

Лекція за темою «Моносахариди та дисахариди»

До вуглеводів відносять численну групу природних і синтетичних сполук, які є за хімічною будовою полігидроксильними речовинами, що містять альдегідну або кетонну групи, або ж утворюючими їх при гідролізі.

В залежності від числа моносахаридних одиниць, зв'язаних в молекулу, вуглеводи діляться на прості та складні. Прості вуглеводи (**моносахариди**) не здатні гідролізуватися. Складні вуглеводи класифікуються на **олігосахариди**, що утворюють при гідролізі від двох до десяти молекул моносахаридів, і **полісахариди**, що гідролізуються з утворенням більше десяти молекул моносахаридів.

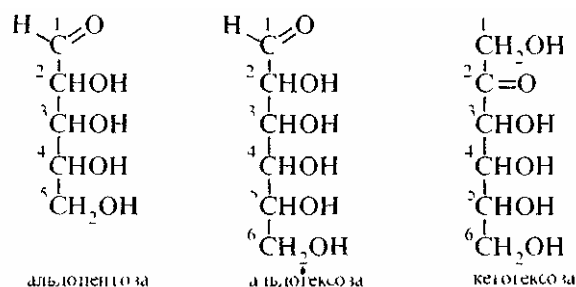
Моносахариди

Моносахариди являють собою полігидроксильні сполуки, що містять альдегідну або кетонну групи, їх ще називають монозами, або простими вуглеводами (цукрами).

Моносахариди, за виключенням глюкози і фруктози, рідко зустрічаються в природі у вільному вигляді. В основному вони входять до складу оліго- і полісахаридів, глікозидів, гліколіпідів, нуклеозидів та інших високомолекулярних сполук.

Класифікація і номенклатура

Моносахариди класифікують і урахуванням двох ознак характеру оксогрупи (альдегідна або кетонна) і довжини вуглецевого ланцюга. В залежності від наявності в структурі моносахаридів альдегідної або кетонної групи, їх поділяють на **альдози** і **кетози**. У відповідності до числа атомів Карбону в молекулі, моносахариди класифікують на **триози** (C₃), **тетрози** (C₄), **пентози** (C₅), **гексози** (C₆) і т. д. Моносахариди, до складу котрих входить більше шести атомів Карбону, називають **вищими цукрами**. Більшість природних моносахаридів є пентозами і гексозами. Звичайно при класифікації враховуються водночас обидві класифікаційні ознаки.



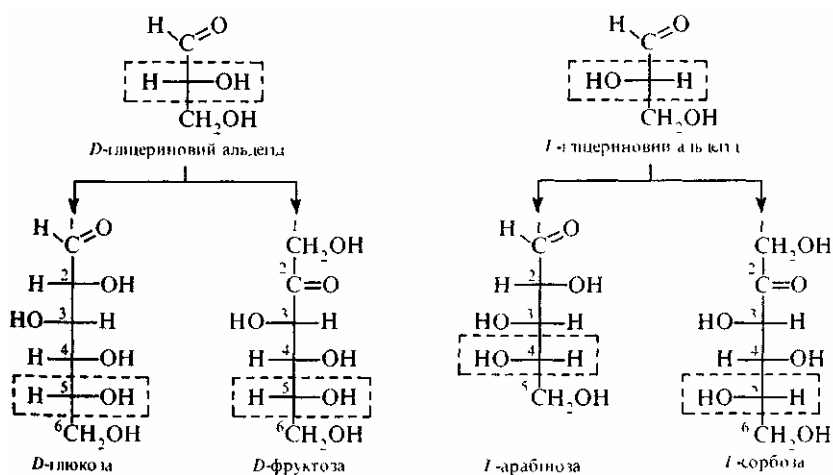
В назвах моносахаридів, як правило, використовують тривіальну номенклатуру. Всі тривіальні назви мають закінчення **-оза**, наприклад, глюкоза, фруктоза, галактоза, рибоза та ін. Номенклатура ІЮПАК до назв вуглеводів практично не застосовується.

Стереοізомерія

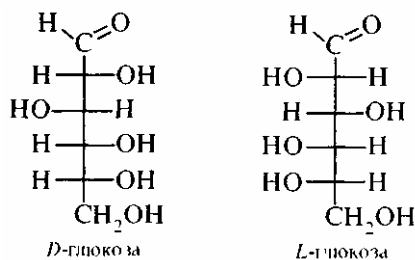
Молекули моносахаридів містять декілька асиметричних атомів Карбону і тому вони існують у вигляді різних просторових ізомерів. Наприклад, альдопентоза має 3 асиметричні атоми Карбону, тому і одній і тій самій структурній формулі відповідає 8 стереοізомерів (2^3), альдогексоза містить 4 асиметричні карбонові атоми і може існувати у вигляді $2^4 = 16$ стереοізомерів.

Для зображення стереοізомерів на площині використовують проєкційні **формули Фішера** (див. кн. 1, с. 71).

