

Лекция

---

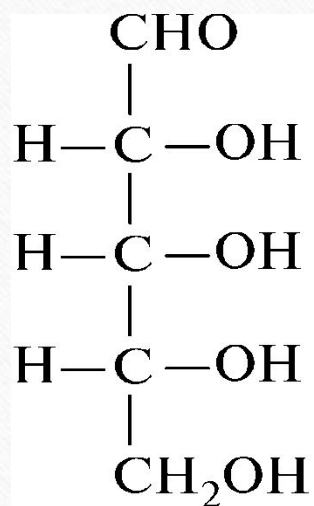
Углеводы

Углеводы — это альдо- или кето-производные многоатомных спиртов.

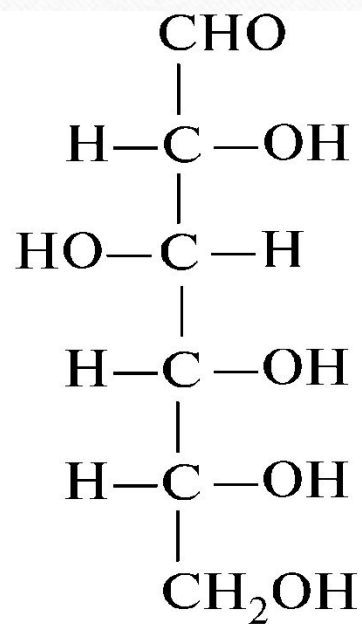
Сахара, имеющие в своем составе альдогруппу  $\boxed{\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}}$ , называют *альдозами*,

а имеющие в составе кетогруппу  $\boxed{\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}}$  — *кетозами*.

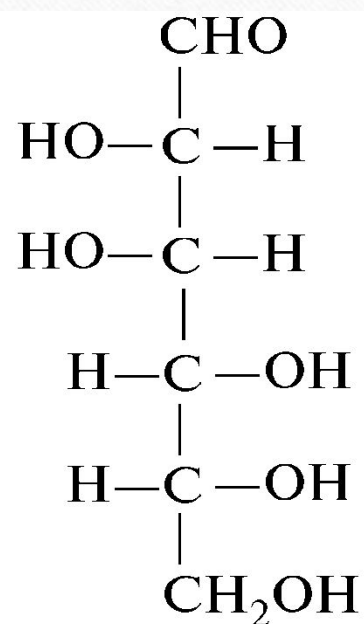
# АЛЬДОЗЫ



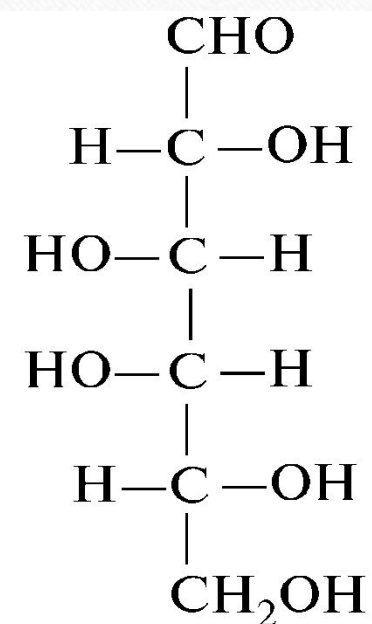
Рибоза



Глюкоза

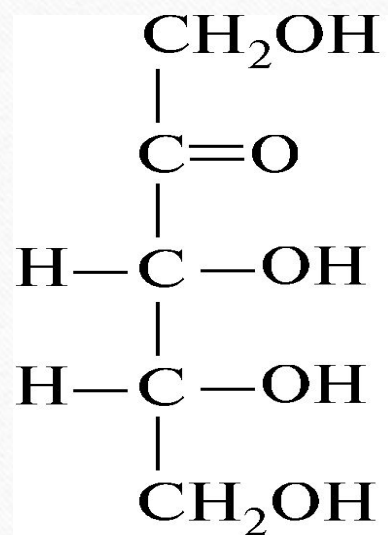


Манноза

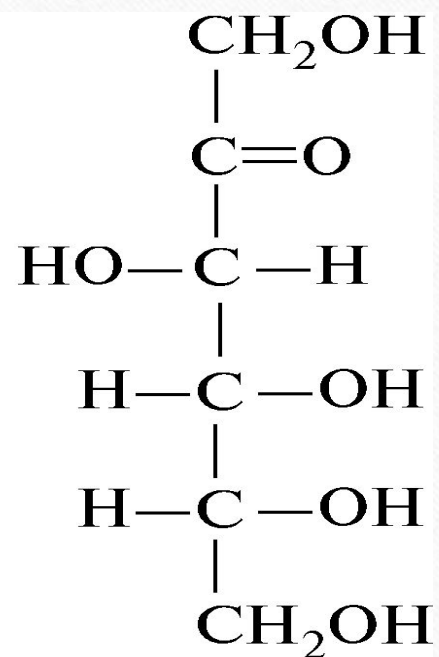


Галактоза

# Кетозы



Рибулоза



Фруктоза

# Классификация углеводов

---

- Простые — моносахариды (монозы)

Моносахариды не способны гидролизоваться с образованием более простых соединений. По числу атомов углерода в цепи различают триозы, тетрозы, пентозы, гексозы и гептозы, содержащие соответственно 3, 4, 5, 6 и 7 атомов углерода. В природе наиболее распространены гексозы и пентозы.

