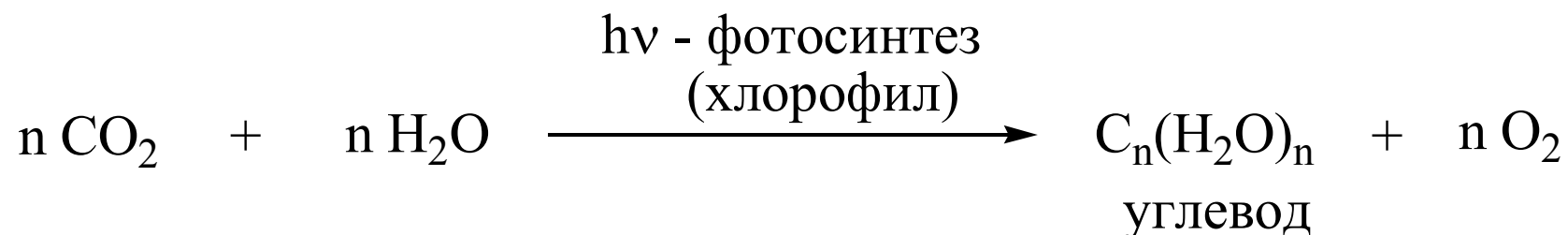


Углеводы

Углеводы (сахариды) $C_n(H_2O)_n$ – полигидроксиальдегиды и полигидроксикетоны, образующиеся в клетках растений в результате фотосинтеза.



Моносахариды – углеводы мономерного характера, которые в результате гидролиза нельзя превратить в более простые углеводы.

Полисахариды – углеводы, дающие при гидролизе несколько молекул моносахаридов.

Углеводы в природе

Глюкоза, фруктоза – моносахариды, содержащиеся в фруктах, разнообразных плодах растений, в мёде.

Сахароза – дисахарид, содержащийся в сахарном тростнике и сахарной свекле.

Крахмал – полисахарид, содержащийся в зернах злаковых растений (рис, пшеница до 80%), картофеле (до 60%).

Целлюлоза – полисахарид, образующий клеточные стенки растений; древесина – 60%, хлопок – 98%.

Классификация моносахаридов

1. По функциональным группам:

альдозы – моносахариды, имеющие альдегидную группу в своей структуре;

кетозы – моносахариды, имеющие кетонную группу в своей структуре.

2. По количеству атомов углерода:

C_3 – триозы,

C_4 – тетрозы,

C_5 – пентозы,

C_6 – гексозы

и т.д.

Асимметрический атом углерода

Асимметрический атом углерода – атом углерода, у которого четыре разных заместителя.

Наличие такого атома в структуре органического соединения приводит к явлению зеркальной изомерии (энантиомерии).

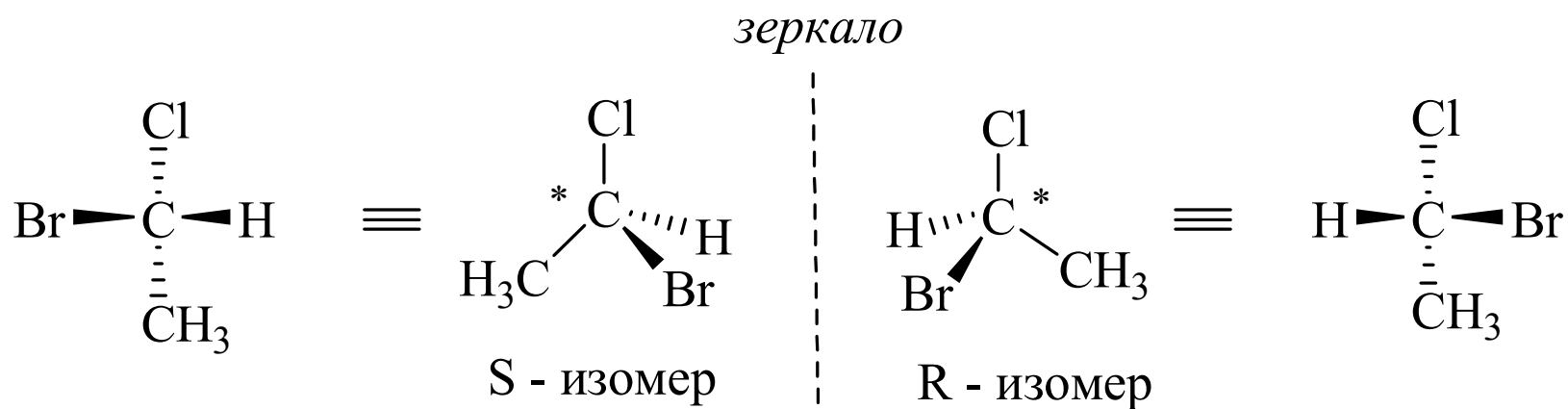
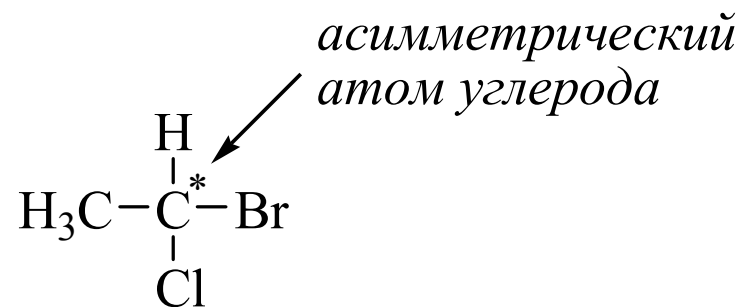
Энантиомеры – предмет и его зеркальное отображение, являющиеся изомерными несовместимыми в пространстве объектами.

Хиральность (от греческого «хейр» – рука) – свойство объекта быть несовместимым со своим зеркальным отображением.

Пример хиральности – правая и левая руки человека.

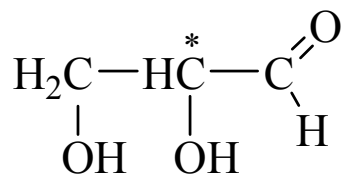
Асимметрический углеродный атом является хиральным центром в молекуле.

