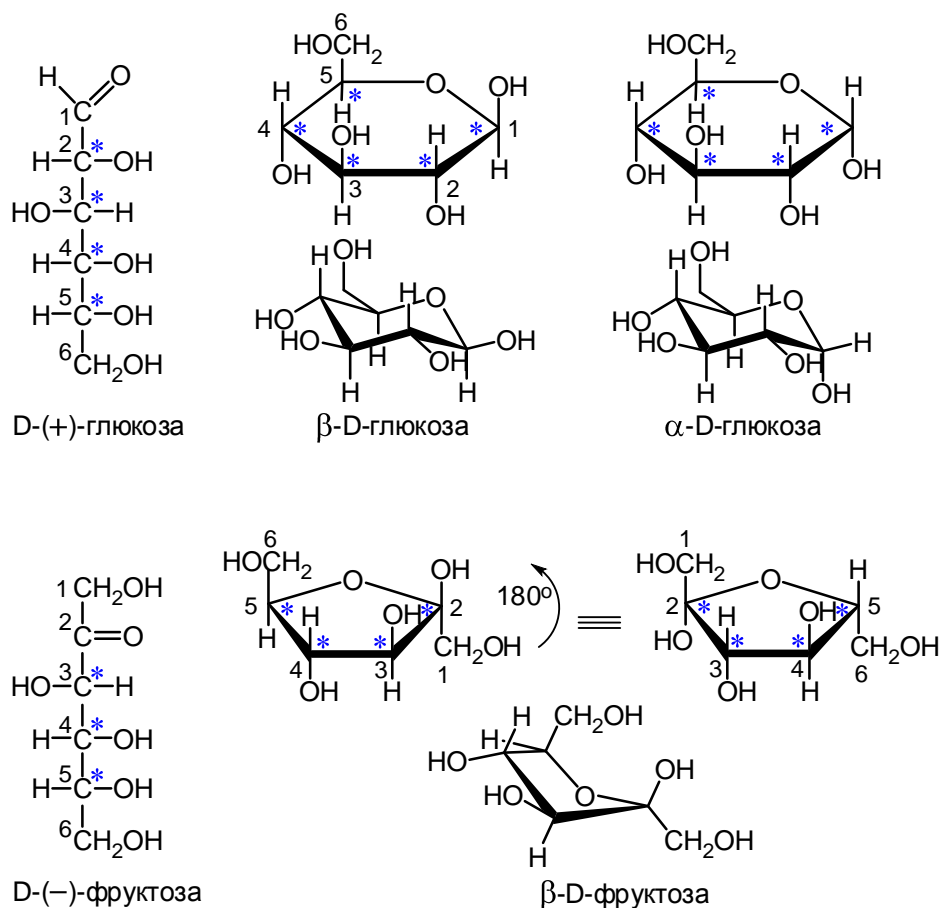


Задача 25 Глюкозата и фруктозата имат еднакъв качествен и количествен състав, еднаква молекулна маса, но различни свойства. На какво се дължи това? Запишете техните карбонилни и пръстенни формули и означете асиметричните въглеродни атоми.

Решение:

Дефинициите за изомерия и видовете изомерия виж в Решението на задача ОХ 001.

Фишерите проекционни формули (но включващи и стереогенните въглероди) на карбонилните форми на глюкозата и фруктозата, както и пръстенните им структури в проекции на Хауърт (перспективни формули на Хауърт) и с конформационно представяне са:



Стереогенните (асиметрични) въглеродни атоми са означени в горните структурни формули със звездичка (*).

Разликата в свойствата на глюкозата и фруктозата се дължи на различните им главни функционални групи. Те са алдехидна (-CHO) в глюкозата и кето група (>C=O) във фруктозата.

Глюкозата и фруктозата са представители на въглехидратите. Те са монозахариди. Имат еднакъв качествен и количествен състав, $C_6H_{12}O_6$, еднаква молекулна маса, но съдържат различни функционални групи. В глюкозата тя е алдехидна ($-CHO$), а във фруктозата – кето група ($>C=O$). Поради това двете съединения са функционални изомери и се различават по някои свойства. Например, сред физичните свойства, температурите им на топене са различни, но по този признак е трудно да се разпознаят, защото въглехидратите обикновено имат широки граници на тези температури. Разтворимостта на глюкоза и фруктоза в етанол е различна – глюкозата е малко разтворима, докато фруктозата е разтворима. Глюкозата завърта равнината на плоскополяризираната светлина по посока на часовниковата стрелка, надясно спрямо наблюдател, към който се движи светлината от източник. Затова едно от старите имена на глюкозата е “декстроза”, дясновъртяща захар, и понастоящем по номенклатура се означава с (+). Фруктозата завърта равнината на плоскополяризираната светлина в обратна на часовниковата стрелка посока. Фруктозата е лявовъртяща и се означава с (-). Поляриметрията е сигурен физичен метод за разпознаване на глюкоза от фруктоза. Тези съединения се различават и по някои химични свойства, например, окисление в кисела среда. Глюкозата се окислява от бромна вода като я обезцветява. В резултат се получава глюконова киселина. Фруктозата не се окислява от бромна вода. Глюкозата се окислява от концентрирана азотна киселина до дикарбоксилната захарна киселина, докато при окисление на фруктозата в същите условия се получава смес от карбоксилни киселини, след разкъсване на въглеродната верига около кето групата.

