

## ЛЕКЦІЯ №17

## РОЗДІЛ 20. ВУГЛЕВОДИ (КАРБОГІДРАТИ)

## 20.1 Моносахариди

**Вуглеводами** називаються сполуки загальної формули  $C_n(H_2O)_n$ , із чим і пов'язана їх назва (**К. Шмідт, 1844 р. – карбон і вода**). За хімічною класифікацією вуглеводи належать до *гідроксиальдегідів* або до *гідроксикетонів*, тобто до сполук, які містять одночасно гідроксильні групи й альдегідну або кетонну. Вуглеводи називаються іноді *цукрами*. Вони широко поширені в рослинному й тваринному світі та відіграють важливу роль у життєвих процесах, будучи джерелом енергії для біологічних систем.

**Класифікація вуглеводів**

Вуглеводи поділяються на три великі групи:

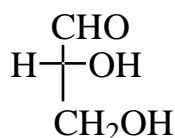
- моноцукри** (монози-треоза, тетроза, пентоза, гексоза);
- дицукри** (сахароза);
- поліцукри** (поліози).

Моноцукри, у свою чергу, поділяються на: а) **альдози** (гідроксиальдегіди) – тетраальдоза, пентаальдоза тощо; б) **кетози** (гідроксикетони) – тетракетоза, пентакетоза та ін.

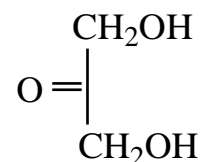
Дицукри бувають: **цукроподібні** або **олігосахариди** (дисахариди, трисахариди тощо), а полісахариди – **нецукроподібні** (крохмаль, целюлоза або клітковина).

Для більшості моноз поширені тривіальні назви.

У природі найбільш відомі два види моноз: пентоза  $C_5(H_2O)_5 = C_5H_{10}O_5$  і гексоза  $C_6H_{12}O_6$  у формі альдоз (пентаальдоза й гексаальдоза) і кетоз (пентакетоза й гексакетоза). Родоначальником моносахаридів є оптично активний гліцеринний альдегід для альдоз і дигідроксиацетон для кетоз:



гліцеринний альдегід

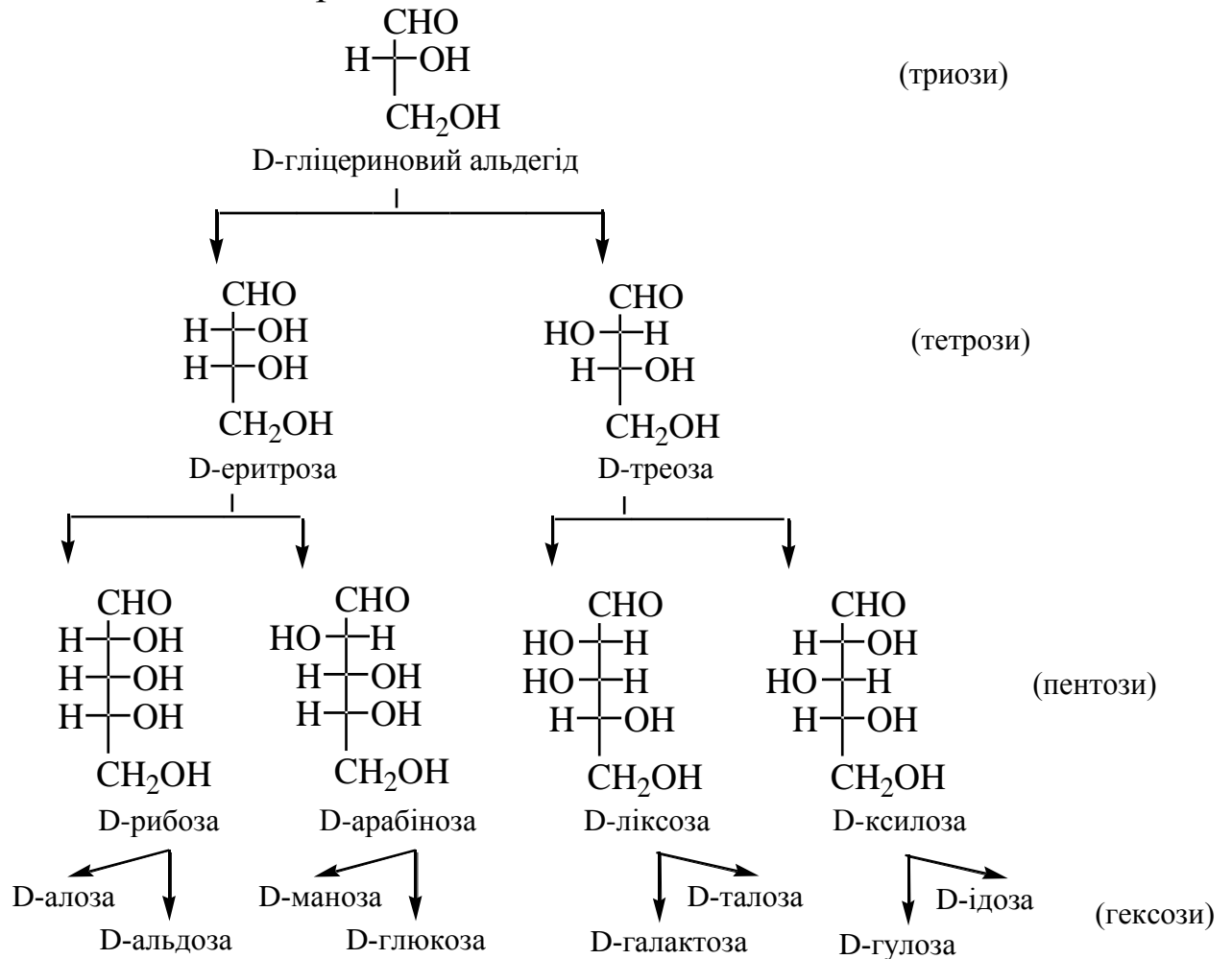


дигідроксиацетон

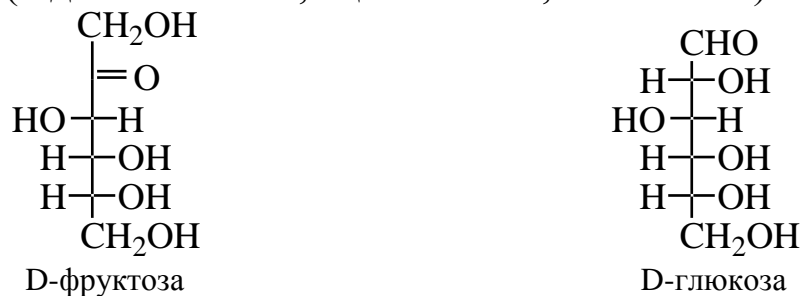
Найбільше значення в природі мають альдози, які володіють D- або L-конфігурацією. Згадаймо, що належність вуглеводів до D- або

L-ряду ґрунтується на конфігурації нижнього асиметричного атома карбону, на відміну від гідроксикислот і амінокислот.

ґенетичний ряд альдоз поданий на схемі:

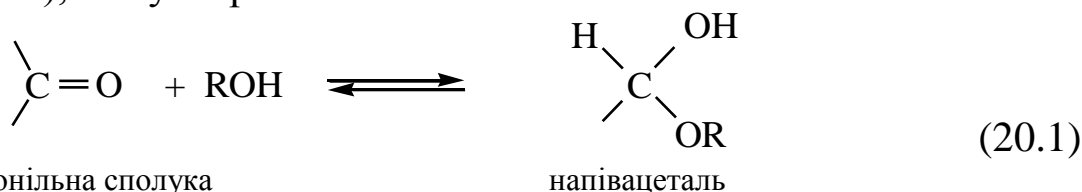


Подібна картина спостерігається для L-ґліцеринового альдегіду. Використавши як родоначальника кетоз дигідроксиацетон, можна побудувати за аналогією їх ґенетичний ряд, що в результаті приведе до будови D-фруктози. D-ґлюкоза й D-фруктоза є ізомерами. Фішер вивів для них проєкційні формули, вивчаючи хімічні властивості (відновлення НІ, ацилювання, окиснення):

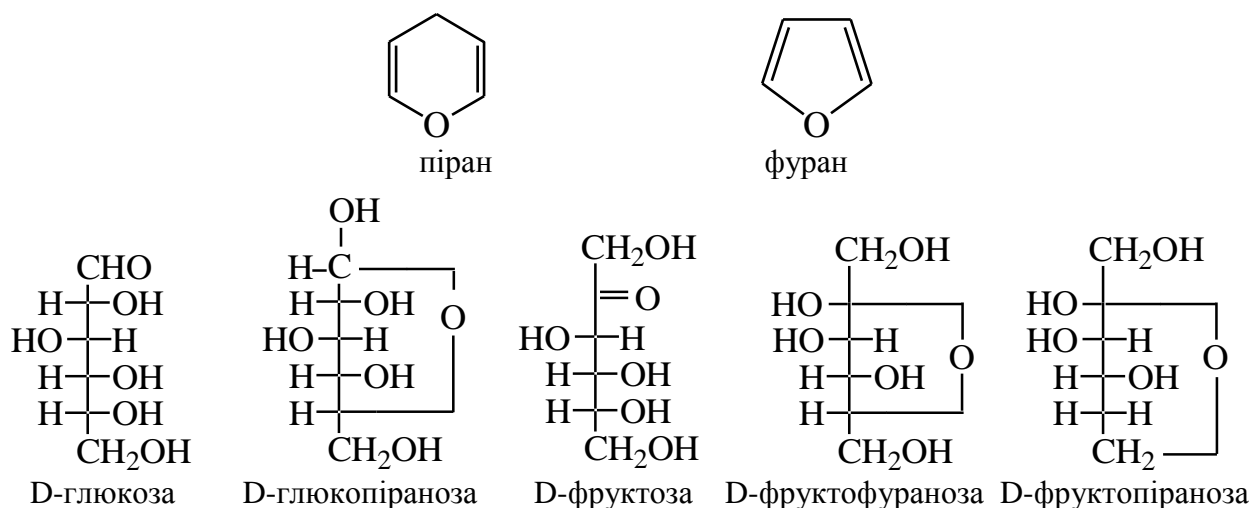


Ці формули називаються *відкритими* або *ланцюговими* (карбонільними). Нумерацію починають з того кінця ланцюга, до якого ближче перебуває оксогрупа. Було встановлено, що один гідроксил за хімічними властивостями відрізняється від чотирьох інших – ОН

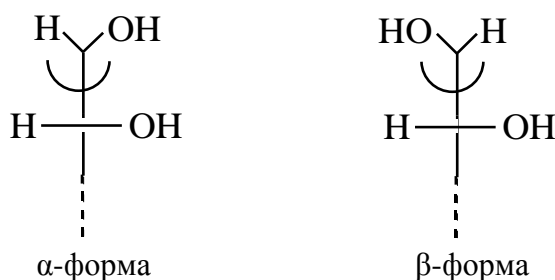
(він більш реакційноздатний). Так, глюкоза й фруктоза як карбонільні сполуки не реагували з гідросульфитом натрію  $\text{NaHSO}_3$  та не вступали в реакцію конденсації. Отже, існувала інша форма моноз, так звана *циклічна* або *напівацетальна* (форма *О. Коллі – Б. Толленса*), яка утворюється за такою схемою:



Циклічна й відкрита форми є *таутомерами* один відносно одного. Півацеталь глюкози утворюється за рахунок  $\delta$ -вуглецевого атома в глюкози або  $\gamma$ - або  $\delta$ -вуглецевих атомів. При цьому з'являються *піранозна* (шестичленна,  $\delta$ -форма) від циклу пірану й *фуранозна* (п'ятичленна,  $\gamma$ -форма) від циклу фурану форми:

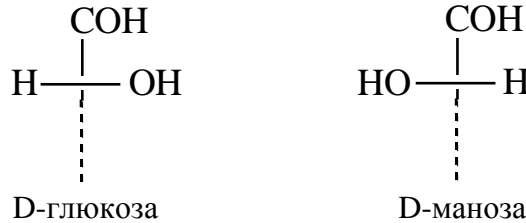


Слід відзначити, що для альдогексоз у кристалічному стані характерна півацетальна піранозна форма, а у водних розчинах утворюється рівноважна суміш півацетальної і відкритої форми, тобто таутомерія протікає тільки у водних розчинах. Утворені півацеталі можуть мати  $\alpha$ - і  $\beta$ -форми, які називаються *аномерами* (від лат. *ано* – вгорі, над).  $\alpha$ - і  $\beta$ -форми не антиподи, а *дистереомери*:

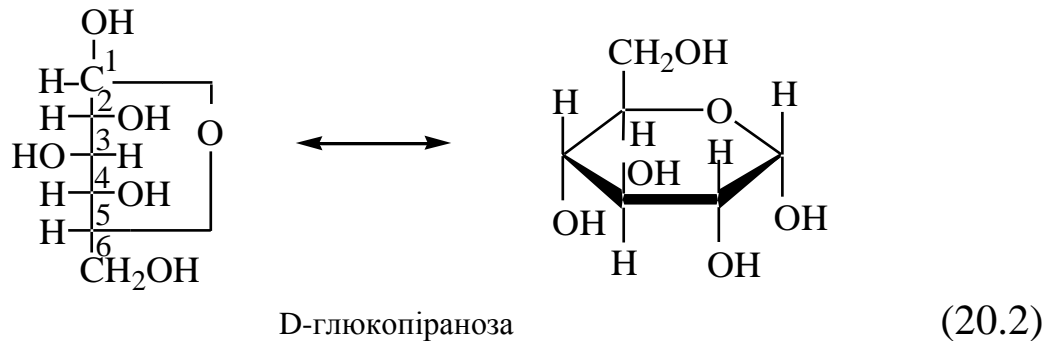


Указаний гідроксил і є тим, що відрізняється за хімічними властивостями від чотирьох інших ОН. Його називають *глюкозидним* або від інших моноз *глікозидним* гідроксилем.

Відмінність у конфігурації другого зверху атома карбону утворює *епімери*. Наприклад, D-глюкоза й D-маноза є епімерами:



Будову моноз циклічної форми зручно показувати *перспективними формулами У. Хеурса* (1929 р.). Слід пам'ятати, що атоми, розташовані у формулі Коллі–Толленса зліва, зображуються зверху, розташовані справа – внизу кільця:



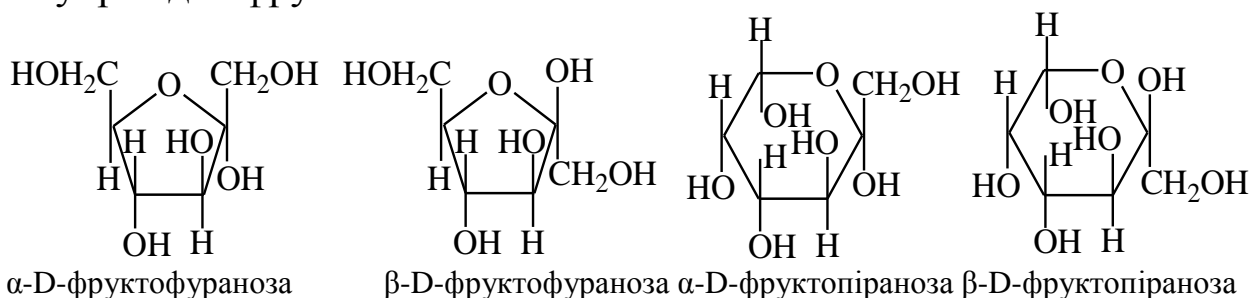
Біля п'ятого атома карбону гідроген опинився внизу, тому що для утворення оксигенового містка С<sup>5</sup>-О необхідне обертання частини молекули навколо валентної осі С<sup>4</sup>-С<sup>5</sup> для закривання циклу.

У дійсності ж глюкоза й фруктоза існують не у вигляді плоского п'яти- або шестичленного циклу, а у вигляді просторових конформерів форми “ванни” або більш енергетично вигідної форми “крісла”:

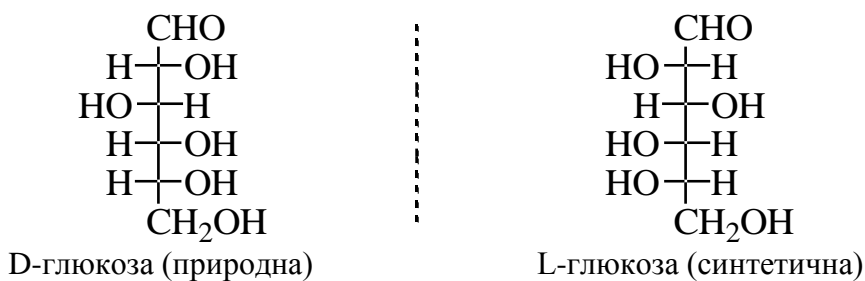


Для зручності надалі будемо використовувати плоский варіант формули Хеурса, пам'ятаючи, що в реальності молекула має ту чи іншу конформаційну будову в просторі.

