

Органическая химия (Б/Т-11) – углеводы

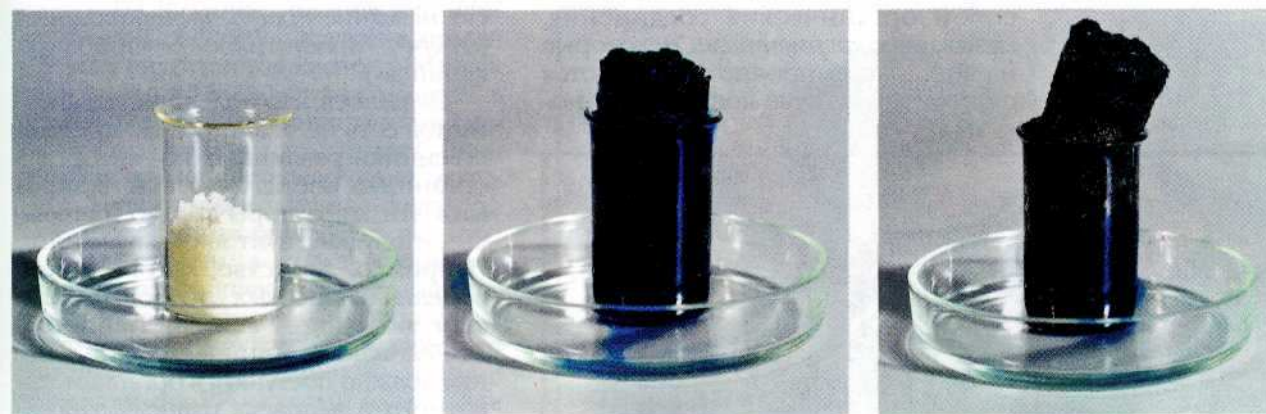
Тема 11. Углеводы

1. Классификация и номенклатура, строение молекул, оптическая изомерия, таутомерия и конформация циклических углеводов.
2. Методы получения углеводов и их функциональных производных.
3. Реакционная способность углеводов.
4. Некоторые практически важные представители углеводов

Органическая химия (Б/Т-11) – углеводы

Углеводы – $C_n(H_2O)_n$

Название - К. Шмидт (1844): $C_n(H_2O)_n + H_2SO_4 [K] (t^{\circ}C) \rightarrow C + H_2O \uparrow$



По своей природе углеводы – **альдо** (**кето**) (**полиатомные**) **спирты**

Классификация углеводов:

1. **Моносахариды** – простейшие представители ряда углеводов, которые невозможно разделить путем гидролиза на более простые составные части
2. **Олигосахариды** – содержат от двух до десяти *моносахаридных остатков*, которые можно отделить друг от друга посредством гидролиза
3. **Полисахариды** – как правило, природные полимеры, построенные на основе множества *моносахаридных остатков*, при гидролизе распадающиеся на свои элементарные составляющие

Органическая химия (Б/Т-11) – углеводы

Моносахариды, в свою очередь могут быть классифицированы по следующим признакам:

-оза – углеводный суффикс

1. Альдоспирты (*альдозы*) и кетоспирты (*кетозы*)

2. По количеству углеродных атомов среди *моносахаридов* выделяют:

C_3 – триозы

C_4 – тетразы

C_5 – пентозы

C_6 – гексозы

$C_{7,8...}$ – высшие сахара



3. По природе имеющихся функциональных групп выделяют:

Нейтральные сахара → в молекуле только **-ОН** и **>C=O** группы

Кислые сахара → **-COOH** в дополнение к **-ОН** и **>C=O** группам

Аминомоносахариды → имеется **NH₂**-группа в дополнение к **-ОН** и **>C=O**

Дезоксимоносахариды → отсутствуют некоторые **-ОН** группы

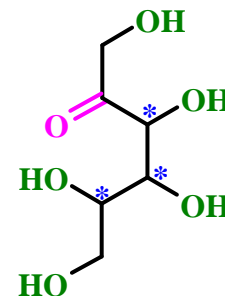
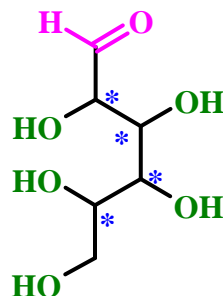
Органическая химия (Б/Т-11) – углеводы

Строение молекул и изомерия углеводов

Наибольшее значение среди углеводов имеют гексозы, а среди них - *глюкоза* и *фруктоза* ($C_6H_{12}O_6$), молекулы которых имеют следующее строение:

4 хиральных
центра =
16 изомеров

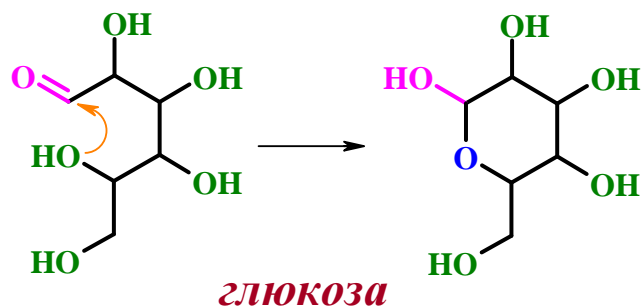
глюкоза



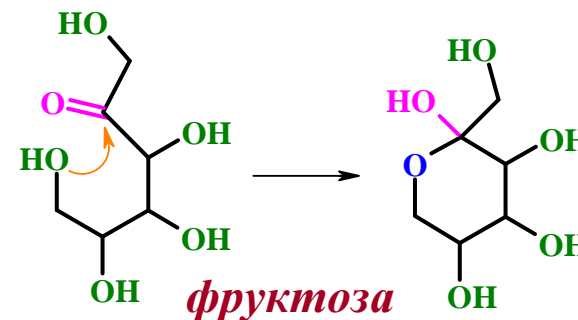
фруктоза

3 хиральных
центра =
8 изомеров

В растворах *глюкоза* и *фруктоза* существуют преимущественно в виде (циклических 5- и 6-членных) внутримолекулярных полуацеталей:



Кольчато-цепная таутомерия – динамическое равновесие открытой и циклической форм

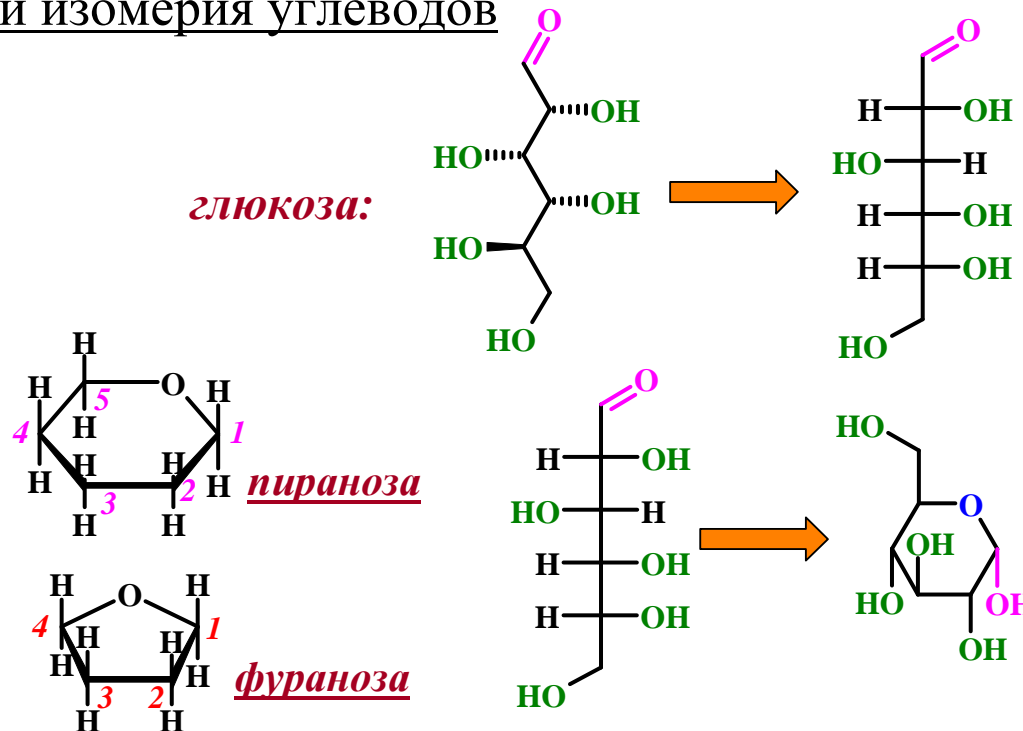


Органическая химия (Б/Т-11) – углеводы

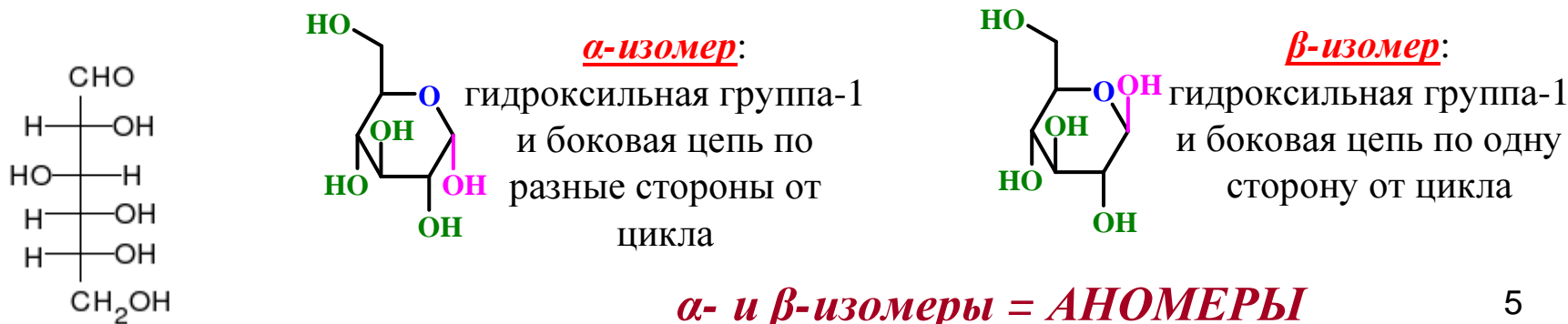
Строение и изомерия углеводов

Пространственное строение молекул моносахаридов с учетом оптической изомерии может быть представлено в виде проекций Фишера

Для представления строения *циклических полуацетальных* форм используются проекции **Хэворта (Haworth)**



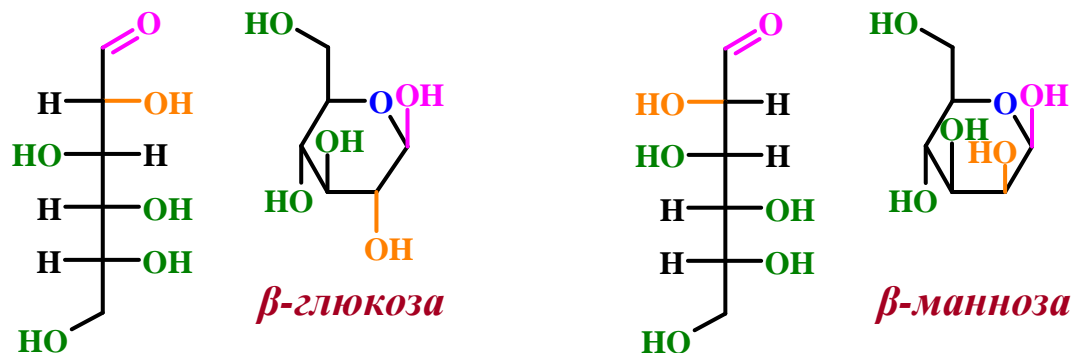
Поскольку при переходе в циклическую форму в положении 1 формируется *новый хиральный центр*, возможно образование 2 изомеров:



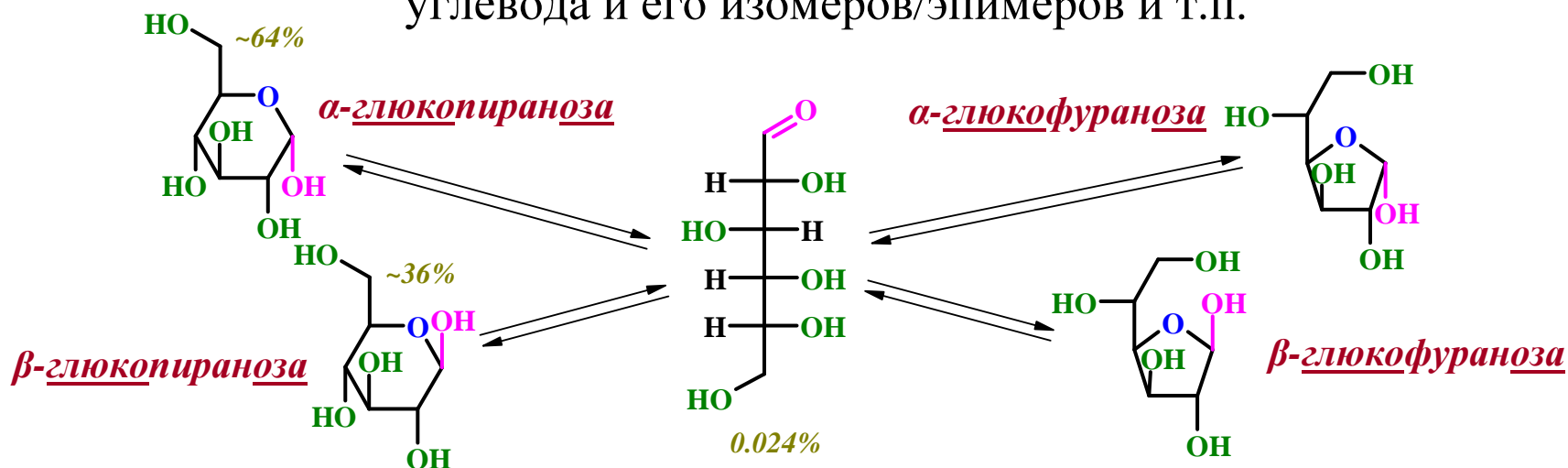
Органическая химия (Б/Т-11) – углеводы

Строение и изомерия углеводов

Эпимеры – оптические изомеры, отличающиеся конфигурацией одного **хирального центра** (из нескольких)



Мутаротация – изменение оптических свойств растворов углеводов во времени. Причина – таутомерные переходы между различными формами углевода и его изомеров/эпимеров и т.п.



