

Лекция

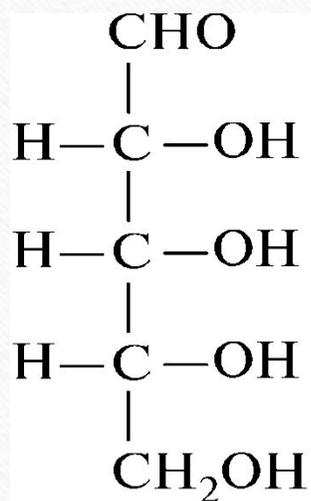
Углероды

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

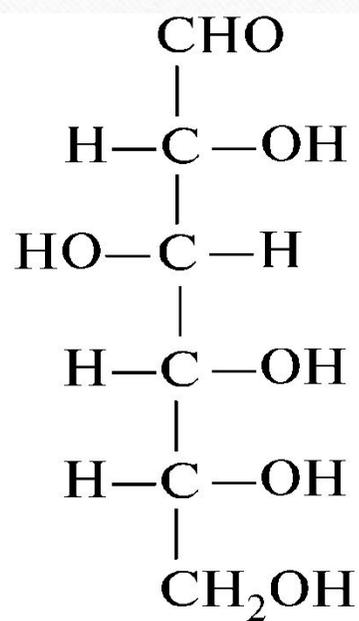
Сахара, имеющие в своем составе альдогруппу $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array} \right]$, называют *альдозами*,

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

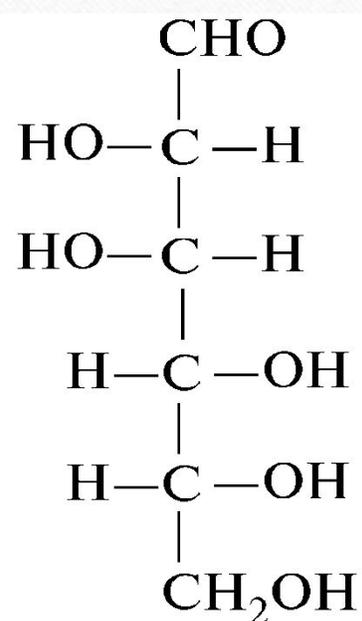
АЛДОЗЫ



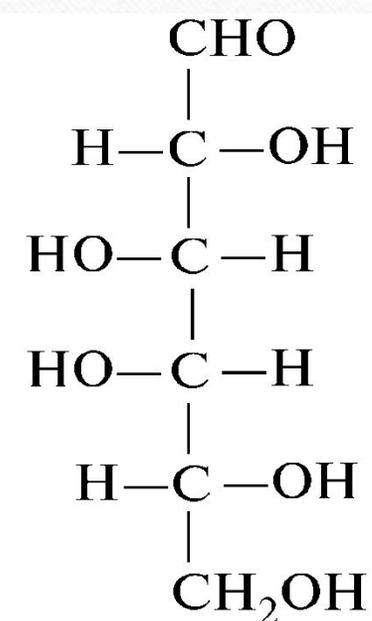
Рибоза



Глюкоза

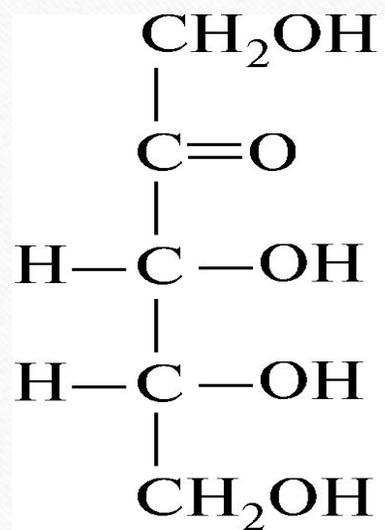


Манноза

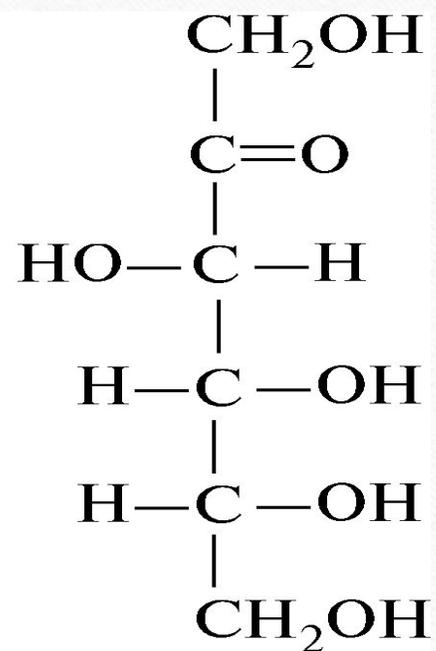


Галактоза

Кетозы



Рибулоза



Фруктоза

Классификация углеводов

- Простые — моносахариды (монозы)

Моносахариды не способны гидролизироваться 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.

