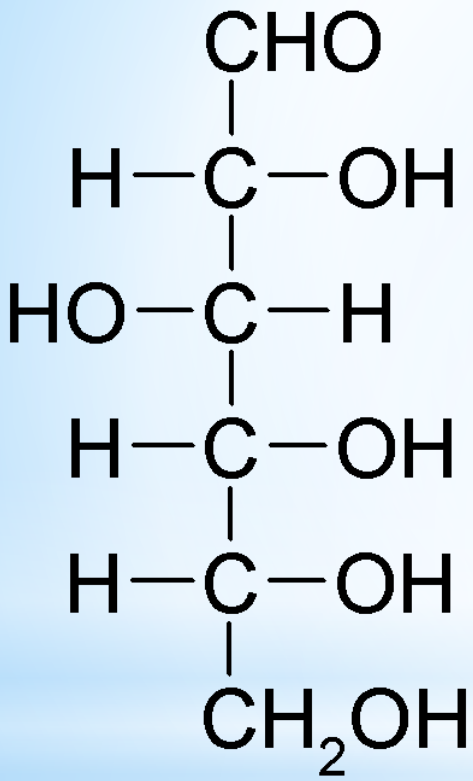
* ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

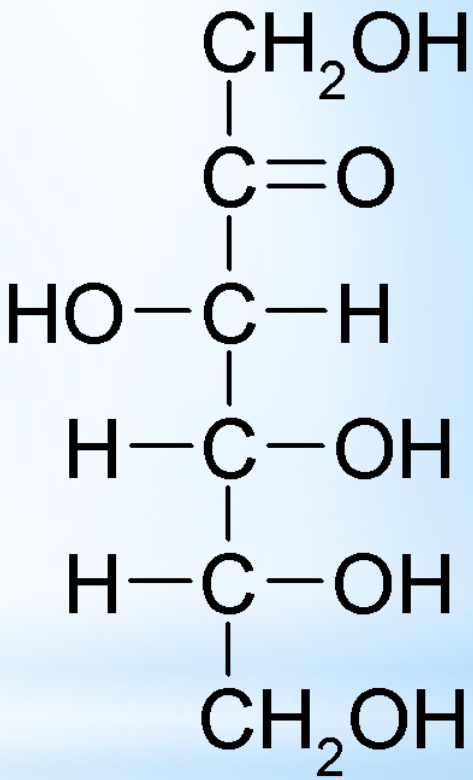
Лекция 15

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 υδορ - 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:

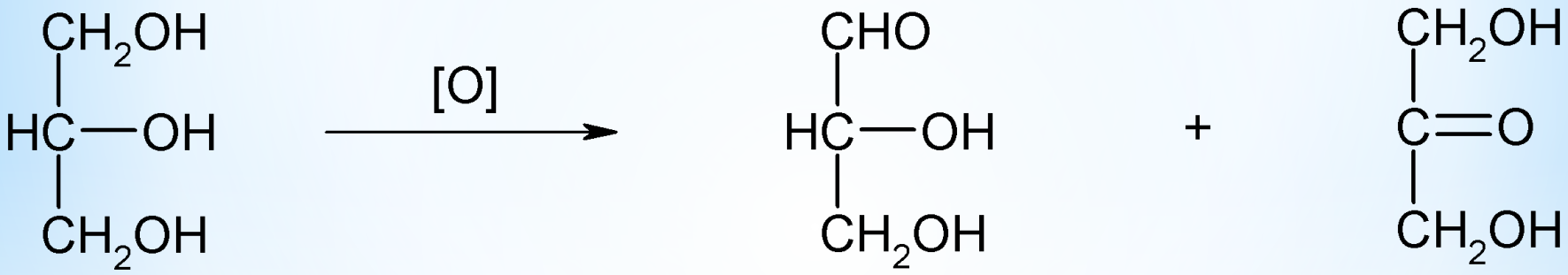
альдопентоза – альдоза и пентоза (напр. рибоза)

кетогексоза – кетоза и гексоза (напр. фруктоза)

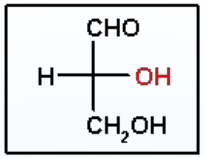
*1.2. Номенклатура

*название D-глюкозы по номенклатуре IUPAC :

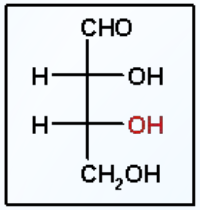
(2R, 3S, 4R, 5R) – 2,3,4,5,6-гексагидроксигексаналь.



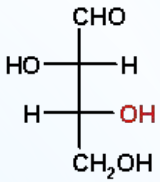
глицерин *глицериновый альдегид* *дигидроксиацетон*



