

ЛЕКЦИЯ № 15

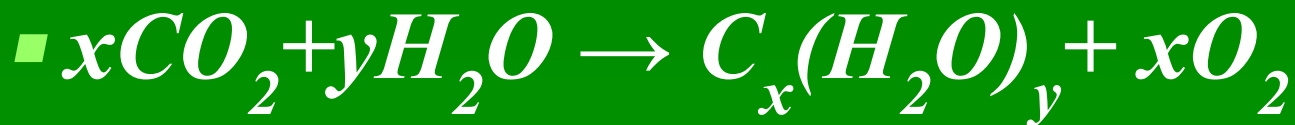
УГЛЕВОДЫ МОНОЗЫ, БИОЗЫ

Углеводы чрезвычайно распространены в природе

- В биосфере Земли на долю углеводов приходится до 50% биомассы. Углеводы образуются в результате фотосинтеза

- **СХЕМА ФОТОСИНТЕЗА**

- солнечная энергия

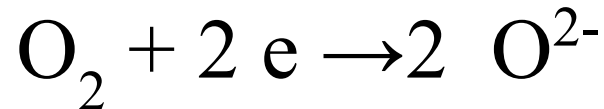


ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОВ

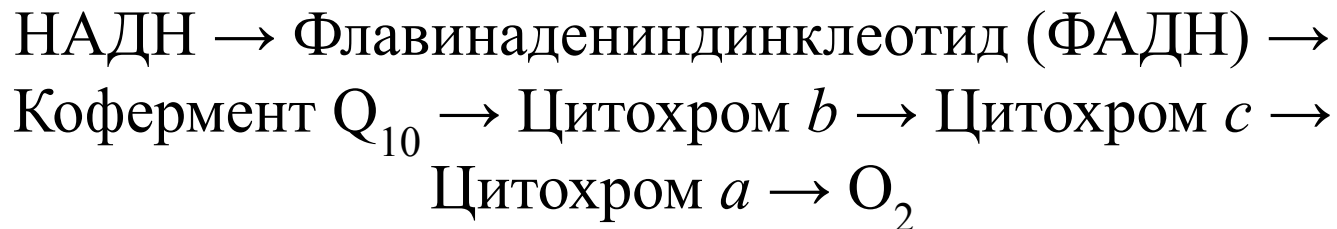
аэробный процесс



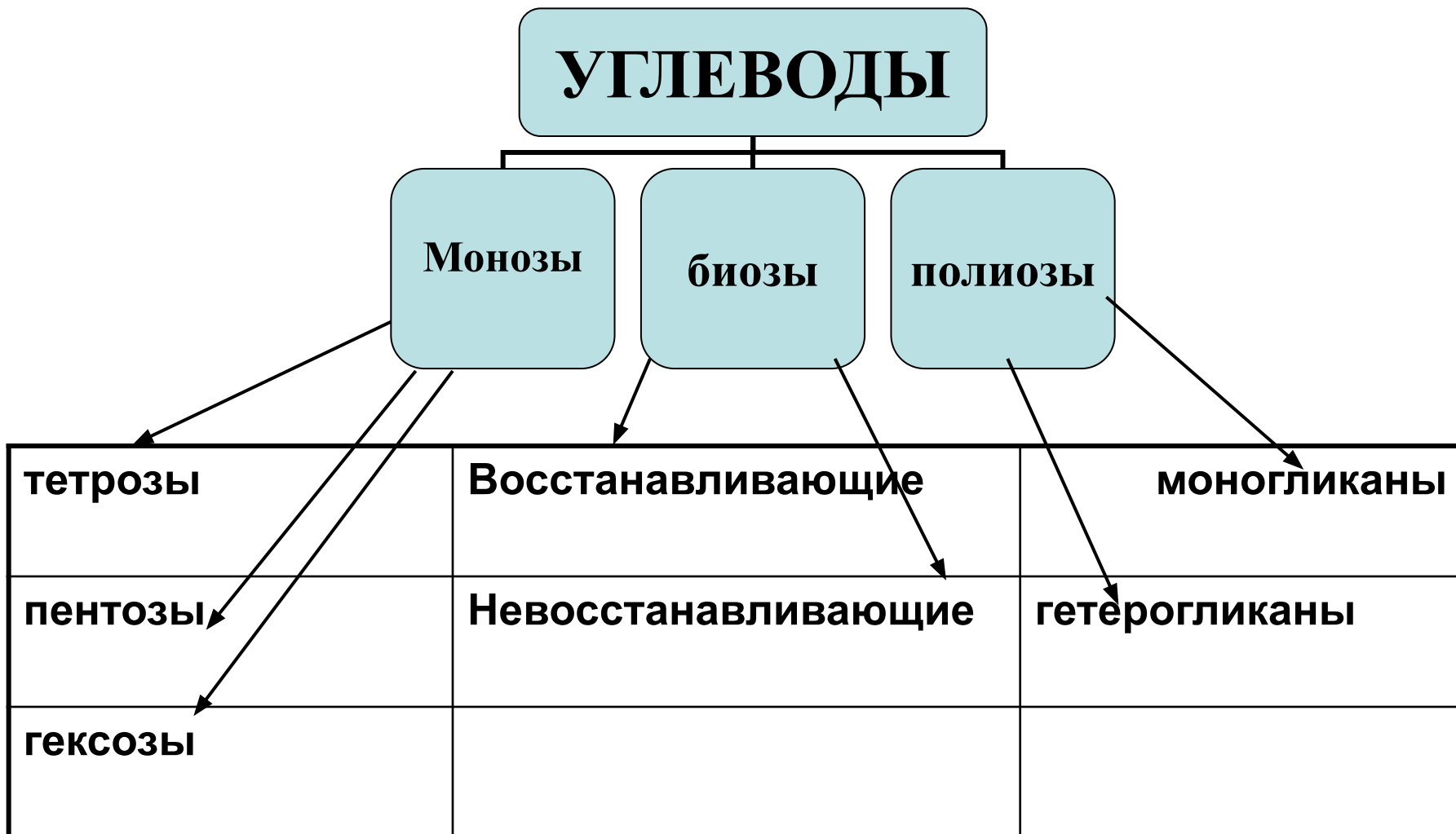
**Важнейшая биологическая роль углеводов –
энергетическая**



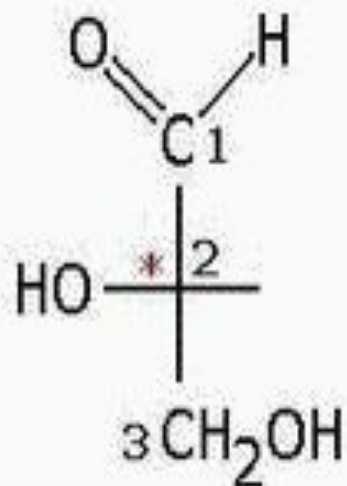
Электронотранспортная цепь



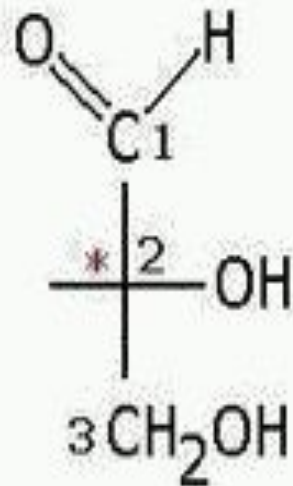
Классификация углеводов



Монозы –альдегидо- или кетоспирты

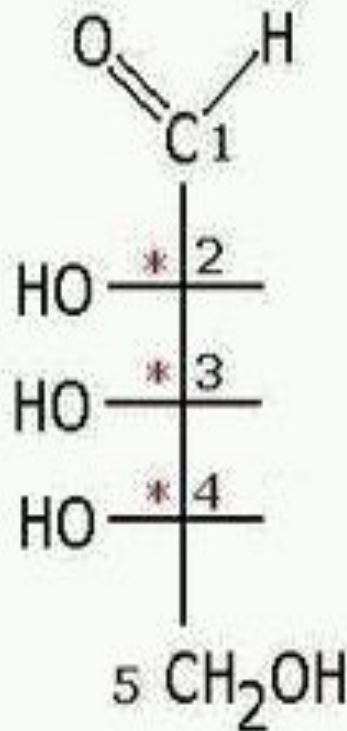


L-глицериновый
альдегид

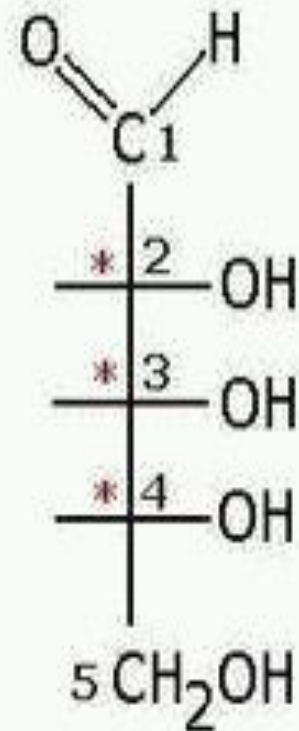


D-глицериновый
альдегид

(один асимметрический центр,
 $2^1 = 2$ теоретически возможных
изомера)



L-рибоза



D-рибоза

(три асимметрических центра- $2^3 = 8$
теоретически возможных изомеров)

***Число стереоизомеров зависит от
числа хиральных центров и
определяется по формуле***

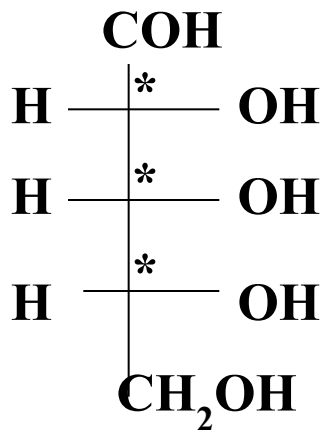
$N = 2^n$, где n - число хиральных центров;

у тетроз: **$N = 2^2 = 4$** (2 изомера из D-ряда, 2-L-ряда)

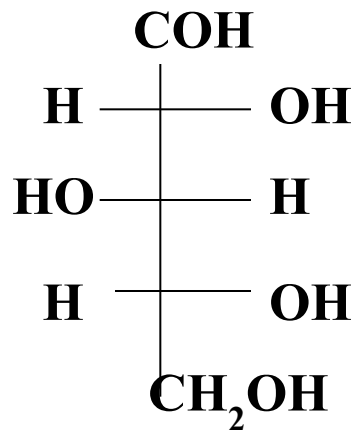
у пентоз: **$N = 2^3 = 8$** (4 изомера D-ряда,
4 изомера-L-ряда)

у гексоз: **$N = 2^4 = 16$** (8 изомеров D-ряда, 8-
изомеров L-ряда)

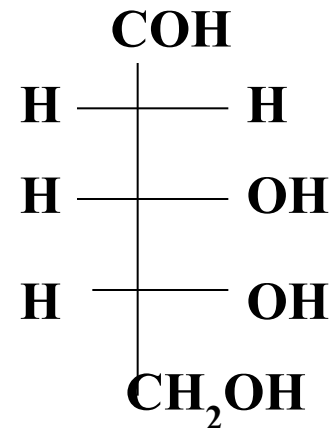
ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ ПЕНТОЗ