- Сложные — полисахариды (полиозы).

Полисахариды подразделяют на:

а) Низкомолекулярные — или олиго-сахариды, или полисахариды первого порядка.

б) Высокомолекулярные или полисахариды второго порядка

При гидролизе полисахаридов в качестве конечных продуктов образуются моносахариды. У несакхароподобных полисахаридов молекулярная масса велика, в их состав входят остатки сотен и тысяч моносахаридов, конкретное число которых химической формулой не определяется.

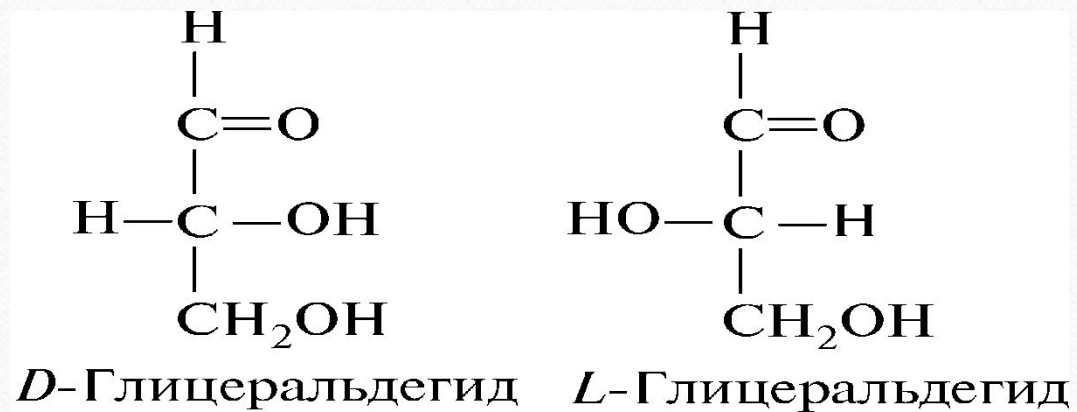
## **Физические свойства**

Моносахариды — кристаллические вещества белого цвета, хорошо растворимые в воде, сладкие на вкус. Если сладость сахарозы принять за 100 единиц, то сладость фруктозы составляет 170, инвертного сахара – 130, глюкозы – 70, мальтозы – 30 единиц. Несахароподобные полисахариды не имеют сладкого вкуса, не растворимы в воде, а в горячей воде образуют вязкие коллоидные растворы.

## **Оптические свойства.**

Моносахариды — оптически активные соединения, так как в их молекулах имеются асимметрические или хиральные атомы углерода, связанные с четырьмя различными заместителями. Таких атомов углерода может быть (за исключением производного трисахариды – дегидро-оксиацетона) один или несколько.

Простейшим моносахаридом, проявляющим оптическую активность, является глицеральдегид. В его молекуле находится один асимметрический углеродный атом, а сам моносахарид существует в двух формах. D-форма изомера, если в его молекуле гидроксильная группа у асимметрического углеродного атома, максимально удаленного от альдегидной или кетонной группы, занимает то же положение, что и в молекуле D-глицеральдегида; если же она занимает то же положение, что и в молекуле L-глицеральдегида, то такую форму обозначают как L-изомер.





D-форма изомера, если в его молекуле гидроксильная группа у асимметрического углеродного атома, максимально удаленного от альдегидной или кетонной группы, занимает то же положение, что и в молекуле D-глицеральдегида; если же она занимает то же положение, что и в молекуле L-глицеральдегида, то такую форму обозначают как L-изомер.

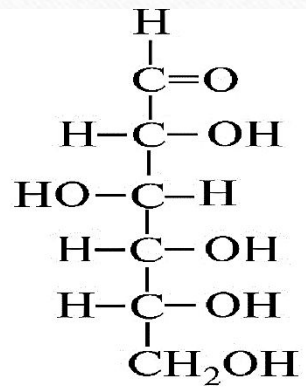
Практически все моносахариды, встречающиеся в природе, принадлежат к D-ряду. Моносахариды способны вращать плоскость поляризованного луча вправо — это правовращающие или влево — левовращающие сахара. Правовращающие соединения обозначают знаком (+), левовращающие — знаком (-). Обозначения, указывающие на принадлежность моносахаридов к D- или L-ряду, не зависят от того, в какую сторону (вправо или влево) вращает плоскость поляризованного луча данное соединение. Так, D-глюкоза вращает плоскость поляризации вправо, а D-фруктоза — влево.

