

Лекція 6

ВУГЛЕВОДИ

План

1. Визначення і класифікація вуглеводів.
2. Формули моносахаридів та ізомерія.
3. Властивості моносахаридів.
4. Характеристика дисахаридів.
5. Характеристика полісахаридів.

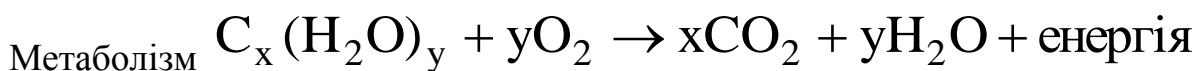
1. Визначення і класифікація вуглеводів

Вуглеводи – це найпоширеніший у природі клас органічних сполук. Термін «*вуглеводи*» (перекладається як гідрати Карбону, тобто сполуки Карбону з водою) був запропонований у 1844 р. К. Шмідтом на підставі аналізу їхнього складу. Співвідношення атомів Гідрогену та Оксигену у молекулах вуглеводів, як у молекулі води становить 2:1. Отже, в якості загальної формули для них було запропоновано $C_n(H_2O)_m$, де n та $m \geq 3$. Проте, подібна формула, по-перше, не вказує на особливості будови вуглеводів, по-друге, не для всіх вуглеводів можна застосувати цю формулу. Історично склалося, що термін «вуглеводи» зберігся і використовується у наш час для назви класу.

Вуглеводи – це альдегіди або кетони багатоатомних спиртів або продукти їхньої конденсації.

Вуглеводи містяться у клітинах рослинних та тваринних організмів й за масою складають основну частину органічної речовини на Землі. Ці сполуки утворюються рослинами в результаті фотосинтезу з вуглекислого газу та води за участю хлорофілу. Тваринні організми не здатні синтезувати вуглеводи й отримують їх з рослинною їжею. Фотосинтез можна розглядати як процес **відновлення** CO_2 з використанням сонячної енергії. Ця енергія вивільняється у тваринних організмах внаслідок метаболізму вуглеводів, який полягає, з хімічної точки зору, у їх **окисненні**.

Фотосинтез

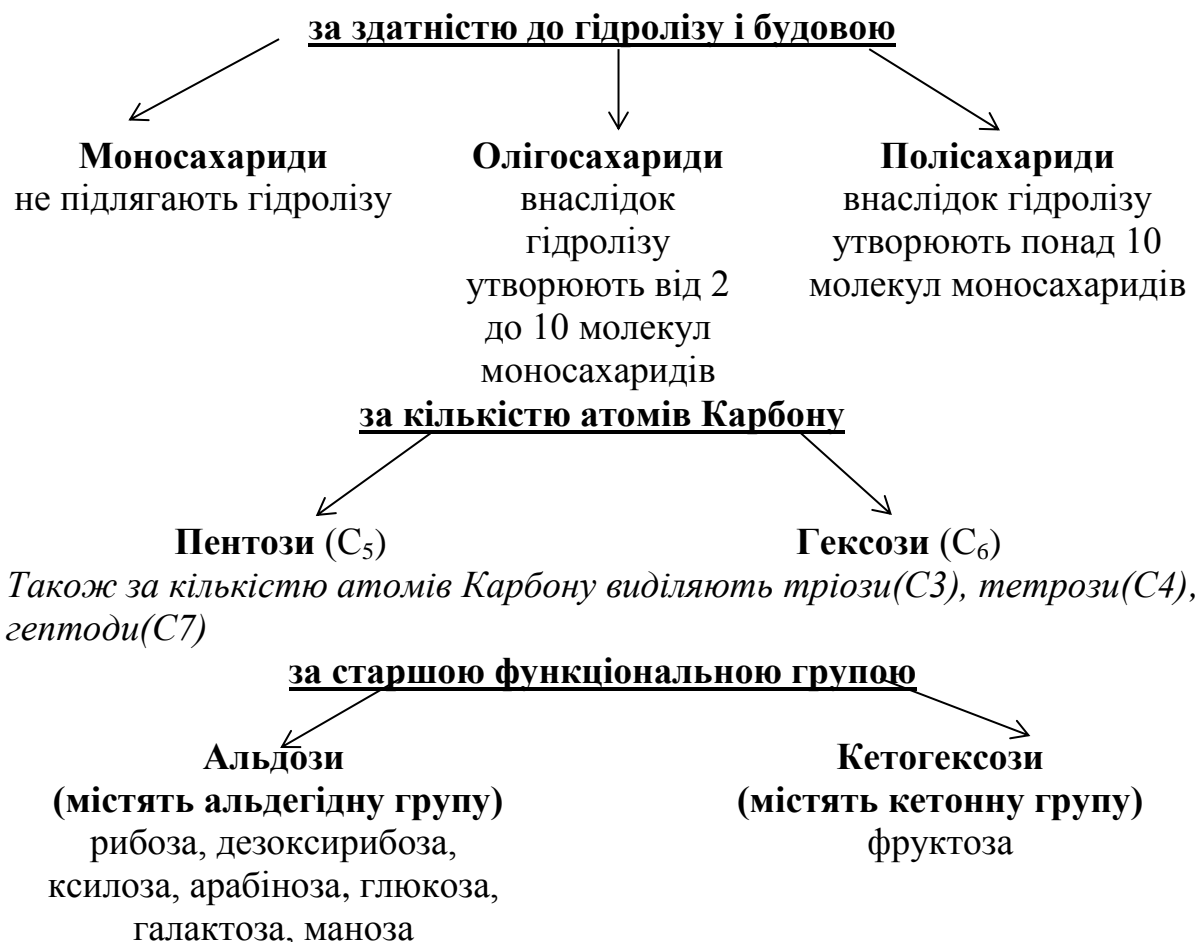


БІОЛОГІЧНА РОЛЬ

Полісахариди, перш за все крохмаль, та деякі дисахариди, є важливими (хоча й не життєво необхідними) **компонентами харчування**. Вони розщеплюються до моносахаридів, які потім всмоктуються. Транспортною формою **вуглеводів** у крові хребетних є глюкоза. **Глюкоза** поступає у клітини, де використовується в якості клітинного "палива" (гліколіз) або перетворюється на інші метаболіти. **Глікоген** відкладається у деяких органах (печінка, м'язи) в якості **резервного полісахариду**. Полісахариди є **будівельним матеріалом** для багатьох організмів. Так, у клітинних стінках бактерій в якості стабілізуючого структурного компонента є *муреїн*. У рослинах цю функцію виконує *целюлоза* та інші полісахариди. Олігомерні й полімерні вуглеводи

часто зустрічаються в ковалентно зв'язаному виді з ліпідами (*гліколіпіди*) або білками (*глікопротеїни*), що містяться у клітинних мембранах. Розчинні **глікопротеїни** є у плазмі крові, а також входять до складу **протеогліканів**, які є важливими структурними компонентами міжклітинного матріксу.

Вуглеводи класифікують за декількома ознаками.



Для вуглеводів, як правило, використовують тривіальні назви. Вони мають закінчення «оза»: глюкоза, рибоза, фруктоза. Номенклатура IUPAC щодо назв вуглеводів практично не застосовується.

