

**Д 4. Көмірсулар, олардың
жіктелуі, стереоизомериясы.
Жартылай ацеталды
гидроксилдің ерекшеліктері**

Дәріскер: доцент Ескалиева Б.К.

Көмірсулар – қасиеттері жағынан оксиальдегидтерге және оксикетондарға жақын, табиғи заттардың бір тобы. Жалпы формуласы $C_n(H_2O)_m$.

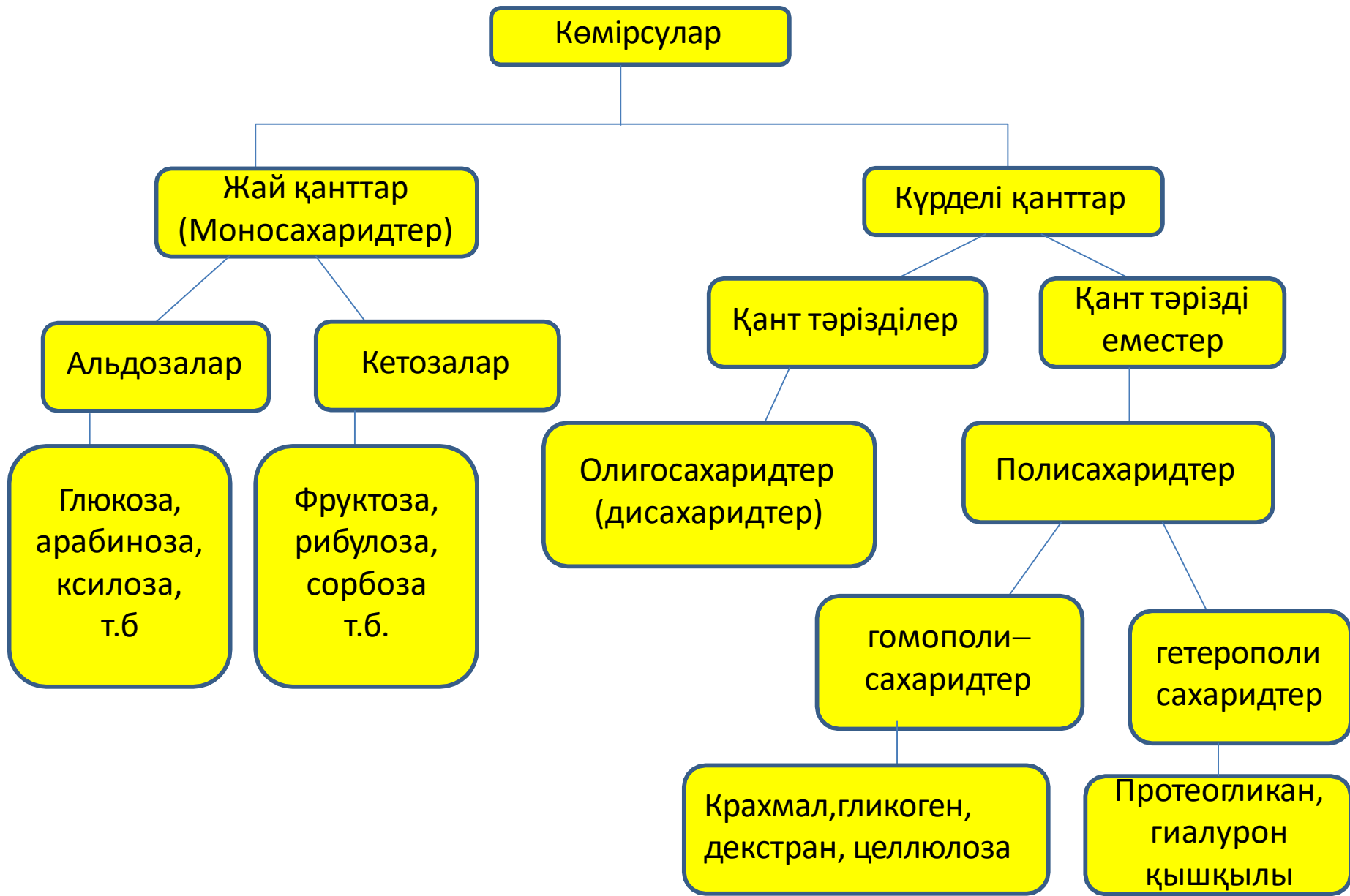
Көмірсулар 2 топқа бөлінеді:

- 1) Жай қанттар немесе Моносахаридтер (монозалар)
- 2) күрделі қанттар немесе полисахаридтер (полиозалар).

Соңғылары өзінше екіге бөлінеді:

- а) қант тәрізділер (олигосахаридтер) бұларға дисахаридтер (биозалар), трисахаридтер және т.т.,
- б) қант тәрізді емес (полисахаридтер).

Моно және олигосахаридтер молекулалық салмақтары ауыр емес, суда жақсы еритін заттар. Қант тәрізді емес көмірсулардың молекулалық салмақтары ауыр, егер ерітінділер түзсе, онда тек коллоид ерітінділер ғана түзеді.



Көмірсулар

Жай қанттар
(Моносахаридтер)

Күрделі қанттар

Альдозалар

Кетозалар

Қант тәрізділер

Қант тәрізді еместер

Глюкоза,
арабиноза,
ксилоза,
т.б

Фруктоза,
рибулоза,
сорбоза
т.б.

