Углеводы

Алехина Е.А.

План презентации

1. Общая характеристика углеводов
   1.1. История появления названия и общая формула класса
   1.2. Представители углеводов
   1.3. Значение углеводов
   1.4. Классификация углеводов
2. Моносахариды
   2.1. Номенклатура моносахаридов
   2.2. Классификация моносахаридов
   2.3. Изомерия и строение моносахаридов
   2.4. 2.4. Получение 2.4. Получение и 2.4. Получение и свойства 2.4. Получение и свойства моносахаридов
3. Дисахариды
   3.1. Классификация и отдельные представители
   3.2. 3.2. Строение 3.2. Строение и свойства дисахаридов
4. Полисахариды
   4.1. Классификация и отдельные представители
   4.2. Строение и свойства полисахаридов
5. Биологическая роль углеводов

История возникновения названия

- **Состав: C, H, O**
- **Общая формула:**

  $C_mH_{2n}O_n$ **или** $C_m(H_2O)_n$
- **В прошлом столетии углеводы рассматривали как «гидраты углерода»**
- **Русское название «*углеводы*» предложено К. Шмидтом (1844)**

Карл Эрнест Генрих Шмидт

(1822-1894)

Представители углеводов

- ***виноградный сахар (глюкоза),***
- ***свекловичный или тростниковый сахар (сахароза),***
- ***крахмал,***
- ***животный крахмал (гликоген),***
- ***целлюлоза и др.***

Значение углеводов

Растения

До 90 % сухого вещества растений

Микроорганизмы

20-30 % микроорганизмов

Животные

Около 2 % сухого вещества животных организмов

Значение углеводов

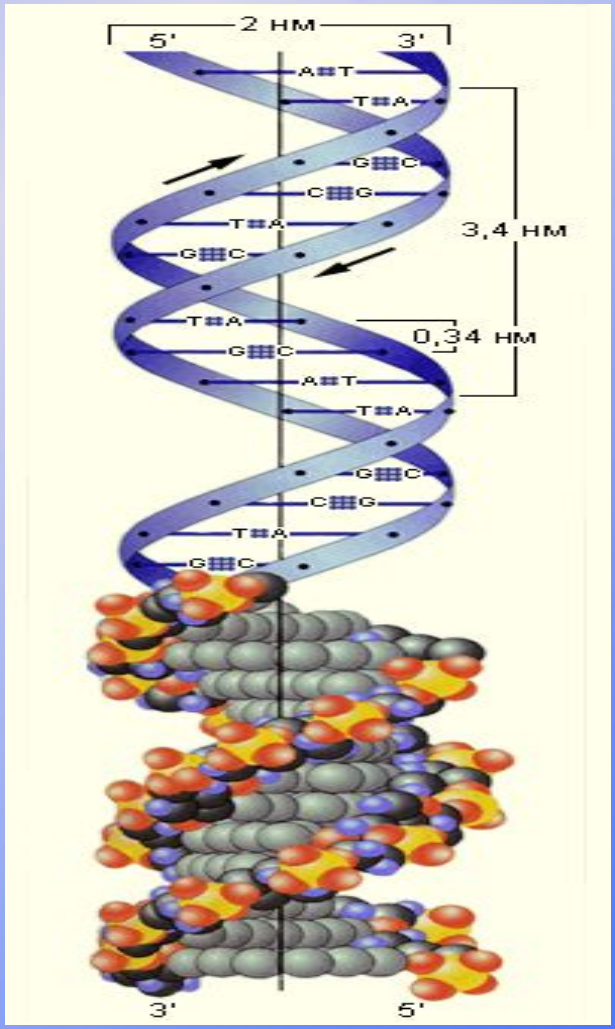
В растениях углеводы образуются в результате процесса фотосинтеза из CO_2 и воды с участием солнечной энергии и хлорофилла

$$6CO_2 + 6H_2O = C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

Значение углеводов

Углеводы входят в состав нуклеиновых кислот

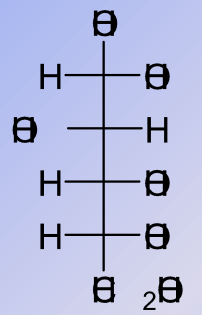
ДНК РНК



Классификация углеводов

Простые углеводы

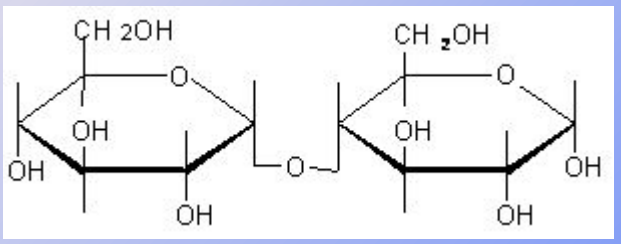
Моносахариды



Глюкоза

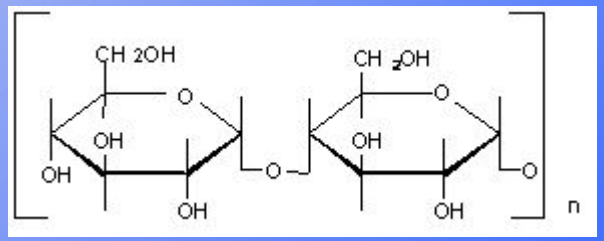
Сложные углеводы

Олигосахариды



Мальтоза

Полисахариды



Крахмал

Классификация углеводов

Простые углеводы

Моносахариды

Сложные углеводы

Олигосахариды

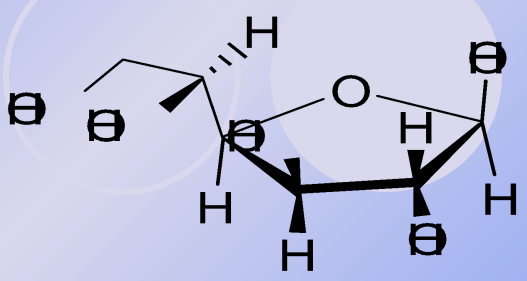
Полисахариды

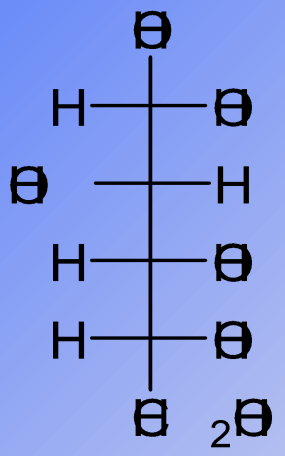
Гликоконъюгаты

Гликопротеины

Гликолипиды

Простые углеводы





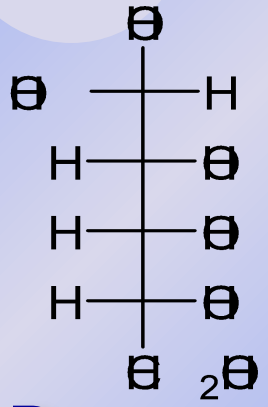
Моносахариды

сложные органические вещества, состоящие из С, Н, О, большинство из которых соответствует формуле $C_nH_{2n}O_n$, где n > 3.

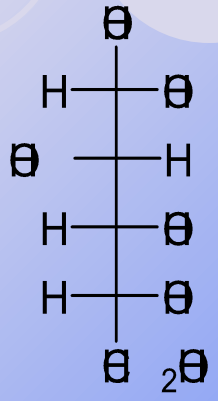
Номенклатура моносахаридов

Моносахариды обычно имеют названия с суффиксом – оза.

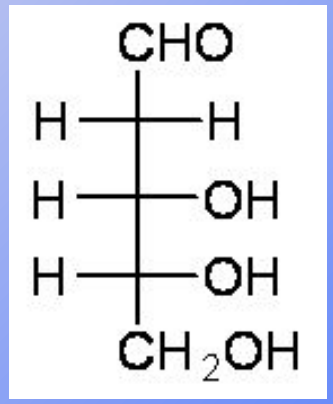
В составе названия может присутствовать приставка дезокси-, что означает «без гидроксила», т.е в моносахариде отсутствует ОН-группа



D-альтроза



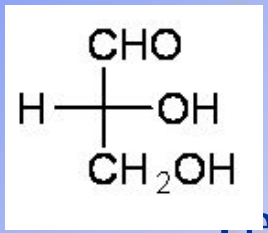
D-глюкоза



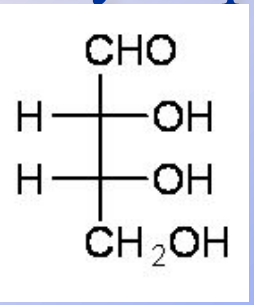
D-дезоксирибоза

Классификация моносахаридов
(по числу атомов углерода)

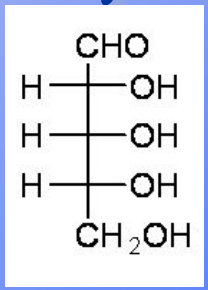
Триозы
(3 атома углерода)



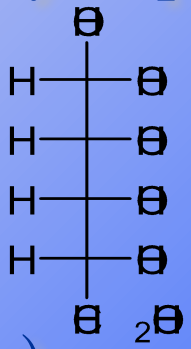
Тетрозы
(4 атома углерода)



Пентозы
(5 атомов углерода)

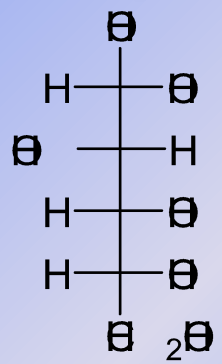


Гексозы
(6 атомов углерода)



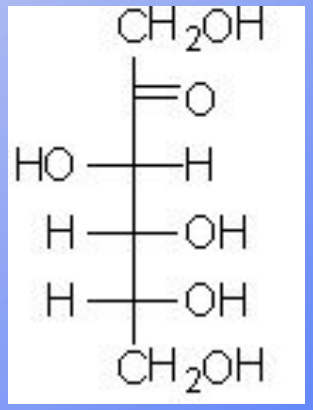
Классификация моносахаридов
(по функциональным группам)

Альдегидоспирты (альдозы)



D-глюкоза

Кетоспирты (кетозы)



D-фруктоза

Строение моносахаридов

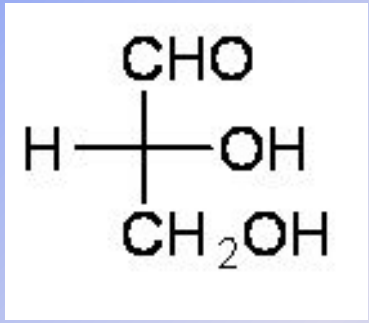
Конфигурация - расположение заместителей (атомов или атомных групп) в пространстве вокруг стерических центров (двойных связей, циклов или элемента хиральности).

Хиральность - способность соединений существовать в виде пары несовместимых между собой зеркальных изомеров. Если молекула не имеет ни оси, ни центра симметрии, то она хиральна.

