

Лекция 13

Углеводы. Моносахариды



План

13.1 Введение . Биологическая роль

13.2 Классификация. Стереоизомерия

13.3 Пентозы. Гексозы

13.4 Цикло-оксо таутомерия

13.5 Химические свойства моносахаридов

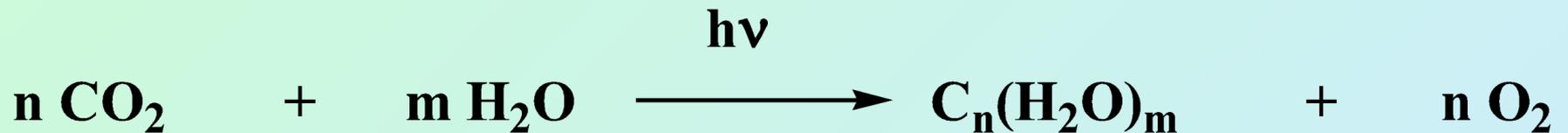
13.1. Введение. Биологическая роль

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

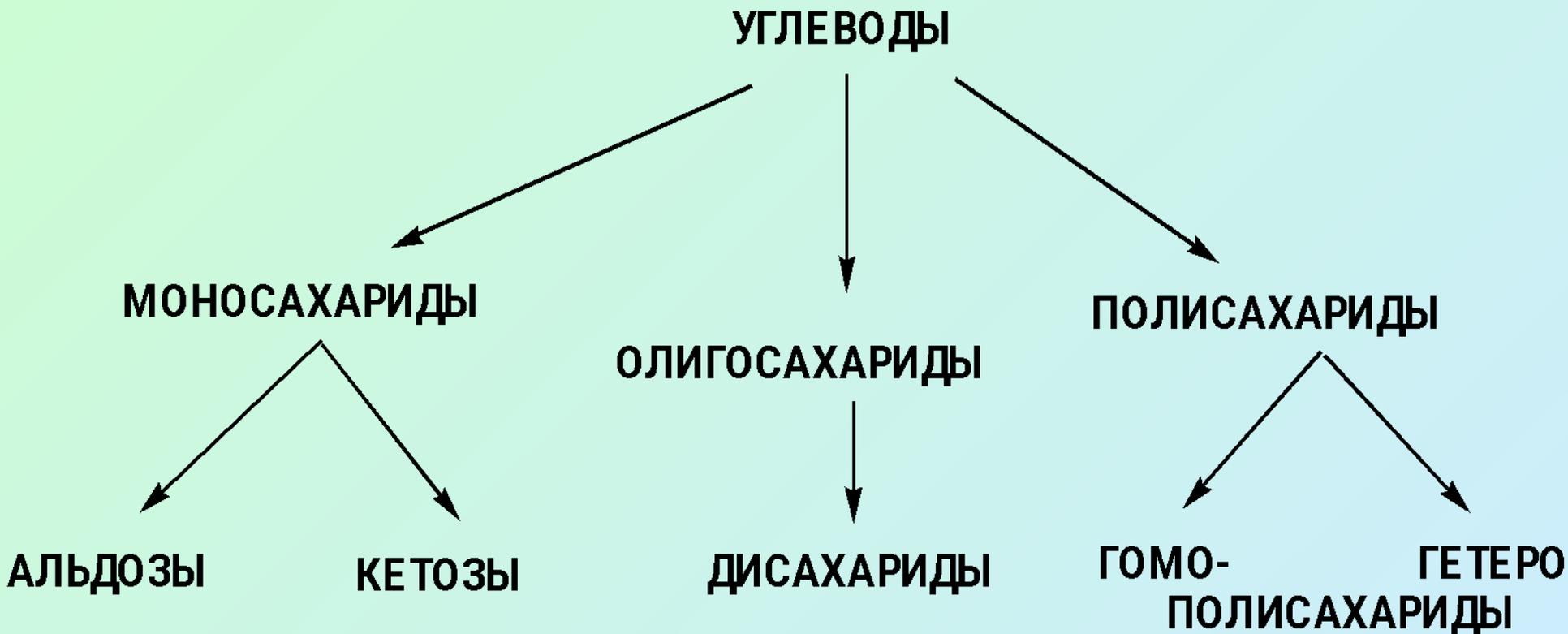


Биологическая роль углеводов

- 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

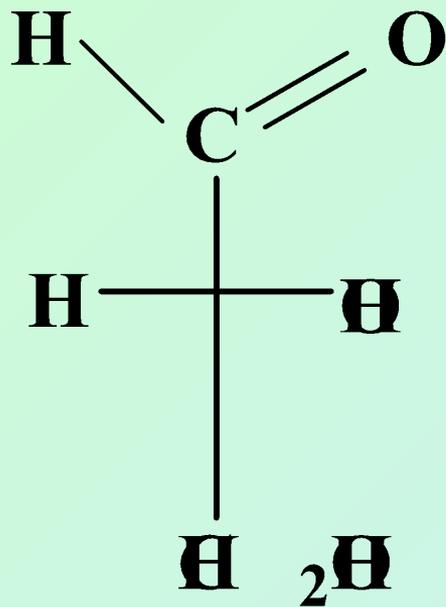
5 С пентозы

6 С гексозы

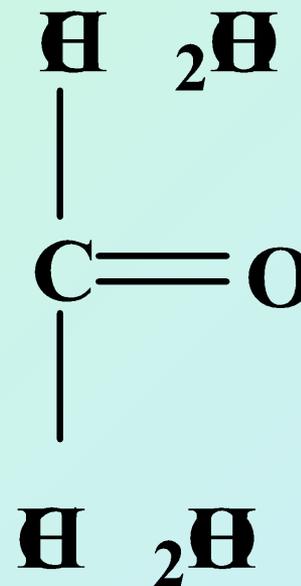
7 С гептозы

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**



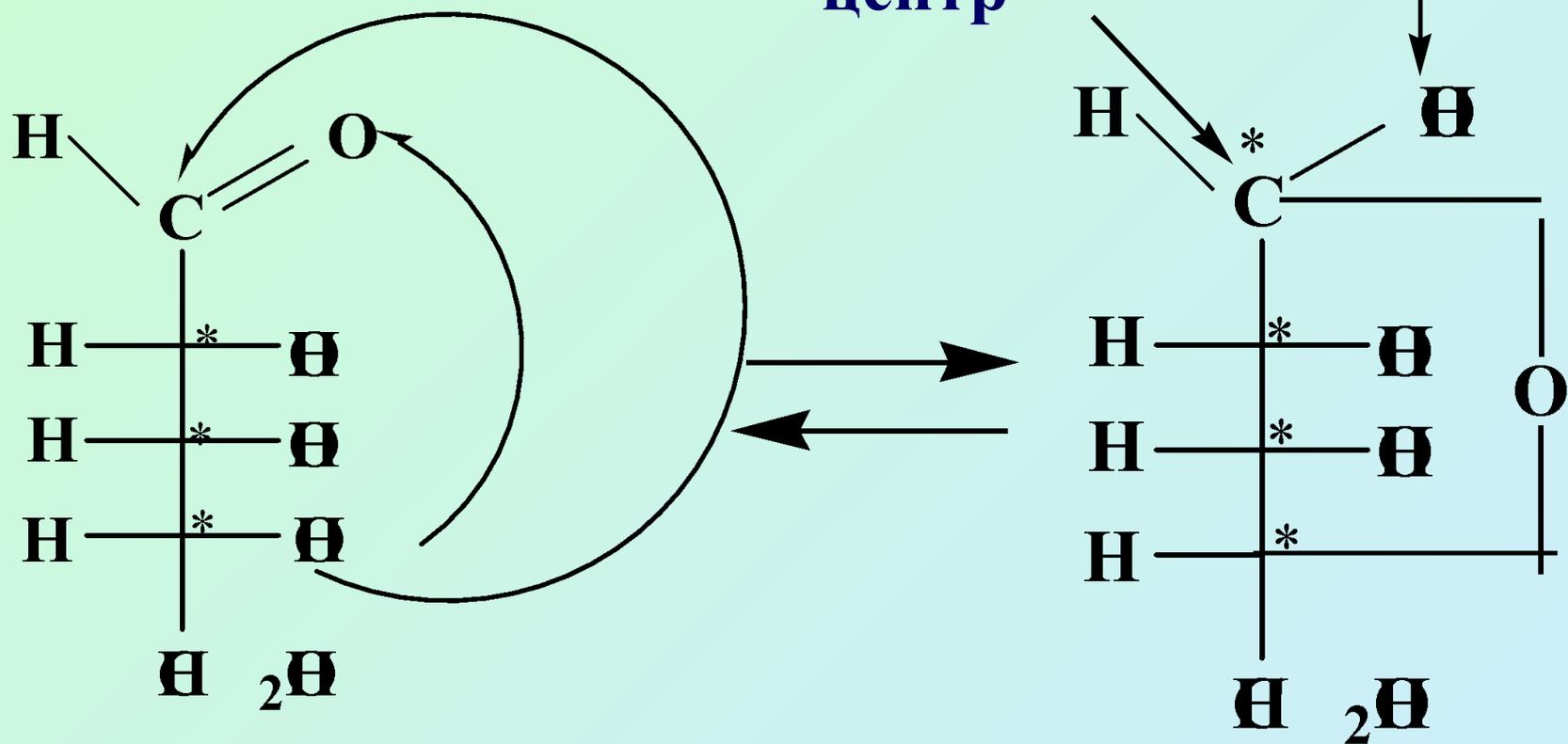
**Пяти- и шестичленные цепи имеют
клевшеневидную конфигурацию и
вследствие этого возможно
сближение в пространстве двух
функциональных групп –
альдегидной или кетогруппы с
гидроксильной и по типу реакции A_N
образуется **циклический
полуацеталь****

