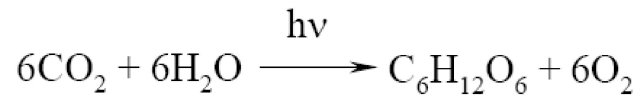


УГЛЕВОДЫ

Углеводы

Углеводы входят в состав клеток и тканей всех растительных и животных организмов и по массе составляют основную часть органического вещества на Земле. На долю углеводов приходится около 80% сухого вещества растений и около 20% животных. Растения синтезируют углеводы из неорганических соединений - углекислого газа и воды (CO₂ и H₂O). В живых организмах выполняют различные важные функции. Они поставляют энергию для биологических процессов, а также являются исходным материалом для синтеза в организме других промежуточных или конечных метаболитов. Углеводы имеют общую формулу C_n(H₂O)_m, откуда и возникло название этих природных соединений.

Фотосинтез



Углеводы. Классификация



Углеводы делятся на простые сахара или моносахариды (монозы) и полимеры этих простых сахаров или полисахариды (полиозы). Среди полисахаридов следует выделить группу олигосахаридов, содержащих в молекуле от 2 до 10 моносахаридных остатков. К ним относятся, в частности, дисахариды

Углеводы. Классификация

Сложные углеводы разделяют на:

- а) сахароподобные углеводы или *олигосахариды*, сладкие по вкусу соединения, состоящие из нескольких остатков моносахаридов (дисахариды $/n=m-1/$, трисахариды, и т.д. – мальтоза, лактоза, сахароза);
- б) несахароподобные углеводы (*полисахариды* $/m>n/$), состоящие из большого количества остатков моносахаридов (высокомолекулярные соединения), не имеющие сладкого вкуса. При гидролизе они распадаются на олигосахариды, а затем и до моносахаридов. К ним относятся целлюлоза (клетчатка), крахмал, гликоген и другие сложные углеводы.

По строению моносахариды являются полигидроксикарбонильными соединениями. Их **классифицируют:**

по количеству атомов углерода: трезы , тетрозы , пентозы , гексозы и т.д .;

по типу карбонильной группы – альдозы (альдегидная), кетозы (кетонная), например,

альдогексоза – глюкоза, *кетогексоза* -фруктоза.

МОНОСАХАРИДЫ.

Строение и стереоизомерия

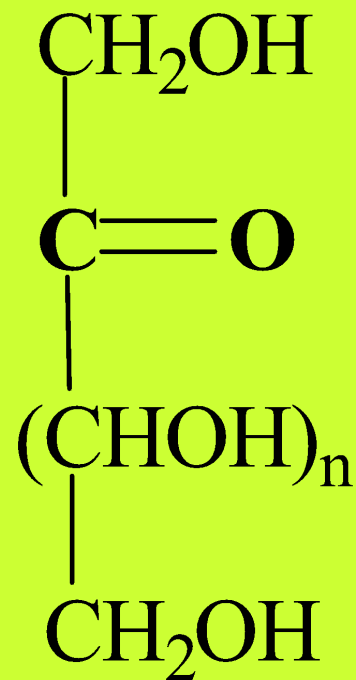
Моносахариды — это гетерофункциональные соединения, содержащие оксогруппу и несколько гидроксильных групп, т.е. полгидроксиальдегиды и полигидроксикетоны.

МОНОСАХАРИДЫ.

Строение и стереоизомерия



Альдозы
n=1–8



Кетозы
n=1–7

МОНОСАХАРИДЫ.

Строение и стереоизомерия

Моносахариды изображаются в виде проекционных формул Фишера, т.е. в виде проекции тетраэдрической модели атомов углерода на плоскость чертежа.

Углеродная цепь в них записывается вертикально. У альдоз наверху помещают альдегидную группу, у кетоз – соседнюю с карбонильной первичноспиртовую группу. Атом водорода и гидроксильную группу при асимметрическом атоме углерода располагают на горизонтальной прямой. Асимметрический атом углерода находится в образующемся перекрестье двух прямых и не обозначается символом. С групп, расположенных вверху, начинают нумерацию углеродной цепи.

МОНОСАХАРИДЫ.

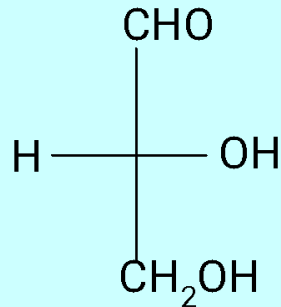
Строение и стереоизомерия

Установление абсолютной конфигурации, т.е. истинного расположения в пространстве заместителей у асимметрического атома углерода является весьма трудоемкой, а до некоторого времени было даже невыполнимой задачей. Существует возможность характеризовать соединения путем сравнения их конфигураций с конфигурациями эталонных соединений, т.е. определять относительные конфигурации.

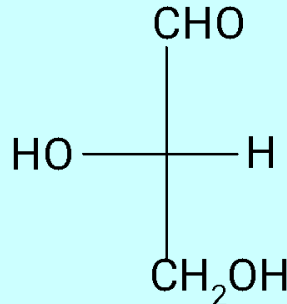
Относительная конфигурация моносахаридов определяется по конфигурационному стандарту – глицериновому альдегиду, которому еще в конце прошлого столетия произвольно были приписаны определенные конфигурации, обозначенные как D- и L- глицериновые альдегиды

МОНОСАХАРИДЫ.

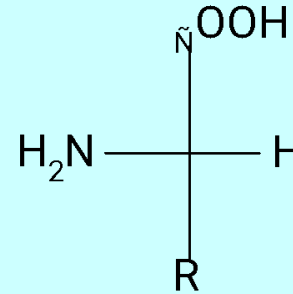
Строение и стереоизомерия



D-(+)-глицериновый альдегид



L-(-)-глицериновый альдегид



L-(-)-асимметрический аминокислотный остаток

По R,S-номенклатуре D-(+)-глицериновый альдегид соответствует R-изомеру, L-(-) – S-изомеру.

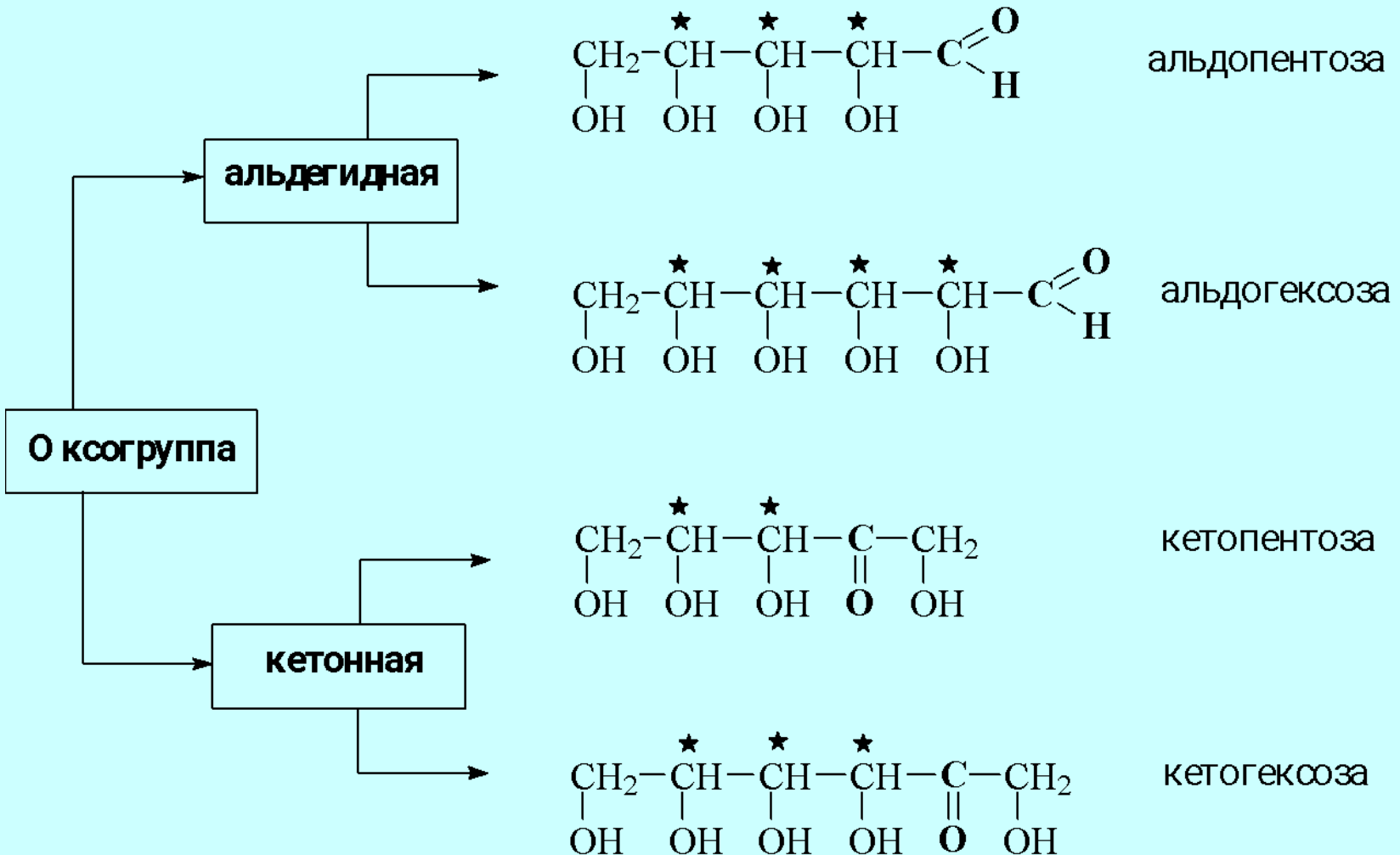
С конфигурацией их асимметрических атомов углерода сравнивается конфигурация наиболее удаленного от карбонильной группы асимметрического атома углерода моносахарида.

Родоначальником альдоз является глицериновый альдегид, кетоз – 1,3-дигидроксиацетон.

Проекционные формулы Фишера показывают плоскостное изображение пространственного расположения атомов Н и групп ОН относительно углеродной цепи молекул углевода.

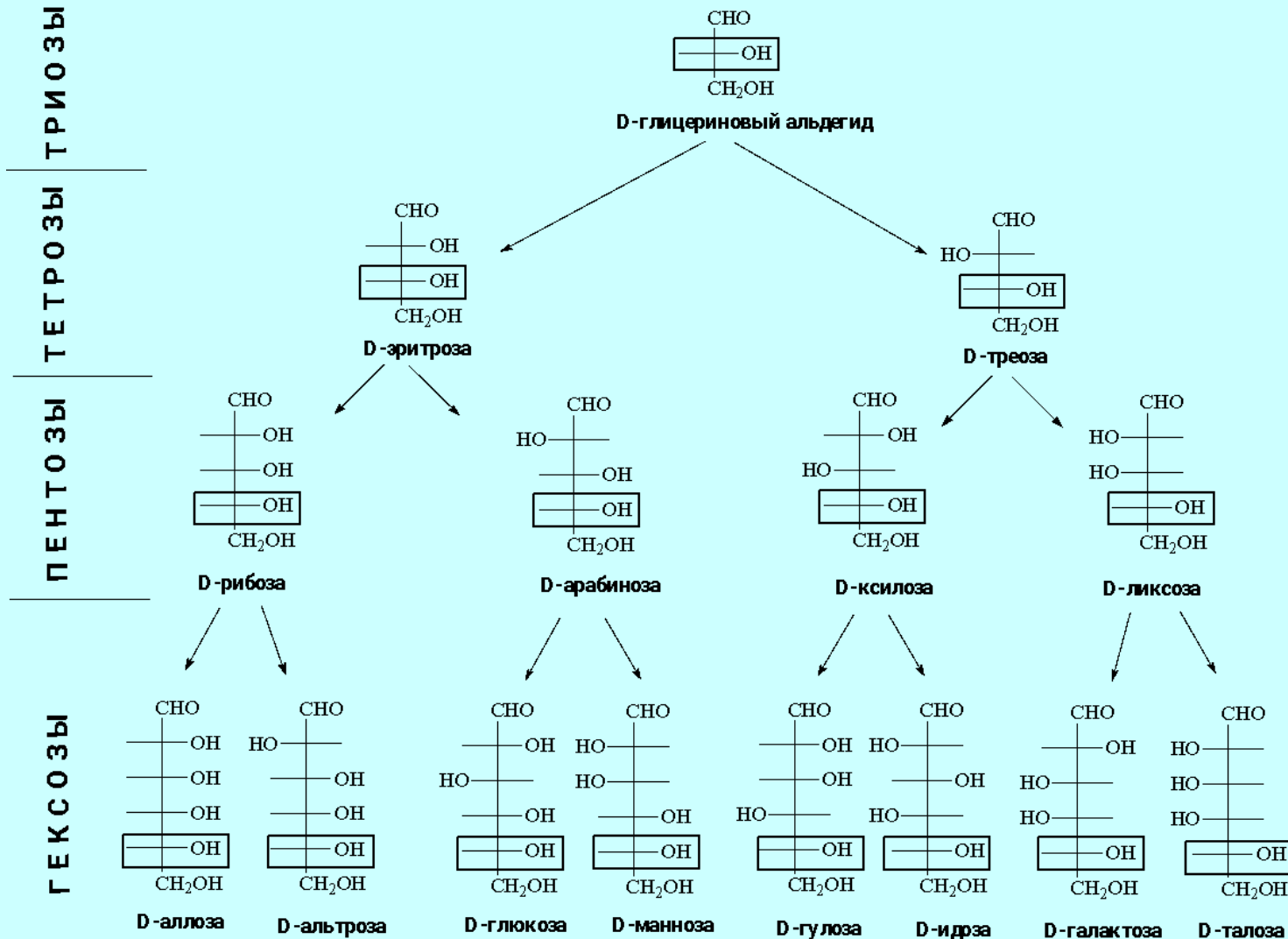
МОНОСАХАРИДЫ.