2. Формули моносахаридів та ізомерія

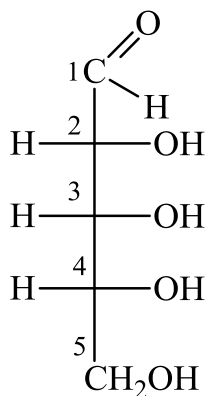
Моносахариди

При складанні структурних формул вуглеводів застосовуються проекційні формули Фішера та формули Хеурса.

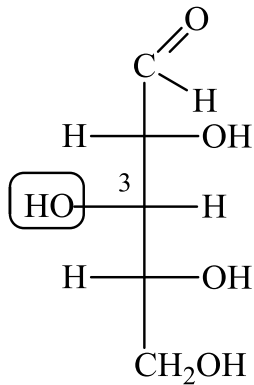
Правила складання проекційних формул Фішера (Коллі-Толленса):

- карбоновий ланцюг записують вертикально;
-
- старшу функціональну групу записують першою угорі (альдози) або найближче до гори (кетони).

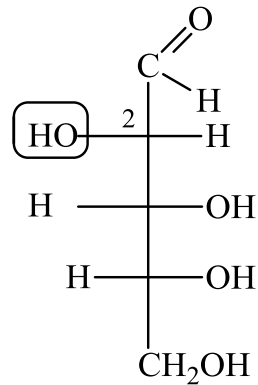
Пентози $C_5H_{10}O_5$



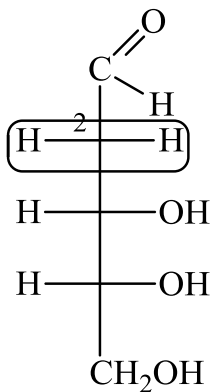
Рибоза



Ксилоза



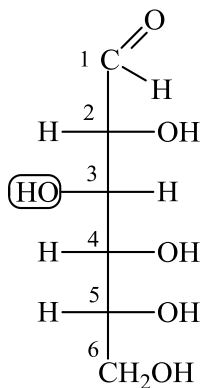
Арабіноза



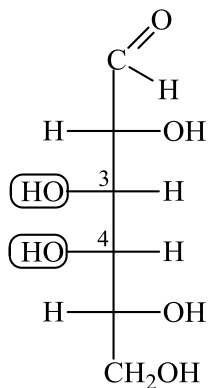
Дезоксирибоза

(у C_2 не має $-OH$ групи, молекулярна формула $C_5H_{10}O_4$)

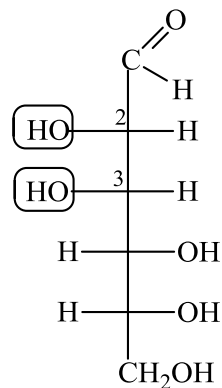
Гексози $C_6H_{12}O_6$



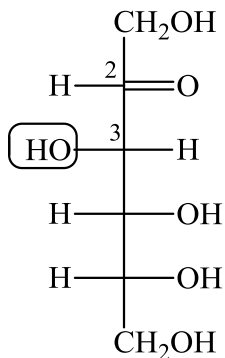
Глюкоза



Галактоза



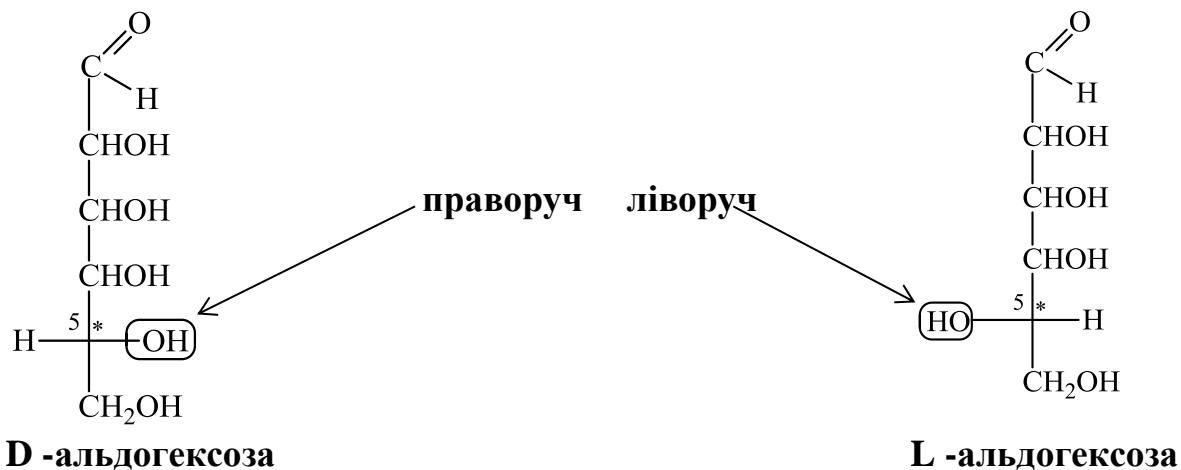
Маноза



Фруктоза-кетоза

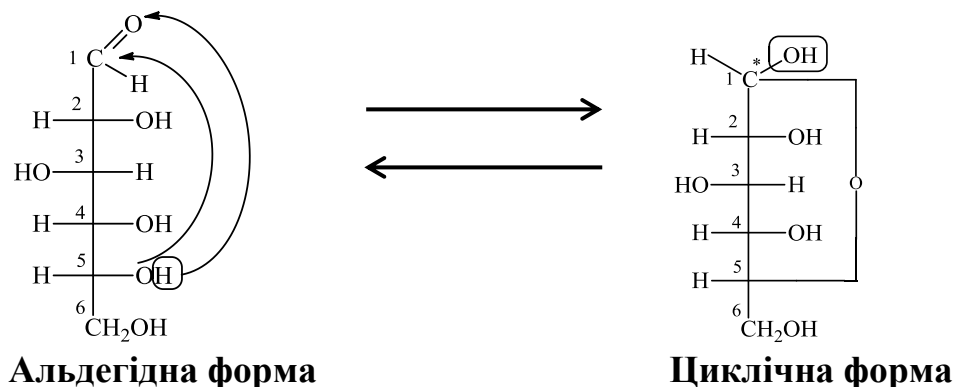
Молекули моносахаридів містять декілька асиметричних (хіральних) атомів Карбону і тому вони існують у вигляді різних просторових ізомерів. Наприклад, альдопентоза має 3 хіральні атоми С, тому одній і тій самій структурній формулі відповідає 8 стереізомерів (2^3).

Належність моносахаридів до D або L-стереохімічних рядів визначається за «гліцериним ключем» (М. А. Розанов), з яким порівнюється конфігурація найбільш віддаленого від старшої функціональної групи (альдегідної – для альдоз, кетонної – для кетоз) хіального центру: у пентоз – С-4, у гексоз – С-5. Розглянемо приклад встановлення належності моносахариди до певного стереохімічного ряду:



Переважає більшість природних моносахаридів належить до D - ряду.

