

**Учреждение образования
«БЕЛОРУССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ»**

Кафедра химии

ХИМИЯ

**Теоретический раздел
Лекция
Углеводы**

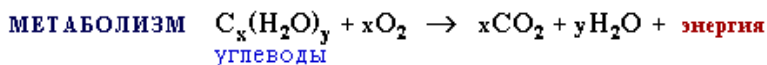
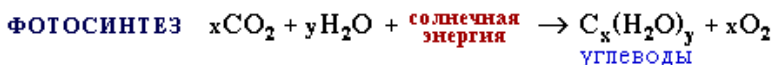
УГЛЕВОДЫ

1. Классификация. Распространение в природе и биологическая роль

Углеводы составляют до 80% сухого вещества растений и около 2 % сухого вещества животных. Следовательно, они принадлежат к наиболее распространенным природным органическим соединениям. Углеводы являются одной из главных составных частей пищевого рациона людей (до 650 г углеводов в день) и многих животных. Они образуются в растениях за счет фотосинтеза в зеленом листе.

Углеводы (сахара) – органические вещества, состав которых выражается формулой $C_x(H_2O)_y$, где x и $y > 3$. Углеводы содержатся в клетках растительных и животных организмов и по массе составляют основную часть органического вещества на Земле. Эти соединения образуются растениями в процессе фотосинтеза из углекислого газа и воды.

Животные организмы не способны синтезировать углеводы и получают их с растительной пищей. Фотосинтез можно рассматривать как процесс восстановления CO_2 с использованием солнечной энергии. Эта энергия освобождается в животных организмах в результате метаболизма углеводов, который заключается с химической точки зрения в их окислении.



Важнейшими органическими производными являются альдегидо- и кетопроизводные многоатомных спиртов, так называемые углеводы общей формулы $C_n(H_2O)_m$. Они являются теми кирпичиками, из которых построен весь растительный мир, и незаменимыми элементами многих биосистем животных и человека, в частности, нуклеиновых кислот. Они же являются основным источником физической и духовной энергии живого организма. Название углеводы происходит от того, что все альдегидо- и кетоспирты, начиная от простейших, таких как глицерольный альдегид $HO-CH_2-ONH$ и диоксиацетон $HO-CH_2-CO-CH_2OH$, и до самых сложных полисахаридов имеют состав $C_n(H_2O)_m$ или $C_n(H_2O)_{m-1}$, который показывает, что в структуре их молекул нет никаких других сочетаний атомов, кроме углерода и воды. Из-за сладкого вкуса многих углеводов и отсутствия среди них таких веществ, как обычный сахар $C_{12}H_{22}O_{11}$ они получили название сахаров. Целесооб-

разно начать рассмотрение свойств альдегидо- и кетоспиртов с углеводов. Углеводы можно разделить на простые с общей формулой $C_n(H_2O)_m$ и сложные с составом $\{C_n(H_2O)_{m-1}\}_x$, где x изменяется от двух до десятков тысяч. Соединения состава $C_n(H_2O)_m$ носят название моносахаридов и по числу атомов углерода в молекуле подразделяются на тетрозы $C_4H_8O_4$ (например, эритрозы), пентозы $C_5H_{10}O_5$ (например, рибозы), гексозы $C_6H_{12}O_6$ (например, глюкозы и фруктозы). Соединения состава $\{C_n(H_2O)_{m-1}\}_x$ с $x = 2$ носят название дисахаридов, $x = 3$ – трисахаридов, $x = 4-10$ – олигосахаров. Если x велико, то соединения являются полисахаридами. К их числу относятся энергетические углеводы (крахмал, гликоген) и структурные углеводы (целлюлоза), создающие устойчивую структуру растений.

Большинство углеводов, используемых в пищу, под действием ферментов пищеварительного тракта гидролизуются до глюкозы и фруктозы, которые поступают в клетки. По способности к гидролизу углеводы делятся на простые – моносахариды и сложные – олигосахариды и полисахариды. Моносахариды не гидролизуются с образованием более простых углеводов. Сложные углеводы гидролизуются до моносахаридов. В молекулах олигосахаридов содержится от 2 до 10 моносахаридных остатков, в полисахаридах – от 10 до 3000–5000.

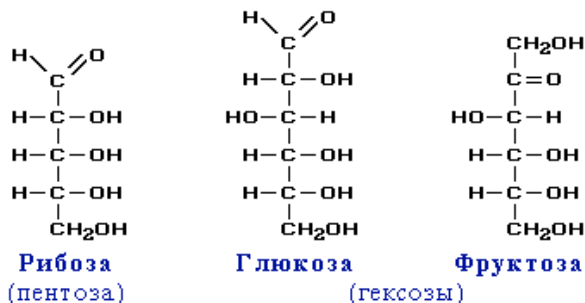
2. Моносахариды. Проекционные формулы Фишера.

D и L-ряды.

Таутомерия. Пирозная и фуранозная формы

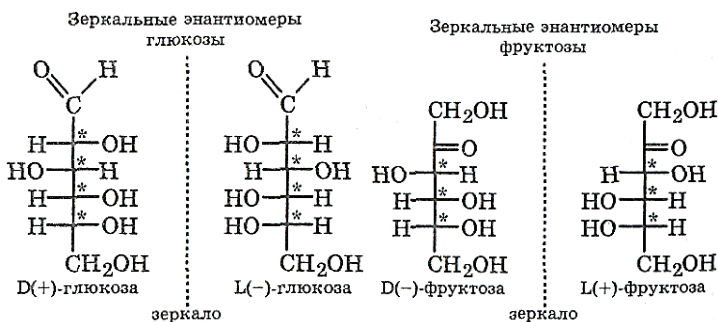
Моносахариды – это простейшие сахаристые вещества, сладкие на вкус, растворимые в воде, оптически активные, которые подвергаются брожению и не подвергаются гидролизу. В зависимости от числа атомов кислорода, в большинстве случаев, равного числу углеродных атомов, моносахариды делятся на тетрозы, пентозы, гексозы, гептозы, октозы и т. д. По химическому строению моносахариды относятся к многоатомным оксиальдегидам или оксикетонам. Поэтому различают альдозы и кетозы.

