

ВУГЛЕВОДИ

- Вуглеводами називаються сполуки з загальною формулою $C_n(H_2O)_m$, з чим і пов'язана їх назва (К. Шмідт, 1844) - вуглець (C) і вода (H_2O). За хімічною класифікацією вуглеводи відносяться до гідроксиальдегідів або до гідроксикетонів, тобто до сполук, що містять одночасно гідроксильні та карбонільні групи. Вуглеводи ще називають сахаридами або цукрами. Вони широко розповсюджені у рослинному і тваринному світі і мають важливе значення у життєвих процесах, як джерело енергії для біологічних систем.

КЛАСИФІКАЦІЯ ВУГЛЕВОДІВ

Вуглеводи діляться на дві великі групи:

1 - *Моносахариди* (монози));

2 - *Полісахариди* (поліози).

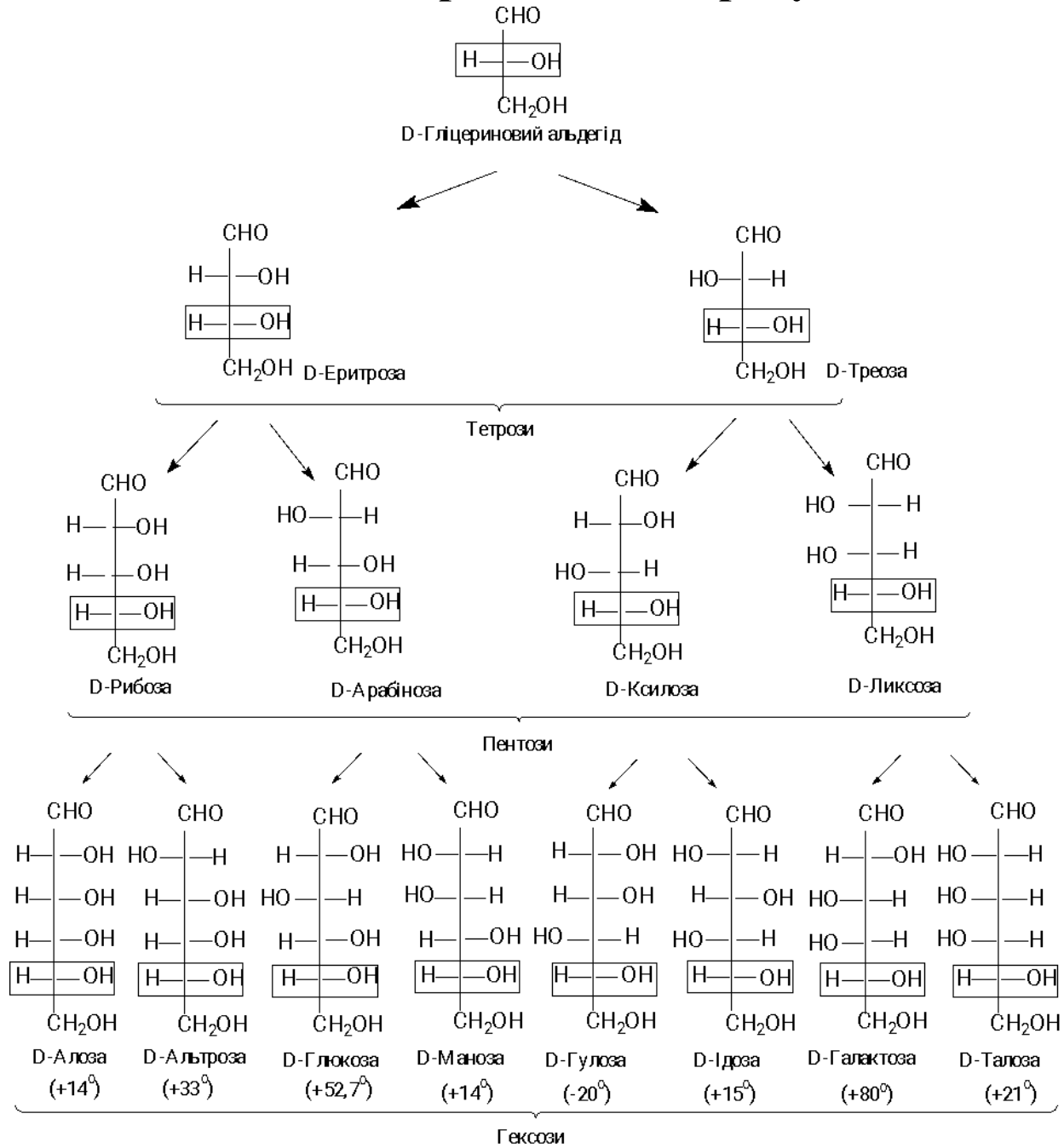
Моносахариди, у свою чергу класифікують за кількістю атомів вуглецю у молекулі – триози, тетрози, пентози, гексози, або за природою функціональних груп (альдози та кетози). Альдози містять альдегідну та гідроксильні, а кетози – кетонну та гідроксильні функціональні групи.

Полісахариди, в свою чергу, бувають: цукроподібні або олігосахариди (дисахариди, трисахариди, пентасахариди тощо) і нецукроподібні (крохмаль, целюлоза, декстрини).

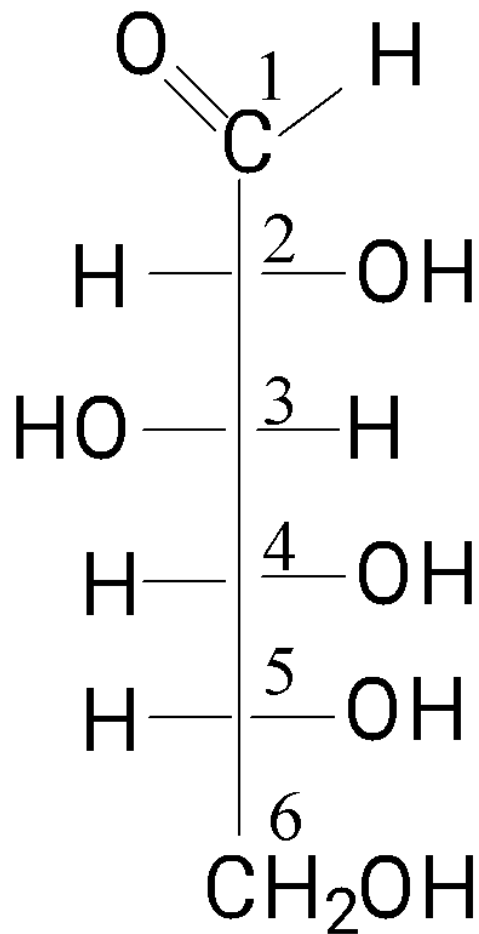
У природі найбільш поширені два види моноз: пентози $C_5H_{10}O_5$ та гексози $C_6H_{12}O_6$.

Найчастіше зустрічаються монози, що мають D-конфігурацію. Віднесення вуглеводів до D- або L-ряду базується на конфігурації нижнього асиметричного вуглецевого атома, на відміну від гідроксикислот і амінокислот.

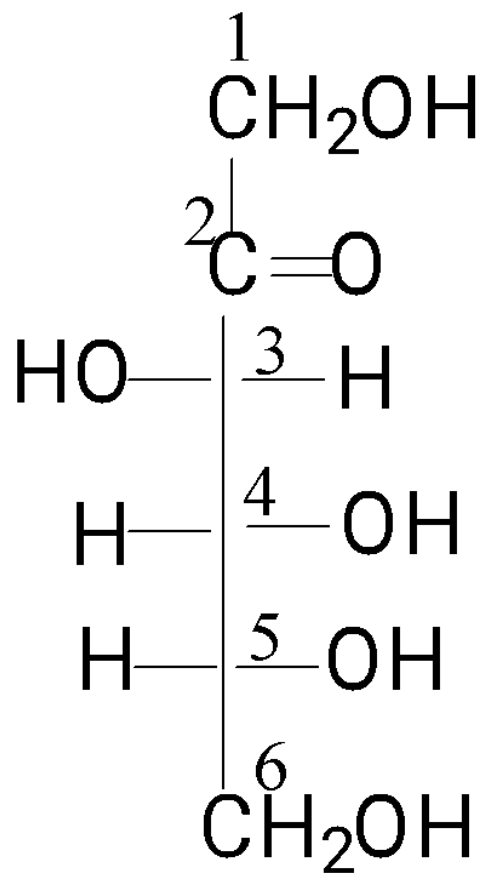
Генетичний ряд альдоз D-ряду



Велике значення в природі мають D-глюкоза і D-фруктоза, які є ізомерами. Е.Фішер вивів для них проекційні формули, вивчаючи хімічні властивості (відновлення HI, ацилювання, окиснення).



D-Глюкоза



D-Фруктоза

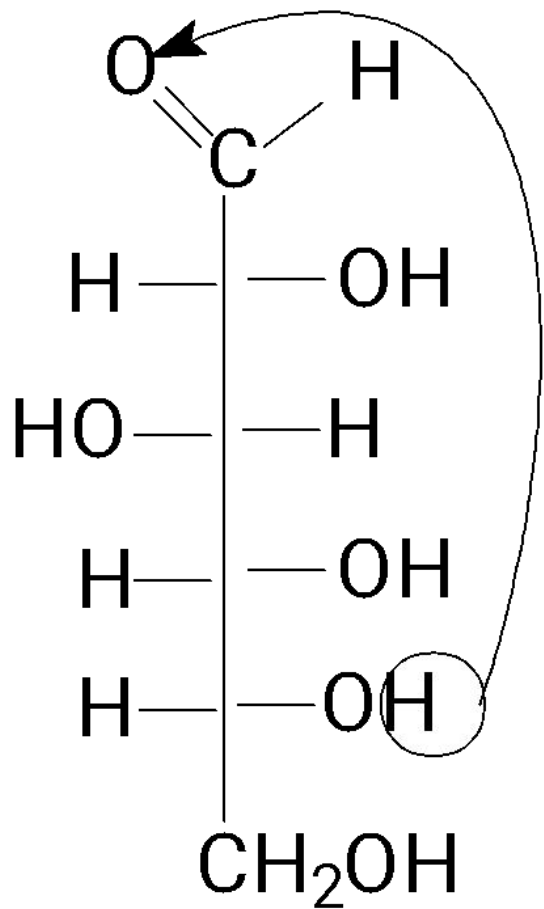
В молекулі глюкози є 4 асимметричних атоми вуглецю, тому вона має $2^4=16$ оптичних ізомерів. З них 8 належать до D-ряду і 8 до L-ряду. Нагадаємо, що віднесення вуглеводів до D або L-ряду здійснюється на підставі конфігурації останнього (п'ятого) асиметричного атома вуглецю.

В молекулах як глюкози, та і фруктози є по 5 гідроксильних груп. Було встановлено, що один гідроксил за хімічними властивостями відрізняється від чотирьох інших —ОН (він більш реакційноздатний).

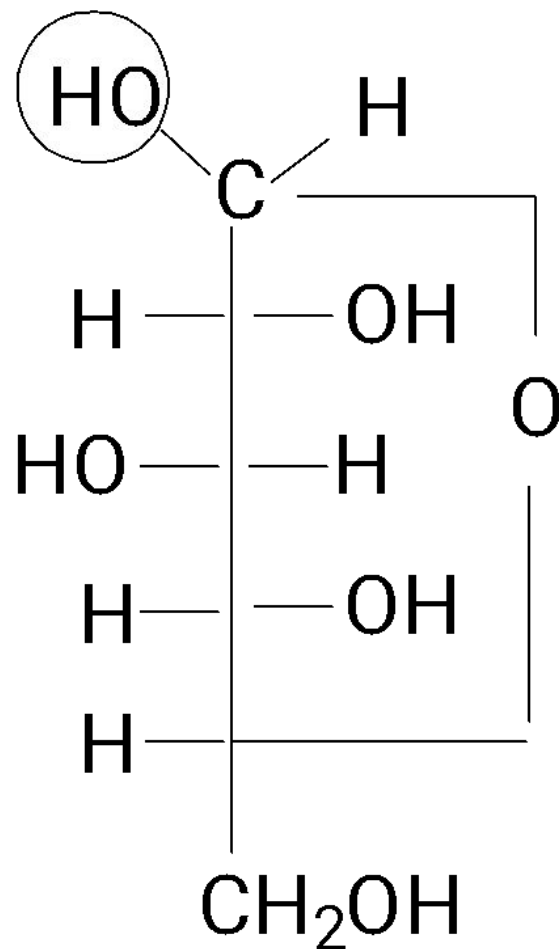
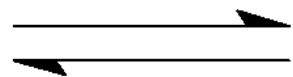
Крім того, глюкоза і фруктоза, хоча і містять карбонільні групи, але не реагують з натрій гідросульфідом NaHSO_3 .

Причиною такої аномальної поведінки цих сполук є утворення циклічних або напівацетальних форм за рахунок взаємодії карбонільної групи з одним із гідроксилів.