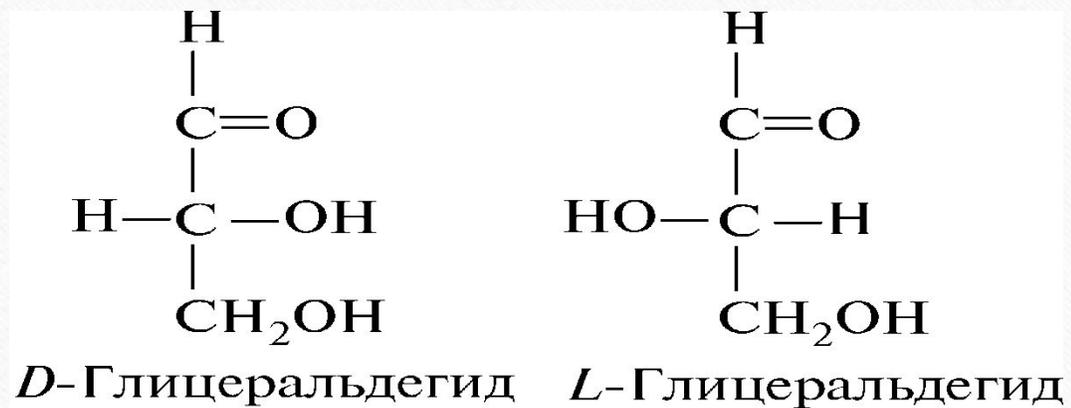
Физические свойства

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 трисахаридов — 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.



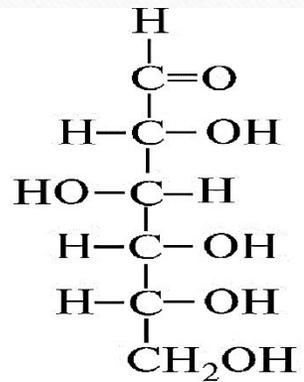
D-форма изомера, если в его молекуле гидроксильная группа у асимметрического углеродного атома, максимально удаленного от альдегидной или кетонной группы, занимает то же положение, что и в молекуле D-глицеральдегида; если же она занимает то же положение, что и в молекуле L-глицеральдегида, то такую форму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

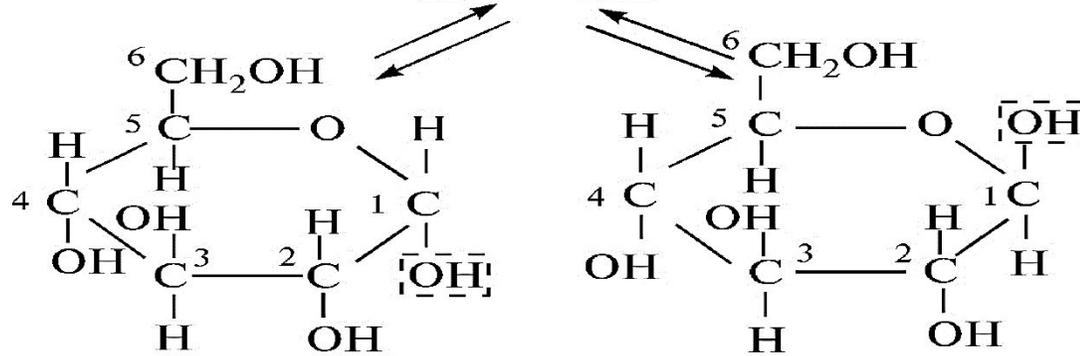
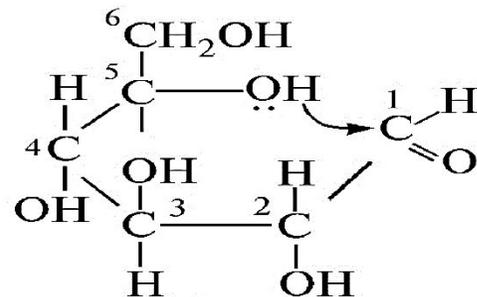
Рацемат – это смесь, состоящая из 50% правовращающего изомера и 50% левовращающего изомера, т.е. смесь лишенная оптической активности.

