Курский государственный медицинский университет
Кафедра биоорганической химии

Углеводы. Моносахариды

pptcloud.ru

Цель лекции:

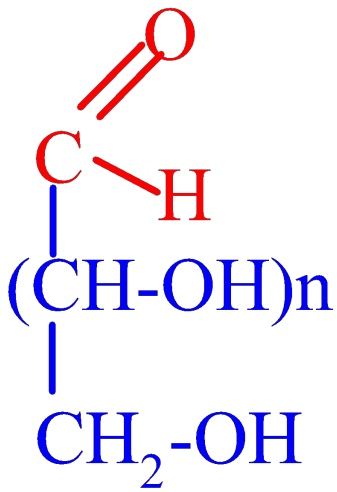
- сформировать представление о взаимосвязи строения и свойств моносахаридов

План лекции

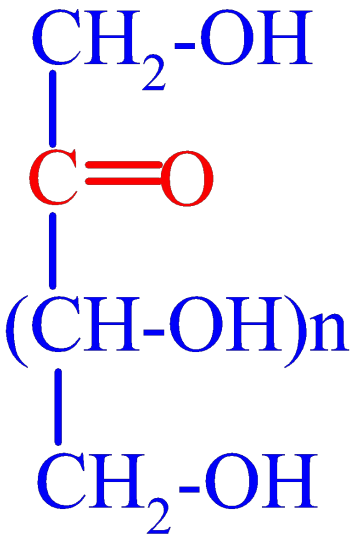
- Медико-биологическое значение моносахаридов;
- Стереоизомерия моносахаридов;
- Цикло-оксо-таутомерия моносахаридов;
- Реакции циклических форм моносахаридов;
- Реакции ациклических форм моносахаридов;

