

Лекція *12*

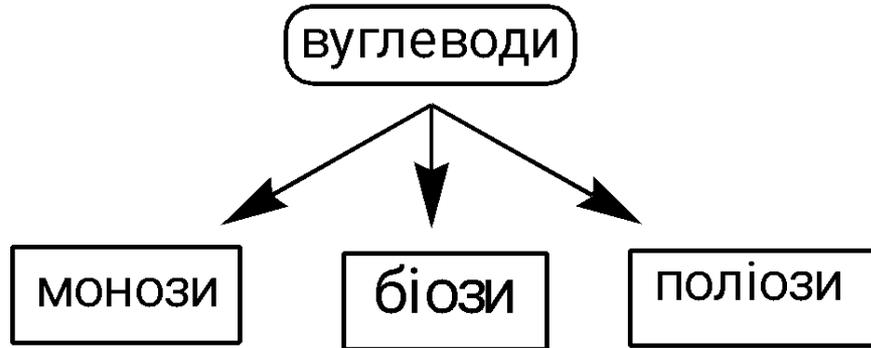


Вугдеводи. Моносахариди.

ВУГЛЕВОДИ

Загальна формула $C_n(H_2O)_n$

Класифікація



моносахариди дисахариди полісахариди

Монози

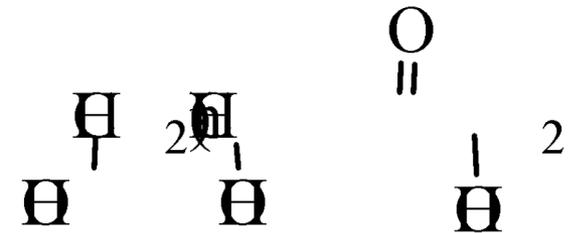
Класифікація

Альдози (поліоксиальдегіди)



$n=3-5$

Кетози (поліоксикетони)



За числом атомів вуглецю альдози і кетози діляться на триози (три атоми вуглецю), тетрози (чотири атоми вуглецю), пентози (п'ять атомів вуглецю), гексози (шість атомів вуглецю) і гептози (сім атомів вуглецю).

Альдози, що мають п'ять атомів вуглецю називаються **альдопентозами**. Кетопентози можуть бути **кетопентозами** і **кетогексозами** і кетогептозами. Кетогексози йдуть пентози і гептози.

Монози існують у двох формах: лінійній та циклічній. Для опису їх будови використовують формули Фішера та проекції Хеуорса.



Монози можуть бути **альдопентозами**, **кетопентозами**, **кетогексозами** і **кетогептозами**. Кетогексози, далі

можуть бути **оксоформі**) і **циклічній**. Для опису їх будови використовують формули Фішера (для лінійної

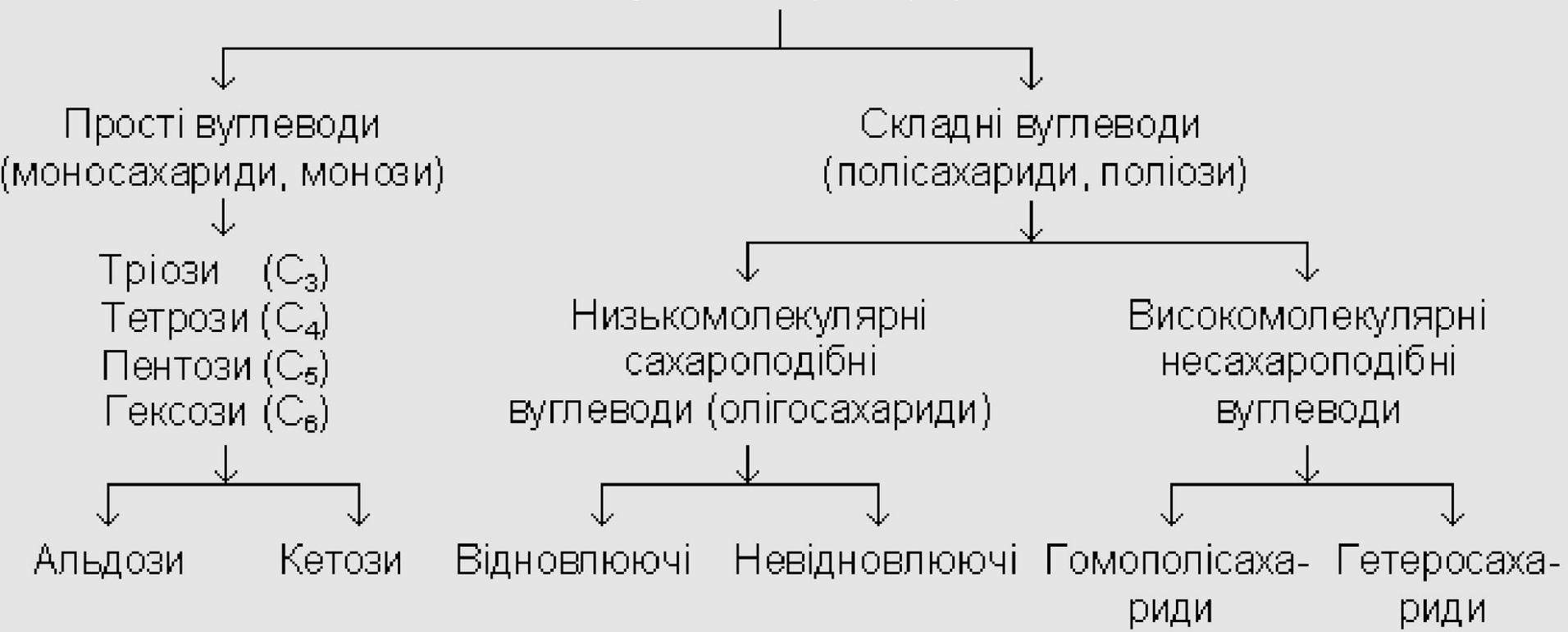
форм) виник тому, що відомі монози можна розглядати як сполуки

Термін "вуглеводи" (запропонований на той час представниками науки) виведений з вуглецю ("вугілля") з водою.

С

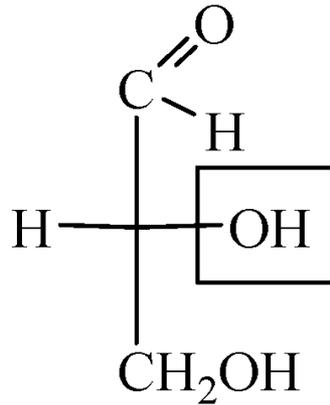
В подальшому, з розвитком науки, втрачена початковий зміст. Так як оцтова кислота відповідно з таким визначенням є вуглевод: $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{C}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, а ряд вуглеводів взагалі не відповідає указаному складу, наприклад: дезоксигексоза ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$).

Вуглеводи (сахари)

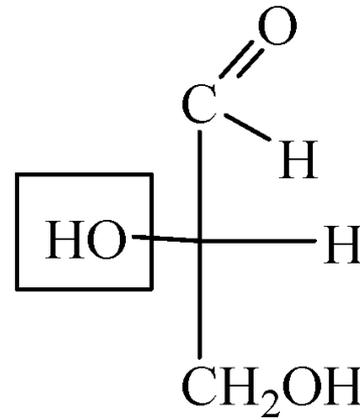


Лінійні форми моноз

Описують *D* і *L* – ряди моноз. Приналежність до ряду визначають, порівнюючи конфігурацію хірального центру (найбільш віддаленого від карбонільної групи) з *D*- и *L* – гліцериновими альдегідами, тобто монози розглядаються як похідні гліцеринового альдегіду.



D-гліцериновий
альдегід



L-гліцериновий
альдегід

Таблица. Ряд D-альдоз

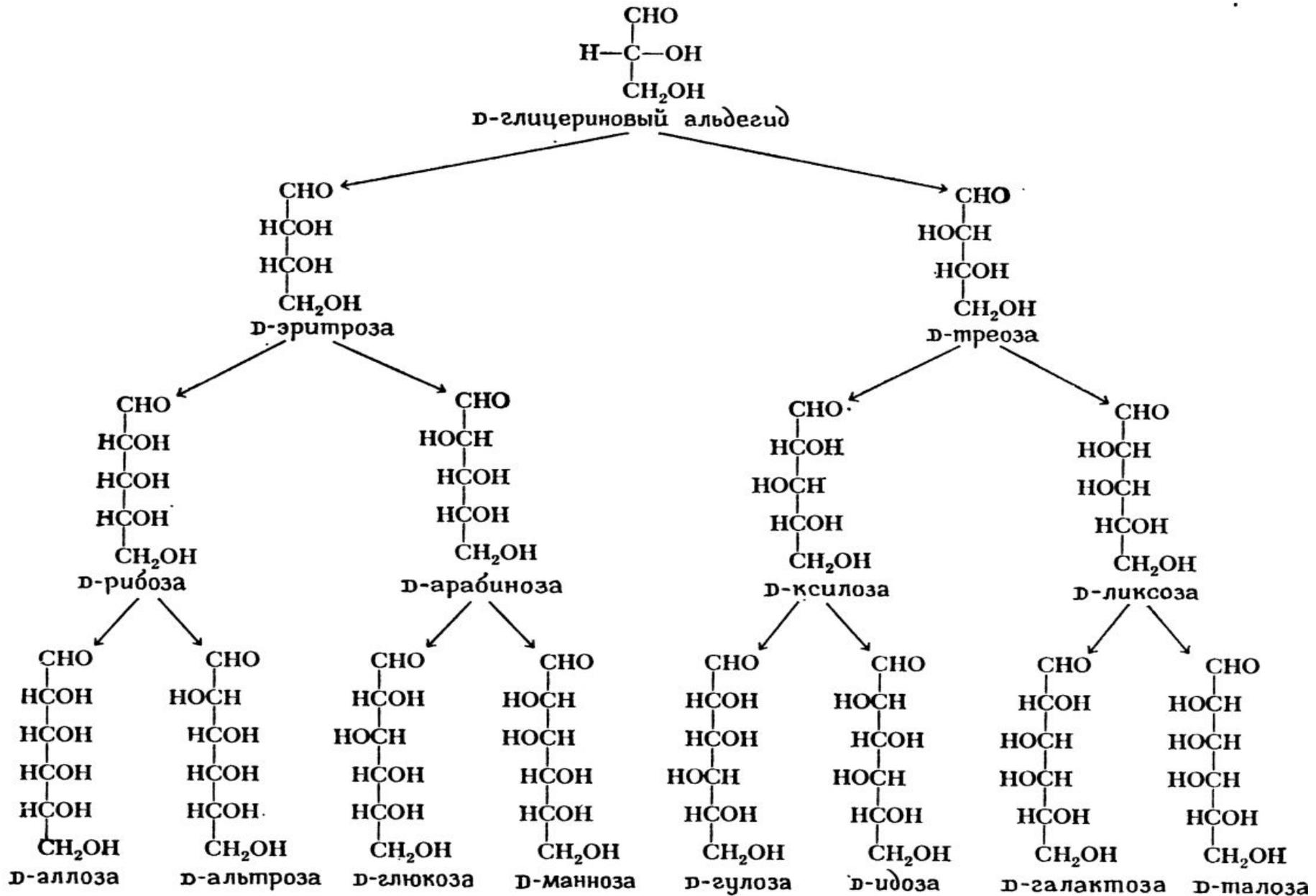
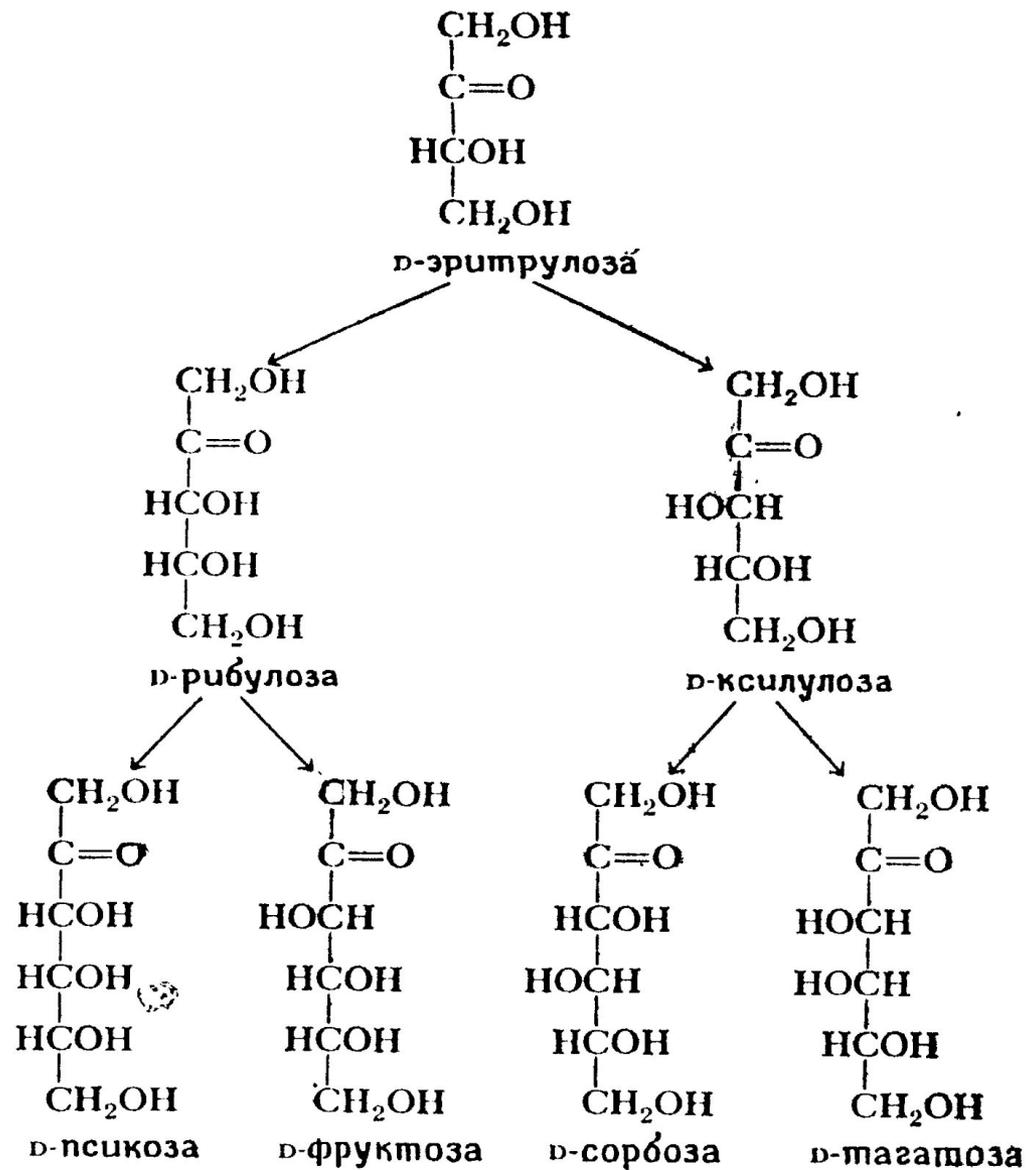
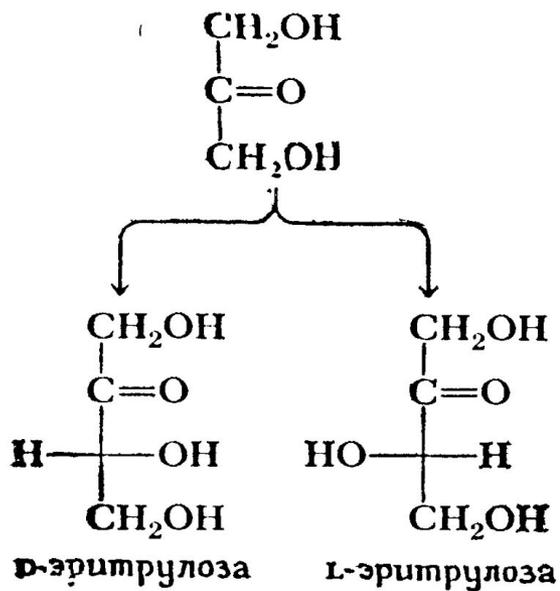


