

Углеводы

Углеводы - органические соединения с общей формулой: $C_n(H_2O)_m$, (n и $m \geq 4$). Углеводы выполняют разнообразные функции и каждая из них жизненно важна для организма:

1. **Энергетическая.** За счет окисления углеводов удовлетворяется примерно половина всей потребности человека в энергии. В энергетическом обмене главная роль принадлежит глюкозе и гликогену.
2. **Структурная.** Углеводы входят в состав структурно-функциональных компонентов клеток. К ним относятся пентозы нуклеотидов, углеводы гликолипидов и гликопротеинов, гетерополисахариды межклеточного вещества.
3. **Защитная.** Углеводы участвуют в антигенном маркировании клеток в составе иммуноглобулинов, определяют строение и функции большинства клеточных рецепторов.
4. **Антикоагулянтная.** Гепарин (гетерополисахарид) препятствует свертыванию крови.
5. **Осморегуляторная.** Углеводы обладают высокой осмотической активностью.
6. **Обезвреживающая.** Глюкуроновые кислоты участвуют в детоксикации токсинов.
7. **Пластическая.** Углеродный скелет углеводов может использоваться для синтеза соединений других классов, в частности некоторых жирных кислот и аминокислот.

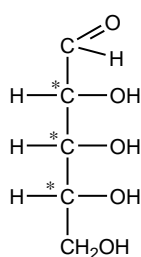
Классификация: Углеводы обычно подразделяют на моносахариды, олигосахариды (продукты конденсации двух или нескольких молекул моносахаридов) и полисахариды

Моносахариды

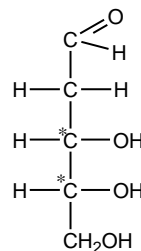
Моносахаридами называют соединения, которые не могут быть гидролизованы до более простых форм. Они содержат 3-9 атомов углерода, один из которых образует карбонильную группу, остальные связаны с гидроксильными группами. Таким образом, моносахариды рассматривают как полиолы (многоатомные спирты) с дополнительной альдегидной (или кетонной) группой и называют альдозами (или кетозами). По числу атомов углерода моносахариды разделяют на триозы, тетрозы, пентозы, гексозы, гептозы и т.д.

Наличие в молекулах моносахаридов асимметрических атомов углерода (C^*), связанных с четырьмя различными заместителями, обуславливает существование оптических изомеров.

Пентозы

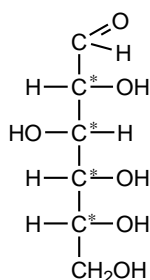


D-рибоза

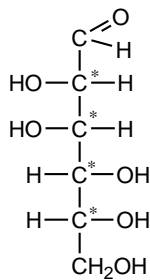


D-дезоксирибоза

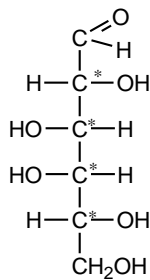
Гексозы:



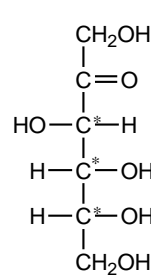
D-глюкоза



D-манноза



D-галактоза



D-фруктоза

По наиболее удаленному хиральному центру (*) определяют принадлежность к лево- и правовращающим аномерам. Все биологически значимые углеводы принадлежат к правовращающим аномерам (D)

Физические свойства: Глюкоза - белое твердое вещество, способное кристаллизоваться. Гигроскопична, легко растворима в воде, раствор обладает сладким вкусом. В спиртах растворяются плохо. Легкоплавка.