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

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

**Гликозидный
гидроксил**

**Аномерный
центр**

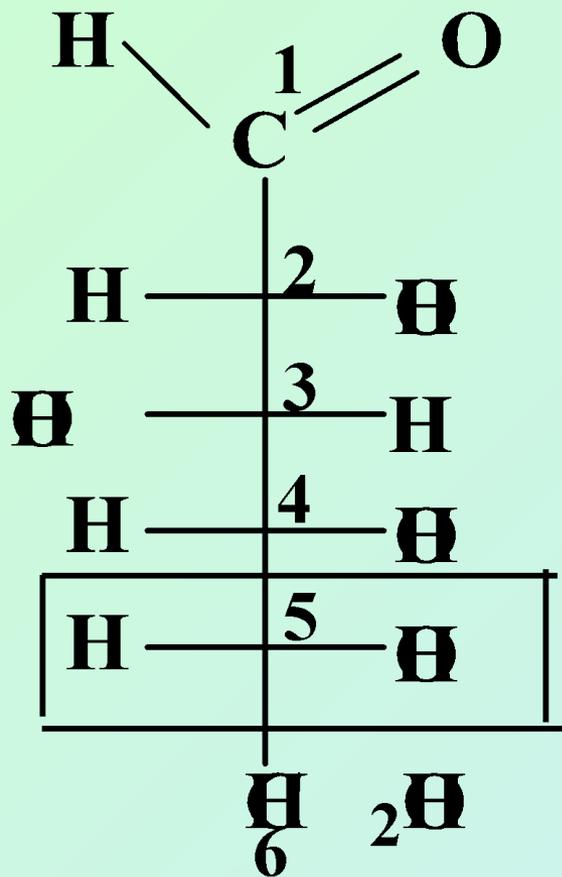


Циклический полуацеталь

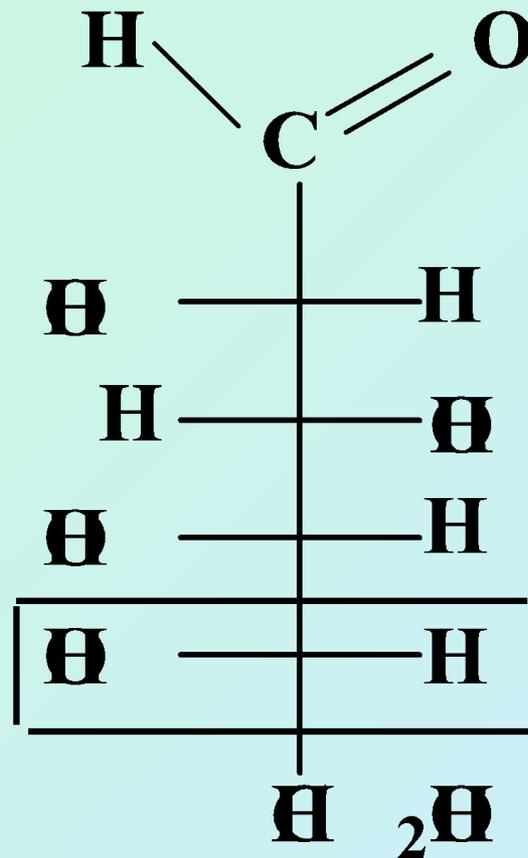
**У α -аномера конфигурация
аномерного центра совпадает с
конфигурацией концевового,
наиболее удаленного
асимметрического атома
углерода, а у β -аномера –
противоположного**

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



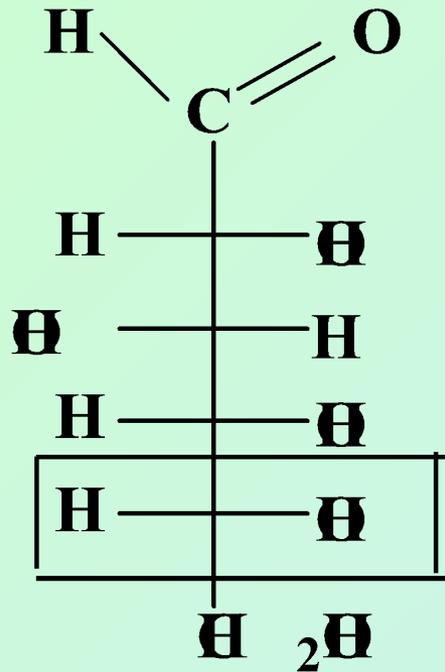
L-глюкоза

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

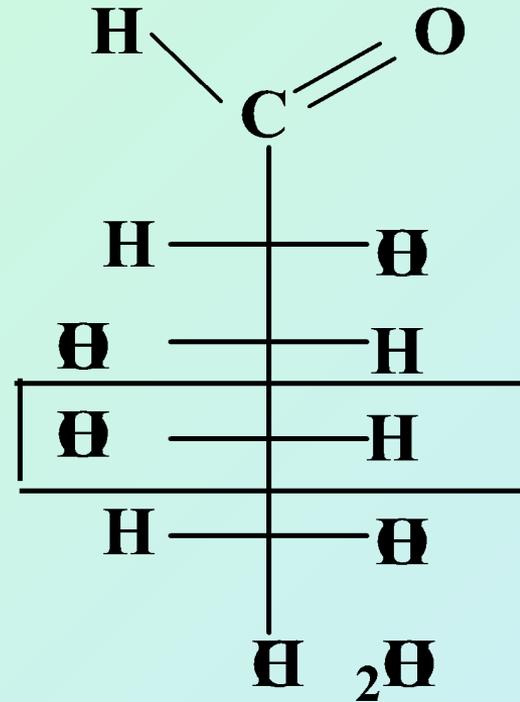
**Подавляющее большинство
природных моносахаридов
относится к D-ряду, но могут
быть и моносахариды L-ряда
(L-арабиноза)**

Эпимеры – диастереомеры,
различающиеся
конфигурацией только одного
хирального атома

