

Тема: Вуглеводи

План

1. Класифікація та будова моносахаридів
2. Способи добування та хімічні властивості моносахаридів
3. Окремі представники моносахаридів
4. Дисахариди
5. Полісахариди

Зміст теми:

1. Класифікація та будова моносахаридів

Моносахариди – полігідроксикарбонільні сполуки, що містять від трьох до дев'яти атомів Карбону. Їх називають також монозами або простими вуглеводами.

Моносахариди – найпростіші вуглеводи. Молекули природних моносахаридів мають, як правило, нерозгалужений ланцюг, вони трапляються у природі у вільному стані, і входять до складу оліго- та полісахаридів.

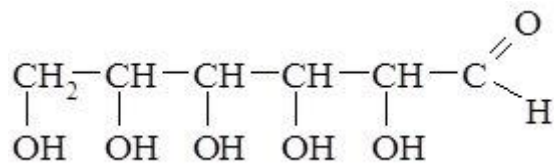
Моносахариди класифікують за довжиною карбоніваного ланцюга та природою карбонільної групи (альдегідної чи кетонної).

За кількістю атомів Карбону виділяють *триози* (молекула містить три атоми Карбону), *тетрози* (чотири атоми Карбону), *пентози* (п'ять атомів Карбону), *гексози* (шість атомів Карбону) і т.д. Моносахариди до складу яких входить альдегідна група називають **альдозами** (від *альдегід* + *оза*), а які містять кетонну групу – *кетози* (від *кетон* + *оза*).

Зазвичай моносахариди групують за двома ознаками, що відображається в назві такої групи вуглеводів. Найпоширенішими в природі є моносахариди із 5 та 6 атомами Карбону, які поділяють на групи: *альдопентози* і *кетопентози* та *альдогексози* та *кетогексози*.

Перші моносахариди були виділені в індивідуальному вигляді ще в кінці XVIII ст. На встановлення їх будова пішло майже 100 років, коли стала відома формула глюкози.

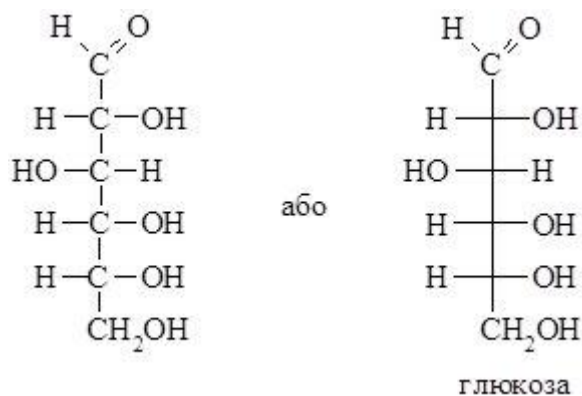
Вперше правильну структурну формулу глюкози запропонували Р. Фіттіг та А. Байер у 1870-1878 рр.:



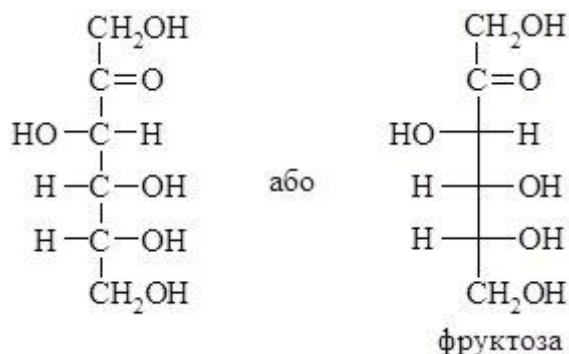
Однак залишалось незрозумілим, чому моносахариди з однаковою послідовністю сполучення атомів мають різні фізичні та хімічні властивості.

Виявилось, що на фізичні та хімічні властивості значно впливає просторова будова моносахаридів. Серією блискучих експериментальних робіт Е. Фішер (Німеччина) у 1884 – 1891 рр. встановив просторове розміщення атомів Гідрогену та ОН-груп вздовж карбонового ланцюга моносахариду. За проведені дослідження а також за вивчення гетероциклічних сполук Е. Фішер у 1902 р. одержав Нобелівську премію з хімії.

Найважливіші представники моносахаридів – глюкоза і фруктоза. Вони мають однакову молекулярну формулу $C_6H_{12}O_6$ і є структурними ізомерами. Глюкоза відноситься до альдогексоз:



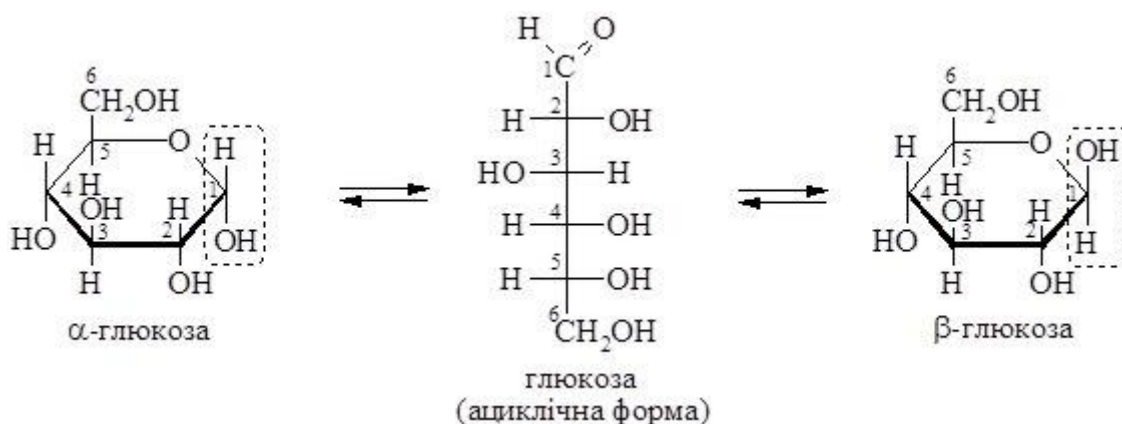
Фруктоза є кетогексозою:



Молекули глюкози і фруктози зображені з використанням проекційних формул Фішера, які відтворюють просторове розташування атомів Гідрогену та гідроксильних груп відносно карбонового ланцюга. Карбонільну групу розміщують вгорі проекції.

Поряд з цим, почали накопичуватись факти, які неможливо було співставити із запропонованою лінійною будовою моносахаридів. Так, глюкоза не вступає у деякі реакції, характерні для альдегідів.

В результаті ряду досліджень встановлено, що моносахариди можуть існувати і у вигляді циклічних форм. Розглянемо це на прикладі глюкози:



Циклічна структура утворюється за рахунок наявності у складі молекули глюкози альдегідної та спиртових груп, які можуть підходити близько одна до одної і взаємодіяти між собою.

Циклізація молекули глюкози супроводжується утворенням двох ізомерних циклічних форм, які відрізняються положенням гідроксильної групи біля першого атома Карбону, відносно площини кільця.

У циклічних форм немає альдегідної групи, внаслідок циклізації утворюється нова гідроксильна група, яка одержала назву *напівацетальний гідроксил*. Він відрізняється від інших гідроксильних груп підвищеною реакційною здатністю (вплив атома Оксигену, який входить до складу циклу).

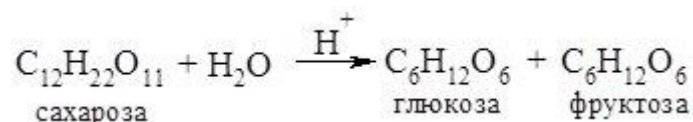
У кристалічному стані глюкоза зазвичай має α -будову. У водному розчині існують обидва циклічні ізомери (α - і β -), між якими встановлюється динамічна рівновага. При цьому перетворення ізомерів (аномерів) один в одного відбувається через ациклічну (лінійну) форму, яка у незначній кількості може перебувати в розчині. Низькою концентрацією лінійної форми в розчині, пояснюється те, що глюкоза не дає деяких реакцій, характерних для альдегідів.

Цікаво, що уже до 1885 р. накопичився ряд фактів, які свідчили про існування циклічних форм моносахаридів, але ще до 1926 р. проводились уточнення розмірів циклу.

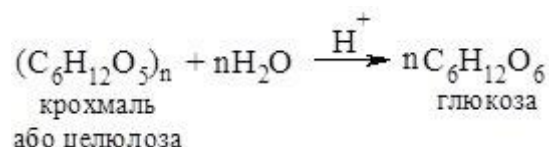
2. Способи добування та хімічні властивості моносахаридів

Вуглеводи в природі утворюються в результаті фотосинтезу.

Моносахариди добувають в основному з природних джерел – ди- і полісахаридів. При нагріванні дисахариду сахарози з мінеральними кислотами, він гідролізує з утворенням двох моносахаридів – глюкози та фруктози:



В результаті кислотного гідролізу полісахаридів крохмалю та целюлози утворюється один моносахарид – глюкоза.

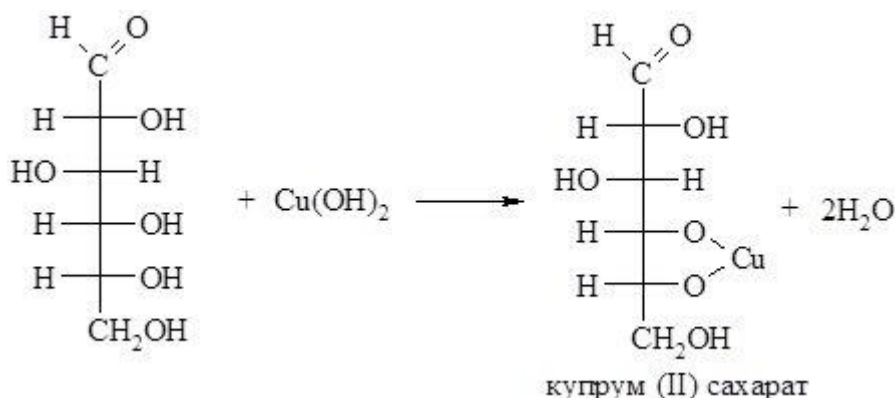


За продуктами гідролізу ди- та полісахаридів встановлюють, з яких моносахаридів вони складаються.

Синтетичні методи добування моносахаридів застосовують рідко, в основному для малодоступних моносахаридів, або тих, які не зустрічаються в природі.

