

Ишбердина Р.Р.

МОНОСАХАРИДЫ

Учебное пособие

Уфа
Башкирский ГАУ
2019

**МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«БАШКИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Ишбердина Р.Р.

МОНОСАХАРИДЫ

Учебное пособие

Уфа
Башкирский ГАУ
2019

УДК 547(07)

ББК 74

И 97

Рецензенты:

И.Б. Абдрахманов, академик, доктор химических наук БашГУ

Л.А. Ибатуллина, доцент, кандидат биологических наук
кафедра технологии мясных, молочных продуктов и химии
Башкирского ГАУ

Ишбердина Р.Р.

И 97 Моносахариды : учебное пособие / Р. Р. Ишбердина. – УФА : Башкирский ГАУ, 2019. – 52 с.

В учебном пособии изложен теоретический материал, включающий вопросы по теме раздела органической химии углеводы (моносахариды). Дополнительно предложены задачи по теме для самостоятельного решения, которые могут быть использованы при подготовке домашнего задания бакалавров, также непосредственно на практических занятиях органической химии. Полученные знания могут быть использованы при изучении темы углеводы (дисахариды, полисахариды) на втором курсе по дисциплине биоорганическая химия.

Учебное пособие предназначено для обучающихся высших и средних специальных учебных заведений для подготовки бакалавров следующего направления:

19.03.02 Продукты питания из растительного сырья

19.03.03 Продукты питания животного происхождения

19.03.04 Технология продукции и организации общественного питания

УДК 547(07)

ББК 74

© ФГБОУ ВО Башкирский ГАУ, 2019

© Ишбердина Р.Р., 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
1. Структура углеводов.....	8
1.1. Классификация и номенклатура углеводов	8
1.2. Проекционные формулы углеводов.....	11
1.3. Конформация углеводов	21
2. Отдельные представители моносахаридов.....	23
2.1. Триозы.....	23
2.2. Тетрозы	23
2.3. Пентозы.....	23
2.4. Гексозы	25
2.5. Гептозы	29
2.6. Октозы и наннозы	29
2.7. Аминосахара.....	30
2.8. Моносахариды с разветвленной цепью	31
3. Сладость сахаров.....	32
4. Химические свойства моносахаридов.....	33
4.1. Реакции моносахаридов по карбонильной группе	33
4.2 Реакции моносахаридов по спиртовой гидроксильной группе	39
4.2.1. Гликозиды.....	39
4.2.1.1. <i>O</i> -гликозиды	43
4.2.1.2. <i>N</i> -гликозиды	44
4.2.1.3. <i>S</i> -гликозиды	43
5. РЕАКЦИИ БРОЖЕНИЯ.....	43
6. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ.....	46
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	51

ВВЕДЕНИЕ

Углеводы – обширная группа природных органических соединений, составляющих основную часть пищи человека.

Оптимальным считается рацион, включающий 62% углеводов, 20% белка и 18% жира. Однако для большинства населения экономически развитых стран типична структура питания, включающая 45% углеводов, 10% белка и 45% жира. Для суточного рациона человека необходимо около 450 – 500 г углеводов, которые при распаде до углекислого газа и воды выделяют около 9210,9 кДж. Энергия используется в различных биологических процессах. Это основная функция углеводов – энергетическая. Большую часть энергии использует центральная нервная система. Головной мозг потребляет глюкозы в два раза больше, чем мышцы и в три раза больше, чем почки. Нормальная деятельность поджелудочной железы и надпочечников также зависит от углеводов.

Полисахариды, построенные из D-глюкозы, выполняют функции резервных веществ: гликоген – в животных организмах, крахмал – в растениях, декстраны – в дрожжах и бактериях, ламинарин – в водорослях. Но кроме энергетического назначения, углеводы осуществляют и пластическую функцию, так как входят в состав различных тканей организма. Например, в значительном количестве углеводы содержатся в костях, хрящах, в роговице и стекловидном теле глаза.

Вместе с белками углеводы образуют некоторые гормоны, ферменты, секреты. Углеводы входят в состав нуклеиновых кислот, участвуют в процессах свертывания крови.

Углеводы группы мукополисахаридов являются составными компонентами различных слизей, желудочного сока, слюны, семенной плазмы, межклеточного вещества и др. Мукополисахариды защищают органы и ткани от механических и химических повреждений.

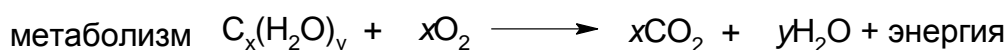
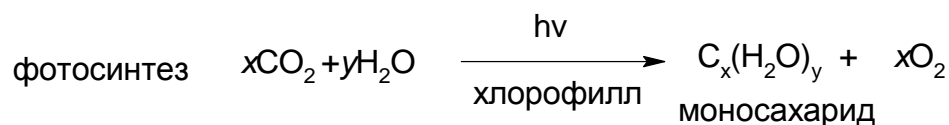
Углеводы находят широкое использование в кондитерской, пищевой, медицинской промышленности, в сельском хозяйстве, для производства искусственных волокон, бумаги и т. д.

Потребность живых организмов в углеводах удовлетворяется за счёт растительных продуктов (зерновых, картофеля, частично сахара и др.).

1. СТРУКТУРА УГЛЕВОДОВ

1.1. Классификация и номенклатура углеводов

Углеводы или сахара – один из основных классов органических соединений, распространенных в природе. Углеводы по массе составляют основную часть органического вещества Земли. Они встречаются в растительных (до 80% сухой массы), животных (около 2% от сухой массы) и бактериальных организмах. Углеводы образуются в растениях за счет фотосинтеза в зеленом листе из диоксида углерода и воды. Животные организмы синтезировать углеводы не способны, они получают их из растительных источников. Фотосинтез может быть представлен как процесс восстановления CO_2 с использованием солнечной энергии. Эта энергия освобождается в животных организмах в результате метаболизма углеводов.



Название «углеводы» этот класс соединений получил в середине 19-го века. Оно исходит от того, что их состав выражается, как правило, общей формулой $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$, т.е. построены как бы из углерода и воды. В дальнейшем оказалось, что ряд соединений, принадлежащих по свойствам к классу углеводов, содержат водород и кислород в несколько ином соотношении, чем в общей формуле. Однако старое название «углеводы» прочно удерживается в науке.

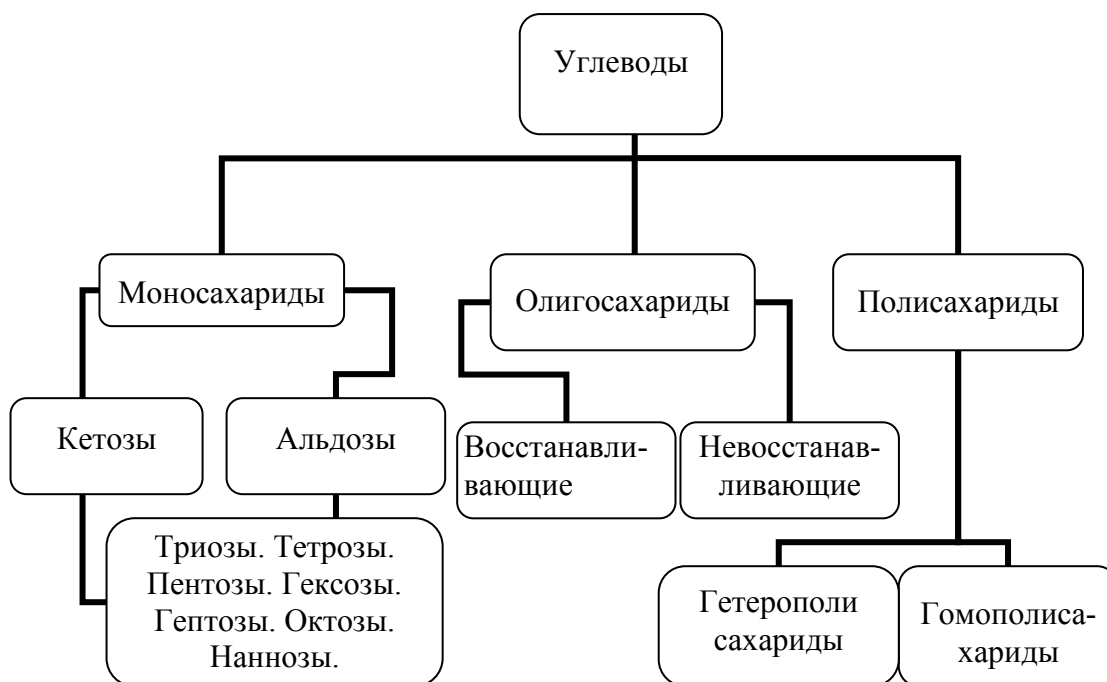
Для углеводов обычно используются тривиальные названия. Для моносахаридов принята трёхбуквенная символика. Обозначения, принятые для наиболее важных моносахаридов, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Символика, используемая для записи важнейших моносахаридов и их производных

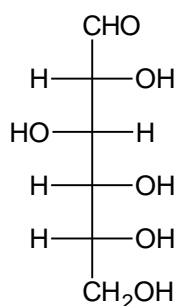
Название моносахаридов и их производных	Символы	Название моносахаридов и их производных	Символы
Глюкоза	Glc	Рибулоза	Rbu
Галактоза	Gal	Ксилулоза	Xlu
Манноза	Man	N-ацетилглюкозамин	Glc NAc
Фруктоза	Fru	N-ацетилгалактозамин	Gal NAc
Рибоза	Rib	Глюкуроновая кислота	Glc UA
Ксилоза	Xyl		

В зависимости от состава, строения и свойств углеводы классифицируют следующим образом:

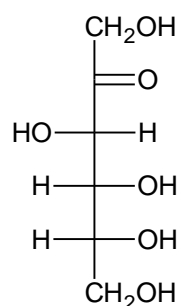


Моносахариды содержат в своём составе от трех до девяти атомов углерода и представляют собой многоатомные спирты, включающие также карбонильную группу, т.е. они являются полигидроксиальдегидами или полигидроксикетонами. Поэтому моносахариды принято подразделять на альдозы и кетозы. Например, глюкоза – это альдоза, а фруктоза – это кетоза.

Моносахариды классифицируют также по числу атомов углерода в цепи. По этому признаку различают: триозы, тетрозы, пентозы и т. д. Наиболее распространены пентозы и гексозы. Если объединить оба типа классификации, то глюкоза будет альдогексозой, а фруктоза – кетогексозой:



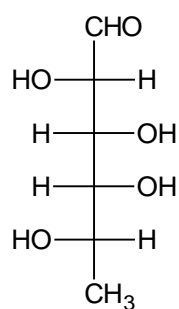
D (+) - глюкоза
альдоза
альдогексоза



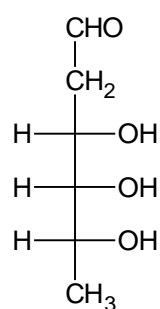
D (-) - фруктоза
кетоза
кетогексоза

У всех биологически наиболее значимых кетоз оксогруппа расположена у второго атома углерода.

Известны моносахариды, у которых одна или две гидроксильные группы замещены на атом водорода. Это – дезоксисахара, которые содержат вместо $-\text{CH}(\text{OH})$ группу $-\text{CH}_2-$. Наиболее важную роль среди них играет 2-дезокси-D-рибоза. Этот моносахарид входит в состав дезоксирибонуклеиновых кислот (ДНК), функции которых связаны с передачей наследственных признаков. 6-Дезоксигалактоза (фукоза) в виде L-стереоизомера входит в состав многих олигосахаридов животного происхождения. В природных сердечных гликозидах, применяемых в кардиологии, содержатся остатки 2,6-дидезоксисахаров, например, дигитоксозы. Многие моно- и дидезоксисахара входят в состав антибиотиков.

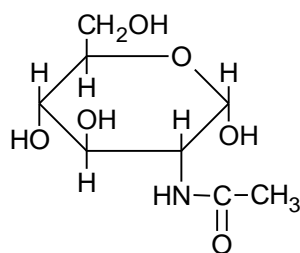


L - фукоза



дигитоксоза

В настоящее время известно значительное количество моносахаридов, в молекулах которых гидроксильные группы замещены другими группировками. Большое значение среди них имеют аminosахара, в которых одна из гидроксильных групп (чаще всего у второго углеродного атома) замещена на аминогруппу. Аминогруппа в них может быть ацилирована остатками уксусной, иногда серной кислоты; например, N-ацетилглюкозамин имеет формулу:



Термин «олигосахариды» применяют к продуктам поликонденсации, содержащим несколько моносахаридных единиц (чаще всего гексоз). В зависимости от числа моносахаридных единиц, входящих в молекулу олигосахаридов, они делятся на дисахариды, трисахариды и т. д.

Среди олигосахаридов наибольший интерес представляет группа широко распространённых в природе дисахаридов, многие из них имеют большое практическое значение. Дисахариды образуются при конденсации двух моносахаридов с отщеплением молекулы воды. Дисахариды, как и моносахариды, представляют собой белые кристаллические вещества, растворимые в воде и имеющие сладкий вкус.

Полисахариды состоят из большого числа остатков моносахаридов и их производных. Различают гомополисахариды и гетерополисахариды. Гомополисахариды состоят из остатков одного и того же моносахарида, а гетерополисахариды – из остатков моносахаридов двух или более типов.

Сахара встречаются в природе также и в виде соединений, в которых они связаны с несакарами – обычно это оксисоединения или азотистые основания. Соединения такого типа называются гликозидами.

1.2. Проекционные формулы углеводов

Рассмотрим их на примере глюкозы, т.к. многое из относящегося к глюкозе справедливо и для других моносахаридов.

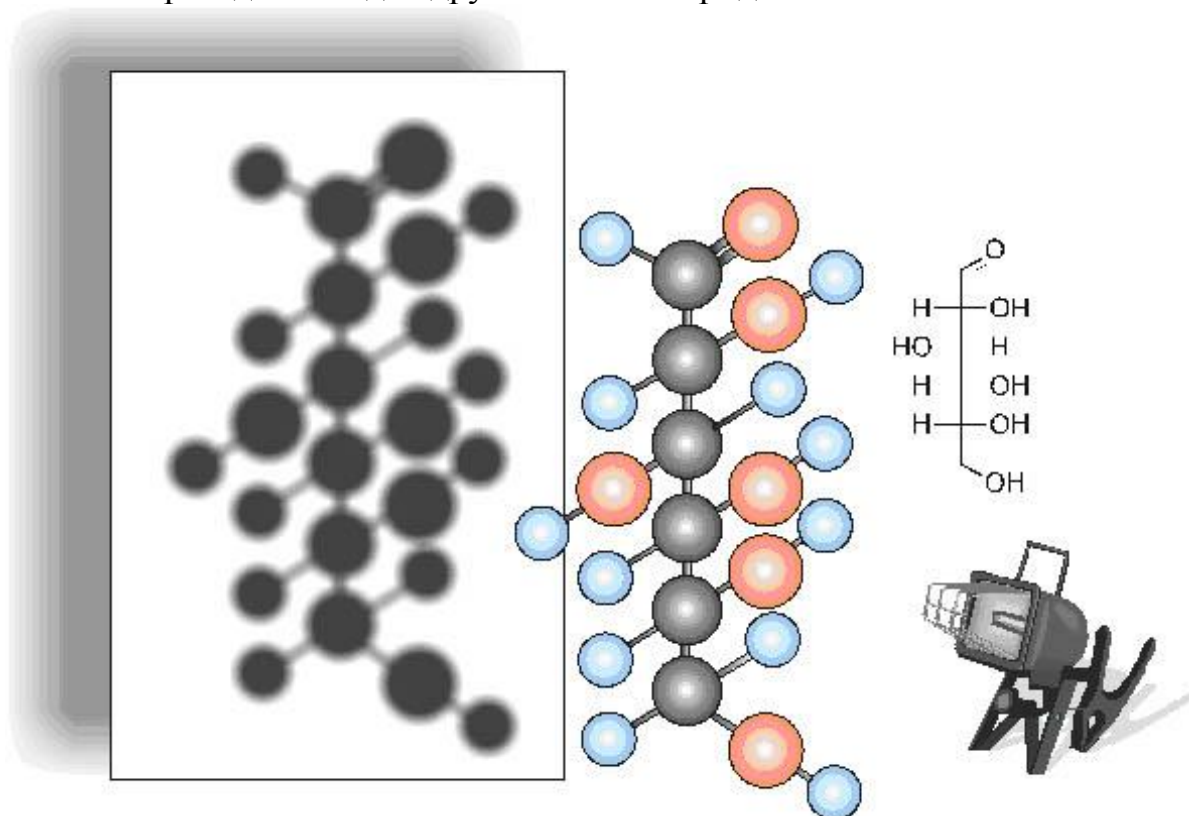
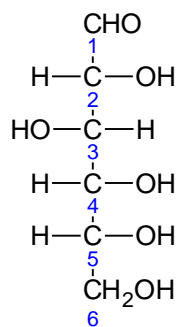
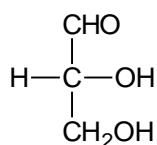


Рис. 1. Образование проекции Фишера

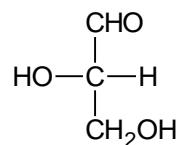
Немецкий химик Э.Фишер, занимавшийся изучением углеводов, придал моносахаридам открытую структуру, т.к. они дают почти все реакции оксисоединений (альдегидов и кетонов). Основную цепь атомов углерода изображают вертикальной линией с наиболее окисленным углеродом наверху и гидроксиметильной группой внизу (см. рис. 1). По правилам фишеровской проекции тетраэдрический атом углерода располагают таким образом, чтобы его четыре связи проектировались на плоскость в виде креста. Причем, связи, находящиеся над плоскостью бумаги, образуют горизонтальную линию, а уходящие под плоскость бумаги – вертикальную. Фишеровская проекция D-глюкозы:



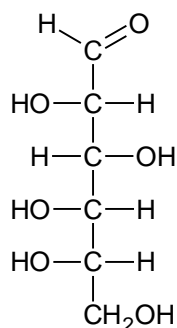
Углеродные атомы 2, 3, 4, 5 асимметричны, поэтому для цепной структуры возможно существование $2^4 = 16$ стереоизомерных форм (число стереоизомеров равно 2^n , где n – число хиральных центров). Все они известны. Конфигурация С-5 аналогична конфигурации D-(+)-глицеринового альдегида. Если в моносахариде конфигурация асимметричного атома углерода наиболее удаленного от карбонильной группы совпадает с конфигурацией асимметричного атома углерода в L-(-)- глицериновом альдегиде, то тогда моносахарид принадлежит к L-ряду.



