

№ 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



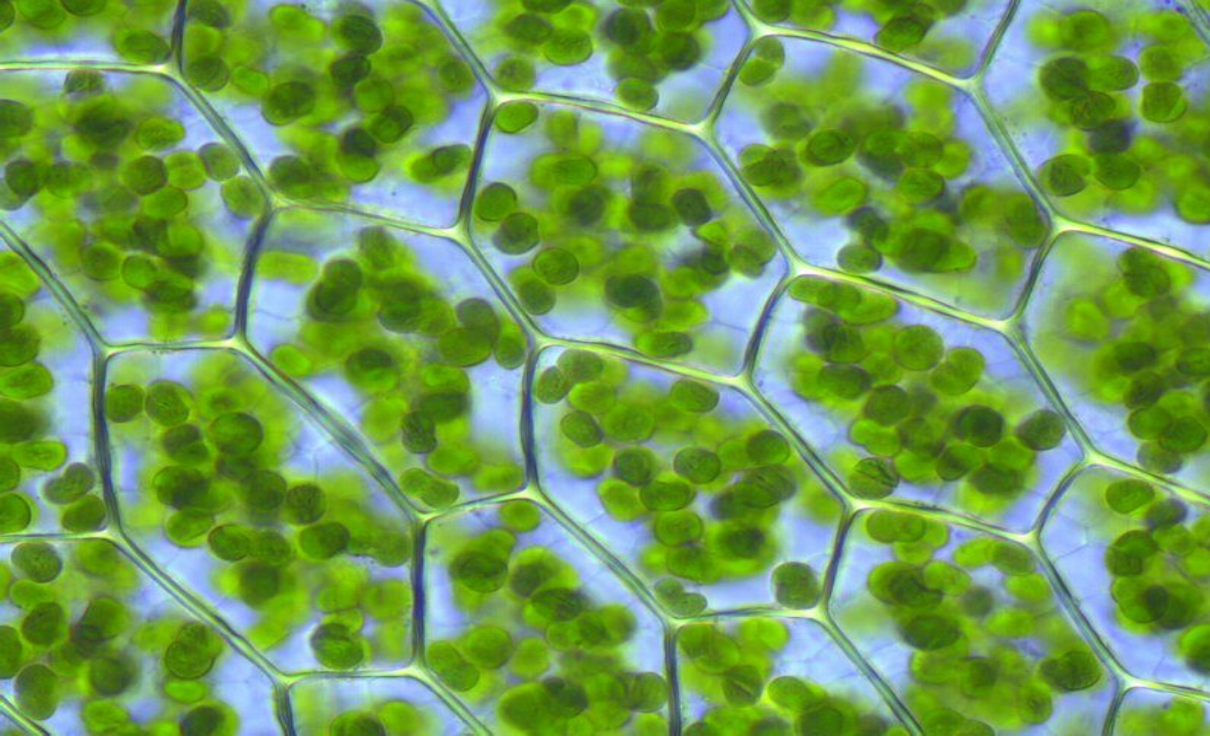
Белки - 10-20%

Жиры - 1- 5%

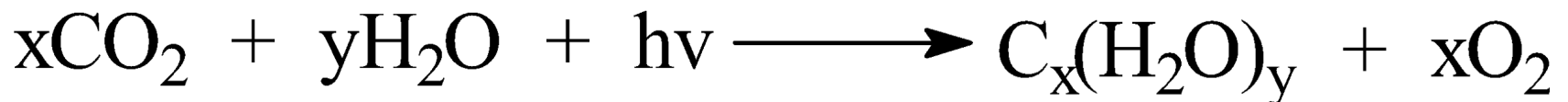
Углеводы - 0,2-2,0%

**Нуклеиновые кислоты
- 1-2%**

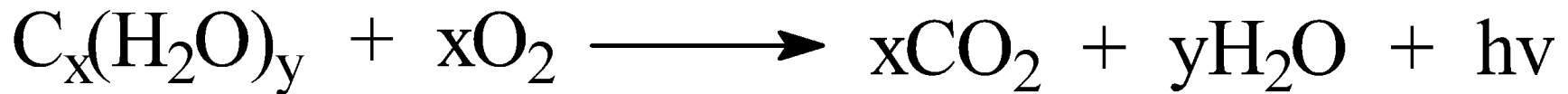
**Низкомолекулярные
органические
вещества – 0,1-0,5%**



