Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби

Факультет Химии и Химической Технологии

Лекция 8
Классификация углеводов. Генетический ряд альдоз и кетоз. Стереохимия моносахаридов, их мутаротация.

Цель: Изучить классификацию углеводов, генетический ряд альдоз и кетоз, особенности пространственного строения и стереоизомерии моносахаридов, а также явление мутаротации и его причины.

К.х.н., ассоциированный профессор Литвиненко Ю.А.



Алматы, 2026г.

Определение, функции и классификация

Углеводы- это многоатомные альдегидо- или кетоспирты, а также продукты их конденсации

Функции углеводов

•– структурная и опорная функции (целлюлоза - основной структурный компонент клеточных стенок растений , хитин - грибов, хитин обеспечивает жёсткость экзоскелета членистоногих);

•– защитная роль (у растений: шипы, колючки и др., состоящие из клеточных стенок мёртвых клеток);

•– энергетическая функция (при окислении 1 г углеводов выделяется 4,1 ккал энергии);

•– пластическая функция (входят в состав сложных молекул, например, рибоза и дезоксирибоза участвуют в построении АТФ, ДНК и РНК);

•– запасающая функция (запасные питательные вещества: гликоген у животных, крахмал и инулин – у растений);

•– осмотическая функция (участвуют в регуляции осмотического давления в организме, в т.ч. в крови);

•– рецепторная функция (входят в состав воспринимающей части многих клеточных рецепторов).

Классификация углеводов

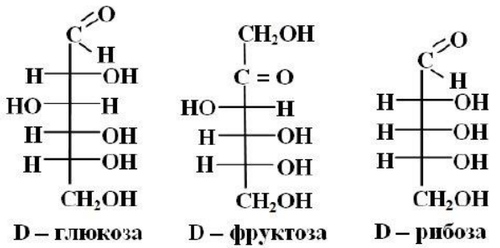


1) триозы→C_3
2) тетрозы→C_4
3) пентозы→C_5
4) гексозы→C_6
5) гептозы→C_7

1) сахароза
2) мальтоза
3) лактоза
4) целлобиоза

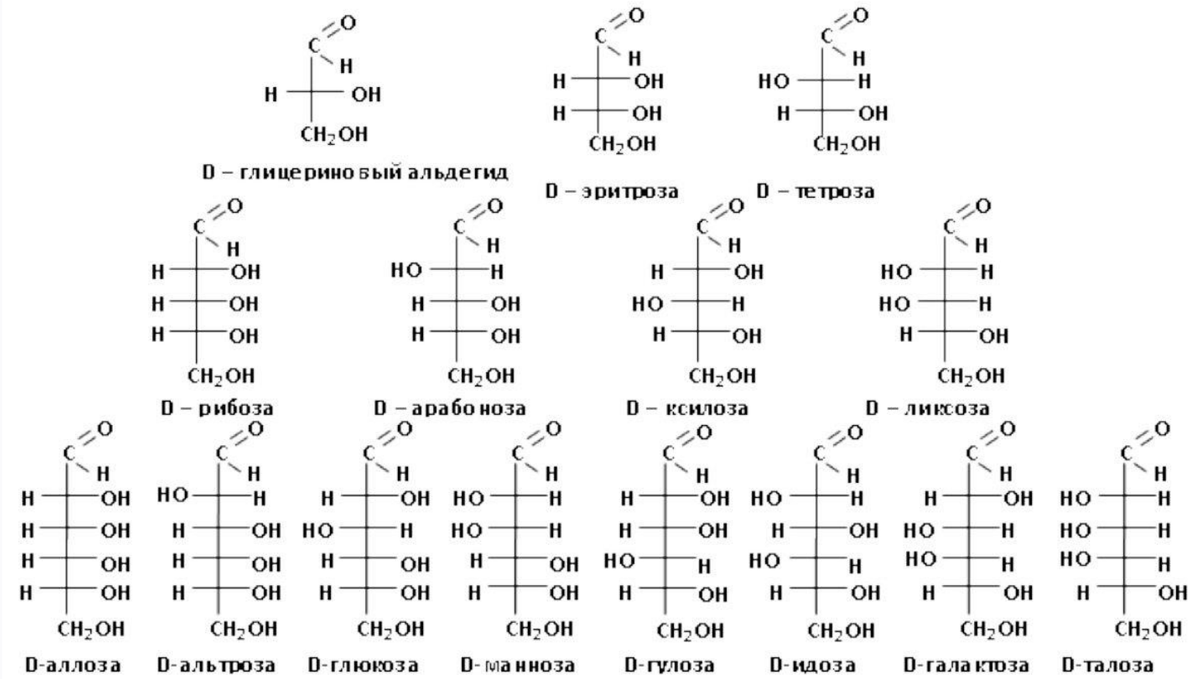
1) крахмал
2) гликоген
3) клетчатка

1) гепарин
2) гиалуроновая кислота
3) хондроитин-сульфаты

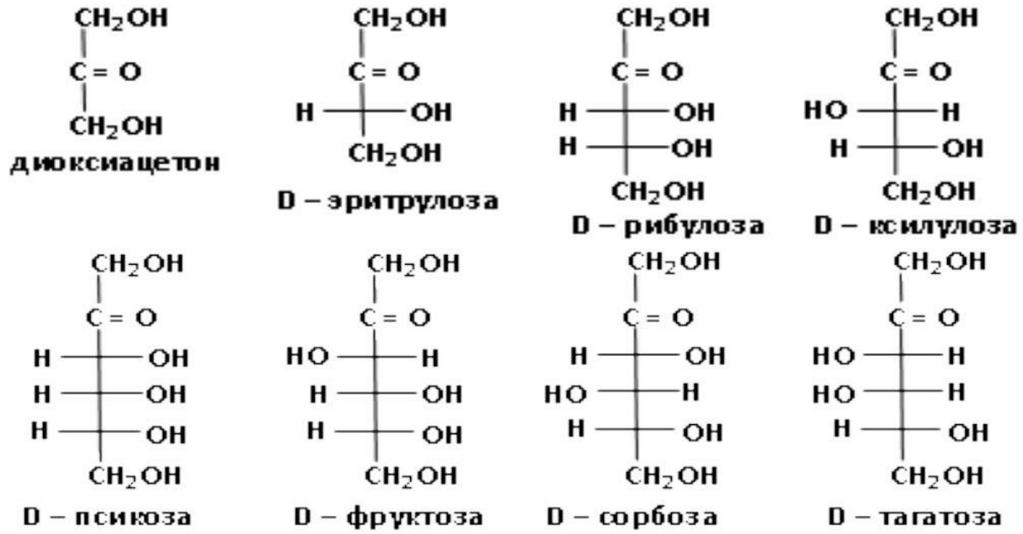


Генетический ряд альдоз и кетоз

Строение альдоз



Строение кетоз



Стереоизомерия и D/L-конфигурации

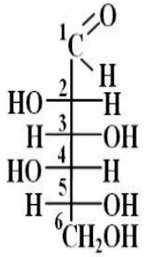
Стереоизомерия моноз

•Стереоизомеры углеводов, отличающиеся конфигурацией одного или нескольких асимметрических атомов углерода, называются **диастереомерами.**