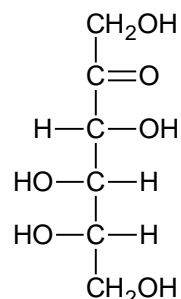
D - глицериновый альдегид



L - глицериновый альдегид



L (-) - глюкоза



L (+) - фруктоза

Большинство природных моносахаридов относится к D-ряду; структурные единицы олиго- и полисахаридов и других природных веществ являются также, преимущественно, моносахаридами D-ряда. Генетические D-ряды кетоз и альдоз приведены соответственно на

рис. 2 и

рис. 3.

Таким образом, буквами D¹ или L обозначают принадлежность моносахарида к D- или L-ряду, сравнивая положение заместителей у наиболее удаленного от карбонильной группы атома углерода, с глицериновым альдегидом.

¹ D – от латинского “*dextro*”, правовращающий; L – от “*levo*”, левовращающий.

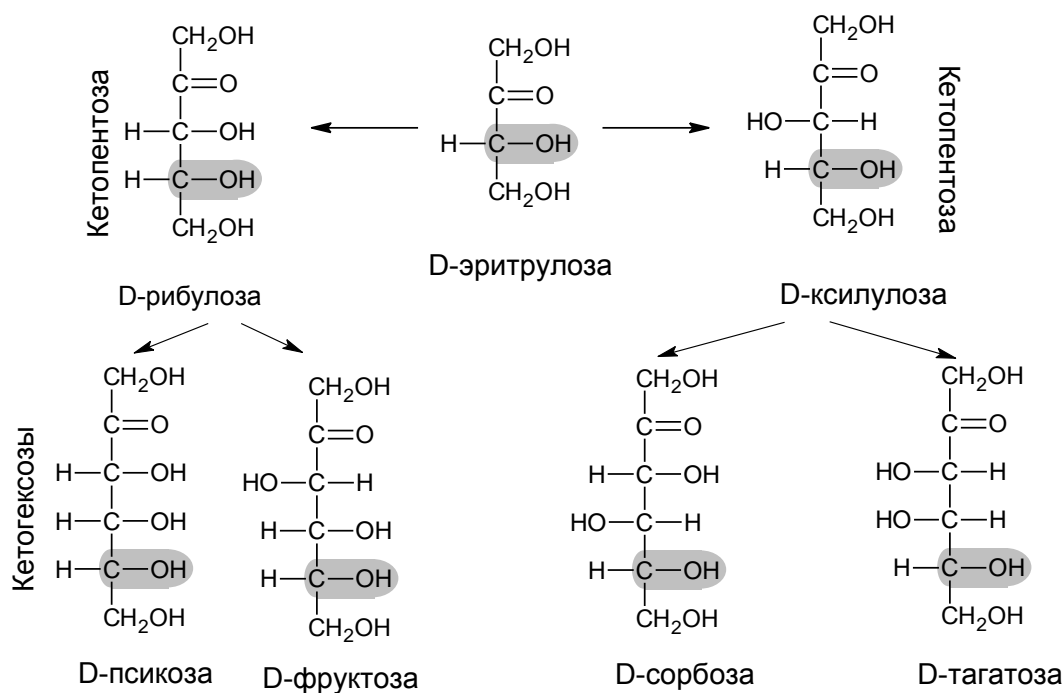


Рис. 2. Генетический D-ряд кетоз

D- и L-глюкозы представляют зеркальные отображения друг друга и поэтому являются парами энантиомеров. Физические и химические свойства пары энантиомеров одинаковы, за исключением взаимодействия с плоскополяризованным светом и хиральными реагентами.

Когда плоскополяризованный свет проходит через кювету с образцом одного энантиомера, плоскость поляризации поворачивается вправо или влево. Другой энантиомер в тех же условиях (температура, растворитель, концентрация) вращает плоскость поляризации света на такой же угол, но в противоположном направлении. Это явление называют оптической активностью.

Энантиомер, который вращает плоскость поляризации вправо (по часовой стрелке), если смотреть на источник света, принято называть правовращающим, или (+)-энантиомером. Другой энантиомер, вращающий влево (против часовой стрелки), обозначают как левовращающий, или (-)-энантиомер.

Моносахариды, относящиеся по стереохимической конфигурации к D-ряду, могут быть и право- и левовращающими. Например, природная глюкоза, относящаяся к D-ряду, является правовращающей, а природная форма D-фруктозы – левовращающей. Величина удельного вращения, т.е. угла поворота плоскости поляризованного луча света при прохождении через кювету толщиной 1 см с раствором вещества, имеющего концентрацию 1 моль/л, определяется только природой растворенного вещества (при определенной температуре, растворителе и длине волны проходящего света).

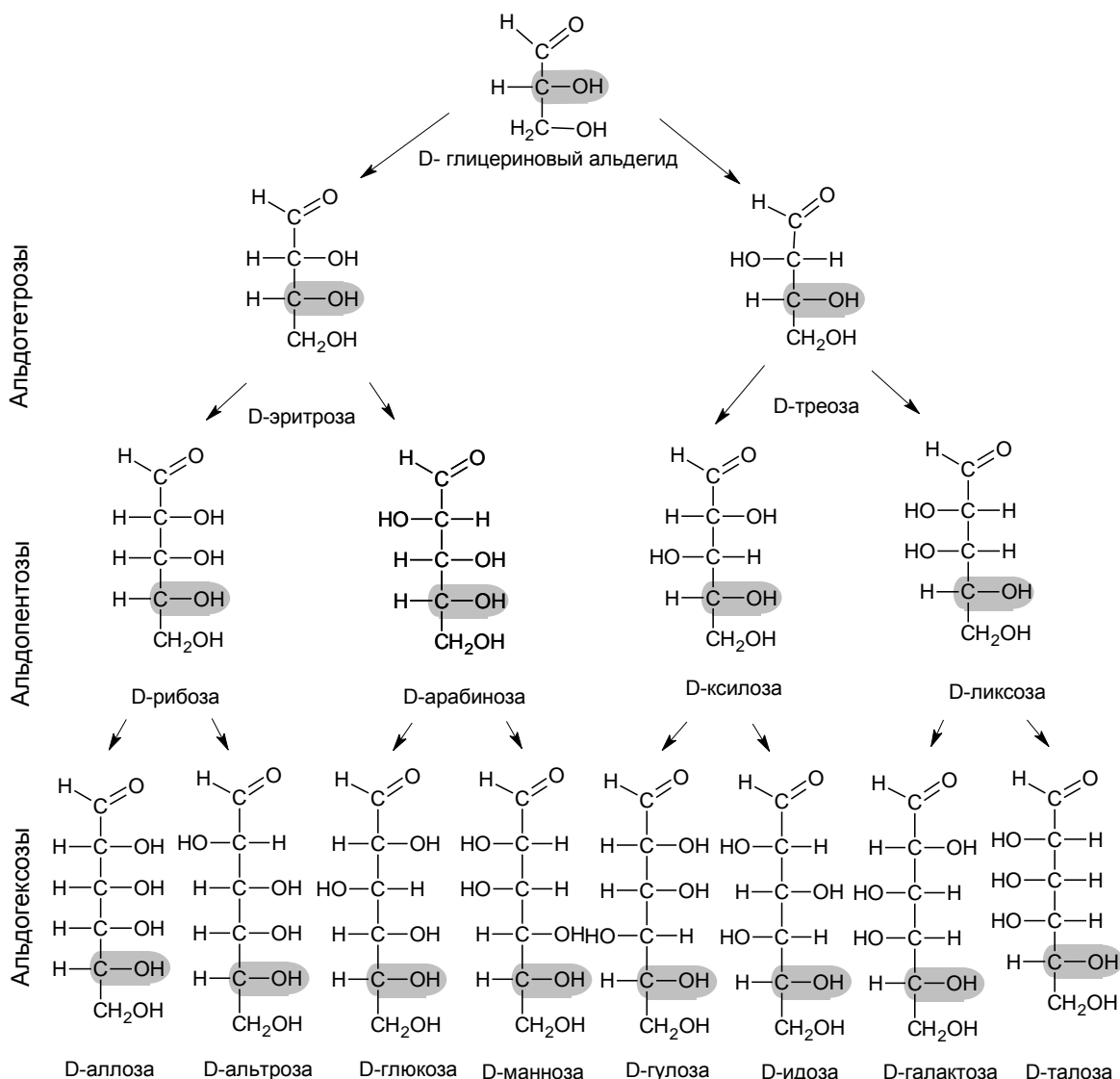


Рис. 3. Генетический D-ряд альдоз

Величину удельного вращения обозначают как $[\alpha]_{\lambda}^{\theta}$, где λ – длина волны поляризованного света (обычно это D-линия натрия, 589 нм), а θ – температура в градусах Цельсия, при которой проводится измерение. Обычно измерения удельного вращения проводят при комнатной температуре, поэтому часто встречается обозначение $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$. Если вращение измеряют в растворе, то необходимо указывать растворитель.

Для экспериментального определения угла оптического вращения используется специальный прибор – поляриметр. Некоторые конструкции приборов специально предназначены для количественного определения дисахарида – сахарозы (см. рис. 4). Шкала таких приборов градуирована не в круговых градусах, а в градусах международной сахарной шкалы, по которой 1 градус соответствует содержанию 0,26 г сахарозы в 100 см³ раствора.

Глюкоза обнаруживает некоторые свойства, характерные для альдегидов, которые подтверждают справедливость формулы Фишера, согласно ко-

торой глюкоза имеет открытую структуру. Например, как это показано в разделе 4, глюкозу можно восстановить в шестиатомный спирт – сорбит (реакция I); окислить действием бромной воды до монокарбоновой кислоты – D-глюконовой (II).

Азотная кислота окисляет глюкозу до дикарбоновой кислоты – D-глюкоаровой (III). Кроме перечисленных реакций, глюкоза подобно оксосоединениям образует ряд производных по карбонильной группе – циангидрин, оксим, фенилгидразон (соответственно реакции IV, VIII, XII).

Однако в отличие от альдегидов, глюкоза не способна к образованию бисульфитных производных и не взаимодействует с фуксинсернистой кислотой. Кроме того, при алкилировании йодистым метилом или диметилсульфатом в щелочной среде (XV, XVI), глюкоза получает пять метильных групп. Пентаметилглюкоза теряет способность к реакциям альдегидов. Более того, одна метильная группа отличается по свойствам от остальных. Например, она легко гидролизуется разбавленными кислотами (XVII), и после этого, к глюкозе, еще имеющей четыре метильные группы, возвращаются свойства альдегидов (XVIII).

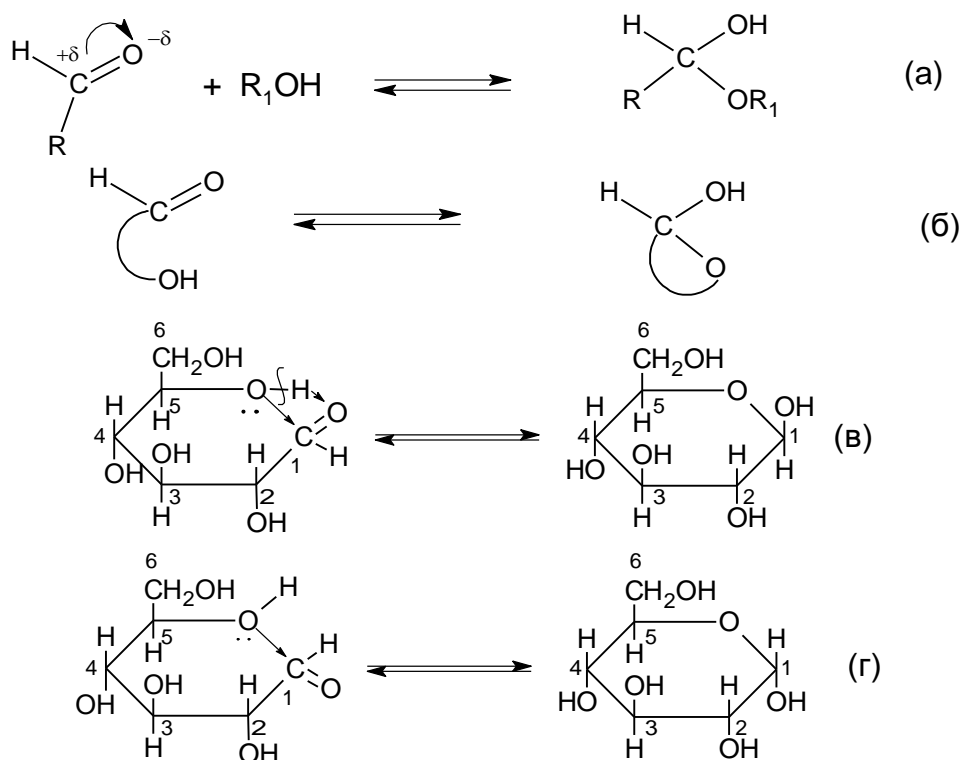
Еще один факт: глюкоза имеет не 16 стереоизомеров (восемь пар антиподов), как это следует из ее цепной структуры, а 32 (16 антиподных пар). Следовательно, цепная структура не учитывает наличие еще одного асимметрического углеродного атома.

Вышеперечисленные данные служат доводом в пользу циклической структуры глюкозы. А.Колли, затем Толленс предположили, что монозы (в их числе и глюкоза) существуют не в алифатической оксо-форме, а в виде пятичленной O-содержащей структуры. Позже, в 1923 году Хеуорс и Херст доказали, что гексозы и пентозы существуют преимущественно в виде шестичленных циклов. Существует равновесие между открытой структурой моносахаридов и циклической, т.е для них характерна оксо-цикло-таутомерия. Эта таутомерия называется также кольчато-цепной.

Циклическая структура в виде полуацеталей или полукеталей образуется в результате внутримолекулярной реакции взаимодействия сближенных в пространстве гидроксильной группы с карбонильной. В общем виде образование полуацетала (а) и циклического полуацетала (б) можно представить следующим образом:



Рис. 4. Сахариметр универсальный СУ-5



Внутримолекулярное взаимодействие спиртовой и карбонильной групп наиболее благоприятно, если оно приводит к образованию пяти- или шестичленных циклов. Образование малых циклов (например, четырехчленных) энергетически невыгодно из-за байеровского напряжения. Образование больших циклов (например, семичленных) невыгодно по причине торсионных дестабилизирующих взаимодействий.

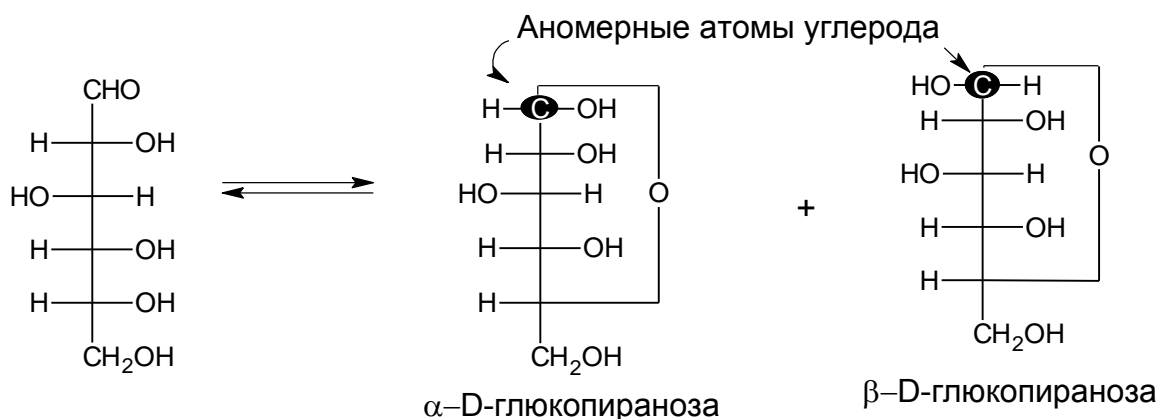
В случае глюкозы более устойчивый ацеталь образуется с участием гидроксильной группы при пятом углеродном атоме (в, г). Эту форму D-глюкозы называют D-глюкопиранозой (по аналогии с шестичленным насыщенным кислородсодержащим гетероциклом – тетрагидропираном)

В циклической форме появляется новый хиральный центр (С-1), называемый аномерным атомом углерода или аномерным центром.

Положение вновь возникшей гидроксильной группы обозначают с помощью букв α и β . Если в формуле Фишера аномерный углерод имеет такую же конфигурацию, что и связь С5-О, то структуру обозначают как α -аномер; если же новая ОН-группа находится с противоположной стороны по отношению к связи С5-О, то это β -аномер.

