



**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.

## Моносахариды

**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.**

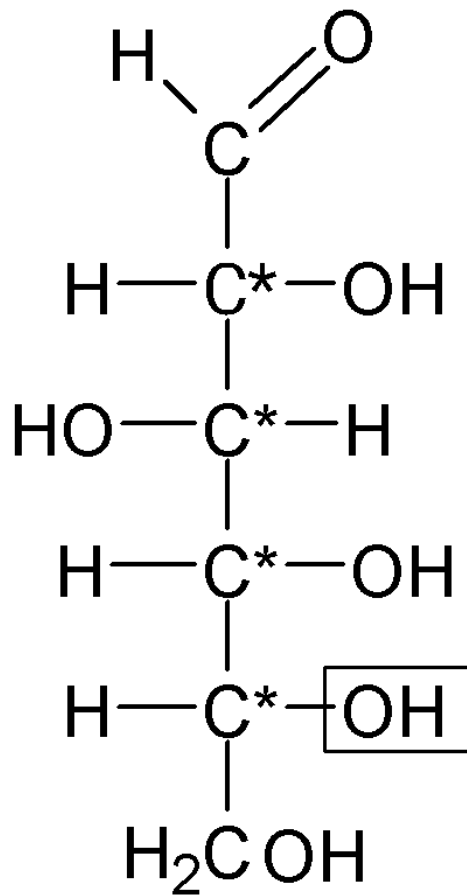
**С учетом 2-х признаков классификации к биологически важным относятся следующие классы.**

## **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



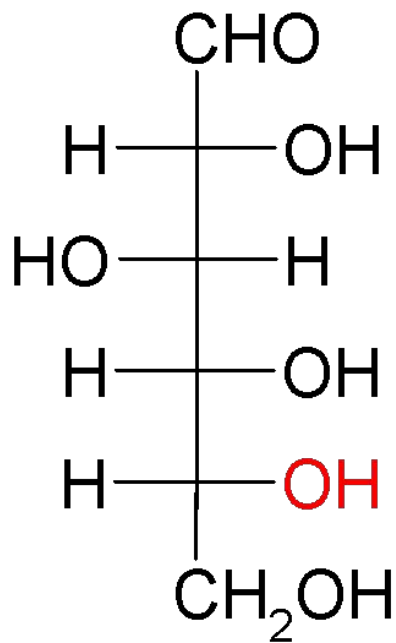
D,L-глюкоза

D-глюкоза

Моносахариды

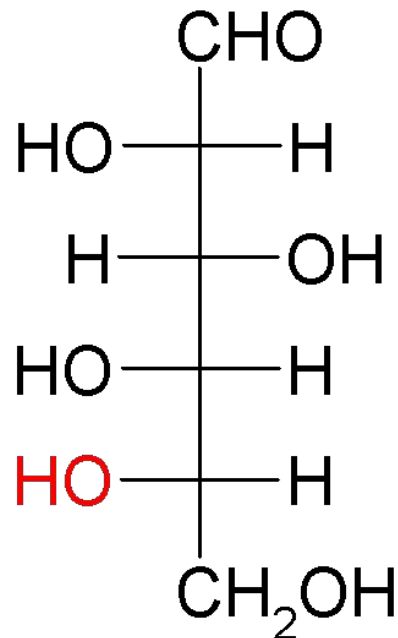
**Энантиомерам D-ряда углеводов соответствует энантиомер L-ряда с противоположной конфигурацией всех центров хиральности.**