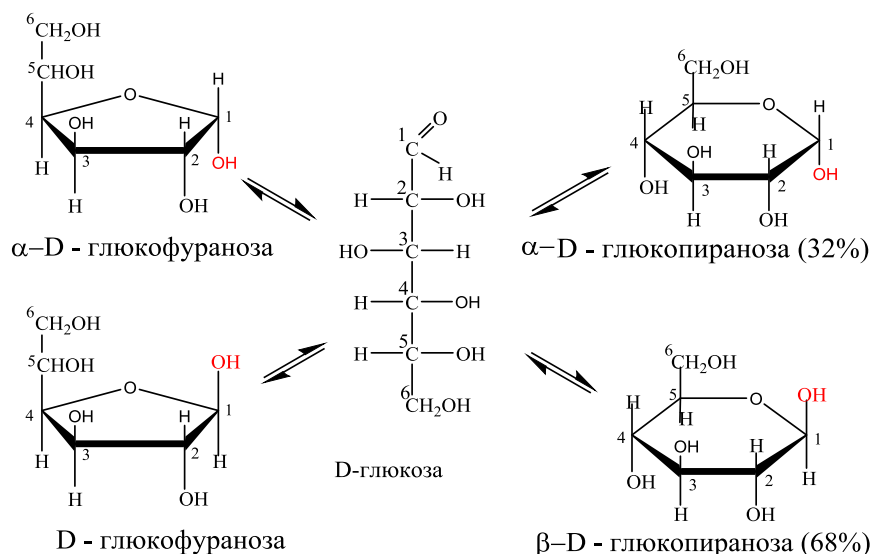
Цикло-оксотаутомерия:

В пределах одной молекулы моносахарида может происходить взаимодействие карбонильной и гидроксильной групп (при C-4 или C-5) по механизму нуклеофильного присоединения, в результате чего образуется циклический полуацеталь или полукетаналь.

Полуацетальную гидроксильную группу в химии углеводов (группа, которая образуется в результате таутомерии) называют гликозидной. Если в реакцию с альдегидной группой вступает гидроксильная группа у C-5, то при этом образуется термодинамически устойчивый шестичленный цикл (пиранозный). Если в реакцию вступает гидроксильная группа у C-4, то образуется пятичленный цикл (фуранозный).

Наглядным принято изображение циклических форм моносахаридов в виде формул Хеурса. Пиранозные и фуранозные циклы в формулах Хеурса изображаются в виде плоских многоугольников, лежащих перпендикулярно плоскости рисунка. Атом кислорода располагается в пиранозах в дальнем правом углу цикла, в фуранозах - за плоскостью рисунка. Заместители, находящиеся слева от линии углеродной цепи в проекции Фишера, располагают над плоскостью цикла в формуле Хеурса, находящиеся справа - под плоскостью. Если гликозидный гидроксил (обозначен на картинке красным цветом) располагается над плоскостью кольца, то это β -аномер, если под плоскостью кольца - α -аномер.

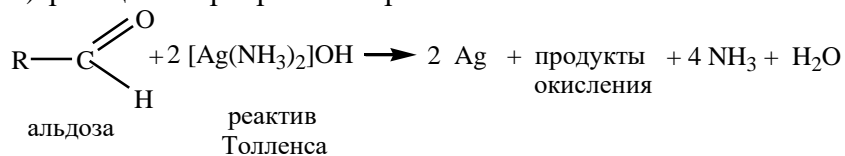
Моносахариды способны к цикло-оксотаутомерии, т.е. в водных растворах они образуют равновесную смесь открытой и циклических форм - таутомеров. В водном растворе D-глюкоза находится в виде равновесной смеси 5 таутомеров: α - и β -аномеров пиранозных и фуранозных циклических форм и открытой формы:



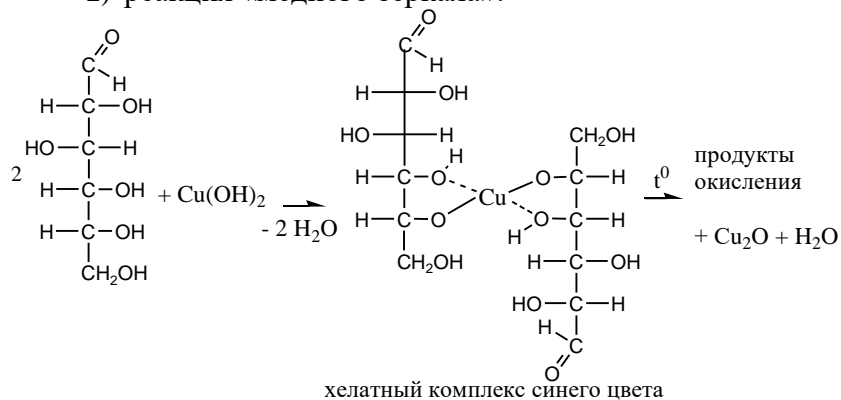
1. Химические свойства:

I. Реакции на альдегидную группу:

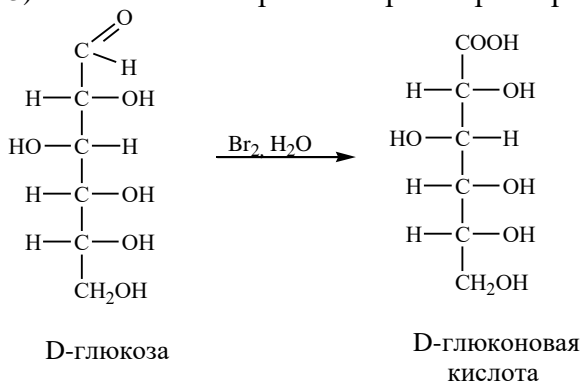
1) реакция «серебряного зеркала»:



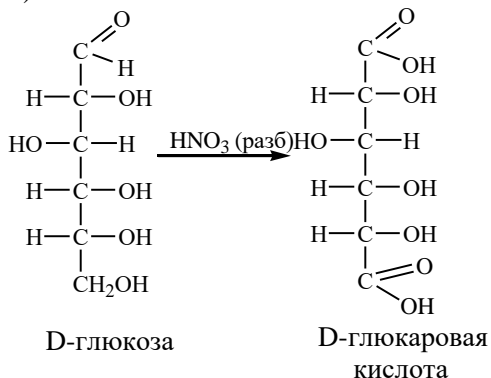
2) реакция «медного зеркала»:



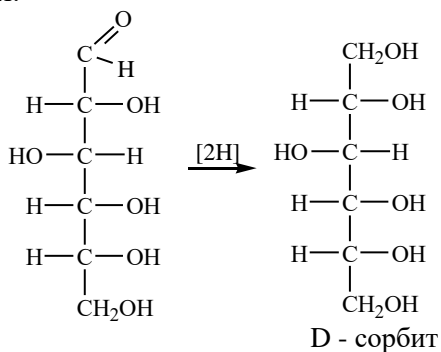
3) окисление нейтральным раствором бромной воды:



4) окисление азотной кислотой:

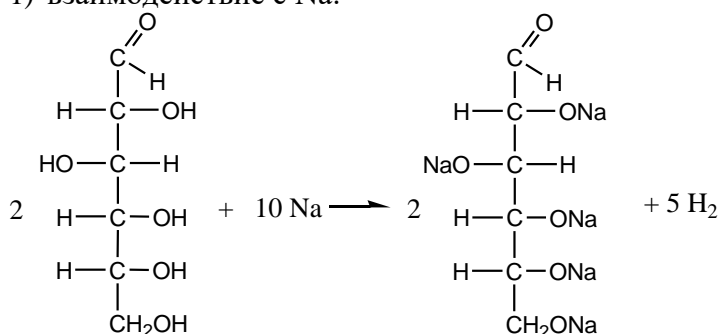


5) восстановление при нагревании в присутствии Ni, Pt либо с участием гидрида лития:

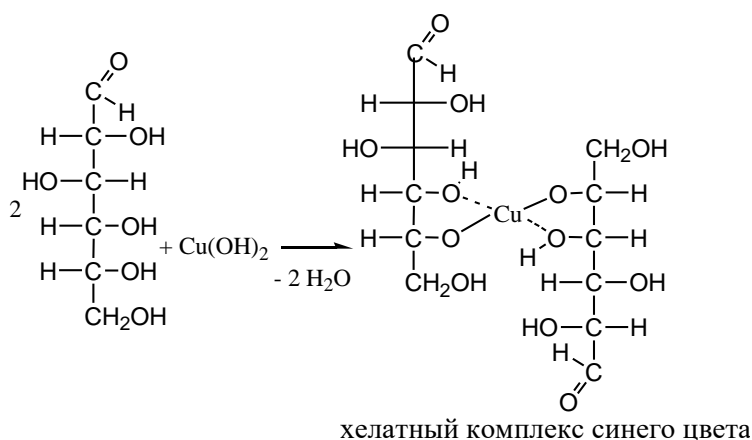


II. Реакции на гидроксогруппу

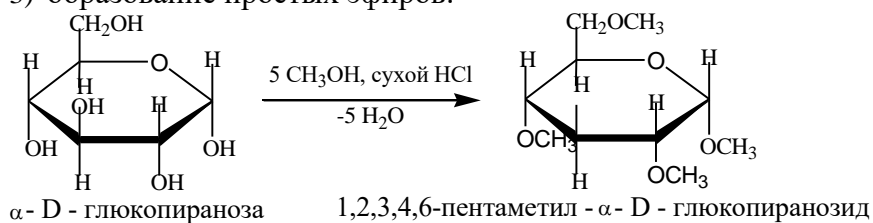
1) взаимодействие с Na:



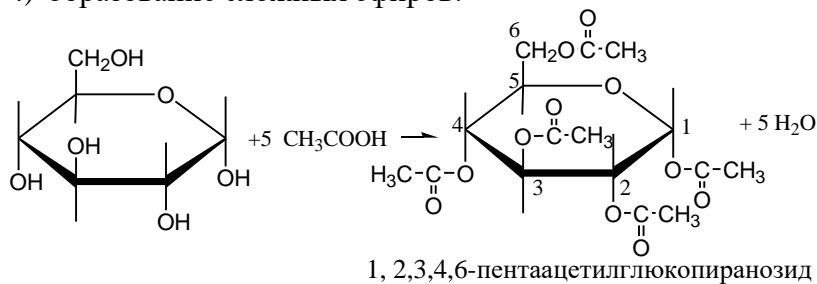
2) взаимодействие с гидроксидом меди (II):



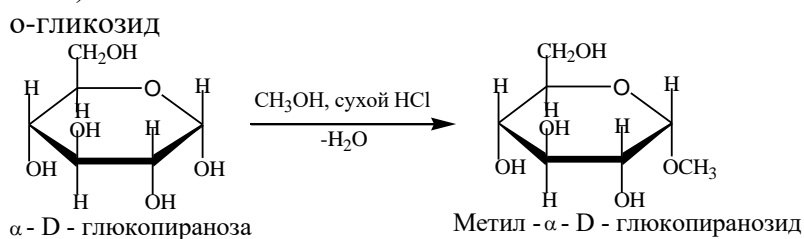
3) образование простых эфиров:



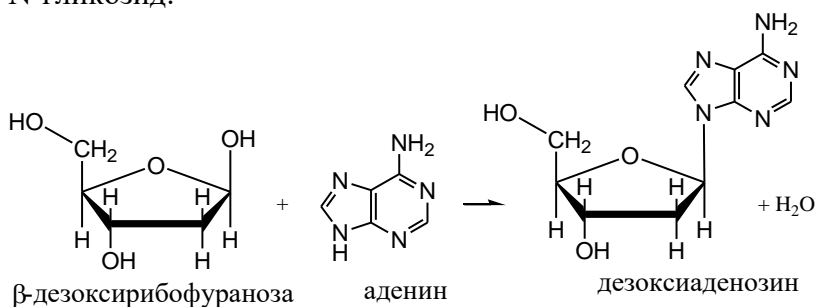
4) образование сложных эфиров:



5) образование гликозидов (участвует в образовании связи полуацетальный гидроксил):



N-гликозид:

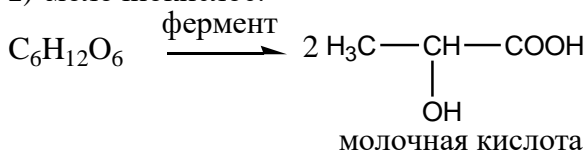


III. Реакции брожения:

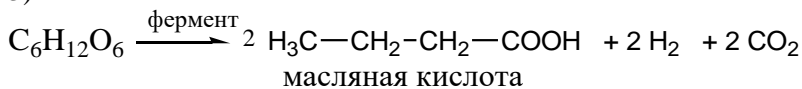
1) спиртовое:



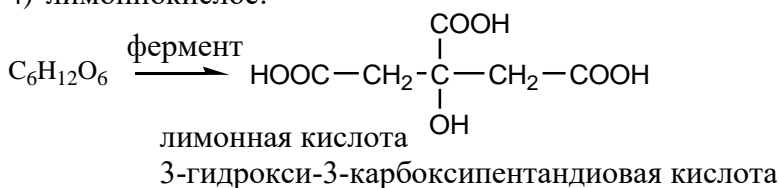
2) молочнокислое:



3) маслянокислое:



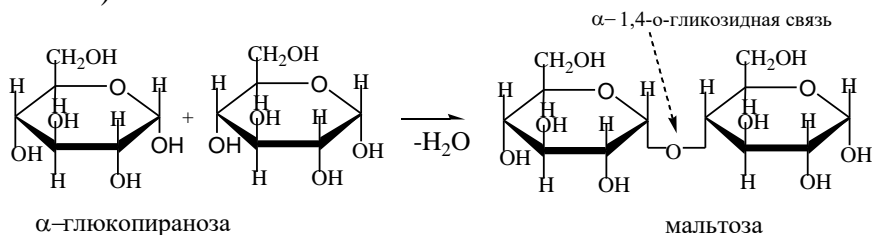
4) лимоннокислое:



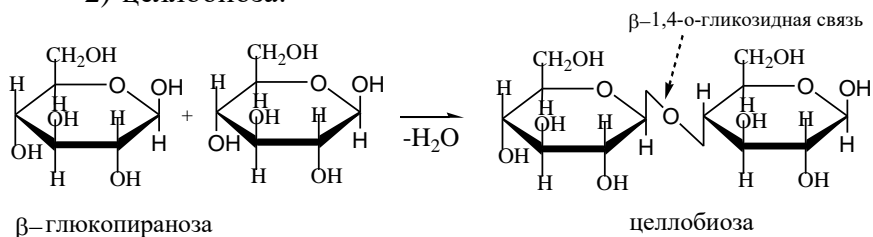
III. Участие глюкозы в образовании дисахаридов:

Восстанавливающие дисахариды – способны восстанавливать металлы из их гидроксидов и оксидов, т.е. возможны реакции серебряного и медного зеркала. Это связано с тем, что у них есть свободный полуацетальный гидроксил и следовательно возможно раскрытие цикла с образованием альдегидной группы.

1) мальтоза:

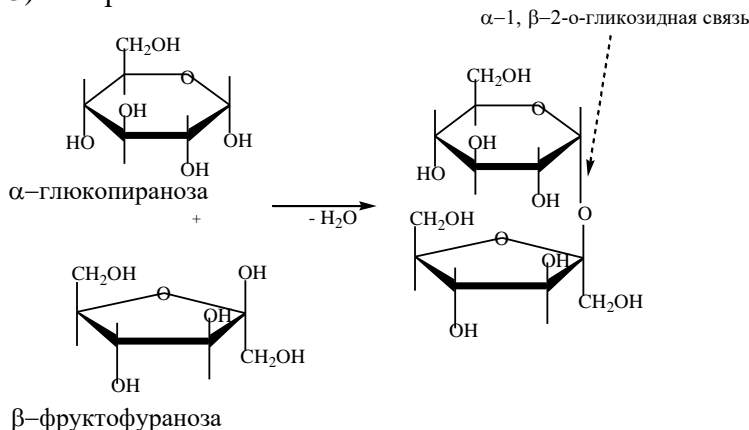


2) целлобиоза:



Невосстанавливающий дисахарид:

3) сахараза:

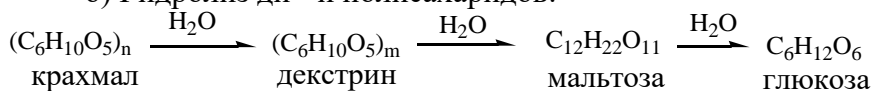


В сахарозе нет полуацетального гидроокисла.

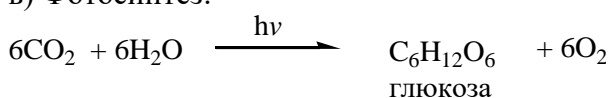
IV. Способы получения:

а) Встречается в природе в свободном виде - виноградный сахар.

б) Гидролиз ди- и полисахаридов:

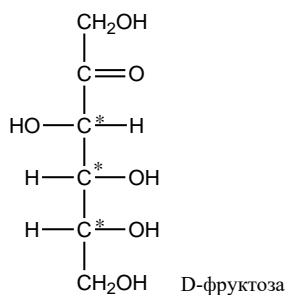


в) Фотосинтез:



V. Применение: Применяется в медицине, в производстве кондитерских изделий, для изготовления зеркал и елочных украшений, используется при крашении тканей и кож, для придания им блеска.

