

**MONOSACCHARIDES:
MODERN DATA
ON THE STRUCTURE
AND STEREOCHEMISTRY
OF THEIR MOLECULES**

V. G. KULNEVICH

Monosaccharides are heterocyclic compounds that have a tendency toward isomerisation in their solutions. Such kinds of stereoisomerism of cyclic hemiacetal structures as geometrical and optical ones and reasons for dominating formation of this or that stereoisomer of monosaccharides in a solution are discussed.

Моносахариды – гетероциклические соединения, склонные к изомеризации в растворах. Рассмотрена стереоизомерия циклических полуацетальных структур (геометрическая и оптическая) и причины преимущественного образования в растворе той или иной стереоформы моносахарида.

**МОНОСАХАРИДЫ –
СОВРЕМЕННЫЕ ДАННЫЕ
О СТРУКТУРЕ И СТЕРЕОХИМИИ
ИХ МОЛЕКУЛ**

В. Г. КУЛЬНЕВИЧ

Кубанский государственный технологический университет,
Краснодар

ВВЕДЕНИЕ

Углеводы составляют основную часть органического вещества на нашей планете. Разнообразие структур молекул углеводов и выполняемых ими функций настолько велико, что даже простое их перечисление представляет сложную задачу. Одна из важнейших функций углеводов – обеспечение живых организмов энергией. Углеводы входят в состав структурирующих элементов клеток, эластиков, смазок, информационных систем, регулируют процессы иммунитета высших организмов. Специфические олигосахариды определяют группу крови. Ковалентносвязанные с белками полисахариды – гликопротеины – в животных организмах выстилают все трущиеся поверхности: кости в суставах, стенки кровеносных сосудов, поверхность тела рыб, а у арктических рыб специальные гликопротеины выполняют роль антифриза, препятствующего замерзанию крови и других биологических жидкостей. Гликолипиды – цереброзид и ганглеозид – входят в состав нервных тканей. Моносахариды рибоза и дезоксирибоза в качестве структурного фрагмента входят в состав полиэфирных цепей нуклеиновых кислот РНК и ДНК, которые в каждой клетке живого организма ведут биосинтез разнообразных белковых тел и являются носителями всей жизненной информации, наследственных признаков [1–4]. Полисахариды, построенные только из D-глюкозы (глюканы), выполняют функции резервных веществ: гликоген – в животных организмах, крахмал – в растениях, декстраны – в дрожжах и бактериях, ламинарин – в водорослях. Глюканы типа целлюлозы – составная часть клеточных стенок растений (волокон хлопчатника, льна, джута, стеблей трав, древесины). Такое многообразие свойств близких по химическому строению соединений – следствие различий в стереоструктуре макромолекул глюканов.

Углеводы входят в состав большинства пищевых продуктов для человека и кормов для животных: хлеба, крупы, крахмала, сахара, меда, фуражного зерна, травы (сено, силос). Большое техническое значение имеет переработка древесины, хлопчатника, льна, картофеля, зерновых культур [1].

Для того, чтобы систематизировать громадный материал по углеводам, их разделяют на простые сахара — моносахариды (монозы) и на сложные (составные, полимерные) сахара — полисахариды (полиозы). Полисахариды подвергаются гидролизу, при этом могут быть получены моносахариды, которые уже не гидролизуются. В статье рассматриваются современные представления о химическом строении и стереоструктурах моносахаридов.

СТРОЕНИЕ МОНОСАХАРИДОВ

Моносахариды — белые кристаллические вещества сладкого вкуса, хорошо растворимые в воде, плохо в спиртах и не растворимые в неполярных органических растворителях. Монозы оптически активны, но проявляется это свойство своеобразно: угол отклонения поляризованного луча свежеприготовленным раствором моносахарида нестабилен. Он непрерывно изменяется до достижения какого-то определенного для каждой монозы значения и затем остается постоянным. Это явление получило название мутаротации: раствор углевода мутаротирует.

В зависимости от числа атомов углерода в молекуле моносахариды подразделяют на тетрозы ($C_4H_8O_4$), пентозы ($C_5H_{10}O_5$), гексозы ($C_6H_{12}O_6$), гептозы ($C_7H_{14}O_7$) и т.д. Иногда к монозам относят и триозы ($C_3H_6O_3$) — глицериновый альдегид и диоксиацетон [5]. Однако растворы этих соединений не мутаротируют и по другим свойствам существенно

отличаются от свойств моносахаридов. Все это говорит о том, что и по своей химической структуре эти “триозы” отличаются от моноз.

Краткая историческая справка развития представлений о строении моносахаридов

Изучение строения моносахаридов было начато во второй половине XIX века и продолжается до настоящего времени [3, 4]. Самый распространенный в природе и наиболее доступный моносахарид — глюкоза — имеет очень большое значение в жизненных процессах на Земле. Поэтому глюкоза наиболее всесторонне и глубоко изучена. Полученные при этом экспериментальные данные стали той базой, на которую опираются представления о химическом строении и стереоструктурах и других моносахаридов [1 — 7].