**Большинство природных моносахаридов принадлежат D-ряду.**



*D*-глюкоза

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



*L*-глюкоза

$$-52.5^\circ$$

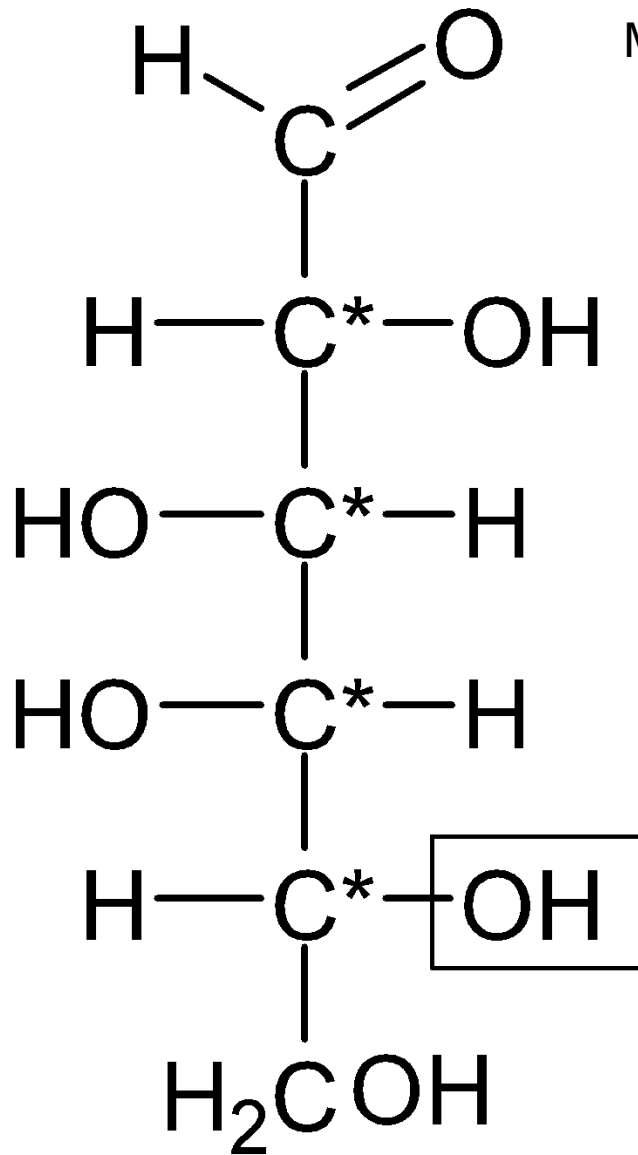
Моносахариды

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

## ***2. Галактоза.***

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

Моносахариды

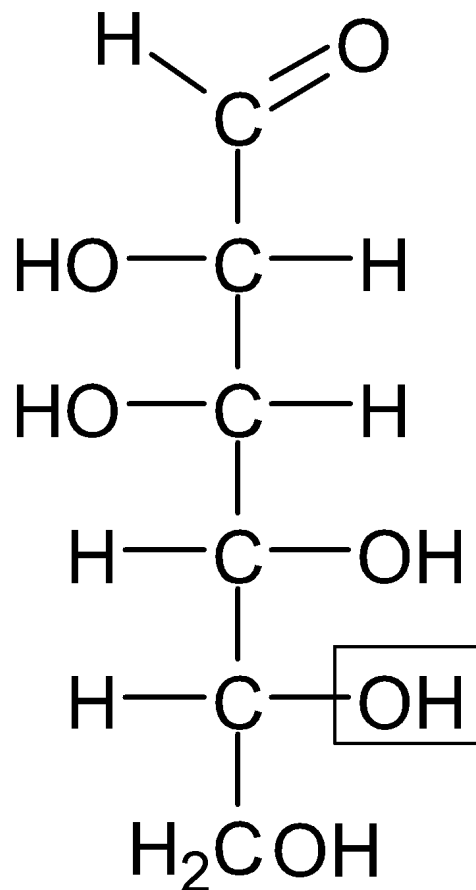


D-галактоза

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



**3. Манноза. Является эписимером глюкозы во втором углеродном звене.**

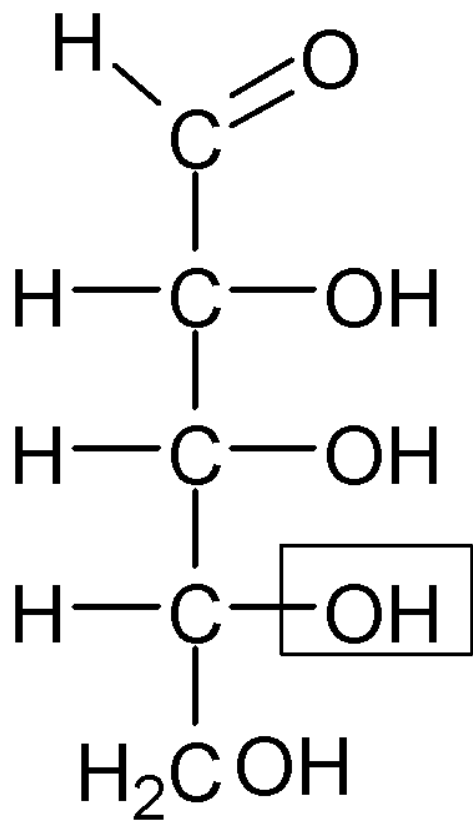


D-манноза

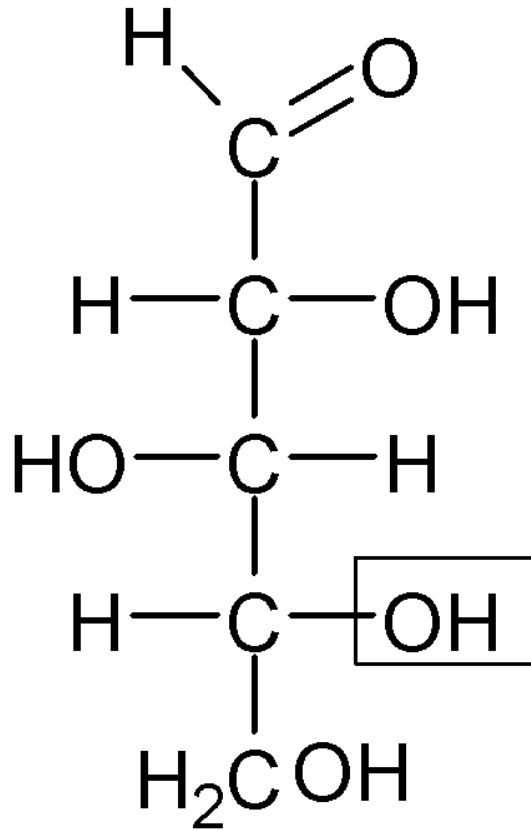
## **Альдопентозы.**

- 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.**

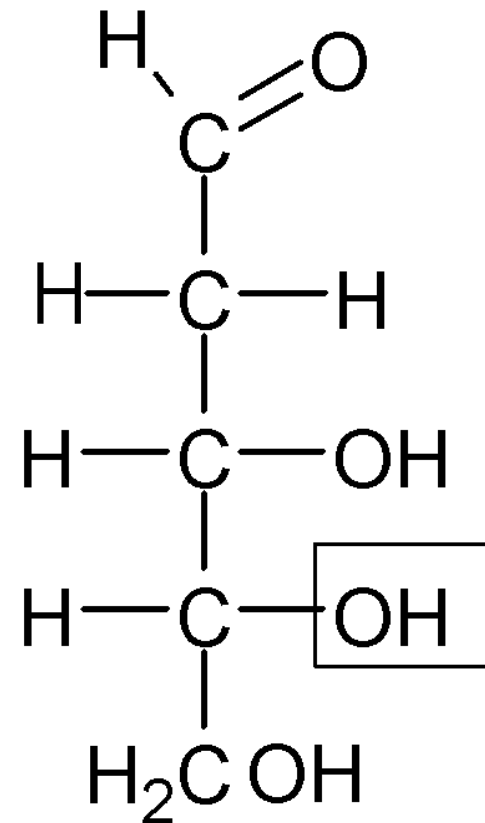
Моносахариды



D-рибоза



D-ксилоза



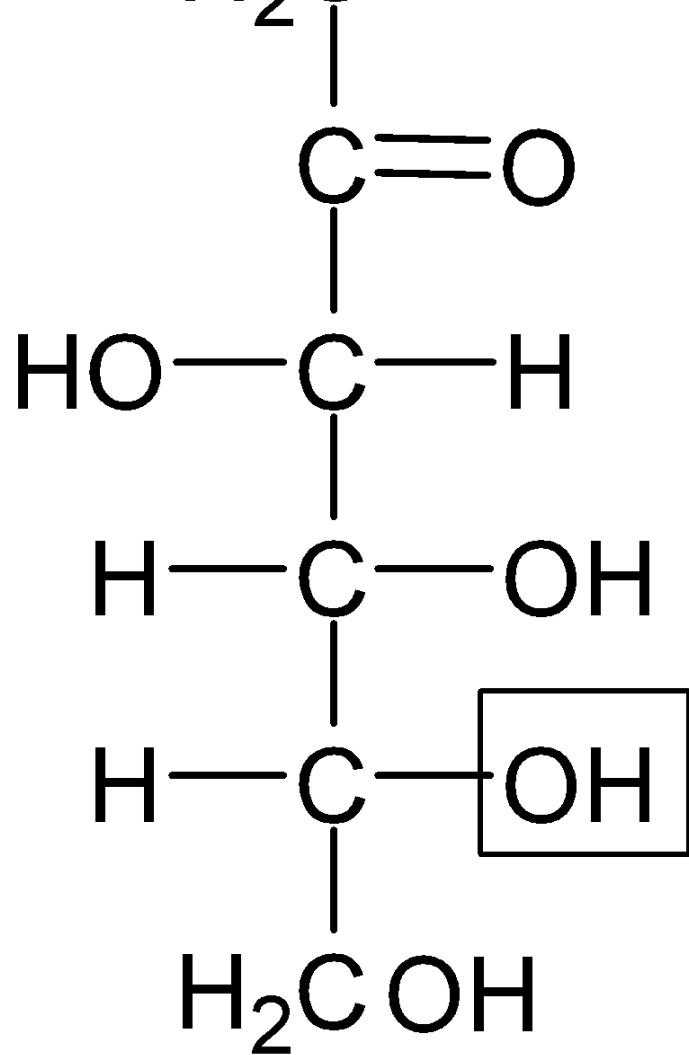
D-дезоксирибоза



## Кетогексозы.

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

H<sub>2</sub>COH Моносахариды

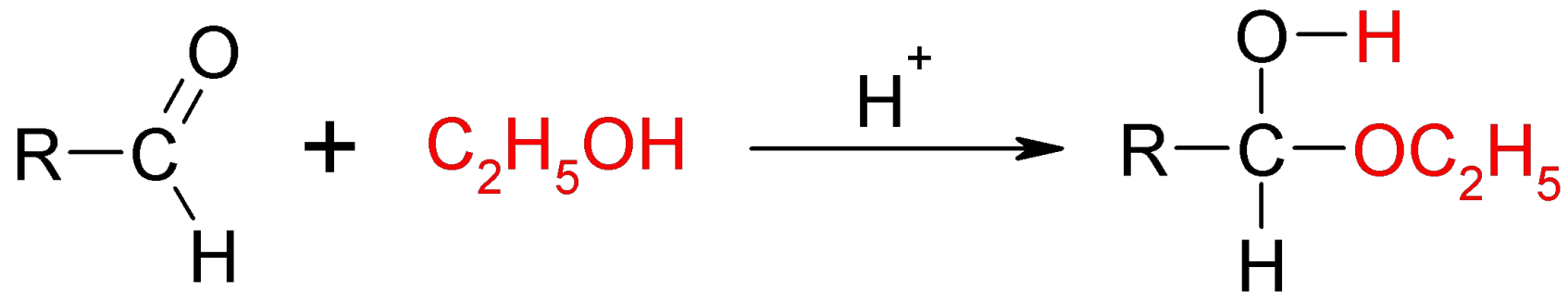


D-фруктоза

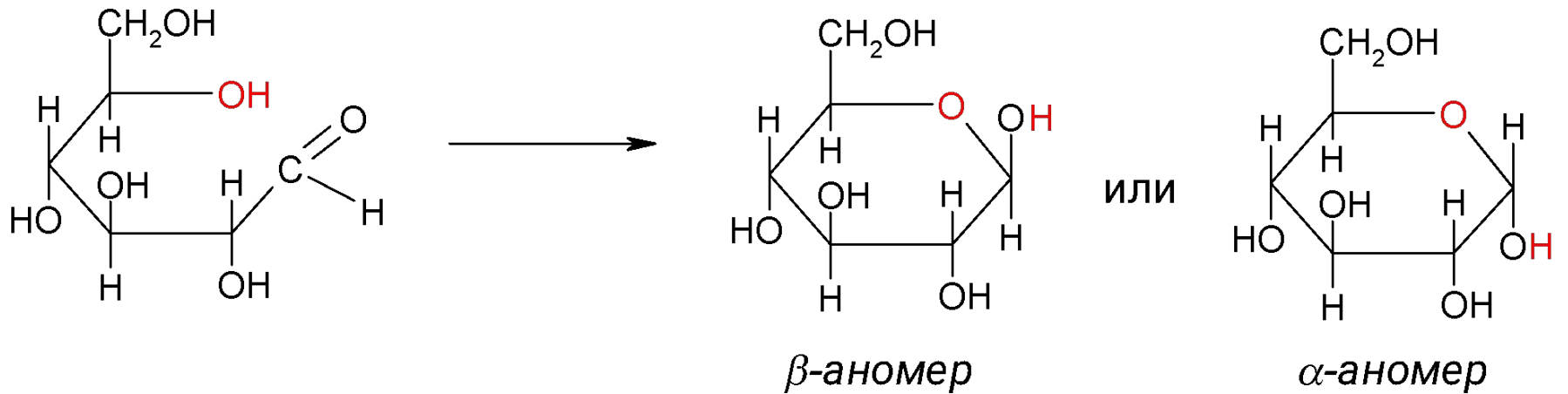
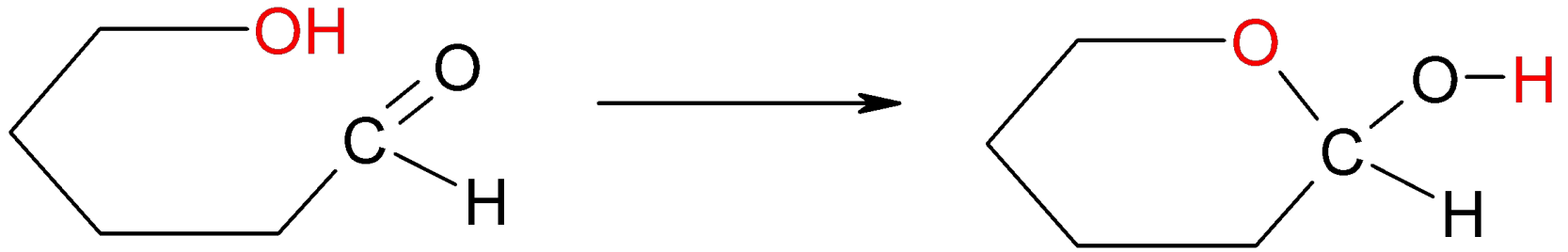
