



**ОМСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ МЕДИЦИНСКАЯ
АКАДЕМИЯ
КАФЕДРА ХИМИИ**

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Лекция 5

Углеводы. Моносахариды

1. Классификация, строение.
2. Моносахариды.
3. Химические свойства моносахаридов.
4. Производные моносахаридов.

Лектор: доктор биологических наук, профессор,
зав. кафедрой химии Степанова Ирина Петровна

К углеводам относятся гетерофункциональные соединения полигидроксикарбонильного ряда и их производные.

Углеводы входят в состав клеток и тканей всех растительных и животных организмов, где соответственно составляют 80% и 2% от массы сухого остатка.

Биологические функции углеводов

1. Энергетическая. Углеводы – главный вид клеточного топлива. При сгорании 1 моль глюкозы выделяется 3060 Дж энергии, которая расходуется в эндотермических биологических процессах, превращаясь в тепло и частично аккумулируясь в АТФ.

2. Пластическая. Углеводы являются обязательным компонентом внутриклеточных структур и мембран растительного и животного происхождения. Основную субстанцию межклеточного матрикса соединительной ткани составляет протеогликаны – высокомолекулярные углеводобелковые компоненты.

3. Синтетическая. Углеводы участвуют в синтезе нуклеиновых кислот, входят в состав коферментов, гликолипидов, гликопептидов, гликопротеидов.

4. Защитная. Углеводы участвуют в поддержании иммунитета организма. Тиреотропный гормон контролирующей функцию и развитие щитовидной железы, является гликопротеидом, т.е. комплексом углеводов с белками.

5. Специфическая. Отдельные углеводы участвуют в проведении нервных импульсов, образовании антител, обеспечении специфичности группы крови.

6. Регуляторная. Растительная пища содержит полисахарид - клетчатку, которая улучшает работу кишечника и повышает секрецию в желудке.

Все вышеизложенное подчеркивает необходимость оптимального обеспечения организма углеводами, что в среднем составляет 450 г. в сутки.

**По способности к гидролизу
углеводы делятся на 2 класса:**

- 1. простые – не подвергаются гидролизу;**
- 2. сложные - гидролизуются с образованием простых углеводов.**

Моносахариды

Углеводы

```
graph TD; A[Углеводы] --> B[простые]; A --> C[сложные]; B --> D[Моносахариды (МС)]; B --> E[Производные МС]; C --> F[Олигосахариды (ОС)]; C --> G[Полисахариды (ПС)];
```

простые

сложные

Моносахариды
(МС)

Производные
МС

Олигосахариды
(ОС)

Полисахариды
(ПС)

Олигосахариды содержат от 2 до 10 остатков моносахаридов, а полисахариды – несколько десятков тысяч. И те, и другие являются продуктами поликонденсации моносахаридов.

Полисахариды подразделяются на:

- гомополисахариды- однородные по составу сложные углеводы;**
- гетерополисахариды- сложные углеводы, включающие остатки разных моносахаридов.**

Моносахариды

Моносахариды относятся к полигидроксикарбонильным соединениям.

Классификация моносахаридов:

Моносахариды делят по функциональной принадлежности на:

- 1. альдозы – полигидроксиальдегиды;**
- 2. кетозы – полигидроксикетоны.**

По числу атомов углерода в цепи различают:

- 1. триозы;**
- 2. тетрозы;**
- 3. пентозы;**
- 4. гексозы;**
- 5. высшие сахара.**

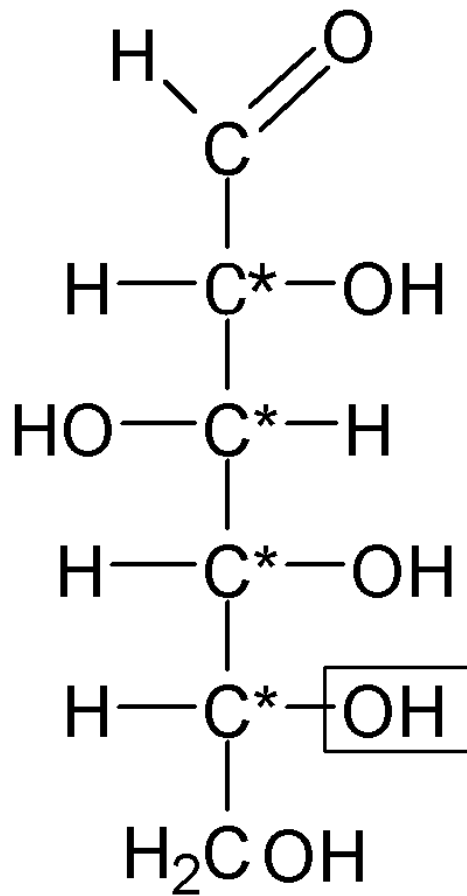
С учетом 2-х признаков классификации к биологически важным относятся следующие классы.

Альдогексозы

1. Глюкоза (виноградный сахар).

Глюкоза содержится практически во всех растительных организмах. В свободном состоянии регулирует осмотическое давление крови. При повышении концентрации глюкозы возникает явление гипергликемии. Содержание глюкозы в норме составляет 3,3-5,0 ммоль/л крови.

Моносахариды



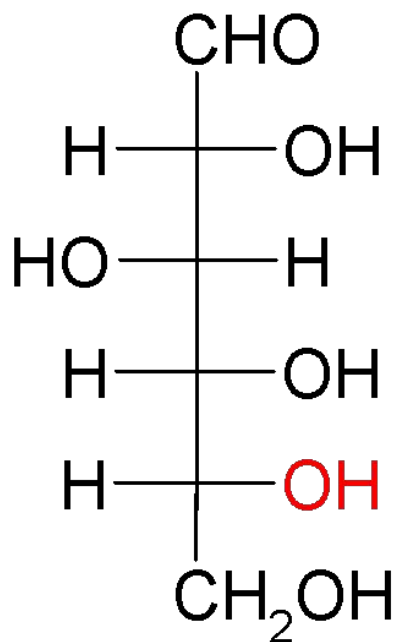
D,L-глюкоза

D-глюкоза

Моносахариды

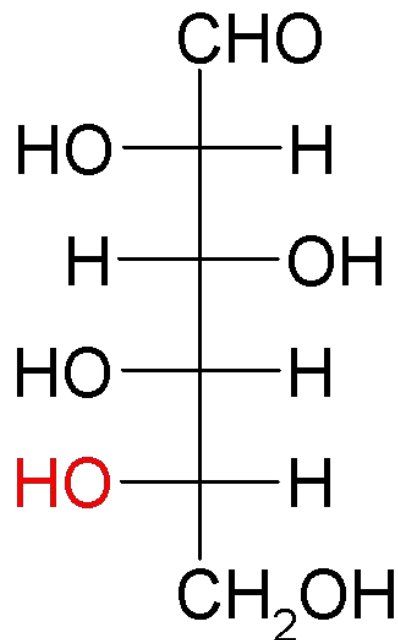
Энантиомерам D-ряда углеводов соответствует энантиомер L-ряда с противоположной конфигурацией всех центров хиральности.

Большинство природных моносахаридов принадлежат D-ряду.



D-глюкоза

$$[\alpha] = +52.5^\circ$$



L-глюкоза

$$-52.5^\circ$$

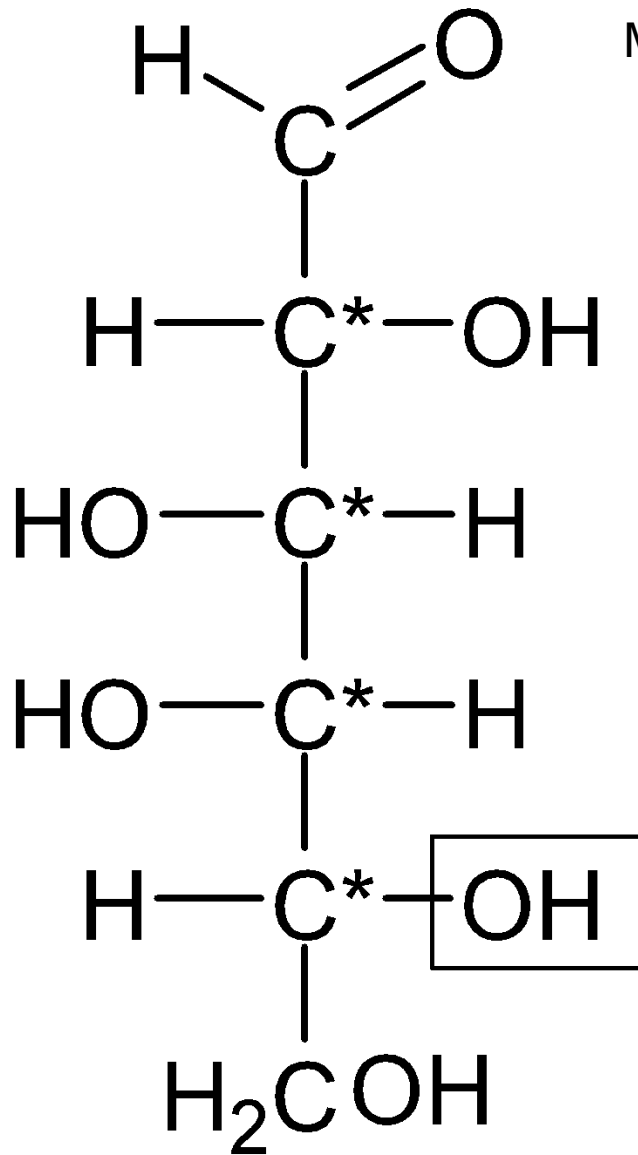
Моносахариды

***Изомеры углеводов,
различающиеся конфигурацией
только одного центра
хиральности, называются
эпимерами.***

2. Галактоза.

