

**№ 14.**

**БИОПОЛИМЕРЫ  
И ИХ СТРУКТУРНЫЕ  
КОМПОНЕНТЫ**



**«жизнь – это особая форма существования  
биополимерных тел (систем),  
характеризующихся хиральной чистотой и  
способностью к самоорганизации и  
саморепликации в условиях постоянного  
обмена с окружающей средой веществом,**

**энергией и информацией» (акад. В.**

**Гольданский, 1986 г.),**

**Виталий Иосифович**

**Гольданский**





## № 14. Углеводы

*«The Discovery of Honey» — Piero di Cosimo (1462). (Courtesy of the Worcester Art Museum)*

Общая формула простых **моносахаридов**

**$C_n(H_2O)_m$**  гидратированные формы углерода,  
“углевод”.

англ. **Carbohydrate** carbon (углерод) и hydrate  
(гидрат) – продукт присоединения воды



# Карл Эрнст Генрих Шмидт

13.06.1822 года-  
27.02.1894 года

автор русского слова  
**«углеводы»** (1844)

Российский химик немецко-балтийского происхождения, профессор Дерптского университета (ныне Тартуский университет), член-корреспондент Петербургской Академии наук



# Биологическая роль углеводов



- **Структурная функция**  
Строительный материал клетки  
(целлюлоза, хитин, мурамин)
- **Энергетическая кладовая организма**  
(крахмал, гликоген)
- **Регулятор биохимических процессов**
- **Транспорт в клетки биологически активных веществ**
- **Составные элементы жизненно важных веществ** (нуклеиновые кислоты, коферменты, витамины)

# Химический состав клетки



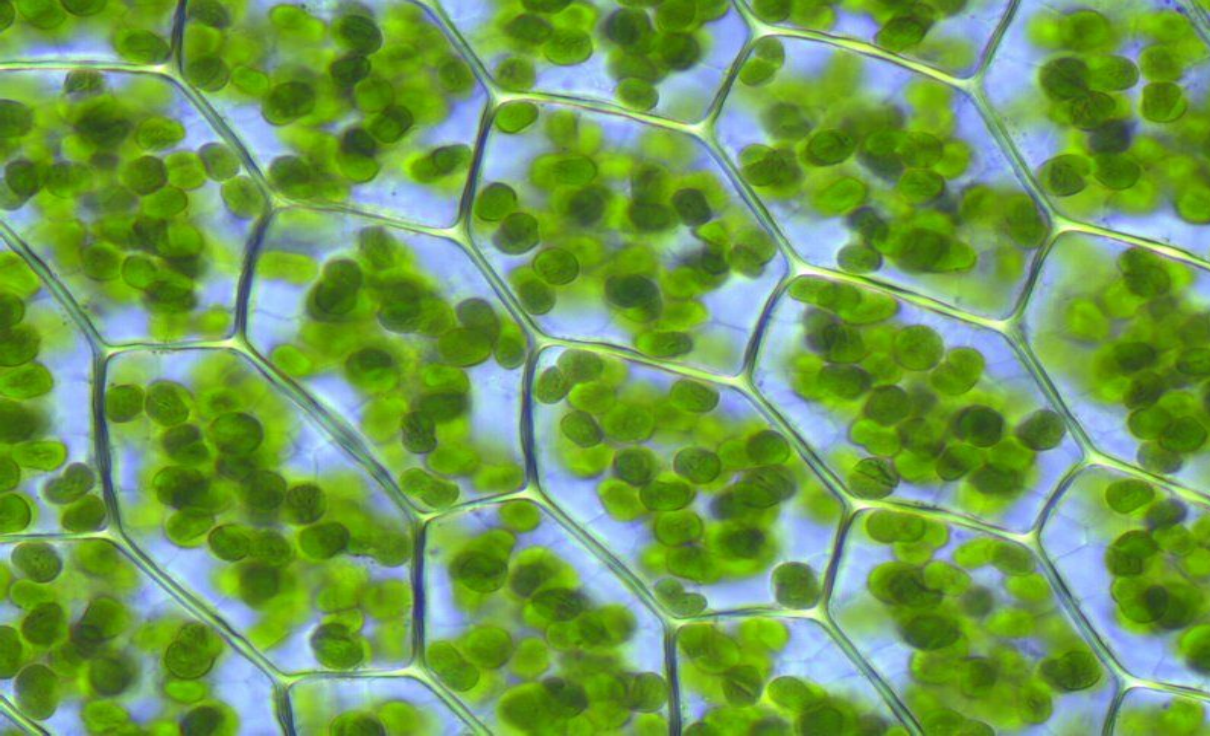
**Белки - 10-20%**

**Жиры - 1- 5%**

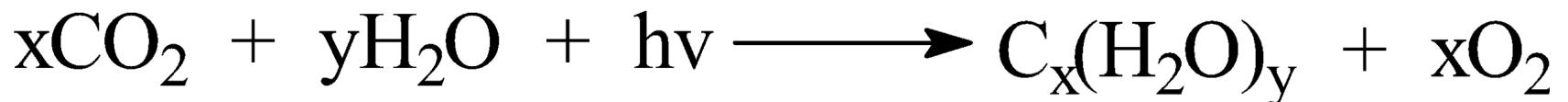
**Углеводы - 0,2-2,0%**

**Нуклеиновые кислоты  
- 1-2%**

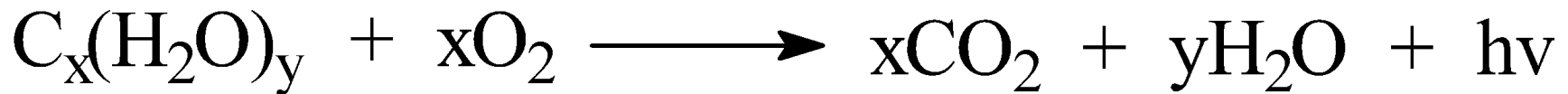
**Низкомолекулярные  
органические  
вещества – 0,1-0,5%**



## ФОТОСИНТЕЗ

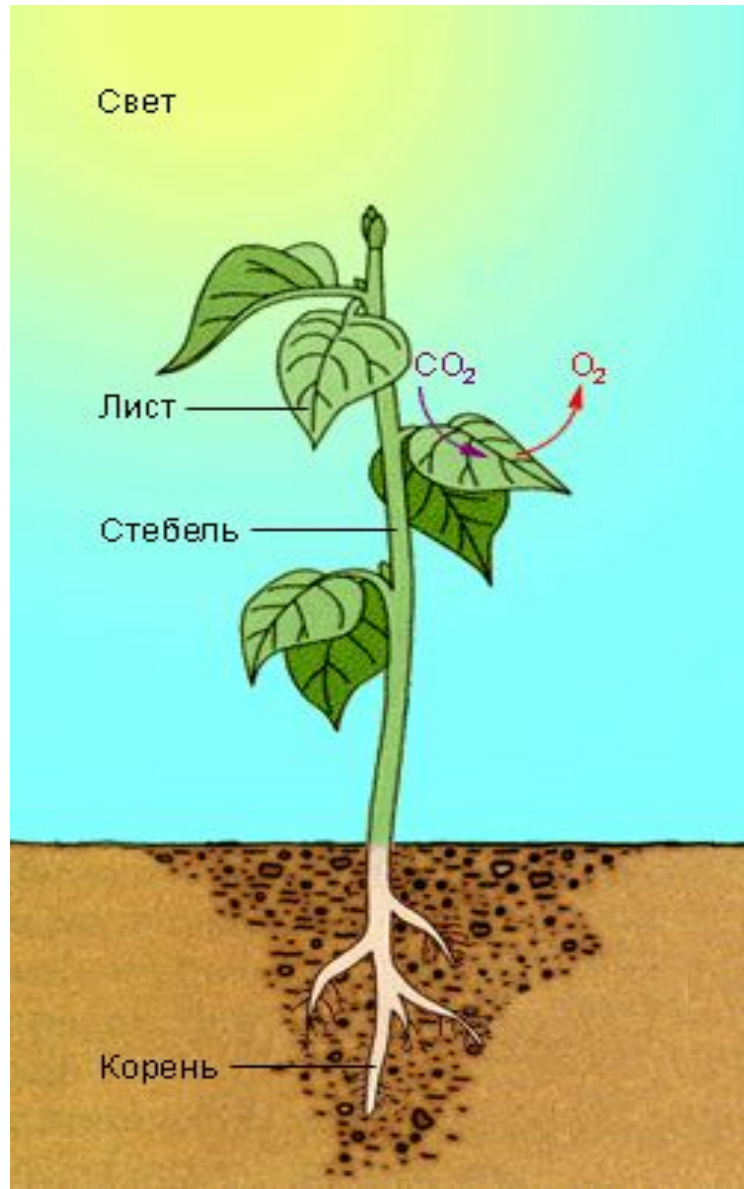


## МЕТАБОЛИЗМ





# Получение углеводов



## В растениях

реакция **ФОТОСИНТЕЗА**, осуществляется за счет солнечной энергии с участием зелёного пигмента растений - хлорофилла.



Вид небольших морских слизней, относящийся к морским брюхоногим моллюскам.

## Elysia chlorotica

Sea slug species *Elysia chlorotica* feeding on *Vaucheria litorea*, a yellow-green algae.



**Животные и человек не способны синтезировать углеводы и получают их с различными продуктами растительного происхождения**



# \* Классификация углеводов



**Моносахариды (простые сахара, например, глюкоза)**

**Олигосахариды (углеводы, содержащие 2-10 остатков моносахаридов, например сахароза).**

**Полисахариды (углеводы, содержащие более 10 остатков**

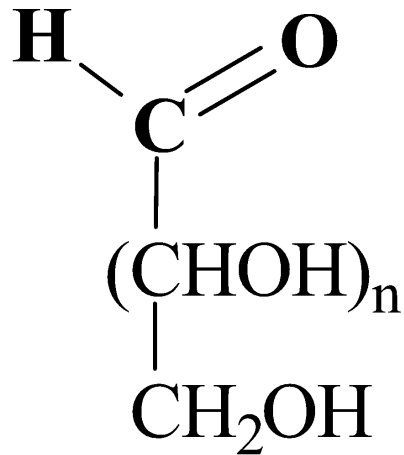
# • Моносахариды (монозы)

- простейшие углеводы, не гидролизующиеся на более простые углеводы (греч.  $\mu\upsilon\upsilon\omicron\varsigma$  – один)



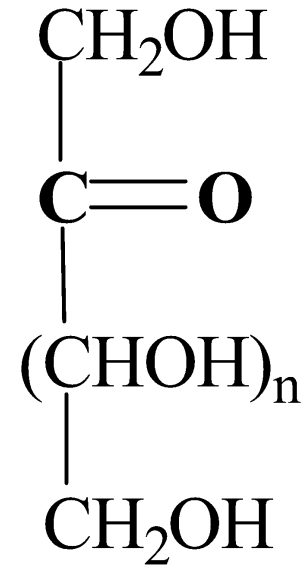
# Открытые формы.

---



**Альдозы**  
**n=1–8**

*полигидроксиальдегиды*



**Кетозы**  
**n=1–7**

*полигидроксикетоны.*

# Классификация моносахаридов

**а) по числу атомов углерода в молекуле**

Три**ОЗЫ**, тетрозы, пентозы, гексозы, гептозы, октозы, нонозы, декозы.

**б) по функциональной группе**

Альд**ОЗЫ** – содержат альдегидную группу  
Кетозы – содержат кетонную группу.

***совмещённая классификация :***

*альдопентоза – альдоза и пентоза (рибоза)*

*кетогексоза – кетоза и гексоза (фруктоза)*

# Стереоизомерия моносахаридов.

Карбонильная группа

Альдегидная

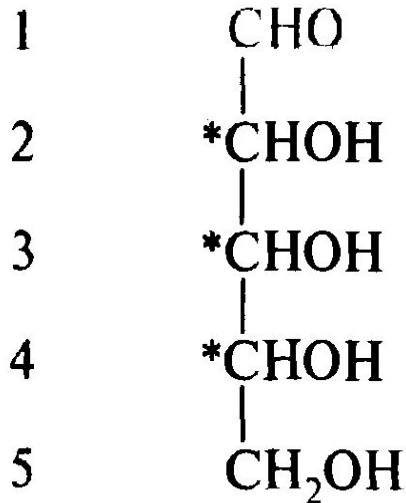
Кетонная

Альдопентозы

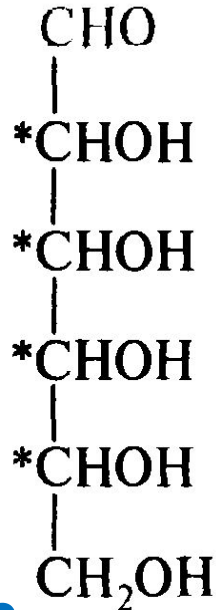
Альдогексозы

Кетопентозы

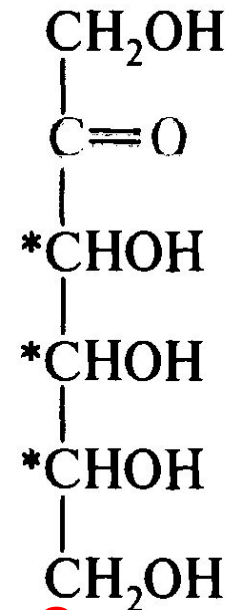
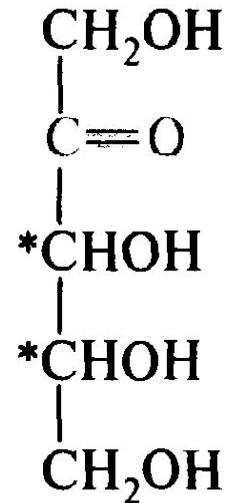
Кетогексозы



$$2^3=8$$



$$2^4=16$$



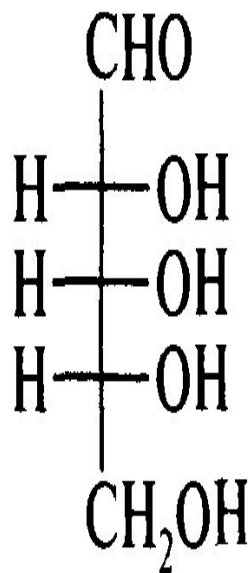
$$2^3=8$$



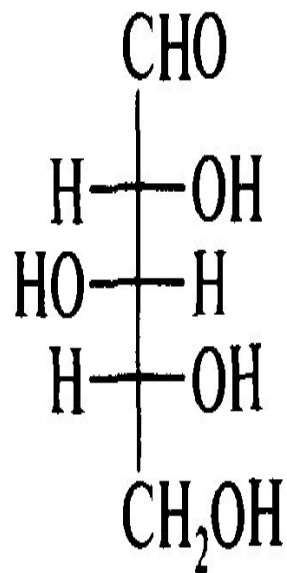
# Наиболее важные пентозы

## Альдопентозы

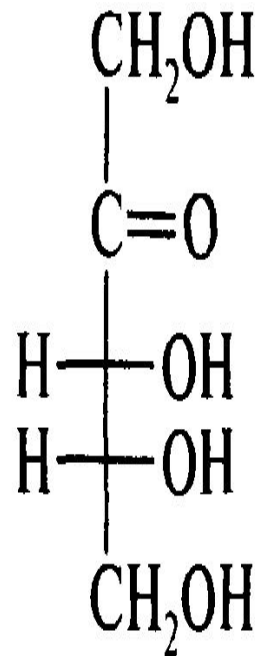
## Кетопентозы



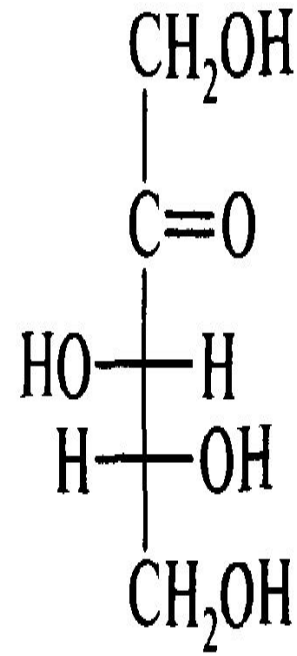
D-рибоза



D-ксилоза



D-рибулоза



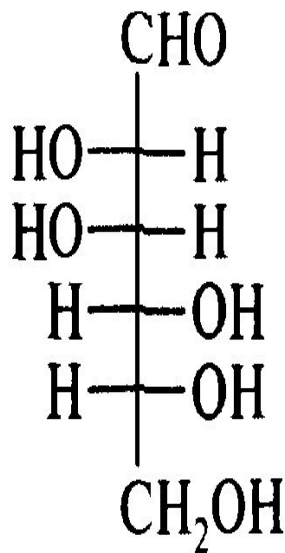
D-ксилулоза

# Наиболее важные гексозы

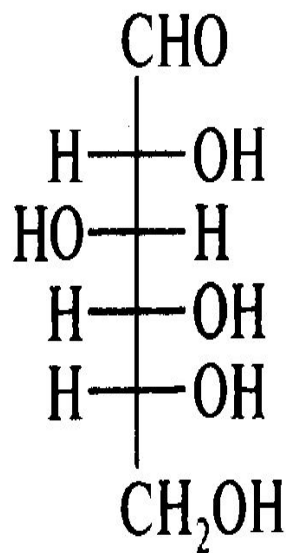
## Альдогексозы

## Кетогексозы

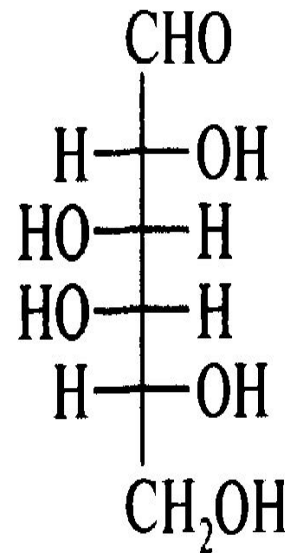
1  
2  
3  
4  
5  
6



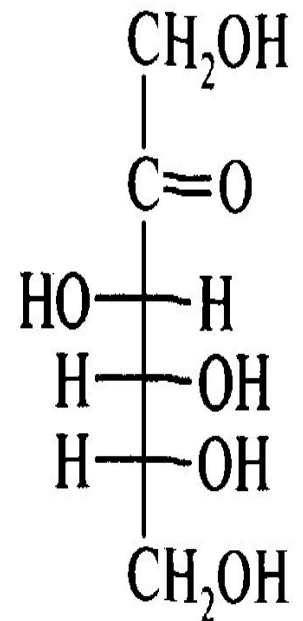
D-манноза



D-глюкоза



D-галактоза



D-фруктоза



# Эпимеры

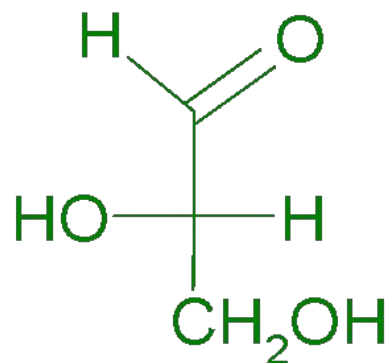
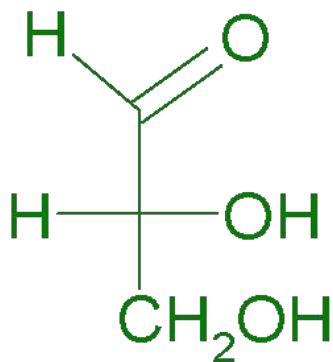
- **Эпимерами** называются диастереомеры моносахаридов, различающиеся конфигурацией только одного асимметрического атома углерода, исключая последний.
- Эпимером D-глюкозы по C<sub>4</sub> является D-галактоза, а по C<sub>2</sub> – D манноза.



# Относительная конфигурация.

Правило Розанова ( 1906 г).