**Рацемат** – это смесь, состоящая из 50% правовращающего изомера и 50% левовращающего изомера, т.е. смесь лишенная оптической активности.

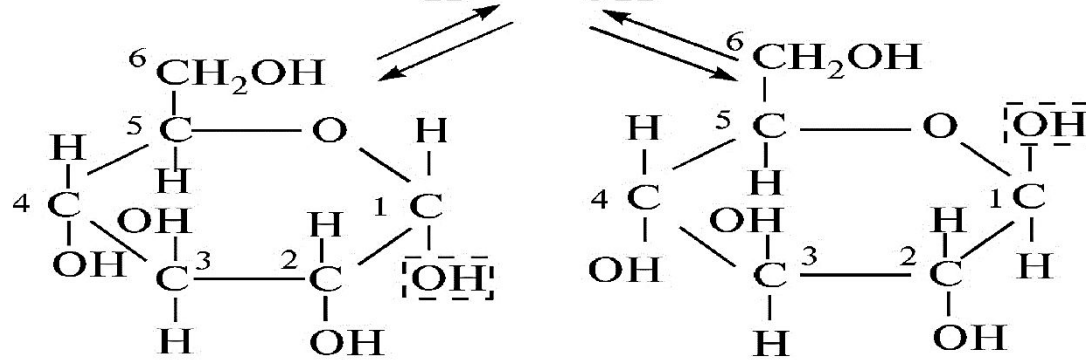
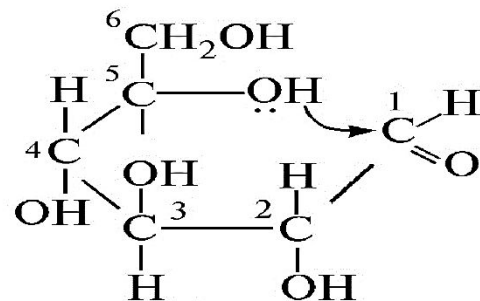
# Структурные формулы альдоз

---

*D*-Глюкоза может образовывать две циклические формы — пиранозную и фуранозную. Формирование пиранозного кольца в молекуле *D*-глюкозы обусловлено протеканием реакции между альдегидной и гидроксильной группами, приводящей к образованию полуацетала



*D* - Глюкоза



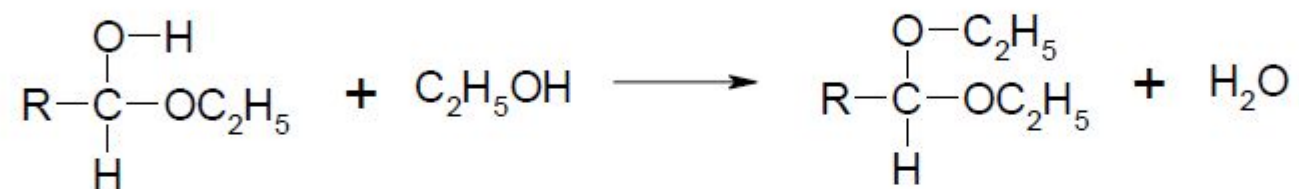
$\alpha$  - *D* - Глюкопираноза

$\beta$  - *D* - Глюкопираноза

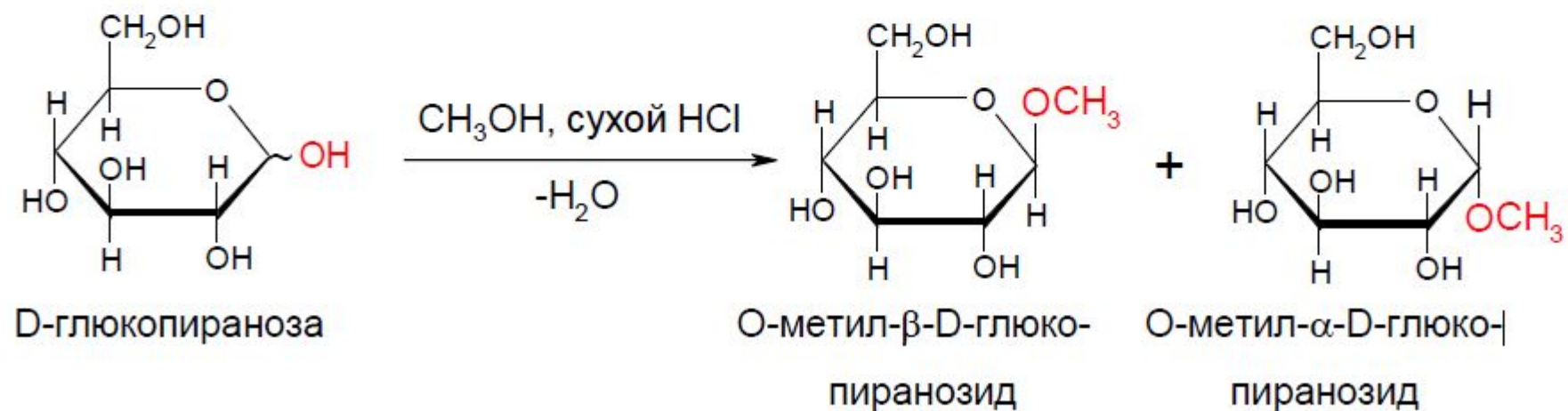
Образовавшийся из альдегидной или кетонной группы гидроксил обладает повышенной реакционной способностью и называется *гликозидным гидроксилом*.

