

Углеводы

Углеводы - органические соединения, содержащие в молекуле одновременно **альдегидную** или **кетогруппу** и несколько **спиртовых групп**.

Они имеют большое значение в живой природе (в животном и растительном мире) как источники энергии в процессах метаболизма, структурные компоненты клеточных стенок растений, бактерий и входят в состав жизненно важных веществ (нуклеиновые кислоты, витамины и др.). Они составляют значительную долю пищи млекопитающих. Углеводы пищи - основной источник энергии для организма человека.

Углеводы имеют большое промышленное значение. Такие отрасли промышленности, как химическая, целлюлозно-бумажная, деревообрабатывающая, текстильная, пищевая и др. заняты переработкой углеводного сырья

Классификация.

Все углеводы делятся на две большие группы по способности к гидролизу:

простые сахара - моносахариды (негидролизуемые вещества);

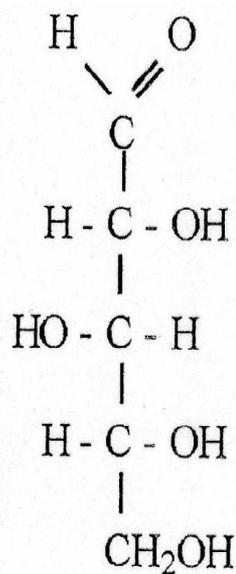
сложные сахара, включающие олигосахариды (при гидролизе образуются 2-10 молекул моносахаридов) и полисахариды (состоящие из сотен и тысяч молекул моносахаридов).

Классификацию углеводов можно представить следующей схемой

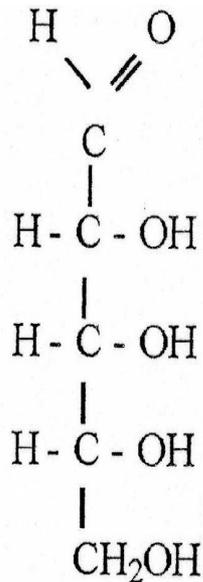


Моносахариды

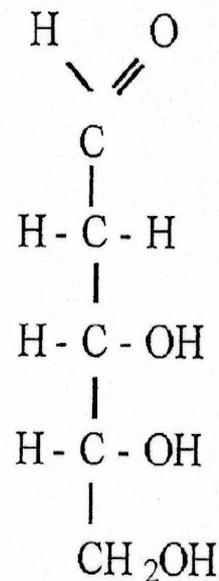
В зависимости от числа углеродных атомов (3-7) моносахариды относятся к триозам, тетрозам, пентозам и гексозам. В природе наиболее распространены и наиболее важны для жизнедеятельности пентозы $C_5H_{10}O_5$ и гексозы $C_6H_{12}O_6$. **Линейные формы альдопентоз:**



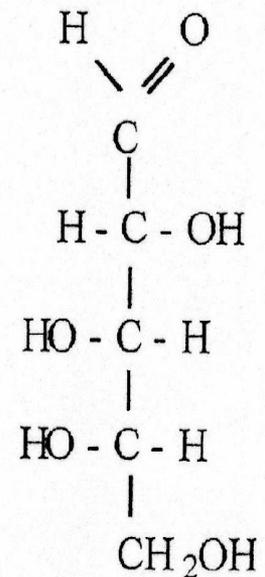
D-ксилоза



D-рибоза

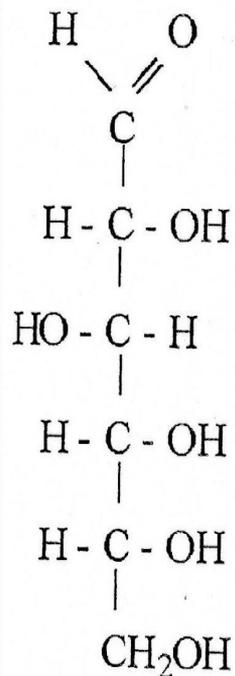


D-дезоксиррибоза

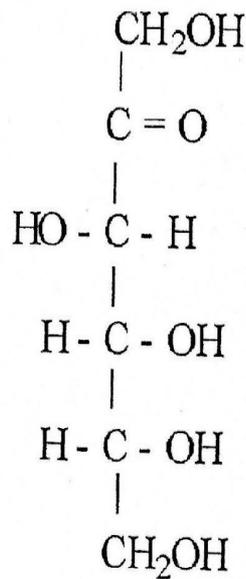


D-арабиноза

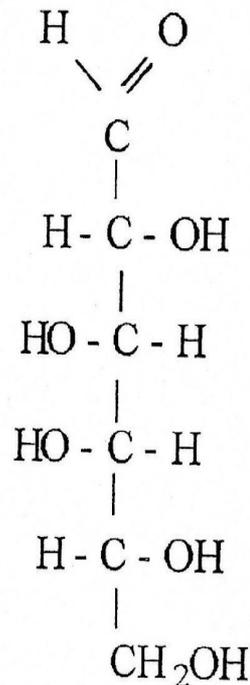
Линейные формы альдогексоз. Важнейшие представители из гексоз являются глюкоза, фруктоза, галактоза и манноза:



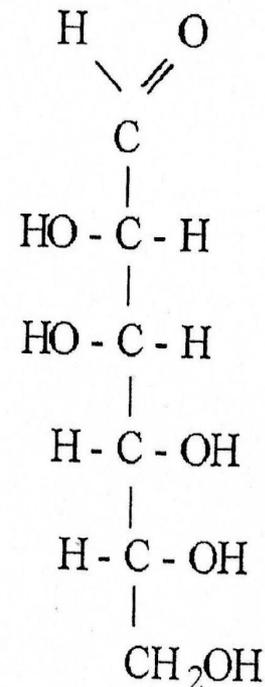
D-глюкоза



D-фруктоза



D-галактоза



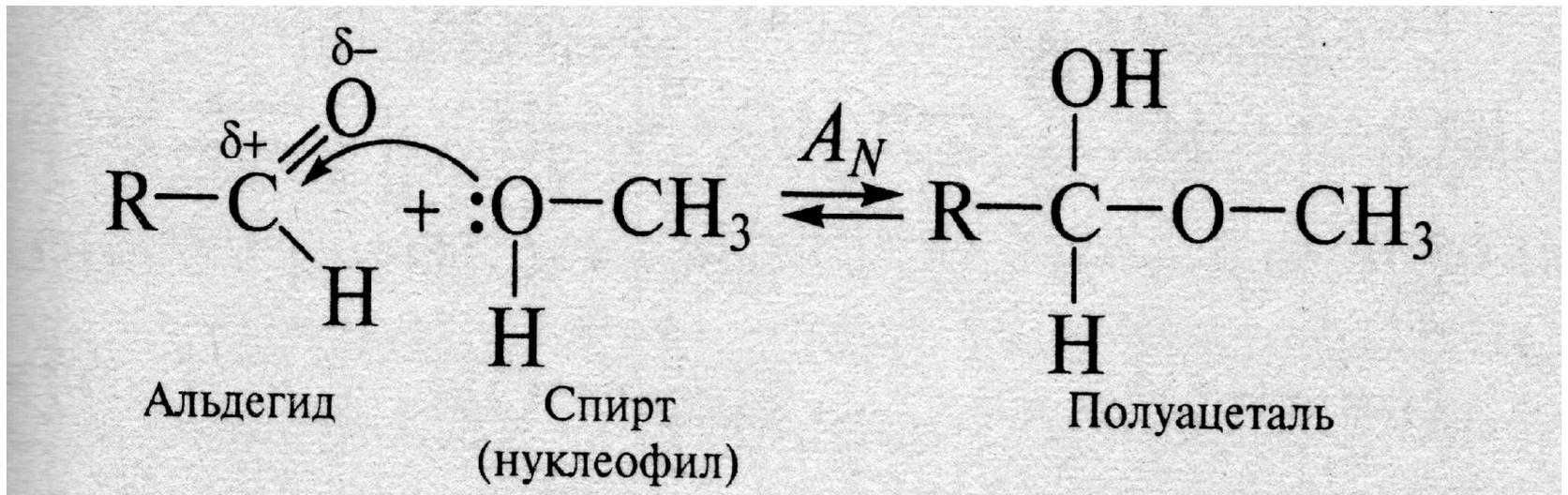
D-манноза

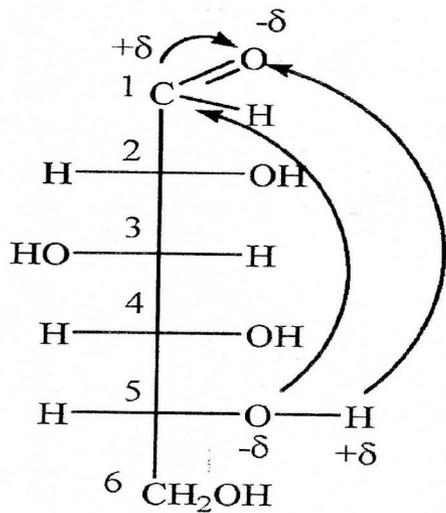
даны в виде проекционных формул Фишера, из которых видно, что только фруктоза является кетозой, остальные вещества относятся к альдозам.

Принадлежность любой монозы к D- или L-ряду определяется по конфигурации ее последнего асимметрического атома углерода (считая от карбонильной группы). Если гидроксил этого атома расположен справа (как у D-глицеринового альдегида), то моноза относится к D-ряду. В случае расположения гидроксила слева ее относят к L-ряду.

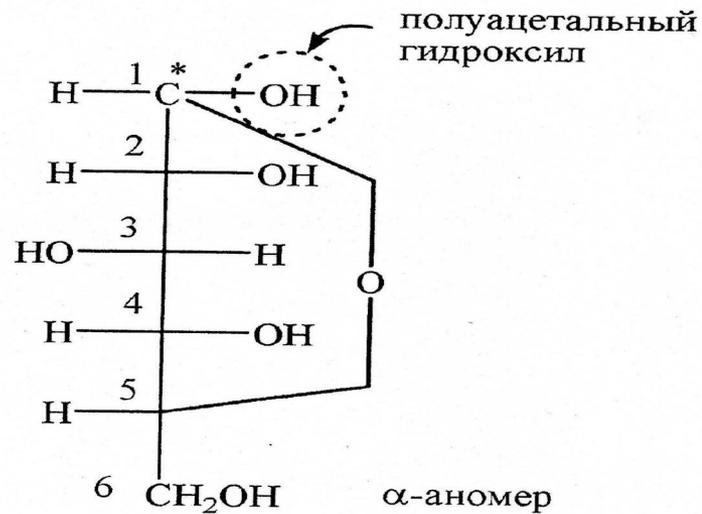
Циклические формы альдогексоз.

Циклизация происходит за счет взаимодействия карбонильной и одной из доступных для циклизации гидроксильных групп, при этом образуются пяти-, шести-циклические полуацетали. Полуацетали образуются в результате нуклеофильного присоединения спирта к альдегиду:

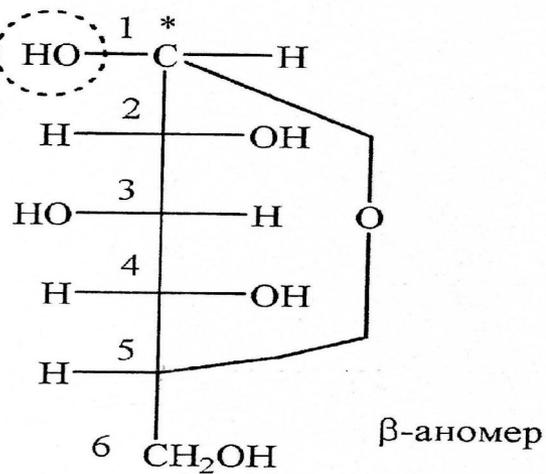




D-глюкоза



полуацетальный гидроксил



Моносахариды образуют циклическую полуацеталь. Образование циклической формы сопровождается появлением нового гидроксила, получившего название гликозидного.

Так как карбонильная группа плоская, возможны два варианта атаки и образования двух соединений в α и β формах. В образовавшихся циклических формах α и β атом углерода C_1 становится асимметрическим. При наличии пяти асимметрических атомов С существуют $2^5 = 32$ циклические формы D- и L- рядов.

Если в образовании цикла участвует гидроксильная группа пятого атома углерода, то образуются шестичленные циклы, называемые пиранозными.

В тех случаях, когда в образовании циклов участвуют гидроксильные группы четвертого атома углерода, образуются пятичленные циклы, которые называют фуранозными. α и β - формы одной манозы являются диастериомерами и имеют собственные название - **аномеры**.

