

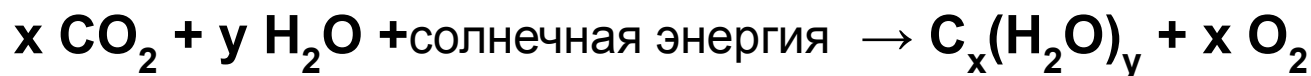
Лекция № 10

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 2H^+ и 2e на конечный акцептор кислород с образованием H_2O)

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).

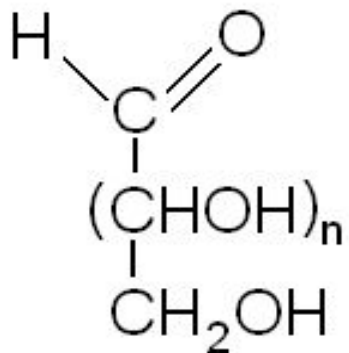
Классификация углеводов



МОНОСАХАРИДЫ

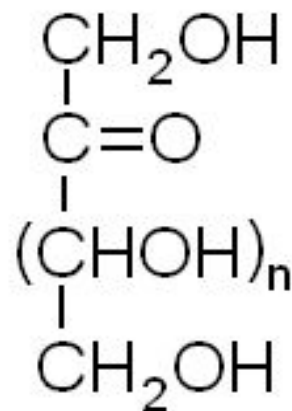
Это - гетерофункциональные соединения, в структуре которых одновременно содержатся карбонильная (альдегидная или кетонная) и несколько гидроксильных групп.

АЛЬДОЗЫ



$$n = 1 - 8$$

КЕТОЗЫ

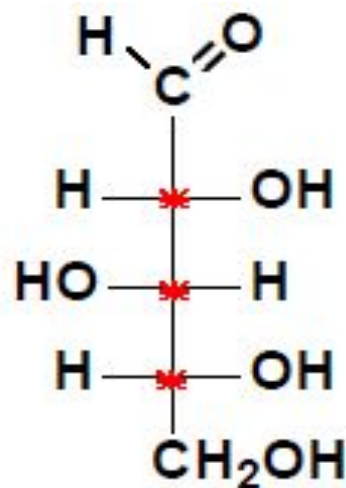


$$n = 1 - 7$$

В зависимости от длины углеродной цепи моносахариды делятся на триозы, тетразы, 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

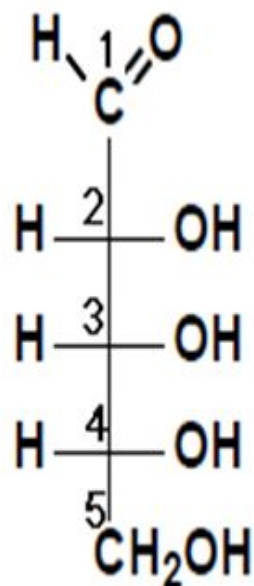
Принадлежность к D или L изомерам определяют по конфигурации хирального центра, наиболее удалённого от карбонильной группы.

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

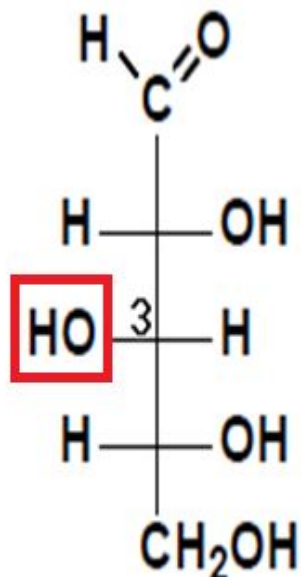
Диастереоизомеры не являются зеркальным отображением друг друга.

Эпимеры — это диастереоизомеры, отличающиеся конфигурацией только одного углеродного атома

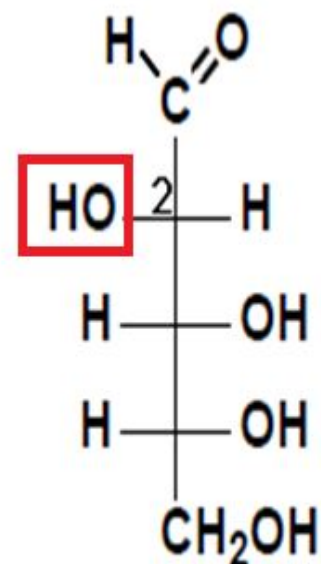
Представители пентоз



D-рибоза



D-ксилоза

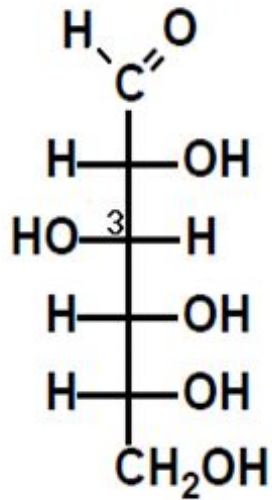


D-арабиноза

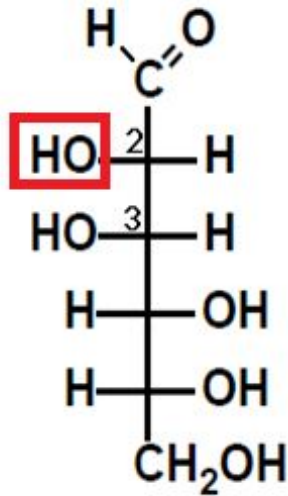
Эпимеры D-рибозы: D-ксилоза — по C-3

D-арабиноза — по C-2

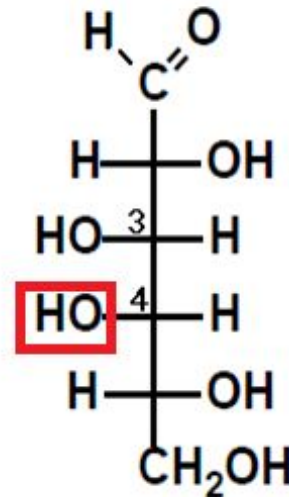
Представители гексоз



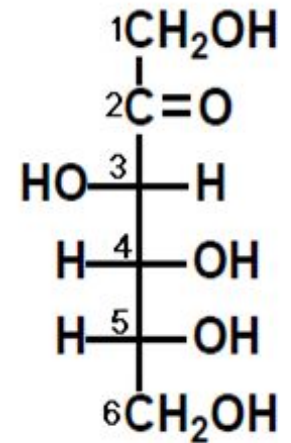
D-глюкоза



D-манноза



D-галактоза



D-фруктоза

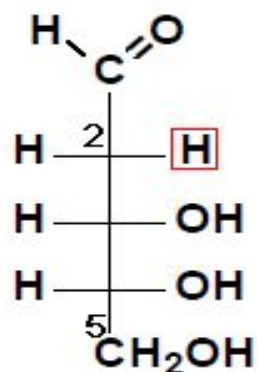
Эпимеры D-глюкозы: D-манноза - по C-2

D-галактоза - по C-4

В составе углеводовсодержащих 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.

