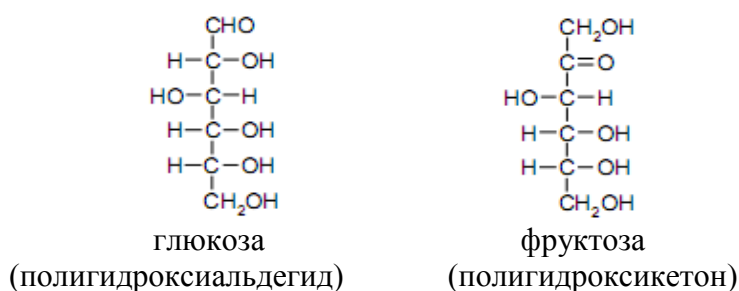


Углеводы – это полигидроксиальдегиды и полигидроксикетоны и их производные, например:



Общая формула простых моносахаридов может быть представлена как $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ и поэтому ранее сахара считали гидратированными формами углерода, что объясняет этимологию слова —углевод. Так, например, всем известная формула глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ может быть представлена как $\text{C}_6(\text{H}_2\text{O})_6$. Однако в ряде случаев такая формула не соответствует составу некоторых углеводов – дезоксисахаров, аминсахаров, серосодержащих углеводов и т.д. Биологическое значение углеводов огромно. Мы рассмотрим это в дальнейшем в биологических свойствах углеводов. Здесь стоит лишь упомянуть, что не углеводороды нефти или газа являются самыми распространёнными органическим соединением на Земле, а углевод целлюлоза.

Углеводы делятся на три группы:

- I. Моносахариды (простые сахара, например, глюкоза).
 - II. Олигосахариды (углеводы, содержащие 2-10 остатков моносахаридов, например сахара).
 - III. Полисахариды (углеводы, содержащие более 10 остатков моносахаридов, но обычно – тысячи и миллионы).
- Моносахариды – простейшие углеводы, не гидролизующиеся на более простые углеводы.

§1. Классификация моносахаридов

а) по числу атомов углерода в молекуле: триозы, тетразы, пентозы, гексозы, гептозы, октозы, нонозы, декозы.

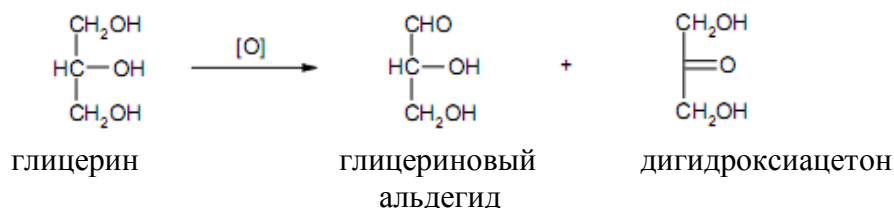
б) по функциональной группе: альдозы – содержат альдегидную группу; кетозы – содержат кетонную группу.

Используется также совмещённая классификация, например: альдопентоза – альдоза и пентоза (напр. рибоза), кетогексоза – кетоза и гексоза (напр. фруктоза)

§2. Номенклатура

Для моносахаридов используются тривиальные названия, которые имеют окончание -оза. Систематические названия используются очень редко ввиду их громоздкости. Например, название D-глюкозы по номенклатуре IUPAC будет следующим: (2R, 3S, 4R, 5R) – 2,3,4,5,6-гексагидроксигексанааль. Очевидно, что пользоваться такими названиями не очень удобно.

Самой простой альдозой считается глицериновый альдегид, и самой простой кетозой – дигидроксиацетон, которые образуются при окислении глицерина:



Прибавляя к структуре каждого из них по CHON группе получают семейства

альдоз и кетоз:

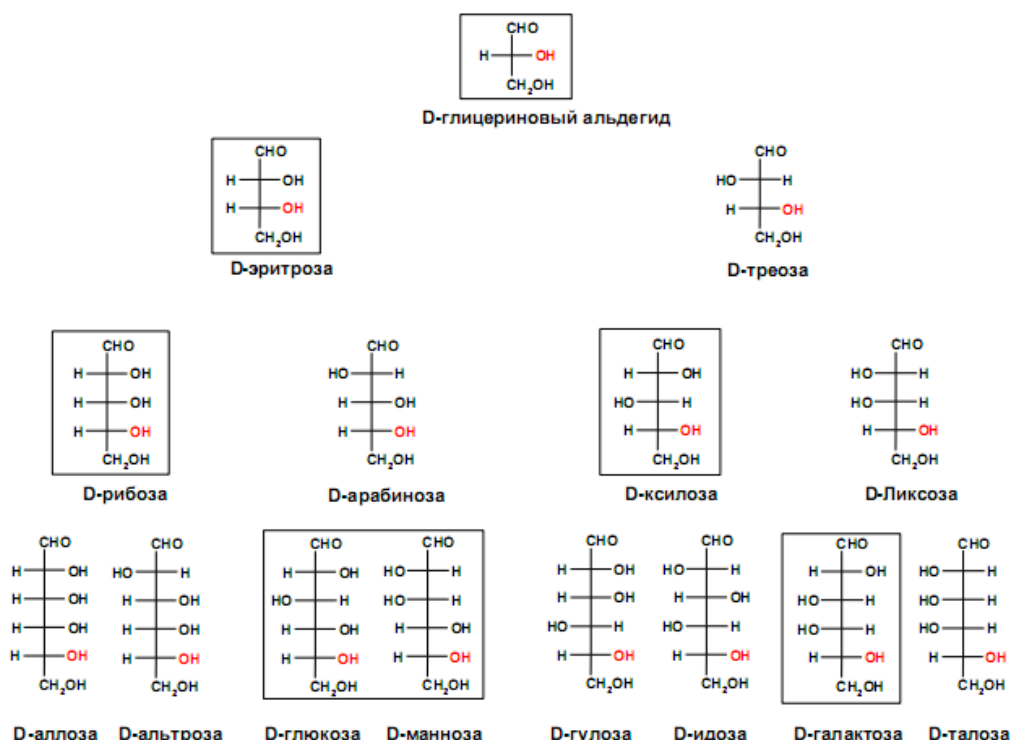


Рис. 1 Семейство D-кетоз. Прямоугольниками выделены формулы, которые надо запомнить.

§3. Изомерия

Структурная изомерия

Наиболее важным видом структурной изомерии в случае моносахаридов является межклассовая: как альдегиды являются изомерами кетонов, так и альдозы изомерны кетозам – поэтому глюкоза является изомером фруктозы. И глюкоза, и фруктоза имеют одну и ту же молекулярную формулу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Изомерия углеродного скелета не характерна для углеводов; как правило углеводы имеют неразветвлённое строение, за несколькими исключениями: например, среди альдопентоз встречается апиоза – моносахарид в составе гликозида апиина, содержащегося в петрушке (уст. лат. название *Apium petroselinum*).

Кроме того, моносахариды, будучи гидроксиальдегидами (или гидроксикетонами), способны образовывать циклические полуацетали (полукетали), которые могут находиться в равновесии друг с другом и с открытой формой. Такое явление называется кольчато-цепной таутомерией.

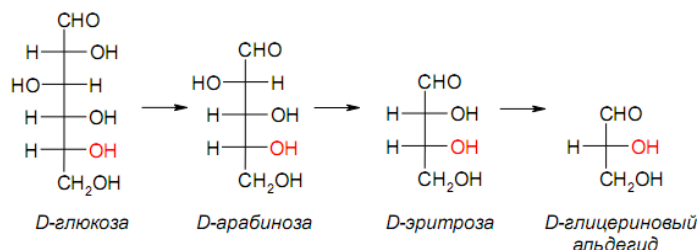
Стереои́зомерия

Наиболее важна для моносахаридов стереои́зомерия. Большинство моносахаридов оптически активны, и могут существовать в виде пары структур, являющихся несовместимыми друг с другом зеркальными отображениями – то есть в виде энантиомеров.

Принадлежность к D- или L-ряду у моносахаридов определяется не по первому асимметрическому атому, а по последнему (см. выше семейства альдоз и кетоз.)

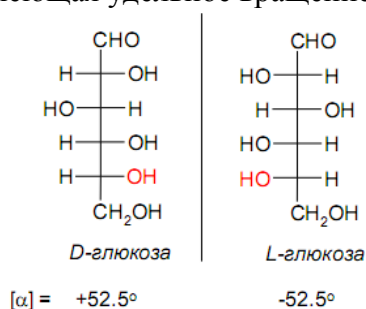
Напомним, что до появления метода рентгеноструктурного анализа (РСА) относительная конфигурация хирального центра определялась по глицериновому альдегиду: если вещество можно превратить в D-глицериновый альдегид, то и это

вещество относится к D-ряду и наоборот. В случае углеводов это превращение осуществлялось следующим образом (используя, например, расщепление по Руффу):



Моносахарид – в данном случае глюкоза, – укорачивалась по одному атому углерода, до тех пор, пока не получится глицериновый альдегид. Т.к. в данном случае образовывался D-глицериновый альдегид (что можно было определить поляриметрически), то глюкоза считалась принадлежащей к D-ряду.

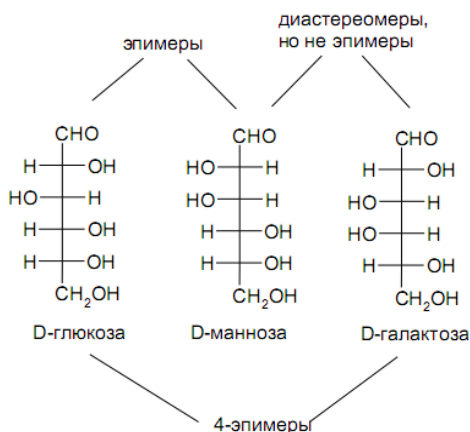
Итак, обычная природная D-глюкоза имеет удельное вращение $+52,5^\circ$. Как будет выглядеть формула глюкозы, имеющая удельное вращение $-52,5^\circ$?



