

Углеводы. Структура и свойства моносахаридов

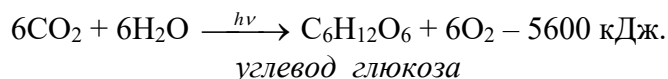
Углеводы – это полигидроксиальдегиды (альдозы) и полигидроксикетоны (кетозы). Соединения класса углеводов носят еще одно название – сахара. Не все углеводы имеют сладкий вкус, но сладкие продукты своим вкусом обязаны именно углеводам. Вкус этих веществ нравится человеку и многим животным не случайно, ведь сахара являются необходимыми для организма питательными веществами.

Углеводы были известны очень давно. Можно утверждать, что первое органическое вещество, которое люди стали выделять в значительных количествах в чистом виде и широко использовать, относится к классу углеводов. Это вещество – сахарозу (тростниковый сахар) – с древнейших времен получали из сахарного тростника в Индии. С XVI века сахарный тростник начали выращивать в странах Карибского бассейна, а в начале XIX столетия была разработана технология производства сахарозы из сырья, более подходящего для стран с умеренным климатом – сахарной свеклы.

Название «углеводы» возникло в XIX веке. Когда ученые определили состав некоторых сахаров, оказалось, что он может быть описан формулой $C_n(H_2O)_m$. Про строение веществ в то время еще известно не было, поэтому возникло представление, что сахара состоят из угля и воды, то есть они – *угле-воды*. В пользу этого мнения говорило и то, что в определенных условиях, например, при воздействии концентрированной серной кислоты, эти вещества обугливаются, т.е. чернеют, превращаясь в уголь.

Сразу же надо отметить, что в настоящее время известны вещества, которые следует относить к классу углеводов, но они не отвечают приведенной формуле. Примером такого вещества служит дезоксирибоза $C_5H_{10}O_4$, остаток которой входит в состав ДНК.

Углеводы, наряду с жирами и белками, входят в состав всех живых организмов. Именно углеводы образуются в зеленых растениях из углекислого газа и воды в процессе фотосинтеза:



Фотосинтез – это эндотермическая реакция. Для синтеза углеводов растения используют энергию солнечного света.

Углеводы в живых организмах выполняют строительную и энергетическую функцию. Углевод целлюлоза – основной компонент древесины, а картофель, если не считать воды, на 90% состоит из другого углевода – крахмала. В клетках растений и животных происходит клеточное дыхание. Эта реакция обратна фотосинтезу: углеводы постепенно окисляются кислородом воздуха, образуя углекислый газ и воду. При клеточном дыхании выделяется энергия, которая необходима организму для его жизнедеятельности. Таким образом, углеводы – это «аккумуляторы» солнечной энергии для всех живых организмов на Земле.

Впервые «сахароподобное» вещество было получено олигомеризацией формальдегида еще во второй половине XIX века А.М. Бутлеровым. Это давало ученым оптимистические основания утверждать, что в ближайшем будущем сельское хозяйство прекратит свое существование. Ведь необходимые питательные вещества смогут синтезировать химики, и вместо обеда достаточно будет лишь проглотить несколько таблеток. С тех пор прошло больше столетия, однако поля и фермы до сих пор существуют, а углеводы, полностью аналогичные природным, так до сих пор и не получают из неорганического сырья. Причины этого станут вам понятны при рассмотрении строения глюкозы.

Углеводы по их способности к гидролизу делят на три группы: **моносахариды**, **олигосахариды** и **полисахариды**. Моносахариды гидролизу не подвержены, при гидролизе олигосахаридов из одной молекулы получается от 2 до 20 молекул моносахаридов. Полисахариды – высокомолекулярные вещества, из каждой молекулы

которых при гидролизе образуются тысячи и даже десятки тысяч молекул моносахаридов.

Номенклатурные названия для распространенных в природе углеводов обычно не употребляют – очень уж прижились тривиальные, т.е. исторически сложившиеся имена. В большинстве случаев эти названия оканчиваются на суффикс *-оза*, показывающий принадлежность вещества к классу углеводов. Иногда можно встретить названия, указывающие на происхождение данного углевода: виноградный сахар для глюкозы, фруктовый сахар для фруктозы, тростниковый или свекловичный сахар для сахарозы, молочный сахар для лактозы и т.д.

Моно- и дисахариды – твердые белые вещества со сладким вкусом, по физическим свойствам похожи на сахарозу – обычный сахар. Они хорошо растворимы в воде, причем в горячей значительно лучше, чем в холодной. Интересное свойство сахаров связано с тем, что в кипящей воде они растворимы неограниченно. Приготовленные растворы – сиропы – устойчивы длительное время после охлаждения, хотя это – пересыщенные растворы. При долгом хранении сироп «засахаривается» – выпадают кристаллы сахара.

Моно- и дисахариды можно расплавить осторожным нагреванием. При застывании расплава образуются не кристаллы, а аморфная масса – карамель. В газообразное состояние углеводы перевести невозможно – при высоких температурах они разлагаются.