***Является эпимером глюкозы в
четвертом углеродном звене.***

Моносахариды

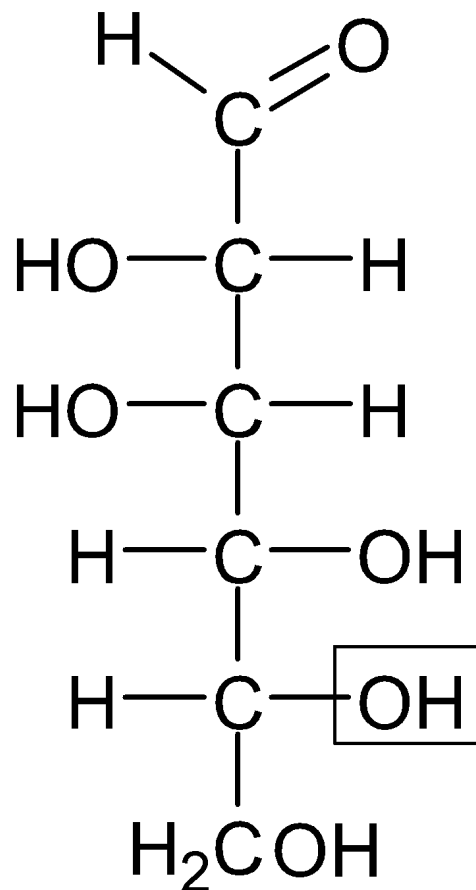


D-галактоза

D-галактоза входит в состав лактозы и гликолипидов. В печени она легко изомеризуется в глюкозу.

Моносахариды

3. Манноза. Является эписмером глюкозы во втором углеродном звене.

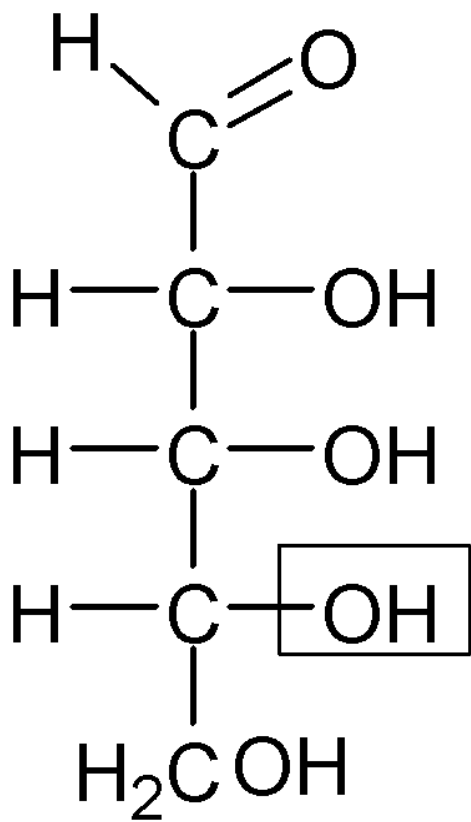


D-манноза

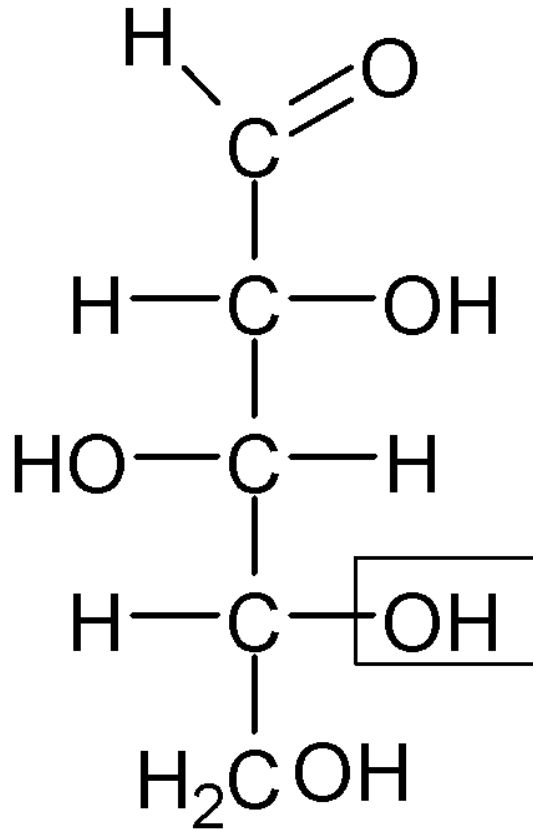
Альдопентозы.

- 1. D-рибоза – входит в состав нуклеотидов РНК.**
- 2. D-ксилоза –эпимер рибозы в третьем углеродном звене.**
- 3. Производным рибозы является дезоксисахар –2-дезокси-D-рибоза (дезоксирибоза)- входит в состав ДНК.**

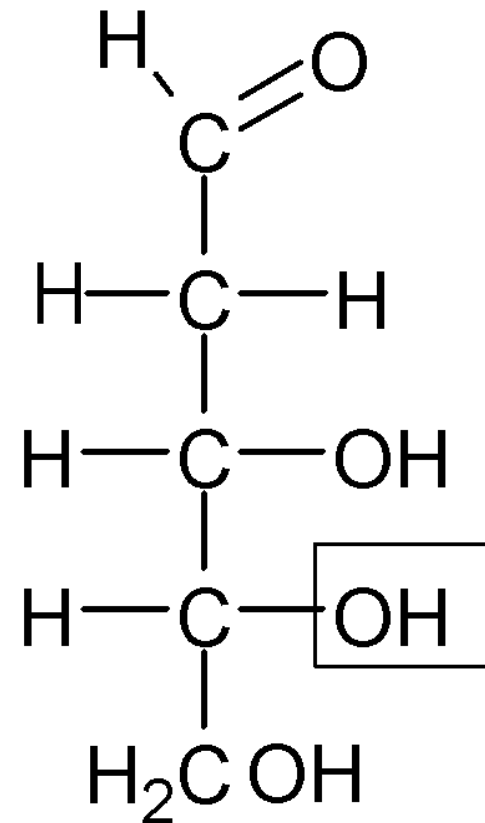
Моносахариды



D-рибоза



D-ксилоза



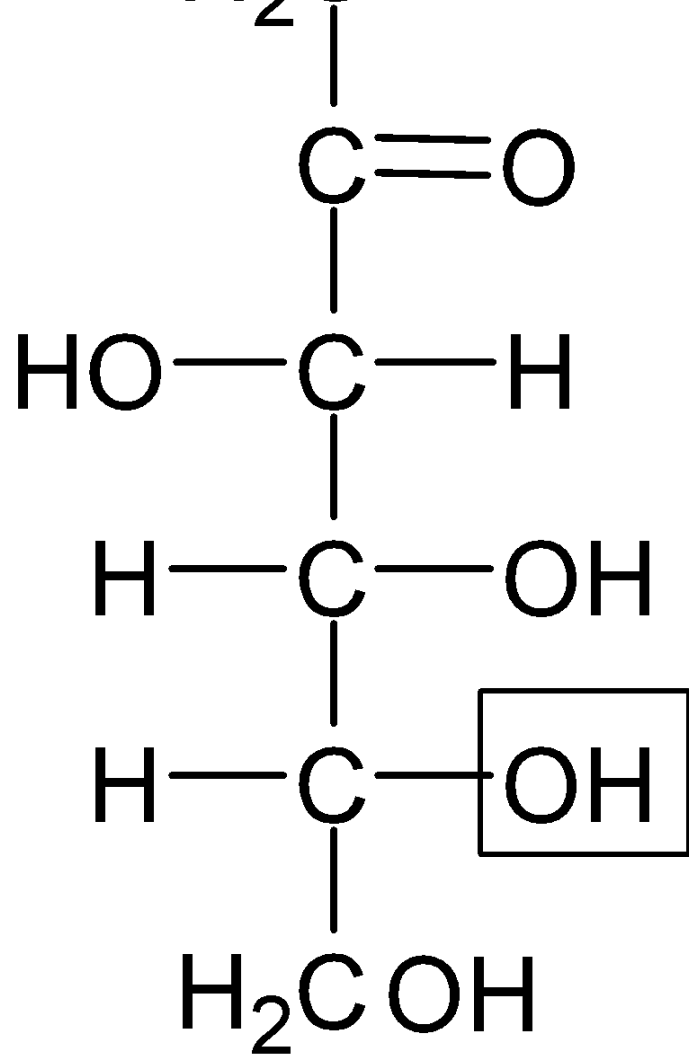
D-дезоксирибоза



Кетогексозы.

D-фруктоза – содержится во фруктах, мёде, входит в состав сахарозы, в организме легко изомеризуется в глюкозу.

