## § 4.4 Углеводы. Дисахариды

* **Олигосахариды**– это продукты конденсации двух или нескольких молекул моносахаридов. Наиболее распространёнными из олигосахаридов являются дисахариды и трисахариды.
* **Дисахариды**– это углеводы, которые при нагревании с водой в присутствии минеральных кислот или под влиянием ферментов подвергаются гидролизу, расщепляясь на две молекулы моносахаридов.

Примером наиболее распространённых в природе дисахаридов являются сахароза (свекловичный или тростниковый сахар), мальтоза (солодовый сахар), лактоза (молочный сахар).

Сахароза, мальтоза и лактоза при гидролизе под действием ферментов или в присутствии кислоты расщепляются на составляющие их моносахариды за счёт разрыва связей между ними:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| С12Н22О11 |  | Сахароза + Н2О → Глюкоза + Фруктоза |
| Мальтоза + Н2О → Глюкоза + Глюкоза |
| Лактоза + Н2О → Глюкоза + Галактоза |

Формирование дисахарида происходит при участии молекул моносахаридов, которые образуют между собой простую эфирную группу, которую называют *гликозидной связью*. В образовании гликозидной связи одна молекула моносахарида всегда участвует своим  **гликозидным гидроксилом**, а другая – либо **гликозидным**, либо любым **спиртовым гидроксилом**.

Связи, образующиеся между остатками моносахаридов, могут быть двух типов:

1. Связь, в образовании которой принимают участие гликозидные гидроксилы обеих молекул моносахаридов. Например, образование молекулы сахарозы происходит по схеме:



2. Связь, в образовании которой принимают участие гликозидный гидроксил одного моносахарида и спиртовый гидроксил другого моносахарида. Например, образование молекул мальтозы и лактозы происходит по схемам:





Отсутствие или наличие в молекулах дисахаридов полуацетального гидроксила отражается на их свойствах. По типу дисахаридов построены молекулы других олигосахаридов и полисахаридов.

**Классификация дисахаридов**

Дисахариды подразделяются на две группы:  ***восстанавливающие***и ***невосстанавливающие* сахариды**.

Как видно из приведённых выше структурных формул дисахаридов, в молекулах мальтозы и лактозы сохраняется один полуацетальный гидроксил. Этот гидроксил в результате таутомерного превращения может образовывать альдегидную группу. Поэтому мальтоза и лактоза способны окисляться, т.е. обладают *восстановительными* свойствами (в частности, вступают в качественные реакции с Ag2O, CuO). Дисахариды этого типа называются **восстанавливающими**.

Сахароза не содержит в своей структуре гликозидного гидроксила и относится к **невосстанавливающим** дисахаридам.

#### Качественные реакции на присутствие дисахаридов

**1. Качественная реакция с гидроксидом меди (II)**

Наличие гидроксильных групп в молекуле дисахарида легко подтверждается реакцией с гидроксидами металлов. Если раствор сахарозы прилить к гидроксиду меди (II), образуется ярко-синий раствор сахарата меди (качественная реакция многоатомных спиртов):



**2. Реакция окисления**

Дисахариды, в молекулах которых сохраняется полуацетальный (гликозидный) гидроксил (мальтоза, лактоза), в растворах частично превращаются из циклических форм в открытые альдегидные формы и вступают в реакции, характерные для альдегидов: реагируют с аммиачным раствором оксида серебра и восстанавливают оксид меди (II) до оксида меди (I).

*Реакция «серебряного зеркала»*

**

*Реакция* *с оксидом меди (II)*

С12Н22О11 + СuO → С12Н22О12 + Cu2O↓ + 2Н2О

Сахароза, находясь в растворе, не вступает в реакцию «серебряного зеркала» и при нагревании с оксидом меди (II) не образует красного оксида меди (I), так как не способна превращаться в открытую форму, содержащую альдегидную группу.

#### Важнейшие дисахариды и их применение

Дисахариды (сахароза, мальтоза) служат источниками глюкозы для организма человека, сахароза к тому же важнейший источник углеводов (она составляет 99,4%, от всех получаемых организмом углеводов). Лактоза используются для диетического детского питания.

**Лактоза**– содержится в молоке ( от 2% до 8%) и получается из молочной сыворотки. Лактоза является основным углеводом молока и молочных продуктов. Её роль весьма значительна в раннем детском возрасте, когда молоко служит основным продуктом питания. Она применяется для приготовления питательных сред, например, при производстве пенициллина.

**Мальтоза** содержится в проросших зернах (солоде) хлебных злаков, мёде, патоке и продуктах, изготовляемых с добавлением патоки (хлебобулочные, кондитерские изделия). Мальтоза также образуется при ферментативном гидролизе крахмала. Мальтоза легко усваивается организмом человека.

**Сахароза** относится к наиболее распространённым в природе дисахаридам. Она встречается во многих фруктах, плодах и ягодах. Особенно много её  содержится в сахарной свёкле (16-21%) и сахарном тростнике (до 20%), которые и используются для промышленного производства пищевого сахара.

