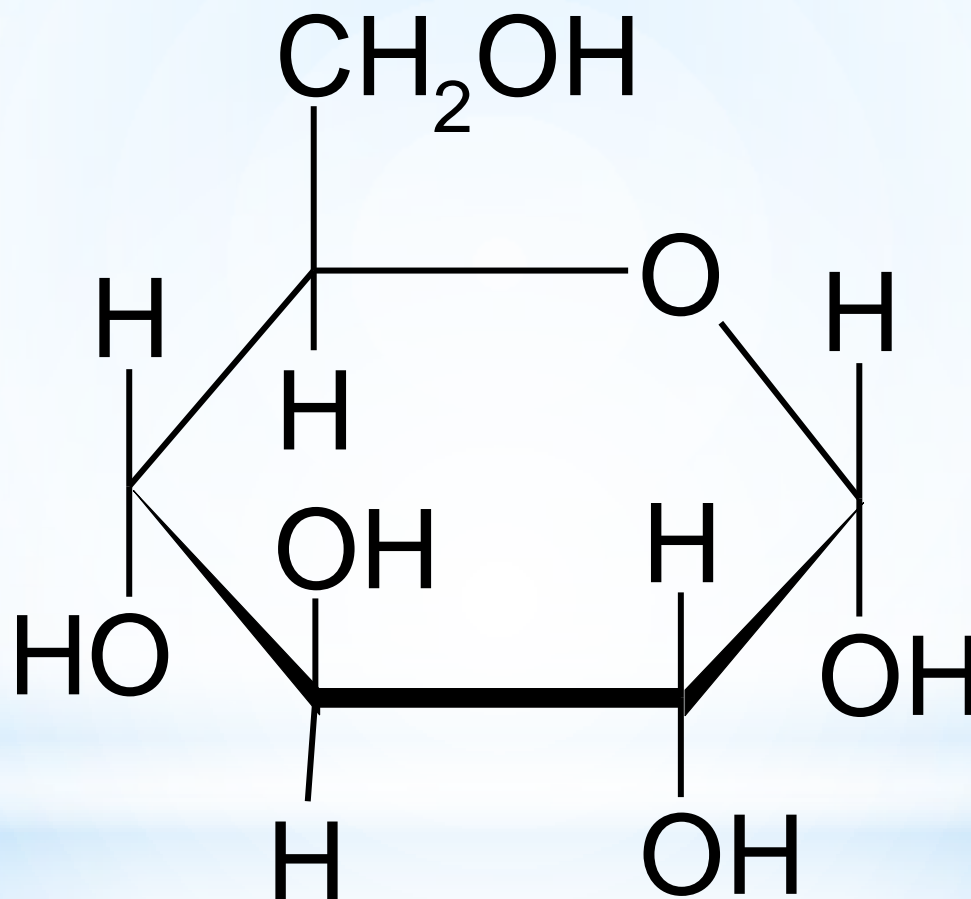
β-аномер

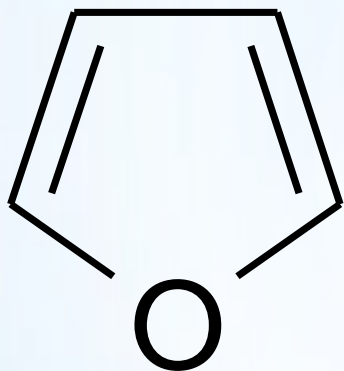
α-аномер

* 1.4.2. Аномеры

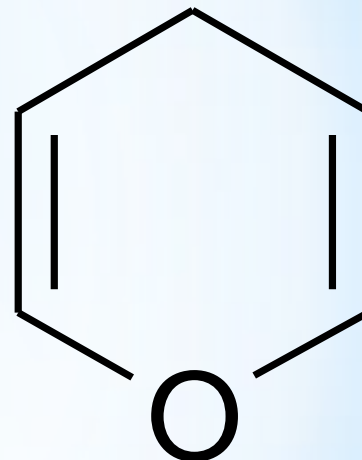


* 1.4.3. перспективные формулы Хэуорса

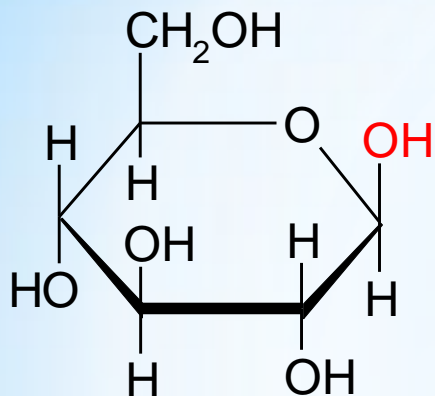




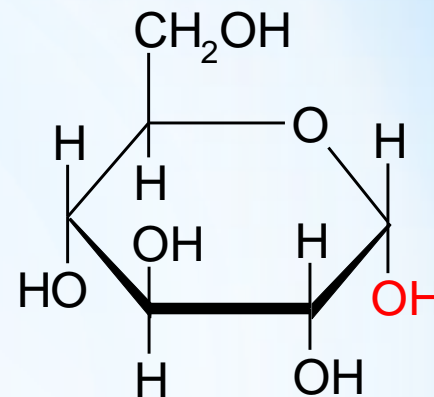
фуран



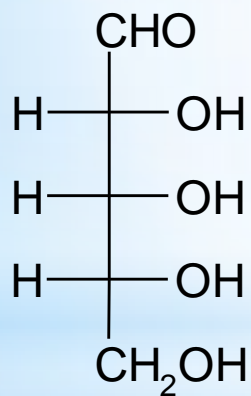
пиран



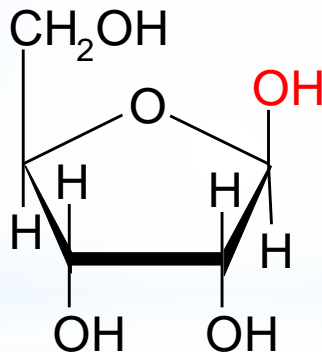
β -D-глюкопираноза



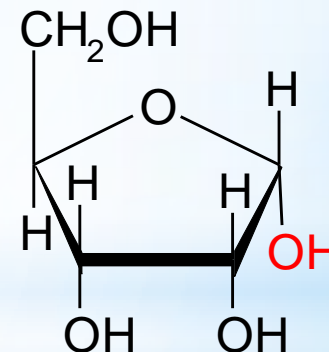
α -D-глюкопираноза



рибоза

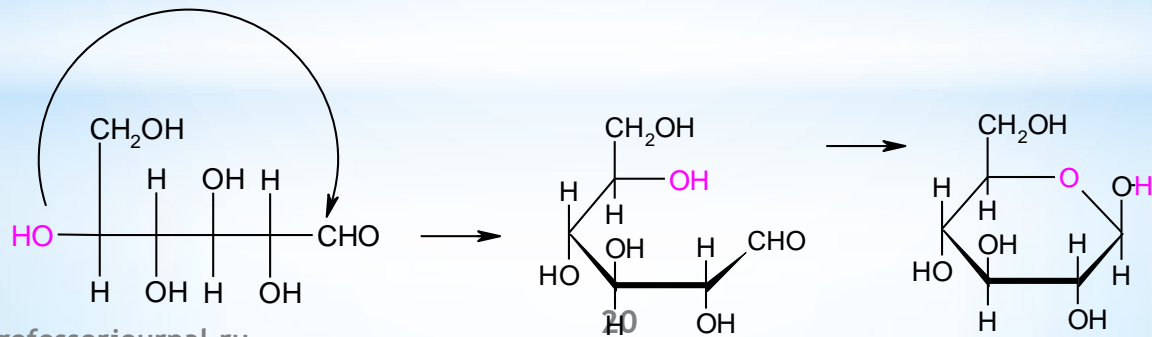
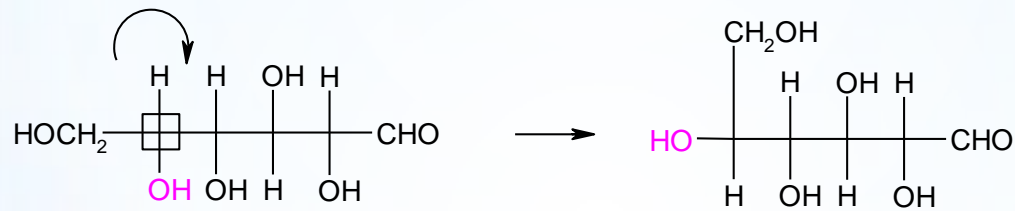
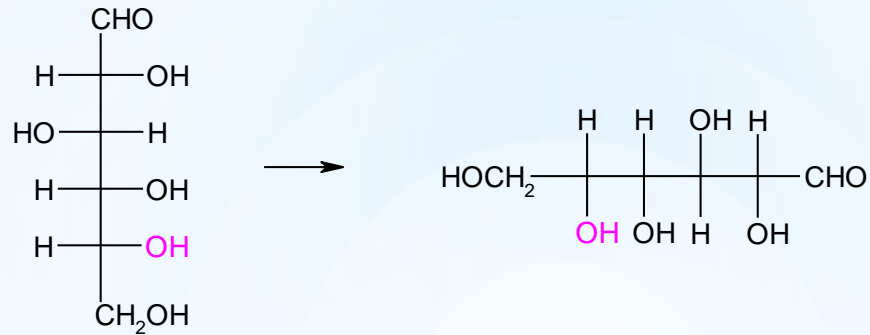


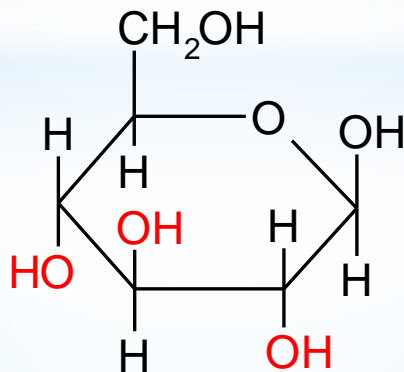
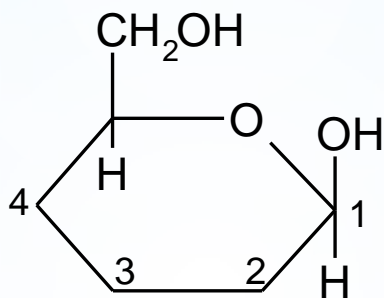
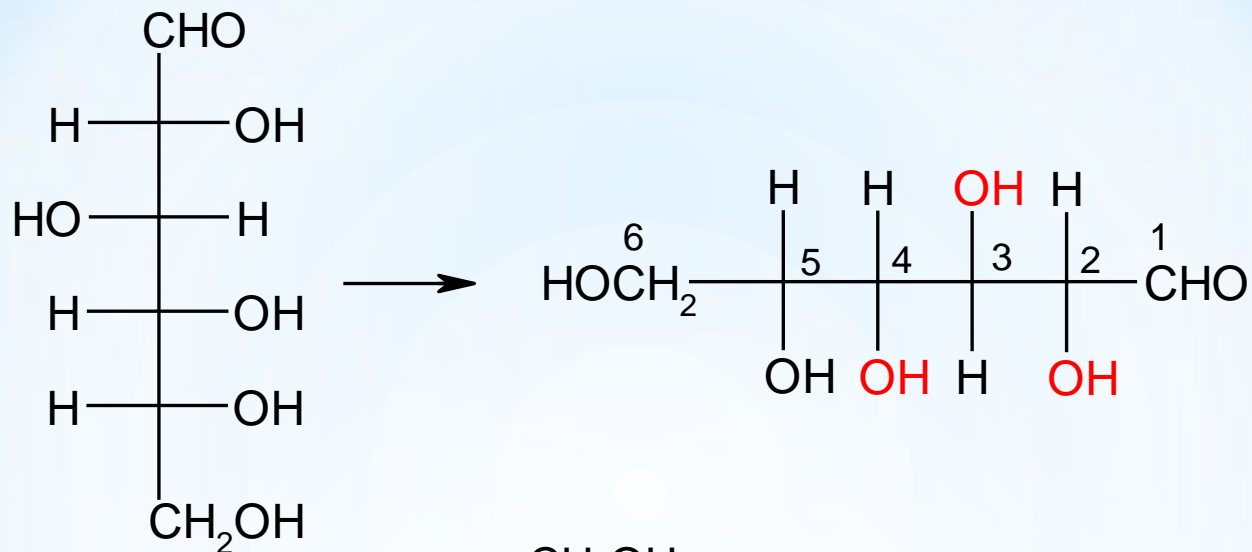
β -D-рибофураноза



