

Chương 1

Saccharide

Là hợp chất hữu cơ được tạo nên từ các nguyên tố: C, H, O có công thức cấu tạo chung $C_m(H_2O)_n$, thường $m = n$. Do có công thức cấu tạo như trên nên saccharide thường được gọi là carbohydrate - có nghĩa là carbon ngậm nước.

Tuy nhiên có những saccharide có công thức cấu tạo không ứng với công thức chung nói trên ví dụ: deoxyribose ($C_5H_{10}O_4$).

Có những chất không phải là saccharide nhưng có công thức cấu tạo phù hợp với công thức chung ở trên ví dụ : acetic acid (CH_3COOH).

Saccharide là thành phần quan trọng trong mọi sinh vật .

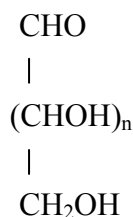
Ở thực vật, saccharide chiếm từ 80 - 90% trọng lượng khô, saccharide tham gia vào thành phần các mô nâng đỡ, ví dụ cellulose, hay tích trữ dưới dạng thực phẩm dự trữ với lượng lớn, ví dụ tinh bột. Ở động vật, hàm lượng saccharide thấp hơn nhiều, thường không quá 2%, ví dụ glycogen.

1.1. Monosaccharide

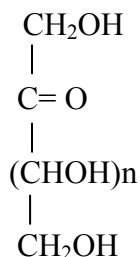
1.1.1. Cấu tạo và danh pháp

Là chất có chứa nhiều nhóm rượu và một nhóm khử oxy (nhóm khử là nhóm carbonyl là aldehyde hay ketone).

- Nhóm khử là aldehyde ta có đường aldose và có công thức tổng quát:



- Nhóm khử là ketone ta có đường ketose có công thức tổng quát:



CHO - CH₂OH được xem như là “monosaccharide” đơn giản nhất.

Trong thiên nhiên monosaccharide có chứa từ 2 đến 7 carbon và được gọi tên theo số carbon (theo tiếng Hy Lạp) + ose

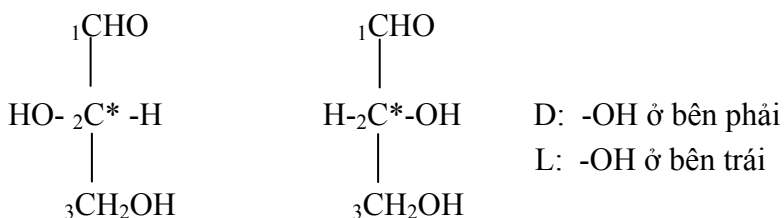
Ví dụ: monosaccharide có 3C gọi là triose. Tương tự ta có tetrose, pentose, hexose, heptose.

1.1.2. Đồng phân quang học

Quy ước Fischer: Fischer là người đầu tiên nêu ra nguyên tắc biểu diễn các monosaccharide bằng công thức hình chiếu của chúng. Theo đó: hình chiếu của các nguyên tử carbon bất đối (C*) và các nguyên tử C khác nằm trên một đường thẳng, nguyên tử C có số thứ tự nhỏ nhất có hình chiếu nằm trên cùng. Còn các nhóm thế có hình chiếu ở bên phải hay bên trái.

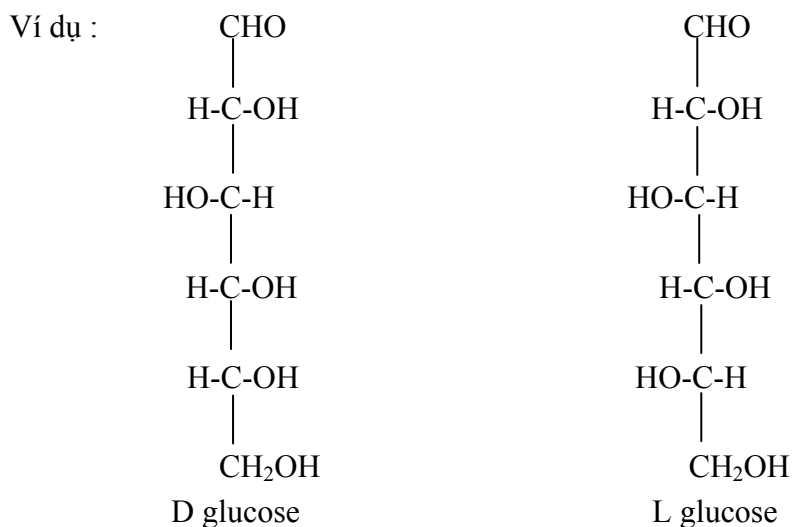
Ví dụ : glyceraldehyde.