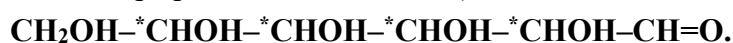
Моносахариды содержат от 3 до 9 атомов углерода в молекуле. Наиболее распространены в природе углеводы, молекулы которых включают в себя пять или шесть атомов углерода, их называют, соответственно, **пентозами** и **гексозами**. Примерами пентоз могут служить, например, *рибоза* $C_5H_{10}O_5$ и *дезоксирибоза* $C_5H_{10}O_4$, а гексоз – глюкоза $C_6H_{12}O_6$ и изомер глюкозы – *фруктоза* $C_6H_{12}O_6$.

Рассмотрим строение и свойства моносахаридов на примере одного из самых распространенных углеводов – глюкозы. На основании химических свойств этого вещества ему может быть приписана формула, согласно которой глюкоза содержит альдегидную и пять гидроксильных групп:



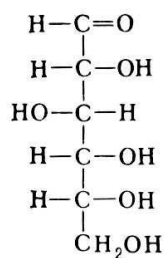
Однако для описания строения глюкозы этой формулы недостаточно. Оказывается, она отражает строение нескольких различных веществ. Известны природные изомеры глюкозы, например, сахар галактоза, строение которых отвечает той же формуле. При попытке синтеза глюкозы из неорганических веществ удастся получить лишь смесь изомеров, и только часть из них организм воспринимает, как питательные вещества.

Дело в том, что данная формула игнорирует существование стереоизомеров глюкозы. Молекула глюкозы содержит 4 асимметрических центра, т.е. 4 атома углерода, вокруг которого расположены четыре разных заместителя (отмечены звездочками):



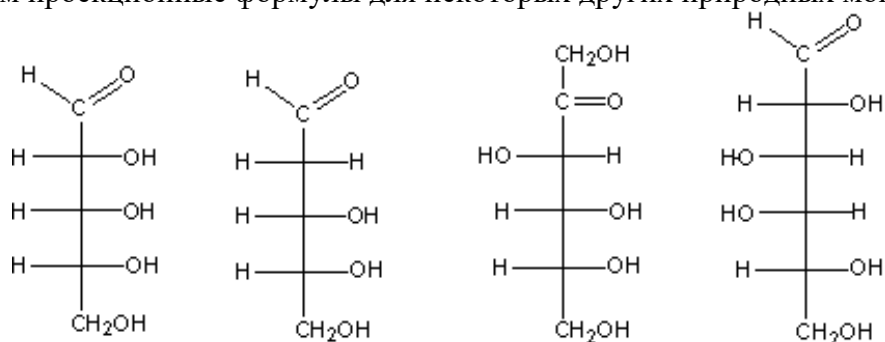
Относительно каждого из этих атомов возможно существование двух зеркальных изомеров, следовательно, всего существует $2^4 = 16$ различных пространственных изомеров глюкозы.

Чтобы формула передавала информацию о разных оптических изомерах, необходимо показывать расположение заместителей в пространстве. Пространственную формулу углевода непросто и изображать, и анализировать. Поэтому часто пространственное строение углеводов передают с помощью так называемых *проекционных* формул. Углеродную цепь располагают по вертикали, сверху находится первый по нумерации атом углерода. Молекулу углевода проецируют на плоскость бумаги, мысленно «расплющивая» ее. В зависимости от пространственного расположения заместители оказываются справа или слева от углеродной цепи. Символы атомов углерода (кроме крайних) часто не указывают. Проекционная формула природной глюкозы выглядит следующим образом:



Гидроксильная группа у нижнего в проекционной формуле асимметрического атома углерода направлена вправо. Углеводы с таким расположением данного гидроксила относят к D-моносахаридам, в отличие от L-моносахаридов. В природе распространены, в основном, D-моносахариды.

Приведем проекционные формулы для некоторых других природных моносахаридов:

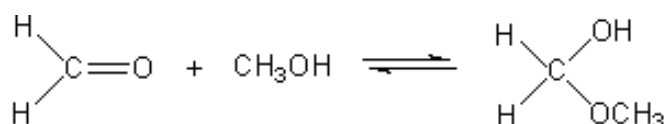


D-рибоза *D*-дезоксирибоза *D*-фруктоза *D*-галактоза

Обратите внимание на строение фруктозы. В отличие от других моносахаридов, фруктоза содержит кетонную группу вместо альдегидной и, таким образом, является кетоспиртом.

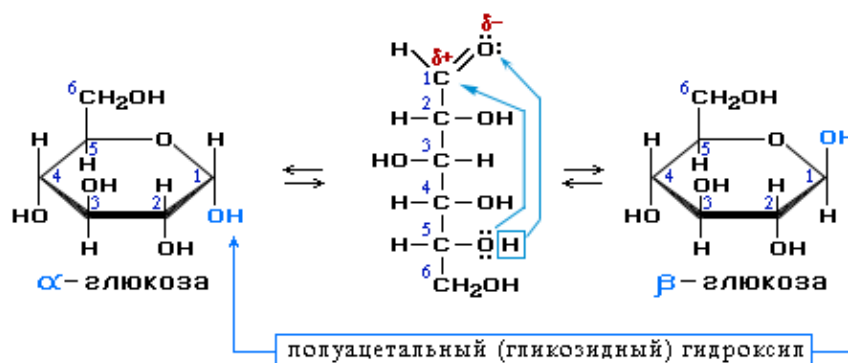
Приведенные выше формулы отражают химические свойства углеводов, однако установлено, что лишь незначительная доля молекул углеводов (тысячные доли процента) присутствует в растворе в форме альдо- и кетоспиртов. В основном же моносахариды существуют в циклической, так называемой *полуацетальной* форме.