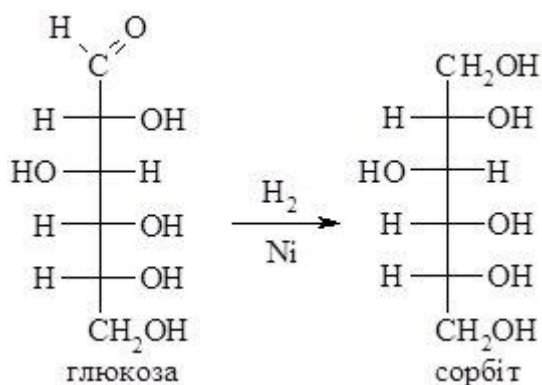
Для моносахаридів, як полігідроксикарбонільних сполук, характерні реакції, в які вступають багатоатомні спирти, альдегіди чи кетони, а також реакції циклічних форм моносахаридів.

1. *Взаємодія з купрум (II) гідроксидом.* Моносахариди, подібно до багатоатомних спиртів (етиленгліколю, гліцерину) на холоді розчиняють купрум (II) гідроксид з утворенням розчину блакитного кольору:



Ця реакція підтверджує наявність гліколевого фрагменту в молекулі глюкози.

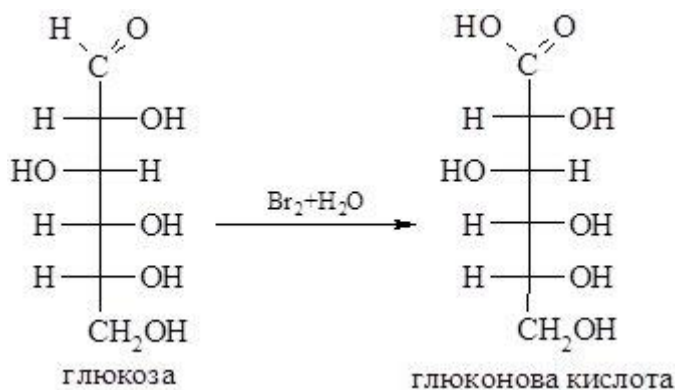
2. *Відновлення.* При відновленні моносахаридів утворюються багатоатомні спирти. Глюкоза дає сорбіт:



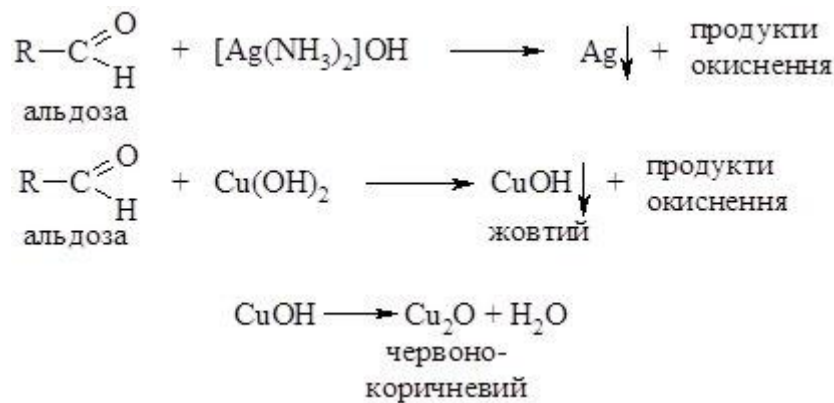
Сорбіт, як і глюкоза має солодкий смак, але на відміну від неї, сорбіт не засвоюється організмом, тому його використовують як цукрозамінник, наприклад, для хворих цукровим діабетом.

3. *Окиснення.* Реакції окиснення моносахаридів мають важливе значення. Їх використовують для синтезу полігідроксикислот (наприклад, глюконової кислоти), а також для ідентифікації моносахаридів. Серед численних методів розглянемо окиснення моносахаридів: а) бромною водою; б) амоніачним розчином аргентум гідроксиду; в) купрум (II) гідроксидом в лужному середовищі.

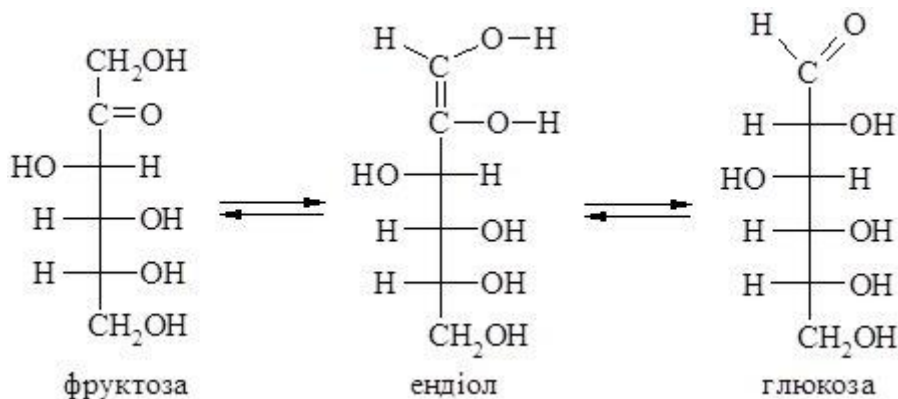
Обробка альдоз бромною водою дозволяє окиснити тільки альдегідну групу; кетони у цих умовах не окиснюються. Окиснення глюкози веде до утворення глюконової кислоти:



При окисненні глюкози амоніачним розчином аргентум гідроксиду на стінках пробірки осідає металічне срібло у вигляді дзеркального нальоту, тому цю реакцію називають реакція “срібного дзеркала”. При окисненні глюкози купрум (II) гідроксидом в лужному середовищі спостерігається виділення червоно-коричневого осаду купрум (I) оксиду. Ці реакції є якісними на глюкозу. Окиснення моносахаридів, у тому числі і глюкози, у лужному середовищі супроводжується їх розщепленням за зв’язками С–С з утворенням суміші продуктів окиснення.