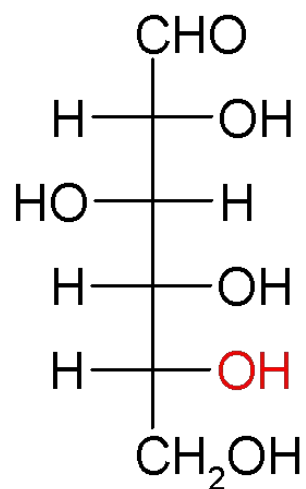
Отнесение к D- или L-ряду производится по аналогии с глицериновым альдегидом по конфигурации последнего асимметрического атома углерода



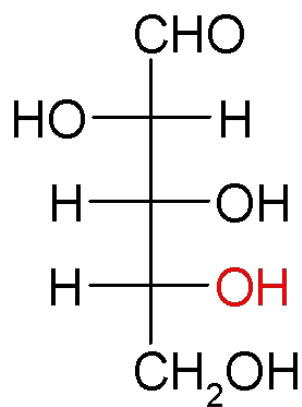
D-глицериновый альдегид

L-глицериновый альдегид

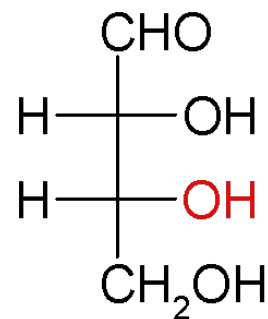
**конфигурационный стандарт**



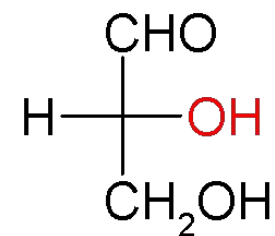
*D*-глюкоза



*D*-арабиноза



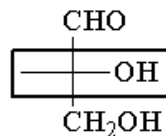
*D*-эритроза



*D*-глицериновый  
альдегид

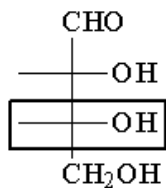
ТРИОЗЫ

## Семейство D-адьдоз

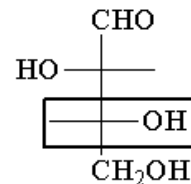


D-глицериновый альдегид

ТЕТРОЗЫ

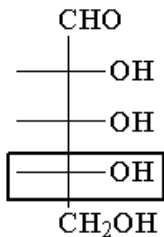


D-эритроза

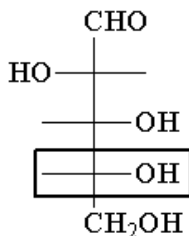


D-треоза

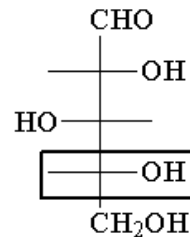
ПЕНТОЗЫ



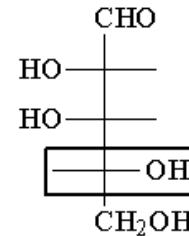
D-рибоза



D-арабиноза

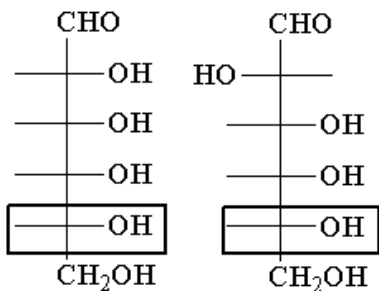


D-ксилоза



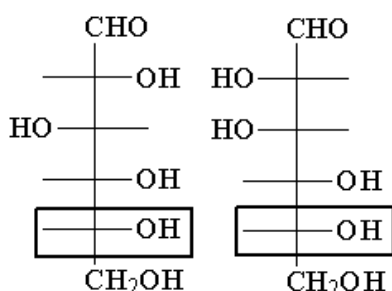
D-ликтоза

ГЕКСОЗЫ



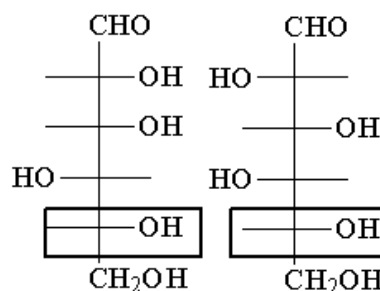
D-аллоза

D-альтроза



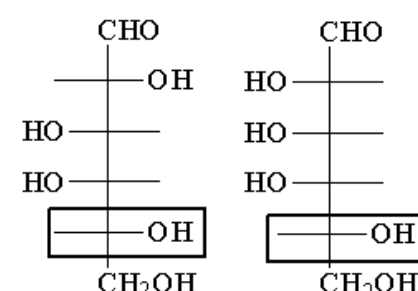
D-глюкоза

D-манноза



D-гулоза

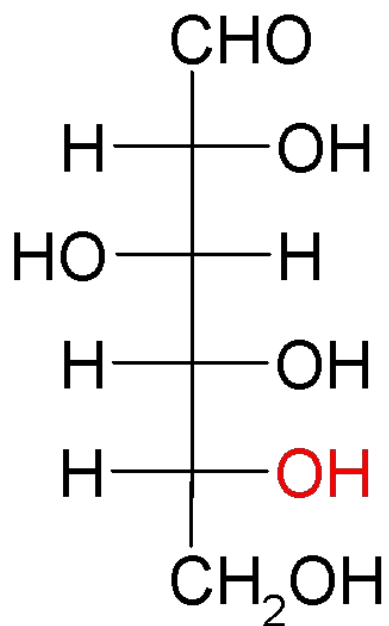
D-идроза



D-галактоза

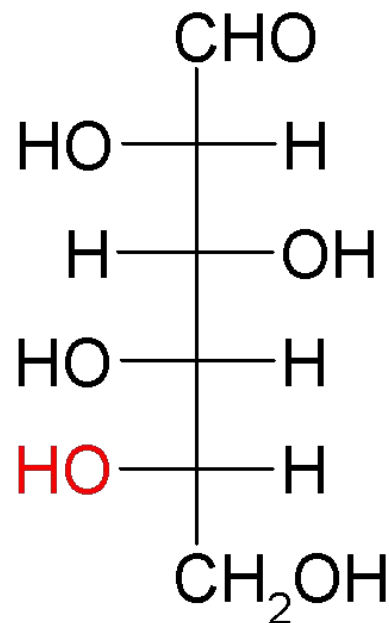
D-галактоза

# Энанτιομεры



*D*-глюкоза

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



*L*-глюкоза

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

*(2R,3S,4R,5R)*-2,3,4,5,6-пентагидроксигексаналь.

# Буквенные обозначения моноз

Ага — Арабиноза

Gal — Галактоза

Glc — Глюкоза

GlcA — Глюкуроновая кислота

Xyl — Ксилоза

Man — Манноза

Rha — Рамноза

Rib — Рибоза

Fru — Фруктоза

Fuc — Фукоза



# Экспериментальные факты, которые невозможно объяснить, исходя из формул Фишера

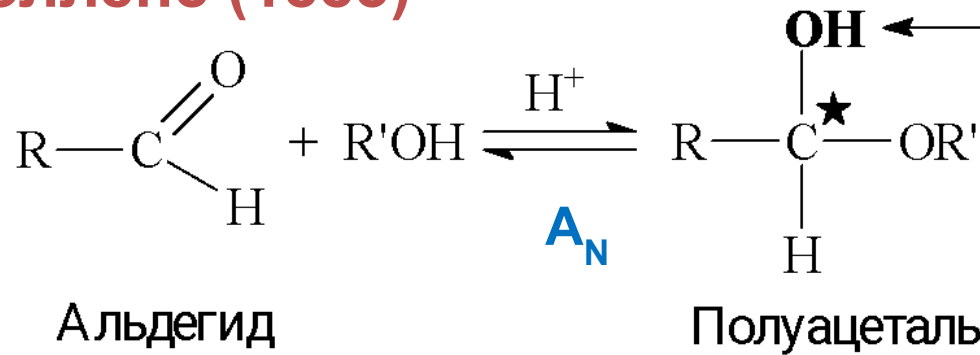
- Количество изомеров у моносахаридов оказалось вдвое больше, чем следует из формул Фишера.
- В растворах моносахаридов наблюдается явление мутаротации.
- Моносахариды не проявляют некоторые типичные альдегидные реакции.
- Один из гидроксильных проявляет специфические свойства.



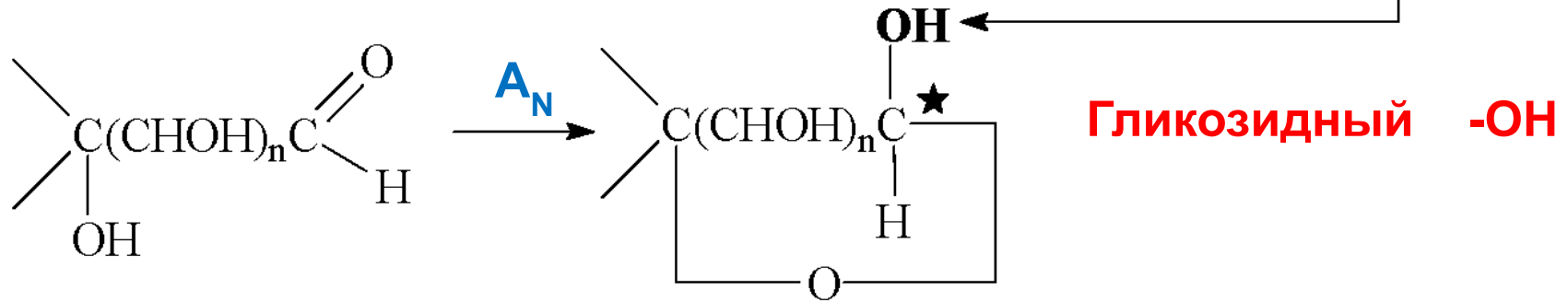
# Циклические формы

А.А. Колли (1870)

Б. Толленс (1883)

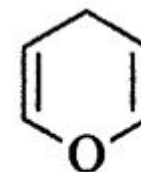


Полуацетальный гидроксил

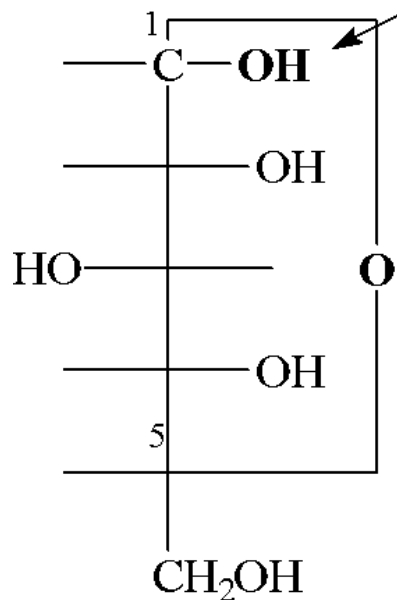


# Циклические формы

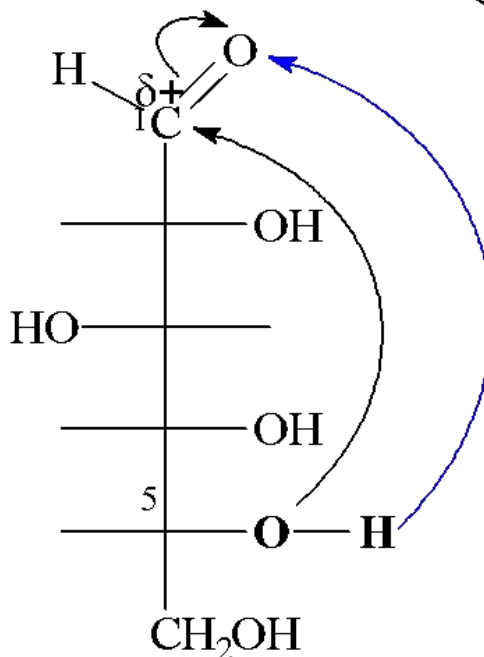
Гликозидная OH-группа



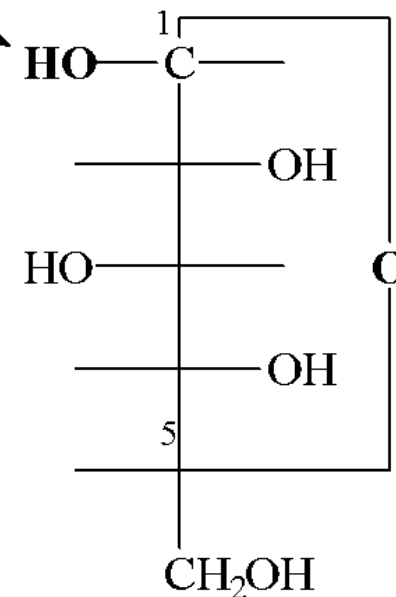
пиран



$\alpha$ -D-глюкопираноза  
(циклическая форма)



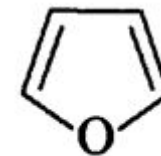
D-глюкоза  
(открытая форма)



$\beta$ -D-глюкопираноза  
(циклическая форма)

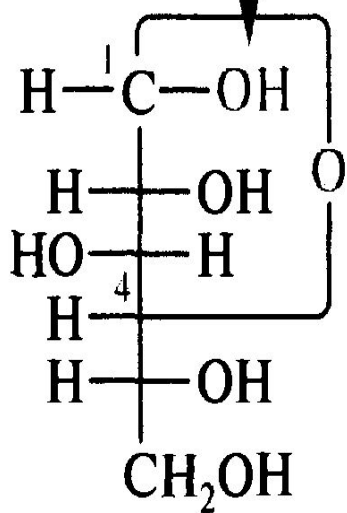
диастереомеры

# Циклические формы

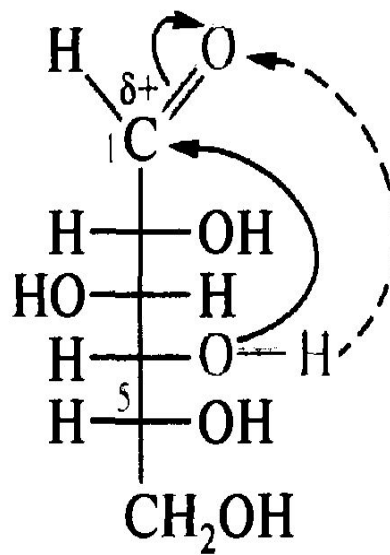


фуран

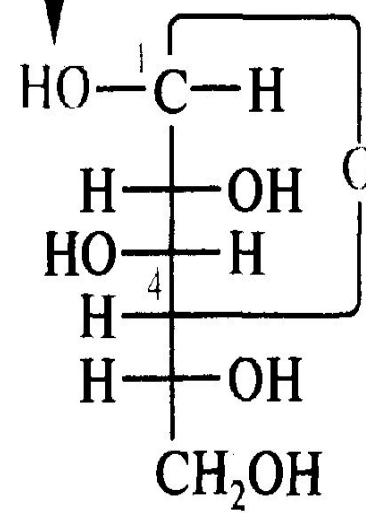
Гликозидная OH-группа



$\alpha$ -D-глюкофураноза  
(циклическая форма)



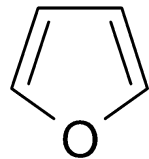
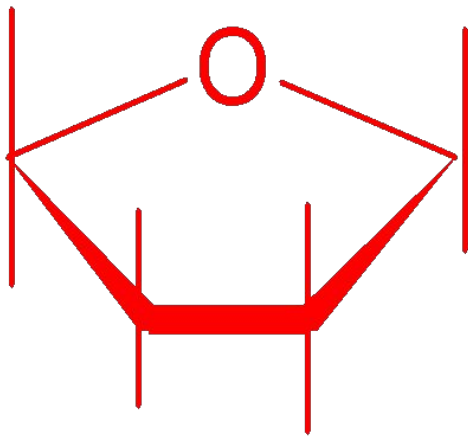
D-глюкоза  
(открытая форма)



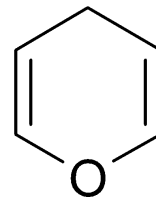
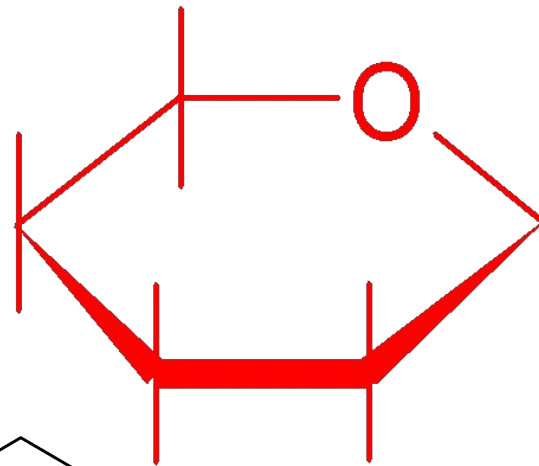
$\beta$ -D-глюкофураноза  
(циклическая форма)

# перспективные формулы Хеуорса

Уолтер Хеуорс (1927 г)



фураноза



пираноза

# *Sir Walter Norman Haworth*



**Уолтер Нормен Хеуорс**

**1883 - 1950**  
**АНГЛИЙСКИЙ ХИМИК-**  
**ОРГАНИК И БИОХИМИК**

**Лауреат Нобелевской премии**  
**ПО ХИМИИ**  
**1937**

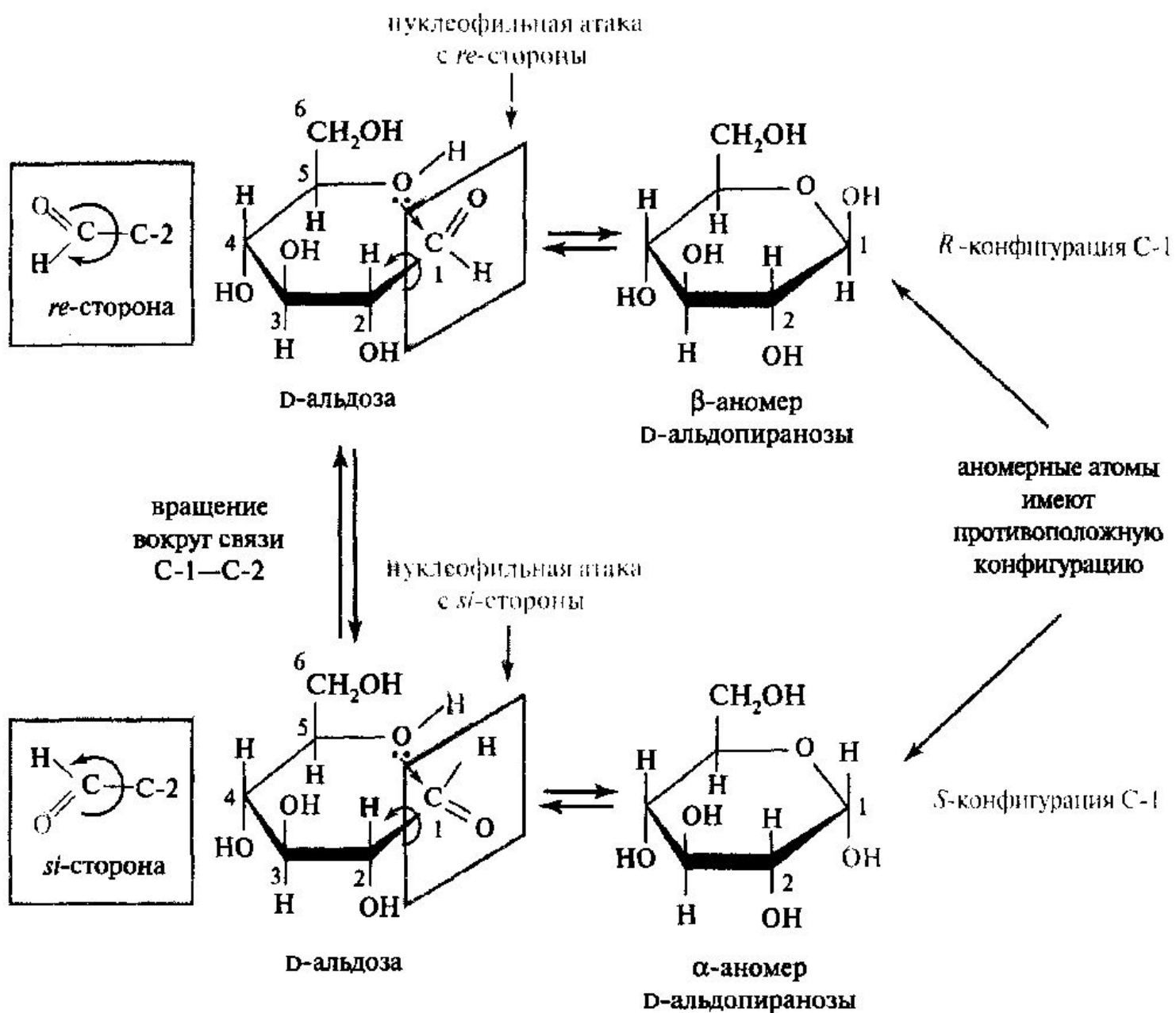
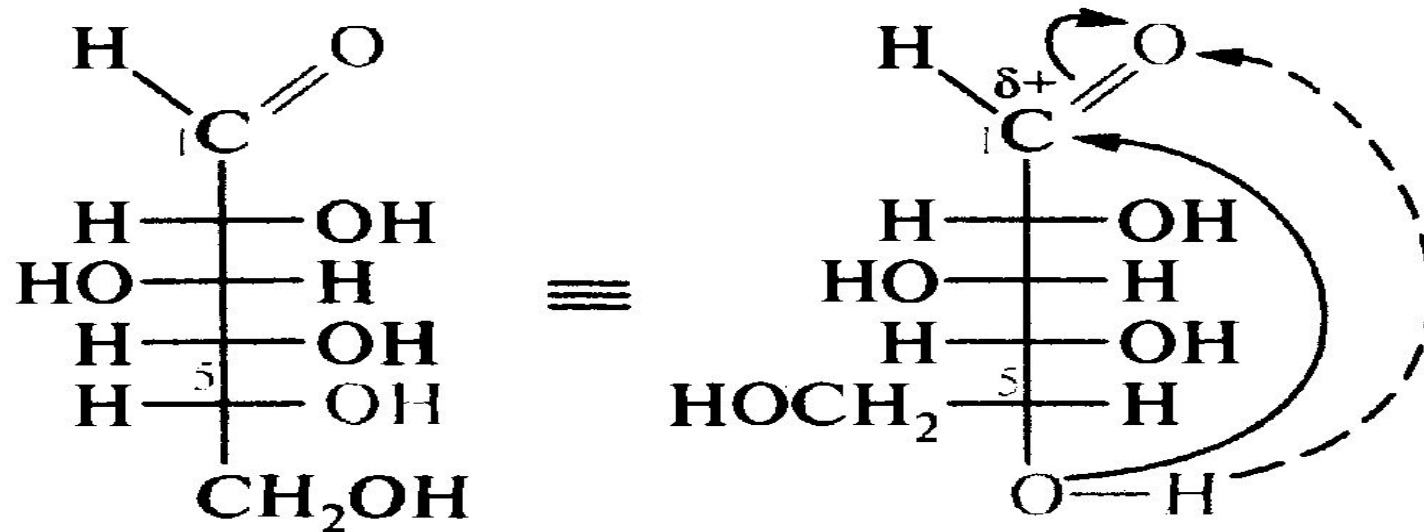


Рис. 13.1. Образование  $\alpha$ - и  $\beta$ -аномеров альдотексоз на примере D-глюкозы

# Открытая форма



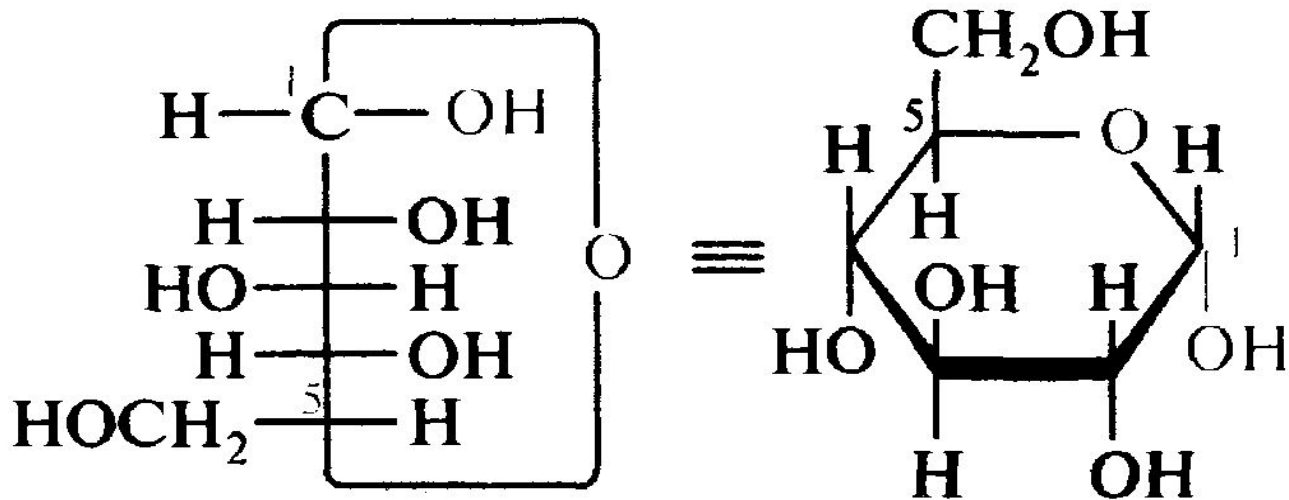
D-глюкоза

(проекция Фишера)