**D – рибоза
(РНК)**



D- ксилоза

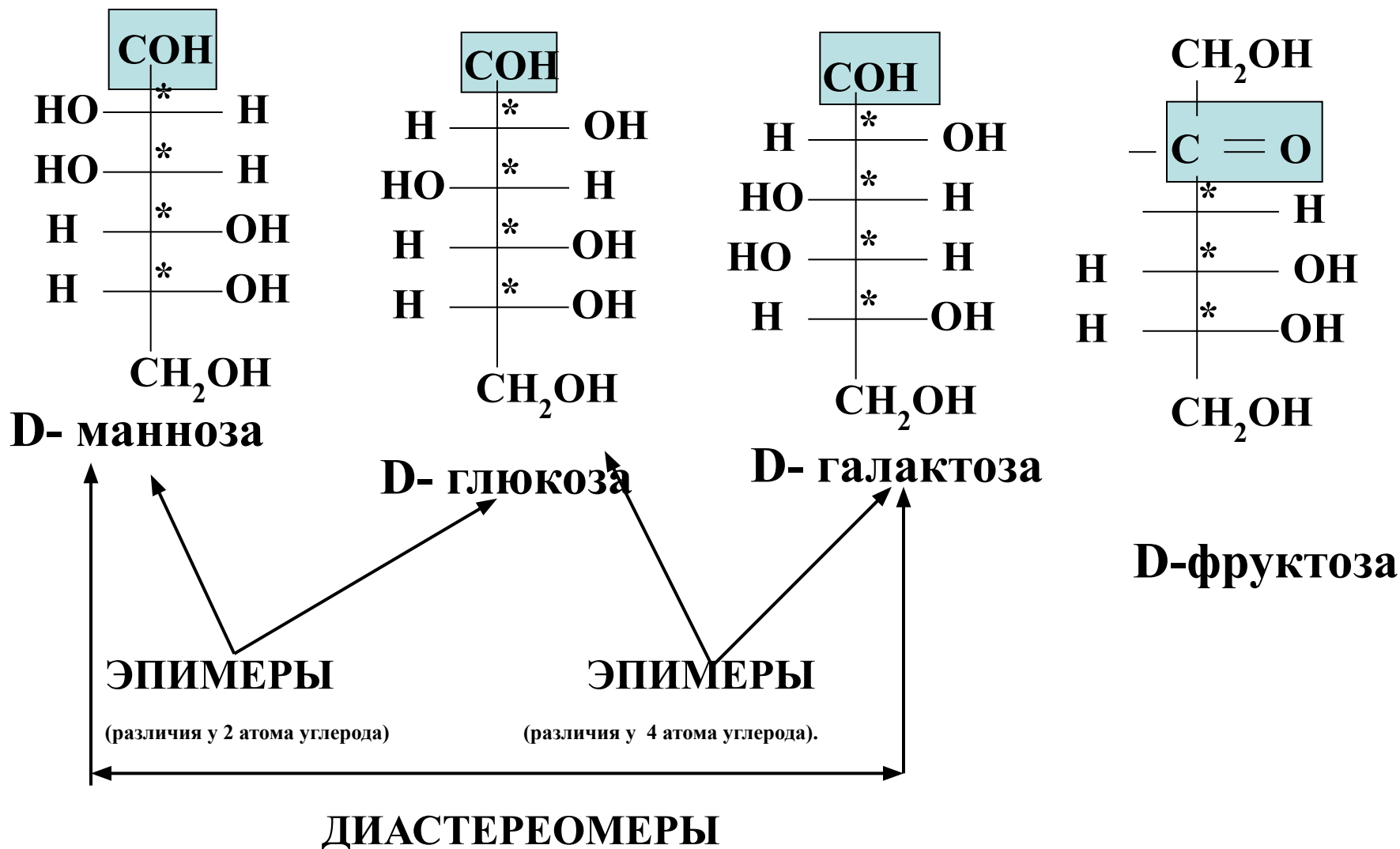


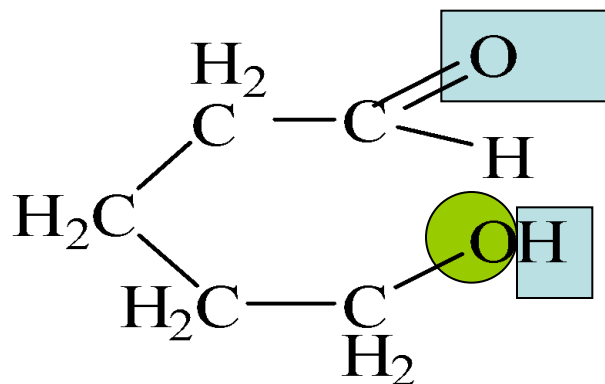
**D–2-дезоксирибоза
(ДНК)**

эпимеры

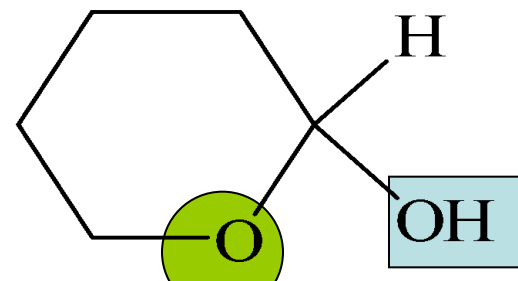
- Эпимерами называют изомеры, различающиеся конфигурацией только при одном из хиральных центров

ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ ГЕКСОЗ

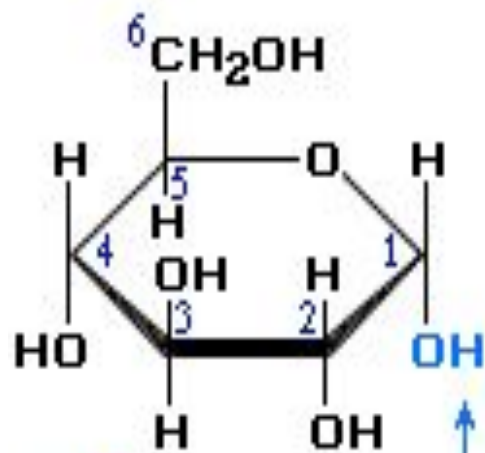




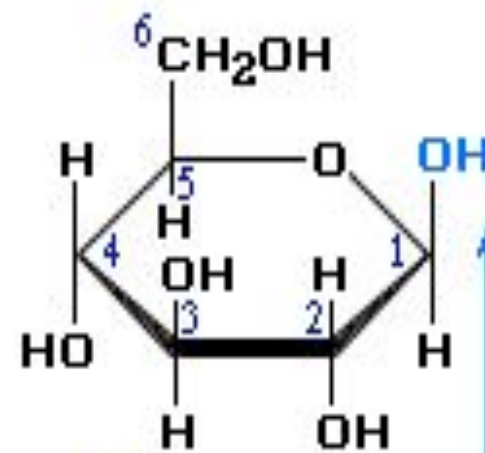
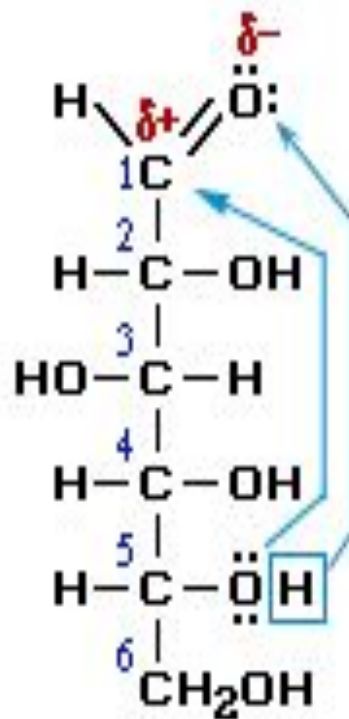
5-гидрокси пентаналь



Полуацеталь



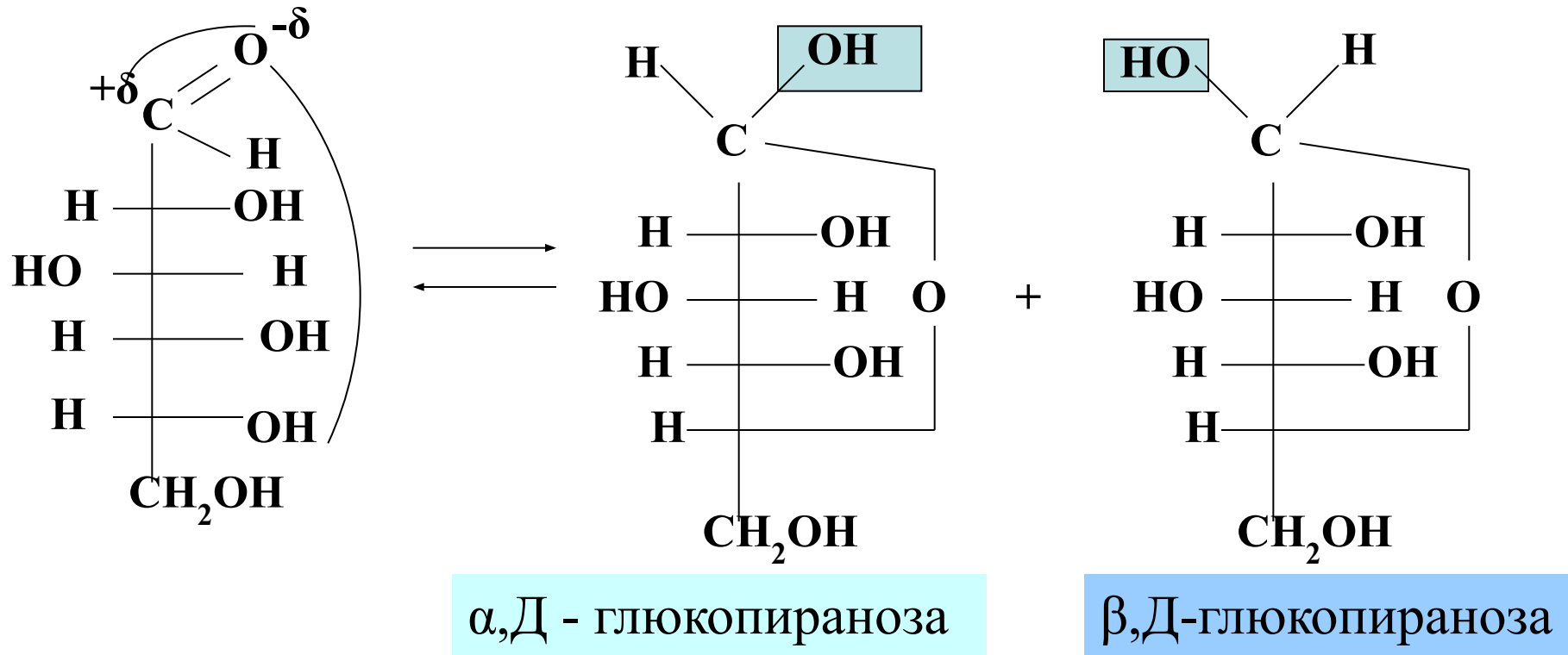
α -глюкоза



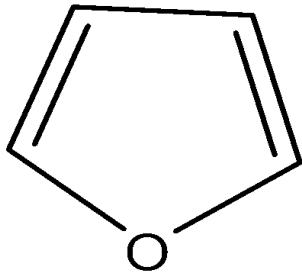
β -глюкоза

полуацетальный (гликозидный) гидроксил

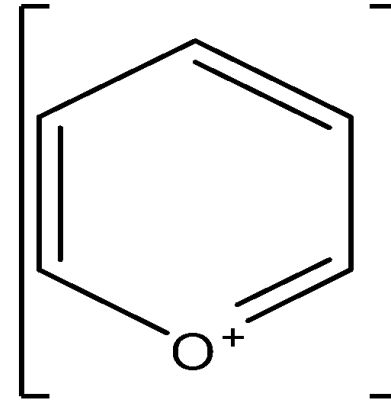
ТАУТОМЕРИЯ МОНОЗ



Происхождение названия циклических форм МОНОЗ



фуран

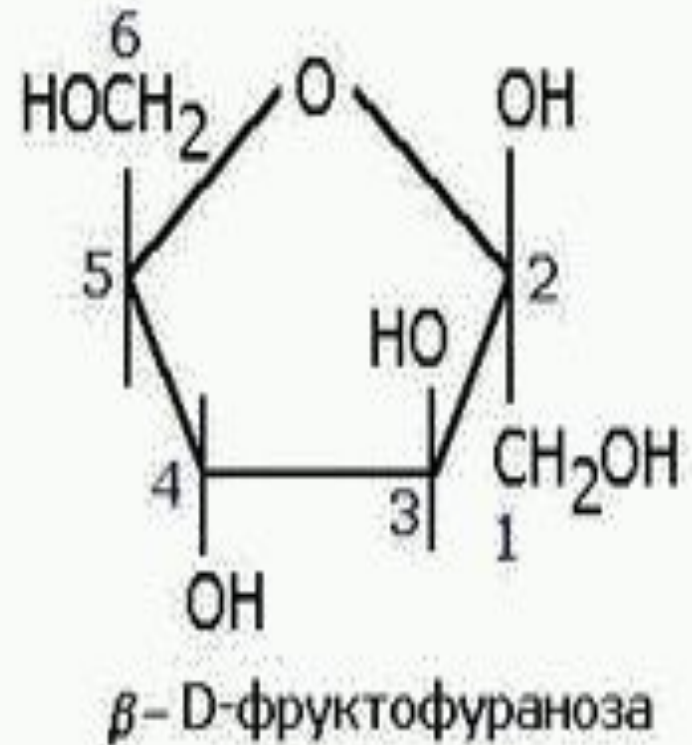
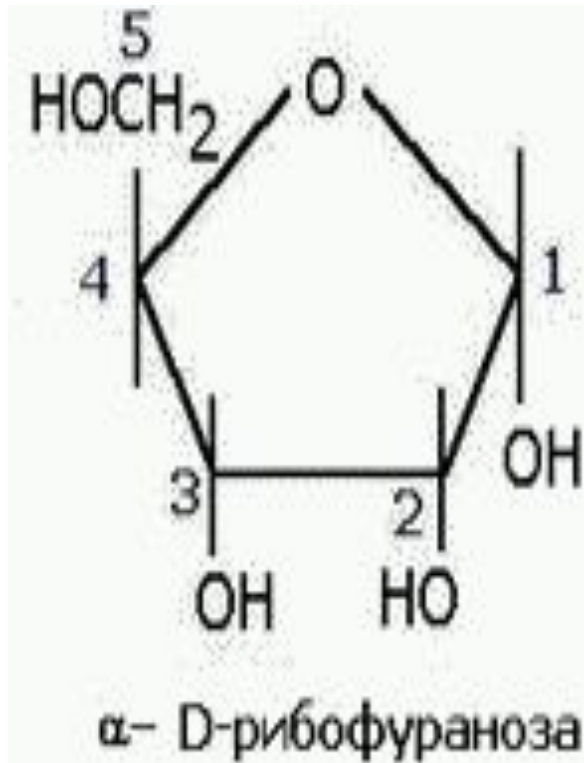