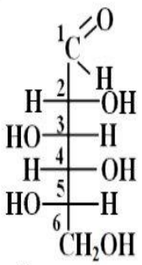
•Эпимеры и энантиомеры – частные случаи диастереомеров.

•Диастереомеры, относящиеся друг к другу как предмет к своему зеркальному изображению, называются энантиомерами. Энантиомеры имеют одинаковые физические и химические свойства, различаются по оптическим свойствам и биологической активности.

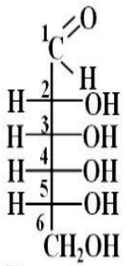
•Если диастереомеры различаются конфигурацией только одного асимметрического атома углерода, то их называют эпимерами. Если различается конфигурация второго атома углерода, то такие диастереомеры называют просто эпимерами; если других атомов углерода, то к названию добавляется номер этого атома.



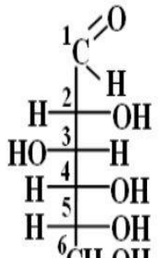
D – идоза



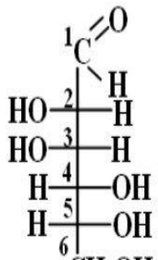
L – идоза



D – аллоза



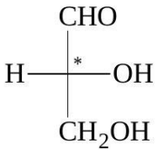
D – глюкоза



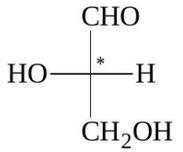
D – манноза

СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ.
D-L формы сахаров. Оптическая изомерия.

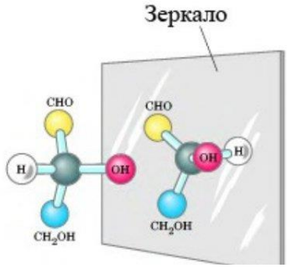
***D* или *L* форма определяется исходя из расположения *OH*-группы относительно хирального атома *C**.**



D-Ãëèöåðèíîâûé àëüäåãèä



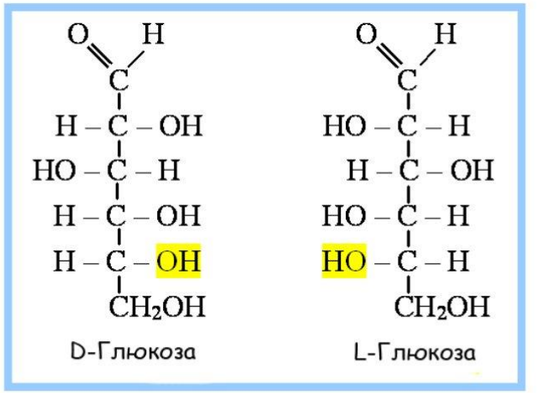
L-Ãëèöåðèíîâûé àëüäåãèä



СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ.
D-L формы сахаров. Оптическая изомерия.

Для сахаров с несколькими хиральными атомами С, **D** или **L** форма определяется по наиболее дальнему атому С от альдо- или кето-группы.

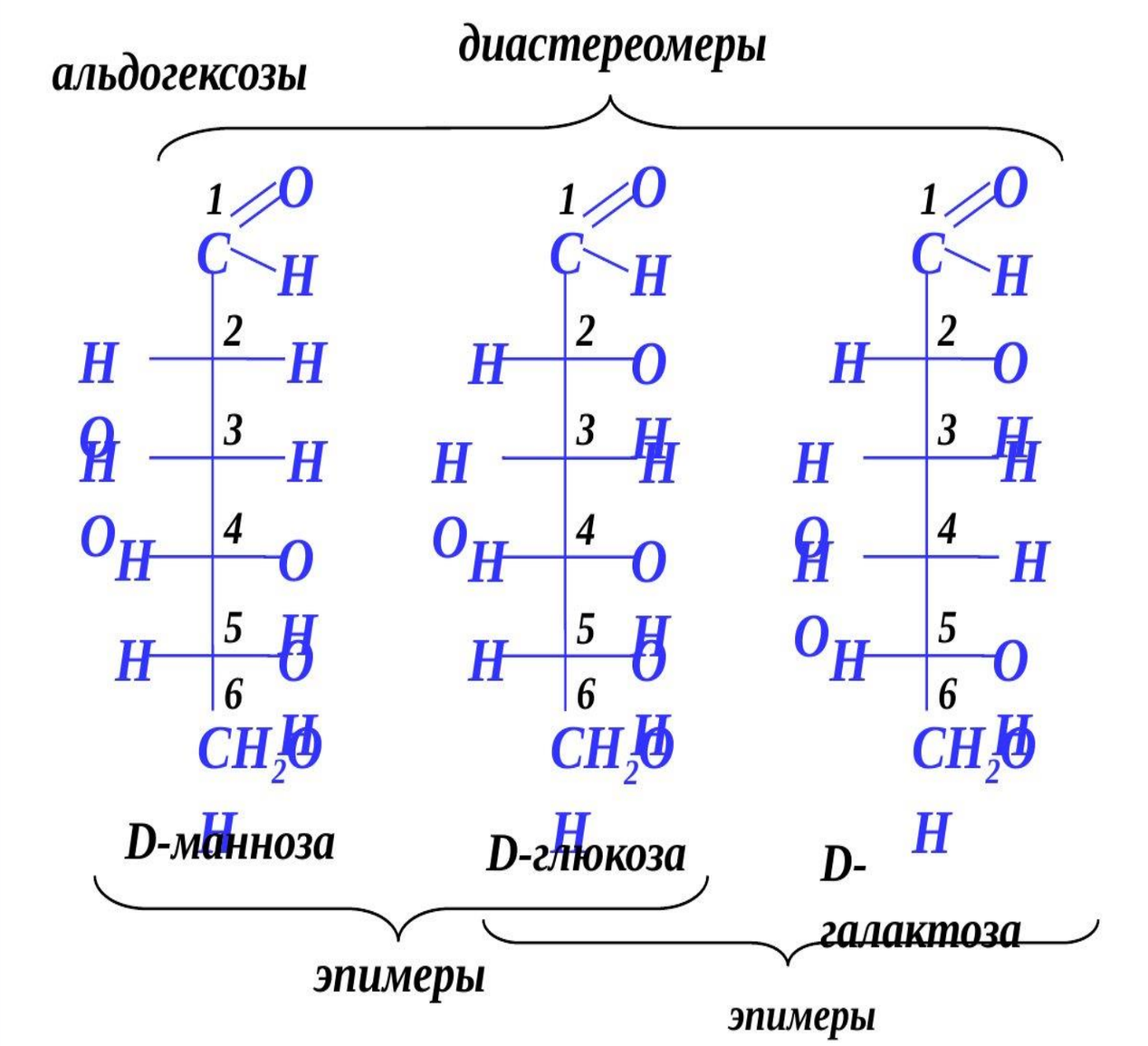
Большинство природных моносахаридов являются **D** -изомерами.