Эпимеры глюкозы



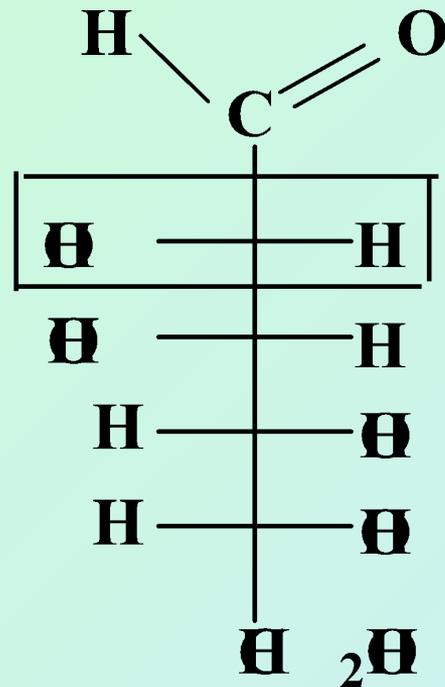
D-глюкоза



D-галактоза

Эпимер по 4 атому С

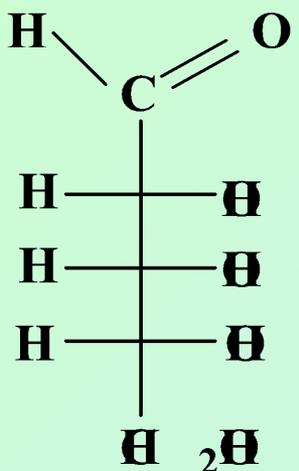
Эпимеры глюкозы



D-манноза

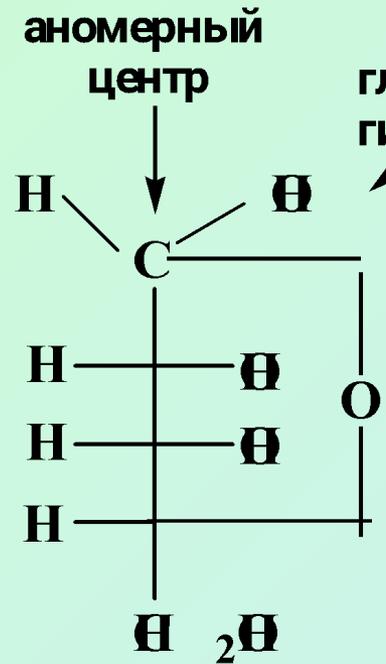
Эпимер по 2 атому С

13.3. Пентозы. Гексозы

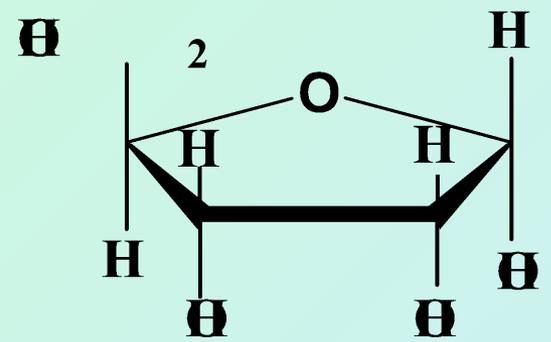


D-РИБОЗА

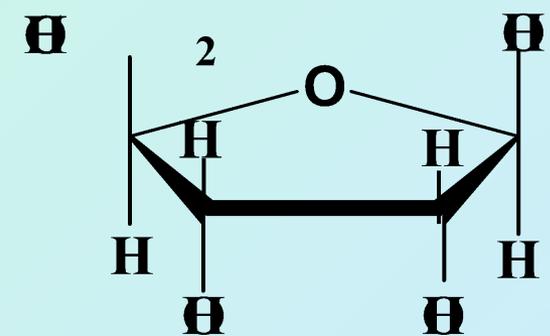
ОТКРЫТАЯ
ФОРМА
ФОРМУЛА
ФИШЕРА



ФОРМУЛА
КОЛЛИ-ТОЛЛЕНСА



α -D-РИБОФУРАНОЗА

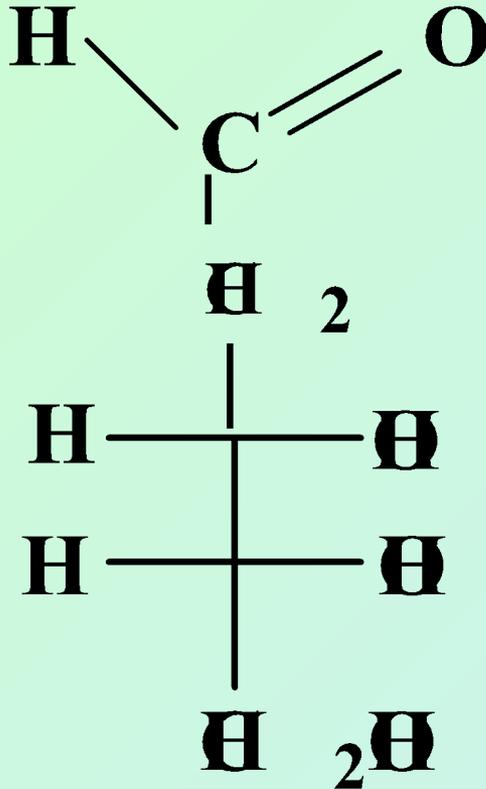


β -D-РИБОФУРАНОЗА

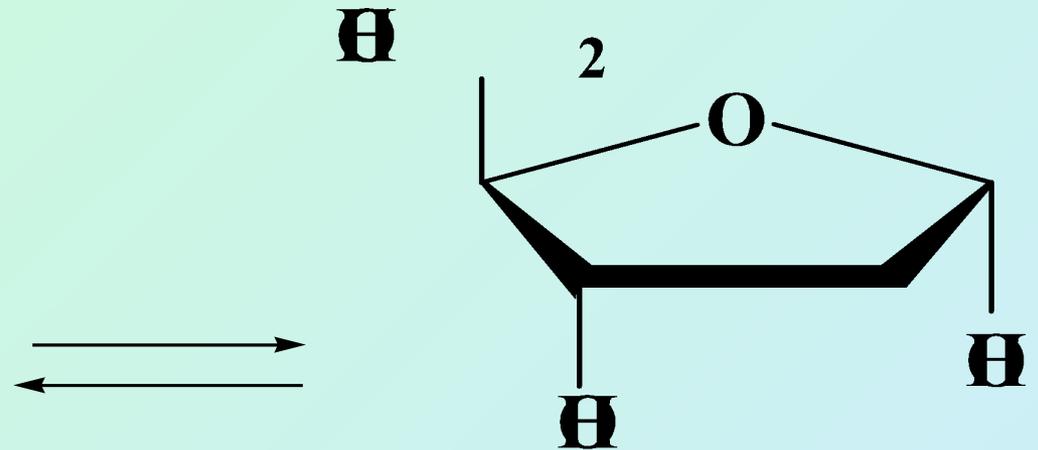
ФОРМУЛЫ
ХЕУОРЗСА

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

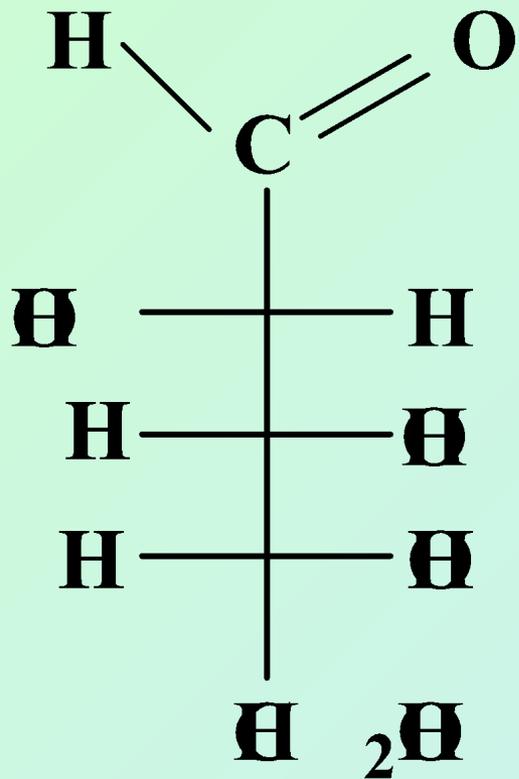


Дезоксирибоза

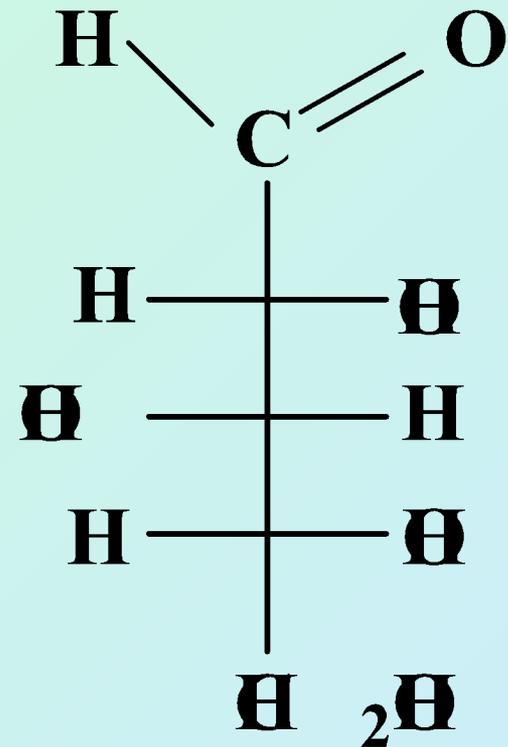


α -D-Дезоксирибозафураноза

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

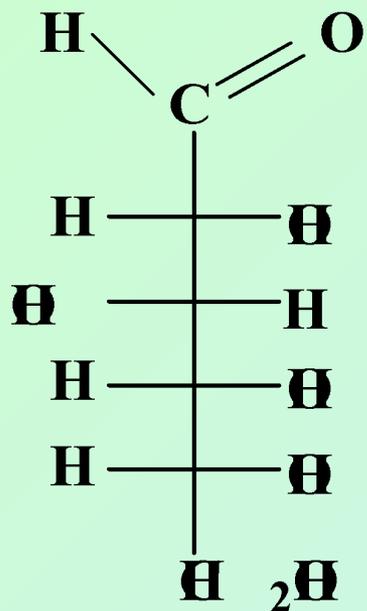


Арабиноза



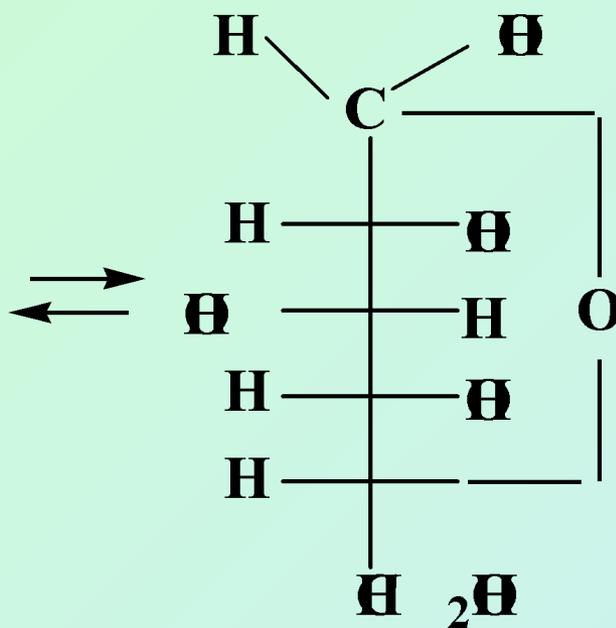
Ксилоза

Гексозы

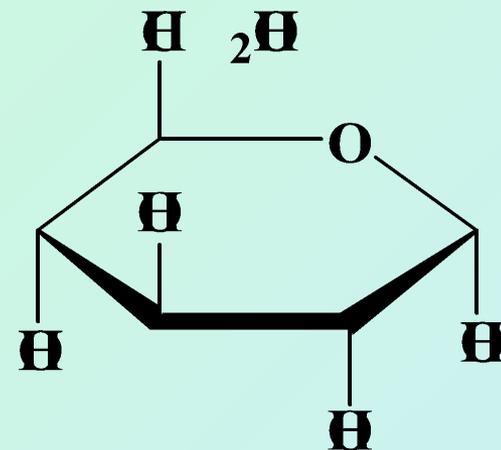


Глюкоза

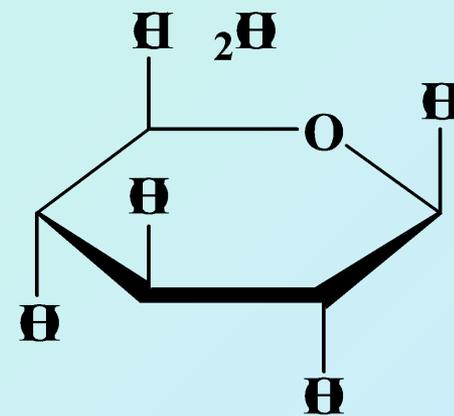
Фишера



Колли-Толленса



α -D-ГЛЮКОПИРАНОЗА



β -D-ГЛЮКОПИРАНОЗА

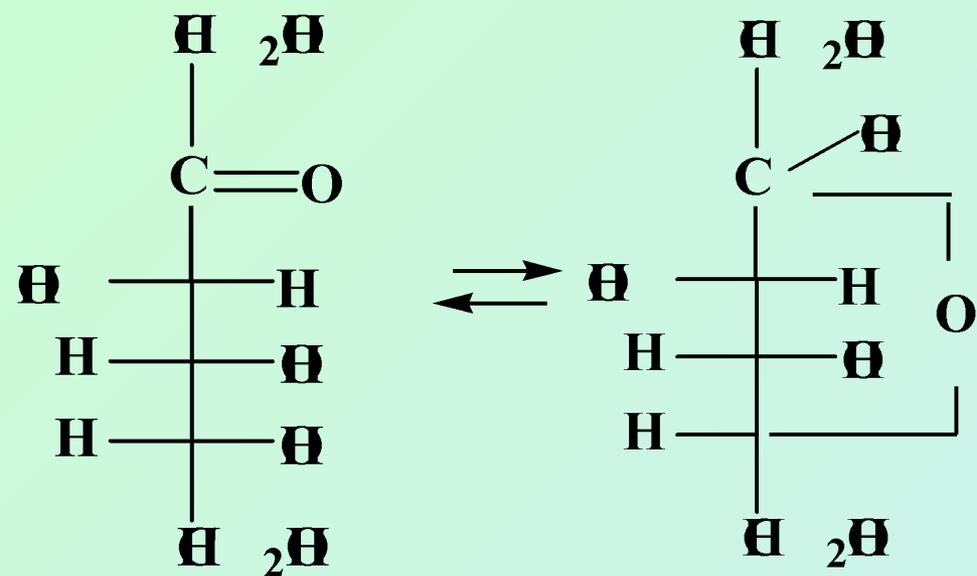
Хеуорса

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

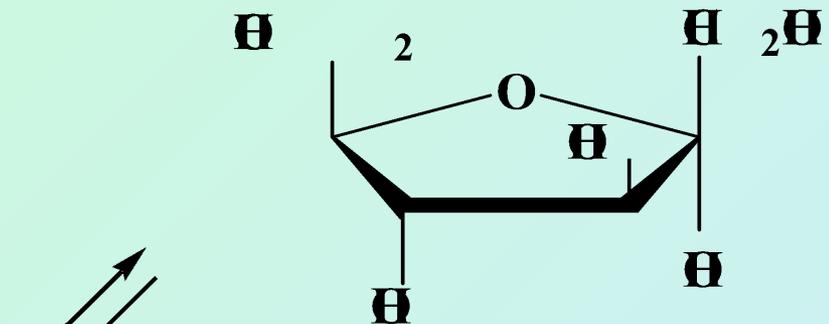
В крови человека содержание
глюкозы составляет **0,08 – 0,12%**.
Глюкоза входит в состав сахарозы,
крахмала, гликогена, целлюлозы

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)

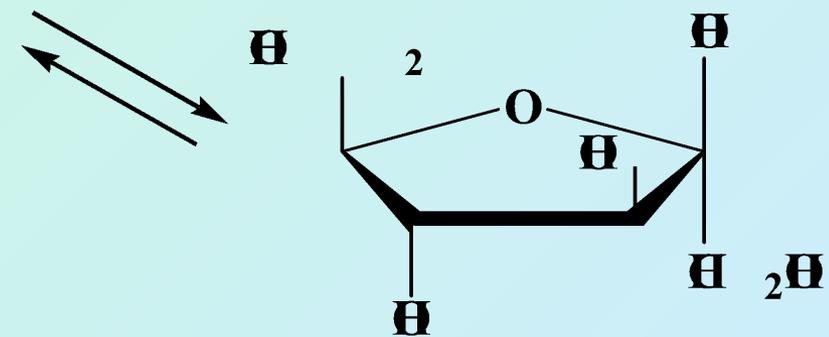
Гексозы



D-фруктоза



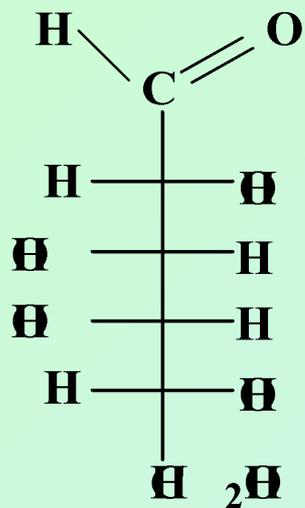
α -D-ФРУКТОФУРАНОЗА



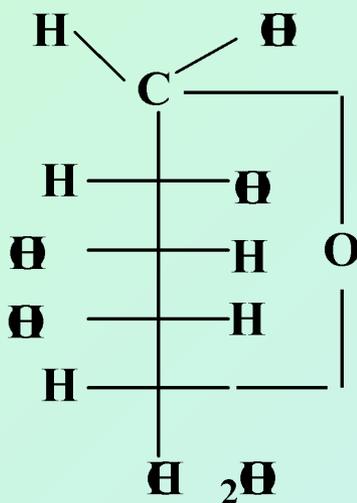
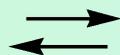
β -D-ФРУКТОФУРАНОЗА