H₂COH Моносахариды

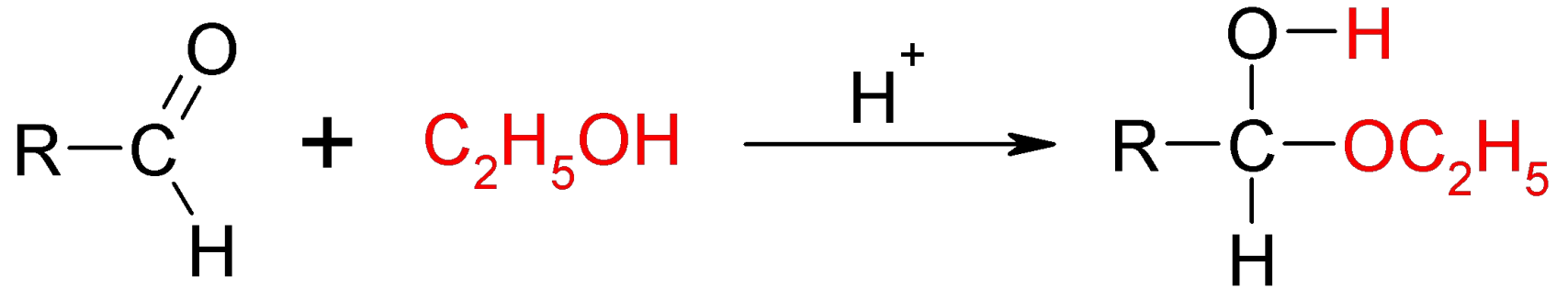


D-фруктоза

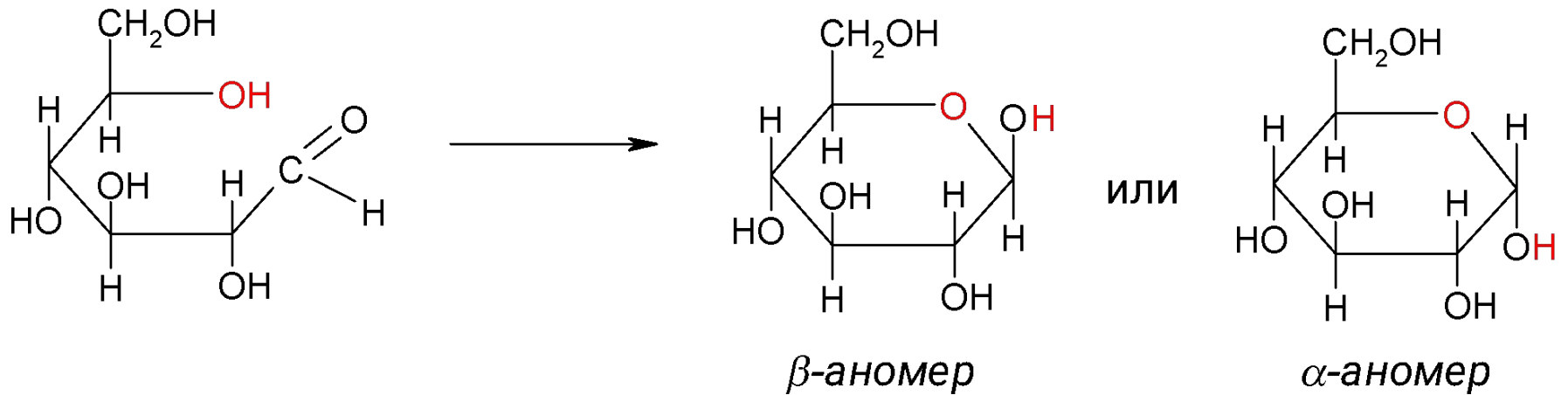
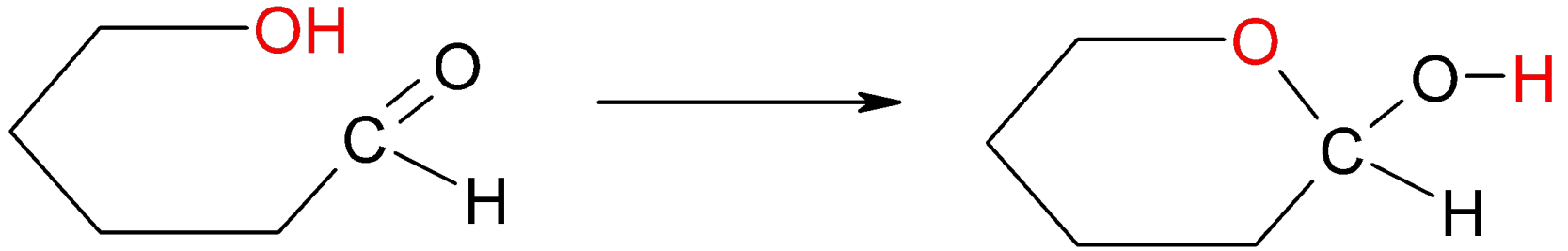
Циклические формы моносахаридов

- **Образование циклических форм связано со способностью углеродной цепи принимать выгодную клешневидную конформацию и с дальнейшим взаимодействием внутри одной молекулы карбонильной группы с гидроксильной группой.**
- **Это взаимодействие приводит к образованию циклического полуацетала. Устойчивыми являются 5- и 6-членные циклы.**

Образование циклических полуацеталей

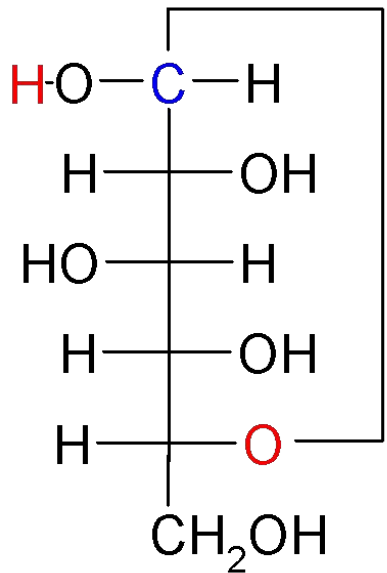


Моносахариды

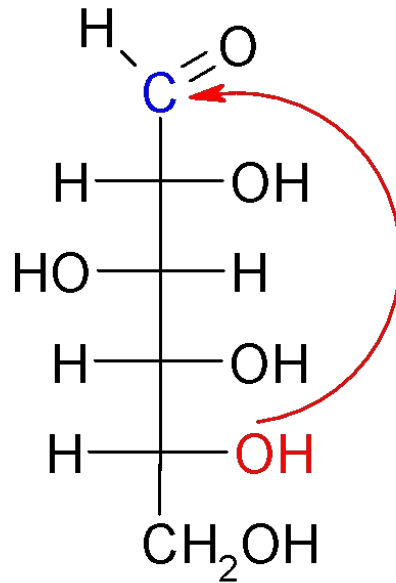
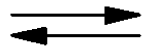


Моносахариды

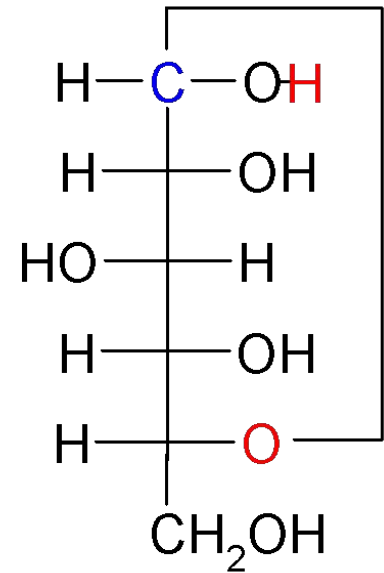
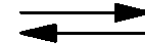
Аномеры



β -аномер



открытая цепь



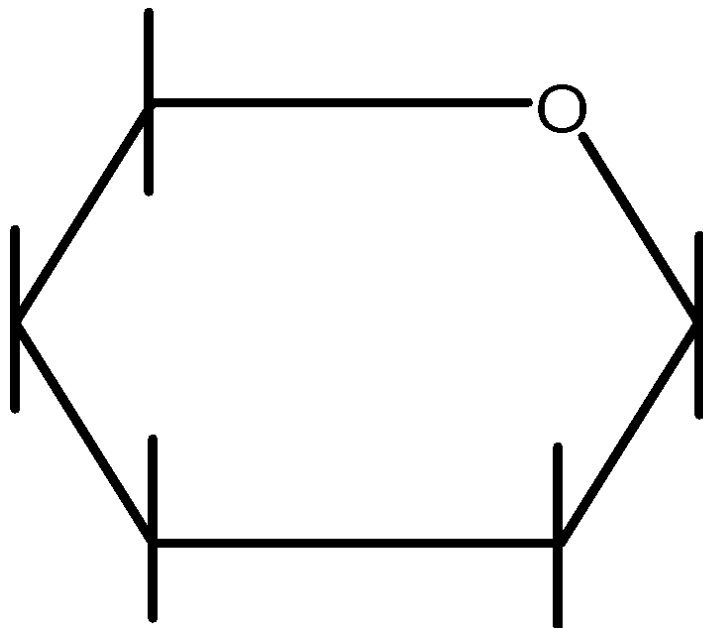
α -аномер

**Для их изображения приняты
*формулы Хеуорса.***

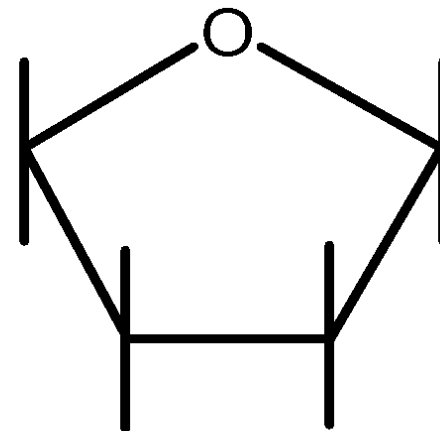
**5-членный цикл называется
фуранозным(фураноза).**

**6-членный цикл –пиранозным
(пираноза).**

Моносахариды



пиранозный



фуранозный

Моносахариды

Для альдоз образование фуранозного цикла происходит при взаимодействии карбонильного звена C^1 с гидроксигруппой C^4 , а пиранозный цикл образуется между C^1 и C^5 .