D- и L-глюкоза являются энантиомерами, вращающими плоскость поляризованного света на один и тот же угол, но в разные стороны.

Вещества, представленные в горизонтальных рядах семейств альдоз и кетоз определённо являются стереоизомерами, но не являются зеркальными отображениями друг друга. Следовательно, они являются диастереомерами (например, глюкоза, галактоза, манноза, идоза, гулоза, талоза, альтроза, аллоза).

В стереохимии углеводов появляется ещё один дополнительный термин – эпимеры. Эпимеры – это диастереомеры, отличающиеся только пространственным расположением групп у одного асимметрического атома углерода, обычно расположенного у альдегидной или кетонной группы.



2-Эпимеры (обычные эпимеры) обычно легко переходят друг друга при действии на моносахариды щелочей.

§4. Циклические формы моносахаридов

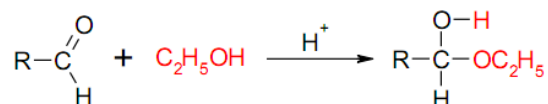
Впервые предположение о циклическом строении глюкозы было высказано

русским химиком А.А.Колли (1870), и затем развито немецким учёным Б. Толленсом (1883).

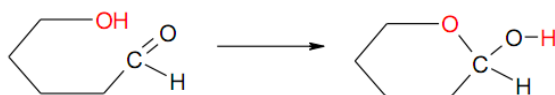
Линейные формы моносахаридов, которые были приведены выше, встречаются редко и выделить их в индивидуальном виде нельзя (только в виде производных). Моносахариды в растворах и в твёрдом виде присутствуют в виде циклических форм – пираноз и фураноз, являющихся циклическими полуацетальми или полукетальми.

Образование циклических полуацеталей

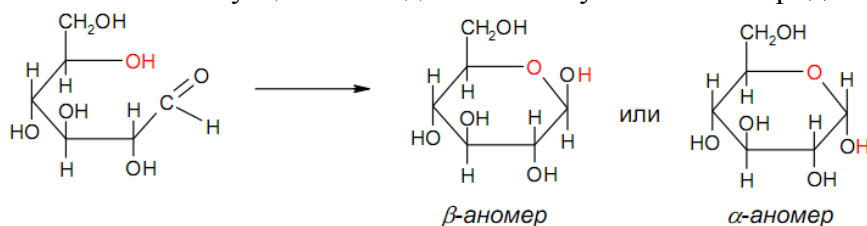
Итак, известно, что альдегиды и кетоны при взаимодействии со спиртами дают полуацетали и полукетали:



Если альдегидная (или кетонная) группа и гидроксильная группа есть в составе одной молекулы, то может образовываться циклический полуацеталь (или полукеталь):

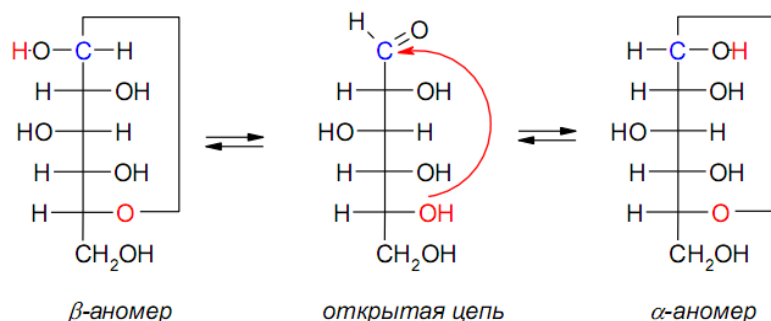


Аналогичная ситуация наблюдается и в случае моносахаридов:



Аномеры

В случае образования циклического полуацетала появляется дополнительный центр хиральности, который называется аномерным атомом углерода. Два образующихся диастереомера называются аномерами (α -аномер и β -аномер). Если у циклической формы конфигурация аномерного центра такая же, как и у последнего асимметрического атома, то это α -аномер, если противоположная, то β -аномер:

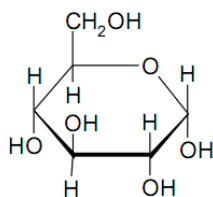


Проще говоря, если образующая при аномерном атоме углерода (синего цвета) ОН-группа (с красным водородом) — смотрит с ту же сторону, что и ОН-группа при последнем асимметрическом атоме углерода (ОН красного цвета) открытой формы, то это α -аномер, если наоборот, то это β -аномер.

Образующаяся полуацетальная ОН-группа называется гликозидной гидроксигруппой.

