

# Лекция № 10

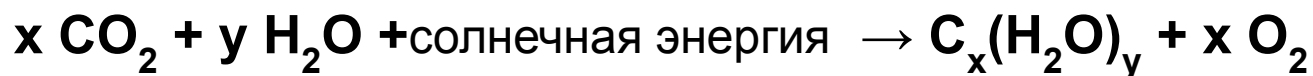
# УГЛЕВОДЫ

(МОНОЗЫ, БИОЗЫ)

# Биологическая роль углеводов

- Входят в состав клеток и тканей всех растительных и животных организмов;
- По массе составляют основную часть органического вещества на земле (в биосфере земли до 50% биомассы углеводов).

**Углеводы образуются в процессе фотосинтеза**



**Живые организмы не способны синтезировать углеводы, поэтому их получают из растительных источников .**

**Важнейшая биологическая роль углеводов – энергетическая**



Биологическое окисление (дегидрирование субстрата) осуществляется посредством электротранспортной цепи (передача  $2\text{H}^+$  и  $2e$  на конечный акцептор кислород с образованием  $\text{H}_2\text{O}$ )

# Основные функции углеводов

- **Источник энергии в метаболических процессах (в растениях – крахмал, в животных организмах – гликоген);**
- **Структурные компоненты клеточных растений (целлюлоза), бактерий (мурамин), грибов (хитин);**
- **Составные элементы жизненно-важных веществ (нуклеиновых кислот, ферментов, витаминов);**
- **Выполняют функции структурных элементов соединительной ткани: хондроитинсульфат (кожа хрящи, сухожилия), гиалуроновая кислота (стекловидное тело глаза, пуповина, суставная жидкость), гепарин (печень).**

# Классификация углеводов

## УГЛЕВОДЫ

### МОНОЗЫ моносахариды

рибоза  
дезоксирибоза  
глюкоза  
галактоза  
манноза  
фруктоза

### биозы дисахариды

#### ВОССТ.

мальтоза  
целлобиоза  
лактоза

#### НЕВОССТ.

сахароза  
трегалоза

### ПОЛИОЗЫ полисахариды

#### ГОМО полисах.

крахмал  
гликоген  
пектины  
хитин  
целлюлоза

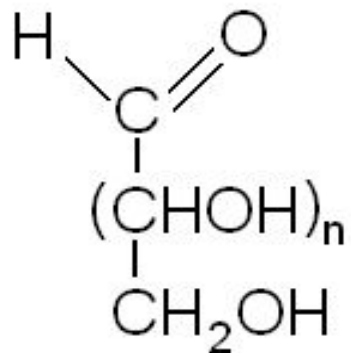
#### ГЕТЕРО полисах.

хондроитин-  
сульфат,  
гиалуроновая  
кислота,  
гепарин

# МОНОСАХАРИДЫ

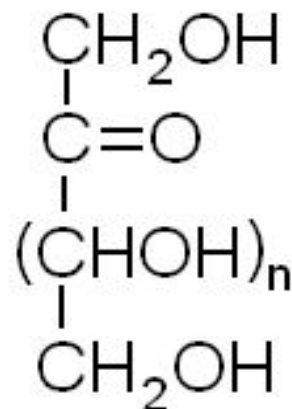
Это - гетерофункциональные соединения, в структуре которых одновременно содержатся карбонильная (альдегидная или кетонная) и несколько гидроксильных групп.

## АЛЬДОЗЫ



$$n = 1 - 8$$

## КЕТОЗЫ

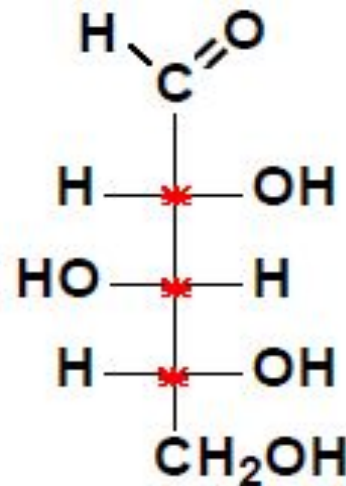


$$n = 1 - 7$$

В зависимости от длины углеродной цепи моносахариды делятся на триозы, тетрозы, пентозы, гексозы, гептозы и т. д. Наиболее распространены пентозы и гексозы.

# Стереоизомерия моносахаридов

Открытые формы моносахаридов изображают в виде проекционных формул Фишера. Молекулы содержат несколько хиральных центров. Количество стереоизомеров рассчитывают по формуле  $2^n$  (n-число хиральных центров).



D-ксилоза

$2^3 = 8$  изомеров

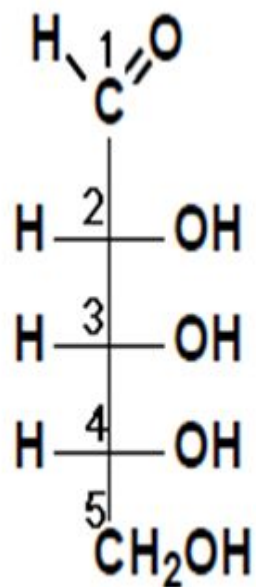
Принадлежность к D или L изомерам определяют по конфигурации хирального центра, наиболее удалённого от карбонильной группы.

**Энантиомеры** – это стереоизомеры, которые относятся друг к другу как предмет и его зеркальное отображение.

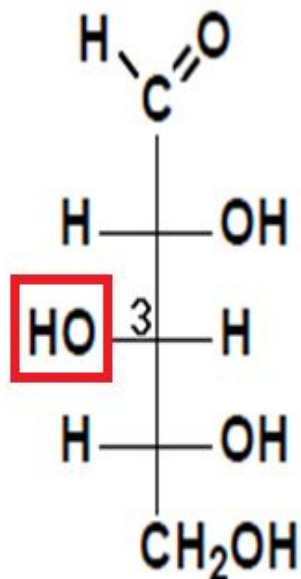
**Диастереоизомеры** не являются зеркальным отображением друг друга.

**Эпимеры** – это диастереоизомеры, отличающиеся конфигурацией только одного углеродного атома

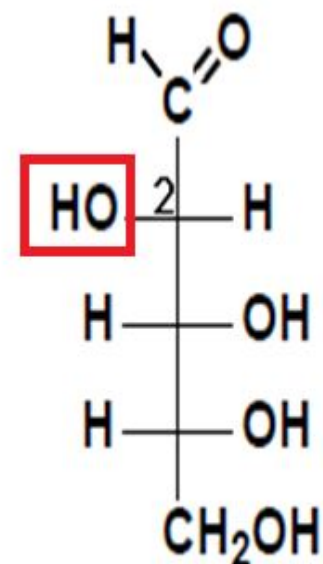
# Представители пентоз



D-рибоза



D-ксилоза



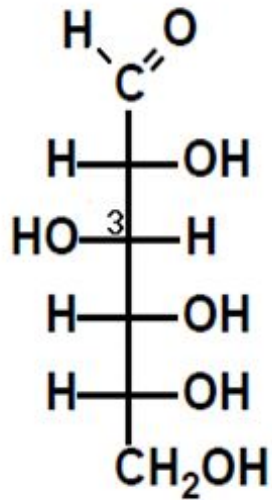
D-арабиноза

Эпимеры D-рибозы: D-ксилоза — по C-3

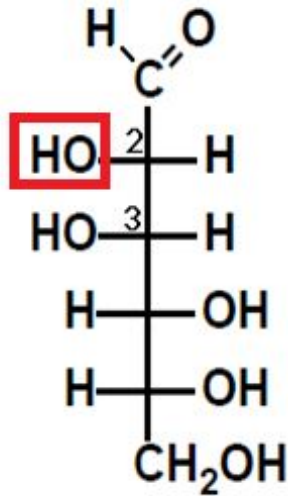
D-арабиноза — по C-2



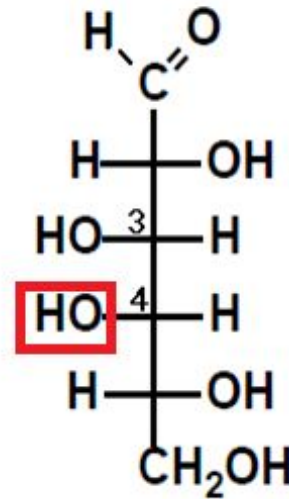
# Представители гексоз



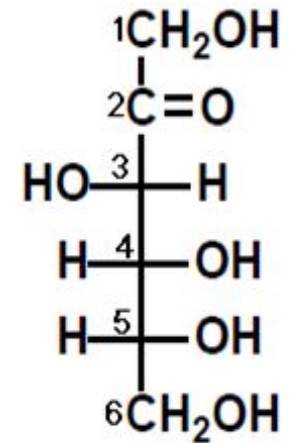
D-глюкоза



D-манноза



D-галактоза



D-фруктоза

Эпимеры D-глюкозы: D-манноза - по C-2

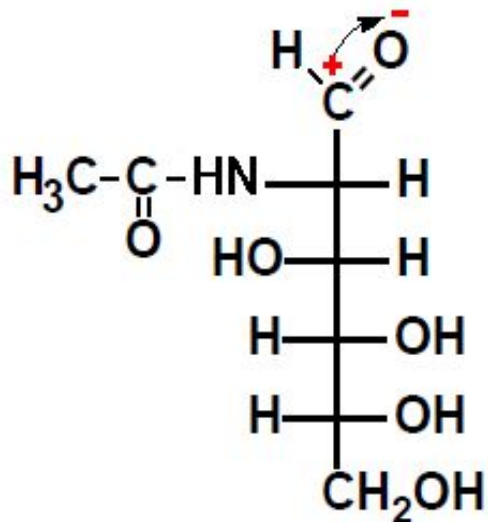
D-галактоза - по C-4

*В составе углеводсодержащих макромолекул живых тканей обнаружено 9 моносахаридов: D-рибоза, D-дезоксирибоза, D-глюкоза, D-манноза, D-галактоза, D-фруктоза, 2-N-ацетил-D-глюкозамин, 2-N-ацетил-D-галактозамин, нейраминовая к-та.*

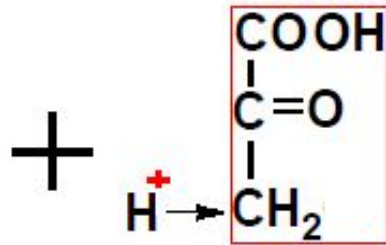


*Ацилированными производными нейраминовой кислоты являются сиаловые кислоты (выстилают стенки сосудов).*

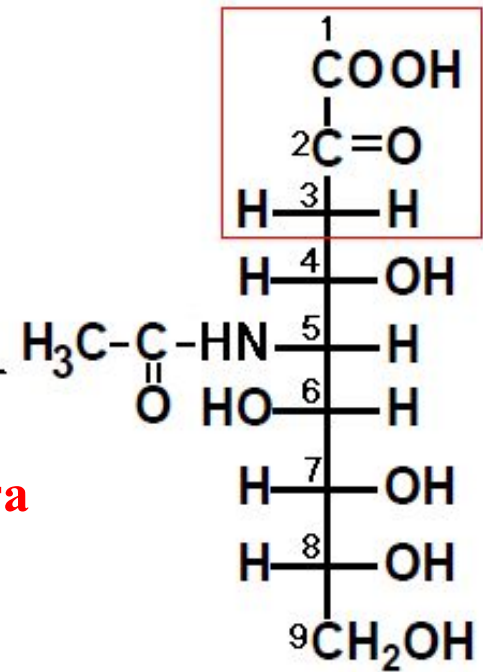
*Сиаловые кислоты препятствуют отложению холестерина на стенках сосудов и образованию атеросклеротических бляшек*