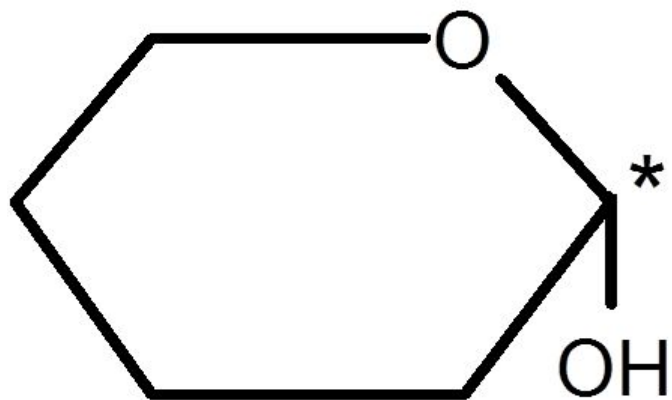
Для кетоз, т.е. фруктозы, в образовании цикла участвует карбонильное звено C^2 и гидроксигруппа C^5 , что приводит к образованию фуранозы, или гидроксильной группы C^6 , что приводит к образованию пиранозы.

■ Нумерацию цепи в формулах Хеуорса ведут от крайнего правого положения по часовой стрелке. Последнее звено - CH_2OH выносят над плоскостью цикла, что является дополнительным D-признаком по Хеуорсу.

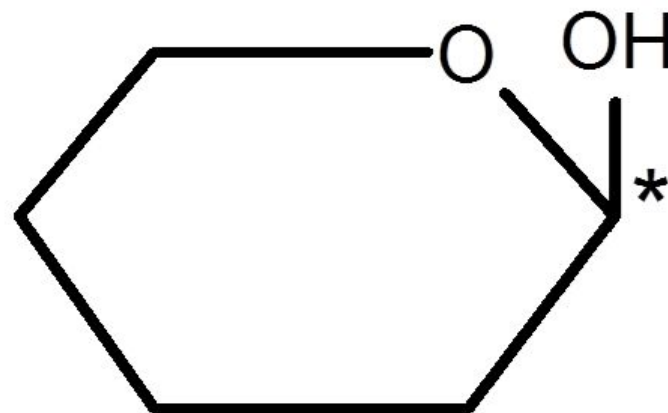
■ В бывшем карбонильном звене в результате внутримолекулярного взаимодействия возникает дополнительный центр хиральности, за счет образования полуацетального гидроксила, который может располагаться над или под плоскостью цикла.

- Его положение определяет вид аномера моносахарида.
- Если полуацетальный гидроксил расположен под плоскостью цикла, то имеем α -аномер.
- Если полуацетальный гидроксил расположен над плоскостью цикла - β -аномер.

Моносахариды



α -аномер



β -аномер

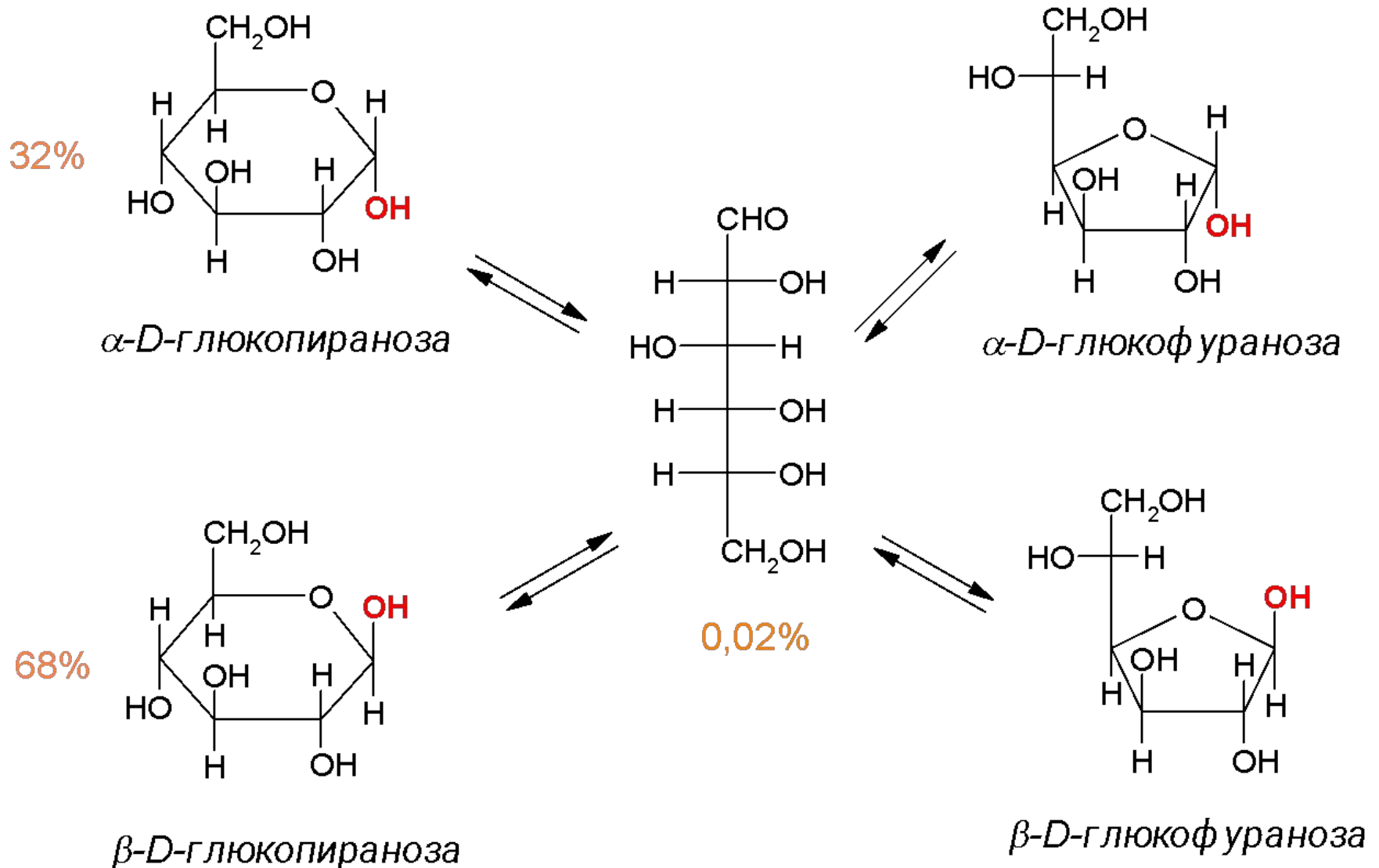
Моносахариды

■ Т.о., в растворе моносахариды присутствуют в открытых и циклических формах, способных свободно переходить друг в друга. Такой вид изомерии называется

циклооксотавтомерией.

■ Изомеры, взаимно переходящие друг в друга и находящиеся в состоянии динамического равновесия, называются *таутомерами.*

Кольчато-цепная таутомерия



Таутомерия

Кольчато-цепная таутомерия сопровождается закономерным явлением – **мутаротацией**.

Мутаротация (лат. mutare – изменять, rotatio – вращение) в данном случае это изменение вращения плоскости поляризации света свежеприготовленными растворами разных аномеров.

Например, α -D-глюкопираноза имеет удельное вращение $[\alpha] = +112^\circ$, а β -D-глюкопираноза имеет $[\alpha] = +19^\circ$. При стоянии свежеприготовленных растворов каждого из аномеров удельное вращение изменяется и достигает значения $+52,5^\circ$, соответствующего равновесию.

Моносахариды

Физические свойства

Моносахариды представляют собой бесцветные кристаллические вещества очень хорошо растворимые в воде. Моносахариды трудно растворяются в спирте, очень плохо в гидрофобных растворителях.

