

Углеводы

План:

- 1. Классификация.**
- 2. Моносахариды и их химические свойства.**
- 3. Олигосахариды. Дисахариды.**
- 4. Полисахариды.**

**Углеводы – это полиспирты,
содержащие оксогруппу.**

**Углеводы (сахара) –
органические вещества, состав
которых выражается
формулой $C_n(H_2O)_m$**

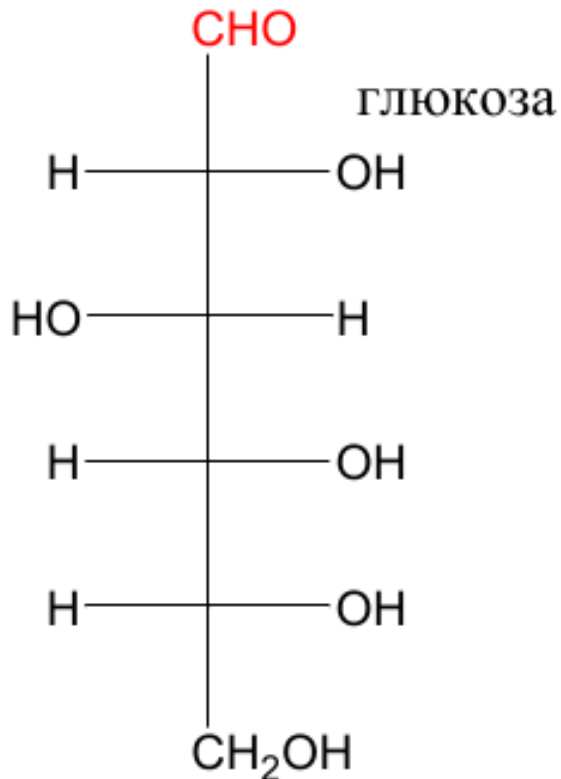
Глюкоза $C_6H_{12}O_6$

Классификация:
По способности к гидролизу
углеводы делятся на *простые* -
моносахариды
***и сложные* - олигосахариды**
и полисахариды.

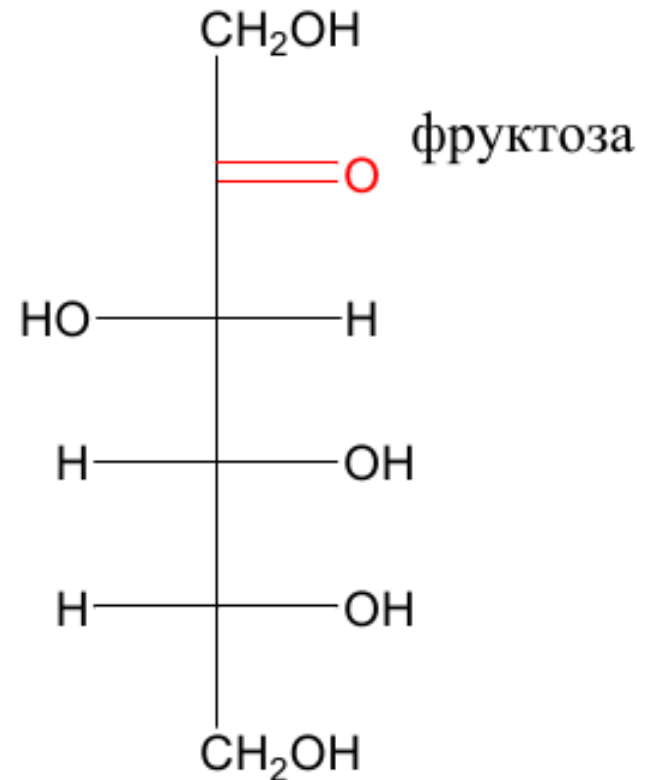
В молекулах олигосахаридов содержится
от 2 до 10 моносахаридных остатков,
в полисахаридах - от 10 до 3000-5000.

2. Моносахариды

АЛЬДОЗЫ

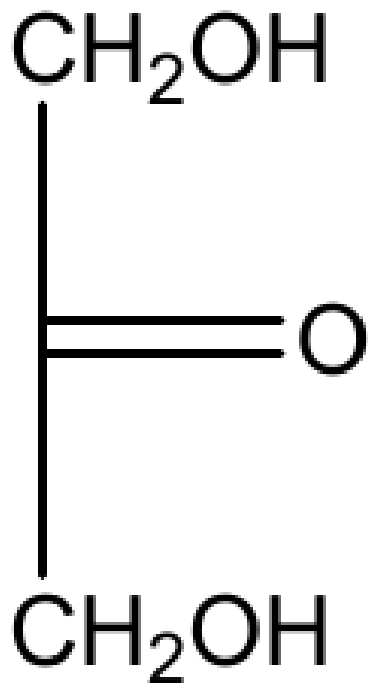


КЕТОЗЫ

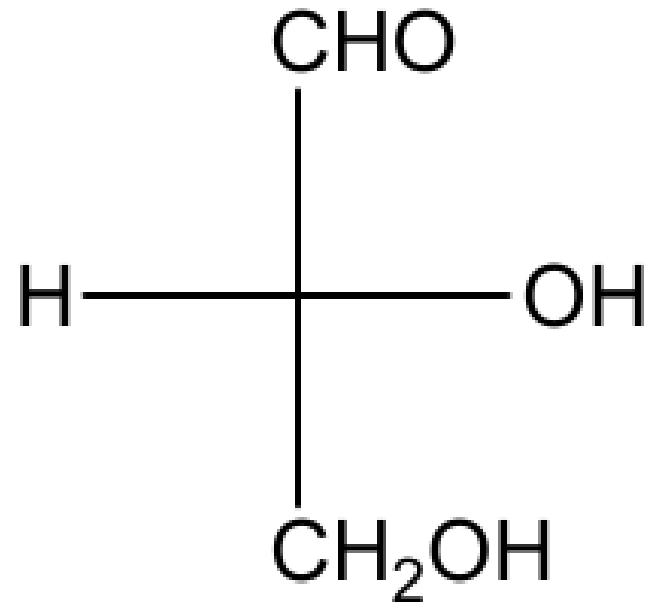


- Триозы • Тетрозы • Пентозы • Гексозы и т.д.

Триозы

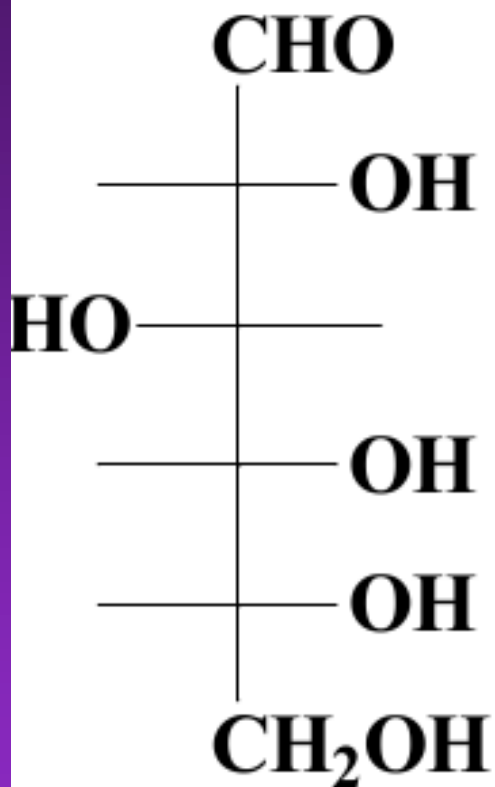


дигидроксиацетон

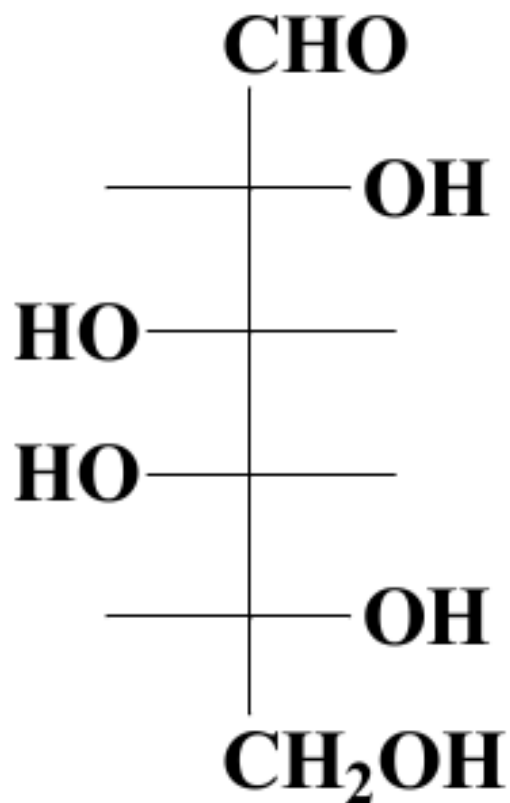


D-глицеральдегид

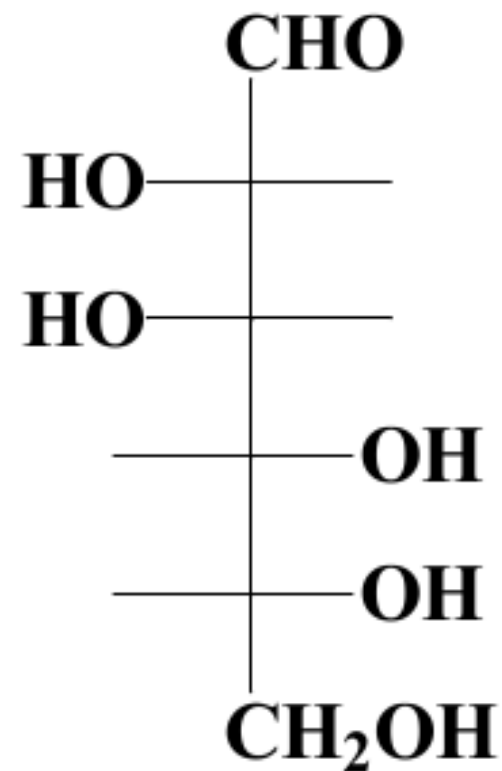
Гексозы



D-глюкоза



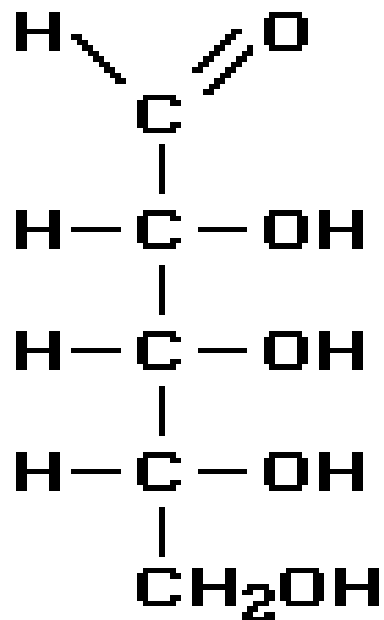
D-галактоза



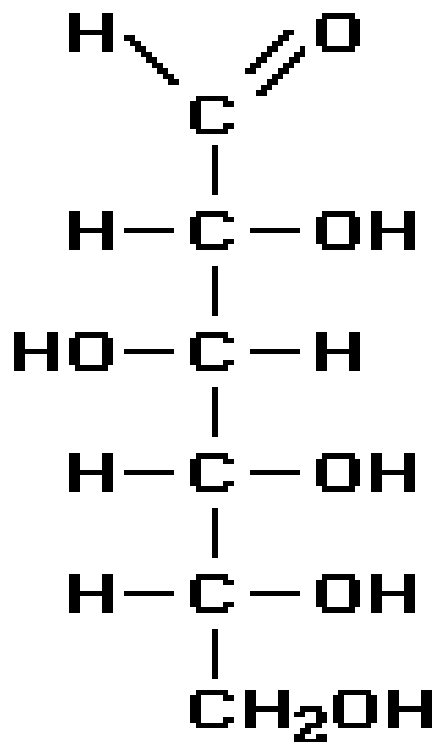
D-манноза

Моносахариды

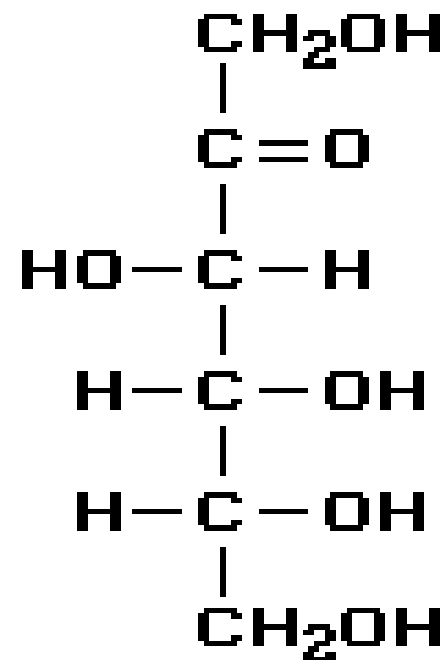
это полигидроксиальдегиды (рибоза, глюкоза)
или полигидроксикетоны (фруктоза).



Рибоза
(пентоза)

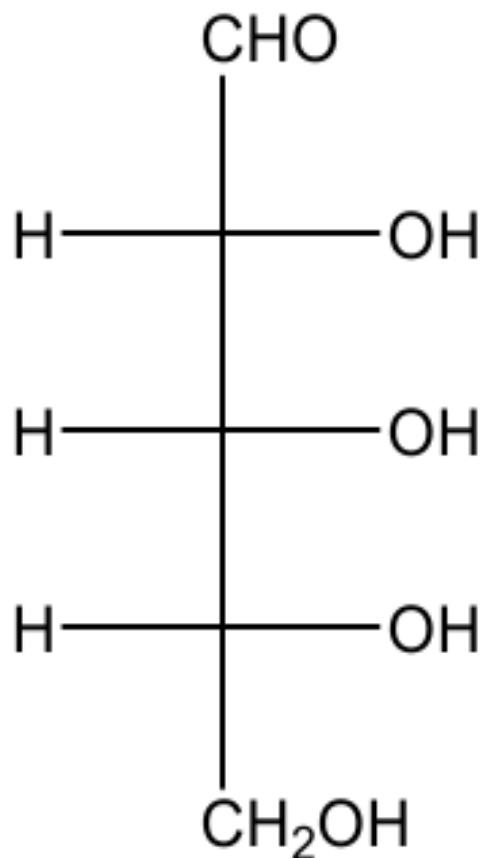


Глюкоза
(гексозы)

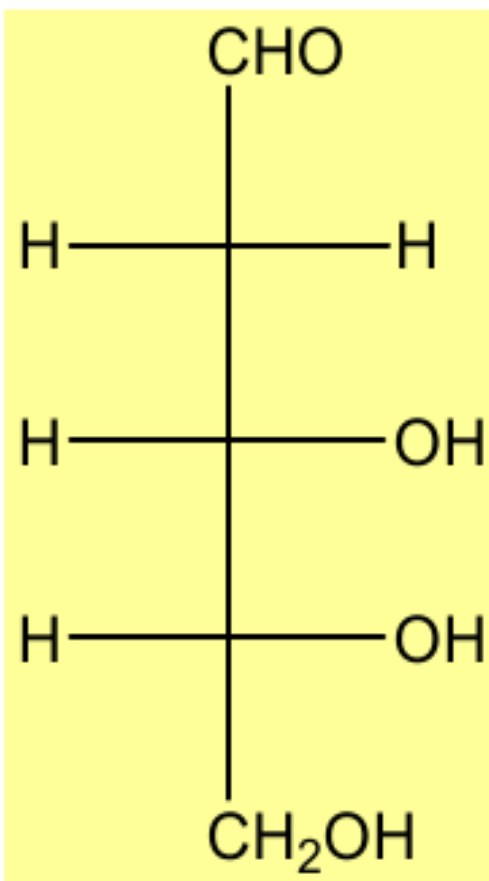


Фруктоза
(гексозы)