**N-ацетил-D-маннозамин**



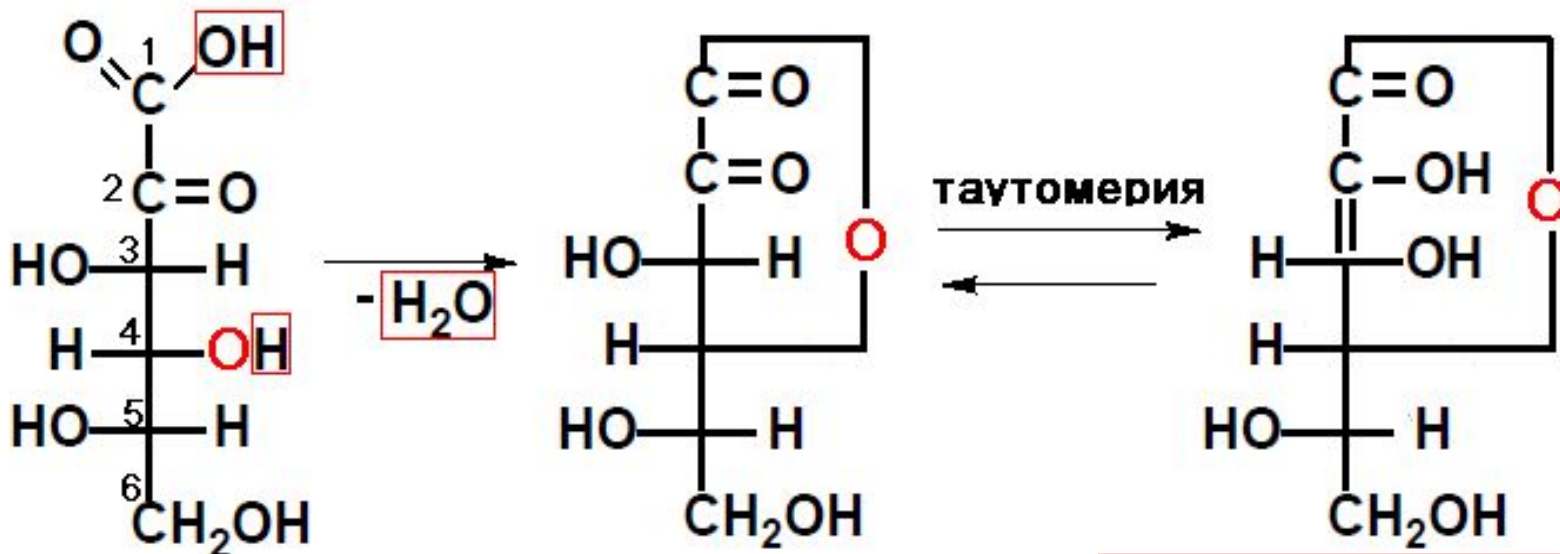
**Пировиноградная к-та**



**N-ацетилнейраминовая кислота**

**(сиаловая кислота)**

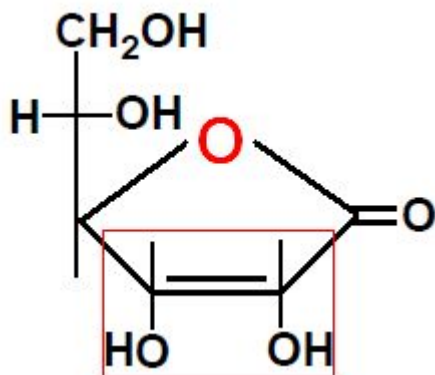
### 3. Аскорбиновая кислота (витамин С)



2-оксо-L-гулоновая к-та

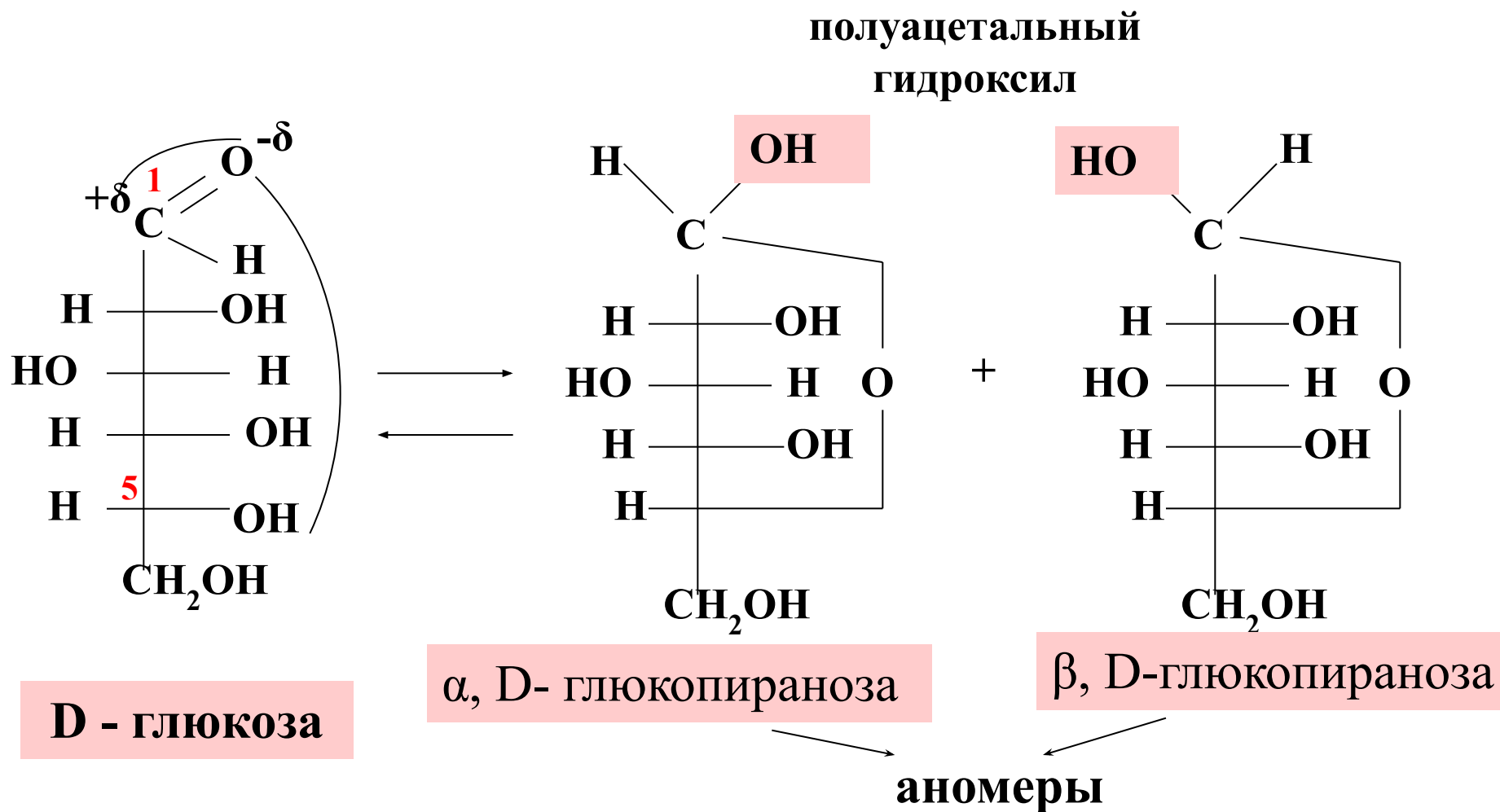
L-аскорбиновая к-та

За счёт эндиольной группы участвует в окислительно-восстановительных процессах организма (регулирует углеводный обмен, свёртывание крови, образование стероидных гормонов, участвует в синтезе коллагена и нормализации проницаемости капилляров).



# Циклические формы моносахаридов (формулы Колли-Толленса)

При замыкании цикла между С-1 и С-5 углеродными атомами образуются устойчивые пиранозные циклы

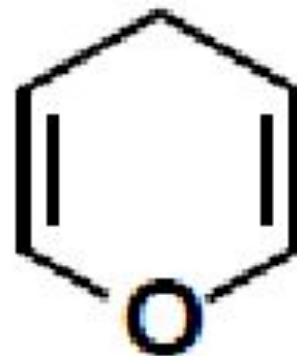


**В названии циклических форм к названию моносахарида в зависимости от размера цикла добавляют слова ПИРАНОЗА (шестичленный цикл) или ФУРАНОЗА (пятичленный цикл). Суффикс ОЗА обозначает принадлежность к углеводам.**