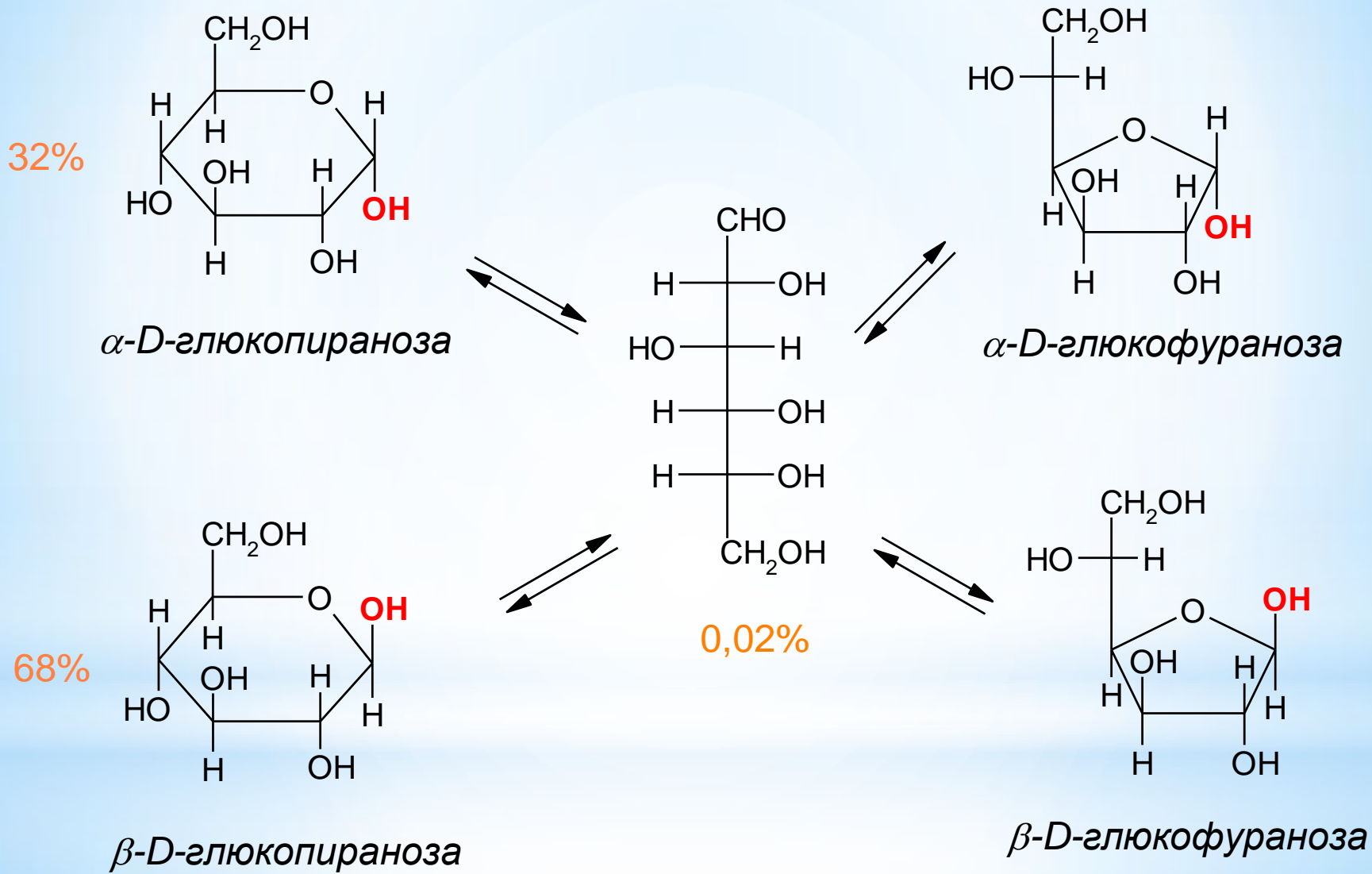
α -D-рибофураноза

* Как перейти от линейной структуры к циклической?



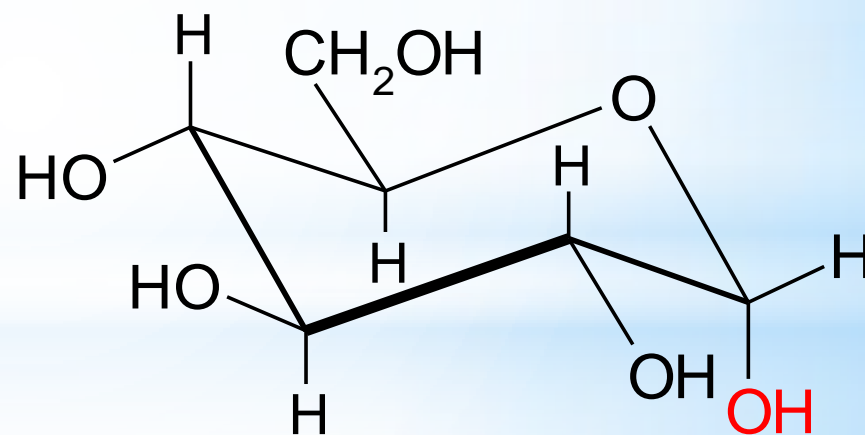
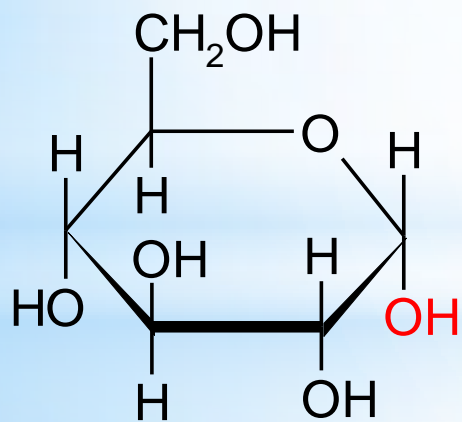
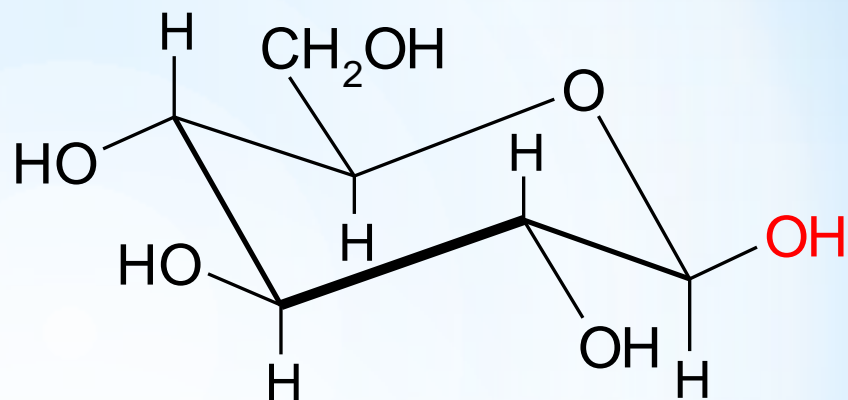
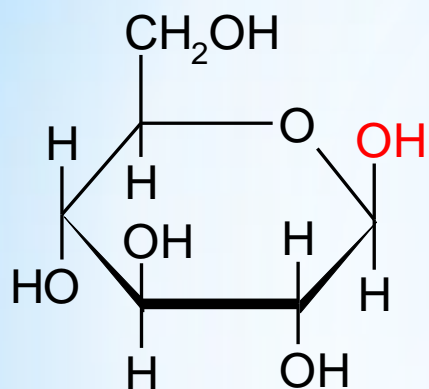


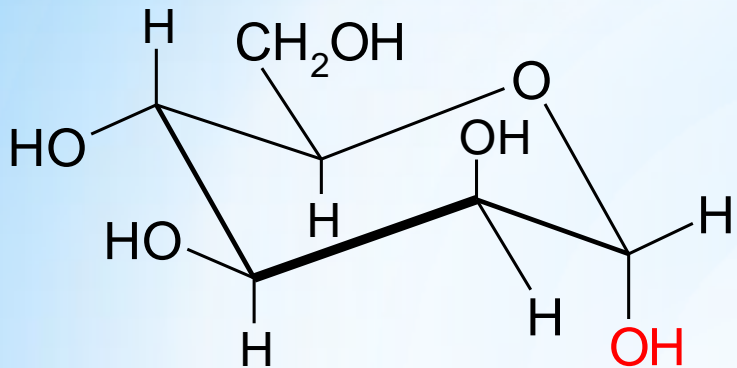
* 1.4.4. Кольчато-цепная таутомерия. Мутаротация.



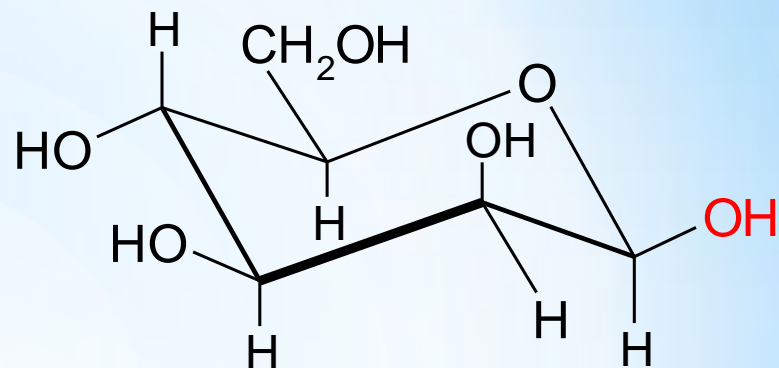
- * Кольчато-цепная таутомерия сопровождается закономерным явлением - мутаротацией.
- * Мутаротация (лат. mutare - изменять, rotatio - вращение) в данном случае это изменение вращения плоскости поляризации света свежеприготовленными растворами разных аномеров.
- * Например, α -D-глюкопираноза имеет удельное вращение $[\alpha] = +112^\circ$, а β -D-глюкопираноза имеет $[\alpha] = +19^\circ$. При стоянии свежеприготовленных растворов каждого из аномеров удельное вращение изменяется и достигает значения $+52,5^\circ$, соответствующего равновесию.