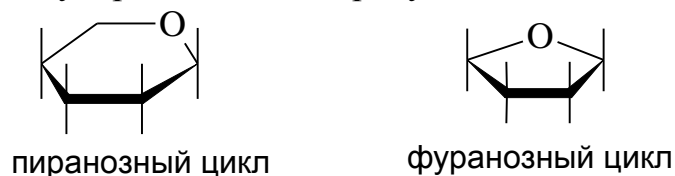
Различные конфигурации аномерного атома углерода (α - и β -) возникают вследствие того, что альдегидная группа из-за поворота вокруг σ -связи С1–С2 обращается к атакующему реагенту (гидроксильной группе).

Формулы Толленса



Аномерную пару можно рассматривать как частный случай эпимерной пары. Эпимеры – это пара стереоизомеров, содержащих несколько хиральных центров, но отличающихся конфигурацией только одного из этих центров. α - и β -Формы не являются оптическими антиподами, а представляют собой диастереомеры. Таким образом, каждый из восьми изомеров D-ряда и восьми изомеров L-ряда будет иметь по две стереоформы: α и β .

Пиранозную форму сахаров удобнее изображать в виде структур Хеурса, в которых циклы изображаются в виде плоских многоугольников, лежащих перпендикулярно плоскости рисунка.



Кислородный атом шестичленного гетероцикла располагают в правом верхнем углу, а пятичленного – за плоскостью цикла. Гидроксильные группы и атомы водорода, расположенные с правой стороны цепочки в формулах Фишера, размещают в формулах Хеурса под плоскостью кольца, а находящиеся с левой стороны цепочки – над плоскостью кольца.

В формулах Хеурса отнесение к α - или β -форме зависит от того, каким образом в пространстве располагаются гликозидная гидроксильная группа (у C-1) и гидроксильная группа (или гидроксиметильная CH_2OH) у атома углерода, определяющего принадлежность к D- или L-ряду (для пентоз – четвертого, для гексоз – пятого). Для фуранозных и плоских пиранозных структур *цис*- расположение этих групп определяет β -форму, а *транс*-расположение – α -форму.

Открытые и циклические структуры Фишера, пиранозные структуры Хеурса для α - и β -аномеров соответственно D- и L-глюкозы приведены на рис. 5 и рис. 6.

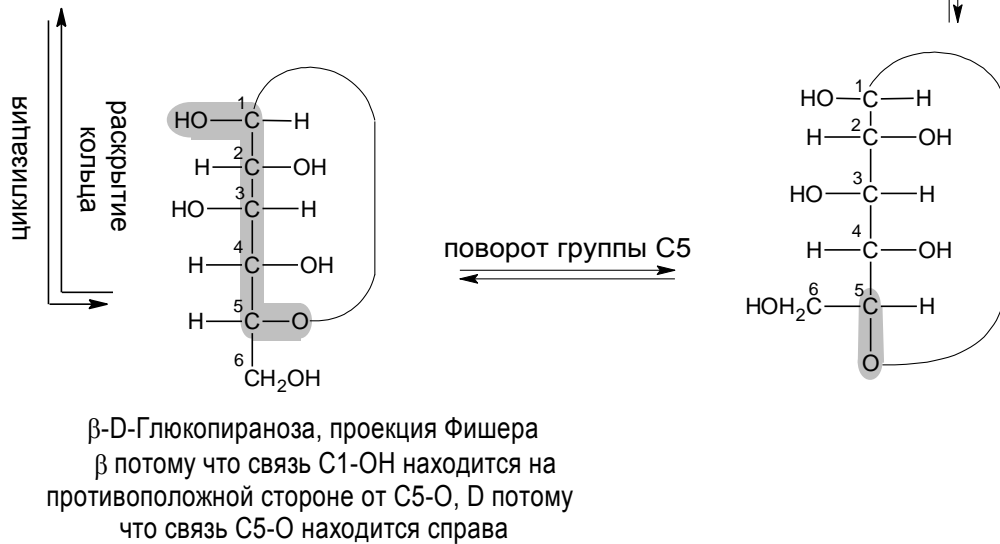
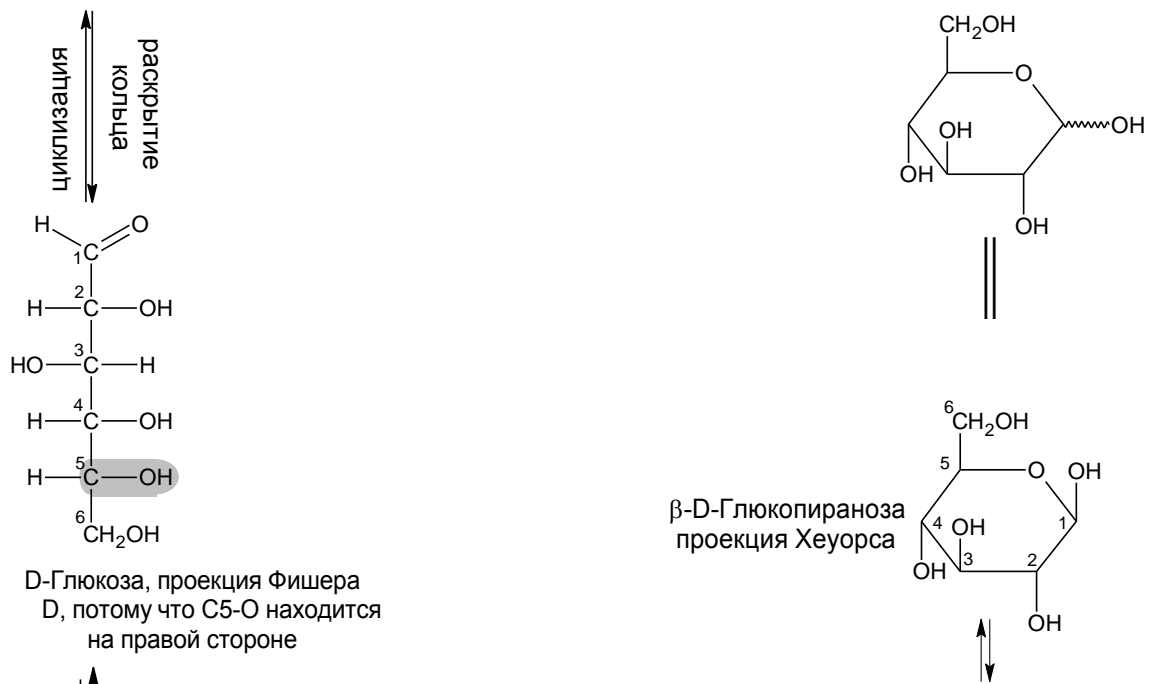
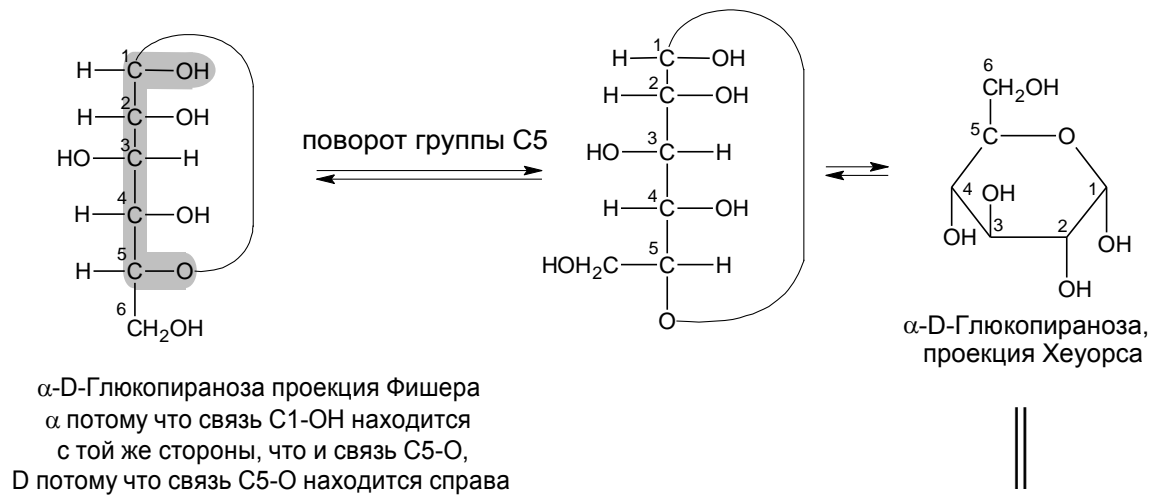


Рис. 5. Структуры Хеурса, Толленса и Фишера α - и β -аномеров D-глюкозы

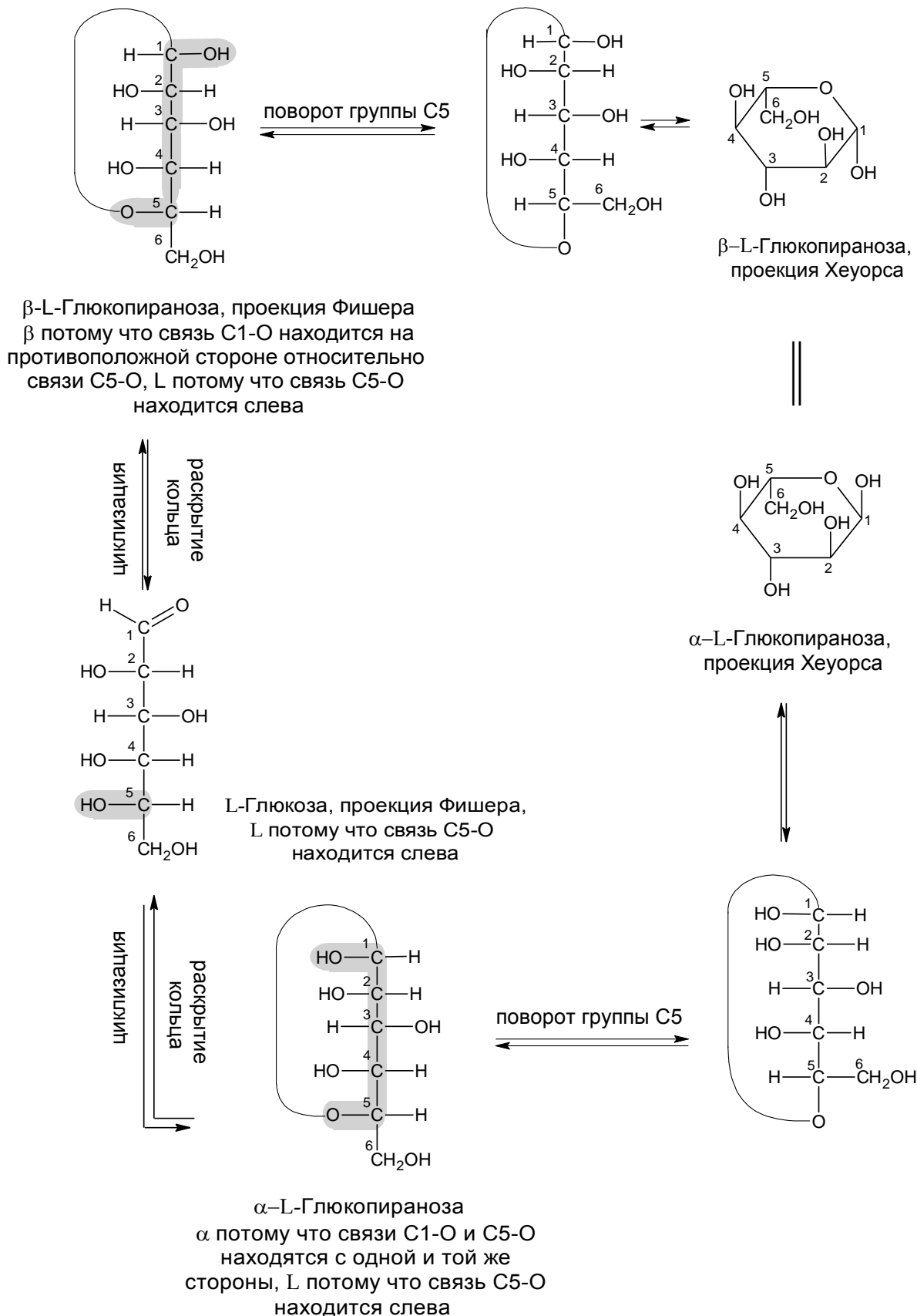
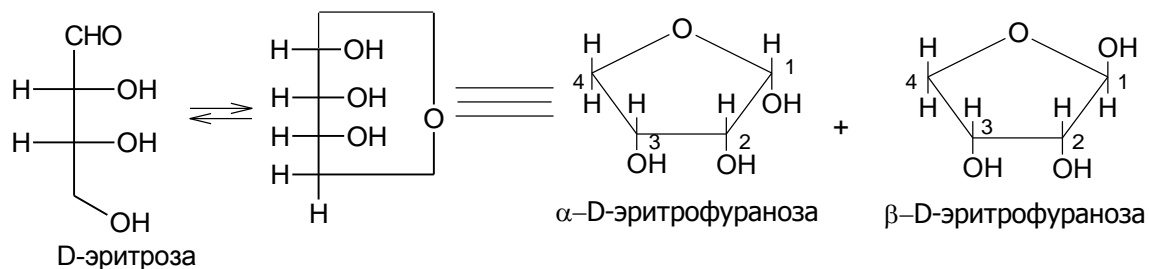


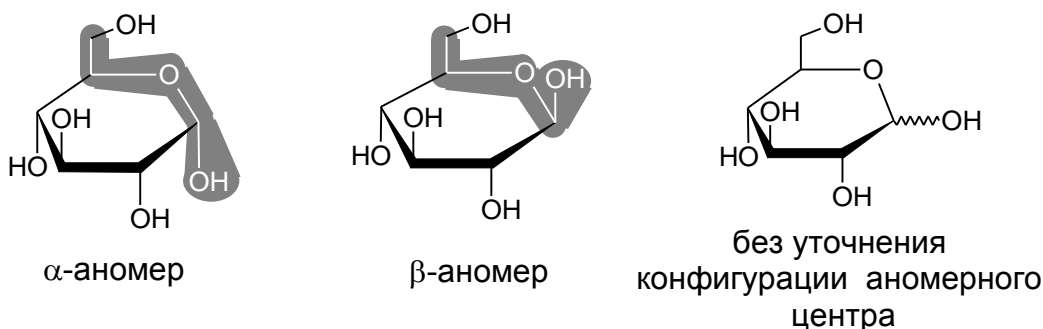
Рис. 6. Структуры Хеурса, Толленса и Фишера α - и β -аномеров L-глюкозы

Сахара типа треозы и эритрозы состоят из четырех атомов углерода, поэтому они не могут, подобно глюкозе, образовывать шестичленный кис-

лородсодержащий цикл. Указанные альдотетрозы образуют пятичленные кислородсодержащие циклы. Эти циклические полуацетали называют по аналогии с тетрагидрофураном – фуранозами:



С целью упрощения в формулах Хеурса часто не изображают символы атомов водорода и их связей с атомами углерода цикла. Если речь идет о смеси аномеров или стереоизомере с неизвестной конфигурацией аномерного центра, то положение гликозидной OH-группы обозначают волнистой линией.



Пиранозная форма является предпочтительной для альдогексоз, фуранозная является единственно возможной для альдотетроз. Альдопентозы образуют фуранозные и пиранозные формы, но в силу большей устойчивости, предпочтительной являются пиранозные структуры (таблица 2).

Таблица 2

Соотношение различных форм моносахарида в растворе (вода, 20 °С, состояние равновесия)

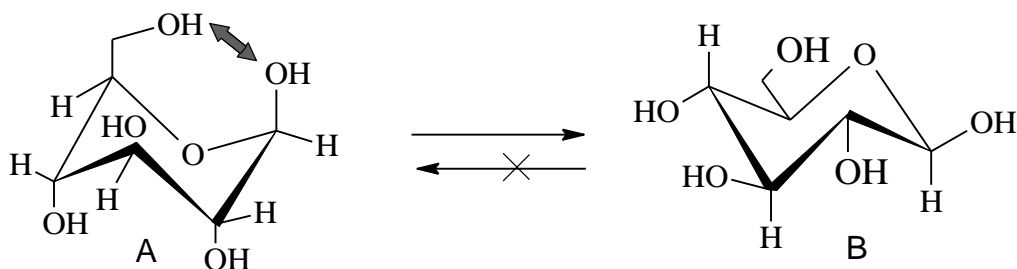
Моносахарид	Химическая структура				Оксоформа
	Пиранозная		Фуранозная		
	α-	β-	α-	β-	
	Гексозы				
D-Глюкоза	36,2	63,8	0,0	0,0	(0,0026)
D-Альтроза	67,0		20,0	13,0	Нет
D-Идоза	68,0		16,0	16,0	Нет
D-Талоза	69,0		20,0	11,0	Нет
D-Галактоза	Количественных данных нет:				
	Главная форма		Заметное количество		Очень мало

Моносахарид		Химическая структура				
		Пиранозная		Фуранозная		Оксоформа
		α -	β -	α -	β -	
Гексозы						
D-Фруктоза	20°C	0,0	76,4	4,1	19,5	Нет
	50°C	0,0	58,8	12,7	31,9	Нет
D-Фруктоза (в пиридине), 20°C		53,0		42,0		5,0
Пентозы						
L-Арабиноза		76		3,0		Немного
D-Рибоза		76		6,0	13,0	Нет

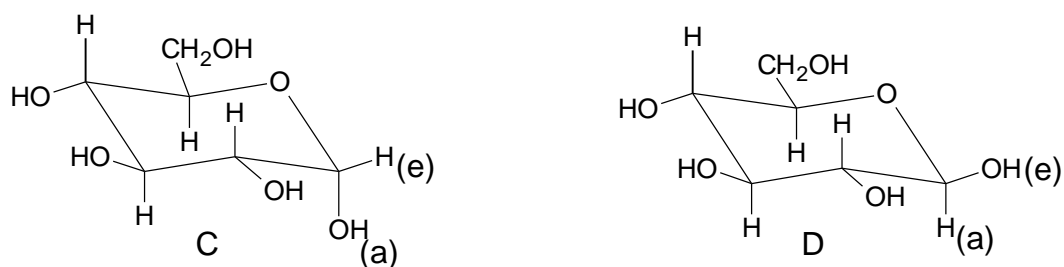
В живых организмах молекулы моносахаридов всегда находятся в циклической форме, в таком же виде остатки сахаров входят в состав полисахаридов. В твердом состоянии сахара также имеют циклическое строение. Только в растворе появляются кроме циклических еще и нециклические формы молекул. При этом последних в растворе мало, около 1%. В природе среди циклических форм сахаров в основном встречаются пиранозы, фураноз очень мало (рибоза, фруктоза).