**фуран**

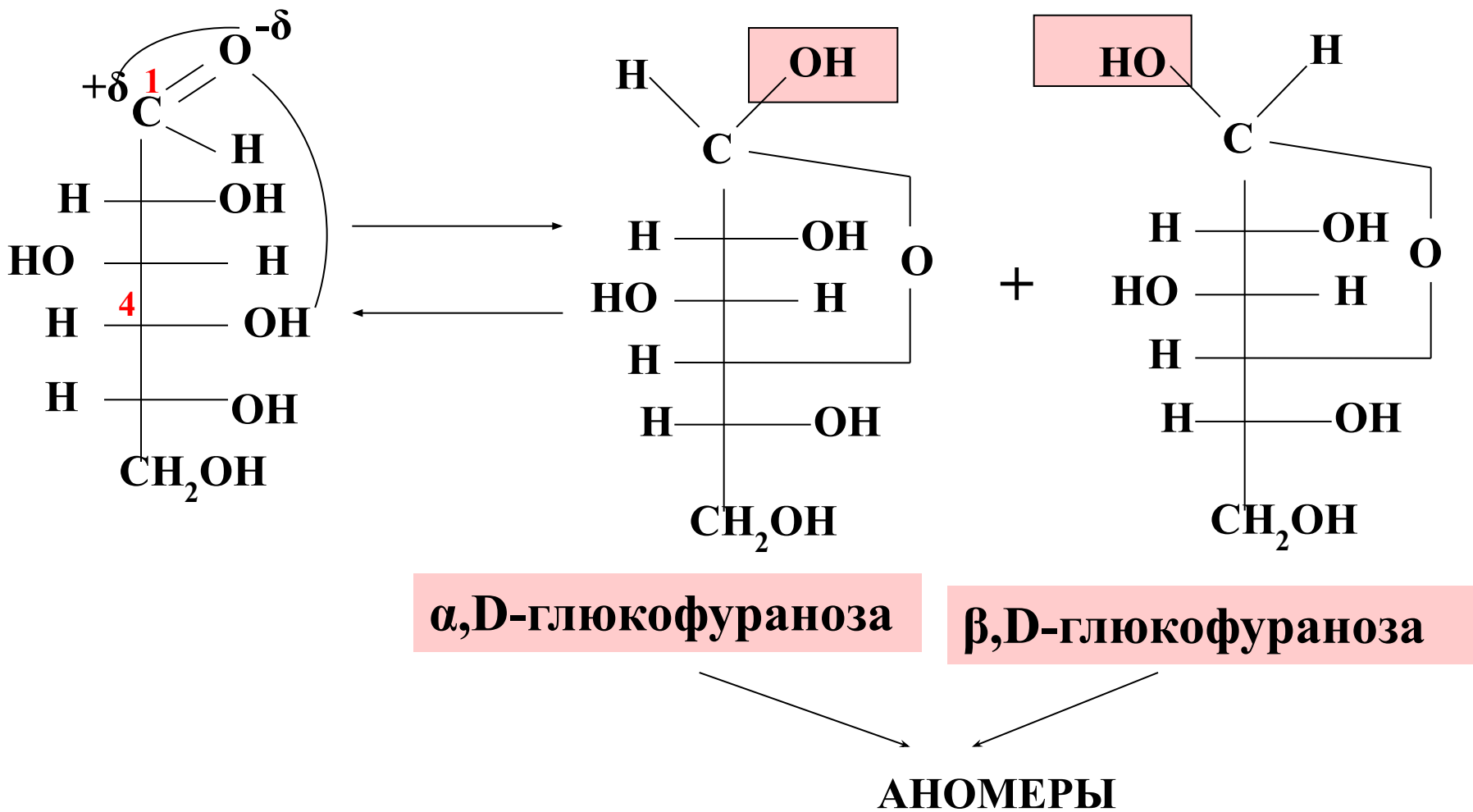
**пятичленный цикл**



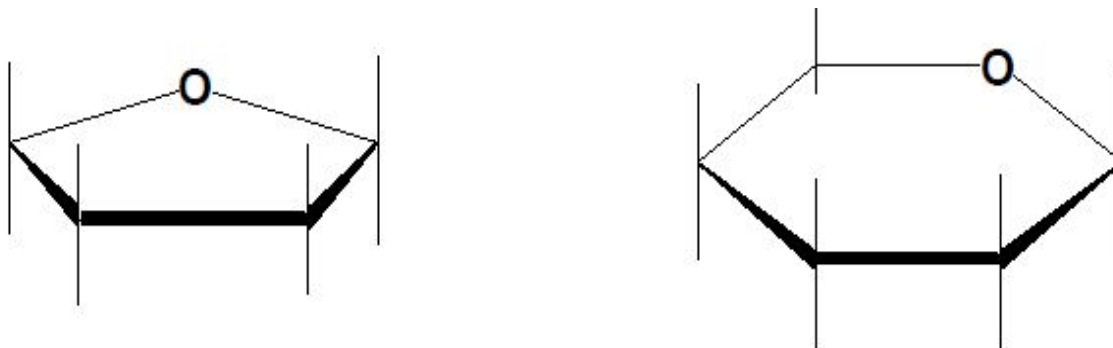
**пиран**

**шестичленный цикл**

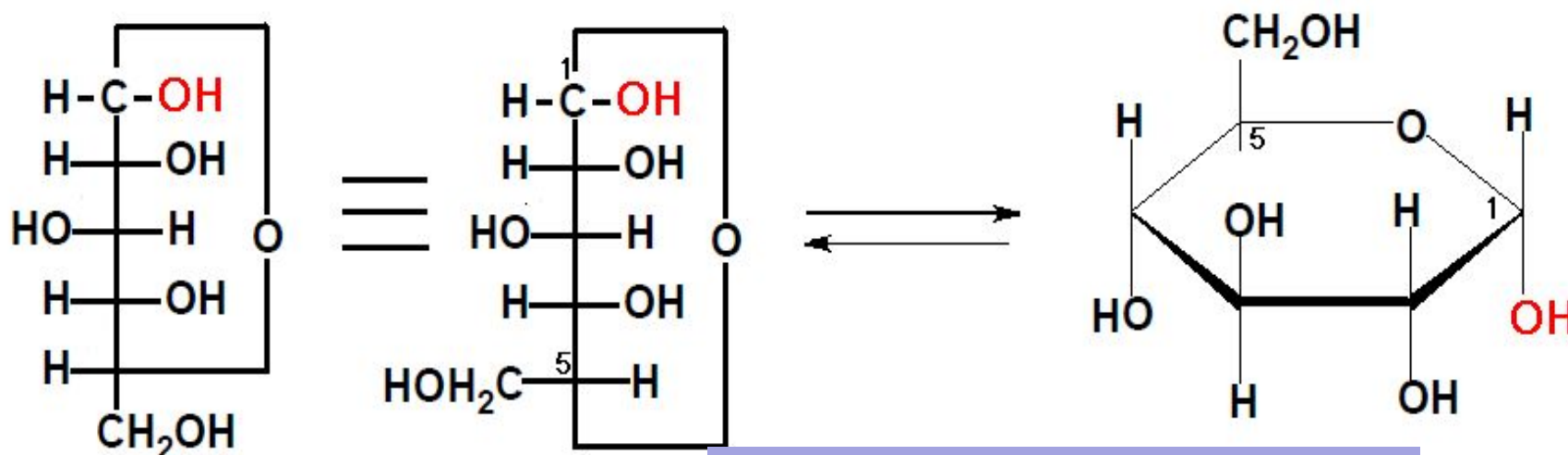
При замыкании цикла между С-1 и С-4 углеродными атомами образуются устойчивые фуранозные циклы



# Перспективные формулы Хеуорса



## Преобразование формул Колли –Толленса в формулы Хеуорса

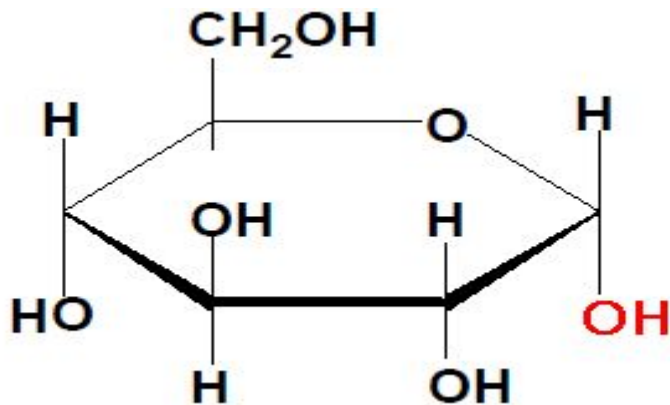


**$\alpha$ , D - глюкопираноза**

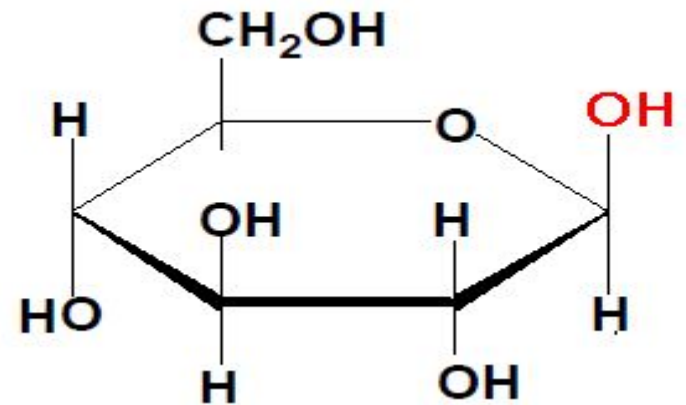


# Циклические формы глюкозы по Хеуорсу

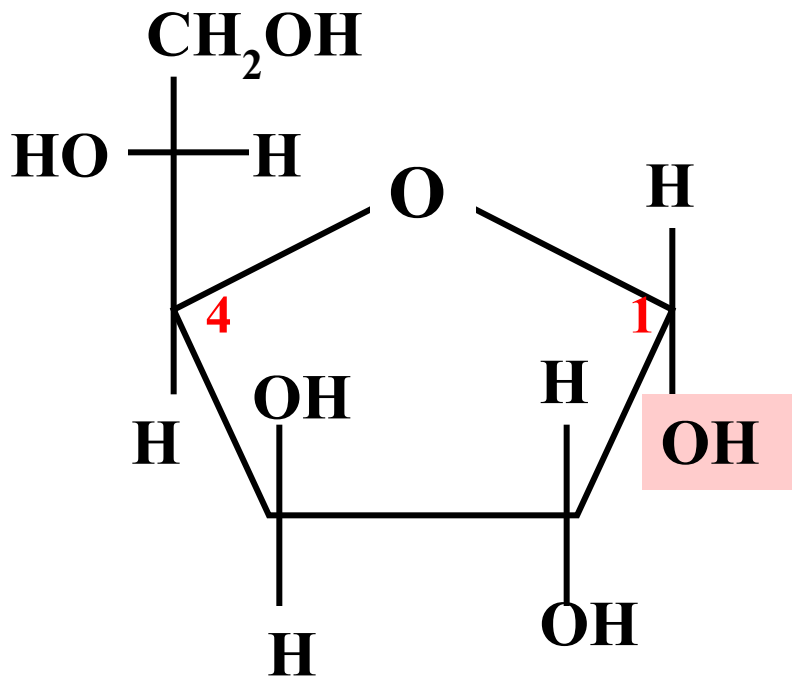
Гидроксильная группа при новом центре асимметрии является полуацетальной. Этот гидроксил называют также гликозидным. Гликозидный гидроксил проявляет более высокую реакционную способность по сравнению с остальными гидроксилами в молекуле углеводов



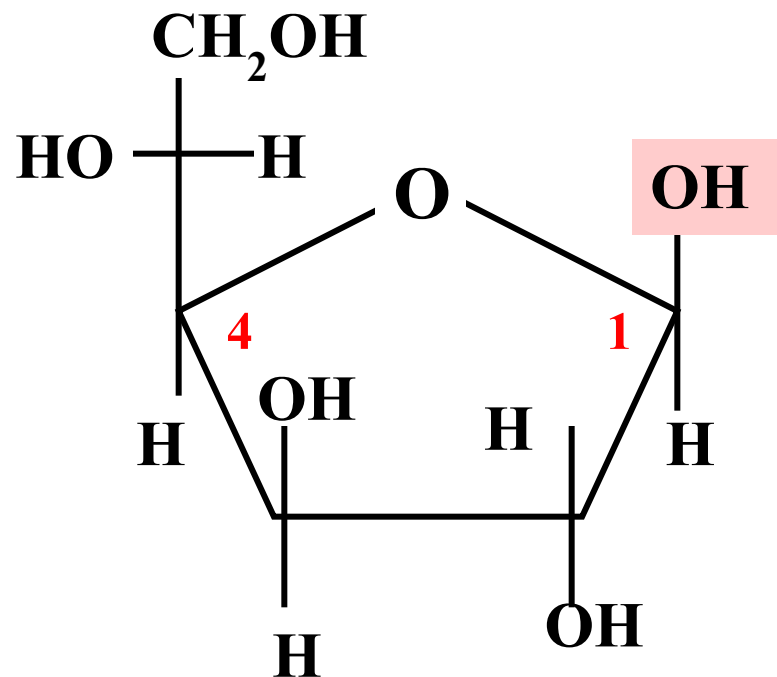
$\alpha$ , D - глюкопираноза



$\beta$ , D - глюкопираноза

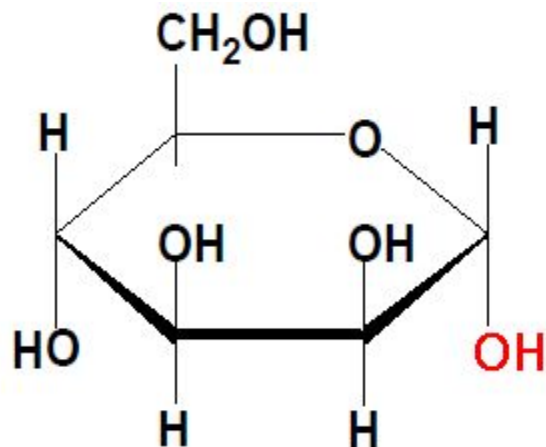


$\alpha$ ,D - глюкофураноза

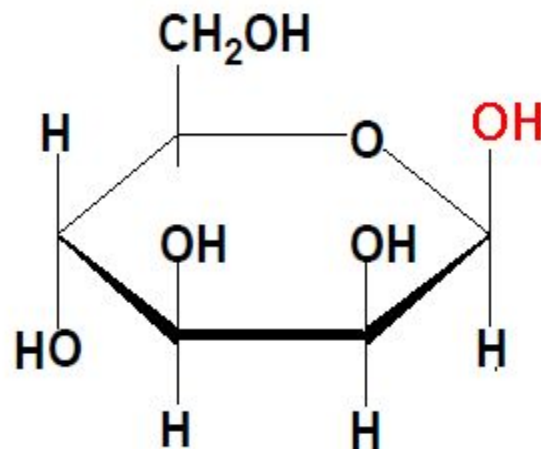


$\beta$ ,D- глюкофураноза

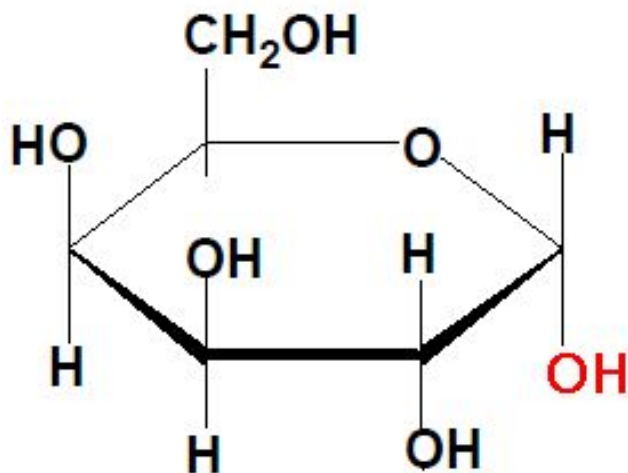
# Структуры маннозы и галактозы по Хеуорсу



