

Тема 10. Углеводы (моносахариды)

Студент должен уметь:

1. Представлять строение важнейших пентоз (рибоза, ксилоза), гексоз (глюкоза, галактоза, манноза, фруктоза), дезокси-сахаров (2-дезоксирибоза), аминсахаров (глюкозамин, галактозамин) в открытой и циклической формах с использованием проекционных формул Фишера и формул Хеуорса соответственно. Ориентироваться в применении конформационных формул для пиранозных форм моносахаридов.
2. Определять принадлежность моносахаридов к D- или L-стереохимическому ряду по их проекционным формулам.
3. Приводить схему цикло-оксо-таутомерии моносахаридов с объяснением причин взаимного перехода различных форм.
4. Приводить схемы реакций получения гликозидов, сложных эфиров (ацетатов, фосфатов) моносахаридов, а также реакций гидролиза этих производных.
5. Приводить строение альдитов (сорбит, ксилит, маннит), глюконовой и глюкуроновой кислот.
6. Проводить экспериментально качественные реакции открытия моносахаридов в растворах (пробы с реактивами Фелинга и Толленса) с объяснением наблюдаемого результата.

Студент должен знать:

1. Строение, названия и виды стереоизомерии важнейших моносахаридов.
2. Принципы построения проекционных формул Фишера, формул Хеуорса. Ориентироваться в правилах построения конформационных формул.
3. Цикло-оксо-таутомерные превращения моносахаридов.
4. Реакционную способность функциональных групп моносахаридов и их производных.
5. Причины проявления моносахаридами восстанавливающих свойств в качественных пробах с реактивами Фелинга и Толленса.

Содержание темы:

Классификация, строение, названия важнейших представителей моносахаридов. Стереоизомерия моносахаридов, D- и L-стереохимические ряды. Формулы Фишера, формулы Хеуорса, конформационные формулы пиранозных циклов.

Неклассические моносахариды: дезокси- и аминсахара, альдиты, альдоновые и уроновые кислоты.

Цикло-оксо-таутомерные превращения моносахаридов. Гликозиды, сложные эфиры, восстанавливающие свойства моносахаридов.

ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ:

1. Учебник: глава 11, с. 193–212.
 2. Руководство к лабораторным занятиям: тема 14, с. 221–240.
 3. Конспекты лекций.
- Учебник дополнительный: глава 13, с. 369–400.

Глоссарий (проверьте свою компетентность):

Моносахариды	Аминосакхара
Эпимеры	Альдоновые кислоты
Формулы Хеуорса	Уроновые кислоты
Цикло-оксо-таутомерия	Гликозиды
Аномеры	Агликон
Дезоксисахара	

АУДИТОРНАЯ РАБОТА

1. Запишите следующие определения диастереомеров в ряду моносахаридов и приведите пример каждого из них.

Эпимеры – _____

.....
 любой моносахарид
 D-ряда в открытой форме

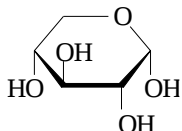
.....
 любой эпимер
 этого моносахарида

Аномеры – _____

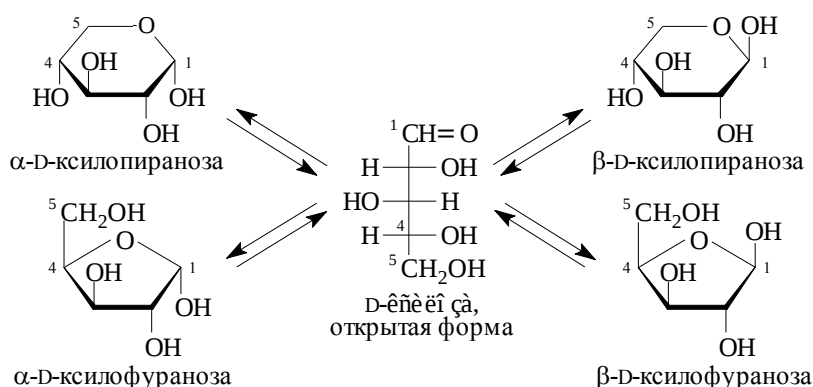
.....
α-D-глюкопираноза.....
ее β-аномер

2. Приведите полную схему таутомерных превращений моносахарида, одна из форм которого представлена формулой Хеуорса. Назовите циклические формы.