Vì glyceraldehyde có 1 C* nên theo quy tắc của Van't Hoff có 2 đồng phân (N = 2n)

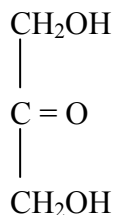


L glyceraldehyde D glyceraldehyde.

Khi phân tử monosaccharide có nhiều C* thì công thức có dạng D hay L được căn cứ vào vị trí nhóm OH của C* xa nhóm carbonyl nhất.



Chú ý: monosaccharide từ triose trở lên đều có C* trừ dihydroxy acetone



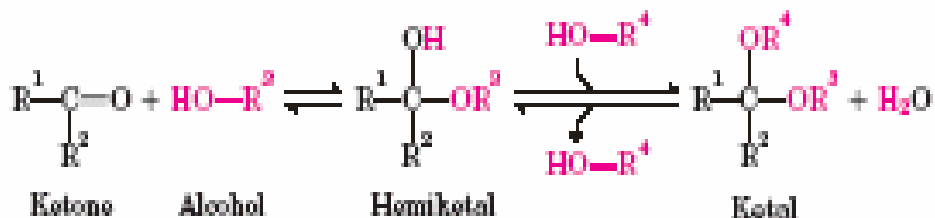
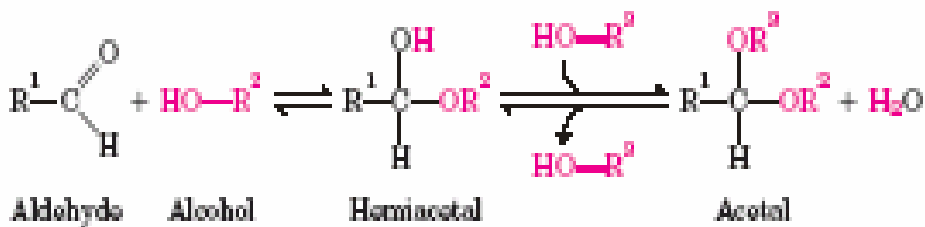
1.1.3. Công thức vòng của monosaccharide

Công thức thẳng theo Fischer như trình bày ở trên không phù hợp với một số tính chất hoá học của chúng như: một số phản ứng hoá học thường xảy ra với aldehyde không xảy ra đối với monosaccharide. Vì vậy có thể nghĩ rằng nhóm -CHO trong monosaccharide còn tồn tại dưới dạng cấu tạo riêng biệt nào đó.

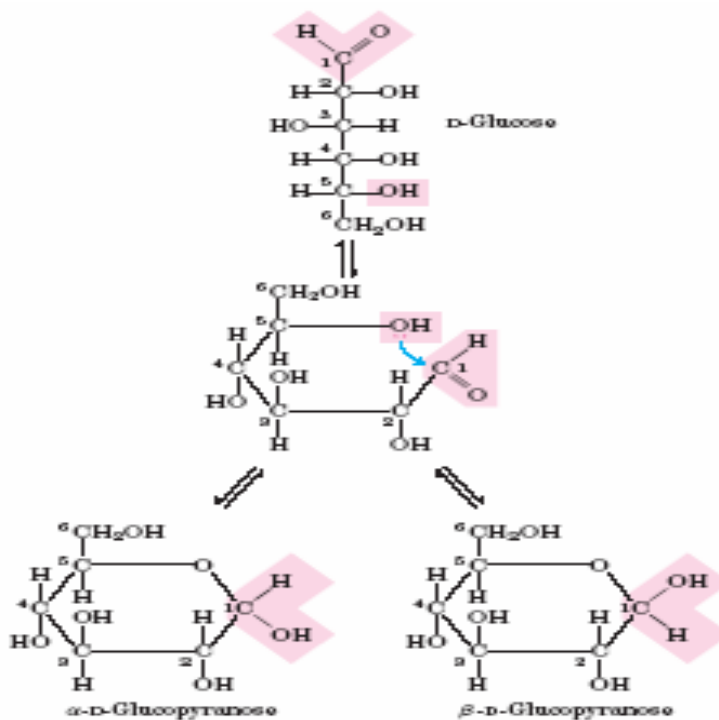
Mặt khác: monosaccharide có thể tạo ether với methanol tạo thành một hỗn hợp 2 đồng phân có cùng nhóm methoxy (-OCH₃). Điều đó chứng tỏ trong monosaccharide còn tồn tại một nhóm -OH đặc biệt.