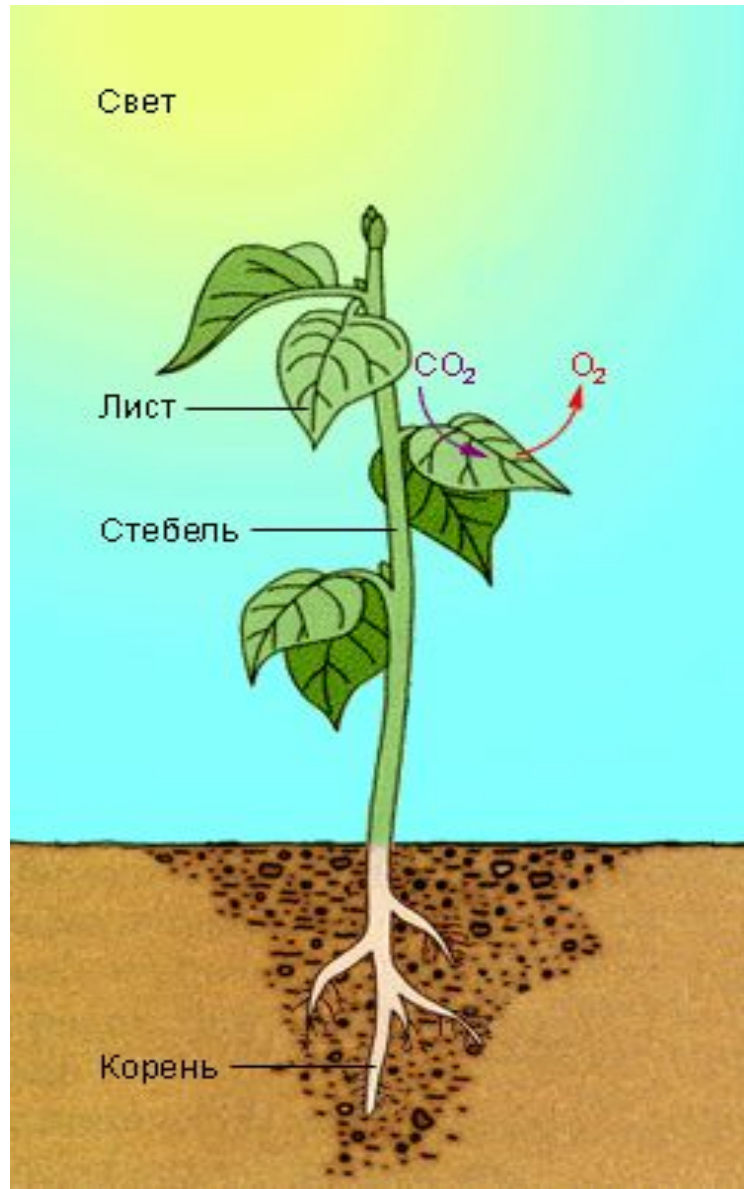
ФОТОСИНТЕЗ



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).

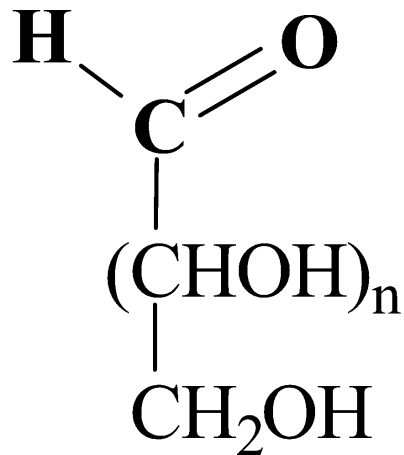
Полисахариды (углеводы, содержащие более 10 остатков

• Моносахариды (монозы)

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

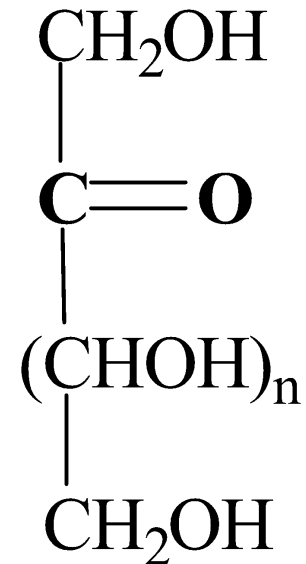


Открытые формы.



