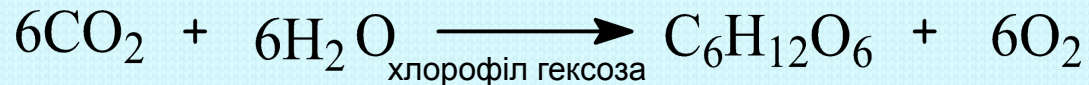


ВУГЛЕВОДИ

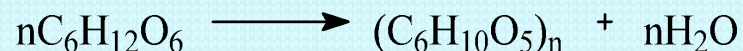
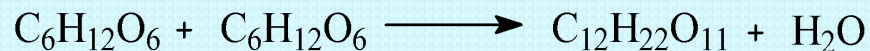
1. Загальна характеристика вуглеводів, представники.
2. Класифікація вуглеводів, будова.
3. Ізмерія вуглеводів, представники.
4. Хімічні властивості моносахаридів.
5. Дисахариди, будова, властивості, представники.
6. Полісахариди

Вуглеводи (глюциди, гліциди) – велика група органічних сполук, молекули яких найчастіше складаються з трьох хімічних елементів – Карбону, Гідрогену і Оксигену – і відповідають загальній формулі $C_n(H_2O)_m$.

Вуглеводи – продукти асиміляції вуглекислого газу зеленими рослинами і фотосинтезуючими мікроорганізмами. Цей процес називається фотосинтезом.



У ході еволюції біохімічних процесів значна частина простих вуглеводів, що утворилась внаслідок фотосинтезу, під впливом відповідних ферментних систем полімеризується в складніші і стійкіші вуглеводи:



Класифікація вуглеводів. Розрізняють прості та складні вуглеводи. Прості вуглеводи називають моносахаридами, або **мо-нозами**. **Вони**, як правило, мають нерозгалужений карбоновий ланцюг, декілька спиртових груп, одну альдегідну (альдози) або кетонну (кетози) групи (наприклад, глюкоза і фруктоза). До моносахаридів часто відносять їх найпростіші похідні, наприклад, продукти заміщення

Складні вуглеводи поділяють на оліго- і полісахариди. Оліго-госахариди (грец. *οἰστος* – небагато) – вуглеводи, молекула яких складається з 2 – 11 моносахаридних залишків. За кількістю таких залишків моносахаридів розрізняють ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-, гепта-, окта-, нона- і декасахариди. Найбільше значення мають дисахариди.

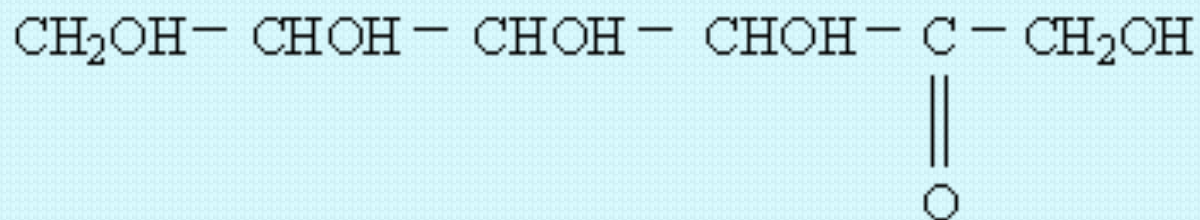
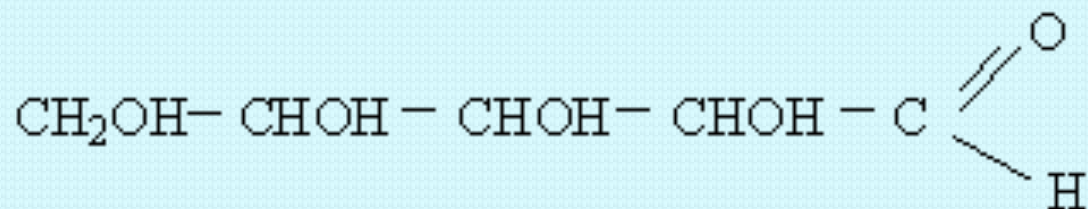
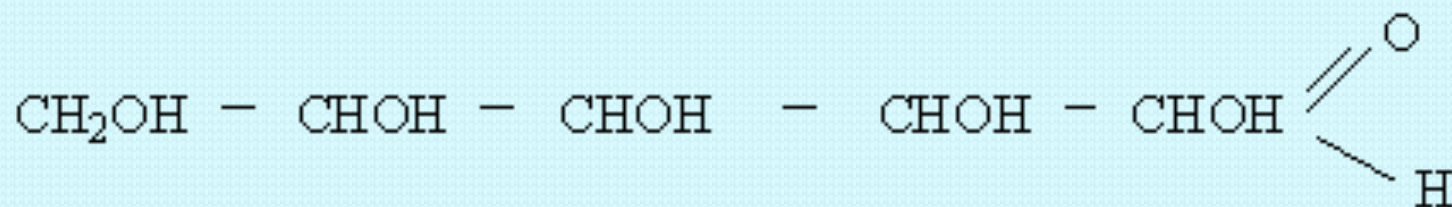
Полісахариди (грец. *ποῖον* – багаточисленний) поділяють на гомо- і гетерополісахариди. Молекула полісахаридів містить від 11 до декількох тисяч залишків моносахаридів. Молекула гомополісахариду при гідролізі розщеплюється на молекули одного з видів моносахаридів (наприклад, крохмаль – до глюкози, інουλін – до фруктози). Молекула гетерополісахаридів при гідролізі дає, крім моносахаридів (найчастіше гексоз і пентоз), інші прості речовини – аміноцукри (наприклад, глюкозамін і галактозамін), уронові кислоти (глюкуронову і галактуронову), мінеральні кислоти (сірчану і ортофосфорну) тощо.

● Класифікація.

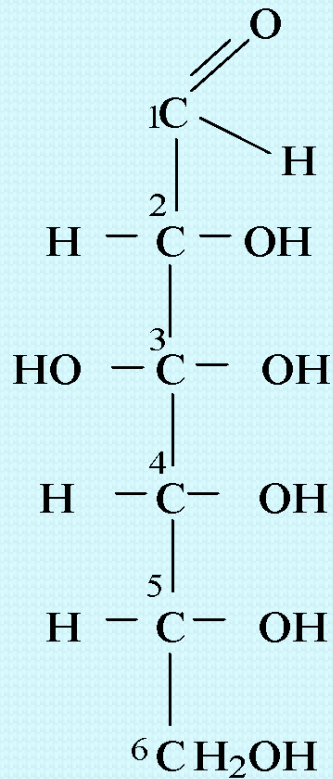
- Залежно від кількості атомів вуглецю розрізняють: тріози ($C_3H_6O_3$), тетрози ($C_4H_8O_4$), пентози ($C_5H_{10}O_5$), гексози ($C_6H_{12}O_6$), гептози ($C_7H_{14}O_7$), октози ($C_8H_{16}O_8$), нонози ($C_9H_{18}O_9$) і декози ($C_{10}H_{20}O_{10}$). Найцінніші пентози і гексози. Для окремих моносахаридів є винятки. Наприклад, дезоксирибоза – типова пентоза, але її молекулярна формула $C_5H_{10}O_4$. Кожна група моносахаридів поділяється на альдозу і кетозу. Наприклад, група гексоз включає альдозу глюкозу і кетозу фруктозу. Моносахариди існують у відкритій (ациклічній) і напіва-цетальній (циклічній) формах. Залежно від розміщення напів-ацетального гідроксилу біля першого атома Карбону і величини кута оберту площини поляризованого світла розрізняють α - і β -форми моносахаридів, оптичної активності – право- (+) й ліво (–)-обертаючі форми.

Будова.

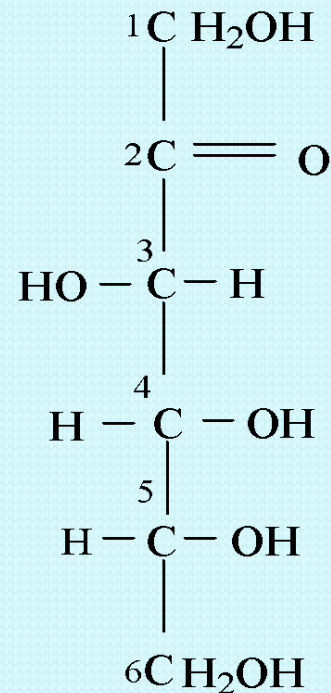
В природі з усіх моносахаридів найпоширеніші гексози $C_6H_{12}O_6$ і пентози $C_5H_{10}O_5$. За характером оксогрупи (альдегідна або кетонна) їх поділяють на альдози (поліоксіальдегіди) і кетози (поліоксікетони) :



Із гексоз найпоширеніші в природі глюкоза (виноградний цукор) і фруктоза (фруктовий цукор). Перша з них— типова альдоза, друга – типова кетоза. Для зображення формул ізомерів моносахаридів користуються формулами Фішера (1890), які відображають різне розміщення атомів Гідрогену і гідроксильних груп у просторі відносно карбонового ланцюга:

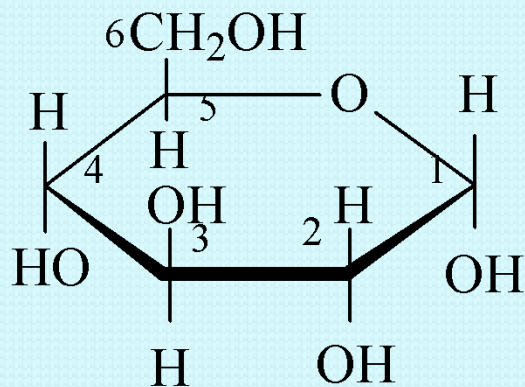


D-(+)- глюкоза

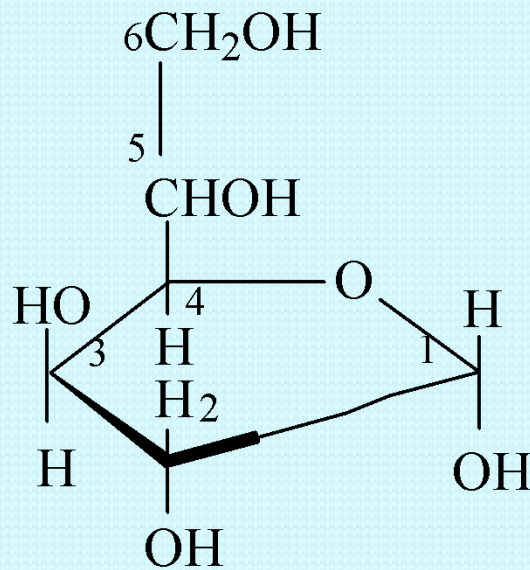


D-(-)- фруктоза

Англійський хімік-органік У. Хеурс (1929) запропонував інший спосіб зображення напівацетальної форми моносахаридів. Атоми, що формують кільце, в таких формулах розміщують перспективно, ніби в горизонтальній площині.