* 1.4.5. Конформации молекул моносахаридов

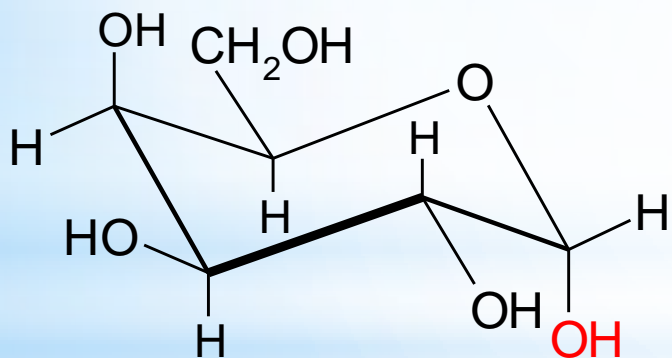




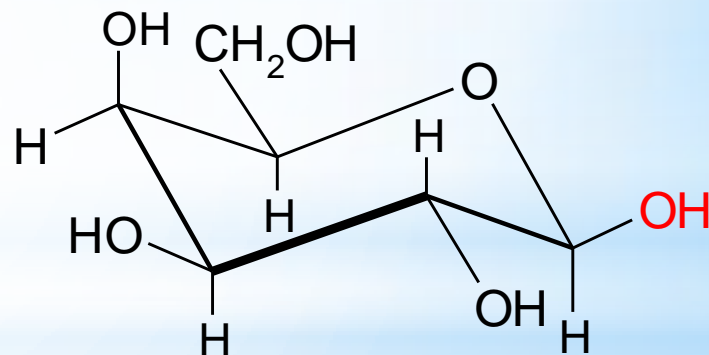
α -D-маннопираноза



β -D-маннопираноза



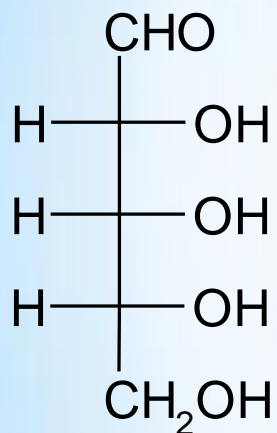
α -D-галактопираноза



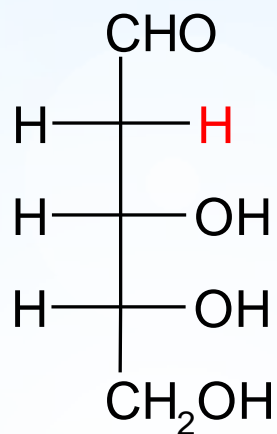
β -D-галактопираноза

* 1.5. Производные моносахаридов

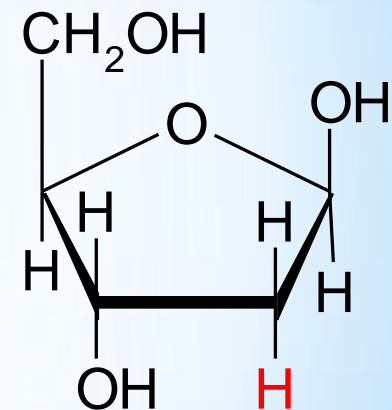
* 1.5.1. Дезоксисахара



рибоза

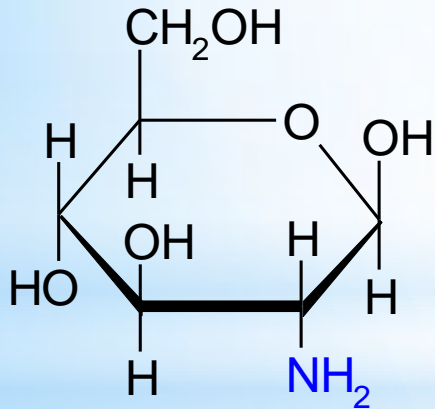
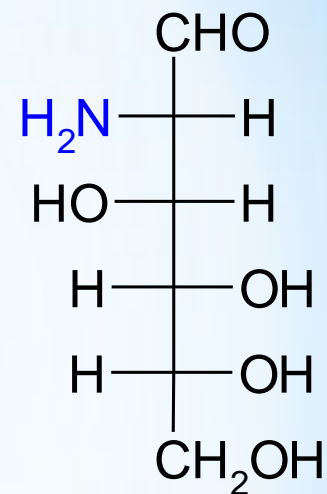
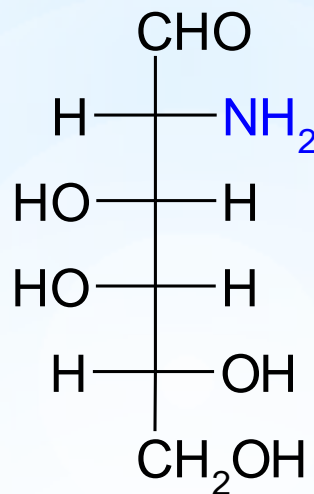
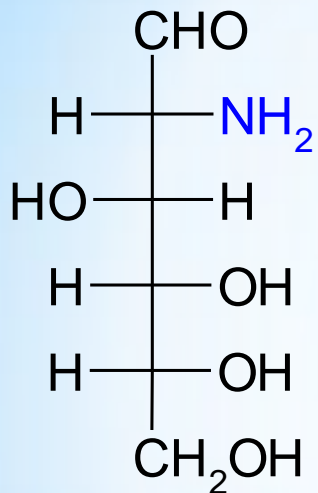


2-дезокси-D-рибоза

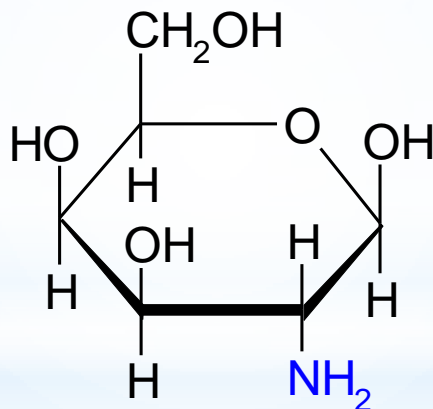


β-2-дезокси-D-рибофураноза

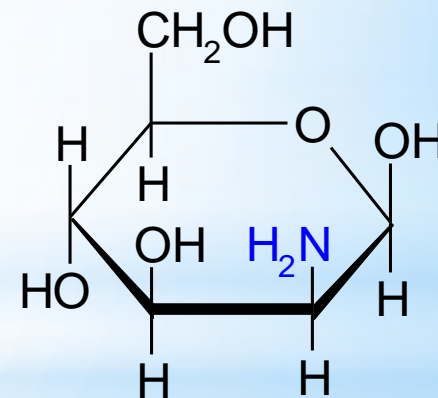
* 1.5.2. Аминосахара



D-глюкозамин



D-галактозамин



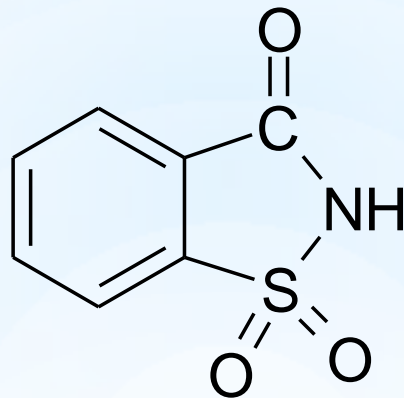
D-маннозамин

* 1.6. Физические свойства

- * Моносахариды представляют собой бесцветные кристаллические вещества очень хорошо растворимые в воде. Моносахариды трудно растворяются в спирте, очень плохо в гидрофобных растворителях.
- * Концентрированные растворы сахаров в воде называются сиропами.

- * 1.7. Биологические свойства и значение
- * 1.7.1 Метаболическое значение и энергетическая функция
- * 1.7.2. Структурная функция
- * 1.7.3. Сладкий вкус

Вещество	Относительная сладость
Фруктоза	173
Сахароза*	100
Глюкоза	74
Глицерин**	48
Мальтоза*	32
Галактоза	32
Лактоза*	16



Сахарин (E954) , 500 раз

Этоксифенилмочевина (дульцин), 200 раз

Цикламаты (циклогексилсульфаматы) (E952) , 30-50 раз

Ацесульфам (E950) , 200 раз

Аспартам (метилловый эфир L-аспартил-L-фенилаланина, E951), 200 раз

Метилфенхилловый эфир L-аспартиламиномалоновой кислоты, 33000 раз

Сукроновая кислота, 200000 раз.

белок монеллин из тропического растения *Dioscoreophyllum cumminsii* в 3000 раз слаще



[http://www.medicinalplantsinnigeria.com/gallery_d/slides/Dioscoreophyllumcumminsii\(inunurin\).html](http://www.medicinalplantsinnigeria.com/gallery_d/slides/Dioscoreophyllumcumminsii(inunurin).html)

* белок тауматин (E957) из тропического растения *Thaumatococcus daniellii* слаще сахара в 750-1000 раз, а его комплекс с ионами алюминия - талин - уже в 35000 раз слаще сахарозы



<http://www.gazetaonline.net/2011/substanca-me-e-embel-thaumatococcus-danielli.html>

* Белок миракулин из *Synsepalum dulcificum* не обладает сладким вкусом, но способен изменять вкус кислых продуктов на сладкий.



<http://clickablenews.ru/лимоны-сладкие-как-конфеты>



<http://clickablenews.ru/> лимоны-сладкие-как-конфеты

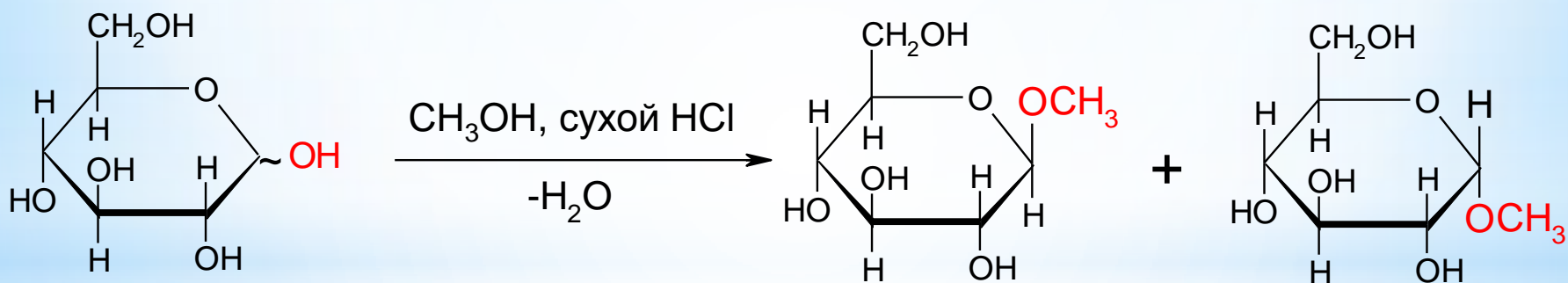
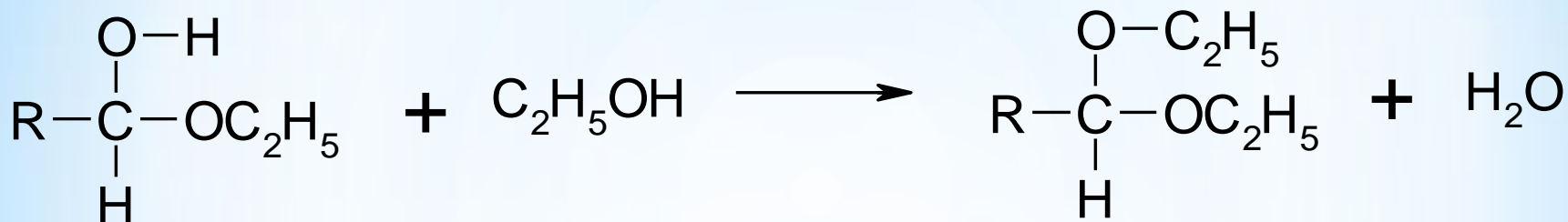
Нижник Я.П.

