

# ЛЕКЦИЯ № 15

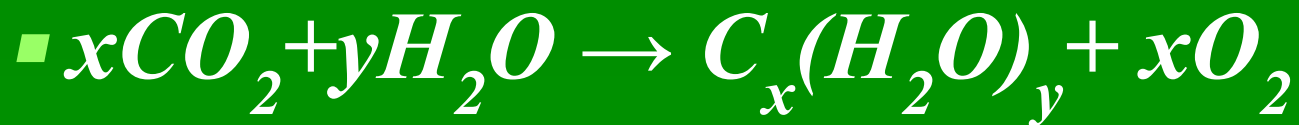
## УГЛЕВОДЫ МОНОЗЫ, БИОЗЫ

# Углеводы чрезвычайно распространены в природе

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

- **СХЕМА ФОТОСИНТЕЗА**

- солнечная энергия

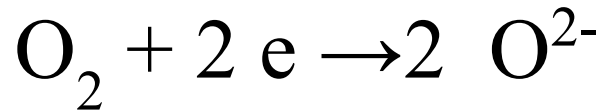


# ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОВ

аэробный процесс



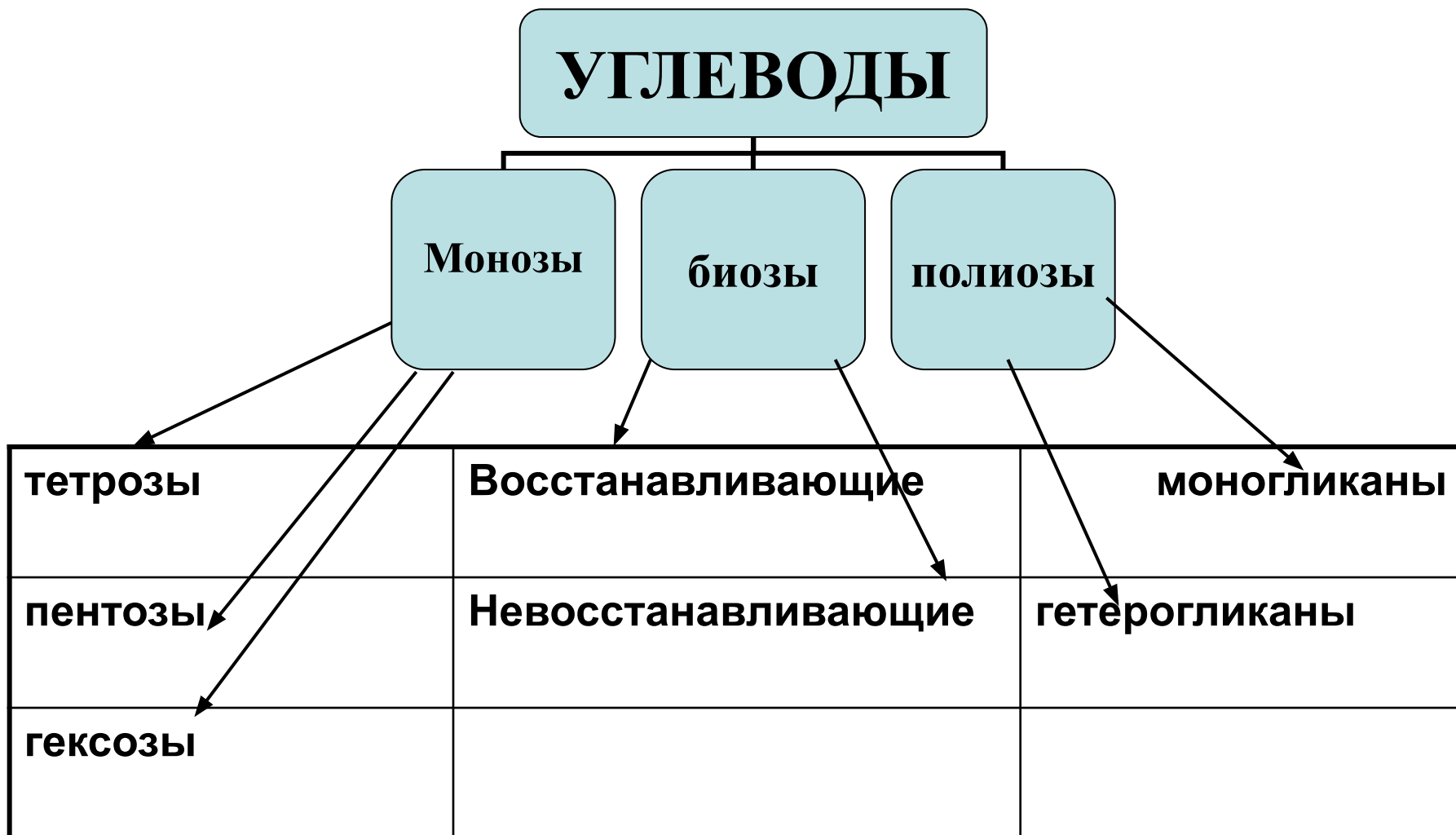
**Важнейшая биологическая роль углеводов –  
энергетическая**



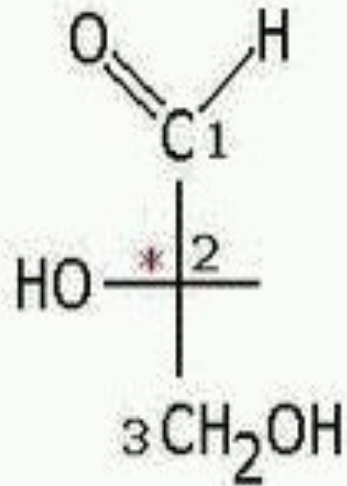
**Электронотранспортная цепь**

НАДН → Флавинадениндинклеотид (ФАДН) →  
Кофермент Q<sub>10</sub> → Цитохром *b* → Цитохром *c* →  
Цитохром *a* → O<sub>2</sub>

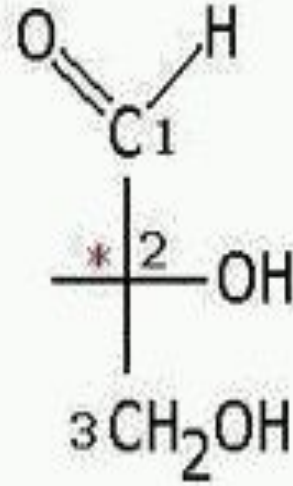
# Классификация углеводов



# Монозы –альдегидо- или кетоспирты

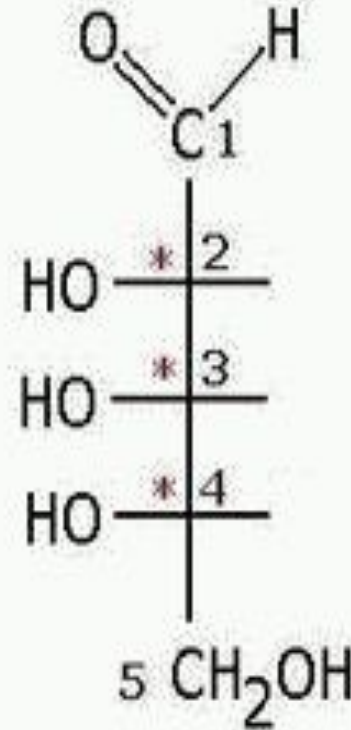


L-глицериновый  
альдегид

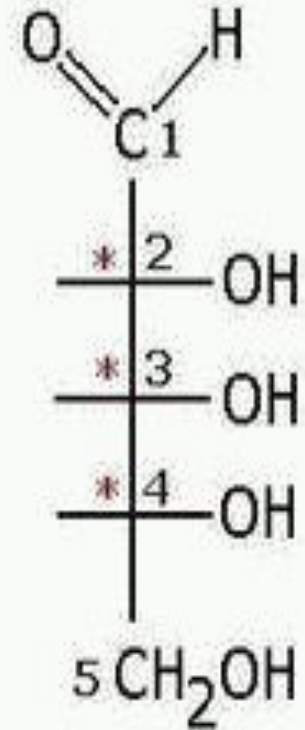


D-глицериновый  
альдегид

(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***

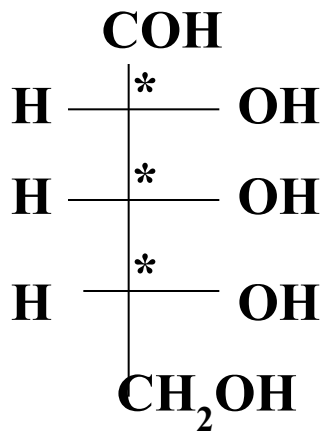
**$N = 2^n$** , где  $n$ - число хиральных центров;

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

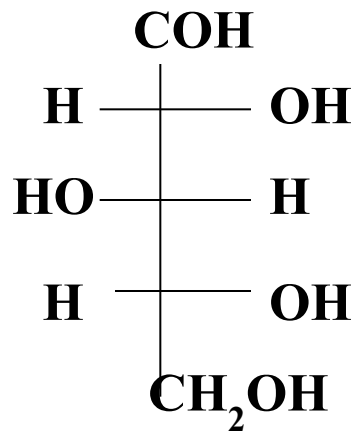
у пентоз:  **$N = 2^3 = 8$**  (4 изомера D-ряда,  
4 изомера-L-ряда)

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

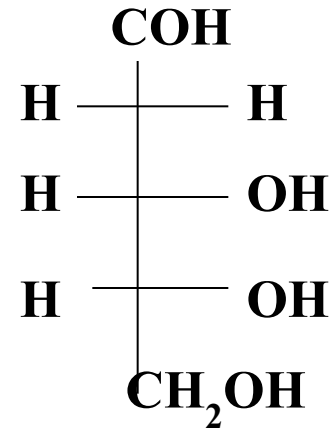
# ***ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ ПЕНТОЗ***



