

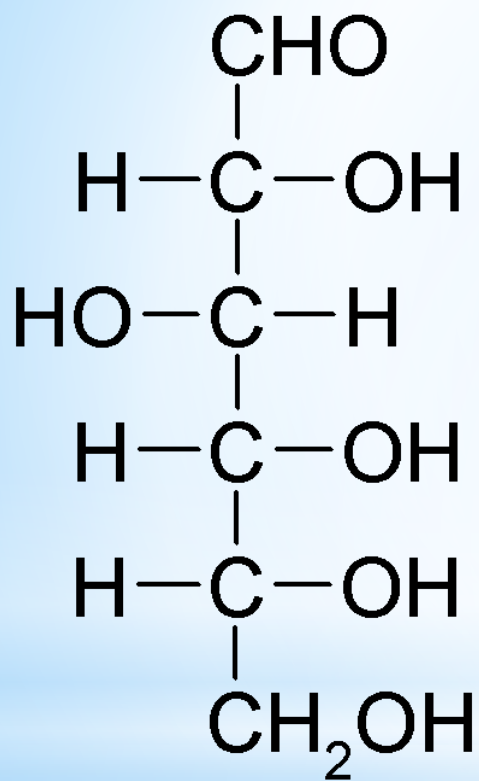
# \* ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## Лекция 15

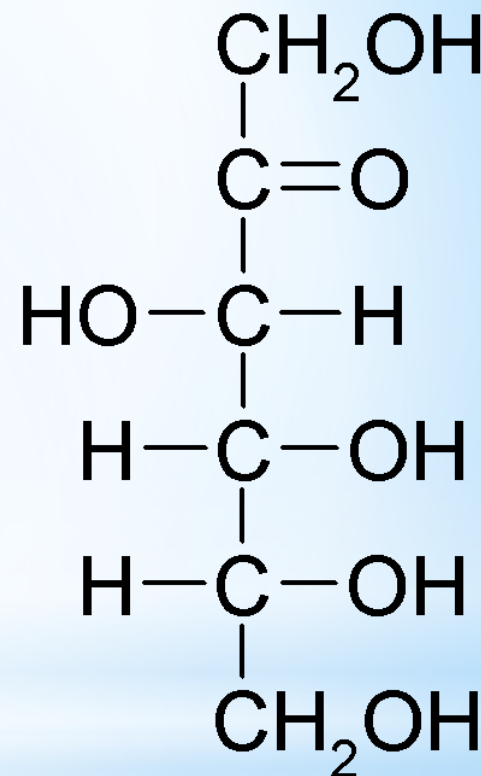
**1.** Углеводы

**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.  $\mu\nu\nu\omicron\varsigma$  - 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:

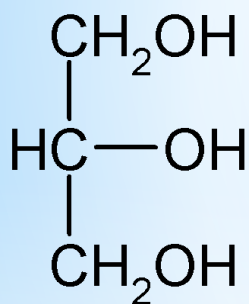
альдопентоза - альдоза и пентоза (напр. рибоза)

кетогексоза - кетоза и гексоза (напр. фруктоза)

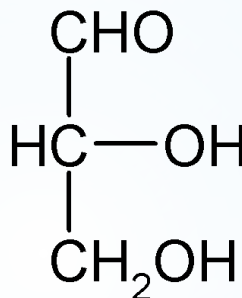
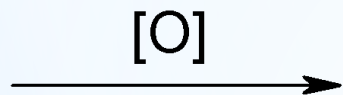
## \* 1.2. Номенклатура

\* название D-глюкозы по номенклатуре IUPAC :

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

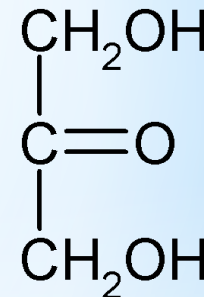


*глицерин*

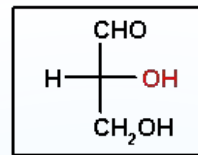


*глицериновый альдегид*

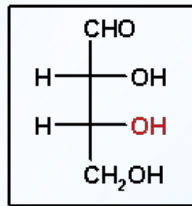
+



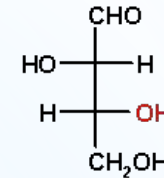
*дигидроксиацетон*



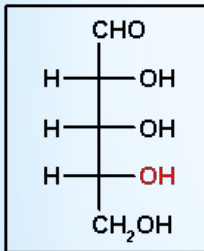
D-глицериновый альдегид



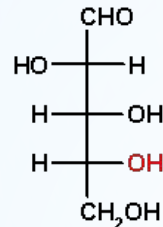
D-эритроза



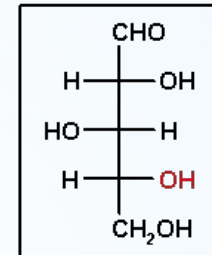
D-треоза



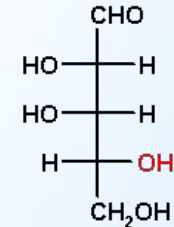
D-рибоза



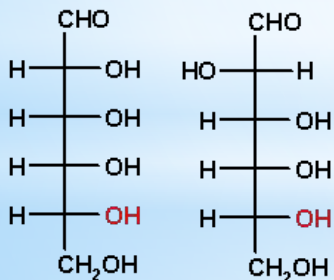
D-арабиноза



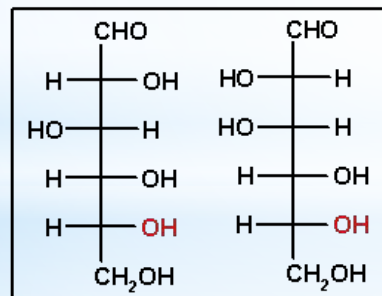
D-ксилоза



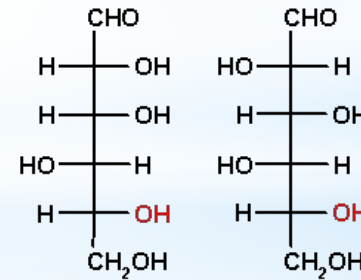
D-Ликсоза



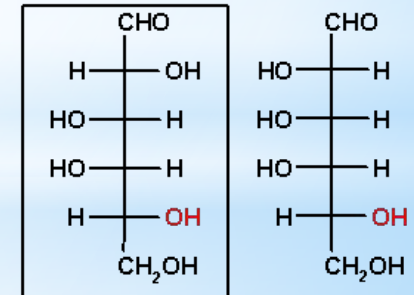
D-аллоза D-альтроза



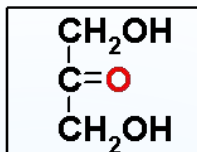
D-глюкоза D-манноза



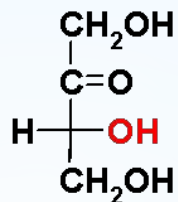
D-гулоза D-идоза



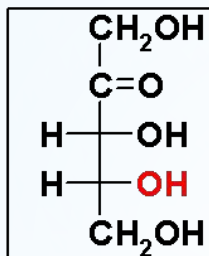
D-галактоза D-талоза



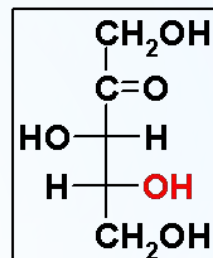
äèãäðî êñèàöeõí



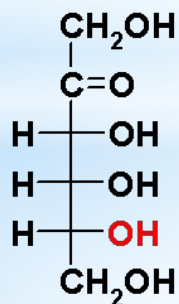
D-эритрулоза



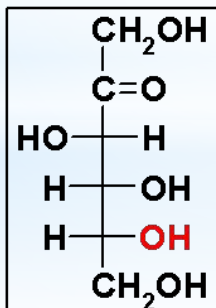
D-рибулоза



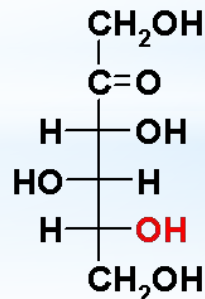
D-ксилулоза



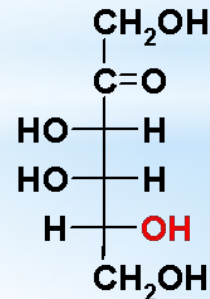
D-î ñèêî çà



D-ô ðóèõ çà



D-ñî ðáî çà



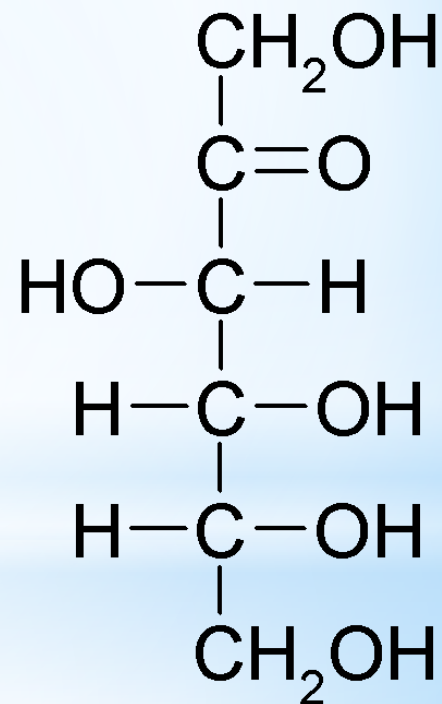
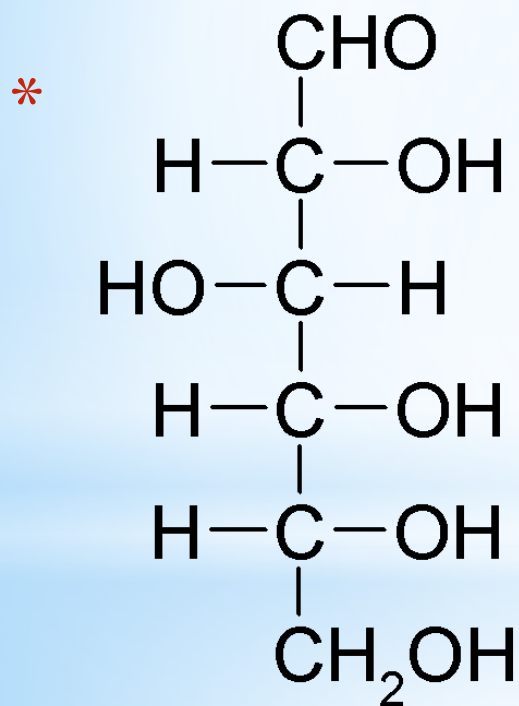
D-àãäõ çà



