

РОЗДІЛ 20. ВУГЛЕВОДИ І ПОЛІСАХАРИДИ

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);

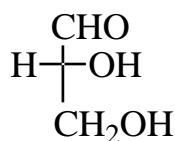
**поліцукри** (поліози).

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

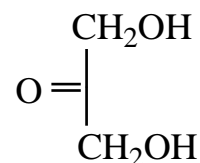
Дицукри бувають: **цукроподібні** або **олігосахариди** (дисахариди, трисахариди тощо), а полісахариди – **нецукроподібні** (крохмаль, целюлоза або клітковина).

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). Родоначалником моносахаридів є оптично активний гліцеринний альдегід для альдоз і дигідроксиацетон для кетоз:



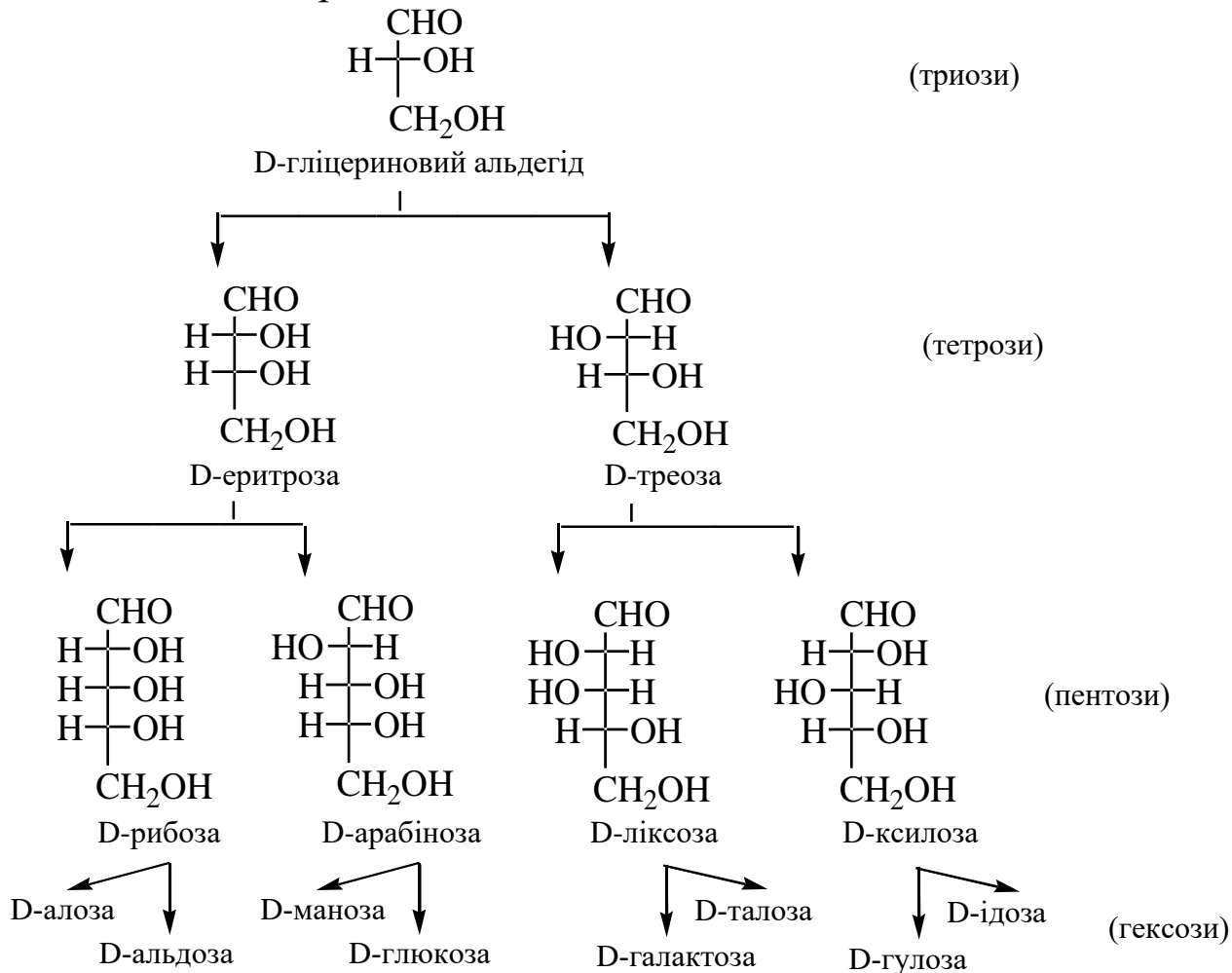
гліцеринний альдегід



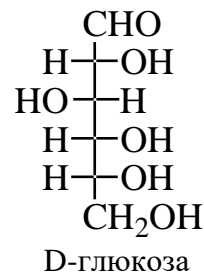
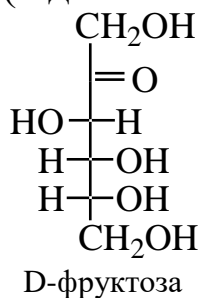
дигідроксиацетон

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.