Qua nghiên cứu Kollé cho thấy: số đồng phân thu được của monosaccharide thực tế nhiều hơn số đồng phân tính theo công thức $N=2^n$, do đó để giải thích các hiện tượng trên, Kollé cho rằng ngoài dạng thẳng monosaccharide còn tồn tại ở dạng vòng.

Sự tạo thành dạng vòng xảy ra do tác dụng của nhóm -OH cùng phân tử monosaccharide tạo thành dạng hemiacetal hay hemiketal.



Ví dụ : cấu tạo vòng của glucose xảy ra như sau:

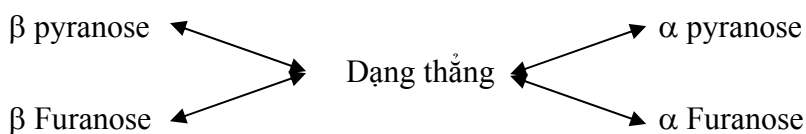


Do sự tạo thành hemiacetal vòng mà C_1 trở nên C^* , nhóm -OH mới được tạo ra ở C_1 là -OH glucoside. Tương tự với ketose thì C_2 trở nên C^* , nhóm -OH mới được tạo ra ở C_2 là -OH glucoside khi tạo thành hemiketal.

Cách biểu diễn công thức vòng như trên dựa vào nguyên tắc của Haworth: C và cầu nối với oxy nằm trên một mặt phẳng, các nhóm thế ở công thức thẳng nằm ở bên phải thì ở công thức vòng nằm dưới mặt phẳng và ngược lại. Riêng các nhóm thế của C có nhóm OH dùng để tạo cầu nối oxy thì theo quy tắc ngược lại.

1.1.4. Hiện tượng hổ biến của monosaccharide

Như ta thấy, không thể giải thích được tất cả các tính chất của monosaccharide nếu ta chỉ thừa nhận một dạng cấu tạo nào đó của monosaccharide. Nên người ta cho rằng các dạng cấu tạo đó có thể đã chuyển hoá lẫn nhau.



1.1.5. Tính chất của monosaccharide

1.1.5.1. Lý tính

Các monosaccharide tan trong nước, không tan trong dung môi hữu cơ, có tính quay cực trừ biose vì không có C*.

1.1.5.2. Hoá tính

a. Monose là tác nhân khử

Trong môi trường kiềm, khử các ion kim loại nặng có hoá trị cao thành ion có hóa trị thấp hay các ion kim loại thành kim loại.

Tính khử này do nhóm aldehyde hay nhóm ketone tạo ra và các monose biến thành acid.

Ví dụ: Cu^{2+} bị biến đổi thành Cu^+ trong phản ứng với thuốc thử Fehling, Ag^+ bị biến đổi thành Ag trong phản ứng tráng gương.

b. Phản ứng với các chất oxy hoá

Tùy thuộc vào chất oxy hoá:

- Chất oxy hoá nhẹ như nước brom đường aldose sẽ thành aldonic acid, với ketose phản ứng không xảy ra.

- Chất oxy hoá mạnh như HNO_3 đậm đặc có sự oxy hoá xảy ra ở 2 đầu cho ta di acid.