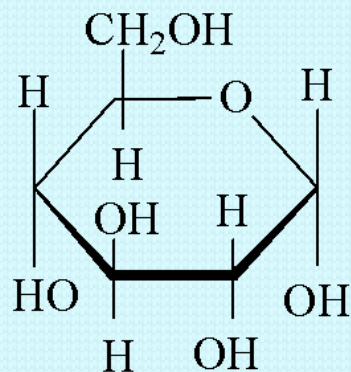
α -D- глюкопіраноза



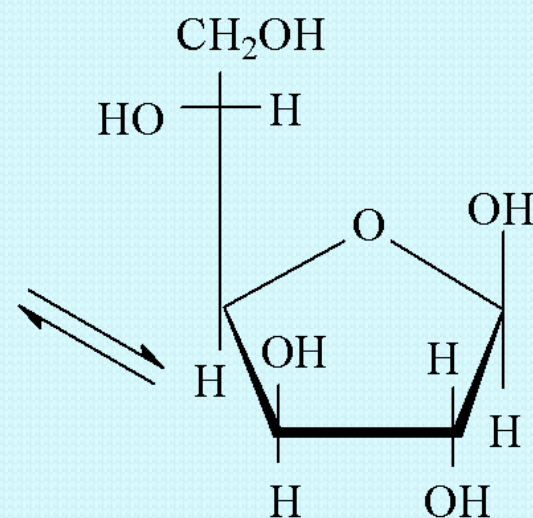
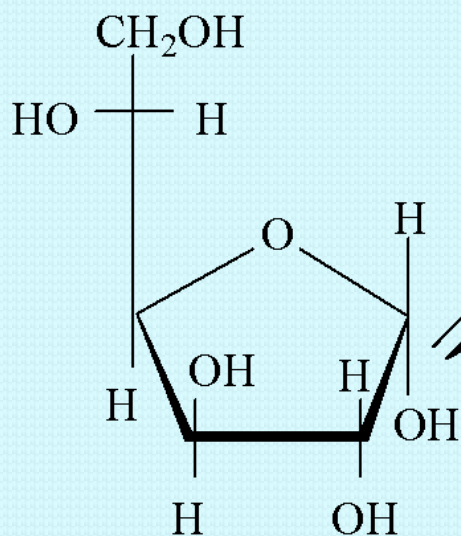
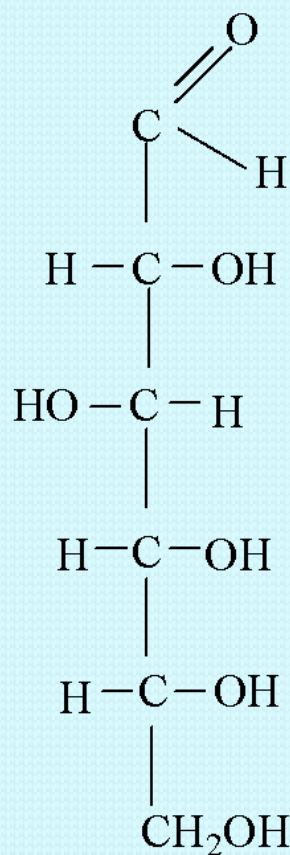
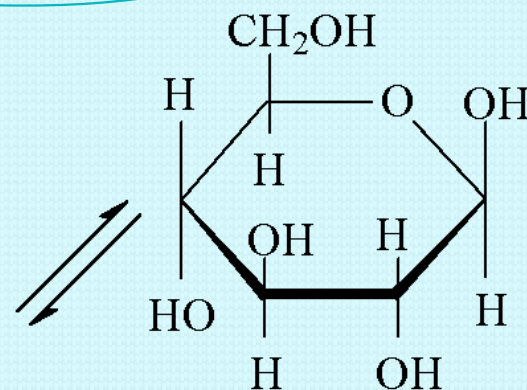
α -D- глюкофураноза

- **Стереοізомерія.** Молекула моносахариду має декілька центрів хіральності (є асиметричні атоми Карбону). Тому одній і тій же формулі моносахариду відповідає декілька стереοізомерів (енанто- і дистереοмерів).
- Зміна оптичної активності розчину суміші α - і β -форм моносахариду в часі називається мутаротацією (лат. *mutatio* – зміна і *rotatio* – обертання). З досягненням рівноваги в розчині D-глюкози є приблизно 36 % α -D-(+)- і 64 % – β -D-(+)-глюкози. D-Глюкоза у водному розчині представлена переважно піранозними формами, що видно із такої схеми таутомерії в даному середовищі:

α -D-глюкопіраноза



β -D-глюкопіраноза

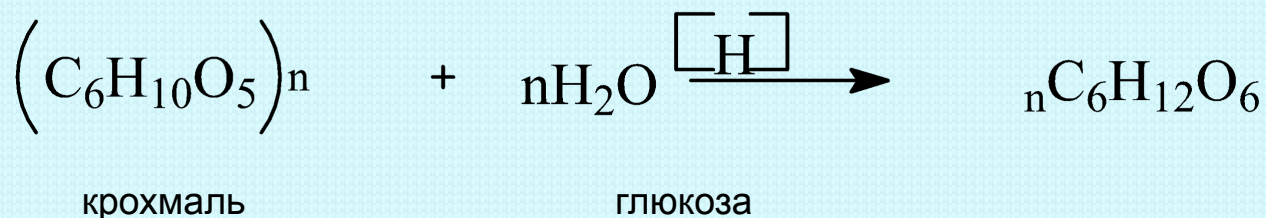


α -D-глюкофураноза

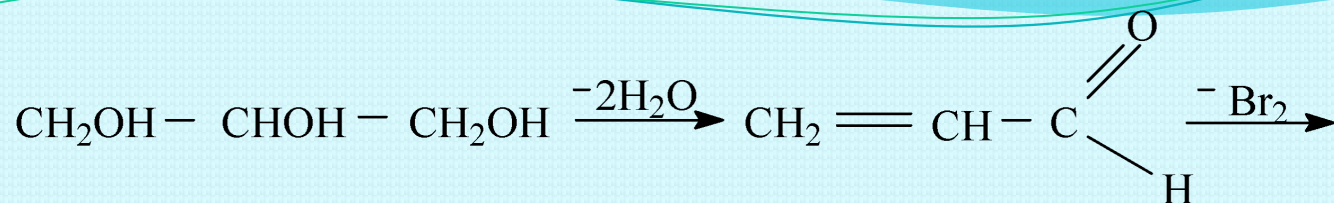
D-глюкоза (відкрита формула)

β -D-глюкофураноза

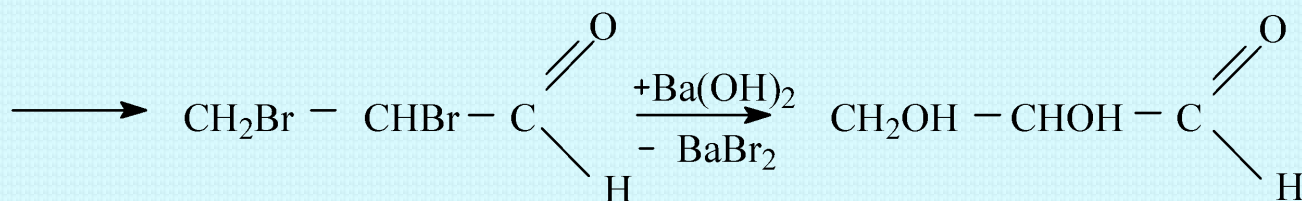
Найчастіше моносахариди з природної сировини одержують гідролізом складних вуглеводів, особливо олігосахаридів і полісахаридів, зрідка – дубильних речовин типу таніну, глікозидів, глікопротеїдів і нуклеопротеїдів. Найпоширенішим способом одержання моносахаридів є промисловий гідроліз складних вуглеводів (ферментативний або кислотний):



1. *Метод Фішера*. За допомогою даного методу з гліцерину поступово синтезують гексози:

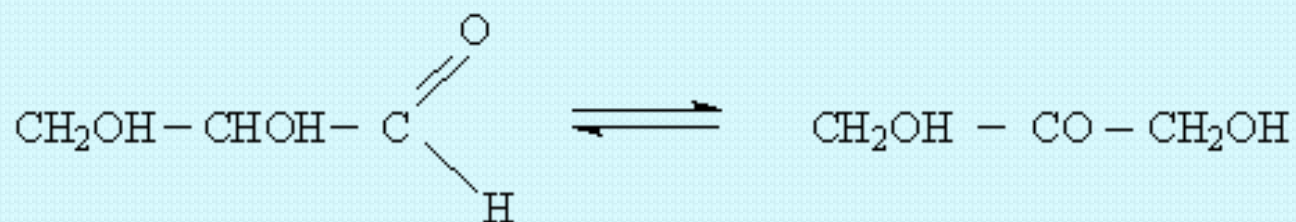


Гліцерин
акролеїн

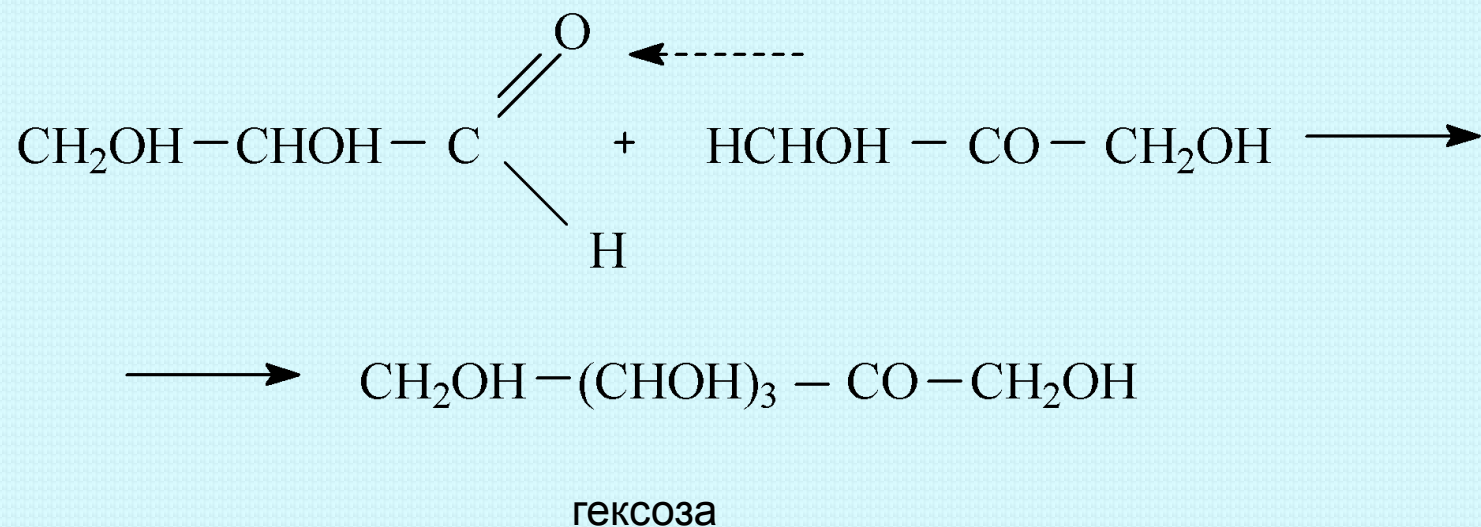


дибромакролеїн

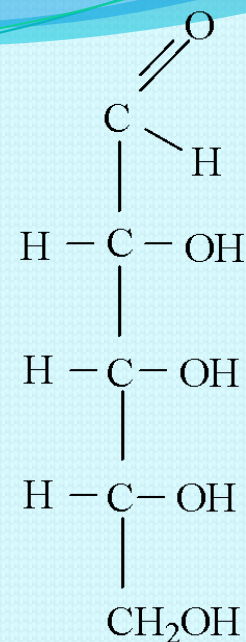
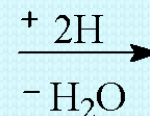
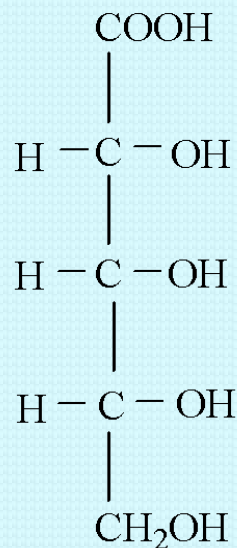
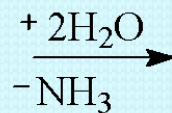
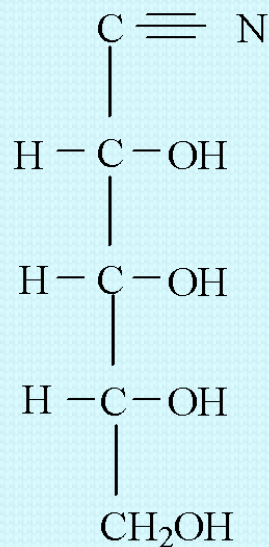
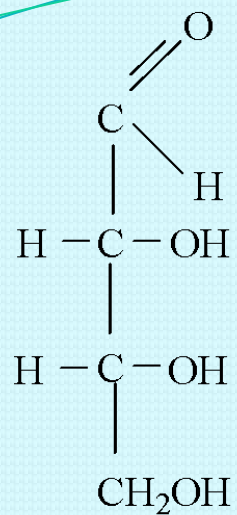
гліцериновий альдегід



діоксіяцетон



Оксинітральний синтез. Вихідною речовиною в даній реакції є простий вуглевод, який за допомогою гідроген ціаніду переводять у складніший вуглевод:



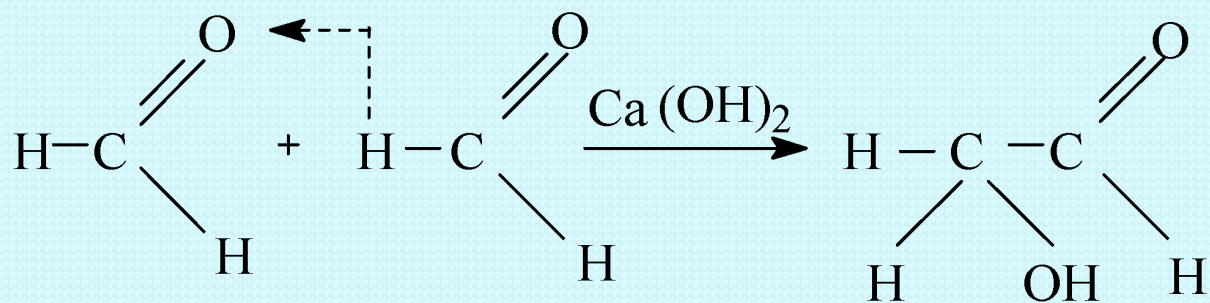
еритроза

ціанеритроза

рибонова кислота

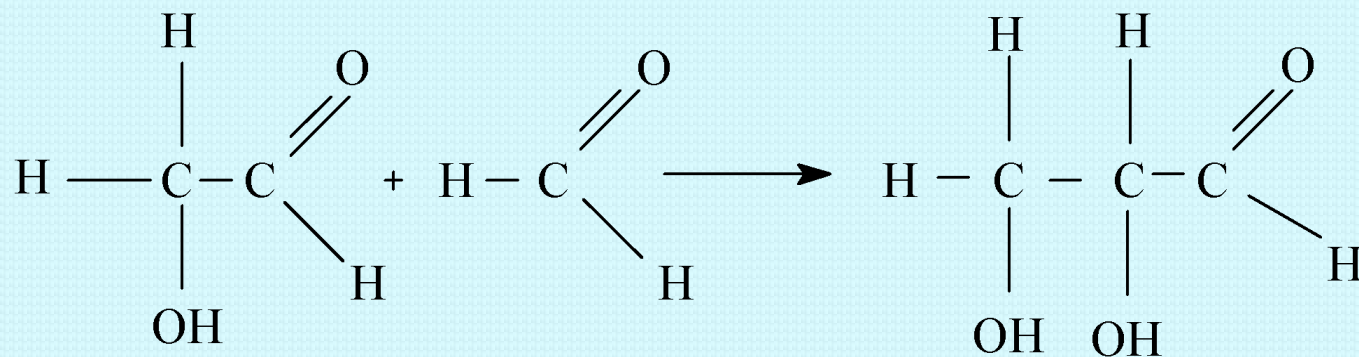
рибоза

. Метод альдольної конденсації формальдегіду за О. М. Бутлеровим (1861). Вихідною речовиною є формальдегід, який пропускають через вапняну воду і методом альдольної конденсації одержують моносахариди різної складності молекул:



формальдегід

гліколевий альдегід



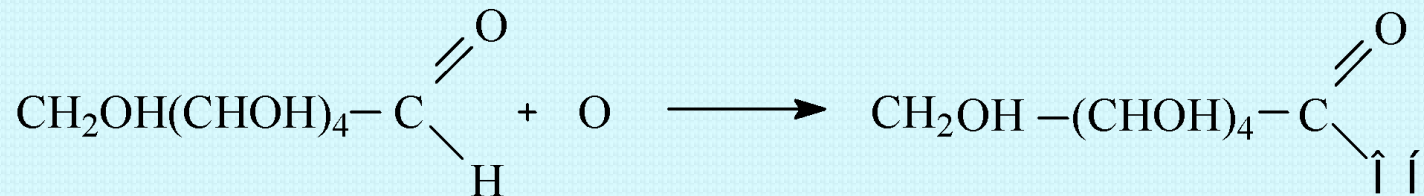
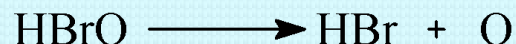
гліцериновий альдегід

Хімічні властивості.

Моносахариди вступають в ряд хімічних реакцій, що зумовлені наявністю в їх молекулах карбонільної і гідроксильних груп. Найголовніші з них такі.