Энантиомеры – R- и S- изомеры



энантиомеры -
зеркальные изомеры

Строение глицеринового альдегида



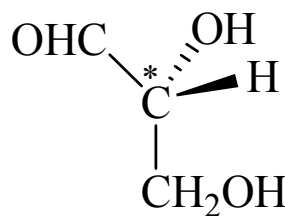
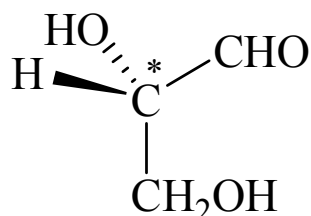
Глицериновый альдегид
(альдотреоза) –
2,3-дигидроксипропаналь.



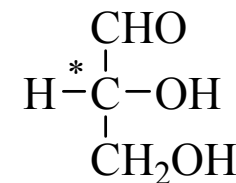
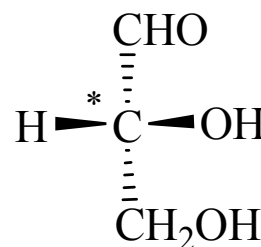
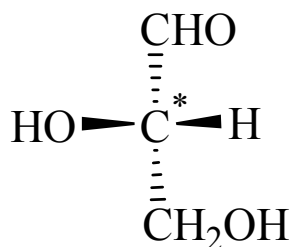
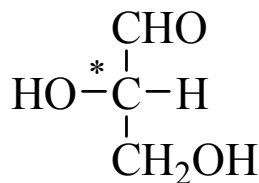
Эмиль Фишер
(1852-1919),
немецкий химик;
Нобелевский
лауреат (1902 г.)
за работы в
области химии
углеводов.

зеркало

L-глицериновый
альдегид



D-глицериновый
альдегид



Формула Фишера
(группа OH слева)

Формула Фишера
(группа OH справа)

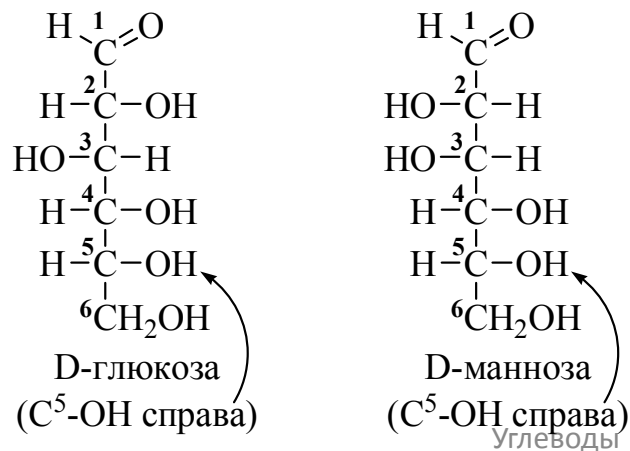
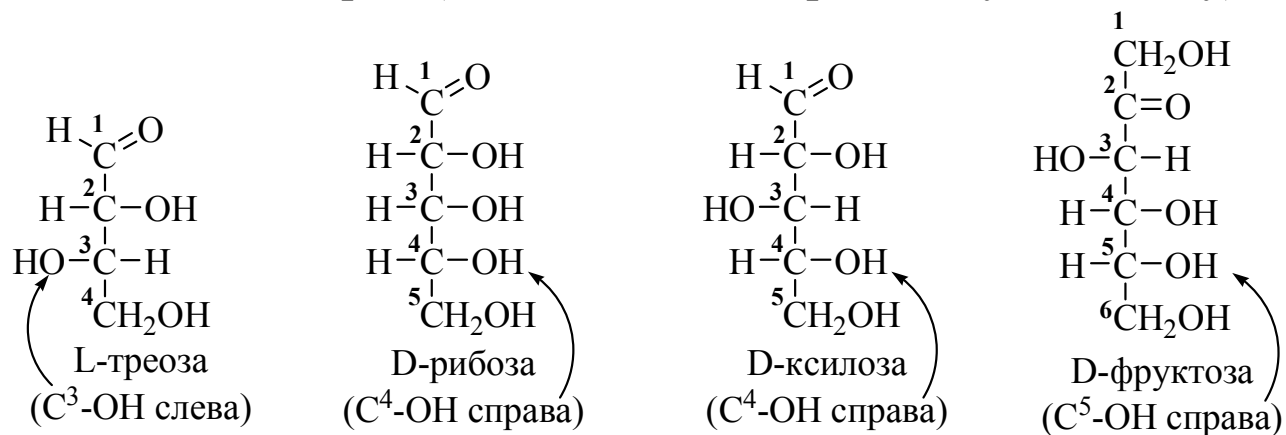
В формулах Фишера горизонтальные связи направлены к наблюдателю,
а вертикальные - от наблюдателя.

Моносахариды.

D- и L- ряды углеводов

Принадлежность углеводов к D- или L-ряду определяется конфигурацией при предпоследнем атоме углерода.

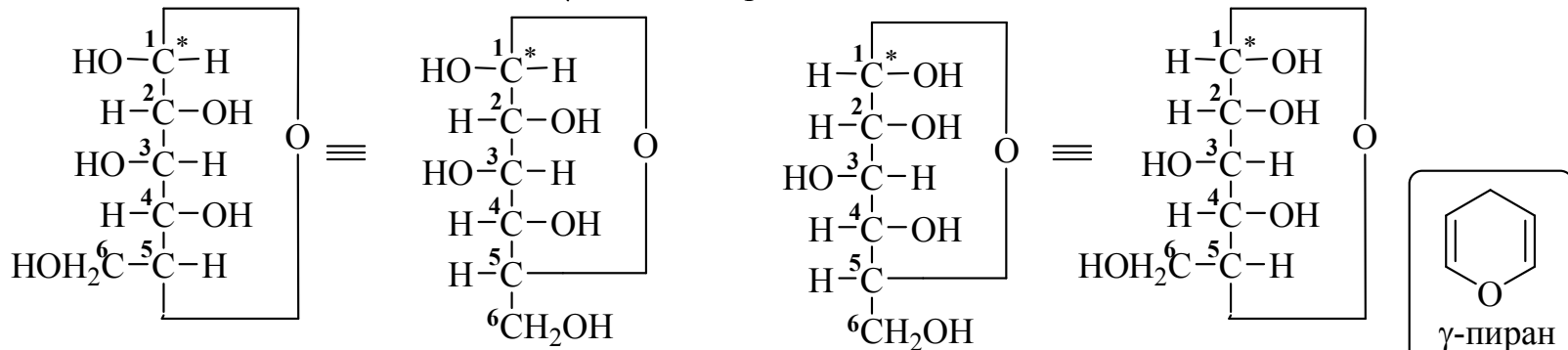
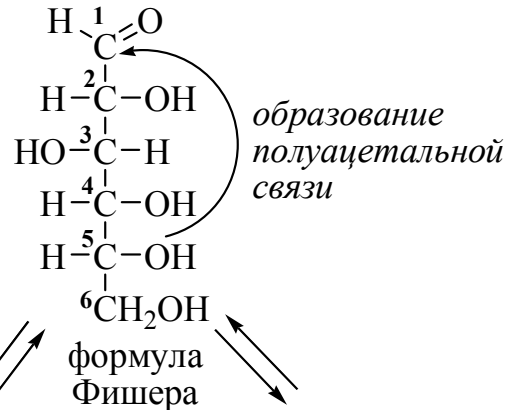
Если в формуле Фишера группа OH направлена направо, то это D-сахарид, а если налево – L-сахарид (аналогично глицериновому альдегиду).