В природе наиболее распространены моносахариды, в молекулах которых содержится пять углеродных атомов (пентозы) или шесть (гексозы). Моносахариды – гетерофункциональные соединения, в состав их молекул входит одна карбонильная группа (альдегидная или кетонная) и несколько гидроксильных. Например:



Таким образом, моносахариды – это полигидроксиальдегиды (рибоза, глюкоза) или полигидроксикетоны (фруктоза).

Простая формула $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ изображает только одну из нескольких изомерных форм молекулы глюкозы. В молекуле глюкозы имеется 4 асимметрических атома углерода C^* , следовательно, этой формуле отвечает $2^4 = 16$ стереоизомеров. Абсолютная пространственная конфигурация глюкозы, находящейся в простой альдегидной форме, была установлена Э. Фишером еще в прошлом веке. Он предложил для записи оптических изомеров очень удобные проекционные формулы. Ниже приведена проекционная формула D-глюкозы.



Моносахариды $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$, содержащие шестичленный цикл, называют пиранозами, пятичленный – фуранозами. В зависимости от расположения полуацетального гидроксильного гидроксильного различают α - и β -формы.

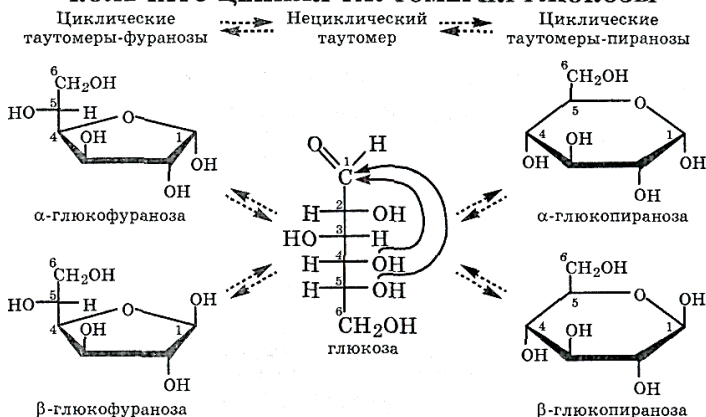
Изомерия моносахаридов определяется положением карбонильной группы, наличием асимметрических атомов углерода и существованием циклоцепной таутомерии. По современным воззрениям моносахариды в кристаллическом состоянии представляют собой внутренние циклические полуацетали многоатомных альдегида-или кетонспиртов. В растворах циклические формы находятся в динамическом рав-

новесии со своими нециклическими (оксикарбонильнымн) формами. У моносахаридов, имеющих циклическое строение, появляется новая гидроксильная группа из карбонильного кислорода, которая называется полуацетальным, или гликозидным гидроксилом. От остальных гидроксильных групп она отличается большей реакционной способностью.

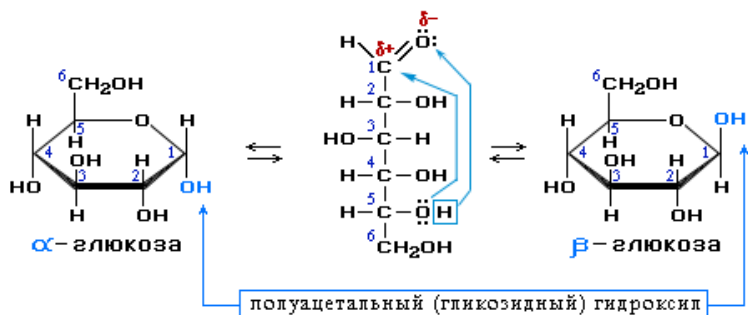
Однако не все свойства моносахаридов согласуются с таким строением. Так, моносахариды не участвуют в некоторых реакциях, типичных для карбонильной группы. Одна из гидроксигрупп отличается повышенной реакционной способностью и ее замещение на группу $-OR$ приводит к исчезновению свойств альдегида (или кетона). Это приводит к выводу, что моносахаридам, кроме приведенных формул, свойственна также иная структура, возникающая в результате внутримолекулярной реакции между карбонильной группой с одним из спиртовых гидроксидов.

Реакция присоединения спирта к альдегиду внутри одной молекулы сопровождается ее циклизацией, т. е. образованием циклического полуацетала. Известно, что наиболее устойчивыми являются пяти- и шестичленные циклы. Поэтому, как правило, происходит взаимодействие карбонильной группы с гидроксилом при 4-м или 5-м углеродном атоме (нумерация начинается с карбонильного углерода или ближайшего к нему конца цепи). Таким образом, в результате взаимодействия карбонильной группы с одной из гидроксильных моносахариды могут существовать в двух формах: линейной (оксо-форме) и циклической (полуацетальной).

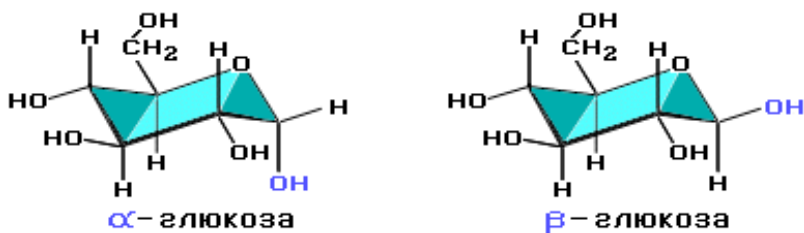
КОЛЬЧАТО-ЦЕПНАЯ ТАУТОМЕРИЯ ГЛЮКОЗЫ



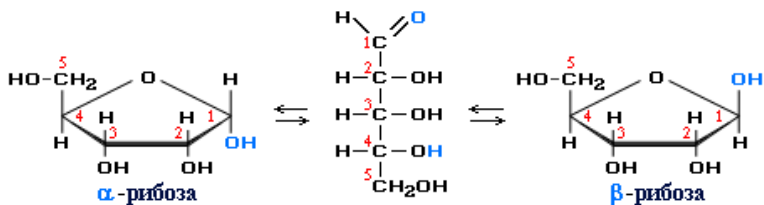
В растворах моносахаридов эти формы находятся в равновесии друг с другом. Например, в водном растворе глюкозы существуют следующие структуры:



Циклические α - и β -формы глюкозы представляют собой пространственные изомеры, отличающиеся положением полуацетального гидроксильного атома относительно плоскости кольца. В α -глюкозе этот гидроксил находится в цис-положении к гидроксильной группе при C_2 , в β -глюкозе – в транс-положении. С учетом пространственного строения шестичленного цикла формулы этих изомеров имеют вид:



Аналогичные процессы происходят и в растворе рибозы:



В кристаллическом состоянии моносахариды имеют циклическое строение.