Если гликозидный гидроксил расположен под плоскостью пиранозного или фуранозного кольца, то моносахариды находятся в  $\alpha$ -форме, если же гликозидный гидроксил расположен над плоскостью кольца, то образуются  $\beta$ -формы сахаров

Полуацетали (полукетали) при взаимодействии со спиртами в кислой среде дают ацетали (кетали):

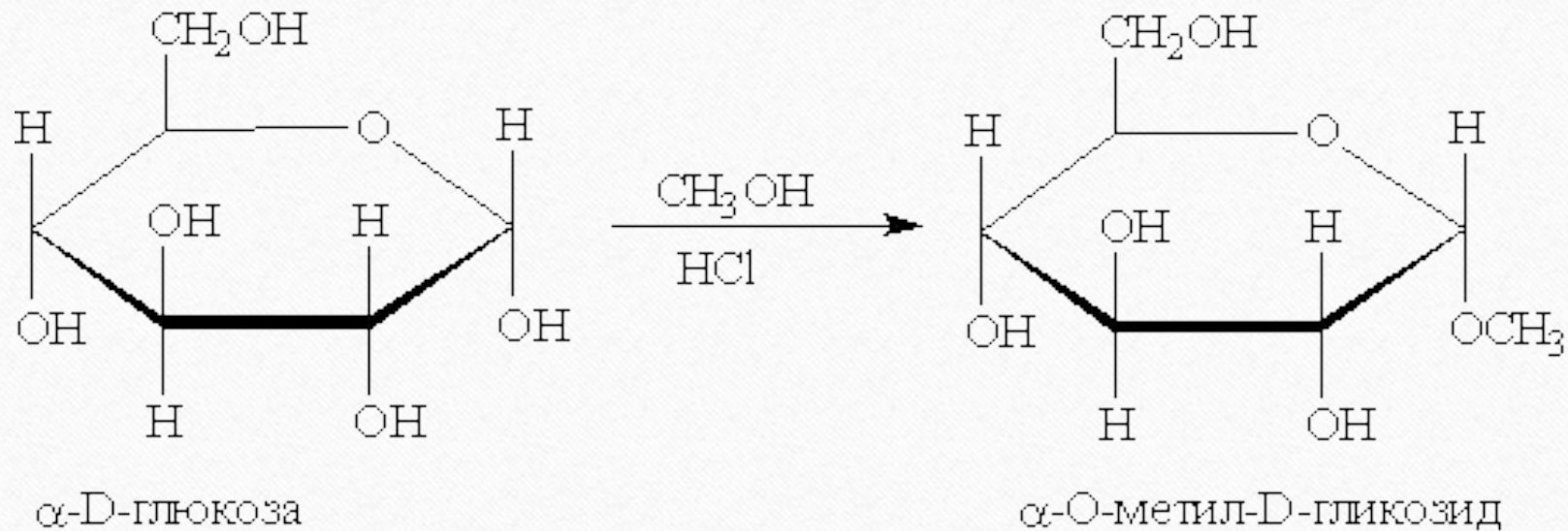


Моносахариды, являясь циклическими полуацетальями (полукетальями) также образуют ацетали (кетали) – **гликозиды**:



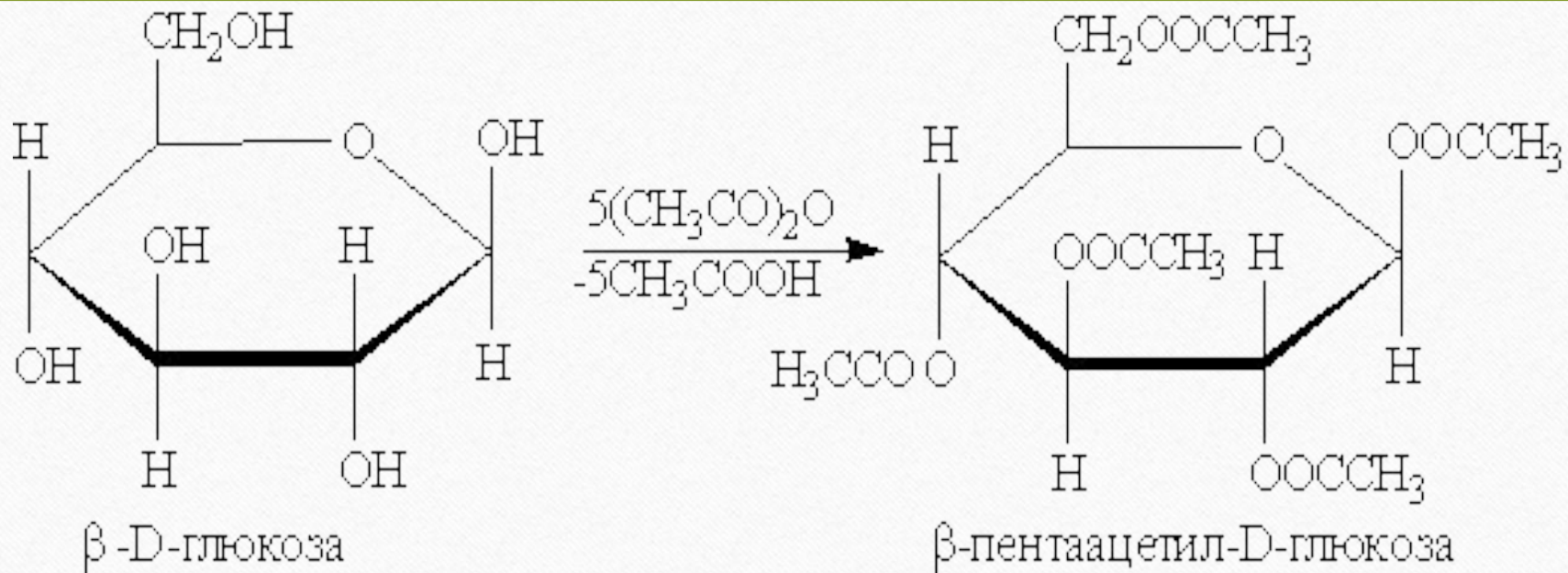
# Химические свойства углеводов

# Образование простых эфиров





# Образование сложных эфиров



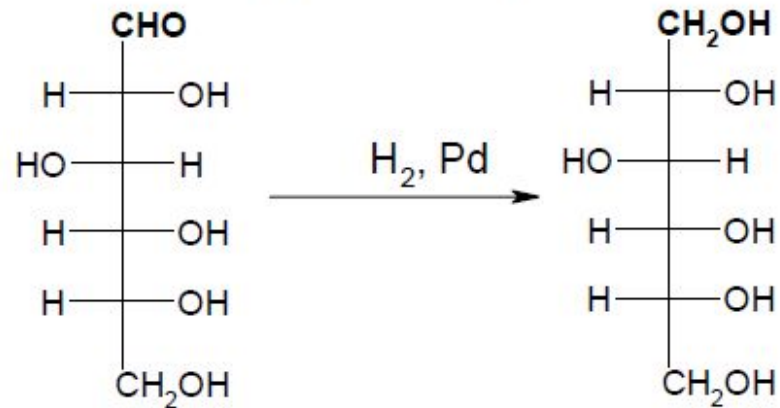
## *Реакция комплексообразования с гидроксидом меди (II)*

---

При взаимодействии свежессажденного гидроксида меди (II) с моносахаридами происходит растворение гидроксида с образованием комплекса *синего цвета*

# Восстановление моносахаридов

При восстановлении моносахаридов образуются многоатомные спирты.