Строение и стереоизомерия



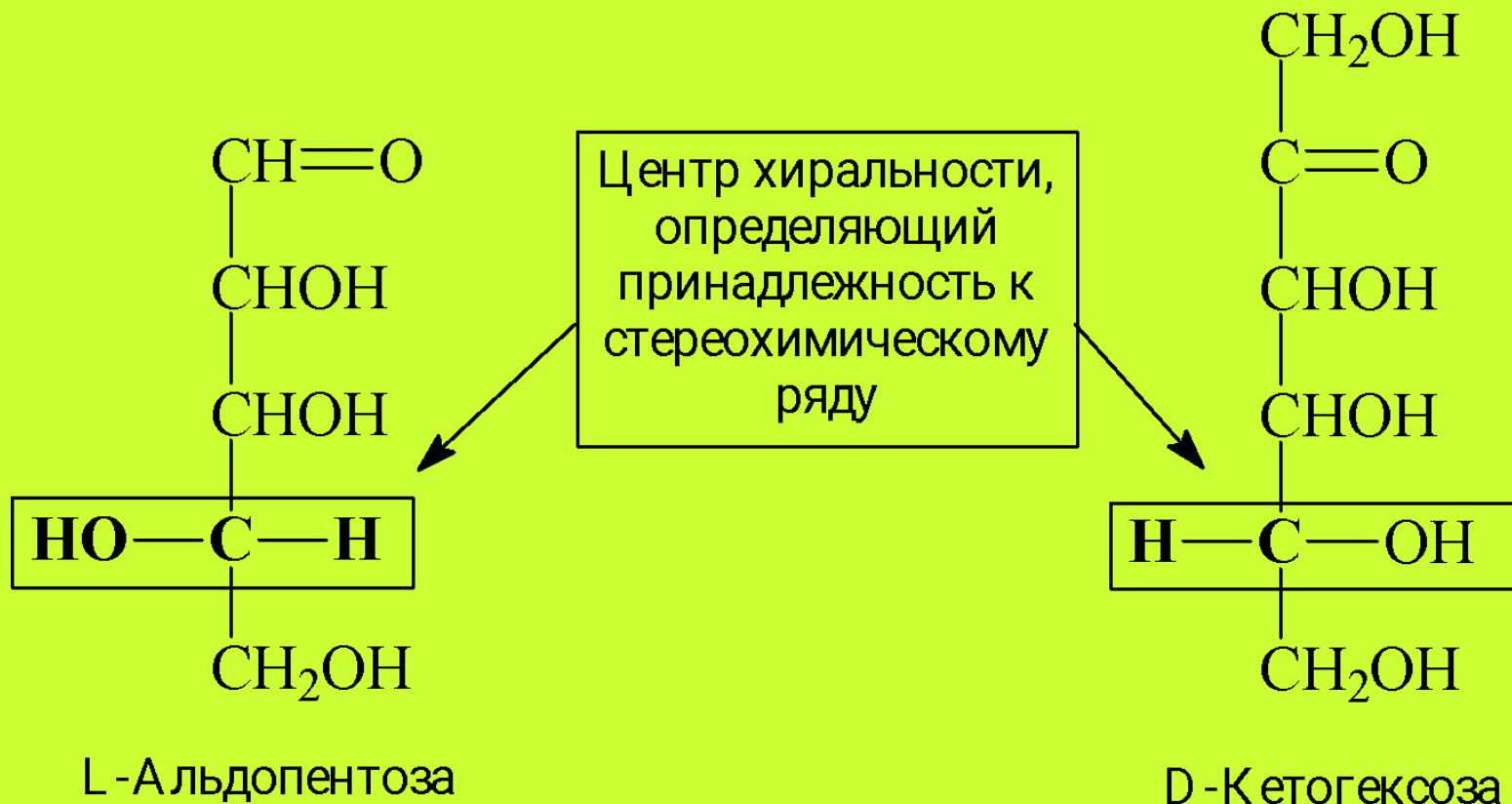
МОНОСАХАРИДЫ.

Строение и стереоизомерия



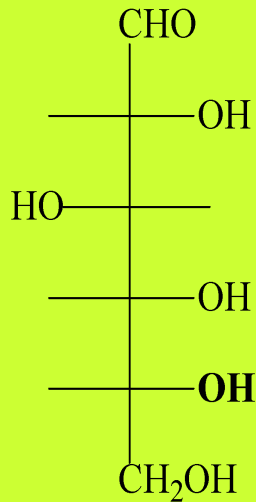
МОНОСАХАРИДЫ.

Строение и стереоизомерия

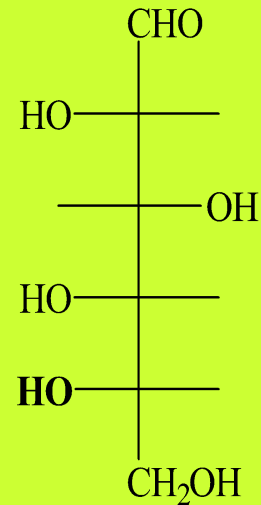


МОНОСАХАРИДЫ.

Строение и стереоизомерия



D-(+)-глюкоза



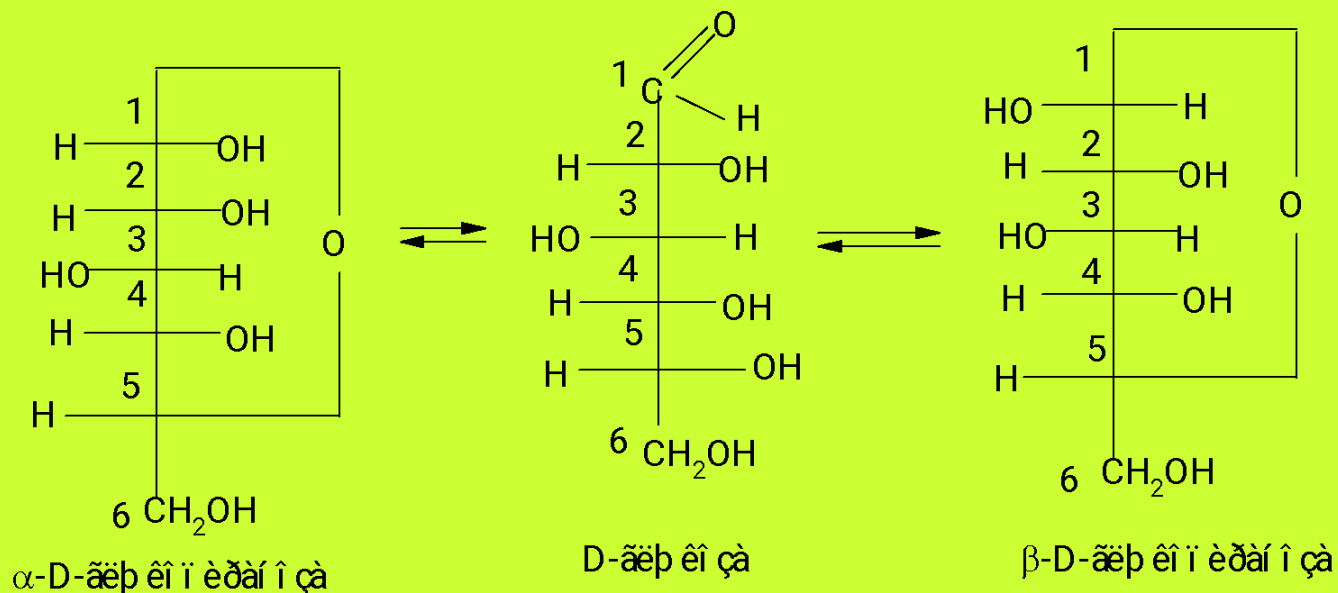
L-(-)-глюкоза

энантиомеры

МОНОСАХАРИДЫ.

Строение и стереоизомерия

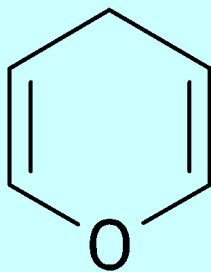
Одновременно с введением в органическую химию представлений о строении глюкозы и других моносахаридов как о полигидроксиальдегидах или полигидроксикетонах, описываемых открытоцепными формулами, в химии углеводов стали накапливаться факты, которые трудно было объяснить с позиций таких структур. Оказалось, что глюкоза и другие моносахариды существуют в виде циклических полуацеталей, образующихся в результате внутримолекулярной реакции соответствующих функциональных групп



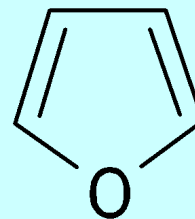
МОНОСАХАРИДЫ.

Строение и стереоизомерия

Циклические полуацетали образуются за счет взаимодействия гидроксильной и карбонильной групп, принадлежащих молекуле одного соединения – моносахарида. Наиболее устойчивые полуацетали образуются за счет гидроксильных групп при четвертом и пятом углеродных атомах. Возникающие при этом пятичленные и шестичленные кольца называют соответственно фуранозной и пиранозной формами моносахаридов. Эти названия происходят от названий пяти- и шестичленных гетероциклических соединений с атомом кислорода в цикле – фурана и пирана



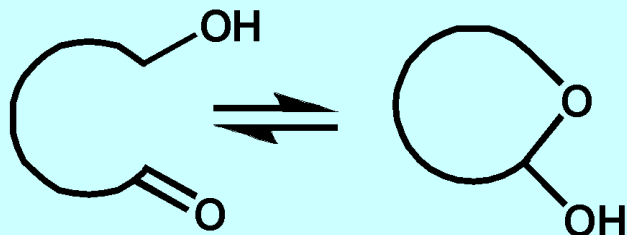
γ-і èđàí



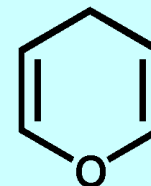
ô óđàí

МОНОСАХАРИДЫ.

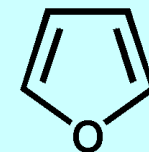
Строение и стереоизомерия



кольчато-цепная таутомерия



γ -пиран

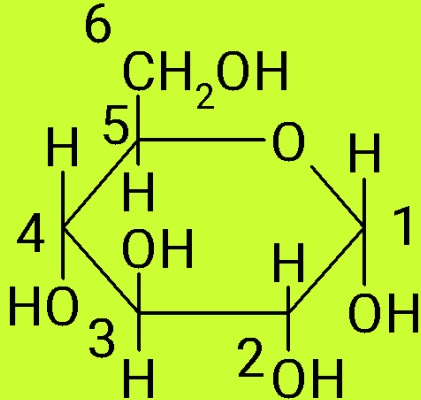


фуран

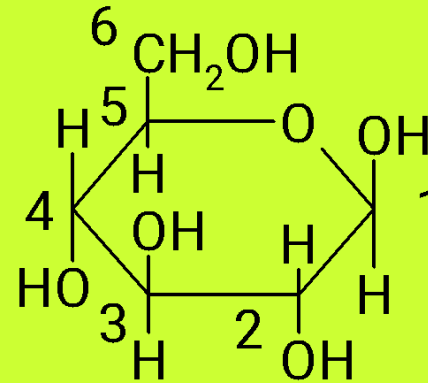
МОНОСАХАРИДЫ.

Строение и стереоизомерия

Моносахариды, имеющие циклическую форму, удобно изображать перспективными формулами Хеуорса. Они представляют собой идеализированные плоские пяти- и шестичленные циклы с атомом кислорода в цикле, дающие возможность видеть взаимное расположение всех заместителей относительно плоскости кольца



α -D-глюкопираноза I



β -D-глюкопираноза II

МОНОСАХАРИДЫ.

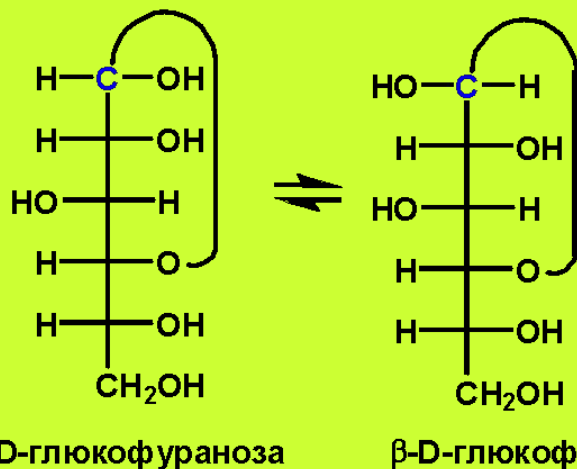
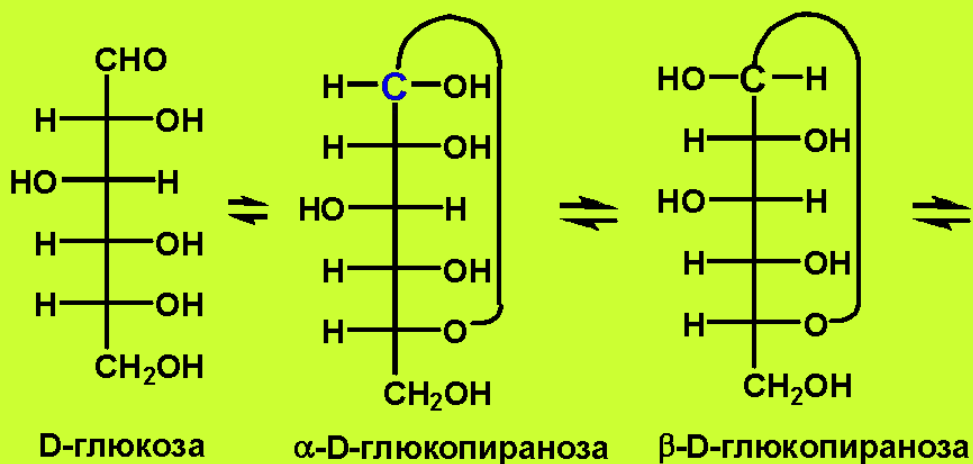
Строение и стереоизомерия

Циклические формы глюкозы являются внутренними полуацеталами: гидроксигруппа при атоме С5 присоединена к карбонильной группе СНО. В формуле I «полуацетальная» гидроксигруппа при атоме С1 (ее принято называть гликозидной гидроксигруппой) направлена ниже плоскости молекулы; эта форма названа α -аномером. В формуле Толленса α -аномера гидроксигруппа при С1-атоме находится справа.