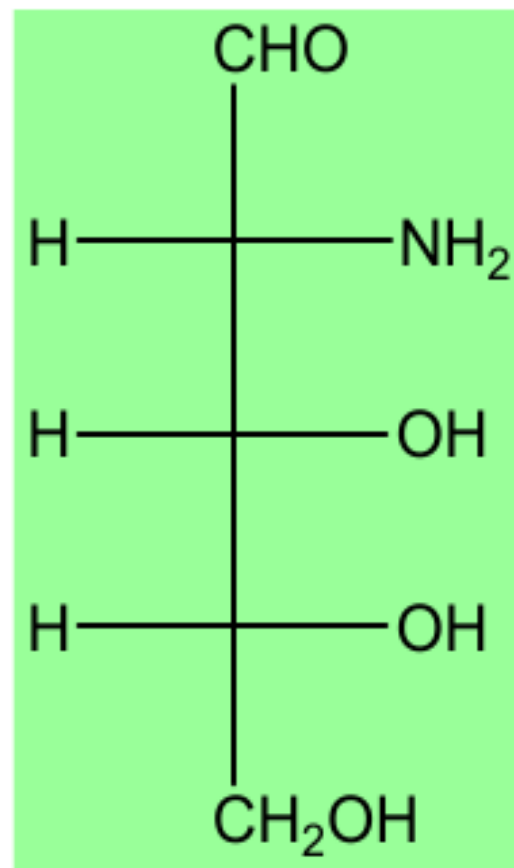
Производные моносахаров



D-рибоза

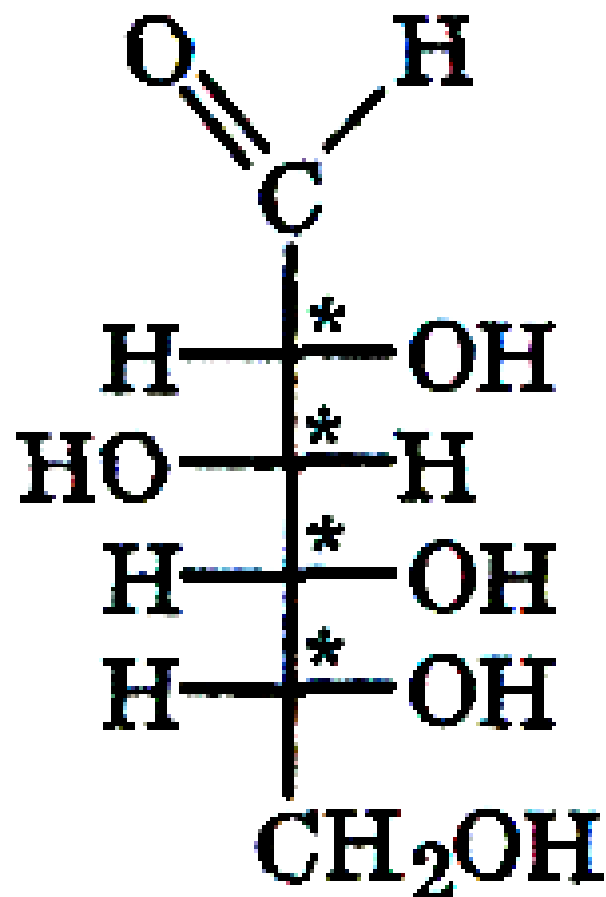


2-дезокси-D-рибоза



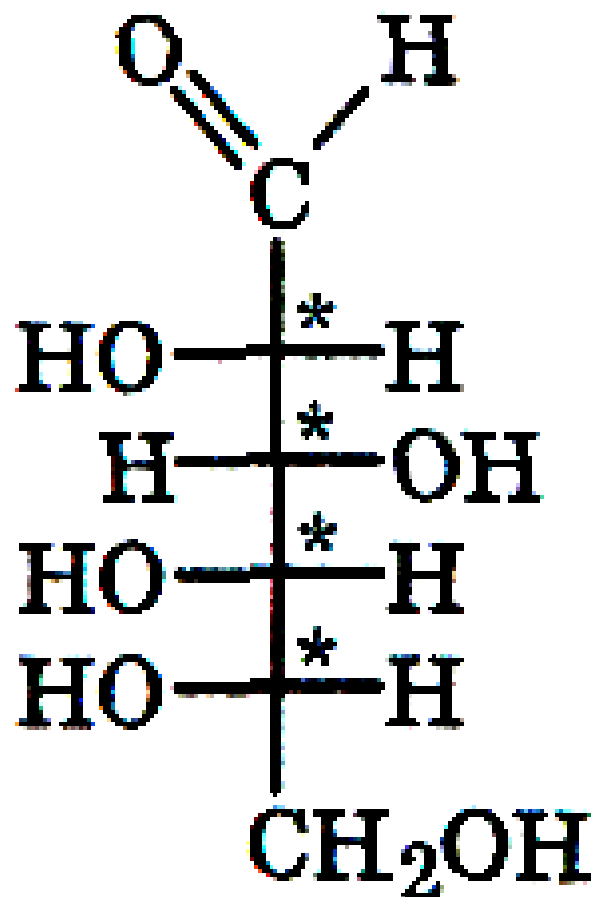
2-амино-2-дезокси-
D-рибоза

Зеркальные энантиомеры глюкозы



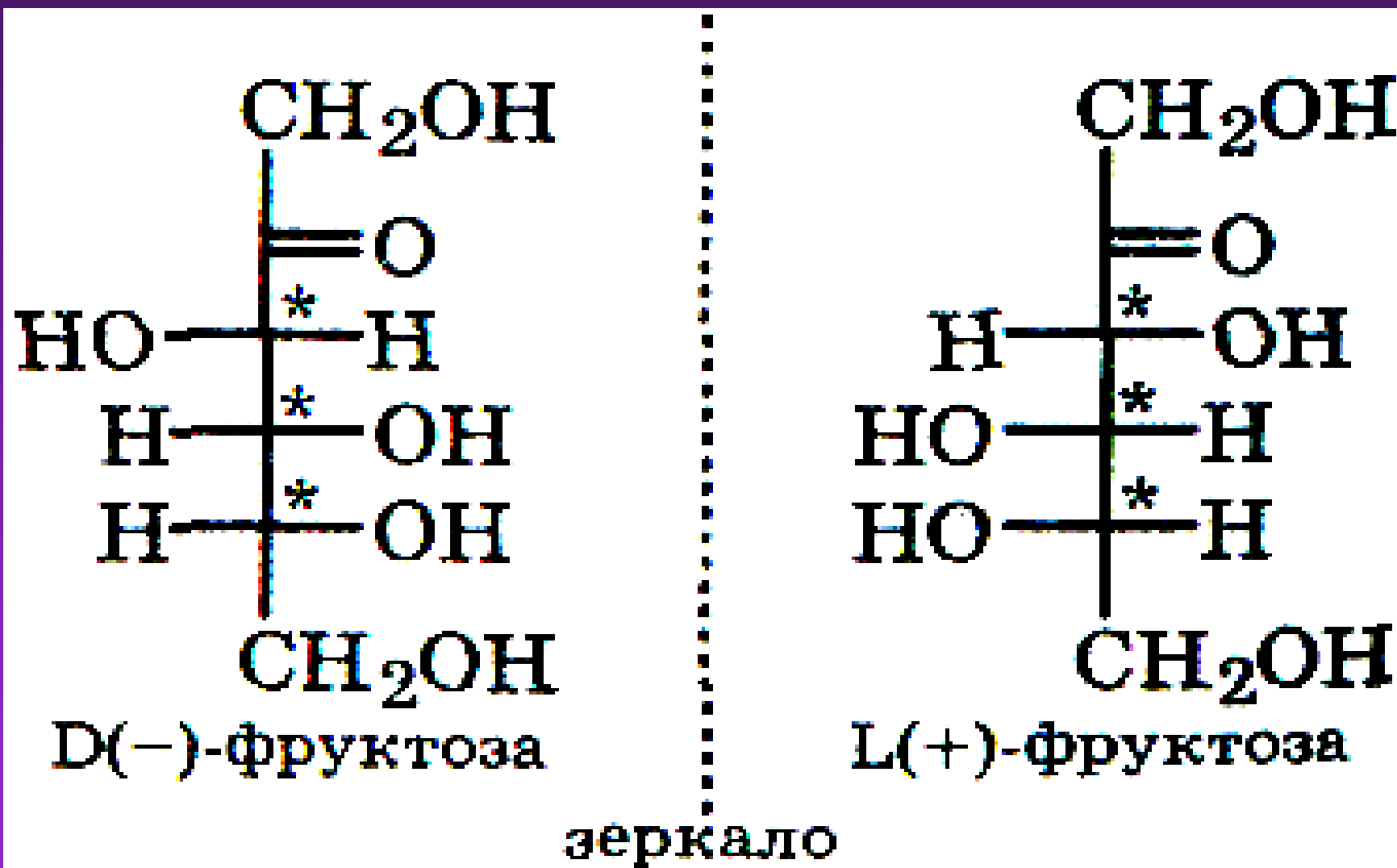
D(+)-глюкоза

.....
зеркало



L(-)-глюкоза

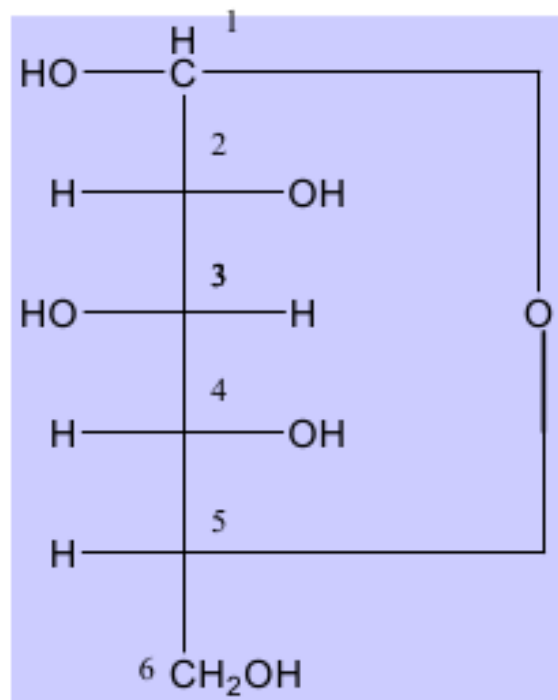
Зеркальные энантиомеры фруктозы



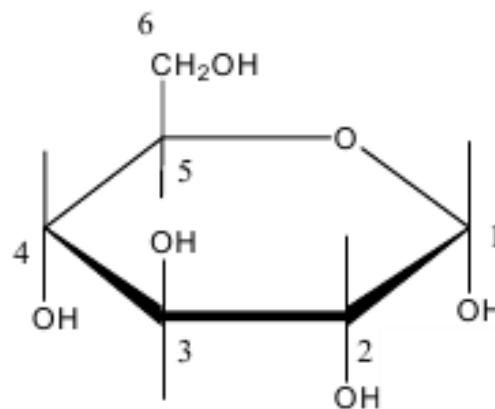
ЦИКЛИЗАЦИЯ МОНОСАХАРИДОВ

В кристаллическом состоянии моносахариды имеют циклическое строение.

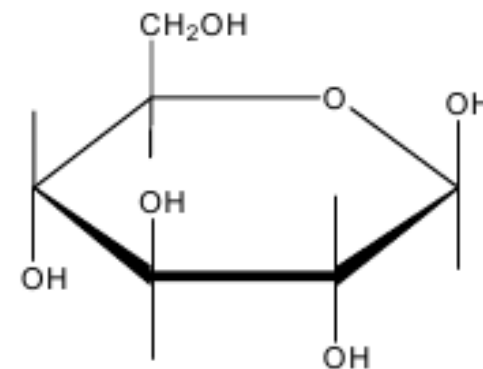
Формула Фишера



Проекционные формулы Хеуорса



α -D-глюкопираноза

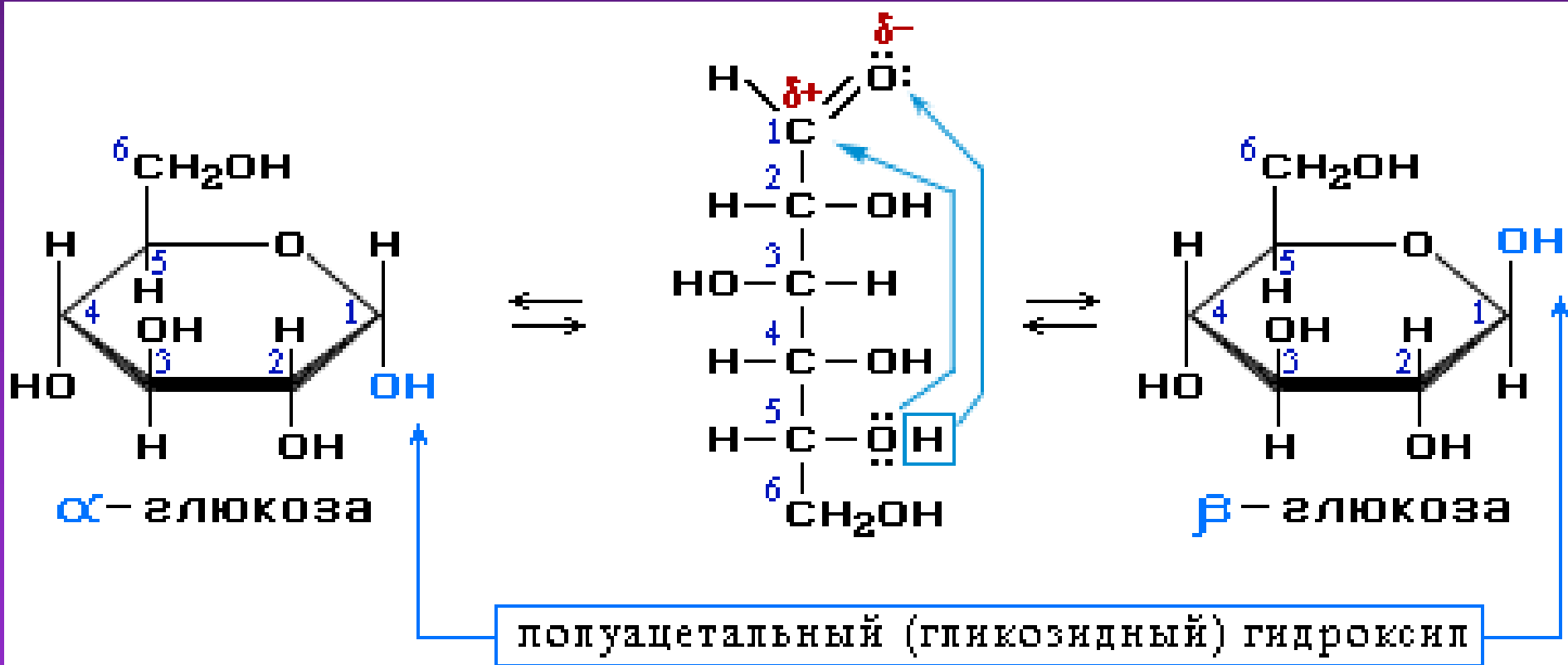


β -D-глюкопираноза

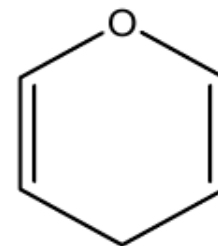
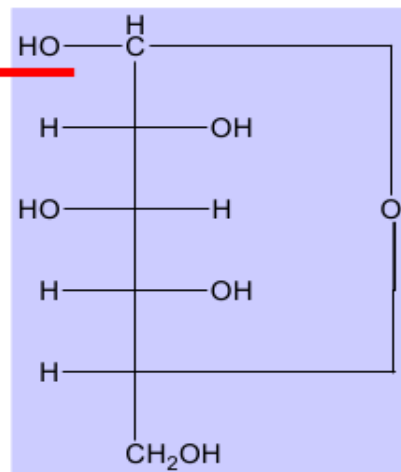
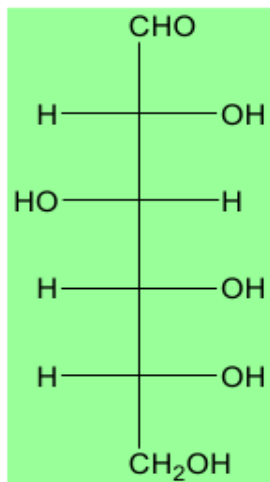
ЦИКЛИЗАЦИЯ МОНОСАХАРИДОВ

В результате взаимодействия карбонильной группы с одной из гидроксильных моносахариды могут существовать в двух формах:

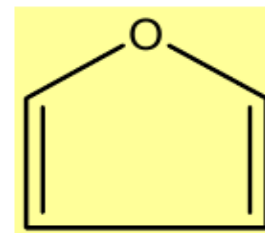
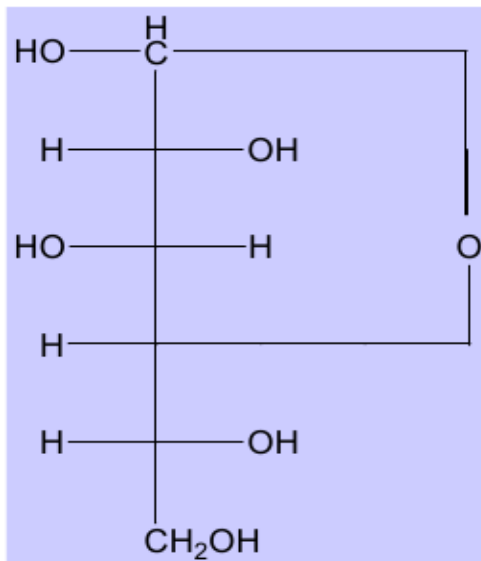
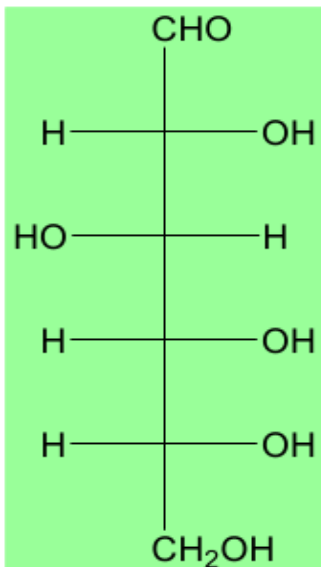
линейной (оксо-форме) и циклической (полуацетальной).