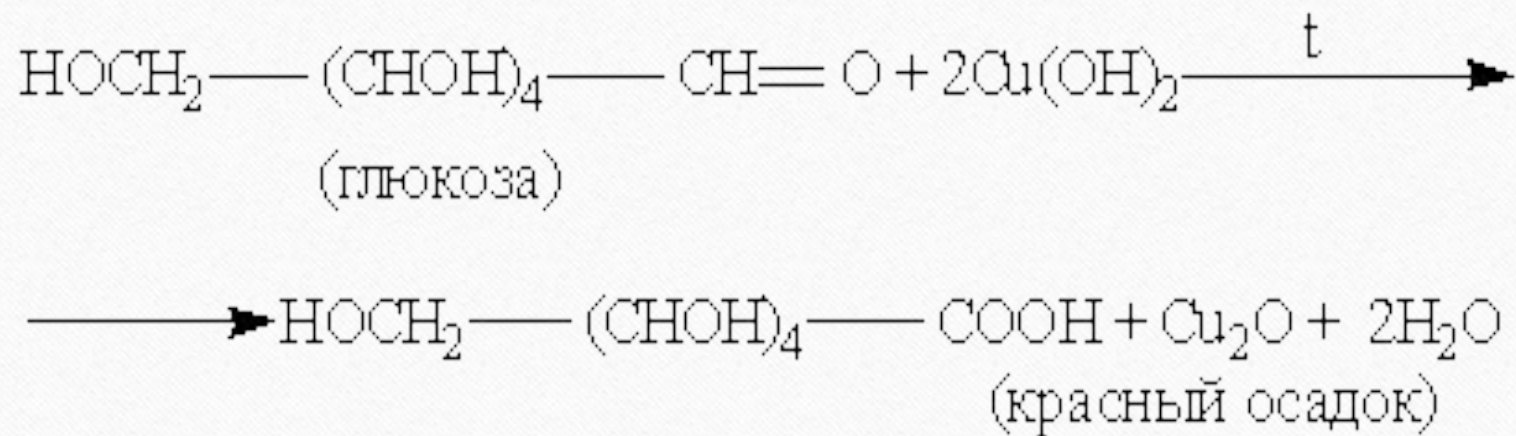


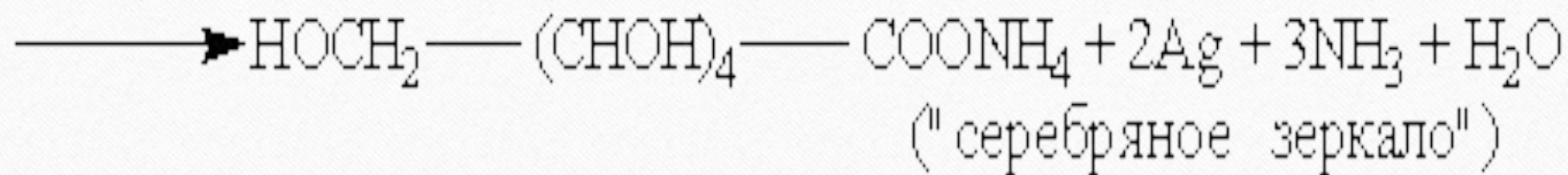
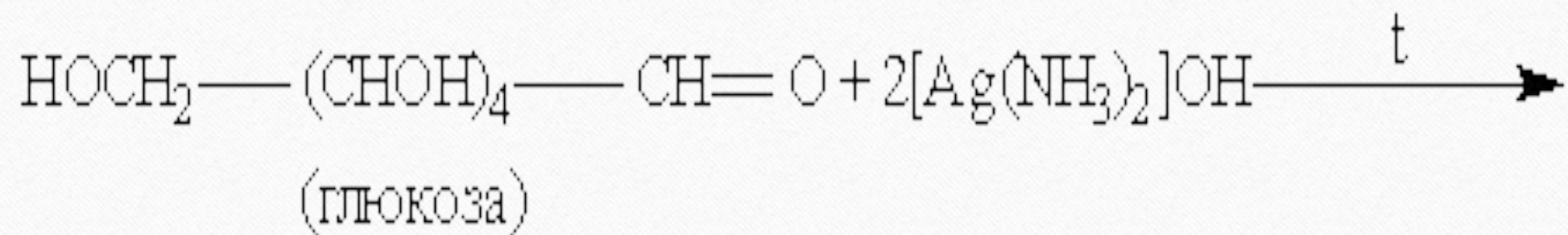
*D-глицит (L-сорбит)*

Тривиальные названия таких спиртов выводятся из названий моносахаридов путем замены окончания **-оза** на окончание **-ит**:

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

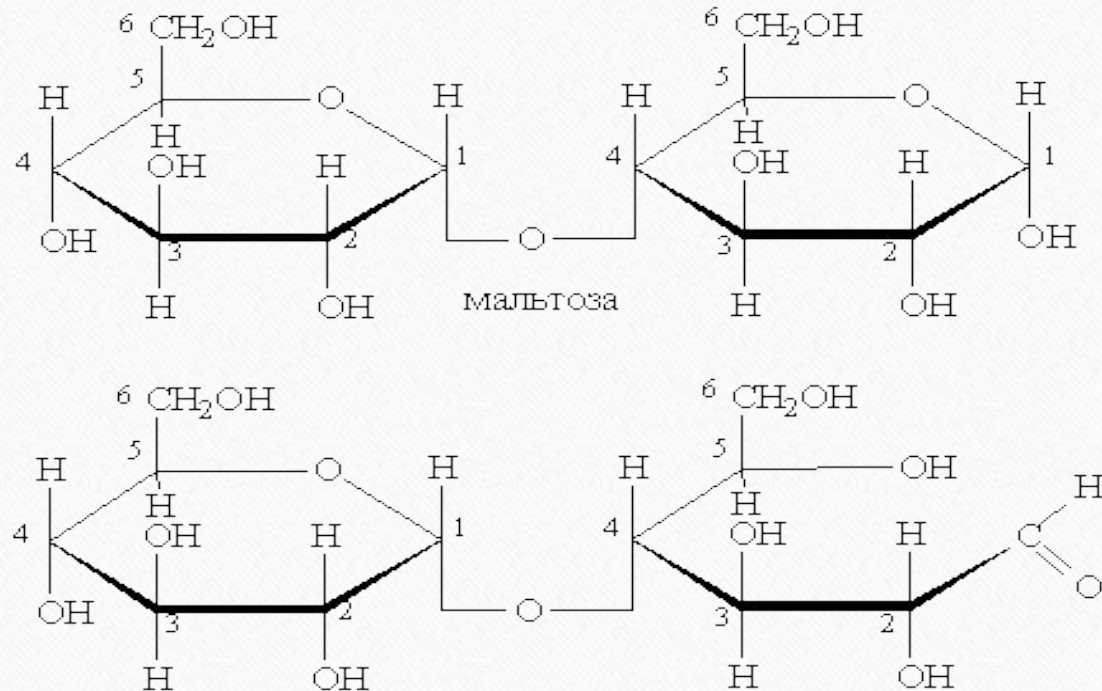
*ОВР с оксидом серебра (I) и гидроксидом меди (II) используют как качественные реакции на альдозы и кетозы:*