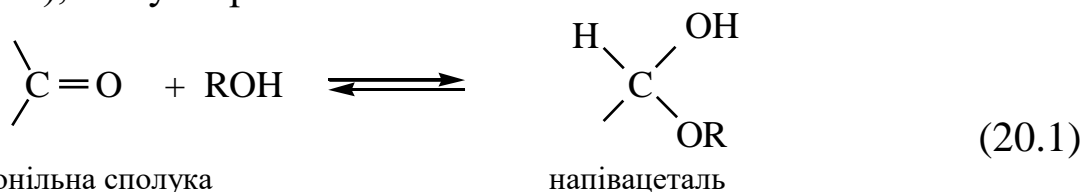
Генетичний ряд альдоз поданий на схемі:



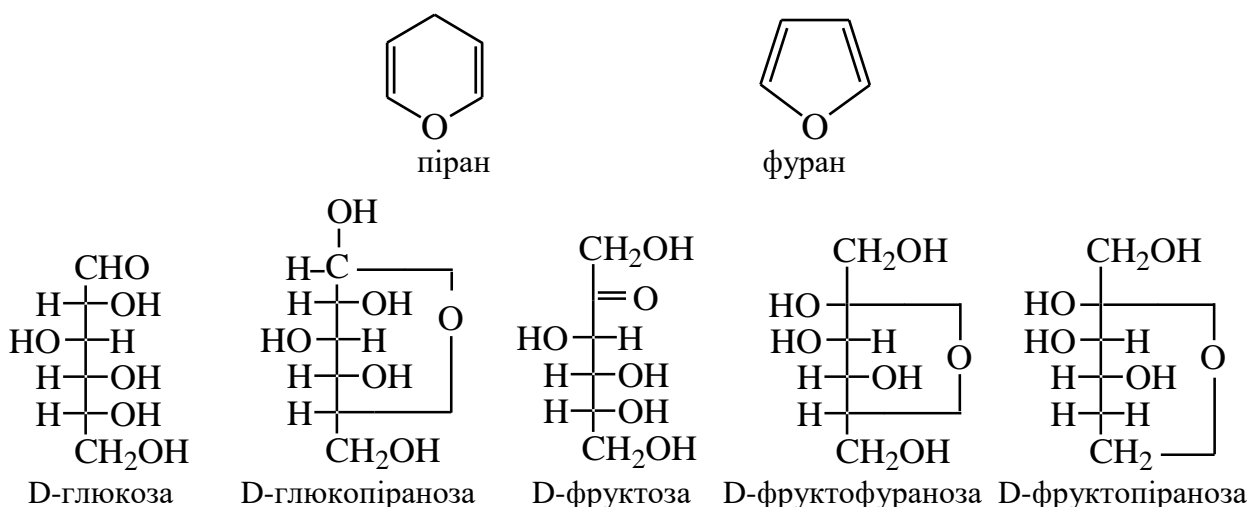
Подібна картина спостерігається для L-гліцеринового альдегіду. Використавши як родоначальника кетоз дигідроксиацетон, можна побудувати за аналогією їх генетичний ряд, що в результаті приведе до будови D-фруктози. D-глюкоза й D-фруктоза є ізомерами. Фішер вивів для них проєкційні формули, вивчаючи хімічні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



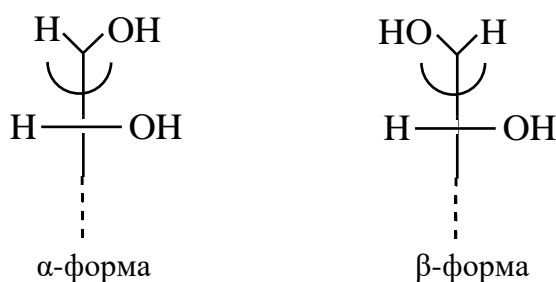
Ці формули називаються *відкритими* або *ланцюговими* (*карбонільними*). Нумерацію починають з того кінця ланцюга, до якого ближче перебуває оксогрупа. Було встановлено, що один гідроксил за хімічними властивостями відрізняється від чотирьох інших – OH (він більш реакційноздатний). Так, глюкоза й фруктоза як карбонільні сполуки не реагували з гідросульфитом натрію NaHSO<sub>3</sub> 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 δ-вуглецевого атома в глюкози або γ- або δ-вуглецевих атомів. При цьому з'являються *піранозна* (шестичленна, δ-форма) від циклу пірану й *фуранозна* (п'ятичленна, γ-форма) від циклу фурану форми:

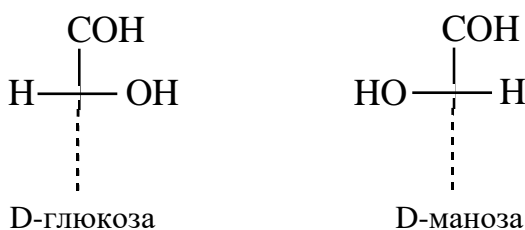


Слід відзначити, що для альдогексоз у кристалічному стані характерна півацетальна піранозна форма, а у водних розчинах утворюється рівноважна суміш півацетальної і відкритої форми, тобто таутомерія протікає тільки у водних розчинах. Утворені півацеталі можуть мати α- і β-форми, які називаються *аномерами*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