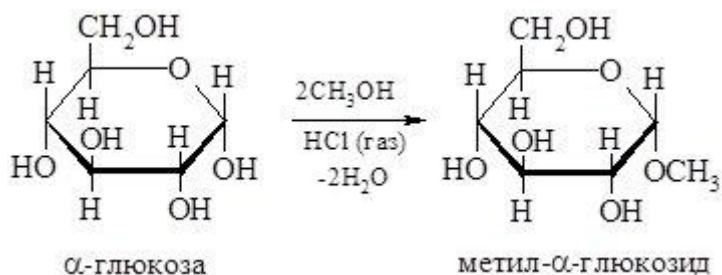


Фруктоза, незважаючи на те, що не містить альдегідної групи, теж дає реакцію “срібного дзеркала” і окиснюється купрум (II) гідроксидом. Пояснюється це тим, що як перша, так і друга реакції відбуваються у лужному середовищі, в якому моносахариди зазнають епімеризації. При цьому в розчині встановлюється динамічна рівновага між моносахаридами та ендіольною структурою:



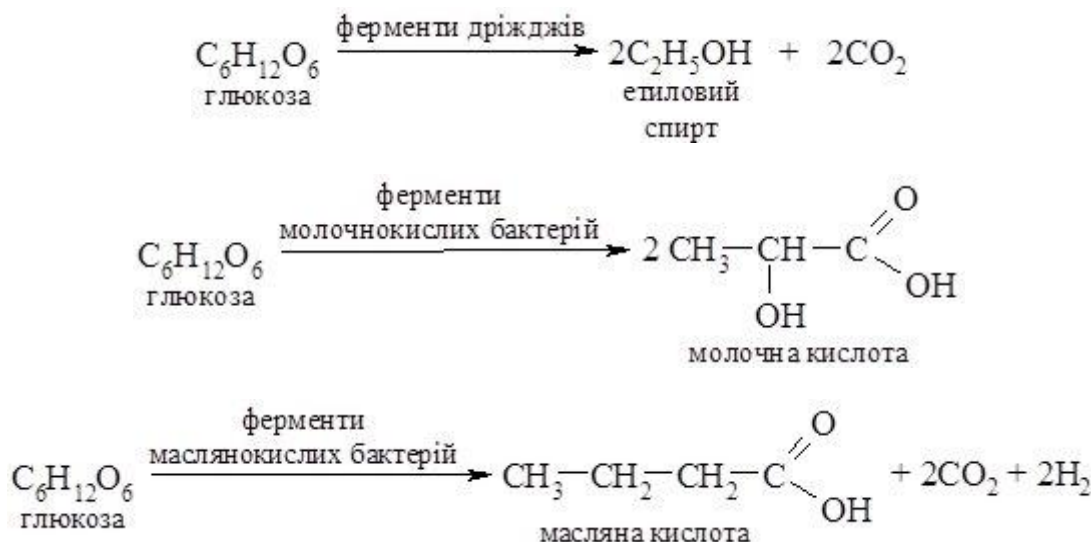
Таким чином, в реакцію окиснення за таких умов вступає не фруктоза, а продукт епімеризації – глюкоза. Це не дозволяє відрізнити глюкозу від фруктози використовуючи дані реакції.

4. *Утворення етерів.* При взаємодії моносахаридів із спиртами в присутності газоподібного хлороводню утворюються відповідні етери. У реакції бере участь лише напівацетальний гідроксил (ОН-група при C₁). Атом Карбону з яким зв’язана напівацетальна гідроксильна група безпосередньо зв’язаний з атомом Оксигену циклу, що і впливає на його підвищену реакційну здатність.



В результаті реакції утворюються етери, які називають *глікозидами*. Називають їх шляхом заміни суфікса *-оза* в назві моносахариду на *-озид*.

5. *Бродіння*. Під дією ферментів моносахариди піддаються бродінню – складному процесу їх розщеплення з виділенням у більшості випадків газоподібних продуктів (CO₂, H₂ та ін.). Залежно від кінцевих продуктів розщеплення розрізняють різні види бродіння: спиртове, молочнокисле, маслянокисле та ін.



Цікаво, що із шістнадцяти можливих альдогексоз у природі зустрічаються лише три: D-глюкоза, D-маноза та D-галактоза і лише одна кето гексоза – D-фруктоза. І лише ці моносахариди можуть піддаватись бродінню звичайними дріжджами.