Форма II отличается ориентацией при атоме С1, гидроксильная группа находится выше плоскости кольца. Эта форма называется β -аномером. В формуле Толленса β -аномера гидроксигруппа при С1-атоме находится справа.

МОНОСАХАРИДЫ.

Строение и стереоизомерия



α- и β-формы являются эпимерами, отличающимися конфигурацией только одного асимметрического атома - **аномерного центра** (аномерами)

МОНОСАХАРИДЫ.

Строение и стереоизомерия

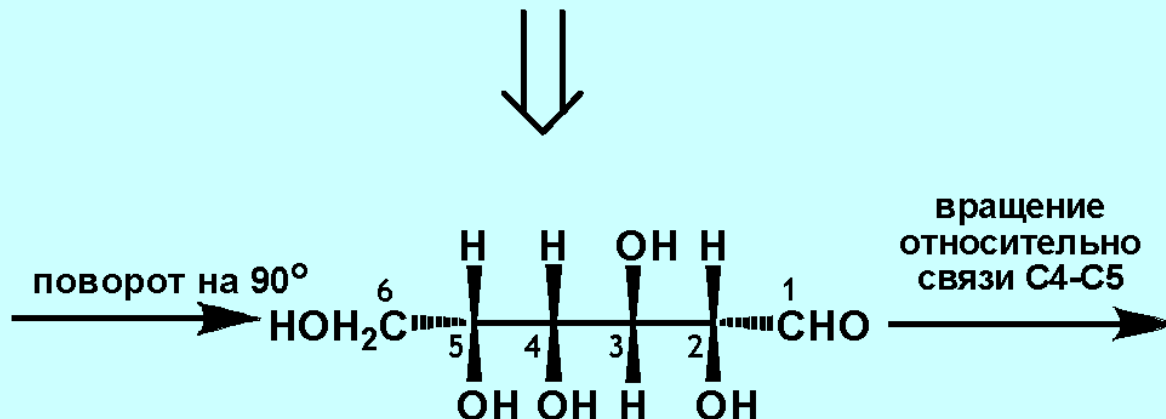
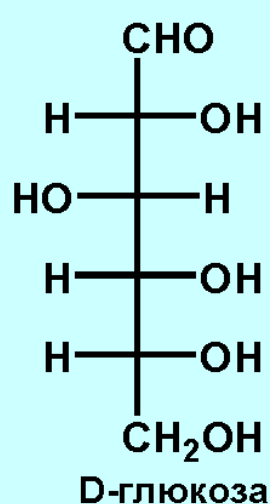
Имеется простой способ трансформации проекционной формулы Толленса в формулу Хеуорса и наоборот. Гидроксигруппы, находящиеся в формулах Толленса слева, ориентированы вверх в формулах Хеуорса. Гидроксигруппы, находящиеся справа, ориентированы вниз.

Структуры I и II относятся друг к другу как диастереомеры. Они различаются конфигурацией только при атоме C1. Аномерный атом C1 в полуацетальных формах глюкозы – еще один хиральный центр в молекуле. Общее число оптических изомеров пираноз равно, таким образом $2^5 = 32$.

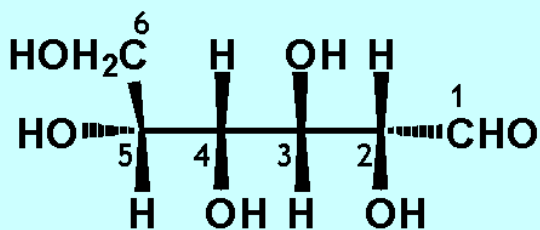
МОНОСАХАРИДЫ.

Строение и стереоизомерия

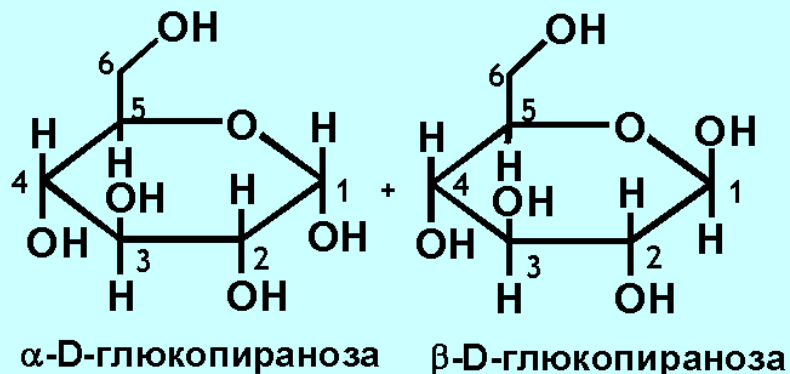
это не проекция Фишера!



вращение
относительно
связи C4-C5



образование
полуацеталей

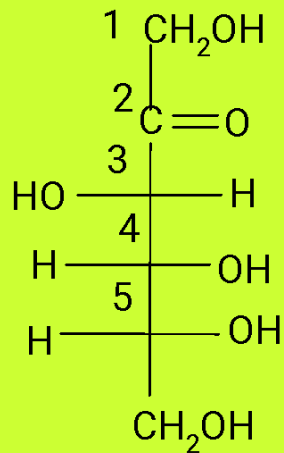


α-аномер - аномерный атом кислорода "смотрит" вниз,
β-аномер - аномерный атом кислорода "смотрит" вверх

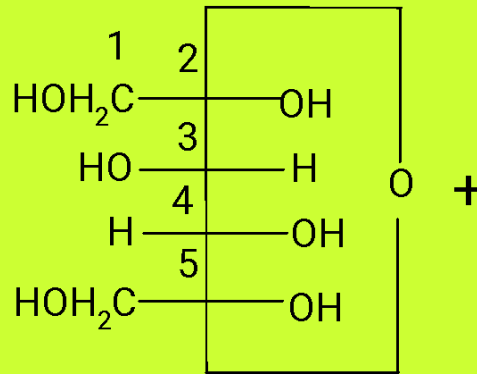
МОНОСАХАРИДЫ.

Строение и стереоизомерия

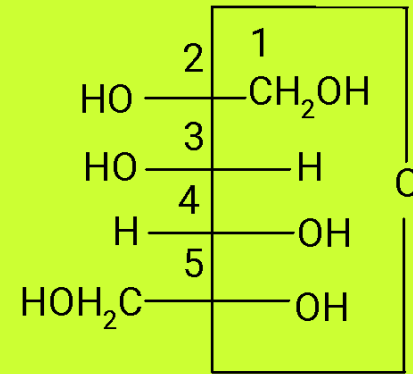
Фруктоза вместо альдегидной функции содержит оксогруппу. Поэтому ее пятичленная циклическая форма представляет собой полукеталь, такой циклический моносахарид называю фуранозой



Ô ðóèò ÷à



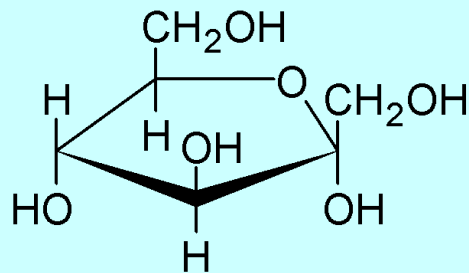
α-D-ô ðóèò ò óðáí î çà



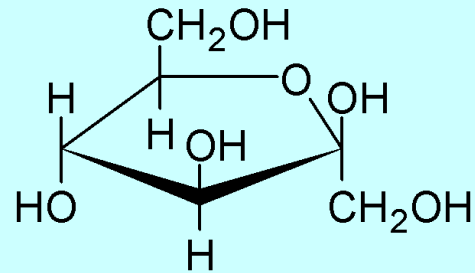
β-D-ô ðóèò ò óðáí î çà

МОНОСАХАРИДЫ.

Строение и стереоизомерия



α -D-глюкоза



β -D-глюкоза

В кристаллическом состоянии углеводы существуют в циклической форме, и лишь в растворах имеют место взаимные превращения открытой и циклической форм

МОНОСАХАРИДЫ.

Химические свойства

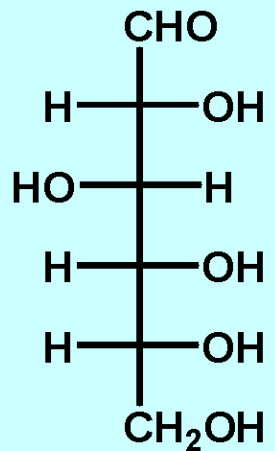
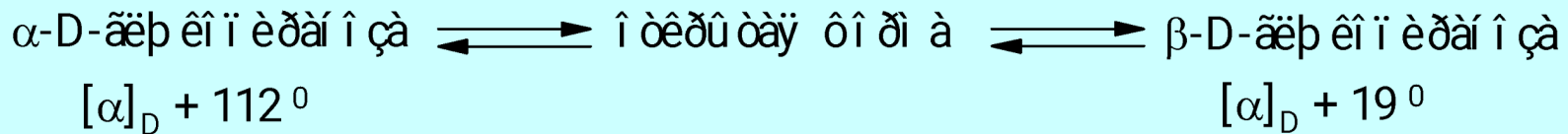
Моносахариды проявляют свойства спиртов и карбонильных соединений

Муторотация глюкозы

Чистая α -D-глюкопираноза имеет угол вращения $[\alpha]_D +112,2^\circ$, чистая β -D-глюкопираноза имеет угол вращения $[\alpha]_D +18,7^\circ$. В кристаллическом состоянии обе формы вполне устойчивы и не подвержены взаимопревращениям. Однако водные растворы индивидуальных α -, β -форм глюкозы со временем изменяют угол оптического вращения до равновесного значения $+52,5^\circ$. Это явление наблюдали в 1846 г. и назвали муторотацией. Его причина заключается в том, что циклические формы полуацетала (α -, β -аномеры) в водном растворе находятся в состоянии равновесия с открытой формой

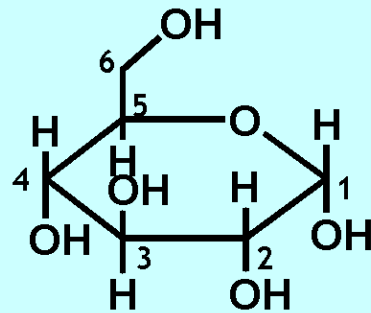
МОНОСАХАРИДЫ.

Муторотация глюкозы



D-глюкоза

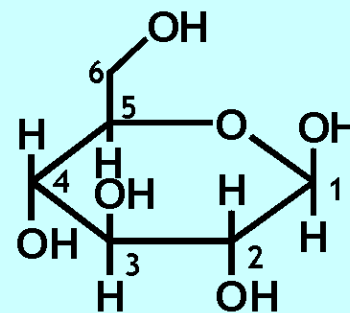
~ 0.02%



α -D-глюкопираноза

~36%

$\alpha_D^{20} + 112^\circ$



β -D-глюкопираноза

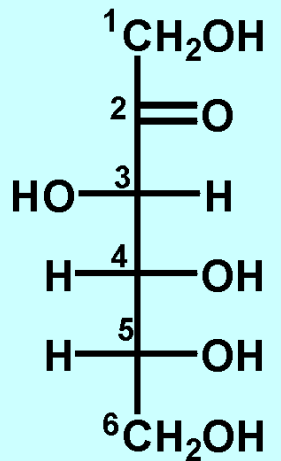
~64%

+19°

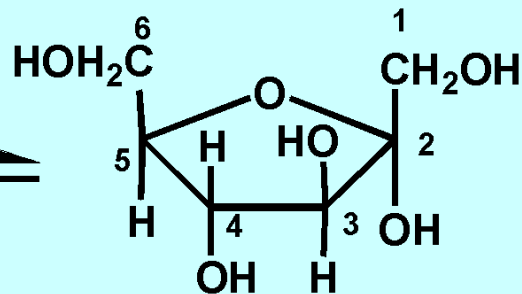
смесь +53° (в воде)

МОНОСАХАРИДЫ.