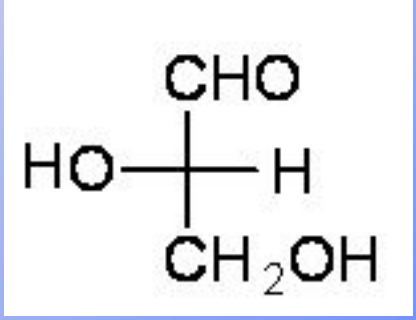
Хиральный центр **-** обычно атом с четырьмя различными заместителями (асимметрический).

Строение моносахаридов

Для обозначения пространственного строения (конфигурации) каждого из стереоизомеров углеводы по предложению М.А. Розанова разделяют на 2 ряда: L-ряд и D-ряд.



D-глицериновый альдегид



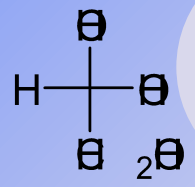
L-глицериновый альдегид

Домашнее задание

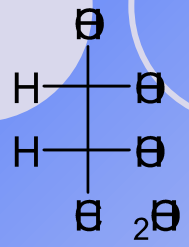
Выучите формулы моносахаридов:

- **альдоз D-ряда**
- **D-фруктозы, как представителя кетоз**

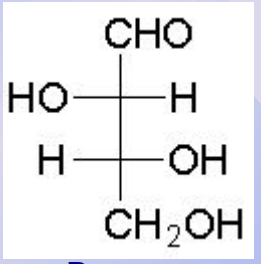
Альдозы D-ряда



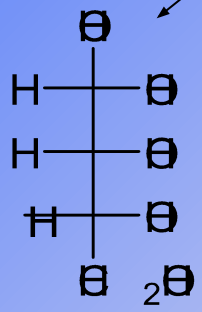
D-глицериновый альдегид



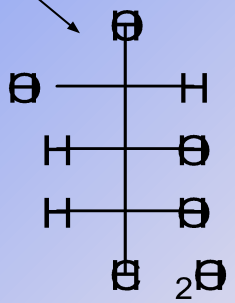
D-эритроза



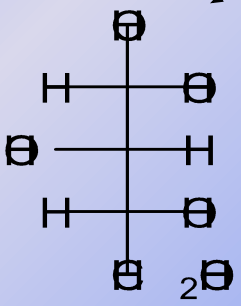
D-треоза



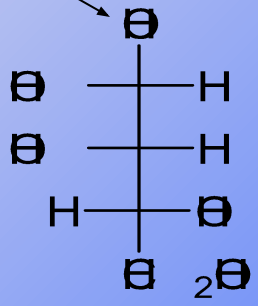
D-рибоза



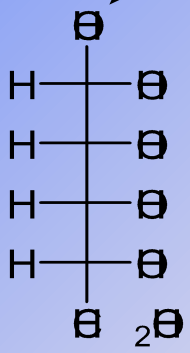
D-арабиноза



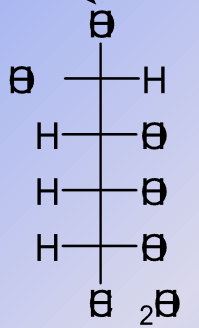
D-ксилоза



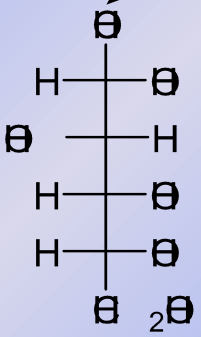
D-ликсоза



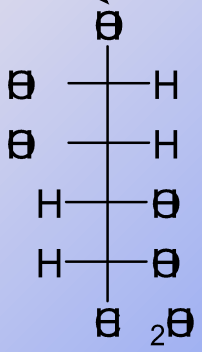
D-аллоза



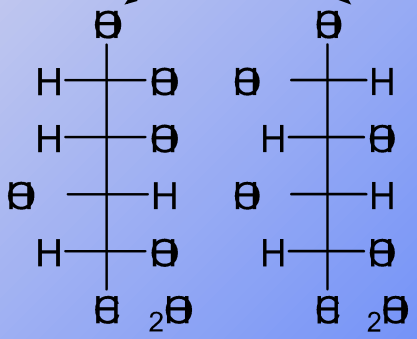
D-альтроза



D-глюкоза

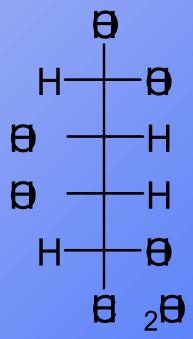


D-манноза

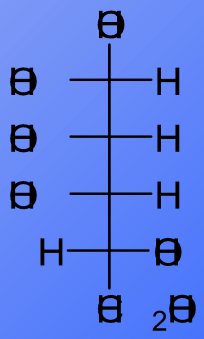


D-гулоза

D-идоза



D-галактоза



D-талоза

Виды изомерии моносахаридов

Аномерия

Диастереомерия

Энантиомерия

Эпимерия

Домашнее задание

Из файла формата word выпишите определения четырёх видов изомерии моносахаридов и примеры.

Для каждого вида изомерии приведите по 2-3 своих примера. Назовите вещества.

Диастереомерия

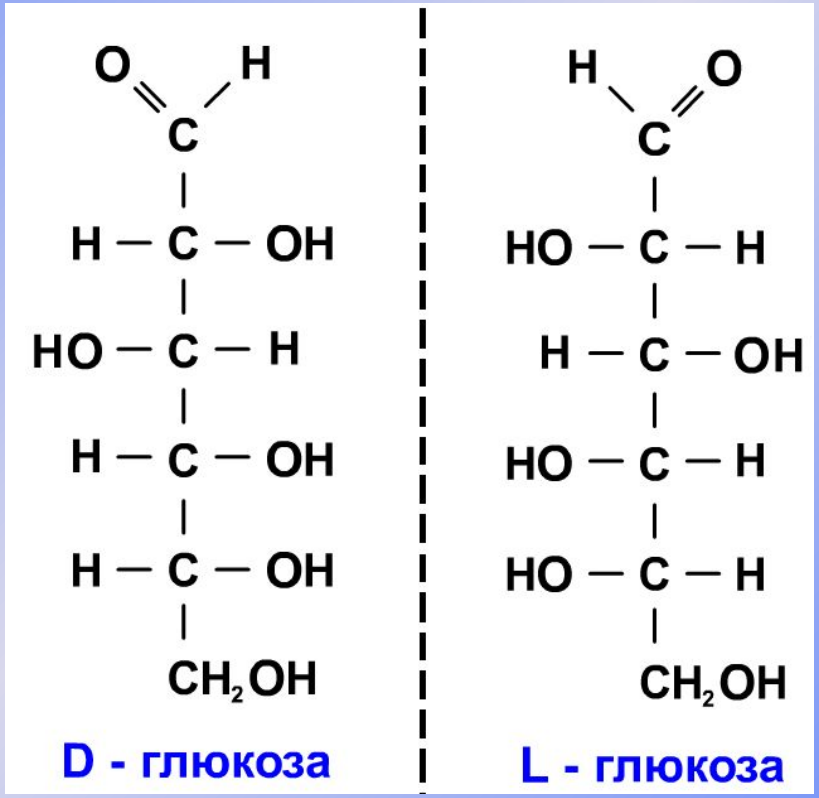
Количество диастереомеров можно рассчитать по формуле:

$$N=2^n$$

где N - число изомеров,
n - количество асимметрических атомов углерода

Энантиомерия

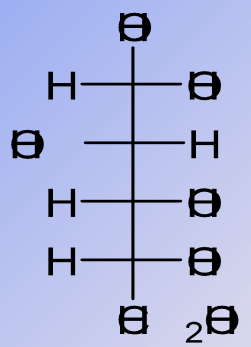
(зеркальная изомерия, оптическая изомерия)



Рацематы

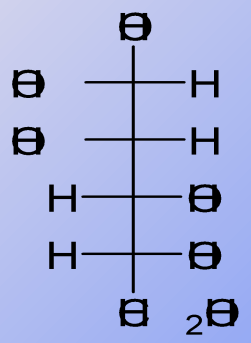
Асимметрический атом углерода

Эпимерия



D-глюкоза

и



D-манноза

Таутомерные превращения моносахаридов

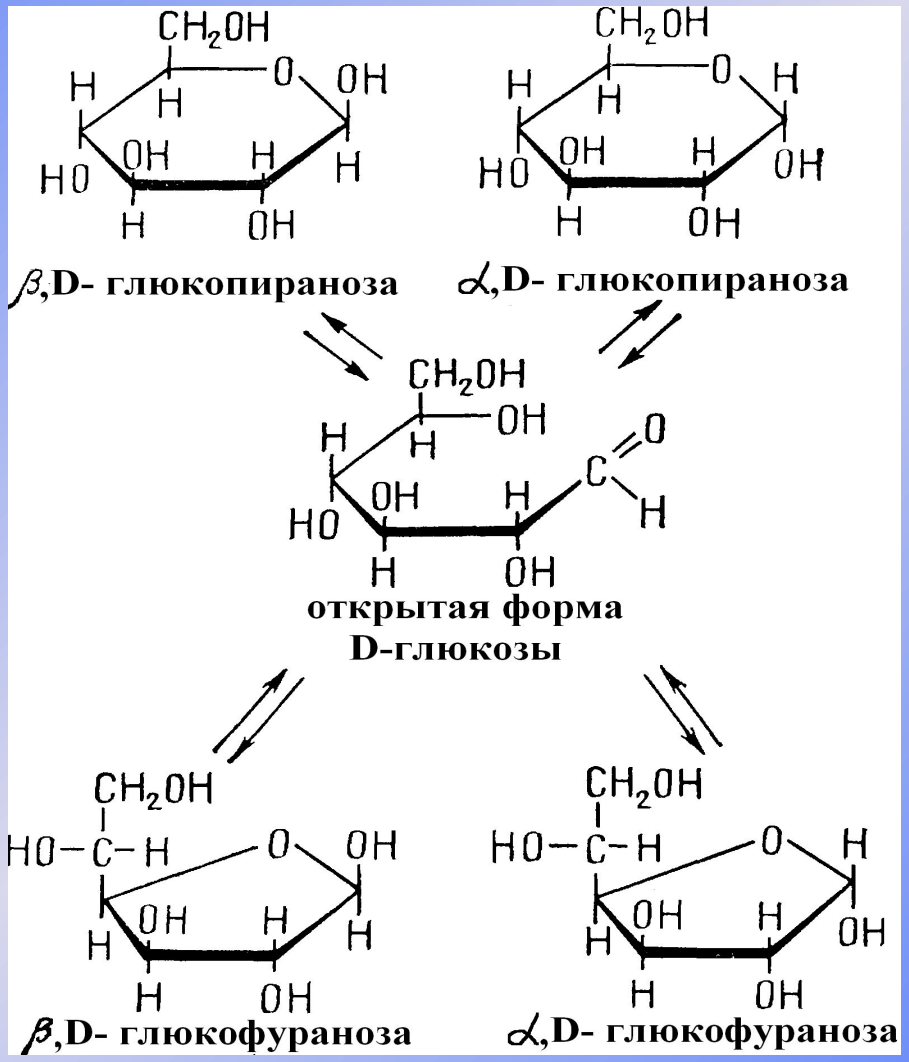
А. Колли 1870 г.

