## § 4.3 Углеводы. Моносахариды

Углеводы составляют основную часть органического вещества на планете Земля и содержатся в клетках всех живых организмов. Синтез углеводов происходит в результате фотосинтеза, протекающего в растениях из углекислого газа и воды при участии хлорофилла, ферментов и под действием света.

**Фотосинтез**: СО2 + Н2О + солнечная энергия → **углеводы** + О2

Животные не способны синтезировать углеводы и получают их из растительной пищи. Метаболизм углеводов происходит в организме животных в процессе дыхания. Углеводы окисляются, что приводит к выделению энергии:

**Метаболизм**: **углеводы** + О2 → СО2 + Н2О + энергия

Содержание углеводов в растениях составляет до 80% массы сухого вещества, в организмах человека и животных – до 20%. Они играют важную роль в физиологических процессах. Пища человека состоит примерно на 70% из углеводов. Они служат источником запасной энергии (в растениях – крахмал, в животных организмах – гликоген). В растительных организмах углеводы являются основой клеточных мембран. В качестве одного из структурных компонентов остатки углеводов входят в состав нуклеиновых кислот.

Представление об ***углеводах***, как о гидратах углерода **С*x*(H2O)*y***, впервые появилось в 1844 году благодаря работам русского учёного Карла Шмидта, работавшего в Дерптском университете (ныне Тартуском университете, Эстония). В дальнейшем оказалось, что ряд соединений (например, дезоксирибоза), обладающих свойствами углеводов, содержат углерод, водород и кислород в других пропорциях, однако название этого класса соединений осталось прежним. Изучение химических свойств углеводов показывают наличие нескольких функциональных групп в их составе.

* **Углеводы** – гетерофункциональные органические вещества, содержащие в углеродном скелете карбонильную группу и несколько гидроксильных группировок.

#### Классификация углеводов

Углеводы можно классифицировать по разным признакам.

**1. По числу атомов в углеродной цепи**:

* ***триозы*** **С3Н6О3**, содержащие три атома углерода в цепи

2,3-диоксипропаналь (*глицеральдегид*).

* ***тетрозы*** **С4Н8О4**, содержащие четыре атома углерода в цепи

2,3,4-триоксибутаналь (*эритроза*).

* ***пентозы* С5Н10О5**, содержащие пять атомов углерода в цепи, например: *ксилоза, рибоза, дезоксирибоза С5Н10О4.*



* ***гексозы* С6Н12О6**, содержащие шесть атомов углерода в цепи, например: *глюкоза, галактоза, фруктоза*.



**2. По положению карбонильной группы в главной цепи:**

* ***альдозы***, содержащие карбонильную группу у первого атома углерода в цепи, относятся к альдегидам. Например: *ксилоза, рибоза, дезоксирибоза, глюкоза, галактоза*.
* ***кетозы***, содержащие карбонильную группу у любого другого атома углерода, кроме первого, относятся к кетонам. Например, *фруктоза.*

Наибольшее распространение в природе получили пентозы и гексозы. Молекулы простых углеводов способны вступать в реакцию поликонденсации с отщеплением воды и образовывать полимерные молекулы разной длины. В связи с этим их делят на *простые сахара* **– моносахариды** и *сложные сахара* **– полисахариды**.

**3. По числу мономерных фрагментов в цепи:**

* ***моносахариды*** или простые сахара, представляющие собой мономеры, молекулы которых не способны к гидролизу;
* ***олигосахариды***, включающие от 2 до 10 звеньев моносахаридов в цепи углевода, при гидролизе распадаются с образованием моносахаров. Например, димеры гексоз **С12Н22О11**: *сахароза, мальтоза, лактоза*.
* ***полисахариды***, молекулы которых состоят из десятков и сотен тысяч остатков моносахаридов при гидролизе распадаются на моносахара. Например, полимеры гексоз **(С6Н10О5)n**: *крахмал, гликоген, целлюлоза.*

Классификацию углеводов можно отобразить в виде схемы:



#### Моносахариды

Для обозначения принадлежности моносахарида к углеводам в его названии к греческому числительному, характеризующему число атомов в главной цепи, добавляют суффикс ***–оза***. Однако тривиальные названия углеводов используются чаще. Нумерация атомов в углеродной цепи начинается с края молекулы, к которому ближе расположена карбонильная группа.