Пример.



Циклические формы моносахарида, находящиеся в таутомерном равновесии с открытой (карбонильной) формой, можно представить как результат внутримолекулярного взаимодействия в открытой форме с образованием циклических полуацеталей. Циклизация за счет гидроксильной группы при C-5 приводит к пиранозным (шестичленным) циклам. Если в циклизации участвует группа OH при атоме C-4, образуются пятичленные (фуранозные).



В названии моносахарида прежде всего учитывают конфигурацию всех асимметрических центров молекулы, что удобнее сделать на проекциях Фишера открытой формы моносахарида. Для циклической формы указывают размер цикла (пираноза или фураноза) и конфигурацию аномерного центра (α или β).

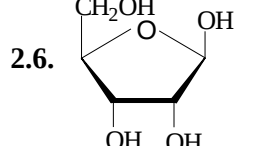
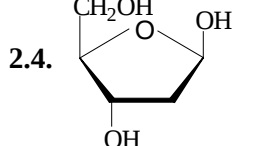
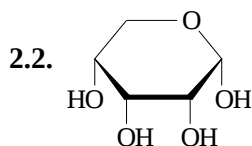
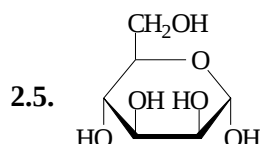
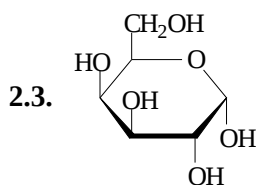
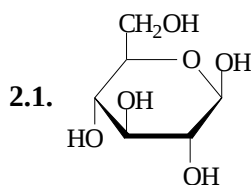


Схема таутомерных превращений и названия:

.....

.....

.....

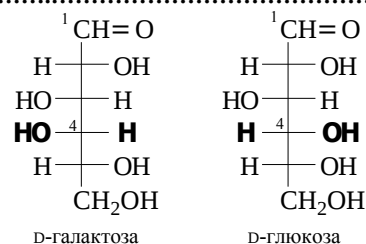
.....

.....

3. Напишите структуры предложенных моносахаридов в указанной форме и определите, какими изомерами они являются.

Пример. D-Галактоза и D-глюкоза (открытые формы).

Эти моносахариды различаются конфигурацией только одного хирального центра – атома C-4 – и поэтому представляют собой пару эпимеров.



3.1. α-D-Глюкопираноза и β-D-глюкопираноза.

3.2. α-D-Галактопираноза и β-D-галактопираноза.

3.3. D-Манноза и L-манноза (открытые формы).

3.4. β-D-Рибофураноза и β-D-ксилофураноза.

3.5. α-D-Глюкопираноза и α-D-маннопираноза.

3.6. α-D-Глюкозамин (2-амино-2-дезоксид-глюкоза) и α-D-галактозамин (2-амино-2-дезоксид-галактоза) (пиранозные формы).

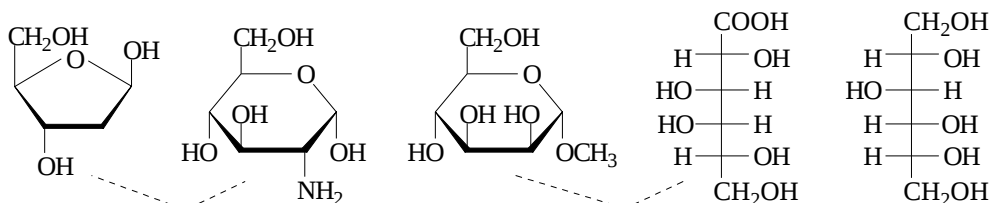
Структурные формулы рассматриваемых соединений:

Рассматриваемые соединения являются _____

4. Соедините линией структуры приведенных соединений и названия групп моносахаридов, к которым они относятся.