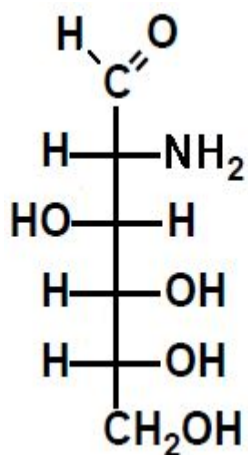
Производные моносахаридов

1. Дезоксисахара

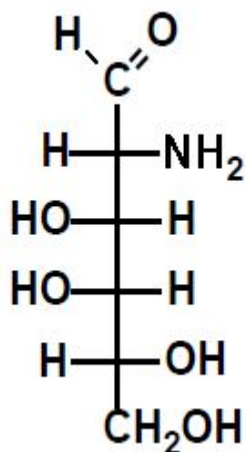


D - дезоксирибоза

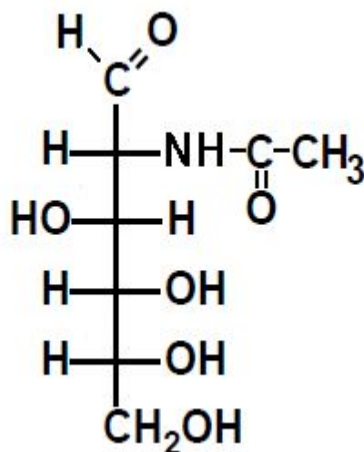
2. Аминосахара



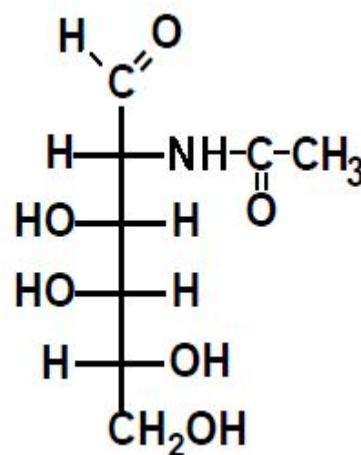
**2-амино-2-
дезоксид-
глюкоза**



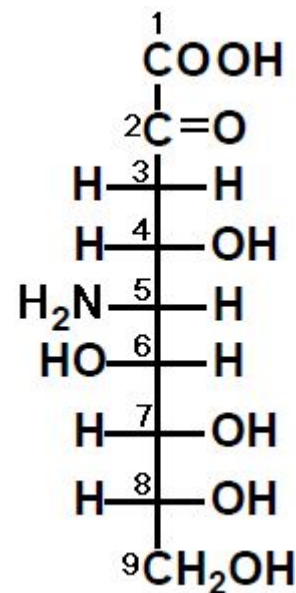
**2-амино-2-
дезоксид-
галактоза**



**2-N-
ацетил-D-
глюкозамин**



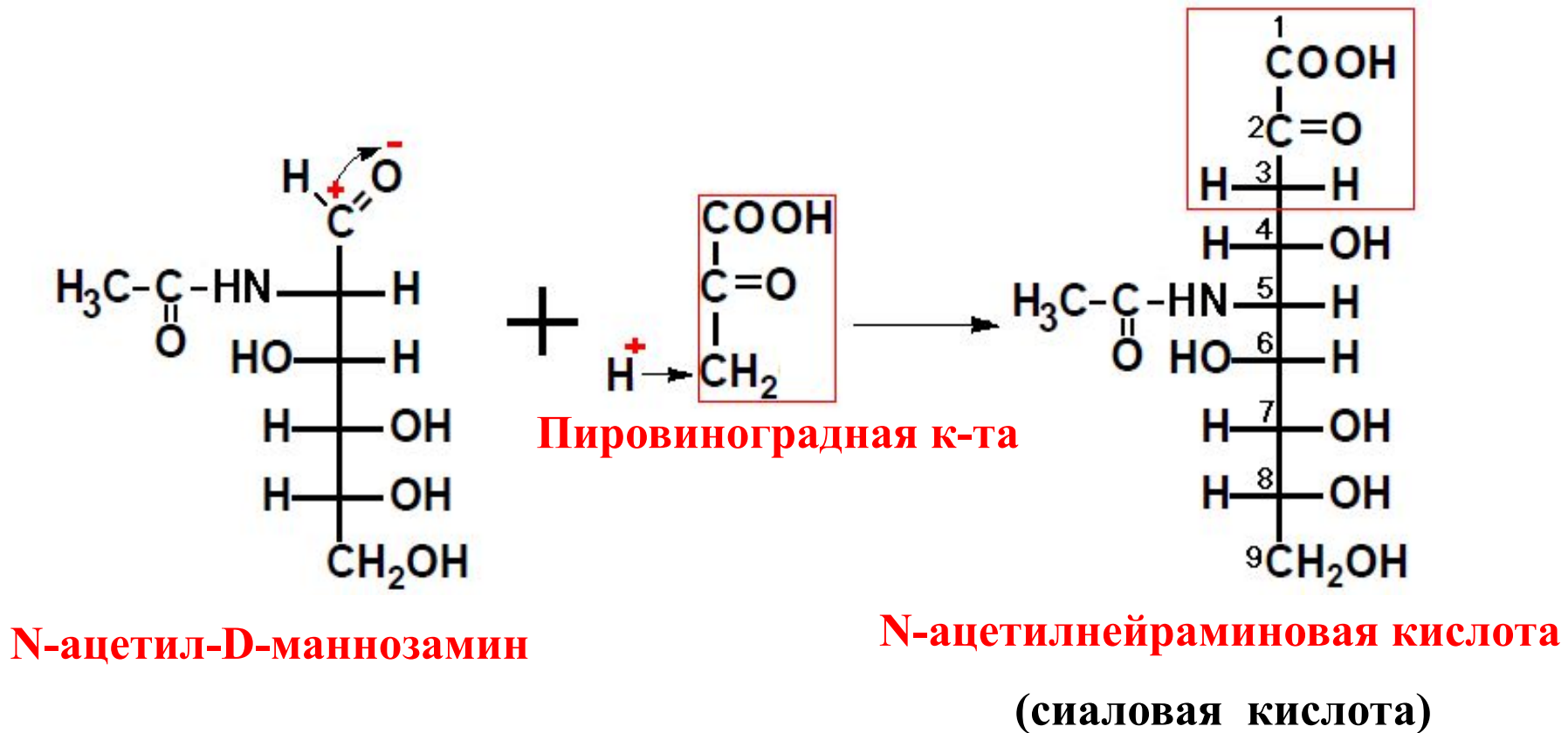
**2-N-ацетил-D-
галактозамин**



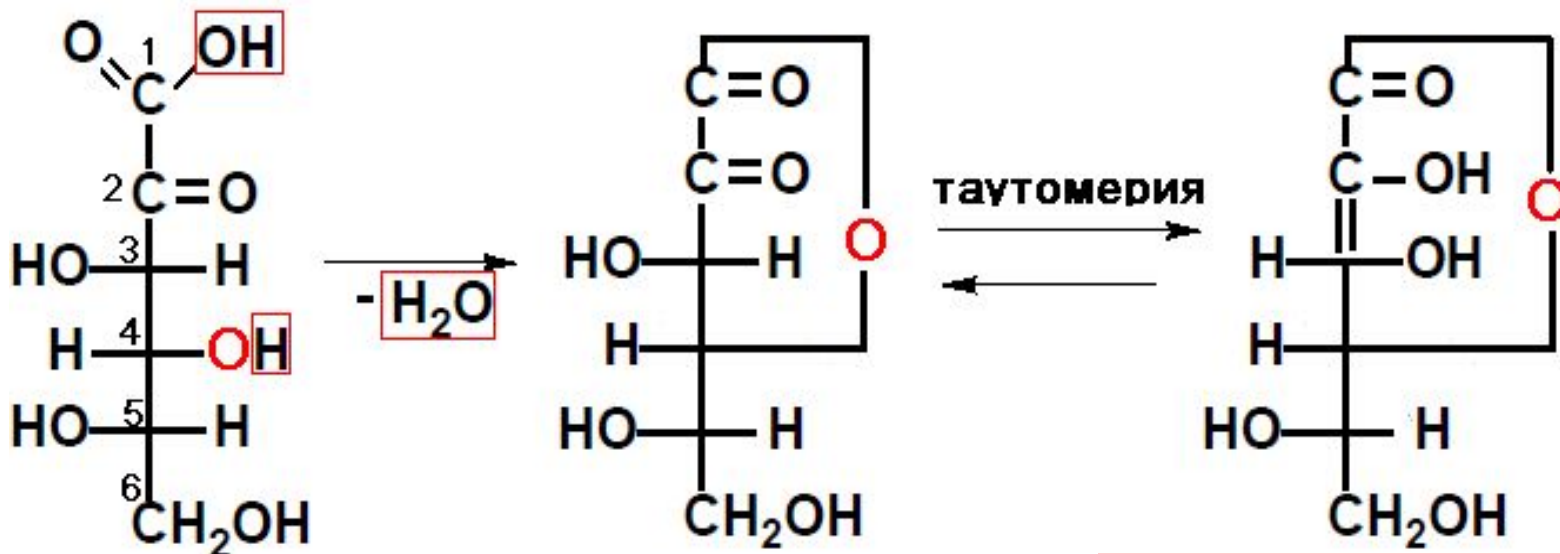
**Нейраминовая
к-та**

Ацилированными производными нейраминовой кислоты являются сialовые кислоты (выстилают стенки сосудов). .

Сialовые кислоты препятствуют отложению холестерина на стенках сосудов и образованию атеросклеротических бляшек

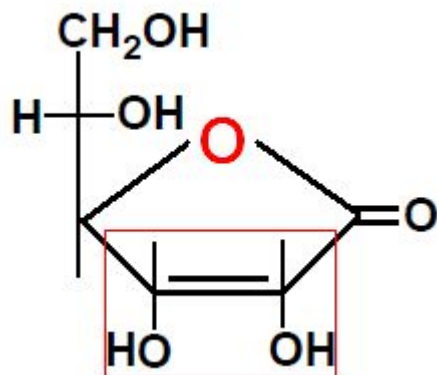


3. Аскорбиновая кислота (витамин С)



2-оксо-L-гулоновая к-та

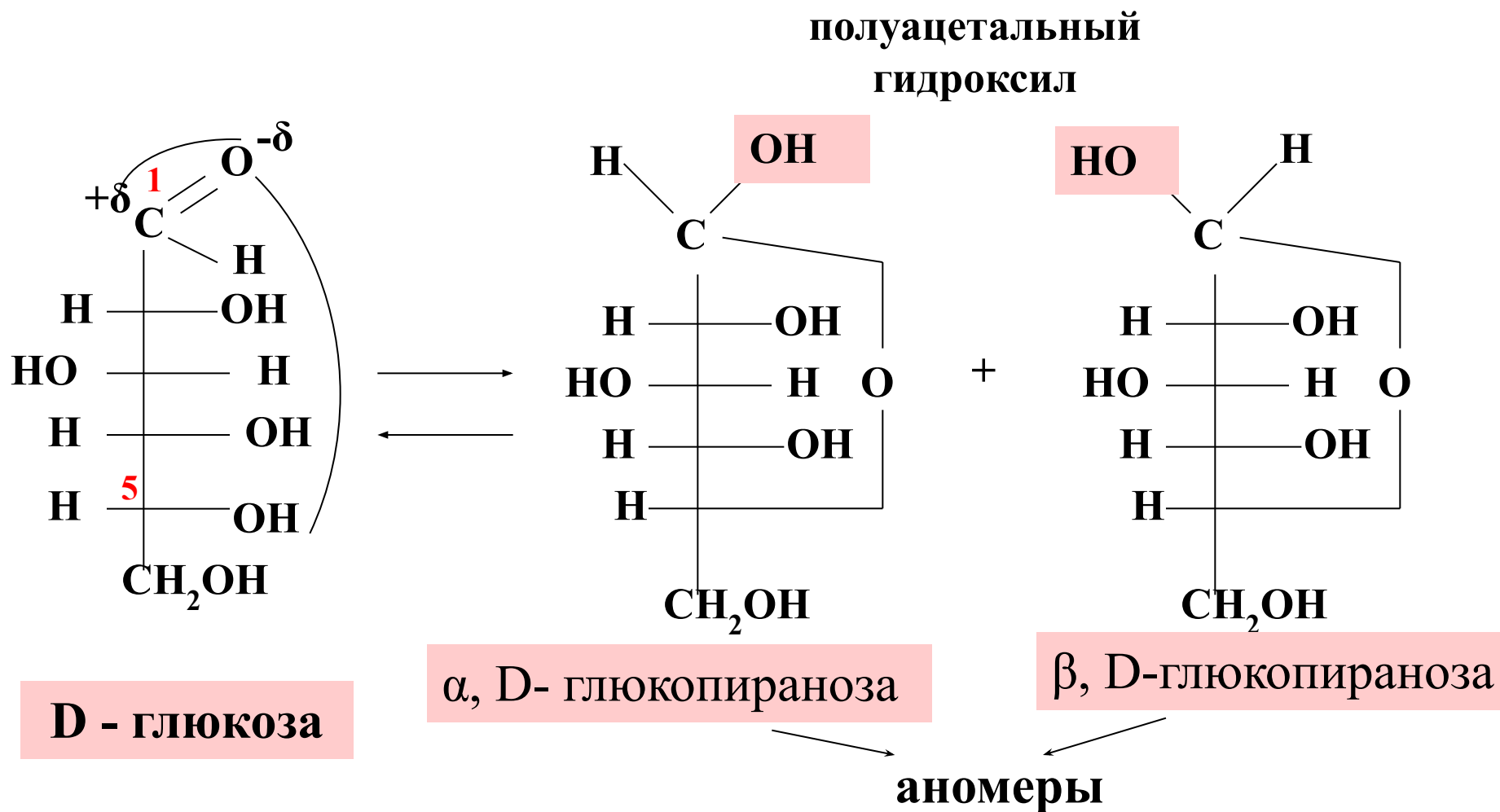
L-аскорбиновая к-та



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

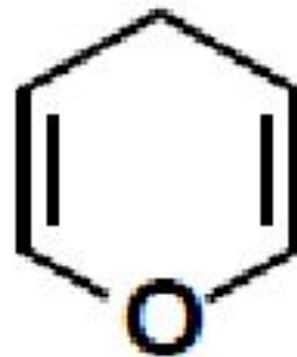


В названии циклических форм к названию моносахарида в зависимости от размера цикла добавляют слова ПИРАНОЗА (шестичленный цикл) или ФУРАНОЗА (пятичленный цикл). Суффикс ОЗА обозначает принадлежность к углеводам.