Гексозы

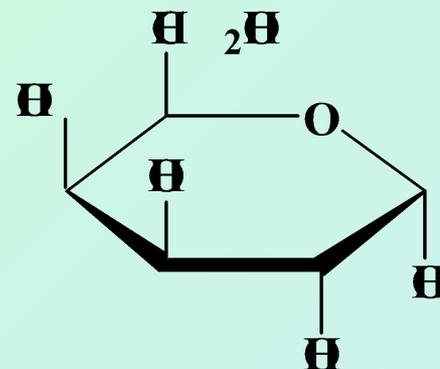
Галактоза в свободном виде не встречается, входит в состав дисахаридов



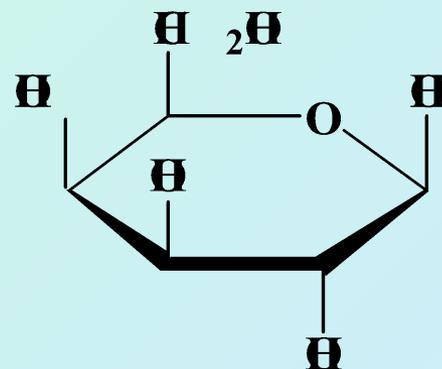
D-галактоза



Колли-Толленса



α-D-ГАЛАКТОПИРАНОЗА

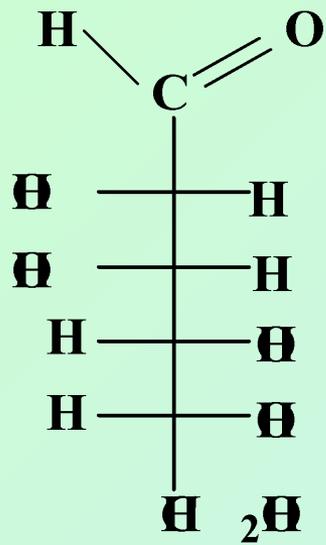


β-D-ГАЛАКТОПИРАНОЗА

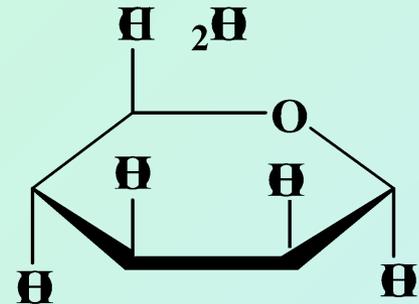
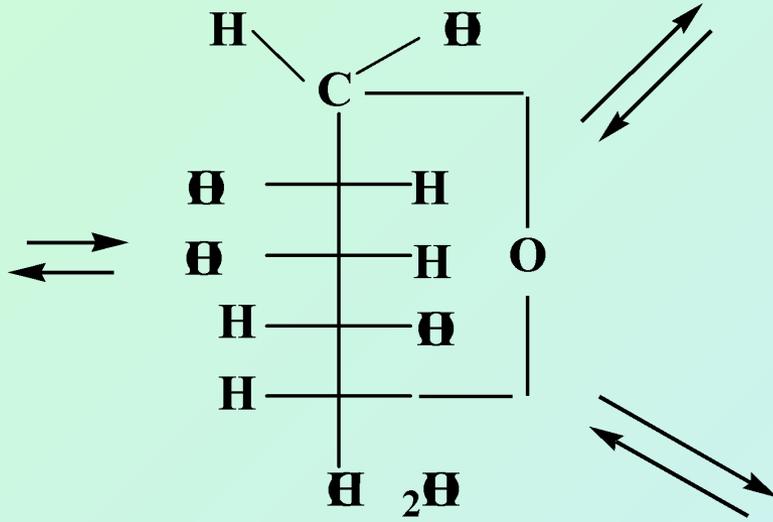
Хеуорса

Фишера

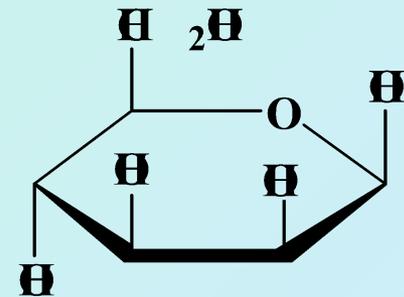
Гексозы



D-манноза



α -D-МАННОПИРАНОЗА



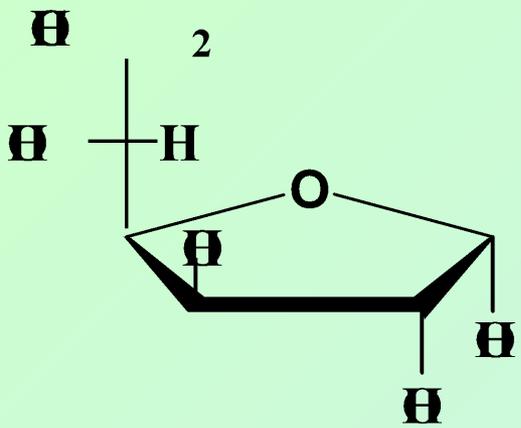
β -D-МАННОПИРАНОЗА

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

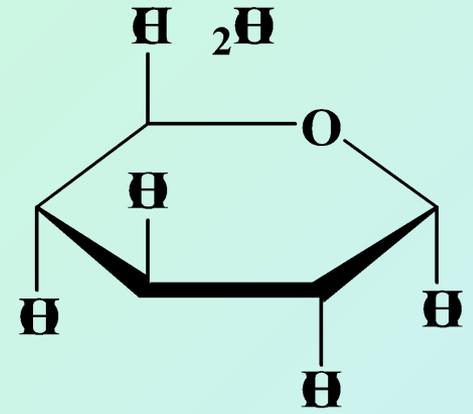
13.4. Цикло-оксо таутомерия

В кристаллическом состоянии все моносахариды находятся в циклической форме в виде α - или β -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), α - и β -формами и открытой формой

Таутомерные формы ГЛЮКОЗЫ

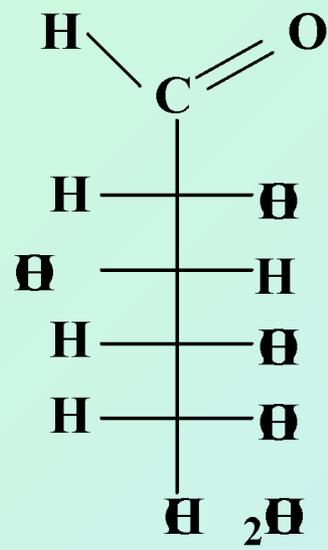


α -D-ГЛЮКОФУРАНОЗА

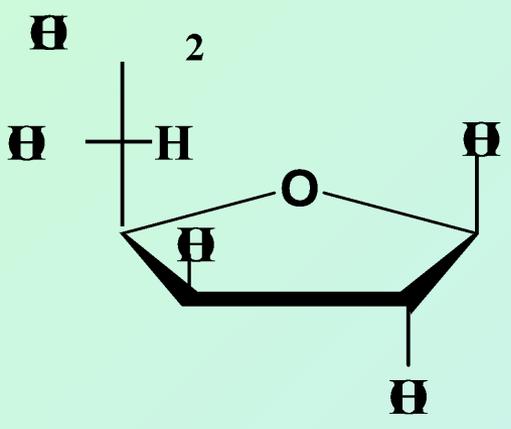


α -D-ГЛЮКОПИРАНОЗА

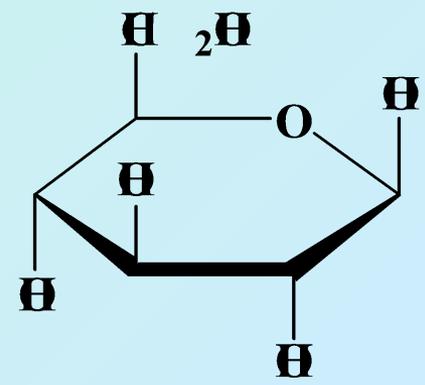
36%



0,02%



β -D-ГЛЮКОФУРАНОЗА



β -D-ГЛЮКОПИРАНОЗА

64%

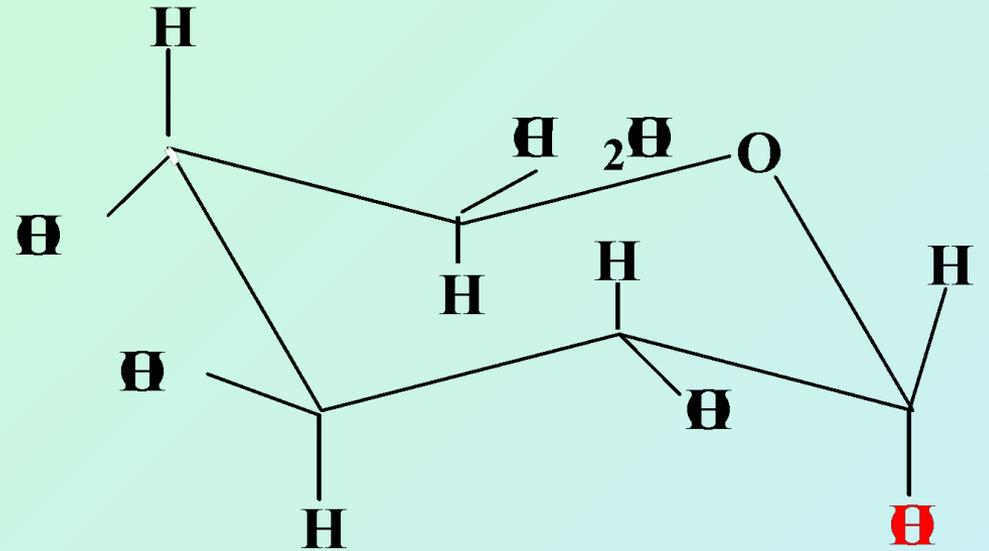
**Процесс растворения
моносахаридов в воде
сопровождается своеобразным
оптическим эффектом, который
получил название **мутаротация** –
изменение удельного вращения до
некоторой определенной величины
при растворении моносахарида в
воде**