1.3. Конформация углеводов

Приведенные выше формулы Хеуорса α - и β -форм D-глюкозы не дают представления об их пространственном строении. Пиранозное кольцо, так же как и кольцо циклогексана, в действительности не является плоским, а существует в конформациях кресла или ванны. Благодаря наличию в пиранозном цикле атома кислорода, устойчивых конформеров больше, чем для циклогексана. Заместители у атомов углерода в конформациях кресла оказываются либо аксиальными (а), либо экваториальными (е). Для глюкопираноз форма кресла энергетически более выгодная (их две: А и В). В молекуле β -D-глюкопиранозы в конформации А все объемные полярные группы OH и CH₂OH находятся на экваториальных связях, а все атомы водорода – на аксиальных. Это обеспечивает максимально возможные расстояния между полярными группами, а поэтому и минимальные силы их взаимного отталкивания.



Кристаллическая α -D-глюкоза имеет структуру С, а кристаллическая β -D-глюкоза – структуру D:



У α -аномеров расположение в пространстве гликозидной гидроксильной группы (у С-1) и гидроксильной (или гидроксиметильной) группы у атома углерода, определяющего принадлежность к D- или L-ряду, неодинаковое: аксиальная – экваториальная, экваториальная – аксиальная). Одинаковая ориентация (аксиальная – аксиальная, экваториальная – экваториальная) определяет β -форму.

Гидроксильная группа при С-1 аксиальна в α -форме и экваториальна в β -форме, следовательно, β -аномер более устойчив. β -D-глюкопираноза – моносахарид с полным экваториальным расположением заместителей. Обусловленная этим высокая термодинамическая устойчивость – основная причина широкой распространенности ее в природе. Конформационное строение моносахаридов обуславливает формирование пространственного строения длинных полисахаридных цепей, т. е. вторичную структуру.

Кристаллические формы α - и β -D-глюкозы вполне устойчивы. Однако в водном растворе постепенно устанавливается равновесие обеих форм. За этим процессом можно проследить по уменьшению удельного вращения α -аномера ($+112,2^\circ$) или по возрастанию удельного вращения β -аномера ($+18,7^\circ$) до равновесного значения, составляющего $+52,7^\circ$. Аналогичное явление наблюдается для всех моносахаридов. Это явление изменения оптического вращения растворов моносахаридов при стоянии (во времени) называется мутаротацией. Явление мутаротации связано с тем, что каждый кристаллический препарат сахара представляет собой какую-либо одну циклическую форму. При растворении в воде и стоянии растворов эта форма через альдегидную превращается в другую таутомерную циклическую форму до достижения состояния равновесия. При этом удельное вращение, характерное для исходной циклической формы, постепенно меняется и, наконец, устанавливается постоянное удельное вращение, характерное для равновесной смеси таутомеров. В равновесной смеси присутствует примерно 64% β -аномера D-глюкозы и примерно 36% α -аномера. Количество свободной альдегидной формы в нейтральном растворе невелико и составляет примерно 0,0026 мол.%. В нейтральной среде мутаротация идет медленно. При добавлении в раствор углевода кислот или оснований мутаротация резко ускоряется. В щелочных растворах мутаротация осложняется параллельно идущими реакциями распада моносахаридов.

2. ОТДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ МОНОСАХАРИДОВ

2.1. Триозы

К ним относятся глицериновый альдегид и дегидроксиацетон. В свободном состоянии они не встречаются, а в виде фосфорных эфиров являются промежуточными продуктами обмена углеводов (фотосинтез, дыхание, брожение):

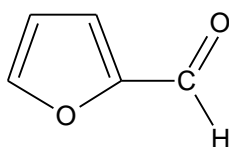


2.2. Тетрозы

Наиболее распространенная в растениях тетроза – эритроза, имеющая фуранозную форму, приведенную выше. В виде фосфорного эфира она участвует в обмене углеводов.

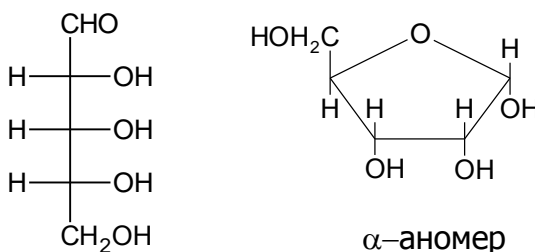
2.3. Пентозы

Среди пентоз наиболее распространенными являются: D-рибоза, 2-дезокси-D-рибоза, L-арабиноза, D-ксилоза. Высоким содержанием пентоз характеризуются растения. При кипячении с разбавленной H_2SO_4 или HCl пентозы образуют гетероциклический альдегид фурфурол, который с HCl и анилином дает интенсивное красное окрашивание. Эта реакция служит для качественного и количественного определения пентоз.



фурфурол

D (+)-рибоза

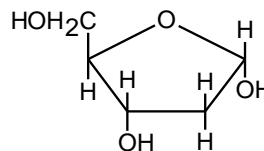
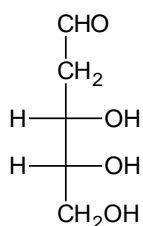


α -аномер

Играет большую биологическую роль. Входит в состав многих ферментных систем, некоторых витаминов. Содержится в аденозинтрифосфорной, гуанозинтрифосфорной кислотах, благодаря которым в организме

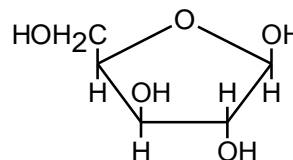
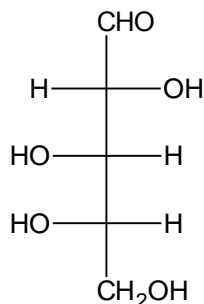
накапливается, сохраняется, трансформируется энергия для различных процессов биосинтеза.

2-Дезокси-D-рибоза



В виде N-гликозидов
найдена в нуклеиновых
кислотах

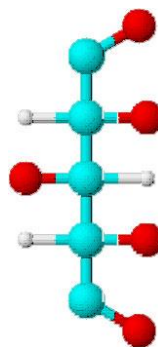
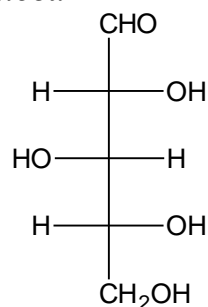
L(+)-арабиноза



β -аномер

L (+)-арабиноза входит в состав полисахаридов растительного происхождения (камеди, слизи, гемицеллюлозы). В природе встречается в вишневом клее, свекле, аравийской камеди. Ее получают при нагревании вишневого клея с разбавленной H_2SO_4 или кислотным гидролизом свекловичного жома. D-арабиноза в природе встречается редко, она выделена из полисахаридов некоторых бактерий. Рацемическая арабиноза иногда встречается в моче (пентозурия). Дрожжи арабинозу не сбраживают, человеческий организм не усваивает.

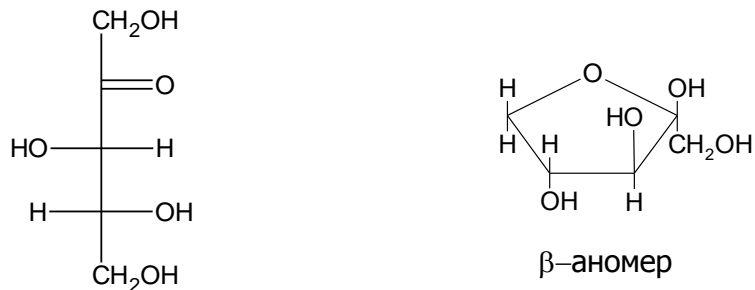
D(+)-ксилоза



Входит в состав растительных полисахаридов – пентозанов, содержится в древесине, соломе, отрубях, шелухе подсолнечника, кукурузных початках, оболочках зерна. Преимущественно ее получают кипячением

пшеничной соломы с разбавленными кислотами. Ксилоза обладает очень сладким вкусом, поэтому ее используют в кондитерской промышленности, а также при выращивании кормовых дрожжей. Она не сбраживается дрожжами и не усваивается человеческим организмом.

D-ксилоулоза



Ксилулоза играет важную роль в биосинтезе нуклеиновых кислот и в обмене веществ. В организме образуется в виде фосфорного эфира в пентозофосфатном цикле окисления глюкозы.

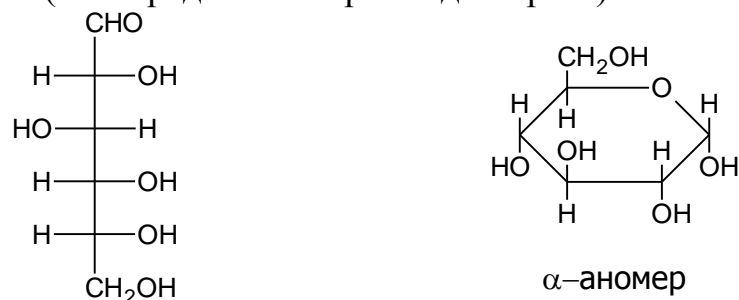
D-рибулоза



Рибулоза в организме образуется в виде фосфорного эфира рибулозо-5-фосфата в пентозофосфатном цикле окисления глюкозы. Играет важную роль в обмене веществ и, особенно, в биосинтезе нуклеиновых кислот.

2.4. Гексозы

D(+)-глюкоза (виноградный сахар или декстроза)



Широко распространена в организмах животных и растений как в свободном виде, так и в виде эфиров фосфорной кислоты. Ее остаток входит

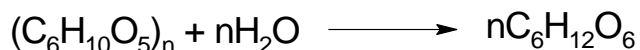
в состав олигосахаридов (сахарозы, лактозы, целлобиозы и других), полисахаридов (крахмал, целлюлоза, гликоген и других), гликопротеинов, гликолипидов, производных нуклеотидов.

В растениях глюкоза содержится в плодах, семенах, листьях и цветах. В животных организмах она входит в состав крови, лимфы. В крови человека всегда есть 80 – 120 мг глюкозы. Незначительное количество есть в моче (0,1%). При заболевании сахарным диабетом содержание глюкозы в ней увеличивается иногда до 12%. В организмах животных и растений глюкоза играет важную энергетическую роль. При участии ферментов она распадается на CO₂ и H₂O, высвобождая энергию, которая аккумулируется в макроэргических связях аденозинтрифосфорной кислоты.

Глюкозу применяют в кондитерской, пищевой и хлопчатобумажной промышленности. В медицине и ветеринарии в качестве лечебных средств при ряде заболеваний используют 10, 20 и 40%-ные растворы чистой глюкозы. Ее используют также для получения препаратов аскорбиновой кислоты, сорбита и др.

Глюкозу и другие углеводы используют в качестве красителей в пивоварении. Например, краситель «Карамель» (сахарный колер) придает пиву характерный цвет и аромат. «Пивной» колер получают путем нагревания углеводов (обычно глюкозного сиропа) в присутствии катализаторов (аммонийных соединений). Этот краситель применяется и в ряде других продуктов – сидре, шенди, солодовых безалкогольных напитках.

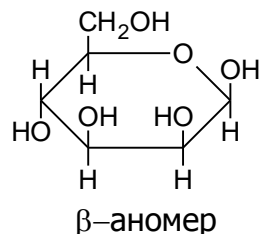
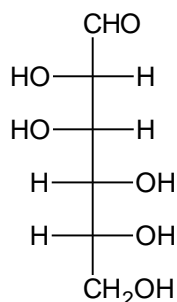
Техническое производство глюкозы осуществляется с помощью гидролиза картофельного или кукурузного крахмала разбавленными минеральными кислотами и ферментативного гидролиза:



Разработаны способы получения глюкозы из целлюлозосодержащих отходов сельского хозяйства и бумажной промышленности.

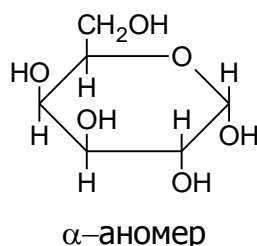
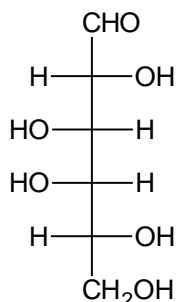
Брожение глюкозы, содержащейся в соке винограда и фруктов, – одна из стадий в производстве вина, а содержащейся в гидролизатах крахмала и древесины – в производстве этанола. Грибы родов *Penicillium* (см. **Ошибка! Источник ссылки не найден.**) и *Aspergillus* способны перерабатывать глюкозу до глюконовой кислоты, используемой для получения ряда медицинских препаратов, например глюконат кальция является источником легко усваиваемого кальция.

D-манноза



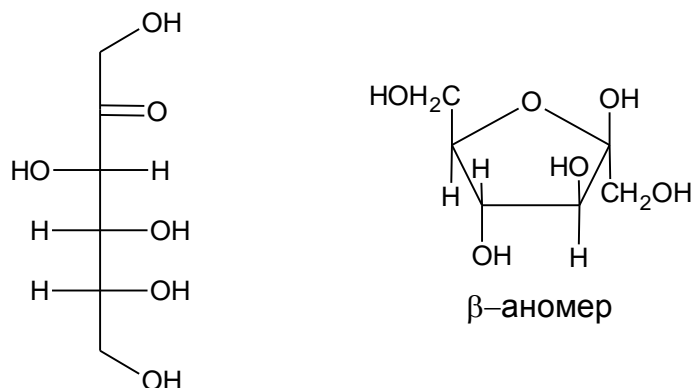
В свободном состоянии почти не встречается. Обычно она входит в состав природных сложных углеводов, называемых маннанами. Обнаружена в сыворотке крови человека и животных, белках слюны, слизи кишечника и жидкости суставов, бактериальных полисахаридов. Водорастворимый маннан обнаружен в мицелии плесневых грибов рода *Penicillium* (см. **Ошибка! Источник ссылки не найден.**). В свободном виде манноза находится в кожуре апельсина. Манноза сбраживается дрожжами и может использоваться как компонент питательных сред для размножения микроорганизмов.

D-галактоза



Широко распространена в природе. В организме человека и животных входит в состав липоидов нервной системы и головного мозга, дисахаридов и трисахаридов (молочный сахар, раффиноза, мелибиоза). В растительных тканях галактоза обнаружена в структуре полисахарида агар-агара, гуммиарабика, галактанов, различных слизей, а также в составе гликозидов. В организме человека, животных и растений галактоза под действием ферментов превращается в глюкозу, которая распадается или откладывается в виде гликогена. Нарушение метаболизма галактозы в организме человека приводит к развитию болезни – галактоземии, сопровождающейся увеличением печени и желтухой. Исключение галактозы из рациона питания больного приводит к резкому исчезновению практически всех клинических симптомов болезни.

D(-)-фруктоза (левулоза, плодовый сахар)



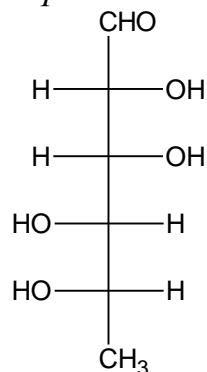
Это наиболее важный представитель кетоз. В природе она встречается в фуранозной форме, в основном, в виде β-стереоизомера.

Плодовый сахар содержится во фруктах и ягодах, нектаре цветов, меде (около 42%), входит в состав сахарозы и многих полисахаридов (инулин и др.).

Фруктоза – это самый сладкий сахар, она хорошо усваивается организмом без вредных воздействий и побочных явлений. Если принять сладость сахарозы за 100%, то сладость фруктозы составляет 173, а глюкозы 74. Чистая фруктоза ранее применялась в медицине. В настоящее время при шоковых состояниях и сердечных заболеваниях применяют препарат 1,6-дифосфатфруктозу.

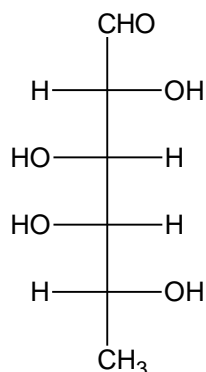
Фруктозу используют в пищевой промышленности. Обладая высокой растворимостью, она медленно адсорбирует и теряет влагу. Хорошо совместима с различными добавками в кондитерские изделия и напитки, препятствует кристаллизации сахаров, высыханию изделий. Фруктоза в кондитерских изделиях регулирует влажность (помадные, железные конфеты), усиливает сладкий вкус, улучшает структуру изделий. Глюкоза и фруктоза легко сбраживаются дрожжами. Выпускают варенье, мармелад, соки, напитки, мороженое, шоколад и другие продукты, содержащие фруктозу. Вызывает ускорение метаболизма этанола.