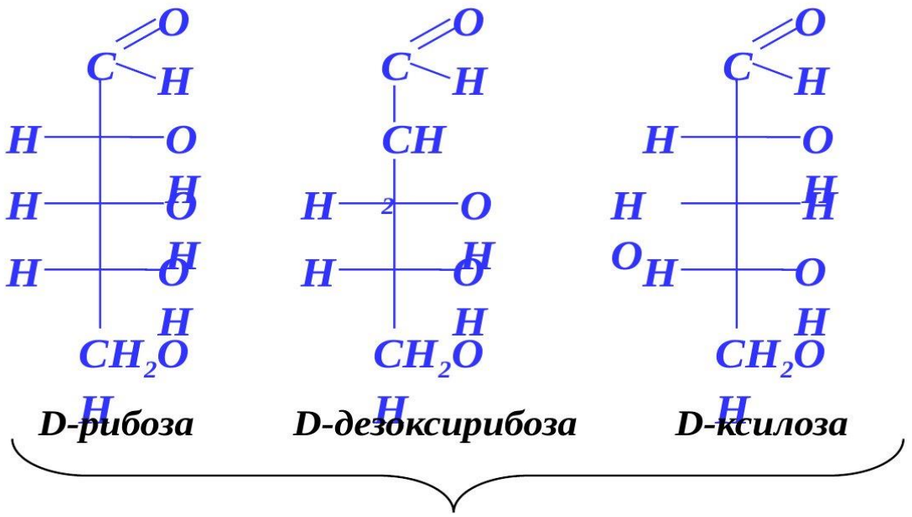


D-Глюкоза

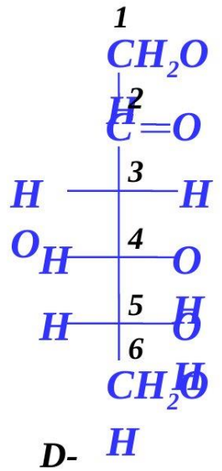
L-Глюкоза

Эпимеры, пентозы и фруктоза





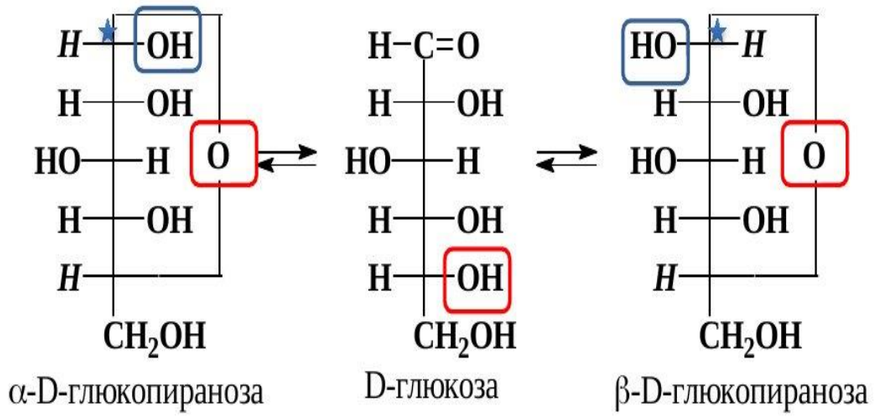
кетогексоза



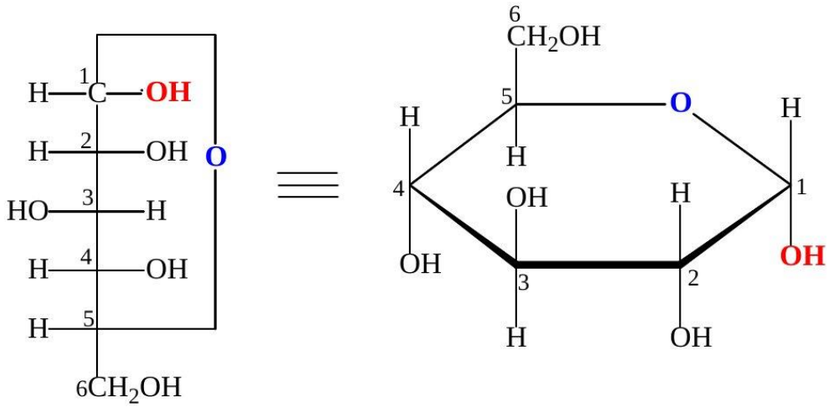
Циклизация и формулы моносахаридов

МОНОСАХАРИДЫ

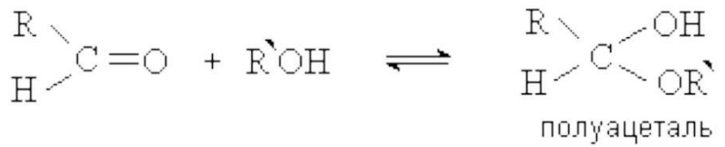
- Таутомерное равновесие глюкозы можно записать в формулах **Фишера** (линейная) и **Колли-Толленса** (циклическая).
- В циклической молекуле моносахарида появляется дополнительный центр ассиметрии атом С1.