Молекули моносахаридів: глюкози, фруктози, рибози тощо можуть мати відкриту, тобто ланцюгову (альдегідну або кетонну) (прикладі таких форм було розглянуто вище у вигляді проєкційних форм Фішера) і циклічну форму. У водному розчині форми переходять одна в одну. При цьому в молекулі глюкози відбувається таке перегрупування атомів:



Перетворення альдегідної форми відбувається під час вигину карбонового ланцюга і наближення гідроксильної групи п'ятого атому Карбону до атому Оксигену альдегідної групи. Атом Оксигену, маючи невеликий негативний заряд, здатний приєднувати позитивно заряджений атом Гідрогену гідроксильної групи п'ятого атома Карбону. Внаслідок цього утворюється оксигеновий «місток» між 5 та 1 атомами Карбону і виникає шестичленний цикл. Замість альдегідної групи при 1 атомі Карбону з'являється нова гідроксильна група (такої групи немає у відкритій формі глюкози) –

напівацетальний гідроксил(глікозидний гідроксил), а 1 атом Карбону (аномерний атом Карбону) у циклічній формі є хіральним. Для зображення циклічних форм моносахаридів найчастіше використовують формули Хеурса. Розглянемо ці формули у порівнянні з формулами Фішера.

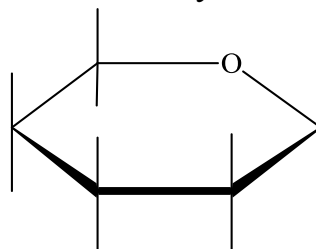
Формули Фішера

зображуються у вигляді вертикальних структур

Формули Хеурса

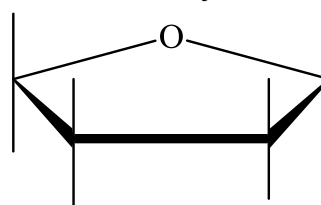
зображуються у вигляді плоских циклічних структур -

Піранозного (шестичленного з гетероатомом O) циклу



або

Фуранозного(п'ятичленного з гетероатомом O) циклу



замісники, які розташовані праворуч
замісники, які розташовані ліворуч

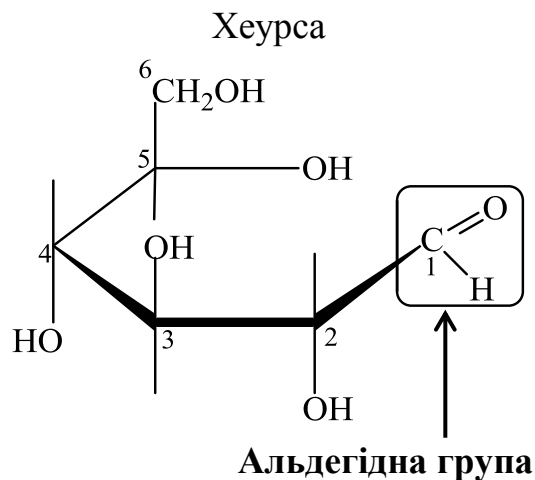
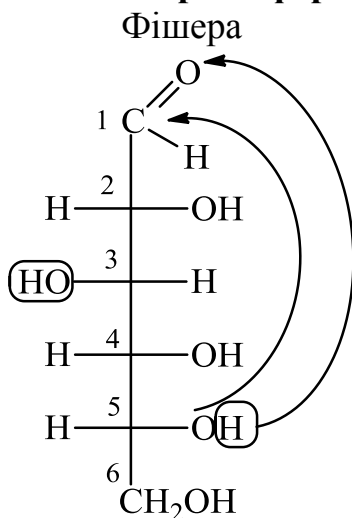
→ розміщені під площиною циклу

→ розміщені над площиною циклу

Наведемо приклади ізомерів глюкози (формули Фішера та Хеурса), які вона здатна утворювати в розчині:

Ізомери глюкози відкрита форма глюкози

Назва
D-глюкоза

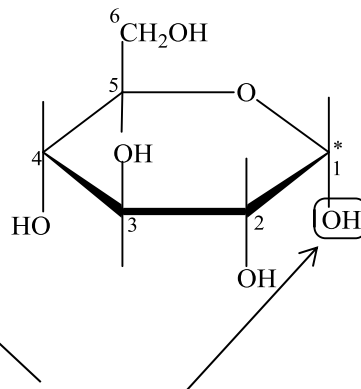
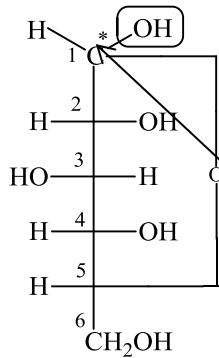


Циклічні форми глюкози

напівацетальний

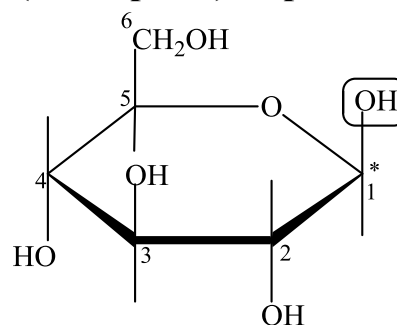
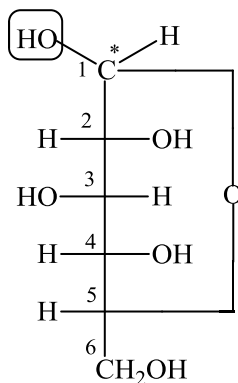
(глікозидний) гідроксил

α -D-
глюкопіраноза

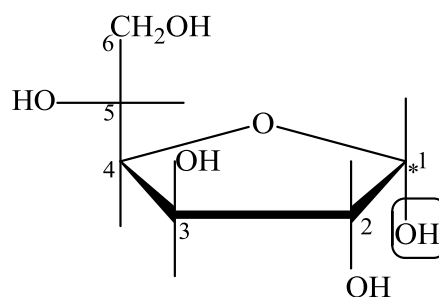
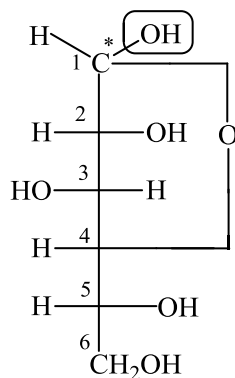


Напівацетальний
(аномерний) гідроксил

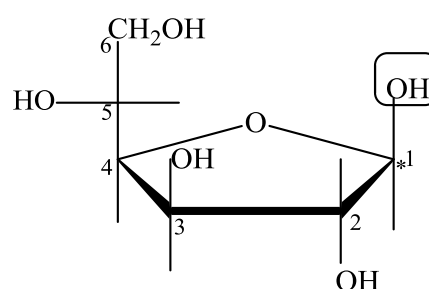
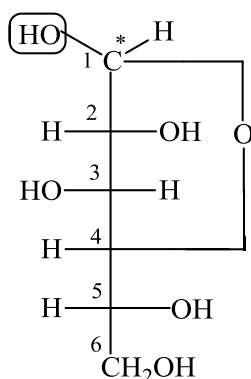
β -D-
глюкопіраноза