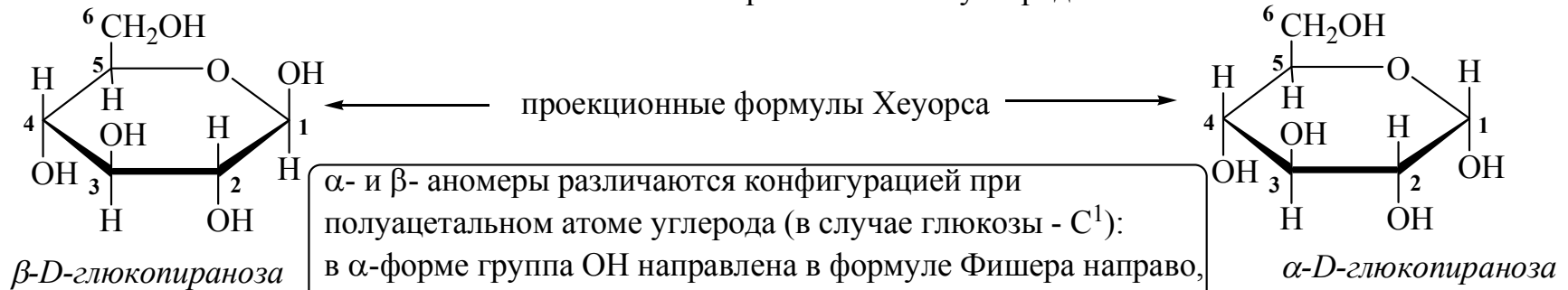
Глюкоза и манноза – *эпимеры* – углеводы, различающиеся конфигурацией только при одном атоме углерода, в данном случае при C².

Строение D-глюкозы

D-глюкоза (альдогексоза),
открытая (цепная) форма



закрытые (циклические) полуацетальные формы
C^{1*} - новый асимметрический атом углерода



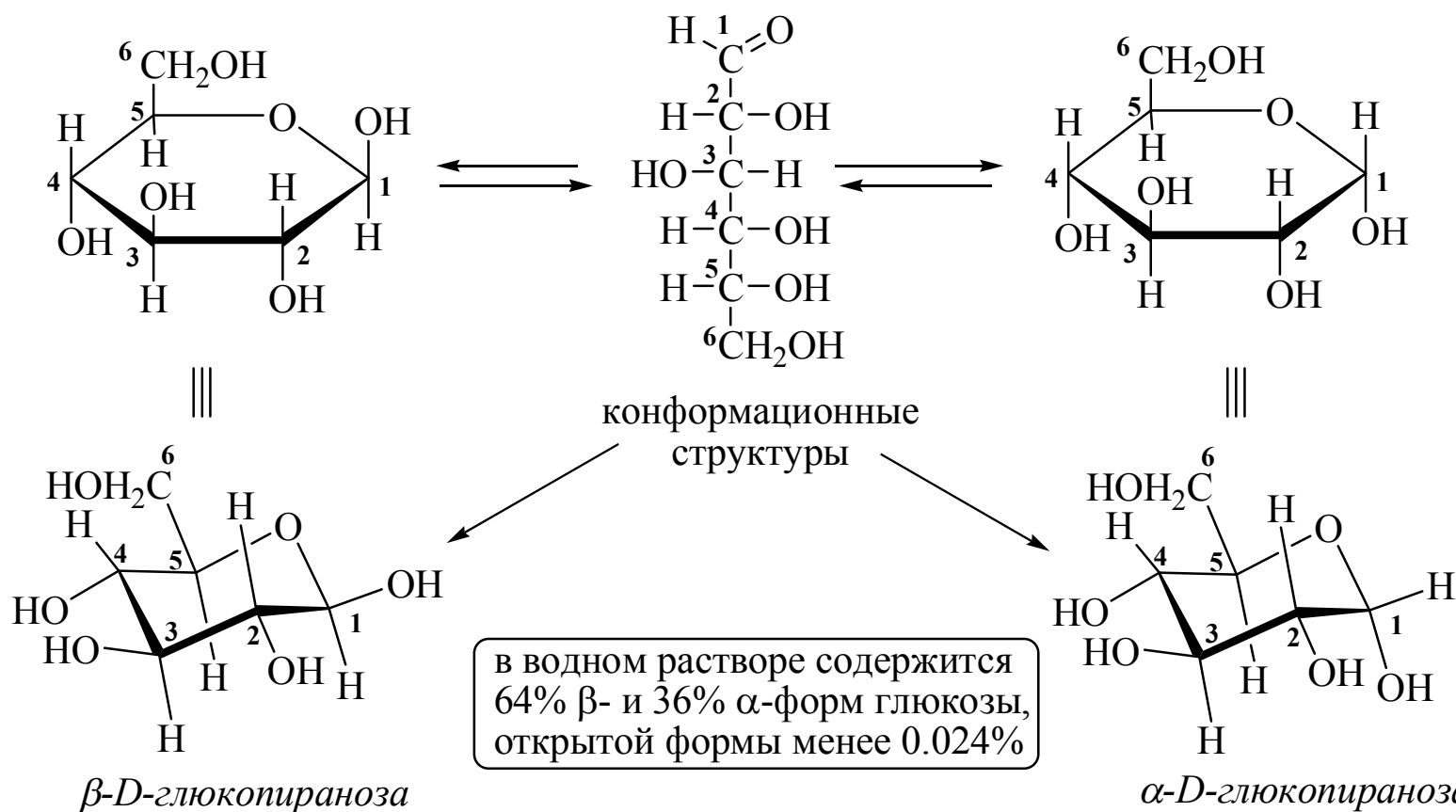
α- и β- аномеры различаются конфигурацией при полуацетальном атоме углерода (в случае глюкозы - C¹): в α-форме группа OH направлена в формуле Фишера направо, а в формуле Хеурса - вниз, в β - наоборот: налево или вверх

