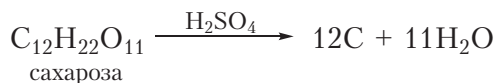


§ 40. Углеводы. Глюкоза

Органические соединения, относящиеся к классу углеводов, широко распространены в природе. Они содержатся в живых организмах. Со многими из них мы часто встречаемся в повседневной жизни, это хорошо известные всем сахароза (обычный сахар), глюкоза, крахмал.

Состав большинства углеводов подчиняется общей формуле $C_n(H_2O)_m$. Концентрированная серная кислота, являясь сильным водоотнимающим средством, способна отнимать воду от молекул углеводов. Приведем схему реакции, протекающей при действии концентрированной серной кислоты на сахарозу:



Данную реакцию можно провести следующим образом. В узкий химический стакан помещают 4–5 г сахарной пудры. Затем в стакан добавляют примерно 10 см³ концентрированной серной кислоты и содержимое перемешивают стеклянной палочкой. Через короткое время смесь темнеет, затем чернеет и превращается в «чёрную змею», выползающую из стакана. «Змея» представляет собой уголь, вспененный выделяющимися парами воды.

Несмотря на то, что состав многих углеводов подчиняется общей формуле $C_n(H_2O)_m$ и они обугливаются при действии сильных водоотнимающих средств, углеводы не являются гидратами углерода, то есть не являются соединениями углерода с водой.

Рассмотрим строение и свойства одного из представителей класса углеводов — *глюкозы*.

Глюкоза — бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, сладкое на вкус. Молекулярная формула глюкозы — $C_6H_{12}O_6$. Эту формулу можно представить, как $C_6(H_2O)_6$, то есть она подчиняется общей формуле $C_n(H_2O)_m$ при $n = m = 6$.

Попробуем теперь определить, какие функциональные группы содержатся в молекуле глюкозы. Хорошая растворимость глюкозы в воде может быть связана с наличием в молекуле гидроксильных групп (вспомним, что многоатомные спирты этиленгликоль и глицерин неограниченно смешиваются с водой). Проверим, вступает ли глюкоза в качественную реакцию



Видео 40.1.
Дегидратация сахарозы

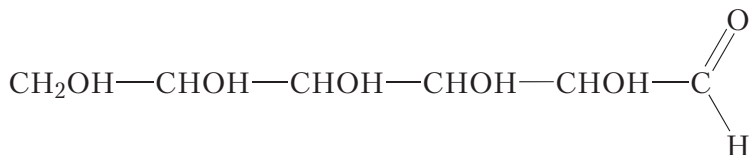
на многоатомные спирты. В пробирку нальём 1–2 см³ раствора щёлочи, затем немного раствора сульфата меди(II). При этом выпадает голубой осадок гидроксида меди(II):



Затем в пробирку с осадком добавим водный раствор глюкозы. При этом гидроксид меди(II) растворяется и образуется прозрачный раствор васильково-синего цвета. Растворение гидроксида меди(II) при взаимодействии с глюкозой происходит вследствие образования растворимого в воде комплексного соединения, подобно тому, как это происходило в случае глицерина (видео 25.1, с. 147). Опыт доказывает, что в молекуле глюкозы имеется несколько гидроксильных групп. Установлено, что молекула глюкозы C₆H₁₂O₆ содержит пять гидроксильных групп. Тогда шестой атом кислорода входит в состав другой функциональной группы. Можно предположить, что этой функциональной группой является альдегидная группа.

Проверим, вступает ли глюкоза в качественные реакции на альдегидную группу. В пробирку поместим 1–2 см³ раствора глюкозы, затем добавим примерно столько же аммиачного раствора оксида серебра и нагреем смесь. Через некоторое время стенки пробирки покроются тонким слоем серебра. Реакция «серебряного зеркала» является качественной реакцией на альдегидную группу, следовательно, в молекуле глюкозы имеется альдегидная группа (видео 30.1, с. 170).