Таблица. Ряд *D*-кетоз.

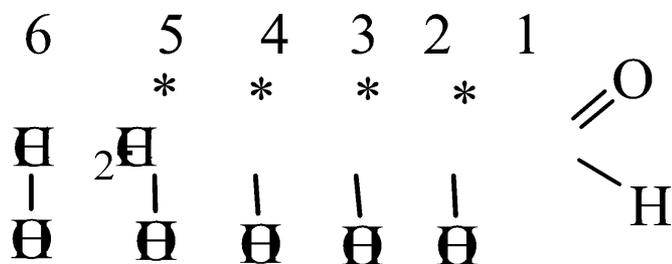


Окремі моносахариди звичайно мають тривіальні назви з суфіксом **-оза**, наприклад, **глюкоза, маноза, фруктоза, рибоза**. Відповідно до пропозиції IUPAC, назву моносахаридів часто скорочують до перших трьох літер їх тривіальної назви, наприклад, маноза позначається як **Man**, фруктоза - **Fru**, рибоза - **Rib**. Виняток робиться для глюкози, яку в міжнародній літературі позначають **Gluc**.

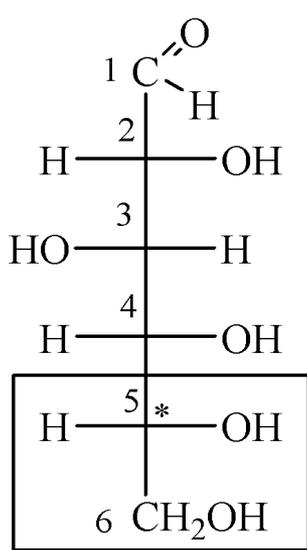
Моносахариди, які мають альдегідну групу, позначають префіксом **альдо-**, а сполуки з кетогрупою мають префікс **кето-**. За цією системою гліцеринний альдегід (2,3-діоксипропаналь) носить назву **альдотриози**, а 1,3-діоксиацетон (1,3-ді-оксипропанон-2) називається **кетотриозою**. Глюкоза, як представник альдегідо-сахарів з шістьма атомами кисню належить до групи альдогексоз.

Будова альдогексоз

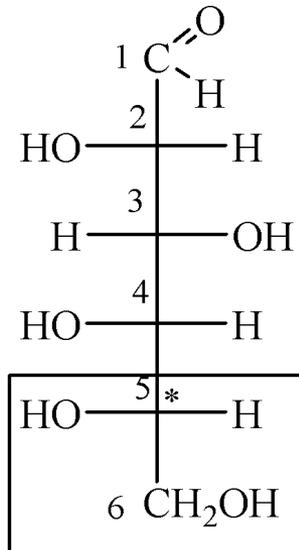
Загальна формула



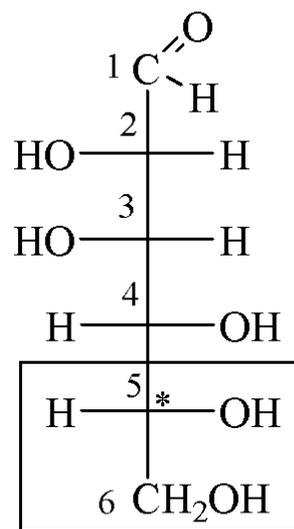
Чотири асиметричних атоми вуглецю C^* , $2^4=16$ стереоізомерів, 8 D,L пар (звідси 8 енантіомерних пар в таблиці альдогексоз). Найбільше поширеною в природі є D-глюкоза.



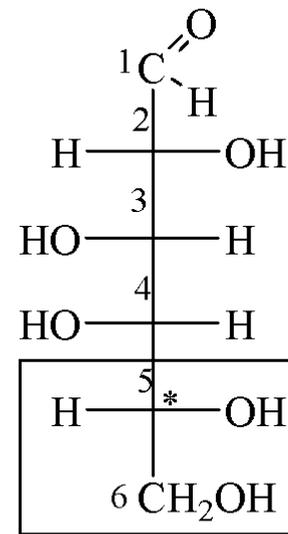
D-глюкоза



L-глюкоза



D-маноза

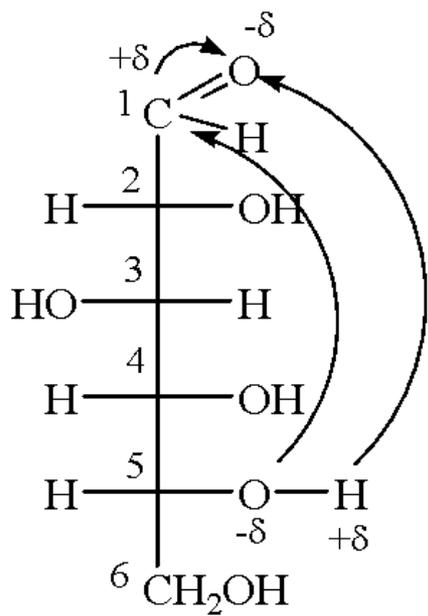


D-галактоза

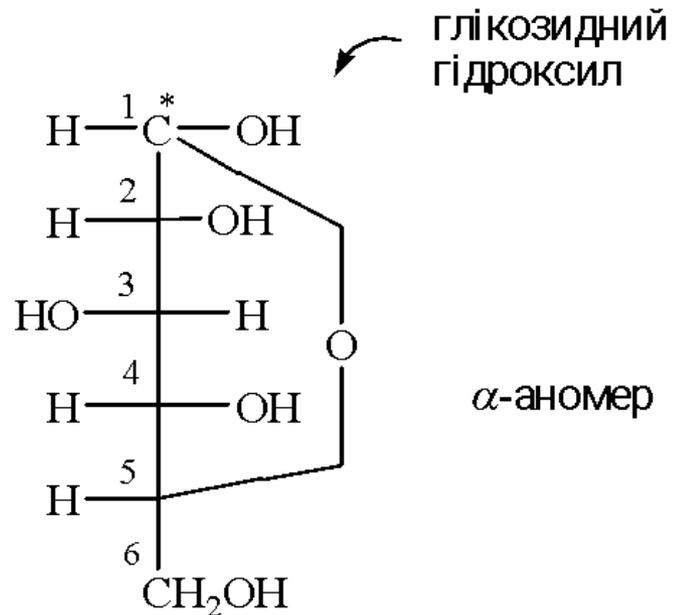
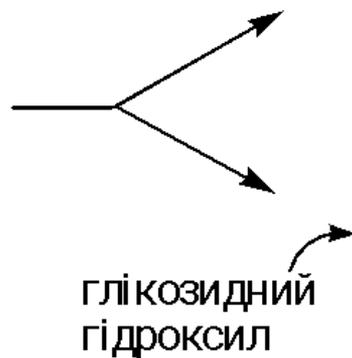
* асиметричний атом вуглецю, за яким визначають приналежність до *D*- або *L*-ряду.

Діастереомери, що здатні до взаємного перетворення, називаються епімерами. Епімери відрізняються конфігурацією другого асиметричного атома вуглецю, тобто як бачимо, *D*-глюкоза і *D*-маноза – епімери.

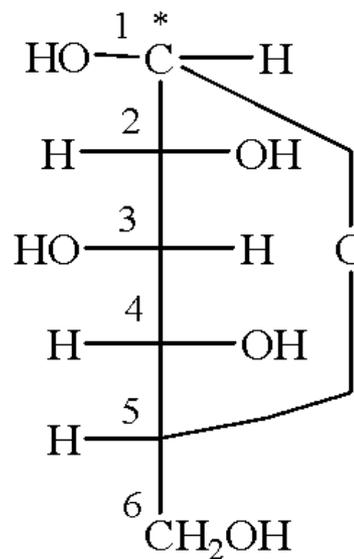
Просторовий, об'ємний ізомер, просторові ізомери з декількома асиметричними центрами, в яких конфігурація частини асиметричних атомів збігається, а частини — протилежна. На відміну від антиподів оптичних, в яких конфігурація всіх асиметричних центрів відповідно протилежна і які відрізняються один від одного лише знаком оптичного обертання при повному збігу всіх ін. властивостей, Д. відрізняються не лише кутом оптичного обертання, але і іншими фізичними властивостями, наприклад температурами плавлення, розчинністю. Вони відрізняються також деякими хімічними властивостями (швидкостями реакцій).