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



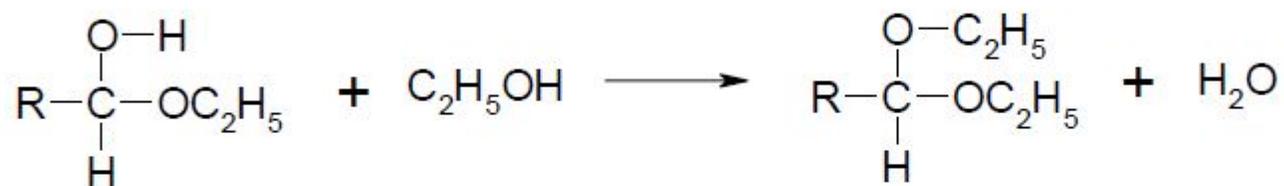
α - *D*-Глюкопираноза

β - *D*-Глюкопираноза

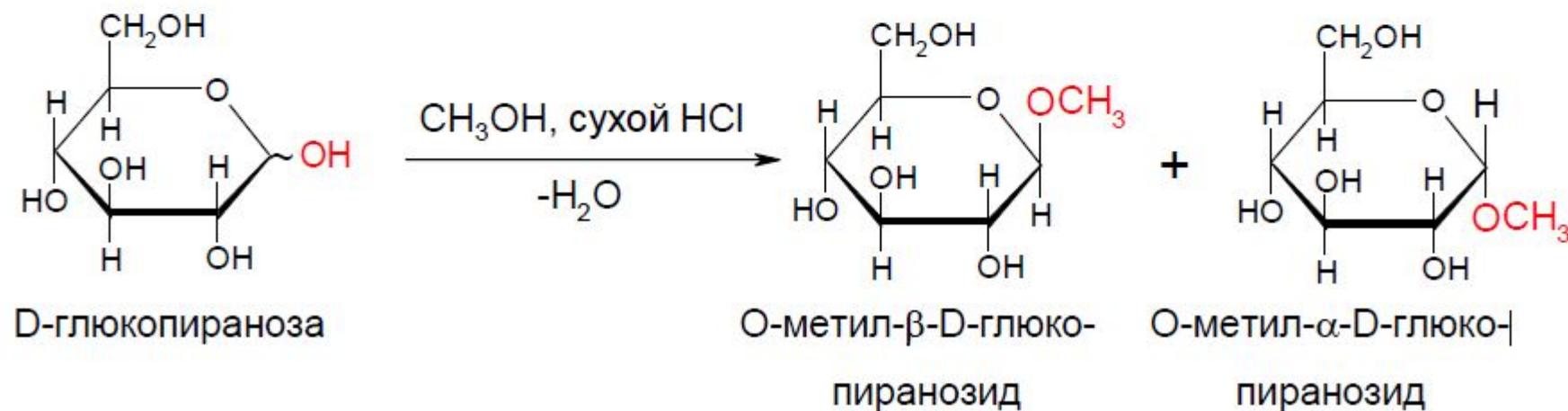
Образовавшийся из альдегидной или кетонной группы гидроксил обладает повышенной реакционной способностью и называется *гликозидным гидроксилом*.

Если гликозидный гидроксил расположен под плоскостью пиранозного или фуранозного кольца, то моносахариды находятся в α -форме, если же гликозидный гидроксил расположен над плоскостью кольца, то образуются β -формы сахаров