Мутаротация D-глюкозы

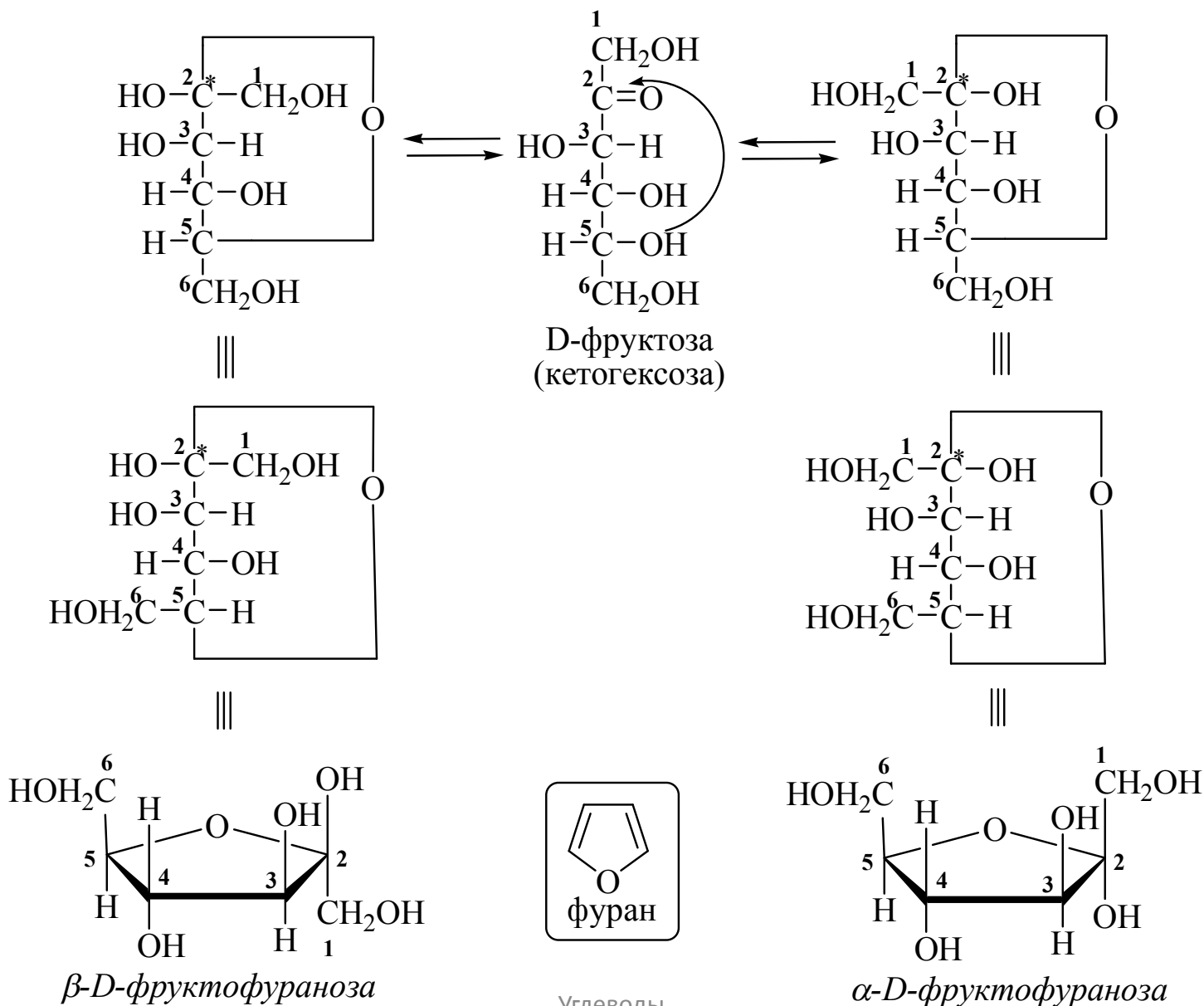
Мутаротация – изменение угла оптического вращения чистых α - или β - циклических аномеров глюкозы при растворении в результате их равновесного взаимопревращения через открытую форму.



Уолтер Хейорс (1883-1950), английский химик; Нобелевский лауреат (1937 г.) за работы в области химии углеводов.