Классификация моносахаридов по характеру оксогруппы

альдозы



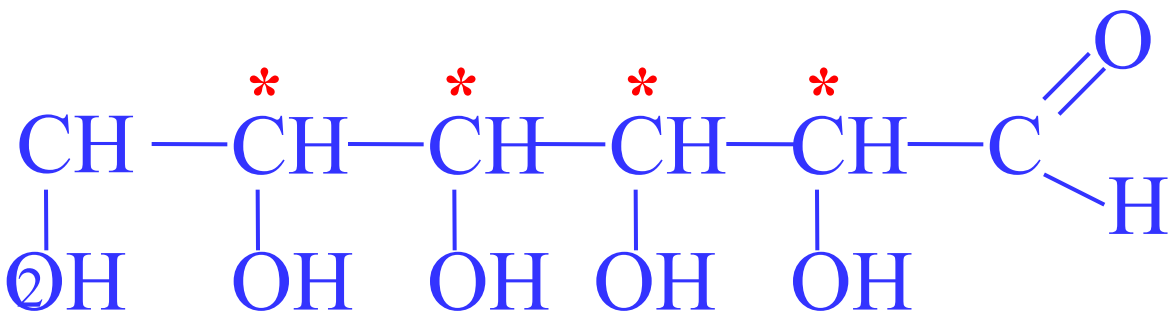
кетозы



Классификация моносахаридов по числу атомов углерода в цепи

- триозы
- тетрозы
- пентозы
- гексозы

Стереоизомерия моносахаридов

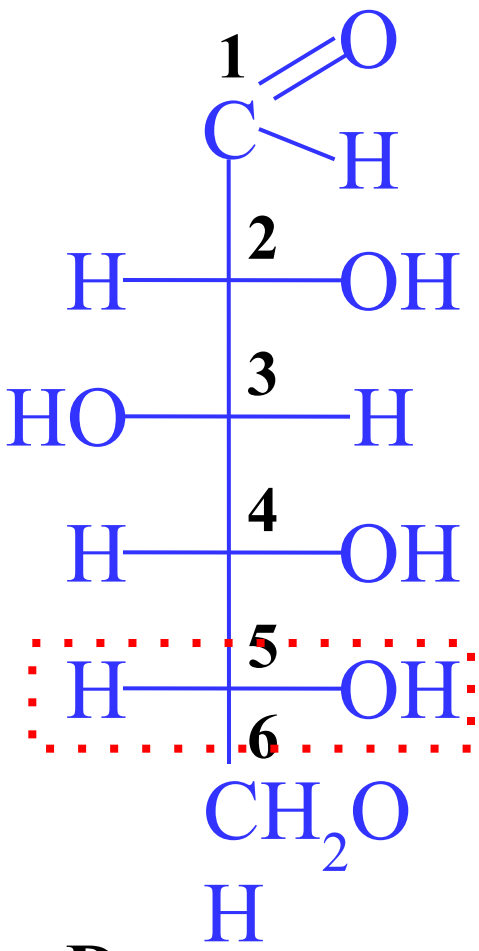


альдогексоза

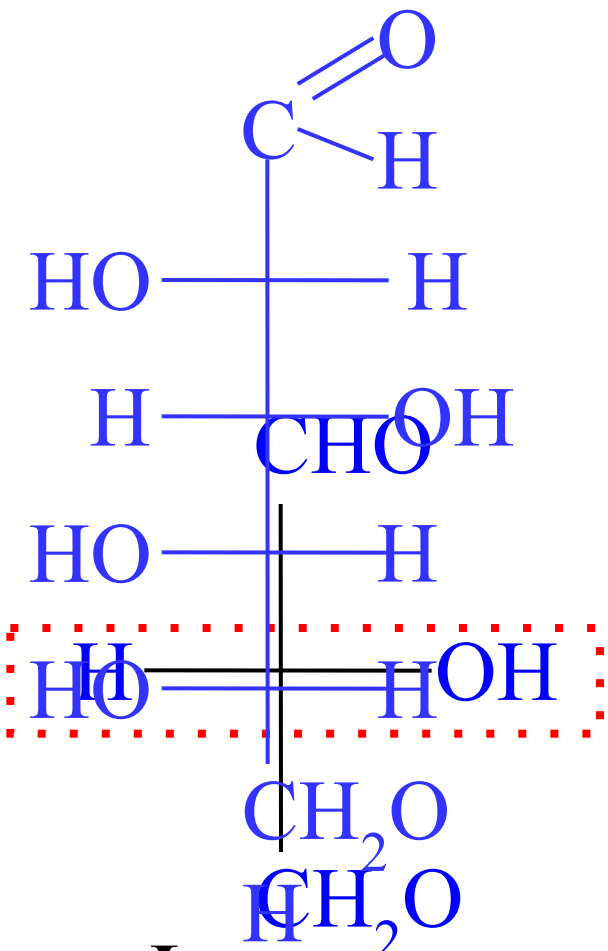
$N=2^n=2^4=16$

8 пар энантиомеров

Стереоизомерия моносахаридов



D-глюкоза

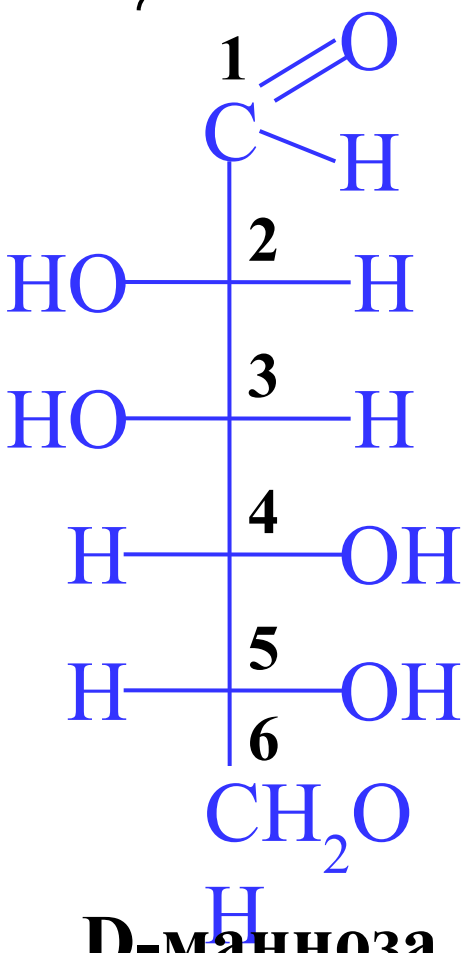


L-глюкоза

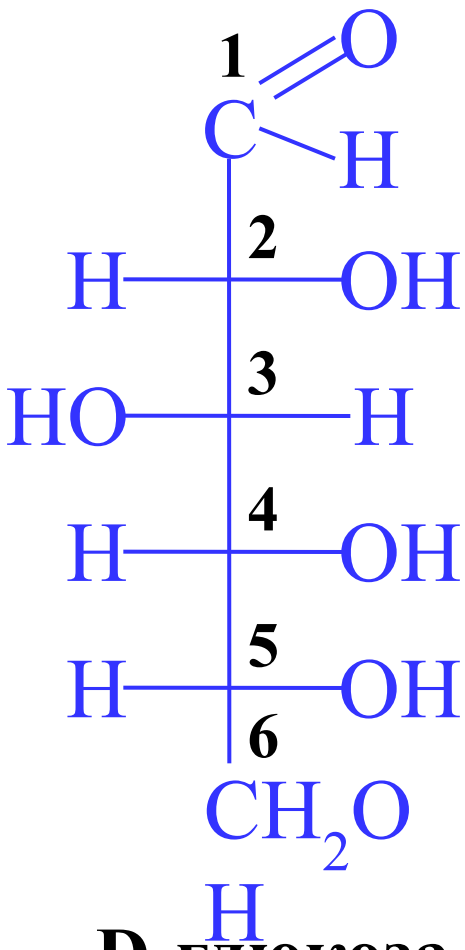
D-глицериновый альдегид

энантиомеры

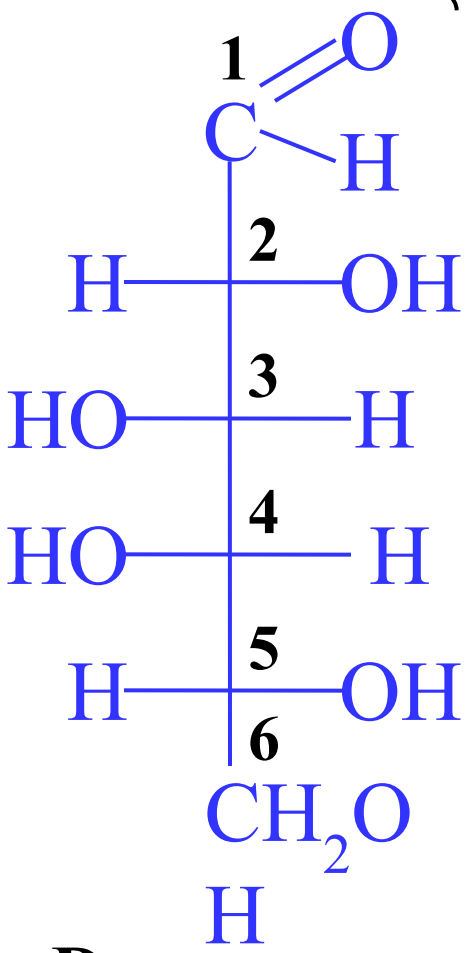
диастереомеры



D-манноза