А. Реакції карбонільної групи. 1. Окиснення відбувається в трьох основних напрямках:

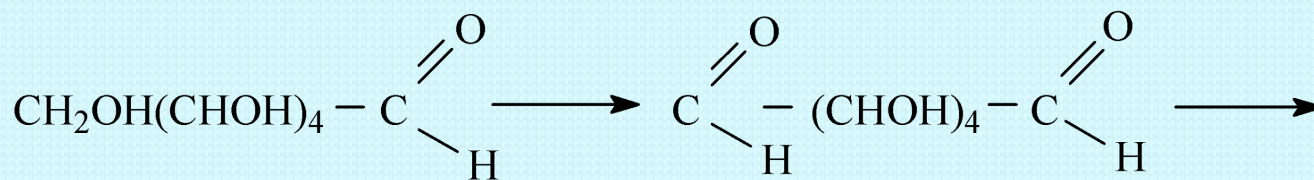
а) окиснення карбонільної групи



глюкоза

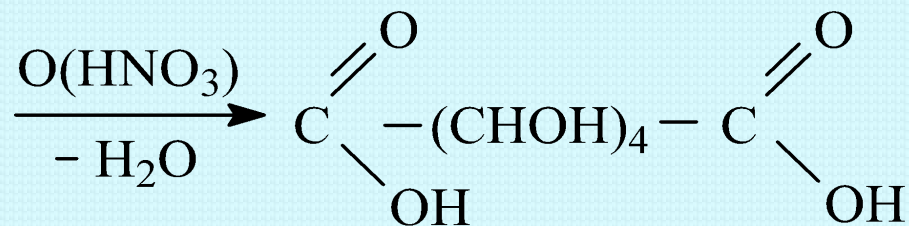
глюконова кислота

б) енергійне окиснення в кислому середовищі. Виникають альдегідокислоти і двоосновні (наприклад, сахарна) кислоти:

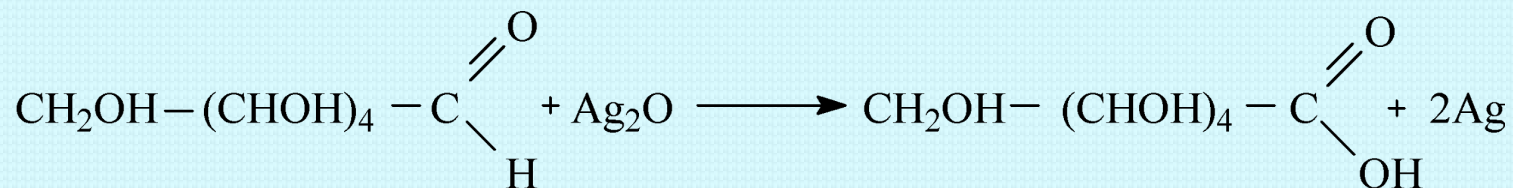


глюкоза

глюкуронова кислота



в) реакція «срібного дзеркала». При окисненні моносахаридів-альдоз у лужному середовищі вони відновлюють аміачний розчин оксиду аргентума, що приводить до виділення на стінках пробірки металічного срібла:

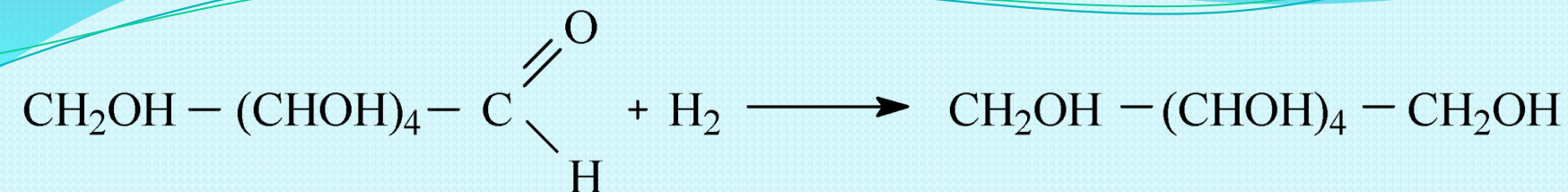


глюкоза

глюконова кислота

Крім цієї реакції, моносахариди можуть вступати і в інші аналогічні реакції. Вони в лужному середовищі відновлюють Купрум з гідроксиду купруму (II) і реактиву Фелінга

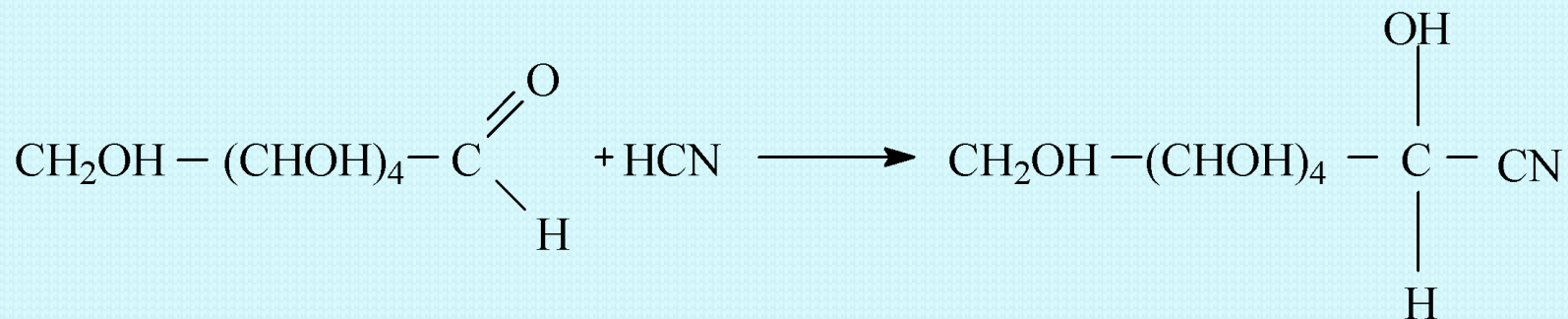
Відновлення моносахаридів. Дана реакція відбувається при наявності водню і в присутності каталізаторів (амальгами натрію тощо) і приводить до утворення спиртів:



D- глюкоза

D - сорбіт

Реакції приєднання. Моносахариди мають карбонільну групу, що дає можливість їм вступати в різноманітні реакції приєднання. Цю реакцію часто використовують для подовження Карбонового ланцюга і одержання нового моносахариду:

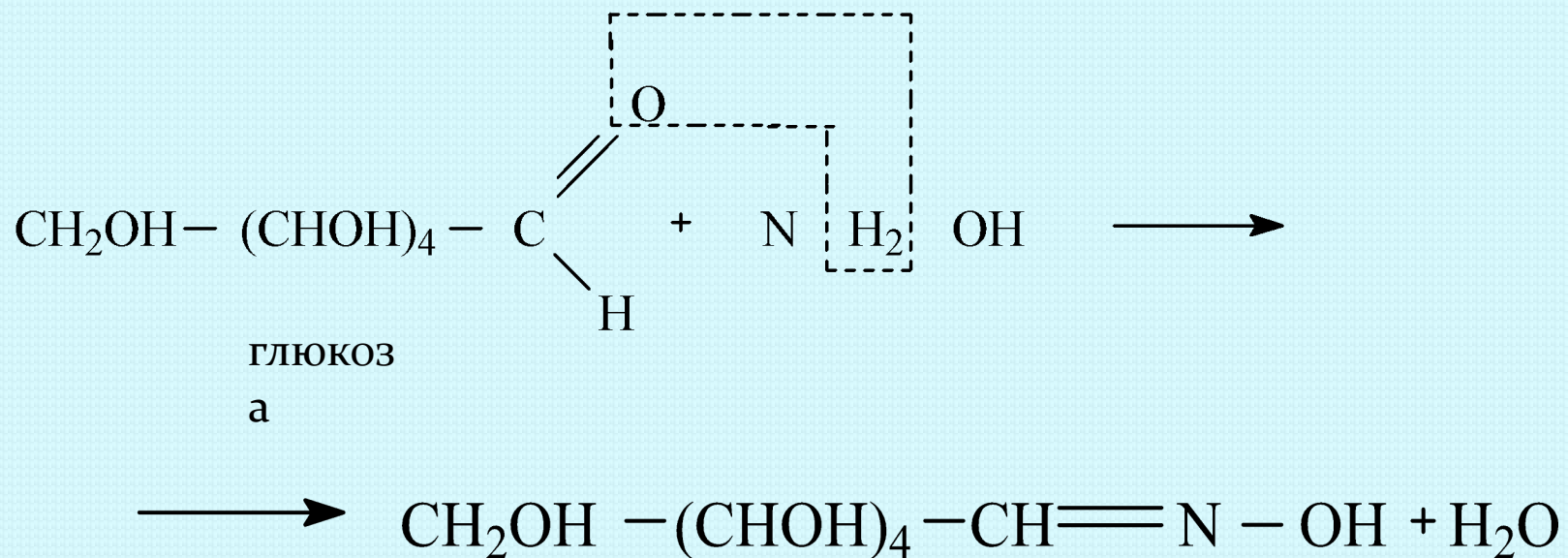


глюкоза

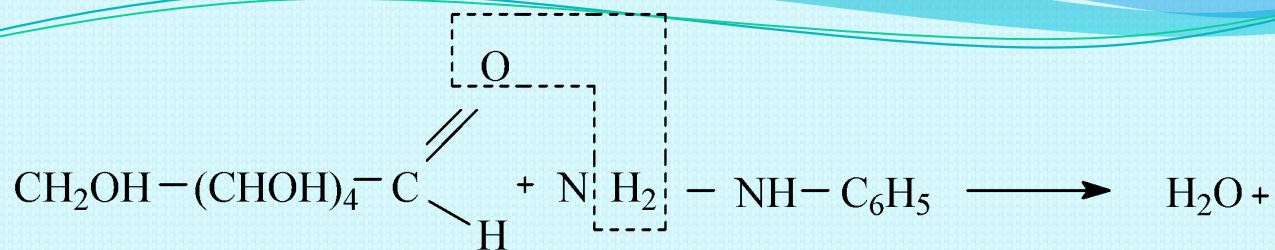
ціанід глюкози

4. **Реакції заміщення.** Карбонільна група може вступати в ряд реакцій заміщення.