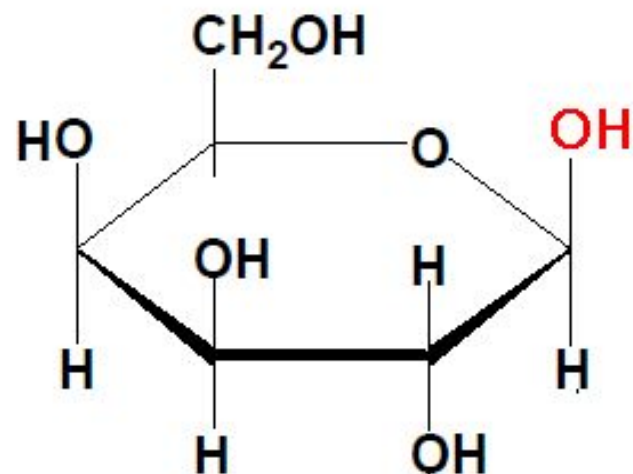
$\alpha$ , D - маннопираноза



$\beta$ , D-маннопираноза

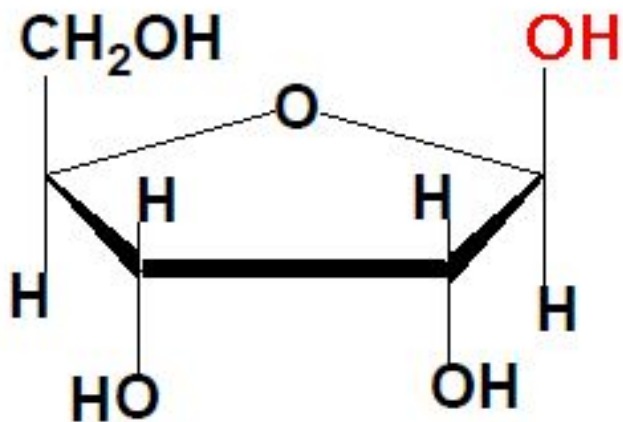


$\alpha$ , D-галактопираноза

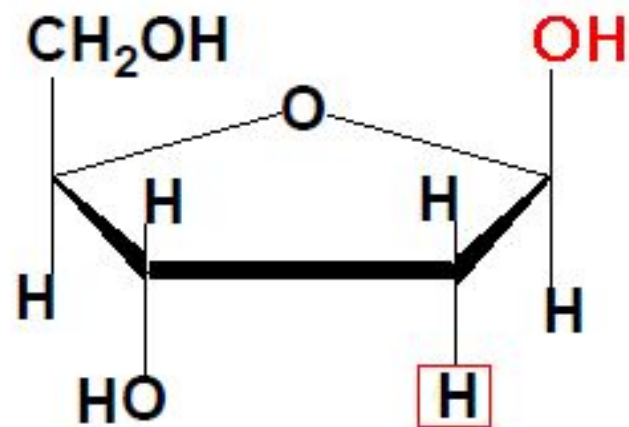


$\beta$ , D-галакторираноза

# Структуры рибозы и дезоксирибозы по Хеуорсу



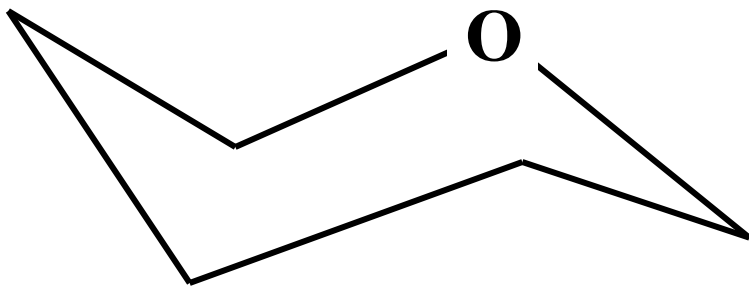
**$\beta$ ,D-рибофураноза**



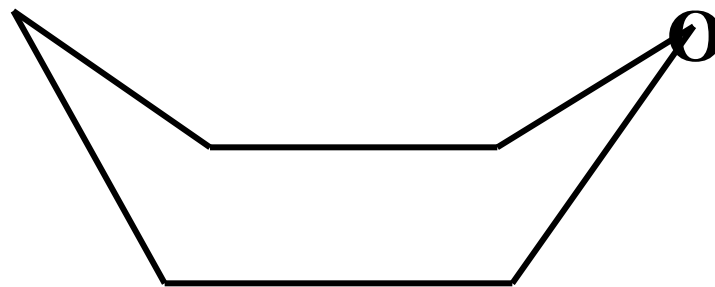
**$\beta$ ,D-дезоксирибофураноза**

# КОНФОРМАЦИЯ МОНОСАХАРИДОВ

Формулы Хеуорса не отражают реальной геометрии молекул моносахаридов. Пиранозный цикл имеет конформацию кресла.