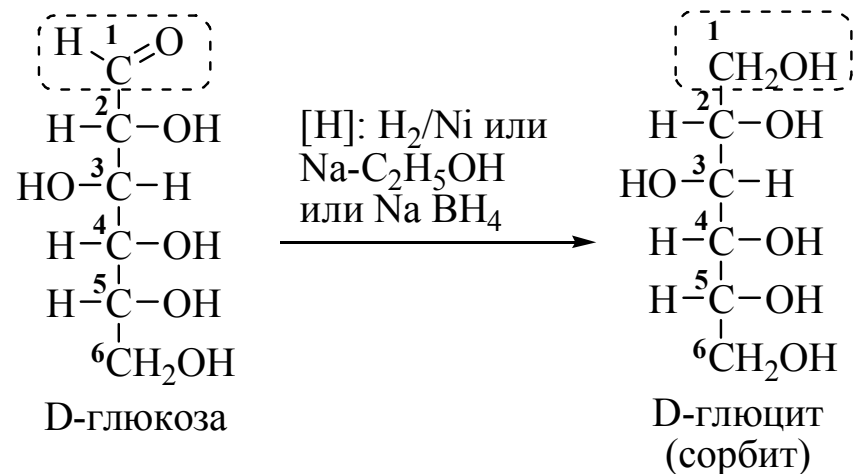


Строение D-фруктозы

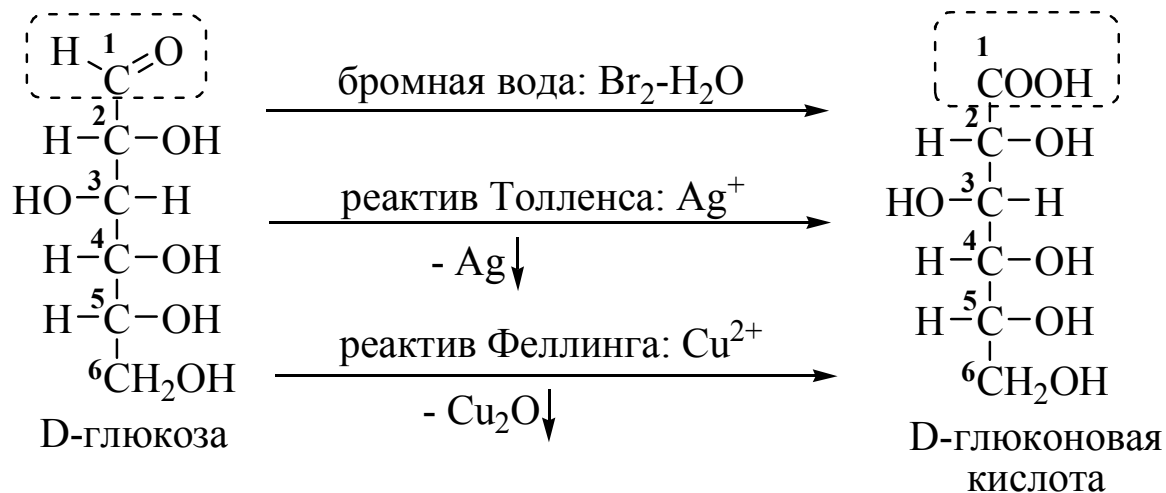


Химические свойства D-глюкозы

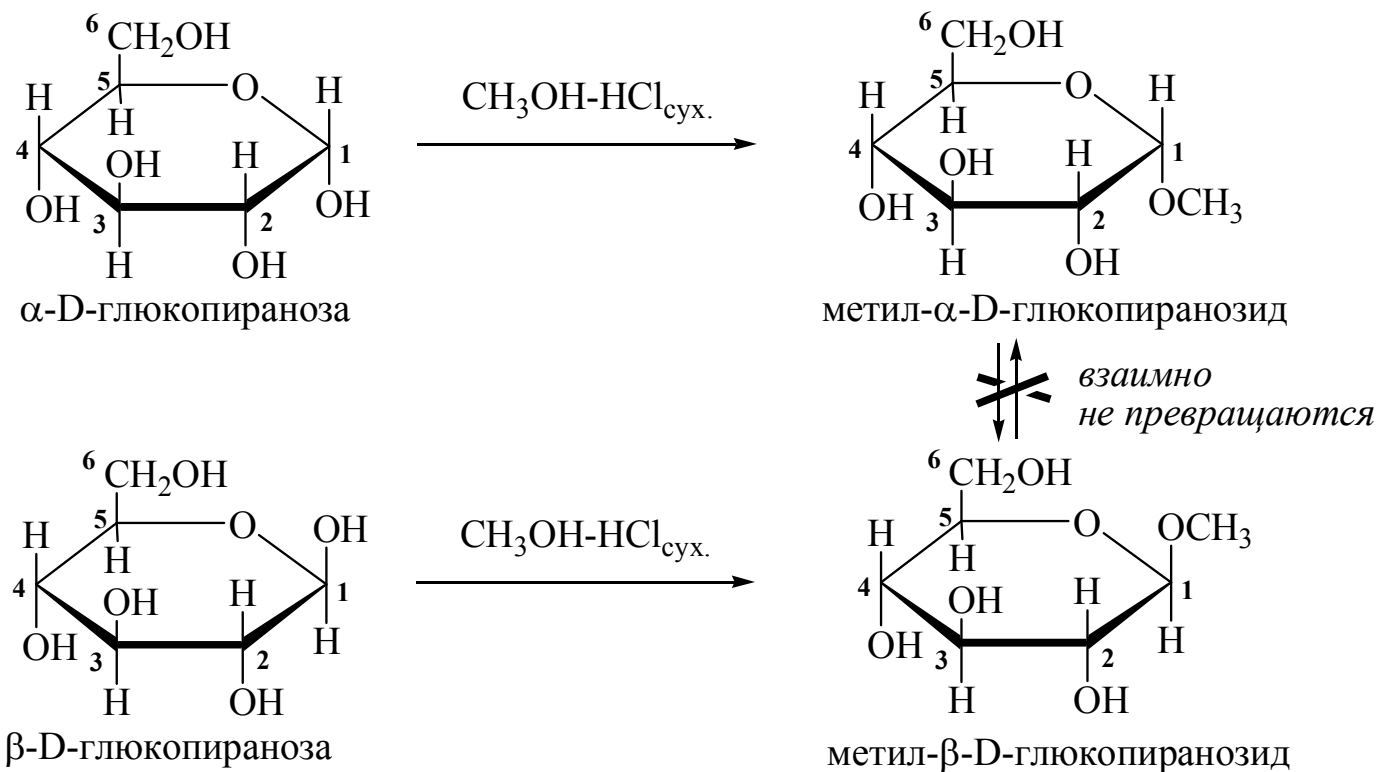
1. Восстановление альдегидной группы.



2. Окисление только альдегидной группы.



5. Получение гликозидов.

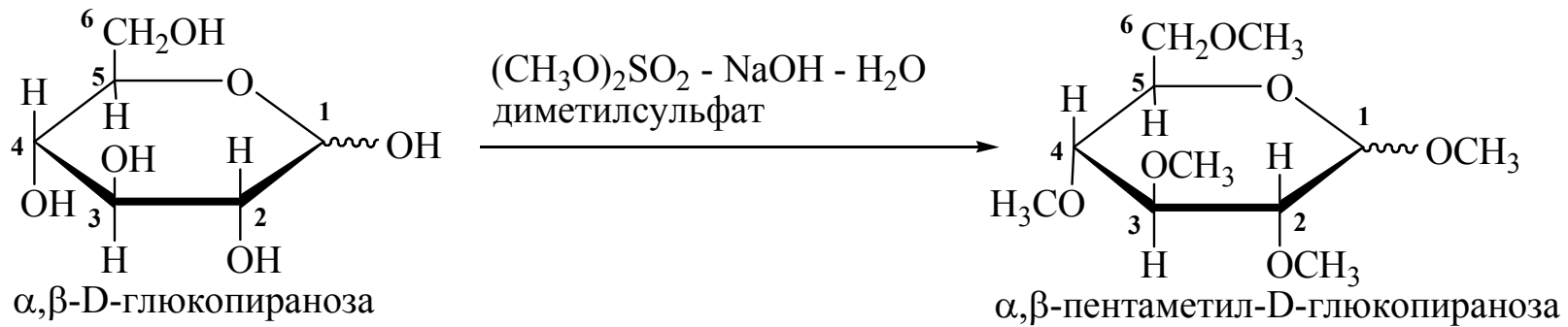


Циклические пиранозные формы являются полуацетальями, а гликозиды – ацетальями. Остаток спирта в структуре гликозида называется *агликон*.

