

УГЛЕВОДЫ

Углеводами называют группу природных веществ, которые в соответствии с химической классификацией являются полигидроксиальдегидами или полигидроксикетонами, либо продуктами их поликонденсации.

Функции углеводов:

- **структурная (целлюлоза в растениях, хитин в грибах);**
- **энергетическая (крахмал в растениях, гликоген в животных организмах).**

Углеводы входят в состав жизненно важных веществ:

нуклеиновых кислот,

коферментов,

витаминов,

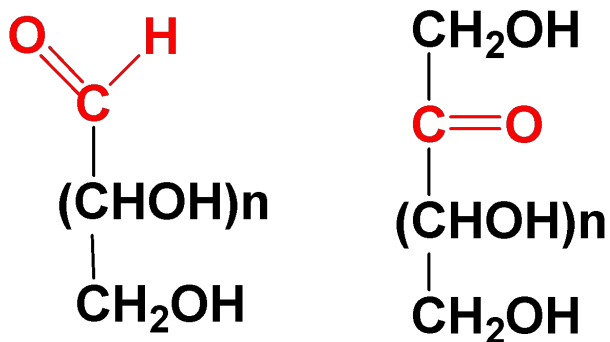
лекарственных средств.

- Углеводы составляют до 80% сухого вещества массы растений и 2% сухого вещества массы животных, на долю углеводов приходится около 0,5% массы человека.
- Животные организмы не способны синтезировать углеводы и получают их с различными пищевыми продуктами растительного происхождения.
- В растениях углеводы образуются в процессе реакции **фотосинтеза**, осуществляемого за счет солнечной энергии с участием зеленого пигмента растений хлорофилла:

$$6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow[2867 \text{ кДж/моль}]{h\nu} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2\uparrow$$

C₆H₁₂O₆ + 6O₂↑
 моносахарид
 (глюкоза)
- В результате накапливается огромное количество гомополисахаридов **целлюлозы и крахмала**.

- В общем виде **полигидроксиальдегиды** и **полигидроксикетоны** можно представить следующим образом:



Название «углеводы» эти соединения получили потому, что первые из известных представителей имели состав



Например:

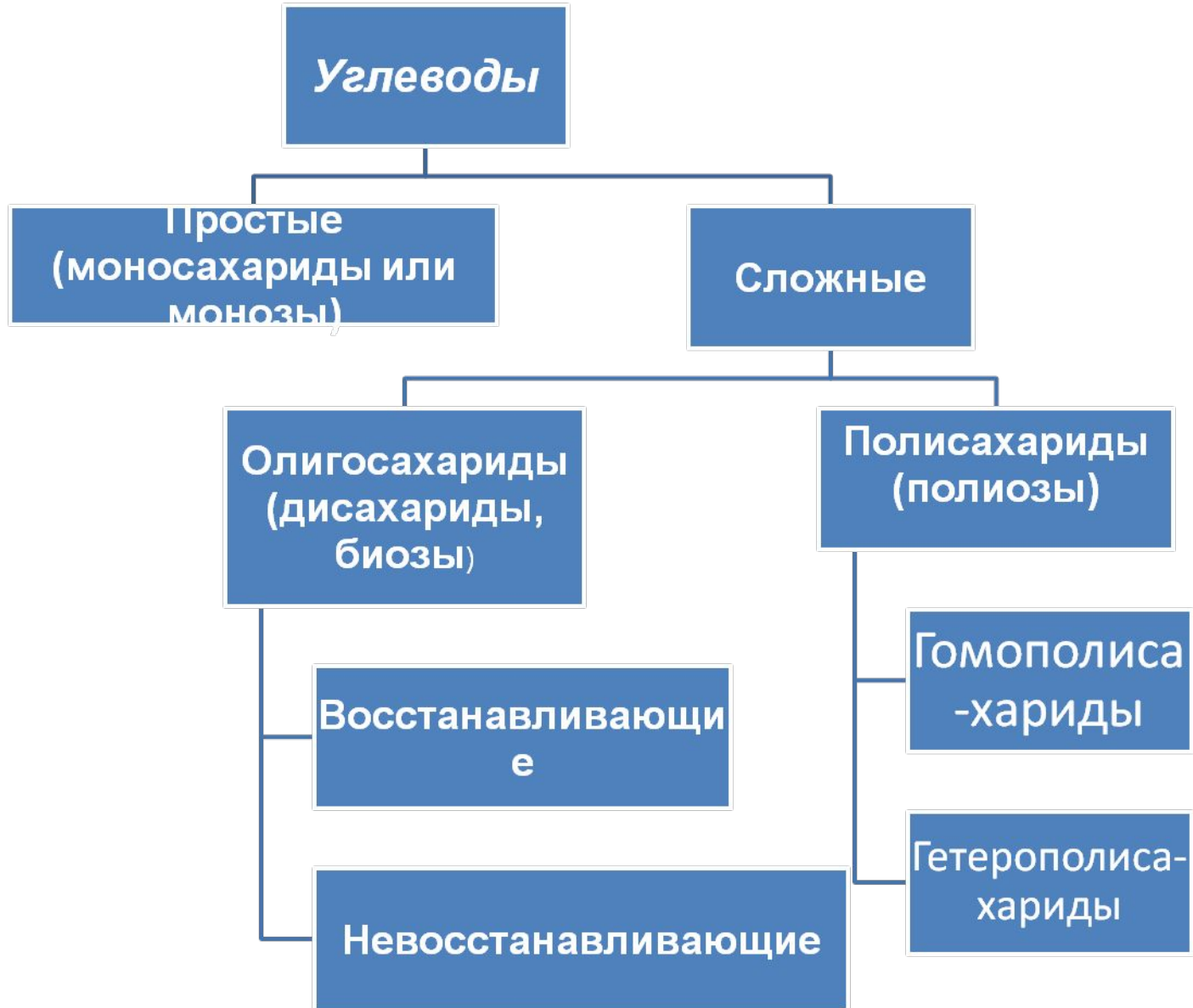
глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 6\text{C} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

сахароза $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} = 12\text{C} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$,

крахмал $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n = (6\text{C} \cdot 5\text{H}_2\text{O})_n$.

Углеводы имеют и другие название – «сахара» или «сахариды»

Классификация

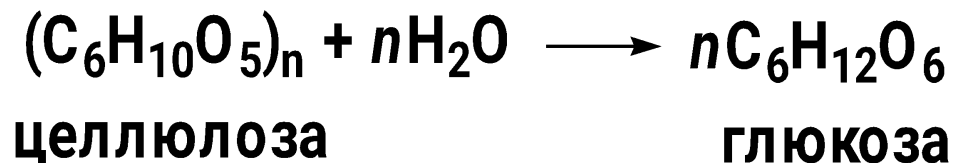
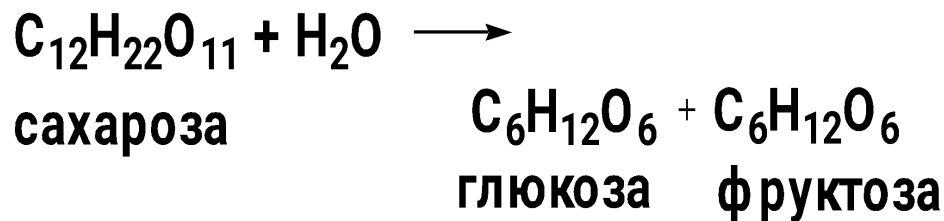


Простые углеводы (моносахариды или МОНОЗЫ, ГЛИКОЗЫ) -

- - полигидроксиальдегиды или полигидроксикетоны, **которые не гидролизуются** до более простых углеводов

Сложные (олигосахариды и полисахариды или полиозы) -

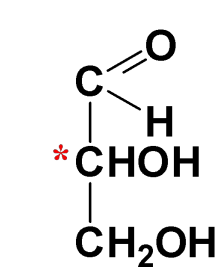
- являются продуктами **поликонденсации** моноз и **способны гидролизоваться** до более простых углеводов (моноз):



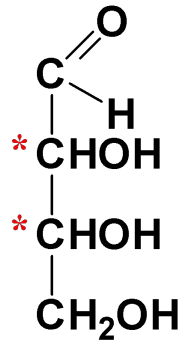
Моносахариды (монозы, гликозы или МС)

- В зависимости от количества атомов углерода в молекуле делят на

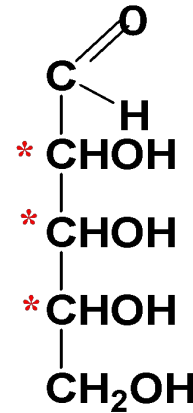
- триозы,
- тетрозы,
- пентозы,
- гексозы,
- гептозы и т.д.



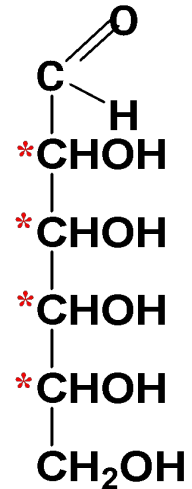
триоза



тетроза



пентоза

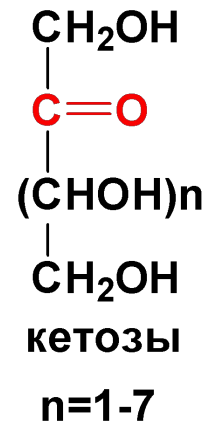
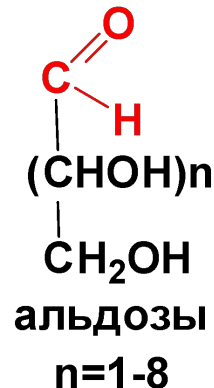


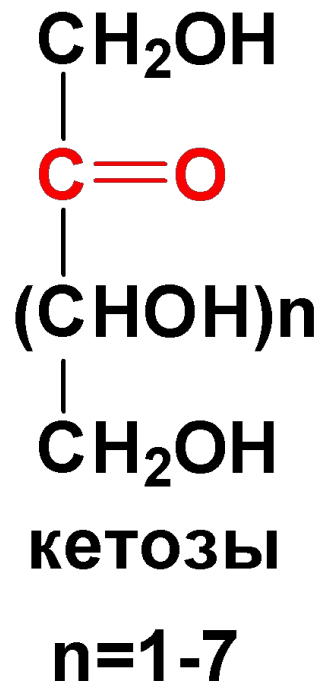
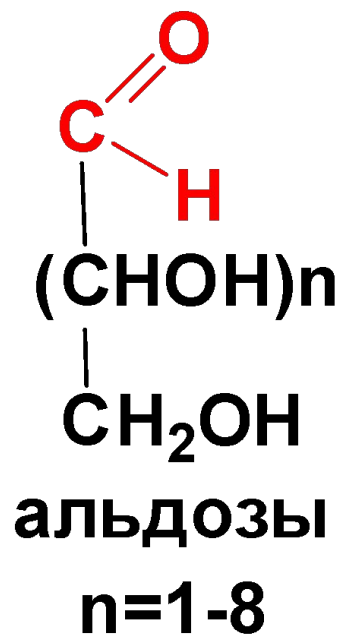
гексоза

Моносахариды,

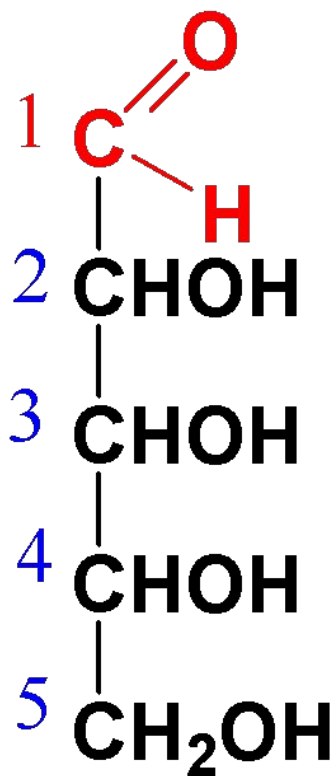
содержащие альдегидную группу называются альдозами,

а кетонную группу – кетозами.

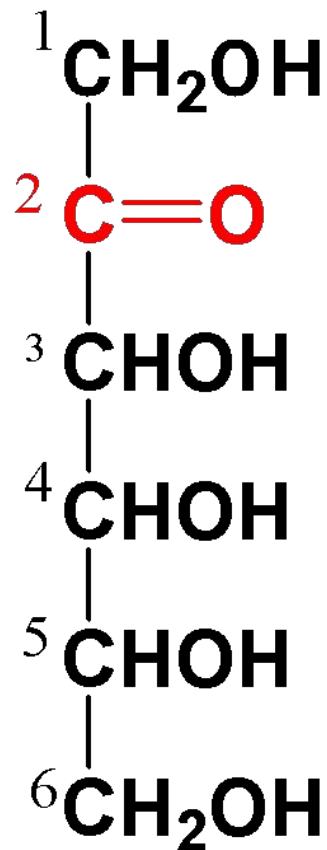




- При объединении этих названия образуются такие названия как альдопентоза, кетогексоза и т. п.



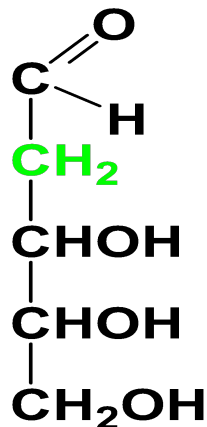
альдопентоза



кетогексоза

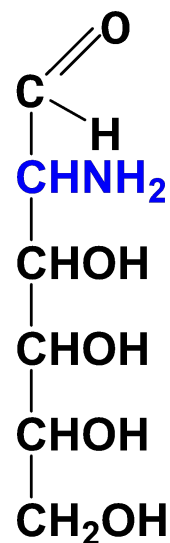
- По химической природе моносахариды делят на:
- **A) Нейтральные сахара**, содержащие только карбонильную (альдегидную или кетонную) группу и гидроксильные группы –
- альдегидо- или кетонспирты.
- Они в большинстве своем имеют состав, соответствующий общей формуле $C_n H_{2n} O_n$, т. е. число атомов С равно числу атомов О
- В природе известны и такие нейтральные моносахариды, у которых число атомов О меньше, чем число атомов С (напр. $C_n H_{2n} O_{n-1}$ – одна из НО-групп

замещена на атом водорода). Такие сахара называют дезоксисахарами:

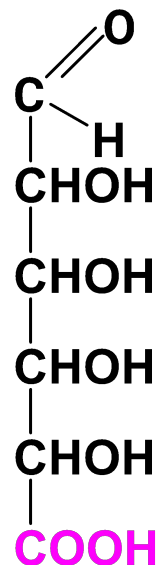


• **Б) Аминосакхара** (точнее дезоксиаминосакхара), содержащие вместо НО-группы аминогруппу, которая придает этим соединениям

основные свойства:



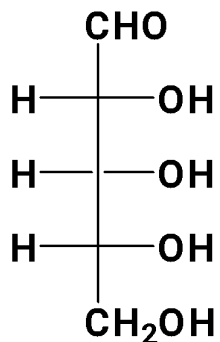
В) Кислые сахара, содержащие кроме карбонильной и гидроксильных групп карбоксильную группу, напр., уроновые кислоты:



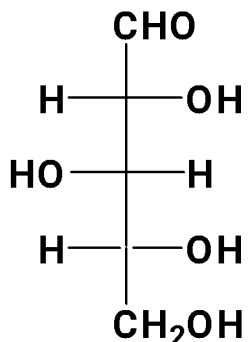
- **Наиболее распространены в природе нейтральные простые сахара – моносахариды.**
- **Моносахариды, которые содержат 7 и более С-атомов называют высшими сахарами.**

Номенклатура

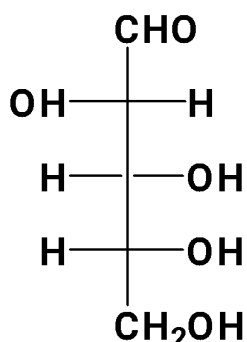
- Как следует из структурных формул моносахаридов, они содержат **асимметрические** атомы углерода и потому существуют в виде нескольких оптических (стерео) изомеров.
- **Каждый** стереоизомер имеет **свое название**.
- Все названия моносахаридов образуются в соответствии с их классификацией и имеют суффикс «**оза**».
- Отдельные представители имеют тривиальные названия. Наиболее распространены
- альдопентозы: рибоза, ксилоза, арабиноза -



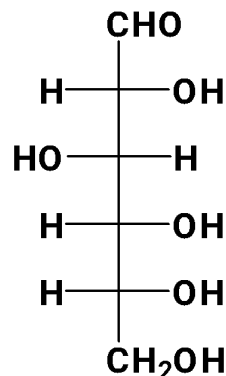
рибоза



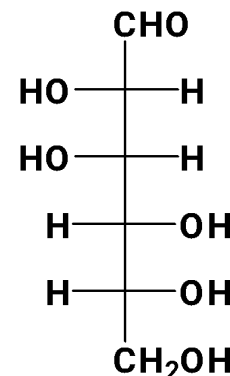
ксилоза



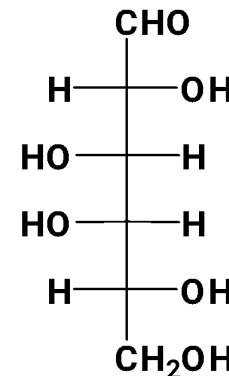
арабиноза



глюкоза



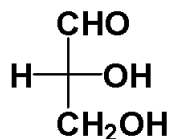
манноза



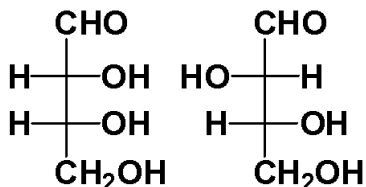
галактоза

- альдогексозы: глюкоза, манноза,
- галактоза -

Генетический ряд альдоз

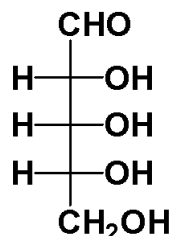


D-глицериновый альдегид

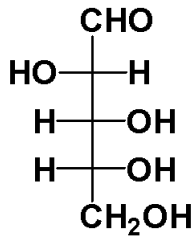


D-эритроза

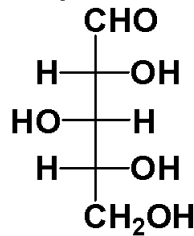
D-треоза



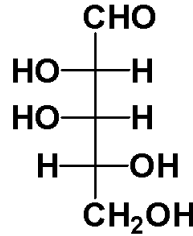
D-рибоза



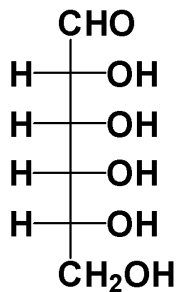
D-арабиноза



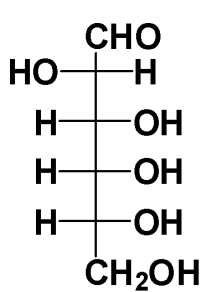
D-ксилоза



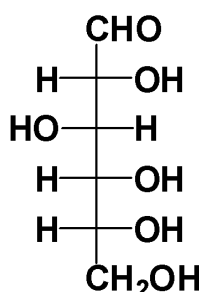
D-ликсоза



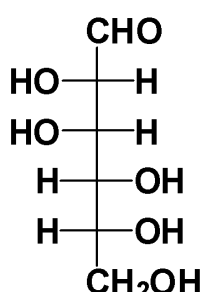
D-аллоза



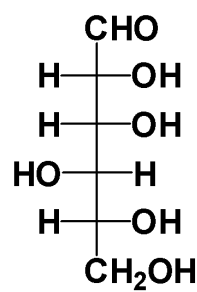
D-альтроза



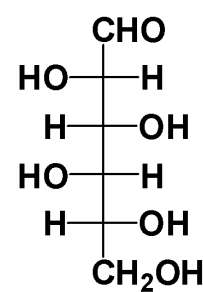
D-глюкоза



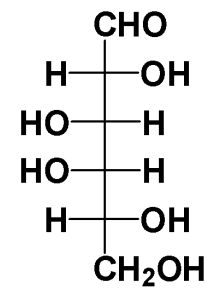
D-манноза



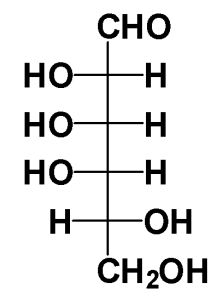
D-гулоза



D-идоза



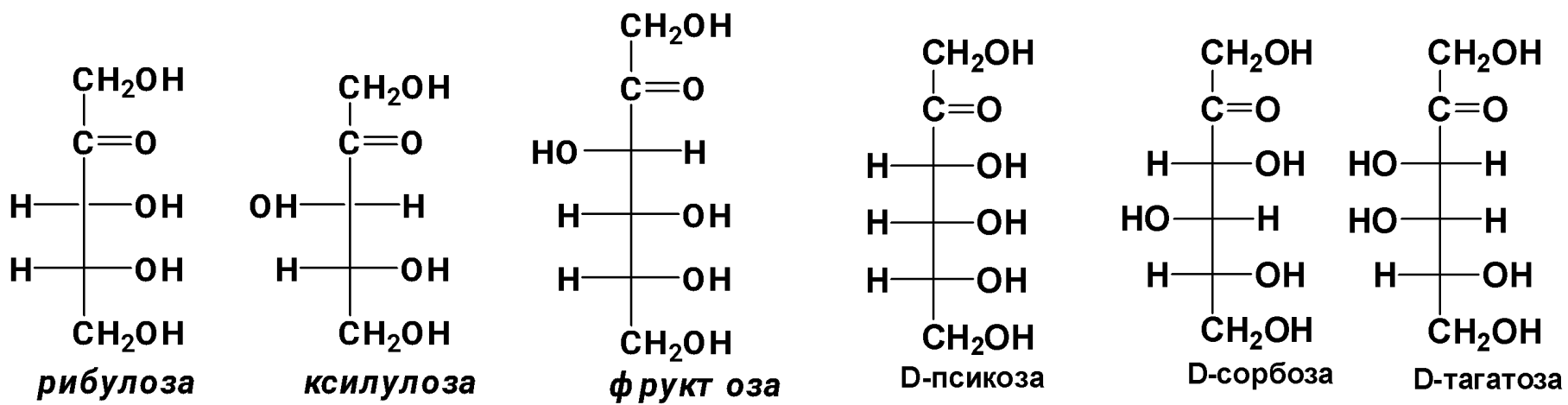
D-галактоза



D-талоза

- Названия кетоз образуют из названий соответствующих альдоз, заменяя суффикс «оза» на «улоза». Исключение составляет, например, название «фруктоза» и др., которые не имеют взаимосвязи с названием соответствующей монозы:

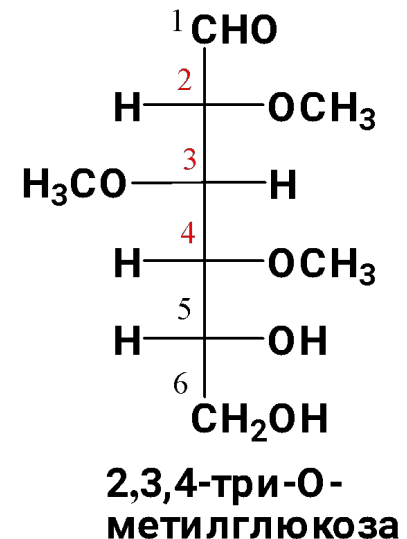
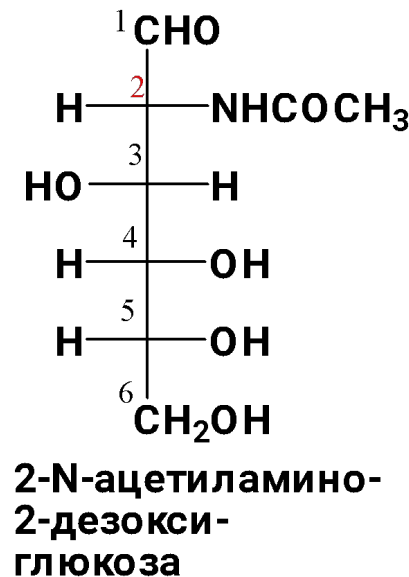
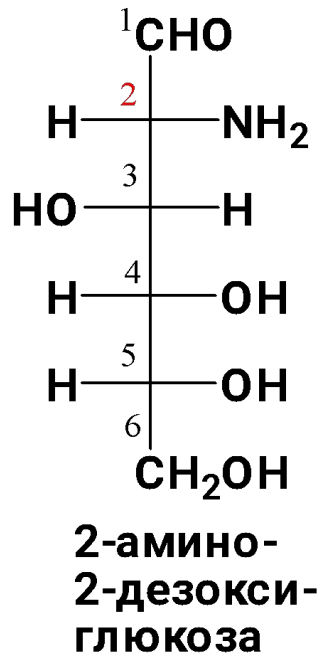
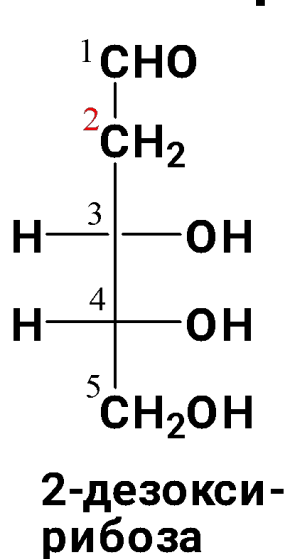
- кетогексозы: фруктоза, рибулоза, ксилулоза.



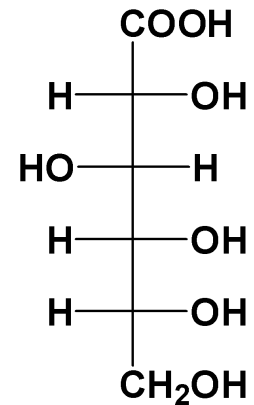
- **От тривиальных названий альдоз образуют названия дезоксисахаров, аминсахаров, карбоксилсодержащих сахаров, некоторых многоатомных спиртов и других производных.**

- При образовании названия моноз

- 1) С-атомы нумеруют, начиная с того конца, к которому ближе карбонильная группа;
- 2) цифрами указывают положение заместителей;
- 3) если заместитель связан не с атомом С, то указывают атом, с которым заместитель связан непосредственно. Например:

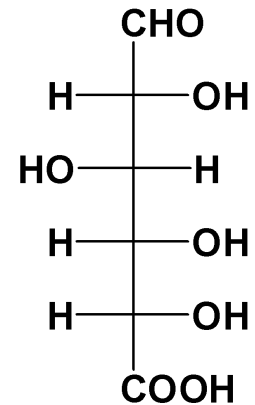


- Названия **кислых сахаров** (группа В) образуют следующим образом:
- производные моносахаридов, содержащие СООН-группу в 1-ом положении называют альдоновыми (гликоновыми) кислотами – суффикс «оза» в названии монозы заменяют на «**оновая кислота**» -



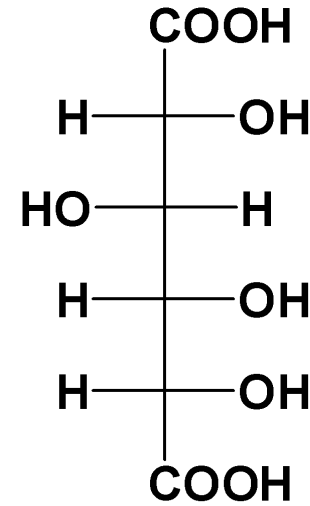
глюко**о**новая
кислота

Если СООН-группа находится в конце цепи, то такие кислоты называют *уроновыми кислотами* – суффикс «оза» в названии монозы заменяют на «**уроновая кислота**» (при нумерации отсчет ведут от альдегидной группы)



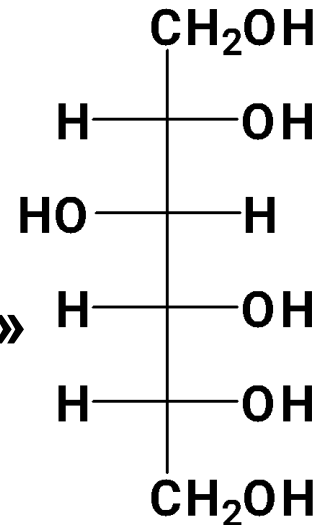
глюк**у**роновая
кислота

• Производные моносахаридов, содержащие **две карбоксильные группы** в первом и последнем положениях С-цепи называют **альдаровыми** (гликардовыми) кислотами – суффикс «оза» в названии монозы заменяют на **«аровая кислота»**.

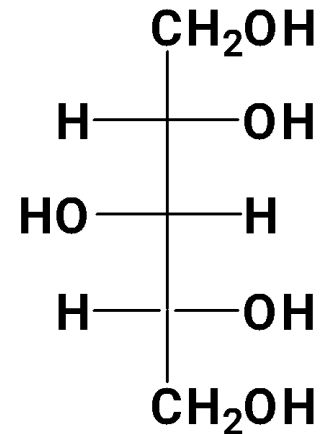


глюк**аровая**
кислота

• **Многоатомные спирты**, образующиеся из моносахаридов называют глициты (тетриты, пентиты, гекситы и т.п.) – суффикс «оза» в названии монозы заменяют на **«ИТ»** или **«ИТОЛ»**.



глюцит (сорбит)



ксилит

Химическое строение

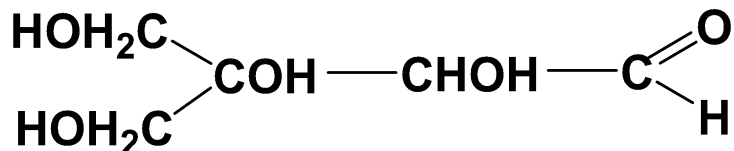
- Моносахариды по химической природе являются

*полигидрокси**альдегидами,*

- либо

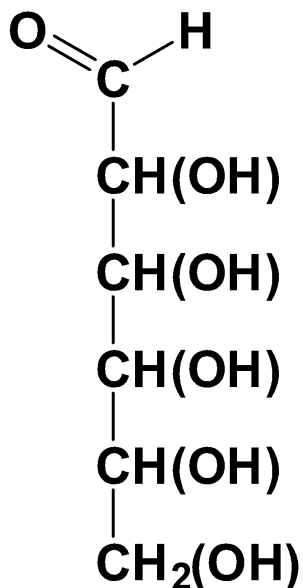
*полигидрокси**кетонами.*

- Большинство моносахаридов имеют **неразветвленную** цепь С-атомов, Иногда пентозы и гексозы с разветвленным С-скелетом. Напр., апиоза –



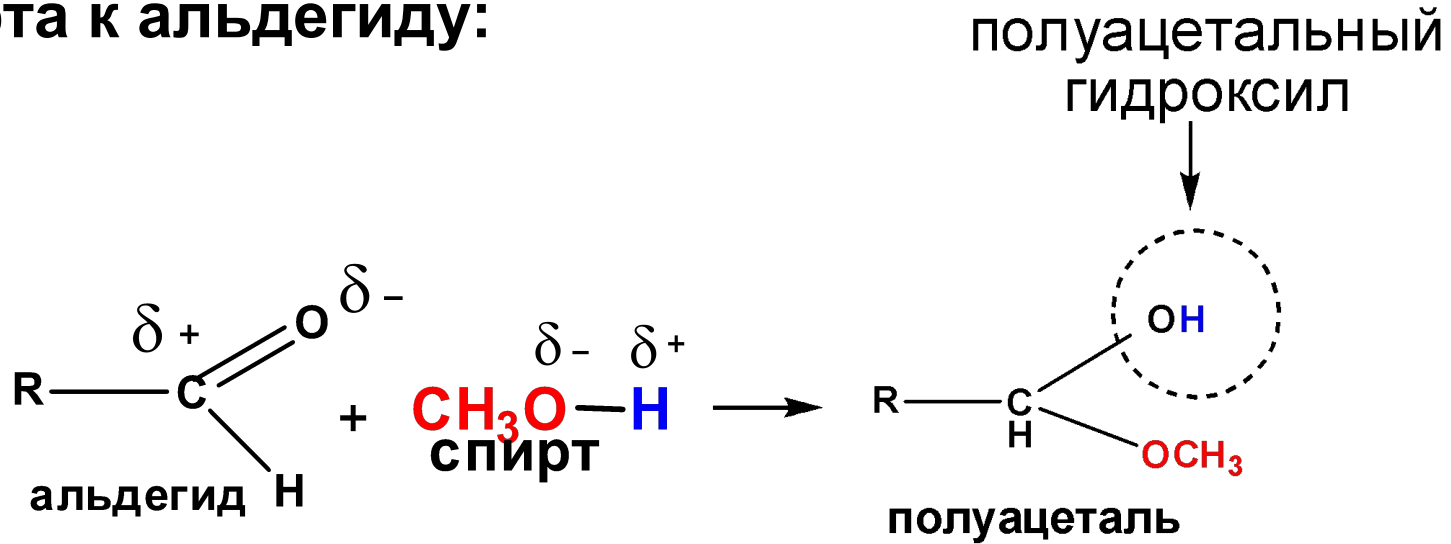
- Рассмотрим строение моносахаридов на примере гексозы глюкозы.

- **Все** гексозы имеют молекулярную формулу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ и общий вид

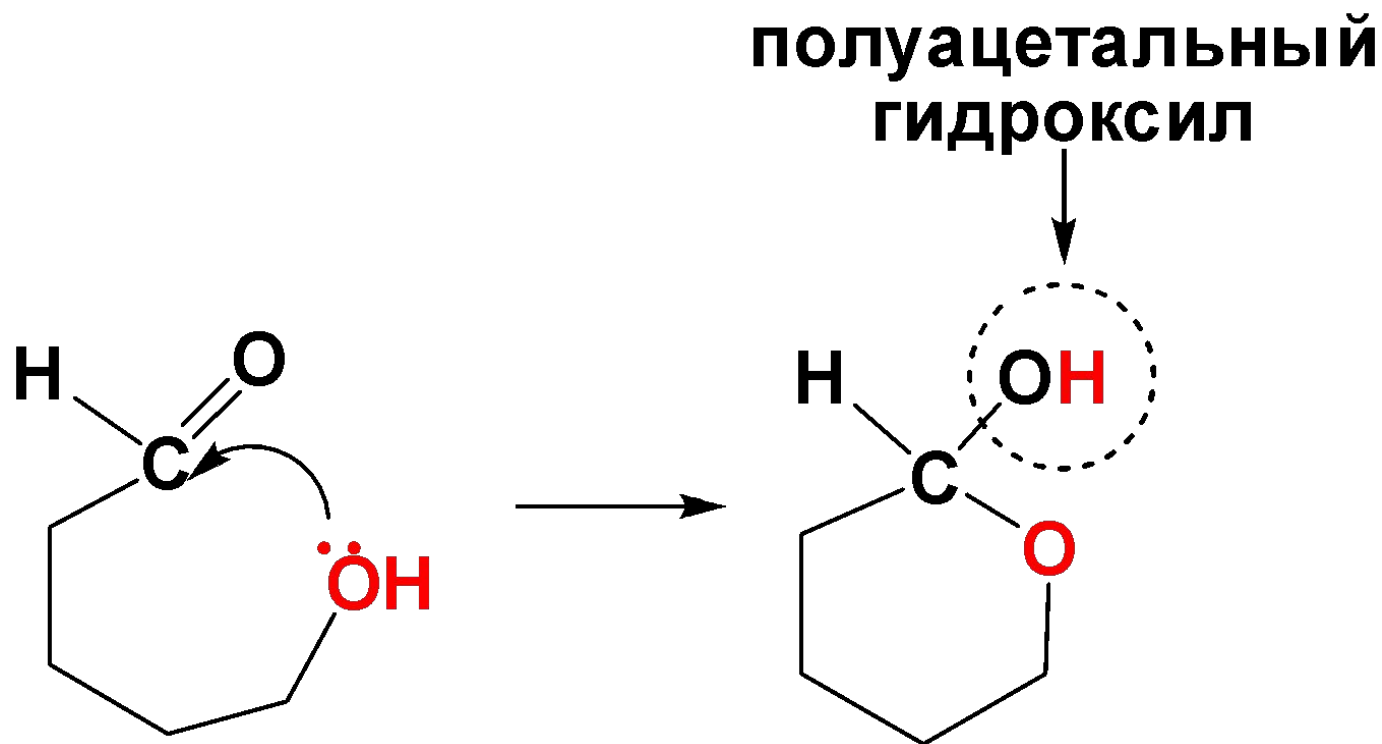


Это так называемая **открытая** форма («**оксо-форма**»). Эта форма существует только в растворах в равновесии с **циклической полуацетальной формой.**

- Моносахариды (кроме триоз) в кристаллическом состоянии представляют собой **внутренние циклические полуацетали** полигидроксиальдегидов или полигидроксикетонов.
- Полуацетали образуются при присоединении молекулы спирта к альдегиду:

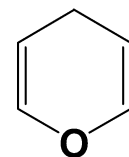


В результате **внутримолекулярного** взаимодействия НО-группы с карбонильной группой образуются циклические полуацетали:

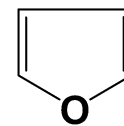


- Циклические формы альдогексоз образуются в результате внутримолекулярного взаимодействия альдегидной группы с НО-группой у С⁵ или С⁴–атома:
- О-атом НО-группы образует связь с карбонильным С-атомом, а Н-атом НО-группы присоединяется к О-атому карбонильной группы. В результате образуются устойчивые циклические полуацетальные формы:
 - – пиранозная - (6-членный цикл),
 - – фуранозная - (5-членный цикл).

Эти формы получили название от соответствующих гетероциклических соединений:



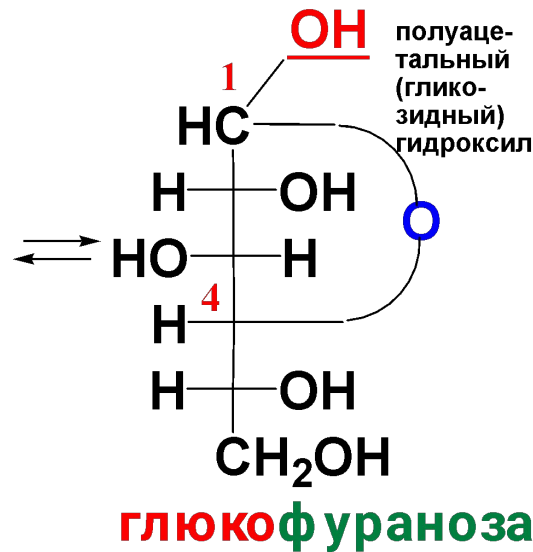
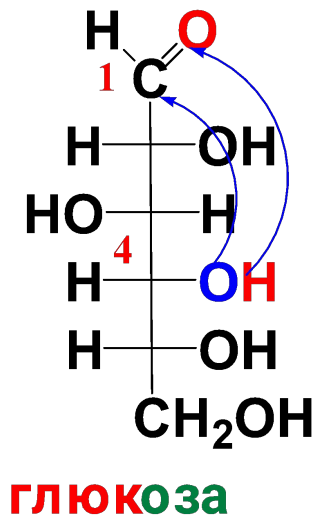
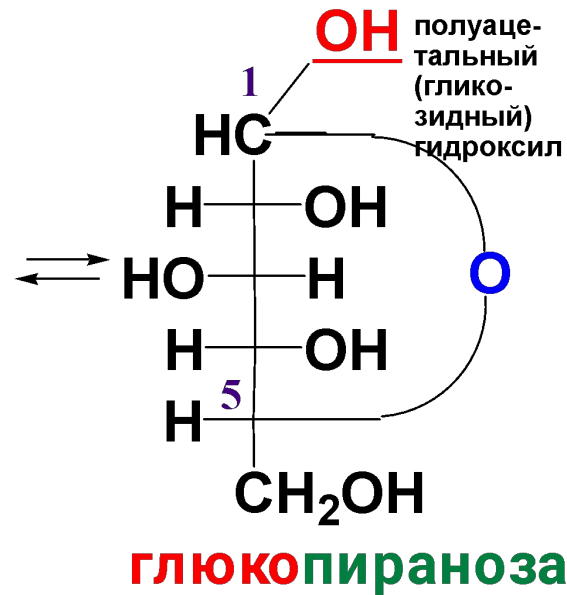
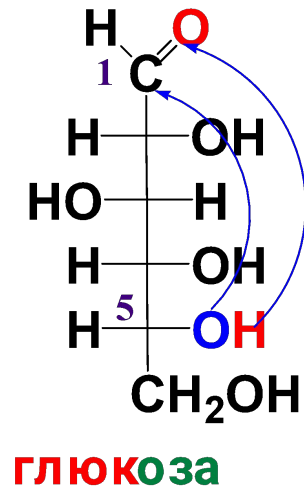
γ-пиран



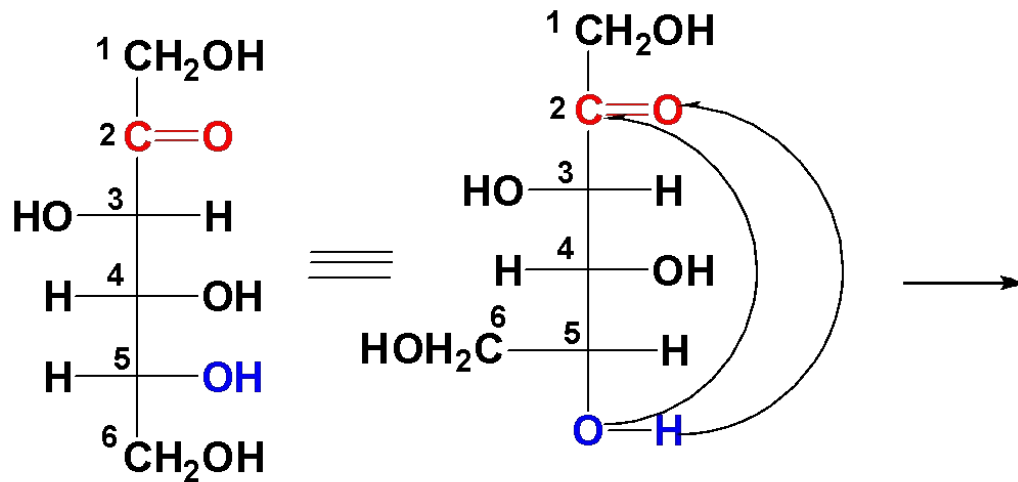
фуран

Для указания размера колец циклических форм для 6-членного цикла две последние буквы в названии моносахарида «оза» заменяют суффиксом «пираноза», для 5-членного цикла суффиксом «фураноза».