Всі ізомери моносахаридів підрозділяють на *D*- і *L*-стереохімічні ряди, належність до котрих визначається за конфігурацією асиметричного атома Карбону, максимально віддаленого від карбонільної групи (для пентоз – C_4 , для гексоз – C_5). Якщо конфігурація цього хірального атома Карбону співпадає з конфігурацією *D*-гліцеринового альдегіду, то моносахарид відносять до *D*-ряду, якщо ж з конфігурацією *L*-гліцеринового альдегіду – то до *L*-ряду, наприклад:

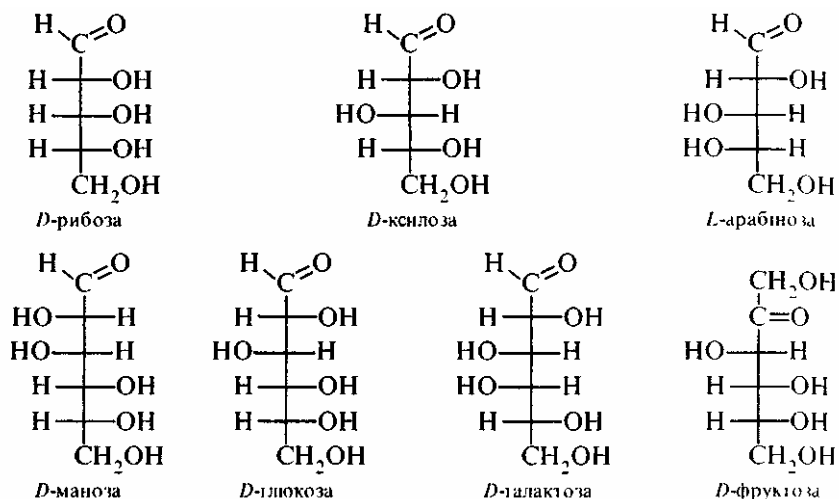


Так, з 16 стереοізомерів альдогексози 8 відносяться до *D*-ряду, а 8 – до *L*-ряду. Представники *D*-ряду є оптичними антиподами *L*-ряду, тобто альдогексоза існує у вигляді 8 пар енантіомерів. Наприклад, енантіомерами є *D*-глюкоза і *L*-глюкоза.



Переважна більшість природних моносахаридів відноситься до *D*-ряду.

Найважливішими природними моносахаридами є:



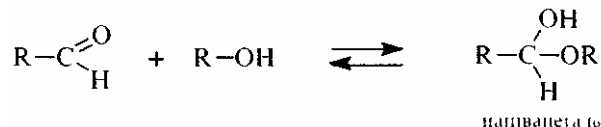
Найважливішою властивістю речовин, молекули котрих мають асиметричний атом Карбону або асиметричні в цілому, є їх здатність обертати площину поляризованого променя світла. Тому моносахариди виявляють оптичну активність. Обертання площини поляризованого світла праворуч позначають знаком (+), а ліворуч знаком (-).

Будова моносахаридів

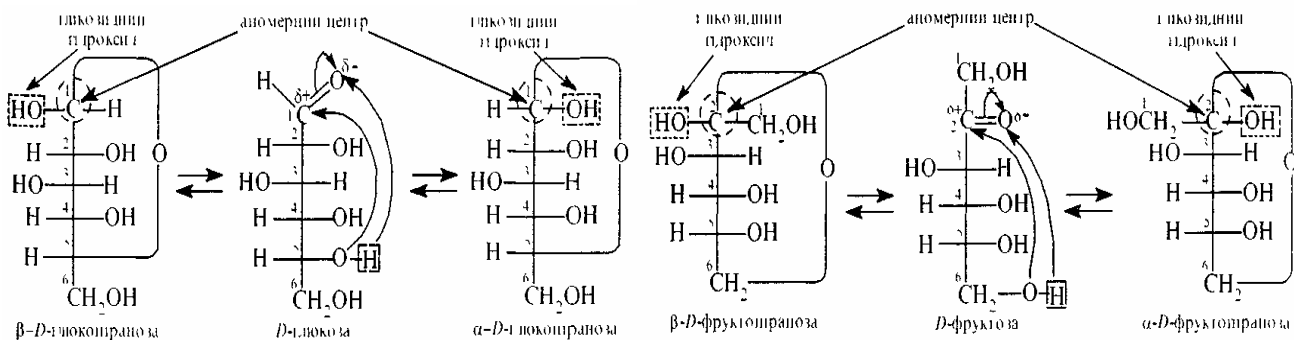
Тривалий час в науці панувало уявлення, що моносахариди є сполуками з відкритим карбоновим ланцюгом, містять у своєму складі альдегідну або кетонну групу і декілька спиртових гідроксилів. Однак, при глибшому вивченні їх будови було встановлено, що ряд властивостей моносахаридів не узгоджується з уявленнями, що існували. Так, виявилось, що моносахариди, будучи альдегідами, не дають деяких реакцій на альдегідну групу. Зокрема, вони не утворюють і за звичайних умов гідросульфитні похідні, не дають забарвлення з фуксинсірчистою кислотою. При нагріванні моносахаридів зі спиртами в присутності сухого гідроген хлориду в реакцію вступає тільки одна гідроксильна група вуглеводу, хоча, виходячи з лінійної структури, за цих умов маг утворитися сполука типу простого ефіру по всіх гідроксильних групах. Не мало пояснення характерне для

моносахаридів явище мутаротації (від лат. *muta* «змінюю», *rotatio* «обертання») - зміна величини оптичного обертання свіжоприготованих розчинів. Для пояснення цих фактів російським хіміком А.А. Коллі (1870 р.), а потім німецьким хіміком Б. Толленсом (1883 р.) було висловлено припущення про циклічну будову моносахаридів.

