

# Лекция 13

## Углеводы. Моносахариды



# План

**13.1 Введение . Биологическая роль**

**13.2 Классификация. Стереои́зомерия**

**13.3 Пентозы. Гексозы**

**13.4 Цикло-оксо таутомерия**

**13.5 Химические свойства моносахаридов**

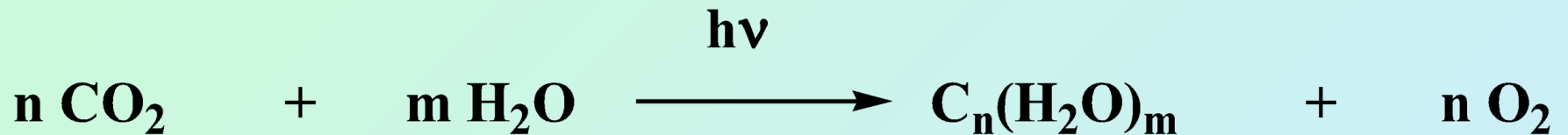
## 13.1. Введение. Биологическая роль

Важной составной частью всех живых организмов являются углеводы. На долю углеводов приходится 80-90%, считая на сухой вес в растительных объектах и  $\approx 2\%$ , считая на сухой вес – в тканях животного происхождения. Термин *углеводы* был предложен в 1844 году К. Шмидтом, что обусловлено тем, что первым соединением этого ряда приписывали формулу  $C_n(H_2O)_m$  (гидраты угля)

$C_n(H_2O)_m$       общая формула моносахаридов

Углеводы образуются в результате  
процесса фотосинтеза

**Схема фотосинтеза углеводов**

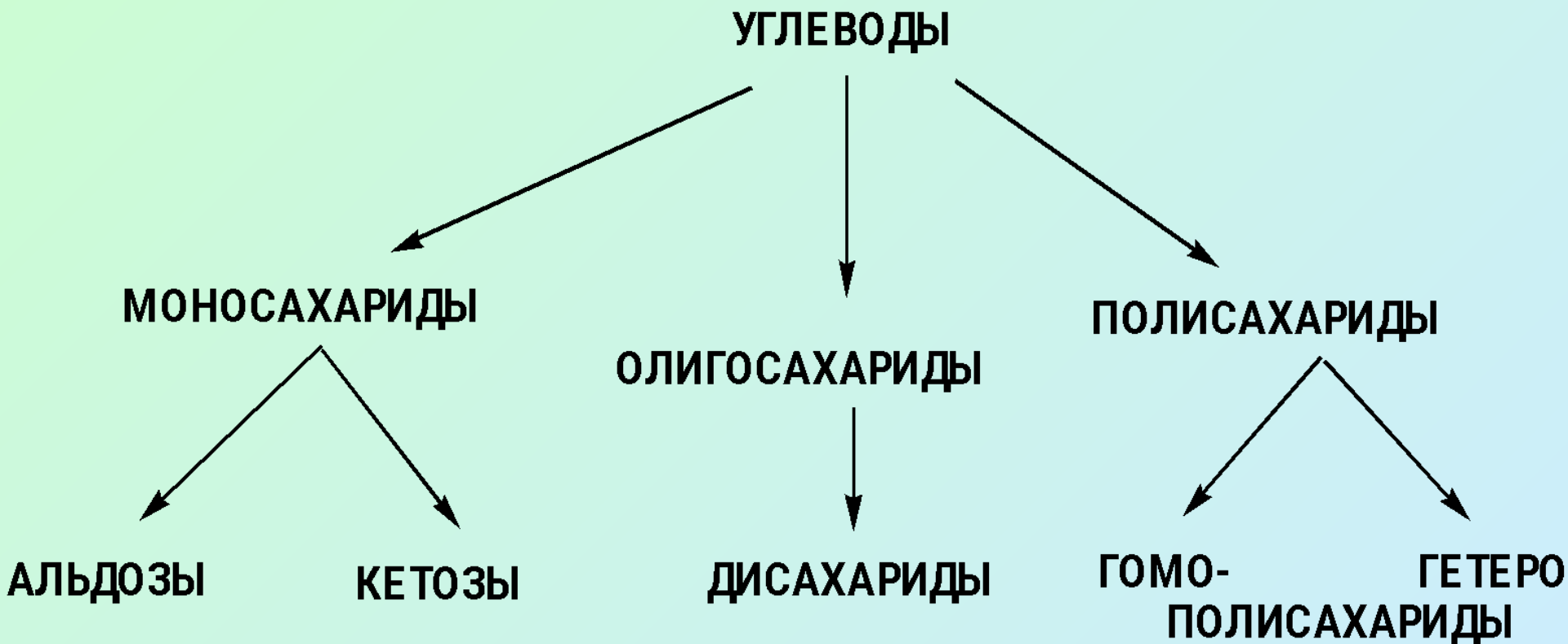


# **Биологическая роль углеводов**

- 1. Энергетическая функция,  
1 г углеводов – 16,9 кДж**
- 2. Углеводы – запасный питательный материал**
- 3. Углеводы входят в состав опорных тканей**
- 4. Структурная пластическая функция**
- 5. Углеводы – участвуют в регуляции осмотических процессов**
- 6. Выполняют специфические функции**
- 7. Необходимы для нормального окисления жиров и белков**

# 13.2 Классификация, стереоизомерия углеводов

## ПО СПОСОБНОСТИ К ГИДРОЛИЗУ



# Классификация углеводов

В зависимости от

функциональной группы

различают **альдозы**

(содержат альдегидную группу

и **кетозы** (содержат оксо-

группу)

# Классификация углеводов ПО ЧИСЛУ АТОМОВ УГЛЕРОДА

3 С триозы

4 С тетрозы

5 С пентозы

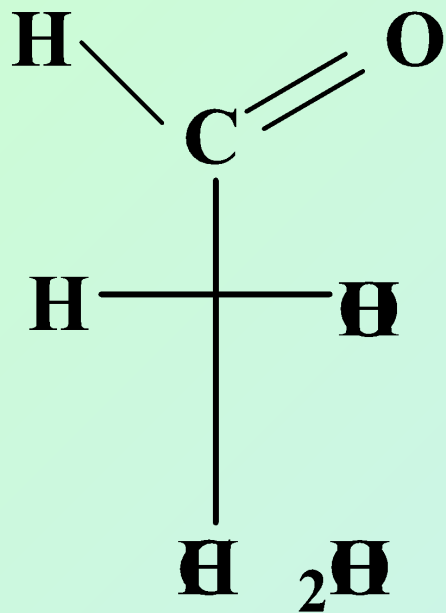
6 С гексозы

7 С гептозы

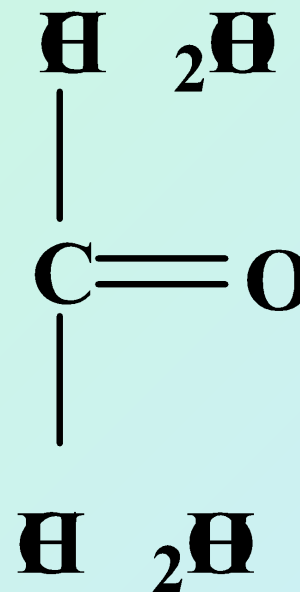
**В природе наиболее распространены пентозы и гексозы**



# Простейшие представители моносахаридов



ГЛИЦЕРИНОВЫЙ  
АЛЬДЕГИД



ДИОКСИАЦЕТОН

# Стереоизомерия моносахаридов

Все моносахариды, за исключением **диоксиацетона**, содержат хиральные центры, как правило их несколько. У альдогексоз 4 хиральных центра, следовательно возможно 16 стереоизомеров (8 пар энантиомеров). Конкретное название моносахарида определяется конфигурацией всех асимметричных атомов углерода

**Многообразие форм молекул  
моносахаридов предполагает  
различные способы их изображения**

**Для изображения ациклических  
форм моносахаридов приняты  
проекционные формулы **Фишера**  
Циклические формы изображают  
формулами **Колли-Толленса** и  
**Хеуорса****

**Британский химик**

**W.N.Haworth**

**(лауреат**

**Нобелевской**

**премии в 1937)**

**предложил удобный  
способ изображения  
циклической формы  
сахаров**



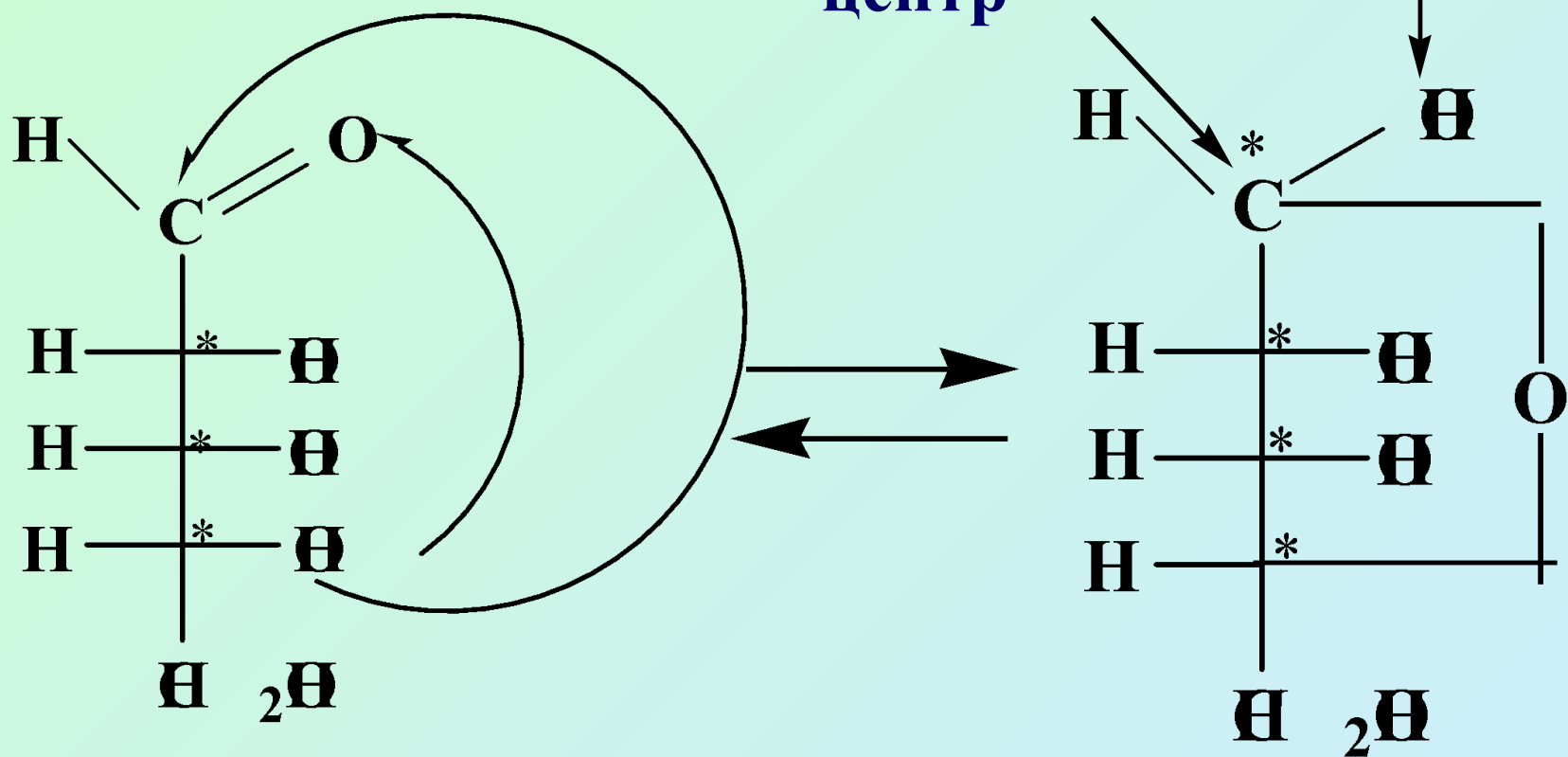
**Пяти- и шестичленные цепи имеют  
клевшеневидную конфигурацию и  
вследствие этого возможно  
сближение в пространстве двух  
функциональных групп –  
альдегидной или кетогруппы с  
гидроксильной и по типу реакции  $A_N$   
образуется **циклический  
полуацеталь****