## Циклические формы моносахаридов

- **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



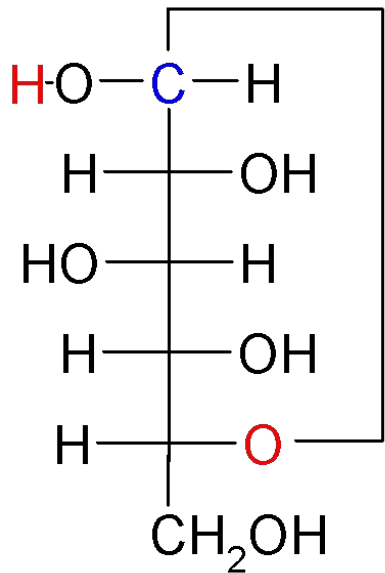
## Моносахариды



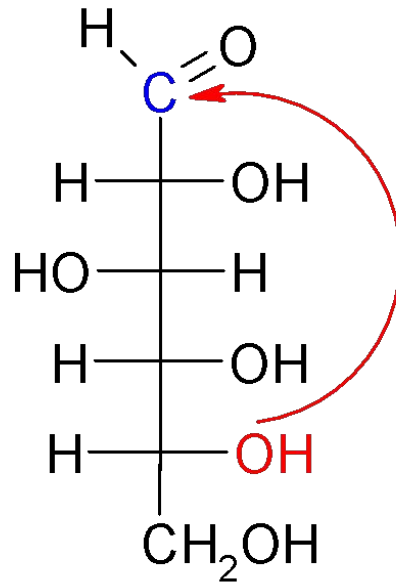
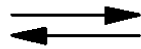


# Моносахариды

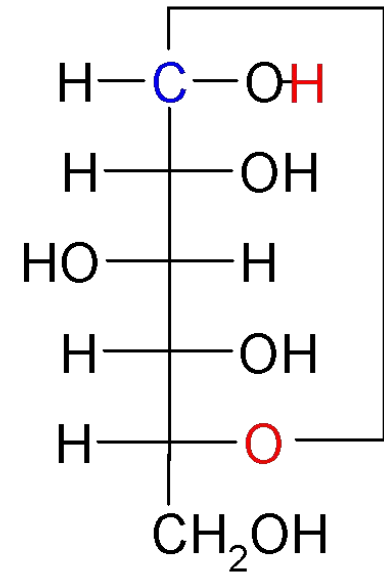
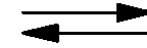
## Аномеры



$\beta$ -аномер



открытая цепь



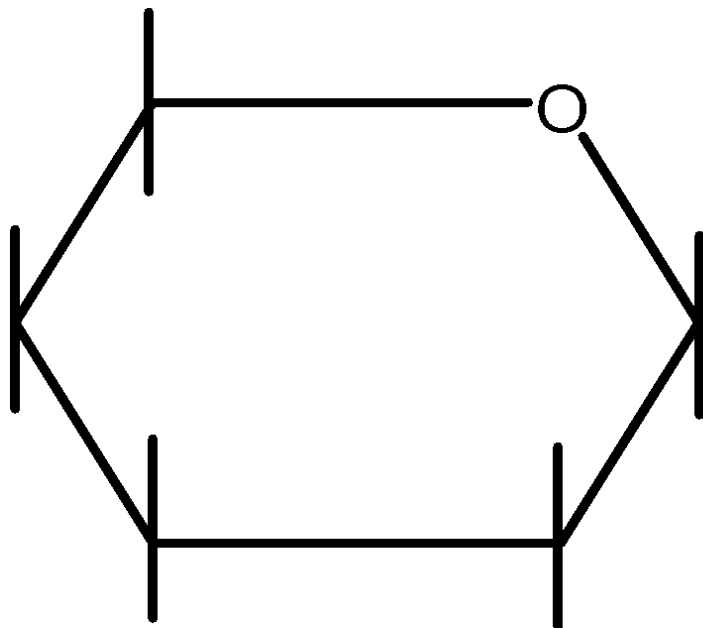
$\alpha$ -аномер

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

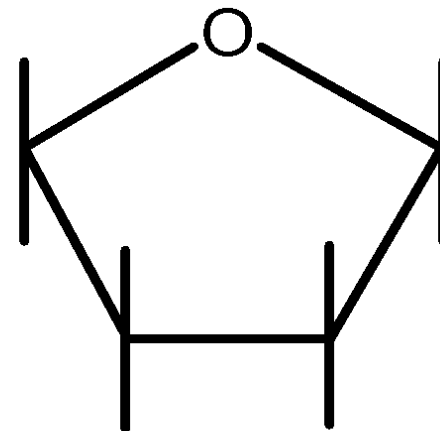
**5-членный цикл называется  
фуранозным(фураноза).**

**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  $C^5$ .**

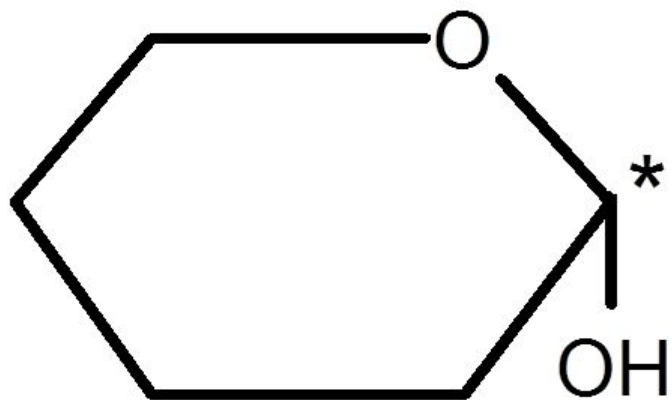
**Для кетоз, т.е. фруктозы, в образовании цикла участвует карбонильное звено  $C^2$  и гидроксигруппа  $C^5$ , что приводит к образованию фуранозы, или гидроксильной группы  $C^6$ , что приводит к образованию пиранозы.**

■ Нумерацию цепи в формулах Хеуорса ведут от крайнего правого положения по часовой стрелке. Последнее звено -  $\text{CH}_2\text{OH}$  выносят над плоскостью цикла, что является дополнительным D-признаком по Хеуорсу.

