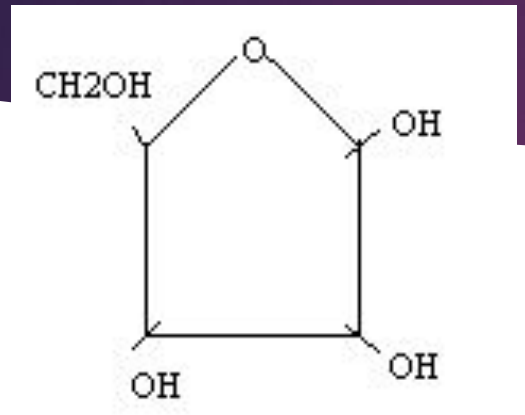
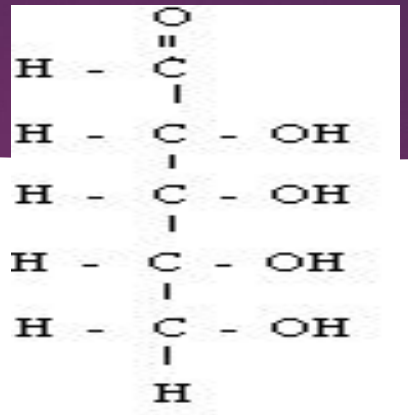
Виды изомерии у моносахаридов

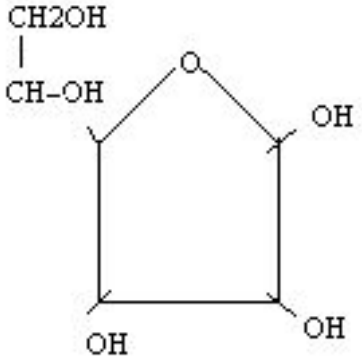
Структурная изомерия

- **Структурная изомерия**– изомерия характера функциональной группы. Функциональными изомерами являются альдозы и кетозы. В молекуле альдоз карбонильная группа входит в состав альдегидной группы H – C = O, в молекуле кетоз – в ½.
- состав кетогруппы – C = O.
- ½ Например, глюкоза и фруктоза являются функциональными изомерами.

- Начиная с триоз, все моносахариды могут существовать как в линейной, так и в кольцевой форме. В клетке встречаются только кольцевые формы молекул. Реально они имеют другую форму.



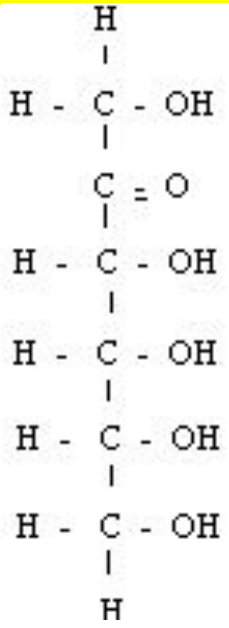


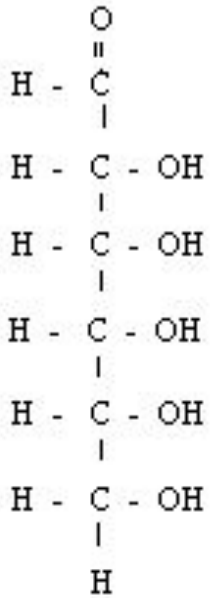


- Фураноза пентоза

Альдо-кето изомерия

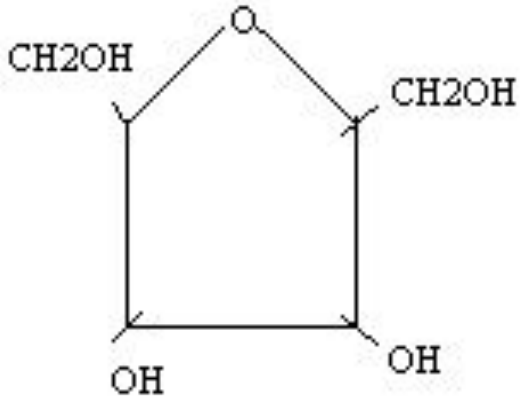
- Касается изменения положения карбоксильной группы относительно углеводородного скелета. Если карбоксильная группа занимает кольцевое положение, то она называется альдегидной





фруктоза	глюкоза

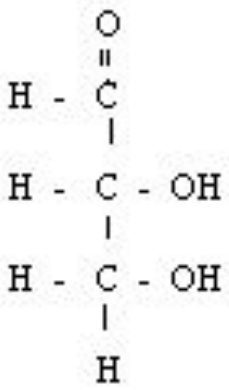
Фруктоза содержится в нектаре, фруктах, меде. Ее как энергетический субстрат используют клетки с небольшим количеством цитоплазмы. Фруктоза активно секретируется в семенных пузырьках и используется сперматозоидами. Фруктоза в клетке содержится в форме фуранозного кольца.