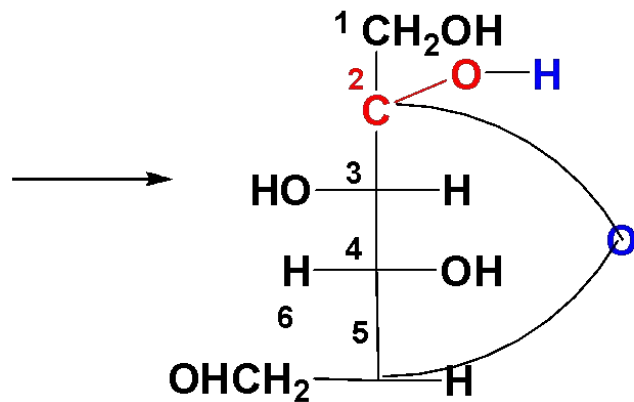
Схема образования пиранозной и фуранозной форм



- **Образование фуранозной формы на примере кетогексозы фруктозы**



D -фруктоза

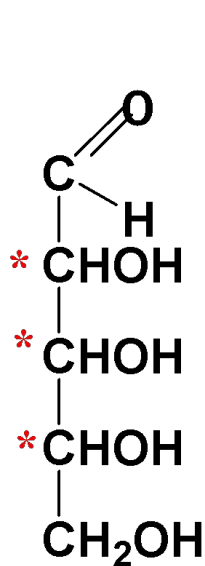


- Анализ строения циклических форм

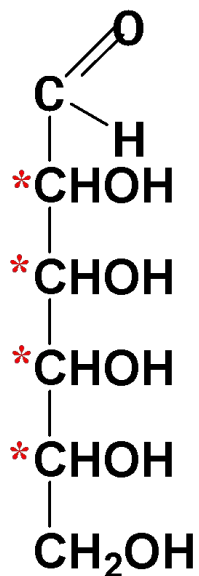
- Образование циклической формы вызывает появление **дополнительного** **асимметрического** атома С и ещё одной гидроксильной группы, которая называется полуацетальной или гликозидной.
- В циклической форме альдогексозы имеют только гидроксильные группы, причем они разные:
- один **ОН полуацетальный (гликозидный)** – появился в результате внутримолекулярного взаимодействия карбонильной и спиртовой групп; другие НО-группы – спиртовые: один первичный, остальные вторичные.

Стереохимия моносахаридов

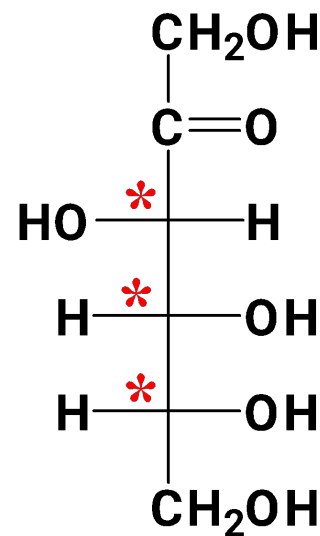
- В молекулах моносахаридов есть асимметрические С-атомы (хиральные центры).
- Альдотриозы имеют 1 хиральный центр, альдотетрозы – 2, альдопентозы – 3, альдогексозы – 4.
- Кетозы содержат на 1 хиральный центр меньше, чем альдозы с тем же числом С-атомов.



альдопентоза



альдогексоза



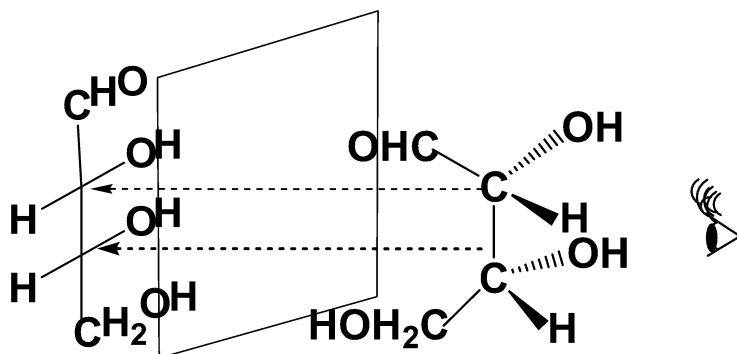
кетогексоза

Для изображения стереоизомеров пользуются формулами Фишера.

C-цепь моносахарида изображают **вертикальной** линией с оксогруппой расположенной в верхней части цепи.

Асимметрические C-атомы находятся на перекрещивании прямых линий, указывающих связи их с H и HO-группой, которые пишут слева или справа в соответствии с пространственным расположением.

Все асимметрические C-атомы находятся в заслоненной конформации и группы H и OH направлены к наблюдателю.



Количество стереоизомеров согласно формуле Фишера равно:

$$N=2^n,$$

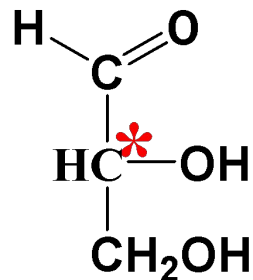
где n – число асимметрических атомов углерода.

Для каждого из оптических изомеров существует один его оптический антипод – энантиомер, остальные являются диастереомерами.

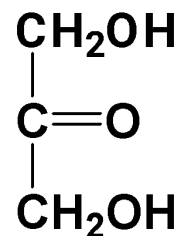
Триозы – 2 стереоизомера (пара антиподов);
Тетрозы – 4 стереоизомера или 2 пары антиподов;
Пентозы – 8 стереоизомеров или 4 пары антиподов;
Гексозы – 16 стереоизомеров или 8 пар антиподов.

Все монозы относятся к 2 рядам: правому (D-ряд) и левому (L-ряд).

Родоначальником семейства альдоз является глицериновый альдегид, семейства кетоз – дигидроксиацетон:



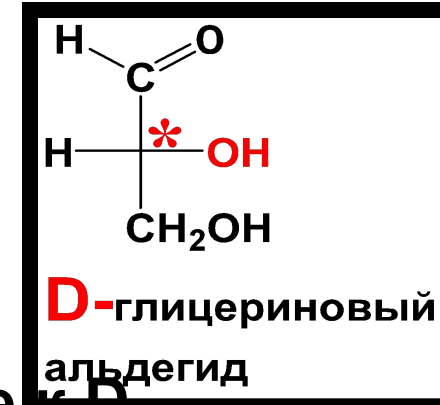
глицериновый
альдегид



дигидрокси-
ацетон

Для всех альдоз установлены относительные конфигурации, т.е. пространственное расположение заместителей у асимметрических атомов.

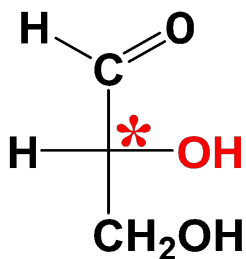
Их конфигурации определены относительно конфигурации D-глицеринового альдегида.



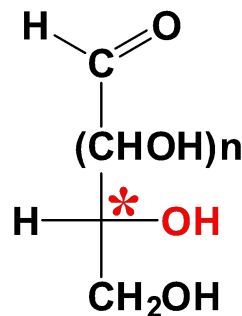
• В соответствии с таким отнесением все моносахариды разделены на принадлежащие к D или L- рядам (генетическим рядам).

• Принадлежность моносахарида к D- или L-ряду определяется по конфигурации его последнего (считая от альдегидной группы) асимметрического атома углерода.

- Если она соответствует конфигурации D-глицеринового альдегида, т.е. если HO-группа стоит справа, то моноза относится к D-ряду.

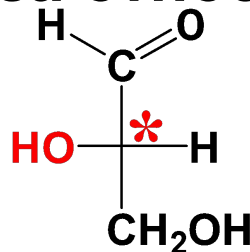


D-глицериновый
альдегид

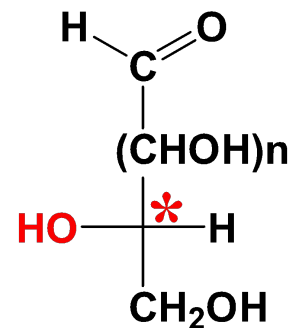


D-моноза

- Если HO-группа стоит слева, то конфигурация наиболее удаленного от карбонильной группы атома С соответствует конфигурации L-глицеринового альдегида, и моноза относится к L-ряду.



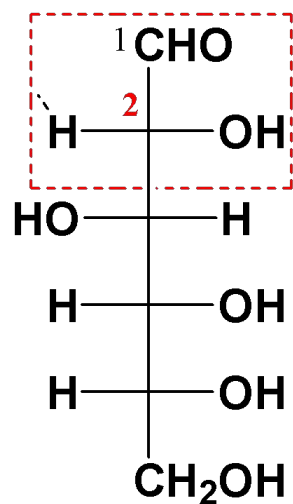
L-глицериновый
альдегид



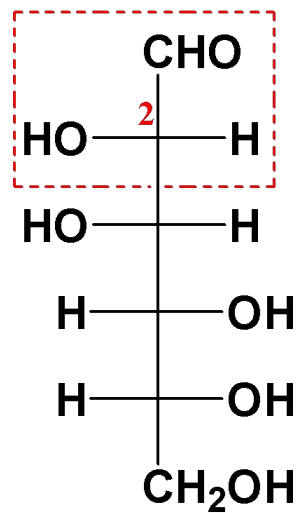
L-моноза

- Диастереоизомерные моносахариды, отличающиеся друг от друга конфигурацией лишь одного асимметрического атома углерода, соседнего с карбонильной группой хирального центра, называются **эпимерами**.

Например, D-глюкоза и D-манноза – эпимеры по C².

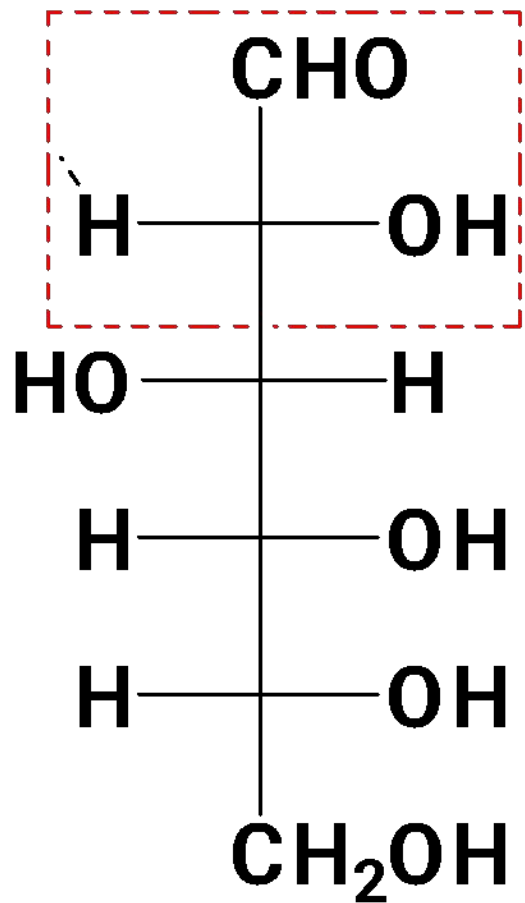


D-глюкоза

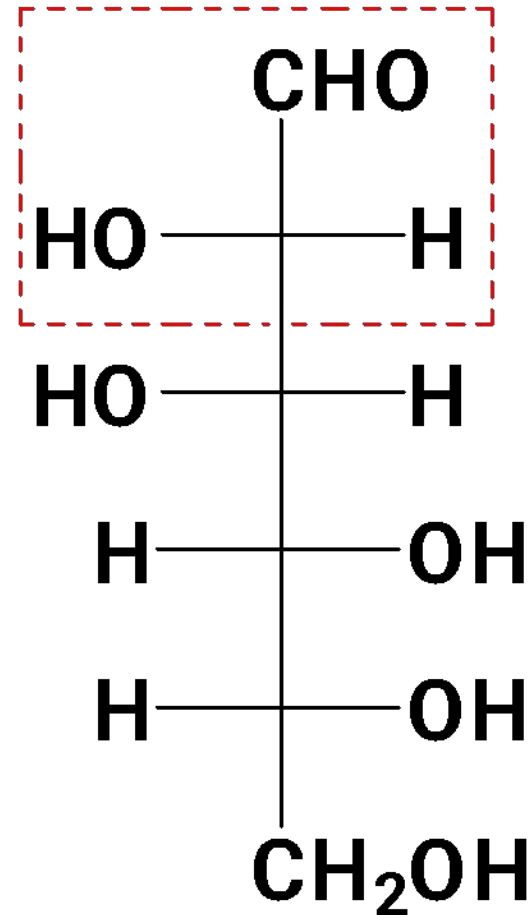


D-манноза

- Например, D-глюкоза и D-манноза – эпимеры по C²).



D-глюкоза



D-манноза

Стереохимия циклических форм

- В циклических формах моносахаридов независимо от размера кольца (фуранозное или пиранозное) С-атом карбонильной группы становится асимметрическим и также имеет 2 зеркальные конфигурации, т. е. в циклической форме у альдоз появился новый С¹ хиральный центр. Называется он аномерный атом.

Две стереоизомерные формы альдоз, отличающиеся только конфигурацией С¹ (кетоз – С²) называются аномерами.

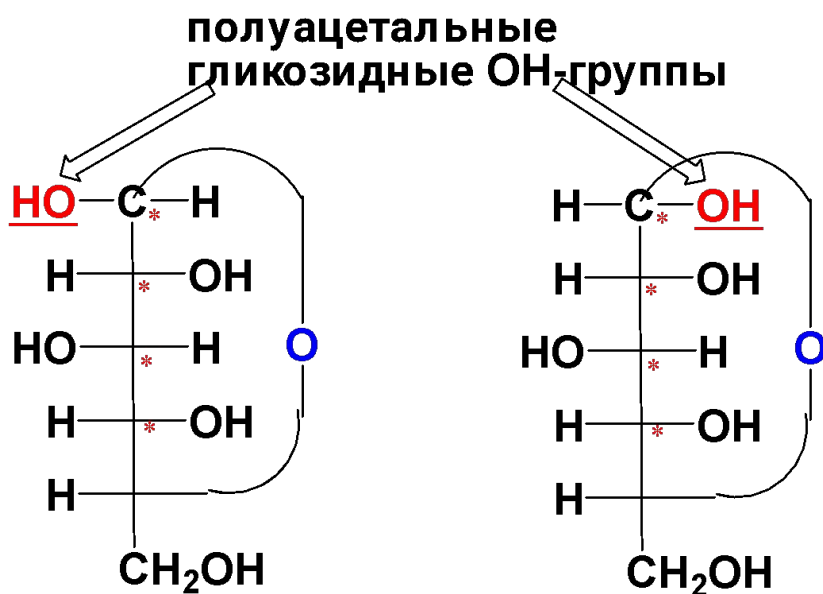
Для указания его конфигурации используют аномерные префиксы

α и β ,

связанные с взаимным расположением заместителей у аномерного центра и у С-атома, определяющего принадлежность монозы к D- или L-ряду.

Циклическая форма, у которой полуацетальный гидроксил расположен по одну сторону с OH, определяющей принадлежность монозы к D- или L-ряду называется **α -формой**, а по разные стороны – **β -формой**.

Аномерные префиксы (α - и β -) используют только в сочетании с конфигурационными префиксами D, L.



β -D-глюкопираноза

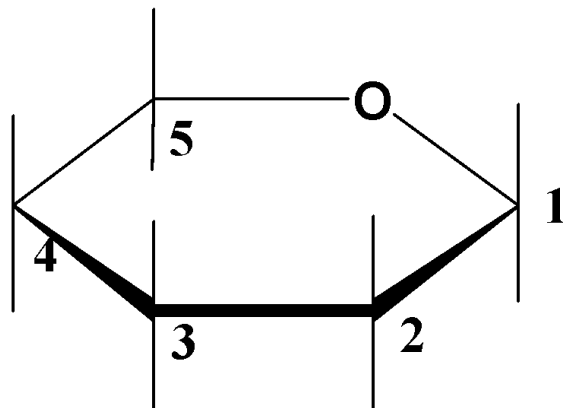
α -D-глюкопираноза

В циклических формах моноз на один асимметрический атом C больше, чем в открытых, поэтому у них в 2 раза большее число оптических изомеров (за счет α - и β -форм). Так, всего гексопираноз $N=2^5=32$.

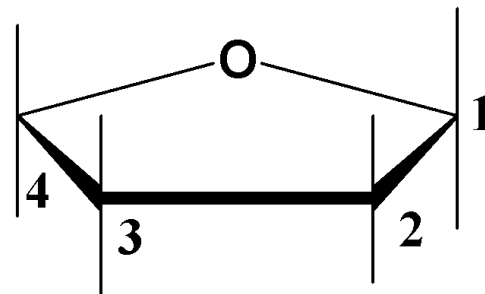
Перспективные формулы Хеуорса

Представляют собой плоские многоугольники, изображенные в перспективе :

- цикл лежит в горизонтальной плоскости,
 - связи, расположенные ближе к наблюдателю, изображаются жирно.
 - О-атом в пиранозном цикле располагается в правом верхнем углу, в фуранозном – за плоскостью цикла.
- С-атомы, входящие в цикл, как правило, не пишутся, располагаются от О-атома по часовой стрелке.



пираноза

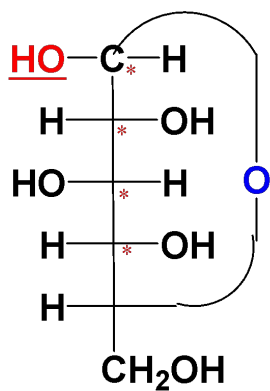


фураноза

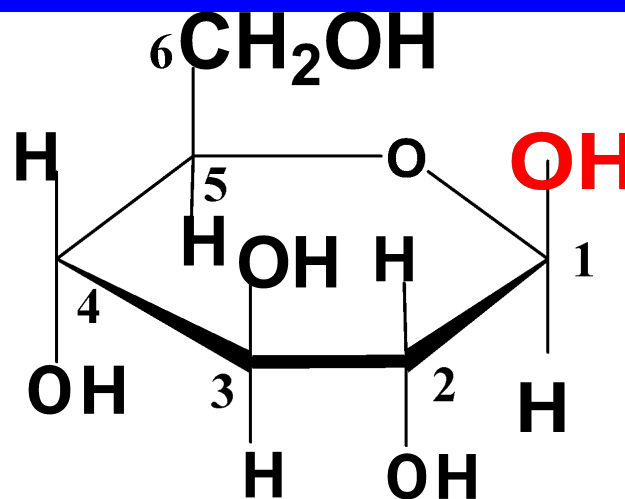
Через С-атомы проводят вертикальные линии, на концах которых пишут НО- и Н-группы в соответствии с их пространственным расположением. Таким образом Н, НО- и другие группы располагают условно над или под плоскостью цикла.