<http://norgchem.professorjournal.ru>



* 1.7. Химические свойства

* 1.7.1. Образование гликозидов

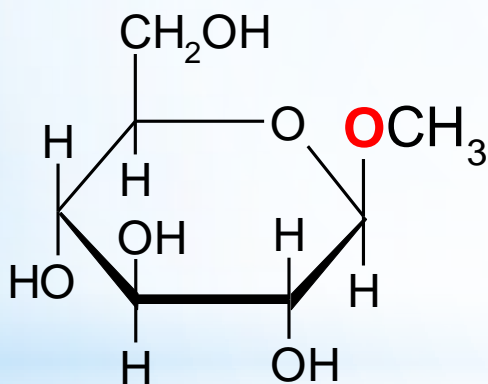
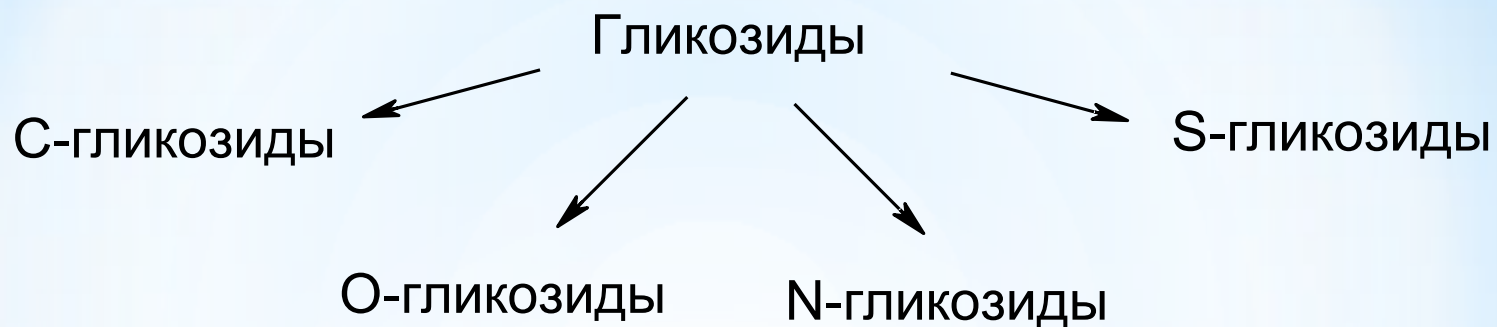


D-глюкопираноза

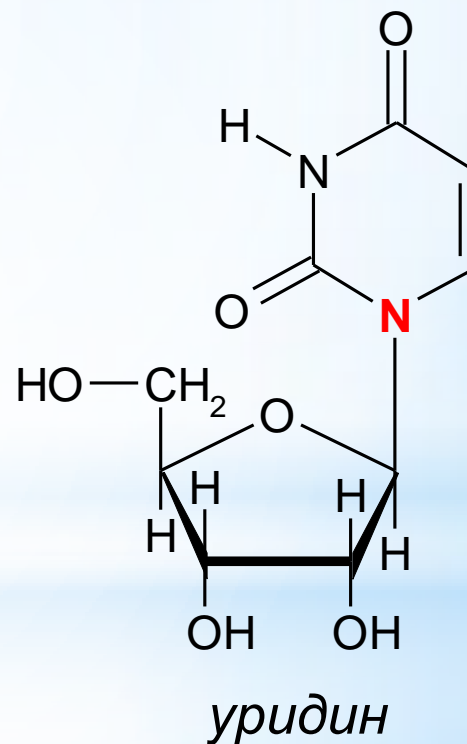
O-метил-β-D-глюко-
пиранозид

O-метил-α-D-глюко-
пиранозид

* 1.7.1.1. Классификация гликозидов



O-метил- β -D-глюкопиранозид

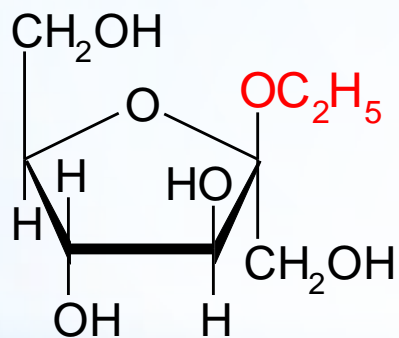


уридин

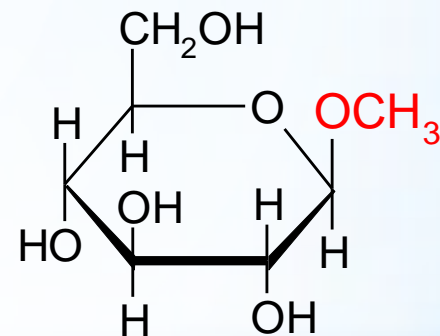
Гликозиды

фуранозиды

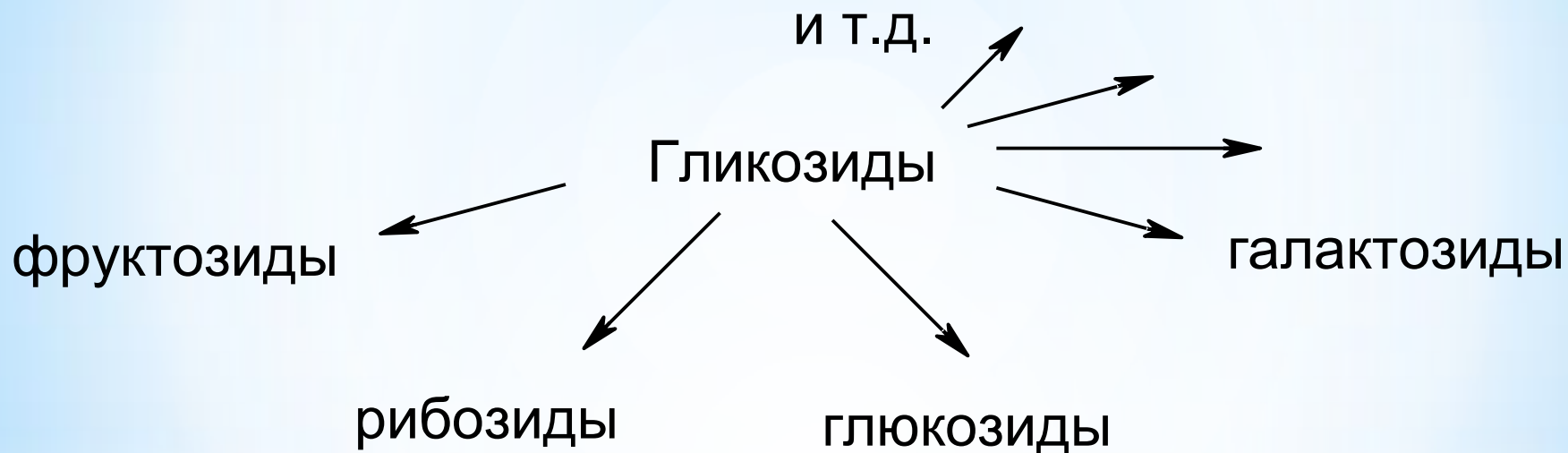
пиранозиды



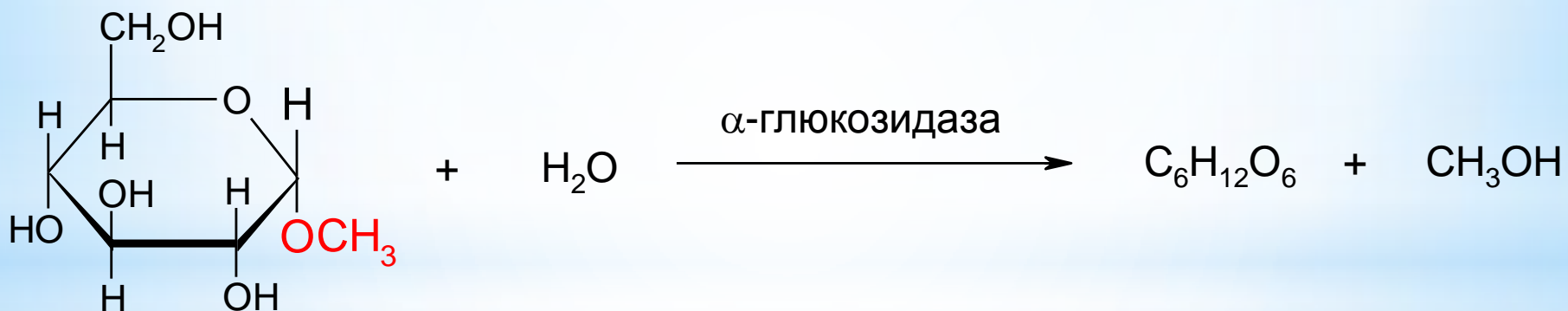
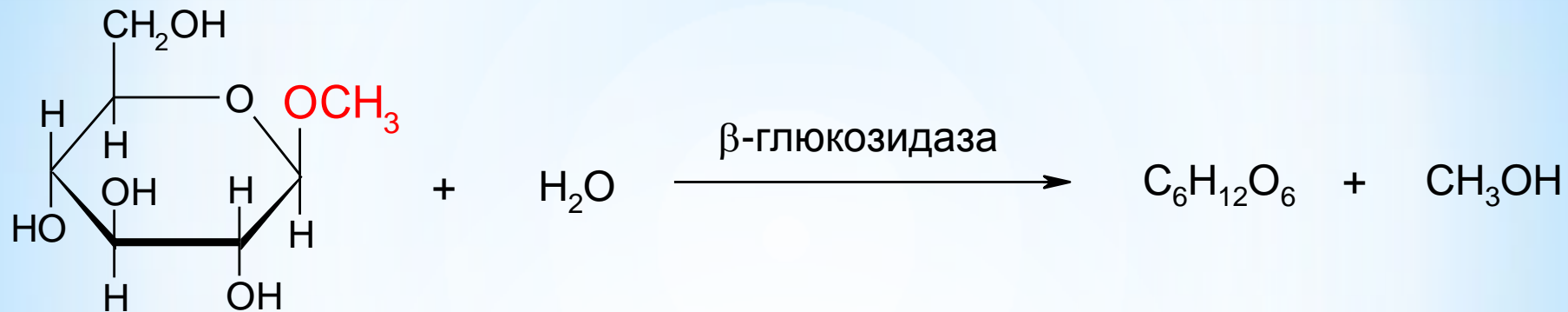
O-этил-β-D-фруктофуранозид