Б. Толленс 1883 г.

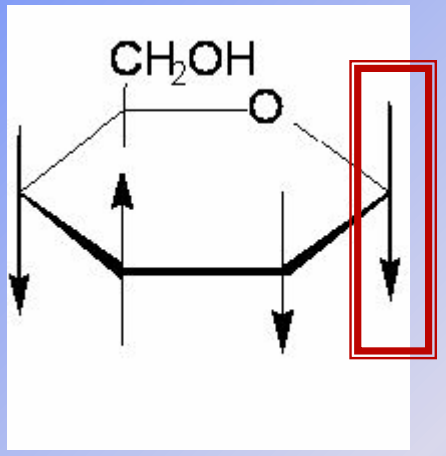
У. Хеуорс в 1925-1930 гг.

У. Хеуорс предложил называть моносахариды с пятичленным циклом фуранозами, а с шестичленным – пиранозами.

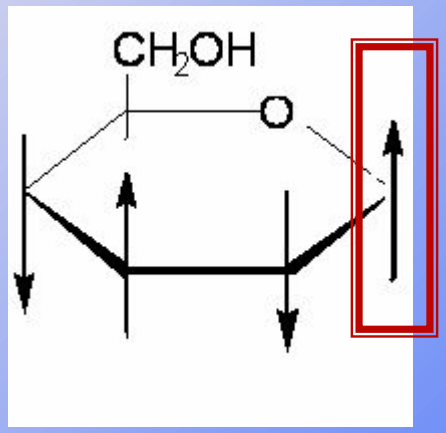
Таутомерные превращения моносахаридов



Аномерия

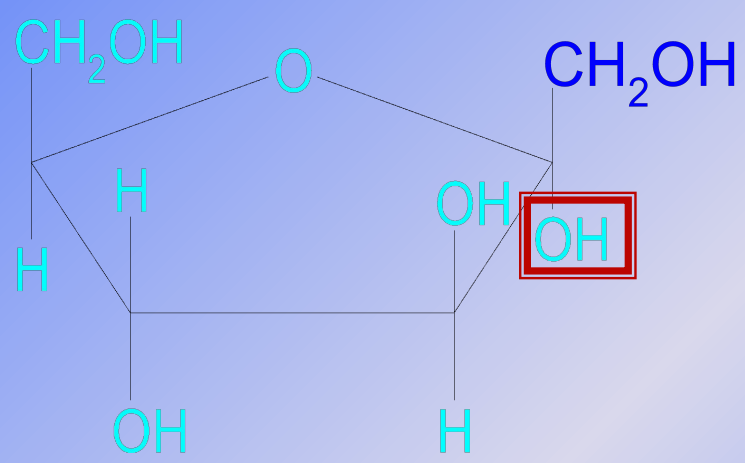


α-D-глюкопираноза

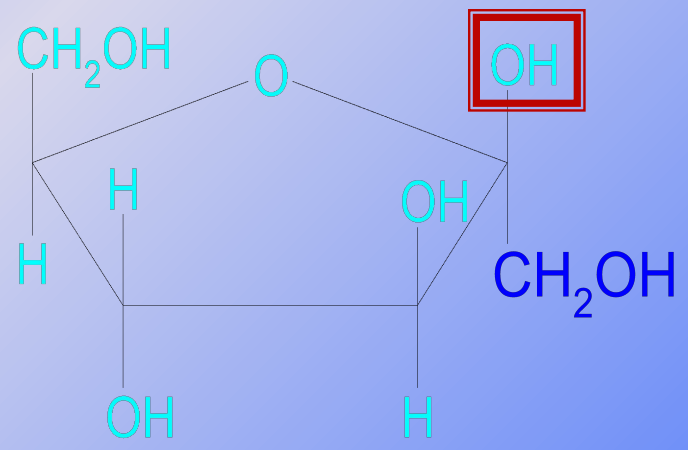


β-D-глюкопираноза

Аномерия

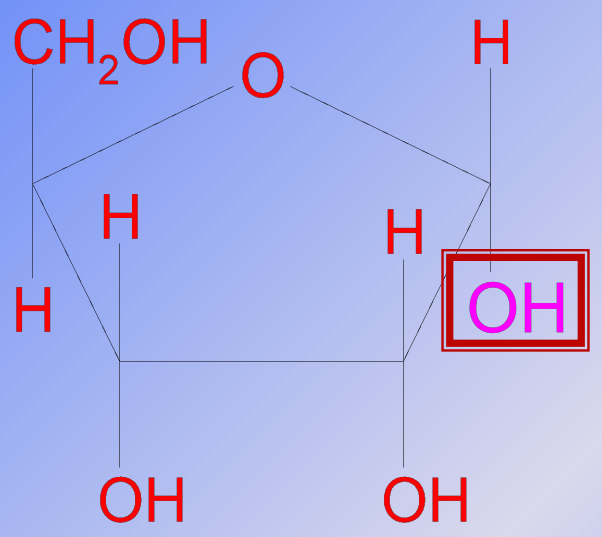


α-D-фруктофураноза

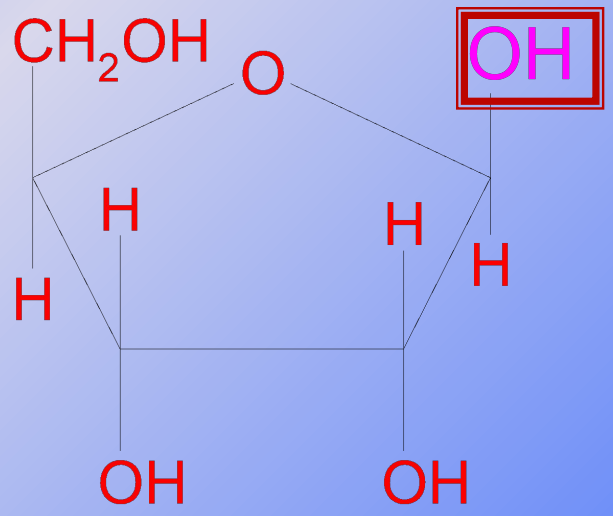


β-D-фруктофураноза

Аномерия



α-D-рибофураноза



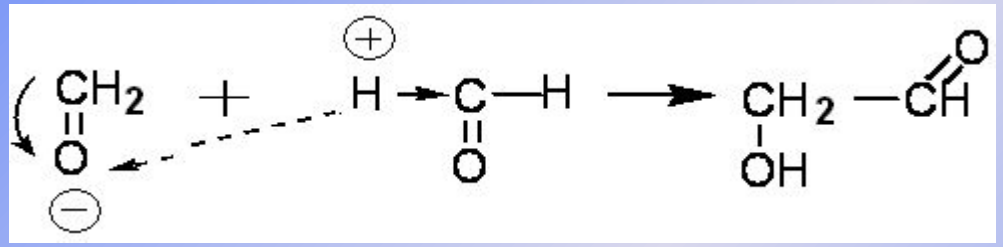
β-D-рибофураноза

Получение моносахаридов

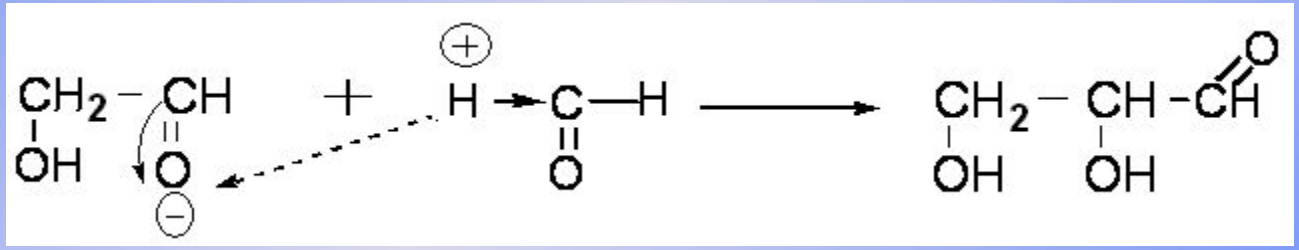
Алехина Е.А.