(после двух перестановок при C-5)



# Циклическая форма



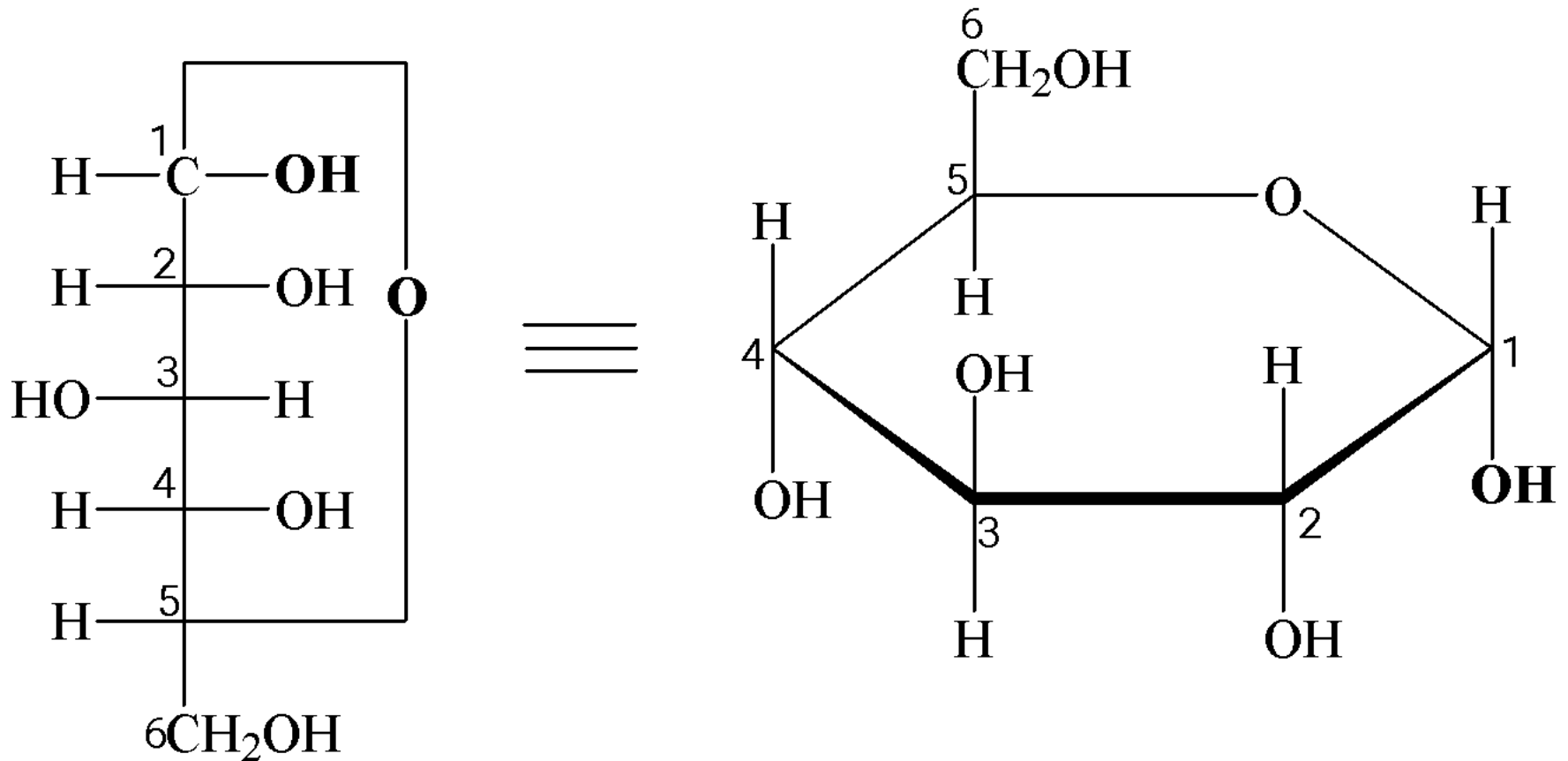
$\alpha$ -D-глюкопираноза

(преобразованная  
проекция Фишера)

(формула Хеуорса)

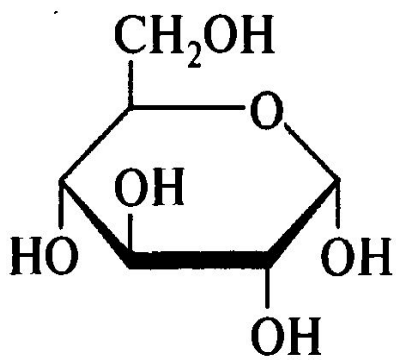
Заместители, находящиеся слева от углеродной цепи в фишеровской проекции, в формуле Хеуорса располагают над плоскостью цикла; заместители, расположенные справа, — под плоскостью.

# МОНОСАХАРИДЫ. Циклические формы

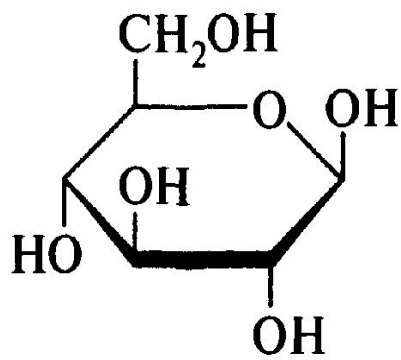


$\alpha$ -D-Глюкопираноза

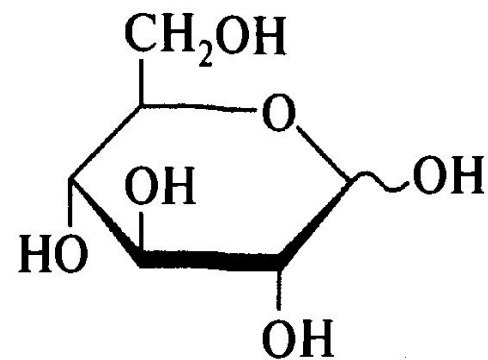
## D-Глюкопираноза



$\alpha$ -аномер

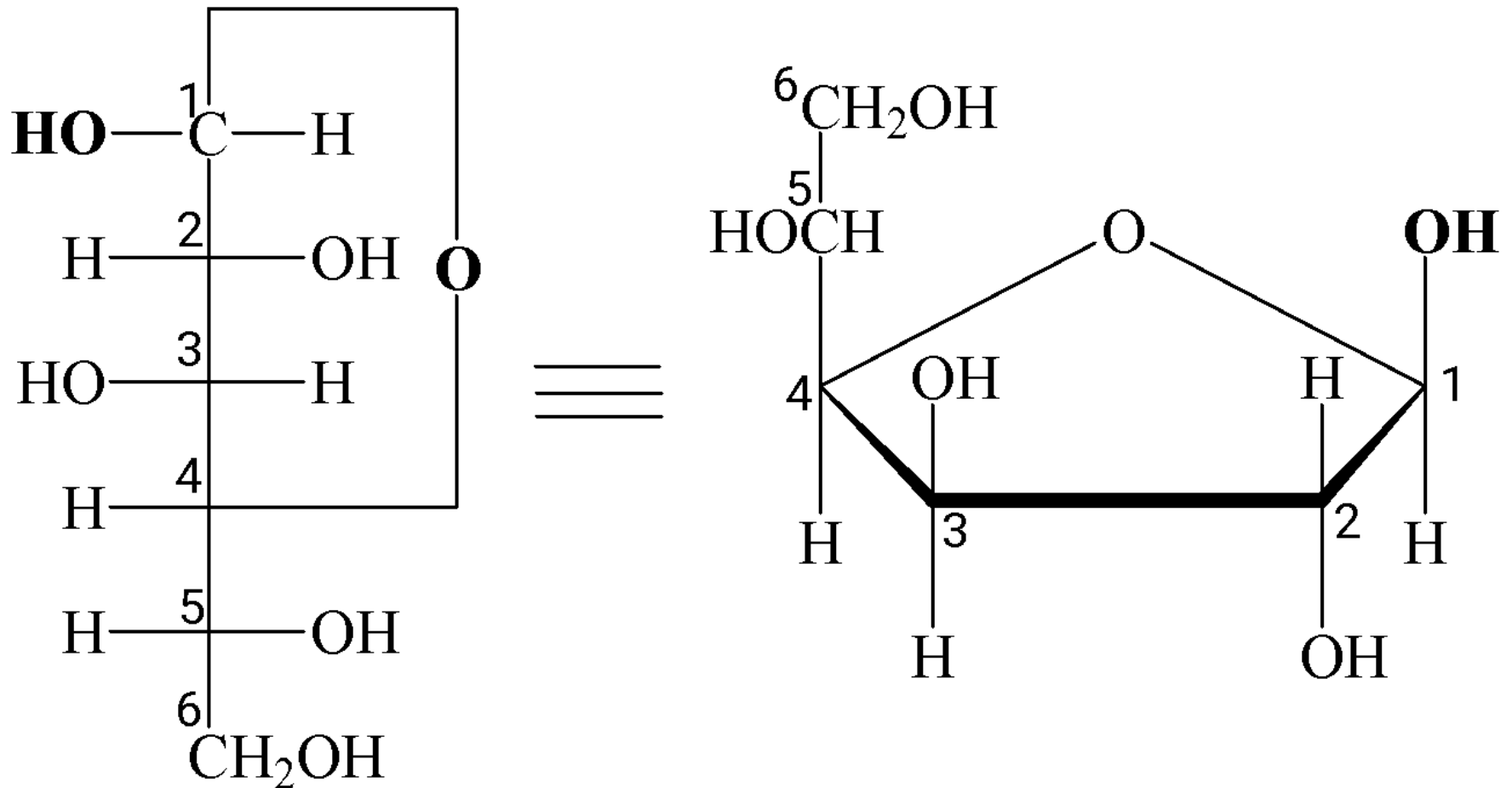


$\beta$ -аномер



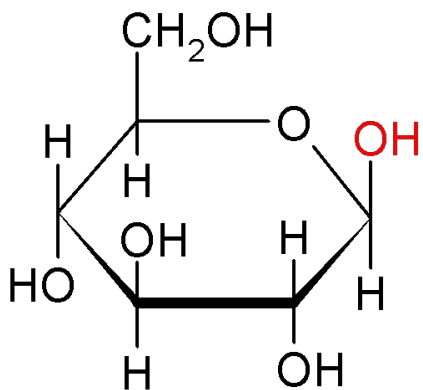
(без уточнения конфигурации  
аномерного центра)

# МОНОСАХАРИДЫ. Циклические формы

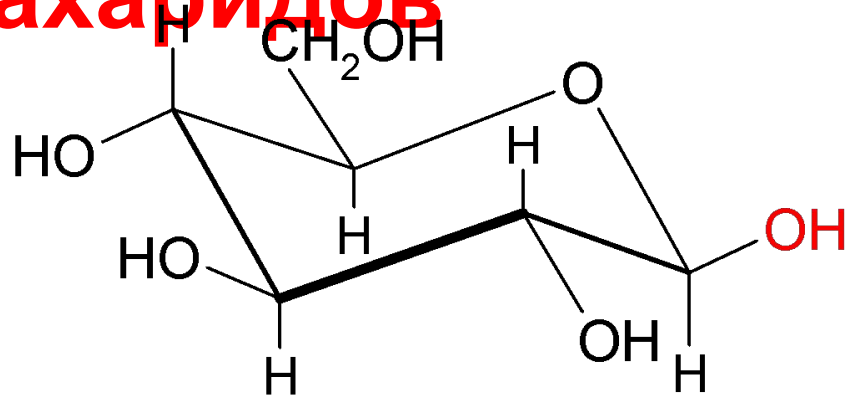


$\beta$ -D-глюкофураноза

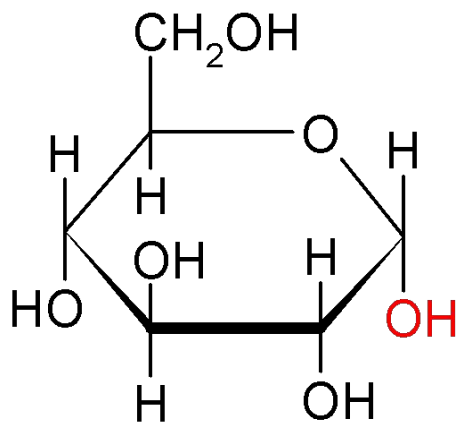
# • Конформации молекул моносахаридов



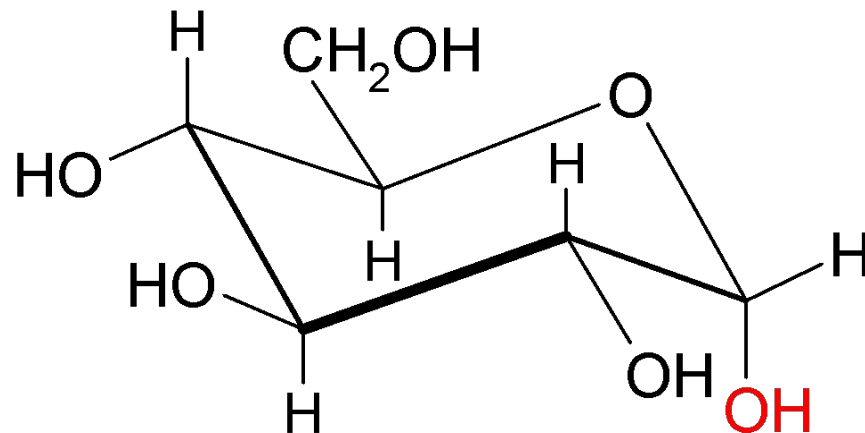
**β-Аномер**



**β-Аномер**



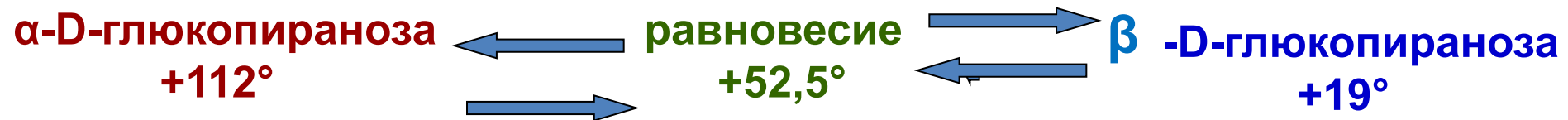
**α-Аномер**



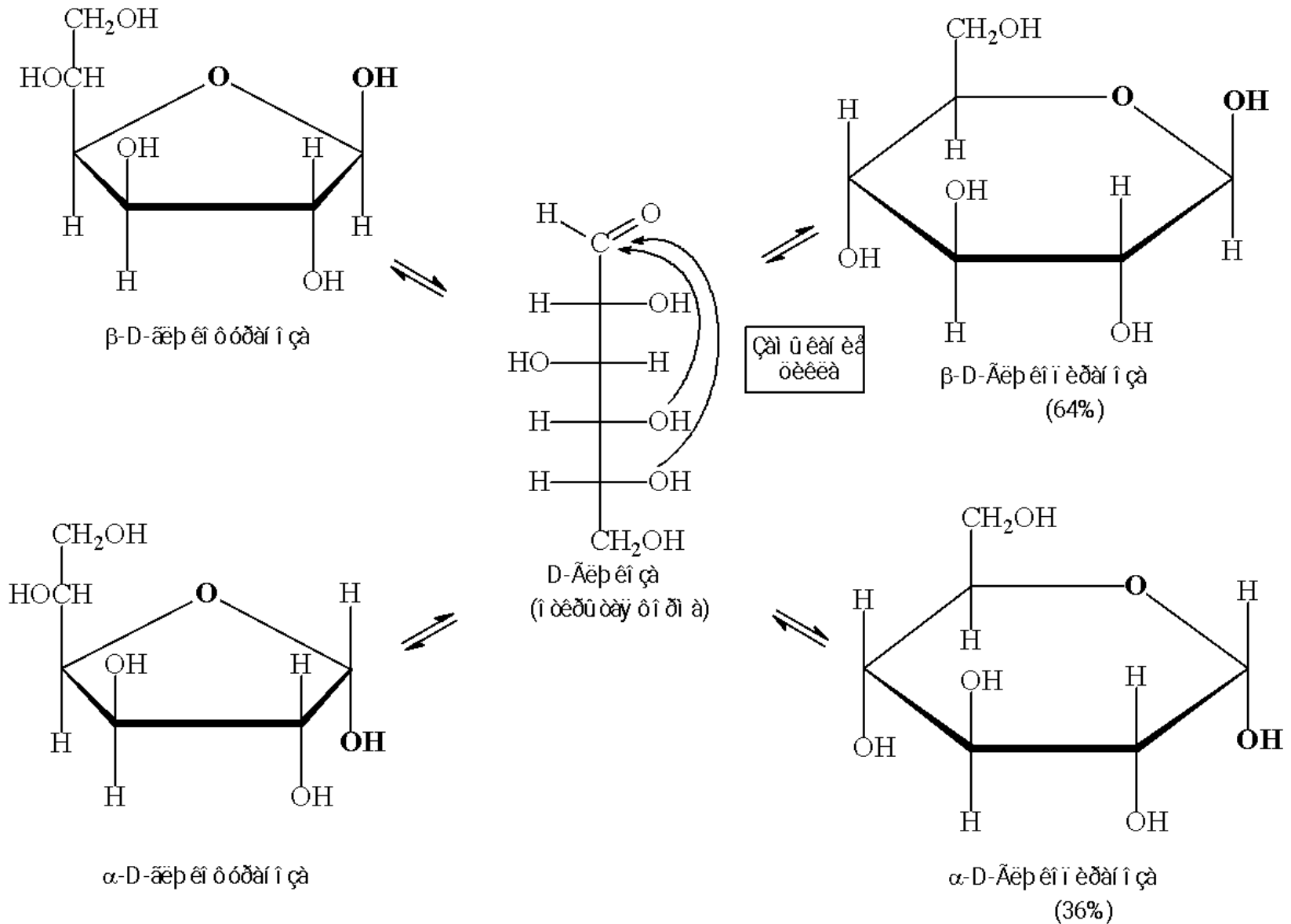
**α-Аномер**

Изменение во времени угла оптического вращения свежеприготовленных растворов моносахаридов, за счет установления равновесия, называют **мутаротацией**.

**Кольчато-цепной (цикло-оксо-)** таутомерией называют динамическое равновесие между циклической и открытой формами моносахаридов в растворе.

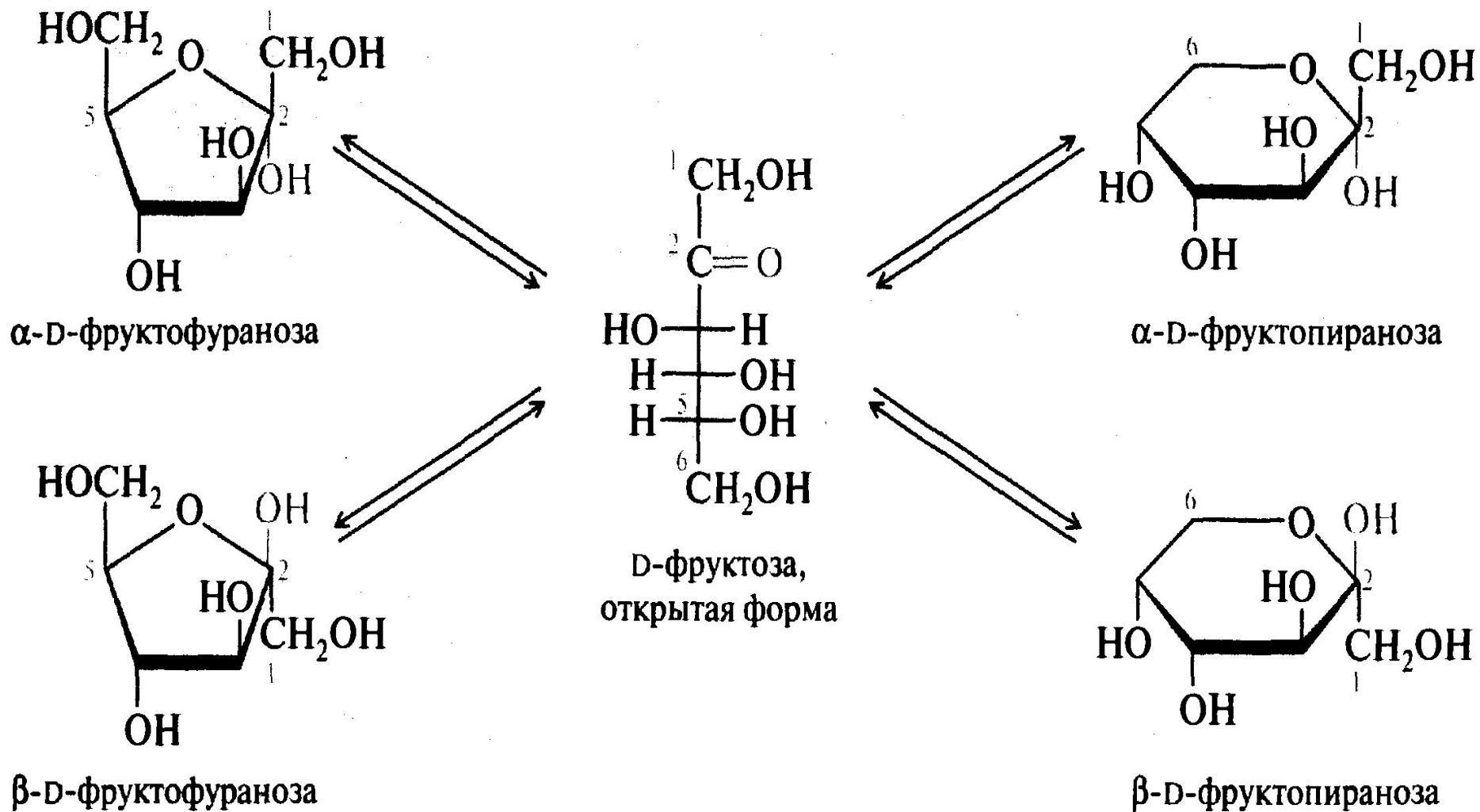


# Мутаротация

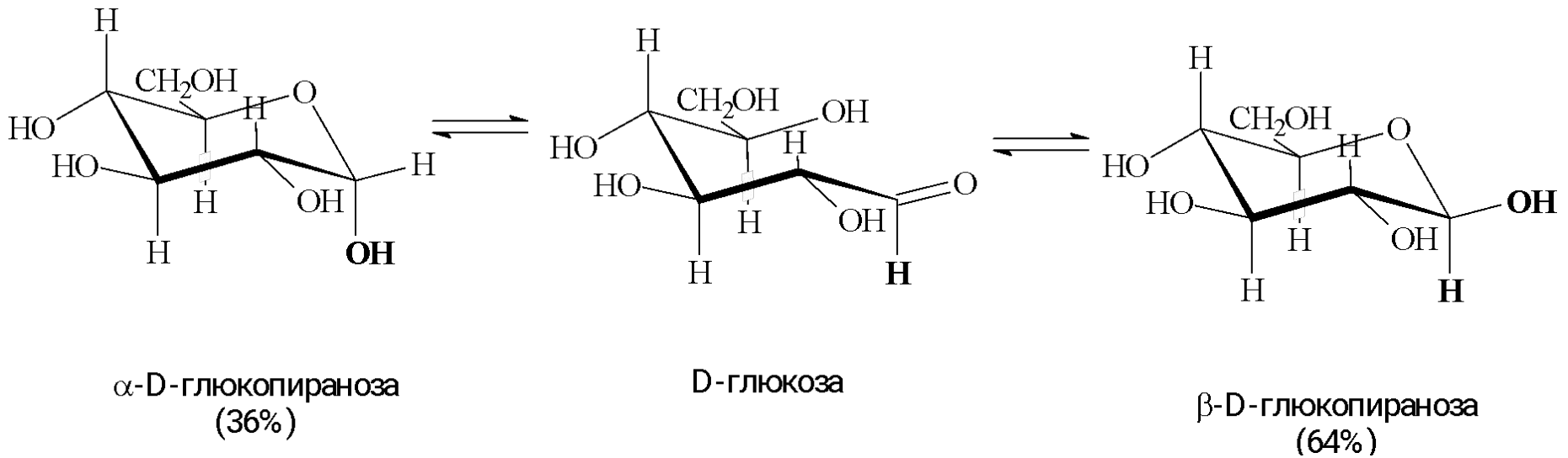




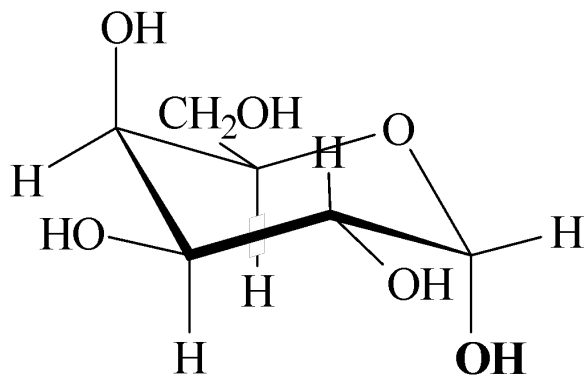
# Схема таутомерных превращений D-фруктозы