L-рамноза



Этот дезоксисахар содержится во многих гликозидах, в гумми, слизях, пектиновых веществах.

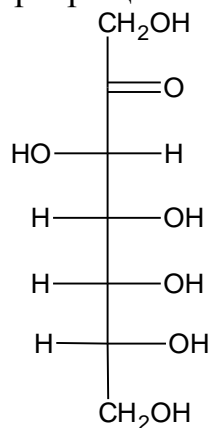
D-фукоза



D-фукоза найдена в гликозидах, в водорослях (ламинария, фукус).

2.5. Гептозы

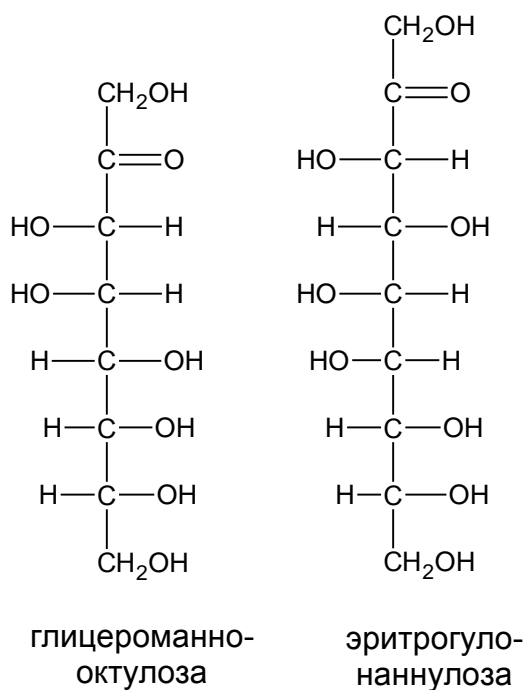
Наиболее распространена среди гептоз седогептулоза. Она в значительных количествах содержится в растениях из семейства толстянковых. Впервые её выделили из очитка (*Sedum*), отсюда её название (см. **Ошибка! Источник ссылки не найден.**). Фосфорные эфиры седогептулозы участвуют в превращении углеводов. Дрожжи седогептулозу не сбраживают.



седогептулоза

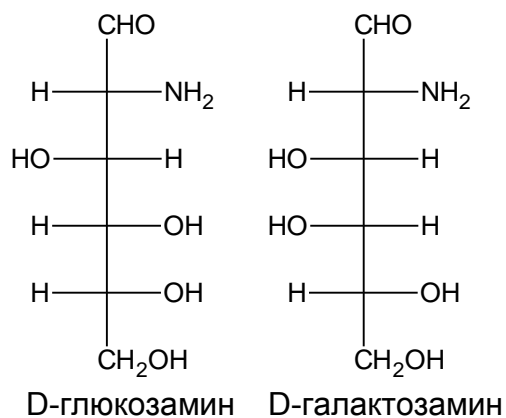
2.6. Октозы и наннозы

Эти моносахариды найдены в плодах авокадо. Все они кетозы. Примерами служат глицероманнооктулоза и эритрогулонаннулоза:

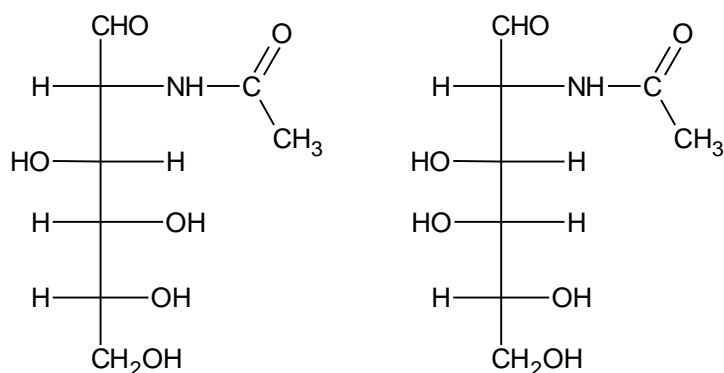


2.7. Аминосахара

Аминосахара являются важнейшими распространенными в природе производными сахаров. Они образуются замещением в моносахариде гидроксильных групп на аминогруппу. Наиболее распространены D-глюкозамин и D-галактозамин:



Они встречаются в форме N-ацетильных производных и являются мономерными единицами в построении высокомолекулярных соединений.



N-ацетил-D-глюкозамин N-ацетил-D-галактозамин

Например, полисахарид хитин, являющийся главной составной частью панциря ракообразных, наружной оболочки насекомых, построен из N-ацетил-D-глюкозаминных остатков, связанных 1,4-β-гликозидной связью.

Аминосакхара содержатся в многочисленных природных продуктах и выполняют специфические функции. Они являются составной частью слизистых веществ, имеются в стекловидном теле глаза, в синовиальной жидкости суставов*, в кровеносных сосудах и т.д. Многие соединения этого типа регулируют свертывание крови (гепарин) и образование красных кровяных телец. Аминосакхара также содержатся в веществах, определяющих принадлежность крови человека к группам А, В и АВ. Они содержатся в многочисленных бактериях и играют важную роль при некоторых инфекционных заболеваниях.

В антибиотиках обнаружены метилпроизводные аминосакхаров: в эритромицине – дезозамин (3-диметиламино-3,4,6-тридезоксид-D-глюкоза), в карбомицине – микаминоза (3-диметиламино-3,6-дидезокси-D-глюкоза). N-Ацетилфурозамин получен из гликолипидов микроорганизмов.

Если аминогруппа непосредственно присоединяется к гликозидному атому углерода, то такие соединения называют гликозилами́нами или N-гликозидами.

2.8. Моносахариды с разветвленной цепью

Рассмотренные выше моносахариды имеют неразветвленную углеродную цепь. В природе встречаются также пентозы и гексозы с разветвленной цепью углеродных атомов. Например, в петрушке содержится апиоза, а в состав антибиотика стрептомицина входит стрептоза. В состав ряда дубильных веществ входит гамамелоза.

* Синовиальная жидкость. В нормальных условиях в суставной полости содержится (в зависимости от размера суставов от 0,1 до 4 мл) синовиальная жидкость. Она уменьшает взаимное трение, увеличивает сцепление суставных поверхностей, повышает их подвижность, обеспечивает питание суставного хряща, служит дополнительным амортизатором.

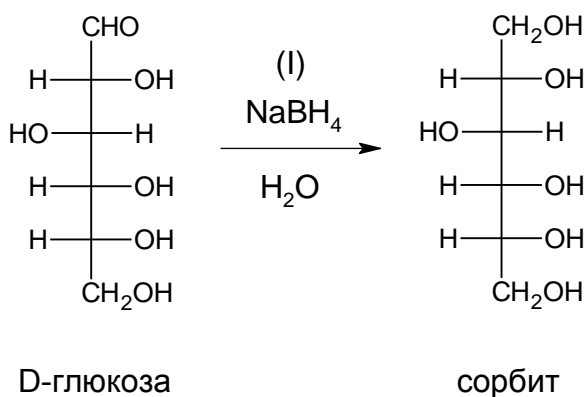
4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОСАХАРИДОВ

Химия углеводов основывается на двух типах функциональных групп – карбонильной (альдегидного или кетонного типа) и спиртовой гидроксильной группы.

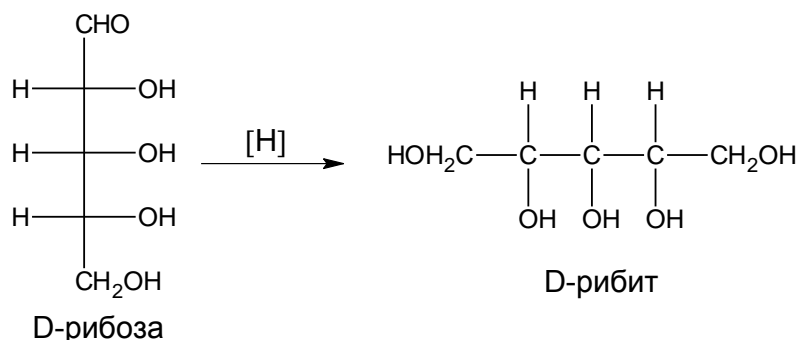
4.1. Реакции моносахаридов по карбонильной группе

Восстановление моносахаридов приводит к образованию полигидроксиалканов, которые называются альдитами (глицитами). Глицит, образующийся при восстановлении D-глюкозы и D-фруктозы (в качестве восстановителя используют боргидрид натрия), называется глюцитом или сорбитом. Сорбит используют для синтеза L-сорбозы (кетогексозы), которая служит исходным веществом для синтеза L-аскорбиновой кислоты (витамина С).

Сорбит широко распространен в растениях. Много его в плодах (яблоки, груши, сливы, вишни, абрикосы, персики). Особенно много сорбита в плодах рябины – до 7% (см. **Ошибка! Источник ссылки не найден.**).

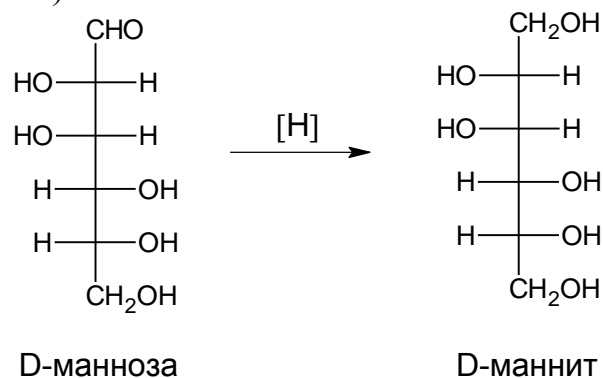


При восстановлении рибозы образуется пятиатомный спирт – рибит, участвующий в построении ферментных систем.

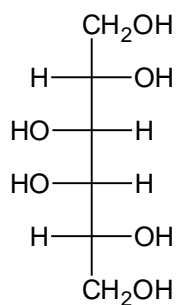


При восстановлении маннозы и фруктозы образуется шестиатомный спирт D-маннит. Его много в овощах и плодах (морковь, лук, оливки, ананасы, см. **Ошибка! Источник ссылки не найден.**), в грибах (до 11%), в водо-

рослях (5 – 20%). Обычно маннит получают из морской капусты. Часто он выделяется на коре некоторых деревьев в виде «манны» (оливковое дерево, некоторые виды ясеня).



D-галактоза при восстановлении образует шестиатомный спирт – дульцит:



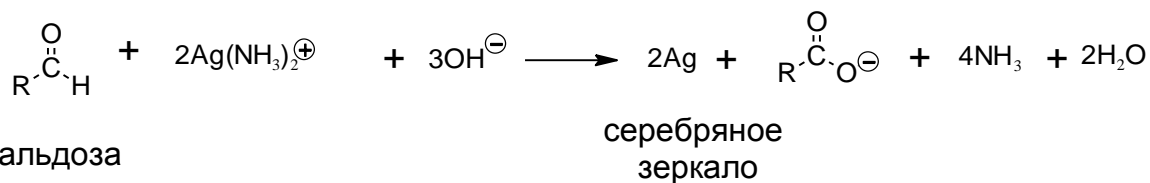
дульцит

Дульцит содержится во многих растениях и в выделениях на коре и листьях некоторых деревьев.

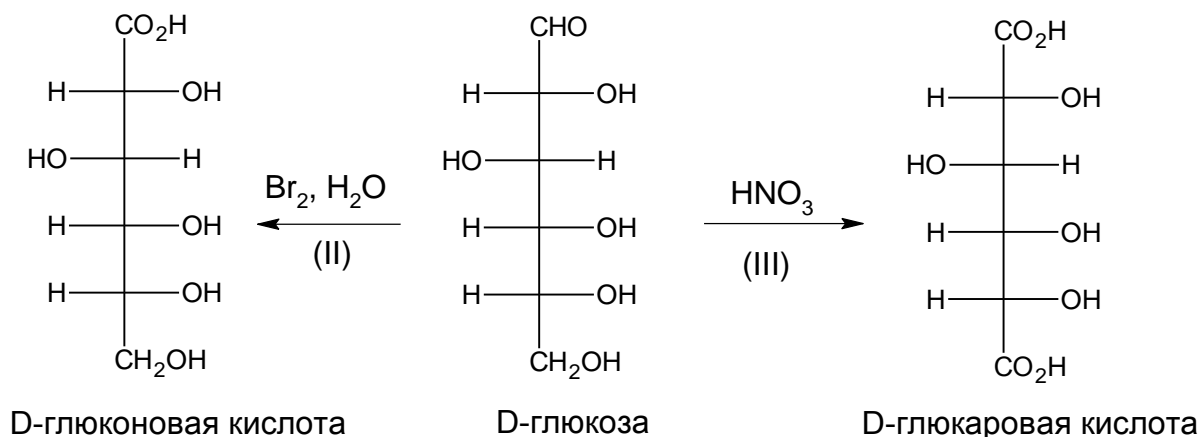
При окислении моносахаридов, в зависимости от природы используемых окислителей и условий реакции, образуются кислоты трех типов.

Мягкие окислители, например, бромная вода, фелингова жидкость, аммиачный раствор оксида серебра, окисляют только альдегидные группы альдоз, образуя одноосновные полигидроксикислоты, называемые альдоновыми или гликоновыми. D-Глюкоза в этих условиях окисляется до D-глюконовой кислоты (II).

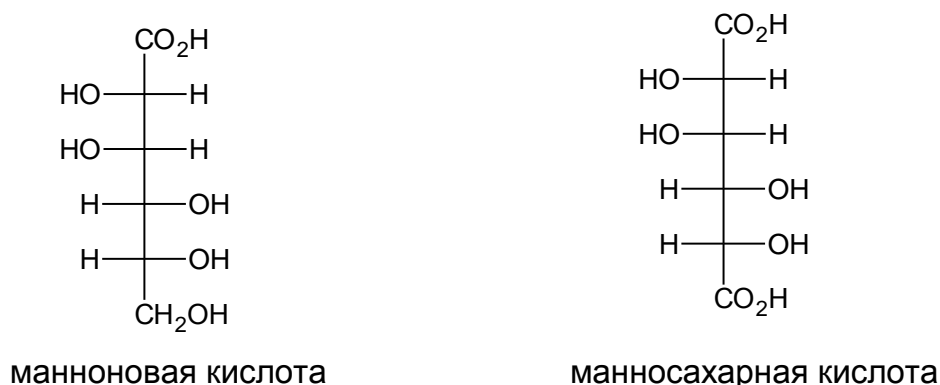
Такие реакции возможны вследствие таутомерного перехода в альдегидную форму, например реакция «серебряного зеркала» с реактивом Толленса ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$), окисление реактивом Бенедикта (цитратный комплекс меди (II)), реактивом Фелинга (тарtratный комплекс меди (II)). Кетозы тоже окисляются этими же реактивами, т.к. реакции с ними проводят в щелочной среде, в которой кетозы изомеризуются в альдозы. Эти реакции окисления часто используются как качественные для обнаружения альдоз и кетоз, а также для количественного их определения (глава 12).



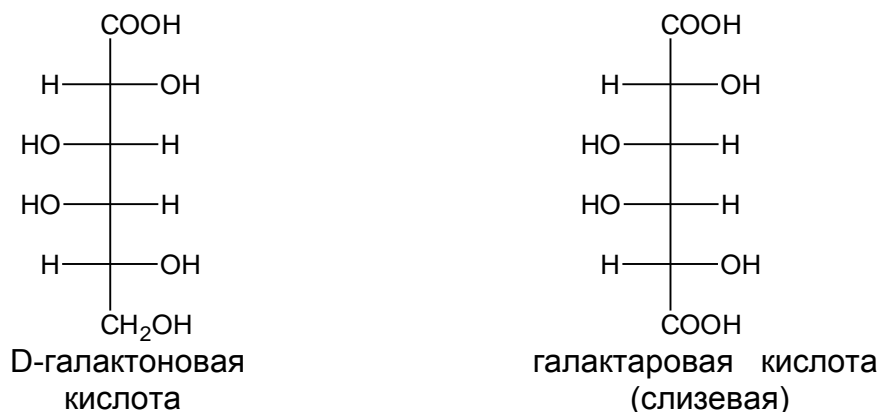
При одновременном окислении альдегидной и первичной спиртовой групп образуются двухосновные полигидроксикислоты, которые называются сахарными или гликарowymi. В частности, при окислении D-глюкозы азотной кислотой образуется D-глюкарвая кислота (III).



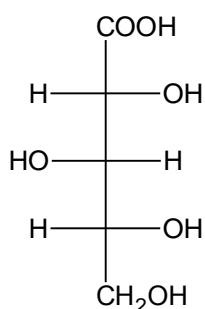
При окислении маннозы образуется манноновая, а затем манносахарная кислоты:



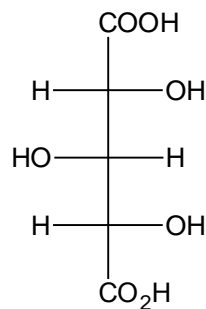
При окислении D-галактозы образуется D-галактоновая, а затем галактаровая кислоты:



Галактаровая кислота плохо растворима в воде. Это используют для обнаружения галактозы методом окисления ее азотной кислотой. При окислении D-ксилоза образует D-ксилоновую, а затем тригидроксиглутаровую кислоту, которую используют в пищевой промышленности в качестве заменителя лимонной кислоты.