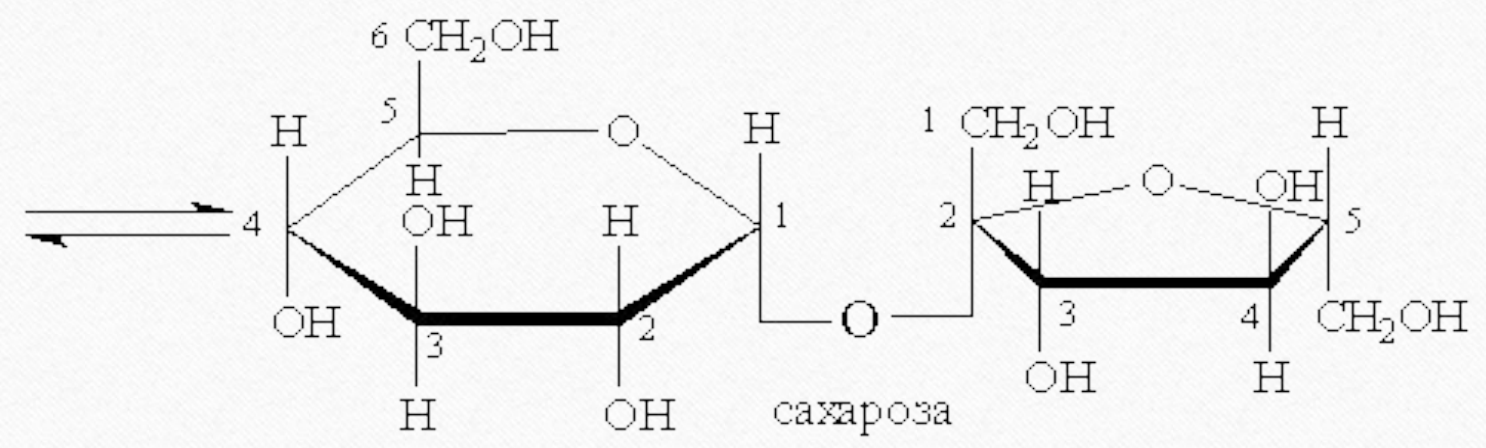
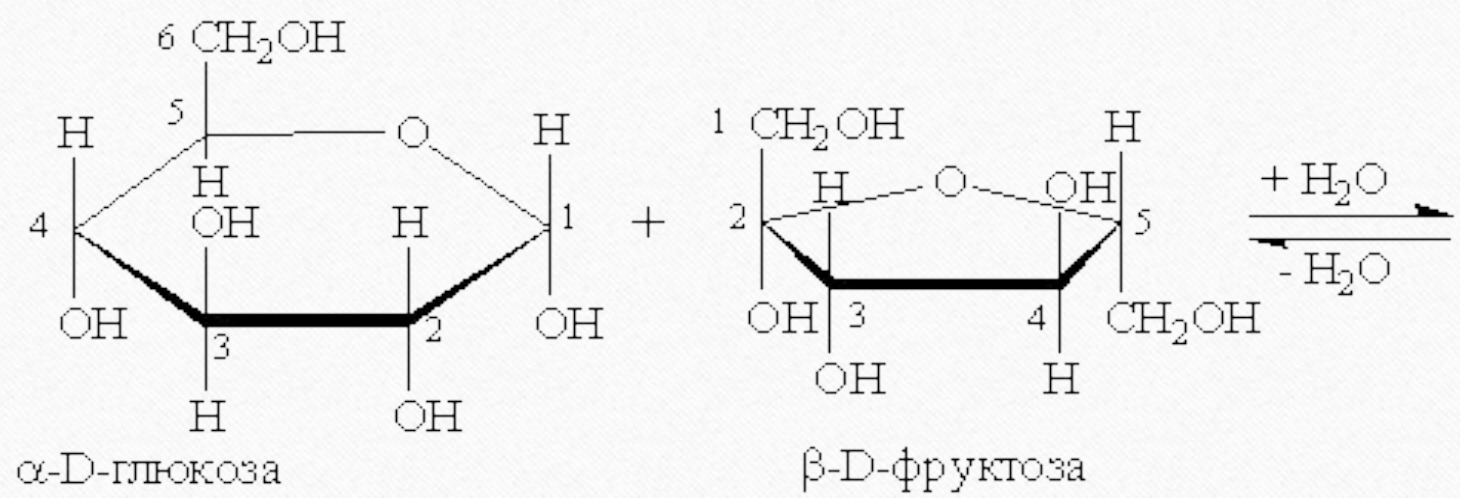
# Олигосахариды