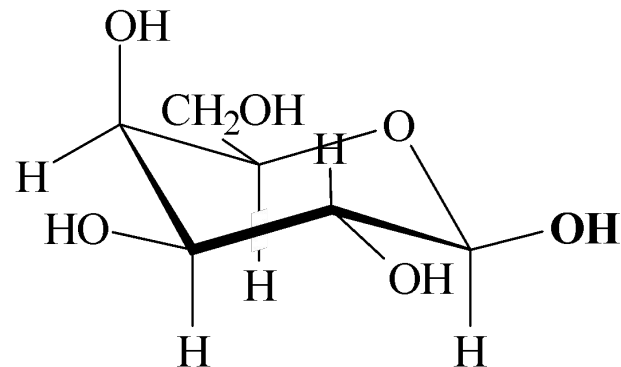
# Конформации



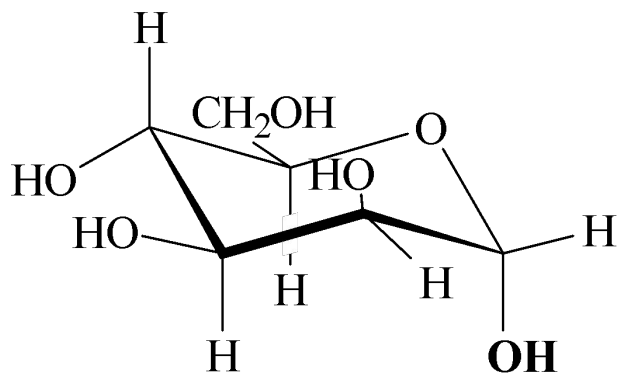
# Конформации



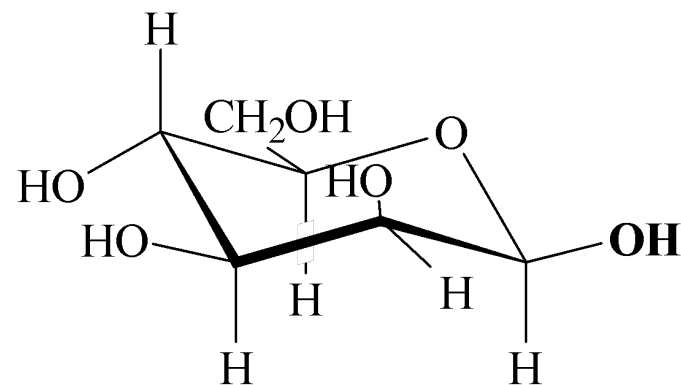
$\alpha$ -D-галактопираноза  
(30%)



$\beta$ -D-галактопираноза  
(70%)

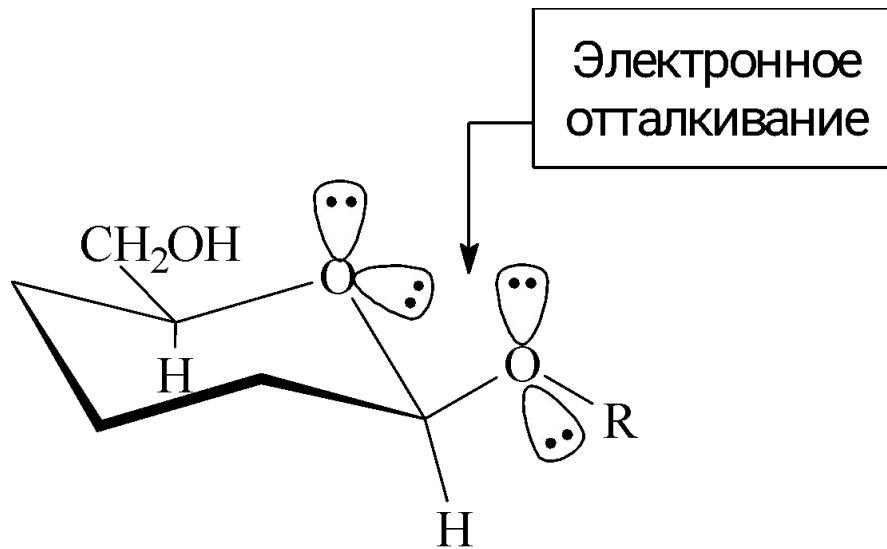


$\alpha$ -D-маннопираноза  
(69%)

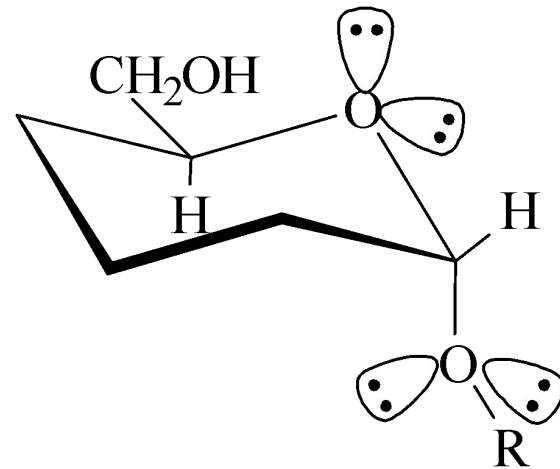


$\beta$ -D-маннопираноза  
(31%)

# АНОМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ



Анномерный эффект  
в  $\beta$ -аномере



Отсутствие анномерного  
эффекта в  $\alpha$ -аномере



# Свойства отдельных моносахаридов и их производных



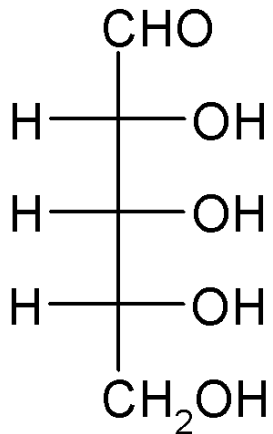
Левулеза, плодовый сахар



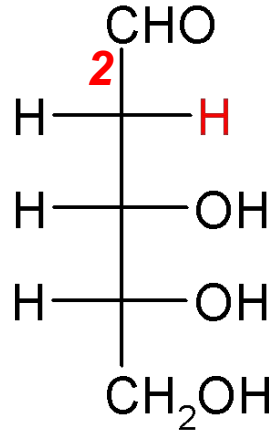
Галактоземия  
токсическое действие на  
центральную нервную систему,  
печень и хрусталик глаза

**Глюконеогенез**  
Глюкоза («виноградный сахар», декстроза)

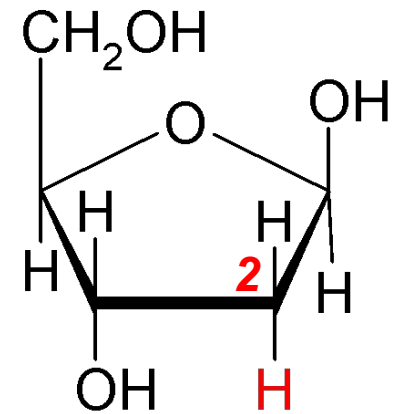
# • Производные моносахаридов . НЕКЛАССИЧЕСКИЕ САХАРА Дезоксисахара



*рибоза*

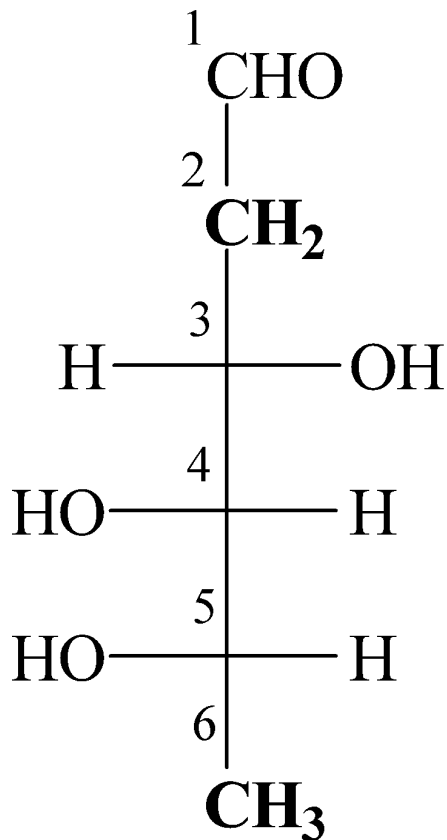


*2-дезоксид-рибоза*



*2-дезоксид-  
β-D-рибофураноза*

# Дидезоксисахара



**D-дигитоксоза**

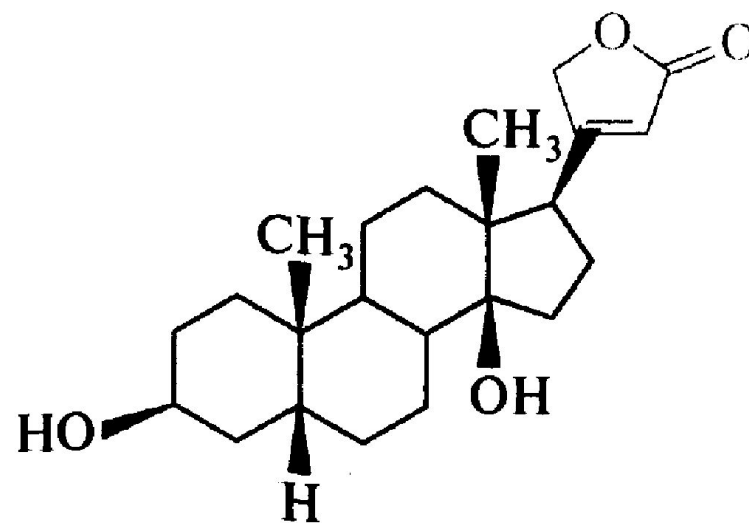
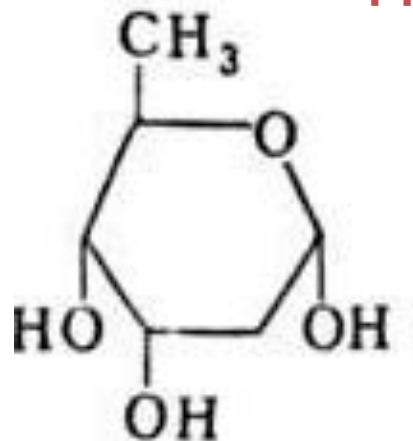
**Сердечные гликозиды** — группа лекарственных средств растительного происхождения, оказывающих в терапевтических дозах кардиотоническое и антиаритмическое действие.



# Наперстянка пурпурная



D-дигитоксоза



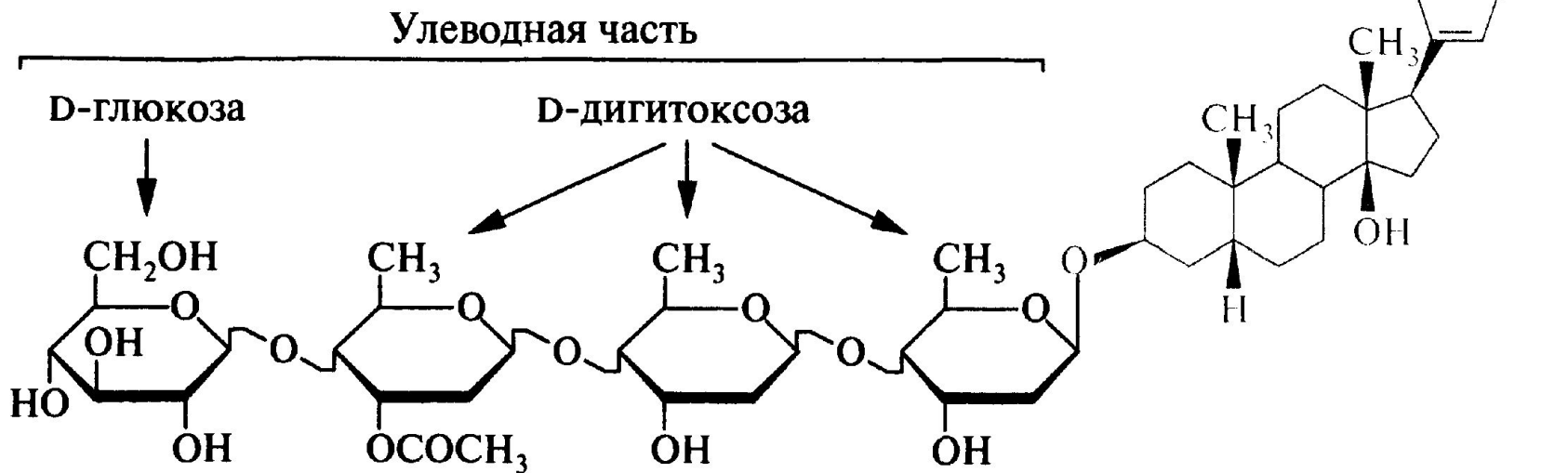
ДИГИТОКСИГЕНИН



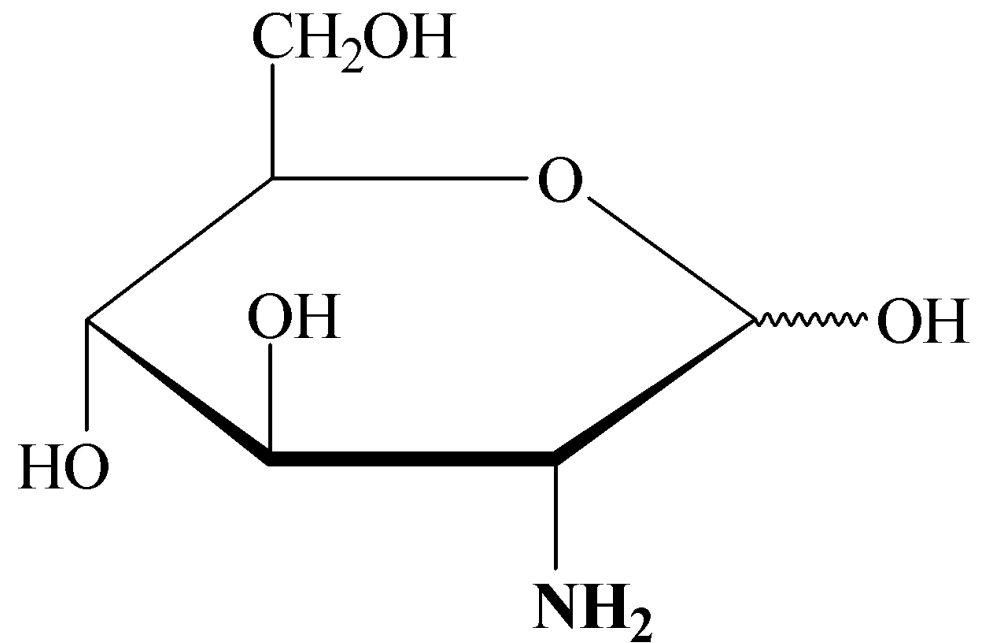
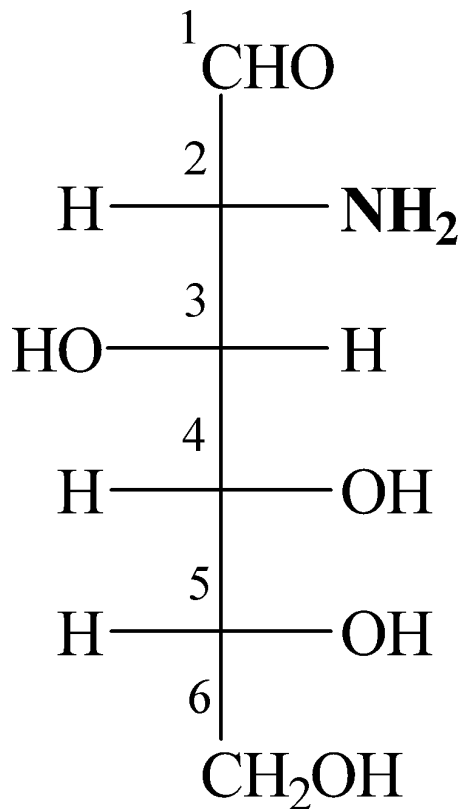
# Сердечный гликозид

Ланатозид А

Стероидный агликон  
(генин)

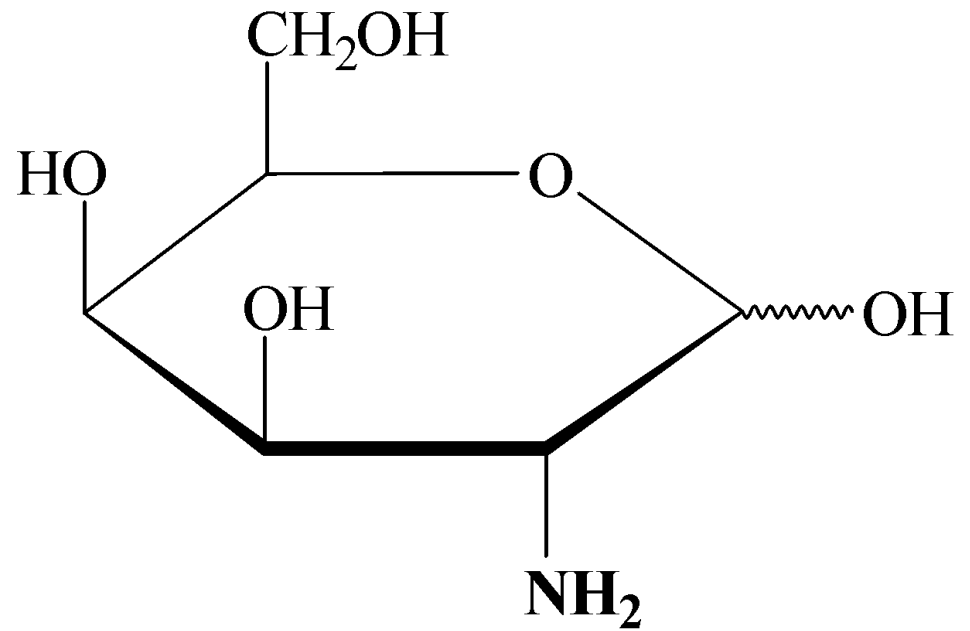
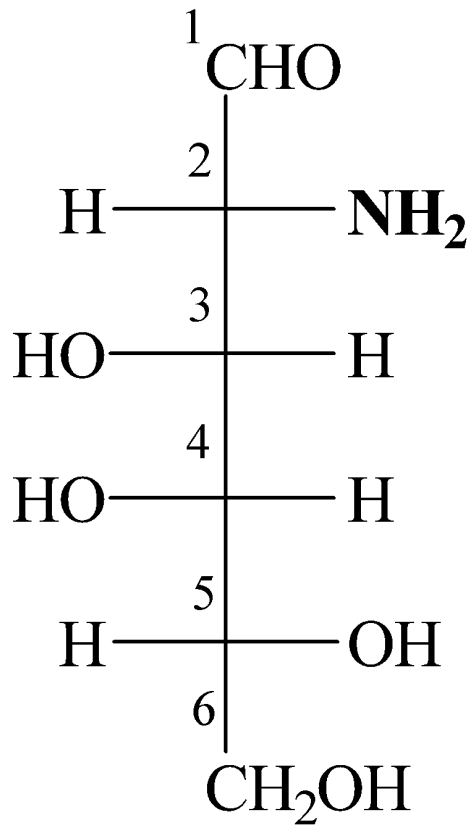


# Аминосакхара



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

# Аминосахара



**D-галактозамин**  
(2-амино-2-дезоксид-D-галактопираноза)

# **Аскорбиновая кислота (витамин С)**

**Источник витамина С: лимон, капуста, сладкий перец, другие фрукты и овощи. У большинства животных может синтезироваться в организме. Суточная потребность - 25-75 мг.**

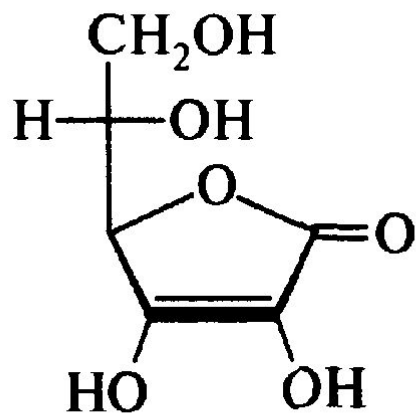
**Применяется для лечения цинги, геморрагических диатезов, кровотечениях, ряда инфекционных и иммунных заболеваний, для нормализации липидного обмена при атеросклерозе, при усиленном физическом и умственном напряжении, простуде.**

## Витамин С.

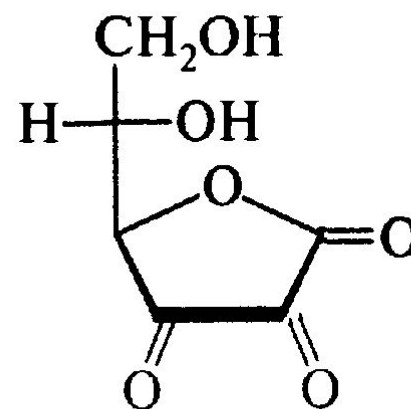
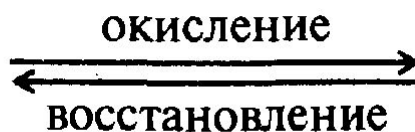
водорастворимый витамин. Отсутствие аскорбиновой кислоты в пище человека понижает сопротивляемость к заболеваниям, вызывает цингу, заболевание, ранее уносившее десятки тысяч жизней.