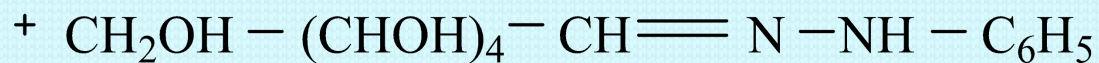
а) утворення оксимів:



ОКСИМ ГЛЮКОЗИ



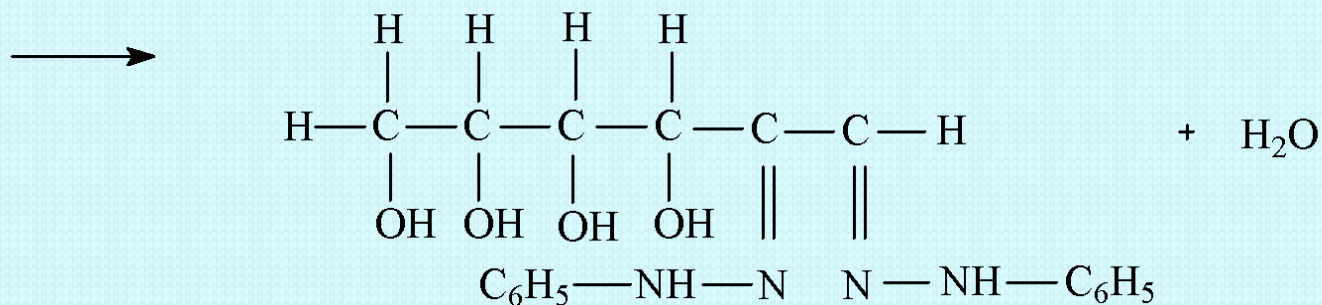
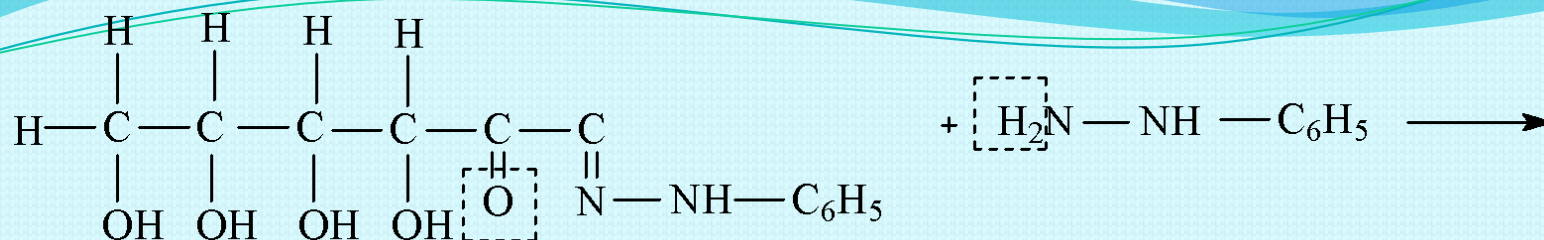
фенілгідразин



фенілгідрозон



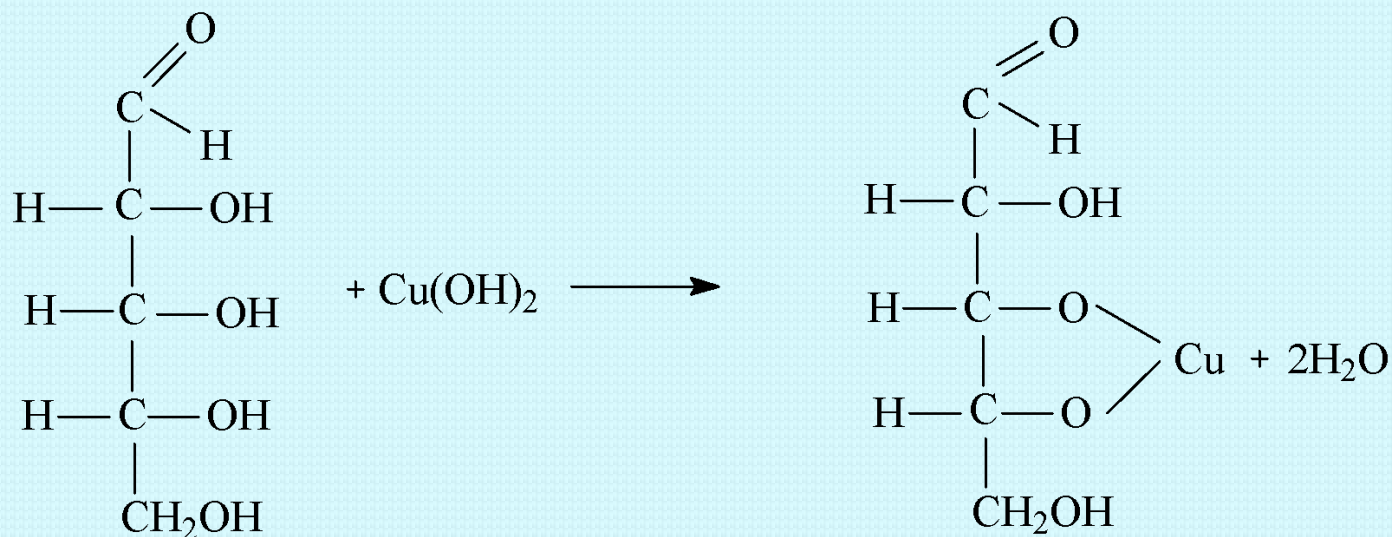
продукт окислення гідрозону глюкози анілін



ОАЗОН ГЛЮКОЗИ

Озони – кристалічні речовини жовтого кольору з певною формою кристалів, різними температурами плавлення, що використовують для виділення моносахаридів

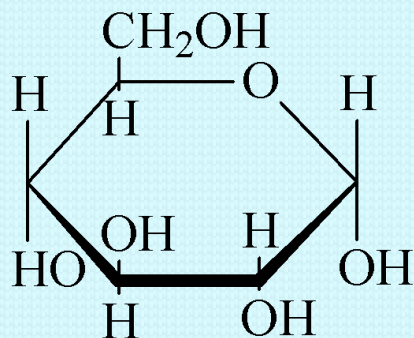
Реакції гідроксильних груп. 1. Взаємодія з гідроксидом купруму (II). Аналогічно багатоатомним спиртам моносахариди розчиняють голубий осад, утворюючи сполуку типу гліколяту купруму синього кольору:



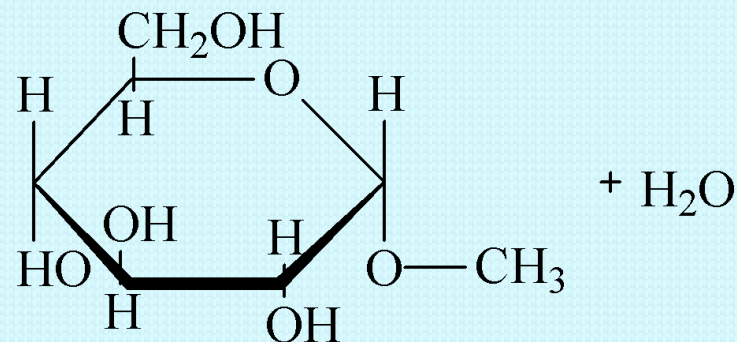
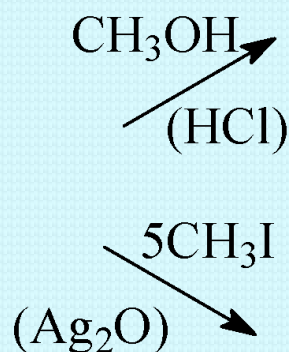
рибоза

риболят купруму

Реакції алкілювання. При взаємодії моносахаридів із спиртами (каталізатор Ag_2O) або з галоген-алкідами (каталізатор – HCl) утворюються повні етери:

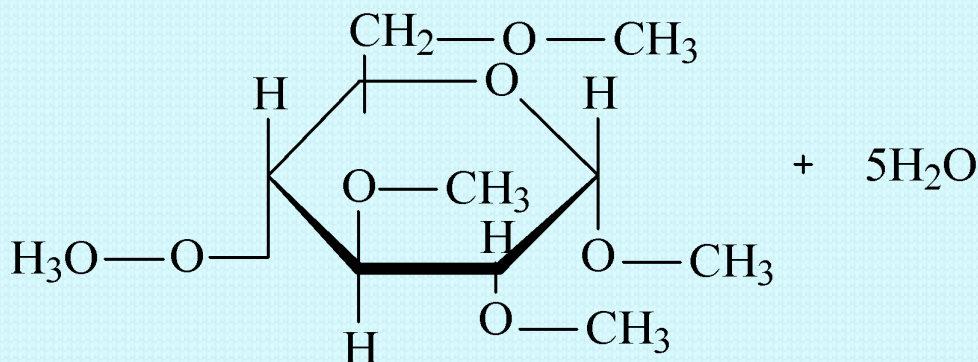


α -D-глюкопіраноза

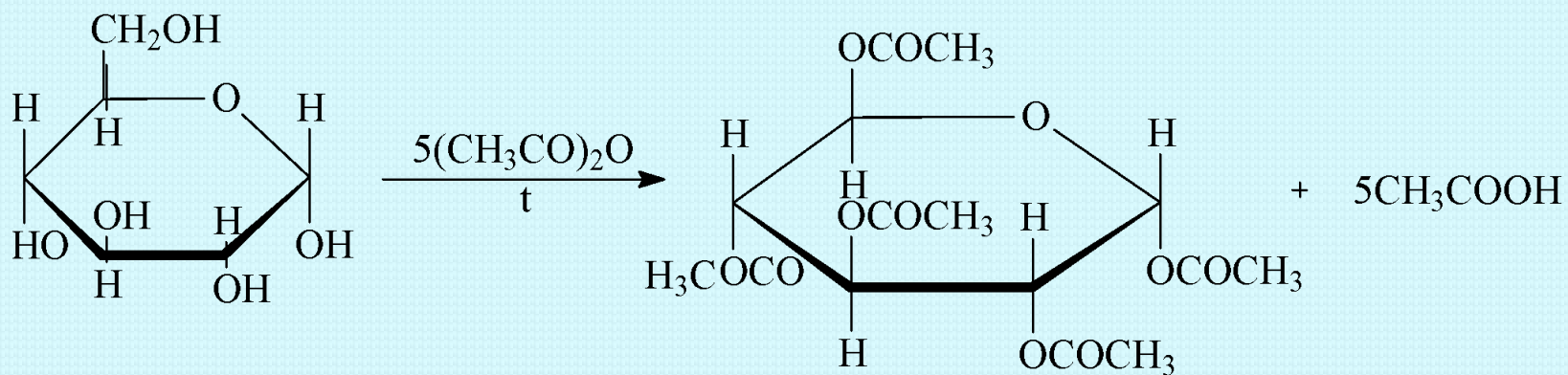


метил- α - D- глюкоза

пентаметил- α - D-
глюкопіранозил



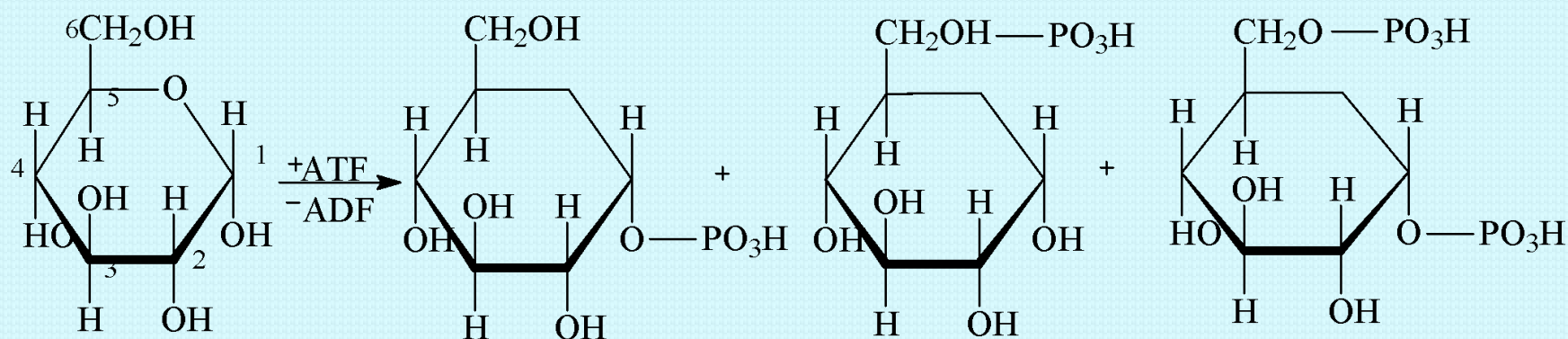
Реакції ацилювання. При дії на моносахариди ангідридів кислот утворюються естери циклічних форм моносахаридів:



β -D-глюкопіраноза

пента- O - ацетил – D - глюкоза

Фосфорилування моносахаридів. Дана реакція приводить до утворення моно- і дифосфорних естерів, що мають надзвичайно велике значення в багатьох реакціях обміну, особливо в анаеробному гліколізі і глікогенолізі, дає можливість клітинам живих організмів одержувати макроергічні сполуки (АТФ, АДФ і їх аналоги)



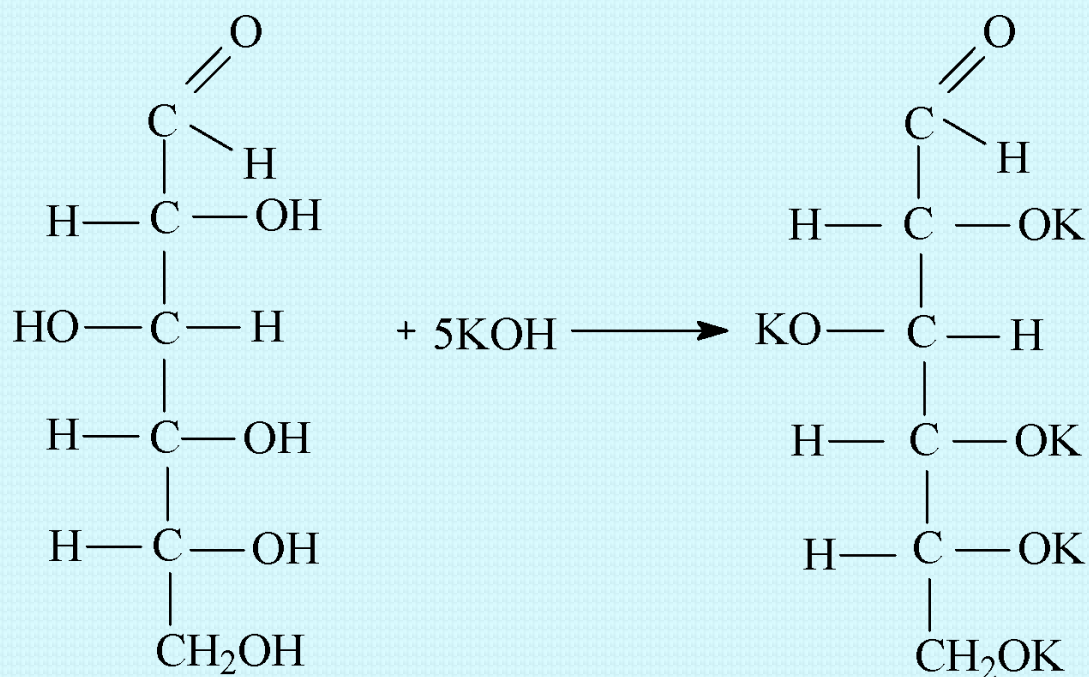
D-глюкоза

глюкозо – 1 – фосфат

глюкозо –6 – фосфат

глюкозо – 1, 6 - дифосфат

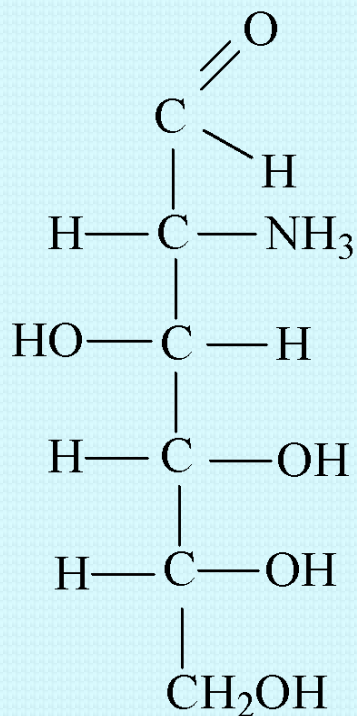
Утворення сахаратів. Розміщення в молекулах моносахаридів декількох гідроксильних груп, що стоять поруч, підвищує їх хімічну активність. У водних розчинах моносахаридів гідроксиди лужноземельних та важких металів взаємодіють з такими гідроксильними групами, що призводить до утворення алкоголятів, або сахаратів:



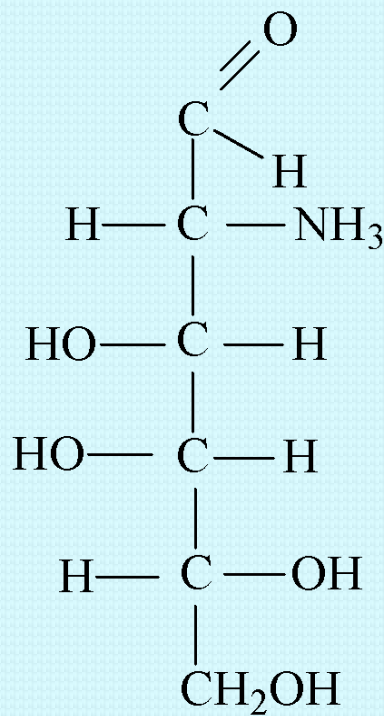
глюкоза

сахарат калію (білий осад)

Утворення аміноспиртів. В цій реакції гідроксильна група моносахариду заміщується на аміногрупу. Найчастіше це відбувається біля другого карбонового атома. Найцінніші два аміноцукри: Б-глюкозамін (мономер хітину, що виконує у членистоногих тварин захисні функції) і -галактозамін (складова частина молекул глікозаміногліканів)



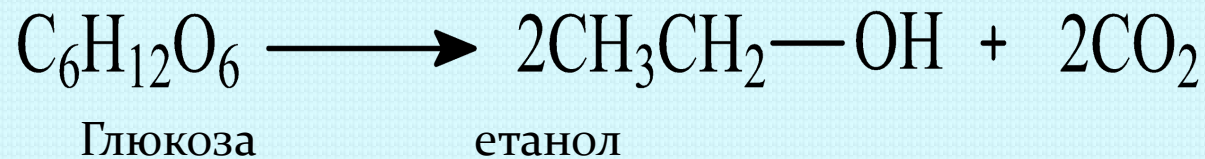
D- глюкозамін (хітозаїн)



D- галактозамін (хондрозамін)

Бродіння моносахаридів. Під впливом мікроорганізмів або їх певних ферментів відбувається бродіння моносахаридів. Такими мікроорганізмами є дріжджі, плісневі грибки, деякі бактерії, найпростіші. Бродіння використовують у побуті (домашнє консервування), сільському господарстві (силосування кормів), мікробіологічній промисловості (одержання різних спиртів, органічних кислот тощо).