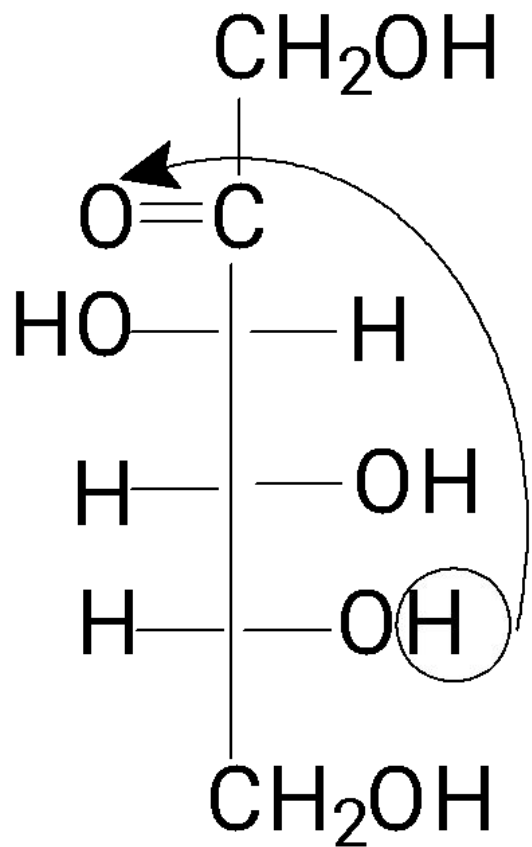
Отже, існує інша форма моноз, так звана циклічна або напівацетальна, або кільчаста, або форма Коллі-Толленса, що утворюється, як показано на схемі.



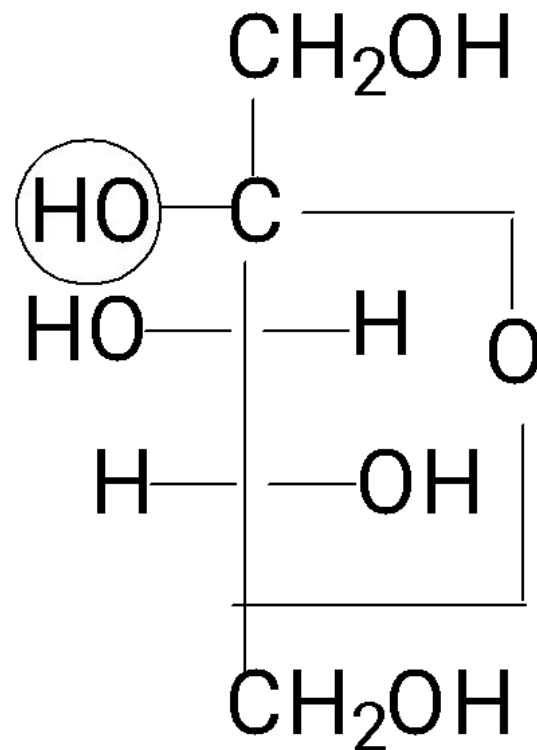
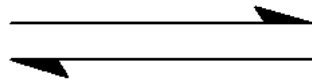
D-Глюкоза



D-Глюкопіраноза



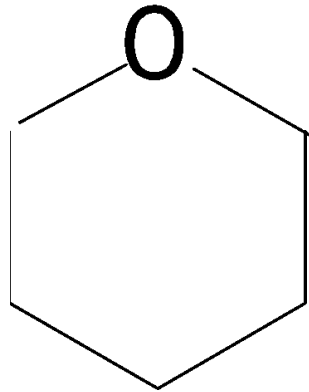
D-Фруктоза



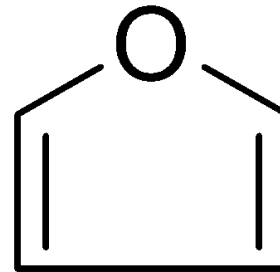
D-Фруктофураноза

Таким чином, циклічна і відкрита форми є таутомерами.

Напівацетальні форми як глюкози, так і фруктози утворюються за рахунок гідроксилу при 5-му вуглецевому атомі. При цьому глюкоза утворює піранозну форму, а фруктоза - переважно, фуранозну форму



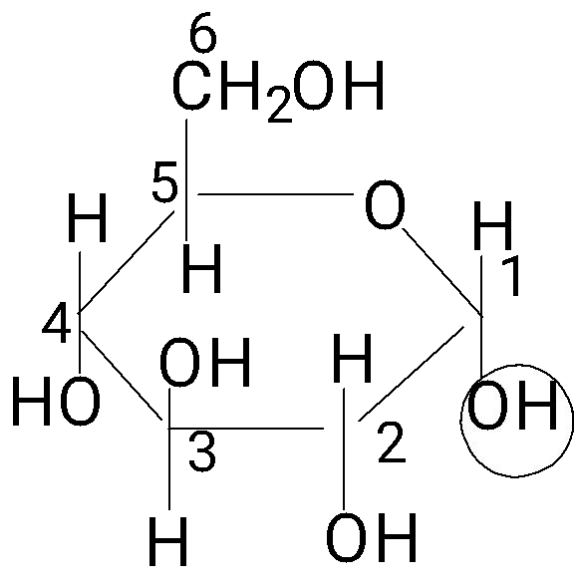
Піран



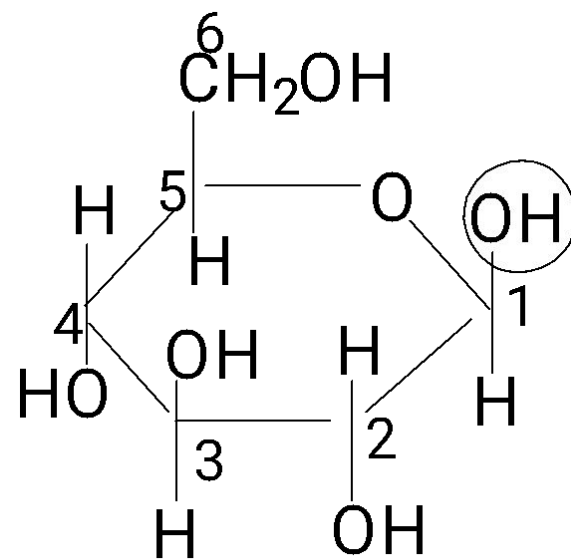
Фуран

Утворений при циклізації напівацетальний гідроксил і є тим, що відрізняється за хімічними властивостями від чотирьох інших –ОН-груп. Його називають глікозидним, а для глюкози ще й глюкозидним гідроксилом (у формулах він обведений кружечком).

Просторову будову моносахаридів у циклічній формі зручно зображати перспективними формулами У.Хеуорса (1929). При побудові формули Хеуорса гетероцикл малюють у горизонтальній площині, причому так, щоб гетероатом кисню був якомога далі від спостерігача. Ті групи атомів, що у відкритій формі Толленса розташовані зліва від головного ланцюга, ставляться зверху від площини циклу, а ті, що у відкритій формі розташовані зправа – ставляться, відповідно, знизу. Кінцевий тетраедр $-\text{CH}_2\text{OH}$ розміщують над площиною кільця, якщо атом, з яким він сполучений, має D-конфігурацію, і знизу – якщо L-конфігурацію.

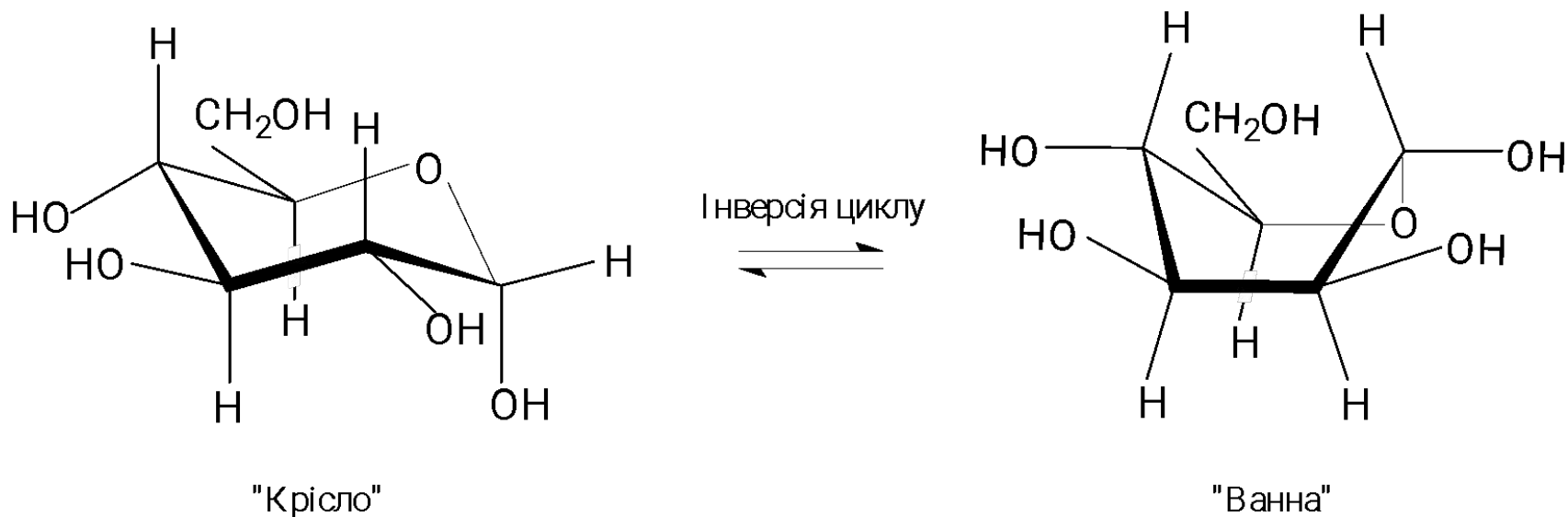


α -D-Глюкопіраноза



β -D-Глюкопіраноза

В дійсності, глюкоза і фруктоза існують не у вигляді плоского п'яти- або шестичленного циклу, а у вигляді просторових конформерів: форми «ванни» або енергетично вигіднішої форми «крісла».

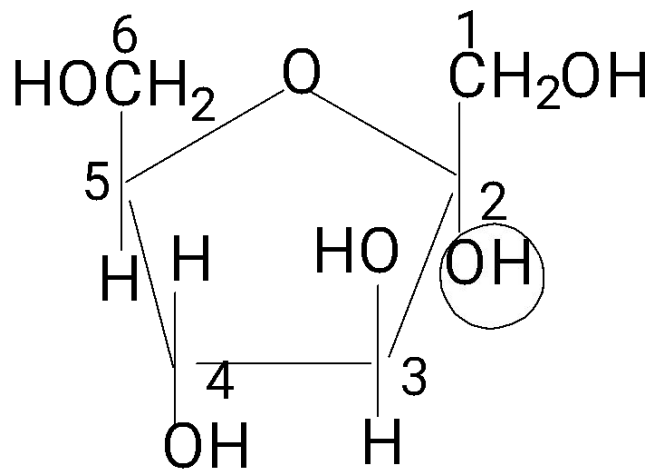


α -D-Глюкопіраноза

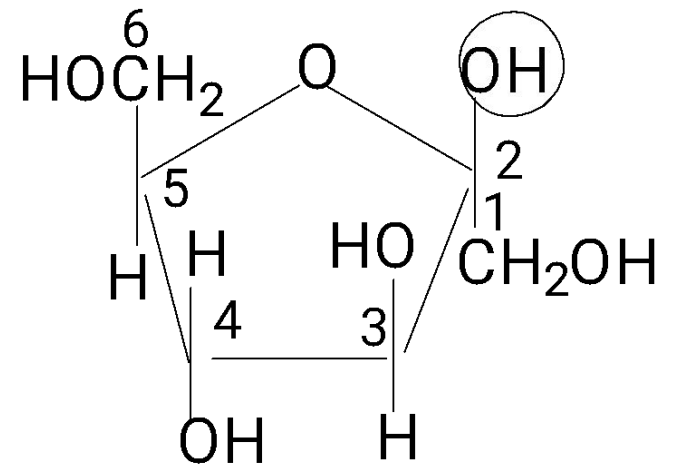
Для зручності будемо далі застосовувати плоский варіант формули Хеуорса, пам'ятаючи, що реально молекула має ту чи іншу конформаційну будову у просторі.

Утворені напівацеталі можуть мати α - і β -форми, які відрізняються положенням напівацетального гідроксилу відносно площини кільця і називаються **аномерами** (від грецького "ано"-зверху). У α -аномерів глікозидний гідроксил і кінцева $-\text{CH}_2\text{OH}$ -група розташовуються по різні боки від площини кільця, а у β -аномерів – по один бік. Тобто у цукрів D-ряду в формулі Хеуорса глікозидний гідроксил знаходиться знизу від площини кільця для α -аномерів і зверху – для β -аномерів.