Как же молекулы сахаров образуют цикл? Чтобы понять это, вспомним, как протекает взаимодействие карбонильных соединений (альдегидов и кетонов) со спиртами:



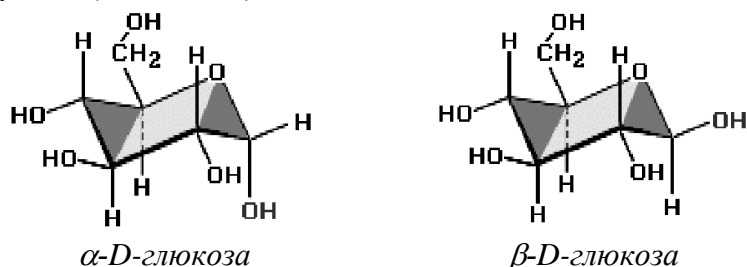
Продукт присоединения называют *полуацеталем*. Образование полуацеталей катализируется как кислотами, так и основаниями.

Молекулы углеводов содержат и карбонильную, и спиртовые группы. Поэтому нет ничего удивительного в том, что эти группы способны обратимо реагировать друг с другом, при условии, конечно, что они окажутся рядом в результате вращения атомов, составляющих молекулу, относительно связей между атомами углерода. Это возможно для гидроксильных групп при пятом и, реже, при четвертом атомах углерода молекулы. В результате образуются, соответственно, шести- или пятичленные кислородсодержащие циклы. Для D-глюкозы реакция протекает так:



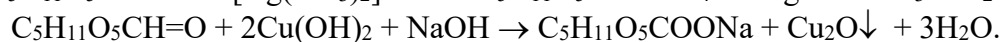
В циклической форме глюкозы появляется еще один асимметрический атом углерода, образованный из карбонильной группы. Поэтому D-глюкоза существует в двух циклических формах, их называют α -D-глюкозой и β -D-глюкозой. В растворе все формы глюкозы – линейная и циклические – постоянно переходят друг в друга, находятся в равновесии. А «новую» гидроксильную группу называют *полуацетальным* или *гликозидным* гидроксидом.

На самом деле цикл глюкозы не плоский. Связи при атоме углерода расположены под тетраэдрическим углом (около 109°):



В твердом виде глюкоза существует только в циклической форме. Поэтому кристаллическая α -D-глюкоза может храниться в чистом виде, не переходя в β -D-глюкозу, и наоборот. А в растворе через некоторое время образуется смесь разных форм глюкозы (*объясните, почему*).

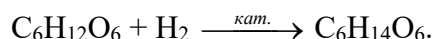
Химические свойства моносахаридов также рассмотрим на примере глюкозы. В водных растворах глюкоза проявляет свойства, характерные для альдегидов и многоатомных спиртов. Например, подобно другим альдегидам, она легко окисляется. Взаимодействие с водно-аммиачным раствором оксида серебра (реакция серебряного зеркала) или гидроксидом меди(II) при нагревании – это качественные реакции на альдегидную группу глюкозы:



красный осадок

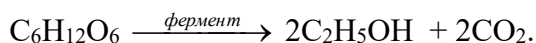
Как вы думаете, почему в ходе этих реакций расходуется вся глюкоза, несмотря на то, что доля молекул в альдегидной форме в растворе незначительна?

Восстановление альдегидной группы глюкозы приводит к образованию шестиатомного спирта – *сорбита*:



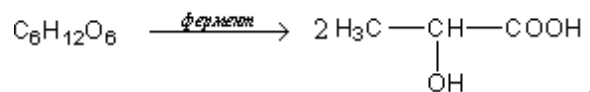
Глюкоза вступает также в реакции, характерные для спиртов, например, образует простые и сложные эфиры. Как любой многоатомный спирт, глюкоза реагирует с гидроксидом меди(II), образуя ярко-синий раствор.

Важной реакцией глюкозы является брожение – разложение под действием ферментов микроорганизмов. Существует несколько типов брожения. Например, ферменты дрожжей приводят к спиртовому брожению:



Процесс спиртового брожения является основой метода получения этилового спирта. Менее известно, что без этой реакции не было бы дрожжевого хлеба – опара поднимается за счет выделения углекислого газа.

С приготовлением пищи связано и так называемое молочнокислое брожение:



Благодаря этому процессу существуют не только молочнокислые продукты, такие как кефир, сметана, ряженка и т.п., но и квашеная капуста.

А маслянокислое брожение с образованием отвратительно пахнущей масляной кислоты:



приводит к порче пищевых продуктов.