пиран

В названии пятичленных циклов к родоначальному слову

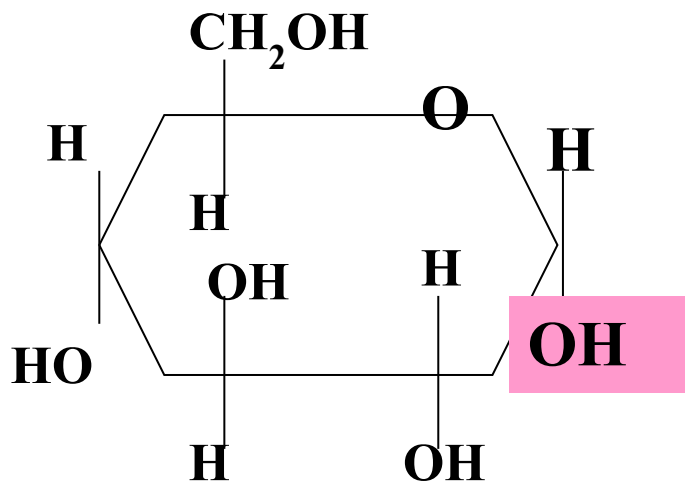
фуран или **пиран** добавляется суффикс **оза**,
обозначающий принадлежность к углеводам

Наиболее общепринятой формой изображения циклических форм углеводов являются структуры **Хеуорса**

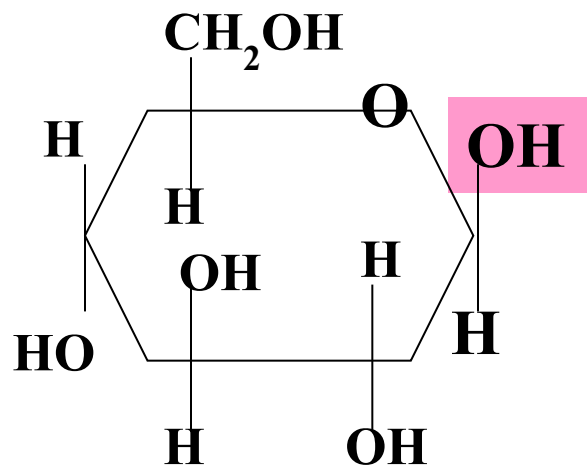


Формулы Хеуорса

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

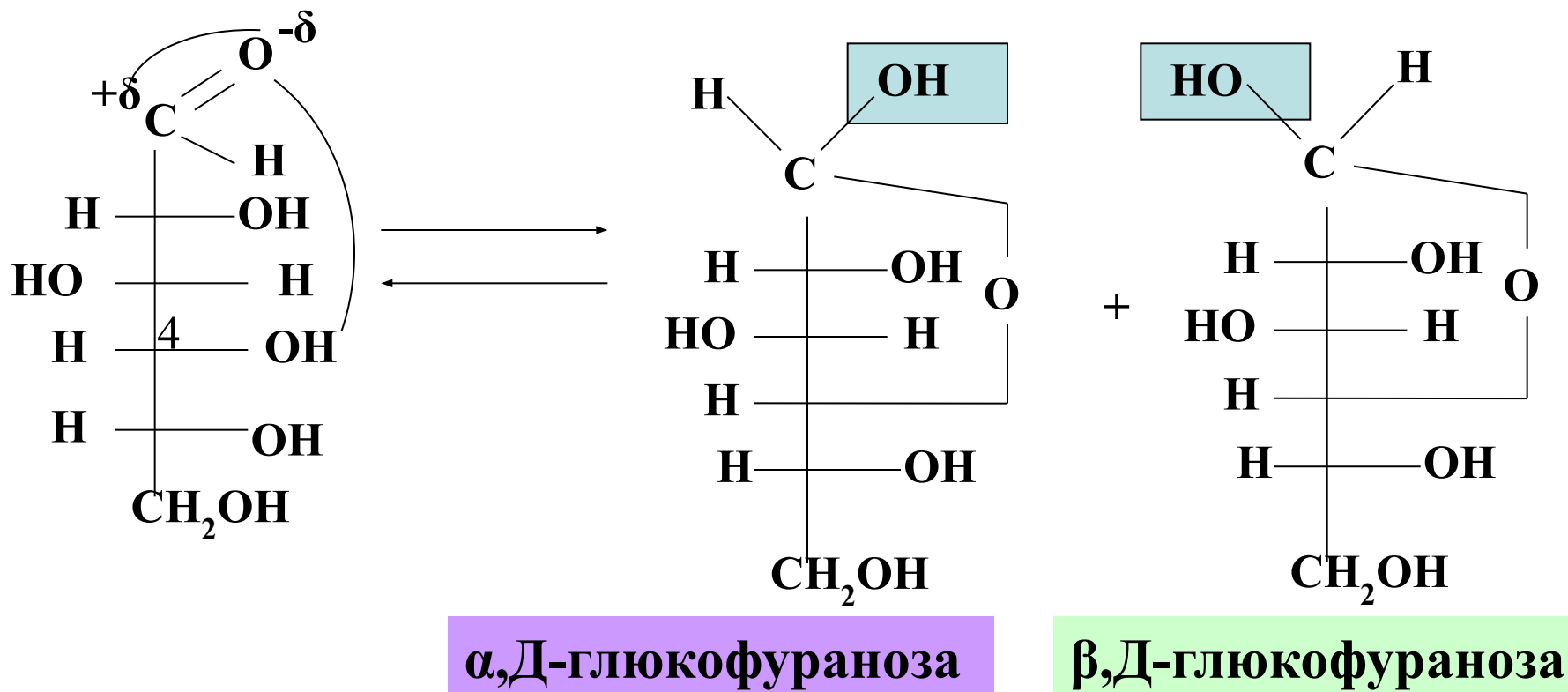


α , Д - глюкопираноза

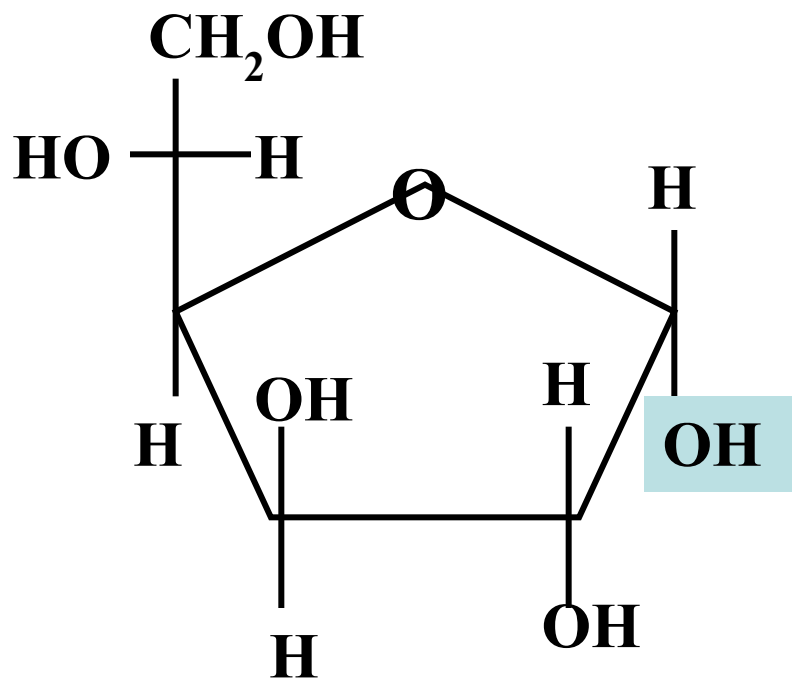


β , Д - глюкопираноза

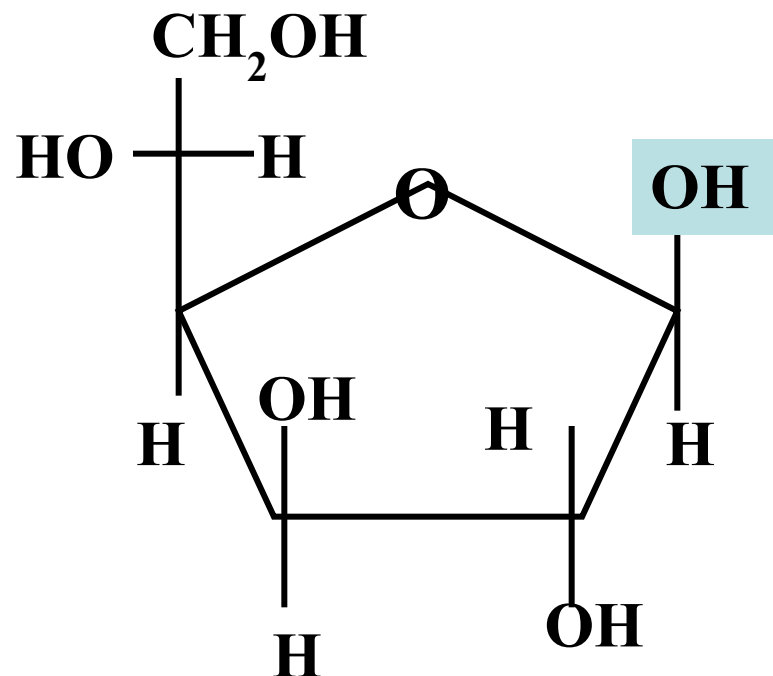
При замыкании пятичленного цикла из
D-глюкозы образуется α -D-глюкофураноза и
 β -D-глюкофураноза