Явление мутаротации связано с таутомерными превращениями глюкозы

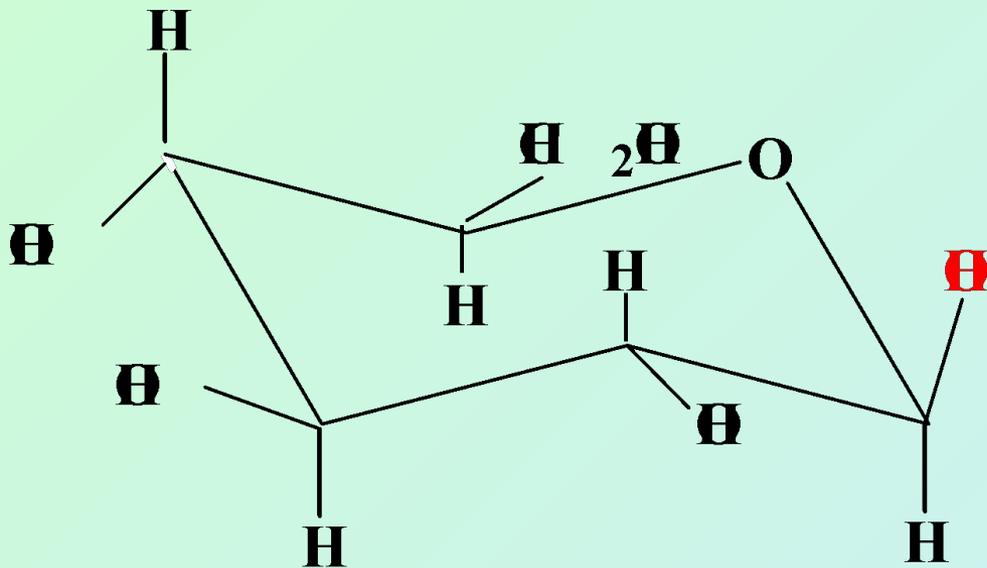
В смеси таутомеров глюкозы преобладают пиранозные формы, однако, хотя открытая форма и составляет только $\approx 0,02\%$ в смеси, тем не менее для глюкозы характерны все реакции на альдегидную группу, т.к. по мере расходования одной формы, она вновь образуется, потому что таутомеры легко переходят один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

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

Конформации глюкозы



α -D-ГЛЮКОПИРАНОЗА



β -D-ГЛЮКОПИРАНОЗА



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

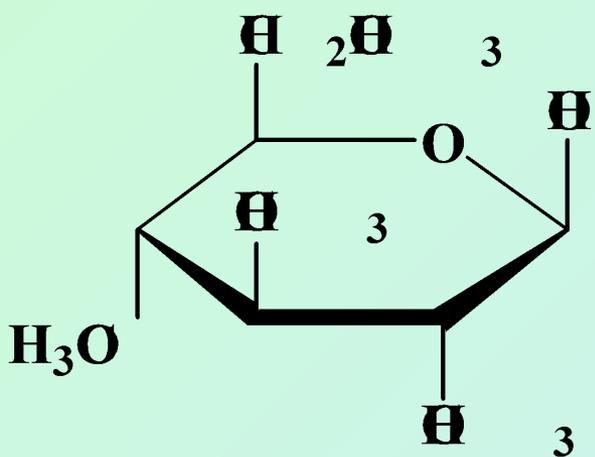
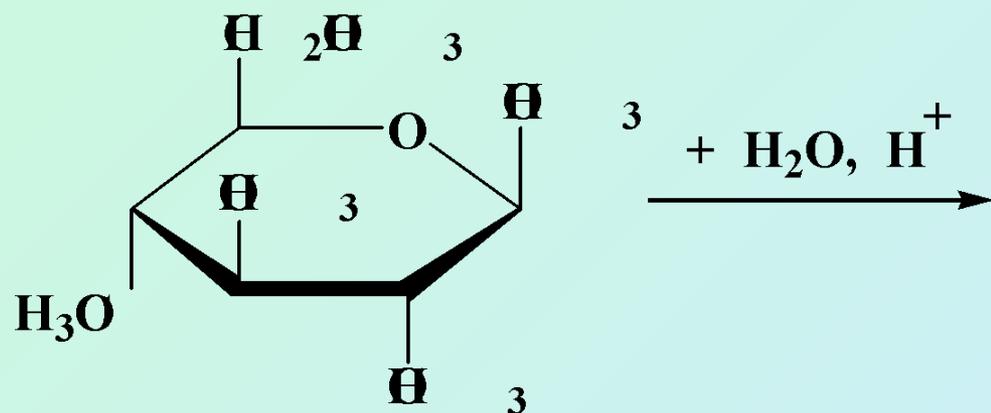
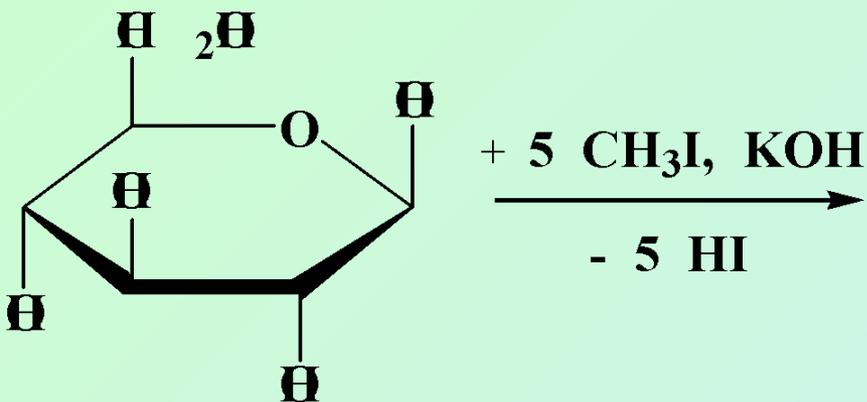
13.5. Химические свойства моносахаридов



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

I. Реакции, обусловленные спиртовыми группами

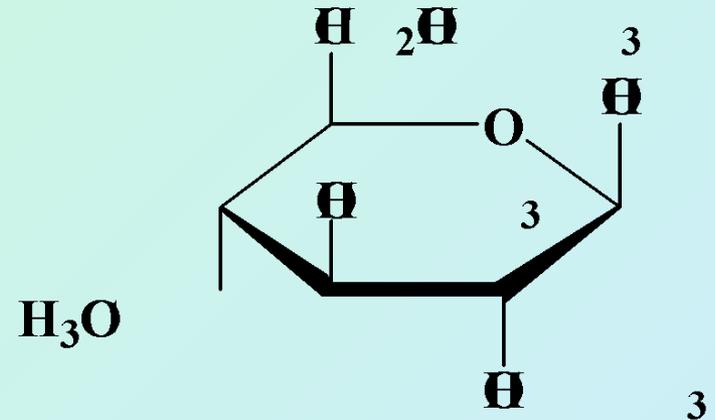
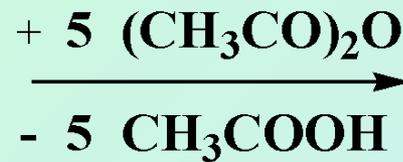
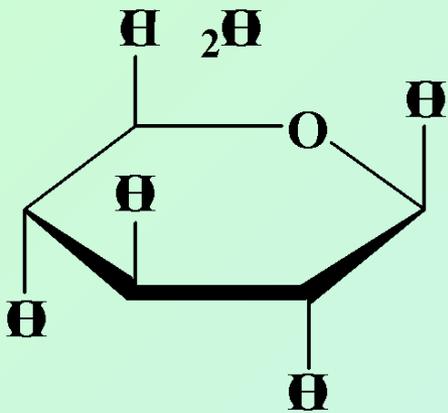
1. Образование простых эфиров



О-метил-2,3,4,6 - тетра- О - метил
 β -D-глюкопиранозид

2,3,4,6-ТЕТРА-О-МЕТИЛ-
 β -D-ГЛЮКОПИРАНОЗА

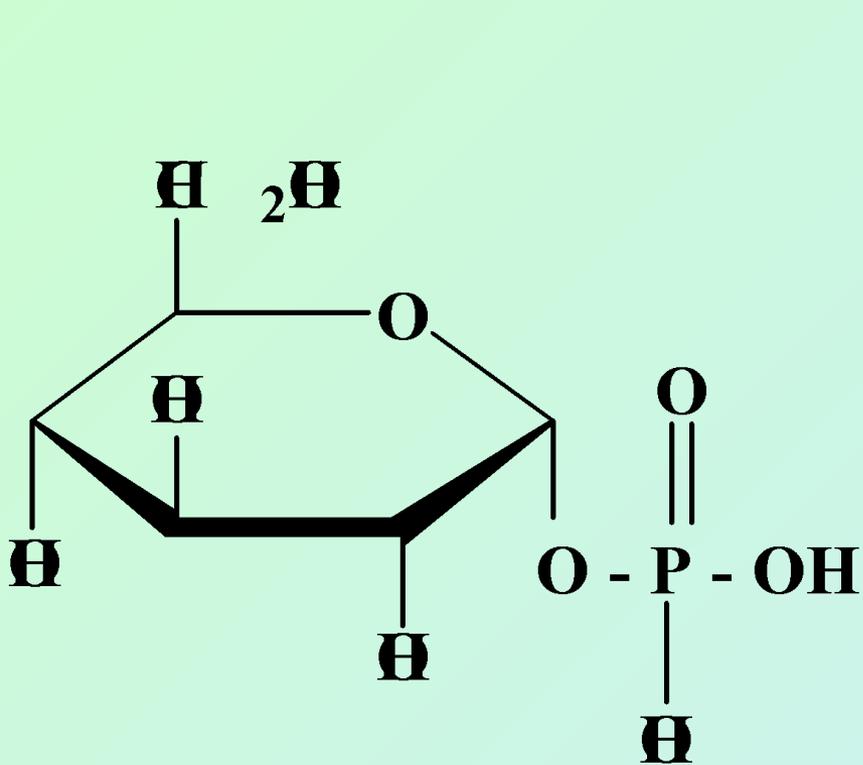
2.Образование сложных эфиров



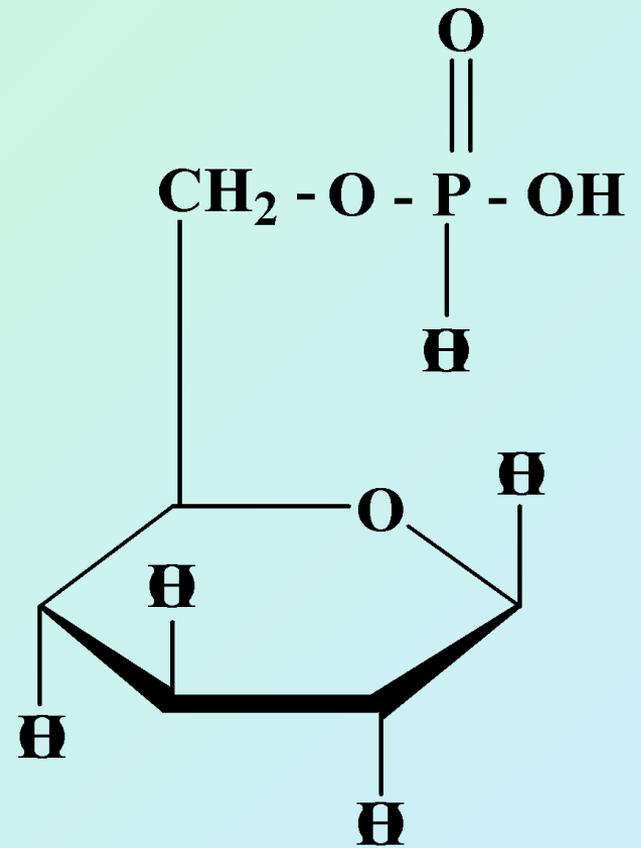
**1,2,3,4,6-ПЕНТА-О-АЦЕТИЛ
β-D-ГЛЮНОПИРАНОЗА**