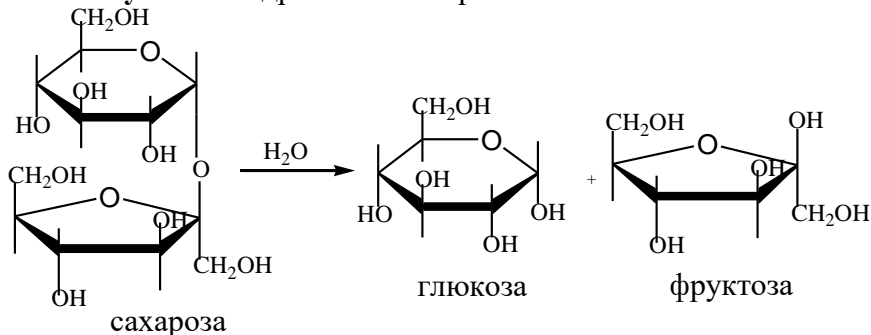
1.15.1. Фруктоза



Фруктоза - изомер глюкозы, содержится вместе с ней в сладких плодах и меде. Она слаще глюкозы и сахарозы.

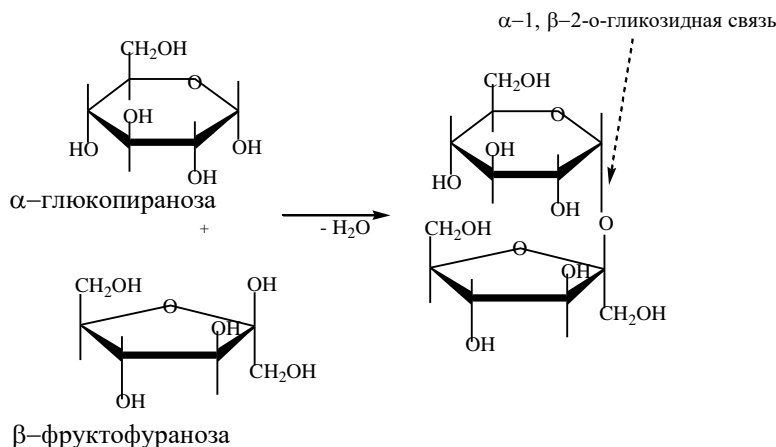
Фруктоза является кетонспиртом, поэтому не дает реакцию «серебряного зеркала».

1. Получение гидролизом сахарозы:

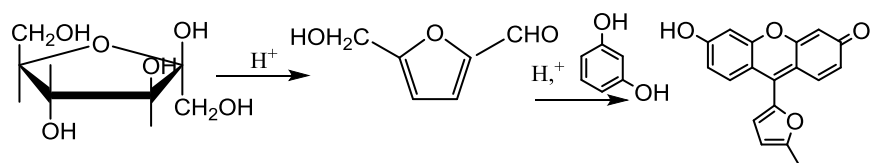


3. Химические свойства:

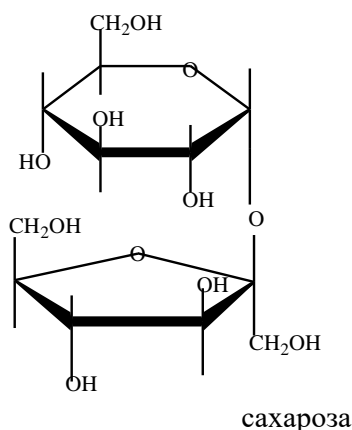
а) взаимодействие с глюкозой с образованием сахарозы:



б) Качественная реакция – реакция Селиванова. Фруктоза с резорцином, в присутствии хлороводородной кислоты, дает вишнево-красное окрашивание



Сахароза



Из группы дисахаридов наибольшее значение имеет сахароза, которая иначе называется свекловичным или тростниковым сахаром. Эмпирическая формула сахарозы - C₁₂H₂₂O₁₁.

Велико содержание сахарозы в сахарной свекле и в стеблях сахарного тростника. Она имеется также в соке березы, клена, во многих плодах и овощах.

Сахароза - (обыкновенный сахар) - белое кристаллическое вещество, более сладкое, чем глюкоза, хорошо растворимое в воде.