Для сахаров характерна **оптическая** (зеркальная) **изомерия** обусловленная наличием *асимметрического атома углерода (С\*)*, обладающего четырьмя разными заместителями. При этом возникают два изомера (***антипода***), относящиеся друг к другу как предмет к своему отражению в зеркале:



Такие стереоизомеры называют **энантиомерами**, они обладают одинаковыми физическими и химическими свойствами. Отличительной особенностью энантиомеров является способность вращать плоскость поляризации света, проходящего через их раствор. Один изомер вращает плоскость поляризации вправо (+) по часовой стрелке, другой влево (−), против часовой стрелки.

Свет представляет собой электромагнитные колебания фотонов видимого диапазона. Световая волна является поперечной, движение частиц в ней совершается перпендикулярно направлению её распространения (рис.1а). Обыкновенный луч света включает бесконечное количество плоскостей, в которых совершаются колебания фотонов (рис.1б). *Плоскополяризованным* или *поляризованным* называют свет поперечные колебания которого совершаются в одной плоскости (рис.1в). При прохождении поляризованного луча света через растворы оптически активных веществ, его плоскость поляризации поворачивается на угол β (рис.1г).



*Рисунок 1*. **Электромагнитные колебания света: а) поперечная волна, б) обыкновенный луч света, в) плоскополяризованный луч, г) поворот плоскости поляризации.**

Измерить угол вращения плоскости поляризации света можно с помощью прибора – *поляриметра*.

Появление в молекуле второго асимметрического атома увеличивает число оптических изомеров до четырёх. Для молекул с несколькими асимметрическими атомами количество оптических изомеров увеличивается ещё больше, их число можно вычислить по формуле Фишера: N=2n, где n – число асимметрических атомов.

Чтобы упростить запись структурных формул оптически активных веществ используют формулы Фишера. В них атомы углеродного скелета расположены вертикально, причём в верхней части находится карбонильная группа –СНО или >С=О, а последний неасимметричный атом углерода записывают –СН2ОН. Асимметричные атомы или стереоцентры обозначают “ \* ”. На рис. 2 представлены формулы стереоизомеров тетрозы.



*Рисунок 2*. **Стереоизомеры тетрозы.**

* **Энантиомерами** называют антиподы, являющиеся зеркальными отражениями друг друга, их делят на два ряда: *D*(+)-изомеры − правовращающие и *L*(−) – левовращающие по отношению к поляризованному свету.
* Смеси сахаридов, содержащие энантиомеры *D*- и *L*-рядов одновременно, называются **рацемическими**.
* **Диастереомерами** называют стереоизомеры, не являющиеся зеркальными отражениями друг друга.

Принадлежность изомера к тому или иному ряду энантиомеров определяется по расположению гидроксила у последнего асимметрического атома, как у глицеральдегида. Для ***D***-изомеров группа **-ОН** находится **справа от углеродной цепи**, для изомеров ***L***-ряда – **слева**.

Среди пентоз наиболее важны *D*-рибоза, *D*-дезоксирибоза и *D*-ксилоза. Рибоза и дезоксирибоза входят в состав РНК и ДНК, которые отвечают за передачу наследственной информации в процессе деления клетки. *D*-ксилоза входит в состав полисахаридов – пентозанов, используется в пищевой промышленности в качестве подсластителя.