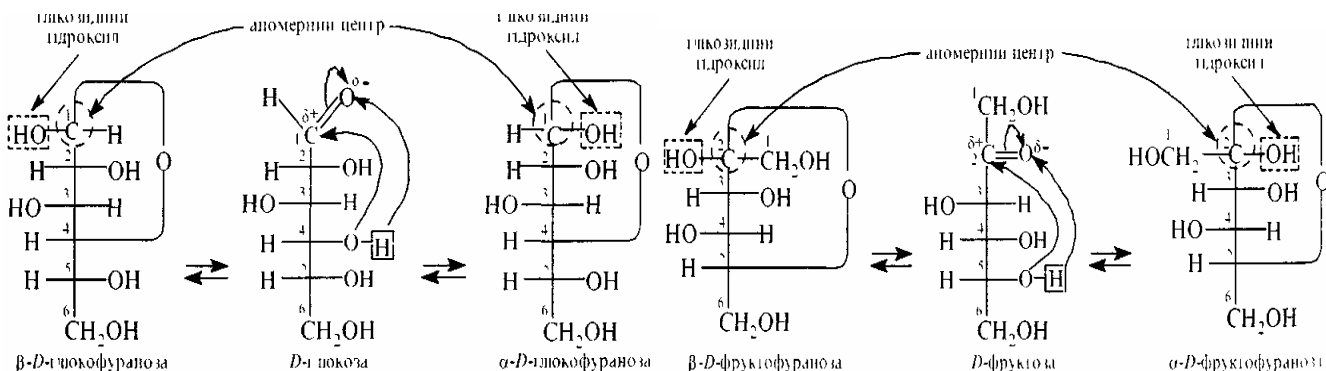
Як відомо, альдегіди реагують зі спиртами з утворенням напівацеталів.



Аналогічно, моносахариди, будучи полігідроксальдегідами або полігідроксикетонами, утворюють циклічні напівацеталі в результаті внутрішньомолекулярної взаємодії карбонільної та просторово зближеної з нею спиртової груп. Причому, у відповідності з теорією напруження циклів, найбільш сприятлива взаємодія, якщо вона приводить до утворення п'яти- або шестичленних циклів. Шестичленний цикл утворюється при взаємодії оксогрупи з гідроксильною групою при C⁵ альдогексоз або C⁶ кетогексоз. Він називається **піранозним** (від шестичленного гетероциклу пірану).

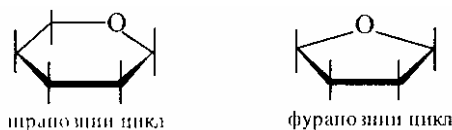


При взаємодії оксогрупи з гідроксильною групою при C⁴ альдогексоз або C⁵ кетогексоз утворюється п'ятичленний цикл, який називають **фуранозним** (від п'ятичленного гетероциклу фурану).



Внутрішньомолекулярне утворення напівацеталю приводить до того, що карбоновий атом карбонільної групи перетворюється на асиметричний. Цей новий хіральний центр називається аномерним, а відповідні йому два нові стереоізомери α - і β -аномерами. Утворена в процесі циклізації моносахариду гідроксильна група при аномерному центрі називається **напівацетальною** або **глікозидною**. У α -аномеру розміщення напівацетального гідроксилу таке саме, як і гідроксилу «кінцевого» хірального центру (асиметричного атома вуглецю, що визначає належність до *D*- або *L*-ряду). Таким чином, у проєкційних формулах моносахаридів *D*-ряду глікозидний гідроксил у α -аномеру розміщений праворуч від вертикальної лінії вуглецевого ланцюга, а у β -аномеру ліворуч. Наведені вище зображення циклічних форм моносахаридів називаються **формулами Коллі-Толленса**.

Оскільки формули Коллі-Толленса громіздкі та незручні для зображення циклічних структур, англійський хімік-органік Х. Хеурс у 20-х роках ХХ століття запропонував зображувати циклічні форми моносахаридів у вигляді плоских багатокутників, розміщених перпендикулярно площині креслення. Хімічні зв'язки циклу, що знаходяться над площиною, зображують жирними лініями, а зв'язки, розміщені за площиною звичайними лініями. Атом кисню в циклі розміщується за площиною рисунка, причому у піранозному циклі в правому куті. Символи атомів Карбону в циклі звичайно випускаються. Замісники розміщуються над і під площиною циклу.