Аналогічно можна написати фуранозну й піранозну формули Хеурса для фруктози:

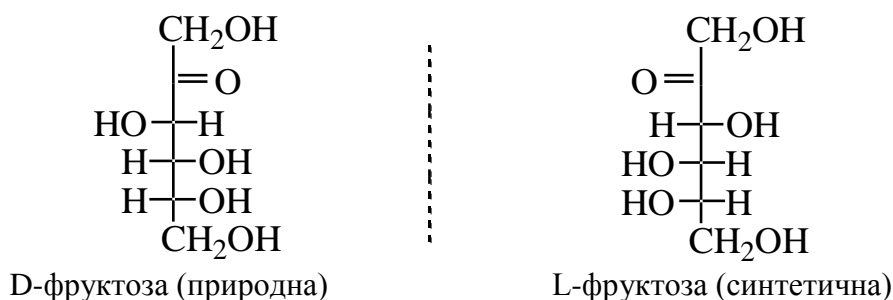


Альдогексози у відкритій формі мають чотири асиметричних атоми карбону і, як наслідок, загальна кількість ізомерів для них досягає  $N=2^n$  або  $2^4=16$ . Ці 16 стереоізомерів утворюють 8 пар енантіомерів, наприклад, оптичні антиподи D-глюкоза й L-глюкоза, яка отримана синтетичним шляхом:



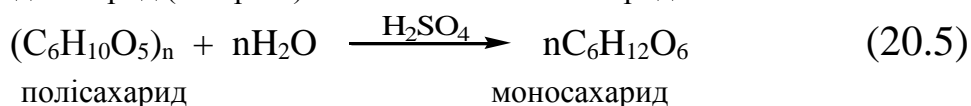
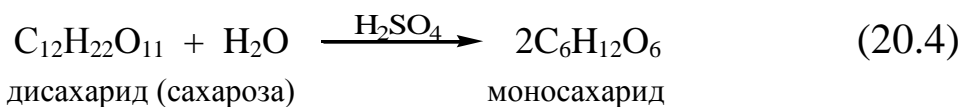
У випадку півацетальних форм число ізомерів зростає у два рази до 32 за рахунок появи аномерів ( $\alpha$ -,  $\beta$ -).

Для фруктози, яка має 3 асиметричних атоми карбону, число ізомерів досягає  $2^3=8$  стереоізомерів, які утворюють 4 пари енантіомерів: 4 D-ряди й 4 L-ряди.

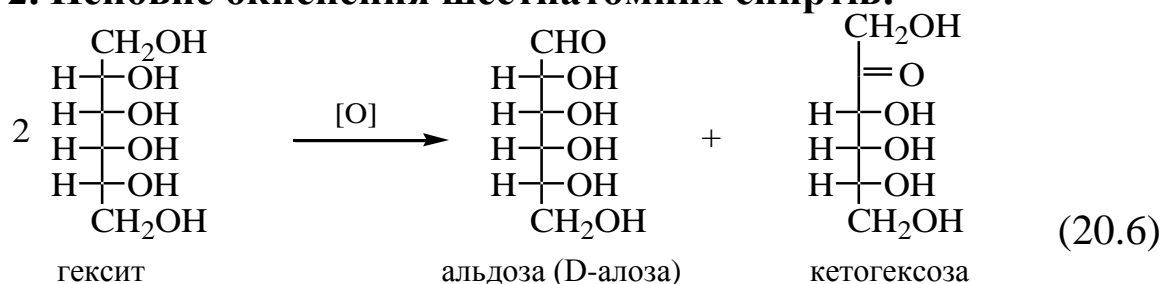


## Отримання моносахаридів

### 1. Гідроліз дисахаридів і полісахаридів:

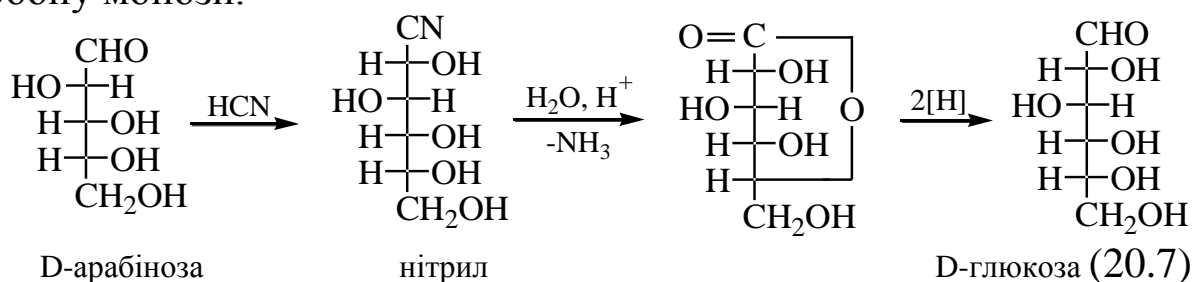


## 2. Неповне окиснення шестиатомних спиртів:



## 3. Оксинітрильний (ціангідринний) синтез (Г. Кілліан – Е. Фішера).

Цим методом вдається збільшити довжину ланцюга атомів карбону монози.