Сахароза – главный источник углеводов в пище человека. После расщепления её в кишечнике глюкоза и фруктоза быстро всасываются из желудочно-кишечного тракта в кровь и легко используются организмом как источник энергии.

Сахароза (обыкновенный сахар) – белое кристаллическое вещество, более сладкое, чем глюкоза, хорошо растворимое в воде. Температура плавления сахарозы 160°C. При застывании расплавленной сахарозы образуется аморфная прозрачная масса – карамель. Содержание сахарозы в сахаре 99,5%.

Сахароза в основном используется как самостоятельный продукт питания (сахар), а также при изготовлении кондитерских изделий, алкогольных напитков, соусов. Её используют в высоких концентрациях в качестве консерванта. Путем гидролиза из неё получают искусственный мёд.

Сахароза находит применение в химической промышленности. С помощью ферментации из неё получают этанол, бутанол, глицерин, левулиновую и лимонную кислоты.

**Получение сахарозы**

Этапы производства сахара сдедующие:

1. Сахарную свеклу или сахарный тростник превращают в тонкую стружку и помещают в диффузоры (огромные котлы), в которых горячая вода вымывает сахарозу (сахар).

2. Вместе с сахарозой в водный раствор переходят и другие компоненты (различные органические кислоты, белки, красящие вещества и др.). Чтобы отделить эти продукты от сахарозы, раствор обрабатывают известковым молоком (гидроксидом кальция). В результате этого образуются малорастворимые соли, которые выпадают в осадок. Сахароза образует с гидроксидом кальция растворимый сахарат кальция С12Н22О11·CaO·2Н2О.

3. Для разложения сахарата кальция и нейтрализации избытка гидроксида кальция через раствор пропускают оксид углерода (IV). Выпавший в осадок карбонат кальция отфильтровывают.

4. Полученный раствор сахарозы упаривают в вакуумных аппаратах. По мере образования кристалликов сахара отделяют с помощью центрифуги. Оставшийся раствор – меласса – содержит до 50% сахарозы. Его используют для производства лимонной кислоты.

5. Выделенную сахарозу очищают и обесцвечивают. Для этого её растворяют в воде и полученный раствор фильтруют через активированный уголь. Затем раствор снова упаривают и кристаллизуют.

|  |  |
| --- | --- |
|  | КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К § 4.4 |

1. Назовите наиболее важные дисахариды. Приведите их структурные формулы. Из каких мономерных звеньев они состоят?

2. Что такое восстанавливающие и невосстанавливающие сахара? Приведите примеры.

3. Назовите природные источники и области применения сахарозы, мальтозы и лактозы.

4. Перечислите этапы производства сахара.

## § 4.5 Углеводы. Полисахариды

* **Полисахариды –** это природные высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых состоят из остатков моносахаридов (от десяти до сотен тысяч), связанных гликозидными связями.

Полисахариды необходимы для жизнедеятельности животных и растительных организмов. В живой природе они выполняют важные биологические функции:

* структурных компонентов клеток и тканей;
* энергетического резерва;
* защитных веществ.

Они являются одним из основных источников энергии, образующейся в результате обмена веществ организма. Принимают участие в иммунных процессах, обеспечивают сцепление клеток в тканях. Являются основной массой органического вещества в биосфере. Структурные полисахариды придают клеточным стенкам прочность. Водорастворимые полисахариды не дают клеткам высохнуть. Резервные полисахариды по мере необходимости расщепляются на моносахариды и используются организмом.

#### Классификация

Различают полисахариды, молекулы которых образованы звеньями пентоз – **пентозаны (С5Н8О4)n**, и **гексозаны (C6H10O5)n, макромолекулы которых построены из фрагментов гексоз. Пентозаны, например, гемицеллюлозы, ксиланы, арабаны, содержатся в оболочках семян, соломе, древесине. Гексозаны имеют наибольшее практическое и биологическое значение. К ним относятся *растительный крахмал*, *животный крахмал (гликоген)*, *клечатка* или *целлюлоза*, *пектиновые вещества*.**

#### Крахмал

Крахмал **(C6H10O5)n** – полисахарид растительного происхождения, который образуется из молекул *α-D-*глюкозы, соединённых между собой гликозидными связями по мальтозному типу. Макромолекулы крахмала – это линейные или малоразветвлённые цепи, состоящие из 200-1000 фрагментов моносахарида, способные сворачиваться и формировать зёрна крахмала.



***Свойства крахмала***. Крахмал – белое порошкообразное вещество, растворяющееся в воде при нагревании. Восстановительные свойства для крахмала не характерны, он не вступает в реакции с оксидом меди (II) и оксидом серебра (I).

* **Качественной** **реакцией на крахмал** является его взаимодействие с иодом I2, в присутствии которого раствор крахмала приобретает синюю окраску.