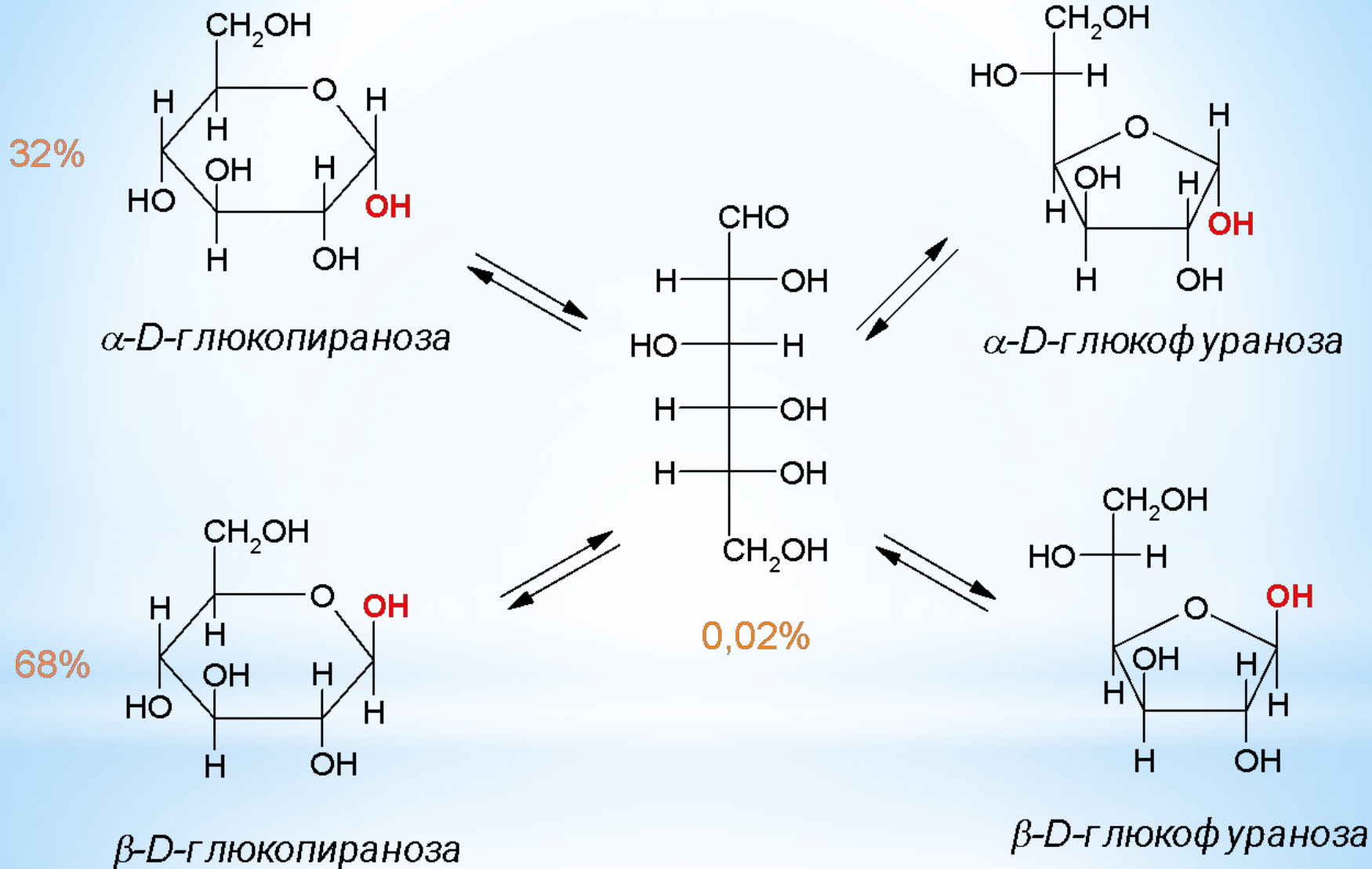
# \* 1.3. Изомерия

## \* 1.3.1. Структурная изомерия

\* альдозы изомерны кетозам - глюкоза является изомером фруктозы

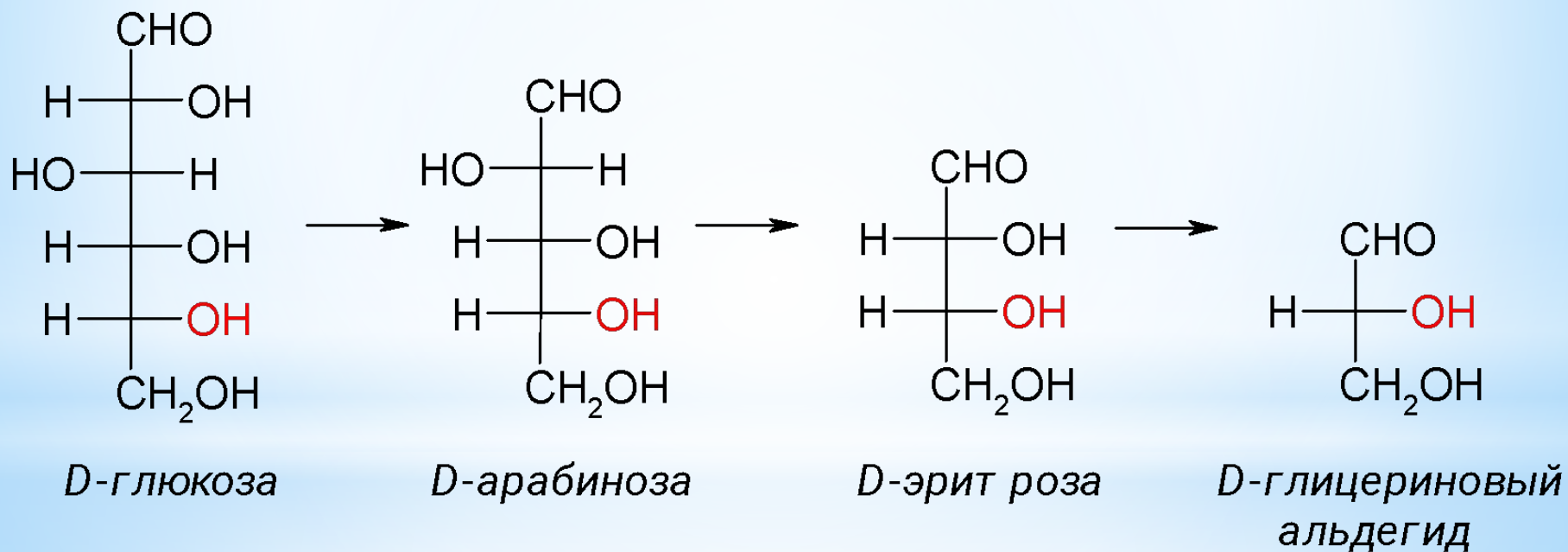


# \*Кольчато-цепная таутомерия

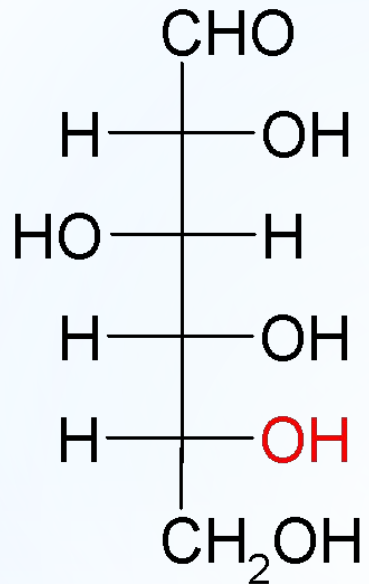


## \* 1.3.2. Стереоизомерия

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

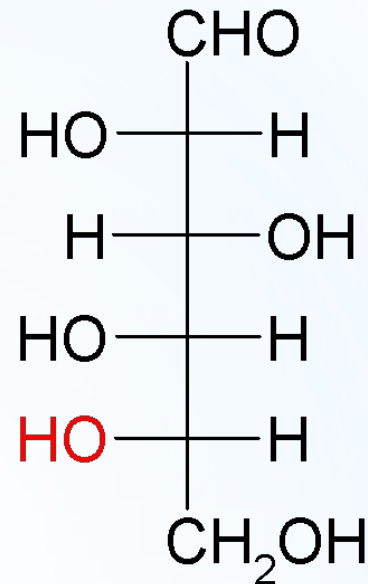


# \*Энантиомерия



*D*-глюкоза

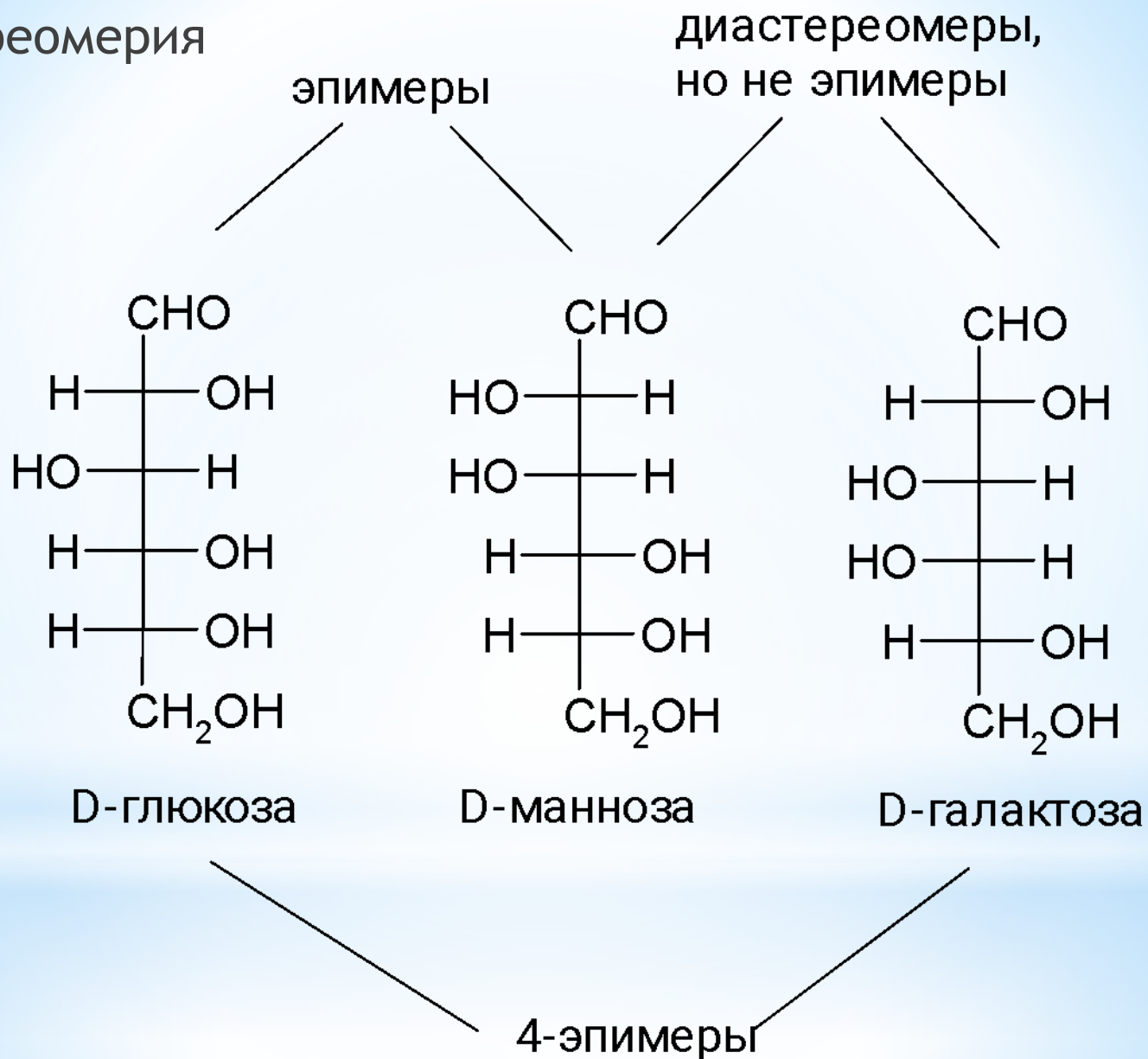
$$[\alpha] = +52.5^\circ$$



*L*-глюкоза

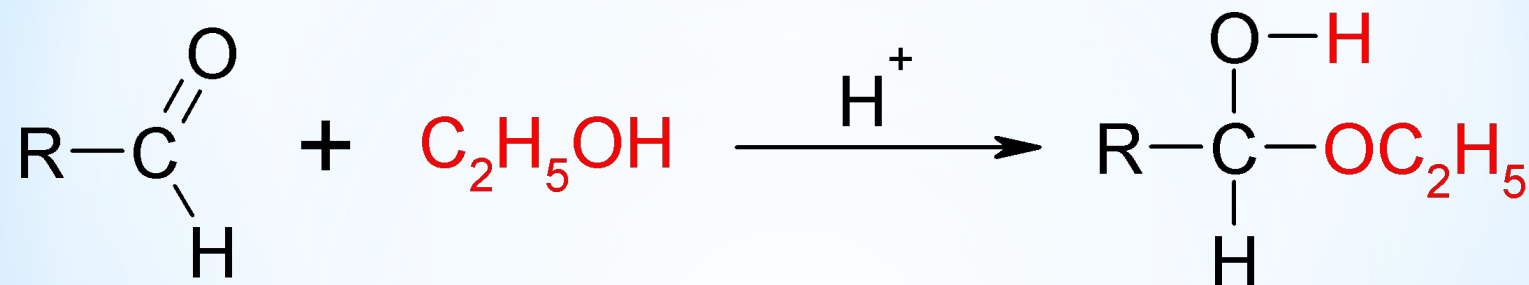
$$-52.5^\circ$$

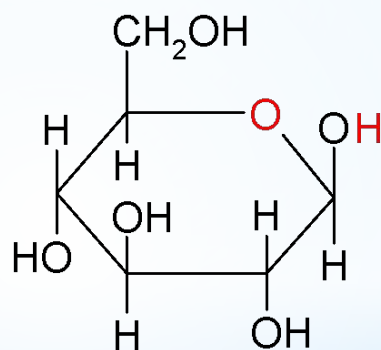
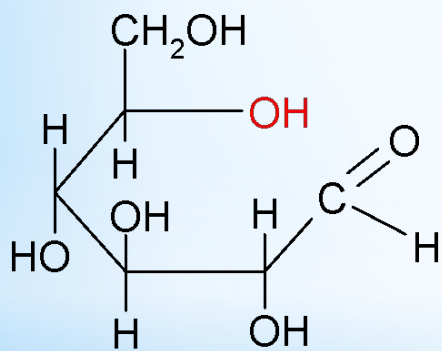
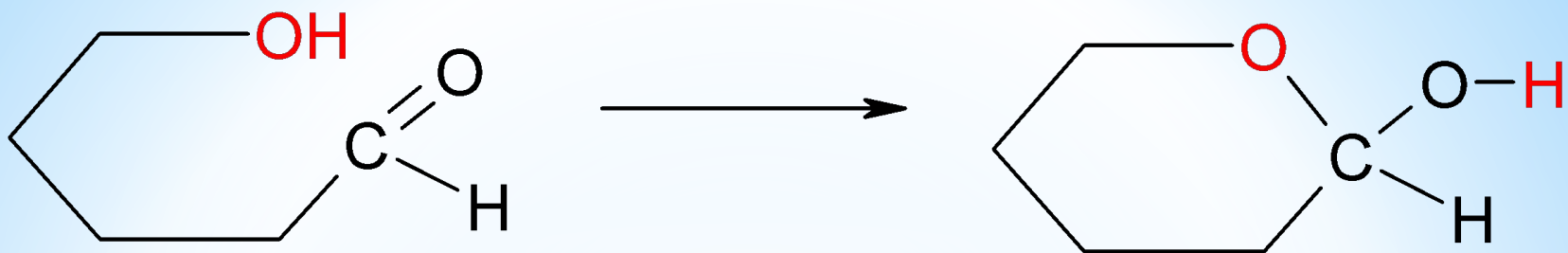
# \* Диастереомерия



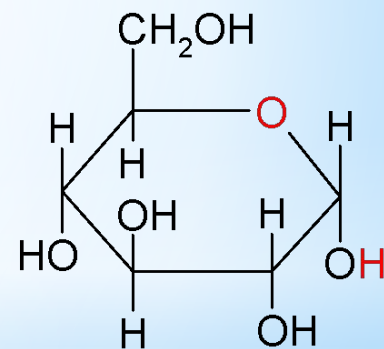
## \*1.4. Циклические формы моносахаридов