Въглехидратите са голям клас органични съединения, които имат първостепенно биологично значение и са най-разпространени в живата природа. Наименованието въглехидрати произлиза от факта, че съставът на молекулите на основната част от тези съединения може да се изрази с общата формула $C_x(H_2O)_y$. От тази емпирична формула следва името въглеродни хидрати, въглехидрати. Поради сладкия вкус на много въглехидрати, те се наричат още захари (захариди).

С установяване структурата на най-простите въглехидрати с три до осем въглеродни атома става ясно, че те притежават по една алдехидна ($-CHO$) или кето ($>C=O$) група и няколко хидроксилни групи ($-OH$). Тези въглехидрати се наричат монози (монозахариди). В зависимост от главната функционална група биват алдози (с алдехидна група) и кетози (с кето група). Наименованията на алдозите и кетозите се образуват от основа, показваща броя на въглеродните атоми (три-, тетра-, пента-, хекса- и т.н.) и окончанието -оза. Пред тези групови имена се използва представка алдо- или кето-, която указва вида на основната функционална група, например, глюкозата е алдохексоза, а фруктозата – кетохексоза. За въглехидратите по-често се използват тривиалните им наименования, произлезли от техни свойства (например

глюкоза от гръцкото *гликос* – *сладък*, а фруктозата от латинското *фруктус* – *плод*). Тези имена са одобрени от IUPAC номенклатурата.

След кондензация на монозахаридни молекули се получават сложни въглехидрати, които се наричат с общите термини ди-, три-, олиго- и полизахариди.

Установено е, че в разтвор глюкозата и фруктозата съществуват в няколко изомерни циклични форми, които са в равновесие с отворена форма. Цикличната форма на глюкозата е вътрешномолекулен полуацетал, който се образува чрез взаимодействие между карбонилната група и хидроксилната група при петия въглероден атом. Това взаимодействие по същество е същото, както реакцията между алдехид и алкохол, водеща до полуацетал. В случая на глюкозата тази реакция протича вътрешномолекулено. В резултат се формира шестатомен пръстен и нова хидроксилна група при първия въглероден атом, която се нарича **гликозидна** група. Производните на тази група са гликозиди. Тъй като гликозидната група е свързана с нововъзникнал стереогенен център се получават два нови стереоизомера с циклична полуацетална структура. Тези диастереомери се означават с α - или β -глюкоза в зависимост от пространственото разположение на гликозидната хидроксилна група спрямо равнината на пръстена. Изомерните α - и β -глюкоза се наричат аномери, а новият (бивш –СНО) стереогенен въглероден атом – аномерен въглероден атом, който е единственият свързан с два кислородни атома. Гликозидната група в α -глюкозата се намира във Фишеровата проекция на същата страна, както и –О– при хиралния въглерод с най-голям номер, включен в пръстена. Указаните кислородни атоми в β -глюкозата са на противоположни страни във Фишеровата проекция. Цикличните изомери са хетероциклени съединения с шестатомен пръстен включващ кислороден атом. Пръстенът е производен на тетрахидропиран. Реалната му пространствена структура е подобна на циклохексан в конформация "стол". За удобно изобразяване на цикличните въглехидратни структури се използват стереоформули на Науърт (перспективни формули), показани по-горе.

Фруктозата образува петатомни циклични полуацетални форми чрез взаимодействие на кето групата с хидроксилната група при петия въглероден атом. Хетероцикленият пръстен е производно на тетрахидрофуран. Възможни са и шестатомни пръстенни форми. По-горе е показана само цикличната структурна формула на β -фруктоза. Тя участва в състава на обикновената захар, захароза.

В карбонилните форми на глюкозата и фруктозата се съдържат съответно 4 и 3 стереогенни въглеродни атоми. Броят на възможните стереоизомери се изчислява по формулата 2^n , където n е броят на стереогенните центрове. В пръстенните им форми броят на стереогенните въглеродни атоми е пет в глюкозата и четири във фруктозата.