**В циклической форме возникает  
дополнительный центр  
хиральности, т.е.**

**асимметрическим становится  
карбонильный атом углерода.  
Этот новый хиральный центр  
называют **аномерным**, а два  
стереоизомера –  **$\alpha$ - и  $\beta$ -аномеры**,  
**ОН** – называют **гликозидный  
гидроксил****

**Гликозидный  
гидроксил**

**Аномерный  
центр**



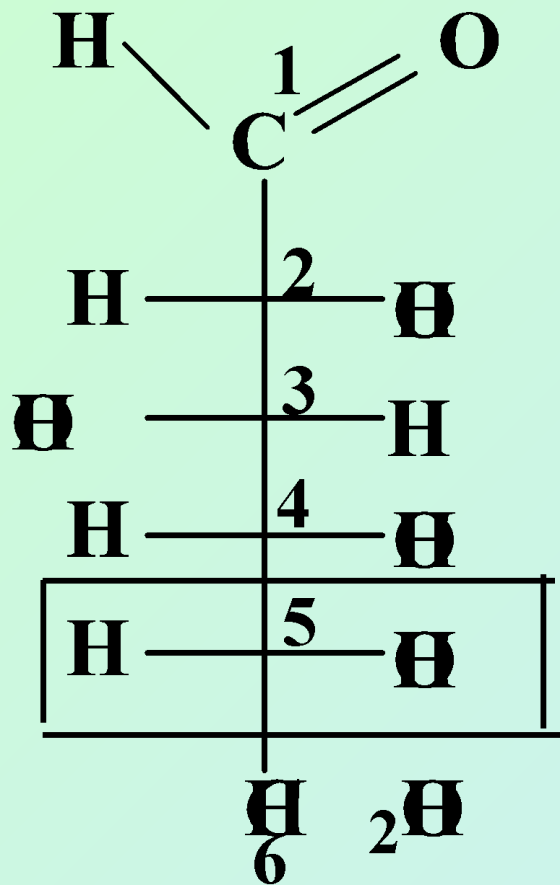
**Циклический полуацеталь**

**У  $\alpha$ -аномера конфигурация аномерного центра совпадает с конфигурацией концевого, наиболее удаленного асимметрического атома углерода, а у  $\beta$ -аномера – противоположного**

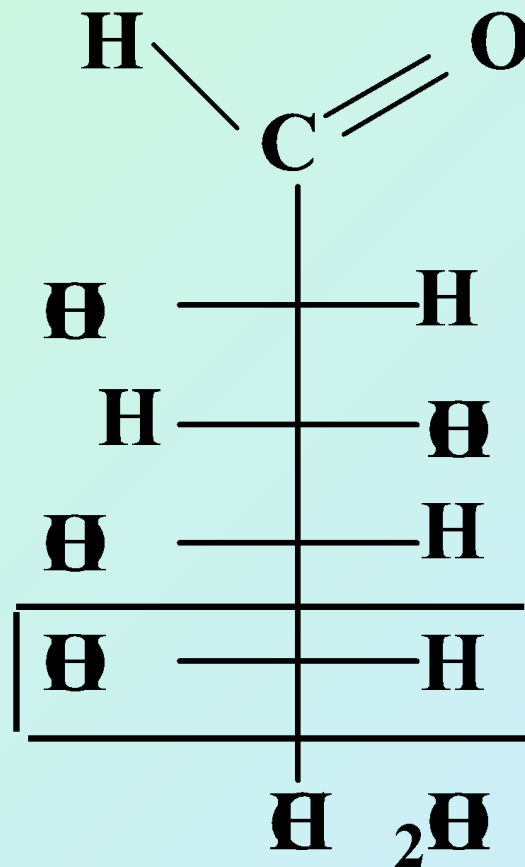


**Относительная конфигурация моносахаридов, т.е. принадлежность к D-и L-стереохимическим рядам определяется путем сравнения конфигурации хирального атома углерода, наиболее удаленного от альдегидной или кетогруппы с конфигурацией хирального атома конфигурационного стандарта**

# ОТНОСИТЕЛЬНАЯ КОНФИГУРАЦИЯ ГЛЮКОЗЫ



D-глюкоза



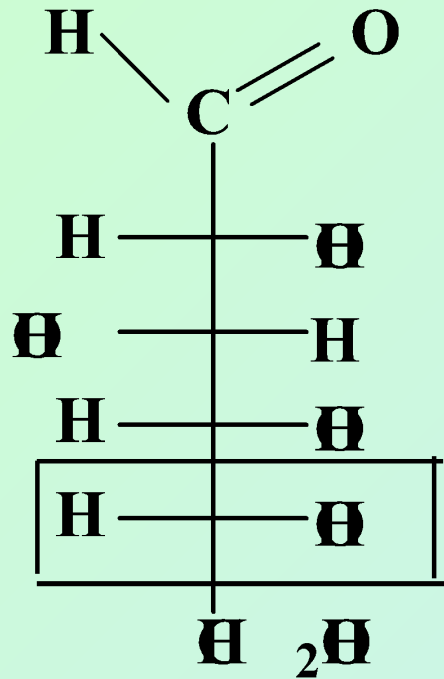
L-глюкоза

**Знак вращения (+) или (-)  
определяется экспериментально**

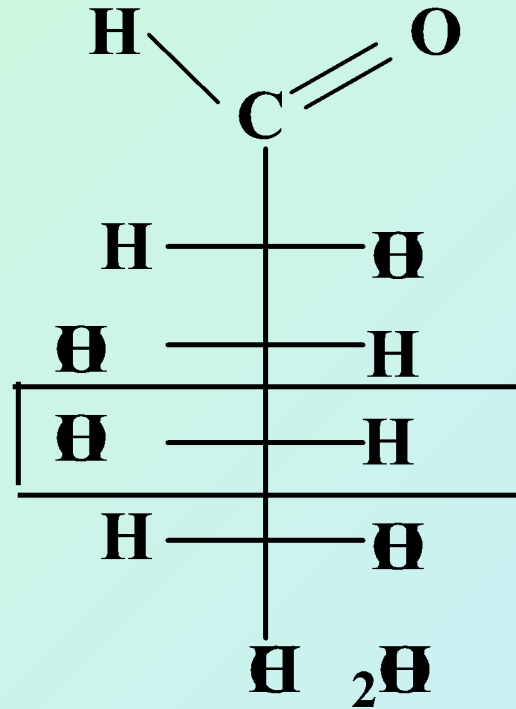
**Подавляющее большинство  
природных моносахаридов  
относится к D-ряду, но могут  
быть и моносахариды L-ряда  
(L-арабиноза)**