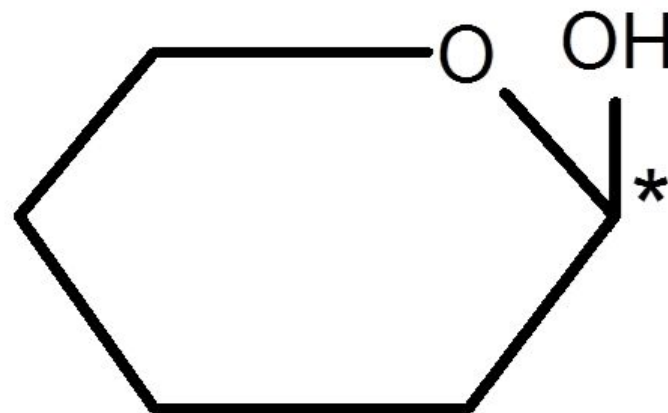
■ В бывшем карбонильном звене в результате внутримолекулярного взаимодействия возникает дополнительный центр хиральности, за счет образования полуацетального гидроксила, который может располагаться над или под плоскостью цикла.

- Его положение определяет вид аномера моносахарида.
- Если полуацетальный гидроксил расположен под плоскостью цикла, то имеем  $\alpha$ -аномер.
- Если полуацетальный гидроксил расположен над плоскостью цикла -  $\beta$ -аномер.

# Моносахариды



***$\alpha$ -аномер***



***$\beta$ -аномер***

## Моносахариды

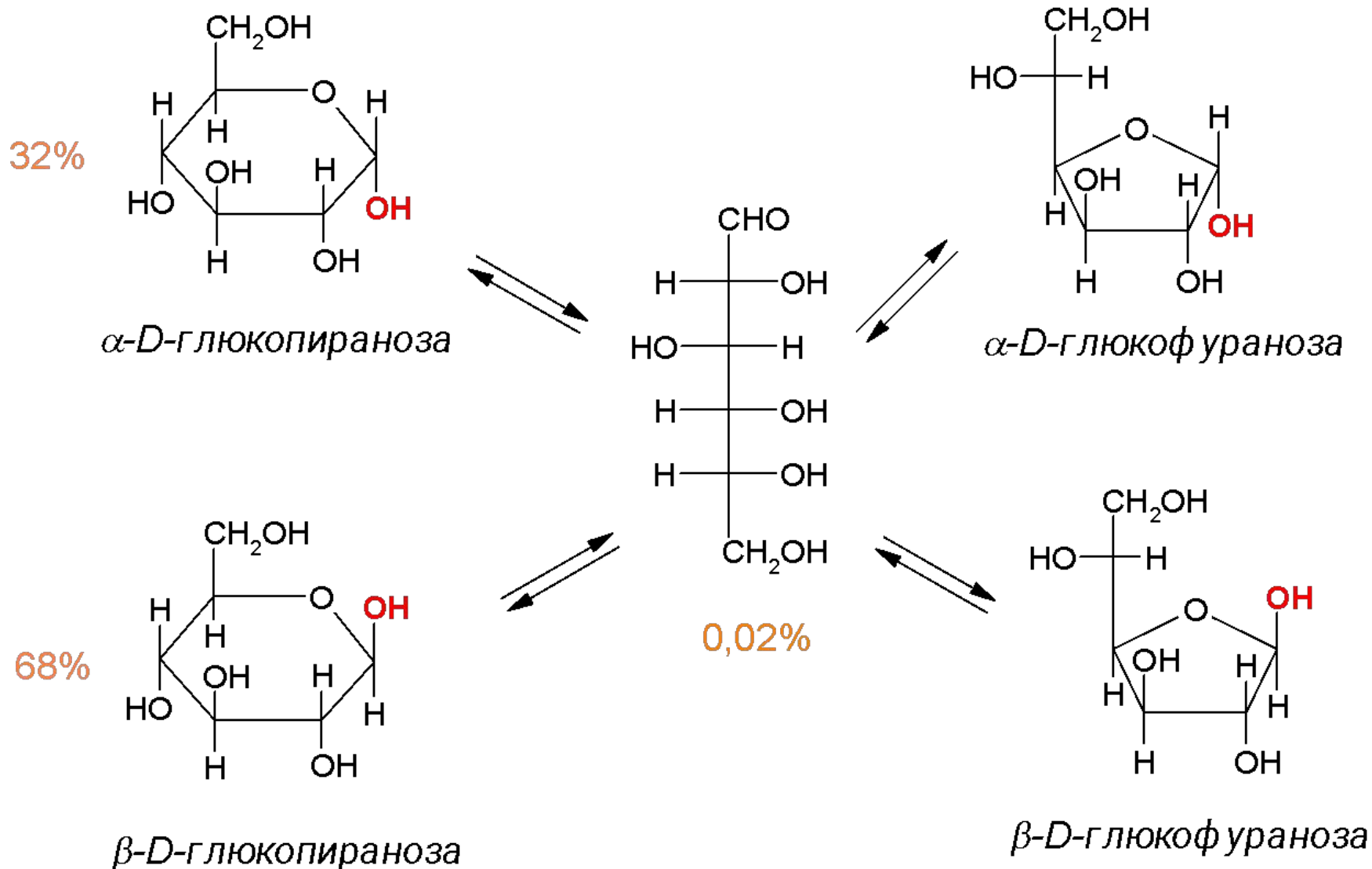
■ Т.о., в растворе моносахариды присутствуют в открытых и циклических формах, способных свободно переходить друг в друга. Такой вид изомерии называется

*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,  $\alpha$ -D-глюкопираноза имеет удельное вращение  $[\alpha] = +112^\circ$ , а  $\beta$ -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.

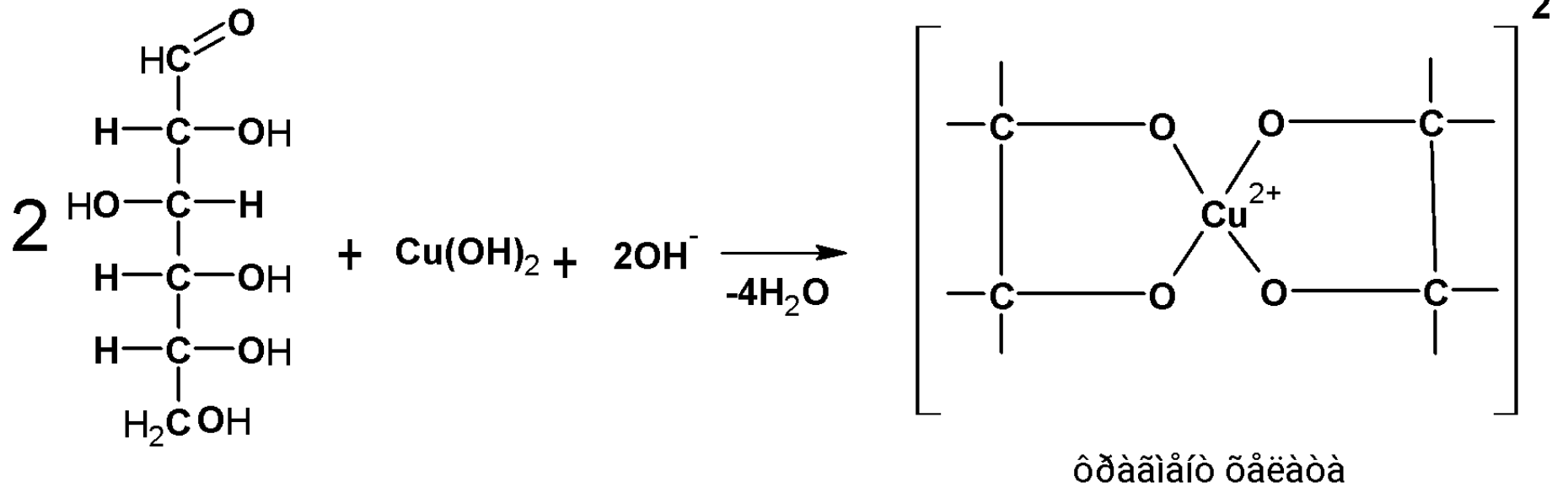
Концентрированные растворы сахаров в воде называются сиропами.