Процесс гидролиза катализируют ионы водорода. Сахароза - невосстанавливающий дисахарид - не дает реакцию «серебряного зеркала» и не восстанавливает Cu(OH)₂, т.к. у сахарозы нет свободного полуацетального гидроксила, следовательно, нет возможности таутомерных превращений, и, следовательно, не образуется альдегидная группа.

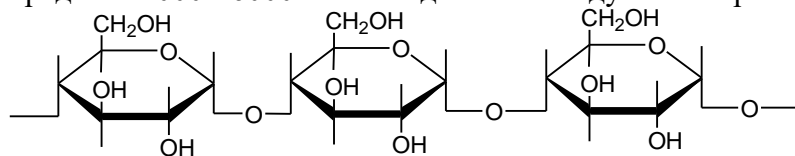
Полисахариды

Крахмал. Относительная молекулярная масса этого вещества $\cong 100000$ для разных образцов может быть различна. Для каждого полисахарида n имеет различные значения: (C₆H₁₀O₅)_n

Крахмал безвкусный белый порошок, нерастворимый в холодной воде. В горячей воде набухает, образуя клейстер.

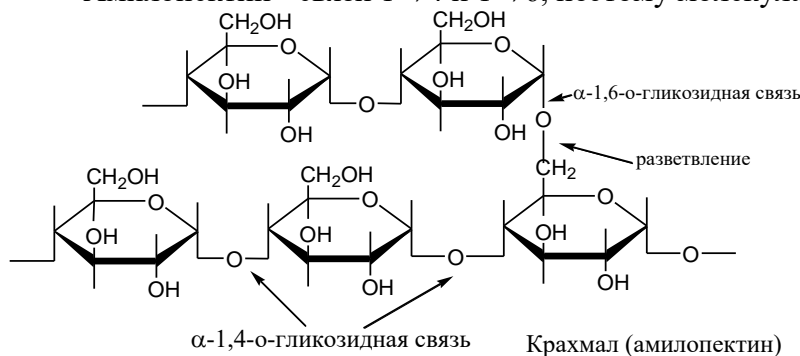
Гигантские молекулы крахмала состоят из двух типов полисахаридов: более растворимого в воде - амилозы (20%) и менее растворимого - амилопектина (80%).

Амилоза состоит из α-глюкозидных остатков, число которых может варьировать в пределах 1000 - 6000. Они соединены между собой преимущественно α-1,4 связью:

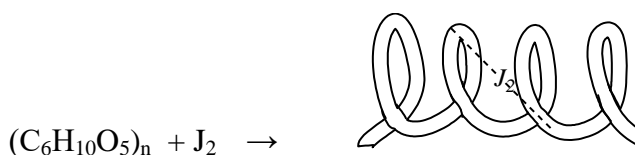


Крахмал (амилоза)

Амилопектин - связи 1→4 и 1→6, поэтому молекула сильно разветвлена.



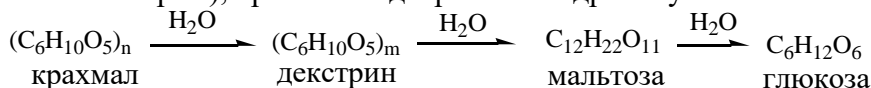
Крахмал широко распространен в природе. Он является для различных растений запасным питательным материалом и содержится в них в виде зерен. Крахмал является одним из продуктов фотосинтеза. Характерной реакцией на крахмал является его взаимодействие с йодом, сопровождающееся образованием окрашенного в синий цвет продукта реакции:



По мере распада молекулы при гидролизе на продукты с меньшей молекулярной массой синяя окраска постепенно переходит в красную и затем, когда реакция гидролиза заканчивается, раствор полностью обесцвечивается:

Водные растворы амилозы дают с йодом характерное синее окрашивание. Амилопектин под действием йода окрашивается в фиолетовый цвет.

При действии ферментов, или при нагревании с кислотами (ионы водорода служат катализатором), крахмал подвергается гидролизу:



Крахмал не дает реакции «серебряного зеркала», однако ее дают продукты его гидролиза.

Полуацетальный гидроксил молекул α-глюкозы вступает во взаимодействие, поэтому образование альдегидных групп невозможно и восстанавливающих свойств нет.