фуран

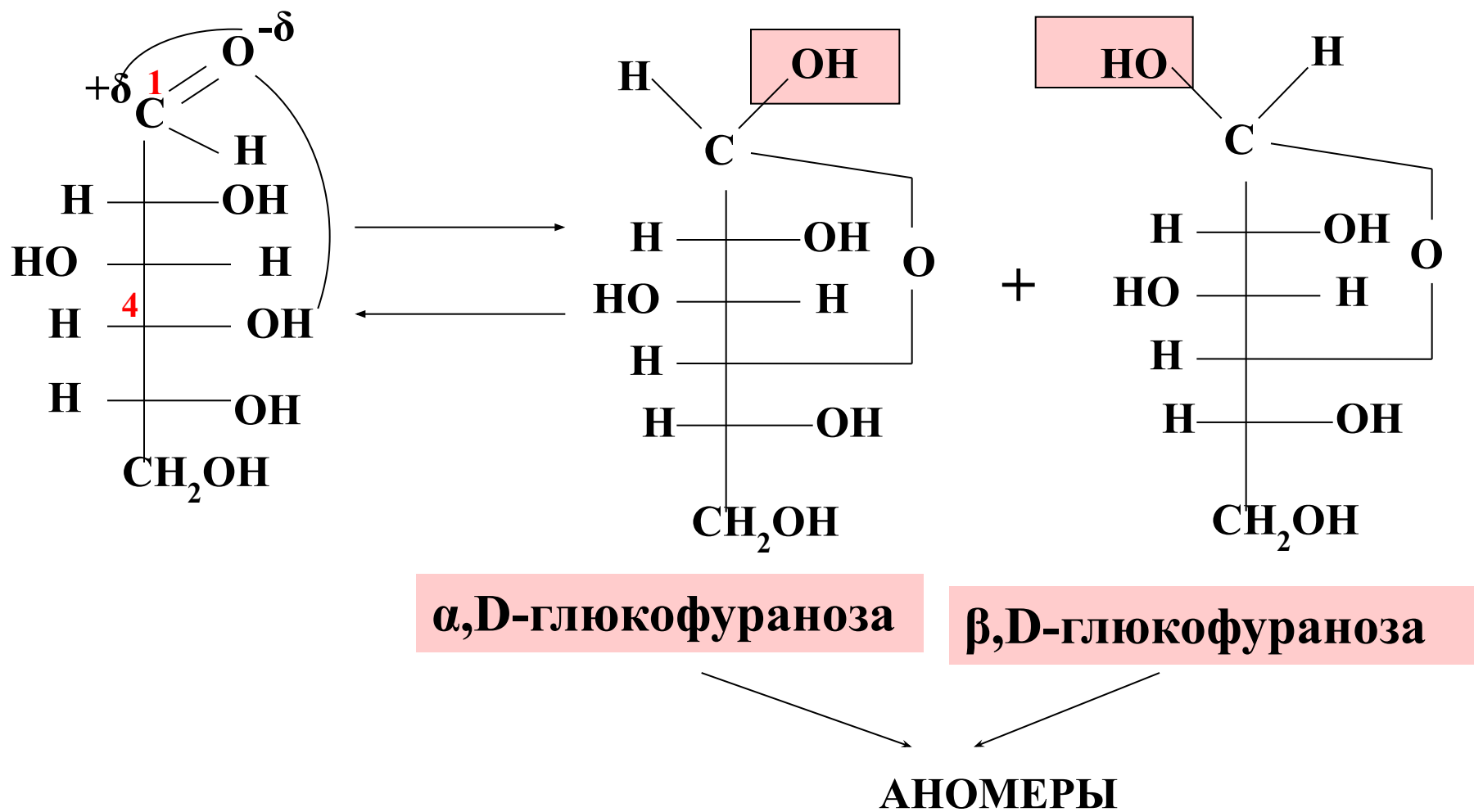
пятичленный цикл



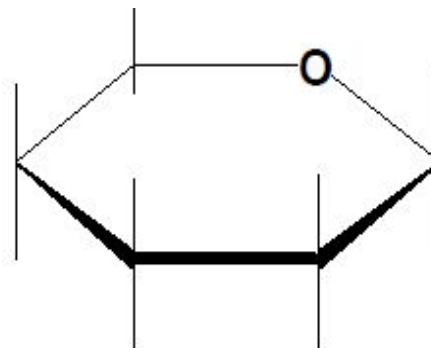
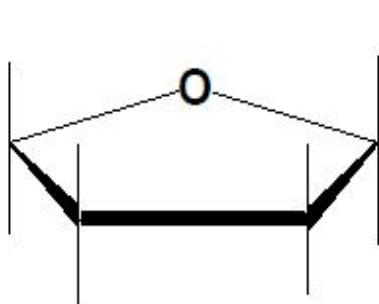
пиран

шестичленный цикл

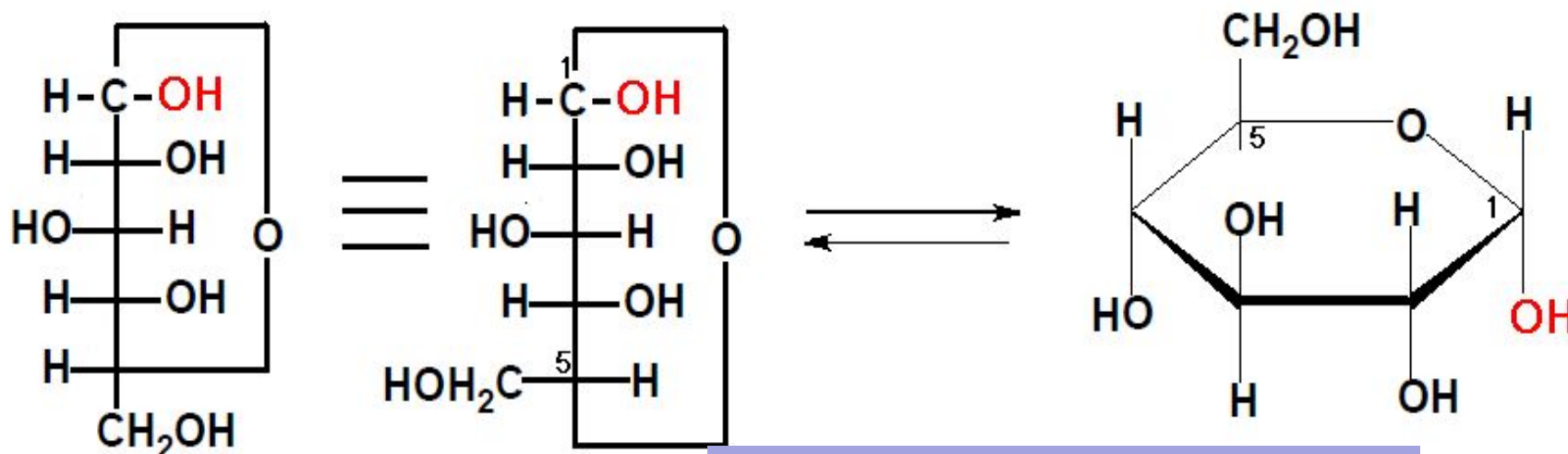
При замыкании цикла между С-1 и С-4 углеродными атомами образуются устойчивые фуранозные циклы



Перспективные формулы Хеуорса



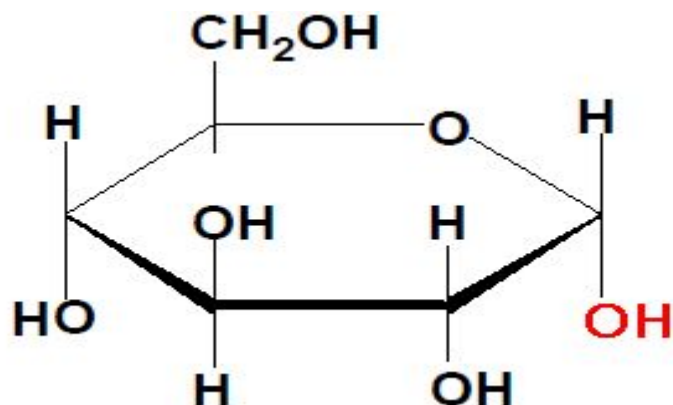
Преобразование формул Колли –Толленса в формулы Хеуорса



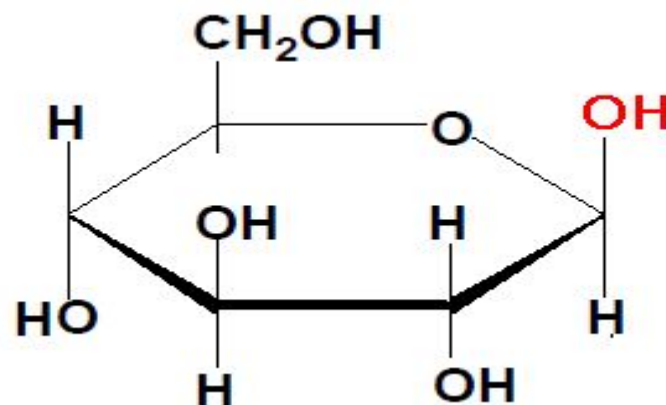
α , D - глюкопираноза

Циклические формы глюкозы по Хеуорсу

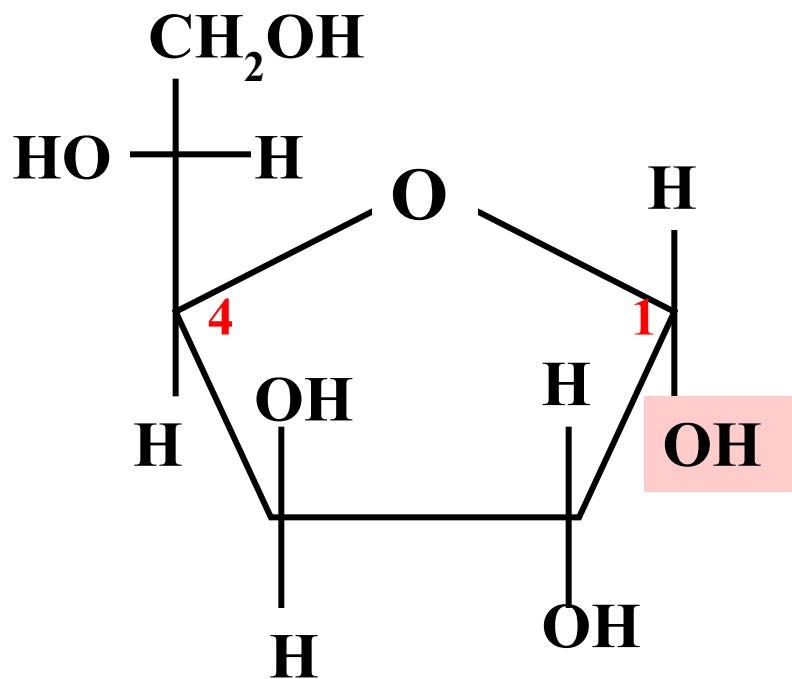
Гидроксильная группа при новом центре асимметрии является полуацетальной. Этот гидроксил называют также гликозидным. Гликозидный гидроксил проявляет более высокую реакционную способность по сравнению с остальными гидроксилами в молекуле углеводов



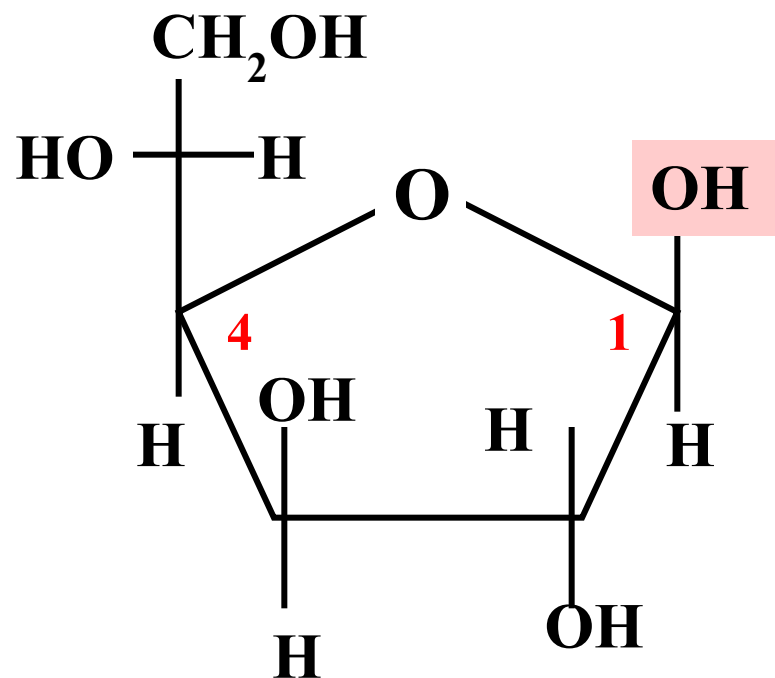
α , D - глюкопираноза



β , D - глюкопираноза

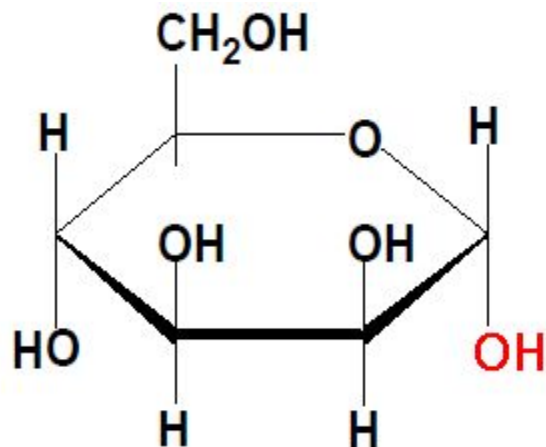


α ,D - глюкофураноза

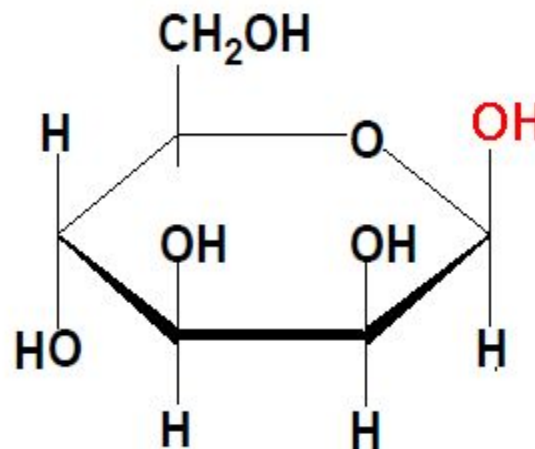


β ,D- глюкофураноза

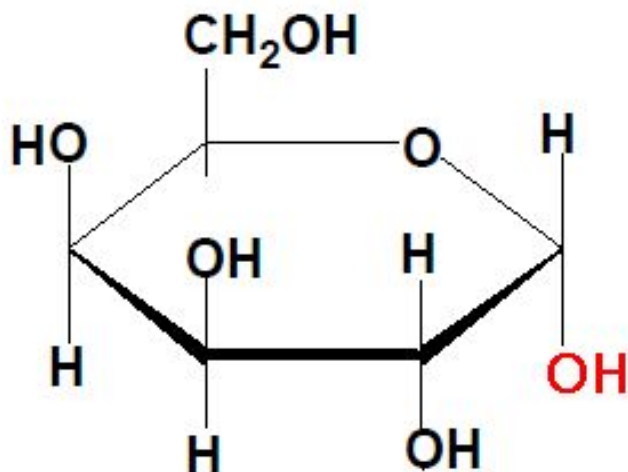
Структуры маннозы и галактозы по Хеуорсу