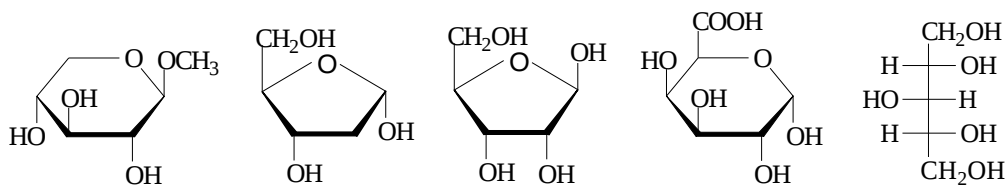
Пример.

Соединения:



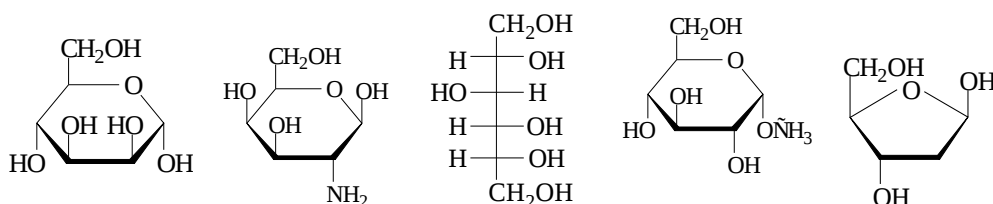
Группы: аминосахар дезоксисахар альдоновая кислота гликозид альдит

4.1. Соединения:



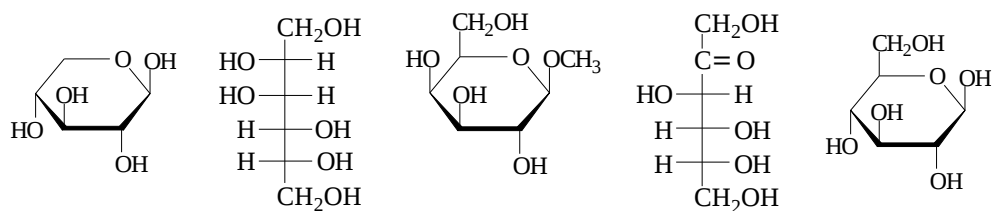
Группы: дезоксисахар гликозид уроновая кислота альдит альдопентоза

4.2. Соединения:



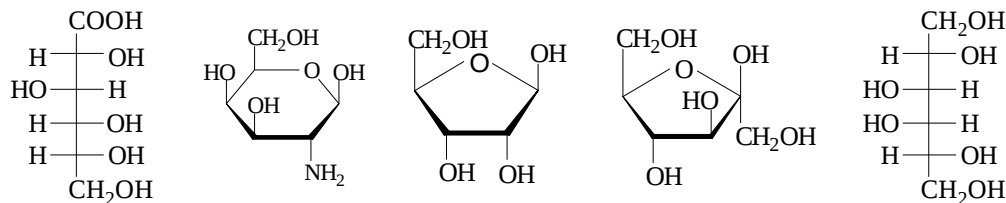
Группы: альдогексоза аминосахар гликозид дезоксисахар альдит

4.3. Соединения:



Группы: альдит гликозид альдопентоза альдогексоза кетогексоза

4.4. Соединения:



Группы: альдопентоза альдоновая кислота кетогексоза аминосахар альдит

5. Выберите из предложенных в каждом наборе соединений а) – з) продукт(ы) взаимодействия указанного моносахарида с избытком метанола в кислой среде. Напишите схему реакции и назовите продукты.

Пример. Из α -D-глюкопиранозы, которая в растворе неизбежно превращается в смесь α - и β -аномеров, образуется смесь аномерных гликозидов – продуктов б) и в). В указанных условиях реагирует только полуацетальный центр (атом C-1), но не спиртовые группы OH.