3.Химические свойства глюкозы

Наибольшее значение в жизненно важных структурах и процессах играют альдопентозы и особенно альдогексозы, например, глюкоза. Она входит в состав свекловичного (тростникового) сахара, крахмала,

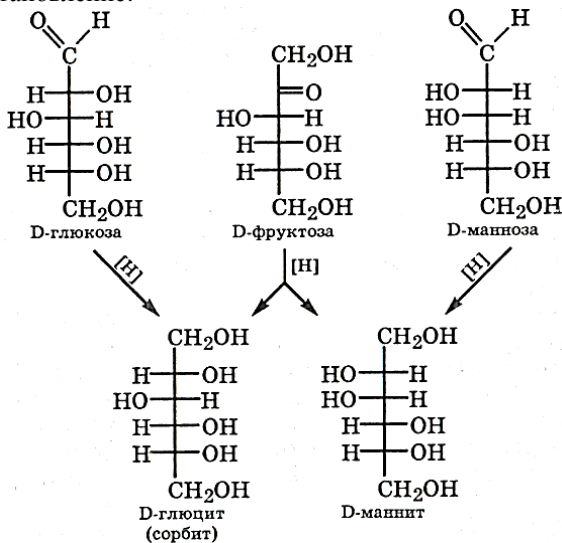
гликогена и целлюлозы. Основные химические реакции, доказывающие строение глюкозы, приведены на схеме.

Циклическая форма строения легко объясняет ряд особенностей моносахаридов, а именно: неспособность образовывать дисульфитные соединения с дисульфитом натрия и давать характерную окраску с фуксинсернистой кислотой, образование метилгликозидов и явление мутаротации.

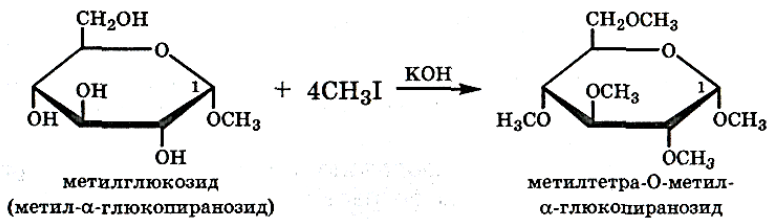
Химические свойства моносахаридов обуславливаются наличием карбонильной группы (окисление, восстановление, присоединение и замещение), спиртовых групп (образование сахаратов, простых и сложных эфиров, дегидратация) и гликозидного гидроксила в полуацетальной форме (образование сложных сахаров и гликозидов).

Реакция восстановления глюкозы с HI указывает на наличие 6С-атомов, реакции окисления $[Ag(NH_3)_2]OH$ и присоединения HCN на присутствие альдегидной группы, реакции с диметилсульфатом $(CH_3)_2SO_4$ и уксусным ангидридом на наличие 5ОН-групп. Из этих реакций следует, что глюкоза – пятиатомный альдегидоспирт с нормальным строением углеродной цепи.

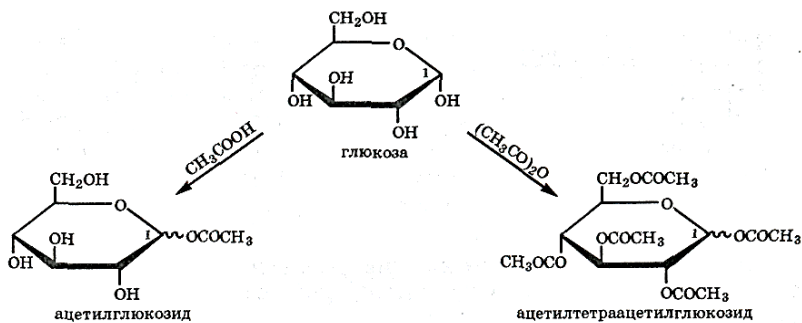
1. Восстановление:



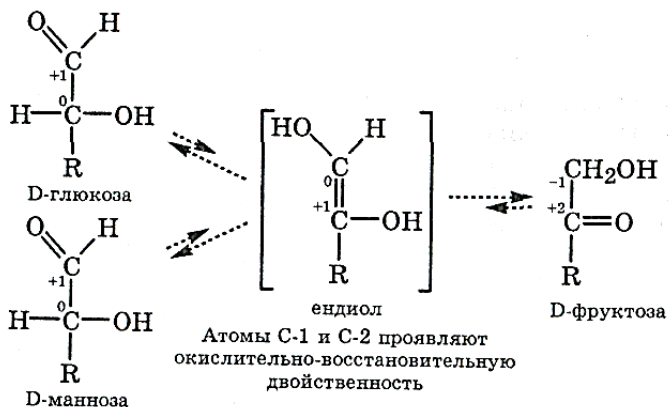
2. Алкилирование (метилование):

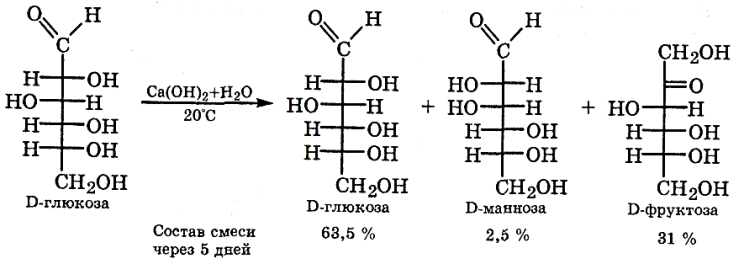


3. Ацилирование:



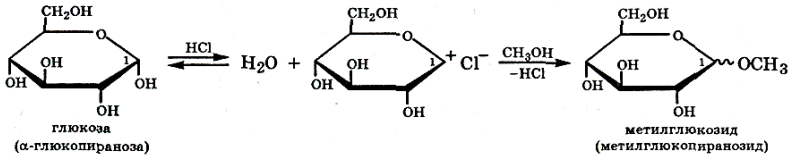
4. Эпимеризация в щелочной среде:



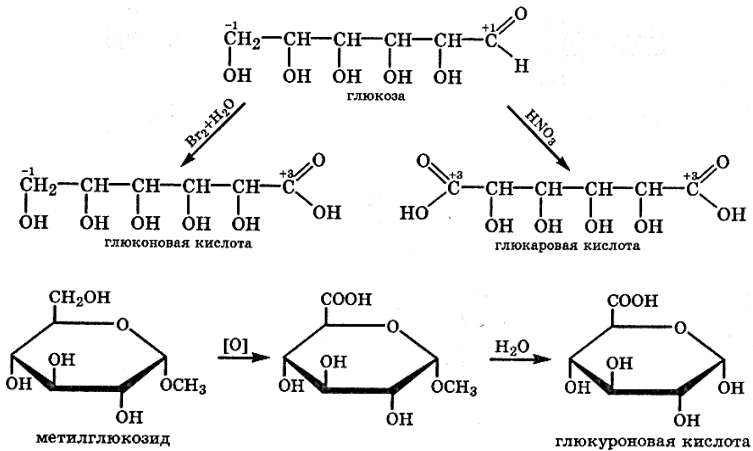


При действии щелочи альдозы могут превращаться в кетозы. Так, глюкоза с известковой водой через 5 суток дает смесь глюкозы (63%), фруктозы (31%) и маннозы (6%):

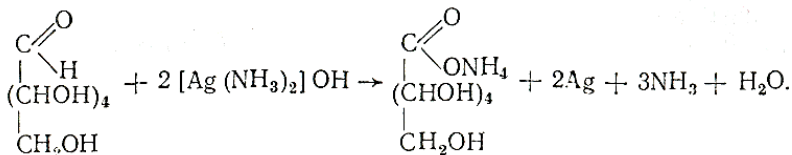
5. Образование гликозидов:



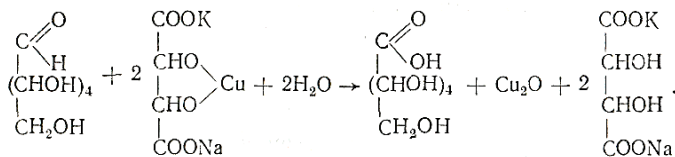
6. Окисление глюкозы:



Образование серебряного зеркала:

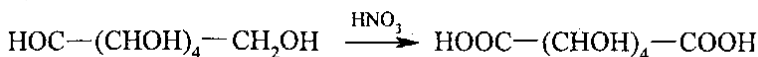


Реакция глюкозы с фелинговой жидкостью протекает весьма сложно, но сводится к окислению глюкозы и образованию оксида меди(I). Реактив Фелинга, так же как и аммиачный раствор оксида серебра, служит для обнаружения карбонильной группы в сахарах:

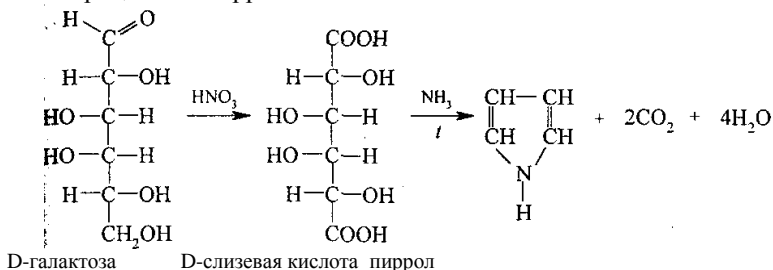


Качественную реакцию с фелинговой жидкостью можно применять и при количественных определениях содержания углеводов.

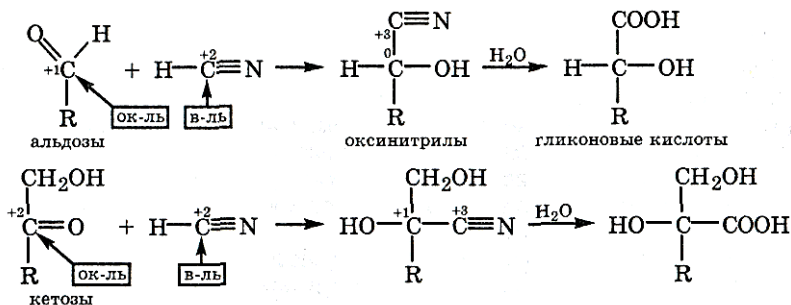
Окисление хлорной или бромной водой воздействует преимущественно на альдегидную группу, которая окисляется до COOH. Окисление HNO₃ (конц.) воздействует еще и на первичную спиртовую группу CH₂OH и образуется сахарная кислота:



D-Галактоза при окислении азотной кислотой образует слизевую кислоту, широко используемую в синтезе пятичленного ароматического гетероцикла – пиррола:

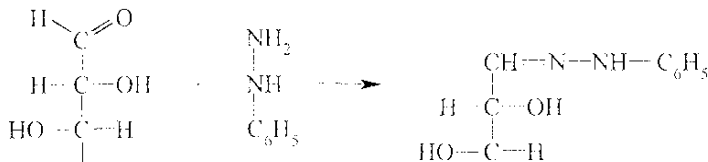


7. Взаимодействие с HCN:



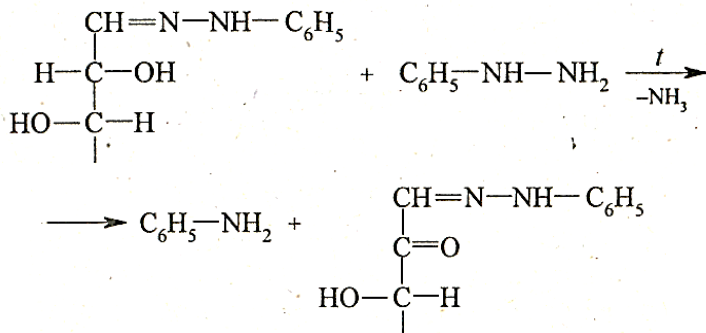
8. Взаимодействие с фенилгидразином.