За аналогією для фруктози можна написати фуранозну і піранозну формули Хеуорса



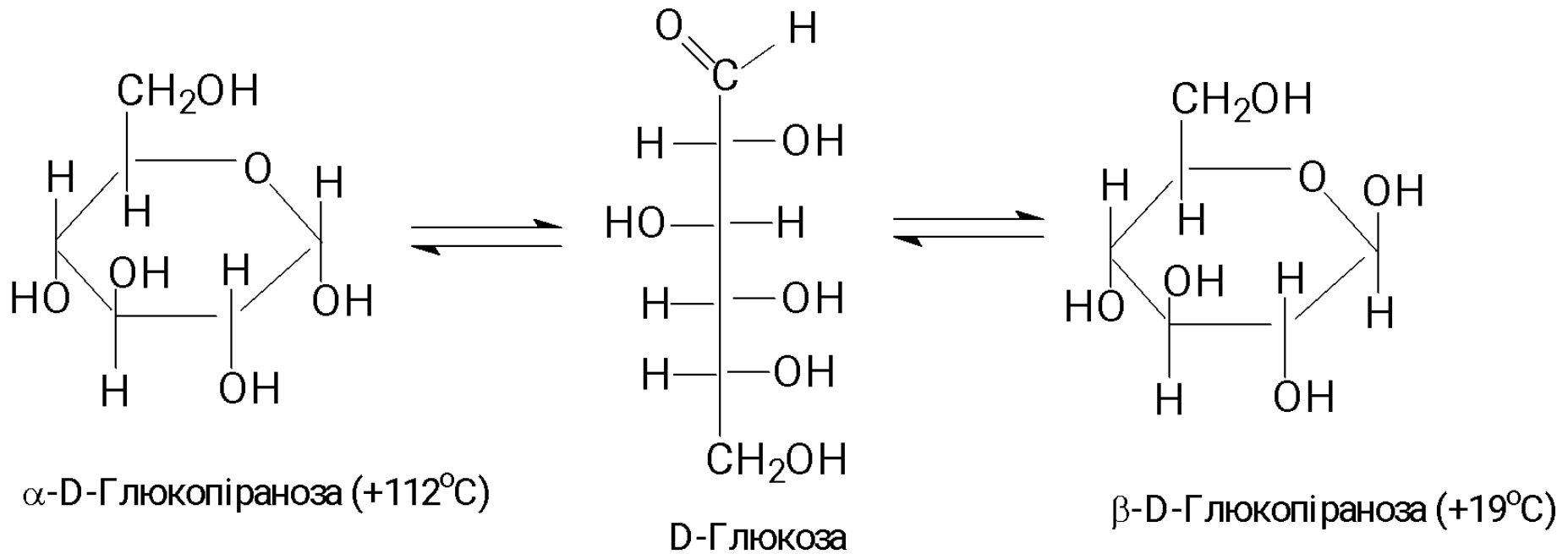
α -D-Фруктофураноза



β -D-Фруктофураноза

Для напівацетальних форм альдогексоз, число ізомерів зростає у два рази до 32 за рахунок появи аномерів (α - та β -). Аномери глюкози характеризуються різним питомим обертанням площини поляризації плоско поляризованого променя світла. α -D-Глюкоза має питомий кут обертання $+112^\circ$, а β -D-глюкоза - $+19^\circ$.

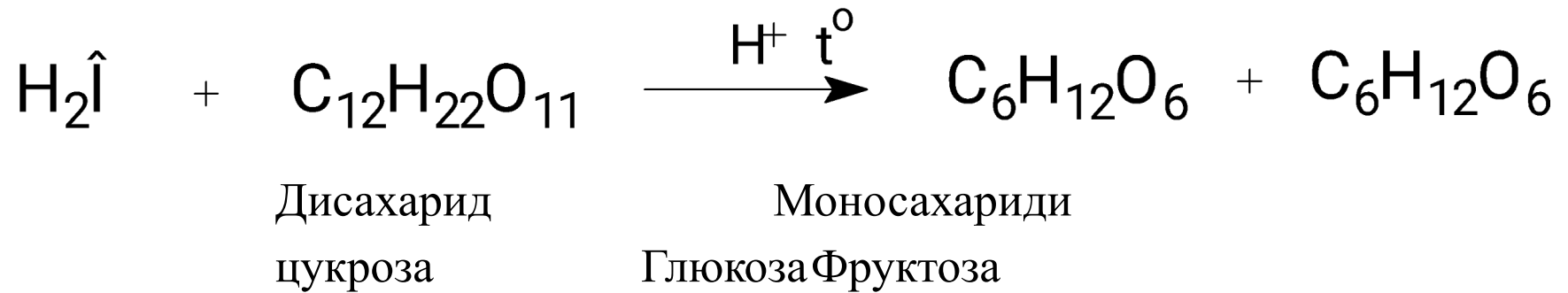
У водному розчині аномери можуть переходити один в одного через відкриту форму, аж поки між ними не встановиться рівновага, що відповідає вмісту 64% β -D-глюкопіранози і 36% α -D-глюкопіранози. Вміст відкритої форми незначний і ним можна знехтувати.



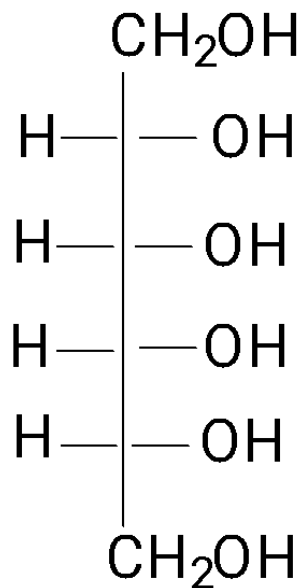
Така рівноважна суміш характеризується питомим кутом обертання +53°. В ході встановлення рівноваги питомий кут обертання розчину поступово змінюється, аж поки не стане рівним +53°. Цей процес (і взагалі будь-яка зміна оптичного обертання) називається *мутаротацією*.

ОДЕРЖАННЯ МОНОСАХАРИДІВ

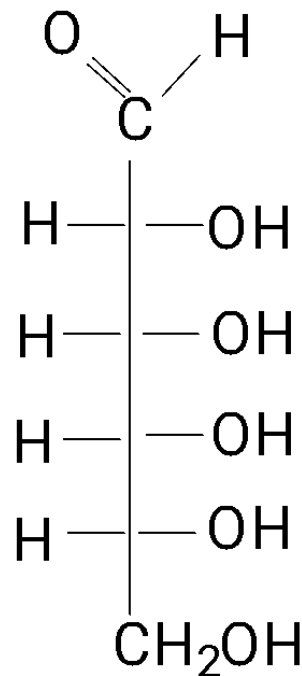
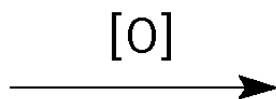
- Гідроліз дисахаридів і полісахаридів



Неповне окиснення багатоатомних спиртів



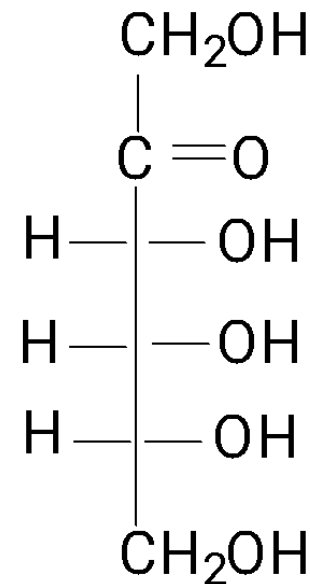
Гексит



Альдогексоза

D-алоза

+

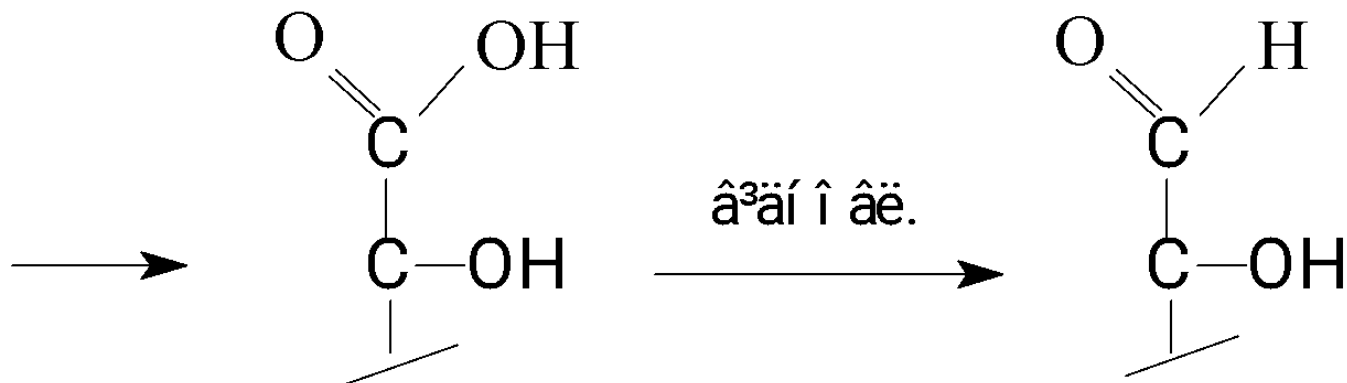
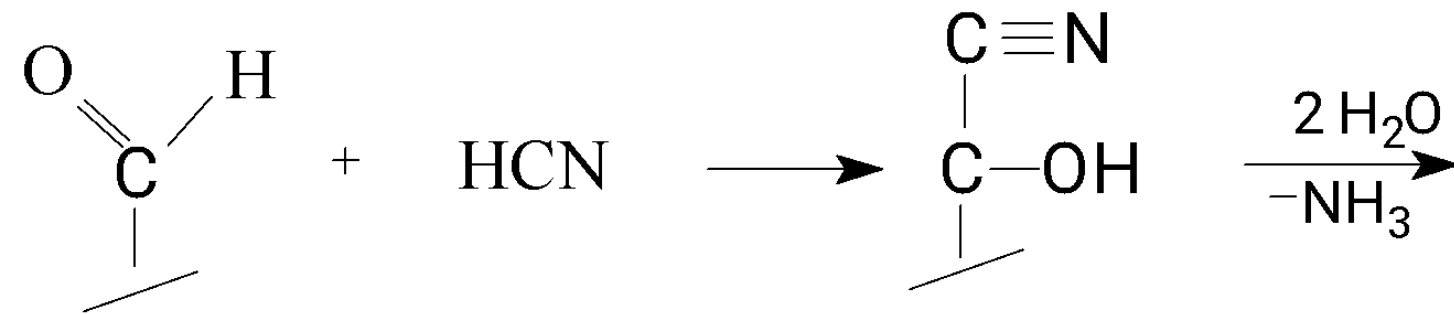


Кетогексоза

D-алюлоза

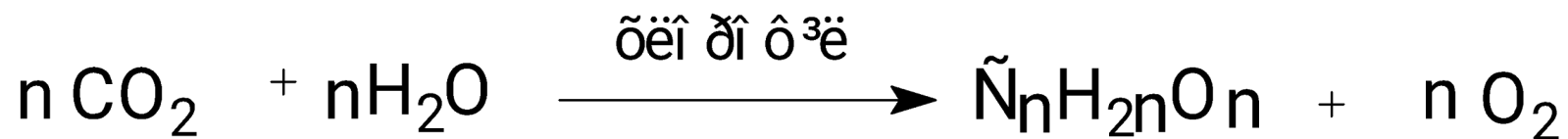
Оксинітрильний (ціангідринний) синтез Г.Кіліані-Е. Фішера.

Даним методом вдається збільшувати довжину вуглецевого ланцюга монози.



Фотосинтез.

- В природі моносахариди утворюються внаслідок фотосинтезу в зелених рослинах



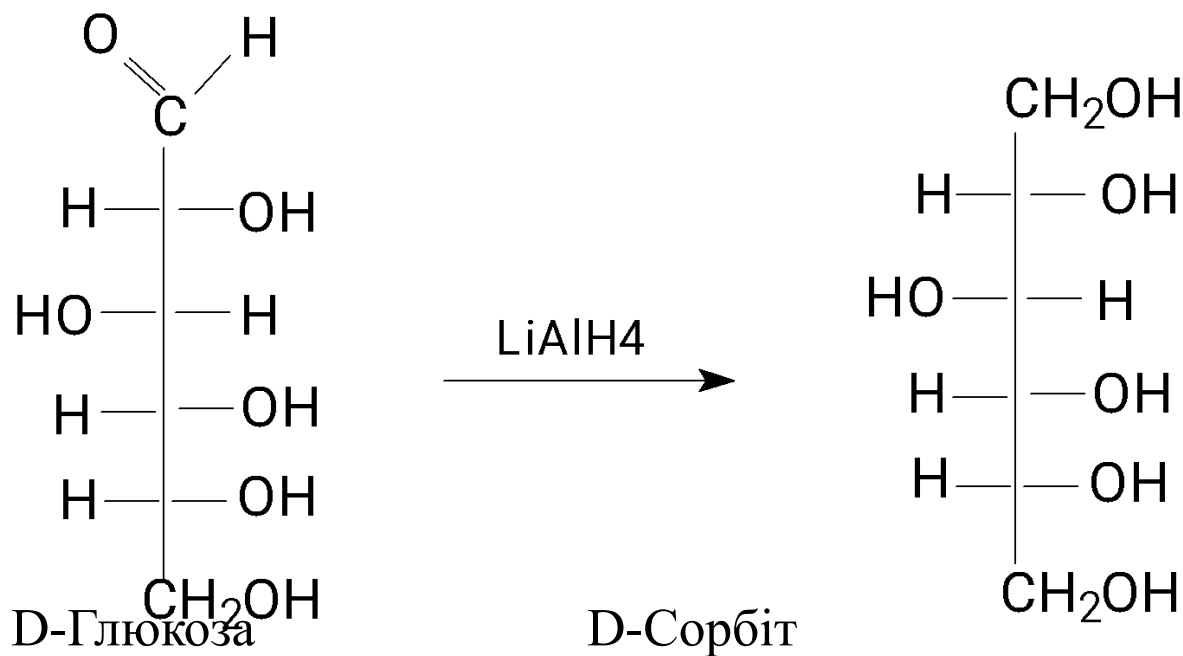
ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Моносахариди виявляють властивості спиртів, карбонільних сполук та напівацеталів.

Розглянемо їх властивості на прикладі глюкози.