D-глюкоза

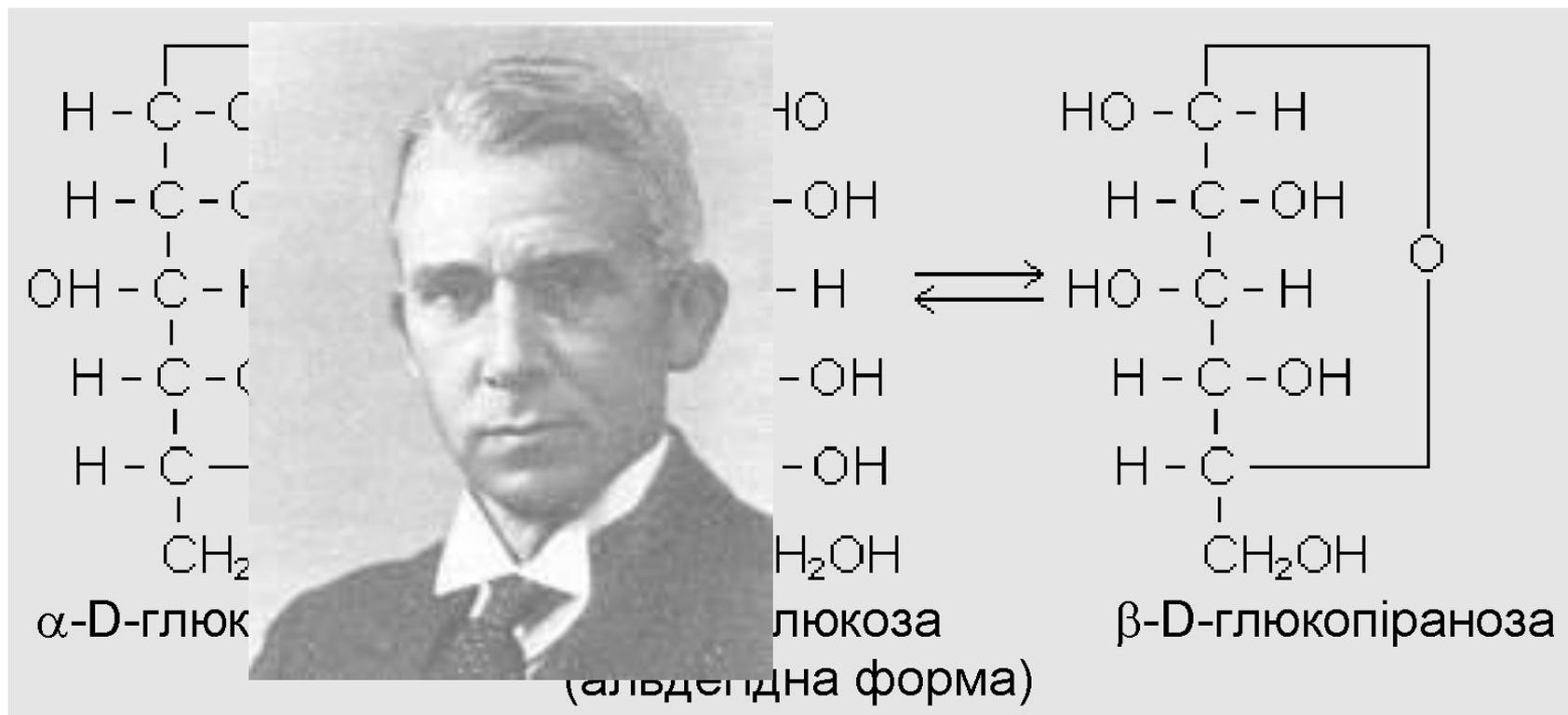


α -аномер



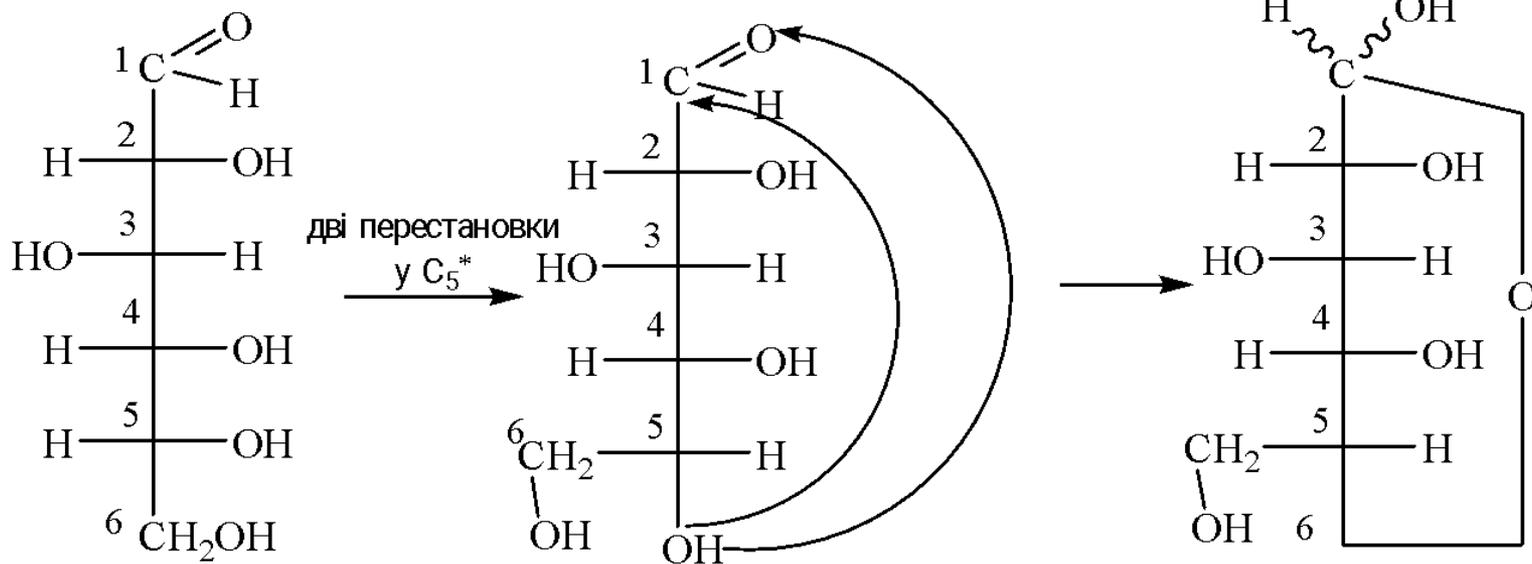
β -аномер

Діастереомерні циклічні напівацеталі можуть через проміжне утворення оксоформи перетворюватися одна в одну:



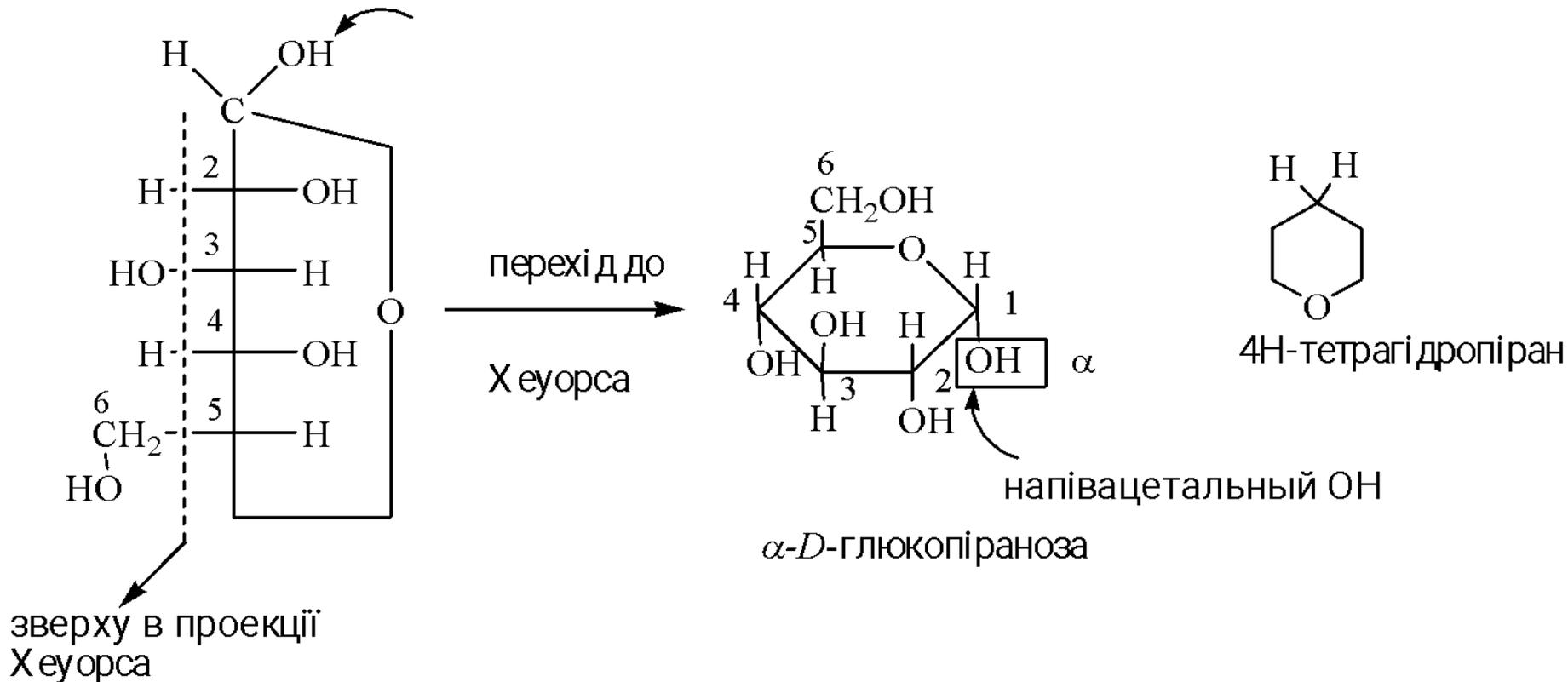
Порівняно з проекційними формулами краще уявлення про конфігурацію напівацетальних циклічних форм моносахаридів можна дати за допомогою циклічних формул за Хеуорсом (1929 р.):

Для того, щоб перейти від зображень циклічних форм у вигляді проєкцій Фішера до більш сучасного зображення у вигляді **проєкцій Хеуорса**, необхідно виконати наступні перетворення: зробити у C_5^* дві перестановки так, щоб гідроксильна група була внизу, конфігурація цього асиметричного атома вуглецю зберігається; далі утворюємо α - і β -цикли. Проєкції Хеуорса зображують у вигляді піранозного кільця, нумерують атоми, як показано на схемі: замісники розміщуються на вертикалях, при цьому ті замісники, котрі розміщуються зліва на проєкції Фішера, знаходяться зверху на проєкції Хеуорса.

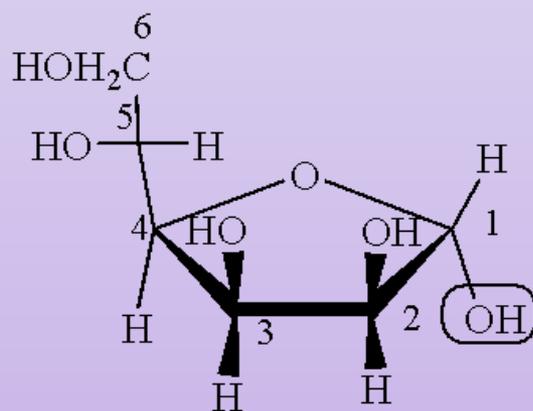
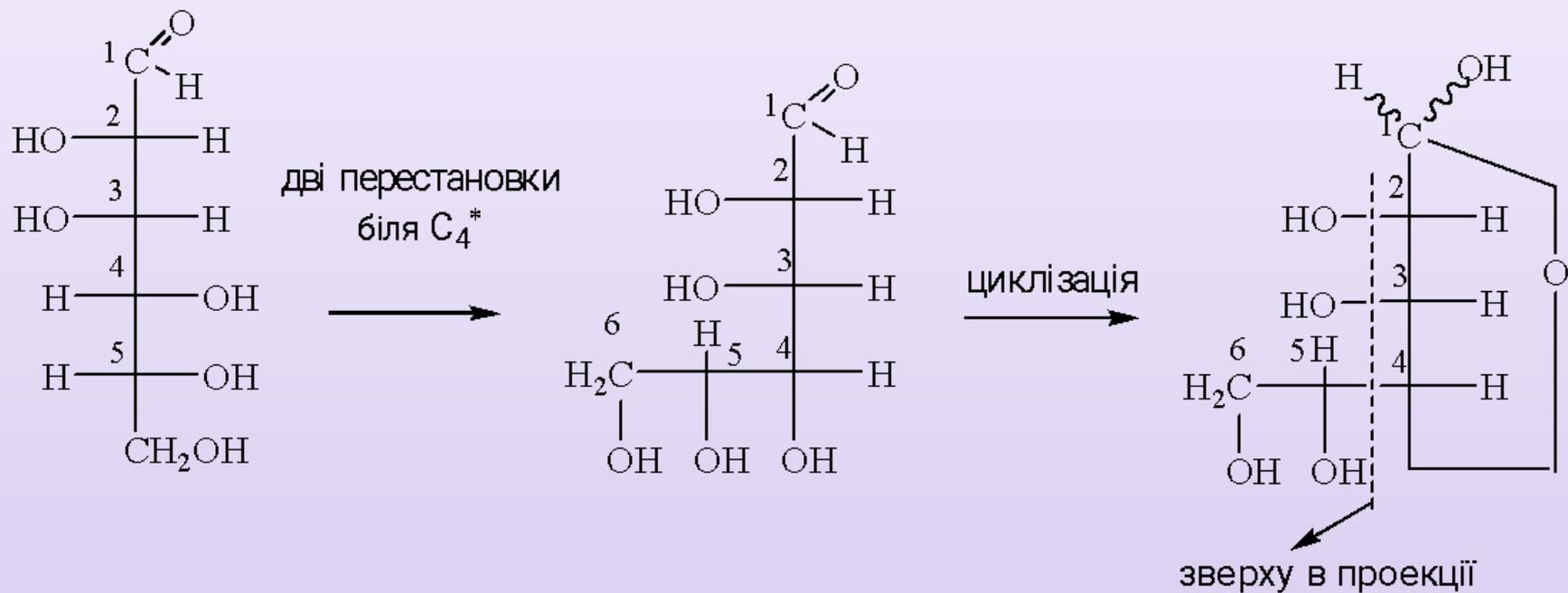