# ***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  $\alpha$ -диольный фрагмент молекулы моносахарида.**

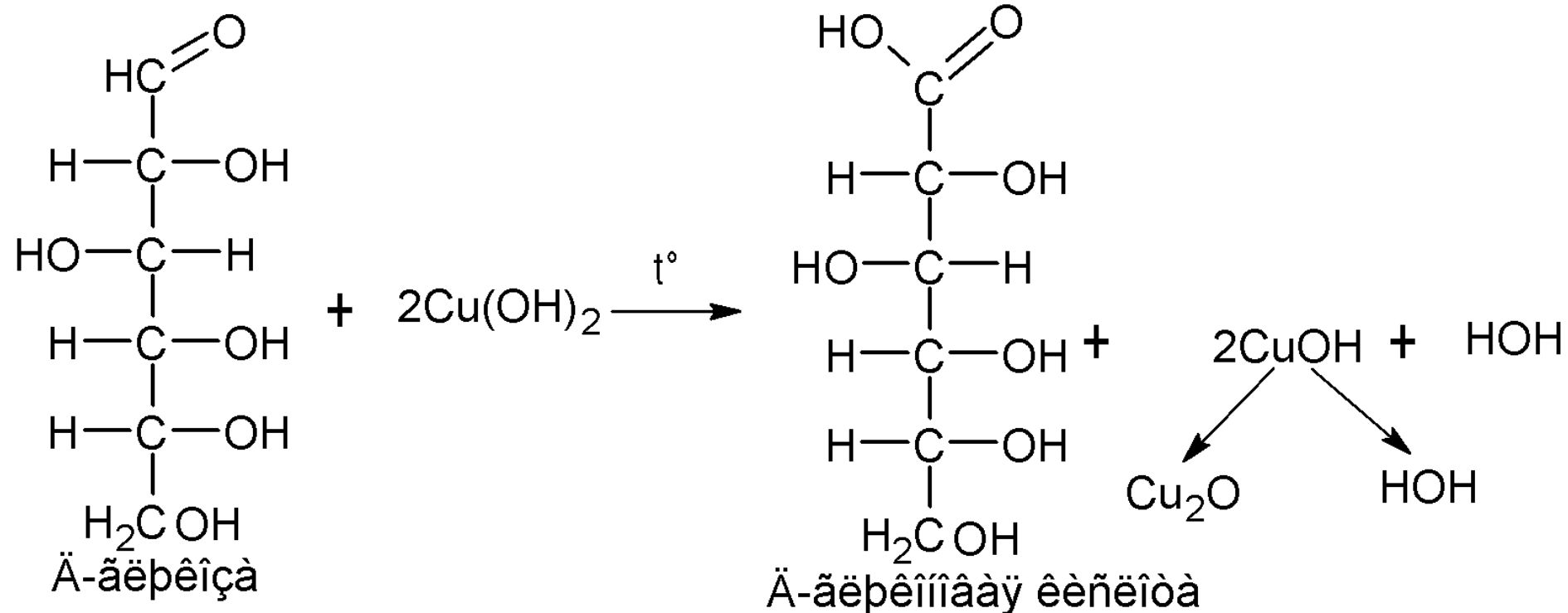
# Моносахариды



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

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

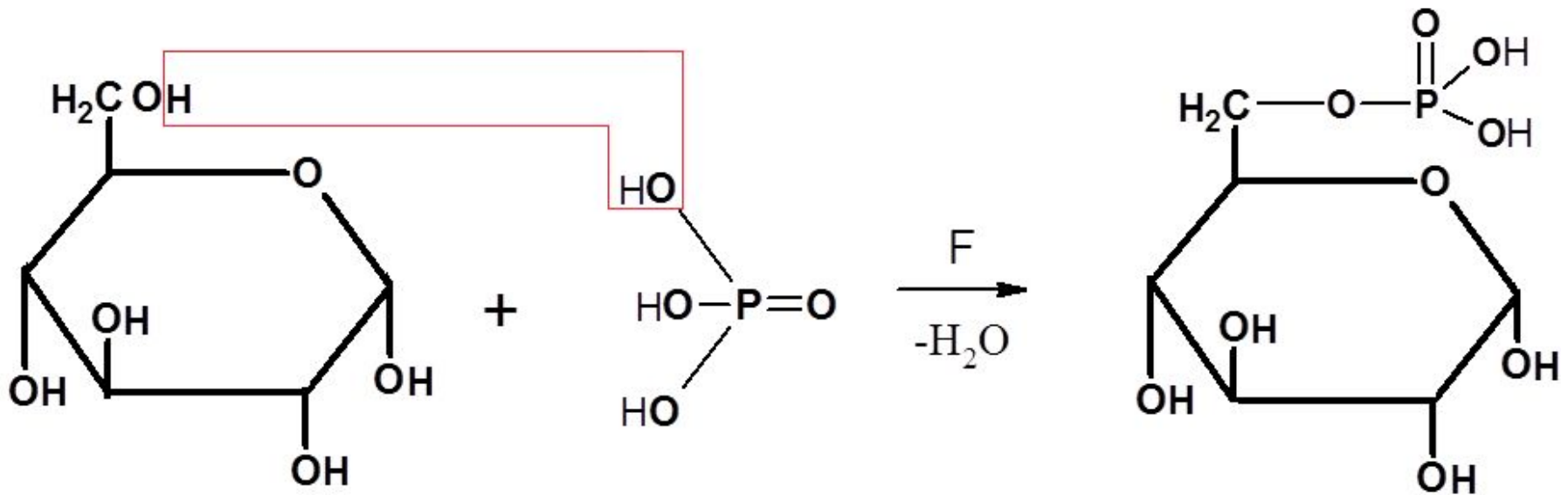
# Моносахариды



**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

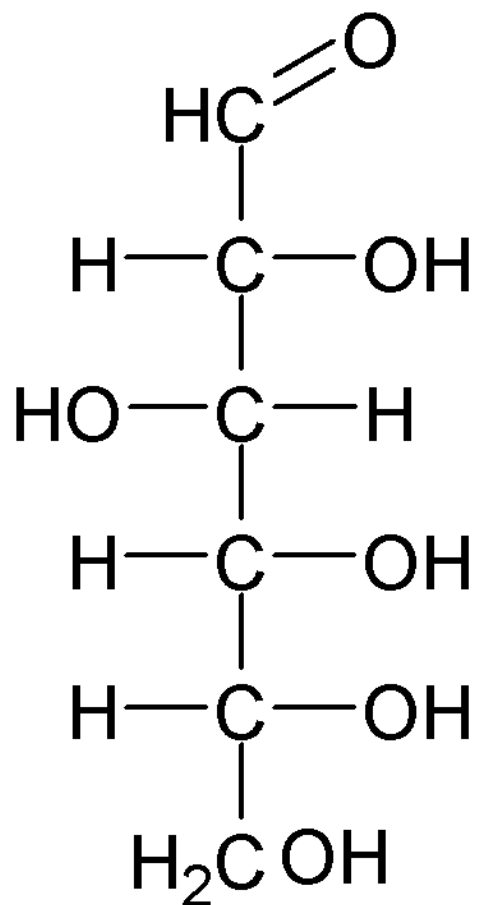


*$\alpha$ ,D-глюкопираноза*

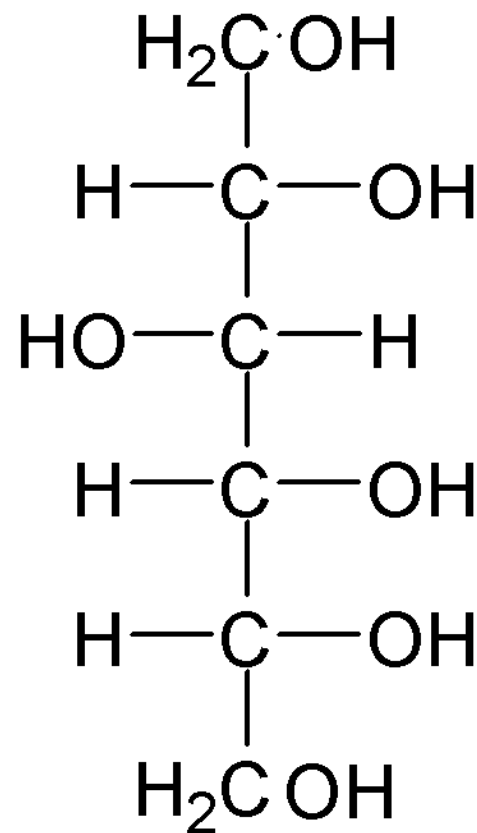
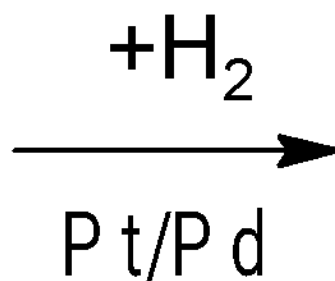
**6-фосфат  
 $\alpha$ ,D-глюкопиранозы**

**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

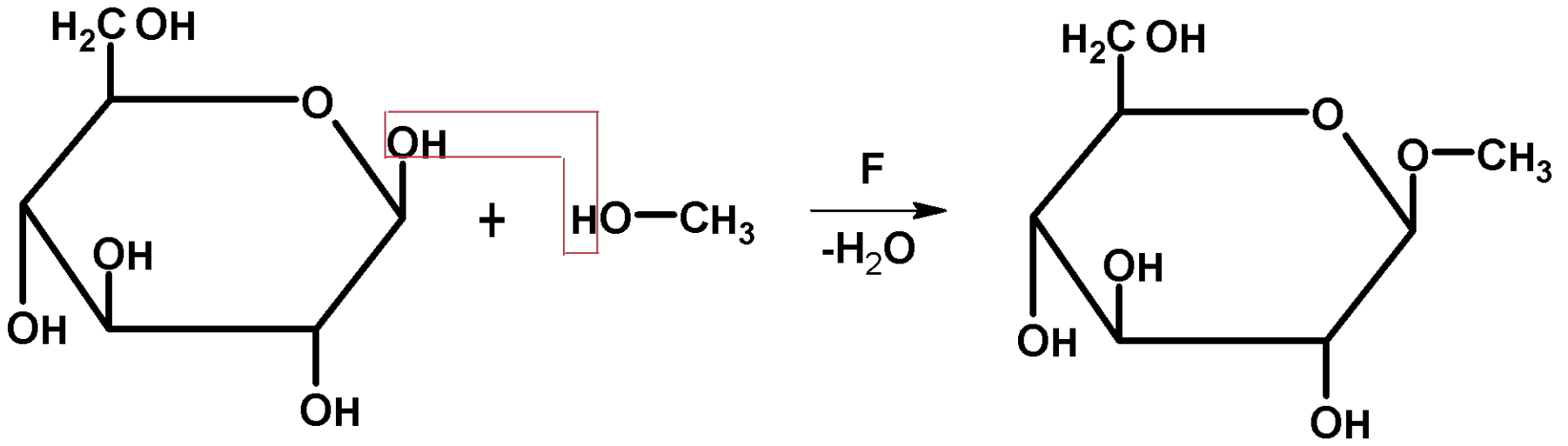