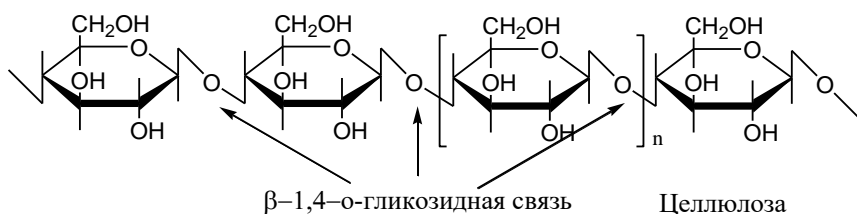
Крахмал - основной углевод пищи человека, из него получают спирт, используют как клеящее средство. В медицине на основе крахмала готовят мази, присыпки.

Целлюлоза

Целлюлоза или клетчатка, - еще более распространенный углевод, чем крахмал. Из него состоят в основном стенки растительных клеток. В древесине содержится до 60% целлюлозы, в вате, фильтровальной бумаге - до 90%. Чистая целлюлоза - белое твердое вещество, нерастворимое в воде и в обычных органических растворителях, но хорошо растворимое в аммиачном растворе $Cu(OH)_2$. Из этого раствора кислоты осаждают целлюлозу в виде волокон.

Состав целлюлозы, также как и крахмала, выражается формулой - $(C_6H_{10}O_5)_n$.

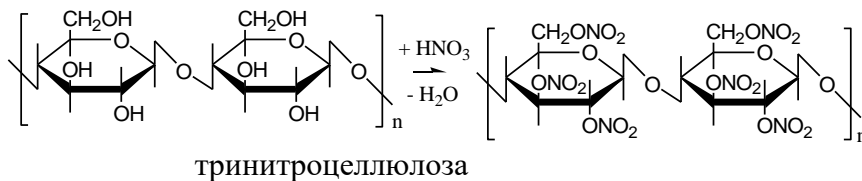
Значение n в некоторых видах целлюлозы достигает 40000, а относительная молекулярная масса доходит до нескольких миллионов. Молекула ее имеет неразветвленное строение, вследствие чего целлюлоза легко образует волокна. Клетчатка, как и крахмал, является полимером, структурной единицей которого является остаток глюкозы. Однако, в отличие от крахмала, клетчатка построена из остатков β-глюкозы:



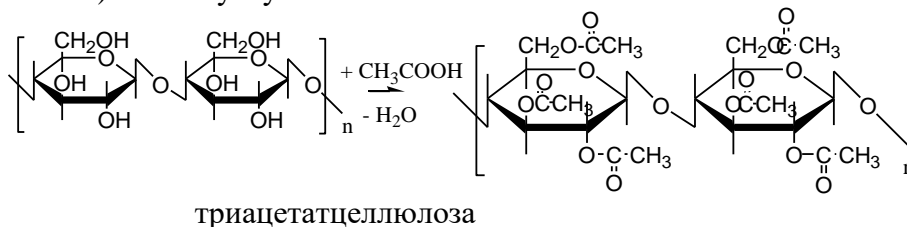
Небольшие различия в строении обуславливают значительные различия в свойствах полимеров: крахмал - продукт питания, целлюлоза для этой цели не используется.

Целлюлоза также не дает реакции «серебряного зеркала», но с кислотами вступает в реакции этерификации:

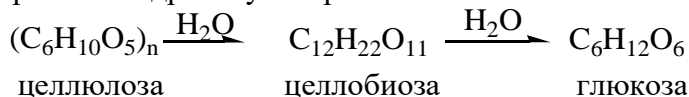
1) с азотной:



2) с уксусной:



Подобно крахмалу, целлюлоза при нагревании с разбавленными кислотами подвергается гидролизу с образованием глюкозы:



Гидролиз целлюлозы иначе называют осахариванием, - очень важное свойство целлюлозы, он позволяет получить из древесных стружек глюкозу, а сбраживанием последней - этиловый спирт, который называется гидролизным.

Целлюлоза в виде льна, хлопка идет на изготовление тканей, большие ее количества расходуются на производство бумаги, из нее получают искусственный шелк, пластмассы, киноленту, бездымный порох, лаки и др.