1. Спиртове бродіння. Відбувається при дії дріжджів:

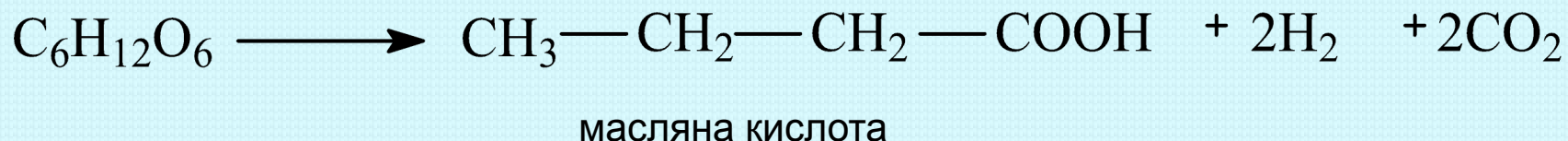


Молочнокисле (лактатне) бродіння, як правило, викликають бактерії *Bacillus Delbrückii* :

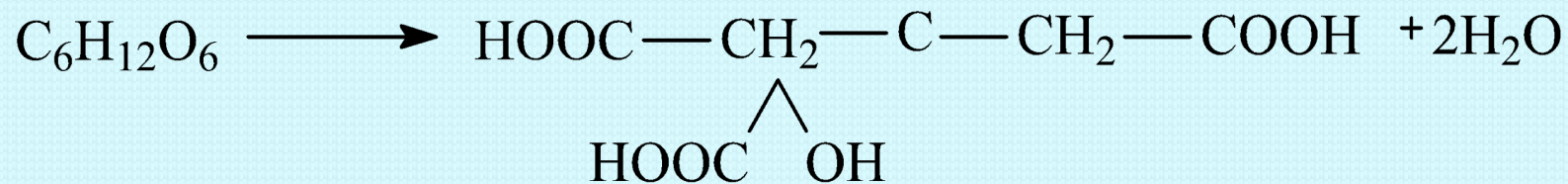


молочна (лактатна) кислота

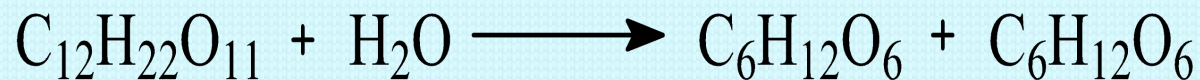
3. Маслянокисле бродіння. Викликають маслянокислі бактерії *Clostridium pasteurianum*, *Clostridium butyricum* :



Лимонокисле (цитрат не) бродіння. Викликають плісєневі грибки *Citromyces grabber*, *Aspergillus niger*:

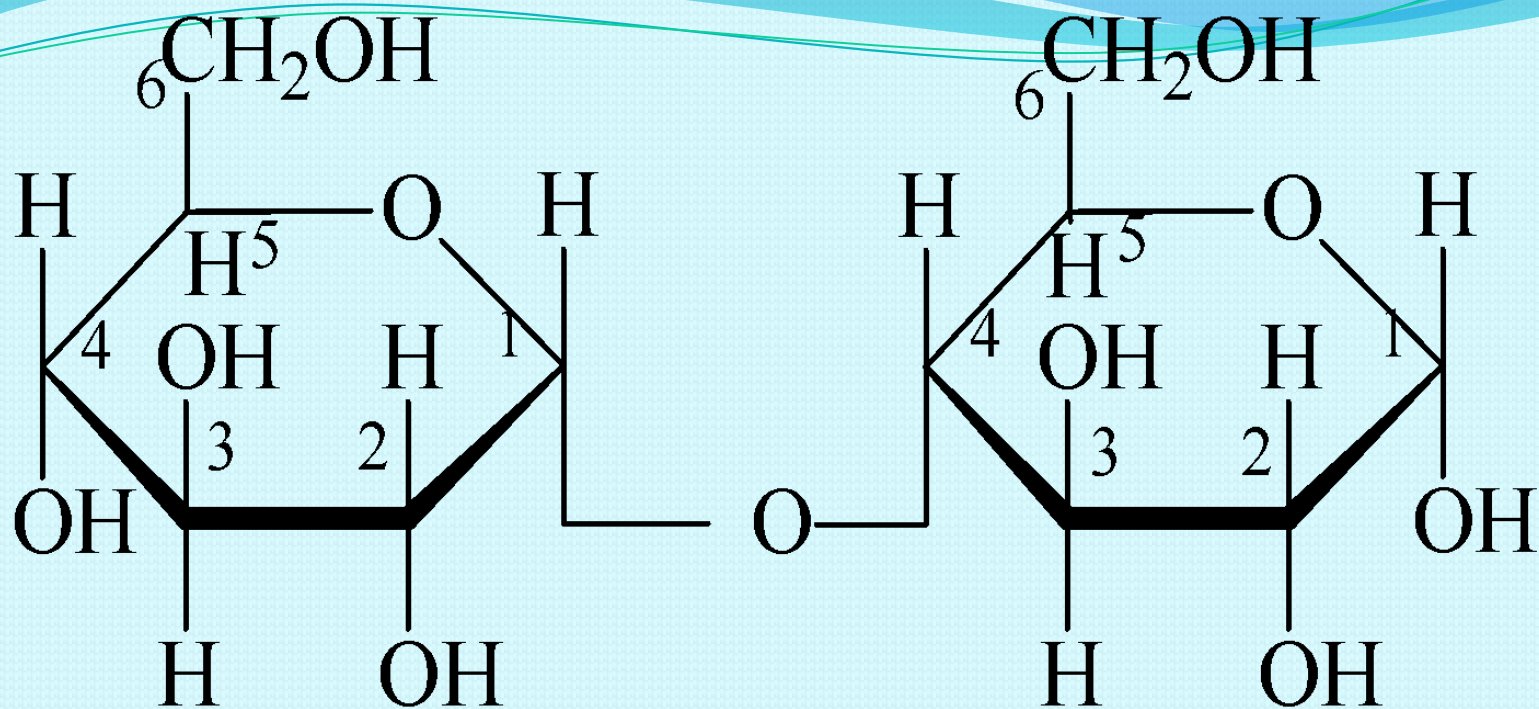


Дисахариди – вуглеводи, молекула яких під час гідролізу розщеплюється на дві молекули моносахаридів:

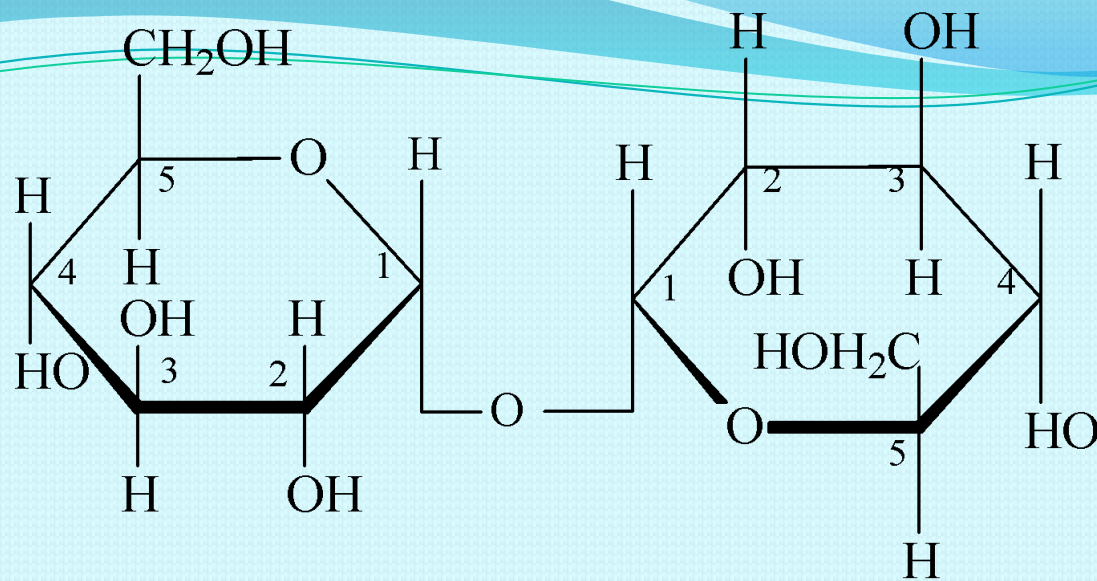


Розрізняють два типи дисахаридів – відновлюючі (мальтозний тип) і невідновлюючі (трегалозний тип) у відношенні до фелінгової рідини, гідроксиду купруму або оксиду срібла.

При утворенні молекули дисахариду мальтозного типу зв'язку у задишка одного моносахариду зберігається глікозидний гідроксил, який може таутомеризуватися у оксидну форму, вступаючи в хімічні реакції, що характерні для альдоз:



Молекула невідновлюючого дисахариду (зв'язок 1-Й або 1->2) утворюється з двох молекул моносахаридів за рахунок їх глюкозидних гідроксилів, формуючи закріплені циклічні форми, що не здатні розмикатися у звичайних умовах і вступати в реакції відновлення, типові для альдегідів і кетонів:



Способи одержання.

Дисахариди, як правило, одержують із природної сировини.

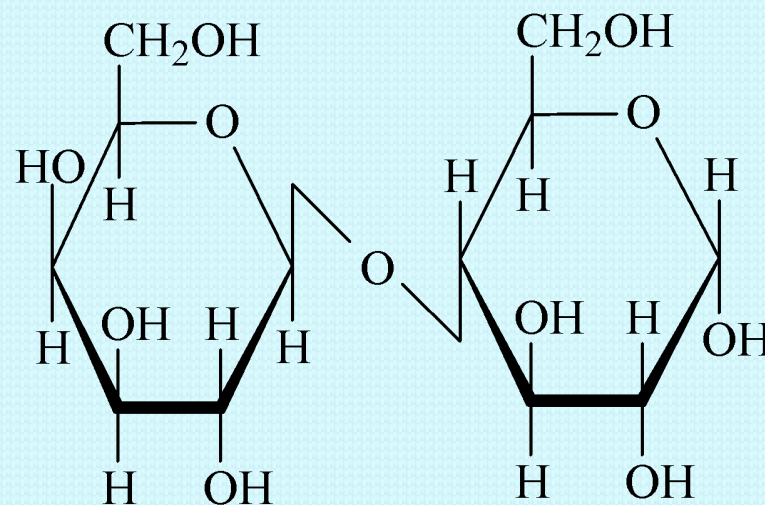
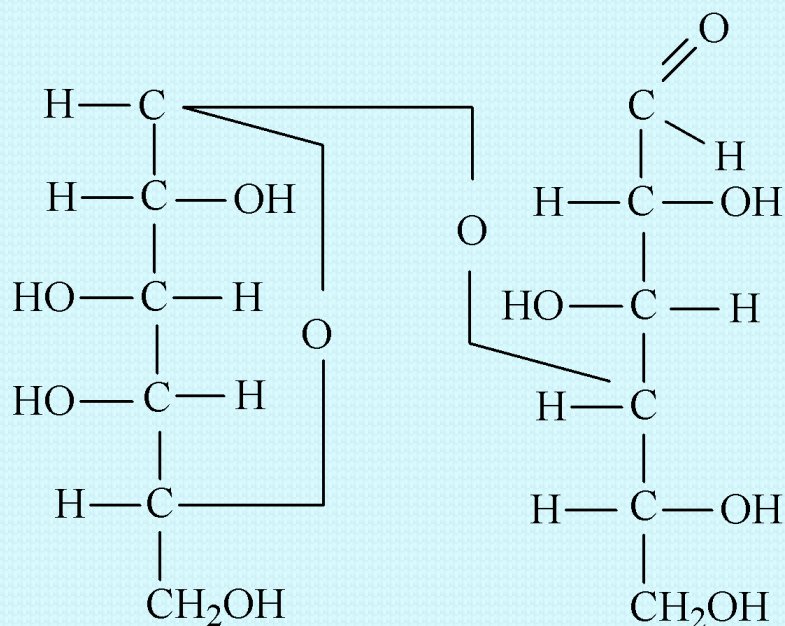
Фізичні властивості.

Дисахариди – кристалічні речовини, солодкі на смак, добре розчиняються у воді, мають високі температури плавлення, оптично активні.

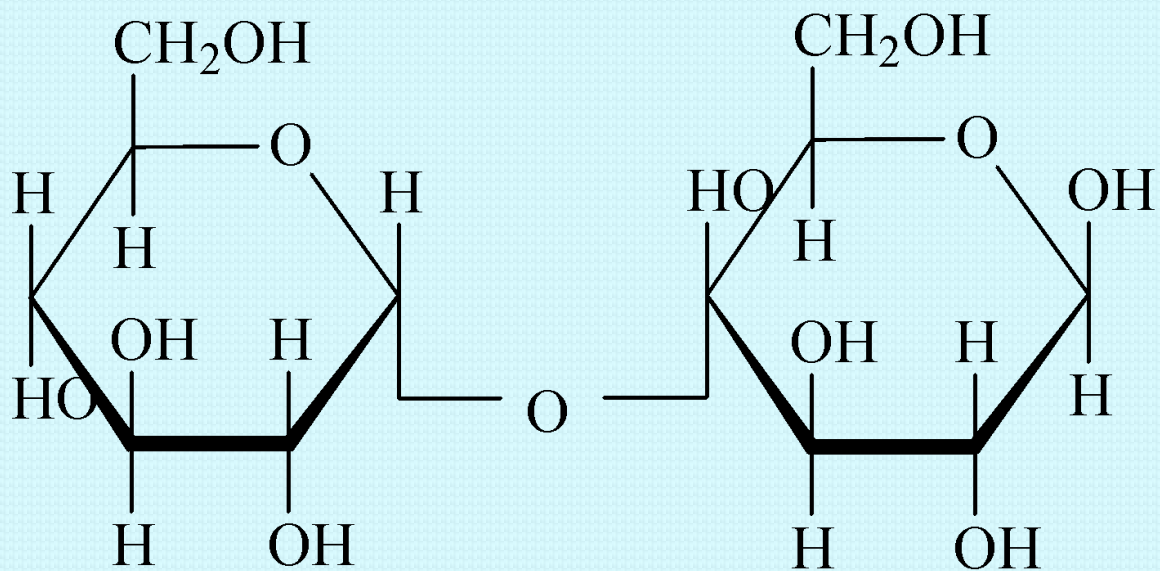
Хімічні властивості.

Дисахариди здатні до кислотного і ферментативного гідролізу. Для них аналогічно моносахаридам характерно три типи хімічних реакцій: за карбонільною групою (для відновлюючих дисахаридів), за спиртовими групами (для всіх дисахаридів) і бродіння (для більшості дисахаридів).

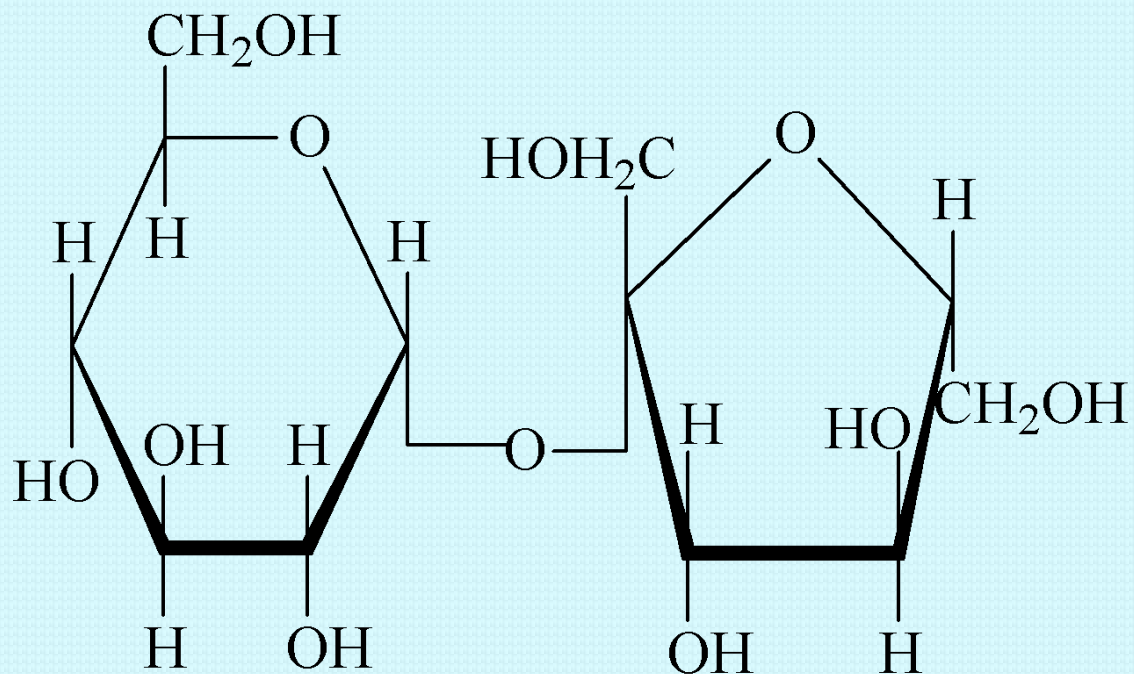
Лактоза (лат. *lactm* – молоко, молочний цукор), 4-О-β-D-галактопіранозил-D-глюкоза – відновлюючий дисахарид:



Целобіоза (4-0- β -D-глюкопірананозил-0-глюкоза) –
відновлюючий дисахарид:



Сахароза (буряковий, або тростинний цукор), α -D-глюкопіранозил- β -D-фруктофуранозид. Сахароза – типовий невідновлюючий дисахарид:



Полісахариди

Полісахариди, або глікани – складні вуглеводи, молекули яких мають більше 10 моносахаридних залишків, сполучених між собою D-глікозидними зв'язками і утворюючих лінійні або розгалужені ланцюги, їх розділяють на гомо- (грец. *hotos* – рівний) і гетеро- (грец. *heteros* – різний) полісахариди. Гомо-полісахариди представлено пентозанами ((C₅H₈O₄)_n) і гексозанами ((C₆H₁₀O₅)_n). Останні включають такі життєво важливі поліглікозиди, як крохмаль, клітковину, глікоген, інулін, хітин, пектинові речовини тощо. До складу молекул гетерополісахаридів, крім вуглеводної частини, входять неуглеводні компоненти (залишки спиртів, органічних і мінеральних кислот, амінів тощо). Вони поділяються на глікозаміноглікани і глікополісахариди. Розрізняють кислі (хондроїтинсірчана кислота, гіалуронова кислота, гепарин, дерматан, кератан) і нейтральні (молекули побудовані з залишків нейрамінової і сіалових кислот) глікозаміноглікани. Глікополісахариди об'єднують пектинові речовини, агар-агар, геміцелюлозу, гуміарабік, декстрини, полісахаридні комплекси мікроорганізмів і деякі інші вуглеводи.

Кожен із полісахаридів має власні джерела знаходження в природі, способи одержання, фізичні і хімічні властивості, характерний біосинтез і біологічне значення.

Крохмаль (польськ. *krochmal* – крохмаль) – полісахарид рослин, який синтезується у клітинних органелах (хлоропластах і амінопластах) листків рослин внаслідок процесів фотосинтезу:



хлорофіл глюкоза