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

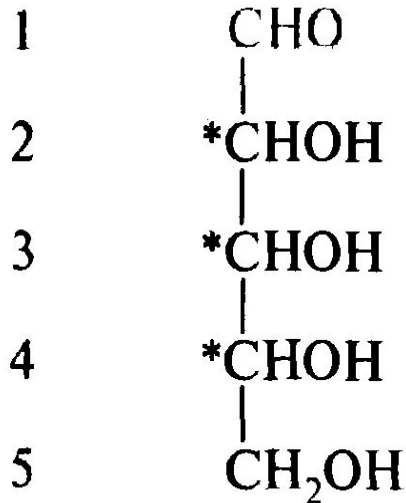
Кетонная

Альдопентозы

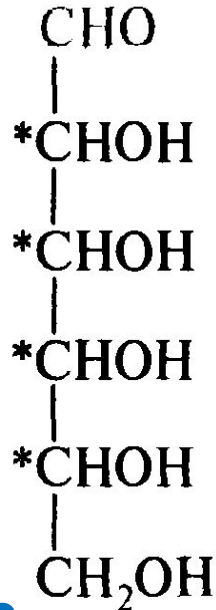
Альдогексозы

Кетопентозы

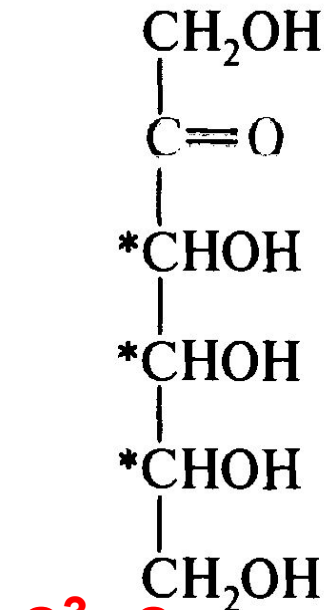
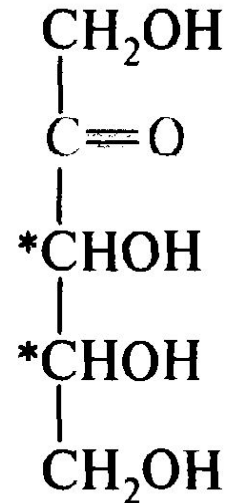
Кетогексозы