**Эпимеры** – диастереомеры,  
различающиеся  
конфигурацией только одного  
хирального атома

# Эпимеры глюкозы



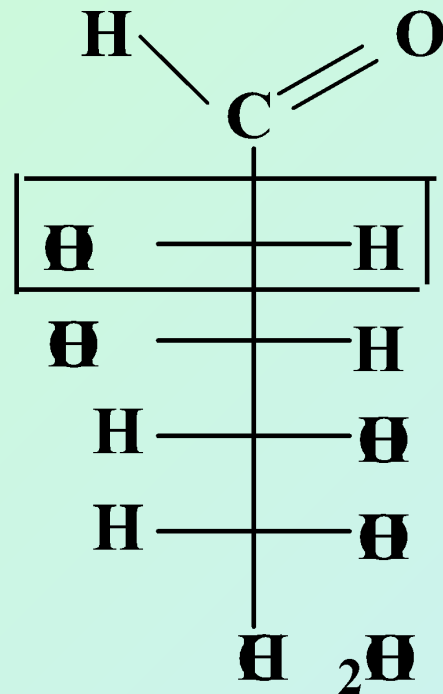
**D-глюкоза**



**D-галактоза**

**Эпимер по 4 атому С**

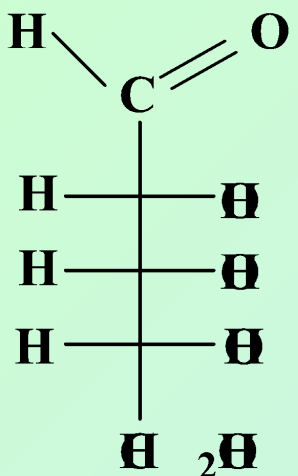
# Эпимеры глюкозы



**D-манноза**

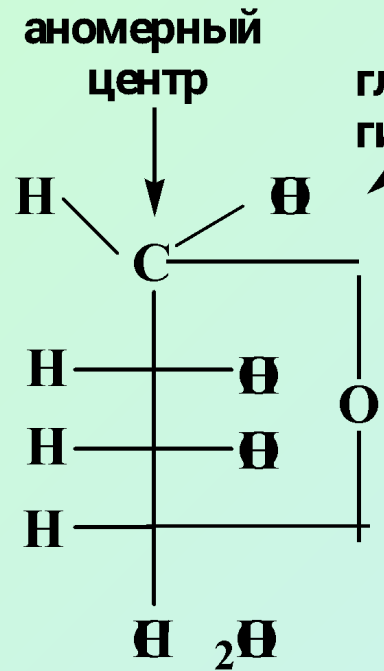
**Эпимер по 2 атому С**

# 13.3. Пентозы. Гексозы

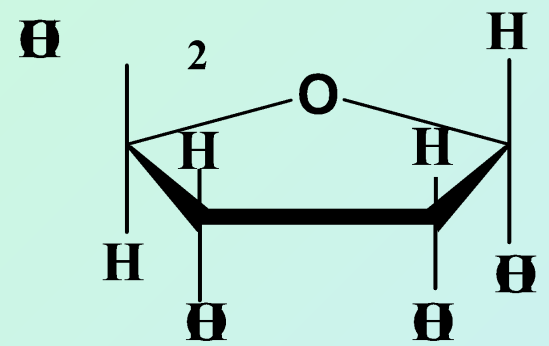


D-РИБОЗА

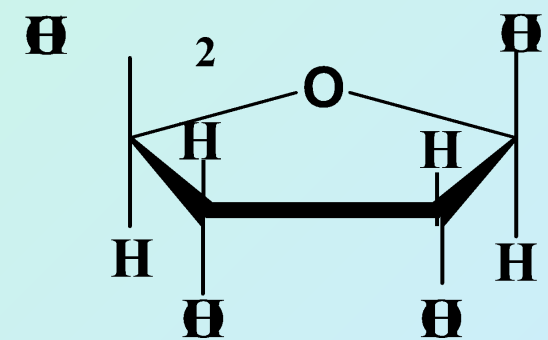
ОТКРЫТАЯ  
ФОРМА  
ФОРМУЛА  
ФИШЕРА



ФОРМУЛА  
КОЛЛИ-ТОЛЛЕНСА



$\alpha$ -D-РИБОФУРАНОЗА



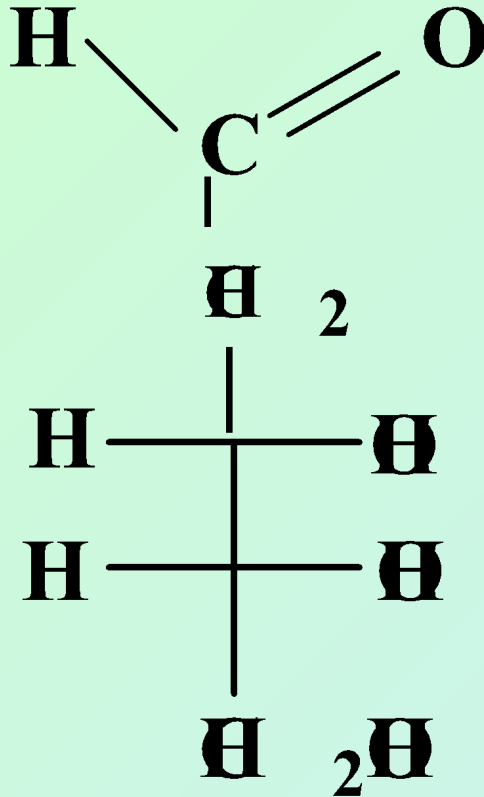
$\beta$ -D-РИБОФУРАНОЗА

ФОРМУЛЫ  
ХЕУОРЗСА

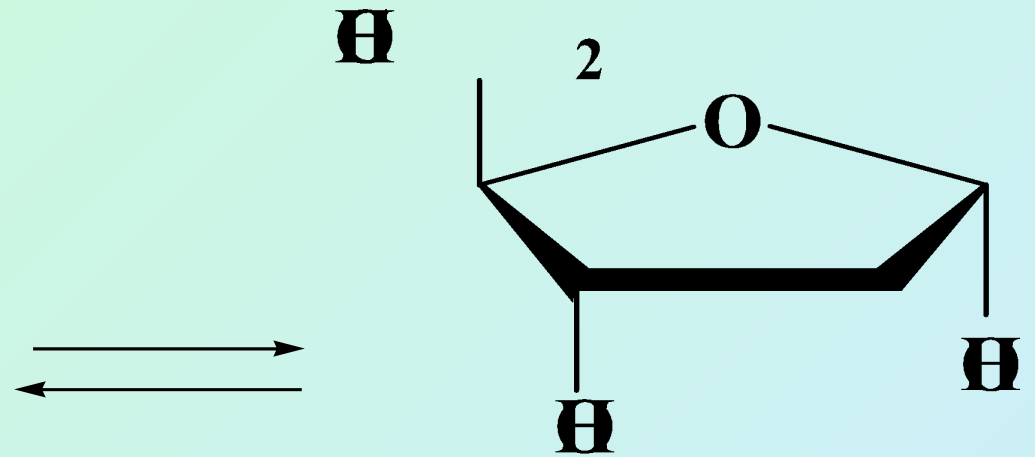
**Рибоза** ВХОДИТ В СОСТАВ  
НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ, а в виде  
восстановленного спирта  
ВХОДИТ В СОСТАВ биологически  
активных соединений  
(витаминов и ферментов)



# Дезоксирибоза ВХОДИТ В СОСТАВ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ

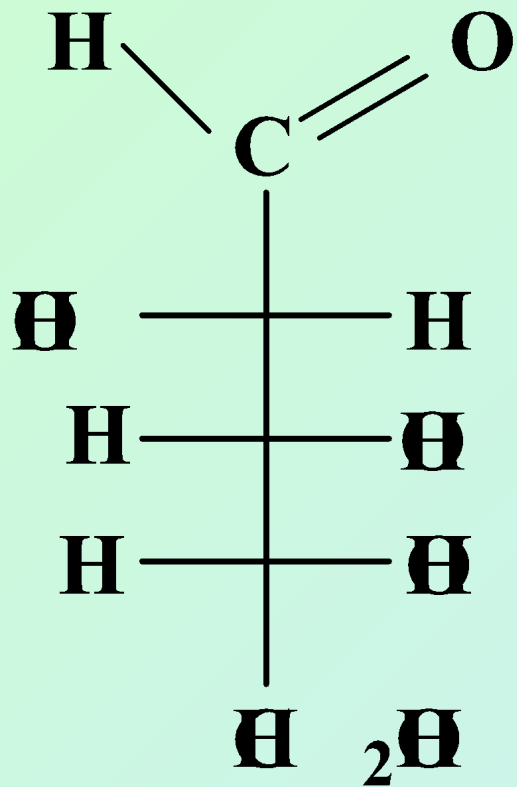


Дезоксирибоза

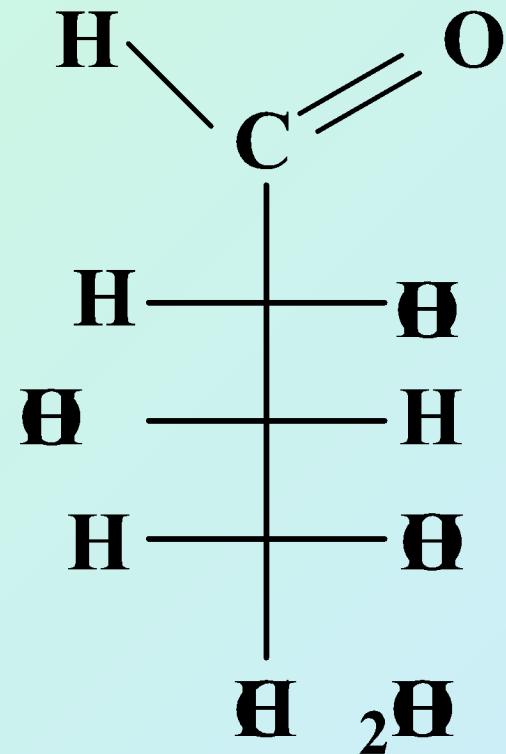


$\alpha$ -D-Дезоксирибозафураноза

**Арабиноза** широко распространена в гемицеллюлозах и пектиновых веществах. **Ксилоза** – древесный сахар. Восстановленный спирт – ксилит применяют больные сахарным диабетом

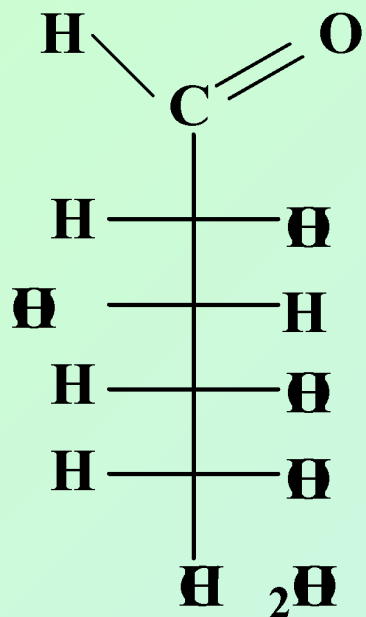


**Арабиноза**



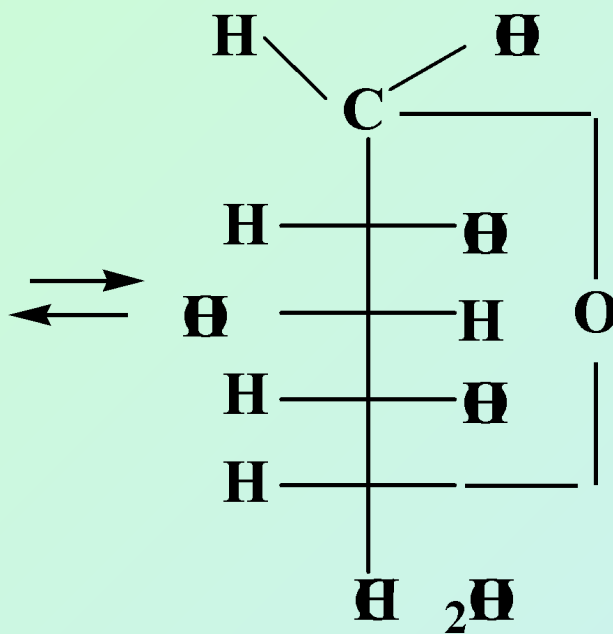
**Ксилоза**

# Гексозы

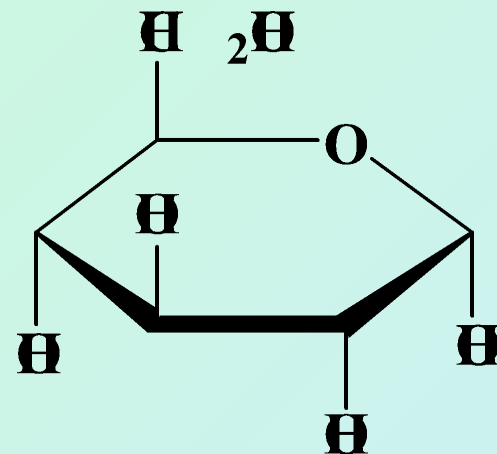
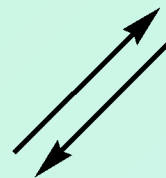


Глюкоза

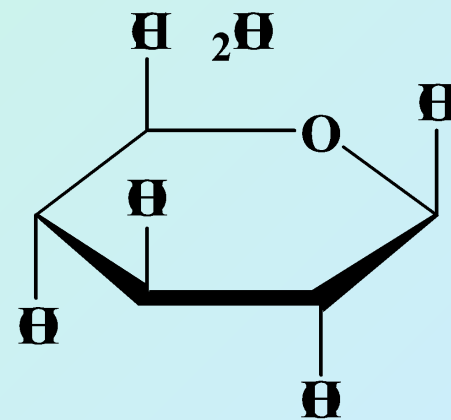
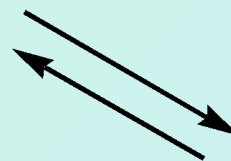
Фишера



Колли-Толленса



$\alpha$ -D-ГЛЮКОПИРАНОЗА



$\beta$ -D-ГЛЮКОПИРАНОЗА

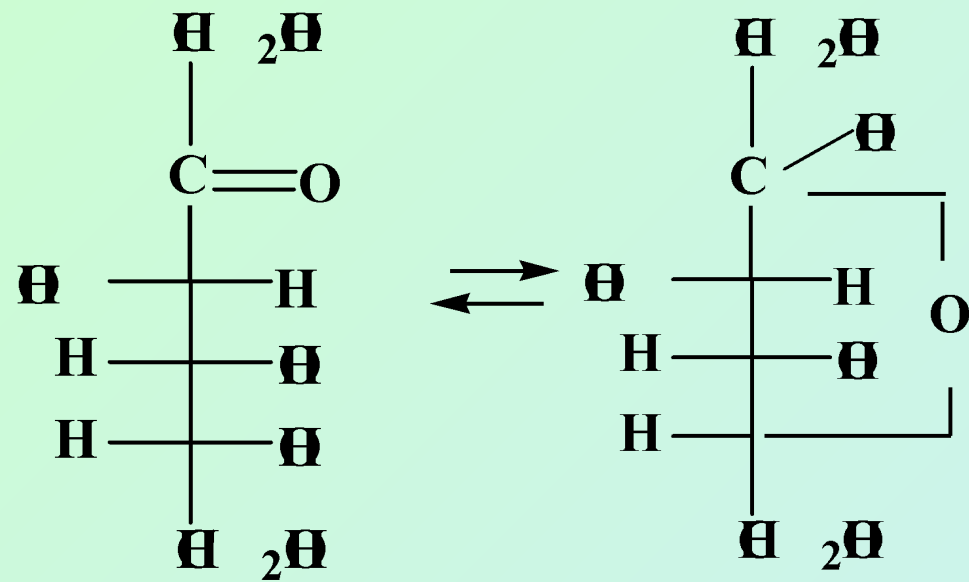
Хеуорса

**Глюкоза** (виноградный сахар)  
содержится во всех фруктах,  
ягодах, меде

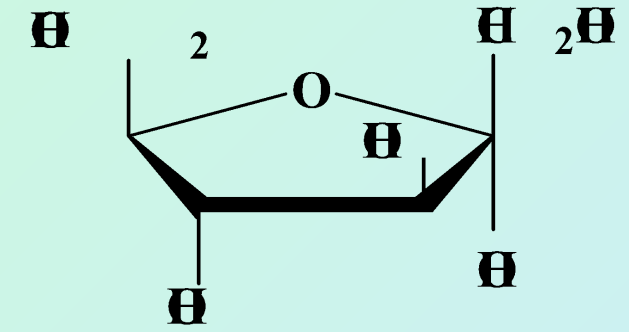
В крови человека содержание  
глюкозы составляет **0,08 – 0,12%**.  
Глюкоза входит в состав сахарозы,  
крахмала, гликогена, целлюлозы

**Фруктоза** – плодовый сахар,  
встречается обычно вместе с  
глюкозой. В свободном виде  
находится в плодах, нектаре,  
меде. В связанном виде входит в  
состав сахарозы, полисахарида  
– инулина (содержится в  
растениях)