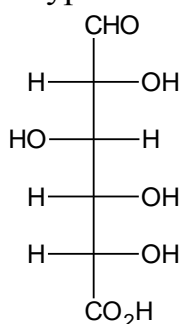


D-ксилоновая кислота

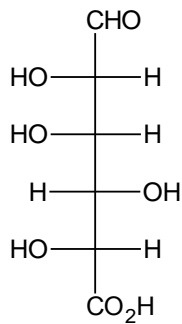


тригидроксиглутаровая кислота

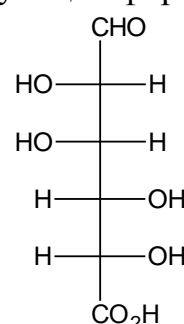
При окислении только первичной спиртовой группы у моносахаридов до карбоксильной образуются гидроксикислоты, называемые уроновыми. Синтез уроновых кислот представляет собой сложную задачу, так как при окислении первичной спиртовой группы необходимо сохранить легко окисляющуюся альдегидную группу. В связи с этим окислению подвергают моносахарид с защищенной альдегидной группой, например в виде гликозида. Названия этих кислот производятся от названий соответствующих моносахаридов путем добавления окончания «уроновая» кислота. Например, D-глюкуроновая, L-гулуруновая, D-маннуруновая, 2-амино-2-дезоксид-галактуруновая, D-галактуруновая кислоты имеют следующие формулы:



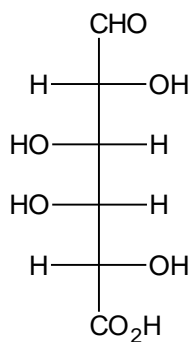
D-глюкуроновая кислота



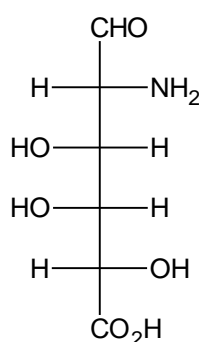
L-гулуруновая кислота



D-маннуруновая кислота



D-галактуруновая кислота



2-амино-2-дезоксид-галактуруновая кислота

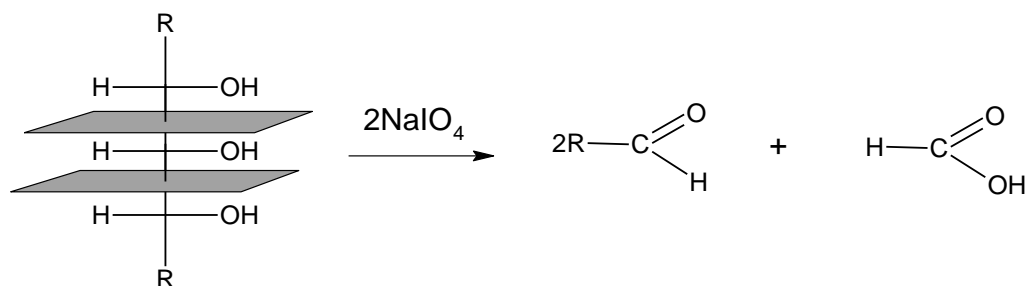
Уроновые кислоты широко распространены в природе и имеют важное биологическое значение. Среди уроновых кислот чаще всего встречается D-глюкуроновая кислота. В небольших количествах в свободном состоянии она найдена в крови, моче. Преимущественно D-глюкуроновая кислота в природе находится в связанном состоянии. Она входит в состав некоторых растительных гликозидов, растительных полисахаридов (гемицеллюлозы, камеди), мукополисахаридов (гиалуроновая кислота, гепарин, хондроитинсульфаты).

D-галактуроновая кислота встречается главным образом в пектиновых веществах плодов и ягод.

D-маннуриновая и L-гулуриновая кислоты содержатся в полисахариде бурых водорослей – альгиновой кислоте.

В организме уроновые кислоты образуют с лекарственными веществами, их метаболитами и токсичными веществами водорастворимые гликозиды и выводят их из организма с мочой.

При использовании тетраацетата свинца или периодата натрия, которые избирательно окисляют 1,2-диоли, происходит окислительное расщепление углеводов по схеме:



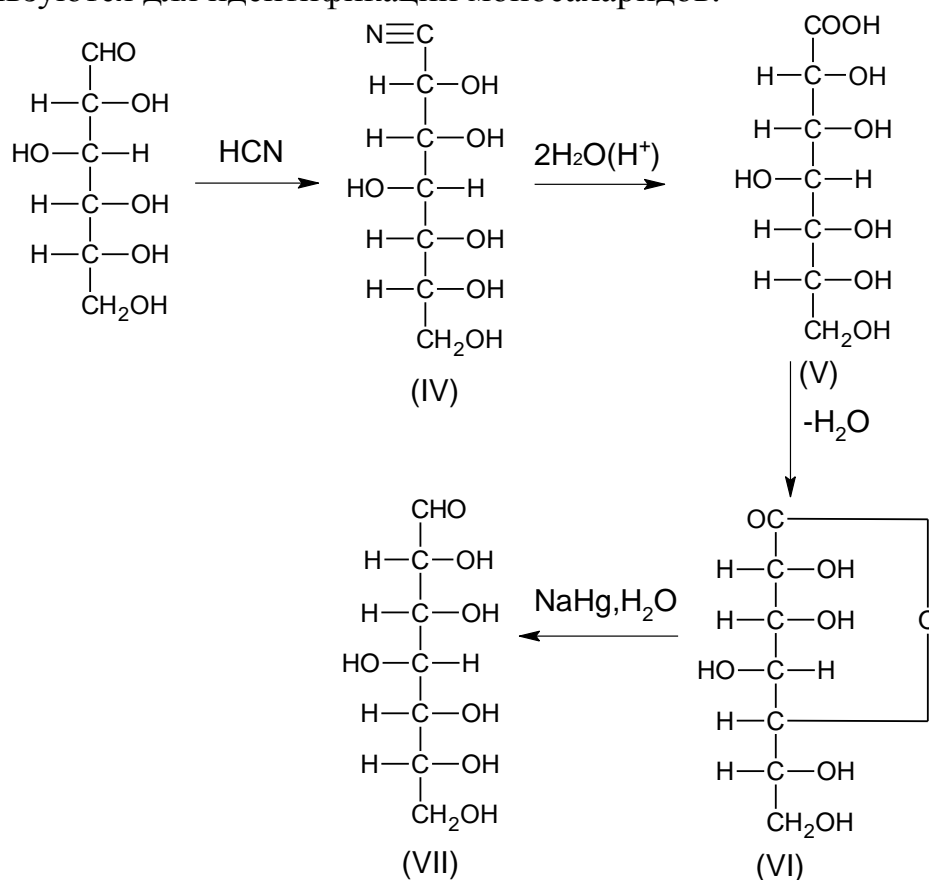
По числу молей израсходованного реагента (NaIO_4 или $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_4$) и образовавшихся альдегида (формальдегида) и муравьиной кислоты возможно установление структуры углеводов.

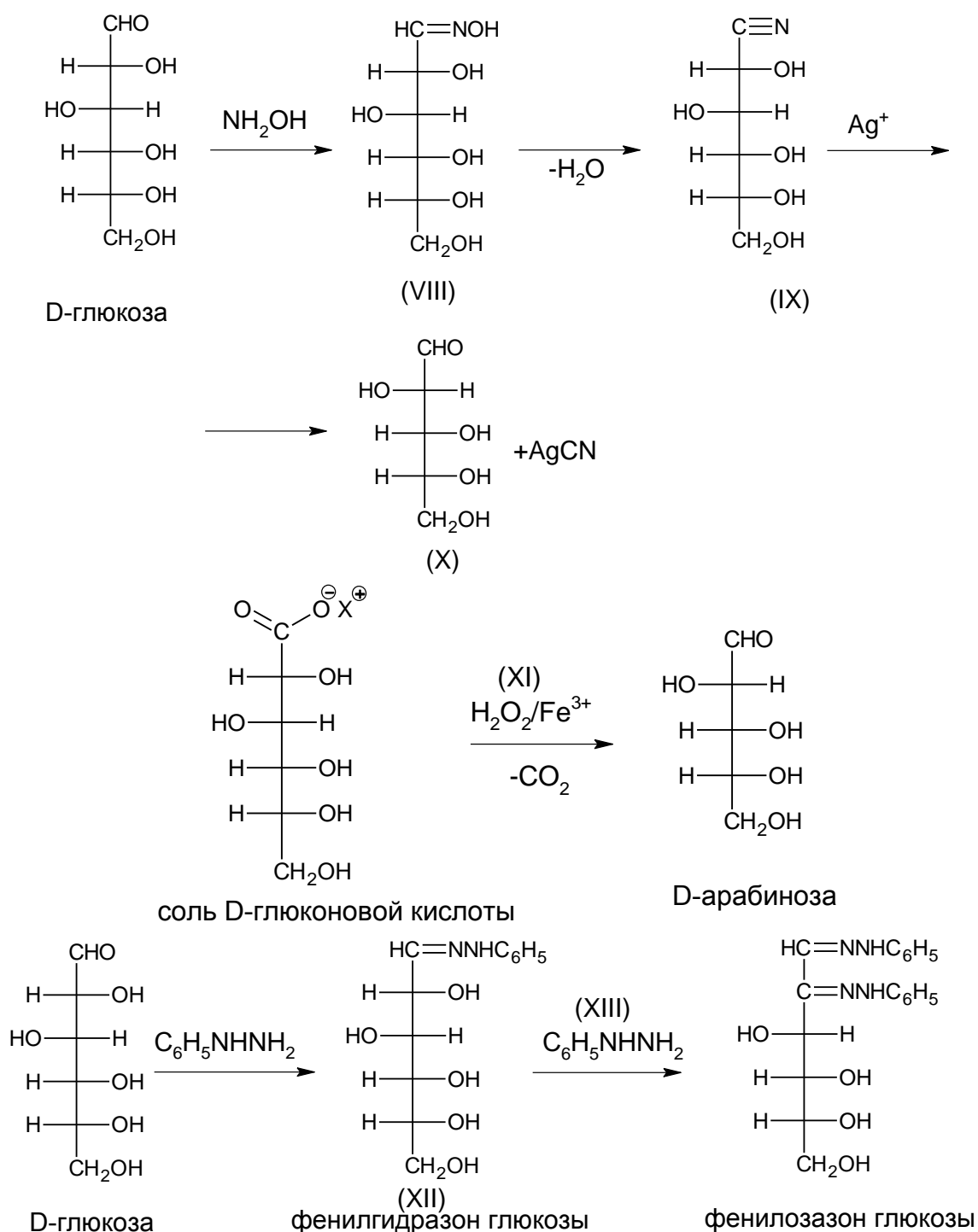
Взаимодействие моносахаридов с цианистым водородом приводит к образованию циангидринов (IV). Эту реакцию используют для увеличения длины углеродной цепи альдоз на один углеродный атом. С этой целью, образовавшийся по реакции (IV) циангидрин, подвергают последовательно гидролизу (V), дегидратации (VI), восстановлению (VII). В результате этой серии реакций углеродная цепь увеличивается на один атом. Необходимо обратить внимание на то, что в ходе этих реакций образуются две диастереомерные альдозы, поскольку в ходе реакции IV возможно образование изомерных циангидринов.

Продуктами взаимодействия моносахаридов с гидроксиламином являются оксимы (VIII). Исходя из альдоксимов, можно отщеплением воды получить нитрилы гликоновых кислот (IX). Действуя на эти продукты солью серебра, элиминировать синильную кислоту и получить альдозу (X), содержащую на один атом углерода меньше, чем исходная.

Существует и другой способ укорачивания цепи альдоз – это деградация по Рuffу, заключающийся в декарбосилировании соли гликоновой кислоты. Углеродная цепь укорачивается при действии на указанную соль смеси пероксида водорода и соли трехвалентного железа (XI).

Моносахариды взаимодействуют с фенилгидразином, образуя озазоны. Для образования озазонов необходимо использовать избыток фенилгидразина. При малом соотношении компонентов образуются фенилгидразоны (XII). Но процесс на этом не заканчивается, а наблюдается последующая реакция окисления соседней гидроксильной группы до карбонильной, на что расходуется еще одна молекула фенилгидразина, а далее новая карбонильная группа, подобно первой, конденсируется с третьей молекулой фенилгидразина (XIII). Образующиеся озазоны хорошо кристаллизуются и поэтому используются для идентификации моносахаридов.



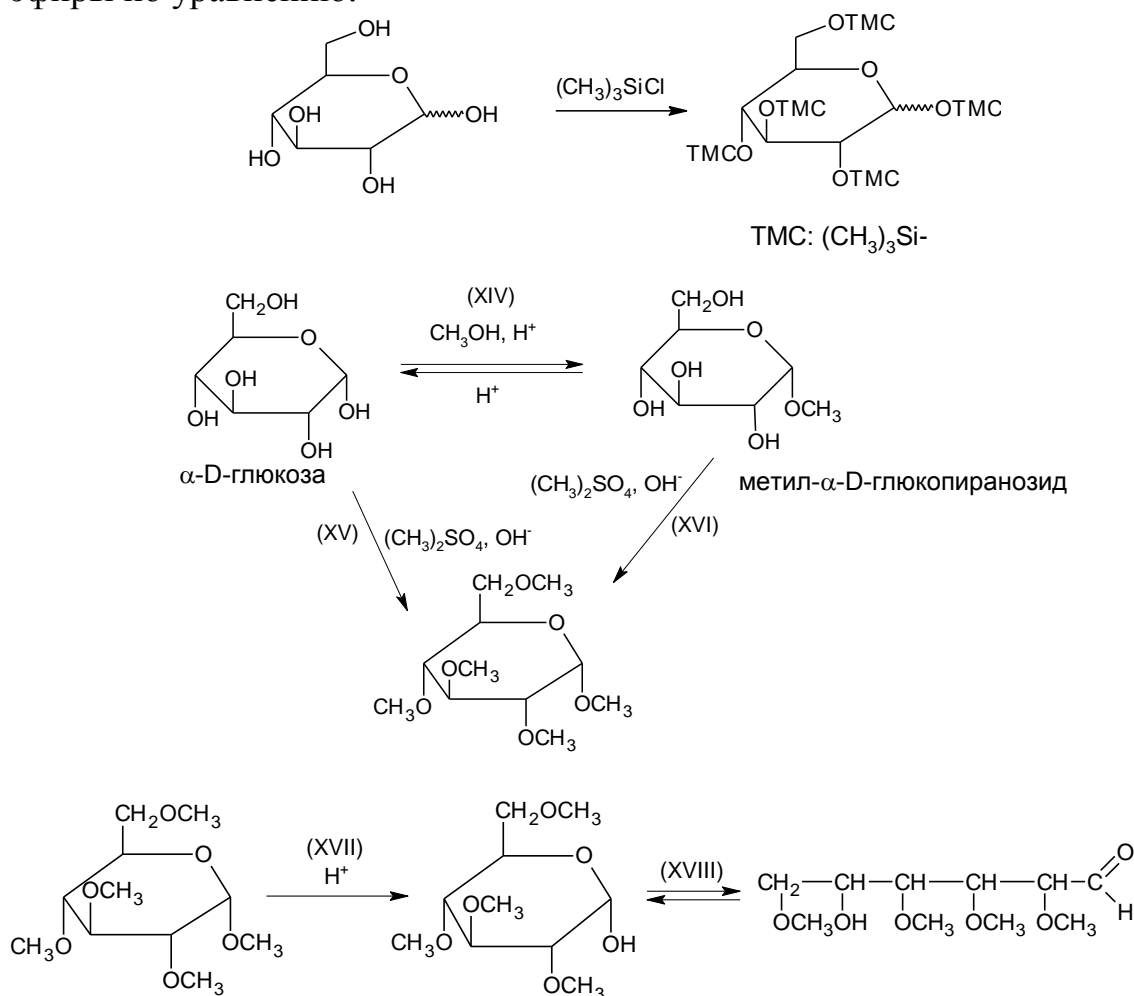


4.2 Реакции моносахаридов по спиртовой гидроксильной группе

Из типичных спиртовых свойств моносахаридов следует отметить, в первую очередь, реакции этерификации различного типа, ведущие к образованию простых алкиловых эфиров, сложных эфиров карбоновых кислот, сложных эфиров минеральных кислот. Поскольку в молекуле любого моносахарида содержится несколько спиртовых групп, то эти реакции могут иметь различную степень кратности, и в результате могут быть получены, в зависимости от активности реагента, моноэфиры, диэфиры и т.д.

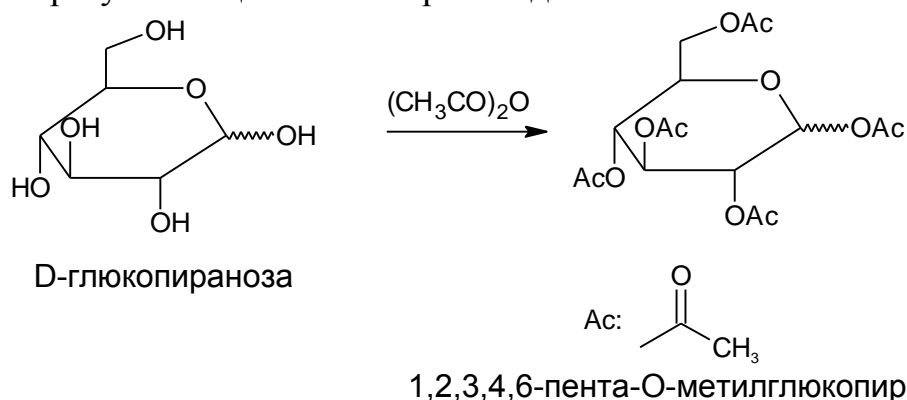
Моносахариды легко метилируются метиловым спиртом в кислой среде. В этих условиях метилированию подвергается только гидроксил, связанный в таутомерной циклической форме с бывшим карбонильным углеродом, т. е. гликозидный гидроксил (реакция XIV). Как и все ацетали, гликозиды легко гидролизуются разбавленными кислотами, но проявляют устойчивость к гидролизу в слабощелочной среде. Для гидролитического расщепления гликозидов широко применяется ферментативный гидролиз, преимущество которого заключается в его специфичности. Например, фермент α -глюкозидаза из дрожжей расщепляет только α -глюкозидную связь. Гидролиз гликозидов лежит в основе гидролитического расщепления полисахаридов, осуществляемого в организме, а также используется во многих промышленных процессах.