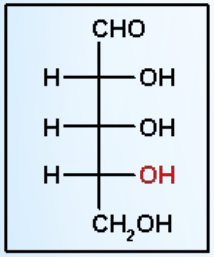
D-глицериновый альдегид



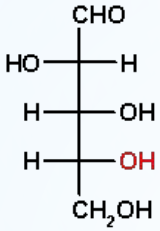
D-эритроза



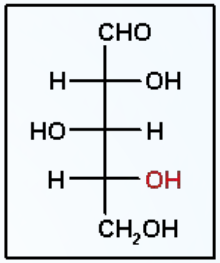
D-треоза



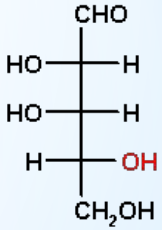
D-рибоза



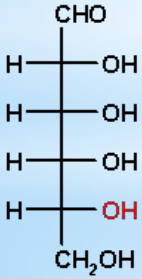
D-арабиноза



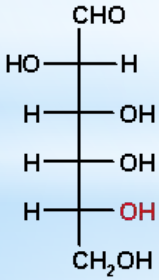
D-ксилоза



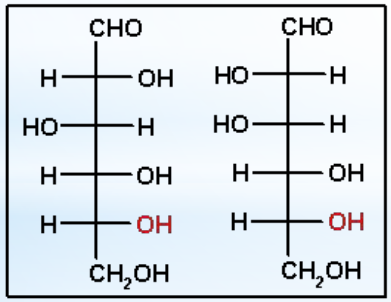
D-Ликсоза



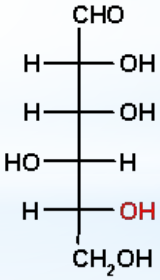
D-аллоза



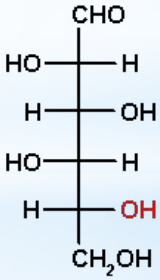
D-альтроза



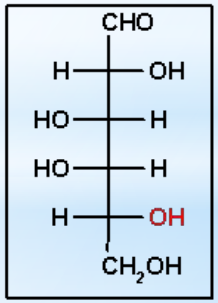
D-глюкоза D-манноза



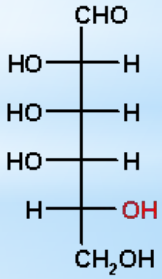
D-гулоза



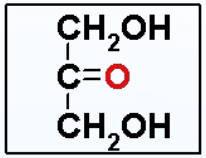
D-идоза



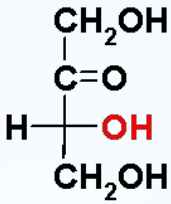
D-галактоза



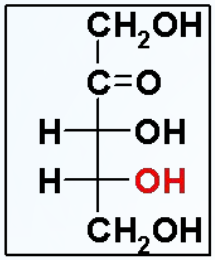
D-талоза



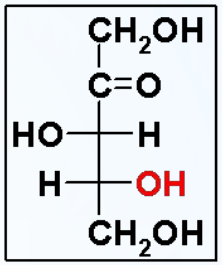
äèãèäðî êñèàöåòî í



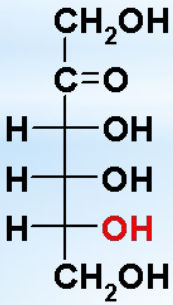
D-эритрулоза



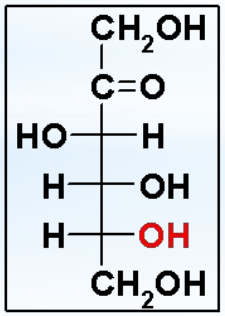
D-рибулоза



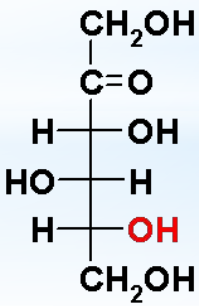
D-ксилулоза



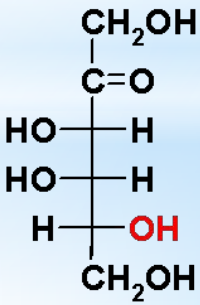
D-ï ñèêî çà



D-ô ðóêòî çà



D-ñî ðáî çà

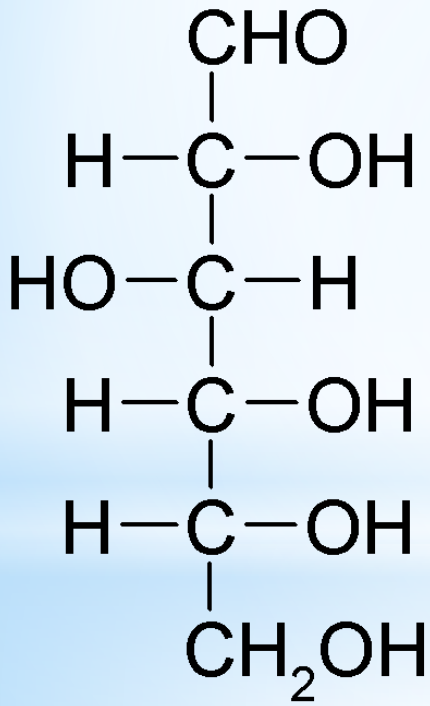


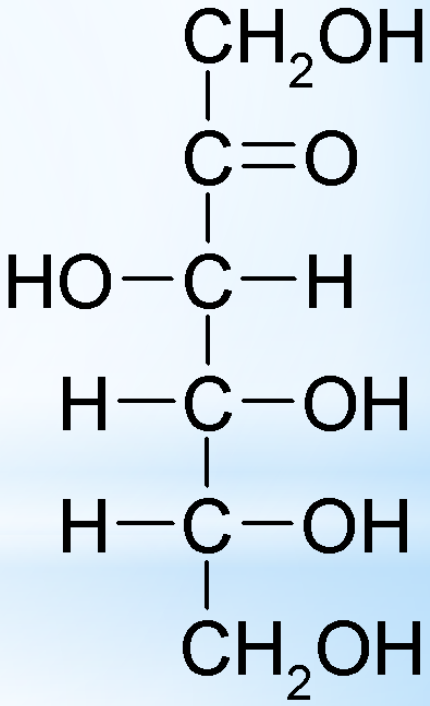
D-òàãàòî çà

1.3. Изомерия

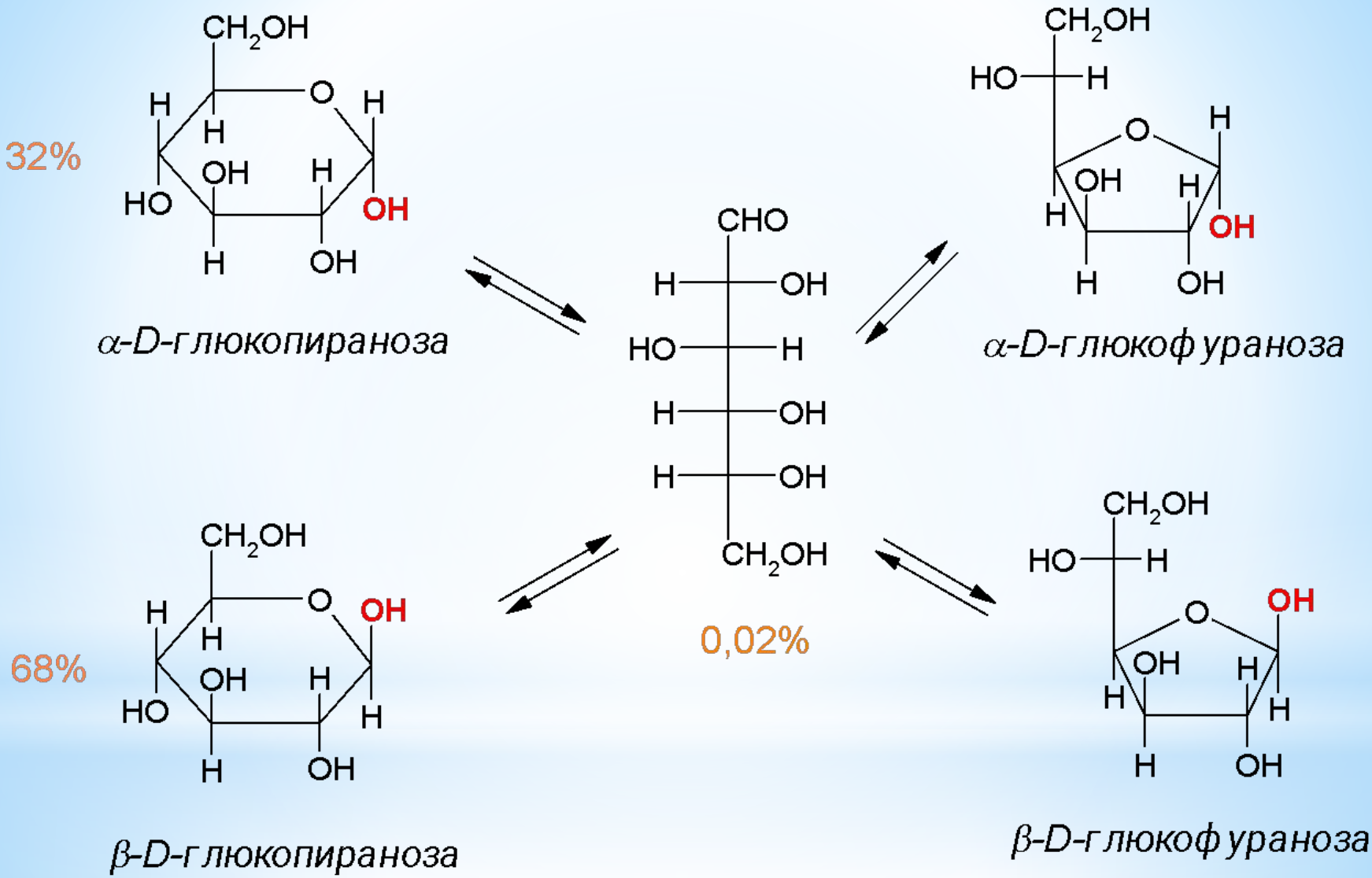
1.3.1. Структурная изомерия

- альдозы изомерны кетозам – глюкоза является изомером фруктозы



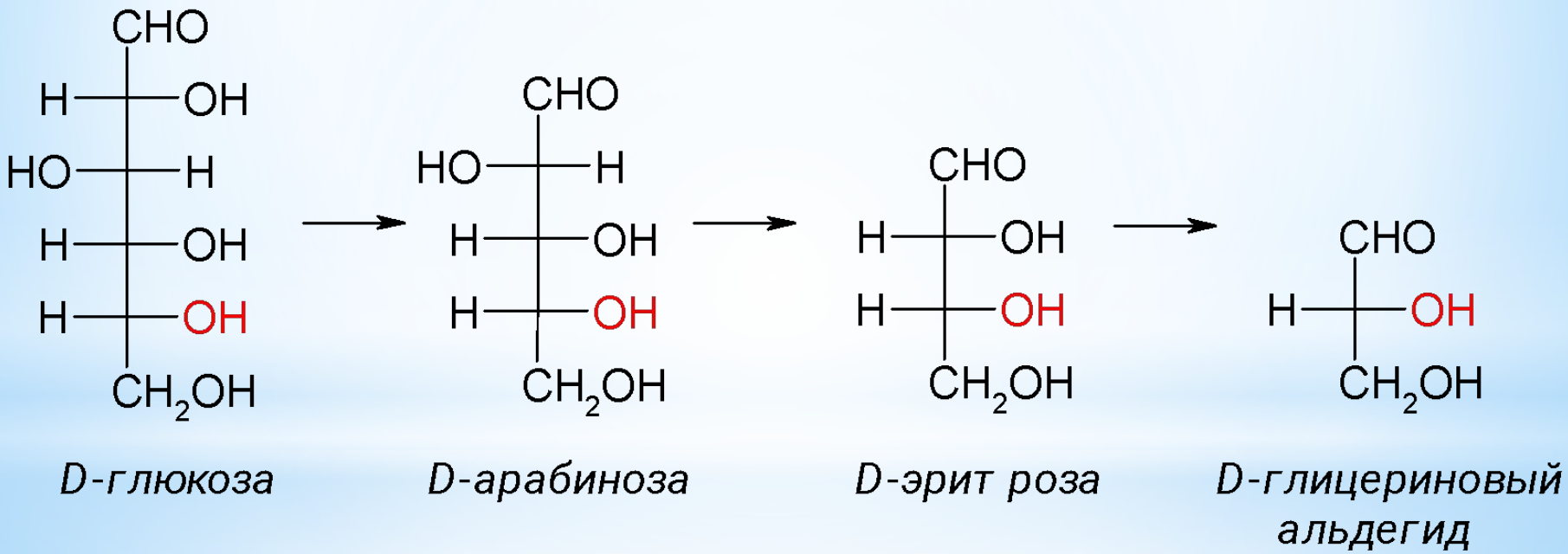


*Кольчато-цепная таутомерия

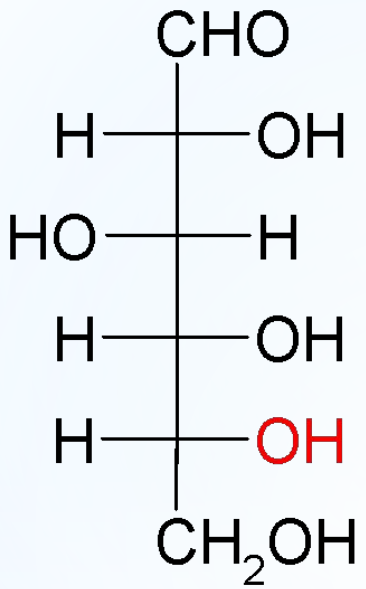


*1.3.2. Стереоизомерия

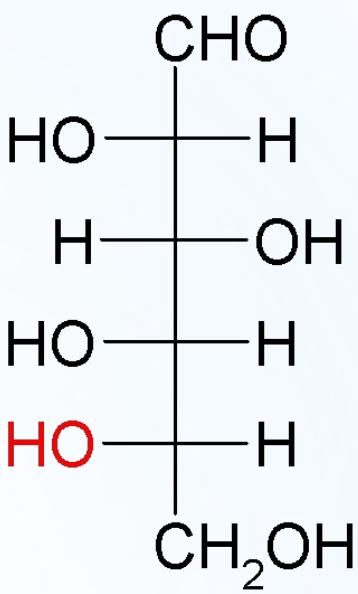
*Принадлежность к D- или L-ряду у моносахаридов определяется <u>не по первому асимметрическому атому, а по последнему</u>