$$2^3=8$$



$$2^4=16$$

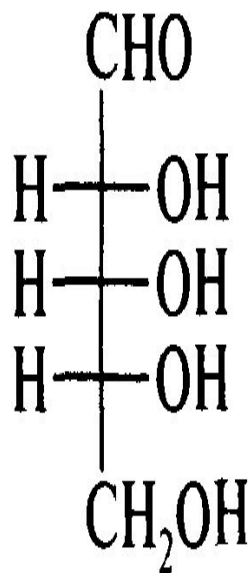


$$2^3=8$$

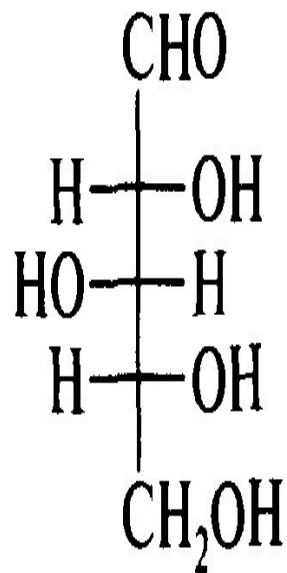
Наиболее важные пентозы

Альдопентозы

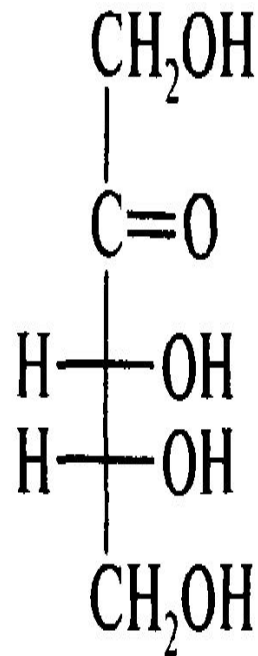
Кетопентозы



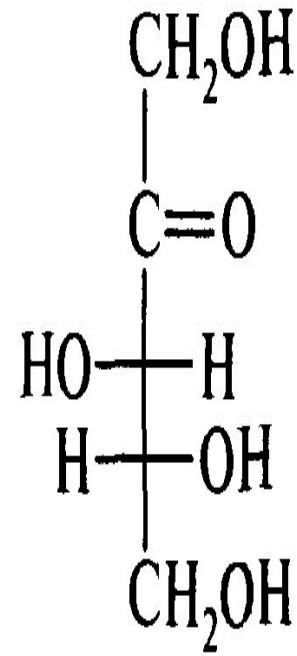
D-рибоза



D-ксилоза



D-рибулоза



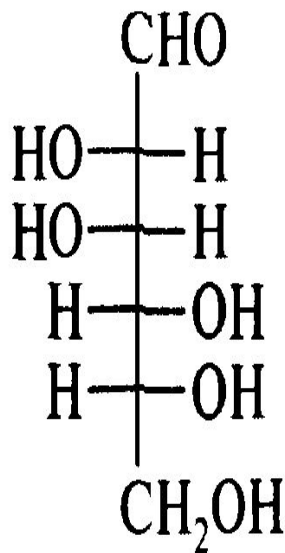
D-ксилулоза

Наиболее важные гексозы

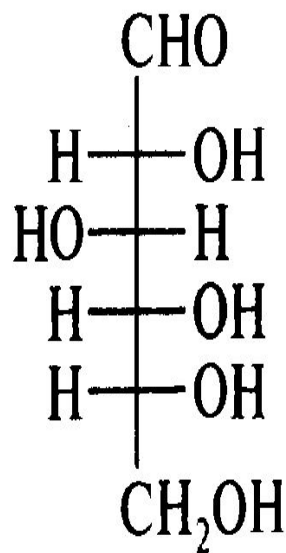
Альдогексозы

Кетогексозы

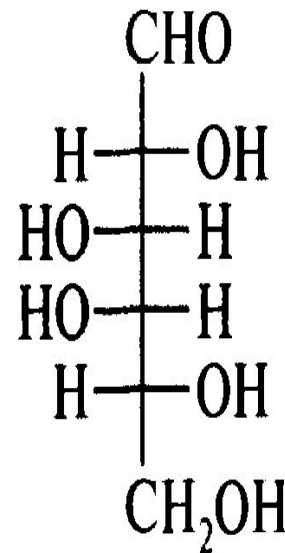
1
2
3
4
5
6



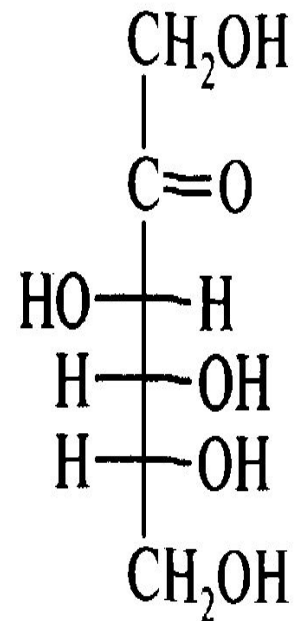
D-манноза



D-глюкоза



D-галактоза



D-фруктоза



Эпимеры

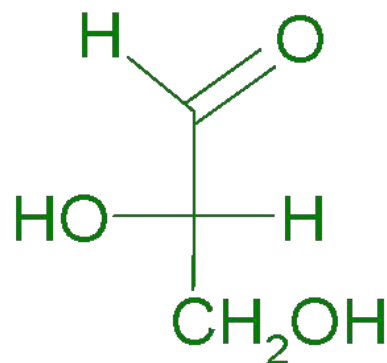
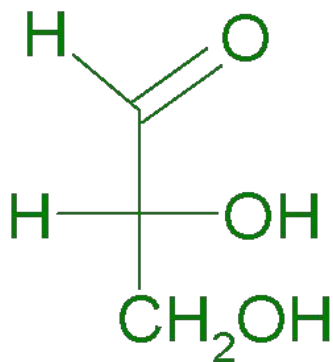
- **Эпимерами** называются диастереомеры моносахаридов, различающиеся конфигурацией только одного асимметрического атома углерода, исключая последний.
- Эпимером D-глюкозы по C₄ является D-галактоза, а по C₂ – D манноза.



