

УГЛЕВОДЫ: структурные формулы; номенклатура; химические свойства; получение

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ЗАДАНИЙ В ТЕМАХ 12 И 13

Для показа пространственной структуры моносахаридов (м/с) используются два вида их структурных формул:

- (а) проекционные (плоские) формулы Э. Фишера (см. приложения 2 и 3 в конце сборника);
- (б) перспективные (объемные) формулы У.Н. Хеурса (см. приложение 4).

Молекулы м/с могут существовать как в открытой (оксо-), так и в циклической (полуацетальной) форме структуры. В водном растворе конкретного м/с обе структуры находятся в подвижном равновесии, а превращение одной формы в другую называется **цикло-цепной таутомерией**.

1. Стереизомерия

М/с одного молекулярного состава – **стереоизомеры** – делятся на два ряда: D-ряд и L-ряд. У каждого члена D-ряда есть **энантиомер** (от греч. *энантио* – «зеркало») – член L-ряда. Так, энантиомерами между собой являются D-глюкоза и L-глюкоза, которые находятся в отношениях объекта и его отражения в плоском идеальном зеркале.

Внутри D-ряда есть два вида стереоизомерных отношений:

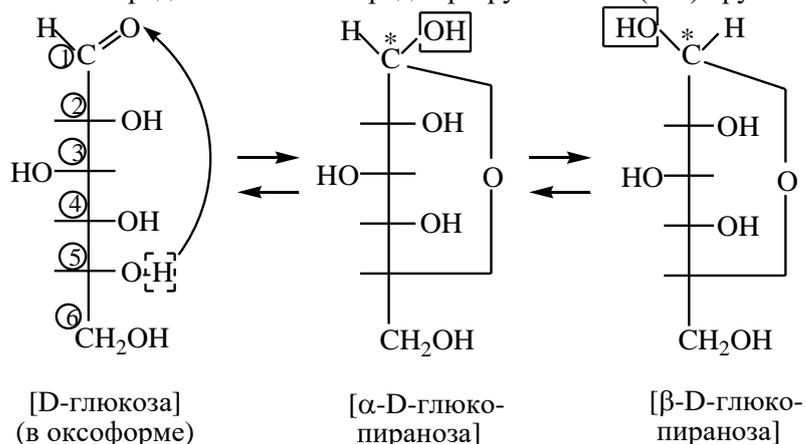
- (а) **эпимеры** – стереоизомеры, отличающиеся расположением в пространстве только одной (ОН)-группы у асимметрического атома *C, соседнего с оксогруппой (глюкоза – манноза; ксилоза – ликсоза; пикока – фруктоза).

В состав эпимерного «семейства» входят три м/с: две альдозы, имеющие у *C-2 разнонаправленные (ОН)-группы, и кетоза с (C=O)-группой у C-2, например, глюкоза, манноза и фруктоза.

При нагревании водного раствора м/с в щелочной среде возможно превращение одного эпимера в другой – **эпимеризация**. Это является причиной положительной реакции Троммера на альдогруппу в кетозе, т.к. в результате эпимеризации кетоза превращается в альдозу.

