

ГЛАВА IX УГЛЕВОДЫ

Вопросы к занятию

1. Общая характеристика и классификация углеводов.
2. Моносахариды, их стереоизомерия (D и L-ряды).
3. Цикло-оксотаутомерия. Формулы Хеуорса, мутаротация.
4. Химические свойства моносахаридов: реакции по $>C=O$, OH -связи.
5. Глюкозидный гидроксил. Пентозы (ксилоза, рибоза) и гексозы (глюкоза, фруктоза, галактоза).
6. Олигосахариды. Дисахариды: лактоза, сахароза (строение, состав, цикло-оксотаутомерия).
7. Восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды. Виды О-гликозидной связи.
8. Полисахариды: крахмал, гликоген, целлюлоза, декстрины.
9. Гетерополисахариды и их роль в биологии и медицине.

Углеводы входят в состав клеток и тканей растительных и животных организмов. По массе углеводы составляют основную часть органического вещества на Земле. Углеводы в живой природе имеют большое значение как источники запасной энергии в метаболических процессах (в растениях – крахмал; в животных организмах – гликоген); структурные компоненты клеточных стенок растений (целлюлоза), бактерий (мурамин), грибов (хитин); составные элементы ряда жизненно важных веществ (нуклеиновые кислоты, коферменты, витамины). Некоторые углеводы и их производные являются лекарственными средствами. Углеводы составляют значительную долю пищи млекопитающих. Человек употребляет в сутки около 500 г углеводов.

Представитель углеводов – глюкоза – содержится в растительных соках, плодах, фруктах и особенно в винограде. Она является обязательным компонентом крови и тканей животных и человека. Уровень содержания глюкозы в крови человека постоянен и находится в пределах 3,3 – 5,5 ммоль/л. Во всем объеме крови взрослого человека содержится 5 – 6 г глюкозы. Такого количества достаточно для покрытия энергетических затрат организма в течение 15 минут его жизнедеятельности. Пополнение содержания глюкозы в крови происходит за счет резервных углеводов (гликогена), запасаемых в печени и тканях. При некоторых патологических состояниях, например при заболевании сахарным диабетом, содержание глюкозы в крови повышается, и избыток ее выводится с мочой.

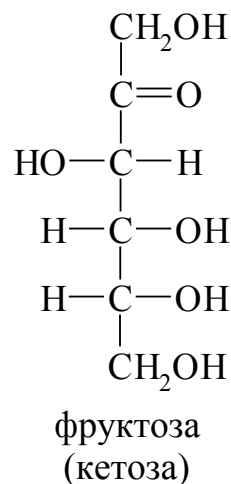
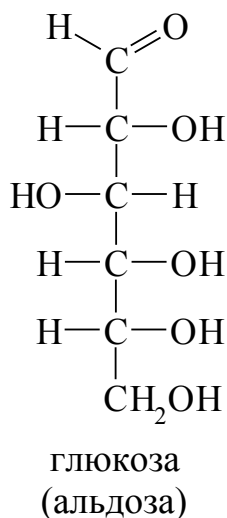
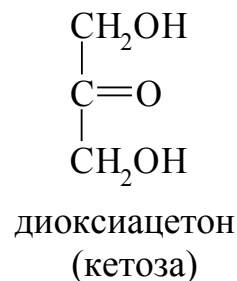
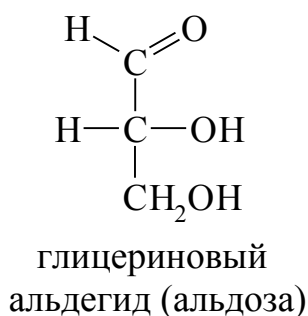
Источником углеводов для всех растений является фотосинтез. Животные организмы получают моносахариды из растительных источников, а затем используют их.

§ 1 Классификация углеводов

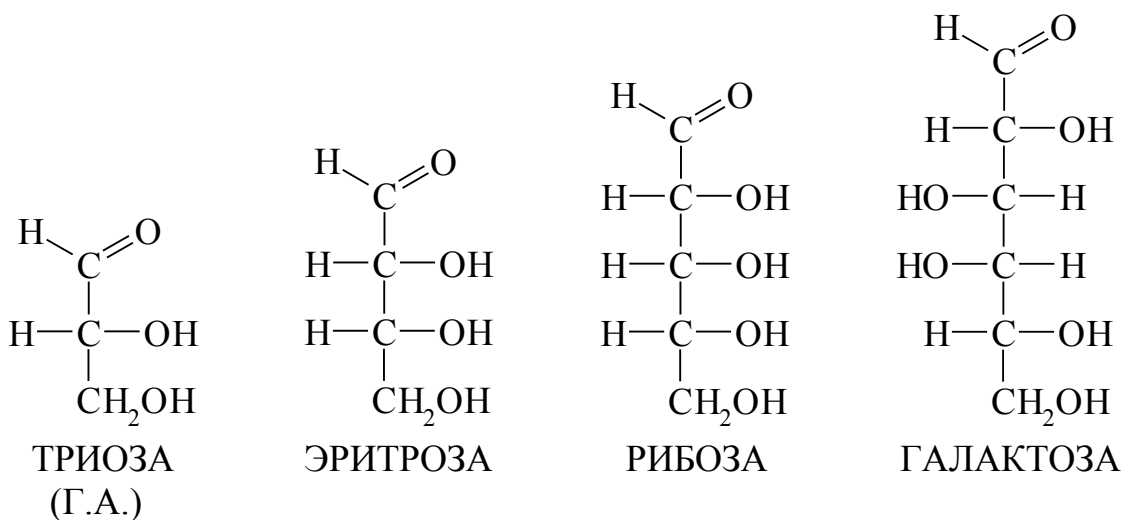
1. Моносахариды – это простейшие углеводы, которые не гидролизуются (глицериновый альдегид, рибоза, глюкоза).
2. Дисахариды подвергаются гидролизу и образуют два моносахарида (лактоза, сахароза, мальтоза).
3. Олигосахариды – сложные углеводы, при гидролизе дают от 2 до 10 молекул моносахаридов.
4. Полисахариды – высокомолекулярные углеводы, при гидролизе образуют сотни и тысячи молекул моносахаридов (крахмал, гликоген, гиалуроновая кислота, гепарин) и их производных.