Группы, которые находятся слева от углеродной цепи в проекционной формуле Фишера, располагают над

плоскостью цикла, справа – под плоскостью цикла.
 В формулах Хеуорса группа CH_2OH у альдогексоз **D-ряда** в пиранозной форме и у альдопентоз в фуранозной форме располагается над плоскостью цикла.

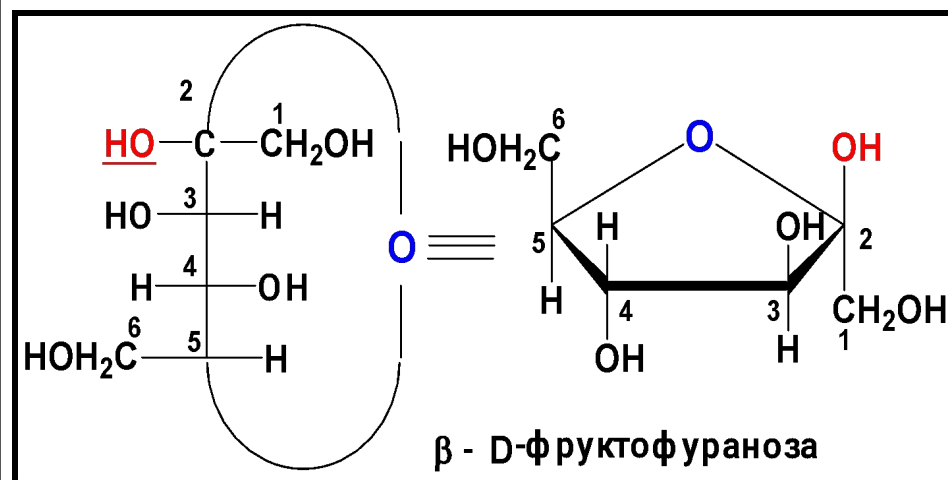
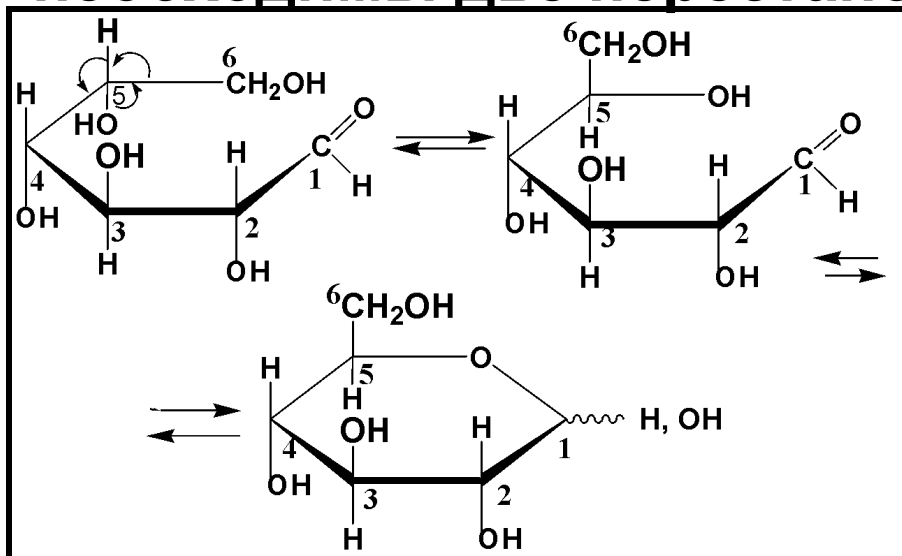


β -D-глюкопираноза



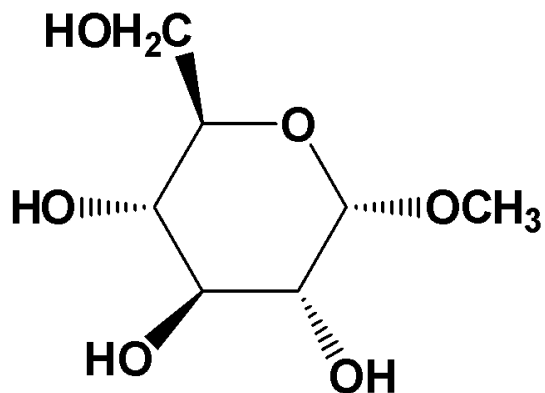
- Гликозидная НО-группа у альдоз D-ряда в α -форме находится *под* плоскостью цикла,
- а в β -форме – *над* плоскостью цикла.

Н-атом у C^5 в формуле Хеурса оказался под плоскостью цикла, хотя в формуле Фишера находится слева. Это объясняется тем, что при этом асимметрическом С-атоме НО-группа принимает участие в образовании *оксидного* цикла, для чего необходимы две перестановки заместителей:

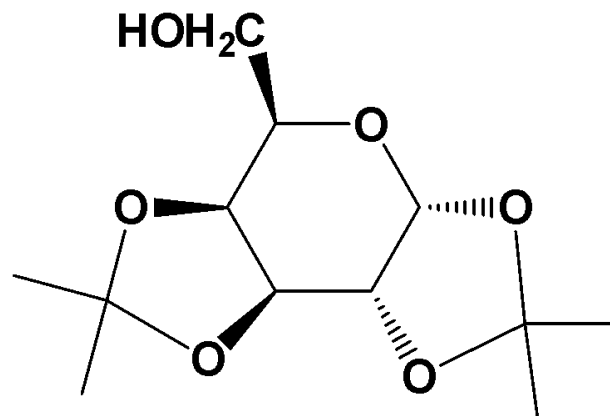


В формулах Хеурса для изображения смеси аномеров расположение Н и гликозидной НО-группы показывают волнистой линией

- Для некоторых производных моносахаридов, особенно содержащих дополнительный цикл (или циклы), более удобными являются *формулы Миллза*. В таких формулах главный цикл (пиранозный или фуранозный) изображается в плоскости бумаги. Связи, расположенные над циклом показываются в виде утолщенных линий (клиньев), а под циклом – в виде штриховых линий:



метил- α -D-глюкопиранозид



1,2:3,4-ди-О-изопропилиден- α -D-галактопираноза

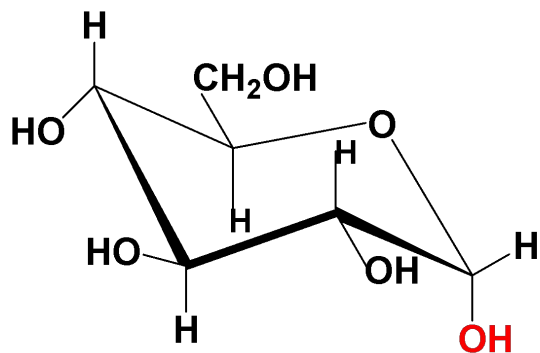
Конформационная изомерия

Формулы Хеуорса и Миллза предполагают плоское строение кольца. На самом деле циклические пяти- и шестичленные формы моносахаридов могут существовать в геометрически различных формах, обусловленных различным расположением в пространстве С-атомов цикла, для них характерна конформационная изомерия.

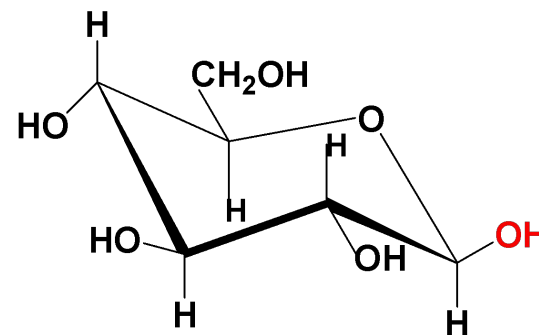
В отличие от циклогексана, для которого известно 3 конформации - кресла, ванны и твист, для пиранозного цикла моноз вследствие его несимметричности из-за наличия О-атома возможно большее число конформаций.

Выделяют 8, 6 из них кресла, 2 – ванны. Предпочтительность той или иной конформации для конкретного моносахарида или его производного определяется соотношением размера и числа заместителей в цикле и их пространственным расположением.

- Установлено, что пиранозные формы моносахаридов существуют преимущественно в виде конформации кресла, в которой наибольшее число объемных заместителей расположены экваториально.

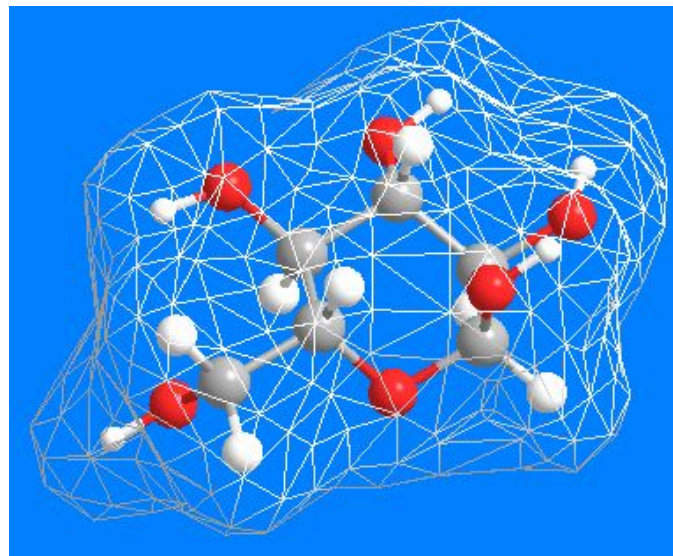


α -D-глюкоза



β -D-глюкоза

Шаростержневая модель молекулы

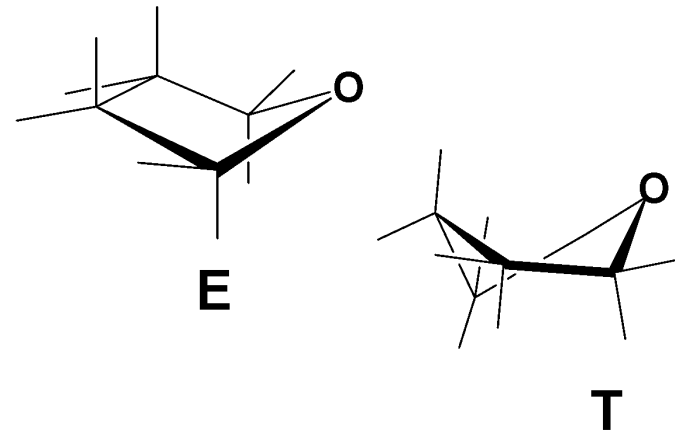


- У α -аномеров полуацетальный ОН располагается в аксиальном положении, а у β -аномеров – в экваториальном.
- У β -аномера D-глюкопиранозы все объемные заместители, включая полуацетальный ОН, находятся в более выгодном экваториальном положении, поэтому в смеси преобладает β -аномер (64%).

- Конформации фуранозных форм моносахаридов изучены в меньшей степени. Полагают, что возможны 2 типа конформаций – конверт (Е) и скрученная (Т).
- Конформация Е содержит 4 атома в одной плоскости, Т – 3 атома. Наиболее предпочтительной для фуранозных форм моносахаридов является конформация конверта, в которой объемные заместители стремятся занять экваториальное положение.

Конформации фуранозных форм моносахаридов изучены в меньшей степени. Полагают, что возможны 2 типа конформаций – конверт (Е) и скрученная (Т).

Конформация Е содержит 4 атома в одной плоскости, Т – 3 атома. Наиболее предпочтительной для фуранозных форм моносахаридов является конформация конверта, в которой объемные заместители стремятся занять экваториальное положение.



Физические свойства

Моносахариды (МС) представляют собой твердые кристаллические вещества, сладкие на вкус, гигроскопичны, хорошо растворимы в воде. МС легко образуют сиропы, выделение их из которых в кристаллическом состоянии представляет определенные трудности.

Растворимость в спирте МС низкая, в эфире они практически нерастворимы. Растворы МС обладают оптической активностью.

Химические свойства

Таутомерия. Мутаротация

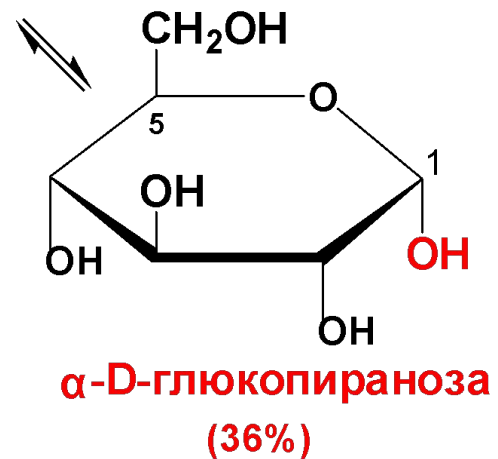
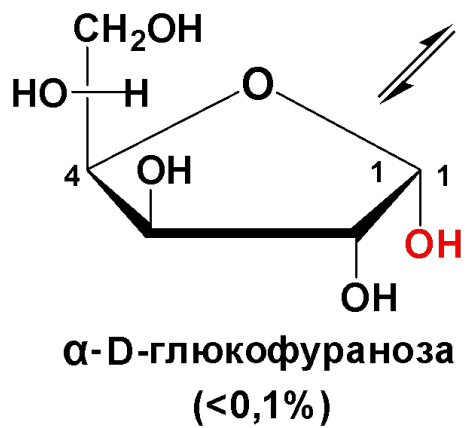
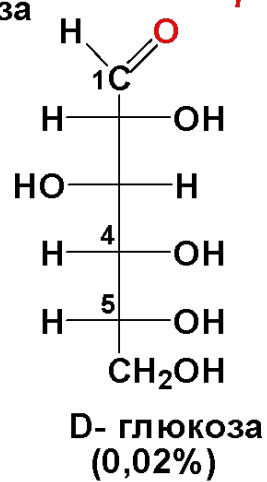
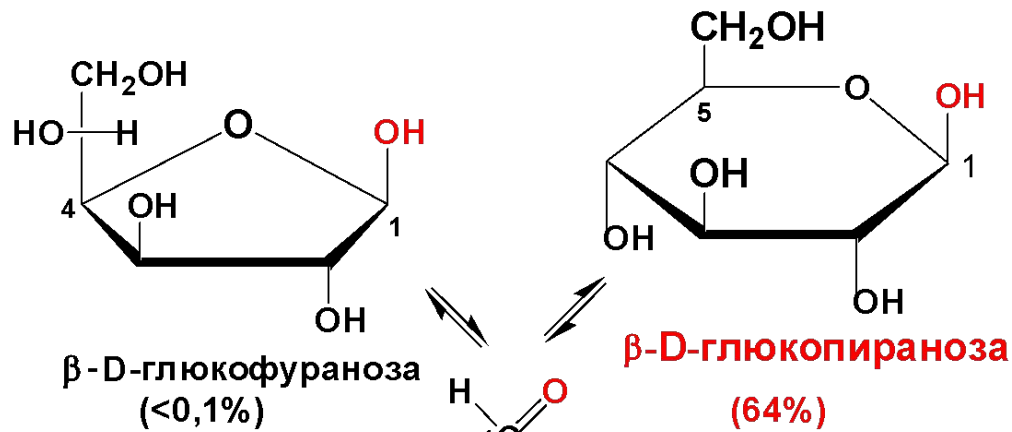
В кристаллическом состоянии МС находятся в циклической форме (α -или β) в зависимости от растворителя, из которого они были перекристаллизованы.

α - и β -формы МС различаются растворимостью, Т. пл. и величиной удельного вращения $[\alpha]_D$.

В кристаллическом состоянии эти формы достаточно устойчивы и не подвергаются взаимопревращению.

В водных растворах МС претерпевают кольчатоцепную таутомерию (цикло-оксо-таутомерию) – один аномер переходит в другой через открытую оксоформу.

- **Взаимное превращение α - и β -форм МС называют аномеризацией.**



- Как правило, циклические формы МС в растворах преобладают над открытой оксоформой, причем одна из циклических форм присутствует в большем количестве, чем другие.
- Для фруктозы наиболее характерен фуранозный цикл, в основном же для других МС пиранозные формы преобладают над фуранозными.
- Если не учитывать небольшое количество фуранозных форм в растворах глюкозы, весь равновесный процесс можно представить –



- Поскольку α - и β -формы глюкозы имеют различную оптическую активность, а концентрация их изменяется до установления равновесия, то изменяется и угол вращения.

Свежеприготовленный раствор α -аномера D-глюкозы имеет удельное вращение **+112°**.

При стоянии раствора эта величина постепенно снижается и достигает величины **+52,5°**.

При растворении в воде кристаллических циклических форм D-глюкозы происходит раскрытие цикла с образованием открытой оксоформы, которая вновь превращается в циклические формы α - и β , вплоть до установления равновесия.

• Явление самопроизвольного изменения угла вращения плоскости поляризации света при стоянии свежеприготовленного раствора углеводов получило название

• **«мутаротация»**

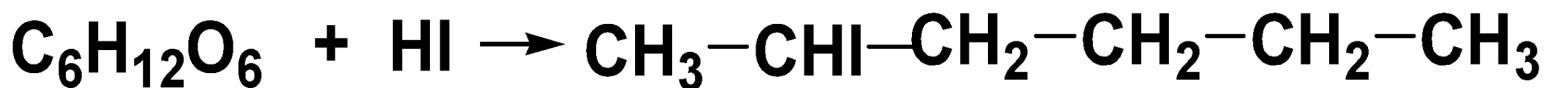
(мультиротация – от латинского multum-много, rotario-круговращение).

МС в соответствии со строением могут проявлять

- как свойства карбонильных соединений,
- так и свойства спиртов
 - и полуацеталей.

I. Реакции по оксоформе

- 1. Восстановление HI.