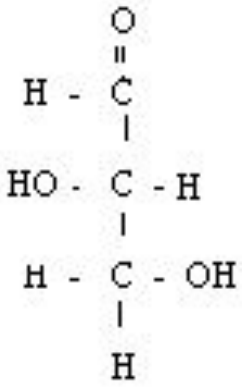
Фруктофураноза

Пространственная изомерия

- Функциональные изомеры различаются и расположением гидроксильных групп, как это видно из сравнения структур глюкозы и галактозы. Такие пространственные изомеры называются *диастереомерами*. Они различаются физическими и химическими свойствами.



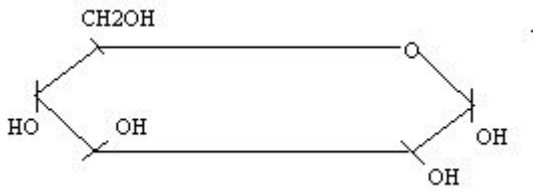
L-триоза



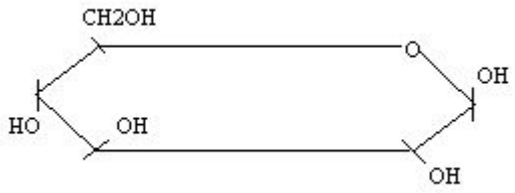
D-триоза

Аномерия

- Этот вид изомерии касается только кольцевых молекул, так как у них первый атом в цепи становиться асимметричным, следовательно, вокруг него возможно вращение функционалов. Между В – молекулами образуются В- гликозидные связи, которые не расщепляются ферментами кишечника человека, между А – гликозидными молекулами образуются А – гликозидные связи, которые разрушаются ферментами кишечника человека.



А-глюкоза

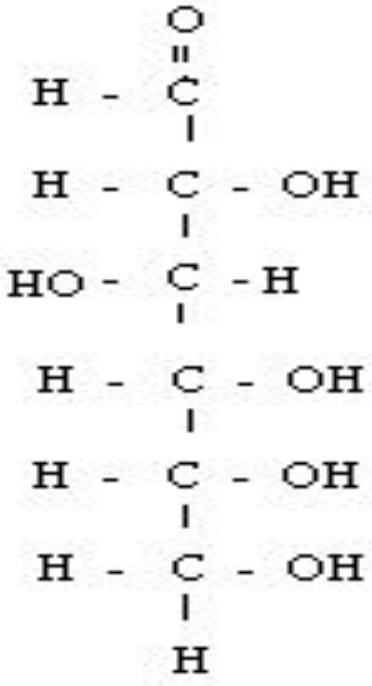


В-глюкоза

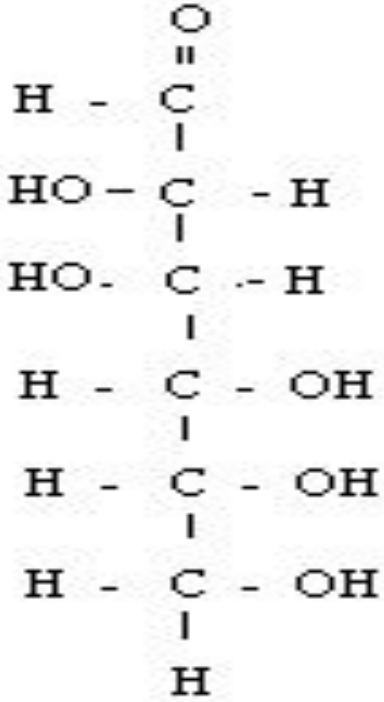
Эпимерия

Это такой вид изомерии, которая касается изменения положения функциональной группы относительно любого асимметричного атома кроме предпоследнего.