**D – рибоза**  
**(РНК)**



**D- ксилоза**

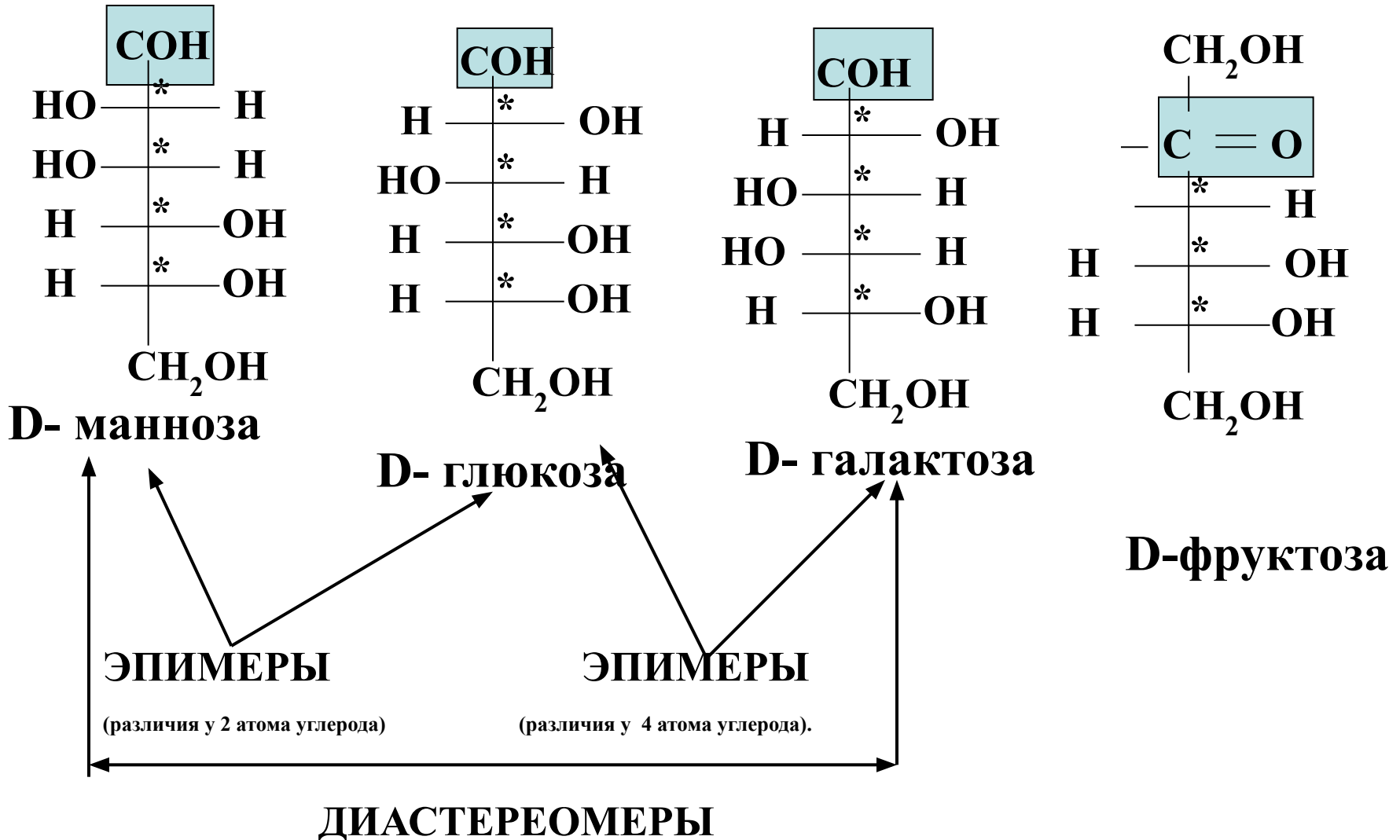


**D–2-дезоксирибоза**  
**(ДНК)**

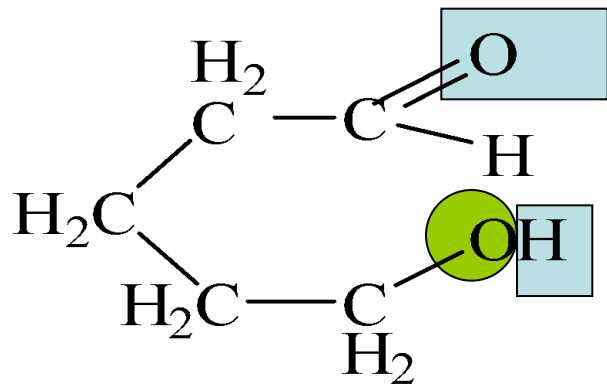
**эпимеры**

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

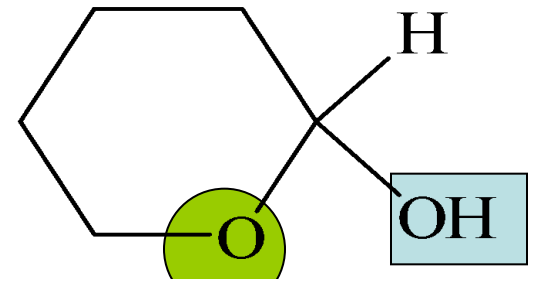
# ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ ГЕКСОЗ



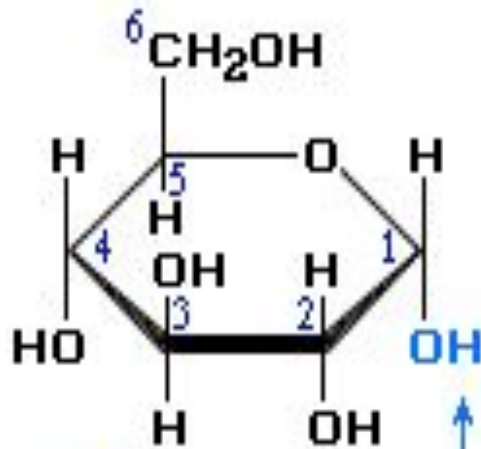




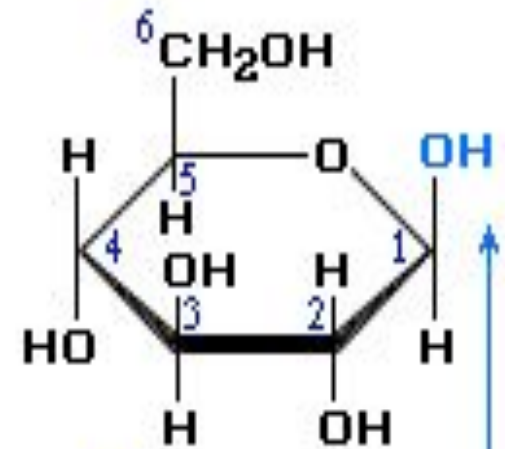
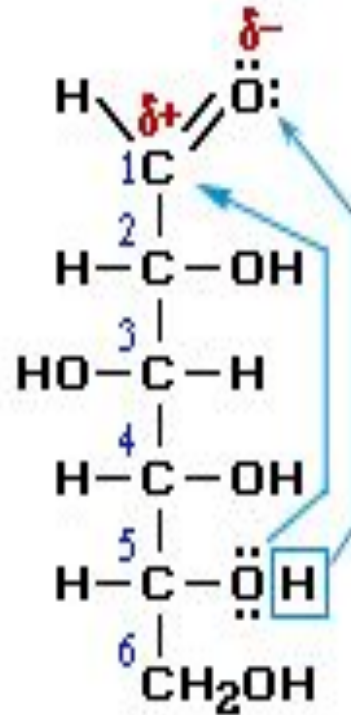
5-гидрокси пентаналь



Полуацеталь



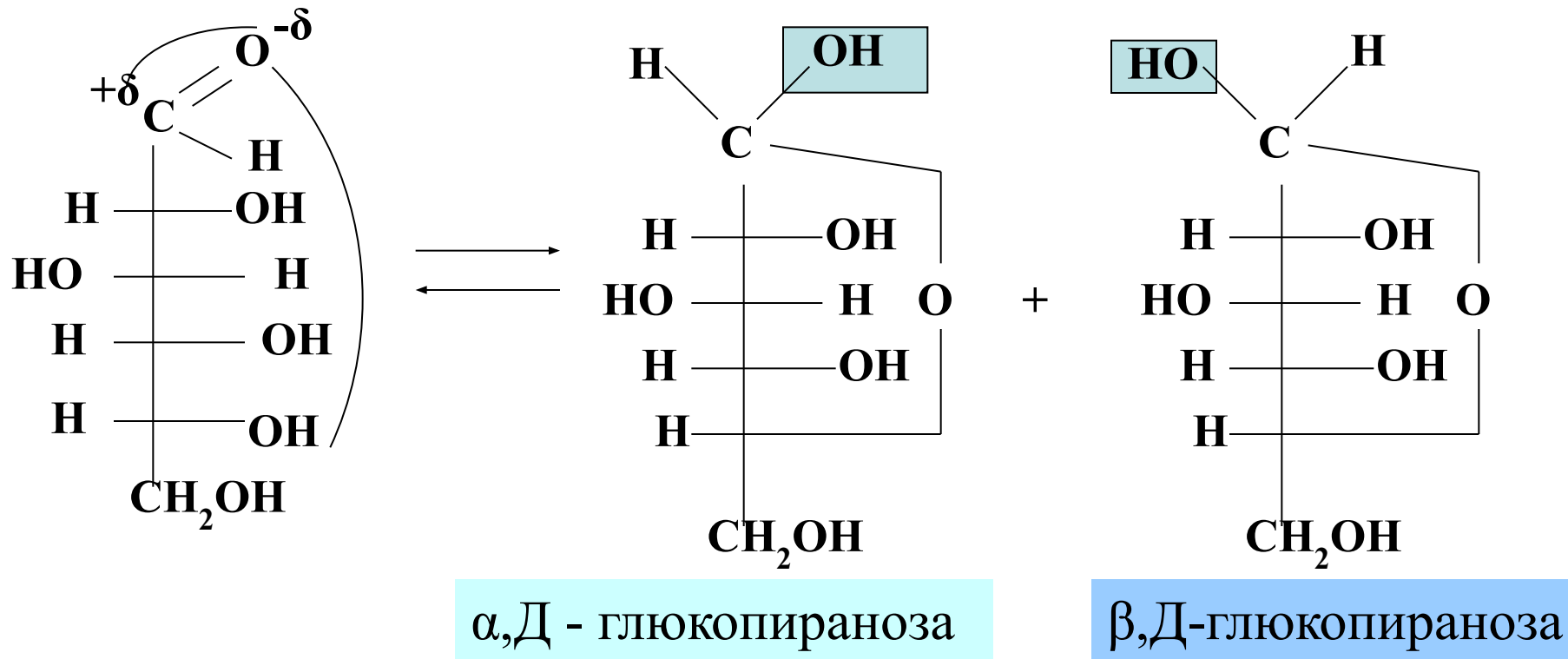
$\alpha$ -глюкоза



$\beta$ -глюкоза

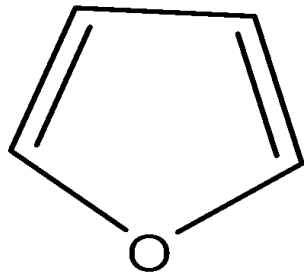
полуацетальный (гликозидный) гидроксил

# ТАУТОМЕРИЯ МОНОЗ

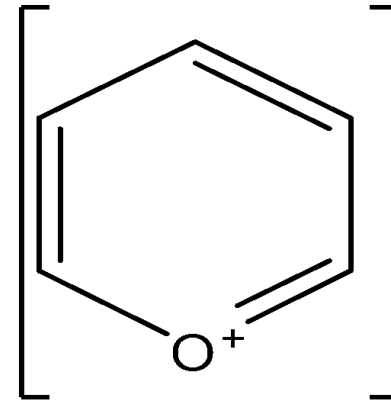


# Происхождение названия циклических форм

## МОНОЗ



фуран

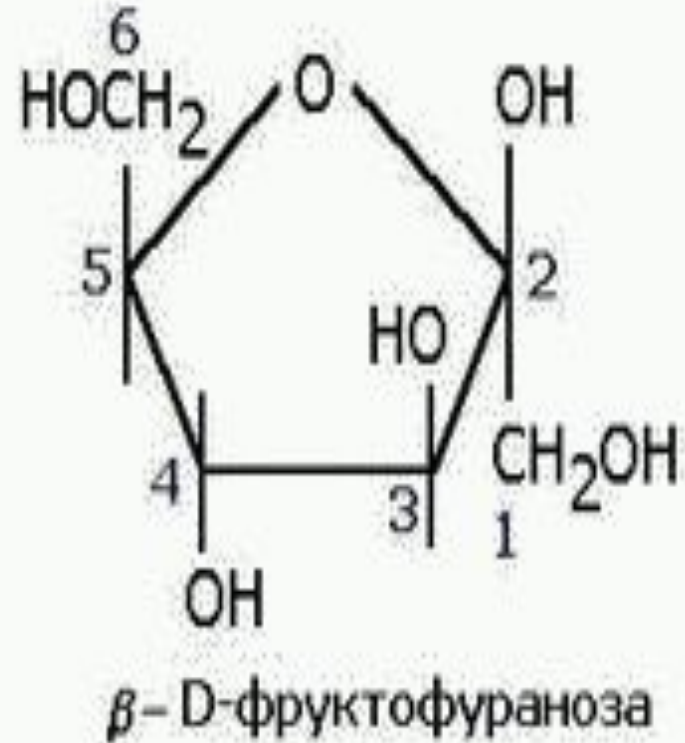
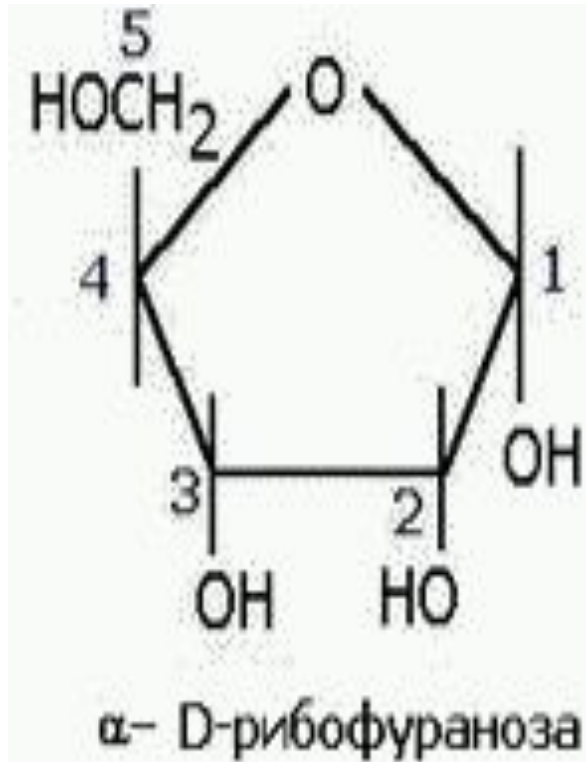


пиран

В названии пятичленных циклов к родоначальному слову

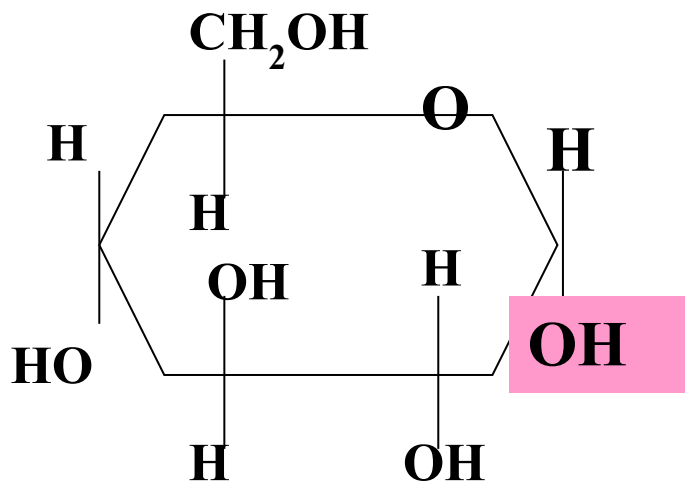
**фуран** или **пиран** добавляется суффикс **Оза**,  
обозначающий принадлежность к углеводам