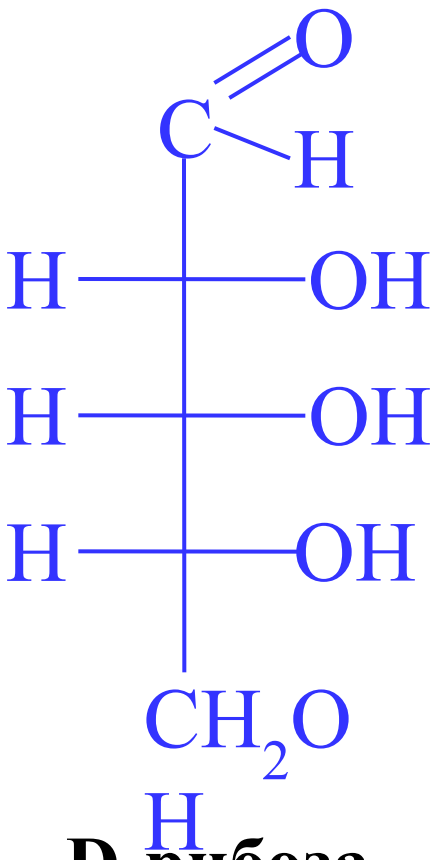
D-глюкоза



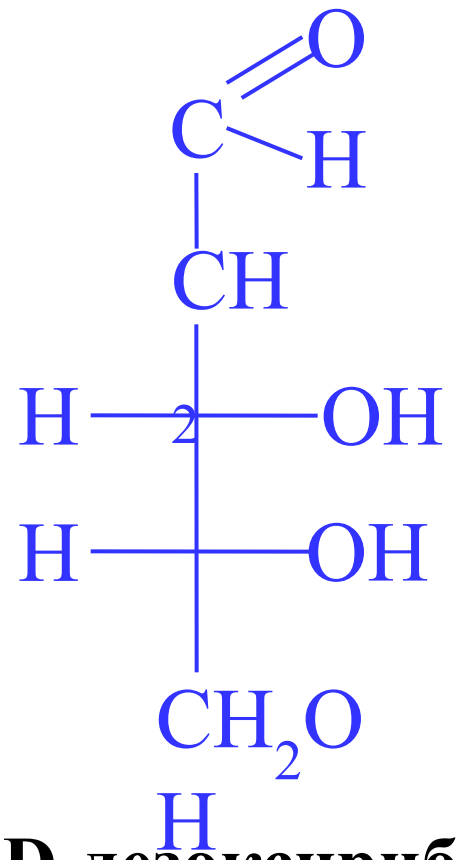
D-галактоза

эпимеры

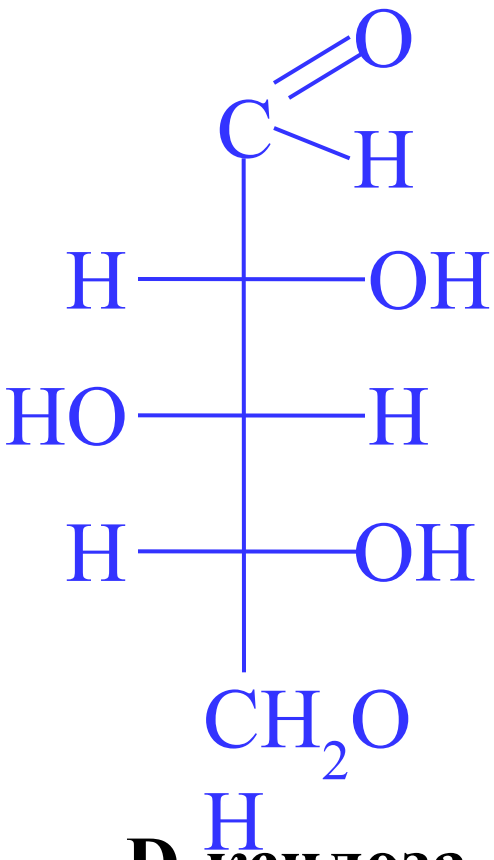
эпимеры



D-рибоза

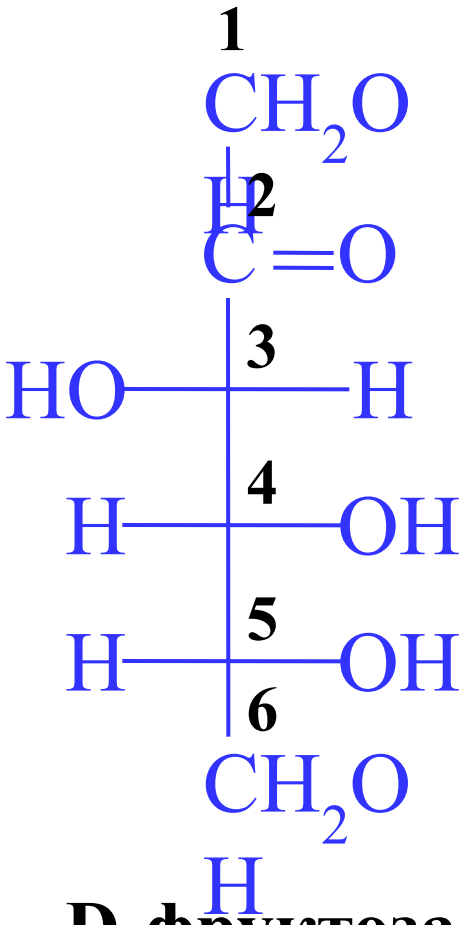


D-дезоксирибоза



D-ксилоза

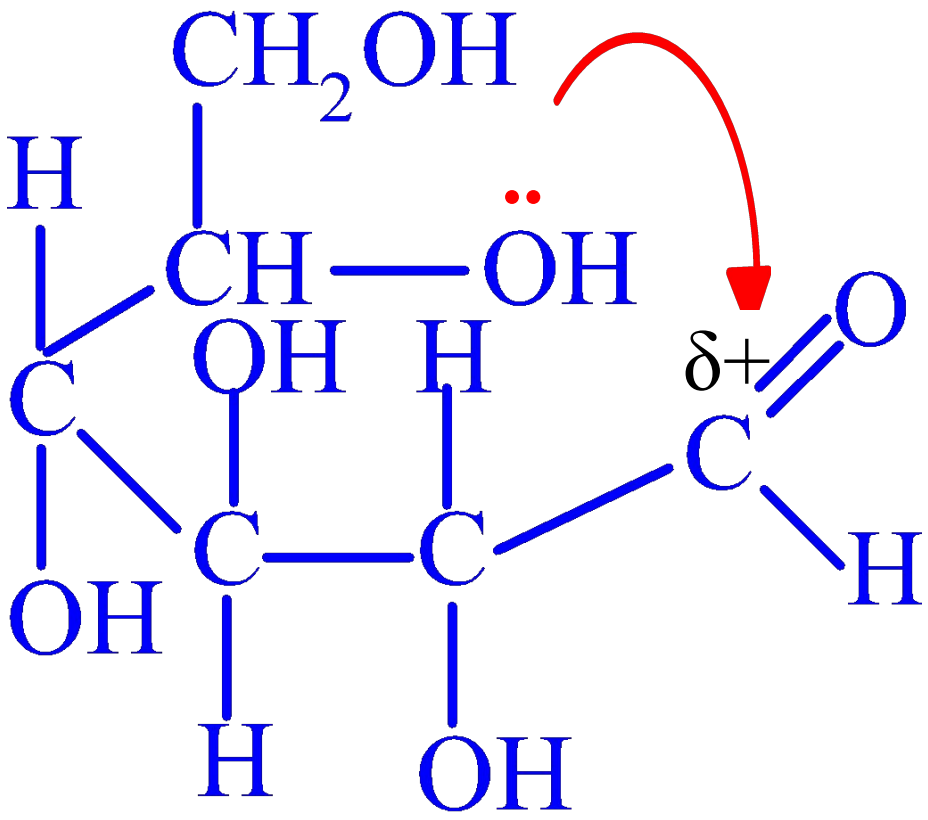
альдопентозы



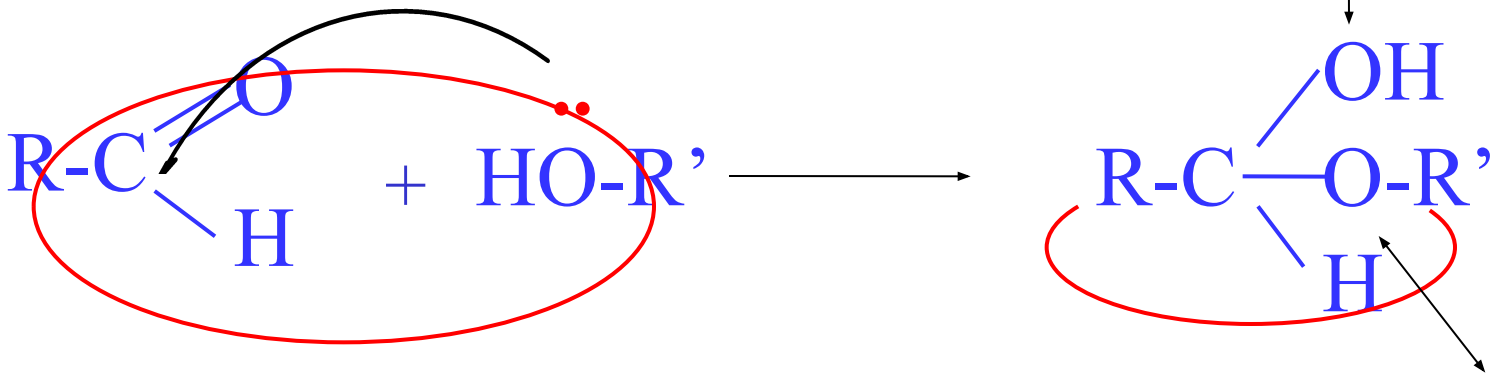
D-фруктоза

кетогексоза

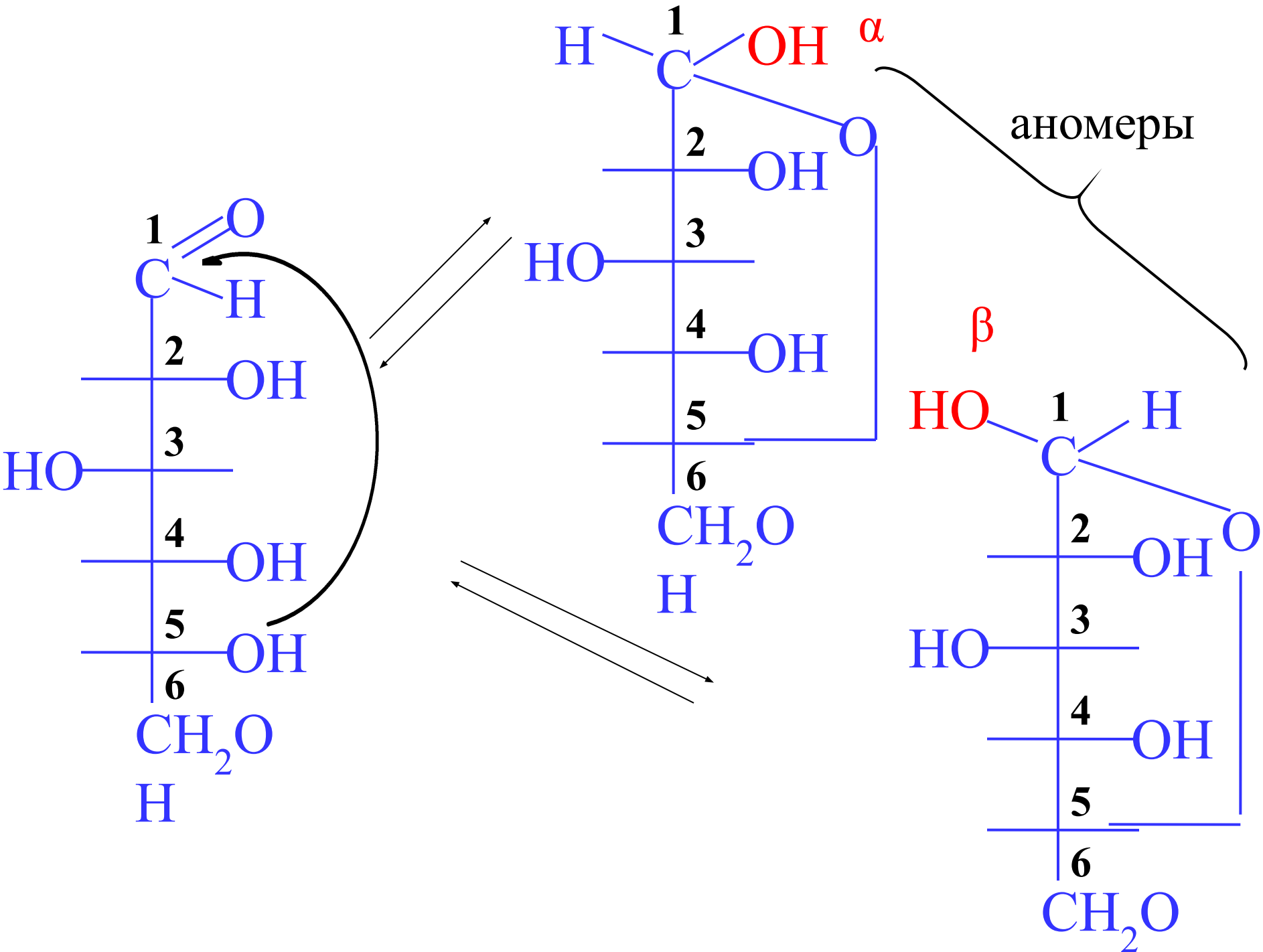
Цикло-оксо-таутомерия моносахаридов

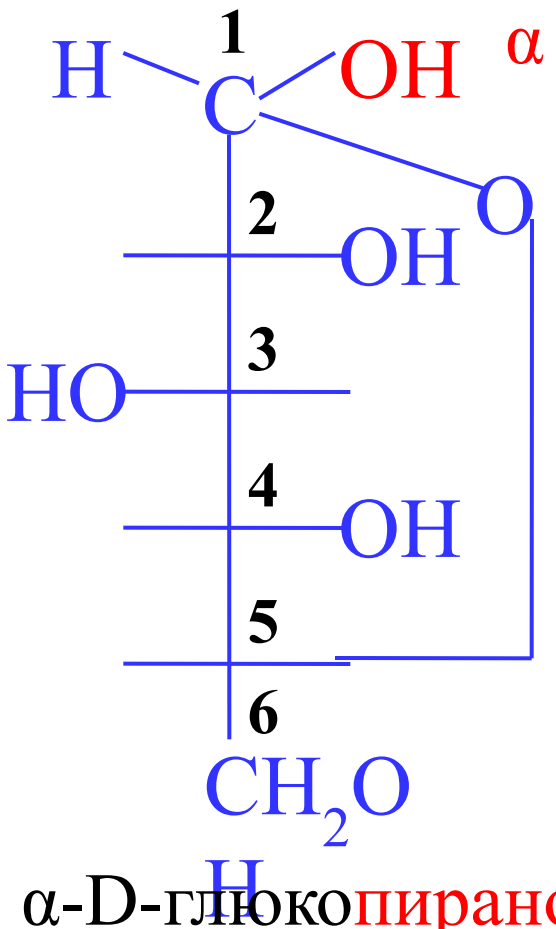

CH2OH
H
CH
OH
OH
H
C
δ+
O
C
C
C
H
OH
H
OH

полуацетальный гидроксил



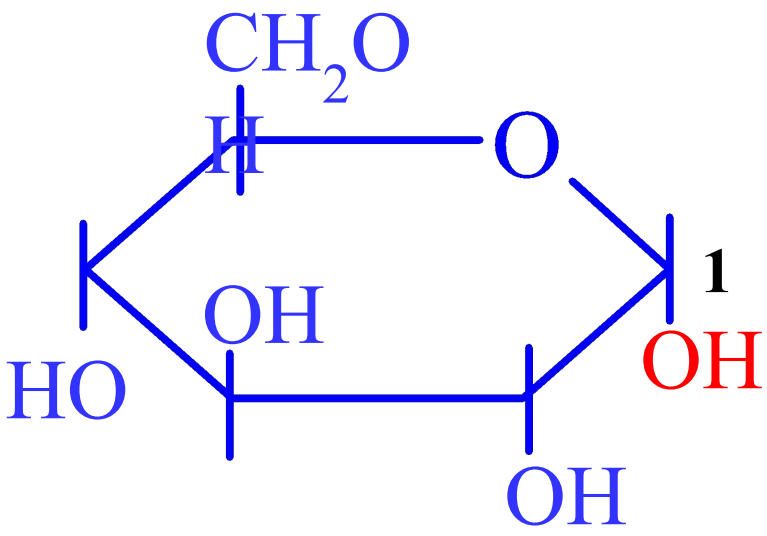
кислородный «мостик»