Олигосахаридтер
(дисахаридтер)

Полисахаридтер

гомополи-
сахаридтер

гетерополи
сахаридтер

Крахмал, гликоген,
декстран, целлюлоза

Протеогликан,
гиалурон
қышқылы

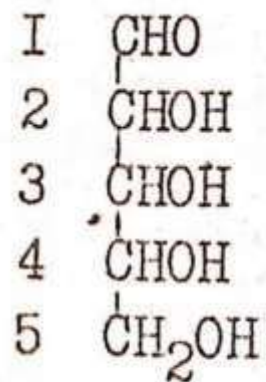
Моносахаридтер (монозалар) көмірсулардың ең қарапайым тобы. 4–9 көміртек атомының тізбегінен тұратын моносахаридтерді монозалар дейміз, ең негізгі монозалар 5–6 көміртек атомдарынан тұрады.

Тізбекке кіретін көміртек атомдарының санына байланысты монозалар тетроза–4, пентоза –5 , гексоза –6, тағы басқа болып бөлінеді.

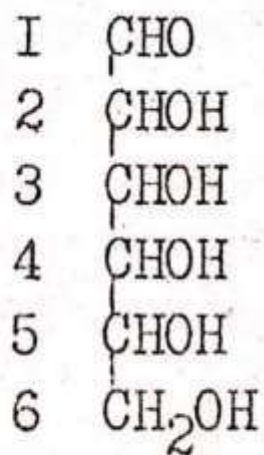
Құрамында альдегид топтары бар қанттарды **альдоза**, ал кетон топтары бар қанттарды **кетоза** дейміз.

Монозалардың тізбегін нөмірлегенде әрқашанда карбонил тобы жақын жатқан көміртектен басталады.

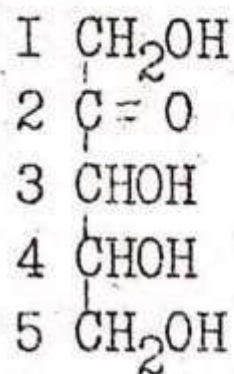
Егер көміртек атомындағы гидроксил топ жоқ болса, онда дезоксиқанттар пайда болады, олар кең таралған ДНК құрамына кіреді. мысалы - 2-дезокси-D-рибоза. Ал бір немесе бірнеше гидроксил топтар амин тобына алмасқан болса, ондай қанттарды аминоқанттар дейміз. Мысалы - 2-амино-дезокси-альдогексоза $\text{CHO}-\text{CHNH}_2-(\text{CHOH})_3-\text{CH}_2\text{OH}$ - басқаша айтқанда оларды гексозамин дейді.



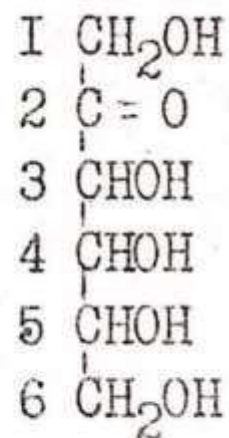
альдопентоза



альдогексоза



кетопентоза



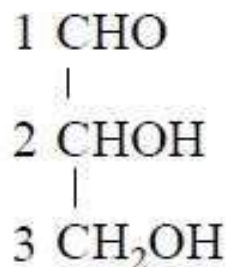
кетогексоза

Көмірсулар стереохимиясы.

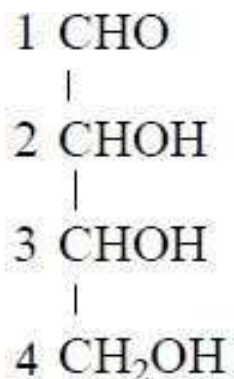
Оксиальдегидтер мен оксикетондар оптикалық активті молекулалар, себебі олардың құрамында ассиметриялы көміртек атомдары бар.

Альдотриозада - біреу, альдотетрозада - екеу, альдопентозада - үшеу, альдогексозада - төртеу.

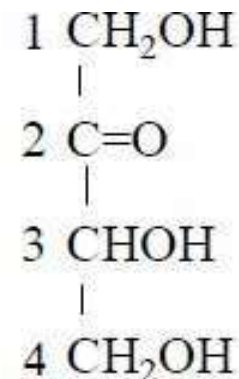
Ал альдокетоза құрамында ассиметриялы көміртек атомы аздау, мысалы кетотетрозада - біреу, кетопентозада - екеу, кетогексозада - үшеу.



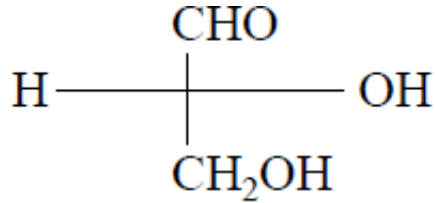
альдотриоза
(глицерин альдегиді)



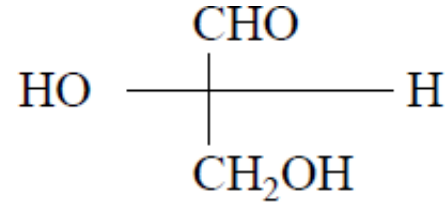
альдотетроза



кетотетроза



D-глицерин
альдегиді



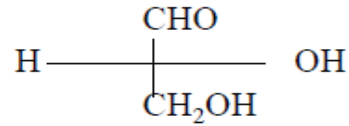
L-глицерин
альдегиді

1951 жылы Бийвоет рентген-құрылымдық сараптау нәтижесінде калий рубидий D-шарап - тас қышқылы тұзының абсолюттік конфигурациясын анықтады.