ñîđáèò

## **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



***$\beta$ ,D-***  
***глюкопираноза***

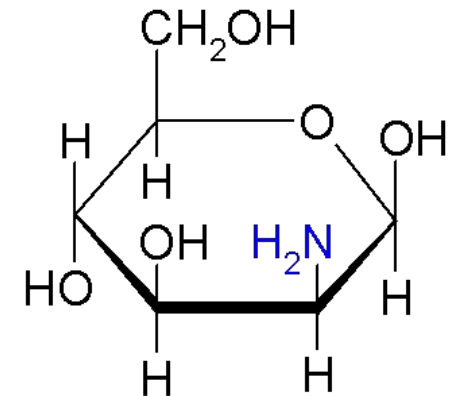
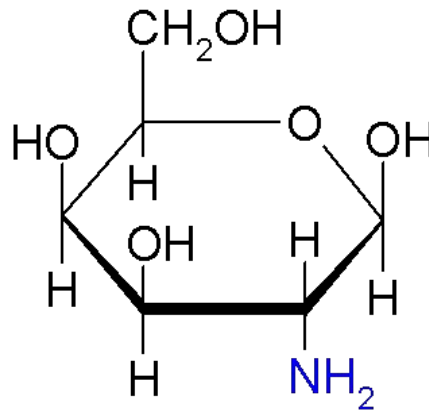
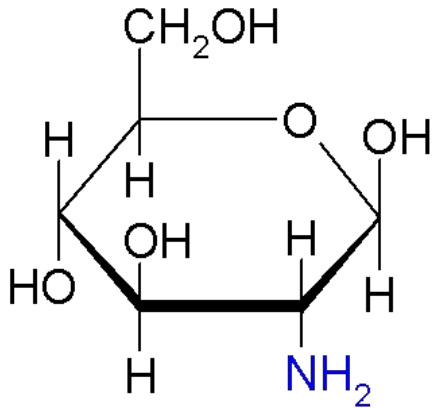
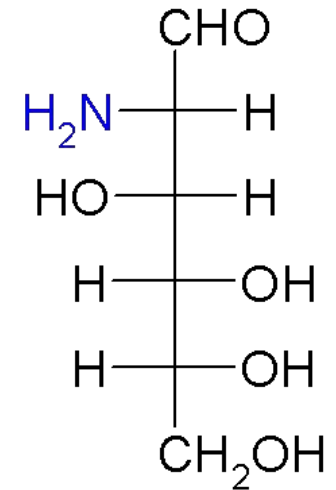
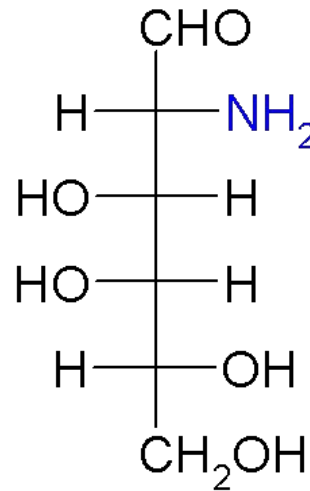
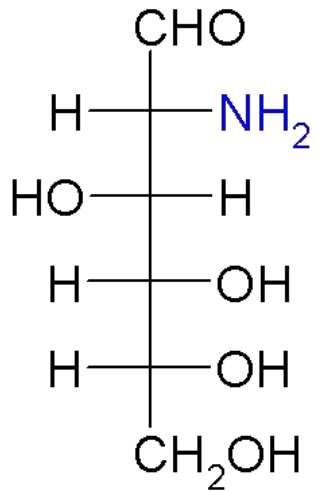
***Метил- $\beta$ -D-***  
***глюкопиранозид***

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

## Производные моносахаридов

■ **Аминосакхара** – образуются на основе моносахаридов, в молекулах которых ОН-группа второго звена замещена аминогруппой - NH<sub>2</sub>.