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

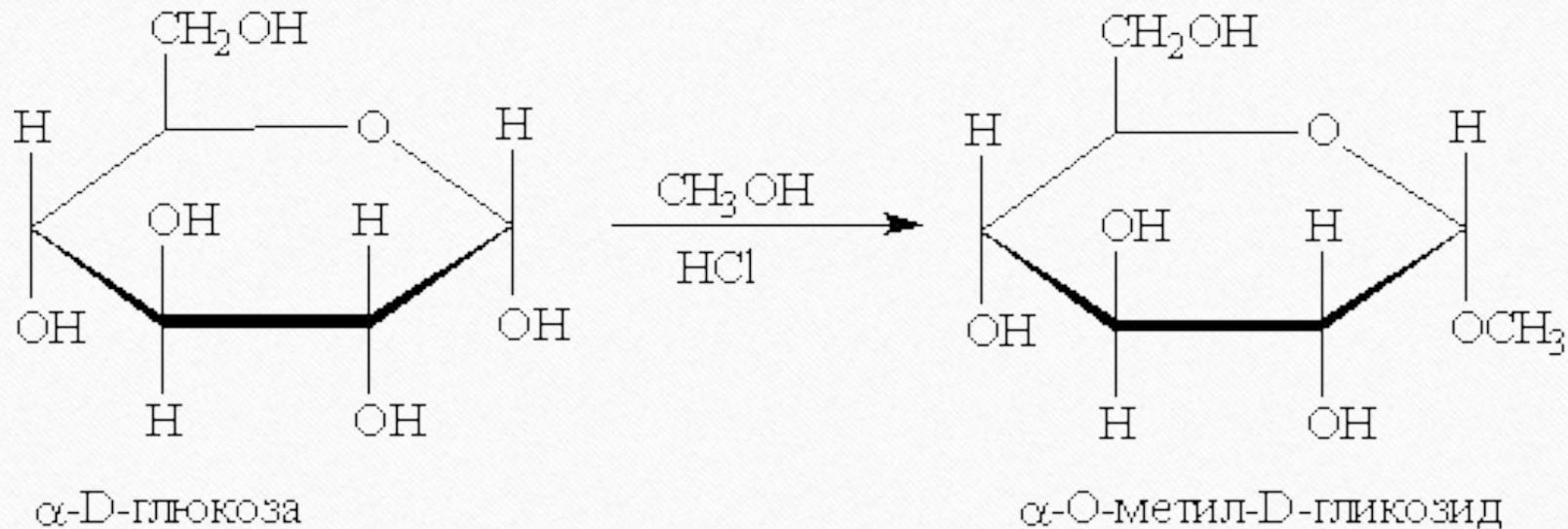


Моносахариды, являясь циклическими полуацетальями (полукетальями) также образуют ацетали (кетали) – **гликозиды**:

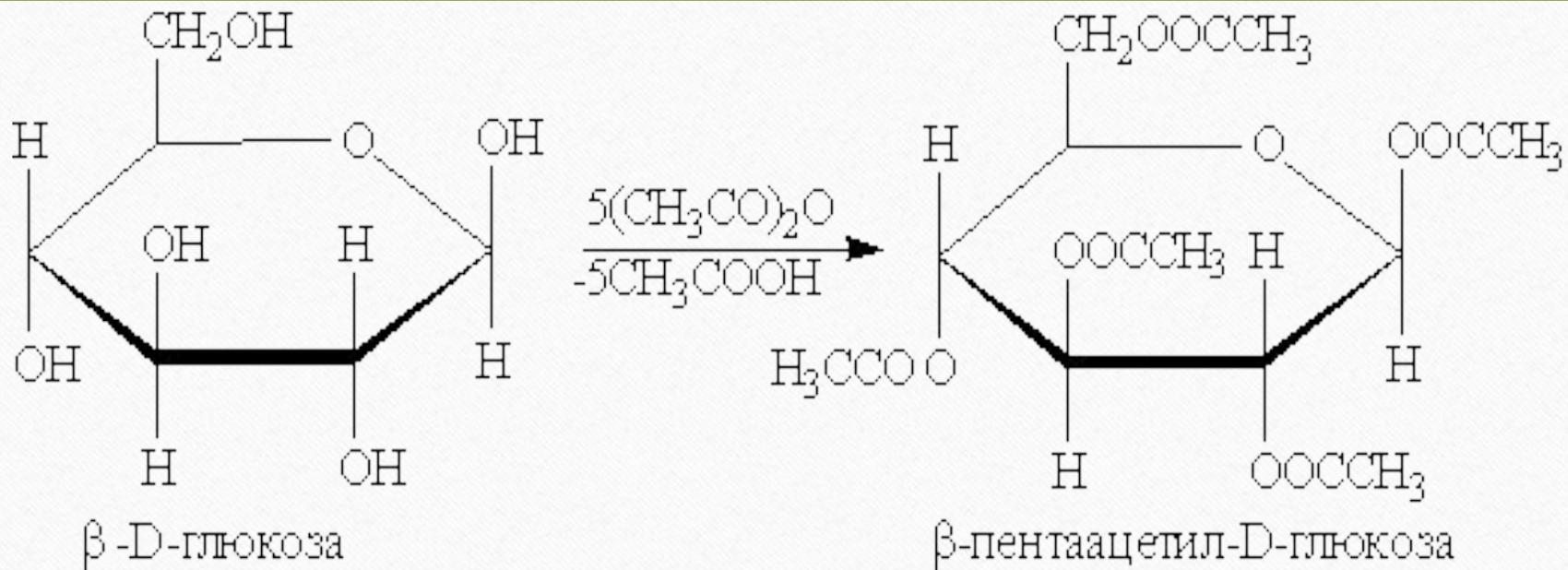


Химические свойства углеводов

Образование простых эфиров



Образование сложных эфиров

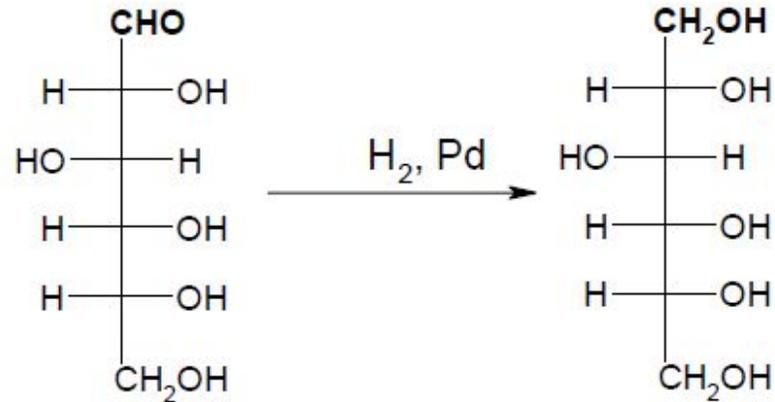


Реакция комплексообразования с гидроксидом меди (II)

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

Восстановление моносахаридов

При восстановлении моносахаридов образуются многоатомные спирты.