3. Окремі представники моносахаридів

Глюкоза (гр. *glykys* – солодкий) (декстороза, виноградний цукор) – кристалічна речовина, солодка на смак, добре розчинна у воді. Міститься у рослинах (плодах, ягодах) у вільному стані, а також входить до складу ди- та полісахаридів. Глюкоза – найпоширеніший моносахарид у природі. У крові людини міститься від 0,08 до 0,11% глюкози. При захворювання на цукровий діабет вміст глюкози у крові зростає.

Глюкозу вперше виділив У Праут у 1802 р. Назву “глюкоза” запропонував Ж. Дюма у 1838 р. за її солодкий смак.

У промисловості глюкозу добувають ферментативним або кислотним гідролізом крохмалю та целюлози.

Глюкозу використовують у харчовій промисловості для добування аскорбінової кислоти (вітамін С), глюконової кислоти. Бродінням глюкози добувають етанол. В медицині глюкозу використовують як поживну

речовину, вона також входить до складу кровозамінних та протишокових розчинів.

Фруктоза (лат. *fructus* – плід) (левулоза, фруктовий цукор) кристалічна речовина, добре розчинна у воді. Фруктоза солодша за глюкозу та звичайний цукор – сахарозу, її вважають найсолодшим моносахаридом. У вільному стані міститься у багатьох фруктах і плодах, меду, входить також до складу ди- та полісахаридів. В меду фруктози міститься до 40% від загальної маси.

Фруктоза відкрита раніше, ніж глюкоза, сталося це у 1792 р. (Т. Ловіц).

Фруктозу добувають кислотним гідролізом ди- (сахароза) і полісахаридів (інулін, який на 95% складається із ланок фруктози).

Фруктоза добре засвоюється в організмі і її використовують хворі на цукровий діабет, як замітник цукру.

4. Дисахариди

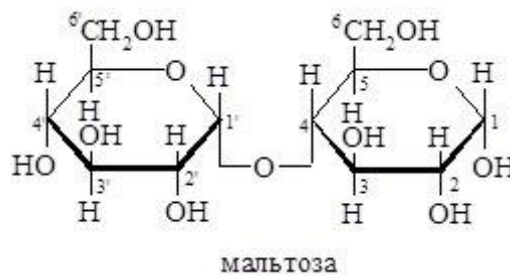
Серед олігосахаридів найбільше значення мають *дисахариди* – вуглеводи, молекула яких внаслідок кислотного або ферментативного гідролізу розщеплюється на дві молекули моносахаридів. Це можуть бути дві молекули одного або різних моносахаридів.

Як правило, дисахариди – безбарвні кристалічні речовини, добре розчинні у воді, солодкі на смак.

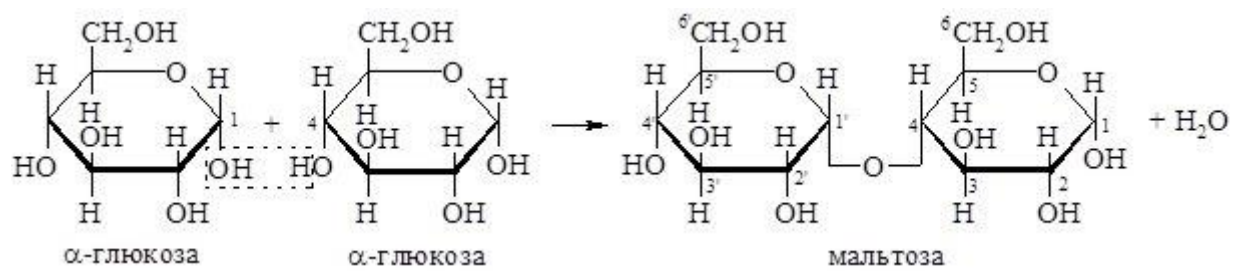
У вільному стані в природі зустрічаються лише три дисахариди: сахароза, лактоза (молочний цукор) і мальтоза. Розглянемо будову мальтози та сахарози.

Мальтоза (солодовий цукор) (лат. *maltum* – солод) добувають із крохмалю під дією солоду, звідки і пішла її назва.

В молекулі мальтози дві молекули глюкози сполучені між собою α -1,4-глікозидним зв'язком:



Утворення молекули мальтози можна розглядати як процес конденсації двох молекул глюкози:

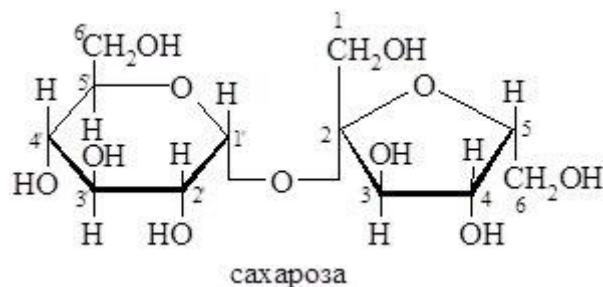


За хімічними властивостями мальтоза схожа із глюкозою, вступає в ті ж самі реакції, зокрема, дає реакцію “срібного дзеркала”. Це пояснюється тим, що один із залишків глюкози, який входить до складу молекули мальтози, містить напівацетальний гідроксил (гідроксил при C₁), здатний при розмиканні циклу утворювати альдегідну групу (аналогічно з глюкозою).