### \*1.4.1. Образование циклических полуацеталей





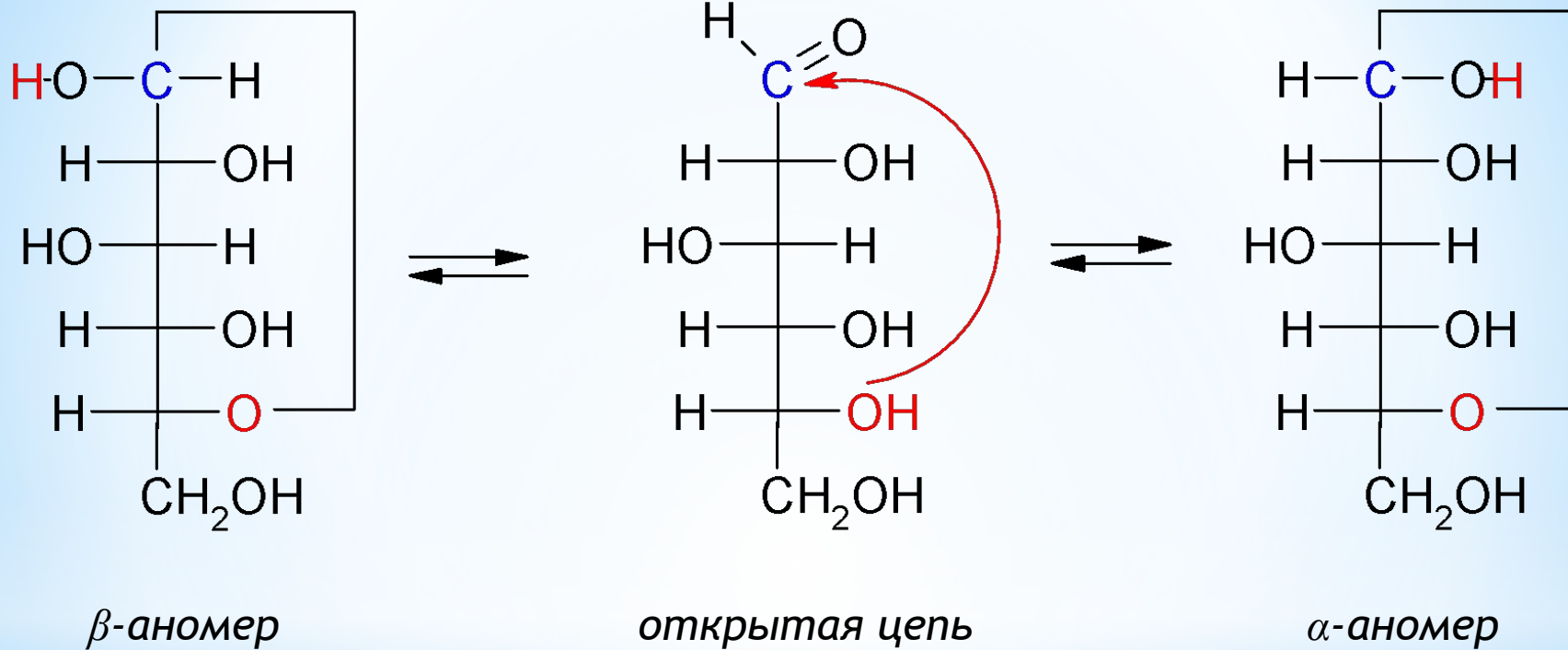
или



$\beta$ -аномер

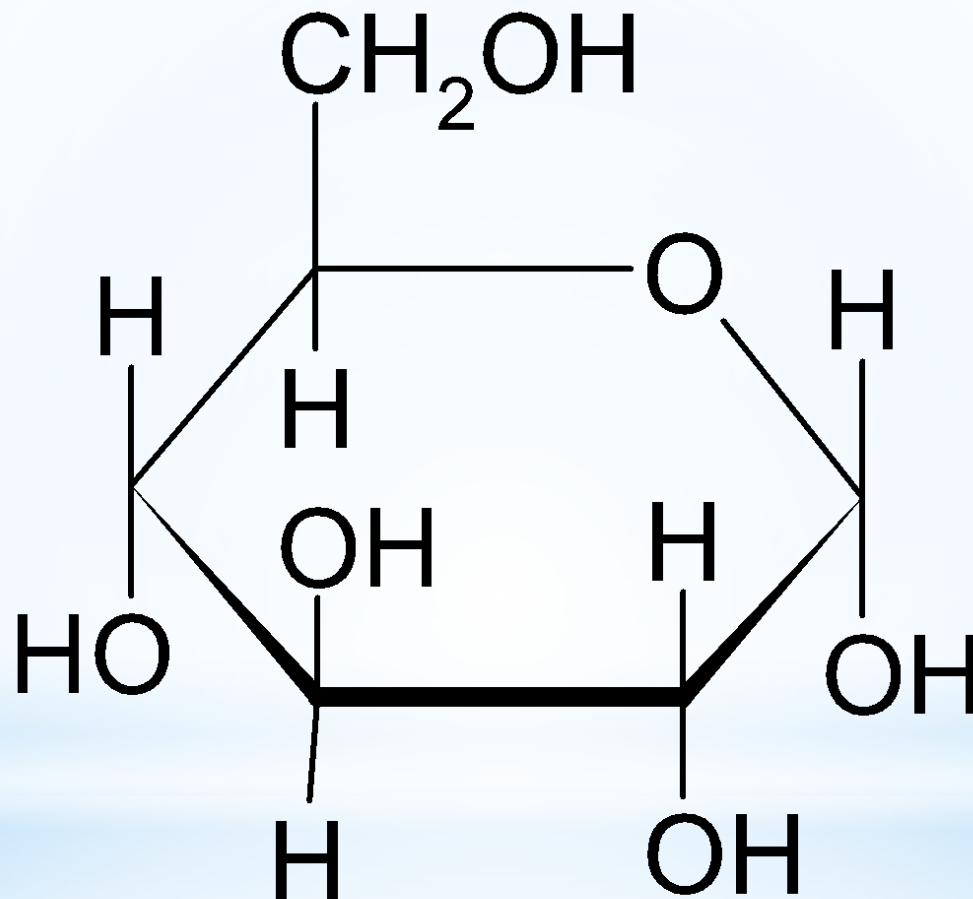
$\alpha$ -аномер

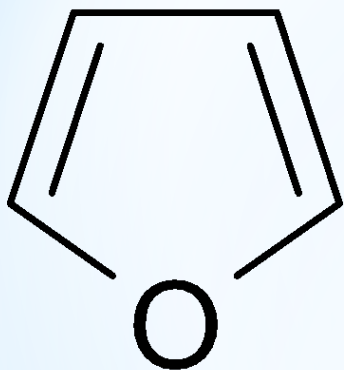
## \*1.4.2. Аномеры



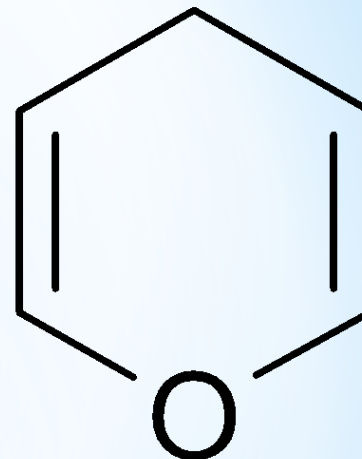


### \*1.4.3. перспективные формулы Хэуорса

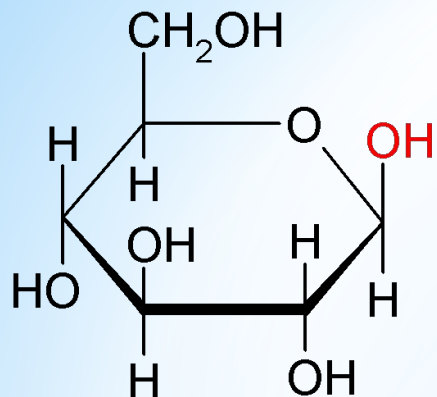




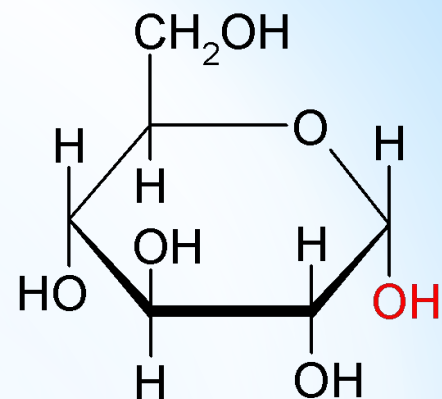
*фуран*



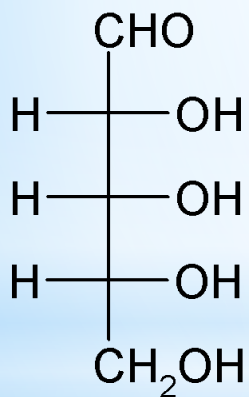
*пиран*



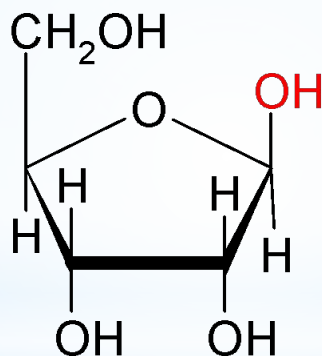
$\beta$ -D-глюкопираноза



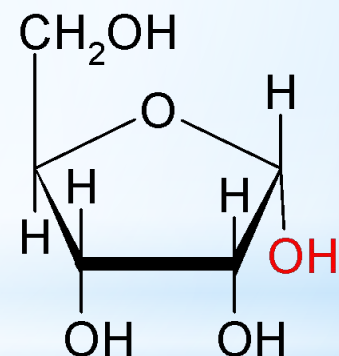
$\alpha$ -D-глюкопираноза



рибоза

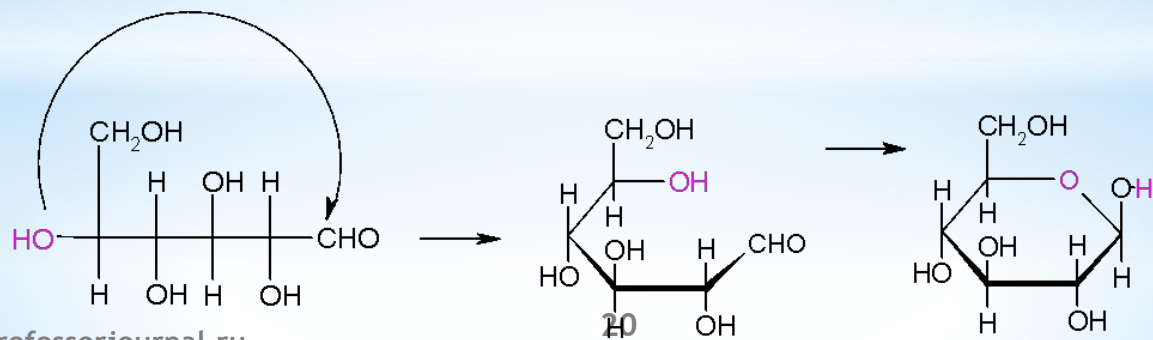
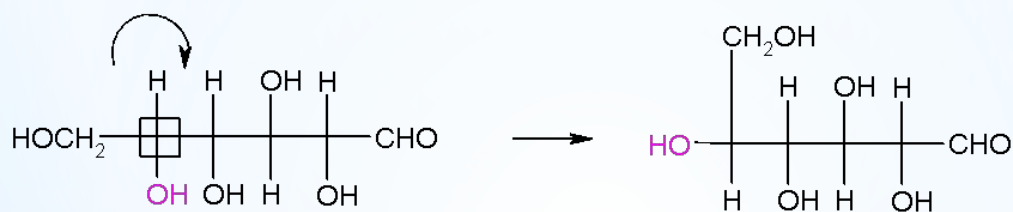
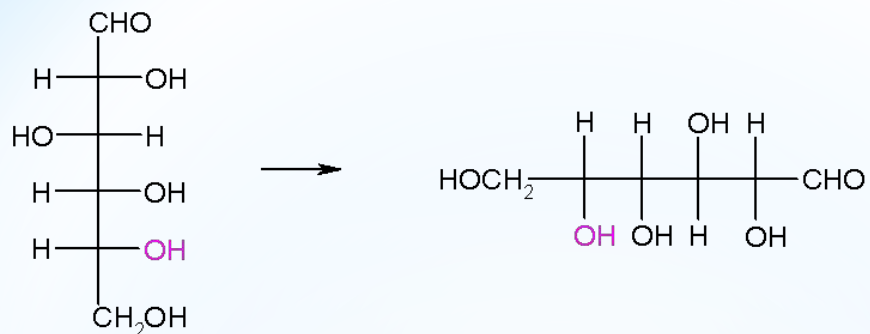


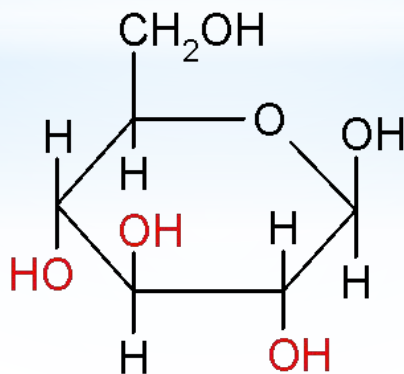
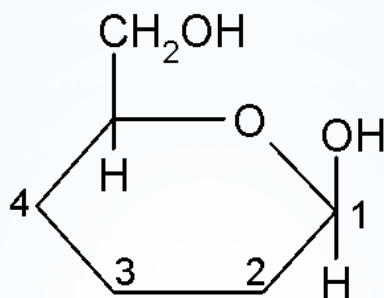
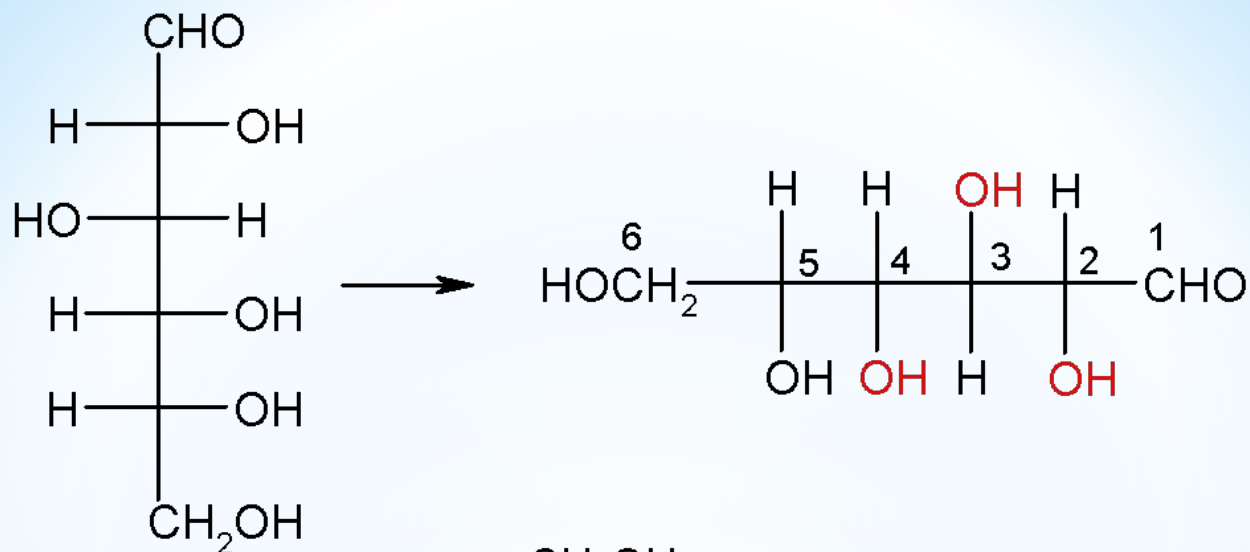
$\beta$ -D-рибофураноза