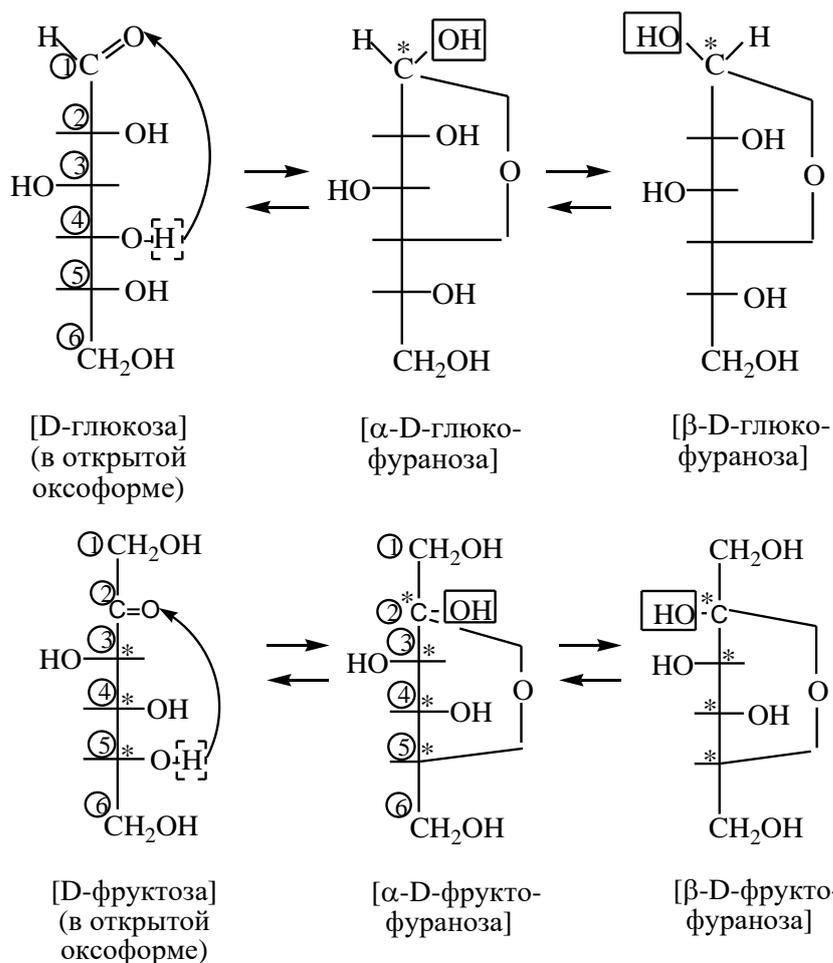
- (б) **диастереомеры** – отличаются более чем одним центром асимметрии. Так, для D-глюкозы диастереомерами являются D-альтроза (2, 3), D-гулоза (3, 4), D-галактоза (2, 4) и D-идоза (2, 3, 4); диастереомерами для D-глюкозы **не являются** D-аллоза (3) и D-галактоза (4) (здесь цифрами указаны номера *C с разнонаправленными гидроксильными группами).

Изомеризация открытой формы м/с в циклическую происходит из-за миграции атома Н от «дальней» (ОН)-группы к кислороду (C=O)-группы и «переключения» одной из ее связей с карбонильного атома кислорода на атом кислорода «разрушенной» (ОН)-группы:



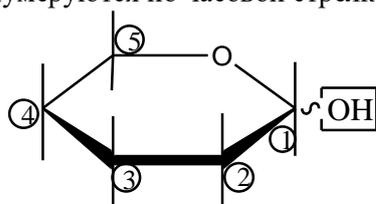
Одним из результатов циклизации является превращение углерода (C-1) оксогруппы в асимметрический (*C-1) и, как следствие, возможность образования еще двух видов стереомеров – **аномеров**, отличающихся пространственным расположением вновь образовавшегося полуацетального гидроксила (см. выше).

Поскольку мигрировать могут атомы Н как от (C₅-ОН), так и от (C₄-ОН), - могут, соответственно, образовываться как шестичленные (пиранозные, см. выше), так и пятичленные (фуранозные, см. ниже) гетероциклы:

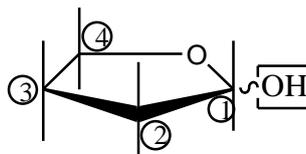


Все вышеприведенные структурные формулы изображены способом Фишера. Переход от изображения структуры способом Фишера к способу Хеурса легко осуществляется с помощью табл. 4 (см. приложения).

Кислородсодержащий гетероцикл в способе Хеурса изображается лежащим в горизонтальной плоскости, где атом кислорода показывают в дальнем правом углу цикла, а атомы углерода цикла нумеруются по часовой стрелке:

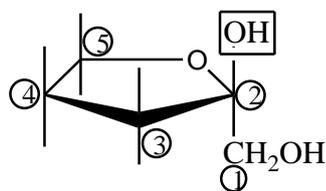


Пиранозный цикл
альдозы



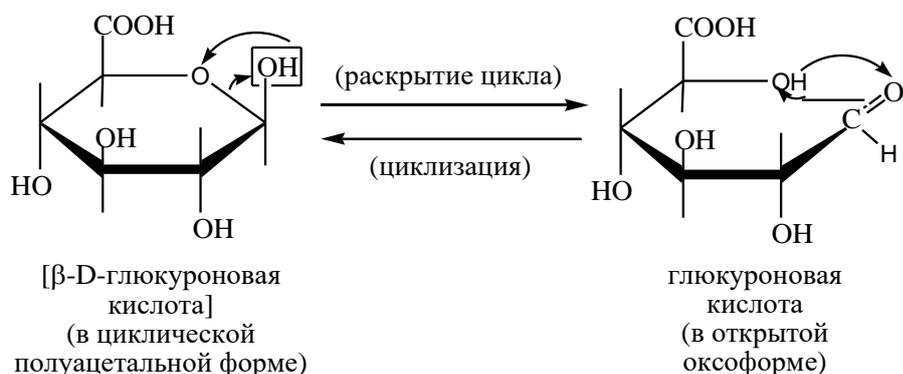
Фуранозный цикл
альдозы

Нумерация атомов углерода циклокетоз начинается с первичного атома углерода (с C-2 кетозы соединены и первичноспиртовая группа, и полуацетальный гидроксил).



Фуранозный цикл
кетозы

Способом Хеурса могут быть изображены как циклическая (полуацетальная) форма структуры м/с, так и открытая оксоформа:



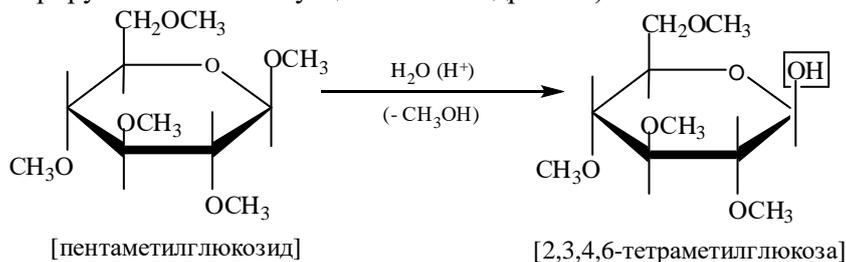
2. Номенклатура циклических структур моносахаридов

В номенклатурном названии м/с в циклической форме отражены пять позиций:

- 1) расположение в пространстве полуацетального гидроксила (α - или β);
- 2) вид стереоряда м/с (D- или L-);
- 3) корень названия м/с (без окончания –оза);
- 4) размер цикла (пирано- или фурано-);
- 5) окончание –«оза» означает наличие в структуре полуацетального гидроксила (на структурной формуле обязательно выделяется).

3. Химические свойства моносахаридов

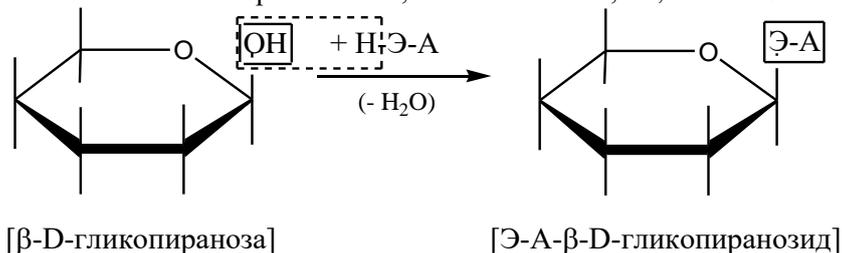
1) В циклической структуре м/с полуацетальный или гликозидный гидроксил резко отличается по свойствам от остальных – спиртовых гликозных гидроксильных. Так, простые эфиры, образованные полуацетальным гидроксильным, легко гидролизуются в отличие от простых эфиров, образованных гидроксильными спиртовыми (в результате гидролиза пентаметилгликозида регенерируется только полуацетальный гидроксил):



Образование и гидролиз сложных эфиров обоих видов гидроксильных – не различаются.

Факт наличия гликозидного (полуацетального) гидроксильного – очень важен, поэтому на структурной формуле м/с его обязательно выделять!