**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**

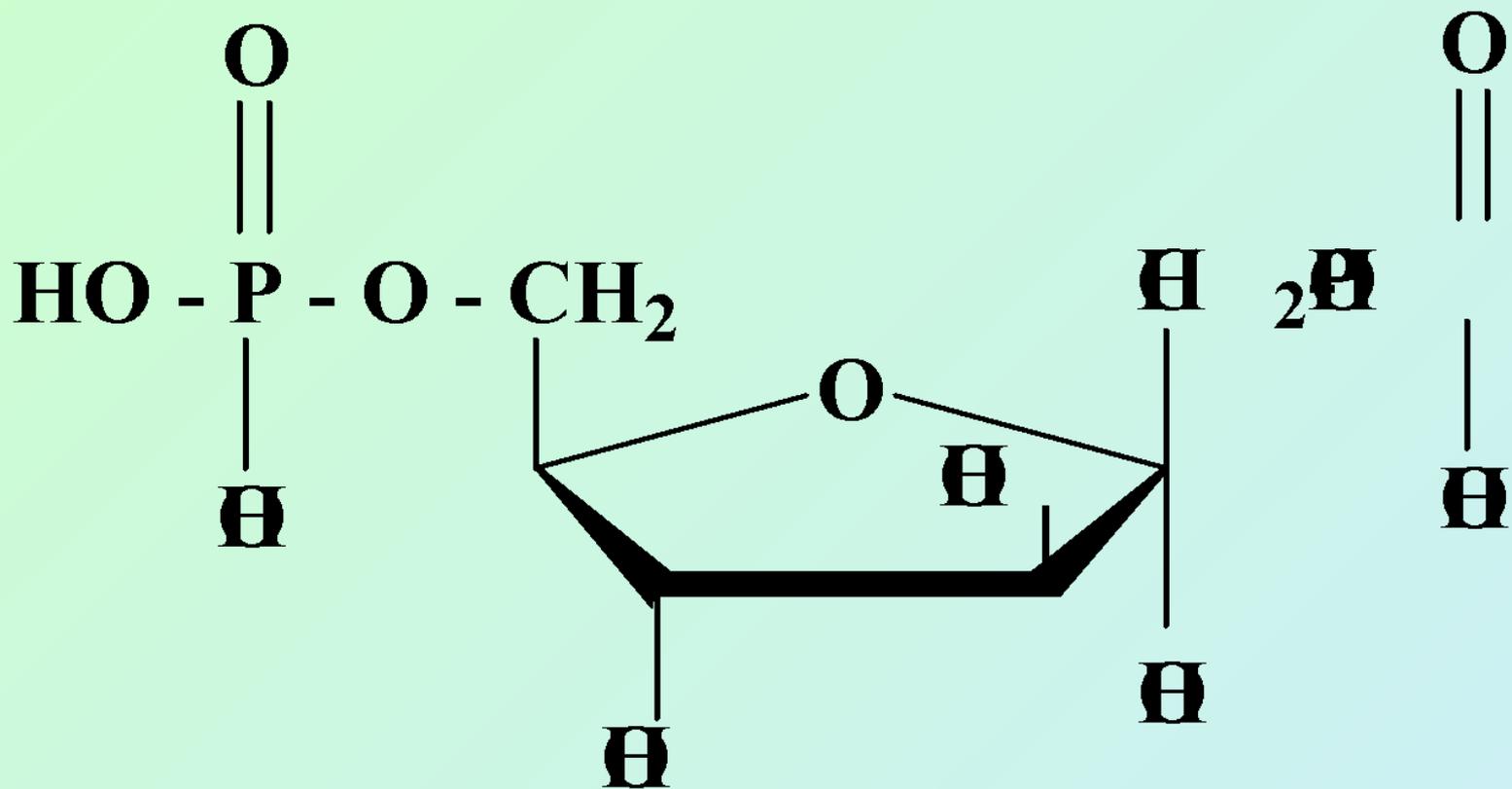
Фосфаты глюкозы



1 - ФОСФАТ - D - ГЛЮКО
ПИРАНОЗА



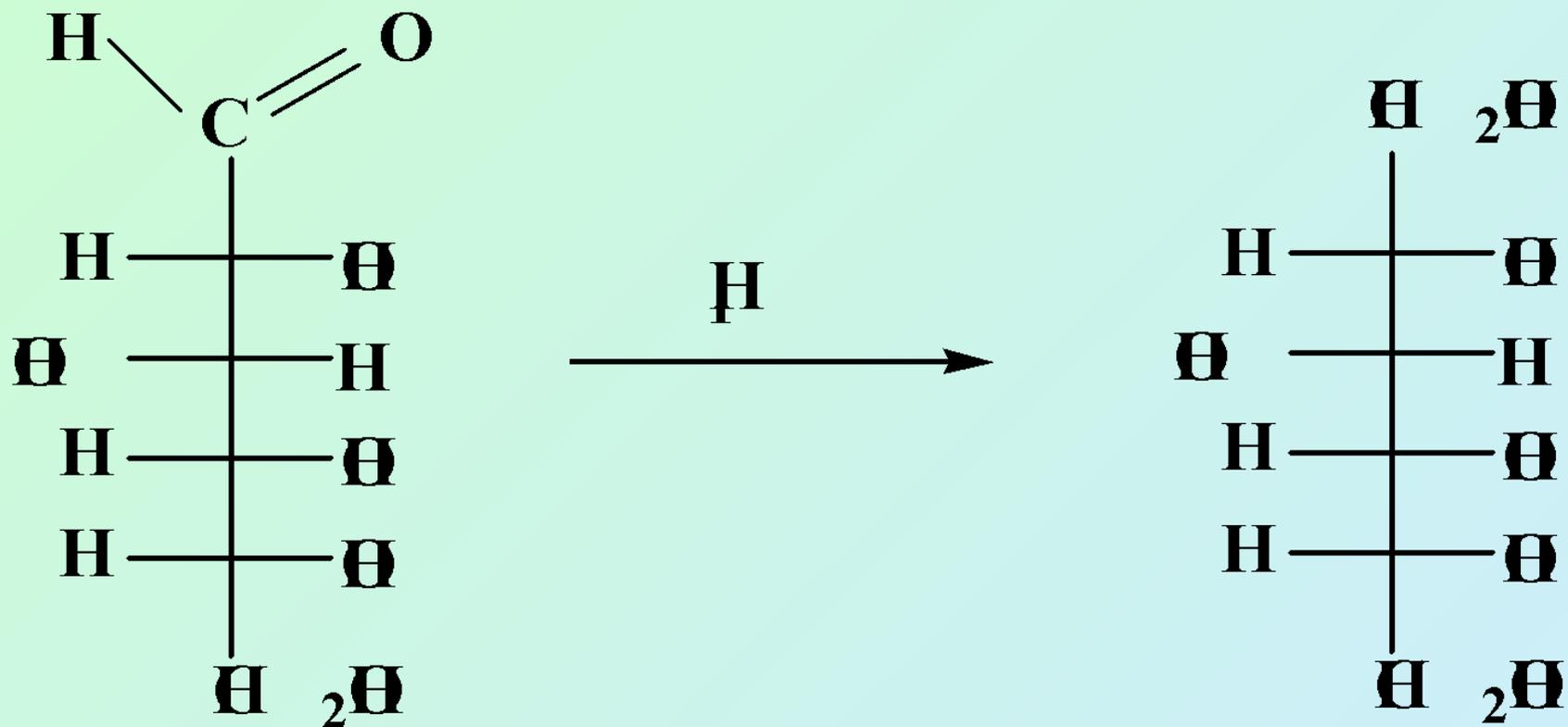
6 - ФОСФАТ - D - ГЛЮКО
ПИРАНОЗА



1,6 - ДИФОСФАТ - D - ФРУКТО
 ФУРАНОЗА

II. Реакции, обусловленные альдегидной группой

1. Реакции восстановления

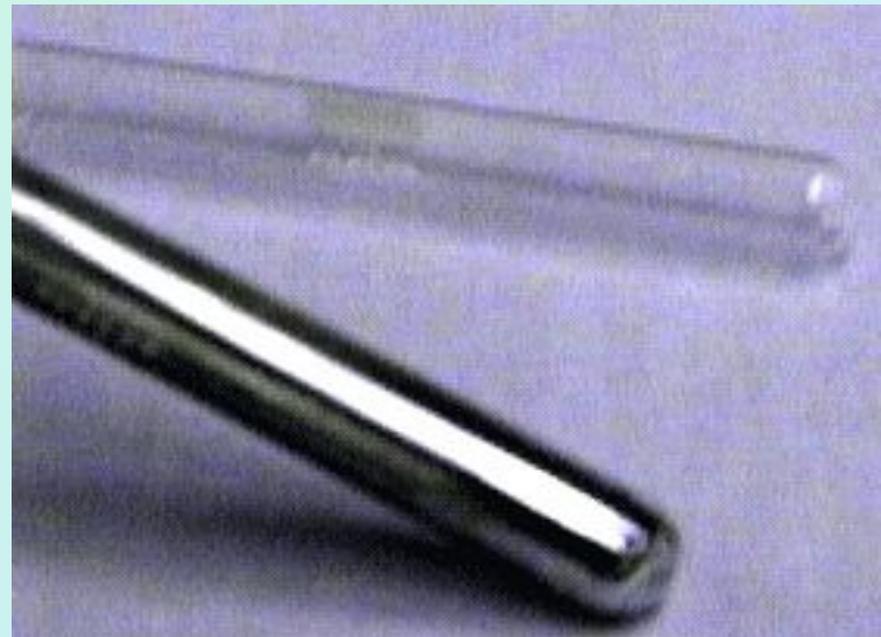
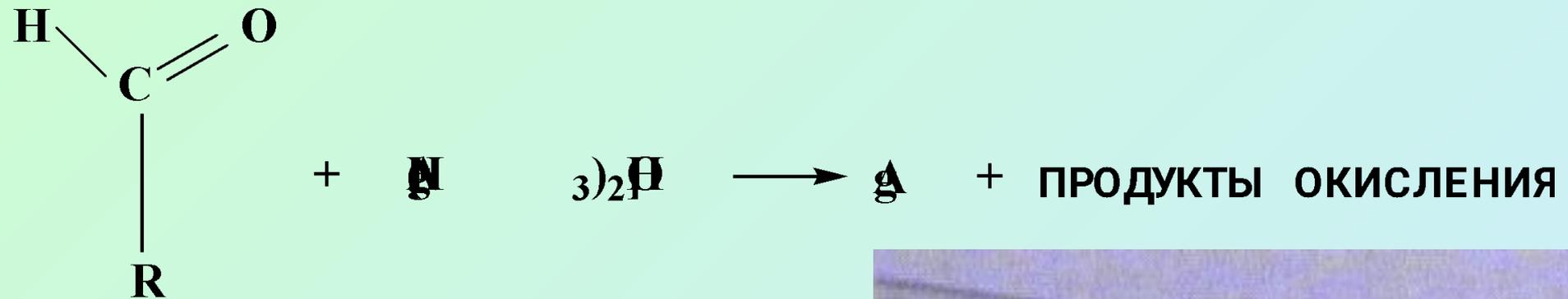