гексоза

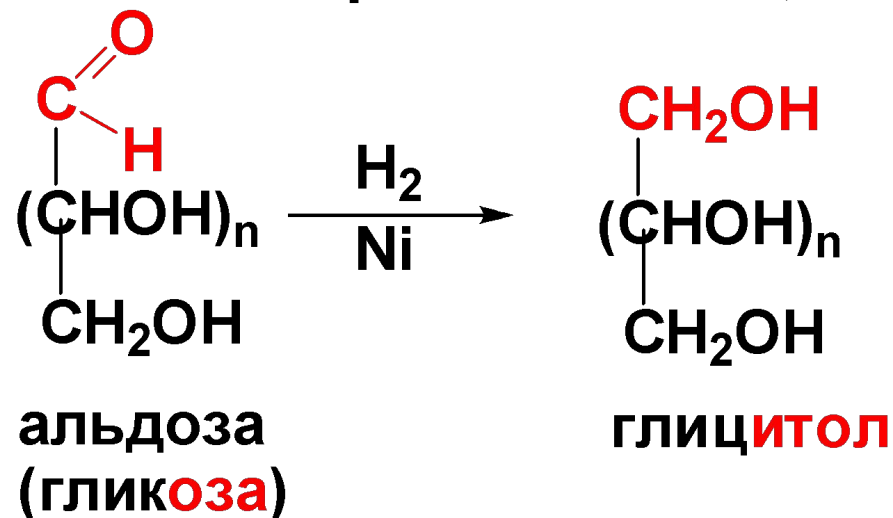
2-иодгексан

- Эта реакция доказывает линейное строение глюкозы

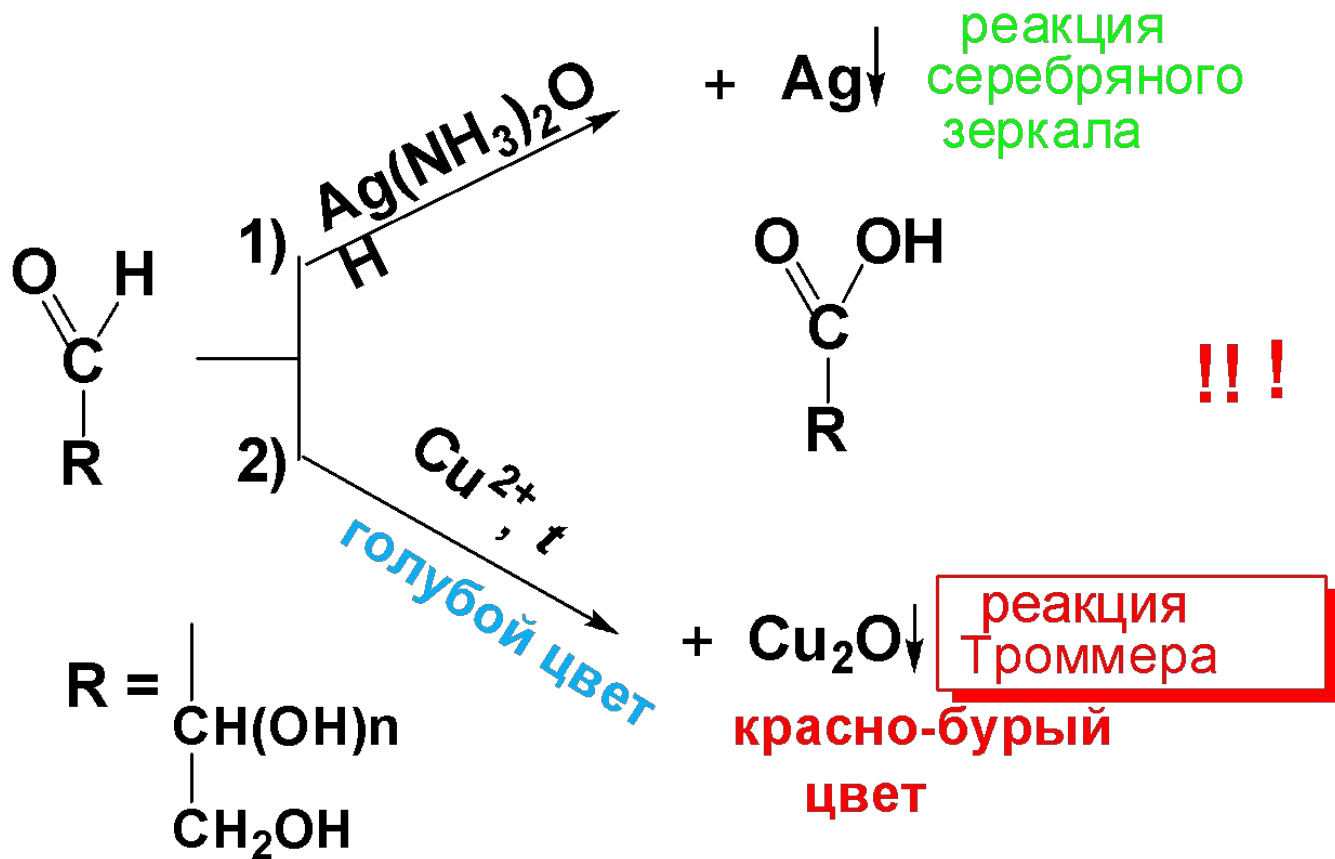
II. Реакции по карбонильной группе

Для МС характерны не все реакции по карбонильной группе, т.к. содержание открытой формы в растворе невелико. Напр., глюкоза в обычных условиях не дает кристаллического осадка с NaHSO_3 , не окрашивает фуксинсернистую кислоту.

- **а) Восстановление.**
- При восстановлении МС образуются многоатомные спирты глицитолы. Восстановители: водород в присутствии катализаторов Ni или Pd, NaBH_4 , Na/Hg.

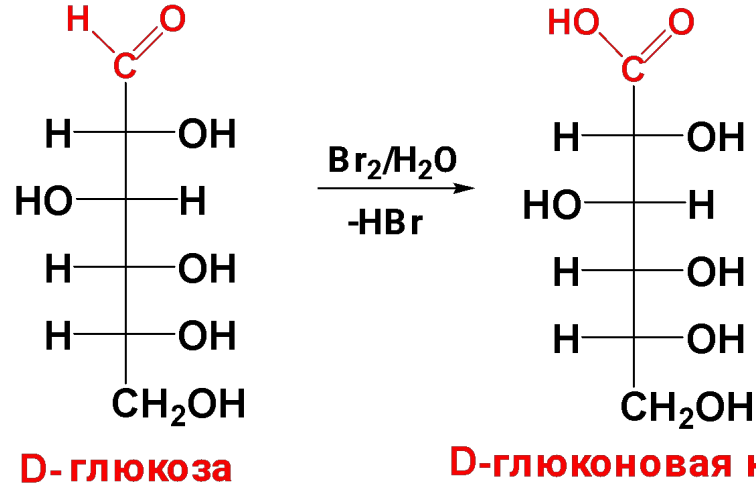


- **б). Окисление**
- **Мягкие окислители:**
- **1) реактив Толленса – аммиачный раствор оксида серебра;**
- **2) проба Троммера – $\text{CuSO}_4/\text{NaOH}$;**
- **реактив Фелинга (фелингова жидкость) – раствор $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в калиево-натриевой соли винной кислоты;**
- **3) бромная вода.**
- ***При окислении реактивами 1), 2) образуется смесь продуктов, т.к. МС в щелочной среде неустойчивы.***
- **Суть реакций – окисление альдегидной группы до карбоксильной, восстановление реактивов Толленса и Фелинга, поэтому в упрощенном виде их можно выразить следующей схемой:**

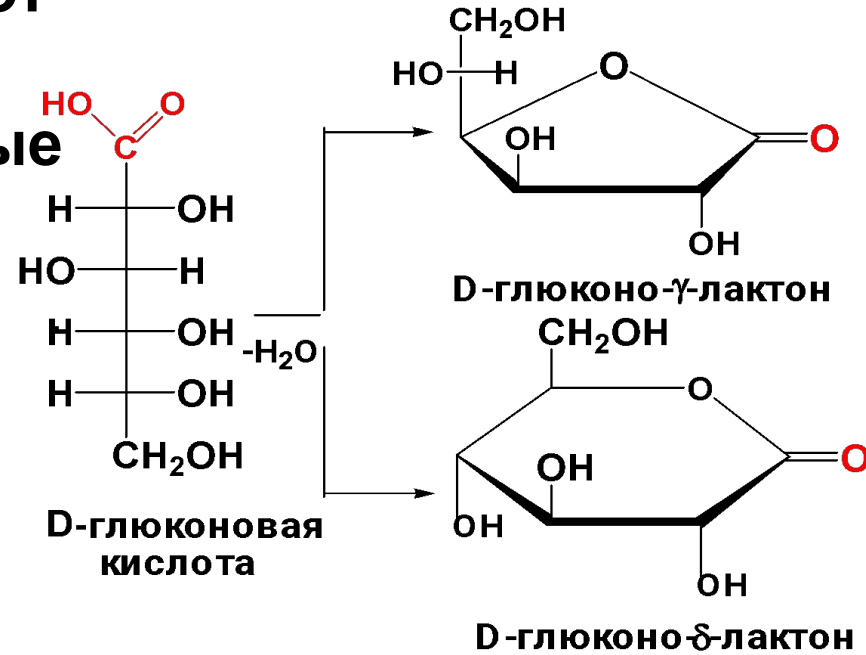


Кетозы тоже дают положительные реакции с реактивами Толленса и Фелинга, т. к. в щелочной среде происходит их изомеризация (эпимеризация) в альдозы (см. ниже **д**). **Отношение МС к основаниям**).

- Окисление бромной водой приводит к образованию альдоновых кислот:



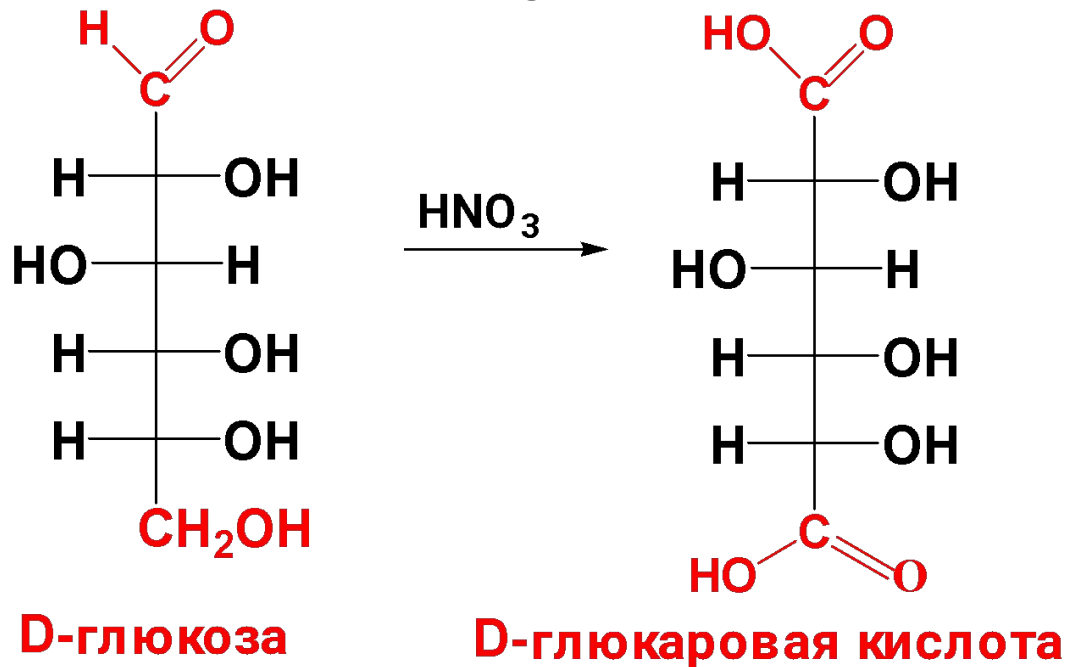
Образование альдоновых кислот идет через образование γ - или δ -лактонов (внутримолекулярные циклические сложные эфиры), т.к. альдоновые кислоты представляют собой гидроксикислоты.



Сильные окислители:

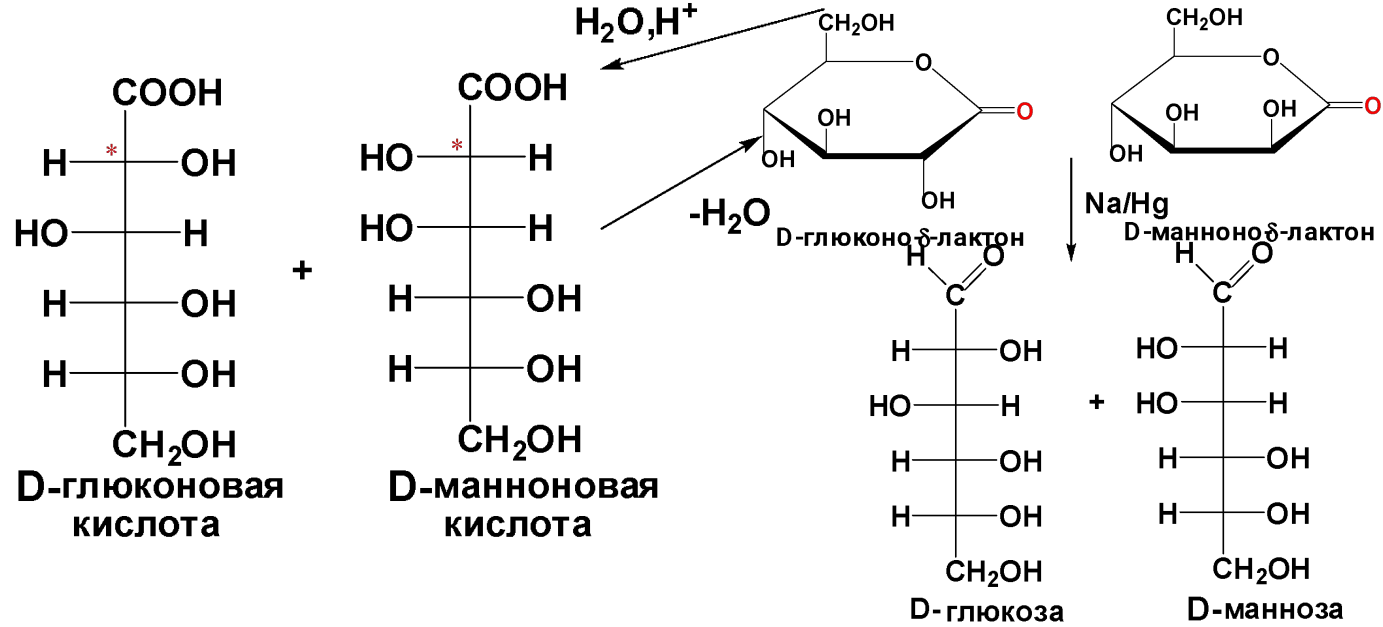
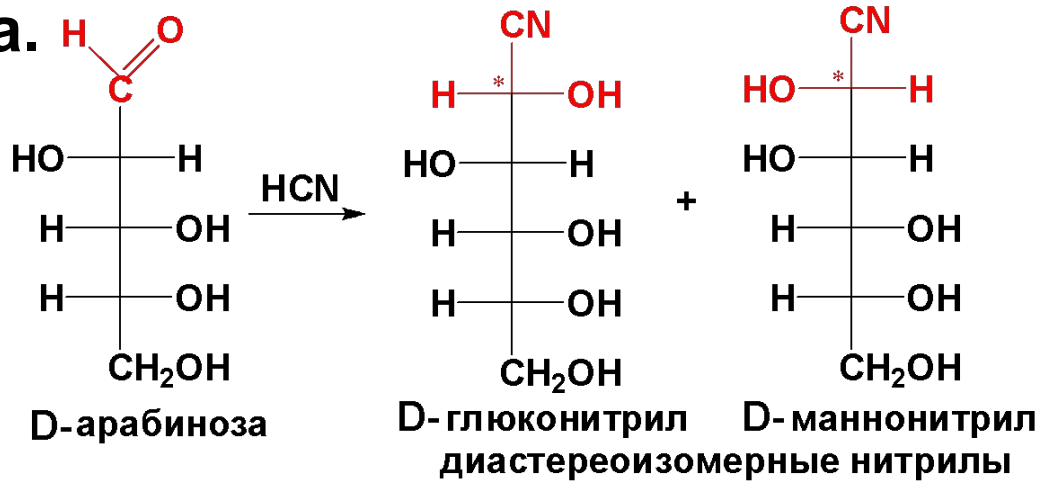
1) разб. HNO_3 ;

При таком окислении образуются гликаровые (альдаровые, сахарные) кислоты - одновременно окисляются альдегидная и первичная спиртовая группы.



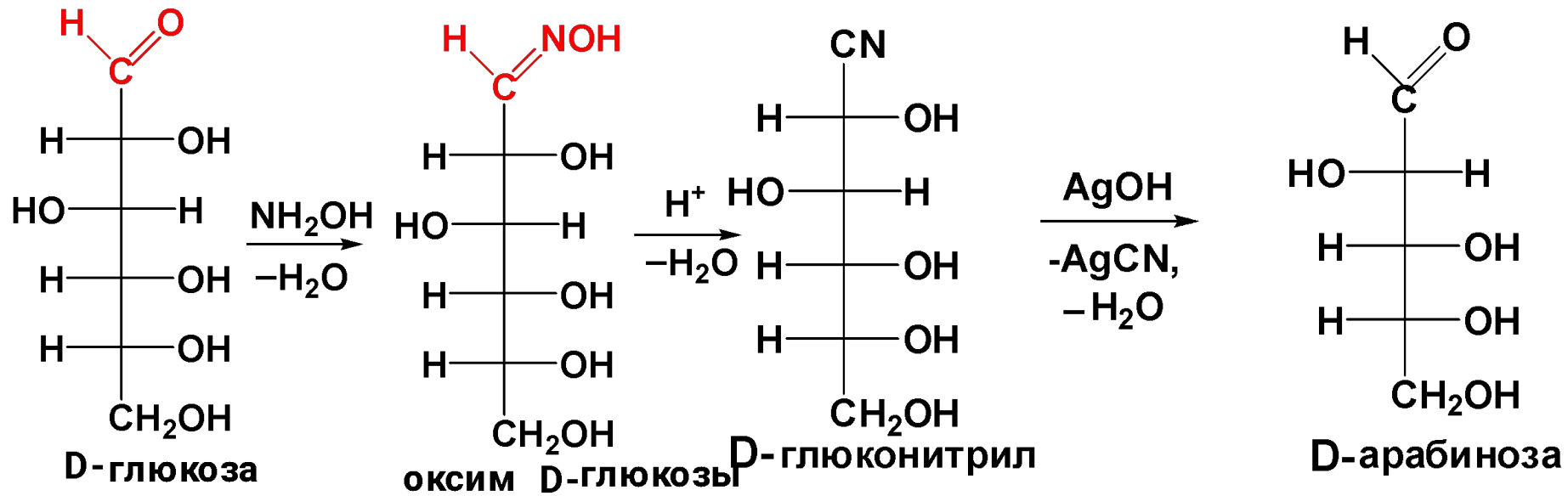
в). Присоединение HCN

Эту реакцию в химии углеводов используют для увеличения углеродной цепи MC – метод Килиани-Фишера.



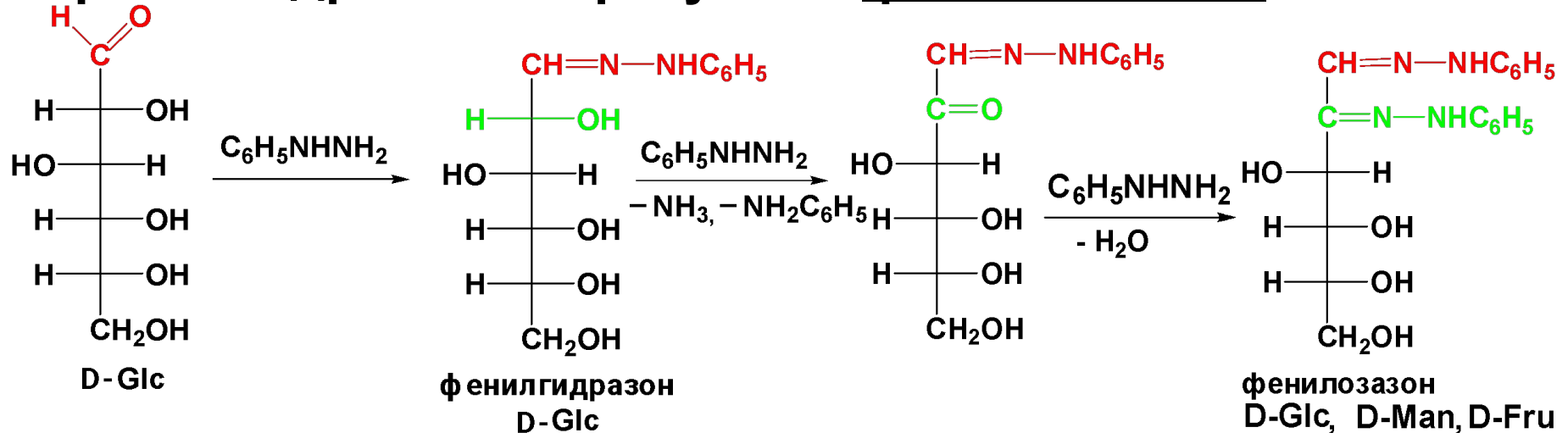
г). Реакции с азотистыми основаниями

1) Реакция с гидроксиламином – используется для установления строения МС и для перехода от высших сахаров к низшим



2) Реакция с фенилгидразином

В мягких условиях МС образуют с фенилгидразином фенилгидразоны. При нагревании МС с избытком фенилгидразина образуются фенилозазоны

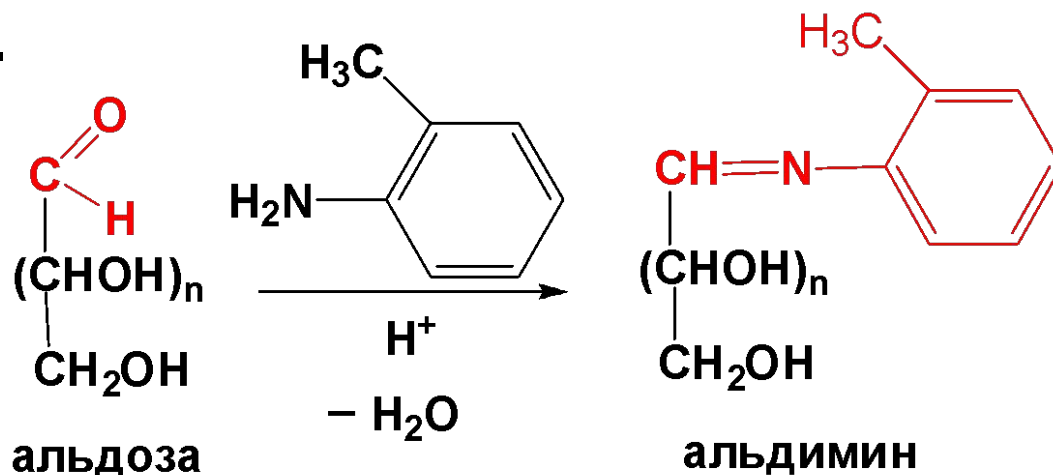


- Эпимеры (например, глюкоза, манноза, фруктоза) дают один и тот же арилозозон, т.к. при его образовании затрагиваются только атомы C^1 и C^2 .