α
аномеры
β

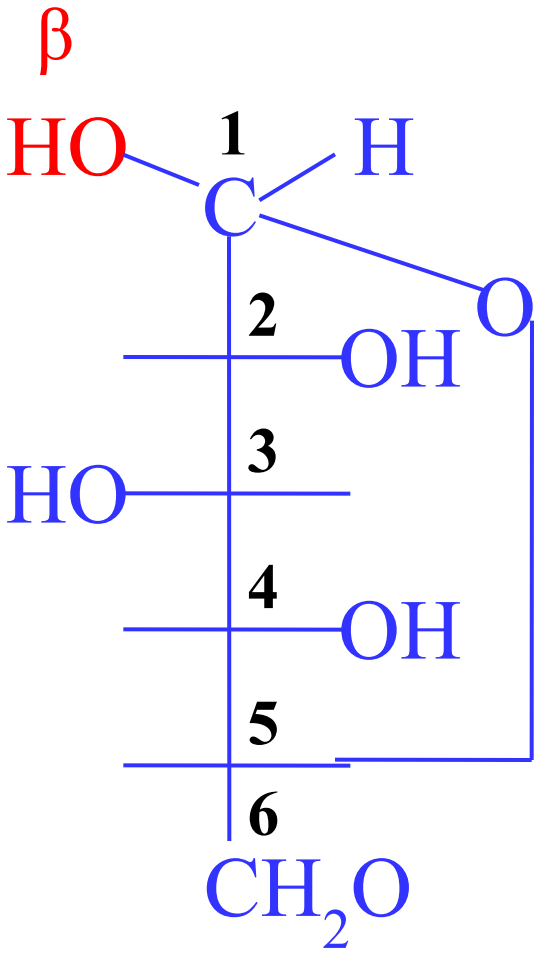


α-D-глюкопираноза

Формула Колли-Толленса

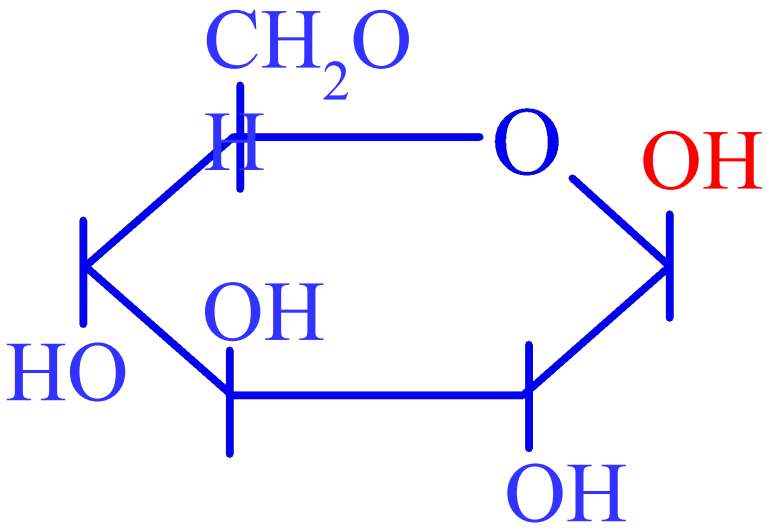


Формула Хеуорса

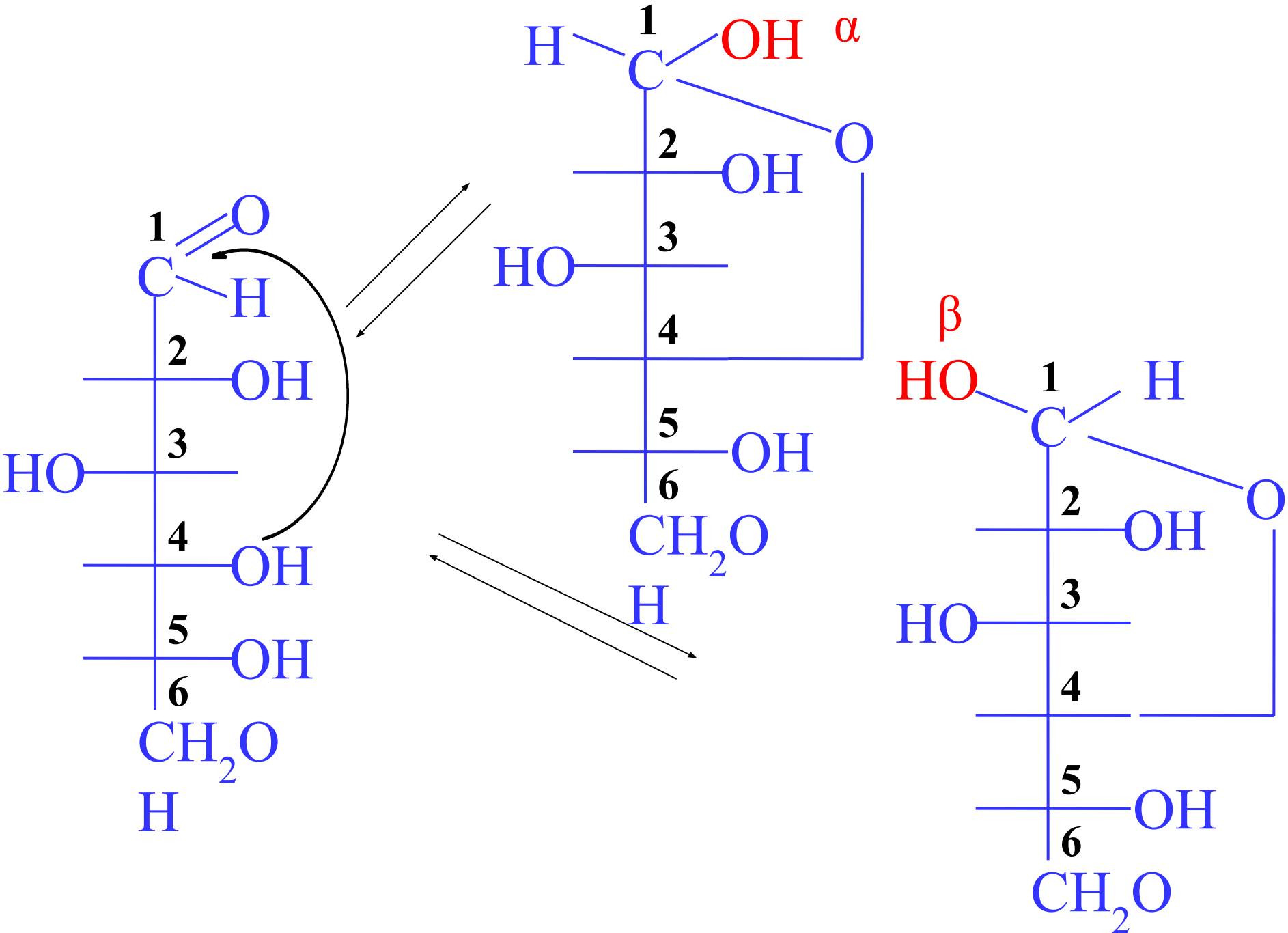


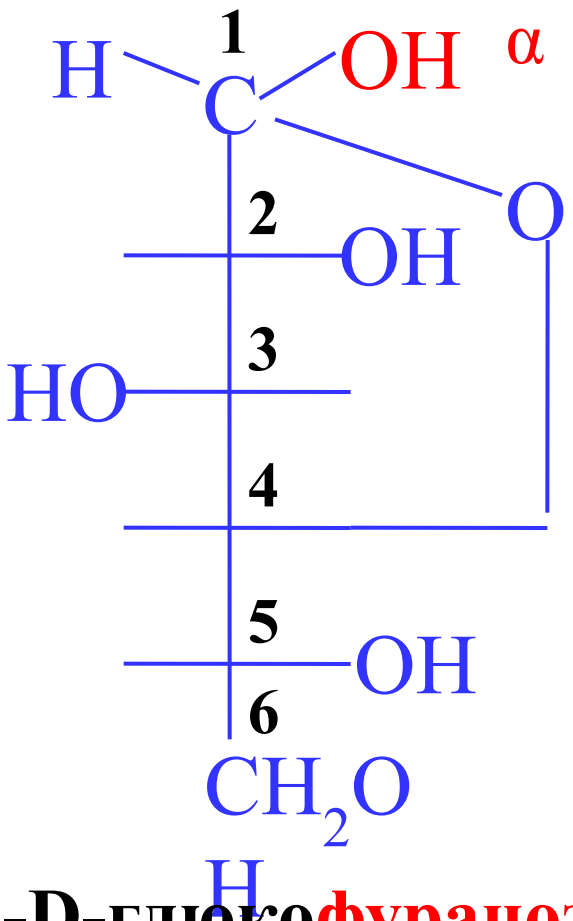
β-D-глюкопираноза

Формула Колли-Толленса

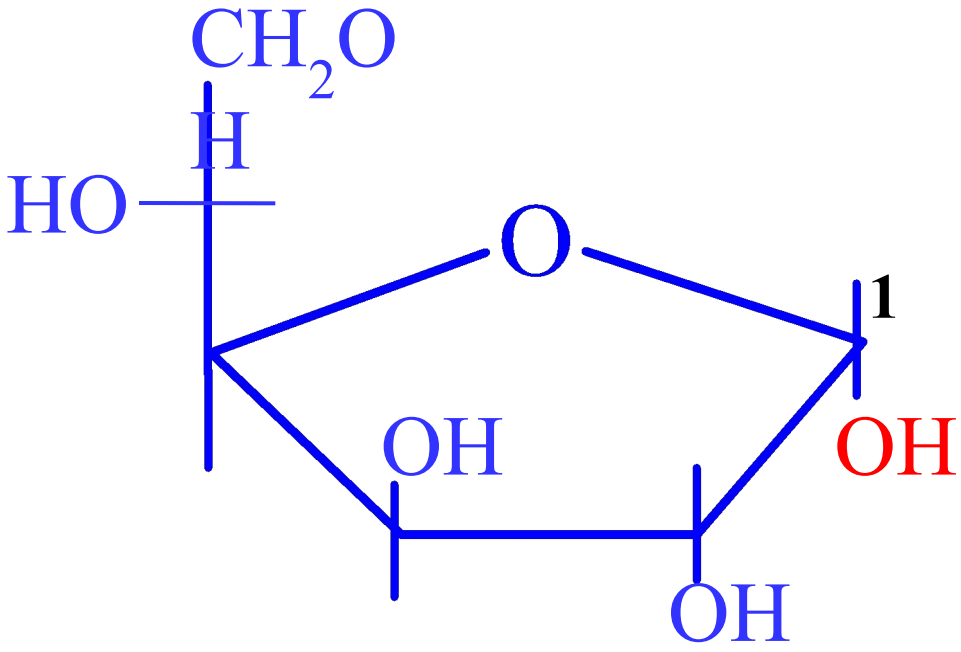


Формула Хеуорса


α
β
1
2
3
4
5
6
H
OH
O
HO
CH2O

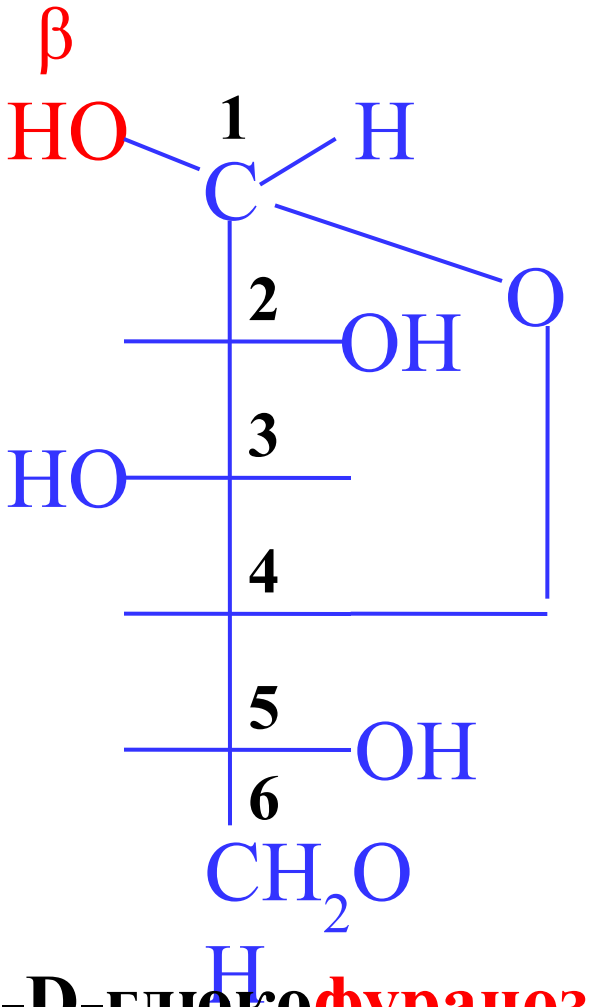


α-D-глюкофураноза

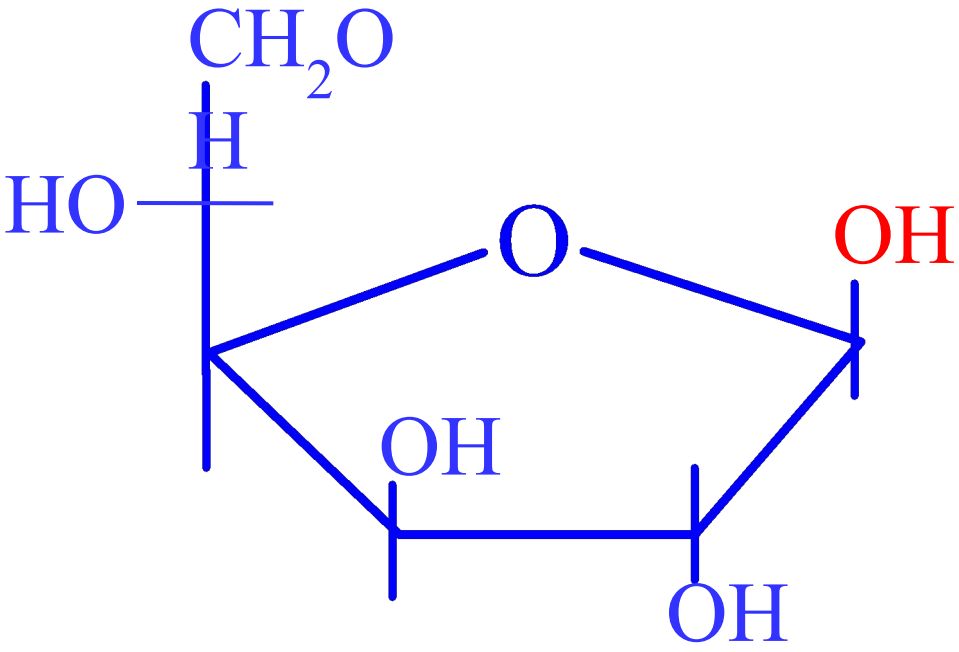


Формула Хеуорса

Формула Колли-Толленса

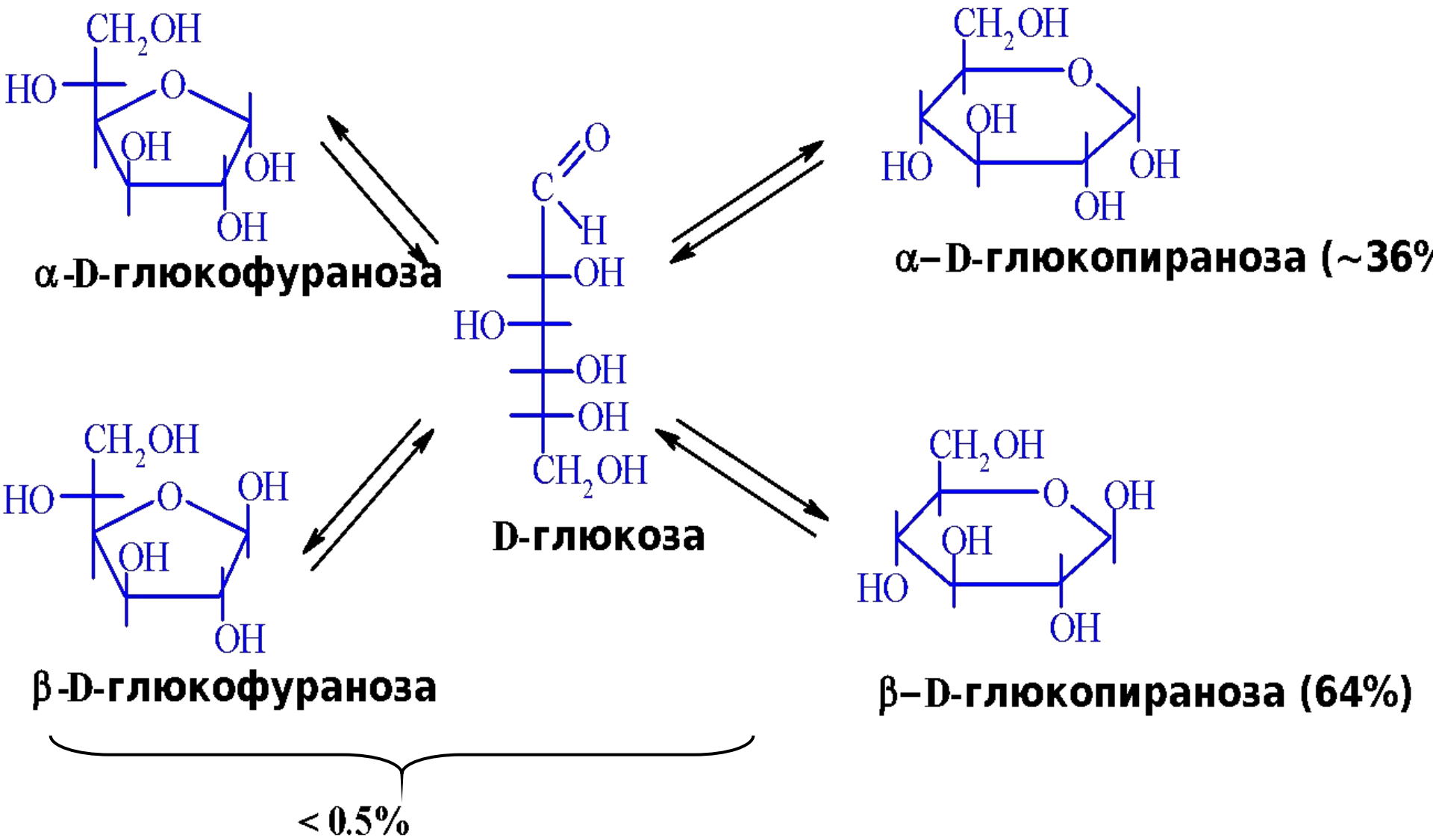


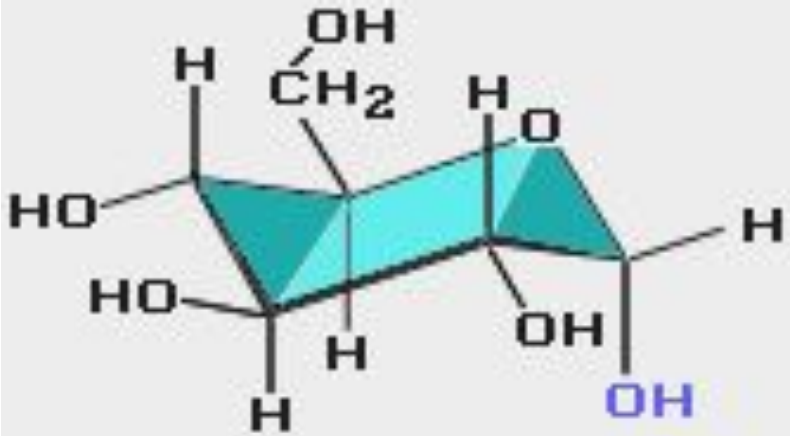
β-D-глюкофураноза



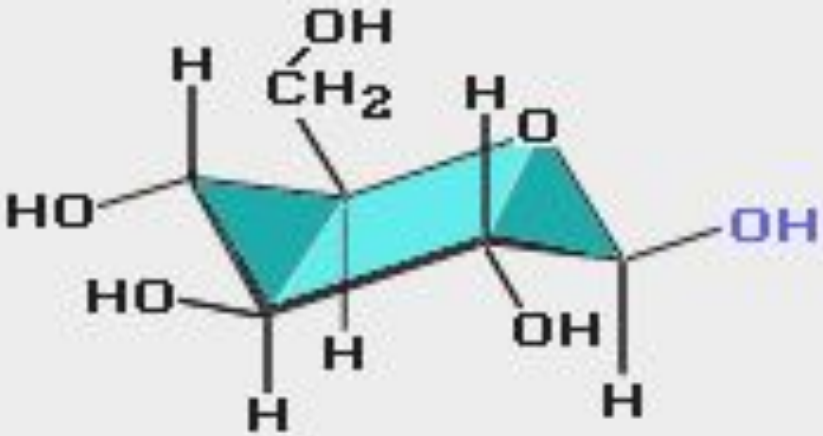
Формула Хеуорса

Формула Колли-Толленса


α-D-глюкофураноза
α–D-глюкопираноза (~36%
D-глюкоза
β-D-глюкофураноза
β–D-глюкопираноза (64%)
< 0.5%



α – глюкоза

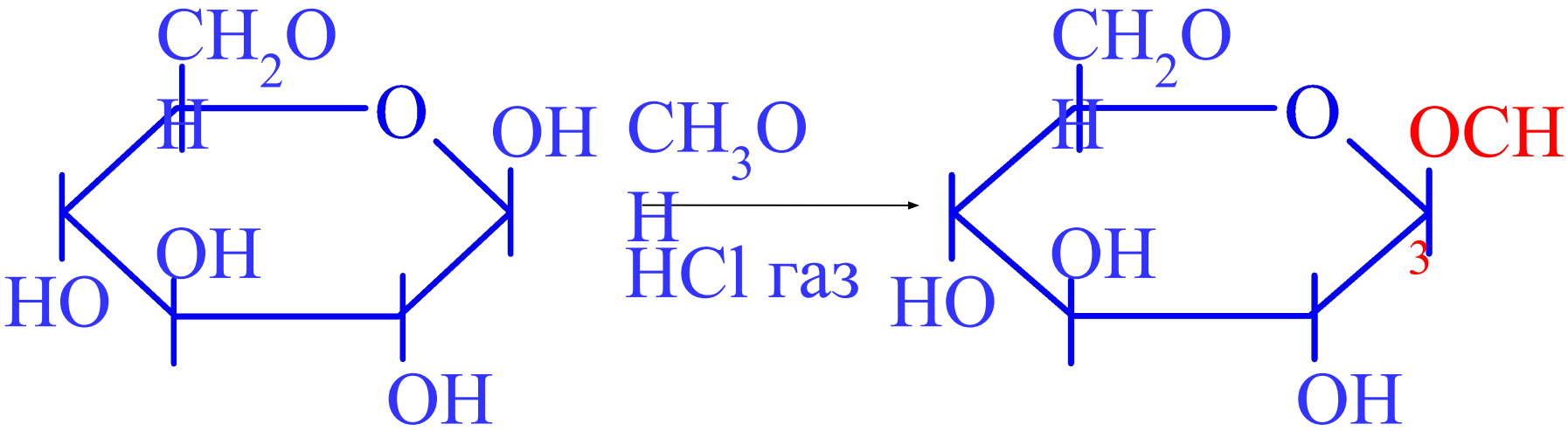


β – глюкоза

Моносахариды – циклические полуацетали многоатомных альдегидо- (кетоно-) спиртов, находящиеся в равновесии со своими ациклическими формами