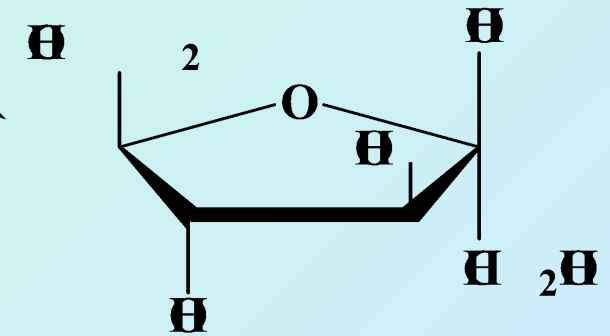
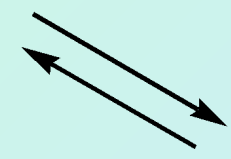
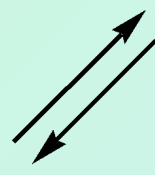
# Гексозы



D-фруктоза



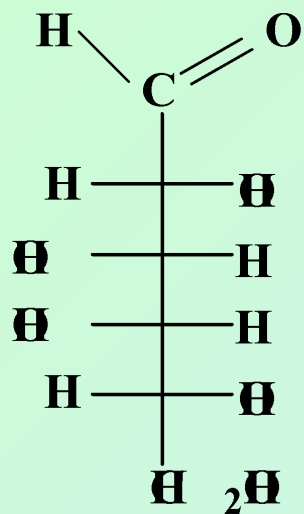
$\alpha$ -D-ФРУКТОФУРАНОЗА



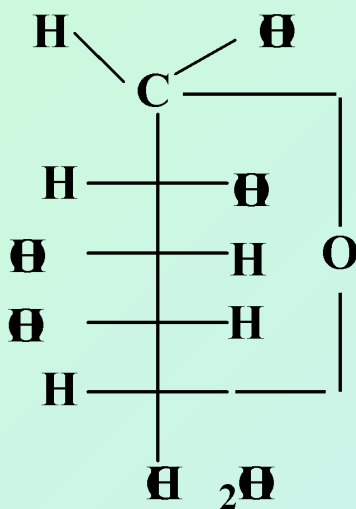
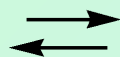
$\beta$ -D-ФРУКТОФУРАНОЗА

# Гексозы

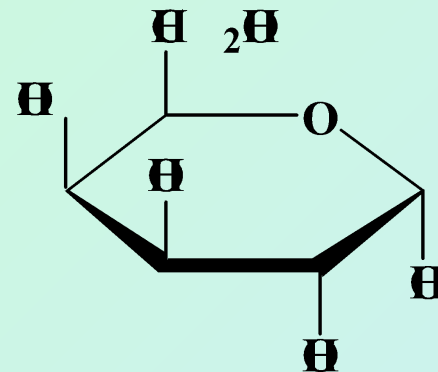
**Галактоза** в свободном виде не встречается, входит в состав дисахаридов



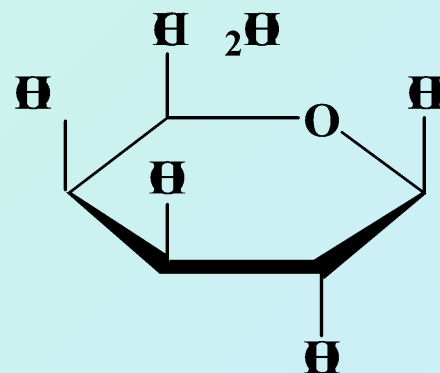
**D-галактоза**



**Колли-Толленса**



**α-D-ГАЛАКТОПИРАНОЗА**

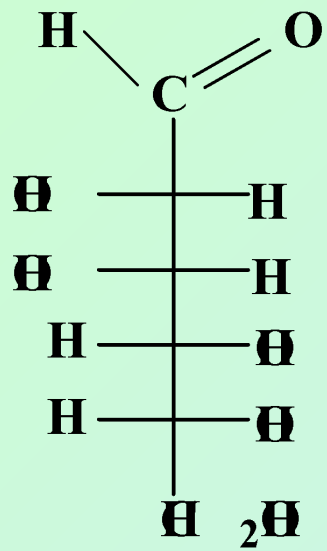


**β-D-ГАЛАКТОПИРАНОЗА**

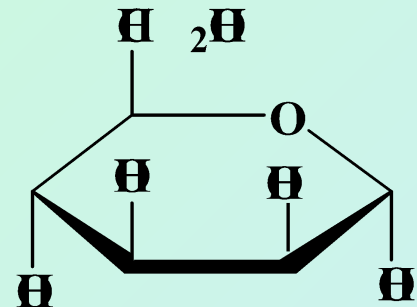
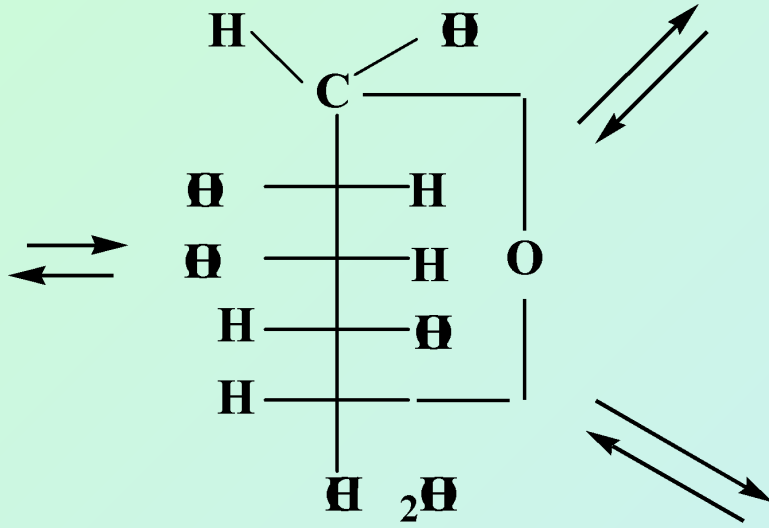
**Хеуорса**

**Фишера**

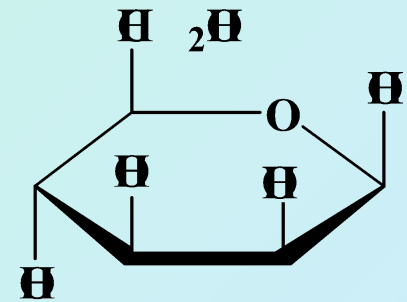
# Гексозы



**D-манноза**



$\alpha$ -D-МАННОПИРАНОЗА



$\beta$ -D-МАННОПИРАНОЗА

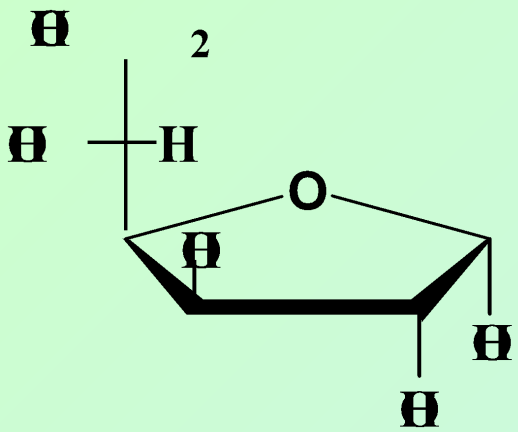


**Манноза образует сложные природные углеводы – маннаны, входит в состав гликопротеидов. Встречается в растениях, в составе слизи, гемицеллюлоз, содержится в ячмене, корках апельсина**

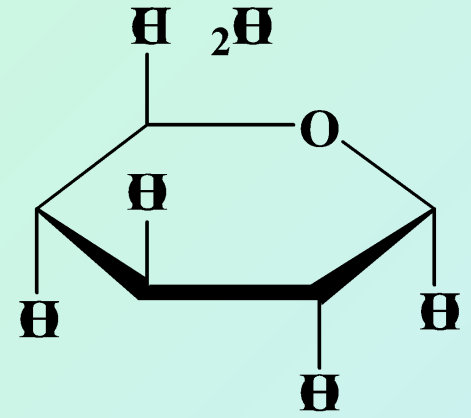
## 13.4. Цикло-оксо таутомерия

В кристаллическом состоянии все моносахариды находятся в циклической форме в виде  $\alpha$ - или  $\beta$ -аномеров. При растворении моносахаридов в воде наблюдается так называемая **цикло-оксо таутомерия (кольчато-цепная таутомерия)**, т.е. устанавливается равновесие между циклическими таутомерами моносахаридов, различающихся по размеру цикла (фуранозный, пиранозный),  $\alpha$ - и  $\beta$ -формами и открытой формой

# Таутомерные формы ГЛЮКОЗЫ

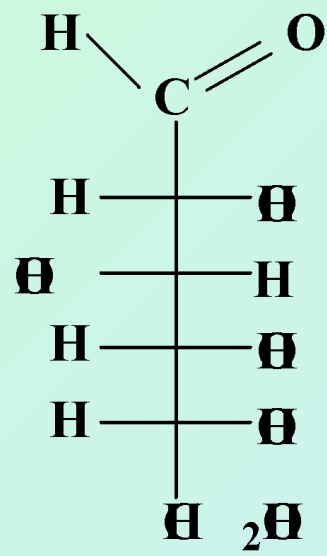


$\alpha$ -D-ГЛЮКОФУРАНОЗА

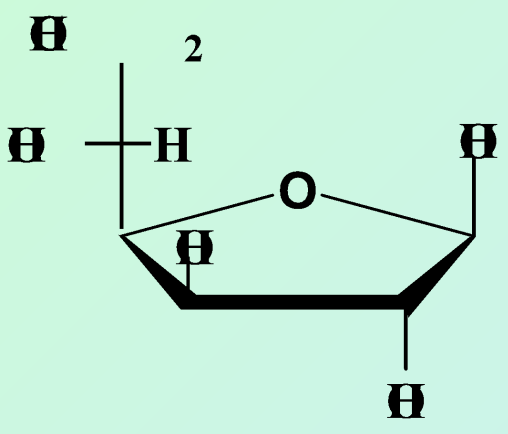


$\alpha$ -D-ГЛЮКОПИРАНОЗА

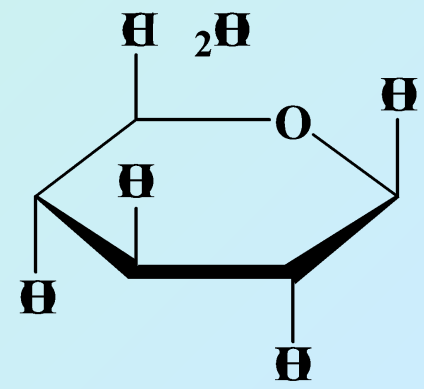
36%



0,02%



$\beta$ -D-ГЛЮКОФУРАНОЗА



$\beta$ -D-ГЛЮКОПИРАНОЗА

64%

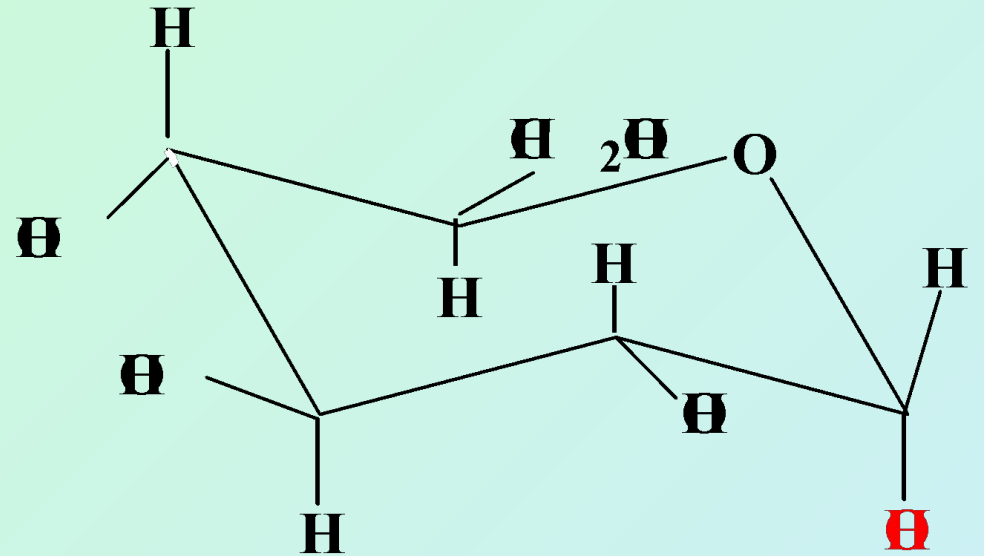
**Процесс растворения  
моносахаридов в воде  
сопровождается своеобразным  
оптическим эффектом, который  
получил название **мутаротация** –  
изменение удельного вращения до  
некоторой определенной величины  
при растворении моносахарида в  
воде**