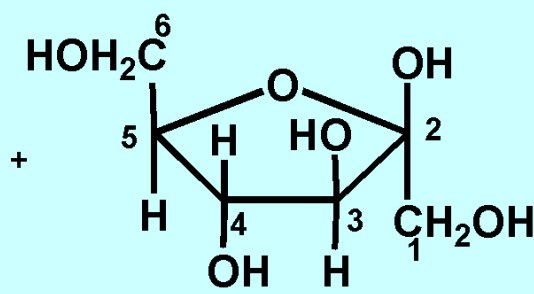
Муторотация фруктозы



D-фруктоза



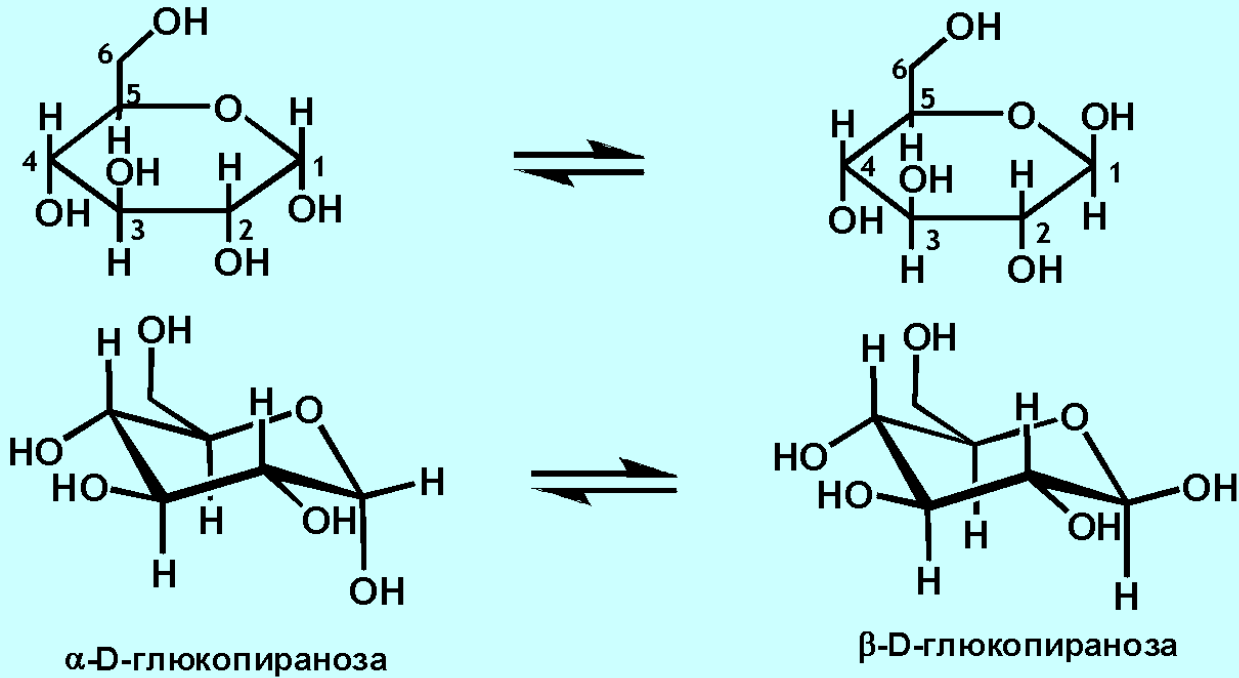
α -D-фруктофураноза



β -D-фруктофураноза

МОНОСАХАРИДЫ.

Муторотация



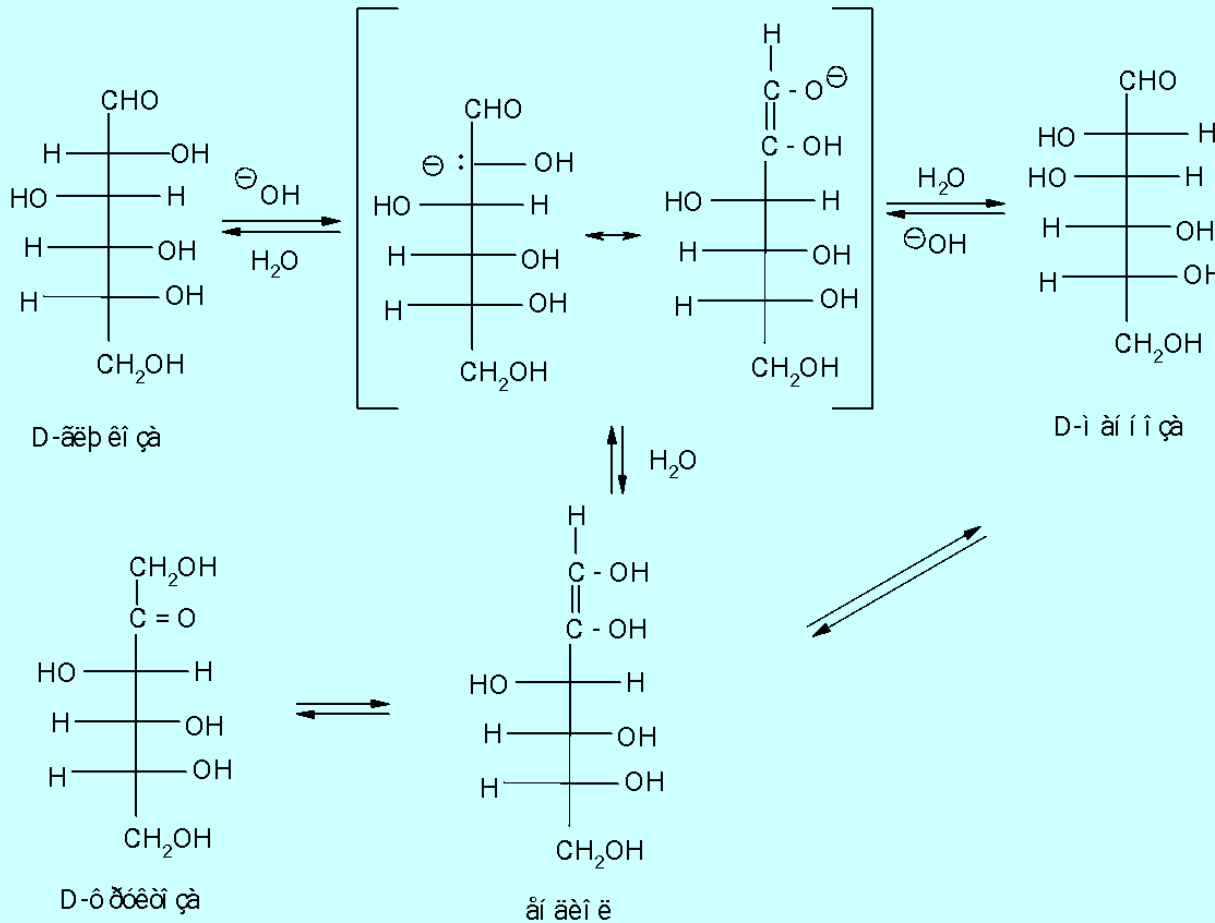
β -форма более устойчива, поскольку все объемные заместители находятся в экваториальном положении, но это справедливо не для всех пираноз



МОНОСАХАРИДЫ.

Изомеризация глюкозы

Изомеризация в водном растворе щелочи – еще одна реакция открытой формы глюкозы



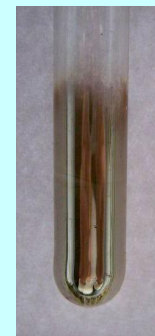
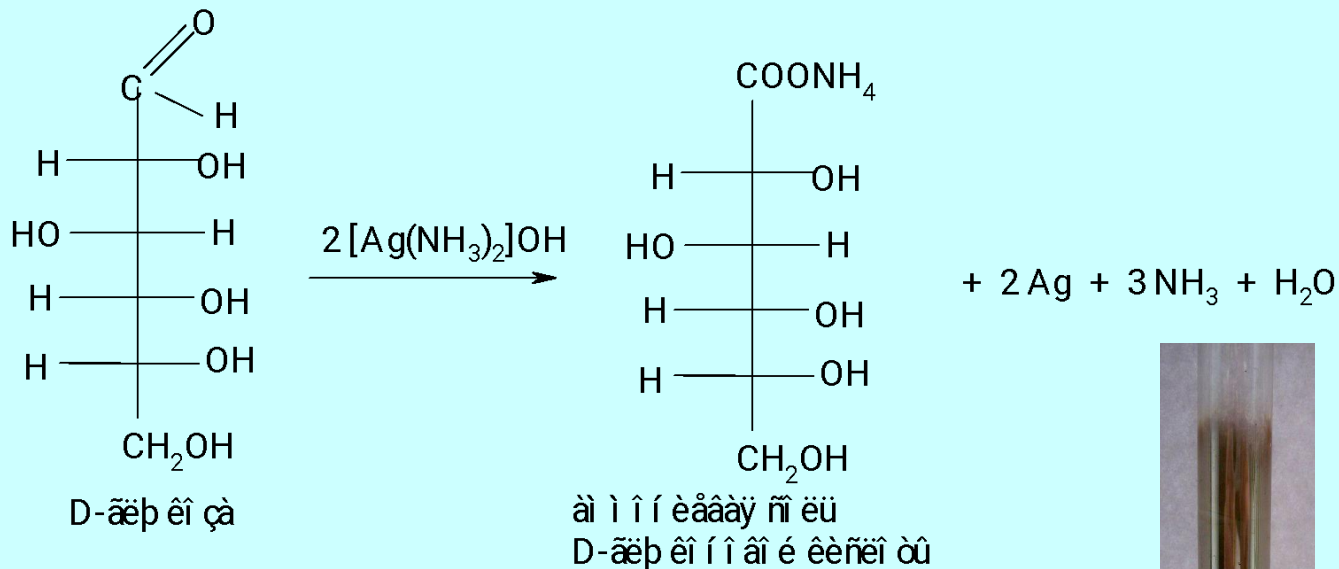
Причина способности глюкозы к изомеризации заключается в протонной подвижности атома H, находящегося у углеродного атома, соседнего с карбонильной группой. Вследствие этого образуется енольная форма – ключевая структура изомеризационного процесса

МОНОСАХАРИДЫ.

Реакции по карбонильной группе

1. Окисление

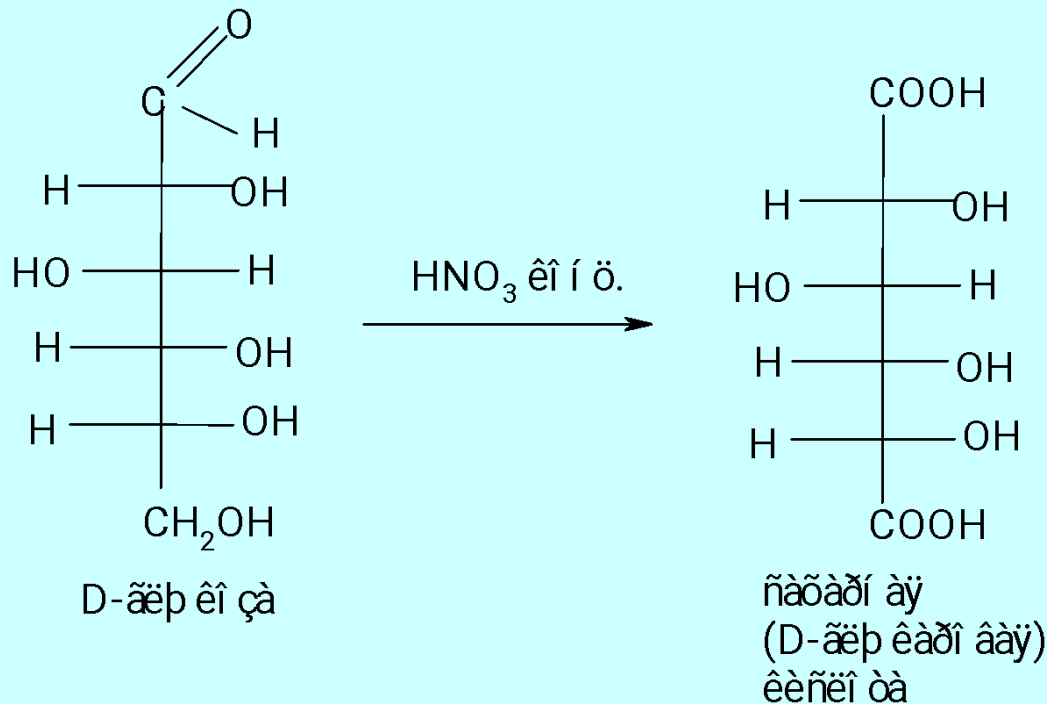
Как и у всех альдегидов, окисление моносахаридов мягкими окислителями приводит к соответствующим кислотам, называемым альдоновыми кислотами. Так, при окислении глюкозы аммиачным раствором гидрата окиси серебра (реактив Толленса) образуется глюконовая кислота (реакция "серебряного зеркала").



МОНОСАХАРИДЫ.