Этерификацию остальных гидроксильных групп проводят диметилсульфатом или йодистым метилом в щелочной среде (XV, XVI). Продукты реакции – простые эфиры не гидролизуются, а гликозидная связь легко подвергается гидролитическому расщеплению в кислой среде (XVII). Большое практическое значение имеют триметилсилиловые эфиры моносахаридов, которые в отличие от нелетучих моносахаридов, являются летучими производными. Это позволяет анализировать моносахариды методами ГЖХ или масс-спектропии, предварительно переведя их в триметилсилиловые эфиры по уравнению:

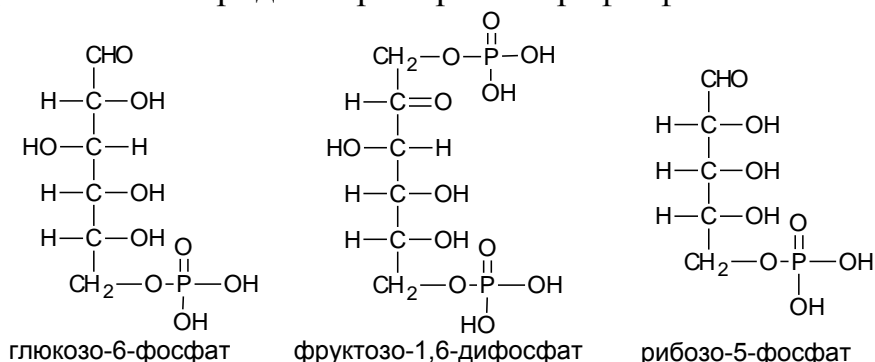


Полуацетальный гидроксил обладает большей реакционной способностью по сравнению с остальными гидроксильными группами. Это позволяет при взаимодействии с ним силиката щелочного металла получать кремнийсодержащие сахара: диглюкозо-кремниевое и дифруктозо-кремниевое соединения. Эксперименты по биологической эффективности данных кремнийсодержащих сахаридов показали, что употребление животными обогащенных кремнием кормовых рационов, сопровождается усилением активности физиологических процессов, выразившихся в увеличении массы тела.

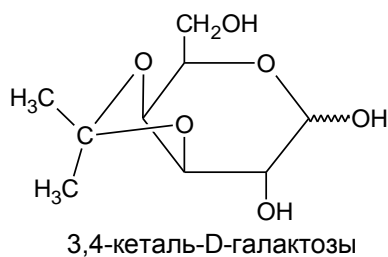
Моносахариды могут реагировать с кислотами, образуя сложные эфиры. Моносахариды легко ацилируются и ангидридами карбоновых кислот, образуя сложные эфиры. Например, при взаимодействии с уксусным ангидридом образуются ацетильные производные:



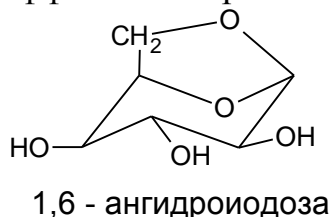
Особенно большое значение в живых клетках имеют сложные эфиры сахаров с фосфорной кислотой – сахарофосфаты, которые легко вступают в биохимические реакции. Углеводный обмен – это реакции между сахарофосфатами или с их участием. Сахарофосфаты содержатся во всех растительных и животных организмах и представляют собой метаболически активные формы моносахаридов. Примеры сахарофосфатов:



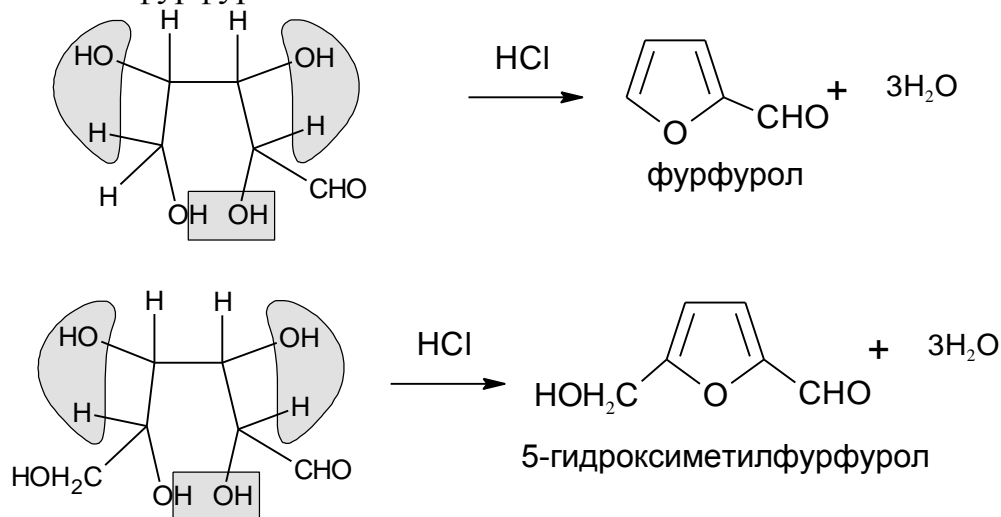
Наличие в молекуле углеводов спиртовых гидроксильных групп открывает возможность одновременного участия в реакции двух из них. Взаимодействие карбонильных соединений (ацетальдегид, ацетон, бензальдегид) с моносахаридами приводит к образованию циклических ацеталей (кеталей). Обычно в таких реакциях участвуют две *цис*-расположенные гидроксильные группы:



Сближение в пространстве двух гидроксильных групп моносахаридов может привести в условиях получения простых эфиров (нагревание в кислой среде) к образованию бициклических соединений, называемых ангидросахарами. Такая реакция эффективно протекает в молекуле иодозы:



Дегидратация моносахаридов протекает при нагревании с минеральными кислотами, например, соляной кислотой. Альдопентозы образуют в этих условиях фурфурол, а альдогексозы и кетогексозы – 5-гидроксиметилфурфурол.

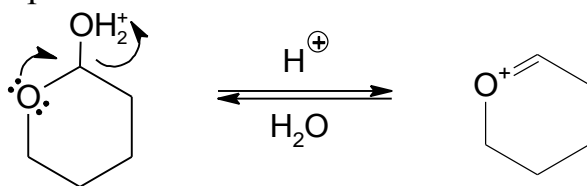


Фурфурол и 5-гидроксиметилфурфурол при взаимодействии с фенолами и ароматическими аминами образуют окрашенные продукты, что используют в качественном анализе углеводов. Например, фурфурол дает красное окрашивание с анилином (качественная реакция на пентозы), а 5-гидроксиметилфурфурол дает красное окрашивание с резорцином (качественная реакция на фруктозу).

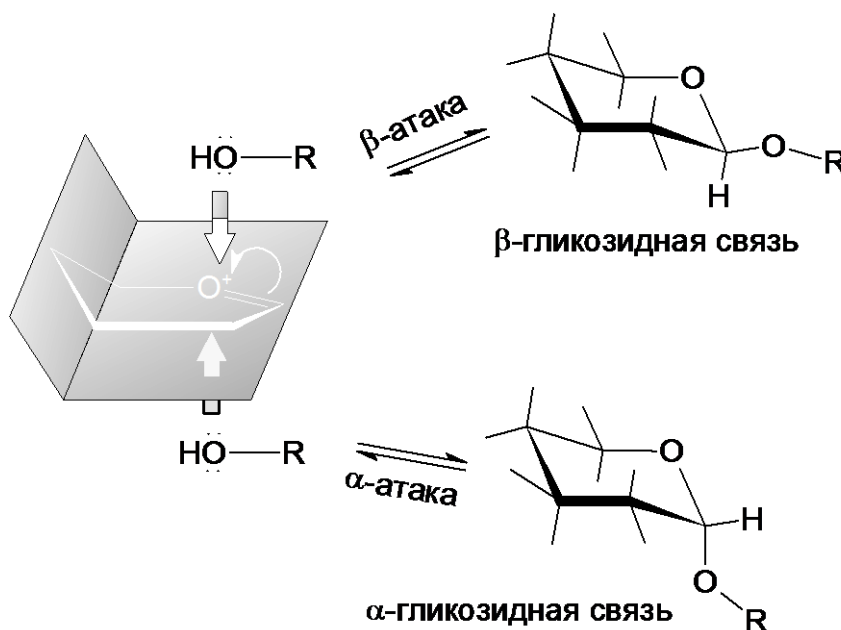
4.2.1. Гликозиды

Важным свойством сахаров является их способность образовывать гликозиды. Гликозиды – это соединения, которые образуются в результате реакции гликозидного гидроксила с каким-нибудь соединением (агликоном).

Протонирование гликозидного гидроксила в кислой среде приводит к образованию иона пирилия:



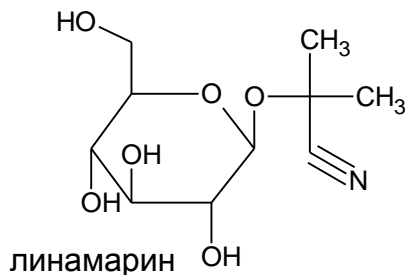
Атака нуклеофильной группы возможна сверху и снизу плоскости пирилиевого иона:



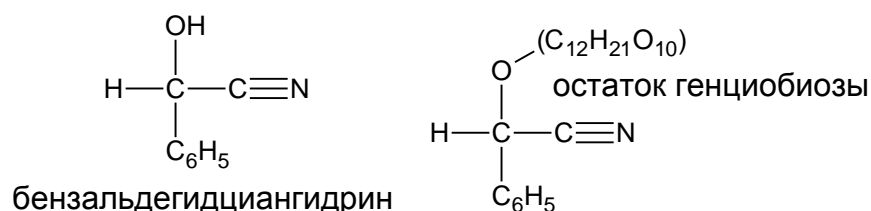
Атака сверху приводит, соответственно, к β -, а снизу – к α -гликозидам. Если в роли нуклеофила выступает спиртовая молекула – образуется O-гликозид, в случае азотсодержащего – N-гликозид.

4.2.1.1. O-гликозиды

Гликозиды широко распространены в растениях. Например, свыше 800 растений из более чем 70 семейств синтезируют цианогенные гликозиды. Они представляют собой гликозиды (в большинстве случаев β -D-глюкозиды) циангидринов карбонильных соединений. В семенах льна содержится линамарин – глюкозид циангидрина ацетона:



В косточках плодов персика, абрикоса, вишни, в листьях черемухи, лавровишни присутствует гликозид амигдалин. Изучением гидролиза амигдалина установлено, что в его молекуле бензальдегид и синильная кислота связаны по типу циангидринов (оксинитрилов). Две молекулы глюкозы входят в молекулу амигдалина в виде дисахарида генциобиозы. В генциобиозе глюкозные остатки связаны при помощи 1,6-β-гликозидной связи. Остаток генциобиозы соединен с остатком бензальдегидциангидрина через β-гликозидную связь:



Биосинтез и накопление цианогенных гликозидов в растениях представляет собой их защитное приспособление от поедания травоядными животными.

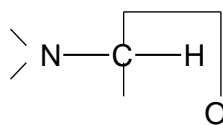
Гликозиды циангидринов опасны для насекомых, теплокровных животных, в том числе для человека. Растительные ткани содержат ферменты, гидролизующие цианогенные гликозиды до углевода, карбонильного соединения и высокотоксичной синильной кислоты. В целых живущих клетках эти ферменты отделены от своих субстратов. Например, под влиянием фермента эмульсина амигдалин расщепляется до бензальдегида, глюкозы и синильной кислоты. Семена миндаля и абрикоса содержат 3 и 2% амигдалина соответственно, и нередко случаи отравления ими.

Некоторые O-гликозиды применяются в медицине, например, группа сердечных гликозидов. Они положительно влияют на работу сердечной мышцы. Строение сердечных гликозидов очень сложно. При гидролизе сердечного гликозида молекула распадается на несколько молекул простых сахаров (специфичных для этих гликозидов дезоксисахаров – β-D-дигитоксозу, β-D-цимарозу, β-D-дигинозу и других; и широко распространенных – глюкозу) и специфичный агликон стероидной природы.

Ценным сырьевым источником для получения сердечных гликозидов служат растения: наперстянка, строфанта, ландыш майский, желтушник. В настоящее время известно около пяти сотен сердечных гликозидов, которые найдены в двух десятках семейств растений.

4.2.1.2. N-гликозиды

N-гликозиды имеют связь
компоненты связаны через атом



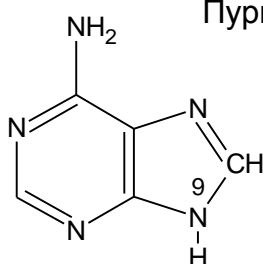
т.е. в этих соединениях
гликозиды играют чрез-

вычайно важную роль в биохимических процессах у растений и животных. N-гликозидами являются молекулы нуклеозидов из которых построены нуклеотиды – мономеры, из которых формируются нуклеиновые кислоты.

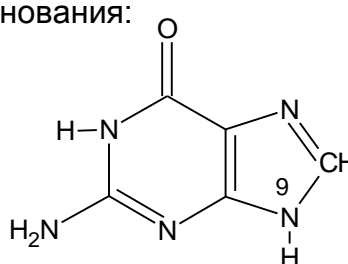
Имеются два типа нуклеиновых кислот, различающихся тем, какой сахар входит в их состав: рибоза или дезоксирибоза. В первом случае кислота называется рибонуклеиновой – РНК, во втором – дезоксирибонуклеиновой – ДНК.

В нуклеозидах первый атом пентозы (рибозы или дезоксирибозы) связан N-гликозидной связью с первым атомом азота в пиримидиновых основаниях (тимин, цитозин, урацил) или девятым атомом азота в пуриновых (аденин, гуанин).

Пуриновые основания:

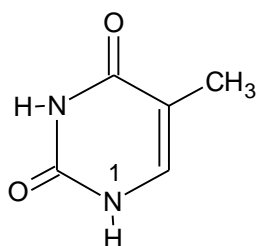


аденин

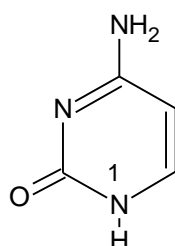


гуанин

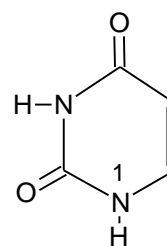
Пиримидиновые основания:



ТИМИН



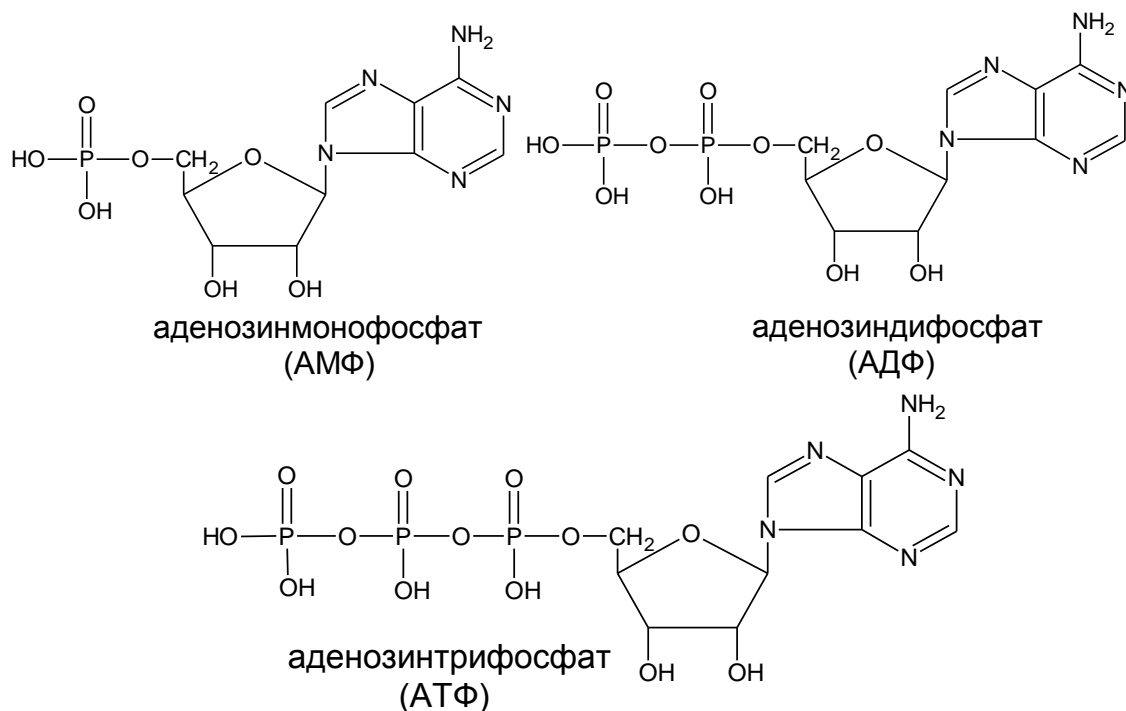
ЦИТОЗИН



УРАЦИЛ

Нуклеотид состоит из нуклеозида и остатка фосфорной кислоты, связанной с углеродом пентозы. Например, нуклеотид аденозинмонофосфат (АМФ) может связываться с одним или двумя остатками фосфорной кислоты и переходить соответственно в аденозиндифосфат (АДФ) или аденозинтрифосфат (АТФ).