## **Явление мутаротации связано с таутомерными превращениями глюкозы**

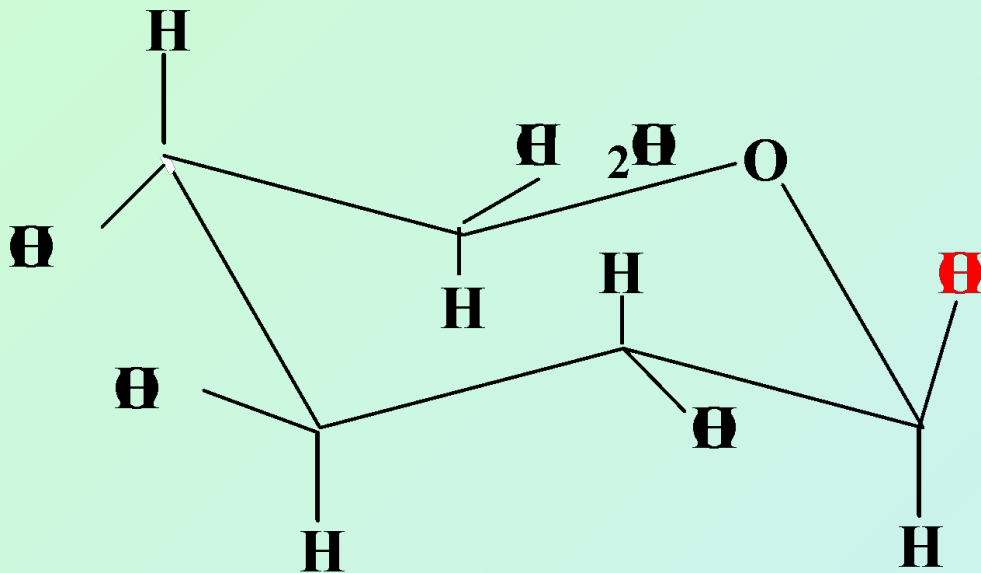
**В смеси таутомеров глюкозы преобладают пиранозные формы, однако, хотя открытая форма и составляет только  $\approx 0,02\%$  в смеси, тем не менее для глюкозы характерны все реакции на альдегидную группу, т.к. по мере расходования одной формы, она вновь образуется, потому что таутомеры легко переходят один в другой**

Для пиранозной формы наиболее предпочтительна конформация **кресла**. Конформационное строение D-глюкопиранозы проливает свет на уникальность  $\beta$ -D-глюкопиранозы: **единственный моносахарид с полным экваториальным расположением заместителей**

# Конформации глюкозы



$\alpha$ -D-ГЛЮКОПИРАНОЗА



$\beta$ -D-ГЛЮКОПИРАНОЗА



**Благодаря строению  
(экваториальное расположение  
всех заместителей)  $\beta$ -  
глюкоза термодинамически  
устойчива, именно это и  
является причиной  
распространенности  $\beta$ -глюкозы  
в природе**



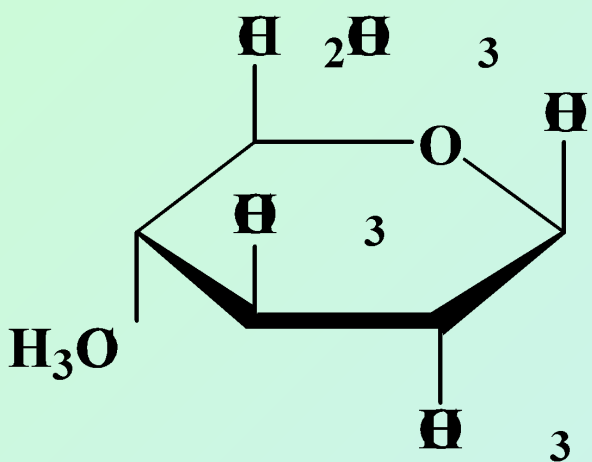
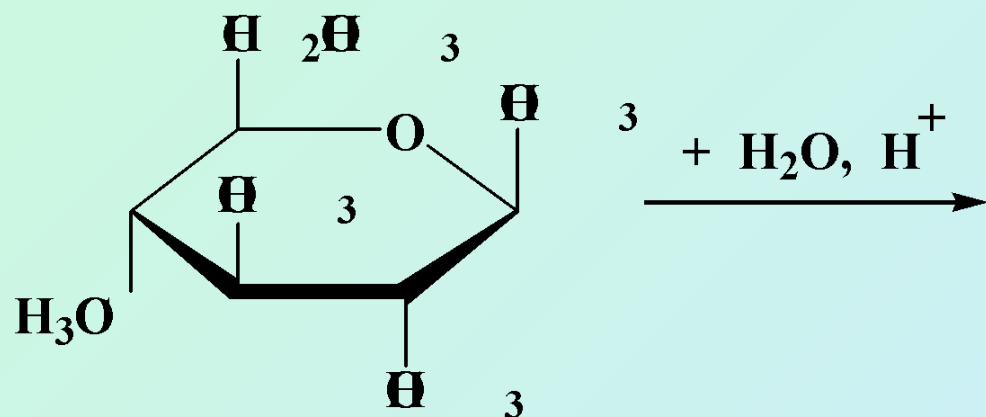
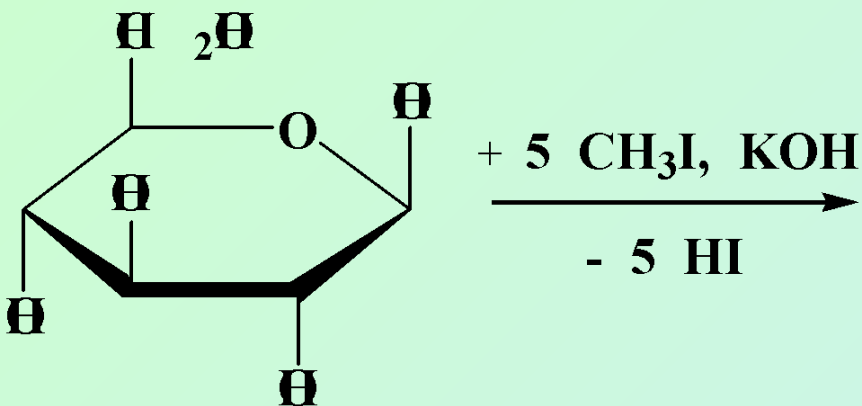
# *13.5. Химические свойства моносахаридов*



**Для моносахаридов характерны как реакции, свойственные спиртам, так и альдегидам**

**I. Реакции, обусловленные спиртовыми группами**

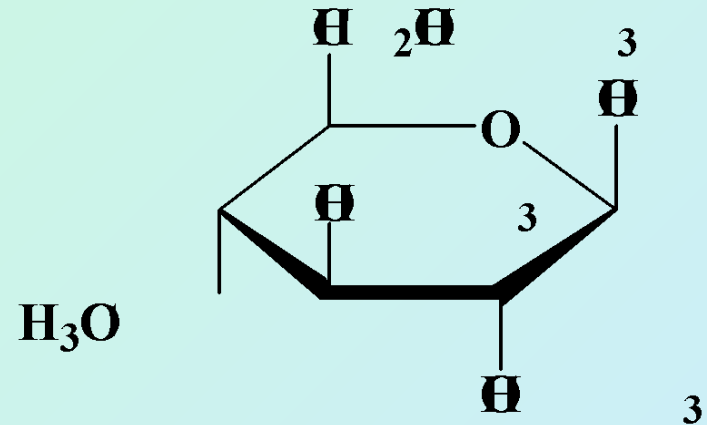
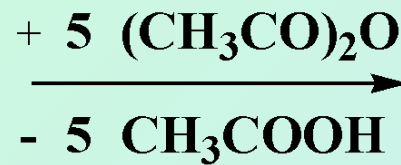
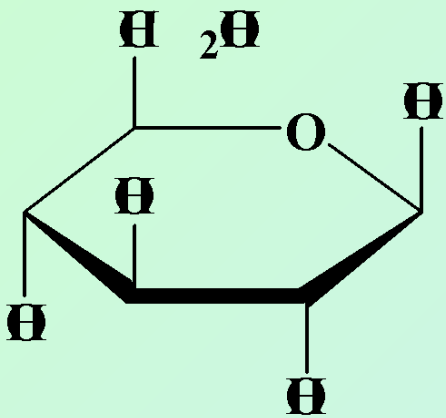
# 1. Образование простых эфиров



О-метил-2,3,4,6 - тетра- О - метил  
 $\beta$ -D-глюкопиранозид

2,3,4,6-ТЕТРА-О-МЕТИЛ-  
 $\beta$ -D-ГЛЮКОПИРАНОЗА

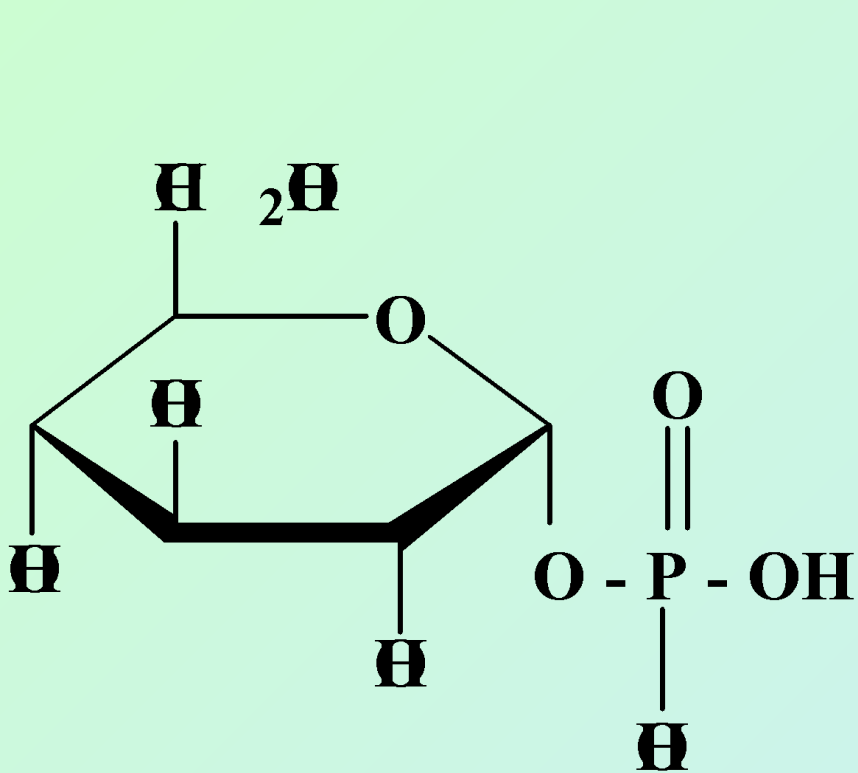
## 2.Образование сложных эфиров



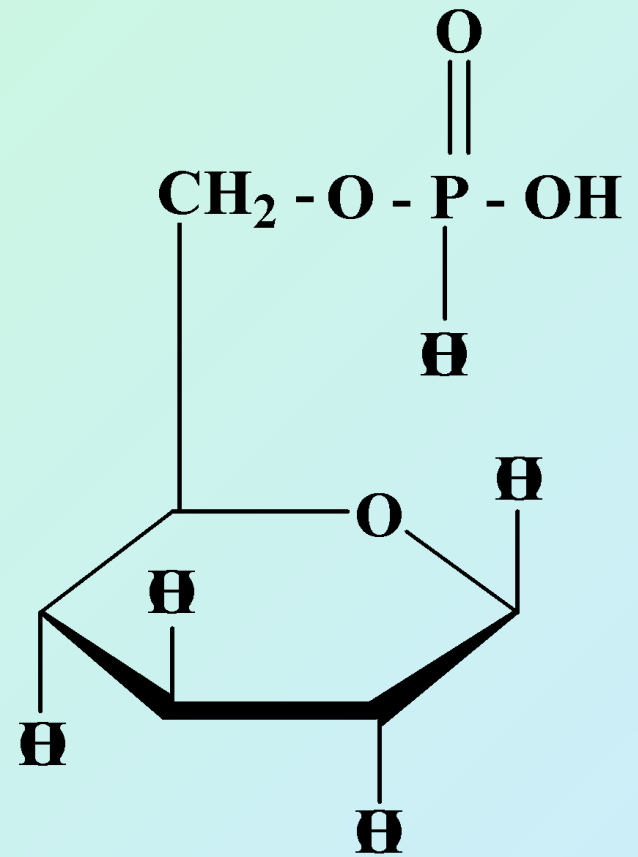
**1,2,3,4,6-ПЕНТА-О-АЦЕТИЛ  
β-D-ГЛЮНОПИРАНОЗА**