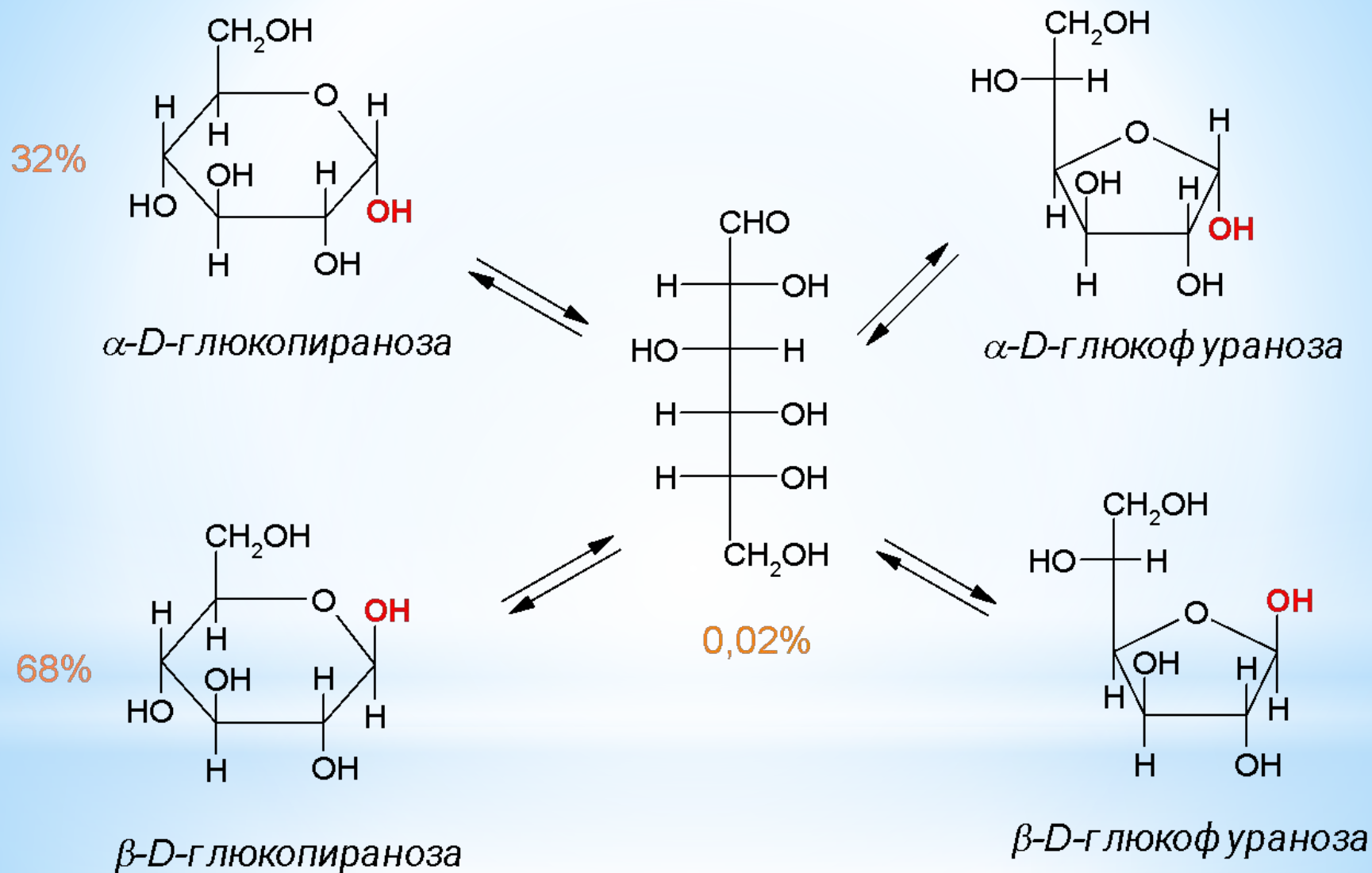
$\alpha$ -D-рибофураноза

# \*Как перейти от линейной структуры к циклической?



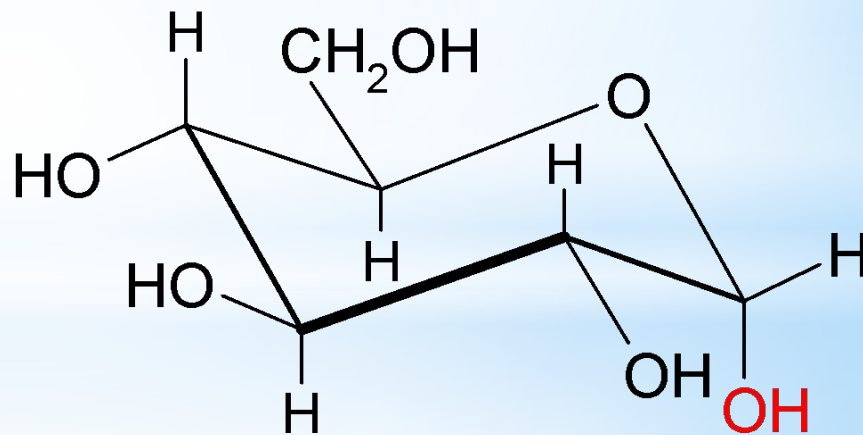
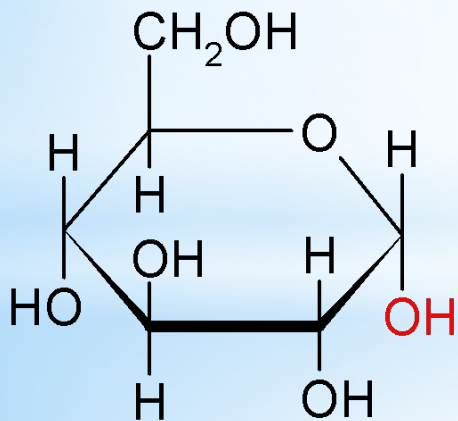
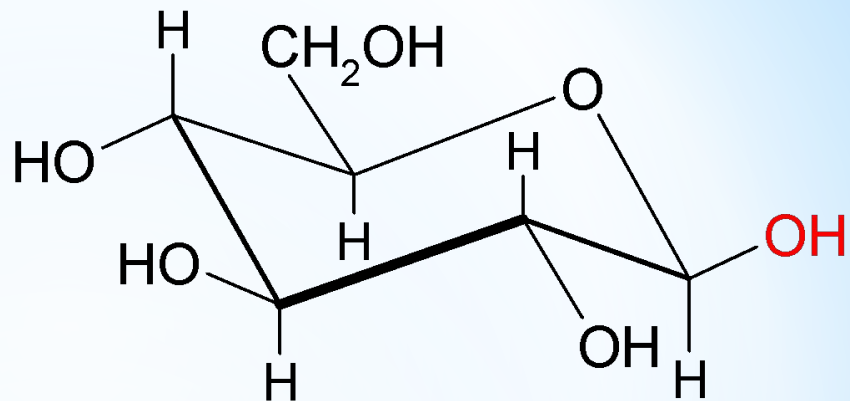
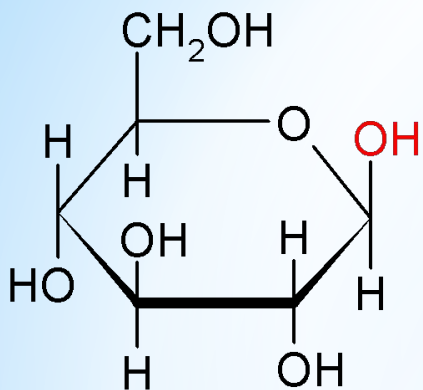


## \*1.4.4. Кольчато-цепная таутомерия. Мутаротация.

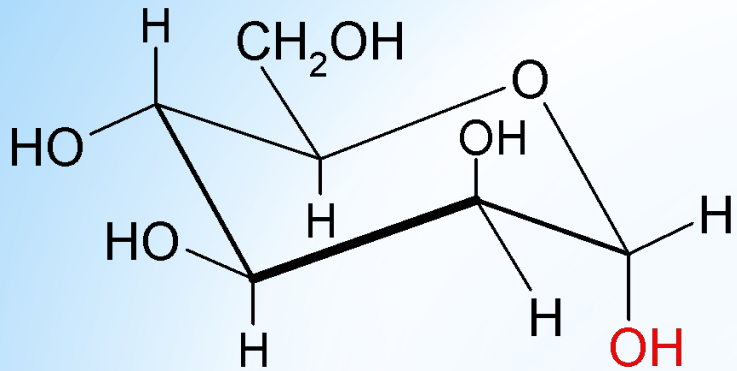


- \* Кольчато-цепная таутомерия сопровождается закономерным явлением - мутаротацией.
- \* Мутаротация (лат. mutare - изменять, rotatio - вращение) в данном случае это изменение вращения плоскости поляризации света свежеприготовленными растворами разных аномеров.
- \* Например,  $\alpha$ -D-глюкопираноза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

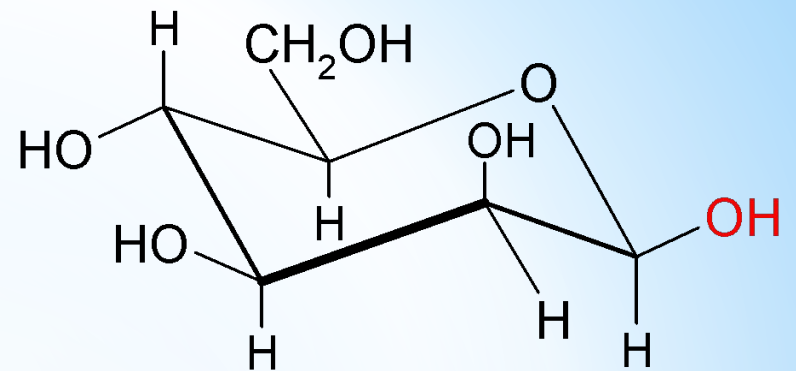
## \*1.4.5. Конформации молекул моносахаридов



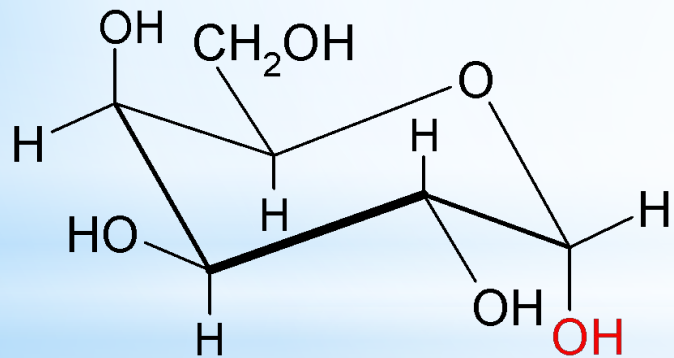




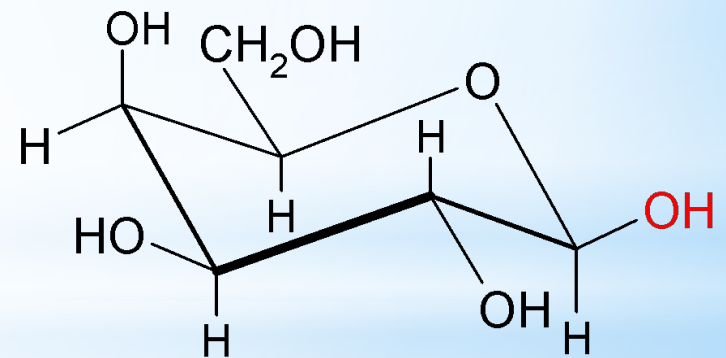
*$\alpha$ -D-маннопираноза*



*$\beta$ -D-маннопираноза*



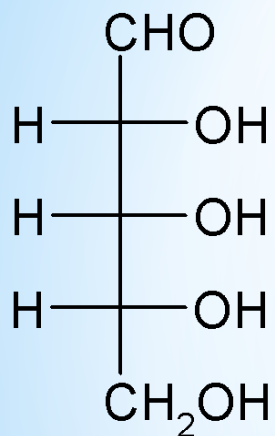
*$\alpha$ -D-галактопираноза*



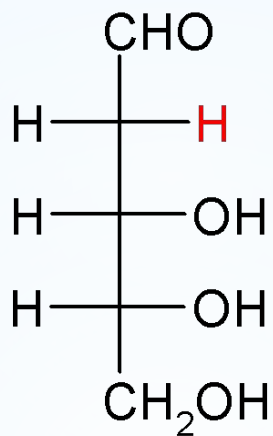
*$\beta$ -D-галактопираноза*

## \* 1.5. Производные моносахаридов

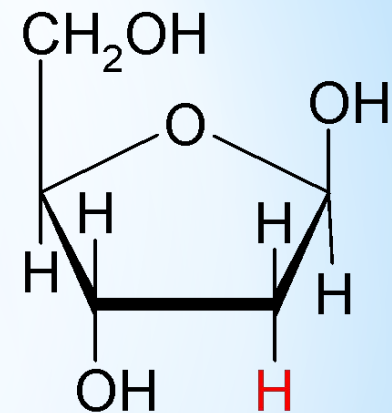
### \* 1.5.1. Дезоксисахара



*рибоза*

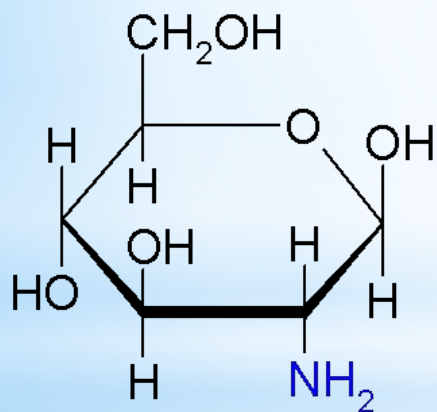
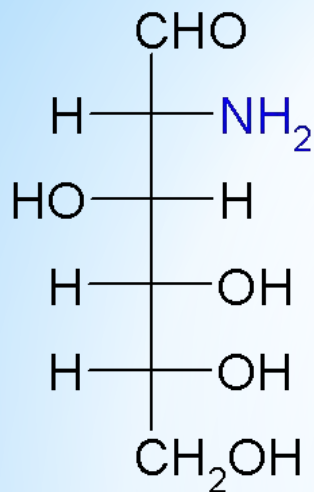


*2-дезоксид-Д-рибоза*

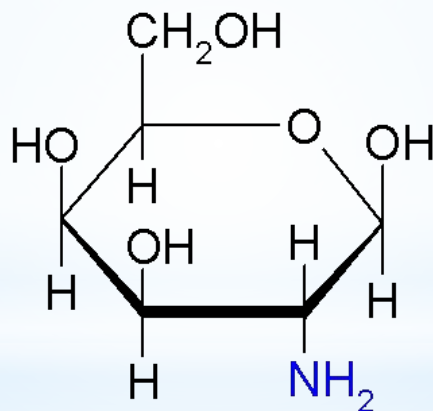
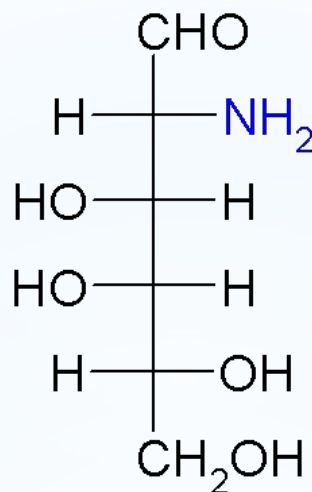


*β-2-дезоксид-Д-рибофураноза*

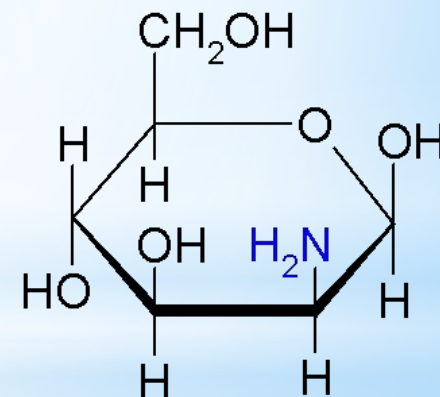
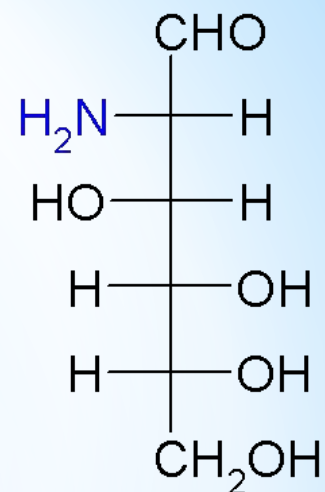
## \*1.5.2. Аминосахара



*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.