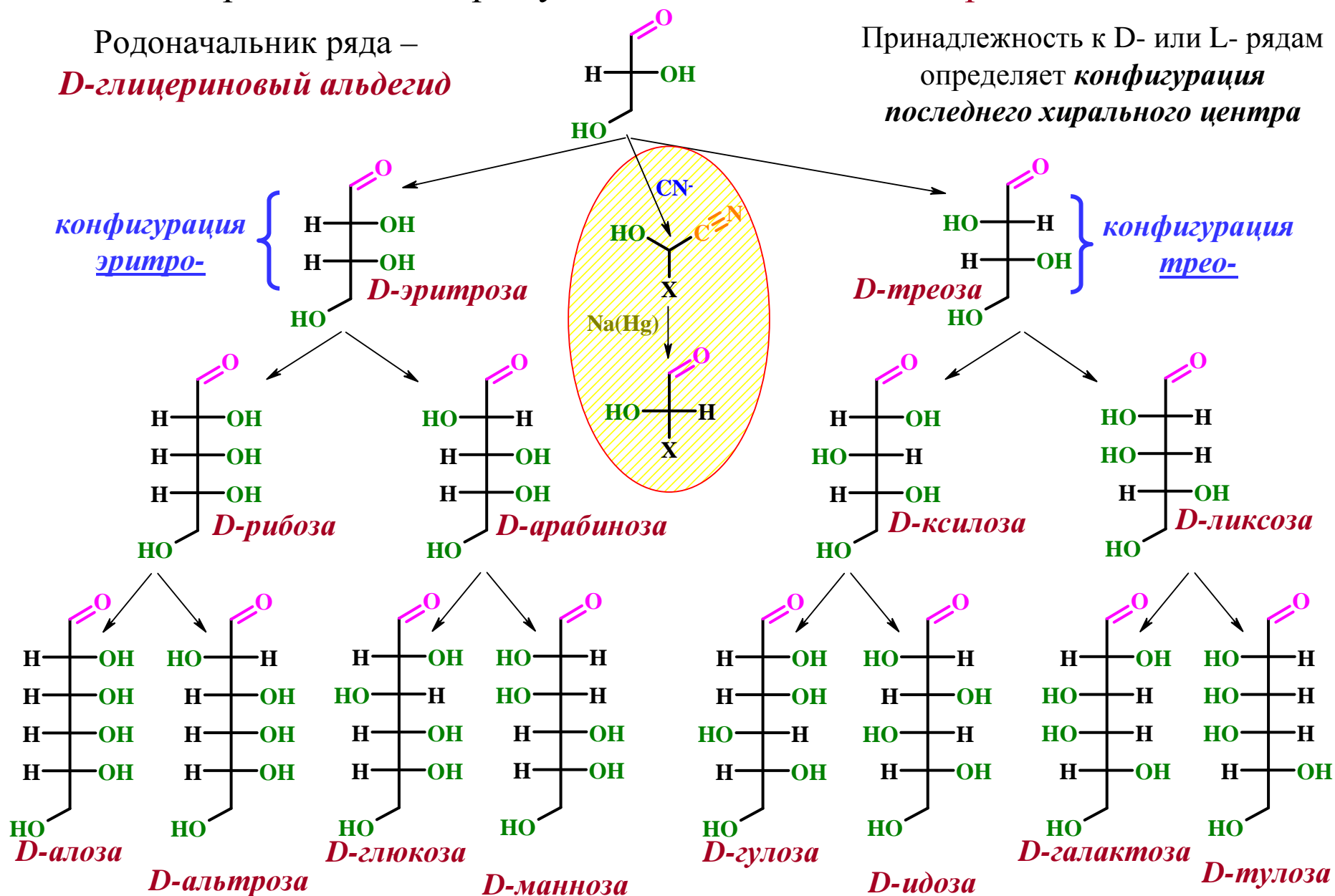
Номенклатура углеводов – указывается тип *аномера* + принадлежность к D/L-ряду + *корень* (основанный на тривиальном наименовании) + размер цикла + суффикс *-оза*

Органическая химия (Б/Т-11) – углеводы

Строение и изомерия углеводов - генетический ряд D-альдоз

Родоначальник ряда –
D-глицериновый альдегид

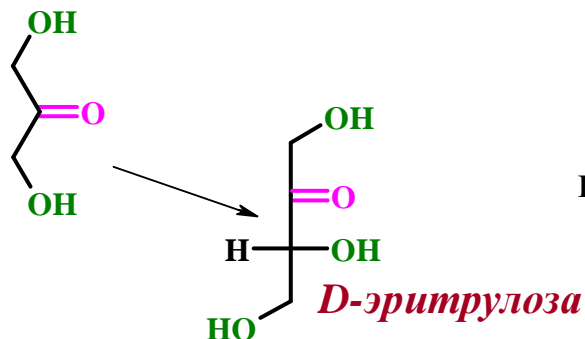
Принадлежность к D- или L- рядам
определяет *конфигурация*
последнего хирального центра