Простые эфиры (*гликозиды*), образующиеся за счет взаимодействия полуацетального гидроксила одной из молекул моносахарида и одного из спиртовых гидроксидов (чаще всего у четвертого атома углерода) другой молекулы:



Молекула образующегося при этом дисахарида содержит один полуацетальный гидроксил и способна переходить в ациклическую альдегидную форму. Подобные дисахариды способны восстанавливать такие вещества, как  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , за что их называют *восстанавливающими сахарами*.

*Простые эфиры образуются за счет взаимодействия двух полуацетальных гидроксидов:*



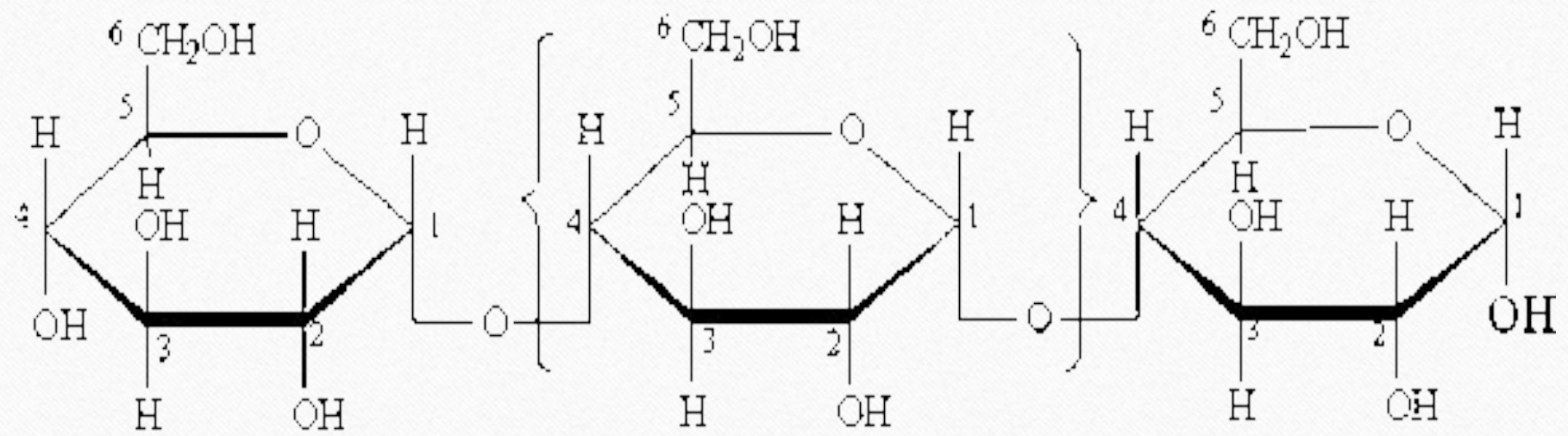


*Дисахариды этого типа не дают реакцию “серебряного зеркала” и не восстанавливают гидроксид меди (II), поэтому их называют невосстанавливающими сахарами.*

**Полисахариды.** Общая формула полисахаридов, образованных остатками пентоз  $(C_5H_8O_4)_n$ , гексоз  $(C_6H_{10}O_5)$ , где  $n = 10^3 - 10^5$ . Наибольшее значение имеют *производные глюкозы: крахмал и целлюлоза.*

Крахмал является основным компонентом картофеля (20—24%), кукурузы (50—70%), пшеницы ( $\gg 70\%$ ), риса ( $\gg 80\%$ ).

Целлюлоза является главной составной частью древесины ( $\gg 50\%$ ), льна ( $\gg 80\%$ ), хлопка (90—97%).



***Крахмал*** — белый порошок, нерастворимый в холодной воде, в горячей воде набухает, образуя крахмальный клейстер. Крахмал состоит из двух фракций: ***амилозы*** (15—25%) и ***амилопектина*** (75—85%).

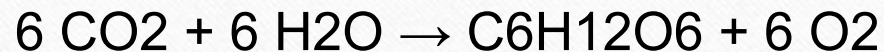
***Амилоза*** представляет собой линейный биополимер, состоящий из остатков глюкозы, соединенных через кислородные атомы в положении 1 и 4. Молекулярная масса амилозы от 150 000 до 500 000 а. е. м. в зависимости от вида растения.

# Получение моносахаридов

---

## Природные источники

Растения и некоторые бактерии (цианобактерии) способны синтезировать углеводы из углекислого газа и воды на свету. Этот процесс известен как фотосинтез.



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

Сахароза + H<sub>2</sub>O → глюкоза + фруктоза

Мальтоза + H<sub>2</sub>O → глюкоза + глюкоза