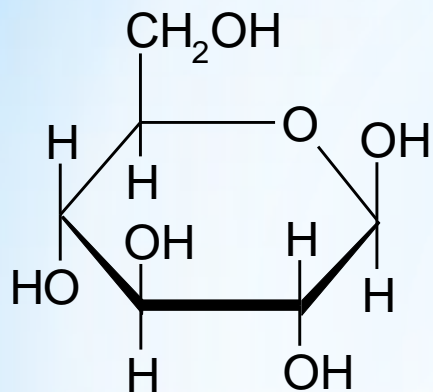
O-метил-β-D-глюкопиранозид



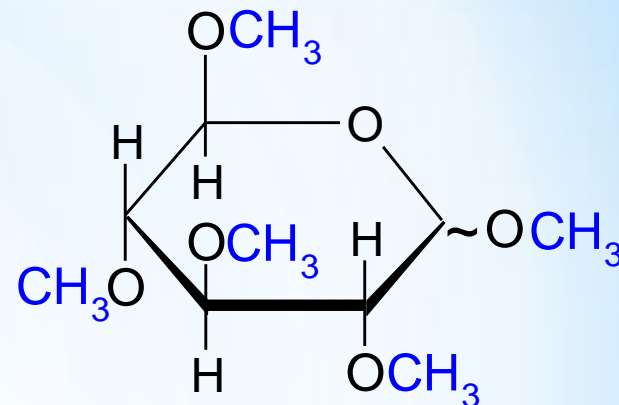
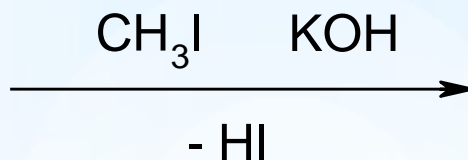
* 1.7.1.2. Свойства гликозидов



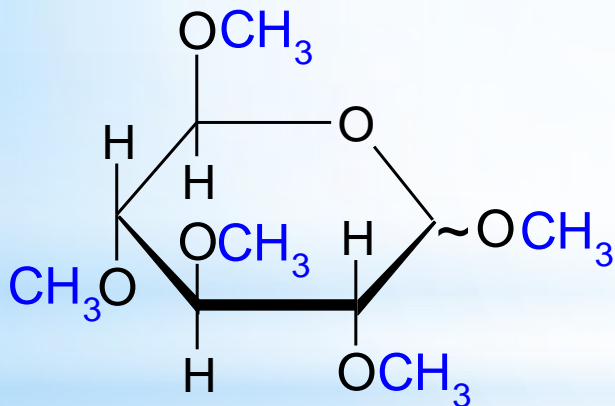
* 1.7.2. Образование простых эфиров



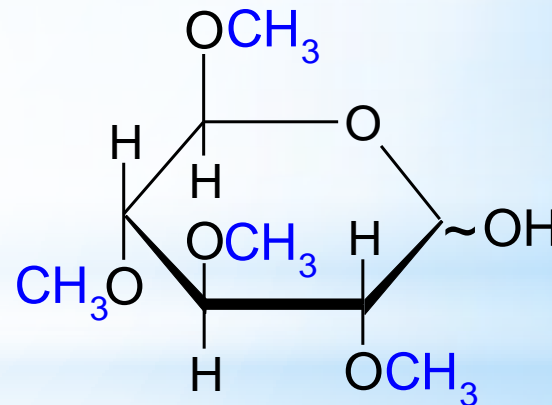
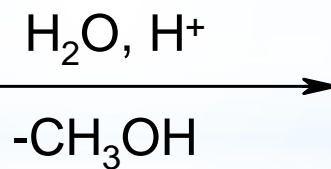
β -D-глюкопираноза



O-метил-2,3,4,6-тетраметил-D-глюкопиранозид

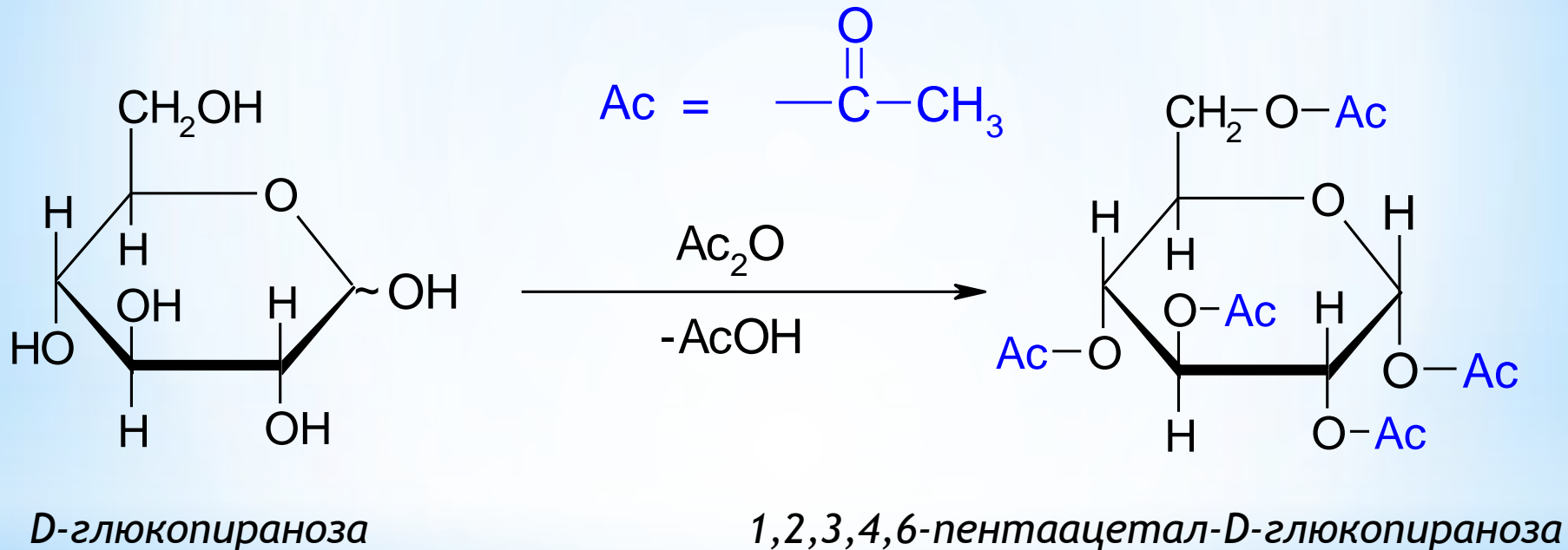


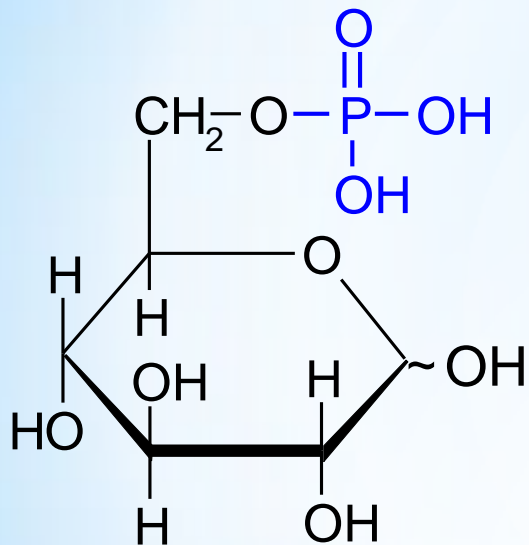
O-метил-2,3,4,6-тетраметил-D-глюкопиранозид



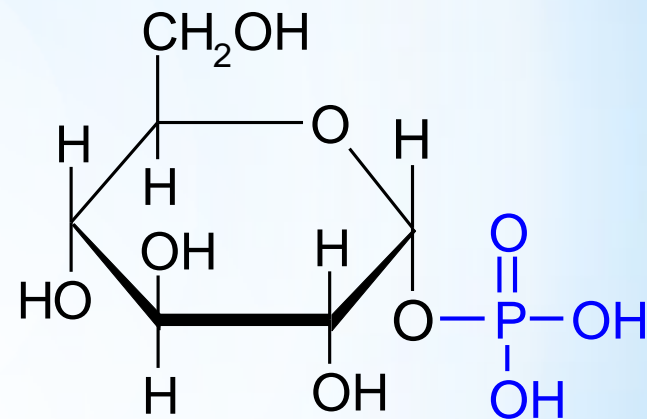
2,3,4,6-тетраметил-D-глюкопираноза

* 1.7.3. Образование сложных эфиров





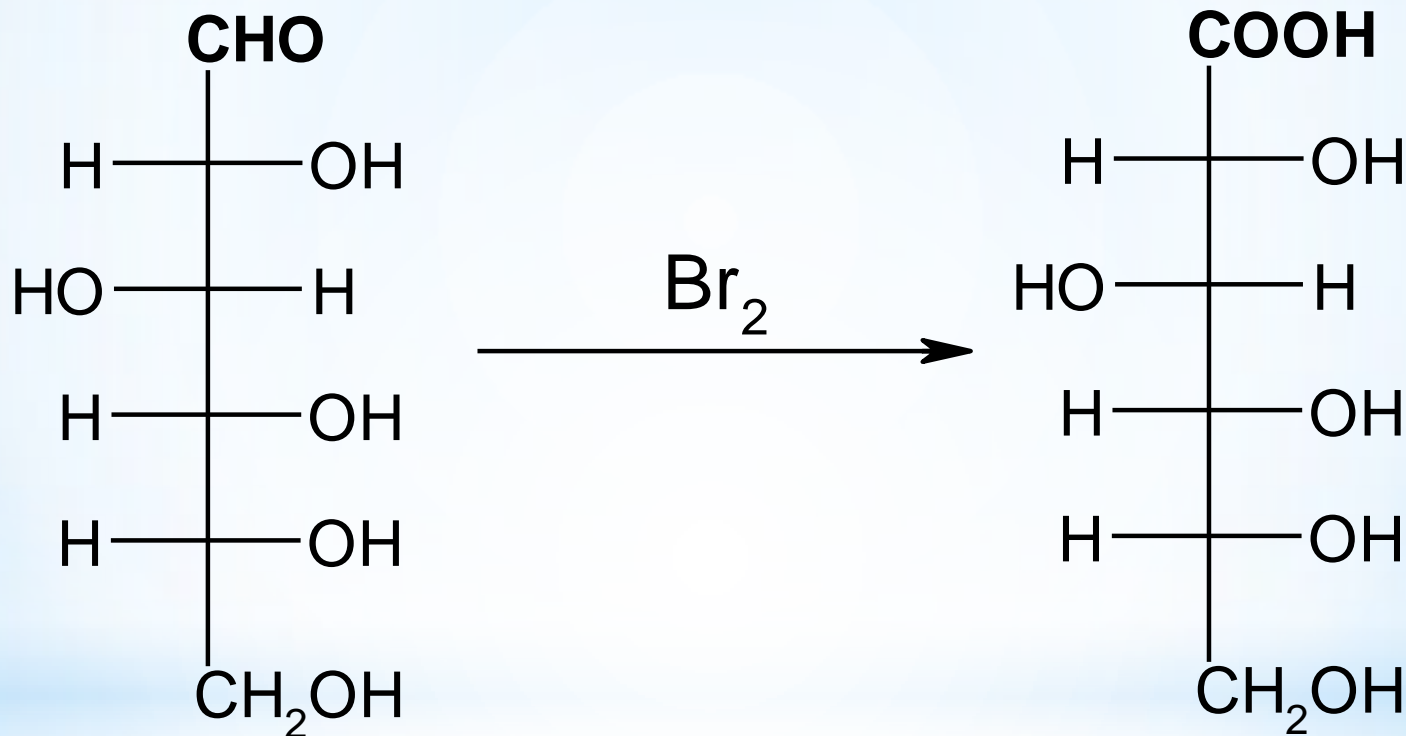
D-глюкозо-6-фосфат



D-глюкозо-1-фосфат

* 1.7.4. Окисление моносахаридов

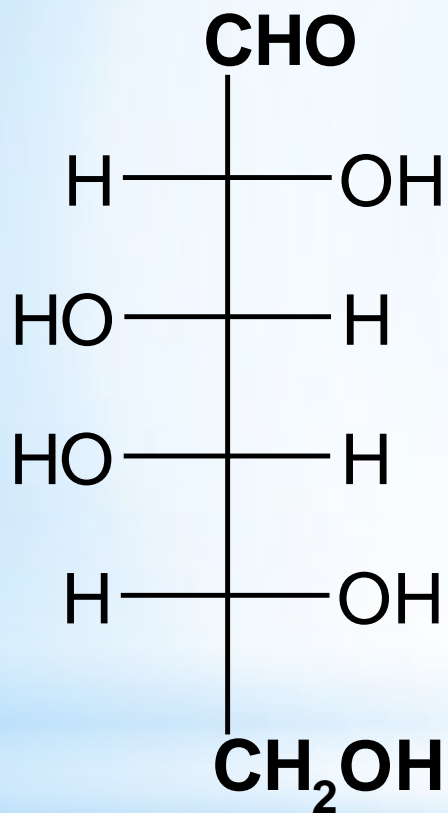
* Гликоновые кислоты образуются при окислении альдегидной группы до карбоксильной:



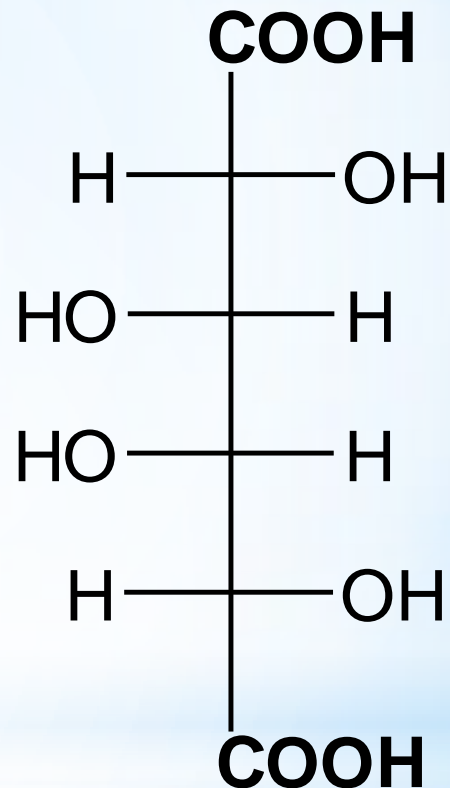
глюкоза

глюконовая кислота

* Гликартовых (аровые) кислоты образуются при жёстком окислении. При этом окисляется и альдегидная группа и первичная спиртовая

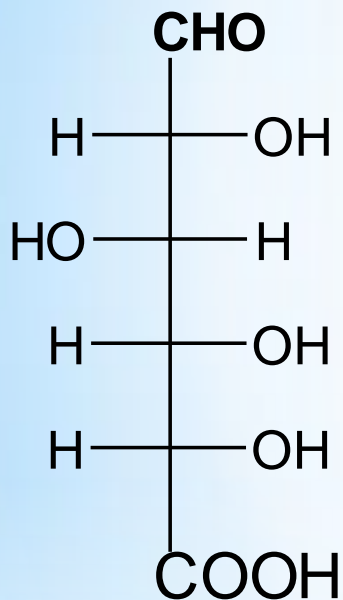


галактоза

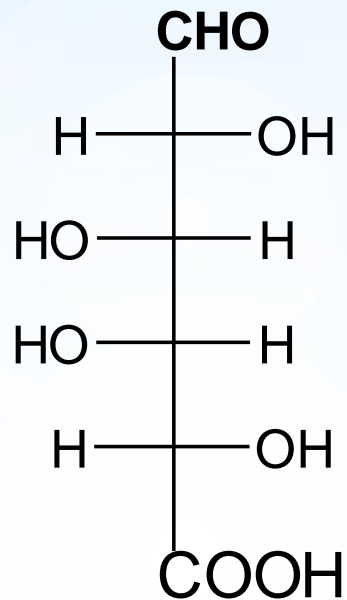


галактаровая кислота

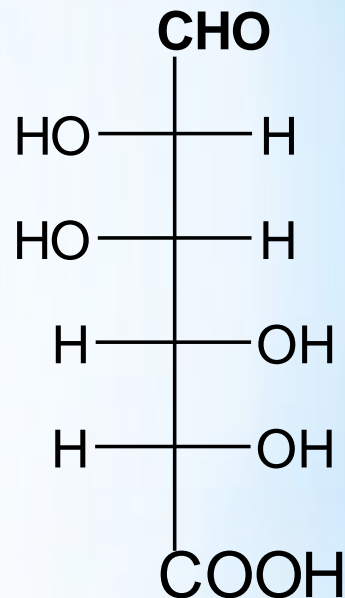
* Гликуроновые (уроновые) кислоты образуются при окислении первичной спиртовой группы, не затрагивая альдегидную группу:



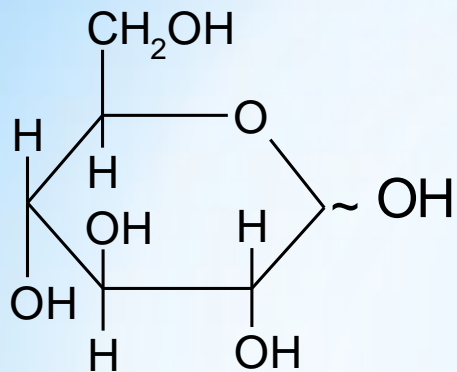
*глюкуроновая
кислота*



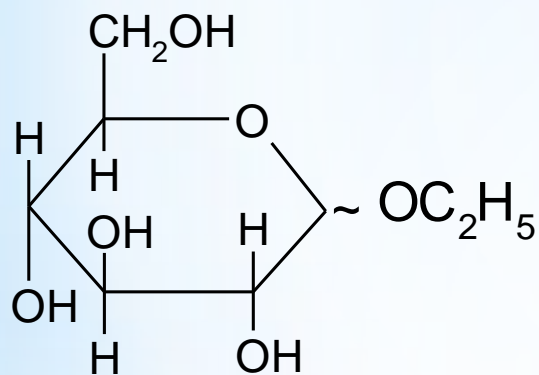
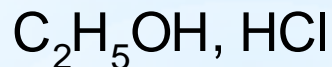
*галактуриновая
кислота*



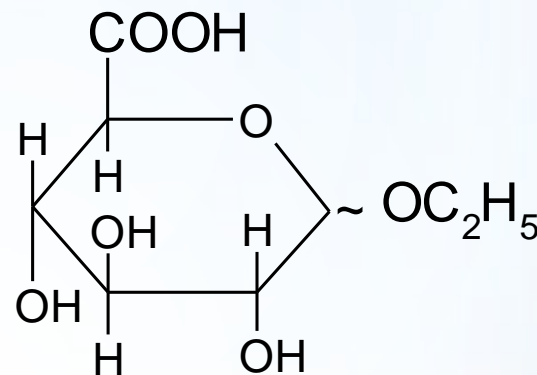
*маннуриновая
кислота*



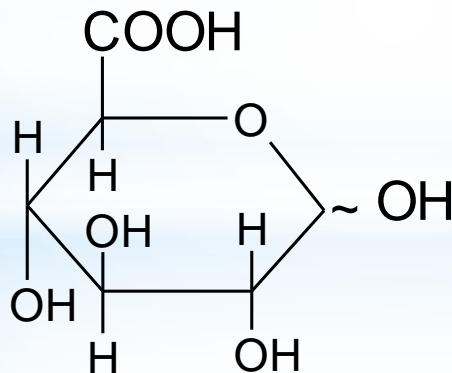
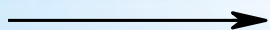
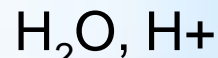
ацетальная защита



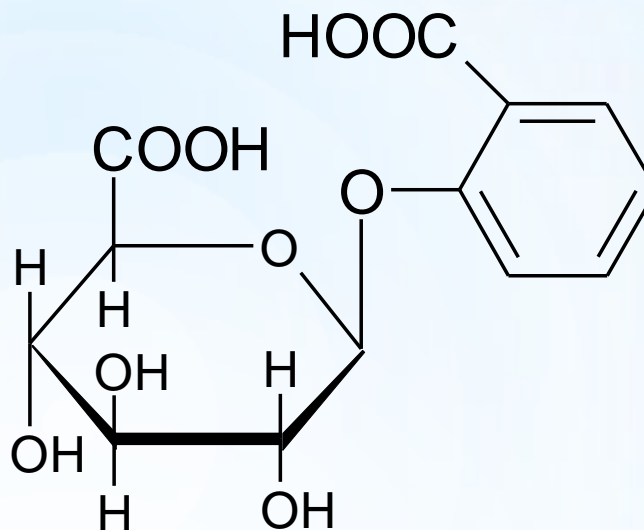
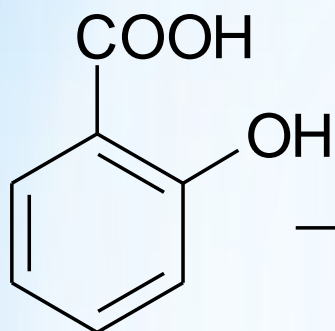
окисление



гидролиз



глюкуроновая кислота



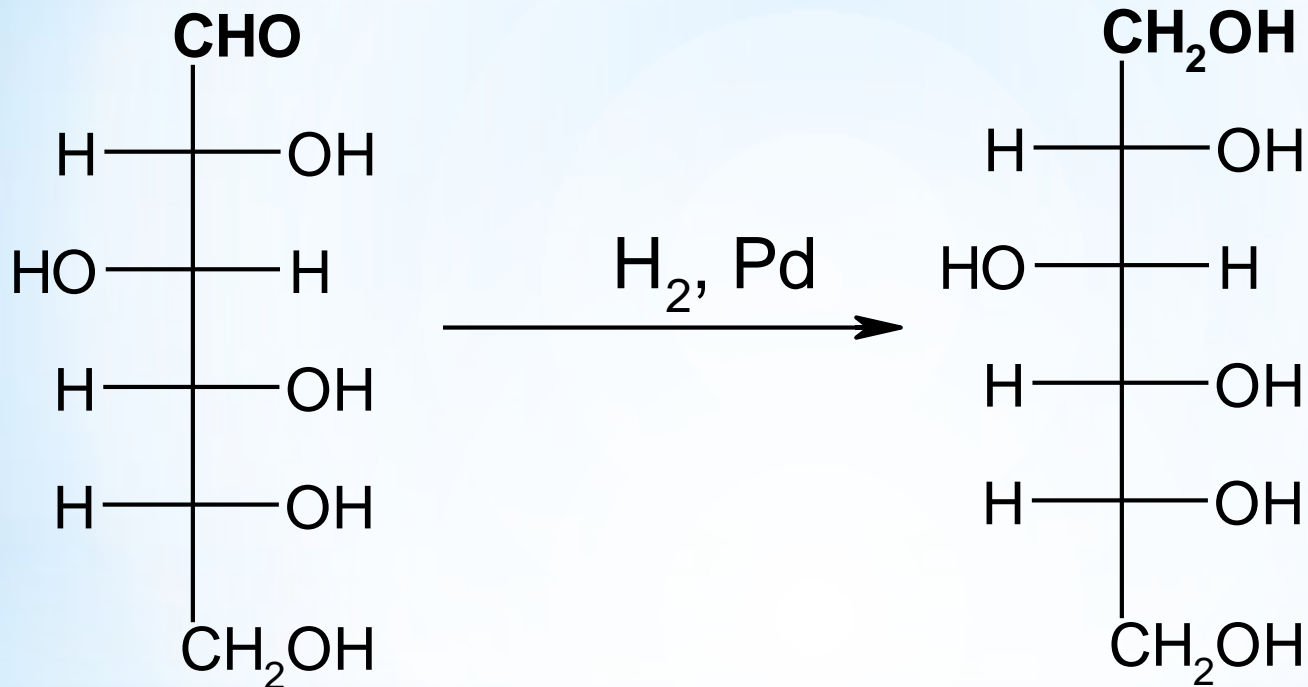
салициловая кислота

глюкуронид салициловой кислоты

Уроновые кислоты выполняют важную биологическую функцию - вывод из организма ксенобиотиков и токсичных веществ.