Реакцію можна багатократно повторювати; цей метод дозволив отримати монози, які містять до 10 атомів карбону.

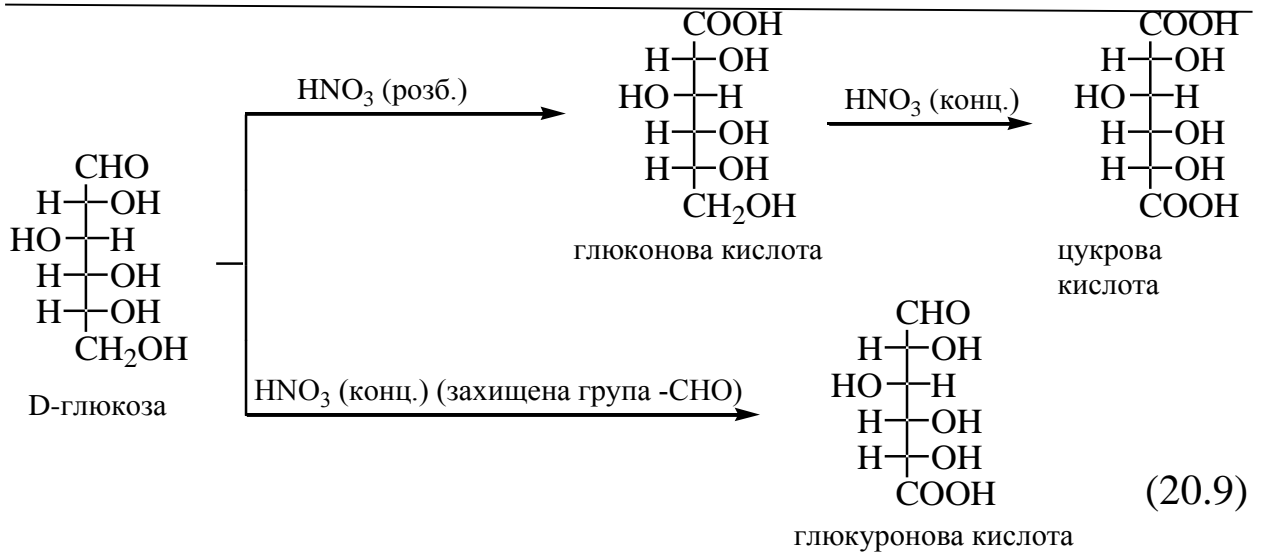
### Хімічні властивості

Моносахариди проявляють властивості спиртів, карбонільних сполук і напівацеталів.

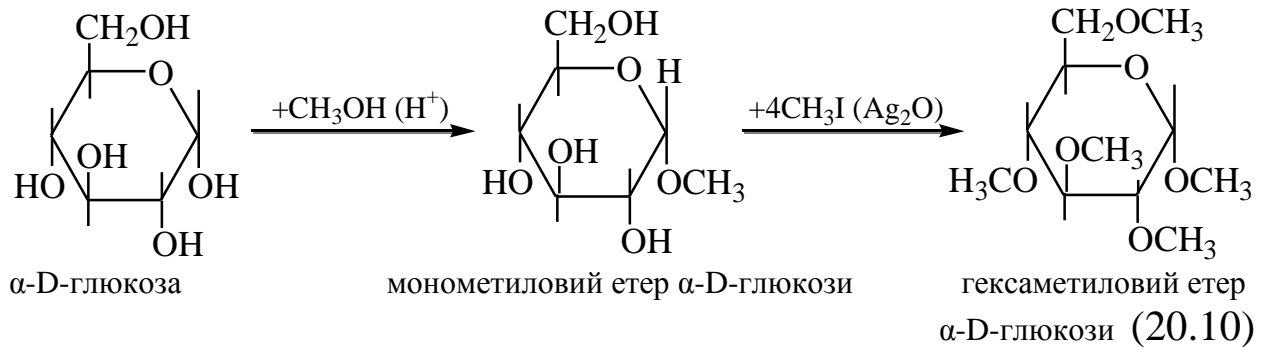
**1. Реакція відновлення.** Під час відновлення моноз утворюються відповідні багатоатомні спирти (реакція зворотна неповному окисненню):



**2. Окиснення.** Залежно від характеру окисника, утворюються різні продукти:

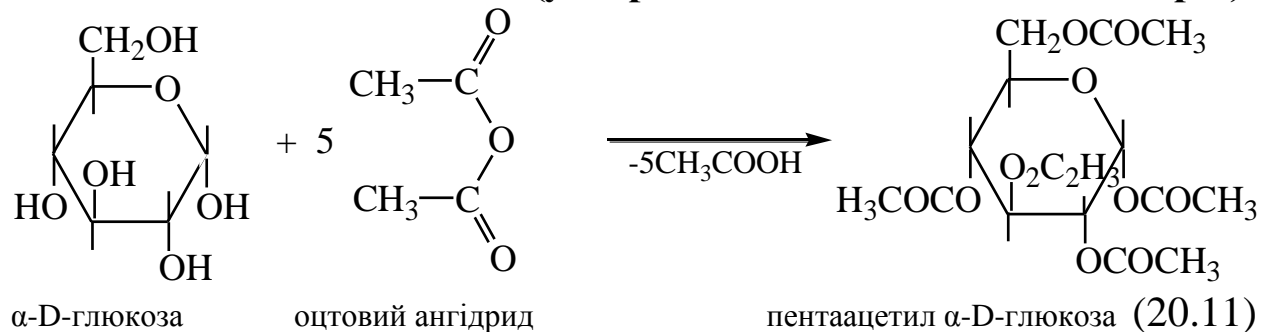


**3. Реакції алкілування (утворення повних і неповних етерів).** Легко алкілується глікозидна OH-група з утворенням неповного і повного етеру в  $\alpha$ - і  $\beta$ -формі:

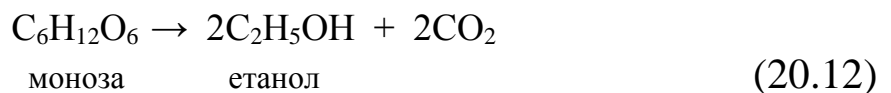


Під час гідролізу в першу чергу гідролізується естерна група, утворена за рахунок глікозидного гідроксила. Реакція гідролізу моноз зворотна реакції алкілування утворення простих етерів.