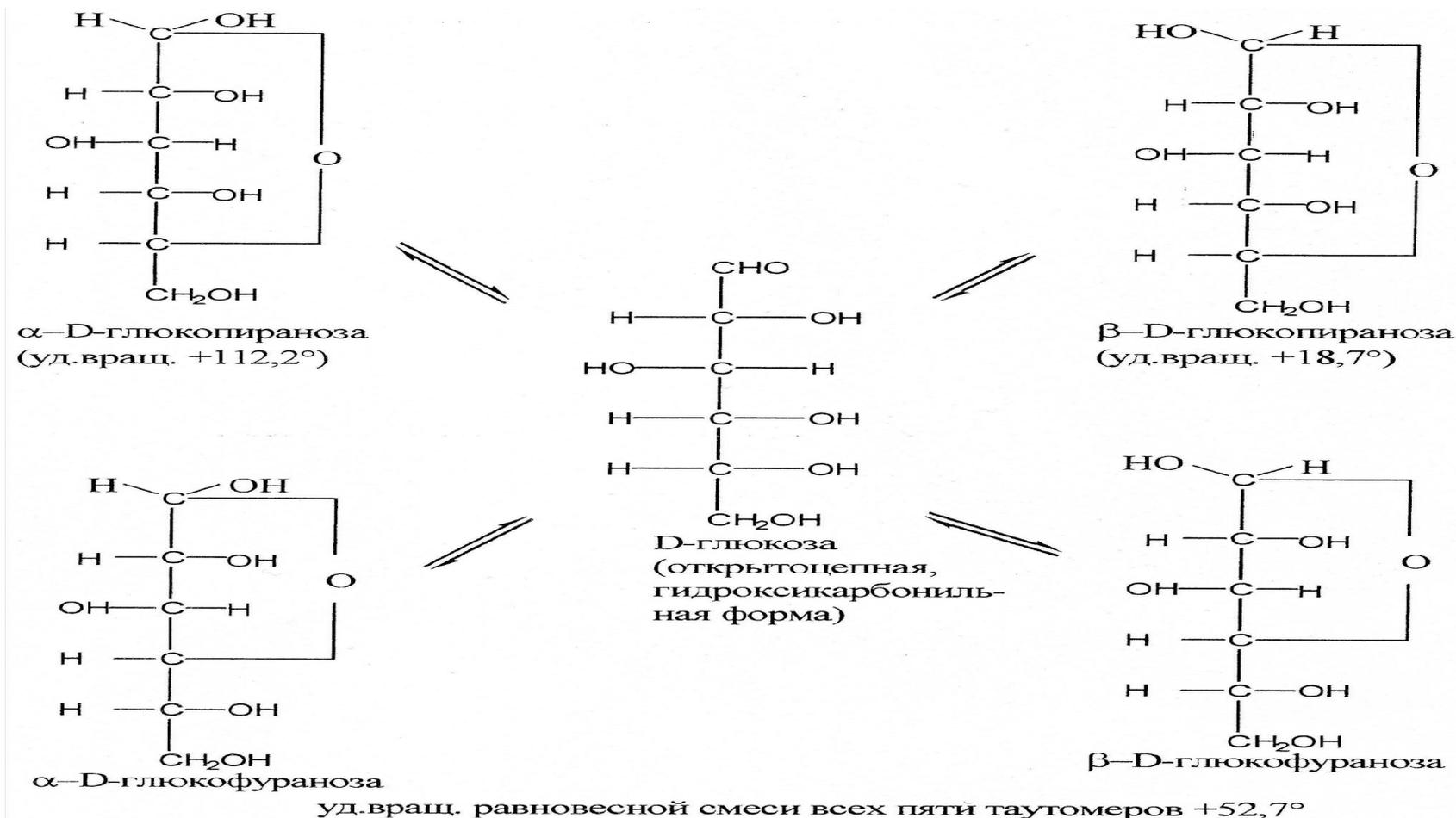
Цикло-цепная таутомерия моноз

Все монозы в кристаллическом состоянии имеют циклическое строение (α или β). При растворении в воде циклический полуацеталь разрушается, превращаясь в линейную (оксо) форму. Линейная форма, в свою очередь циклизуется, образуя α и β - циклы. Линейная форма и обе циклические формы взаимно превращаются и находятся в состоянии динамического равновесия, то есть являются таутомерами, отсюда термин - **цикло-цепная таутомерия** (таутомеры - обратимые изомеры).

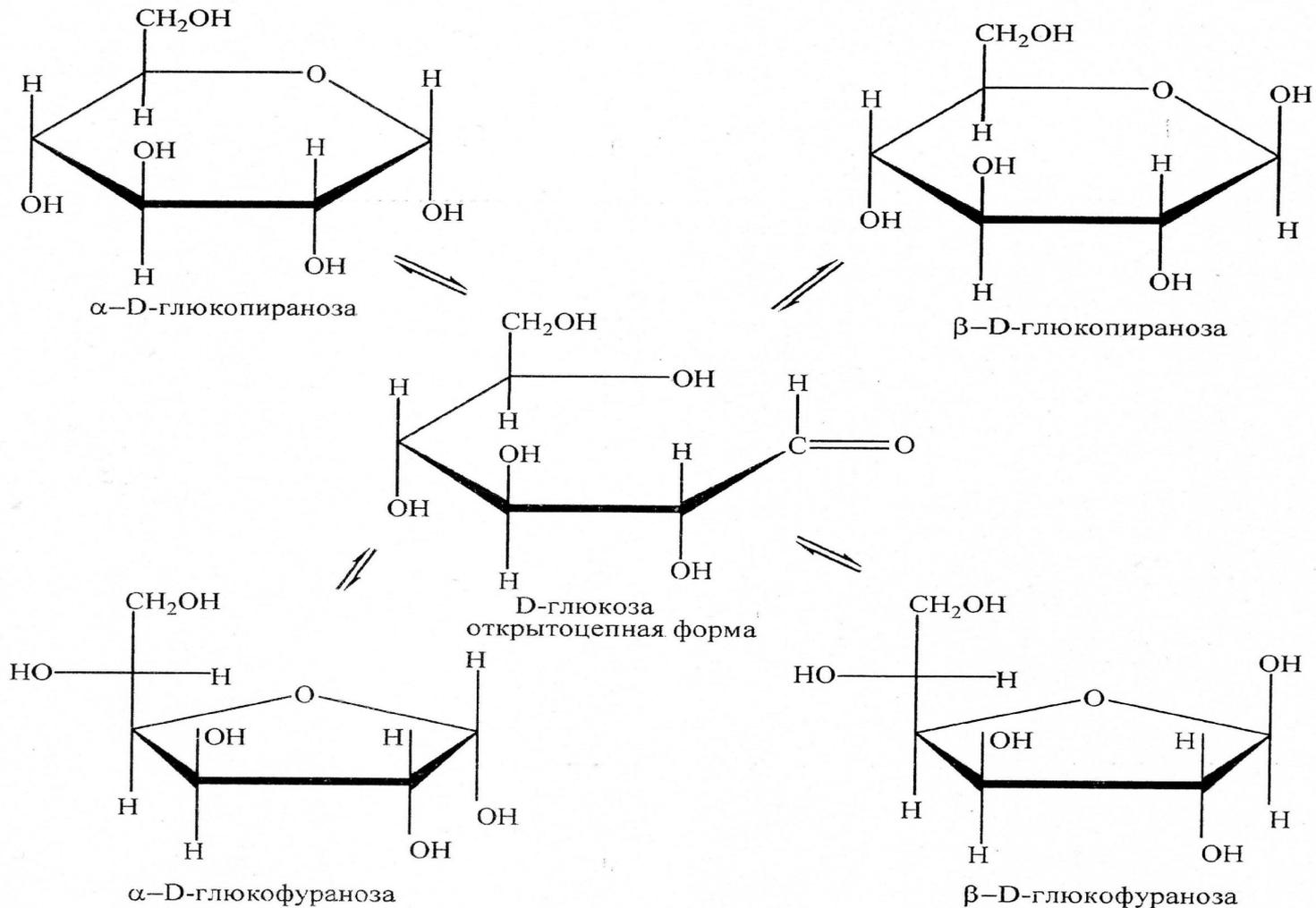
В молекулах моносахаридов имеются два типа функциональных групп (карбонильная и спиртовые группы), поэтому возможно их внутримолекулярное взаимодействие. Взаимодействие гидроксила при четвертом или пятом атоме углерода с карбонильной группой приведет к образованию циклического полуацеталя, с появлением шести- и пятичленных пиранозных и фуранозных форм глюкозы и нового гидроксила - полуацетального или гликозидного.