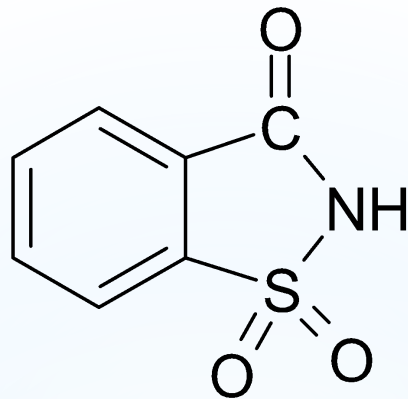
# \* 1.7. Биологические свойства и значение

## \* 1.7.1 Метаболическое значение и энергетическая функция

## \* 1.7.2. Структурная функция

## \* 1.7.3. Сладкий вкус

| Вещество   | Относительная<br>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

Метилфенхировый 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-thamatococcus-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

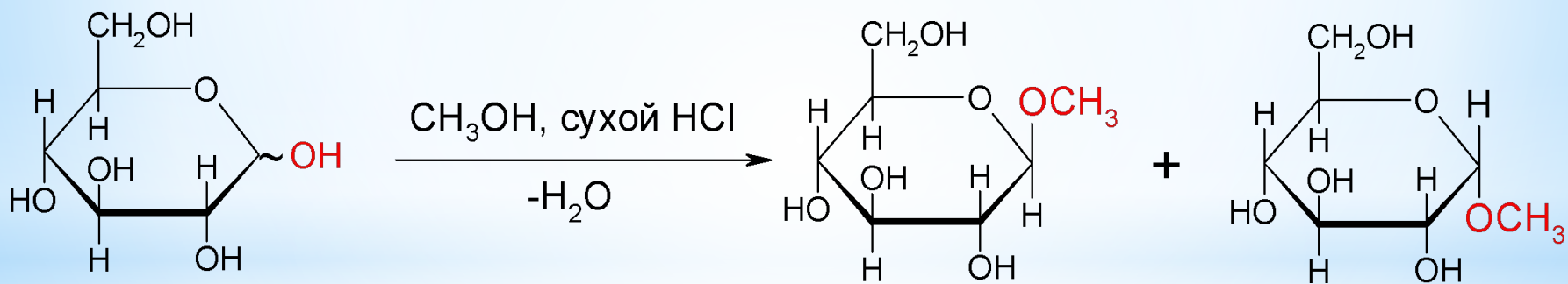
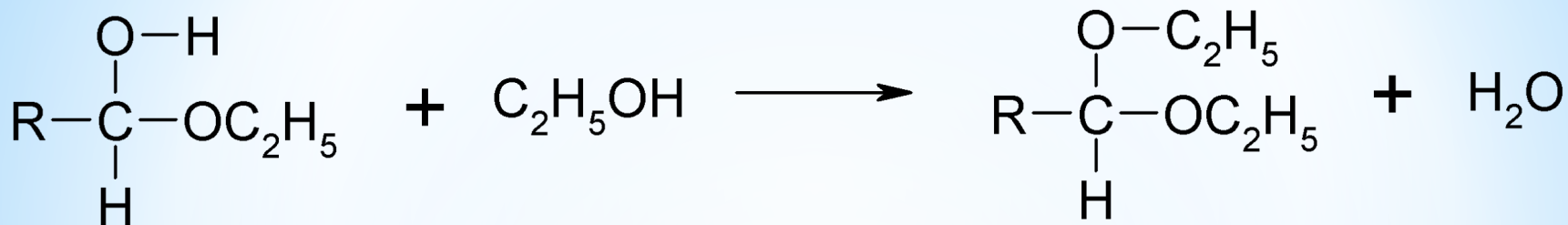
Нижник Я.П.

<http://norgchem.professorjournal.ru>



# \* 1.7. Химические свойства

## \* 1.7.1. Образование гликозидов

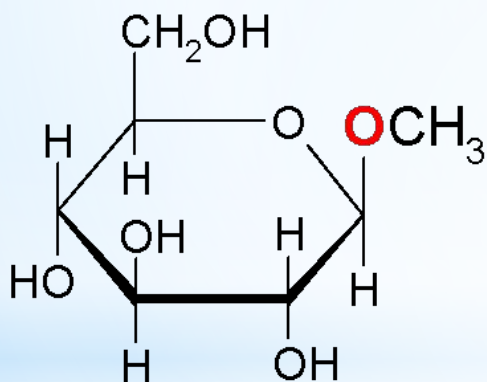
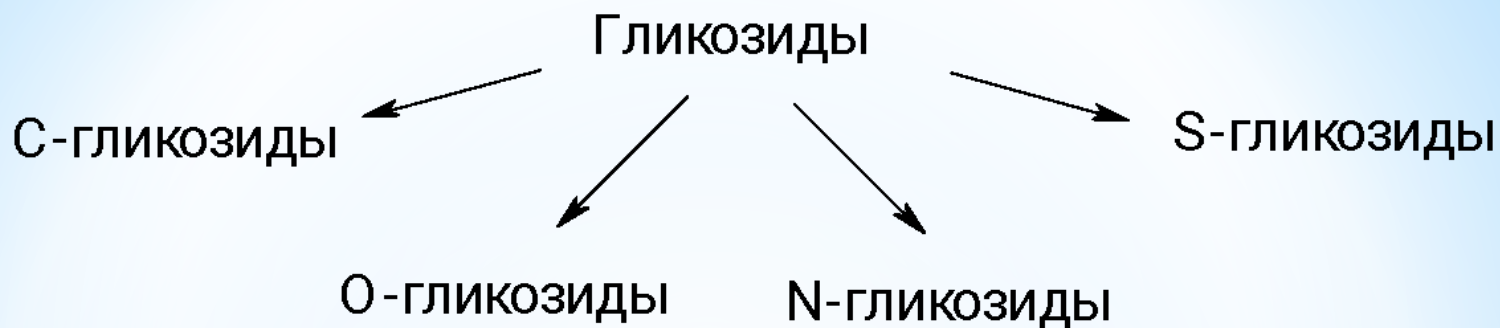


D-глюкопираноза

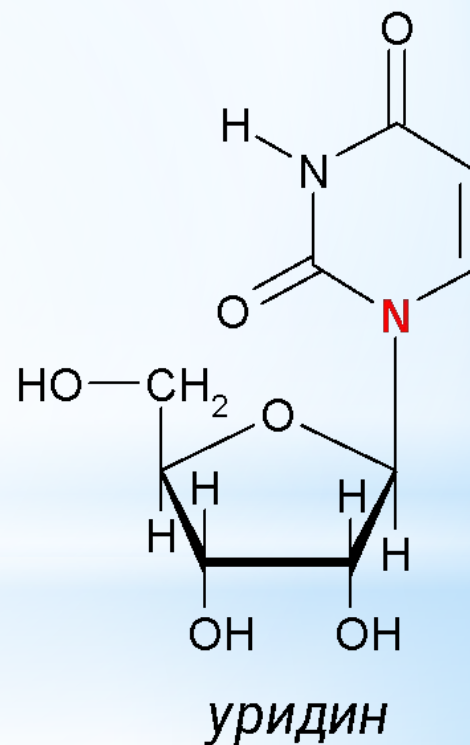
O-метил-β-D-глюко-  
пиранозид

O-метил-α-D-глюко-  
пиранозид

## \*1.7.1.1. Классификация гликозидов



*O*-мет ил-  $\beta$ -D-глюкопиранозид

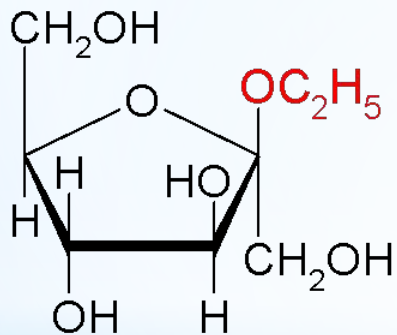


*уридин*

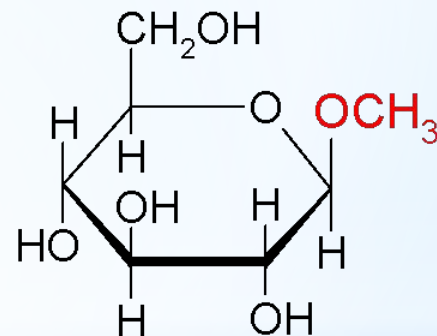
# Гликозиды

фуранозиды

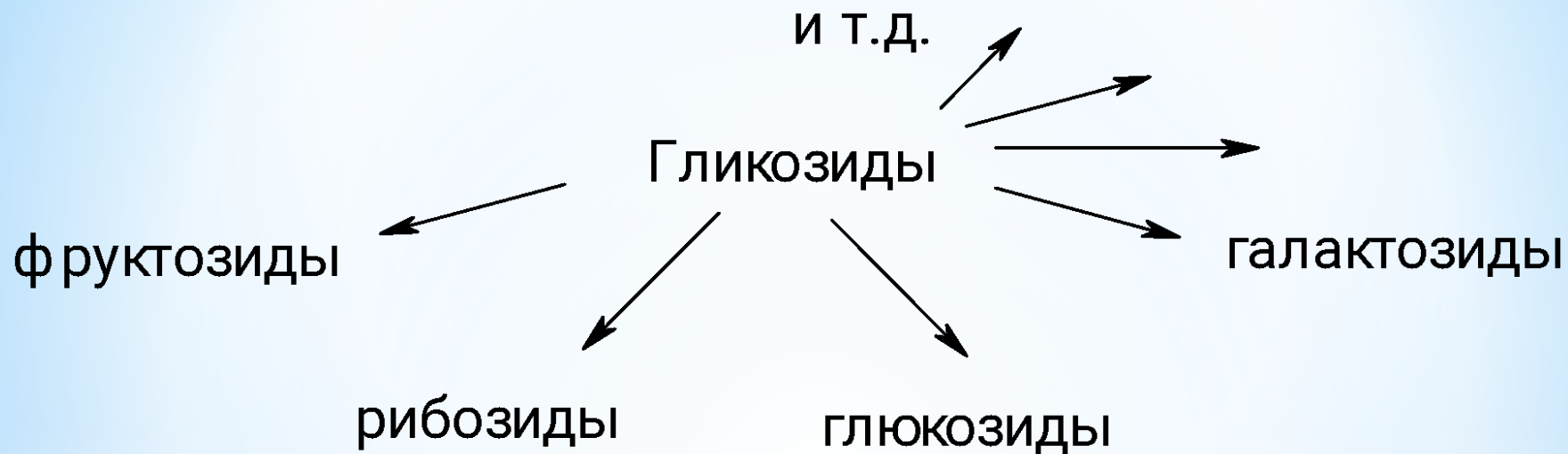
пиранозиды



*O*-эт ил-  $\beta$ -*D*-фрукт офуранозид

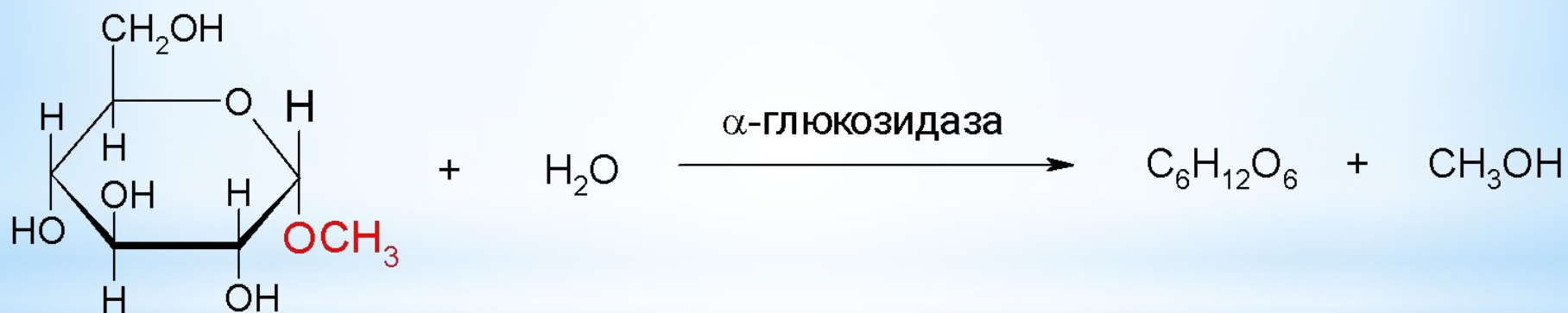
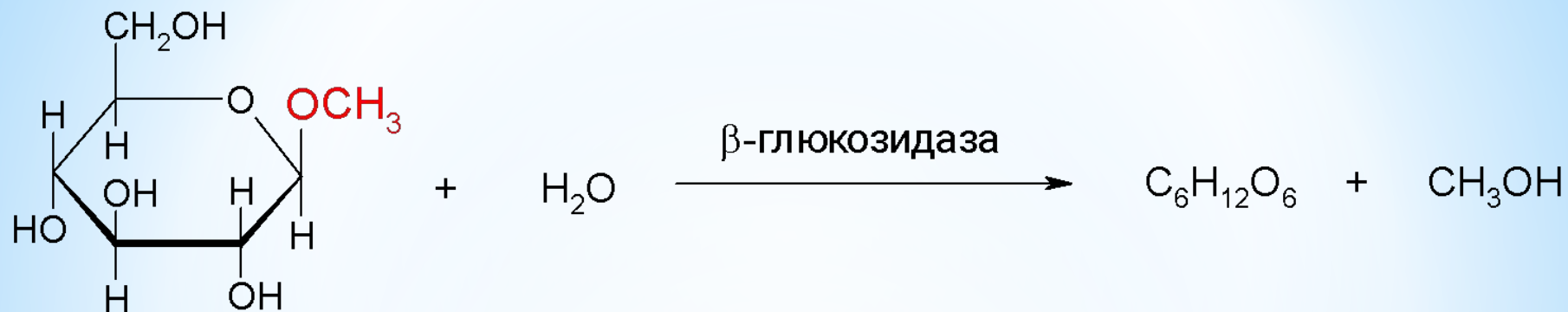