Реакции циклических форм моносахаридов

Образование О-гликозидов

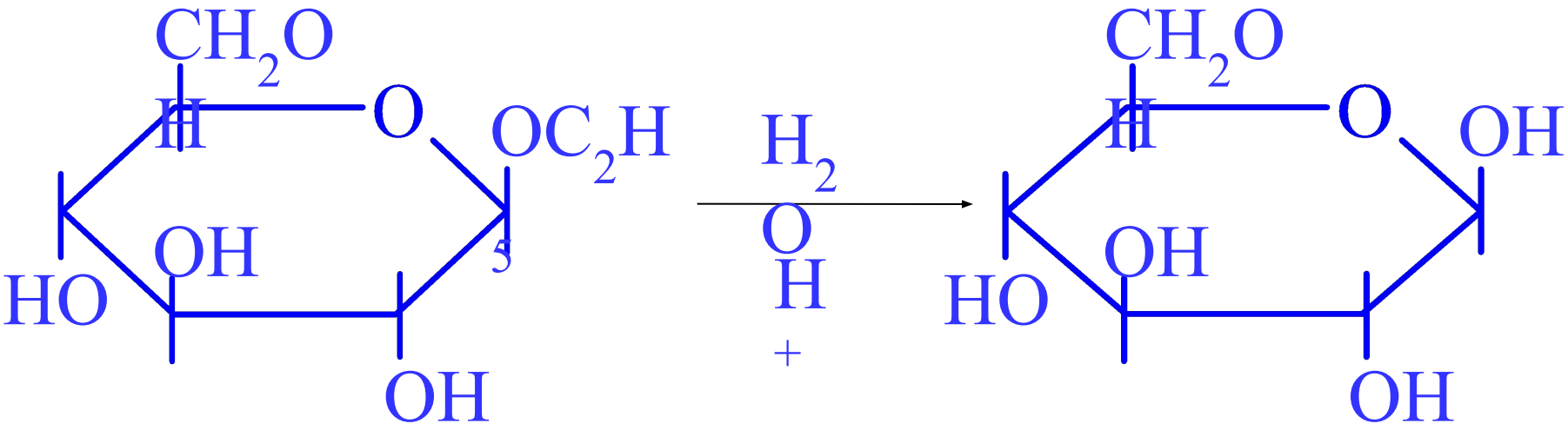


β-D-глюкопираноза

О-метил-β-D-глюкопиранозид

+ H_2O

Гидролиз гликозидов

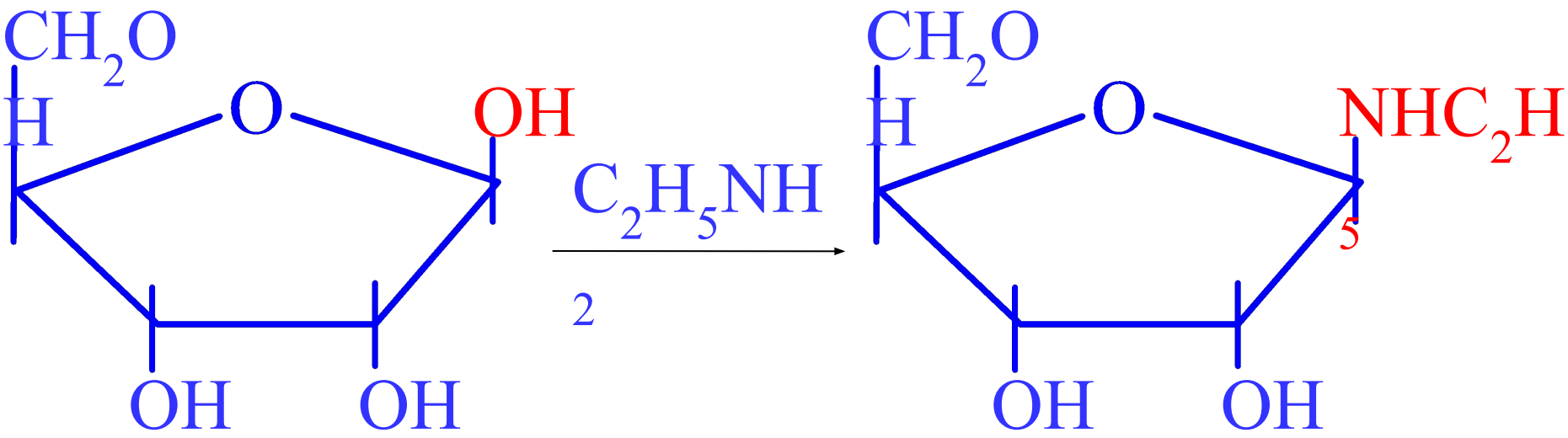


O-этил-β-D-глюкопиранозид

β-D-глюкопираноза

+ C_2H_5OH

Образование N-гликозидов

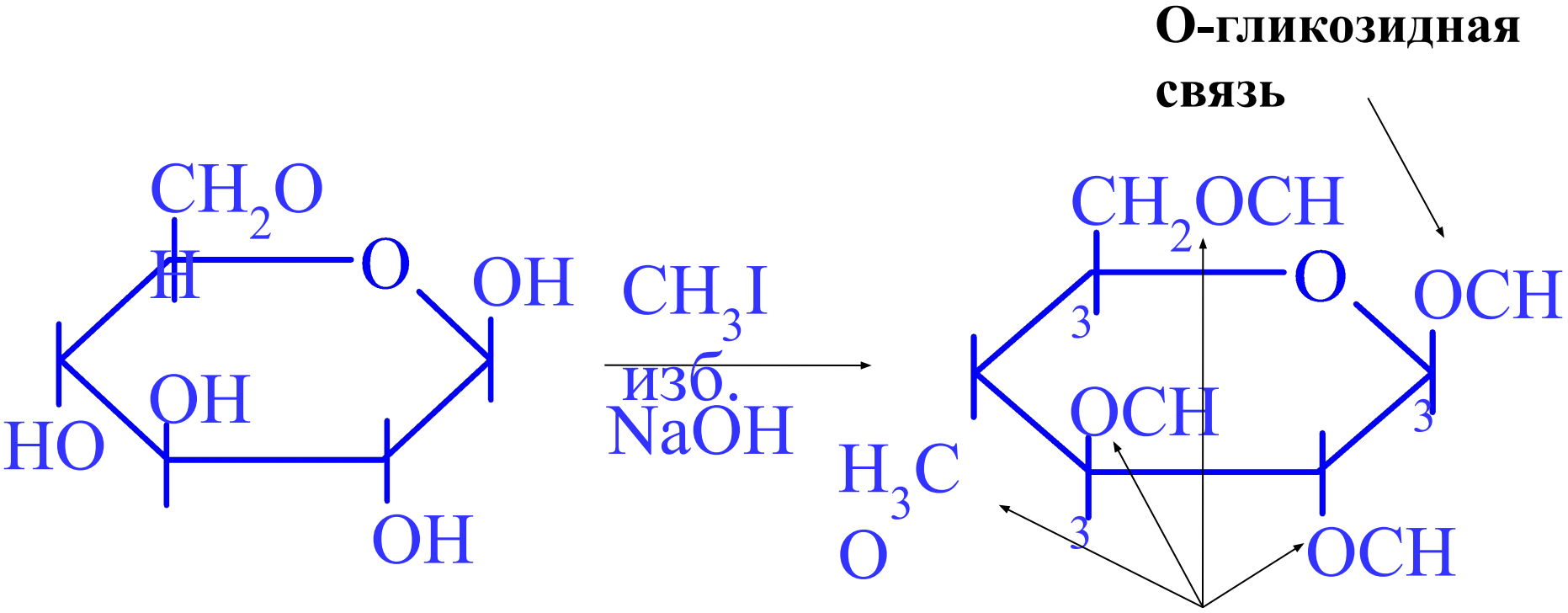


β-D-рибофураноза

N-этил-β-D-рибофуранозид

$+ H_2O$

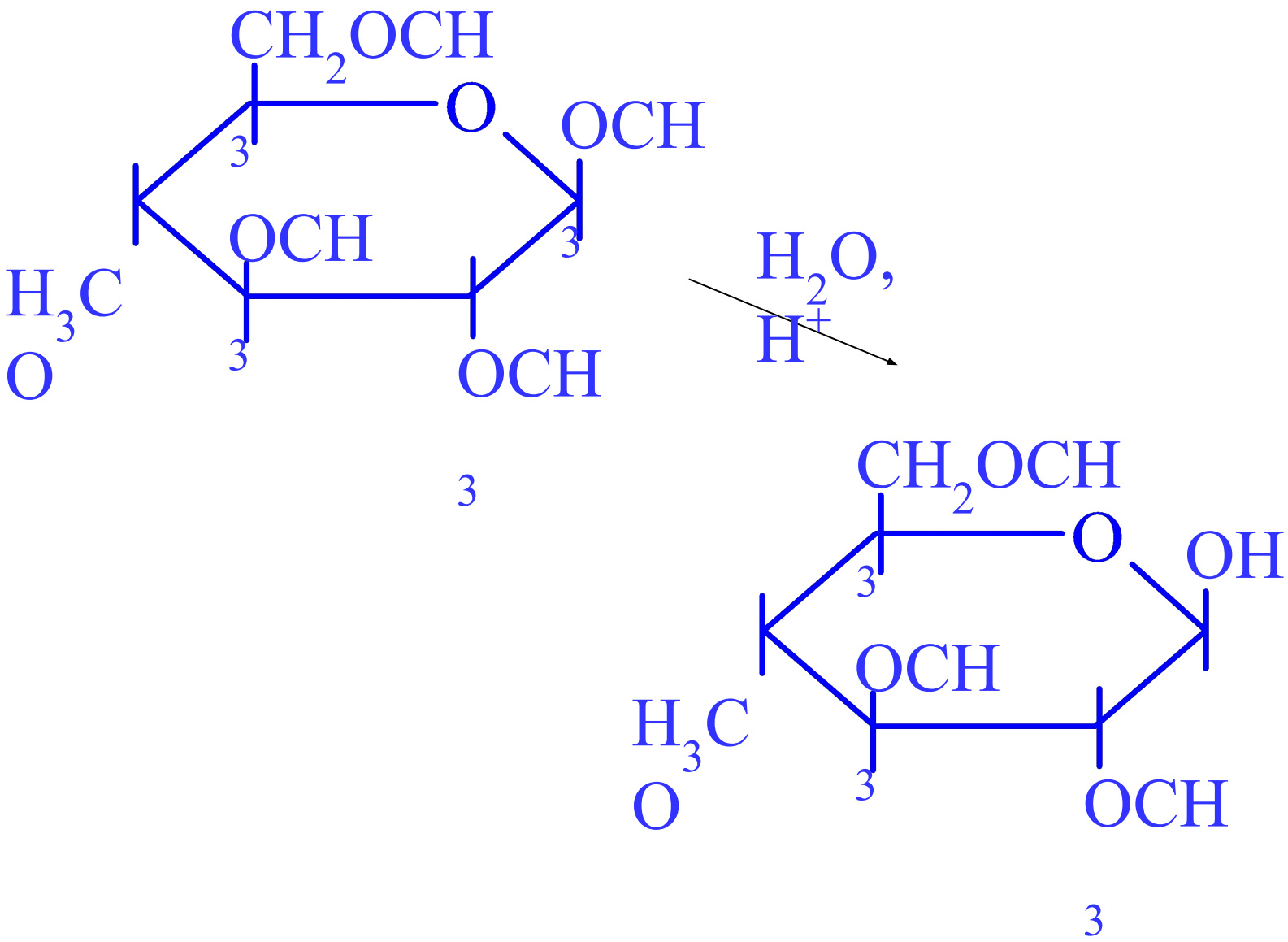
Образование простых эфиров



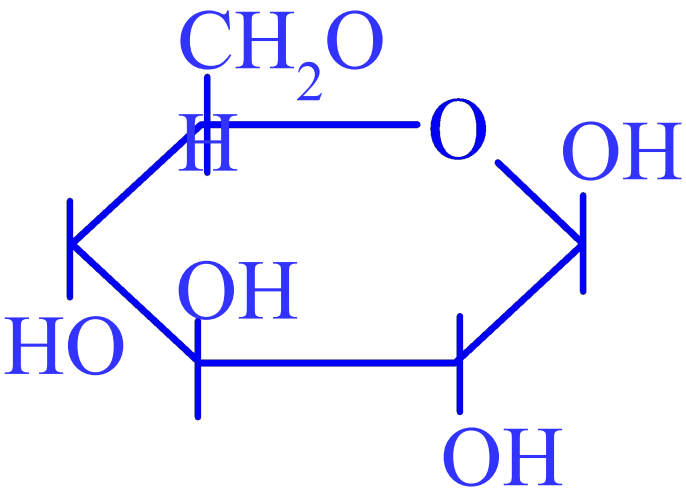
β-D-глюкопираноза

простая эфирная связь

$+ \ NaI \ + \ H_2O$


CH2OCH
O
OCH
3
OCH
3
H3C
O
3
OCH
3
H2O,
H+
CH2OCH
O
OH
3
OCH
H3C
O
3
OCH