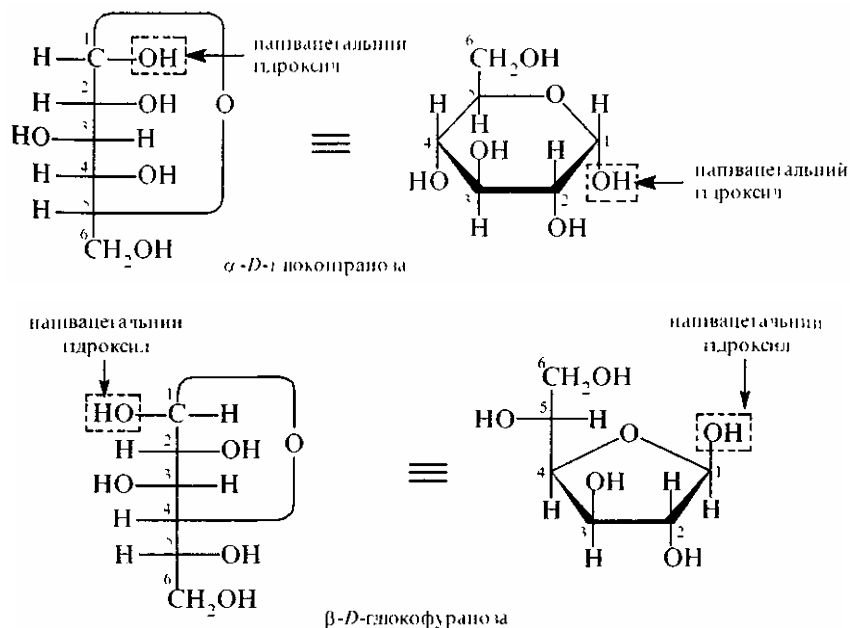


Ці формули дістали назву **формул Хеурса**.

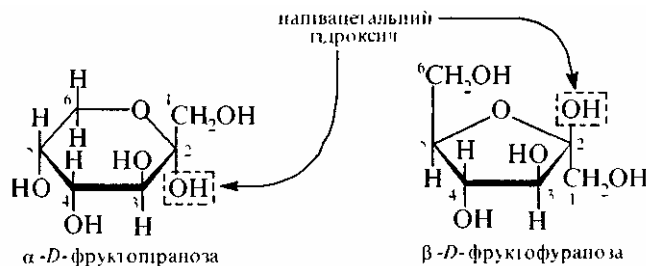
Для переходу від формул Коллі-Толленса до формул Хеурса використовують такі правила:

1. Замісники, розміщені у формулі Коллі-Толленса ліворуч від вертикальної лінії вуглецевого ланцюга, зображуються у формулі Хеурса над площиною циклу, а замісники, розміщені праворуч під площиною. Це означає, що у α -аномеру моносахаридів *D*-ряду напівацетальний гідроксил знаходиться під площиною циклу, а у β -аномеру над площиною.

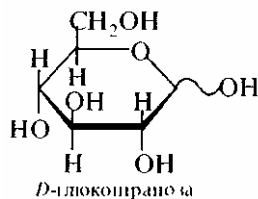
2. У альдогексоз *D*-ряду у піранозній формі група $-\text{CH}_2\text{OH}$, а у фуранозній група $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ завжди розміщується над площиною циклу, наприклад:



Аналогічно зображуються за допомогою формул Хеуорса піранозні та фуранозні форми кетогексоз.



При зображенні суміші α - і β -аномерів у формулі Хеуорса символ атома водню у глікозидного атома вуглецю випускають, а розміщення гідроксильної групи позначають хвилястою лінією.

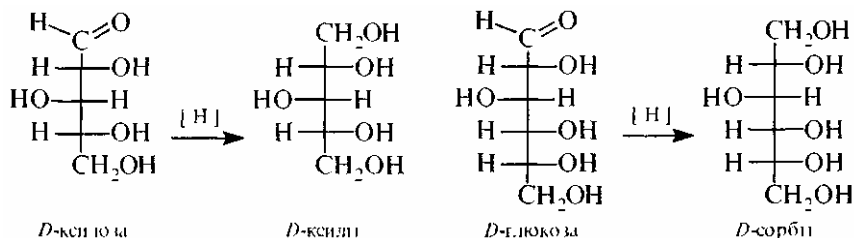


Хімічні властивості

Будучи полігідроксикарбонільними сполуками, моносахариди виявляють хімічні властивості карбонільних сполук, багатоатомних спиртів, а також циклічних напівацеталів. Хімічні перетворення в ряду моносахаридів можна умовно розділити на дві групи: реакції за участю відкритих форм моносахаридів і реакції за участю циклічних форм.

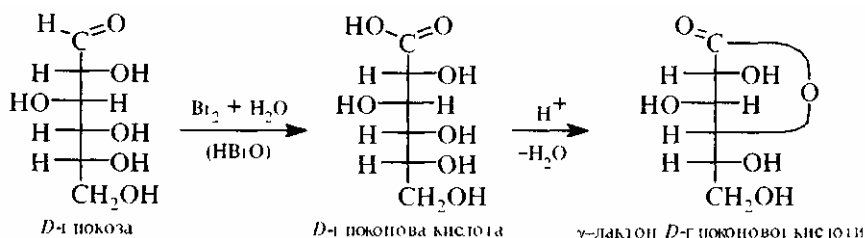
А. Реакції за участю відкритих форм

1) Відновлення. При відновленні моносахаридів воднем у присутності каталізатора (нікель, паладій), натрій боргідридом або амальгамою Натрію в розбавленій сульфатній кислоті утворюються багатоатомні спирти. З *D*-глюкози при цьому утворюється спирт *D*-сорбіт, з *D*-манози - *D*-маніт. з *D*-ксилози - *D*-ксиліт і т.д.