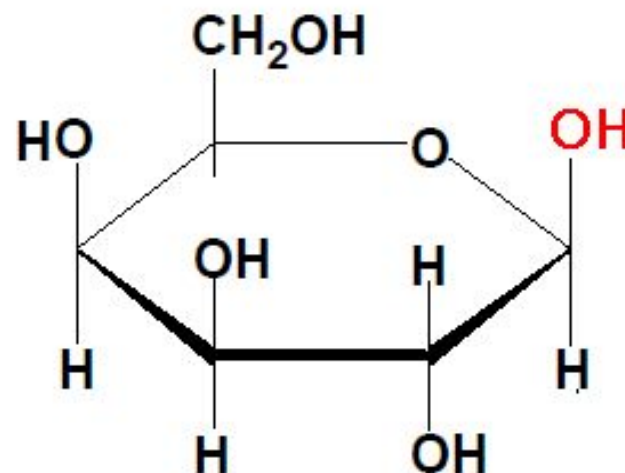
α , D - маннопираноза



β , D-маннопираноза

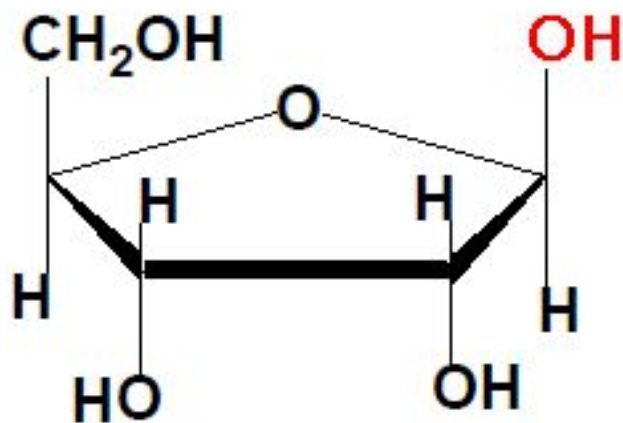


α , D-галактопираноза

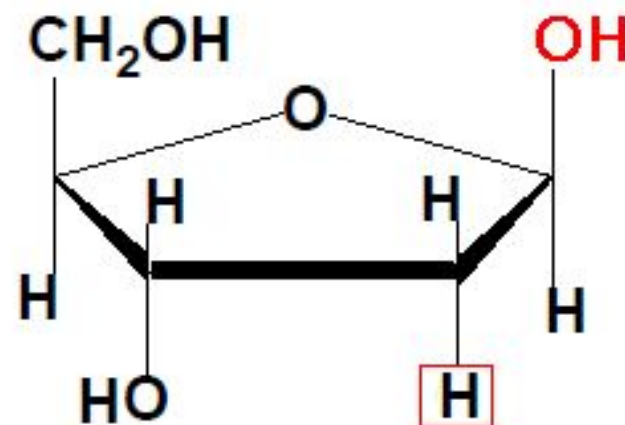


β , D-галакторираноза

Структуры рибозы и дезоксирибозы по Хеуорсу



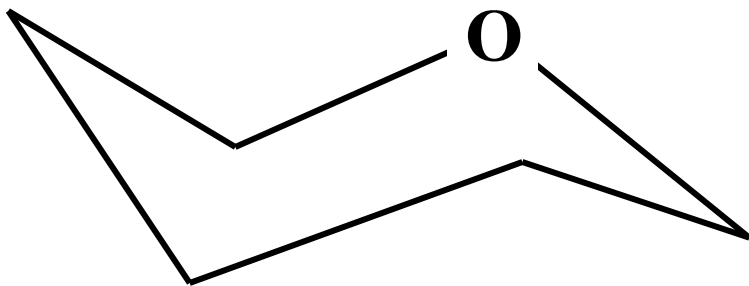
β ,D-рибофураноза



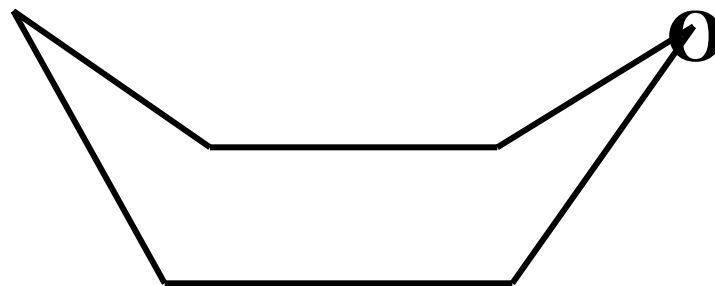
β ,D-дезоксирибофураноза

КОНФОРМАЦИЯ МОНОСАХАРИДОВ

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

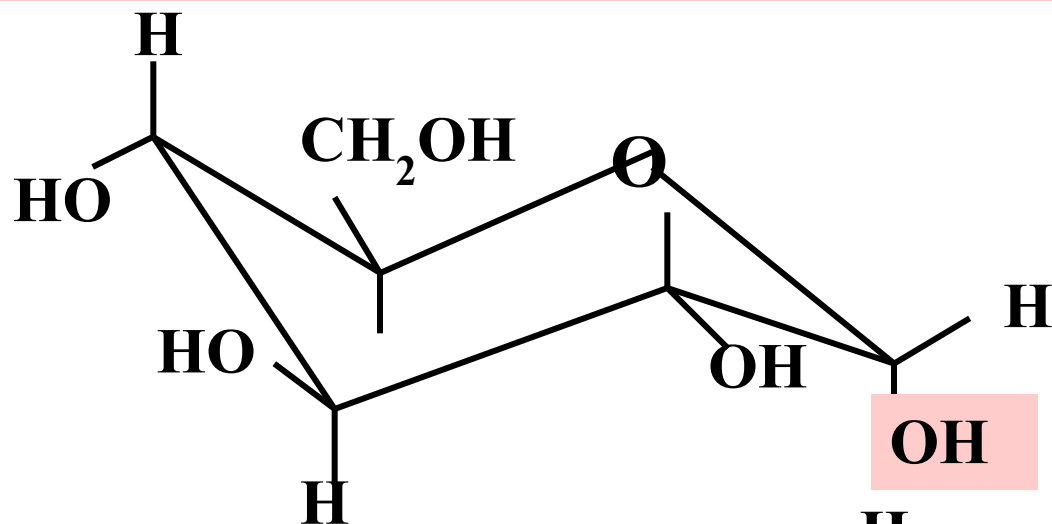


конформация *кресла*

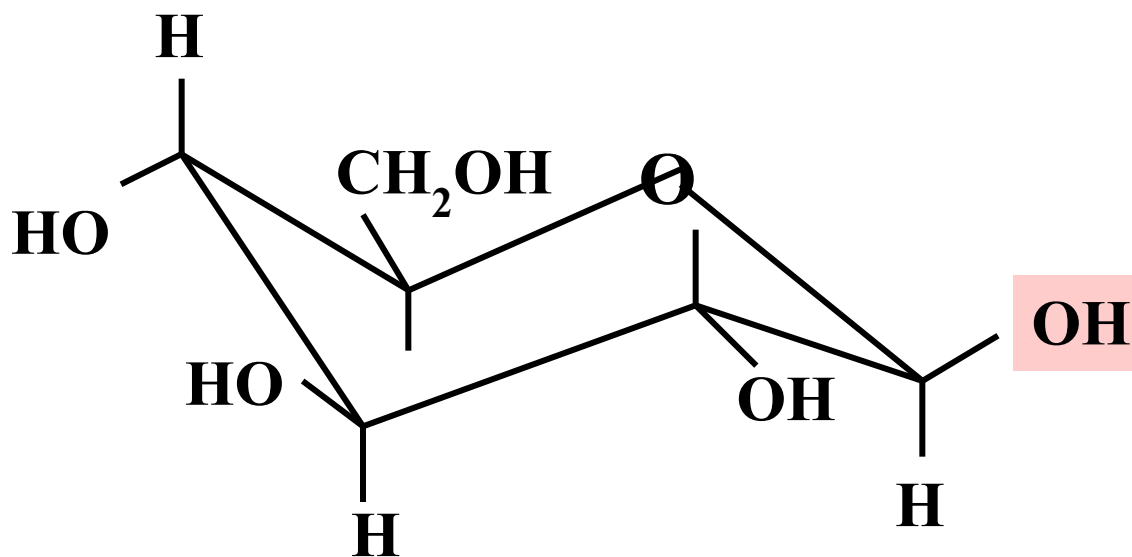


конформация *ванны*

КОНФОРМАЦИЯ МОНОЗ

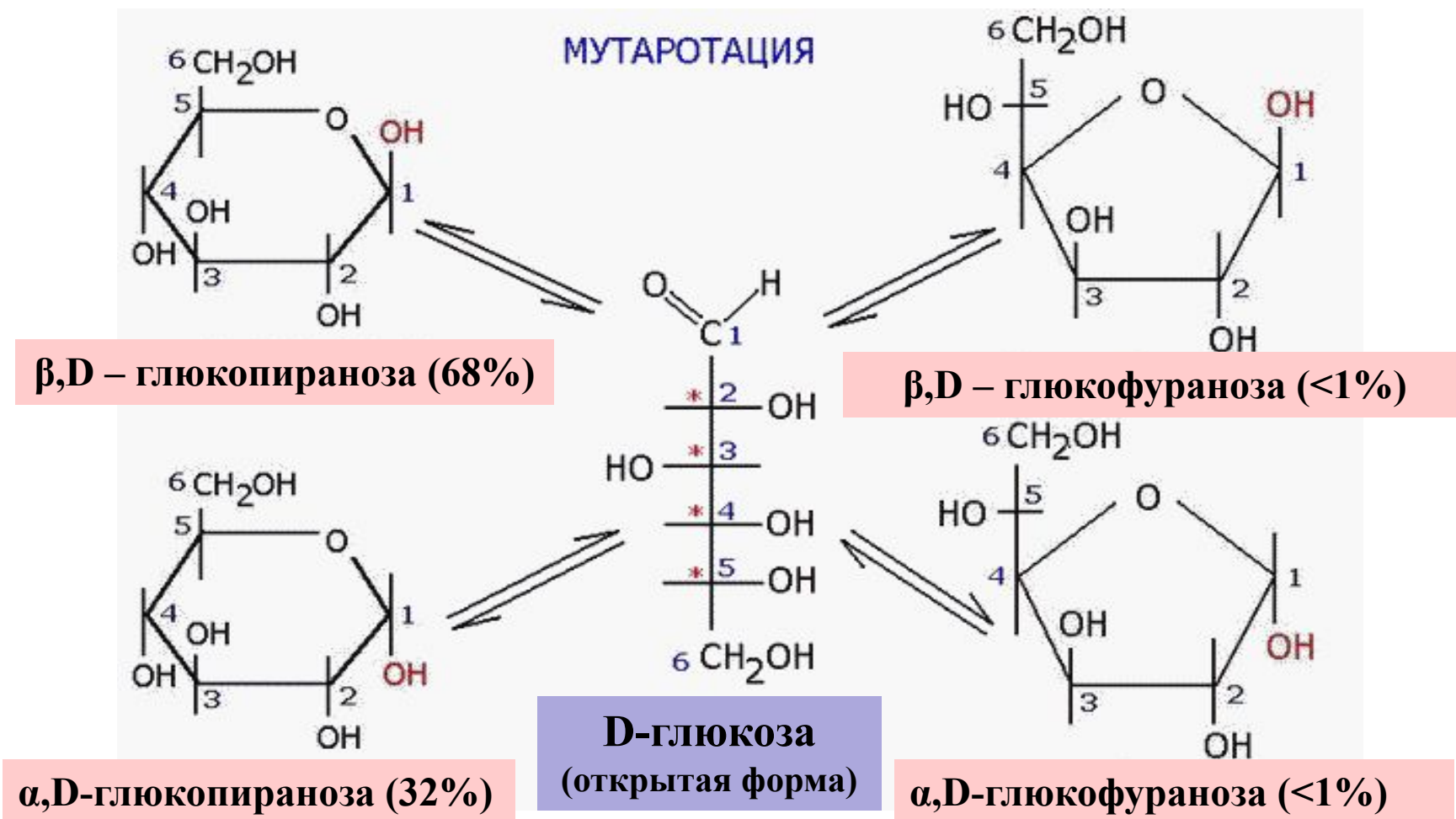


α -D-глюкопираноза
(32%)