ЦИКЛИЗАЦИЯ ГЛЮКОЗЫ

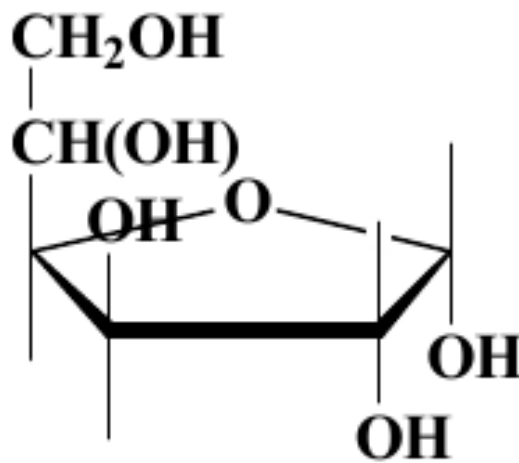
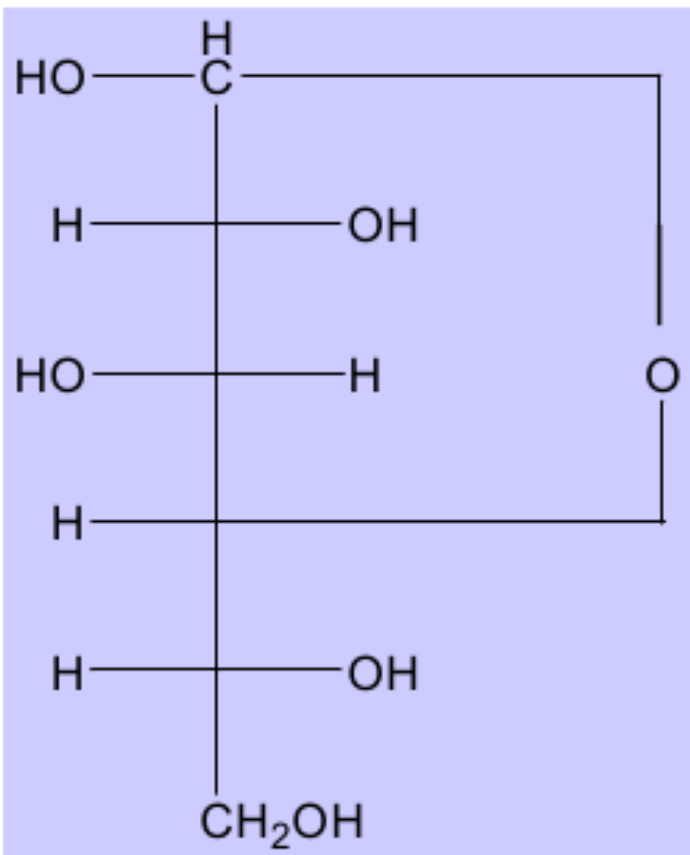


4H-пиран

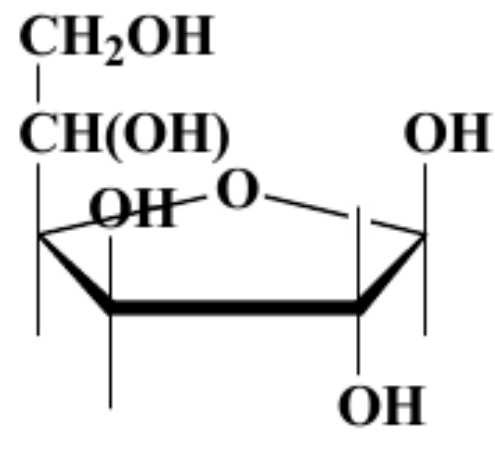


фуран

ЦИКЛИЗАЦИЯ ГЛЮКОЗЫ



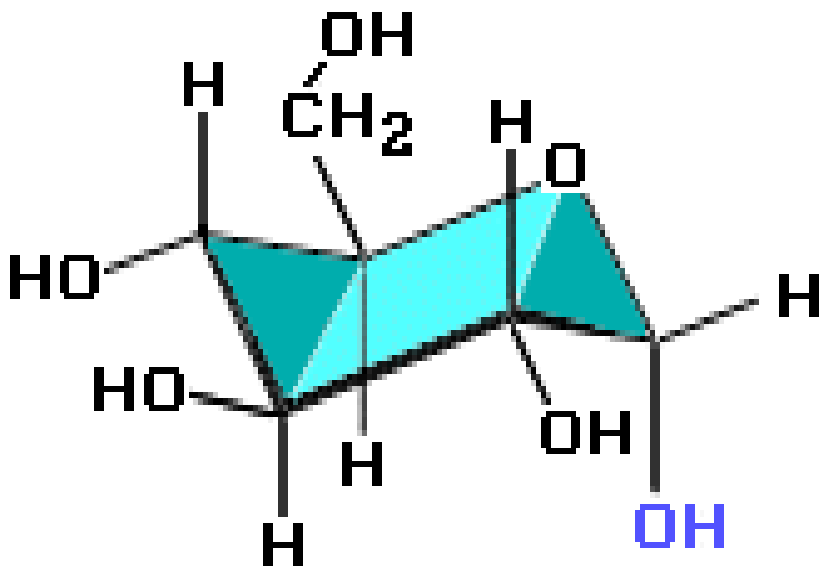
α -D- глюкофураноза



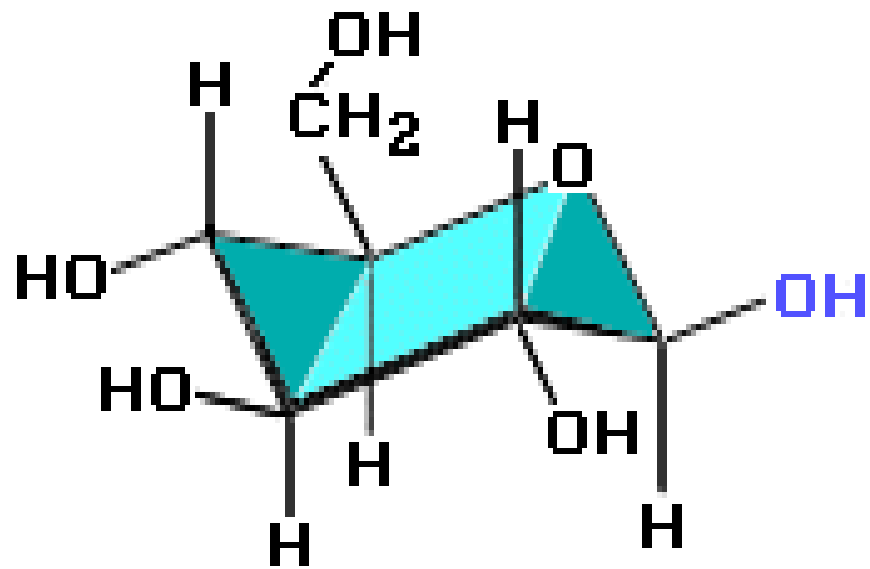
β -D- глюкофураноза

ЦИКЛИЗАЦИЯ ГЛЮКОЗЫ

Циклические α - и β -формы глюкозы представляют собой пространственные изомеры, отличающиеся положением полуацетального гидроксила относительно плоскости кольца.



α -глюкоза



β -глюкоза

КОЛЬЧАТО-ЦЕПНАЯ ТАУТОМЕРИЯ ГЛЮКОЗЫ

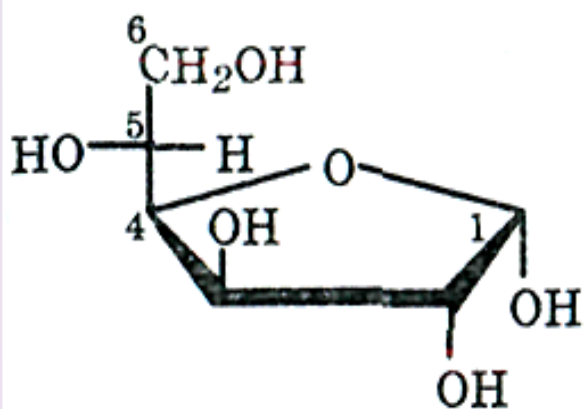
Циклические таутомеры-фуранозы



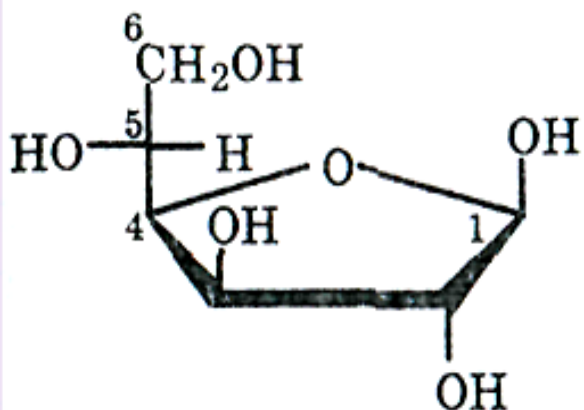
Нециклический таутомер



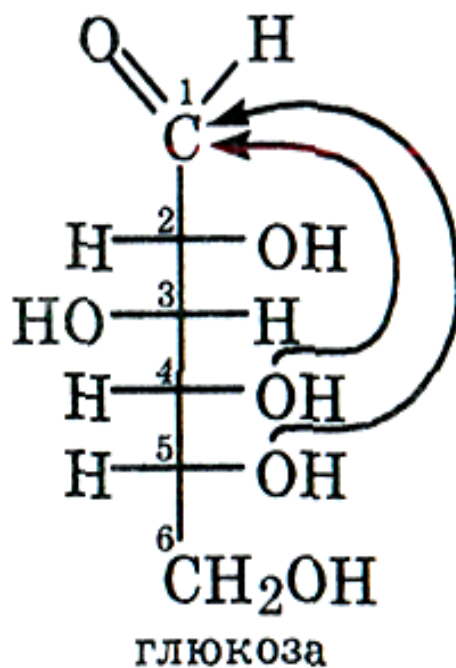
Циклические таутомеры-пиранозы



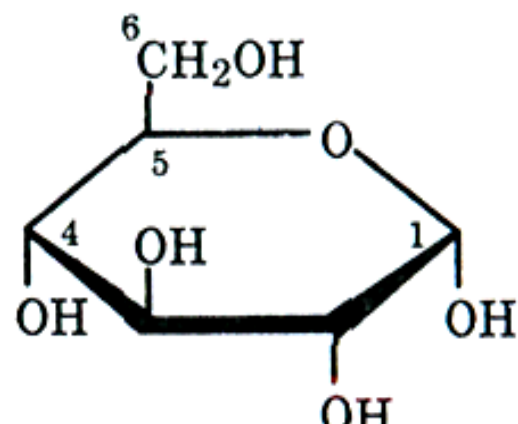
α -глюкофураноза



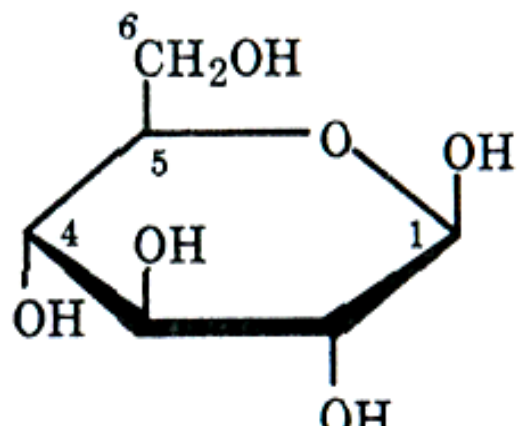
β -глюкофураноза



глюкоза

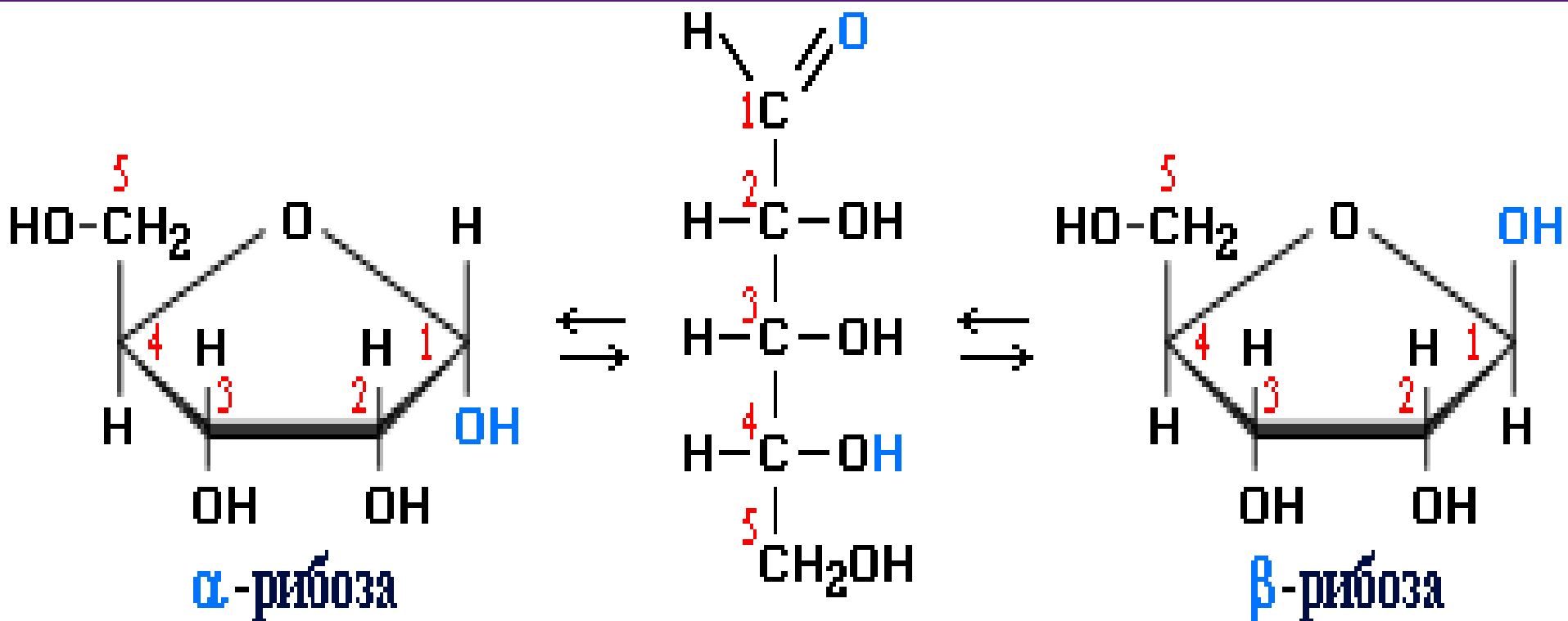


α -глюкопираноза

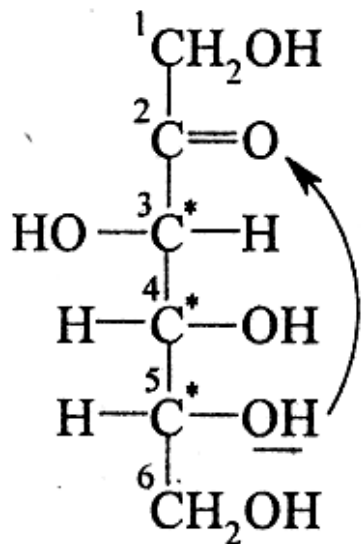


β -глюкопираноза

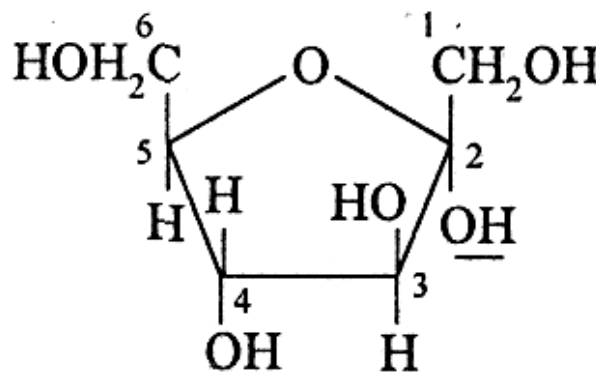
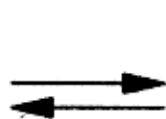
Аналогичные процессы происходят и в растворе рибозы



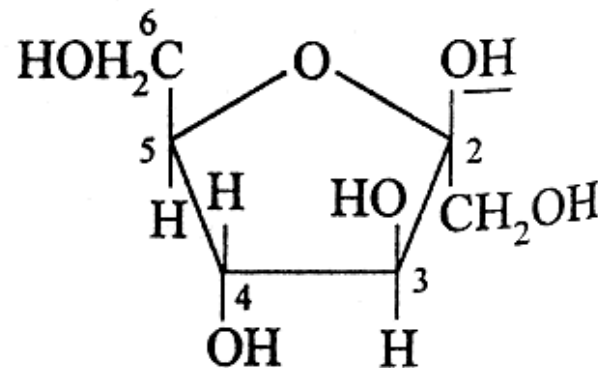
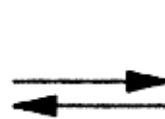
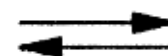
Аналогичные процессы происходят и в растворе фруктозы:



D-фруктоза (открытая форма)