Относительная конфигурация.

Правило Розанова (1906 г).

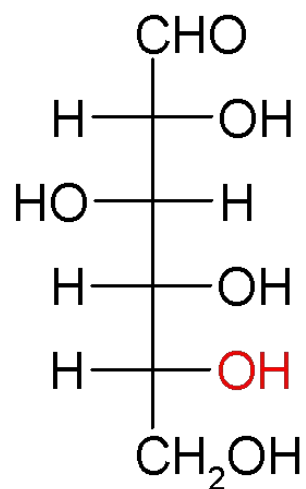
Отнесение к D- или L-ряду производится по аналогии с глицериновым альдегидом по конфигурации последнего асимметрического атома углерода



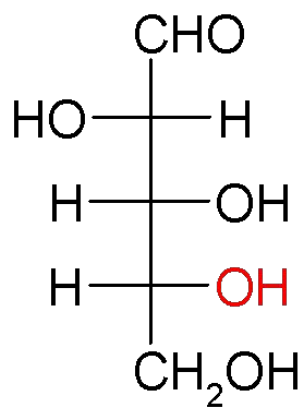
D-глицериновый альдегид

L-глицериновый альдегид

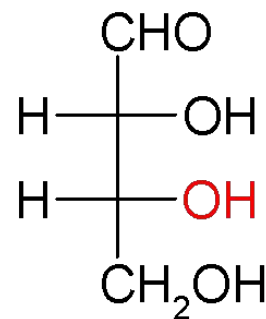
конфигурационный стандарт



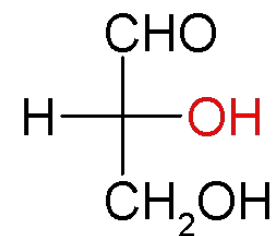
D-глюкоза



D-арабиноза



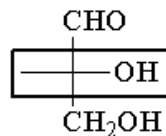
D-эритроза



D-глицериновый альдегид

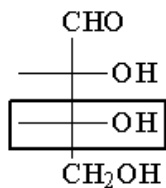
ТРИОЗЫ

Семейство D-адьдоз

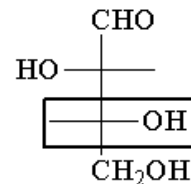


D-глицериновый альдегид

ТЕТРОЗЫ

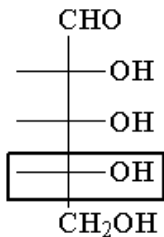


D-эритроза

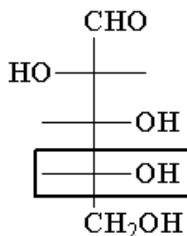


D-треоза

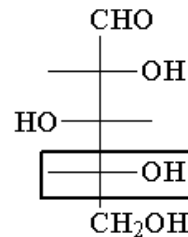