Синтез Бутлерова

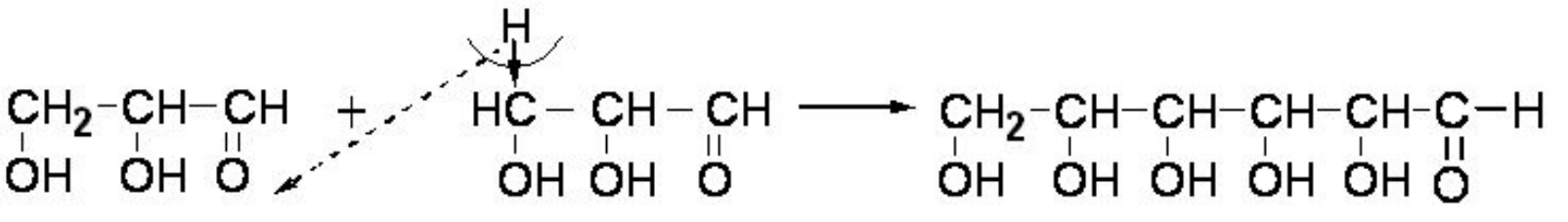
I



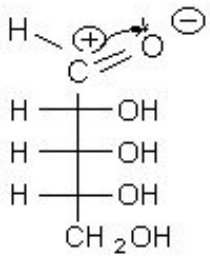
II



III

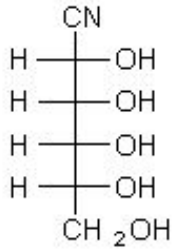


Синтез Килиани-Фишера



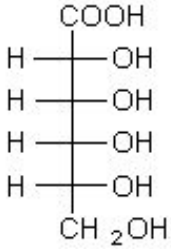
D-рибоза

$H^+ CN^-$



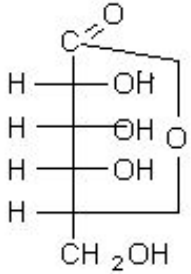
D-аллонитрил

t
$H_2O(OH^-)$
-NH_4OH



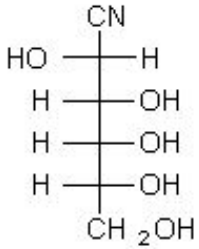
D-аллоновая кислота

-H_2O



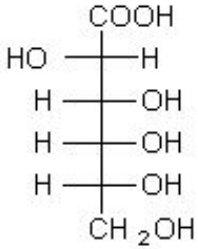
лактон D-аллоновой кислоты

+



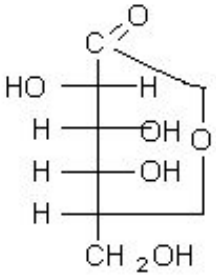
D-альтронитрил

+



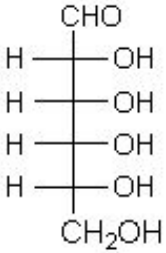
D-альтроновая кислота

+



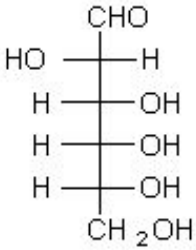
лактон D-альтроновой кислоты

Na/Hg
CH3COOH



D-аллоза

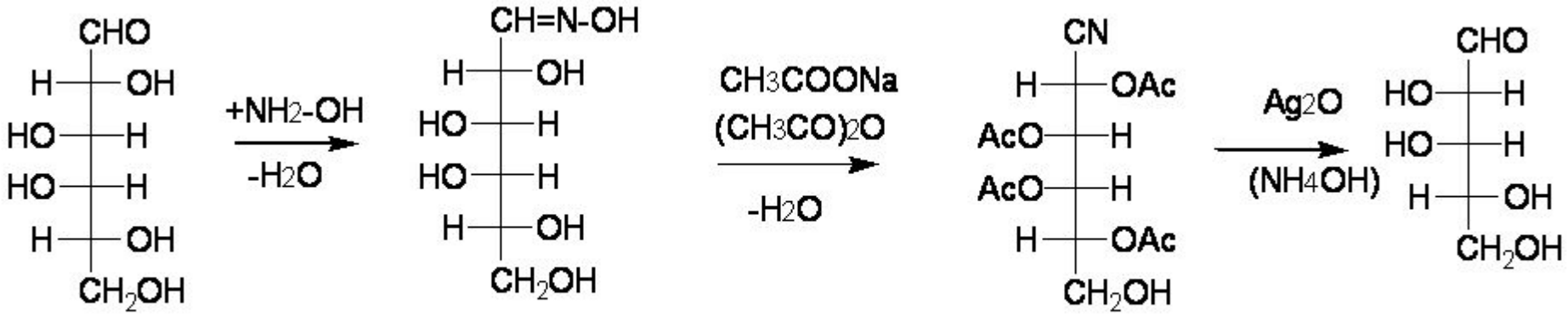
+



D-альтроза

Д/з: Приведите 2 примера синтеза Килиани-Фишера. Это может быть синтез двух тетроз из триозы, двух пентоз из тетрозы или как на слайде двух гексоз из пентозы. Назовите исходную альдозу и продукты

Синтез Воля



D-галактоза оксим D-галактозы оксинитрил D-ликсоза

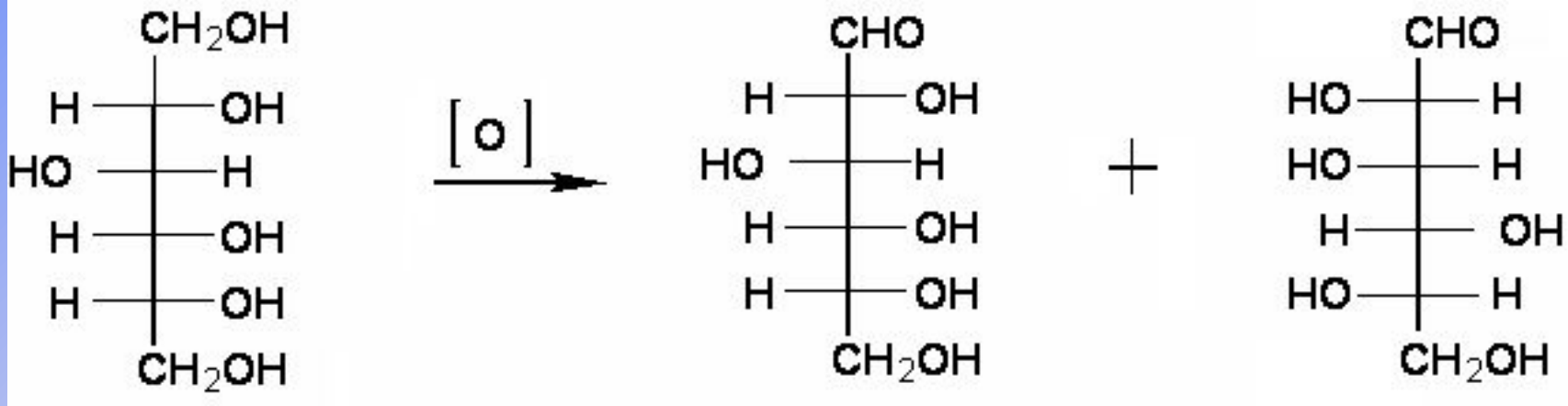
D-ликсозу с помощью синтеза Воля можно получить не только из D-галактозы, но и из D-талозы.

Ac- – это CH_3-C(=O) –

Д/з: Приведите 2 примера синтеза Воля. Это может быть синтез триозы из двух тетроз, тетрозы из двух пентоз или как на слайде пентозы из двух гексоз. Назовите исходную альдозу и продукты

Окисление многоатомных спиртов

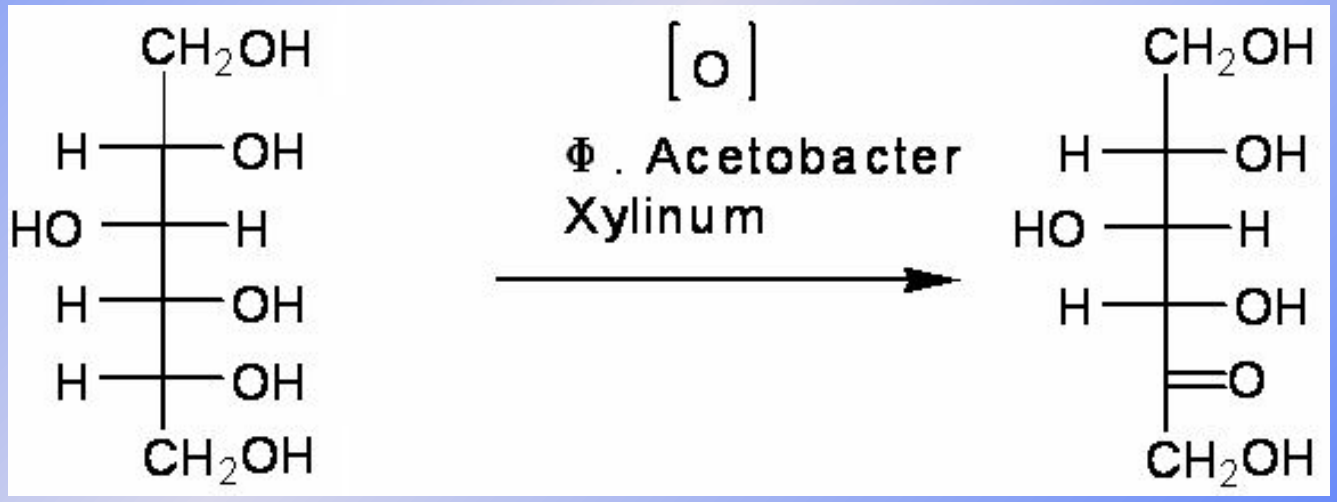
Мягкими окислителями



D-сорбит D-глюкоза L-гулоза

Окисление многоатомных спиртов

При ферментативном окислении



D-сорбит **L-сорбоза**

Физические свойства моносахаридов

- Бесцветные кристаллические вещества.
- Хорошо растворимы в воде, плохо растворимы в спирте, не растворимы в эфире.
- Большинство моносахаридов имеют сладкий вкус. Сладость их весьма различна.
- Растворы моносахаридов обладают оптической активностью.

Химические свойства моносахаридов

Реакции, идущие по гидроксильным группам

Реакции, идущие по альдегидной группе

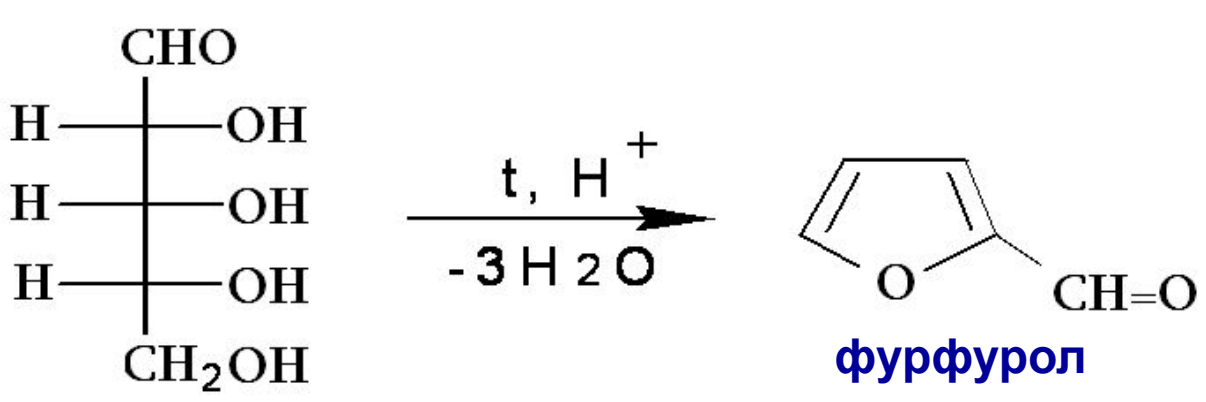
Окислительно-восстановительные реакции

Алехина Е.А.

Реакции, идущие по гидроксильным группам

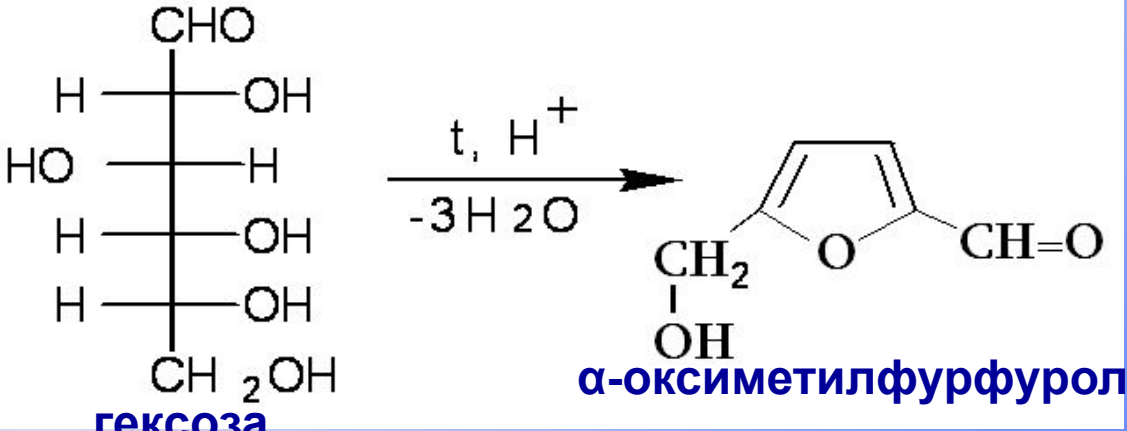
Алехина Е.А.