Моносахариды являются полигетерофункциональными соединениями, в молекулах которых одновременно содержатся одна группа (альдегидная или кетонная) и несколько гидроксильных групп. Таким образом, с химической точки зрения моносахариды – это полигидроксиальдегиды или полигидроксикетоны.

По характеру функциональных групп моносахариды делятся на Альдозы и Кетозы.



количеству углеродных атомов моносахариды делятся на триозы, тетразы, пентозы, гексозы, гептозы.



D- и L-моносахариды.

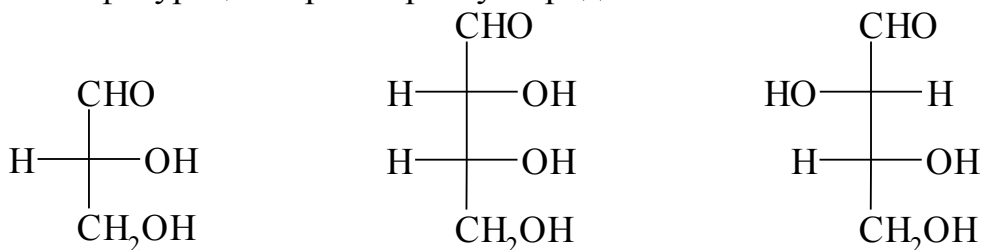
Природные сахара являются D-(+)-энантиомерами.

В молекулах моносахаридов обычно содержатся несколько ассиметрических (хиральных) центров, что служит причиной существования большого числа стереоизомеров. Э. Фишер и русский химик Розанов М.А. приписывали условно конфигурации Д – и α – глицеральдегиду; как показали дальнейшие исследования, эти предположения совпадали с истинными конфигурациями.

$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \vdots \\ \text{H} \blacktriangleright \text{C} \blacktriangleleft \text{OH} \\ \vdots \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $	← ЭНАНТИОМЕРЫ →	$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \vdots \\ \text{HO} \blacktriangleright \text{C} \blacktriangleleft \text{H} \\ \vdots \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $
Д(+) глицериновый альдегид		α (-) глицериновый альдегид

В соответствии с R, S – номенклатурой Д – конфигурация соответствует R – глицеральдегиду, а α - S – глицеральдегиду.

Можно получить ряд альдоз с введением группы СН(ОН) между альдегидной группой и хиральным атомом углерода одного из энантиомеров глицеральдегида. При этом образуются две диастереомерные тетразы, каждая из которых имеет R – конфигурацию при С₃ – углеродном атоме, но отличную конфигурацию при втором углеродном атоме.