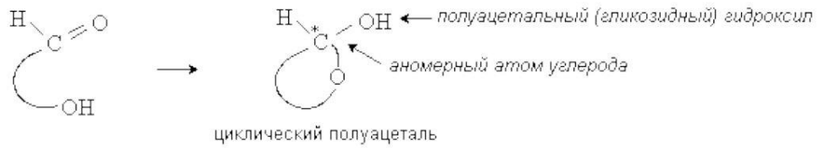


Формулы Хеуорса.
Полуацетальная форма моносахарида, образованная за счет гидроксила у С-5, имеет шестичленный цикл и называется ***пиранозной*** (от названия гетероцикла пирана).



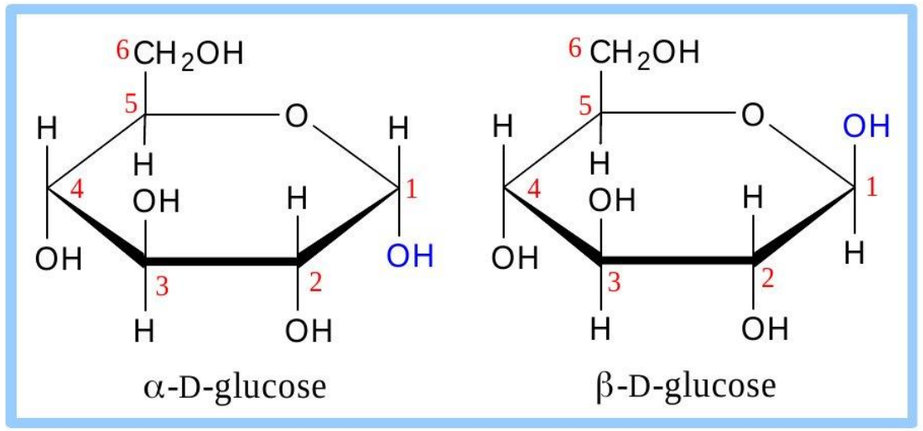
Пентозы и гексозы могут циклизоваться, формируя внутримолекулярные полуацетали и полукетали.





Аномерия и конформации

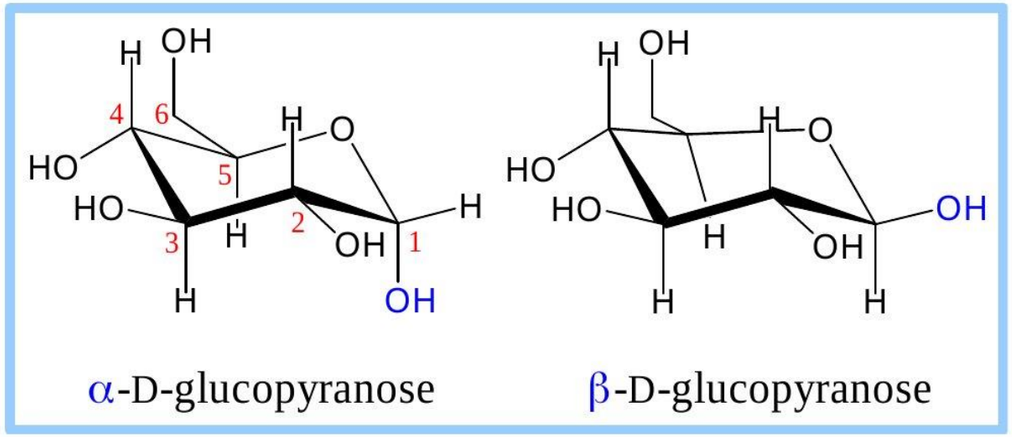
Аномерия



Аномеры – это изомеры, различающиеся по конфигурации аномерного атома углерода.

- a (OH под плоскостью кольца)
- b (OH над плоскостью кольца).

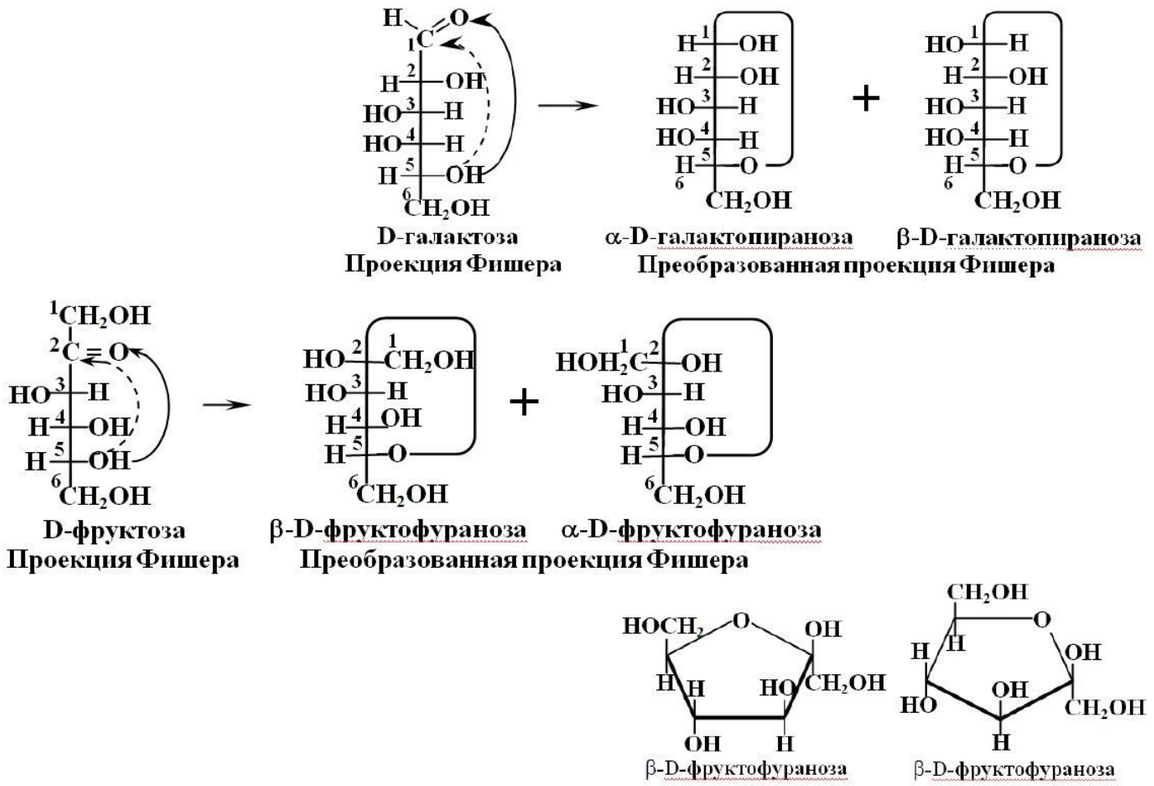
Пространственная конформация



В пространстве пиранозное кольцо представлено в конформациях типа «кресло» и «ванна»