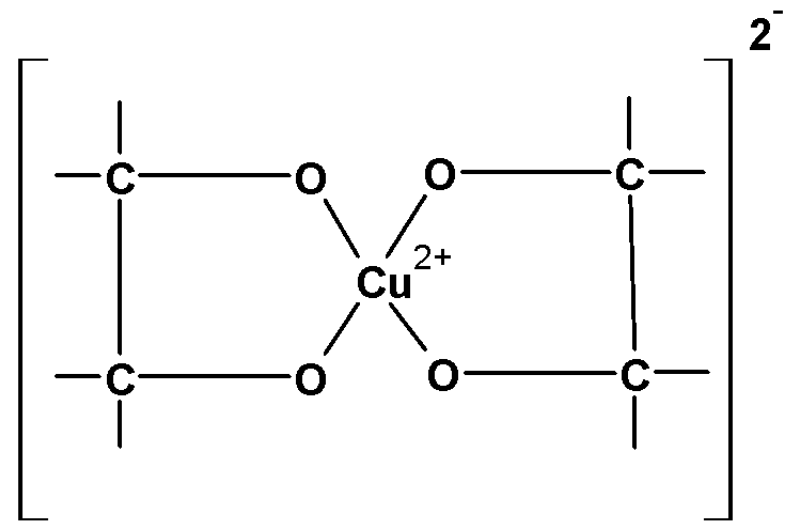
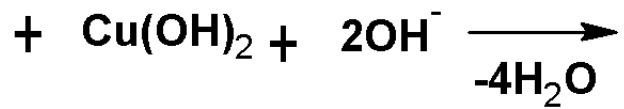
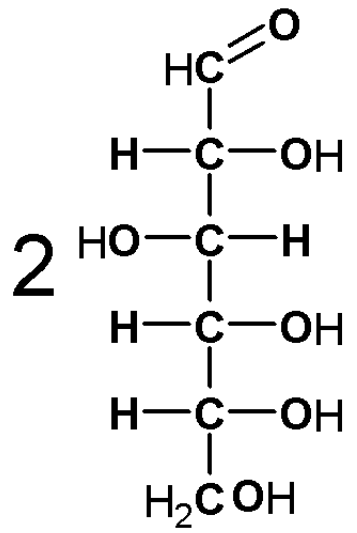
Концентрированные растворы сахаров в воде называются сиропами.

Химические свойства моносахаридов

Исходя из функционального состава, моносахариды проявляют свойства многоатомных спиртов, карбонильных соединений, полуацеталей и специфические свойства.

1. Свойства многоатомных спиртов проявляются в качественной реакции взаимодействия моносахаридов со свежееосажденным гидроксидом меди (II) - $\text{Cu}(\text{OH})_2$. В результате происходит образование растворимого хелатного комплекса ярко-синего цвета. В реакцию вступает α -диольный фрагмент молекулы моносахарида.

Моносахариды

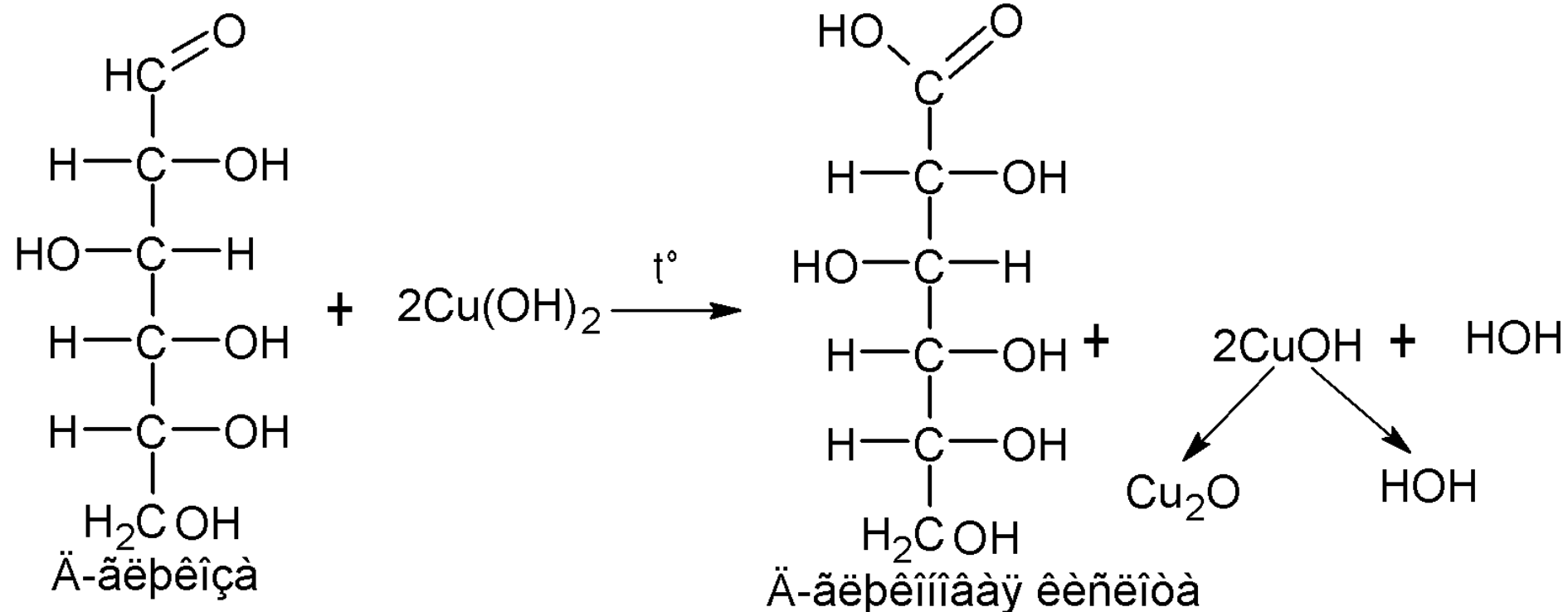


ôðãîíàò òãèàòà

2. Свойства альдегидов проявляются в качественной реакции взаимодействия альдегидной группы с мягкими окислителями - $\text{Cu}(\text{OH})_2$ или Ag_2O - при повышенной температуре.

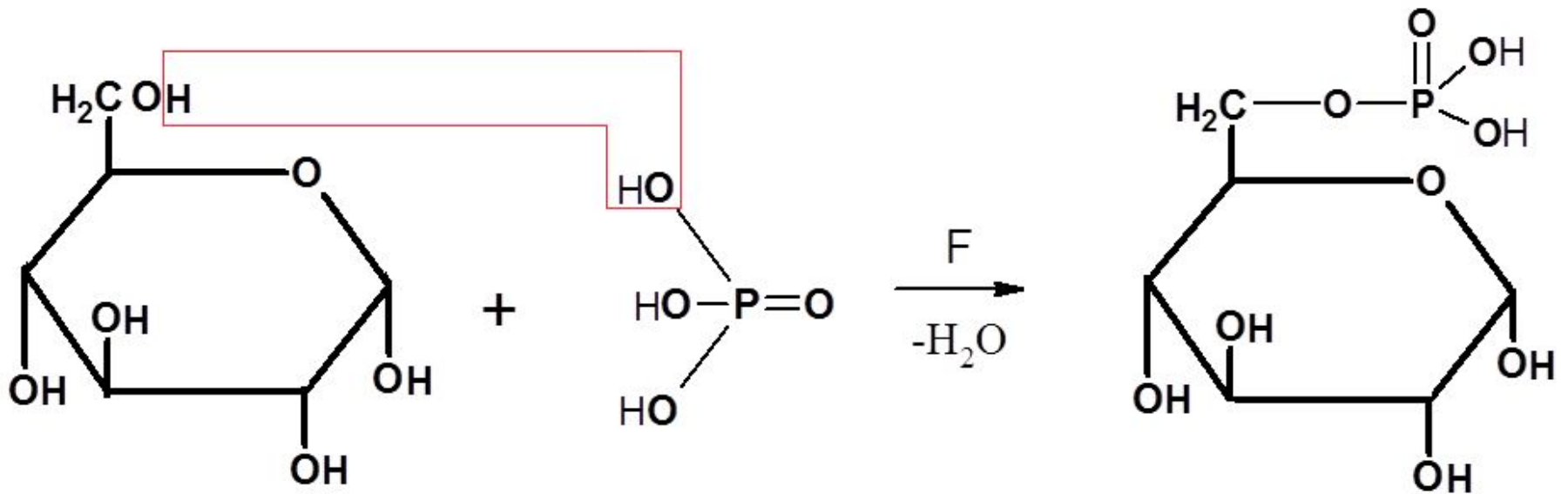
■ Данная реакция в биохимическом анализе мочи называется пробой Троммера и используется для обнаружения глюкозы в моче (глюкозурия).

Моносахариды



3. Свойства спиртов проявляются в реакции этерификации ОН-группы под действием кислородсодержащих кислот. Биологическое значение имеют эфиры фосфорной кислоты – фосфаты, образующиеся обычно по месту последнего звена с участием фермента фосфорилазы.