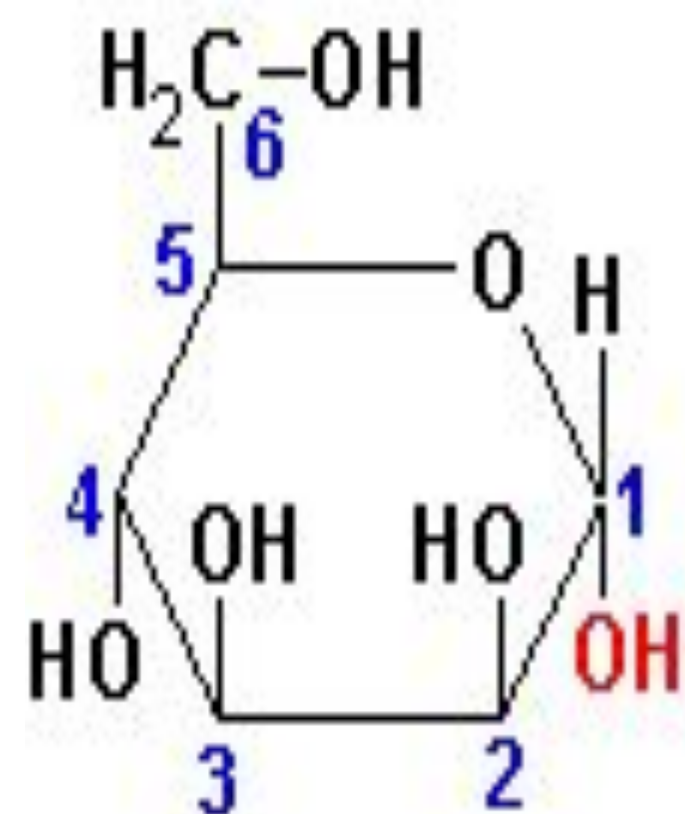
Формулы Хеуорса



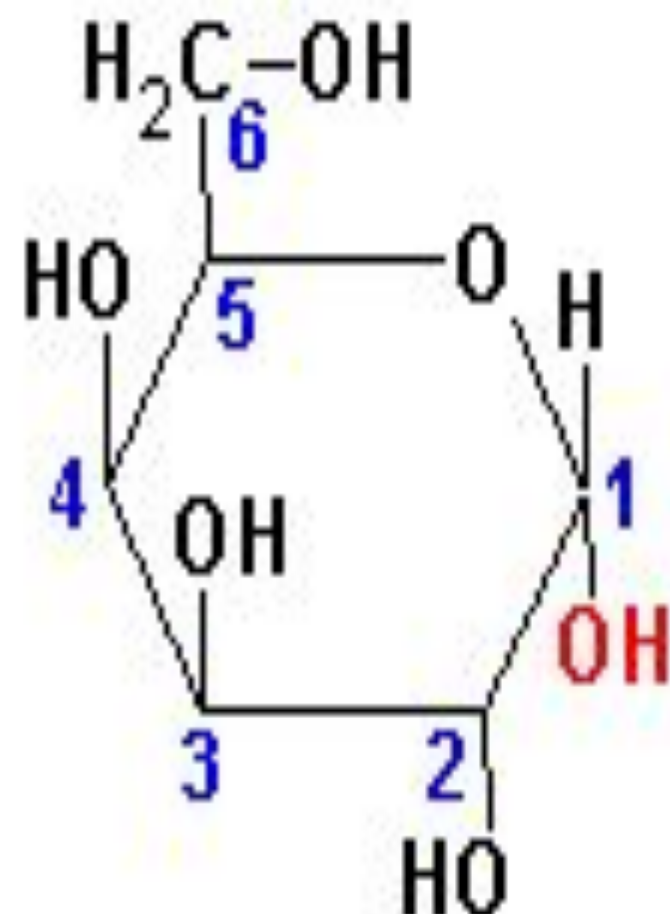
α ,Д - глюкофураноза



β ,Д - глюкофураноза

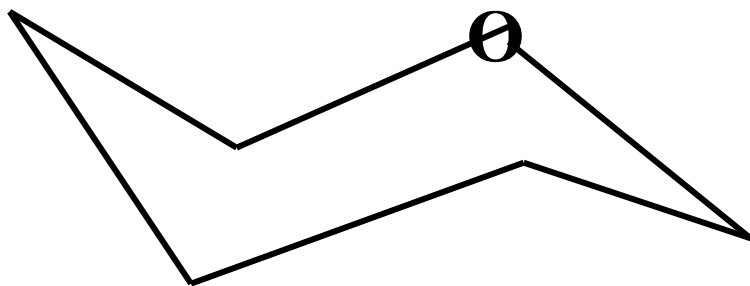


α -D-маннопираноза

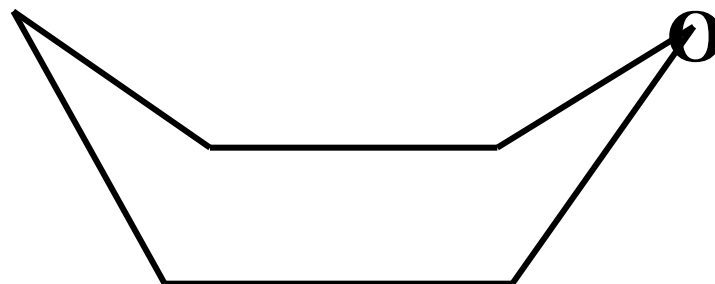


α -D-галактопираноза

КОНФОРМАЦИЯ МОНОЗ

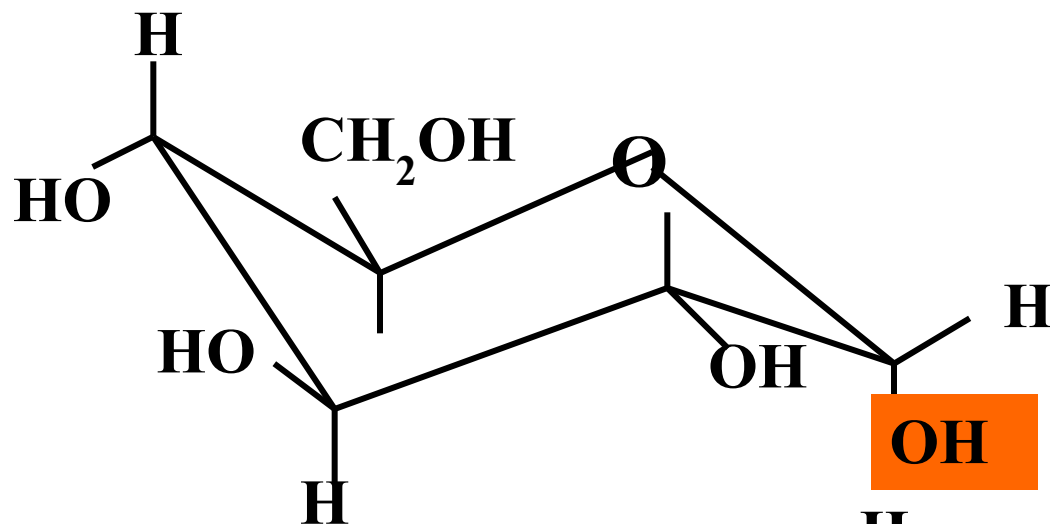


конформация *кресла*

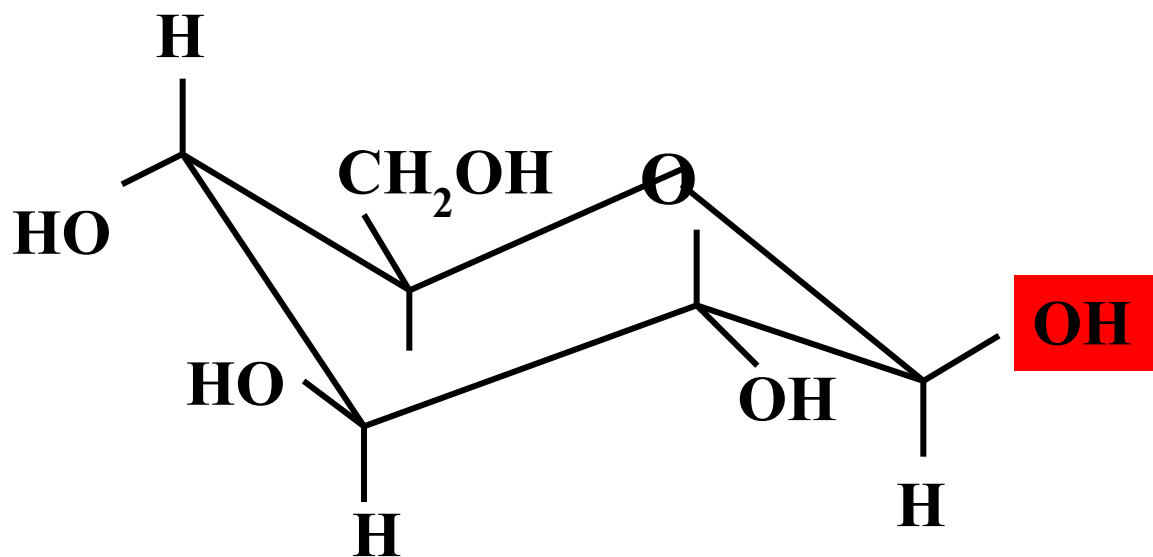


конформация *ванны*

КОНФОРМАЦИЯ МОНОЗ

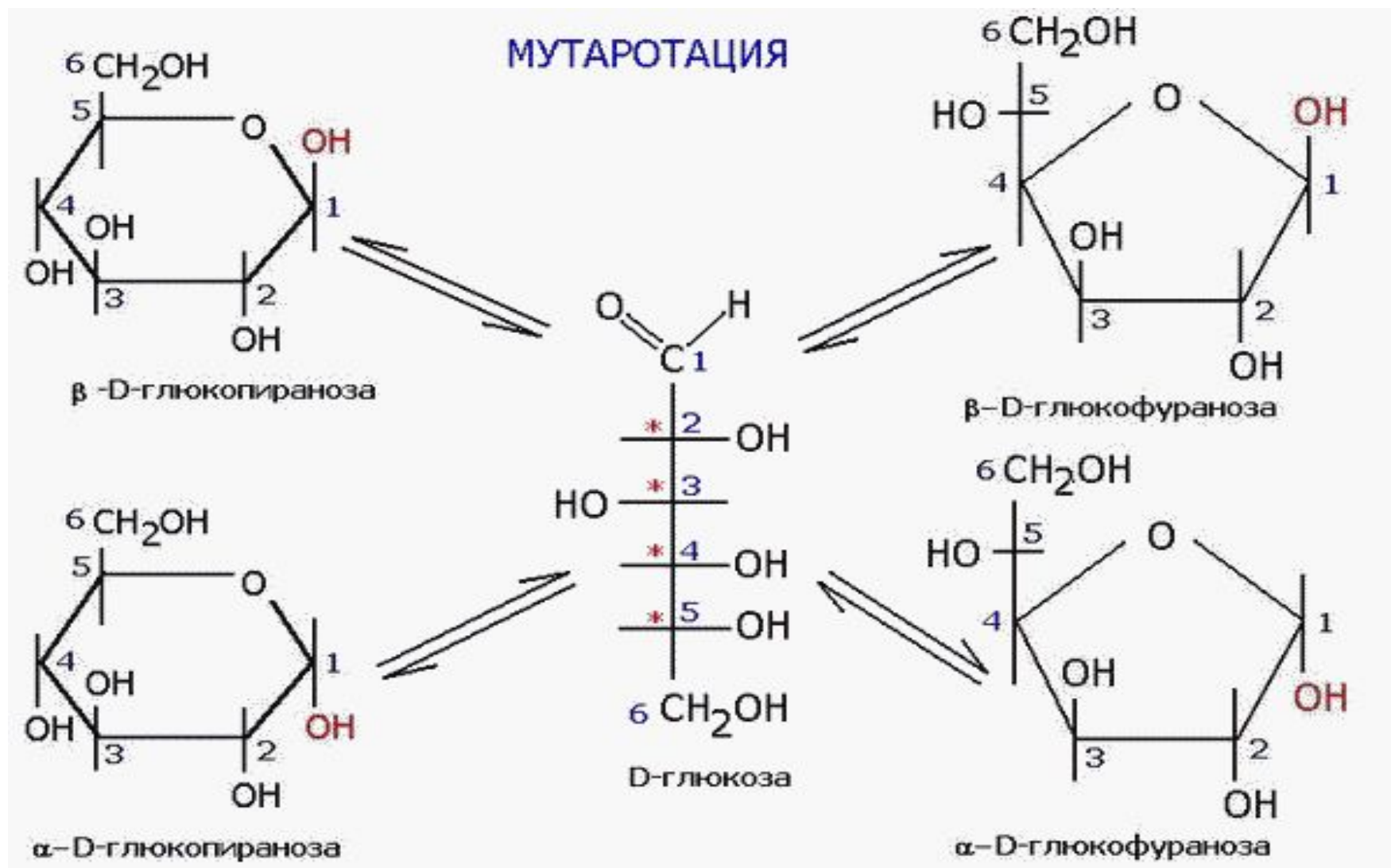


α ,Д-глюкопираноза
(32%)



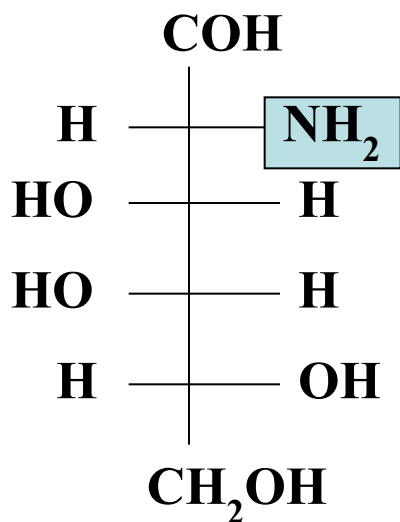
β ,Д – глюкопираноза
(68%)

Взаимопревращение форм глюкозы друг в друга через образование линейной конформации носит название **мутаротации**:

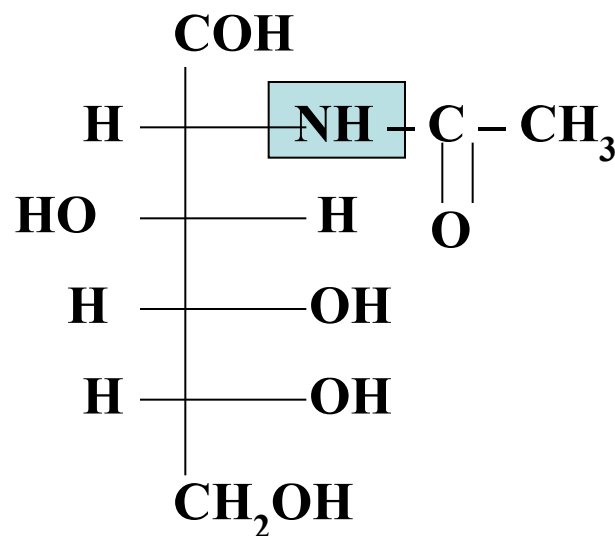


Производные моносахаридов

1) АМИНОСАХАРА



D-галактозамин

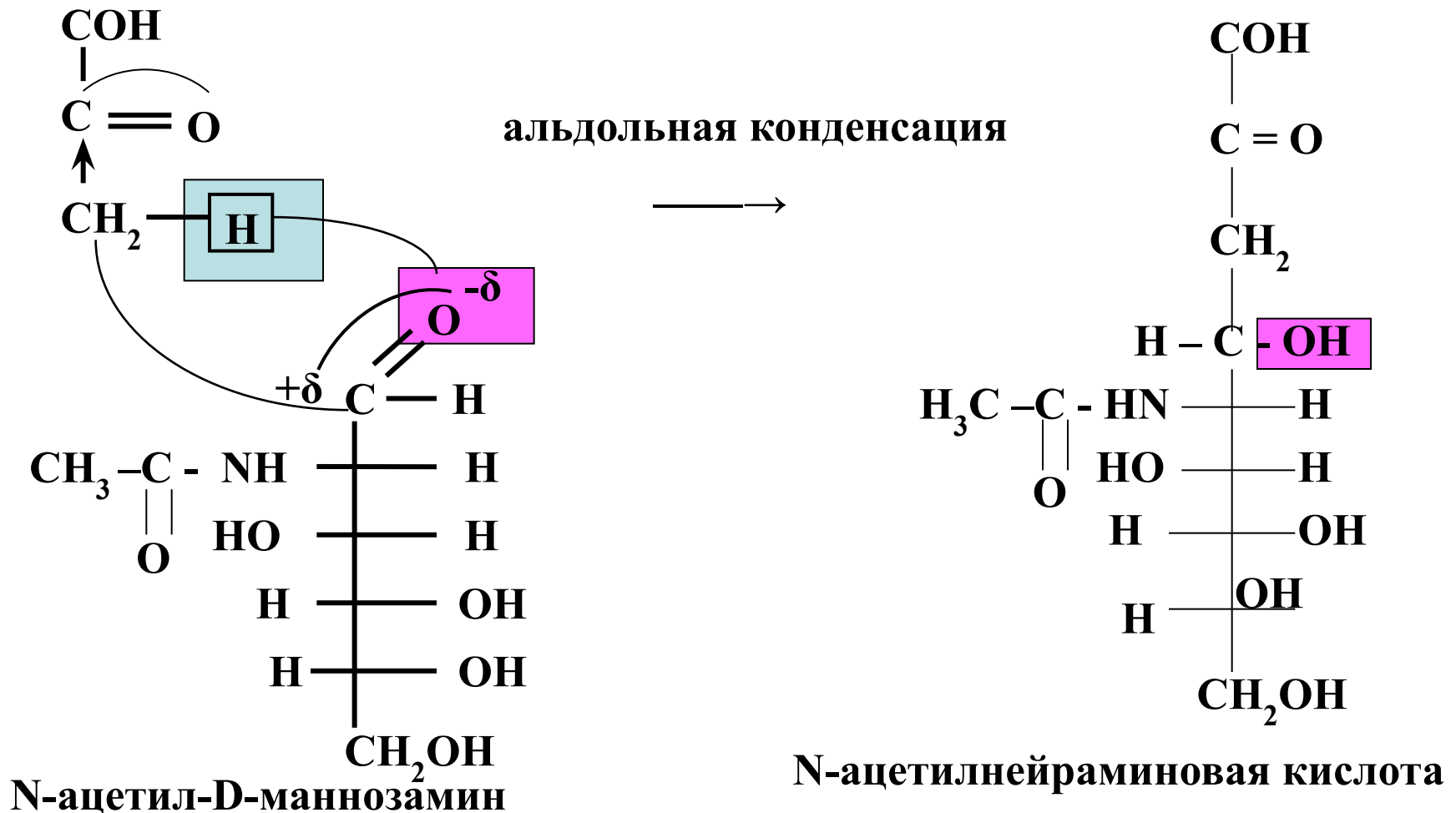


2-N- ацетил-D- глюкозамин

Производные моносахаридов

2) N-ацетилнейраминовая кислота (сиаловая кислота) – выстилает стенки сосудов.

