

Задача 13.

All Altruists Gladly Make Gum In Gallon Tanks

В прошлом году Нобелевские премии отметили столетний юбилей. Первая премия по химии была вручена в 1901 г. замечательному голландскому физикохимику Я. Вант-Гоффу. Вторую премию (1902 г.) присудили величайшему немецкому химику-органику Эмилю Фишеру – выдающемуся учёному, автору эпохальных работ в области химии природных соединений, создателю целой научной школы.

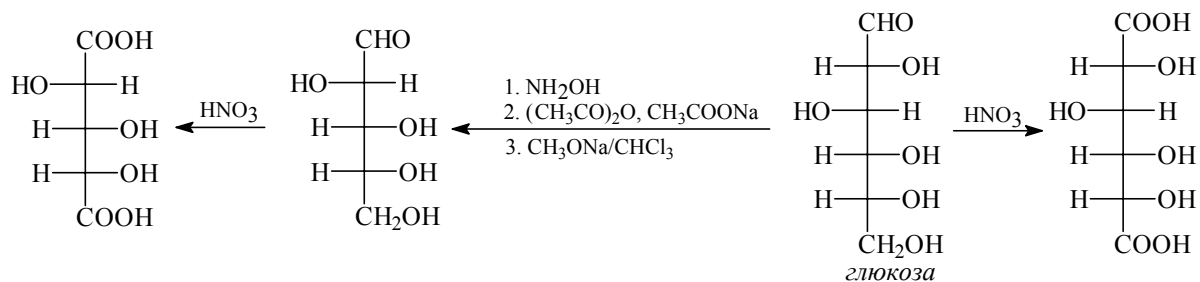
Всем Вам, конечно, известны проекции Фишера, с помощью которых так удобно изображать конфигурации углеродных атомов открытых форм сахаров. Вообще же, Э.Фишеру принадлежит очень большое число работ по химии углеводов. В частности, им были полностью установлены конфигурации 12 альдогексоз.

1. Сколько всего существует линейных *D* и *L* альдогексоз открытого ряда?
2. Конфигурацией какого атома определяется принадлежность сахара к *D*- или *L*-ряду?

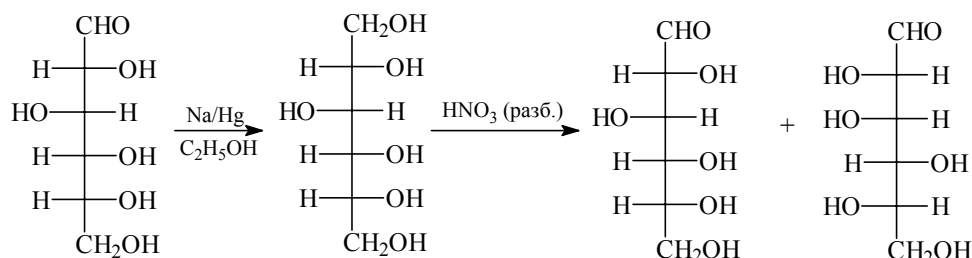
Для установления конфигурации сахаров могут быть использованы следующие реакции:

- 1) окисление альдогексоз до сахарных (дикарбоновых) кислот. При этом в зависимости от конфигурации исходной альдогексозы, получающаяся сахарная кислота может быть оптически активной (как в случае глюкозы), а может быть неактивной
- 2) укорачивание цепи на один атом углерода с последующим окислением альдопентозы в дикарбоновую кислоту, которая также может быть как оптически активной, так и неактивной. Обратим также внимание на то, что из некоторых альдогексоз получают одинаковые альдопентозы.

Реакции 1) и 2) проиллюстрированы на примере *D*- глюкозы:



3) восстановление альдогексоз в соответствующие шестиатомные спирты (во времена Фишера это восстановление проводили под действием амальгамы натрия) с последующим частичным окислением этих спиртов до альдогексоз. При этом в зависимости от структуры исходного соединения в результате последовательного восстановления и частичного окисления могут получаться либо две, либо одна альдогексоза. Приведём схему для D-глюкозы:



В таблице приведены результаты проведения реакций 1)-3) для 8 линейных альдогексоз D-ряда (обозначены цифрами).

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1)	+	+	+	-	+	+	+	-
2)	+(A)	+(B)	-(C)	+(A)	-(D)	+(B)	-(C)	-(D)
3)	2	2	2	2	2	1	1	2

1) – сахарная кислота

2) – кислота из соответствующей альдопентозы. Учтите, что из 8 рассматриваемых альдогексоз возможно образование только 4 альдопентоз (A, B, C, D)

3) – число альдогексоз после восстановления амальгамой натрия и последующего частичного окисления.

Примечание. “+” в ячейке таблицы, если вещество оптически активно, “-” – неактивно.

3. Исходя из данных таблицы, установите конфигурации открытых форм этих альдогексоз (приведите формулы в проекции Фишера и соотнесите их с обозначениями I-VIII из таблицы).

4. На примере D-глюкозы приведите формулы промежуточных соединений, образующихся при укорачивании цепи (реакция 2).

5. Какие из соединений I-VIII являются маннозой и галактозой?