# Аминосакхара



**D-глюкозамин**  
(2-амино-2-дезоксид-D-глюкопираноза)

**D-галактозамин**

**D-маннозамин**

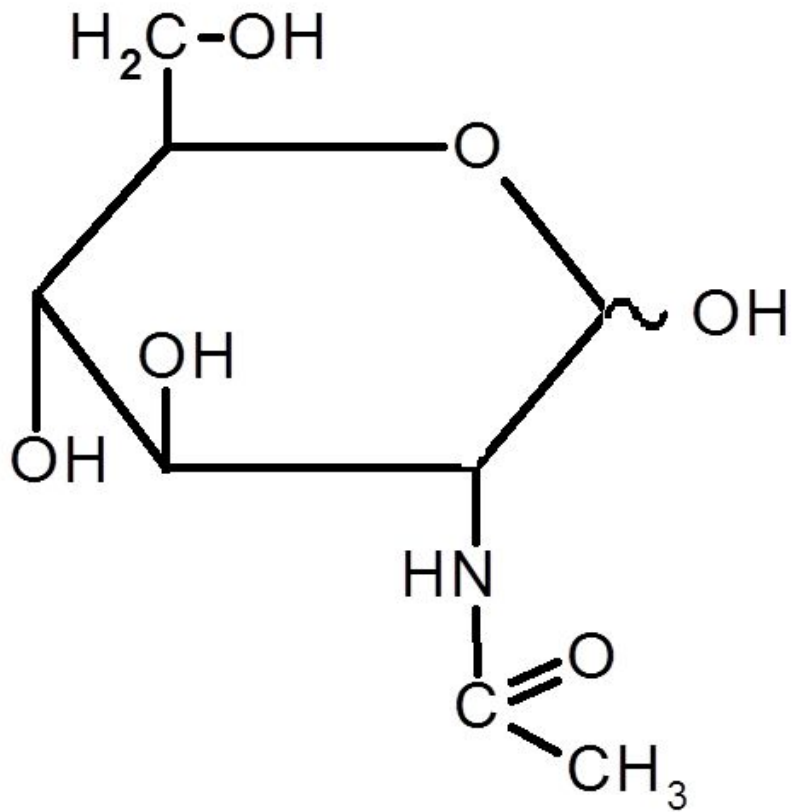


Моносахариды

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

**-NH-CO-**

Моносахариды



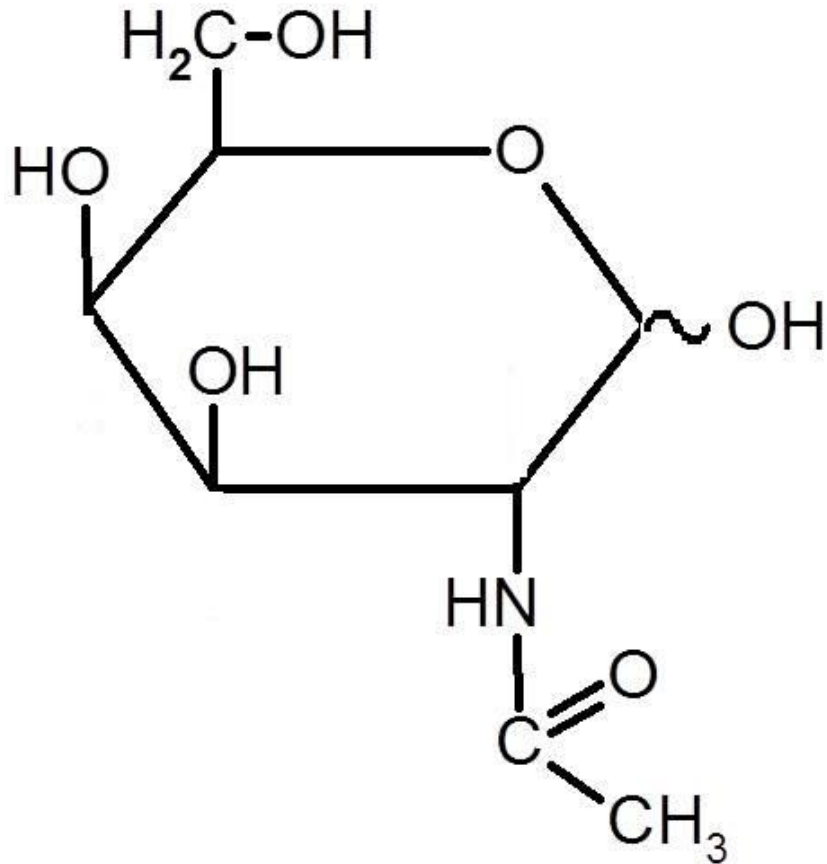
***N*-ацетил-*D*-глюкозамин**

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

Моносахариды

***N*-ацетил-*D*-галактозамин**

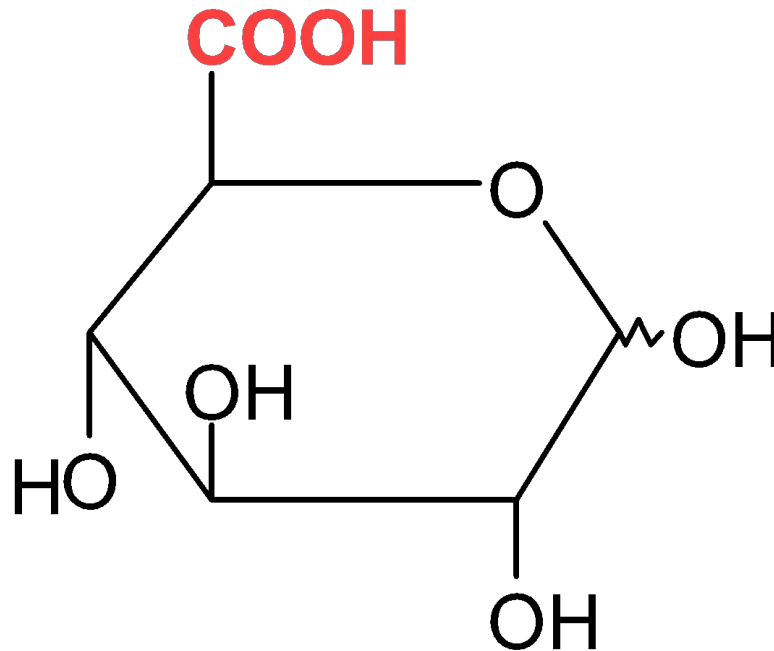
***2*-ацетамидо-*2*-  
дезоксид-*D*-  
галактопираноза**