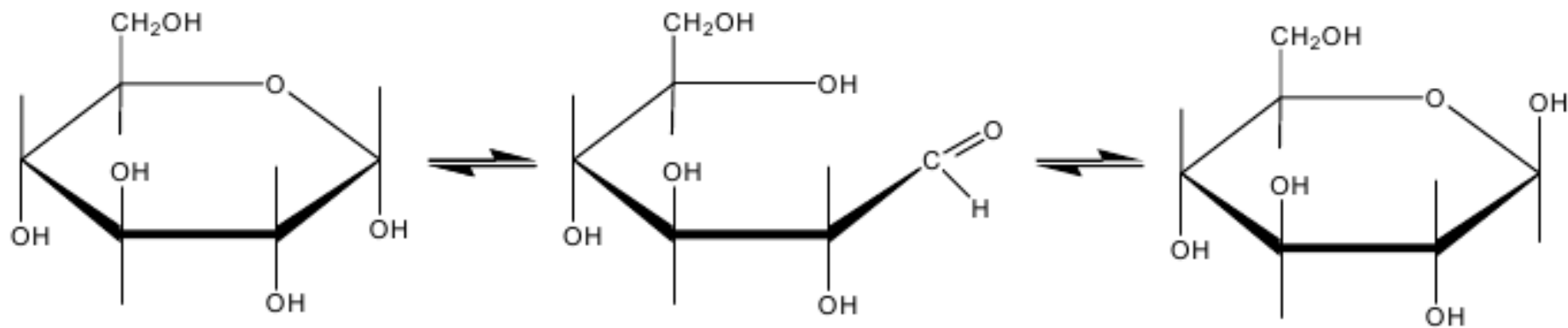
α-D-фруктоза



β-D-фруктоза

МУТАРОТАЦИЯ ГЛЮКОЗЫ

В равновесном состоянии между α - и β -формами - $+52^{\circ}$



α -D-глюкопираноза

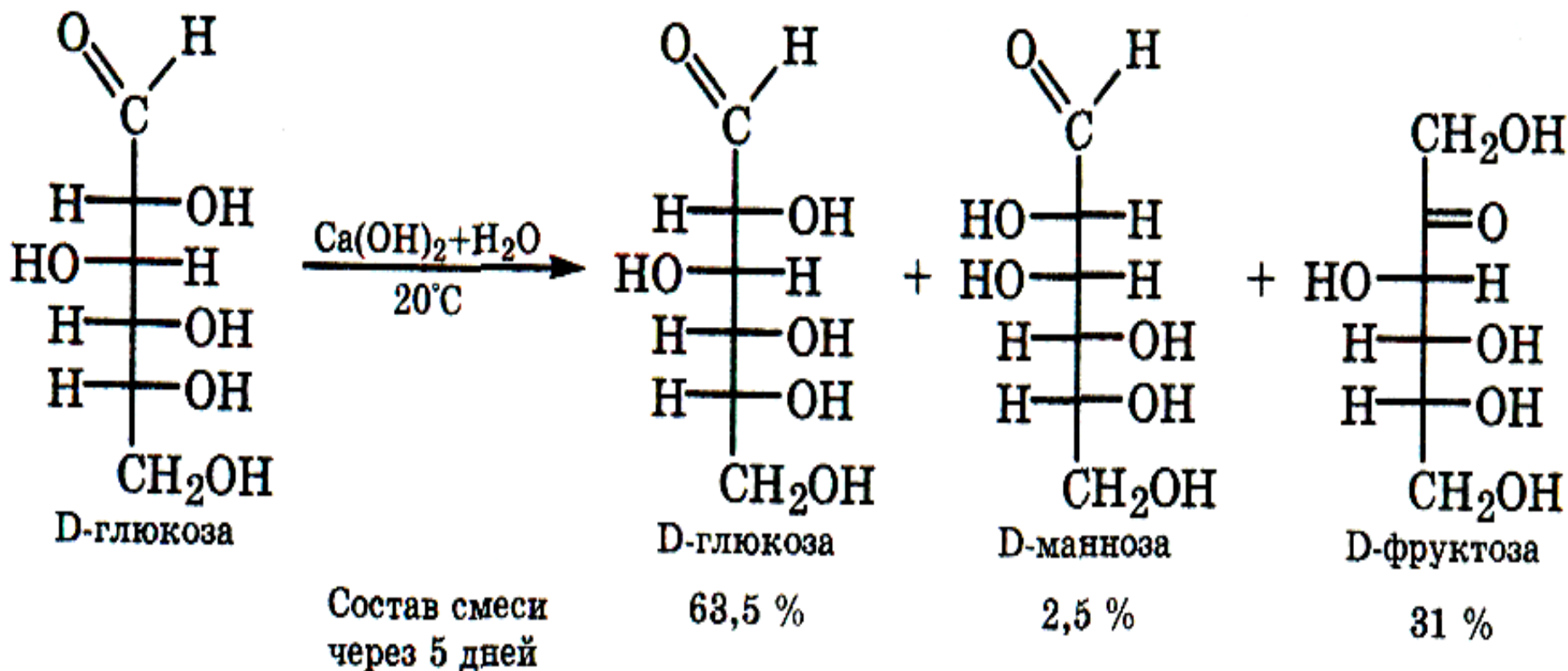
$+112^{\circ}$

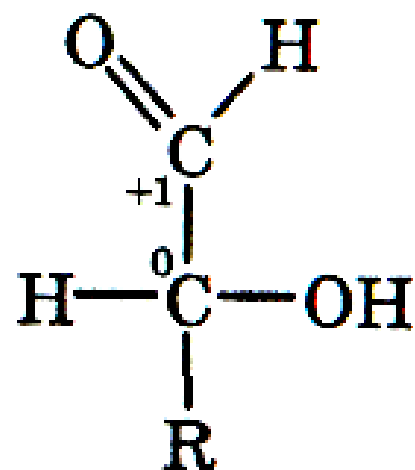
β -D-глюкопираноза

$+19^{\circ}$

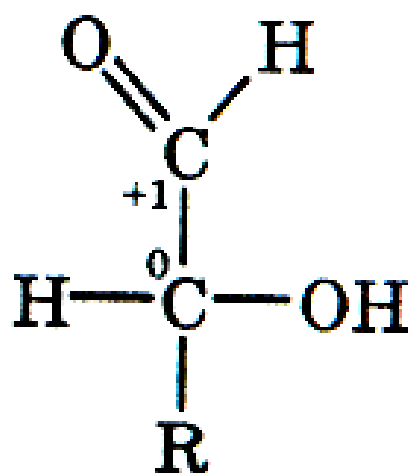
ЭПИМЕРИЗАЦИЯ МОНОСАХАРИДОВ (в щелочных условиях)

ЭПИМЕРЫ – изомеры углеводов, отличающиеся расположением ОН-группы при C_2

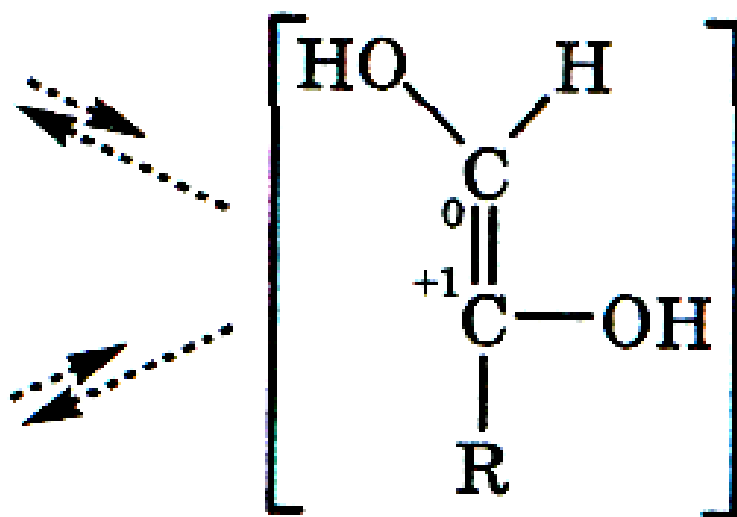




D-глюкоза

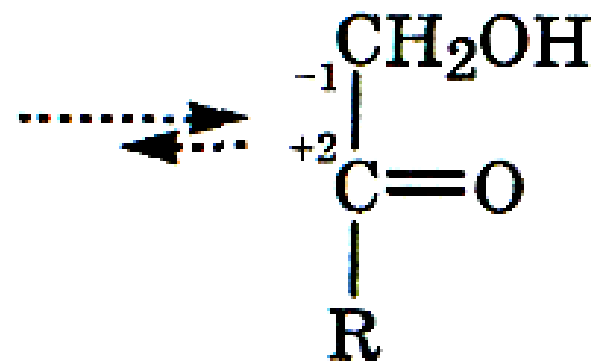


D-манноза



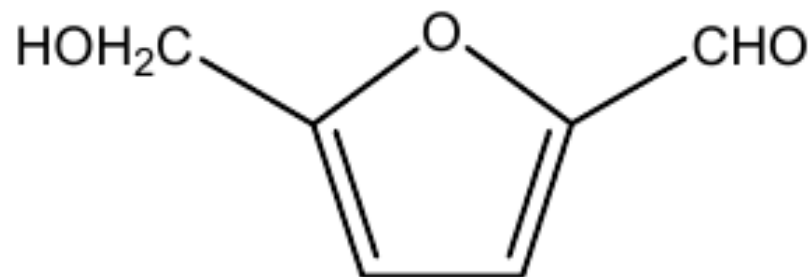
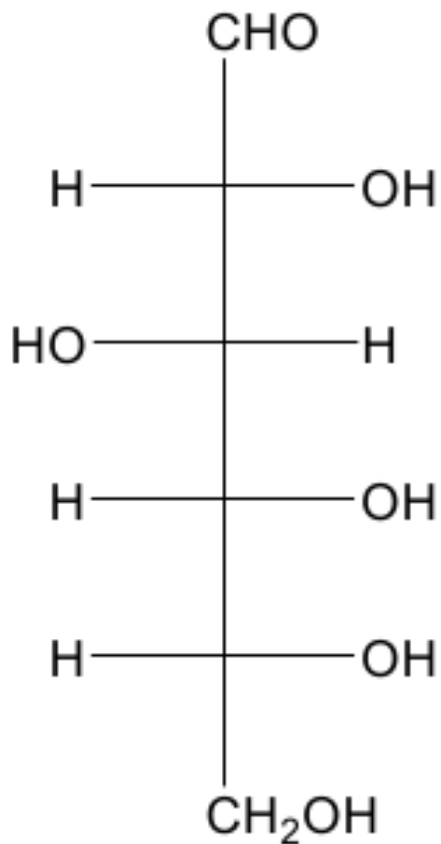
ендиол

Атомы С-1 и С-2 проявляют окислительно-восстановительную двойственность



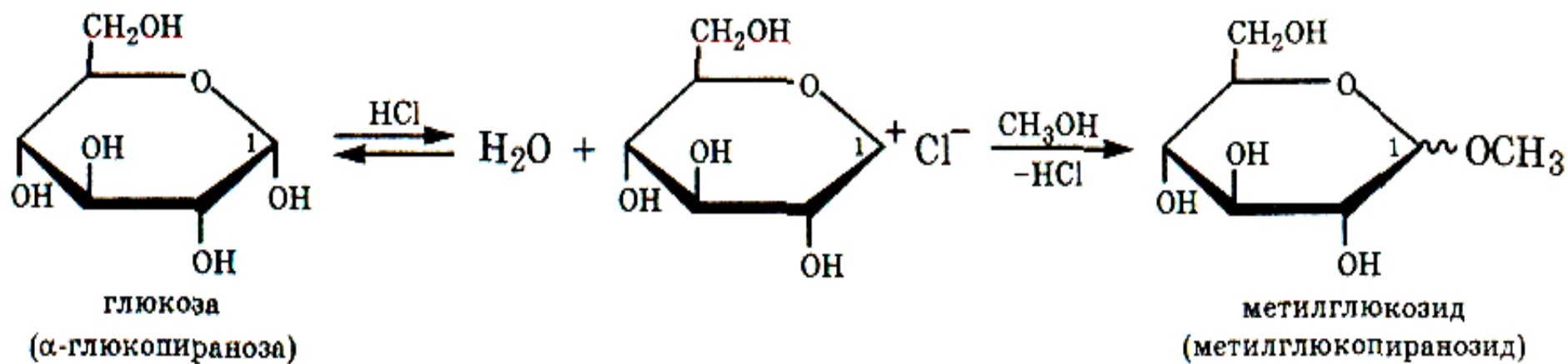
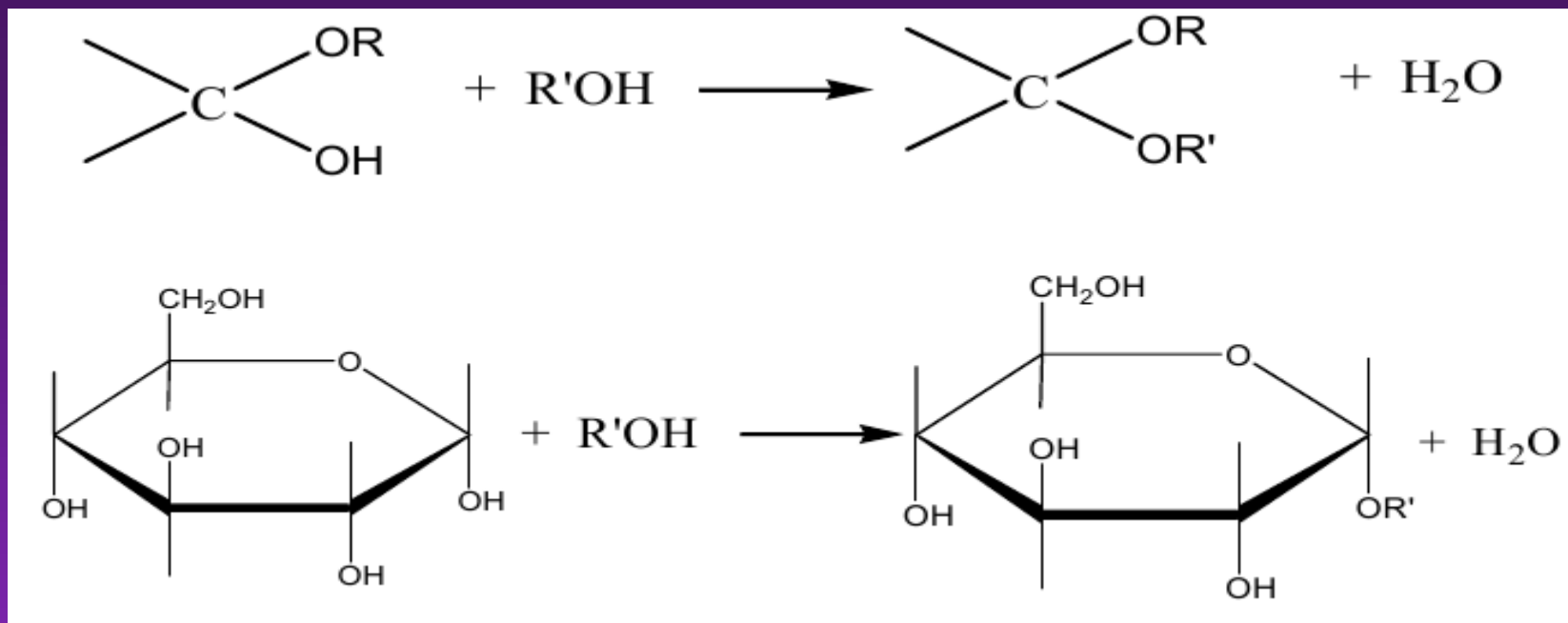
D-фруктоза

ДЕГИДРАТАЦИЯ МОНОСАХАРИДОВ (в кислых условиях)