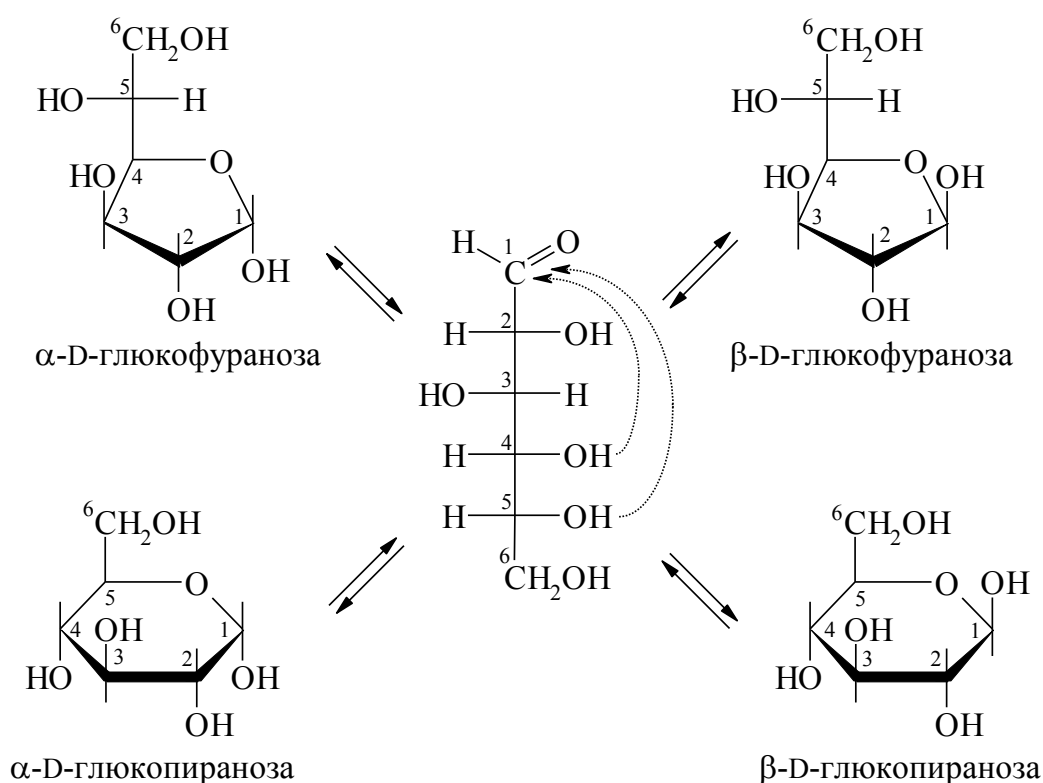


§ 2 Циклические структуры моносахаридов

Моносахариды могут существовать в циклической форме. Впервые предположение о циклическом строении глюкозы было высказано нашим соотечественником А.А. Колли (1870), а затем развито немецким ученым Б. Толленсом (1883).

Пяти – и шестиуглеродные цепи углеводов могут иметь клешневидную конформацию и поэтому является возможным сближение в пространстве (в молекуле моносахарида) двух функциональных групп – альдегидной (или кетонной) и гидроксильной у С – 4 или С – 5. за счет их внутримолекулярного взаимодействия по механизму нуклеофильного присоединения образуется циклический полуацеталь.

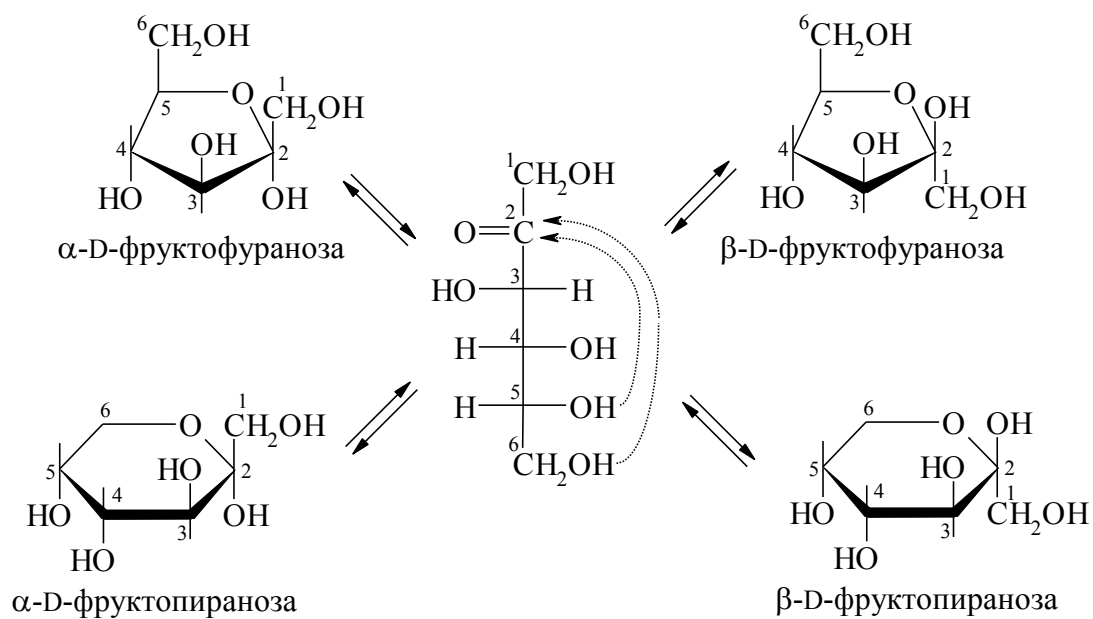
Цикло – оксотаутомерия Д – глюкозы.



Гидроксил при первом углеродном атоме, образующийся в результате циклизации, называется полуацетальным.

Для Д – глюкозы характерен пиранозный цикл.

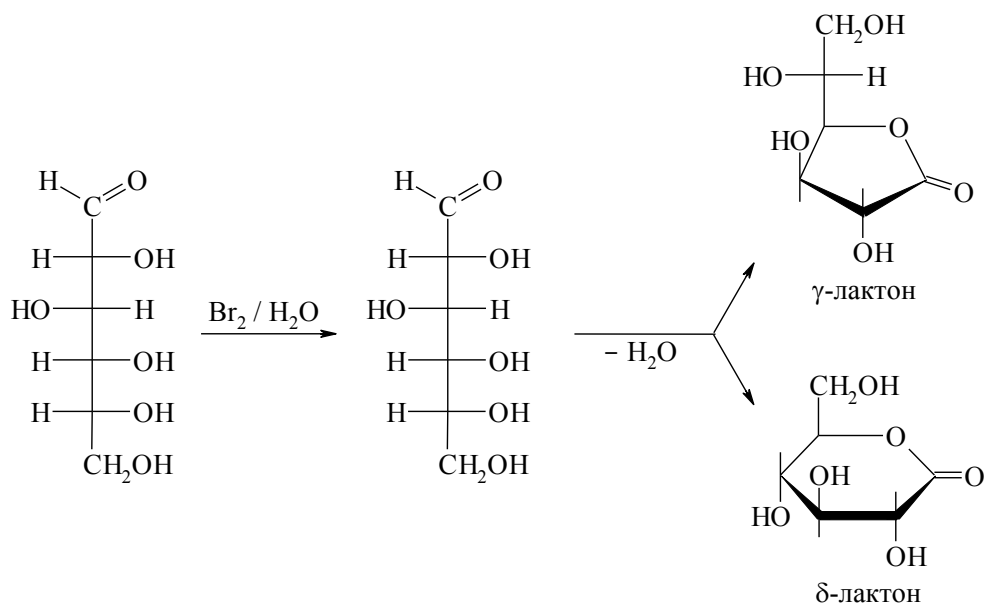
Цикло – оксотаутомерия Д – фруктозы.