Таким образом, глюкоза является одновременно многоатомным спиртом и альдегидом. Структурная формула глюкозы:

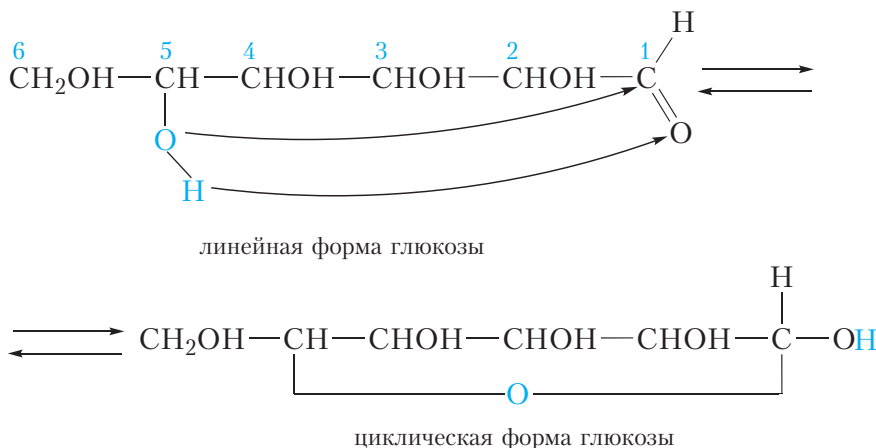


Представленная форма называется линейной формой глюкозы. Установлено, что в водном растворе глюкозы, помимо линейной формы, присутствуют также циклические формы глюкозы.

Циклические формы глюкозы

Свойство молекулы глюкозы замыкаться в цикл обусловлено присутствием в ней реакционно-способных функциональных групп — гидроксильных

и альдегидной, способных взаимодействовать друг с другом. Мы уже знаем, что для альдегидов характерны реакции присоединения по двойной связи $C=O$. На схеме показано, как такая реакция протекает в молекуле глюкозы:



Из схемы видно, что с альдегидной группой взаимодействует гидроксил, соединённый с пятым атомом углерода. При этом π -связь между атомами углерода и кислорода альдегидной группы разрывается, к атому углерода присоединяется атом кислорода гидроксильной группы, образуя цикл, состоящий из шести атомов (пяти атомов углерода и одного атома кислорода). К атому кислорода альдегидной группы присоединяется атом водорода гидроксильной группы. В итоге образуется циклическая форма глюкозы.

В циклической форме глюкозы, как и в линейной форме, имеется пять гидроксильных групп. В то же время в циклической форме глюкозы нет альдегидной группы.

Процесс циклизации обратим. Поэтому в водном растворе глюкозы одновременно содержатся и линейная и циклические формы.

Приведённая схема циклизации глюкозы наглядно показывает, за счёт взаимодействия каких атомов молекулы происходит образование цикла. Рассмотрим теперь пространственное расположение атомов в циклической форме глюкозы. Для этого представим процесс внутримолекулярной циклизации более детально.

За счёт вращения вокруг одинарных связей $C-C$ углеродная цепь линейной формы глюкозы может принимать различные пространственные

формы (§ 7, лабораторный опыт 1, с. 43). В одной из таких форм гидроксильная группа пятого атома углерода оказывается пространственно сближенной с альдегидной группой:

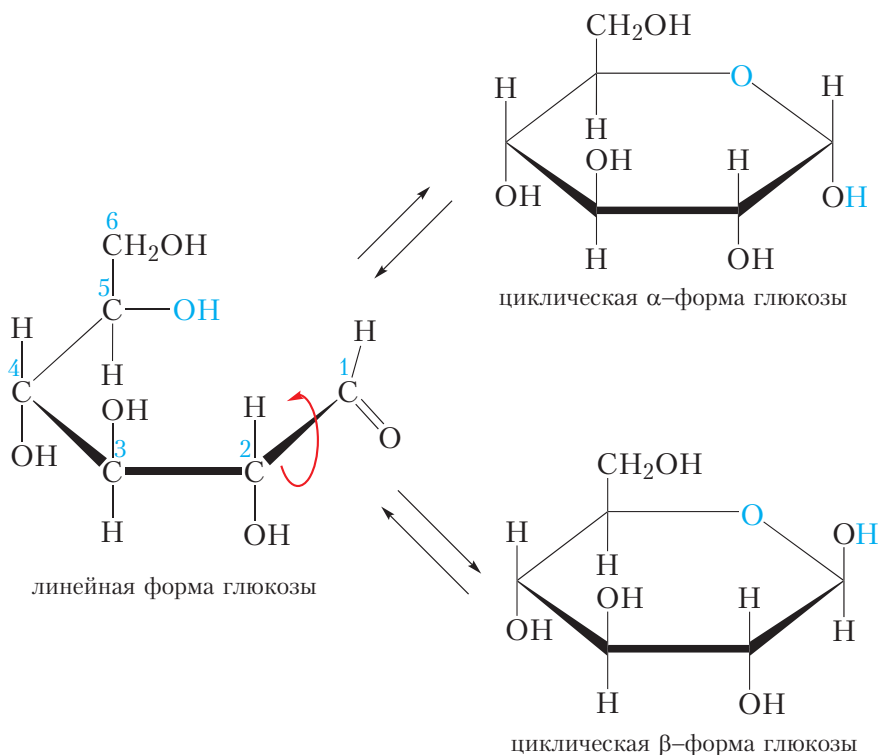


Рис. 40.1. Схема внутримолекулярной циклизации глюкозы

Из схемы видно, что циклизация может произойти либо в момент, когда атом кислорода альдегидной группы находится внизу, либо в момент, когда за счёт вращения вокруг связи $C1 - C2$ альдегидная группа развернётся на 180° и атом кислорода альдегидной группы окажется вверху. В зависимости от этого при циклизации глюкозы могут образоваться две циклические формы (α - и β -), которые различаются между собой пространственным расположением гидроксильной группы у первого атома углерода. В циклической α -форме эта гидроксильная группа находится под циклом, а в циклической β -форме — над циклом (рис. 40.1). Пространственное расположение остальных заместителей относительно цикла в α - и β -формах глюкозы одинаковое.

Так, группа $\text{—CH}_2\text{OH}$ у пятого атома углерода располагается над циклом, гидроксильная группа четвёртого атома углерода — под циклом, гидроксильная группа третьего — над циклом, второго — под циклом:

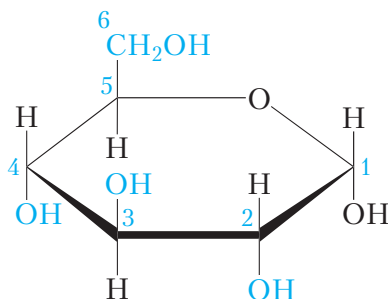


Рис. 40.2. Чередование положения заместителей относительно цикла в молекуле α -глюкозы

Таким образом, в циклических формах глюкозы у атомов углерода с номерами 2–5 положения заместителей относительно цикла чередуются (рис. 40.2).

Поскольку процесс циклизации глюкозы обратим, то в водном растворе глюкозы одновременно присутствуют линейная и циклические α - и β -формы. При этом примерно 65 % молекул глюкозы находится в β -форме, 34 % — в α -форме и менее 1 % в линейной форме. Между различными формами глюкозы в растворе существует динамическое равновесие, то есть постоянно происходит образование и раскрытие циклов (рис. 40.1).

Интересно знать

Реакция «серебряного зеркала» может быть использована для изготовления новогодних ёлочных игрушек. Для этого в стеклянную заготовку игрушки заливают смесь аммиачного раствора оксида серебра и глюкозы, затем заготовку нагревают. Если нагреванию подвергалась одна сторона заготовки, посеребрённой оказывалась соответствующая часть игрушки, при нагревании со всех сторон вся игрушка становилась посеребрённой (рис. 40.3). Сейчас эта технология используется редко.



Рис. 40.3. Старые посеребрённые ёлочные игрушки

Глюкоза является представителем класса углеводов.

Молекулярная формула глюкозы $C_6H_{12}O_6$.

Глюкоза может существовать в линейной и циклической формах. В водном растворе глюкозы одновременно присутствуют линейная и циклические α - и β -формы. Между различными формами глюкозы в растворе существует динамическое равновесие, то есть постоянно происходит образование и раскрытие циклов.

В линейной форме глюкозы имеется одна альдегидная и пять гидроксильных групп. Поэтому глюкоза вступает в качественные реакции на альдегиды («серебряного зеркала») и многоатомные спирты (образование раствора васильково-синего цвета с гидроксидом меди(II)).

Вопросы и задания

1. Какие известные вам органические соединения относятся к классу углеводов?
2. Напишите молекулярную и структурные формулы глюкозы. Какие функциональные группы имеются в молекуле глюкозы?
3. Манноза является пространственным изомером глюкозы. Молекула маннозы отличается от молекулы глюкозы пространственным расположением гидроксильной группы у второго атома углерода. Приведите циклические формы маннозы. Учтите, что подобно глюкозе, манноза может существовать в α - и β -формах.
4. Опишите эксперименты, которые можно провести, чтобы доказать, какие функциональные группы содержатся в молекуле глюкозы.

§ 41. Химические свойства глюкозы

В молекуле глюкозы имеются альдегидная и гидроксильные группы, поэтому для неё характерны химические свойства как альдегидов, так и многоатомных спиртов.

Сначала рассмотрим реакции с участием альдегидной группы молекулы глюкозы. Поскольку альдегидная группа имеется только в линейной форме глюкозы, в уравнениях реакции будем записывать формулу глюкозы в линейной форме.