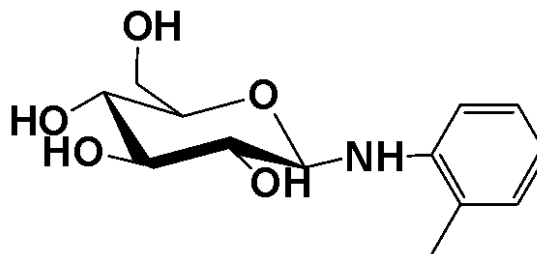
3) Реакция с о-толуидиновым реагентом (ОТР)

При взаимодействии МС с ОТР образуются окрашенные основания Шиффа (альдимины), причем **гексозы дают зеленую окраску**, а **пентозы желтую**.

Эту реакцию используют для количественного определения сахаров.



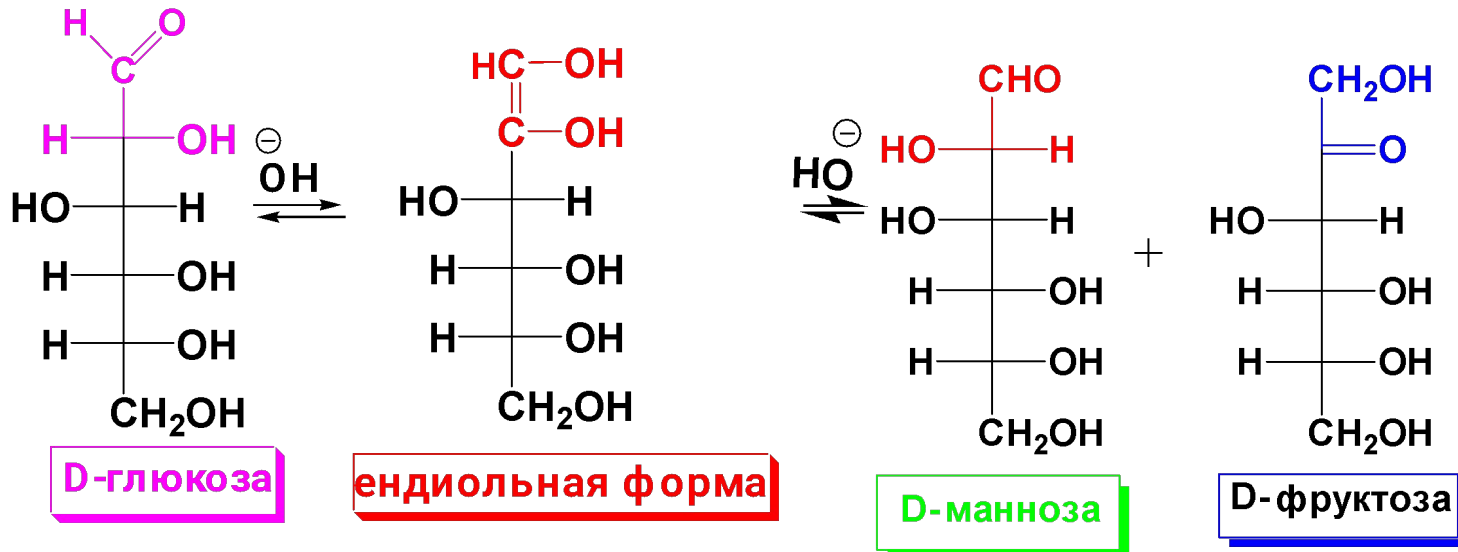
или в циклической форме.
Например, для глюкозы



- **д). Отношение МС к основаниям**

- Направление реакций зависит от концентрации и природы основания.

- Под действием разбавленных растворов щелочей или органических оснований происходит изомеризация МС (**эпимеризация**), т.е. из одного МС получается равновесная смесь эпимеров, различающихся конфигурацией атомов С1 и С2.

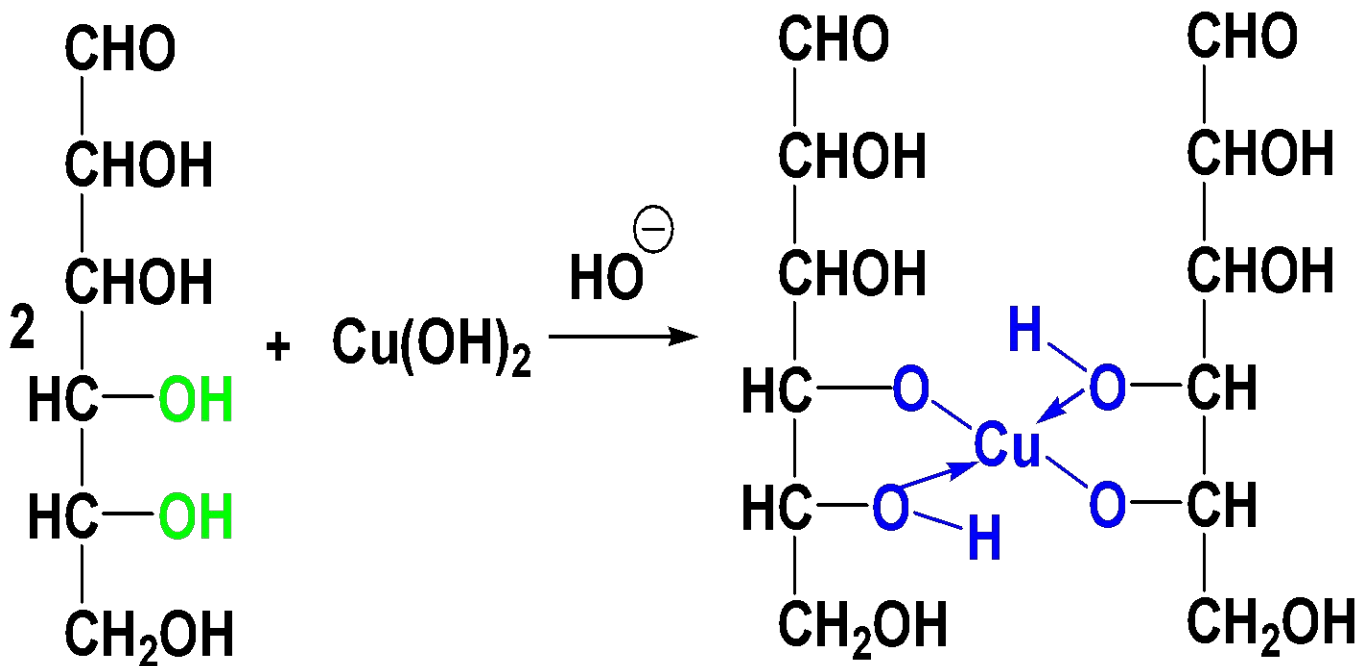


- Действие концентрированных щелочей приводит к глубоким превращениям МС – происходит их разложение с образованием смеси продуктов (ретроальдовый распад).
- Процесс сопровождается конденсацией с образованием смолоподобных продуктов **бурого цвета с запахом жженого сахара**. Это превращение используется как качественный тест для обнаружения МС.

III. Реакции по спиртовым гидроксигруппам

а). Образование гликолятов (сахаратов меди)

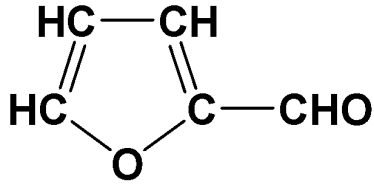
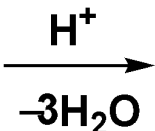
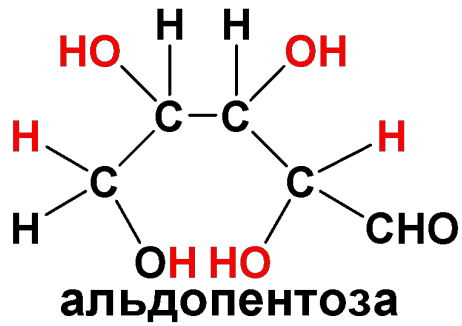
Реагируют с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в щелочной среде, образуя комплексную соль, интенсивно-синего цвета, растворимую в воде (реакция продолжается при нагревании – см. окисление альдоз).



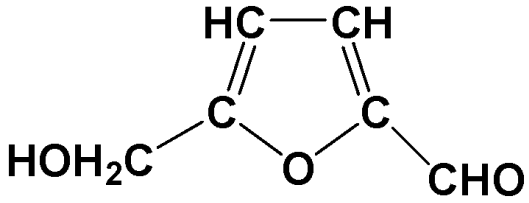
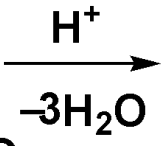
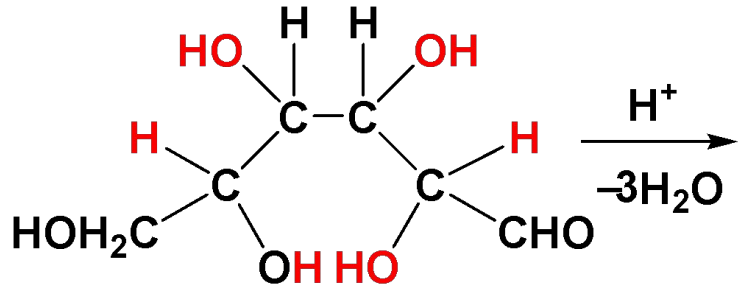
б). Отношение МС к кислотам

При нагревании с минеральными кислотами и кислотами Льюиса МС претерпевают дегидратацию и циклизацию.

Пентозы при этом образуют фурфурол, гексозы – 5-гидроксиметил-фурфурол, причем последний кетогексозы образуют быстрее, чем альдогексозы.



фурфурол

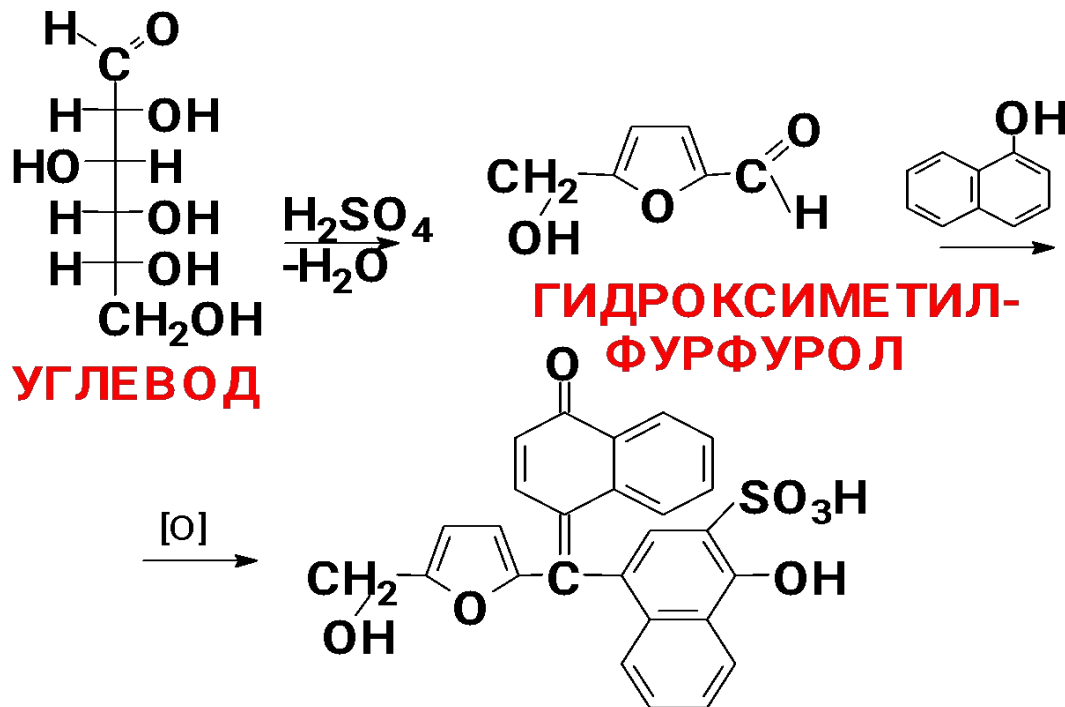


5-гидроксиметил-фурфурол

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА УГЛЕВОДЫ (стр. 49-50)

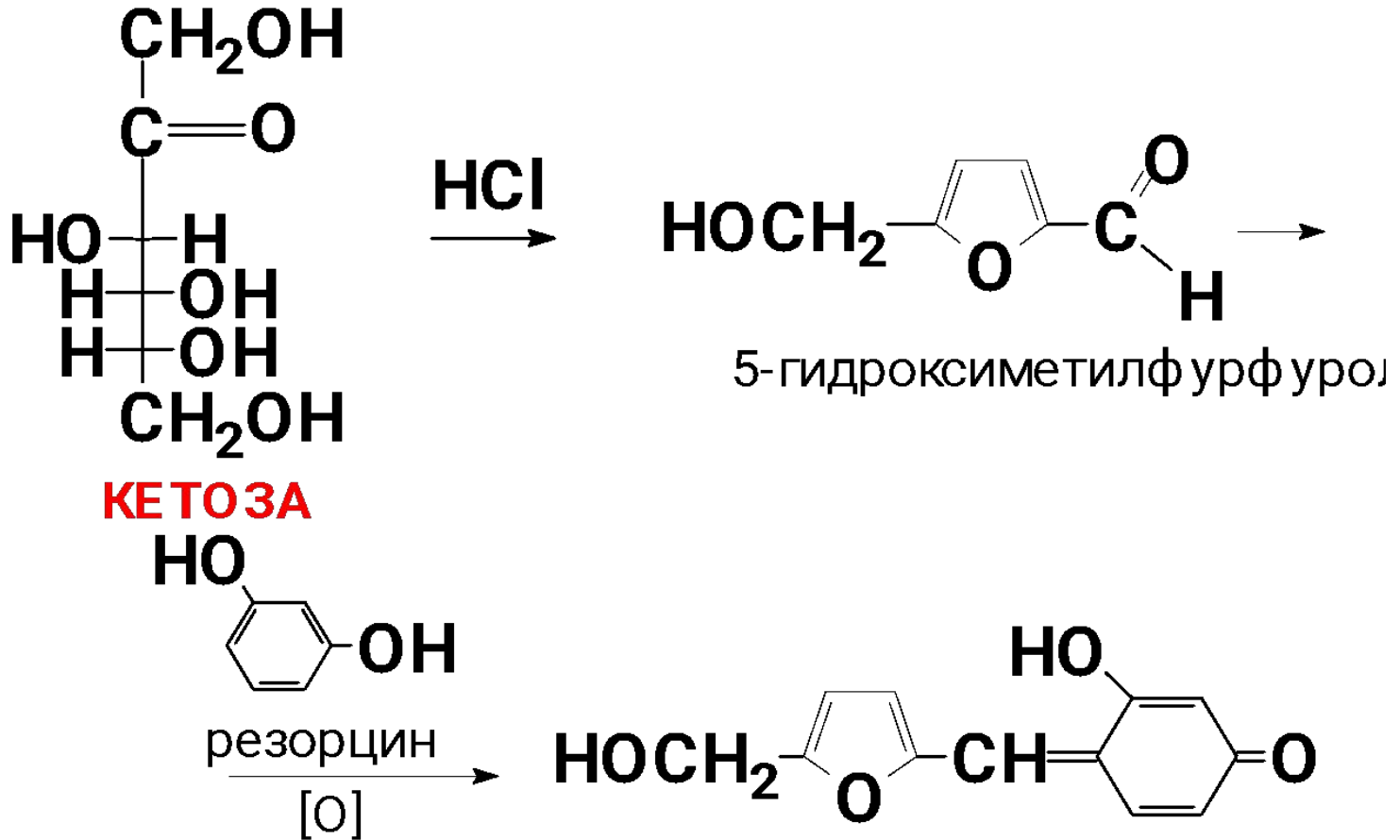
• РЕАКЦИЯ МОЛИША

- Реакция с α -нафтолом положена в основу идентификации углеводов (МС и ПС), т.к. они гидролизуются до МС в условиях анализа. При добавлении конц. H_2SO_4 к раствору углеводсодержащего вещества с α -нафтолом образуется **фиолетовое кольцо**.

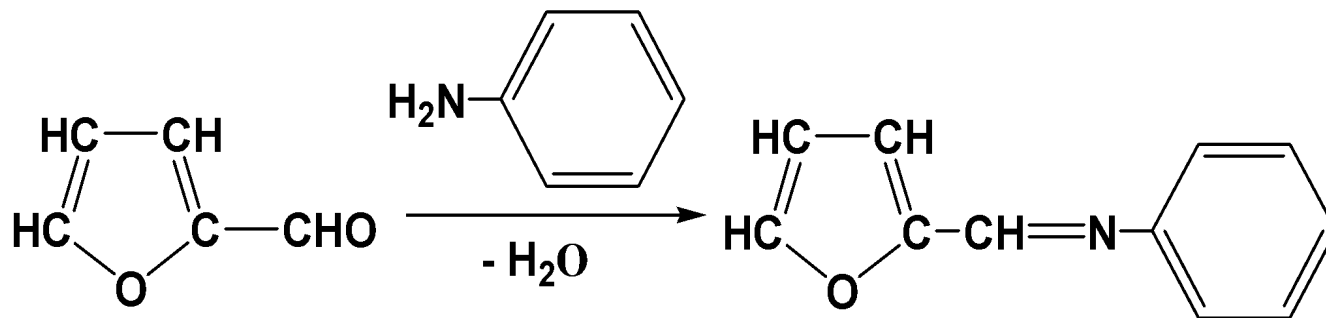


РЕАКЦИЯ СЕЛИВАНОВА

- Кетогексозы обнаруживают по появлению **розово-малинового окрашивания** при взаимодействии с HCl и резорцином:

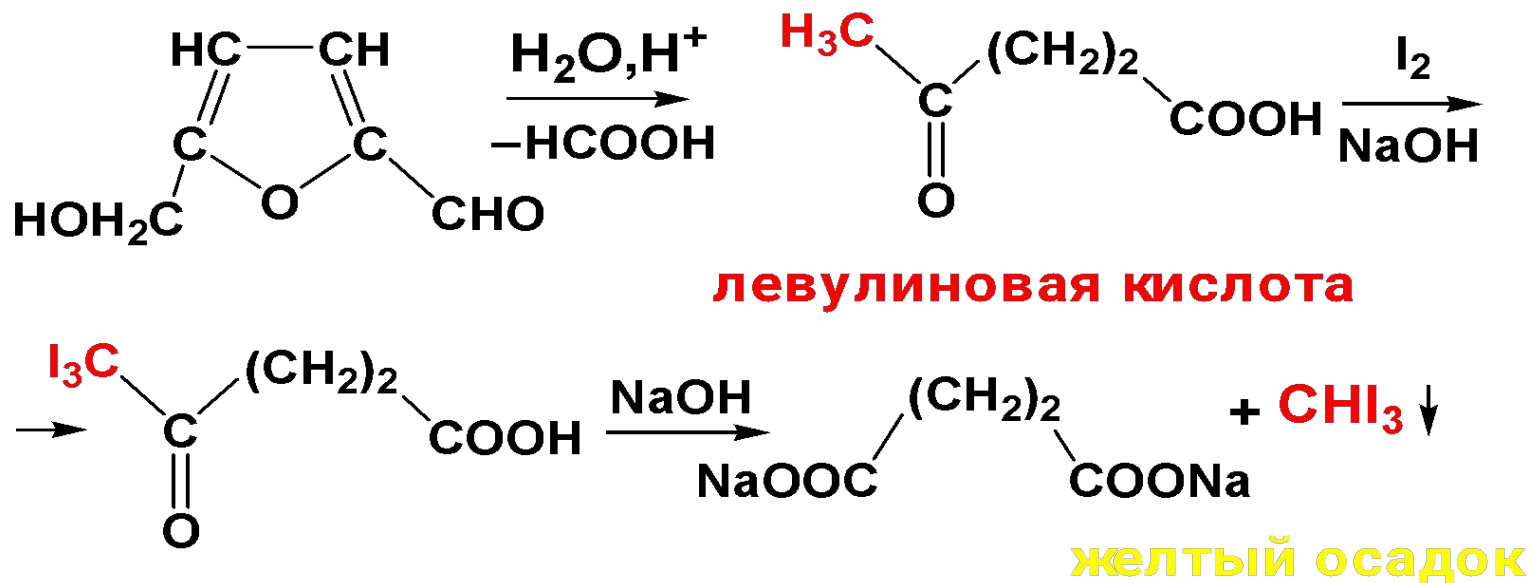


- **Пентозы** определяют по появлению **красно-малинового окрашивания** при взаимодействии продукта подкисления раствора пентозы с последующим взаимодействием с анилином, т. к. фурфурол дает окрашивание с анилином:



- Качественная реакция на **гексозы**

- Гидроксиметилфурфурол неустойчив и легко гидролизуется с образованием левулиновой и муравьиной кислот. Левулиновую кислоту можно обнаружить по иодоформной реакции. Эта реакция положена в основу идентификации гексоз.