При изображении моносахаридов и их таутомерных превращений пользуются циклическими проекционными формулами Колли-Толленса или Хеуорса, которые позволяют отразить пространственную структуру молекулы.

Таутомерное равновесие форм D-глюкозы, записанное формулами Колли-Толленса



Таутомерное равновесие форм D-глюкозы можно изобразить следующими перспективными формулами (формулы Хеуорса):



Химические свойства моносахаридов

Химические свойства моносахаридов определяются природой их функциональных групп и строением молекул.

Моносахариды находятся в водном растворе в виде пяти равновесных формах, чем обусловлены особенности их свойств: вступать в химические реакции в двух формах. Цепная форма проявляет свойства альдегидов или кетонов.

В реакции, характерных для гидроксильных групп (образование эфиров, сахаратов) моносахара вступают в циклической форме. Это связано с тем, что хотя ОН-группа есть в обеих формах, наиболее активным является гликозидный (полуацетальный) гидроксил, так как легко образует эфиры-гликозиды.

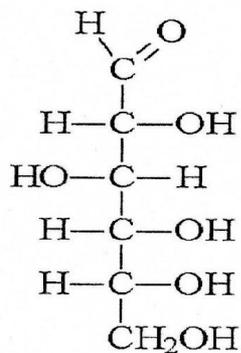
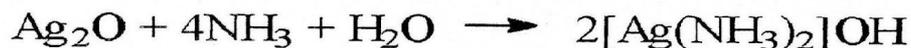
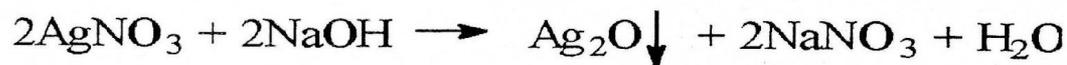
Реакции по альдегидной группе

Характерные реакции окисления моносахаридов протекают легко, процесс и продукты реакции зависят от природы окислителя, температуры, рН среды. При окислении альдоз в нейтральной и кислой среде могут образоваться альдоновые (**гликоновые**) кислоты (при мягких условиях процесса, например, из глюкозы образуется глюконовая кислота, из галактозы - галактоновая кислота).

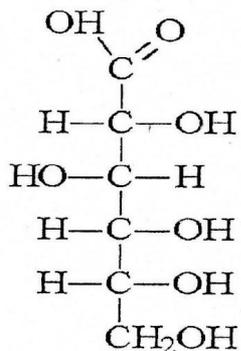
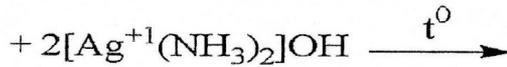
При действии сильных окислителей (разбавленная азотная кислота) альдозы превращаются в двухосновные кислоты - **гликаровые** (сахарные кислоты), имеющие карбоксильные группы у первого и последнего атома углерода.

Все моносахариды (альдозы) — восстанавливающие сахара. Для них характерна реакция «серебряного зеркала» и взаимодействие с Фелинговой жидкостью. Эти реакции являются качественными.

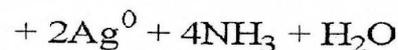
Реакция Толленса или р-я «серебряного зеркала»



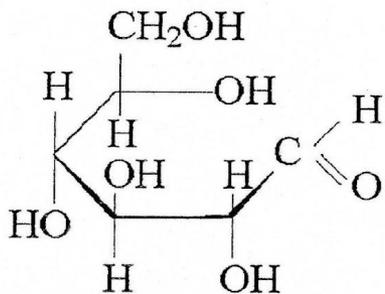
D глюкоза



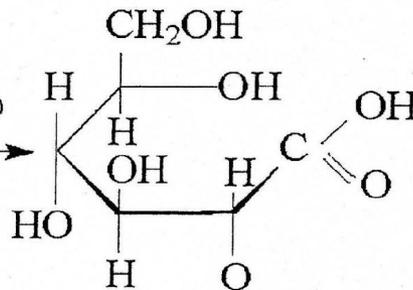
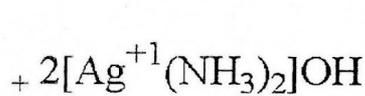
**D глюконовая
кислота**