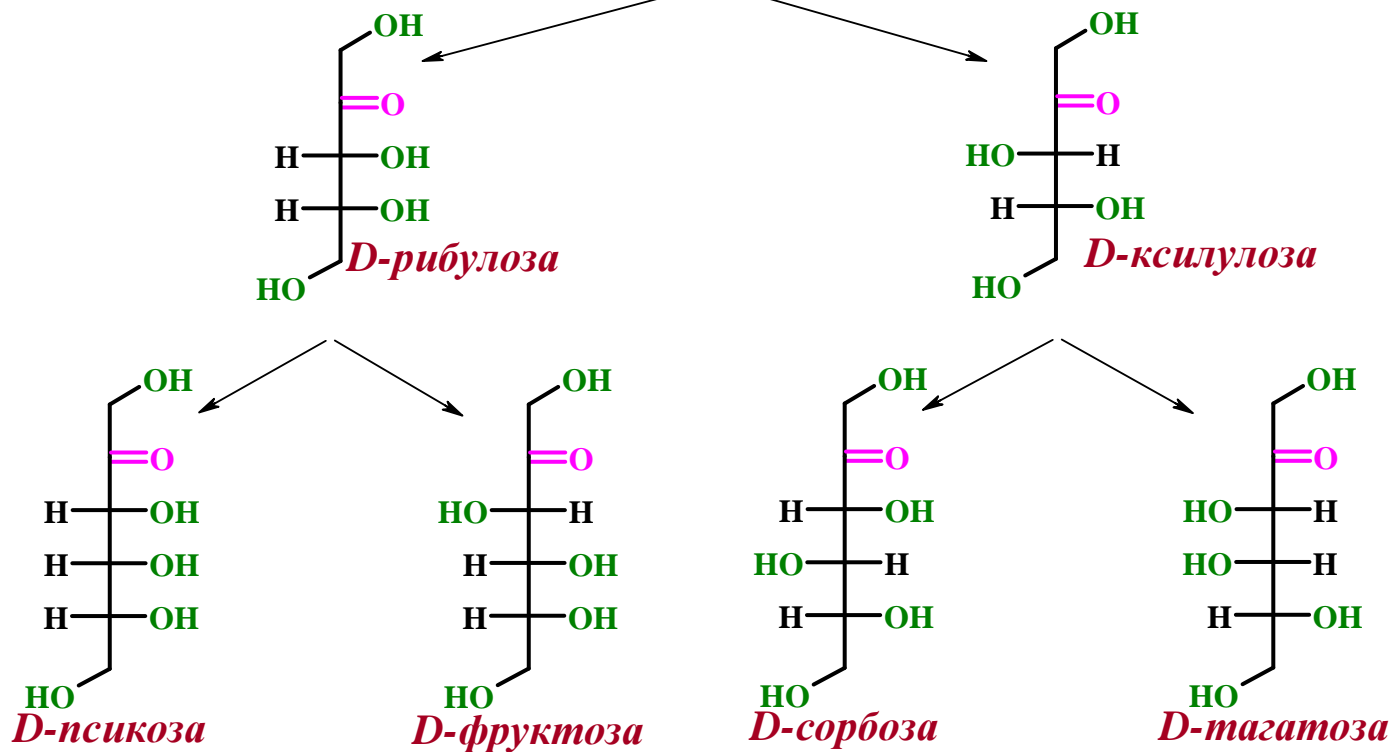
Органическая химия (Б/Т-11) – углеводы

Строение и изомерия углеводов - генетический ряд D-кетоз

Родоначальник ряда –
дигидроксиацетон



Простого метода, который позволил бы получать высших представителей ряда D-кетоз из низших, не существует

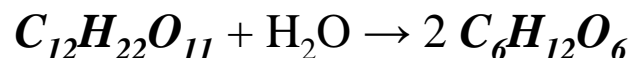


Органическая химия (Б/Т-11) – углеводы

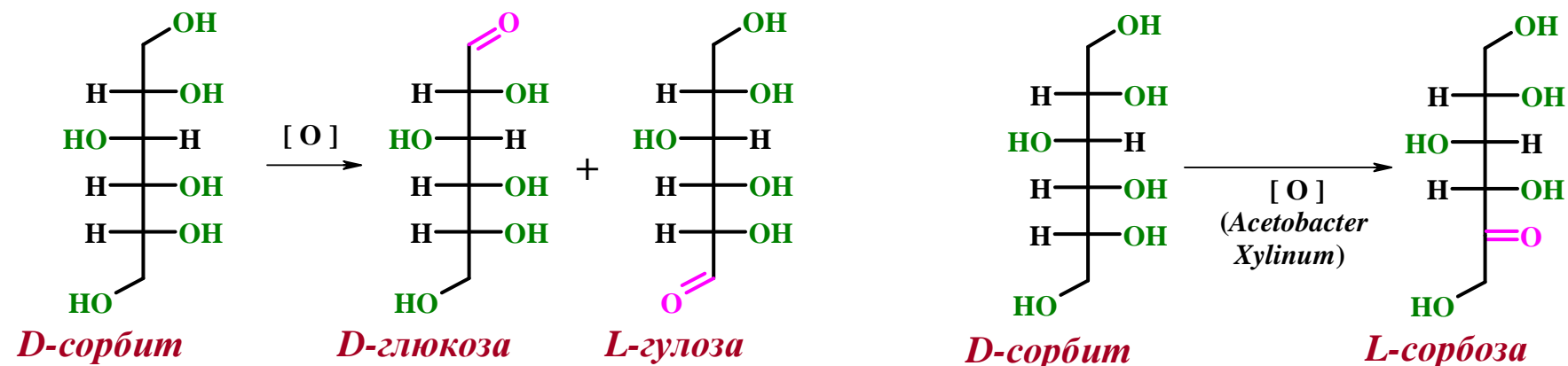
Методы получения углеводов

1. Выделение из природного сырья

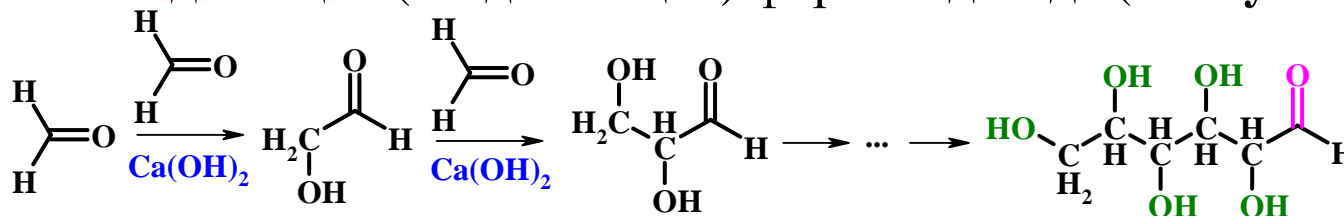
Гидролиз (кислотный или ферментативный)



2. Окисление полиатомных спиртов (химическое и ферментативное)



3. Олигоконденсация (альдолизация) формальдегида (М. Бутлеров)



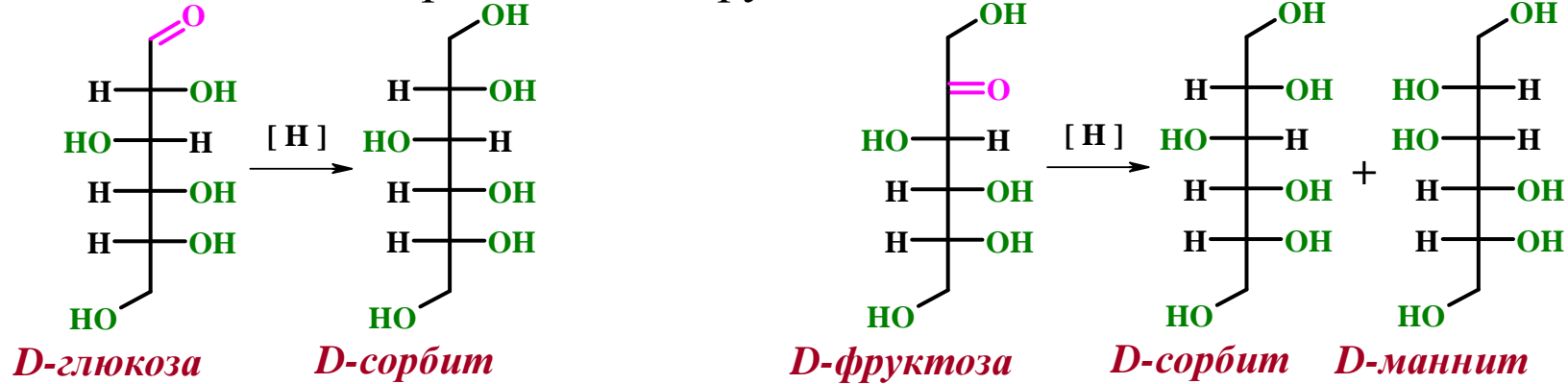
ТЕМА 8

4. Переход *низшие* ↔ *высшие сахара*, оксинитрильный метод (слайд 7).