Перспективные формулы Хэуорса

Циклические формы изображаются чаще всего в виде перспективных формул Хэуорса (Haworth), отображающих кольцевые формы в виде плоских шестиугольников (или пятиугольников), перпендикулярных поверхности бумаги (доски, экрана):

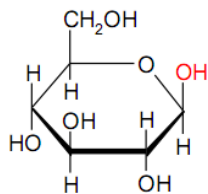


α-D-глюкопираноза

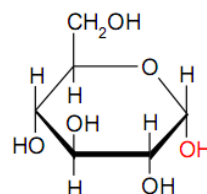
Какие циклические формы образуют моносахариды? Самыми устойчивыми циклами являются 5- и 6-членные циклы. Моносахариды не являются исключением – молекулы моносахаридов в основном находятся в виде 5- и 6 –членных циклов, имеющих особые названия:

Пираноза - циклический полуацеталь (или полукеталь) имеющий 6 атомов в цикле.

Фураноза - циклический полуацеталь (или полукеталь) имеющий 5 атомов в цикле.



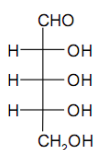
β-D-глюкопираноза



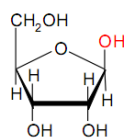
α-D-глюкопираноза

Быстро определить тип аномера (α- или β-) можно таким образом – если гликозидный (полуацетальный) гидроксил у D-сахаров направлен вниз в обычно написанной формуле Хэуорса, то это α-аномер, если направлен вверх, то это β-аномер.

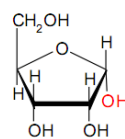
В растворе и в твёрдом состоянии присутствуют в основном пиранозные формы, однако в гликозидах фруктоза, рибоза и т.д. присутствуют в основном в виде фураноз:



рибоза

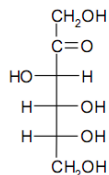


β-D-рибофураноза

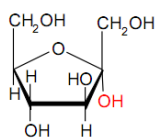


α-D-рибофураноза

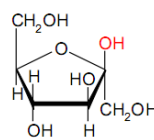
(гликозидная OH-группа выделена красным)



фруктоза



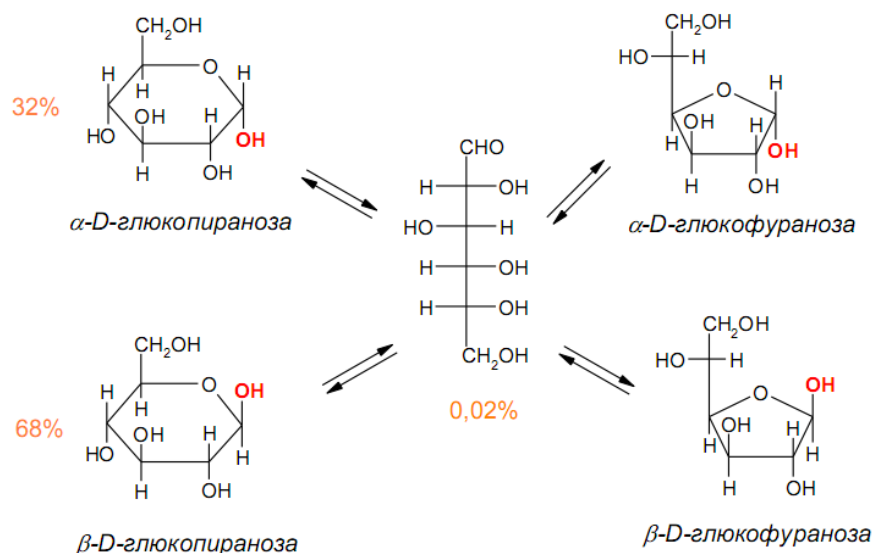
β-D-фруктофураноза



α-D-фруктофураноза

Кольчато-цепная таутомерия. Мутаротация.

Моносахариды в растворах находятся в таутомерном равновесии, включающем 5 разных циклических форм – α- и β пиранозы, α и β-фуранозы, а также линейную, не замкнутую в цепь форму:



Этот вид таутомерии называется кольчато-цепной таутомерией или цикло-оксо-таутомерией. Взаимопревращение α - и β -аномеров с промежуточной стадией образования открытой формы называется аномеризацией.

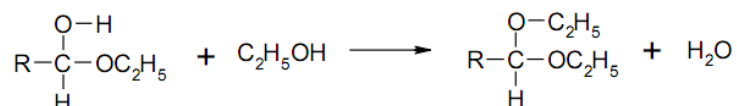
Кольчато-цепная таутомерия сопровождается закономерным явлением – мутаротацией. **Мутаротация** (лат. mutare – изменять, rotatio – вращение) в данном случае это изменение вращения плоскости поляризации света свежеприготовленными растворами разных аномеров.

Например, α -D-глюкопираноза имеет удельное вращение $[\alpha] = +112^\circ$, а β -D-глюкопираноза имеет $[\alpha] = +19^\circ$. При стоянии свежеприготовленных растворов каждого из аномеров удельное вращение изменяется и достигает значения $+52,5^\circ$, соответствующего равновесию. Аналогичная ситуация наблюдается и в случае других моносахаридов. Итак, следствием кольчато-цепной таутомерии является мутаротация.