Слово “аскорбиновая” происходит от а – отрицающая частица и sco – кислота означает





аскорбиновая кислота



дегидроаскорбиновая кислота

**γ-лактон 2-**

**оксо-L-**

**гулс** ( $pK_a$  4,2),

**КИСЛОТЫ**



# Физические свойства

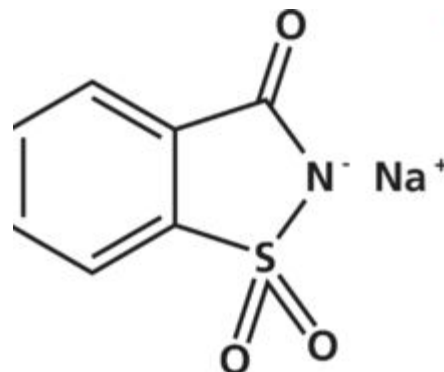
Концентрированные растворы сахаров в воде называются *сиропами*.

Сладкий вкус



Вещество	Относительная сладость
Фруктоза	173
Сахароза*	100
Глюкоза	74
Глицерин**	48
Мальтоза*	32
Галактоза	32
Лактоза*	16





**имид 2-сульфобензойной**

**кислоты Сахарин (E954) , 500 раз**

сахарин негативно влияет на усвоение биотина

сам по себе даёт не очень приятный металлический привкус.

производные используются в качестве фунгицидов, гербицидов и антибактериальных препаратов. его кальциевые и цинковые соли входят в состав композиций, использующихся для изготовления тонеров лазерных принтеров и копировальных аппаратов.

**подсластитель**

**Этоксифенилмочевина (дульцин), 200 раз**

**Цикаламаты (циклогексилсульфаматы)**

**(E952)30-50р.**

**( запрещ.в США)**

**Ацесульфам (E950) , 200 раз**

**Аспартам (метилловый эфир L-аспартил-L-фенилаланина, E951), 200 раз**

**Метилфенхиповый эфир I -**



**\*белок тауматин (E957)** из тропического растения *Thaumasoccus daniellii* слаще сахара в 750-1000 раз, а его комплекс с ионами алюминия – **талиин** – уже в 35000 раз слаще сахарозы



**белок монеллин** из тропического растения *Dioscoreophyllum cumminsii* в 3000 раз слаще сахарозы

Гликопротеид **миракулин** из *Synsepalum dulcificum* не обладает сладким вкусом, но способен изменять вкус кислых продуктов на сладкий





**лимоны-сладкие-как-конфеты**



Название миракулин происходит от [англ. miracle](#) — чудо. Вещество было названо в честь магического фрукта японским профессором Кэндзо Курихирой , который выделил его в 1968 году.

# РЕАКЦИИ НЕЦИКЛИЧЕСКИХ ФОРМ МОНОСАХАРИДОВ.

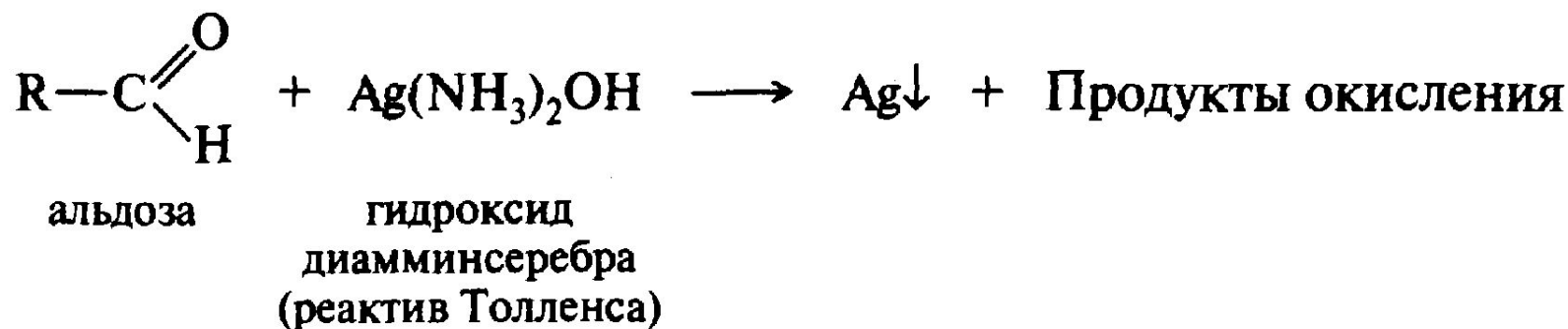
## ① I. РЕАКЦИИ $>C=O$ . 1. Окисление.

**Окисление** в щелочной среде.



## Слабые окислители

1) *реактив Толленса* – аммиачный раствор окиси серебра  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ ;

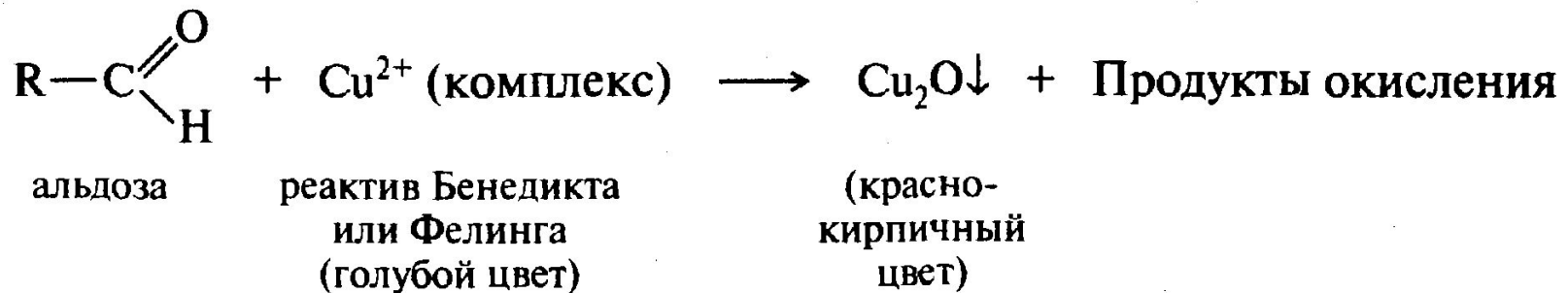




# “Реакция серебряного зеркала”.

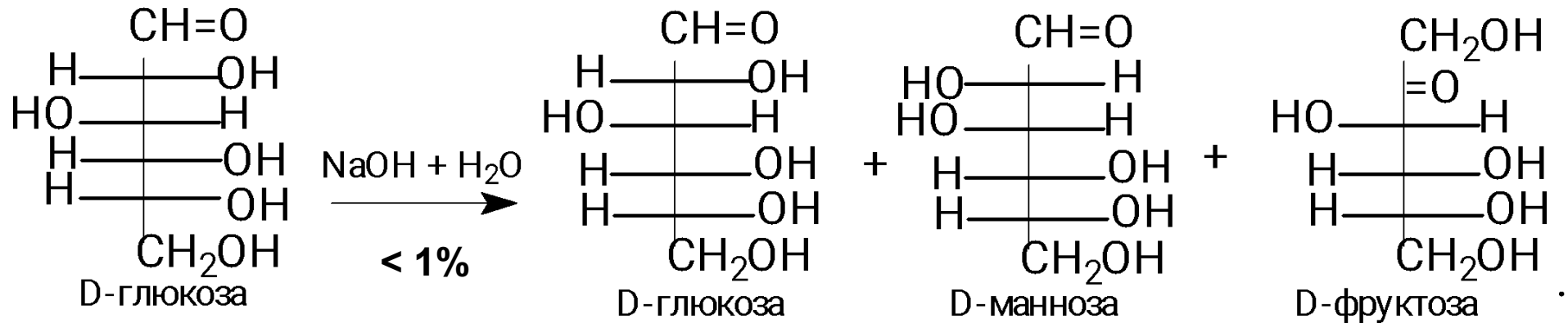


**2) реактив Фелинга** – смесь  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  с калий-натрий-тарtratом (калийно-натриевой солью винной кислоты)

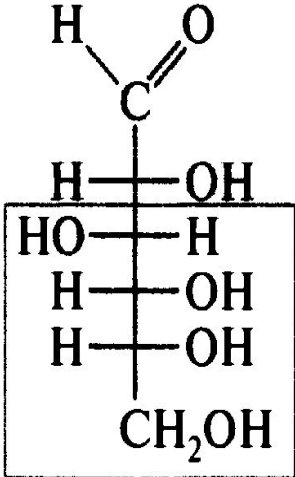


# Эпимеризация моноз -

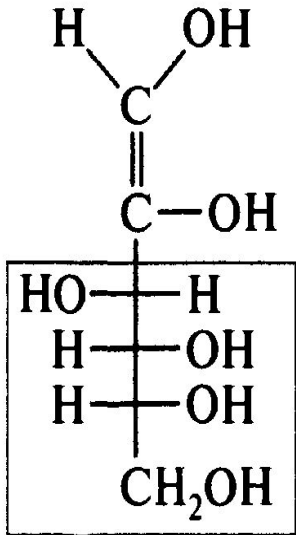
## "перегруппировка Лобри-де-Брюина – Ван-Экенштайна"



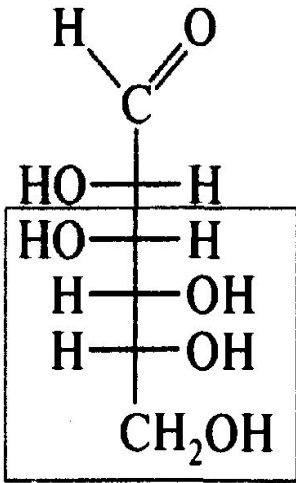
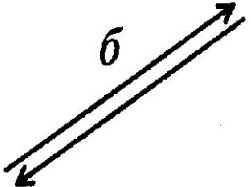
Взаимопревращения альдоз и кетоз



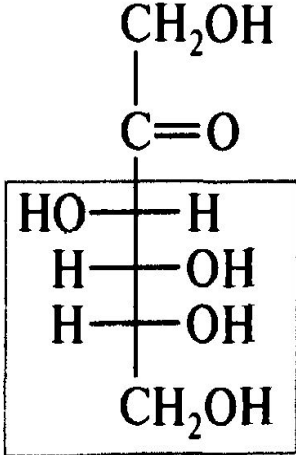
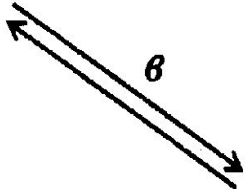
D-глюкоза



ендиольная форма

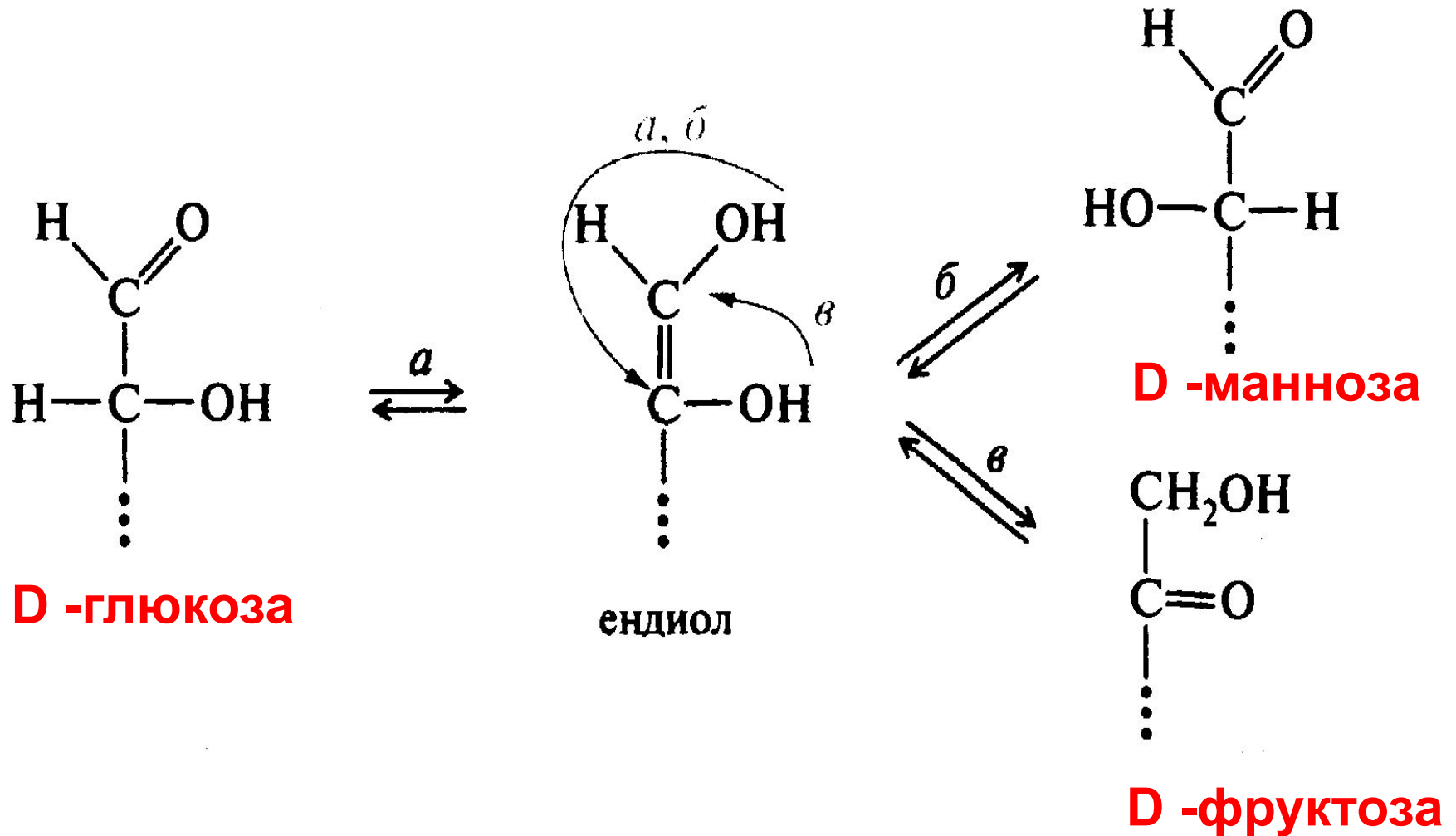


D-манноза

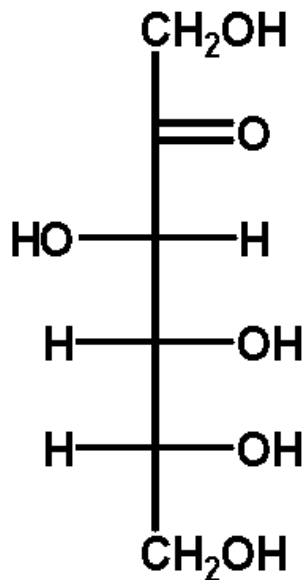


D-фруктоза

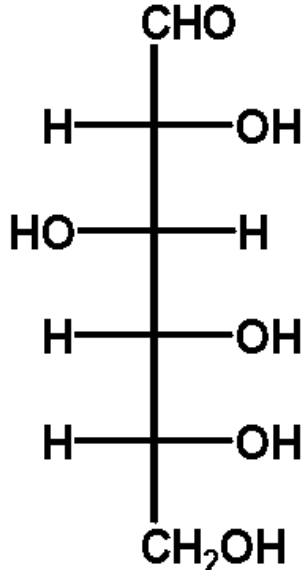
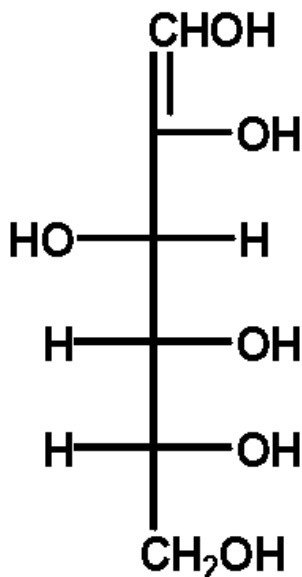
# Эпимеризация моноз



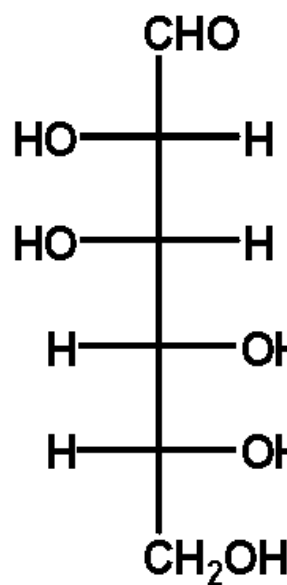
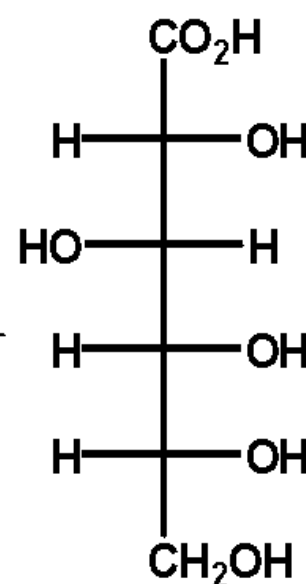
# Восстанавливающие сахара - альдозы и кетозы



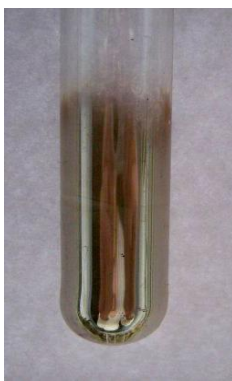
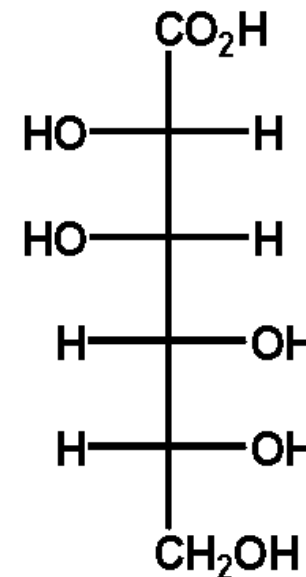
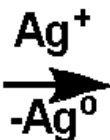
D-фруктоза



D-глюкоза

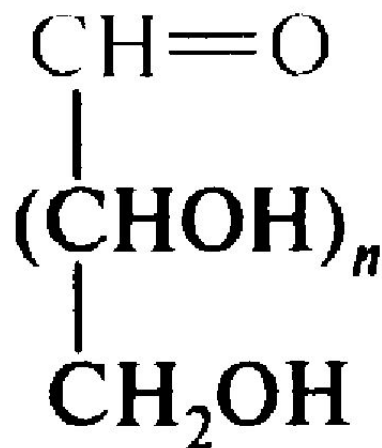


D-манноза

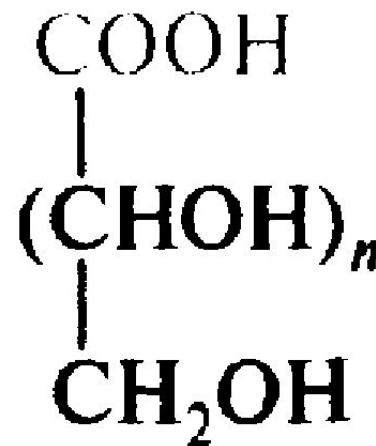
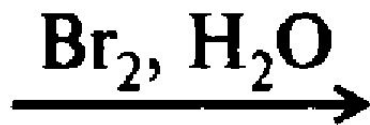


# Мягкое окисление

раствор брома в воде (бромная вода).