*O*-мет ил-  $\beta$ -*D*-глюкопиранозид

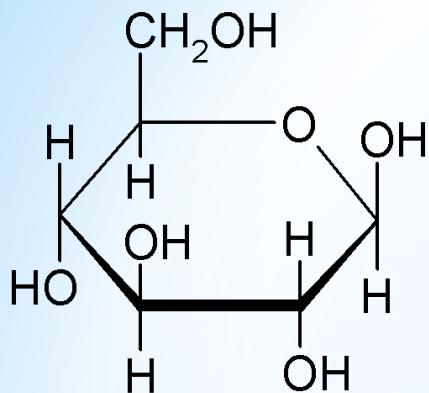




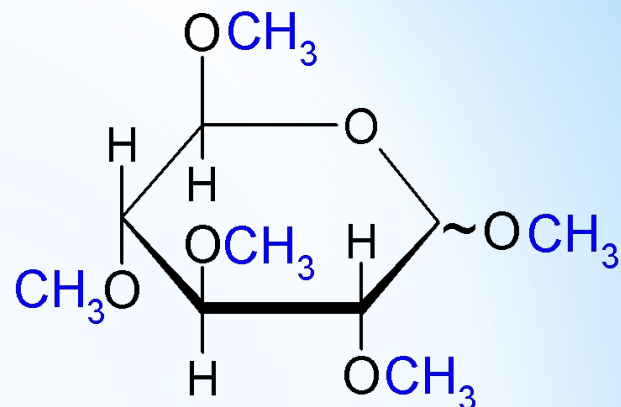
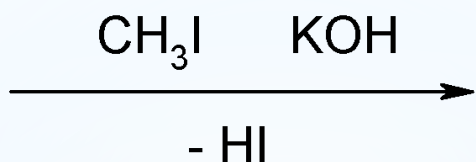
## \*1.7.1.2. Свойства гликозидов



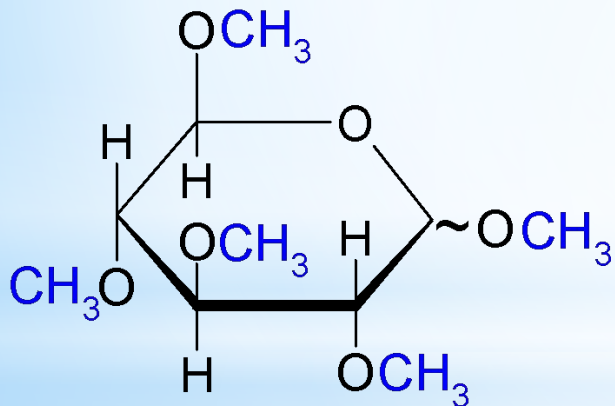
## \*1.7.2. Образование простых эфиров



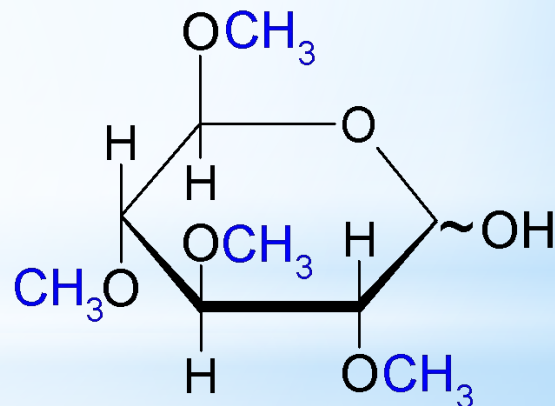
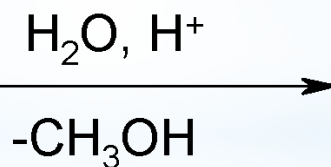
*β-D-глюкопираноза*



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

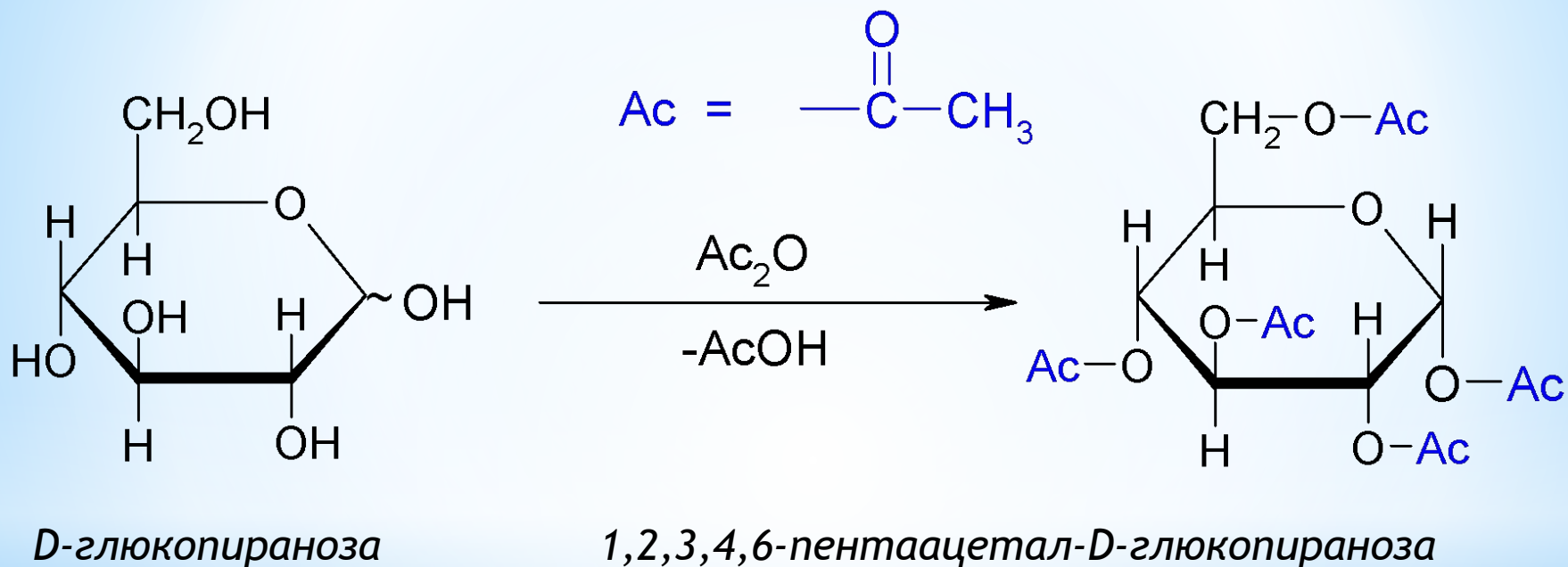


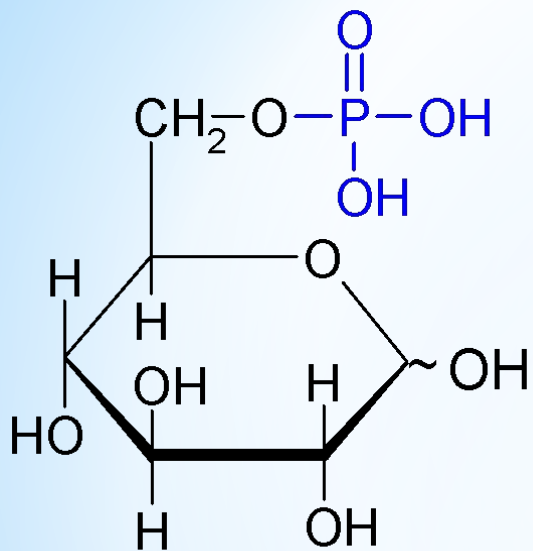
*O-метил-2,3,4,6-тетраметил-D-глюкопиранозид*



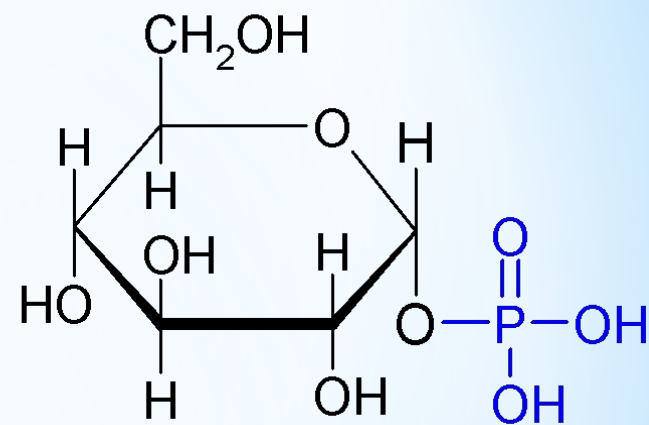
*2,3,4,6-тетраметил-D-глюкопираноза*

### \* 1.7.3. Образование сложных эфиров





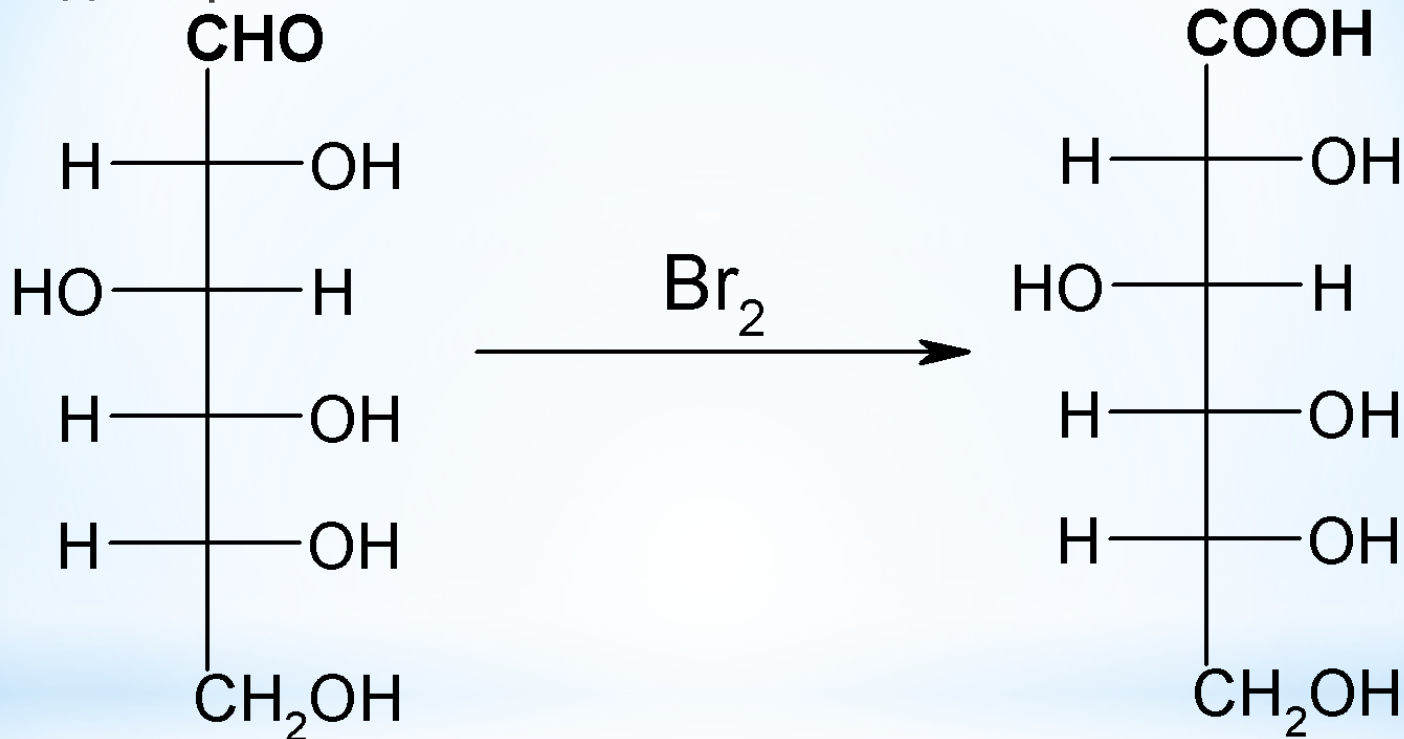
*D-глюкозо-6-фосфат*



*D-глюкозо-1-фосфат*

## \* 1.7.4. Окисление моносахаридов

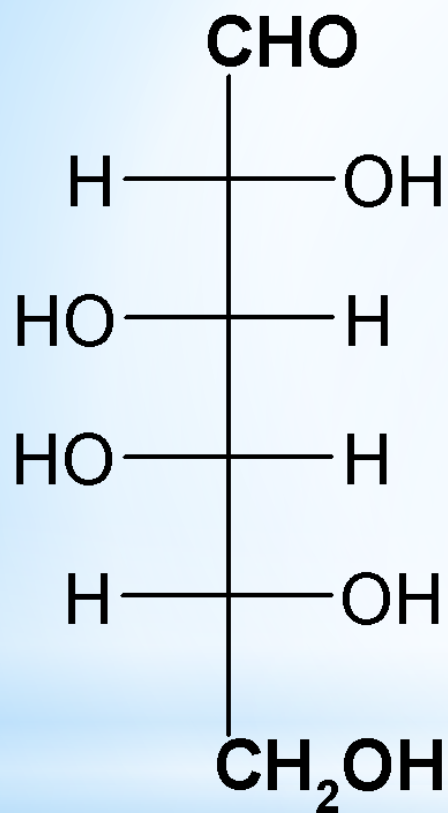
\* Гликоновые кислоты образуются при окислении альдегидной группы до карбоксильной:



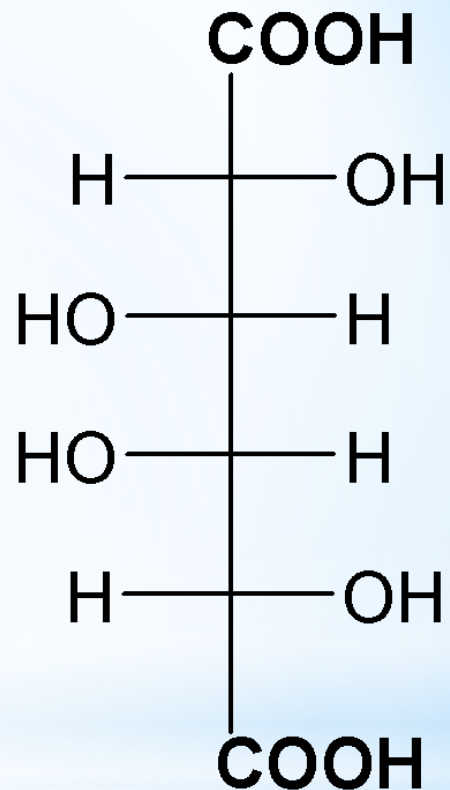
*глюкоза*

*глюконовая кислота*

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

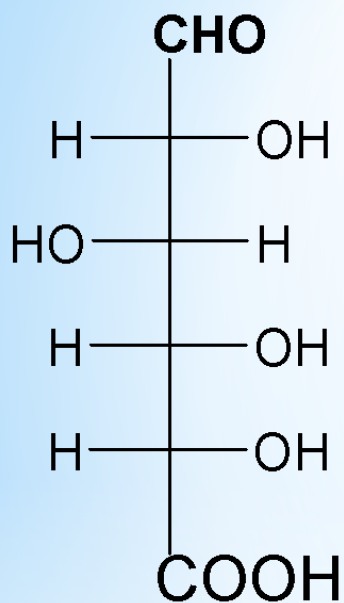


*галактоза*

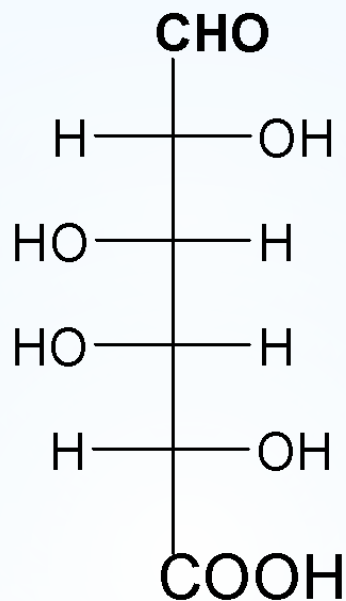


*галактаровая кислота*

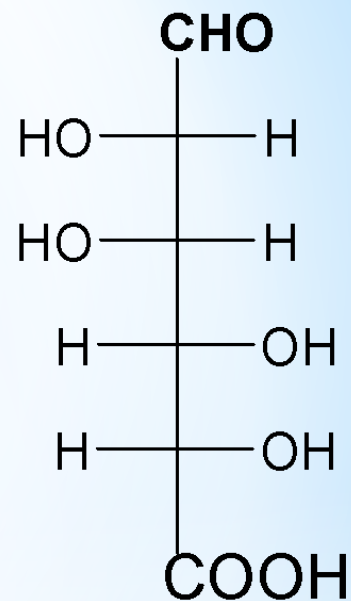
\* Гликуроновые (уроновые) кислоты образуются при окислении первичной спиртовой группы, не затрагивая альдегидную группу:



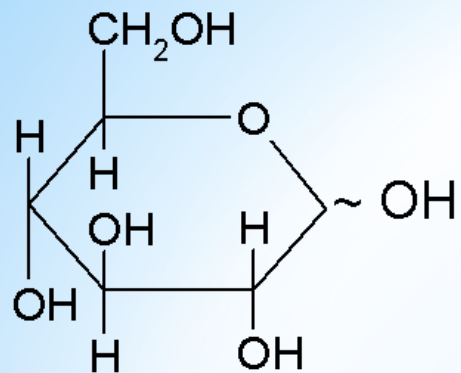
*глюкуроновая  
кислота*



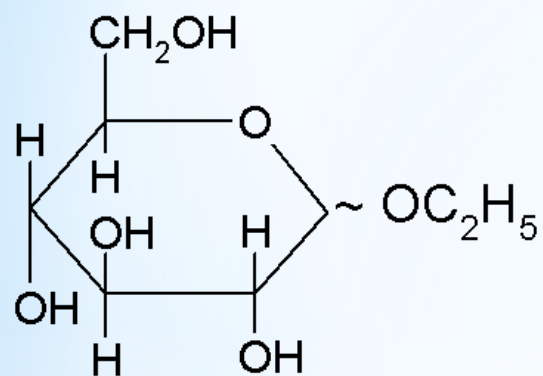
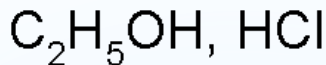
*галактуроновая  
кислота*



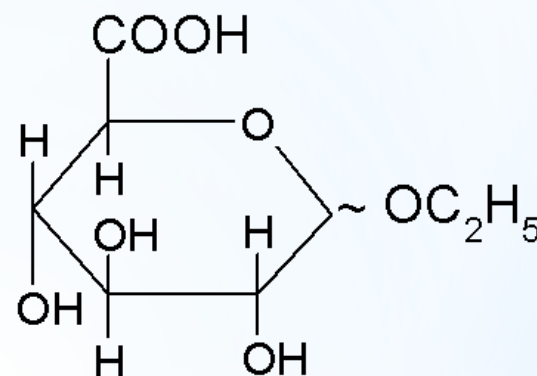
*маннуроновая  
кислота*



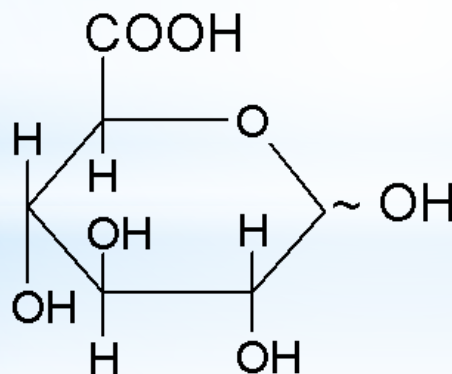
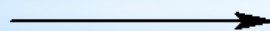
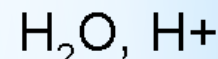
ацетальная защита



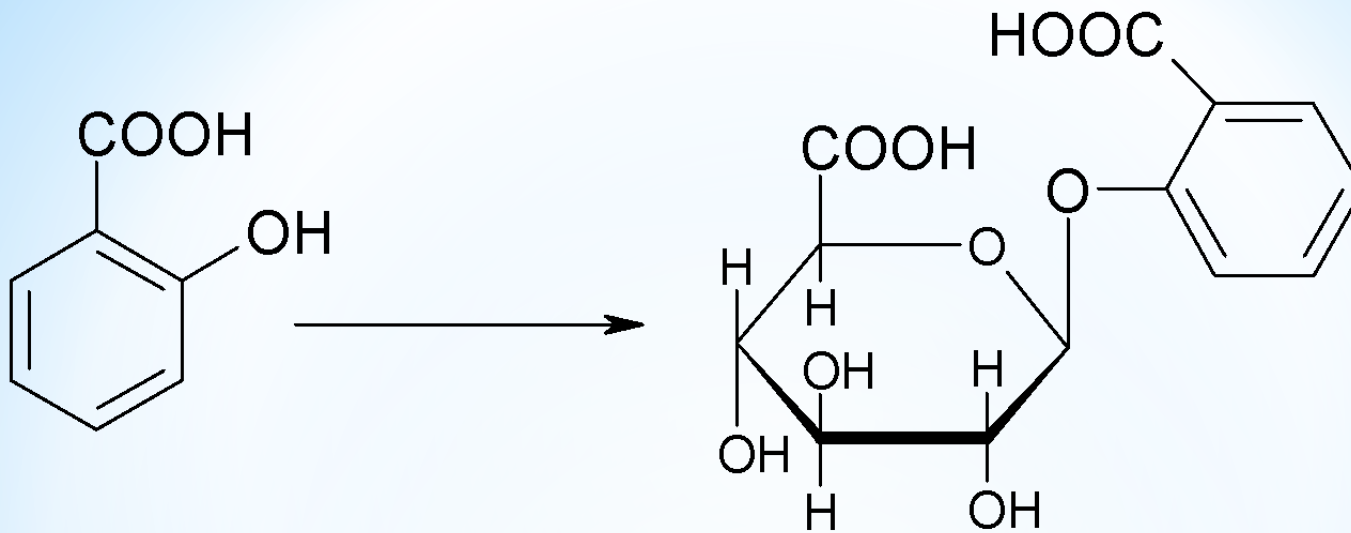
окисление



гидролиз







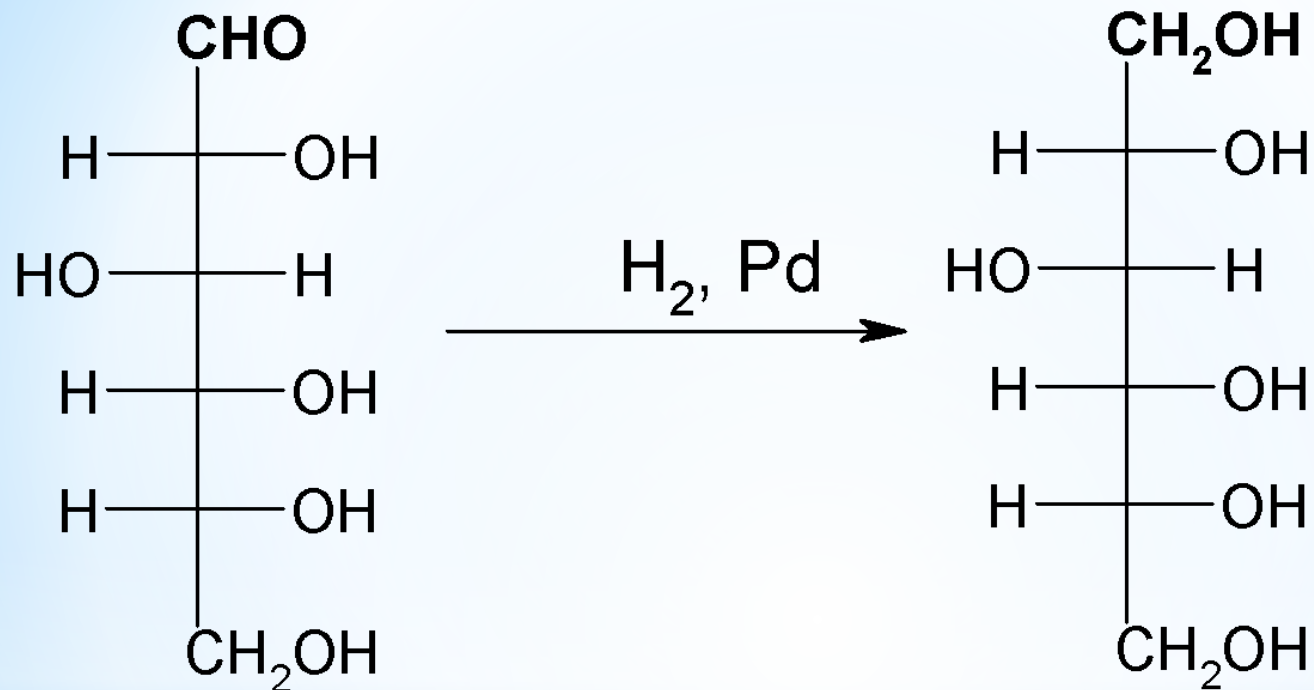
*салициловая кислота*

*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)

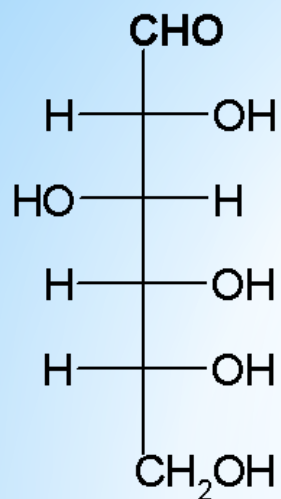
Ксилоза → ксилит (E967)

Манноза → маннит

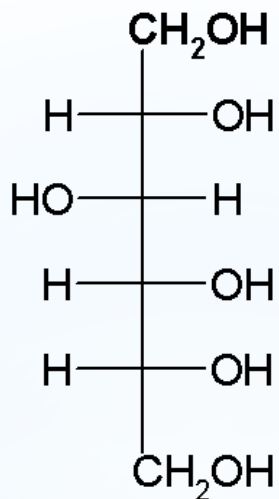
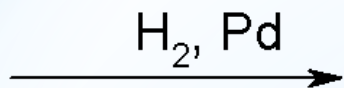
Глюкоза → глицит(сорбит) E420



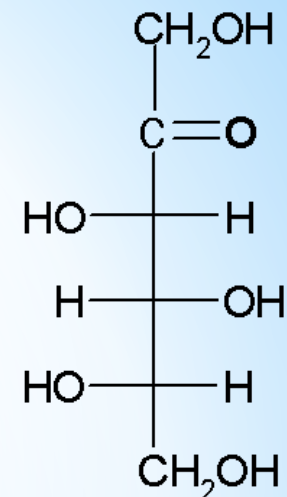
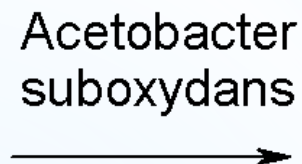
<http://www.sorbit.ru/>



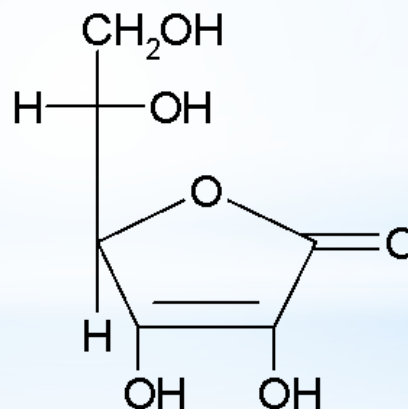
*D*-глюкоза



*D*-глицит (*L*-сорбит)



