

Тема: Углеводы. Классификация моноз. Stereoизомерия моноз. Мутаротация.

Углеводы – обширный класс природных соединений, которые играют важную роль в жизни человека, животных и растений.

Углеводы – это органические кислородосодержащие гетерофункциональные соединения со смешанными функциями содержащие карбонильные и гидроксильные группировки атомов, имеющие общую формулу $C_n(H_2O)_m$.

В линейных формах молекул углеводов всегда присутствует карбонильная группа, характерная для альдегидов. И в линейной, и в циклической формах молекул углеводов присутствуют несколько гидроксильных групп, характерных многоатомным спиртам. Поэтому углеводы относят к двуфункциональным соединениям.

Углеводы можно разделить на три группы:

1) Моносахариды (монозы) – углеводы, способные гидролизоваться с образованием более простых углеводов. К данной группе относятся гексозы (глюкоза и фруктоза), а также пентоза (рибоза).

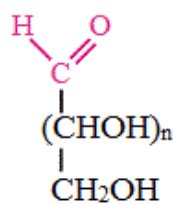
2) Олигосахариды – углеводы, способные гидролизоваться с образованием нескольких простых углеводов (от двух до десяти).

3) Полисахариды – полимерные соединения, углеводы, способные гидролизоваться с образованием большого числа молекул моносахаридов (от десяти до сотен тысяч остатков моносахаридов).

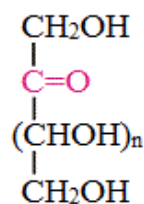
Классификация моноз.

Монозы представляют собой соединения со смешанными функциями. Они содержат альдегидную или кетогруппу и несколько гидроксильных групп, т.е. являются *альдегидспиртами* или *кетонспиртами*.

Моносахариды с альдегидной группой называются *альдозами*, а с кетогруппой – *кетозами*.



Альдозы



Кетозы

В зависимости от числа атомов углерода С монозы делятся на:

С₃ – триозы: С₃Н₆О₃ – глицеральдегид, С₄ – тетразы: С₄Н₈О₄ – эритроза.

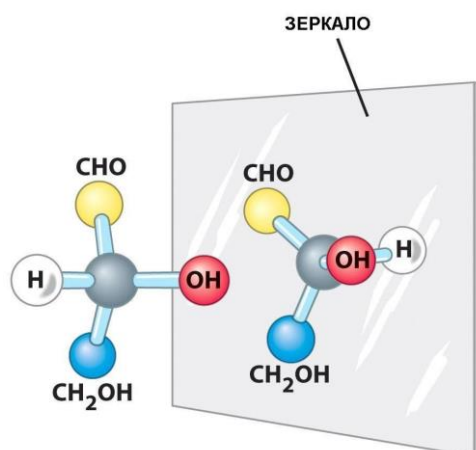
С₅ – пентозы: С₅Н₁₀О₅ – рибоза (входит в состав РНК), С₅Н₁₀О₄ – дезоксирибоза (входит в состав ДНК). С₆ – гексозы: С₆Н₁₂О₆ – глюкоза (виноградный сахар), фруктоза (плодовый сахар), галактоза (в составе молочного сахара) – основные источники энергии, мономеры ди- и полисахаридов, итак до 9.

Наибольшее значение среди моносахаридов имеют гексозы и пентозы.

Стереоизомерия моносахаридов

В состав молекул моносахаридов входит несколько асимметрических атомов углерода. Вследствие этого для моносахаридов характерно большое число стереоизомеров. Стереоизомерия, как мы знаем, ее еще называют, пространственной изомерией, делится на геометрическую и оптическую изомерию. Первая связана с существованием *цис* – и *транс* – изомеров.

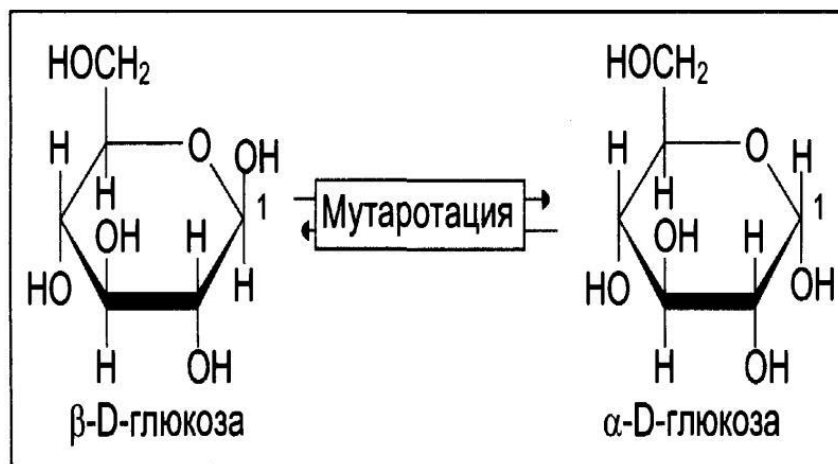
Явление оптической изомерии связано с тем, что некоторые вещества способны изменять плоскость поляризации проходящего через них поляризованного света. Такая способность объясняется несимметричным строением молекул. Несимметричность молекул моносахаридов как раз и связана с наличием асимметрических химических групп. Такие группы содержат одинаковые атомы, но расположение этих атомов таково, что группы не имеют никаких элементов симметрии. Группы атомов углеводов обладают свойством асимметричности в том случае, если к атому углерода присоединены 4 различных атома или группы. Такие две группы отличаются одна от другой так, как отличается предмет от своего зеркального отражения (рис. 1.2).