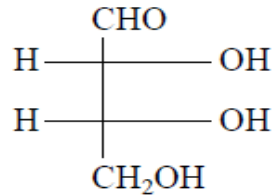
Ертеректегі Шмид ұсынған салыстырмалы конфигурациялар мен эксперименталды тұжырымдардың сәйкес келуі көп заттардың абсолютті конфигурациясын шешіп берді. D- және L-глицерин альдегидтерінің конфигурациясы, сонымен бірге басқа көмірсулардың да конфигурациясының дұрыстығы дәлелденді.

Табиғатта кездесетін көмірсулар әрқашанда белгілі бір қанттар қатарына жатады. Мысалы: глюкоза, фруктоза, галактоза, ксилоза, рибоза - D-ға; арабиноза, рамноза - L-қатарға жатады.

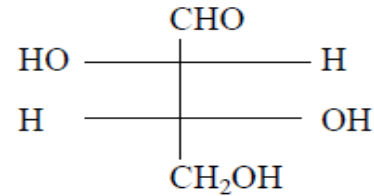
D-қатарындағы альдозалар конфигурациясы



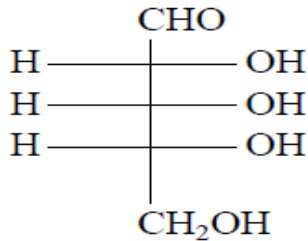
D-глицерин
альдегиді



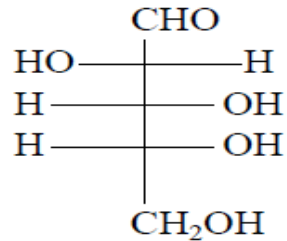
D-эритроза



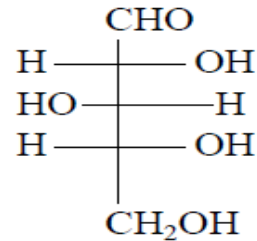
D-треоза



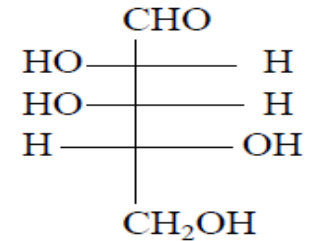
D-рибоза



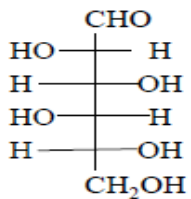
D-арабиноза



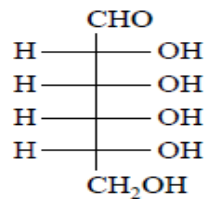
D-ксилоза



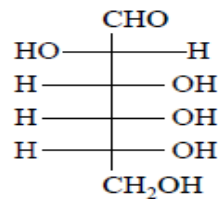
D-ликсоза



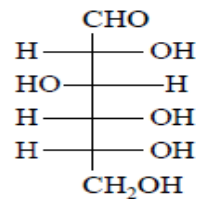
D-идоза



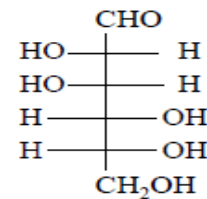
D-аллоза



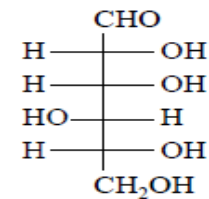
D-альтроза



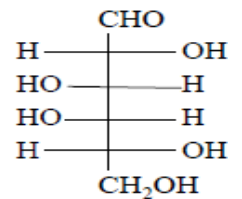
D-глюкоза



D-манноза

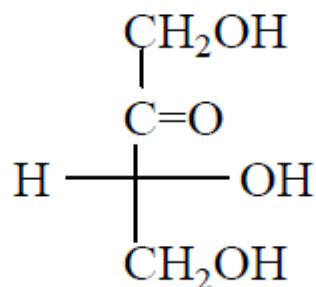


D-гулоза

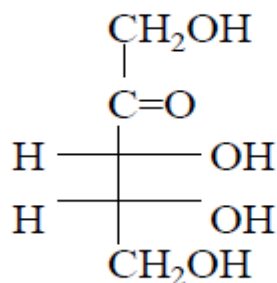


D-галактоза

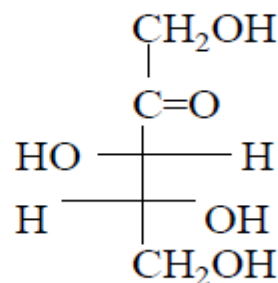
D-қатарындағы кетозалар конфигурациясы



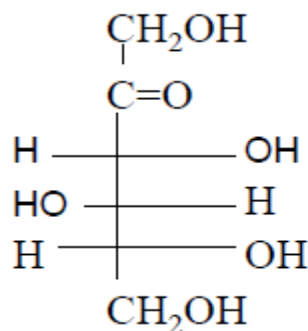
D-эритулоза



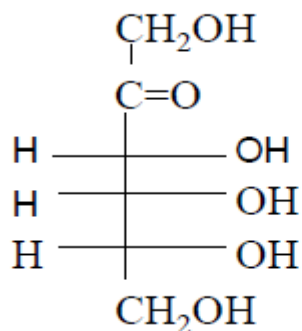
D-рибулоза



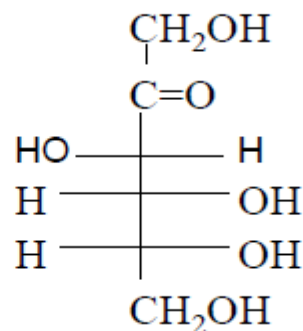
D-ксилулоза



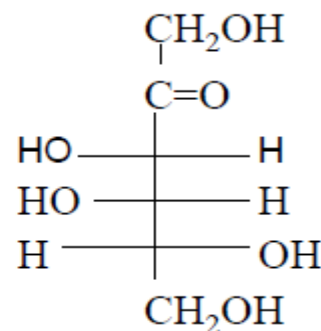
D-сорбоза



D-псикоза



D-фруктоза



D-тагатоза

Көмірсулардың сақиналы түрлері.