*L*-сорбоза

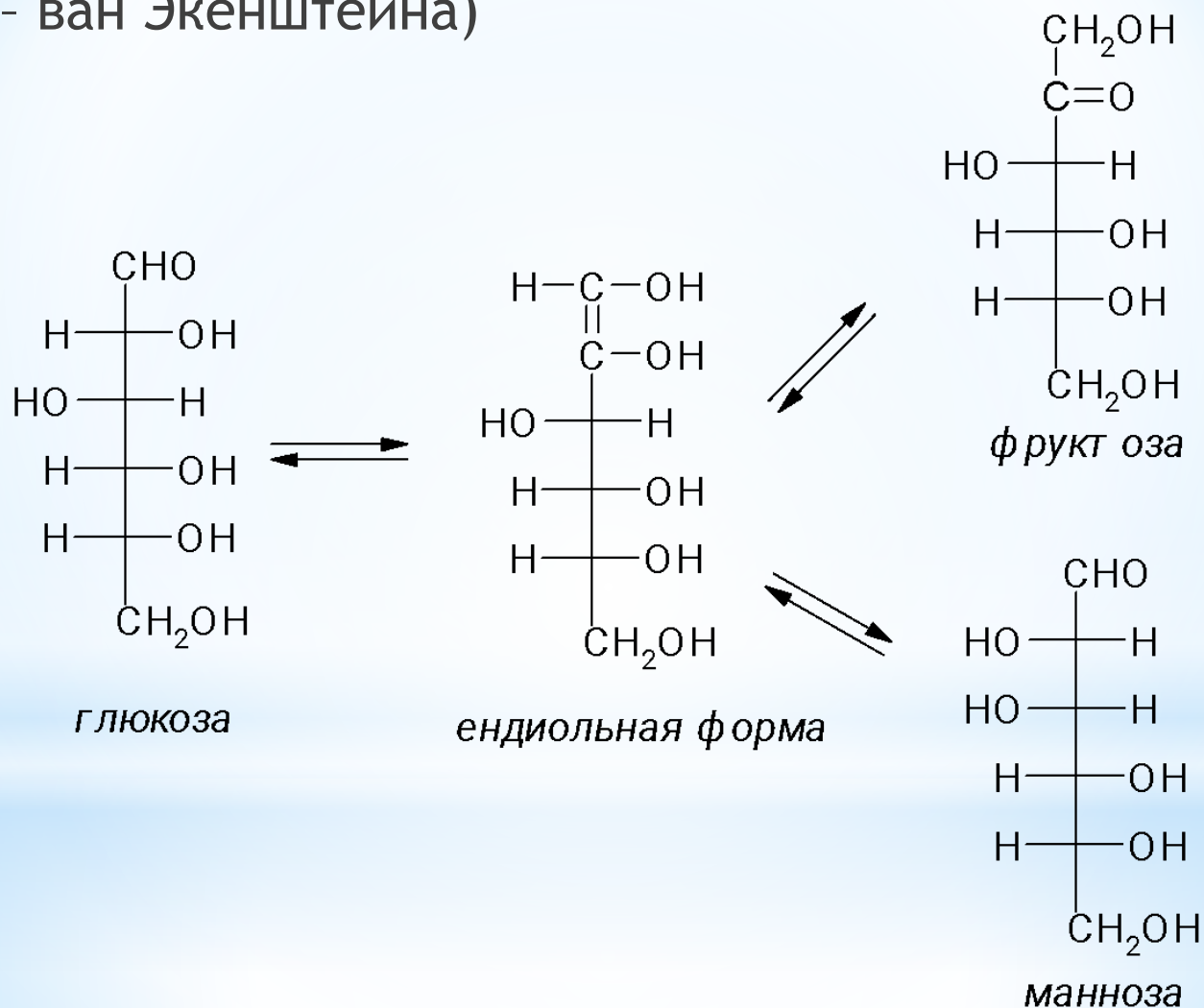


аскорбиновая кислота

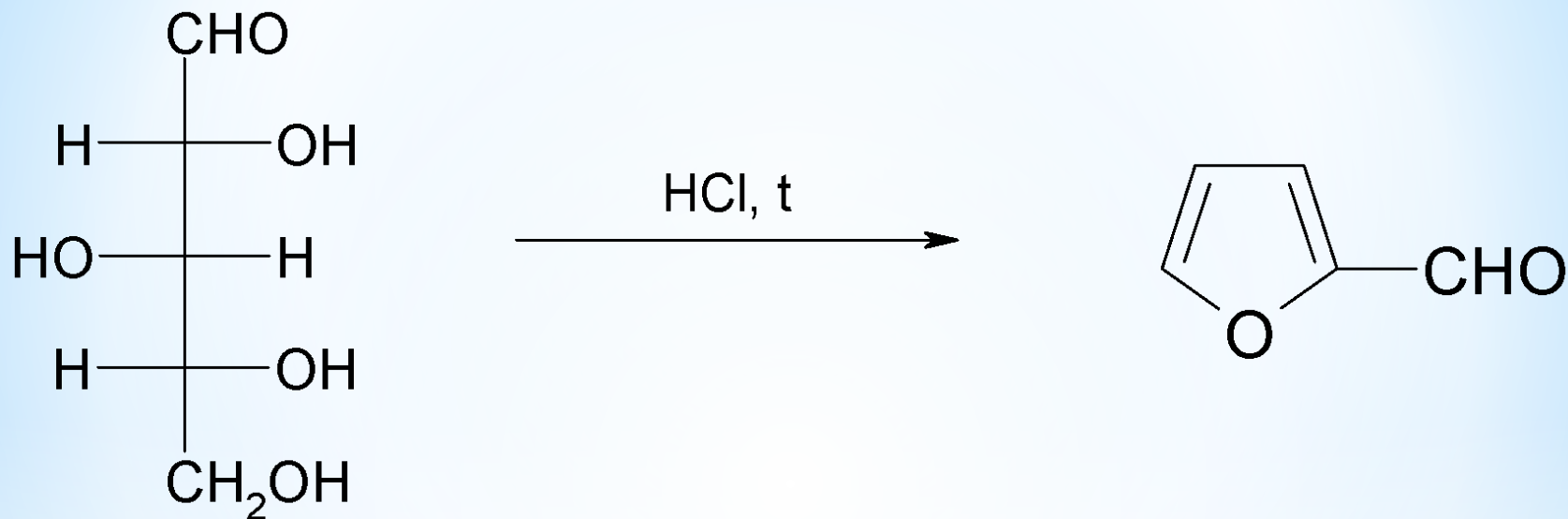
- \* Аскорбиновая кислота (витамин С),  $C_6H_8O_6$ , водорастворимый витамин. Отсутствие аскорбиновой кислоты в пище человека понижает сопротивляемость к заболеваниям, вызывает цингу, заболевание, ранее уносившее десятки тысяч жизней.
- \* Слово “аскорбиновая” происходит от а - отрицающая частица и 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>



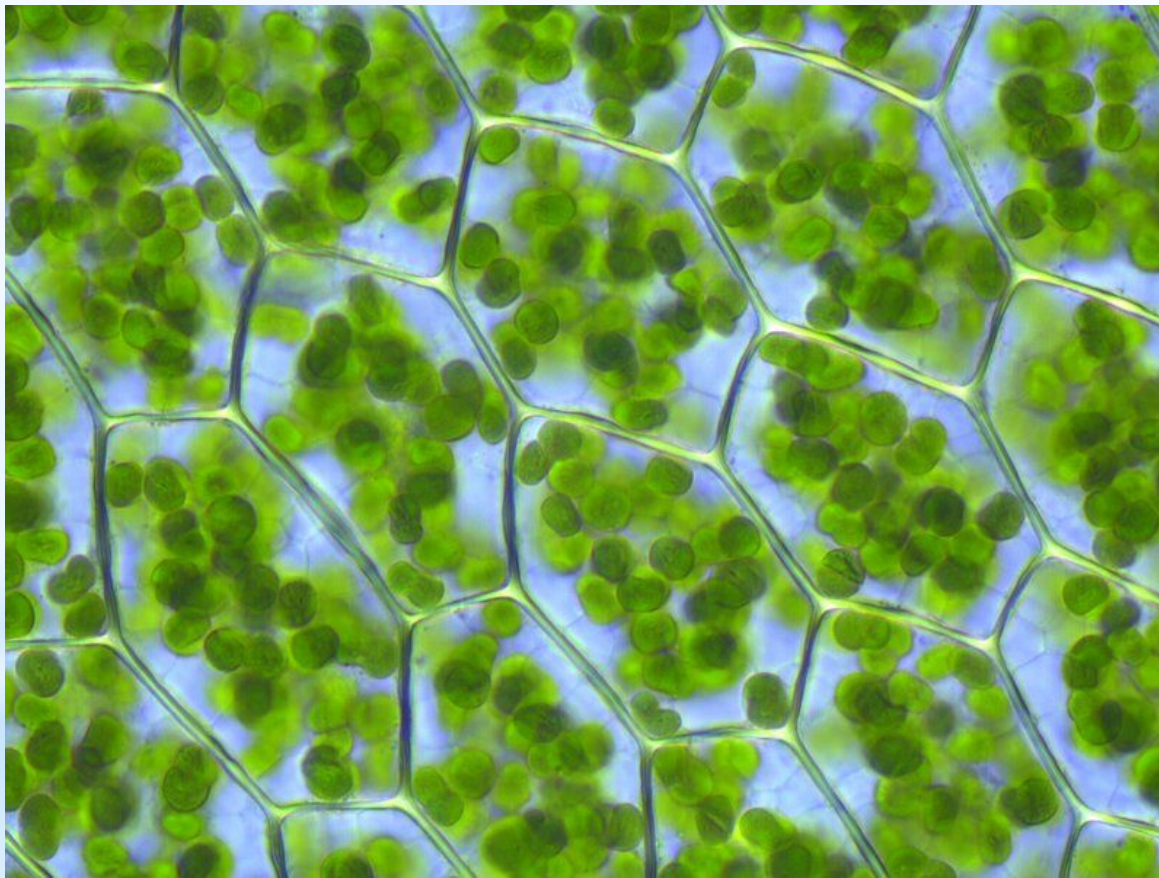
<http://www.proctor.org/proctorinfo.aspx?SubCategoryId=38>





## \* 1.8. Получение моносахаридов

### \* 1.8.1. Природные источники



# Elysia chlorotica



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>

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

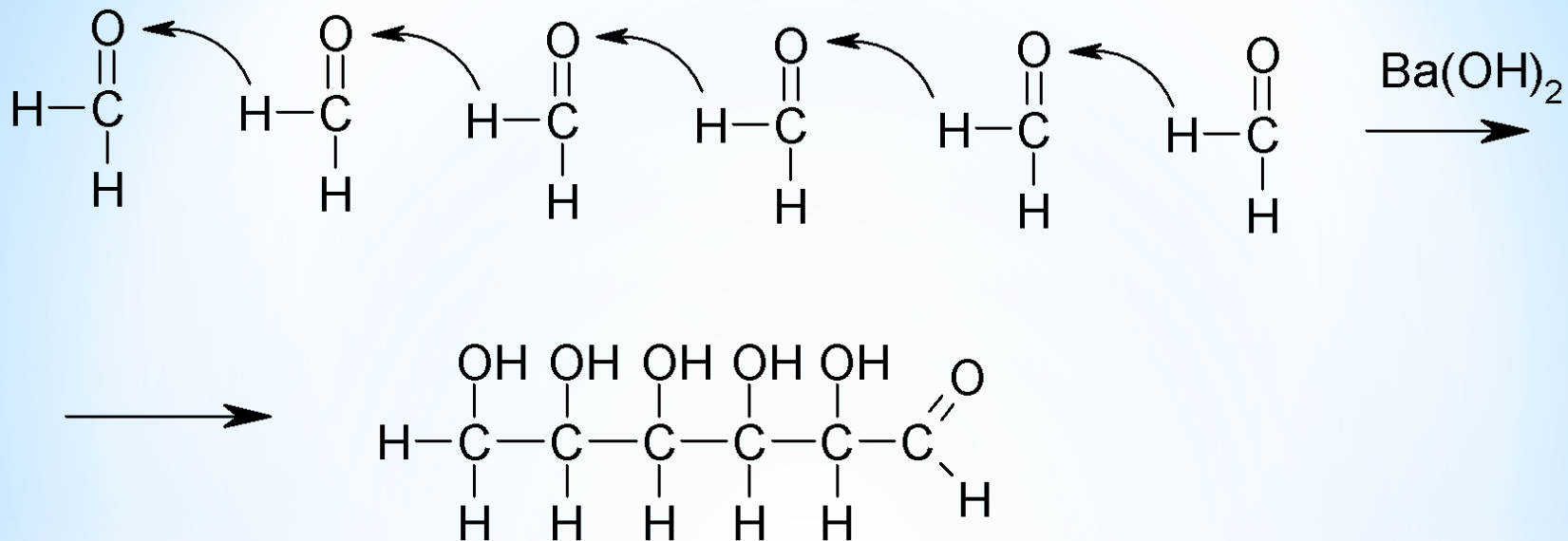
## \*1.8.2. Гидролиз дисахаридов, олигосахаридов и полисахаридов

Сахароза +  $\text{H}_2\text{O}$   $\rightarrow$  глюкоза + фруктоза

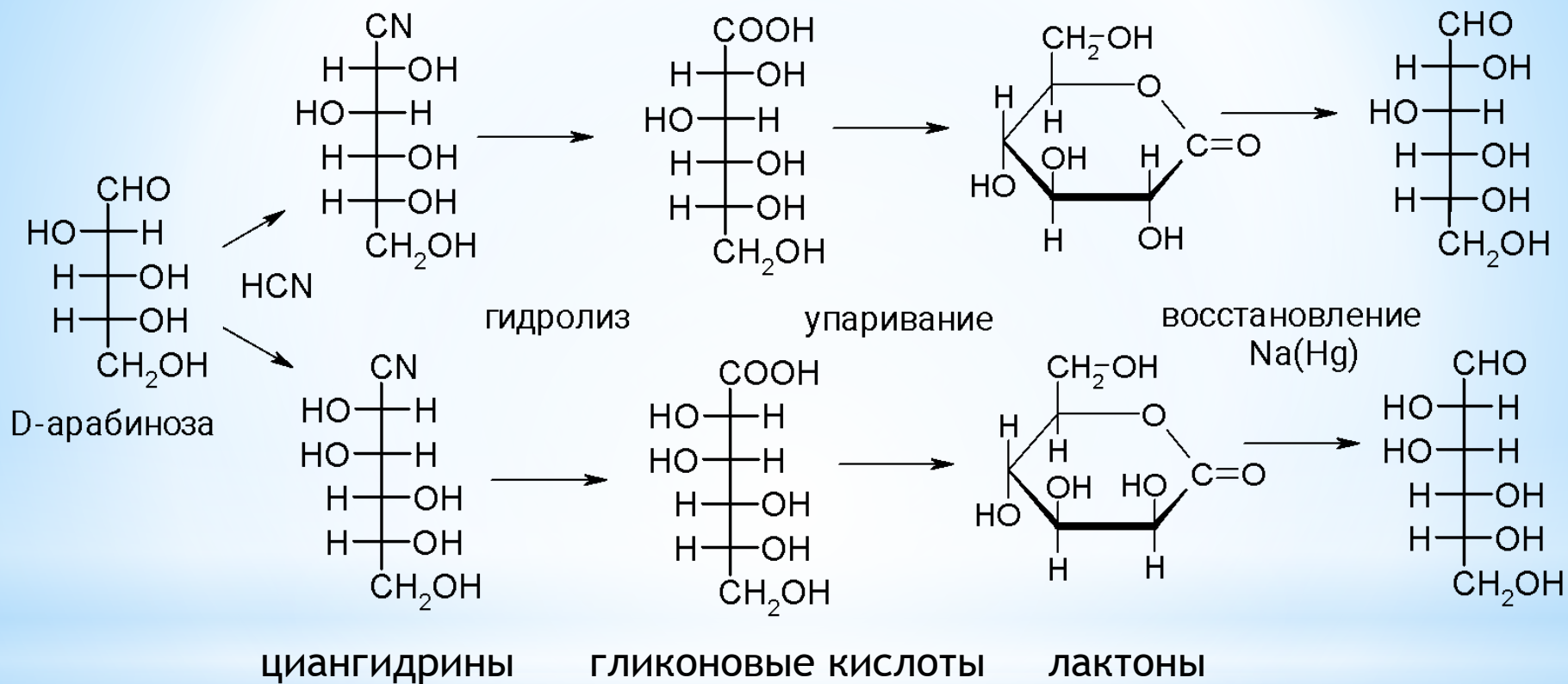
Мальтоза +  $\text{H}_2\text{O}$   $\rightarrow$  глюкоза + глюкоза

Лактоза +  $\text{H}_2\text{O}$   $\rightarrow$  глюкоза + галактоза

### \*1.8.3. Реакция Бутлерова



## \*1.8.4. Удлинение цепи моносахаридов



**Спасибо  
за  
Ваше внимание!**