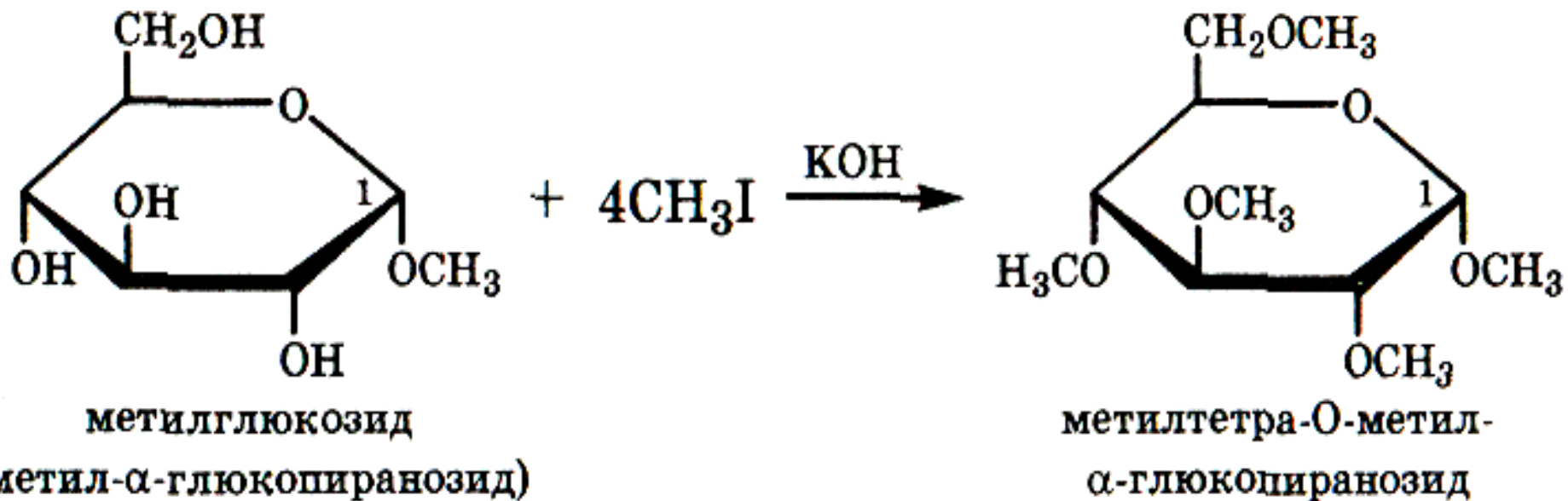


5-гидроксиметилфурфурол

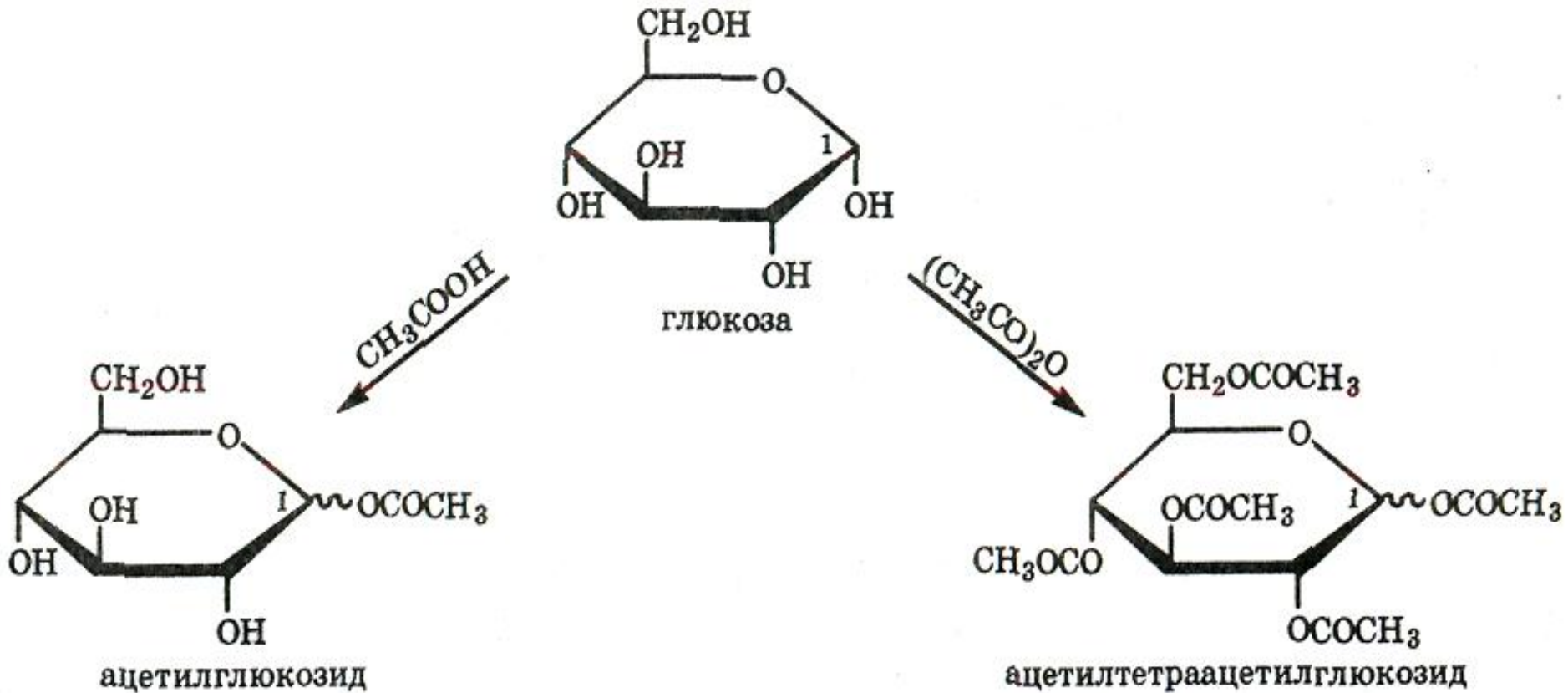
ОБРАЗОВАНИЕ ГЛИКОЗИДОВ



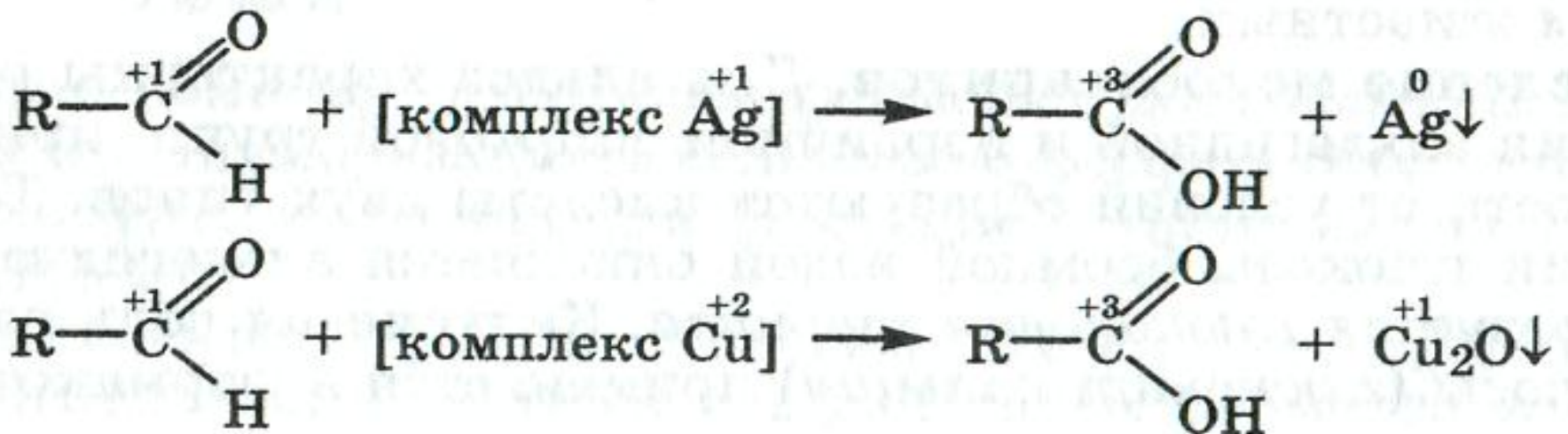
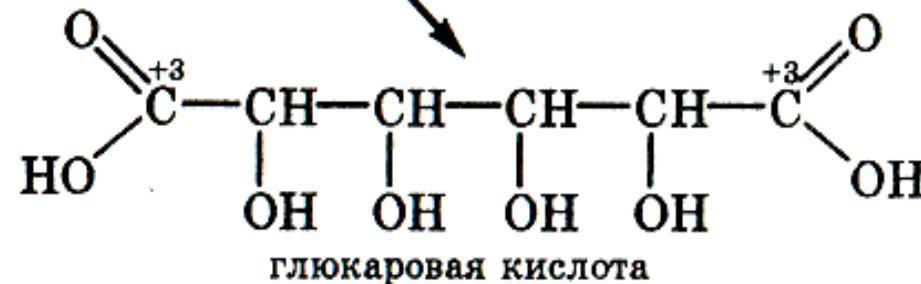
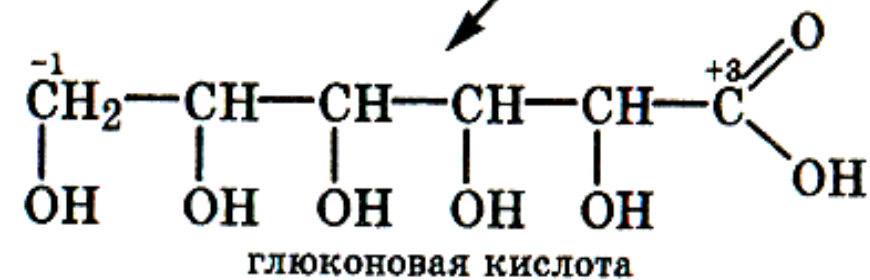
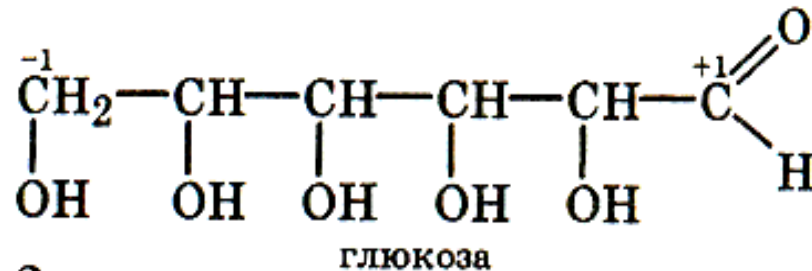
Алкилирование моносахаридов.



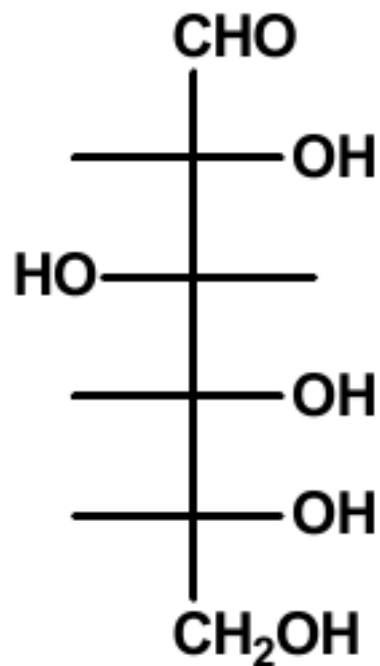
Ацилирование моносахаридов.



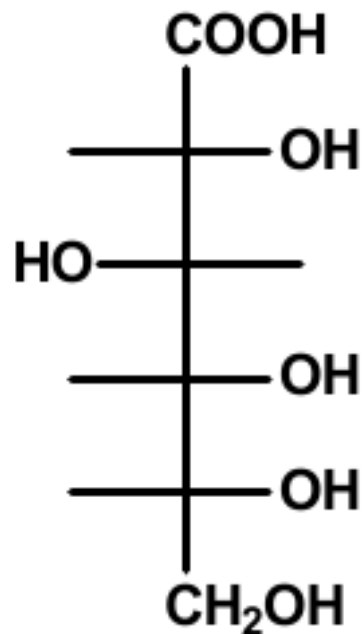
Окисление глюкозы.



Продукты окисления моносахаридов (гликоновые кислоты)

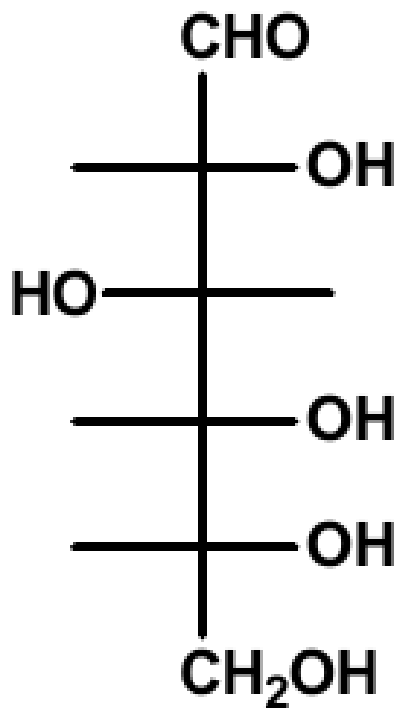


D-глюкоза

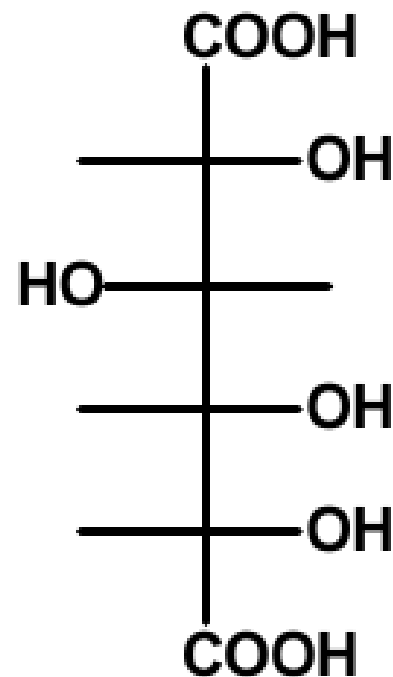


D-глюконовая кислота

Продукты окисления моносахаридов (гликаровые кислоты)

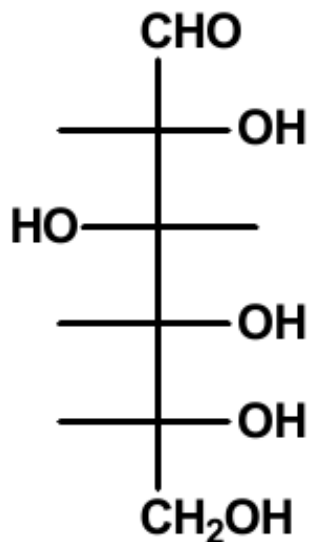


D-глюкоза

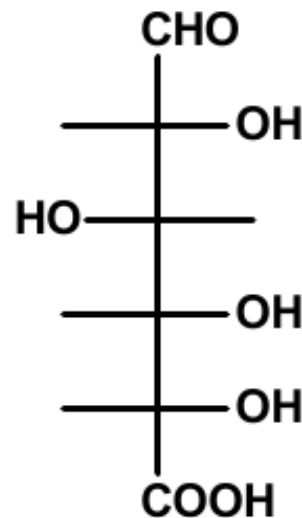


D-глюкаровая кислота

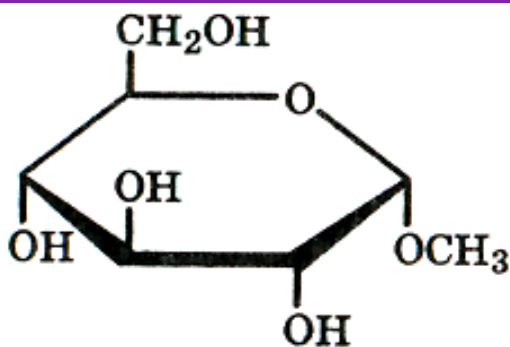
Продукты окисления моносахаридов (гликуроновые кислоты)



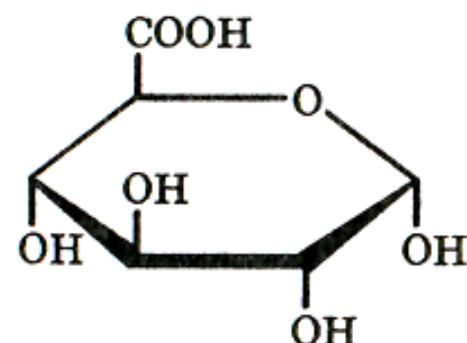
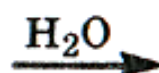
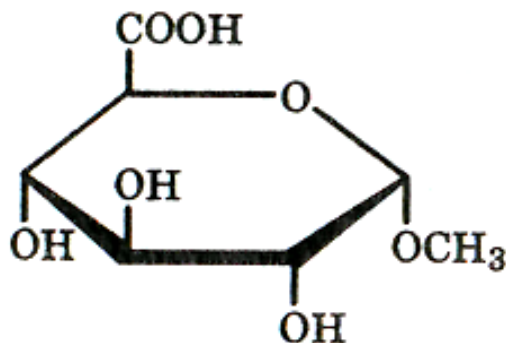
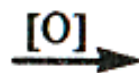
D-глюкоза



D-глюкуроновая кислота



метилглюкозид



глюкуроновая кислота

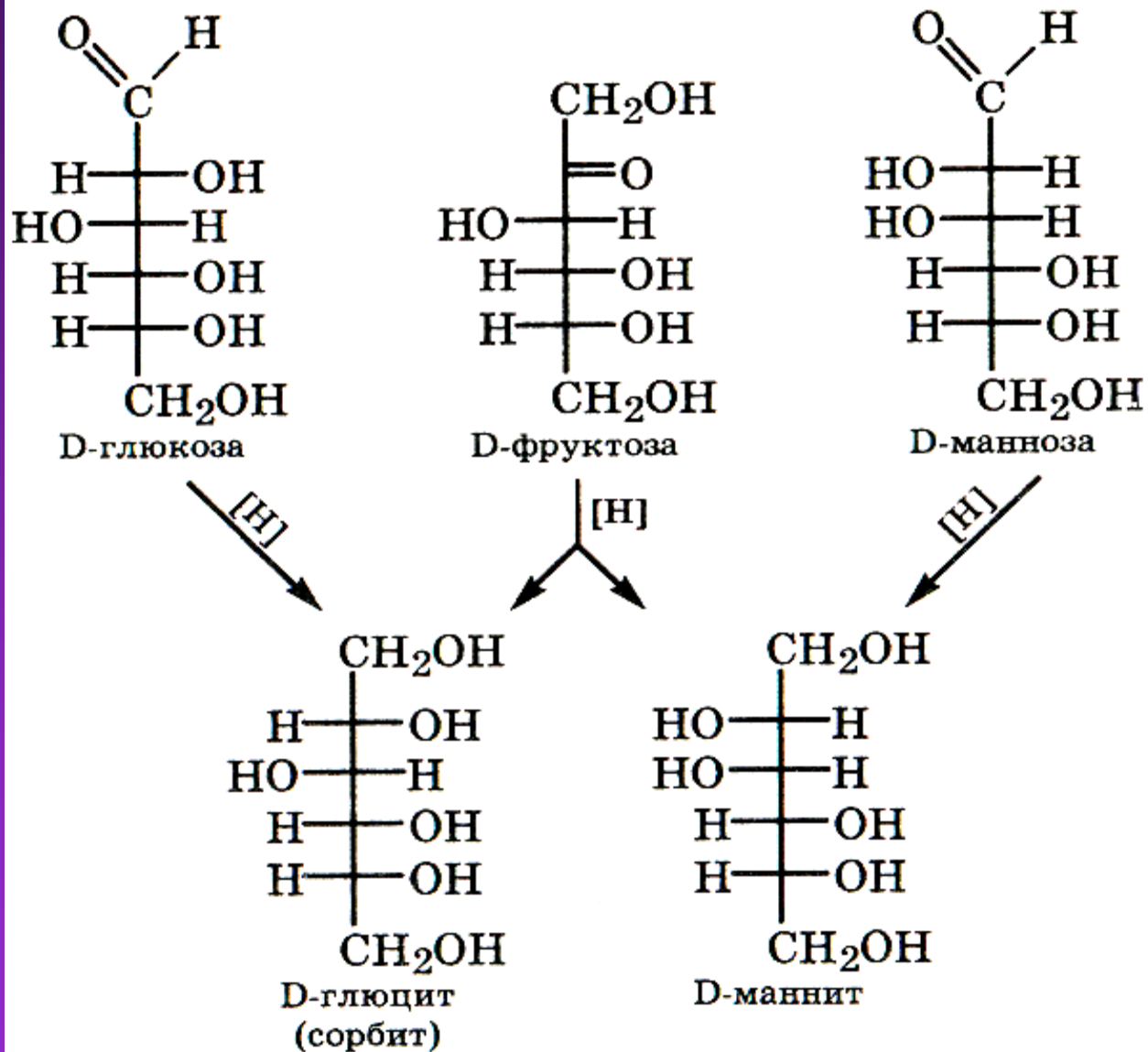
Продукты

ВОССТАНОВЛЕНИЯ МОНОСАХАРИДОВ

Глюкоза - сорбит

Манноза - маннит

Ксилоза - ксилит



Практическое значение имеет реакция брожения - расщепление глюкозы под действием различных микроорганизмов:

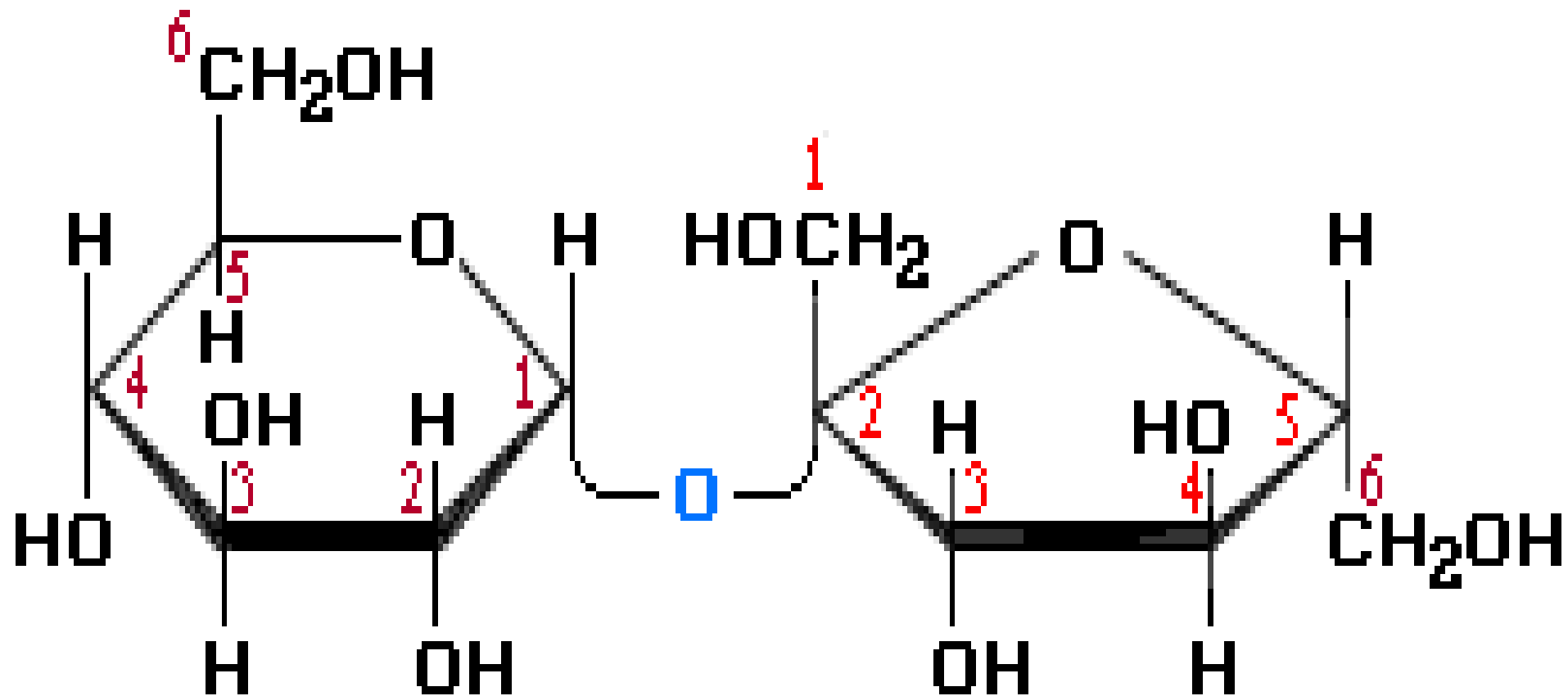
а) спиртовое брожение:



б) молочнокислое брожение:



3. ДИСАХАРИДЫ(C₁₂H₂₂O₁₁).