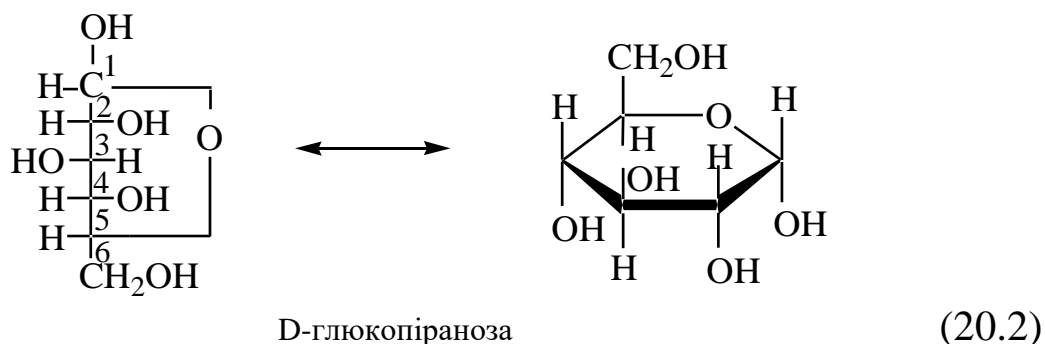


Указаний гідроксил і є тим, що відрізняється за хімічними властивостями від чотирьох інших ОН. Його називають *глюкозидним* або від інших моноз *глікозидним* гідроксилем.

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:



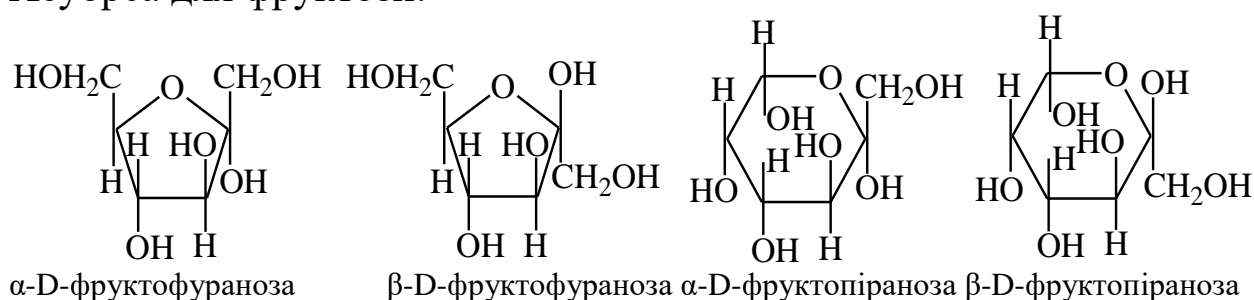
Біля п'ятого атома карбону гідроген опинився внизу, тому що для утворення оксигенового містка C<sup>5</sup>-O необхідне обертання частини молекули навколо валентної осі C<sup>4</sup>-C<sup>5</sup> для закривання циклу.

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:



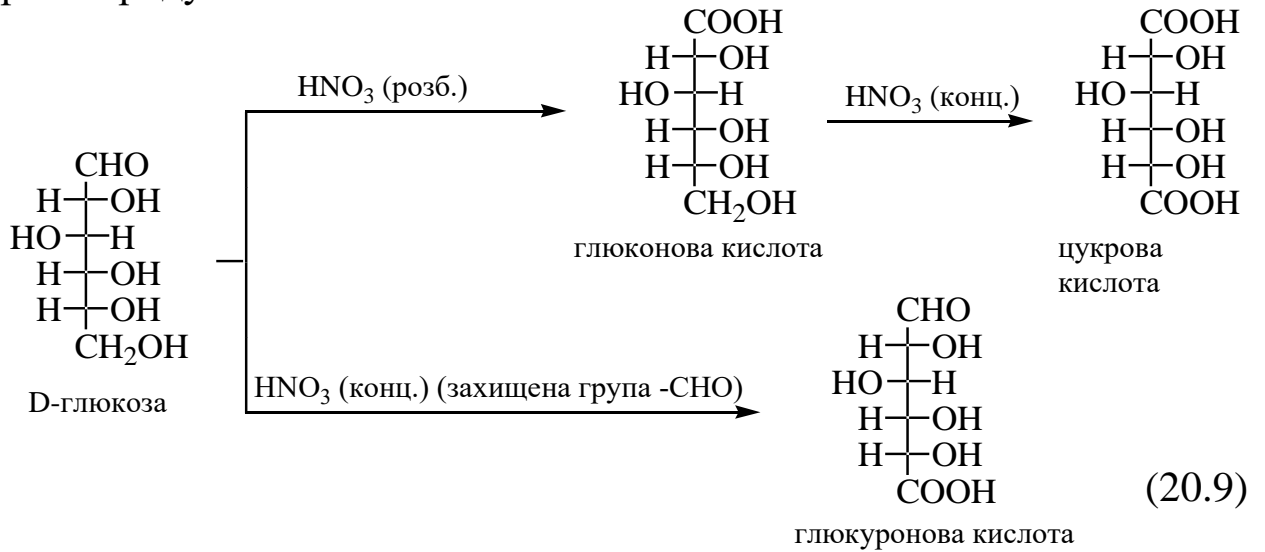
У випадку півацетальних форм число ізомерів зростає у два рази до 32 за рахунок появи аномерів ( $\alpha$ -,  $\beta$ -).