или



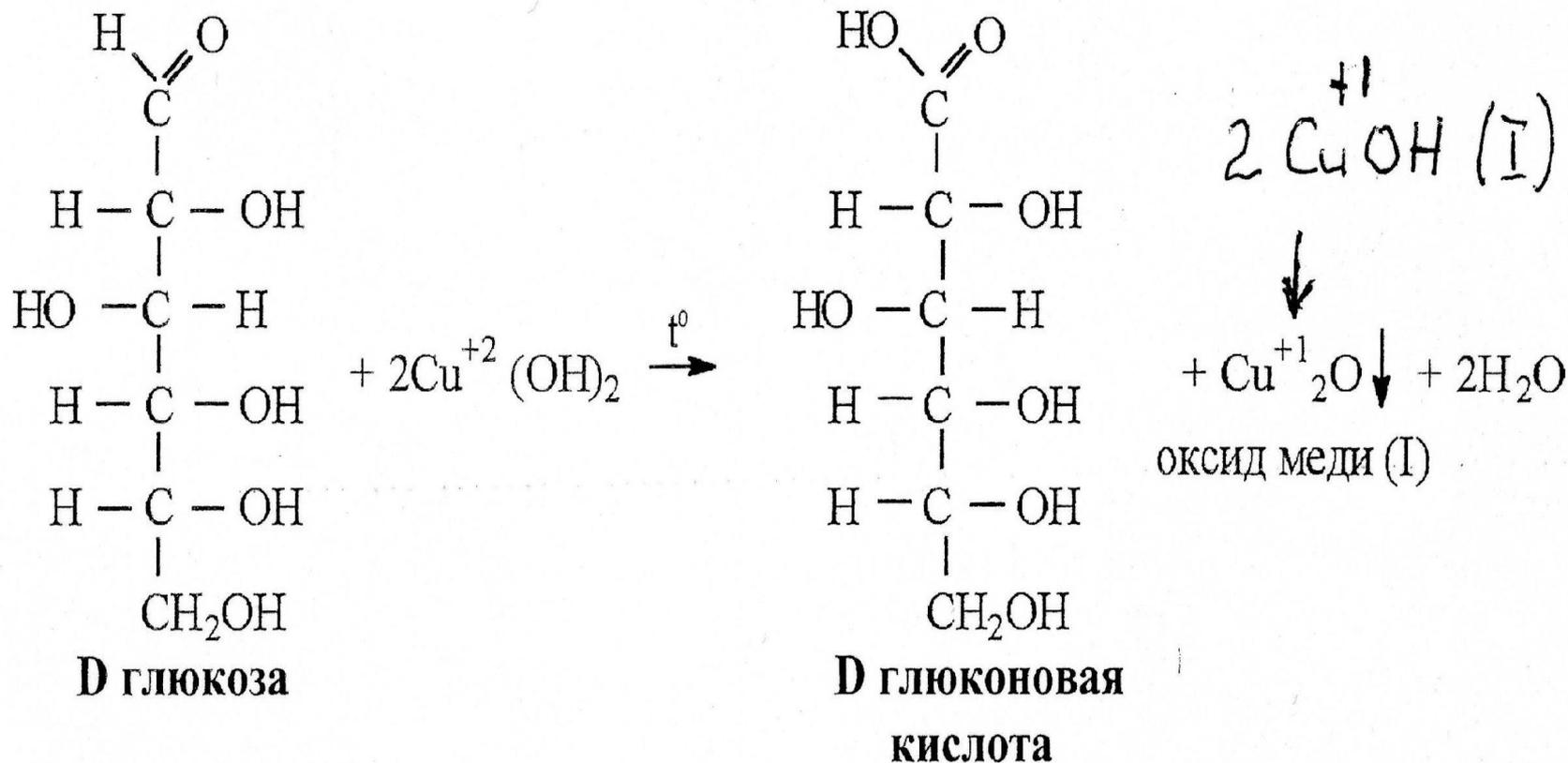
D глюкоза



**D глюконовая
кислота**



Реакция Троммера



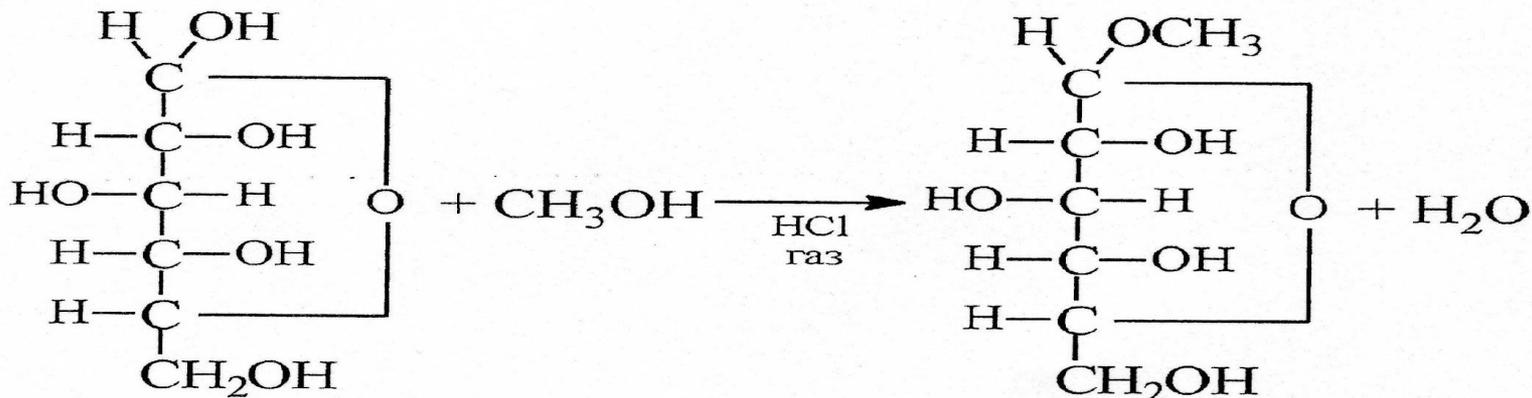
Окисление моносахаридов в щелочной среде приводит к восстановлению катионов металлов (меди, серебра), так как преобладающая циклическая форма таутомерно переходит в альдегидную форму (для альдоз).

Реакции по гидроксильным группам

Моносахариды по гидроксильным группам могут образовывать простые эфиры, сложные эфиры или сахараты с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (качественная реакция на многоатомные спирты).

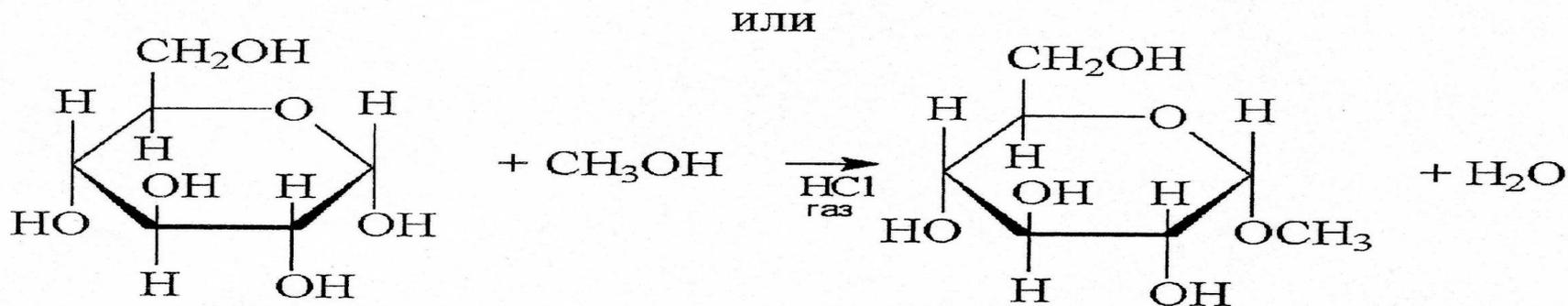
Реакции алкилирования

Реакции моноалкилирования. Одна из важнейших реакций моносахаридов - взаимодействие с гидроксилсодержащими соединениями (спиртами, фенолами и др.) в условиях кислотного катализа, когда в реакции участвует только полуацетальный (гликозидный) гидроксил и образуются циклические ацетали - гликозиды. Например:



α -D-глюкопираноза

**α -D-метилглюкопиранозид
(α -D-метилглюкозид)**

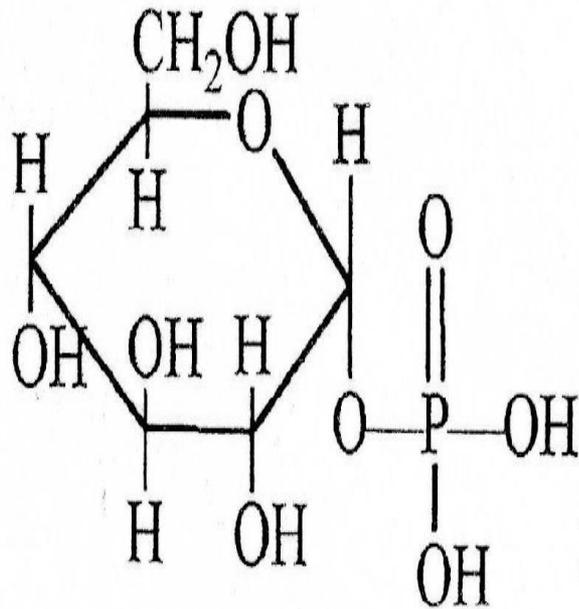


α -D-глюкопираноза

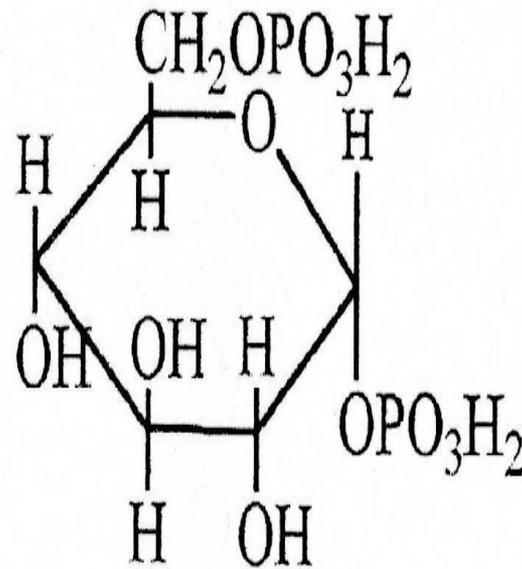
α -D-метилглюкопиранозид

Окончание **-оза** для сахаров в названиях гликозидов заменяется на **-озид** (галактозид, фруктозид, рибозид и т.д.).