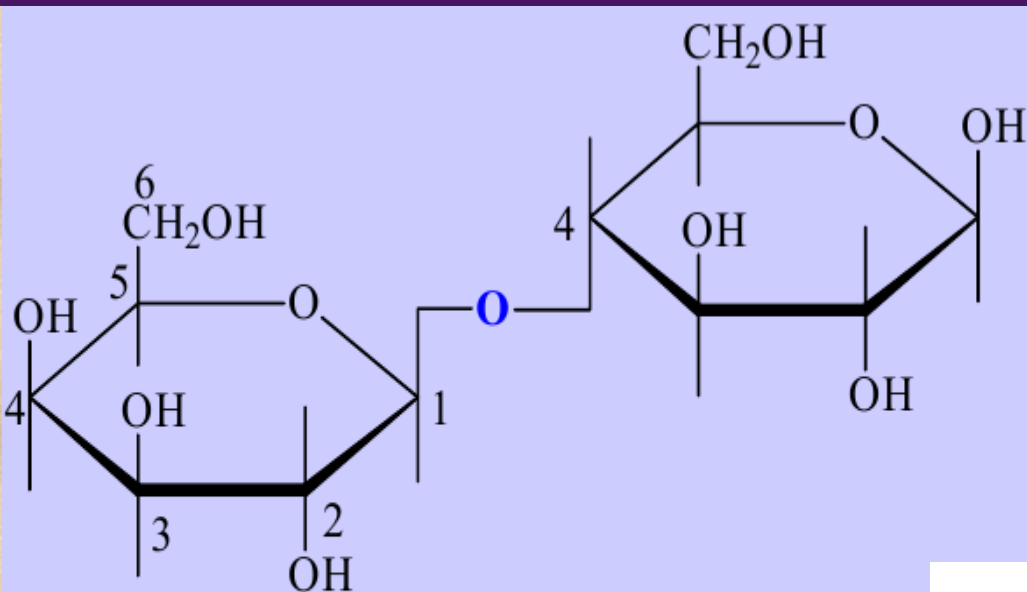
ОСТАТОК

α-ГЛЮКОЗЫ

ОСТАТОК

β-ФРУКТОЗЫ

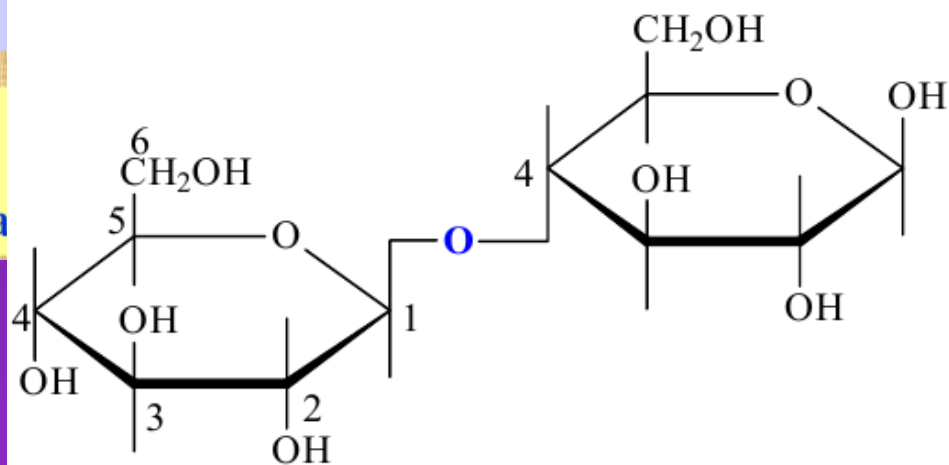
ВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕ ДИСАХАРИДЫ(C₁₂H₂₂O₁₁)



лактоза или

O-β-D-галактопиранозил-(1,4)- β-D-глюкопира

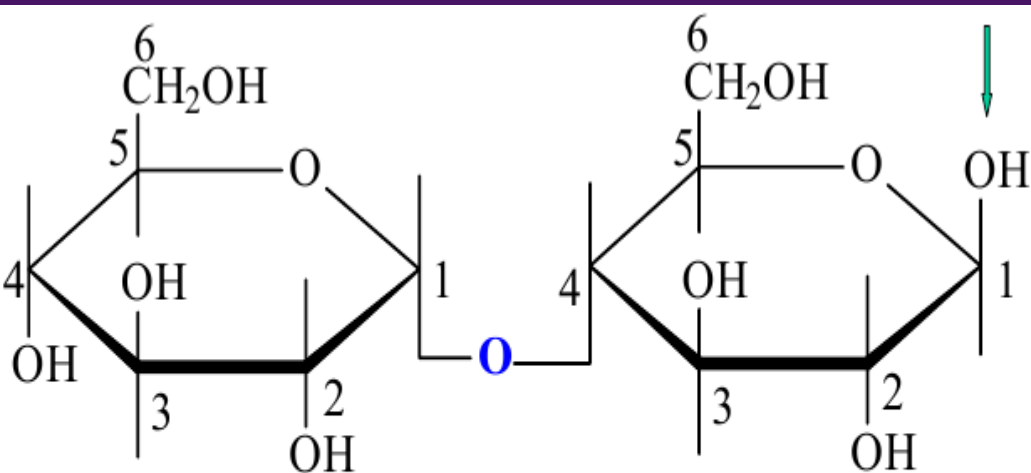
Существуют дисахариды, в молекулах которых имеется свободный полуацетальный гидроксил, в водных растворах таких сахаров существуют равновесие между открытой и циклической формами молекул. Такие дисахариды легко окисляются, т.е. являются восстанавливающими



целлобиоза или

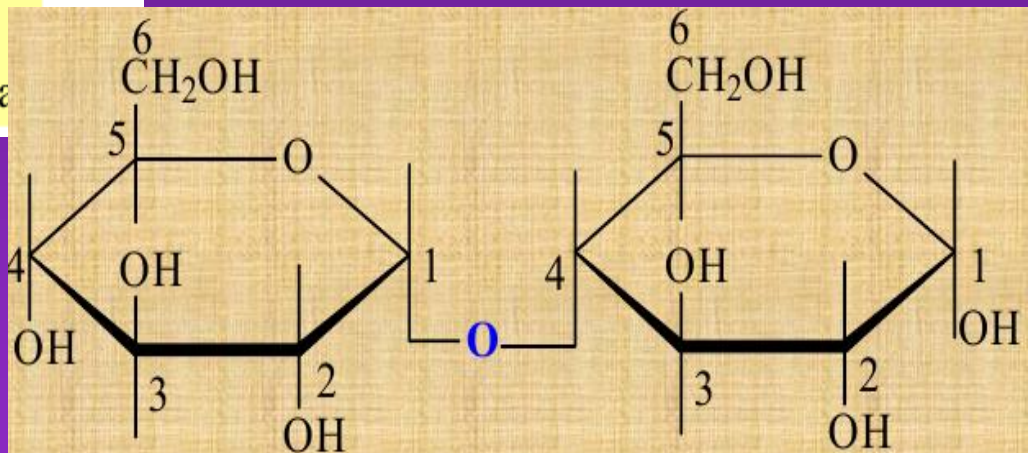
O-β-D-глюкопиранозил-(1,4)-β-D-глюкопираноза

ВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕ ДИСАХАРИДЫ(C₁₂H₂₂O₁₁)



β-мальтоза или

O-α-D-глюкопиранозил-(1,4)-β-D-глюкопираноза



α-мальтоза или

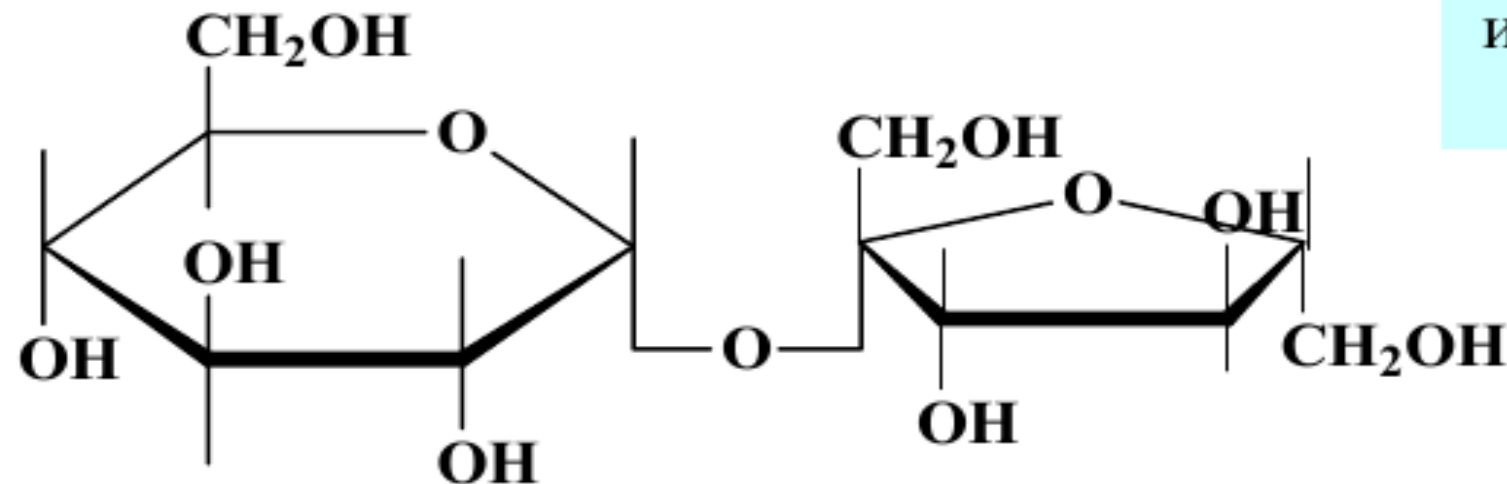
O-α-D-глюкопиранозил-(1,4)-α-D-глюкопираноза

НЕВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕ ДИСАХАРИДЫ (C₁₂H₂₂O₁₁)

Сахароза, находясь в растворе, не вступает в реакцию "серебряного зеркала", так как не способна образовывать открытую форму.

Сахароза (свекловичный сахар) или

O-α-D-глюкопиранозил-(1,2)-β-D-фруктофуранозид

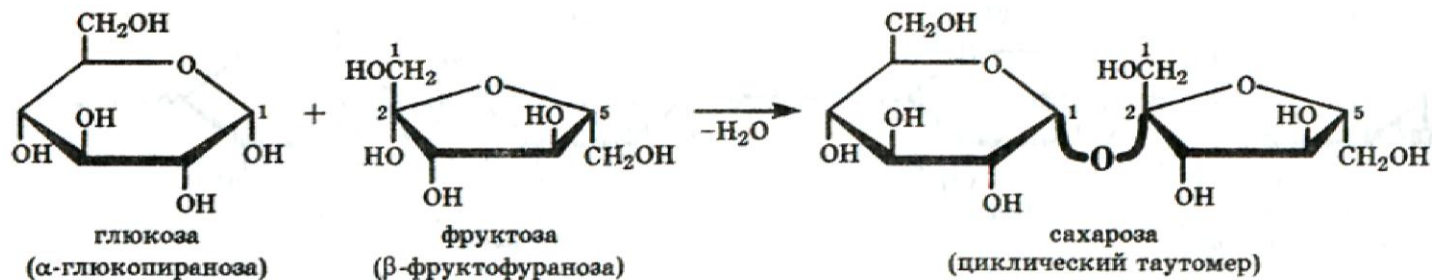
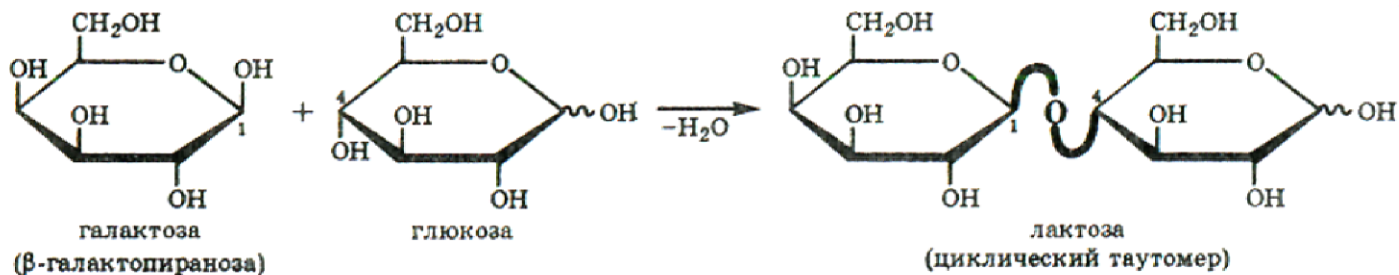
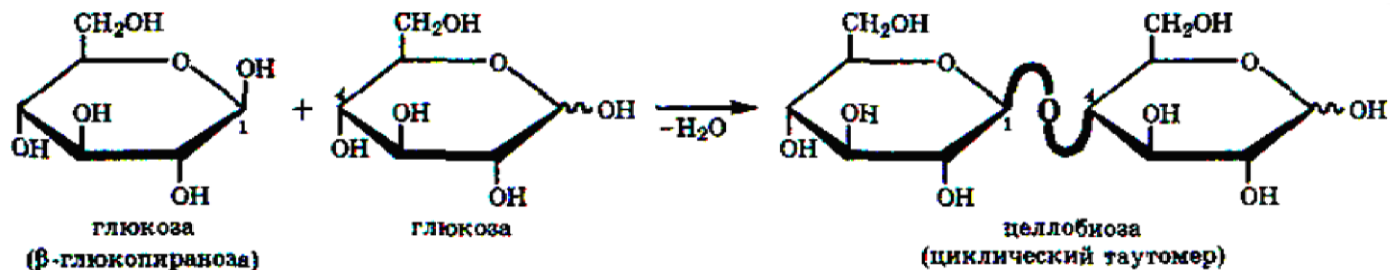
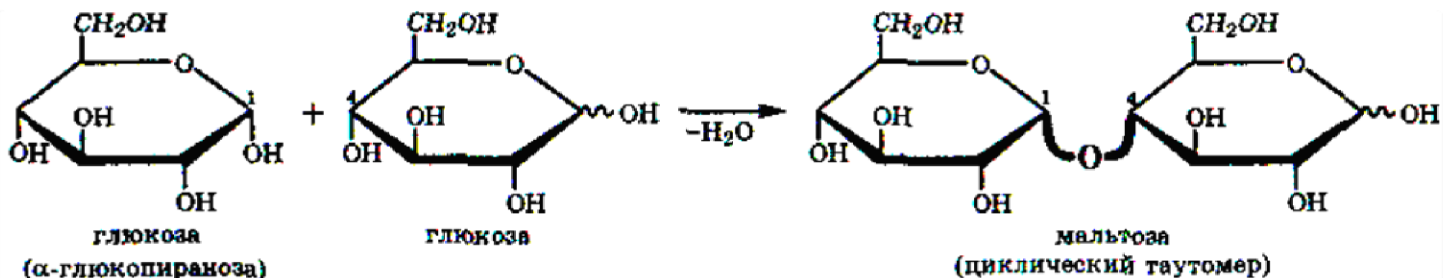


инвертаза или
H⁺



глюкоза + фруктоза (инвертированный сахар)

Получение дисахаридов.



4. Полисахариды $(C_6H_{10}O_5)_n$

Полисахариды - это природные высокомолекулярные углеводы, макромолекулы которых состоят из остатков моносахаридов.