β -D-глюкопираноза
(68%)

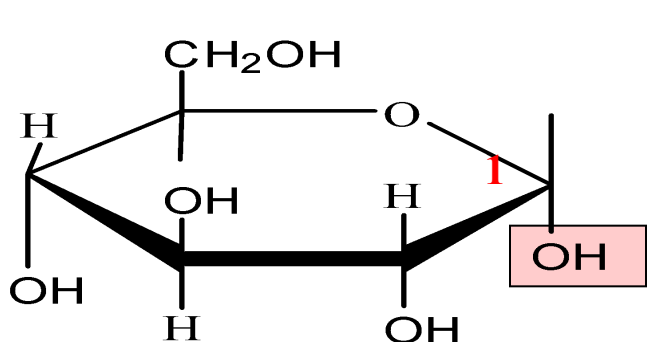
Цикло-оксо-таутомерия глюкозы



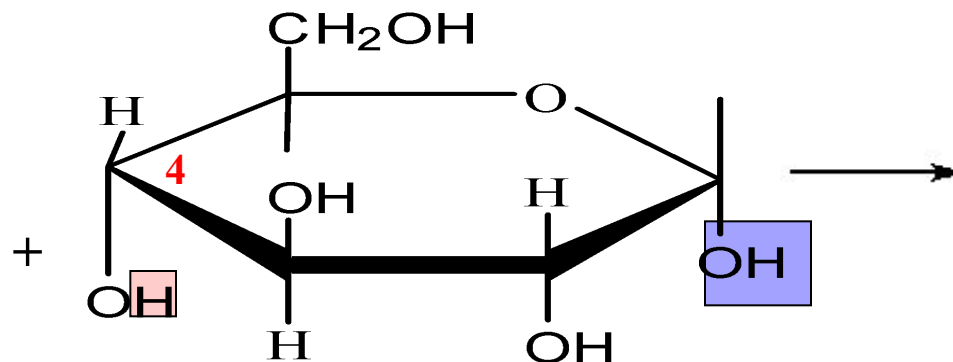
Мутаротация – способность моносахаридов существовать в виде равновесной смеси таутомеров – циклической и открытой форм.

ОБРАЗОВАНИЕ ДИСАХАРИДОВ (БИОЗ)

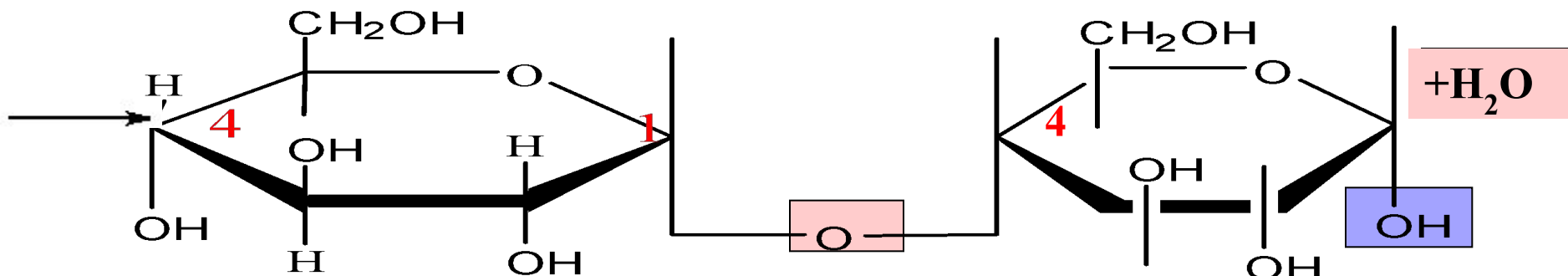
1. МАЛЬТОЗА



α -D-глюкопираноза



α -D-глюкопираноза



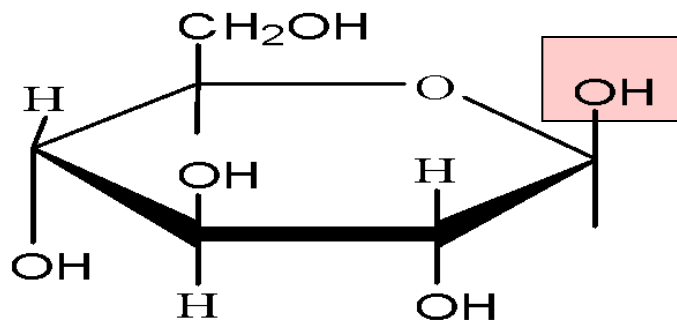
α -(1-4) гликозидная связь

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

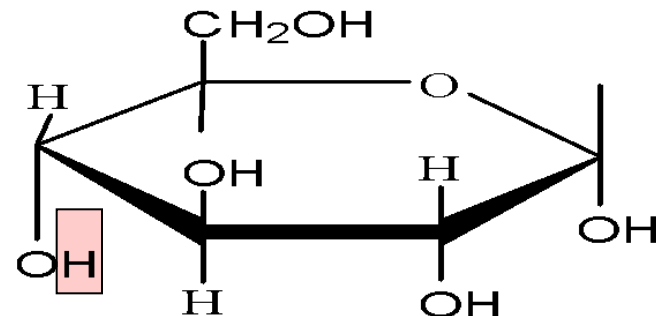
(ВОССТАНАВЛИВАЮЩАЯ БИОЗА)

2. ЦЕЛЛОБИОЗА

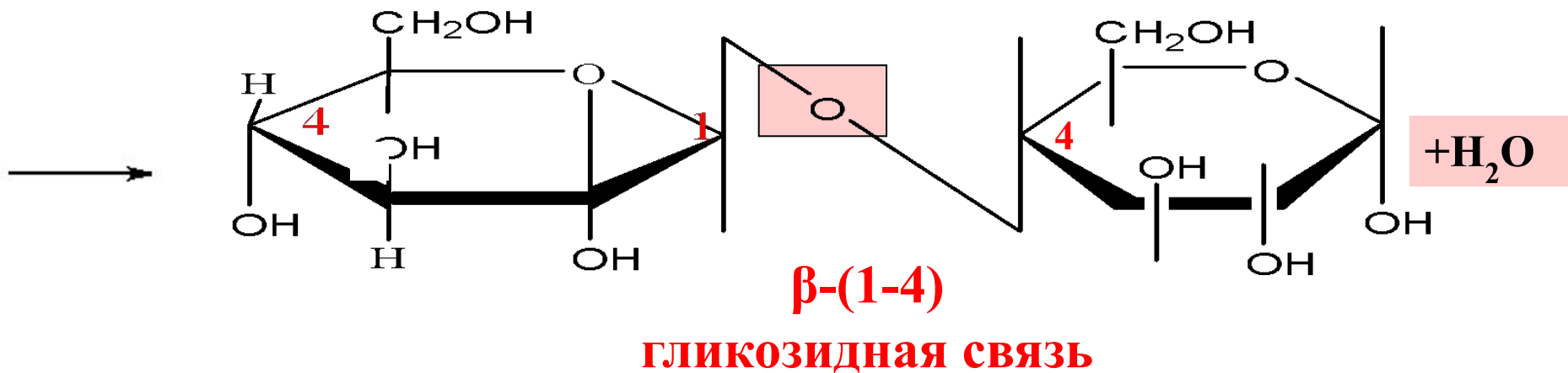
β –D-глюкопираноза



α -D-глюкопираноза



+

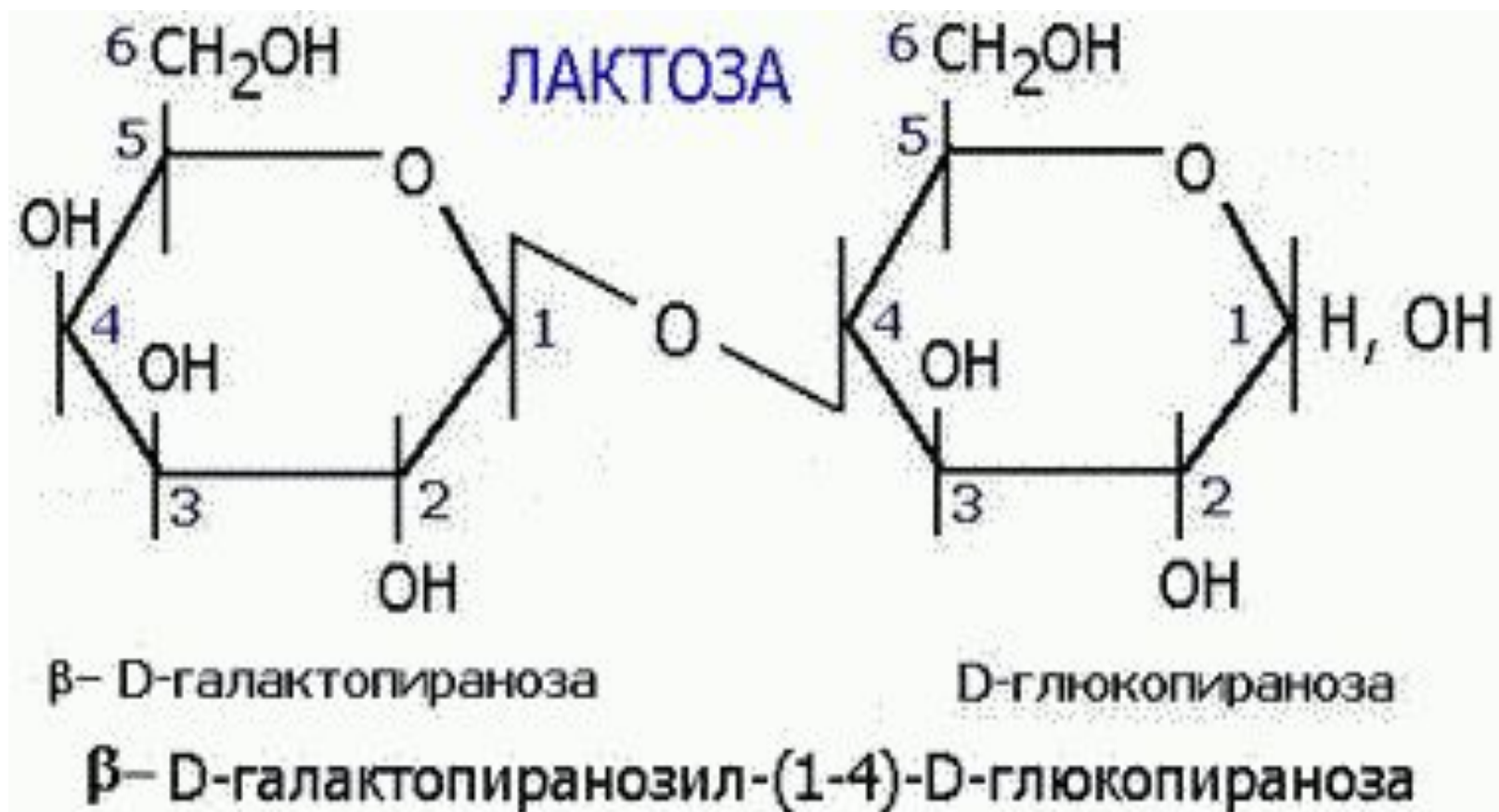


β - D-глюкопиранозил-**1-4**- α -D-глюкопираноза (**целлобиоза**)
(ВОССТАНАВЛИВАЮЩАЯ БИОЗА)