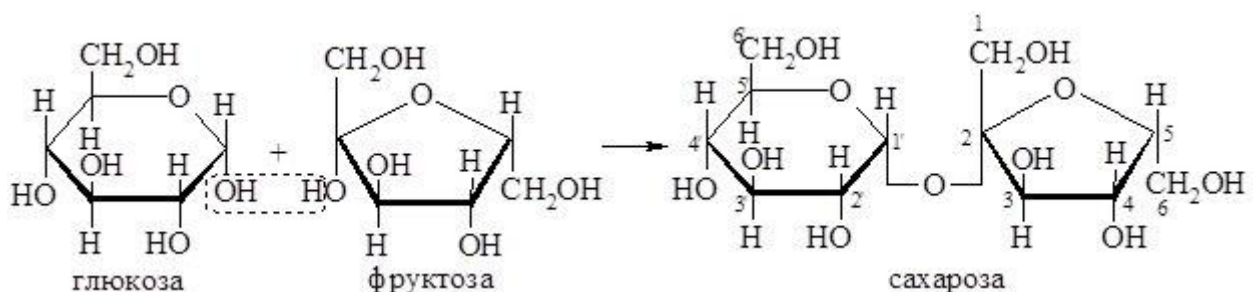
Сахароза (буряковий або тростинний цукор) – біла кристалічна речовина, розчинна у воді, солодка на смак.

Сахароза найпоширеніший в природі дисахарид, міститься в плодах, овочах, соках рослин. Особливо багато її в цукровій тростині та коренях цукрових буряків (до 20%), звідки сахарозу добувають у промисловості. Джерела добування відображені в назві – тростинний або буряковий цукор.

До складу молекули сахарози входять залишки двох моносахаридів: глюкози та фруктози, сполучених α -1,2-зв’язком:



Молекула сахарози утворюється при конденсації молекули глюкози та фруктози:



В молекулі сахарози немає вільного напівацетального гідроксилу, обидва вони задіяні в утворенні зв’язку між залишками моносахаридів (в глюкозі гідроксил при C₁, у фруктозі – при C₂). Тому в молекулі сахарози жоден із моносахаридів не здатен утворити ациклічну форму з вільною карбонільною

групою без порушення міжмоносахаридного зв'язку. Це відповідно позначається на хімічних властивостях сахарози. На відміну від мальтози, сахароза не дає реакції “срібного дзеркала”.

Тростинний цукор був відомий ще з давніх часів. Перші відомості про нього в Європі пов'язують з Олександром Македонським. Його воїни під час походу в Індію побачили білу солодку речовину, що утворювалась при застиганні соку тростини. Тростинний цукор спочатку використовували як ліки.

Появі цукрової тростини в Америці людство завдячує Х. Колумбу, який під час своєї другої експедиції в Новий Світ у 1493 – 1496 рр. завіз туди тростину, де вона швидко зайняла великі площі. Згодом, звідти тростинний цукор почали постачати до Європи.

Тільки у 1747 р. німецький хімік А Мартграф виділив цукор із соку цукрового буряка. У 1802 р. в Сілезії збудований перший цукровий завод із виробництва цукру з коренеплодів.

5. Полісахариди

Полісахариди – вуглеводи, молекули яких складаються від одинадцяти до сотні і навіть тисяч залишків моносахаридів.

Полісахариди можуть складатись з однакових або різних залишків моносахаридів. Їх молекула може бути лінійна або розгалужена.

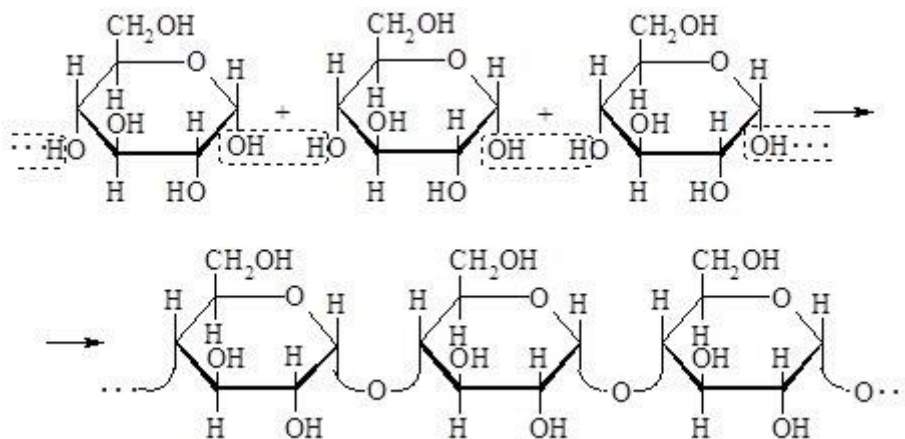
До групи полісахаридів, молекула яких складається із залишків одного моносахариди відносять найважливіші вуглеводи рослинного і тваринного походження – целюлоза, крохмаль і глікоген (тваринний крохмаль). Крохмаль – основне джерело енергії в клітинах рослин. Целюлоза – основний будівельний матеріал рослин. Крохмаль і целюлоза утворюються в процесі фотосинтезу.