Первые представления о строении глюкозы как о пятиатомном спирто-альдегиде были высказаны А. Байером, а несколько позже они дополнены Э. Фишером фундаментальными данными о стереохимии ее молекулы. Структурная формула *D*-глюкозы по Байеру—Фишеру представлена на схеме 1 (оксо-форма, 1). Э. Фишер доказал, что остальные альдо-*D*-гексозы являются оптическими изомерами *D*-глюкозы — диастереомерами, отличающимися друг от друга конфигурациями при асимметрических атомах углерода (схема 2). Однако сразу же возникли обоснованные сомнения в правильности

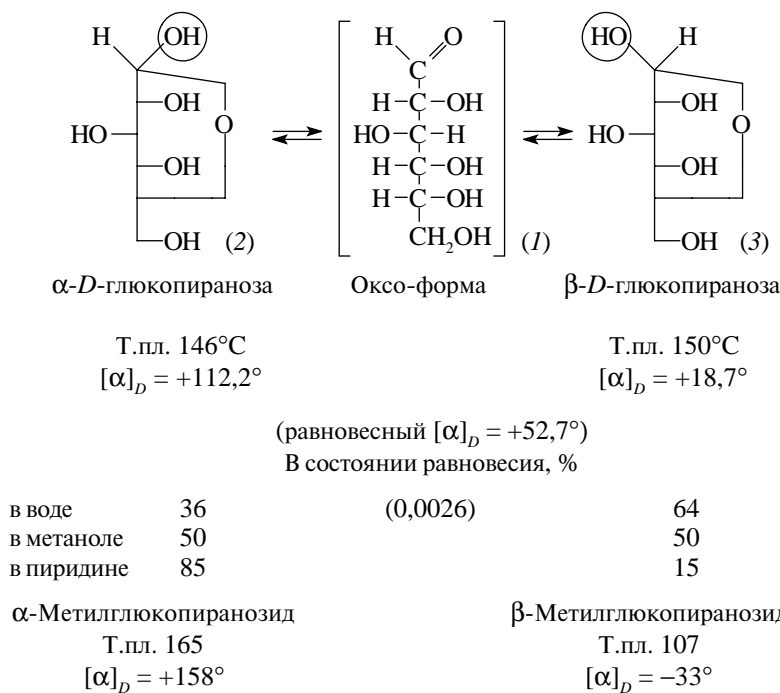


Схема 1. Строение *D*-глюкозы.

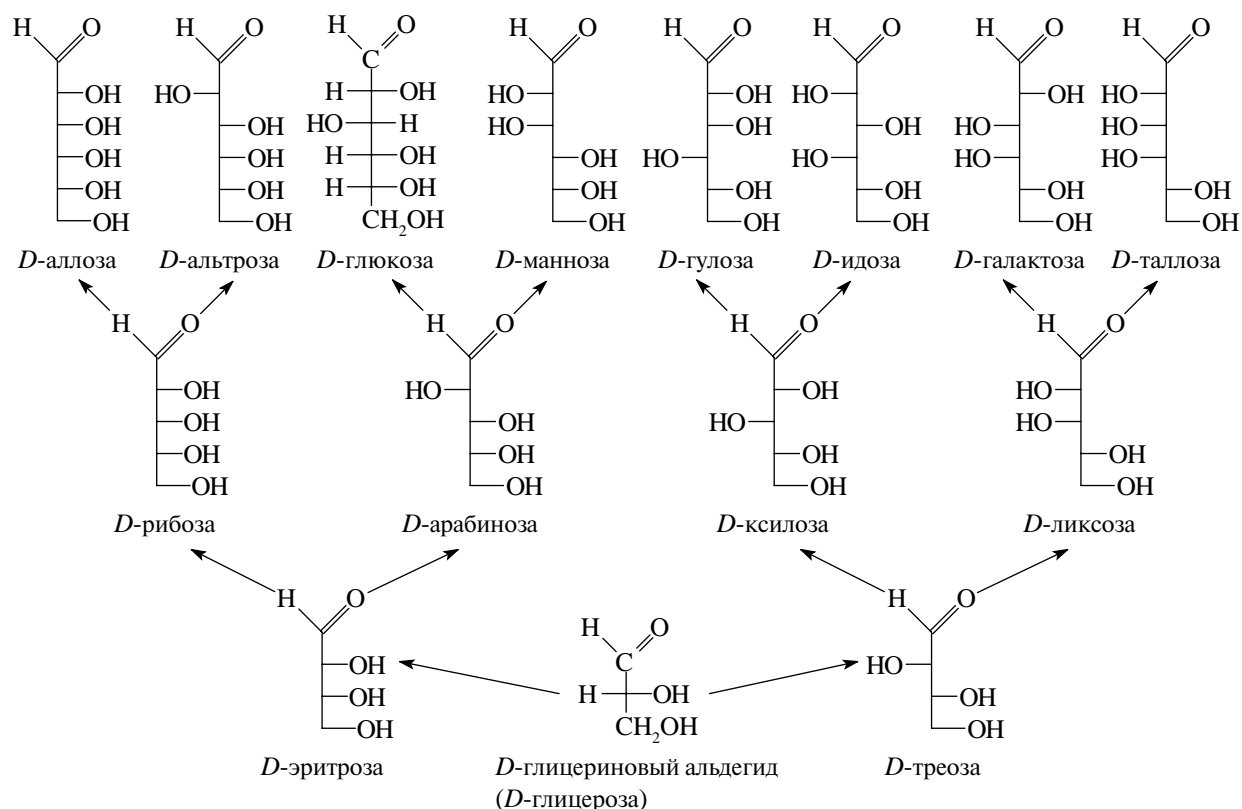


Схема 2. Альдозы D -ряда.

такой структурной формулы глюкозы и других изомерных ей D -гексоз. Было установлено следующее.