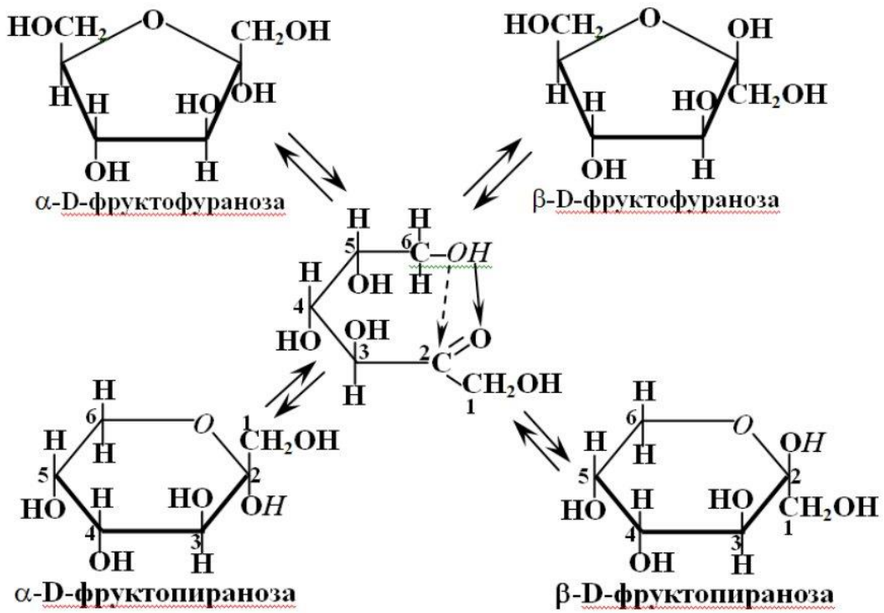
Циклические формы и мутаротация

Образование циклических форм моноз



Явление мутаротации

Изменение угла наклона плоскости поляризации плоскополяризованного света в свежеприготовленных растворов моноз называется ***мутаротацией***. Она связана с переходом одной формы сахара в другие до наступления таутомерного равновесия.



Химические свойства и восстановление

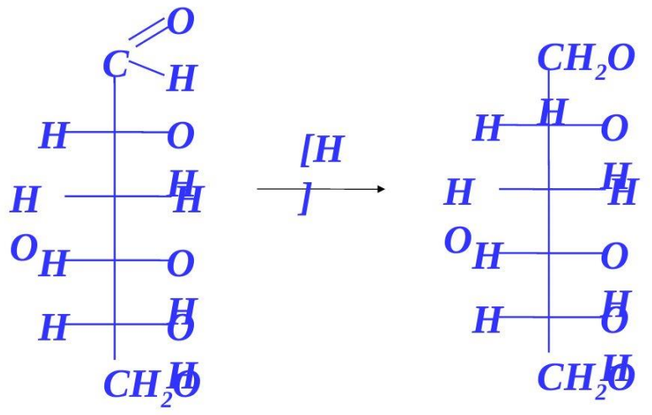
Химические свойства моноз

Углеводы являются гетерофункциональными соединениями и могут существовать как в открытой, так и в циклической форме. Все химические реакции, в которые они вступают, можно разделить на три группы:

- реакции с участием карбонильной группы (восстановление, окисление);
- реакции с участием гидроксильных групп (образование простых и сложных эфиров);
- реакции с участием полуацетального гидроксила (получение гликозидов).

Реакции по карбонильной группе

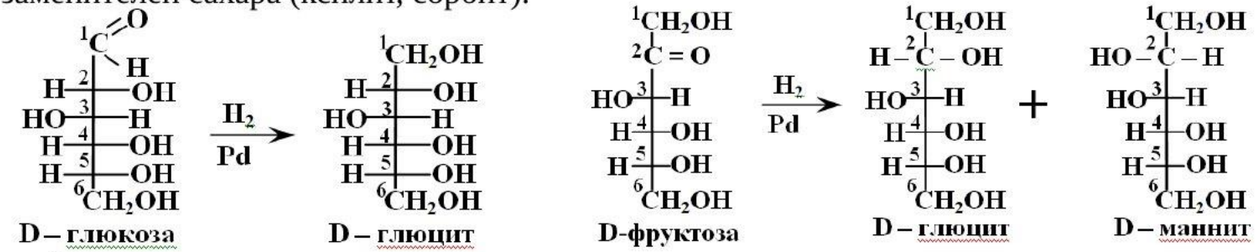
Восстановление моносахаридов



D-глюкоза — *глюцит (сорбит)*

Восстановление моноз

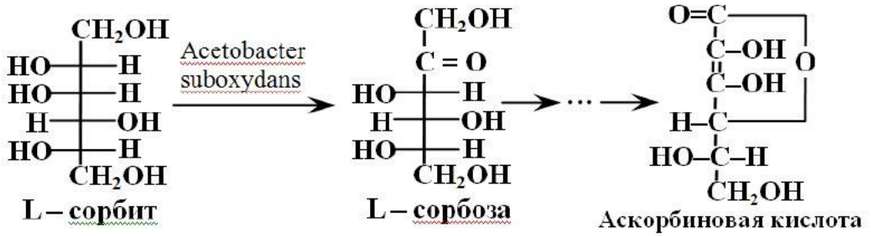
✓При восстановлении карбонильной группы моноз образуются полиолы (многоатомные спирты). Это кристаллические вещества, легко растворимые в воде и часто обладающие сладким вкусом, поэтому некоторые используются в качестве заменителей сахара (ксилит, сорбит).