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.

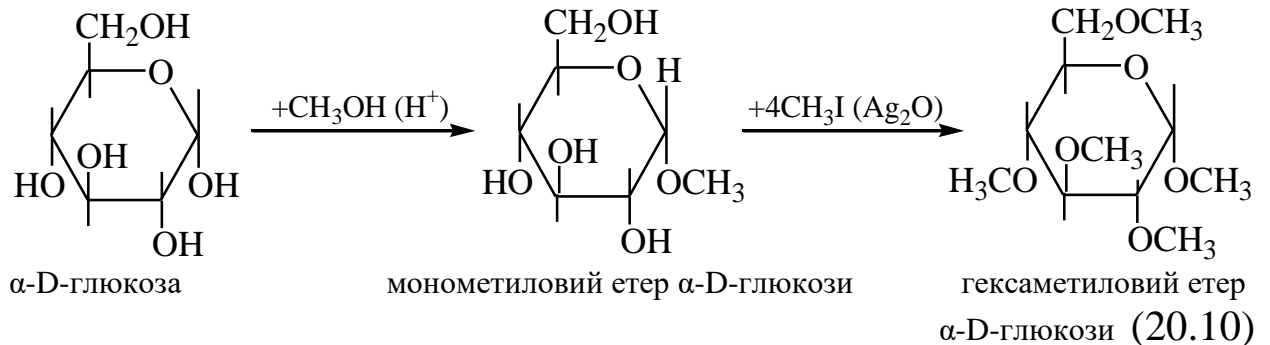




**2. Окиснення.** Залежно від характеру окисника, утворюються різні продукти:

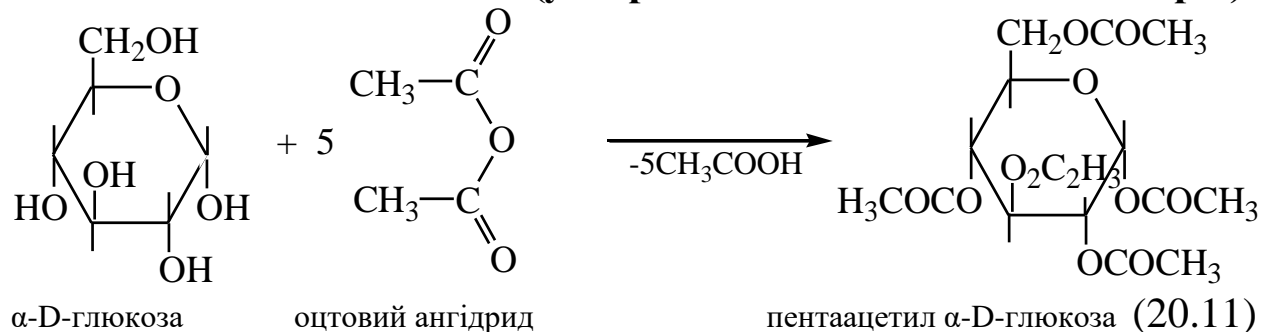


**3. Реакції алкілювання (утворення повних і неповних етерів).** Легко алкілується глікозидна OH-група з утворенням неповного і повного етеру в  $\alpha$ - і  $\beta$ -формі:



Під час гідролізу в першу чергу гідролізується естерна група, утворена за рахунок глікозидного гідроксилу. Реакція гідролізу моноз зворотна реакції алкілювання утворення простих естерів.