**Пентозы**



*Рисунок 3.* **Стереоизомеры наиболее распространенных пентоз**

Наиболее распространёнными альдогексозами являются *D*-глюкоза, *D*-галактоза, отличающиеся друг от друга положением гидроксила у атома углерода в четвёртом положении, а также *D*-фруктоза, относящаяся к кетогексозам.

**Гексозы**





*Рисунок 4.* **Стереоизомеры наиболее распространённых гексоз**

## Моносахариды в растворе могут существовать как в открытой форме, так и в циклической форме, которая образуется при взаимодействии двойной связи карбонильной группы со спиртовой группой 4-го или 5-го атома углерода. В результате образуются циклические структуры из пяти или шести атомов в цикле. При этом в молекуле образуется новая гидроксильная группа – «гликозидный гидроксил», а атом углерода бывшей карбонильной группы становится асимметрическим.

Образующиеся циклические формы являются оптическими изомерами, отличающимися друг от друга положением гликозидного гидроксила. Для ***α*-формы** в формуле Фишера он расположен справа, для ***β*-формы** – слева. Существует еще один способ изображения циклических форм моносахаридов – с помощью формул Хеуорса. При этом молекулу углевода изображают в виде многоугольника, разворачивая её углеродную цепь перед наблюдателем и располагая гликозидный гидроксил для *α*-формы под плоскостью кольца, а для *β*-формы – над ней.

* **Таутомерами** называются оптические изомеры циклических форм, отличающиеся разным пространственным расположением гликозидного гидроксила относительно плоскости кольца.



*Рисунок 5.* **Образование циклических форм *D*-глюкозы**

**(формулы Фишера).**



*Рисунок 6.* **Стереоизомеры циклических форм *D*-глюкозы**

**(формулы Хеуорса).**

В кристаллическом состоянии и в концентрированных растворах молекулы моносахаридов существуют в циклических формах, а при разбавлении через некоторое время устанавливается равновесие между таутомерными формами.

## Химические свойства моносахаридов

Для сахаров как для гетерофункциональных соединений будут характерны свойства многоатомных спиртов и карбонильных соединений.

**1. Окисление:**

* ***окисление альдоз*** приводит к образованию *окси*- или *оксокислот*. Под действием слабых окислителей (Ag2O) окисляется альдегидная группа моносахарида до образования оксикислоты.
* ***окисление кетоз*** приводит к разрыву цепи и образованию двухосновных оксикислот.

**2. Восстановление моносахаридов** водородом Н2 в присутствии катализаторов приводит к образованию многоосновных спиртов. Эта реакция используется для получения сорбита и ксилита из глюкозы и ксилозы.

**3. Образование эфиров**:

* ***образование простых эфиров*** – *гликозидов* происходит при нагревании со спиртами. Гликозидный гидроксил циклической формы моносахарида вступает в реакцию дегидратации с гидроксилом спирта и образуется простой эфир;
* ***образование сложных эфиров*** происходит как под действием ангидридов органических кислот, так и в результате взаимодействия с минеральными кислотами. Гидроксильные группы группы моносахарида вступают в реакцию этерификации с образованием сложных эфиров.

**4. Брожение** – это расщепление сахаров под действием биокатализаторов – ферментов, вырабатываемых различными микроорганизмами:

* ***спиртовое брожение***:С6Н12О6 → 2С2Н5ОН + СО2↑
* ***молочнокислое брожение***:

С6Н12О6 → 2 СН3 – СН(ОН) – СООН (молочная кислота)

* ***маслянокислое брожение***:

С6Н12О6 → СН3 – СН2 – СН2 – СООН + Н2О

* ***лимоннокислое брожение***:



## Важнейшие представители моносахаридов и их применение

**Глюкоза** (*виноградный сахар*) – наиболее распространена в природе, содержится в соке винограда и других плодов, а также в меде, в крови и других биологических жидкостях животных организмов. Из молекул глюкозы построены крахмал, гликоген, мальтоза; глюкоза является составной частью сахарозы, лактозы.