- Trường hợp đặc biệt nếu ta bảo vệ nhóm -OH glucoside bằng cách methyl hóa hay acetyl hoá trước khi oxy hoá bằng nước brom, sản phẩm tạo thành là uronic acid.

c. Phản ứng với chất khử

Dù dạng vòng chiếm tỷ lệ rất lớn trong thành phần, dạng thẳng chiếm tỷ lệ nhỏ nhưng đủ để cho ta thấy rõ tính chất của một carbonyl thật sự. Khi bị khử: monose sẽ biến thành polyalcohol.

d. Phản ứng tạo furfural

Dưới tác dụng của acid đậm đặc, các aldopentose tạo thành furfural và aldohexose biến thành hydroxymethylfurfural. Các sản phẩm này khi cho tác dụng với các phenol cho màu đặc trưng như: α naphthol cho vòng màu tím (Molisch). Đây là phản ứng để phân biệt đường với các chất khác. Nếu đường 5C sẽ cho màu xanh cẩm thạch với orcinol (Bial).

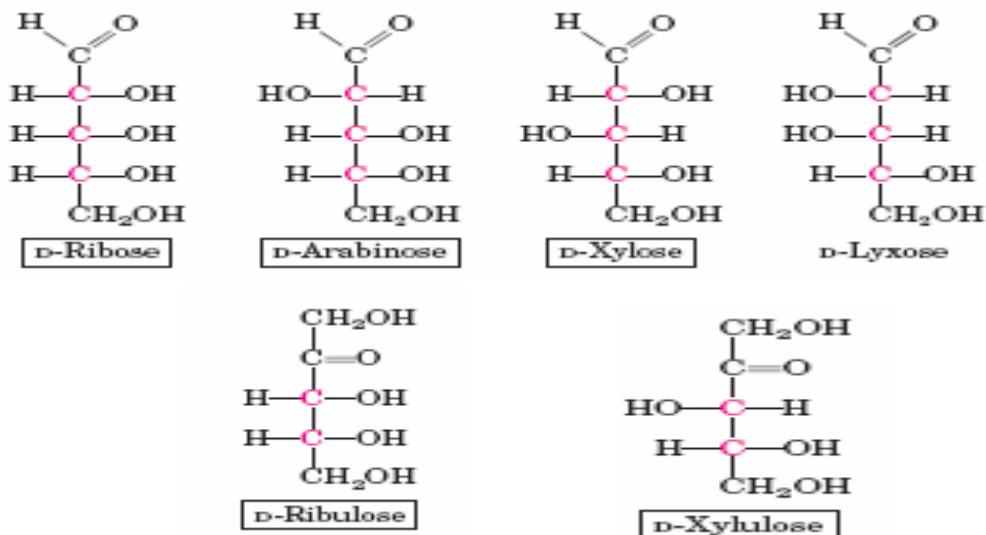
e. Phản ứng ester hoá

Các gốc rượu của monose có khả năng kết hợp với acid để tạo thành ester.

Các ester phosphate thường gặp là: Glucose-6-phosphate, fructose-6-phosphate...

1.1.6. Các monose quan trọng

1.1.6.1. Pentose



1.1.6.2. Hexose

Các hexose quan trọng như:

* Glucose: còn gọi là dextrose vì làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực về phía phải.