α, β -цикли

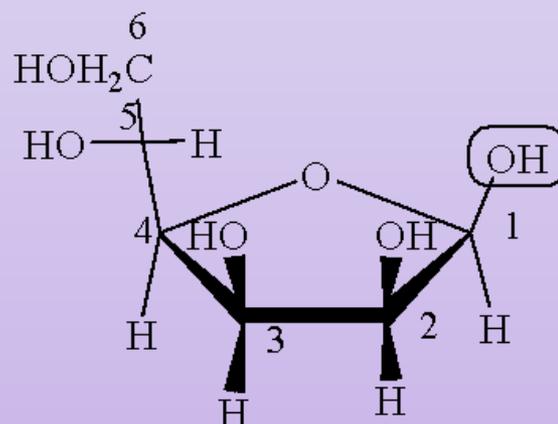
~~~~~ - два варіанти положення Н і ОН



В  $\alpha$ -аномері циклу напівацетальний гідроксил розміщений під циклом, в  $\beta$ -аномері – над циклом. Шестичленний кисень-вмісний цикл називається піраном, звідси і назва  $\alpha$ - і  $\beta$ -форм – піранози. Назви  $\alpha$ - і  $\beta$ -аномерів для D-глюкози -  $\alpha$ -D-глюкопіраноза і  $\beta$ -D-глюкопіраноза відповідно; для D-манози -  $\alpha$ -D- і  $\beta$ -D-манопіранози і для D-галактози –  $\alpha$ -D і  $\beta$ -D-галактопіранози.



$\alpha$ -D-маннофураноза



$\beta$ -D-маннофураноза

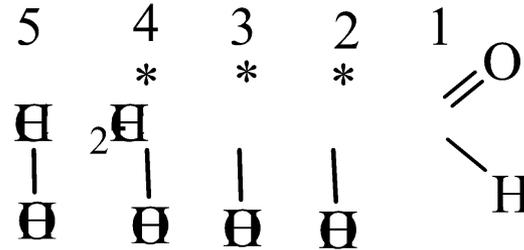


тетрагідрофуран

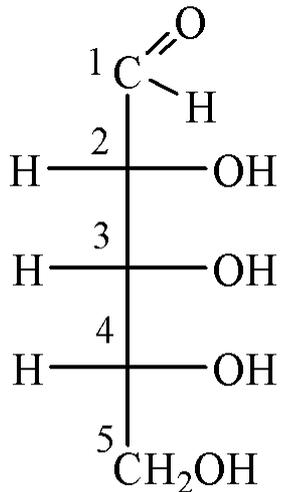
## Будова альдопентоз

Циклічні форми альдопентоз – переважно фуранозні.

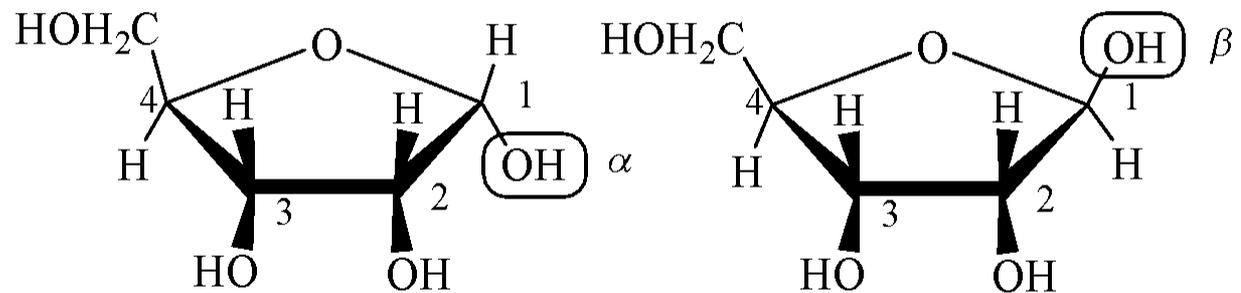
Загальна формула



Три асиметричних атоми вуглецю  $C^*$ , відповідно,  $2^3=8$  стереоізомерів, чотири  $D,L$ -пари, чотири діастереоізомери. Проекції Фішера альдопентоз ми бачили в загальній таблиці. Нижче представлені лінійні і циклічні формули для  $D$ -рибози і для 2-дезоксид- $D$ -рибози,  $\beta$ -форми котрих входять в склад РНК і ДНК.

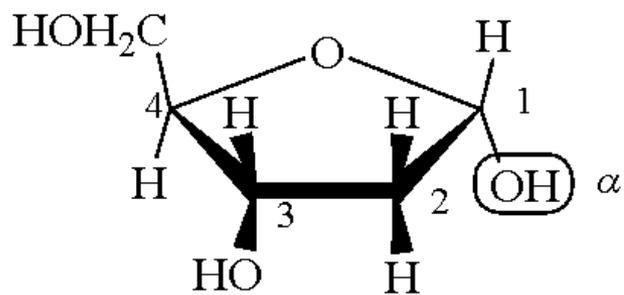
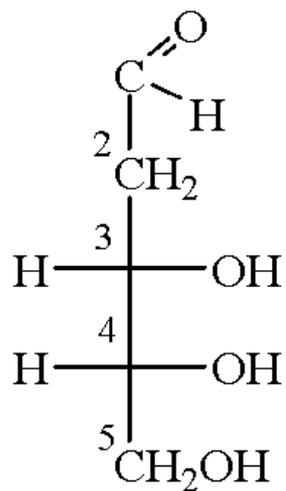


$D$ -рибоза

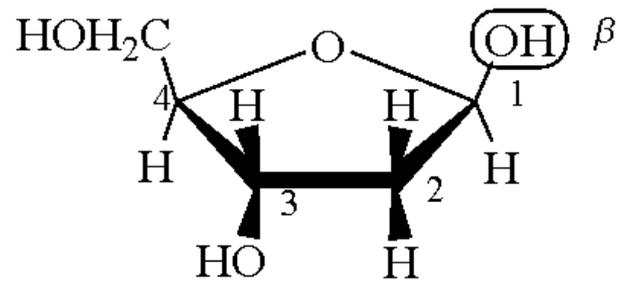


$\alpha$ - $D$ -рибоза

$\beta$ - $D$ -рибоза

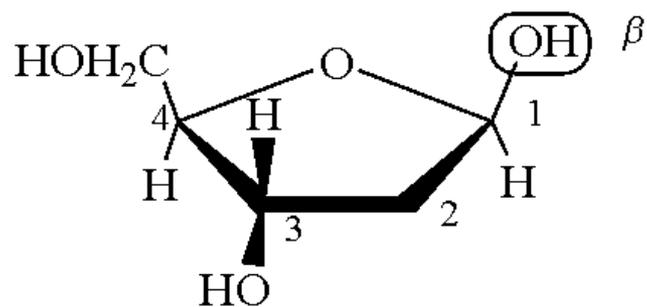


*α-D-2-дезоксирибофураноза*



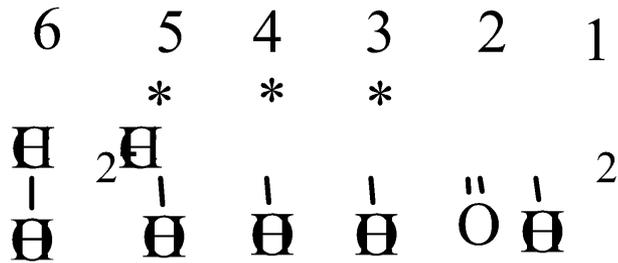
*β-D-2-дезоксирибофураноза*

*D-2-дезоксирибоза*

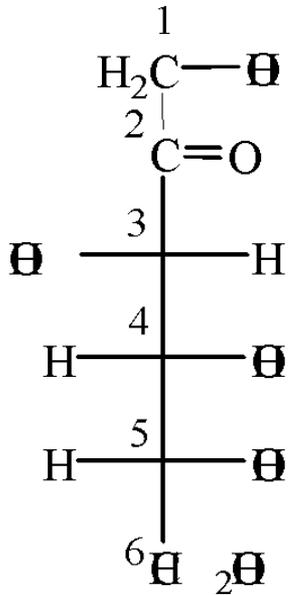


*β-D-2-дезоксирибофураноза,  
другий варіант зображення*

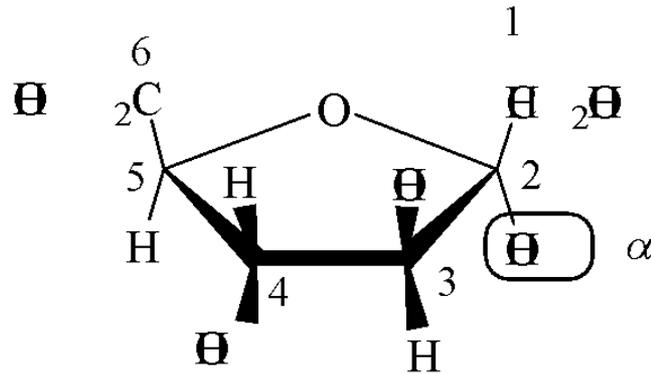
## Будова кетогексоз Загальна формула



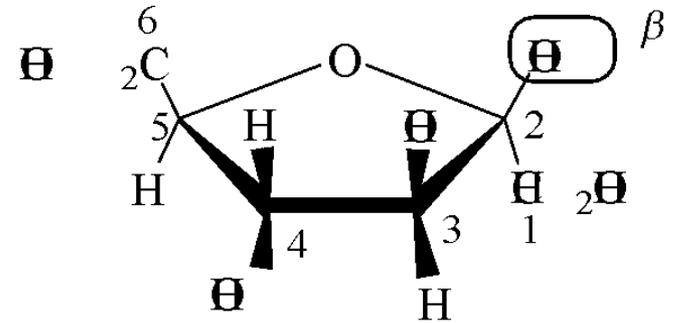
Три асиметричних атоми вуглецю C\*, відповідно  $2^3=8$  стереоізомерів, чотири D,L-пари, чотири діастереоізмери. Проекції Фішера кетогексоз в загальній таблиці. Циклічні форми кетогексоз, головним чином, є фуранозними, хоча можливі і піранозні.



D-глюкоза



$\alpha$ -D-глюкопіраноза