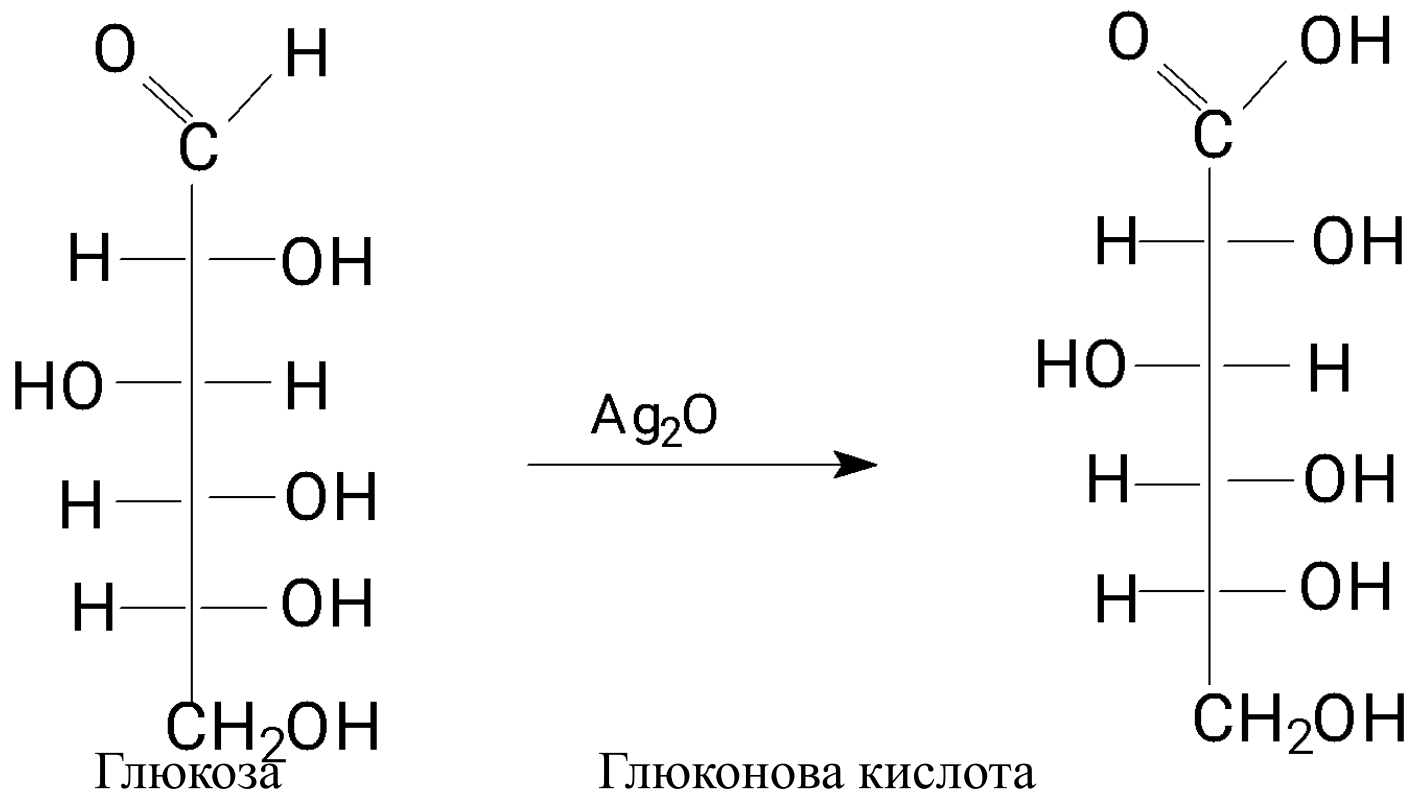
1. Відновлення

При відновленні моноз утворюються відповідні багатоатомні спирти

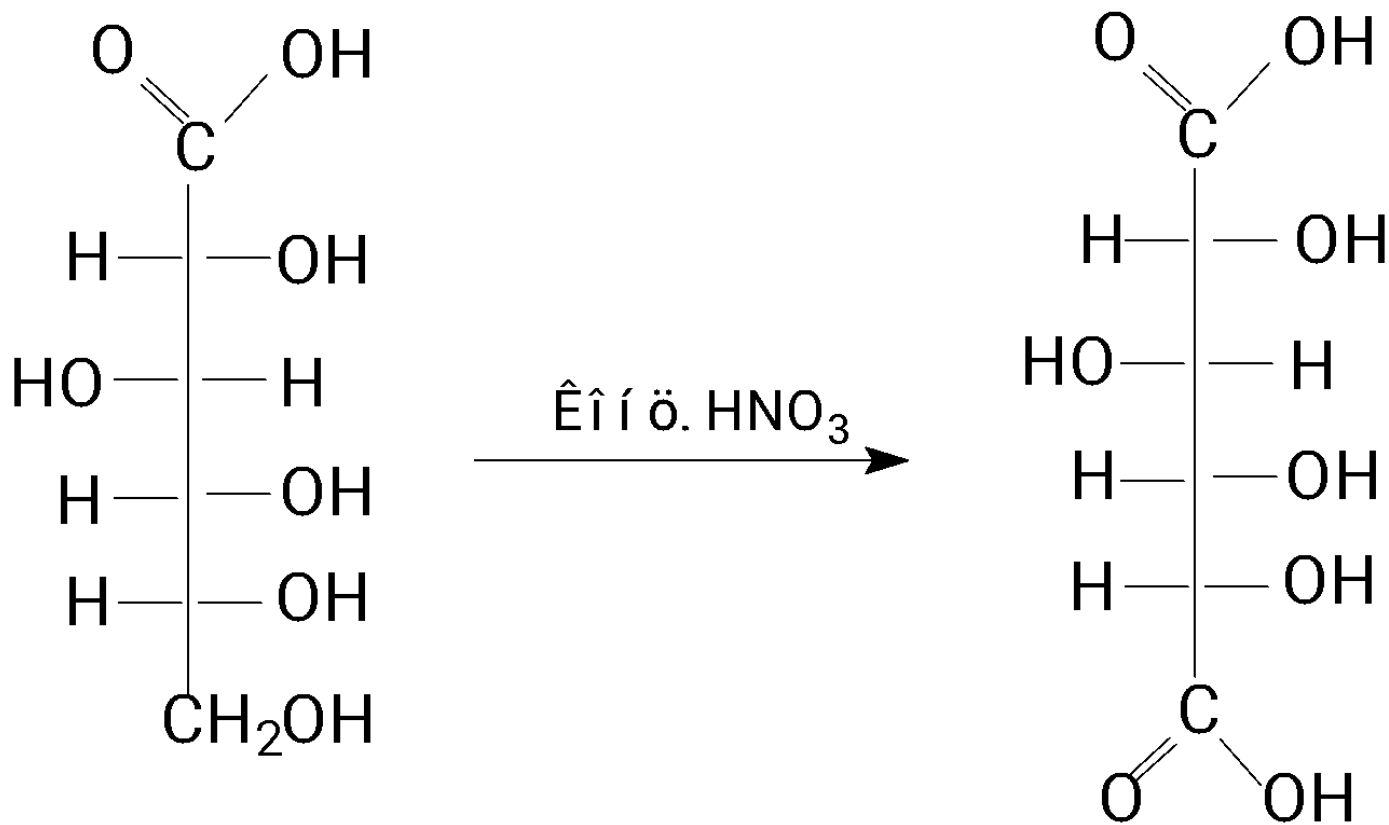


2. Окиснення

Залежно від характеру окиснювача утворюються різні продукти. Слабкі окиснювачі (Ag_2O , розв. HNO_3 , HOBr тощо) окиснюють альдози за альдегідною групою:



При дії сильніших окисників, наприклад, конц. HNO_3 окиснення протікає також за гідроксильною групою при шостому атомі вуглецю з утворенням двоосновних гідроксикислот.

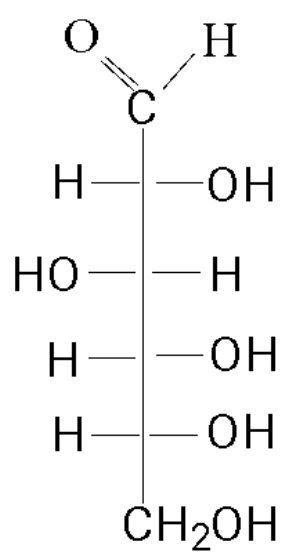


Цукрова або
глюкаррова кислота

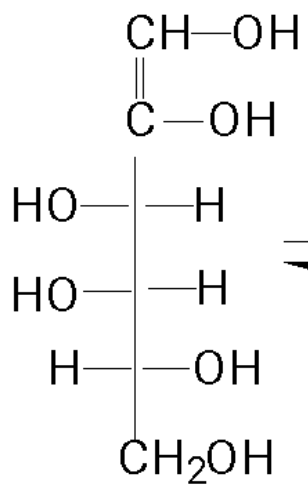
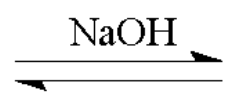
3. Дія лугів на моносахариди

Луги за нормальних умов викликають ізомерні перетворення біля C_1 і C_2 , що приводить до утворення рівноважної суміші альдоз і кетоз. Такі перетворення мають назву *епімеризації*.

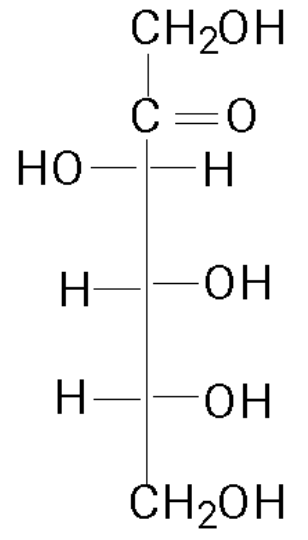
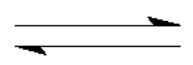
Нагадаємо, що епімерами називаються вуглеводи, що відрізняються конфігурацією лише одного асиметричного атома вуглецю.



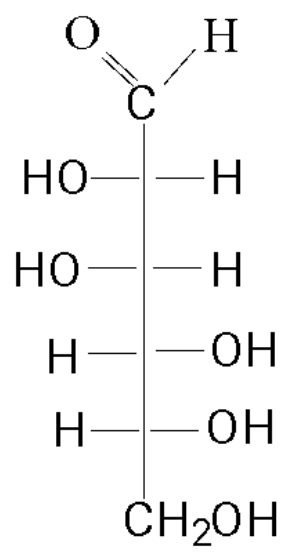
D-Áëþ êî çà



Áí äñ ë



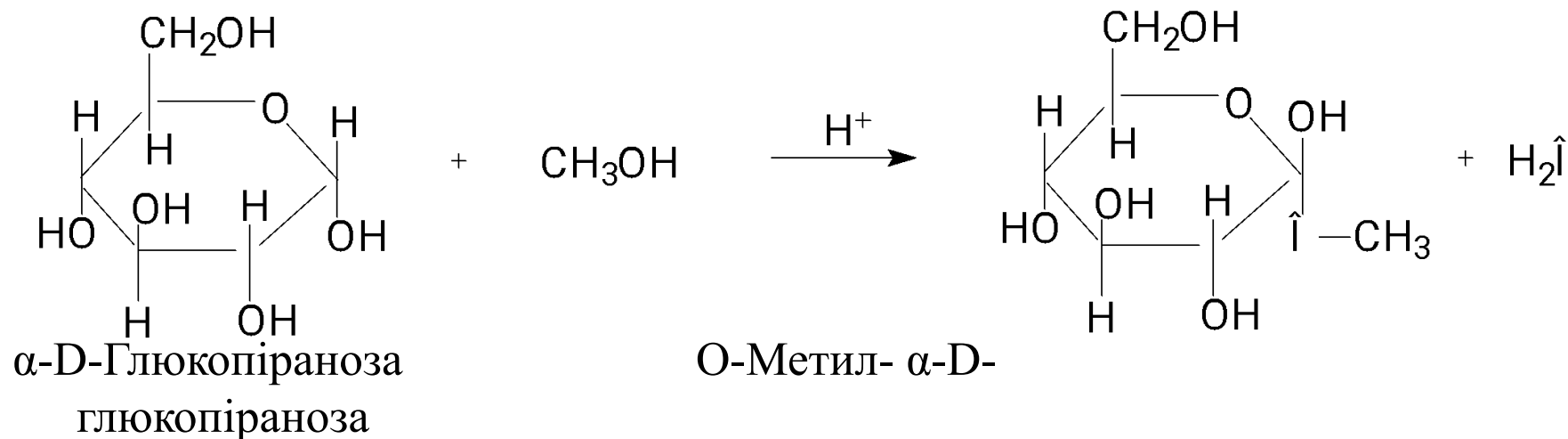
D-Ô ðóêõ çà



D-ì äî çà

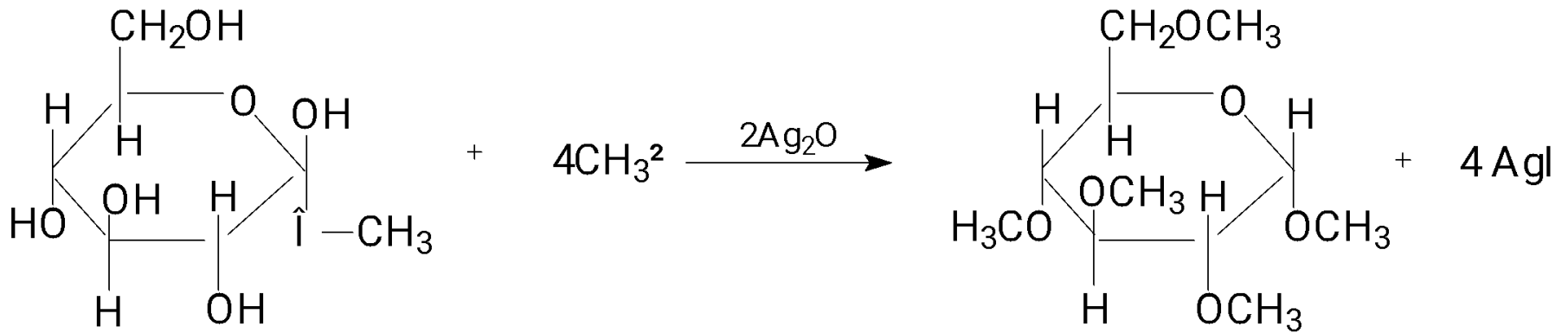
4. Реакції алкілування одержання (повних і неповних етерів)

Легко алкілується глікозидна НО-група з утворенням неповного етеру, як в α -, так і в β -формах.