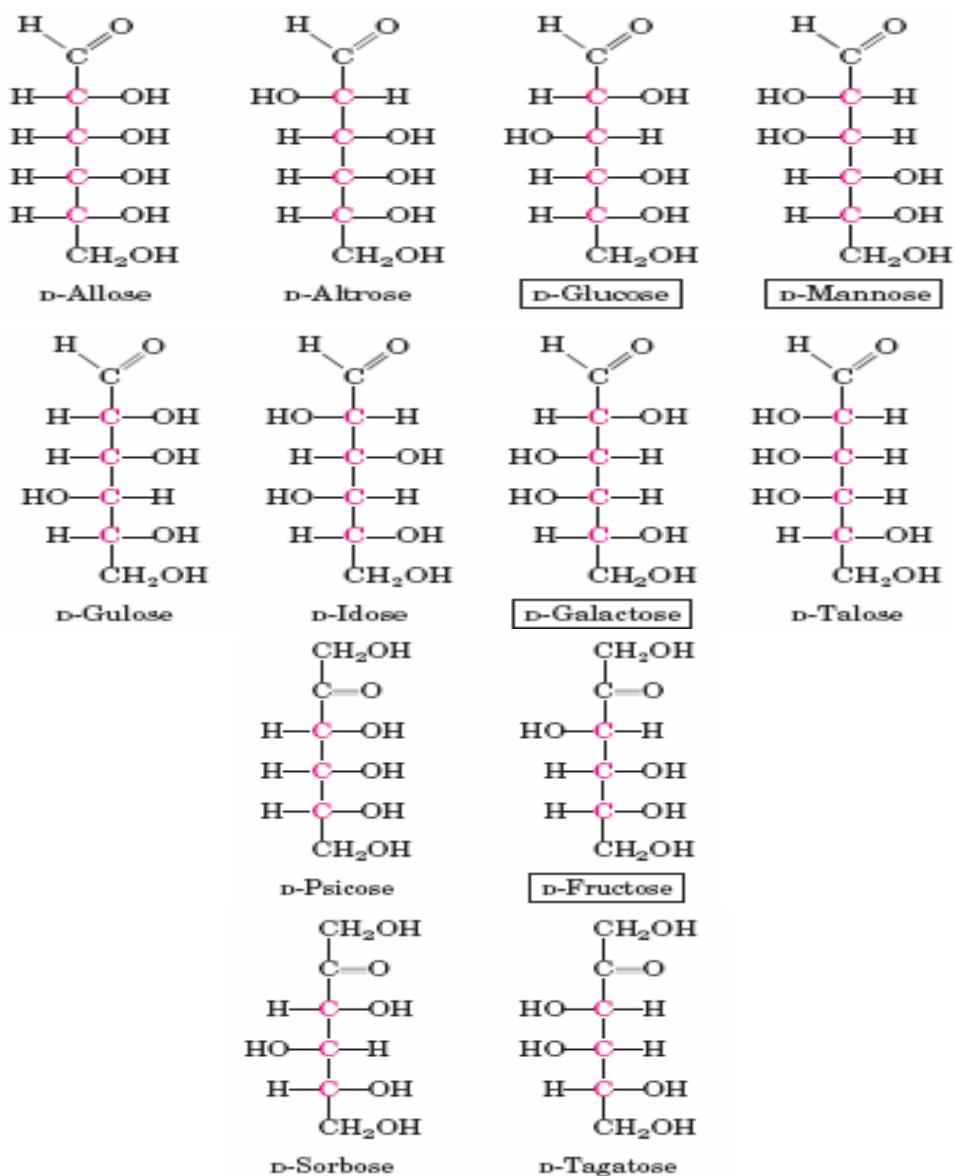
Phổ biến rộng rãi trong thực vật nhất là trong quả nho, nên còn gọi là đường nho, trong máu người có 0.8 - 1,1 g/l, những người bị bệnh đái đường có thể đến 2g/l. Các disaccharide quan trọng là saccharose, lactose, maltose và các polysaccharide quan trọng là tinh bột, glycogen. Người ta sử dụng glucose trong y học như chất tăng lực.

* D - Mannose: ít gặp ở trạng thái tự do, thường gặp trong polysaccharride và glucoside

* D - Galactose: là thành phần của lactose có trong sữa còn gọi là đường não tuỷ. Chúng là thành phần cấu tạo của raffinose, hemicellulose, pectine...

* D - Fructose còn gọi là levulose vì làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực về phía trái.

Fructose còn gọi là đường quả, có ở trạng thái tự do trong trái cây chín và mật ong. Chúng là thành phần của disaccharide saccharose. Trong cơ thể ta còn thấy ở dạng ester với phosphoric acid đóng vai trò quan trọng trong trao đổi chất. Fructose có độ ngọt rất lớn, dạng α có độ ngọt bằng 1/3 dạng β .



Abequose	Abe	Glucuronic acid	GlcA
Arabinose	Ara	Galactosamine	GalN
Fructose	Fru	Glucosamine	GlcN
Fucose	Fuc	<i>N</i> -Acetylgalactosamine	GalNAc
Galactose	Gal	<i>N</i> -Acetylglucosamine	GlcNAc
Glucose	Glc	Iduronic acid	IdoA
Mannose	Man	Muramic acid	Mur
Rhamnose	Rha	<i>N</i> -Acetylmuramic acid	Mur2Ac
Ribose	Rib	<i>N</i> -Acetylneuraminic acid	Neu5Ac
Xylose	Xyl	(a sialic acid)	