*Энантиомерия



D-глюкоза



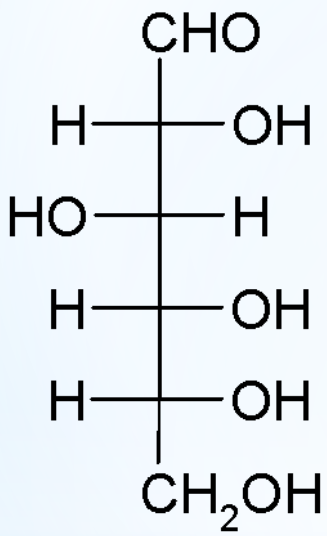
L-глюкоза

$[\alpha] =$ +52.5° -52.5°

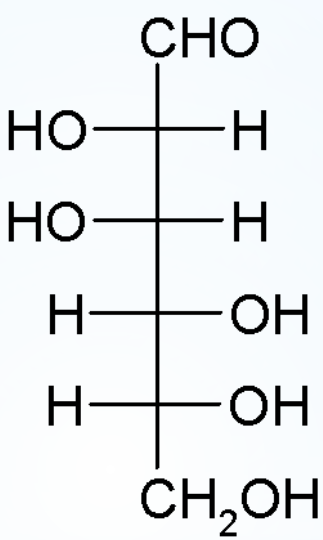
*Диастереомерия

эпимеры

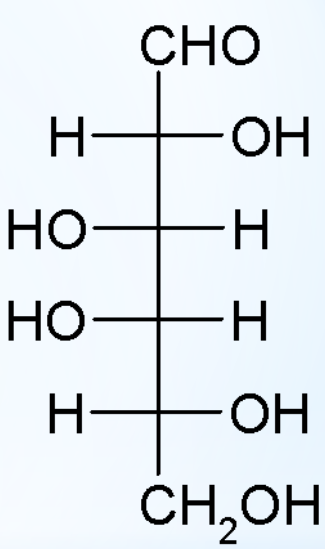
диастереомеры, но не эпимеры



D-глюкоза



D-манноза

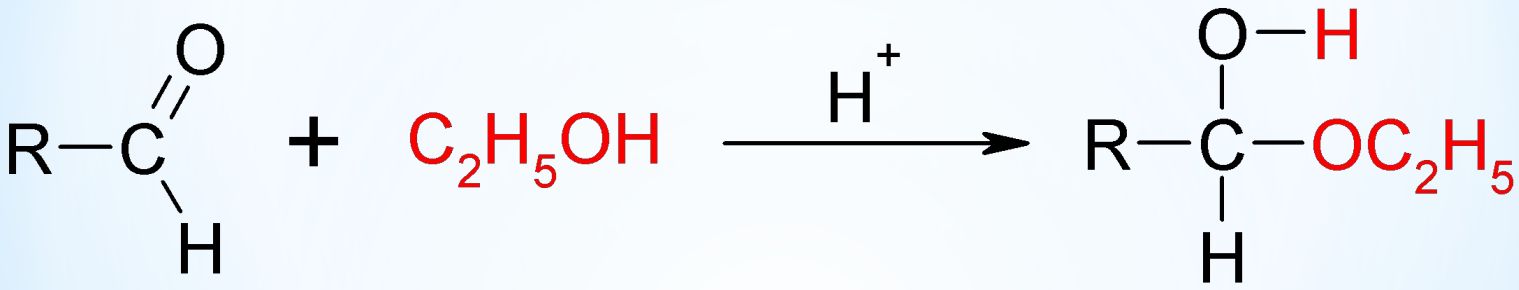


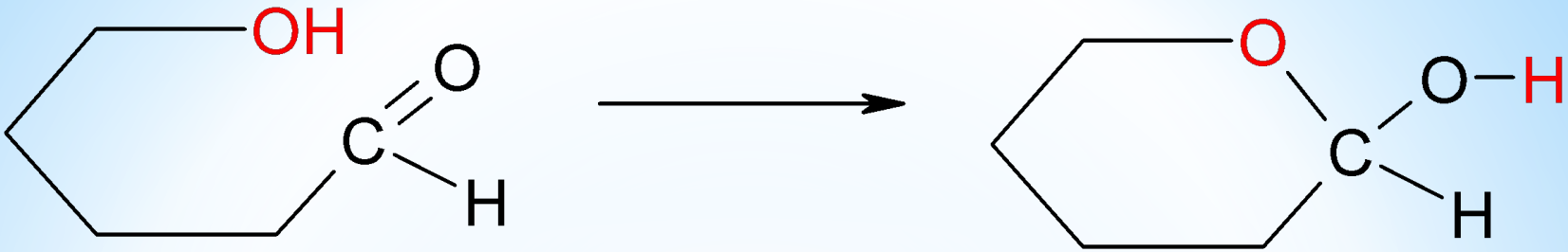
D-галактоза

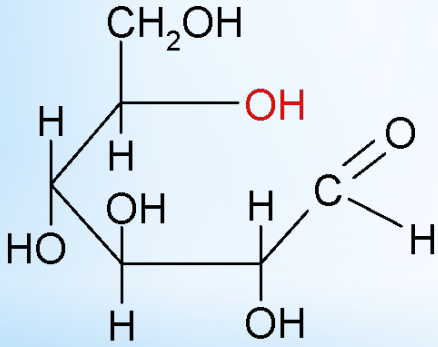
4-эпимеры

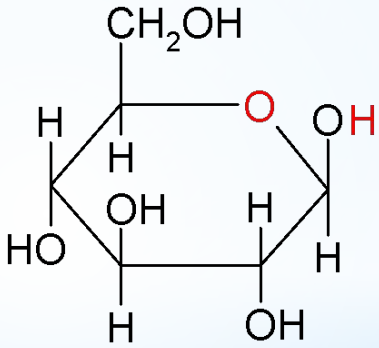
*1.4. Циклические формы моносахаридов

*1.4.1. Образование циклических полуацеталей



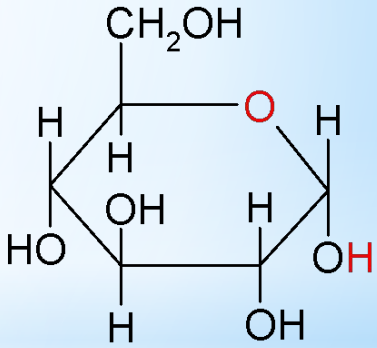






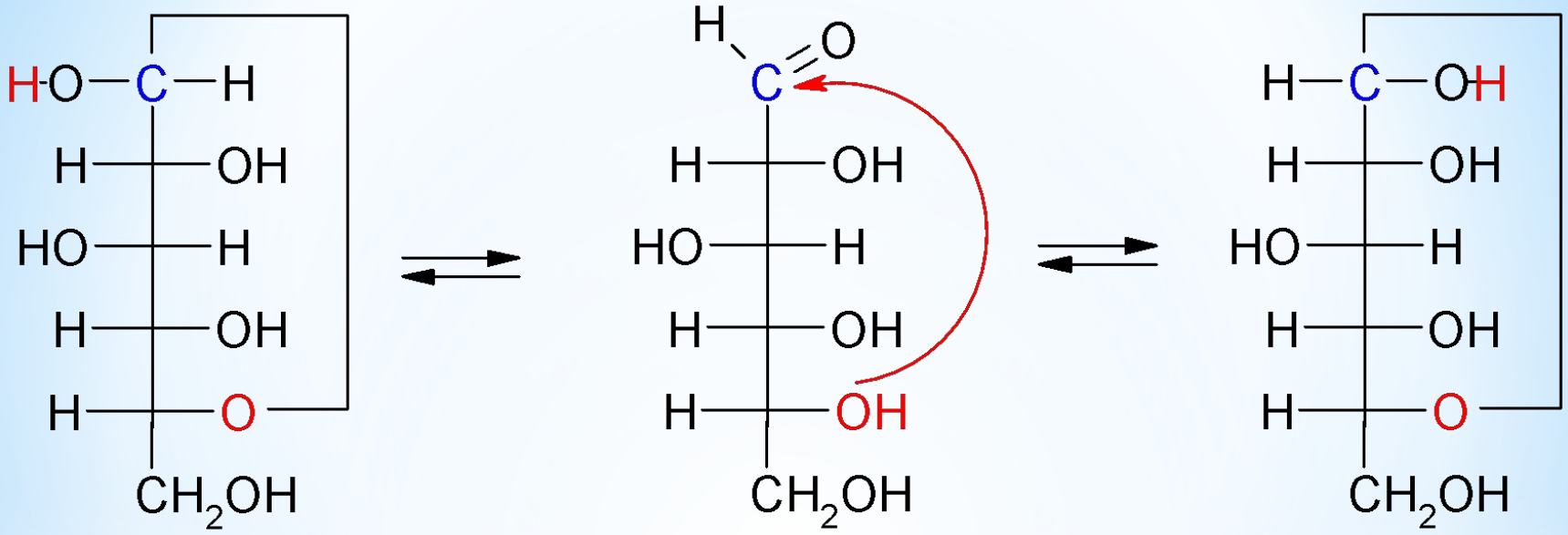
β-аномер

или



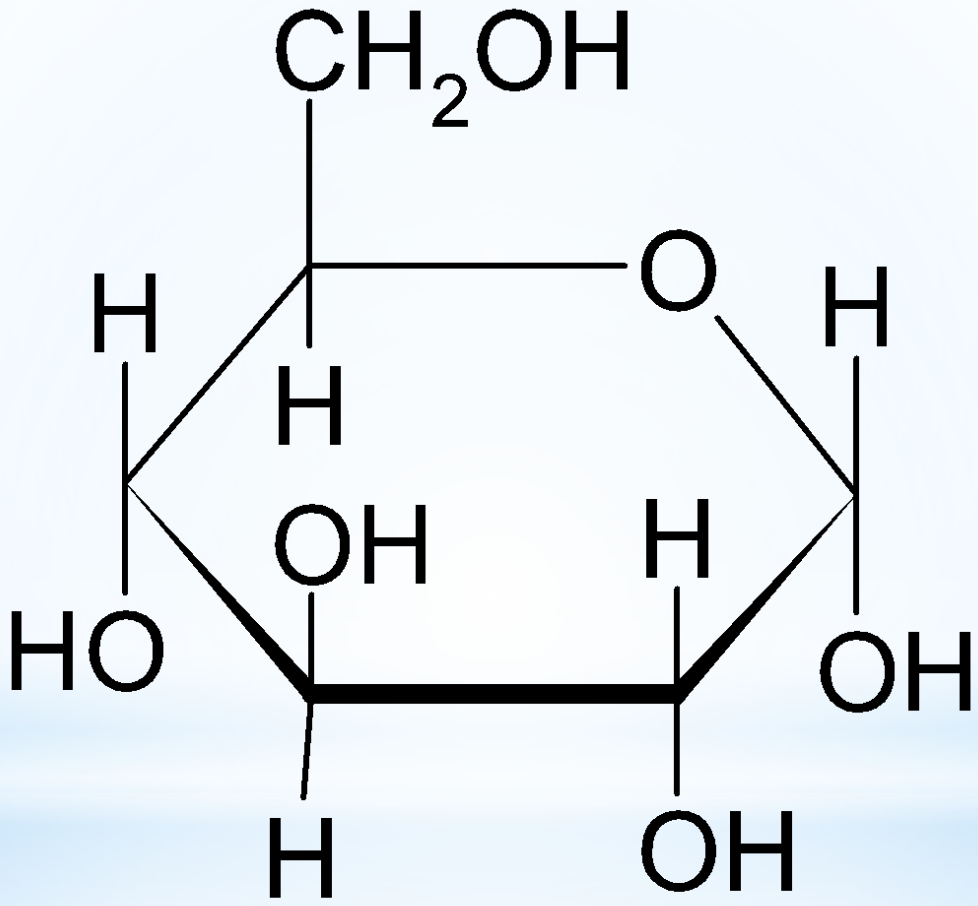
α-аномер

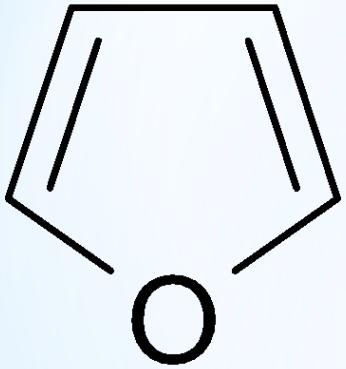
*1.4.2. Аномеры



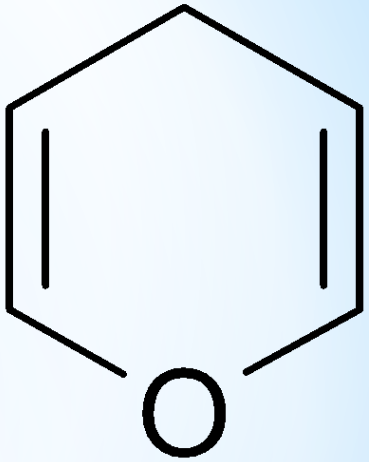
β-аномер *открытая цепь* *α-аномер*

*1.4.3. перспективные формулы Хэуорса

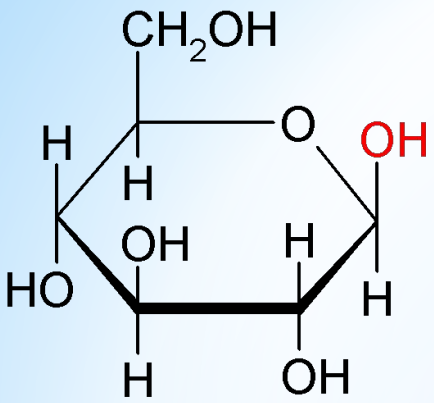




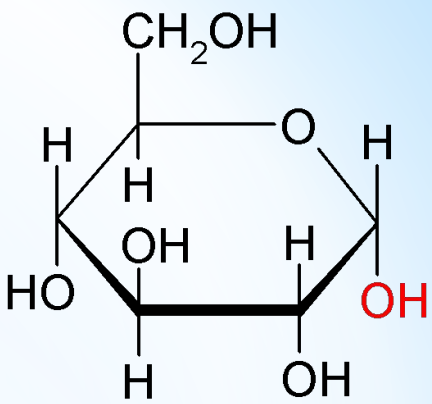
фуран



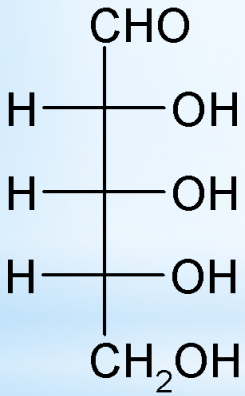
пиран



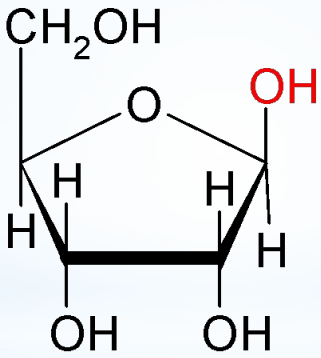
β-D-глюкопираноза



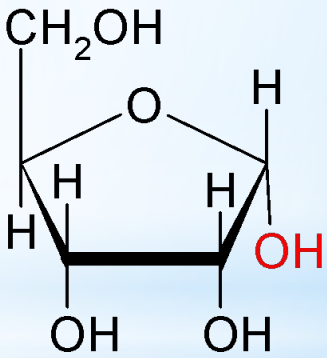
α-D-глюкопираноза



рибоза

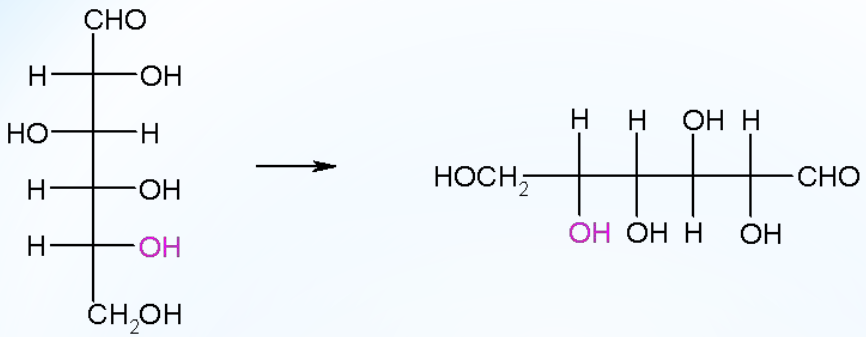


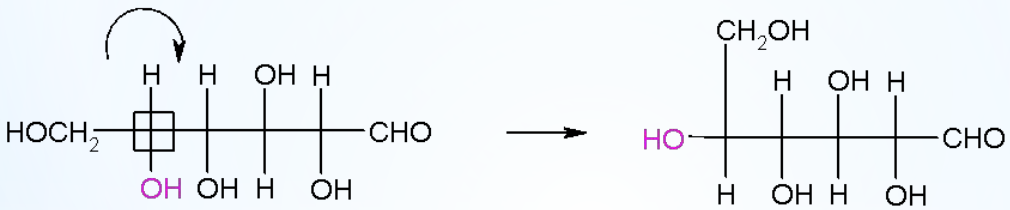
β-D-рибофураноза

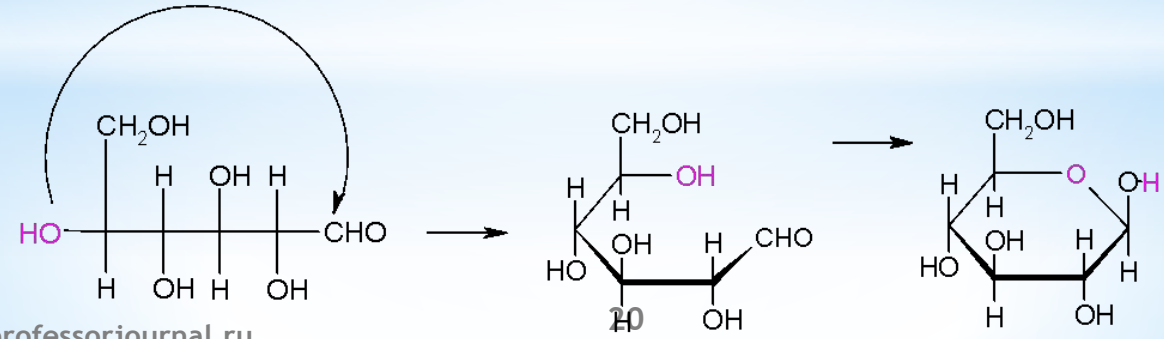


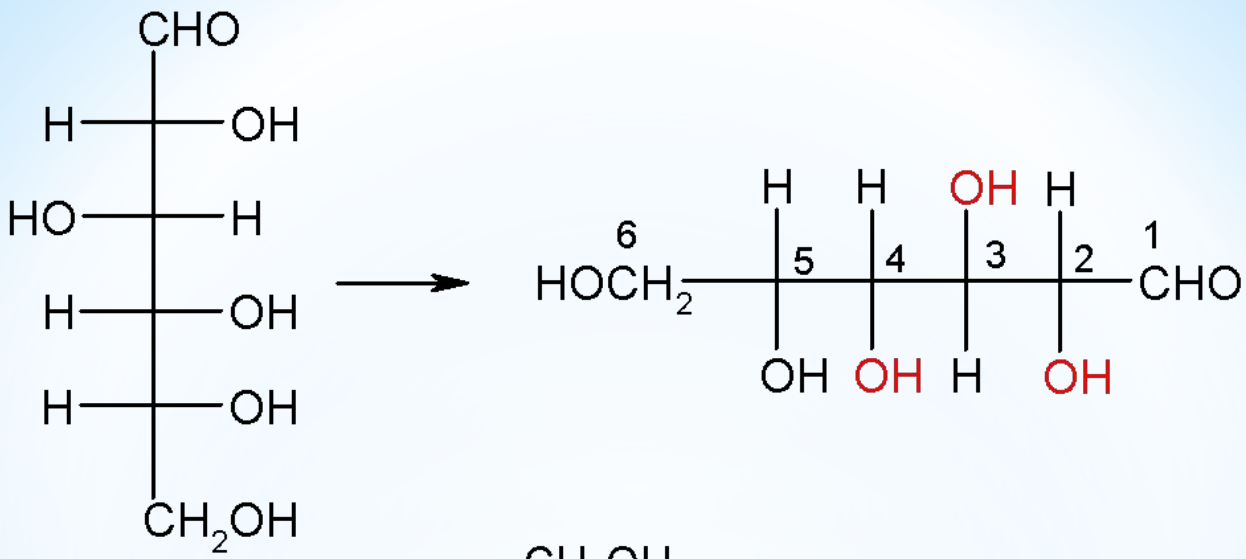
α-D-рибофураноза

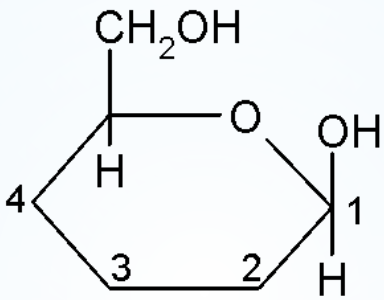
*Как перейти от линейной структуры к циклической?

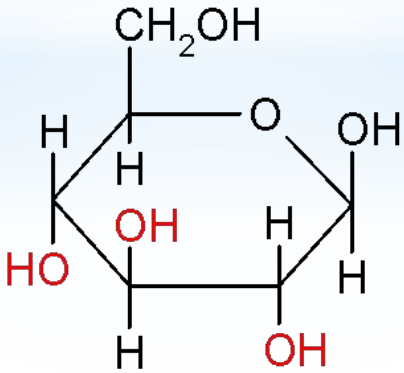




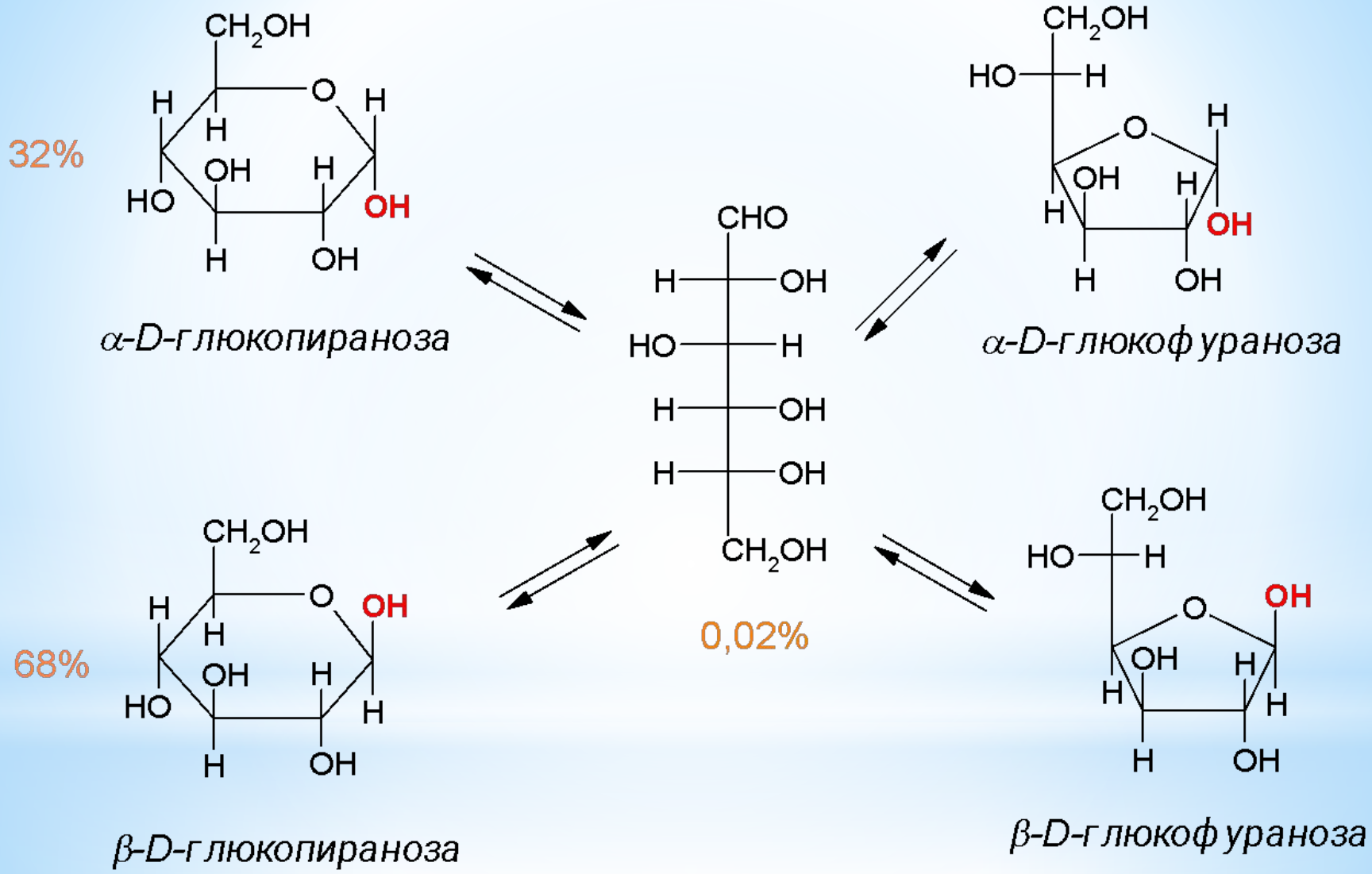



CHO
H
OH
HO
H
H
OH
H
OH
CH2OH
H H OH H
6
HOCH2
5 4 3 2
1
CHO
OH OH H OH


CH2OH
O
OH
H
4
1
3
2
H


CH2OH
H
O
OH
H
OH
H
HO
H
H
OH

*1.4.4. Кольчато-цепная таутомерия. Мутаротация.