Моносахариды

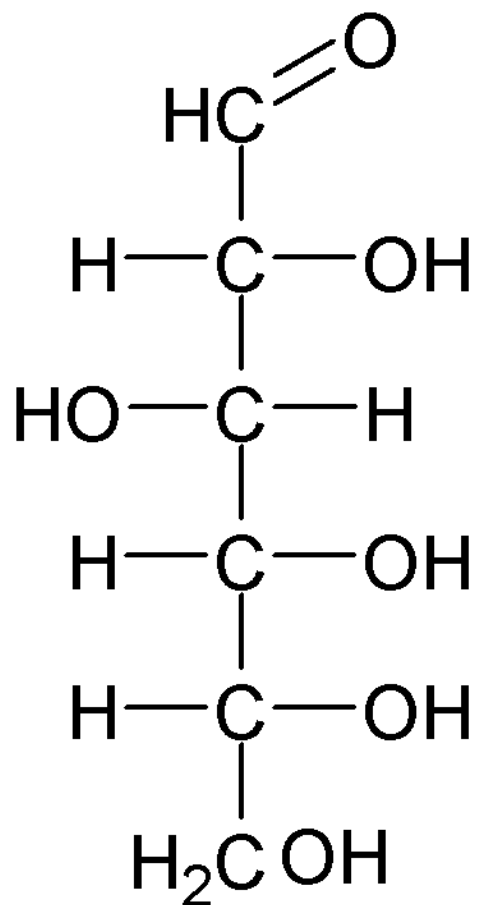


α ,D-глюкопираноза

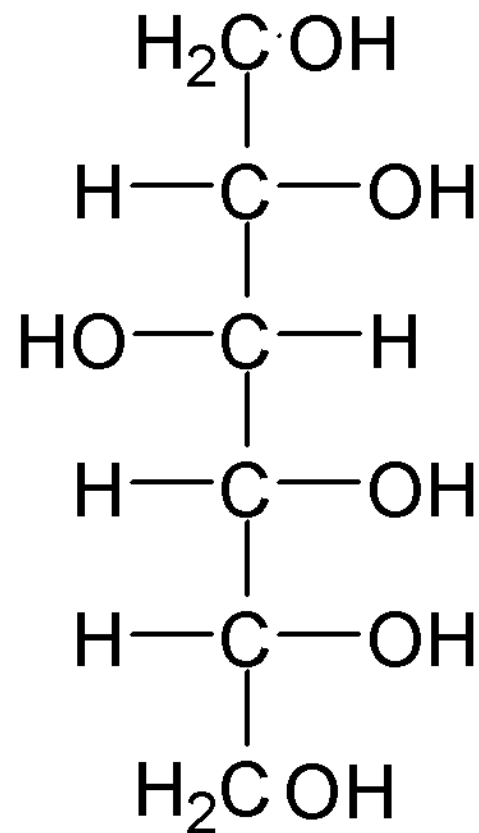
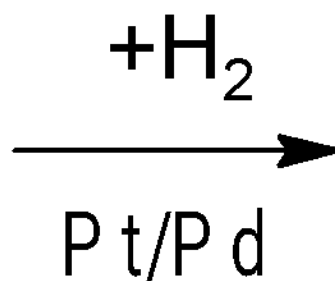
**6-фосфат
 α ,D-глюкопиранозы**

4. Моносахариды способны восстанавливаться водородом на никеле, платине или палладии. Продуктами восстановления являются многоатомные спирты - альдиты: глюкоза образует сорбит, манноза-маннит, ксилоза-ксилит, галактоза-дульцит.

Моносахариды



Ä-ãëþêîçà

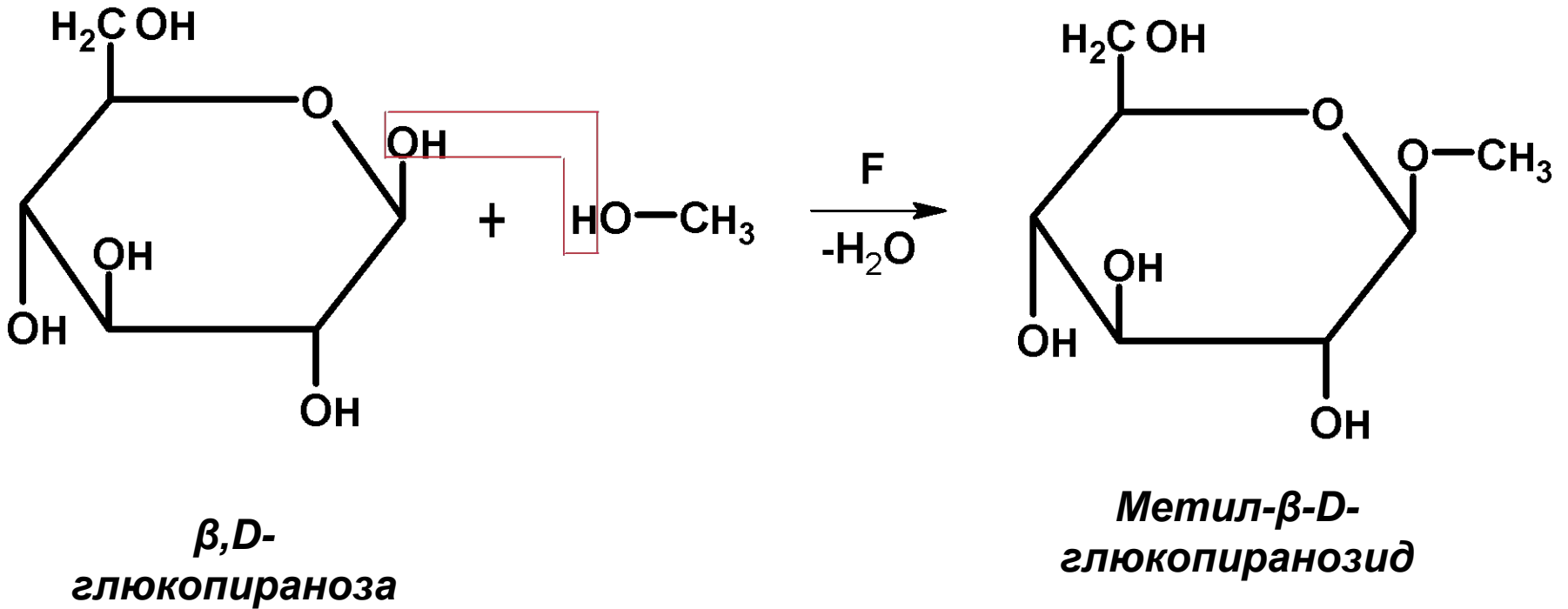


ñîðáèò

5. Свойства полуацеталей

проявляются во взаимодействии циклических форм моносахаридов со спиртами, при этом полуацетальный или гликозидный гидроксил не проявляет свойств спиртов, а ведет себя специфически, образуя гликозиды.

Моносахариды

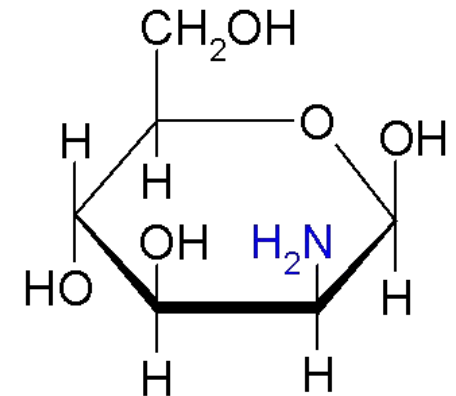
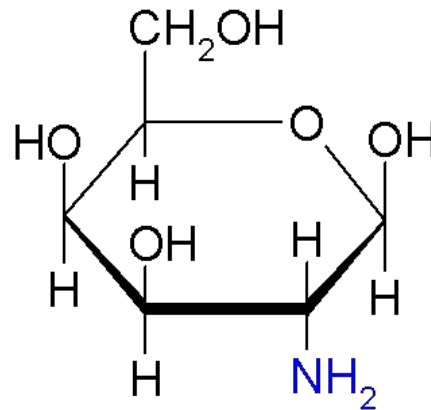
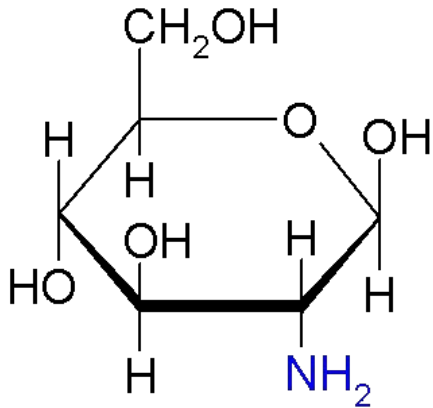
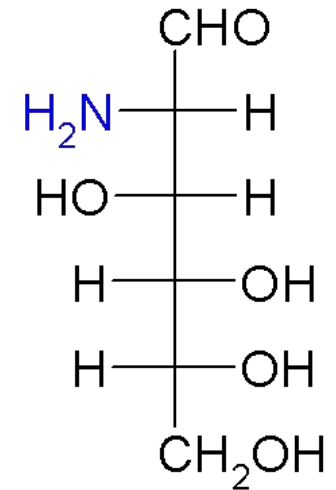
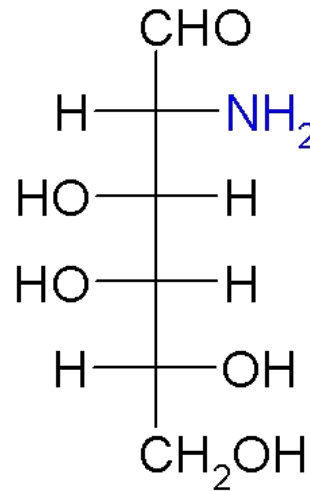
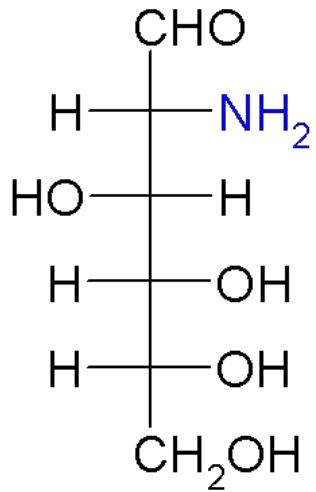


**6. К специфическим свойствам
относятся различные виды
окисления моносахаридов, реакции
изомеризации и брожения.**

Производные моносахаридов

■ **Аминосахара** – образуются на основе моносахаридов, в молекулах которых ОН-группа второго звена замещена аминогруппой - NH₂.