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

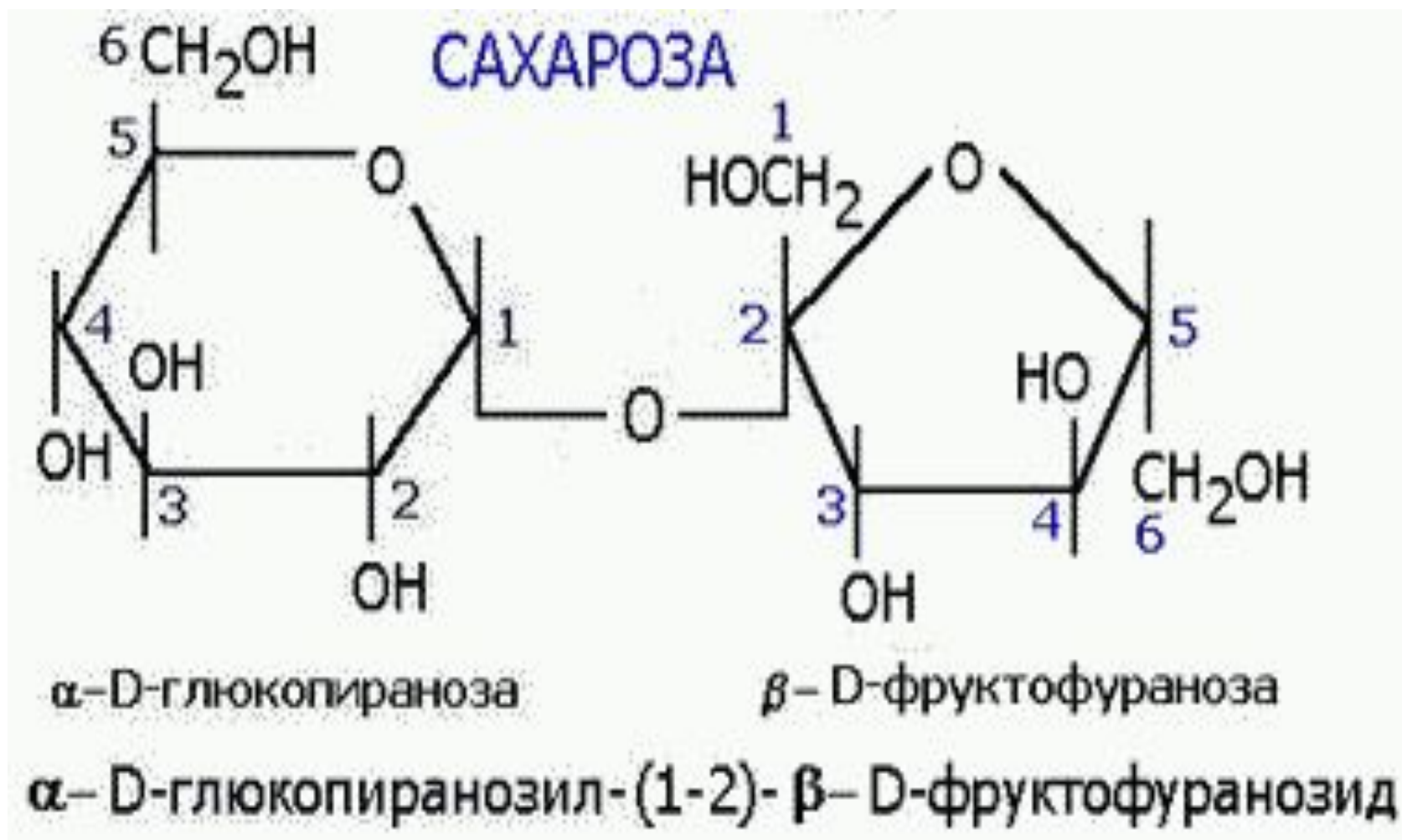
Женское молоко содержит до 8 % лактозы.

Лактоза – восстанавливающая биоза

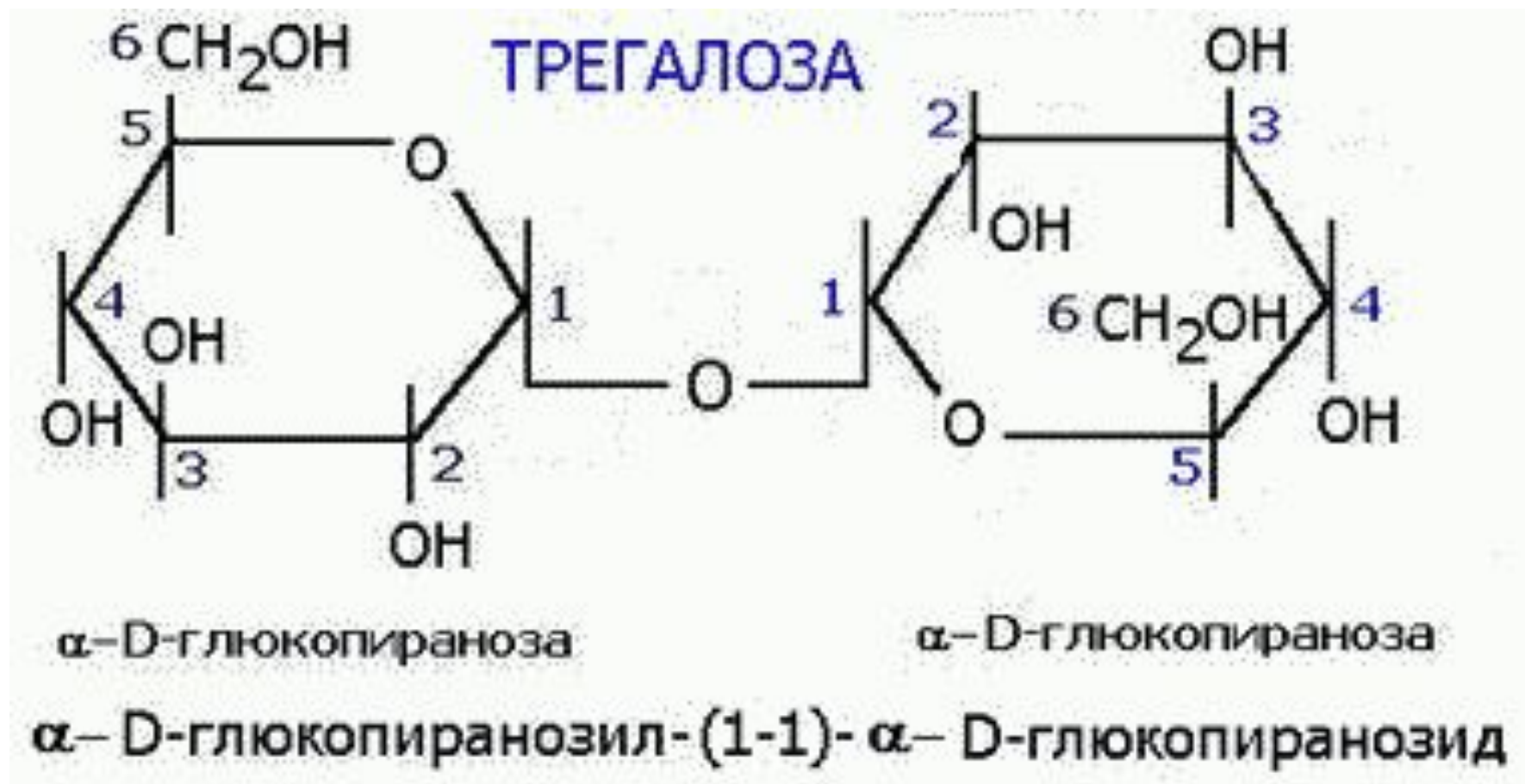


Очень широко в растительных материалах встречается сахароза, соединение остатков глюкозы и фруктозы.

Сахароза – невосстанавливающая биоза

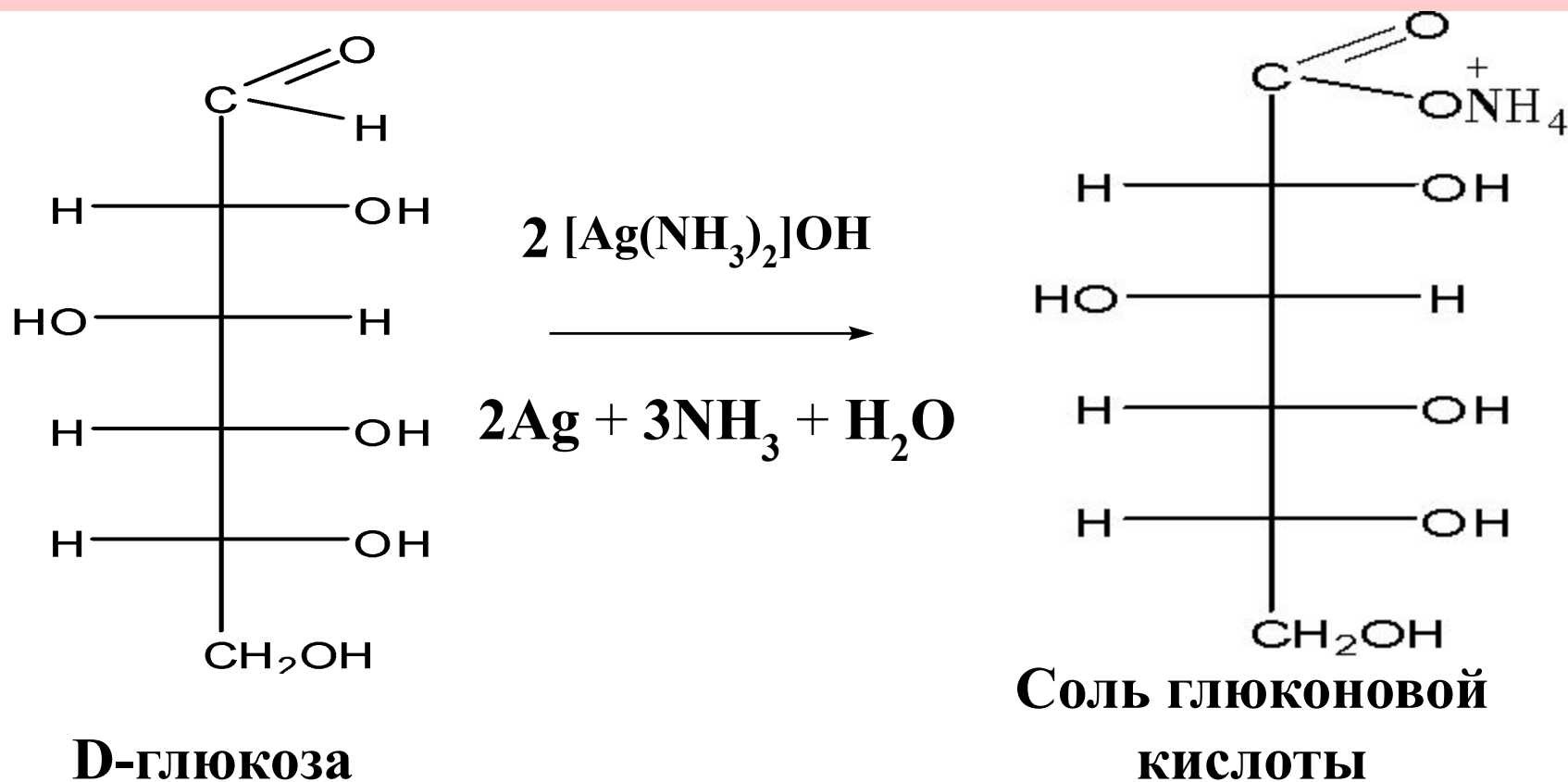


Прочие дисахариды очень редки. К ним относятся **невосстанавливающая** биоза – трегалоза. В ее структуре оба полуацетальных гидроксила у глюкозы заняты образованием гликозидной связи.