Фишер көрсеткен оксикарбонил формулалары монозалардың барлық қасиеттерін түсіндіре алмады.

Олар мыналар еді: а) мутаротация, б) кейбір альдегидтерге тән реакциялардың болмауы, в) бір гидроксил топтың ерекше қасиеті, г) моносахаридтердің стереоизомерлер түрі санының екі есе көп болуы.

Осы қасиеттерді Толленс түсіндіруге тырысты.

Бірінші, көмірсуларда екі түрлі құрылыс болады: тармақталған ашық түрі (альдегидо – немесе кетоспирттер) және циклді түрі (альдегид немесе кетон тобы) бір гидроксил тобымен байланысып, жартылай ацетальды гидроксил тобы түзіліп циклденеді. Көмірсулардың циклді түрінде бос альдегид немесе кетон топтар болмайды, бірақ цикл үзілсе ол топтар пайда болады.

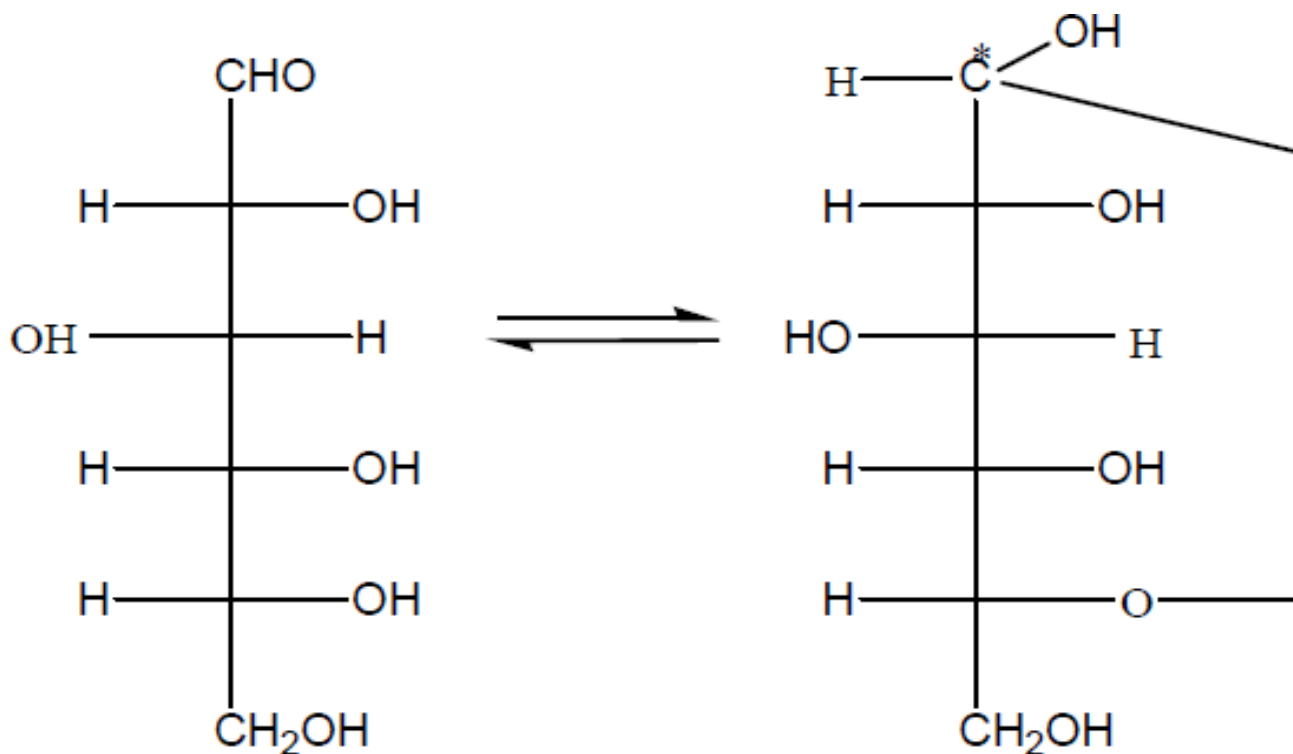
Толленстің айтуынша, қатты көмірсуларға циклді түр сәйкес, ал ерітіндіде ашық тармақталған түрі және циклді түрі таутомерлі тепе-теңдікте болады. Альдегидтер және кетондар қышқылдық ортада спирттермен әрекеттесіп, ацеталь немесе кеталь түзеді.