Аминосакхара



D-глюкозамин
(2-амино-2-дезокси-D-глюкопираноза)

D-галактозамин

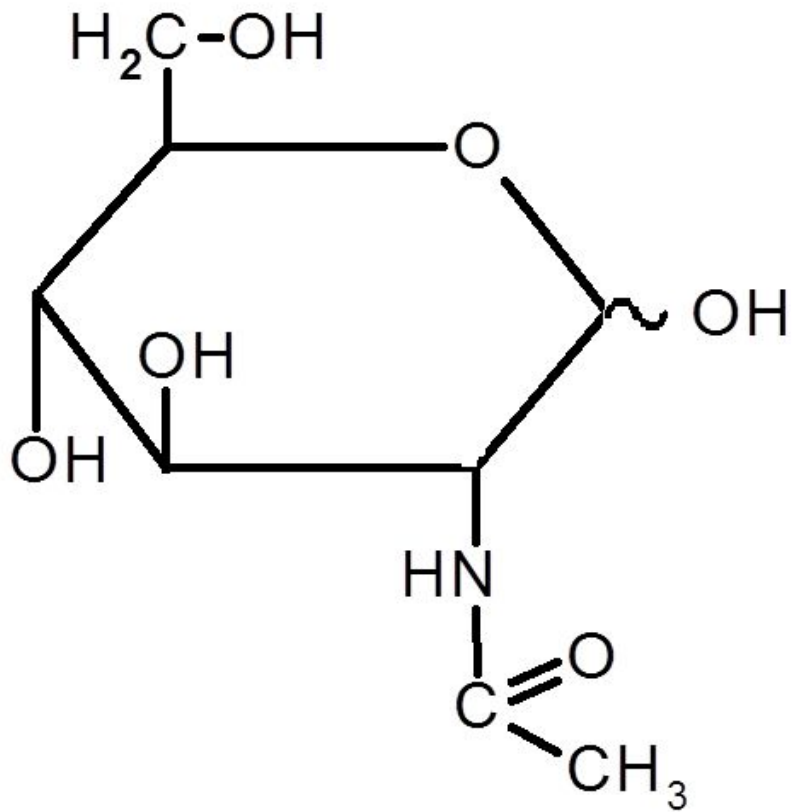
D-маннозамин

Моносахариды

Аминогруппа часто ацилирована остатком уксусной кислоты, при этом образуется амидная группировка:



Моносахариды



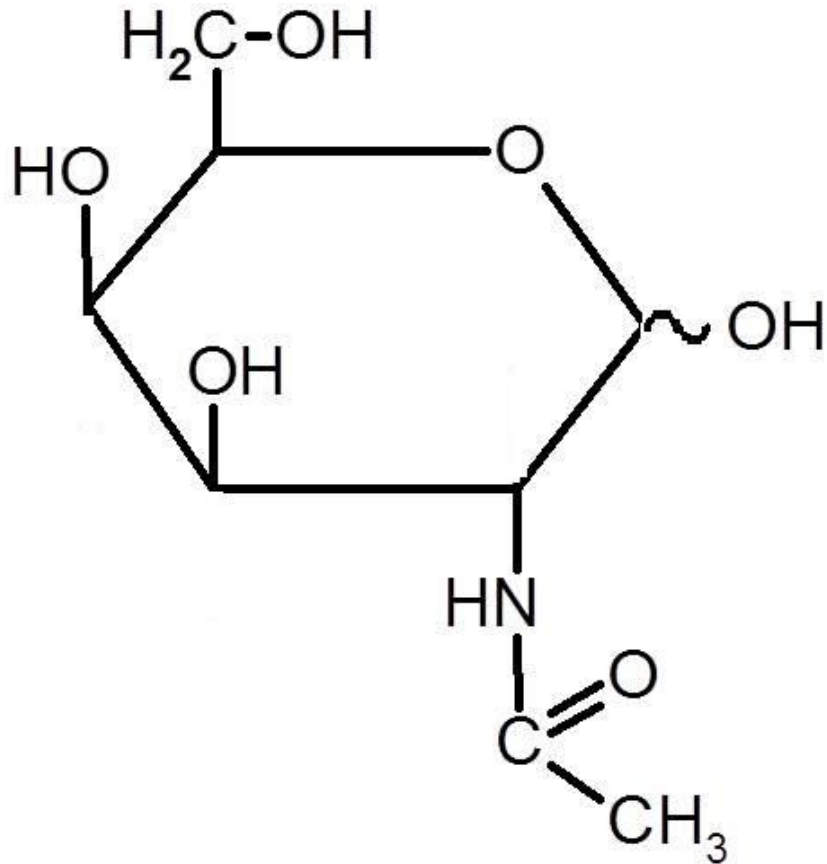
***N*-ацетил-*D*-глюкозамин**

***2*-ацетамидо-*2*-
дезоксид-*D*-глюкопираноза**

Моносахариды

***N*-ацетил-*D*-галактозамин**

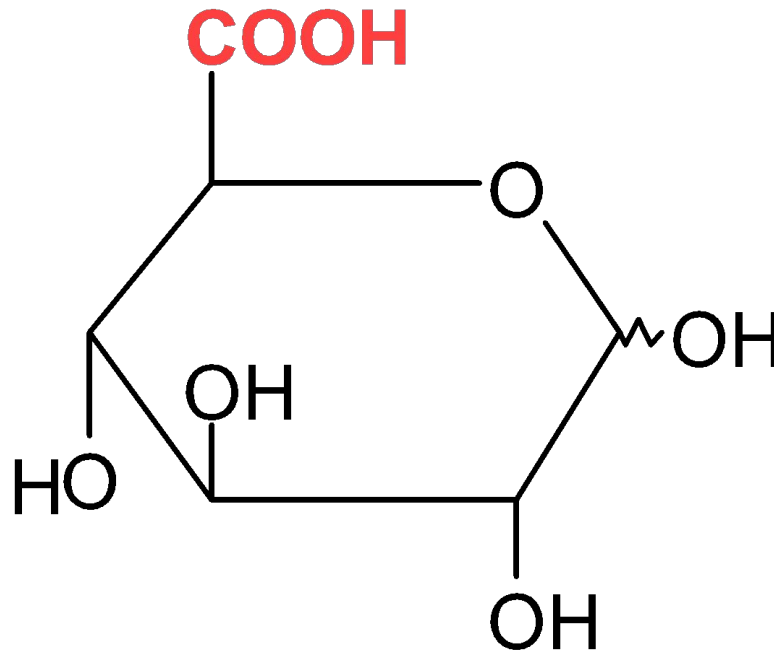
***2*-ацетамидо-*2*-
дезоксид-*D*-
галактопираноза**



Аминосакхара входят в состав групповых веществ крови, определяя их специфичность и являются компонентами структурных полисахаридов.

Сахарные кислоты

■ Представителем является *D-глюкуроновая кислота*, образующаяся окислением глюкозы в шестом углеродном звене.