Альдегидспирты (альдозы) при нагревании с фенилгидразином образуют фенилгидразоны. Реакция идет со сдвигом равновесия изомерных форм глюкозы в сторону открытой альдегидной формы, которая и реагирует:

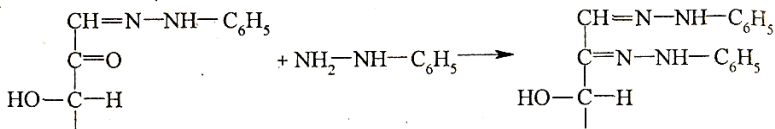


фенилгидразон D-глюкозы

При избытке фенилгидразина происходит дегидрирование соседней группировки:



Затем кетогруппа реагирует со вторым фенилгидразином и образуются желтые кристаллические вещества – озоны:

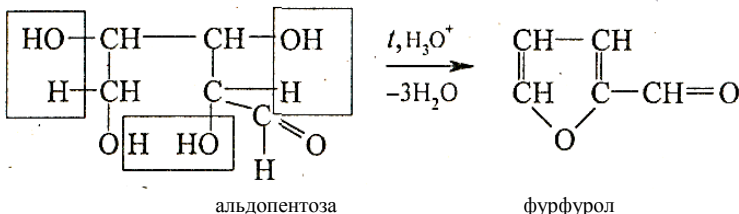


озазон глюкозы

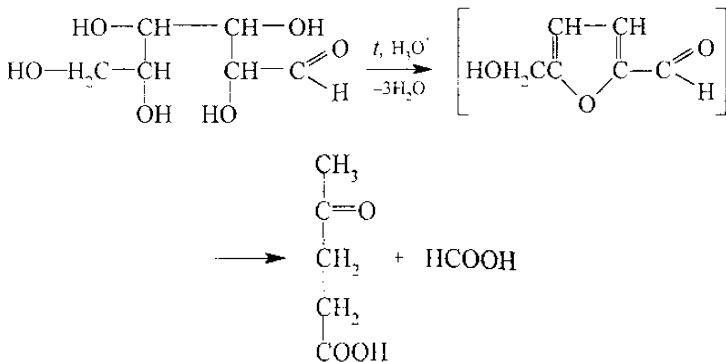
Озазоны имеют четкие температуры плавления и это позволяет использовать их для идентификации сахаров.

9. Нагревание.

Пентозы при нагревании с минеральными кислотами отщепляют воду и образуют фурфурол:



Альдогексозы при этом образуют левулиновую и муравьиную кислоты:



4-оксиметилфурфурол (левулиновая кислота)

Фурфурол с флороглюцином и соляной кислотой дает вишнево-красное окрашивание. Эта реакция является качественной на альдопентозы и на образуемые ими полисахариды – пентозаны $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_x$. Пентозаны на 25 % составляют основу листовенных деревьев, входят в состав сена (15 %), растительных камедей (вишневый клей, гуммиарабик) и др.

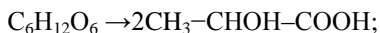
10. Реакции брожения.

Глюкоза как восстановитель переводит уксусный альдегид в этанол:



Если к бродильной жидкости добавить NaHSO_3 , то уксусный альдегид выпадает в виде гидросульфитного соединения, на который ферменты дрожжей не действуют и этанол не образуется. Сбраживанию подвергаются D-глюкоза, D-манноза, D-фруктоза и D-галактоза. На другие гексозы, в том числе L-изомеры перечисленных D-гексоз, а также на пентозы дрожжи не действуют. Другие виды ферментативного брожения имеют свои специфические схемы:

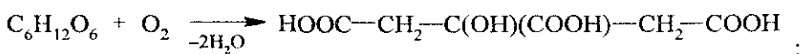
молочно-кислое брожение



масляно-кислое брожение



лимонно-кислое брожение



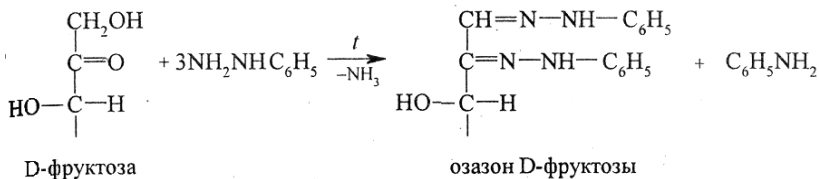
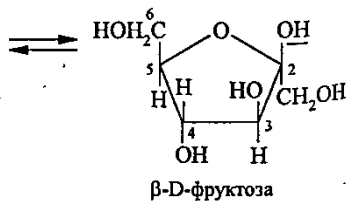
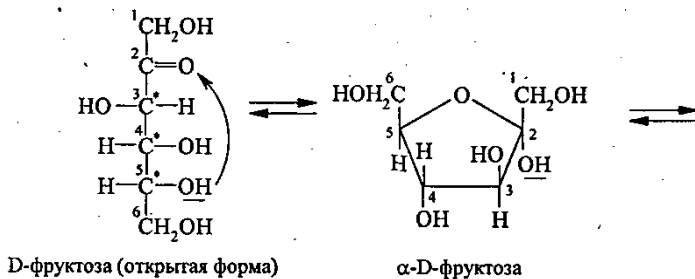
ацетонбутанольное брожение



Общим для всех этих видов брожения является то, что все они протекают как ферментативные процессы с участием биокатализаторов: оксигеназ (окислительных ферментов), гидрогеназ (восстановительных ферментов), декарбоксилаз (ферментов декарбоксилирования) и т. д. Специфичность протекания реакций разложения одних и тех же гексоз до тех или иных продуктов определяется природой ферментов, которые имеют различную пространственную структуру белка, разные реакционные центры (металлические или неметаллические, комплексные или простые и т. д.), пространственное экранирование реакционных центров и каналы в структуре белка для движения реагентов.