**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.

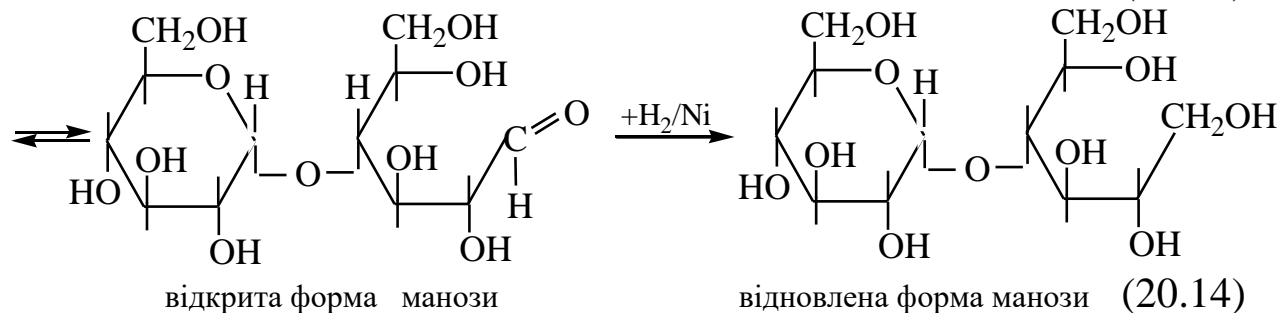
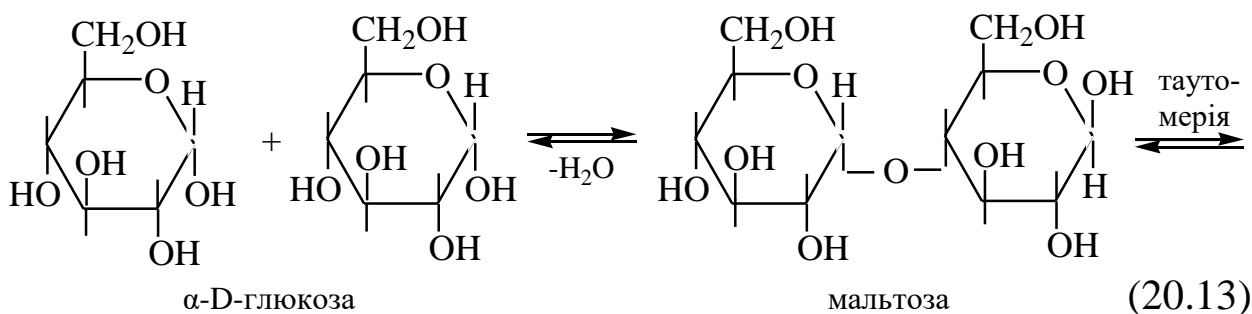
## 20.2 Дисахариди (цукри)

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

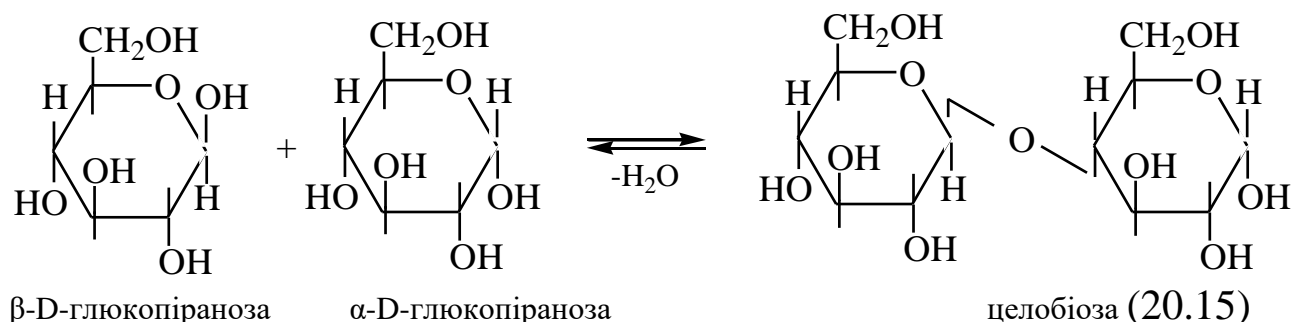


При цьому естерний місток утворюється, як правило, у 4-го атома гідрогену, так званий  $\alpha$ -глікозидний зв'язок (1-4').



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

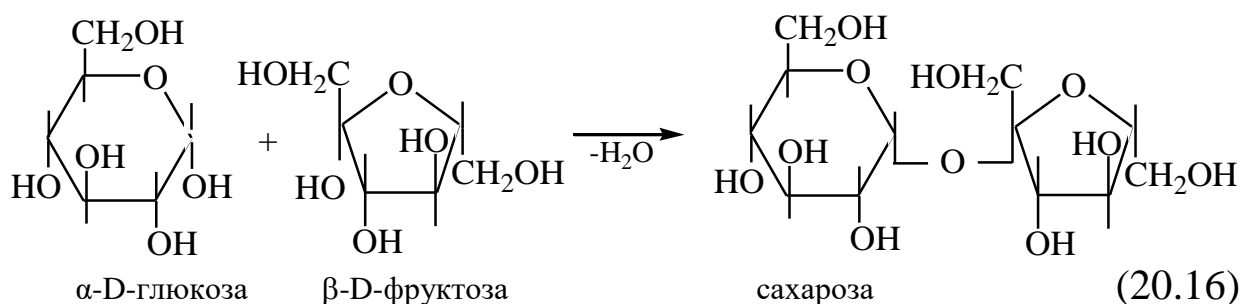
## 2. Целобіоза:



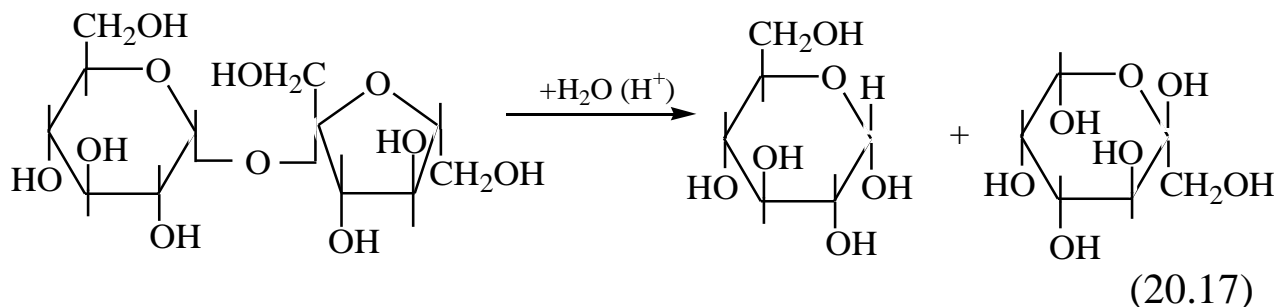
Целобіоза відрізняється від мальтози наявністю  $\beta$ -глікозидного зв'язку (1-4').

## Невідновлювальні дисахариди

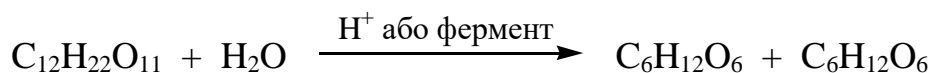
**1. Сахароза.** Сахароза є харчовим продуктом, що виділяється із цукрової тростини або буряка. В організмах людини й тварин вона легко розщеплюється під дією ферментів на фруктозу й глюкозу. Із сахарози отримують етиловий спирт. Сахароза побудована з  $\alpha$ -D-глюкози та  $\beta$ -D-фруктози у фуранозній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

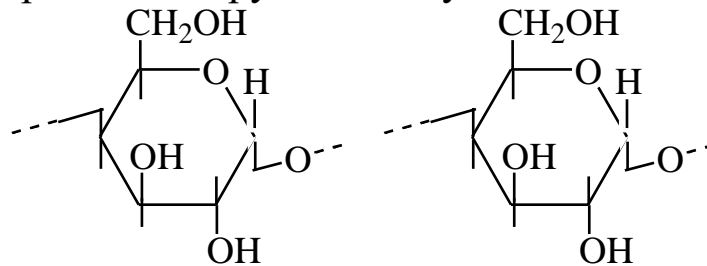


Реакцію гідролізу сахарози можна записати так:



### 20.3 Полісахариди

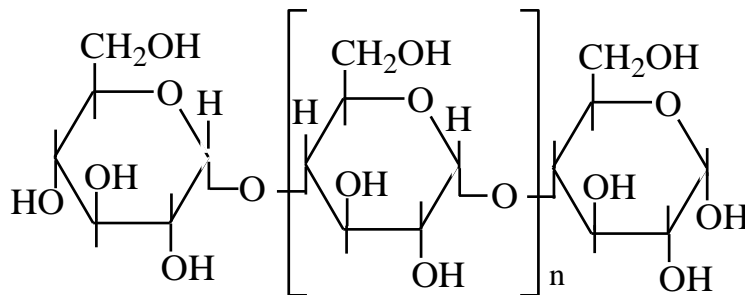
Полісахариди – високомолекулярні нецукроподібні вуглеводи загальної формули  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Вони є продуктами конденсації великої кількості молекул моноз за аналогією з дисахаридами. Залишки моноз сполучені етерним зв'язком (глюкозидним), який утворений за рахунок глюкозидного гідроксилу однієї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



Основні представники полісахаридів – крохмаль і целюлоза.

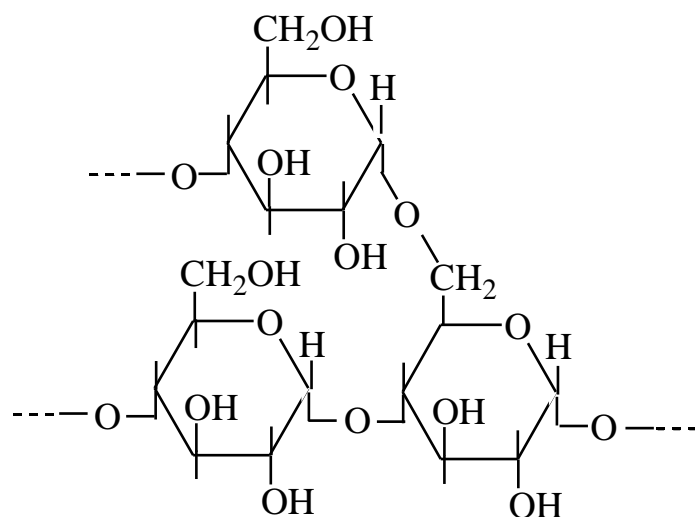
**Крохмаль.** Міститься в зернах рослин, у картоплі. Крохмаль складається з двох полісахаридів: *амілози* до 20–30 % і *амілопектину* – до 70–80 %.