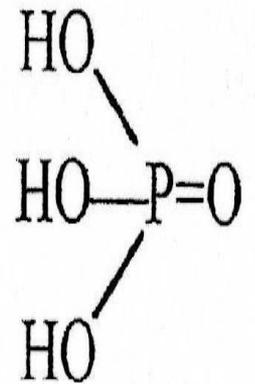
Реакции фосфорилирования



глюкоза-1-фосфат



глюкоза-1,6-дифосфат



Дисахариды

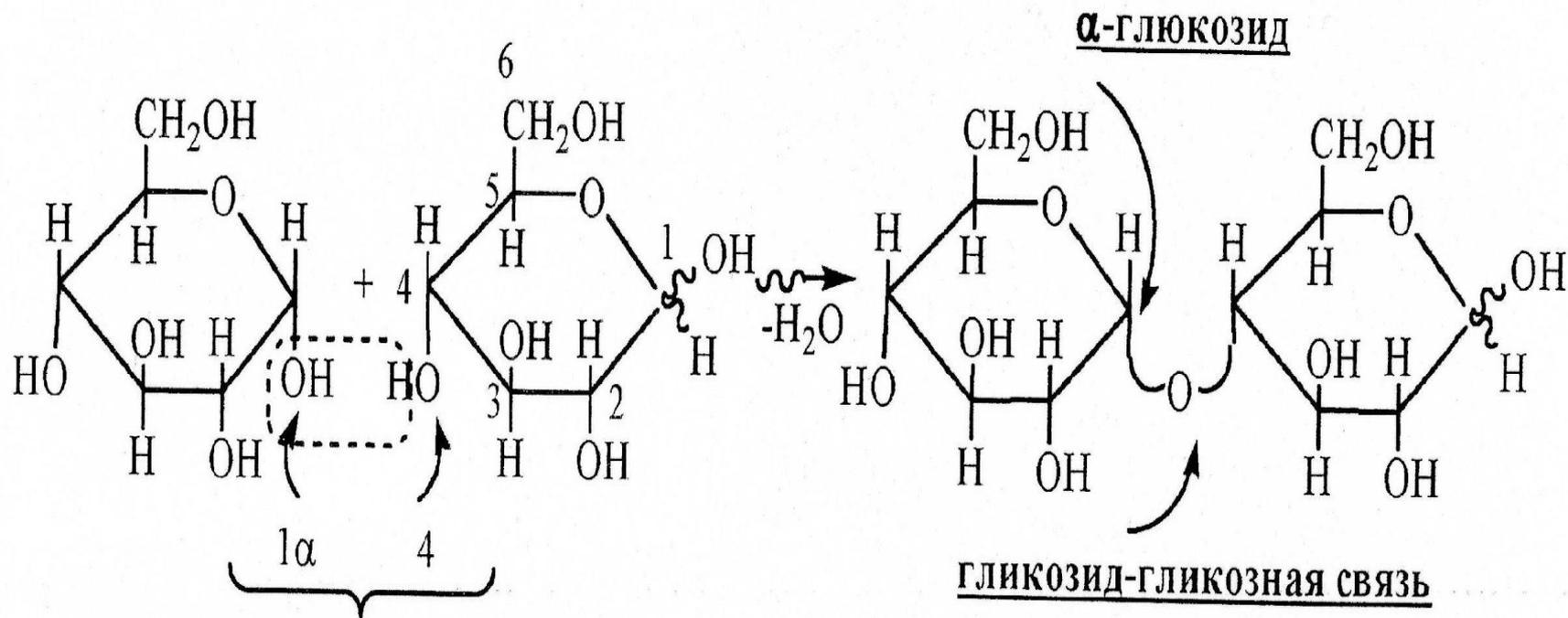
Наиболее распространенными природными олигосахаридами являются дисахариды, состоящие из двух моносахаридных звеньев одинаковой или разной природы, связь между которыми осуществляется:

- 1. дисахариды гликозил-гликозы - образуется моногликозидная связь** за счет гликозидного (полуацетальный) гидроксила одной молекулы и спиртового гидроксила другой молекулы;
- 2. дисахариды гликозид-гликозиды - образуется дигликозидная связь** за счет гликозидных гидроксильных групп обоих моносахаридов.

В первом случае в молекуле дисахарида с моногликозидной связью остается свободным полуацетальный (гликозидный) гидроксил и сохраняется способность к раскрытию цикла, т.е. к оксо-цикло таутомерии. В открытой форме дисахарида появляется карбонильная группа (альдегидная) и ее восстанавливающие свойства. Поэтому такие дисахариды называются **восстанавливающими**. К ним относятся мальтоза, целлобиоза и лактоза.

В дисахаридах с дигликозидной связью отсутствует свободный полуацетальный гидроксил и невозможна циклоцепная таутомерия, т.е. невозможен переход дисахарида к таутомерной открытой (альдегидной) форме. Такие дисахариды не обладают способностью восстанавливать катионы металлов, т.е. являются **невосстанавливающими**. К ним относятся сахароза и трегалоза (при гидролизе трегалозы образуются две молекулы α-D-глюкопиранозы).