1. Окисление

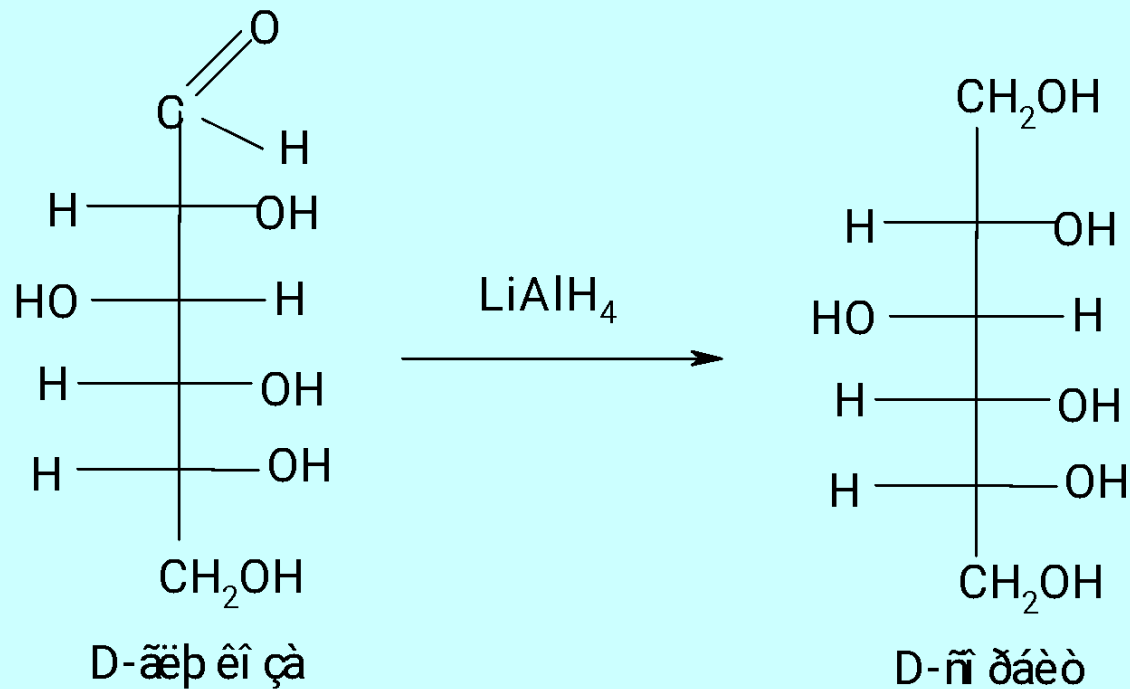
Более сильные окислители окисляют в карбоксильную группу не только альдегидную, но и первичную спиртовую группы, приводя к двухосновным сахарным (альдаровым) кислотам. Обычно для такого окисления используют концентрированную азотную кислоту



МОНОСАХАРИДЫ.

2. Восстановление

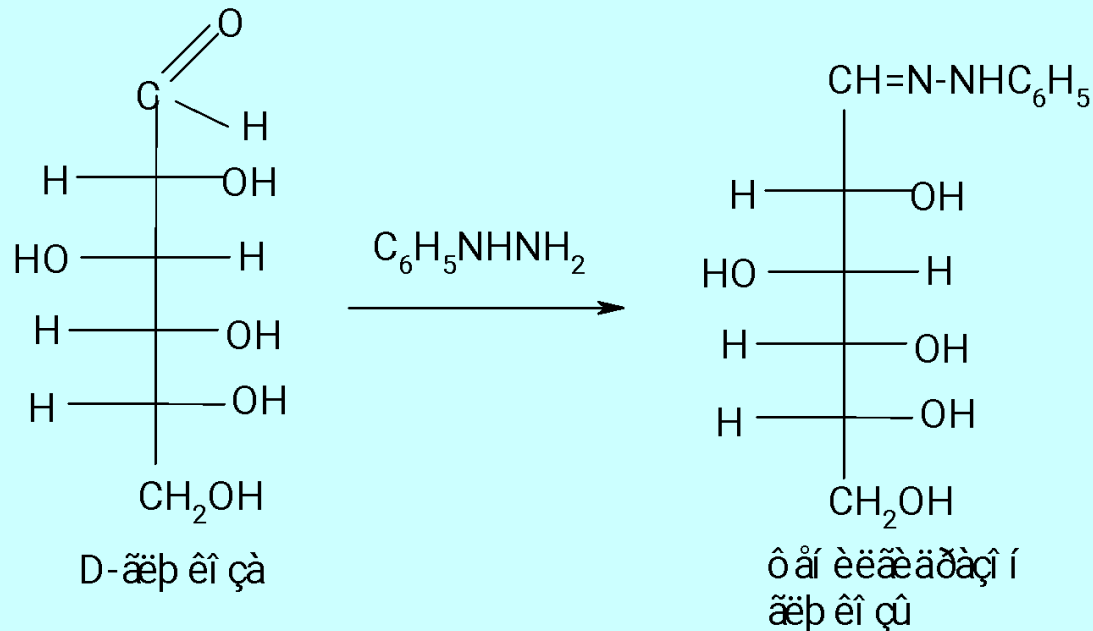
Восстановление сахаров приводит к многоатомным спиртам. В качестве восстановителя используют водород в присутствии никеля, алюмогидрид лития и др.



МОНОСАХАРИДЫ.

3. Реакции с фенилгидразином. Фенилозазоны

Альдегидная группа альдоз реагирует с гидросульфитом натрия и фенилгидразином. В мягких условиях глюкоза образует с фенилгидразином фенилгидразон



Несмотря на схожесть химических свойств моносахаридов с альдегидами, глюкоза не вступает в реакцию с гидросульфитом натрия (NaHSO₃).

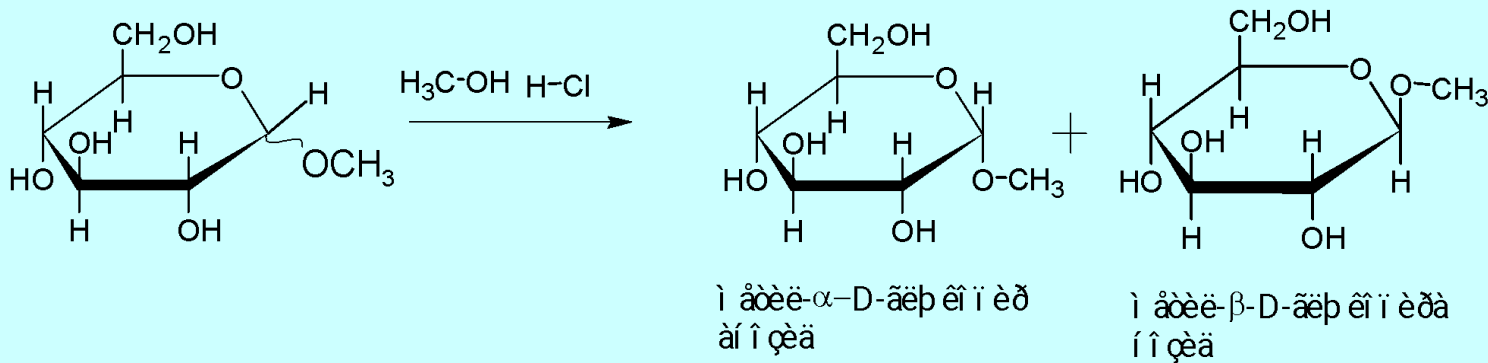
МОНОСАХАРИДЫ.

2. Реакции по гидроксильным группам

Реакции по гидроксильным группам моносахаридов осуществляются, как правило, в полуацетальной (циклической) форме

1. Алкилирование (образование простых эфиров). Получение гликозидов

При взаимодействии моносахаридов с гидроксилсодержащими соединениями (спирты, фенолы) в условиях кислотного катализа образуются производные циклической формы только по гликозидной OH-группе - гликозиды



МОНОСАХАРИДЫ.

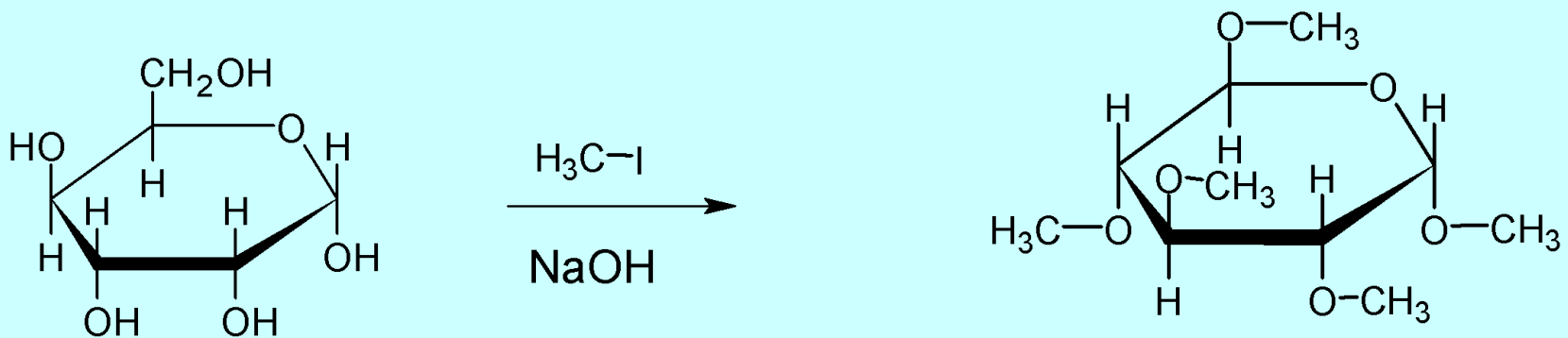
1. Алкилирование (образование простых эфиров). Получение гликозидов

Механизм реакции следующий: происходит протонирование гликозидной гидроксильной группы, образовавшийся алкилоксониевый ион далее отщепляет молекулу воды и превращается в карбокатион. Плоский sp^2 -гибридизованный атом углерода в гликозил-катионе атакуется нуклеофильным реагентом (молекулой спирта) с двух сторон, в результате получают α - и β -гликозиды.

МОНОСАХАРИДЫ.

1. Алкилирование (образование простых эфиров). Получение гликозидов

При использовании более сильных алкилирующих средств, например, йодистого метила или диметилсульфата, алкилирование затрагивает все гидроксильные группы моносахарида

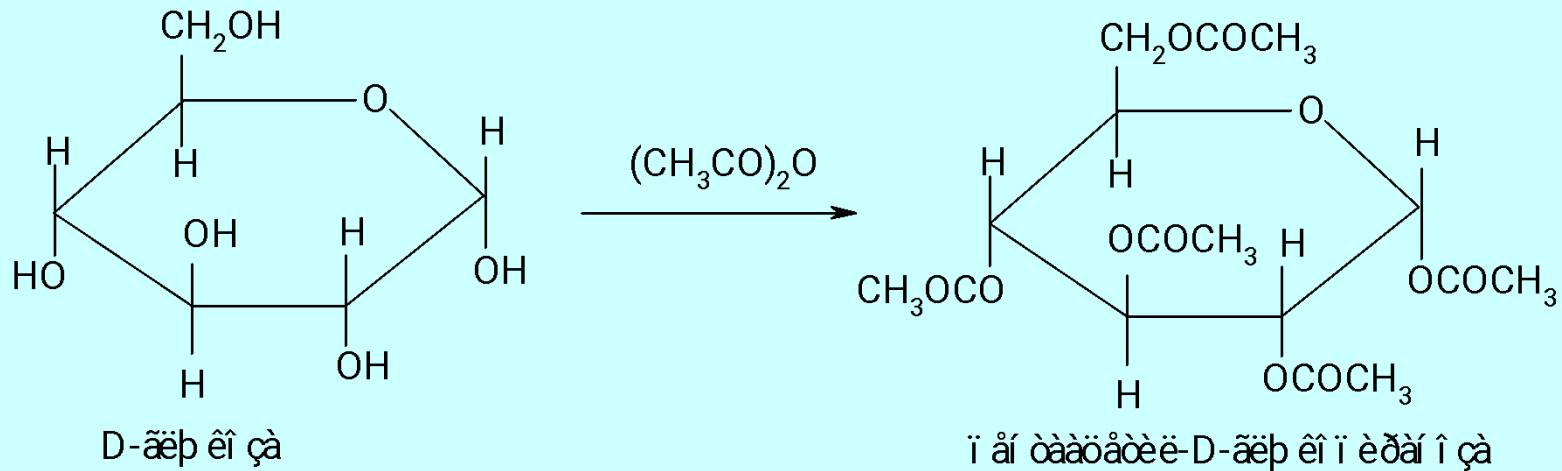


пентметил-
D-
глюкопираноза

МОНОСАХАРИДЫ.

2. Ацилирование (образование сложных эфиров)

При действии на глюкозу уксусного ангидрида образуется сложный эфир – пентаацетилглюкоза



МОНОСАХАРИДЫ.

3. Специфические реакции

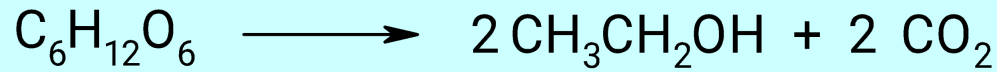
Кроме приведенных выше, глюкоза характеризуется и некоторыми специфическими свойствами - процессами брожения. Брожением называется расщепление молекул сахаров под воздействием ферментов (энзимов). Брожению подвергаются сахара с числом углеродных атомов, кратным трем.

МОНОСАХАРИДЫ.