4. Фруктоза как представитель кетоз

Строение и свойства, отличие от глюкозы. Структурная изомерия (положения карбонильной группы).



5. Олигосахариды (дисахариды).

Восстанавливающие дисахариды: мальтоза, лактоза, целлобиоза.

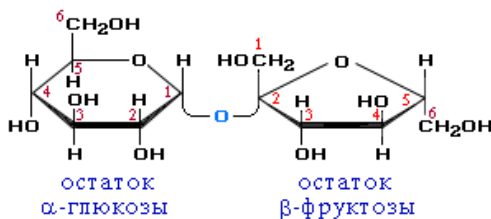
Их образование, строение.

Невосстанавливающие дисахариды (сахароза).

Образование и строение. Гидролиз

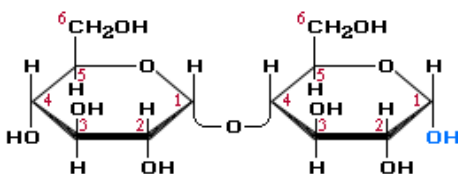
Дисахариды – это углеводы, молекулы которых состоят из двух остатков моносахаридов, соединенных друг с другом за счет взаимодействия гидроксильных групп (двух полуацетальных или одной полуацетальной и одной спиртовой). Примером наиболее распространенных в природе дисахаридов является сахароза (свекловичный или тростниковый сахар).

Молекула сахарозы состоит из остатков глюкозы и фруктозы, соединенных друг с другом за счет взаимодействия полуацетальных гидроксидов.

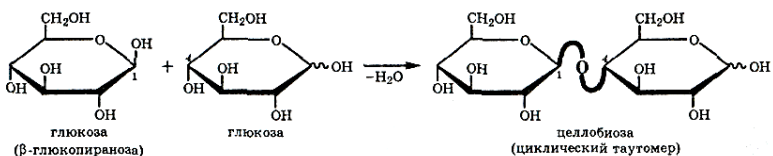
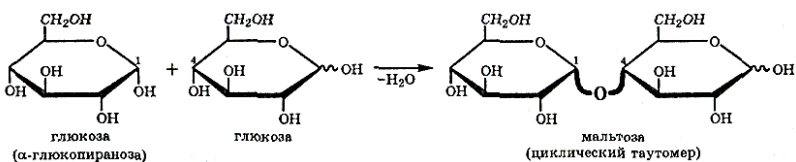


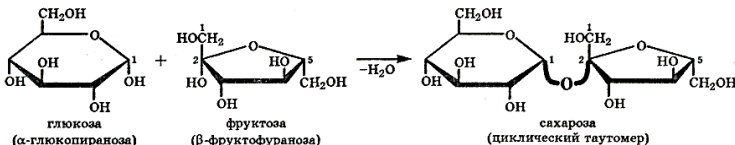
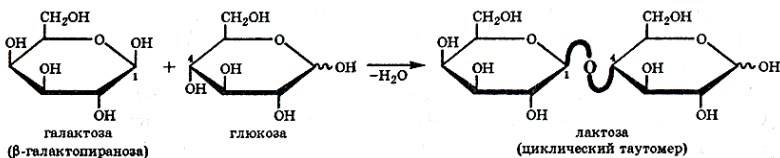
Сахароза, находясь в растворе, не вступает в реакцию «серебряного зеркала», так как не способна образовывать открытую форму. Подобные дисахариды называют невосстанавливающими, т. е. не способными окисляться.

Существуют дисахариды, в молекулах которых имеется свободный полуацетальный гидроксил, в водных растворах таких сахаров существуют равновесие между открытой и циклической формами молекул. Такие дисахариды легко окисляются, т. е. являются восстанавливающими, например, мальтоза.

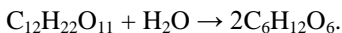


Синтез дисахаридов

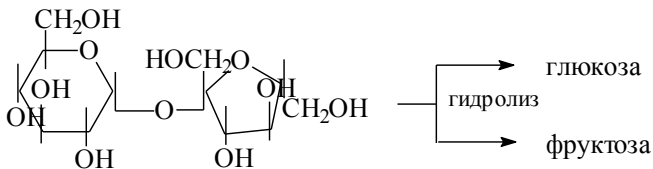




Для дисахаридов характерна реакция гидролиза, в результате которой образуются две молекулы моносахаридов:



Сахарозу называют также *тростниковым* ли *свекловичным сахаром*. Сахароза отличается от других дисахаридов тем, что содержит фруктофуранозное кольцо и гликозидная связь соединяет аномерные центры обоих сахаров в молекуле сахарозы.



сахароза

Поскольку в образовании ацеталя участвуют оба аномерных атома углерода, сахароза не относится к восстанавливающим сахарам. Она не реагирует ни с реактивом Толленса, ни с раствором Бенедикта.

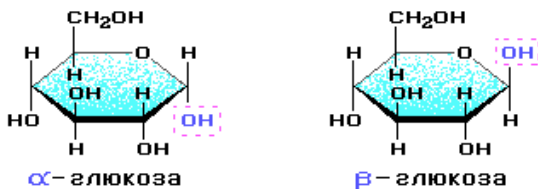
По типу дисахаридов построены молекулы других олигосахаридов и полисахаридов.

6. Полисахариды

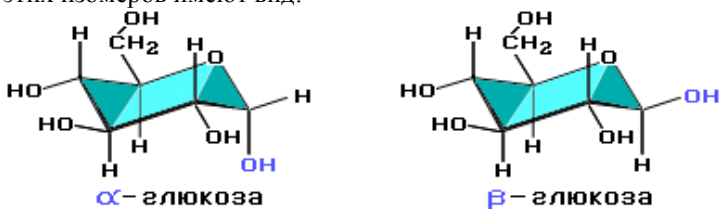
Полисахариды – это природные высокомолекулярные углеводы, макромолекулы которых состоят из остатков моносахаридов. Основные представители – крахмал и целлюлоза – построены из остатков одного моносахарида – глюкозы. Крахмал и целлюлоза имеют одинаковую молекулярную формулу: $(C_6H_{10}O_5)_n$, но совершенно различные

свойства. Это объясняется особенностями их пространственного строения.