**Из сложноэфирных производных  
наибольшее значение имеют  
эфиры фосфорной кислоты  
(фосфаты), они содержатся во  
всех растительных и животных  
организмах, наибольшее значение  
имеют 6-фосфат, 1-фосфат  
глюкозы и 1,6-дифосфат  
фруктозы**

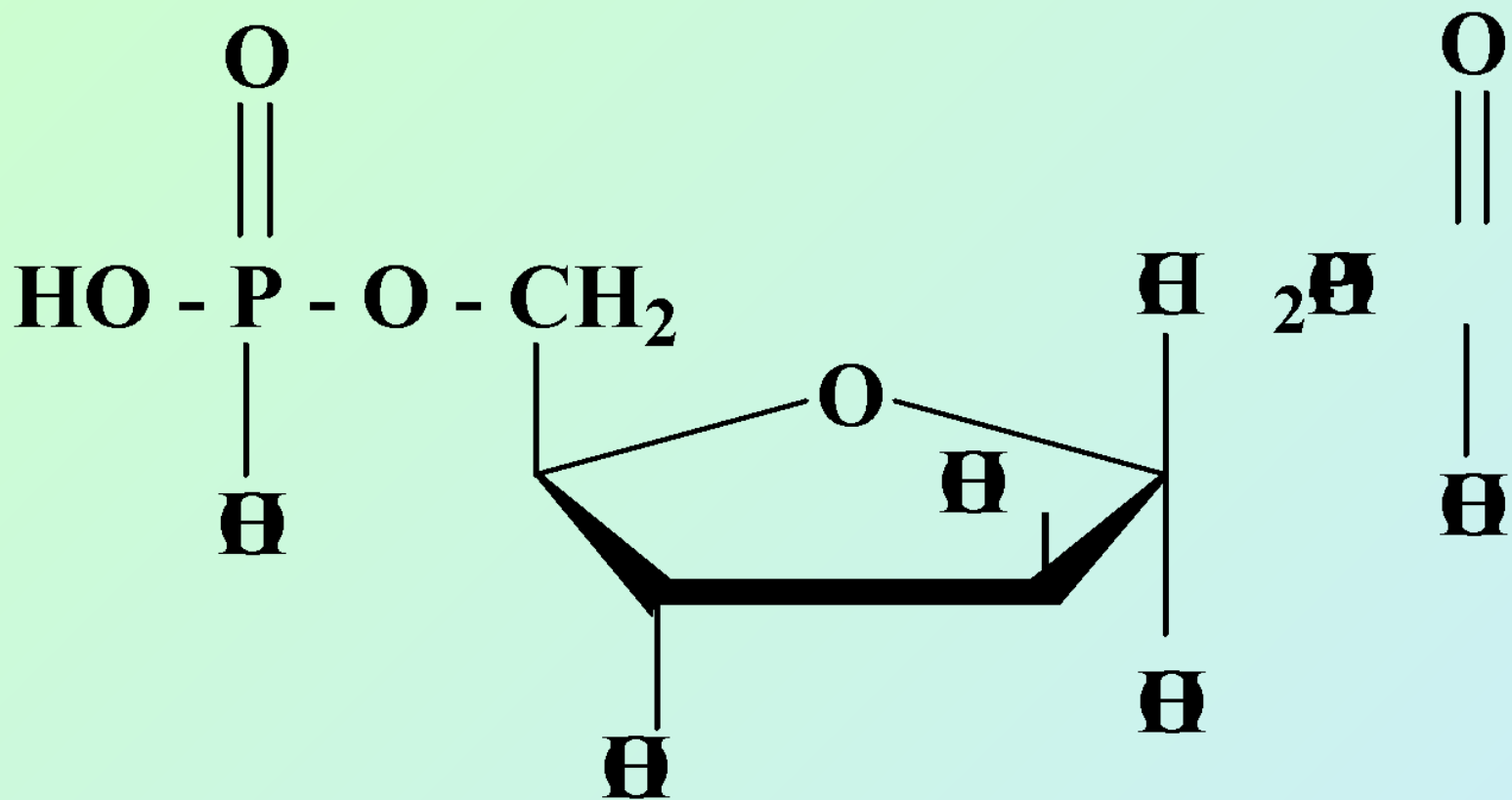
# Фосфаты глюкозы



1 - ФОСФАТ - D - ГЛЮКО  
ПИРАНОЗА



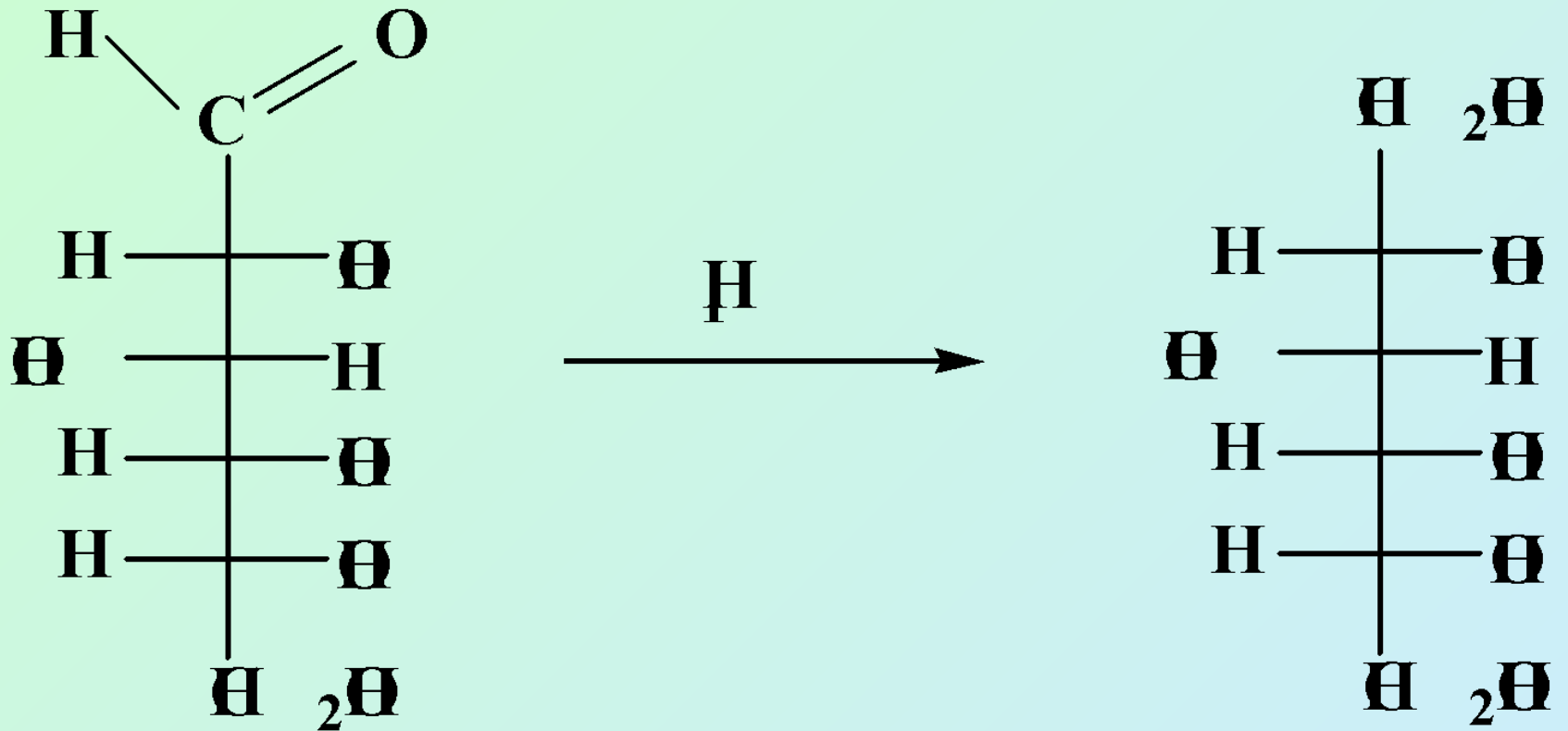
6 - ФОСФАТ - D - ГЛЮКО  
ПИРАНОЗА



1,6 - ДИФОСФАТ - D - ФРУКТО  
 ФУРАНОЗА

# II. Реакции, обусловленные альдегидной группой

## 1. Реакции восстановления



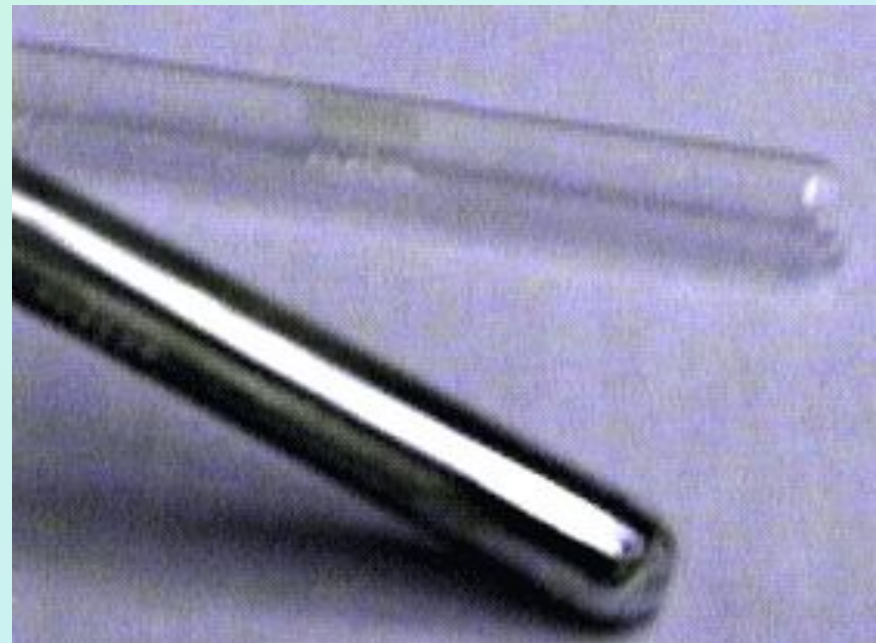
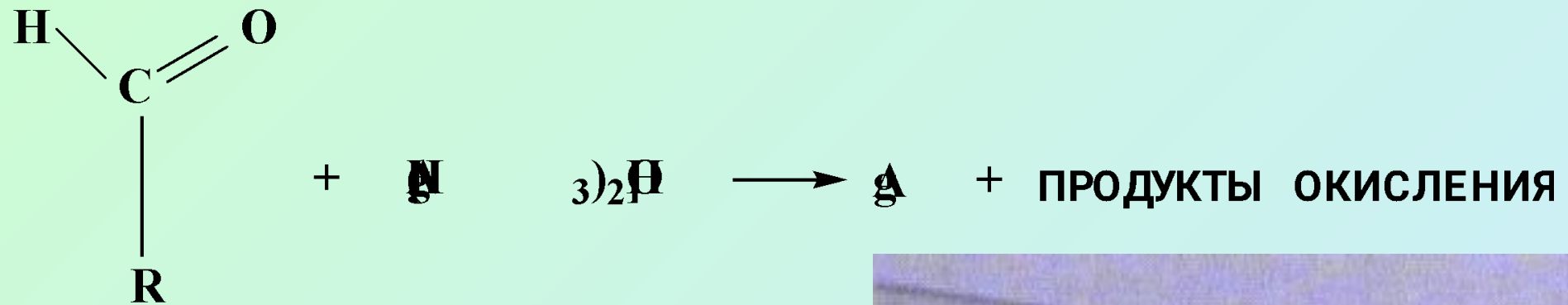
**СОРБИТ**