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

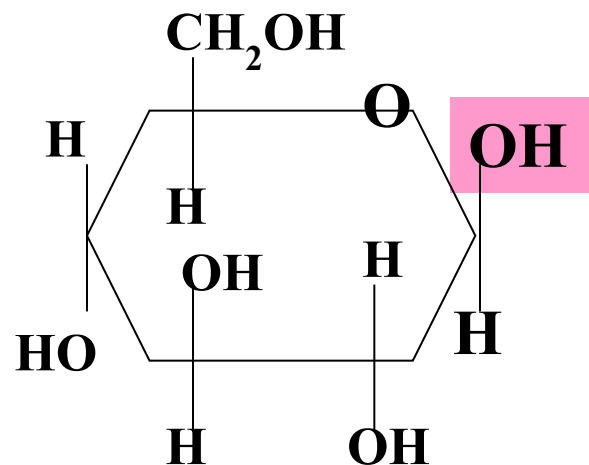


# Формулы Хеуорса

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

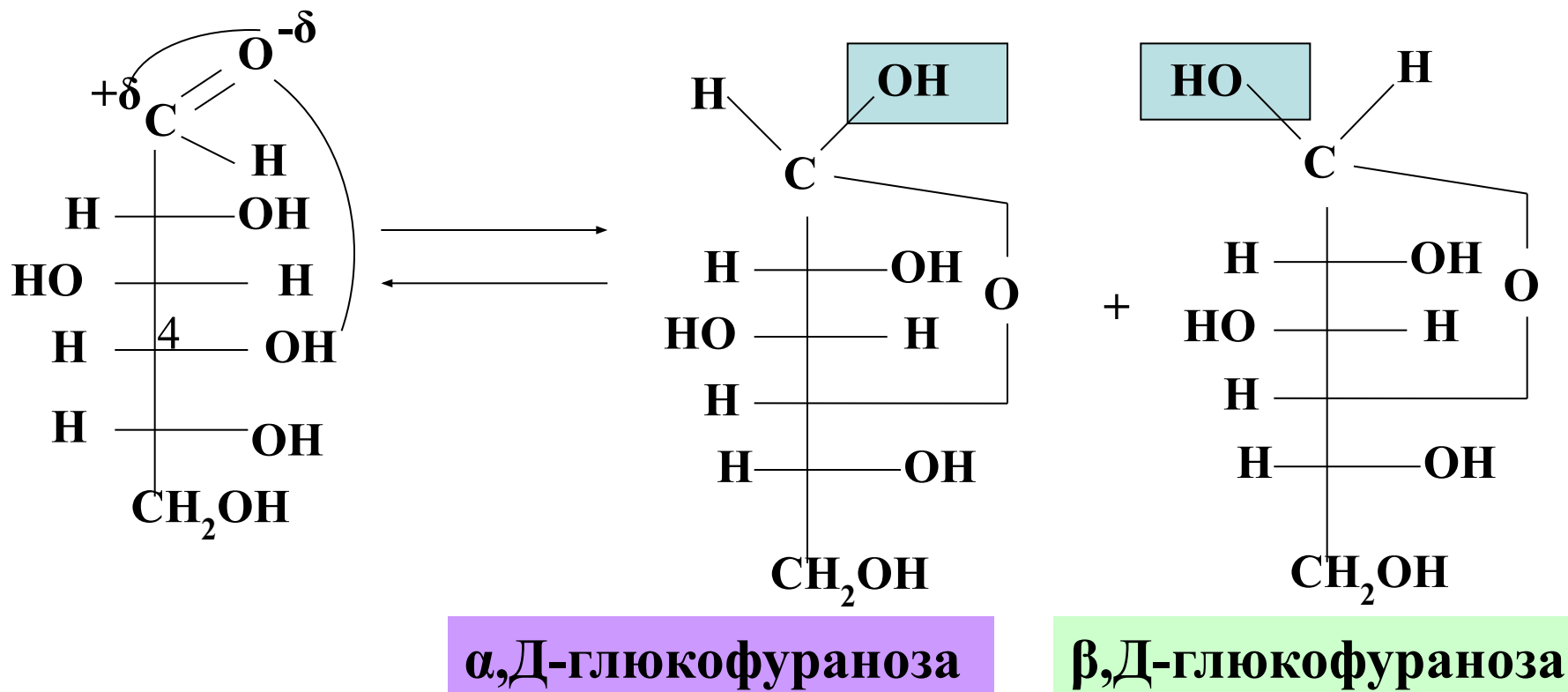


$\alpha$ , Д - глюкопираноза

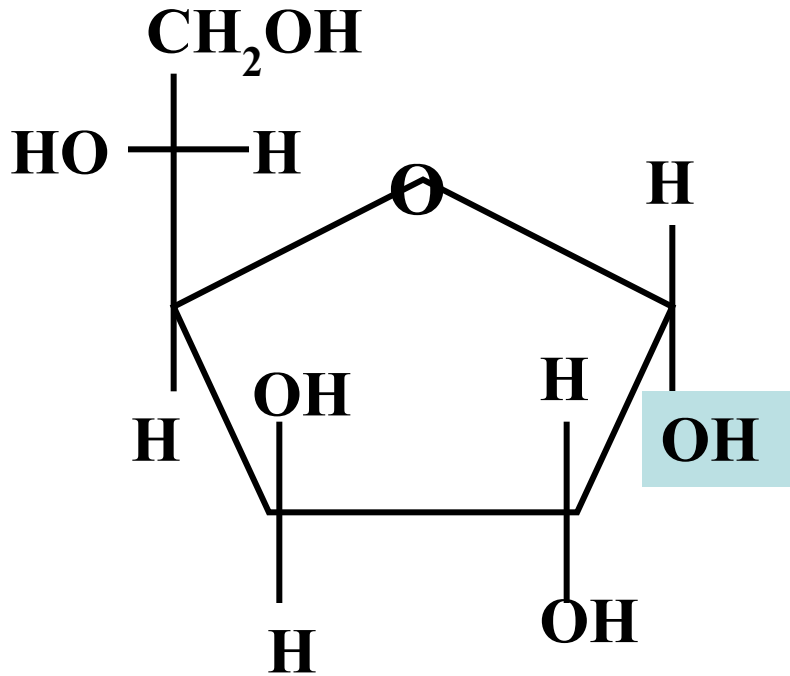


$\beta$ , Д - глюкопираноза

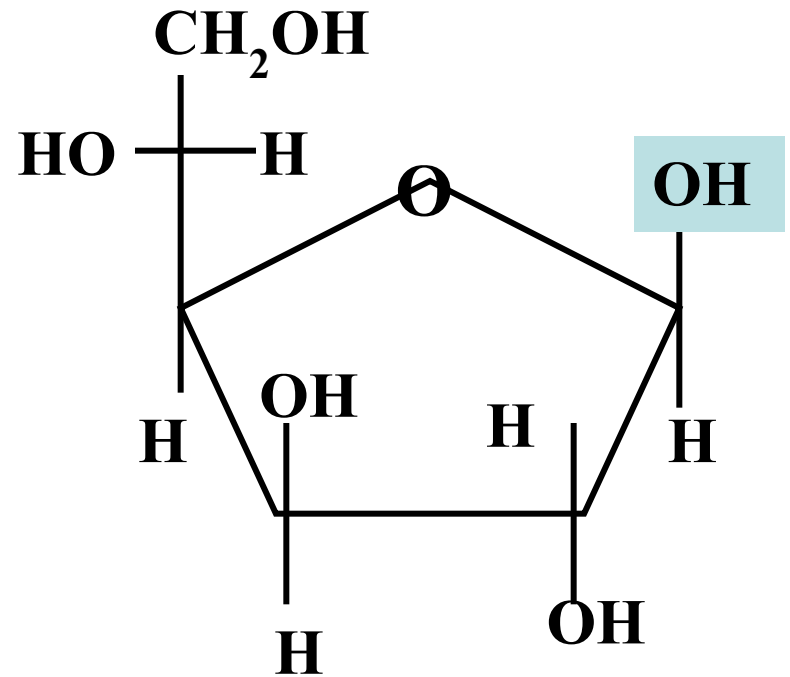
При замыкании пятичленного цикла из D-глюкозы образуется  $\alpha$ -D-глюкофураноза и  $\beta$ -D-глюкофураноза