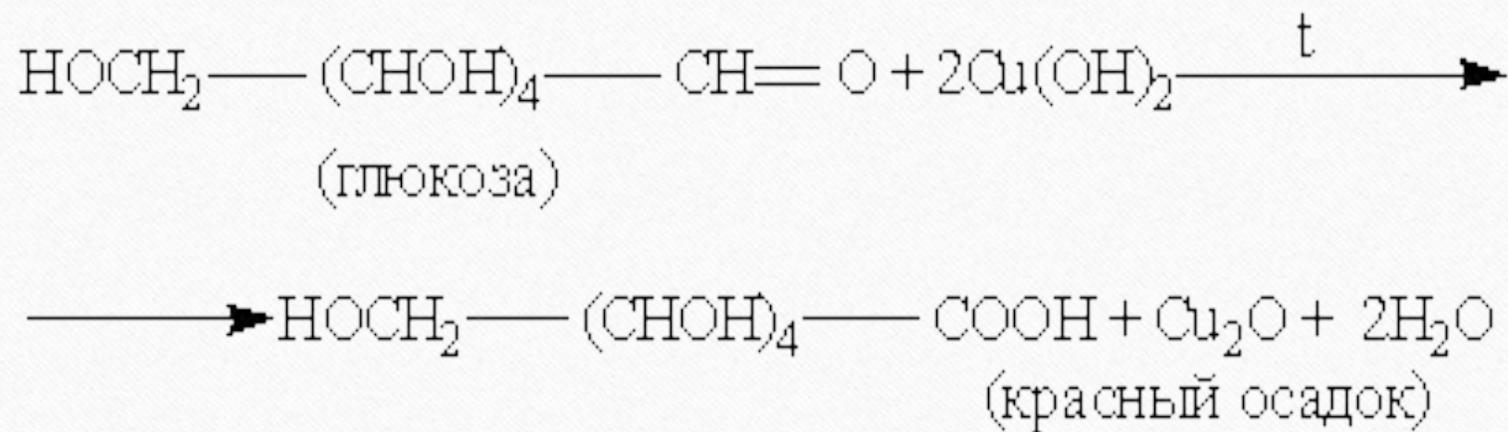


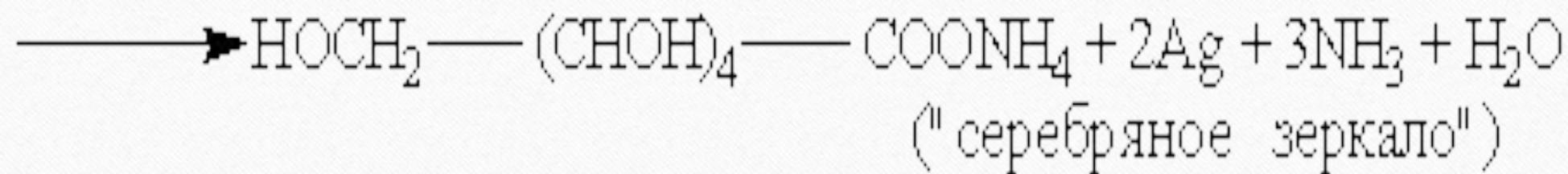
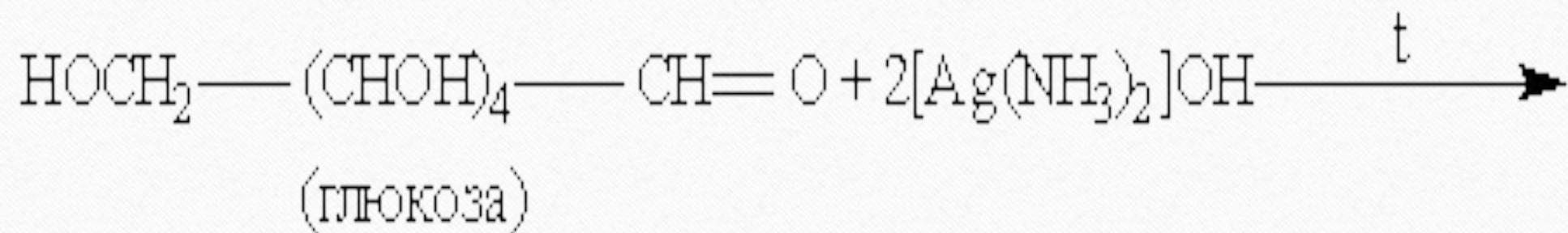
D-глицит (L-сорбит)

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

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

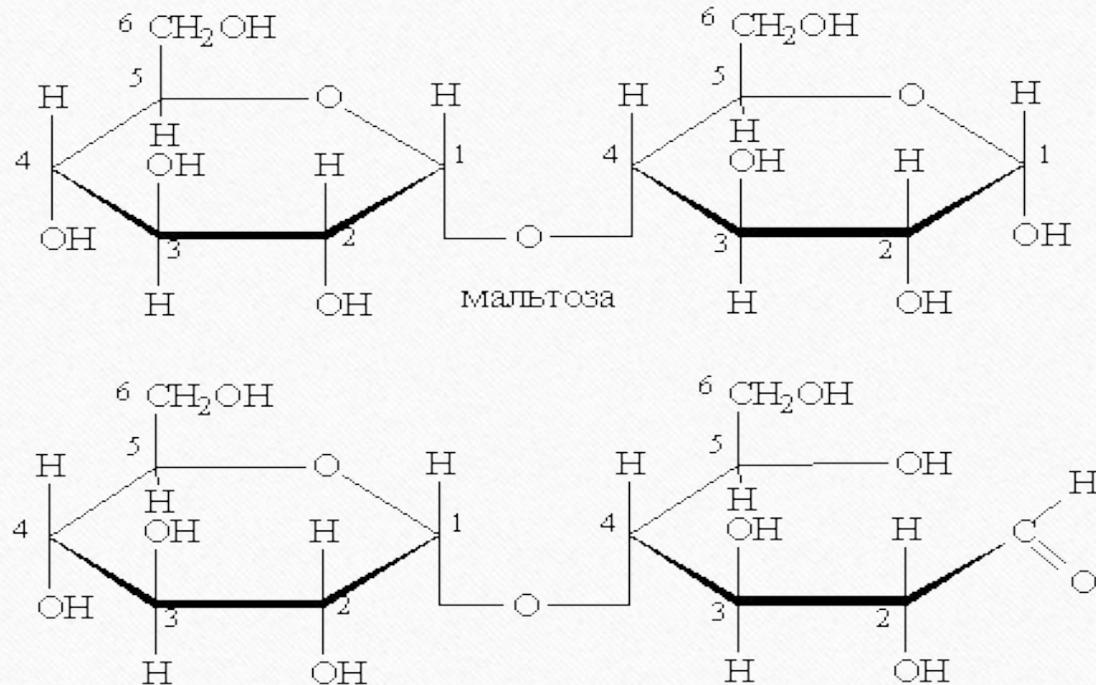
ОВР с оксидом серебра (I) и гидроксидом меди (II) используют как качественные реакции на альдозы и кетозы:





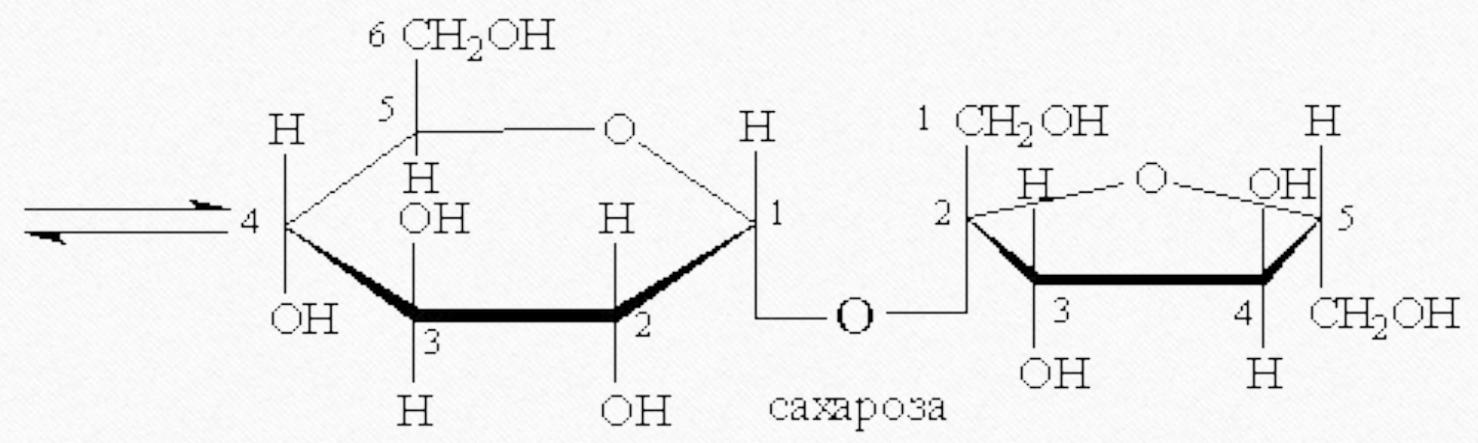
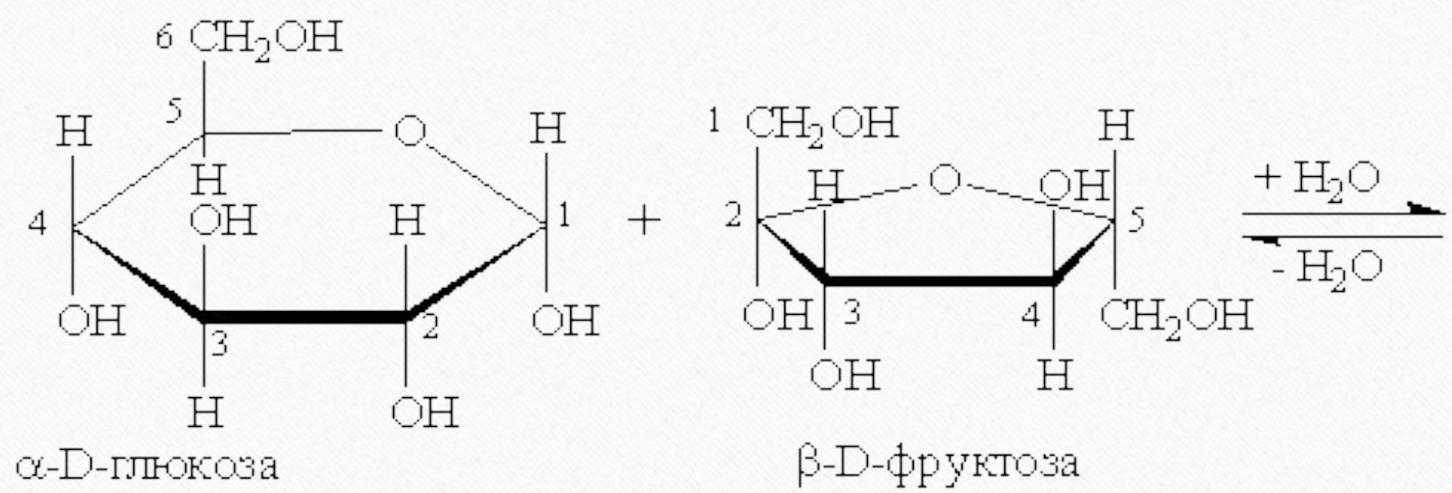
Олигосахариды