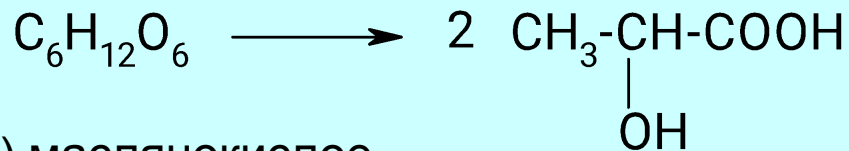
3. Специфические реакции

Существует много видов брожения, среди которых наиболее известны следующие:

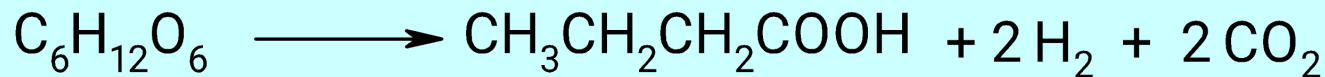
а) спиртовое брожение



б) молочнокислое брожение



с) маслянокислое брожение



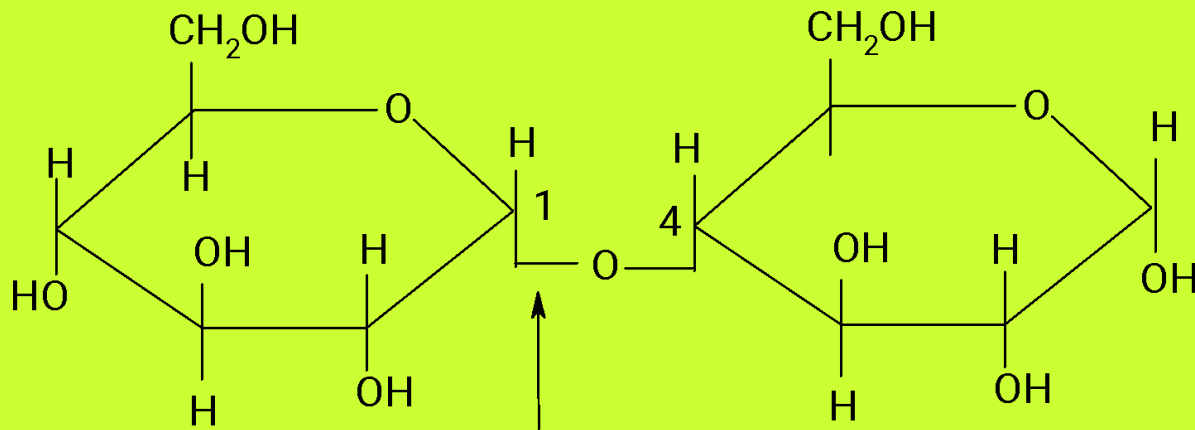
Упомянутые виды брожения, вызываемые микроорганизмами, имеют широкое практическое значение. Например, спиртовое – для получения этилового спирта, в виноделии, пивоварении и т.д., а молочнокислое – для получения молочной кислоты и кисломолочных продуктов.

ДИСАХАРИДЫ.

Дисахариды (биозы) при гидролизе образуют два одинаковых или разных моносахарида. Для установления строения дисахаридов необходимо знать: из каких моносахаридов он построен, какова конфигурация аномерных центров у этих моносахаридов (α - или β -), каковы размеры цикла (фураноза или пираноза) и с участием каких гидроксильных групп связаны две молекулы моносахарида. Дисахариды подразделяются на две группы: восстанавливающие и невосстанавливающие

ДИСАХАРИДЫ.

К восстанавливающим дисахаридам относится, в частности, **мальтоза** (солодовый сахар), содержащаяся в солоде, т.е. проросших, а затем высушенных и измельченных зернах хлебных злаков



α -мальтоза

ДИСАХАРИДЫ.

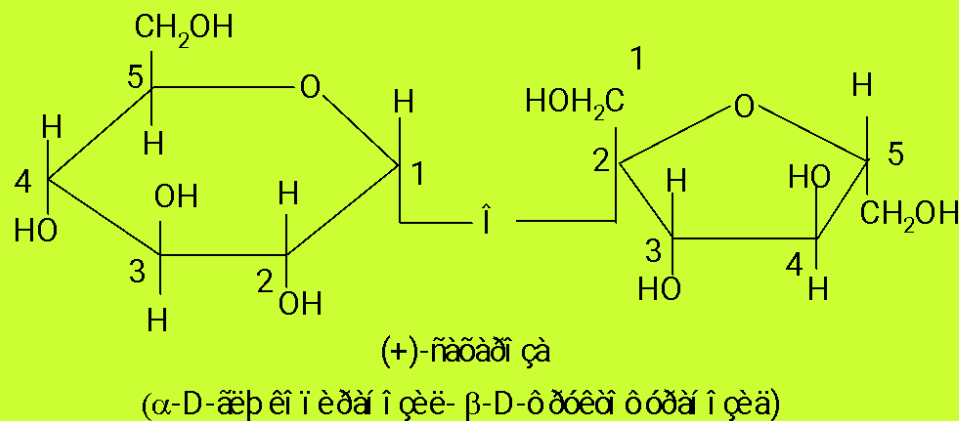
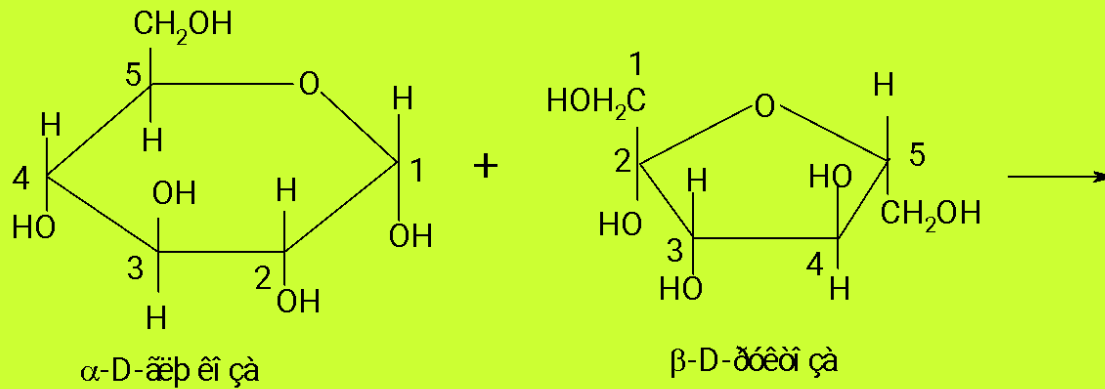
Мальтоза составлена из двух остатков D- глюкопиранозы, которые связаны (1–4) -гликозидной связью, т.е. в образовании простой эфирной связи участвуют гликозидный гидроксил одной молекулы и спиртовой гидроксил при четвертом атоме углерода другой молекулы моносахарида. Аномерный атом углерода (C1), участвующий в образовании этой связи, имеет α -конфигурацию, а аномерный атом со свободным гликозидным гидроксилом может иметь как α - (α - мальтоза), так и β - конфигурацию (β - мальтоза).

Мальтоза представляет собой белые кристаллы, хорошо растворимые в воде, сладкие на вкус, однако значительно меньше, чем у сахара (сахарозы). Мальтоза (солодовый сахар) представляет собой продукт ферментативного гидролиза крахмала

Как видно, в мальтозе имеется свободный гликозидный гидроксил, вследствие чего сохраняется способность к раскрытию цикла и переходу в альдегидную форму. В связи с этим, мальтоза способна вступать в реакции, характерные для альдегидов, и, в частности, давать реакцию "серебряного зеркала", поэтому ее называют восстанавливающим дисахаридом. Кроме того, мальтоза вступает во многие реакции, характерные для моносахаридов, например, образует простые и сложные эфиры (см. химические свойства моносахаридов).

ДИСАХАРИДЫ.

К невосстанавливающим дисахаридам относится **сахароза** (свекловичный или тростниковый сахар). Она содержится в сахарном тростнике, сахарной свекле (до 28% от сухого вещества), соках растений и плодах. Молекула сахарозы построена из α -D-глюкопиранозы и β -D-фруктофуранозы



ДИСАХАРИДЫ.

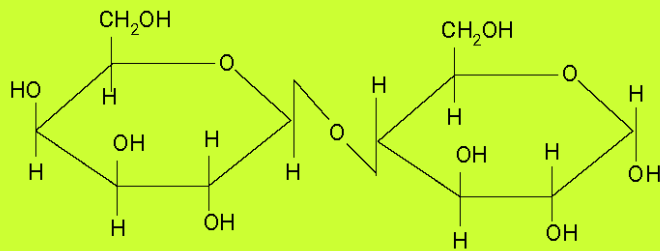
В противоположность мальтозе гликозидная связь (1–2) между моносахаридами образуется за счет гликозидных гидроксильных групп обеих молекул, то есть свободный гликозидный гидроксил отсутствует. Вследствие этого отсутствует восстанавливающая способность сахарозы, она не дает реакции "серебряного зеркала", поэтому ее относят к невосстанавливающим дисахаридам.

Сахароза – белое кристаллическое вещество, сладкое на вкус, хорошо растворимое в воде. Для сахарозы характерны реакции по гидроксильным группам. Как и все дисахариды, сахароза при кислотном или ферментативном гидролизе превращается в моносахариды, из которых она составлена



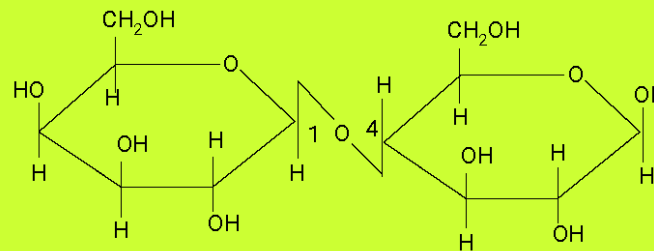
ДИСАХАРИДЫ.

Из других дисахаридов следует отметить **лактозу** (молочный сахар) – дисахарид, содержащий остаток β-D-галактопиранозы и D-глюкозы. Содержится в молоке почти всех млекопитающих



α-лактоза

4-O-(β-D-галактопиранозил)-
α-D-глюкопираноза



β-лактоза

4-O-(β-D-галактопиранозил)-β
-D-глюкопираноза

ПОЛИСАХАРИДЫ

Важнейшие из полисахаридов – это крахмал и целлюлоза (клетчатка). Они построены из остатков глюкозы. Общая формула этих полисахаридов $(C_6H_{10}O_5)_n$. В образовании молекул полисахаридов обычно принимает участие гликозидный (при C1 -атоме) и спиртовой (при C4 -атоме) гидроксилы, т.е. образуется (1–4) -гликозидная связь.

КРАХМАЛ

Крахмал представляет собой смесь двух полисахаридов, построенных из α -D-глюкопиранозных звеньев: амилозы (10-20%) и амилопектина (80-90%).

Крахмал образуется в растениях при фотосинтезе и откладывается в виде "резервного" углевода в корнях, клубнях и семенах. Например, зерна риса, пшеницы, ржи и других злаков содержат 60-80% крахмала, клубни картофеля – 15-20%. Родственную роль в животном мире выполняет полисахарид гликоген, "запасющийся", в основном, в печени.

Крахмал – это белый порошок, состоящий из мелких зерен, не растворимый в холодной воде.