Глюкоза применяется в медицине в качестве укрепляющего лечебного средства при явлениях сердечной слабости, шоке, для приготовления лечебных препаратов, консервирования крови, внутривенного вливания, при самых разнообразных заболеваниях (особенно при истощении организма).

Глюкоза применяется в качестве исходного продукта при производстве аскорбиновых и глюконовых кислот, для синтеза ряда производных сахаров и т.д.



Глюкоза находит широкое применение в текстильной промышленности при крашении и печатании рисунков.Она применяется в производстве зеркал и елочных игрушек (серебрение).

В микробиологической промышленности как питательная среда для получения кормовых дрожжей. Большое значение имеют процессы брожения глюкозы. Так, например, при квашении капусты, огурцов, молока происходит молочнокислое брожение глюкозы, так же как и при силосовании кормов. Если подвергаемая силосованию масса недостаточно уплотнена, то под влиянием проникшего воздуха происходит маслянокислое брожение и корм становится непригоден к применению. На практике используется также спиртовое брожение глюкозы, например при производстве пива.

**Фруктоза** (*плодовый сахар*) – одна из важнейших кетоз встречается в природе вместе с глюкозой, входит в состав тростникового и свекловичного сахара, полисахарида – инулина, меда. Фруктоза слаще глюкозы и сахарозы, является ценным питательным продуктом. В отличие от глюкозы она может без участия инсулина проникать из крови в клетки тканей. По этой причине фруктоза рекомендуется в качестве наиболее безопасного источника углеводов для больных диабетом.

**Галактоза** – составная часть молочного сахара (лактозы), которая содержится в молоке млекопитающих, растительных тканях, семенах. При окислении может образовывать галактуроновую кислоту, представляющую собой мономер пектина. В отличае от сахара обладает гораздо меньшей сладостью, поэтому в качестве подсластителя ее употребляют редко. Однако, подобно фруктозе, галактоза обладает низким гликемическим индексом и может быть рекомендована в качестве безопасного сахара в составе спортивных и диетических напитков.

**Ксилоза** (*древесный сахар*) получается в результате кислотного [гидролиза](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D0%B8%D0%B4%D1%80%D0%BE%D0%BB%D0%B8%D0%B7) отрубей, соломы, древесины, хлопковой шелухи, кукурузных кочерыжек. При восстановлении образует [многоатомный спирт](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%BD%D0%BE%D0%B3%D0%BE%D0%B0%D1%82%D0%BE%D0%BC%D0%BD%D1%8B%D0%B9_%D1%81%D0%BF%D0%B8%D1%80%D1%82) – [ксилит](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D1%81%D0%B8%D0%BB%D0%B8%D1%82), который используют в качестве подсластителя.

|  |  |
| --- | --- |
|  | КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К § 4.3 |

1. Дайте определение углеводам или сахарам. Приведите их классификацию.

2. Какие атомы в молекулах являются причиной существования оптических изомеров? Сформулируйте, какие вещества называют энантиомерами, диастереомерами.

3. Какое физическое явление позволяет различить *D*- и *L*-изомеры? Какие смеси называют рацемическими? Приведите формулы энантиомеров рибозы и дезоксирибозы.

4. Сформулируйте, какие молекулы называют таутомерами. Приведите формулы *α-D*-глюкозы и *β-D*-глюкозы.

5. Где в природе встречается глюкоза и где ее применяют? Сколько асимметрических атомов углерода она содержит? Напишите формулы *D*-глюкозы и *L*-глюкозы.

6. Приведите формулу *D*-фруктозы. Сколько асимметрических атомов углерода она содержит? Назовите области применения фруктозы.

7. Перечислите химические свойства моносахаридов. Какой моносахарид не может вступать в реакцию «серебряного зеркала»? Какие виды брожения глюкозы используют в пищевых производствах?

8. Где в природе встречаются галактоза и ксилоза? Приведите их структурные формулы *D*-изомеров.