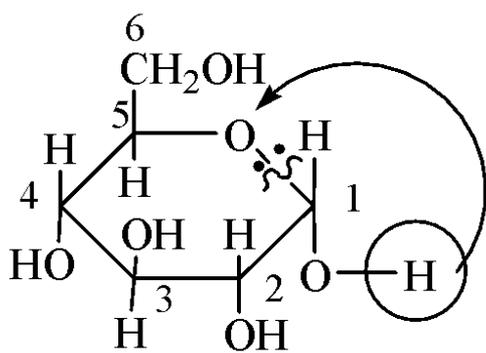


$\beta$ -D-глюкопіраноза

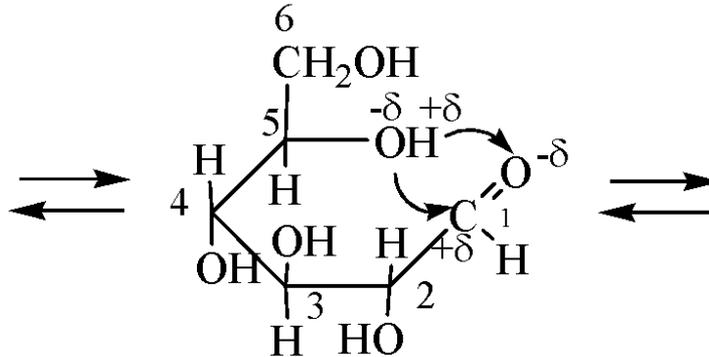
## Цикло-ланцюгова таутомерія моноз

Всі монози в кристалічному стані мають циклічну будову ( $\alpha$ -або  $\beta$ -). При розчиненні у воді циклічний напівацеталь руйнується, перетворюючись на лінійну форму. Лінійна форма, в свою чергу циклізується, утворюючи  $\alpha$  і  $\beta$  - цикли. Лінійна форма і обидві циклічні взаємно перетворюються і знаходяться в стані динамічної рівноваги, тобто є **таутомерами**, звідси термін - **цикло-ланцюгова таутомерія** (або аномеризація - перетворення  $\alpha$ -або  $\beta$ -аномера через лінійну (оксо) форму).

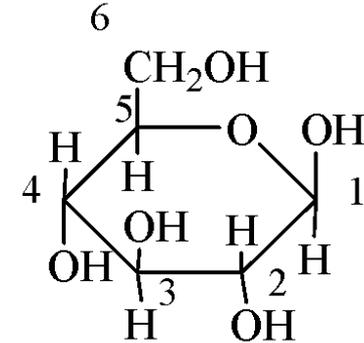
### Альдогексози



$\alpha$ -D-глюкопіраноза  
(або  $\alpha$ -D-глюкоза)

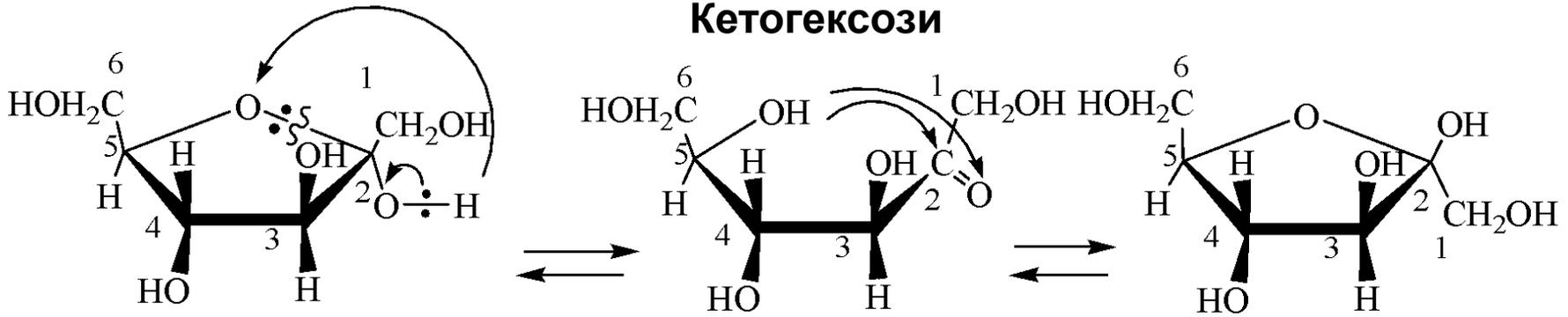


глюкоза або альдогексоза



$\beta$ -D-глюкопіраноза  
(або  $\beta$ -D-глюкоза)

## Кетогексози



$\alpha$ -D-фруктофураноза  
(або  $\alpha$ -D-фруктоза)

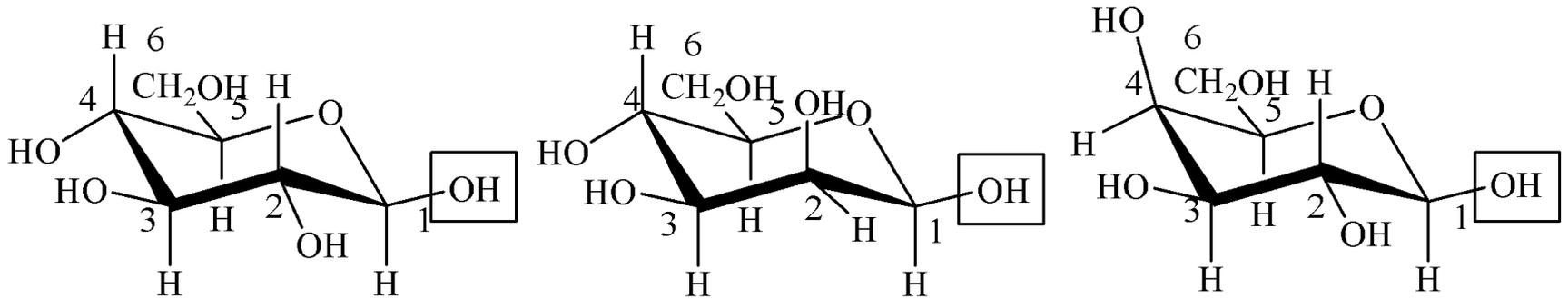
лінійна або оксо-форма

$\beta$ -D-фруктофураноза  
(або  $\beta$ -D-фруктоза)

Слід зазначити, що вміст лінійної форми у розчині, як правило, менше 1%.

## Просторова будова циклічних і лінійних форм гексоз

Піранозні цикли мають крісловидну форму. Найбільш стійкі  $\beta$ -аномери, в котрих глікозидний гідроксил займає екваторіальне положення. Самою стабільною із альдогексоз є  $\beta$ -D-глюкоза, в котрої всі гідроксильні групи розміщені екваторіально.

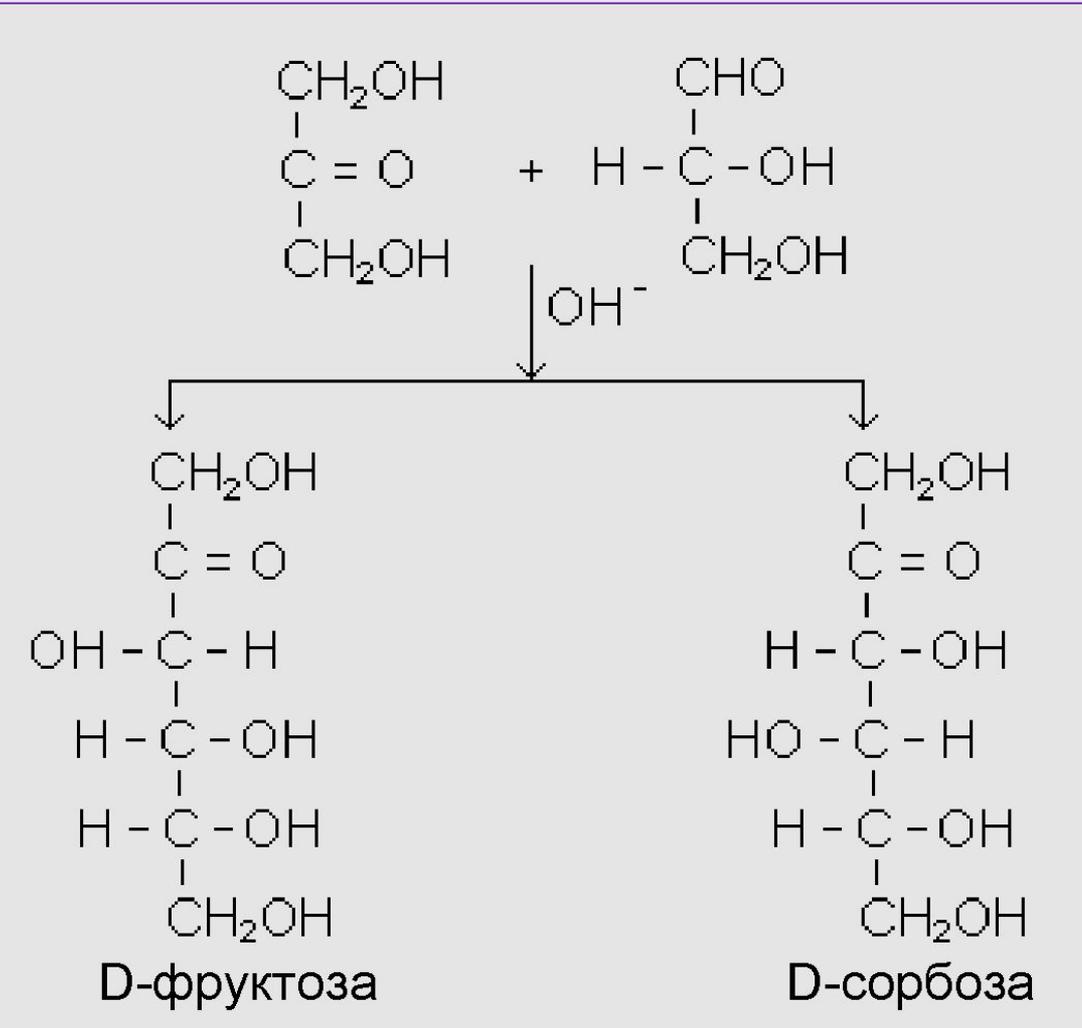


$\beta$ -D-глюкоза

$\beta$ -D-манноза

$\beta$ -D-галактоза

Форма лінійних молекул є зигзагоподібною, за рахунок утворення водневих зв'язків між гідроксильними групами відбувається додаткове закріплення конформації



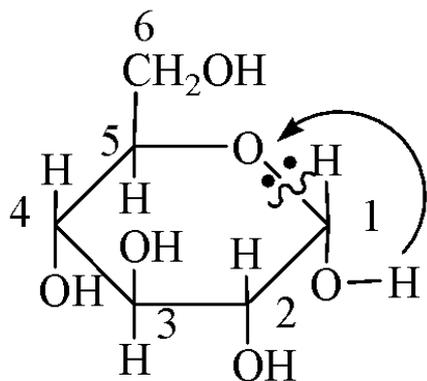
С  
Щ  
гід  
мо  
Із  
ут  
сп  
D

## Реакційна здатність

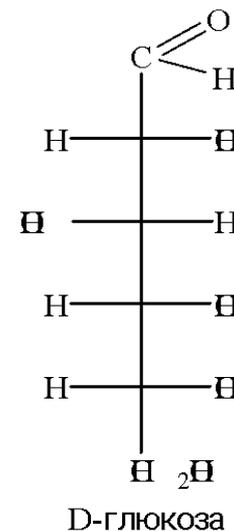
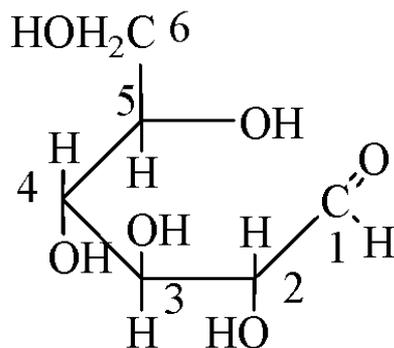
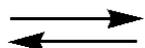