Под действием минеральных кислот или фермента амилазы (в живом организме) крахмал в водной среде подвергается гидролизу. В начале гидролиза макромолекулы распадаются с образованием олигосахаридов (декстринов), при дальнейшем протекании процесса образуется дисахарид (мальтоза). Конечным продуктом гидролиза является глюкоза. Схема гидролиза крахмала:

**Растворённый крахмал → декстрины → мальтоза → α-глюкоза**

***Применение крахмала***. Крахмал – это один из основных компонентов пищевых продуктов. Мука, хлеб, крупы, картофель являются главными источниками углеводов для организма человека. Крахмал относится к углеводам с низким гликемическим индексом, которые усваиваются и метаболизируются медленнее, чем дисахариды или моносахариды.

Востребован крахмал в кондитерской, мясной промышленности в качестве загустителя и структурообразователя пищевых продуктов. В значительных количествах крахмал перерабатывают с целью получения декстринов, патоки, глюкозы. Путём сбраживания из него получают спирты, лимонную кислоту, а также ацетон и глицерин.

Крахмал находит применение в составе обойного клея, в текстильной, бумажной и фармацевтической промышленности.

#### Гликоген

Гликоген **(C6H10O5)n** относится к полисахаридам животного происхождения, его состав идентичен крахмалу и включает остатки *α-D-*глюкозы. В отличие от крахмала, гликоген имеет большую молекулярную массу (около 60 000 мономерных звеньев) и обладает более разветвлённой структурой полимерных цепей. Он образуется в организмах человека и животных в результате биохимических превращений из растительных углеводов и выполняет резервную функцию, накапливаясь в мышцах и печени.

#### Целлюлоза (клетчатка)

Целлюлоза **(C6H10O5)n** – это полисахарид, макромолекулы которого состоят из фрагментов *β-D-*глюкозы, связанных между собой гликозидными связями как показано на схеме:



Макромолекулы целлюлозы имеют линейное строение и включают от 1 800 до 36 000 мономерных звеньев. Такое строение обеспечивает способность целлюлозы формировать волокна, между которыми образуются водородные связи.

***Свойства целлюлозы или клетчатки***. Строение клетчатки на первый взгляд отличается от крахмала незначительно. Однако эти изменения сильно сказываются на её свойствах. Целлюлоза нерастворима в воде и не набухает в ней, имеет волокнистую довольно прочную структуру, не даёт синее окрашивание в присутствии иода.

В каждом звене целлюлозы содержатся три гидроксильные группы. Схематично молекулы клетчатки можно представить так: [C6Н7О2(ОН)3]х. Наиболее важными химическими свойствами целлюлозы является способность образовывать простые и сложные эфиры с минеральными и карбоновыми кислотами.

При действии на клетчатку азотной кислоты в соотношении 1:3 образуется *тринитроцеллюлоза*, взрывчатое вещество, используемое при производстве бездымного пороха.



При этерификации целлюлозы уксусным ангидридом образуется триацетат целлюлозы, который используется в производстве *ацетатного волокна* (искусственный шёлк).



Целлюлоза помимо ацетатного волокна используется для производства *вискозы* – волокон, из которых изготавливают ткани.

По способу получения различают натуральные, искусственные и синтетические волокна. **Натуральное волокно** (льняное, хлопковое) получают механической обработкой природного сырья. **Искусственное волокно** производят путём химической переработки природного сырья, например, древесины при получения ацетатного или вискозного волокон. **Синтетическое волокно** образуется в результате полмеризации или полконденсации мономеров (лавсан, полиамид, полиэстр, капрон и др.).

#### Пектины

**Пектиновые вещества** – большая группа полисахаридов растительного происхождения, образованная высокомолекулярными соединениями, представляющими собой поли-β-галактуроновую кислоту. Полимерная цепь **пектина** состоит из остатков β-галактуроновой кислоты. Часть карбоксильных групп в молекуле пектина этерифицирована. Между собой пектиновые вещества отличаются степенью этерификации и молекулярной массой.



Пектины растворимы в воде и присутствуют во всех высших растениях, особенно во фруктах, и в некоторых водных растениях. Являясь структурным элементом растительных тканей пектины способствуют поддержанию в них тургора клеточной мембраны, повышают засухоустойчивость растений, устойчивость овощей и фруктов при хранении. Используются в пищевой промышленности – в качестве структурообразователей (гелеобразователей), загустителей при производстве пастилы или мармелада, а также в медицинской и фармацевтической промышленности – в качестве физиологически активных веществ, также в виде модифицированного пектина, с полезными для организма человека свойствами. В промышленных масштабах пектиновые вещества получают в основном из яблочных и цитрусовых выжимок. Пектины практически не усваиваются пищеварительной системой человека, являются энтеросорбентами (выводят из организма тяжелые металлы и радионуклеиды).

|  |  |
| --- | --- |
|  | КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К § 4.5 |

1. Какие углеводы называют полисахаридами? Приведите примеры полисахаридов растительного и животного происхождения.

2. В чем разница между строением и свойствами крахмала и целлюлозы?

3. Что представляет собой пектин? В чем заключается его отличие от целлюлозы? Каковы источники получения и области применения пектиновых веществ?

4. Какие полимерные материалы изготавливают с применением целлюлозы?