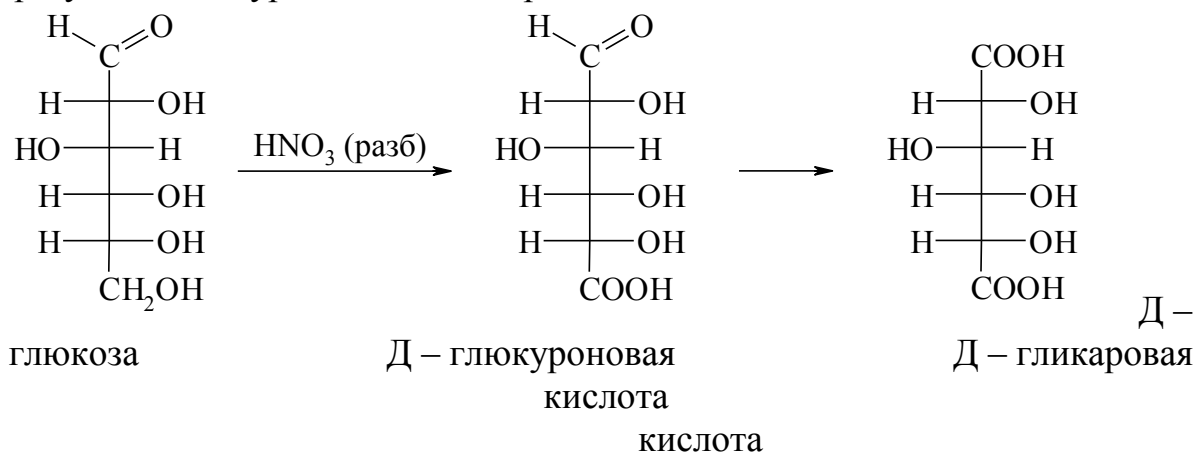
§ 3 Химические свойства моносахаридов

1. Восстановление
2. Окисление (до глюконовых и глюкаровых кислот)
3. Образование простых эфиров
4. Образование сложных эфиров
5. Образование озаонов

1. Реакции окисления глюкозы в нейтральной, кислой среде (H⁺Br)

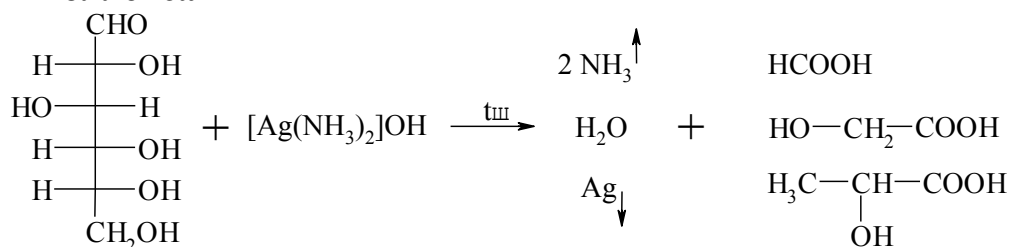


2. С помощью сильного окислителя – разбавленной азотной кислоты образуются глюкуроновая и гликаровая кислоты:



3. Окисление глюкозы в щелочной среде. Моносахариды в щелочной среде неустойчивы, поэтому при их окислении получается смесь карбоновых кислот с меньшим числом атомов «С»:

Реакция Толленса

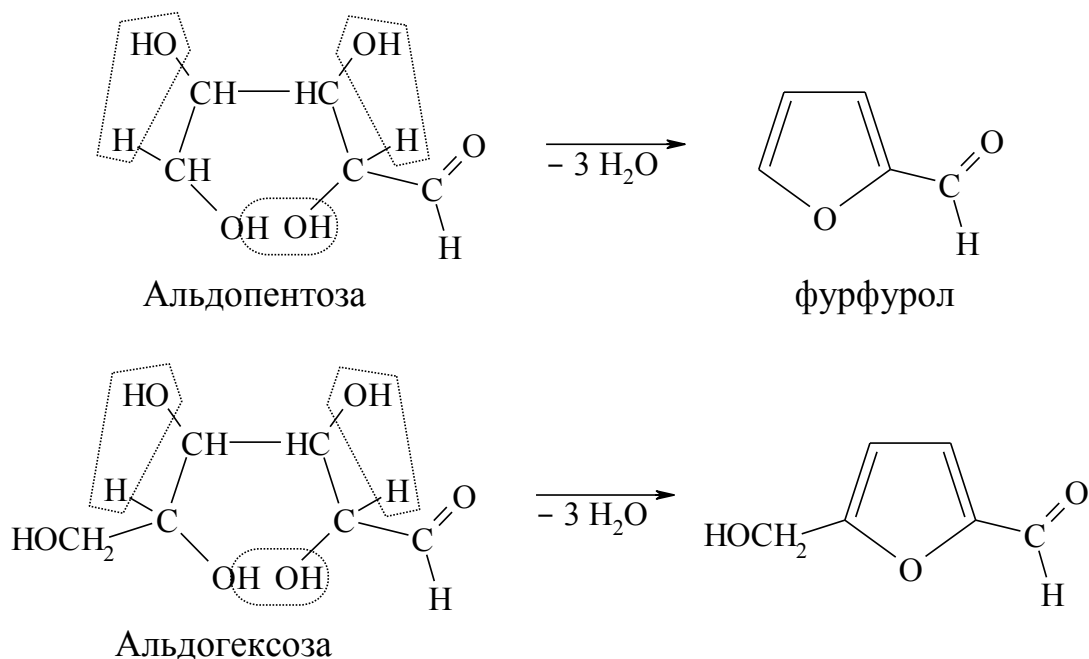


Моносахариды окисляются реактивом **Троммера**, $(\text{Cu}(\text{OH})_2)$ и реактивом **фелинга** (медный алкогольат сегнетовой соли), содержащими катионы меди (II). Принцип действия реактивов одинаков и основан на