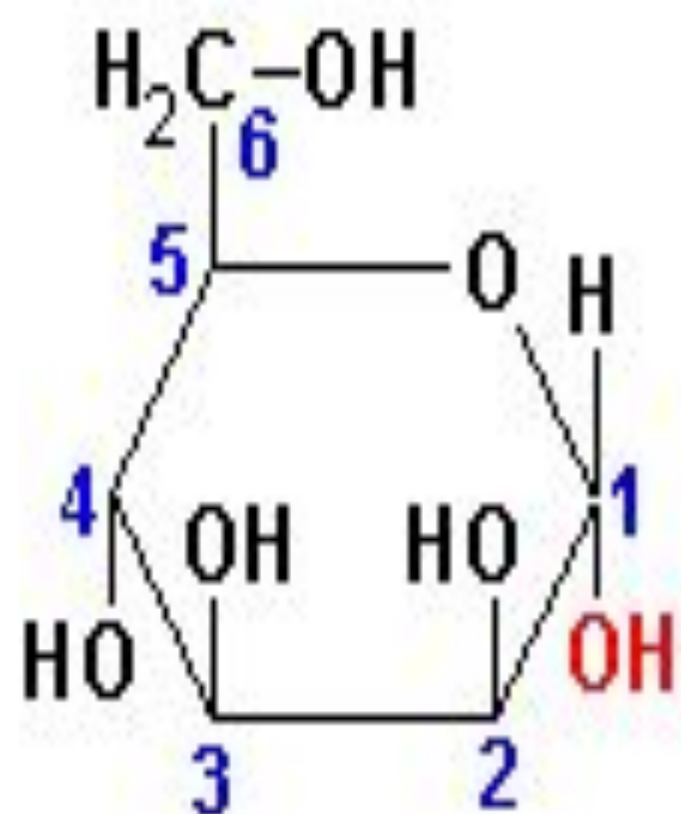
# Формулы Хеуорса



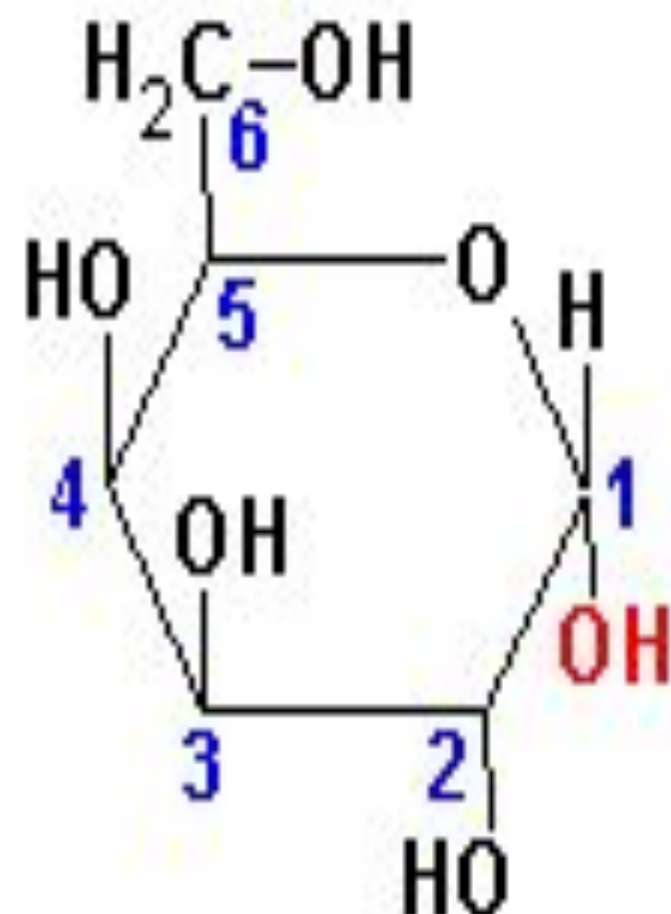
$\alpha$ ,D - глюкофураноза



$\beta$ ,D - глюкофураноза



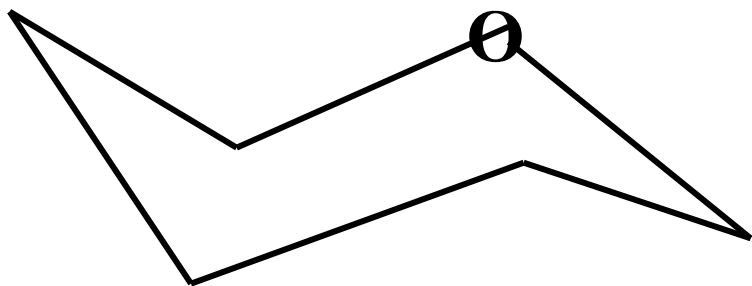
$\alpha$ -D-маннопираноза



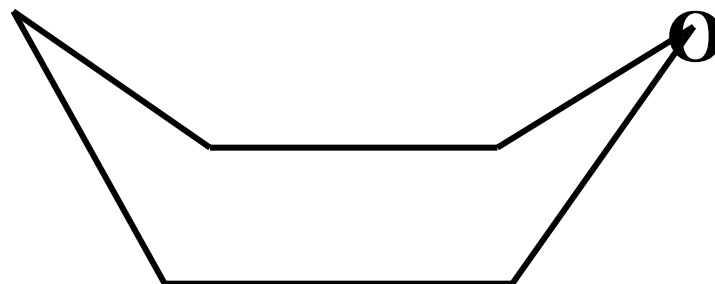
$\alpha$ -D-галактопираноза



# КОНФОРМАЦИЯ МОНОЗ

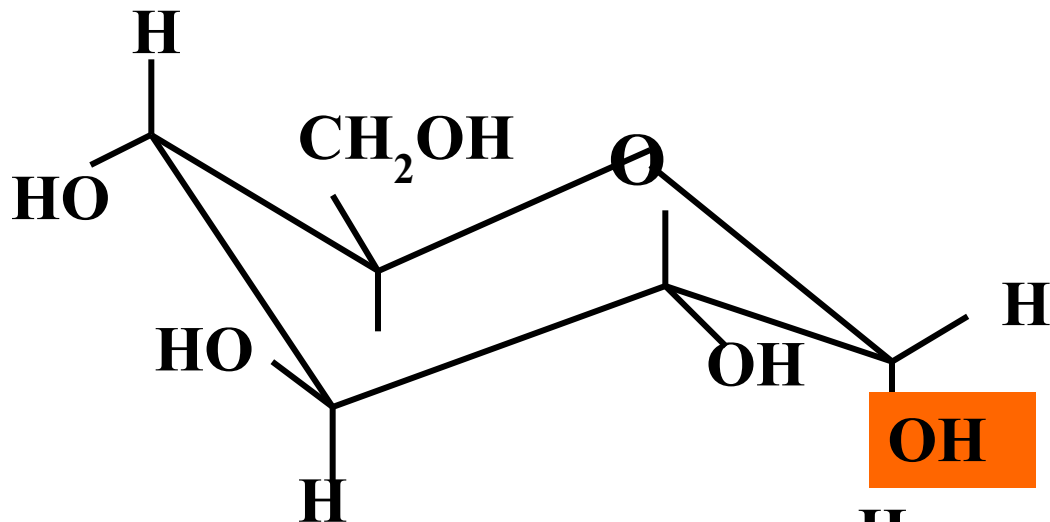


конформация *кресла*

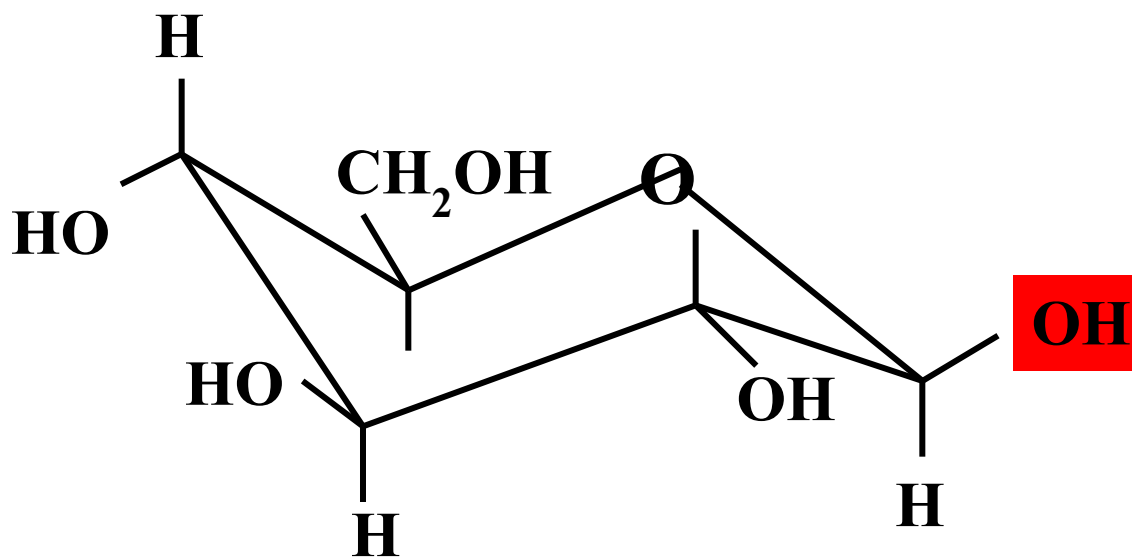


конформация *ванны*

# КОНФОРМАЦИЯ МОНОЗ

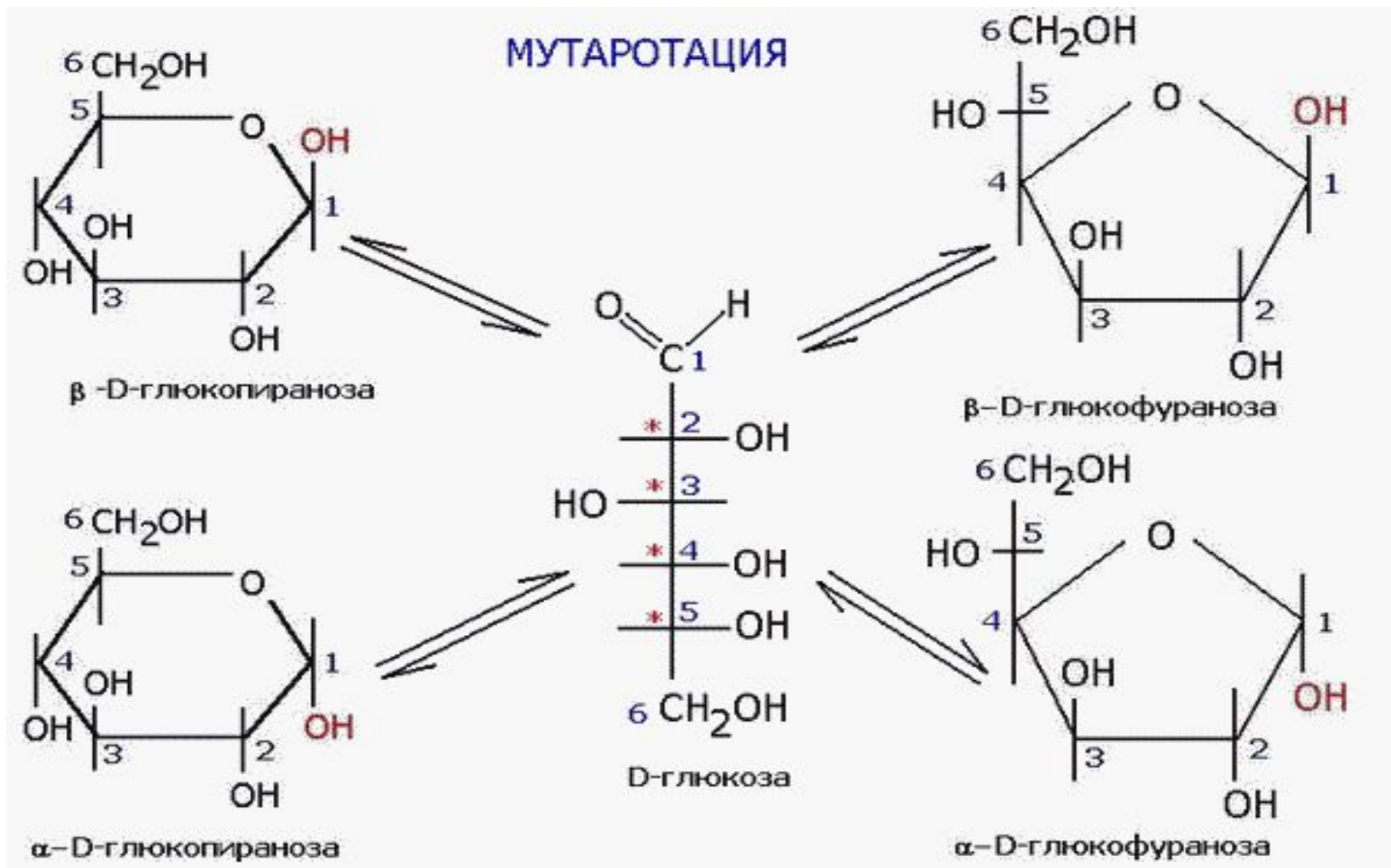


$\alpha$ ,D-глюкопираноза  
(32%)



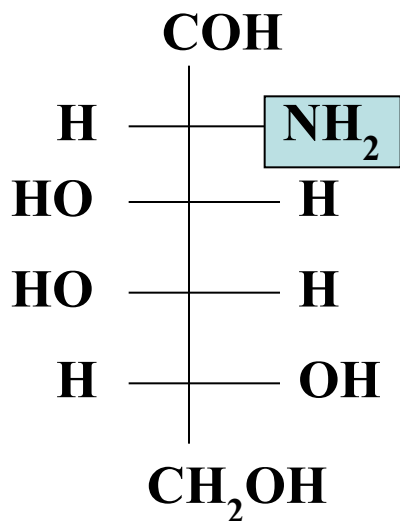
$\beta$ ,D-глюкопираноза  
(68%)