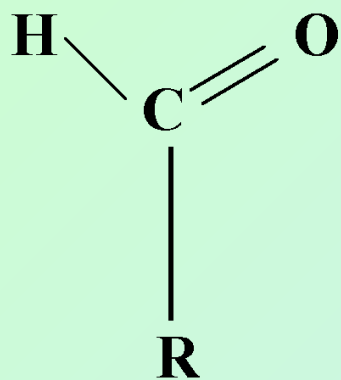
**При восстановлении ксилозы  
образуется ксилит, галактозы  
– дульцит, маннозы – маннит,  
рибозы – рибит**

## 2. Реакции окисления

### а) Реакции окисления в щелочной среде реактивом Толленса



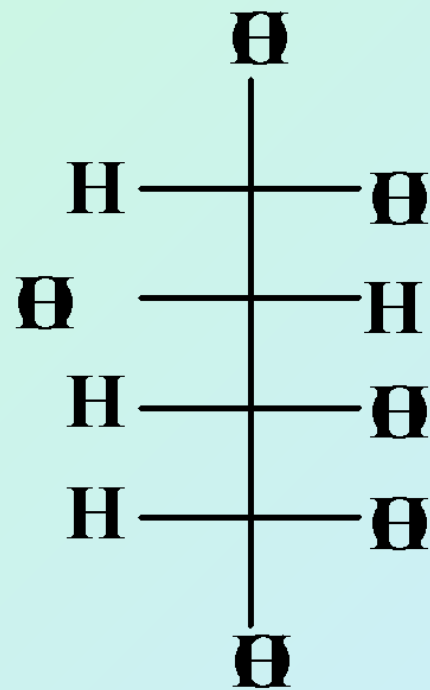
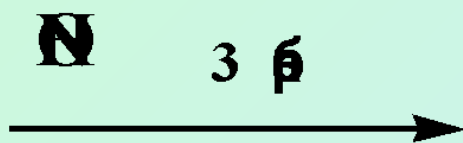
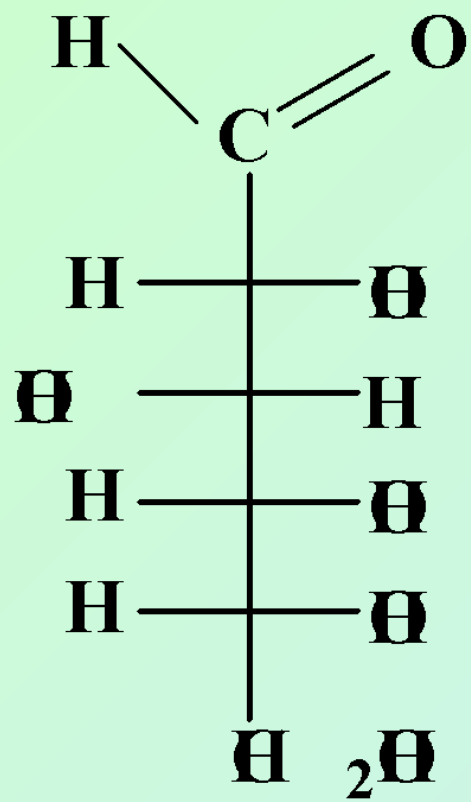
## б) Реакции окисления в щелочной среде реактивом Фелинга (реактивом Бенедикта)



**Углеводы, дающие  
положительные реакции  
окисления в щелочной среде,  
называются  
восстанавливающими**

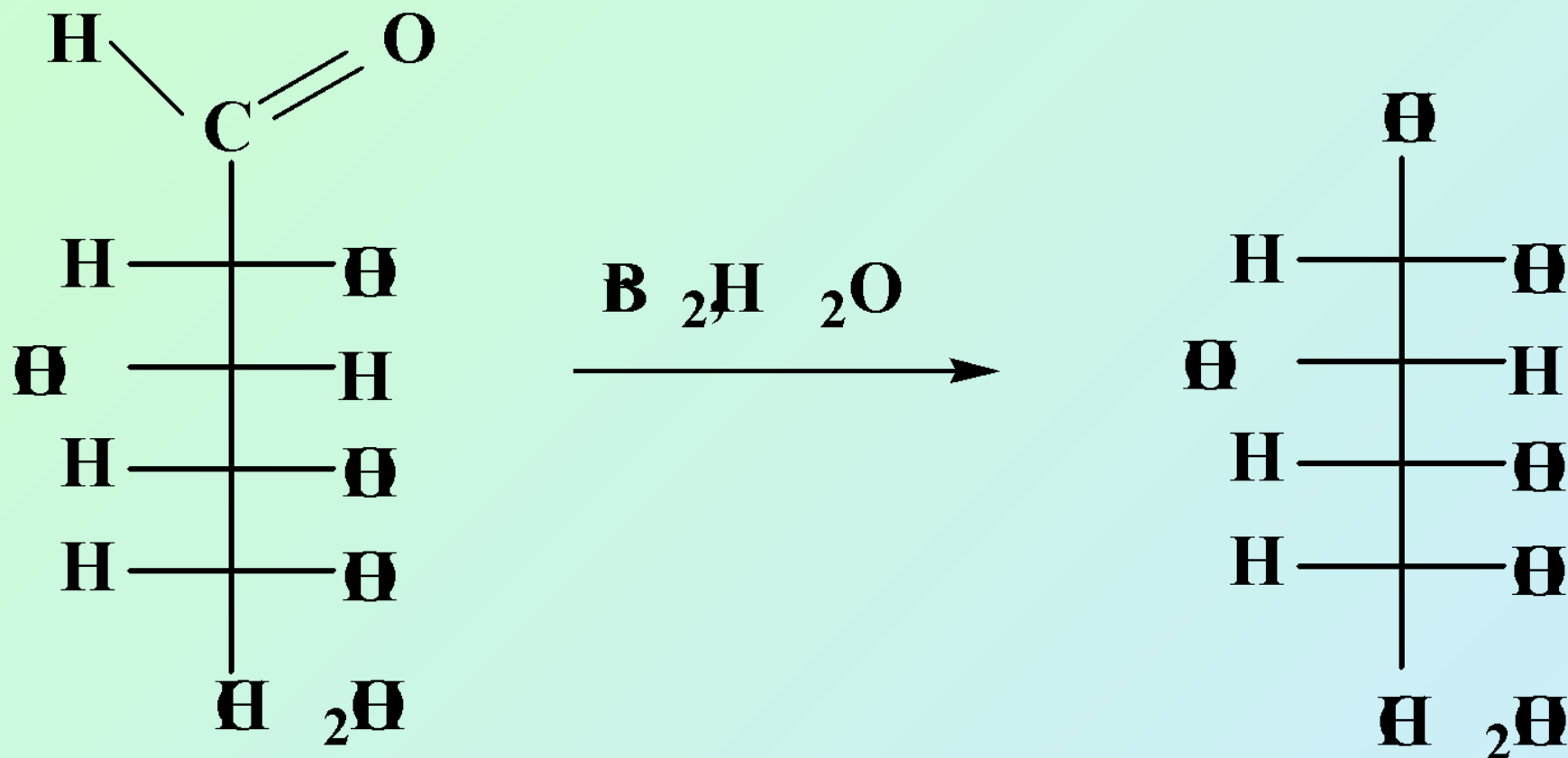
## **В) ОКИСЛЕНИЕ В КИСЛОЙ И НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ**

**Окисление в нейтральной и кислой  
среде протекает без разрушения  
молекул, при этом образуются  
разнообразные кислоты**

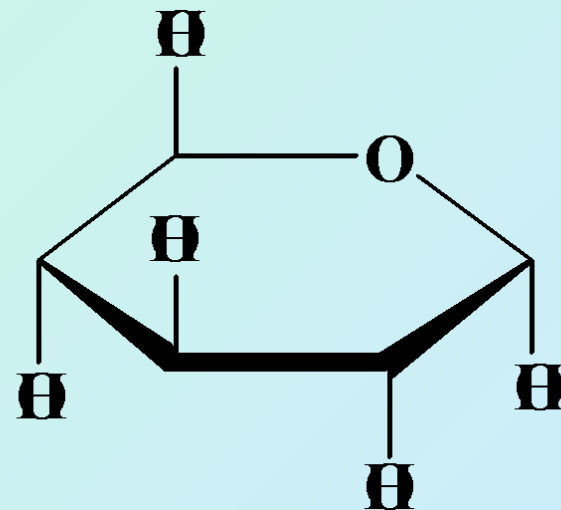
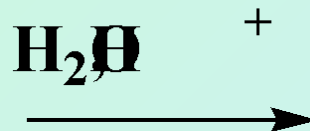
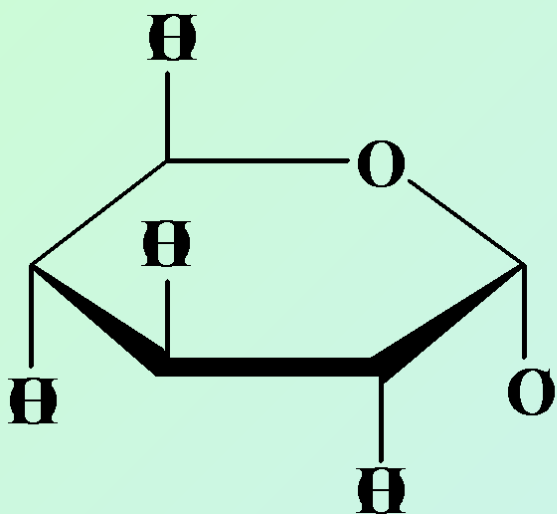
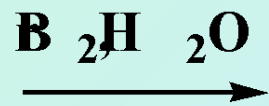
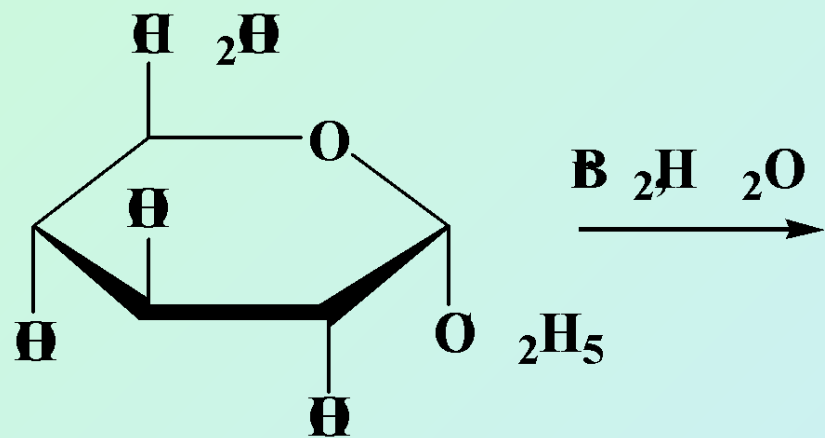
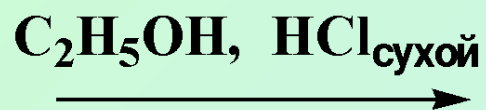
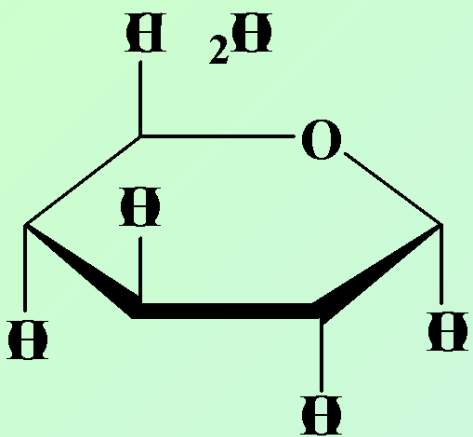