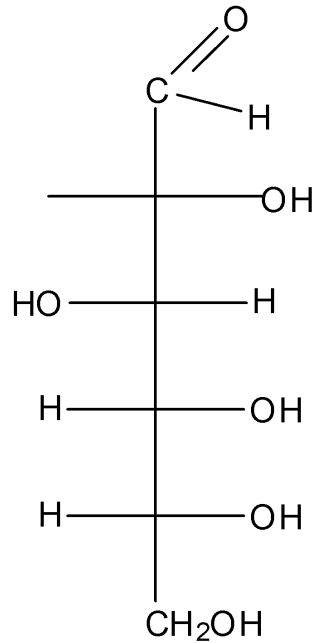


Химические свойства моносахаридов

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

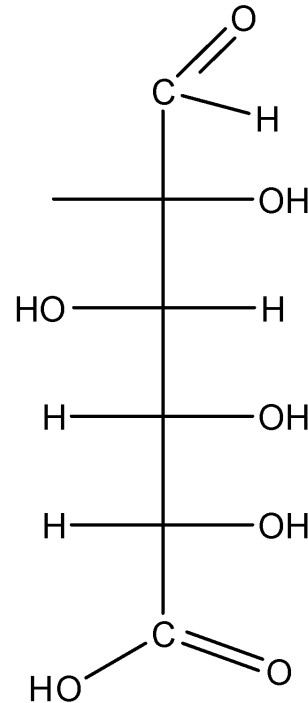


2. Получение уроновых кислот

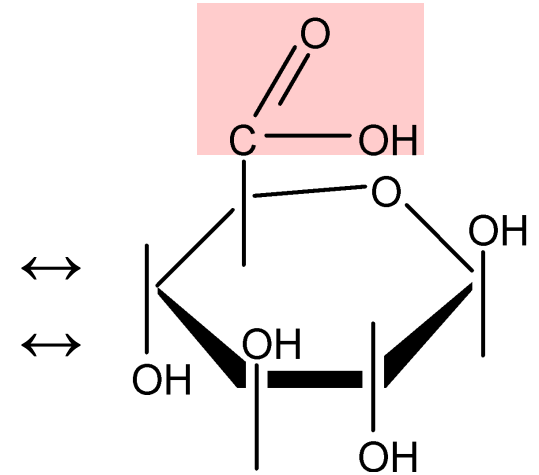


D-глюкоза

ферм. ок-ие

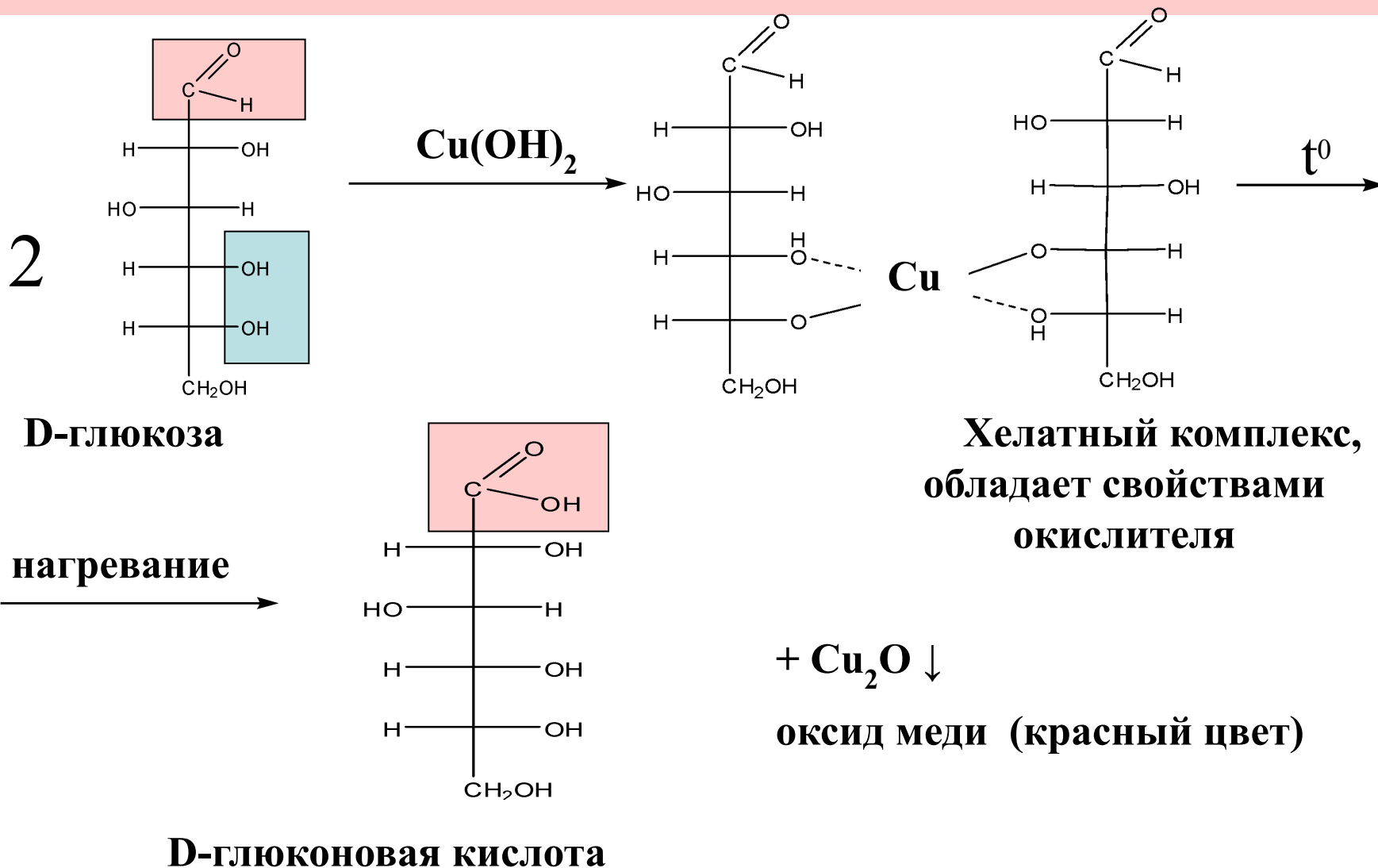


**D-глюкуроновая
кислота**

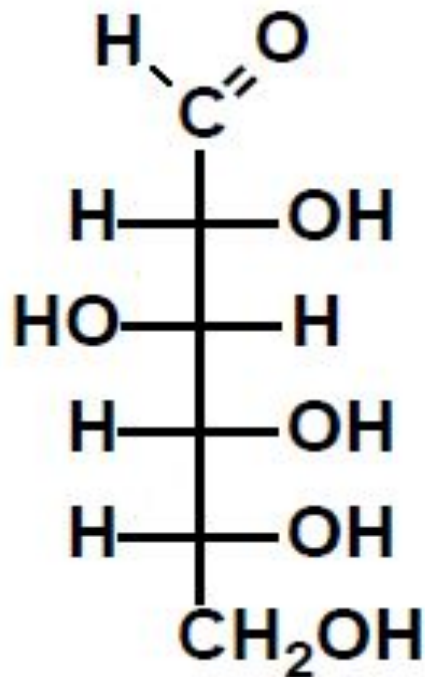


**Циклическая форма
D-глюкуроновой к-ты**

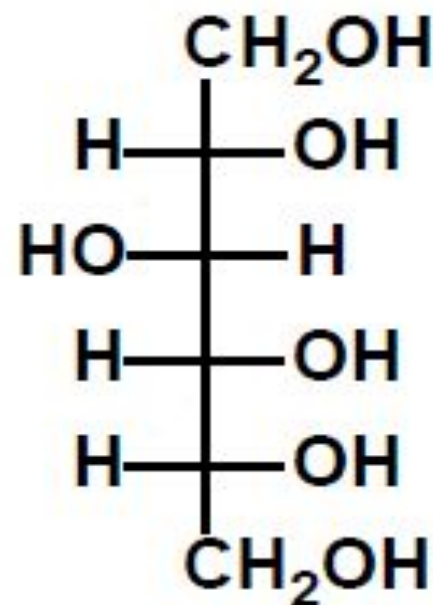
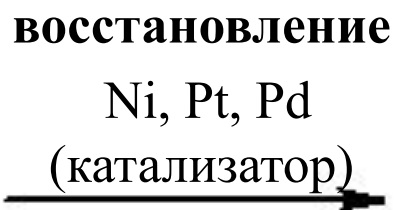
3. Проба Троммера