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

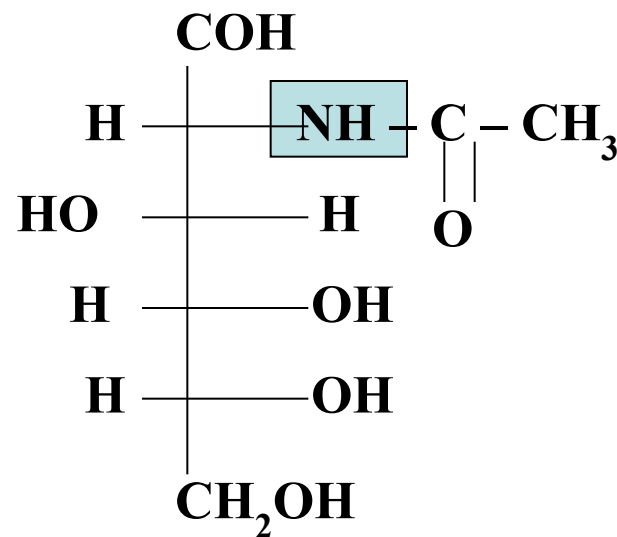


# Производные моносахаридов

## 1) АМИНОСАХАРА



**D-галактозамин**

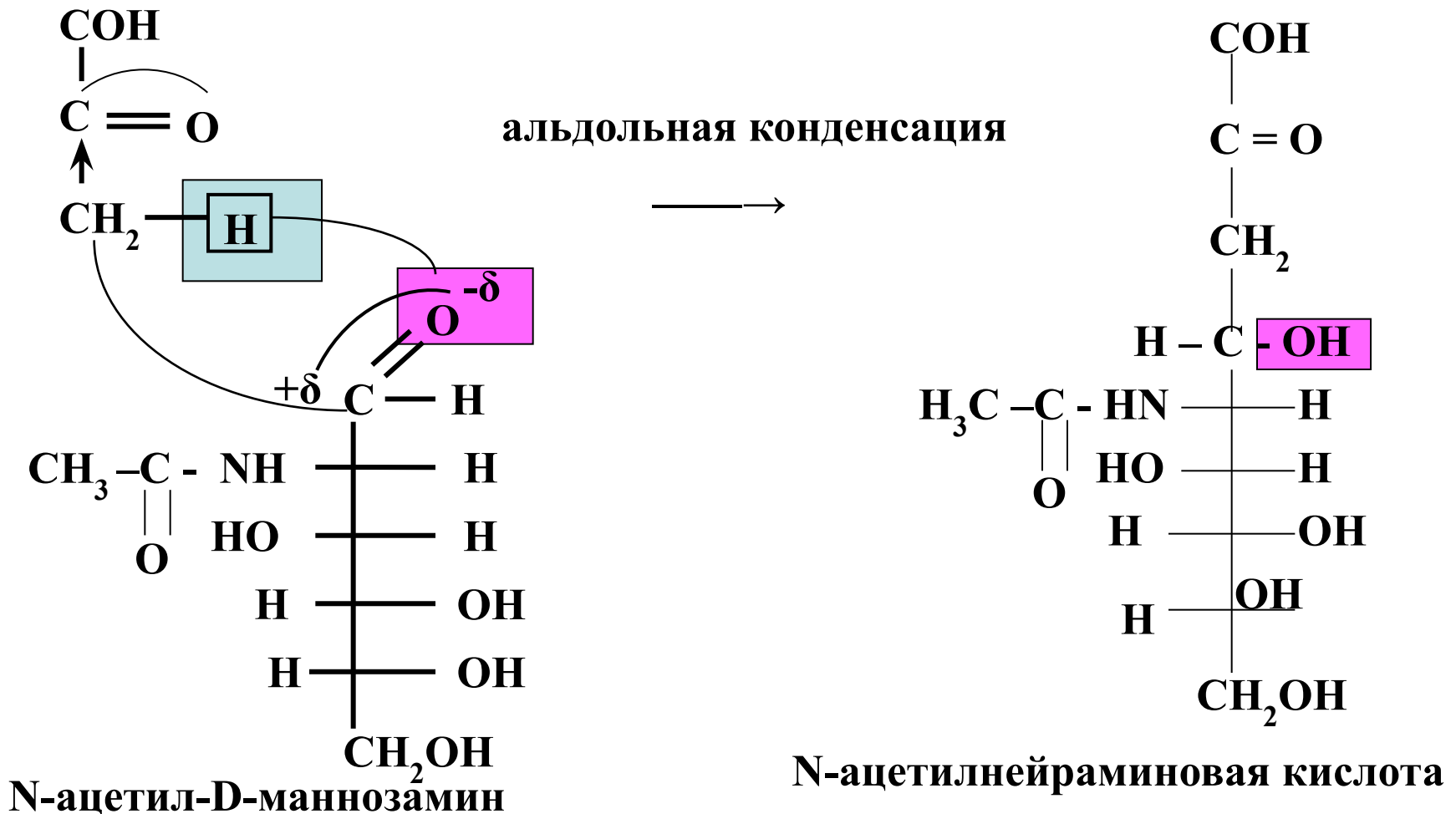


**2-N- ацетил-D- глюкозамин**

## Производные моносахаридов

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

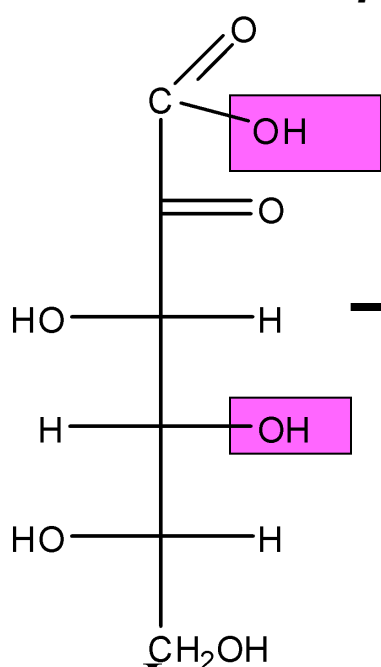
Сиаловая кислота препятствует отложению холестерина на стенках сосудов и образованию атеросклеротических бляшек



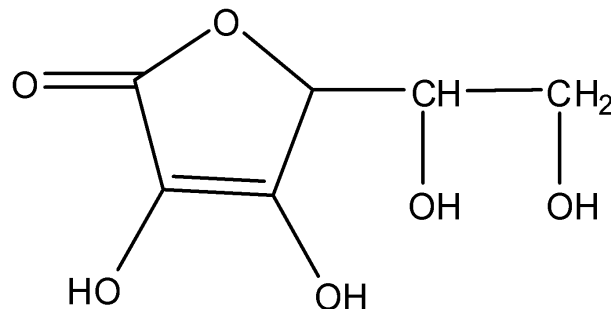
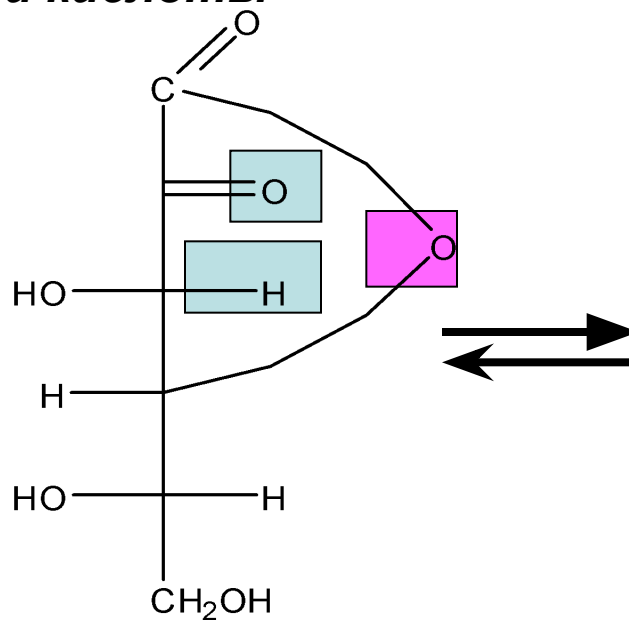
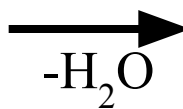
# Производные моносахаридов

## Аскорбиновая кислота (витамин С)

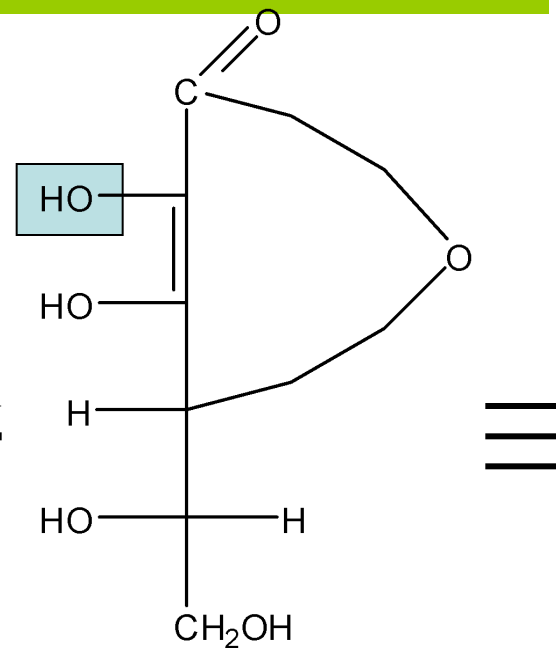
### Синтез аскорбиновой кислоты



**2-оксо – L-гулоновая кислота**



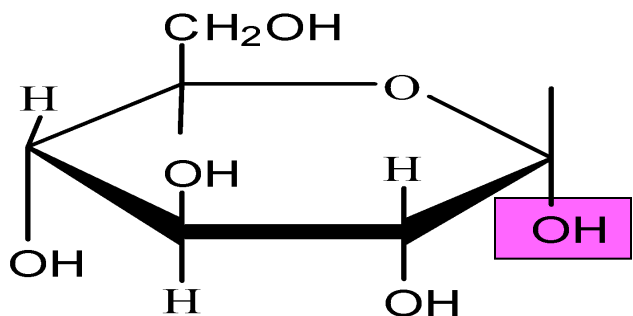
**аскорбиновая кислота**



**аскорбиновая кислота**

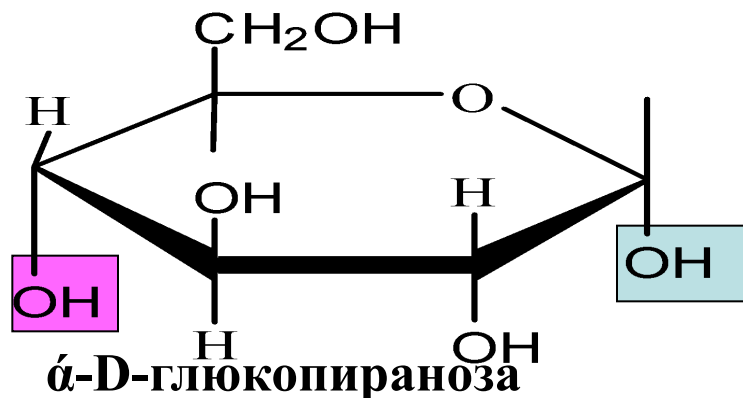
# Образование биоз

Биозы довольно широко распространены в растительных и живых организмах.

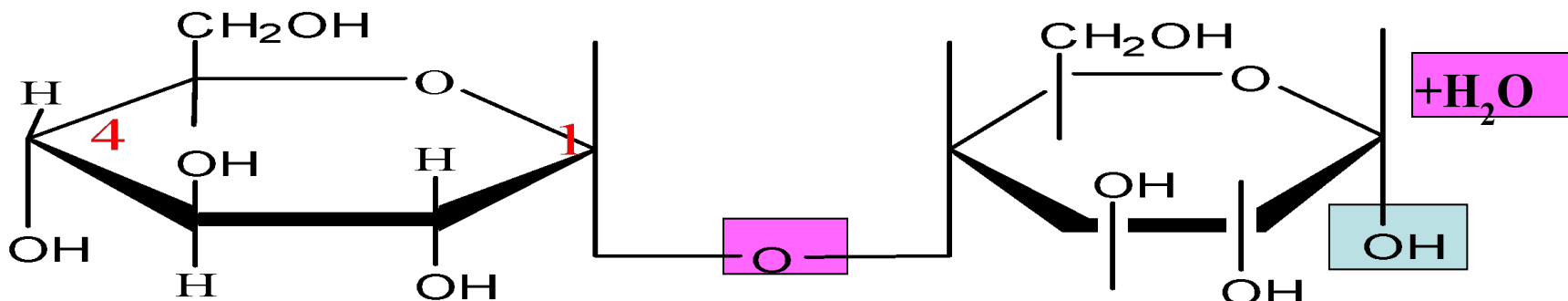


$\alpha$ -D-глюкопираноза

+



$\alpha$ -D-глюкопираноза

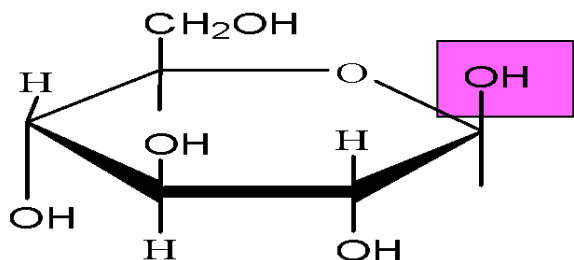


$\alpha$ -D-глюкопиранозил-1-4- $\alpha$ -D-глюкопираноза (мальтоза)

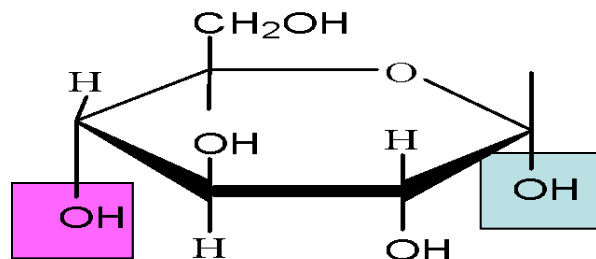
(ВОССТАНАВЛИВАЮЩАЯ БИОЗА)

# Образование биоз с $\beta$ -связью

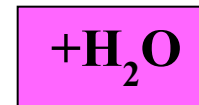
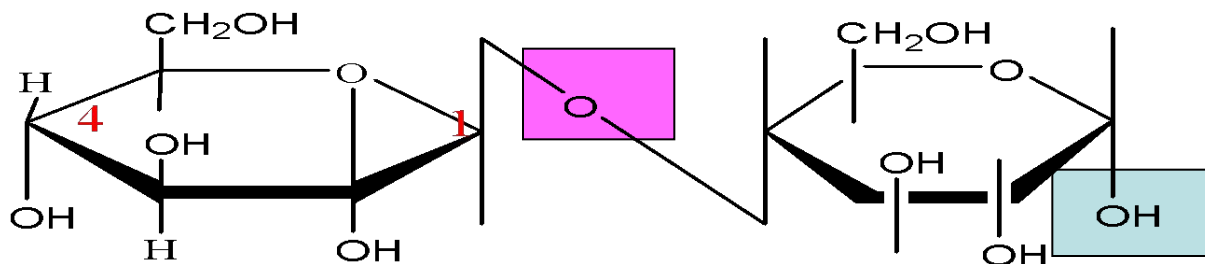
$\beta$ -D-глюкопираноза