1. Альдегидная функция проявляется весьма своеобразно. С одной стороны, легко идут обычные для альдегидов реакции: с гидразином и его производными с образованием гидразона или озаона, с HCN , восстановление в шестиатомный спирт. С другой стороны, такие характернейшие реакции, как образование бисульфитного производного или взаимодействие с фуксиносернистой кислотой (очень чувствительная проба на альдегиды), совершенно не идут с альдозами.

2. В молекуле глюкозы одна из ее пяти HO -групп особенная. При алкилировании спиртом вводится только одна алкильная группа. Растворы такой моноалкилглюкозы не мутаротируют, не реагируют с фенилгидразином, с HCN , не окисляются фелинговой жидкостью. При алкилировании же CH_3I образуется пентаметилглюкоза. Ее гидролиз легко проходит под действием разбавленных кислот, но только по одной из пяти $\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$ связей, остальные четыре сохраняются даже в жестких условиях гидролиза. Раствор такой тетраметилглюкозы мутаротирует и дает все реакции "по альдегидной группе".

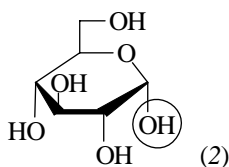
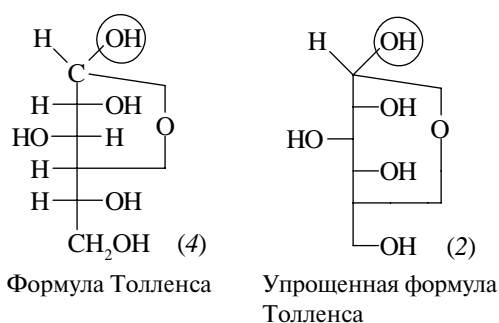
3. D -глюкоза (как и все альдозы) существует в виде двух кристаллических форм, отличающихся

по температурам плавления, растворимости и по оптической активности. Они получили название α - D -глюкоза и β - D -глюкоза. Аналогично известно по две формы и для других альдоз и кетоз. Изомерные глюкозы образуют разные метилглюкозиды, отличающиеся между собой значительно больше по физико-химическим характеристикам, чем сами глюкозы (см. схему 1).

4. Оптическая активность свежеприготовленного водного раствора α - D -глюкозы постепенно изменяется от $112,3^\circ$ до $52,7^\circ$. Последнее значение угла отклонения поляризованного луча раствором уже не изменяется при длительном стоянии, то есть прошла мутаротация раствора α - D -глюкозы. Это записывается так: $[\alpha]_D = +112^\circ \dots \rightarrow 52,7^\circ$. Для раствора β - D -глюкозы наблюдается обратная картина: $[\alpha]_D = +18,7^\circ \dots \rightarrow 52,7^\circ$. Очевидно, что в каждом растворе постепенно устанавливается термодинамическое равновесие между α - и β - D -глюкозами, то есть аномеры переходят друг в друга. Аналогичное явление наблюдается для всех моносахаридов. В нейтральных средах мутаротация идет медленно. При добавлении в раствор углевода кислот или оснований мутаротация резко ускоряется, а иногда проходит почти мгновенно. Необходимо отметить, что в щелочных средах мутаротация

осложняется параллельно идущими реакциями распада и эпимеризации моносахарида.

Все эти факты не могут быть объяснены, исходя из альдоструктуры (1). Было высказано предположение (А. Колли, затем Толленс) о том, что глюкоза (и другие монозы) существует не в алифатической оксо-форме (1), а в виде пятичленной гетероциклической (фуранозной) γ -полуацетальной структуры (4). Позже, в 1923 году, Хеуорс и Херст доказали, что гексозы и пентозы существуют преимущественно в виде шестичленных δ -полуацетальных циклов (2). Хеуорс предложил такие структуры изображать в виде плоского окисного шестичленного (пиранозного) цикла. Например, для α -D-глюкозы:



Формула Хеуорса (кружками обведены полуацетальные гидроксильные группы)

Циклические структурные формулы моносахаридов объясняют существование аномеров, образование гликозидов и их изомерию, отсутствие реакций с бисульфитом и фуксиносернистой кислотой. Однако стали необъяснимыми весьма характерные “альдегидные” реакции моноз – с фелинговой жидкостью, реактивом Толленса, с HCN. Исходя из этого, З. Скрауп предположил (1889 г.), что в растворах моносахариды существуют как в циклических структурах (2) и (3), так и в оксо-форме (1) (см. схему 1), находящихся в состоянии подвижного равновесия. Образование цикла рассматривается как результат внутримолекулярной реакции альдегидной группы с одним из спиртовых звеньев: если при C_4 , то образуется пятичленный γ -полуацетальный (фуранозный) гетероцикл, если же при C_5 , то шестичленный δ -полуацетальный (пиранозный) гетероцикл.

Образование α - или β -аномера происходит в зависимости от того, с какой стороны атакуется плос-

кая оксо-группа (схема 3). При этом C_1 -атом альдозы переходит из Sp^2 - в Sp^3 -гибридизованное состояние и в молекуле появляется еще один центр хиральности, конфигурация заместителей при котором соответствует α - или β -аномерной стереоструктуре моносахарида.

В кристаллах все моносахариды (пентозы, гексозы, гептозы и т.д.) существуют только в циклических, главным образом пиранозных, структурах. Исключение составляют тетразы, которые не имеют возможности образовывать шестичленный цикл, и поэтому представлены только фуранозными структурами.