Моносахаридтер – полиоксиальдегидтер немесе полиоксикетондар, оның молекуласының ішіндегі карбонил тобы кез келген гидроксил тобымен конденсациялануы мүмкін. Әрине бұл конденсация ең «ыңғайлы» гидроксил тобымен жүреді, ондай «ыңғайлы гидроксил – альдогексозадағы төртінші, бесінші көміртек атомындағы гидроксил, ал кетозаларда – бесінші, алтыншы көміртек атомындағы гидроксил» бес немесе алты мүшелі циклдер пайда болады.

Шынымен, пайда болған циклді туындыда жартылай ацетальды гидроксил түзіледі.

Ерітіндідегі тепе-теңдіктің циклді түрге ауысуы және альдегид тобының азаюы альдегидтерге тән реакцияларды көрсетпейді.

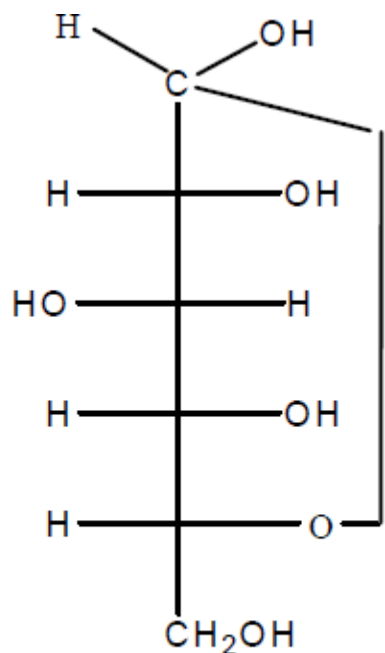
Сонымен бірге жартылай ацетальды гидроксил түзілуі жаңа ассиметриялы көміртек атомын тудырады (аномерлі орта), бұл жағдайда изомерлер саны екі есеге көбейеді, ал пайда болған жартылай ацетальды гидроксилдың қасиеті спиртті гидроксилдерден өзгеше болады.



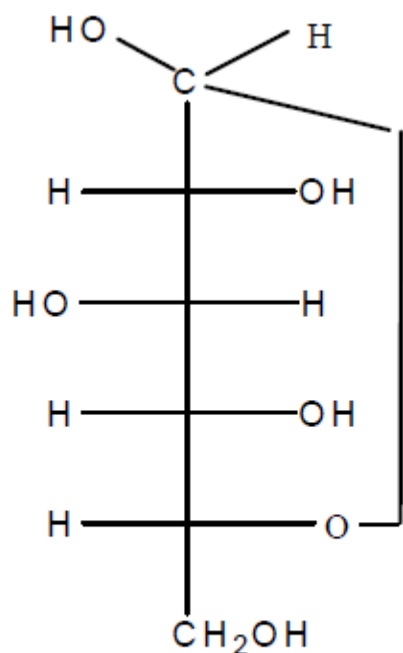
Көмірсулардың циклді түрі – карбонил тобының төртінші, бесінші немесе алтыншы көміртек атомындағы гидроксил тобымен конденсациялануынан туады (жартылай ацетальды гидроксил туу үшін, гидроксил тобындағы сутек оттектен π- байланысты үзіп оттекке барып қосылады).

Сонымен жартылай ацетальды гидроксил атомының кеңістіктегі орналасуына байланысты α - және β - аномерлер түзіледі. Циклді түрдегі – жартылай ацетальды гидроксил атомы және оттектік көпірше бір жақта жатса, онда оны **α -түр** дейміз.

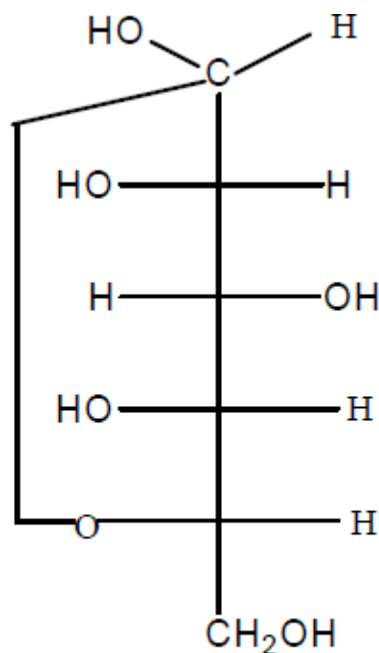
Егер жартылай ацетальды гидроксил атомы және оттектік көпірше трансидты жағдайда жатса, **онда β -аномерлер** түзіледі. Соңғы ассиметриялы көміртек атомындағы гидроксил циклге кірсе де, бос болса да α - және β - аномерлерді анықтаушы болады.



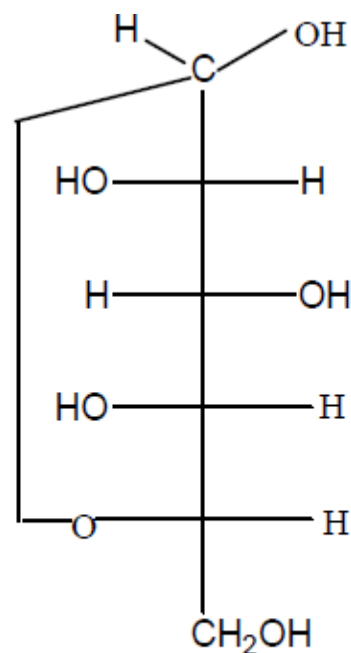
α -D-глюкоза



β -D-глюкоза



α -L-глюкоза



β -L-глюкоза

Тотығу сақинасының шамасы.