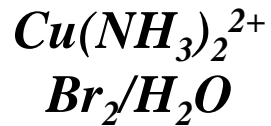
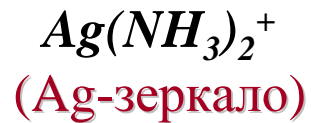
Органическая химия (Б/Т-11) – углеводы

Реакционная способность углеводов

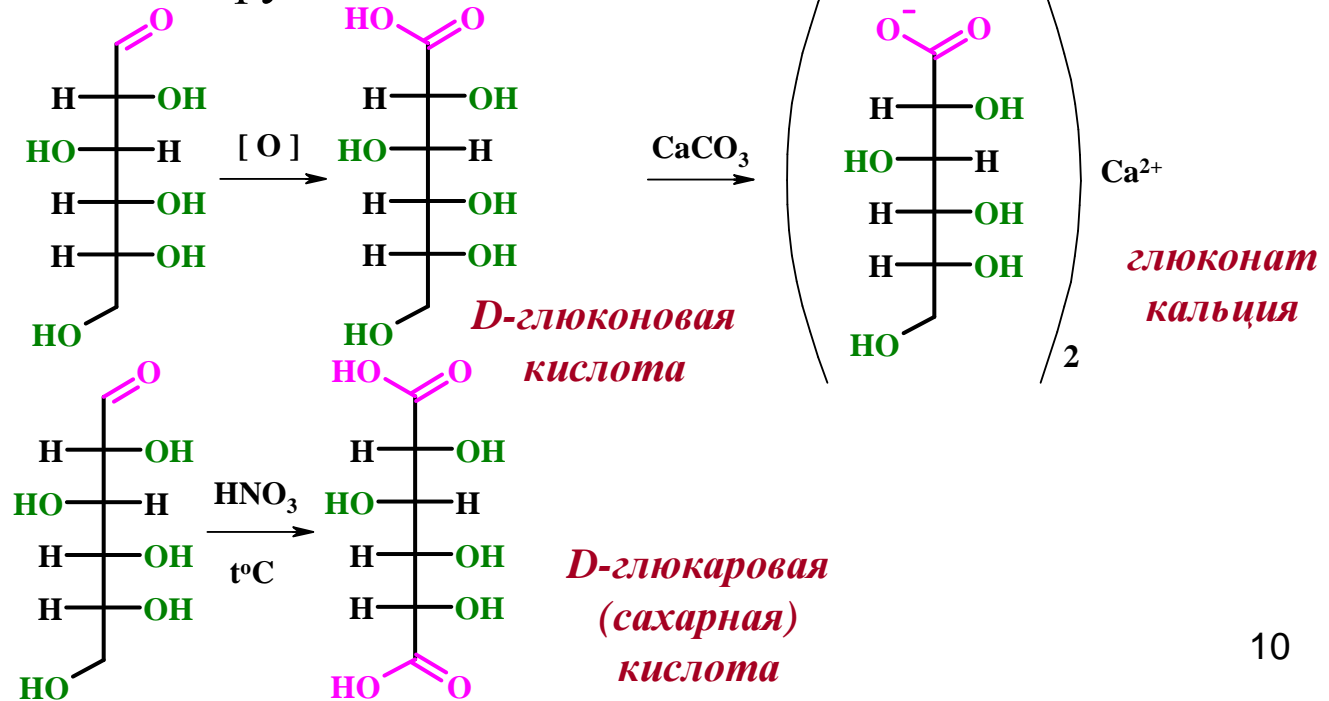
1. Восстановление карбонильной группы



2. Окисление карбонильной группы альдоз



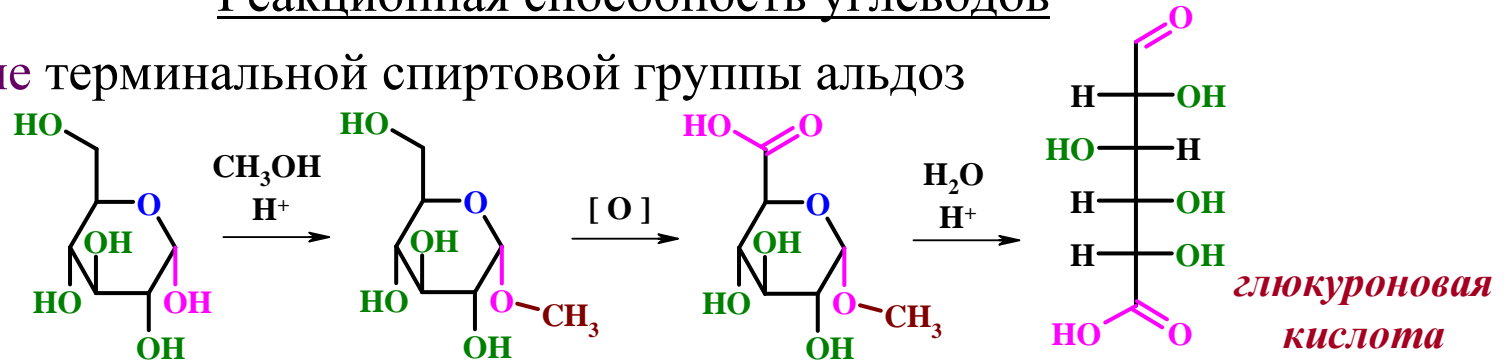
Жесткие условия:



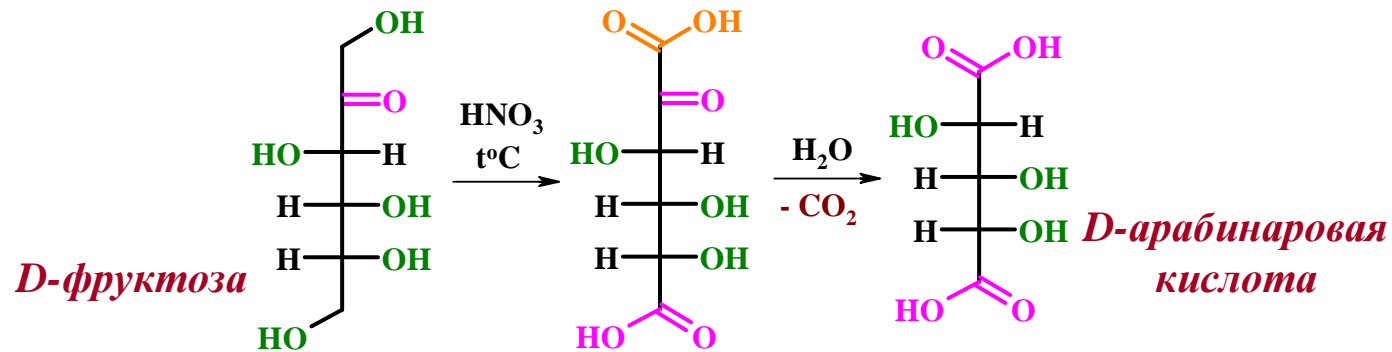
Органическая химия (Б/Т-11) – углеводы

Реакционная способность углеводов

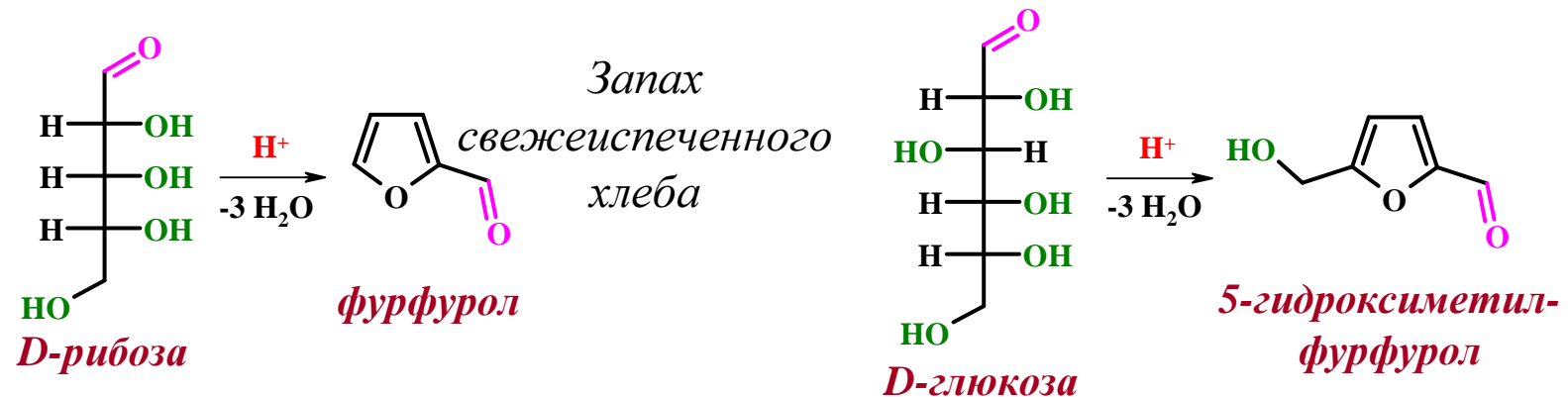
3. Окисление терминальной спиртовой группы альдоз



4. Окисление кетоз сильными окислителями



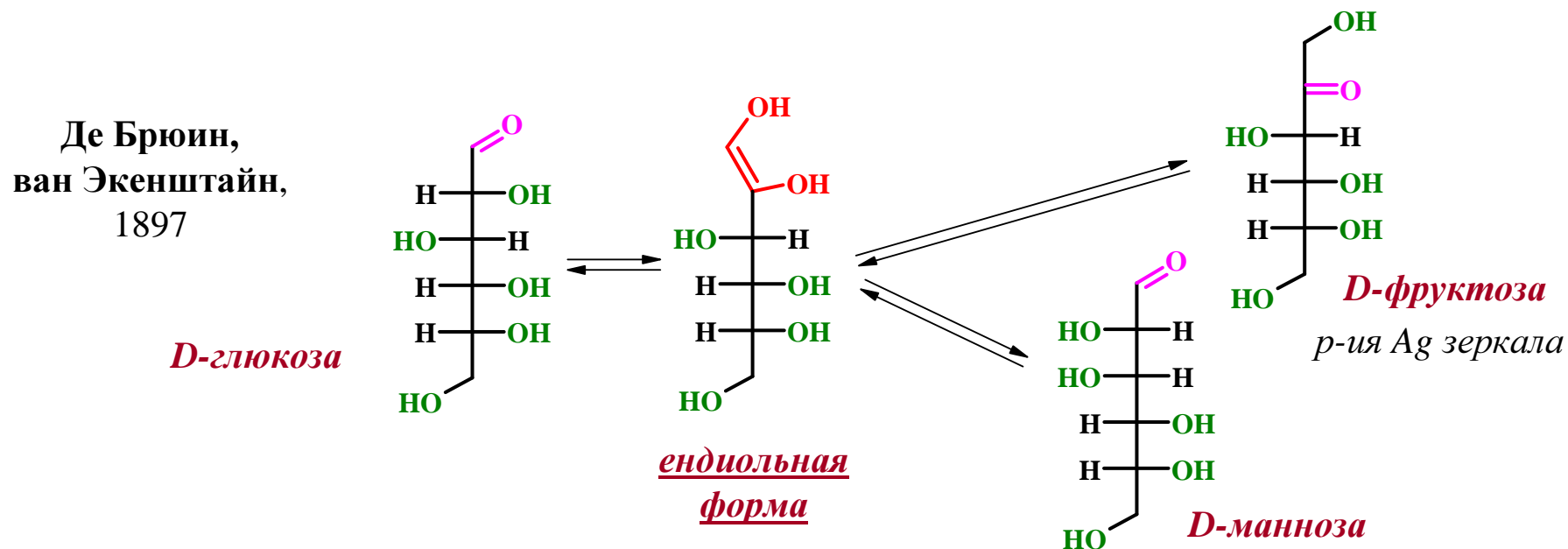
5. Дегидратация моносахаридов под действием сильных кислот



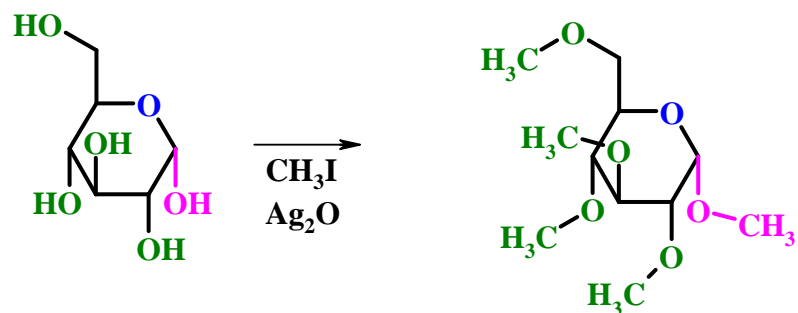
Органическая химия (Б/Т-11) – углеводы

Реакционная способность углеводов

6. Эпимеризация моносахаридов (на примере катализируемой кислотами и щелочами кето-енольной таутомерной перестройки глюкозы)