Модель образования дисахарида на примере мальтозы:



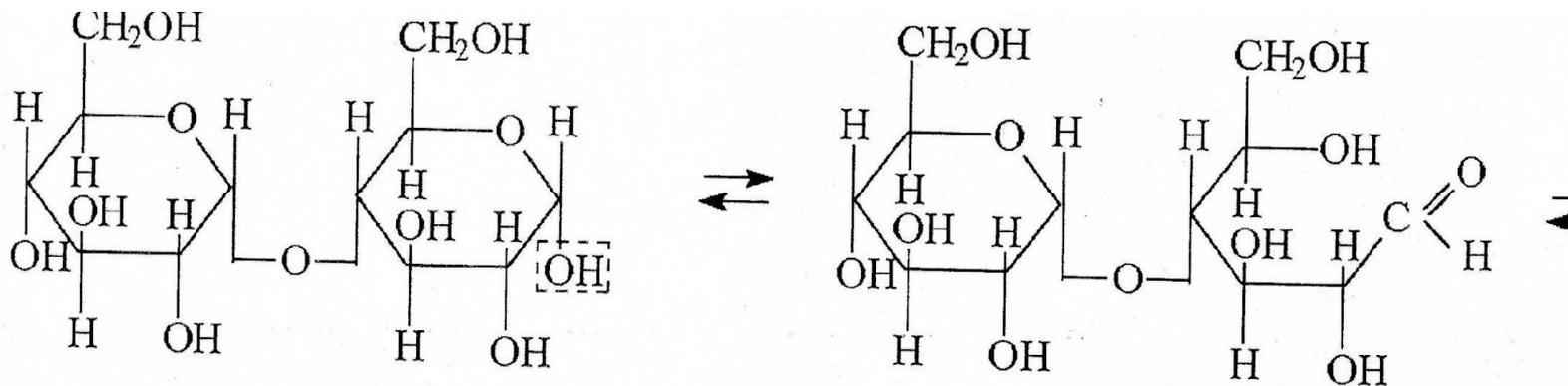
α -гликозидный и 4-гликозный гидроксилы, участвующие в образовании связи

мальтоза или
 4-О-(α -D-глюкопиранозил)-D-глюкопираноза,
 или О- α -D-глюкопиранозил-(1,4)- α (или β)-D-
 глюкопираноза

Восстанавливающие дисахариды.

Мальтоза (солодовый сахар). В мальтозе остатки двух молекул α -D-глюкопиранозы связаны -1,4- α -гликозидной связью и аномерный атом углерода со свободной полуацетальной гидроксильной группой может иметь как α -конфигурацию (α -мальтоза), так и (β -конфигурацию (β -мальтоза)).

Схема таутомерных превращений мальтозы

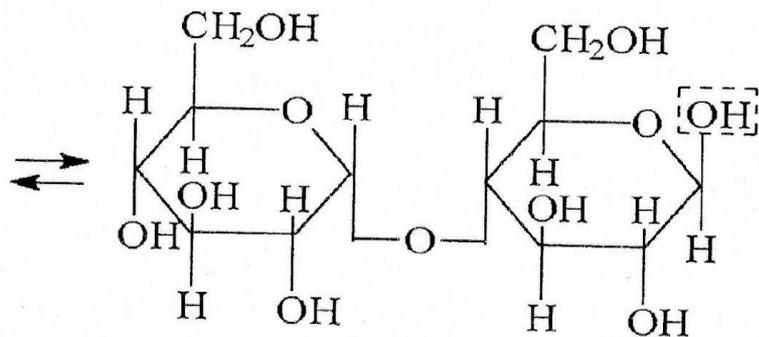


α -мальтоза

мальтоза

α -D-глюкопиранозил-1,4- β -D-глюкопираноза

α -D-глюкопиранозил-1,4-D-глюкоза



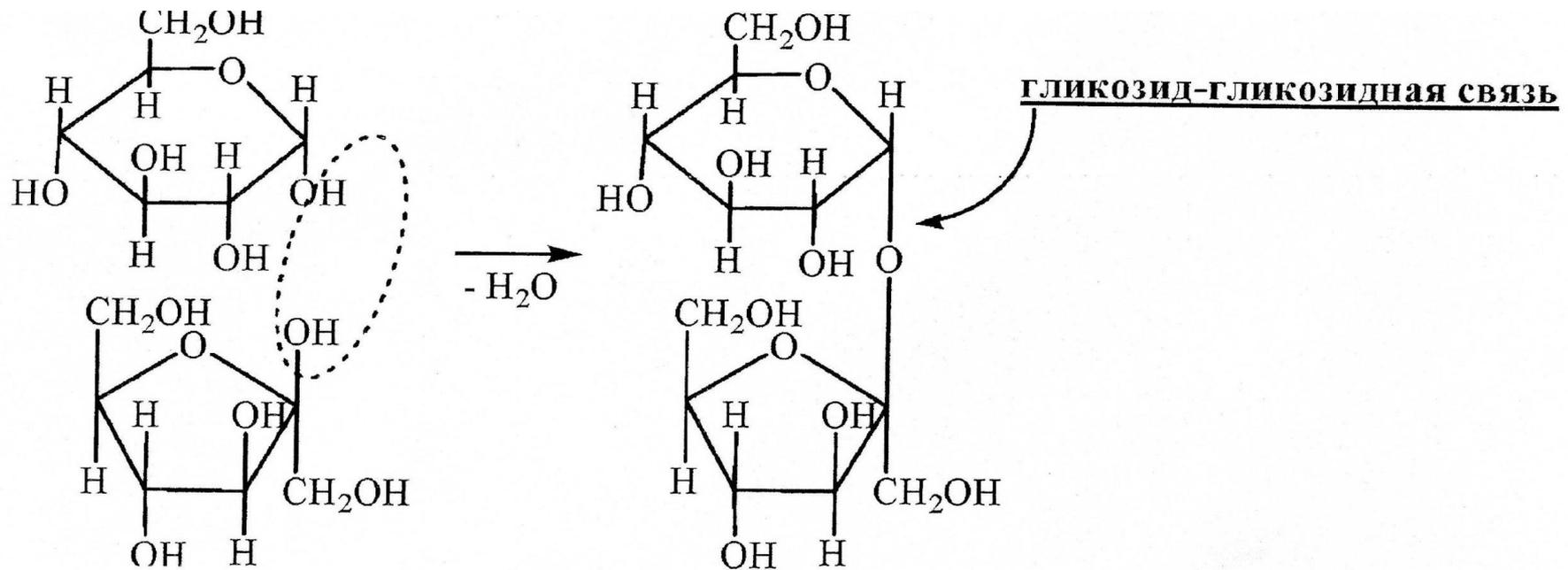
β -мальтоза

α -D-глюкопиранозил-1,4- β -D-глюкопираноза

Невосстанавливающие дисахара.

Сахароза (тросниковый сахар) – важнейший невосстанавливающий дисахарид, имеет огромное значение в питании человека.

Дигликозидная связь в молекуле сахарозы образована между α -D-глюкопиранозой и β -D-фруктофуранозой, т.е. между первым атомом глюкозы и вторым атомом фруктозы (1,2-гликозидная связь).