В растворах в зависимости от природы монозы, ее концентрации, характера растворителя и температуры устанавливается определенное равновесное состояние между различными циклическими структурами, которые, как полагают, переходят друг в друга с раскрытием цикла через алифатическую оксо-форму (1) [2 – 7]. На схеме 3 показан предполагаемый механизм и стереохимия взаимопревращения одного аномера D-глюкозы в другой – процесс аномеризации. Постулируется согласованное действие электрофильной (электропритягивающей) и нуклеофильной (электронодонорной) частиц на две легко поляризуемые связи в молекуле гликопиранозы. Такими частицами могут быть диполи молекул воды или содержащиеся в ней сольватированные ионы H^+ и HO^- . Это так называемый push-pull механизм. В качестве промежуточного молекулярного соединения предполагается образование альдо-формы (1). В зависимости от того, как расположена плоская карбонильная группа: в позиции 1a или 1b в момент взаимодействия с атомом кислорода спиртового гидроксильного, при C_5 образуется либо α -D-глюкопираноза (2), либо β -D-глюкопираноза (3). Процесс обратим и идет до установления термодинамического равновесия. Скорость этого процесса увеличивается при нагревании раствора, при введении кислот и оснований.

Современные данные о превращениях моносахаридов в растворе

В связи с тем, что в водном растворе при 20°C в равновесии нет фуранозных форм D-глюкозы (табл. 1), на схемах 1 и 3 они не показаны. Но для D-фруктозы суммарное содержание D-фруктофураноз составляет 23,6%, а при нагревании их количество возрастает до 42%. В растворах других гексоз, а также пентоз, в равновесии присутствует достаточно много фураноз, но во всех случаях фактически нет оксо-форм (поэтому на схемах они показаны в скобках).

В 80-е годы высказывалась мысль о том, что $\alpha \rightleftharpoons \beta$ аномеризация сахаров может проходить без раскрытия полуацетального цикла, то есть без образования на промежуточной стадии процесса алифатической оксо-структуры моносахарида [4].

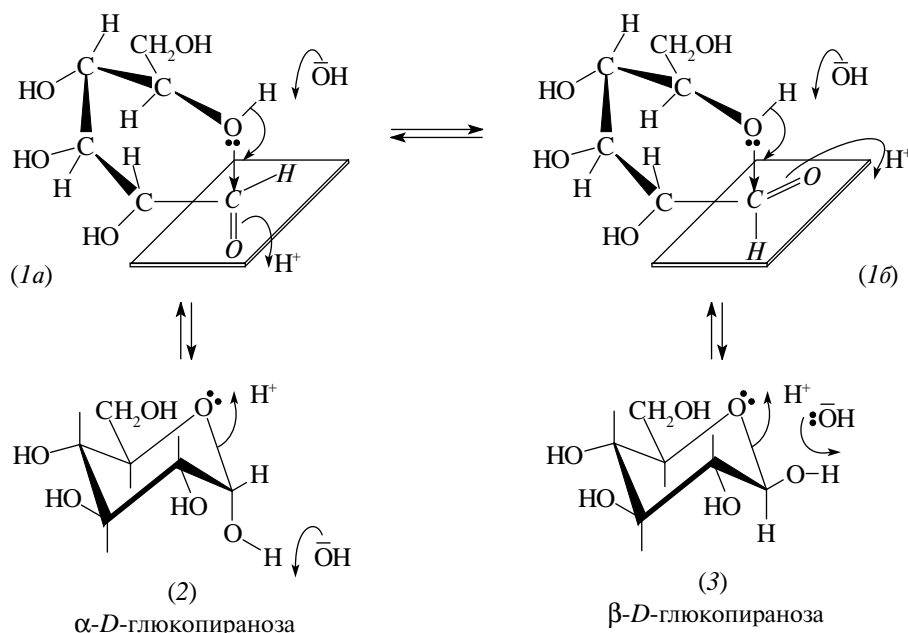


Схема 3. Механизм и стереохимия образования аномеров.

Таблица 1. Соотношение различных форм моносахарида в растворе (вода, 20°C, состояние равновесия) [8]

Моносахарид	Химическая структура				Оксо-форма
	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
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

Известно, что мутаротация моноз резко ускоряется при введении в их раствор кислот. Этот важный фактор не находит объяснения с позиций push-pull механизма. Изомеризация пираноза \rightleftharpoons фураноза (или септаноза) должна сопровождаться размыка-

нием гетероцикла с последующим его замыканием в новый гетероцикл, то есть это процесс расширения или сужения цикла, который обычно проходит по ионному механизму. Но обязательно ли в данном случае образование промежуточной молекулярной оксо-формы моносахарида?

Рассмотрим превращения α -D-глюкопиранозы (2) в подкисленном водном растворе (схема 4). Молекула циклического полиоксиполуацетата легко образует две протонированные формы а и б, которые претерпевают различные превращения:

а) протонирование атома кислорода гликозидного гидроксила с последующей дегидратацией приводит к гетероциклическому карбениевому иону А, стабилизированному *p,p*-сопряжением свободной МО C^+ -атома с неподеленной парой электронов атома кислорода гетероцикла. Обратимая равновесная гидратация карбениевого иона А приводит либо к β -аномеру (3), либо к α -гликопиранозе (2), то есть аномеризация может проходить без раскрытия пиранозного цикла. Этот путь относительно прост: нет структурных перестроек и значительных затрат энергии. Аналогичные $\alpha \rightleftharpoons \beta$ аномерные превращения возможны и для гликофураноз через протонирование их гидроксила с образованием в качестве интермедиата карбениевого иона типа А, но с пятичленным фуранозным циклом (на схеме 4 не показано). И в этом случае аномеризация проходит без раскрытия фуранозного цикла.