СОРБИТ

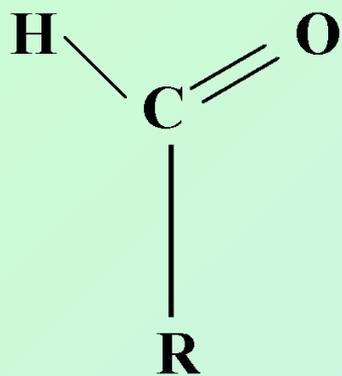
**При восстановлении ксилозы
образуется ксилит, галактозы
– дульцит, маннозы – маннит,
рибозы – рибит**

2. Реакции окисления

а) Реакции окисления в щелочной среде реактивом Толленса



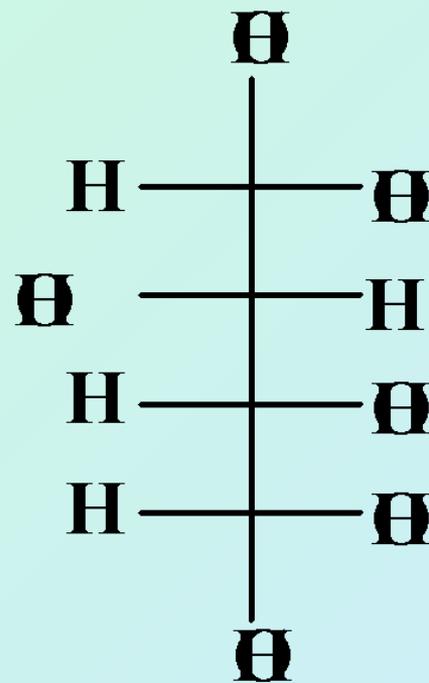
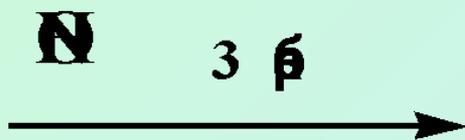
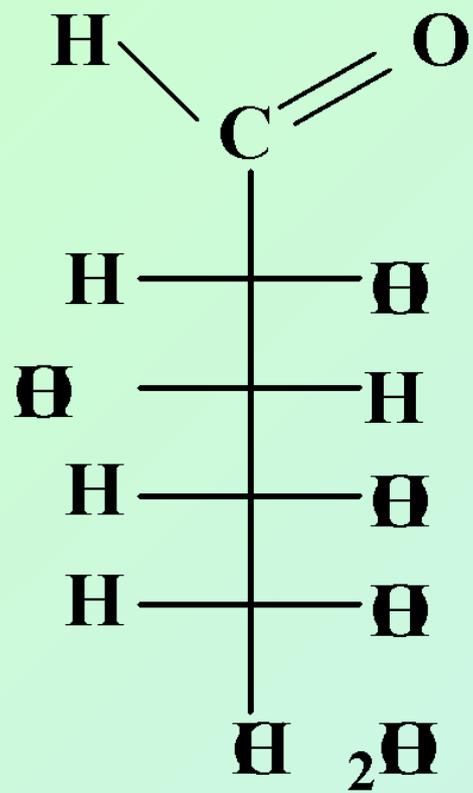
б) Реакции окисления в щелочной среде реактивом Фелинга (реактивом Бенедикта)



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

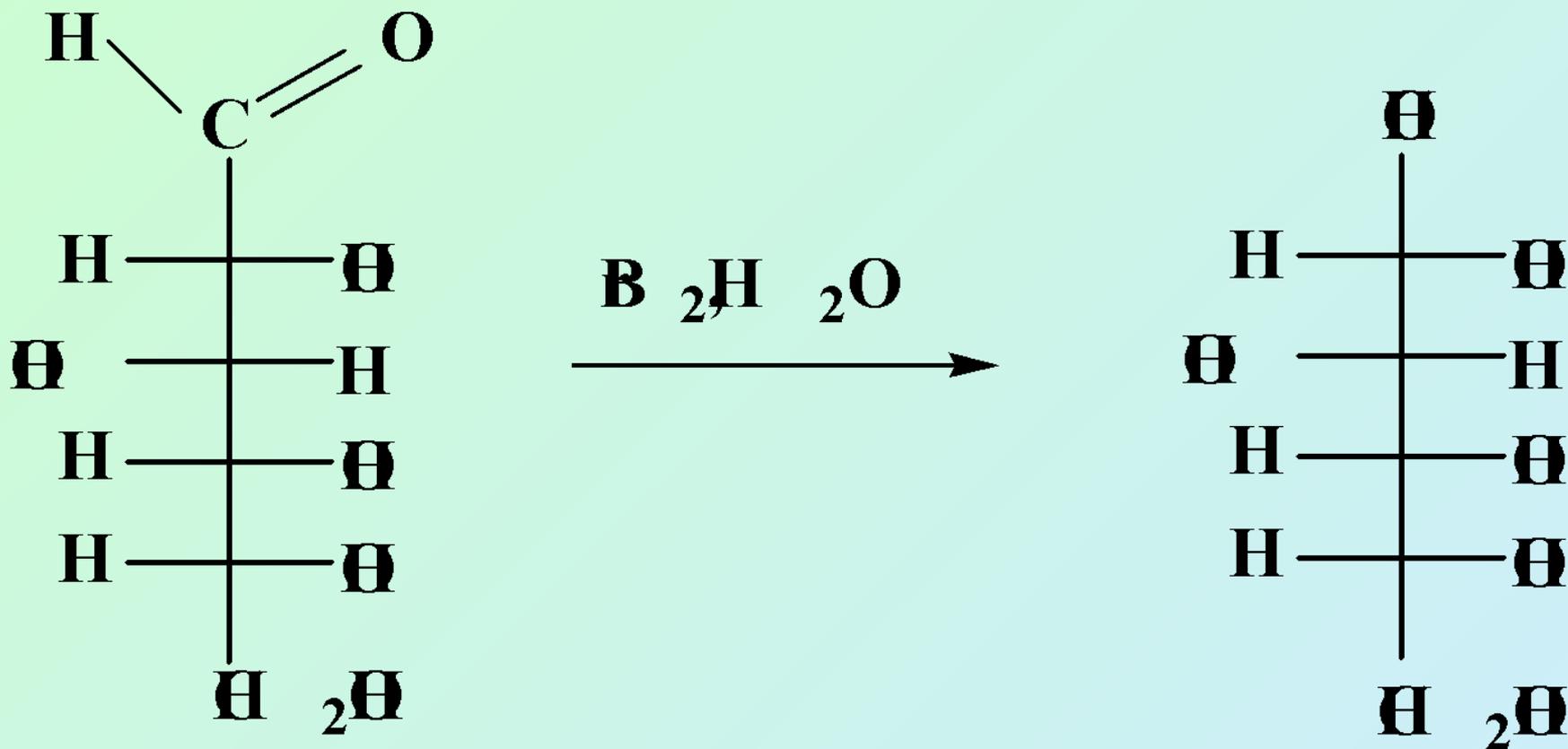
В) ОКИСЛЕНИЕ В КИСЛОЙ И НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ

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

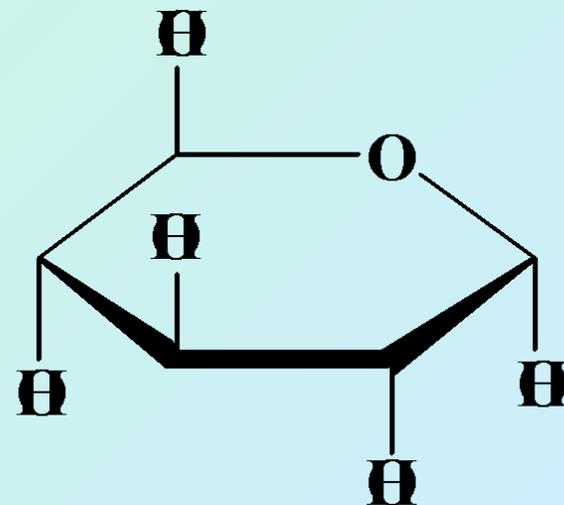
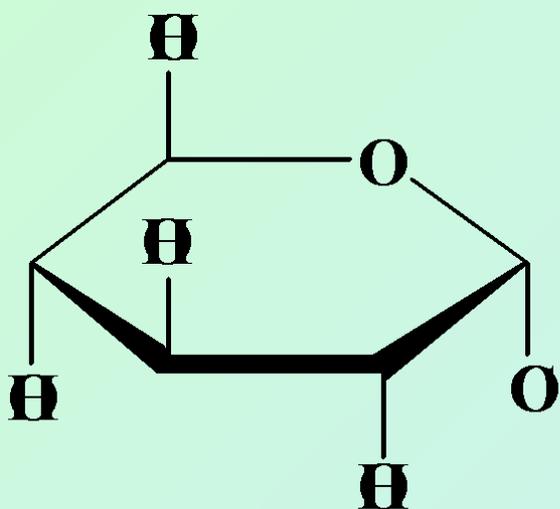
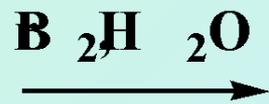
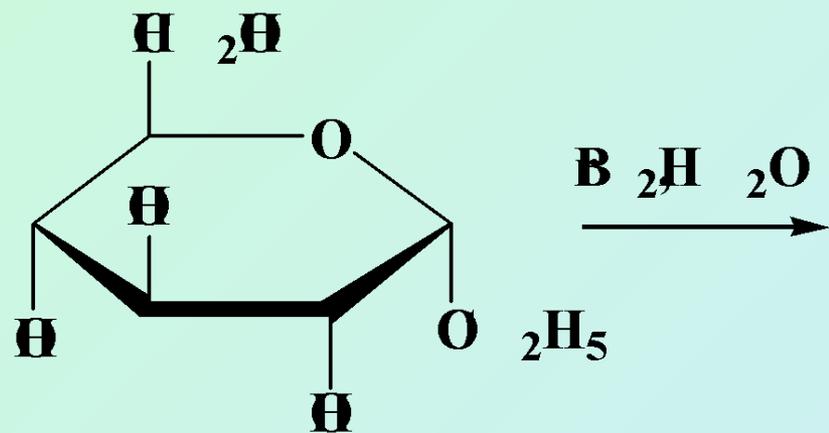
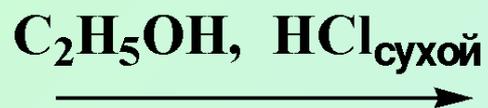
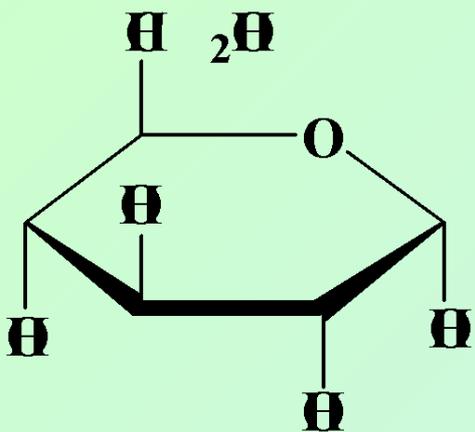