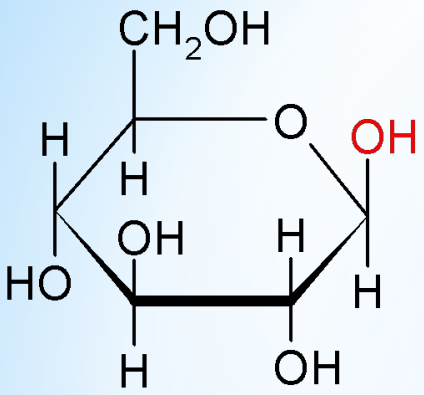


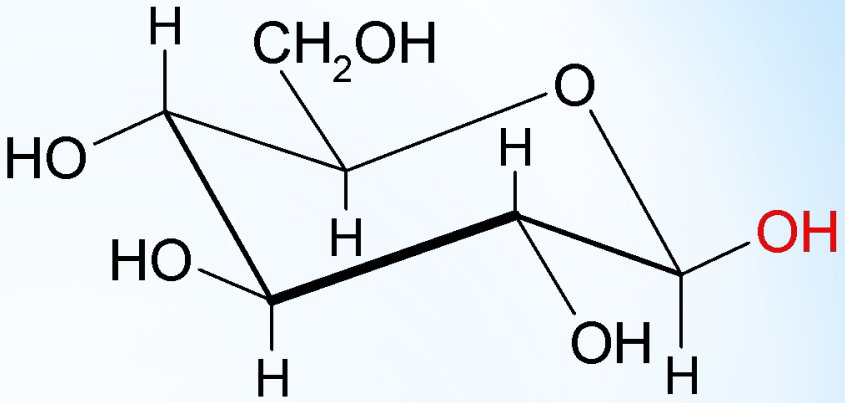
* Кольчато-цепная таутомерия сопровождается закономерным явлением – **мутаротацией.**

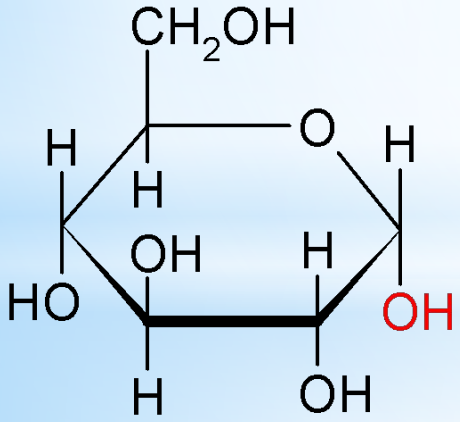
* Мутаротация (лат. mutare – изменять, rotatio – вращение) в данном случае это изменение вращения плоскости поляризации света свежеприготовленными растворами разных аномеров.

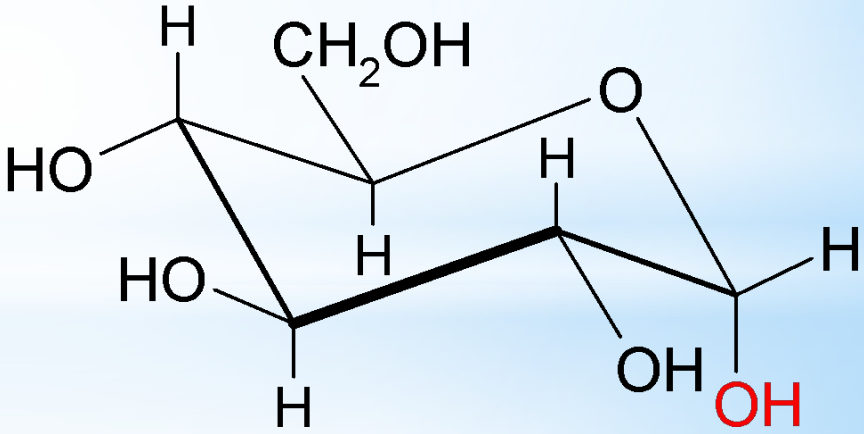
* Например, α-D-глюкопираноза имеет удельное вращение $[\alpha] = +112^{o}$, а β-D-глюкопираноза имеет $[\alpha] = +19^{o}$. При стоянии свежеприготовленных растворов каждого из аномеров удельное вращение изменяется и достигает значения $+52,5^{o}$, соответствующего равновесию.

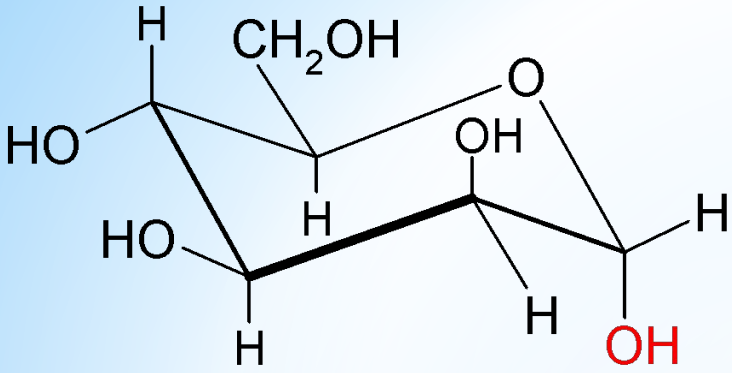
*1.4.5. Конформации молекул моносахаридов



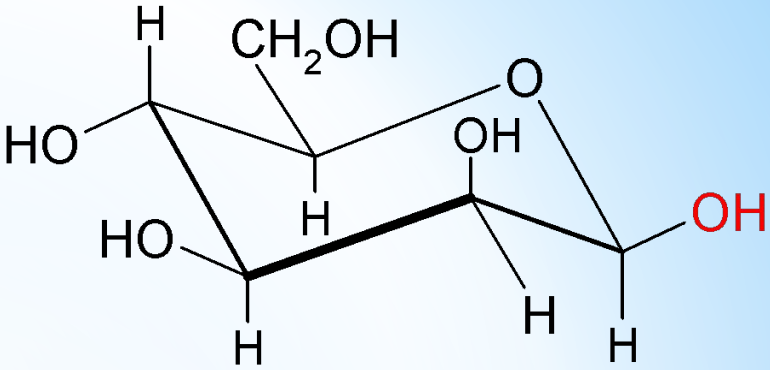




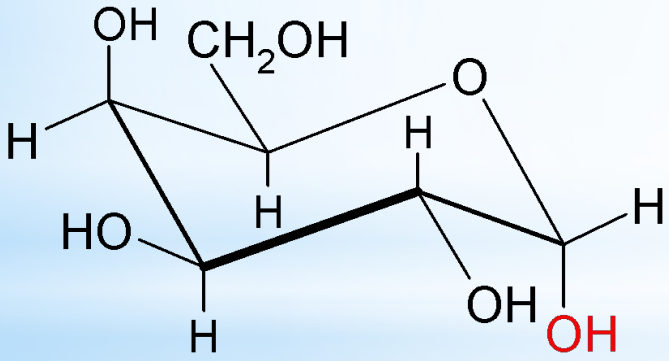




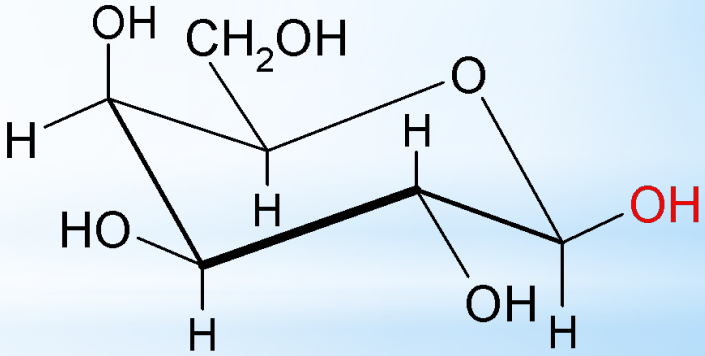
α-D-маннопираноза



β-D-маннопираноза



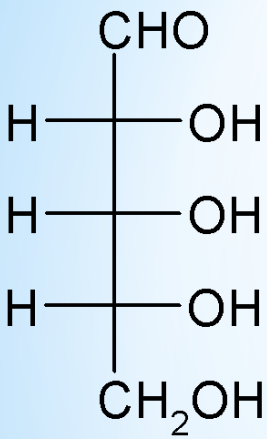
α-D-галактопираноза



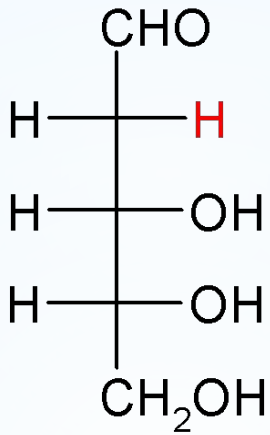
β-D-галактопираноза

*1.5. Производные моносахаридов

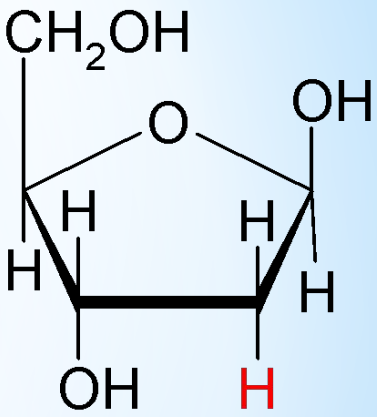
*1.5.1. Дезоксисахара



рибоза

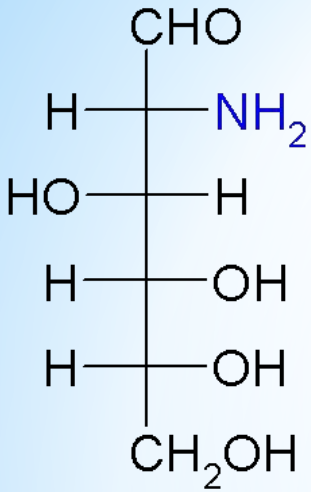


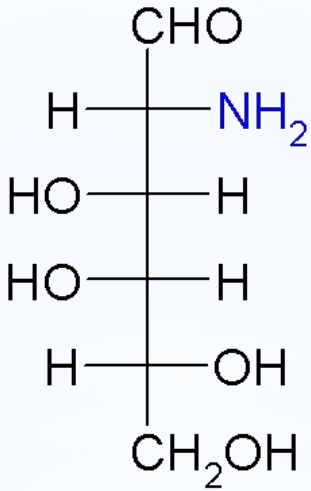
2-дезокси-D-рибоза

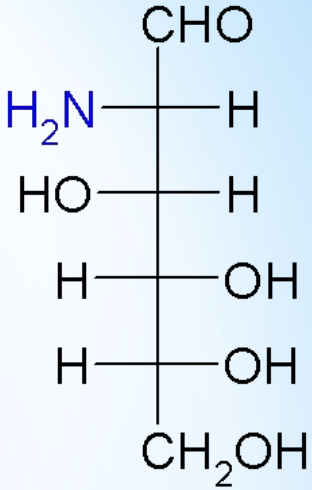


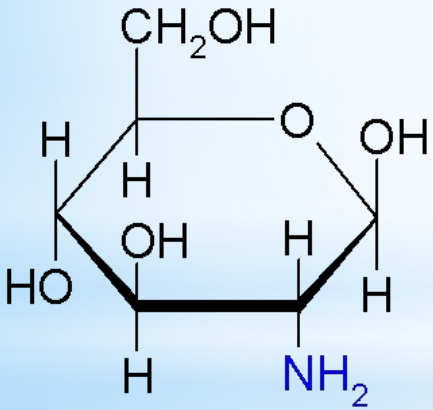
β-2-дезокси-D-рибофураноза

*1.5.2. Аминосахара

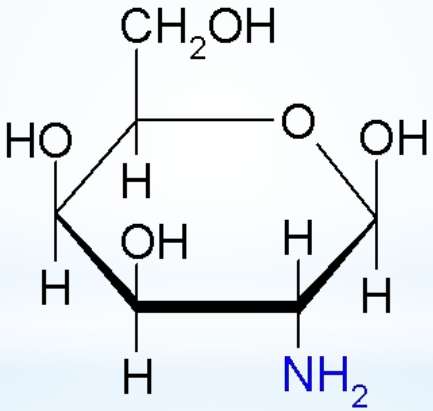




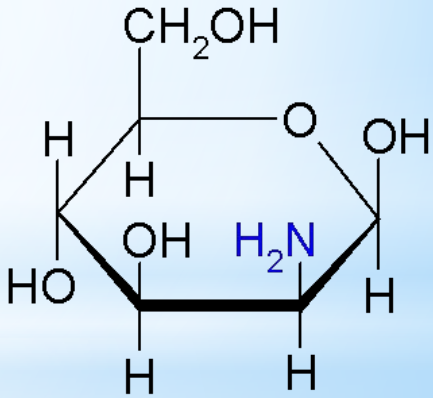




D-глюкозамин



D-галактозамин



D-маннозамин

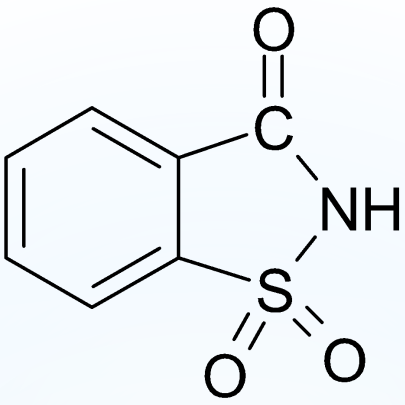
1.6. Физические свойства

- 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 (метиловый эфир L-аспартил-L-фенилаланина, E951), 200 раз
Метилфенхиловый эфир L-аспартиламиномалоновой кислоты, 33000 раз
Сукроновая кислота, 200000 раз.