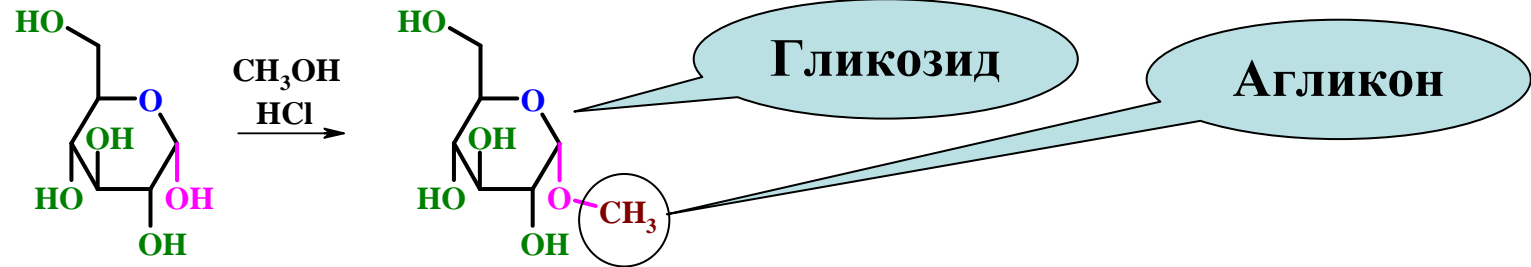
7. Алкилирование моносахаридов



Органическая химия (Б/Т-11) – углеводы

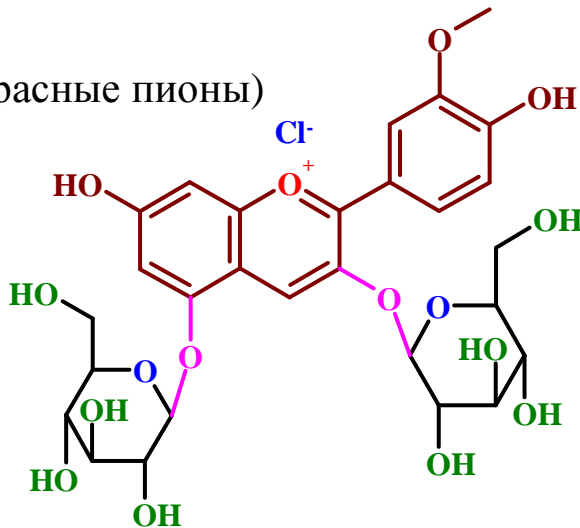
Реакционная способность углеводов

8. Полуацетальная (гликозидная) гидроксильная группа

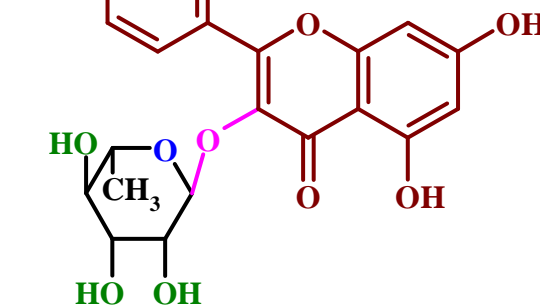


Гликозидами являются большинство природных красителей растительного мира (О-гликозиды)

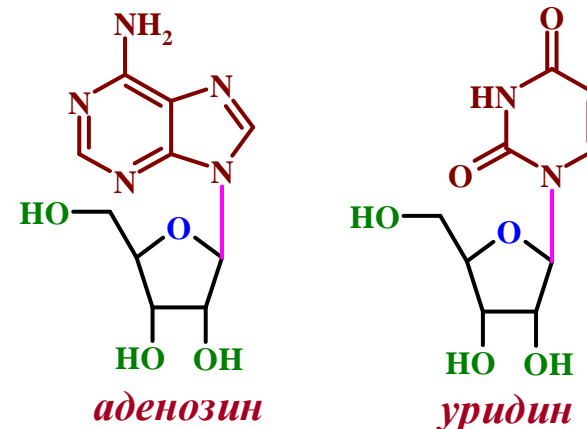
Пионин (красные пионы)



Кверцетрин (роза, чай, хмель, дуб, анютины глазки...)



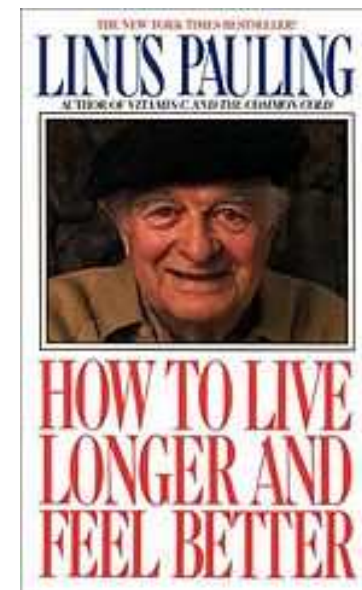
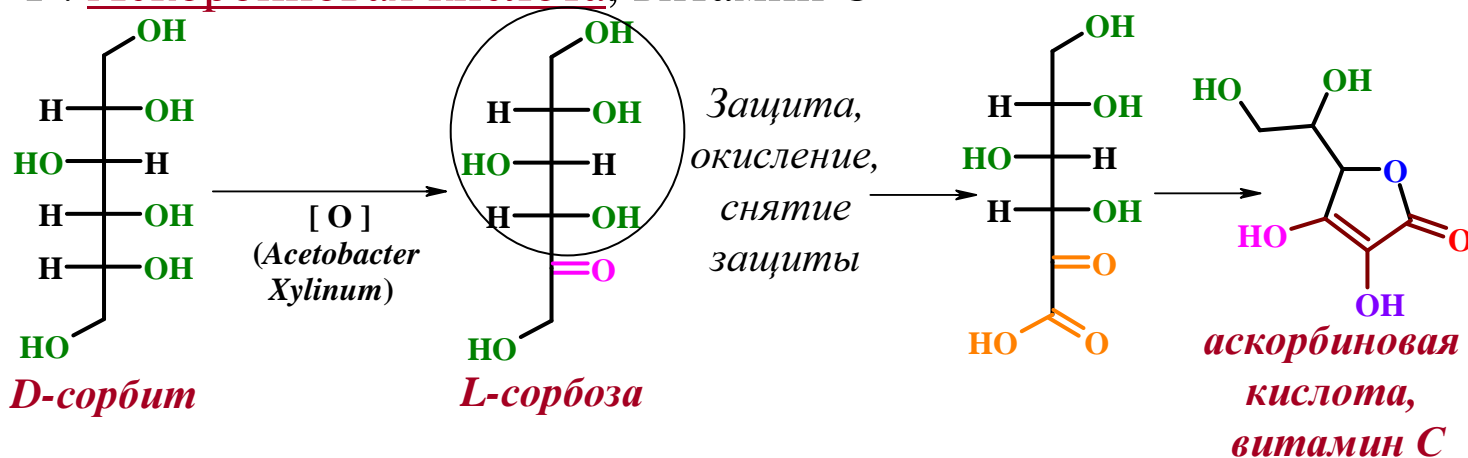
В N-гликозидной форме находятся азотистые основания нуклеиновых кислот



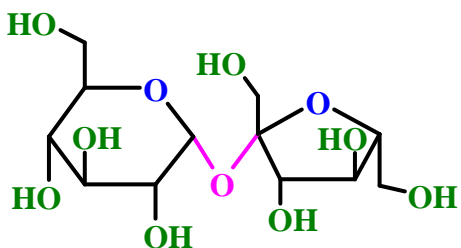
Органическая химия (Б/Т-11) – углеводы

Некоторые практически важные представители углеводов

1. Аскорбиновая кислота, витамин С

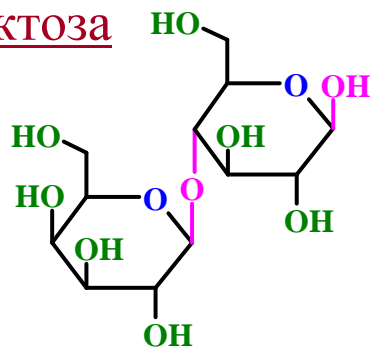


2. Сахароза



Дисахарид, гликозид D-глюкозы и D-фруктозы. Полный ацеталь. **Невосстанавливающий сахар**, т.к. у нее отсутствует гликозидная OH-группа, а значит, - возможность переходить в открытую форму со свободной $-CH=O$ группой.