ПЕНТОЗЫ



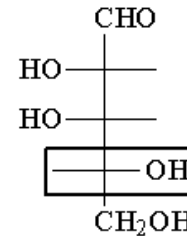
D-рибоза



D-арабиноза

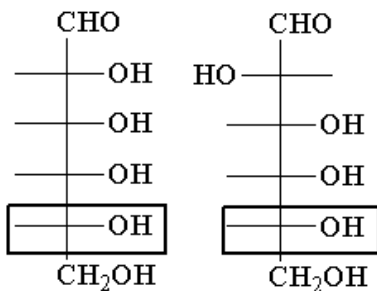


D-ксилоза



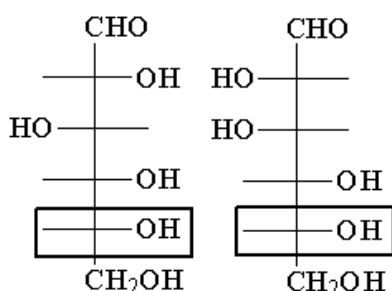
D-ликтоза

ГЕКСОЗЫ



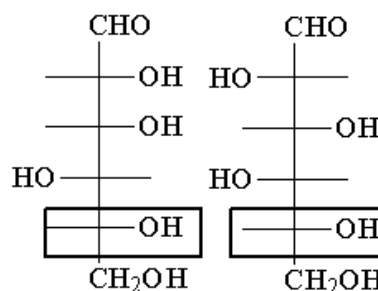
D-аллоза

D-альтроза



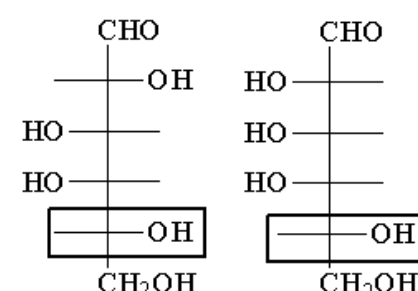
D-глюкоза

D-манноза



D-гулоза

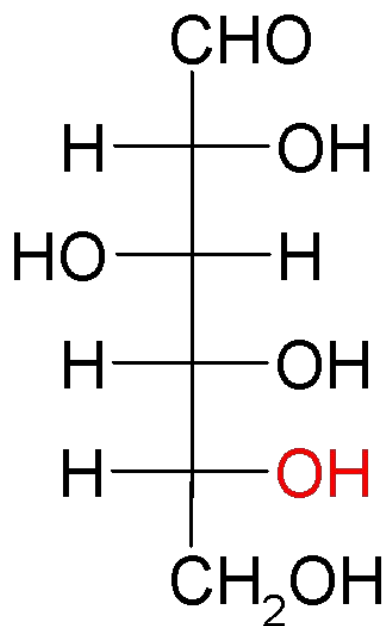
D-идроза



D-галактоза

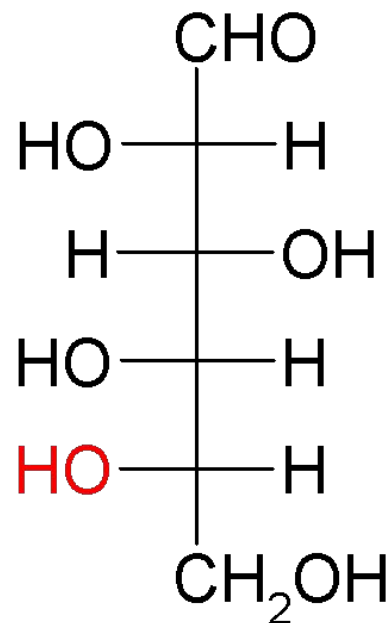
D-галактоза

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

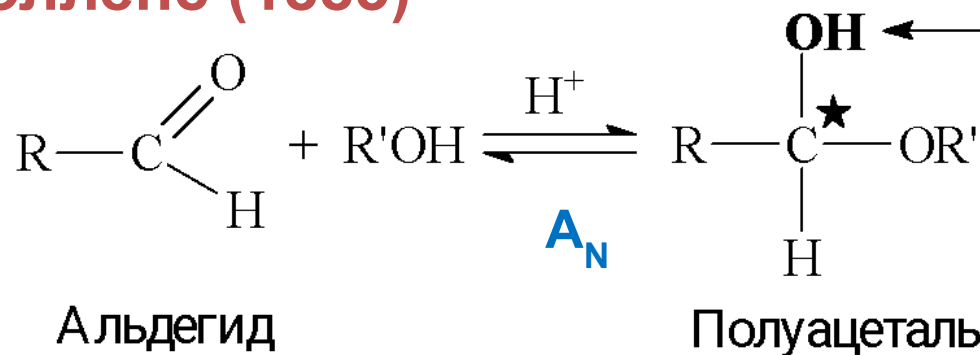
- Количество изомеров у моносахаридов оказалось вдвое больше, чем следует из формул Фишера.
- В растворах моносахаридов наблюдается явление мутаротации.
- Моносахариды не проявляют некоторые типичные альдегидные реакции.
- Один из гидроксильных проявляет специфические свойства.