Крахмал состоит из остатков α -глюкозы, а целлюлоза – из β -глюкозы, которые являются пространственными изомерами и отличаются лишь положением одной гидроксильной группы (выделена цветом):

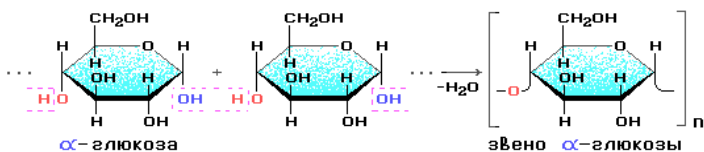


С учетом пространственного строения шестичленного цикла формулы этих изомеров имеют вид:



Крахмал

Крахмалом называется смесь двух полисахаридов, построенных из остатков циклической α -глюкозы.

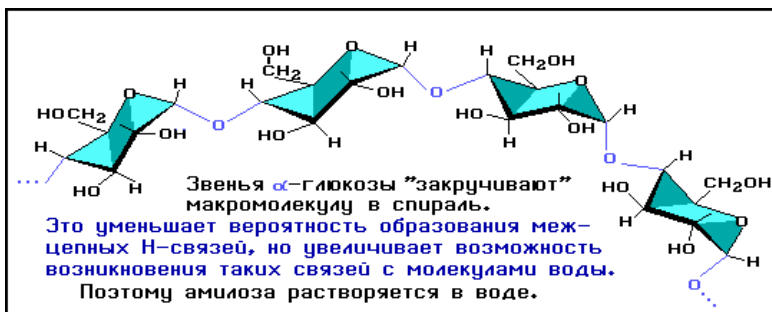


В его состав входят:

амилоза (внутренняя часть крахмального зерна) – 10–20 %;

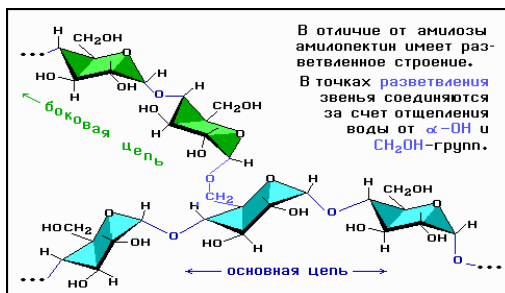
амилопектин (оболочка крахмального зерна) – 80–90 %.

Цепь амилозы включает 200–1000 остатков α -глюкозы (средняя молекулярная масса 160 000) и имеет неразветвленное строение.



Макромолекула амилозы представляет собой спираль, каждый виток которой состоит из шести звеньев α -глюкозы. При взаимодействии амилозы с иодом в водном растворе молекулы иода входят во внутренний канал спирали, образуя так называемое соединение включения. Это соединение имеет характерный синий цвет. Данная реакция используется в аналитических целях для обнаружения как крахмала, так и иода (иодкрахмальная проба).

Амилопектин состоит из разветвленных макромолекул, молекулярная масса которых достигает 1–6 млн.

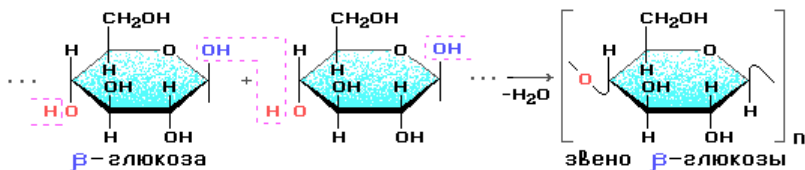


Подобно амилопектину построен гликоген (животный крахмал). Полисахарид *гликоген* снабжает организм животных глюкозой при повышенных физических нагрузках, а также в промежутках между приемами пищи. Он запасается преимущественно в печени и скелетной мускулатуре. Гликоген очень напоминает амилопектин, но в гликогене степень разветвления значительно выше. Гликоген можно рассматривать как структурный и функциональный аналог растительного крахмала у животных.

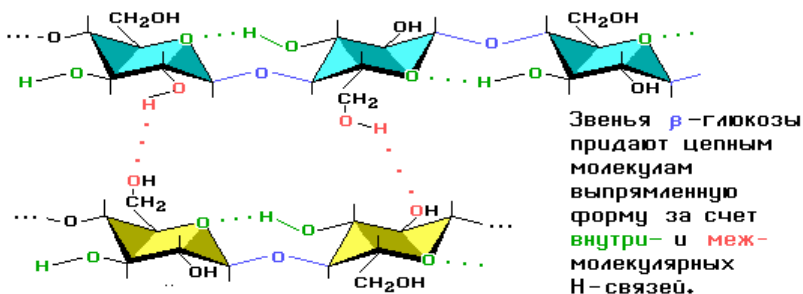
Целлюлоза (клетчатка) – наиболее распространенный растительный полисахарид. Этот биополимер обладает большой механической проч-

ностью и выполняет роль опорного материала растений, образуя стенку растительных клеток. Используется в производстве волокон и бумаги.

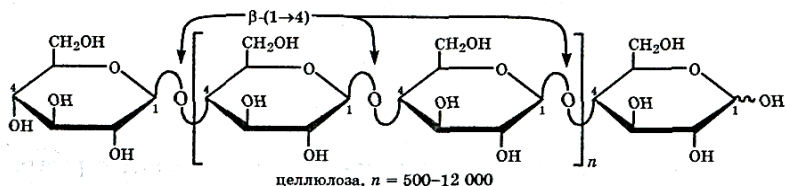
В большом количестве целлюлоза содержится в древесине и хлопке. Цепи целлюлозы построены из остатков β -глюкозы и имеют линейное строение.



Молекулярная масса целлюлозы – от 400 тыс. до 2 млн. Целлюлоза относится к наиболее жесткоцепным полимерам.