альдоза

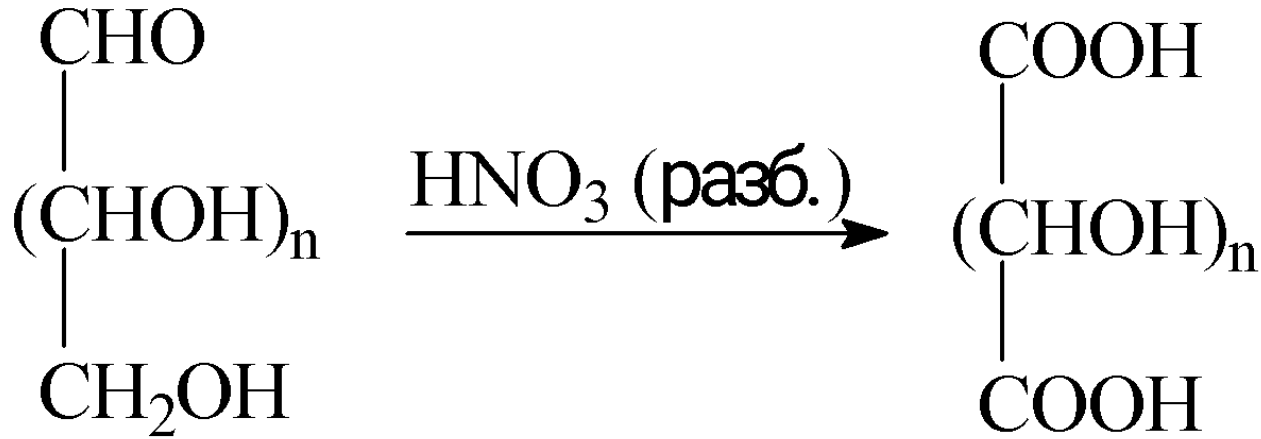


альдоновая кислота

*( Гликоновая кислота )*

## Окисление (сильное) в кислой среде.

---



Альдоза

Гликарровая кислота  
(общее название)

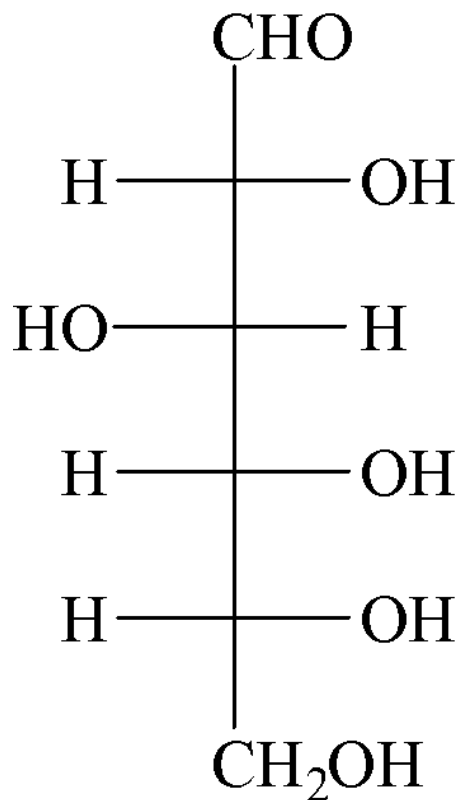
**альдаровые кислоты**



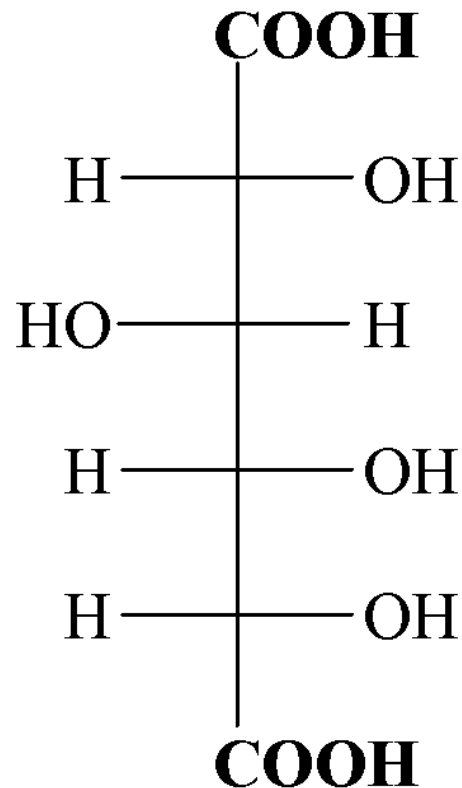
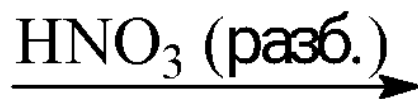
# МОНОСАХАРИДЫ. Химические свойства.

## Окисление

---



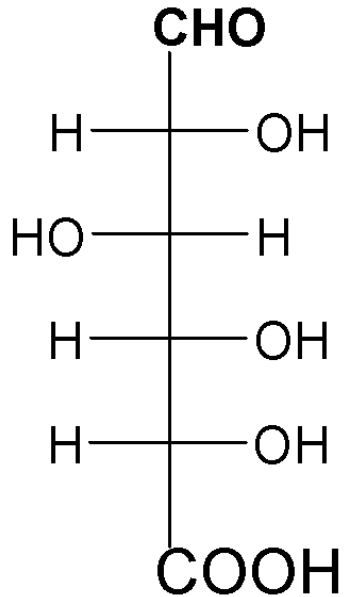
D-глюкоза



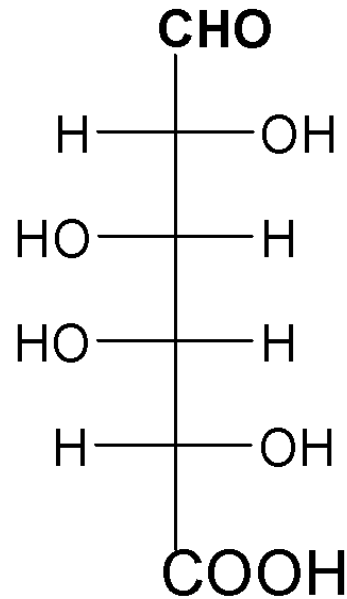
D-глюконовая кислота

# Окисление конц. азотной кислотой

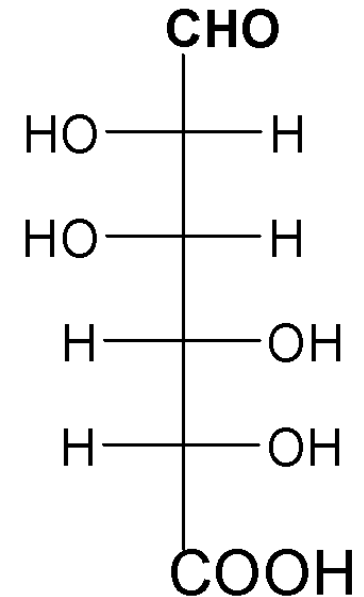
\* Гликуроновые (**уроновые**) кислоты



*глюкуроновая  
кислота*



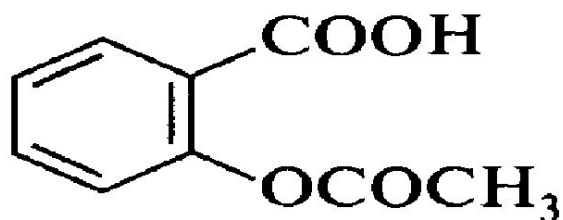
*галактуроновая  
кислота*



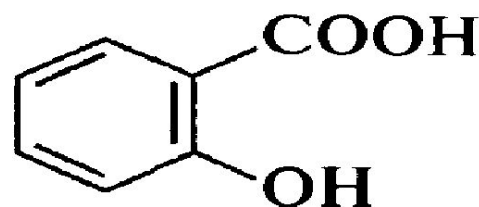
*маннуроновая  
кислота*

**Уроновые кислоты** выполняют важную биологическую функцию – вывод из организма ксенобиотиков и токсичных веществ.

*Ксенобиотики* (от греч. ξενος — чужой и βίος — жизнь), чужеродные для организмов соединения (промышленные загрязнения, пестициды, препараты бытовой химии, лекарственные средства и т. п.).



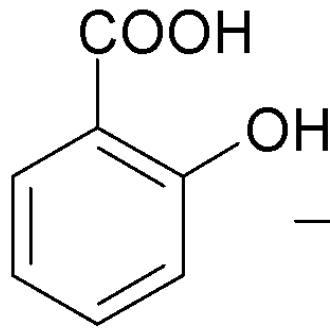
ацетилсалициловая кислота (аспирин)



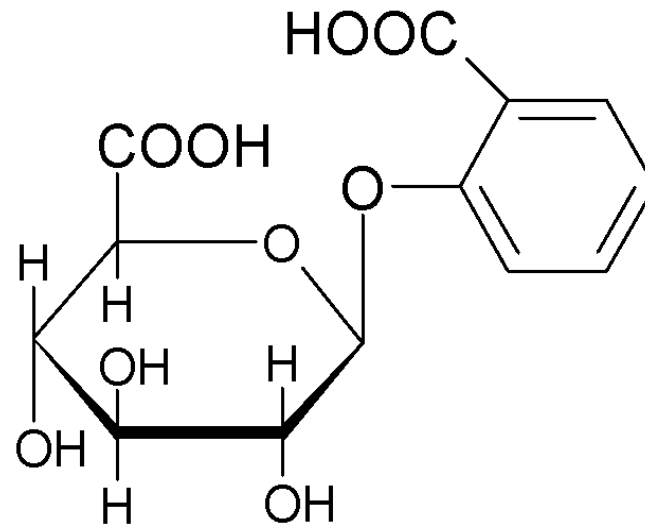
салициловая кислота

# О-глюкурониды

## Биосинтетический процесс конъюгации

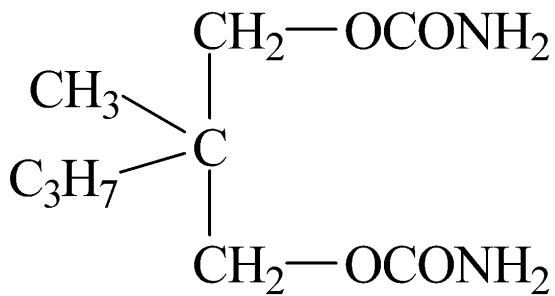


салициловая кислота

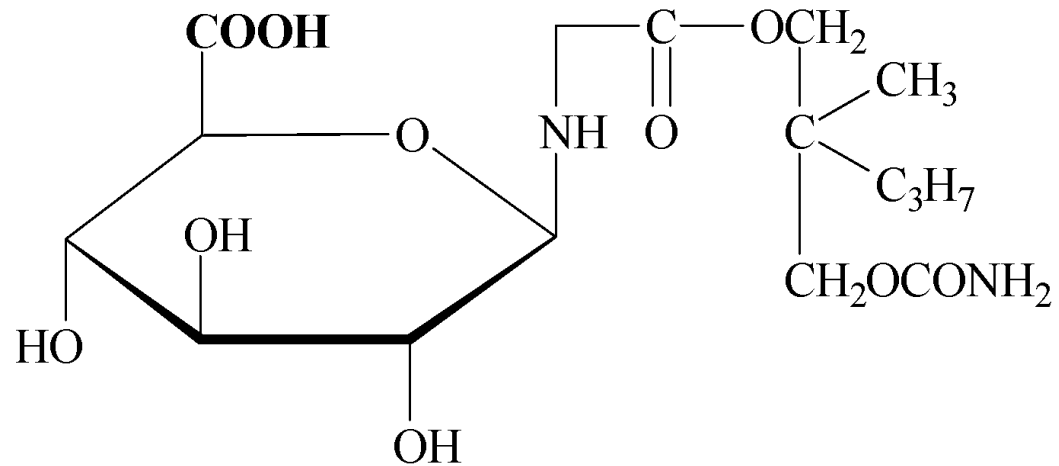


глюкуронид салициловой кислоты

# N-глюкурониды

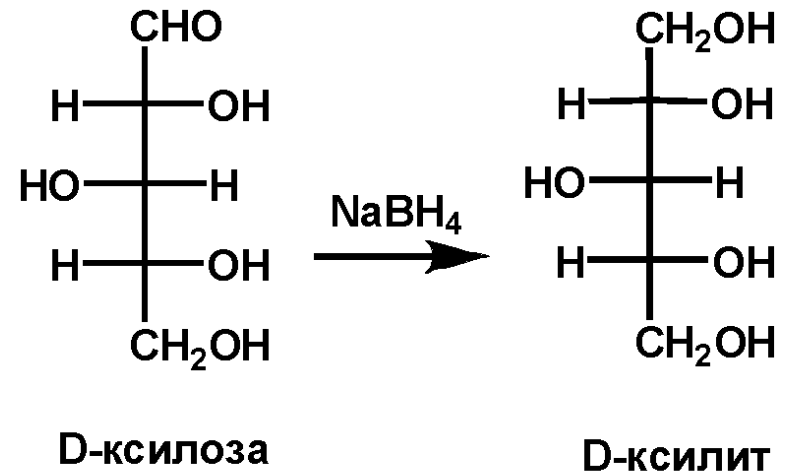
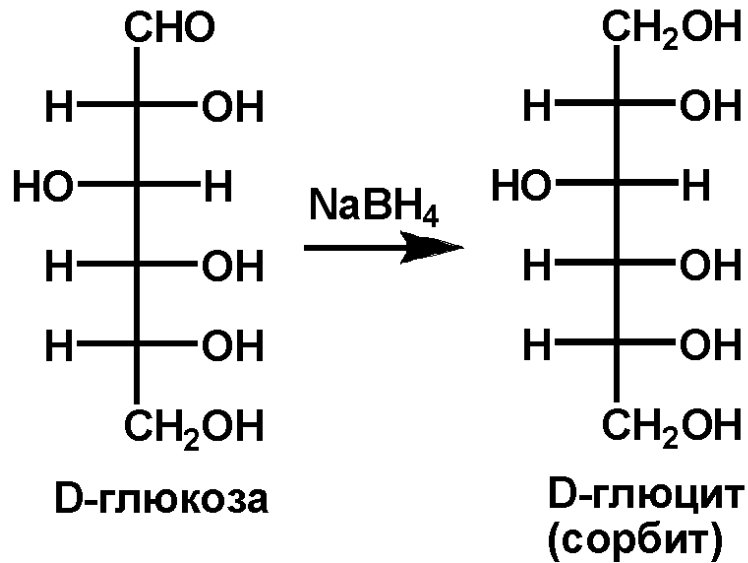


Мепротан (транквилизатор)



Выведение мепротана в форме N-глюкуронида

# 2. Восстановление моносахаридов. Альдиты



**заменитель сахара**

**обладает желчегонным эффектом**

**от кашля**



**(64 % от  
калорийности  
сахарозы),  
причём**

**сладость**

**меньше также на**

Ксилоза → ксилит (E967), *xylitol*

Манноза → маннит, *mannitol*

Глюкоза → глюцит (сорбит) E420



количество 10 г и более

сорбита может вызвать

желудочно-кишечную

недостаточность



подсластитель,

влагоудерживающий агент,

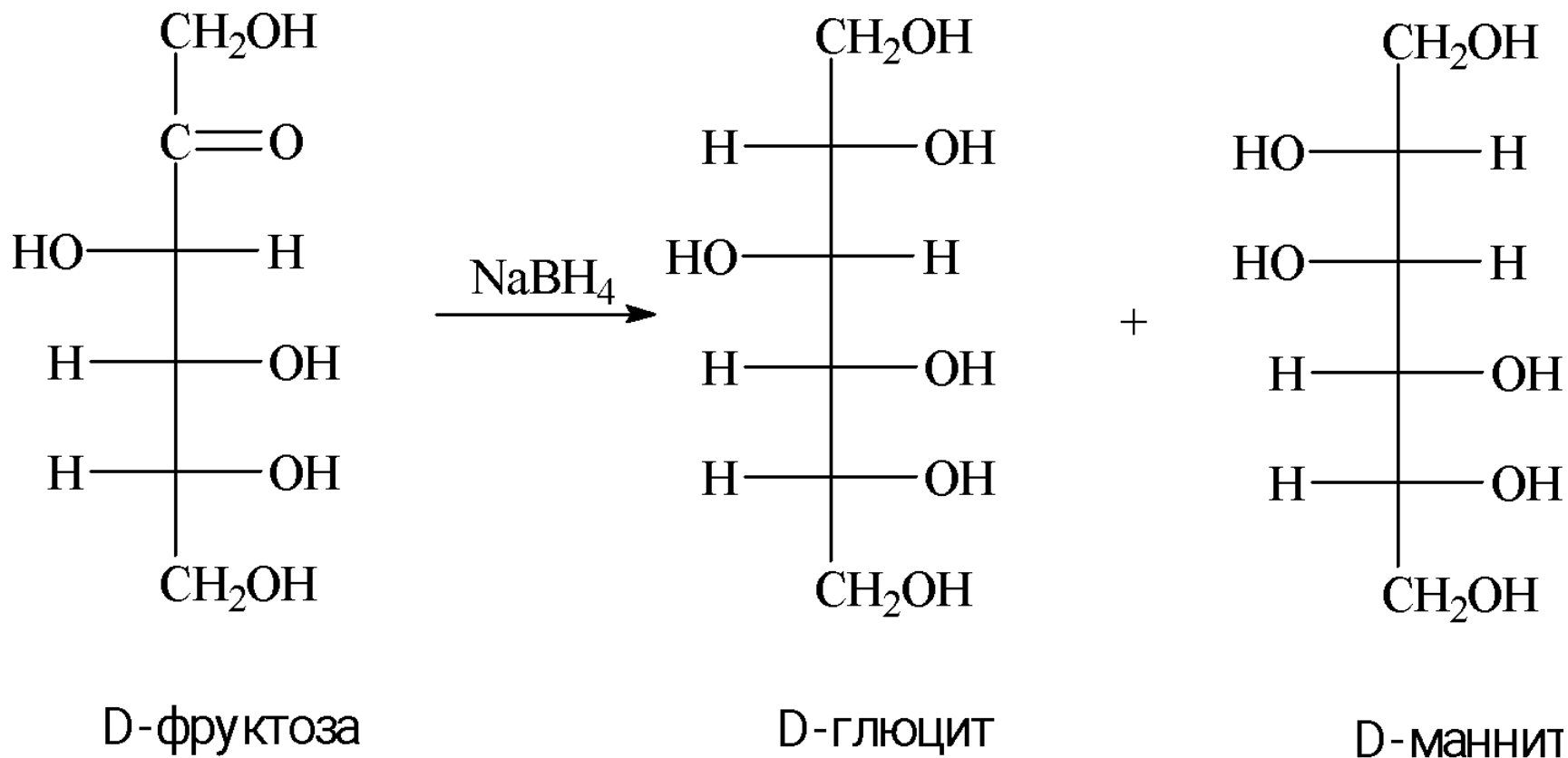
стабилизатор и эмульгатор.

Обладает желчегонным и послабляющим

действием при употреблении около 50 г в сутки.

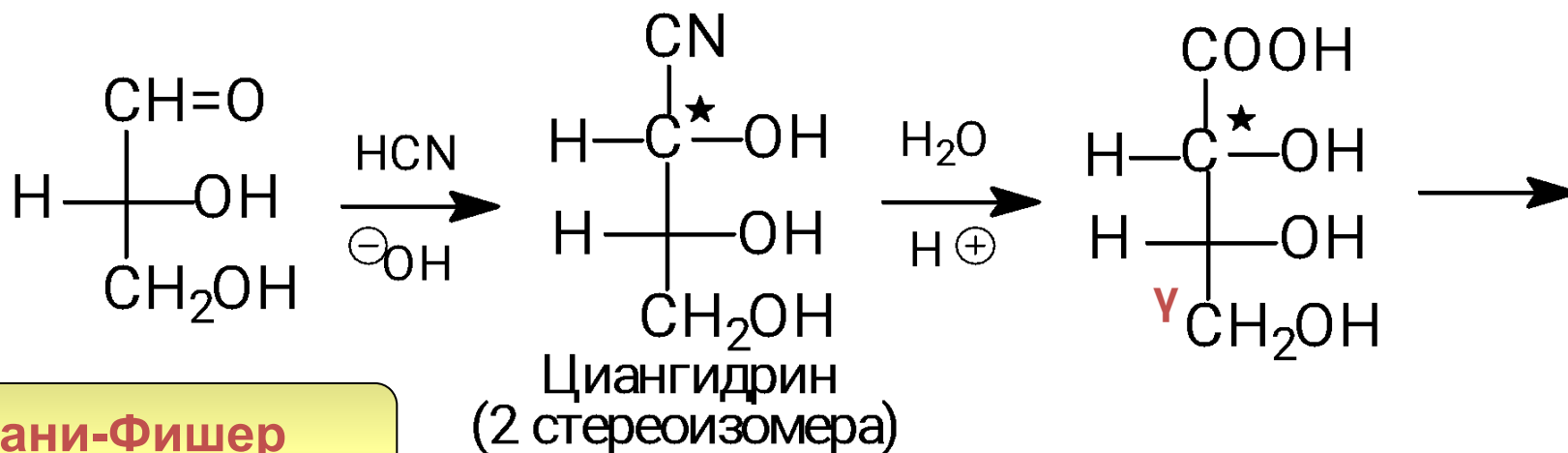
# МОНОСАХАРИДЫ. Химические свойства.

## Восстановление кетоз.

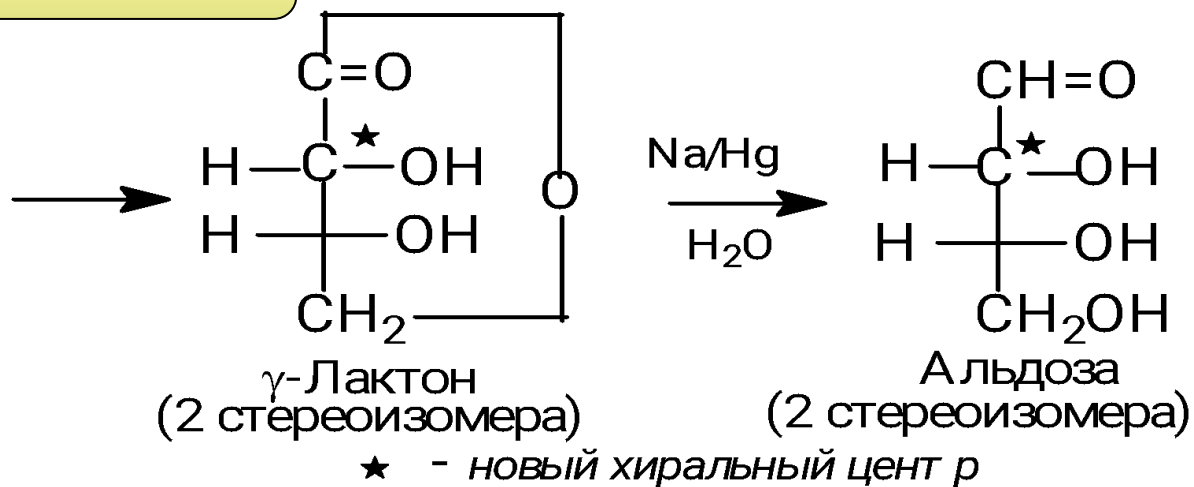




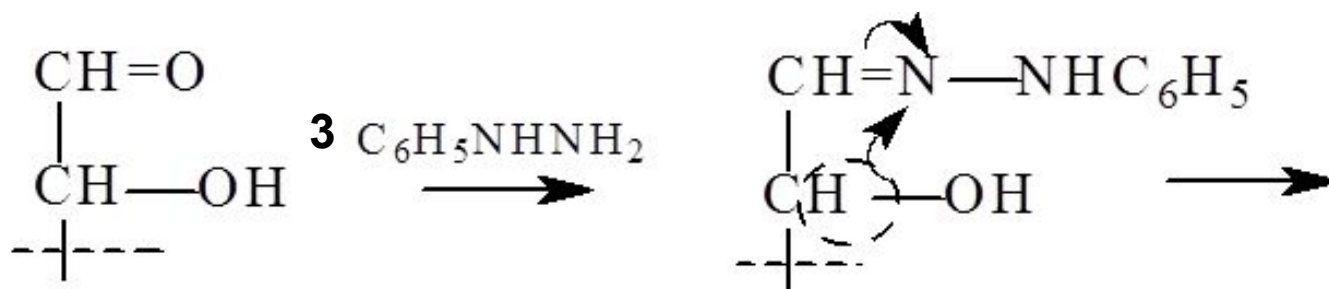
### 3. Реакция удлинения цепи (*циангидринный синтез, синтез Килиани-Фишера*)



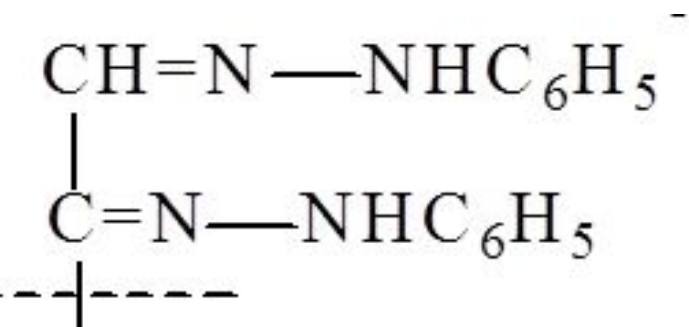
Килиани-Фишер



## 4. Образование фенилозазона при действии на монозы 3-х количества фенилгидразина:

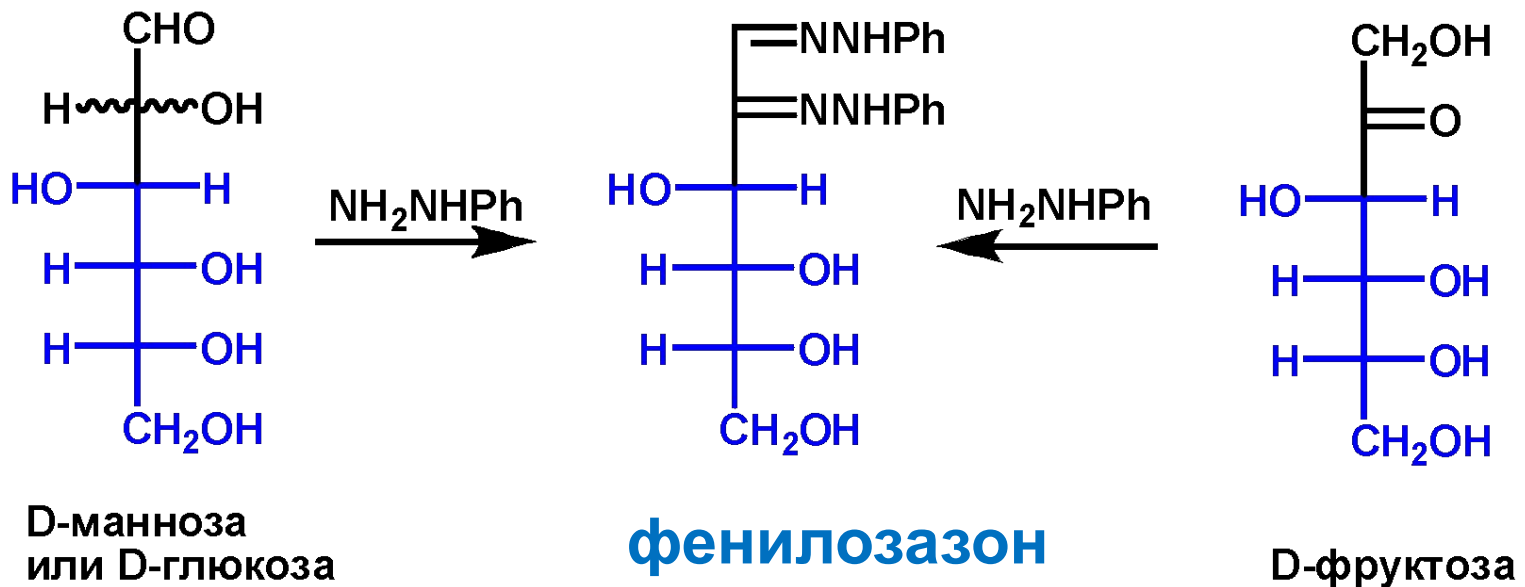


альдоза



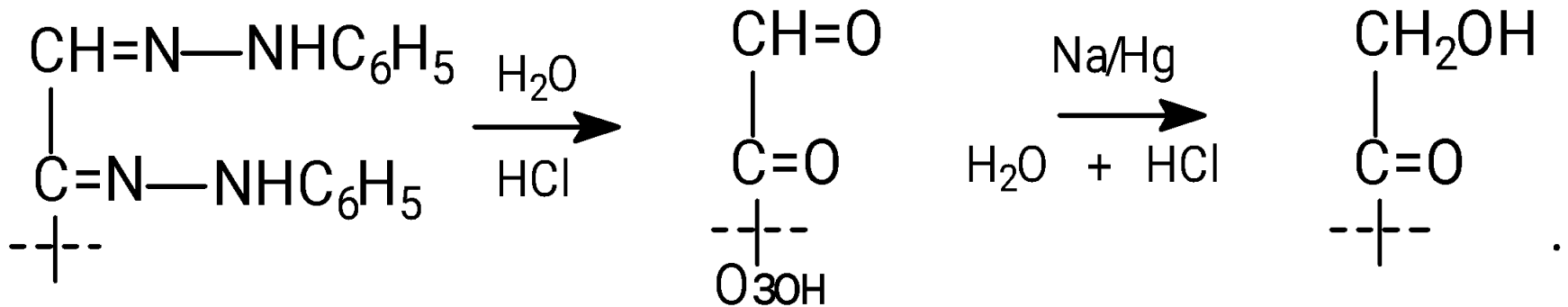
фенилозозон

Фенилозозон монозы (единный для трёх моноз, образующихся в результате эпимеризации)



**1. Эта реакция используется для доказательства того, что исследуемые монозы отличаются только конфигурацией атома C2**

## 2. Переход от альдоз к кетозам



**фенилозозон**

**кетоза**

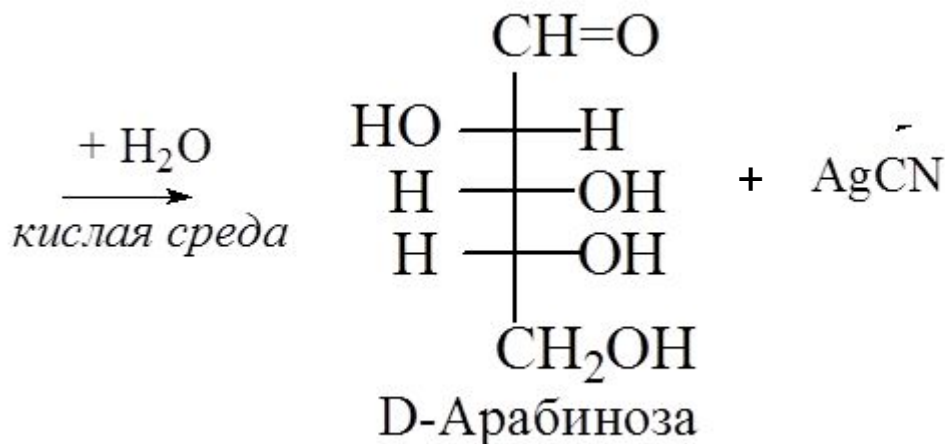
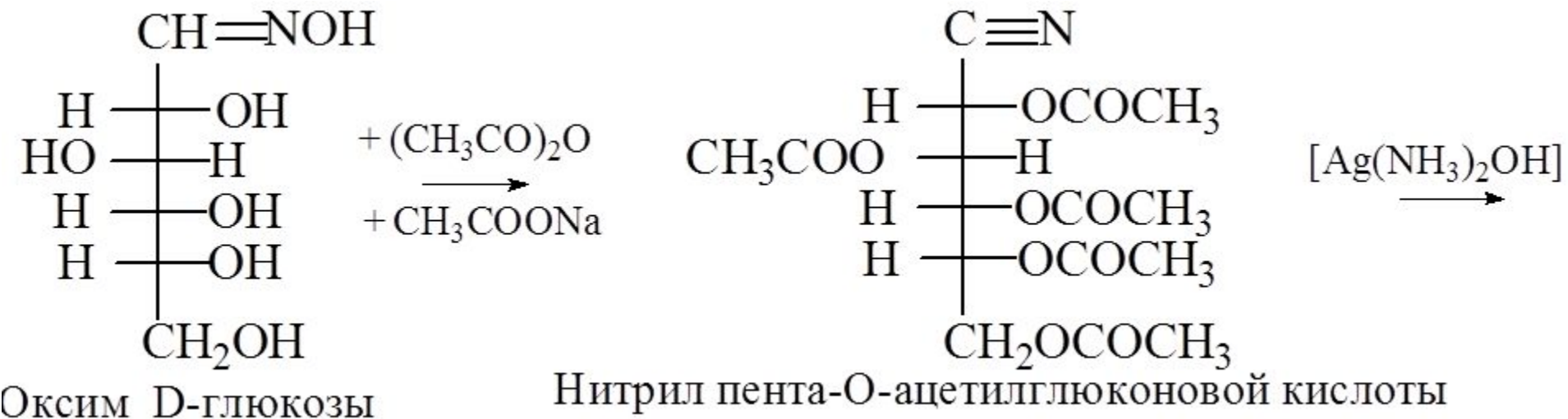
## II. ИЗМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНОГО СКЕЛЕТА.

1. УДЛИНЕНИЕ ЦЕПИ (синтез Килиани-Фишера).

2. Укорочение цепи моноз (*синтез Воля*)

Для укорочения цепи используют оксим монозы, получаемый при обработке альдоз гидроксиламином  $\text{NH}_2\text{OH}$ .

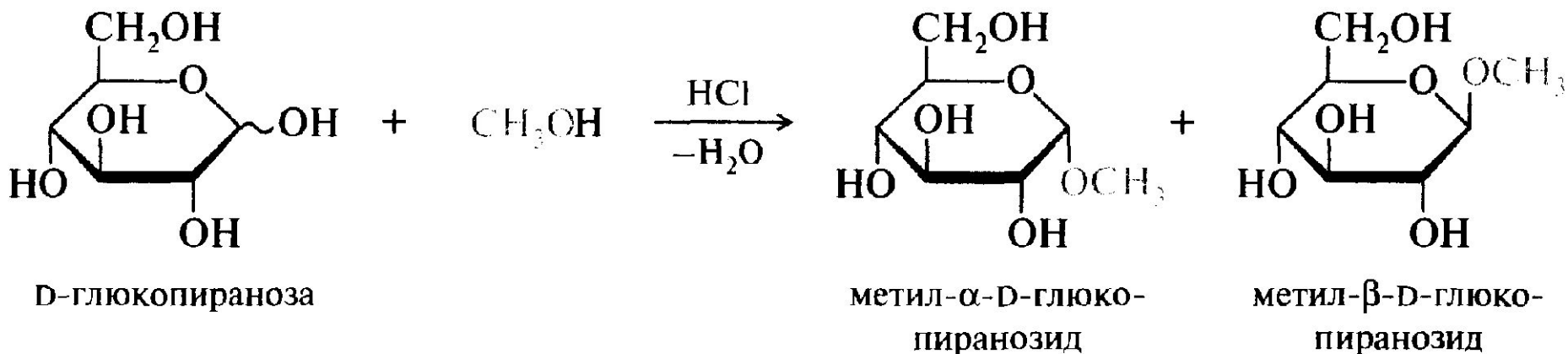
# Укорочение цепи моноз (*синтез Воля*)



# РЕАКЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ ФОРМ МОНОСАХАРИДОВ.

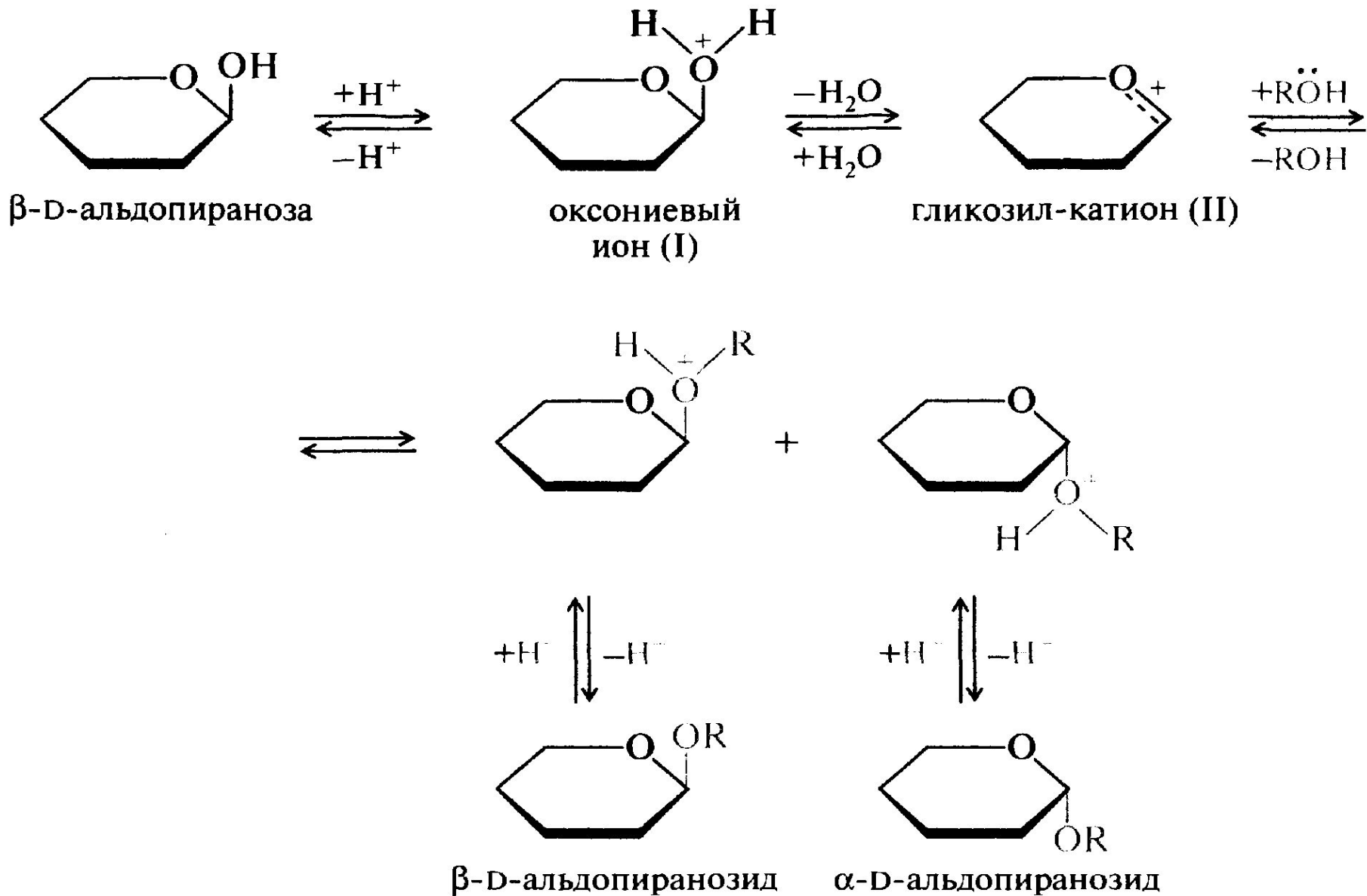
## III. РЕАКЦИИ ГЛИКОЗИДНОГО ГИДРОКСИЛА.

### Алкилирование моноз



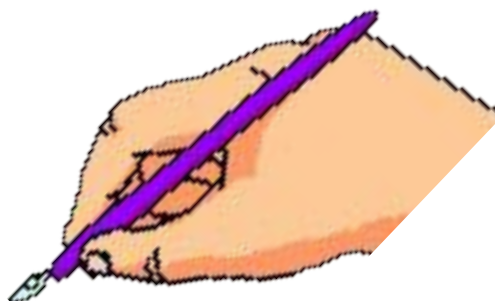
Ацетали, гликозиды

# Схема механизма образования гликозидов





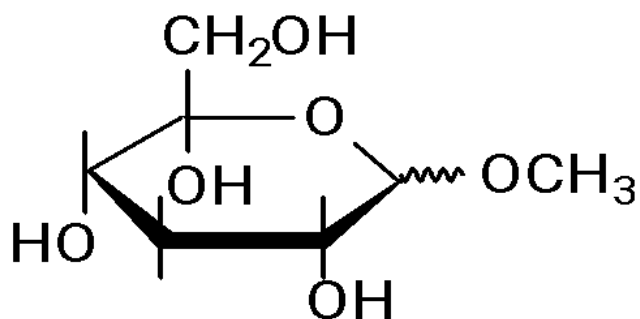
⚠ Как и все ацетали, гликозиды легко гидролизуются разбавленными кислотами, но проявляют устойчивость к гидролизу в слабощелочной среде.



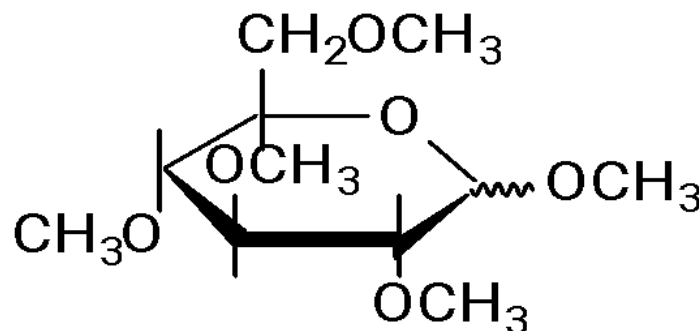
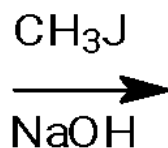
# IV. РЕАКЦИИ СПИРТОВЫХ ОН-ГРУПП.

## 1. Простые эфиры

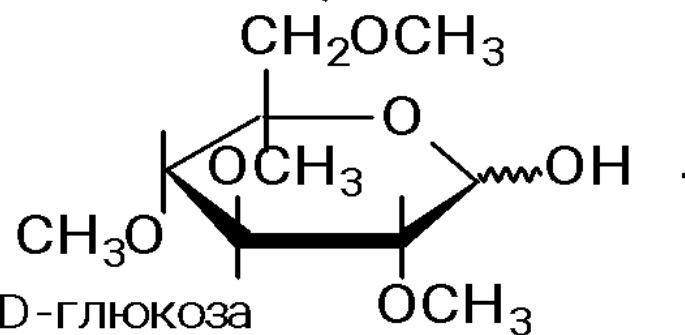
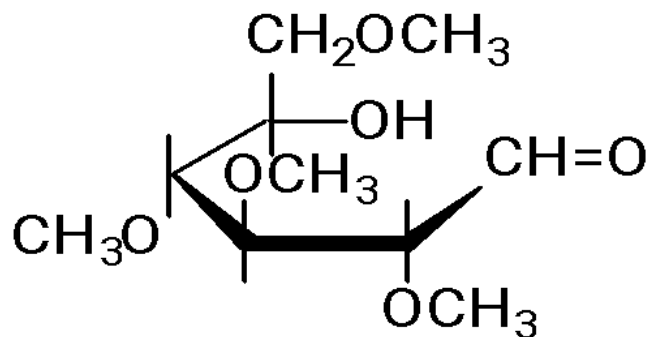
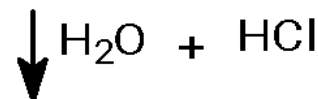
**"исчерпывающе метилированные монозы"**



Метил-D-глюкопиранозид

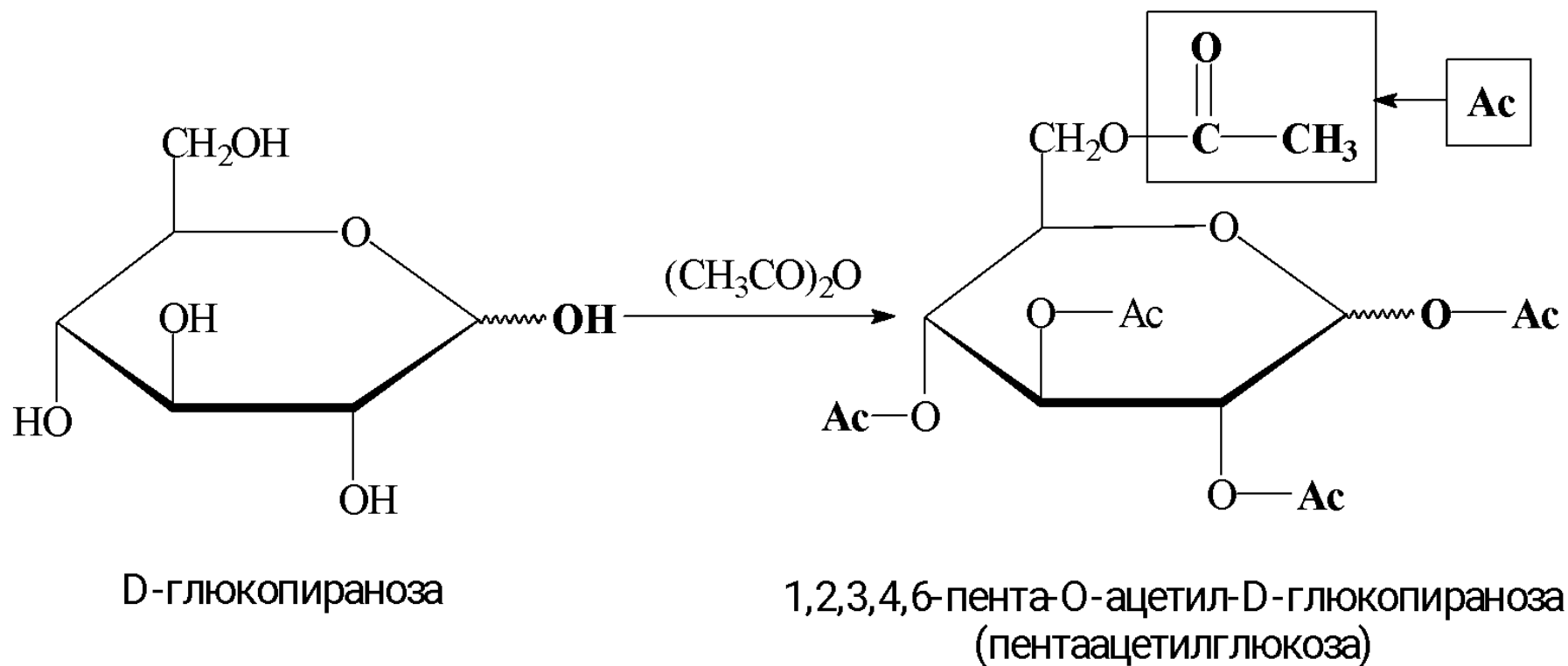


Тетраметил-О-метил-D-глюкопираноза



Тетраметил-D-глюкоза

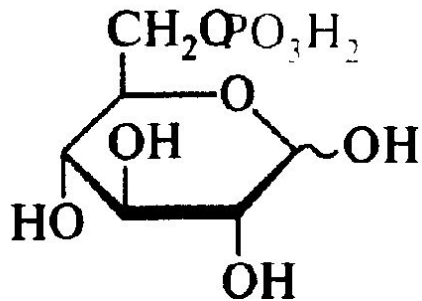
## 2. Сложные эфиры. Ацилирование моноз



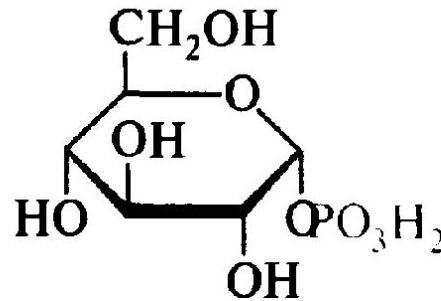
Сложные эфиры моносахаридов гидролизуются как в кислой, так и щелочной средах.