3

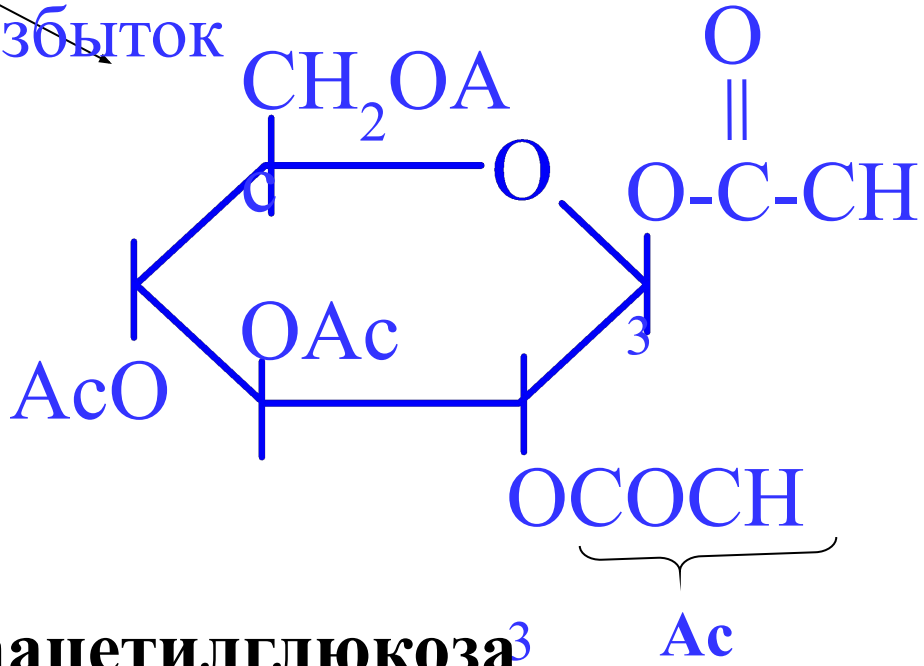
Образование сложных эфиров



β-D-глюкопираноза

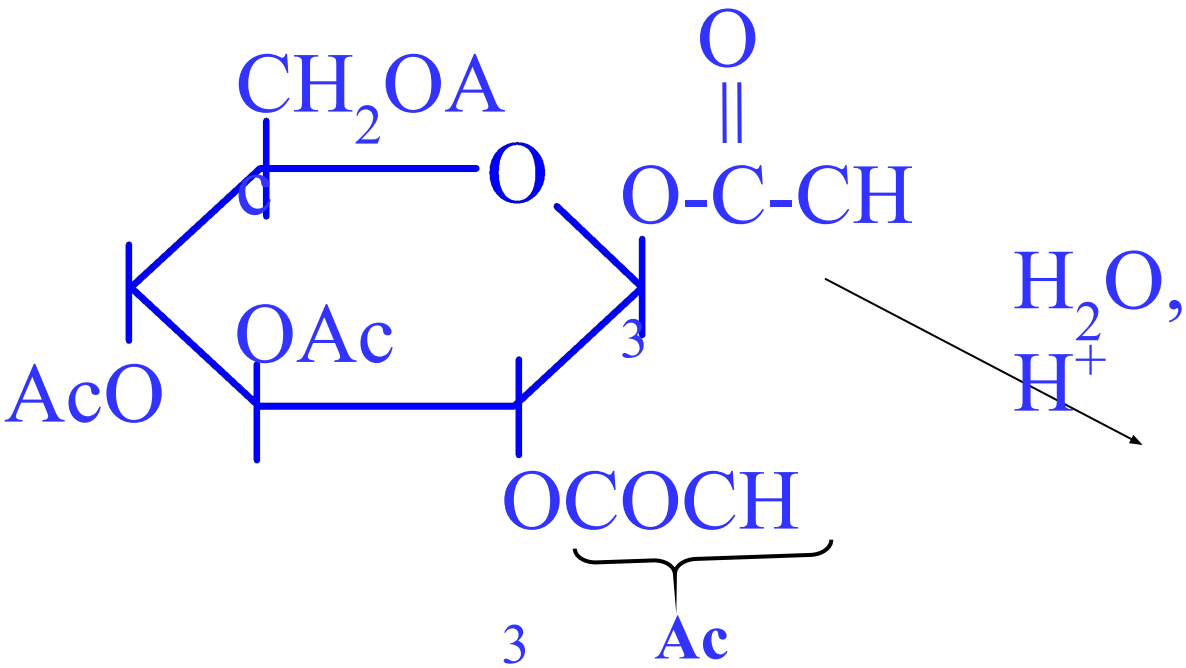
$(CH_3CO)_2O$

избыток

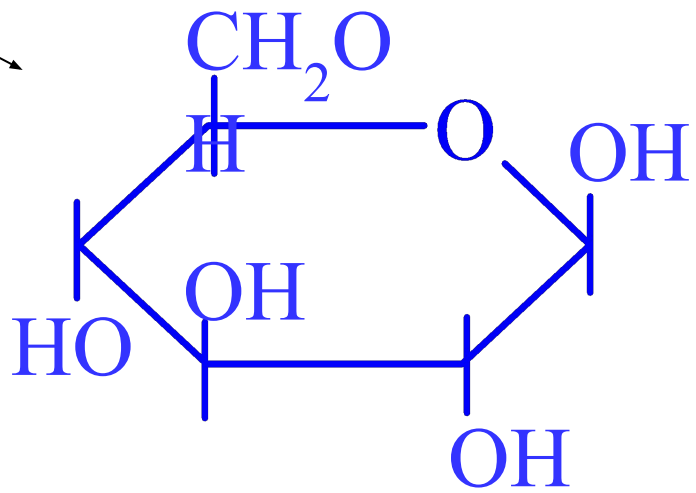


пентаацетилглюкоза

Гидролиз сложных эфиров



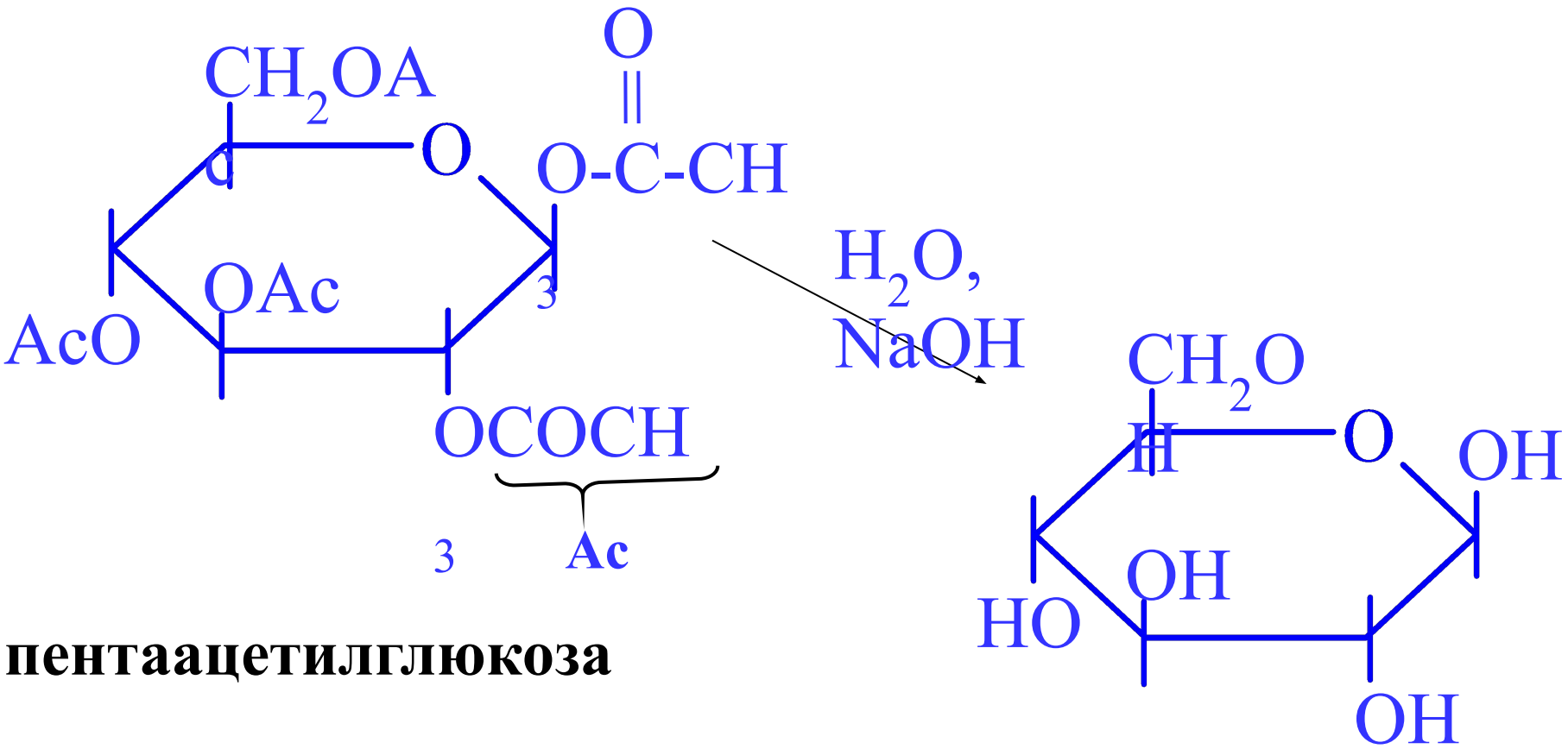
пентаацетилглюкоза



β-D-глюкопираноза

+ 5

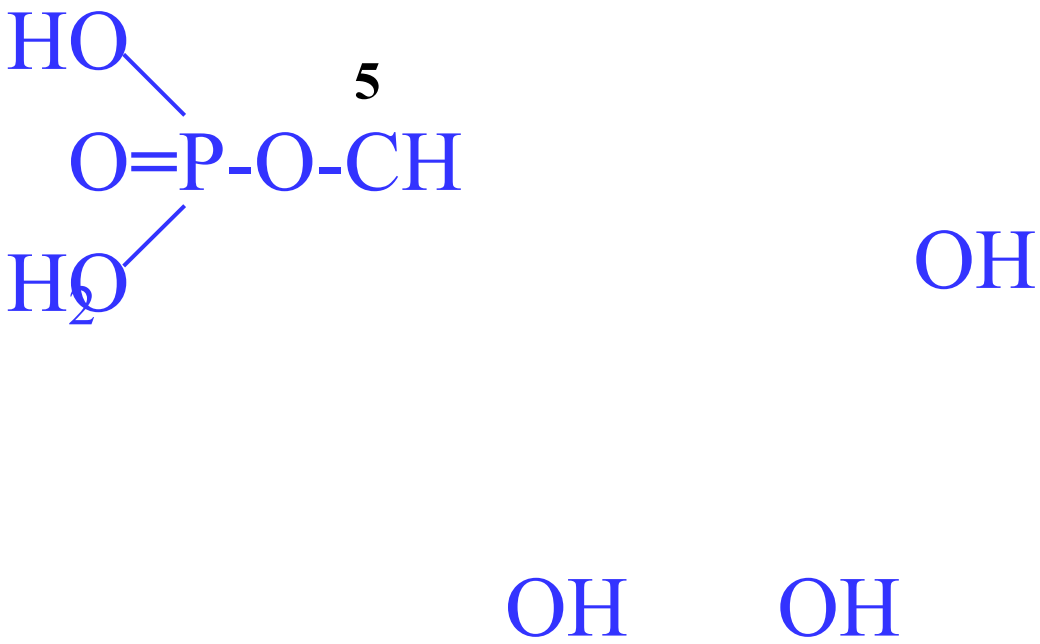
Гидролиз сложных эфиров



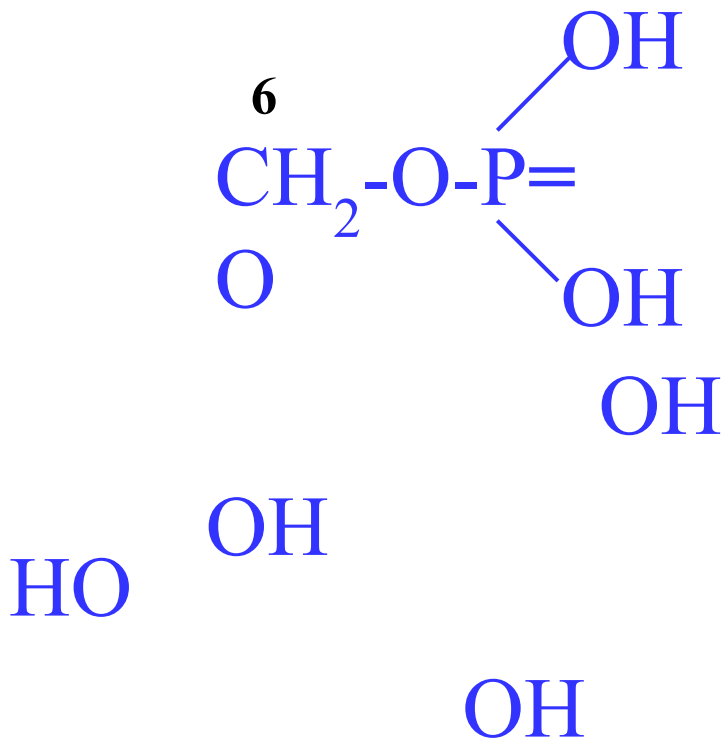
пентаацетилглюкоза

β-D-глюкопираноза

+ 5



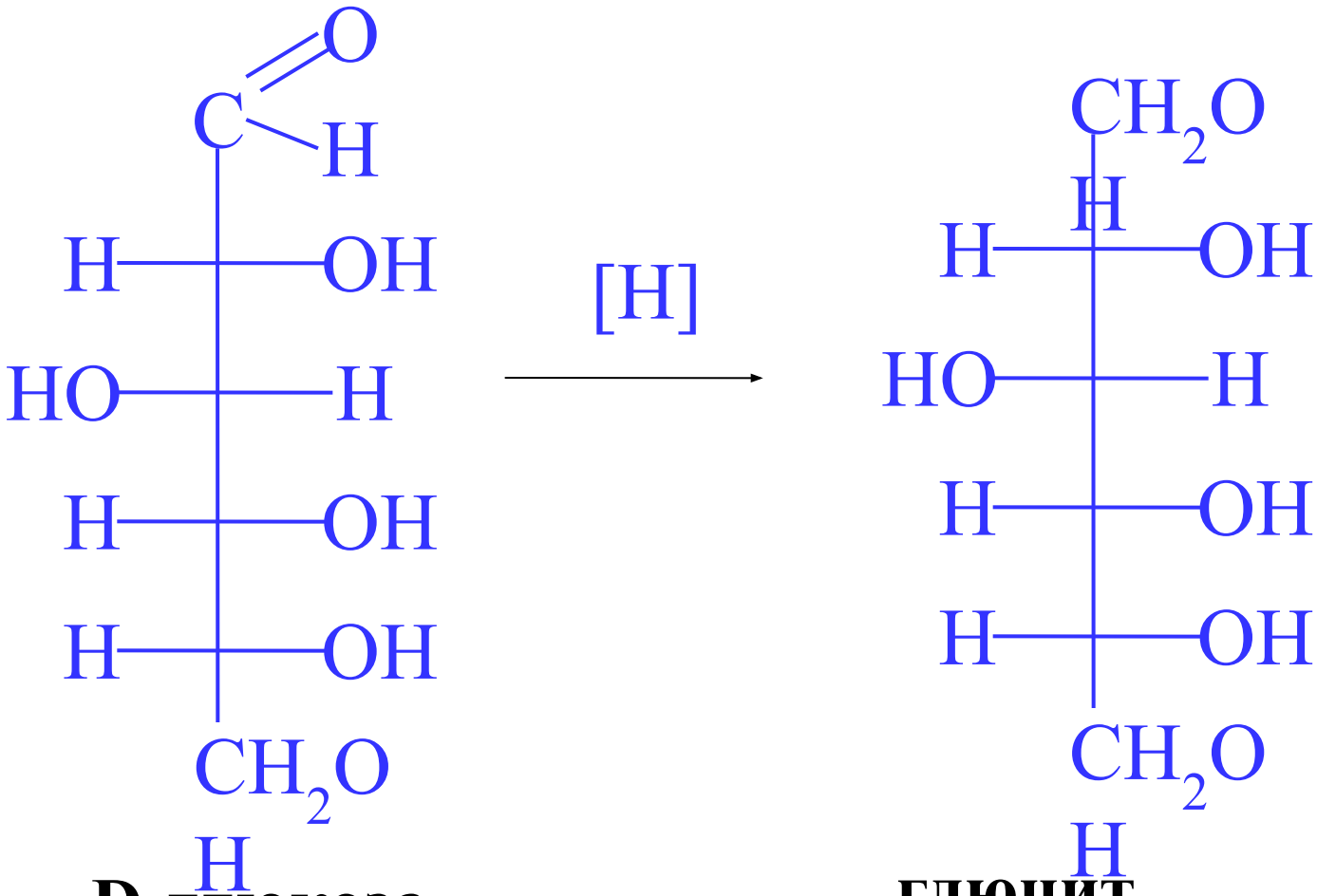
5-фосфат β-D-рибофуранозы



6-фосфат β-D-глюкопиранозы

Реакции ациклических форм моносахаридов

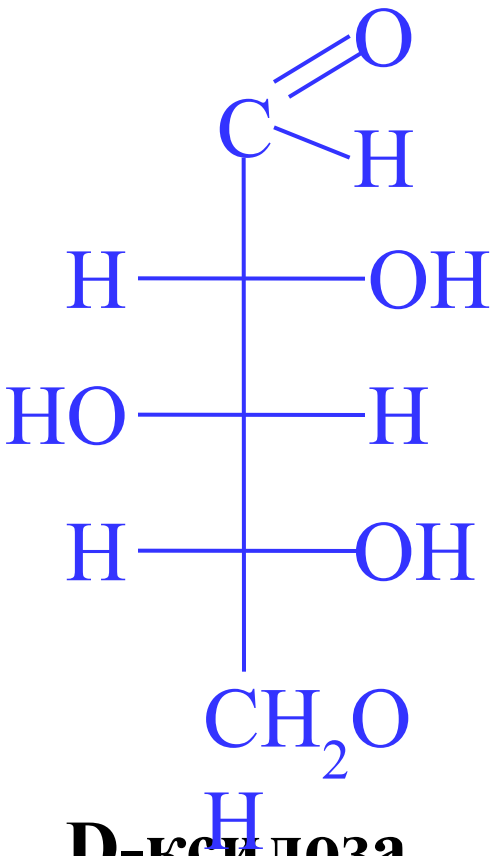