Д ГЛЮКАРОВАЯ КИСЛОТА

**Мягкие окислители окисляют только альдегидную группу, не затрагивая первичную спиртовую**



**D ГЛЮКОНОВАЯ КИСЛОТА**



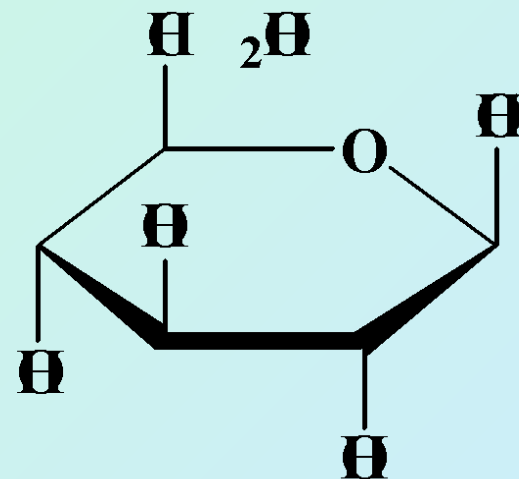
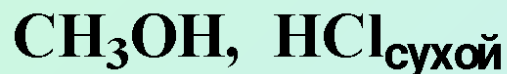
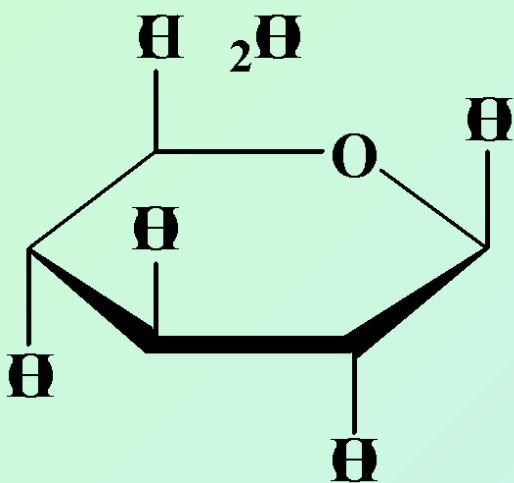
**D ГЛЮКУРОНОВАЯ КИСЛОТА**



# ПОЛУЧЕНИЕ О-ГЛИКОЗИДОВ

Гликозидный гидроксил может легко взаимодействовать со спиртами, образуя полный ацеталь, который называют

**О-гликозид**



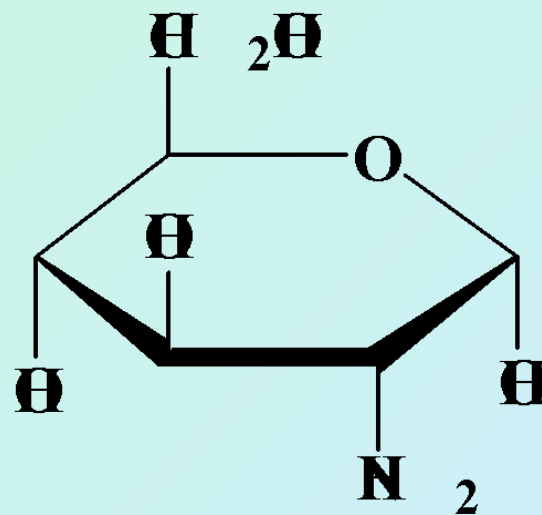
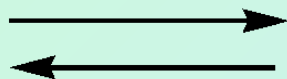
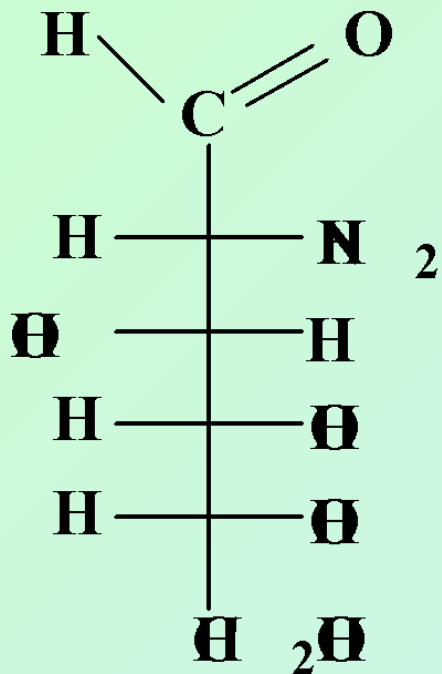
МЕТИЛ-  
β-D-ГЛЮКОПИРАНОЗИД

# **О-гликозиды**

**легко гидролизуются в кислой  
среде с образованием  
соответствующих  
моносахаридов, но устойчивы  
к гидролизу в щелочной среде**

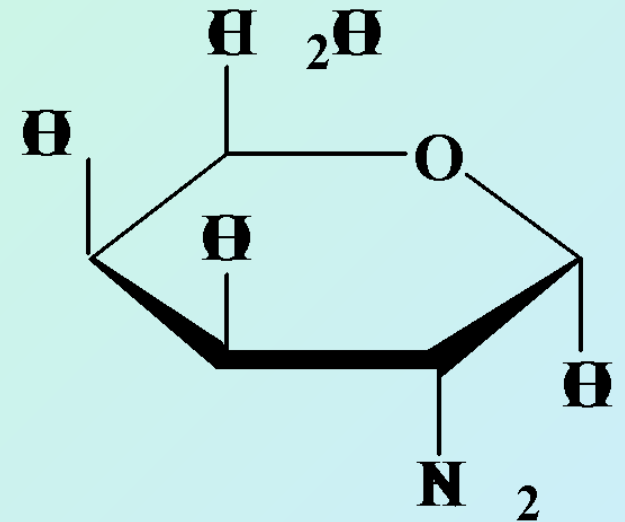
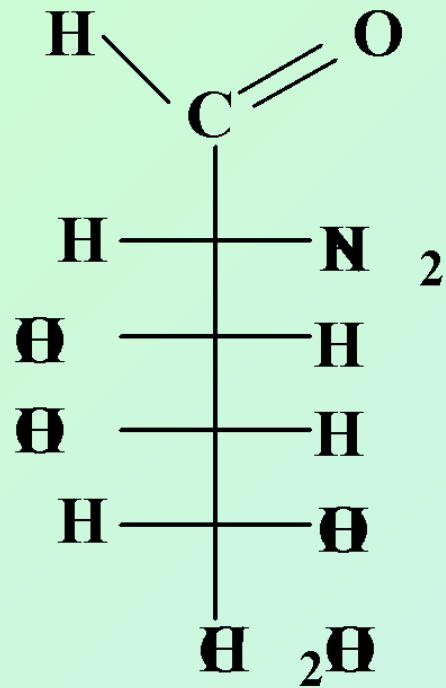
**Аминопроизводные  
углеводов, аминосакхара,  
входят в состав  
мукополисахаридов в  
организме человека и  
животных. Важнейшие из них  
глюкозамин, галактозамин и  
нейраминовая кислота**

# Производные углеводов (аминосахара)

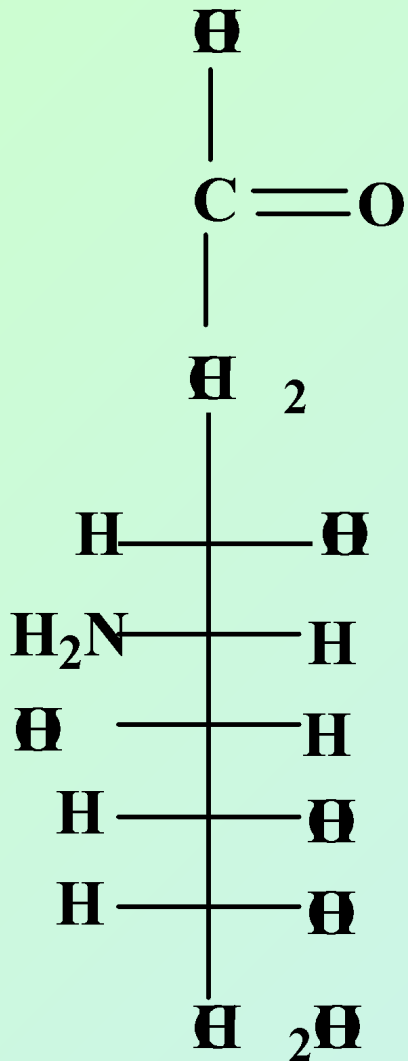


Глюкозамин

# Производные углеводов (аминосахара)



Галактозамин



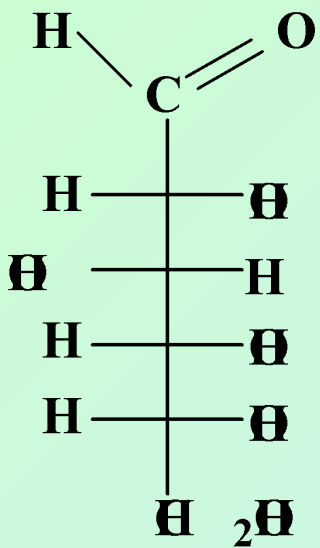
## Нейраминовая кислота

Производные – сialовые кислоты  
содержатся в спинно-мозговой  
жидкости

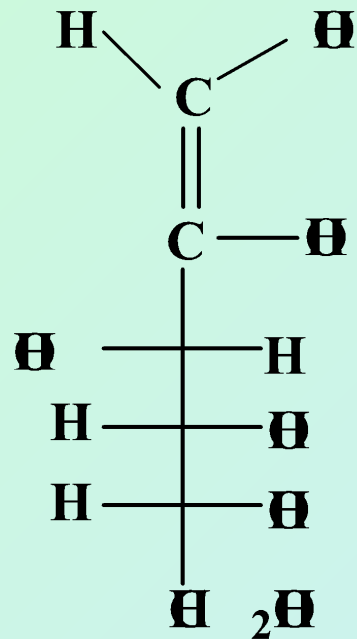
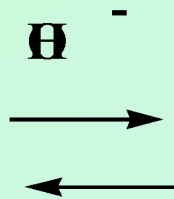
# **Взаимные превращения альдоз и кетоз в щелочной среде**

**Вследствие наличия СН-кислотного центра у  $\alpha$ -углеродного атома в щелочной среде возможны взаимные превращения альдоз и кетоз, что позволяет объяснить положительные реакции с реактивом Толленса и Фелинга**

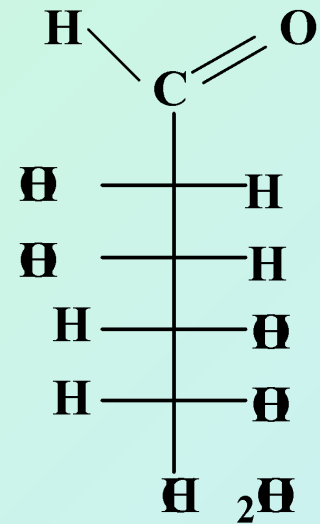
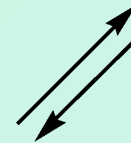
# ВЗАИМНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛЬДОЗ И КЕТОЗ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ



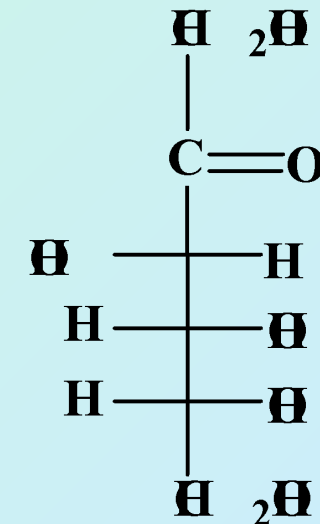
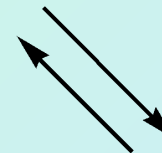
**D ГЛЮКОЗА**



**ЕНДИОЛЬНАЯ  
ФОРМА**



**D МАННОЗА**



**D- ФРУКТОЗА**



**Благодарим  
за внимание !**