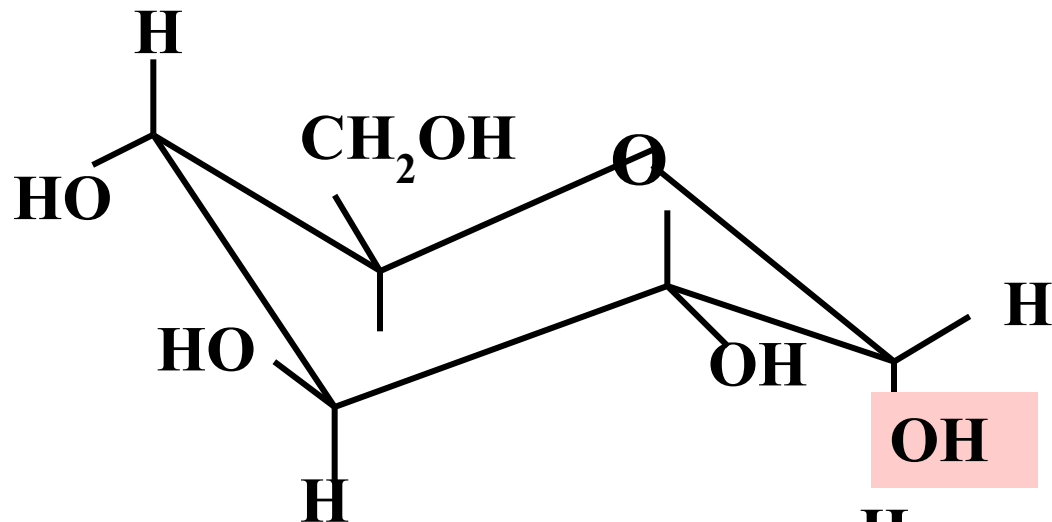


конформация *кресла*

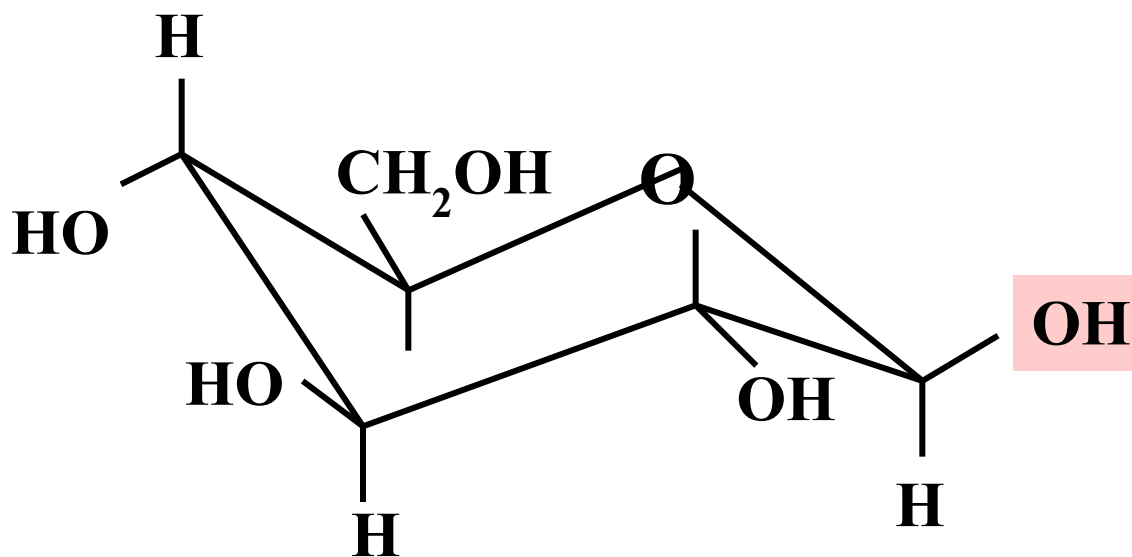


конформация *ванны*

# КОНФОРМАЦИЯ МОНОЗ

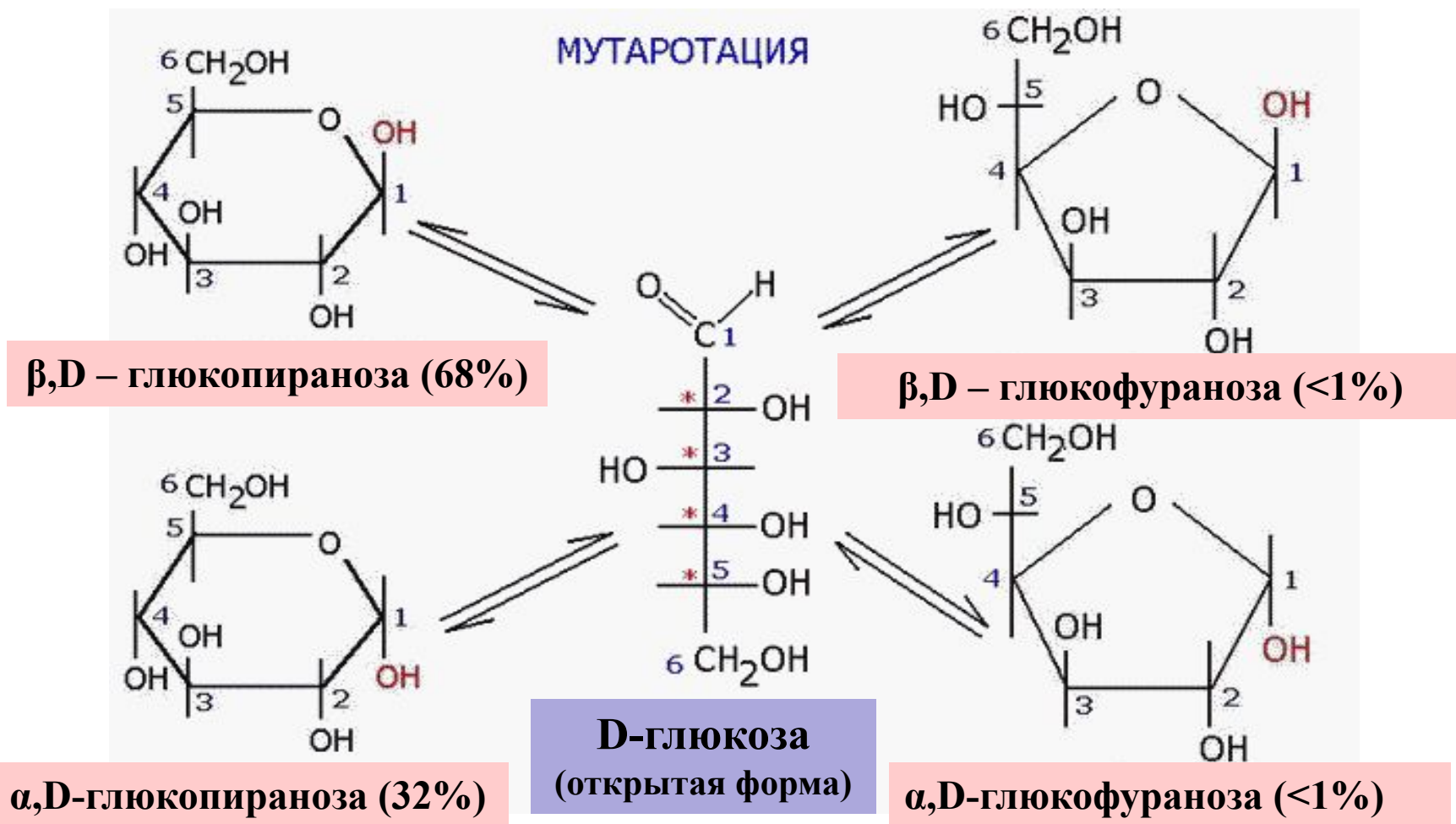


$\alpha$ ,D-глюкопираноза  
(32%)



$\beta$ ,D – глюкопираноза  
(68%)

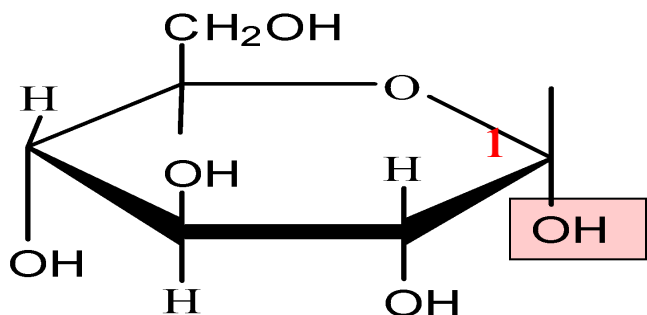
# Цикло-оксо-таутомерия глюкозы



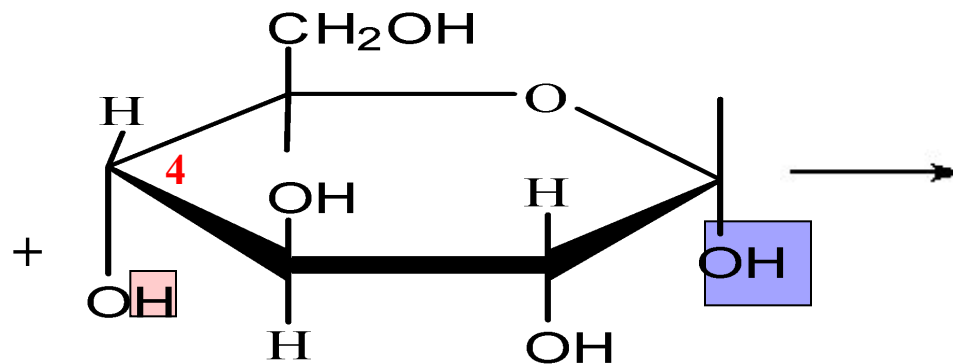
**Мутаротация** – способность моносахаридов существовать в виде равновесной смеси таутомеров – циклической и открытой форм.

# ОБРАЗОВАНИЕ ДИСАХАРИДОВ (БИОЗ)

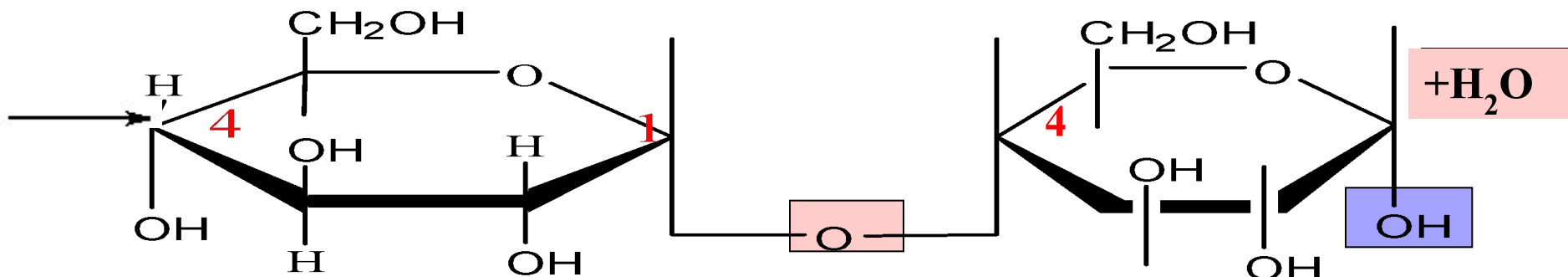
## 1. МАЛЬТОЗА



$\alpha$ -D-глюкопираноза



$\alpha$ -D-глюкопираноза



$\alpha$ -(1-4) гликозидная связь

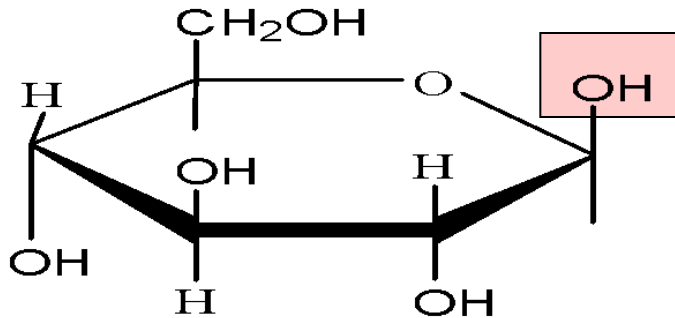
$\alpha$ -D-глюкопиранозил-1-4- $\alpha$ -D-глюкопираноза (**мальтоза**)

(ВОССТАНАВЛИВАЮЩАЯ БИОЗА)