Восстановление моносахаридов



D-глюкоза

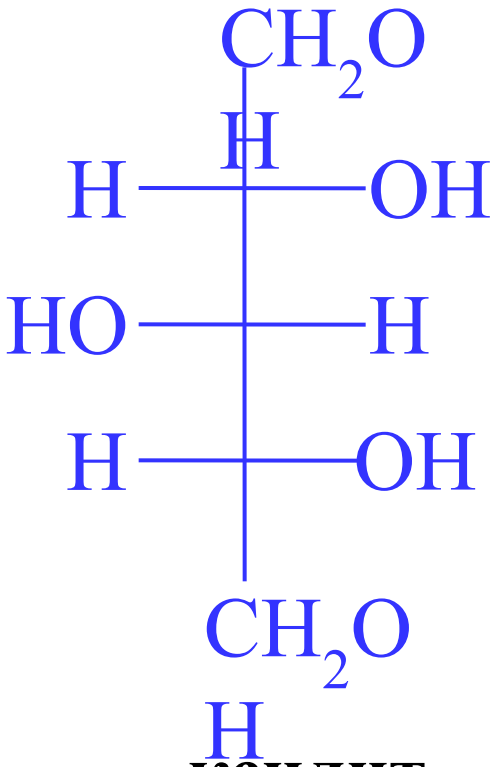
глюцит (сорбит)

Восстановление моносахаридов



D-ксилоза

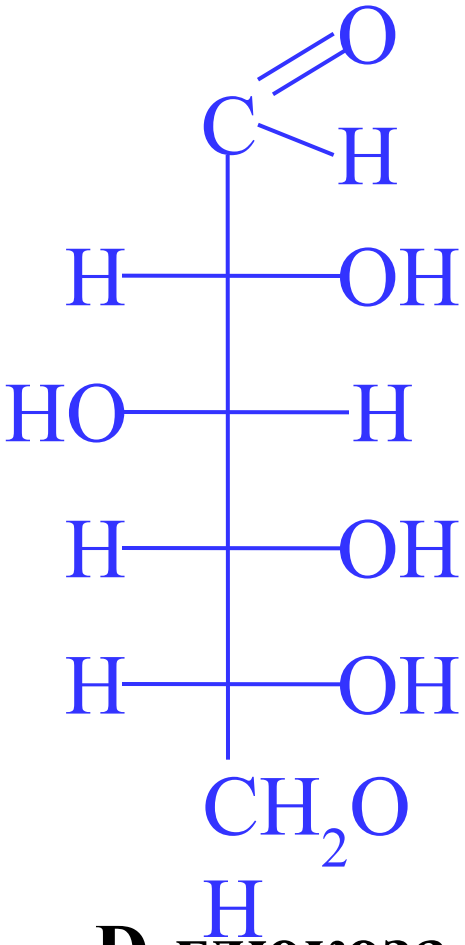
[H]



ксилит

Окисление моносахаридов

Слабыми окислителями в щелочной среде



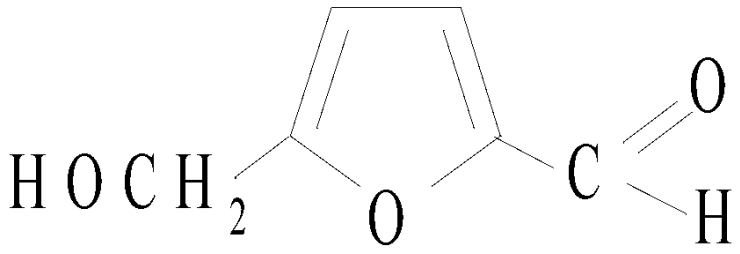
D-глюкоза

$$\xrightarrow[t^{o}]{Ag(NH_3)_2OH} \text{продукты окисления глюкозы} + Ag\downarrow + NH_3 + H_2O$$

$$\xrightarrow[t^{o}]{Cu(OH)_2} \text{продукты окисления глюкозы} + Cu_2O + H_2O$$

Качественной реакцией на фруктозу
реакция Селиванова

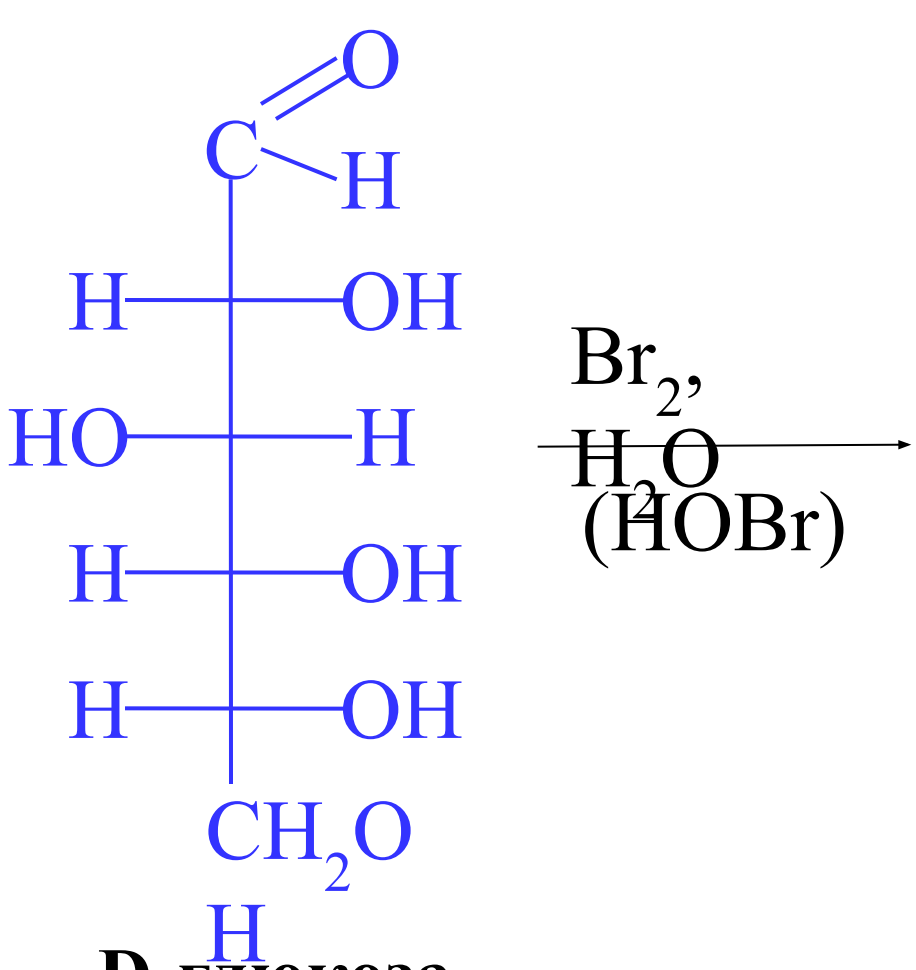
фруктоза $\xrightarrow[-\,3\ H_2O]{t^0}$