Крохмаль і целюлоза побудовані із залишків глюкози, різниця між ним полягає лише у тому, що крохмаль складається із залишків α -глюкози, а целюлоза – із β -глюкози.

Крохмаль (нім. *kraftmehl*) – безбарвний аморфний хрусткий порошок, нерозчинний у холодній воді. В гарячій воді він набухає з утворенням клейстеру, який називають крохмальний клейстер. В рослинах крохмаль утворюється в результаті фотосинтезу в зелених листках, де він знаходиться у вигляді крохмальних зерен. Крохмаль – головна поживна речовина рослин, він накопичується в насінні і є джерелом енергії, необхідної для його проростання.

Значна кількість крохмалю міститься в зерні кукурудзи, пшениці (до 80%), бульбах картоплі (до 20%). Картопляний крохмаль одержують подрібненням бульб картоплі; обробкою утвореної маси водою виділяють крохмаль. Останній завдяки великій молекулярній масі осідає на дно посудин, звідки його відділяють, очищають і сушать.

Крохмаль складається із двох полісахаридів: амілози та амілопектину. Амілоза має лінійну будову, у ній залишки α -глюкози сполучені α -1,4-зв'язками, тобто кожен залишок глюкози бере участь в утворенні двох зв'язків, за рахунок ОН-груп при C_1 та C_4 :

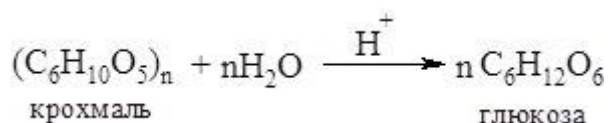


Молекула амілопектину має розгалужену будову, в ній окрім α -1,4-зв'язків, у місцях розгалуження є ще α -1,6-зв'язки між залишками глюкози. Між точками галуження може бути до 25 залишків глюкози.

Глікоген (тваринний крохмаль) відрізняється від рослинного більшим розгалуженням, ніж амілопектин, між місцями розгалуження – 10 – 12 залишків глюкози.

Оскільки в молекулі крохмалю молекули α -глюкози сполучені за рахунок напівацетальної ОН-групи, то це виключає перетворення останньої в альдегідну групу, як це має місце в молекулі циклічної форми глюкози. Тому крохмаль не дає реакції “срібного дзеркала”. Хімічні властивості крохмалю зумовлені наявністю трьох вільних ОН-груп в залишках глюкози, а також наявністю оксигенових містків між залишками глюкози.

При нагріванні з кислотами або при дії ферментів крохмаль гідролізується. Кінцевим продуктом цього процесу є глюкоза:



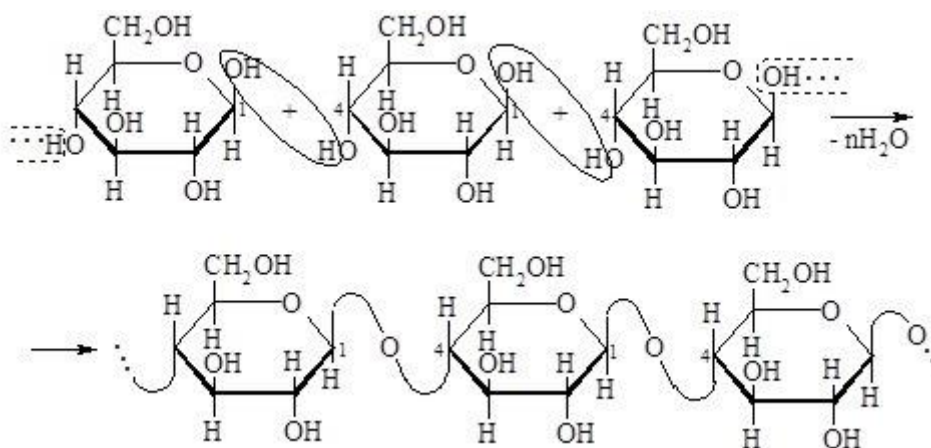
При додаванні до крохмалю розчину йоду, виникає синє забарвлення, яке при нагріванні зникає, а при охолодженні знову з'являється. Вперше це

спостерігав Ф. Штрмейєр у 1815 р. Цю реакцію застосовують для відкриття крохмалю розчином йоду і для відкриття йоду розчином крохмалю.

Целюлоза (клітковина) – найпоширеніший в природі полісахарид. Це основний будівельний матеріал рослин, з целюлози побудовані оболонки рослинних клітин, звідки і пішли обидві її назви (фр. *cellulose*, від лат. *cellula* – комірчина, тут – клітина).

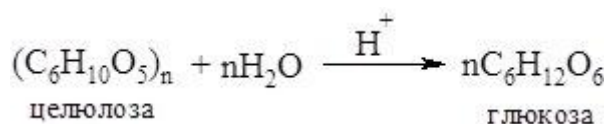
Целюлоза – біла речовина, не розчинна у більшості відомих розчинників. Сировиною для її добування є деревина, трава, відходи сільського господарства. Целюлозу використовують для виробництва паперу, штучних волокон. Целюлозу, добуту з бавовни застосовують у медицині. Для цього її знежирюють, відбілюють, розчісують на спеціальних пристроях і одержують *вату* – класичний перев'язочний матеріал. На 98% вата складається із целюлози. Частково гідролізовану целюлозу застосовують у харчовій промисловості для освітлення соків.