α -D-
глюкофураноза



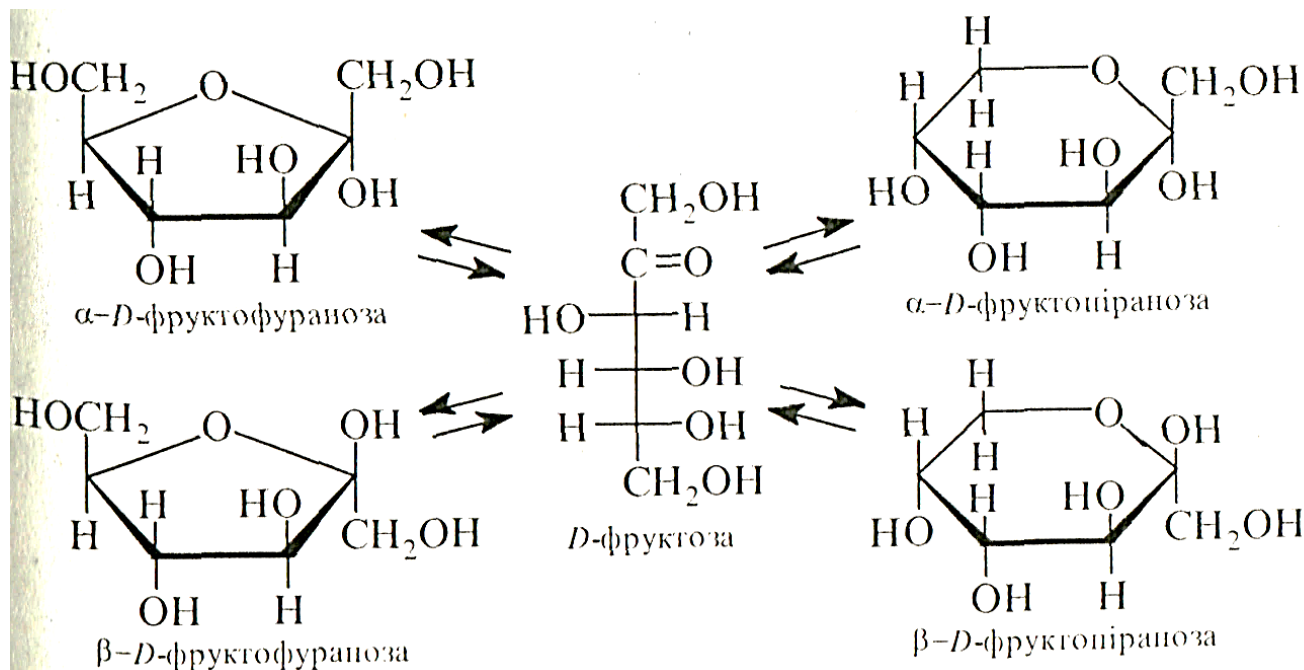
β -D-
глюкофураноза



Таутомерія. Моносахариди є таутомерними речовинами. У кристалічному стані вони мають циклічну будову. Так, D-глюкоза, одержана кристалізацією з етилового спирту або води, знаходиться у формі α -D-глюкопіранози. У водному розчині циклічна форма під впливом розчинника перетворюється через **відкриту оксоформу** в інші

циклічні форми – піранозні та фуранозні з α - і β -конфігурацією аномерного центру. Таким чином, у водному розчині моносахариди, зокрема глюкоза, існують у вигляді 5 таутомерних форм – відкритої оксоформи, α - і β -піранозних, α - і β -фуранозних. Такий вид таутомерії називається **цикло-оксо-таутомерією або кільчасто-ланцюговою таутомерією**.

Аналогічні таутомерні перетворення відбуваються у водних розчинах кетоз, зокрема у водному розчині фруктози:



Мутаротація глюкози – зміна кута обертання свіжовиготовленого її розчину при зберіганні від $+112^{\circ}$ (α -форма) або $+19^{\circ}$ (β -форма) до $+52,5^{\circ}$, тобто до встановлення динамічної рівноваги між цими формами.

Епімери – моносахариди, які розрізняються конфігурацією тільки одного хірального центру, наприклад, *D*-глюкоза і *D*-галактоза розрізняються положенням тільки у С-4, а *D*-глюкоза і *D*-маноза розрізняються положенням тільки у С-2.

Аномери – моносахариди, які розрізняються конфігурацією тільки одного хірального центру, а саме аномерного атому Карбону (α - та β -форми).

3. Властивості моносахаридів

Фізичні властивості: Моносахариди – гігроскопічні, добре розчинні у воді, слабо розчинні у спиртах кристалічні речовини; їх водні розчини, як правило, мають солодкий смак і нейтральну реакцію. Фруктоза значно солодша за глюкозу і сахарозу.

Хімічні властивості моносахаридів на прикладі глюкози

Хімічні моносахаридів, зокрема глюкози, зумовлені:

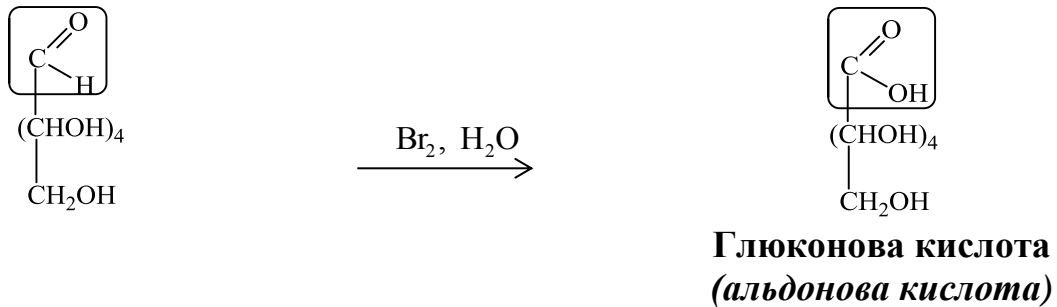
- 1 наявністю карбонільної групи (властивості альдегідів або кетонів) у відкритій формі;
- 2 наявністю декількох спиртових гідроксилів (властивості багатоатомних спиртів);

3 наявністю напівцетального (глікозидного гідроксилу) в циклічній формі, тощо.

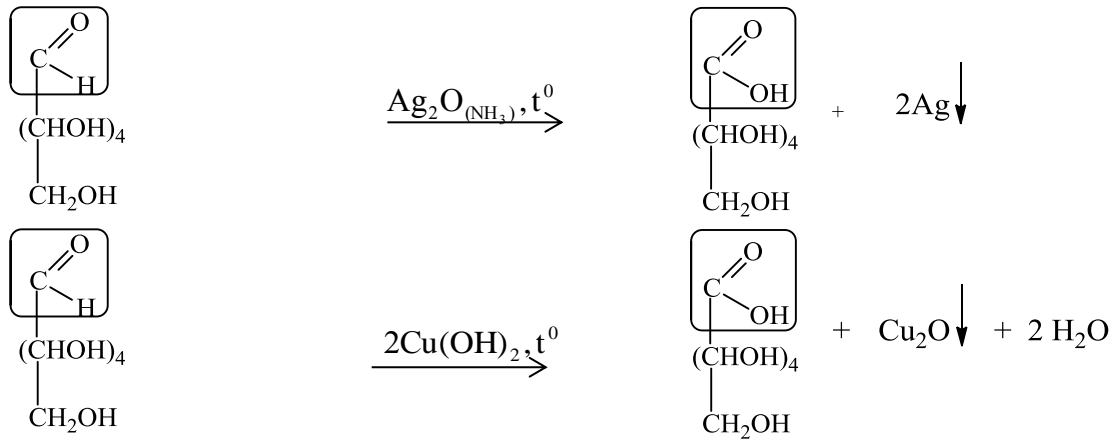
1. Реакції, зумовлені наявністю у глюкози альдегідної групи.