2) Гликозиды – продукты конденсации м/с по полуацетальному гидроксильному со спиртами, аминами и тиолами с образованием, соответственно, O-, N- или S-гликозидов:

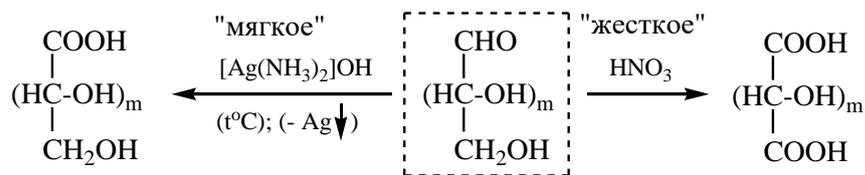


Здесь: Э – это O, N или S;

А – агликон – «несахарный» фрагмент структуры.

В названии структуры наличие полуацетального гидроксильного обозначается окончанием –оза, его отсутствие – окончанием –озид.

3) Окислением альдоз получают сахарные кислоты – гликоНОВЫЕ и гликоАРОВЫЕ, соответственно, в мягких и жестких условиях окисления:

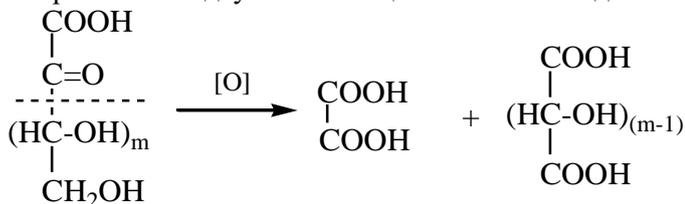


ГликОНОВАЯ
кислота

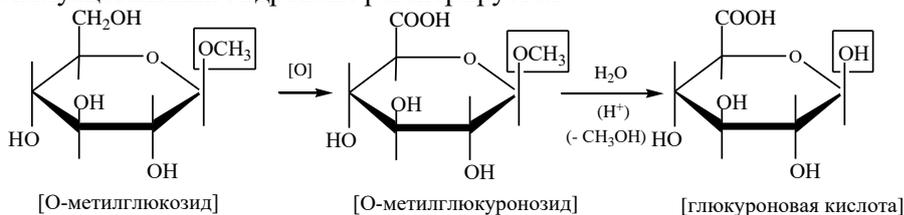
альдоза

ГликАРОВАЯ
кислота

Окисление кетоз возможно только сильными окислителями и идет с разрушением C-скелета около (C=O)-группы и образованием двух кислот: щавелевой и оксидиовой:

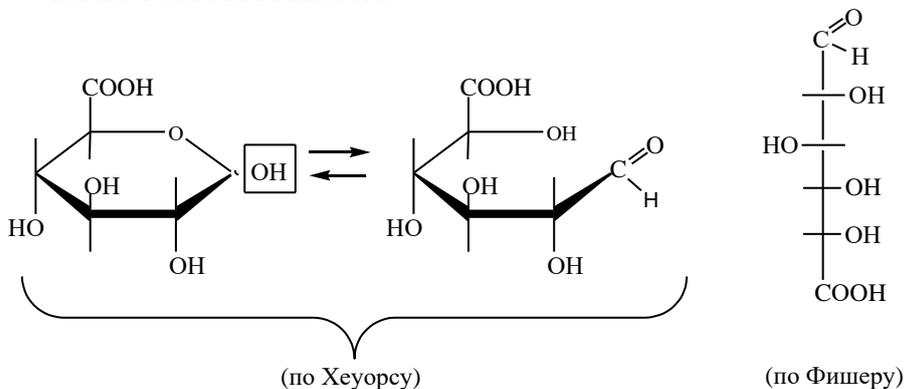


ГликУРОНОВЫЕ кислоты (оксополиоксикислоты) – результат окисления первичноспиртовых групп без затрагивания альдогруппы. Это возможно после предварительной защиты альдогруппы от окисления образованием О-гликозида (простые эфиры – устойчивы к окислению; этим же предотвращается разрушение кетозы). После окисления защита снимается гидролизом, а полуацетальный гидроксил регенерируется:

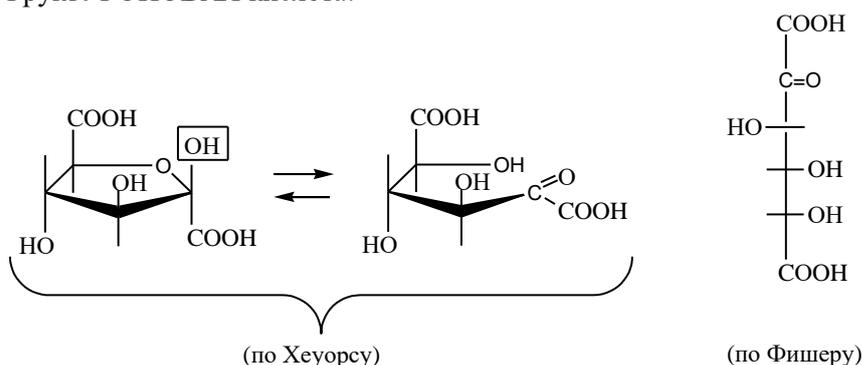


Окислением альдоз могут быть получены все три вида сахарных кислот – гликОНОВАЯ, гликАРОВАЯ и гликУРОНОВАЯ; окислением кетоз – только УРОНОВЫЕ кислоты.

ГлюкУРОНОВАЯ кислота:



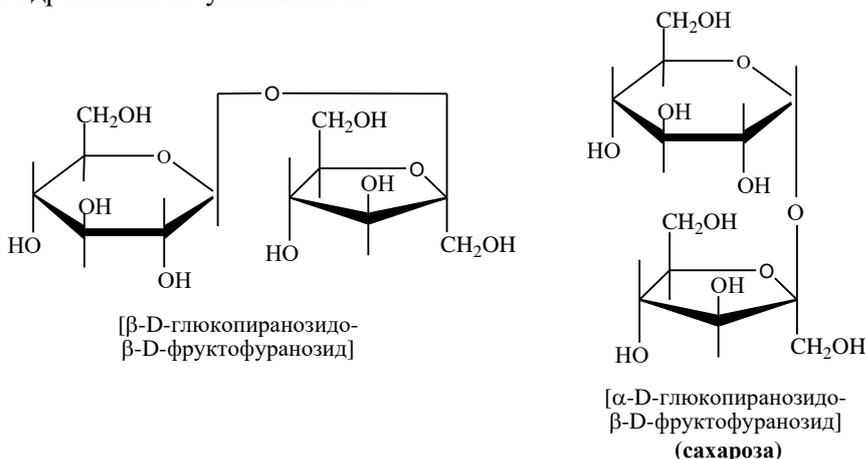
ФруктУРОНОВАЯ кислота:



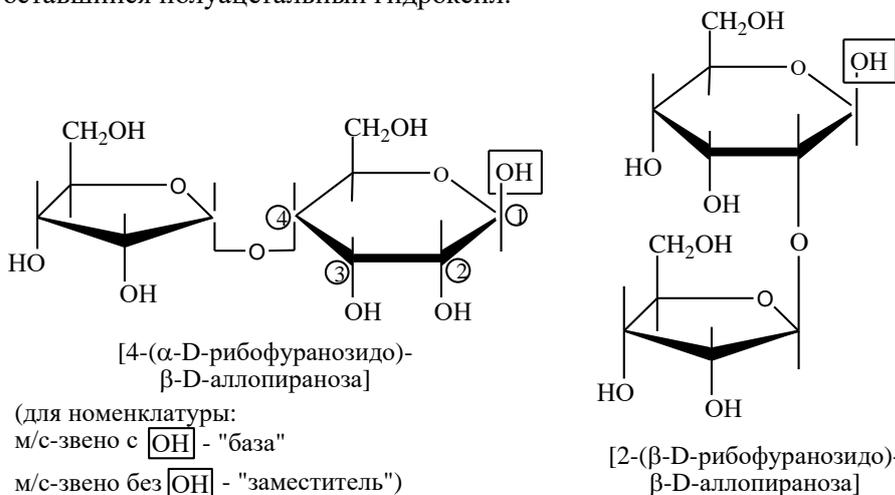
4. Структурные формулы и номенклатура дисахаридов (д/с)

При изображении структурной формулы д/с **желательно** учитывать направления расположения их взаимодействующих гидроксильных групп: для равнонаправленных ОН-групп циклы располагаются рядом, для разнонаправленных – друг под другом.