D – глюкоза — D – глюцит — D-фруктоза — D – глюцит — D – маннит

✓Кетозы (в отличие от альдоз) дают 2 полиола, т.к. атом углерода кетогруппы при восстановлении превращается в асимметрический, что приводит к существованию ещё одного изомерного полиола по второму атому углерода.

✓Восстановление глюкозы в сорбит является одной из стадий промышленного синтеза аскорбиновой кислоты.

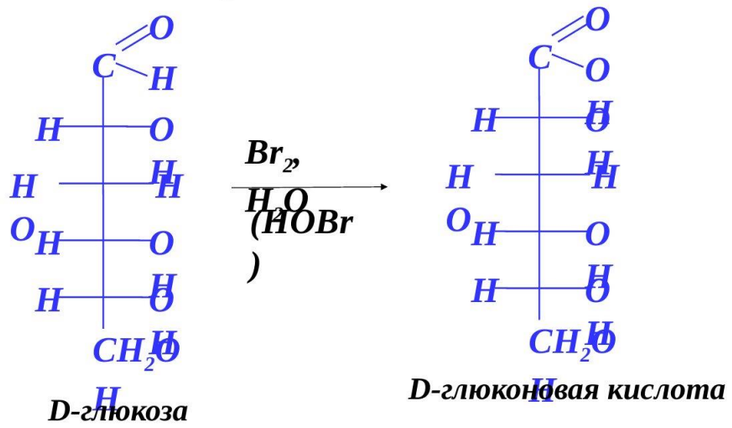


L – сорбит — L – сорбоза — Аскорбиновая кислота

Окисление моносахаридов

Окисление моносахаридов

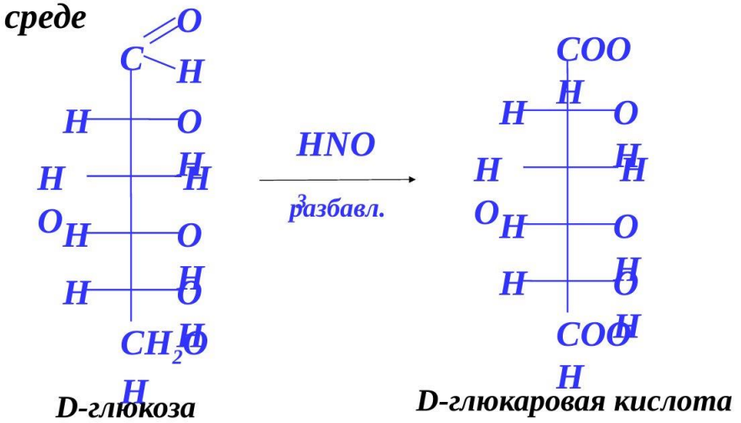
Слабыми окислителями в нейтральной и слабокислой среде



D-глюкоза — D-глюконовая кислота

Окисление моносахаридов

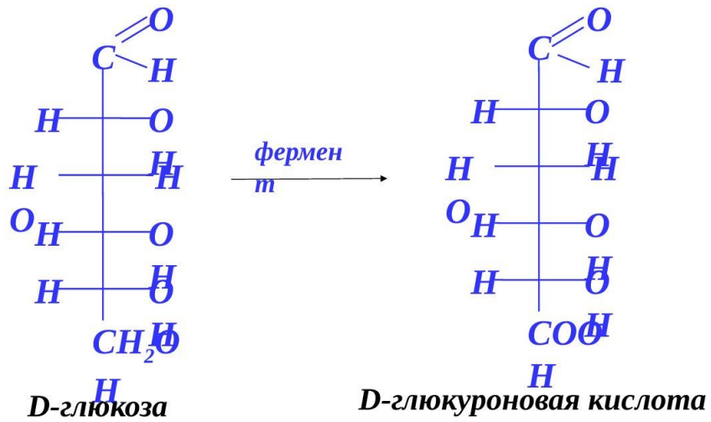
Сильными окислителями в сильнокислой среде



D-глюкоза — D-глюкаровая кислота

Окисление моносахаридов

Ферментативное

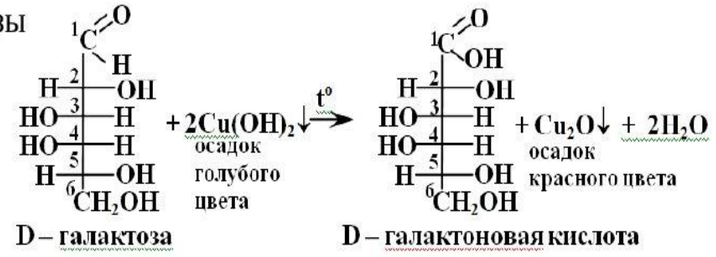


D-глюкоза — D-глюкуроновая кислота

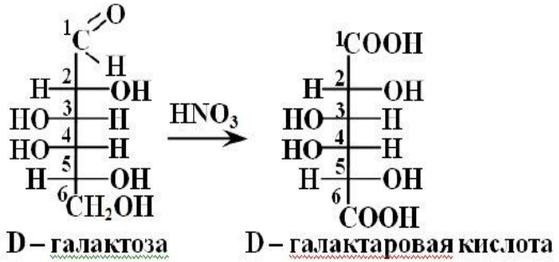
Окисление альдоз и кетоз

Окисление моноз

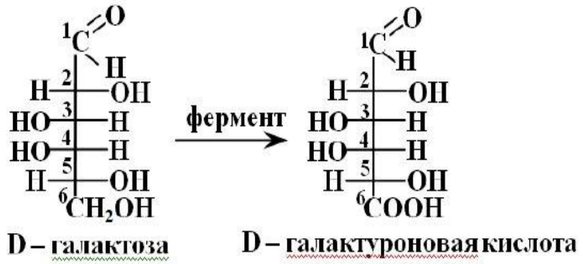
Альдозы окисляются легче, чем кетозы
При взаимодействии со слабыми окислителями (гидроксид меди (II), аммиачный раствор гидроксида еребра) альдегидная группа окисляется до карбоксильной,
Получаются –***оновые*** кислоты (глюконовая, маннoновая и т.д.)



Взаимодействие альдоз с более сильными окислителями (разбавленная азотная кислота) приводит к окислению альдегидной и первичной спиртовой групп. Образуются дикарбоновые –***аровые*** кислоты.



При участии ферментов окисление может протекать по первичной спиртовой группе, не затрагивая альдегидную. В этом случае получаются –***уроновые*** кислоты.