**4. Реакції ацилювання (утворення повних і неповних естерів):**



**5. Спиртове бродіння.** Для деяких гексоз характерне розщеплення молекул до спирту під дією ферментів (зімази). Цю суміш ферментів виробляють дріжджові гриби. Хімізм даного процесу дуже складний і сумарно може бути зображений формулою:



Причому етиловий спирт під дією ферментів утворюється тільки з D-глюкози, D-фруктози і D-манози.

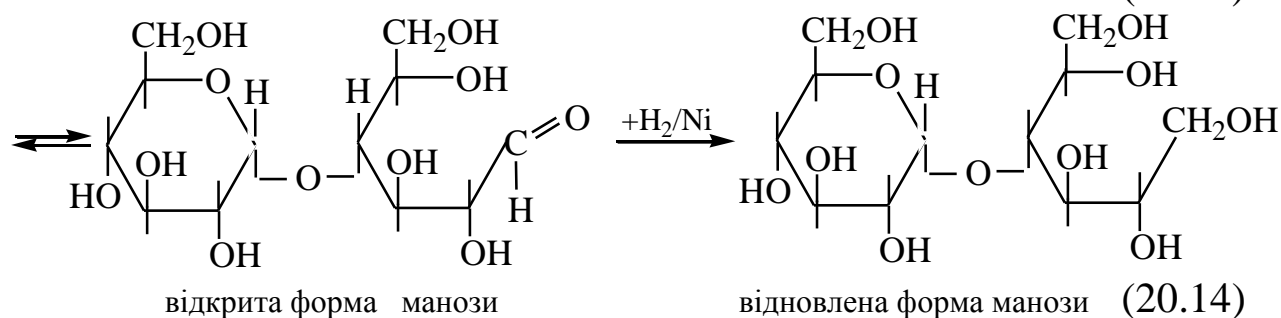
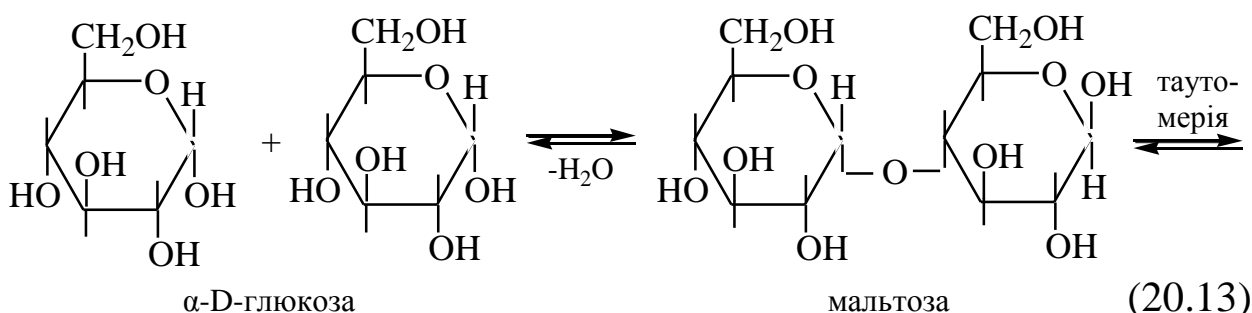
## 20.2 Дисахариди (цукри)

Сполуки, які складаються із двох залишків моносахаридів, сполучених між собою кисневим містком, називаються *дисахаридами*. Вони бувають *відновлювальні* й *невідновлювальні*.

Якщо для виникнення кисневого містка естерного зв'язку використовується один глікозидний (півацетальний) гідроксил, то в молекулі дисахариду друга глікозидна ОН-група збережена й здатна відновлюватися (переходить знову у відкриту альдегідну форму, яка може відновлюватися до спиртової). До них належать мальтоза, целобіоза та ін. Коли кисневий місток між молекулами моноз утворений за рахунок двох глікозидних ОН-груп, то такі дисахариди називаються *невідновлювальними*. До них належать сахароза, трегалоза тощо.

### Відновлювальні дисахариди.

#### 1. Мальтоза

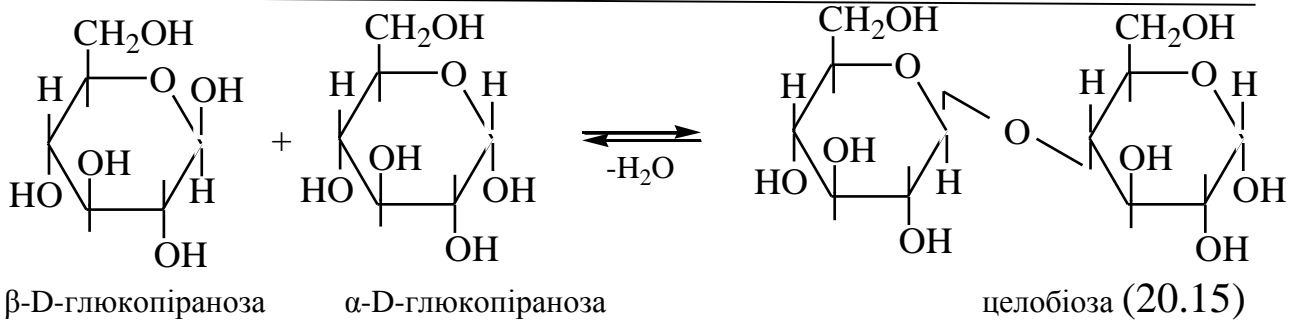


При цьому естерний місток утворюється, як правило, у 4-го атома гідрогену, так званий  $\alpha$ -глікозидний зв'язок (1-4').