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

ttp://www.medicinalplantsinnigeria.com/gallery_d/slides/Dioscoreophyllum cumminsii(inunurin).html

* белок **тауматин (E957)** из тропического растения Thaumacoccus 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-thaumatoccocus-danielli.html

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

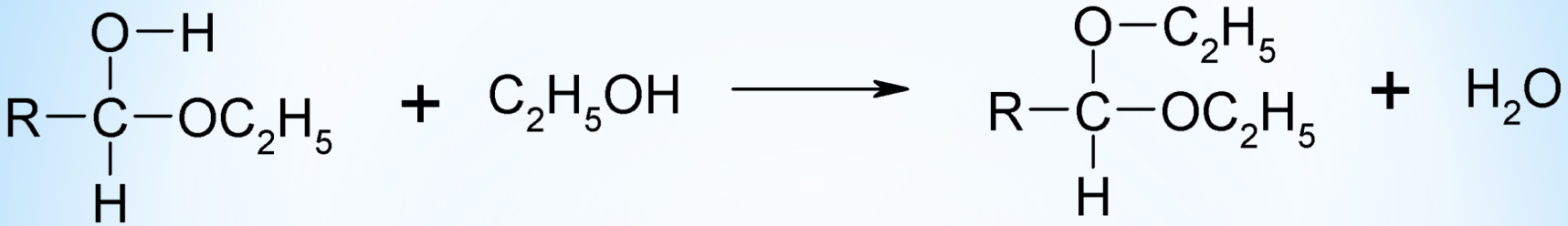
http://clickablenews.ru/лимоны-сладкие-как-конфеты

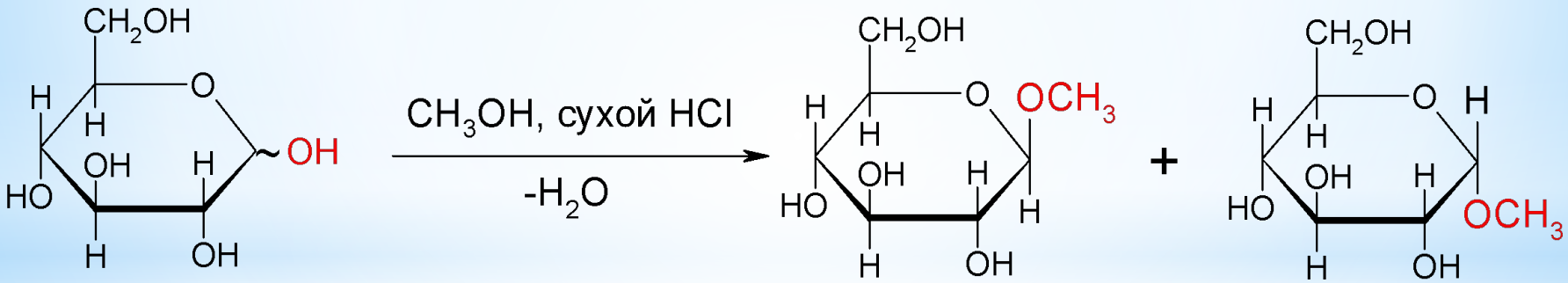
http://clickablenews.ru/лимоны-сладкие-как-конфеты

NEW
Simply Turns Sour into Sweet.
10 Large Frooties (600mg per serving)
MIRACLE
frooties

*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

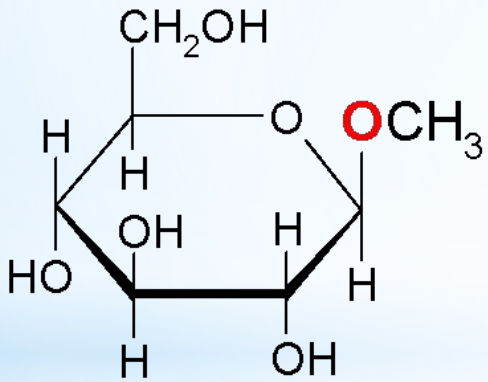
Гликозиды

C-гликозиды

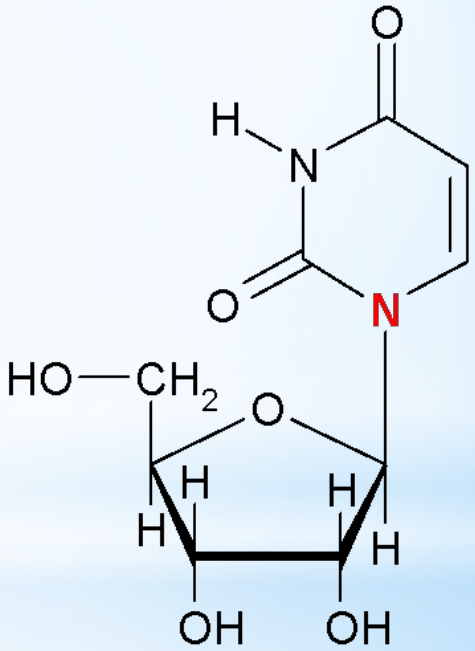
O-гликозиды

N-гликозиды

S-гликозиды



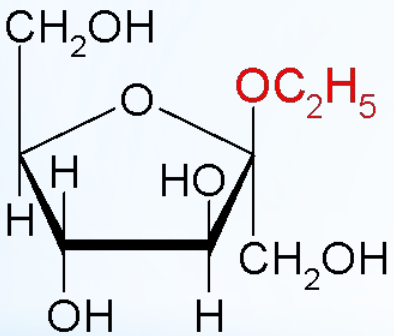
O-мет ил- β-D-глюкопиранозид



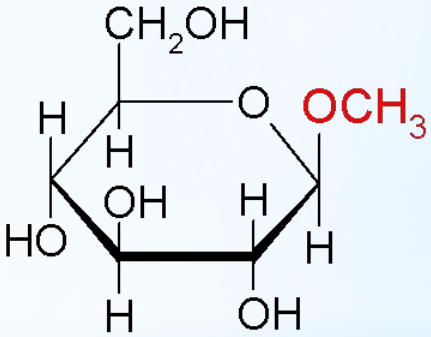
уридин

Гликозиды

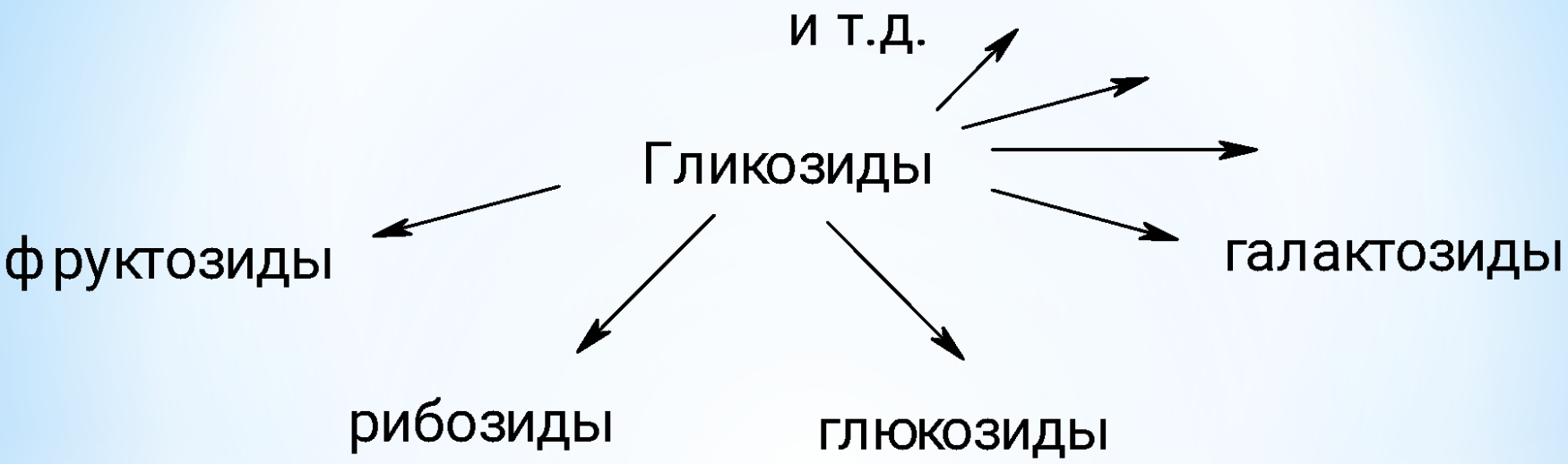
фуранозиды пиранозиды



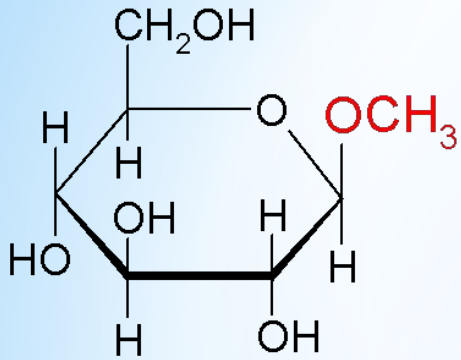
О-эт ил- β-D-фрукт офуранозид



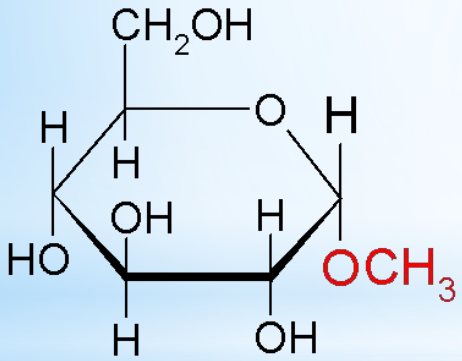
О-мет ил- β-D-глюкопиранозид


и т.д.
Гликозиды
фруктозиды
галактозиды
рибозиды
глюкозиды

*1.7.1.2. Свойства гликозидов

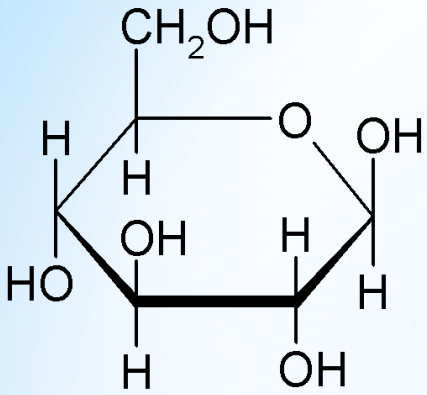


$+ \quad H_2O \xrightarrow{\beta\text{-глюкозидаза}} C_6H_{12}O_6 + CH_3OH$



$+ \quad H_2O \xrightarrow{\alpha\text{-глюкозидаза}} C_6H_{12}O_6 + CH_3OH$

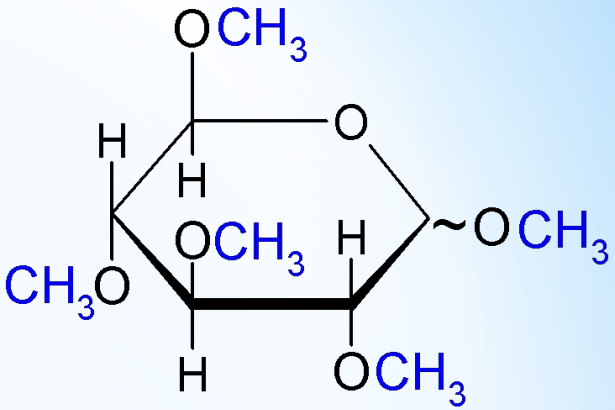
*1.7.2. Образование простых эфиров



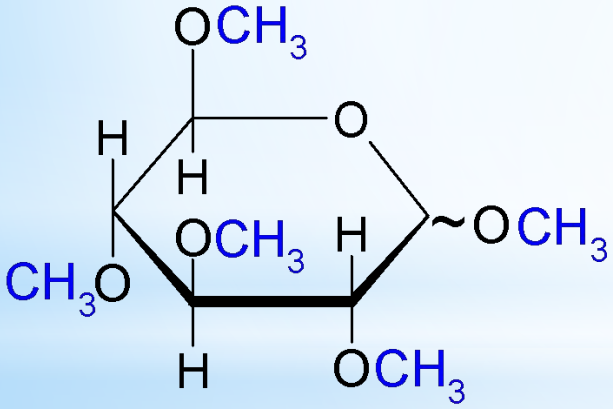
β-D-глюкопираноза

CH_3I KOH

- HI



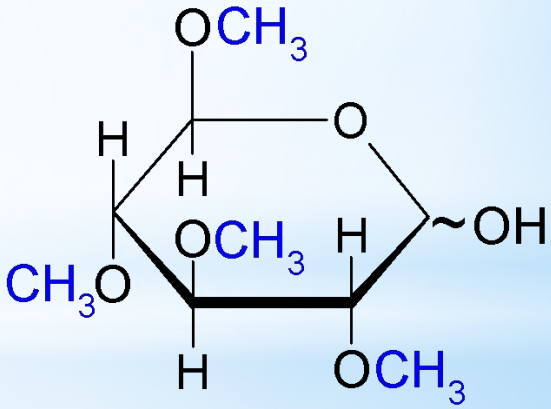
O-метил-2,3,4,6-тетраметил-D-глюкопиранозид