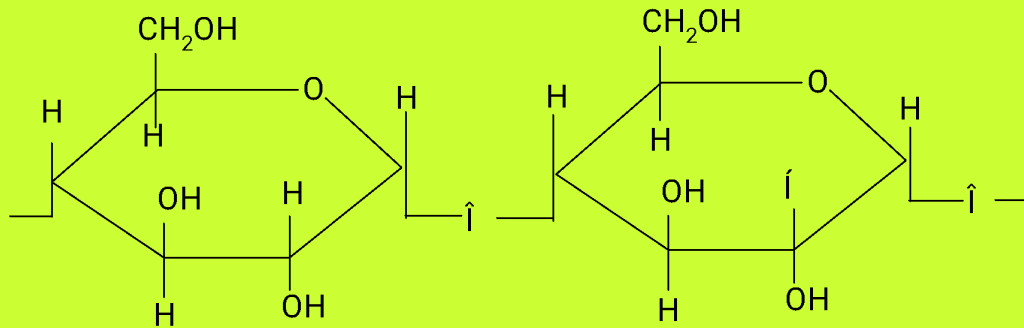


КРАХМАЛ

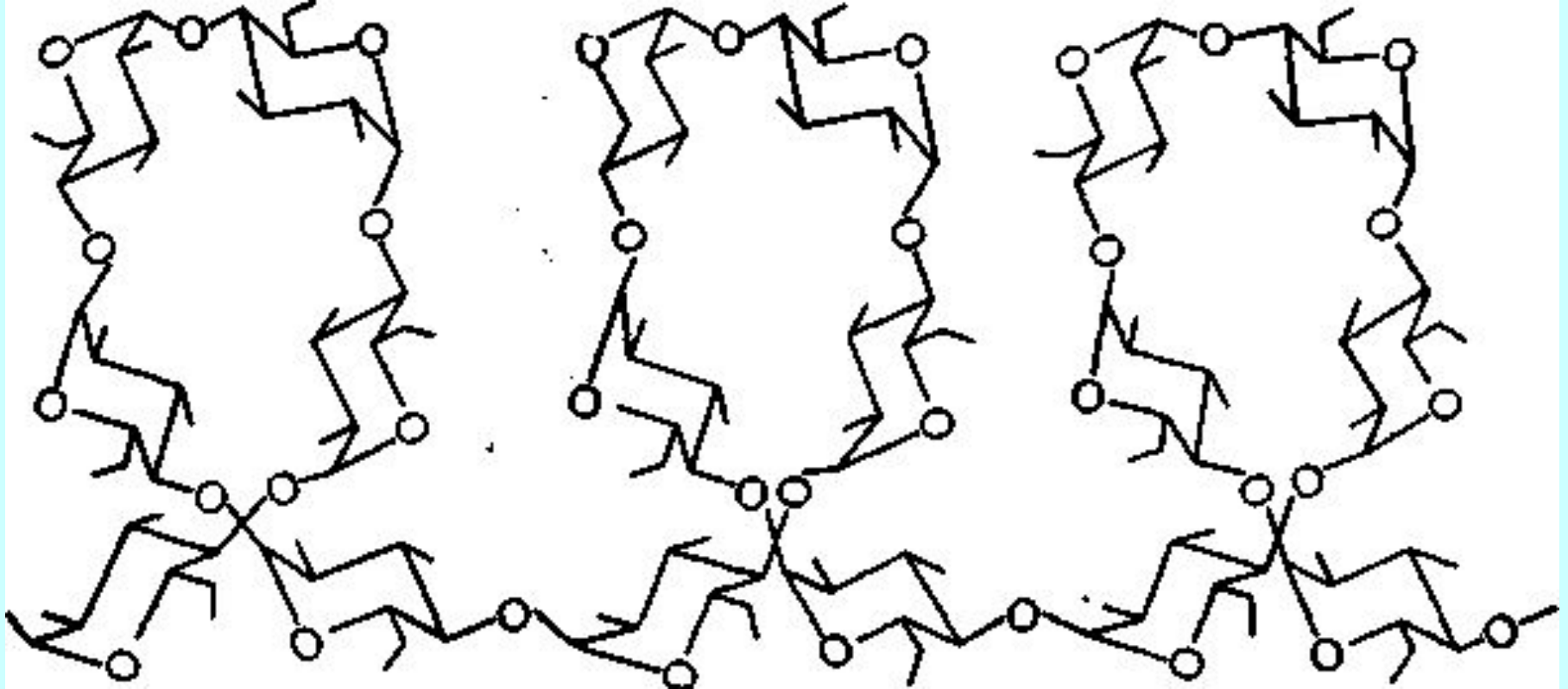
При обработке крахмала теплой водой удастся выделить две фракции: фракцию, растворимую в теплой воде и состоящую из полисахарида амилозы, и фракцию, лишь набухающую в теплой воде с образованием клейстера и состоящую из полисахарида амилопектина. Такой процесс расщепления крахмала, или декстринизация, осуществляется при хлебопечении. Крахмал муки, превращенный в декстрины, легче усваивается вследствие большей растворимости.

КРАХМАЛ

Амилоза имеет линейное строение, D- глюкопиранозные остатки связаны α (1–4) -гликозидными связями, т.е дисахаридным фрагментом амилозы является мальтоза



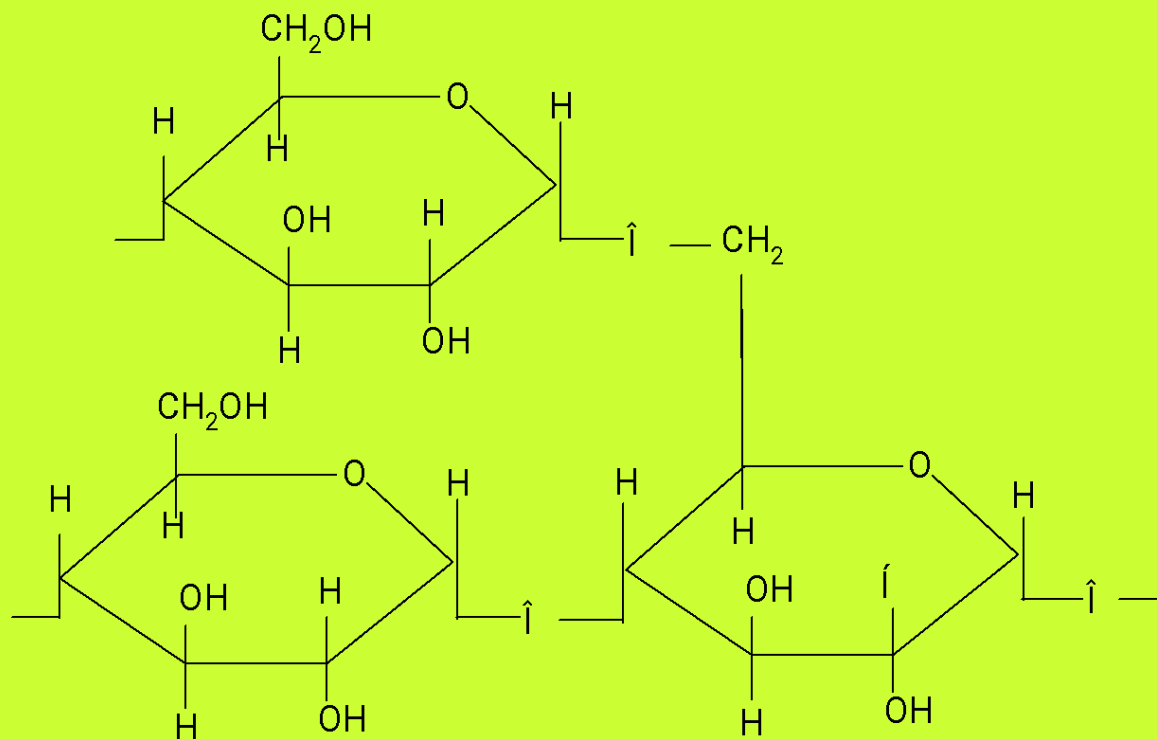
КРАХМАЛ



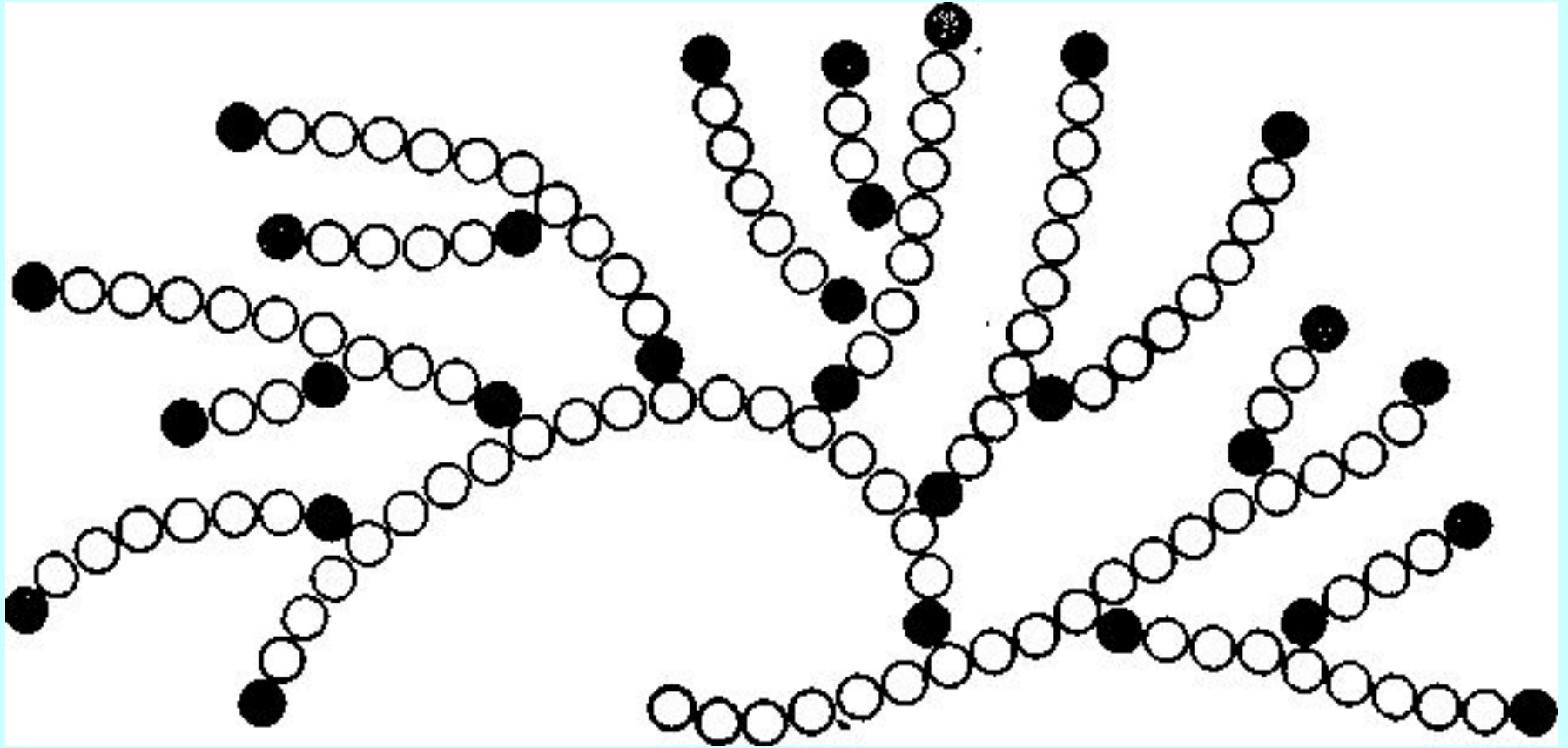
Спиралевидная цепь амилозы

КРАХМАЛ

Молекула **амилопектина** построена подобным образом, однако имеет в цепи разветвления, что создает пространственную структуру. В точках разветвления остатки моносахаридов связаны (1–6) -гликозидными связями. Между точками разветвления располагаются обычно 20-25 глюкозных остатков



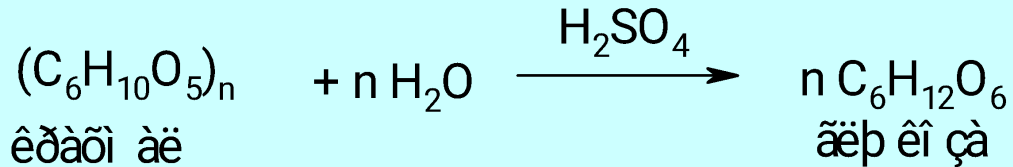
КРАХМАЛ



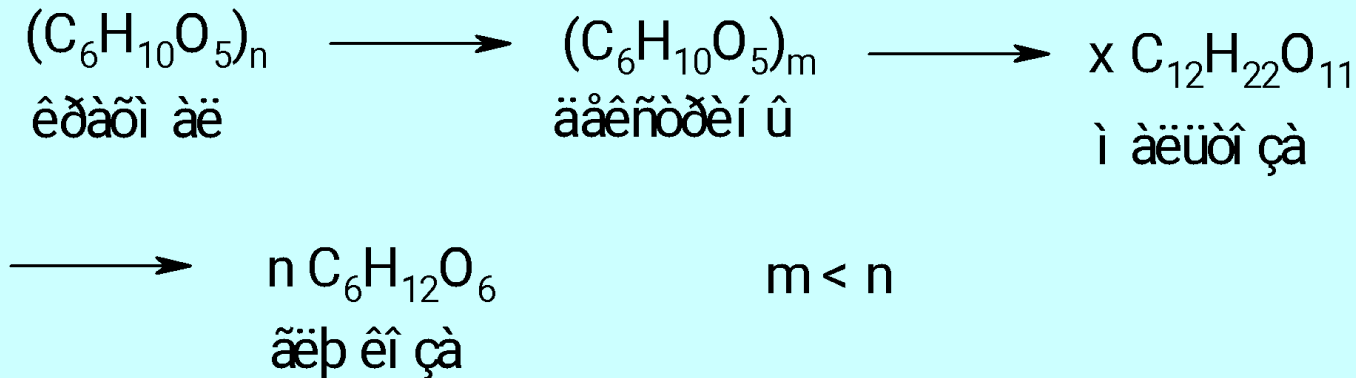
Разветвленная макромолекула амилопектина

КРАХМАЛ

Крахмал легко подвергается гидролизу: при нагревании в присутствии серной кислоты образуется глюкоза



В зависимости от условий проведения реакции гидролиз может осуществляться ступенчато с образованием промежуточных продуктов

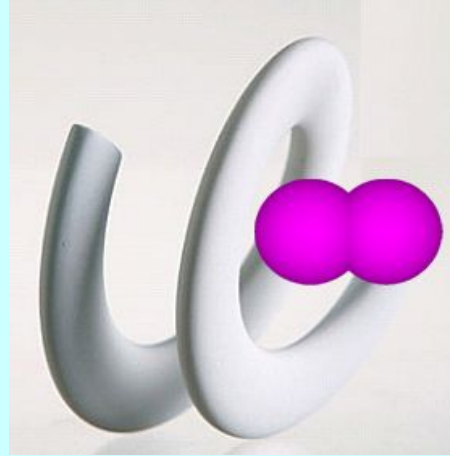


КРАХМАЛ

Если гидролиз крахмала под действием ферментов или кислоты прервать на промежуточной стадии, то получают сиропобразную смесь глюкозы, мальтозы и сахаридов более высокой молекулярной массы – патока. Крахмал является ценным пищевым продуктом. Для облегчения его усвоения продукты, содержащие крахмал, подвергают термообработке, т. е. картофель и крупы варят, хлеб пекут. Процессы декстринизации (образование декстринов), осуществляемые при этом, способствуют лучшему усвоению организмом крахмала и последующему гидролизу до глюкозы