Для хімічних властивостей моноз характерні дві групи реакцій – по карбонільній групі і гідроксильним групам, причому лінійна оксо-форма переважно реагує за участю карбонільної групи, а циклічні форми – за участю гідроксильних груп.

### I. Реакції по оксо-формі (лінійна форма) моноз

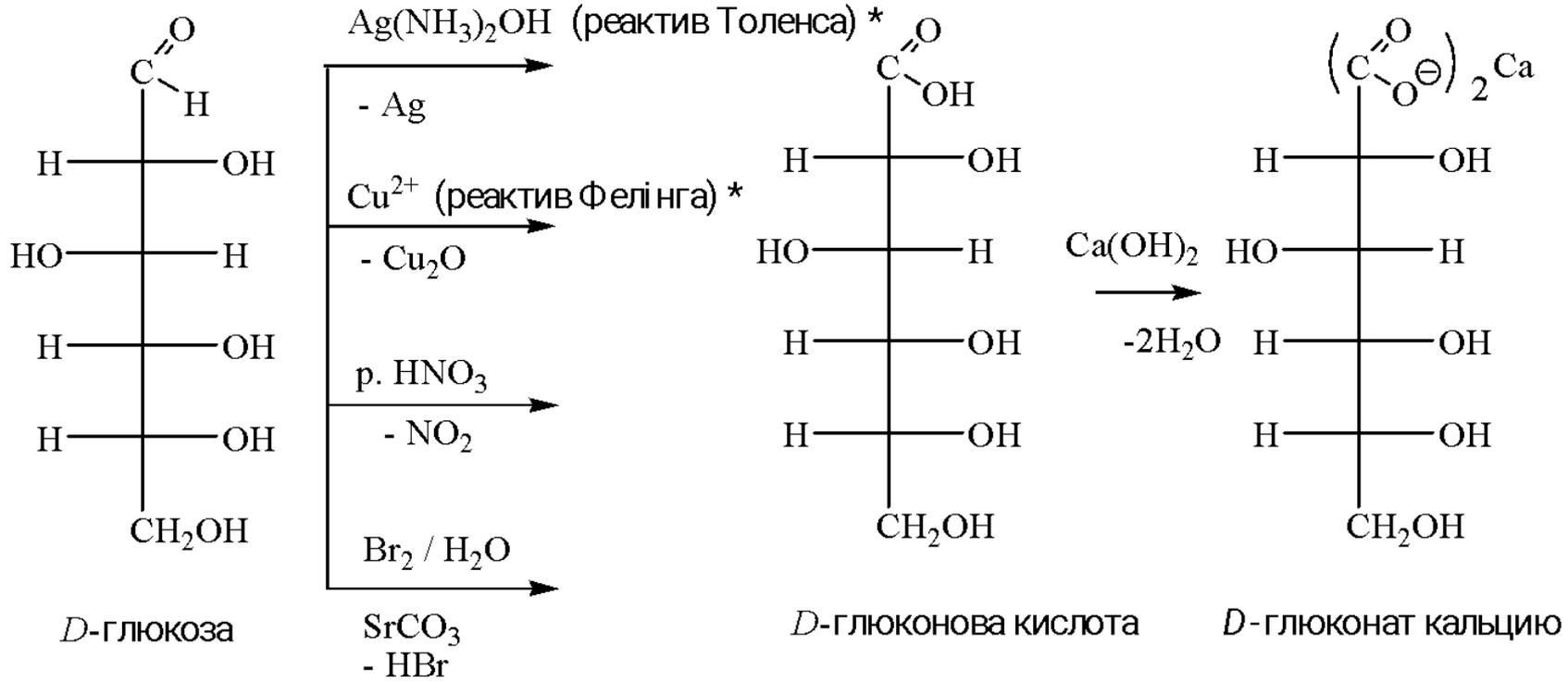
Ці реакції проходять в полярних розчинниках (часто у водних розчинах) з обов'язковою участю карбонільної групи. В розчині циклічна форма дає лінійну, як показано нижче, і при написанні реакцій ми зображуємо лише лінійну форму. По мірі протікання реакції всі циклічні форми перетворюються в лінійні.



$\alpha$ -D-глюкопіраноза  
( $\alpha$ -D-глюкоза)



# 1. Окислення



\* якісні реакції

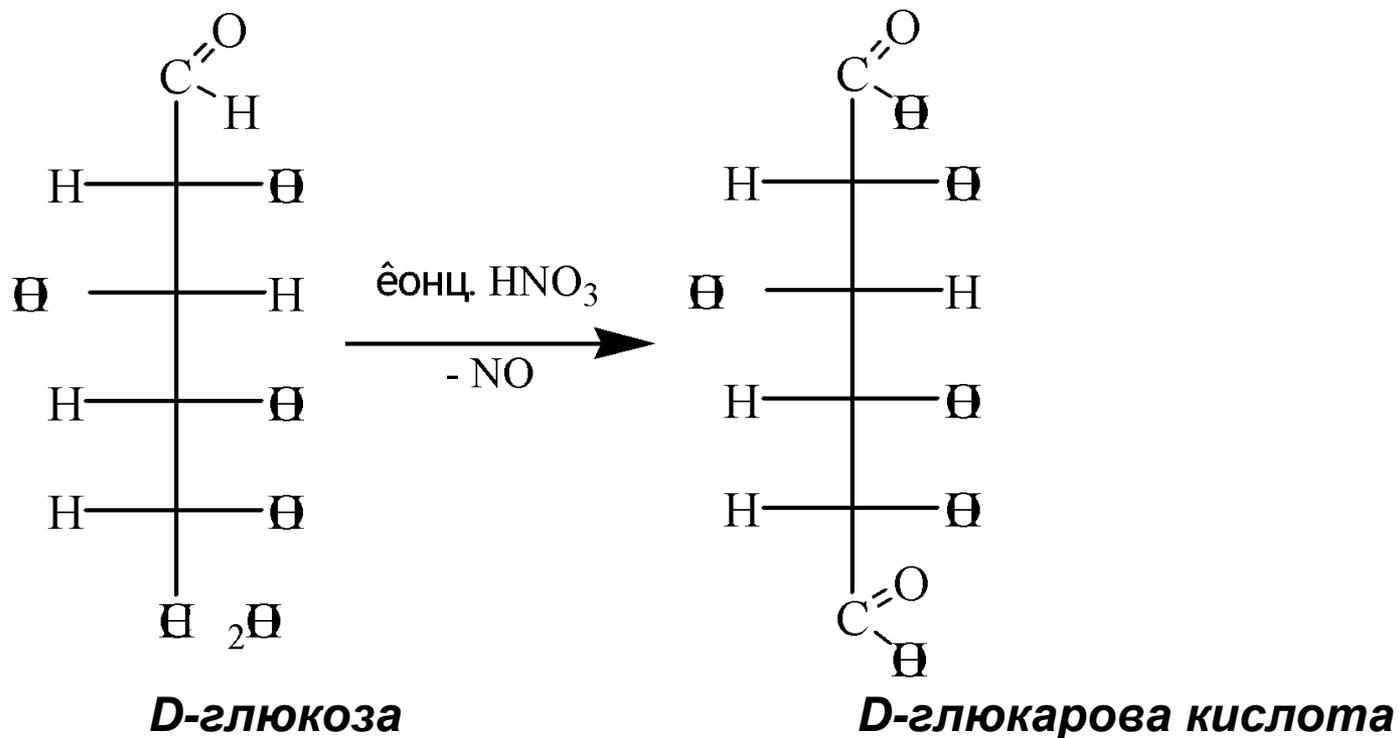
В реакціях окислення монози відіграють роль **відновників**.

При окисленні моноз за допомогою вище приведених реагентів відбувається окислення лише карбонільної групи і утворюється ряд **гліконових (альдонових) кислот**, вони відносяться до ряду пентаоксимонотрикарбонових кислот.

із D-манози  $\longrightarrow$  D-манонова кислота

із D-галактози  $\longrightarrow$  D-галактіонова кислота

## б) Окислення конц. $\text{HNO}_3$ .

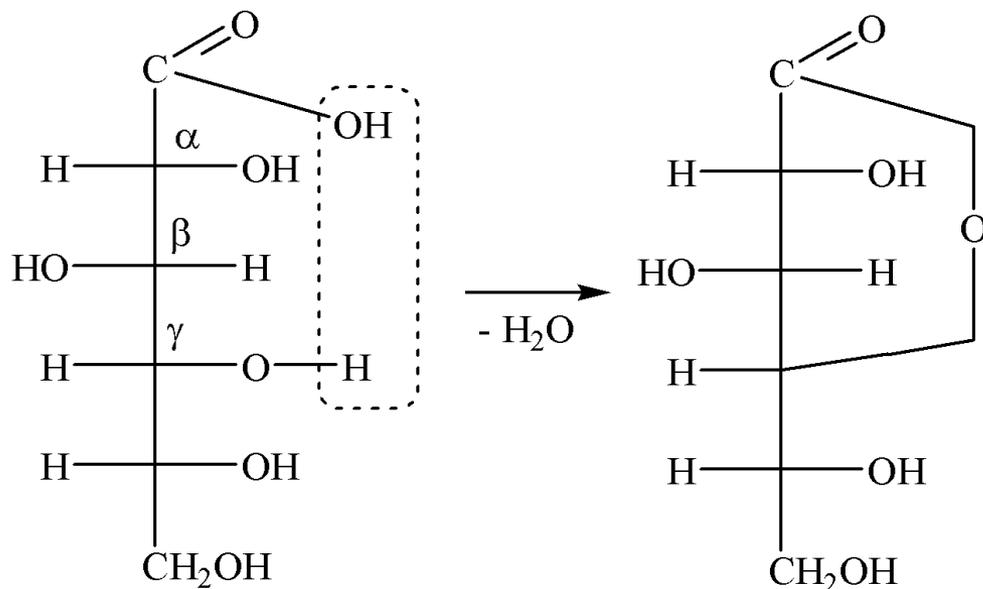


При використанні конц.  $\text{HNO}_3$ , крім карбонільної групи, окислюється кінцева  $\text{CH}_2\text{-OH}$  група, і утворюється ряд **глікарових** (арових, альдарових, цукрових) **кислот**, вони відносяться до ряду тетраоксидикарбонових кислот.

із *D*-манози — *D*-манарова кислота

із *D*-галактози — *D*-галактарова кислота

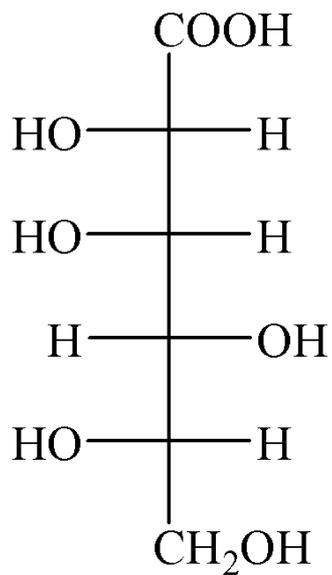
Гліконові і глікарові кислоти самочинно утворюють  $\gamma$ - і  $\delta$ -лактони, наприклад:



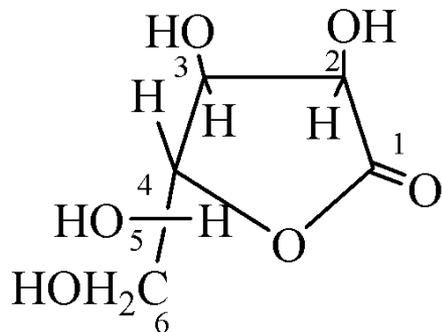
***D-глюконова кислота***

***D- $\gamma$ -глюконолактон***

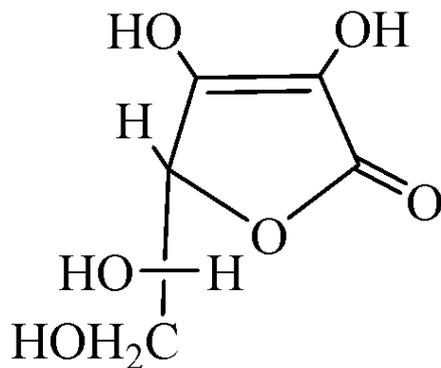
**Вітамін С** – *L*-аскорбінова і *L*-дегідроаскорбінова кислоти є похідним *L*-гулонової кислоти. Вітамін С забезпечує імунологічний статус людського організму. В промисловості аскорбінові кислоти одержують із *D*-глюкози синтетично.



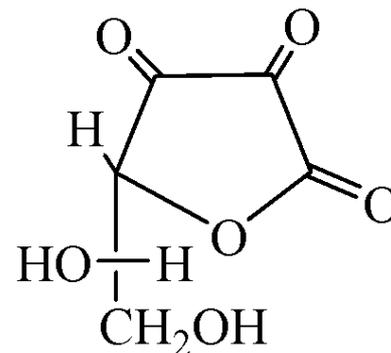