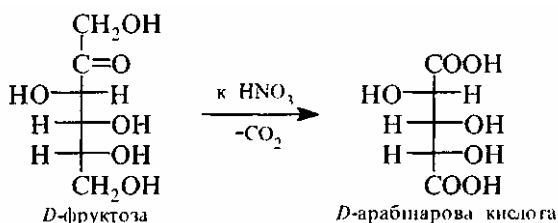


2) Окиснення

а) *В кислому і нейтральному середовищі*. При використанні слабких окисників, наприклад, бромної води або розбавленої нітратної кислоти, альдози окиснюються і утворенням одноосновних поліоксикислот, які дістали загальну назву **альдонові кислоти**. *D*-Глюкоза за цих умов дає *D*-глюконову кислоту, *D*-галактоза *D*-галактонову кислоту і т.д. У кислих розчинах альдонові кислоти, що утворилися, відщеплюють воду і перетворюються на відповідні γ -лактони.



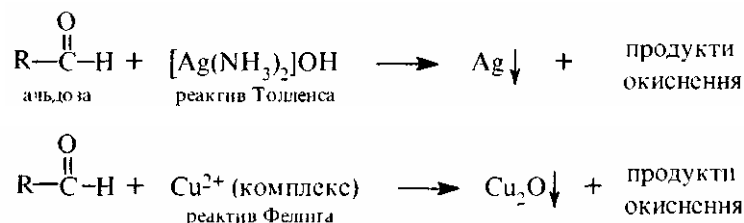
При окисненні кетоз за аналогічних умов відбувається розрив карбонового ланцюга за місцем карбонільної групи з утворенням дикарбонової кислоти.



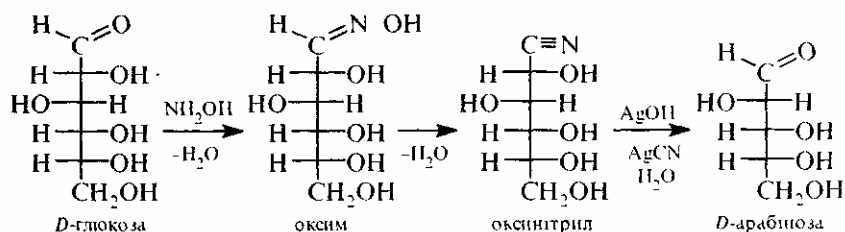
б) *У лужному середовищі*. Подібно до альдегідів, моносахариди окиснюються амоніачним розчином агентом (I) оксиду (реактив Толленса) і купрум (II) гідроксидом у лужному розчині, або ж реактивом Фелінга. В ці реакції вступають як альдози, так і кетози, тому що у лужному середовищі кетози ізомеризуються в

альдоза.

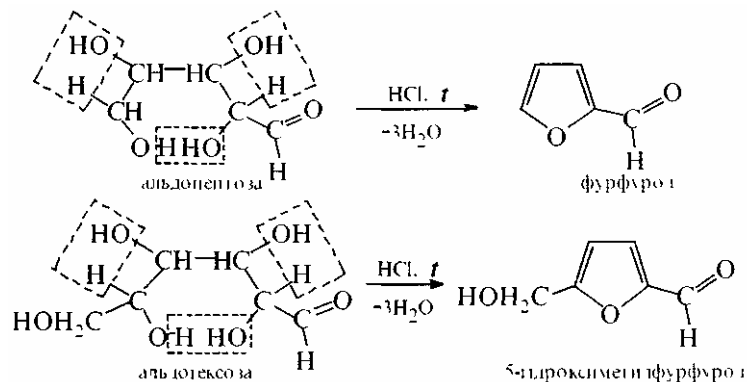
З реактивом Толленса здійснюється реакція «срібного дзеркала». З реактивом Фелінга та купрум (II) гідроксидом міді у лужному розчині утворюється купрум (I) оксид червоно-оранжевого кольору. Моносахариди при окисненні у лужному середовищі розщеплюються до суміші продуктів окиснення. Ці реакції є якісними на альдоза і кетози.



3) Взаємодія з гідроксиламіном. Альдоза легко вступають в реакцію з гідроксиламіном, утворюючи оксими. У присутності водовіднімаючих засобів оксими можуть бути перетворені на відповідні оксинітрили, котрі під дією іонів срібла відщеплюють HCN і утворюють оксіальдегіди, що містять на один атом Карбону менше, ніж у вихідній альдозі. За допомогою цих реакцій можна здійснити перехід від вищих альдоз до нижчих.