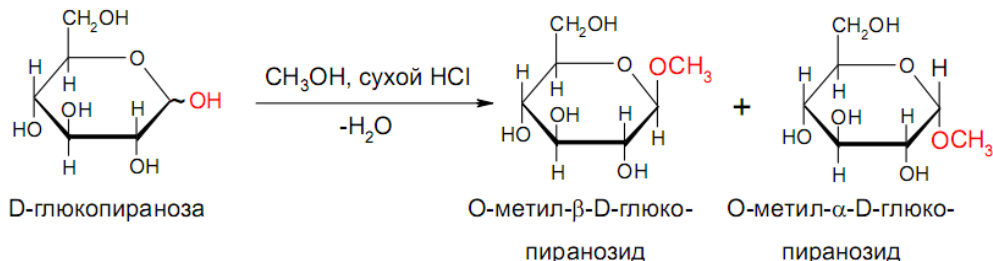
§5. Химические свойства

Образование гликозидов

Полуацетали (полукетали) при взаимодействии со спиртами в кислой среде дают ацетали (кетали):



Моносахариды, являясь циклическими полуацетальными (полукетальными) также образуют ацетали (кетали) – гликозиды:

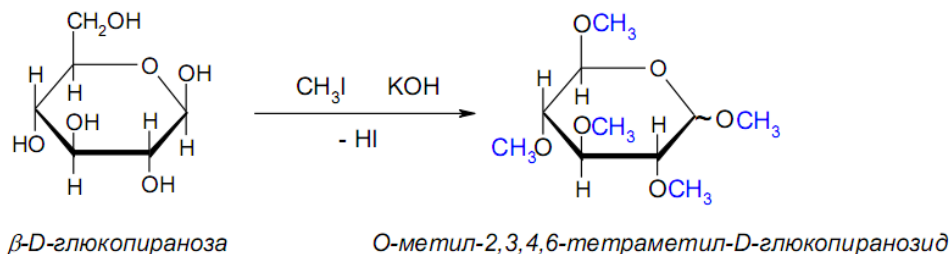


Итак, гликозиды – это ацетали углеводов. Неуглеводная часть гликозида называется агликоном (можно перевести как —несахар). В приведённом примере это метоксигруппа – остаток метилового спирта (выделено красным). Названия гликозидов строятся следующим образом: агликон + гликозид. Окончание -оза меняется на –

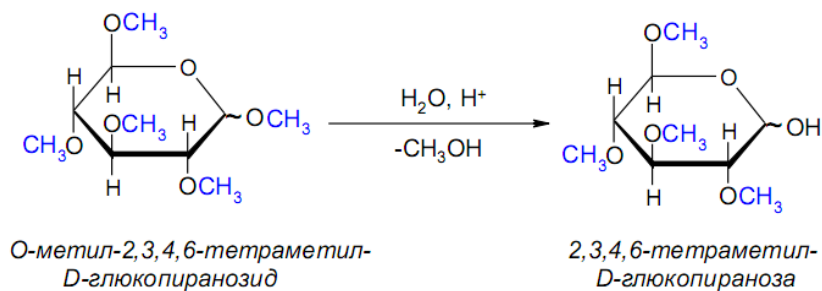
оксид. В самом начале названия указывают атом, через который агликон присоединяется к углеводной части.

Образование простых эфиров

Простые эфиры легко образуются при действии алкилирующих агентов (алкилгалогениды, алкилсульфаты) на спирты. В случае моносахаридов, однако, при этом также алкилируются не только спиртовые OH-группы, но и гликозидная OH-группа, образуя гликозид:



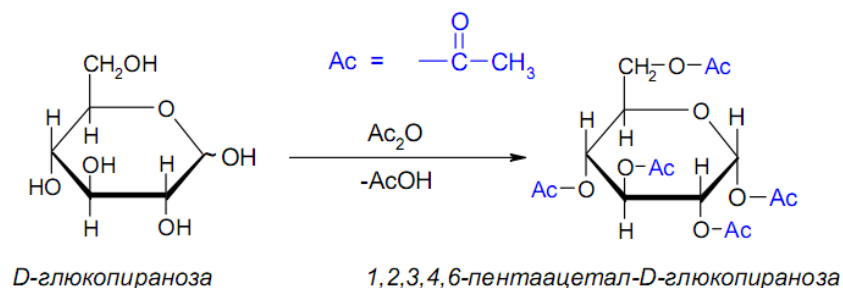
Простые эфиры не гидролизуются, в то время как гликозидная связь легко подвергается гидролитическому расщеплению в кислой среде:



Эфиры моносахаридов, в отличие от самих моносахаридов, являются соединениями летучими, что позволяет их разделять перегонкой.