IV. Брожение МС

Брожение это сложный процесс расщепления МС под действием ферментов.

Брожению подвергаются МС, у которых число атомов углерода кратно 3 (гексозы). При этом не все гексозы сбраживаются одинаково – одни легче, другие труднее.

Известны разные виды брожения,

в зависимости от условий и

вида фермента. Напр.,

спиртовое (1),

молочнокислородное (2),

лимоннокислородное (3),

маслянокислородное (4),

ацетонбутанольное (5) и т.п.

Известны разные виды брожения, в зависимости от условий и вида фермента. Напр.,

спиртовое (1),

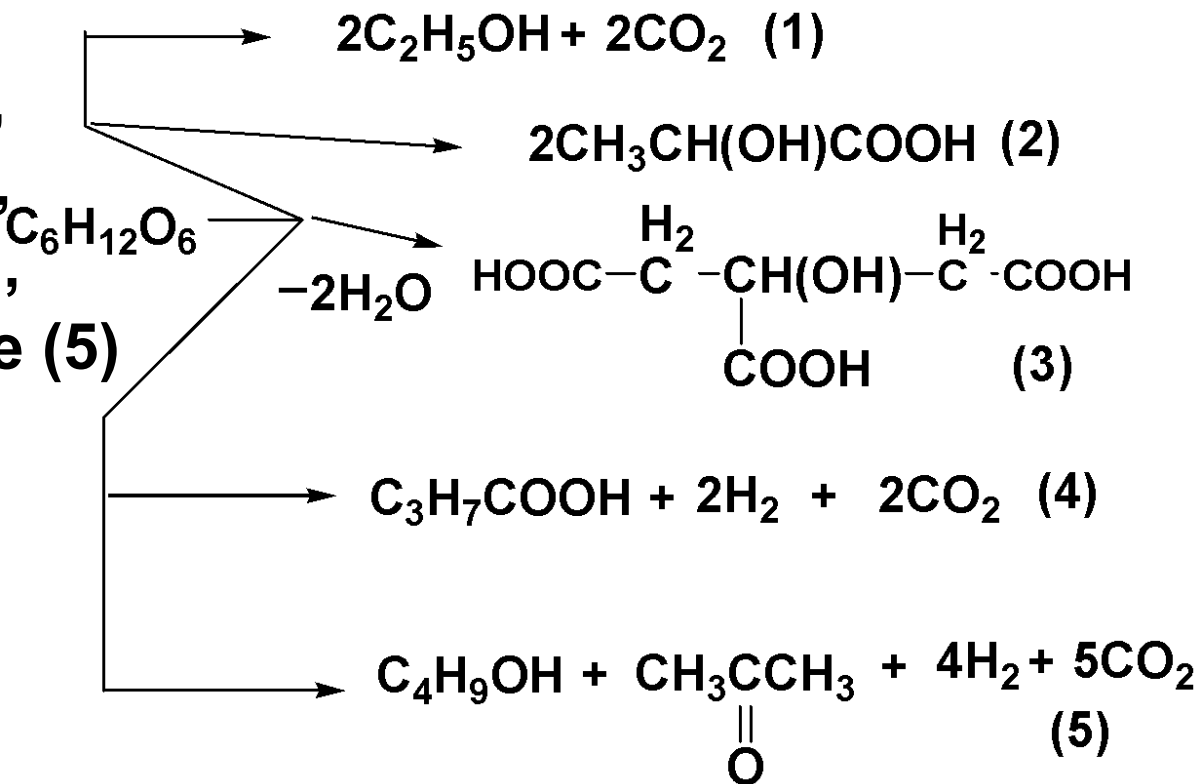
молочнокислое (2),

лимоннокислое (3),

маслянокислое (4),

ацетонбутанольное (5)

и т.п. (стр. 51)



V. Реакции по циклической форме

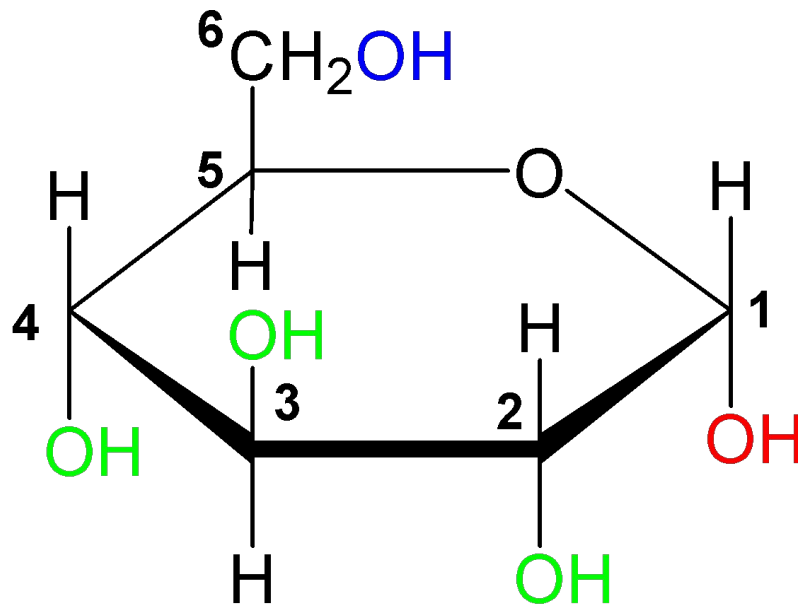
A) Реакции по OH-группам.

Все OH разные по реакционной способности:

у C1 – гликозидный - наиболее реакционноспособный,

у C6 – первичный спиртовый,

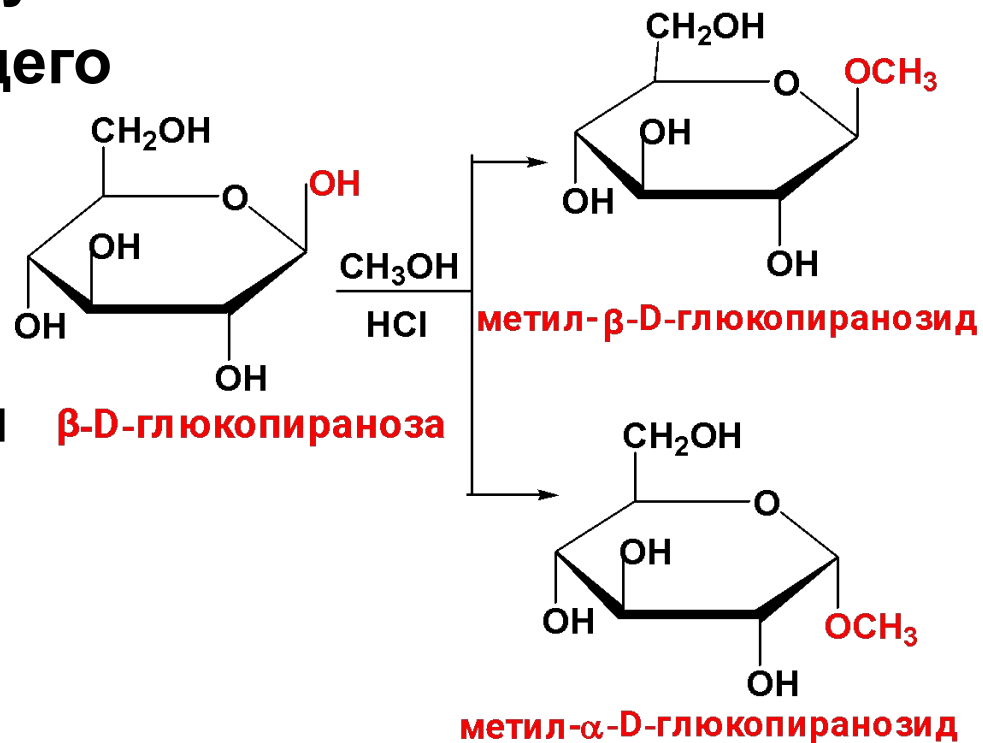
у C2-C4 – вторичные спиртовые.



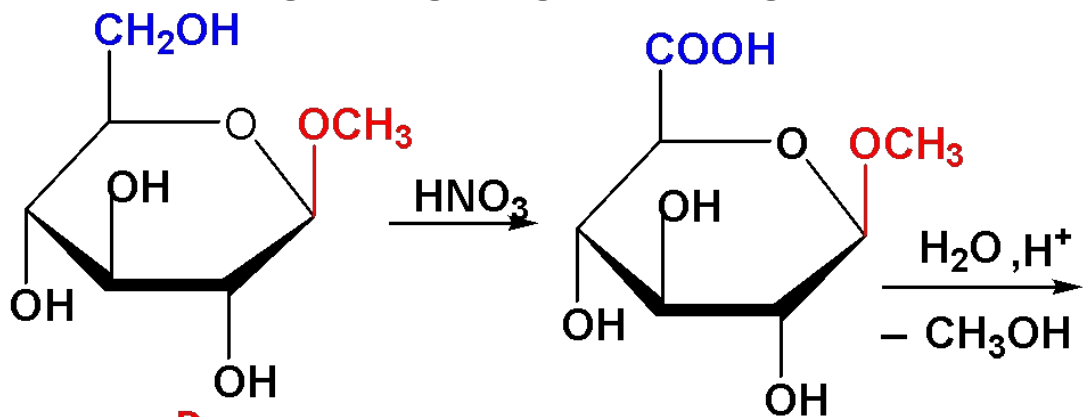
- **1. Реакции по гликозидному гидроксилу.**

При действии мягких алкилирующих средств (спирты в условиях кислотного катализа) алкилируется только гликозид-ный ОН. В результате образуются производные циклической формы по гликозидному ОН – циклические ацетали, называемые **гликозидами**.

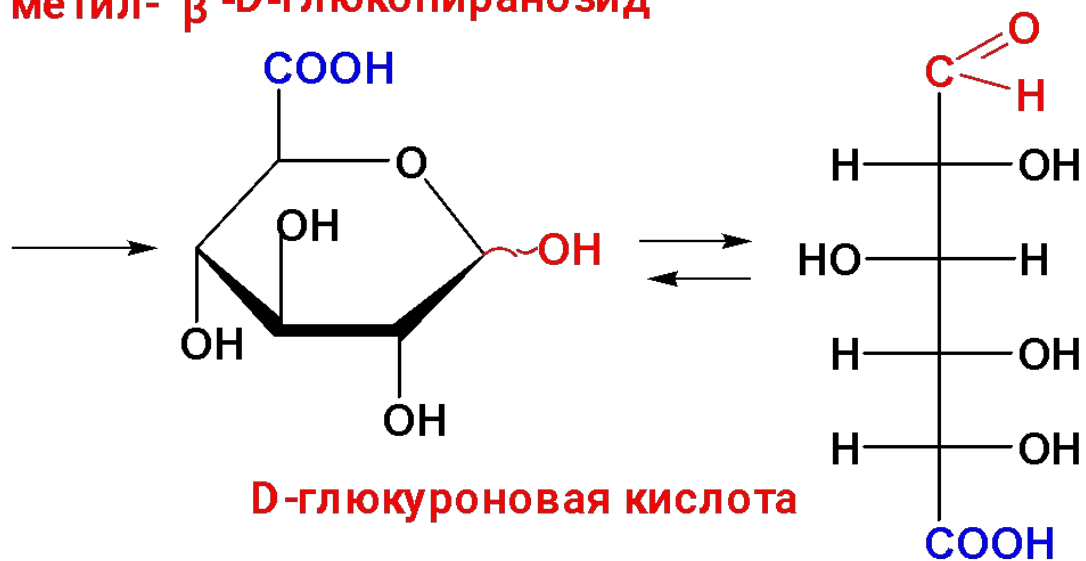
Названия гликозидов образуют из названия соответствующего МС с заменой суффикса «оза» на «озид», причем сначала называют соединенный с кислородом гликозидной группы радикал (**агликон**).



- Реакцию алкилирования по гликозидному ОН (получение гликозидов) используют для защиты альдегидной группы.
- Таким образом можно из МС получить окислением соответствующую уроновую кислоту:

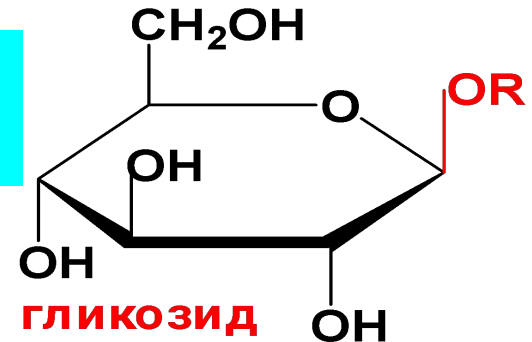


метил- β -D-глюкопиранозид



D-глюкуроновая кислота

Свойства гликозидов



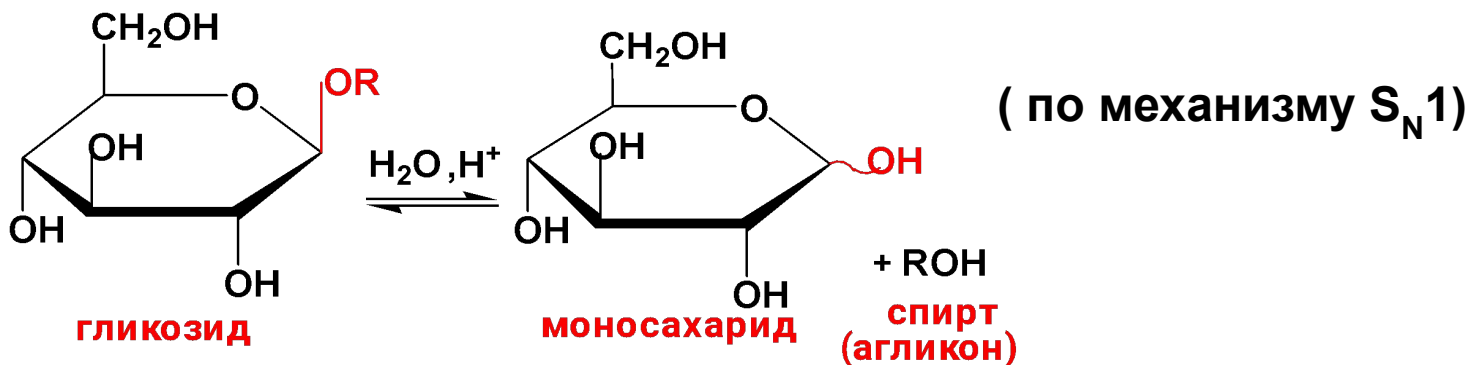
Поскольку в гликозидах отсутствует полуацетальный (гликозидный) **ОН**, то они существуют только в циклической форме.

Т.к. раскрытие цикла невозможно, то не образуется оксоформа и аномерная циклическая форма.

Гликозиды не мутаротируют, не дают реакции на карбонильную группу.

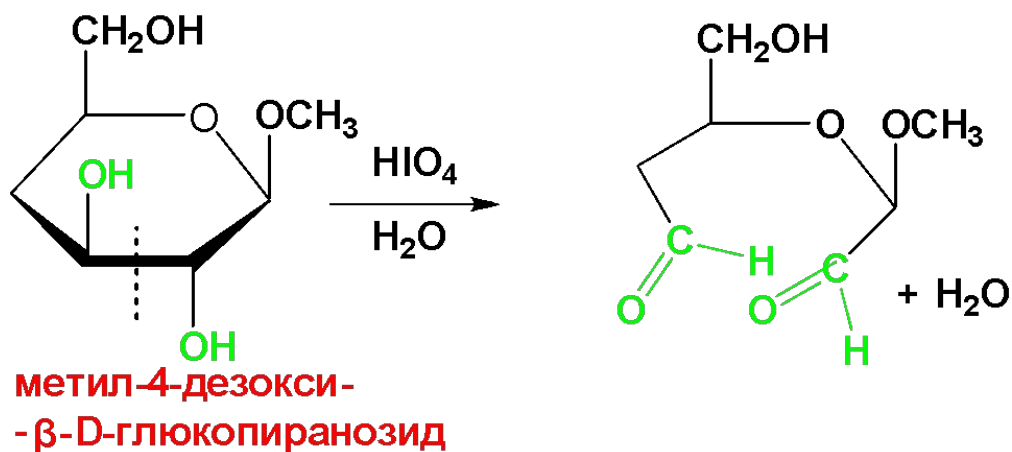
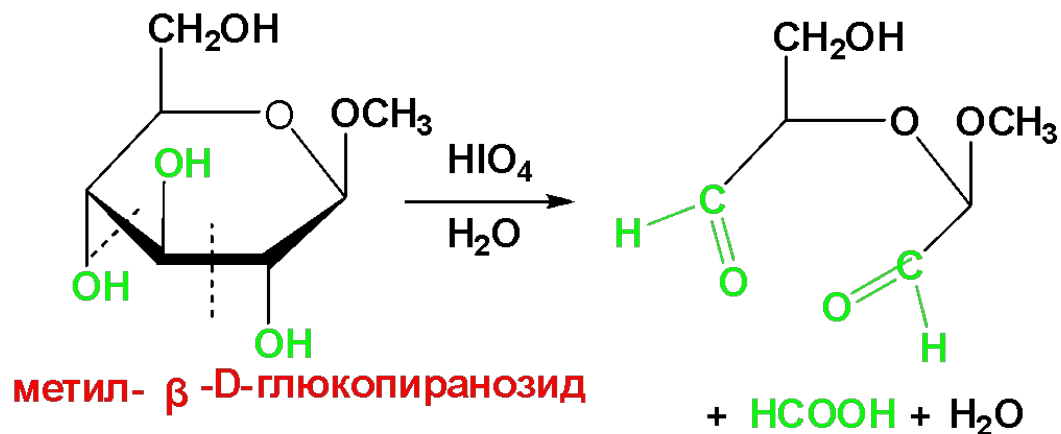
Гликозиды являются ацеталами – простыми эфирами гемдиолов, поэтому они, как и обычные простые эфиры, устойчивы к действию щелочей, но в отличие от простых эфиров легко гидролизуются в кислой среде с образованием МС и неуглеводной компоненты (агликона).

Гидролиз гликозидов



Гликозиды подвергаются также ферментативному гидролизу. Причем можно подобрать специфические ферменты, расщепляющие только α -гликозидную связь - (α -гликозидазы) или только β -гликозидную связь (β -гликозидазы).