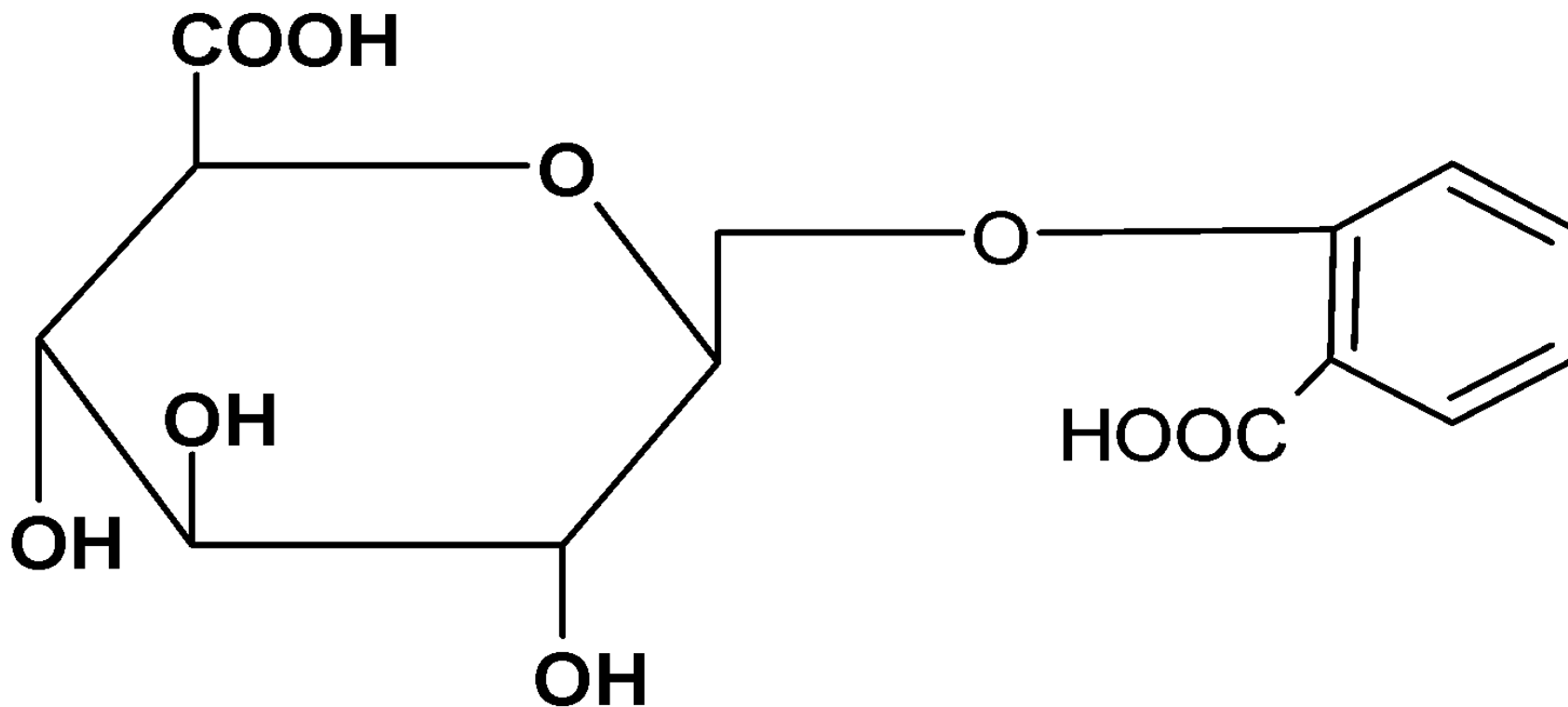


Моносахариды

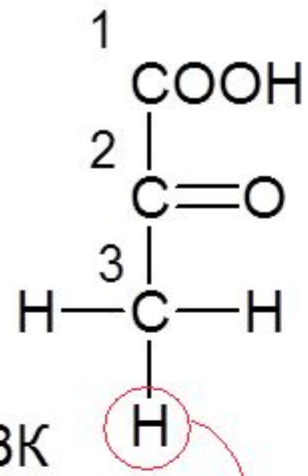
Глюкуроновая кислота является структурным компонентом полисахаридов. Самостоятельно участвует в обезвреживании токсических веществ крови, образуя с ними водорастворимые глюкурониды, и выводит их с мочой.

Выведение салициловой кислоты из организма в процессе воздействия лекарственных веществ происходит в виде О-глюкуронида, образующегося по месту полуацетатного гидроксила глюкуроновой кислоты и фенольного гидроксила салициловой кислоты.

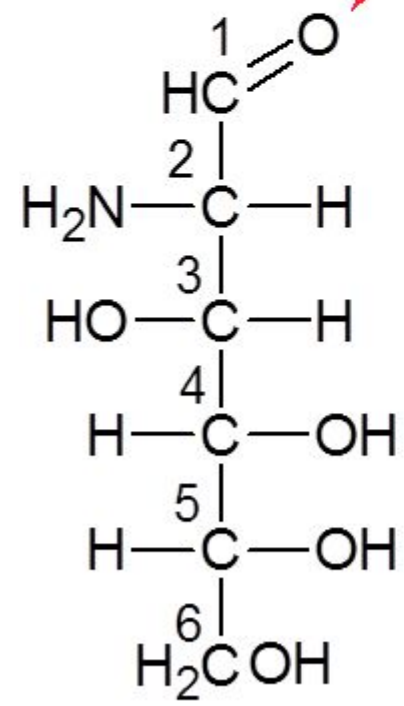
Моносахариды



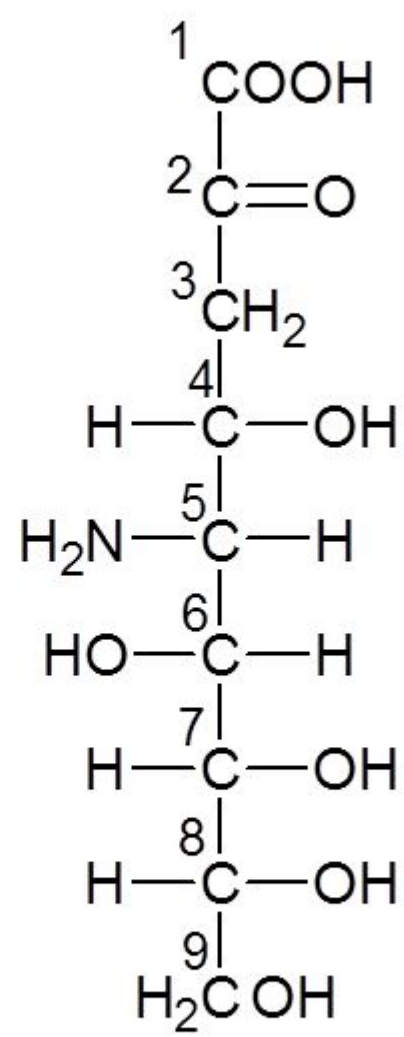
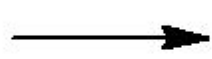
- **Нейраминовая кислота.**
Получается в результате альдольной конденсации ПВК и Д-маннозамина



ПВК



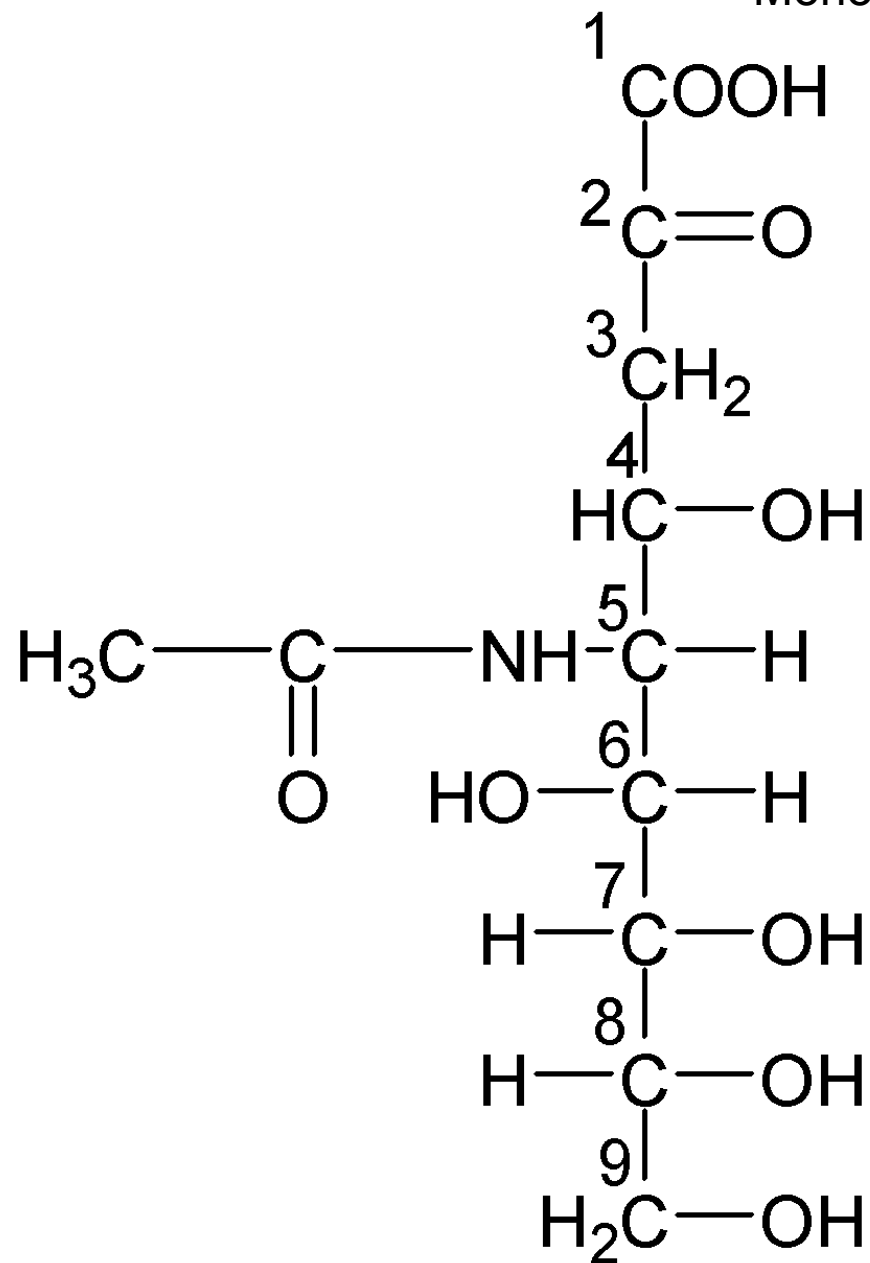
D-маннозамин



3,5-дидезокси-5-аминонулозоновая кислота

- **Сиаловые кислоты.** Они являются N-ацетильными производными нейраминовой кислоты. Ацилирование происходит ацетильным или гидроксиацетильным остатком. Например N-ацетил-D-нейраминовая кислота.

Моносахариды



***N-ацетил-D-
нейраминовая
Кислота
(сиаловая кислота)***

- **Нейраминовые и сиаловые кислоты в свободном состоянии содержатся в спинномозговой жидкости. Сиаловая кислота является компонентом специфических веществ крови, входит в состав ганглиозидов мозга и участвует в проведении нервных импульсов.**