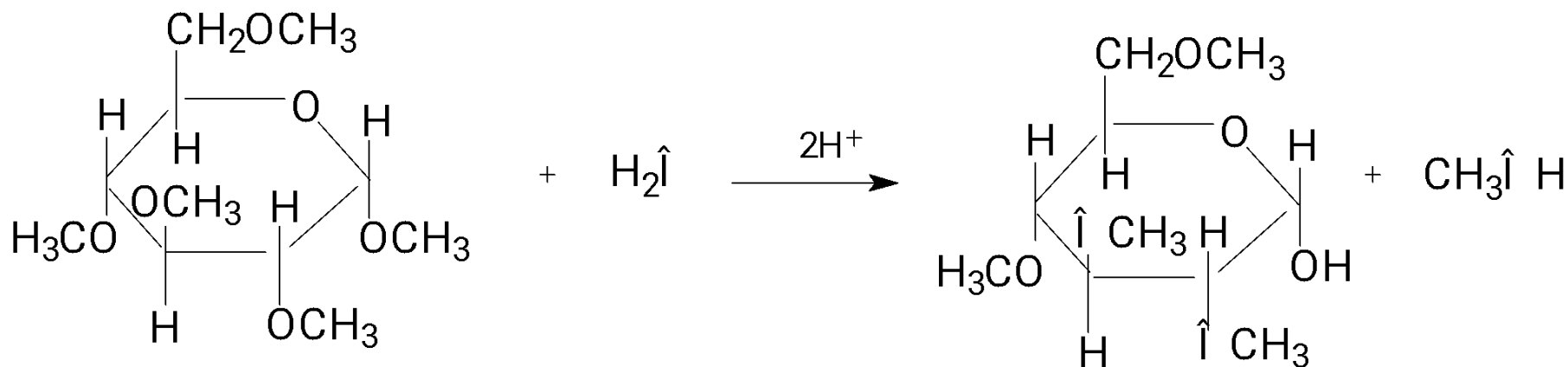
Одержана сполука відноситься до глікозидів. Глікозидами називаються похідні моносахаридів, у молекулах яких атоми водню глікозидного гідроксилу заміщено якимось замісником. Цей замісник називається *агліконом*. В даному випадку агліконом являється метил (CH_3). Глікозиди досить поширені у природі. Під дією кислот або ферментів вони легко гідролізуються до вихідного моносахариду.

При взаємодії з більш активними алкілюючими агентами можуть алкілюватись і всі інші ОН-групи глюкози:



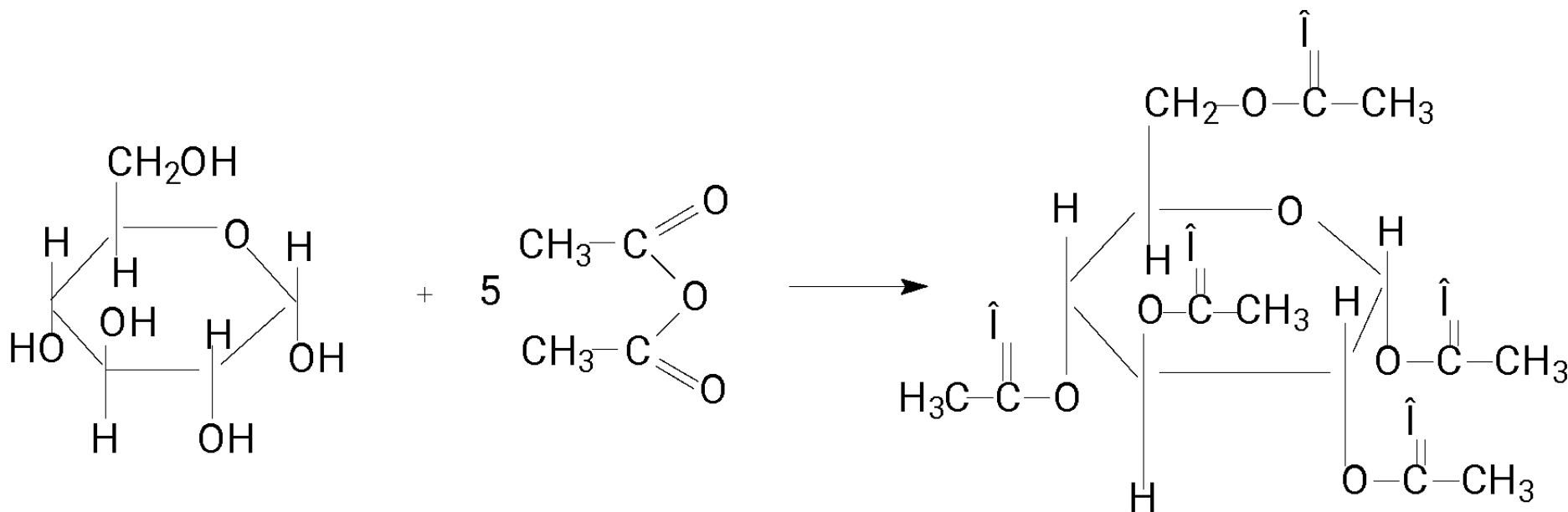
Пентаметил- α -D-глюкопіраноза

При нагріванні з розведеним розчином мінеральної кислоти етери гідролізуються. Реакція гідролізу алкілованих моноз зворотна реакції утворення етерів. При гідролізі в першу чергу гідролізується етерна група, утворена за рахунок глюкозидного гідроксила



5. Реакції ацилювання (утворення естерів)

При взаємодії з ангідридами або хлорангідрідами карбонових кислот утворюються естери глюкози.



α -D-Глюкопіраноза Оцтовий ангідрид
D-глюкопіраноза

Пентаацетил- α -

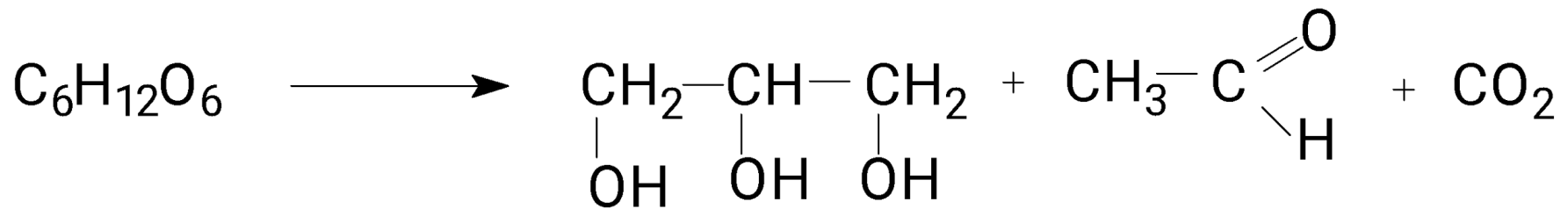
6. Бродіння

6.1. *Спиртове.* Для деяких гексоз характерне розщеплення молекул до спирту під дією ферментів (зимази). Цю суміш ферментів виробляють дріжджові гриби. Хімізм даного процесу дуже складний і сумарно може бути виражений рівнянням

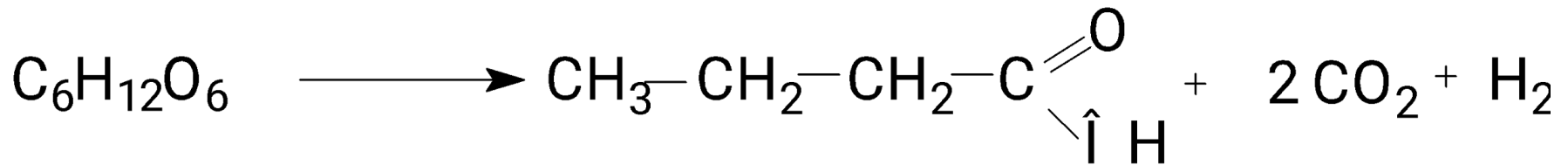


Причому, етиловий спирт під дією ферментів утворюється лише з D-глюкози, D-фруктози та D-манози.

6.2. Гліцеринове – лежить в основі одержання харчового гліцерину

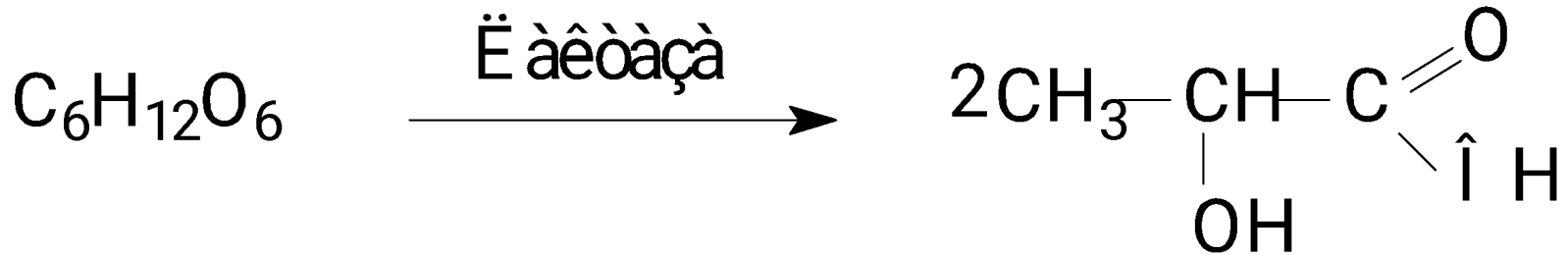


6.3. Бутиратнокисле (Маслянокисле)



6.4. Ацетонове бродіння: під дією бактерій *Vacyllus acetobutilicus* крохмаль перетворюється на суміш ацетону та бутанолу.

6.5. Молочнокисле бродіння.



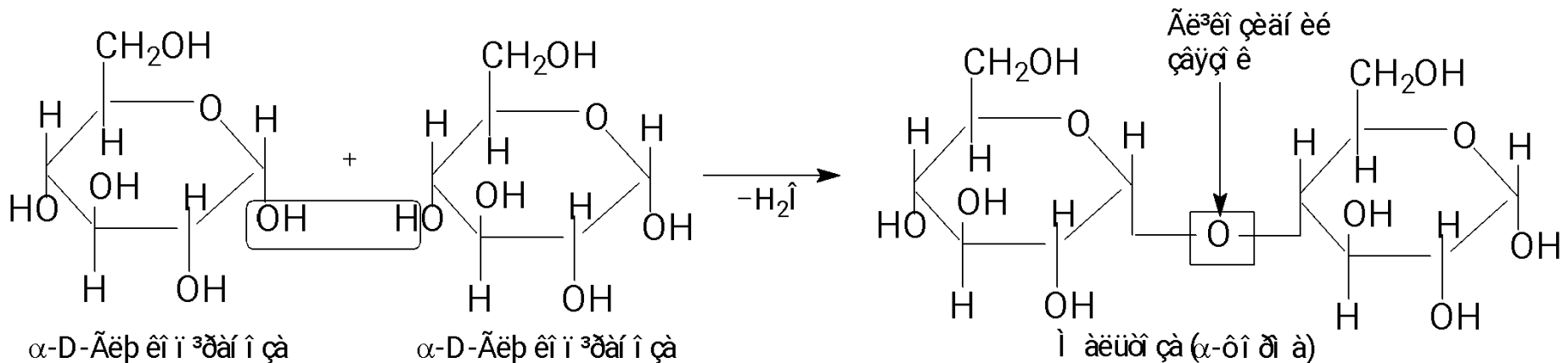
Цей процес лежить в основі виробництва кисломолочних продуктів.

Відомі також інші різновиди бродіння.

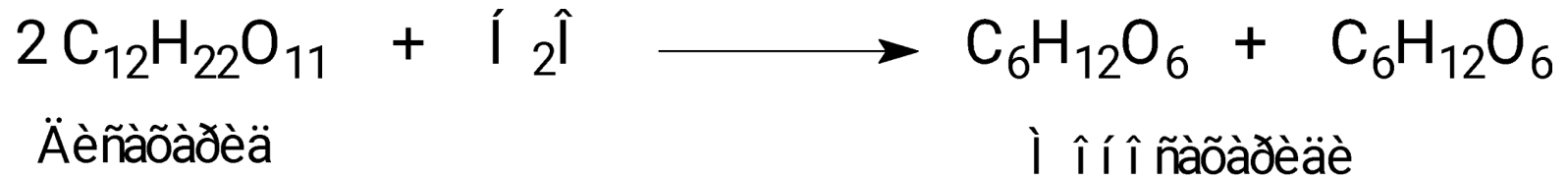
**Окремі представники - глюкоза,
фруктза, ксилоза**

ДИСАХАРИДИ

- Сполуки, що складаються з двох залишків моносахаридів, з'єднаних між собою глікозидним зв'язком, називаються дисахаридами.
- Глікозидний зв'язок утворюється за рахунок відщеплення молекули води від двох молекул моносахаридів, причому в утворенні цього зв'язку обов'язково приймає участь хоча б один глікозидний гідроксил, наприклад:



Молекула дисахариду може приєднувати молекулу води з утворенням двох молекул моносахариду.