Вследствие этого такой вид изомерии получил еще название «зеркальной изомерии», а молекулы, отличающиеся друг от друга, как предмет от своего зеркального отражения, назвали хиральными (от гр. *хейр* – рука) поскольку таким же образом соотносятся друг с другом две ладони. Для обозначения вращений плоскости света используют знаки (+) и (–), а для информирования об относительном пространственном положении групп у асимметрического атома используют обозначения D и L. При этом буквы D и L указывают на конфигурацию групп относительно асимметрического центра, наиболее удаленного от карбонильной группы молекулы. Для гексоз таким атомом является углерод C₅. В состав моносахаридов входит несколько асимметрических атомов углерода.

В случае циклической формы молекулы моносахарида число стереоизомеров вырастает еще вдвое. Дело в том, что замыкание молекулы в цикл приводит к появлению еще одного асимметрического атома углерода. Этот атом углерода

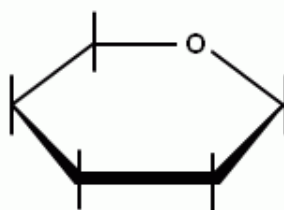
получил название аномерного. Таким образом, молекула глюкозы имеет 32 стереоизомера!



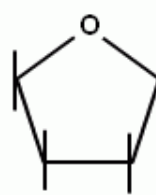
Легко запомнить, что циклическая форма монозы, у которой полуацетальный гидроксил расположен по одну сторону с гидроксильной группой, определяющей принадлежность к D- или L-ряду, называется α -формой. Если же эти гидроксильные группы расположены по разную сторону, такая молекула представляет собой β -форму.

Мутаротация

Свежеприготовленные растворы моносахаридов с течением времени изменяют угол вращения плоскости поляризации до некоторой определенной величины. Это явление получило название *мутаротации*. Эти особенности привели к предположению о существовании моносахаридов в циклических формах. Британский химик Норман Хеурс предложил наглядный способ изображения циклических форм углеводов посредством перспективных формул (формулы Хеурса). Моносахариды образуют два вида циклических форм - *пиранозы* - шестичленные циклы и *фуранозы* - пятичленные. Пиранозы и фуранозы являются изомерами.



пираноза



фураноза

Домашнее задание: проработать материал лекции, повторить дисахариды.

Представители моносахаридов

D-рибоза – компонент РНК и коферментов нуклеотидной природы. Ее производное, 2-дезоксирибоза, входит в состав ДНК.

D-глюкоза (виноградный сахар) – кристаллическое белое вещество, хорошо растворимое в воде, температура плавления равна 146°C. Глюкоза примерно в два раза уступает сахарозе по сладости. Полимеры глюкозы, прежде всего целлюлоза и крахмал, составляют значительную часть общей биомассы; в свободном виде D-глюкоза присутствует во фруктовых соках (виноградный сахар), меде, плазме крови человека и животных. В промышленности глюкозу получают из крахмала кипячением с серной кислотой, а также при кислотном гидролизе целлюлозы. Этот процесс называется «осахаривание». Глюкозу, полученную при

гидролизе целлюлозы, используют для производства этилового спирта (так называемый гидролизный спирт).

D-галактоза – кристаллическое вещество, составная часть молочного сахара, важнейший компонент пищевого рациона. Достаточно хорошо растворяется в воде, сладкое на вкус, температура плавления равна 165°C. Наряду с D-маннозой, этот моносахарид входит в состав многих гликолипидов и гликопротеинов.

D-манноза – кристаллическое вещество, сладкое на вкус, хорошо растворимое в воде, температура плавления равна 132°C. Встречается в природе в виде полисахаридов – маннанов, из которых может быть получено гидролизом.

D-фруктоза (фруктовый сахар) – кристаллическое вещество, температура плавления равна 132°C. Хорошо растворима в воде, сладкая на вкус, сладость превосходит сладость сахарозы в два раза. Является левовращающим моносахаридом (значение удельного угла вращения в равновесном состоянии равно -92°). В свободной форме содержится во фруктовых соках (фруктовый сахар) и меде. В связанной форме фруктоза присутствует в сахарозе и растительных полисахаридах (например, в инулине).

N-ацетил-D-глюкозамин и N-ацетил-D-галактозамин – ацетилированные аминсахара, входящие в состав гликопротеинов. Характерным компонентом гликопротеинов является N-ацетилнейраминавая (сиаловая) кислота.

Окисление атома углерода карбонильной группы глюкозы до карбоксильной приводит к образованию глюконовой кислоты. Окисление атома углерода на другом конце углеродного скелета (атома C₆ глюкозы), приводит к образованию уроновой кислоты.

Формулы производных глюкозы показаны на рис. 1.3.