$\alpha$ -D-глюкопираноза



+

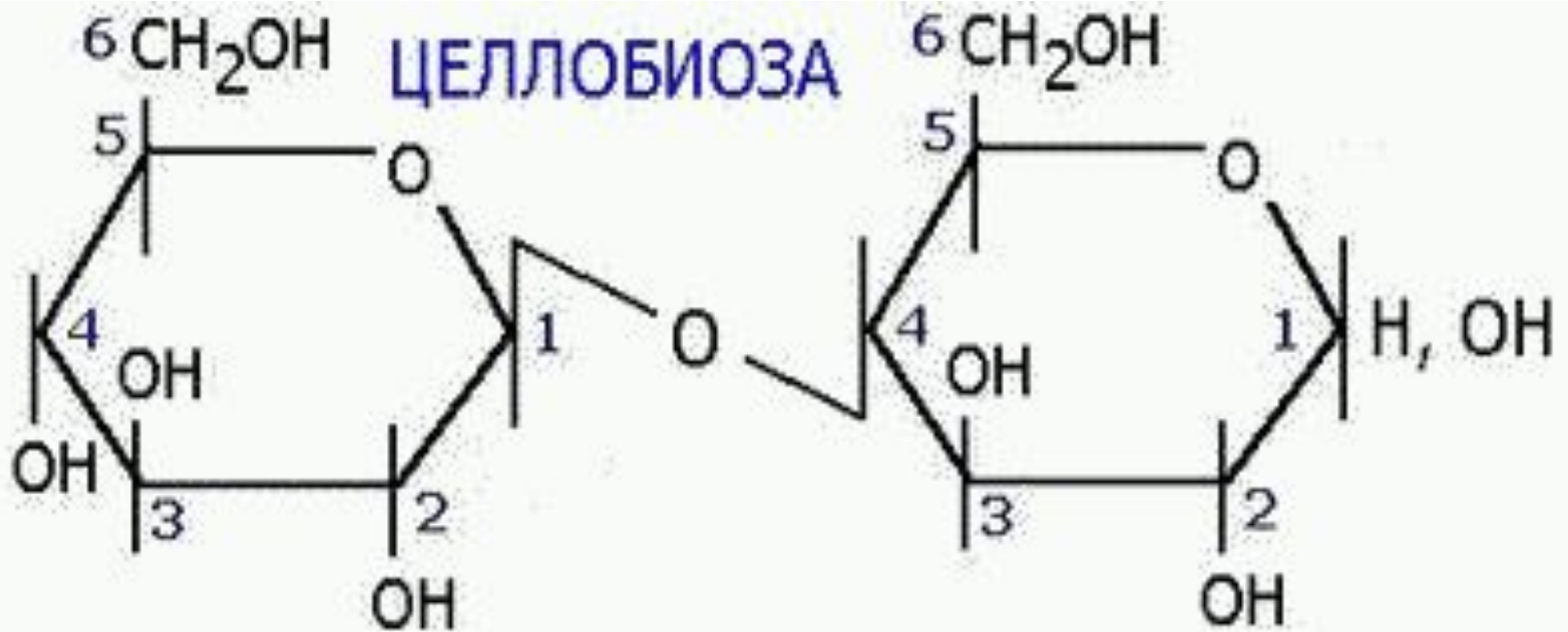


$\beta$ -D-глюкопиранозил- $\alpha$ -D-глюкопираноза (целлобиоза)

(ВОССТАНАВЛИВАЮЩАЯ БИОЗА)



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



$\beta$ -D-глюкопираноза

D-глюкопираноза

$\beta$ -D-глюкопиранозил-(1-4)-D-глюкопираноза

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

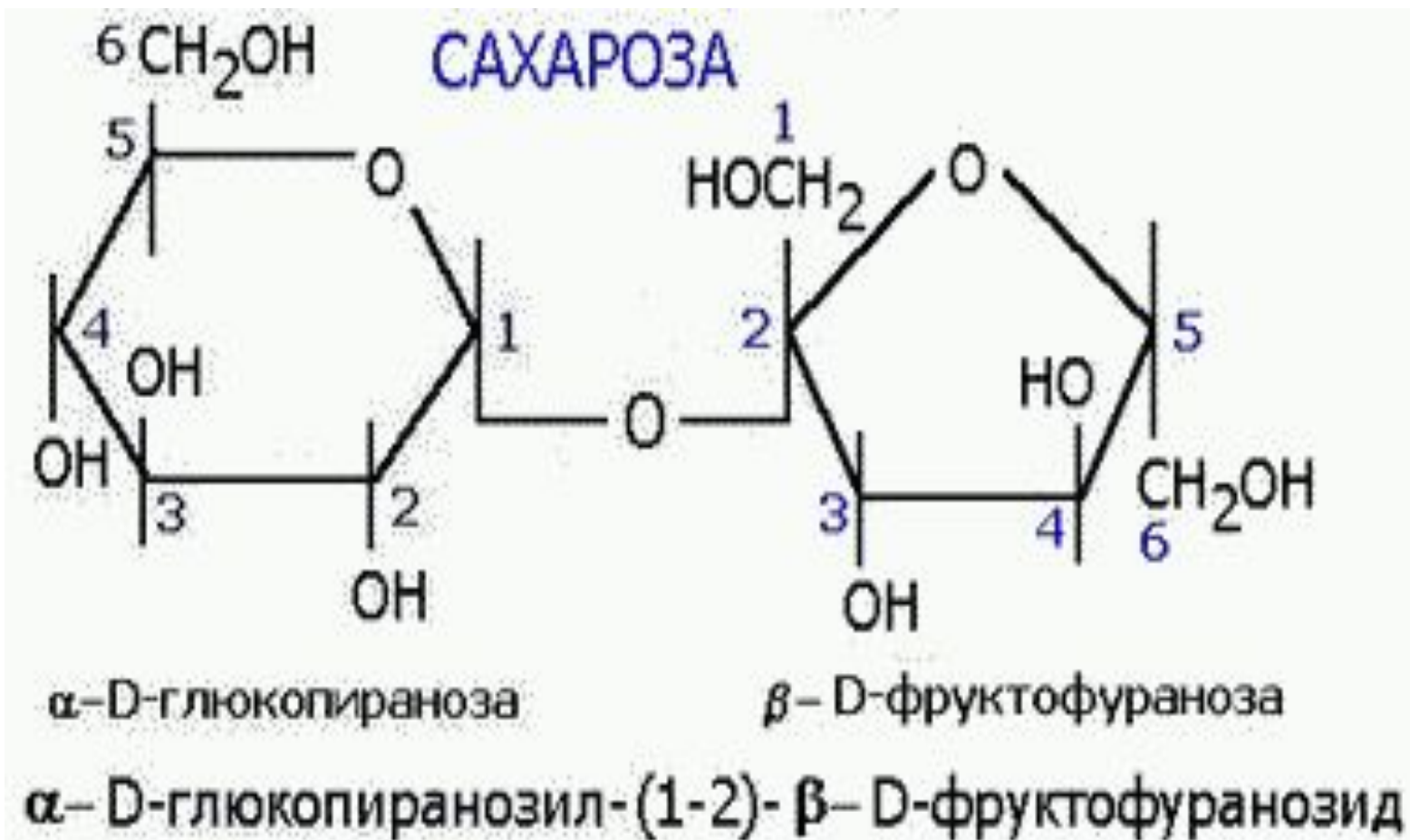
Женское молоко содержит до 8 % лактозы.

Лактоза – восстанавливающая биоза

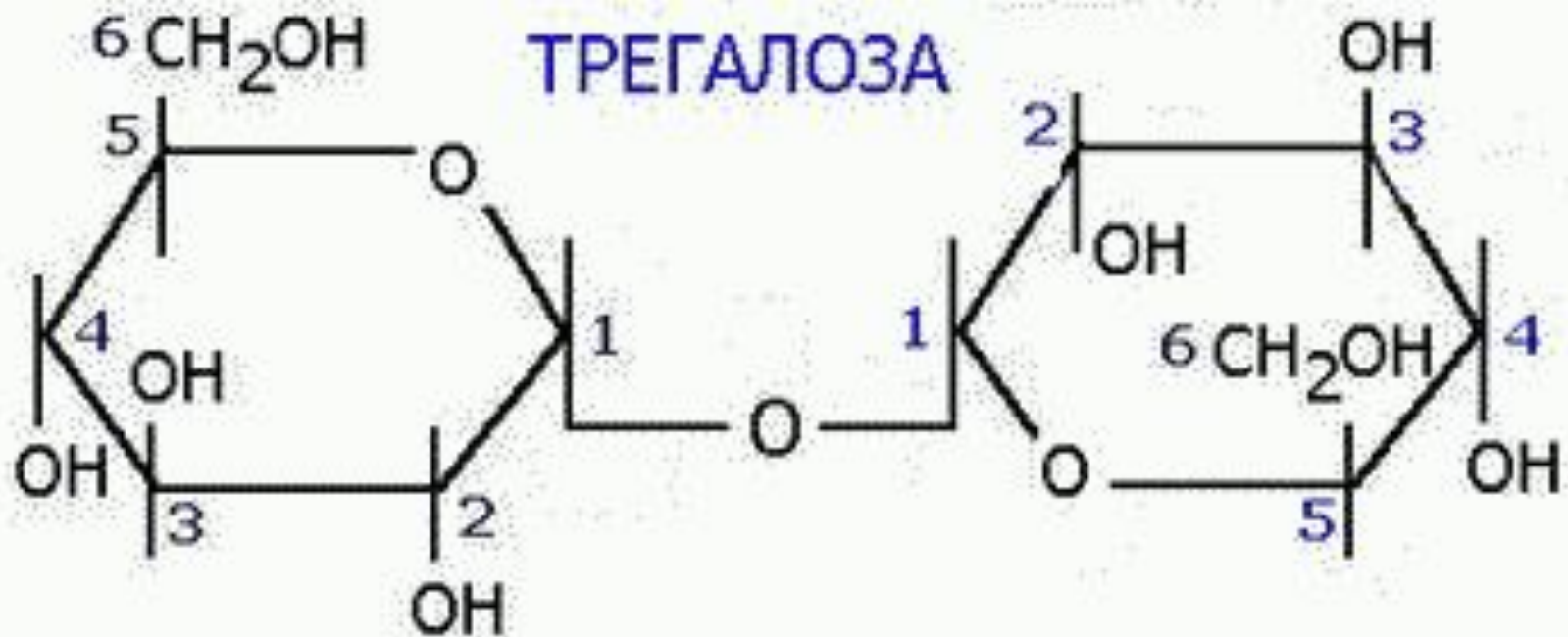


Очень широко в растительных материалах встречается и **сахароза, соединение остатков глюкозы и фруктозы.**

**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.



$\alpha$ -D-глюкопираноза

$\alpha$ -D-глюкопираноза

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

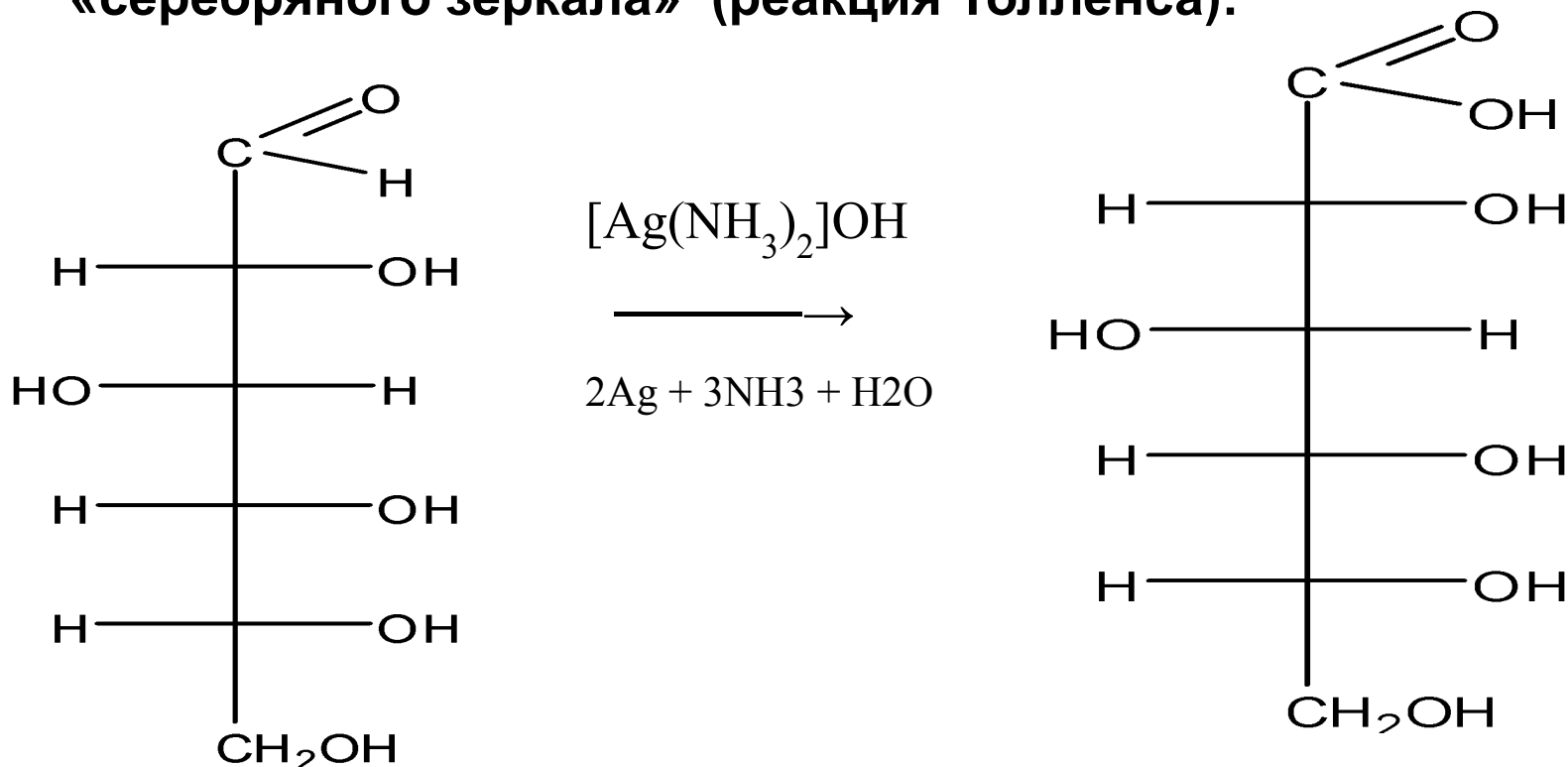
Еще более редкими являются трисахариды и тетрасахариды. Вообще, в природе олигосахариды (содержащие от 3 до 8 остатков моносахаров) практически не встречаются. В грибах и сахарной свекле присутствует трисахарид раффиноза:



# Химические свойства моносахаридов

## 1. Реакции карбонильной группы

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

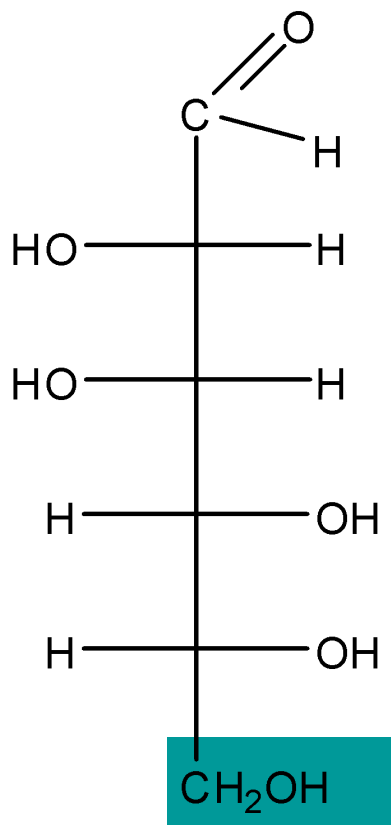


**D-глюкоза**

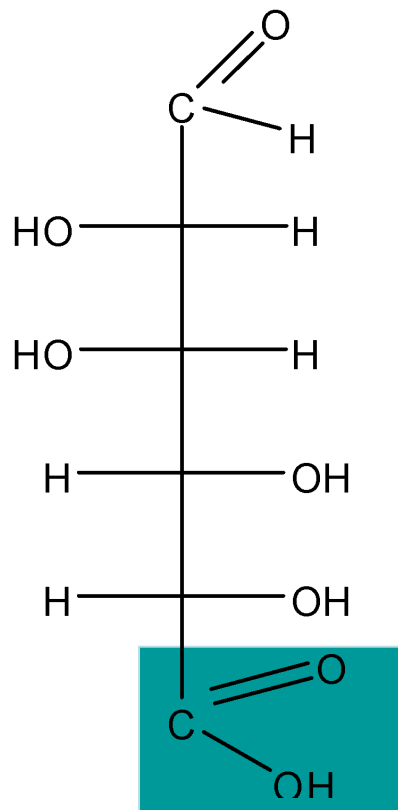
**Глюконовая кислота**

# Получение урановых кислот

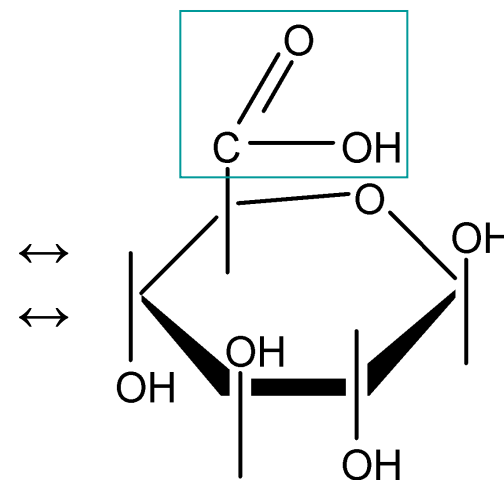
**Ферментативное  
окисление**



**D-глюкоза**

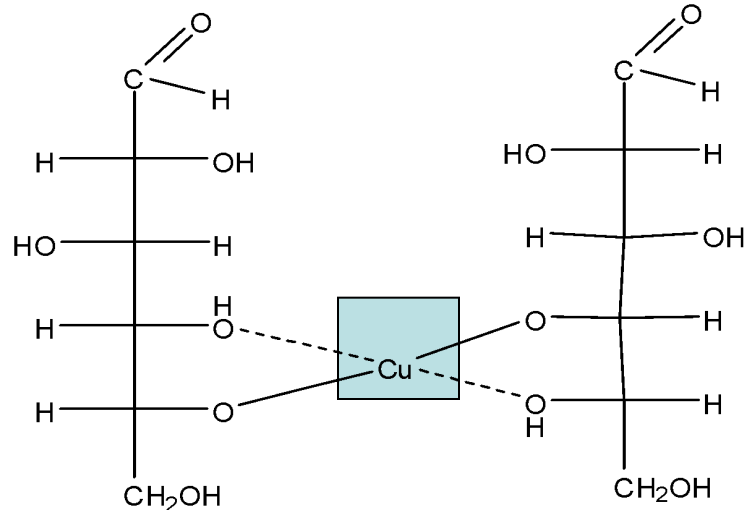
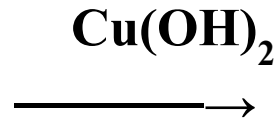
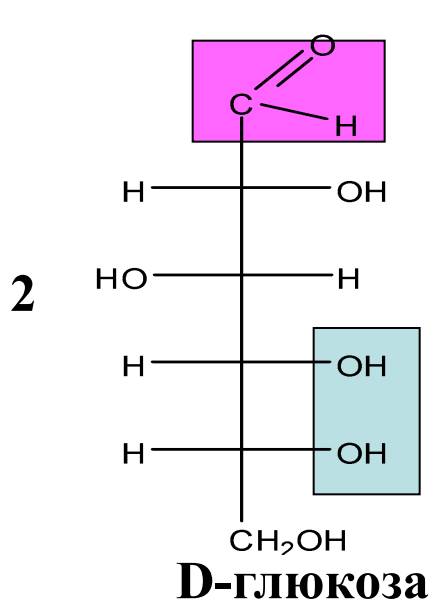


**D-глюкуроновая  
кислота**

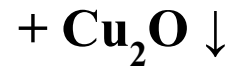
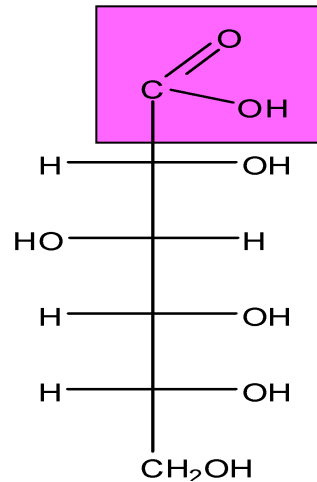


