

Циклические формы и таутомерия моносахаридов

Простые моносахариды делятся на альдозы и кетозы, а они в свою очередь, на тетрозы (C_4), пентозы (C_5), гексозы (C_6). Среди моносахаридов наиболее распространены альдозы и кетозы. **Альдозы** — моносахариды, содержащие альдегидную группу в открытой форме. В циклической форме альдегидная группа может находиться в замаскированном виде (полуацеталь). Альдозы являются кристаллическими веществами сладкого вкуса, растворимыми в воде. Кетозы -- моносахариды, содержащие кетогруппу в открытой форме. В циклической форме кето-группа может находиться в замаскированном виде. Простейшим представителем кетоз является дигидроксиацетон $C_3H_6O_3$ или $CH_2(OH)-CO-CH_2(OH)$. Наиболее распространенной кетозой в природе является изомер глюкозы - фруктоза $C_6H_{12}O_6$.

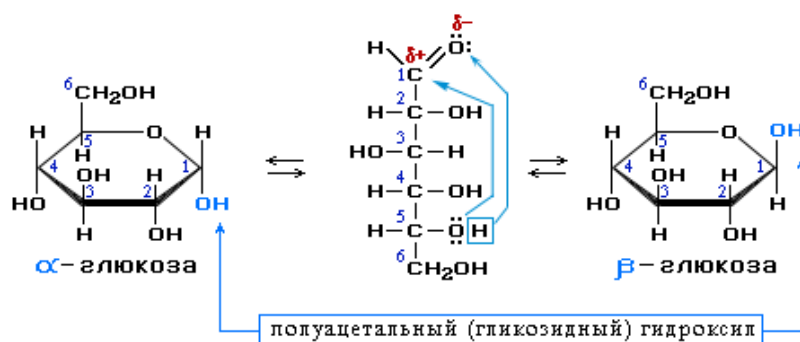
Альдозы проявляют не все свойства, характерные для альдегидов. Так, они не дают реакции с фуксинсернистой кислотой и очень медленно реагируют с гидросульфитом натрия. В то же время наблюдается повышенная активность одной из гидроксильных групп, количество изомеров альдоз в два раза больше, чем предсказывает формула Фишера, кроме того, для альдоз характерно явление мутаротации – изменение угла вращения свежеприготовленных растворов.

Для объяснения этих противоречий в конце XIX в. была высказана мысль, что моносахариды могут существовать не только в линейной форме, но и в форме циклических внутренних полуацеталей, не содержащих карбонильной группы. В дальнейшем было доказано, что для моносахаридов характерна *циклоцепная таутомерия*: в кристаллическом состоянии они имеют циклическое строение, а в растворах существуют в виде циклических и открытоцепных форм, находящихся в динамическом равновесии.

Образование циклических форм моносахаридов происходит в результате реакции внутримолекулярного присоединения одной из гидроксильных групп по карбонильной группе. Наиболее устойчивыми являются пяти – и шестичленные циклы. Поэтому при образовании циклических форм углеводов образуются *фуранозные* (пятичленный) и *пиранозные* (шестичленный) циклы. Рассмотрим образование циклических форм на примерах глюкозы и рибозы.

Образование циклических форм моносахаридов обусловлено взаимодействием альдегидной группы с гидроксилом, находящимся у C_5 , реже у C_4 – атома: образовавшееся соединение внутренних циклический полуацеталь. Поэтому

циклические формы моноз называют *полуацетальными*. На рисунке ниже приведены открытая и закрытая форма существования глюкозы:



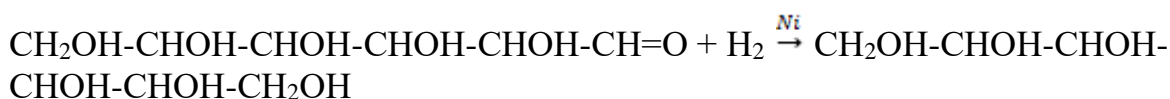
Свойства моноз.

Моносахариды представляют собой твердые вещества, легко растворимые в воде. Большинство (но не все!) имеют сладкий вкус. В свободном состоянии в природе встречается преимущественно D-глюкоза, кроме того, она входит в состав многих сложных сахаридов. В большом количестве глюкоза содержится в плодах, фруктах, но, кроме того, она является обязательным компонентом крови и тканей животных. Уровень глюкозы в крови постоянен (~0,1%), т.е. в крови взрослого человека содержится приблизительно 5-6 г глюкозы, этого достаточно на 15 мин его жизнедеятельности.

I. При взаимодействии гидроксогруппы моносахаридов со спиртами и фенолами образуются гликозиды. Механизм реакции похож на образование простых эфиров. Гликозиды легко подвергаются гидролизу разбавленными кислотами. Ферментативный синтез и гидролиз гликозидов очень специфичен. Эти реакции имеют важное значение в углеводном обмене, т.к. лежат в основе образования и гидролитического расщепления полисахаридов в организме человека.

II. Моносахариды легко образуют сложные эфиры с кислотами с участием всех гидроксогрупп. Эти сложные эфиры подвергаются гидролизу в кислой и щелочной среде. Наибольшее значение для организма человека имеют эфиры фосфорной кислоты и глюкозы – глюкозофосфаты. Они содержатся во всех живых организмах, являются структурными элементами нуклеиновых кислот и коферментов.

III. При восстановлении карбонильной группы из моносахаридов образуются многоатомные спирты. Например, глюкоза легко восстанавливается водородом (катализатор никель) до шестиатомного спирта сорбита:

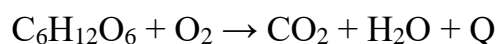


Эти спирты - кристаллические вещества, легко растворимые и имеющие сладкий вкус. Они используются их как заменители сахара и для создания питательных сред в микробиологии (сорбит, ксилит и т.д.).

IV. Очень важной реакцией в химии моносахаридов является реакция окисления. В зависимости от условий при окислении моносахаридов образуются различные продукты.

а) Полное окисление заканчивается образованием углекислого газа и воды. Т.е. глюкоза может гореть, как и любое органическое вещество. И при этом выделяется значительное количество энергии.

В живых организмах глюкоза медленно окисляется под действием ферментов организма с участием кислорода (аэробное окисление) или без участия кислорода (анаэробное окисление или гликолиз). Это один из основных источников энергии для животных.



б) Окисление в щелочной среде, как правило, сопровождается разрушением углеродной цепи. Например: альдозы могут в щелочной среде могут восстанавливать металлы из их соединений. В клинической практике для обнаружения альдоз пользуются реакциями Толленса («серебряное зеркало») или Фелинга. При этом образуются различные продукты окисления углеводов и характерные продукты восстановления.

Глюкоза + Ag₂O → Ag↓ + продукты окисления

Глюкоза + Cu(OH)₂ → Cu₂O↓ + продукты окисления

г) Кроме того, возможен и процесс брожения – это окисление с помощью ферментов, которые вырабатываются микроорганизмами (грибками, бактериями). Различают спиртовое, молочнокислое и т.д. брожение. Например, спиртовое брожение происходит под действием ферментов, которые вырабатывают грибки дрожжи:



5) Как многоатомный спирт глюкоза вступает в реакции:

а) с гидроксидом меди (II), образуя растворимое соединение синего цвета. Эту реакцию вместе с реакцией Фелинга (окисление карбонильной группы) используют для определения глюкозы.

Домашнее задание: проработать материал лекции, повторить свойства моносахаридов.