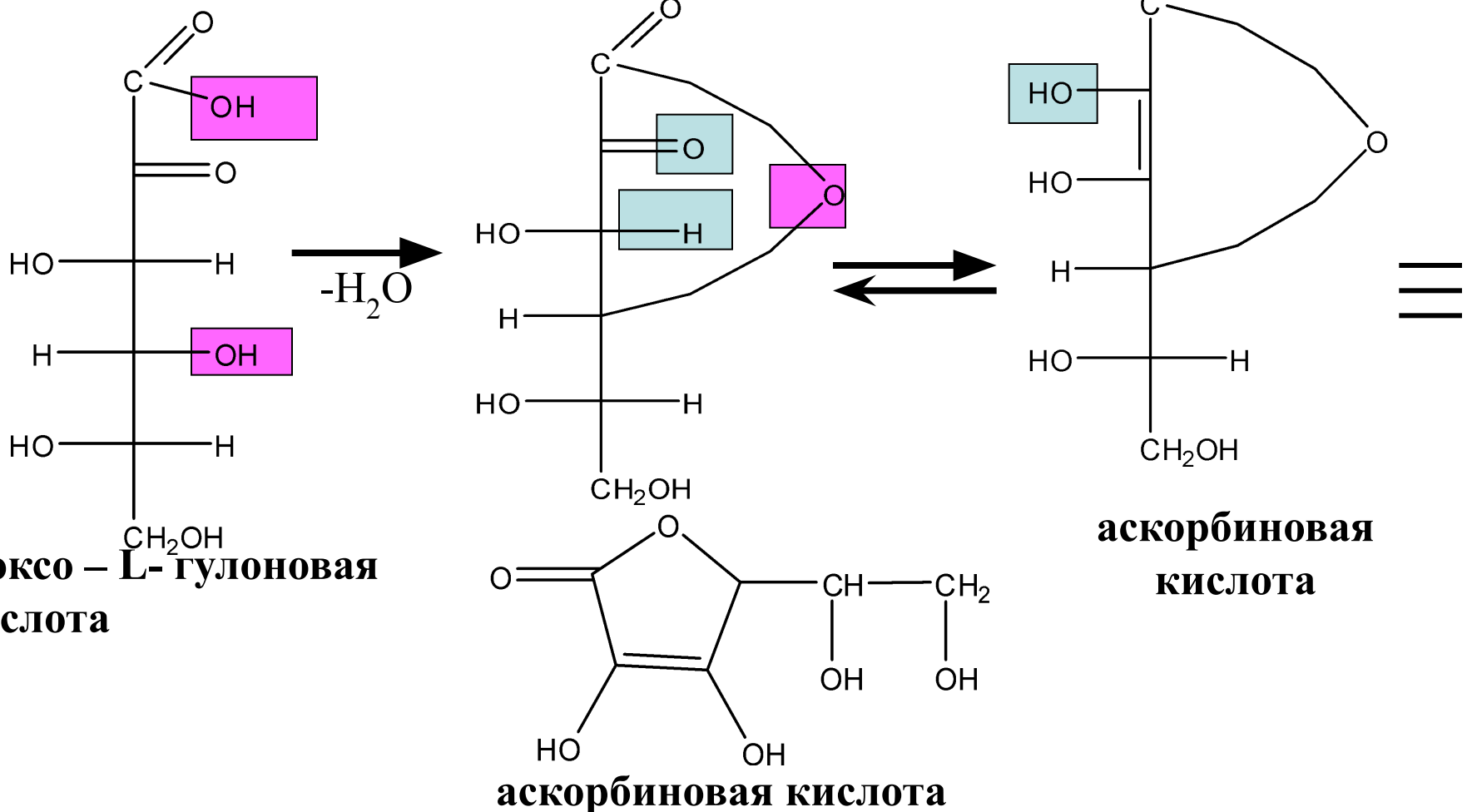
Сиаловая кислота препятствует отложению холестерина на стенках
сосудов и образованию атеросклеротических бляшек



Производные моносахаридов

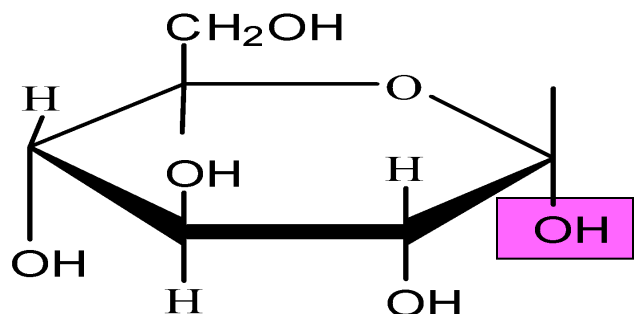
Аскорбиновая кислота (витамин С)

Синтез аскорбиновой кислоты



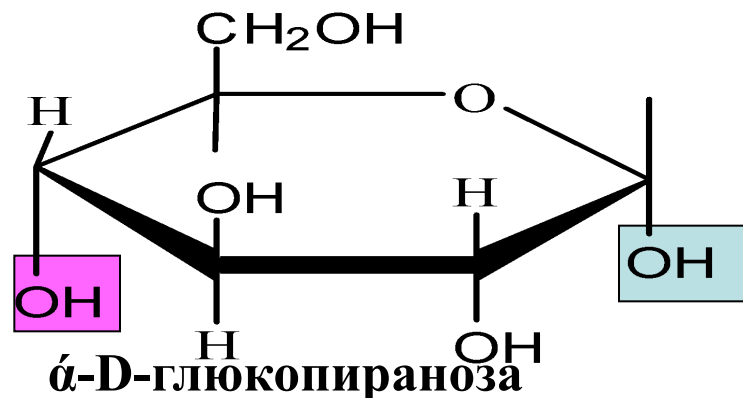
Образование биоз

Биозы довольно широко распространены в растительных и живых организмах.

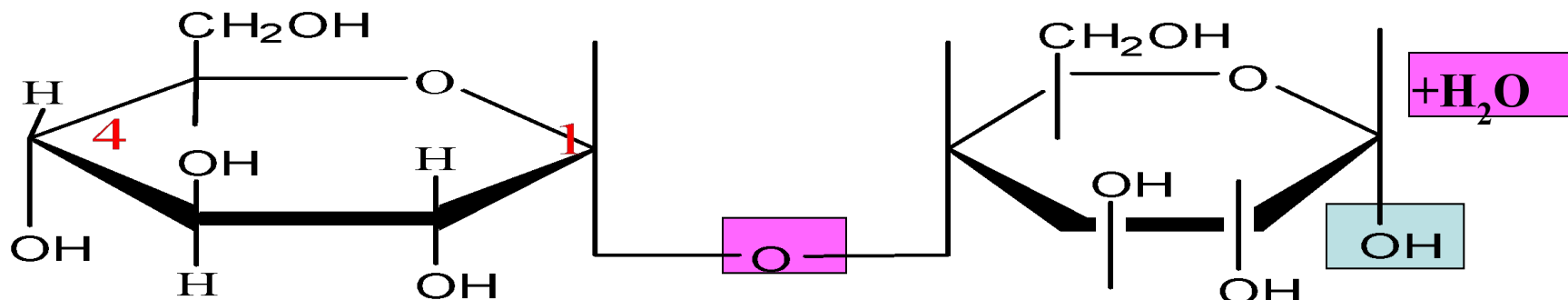


α -D-глюкопираноза

+



α -D-глюкопираноза

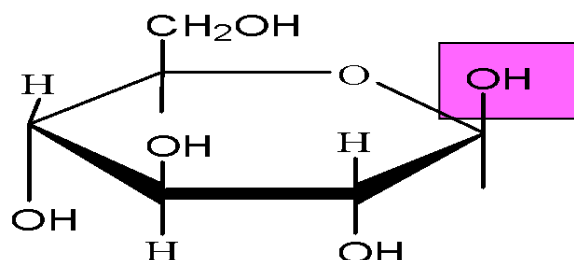


α -D-глюкопиранозил-1-4- α -D-глюкопираноза (мальтоза)

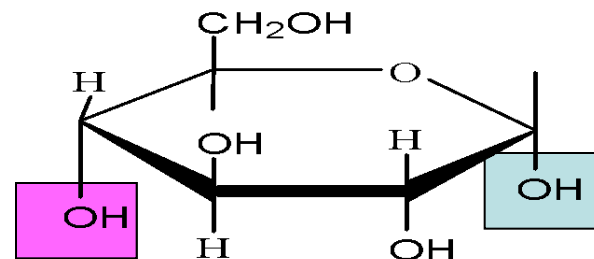
(ВОССТАНАВЛИВАЮЩАЯ БИОЗА)

Образование биоз с β -связью

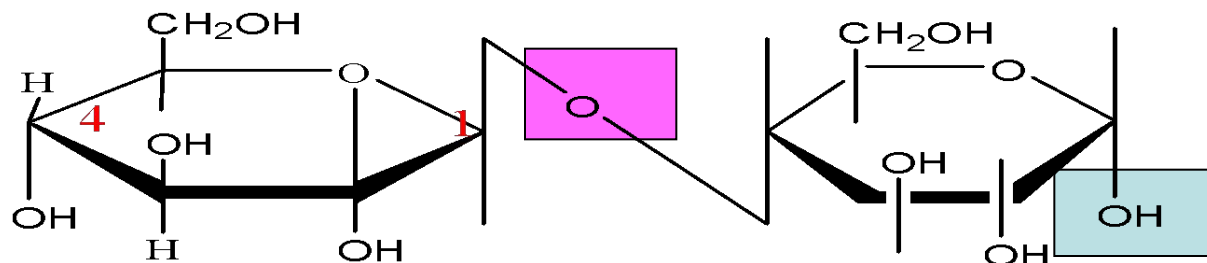
β -D-глюкопираноза



α -D-глюкопираноза



+



+H₂O

β -D-глюкопиранозил- α -D-глюкопираноза (целлобиоза)

(ВОССТАНАВЛИВАЮЩАЯ БИОЗА)

Сравнительно редко встречается в свободном состоянии дисахарид **целлобиоза**, являющаяся **структурной единицей целлюлозы**:



β -D-глюкопираноза

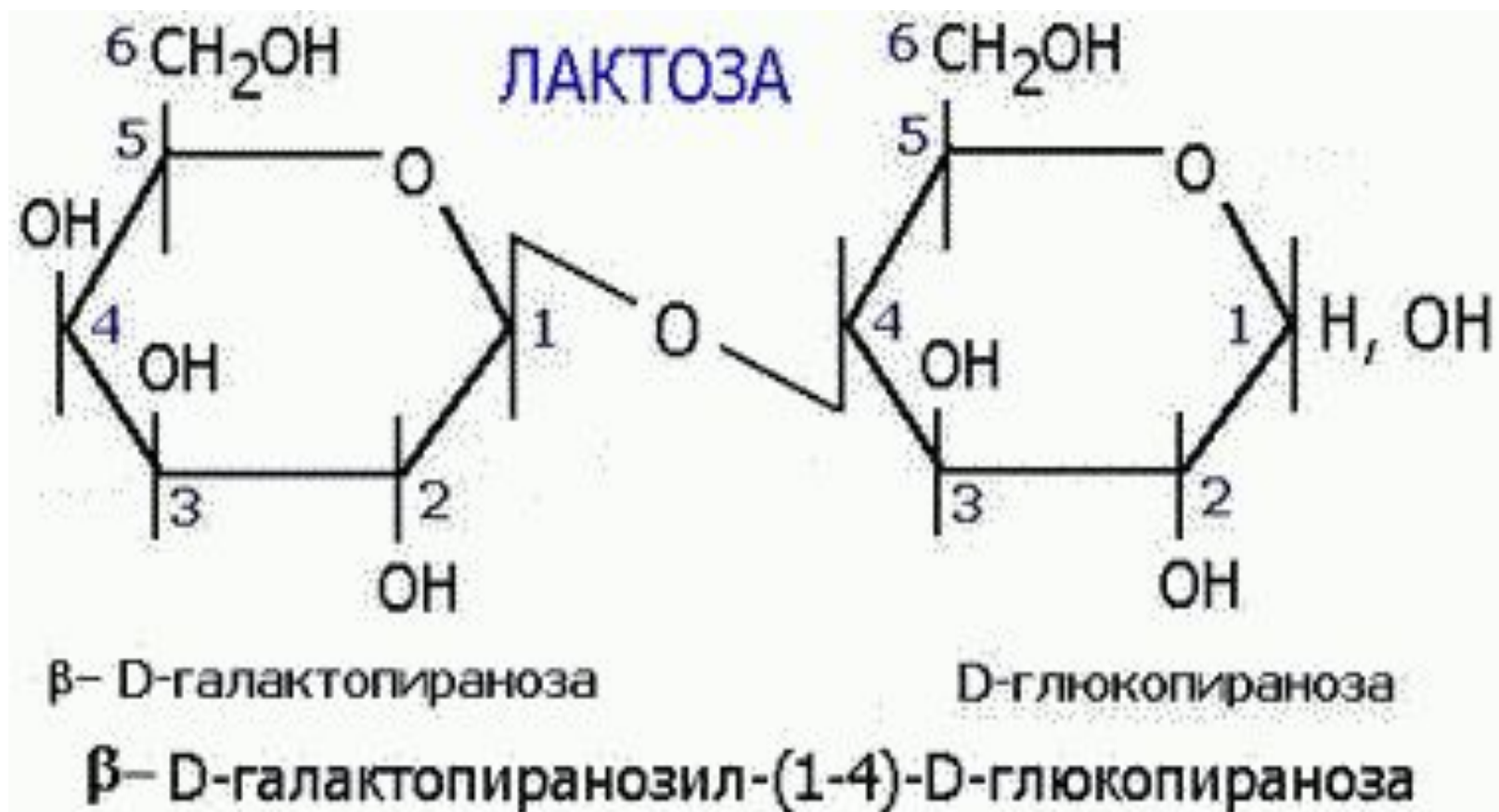
D-глюкопираноза

β -D-глюкопиранозил-(1-4)-D-глюкопираноза

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

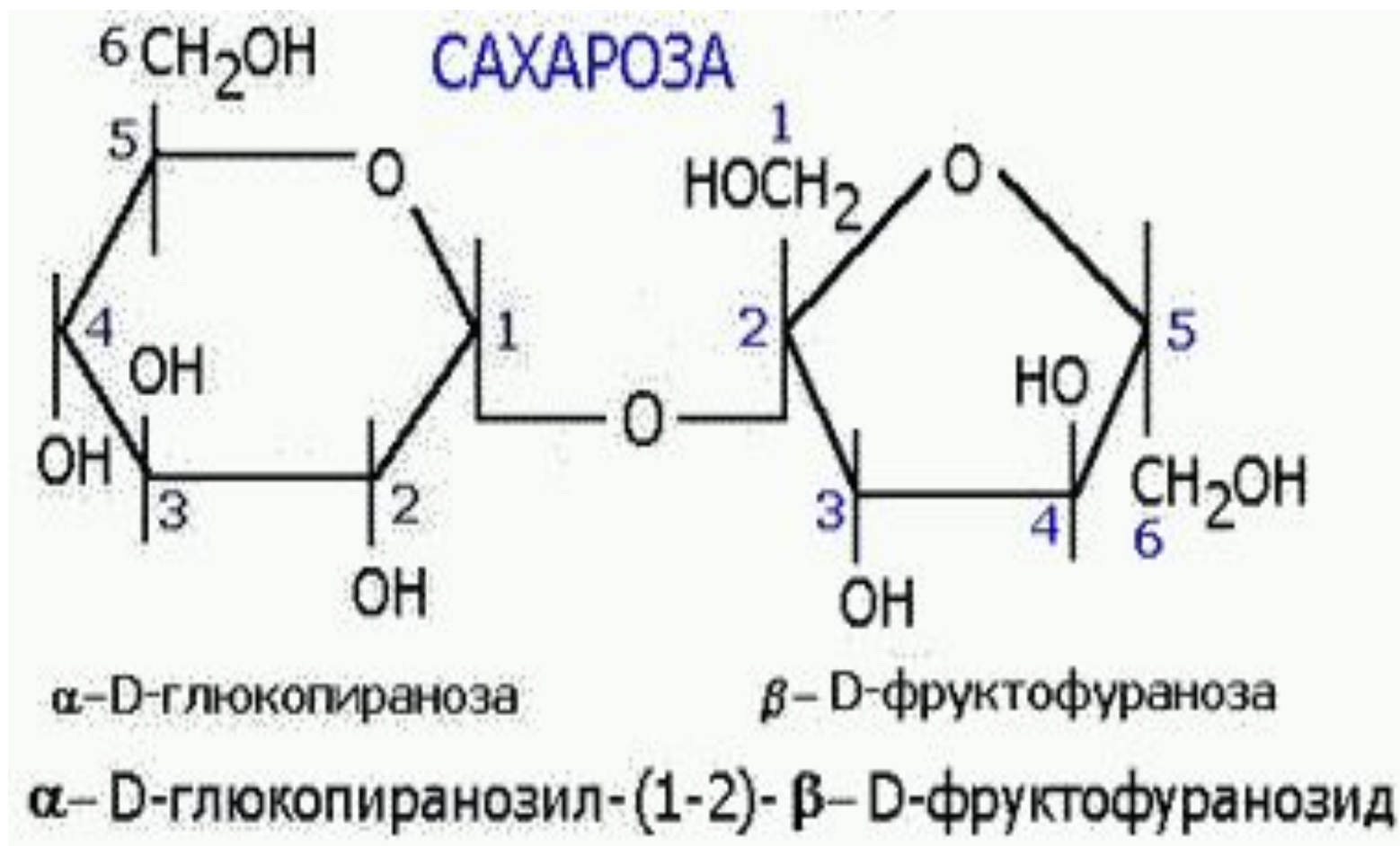
Женское молоко содержит до 8 % лактозы.

Лактоза – восстанавливающая биоза

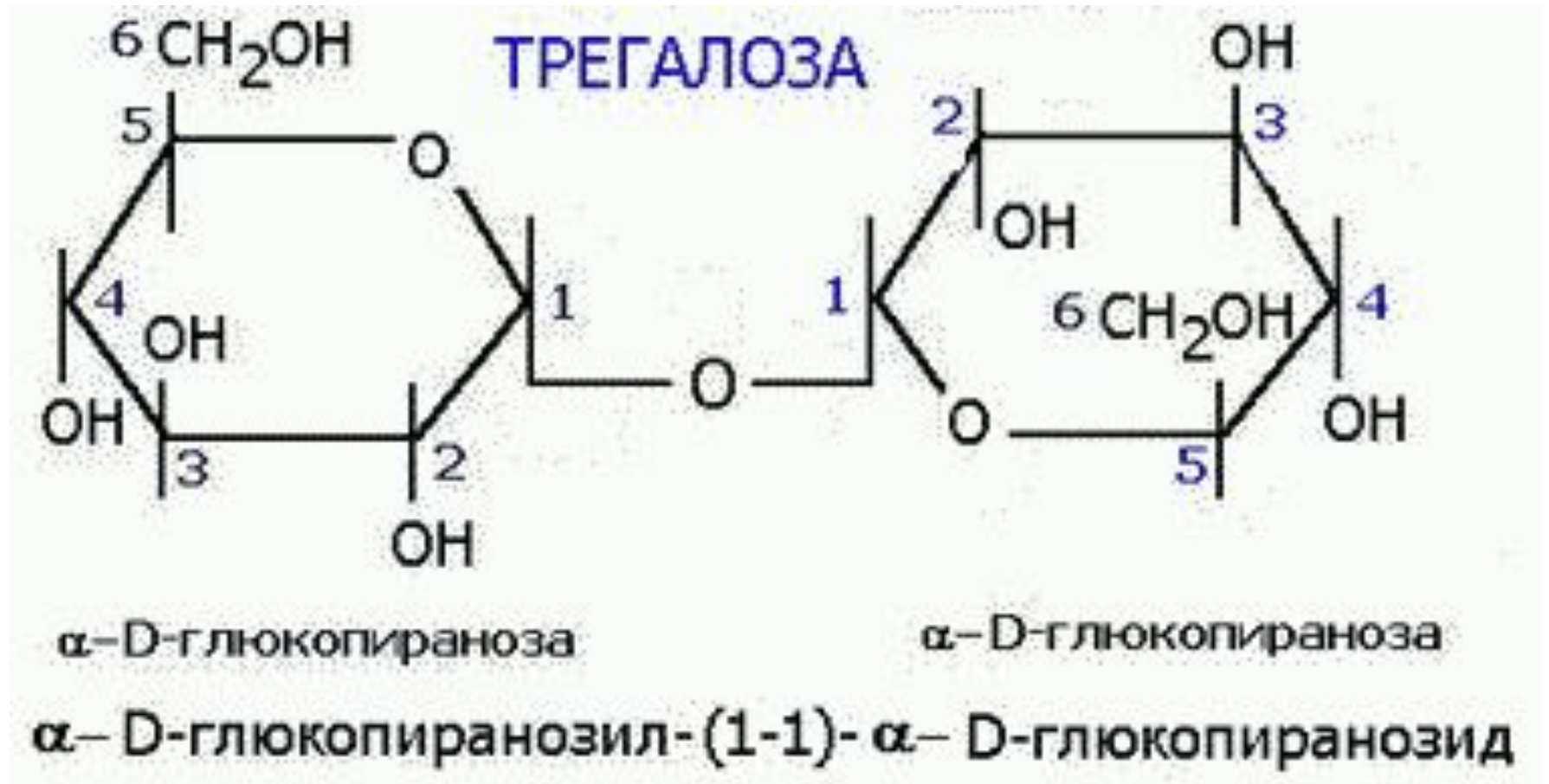


Очень широко в растительных материалах встречается
и **сахароза, соединение остатков глюкозы и
фруктозы.**

Сахароза – невосстанавливающая биоза



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



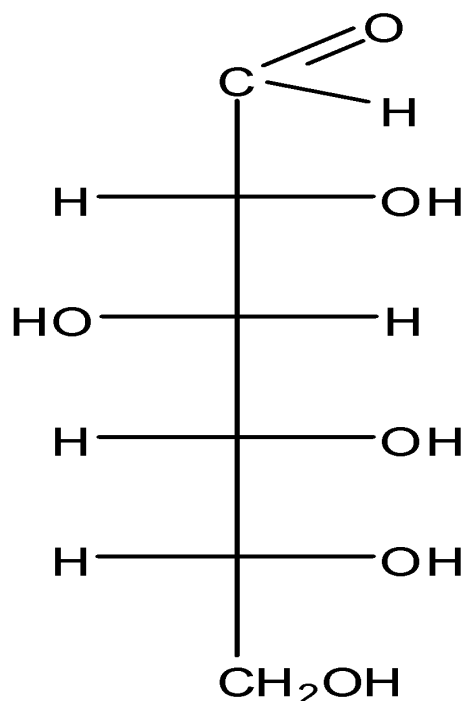
Еще более редкими являются трисахариды и тетрасахариды. Вообще, в природе олигосахариды (содержащие от 3 до 8 остатков моносахаров) практически не встречаются. В грибах и сахарной свекле присутствует трисахарид раффиноза:



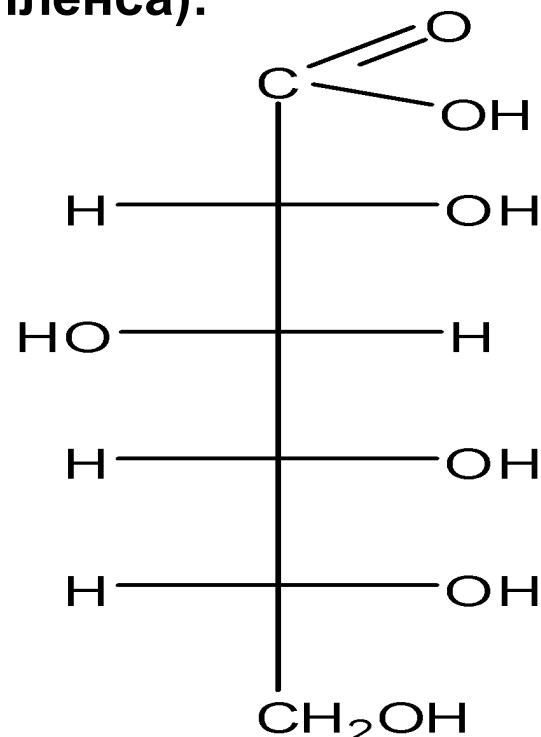
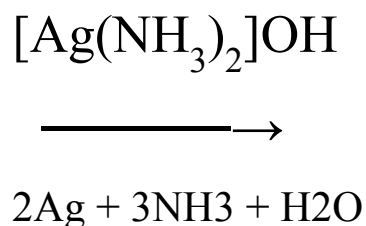
Химические свойства моносахаридов