Жартылай ацетальды түрлерді ыңғайлы атап, жазу үшін Хеуэрс оларды гидратталған гетероциклдар (пиран және фуран) туындысы деп есептеп «оза» - жалғауын қосу керек деді. Бес мүшелі сақинасы бар монозаны - **фураноза** деп, ал алты мүшелі сақинасы бар монозаны - **пираноза** деп атады.

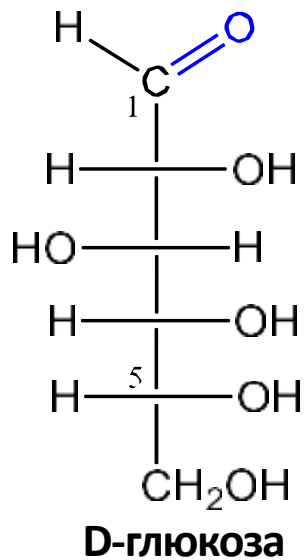
Хеуорс (Хеуэрс) формулалары.

Фишер проекциясы ассиметриялы ереженің салыстырмалы конформациясын көрсетеді, бірақ кеңістіктегі атомдардың орналасуын анық көрсете алмайды.

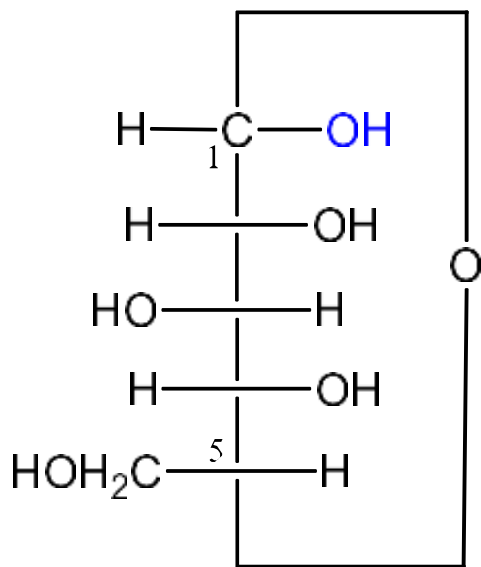
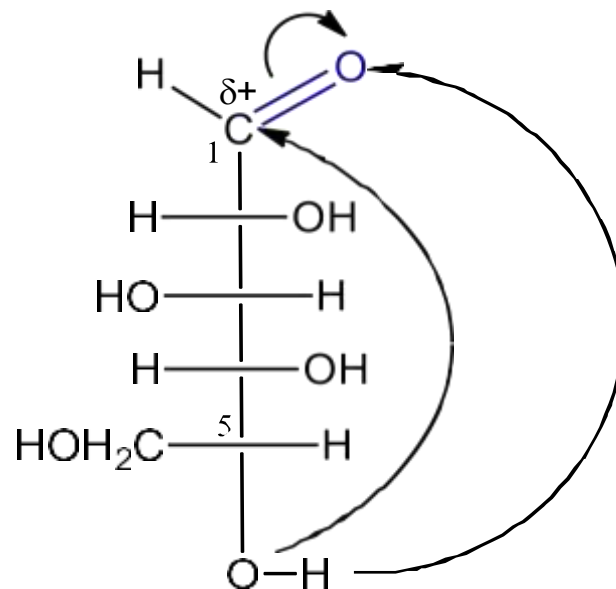
Сондықтан Хеуэрс көмірсуларға перспективалы циклді түрді қолдануды ұсынды. Циклді бақылаушыға қараған жағы төменде, ал бақылаушыдан алыс жағы жоғарыда болуға тиіс дейді, орынбасарлар циклдің жоғарғы және төменгі жағында орналасады.

Төменде Фишер формуласынан перспективалы Хеуэрс формуласына өту көрсетілген.

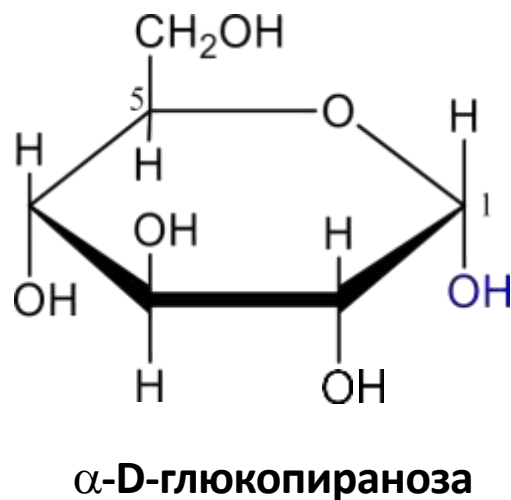
Фишер формуласынан
перспективалы Хеуорс
формуласына
өту көрсетілген