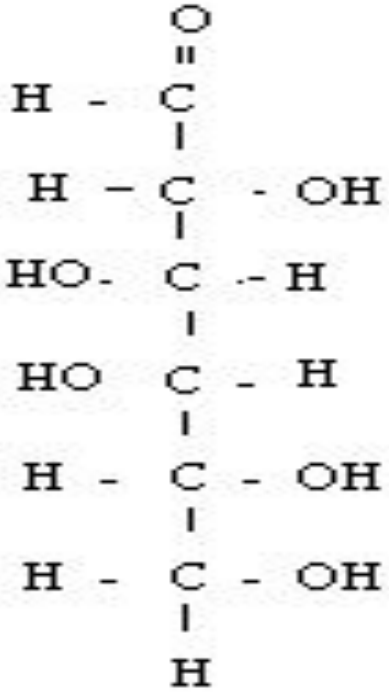
Глюкоза



Манноза



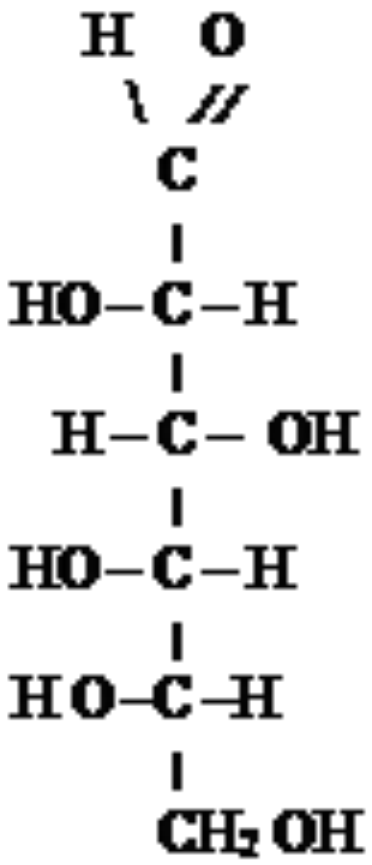
Галактоза



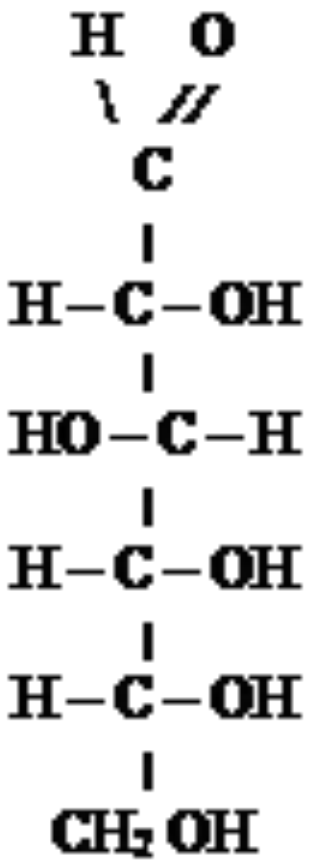
Оптическая изомерия

- Для моносахаридов характерна оптическая изомерия (оптическая стереоизомерия). В молекулах моносахаридов содержатся асимметрические (хиральные) атомы углерода (C*), находящиеся в sp^3-гибридизации и связанные с четырьмя различными атомами или группами. Оптические, или зеркальные, изомеры называют ***энантиомерами.*** Энантиомеры имеют идентичные физические и химические свойства. Число оптических стереоизомеров связано с числом асимметрических атомов углерода формулой $N = 2^n$.
- Например, для альдогексоз карбонильной формы, где количество асимметрических атомов углерода (C*) равно четырем (n = 4), количество оптических изомеров равно 16 ($N = 2^4 = 16$) или 8 пар зеркальных изомеров (антиподов).

- Для обозначения многочисленных стереоизомеров используют проекционные формулы, предложенные немецким ученым Эмилем Фишером.
- В качестве обозначения противоположных конфигураций углеводов с одинаковыми названиями применяются буквы D и L, которые указывают принадлежность к двум рядам, например:



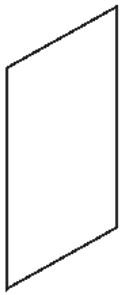
L-глюкоза

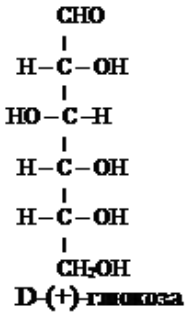


D-глюкоза

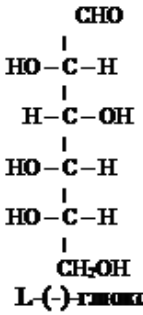
D-ряд моносахаридов

- Весь стереохимический D-ряд моносахаридов – до гексоз включительно можно изобразить схемой. Поскольку молекулы моносахаридов построены несимметрично, то для них не существует оптически неактивных мезоформ. Так, известны D(+) – и L(-) – глюкоза, являющиеся зеркальными изображениями одной по отношению к другой.