При действии специфических окислителей на α -гликолевую группировку (HIO_4 – периодатное окисление), происходит расщепление цикла МС. По продуктам окисления гликозидов устанавливают строение МС:



2. Реакции с участием всех гидроксильных групп

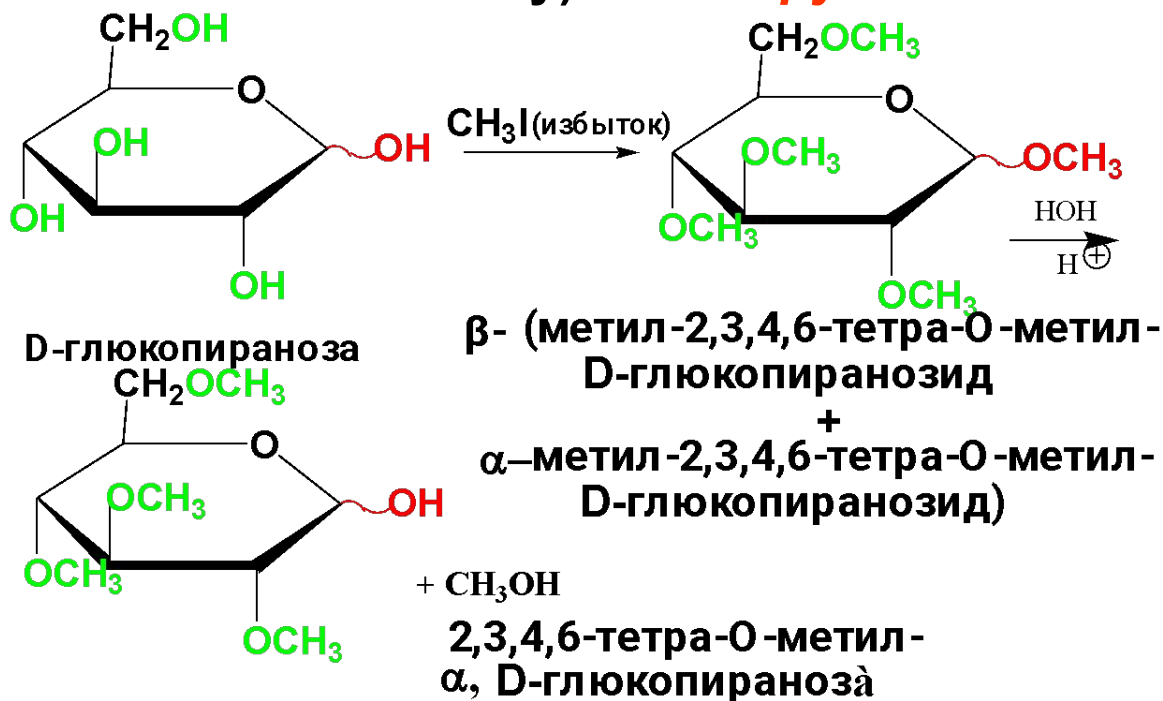
2.1. Образование солей

При действии на моносахариды алкоголятов некоторых металлов (щелочных, щелочно-земельных, меди, бора и др.) атом Н замещается на ионы металлов (в первую очередь реагирует полуацетальный НО).
Образуются алкогольаты МС, называемые **САХАРАТАМИ**.

2.2. Алкилирование

При действии избытка сильных алкилирующих средств - алкилгалогенидов

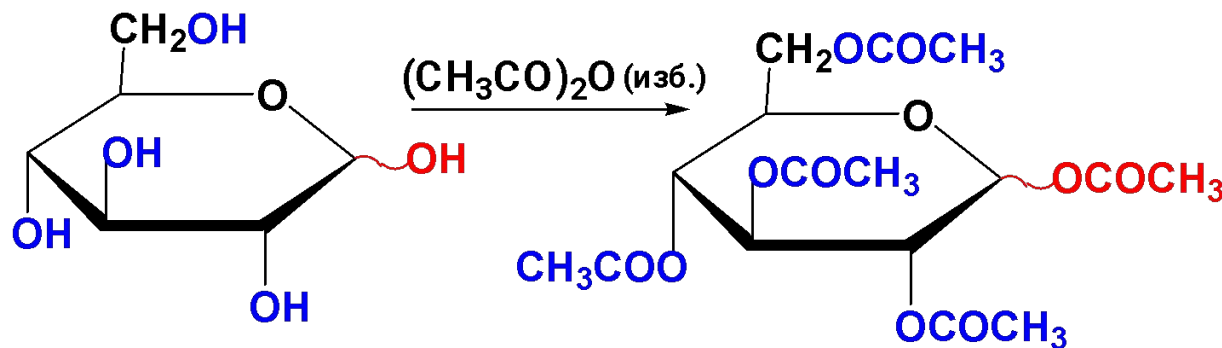
$R-X$ и алкилсульфатов R_2SO_4 в щелочной среде (алкилирование по Вильямсону) **алкилируются все OH-группы:**



В полностью алкилированных МС также как и в молекулах гликозидов отсутствует свободный гликозидный OH и нет возможности для раскрытия цикла, поэтому они не способны к мутаротации и не дают реакции на карбонильную группу.

2.3. Ацилирование

Ацилирование МС происходит под действием ангидридов в слабощелочной среде (ацетат натрия, пиридин) с участием всех ОН:



D-глюкопираноза

1,2,3,4,6-пента-О-ацетил-D-глюкопираноза (пентаацетилглюкоза)

Ацетоксигруппа (OCOCH_3) у гликозидного центра отличается по свойствам от остальных групп – она склонна к участию в некоторых S_N -реакций

Важнейшие представители

Триозы

- D-,L-глицериновые альдегиды, и 1,3-дигидроксиацетон. Их эфиры с фосфорной кислотой играют важную роль в деструкции углеводов в живых организмах.

Пентозы

- L-Ara и D-Xyl входят в состав ПС пентозанов. L-Ara содержится в вишневом клее и аравийской камеди. Ara выделяют также из свеклы. D-Xyl получают гидролизом ПС ксилана, который в большом количестве содержится в соломе, отрубях, подсолнечной лузге, хлопковой шелухе, древесине.
- Восстановлением ксилозы получают ксилит – заменитель сахара для диабетиков. На гидролизатах, содержащих ксилозу выращивают некоторые виды дрожжей, которые используют в качестве белковой кормовой добавки для с/х животных.

- **D-Ryb** играет значительную биологическую роль. Она встречается в природе как составная часть рибонуклеиновых кислот, некоторых витаминов, коэнзимов.
- **Ryb** получают эпимеризацией арабинозы.

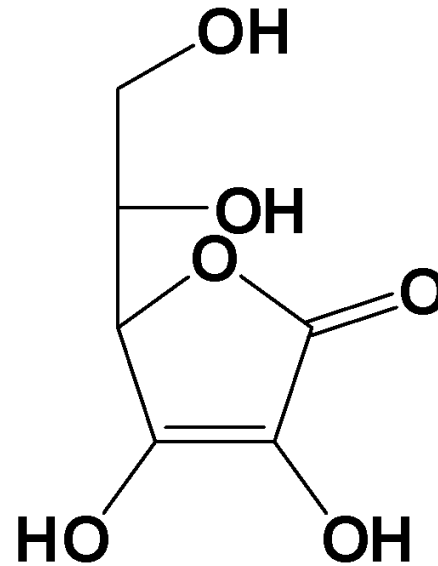
Гексозы

- В природе распространены только 4 из 16 стереоизомерных альдогексоз: **D-Glc, D-Man, D-Gal, D-Tal.**
- **D-Glc** виноградный сахар, широко распространена в природе, содержится в соке винограда и др. сладких плодов, в небольшом количестве в организме человека и животных.

Гексозы

- В природе распространены только 4 из 16 стереоизомерных альдогексоз: D-Glc, D-Man, D-Gal, D-Tal.
- D-Glc виноградный сахар, широко распространена в природе, содержится в соке винограда и др. сладких плодов, в небольшом количестве в организме человека и животных. Входит в состав важнейших ДС и ПС – тростниковый и свекловичный сахар, молочный сахар, крахмал, гликоген, целлюлоза. Главный способ получения – гидролиз крахмала и целлюлозы. Глюкоза применяется в пищевой, текстильной промышленности, в медицине.

- Из глюкозы получают витамин С. Витамин С (аскорбиновая кислота) широко распространен в природе, генетически близок МС, содержится в лимонном соке, черной смородине, луке, шиповнике, сладком перце, чесноке и др. Суточная потребность составляет ~100 мг.



L-аскорбиновая кислота

- **D-Gal** входит в состав некоторых ПС и гликозидов. Остатки галактозы входят в состав сложнейших биополимеров ганглиозидов. Получают галактозу гидролизом лактозы (молочного сахара).
- **D-Man** содержится в ячмене, корке апельсина. Получают гидролизом ПС маннана, содержащегося в грибах, дрожжах.
- **Кетогексоза D-Fru** (фруктовый сахар) содержится в свободном состоянии в фруктах, меде. Входит в состав многих сладких соков, ДС сахарозы. Входит в состав ПС инулина, содержащегося в некоторых растениях. Фруктозу также получают из инулина.

Дезокси- аminosахара.

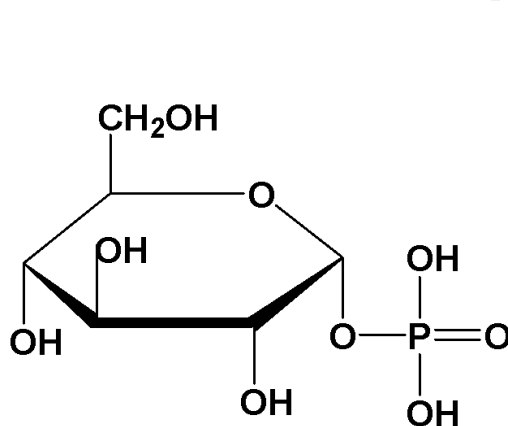
- 2-дезокси-D-Рyв входит в состав нуклеотидов.
- L-рамноза (6-дезокси-L-манноза) является структурным фрагментом природных гликозидов.
- L-фукоза (6-дезокси-L-галактоза) является важным компонентом клеточных стенок некоторых бактерий.

N-метил-L-глюкозамин является структурным элементом антибиотика стрептомицина.

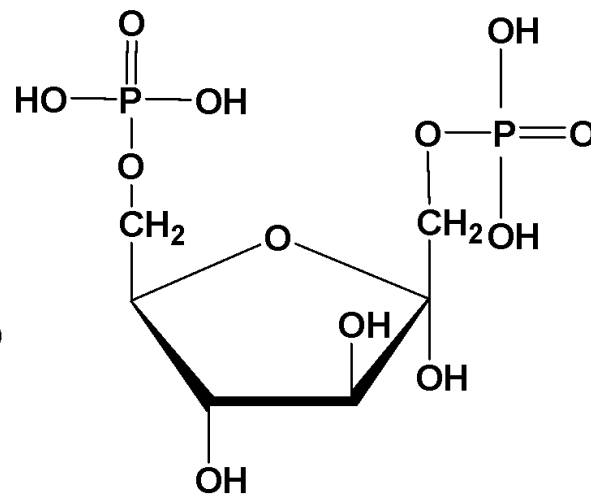
Аминосахара также содержатся в веществах, определяющих принадлежность крови к определенным группам.

Сложные эфиры МС

Фосфорные эфиры. Фосфаты содержатся во всех растительных и животных организмах, они принимают самое активное участие в биохимических процессах, протекающих в живых организмах.



1-фосфат
 α -D-глюкопиранозы



1,6-дифосфат
 α -D-фруктофуранозы

Сульфаты входят в состав ПС соединительной ткани, протеогликанов – гепарина и гепаринсульфата.

Гликозиды широко распространены в природе. Почти все гликозиды являются β -гликозидами.

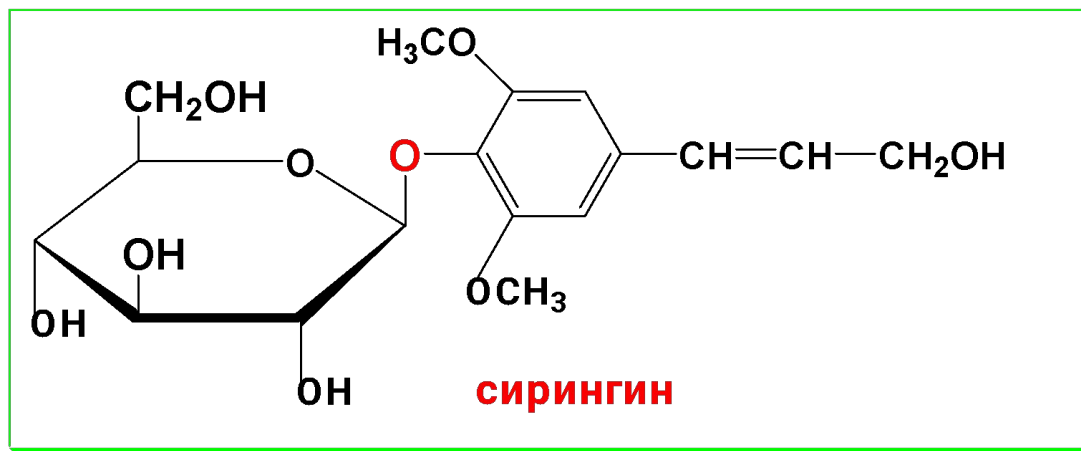
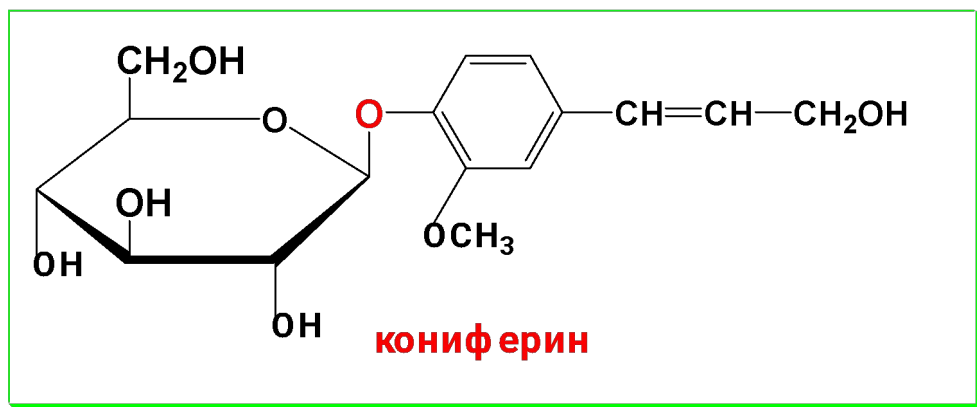
- В природных гликозидах в качестве агликона встречаются многие радикалы, часто весьма сложные.
- Причем многие гликозиды обладают физиологическим действием, что используют в медицинских целях.

Природные гликозиды классифицируются по агликоновой компоненте.

О-гликозиды – кониферин и сирингин являются предшественниками одного из полимерных компонентов древесины - лигнина.

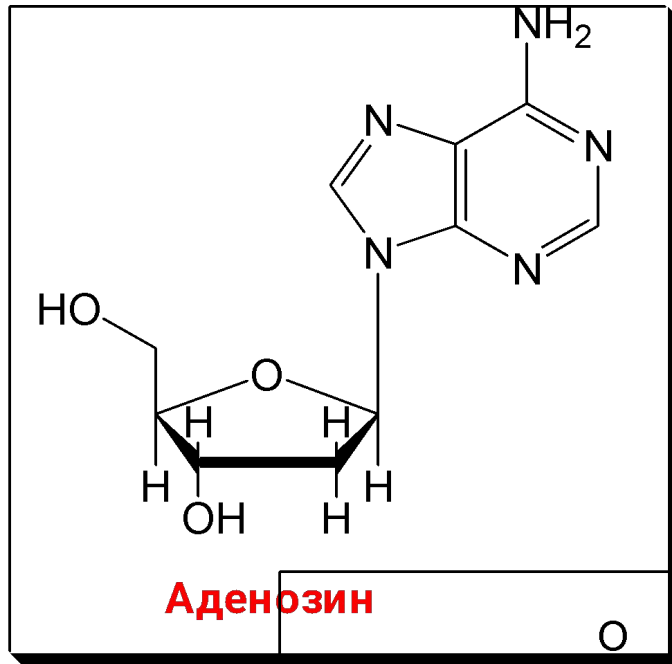
Гликозиды классифицируются по агликоновой компоненте.

О-гликозиды – кониферин и сирингин являются предшественниками одного из полимерных компонентов древесины - лигнина.

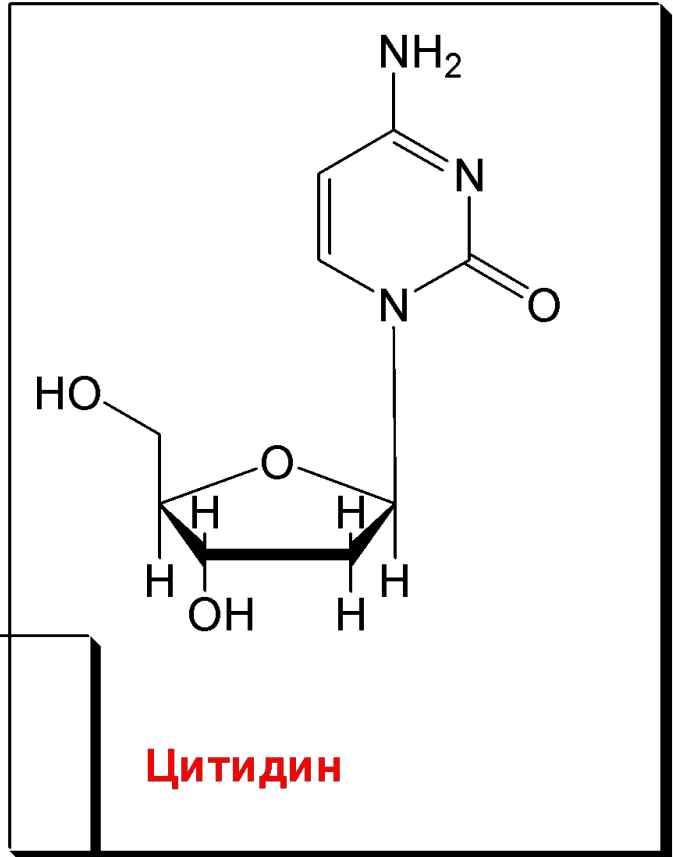


Важное значение имеют

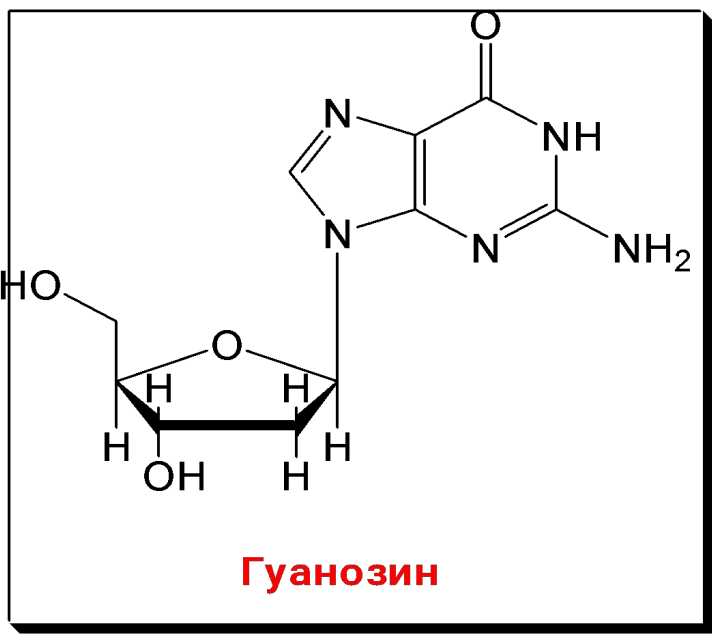
N-гликозиды: Нуклеозиды



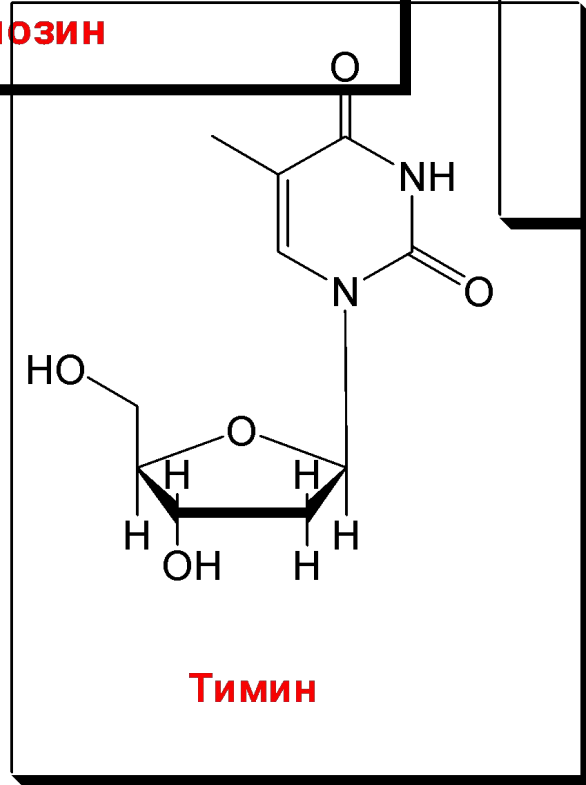
Аденозин



Цитидин



Гуанозин



Тимин