3. Лактоза

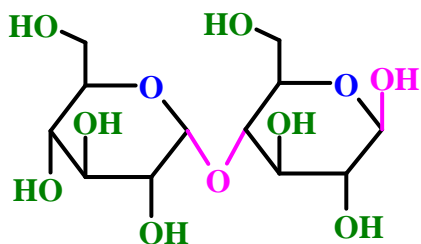


Дисахарид, построенный из субъединиц галактозы и глюкозы. Полуацеталь. **Восстанавливающий сахар**. Молочный сахар – содержится в человеческом (5-8%) и коровьем (4-6%) молоке.

Органическая химия (Б/Т-11) – углеводы

Некоторые практически важные представители углеводов

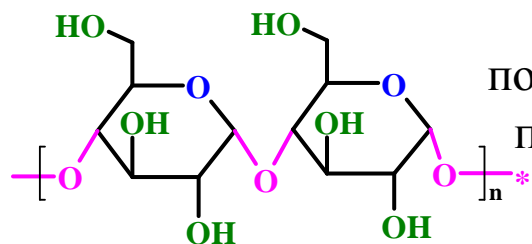
4. Мальтоза



Дисахарид, построенный из двух субъединиц глюкозы (в α - и β -форме). *Полуацеталь*. **Восстанавливающий сахар**.

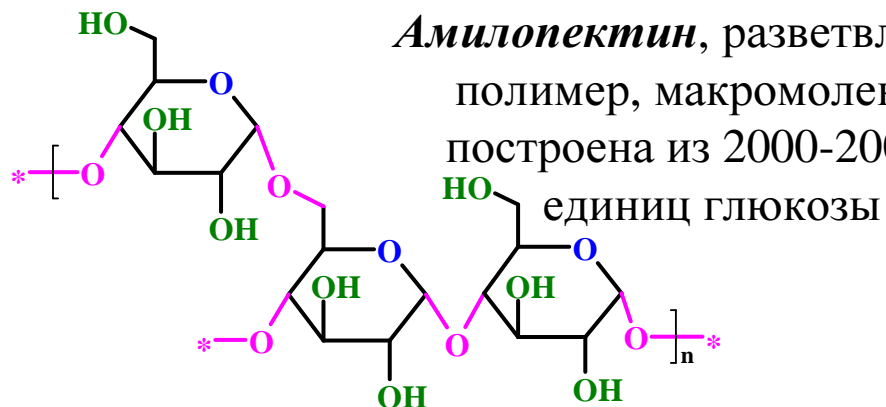
Солодовый сахар, содержится в проросших зернах злаковых растений, является продуктом гидролиза крахмала.

5. Крахмал

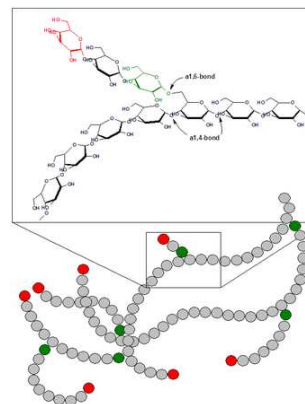


Амилоза, линейный полимер, макромолекула построена из 300-3000 единиц глюкозы

Комплекс включения молекул *иода* в спиральную форму *амилозы*



Амилопектин, разветвленный полимер, макромолекула построена из 2000-200000 единиц глюкозы



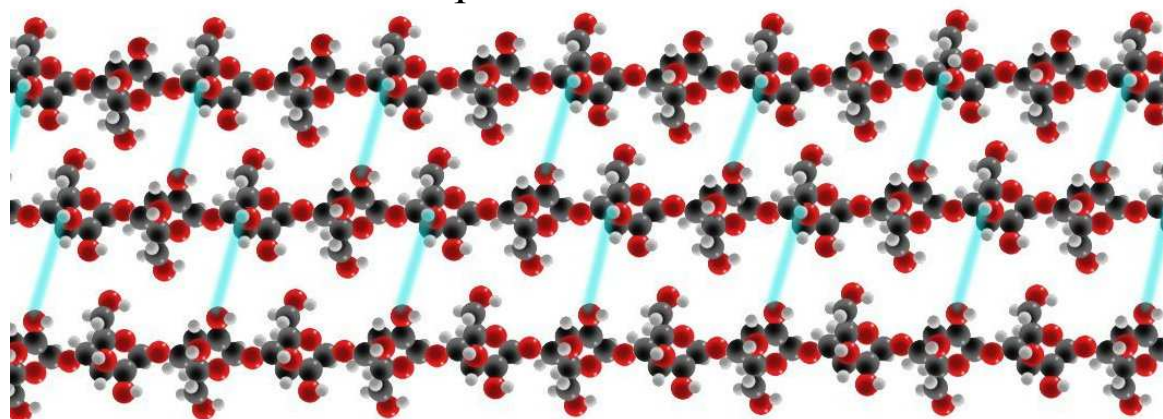
В организме человека и животных синтезируется аналог амилопектина - *гликоген*

Органическая химия (Б/Т-11) – углеводы

Некоторые практически важные представители углеводов

6. Целлюлоза

Полимер, построенный из субъединиц глюкозы с $\beta(1,4)$ -гликозидными связями. Плотность упаковки полимерных цепей целлюлозы дополнительно повышают множественные водородные связи.



Сладость моно- и олиго-/полисахаридов

<i>Фруктоза</i> -	1.74
<i>Сахароза</i> -	1.00
<i>Глюкоза</i> -	0.74
<i>Мальтоза</i> -	0.33
<i>Лактоза</i> -	0.16
<i>Целлюлоза</i> -	0.00

Мед -

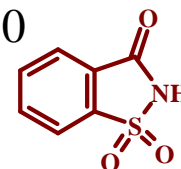
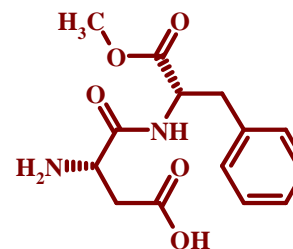
0.97

Аспартам -

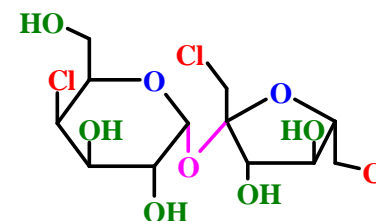
180

Сахарин -

450



Сукралоза - 600



16

Органическая химия (Б/Т-11) – углеводы

Вы не поверите, но это все!