Общее название **невосстанавливающего** (не окисляющегося) д/с – [гликозидо-гликозид]. В номенклатурном названии конкретного д/с указываются корни названий м/с (вместо «глик»), размер их циклов (пирано- или фурано-) и конфигурации (α - или β -). «Адреса» полуацетальных гидроксильных групп не указываются.



Общее название **восстанавливающего** (окисляющегося) д/с [гликозидо-гликоза]. В номенклатурном названии конкретного д/с указывается «адрес» спиртового (гликозного) гидроксильного остатка, который взаимодействовал в д/с с полуацетальным. Обязательно выделять оставшийся полуацетальный гидроксил.



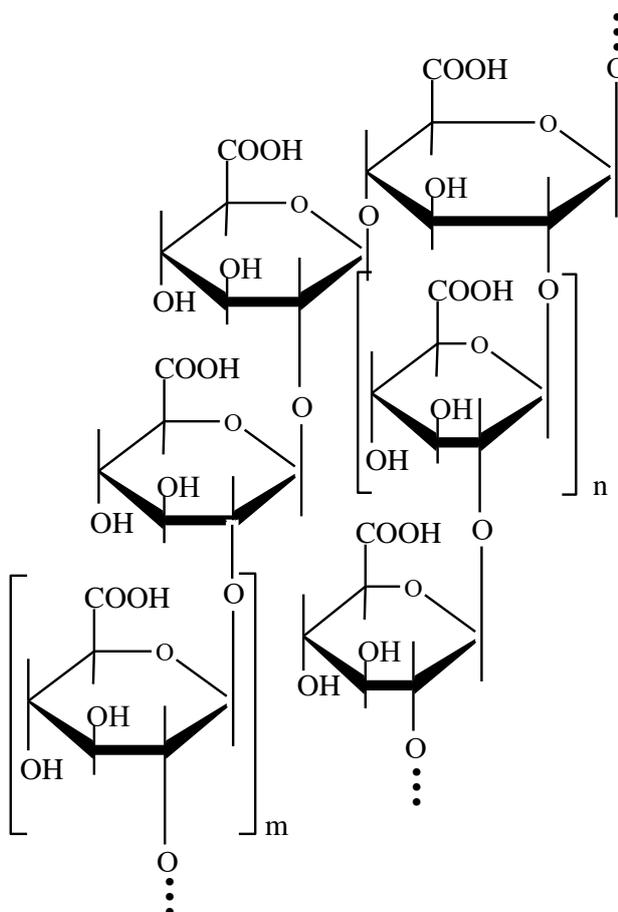
Пространственная ориентация (α или β) полуацетального гидроксильного остатка, вступившего в реакцию конденсации, определяет тип связи между монозвеньями сложного углевода (α -связи или β -связи соответственно) и, как следствие, вид гидролизат-фермента для этого сложного углевода.

Мягкому окислению может подвергаться только альдогруппа, которая регенерируется при раскрытии правого (гликозного) цикла. Левый – гликозидный – цикл не может раскрываться, т.к. у него нет полуацетального гидроксила с мигрирующим H.

При жестком окислении кроме альдогруппы окисляются и первичноспиртовые группы обоих циклов (см. «Курс лекций», Ч. 4, 2006 г.).

В номенклатурном названии **полисахарида (п/с)** «адрес» полуацетального гидроксила м/с, являющегося монозвеном, тоже обозначается. Это особенно нужно для построения структурных формул разветвленных п/с, в которых есть звенья, от которых в образовании связей между монозвеньями участвуют три гидроксила: полуацетальный (гликозидный) и два спиртовых (гликозных), - один – для основной цепи, а второй – как начало цепи ответвления.

Различие цепей: **(а) основная цепь** полимера может расти в обе стороны; **(б) цепь ответвления** – только в одну. Обе цепи построены из одинаковых монозвеньев, объединенных одного типа связями (α - или β -связи). На структурной формуле обе цепи располагаются параллельно. В качестве примера ниже приводится структурная формула: [поли-1,2- β -D-глюкуроновая кислота с 1,4-ответвлением]:



Где n -степень полимеризации в основной цепи полимера; m - степень полимеризации в цепи ответвления ($m < n$).