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

Полисахариды

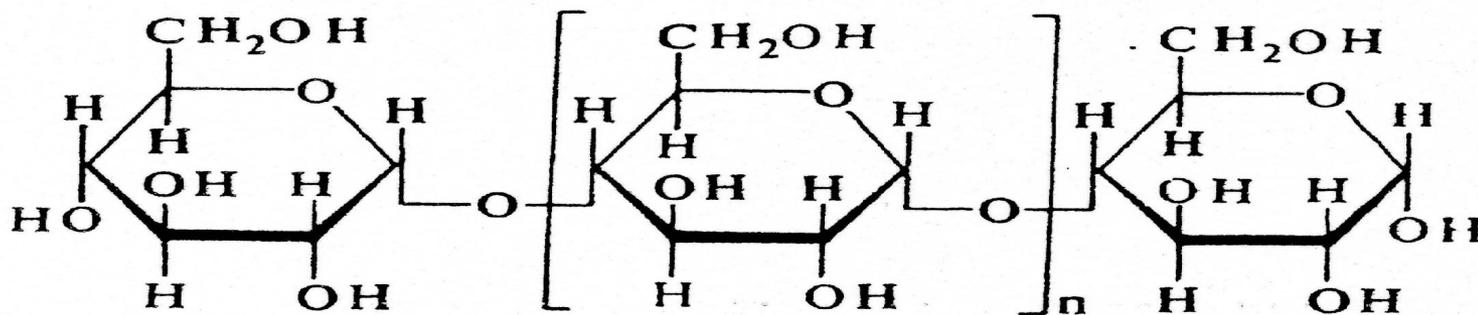
Высокомолекулярные углеводы являются продуктами поликонденсации моносахаридов, соединенные кислородными мостиками в длинные неразветвленные или разветвленные цепи. В образовании цепей полисахарида участвует гликозидный (полуацетальный) гидроксил одной молекулы и спиртовой гидроксил другой молекулы моносахарида, т.е. полисахариды по химической природе являются **полигликозидами** (полиацеталями).

На конце цепи полисахарида имеется остаток моносахарида со свободным полуацетальным гидроксильной группой и возможен таутомерный переход к альдегидной группе, а значит и возможна восстанавливающая способность. **Однако малая доля концевых групп цепей означает очень слабую и не проявляемую обычными методами восстанавливающую способность полисахарида. Поэтому все полисахариды относят к невосстанавливающим сахарам.**

Подразделяются на гомополисахариды и гетерополисахариды, при этом гомополисахариды состоят из одной монозы, гетеро – из различных.

Крахмал - важнейший резервный полисахарид растений, т.е. источник запасной энергии в метаболических процессах, входит в углеводы пищи человека (хлеб, картофель, крупа, мука и др.). Он накапливается в виде зерен в клетках семян, луковиц, листьев, стеблей. В картофеле содержатся 17-24, в хлебе 60-75, в рисе 90-99 % крахмала. Крахмал представляет собой белое аморфное вещество, нерастворимое в холодной воде, эфире, этаноле. Крахмал, являясь гомополисахаридом, состоит из α -D-глюкопиранозы; представлен двумя фракциями - амилозой и амилопектином.

Амилоза - линейный полисахарид, в котором связь между остатками D-глюкозы – $\alpha(1-4)$.

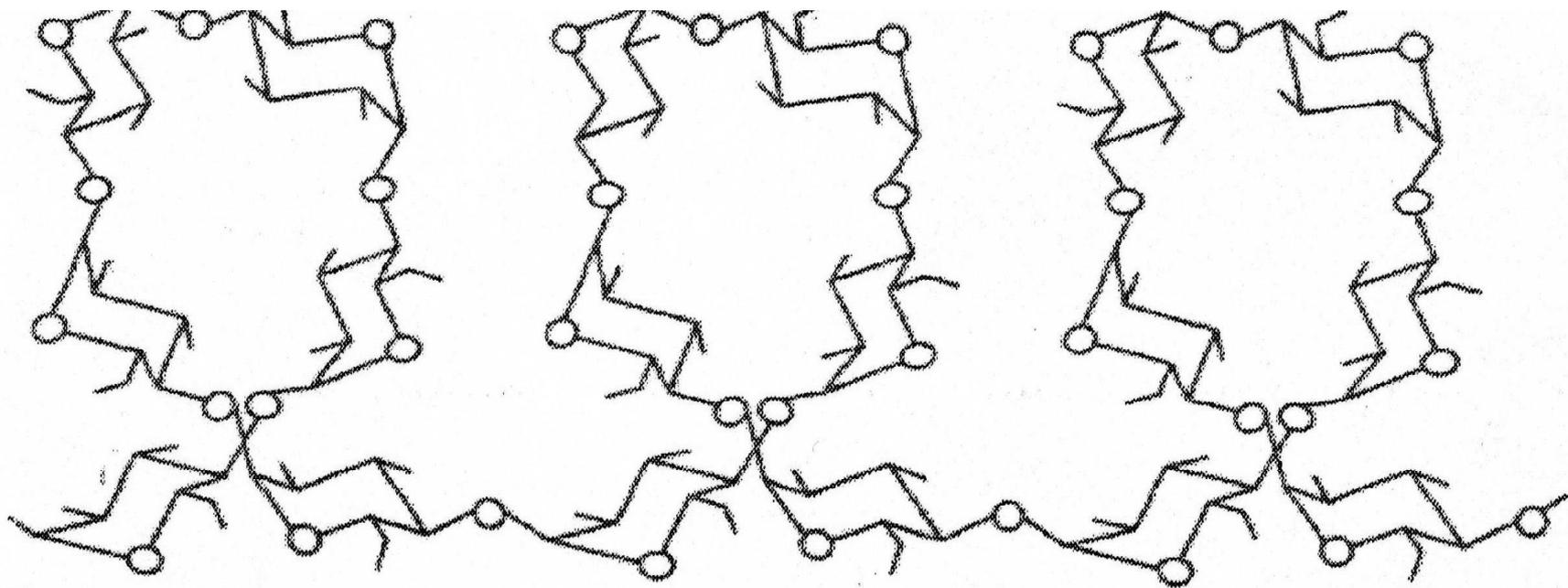


$M =$ от 150 тысяч (рис, кукуруза)

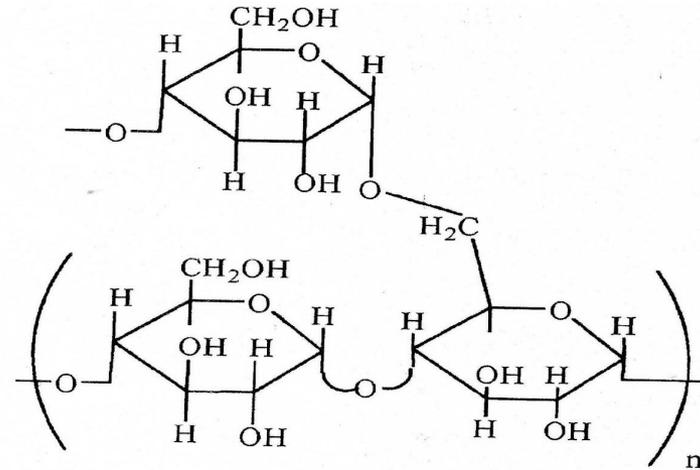
$M =$ от 500 тысяч (картофель).

Конформация макромолекулы амилозы – спираль, в которой на каждый виток приходится 6 звеньев моносахарида.

Внутри спирали входят подходящие по размеру молекулы (например, J_2) и образуют комплексы. Комплекс J_2 амилозой имеет синюю окраску, что используется при открытии крахмала в пищевых продуктах. Амилозы в крахмале – 15-25%



Амилопектин – разветвленный полисахарид, с 1,4 – 1,6-гликозидными связями. Содержание амилопектина в крахмале – 75-85%.



Схематическое изображение амилопектина:

