

# **Лекция 5.**

## **Углеводы. Моносахариды.**

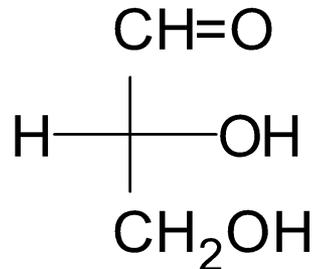
- Углеводы - большая группа природных биологически активных соединений – полигидроксикарбонильные соединения, их некоторые производные и полимеры.
- Углеводы – твердые вещества разнообразного строения и свойств, различной растворимости в воде, практически нерастворимые в органических растворителях.
- По строению и составу углеводы можно классифицировать на:
- **Моносахариды** (низкомолекулярные вещества, не гидролизуются)
- **Дисахариды** (гидролизуются с образованием 2 молекул моносахаридов)
- **Олиго- и полисахариды** (высокомолекулярные вещества, гидролизуются : олигосахариды дают 3 - 10 молекул моносахаридов, полисахариды – более 10 молекул).

# Моносахариды.

- **Моносахариды** ( $C_n(H_2O)_n$ ) содержат 1 карбонильную группу и несколько спиртовых OH.
- **Моносахариды** – твердые вещества, хорошо растворимые в воде, очень плохо растворимые в органических растворителях, многие имеют сладкий вкус.
- **Моносахариды** можно классифицировать по признакам:
  - 1. По природе карбонильной группы:
    - - альдозы (содержат альдегидную группу  $-CH=O$ )
    - - кетозы (содержат кетонную группу  $>C=O$ )
  - 2. По количеству атомов C в молекуле:
    - триозы ( $C_3$ ) тетразы ( $C_4$ )
    - пентозы ( $C_5$ ) гексозы ( $C_6$ ) гептозы ( $C_7$ ) прочие

# Особенности строения моносахаридов.

- Почти все моносахариды – хиральные (оптически активные) соединения.
- Количество хиральных центров ( $N$ ):  $N = n_c - 2$  (у альдоз),  $N = n_c - 3$  (у кетоз).
- Количество оптических изомеров  $N_i = 2^N$
- Большинство моносахаридов организма человека относятся к D-стереохимическому ряду.
- Принадлежность к D-ряду определяется относительной конфигурацией хирального центра с максимальным атомным номером (C-5 у D-глюкозы).

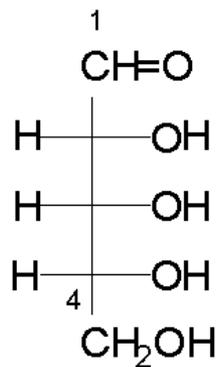


- Конфигурационный стандарт D-глицериновый альдегид.
- L-моносахариды – ксенобиотики.
- Для пентоз и гексоз характерна цикло-оксо-таутомерия (кольчато-цепная).

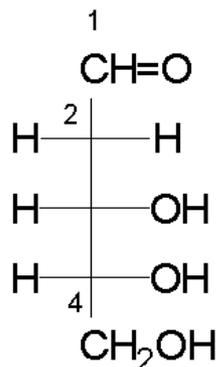
## Важнейшие представители моносахаридов.

- **Триозы:** D-глицериновый альдегид (альдоза), диоксиацетон (кетоза)
- **Альдопентозы:** D-рибоза, 2-дезокси-D-рибоза, D-ксилоза
- **Кетопентозы:** D-рибулоза, D-ксилулоза
- **Альдогексозы:** D-глюкоза, D-галактоза, D-манноза, аминосахара: D-глюкозамин, D-галактозамин, D-маннозамин,
- **Кетогексозы:** D-фруктоза
- **Прочие:** N-ацетилнейраминовая (сиаловая) кислота, аскорбиновая кислота (витамин С)

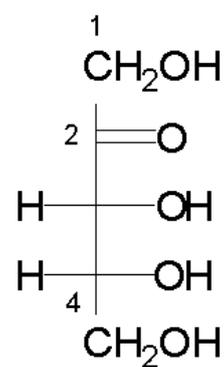
•



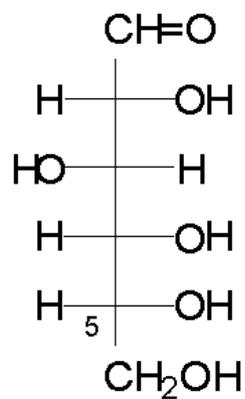
D-рибоза  
ddd



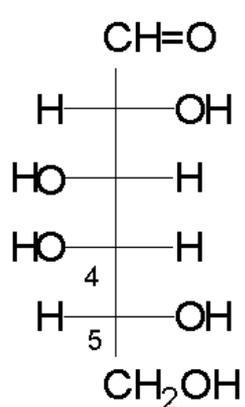
2-дезоксид-D-рибоза  
dd



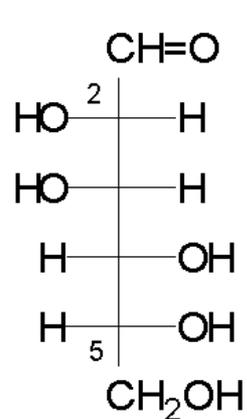
D-рибулоза  
dd



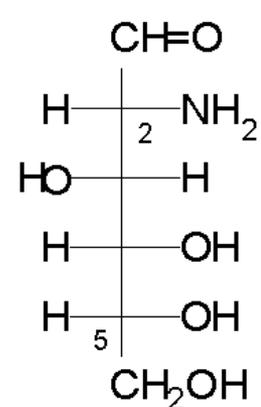
D-глюкоза  
ddld



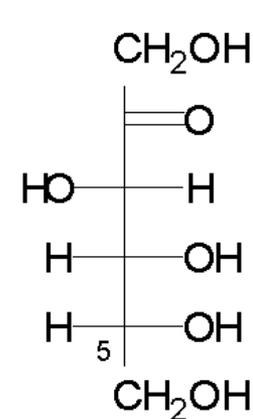
D-галактоза  
dlld



D-манноза  
ddll



D-глюкозамин



D-фруктоза  
ddl

## Стереохимические термины.

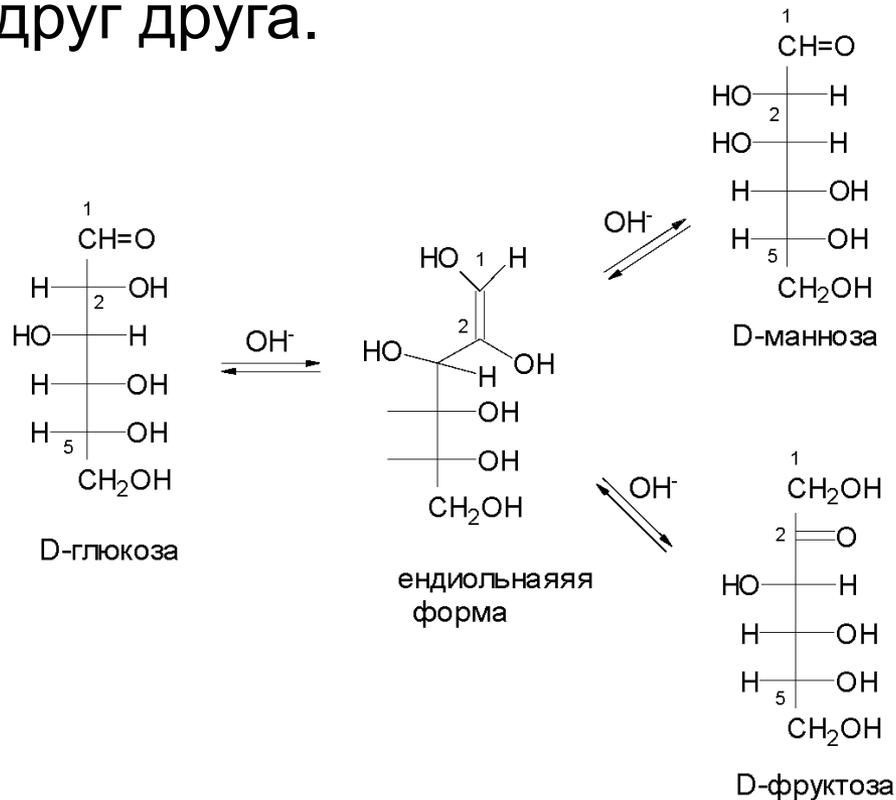
- **Пара энантиомеров** – пара оптических изомеров, относящихся друг к другу как предмет к своему зеркальному отображению (D-глюкоза и L-глюкоза).
- **Диастереомеры** – оптические изомеры (с несколькими хиральными центрами), не являющиеся **энантиомерами** (D-галактоза и D-манноза).
- **Эпимеры** – **диастереомеры**, различающиеся конфигурацией только 1 хирального центра (из нескольких) (D-глюкоза и D-галактоза).
- **Пара аномеров** – пара **диастереомеров (эпимеров)** циклических форм моносахаридов, различающиеся конфигурацией только аномерного атома С ( $\alpha$ -D-глюкопираноза и  $\beta$ -D-глюкопираноза).
- **Таутомеры** – динамические структурные изомеры, находящиеся в равновесии и взаимно переходящие друг в друга путем переноса атома Н и перераспределения электронной плотности и химических связей внутри молекулы. В большинстве случаев неразделимы.

## **Химические свойства моносахаридов.**

- Изомеризация – эпимеризация (в щелочной среде)
- Цикло-оксотаутомерия и мутаротация
- Образование гликозидов и полигликозидов (полисахаридов)
- Образование простых и сложных эфиров
- Реакции окисления
- Реакции восстановления
- Образование фосфорных эфиров *in vivo* и их превращения
- Прочие реакции

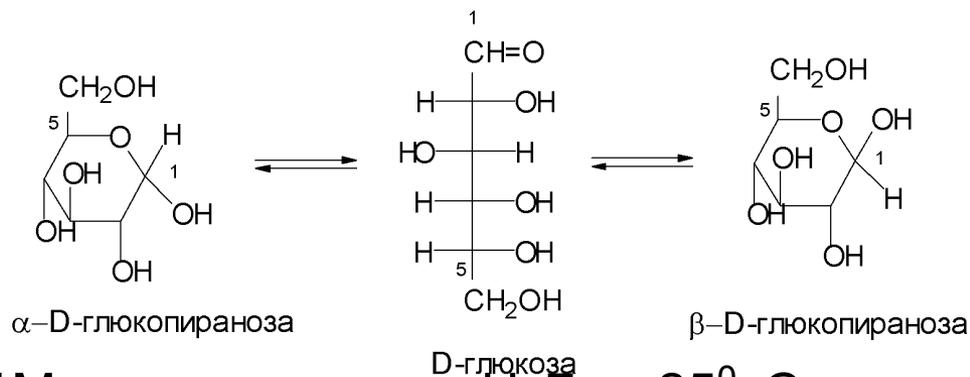
# Изомеризация – эпимеризация моносахаридов.

- В щелочной среде под действием оснований альдозы и кетозы превращаются в равновесную смесь изомеров и эпимеров, состав которой зависит от условий:
- D-глюкоза, D-манноза и D-фруктоза превращаются в равновесную смесь друг друга.



# Цикло-оксо-таутомерия и мутаротация.

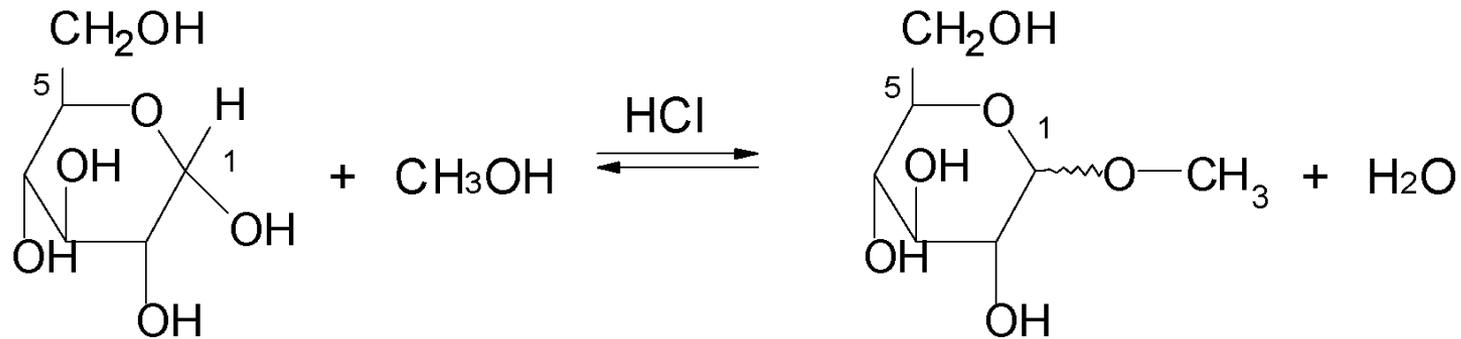
- Цикло-оксо-таутомерия – явление существования моносахаридов в растворе в виде равновесной смеси ациклической (**оксо-**) и **циклических** таутомерных форм.
- Мутаротация – явление изменения оптической активности свежеприготовленного раствора моносахарида (вследствие цикло-оксо-таутомерии).
- Моносахариды существуют в твердом состоянии и более устойчивы в растворах в виде гетероциклических аномерных 6-членных пиранозных (глюкоза) и 5-членных фуранозных форм.



- Глюкоза в 1М растворе при pH 7 и 25<sup>0</sup> С представляет собой смесь 64%  $\beta$ -D-глюкопиранозы, 36%  $\alpha$ -D-глюкопиранозы и 0,026% ациклической формы.

## Образование гликозидов и полигликозидов.

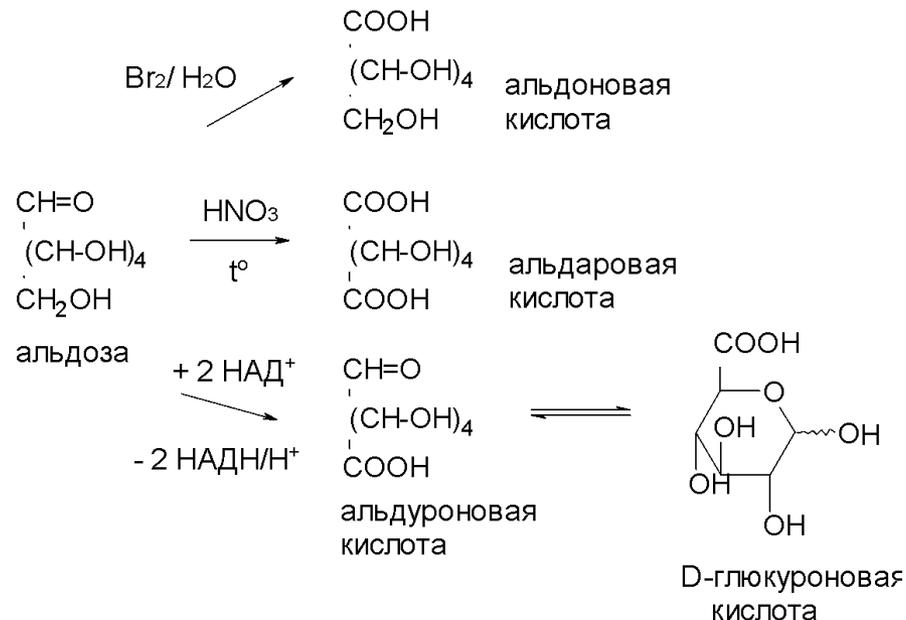
- О-Гликозиды из моносахаров *in vitro* обратимо образуются в кислой среде в реакции со спиртами (и расщепляются гидролизом). Существуют также S- и N-гликозиды (нуклеозиды).



- $\alpha$ -D-глюкопираноза смесь O-метил-D-глюкопиранозидов
- *In vivo* в нейтральной среде моносахариды способны образовывать полисахариды, в которых остатки сахаров соединены O-гликозидными связями. Эти связи устойчивы к гидролизу в щелочной среде, а *in vitro* – и в нейтральной.

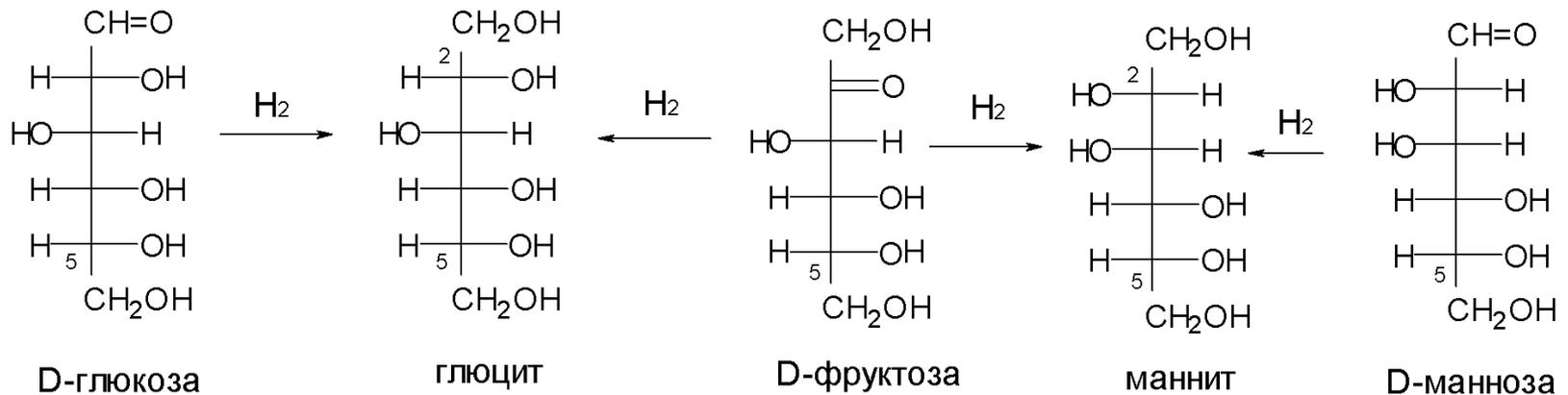
# Реакции окисления.

- Эти реакции многочисленны и очень разнообразны.
- Альдозы образуют: в наиболее мягких условиях ( $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) **альдоновые** кислоты (из глюкозы – глюконовая и т.д.); в жестких условиях – конц.  $\text{HNO}_3$  при нагревании – **альдаровые** кислоты (из глюкозы – глюкаронная и т.д.).
- In vivo из альдоз могут образовываться **альдуруновые** кислоты (из глюкозы – глюкуроновая)



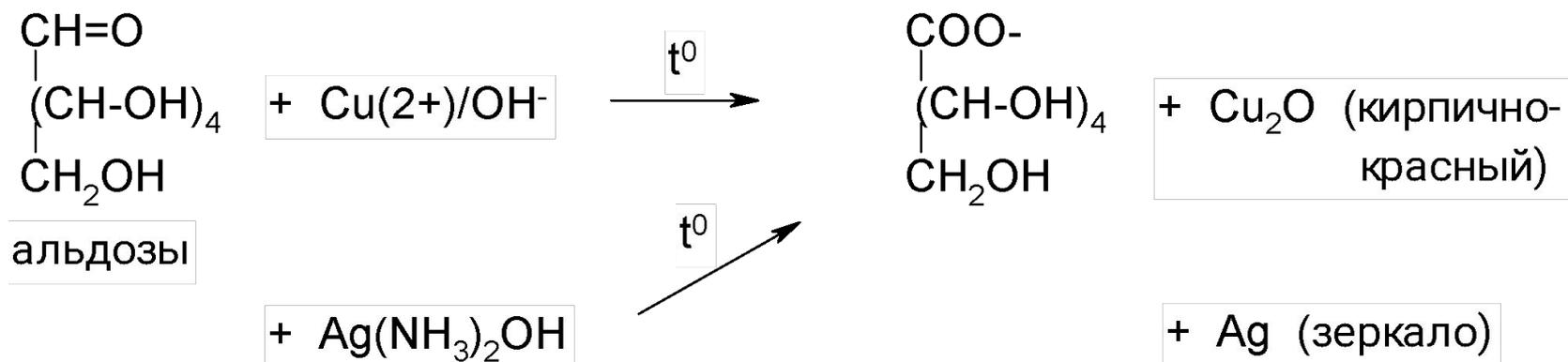
## Реакции восстановления.

- Эти реакции многочисленны и разнообразны: карбонильная группа восстанавливается до спиртовой с образованием многоатомных спиртов.
- Альдогексозы дают по 1 шестиатомному спирту (глюкоза – глюцит (сорбит(ол)), манноза – маннит(ол), галактоза – дульцит (галактит(ол)), кетогексозы – эквимольную смесь 2 эпитмерных по С-2 спиртов (фруктоза – глюцит + маннит).



# Качественные реакции моносахаридов.

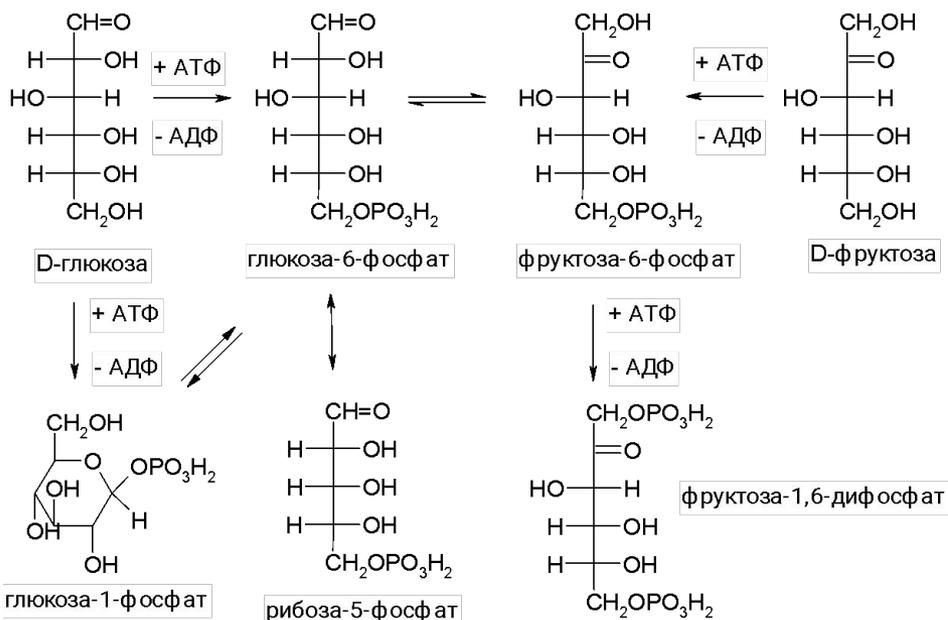
- Реакции окисления альдегидной группы с образованием альдоновых кислот и продуктов их распада в щелочной среде с помощью:
- 1. Реактива Фелинга – Бенедикта ( $\text{Cu}^{2+}/\text{OH}^-$ ) – выпадает кирпично-красный осадок  $\text{Cu}_2\text{O}$
- 2. Реактива Толленса ( $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ ) - выпадает осадок (зеркало)  $\text{Ag}$



- Фруктоза в этих условиях изомеризуется в глюкозу и маннозу и поэтому тоже дает эти реакции.
- Специфическая реакция фруктозы – с реактивом Селиванова – образуется вишнево-красная окраска.

# Фосфорные эфиры моносахаридов in vivo.

- In vivo моносахариды фосфорилируются с помощью АТФ. Метаболитами являются: глюкоза-6-фосфат, глюкоза-1-фосфат, фруктоза-6-фосфат, фруктоза-1,6-дифосфат, рибоза-5-фосфат и др.



- Глюкоза-6-фосфат — главный внутриклеточный метаболит глюкозы, используемый во множестве метаболических путей.

## Биороль моносахаридов.

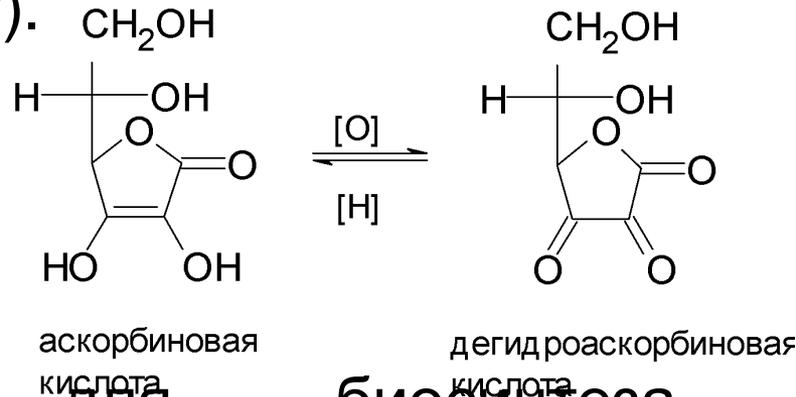
- Моносахариды (глюкоза, фруктоза, галактоза) – важнейший источник энергии для организма (около 500 г/сут). Широко распространены в природе в форме разнообразных полисахаридов.
- Используются почти во всех биосинтетических процессах организма (гликоген, структурные полисахариды, жиры, ХС и стероиды и др.).
- Рибоза и 2-дезоксирибоза необходимы для биосинтеза нуклеотидов и нуклеиновых кислот.
- Глюкуроновая кислота необходима для обезвреживания и выведения ксенобиотиков из организма.
- Сиаловые кислоты входят в состав поверхностных антигенов клетки, необходимых для правильной работы иммунной системы.
- Применяются в лечебных целях (глюкоза, глюконат кальция, витамин С) и входят в состав лекарств.

## Особая роль D-глюкозы.

- Универсальное питательное вещество для любых клеток.
- Используется клетками как в энергетических, так и в пластических целях.
- Единственный источник энергии для клеток человека в анаэробных условиях, абсолютно необходима для эритроцитов, чрезвычайно важна для нейронов.
- Используется клетками для биосинтеза практически всех метаболитов и запасяющихся веществ, содержится в крови (3,3-5,5 ммоль/л), при недостатке биосинтезируется из лактата, глицерина, аминокислот (белков организма).
- Широко распространена в природе, в основном в виде биополимеров – полисахаридов.

# Аскорбиновая кислота (витамин С).

- Твердое вещество, хорошо растворимое в воде, плохо – в органических растворителях, кислое на вкус, незаменимое вещество, важнейший антиоксидант. Существует в окисленной (**дегидроаскорбиновая**) и восстановленной формах (**аскорбиновая**).



- Необходима для биосинтеза коллагена, норадреналина, стероидных гормонов (в реакциях биологического окисления), регенерации витамина Е в клеточных мембранах, связывание АФК (сдерживание процессов ПОЛ и АОЗ). Потребность 50-125 мг/сут, при недостатке развивается цинга.