Образование сложных эфиров

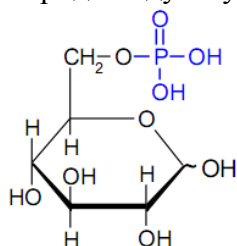
Одним из способов образования сложных эфиров является взаимодействие спиртов и ацилирующих агентов, таких как ангидриды кислот и хлорангидриды. Аналогичным образом моносахариды легко ацилируются ангидридами кислот. Например, взаимодействие глюкозы с уксусным ангидридом приводит к образованию пентаацетильного производного:



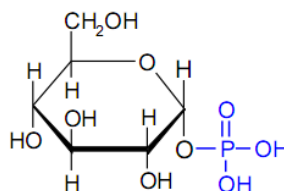
Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Волгоградский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации
Кафедра Химии

Основная образовательная программа направления подготовки 060105 «Медико-профилактическое дело»
Учебно-методический комплекс дисциплины «Общая и биорганическая химия»

Наибольшее значение имеют эфиры моносахаридов и фосфорной кислоты. Фосфаты рибозы и дезоксирибозы являются структурными компонентами нуклеотидов и нуклеиновых кислот – ДНК и РНК. Фосфаты глюкозы, фруктозы и других моносахаридов имеют большое значение в биологической химии. Гликолиз, брожение, цикл Кальвина (темновая фаза фотосинтеза), пентозофосфатный цикл, синтез ди- и полисахаридов идут с участием фосфатов.



D-глюкозо-6-фосфат



D-глюкозо-1-фосфат

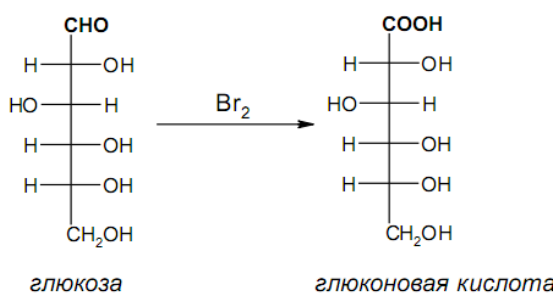
Эфиры серной кислоты являются структурными элементами хондроитин-сульфата (полисахарид соединительной ткани) и гепарина (антикоагулянт).

Окисление моносахаридов

Окисление моносахаридов может идти с образованием:

1) гликоновых кислот ; 2) гликаровых (аровых) кислот ; 3) гликуроновых (уроновых) кислот; 4) других веществ.

Гликоновые кислоты образуются при окислении альдегидной группы до карбоксильной:



Названия этих кислот образуются по схеме: окончание -оза заменяется на -оная кислота. Глюкоза при окислении даёт глюконовую кислоту, галактоза – галактоновую, манноза – манноновую и т.д. Глюконовая кислота в виде фосфорного эфира является компонентом пентозофосфатного цикла. Глюконат кальция используется в медицине как источник кальция.


Окисление ионами меди (II) или серебра в щелочной среде также может приводить к гликоновым кислотам, однако в щелочной среде идёт окислительная деструкция моносахаридов с образованием ряда продуктов, в том числе и гликоновых кислот.

В случае аммиачного раствора оксида серебра (реактив Толленса) идёт реакция серебряного зеркала – при нагревании раствора глюкозы с $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ идёт восстановление серебра, которое откладывается в виде тонкого серебристого слоя на стенках пробирки.

Ионы меди(II) также восстанавливаются при нагревании с образованием жёлтого CuOH , который разлагается с образованием красного Cu_2O .

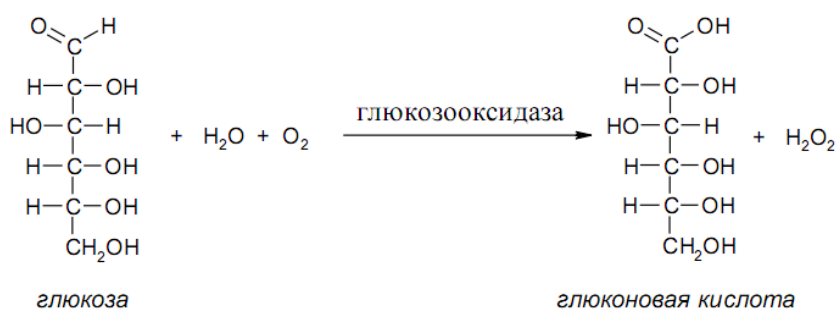


Иногда восстановление идёт до металлической меди – при этом на стенках пробирки образуется медное зеркало.

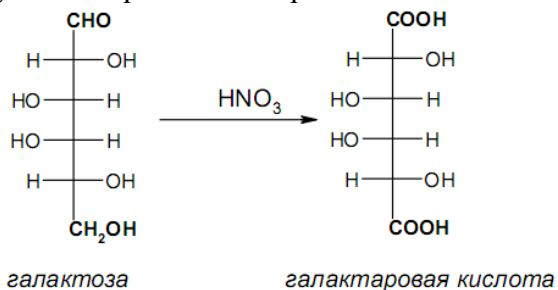
	<p align="center">Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Волгоградский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации Кафедра Химии</p>	<p align="center">Основная образовательная программа направления подготовки 060105 «Медико- профилактическое дело» Учебно-методический комплекс дисциплины «Общая и биоорганическая химия»</p>	<p align="center">420</p>
---	---	---	---------------------------

Для окисления моносахаридов ионами меди (II) используется в основном реактив Фелинга – раствор $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в щелочном растворе виннокислого калия. В этом случае медь находится в растворе в виде комплекса с ионами винной кислоты и при нагревании не образуется чёрный CuO , маскирующий исходный синий цвет и цвет образующихся производных меди(I). В прошлом окисление глюкозы реактивом Фелинга использовалось для количественного определения глюкозы.