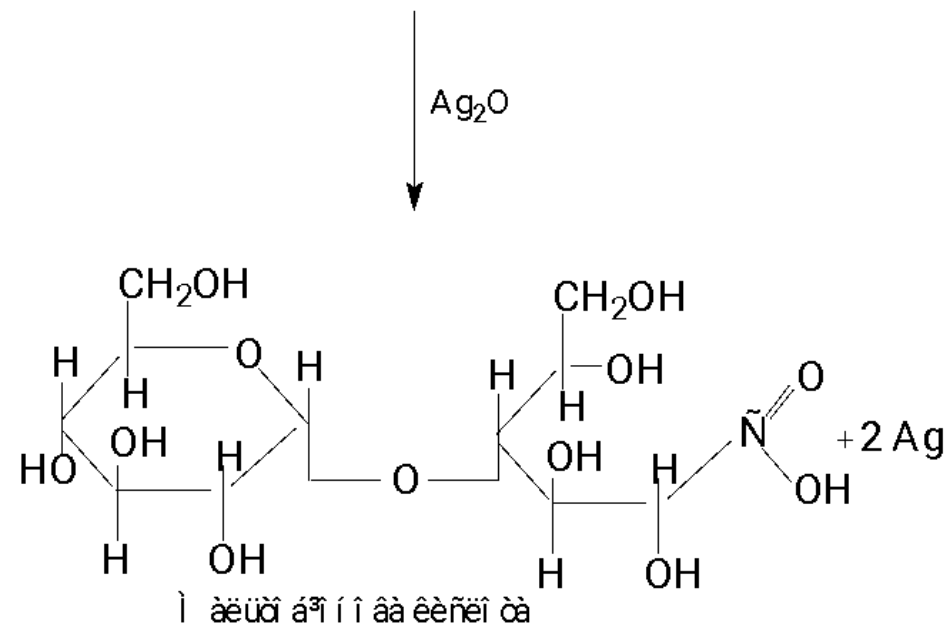
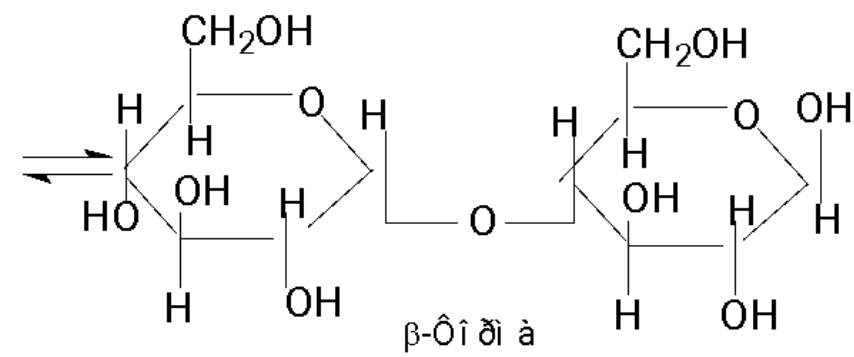
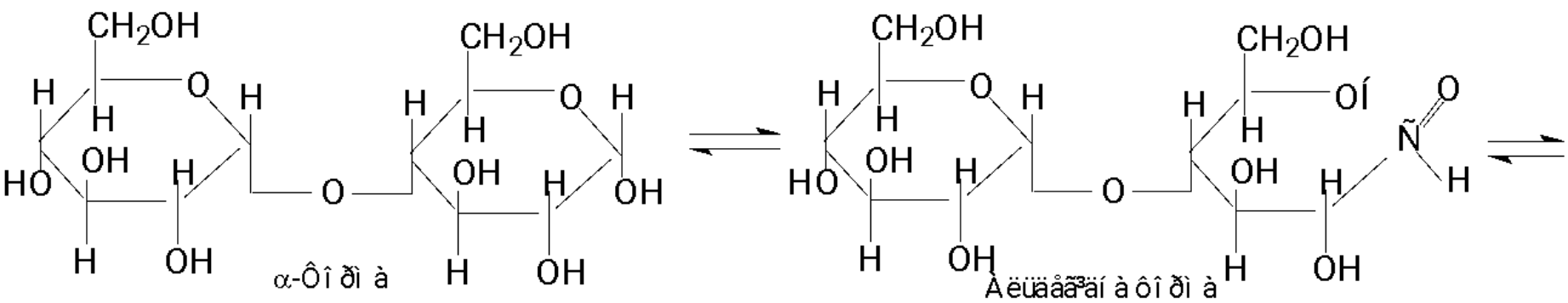
- За своєю будовою дисахариди відносяться до глікозидів, в яких роль аглікона виконує друга молекула моносахариду

Дисахариди бувають *відновлюючі* і *невідновлюючі*.

- Якщо для утворення глікозидного зв'язку використовується лише один глікозидний (напівацетальний) гідроксил, то в молекулі дисахариду друга глікозидна НО-група зберігається і здатна утворювати альдегідну форму, яка проявляє *відновлюючі* властивості, наприклад, взаємодіє з аміачним розчином оксиду срібла (реакція срібного дзеркала). До таких дисахаридів відносяться мальтоза, целобіоза, лактоза тощо. Якщо глікозидний зв'язок між молекулами моноз утворений за рахунок двох глікозидних НО-груп, то такі дисахариди, не здатні утворювати альдегідну групу і називаються *невідновлюючими*.
- До них відноситься цукроза, трегалоза тощо.

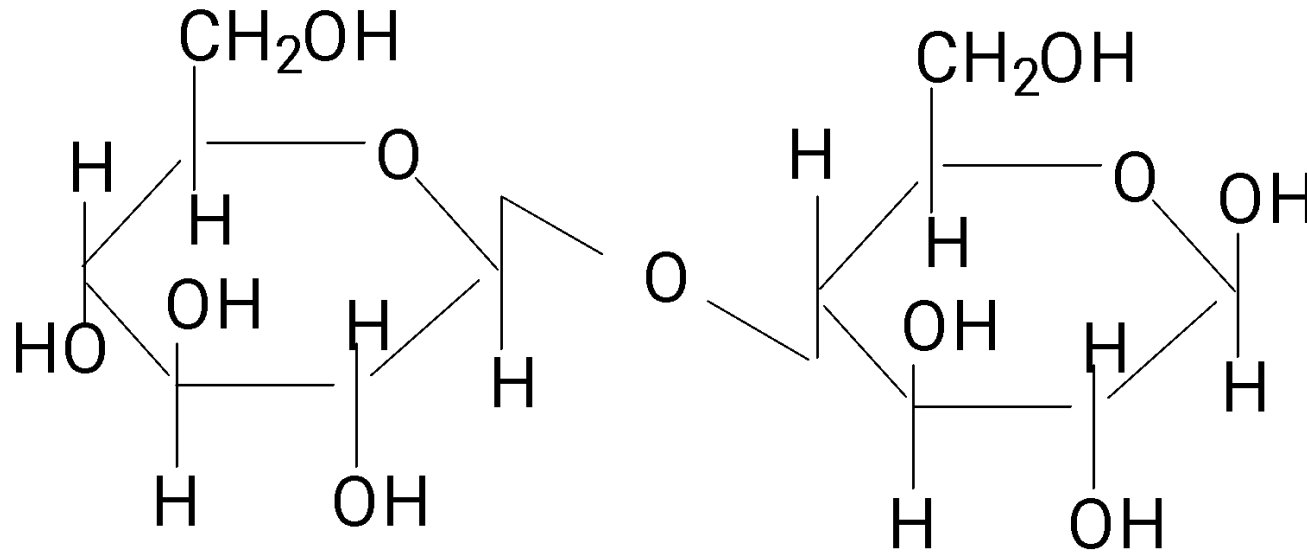
Відновлюючі дисахариди

- *Мальтоза (солодовий цукор)*
- Глікозидний зв'язок в молекулі мальтози утворюється за участю гідроксилів при 1-му атомі вуглецю однієї молекули α -D-глюкози і 4-ому атомі вуглецю - другої, так званий α -(1,4')-глікозидний зв'язок. Тому один з двох глікозидних гідроксилів зберігається. В результаті мальтоза здатна до мутаротації і може існувати у вигляді α і β -аномерів. Взаємний перехід між α і β -формами здійснюється через альдегідну форму, тому мальтоза здатна проявляти відновлюючі властивості:



Целобіоза

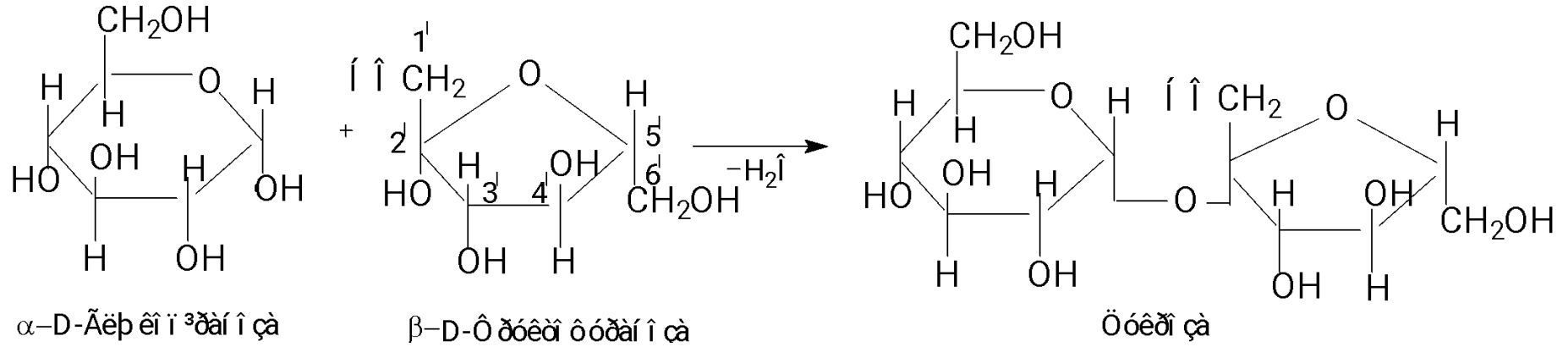
- Целобіоза відрізняється від мальтози наявністю β -(1,4')-глікозидного зв'язку. Вона утворюється при неповному гідролізу целюлози.



Невідновлюючі дисахариди

- **Цукроза**

- Цукроза є харчовим продуктом, який виділяється з цукрової тростини або буряка. Вміст цукру в тростині 14-16%, а в цукровому буряці – 17-20%. В організмі людини і тварин вона легко розщеплюється під дією ферментів на фруктозу і глюкозу.
- Цукроза побудована із залишків α -D-глюкопіранози і β -D-фруктофуранози, за рахунок α -(1-2') глікозидного зв'язку. Схематично її утворення можна показати наступною схемою:



- При гідролізі відбувається зворотна реакція,

Цукроза характеризується правим обертянням з питомим кутом $+66^\circ$. В результаті гідролізу утворюється еквімолярна суміш глюкози ($+53^\circ$) та фруктози, що є лівообертаючим цукром з питомим кутом -92° . Така суміш має питоме обертяння $-39,5^\circ$.

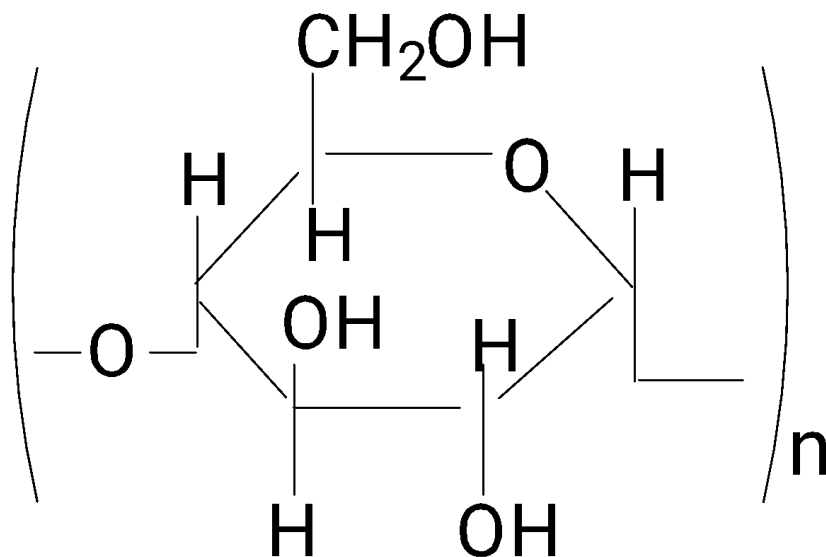
Отже в процесі гідролізу праве обертяння поступово змінюється на ліве (відбувається інверсія обертяння). Тому продукт гідролізу цукрози називається *інвертним цукром*. Він солодший за цукрозу, бо фруктоза, що входить до складу інвертного цукру солодша як за цукрозу, так і за глюкозу.

ПОЛІСАХАРИДИ

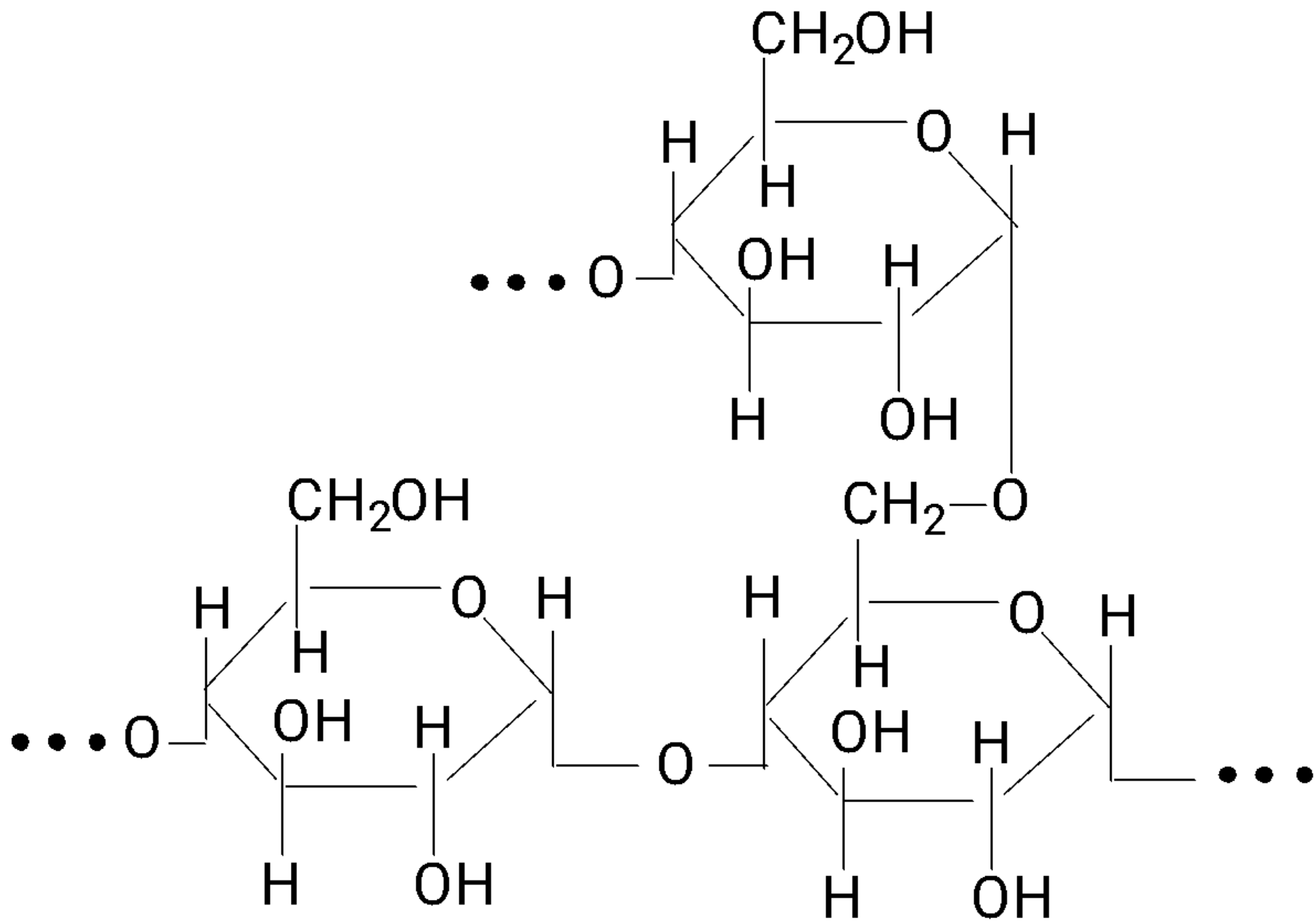
- Полісахариди - високомолекулярні нецукроподібні вуглеводи. Вони являють собою продукти конденсації великого числа молекул за аналогією з дисахаридами. Залишки моноз в їх молекулах з'єднані між собою глікозидним зв'язком, утвореним за рахунок глікозидного гідроксилу однієї молекули монози і, переважно, четвертим або шостим гідроксилем іншої молекули монози.
- Головні представники полісахаридів - *крохмаль і целюлоза*.

Крохмаль

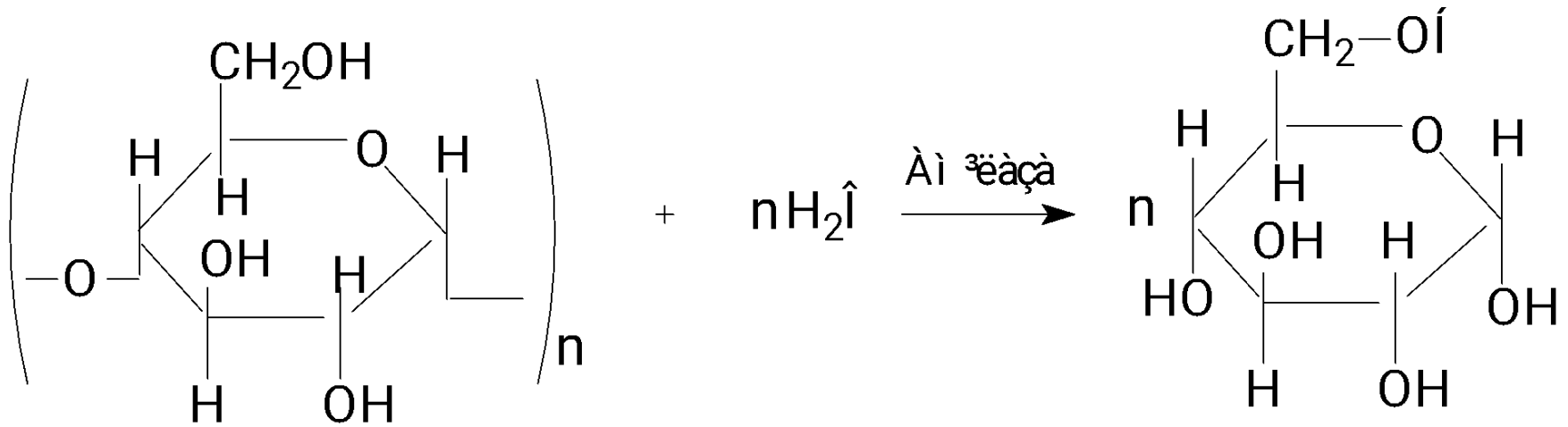
- Міститься у зернах рослин, у картоплі. Крохмаль складається з двох полісахаридів: амілози - до 20-30% і амілопектину - до 70-80%.
- **Амілоза** - полісахарид, лінійної будови, що складається з декількох сотень залишків α -D-глюкопіранози, з'єднаних -1,4 -глюкозидним зв'язком. Молекулярна маса амілози 32000-160000.



Амілопектин – більш високомолекулярний полісахарид з розгалуженою структурою, молекулярної маси 100000-1000000. За аналогією з амілозою, залишки α -D-глюкопіранози з'єднані-1,4-глюкозидним зв'язком. Розгалуження утворюється за рахунок зв'язування деяких фрагментів глюкози глюкозидним 1,6-зв'язками.



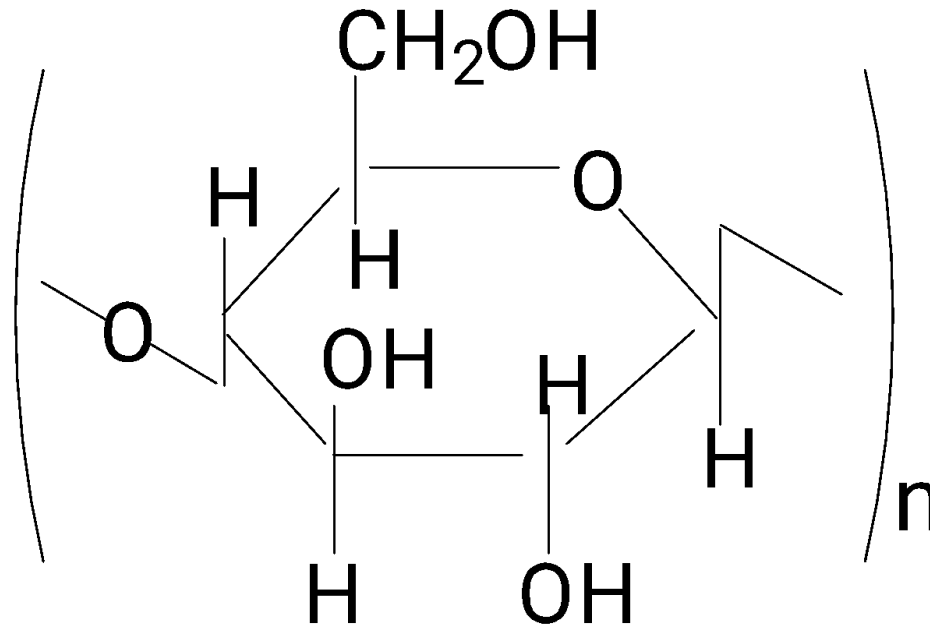
За структурою близький до крохмалю глікоген (тваринний крохмаль). Його макромолекули дуже розгалужені, а молекулярна маса значно вища порівняно з рослинним крохмалем. При довгому кип'ятінні з розведеною кислотою, або в результаті ферментативного гідролізу крохмаль утворює глюкозу.



Крохмаль міститься в рослинах і є основною складовою частиною багатьох продуктів харчування. В організмі людини легко ферментується.

Целюлоза (клітковина)

- Найбільш широко розповсюджений у природі полісахарид. Щорічно в результаті фотосинтезу на Землі утворюється 10^{10} - 10^{11} т. целюлози. Целюлоза – основна складова частина деревини. Вміст целюлози в деревині - 40-44%. Макромолекула целюлози майже не розгалужена і побудована із залишків β -D-глюкопіранози, спролучених за рахунок β -1,4-глюкозидних зв'язків.



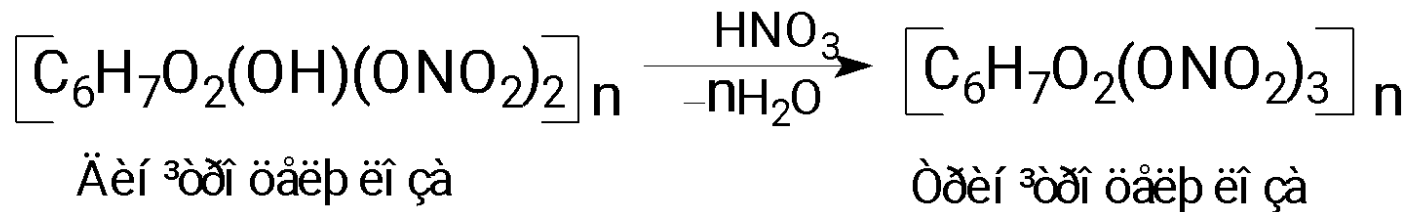
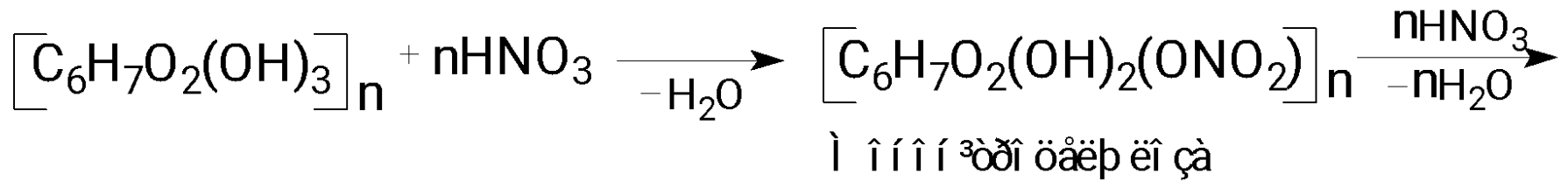
- Молекулярна маса целюлози 21000-50000.
- Особливості будови макромолекул целюлози є в тому, що всі НО-групи розміщені тільки з зовнішнього боку ланцюга. Завдяки цьому між макромолекулами целюлози виникають водневі зв'язки, що надають жорсткості речовині і роблять її нерозчинною у воді. Кожна елементарна ланка целюлози містить три гідроксильні групи, тому формулу целюлози зручно зображати так: $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$.
- Целюлоза широко застосовується для виготовлення волокон, тканин, лаків, пластмас тощо. Подібно до крохмалю, целюлоза здатна піддаватися гідролізу до глюкози, яку потім переробляють в етиловий спирт (гідролізний).

1. Одержання віскозного волокна

- При обробці целюлози водним розчином лугу, а потім сірковуглецем (CS_2) одержують ксантогенат целюлози. Ксантогенат розчиняється у воді, утворюючи дуже в'язкий розчин, що називається *віскозою*.

2. Нітрування

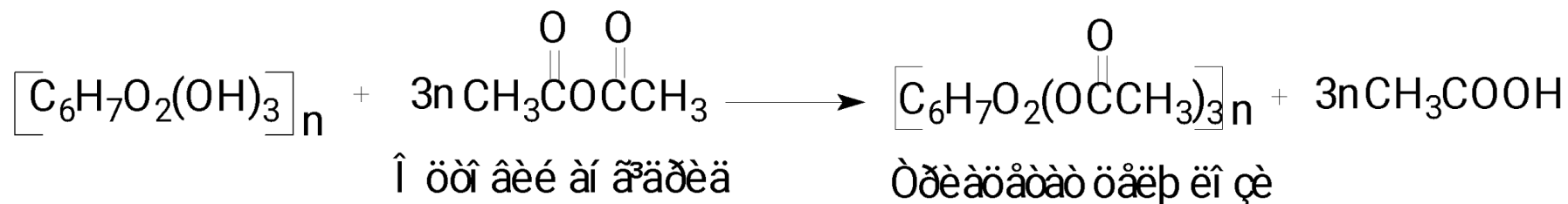
- Целюлоза нітрується конц. HNO_3 . Реакція може протікати поступово із залученням однієї, двох або всіх трьох OH -груп.



- Суміш моно- і динітроцелюлози називається колоксилін, який використовують для виготовлення нітролаків, колодію, целулоїду (суміш колоксиліну з камфорою 1:3). Тринітроцелюлоза використовується для виготовлення бездимного пороху.

3. Ацилювання

- Гідроксильні групи целюлози здатні ацилюватись ангідридами або галогенангідридами кислот.



- Фільєруванням ацетонового розчину триацетату целюлози одержують ацетатний шовк. Ацетатний шовк (ацетатне волокно) може бути добутий і з діацетату целюлози.