Дегидратация пентоз и гексоз



пентоза

фурфурол



гексоза

α-оксиметилфурфурол

Реакция протекает при нагревании в кислой среде. В присутствии α-нафтола образуются окрашенные продукты (реакция Молиша) (л/р).

Дегидратация пентоз и гексоз

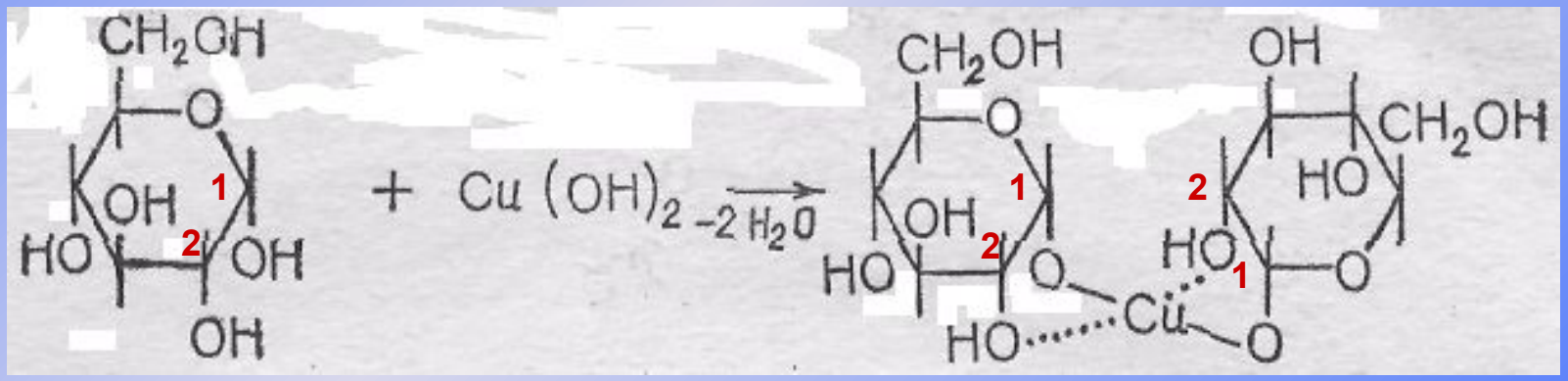
Домашнее задание

Напишите два уравнения реакции дегидратации пентоз и два - гексоз. Назовите исходные вещества и продукты.

Реакция с гидроксидом меди (II) при нормальных условиях

Схему реакции можно показать так, как сделано на этом слайде, а можно так, как это показано на следующем

2



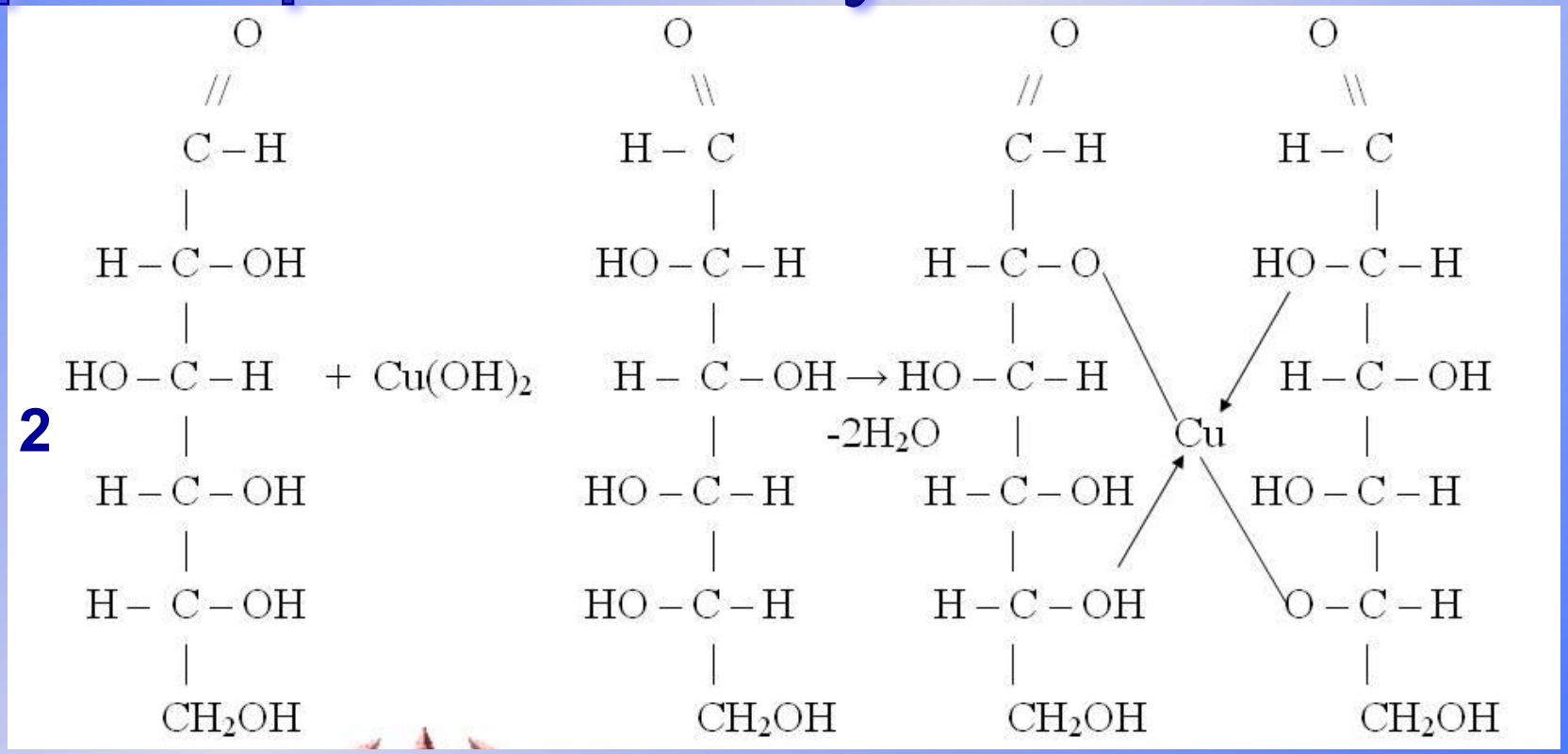
α-D-глюкопираноза

комплексный

α-D-глюкопиранозат меди (II)

Замещение водорода на атом меди можно протекать в любых ОН-группах, но обычно показывают на примере 1 и 2-го атомов

Реакция с гидроксидом меди (II) при нормальных условиях



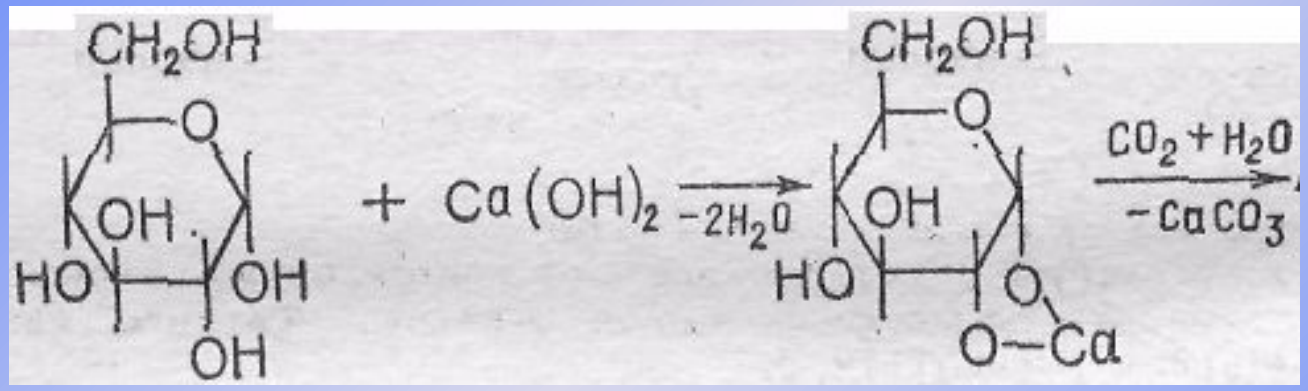
D-глюкоза

комплексный D-глюкозат меди (II)

Домашнее задание

Напишите 2 уравнения реакции взаимодействия моносахаридов с гидроксидом меди (II) при нормальных условиях. Назовите исходные вещества и продукты.

Реакция с гидроксидом кальция



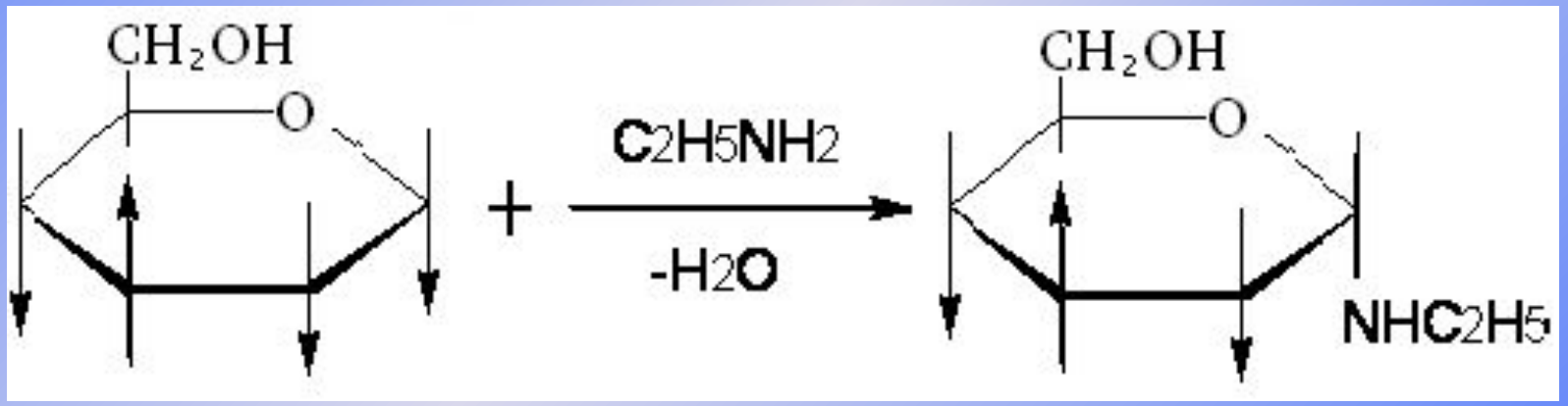
D-глюкоза

α-D-глюкопираноза

α-D-глюкопиранозат кальция

<u>Д/з:</u> Приведите 1 пример взаимодействия моносахарида в циклической форме с гидроксидом кальция. Назовите исходную альдозу и продукт реакции.