б) протонирование атома кислорода пиранозного гетероцикла приводит к его раскрытию с образованием алифатического гидроксикарбениевого иона Б,

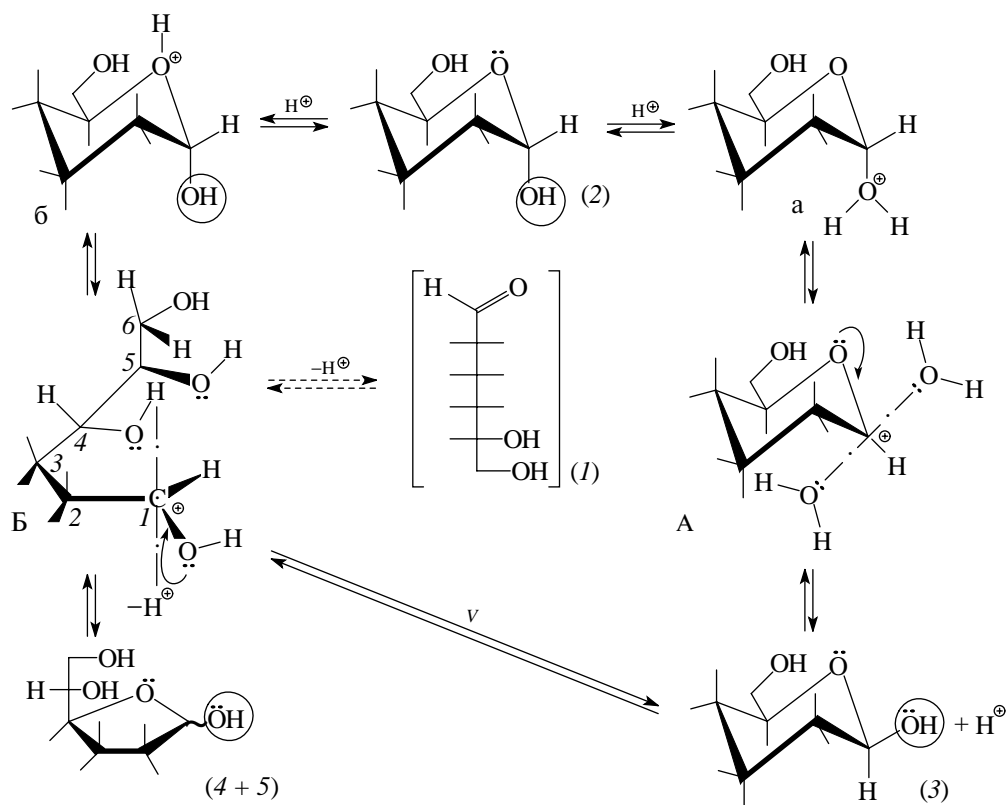


Схема 4. Изомерные превращения альдогликоз в подкисленном водном растворе.

способного вновь замыкаться либо в исходный пиранозный цикл (2) — атака по карбениевому C_1 -атому атомом кислорода OH-группы при C_3 -атоме, либо в фуранозный цикл — атака OH-группой C_4 -спиртового звена. При этом, в зависимости от пространственной ориентации плоскости карбениевого иона Б и атакующей HO-группы, могут образовываться как α -D-глюкофураноза (4), так и ее β -аномер (5).

Как видно из схемы 4, оба пути изомеризации гликопираноз (или гликофураноз) через карбениевые ионы А и Б не требует представлений об образовании молекулярной альдо-структуры (I) как неперемногого участника на главном направлении аномерных и таутомерных превращений. Возможно, что оксо-структура (I) образуется в результате депротонирования катиона Б, но не в основном, а в побочном (тупиковом) равновесном процессе. Очевидно, это и является причиной того, что ее не удается обнаружить в растворе и тем более выделить в индивидуальном состоянии.

Аномеризация моносахаридов в кислой среде возможна и без образования в качестве интермедиатов карбениевых ионов А и Б. Протонирование гликозидного гидроксила превращает его в “хорошую уходящую группу”, термодинамически устойчивый нуклеофуг — в молекулу воды. Процесс

обратимый, он идет до установления состояния подвижного равновесия (схема 5). В этом процессе есть некоторое сходство с механизмом push-pull, так как оба они — согласованные реакции: оксониевый ион “тянет” и уходит в виде H_2O под подталкивающим действием другой молекулы воды, являющейся нуклеофильным реагентом. Причем этот нуклеофил подходит к C_1 -атому с противоположной стороны к уходящей группе. Это приводит к обращению абсолютной конфигурации при асимметрическом C_1 -атоме (R-конфигурация меняется на S-конфигурацию или наоборот): α -глюкоза переходит в β -глюкозу (или β - в α -), то есть наблюдается типичный механизм бимолекулярного замещения S_N2 при асимметрическом атоме углерода. Однако кроме факта согласованного переноса электронов других элементов сходства нет, а есть существенные отличия от механизма push-pull: 1) гетероциклический остов молекулы моносахарида сохраняется; 2) нет интермедиата — ни оксо-структуры монозы (молекулярный интермедиат), ни карбениевого иона; 3) аномеризация (перестройка $\alpha \rightleftharpoons \beta$) происходит в переходном состоянии процесса (ПС). Такой механизм аномеризации моносахаридов (схема 5) наиболее простой, процесс проходит с наименьшими энергетическими затратами. Однако и в этом случае