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

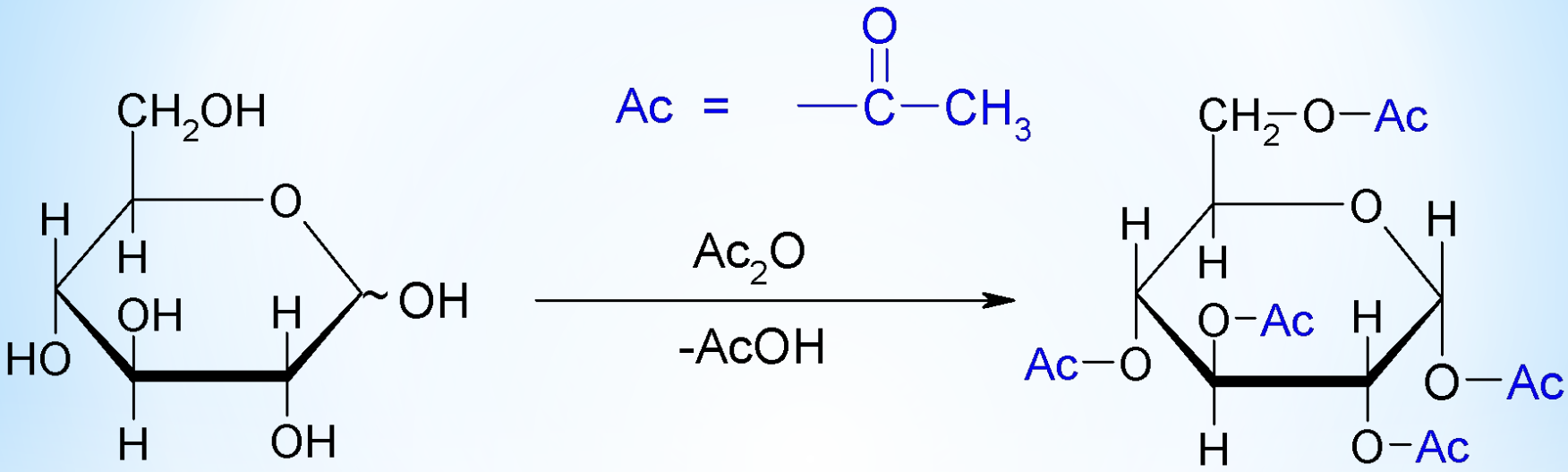
H_2O, H^+

$-CH_3OH$

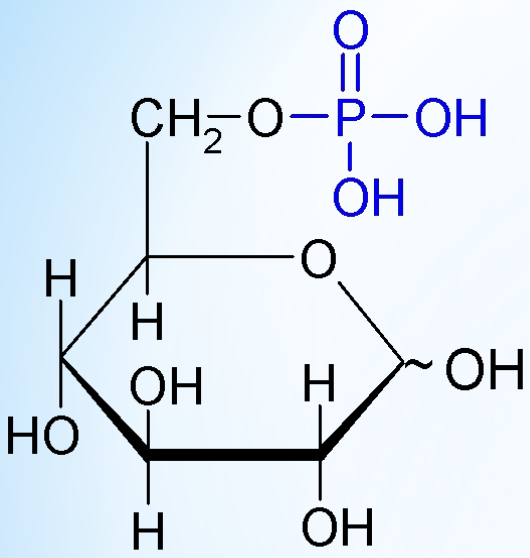


2,3,4,6-тетраметил-D-глюкопираноза

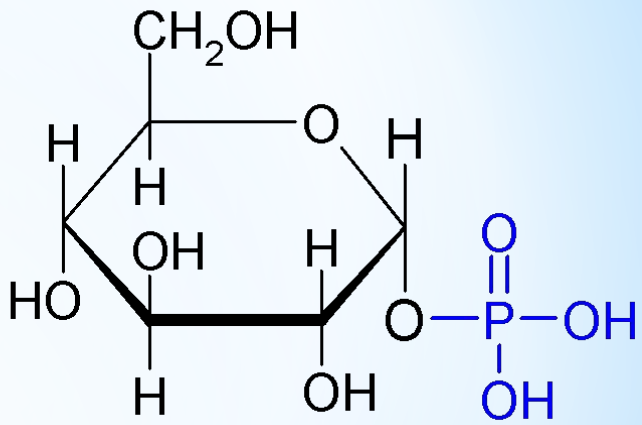
*1.7.3. Образование сложных эфиров



D-глюкопираноза *1,2,3,4,6-пентаацетал-D-глюкопираноза*



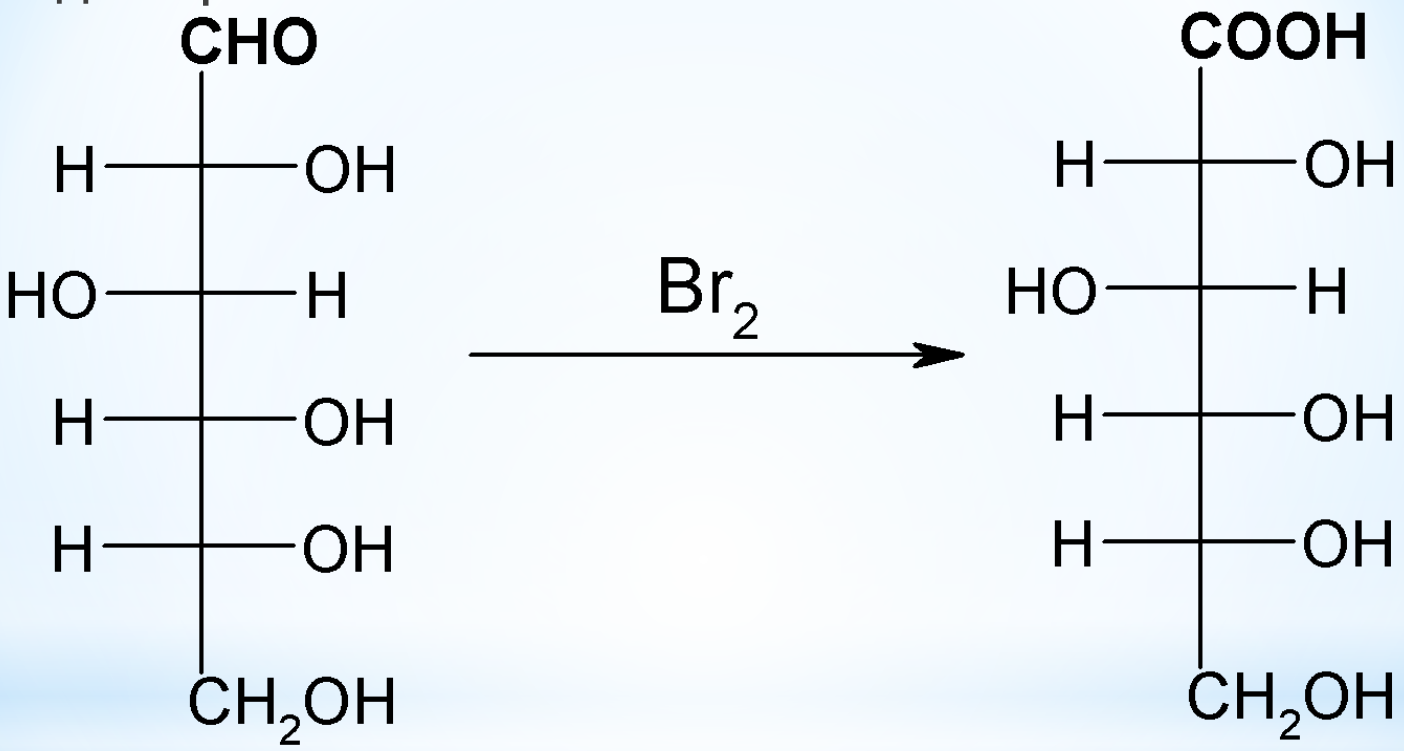
D-глюкозо-6-фосфат



D-глюкозо-1-фосфат

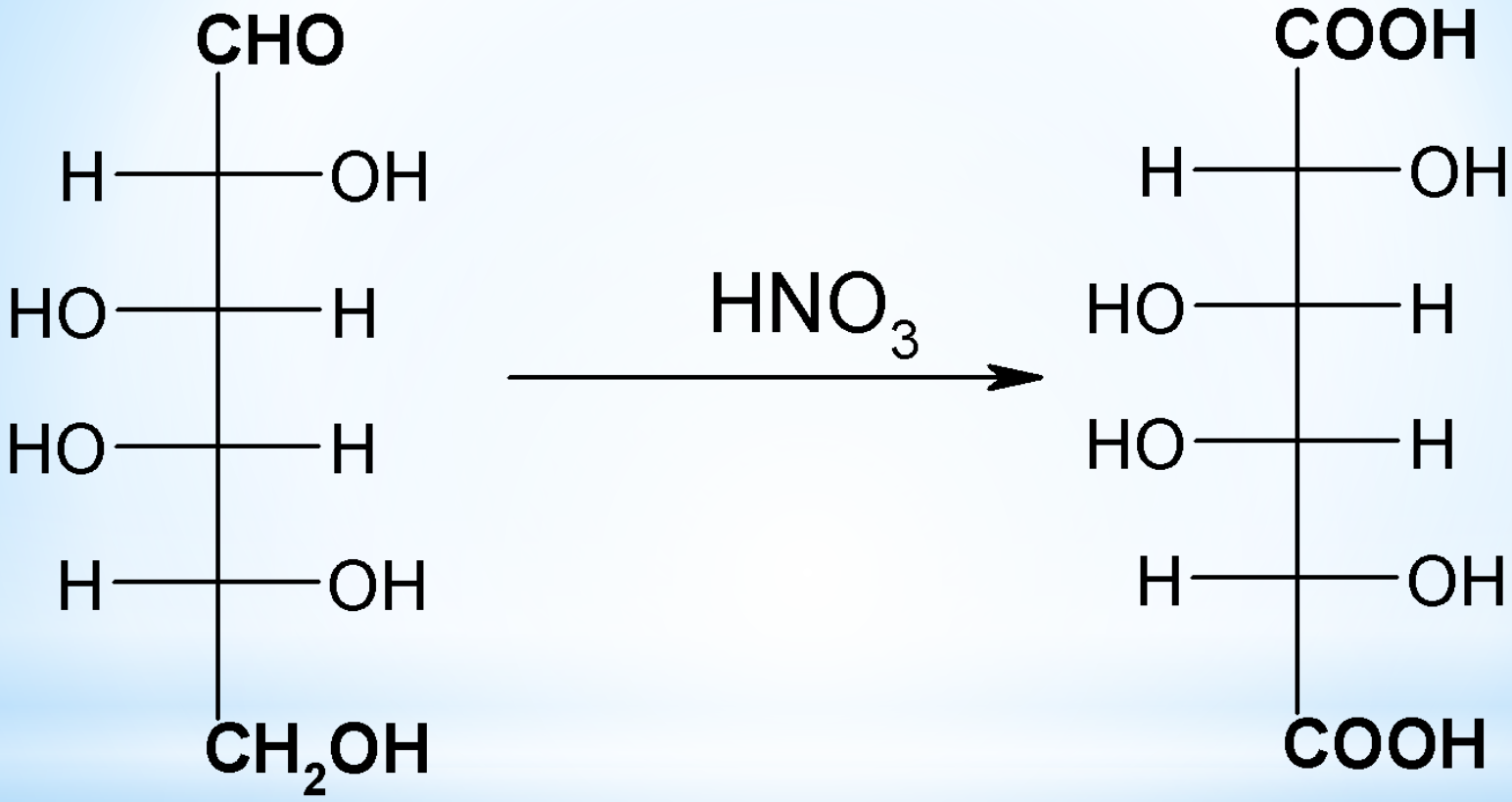
*1.7.4. Окисление моносахаридов

*__Гликоновые кислоты__ образуются при окислении альдегидной группы до карбоксильной:



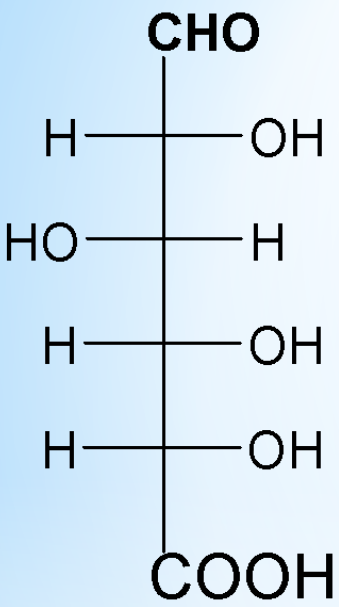
глюкоза *глюконовая кислота*

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

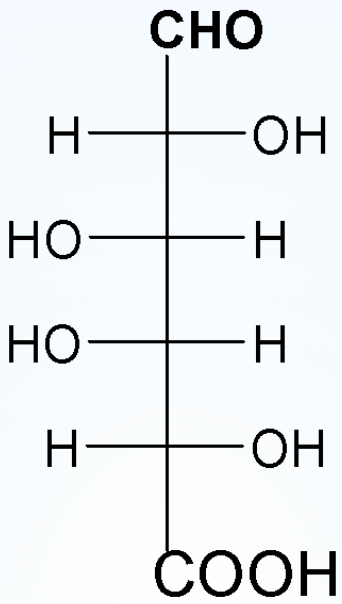


галактоза *галактаровая кислота*

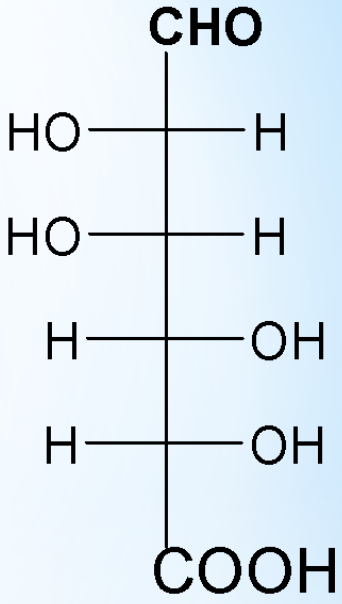
* **Гликуроновые (уроновые) кислоты** образуются при окислении первичной спиртовой группы, не затрагивая альдегидную группу:



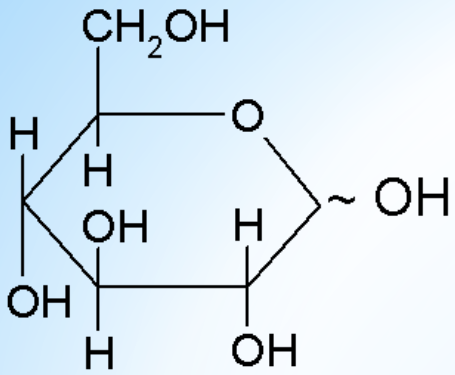
глюкуроновая кислота



галактуроновая кислота

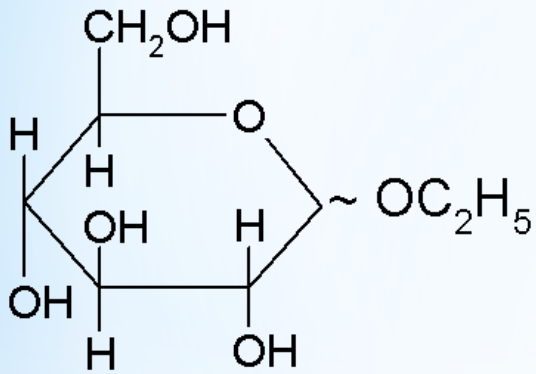


маннуроновая кислота



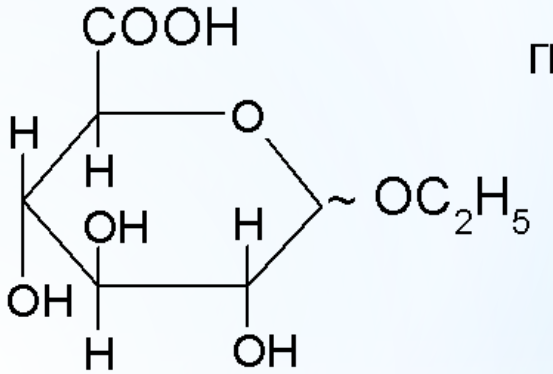
ацетальная защита

C_2H_5OH, HCl



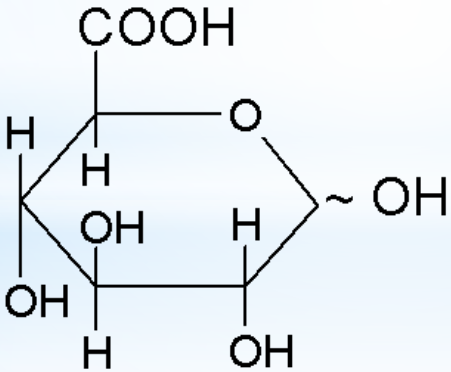
окисление

Br_2

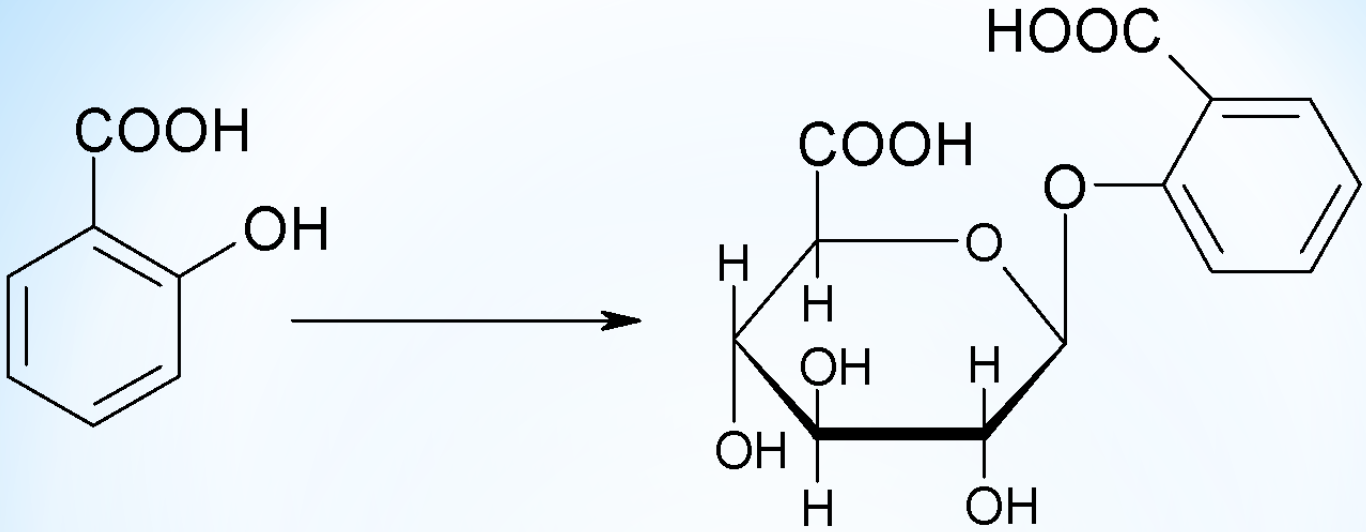


гидролиз

H_2O, H+



глюкуроновая кислот а

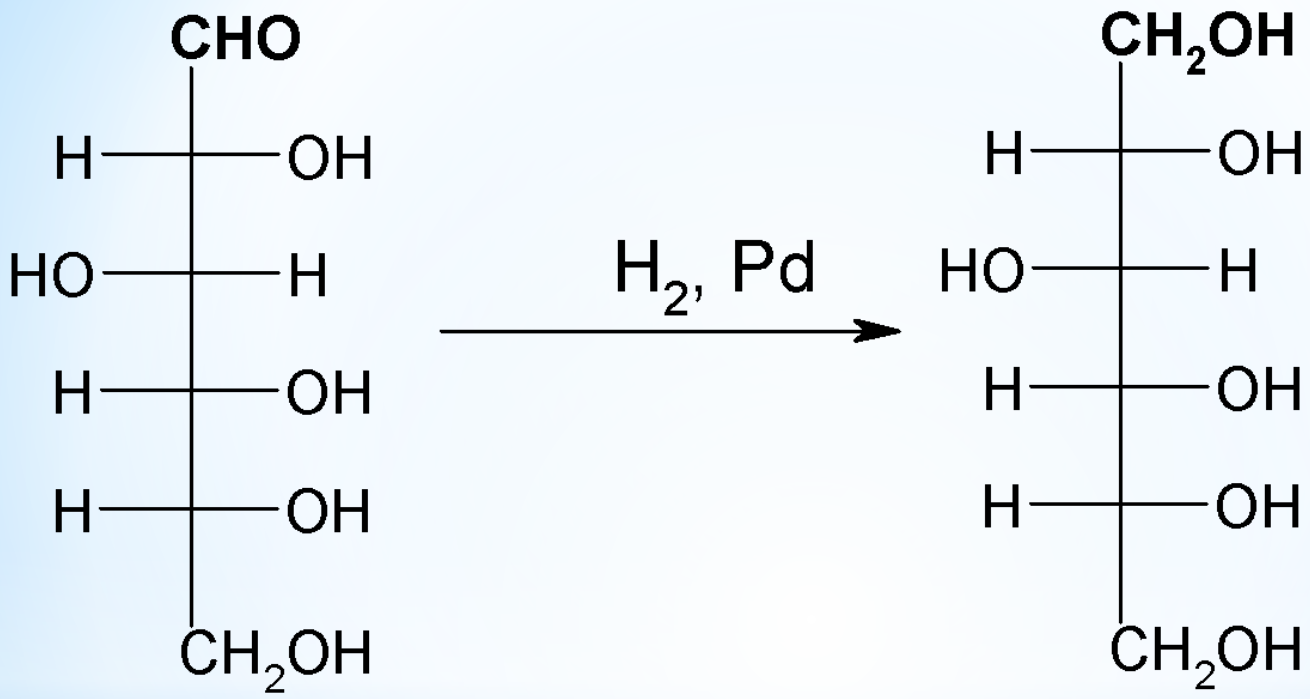


салициловая кислота *глюкуронид салициловой кислоты*

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



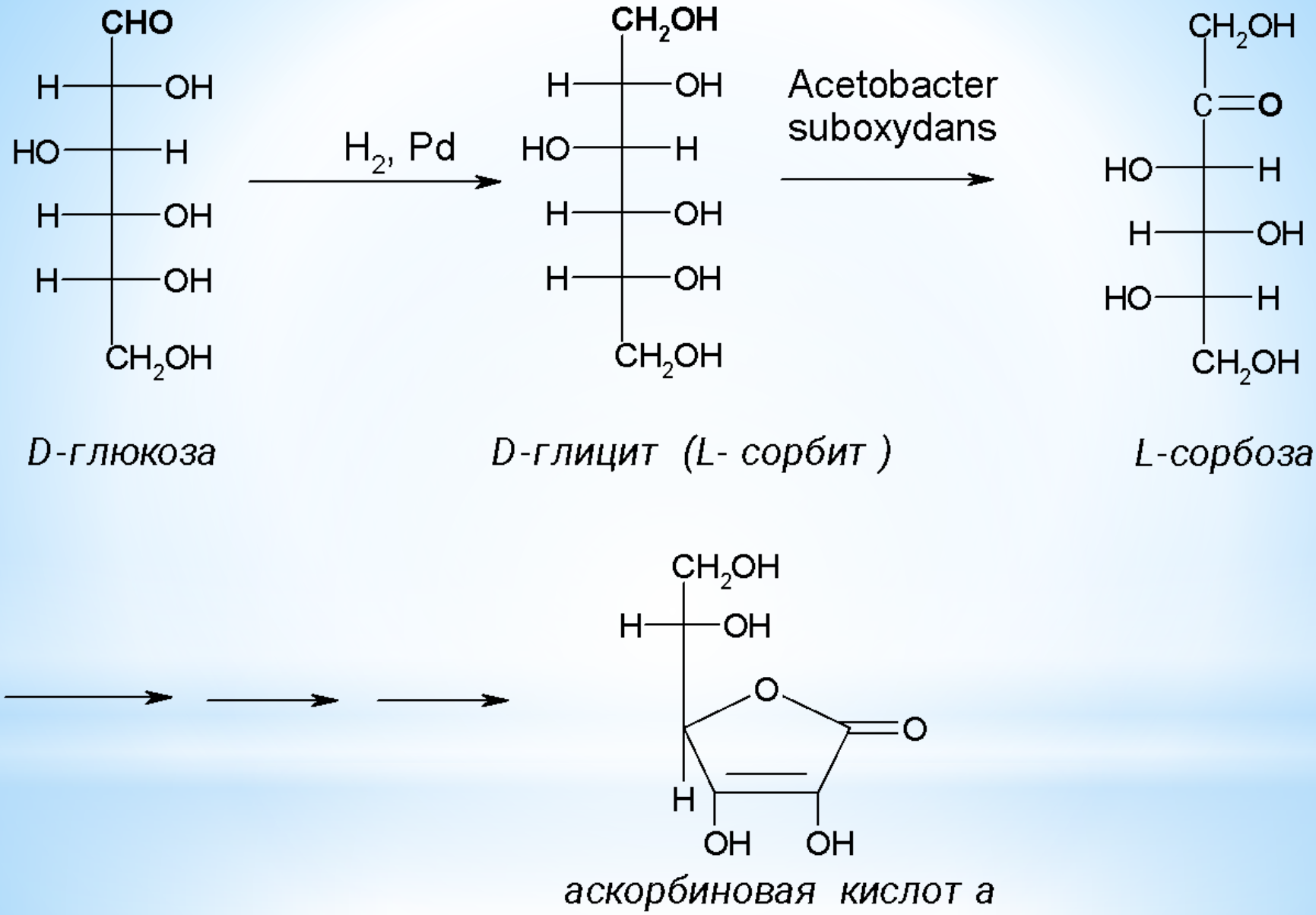
D-глицит (L- сорбит)

Ксилоза → ксилит (**Е967**)

Манноза → маннит

Глюкоза → глицит(сорбит) **Е420**

http://www.sorbit.ru/



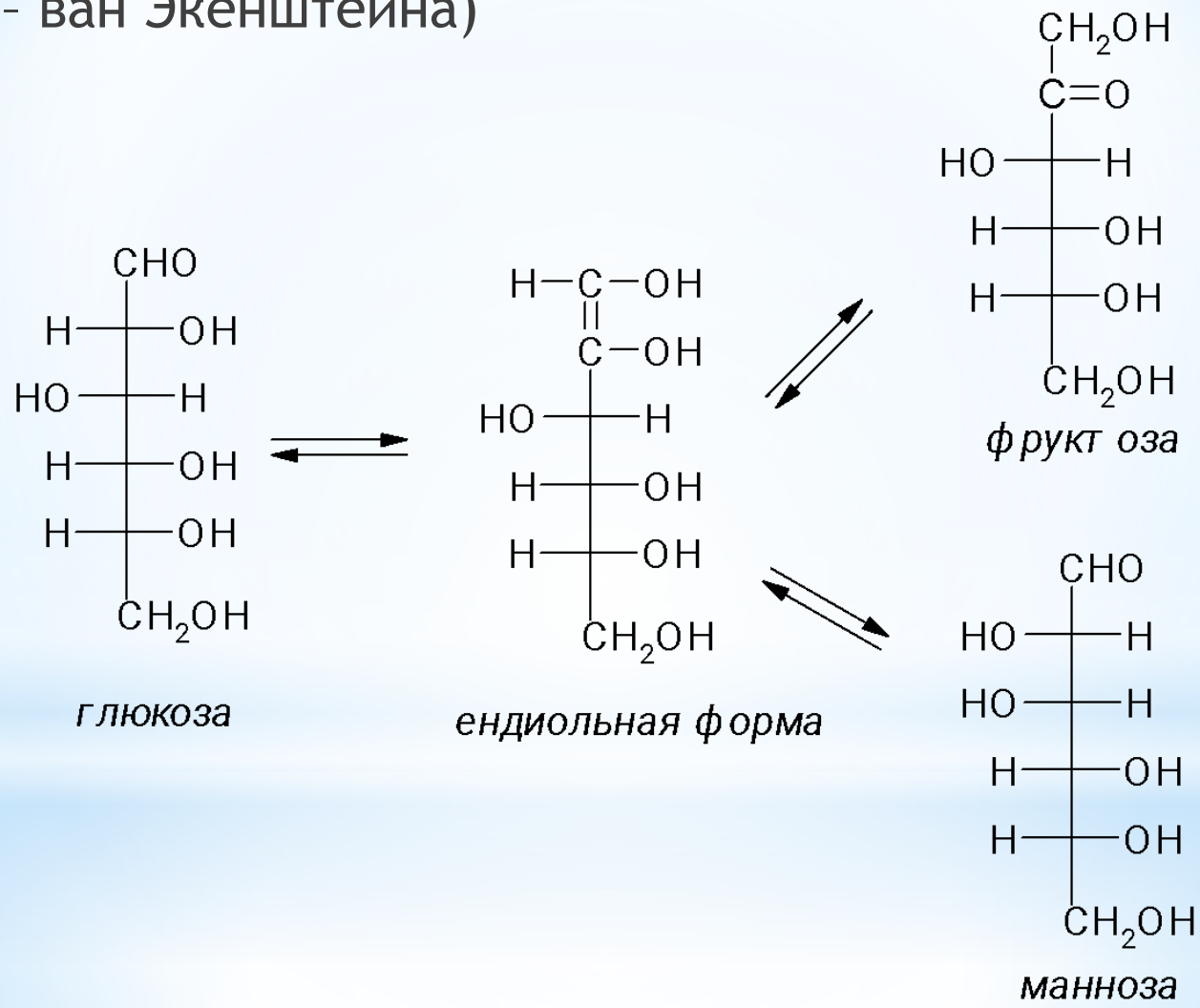
D-глюкоза *D-глицит (L- сорбит)* *L-сорбоза*