ксенобиотики (от греч. ξενος – чужой и βιος – жизнь), чужеродные для организмов соединения (промышленные загрязнения, пестициды, препараты бытовой химии, лекарственные средства и т. п.).

* 1.7.5. Восстановление моносахаридов

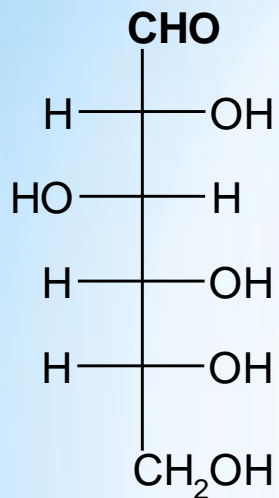


D-глицит (L- сорбит)

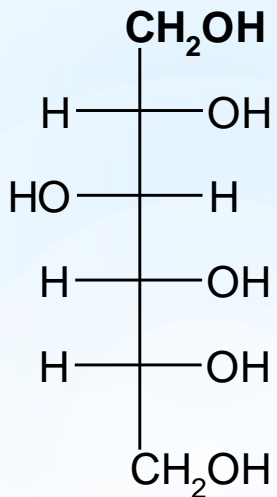
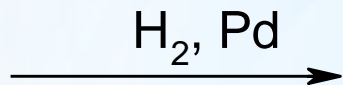
Ксилоза → ксилит (E967)
Манноза → маннит
Глюкоза → глицит(сорбит) E420



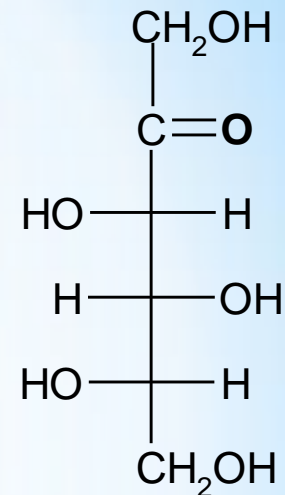
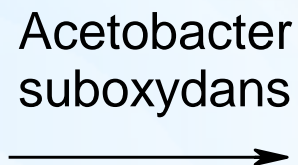
<http://www.sorbit.ru/>



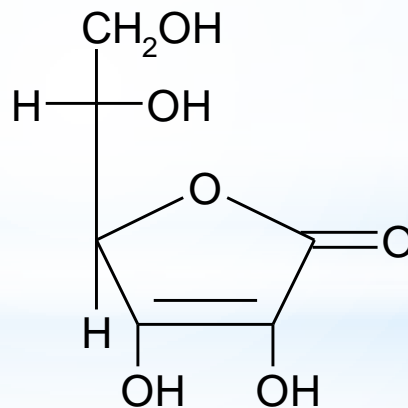
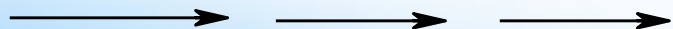
D-глюкоза



D-глицит (L- сорбит)



L-сорбоза

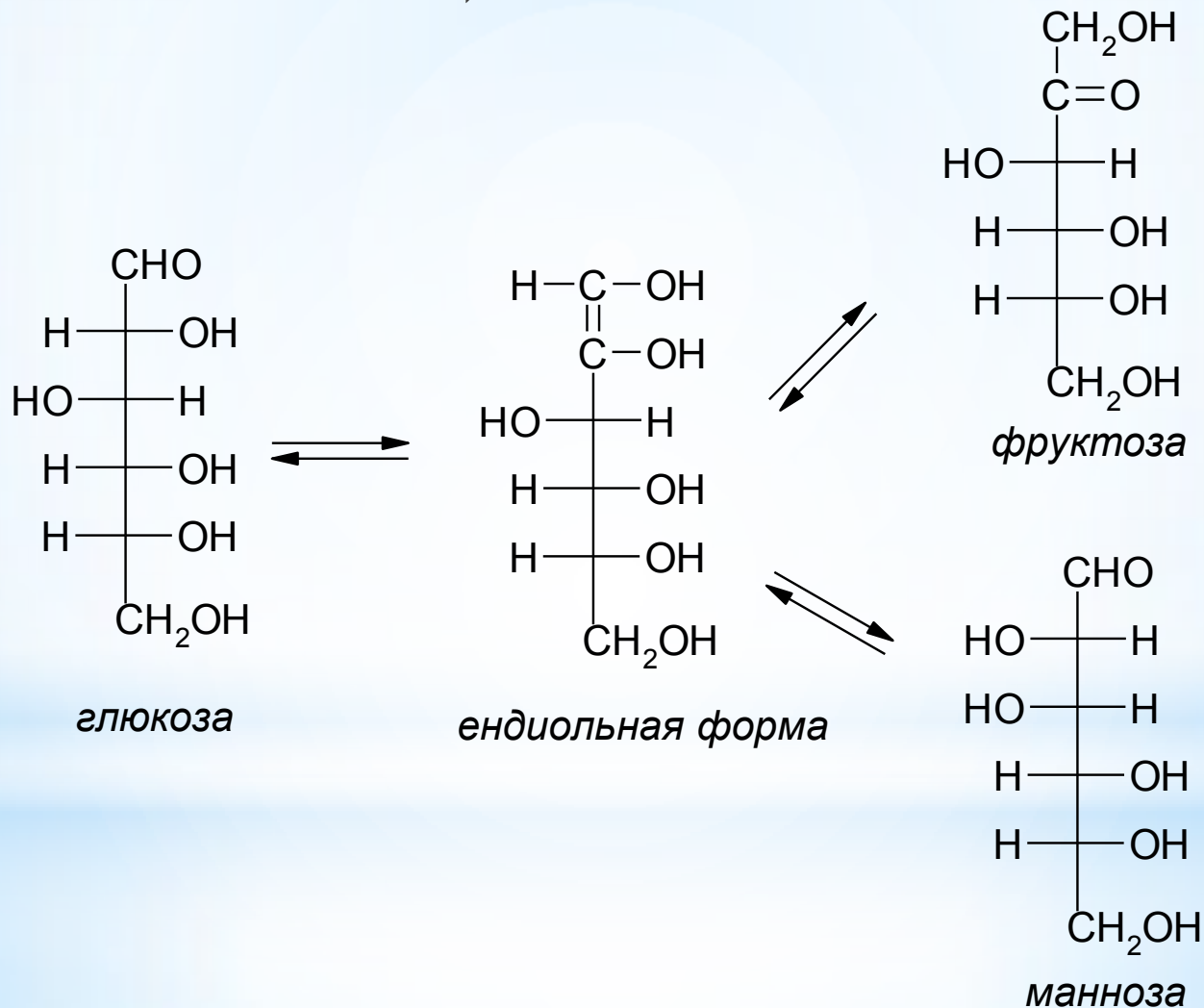


аскорбиновая кислота

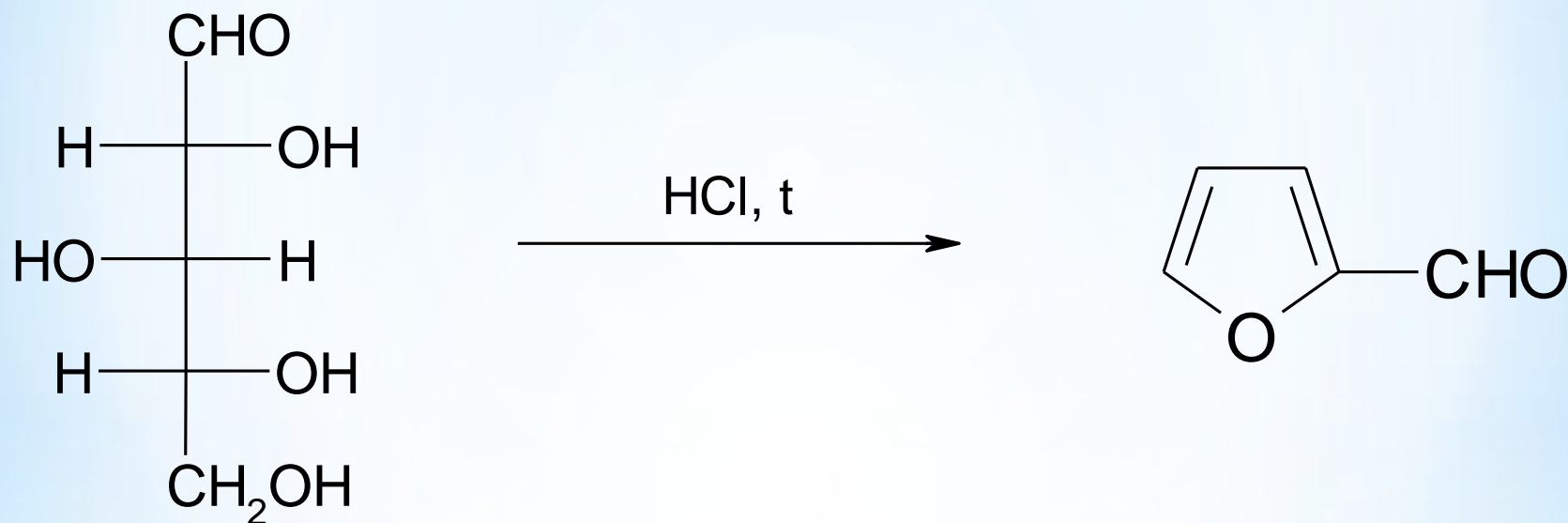
- * Аскорбиновая кислота (витамин С), $C_6H_8O_6$, водорастворимый витамин. Отсутствие аскорбиновой кислоты в пище человека понижает сопротивляемость к заболеваниям, вызывает цингу, заболевание, ранее уносившее десятки тысяч жизней.
- * Слово “аскорбиновая” происходит от а - отрицающая частица и scorbutus - цинга. То есть аскорбиновая кислота означает “противоцинготная” кислота
- * Аскорбиновая кислота также используется в аналитической химии в аскорбинометрии, которую применяют для определения $Fe(III)$, $Hg(II)$, $Au(III)$, $Pt(IV)$, $Ag(I)$, $Ce(IV)$, $Mo(VI)$, $W(VI)$, I_2 , Br_2 , хлоратов, броматов, иодатов, ваданатов, дихроматов, а также нитро- нитрозо-, азо- и иминогрупп в органических соединениях.