Під час гідролізу мальтози утворюються дві молекули D-глюкози. Реакція гідролізу зворотна реакції утворення мальтози.

#### 2. Целобіоза:

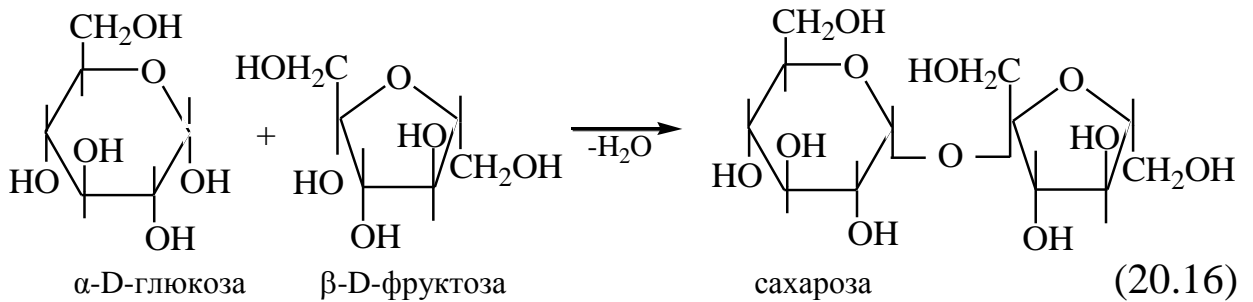




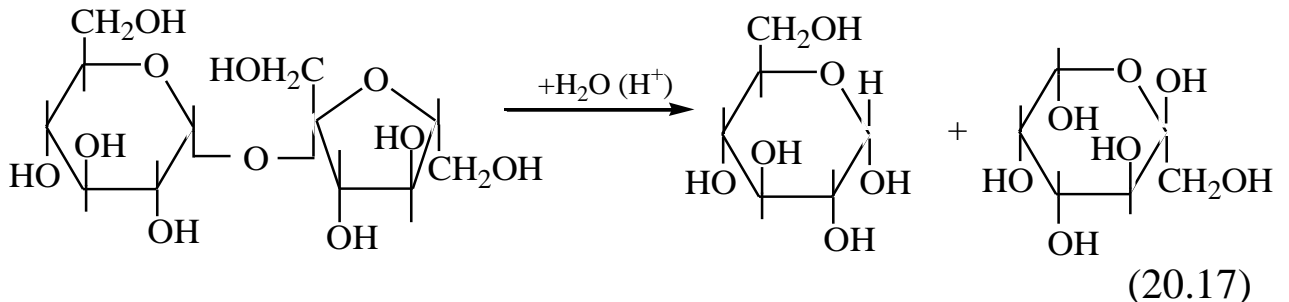
Целобіоза відрізняється від мальтози наявністю  $\beta$ -глікозидного зв'язку (1-4').

### Невідновлювальні дисахариди

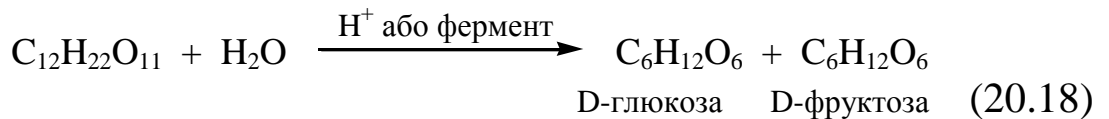
**1. Сахароза.** Сахароза є харчовим продуктом, що виділяється із цукрової тростини або буряка. В організмах людини й тварин вона легко розщеплюється під дією ферментів на фруктозу й глюкозу. Із сахарози отримують етиловий спирт. Сахароза побудована з  $\alpha$ -D-глюкози та  $\beta$ -D-фруктози у фуранозній формі ( $\beta$ -D-фруктофураноза) за рахунок  $\alpha(1-2')$ -глікозидного зв'язку:



Під час гідролізу протікає зворотна реакція, але утворена фруктоза існує в піранозній формі, яка більш стійка:

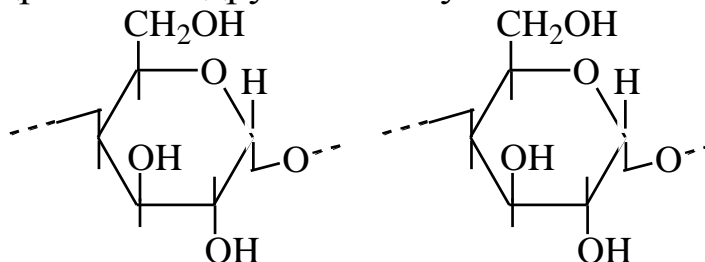


Реакцію гідролізу сахарози можна записати так:



### 20.3 Полісахариди

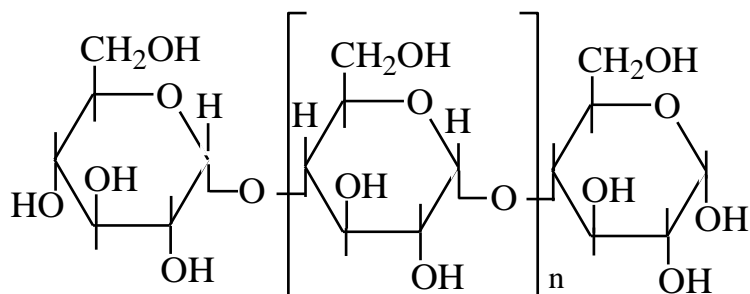
Полісахариди – високомолекулярні нецукроподібні вуглеводи загальної формули  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Вони є продуктами конденсації великої кількості молекул моноз за аналогією з дисахаридами. Залишки моноз сполучені етерним зв'язком (глюкозидним), який утворений за рахунок глюкозидного гідроксилу однієї молекули монози й четвертим гідроксилом другої молекули монози в  $\alpha$ - або  $\beta$ -формі:



Основні представники полісахаридів – крохмаль і целюлоза.

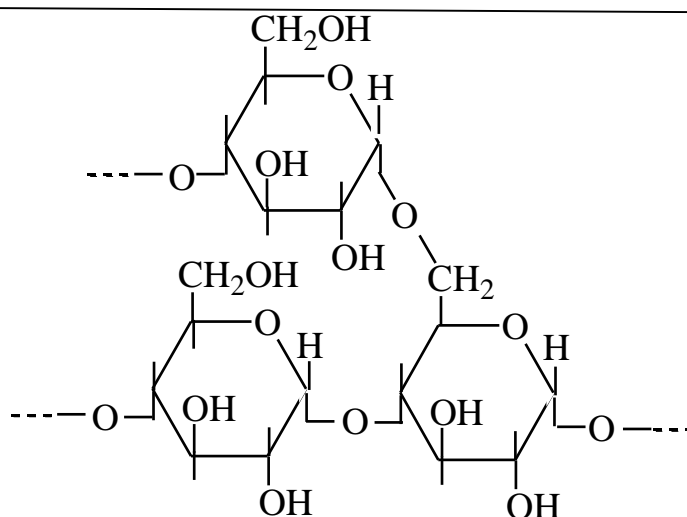
**Крохмаль.** Міститься в зернах рослин, у картоплі. Крохмаль складається з двох полісахаридів: *амілози* до 20–30 % і *амілопектину* – до 70–80 %.

**Амілоза** – полісахарид, який складається з кількох сотень залишків глюкози, поєднаних  $\alpha$ -1,4'-глікозидним зв'язком практично лінійної будови:

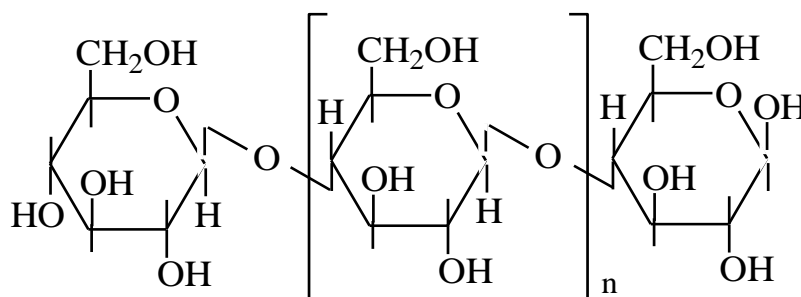


**Амілопектин** – високомолекулярний полісахарид із розгалуженою структурою, який складається із залишків глюкози. За аналогією з амілозою, залишки  $\alpha$ -глюкози сполучені з'єднаним  $\alpha$ -1,4'-глюкозидним зв'язком.

Розгалуження утворюються за рахунок зв'язування кількох молекул, поєднаних  $\alpha$ -глюкози по шостому атому карбону й глюкозидному гідроксилу. За структурою близький до крохмалю глікоген (тваринний крохмаль). Його макромолекули сильно розгалужені, а молекулярна маса значно вища в порівнянні з крохмалем.



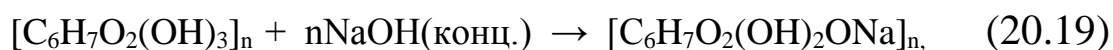
**Целюлоза (клітковина)** – широко поширений у природі полісахарид. Макромолекула целюлози побудована із залишків β-глюкози за рахунок β-1,4'-глюкозидного зв'язку:



Особливості будови макромолекул целюлози полягають у тому, що всі ОН-групи розташовані тільки із зовнішнього боку ланцюга. Завдяки цьому між макромолекулами целюлози виникають водневі зв'язки, що надає речовині жорсткості, робить її нерозчинною у воді. Целюлозу зручно схематично зображати:  $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ .

Целюлозу широко використовують для виготовлення штучного волокна, пороху, лаків, пластмас тощо. Подібно до крохмалю целюлоза здатна піддаватися гідролізу до глюкози, яку потім переробляють в етиловий спирт (гідролізний). Хімічні властивості целюлози визначаються наявністю трьох гідроксильних груп.

**1. Дія лугів і сірковуглецю (марсеризація целюлози).** При цьому проходить розчинення целюлози в розчині NaOH з утворенням лужної целюлози:



а під час дії сірковуглецю на лужну целюлозу отримують ксантогенат целюлози.



Продавлюючи отриману масу, перемішану з гліцеролом, через дрібні отвори в розчин сульфатної кислоти, отримують тонкі нитки регенерованої целюлози – *віскозне волокно*.

## **2. Нітрування целюлози:**



У результаті обробки отримують тринітроцелюлозу, з якої виготовляють *целулоїд*, *целофан* та інші важливі матеріали.