# Сложные эфиры

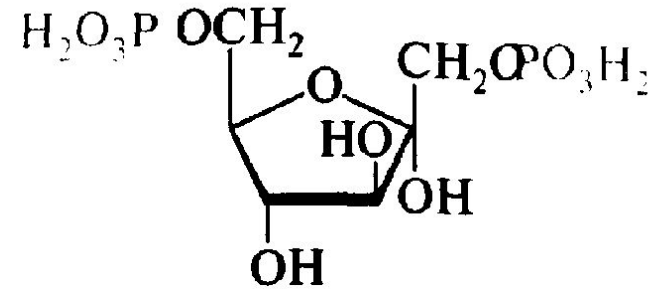
## метаболически активные формы моносахаридов



6-фосфат  
D-глюкопиранозы



1-фосфат  
 $\alpha$ -D-глюкопиранозы

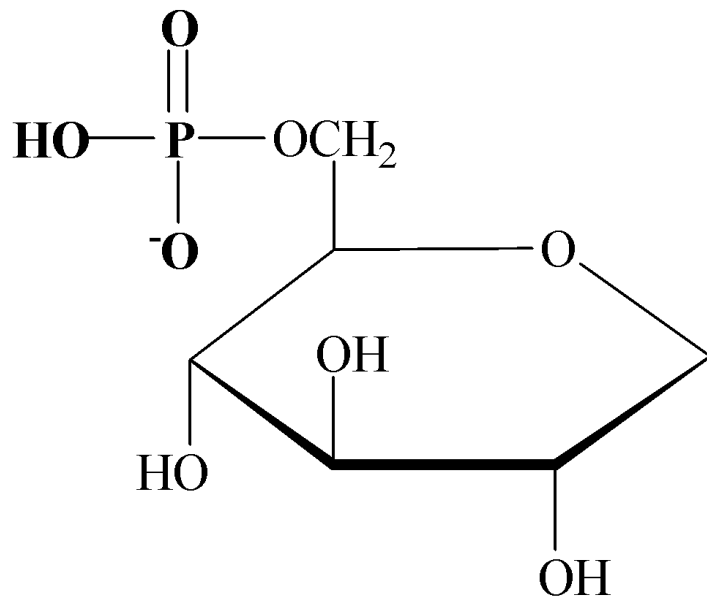


1,6-дифосфат  
 $\alpha$ -D-фруктофуранозы

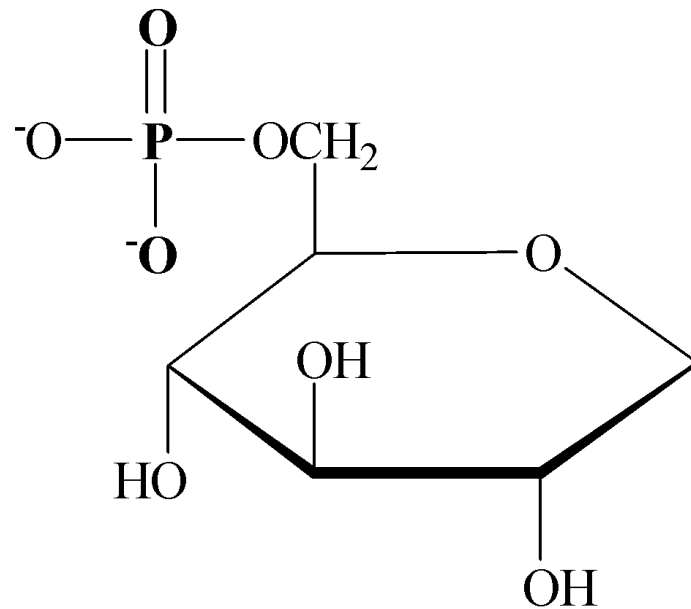
## Фосфаты моносахаридов

# Участие фосфатов моносахаридов в биохимических процессах

---



Моноанион  
(10% при pH 7)

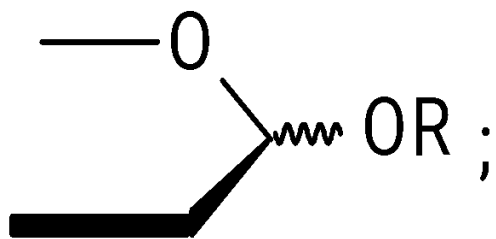


Дианион  
(90% при pH 7)

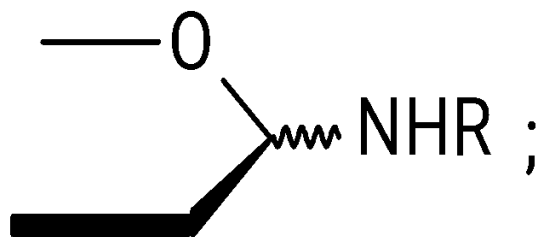
Радикал, замещающий атом водорода в гликозидном гидроксиле, называется

***агликоном.***

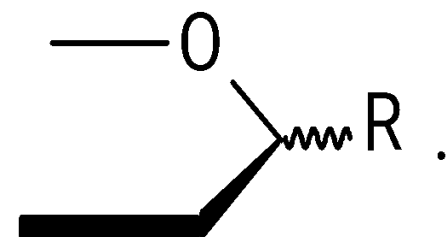
Помимо *O-гликозидов*, существуют также *N-гликозиды* и *C-гликозиды*:



O-Гликозид

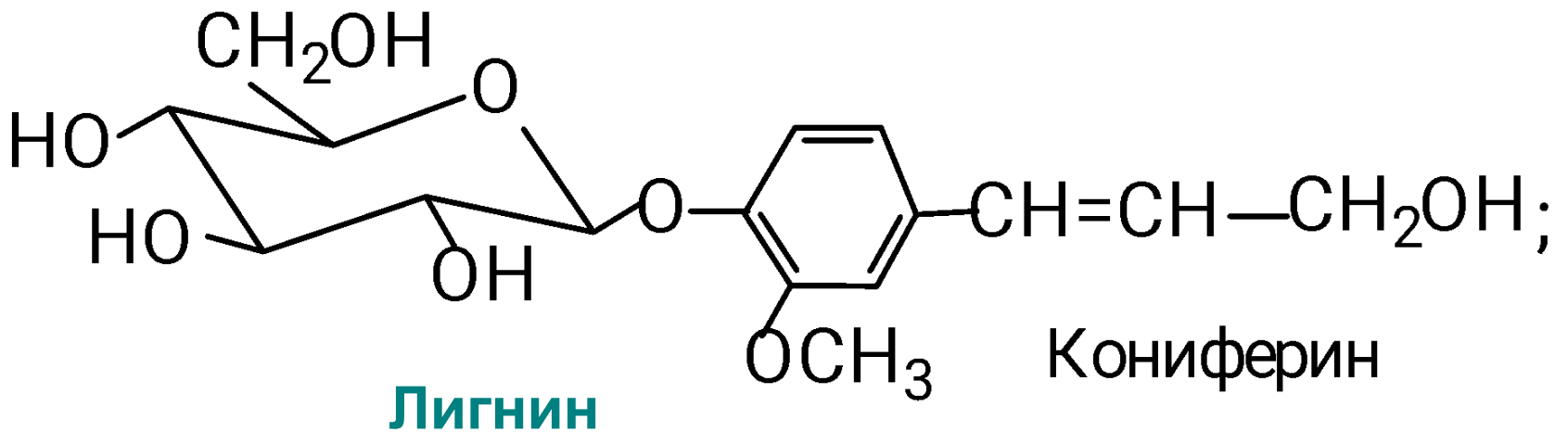
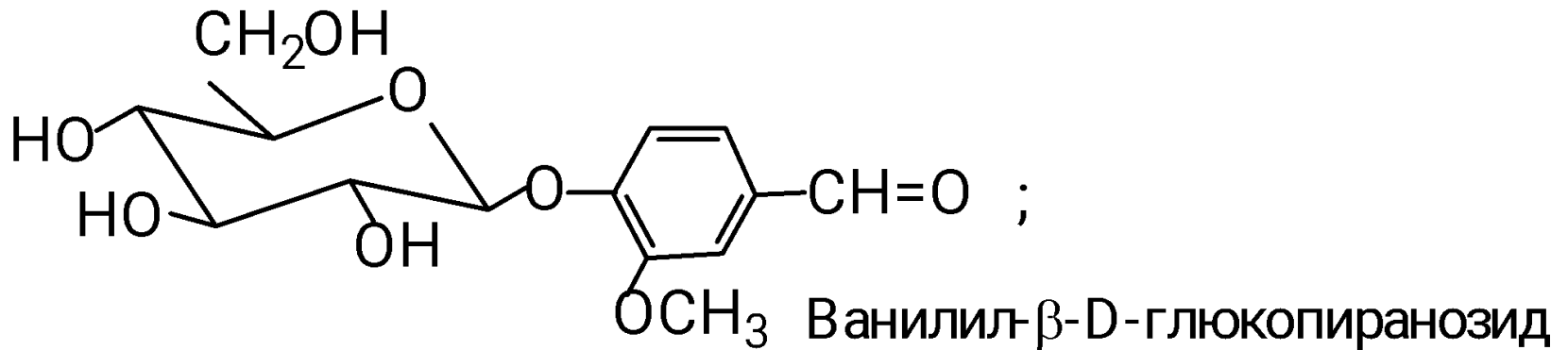


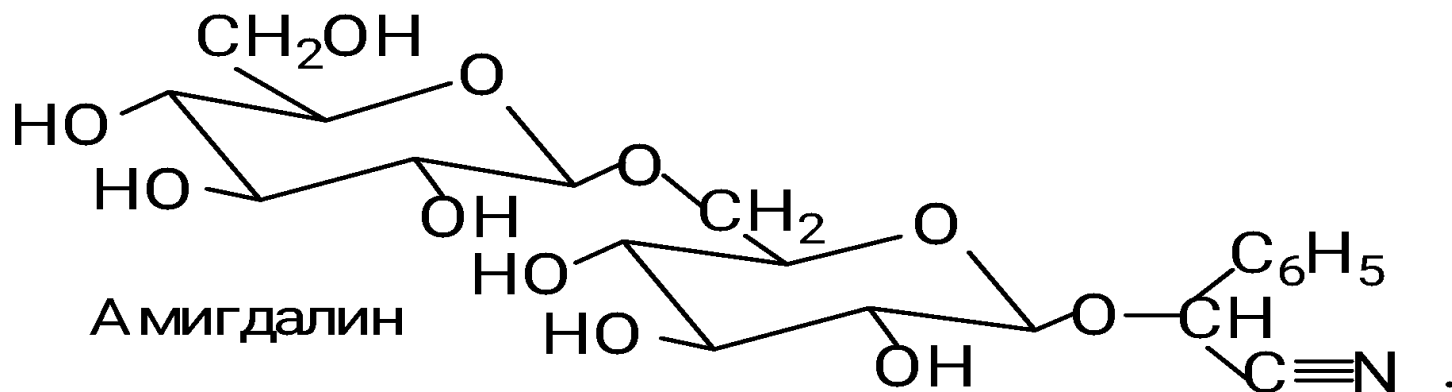
N-Гликозид



C-Гликозид

. Большое количество **О-гликозидов** с агликонами, принадлежащими к различным классам органических соединений, встречается в растениях



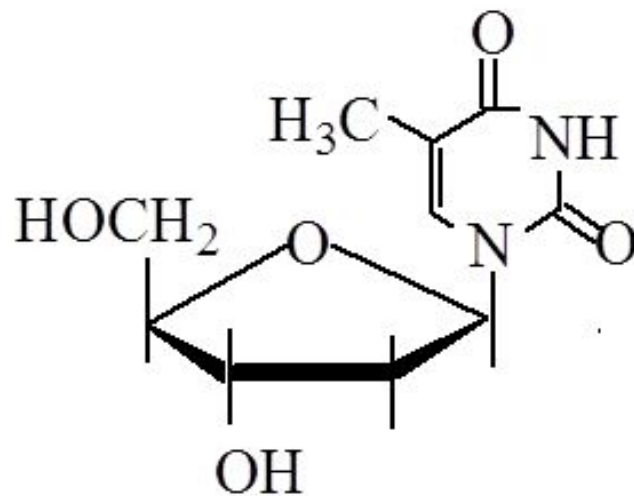


горький вкус и специфический аромат миндаля

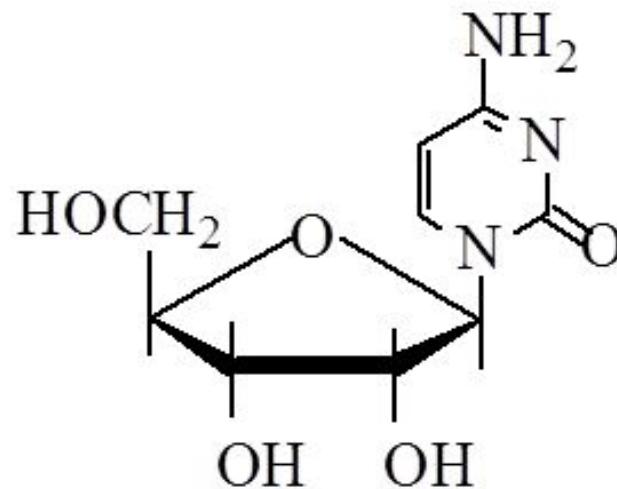




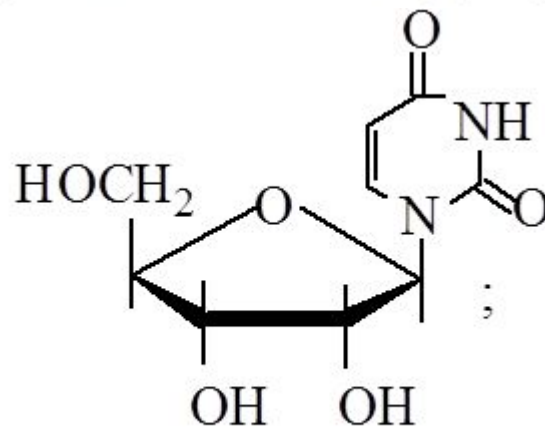
# Наиболее распространёнными в природе N-гликозидами являются компоненты нуклеиновых кислот – **нуклеозиды**.



Тимидин (только в составе ДНК)

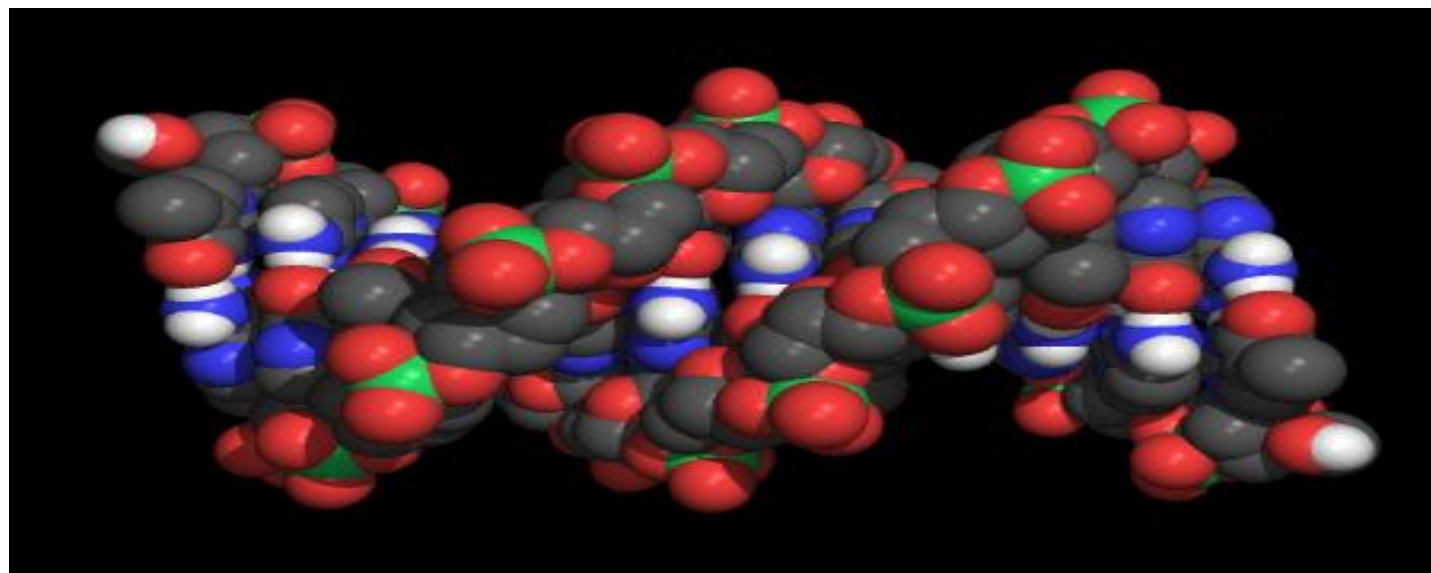
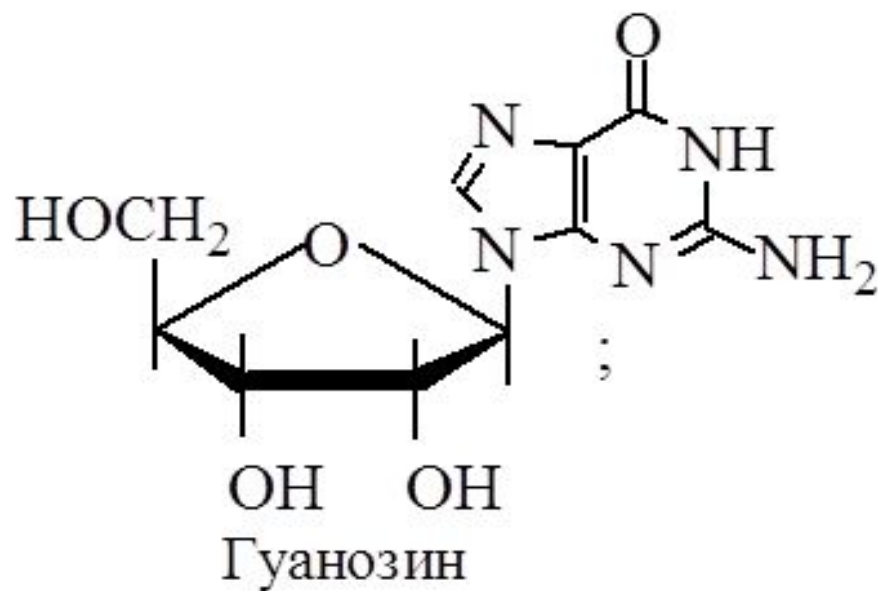
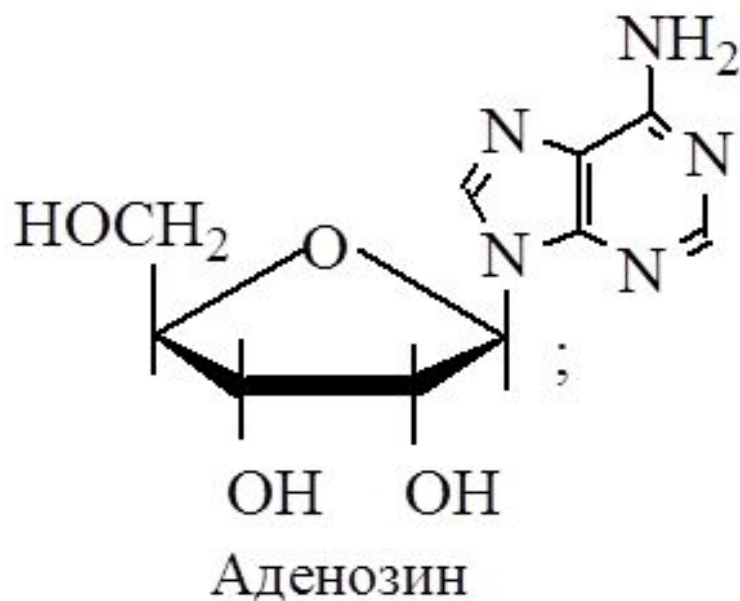


Цитидин



Уридин (только в составе РНК)

# нуклеозиды



# С-гликозиды

входит в состав некоторых РНК.



С-Гликозиды, в которых агликонами служат остатки аденина, а также остатки гетероциклических оснований, не встречающихся в составе ДНК и РНК, являются **антибиотиками.**

**Антибиотики** – природные вещества микробного (позднее – растительного и животного) происхождения и продукты их химической модификации, способные в низких концентрациях ( $10^{-3}$ – $10^{-2}$  мкг/мл) подавлять развитие бактерий, низших грибов, простейших, вирусов или клеток злокачественных опухолей.





**Спасибо  
за  
Ваше внимание!**