Аминирование

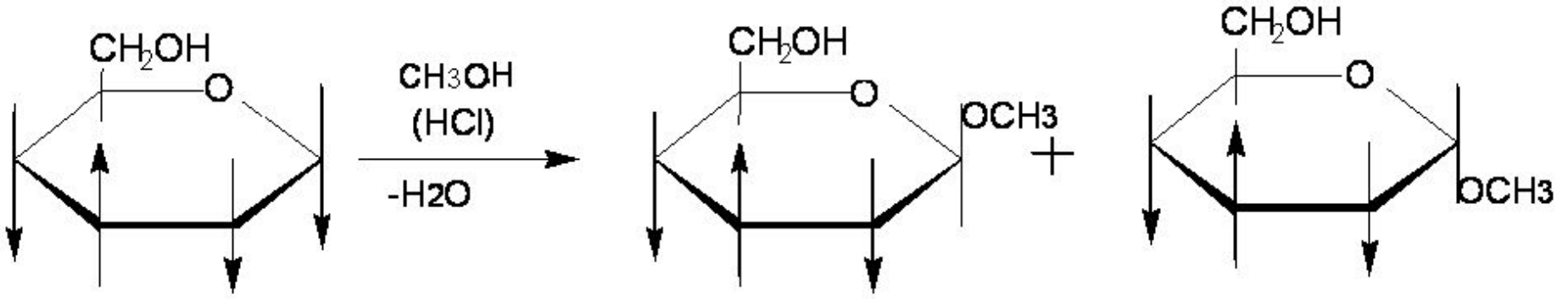


α-D-глюкопираноза

N-этил-α-D-глюкопиранозиламин

Д/з: Приведите 2 примера реакции аминирования моносахарида в циклической форме. Назовите исходное вещество и продукт реакции.

Алкилирование спиртами



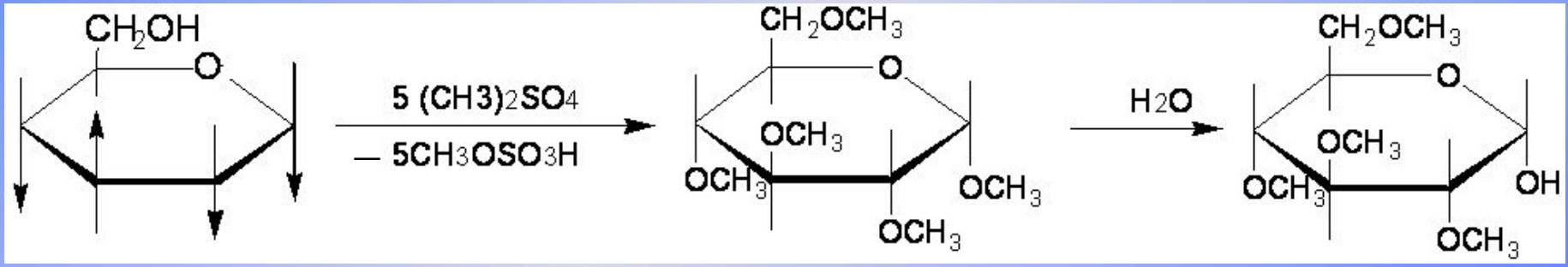
α-D-глюкопираноза

Метил-
β-D-глюкопиранозид

Метил-
α-D-глюкопиранозид

Д/з: **Приведите 2 примера реакции алкилирования метиловым спиртом моносахарида в циклической форме. Назовите исходное вещество и продукт реакции.**

Алкилирование солями



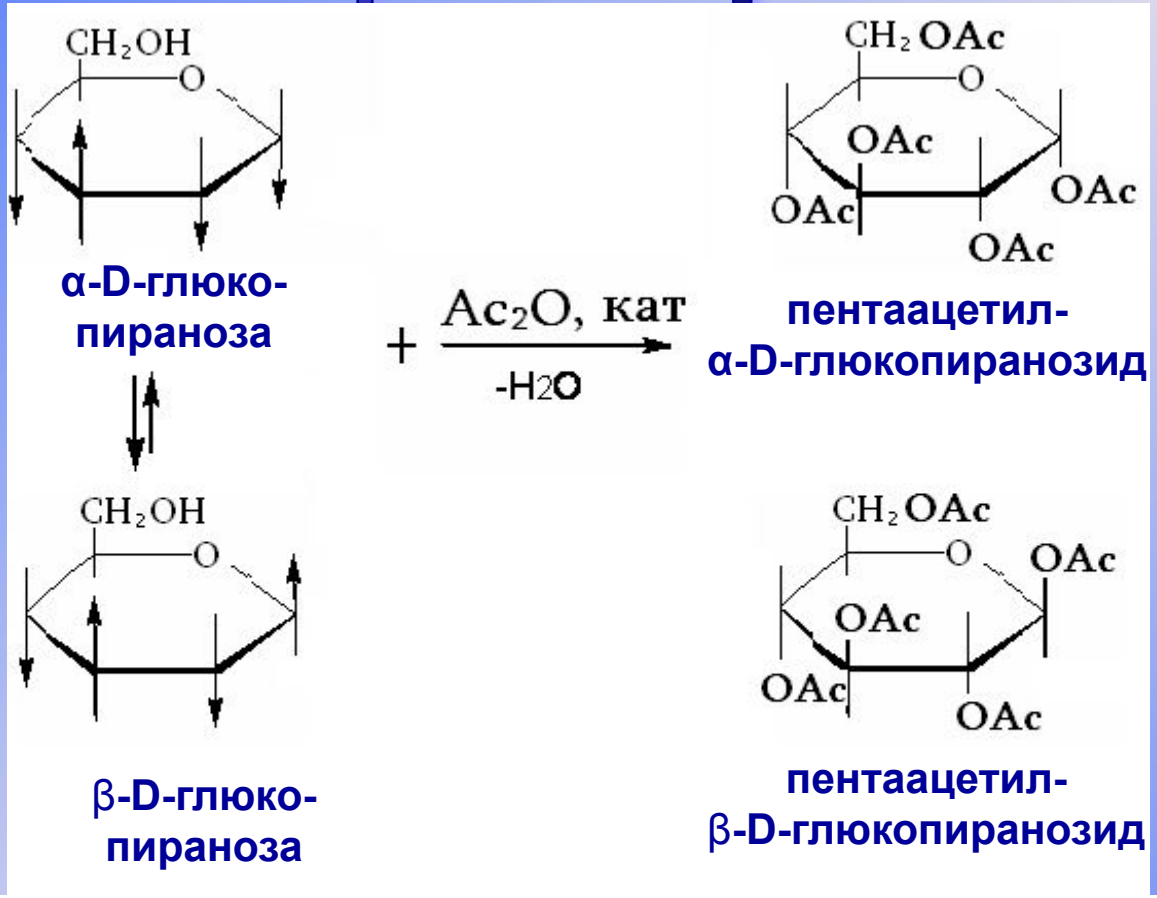
α-D-глюкопираноза

Метил-2,3,4,6-тетраметил- α-D-глюкопиранозид

2,3,4,6-тетраметил-α-D-глюкопираноза

Д/з: **Приведите 2 примера реакции алкилирования моносахарида в циклической форме диметилсульфатом. Назовите исходное вещество и продукт реакции.**

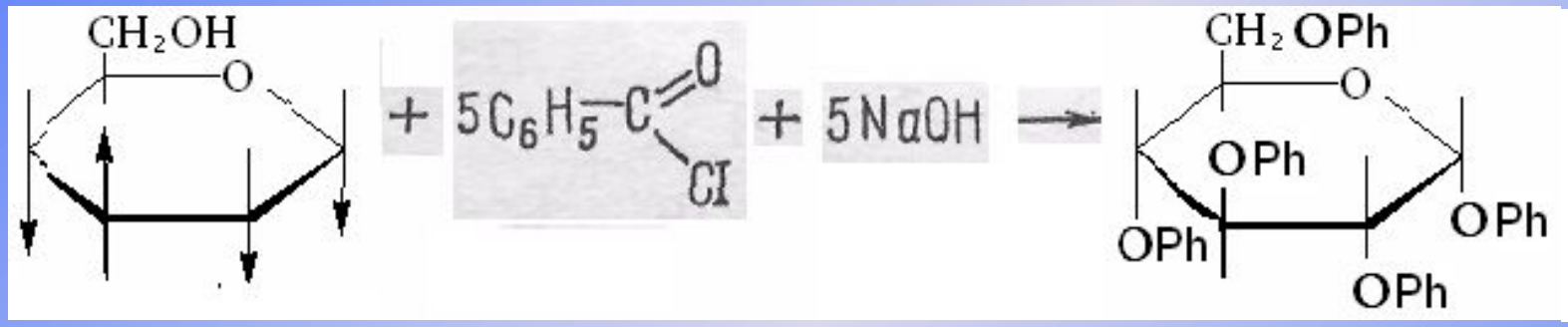
Ацилирование



Ac – это $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$

Д/з: Приведите 1 пример реакции ацилирования уксусным ангидридом (Ac_2O) моносахарида в циклической форме. Назовите исходное вещество и продукт реакции.

Бензоилирование



α-D-глюкопираноза

пентабензоил-
α-D-глюкопиранозид

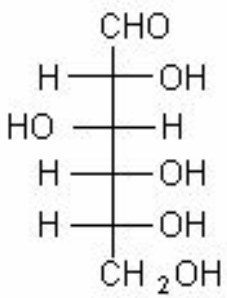
Ph – это $C_6H_5C(=O)-$

Д/з: Приведите 1 пример реакции бензоилирования бензоилхлоридом (C_6H_5COCl) моносахарида в циклической форме. Назовите исходное вещество и продукт реакции.

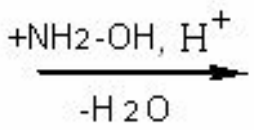
Реакции, идущие по альдегидной группе

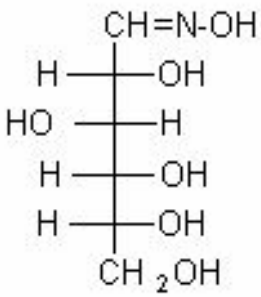
Алехина Е.А.

Реакция с гидроксиламином

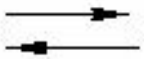


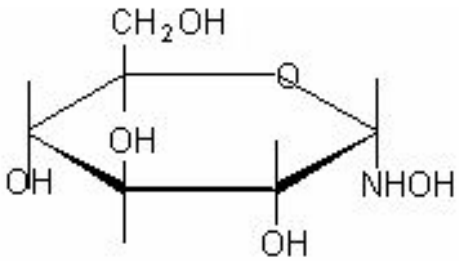
D-глюкоза





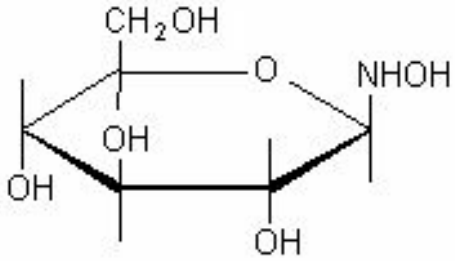
оксим D-глюкозы





гидроксиламино-N-α,D-глюкопиранозид

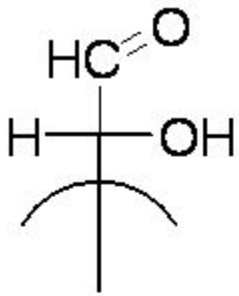
+



гидроксиламино-N- β,D-глюкопиранозид

<u>Д/з:</u> Приведите 2 примера взаимодействия линейной формы моносахарида с гидроксиламином с образованием оксима, а затем гидроксиламинопиранозида. Назовите исходную альдозу и продукты реакции.