а) окиснення

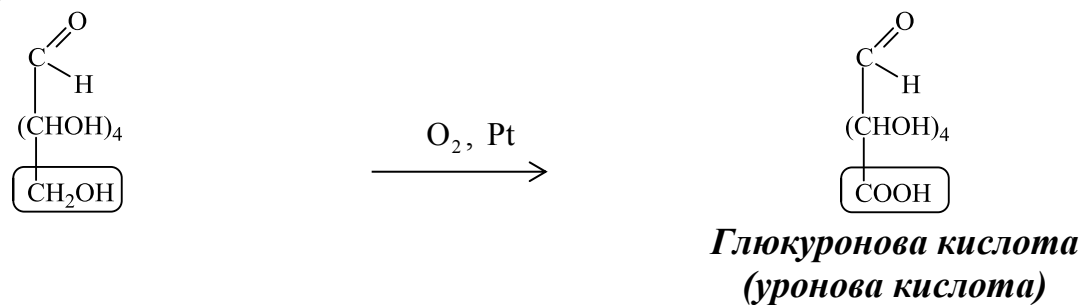
При складанні рівнянь хімічних реакцій за участю альдегідної групи доцільно використовувати «згорнуту» відкриту формулу глюкози



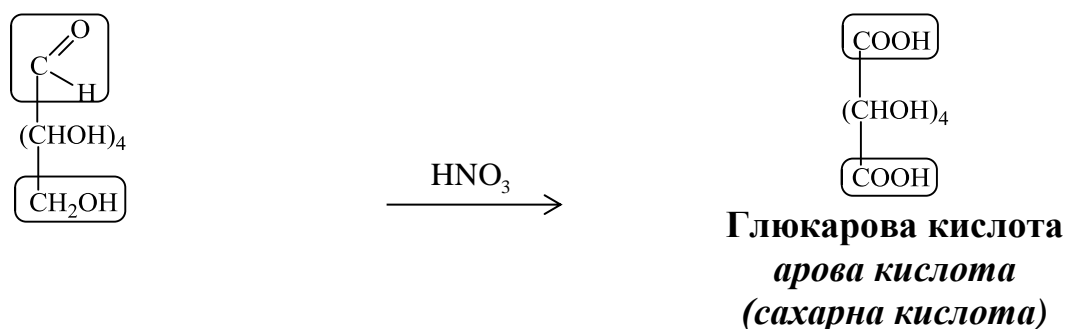
Реакція «срібного дзеркала»



При вибіркового окисненні глюкози можна залишити неокисненою альдегідну групу, а окиснити тільки гідроксильну, розміщену біля 6 атому Карбону



При використанні сильних окисників окисненню підлягає як альдегідна група, так і гідроксильна, сполучена з 6 атомом Карбону



Таким чином, в залежності від умов окиснення глюкози (інших моносахаридів) можна отримати:

-альдонові кислоти (-СОН окиснена до -СООН);
 -уронові кислоти (-ОН біля останнього (у глюкози 6) атому С окиснена до -СООН);

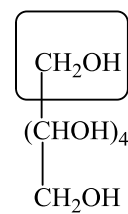
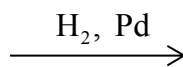
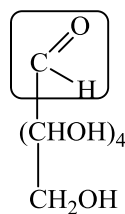
-арові (сахарні) кислоти (-СОН і -ОН біля останнього (у глюкози 6) атому С окиснені до двох -СООН)

Реакції окиснення як якісні реакції на альдози

Схема реакції

Назва реакції	Склад реактиву
Реакція Тромера (мідного дзеркала)	$\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Cu(OH)}_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$ $\text{R-COH} + 2\text{Cu(OH)}_2 \xrightarrow{t^0} \text{Cu}_2\text{O} \downarrow + \text{R-COOH} + \text{H}_2\text{O}$ <p>Альдоза Синій осад Цеглинно-червоний осад Продукти окиснення</p>
Реакція Фелінга	$\begin{array}{c} \text{COOK} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{COONa} \end{array} + \begin{array}{c} \text{HO} \\ \diagdown \\ \text{Cu} \\ \diagup \\ \text{HO} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{COOK} \\ \\ \text{CHO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cu} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CHO} \\ \\ \text{COONa} \end{array} + 2\text{H}_2\text{O}$ <p>Сегнетова сіль Реактив Фелінга (калій-натрій тартрат)</p>
Реактив Толленса	$\text{R-COH} + \text{Cu}^{2+} \xrightarrow{t^0} \text{Cu}_2\text{O} \downarrow + \text{R-COOH} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{R-COH} + [\text{Ag(NH}_3)_2]\text{OH} \xrightarrow{t^0} \text{Ag} \downarrow + \text{R-COOH} + \dots$ <p>Амоніаковий розчин аргентум оксиду Чорний осад Срібне дзеркало</p>

б) відновлення



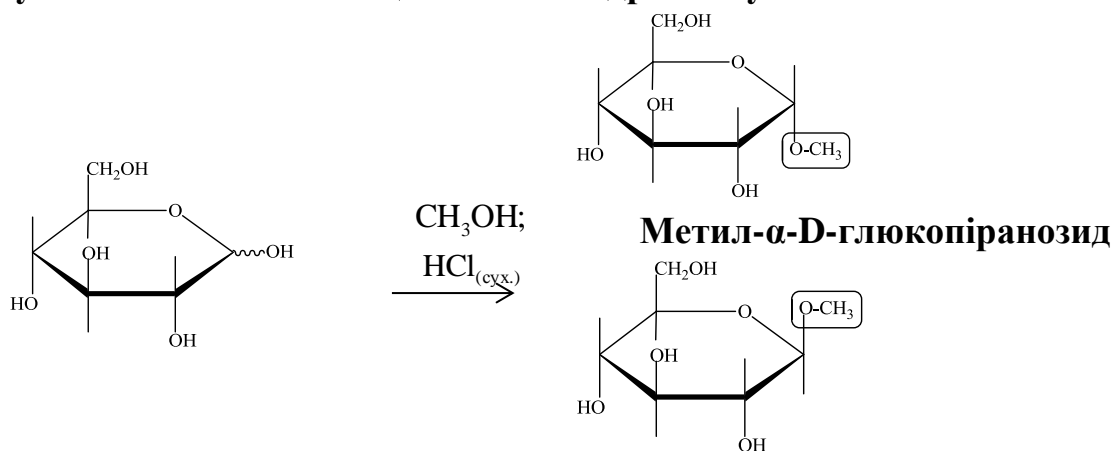
Сорбіт(глюцит)

. Реакції багатоатомних спиртів

Глюкоза як багатоатомний спирт взаємодіє з купрум (II) гідроксидом (без нагрівання) з утворенням комплексної сполуки темно-синього кольору, розчинної у воді.