4. Алкілування

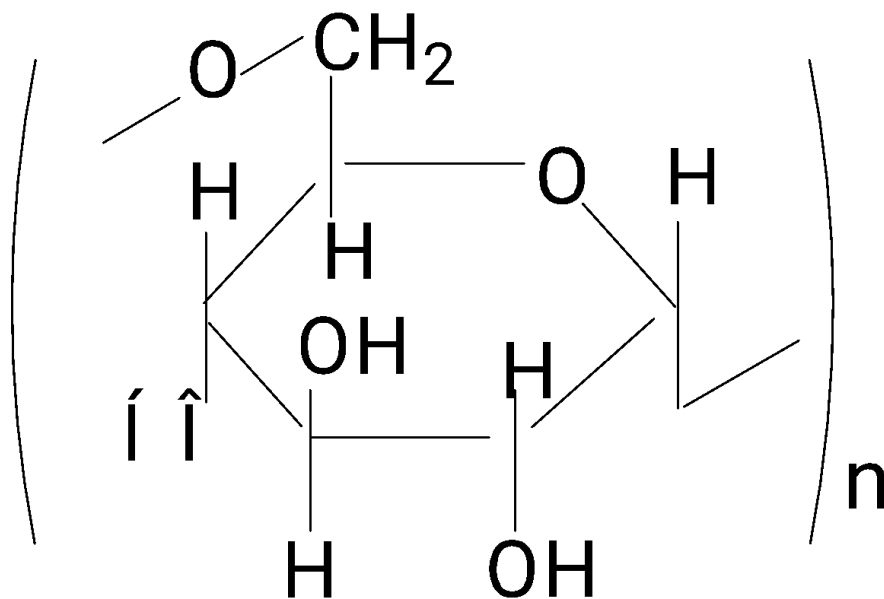
- Целюлоза алкілується алкілгалогенідами або алкілсульфатами.



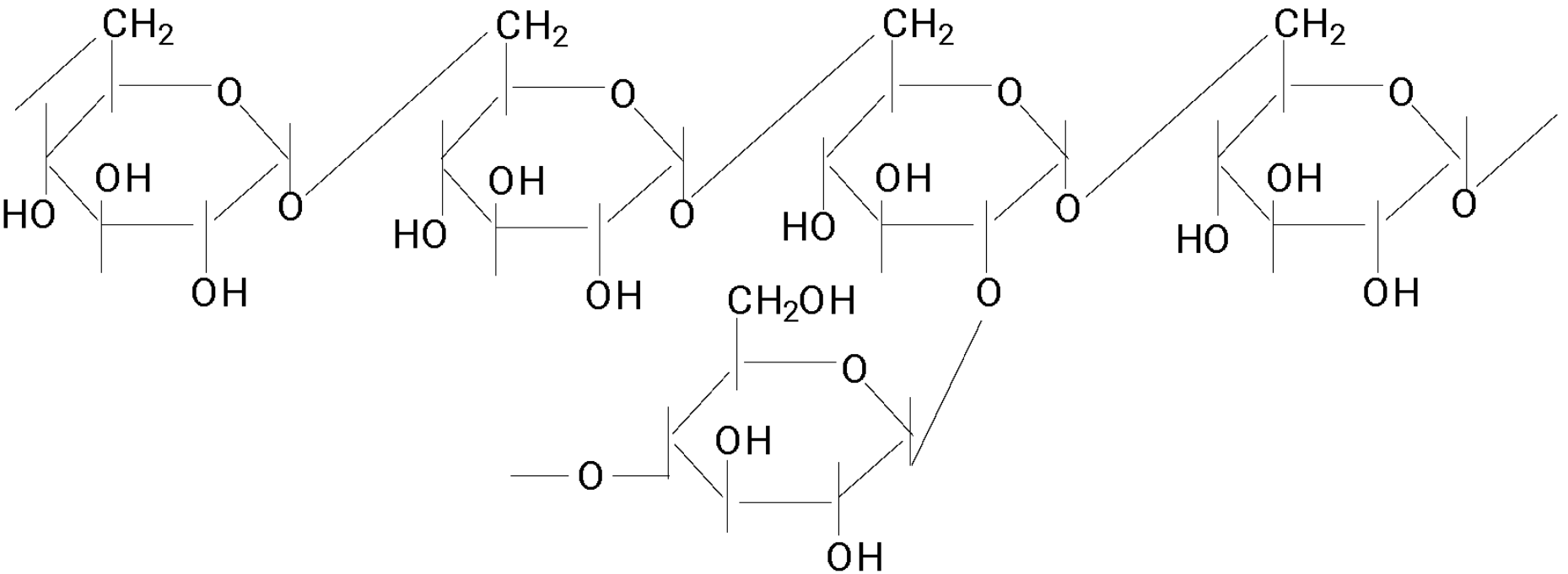
- Найпоширеніші метил-, етил- і бензилцелюлоза використовуються як основа лаків, плівкоутворювачів тощо.

Декстрини

- Це полісахариди, макромолекули яких складається із залишків α -D-глюкопіранози, з'єднаних 1-6-глюкозидними зв'язками:



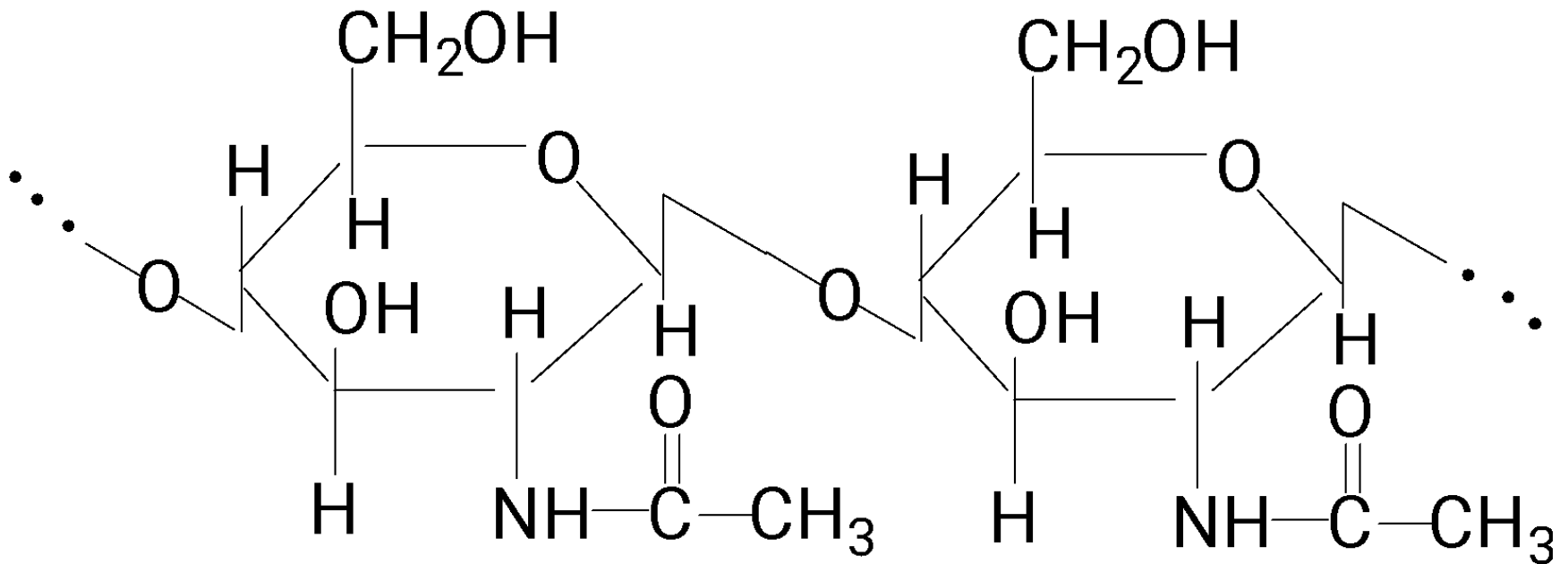
Молекули декстранів доволі сильно розгалужені за рахунок 1→2, 1→3 або 1→4-зв'язків.



Декстрини продукуються бактеріями родини стрептококових. Частково гідролізовані декстрини з молекулярною масою 30-80 тис. використовуються як замітники плазми крові, протишокової та гемродинамічної дії.

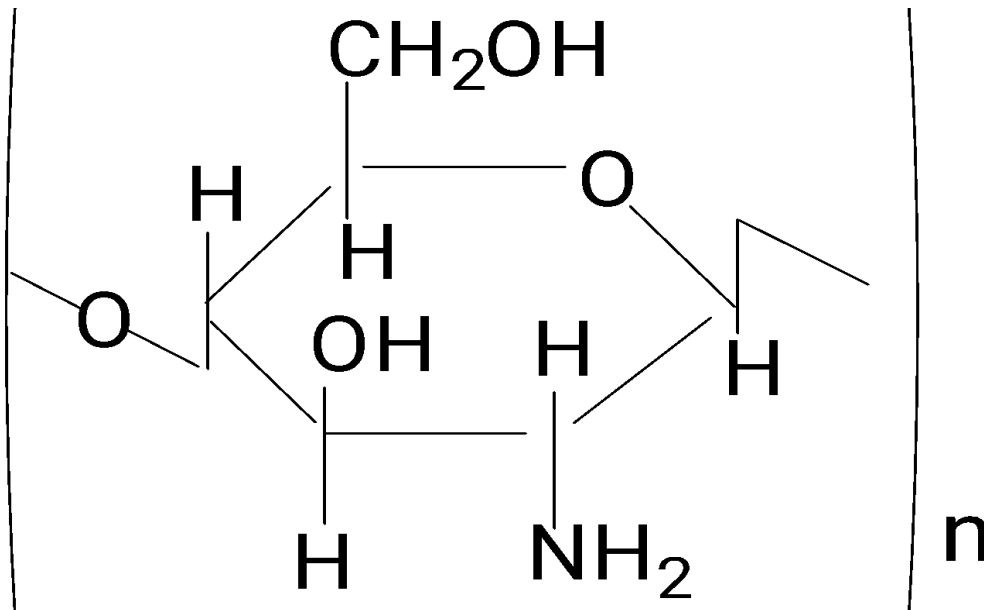
Хітин

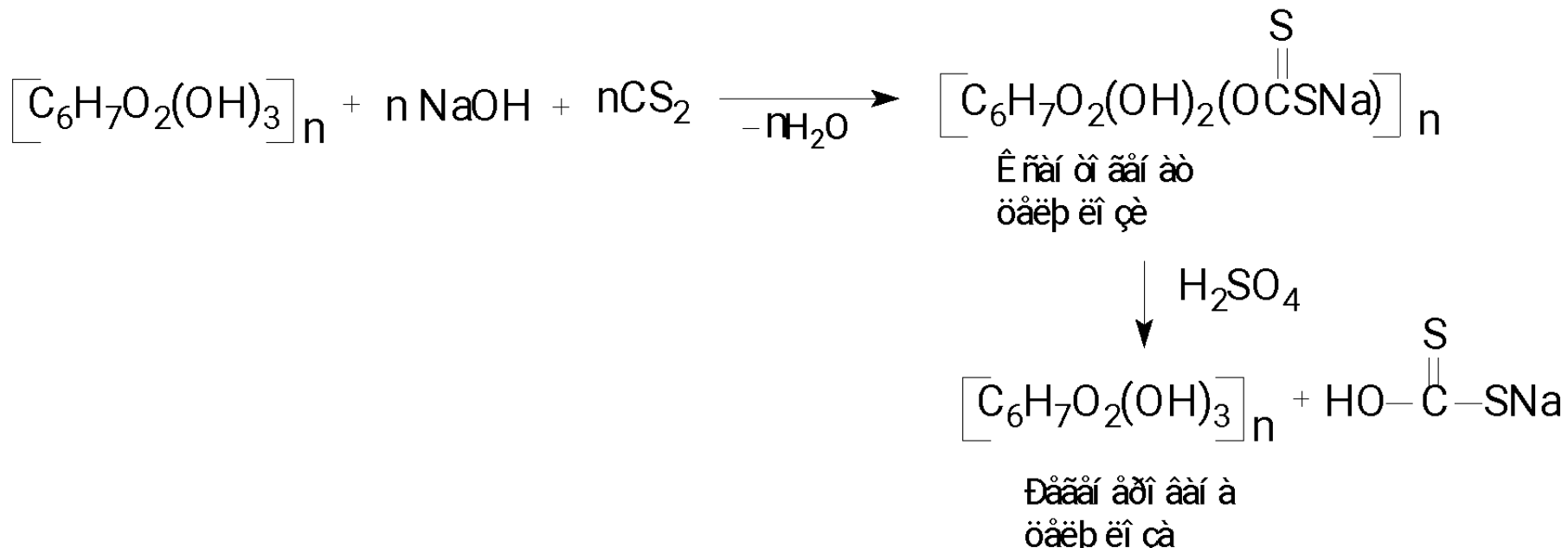
- Хітин – високомолекулярний лінійний полісахарид, що побудований із залишків β -2-ацетамідо-2-дезоксид-Д-глюкози з 1 \rightarrow 4 зв'язками між ними.



Хітин є другим після целюлози за розповсюдженістю природним біополімером, являючись опорним компонентом клітинних стінок більшості грибів та водоростей. Він є основною складовою частиною панцирів ракоподібних та молюсків. Щорічне утворення хітину оцінюється в 2,3 млрд. т. Основним джерелом хітину служать відходи промислу морських безхребетних та міцелій нижчих грибів.

Частково або повністю деацильований хітин називається *хітозан*.





Продавлюючи віскозу через дрібні отвори (фільтери) у розчин сульфатної кислоти, одержують тонкі волокна регенованої целюлози - віскозне волокно (віскозний шовк). Якщо продавлювати через щілину у розчин кислоти суміш віскози і гліцерину, то утворюється тонка прозора плівка - целофан.