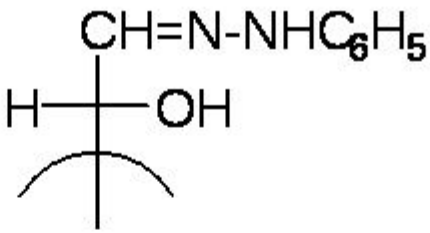
Реакция с фенилгидразином



моноза

$C_6H_5NH\text{-}NH_2$

$-H_2O$

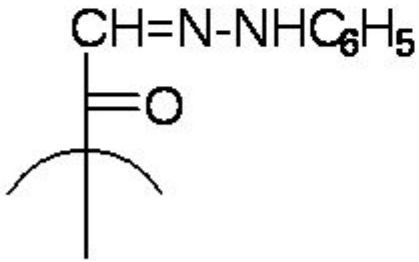


фенилгидразон

$C_6H_5NH\text{-}NH_2$

$-C_6H_5NH_2$

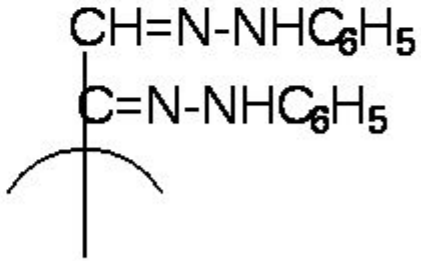
$-NH_3$



фенилгидразон

$C_6H_5NH\text{-}NH_2$

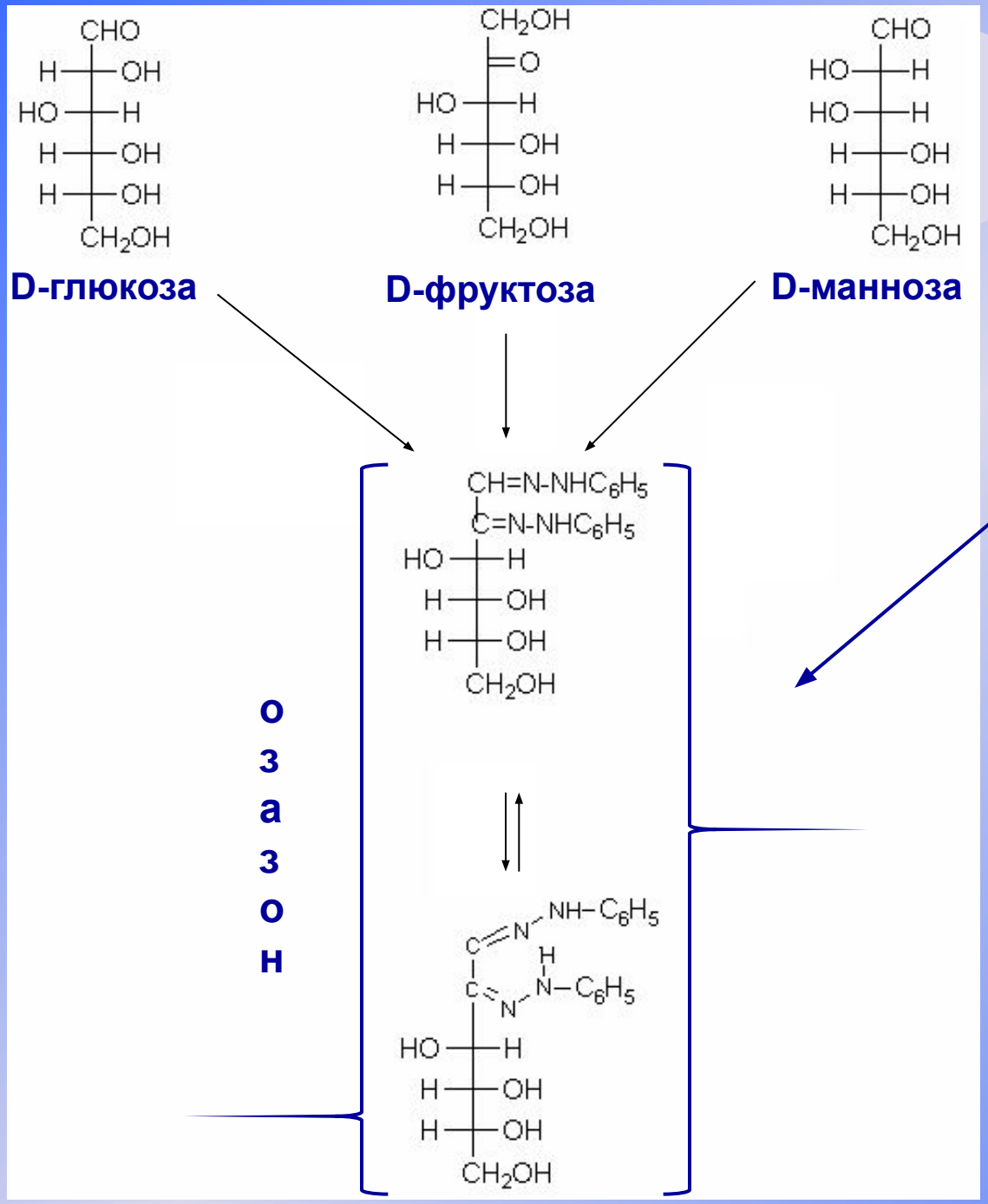
$-H_2O$



озазон

Домашнее задание

На примере двух любых альдоз покажите схему взаимодействия с 2-мя молекулами фенилгидрозина с образованием на первой стадии фенилгидразона, а на второй озазона. Назовите исходное вещество и продукты.



Общий озазон D-фруктозы, D-глюкозы и D-маннозы

Реакции брожения

Алехина Е.А.

Брожение гексоз

- отличительное свойство моносахаридов, характеризующиеся способностью вступать в анаэробное расщепление под влиянием микроорганизмов или выделенных из них ферментов

Спиртовое брожение

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{Ф: зимаза}} 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Брожение гексоз

Уксуснокислое брожение

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow C_2H_5OH \xrightarrow{\text{Ф: алкоголь-оксидаза}} CH_3COOH + H_2O$$

«винный уксус»

Брожение гексоз

Молочнокислое брожение

1.Ферментативное брожение (Lactobacillus clebruckii)

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{Ф.} 2CH_3\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}COOH \longrightarrow 2CH_3\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\text{-}COOH$$

2.Ферментативное брожение (Bacterium lactis aerogenes)

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{Ф.} CH_3CH(OH)COOH + CH_3COOH + C_2H_5OH + CO_2\ldots$$

Брожение гексоз

Лимоннокислое брожение

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{Ф.} HOOC\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{COOH}{|}}{C}}\text{-}CH_2\text{-}COOH$$

Маслянокислое брожение

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{Ф.} C_3H_7COOH + CO_2 + H_2$$

Окислительно-восстановительные реакции

Алехина Е.А.

Домашнее задание

Напишите по 2 примера следующих окислительно-восстановительных реакций:

- **Окисление мягкими окислителями (одно уравнение реакции окисления реактивом Толленса и одно – реактивом Троммера);**
- **Окисление HNO_3 до а) сахарной кислоты и б) до уроновой кислоты;**
- **Восстановление моносахарида до многоатомного спирта.**

Назовите исходные вещества и продукты.

Окислители моносахаридов

Мягкие окислители

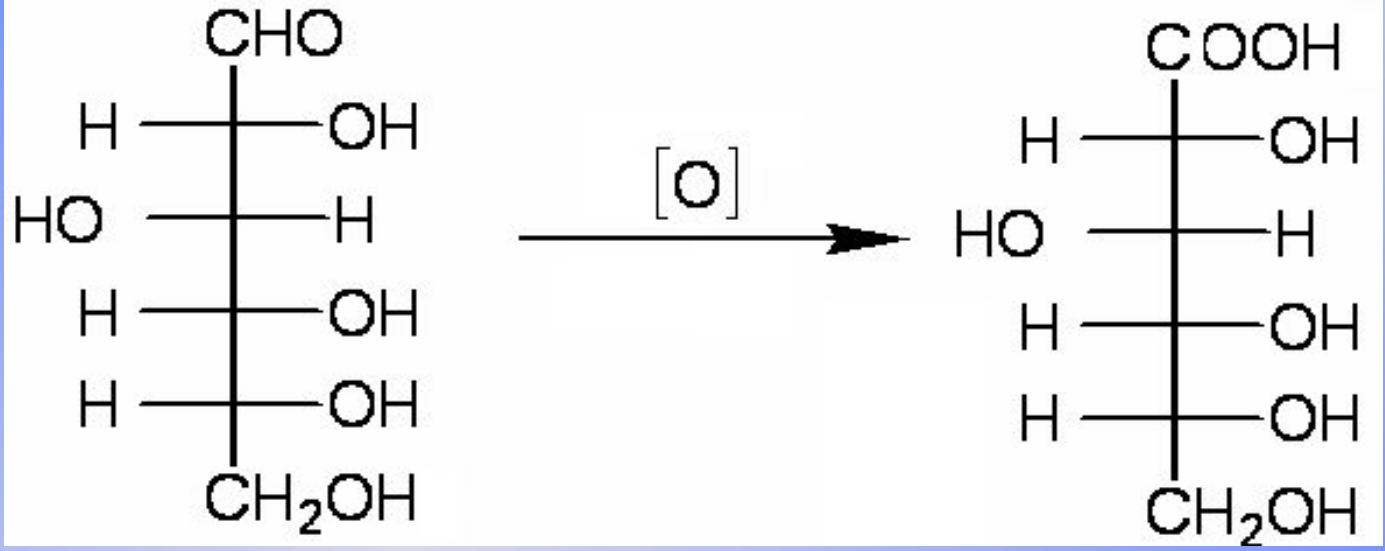
- Br_2/H_2O
- Реактив Толленса $Ag(NH_3)_2OH$
- Реактив Троммера $Cu(OH)_2$, t
- Реактив Фелинга

Сильные окислители

- HNO_3
- $(CH_3COO)_4Pb$
- IO_4^-

Алехина Е.А.