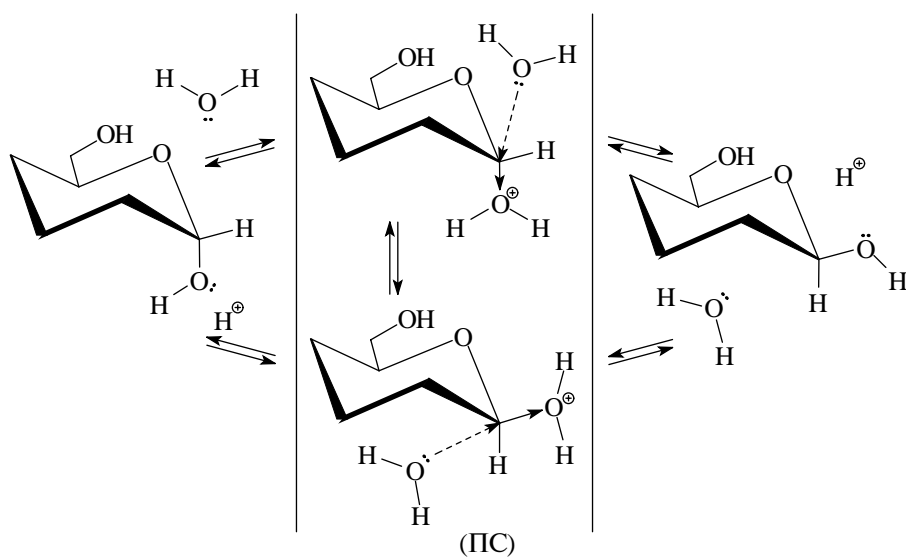


Схема 5.

есть свое “но” – это стерические препятствия, а они иногда могут иметь решающее значение. Какому же механизму (из рассмотренных трех схем: 3, 4 или 5) изомерных превращений моносахаридов можно отдать предпочтение? В отношении механизмов типа S_N1 (схема 4) и S_N2 (схема 5) наиболее вероятно, что они обычно накладываются друг на друга. Мера этого наложения определяется рядом факторов: температурой и рН среды, природой (особенно стереостроением) моносахарида, характером растворителя. Все это серьезно затрудняет исследования и, главное, не позволяет сделать однозначный (окончательный) вывод. Поэтому эти, базирующиеся на современных данных, представления пока не стали общепринятыми и их рассматривают наряду с известным цикло-окса таутомерным механизмом превращений моносахаридов в растворах.

ИЗОМЕРИЯ МОНОСАХАРИДОВ

Изомерия моносахаридов чрезвычайно сложна, многообразна и своеобразна. Достаточно взглянуть на схемы превращений моноз в растворах, чтобы убедиться, сколь многолик изомерный состав каждого “простого” углевода. Для *D*-глюкозы процесс изомеризации (схемы 1 и 3) представлен весьма упрощенно. В других условиях (нагревание или охлаждение раствора, замена растворителя, добавка каких-либо веществ) равновесная смесь существенно усложняется. Так, с изменением температуры раствора *D*-глюкозы в нем, кроме α - и β -*D*-глюкопираноз, обнаруживаются глюкофуранозы, а иногда и глюко-септанозы, содержащие семичленный гетероцикл. Некоторые авторы считают, что в растворе есть (хотя и очень-очень мало) алифатическая альдоструктура и даже ее гидратная форма. Анало-

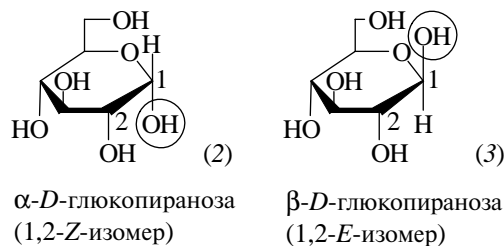
гичные данные есть и для других моносахаридов. При этом во всех случаях отмечается существенное преобладание пиранозных структур, являющихся энергетически наиболее устойчивыми и выгодными.

Какими же изомерами являются различные формы моносахарида?

- циклические пиранозные структуры по отношению к циклическим же фуранозным (или септанозным) являются динамическими структурными изомерами, способными в растворе переходить друг в друга, то есть таутомерами. Они имеют разное химическое строение;

- оксо-форма моносахарида (*I*) является структурным изомером – таутомером к любой из ее циклических структур. Процесс их взаимных превращений обычно называют цикло-оксо таутомерией;

- α - и β -*D*-аномеры – диастереомеры. Они отличаются по конфигурации расположения заместителей только при первом хиральном центре. Поэтому аномеры обычно относят к оптическим стереоизомерам. Это верное, но неполное определение, так как аномеры одновременно являются и геометрическими изомерами. В этом легко убедиться, если сопоставить любую пару аномеров:



Но это еще не все. Аномеры легко переходят друг в друга в растворах, то есть они — таутомеры, но не обычные (не структурные), а стерео-таутомеры. Первые представления о строении моносахаридов сложились на основе экспериментальных данных, полученных химическими методами. Результаты позволили считать, что моносахариды обладают нормальной цепью атомов углерода: $\text{CH}_2\text{OH}(\text{C}^*\text{HOH})_n-\text{CHO}$ — полигидроксиальдегиды (альдозы), $\text{CH}_2\text{OH}(\text{C}^*\text{HOH})_m\text{CO}-\text{CH}_2\text{OH}$ — полигидроксикетоны (кетозы). Из этих формул видно, что молекулы моносахаридов диссимметричны: они содержат по несколько асимметрических атомов углерода. Для альдогексоз $n = 4$, число оптических изомеров $N = 2^4 = 16$ (для пентоз $N = 8$).