В настоящее время в клинике концентрацию глюкозы определяют глюкозооксидазным методом, в основе которого лежит окисление глюкозы кислородом воздуха катализируемое ферментом глюкозооксидазой:

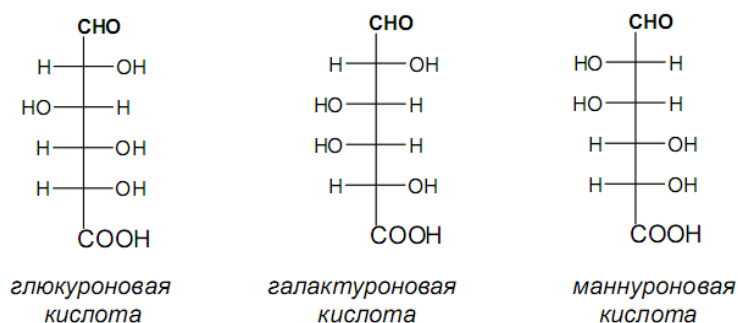


Гликаровых (аровые) кислоты образуются при жёстком окислении. При этом окисляется и альдегидная группа и первичная спиртовая:



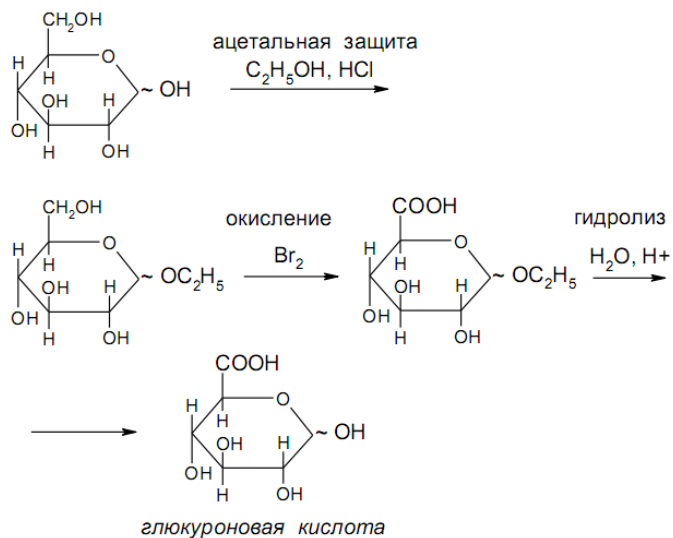
Названия этих кислот образуются по схеме: окончание -оза заменяется на –аровая кислота. Соответственно глюкоза даёт глюкаровую, а манноза маннаровую кислоты.

Гликуроновые (уроновые) кислоты образуются при окислении первичной спиртовой группы, не затрагивая альдегидную группу:



Синтез уроновых кислот сложнее, чем получение гликоновых или гликаровых,

поскольку необходимо защитить легко окисляемую альдегидную группу. Поэтому в начале альдегидную группу моносахарида защищают – моносахарид превращают в гликозид (альдегидной группы в нём нет, значит она защищена), далее окисляют гликозид – окисляется первичноспиртовая группа, и далее гидролизуют гликозид урановой кислоты.

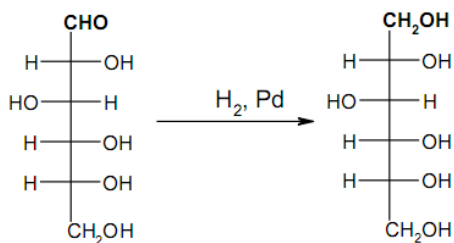


Урановые кислоты выполняют важную биологическую функцию – вывод из организма ксенобиотиков и токсичных веществ.

Восстановление моносахаридов

Известно, что альдегиды и кетоны восстанавливаются до спиртов. Оксогруппа моносахаридов также при соответствующих условиях способна восстанавливаться в спиртовую.

При восстановлении моносахаридов образуются многоатомные спирты.



D-глицит (L-сорбит)

Тривиальные названия таких спиртов выводятся из названий моносахаридов путем замены окончания -оза на окончание -ит:

Ксилоза → ксилит

Манноза → маннит

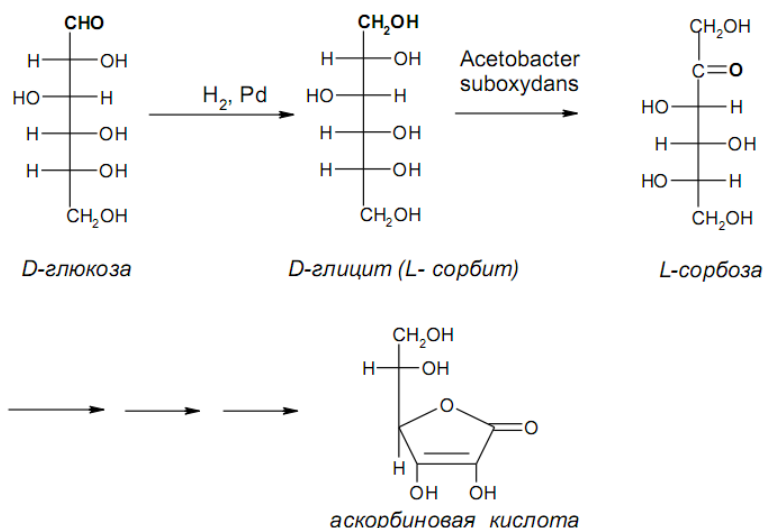
Глюкоза → глицит (сорбит)

В настоящее время в биохимической литературе распространились названия с окончаниями –итол: маннитол, ксилитол и т.д.

Следует отметить, что в русской химической литературе приняты названия с окончанием –ит, а маннитол и ксилитол – это транслитерация английских mannitol и xylitol.

Многоатомные спирты обладают сладким вкусом и используются как заменители сахара. Например, для этой цели используются ксилит и сорбит, свободно продающиеся в продуктовых магазинах.

Восстановление глюкозы в сорбит является первой стадией химического синтеза аскорбиновой кислоты:

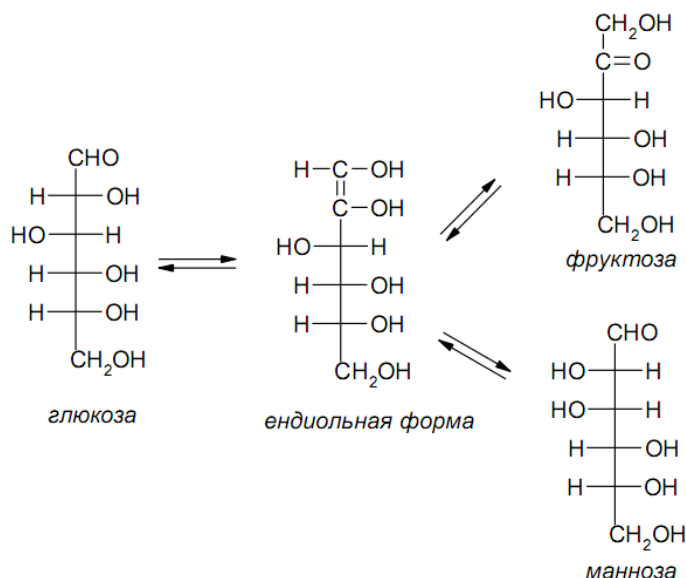


Сорбит далее окисляют микробиологически, используя микроорганизм *Acetobacter suboxydans*, образующуюся L-сорбозу в несколько стадий превращают в аскорбиновую кислоту.

Изомеризация моносахаридов

Изомеризация в щелочной среде (перегруппировки Лобри де Брюйна – ван Экенштейна) идут через эндиольную форму.

Взаимные превращения моносахаридов являются своеобразным случаем кето-енольной таутомерии.

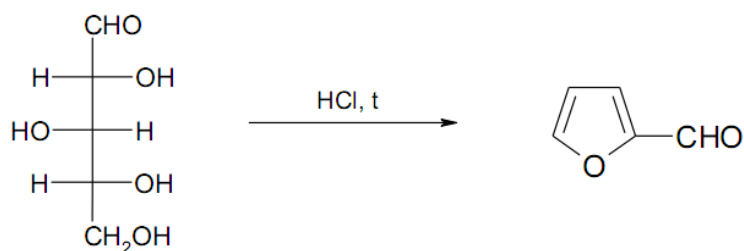


.В живом организме моносахариды также могут легко превращаться друг в друга под действием ферментов, например одна из стадий гликолиза включает себя изомеризацию глюкозо-6-фосфата во фруктозо-6-фосфат.

При нагревании же моносахаридов в щелочных растворах происходит их разрушение с образованием различных продуктов.

§6. Качественные реакции на моносахариды

При нагревании пентоз с соляной кислотой происходит их дегидратация с образованием фурфурола:



С анилином фурфурол образует ярко-красный пигмент, что является качественной реакцией на пентозы.

Аналогичная реакция дегидратации идёт и с гексозами – при этом образуется 5-гидроксифурфурол, который даёт красное окрашивание с резорцином. Кетогексозы (фруктоза) дегидратируются до доведения жидкости до кипения, в то время как альдогексозы требуют кипячения. Таким образом, можно отличить кетогексозы от альдогексоз. Эта качественная реакция на кетогексозы называется реакцией Селиванова: при нагревании до кипения раствора, содержащего резорцин, соляную кислоту и кетогексозу развивается красное окрашивание. Чтобы добиться красного окрашивания с альдогексозами требуется кипячение раствора.

При взаимодействии с фенилгидразином образуются хорошо кристаллизующиеся озазоны, которые имеют чёткие температуры плавления и поэтому используются для идентификации моносахаридов.