аскорбиновая кислот а

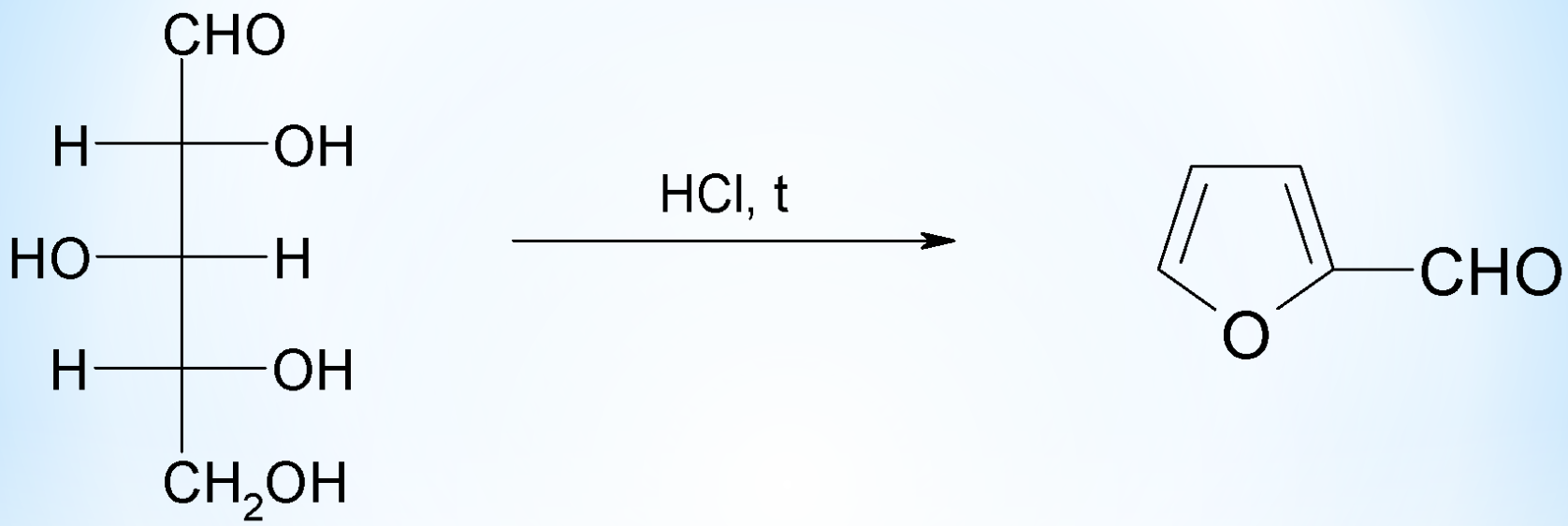
* Аскорбиновая кислота (витамин С), $C_6H_8O_6$, водорастворимый витамин. Отсутствие аскорбиновой кислоты в пище человека понижает сопротивляемость к заболеваниям, вызывает цингу, заболевание, ранее уносившее десятки тысяч жизней.
* Слово “аскорбиновая” происходит от а – отрицающая частица и scorbutus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

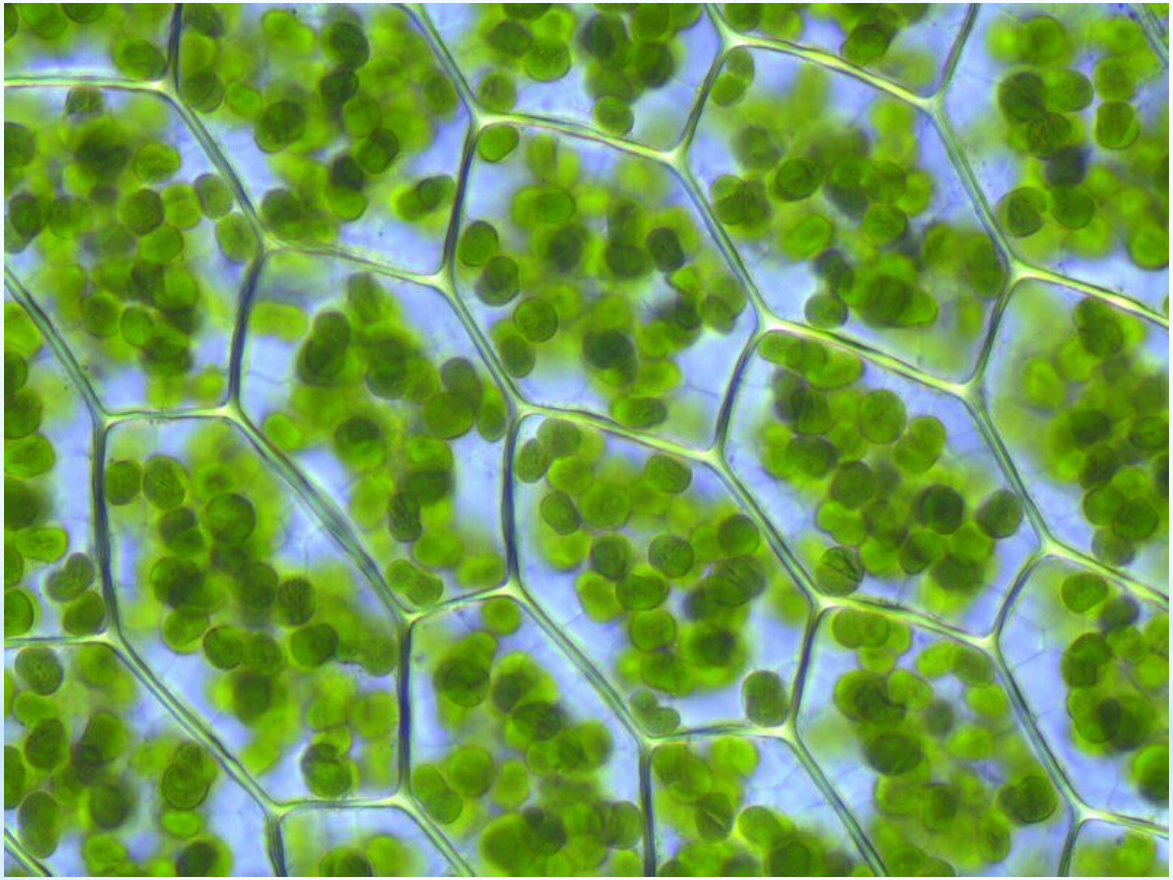
http://www.sorbit.ru/?id=281

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

*1.8. Получение моносахаридов

*1.8.1. Природные источники

$$6\ CO_2 + 6\ H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6\ O_2$$



http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D0%B0%D0%B9%D0%BB:Plagiomnium_affine_laminazellen.jpeg

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

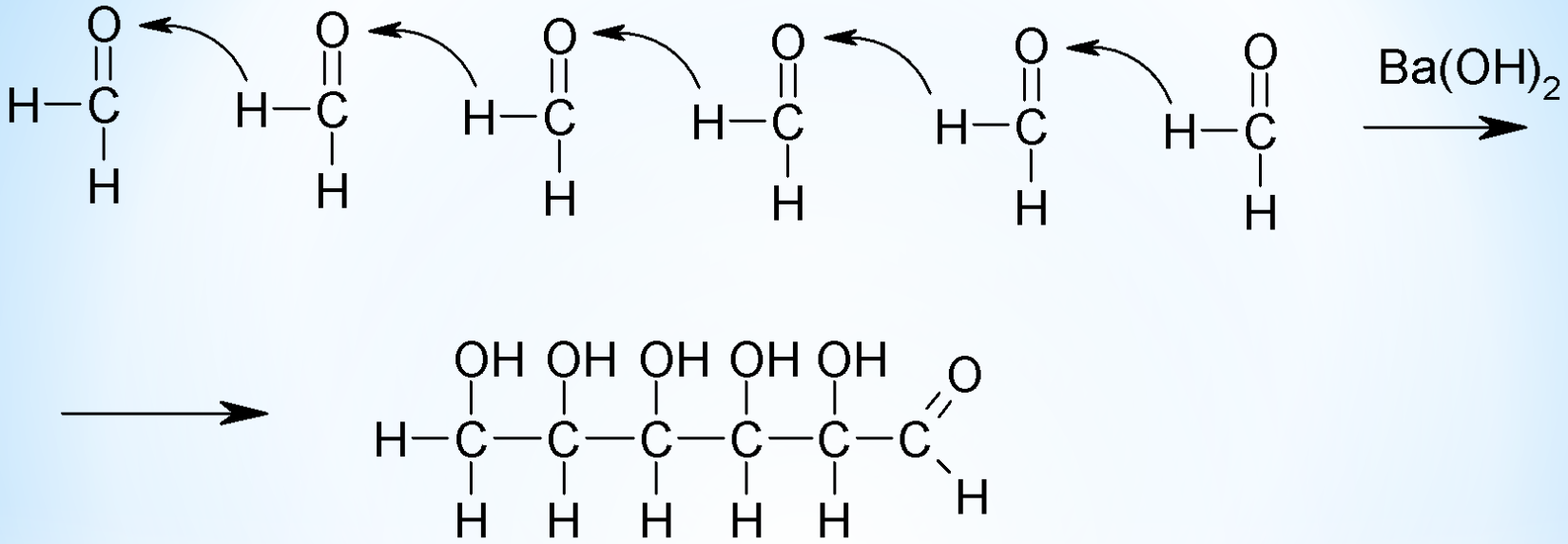
*1.8.2. Гидролиз дисахаридов, олигосахаридов и полисахаридов

Сахароза + H_2O → глюкоза + фруктоза

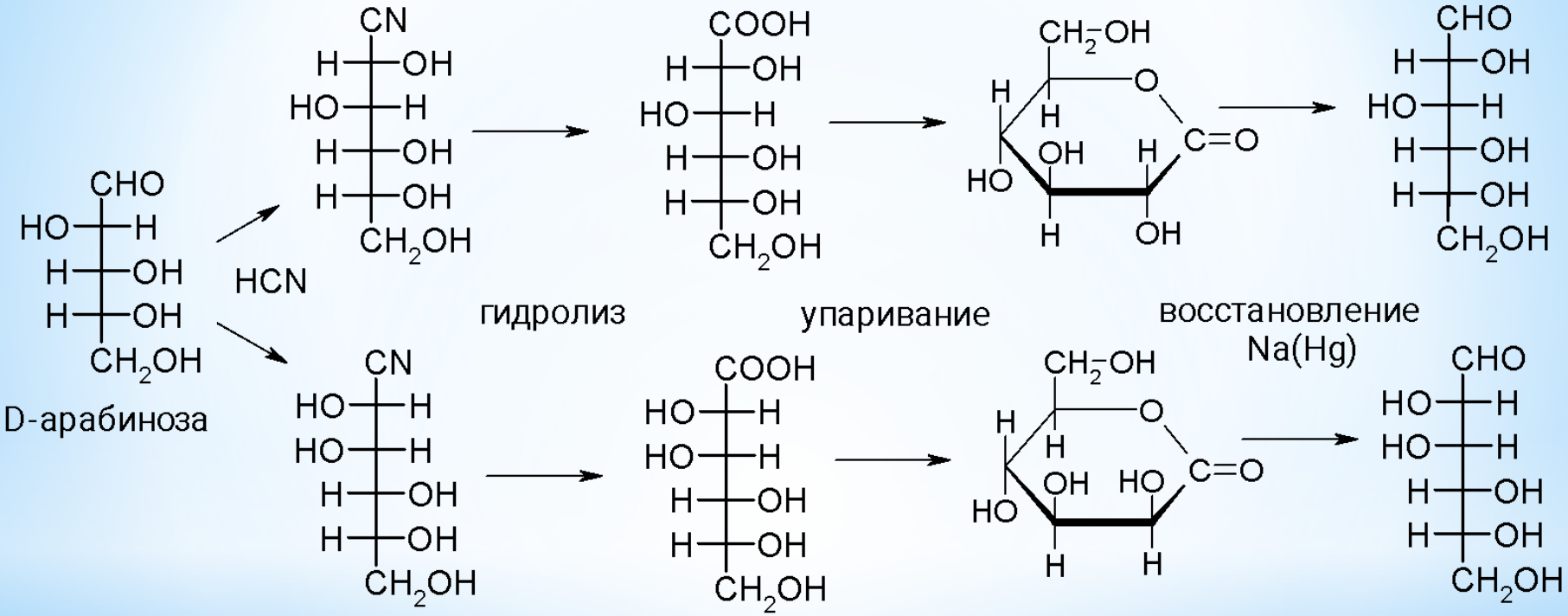
Мальтоза + H_2O → глюкоза + глюкоза

Лактоза + H_2O → глюкоза + галактоза

*1.8.3. Реакция Бутлерова



*1.8.4. Удлинение цепи моносахаридов



циангидрины гликоновые кислоты лактоны

Спасибо
за
Ваше внимание!