АДФ, АТФ и АМФ играют особо важную роль в биологических проявлениях обмена веществ, в частности, в процессах дыхания и брожения.



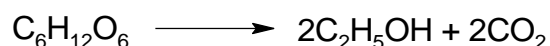
5. РЕАКЦИИ БРОЖЕНИЯ

Одно из важных свойств моносахаридов – это реакции брожения. Фактически они являются биохимическими реакциями. Это важные внутриклеточные процессы многих организмов. Широко используются реакции брожения в химической технологии и в лабораторной практике.

Большинство углеводов под действием ферментов внутриклеточно образуют пировиноградную кислоту и аденозинтрифосфат. Затем, в зависимости от природы микроорганизма, поставляющего определенный набор ферментов, пировиноградная кислота превращается в тот конечный продукт, который соответствует каталитическим возможностям данного комплекта ферментов.

По продуктам брожения различают следующие основные виды: спиртовое, молочнокислое, пропионовокислое, маслянокислое. Наибольшее значение имеет процесс спиртового брожения. Типичными микроорганизмами *спиртового брожения* являются дрожжи рода *Saccharomyces*.

Процесс превращения гексоз в этиловый спирт сложен. Суммарно он выражается уравнением:



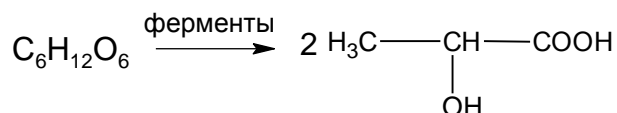
Кроме основного продукта брожения – этилового спирта и углекислого газа, в незначительном количестве образуются и другие вещества, например, амиловый, изоамиловый, бутиловый, глицерин и другие спирты, уксусная, янтарная, лимонная кислоты, уксусный альдегид и другие соединения. От присутствия этих соединений зависит специфический аромат вина, пива и других спиртовых напитков.

Из моносахаридов наиболее легко сбраживаются глюкоза и фруктоза,

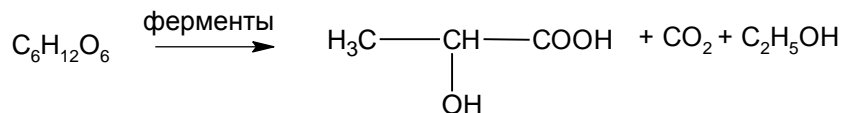
медленнее – манноза, еще медленнее – галактоза. Пентозы дрожжами не сбраживаются. Из дисахаридов для спиртового брожения используют сахарозу и мальтозу. Эти дисахариды сбраживаются после предварительного гидролиза на составляющие их моносахариды соответственно ферментами α -глюкозидазой и β -фруктофуранозидазой дрожжей. В присутствии кислорода спиртовое брожение прекращается (эффект Пастера). Дрожжи получают энергию, необходимую для их жизнедеятельности, путем кислородного дыхания.

Спиртовое брожение лежит в основе виноделия, пивоварения, хлебопечения, производства этилового спирта и глицерина. Совместно с молочнокислым брожением оно участвует в получении кефира, кумыса, квашении овощей. Самопроизвольно возникающее спиртовое брожение в сахаросодержащих продуктах приводит к их порче – заброживанию.

Молочнокислое брожение – это процесс превращения глюкозы в молочную кислоту, возбудителями являются молочнокислые бактерии. Различают гомоферментативное молочнокислое брожение – продуктами распада глюкозы являются две молекулы молочной кислоты:

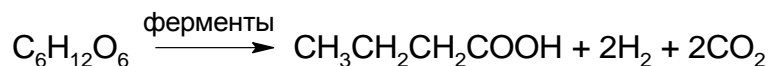


и гетероферментативное, приводящее к образованию из одной молекулы глюкозы одной молекулы молочной кислоты, CO_2 и этанола:



Это брожение считается основным в производстве кисломолочных продуктов, квашенных овощей. Молочнокислые бактерии используют при изготовлении хлеба, некоторых сортов колбас, в процессе созревания слабосоленой рыбы и т.д., а также для промышленного получения молочной кислоты, которую применяют в консервной и кондитерской промышленности, в производстве безалкогольных напитков. Самопроизвольно возникающее молочнокислое брожение вызывает порчу некоторых продуктов (молоко, вино, пиво, безалкогольные напитки и др.): прокисание, помутнение, ослизнение и др.

Маслянокислое брожение представляет собой процесс превращения углеводов анаэробными маслянокислыми бактериями в масляную кислоту, углекислый газ и водород:



Его используют для производства масляной кислоты. Эфиры масляной кислоты отличаются приятным ароматом и находят применение в качестве ароматических веществ при изготовлении безалкогольных напитков, в кондитерской и парфюмерной промышленности.

Маслянокислое брожение часто приносит значительный ущерб народному хозяйству. Возбудители этого процесса могут вызвать массовую порчу картофеля и овощей, вспучивание сыров, порчу консервов, прогоркание молока, муки и др. Продовольственные товары приобретают неприятный запах и горький вкус.

Пропионовокислое брожение – это процесс превращения сахара или молочной кислоты и её солей пропионовокислыми бактериями в пропионовую и уксусную кислоты с выделением углекислого газа и воды.

Пропионовокислое брожение имеет важное значение в процессе созревания сыров. Наличие в сыре пропионовой и уксусной кислот обуславливают его своеобразный острый вкус и запах, а выделение углекислого газа вызывает образование сырных «глазков» – пустот.

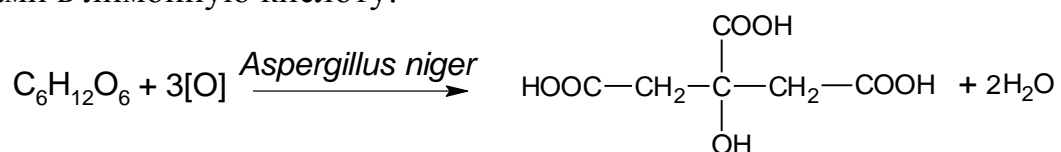
Пропионовая кислота и ее соли являются ингибиторами плесневения некоторых продуктов.

Рассмотренные виды брожения (спиртовое, молочнокислое, маслянокислое и пропионовокислое) относятся к анаэробным процессам, т.е. к процессам окисления микроорганизмами сложных безазотистых органических веществ без доступа кислорода воздуха. Биохимические процессы, протекающие с участием кислорода воздуха, называются аэробными. К таким процессам брожения относятся: уксуснокислое и лимоннокислое брожение.

Уксуснокислое брожение – это окисление уксуснокислыми бактериями этилового спирта в уксусную кислоту.

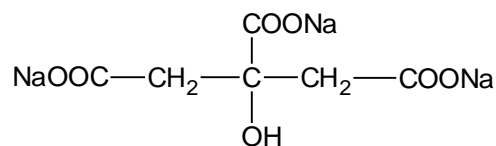
На уксуснокислом брожении основано промышленное получение пищевого уксуса. Самопроизвольное развитие уксуснокислых бактерий в вине, пиве, безалкогольных напитках и других продуктах приводит их к прокисанию, помутнению, ослизнению. Они являются вредителями спиртового, пивоваренного, дрожжевого, хлебопекарного, консервного и других производств.

Лимоннокислое брожение – это процесс окисления сахара плесневыми грибами в лимонную кислоту:



На данном биохимическом процессе основано промышленное производство лимонной кислоты, которая широко используется в кондитерской и ликеро – водочной промышленности, производстве безалкогольных напитков, сиропов, в кулинарии и медицине.

Лимонная кислота является важным продуктом обмена веществ в живых организмах. Используется в фармацевтической промышленности как компонент многих лекарственных средств, поскольку цитрат натрия является антикоагулянтом:

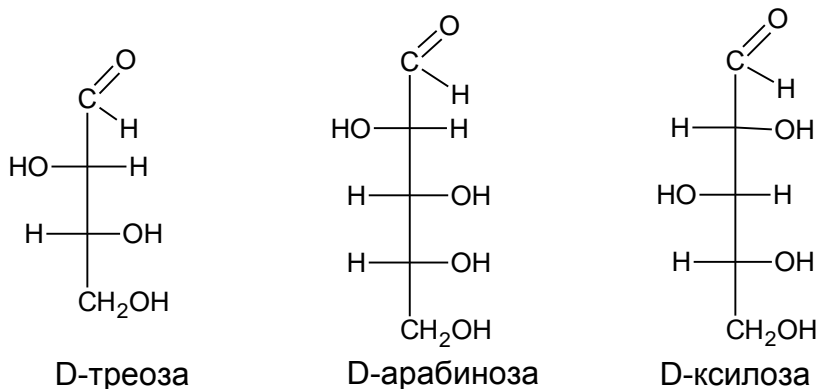


6. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

1. Напишите проекционные формулы: а) α - и β -галактозы; б) α - и β -фруктозы.
2. Напишите формулы: а) метил- α -D-глюкопиранозид; б) метил- β -L-глюкопиранозид; в) метил- α -D-фруктофуранозид.
3. Напишите уравнения реакций окисления и восстановления моноз: а) L-глюкозы; б) D-маннозы; в) D-галактозы.
4. Напишите уравнения реакций фруктозы: а) с синильной кислотой; б) с гидросиламином; в) с уксусным ангидридом.
5. Сколько металлического серебра можно получить при взаимодействии 18 г глюкозы с аммиачным раствором окиси серебра, если выход реакции составляет 75% от теоретического. Какой объем газа (при н.у.) может выделиться при спиртовом брожении такого же количества глюкозы, если считать, что брожение протекает на 75%?
6. Напишите в виде открытой и циклической форм L-ксилозу. Назовите циклические формулы соединений.
7. Нарисуйте строение сахарозы, укажите характер связи между остатками моносахаридов и возможность взаимодействия с Ag_2O .
8. Нарисуйте таутомерные формы глюкозы и назовите их.
9. Напишите в виде открытой и циклической форм D-фруктозу. Назовите циклическую форму соединения.
10. Напишите строение молекулы амилозы, укажите характер связи между остатками моносахаридов и возможность взаимодействия с Ag_2O (уравнение реакции).
11. Нарисуйте таутомерные формы D-фруктозы и назовите их.
12. Напишите в виде открытой и циклической форм L-арабинозу. Назовите циклические формы соединений.
13. Напишите схему превращения альдопентозы в альдогексозу.
14. Напишите в виде открытой и циклической формы L-глюкозу. Назовите циклические формы соединений.
15. Окислите маннозу. Назовите продукт реакции.
16. Напишите уравнения реакции D-фруктозы:
 - а) с синильной кислотой
 - б) с гидросиламином
 - в) с уксусным ангидридом.
17. На мальтозу подействовали метиловым спиртом в присутствии HCl . Какое вещество образовалось?
18. Напишите схему перехода в щелочной среде глюкозы во фруктозу.

19. Лактозу подвергните гидролизу. Для каждого полученного соединения напишите реакцию с этанолом в присутствии HCl.
20. Изобразите фрагменты амилозы и амилопектина по Хеуорсу.
21. Напишите уравнения образования фруктозо-6-фосфата и рибо-5-фосфата.
22. Напишите схему перехода в щелочной среде глюкозы в галактозу.
23. Напишите формулу:
- метил β , D-глюкофуранозид
 - метил α , D-глюкопиранозид
 - метил β , D-фруктофуранозид
24. Напишите в виде открытой и циклической форм D-арабинозу. Назовите циклические формы соединений.
25. Напишите схему превращения альдопентозы в альдогексозу.
26. Какие соединения образуются из альдопентозы при действии на нее следующих соединений: 1) гидроксилamina; 2) амальгамы натрия; 3) концентрированной азотной кислоты?
27. Какие соединения образуются из фруктозы при действии на нее уксусного ангидрида?
28. Сколько стереоизомерных форм возможно для альдотетроз? Напишите проекционные формулы (по Фишеру) для стереоизомеров.
29. Альдогексозу подвергните исчерпывающему метилированию избытком йодистого метила в щелочной среде.
30. Напишите уравнения реакции окисления D-глюкозы и D-рибозы аммиачным раствором оксида серебра (до альдоновых кислот). Для полученных полиоксикислот приведите структурные формулы γ - и δ -лактонов.
31. Напишите схему превращений альдотетрозы в альдопентозу.
32. Изобразите перспективные (по Хеуорсу) формулы аномеров α - и β -L-фруктопиранозы.
33. Напишите уравнения реакций согласно схеме:
- $$\alpha\text{-D-глюкоза} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{OH (HCl)}} \text{A} \xrightarrow{(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 (\text{NaOH})} \text{B}$$
34. Напишите уравнения реакции образования озаона из фруктозы.
35. Напишите формулы следующих соединений:
- метил- α -D-глюкопиранозид;
 - метил- β -L-глюкопиранозид;
 - метил- α -D-фруктофуранозид.
36. Напишите уравнения реакций окисления D-глюкозы: 1) бромной водой; 2) азотной кислотой; 3) пероксидом водорода в присутствии хлорида железа (III).
37. Изобразите перспективные (по Хеуорсу) формулы аномеров α - и β -D-фруктофуранозы.

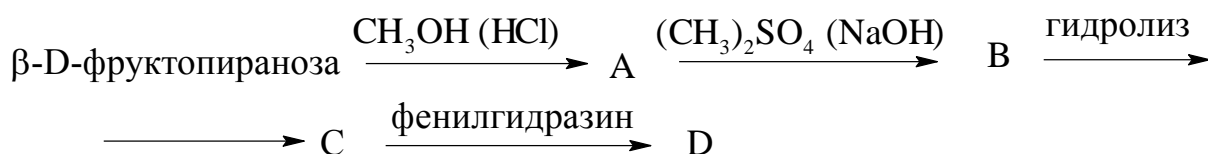
38. Напишите уравнения реакций удлинения углеродной цепи, если исходными соединениями являются: 1) D-треоза; 2) D-арабиноза; 3) D-ксилоза:



39. Изобразите перспективные (по Хеуорсу) формулы аномеров α - и β -D-глюкопиранозы.

40. Напишите уравнения реакций D-глюкозы со следующими реагентами: 1) метанолом в присутствии сухого HCl; 2) избытком диметилсульфата; 3) уксусным ангидридом; 4) гидроксиламином.

41. Составьте уравнения реакций согласно схеме:



42. С помощью каких реакций можно получить следующие соединения: сорбит, маннит, ксилит?

43. Напишите схемы реакций ацилирования D-маннозы, D-галактозы в циклических формах.

44. Напишите уравнения реакций, иллюстрирующих химические свойства арабинозы.

45. Напишите уравнения реакций взаимодействия фруктозы со следующими веществами: синильной кислотой, уксусным ангидридом, гидроксиламином, фенилгидразином.

46. Приведите примеры реакций образования O- и N-гликозидов глюкозы.

47. Напишите схему реакции лактозы с гидроксидом меди (II).

48. Напишите все таутомерные формулы для D-ксилозы при помощи формул Фишера, Хеуорса.

49. Какие таутомерные формы возможны для D-маннозы?

50. Составьте схемы мягкого, жесткого и ферментативного окисления D-маннозы.

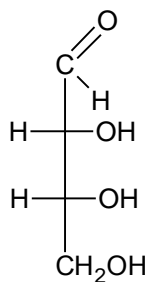
51. Напишите все таутомерные формулы для D-галактозы в виде формул Фишера, Хеуорса.

52. Напишите схему реакции восстановления галактозы.

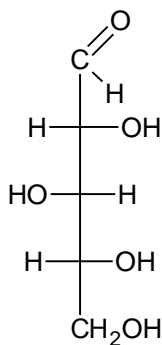
53. Напишите уравнения реакций согласно схеме:



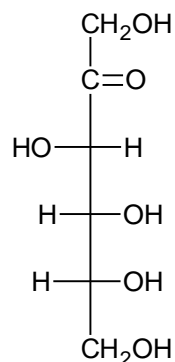
54. Укажите, к какому стереохимическому ряду (D- или L- по глицериновому альдегиду) относится каждый из написанных ниже моносахаридов:



-эритроза



-ксилоза



-фруктоза

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технология спирта / В.Л. Яровенко, В.А. Мариченко и др. М.: Колос, «Колос-пресс», 2002, 463 с.
2. Икрина М.А., Колбин А.М. Регуляторы роста и развития растений. Том 1. Стимуляторы. М.: Химия, 2004, 696 с.
3. Нечаев А.П., Кочеткова А.А., Зайцев А.Н. Пищевые добавки. М.: Колос, 2001, 256 с.
4. Кнорре Д.Г., Мызина С.Д. Биологическая химия. М.: Высшая школа, 2002, 479 с.
5. Бакстон Ш., Робертс С. Введение в стереохимию органических соединений / Пер. с англ. В. М. Демьянович. М.: Мир, 2005, 311 с.
6. Семёнов А. А. Очерк химии природных соединений. Новосибирск: Наука, 2000, 664 с.
7. Нечаев А. П. и др. Пищевая химия. Санкт-Петербург: ГИОРД, 2004, 632 с.
8. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И. Биоорганическая химия. М.: Дрофа, 2005, 526 с.
9. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия. 2000. 408 с.
10. Ишбердина Р.Р. Органическая химия учебное пособие. электронный ресурс / Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный аграрный университет». Уфа, 2017.
11. Ишбердина Р.Р. Исследовательские приёмы в процессе самостоятельной работы обучающихся по дисциплине органическая химия. В сборнике: Качество продукции, технологий и образования Материалы XIII Международной научно-практической конференции. 2018. С. 253-257.

Учебное издание
ИШБЕРДИНА Р.Р.

МОНОСАХАРИДЫ
УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ