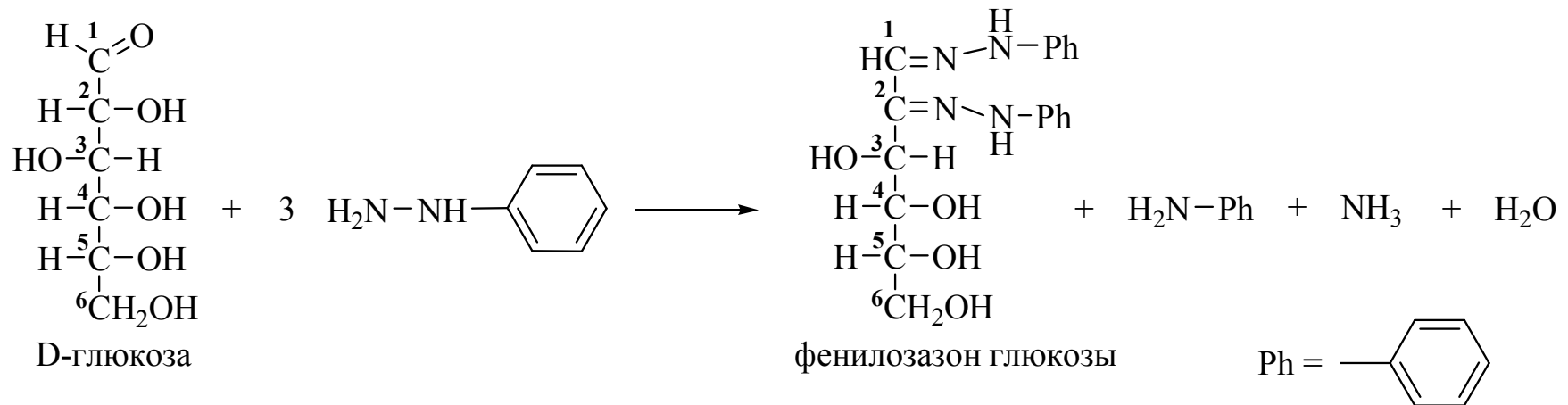
Гликозиды глюкозы называются *глюкозидами*.

Гликозиды стабильны в нейтральных и щелочных растворах, в кислых гидролизуются до углевода и спирта.

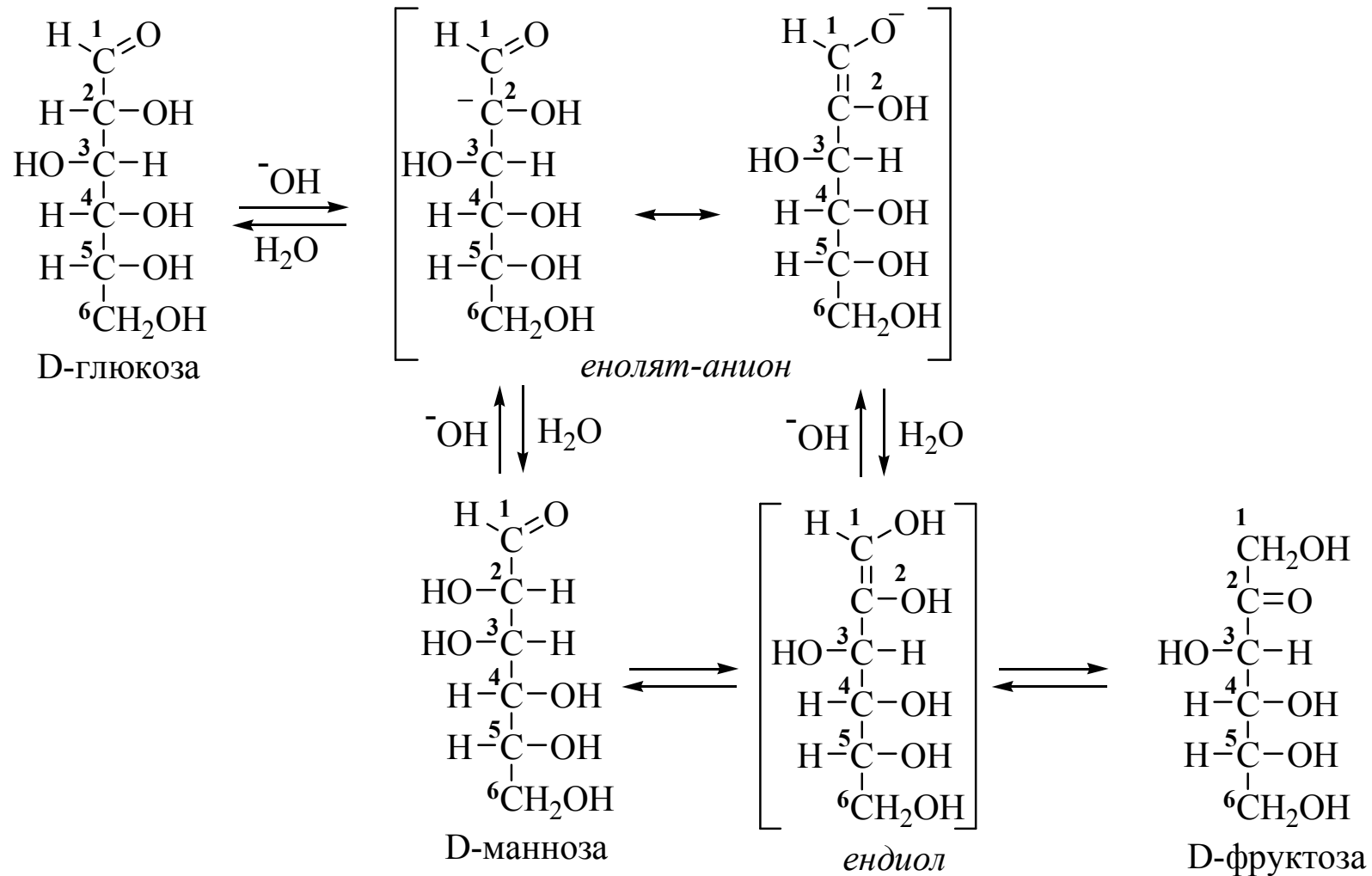
6. Полное метилирование глюкозы.