восстановление одновалентной меди (I) Cu_2O из двухвалентной меди и выпадении Cu_2O в осадок:

Альдоза + Cu^{2+} (комплекс) \longrightarrow Cu_2O + продукты окисления (смесь карбоновых кислот)

4. Дегидратация. При нагревании с минеральными кислотами (HCl), происходит дегидратация моносахаридов (отщепление трех молекул воды). Альдопентозы образуют фурфурол, альдо- и кетогексозы – 5 – гидроксиметилфурфурол:

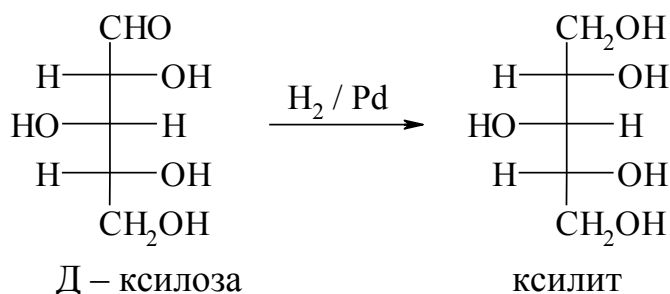


5. Восстановление (с H_2) приводит к образованию многоатомных спиртов:

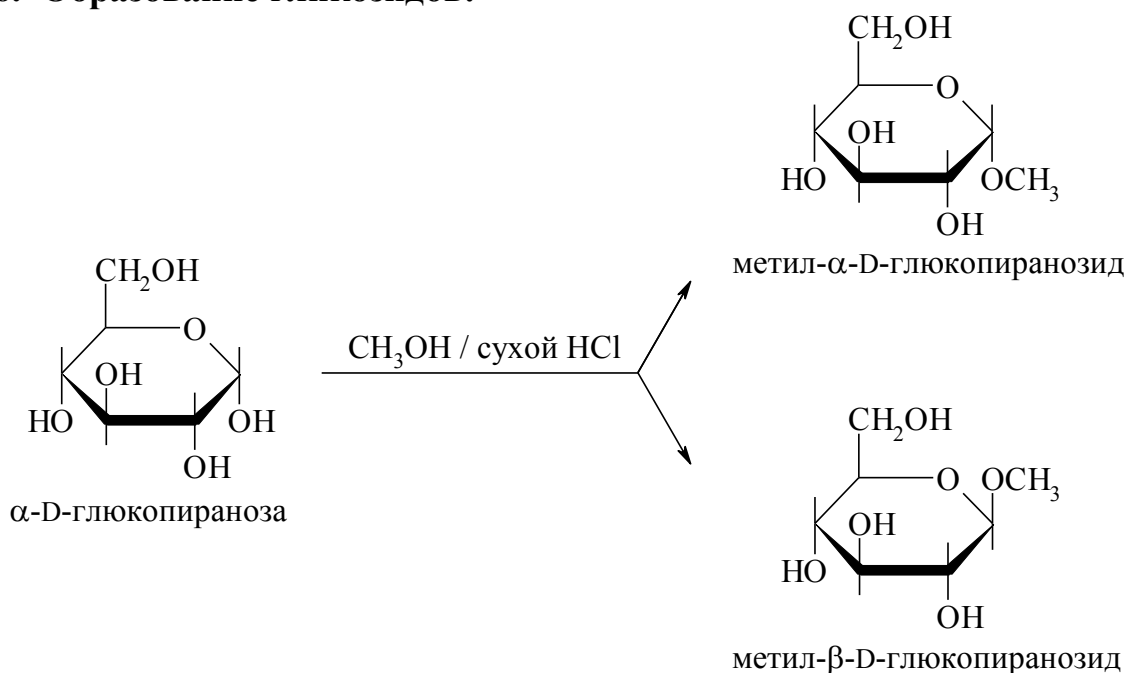
Д – глюкоза \longrightarrow Д – сорбит

Д – ксилоза \longrightarrow Д – ксилит

Д – фруктоза \longrightarrow Д – глюкоцит \longrightarrow Д – маннит

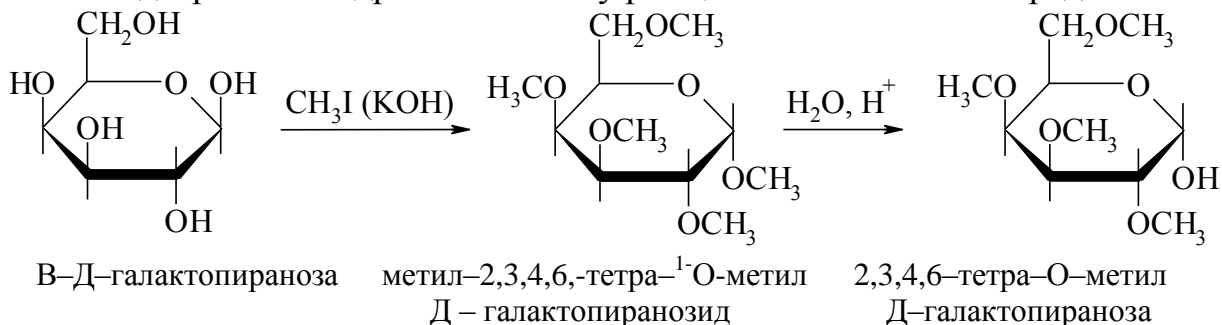


6. Образование гликозидов:

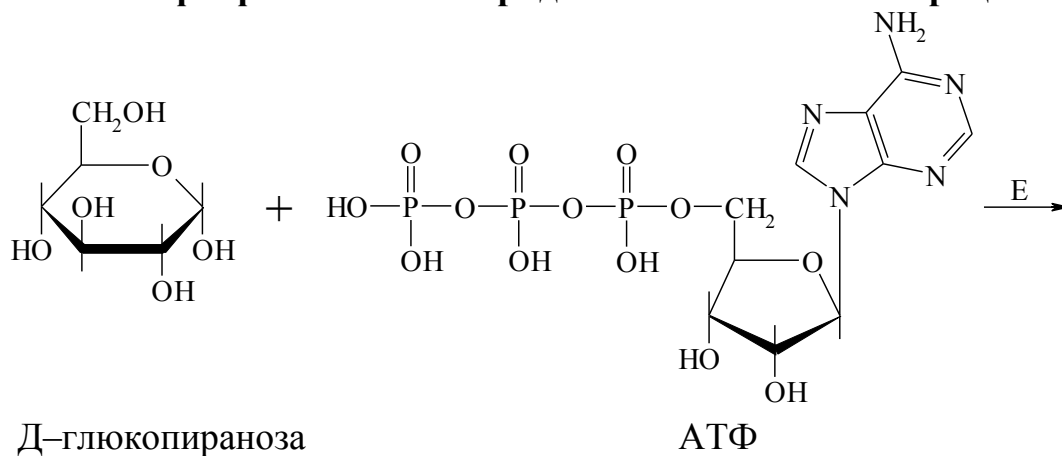


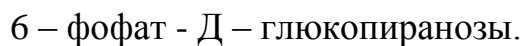
7. Образование простых эфиров.

Получаются при взаимодействии спиртовых гидроксильных групп моносахаридов с алкилгалогенидами (метилюдид, этилидид и др.). Одновременно в реакцию вступает и гликозидная гидроксильная группа, образуя гликозид. Простые эфиры не гидролизуются, а гликозидная связь легко подвергается гидролитическому расщеплению в кислой среде.



8. Участие фосфатов моносахаридов в биохимических процессах





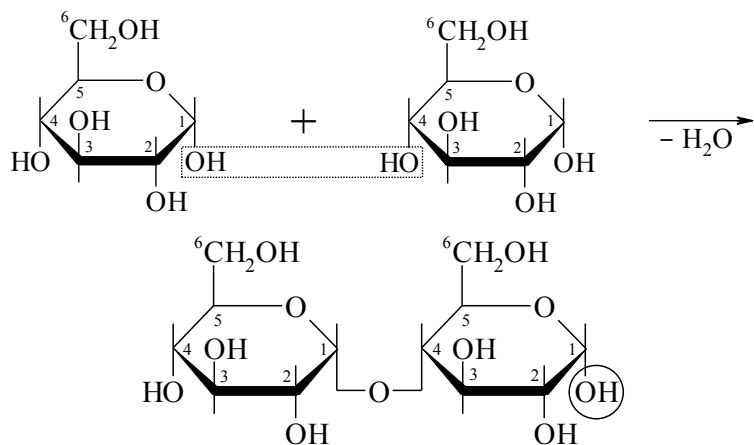
Д – глюкоза + фенилгидразон Д – глюкозы

$$\begin{array}{c}
 \text{H}-\text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\
 | \\
 \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\
 | \\
 \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\
 | \\
 \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\
 | \\
 \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\
 | \\
 \text{CH}_2\text{OH}
 \end{array}
 +
 \begin{array}{c}
 \text{NH}-\text{NH}_2 \\
 | \\
 \text{C}_6\text{H}_5
 \end{array}
 \xrightarrow{-\text{NH}_3}
 \begin{array}{c}
 \text{H}-\text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\
 | \\
 \text{C}=\text{O} \\
 | \\
 \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\
 | \\
 \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\
 | \\
 \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\
 | \\
 \text{CH}_2\text{OH}
 \end{array}
 +
 \begin{array}{c}
 \text{NH}_2 \\
 | \\
 \text{C}_6\text{H}_5
 \end{array}$$
$$\begin{array}{c}
 \text{H}-\text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\
 | \\
 \text{C}=\text{O} \\
 | \\
 \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\
 | \\
 \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\
 | \\
 \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\
 | \\
 \text{CH}_2\text{OH}
 \end{array}
 +
 \begin{array}{c}
 \text{NH}-\text{NH}_2 \\
 | \\
 \text{C}_6\text{H}_5
 \end{array}
 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}
 \begin{array}{c}
 \text{H}-\text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\
 | \\
 \text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\
 | \\
 \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\
 | \\
 \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\
 | \\
 \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\
 | \\
 \text{CH}_2\text{OH}
 \end{array}$$