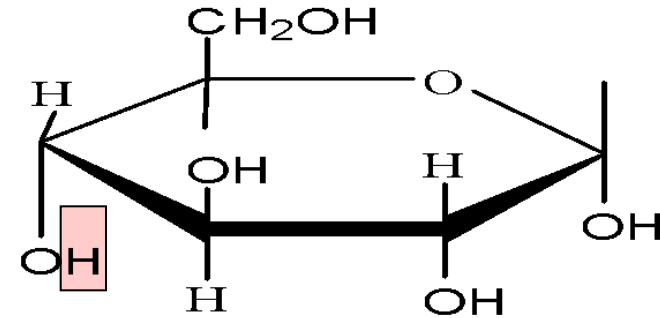


## 2. ЦЕЛЛОБИОЗА

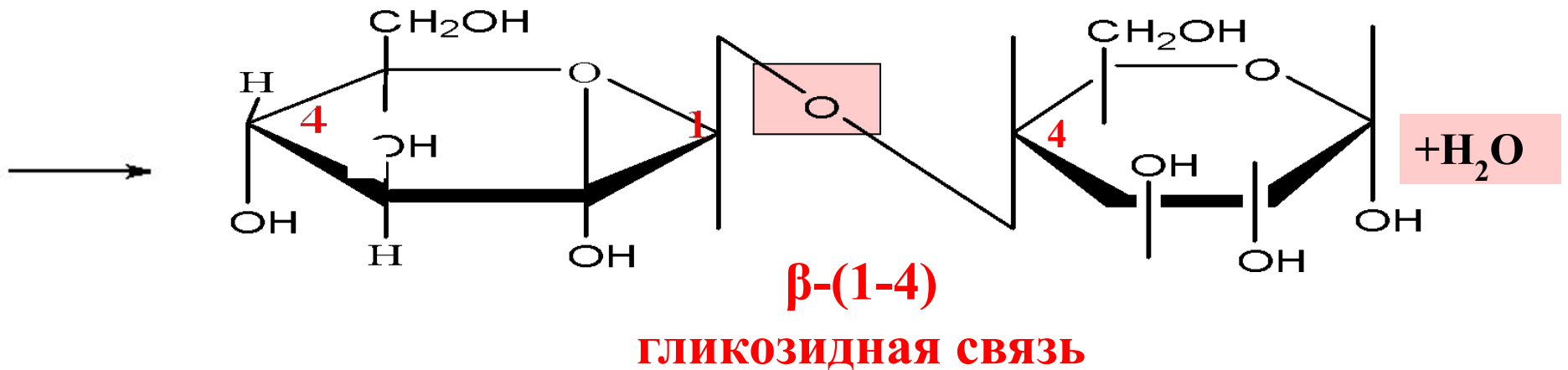
$\beta$ -D-глюкопираноза



$\alpha$ -D-глюкопираноза



+

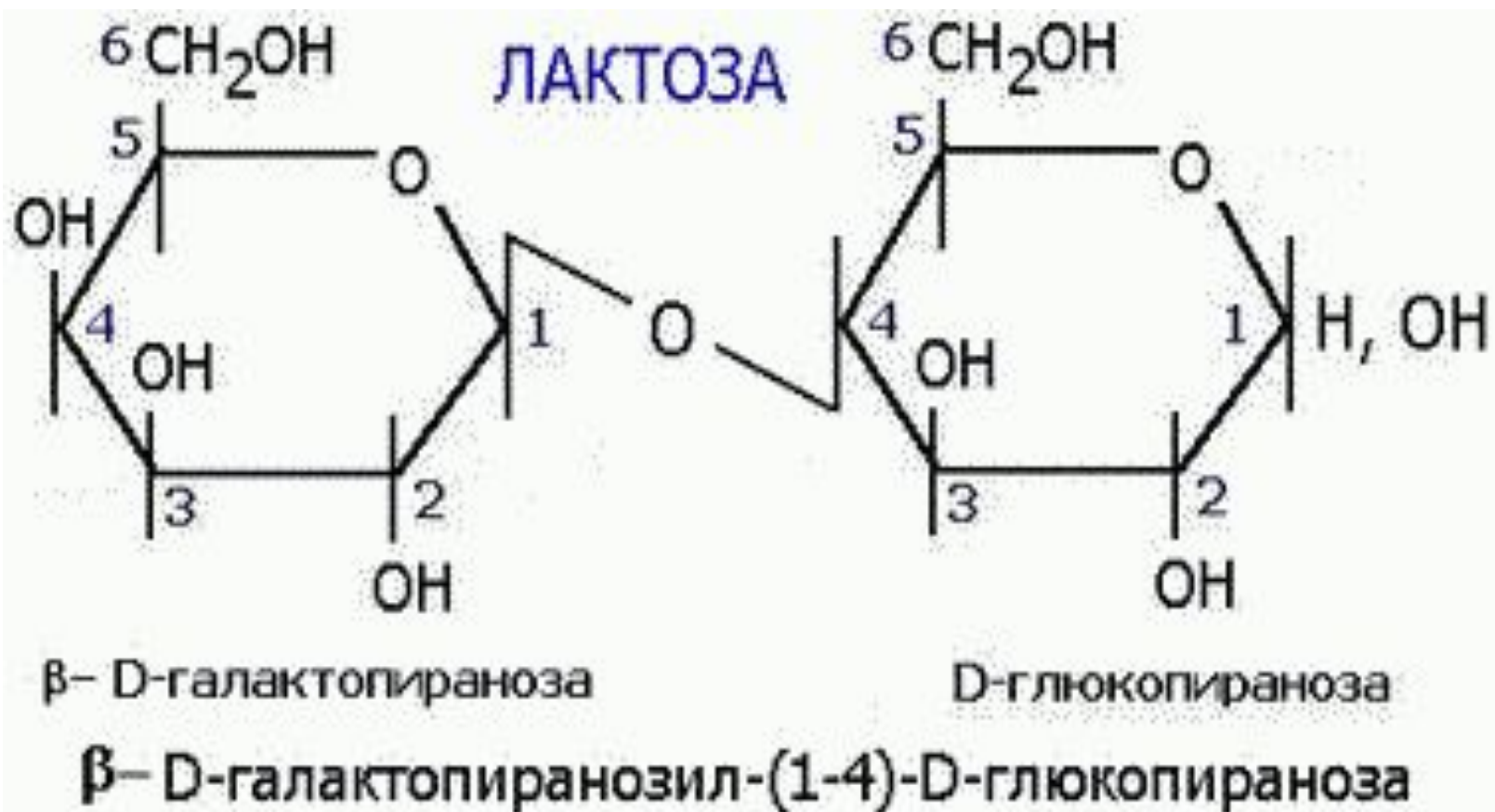


$\beta$ -D-глюкопиранозил-1-4- $\alpha$ -D-глюкопираноза (целлобиоза)  
(ВОССТАНАВЛИВАЮЩАЯ БИОЗА)

Лактоза встречается чаще всего в молочной сыворотке, откуда получила свое тривиальное название.

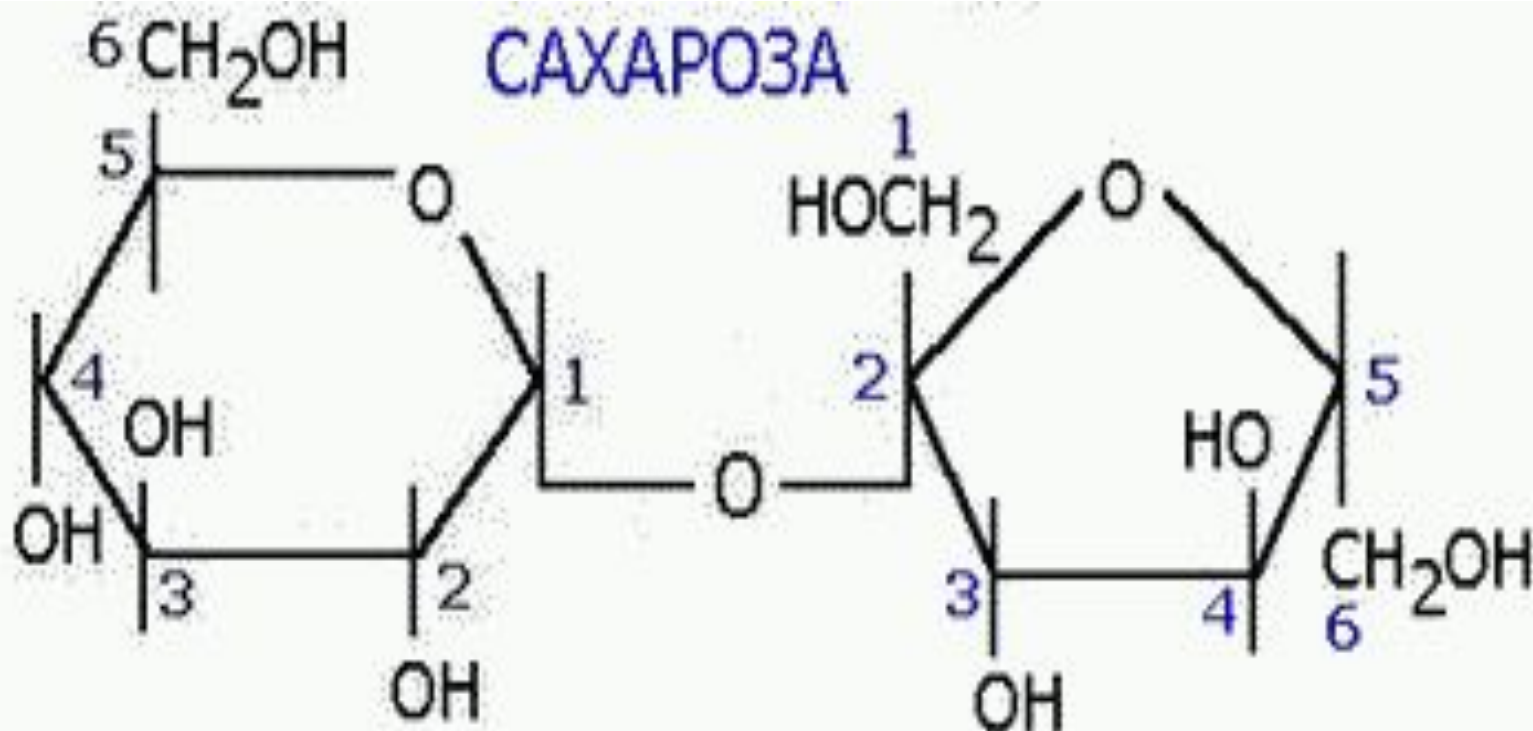
Женское молоко содержит до 8 % лактозы.

Лактоза – восстанавливающая биоза



Очень широко в растительных материалах встречается сахароза, соединение остатков глюкозы и фруктозы.

Сахароза – невосстанавливающая биоза



$\alpha$ -D-глюкопираноза

$\beta$ -D-фруктофураноза

$\alpha$ -D-глюкопиранозил-(1-2)- $\beta$ -D-фруктофуранозид

Прочие дисахариды очень редки. К ним относятся **невосстанавливающая** биоза – трегалоза. В ее структуре оба полуацетальных гидроксила у глюкозы заняты образованием гликозидной связи.



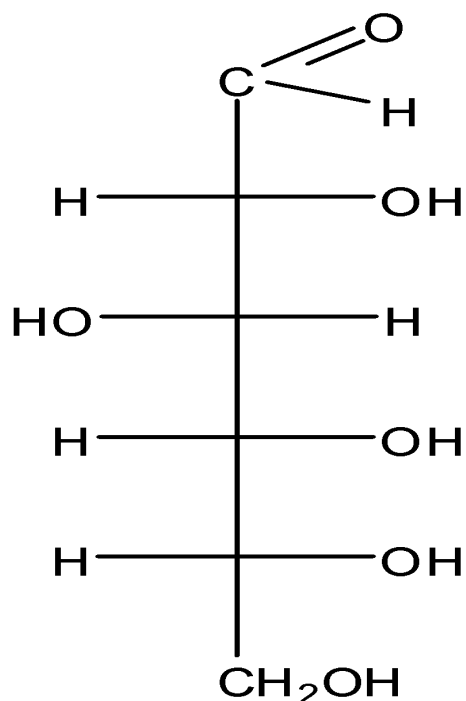
$\alpha$ -D-глюкопираноза

$\alpha$ -D-глюкопираноза

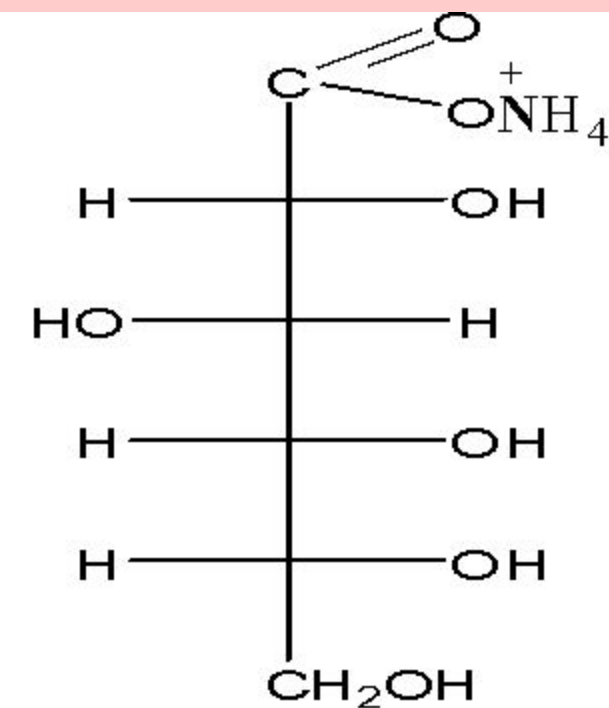
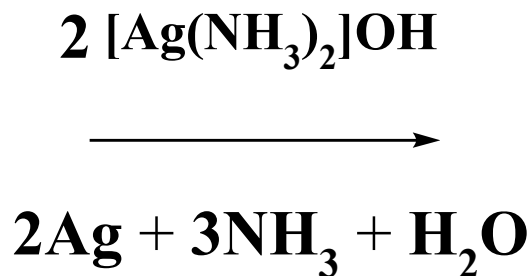
$\alpha$ -D-глюкопиранозил-(1-1)- $\alpha$ -D-глюкопиранозид

# Химические свойства моносахаридов

1. Качественной реакцией на глюкозу является реакция «серебряного зеркала» (реакция Толленса):