Окисление моноз мягкими окислителями



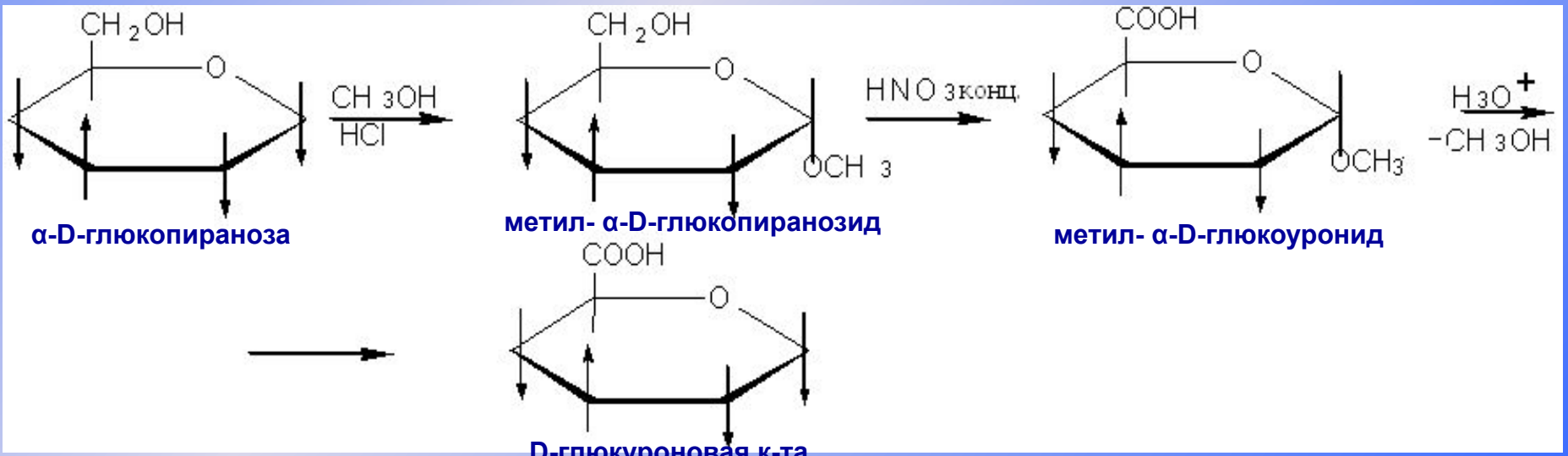
D-глюкоза

D-глюконовая кислота

Окисление моноз сильными окислителями

D-глюкоза **D-глюкосахарная кислота** **D-глюконовая кислота**

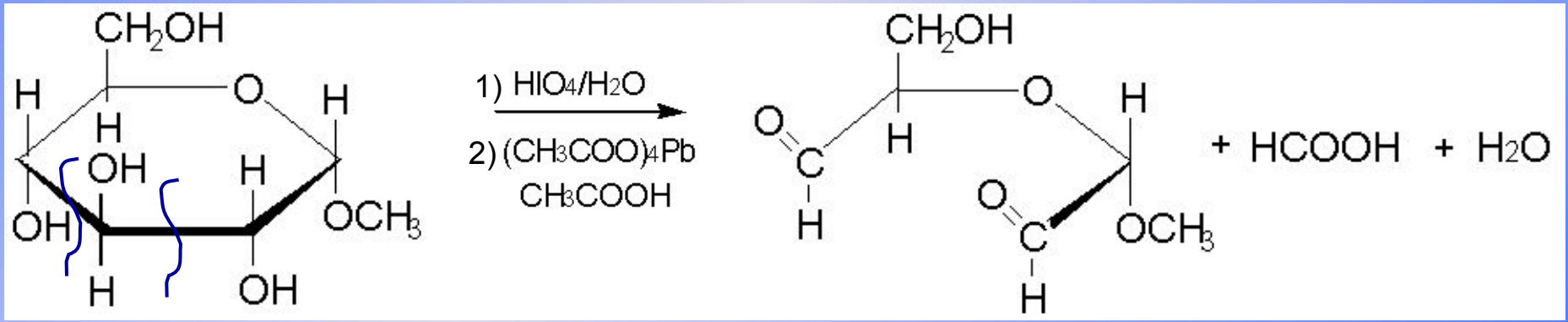
Можно осуществлять окисление моносахаридов с сохранением альдегидной группы до уроновых кислот



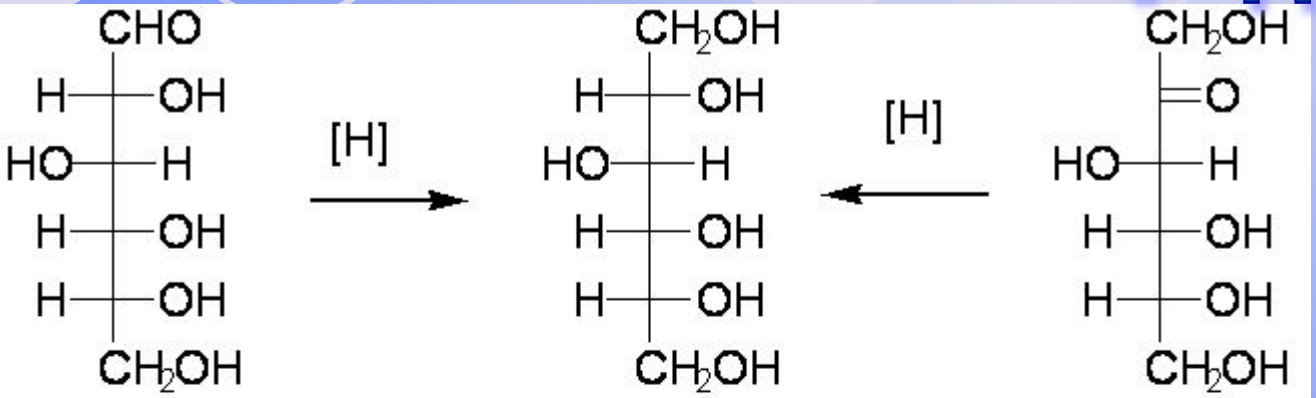
α-D-глюкопираноза **метил- α-D-глюкопиранозид** **метил- α-D-глюкоуронид** **D-глюкуроновая к-та**

Окисление моноз сильными окислителями

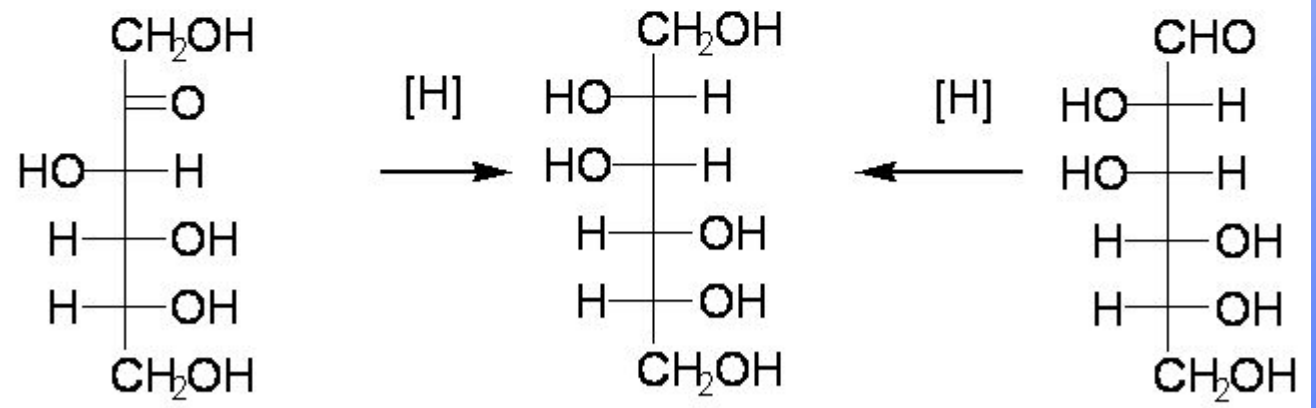
Расщепление углеводов осуществляется при действии перйодат иона или тетраацетата свинца



Восстановление моносахаридов

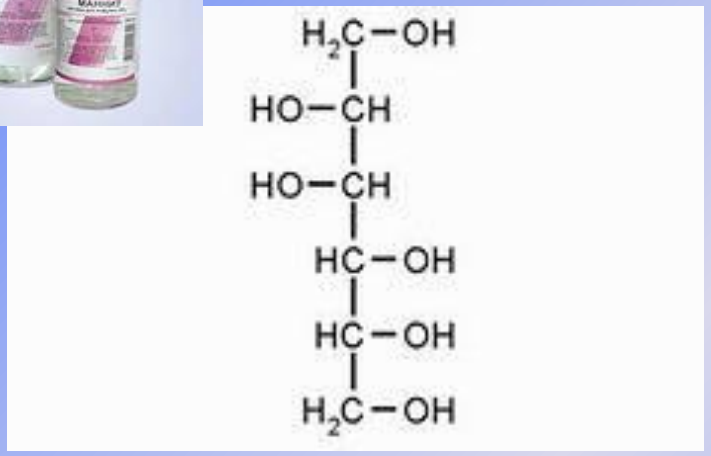


D-глюкоза D-сорбит D-фруктоза



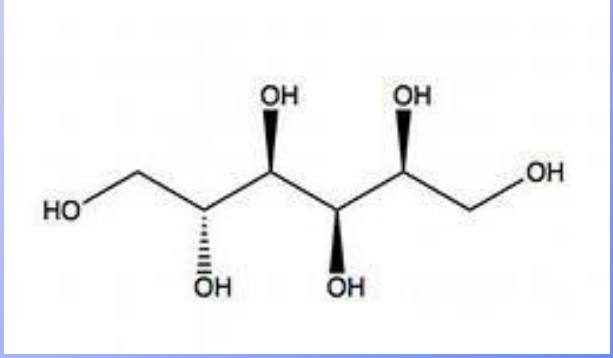
D-фруктоза D-маннит D-манноза

Восстановление моносахаридов



D-маннит

Маннит и его производные применяют для получения поверхностно-активных веществ, олиф, смол, лаков, взрывчатых веществ, в парфюмерии, а также в пищевой промышленности, как подсластитель и пищевая добавка Е421, препятствующая образованию комков в молочных и других продуктах.



D-сорбит

Сорбит часто применяется как заменитель сахара в диетических продуктах. В естественном виде встречается в косточковых плодах, водорослях, высших растениях.

Восстановители моносахаридов

1. Na/Hg в H_2SO_4 разб.
2. $NaBH_4$ в H_2O
3. H_2/Ni, Pt, Pd

Литература

1. Ким А.М. Органическая химия. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2004. – 842 с.
2. Органическая химия / Под ред. Н.А. Тюкавкиной. – М.: Дрофа, 2003. – 560 с.
3. Перекалин В.В. и др. Органическая химия. – М.: Просвещение, – М., 1982. – 560 с.
4. Степаненко Б.Н. Курс органической химии. В 2-х т. – М.: Высшая школа, 1981.
5. Травень В.Ф. Органическая химия. В 2-х т. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005.
6. Шабаров Ю.С. Органическая химия. В 2-х т. – М.: Химия, 1996.