4) Внутрішньомолекулярна дегідратація. При нагріванні з мінеральними кислотами (HCl, H₂SO₄) пентози піддаються внутрішньомолекулярній дегідратації з утворенням фурфуролу, а гексози 5-гідрокси-метилфурфуролу:

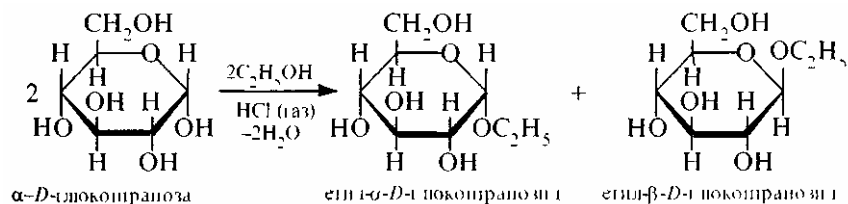


Ця реакція дозволяє відрізнити гексози від пентоз. Фурфурол дає червоне забарвлення з аніліном у присутності хлоридної кислоти (якісна реакція на

пентози). 5-Гідроксиметилфурфурол утворює червоне забарвлення з резорцином.

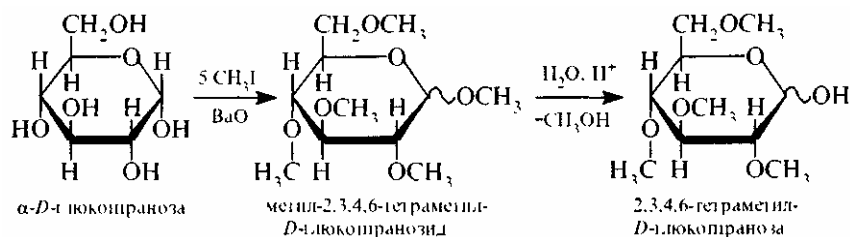
Б. Реакції за участю циклічних форм

1) Утворення глікозидів. Моносахариди, будучи циклічними напівацетелями, реагують у присутності кислотного каталізатора зі спиртами та фенолами. Реакція проходить за участю напівацетальної гідроксильної групи і приводить до утворення циклічних ацеталів, які дістали назву **глікозиди**. Незалежно від вихідної форми моносахариду, у процесі реакції утворюється суміш α - та β -глікозидів.

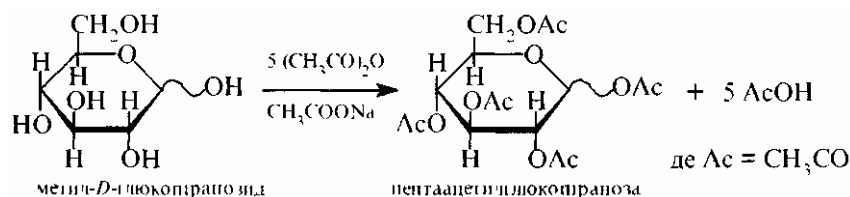


Назви глікозидів утворюють з назв моносахаридів, замінюючи суфікс **-оза** на **-озид**.

2) Алкілування. При взаємодії моносахаридів з галогеноалканами або диметилсульфатом $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ в реакцію вступають усі гідроксильні групи, включаючи напівацетальний гідроксил. В результаті реакції утворюються глікозиди, алкіловані по всіх гідроксильних групах. Такі сполуки у кислому середовищі гідролізуються тільки за глікозидним зв'язком. Етери, що утворилися по решті гідроксильних груп, гідролізу не піддаються.



3) Ацилювання. При взаємодії моносахаридів з ангідридами карбонових кислот легко утворюються естери по всіх гідроксильних групах. Так, при дії на глюкозу оцтовим ангідридом утворюється пентаацетилглюкоза.



В кислому та лужному середовищі естери моносахаридів гідролізуються.

Дисахариди

Дисахаридами називають вуглеводи, молекули котрих складаються з двох залишків моносахаридів однакової або різної природи, з'єднаних між собою глікозидним зв'язком.