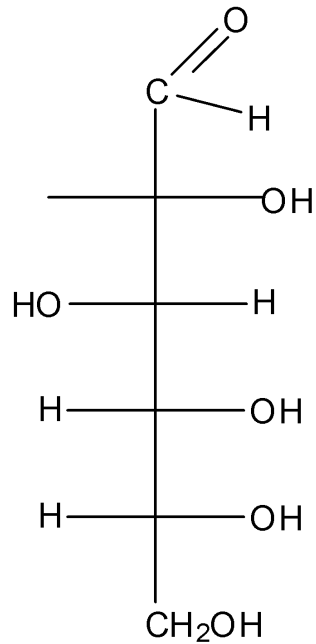


**D-глюкоза**



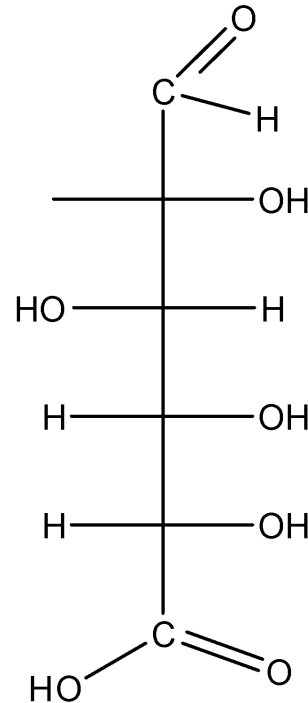
**Соль глюконовой  
кислоты**

## 2. Получение уроновых кислот

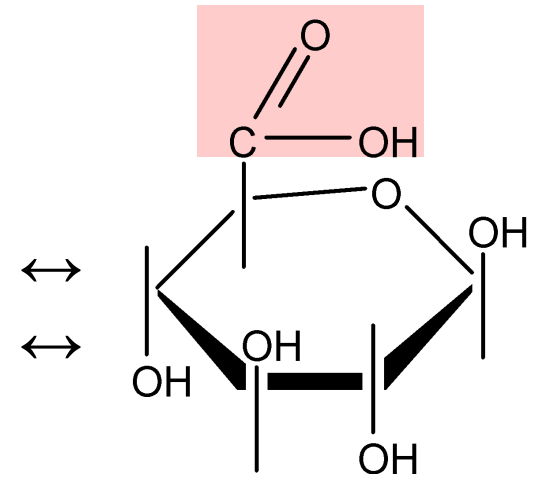


**D-глюкоза**

ферм. ок-ие

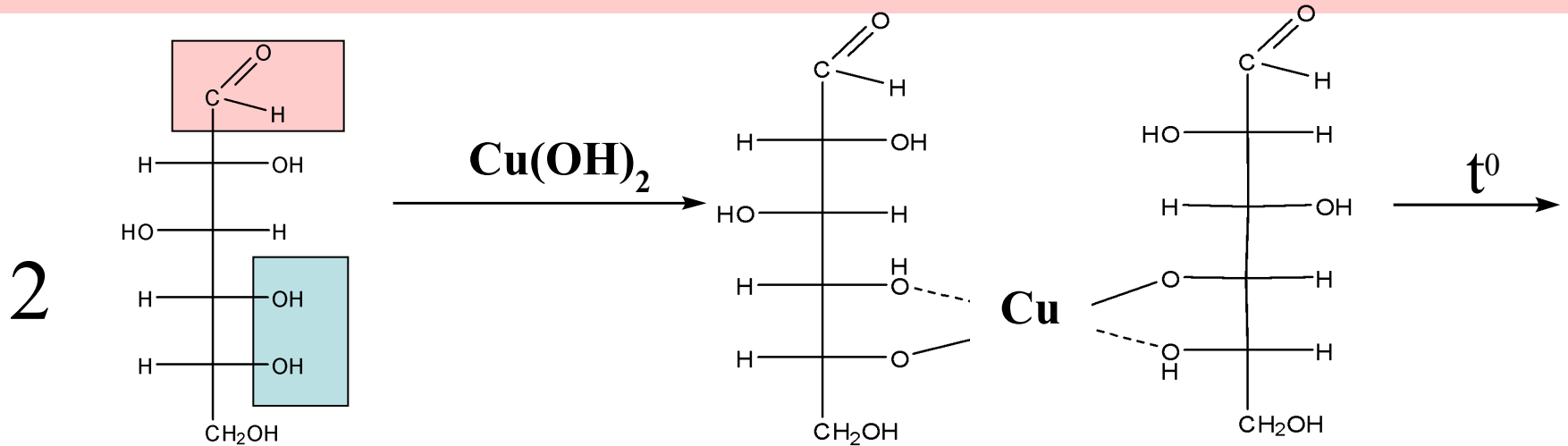


**D-глюкуроновая  
кислота**



**Циклическая форма  
D-глюкуроновой к-ты**

# 3. Проба Троммера

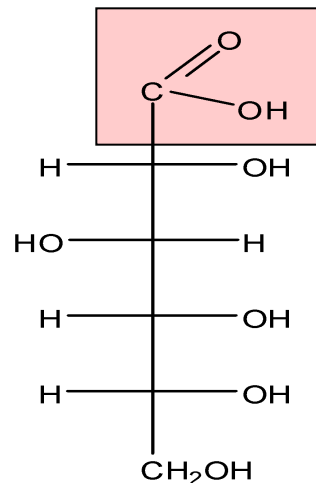


**D-глюкоза**

**Хелатный комплекс,  
обладает свойствами  
окислителя**

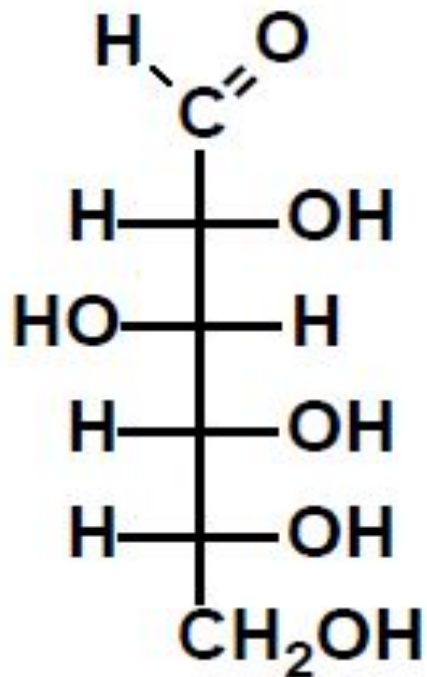
**нагревание**

**+  $\text{Cu}_2\text{O} \downarrow$   
оксид меди (красный цвет)**



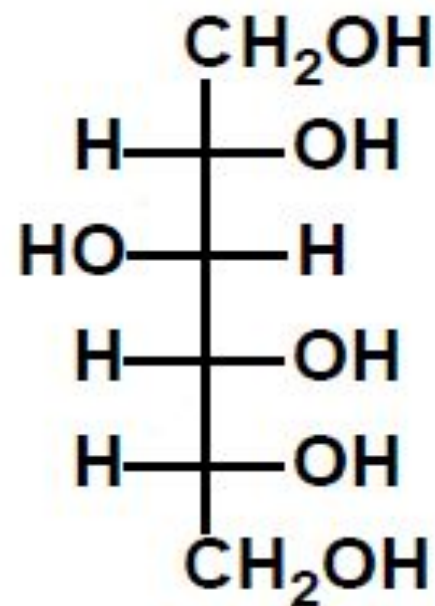
**D-глюконовая кислота**

## 4. Реакция восстановления карбонильной группы моноз



**D-глюкоза**

восстановление  
Ni, Pt, Pd  
(катализатор)

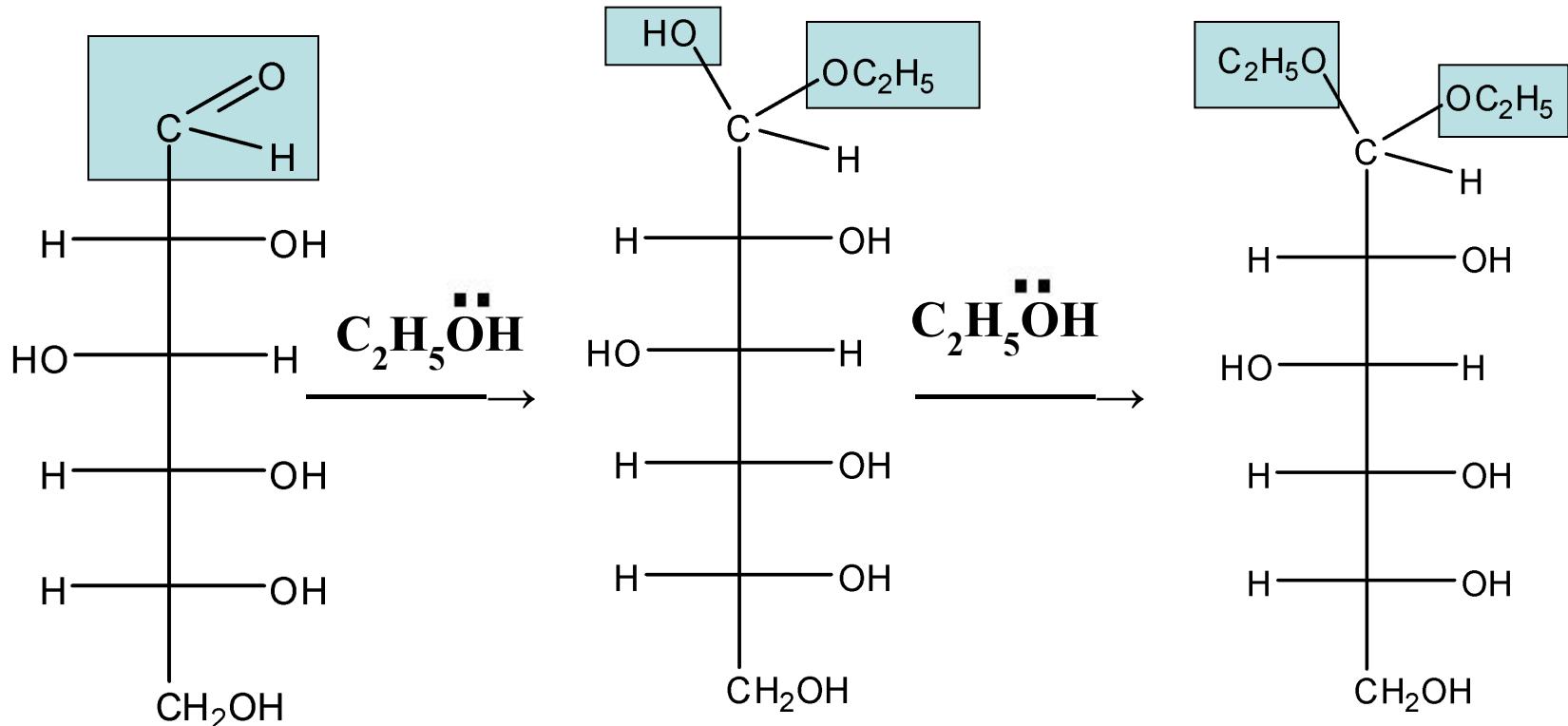


**СОРБИТ**



## 5. Реакция углеводов со спиртами

Углеводы взаимодействуют со спиртами как в карбонильной, так и в полуацетальной форме