1. Реакции карбонильной группы

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



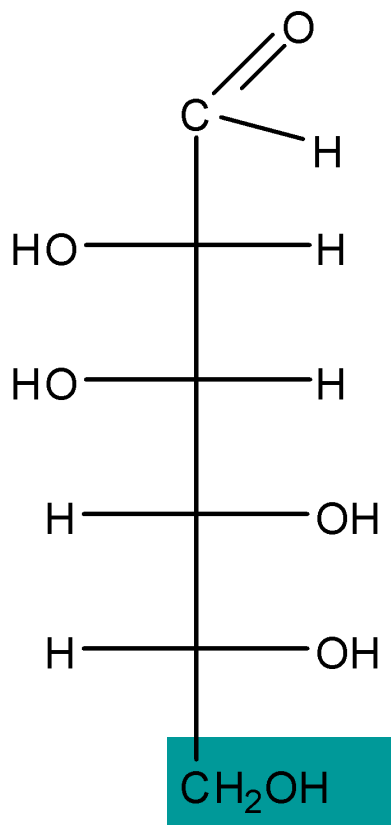
D-глюкоза



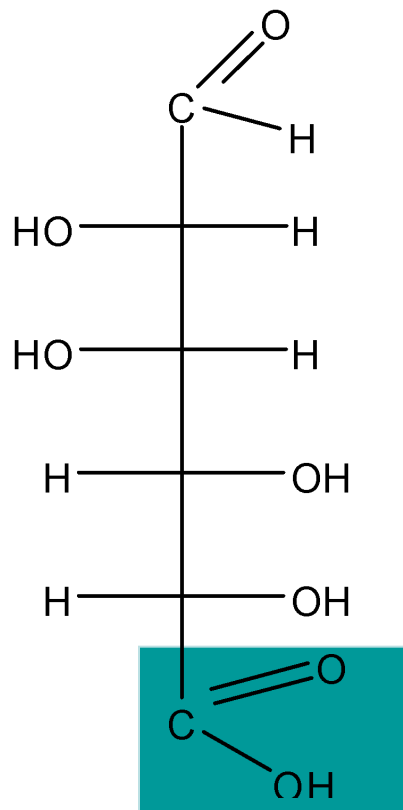
Глюконовая кислота

Получение уоновых кислот

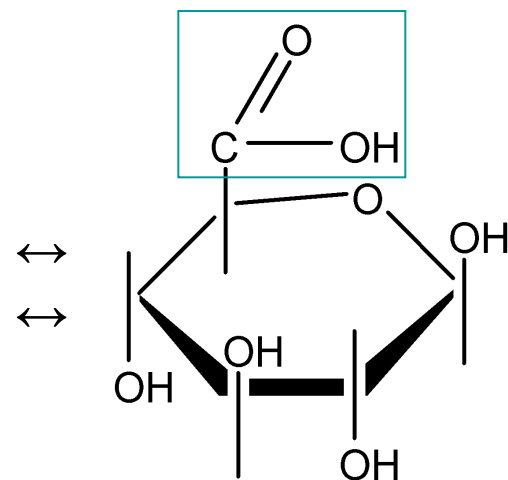
**Ферментативное
окисление**



D-глюкоза

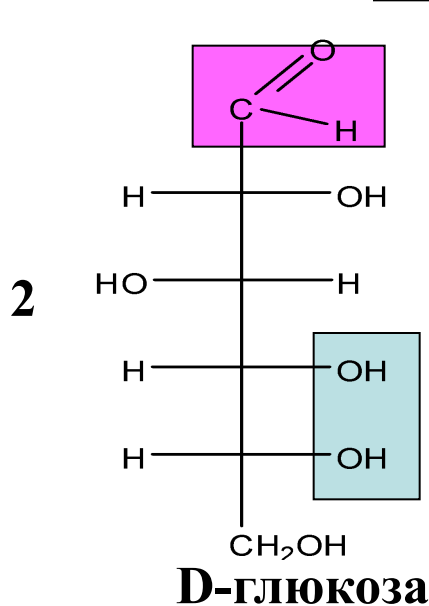


**D-глюкуроновая
кислота**

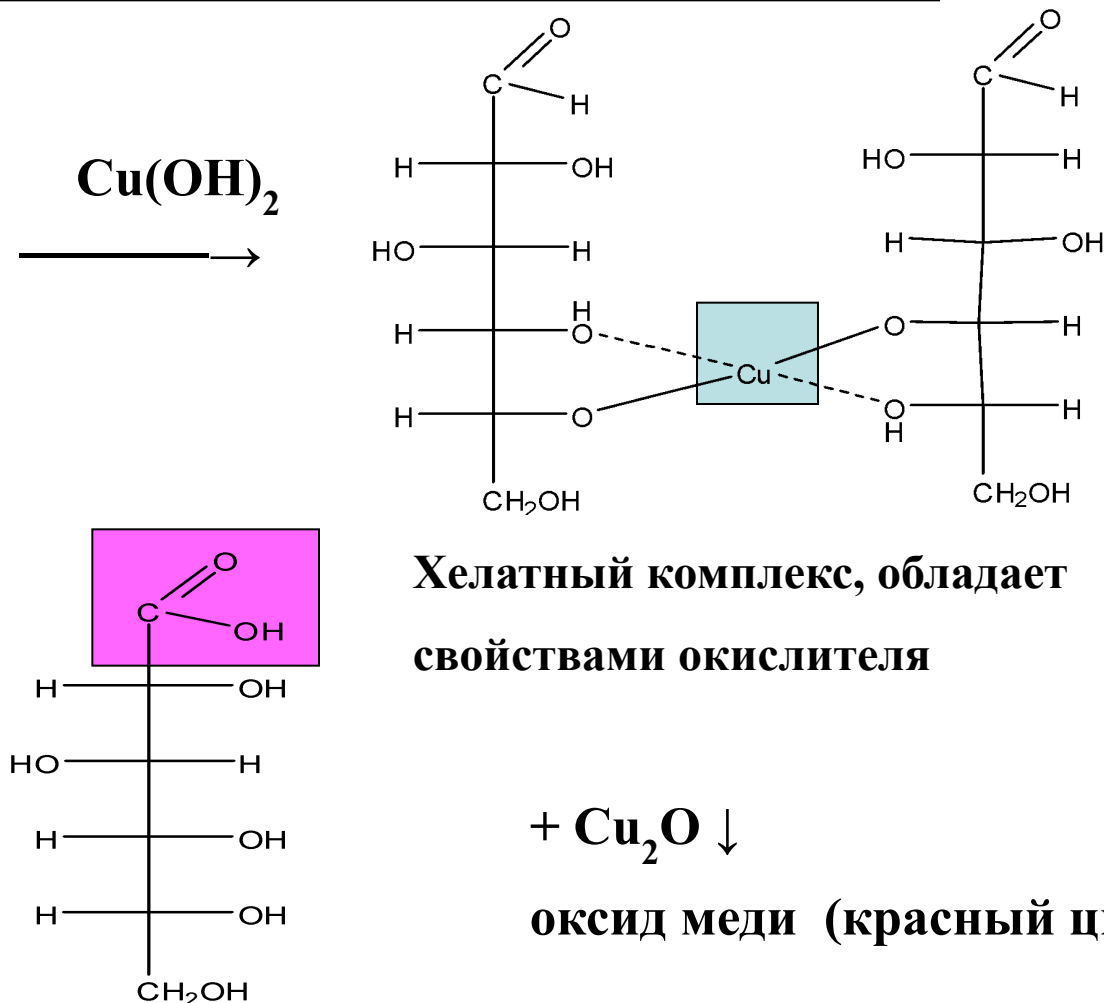


**Циклическая
форма D-
глюкуроновой
кислоты**

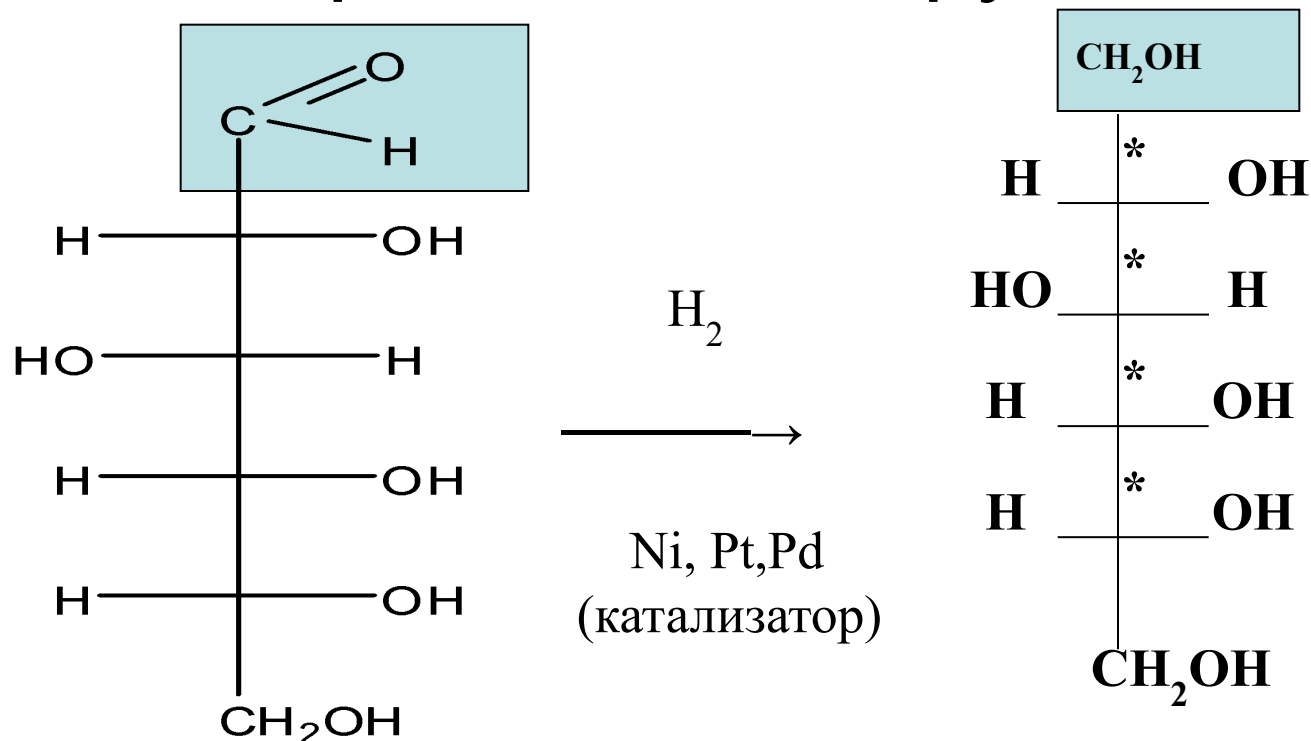
Проба Троммера



нагревание



Реакция восстановления карбонильной группы моноз

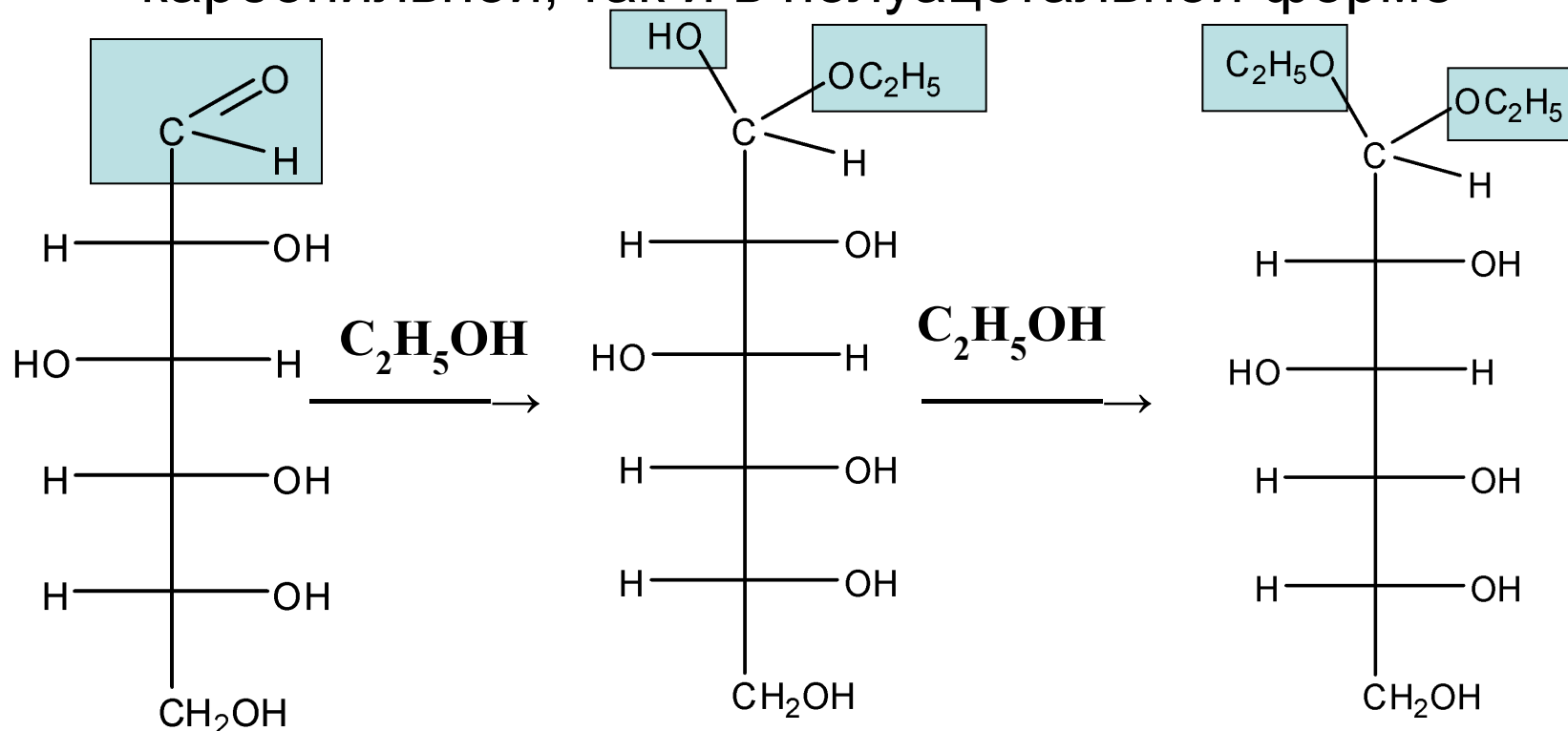


D-глюкоза

D-сорбит

Реакция углеводов со спиртами

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



D-глюкоза