**Циклическая  
форма D-  
глюкуроновой  
кислоты**

# Проба Троммера



нагревание

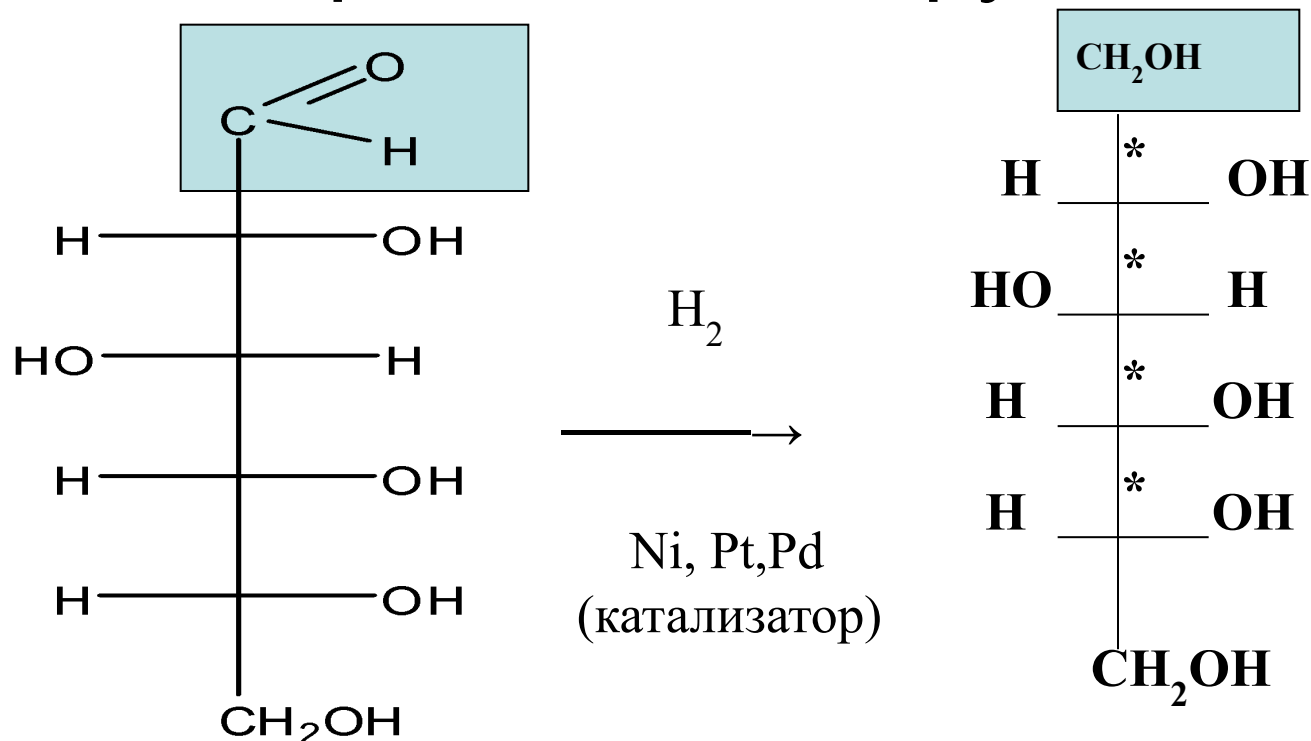


**оксид меди (красный цвет)**

**D-глюконовая кислота**



# Реакция восстановления карбонильной группы моноз

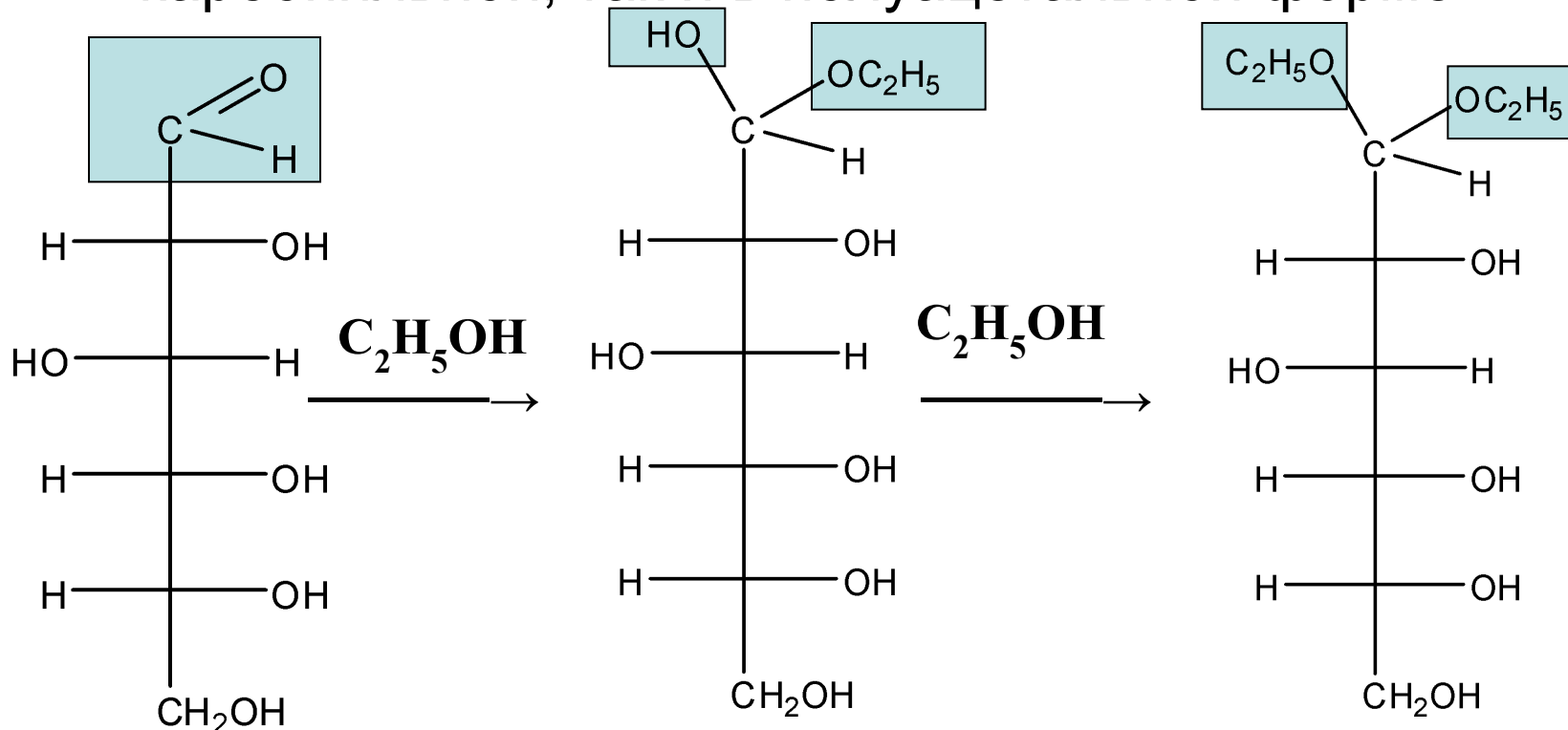


D-глюкоза

D-сорбит

# Реакция углеводов со спиртами

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



**D-глюкоза**

**Полуацеталь**

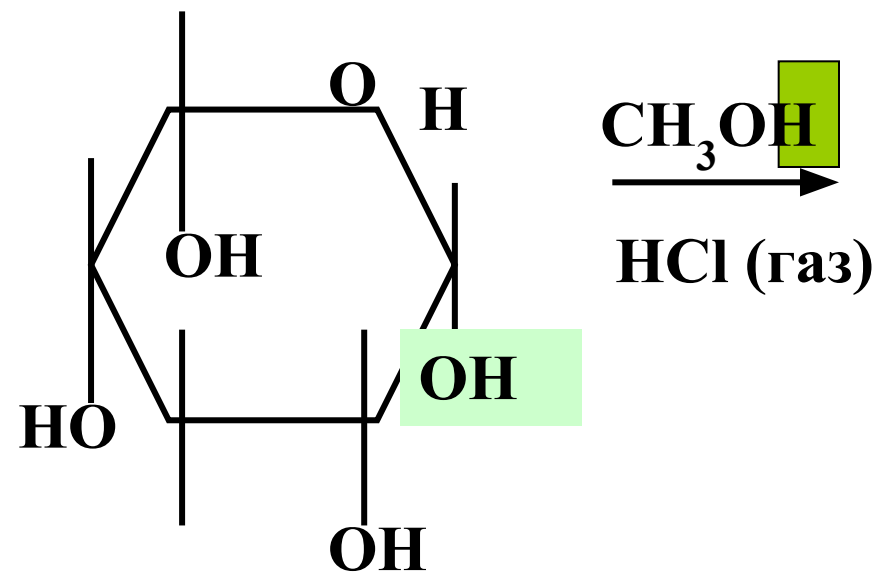
**Ацеталь**

**D-глюкозы**

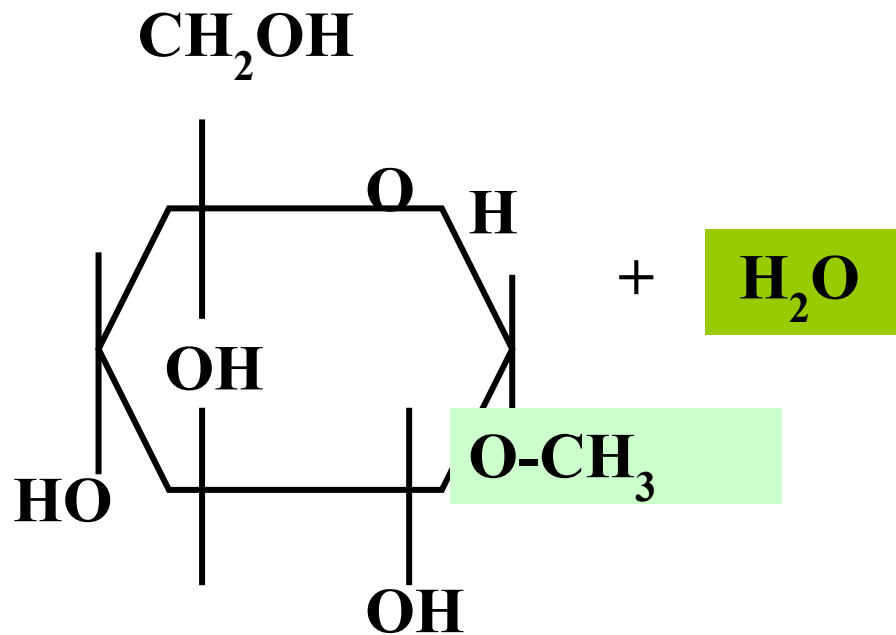
**D-глюкозы**

# Реакции алкилирования по полуацетальному или гликозидному гидроксилу

CH<sub>2</sub>OH

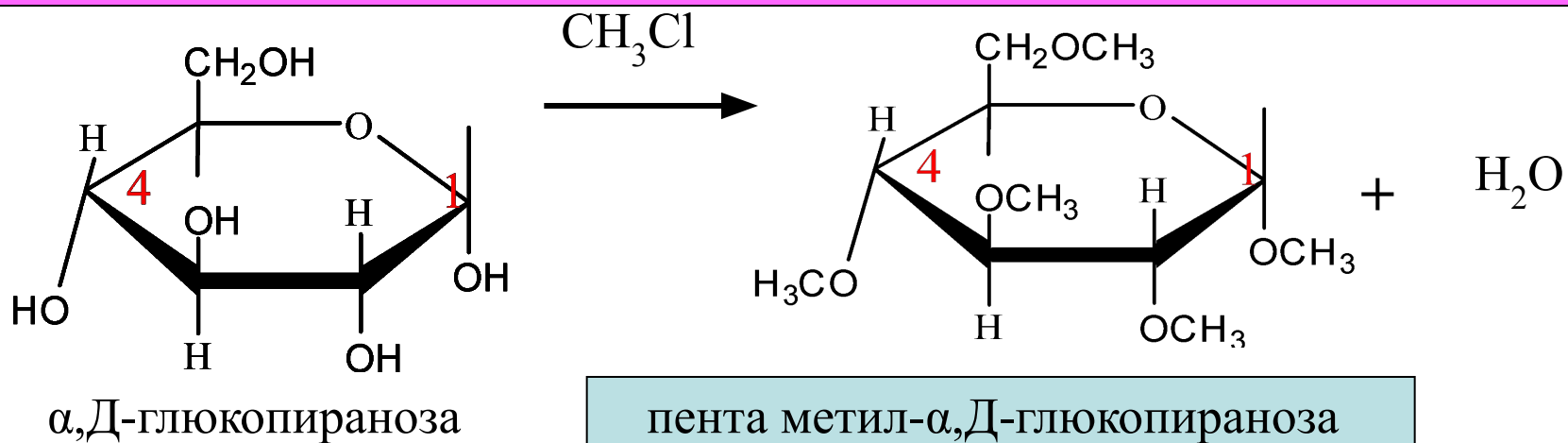


$\alpha$ ,D-глюкопираноза

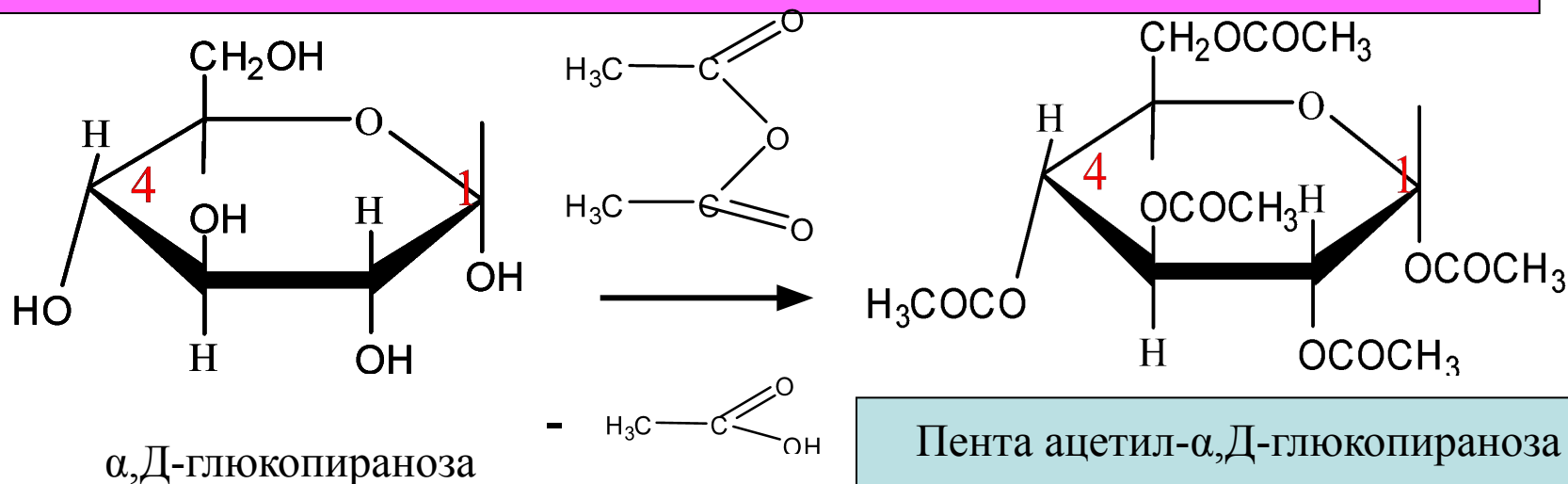


O-метил- $\alpha$ ,D-глюкопираноза

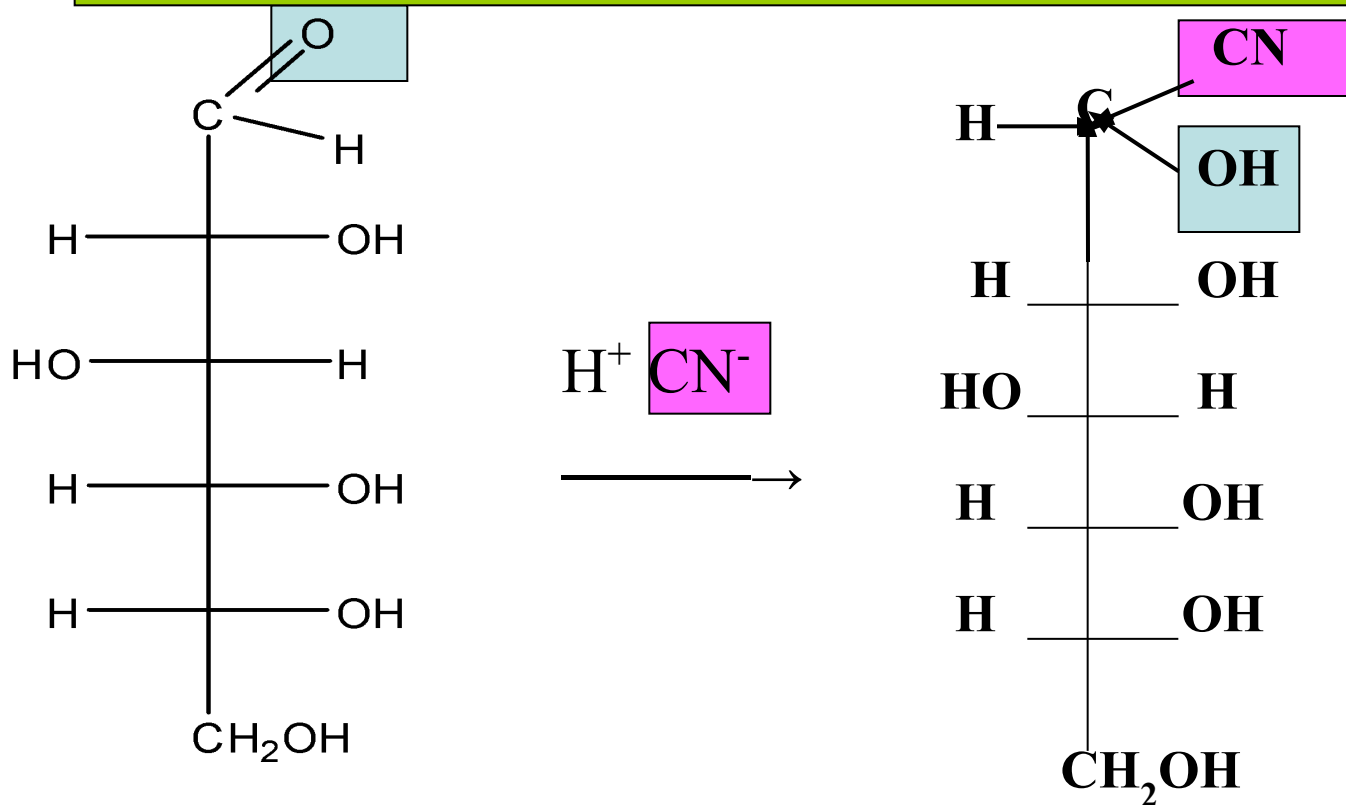
## Реакции алкилирования по всем 5 гидроксильным группам



## 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  $\text{HCN}$ , при лечении нитропруссидом натрия