Простые эфиры (*гликозиды*), образующиеся за счет взаимодействия полуацетального гидроксила одной из молекул моносахарида и одного из спиртовых гидроксильных групп (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 Ag_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, за что их называют *восстанавливающими сахарами*.

Простые эфиры образуются за счет взаимодействия двух полуацетальных гидроксидов:

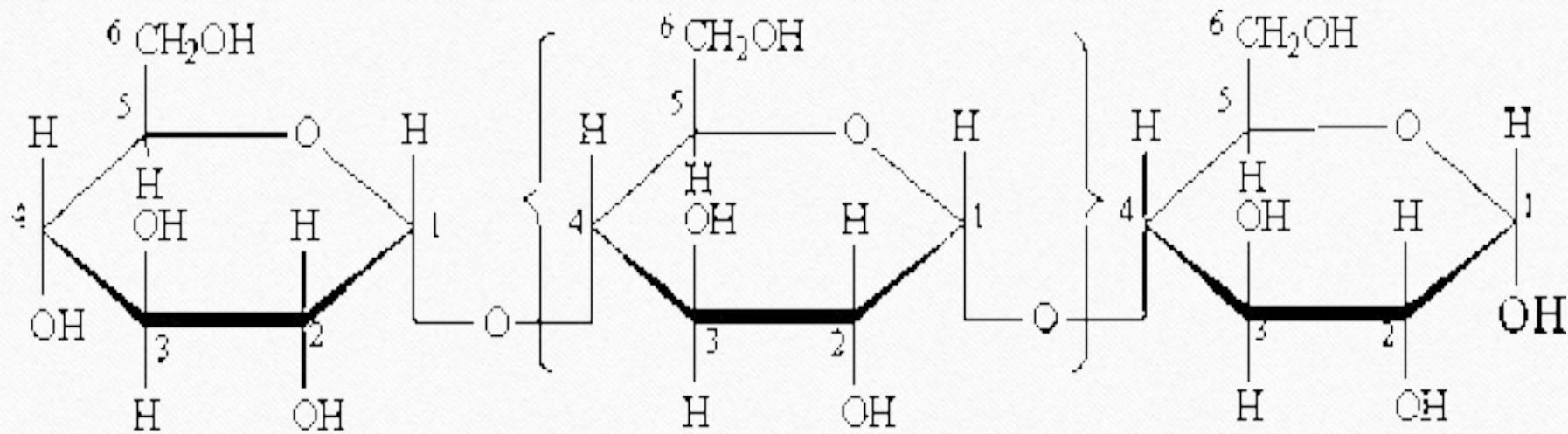


Дисахариды этого типа не дают реакцию “серебряного зеркала” и не восстанавливают гидроксид меди (II), поэтому их называют невосстанавливающими сахарами.

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%).



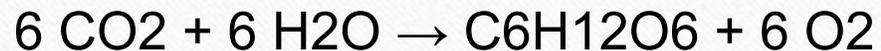
Крахмал — белый порошок, нерастворимый в холодной воде, в горячей воде набухает, образуя крахмальный клейстер. Крахмал состоит из двух фракций: ***амилозы*** (15—25%) и ***амилопектина*** (75—85%).

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 + H₂O → глюкоза + фруктоза

Мальтоза + H₂O → глюкоза + глюкоза