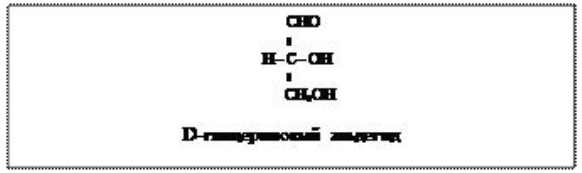


D-(+)-глюкоза



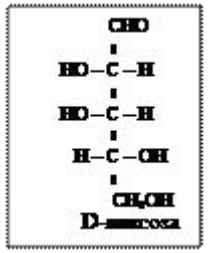
L-(-)-глюкоза

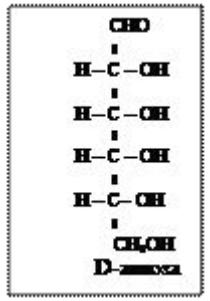
- D-ряд альдоз

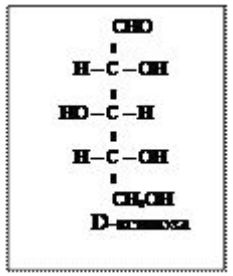


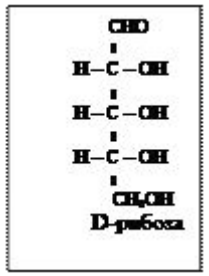
Тетрозы

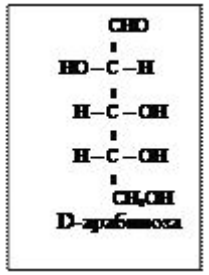
Пентозы

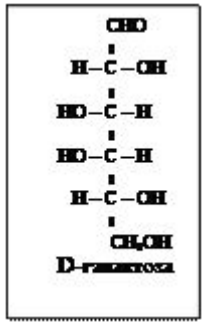


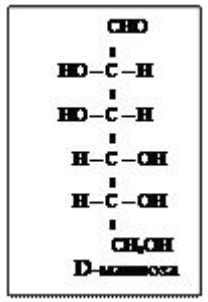


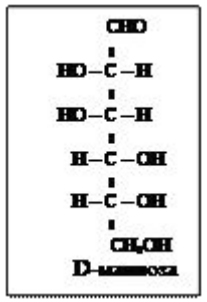


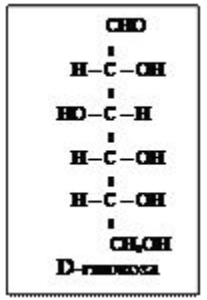




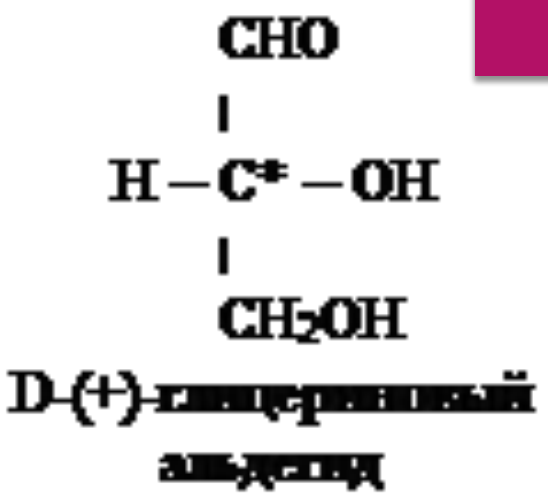


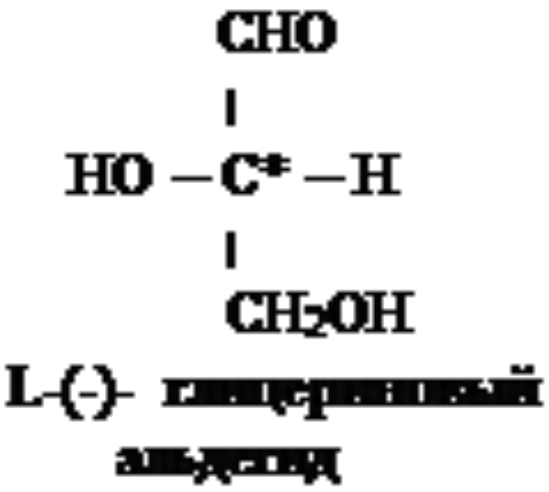






- Экспериментальный факт, фиксируемый поляриметром, вращения поляризованного света вправо обозначается знаком (+); вращение влево – знаком (-). Символы знаков D(+) – и L(-) могут очень часто не совпадать. Отношение изомеров к D- или L-ряду по предложению русского химика А.М. Розанова в 1906 году основано на получении моносахаридов из соответствующего оптически активного глицеринового альдегида путем надстройки углеродной цепи. Молекула глицеринового альдегида имеет один асимметрический атом углерода (С*). Конфигурацию стереоизомера, у которого группа –ОН находится по правую сторону асимметрического атома углерода назвали D- глицериновый альдегид. Соответственно, зеркальное изображение D-глицеринового альдегида (антипода) назвали L-глицериновым альдегидом с группой –ОН, находящейся по левую сторону асимметрического атома углерода (С*).





Позже (1951 г.) конфигурации D- и L-глицеринового альдегида были подтверждены.

Моносахариды, полученные из D-глицеринового альдегида путем надстройки углеродной цепи со стороны альдегидной группы, условились относить к D-ряду независимо от знака вращения поляризованного света. Соответственно, моносахариды, полученные из L-глицеринового альдегида относят к L-ряду. На схеме 2 приведены альдозы D-ряда, образованные из D-глицеринового альдегида. Такое же число альдогексоз существует и для L-ряда.

Все моносахариды растительного происхождения относятся к D-ряду.