•Окисление кетоз происходит под действием сильных окислителей и сопровождается деструкцией углеродного скелета. Разрыв связи может происходить двумя способами: между первым и вторым, а также вторым и третьим атомами углерода. При этом все концевые атомы углерода окисляются с образованием карбоксильных групп.

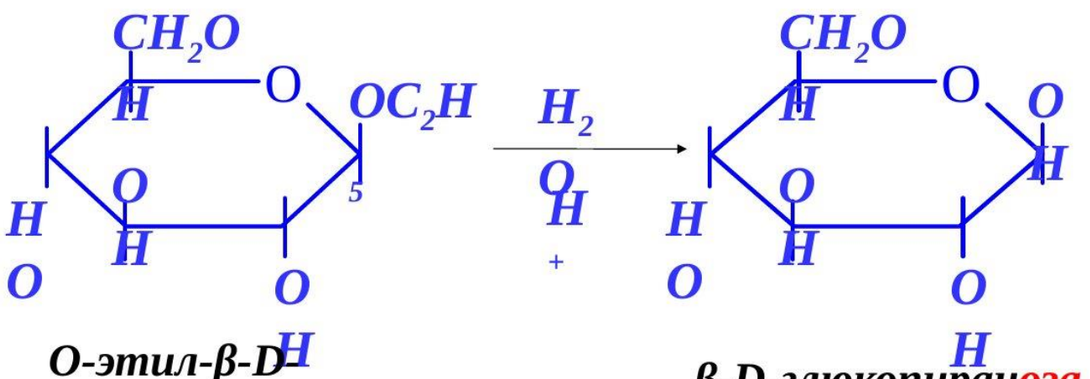
•При окислении D-фруктозы образуется четыре продукта реакции. При разрыве связи между первым и вторым атомами углерода образуются муравьиная и D-арабинаровая кислоты. При разрыве связи между вторым и третьим атомами углерода образуются щавелевая и мезовинная кислоты:



Тот факт, что не только альдозы, но и кетозы дают реакцию «серебряного зеркала» (со слабым окислителем – аммиачным раствором гидроксида серебра) объясняется тем, что реакция идёт в щелочной среде, где возможны таутомерные превращения кетоз в эпимерные им альдозы. Образующиеся альдозы и выступают в качестве сильного восстановителя.

N-гликозиды, гидролиз

Гидролиз гликозидов

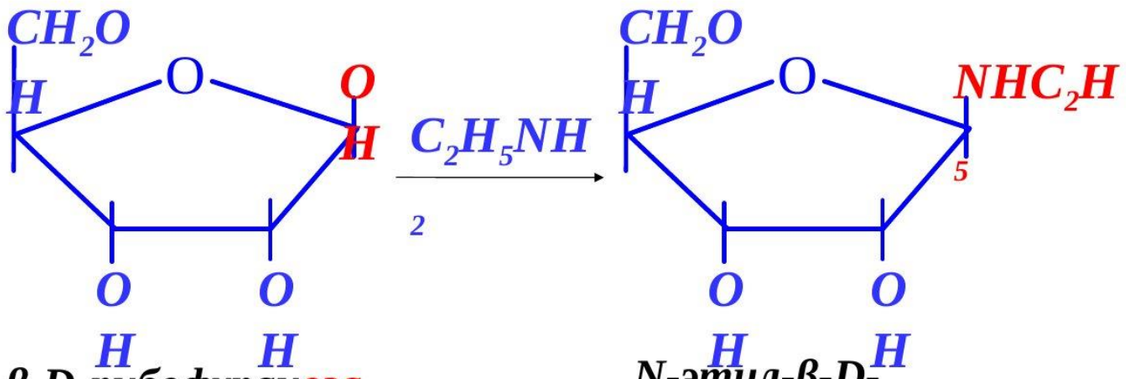


O-этил-β-D-глюкопиранозид

β-D-глюкопираноза

+ C_2H_5OH

Образование N-гликозидов



β-D-рибофураноза

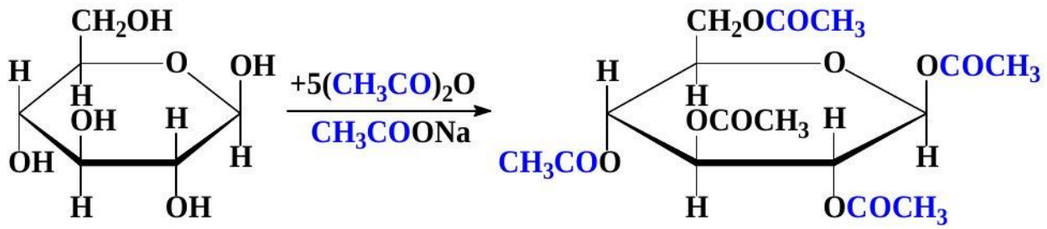
N-этил-β-D-рибофуранозид

+ H_2O

Ацилирование и алкилирование

Реакции по спиртовым гидроксилам

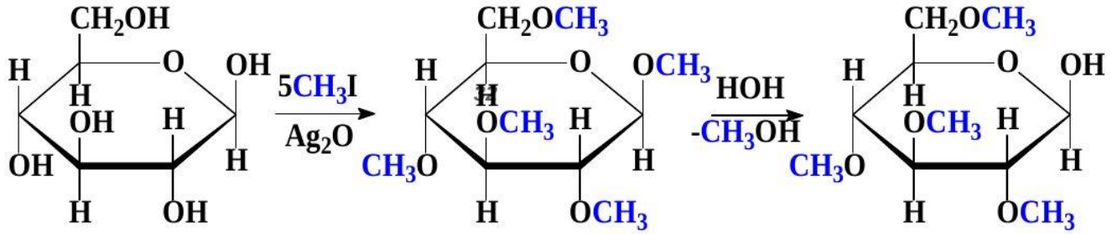
- **Ацилирование** обычно проводится ангидридами кислот в присутствии очень слабых оснований (например, ацетата натрия)



Пентаацетил-β-D-глюкопираноза

Реакции по спиртовым гидроксилам

- **Алкилирование** углеводов проводят алкилгалогенидами или диалкилсульфатами:

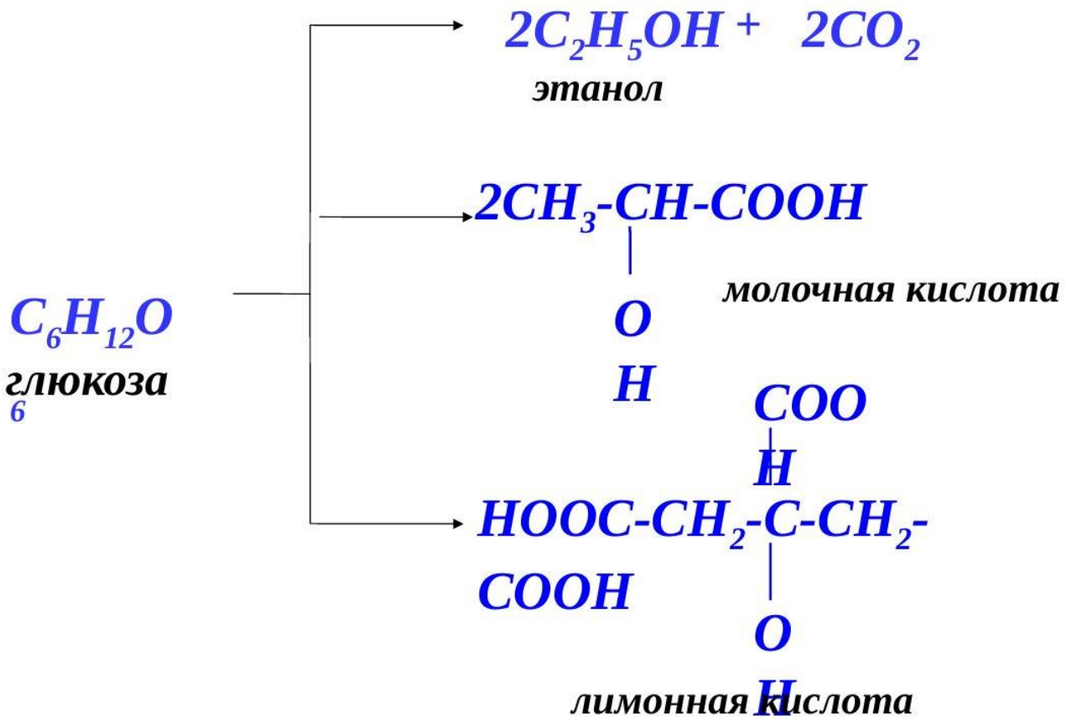


Метил-2,3,4,6-тетра-О-метил-β-D-глюкопиранозид

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

Брожение и простые эфиры

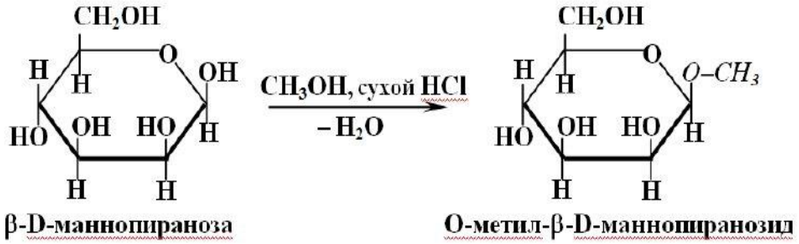
Реакции брожения глюкозы



Образование простых эфиров

Простые эфиры получают при взаимодействии гидроксильных групп моноз с алкилгалогенидами. Одновременно в реакцию вступают как полуацетальная, так и спиртовые гидроксигруппы. Полуацетальная группа –ОН более реакционноспособна, поэтому образование простого эфира по этой группе протекает быстрее. Образующиеся при этом моноэфиры называют гликозидами (пиранозидами и фуранозидами).

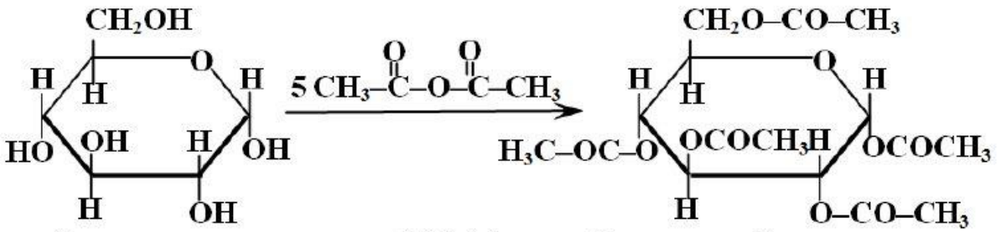
Простые эфиры, образованные спиртовыми гидроксильными группами не гидролизуются, а гликозидная связь легко подвергается гидролизу в щелочной среде. Растворы гликозидов не мутаротируют.



Образование сложных эфиров

Образование сложных эфиров

•Сложные эфиры можно получить, действуя на моносахариды ангидридами органических кислот. Например, при взаимодействии с уксусным ангидридом получаются ацетильные производные моносахаридов.



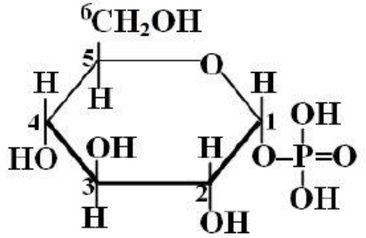
α-D-глюкопираноза — 1,2,3,4,6-пента-О-ацетил- α-D-глюкопираноза

•Сложные эфиры гидролизуются как в кислой, так и щелочной средах.

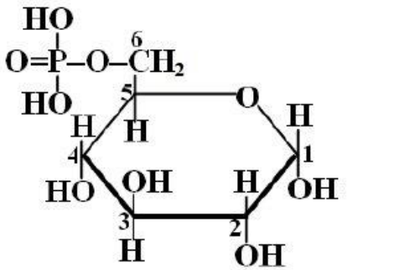
Большое значение имеют эфиры фосфорной кислоты – фосфаты, содержащиеся во всех растительных и животных организмах. К ним, прежде всего, относятся фосфаты D-глюкозы: 1-фосфат D-глюкозы получается при гидролизе гликогена с помощью фермента фосфорилазы;

6-фосфат глюкозы образуется на первой стадии гликолиза (катаболизма глюкозы в организме).

Фосфаты D-рибозы и 2-дезокси--D-рибозы служат структурными элементами ДНК, РНК, АТФ и ряда коферментов.



1-фосфат α-D-глюкопиранозы



6-фосфат α-D-глюкопиранозы