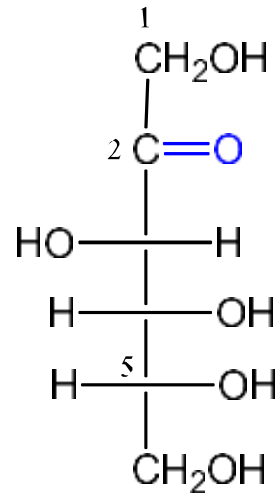


Ашық форма



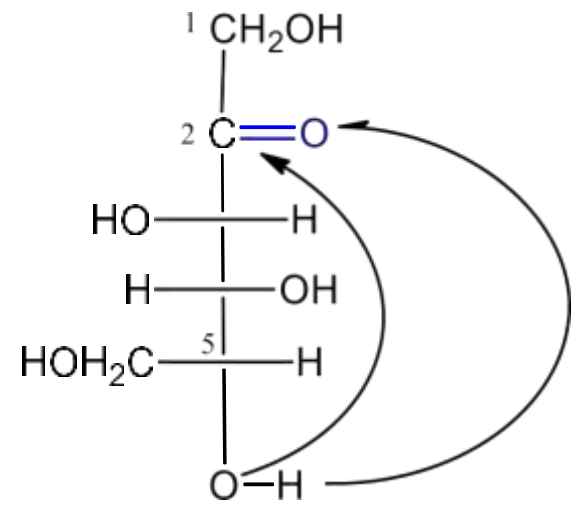
Циклді форма



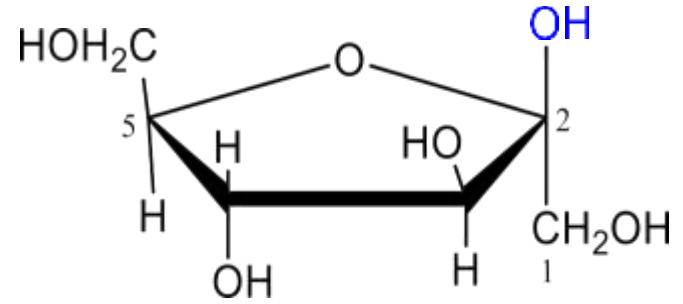
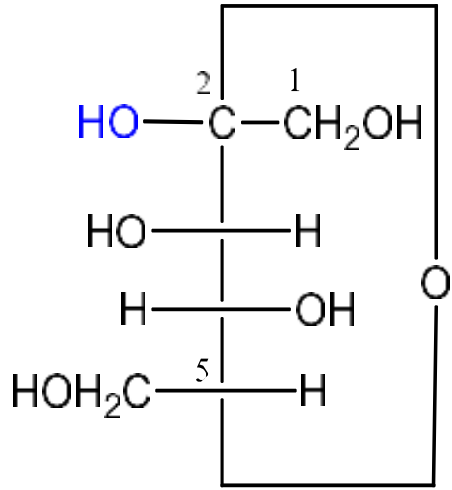


D-фруктоза

Ашық форма



Циклді форма



β-D-фруктофураноза

Моносахаридтердің қасиеті.

Мутаротация. Жаңа дайындалған α -D-глюкозаның айналу бұрышы $+106^\circ$, β -D-глюкозаның $+22,5^\circ$. Бірақ қанттардың ерітінділері біраз тұрғанда олардың айналу бұрыштарының мәні өзгереді (α үшін төмендейді де, ал β үшін көтеріледі $52,5^\circ$ -ке дейін). Айналу бұрышының өзгеруі сыну коэффициентін, ИҚ-, ЯМР-спектрлерін, т.б. мәндерін өзгертеді.

Көмірсулар ерітінділеріндегі таутомерлі түрлерінің айналу бұрыштары өзгеріп, тепе-теңдік түзілуін мутаротация дейміз.

Мутаротация екі түрге бөлінеді: жәй мутаротация және күрделі мутаротация.

Жәй мутаротация кезінде сақина шамасы өзгермейді, тек айналу бұрышы өзгереді.

Күрделі мутаротация кезінде сақина шамасы және айналу бұрышы өзгереді.

Бөлме температурасында нейтралды ерітіндіде мутаротация өте баяу жүреді, тепе-теңдік түзілгенше көп уақыт керек. Реакция қышқылдармен және сілтілермен катализденеді, ол ортада таутомерлі түрлер арасындағы тепе-теңдік тез орнатылады.