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

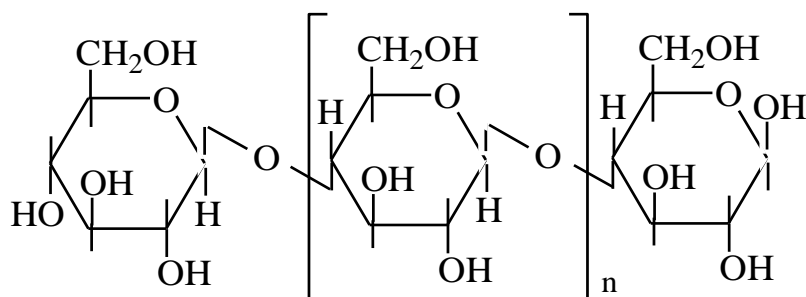


**Амілопектин** – високомолекулярний полісахарид із розгалуженою структурою, який складається із залишків глюкози. За аналогією з амілозою, залишки  $\alpha$ -глюкози сполучені з'єднаним  $\alpha$ -1,4'-глюкозидним зв'язком.

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.



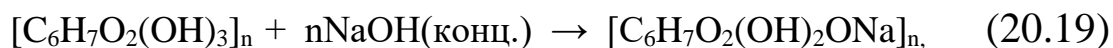
**Целюлоза (клітковина)** – широко поширений у природі полісахарид. Макромолекула целюлози побудована із залишків  $\beta$ -глюкози за рахунок  $\beta$ -1,4'-глюкозидного зв'язку:



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, порошу, 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.

## Завдання для самоконтролю

### Вуглеводи й полісахариди

1. Види просторової ізомерії. Оптичні енантіомери та діастереоізомери. Правила віднесення молекул до D, L- та R, S-конфігурацій. D- та L-глюкози й винні кислоти.
2. Моносахариди. Класифікація. Будова, властивості глюкози, фруктози, маннози, галактози, рибози, арабінози та ксилози. Поняття про глюкозидний гідроксил і його особливості.
3. Хімічні властивості моносахаридів. Альдонові, цукрові й уронові кислоти, гідразони та озазони, бродіння моносахаридів.
4. Моносахариди. Будова глюкози та фруктози. Проекційні формули Фішера, циклічні формули Коллі-Толенса, перспективні Хеуорса, конформаційні формули.
5. Полісахариди. Властивості крохмалю та целюлози: гідроліз, алкілування, ацилювання; лужна целюлоза, ксантогенат целюлози; віскозне волокно, целофан, колоксилін, піроксилін, целулоїд.
6. Бродіння глюкози. Спиртове, гліцеролове, пропіонове, молочнокисле, бутиратнокисле бродіння.
7. Поняття про глікозидний гідроксил.
8. Доведення структури D(+)-глюкози.
9. Особливості будови моносахаридів. Номенклатура вуглеводів.
10. Хімічні властивості невідновлюючих дисахаридів.

11. Визначте масу розчину етанолу з масовою часткою  $C_2H_5OH$  40 %, яку можна одержати з 1026 г сахарози, якщо вважати, що спочатку сахароза була інвертована, а далі утворений розчин було зброджено з виходом спирту 80 %.

12. При пророщуванні зерен ячменю під час виготовлення пива глюкоза окиснюється киснем повітря до щавелевої (етандикарбонової) кислоти. Це так зване “дихання клітин”. Напишіть відповідне рівняння реакції. Яка маса щавелевої кислоти утвориться із 120 г глюкози, якщо вихід реакції становить 5 % від теоретично можливого?

13. Сахарозу масою 1026 г розчинили у воді й збродили з допомогою дріжджів. Після бродіння отримали розчин масою 3,0 кг. Визначте масову частку спирту в розчині (у %). Розчинністю  $CO_2$  знехтувати.

14. Для аналізу розчину на вміст глюкози зразок цього розчину масою 200 г обробили надлишком аміачного розчину  $Ag_2O$ ; у результаті утворився осад масою 8,64 г. Обчисліть масову частку (у %) глюкози в розчині.

15. Яка маса глюкози потрібна для добування етилового спирту, якщо відомо, що в результаті каталітичної взаємодії добутого спирту з оцтовою кислотою одержали 176 г естеру з виходом 50 %?

16. Обчисліть масу 10 %-вого розчину глюкози, який піддали спиртовому бродінню, якщо відомо, що в результаті бродіння виділилося скільки ж газу, скільки його утворюється в результаті повного згорання етанолу масою 28 г.

17. Масова частка крохмалю в картоплі становить 20 %. Яку масу глюкози можна добути з 1620 кг картоплі, якщо вихід продукту становить 75 % від теоретичного?

18. Яку масу спирту можна добути з 1 кг кукурудзяних зерен, у яких масова частка крохмалю 70 %?

19. Із чого можна добути більше етилового спирту: з 1 кг глюкози чи 1 кг крохмалю за умови, що всі реакції протікають кількісно. Відповідь обґрунтуйте.

20. Глюкозу масою 40 г піддали молочнокислому бродінню. Визначте масу одержаної молочної кислоти, якщо вихід продукту становить 80 %.

21. Яку масу глюкози можна одержати з двох кілограмів картоплі, масова частка крохмалю в якій становить 20 %, а втрати в процесі виробництва – 20 %?