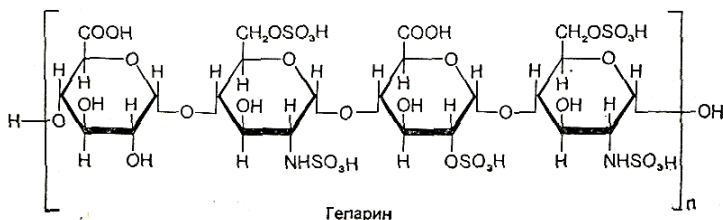


Поэтому целлюлоза имеет волокнистую структуру и нерастворима.



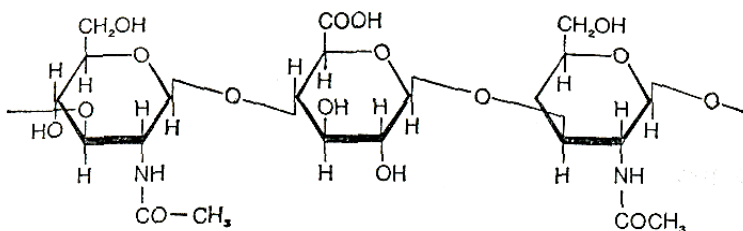
Мукополисахариды относятся к высокомолекулярным гетерополисахаридам, образующим комплексные соединения с белками. Они являются основными компонентами слизей (слюны, кишечного сока, суставов). Основными представителями этой группы углеводов являются гепарин, гиалуроновая и хондроитинсерная кислоты.

Гепарин является представителем гетерополисахаридов. Это полимер с молекулярной массой 20 000, состоящий из остатков глюкуроновой кислоты, α -D-глюкозамина и серной кислоты:



Гепарин препятствует свертыванию крови и поэтому широко используется в качестве антикоагулянта при переливании крови, а также для профилактики и лечения тромбозов.

Гиалуроновая кислота – гетерополисахарид, молекула которого образована остатками N-ацетил- β -D-глюкозамина и β -D-глюкуроновой и уксусной кислот. Глюкозамин соединен с кислотой (3-(1,4)-связью). Структура гиалуроновой кислоты имеет вид

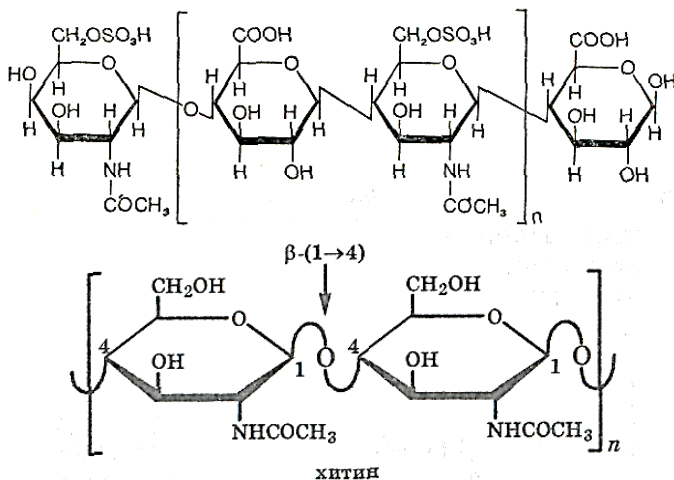


Молекулярная масса гиалуроновой кислоты – от 270 до 500 тыс. Благодаря ионизации карбоксильных групп гиалуроновая кислота взаимодействует с молекулами воды, различными ионами, образует высокомолекулярные комплексы с белками, растворы ее обладают большой вязкостью. Гиалуроновая кислота обнаружена в синовиальной жидкости, сухожилиях, в стекловидном теле глаза, пупочном канатике, злокачественных опухолях. В организме человека и животных гиалуроновая кислота играет большую роль в процессах проницаемости клеточных мембран, оплодотворения и в формировании защитных свойств организма от инфекции.

Хондроитинсерная кислота – высокомолекулярный гетерополисахарид (молекулярная масса 40 000–50 000). При его гидролизе образуется N-ацетилгалактозамин, глюкуроновая, уксусная и серная кислоты. В процессе синтеза хондроитинсерной кислоты N-ацетилгалактозамин

может соединяться с глюкуроновой кислотой β -1,3 или β -1,4-гликозидными связями.

В зависимости от структуры и составных компонентов хондроитин-сульфаты могут находиться в трех формах – А, В и С. Структурное отличие хондроитинсульфатов А и С определяется положением сульфатных остатков. В хондроитинсульфате А-сульфатная группа соединена сложноэфирной связью с С-4 N-ацетилгалактозамина, а в хондроитинсульфате С она соединена с С-6. В молекуле хондроитинсульфата β -глюкуроновая кислота замещена ее изомером – идуроновой кислотой.



ЛИТЕРАТУРА

1. Биохимия. Краткий курс с упражнениями и задачами / под ред. чл.-кор. РАН, проф. Е. С. Северина, проф. А. Я. Николаева. – М.: ГЭОТАР-МЕД, 2001. – 448 с.
2. Грандберг, И. И. Органическая химия: учебник для студ. вузов, обуч. по агроном. спец. / И. И. Грандберг. – 6-е изд., стереотип. – М.: Дрофа, 2004. – 672 с.
3. Ким, А. М. Органическая химия: учеб. пособие / А. М. Ким. – 3-е изд., испр. и доп. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2002. – 971 с.
4. Тюкавкина, Н. А. Биоорганическая химия: учебник / Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков. – М.: Дрофа, 2005. – 542 с.
5. Цыганов, А. Р. Биохимия. Практикум: учеб. пособие / А. Р. Цыганов, И. В. Сучкова, И. В. Ковалева. – Минск: ИВЦ Минфина, 2007. – 150 с.
6. Белясова, Н. А. Биохимия и молекулярная биология: учеб. пособие / Н. А. Белясова. – Минск: Книжный дом, 2004. – 416 с.
7. Николаев, А. Я. Биологическая химия: учебник / А. Я. Николаев. – М.: Мед.информ. агентство, 2004. – 566 с.
8. Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого: учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб.: Химиздат, 2001. – 784 с.

Составители

Поддубная Ольга Владимировна
Ковалева Ирина Владимировна
Мохова Елена Владимировна