7. Реакция с фенилгидразином – получение фенилозаона.



8. Изомеризация в щелочной среде.

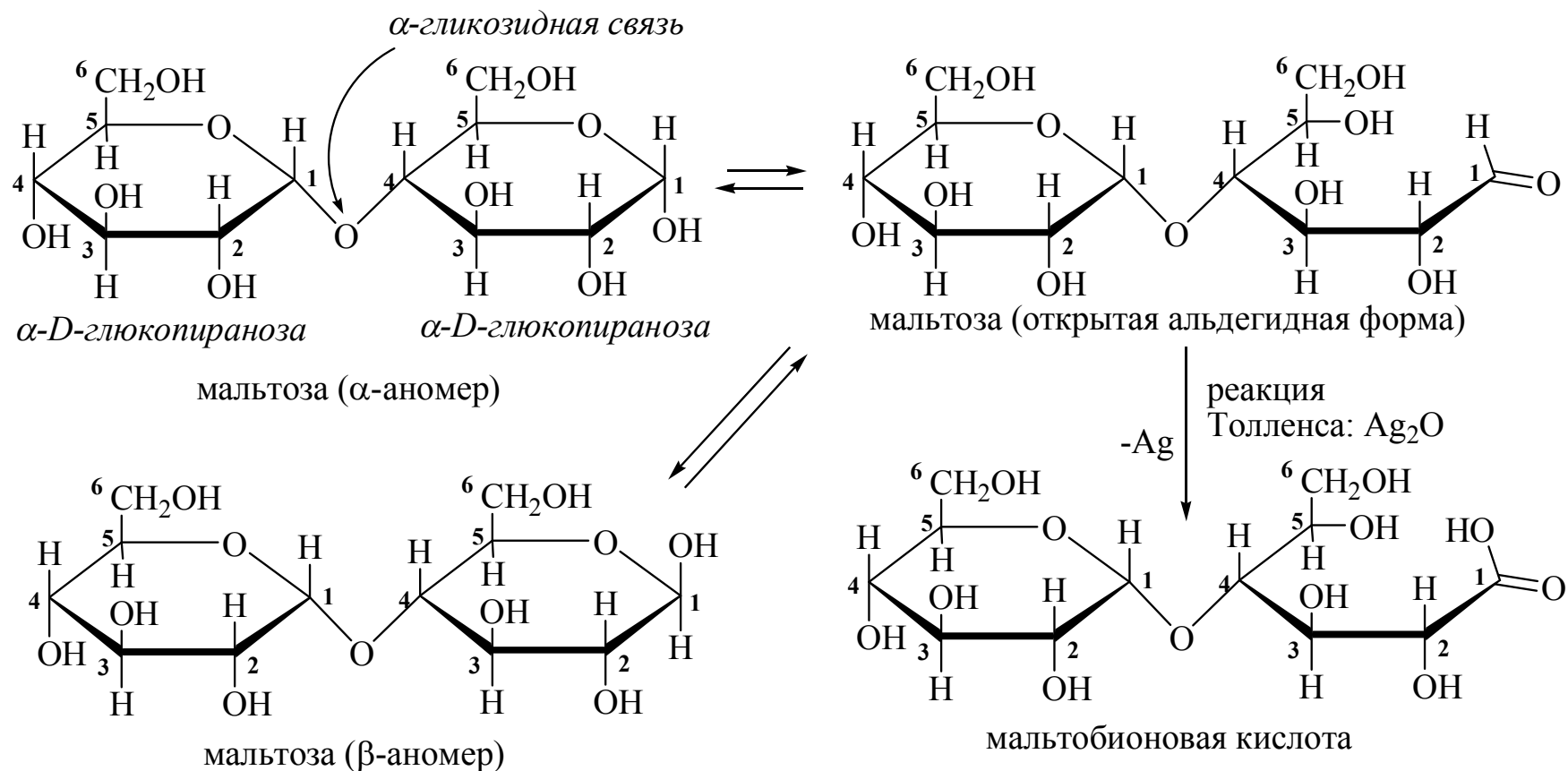


Дисахариды

Мальтоза [4-О-(α -D-глюкопиранозил)-D-глюкопираноза].

Получается при частичном или ферментативном (под действием амилазы) гидролизе крахмала.

Состоит из двух остатков D-глюкозы, соединенных α -гликозидной связью.