Молекула целюлози має лінійну будову, у ній залишки β-глюкози сполучені β-1,4-зв'язками:



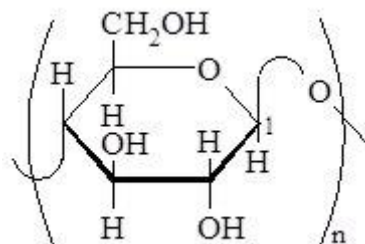
Як і крохмаль, целюлоза не дає реакції “срібного дзеркала”, на відміну від нього целюлоза не дає забарвлення з розчином йоду.

При нагріванні целюлози в кислому середовищі, вона гідролізується до глюкози. Це один із промислових способів добування глюкози:



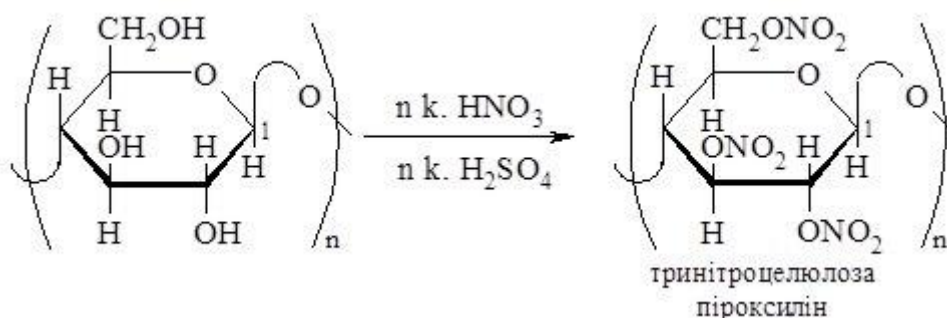
На відміну від крохмалю, целюлоза в організмі людини не засвоюється, через відсутність ферменту, який би розщеплював β-1,4-зв'язки. Разом з тим, целюлоза сприяє роботі шлунково-кишкового тракту, здатна сорбувати токсичні речовини.

Як уже зазначалось, молекула целюлози складається із залишків β-глюкози, кожен з яких містить три вільних OH-групи (інші дві OH-групи беруть участь в утворенні β-1,4-зв'язків з іншими залишками β-глюкози):



За рахунок вільних OH-груп целюлоза утворює етери та естери. Кількість OH-груп, які задіяні в утворенні етерів та естерів може бути різною, що визначається співвідношенням реагентів, і умовами проведення реакції. При взаємодії целюлози з нітруючою сумішшю (суміш концентрованих нітратної та сульфатної кислот) утворюються естери нітратної кислоти – нітрати целюлози (нітроцелюлоза). Залежно від умов, одержують нітроцелюлозу з різною кількістю нітрогруп (від однієї до трьох) на один залишок глюкози.

Повністю нітровану целюлозу називають *тринітроцелюлоза* (технічна назва *піроксилін*).



Піроксилін використовують для добування бездимного пороху.

Вперше тринітроцелюлозу одержав у 1838 р. Т. Пелуз (Франція). Її вибухові властивості випадково відкрив швейцарський хімік Х.Ф. Шенбайн у 1845 р. У своїй лабораторії він розлив суміш нітратної та сульфатної кислот і витер їх бавовняним фартухом, який повісив сохнути над гарячою плитою. Коли фартух висох, пролунав несильний вибух і фартух зник. Нітруюча суміш пронітрувала целюлозу фартуха до нітроцелюлози, яка і вибухнула при нагріванні. Шенбайн вірно оцінив важливість свого відкриття, як можливість створення бездимної вибухівки.

Нітрат целюлози – основним компонентом якого є динітроцелюлоза називають *колоксилін*. Його використовують як нітролак, для виготовлення кіно-та фотоплівок. При додаванні до колоксиліну камфори одержують *целулоїд*.

Целулоїд – перша напівсинтетична пластмаса одержана у 1869 р. американським винахідником Д.І. Хайяттом. Удвох з братом вони виграли конкурс зі створення заміника слонової кості для виготовлення більярдних куль. Розчинивши частково нітровану целюлозу в суміші спирту з етером та додавши камфору вони одержали пластичний матеріал, який назвали целулоїд (від *целюлоза* та гр. *eidos* - вид).

Всі нітрати целюлози добре горять і є вибухонебезпечними. Для виготовлення негорючих та вибухобезпечних лаків і нітроплівок використовують естер оцтової кислоти та целюлози – *ацетилцелюлозу*, яка немає недоліків нітроцелюлози. Ацетилцелюлозу використовують для виготовлення волокна *ацетатного шовку*.

На основі целюлози добувають ще одне штучне волокно – *віскозний шовк* а також *целофан*.

При обробці целюлози розчином їдкого натру і сірковуглецем CS_2 одержують в'язкий колоїдний розчин – *віскозу*. Її продавлюють через фільтри (трубка з дрібними отворами) у ванну з розбавленою кислотою, при цьому утворюються тонкі нитки – *штучний* або *віскозний шовк*. Важливий пакувальний матеріал – *целофан* із віскози при протисканні її через вузьку щілину, а плівку, що утворилась, пластифікують (змащують гліцерином).