ОЗАЗОН ГЛЮКОЗЫ

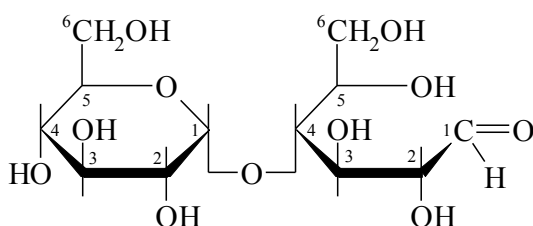
10. Образование дисахаридов:

Обрастая схема строения дисахарида:



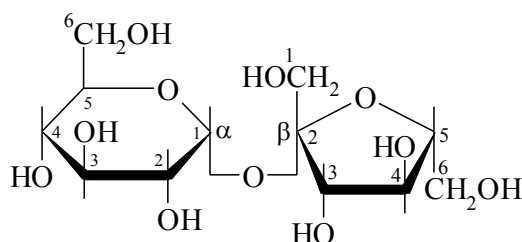
Мальтоза (α – Д(+)-глюкопиранозил-1,4 α – Д(+)-глюкопираноза)

или



Сарароза-невосстанавливающий дисахарид:

α – Д – глюкопиранозил – 1,2 β – Д – фруктофуранозид:



§ 4 Полисахариды

Крахмал ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n – представляет собой смесь двух гомополисахаридов, построенных из - Д – глюкозы: амилозы (10-20%) и амилопектина (80-90%). В амилозе глюкопиранозные остатки связаны α - 1,4 глюкозидной связью. Цепь амилозы линейная, включает 200-1000 глюкозных остатков, молекулярная масса 40000 – 160000.

Амилопектин имеет разветвленное строение. Моносахаридные звенья связаны α -1–6 гликозидной связью. Молекулярная масса амилопектина достигает 1-6 млн. Кислотный гидролиз крахмала даёт только α -D-глюкозу.

Гликоген (животный крахмал) в животных организмах является структурным и функциональным аналогом растительного крахмала. По строению он подобен амилопектину, но имеет ещё большее разветвление цепей. Сильное разветвление молекулы способствует выполнением гликогеном энергетических функций, так как только при наличии большого числа концевых остатков можно обеспечить быстрое отщепление нужного количества молекул глюкозы.

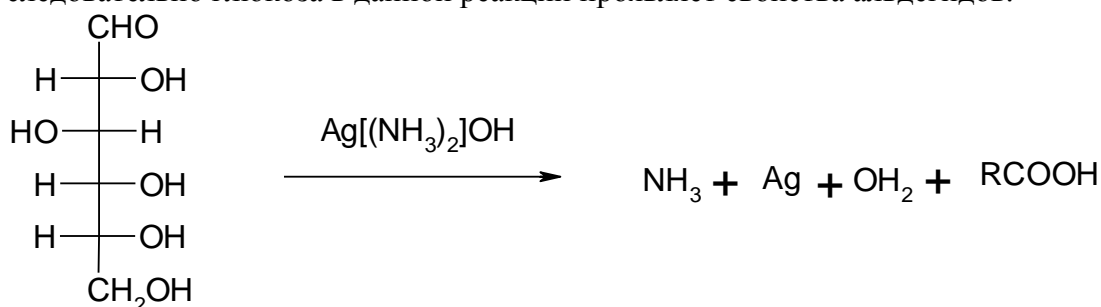
Целлюлоза (клетчатка) – наиболее широко распространенный полисахарид растительного мира, имеет линейное строение. Мономером является β -D(+)-глюкоза. β -1,4 гликозидные связи не гидролизуются в организме человека.

§ 6 Задания для самостоятельной работы

Какие свойства глюкозы проявляются в реакции «серебряного зеркала»?

Ответ:

Реакция «серебряного зеркала» характерна для карбонильных соединений, следовательно глюкоза в данной реакции проявляет свойства альдегидов.



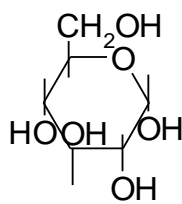
1. С помощью какой реакции доказывается наличие в глюкозе нескольких гидроксильных групп?

Ответ:

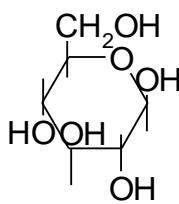
При взаимодействии глюкозы с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ появляется синее окрашивание

2. Напишите строение α – и β – аномеров глюкопиранозы, галактопиранозы, фруктофураназы; 1,6 дифосфата фруктозы, глюкуроновой кислоты.

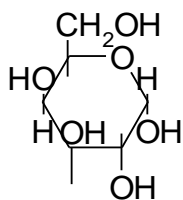
Ответ:



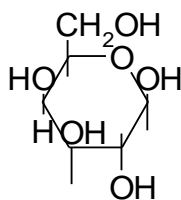
α - глюкопираноза



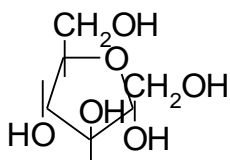
β - глюкопираноза



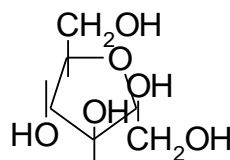
α - галактопираноза



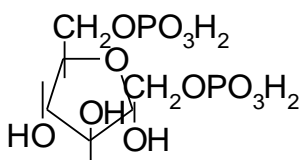
β - галактопираноза



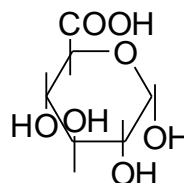
α - фруктофураноза



β - фруктофураноза



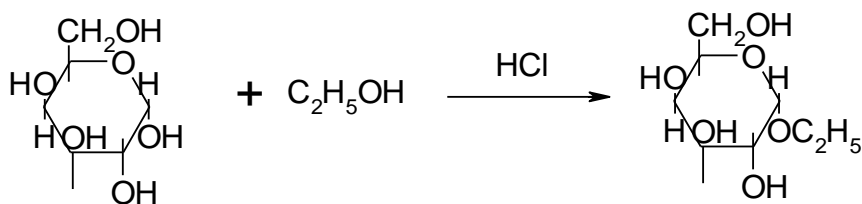
1,6-дифосфат- α -D-фруктофуранозы



глюкуроновая кислота

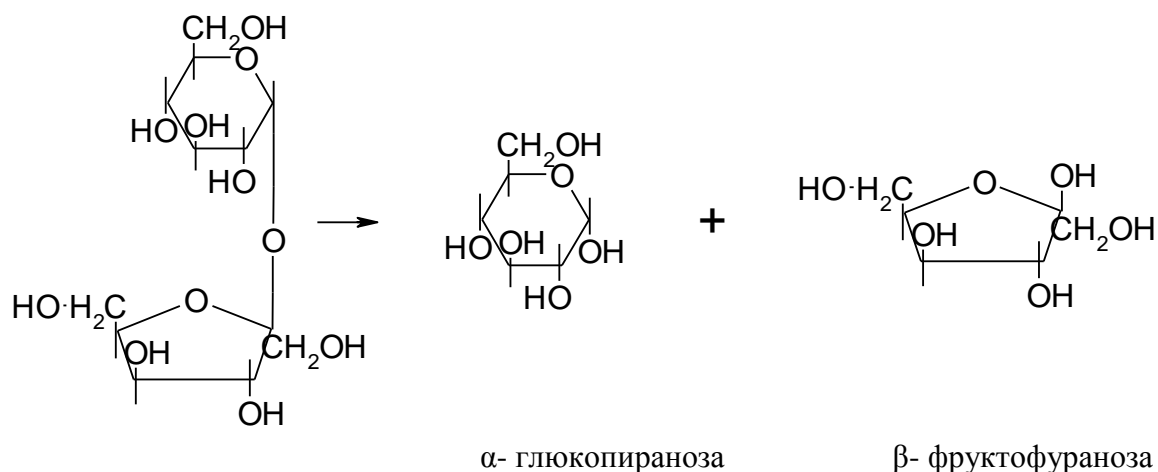
3. Напишите реакцию взаимодействия α -аномера глюкопиранозы с этиловым спиртом в присутствии сухого HCl.

Ответ:

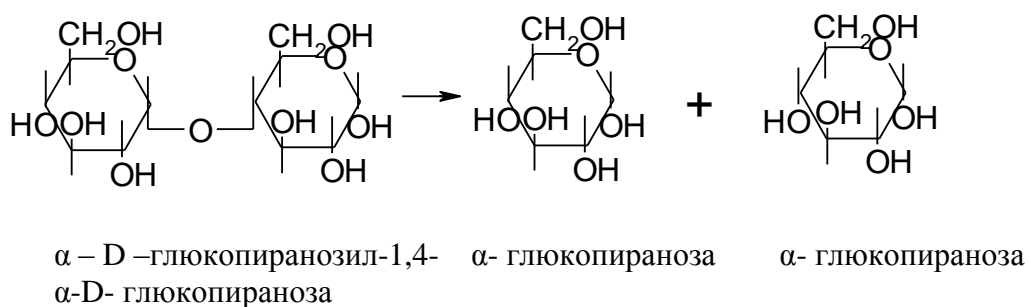
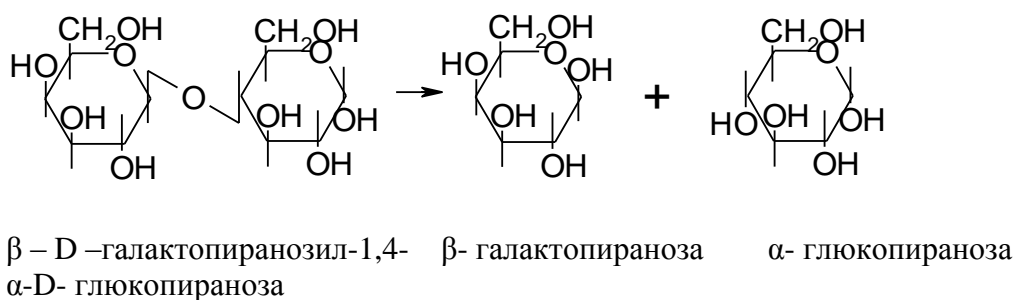


4. Напишите реакции гидролиза сахарозы, лактозы, мальтозы. Дайте полные названия исходных дисахаридов.

Ответ:



α – D-глюкопиранозил-1,2- β -D-фруктофуранозид



5. Какие полисахариды называются гомополисахаридами? Из каких полисахаридных звеньев построены макромолекулы амилозы, амилопектина. Охарактеризуйте характер связи между ними и их конформационное строение.

Ответ:

Гомополисахариды – это сахараиды состоящие из остатков одного моносахарида.

Амилоза— один из основных полисахаридов крахмала, состоящий из линейных или слаборазветвлённых цепочек молекул глюкозы, соединённых связями между 1-м и 4-м углеродными атомами.