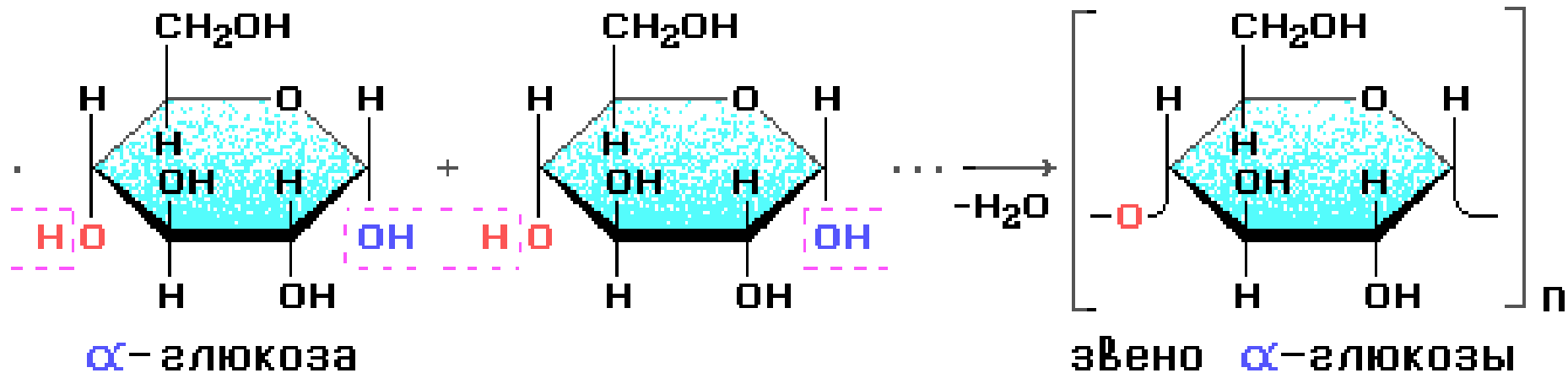
Основные представители - крахмал и целлюлоза - построены из остатков одного моносахарида - глюкозы.

Крахмал и целлюлоза имеют одинаковую молекулярную формулу: $(C_6H_{10}O_5)_n$, но совершенно различные свойства.

Это объясняется особенностями их пространственного строения.

Крахмал $(C_6H_{10}O_5)_n$

Крахмалом называется смесь двух полисахаридов, построенных из остатков циклической α -глюкозы.

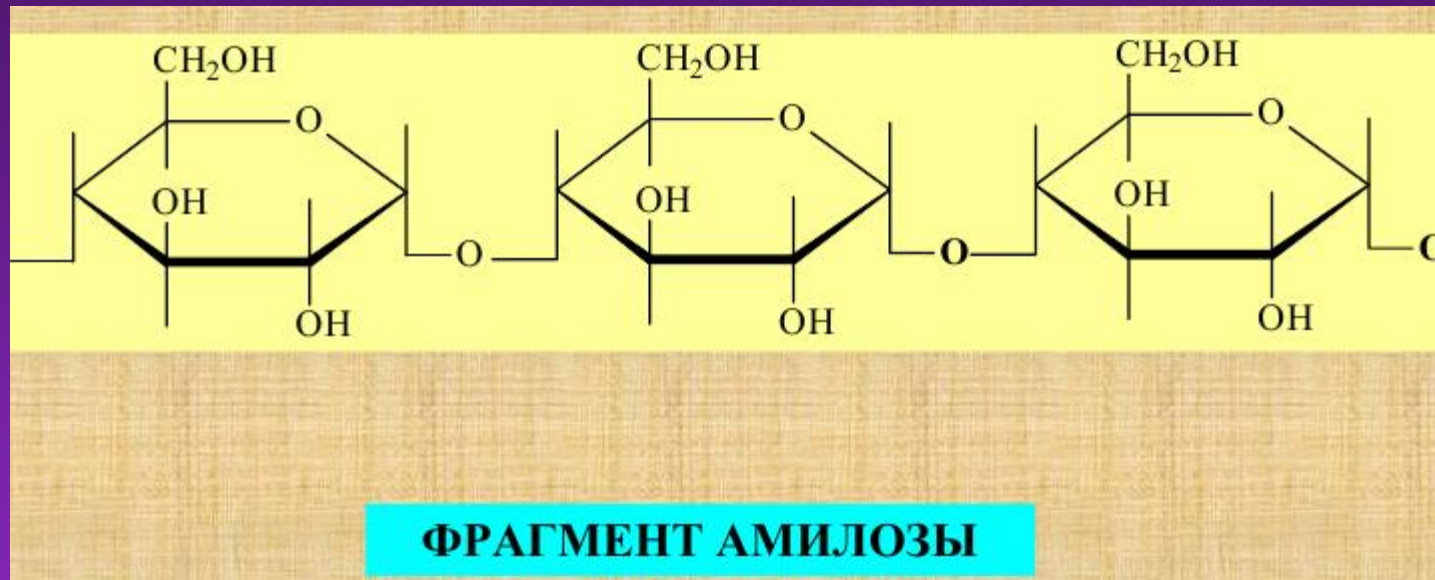


В его состав входят:

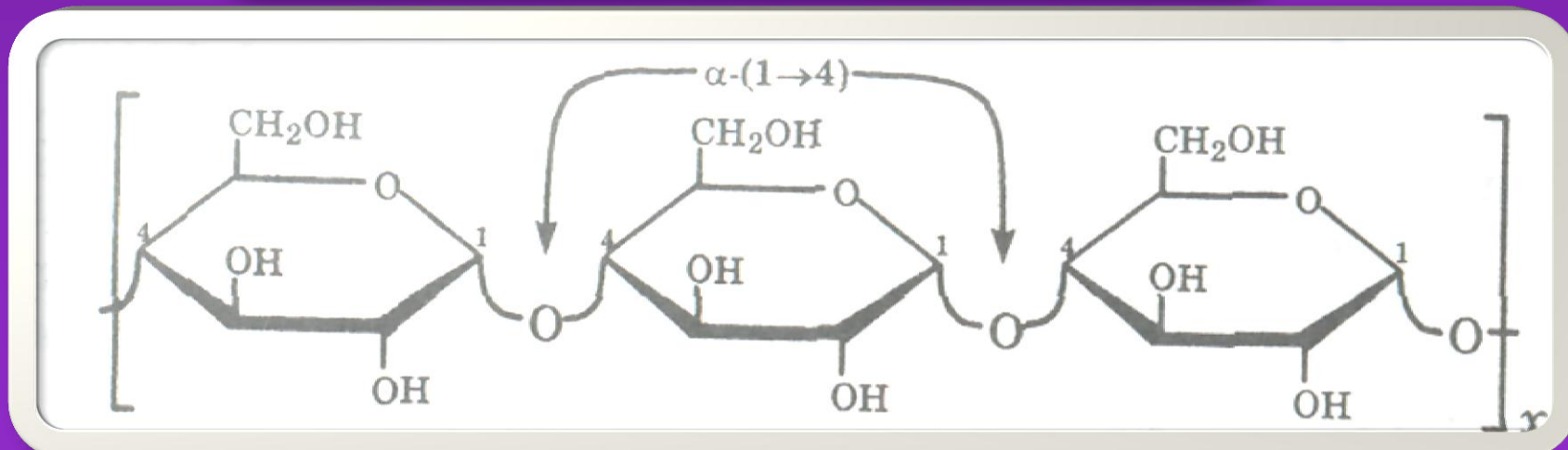
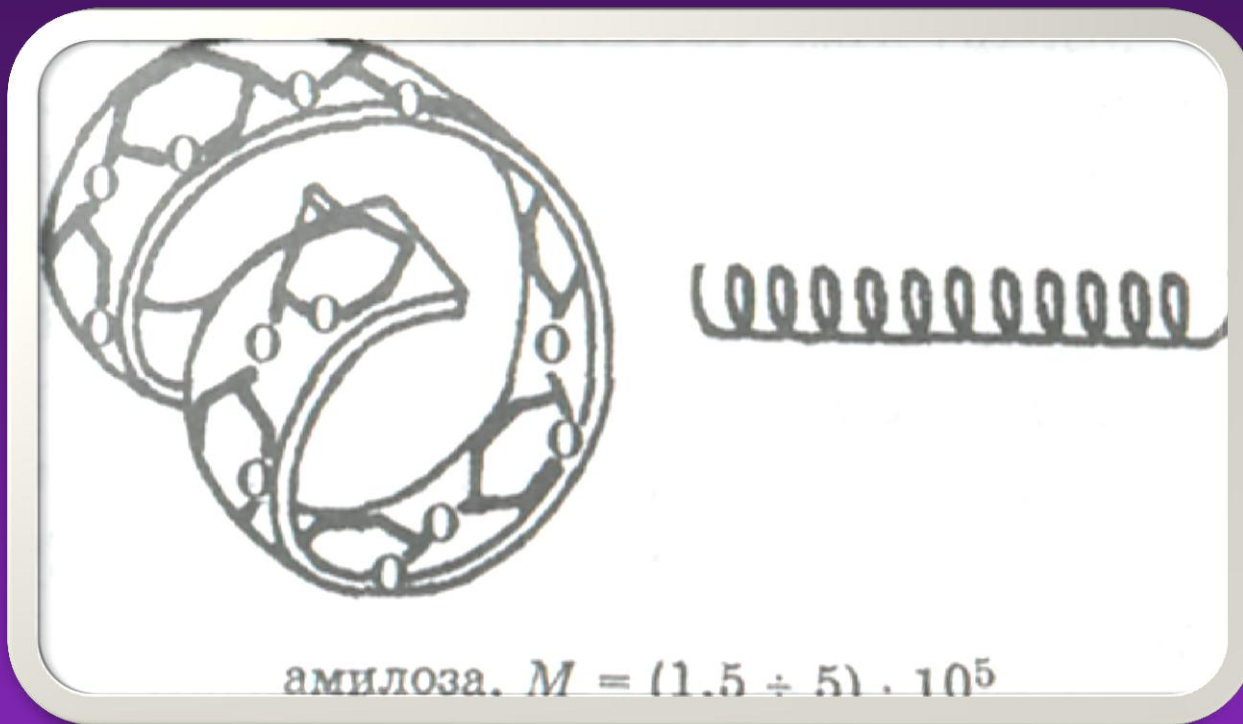
амилоза (внутренняя часть крахмального зерна) - 10-20%

амилопектин (оболочка крахмального зерна) - 80-90%

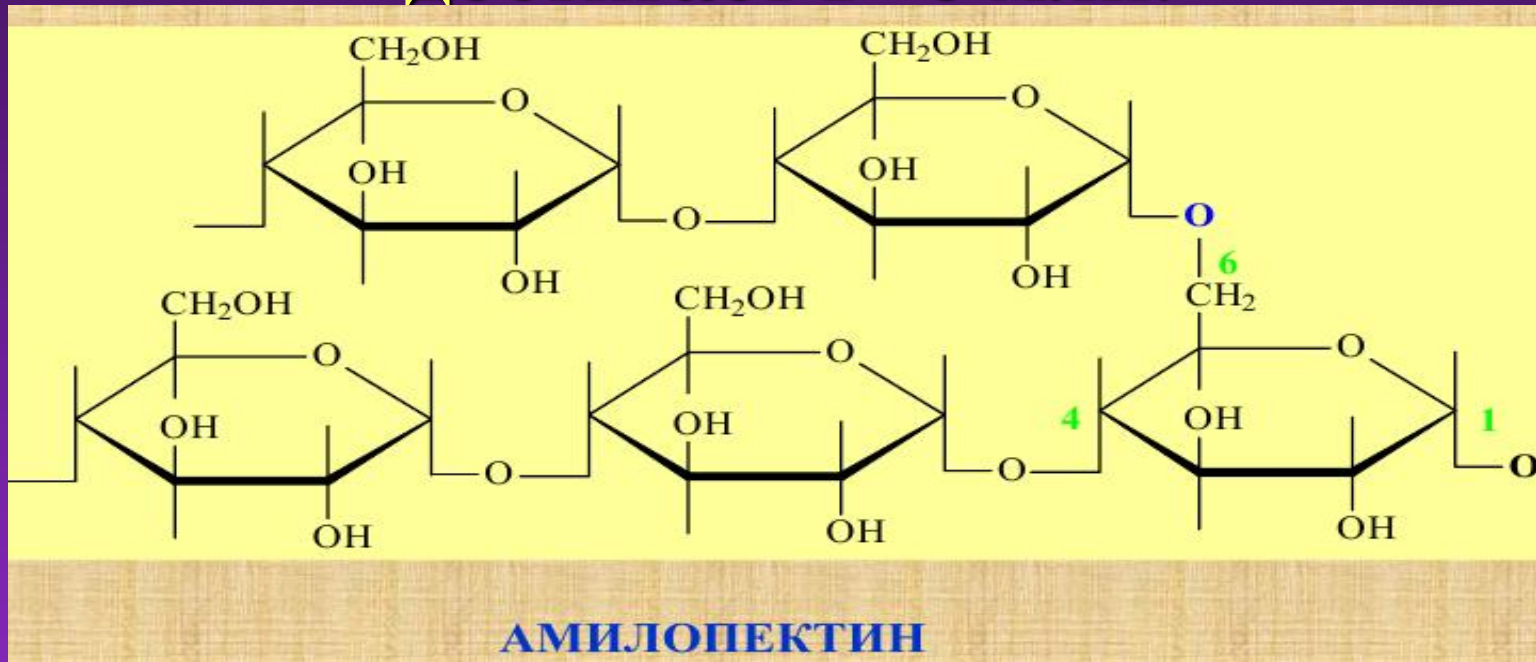
Цепь амилозы включает 200 - 1000 остатков α -глюкозы (средняя мол. масса 160 000) и имеет неразветвленное строение.



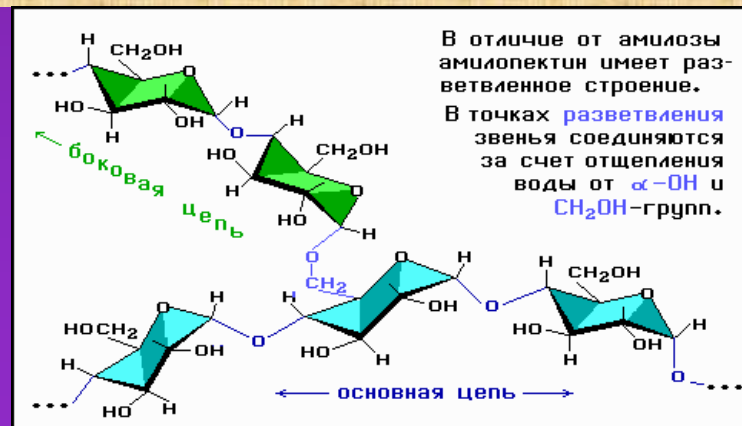
- При взаимодействии амилозы с иодом в водном растворе молекулы иода входят во внутренний канал спирали, образуя так называемое соединение включения. Это соединение имеет характерный синий цвет. Данная реакция используется в аналитических целях для обнаружения как крахмала, так и иода (иодкрахмальная проба).



Амилопектин состоит из разветвленных макромолекул, молекулярная масса которых достигает 1 - 6 млн.