*L*-гулонова кислота



*L*- $\gamma$ -гулонолактон



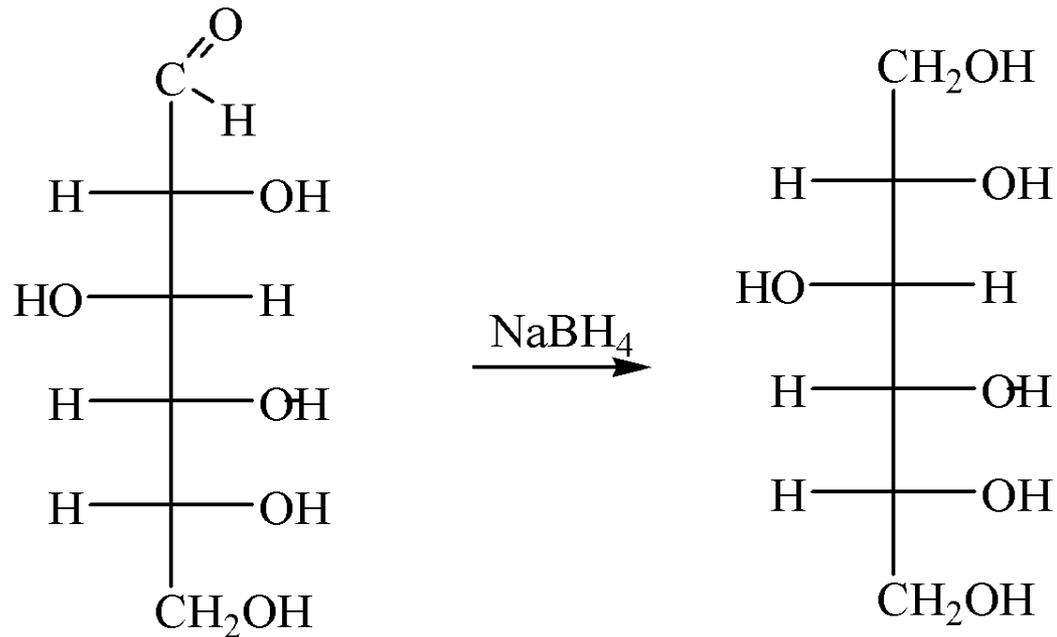
*L*-аскорбінова кислота  
( $\gamma$ -лактон 2,3-дегідро-*L*-  
гулонової кислоти)



$\gamma$ -лактон 2,3-дикето-*L*-  
гулонової кислоти

## 2. Відновлення

При відновленні моноз утворюються багатоатомні спирти, **гліцити** (альдити).



*D*-глюкоза

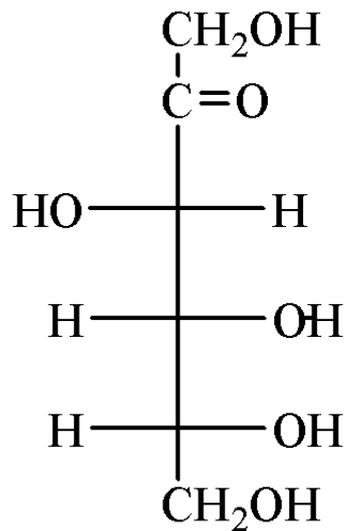
*D*-глюцит (сорбіт)

із *D*-галактози  $\longrightarrow$  *D*-галактит

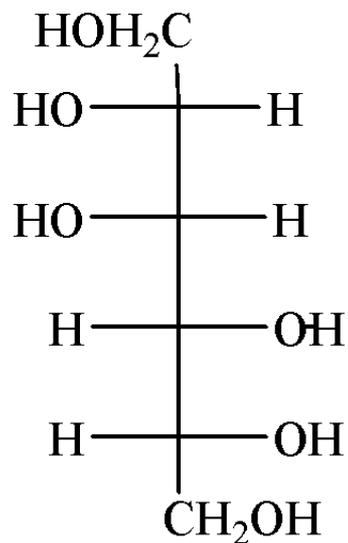
із *D*-манози  $\longrightarrow$  *D*-маніт

*Гліцити* (особливо маніти) широко розповсюджені в рослинному світі (водорослі, оливки, цибуля), дають солодкуватий смак рослинам. Сорбіт є замінником сахарози (цукру), але практично не засвоюється.

При відновленні кетоз утворюються два діастереомерних альдити.

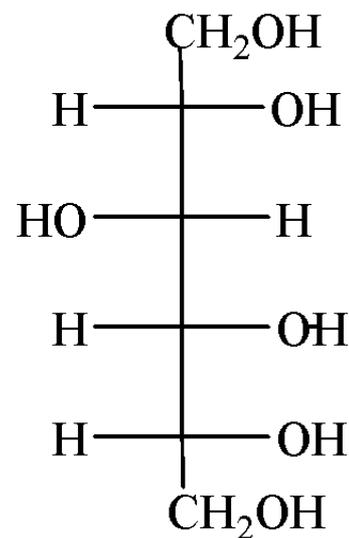


*D*-фруктоза



*D*-маніт

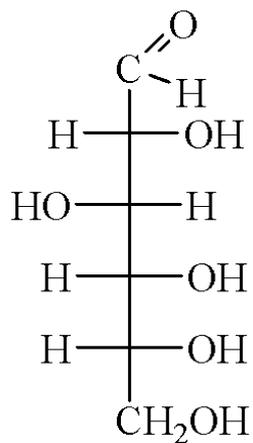
+



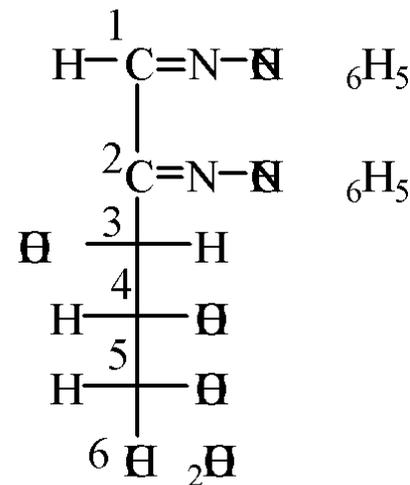
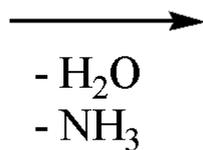
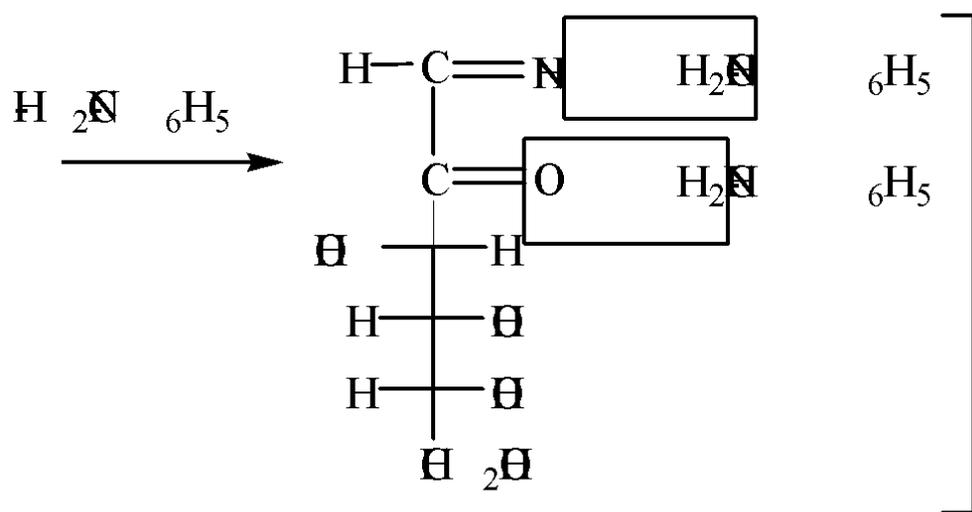
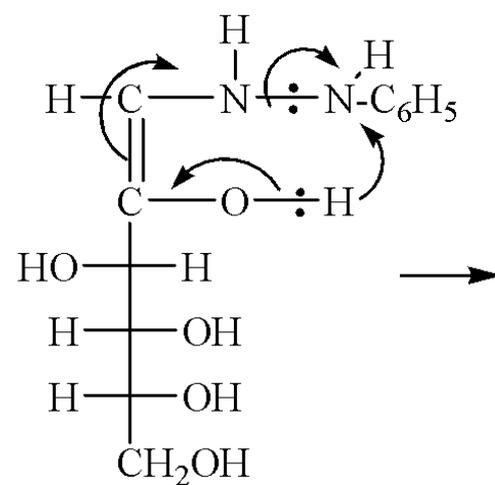
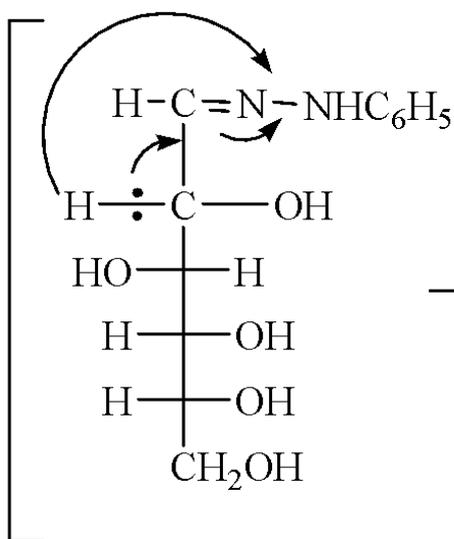
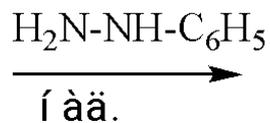
*D*-глюцит



б)



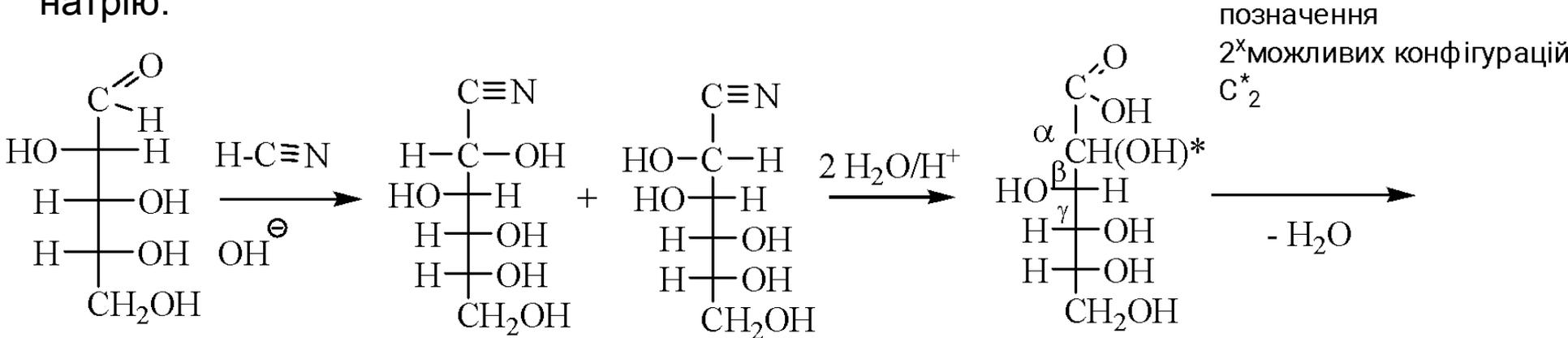
*D*-глюкоза



*D*-глюкоза, *D*-маноза і *D*-фруктоза утворюють один і той же озон, оскільки в цих сполуках співпадають конфігурації асиметричних атомів  $C_3$ ,  $C_4$  и  $C_5$ .

#### 4. Послідовність реакцій для подовження ланцюга моноз (синтез Кіліані-Фішера)

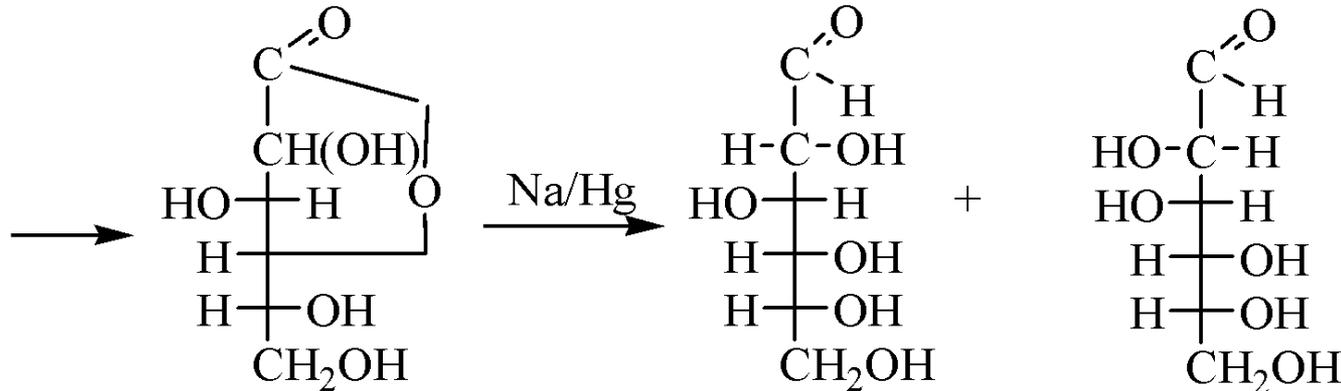
Лактон відновлюють амальгамою натрію, можна використовувати боргідрид натрію.



*D*-арабіноза

нітрили *D*-глюконової і  
*D*-манової кислот (епімери)

*D*-глюконова і  
*D*-манова кислоти



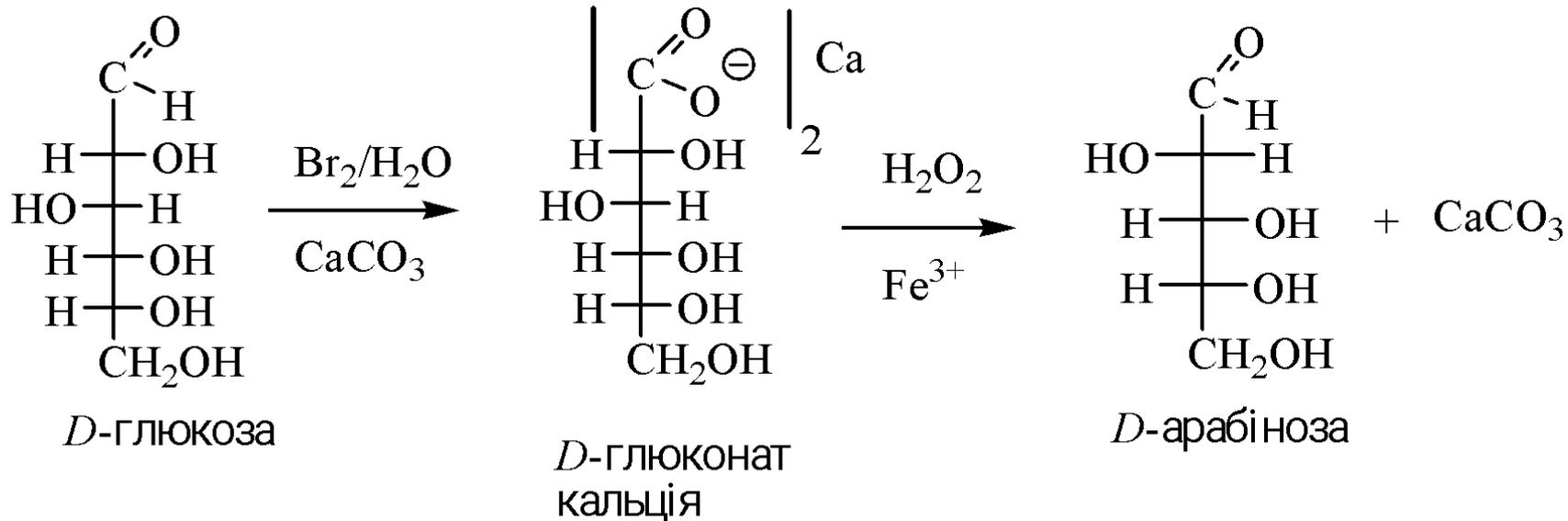
γ-лактони  
*D*-глюконової і  
*D*-манової кислот

*D*-глюкоза

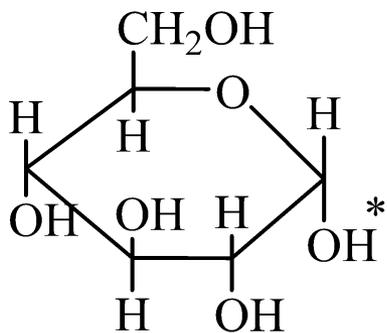
*D*-маноза

## 5. Послідовність реакцій для укорочення ланцюга моноз (деградація за Руффом)

Декарбоксілювання проводять пероксидом кисню в присутності заліза, т.з. реактив Фентона. Вихід нажаль всього 30-40%.