**D-глюкоза**

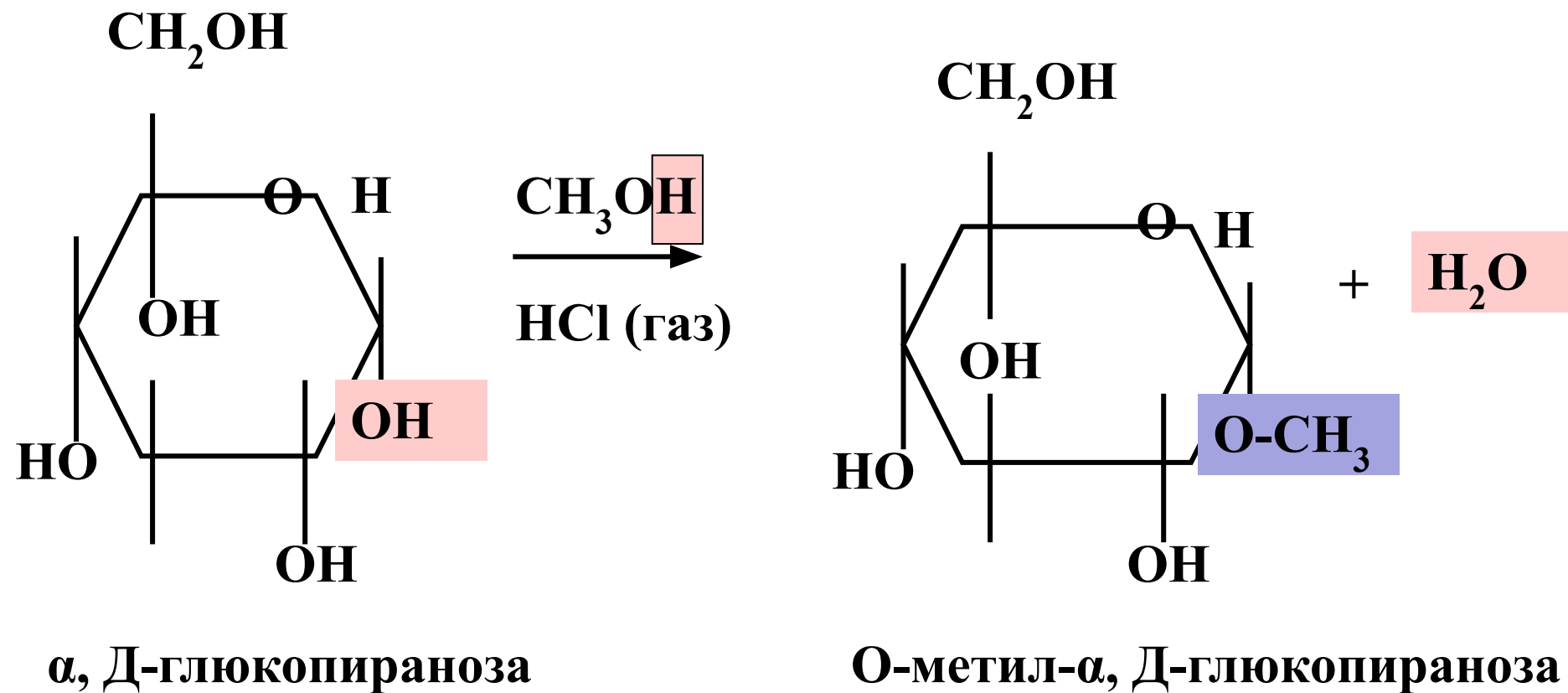
**Полуацеталь**

**Ацеталь**

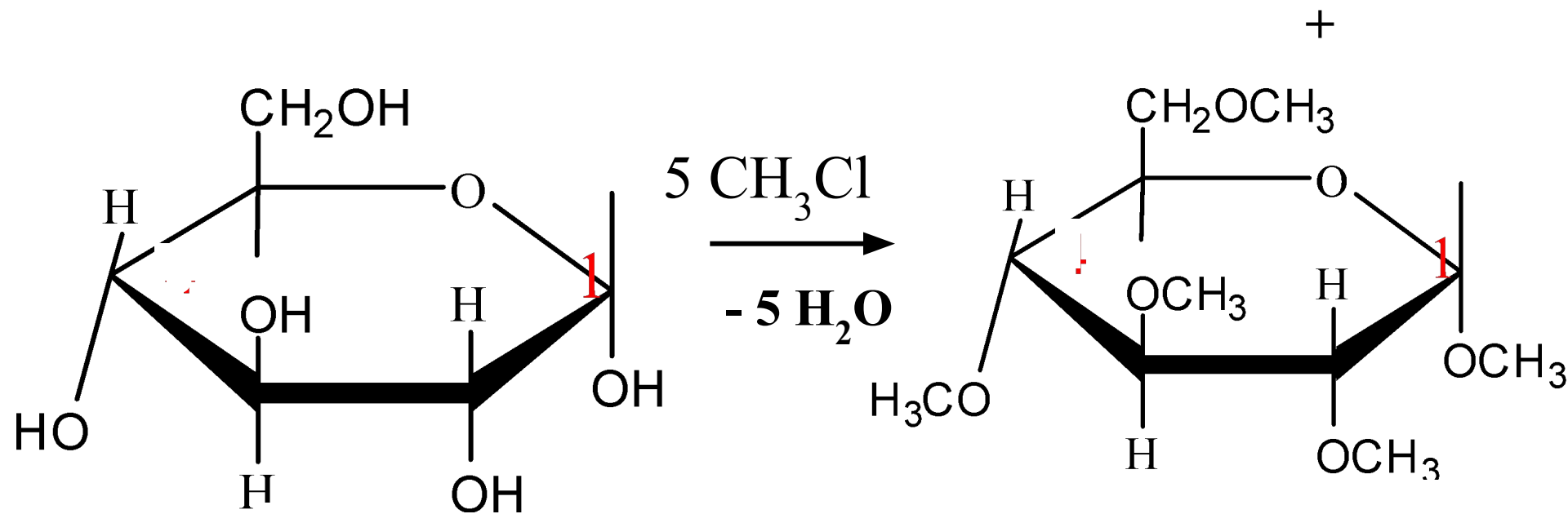
**D-глюкозы**

**D-глюкозы**

## 6. Реакции алкилирования по полуацетальному (гликозидному) гидроксилу



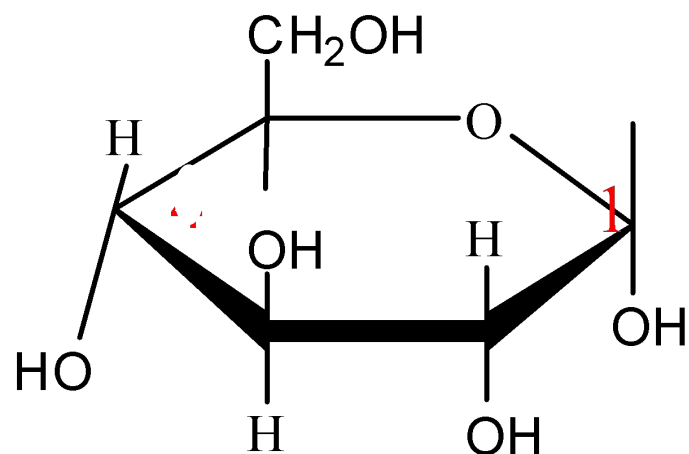
# 7. Реакции алкилирования по всем гидроксильным группам



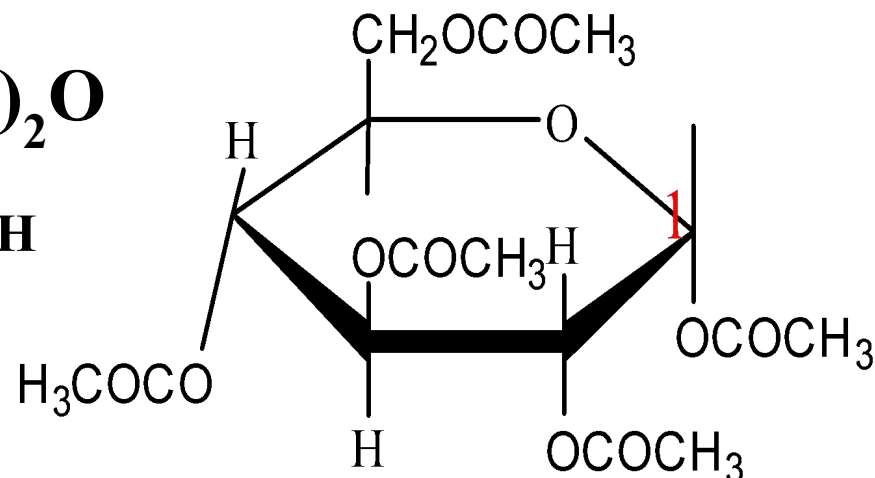
$\alpha$ ,D-глюкопираноза

пента метил- $\alpha$ ,D-глюкопираноза

## 8. Реакции ацилирования по всем гидроксильным группам

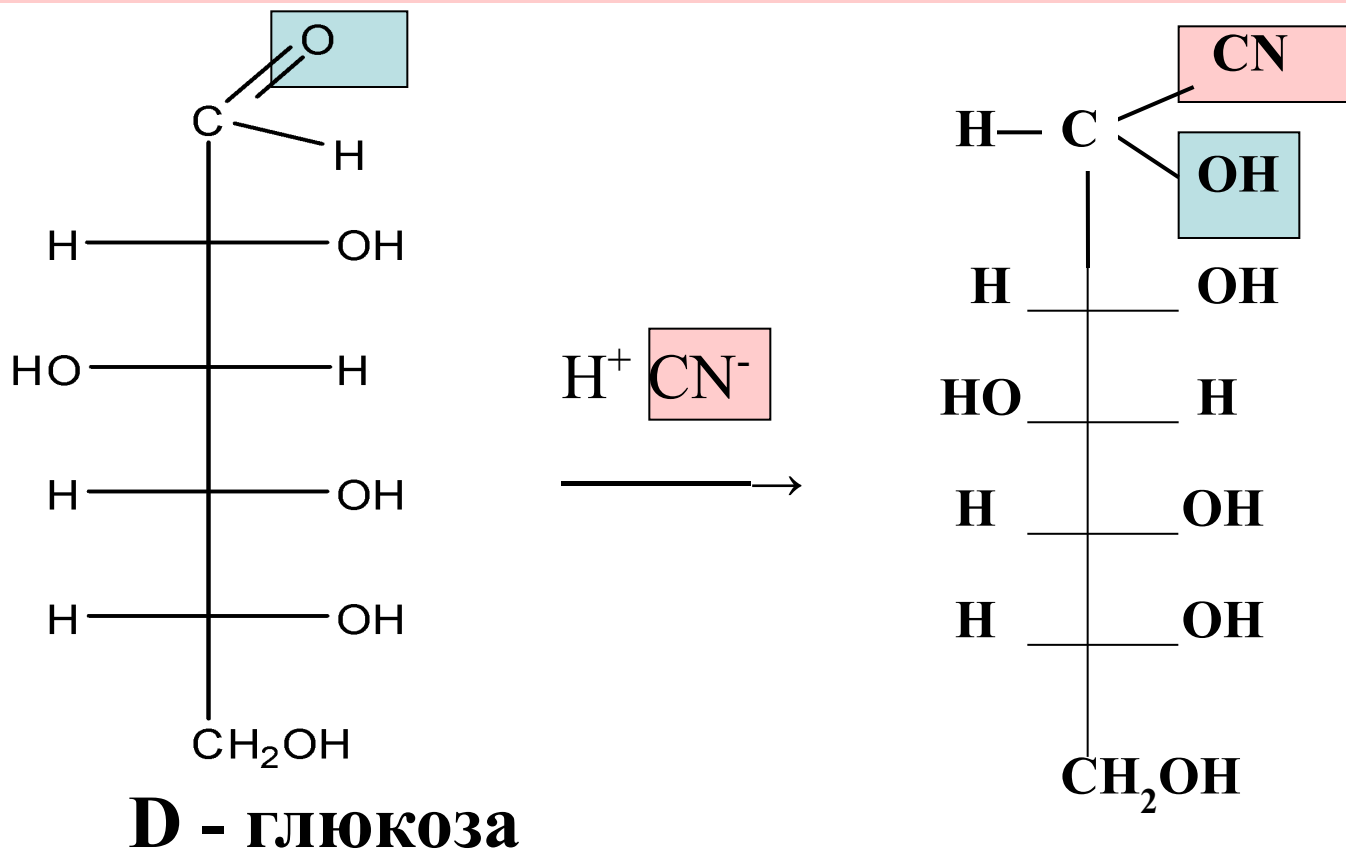


$\alpha$ ,D-глюкопираноза



пента ацетил- $\alpha$ ,D-глюкопираноза

## 9. Реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе моноз



**Глюкоза (40% раствор) используется для детоксикации организма, вызванного цианид-ионами при лечении нитропруссидом натрия  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$**