**Аминосахара 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.

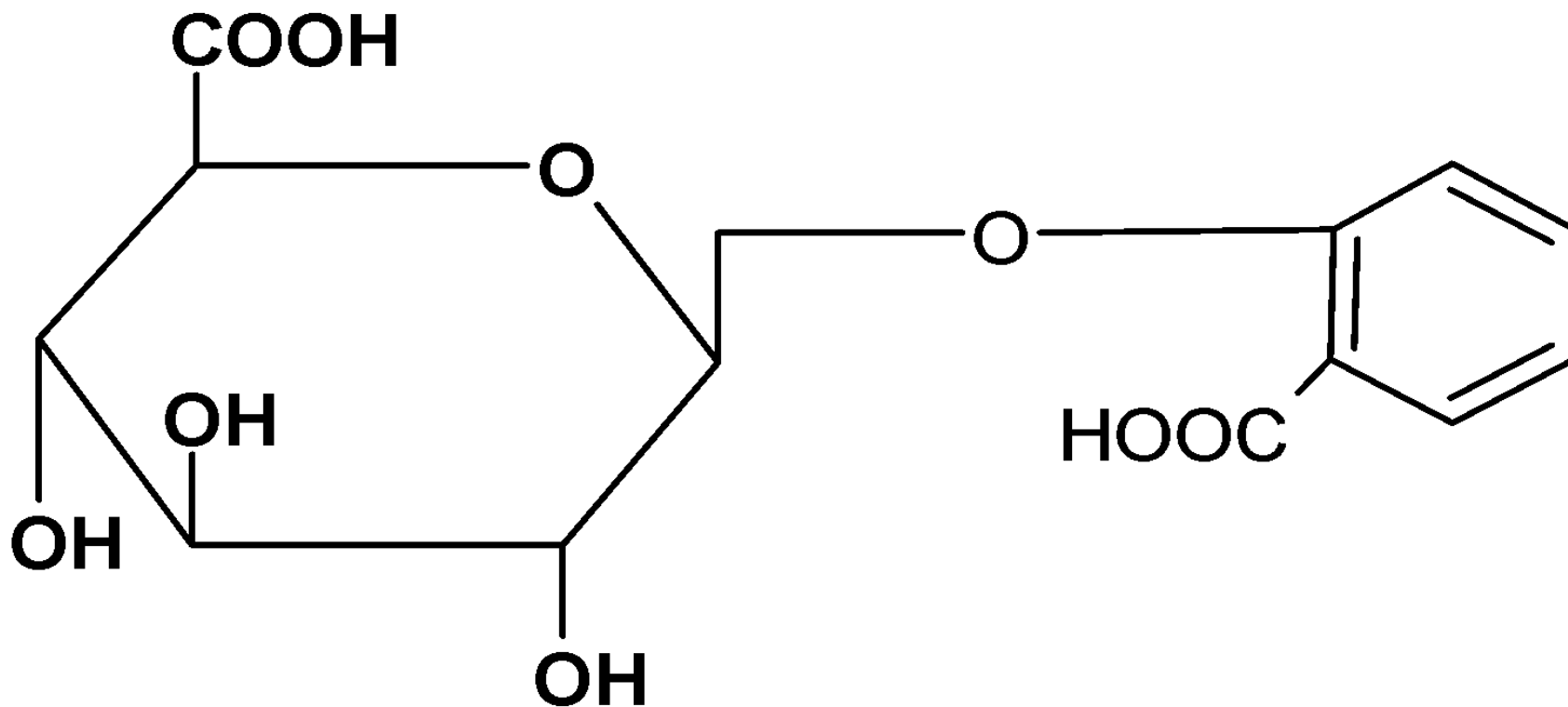


## Моносахариды

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

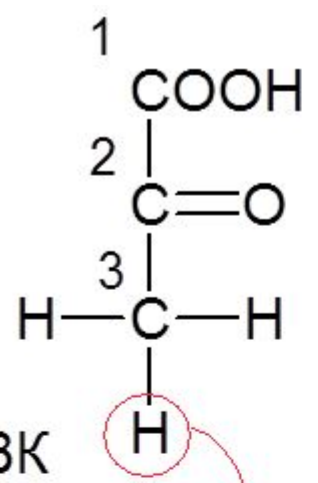
**Выведение салициловой кислоты из организма в процессе воздействия лекарственных веществ происходит в виде О-глюкуронида, образующегося по месту полуацетатного гидроксила глюкуроновой кислоты и фенольного гидроксила салициловой кислоты.**

# Моносахариды

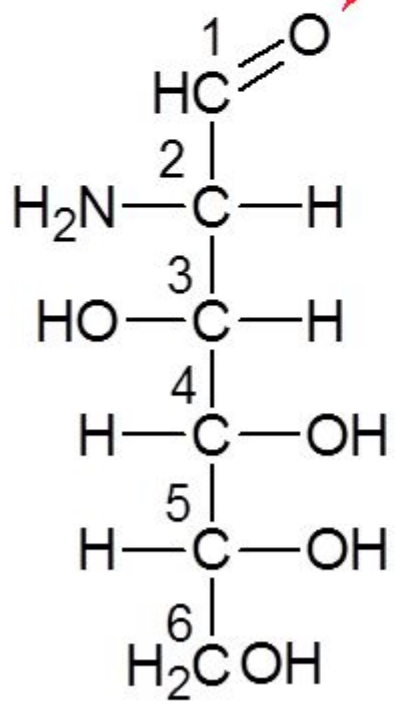


- **Нейраминовая кислота.**  
Получается в результате альдольной конденсации ПВК и Д-маннозамина

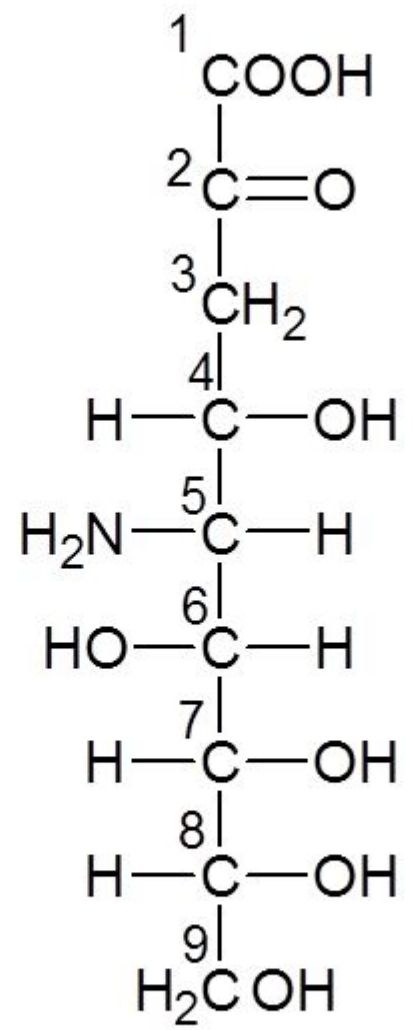
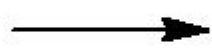




ПВК



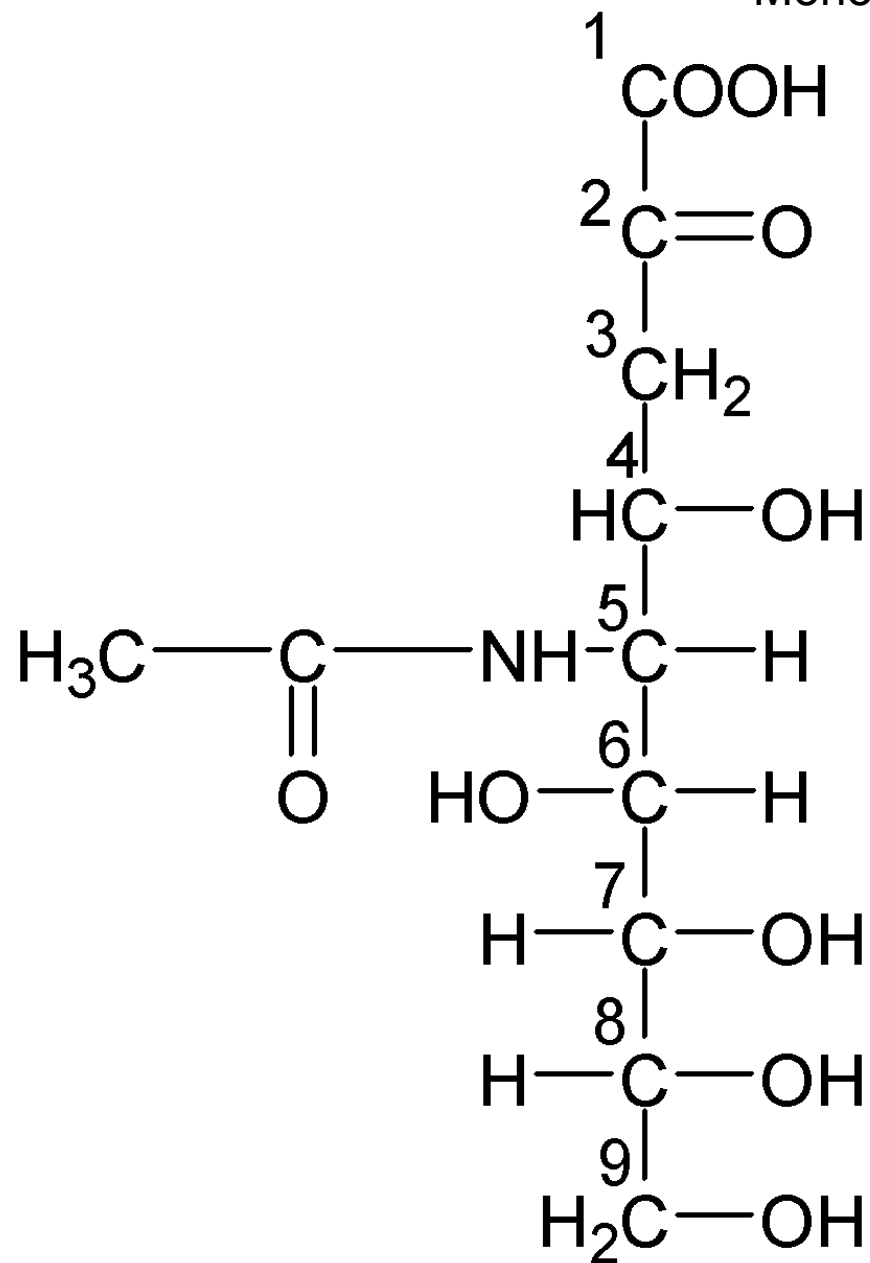
D-маннозамин



**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.**