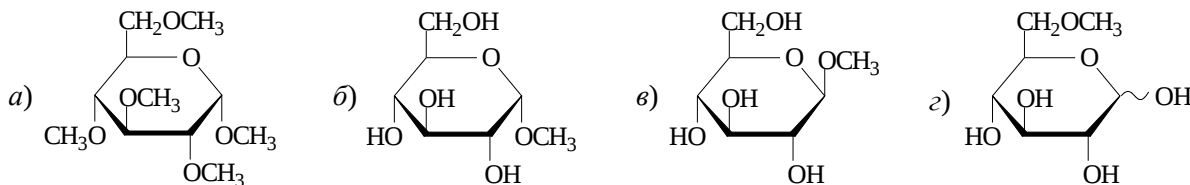
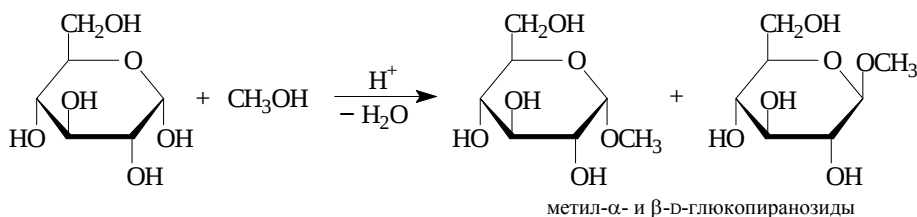
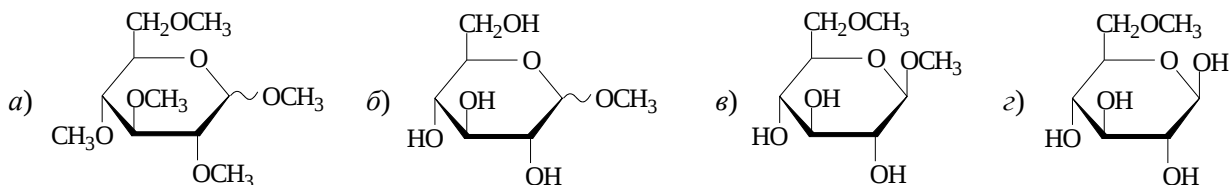
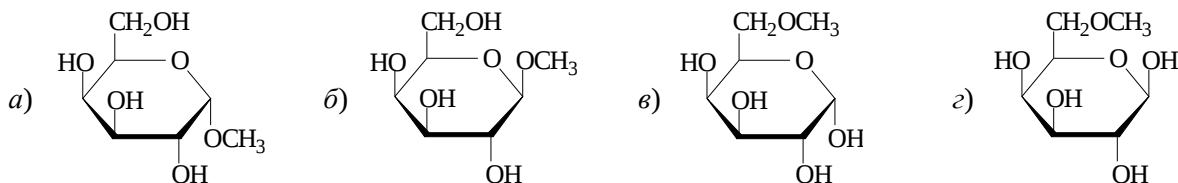
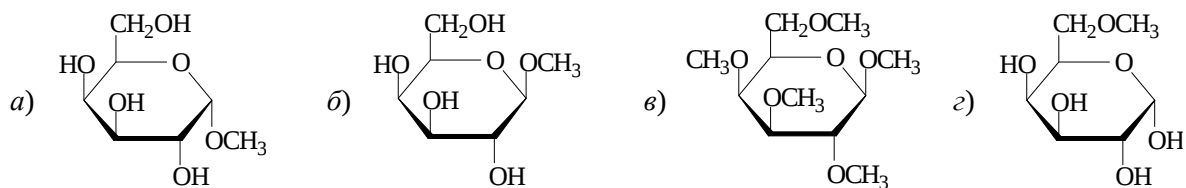


Схема реакции и название продуктов:

5.1. Из β -D-глюкопиранозы:5.2. Из β -D-галактопиранозы:

5.3. Из α -D-галактопиранозы:



5.4. Из α -D-ксилопиранозы:

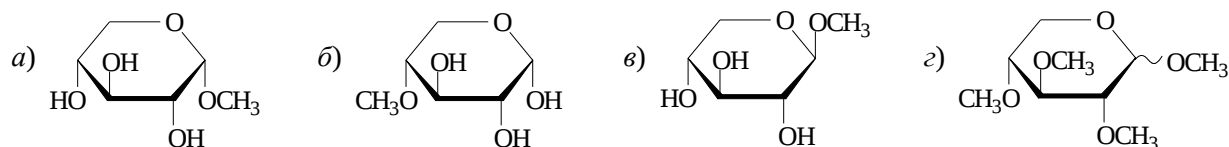
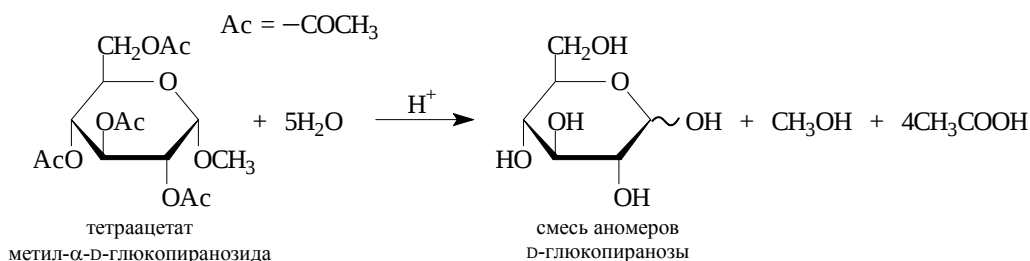


Схема реакции и название продукта (продуктов):

6. Напишите схему реакции гидролиза заданного производного моносахарида в указанных условиях. Назовите углеводные продукты реакции.

Пример. Тетраацетат метил- α -D-глюкопиранозид.

При кислотном гидролизе тетраацетата метил- α -D-глюкопиранозид расщеплению подвергаются гликозидная и сложноэфирные связи, в результате чего образуется D-глюкоза во всех таутомерных формах (преимущественно α - и β -пиранозных).



Напомним, что сложноэфирные связи гидролизуются и в щелочной среде.

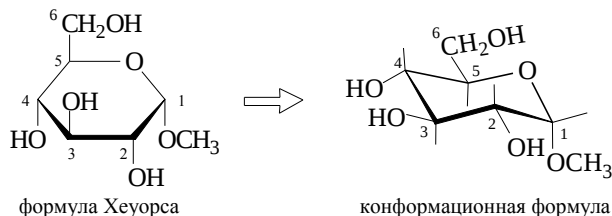
- 6.1. Щелочной гидролиз тетраацетата этил- α -D-маннопиранозид.
- 6.2. Кислотный гидролиз пента-O-ацетил- β -D-глюкопиранозы.
- 6.3. Щелочной гидролиз пента-O-ацетил- β -D-галактопиранозы.
- 6.4. Кислотный гидролиз метил- β -D-рибофуранозид.
- 6.5. Щелочной гидролиз 6-фосфата метил- α -D-глюкопиранозид.
- 6.6. Щелочной гидролиз 1,6-дифосфата α -D-глюкопиранозы.

Схема реакции и названия продуктов:

7. Напишите структуру заданного соединения в конформации кресла.

Пример. Метил- α -D-глюкопиранозид.

В конформационной формуле метил- α -D-глюкопиранозида должна быть сохранена конфигурация всех асимметрических центров молекулы, а именно: заместители, изображаемые в формуле Хеуорса под плоскостью цикла, располагают ниже условной плоскости кресла (группа OCH_3 и OH -группы при атомах C-2 и C-4), причем они могут занимать как экваториальное, так и аксиальное положения. И наоборот: заместители, расположенные над плоскостью цикла, в конформационной формуле окажутся выше условной плоскости кресла (группы OH при атоме C-3 и CH_2OH).



7.1. β -D-Глюкопираноза.

7.2. α -D-Маннопираноза.

7.3. β -D-Ксилопираноза.

7.4. Метил- β -D-галактопиранозид.

7.5. α -D-Глюкуроновая кислота в пиранозной форме.

7.6. N-Ацетил- β -D-глюкозамин в пиранозной форме.