4. Реакция восстановления карбонильной группы моноз



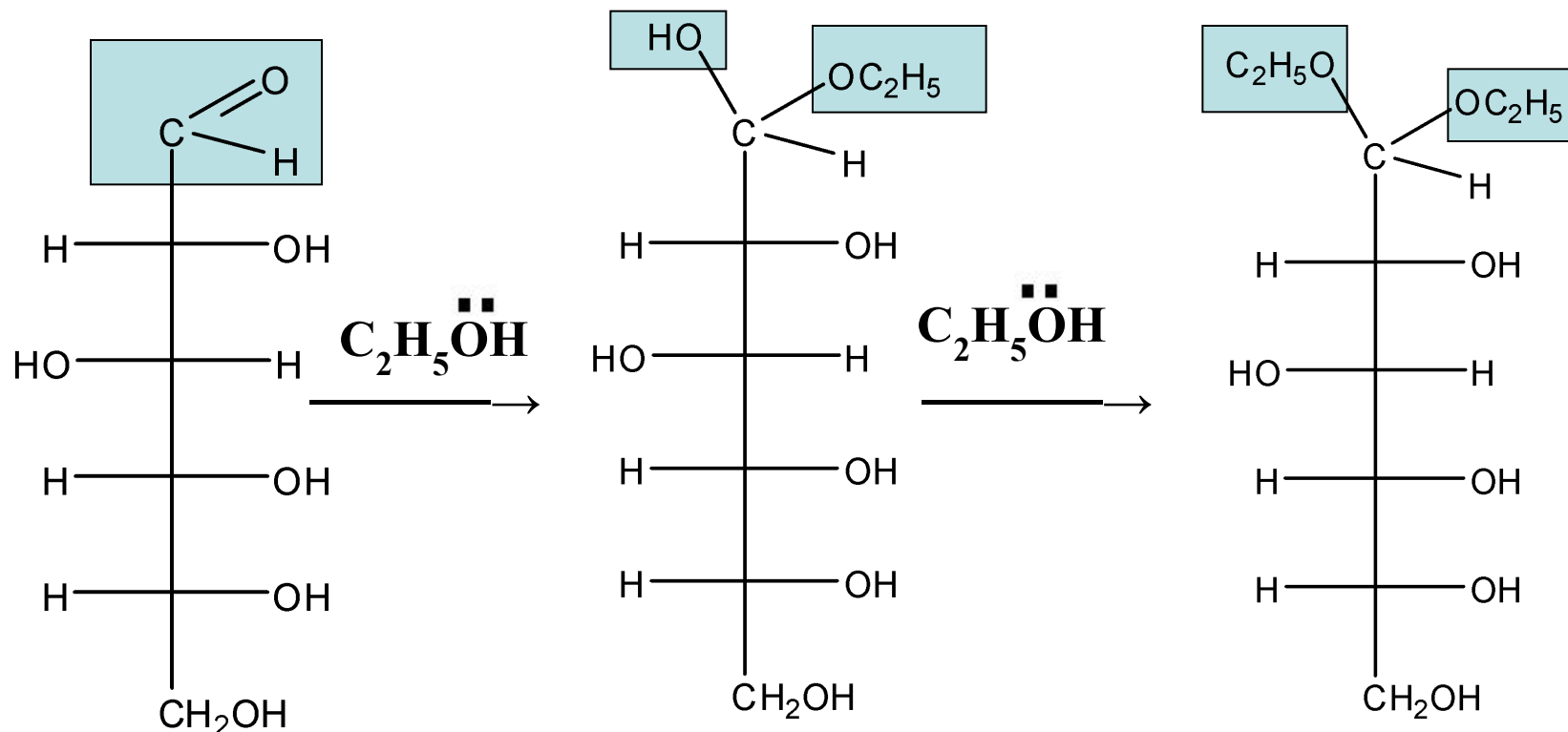
D-глюкоза



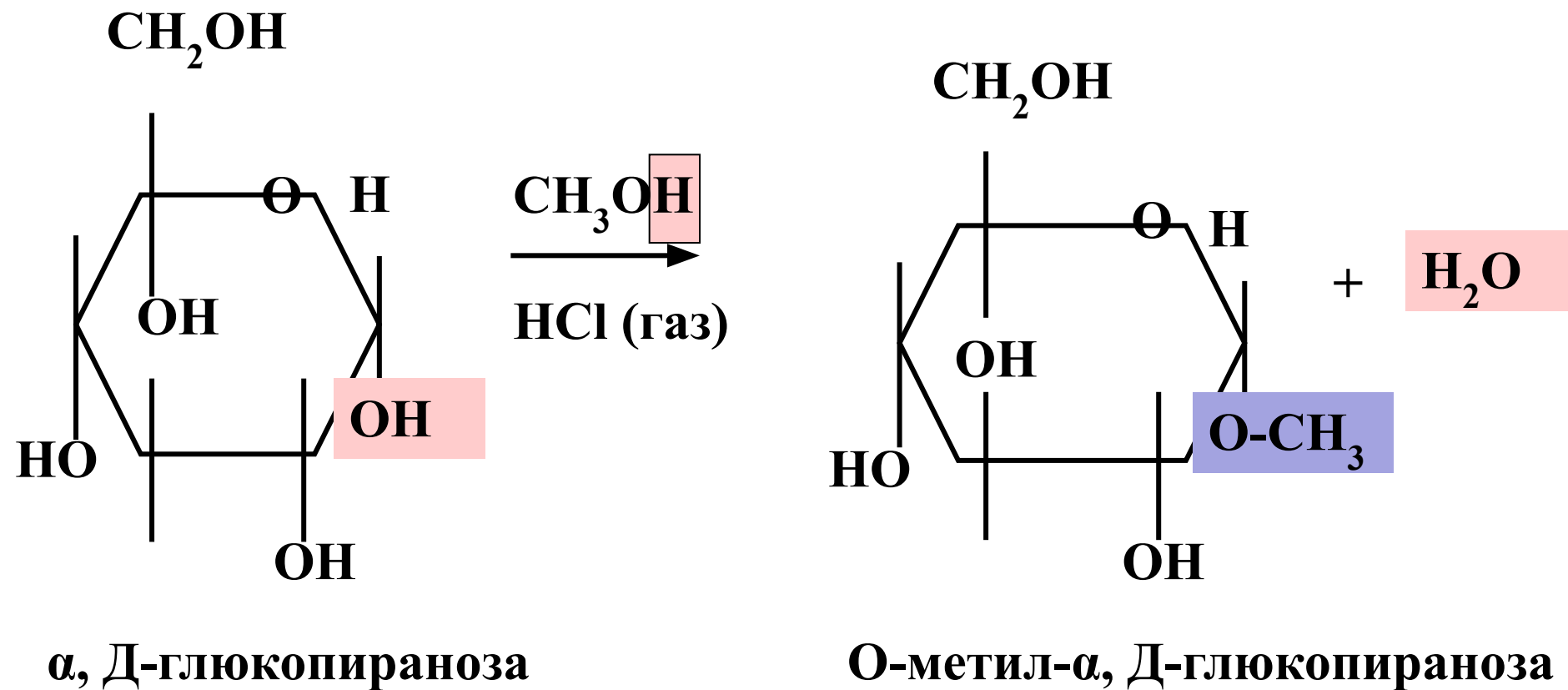
СОРБИТ

5. Реакция углеводов со спиртами

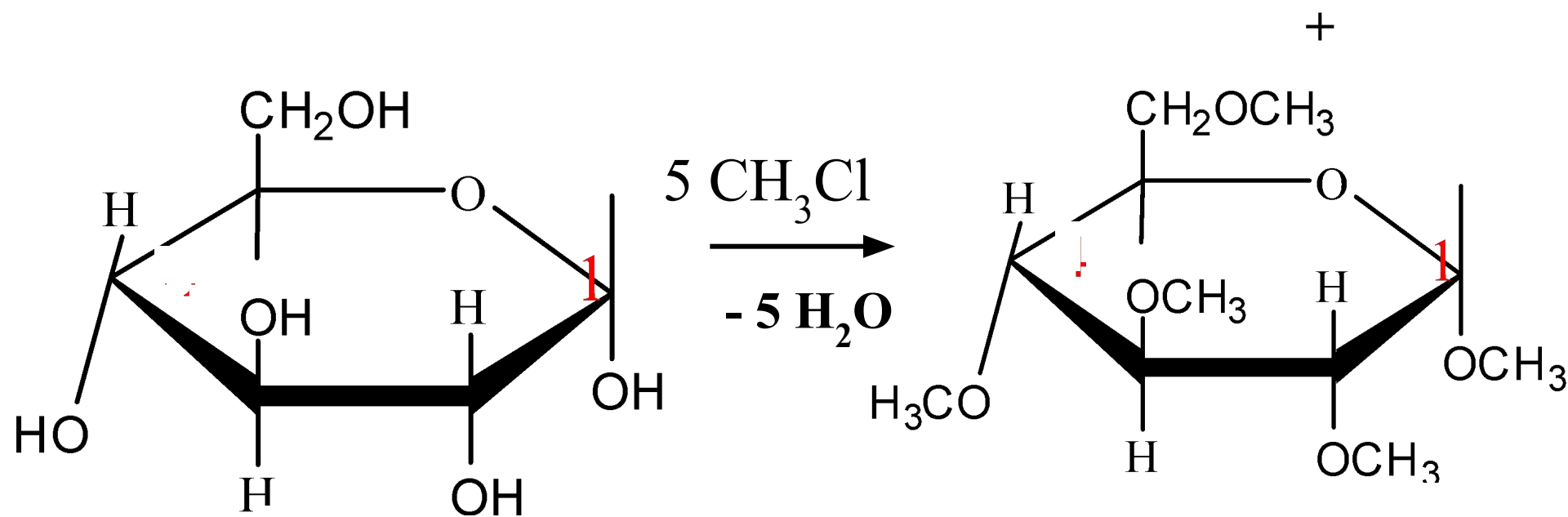
Углеводы взаимодействуют со спиртами как в карбонильной, так и в полуацетальной форме



6. Реакции алкилирования по полуацетальному (гликозидному) гидроксилу



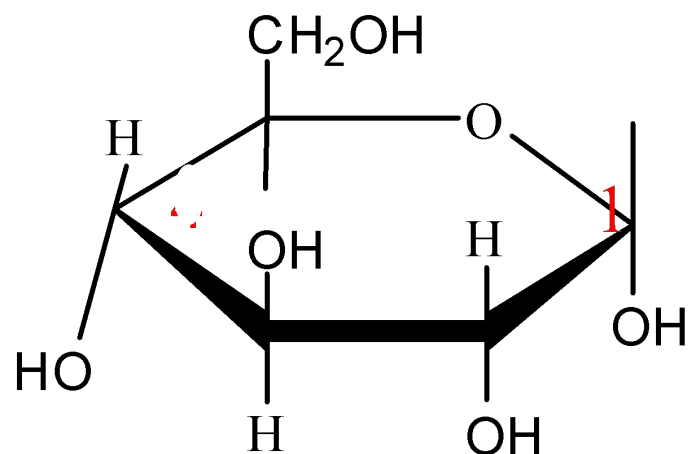
7. Реакции алкилирования по всем гидроксильным группам



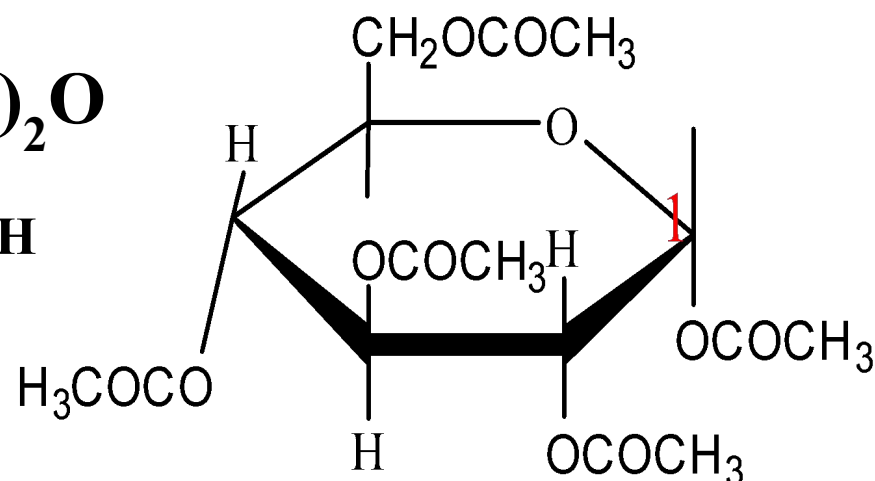
α ,Д-глюкопираноза

пента метил- α ,Д-глюкопираноза

8. Реакции ацилирования по всем гидроксильным группам

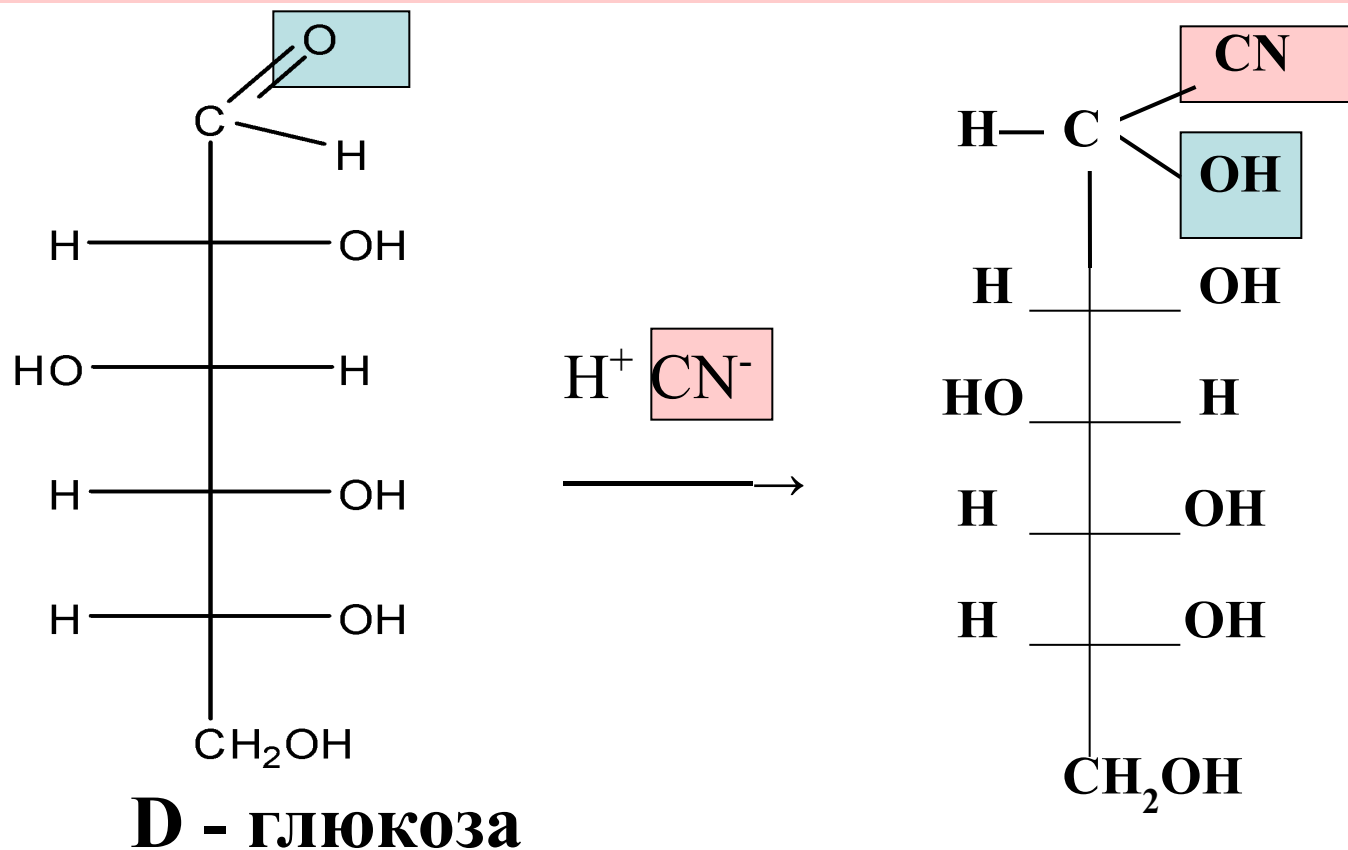


α ,Д-глюкопираноза



пента ацетил- α ,Д-глюкопираноза

9. Реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе моноз



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