3 Реакції за участю циклічної форми

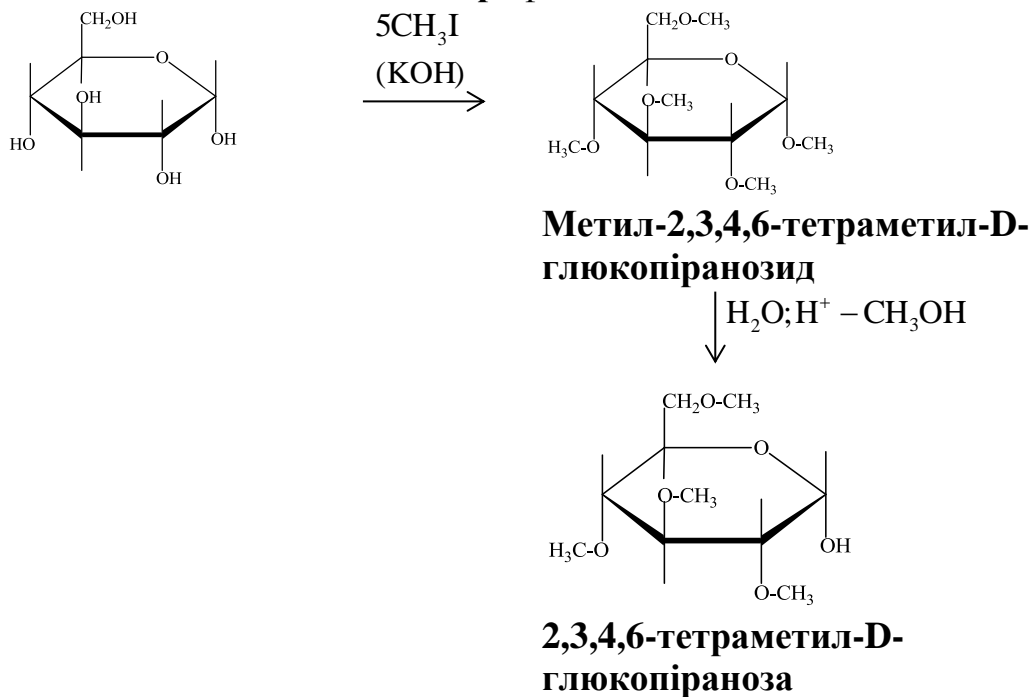
а) за участю тільки напівацетального гідроксилу



Метил- β -D-глюкопіранозид

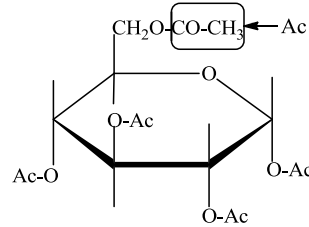
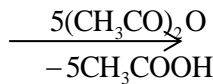
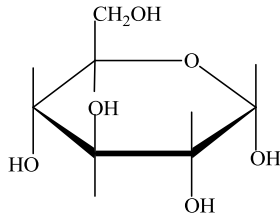
Назви глікозидів утворюють з назв моносахаридів, замінюючи суфікс **-оза** на **-озид**. Наприклад, фруктози, галактози, рибози, глюкозид тощо. В залежності від розміру циклу (піранозний, фуранозний) глікозиди поділяють на піранозиди і фуранозиди. α - та β -аномерам моносахаридів відповідають α - та β -глікозиди. Невуглеводну частину молекули глікозиду називають агліконом. **Хімічний зв'язок** між атомом Карбону моносахариди і агліконом називають **глікозидним**.

б) за участю усіх гідроксилів циклічної форми етерифікації

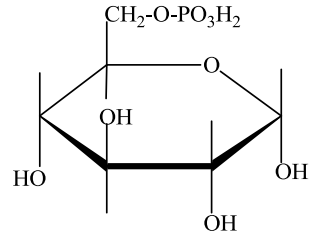
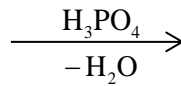


2,3,4,6-тетраметил-D-глюкопіраноза

естерифікації



1,2,3,4,6-пента-О-ацетил-Д-глюкопіраноза (пентаацетилглюкоза)



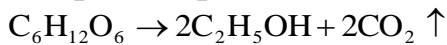
Глюкозо-6-фосфат

Перетворення моносахаридів під дією лугів (епімеризація)

В розбавлених розчинах лугів при кімнатній температурі моносахариди піддаються ізомеризації з утворенням рівноважної суміші моноз, які розрізняються конфігурацією атомів Карбону C_1 і C_2 . Так D-глюкоза, витримана у розчині натрій гідроксиду перетворюється на суміш, яка складається з D-фруктози, D-манози, D-глюкози. Ізомерні перетворення епімерів моносахаридів під дією лугів називаються епімеризацією, оскільки вони приводять до утворення епімерів, наприклад, глюкози і занози.

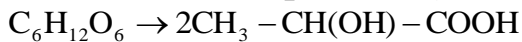
Реакції бродіння глюкози

Спиртове бродіння (під дією ферменту дріжджів):



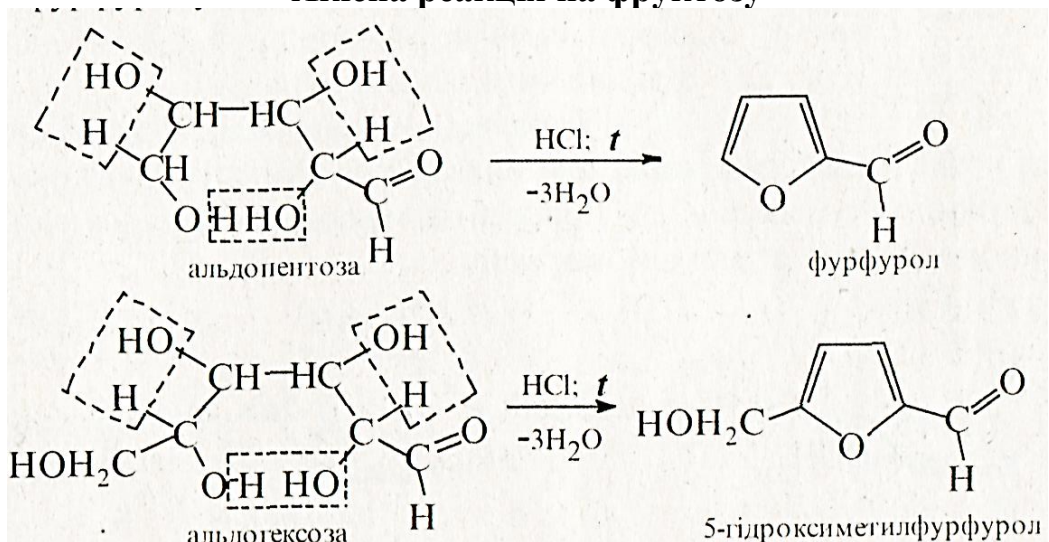
етанол

Молочнокисле бродіння (під дією ферментів молочнокислих бактерій):



молочна кислота та ін.