По предложению Розанова, моносахариды в оксо-форме, у которых конфигурация заместителей при асимметрическом атоме углерода, наиболее удаленном от оксо-группы (предпоследний атом углерода в цепи монозы), совпадает с конфигурацией хирального центра *D*-глицеринового альдегида, относятся к *D*-ряду альдоз. Такой ряд представлен на схеме 2. Аналогичный ряд может быть построен для *D*-кетоз. Представленные на схеме 2 восемь альдогексоз — оптические диастереоизомеры. Это же можно сказать и о *D*-пентозах и *D*-тетрозах. Однако выше показано, что оксо-формулы моносахаридов не соответствуют их действительному строению, хотя они и удобны в познавательном плане: для описания и запоминания относительных конфигураций у асимметрических центров в молекулах альдоз. Моносахариды являются циклическими полигидроксиполиацетальми с гетероциклами разного размера: септанозный \rightleftharpoons пиранозный \rightleftharpoons фуранозный, которые в растворе способны переходить друг в друга.

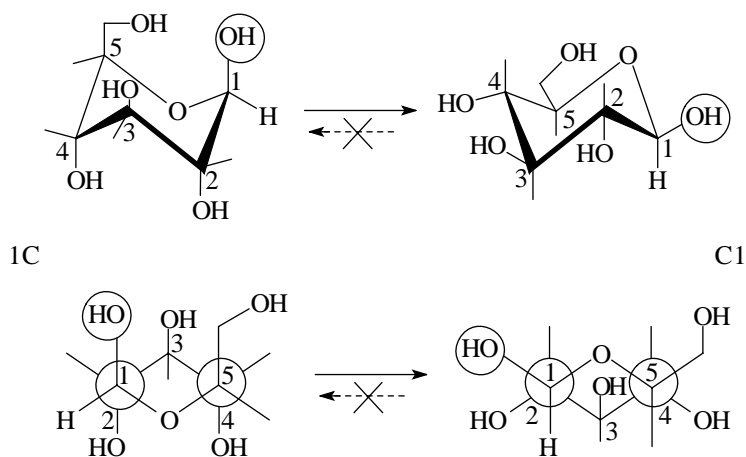
В кристаллическом состоянии гексозы и большая часть пентоз существуют в пиранозных структурах. Некоторые производные гексоз (например

гликозиды) содержат фуранозные циклы. Кристаллические гликопиранозы — *D*-глюкоза, *D*-манноза, *D*-галактоза и т.д. — являются одновременно и оптическими и геометрическими диастереоизомерами. Если же их изомерию рассматривать в растворе, то ситуация чрезвычайно осложняется образованием разных по размерам и по стереоформам гетероциклических структур, находящихся в подвижном равновесии, состояние которого зависит от природы растворителя, температуры и других факторов. Поэтому вопрос об изомерии моносахарида должен быть оговорен условиями, в которых рассматривается изомерия.

Широкое применение расчетных (конформационный анализ) и различных физико-химических методов исследований (спектроскопия ЯМР ^1H и ^{13}C , масс-спектрометрия, хроматография и особенно рентгеноструктурный анализ — РСА) открыло новые горизонты в изучении стереоструктур моносахаридов и полисахаридов [9]. Шестичленный пиранозный гетероцикл, в отличие от пятичленного фуранозного, не плоский. Он может принимать различные конформации (кресло, искаженная ванна), при этом, благодаря наличию в пиранозном цикле атома кислорода, устойчивых конформеров больше, чем для циклогексана. Ривз установил (1951 г.), что для гликопираноз более выгодными и наиболее устойчивыми являются конформации кресла (их две: $^1\text{C}_1$ и $^4\text{C}_1$). Обычно они настолько отличаются друг от друга по запасу свободной энергии, что реализуется из них только одна [9].

В молекуле β -*D*-гликопиранозы в конформации $^1\text{C}_1$ все объемные полярные группы OH, и особенно самая большая CH_2OH , 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.