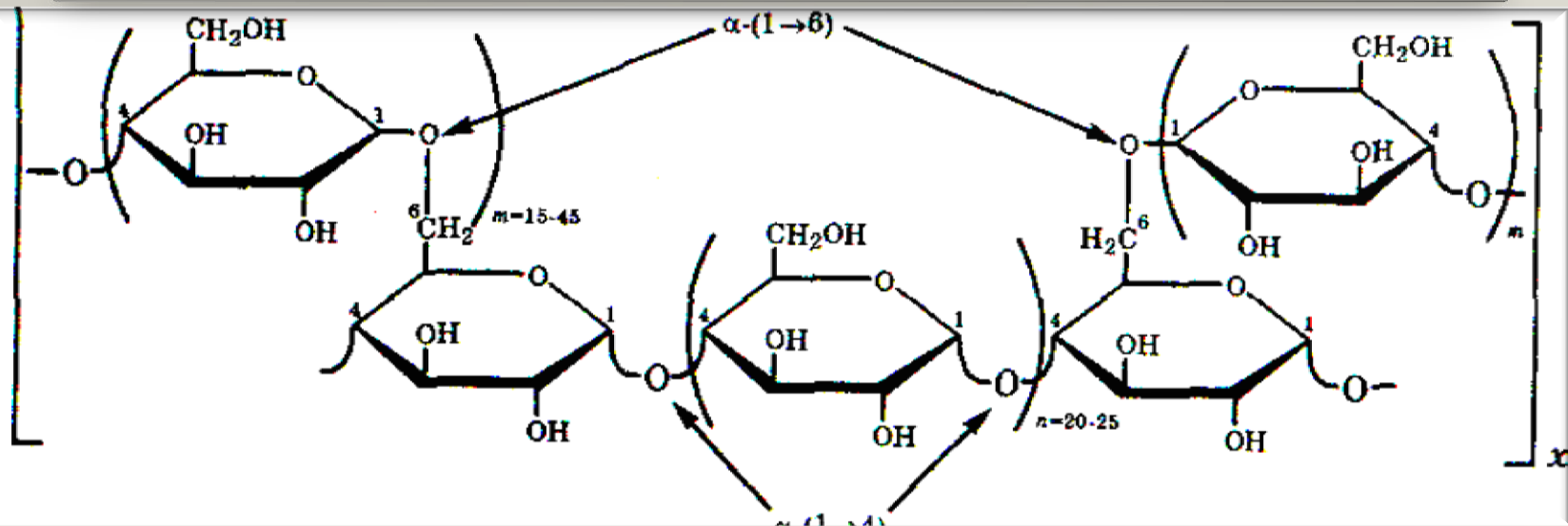


АМИЛОПЕКТИН

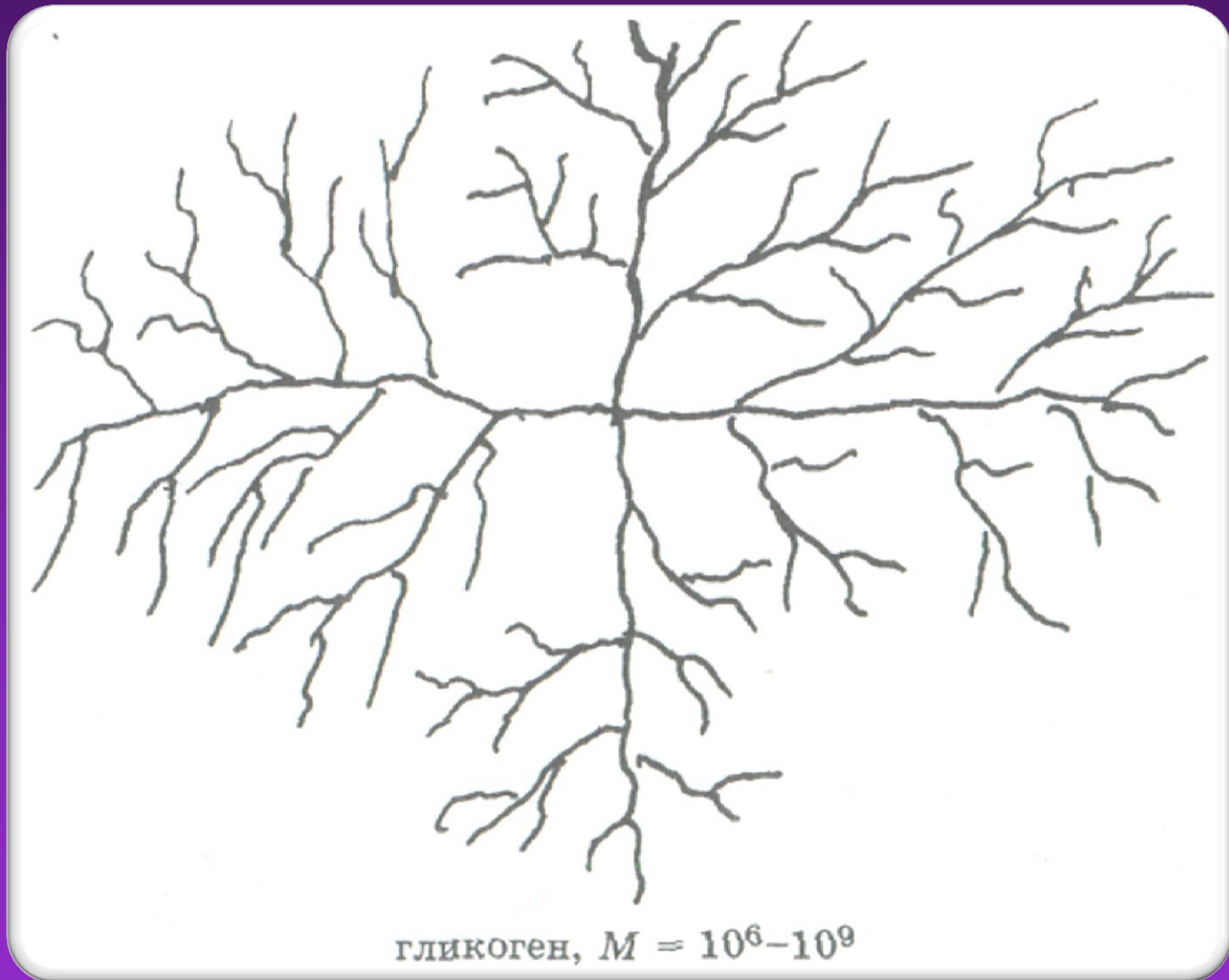




амилопектин, $M = 10^6 - 10^9$



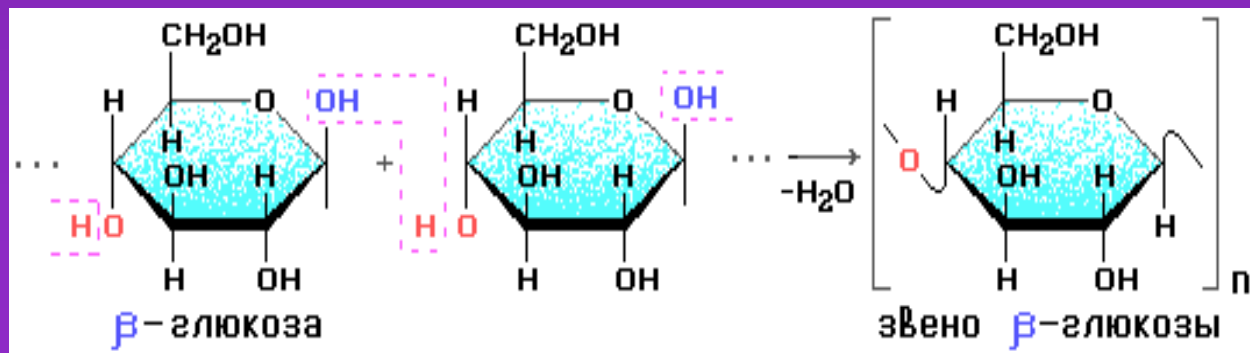
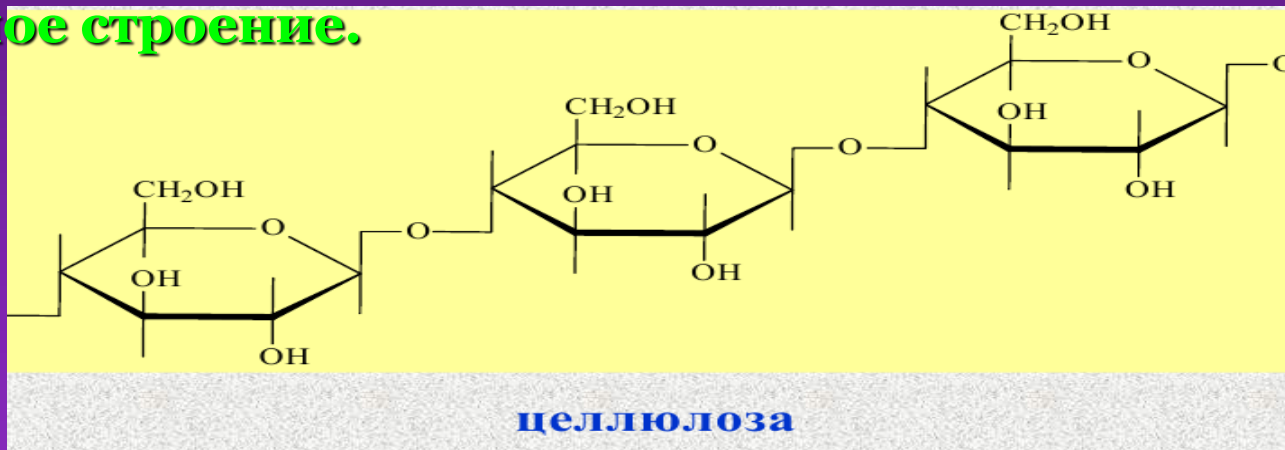
Подобно амилопектину построен гликоген (животный крахмал).



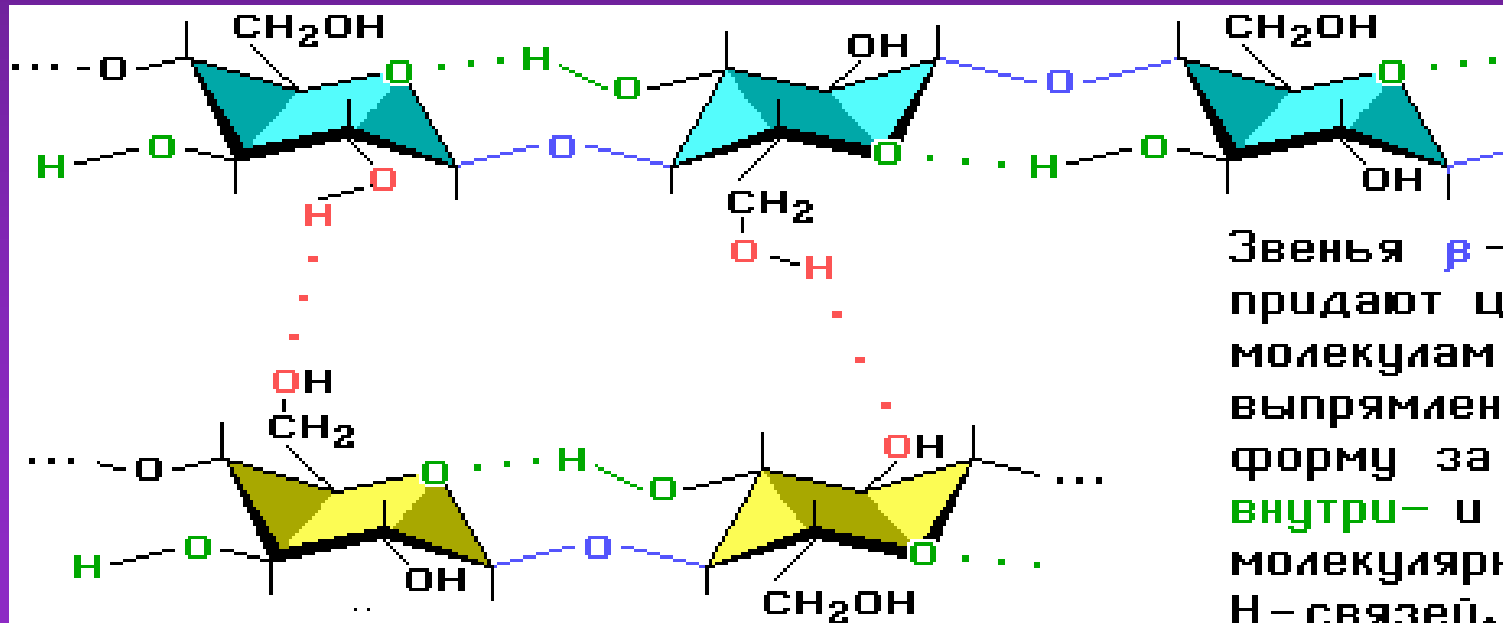
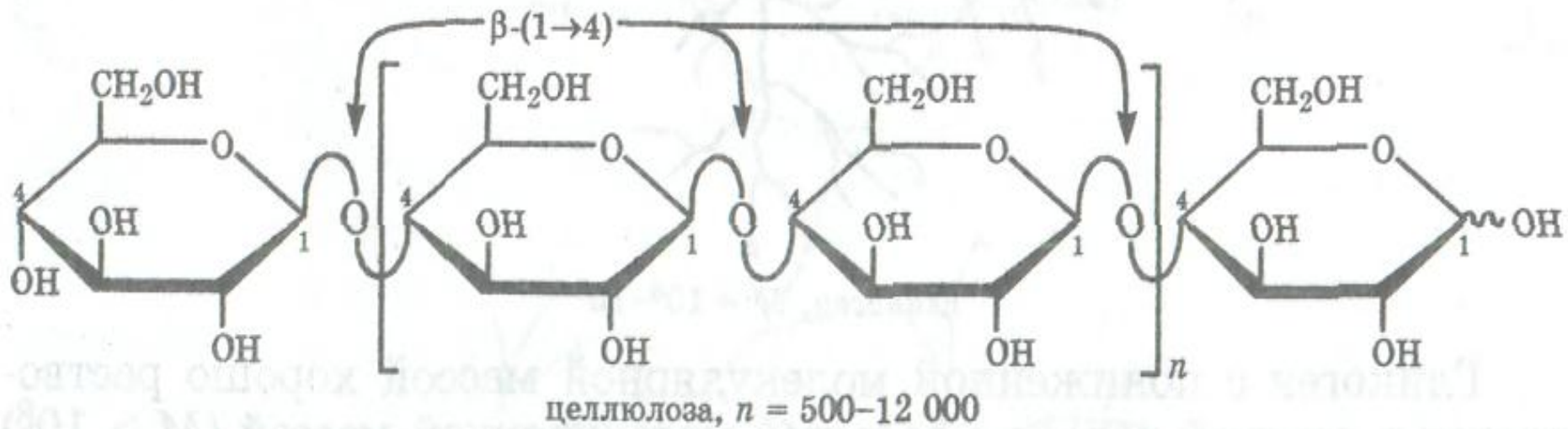
Целлюлоза ($C_6H_{10}O_5$)_n

Целлюлоза (клетчатка) - наиболее распространенный растительный полисахарид. Этот биополимер обладает большой механической прочностью и выполняет роль опорного материала растений, образуя стенку растительных клеток. Используется в производстве волокон и бумаги.

Цепи целлюлозы построены из остатков β -глюкозы и имеют линейное строение.



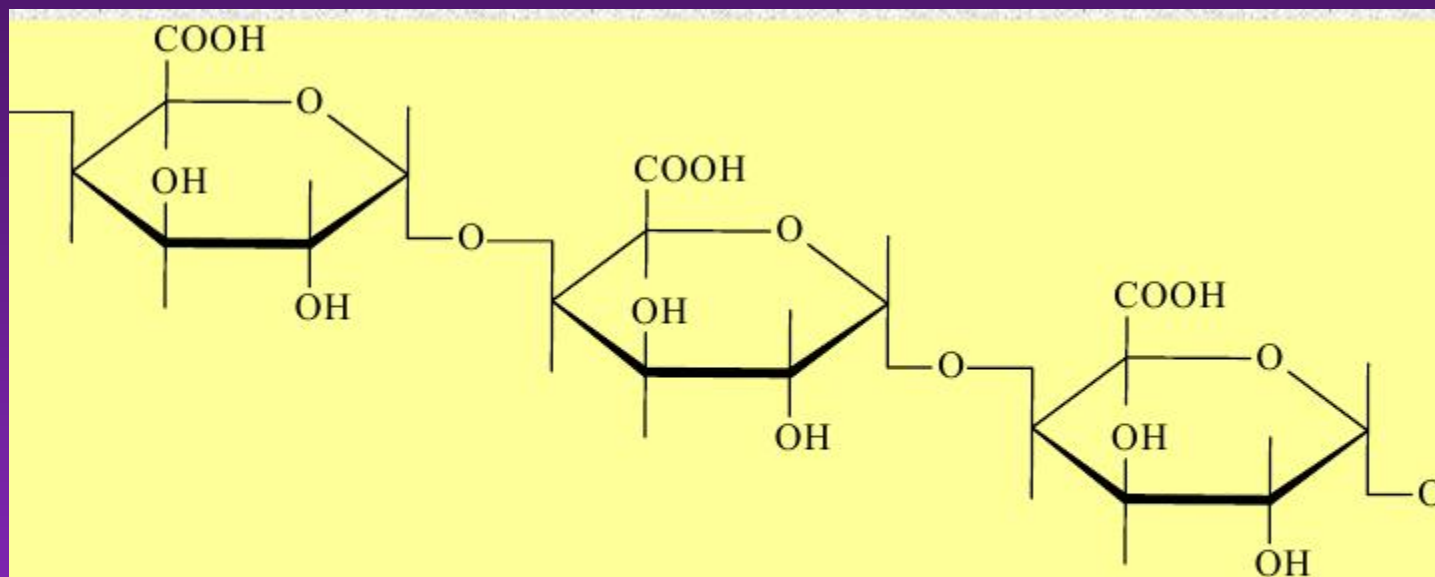
Молекулярная масса целлюлозы - от 400 000 до 2 млн.



Звенья β -глюкозы
придают цепным
молекулам
выпрямленную
форму за счет
внутри- и **меж-**
молекулярных
H-связей.

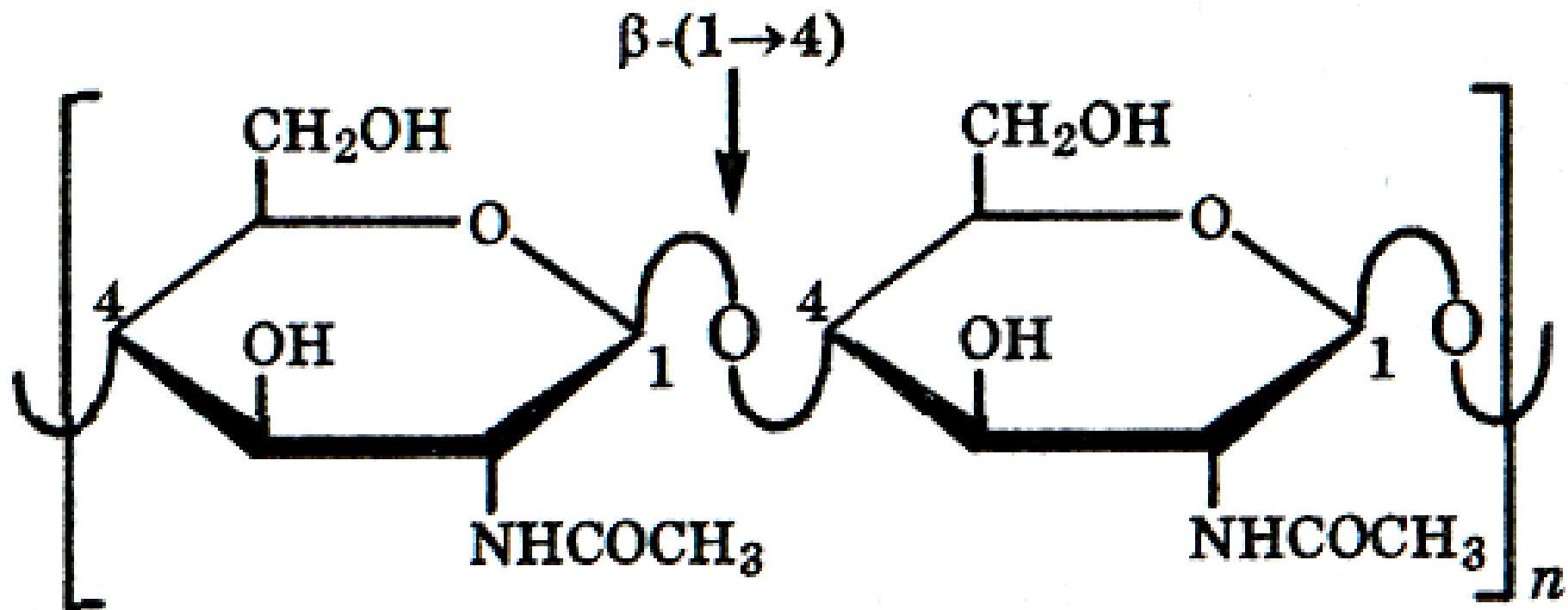
Поэтому целлюлоза имеет волокнистую структуру и нерастворима.

ПОЛИСАХАРИДЫ ПЕКТИНЫ



Полигалактуроносовая кислота

СТРОЕНИЕ ХИТИНА



Спасибо за внимание!