КРАХМАЛ

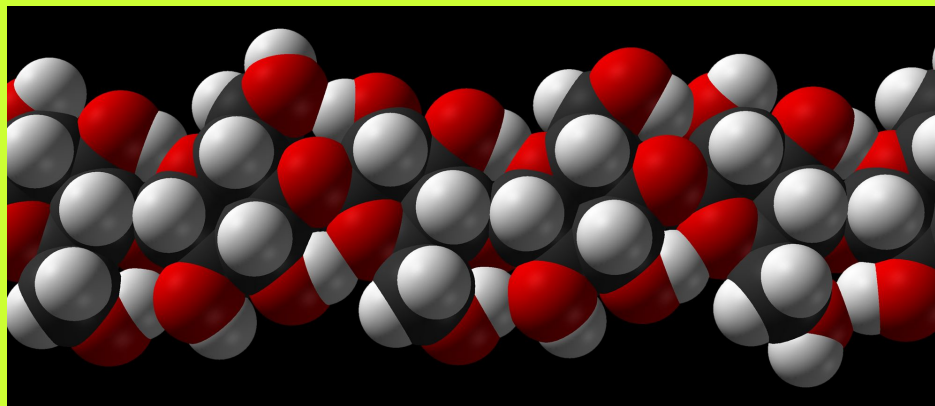
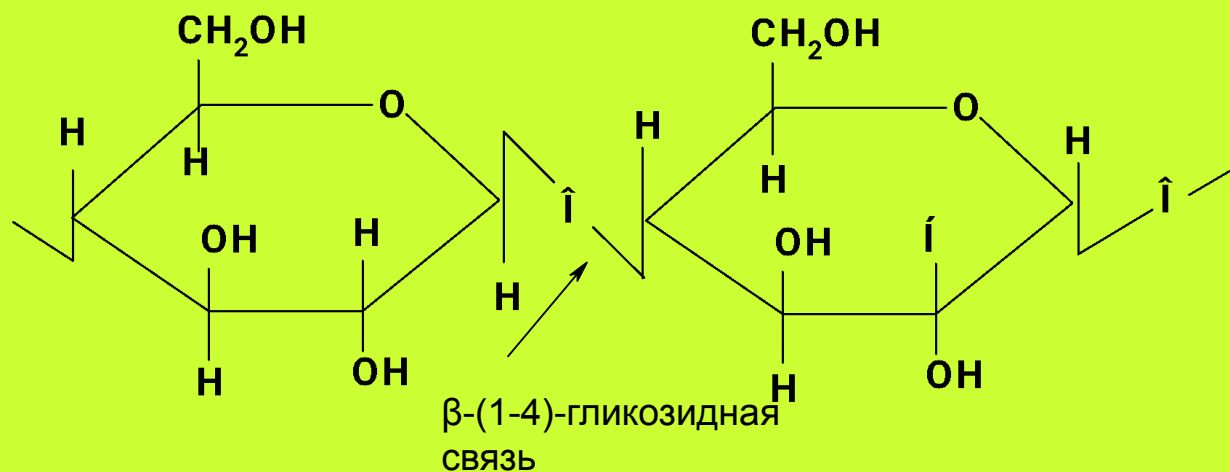
Качественной реакцией на крахмал является его взаимодействие с йодом – наблюдается интенсивное синее окрашивание. Такое окрашивание появляется, если на срез картофеля или ломтик белого хлеба поместить каплю раствора йода. Крахмал не вступает в реакцию "серебряного зеркала"



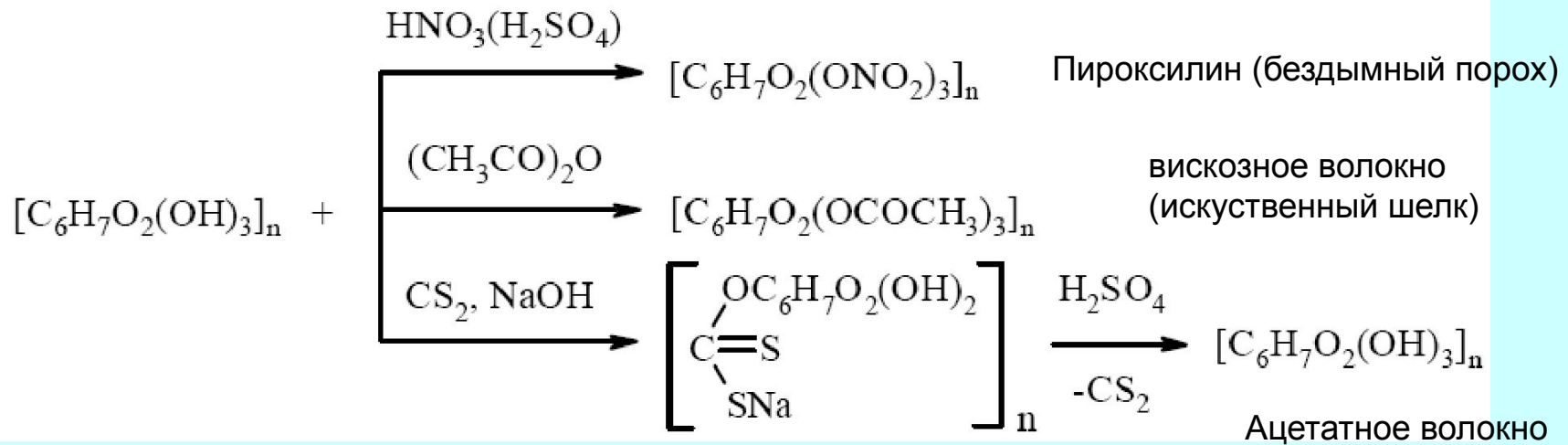
В пищевой промышленности крахмал используется при производстве колбасных, кондитерских и кулинарных изделий. Применяется также для получения глюкозы, при изготовлении бумаги, текстильных изделий, клеев, лекарственных средств и т.д

Целлюлоза (клетчатка)

Гомополимер, состоящий из глюкозных субъединиц, соединенных бета-гликозидной связью



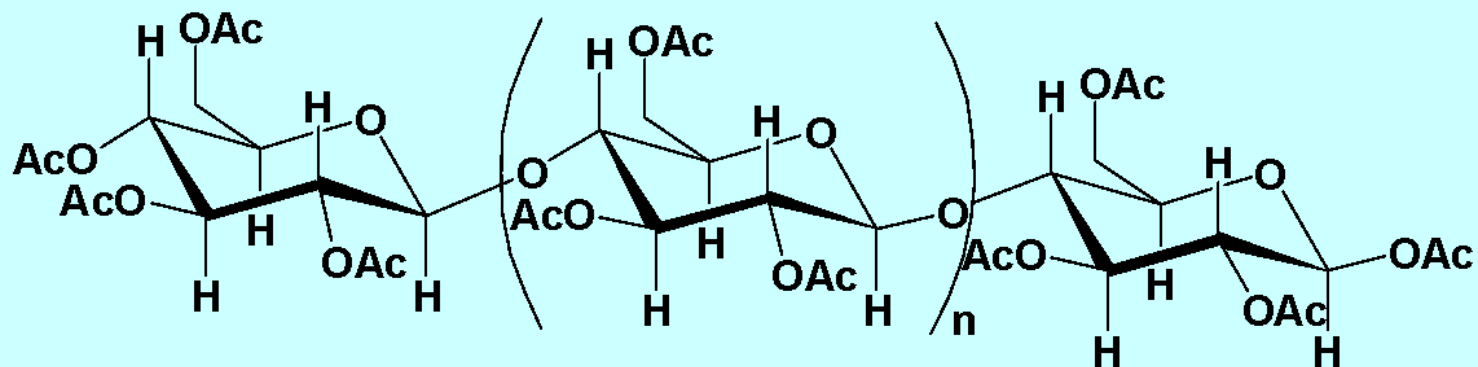
Целлюлоза (клетчатка)



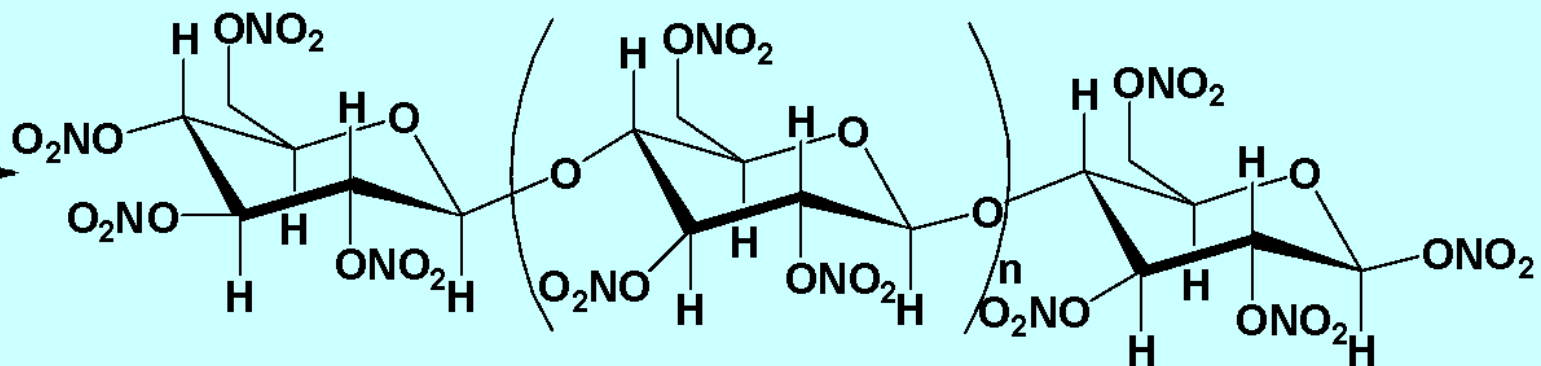
целлюлоза
(нерастворима
в воде)

ксантогенат целлюлозы
(растворим в воде)

целлюлоза

 $\xrightarrow{\text{Ac}_2\text{O}}$ 

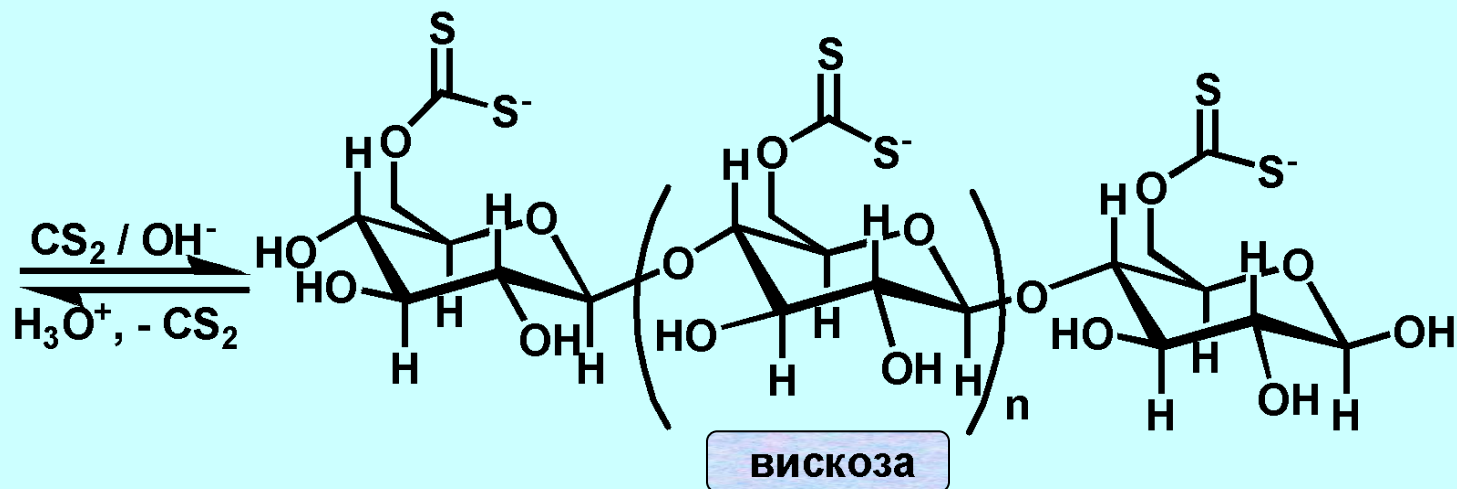
ацетатный шелк

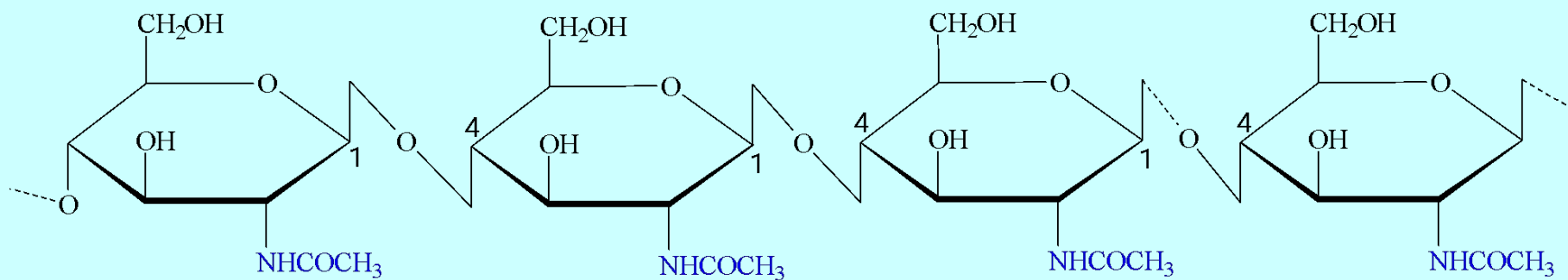
 $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3}$ 

тринитрат целлюлозы (пироксилин, целлулоид)



целлюлоза





ХИТИН