## II. Реакції циклічної форми

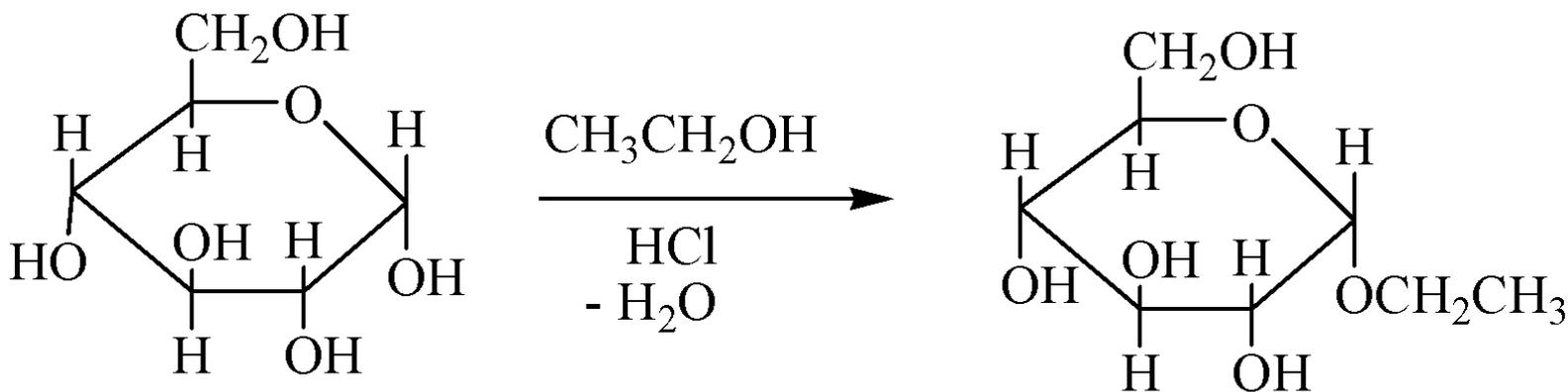


- OH\* - **глікозидний гідроксил** (напівацетальний)
- OH - **глікозний гідроксил** (групи, аналогічні -OH групам багатоатомних спиртів)

Реакційна здатність глікозидного гідроксилу вище реакційної здатності глюкозних (спиртових) гідроксилів.

### 1. Алкілювання

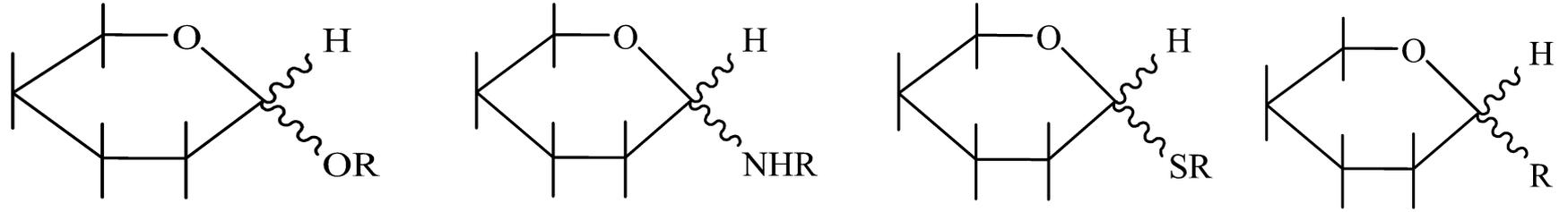
а) **моноалкілювання** (в реакції бере участь лише глікозидний гідроксил).



Одержана сполука відноситься до ряду ацеталей. Із манози одержують манозиди, із галактози – галактозиди.

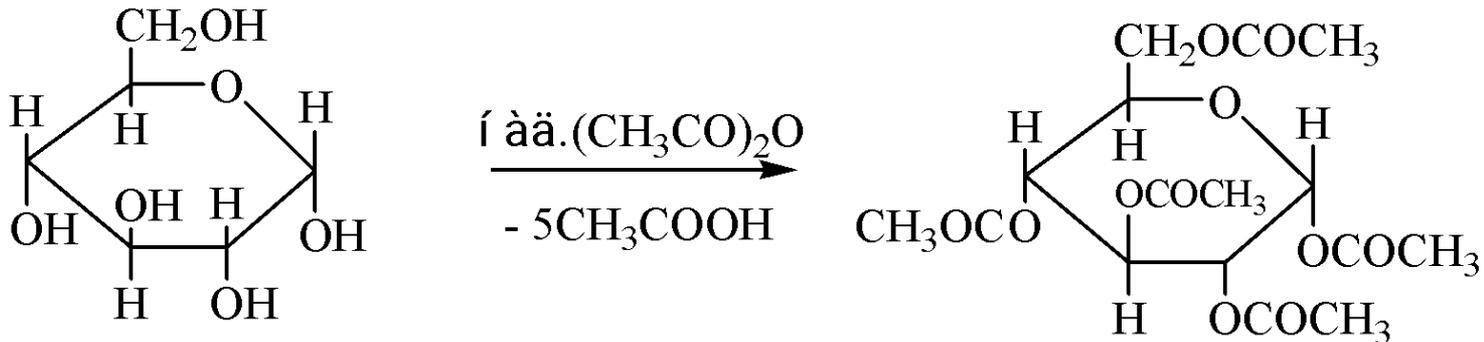
$\alpha$ -етил-D-глюкопіраноза  
або  $\alpha$ -глюкозид

**Глікозиди** – циклічні форми моно- та олігосахаридів, в котрій залишок циклічної форми зв'язаний іншим органічним залишком – **агліконом** через гетероатом. Розрізняють O,N,S,C – глікозиди. Зв'язок між глікозильним залишком і агліконом називається глікозидним. В залежності від числа атомів вуглецю в циклі розрізняють **фуранозиди, піранозиди, септанозиди**.



## 2. Ацилювання

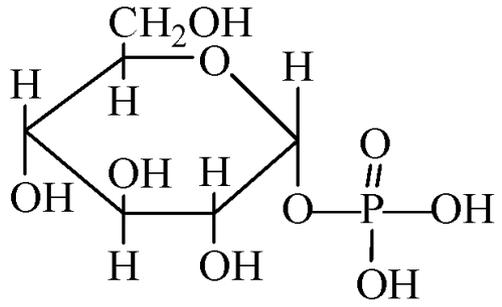
Ацилювання проходить по всім гідроксильним групам. Утворюються складно ефірні групи, кислий гідроліз продукту приводить до вихідної монози.



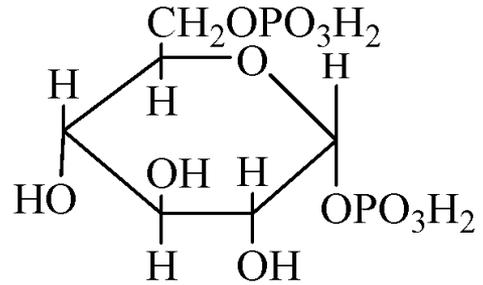
$\alpha$ -ацетил-2,3,4,6-тетраацетил-*D*-глюкози  
(пентаацетат *D*-глюкози)

### 3. Фосфолірування

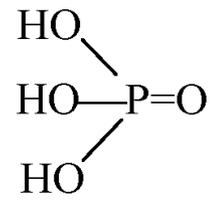
Перетворення вуглеводів у складні ефіри фосфорної кислоти – фосфати.



1-*α-D-глюкоза*  
(eî ð Êî ði)



1,6-*α-D-глюкоза*



*фосфат*  
eèñeî àà

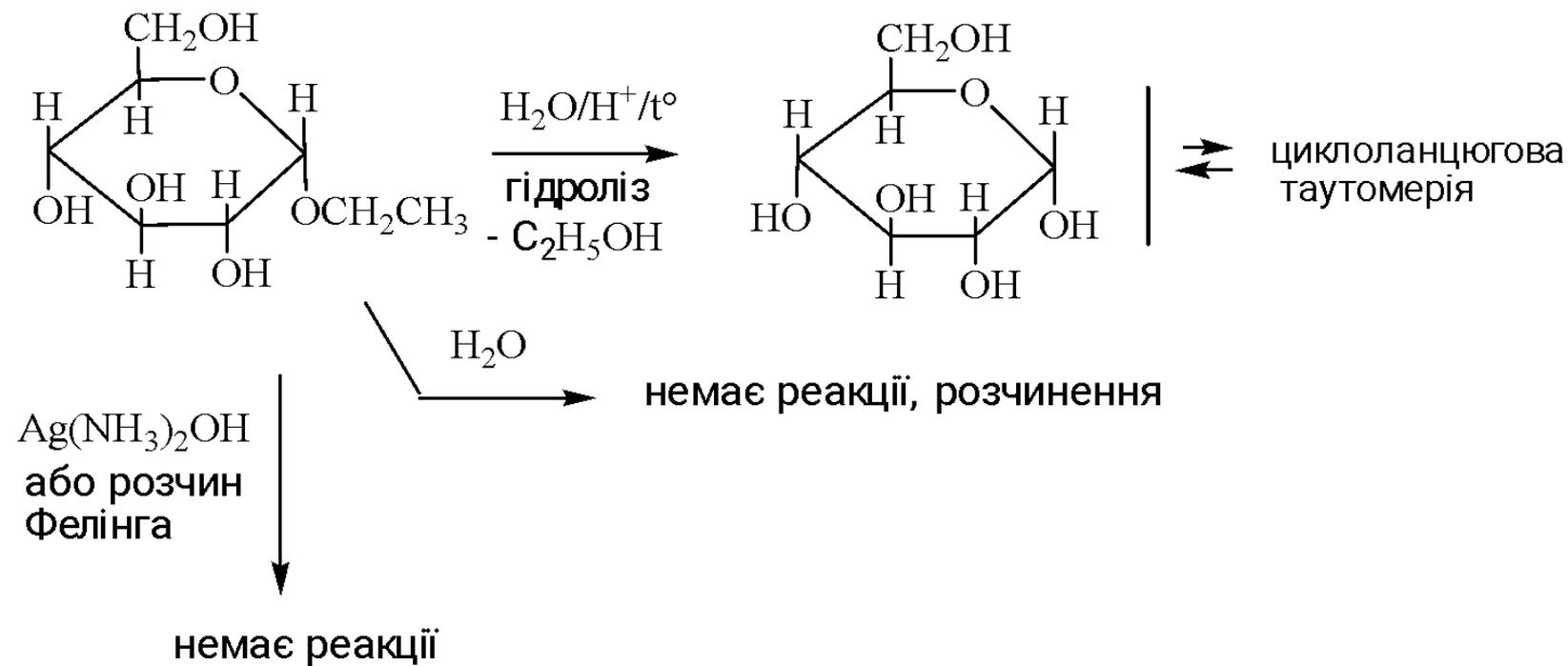
Хімічний аналіз фосфатів складний, хоча багато із фосфатів було отримано синтетичним шляхом. Фосфати відіграють виняткову роль у життєдіяльності організмів. Фосфатами є РНК, ДНК, ряд ферментів.



**Карл Фердінанд Корі** – американський біохімік австрійського походження

## Реакційна здатність глікозидів.

### 1. Гідроліз і відношення до розчину Толенса и Фелінга.



Глікозиди – невідновлююча форма моноз.