Преимущественная конформация молекул β -*D*-гликопиранозы



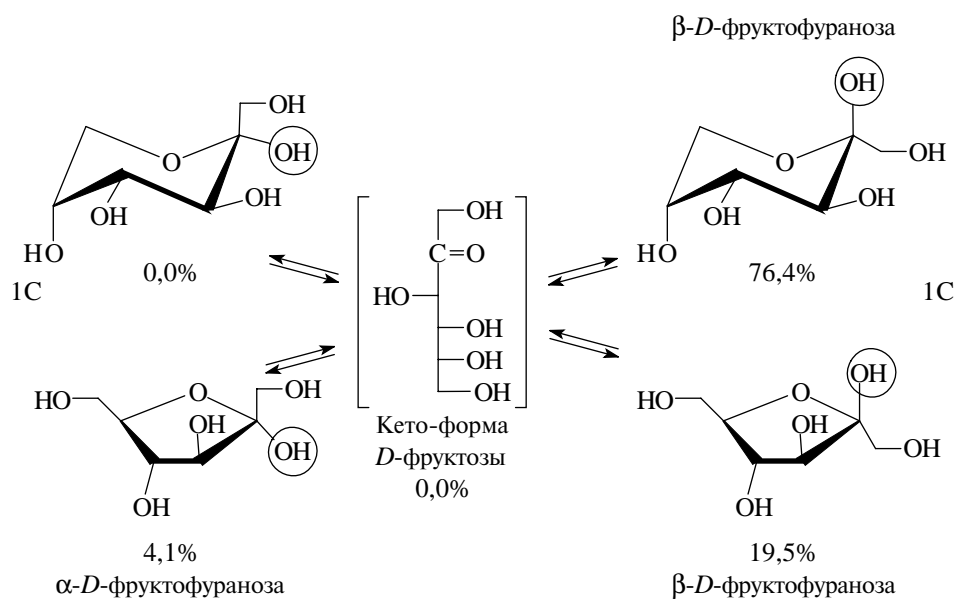


Схема 6. Соотношение различных форм *D*-фруктозы в воде в состоянии равновесия при 20°C [8].

В стереоструктуре С1 молекула β -*D*-глюкопиранозы имеет минимальный избыток конформационной энергии ($\Delta E = 8,6$ кДж/моль) по сравнению с кресловидной С-конформацией молекул циклогексана, тогда как в конформации 1С запас свободной конформационной энергии максимальный ($\Delta E = 33,5$ кДж/моль), так как все полярные группы оказываются в крайне невыгодном аксиальном положении, они сближаются друг с другом. Взаимное отталкивание этих групп создает в молекуле большие напряжения и сильно ее дестабилизирует, обуславливая конверсионный сдвиг в сторону конформации С1. Это наглядно видно из сопоставления проекций конформеров β -*D*-глюкопиранозы по Ньюмену.

Для α -*D*-глюкопиранозы запас свободной конформационной энергии по сравнению с α -*D*-глюкопиранозой в конформации С1 возрастает и составляет $\Delta E = 10,0$ кДж/моль, так как появился один элемент дестабилизации – аксиальное положение глюкозидного гидроксила. Соответственно, в конформации 1С экваториальное положение этой группы несколько стабилизирует молекулу ($\Delta E = 27,4$ кДж/моль), но и в этом случае конформация С1 остается единственной и в кристаллах и в растворе [4].

Основной формой существования *D*-фруктозы является β -*D*-фруктопираноза (схема 6). Ее молекулы в кристаллах и в растворе имеют устойчивую конформацию кресла 1С, в которой аномерная НО-группа (фруктозидная) находится в аксиальном положении. Конверсия гетероцикла $1C \rightleftharpoons C1$, очевидно, и здесь не происходит, так как при этом самая объемная CH_2OH -группа должна перейти из

экваториального в аксиальное положение одновременно с третьим и четвертым спиртовыми гидроксильными, а это приведет к существенному увеличению свободной конформационной энергии. В водном растворе в термодинамическом равновесии с β -*D*-фруктопиранозой находится 23,6 % фруктофураноз, но совершенно нет ни кето-формы *D*-фруктозы, ни α -*D*-фруктопиранозы. Последняя не реализуется, так как должна обладать большим избытком конформационной энергии. При понижении температуры раствора содержание фруктофураноз уменьшается (при 0°C до 15,2%), а при нагревании раствора – повышается (при 50°C до 44,2%, см. табл. 1). Интересно отметить, что сладость раствора фруктозы изменяется симбатно с изменением концентрации β -*D*-фруктопиранозы, так как только она обладает сладким вкусом (в два раза выше, чем сахароза), тогда как обе фруктофуранозы совершенно безвкусны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Афанасьев В.А., Заиков Г.Е. Углеводы – сырье, энергия, пища, жизнь //Знание. Сер. Химия. 1985. № 5.
2. Кочетков Н.К., Бочков А.Ф., Дмитриев Б.А. и др. Химия углеводов. М.: Химия, 1967. С. 6 – 9, 15 – 46.
3. Хаф Л., Ричардсон А. Химия углеводов / В кн. Общая органическая химия. М.: Химия, 1986. Т. 11. С. 127 – 137.
4. Бочков А.Ф., Афанасьев В.А., Заиков Г.Е. Углеводы. М.: Наука, 1980. С. 7 – 21, 48 – 85.
5. Нейланд О.Я. Органическая химия. М.: Высшая школа, 1990. С. 504 – 510.
6. Терней А. Современная органическая химия. М.: Мир, 1981. Т. 2. С. 420 – 430.

7. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии. М.: Мир, 1978. Т. 2. С. 5 – 18.

8. Купчевич Ю.Е., Ларионов О.Г., Стальная И.Д. и др. Хроматографическое разделение глюкозы и фруктозы // Успехи химии. 1988. Т. 54. № 3. С. 510 – 527.

9. Потапов В.М. Стереохимия. М.: Химия, 1976. С. 623.

10. Стоддарт Дж. Стереохимия углеводов. М.: Мир, 1975. 304 с.

* * *

Владимир Григорьевич Кульневич, доктор химических наук, профессор кафедры органической химии Кубанского государственного технологического университета. Заслуженный изобретатель РФ, научный руководитель проблемной лаборатории по химии фурана. Автор около 300 научных работ и 200 изобретений.