Д ГЛЮКАРОВАЯ КИСЛОТА

Мягкие окислители окисляют только альдегидную группу, не затрагивая первичную спиртовую



D ГЛЮКОНОВАЯ КИСЛОТА

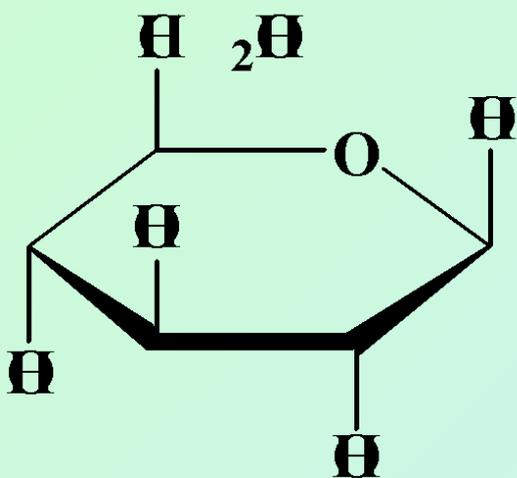


α Д ГЛЮКУРОНОВАЯ КИСЛОТА

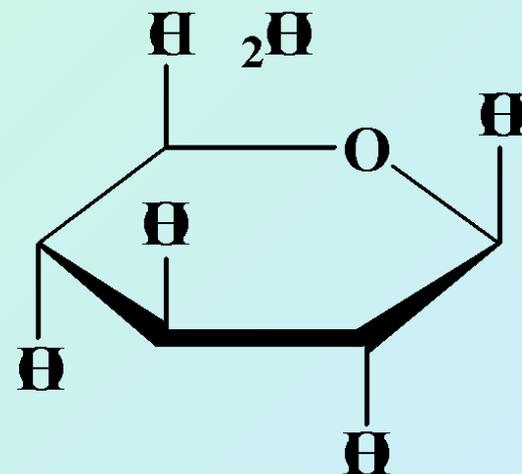
ПОЛУЧЕНИЕ О-ГЛИКОЗИДОВ

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

О-гликозид



CH_3OH , $\text{HCl}_{\text{сухой}}$



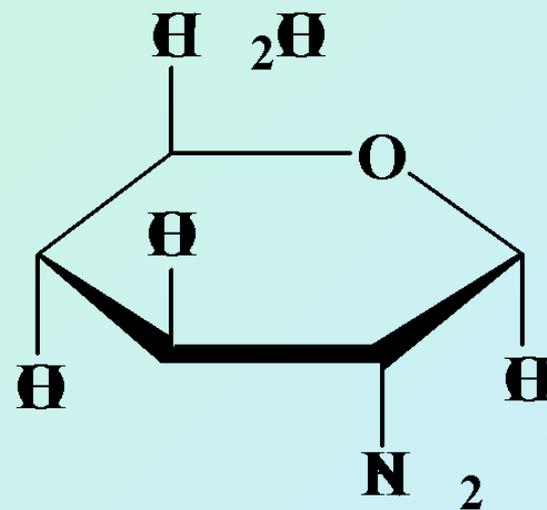
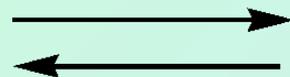
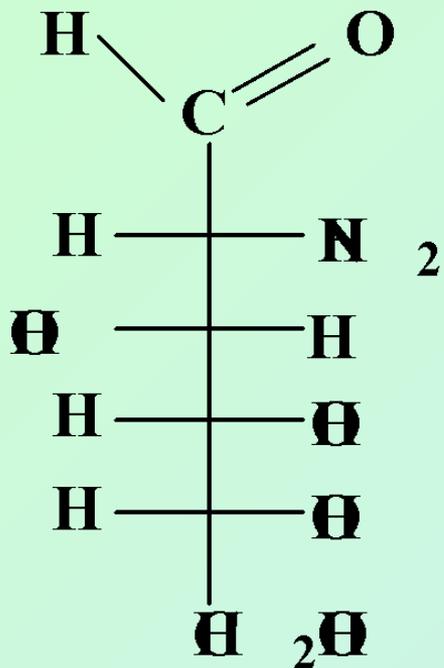
МЕТИЛ-
 β -D-ГЛЮКОПИРАНОЗИД

О-гликозиды

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

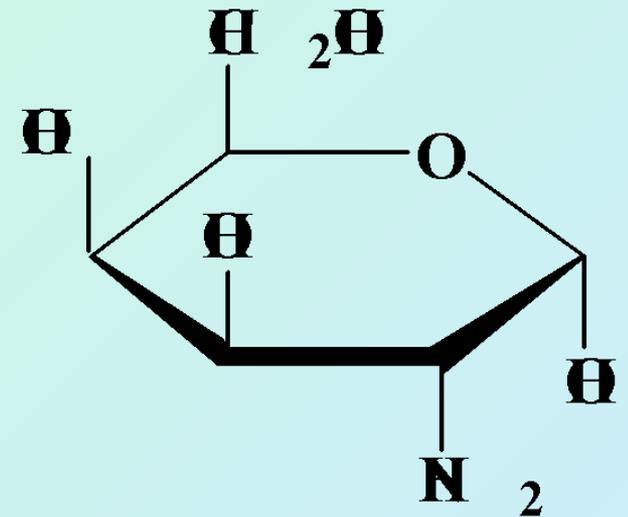
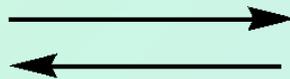
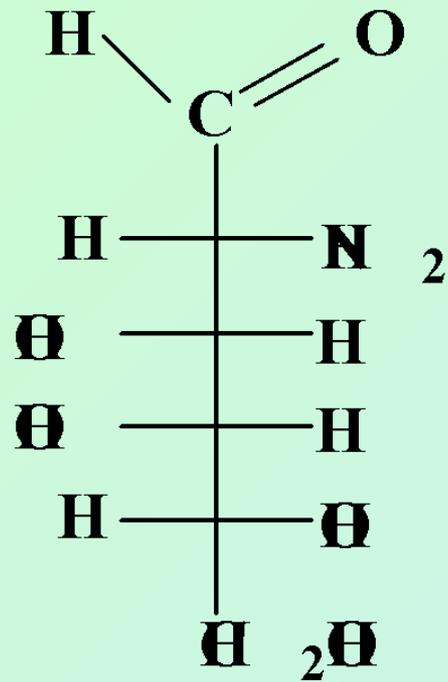
**Аминопроизводные
углеводов, аминосакхара,
входят в состав
мукополисахаридов в
организме человека и
животных. Важнейшие из них
глюкозамин, галактозамин и
нейраминовая кислота**

Производные углеводов (аминосахара)

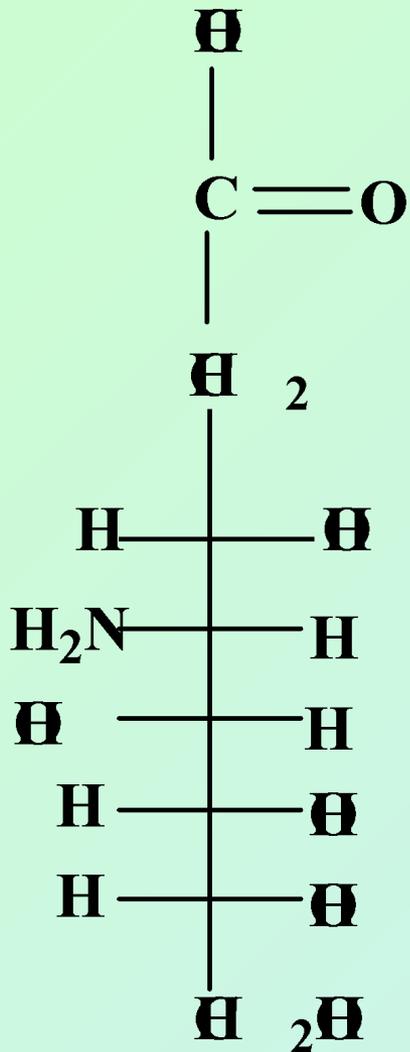


Глюкозамин

Производные углеводов (аминосахара)



Галактозамин



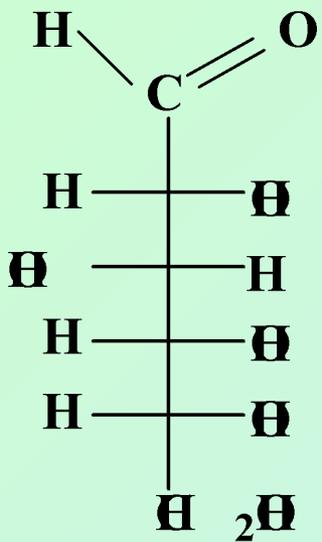
Нейраминовая кислота

Производные – сialовые кислоты
содержатся в спинно-мозговой
жидкости

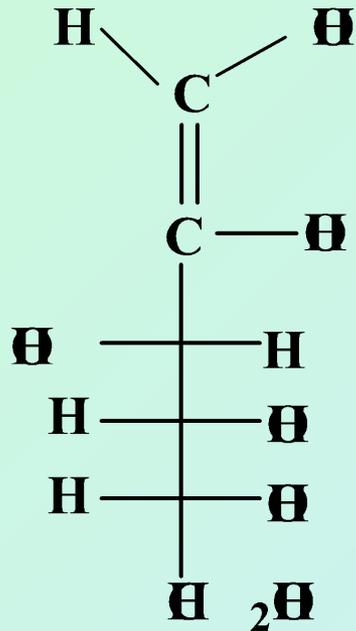
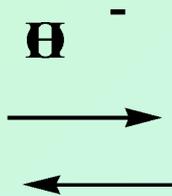
Взаимные превращения альдоз и кетоз в щелочной среде

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

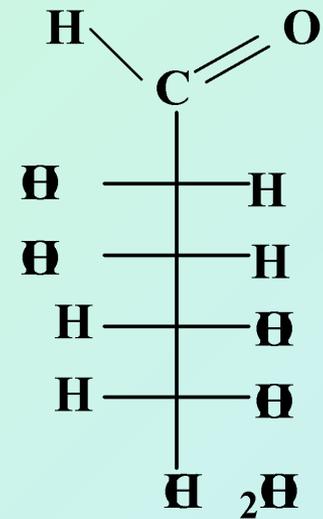
ВЗАИМНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛЬДОЗ И КЕТОЗ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ



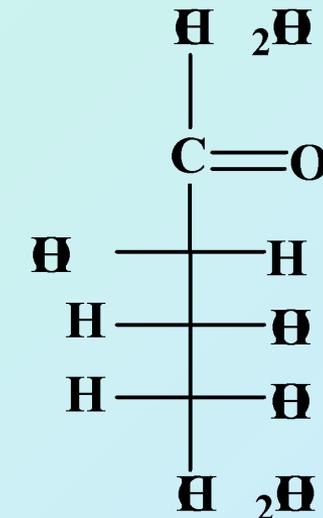
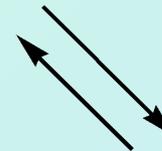
D ГЛЮКОЗА



**ЕНДИОЛЬНАЯ
ФОРМА**



D МАННОЗА



D- ФРУКТОЗА

**Благодарим
за внимание !**