5-гидроксиметилфурфурол

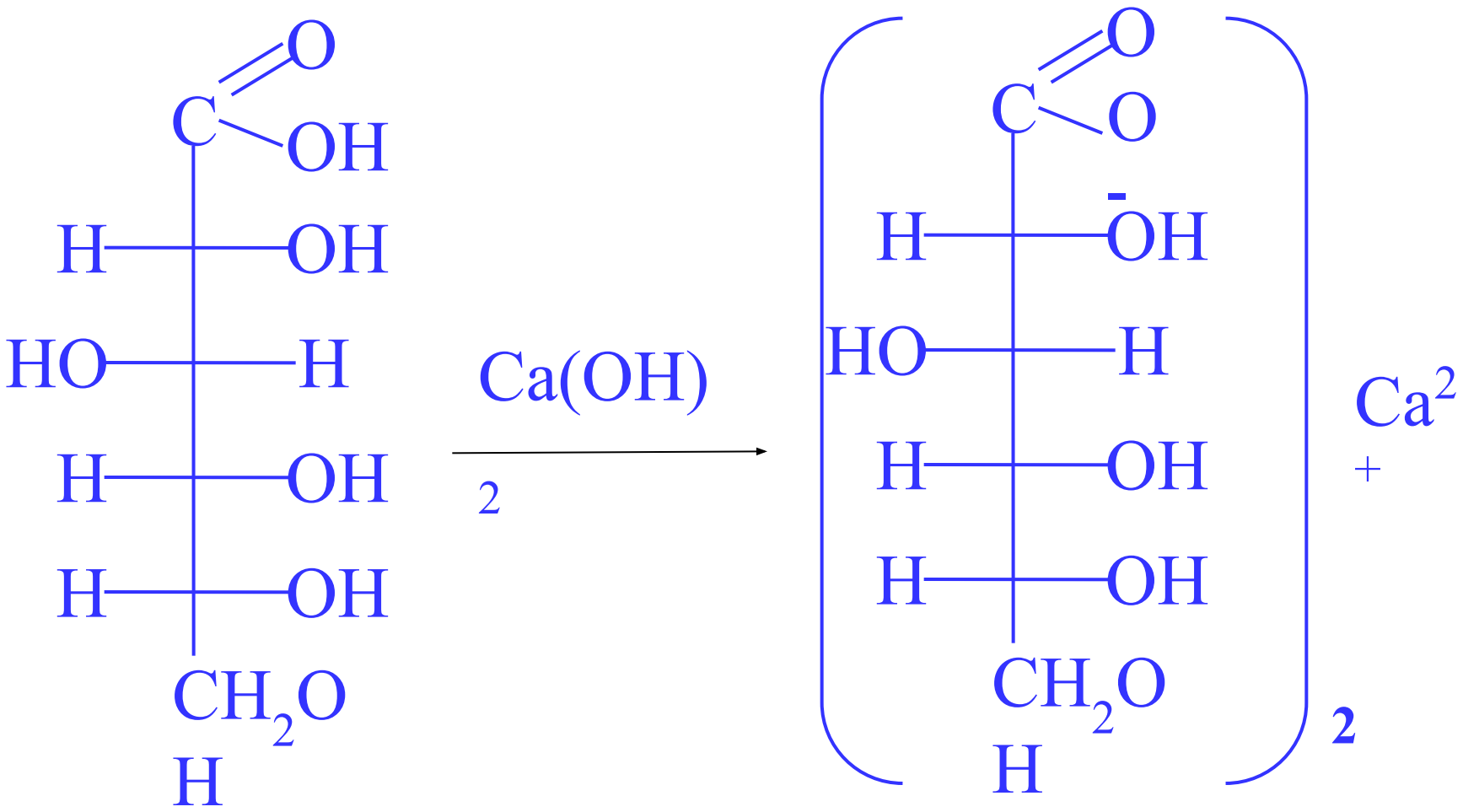
Окисление моносахаридов

Слабыми окислителями в нейтральной и слабокислой среде



D-глюкоза

D-глюконовая кислота

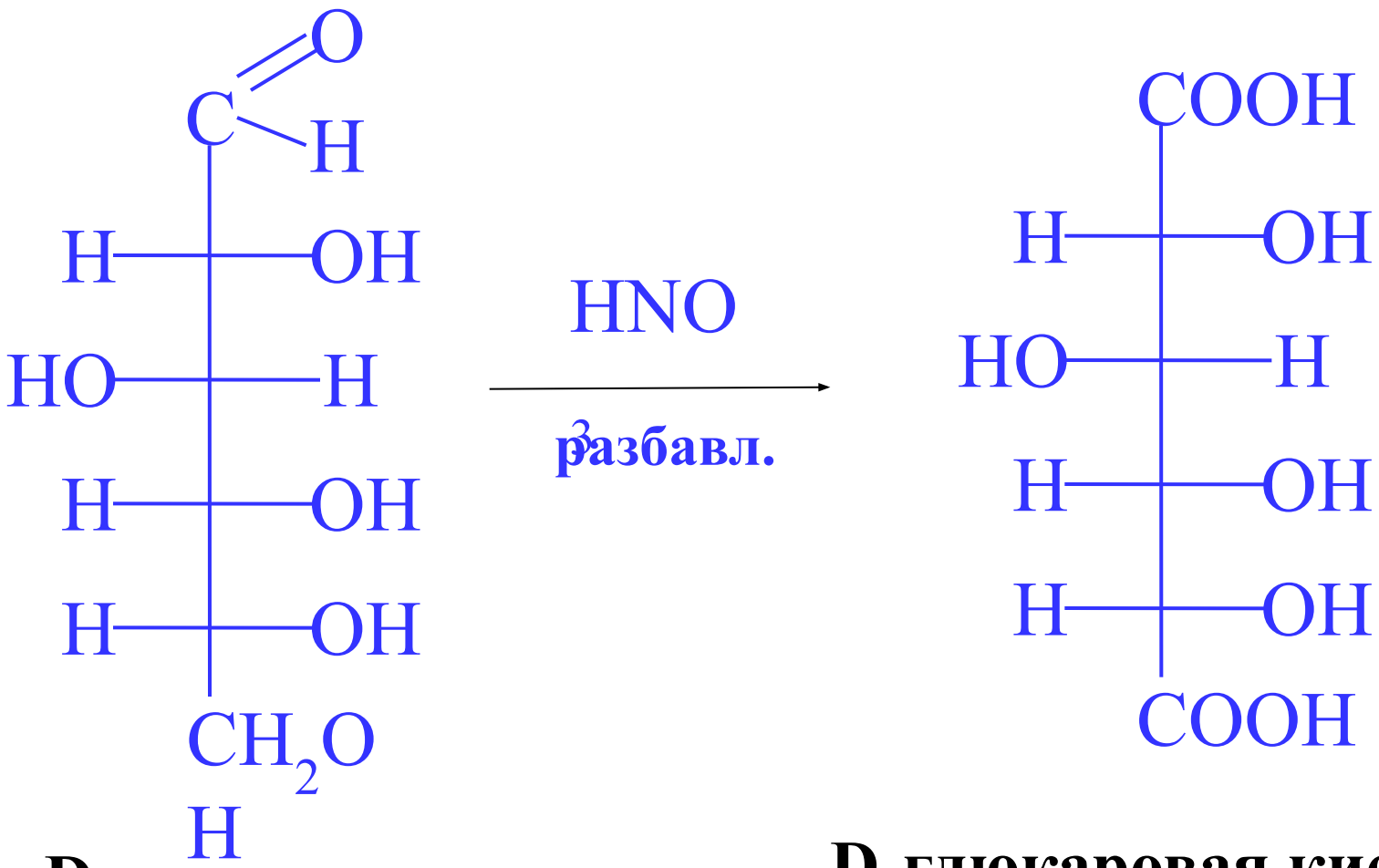


D-глюконовая кислота

глюконат кальция

Окисление моносахаридов

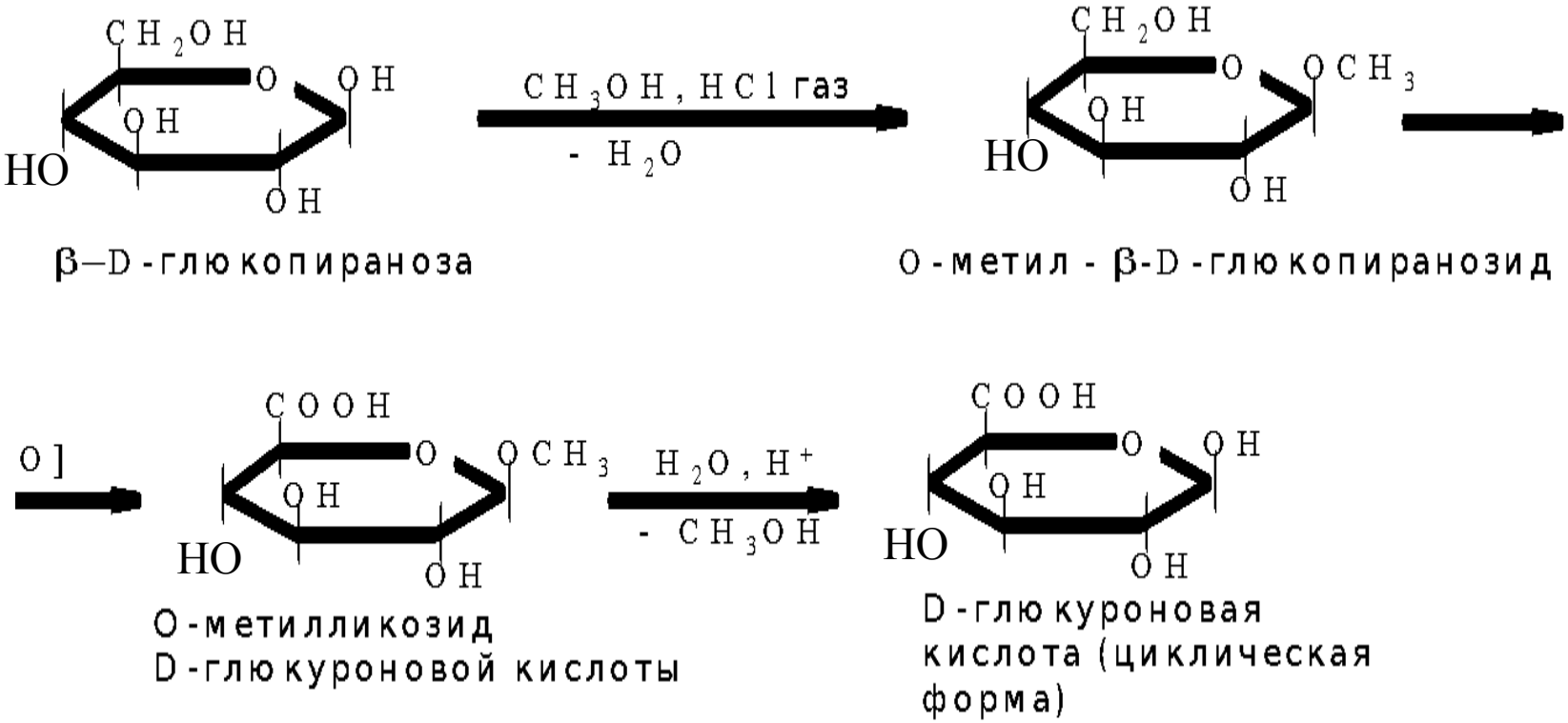
Сильными окислителями в сильнокислой среде

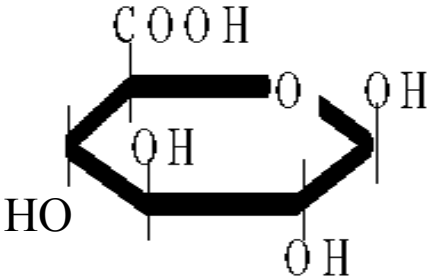


D-глюкоза

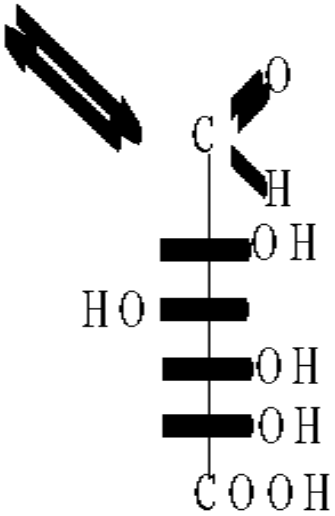
D-глюкаровая кислота

Получение глюкуроновой кислоты





D-глюкуроновая кислота (циклическая форма)



D-глюкуроновая кислота (ациклическая форма)

Реакции брожения глюкозы

$C_6H_{12}O_6$

глюкоза

$C_2H_5OH + CO_2$

этанол

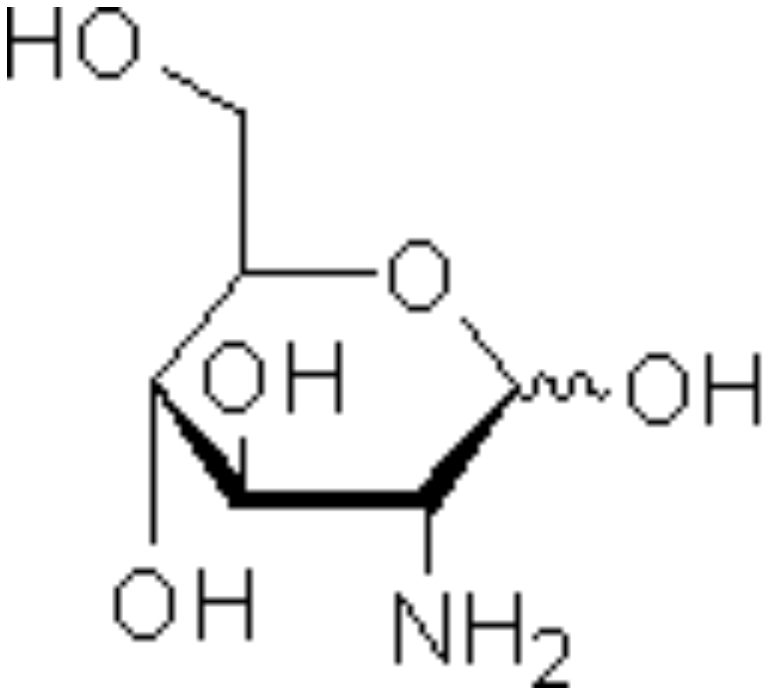
$CH_3-CH(OH)-COOH$

молочная кислота

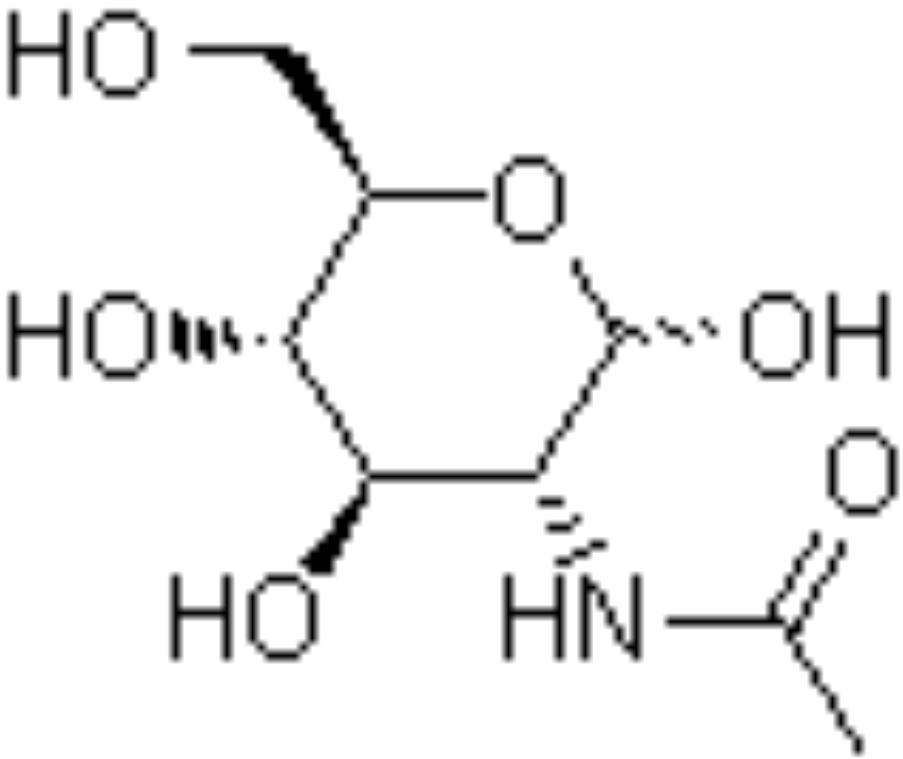
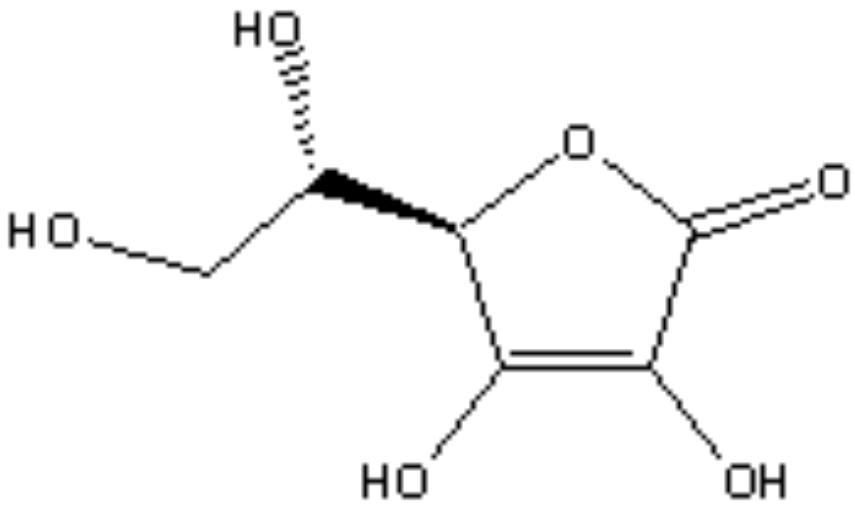
$HOOC-CH_2-C(OH)(COOH)-CH_2-COOH$

лимонная кислота

D-глюкозамин



N-ацетил-D-глюкозамин



Аскорбиновая кислота (витамин С)