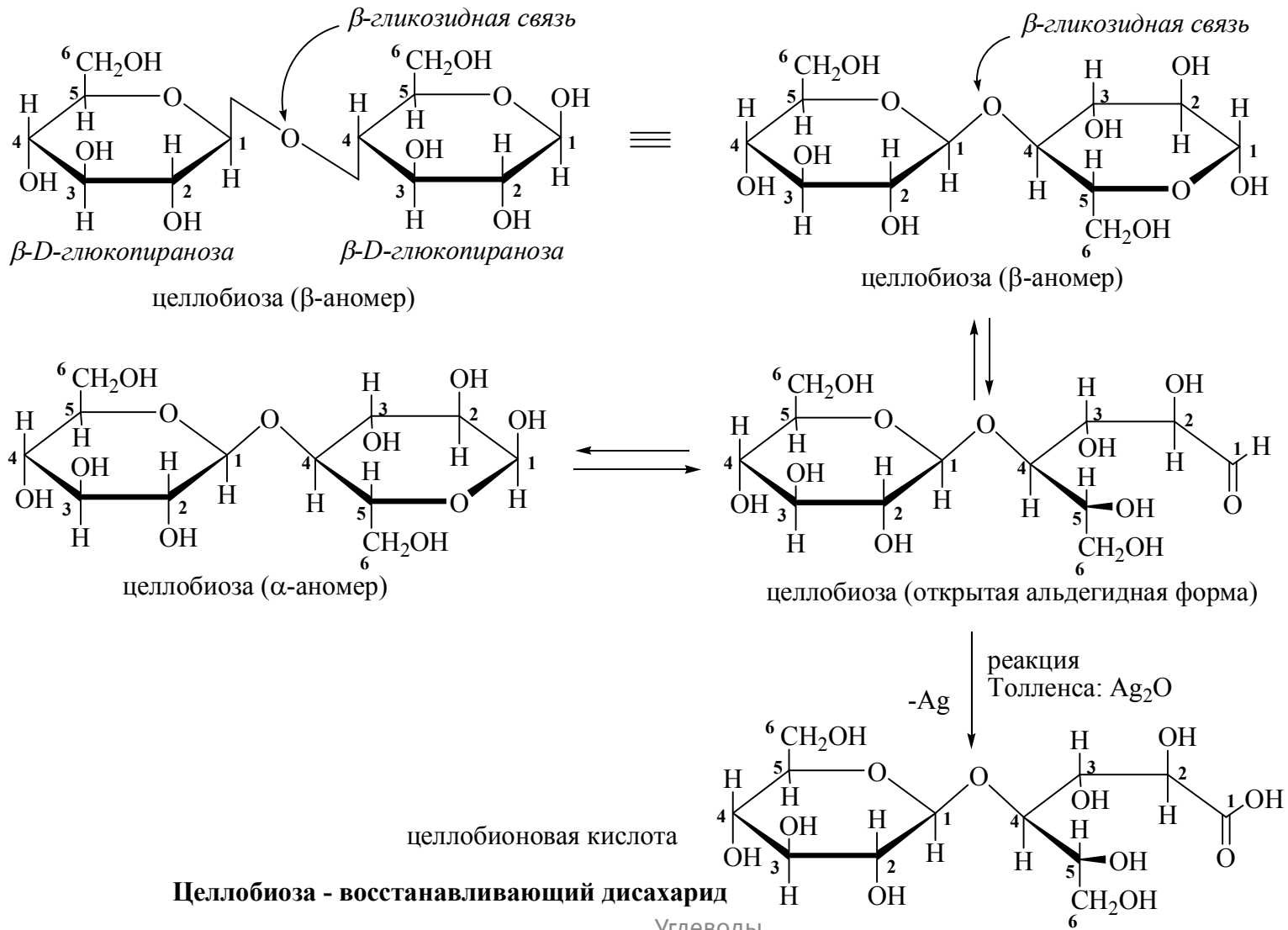


Мальтоза - восстанавливающий дисахарид

Целлобиоза [4-O-(β-D-глюкопиранозил)-D-глюкопираноза].

Получается при частичном или ферментативном гидролизе целлюлозы.

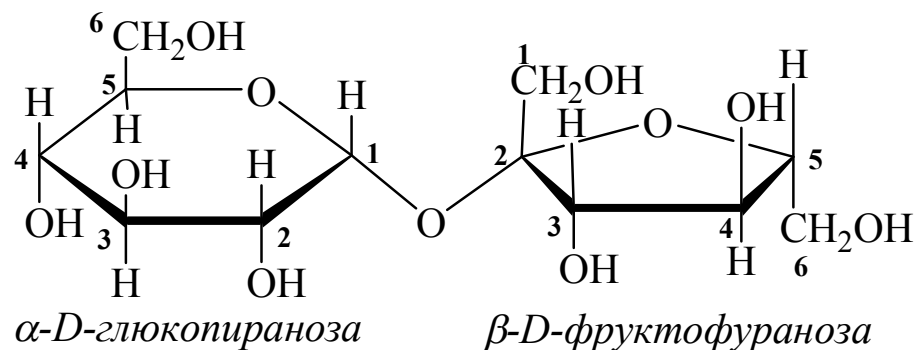
Состоит из двух остатков D-глюкозы, соединенных β-гликозидной связью.



Сахароза

[(α -D-глюкопиранозил)- β -D-фруктофуранозид или (β -D-фруктофуранозил)- α -D-глюкопиранозид].

Состоит из двух остатков α -D-глюкозы и β -D-фруктозы, соединенных по полуацетальным гидроксильным группам.



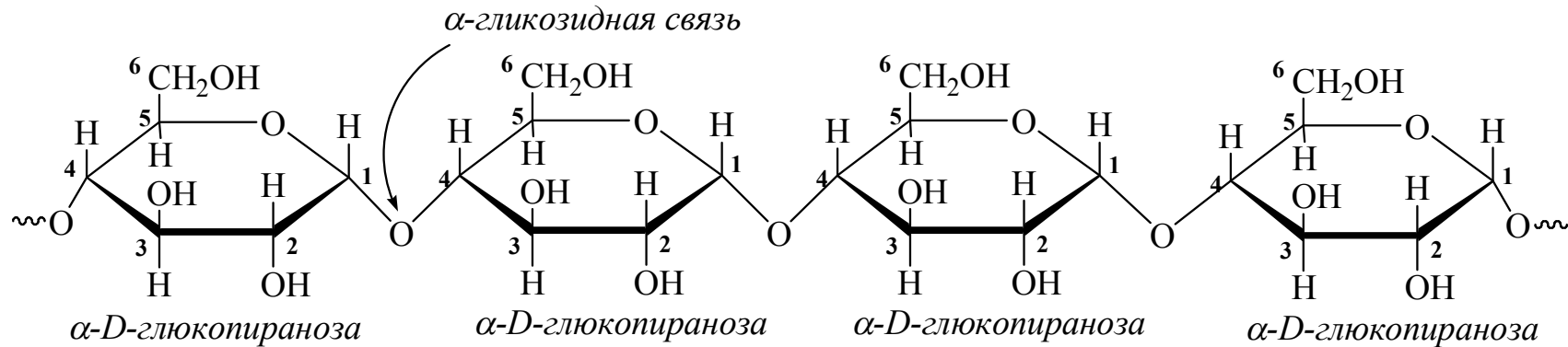
Сахароза не может существовать в открытой (цепной) форме, т.к. гидроксильные группы остатков глюкозы и фруктозы образуют гликозидо-гликозидную связь.

Сахароза – невосстанавливающий дисахарид.

Полисахариды

Крахмал – полисахарид, состоящий из молекул D-глюкоз, соединенных 1,4- α -гликозидными связями.

Массы крахмалоподобных полимеров – амилозы, амилопектина и гликогена составляют 400 тыс., 6 млн. и 100 млн. Да, соответственно



Целлюлоза – полисахарид, состоящий из молекул D-глюкозы, соединенных 1,4- β -гликозидными связями.

Масса от 0.3 до 1 млн. Да.