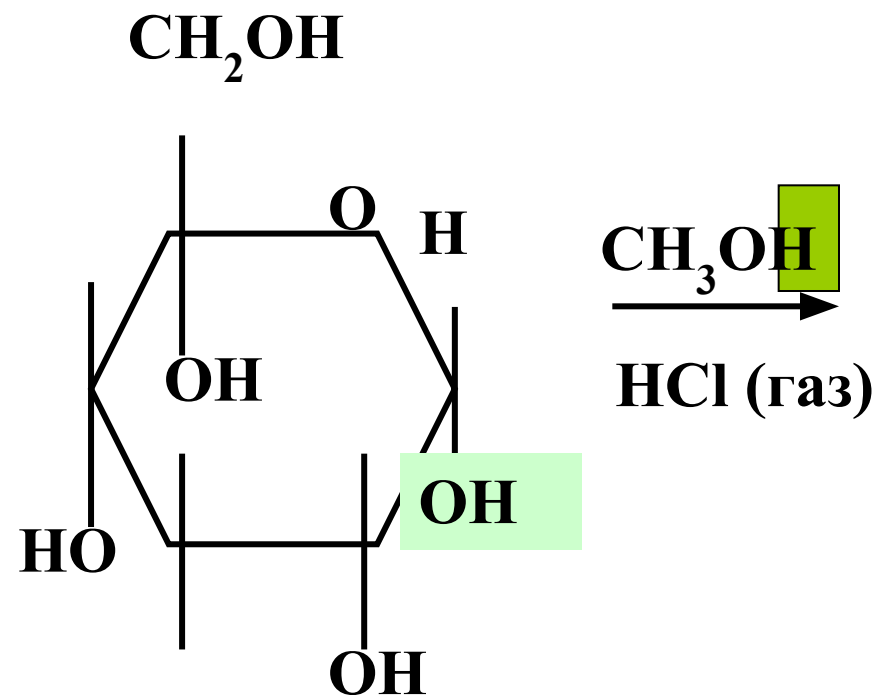
Полуацеталь

D-глюкозы

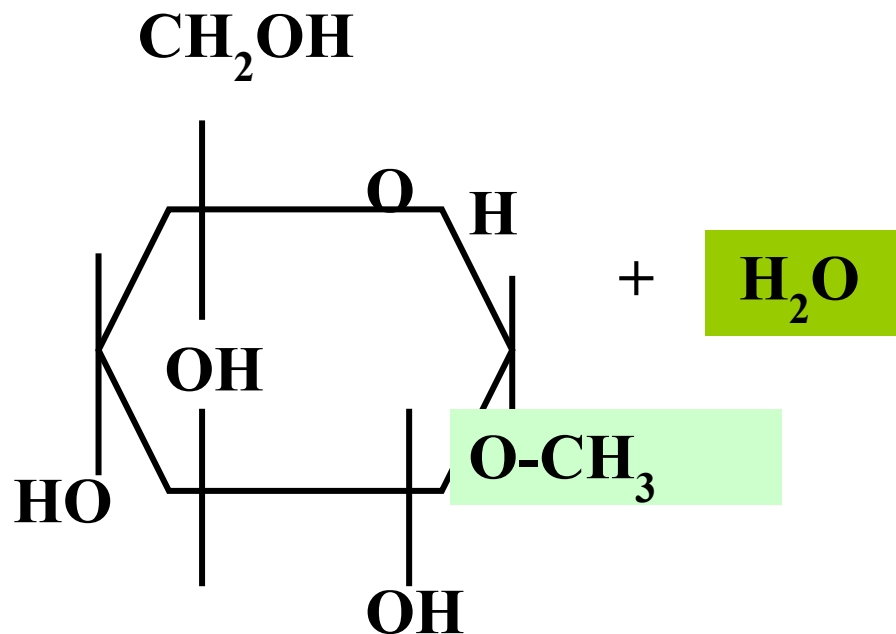
Ацеталь

D-глюкозы

Реакции алкилирования по полуацетальному или гликозидному гидроксилу

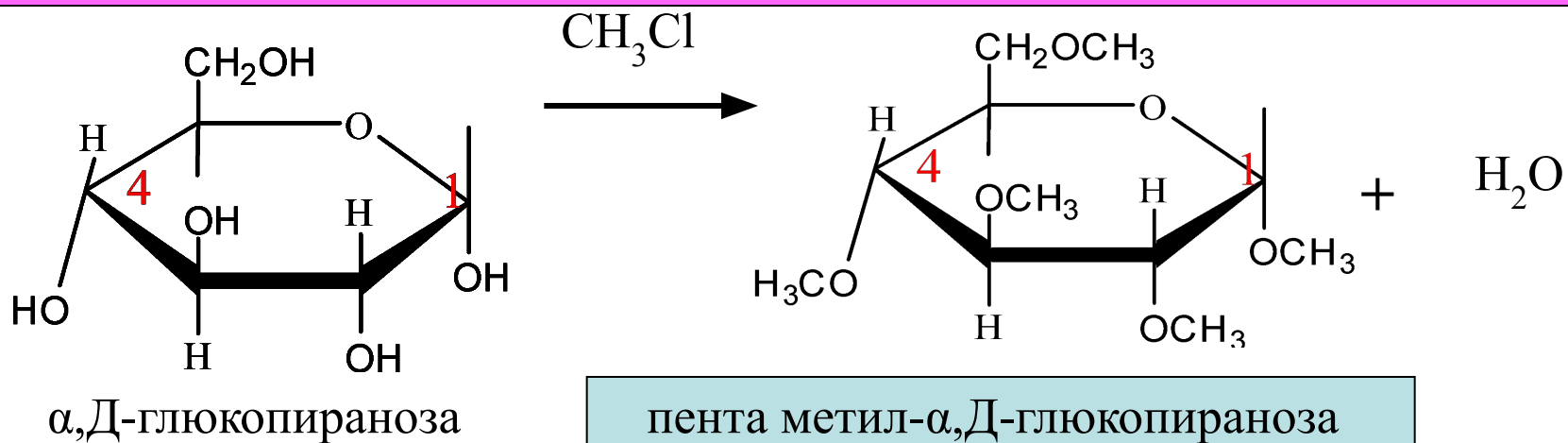


α ,Д-глюкопираноза

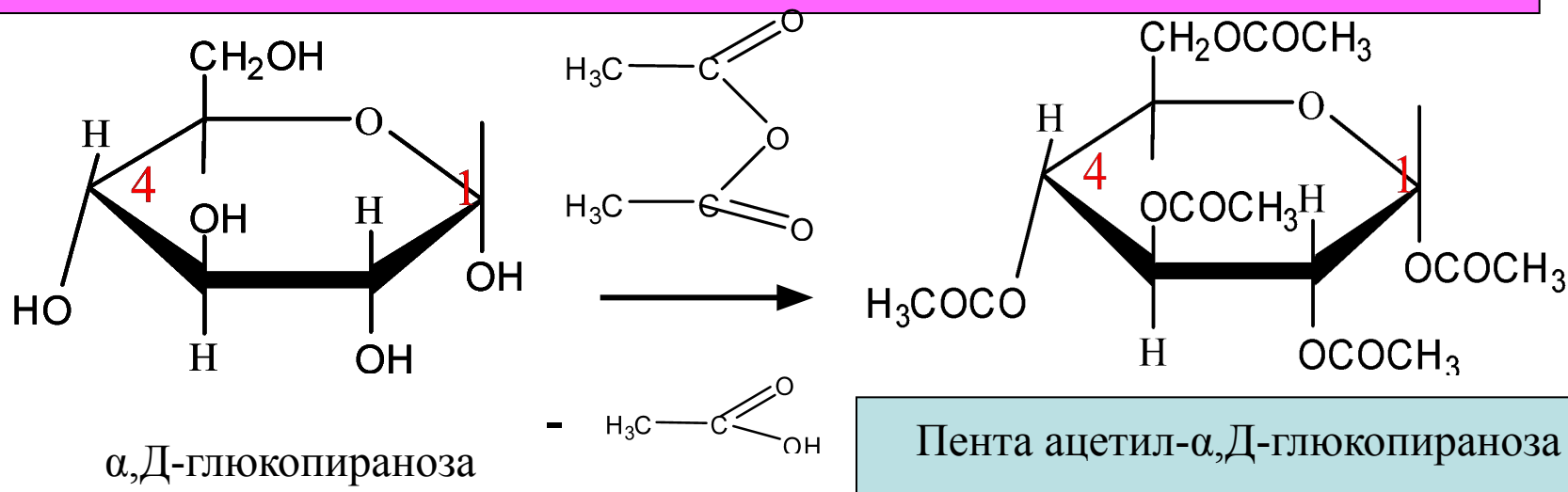


О-метил- α ,Д-глюкопираноза

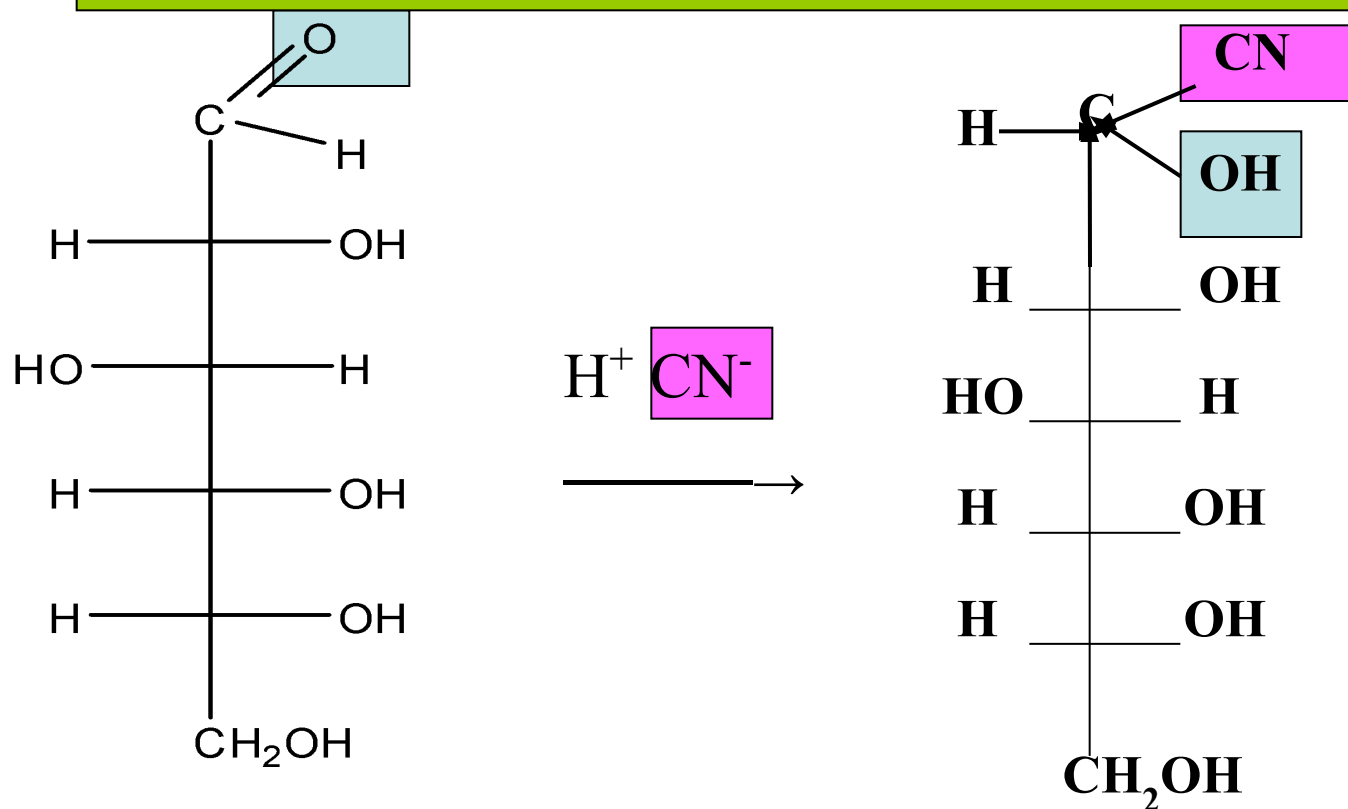
Реакции алкилирования по всем 5 гидроксильным группам



Реакции ацилирования по всем 5 гидроксильным группам



Реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе моноз



D-глюкоза

Гидроксинитрил D-глюкозы

Глюкоза (40% раствор) используется для детоксикации организма, вызванного цианид-ионами, например, при употреблении ядер свежих абрикосовых косточек, содержащих HCN, при лечении нитропруссидом натрия