Якісна реакція на фруктозу

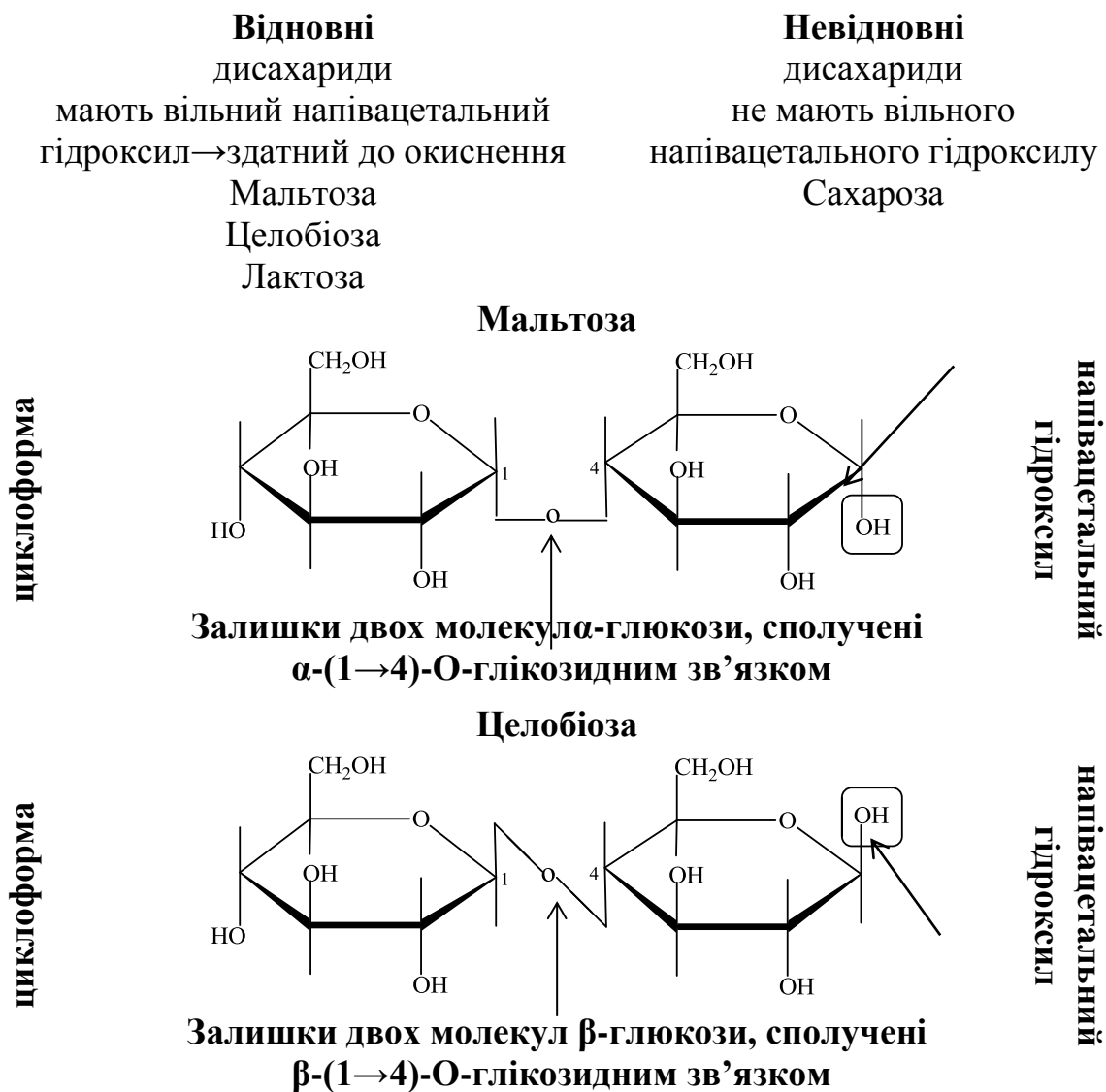


При нагріванні з мінеральними кислотами, зокрема HCl, пентози піддаються внутрішньомолекулярній дегідратації з утворенням фурфуролу, а гексози – 5-гідроксиметилфурфуролу. Ця реакція дозволяє відрізнити гексози від пентоз, оскільки 5-гідроксиметилфурфурол утворює сполуку червоного кольору при взаємодії з резорцином (реакція Селіванова на фруктозу).

4. Характеристика дисахаридів

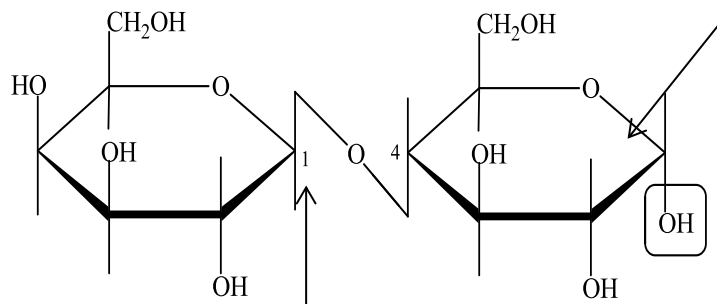
Дисахариди $C_{12}H_{22}O_{11}$

Дисахариди – вуглеводи, які складаються з двох однакових або різних залишків моносахаридів, сполучених O-глікозидним зв'язком.



Лактоза

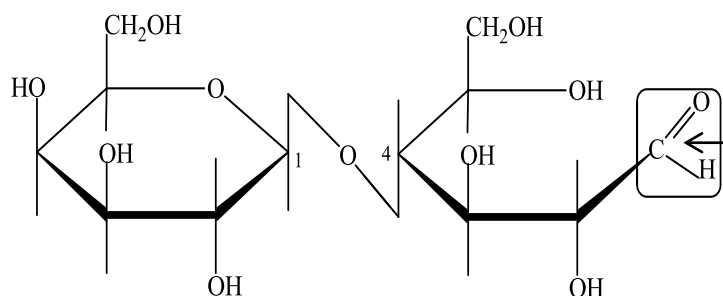
циклоформа



напівацетальний
гідроксил

Залишки молекули β -галактози та α -глюкози,
сполучені β -(1 \rightarrow 4)-О-глікозидним зв'язком

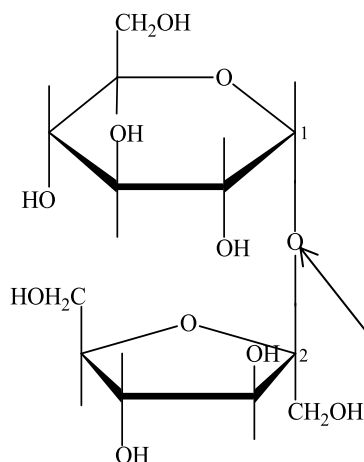
оксоформа



Альдегідна група

Сахароза

циклоформа



Залишки молекули α -глюкози та β -фруктози,
сполучені(1 \rightarrow 2)-О-глікозидним зв'язком

Гідроліз дисахаридів

$C_{12}H_{22}O_{11}$	Мальтоза	$+ H_2O, H^+$ \longrightarrow	α -D-глюкоза +	α -D-глюкоза
	Целобіоза		β -D-глюкоза +	β -D-глюкоза
	Лактоза		β -D-галактоза +	α -D-глюкоза
	Сахароза		α -D-глюкоза +	β -D-фруктоза

Інверсія сахарози - зміна кута обертання сахароз із D (+) 66,5⁰ до D (-) 40⁰ після її гідролізу за рахунок значної переваги лівого обертання фруктози D (-) 92⁰ порівняно з глюкозою D (+) 52,2⁰.

Інвертний цукор – суміш рівних кількостей глюкози і фруктози. Мед - природний інвертний цукор.

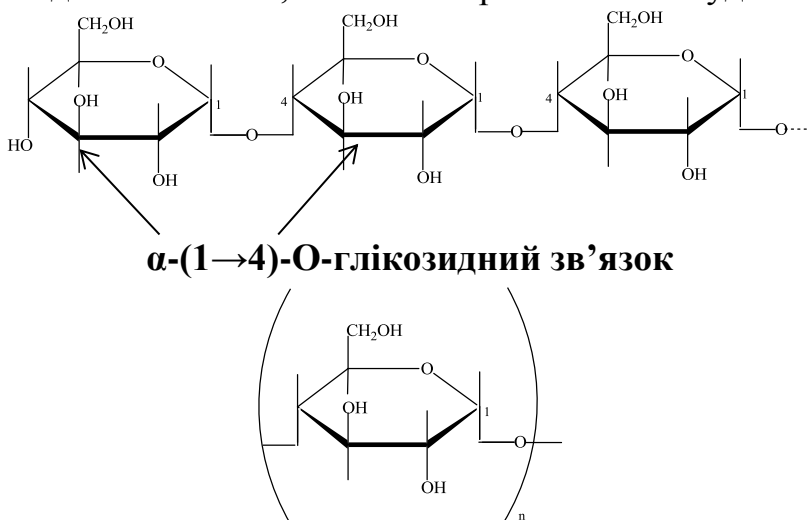
5. Характеристика полісахаридів



Гомополісахариди

Крохмаль - біополімер, який складається з **амілози** **амілопектину**.