22. При спиртовому бродінні 400 г технічної глюкози одержали спирт, з якого приготували 177 г розчину етанолу з масовою часткою спирту 96 %. Розрахуйте вихід спирту (у %). Масова частка домішок у глюкозі, які не окиснюються, становить 10 %.

23. Під час взаємодії продукту гідролізу сахарози з амоніачним розчином аргентум оксиду виділилося 10,8 г срібла. Визначте масу сахарози, яку піддали гідролізу.

24. Яку масу целюлози потрібно використати для одержання 42,32 кг етанолу, якщо вихід продукту реакції становить 92 %?

25. Переробляючи 2 т крохмалю, одержують 400 кг етанолу. Визначте вихід спирту (у %).

26. У результаті ферментативного молочнокислого бродіння глюкози масою 18 г одержали молочну кислоту (вихід продукту 80 %). Розрахуйте масу натрій гідрогенкарбонату, яку потрібно використати для нейтралізації одержаної кислоти.

27. Визначте об'єм аміаку (н. у.), який необхідно взяти для взаємодії із 60 г хлороцтової кислоти, щоб одержати в результаті реакції аміноцтову кислоту (гліцин).

28. Одним з основних компонентів борошна є крохмаль. Напишіть рівняння реакції гідролізу крохмалю. Яка маса крохмалю утворилася в рослині, якщо при цьому виділилося 5,6 м<sup>3</sup> (н. у.) кисню?

29. Лактоза – основний вуглевод молока. При ферментативному гідролізі лактози масою 34,2 г утворилося 30 г молочної кислоти. Визначте практичний вихід (у %) реакції.

30. У процесі одержання кефіру частково відбувається ферментативний гідроліз лактози з утворенням етанолу. При цьому також виділяється вуглекислий газ. Напишіть це рівняння реакції. Розрахуйте, скільки теоретично може утворитись етанолу з лактози, якщо вміст лактози в молоці 4,8 %, а маса молока – 1 кг.

31. Глюкоза. Технічні методи одержання. Властивості, застосування.

32. Целюлоза (клітковина). Природні джерела. Властивості, промислове використання.

33. Штучні волокна. Віскозний та ацетатний шовк.

### СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. м. Івано-Франківськ: При-карпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника, 2013. – 588 с. вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. Авторські права захищені свідоцтвом про реєстрацію авторського права на твір № 52578 від 13.12.2013 р. державним департаментом інтелектуальної власності МОН України.

2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія : підруч. [для вищ. навч. закл.] / Ластухін Ю. О., Воронов С. А. – Л. : Центр Європи, 2001. – 864 с.

3. Домбровський А. В. Органічна хімія / Домбровський А.В., Найдан В.М. – М. : Вища шк., 1882. – 503 с.

4. Будова і реакційна здатність органічних сполук / Ганущак М. І., Кириченко В. І., Клим М. І. та ін. – К. : НМК ВО, 1882. – 216 с.

5. Курта С. А. Будова речовини : навчально-методичний посібник / Курта С. А. – Івано-Франківськ ; Калуш : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2007. – 162 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25385 від 20.08.2008 р.).
6. Курта С. А. Хімія і технологія хлороорганічних сполук : монографія / С. А. Курта. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2008 р. – 262 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні № 30576 від 08.10.2008 р.).
7. Хімія : збірник тестів для абітурієнтів, які вступають на спеціальності “Хімія” та “Агрохімія і ґрунтознавство” / Курта С. А., Лучкевич Є. Р., Матківський М. Г. та ін. – Івано-Франківськ : Плай, 2005. – 184 с.
8. Лучкевич Є.Р. Хімія ароматичних азосполук : монографія / Є.Р.Лучкевич. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2013 р. – 285 с.
9. Курта С.А. Природні вуглеводи і полісахариди. Навчальний посібник. ISBN 878-866-8868-84-3. Видав: Супрун В.П.76025, Івано-Франківськ, вул. В.Великого,12,аХТел.: (0342) 71-04-40,е-mail:printsv@ukr.net, Свід. про внесення до Держреєстру від 17.10.2005р. Серія ІФ №25. – 100с.
10. Серняк І.М., Микитин І.М., Курта С.А., Лясковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних робіт з Органічної хімії(ароматичні вуглеводні). МОН ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,Івано-Франківськ 2018, 118 с.
11. Курта С.А. Основи нафтохімії. Навчальний посібник. Друк: Голіней О.М..76008, Івано-Франківськ, вул. Галицька 128 Тел.: (0342) 58-04-32(+380505403064 – 183 с.( друк. арк. 11,62) Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол №3 від «12» грудня 2018 року. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85804 від 10..02.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки торг. Та сільс. Госп.. України.м. Київ. 01008 вул. Грушевського 12\2.
12. Курта С.А. , Хацевич О.М. Основи квантової хімії. (навчально посібник) . Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол № 2 від «22» лютого 2018 року р.-235с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85470 від 21.01.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки. України м. Київ, 01008 вул. Грушевського