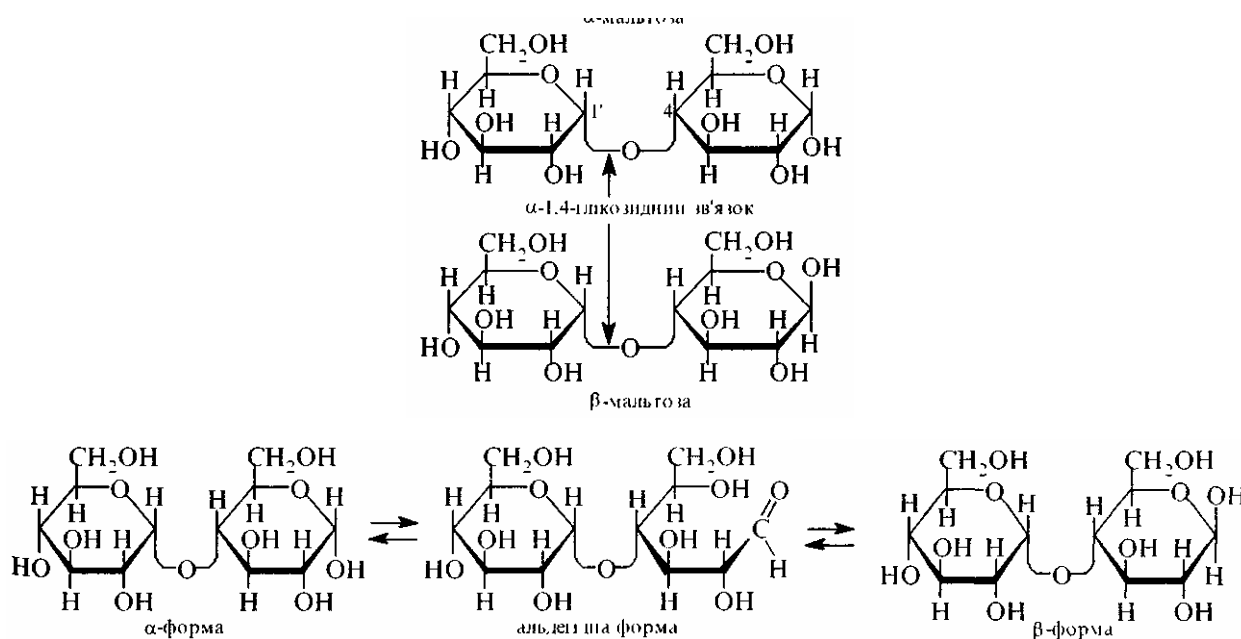
Будучи О-глікозидами, дисахариди легко гідролізуються в кислому середовищі з утворенням двох молекул моносахаридів. У залежності від способу утворення глікозидного зв'язку, дисахариди поділяють на дві групи відновні та невідновні.

Відновні дисахариди

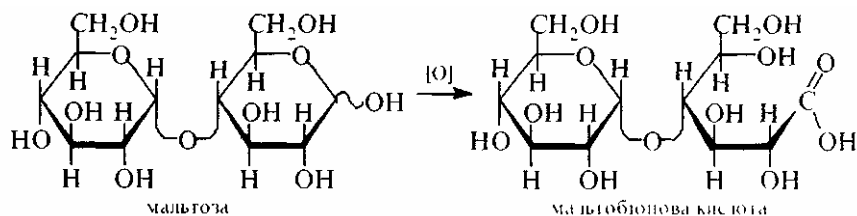
У відновних дисахаридів глікозидний зв'язок утворюється за рахунок напівацетальної (глікозидної) гідроксильної групи одного і будь-якої спиртової гідроксильної групи (частіше у C^4) іншого моносахариду. Представниками відновних дисахаридів є мальтоза, целобіоза та лактоза.

Мальтоза (солодовий цукор). Молекула мальтози складається з двох залишків *D*-глюкопіранози, зв'язаних 1,4-глікозидним зв'язком. При цьому залишок глюкози, аномерний атом Карбону котрого бере участь в утворенні глікозидного зв'язку, знаходиться в α -формі, а залишок глюкози з вільною напівацетальною гідроксильною групою може мати α -конфігурацію (α -мальтоза) або β -конфігурацію (β -мальтоза).

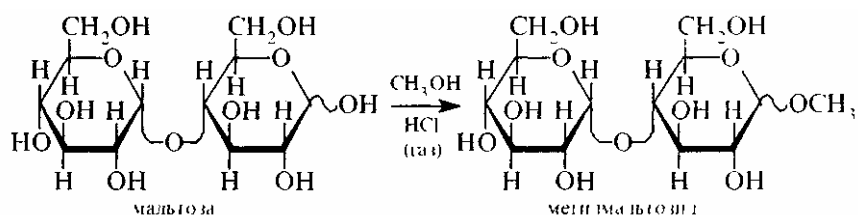
У розчині існує в декількох таутомерних формах α - та β -циклічній і альдегідній.



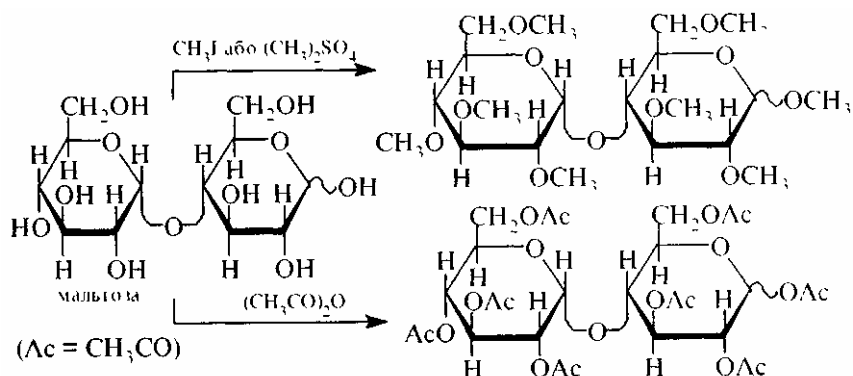
Розчини мальтози дають позитивну реакцію з реактивом Толленса і реактивом Фелінга. За участю альдегідної форми мальтоза вступає в характерні для моносахаридів реакції з фенілгідразином, гідроксиламіном, ціановодневою кислотою. При окисненні за м'яких умов, наприклад, бромною водою, мальтоза перетворюється на мальтобіонову кислоту:



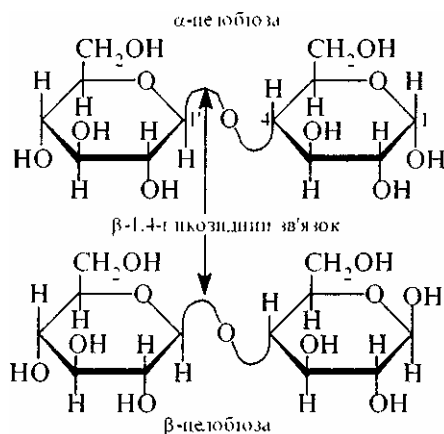
За рахунок напівацетального гідроксиду мальтоза утворює глікозиди:



За участю циклічних форм мальтоза, аналогічно моносахаридам, утворює прості та складні ефіри по всіх гідроксильних групах:

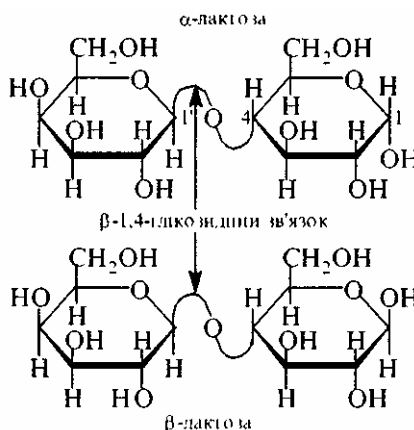


Целобіоза. Молекула целобіози, як і мальтози, складається з двох залишків *D*-глюкопіранози, зв'язаних 1,4-глікозидним зв'язком. Розрізняють α -та β -целобіозу.



Розчини целобіози виявляють дають позитивну реакцію з реактивами Толленса і а Фелінга При окисненні целобіози за м'яких умов утворюється целобіонова кислота. Целобіоза вступає також у багато які інші реакції, властиві відновним дисахаридам.

Лактоза (молочний цукор). Молекула лактози складається з залишків *D*-галактопіранози та *D*-глюкопіранози, сполучених 1,4-глікозидним зв'язком. Розрізняють α - та β -лактозу.



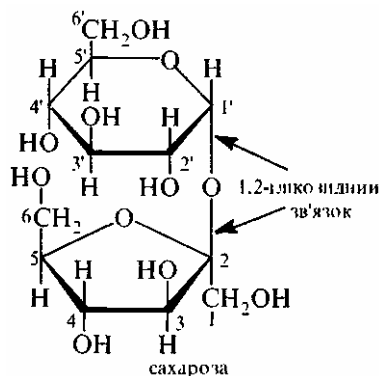
Лактоза є відновним дисахаридом. У розчині вона існує в декількох таутомерних формах альдегідній, α - та β -циклічних. У зв'язку з цим розчини лактози дають позитивну реакцію з реактивом Толленса та реактивом Фелінга. При окисненні лактози за м'яких умов утворюється лактобіонова кислота. Лактоза міститься в молоці. Вона не піддається спиртовому бродінню, має у 4-5 разів меншу солодкість, ніж сахароза. При кислотному або ферментативному гідролізі лактози утворюється *D*-глюкоза та *D*-галактоза. Лактоза виявляє низьку гігроскопічність, застосовується у фармацевції при виготовленні порошків і таблеток.

Невідновні дисахариди

В молекулах невідновних дисахаридів глікозидний зв'язок утворюється за рахунок напівацетальних гідроксильних груп обох моносахаридів. Такі дисахариди не мають у своєму складі вільного напівацетального гідроксилу, тому в розчинах вони існують тільки в циклічній формі, їх розчини не виявляють відновних властивостей. Невідновні дисахариди не дають реакцій по альдегідній групі та глікозидному гідроксилу. Вони здатні лише до утворення простих і складних ефірів. Представником невідновних дисахаридів є сахароза.

Сахароза (тростинний, або буряковий, цукор). Молекула сахарози складається

з залишків *D*-глюкози і *D*-фруктози. При цьому *D*-глюкоза входить до складу сахарози у формі α -*D*-глюкопіранози, а *D*-фруктоза у формі β -*D*-фруктофуранози. Глікозидний зв'язок між α -*D*-глюкопіранозою і β -*D*-фруктофуранозою утворюється за рахунок напівацетальних гідроксилів обох молекул.



Під дією мінеральних кислот при нагріванні сахароза гідролізується з утворенням суміші *D*-глюкози і *D*-фруктози. При цьому відбувається зміна знаку питомого обертання, тобто характерне для сахарози обертання площини поляризації праворуч змінюється на ліве обертання. У зв'язку зі зміною в процесі гідролізу сахарози знаку питомого обертання, гідроліз сахарози дістав назву **інверсії**. Тому суміш рівних кількостей *D*-глюкози та *D*-фруктози, що утворюється в процесі гідролізу сахарози, називається **інвертним цукром**. Інвертний цукор є основною складовою частиною бджолиного меду.