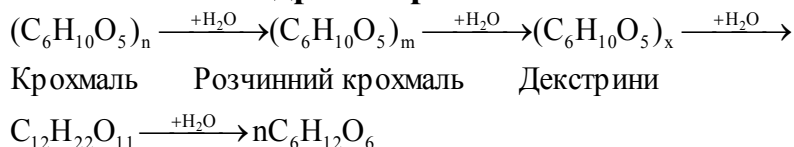
Амілоза містить велику кількість залишків α -D-глюкопіраноз, сполучених α -(1→4)-O-глікозидним зв'язком, є біополімером лінійної будови.



Мономерна ланка

Амілопектин є біополімером розгалуженої будови, оскільки містить також залишків α -D-глюкопіраноз, сполучені як α -(1→4)-O-глікозидним зв'язком, так і α -(1→6)-O-глікозидним зв'язком.

Гідроліз крохмалю



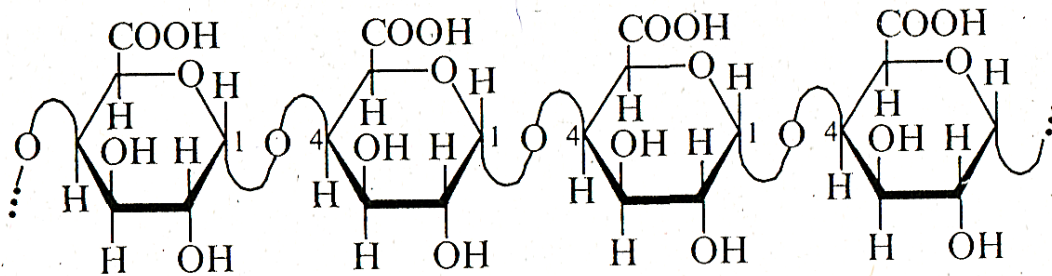
Мальтоза α -D-глюкопіраноза

Якісна реакція на крохмаль – утворення сполуки темно-синього кольору при додаванні розчину йоду.

Глікоген (тваринний крохмаль) є біополімером розгалуженої будови,

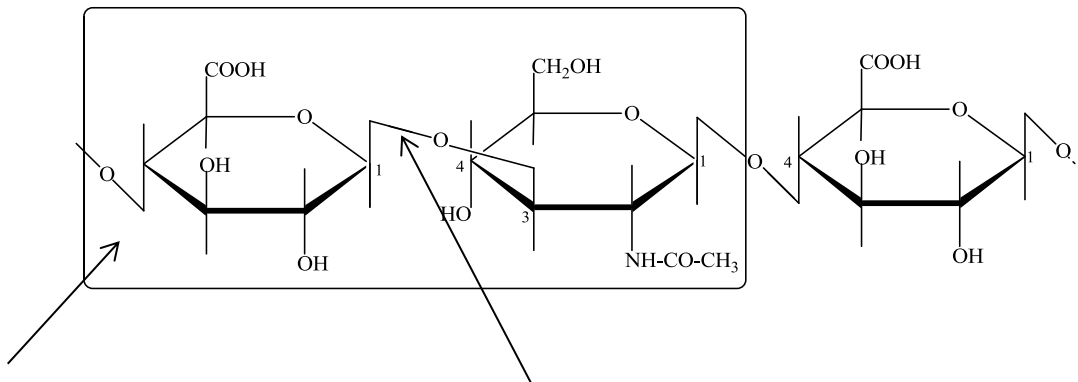
залишки α -D-глюкопіраноз, сполучені як α -(1→4)-O-глікозидним зв'язком, так і α -(1→6)-O-глікозидним зв'язком.

Пектинові речовини До пектинових речовин відносять полісахариди, в основі яких полігалактуронова кислота (пектова). Частина карбоксильних груп полігалактуронової кислоти етерифікована й знаходиться у вигляді в метилового естеру. Водні розчини пектинів утворюють стійкі гелі. Пектини містяться практично в усіх рослинах та деяких водоростях. Вони широко застосовуються харчовій промисловості, деякі з них є основою лікарських засобів.



Гетерополісахариди

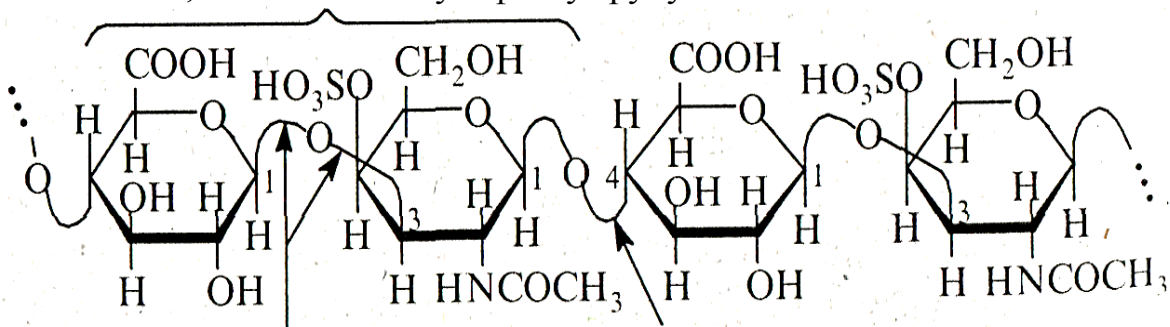
Гіалуронова кислота (фрагмент) містить β -(1→3)-O-глікозидні зв'язки



β -(1→3)-O-глікозидні зв'язки

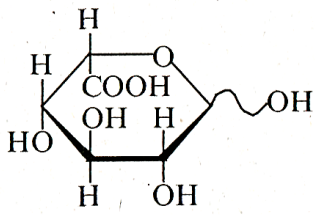
Біозний фрагмент складається із залишків D-глюкуронової кислоти та N-ацетил- D-глюкозаміну. **Гіалуронова кислота** - найпоширеніший полісахарид сполучної тканини. Міститься у в хрящах, синовіальній рідині.

Хондроїтинсульфати - один з головних компонентів хряща, містяться також у шкірі, сухожиллях, кістках. Структурна ланка, яка багаторазово повторюється у хондроїтинсульфатів - D-глюкуронова кислота та N- ацетил- D-галактозамін, який містить сульфатну групу.



Гепарин виробляється в організмі людини та тварин, міститься у значних кількостях у печінці, легенях, в менших кількостях – у скелетних м'язах, селезінці, серцевому м'язі. Структурна ланка, яка багаторазово повторюється у гепарині - D-глюкозамін та уронова кислота (L-ідуронова

або D-глюкуронова).



L-ідуронова кислота

Гепарин перешкоджає згортанню крові, бере участь в обміні жирів. Застосовується у медицині у якості антикоагулянта.