* 1.7.6. Изомеризация моносахаридов

* Изомеризация в щелочной среде (перегруппировки Лобри де Брюйна - ван Экенштейна)



* 1.7.7. качественные реакции на моносахариды



фурфурол (фурфураль), светло-желтая жидкость с запахом ржаного хлеба, ткип 161,5 °С. Сырье для получения фурановых смол, фурана, тетрагидрофурана, фурфурилового спирта, лекарственных препаратов (фурацилин, фуразолидон).

* 1.7.7. Свойства отдельных моносахаридов и их производных



<http://www.sorbit.ru/?id=281>



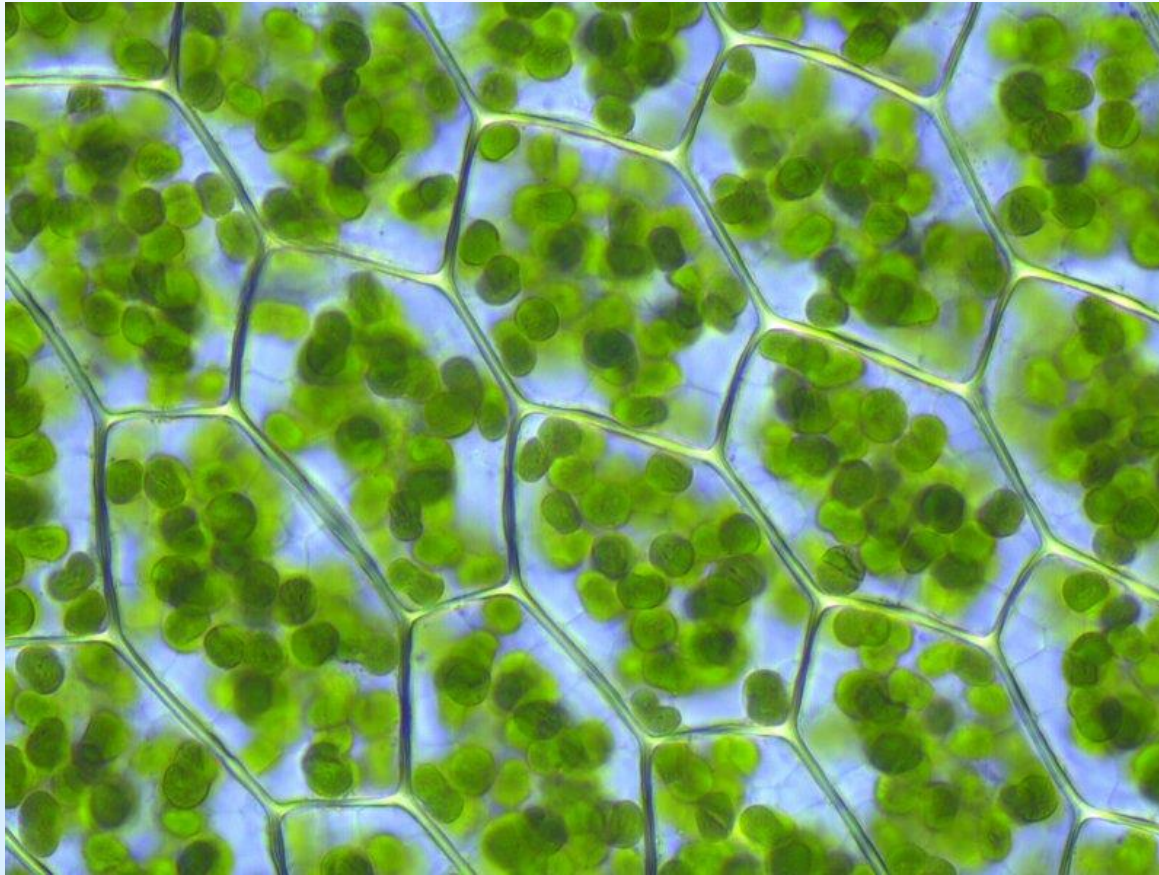
<http://www.proctor.org/proctorinfo.aspx?SubCategoryId=38>

Нижник Я.П.
<http://norgchem.professorjournal.ru>



* 1.8. Получение моносахаридов

* 1.8.1. Природные источники



Elysia chlorotica



<http://sacoglossa.lifedesks.org/node/206>

Sea slug species *Elysia chlorotica* feeding on *Vaucheria litorea*, a yellow-green algae.



<http://news.science360.gov/obj/pic-day/3aa9ce91-d56a-4fb3-8746-f6b005366e0e>

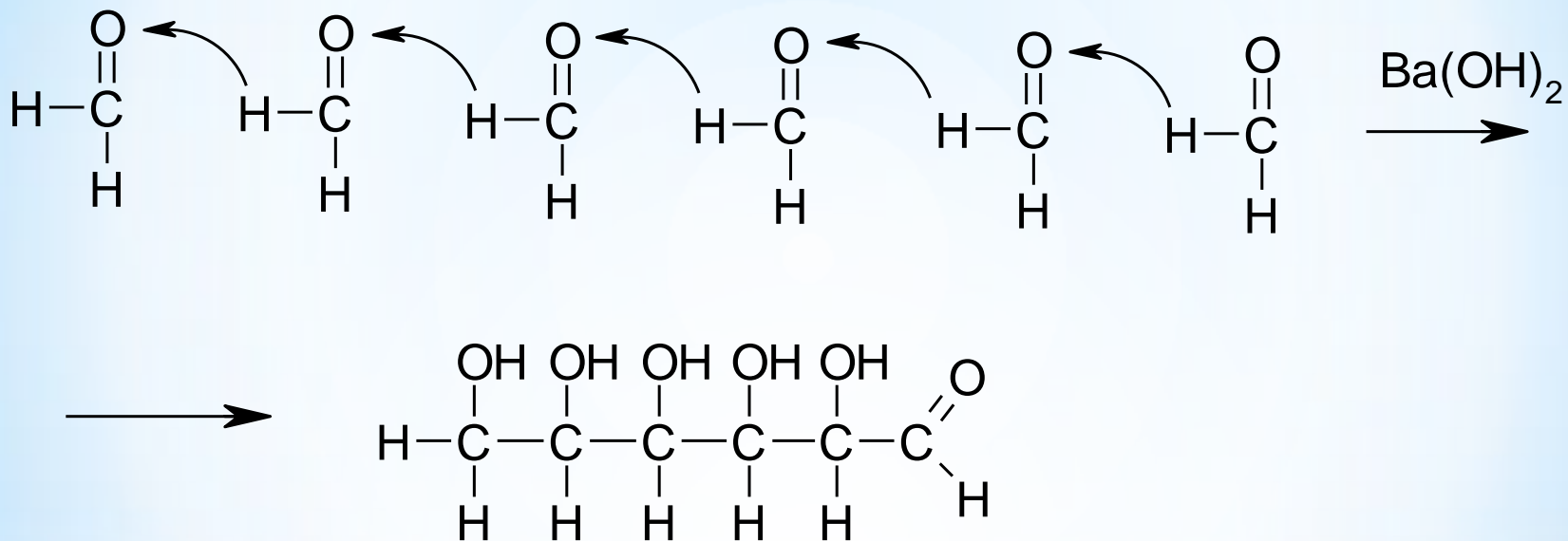
* 1.8.2. Гидролиз дисахаридов, олигосахаридов и полисахаридов

Сахароза + H₂O → глюкоза + фруктоза

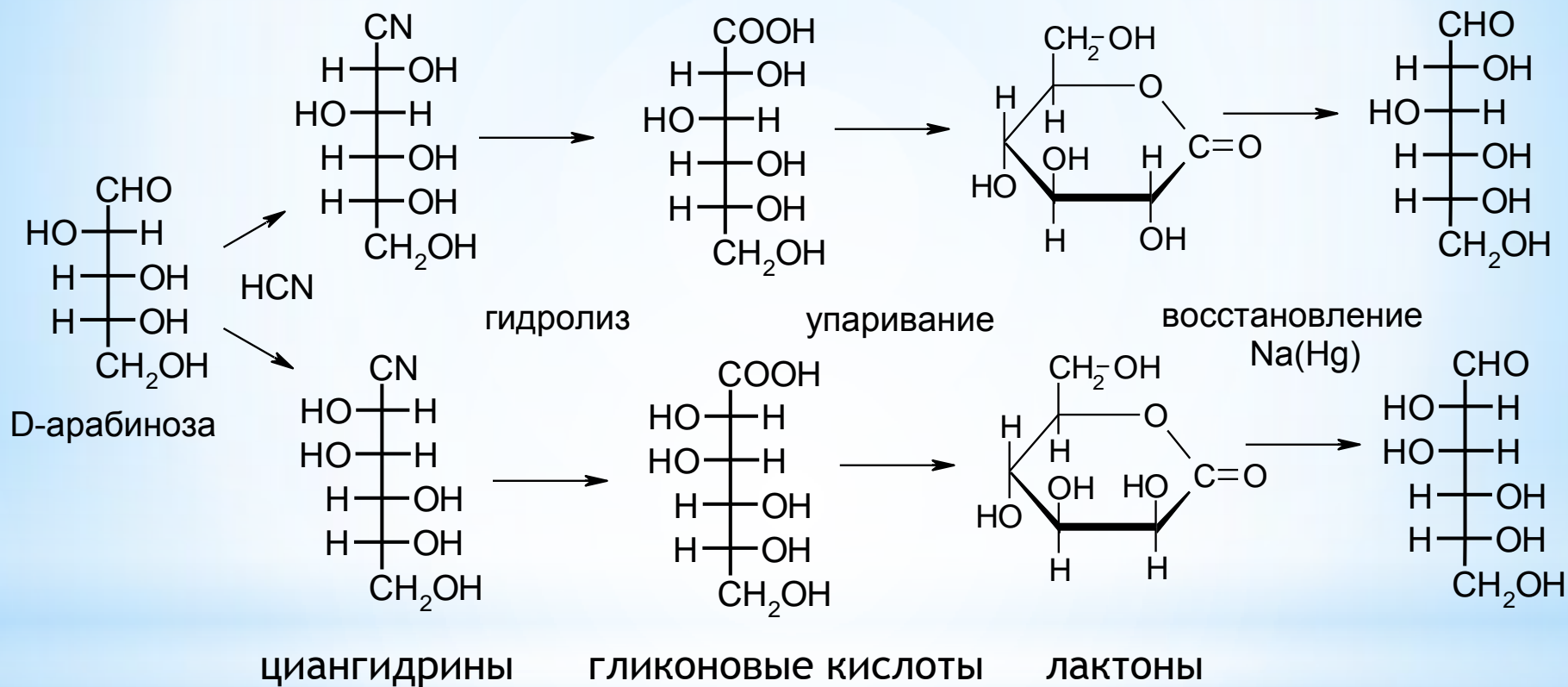
Мальтоза + H₂O → глюкоза + глюкоза

Лактоза + H₂O → глюкоза + галактоза

* 1.8.3. Реакция Бутлерова



* 1.8.4. Удлинение цепи моносахаридов



**Спасибо
за
Ваше внимание!**