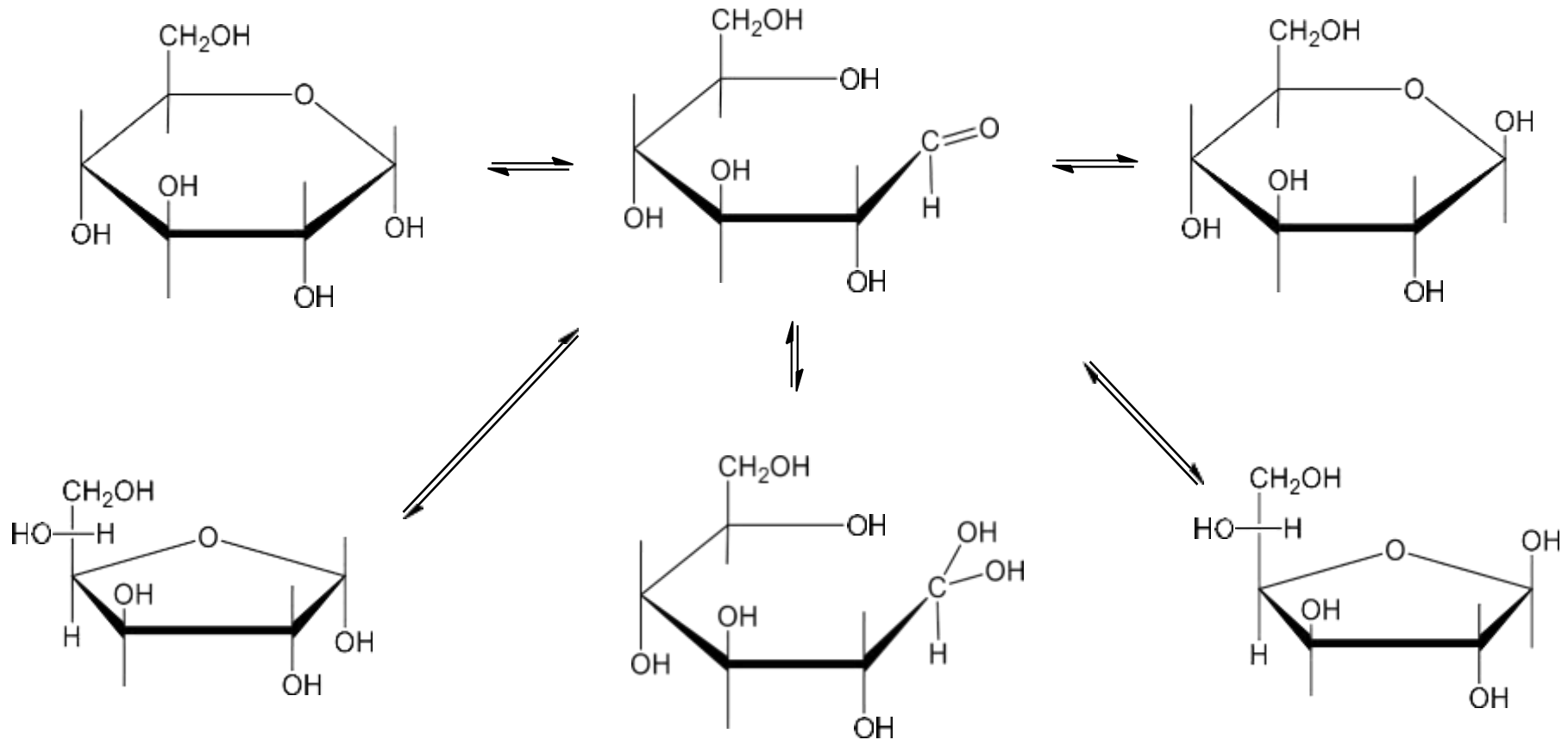
Мутаротация механизмі О және Н-изотоптарын қолданумен зерттелген.

Жәй мутаротация кезінде ерітіндіде тек α - және β -пиранозалар, ал күрделіде сонымен бірге α - және β -фуранозалар кездеседі. Пиранозалар және фуранозалар түрлерінің қатынастарына ерітінділер әсері бар.

Оны мынадан түсінуге болады: қанттардың сулы ерітінділерінде гидроксил топтары гидратталып, көлемді болады да, тепе-теңдік пираноза формалы кресло конформациялы жаққа ауысады, бұл жағдайда көлемді орынбасарлар кеңістікте оңай орналасады.

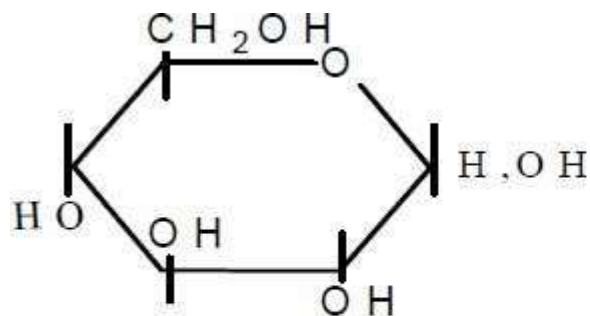
Мысалы: арабинозаның сулы ерітіндісінде фураноза түрі тек аз мөлшерде болады да, ал диметилсульфоксид ерітіндісінде - 33%. Қанттардың альдегидті түрі бос жағдайда кездеспейді, ерітіндіде оның 0,02-0,4% болады.

Төменде күрделі мутаротация жүйесі келтірілген - глюкоза.

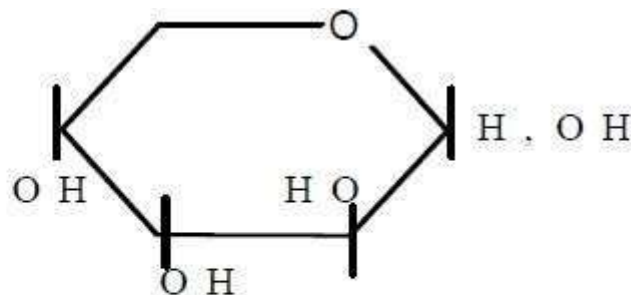


Ксилоза, манноза, галактоза, глюкозаның фураноза түрлерінің қоспасы 40°-ты сулы ерітіндіде өте аз мөлшерде, ал рибозаның -24%-ды болады.

Сонымен моносахаридтердің тепе-теңдік ерітіндісінде барлық бес түрлері болады (ациклді түр өте аз, ал пираноза - көп). Сондықтан көп реакцияларда моносахаридтер α - және β -пиранозалардың қоспасы есебінде жүреді. Бұндай жағдайда моносахаридтердің құрылымдық формулаларын белгілі көрсетілген аномерлі ортасы бар конфигурация есебінде жазуға болмайды. Мысалы: D-глюкоза, D-арабиноза.



D-глюкопираноза



D-арабопираноза

40°-ты судағы аномерлердің пираноза түрлерін зерттегенде, мынадай жағдайлар байқалды: галактоза, глюкоза, ксилоза және рибоза β -аномерлі түрде 73%, 64%, 67% және 56% болады да, ал манноза, арабиноза α -түрде 67% және 63% болады.