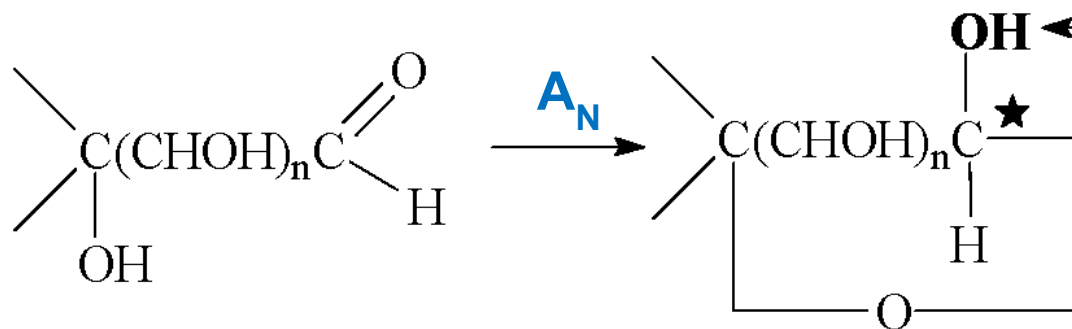
Циклические формы

А.А. Колли (1870)

Б. Толленс (1883)



Полуацетальный гидроксил



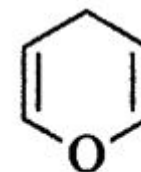
Гликозидный -ОН

Полигидроксиальдегид

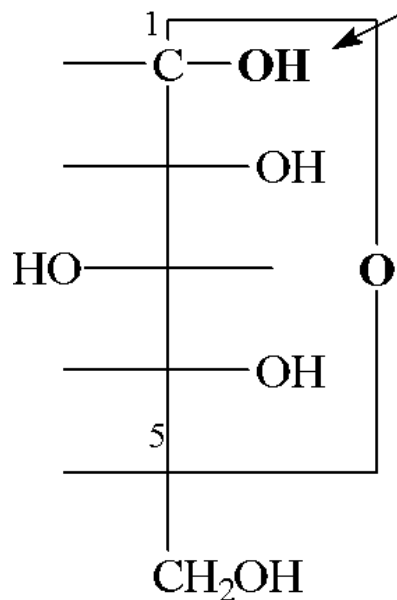
Циклический полуацеталь

Циклические формы

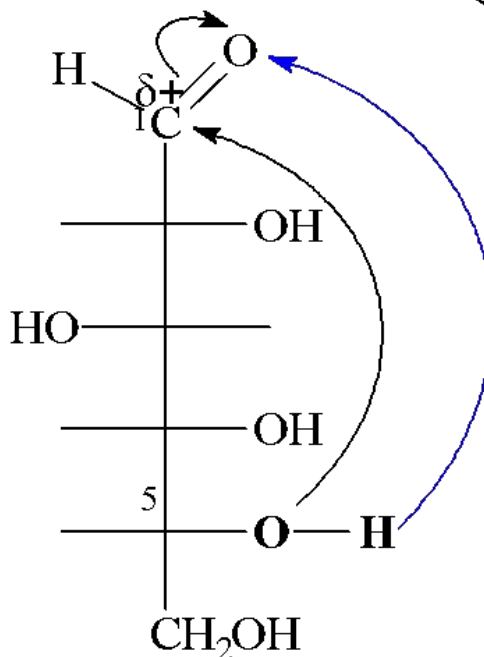
Гликозидная OH-группа



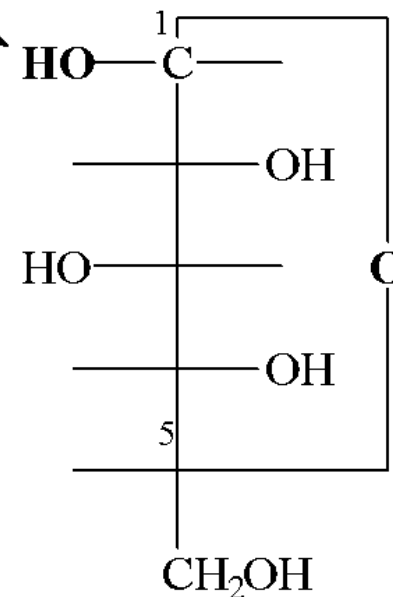
пиран



α -D-глюкопираноза
(циклическая форма)



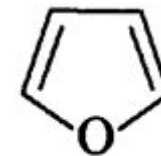
D-глюкоза
(открытая форма)



β -D-глюкопираноза
(циклическая форма)

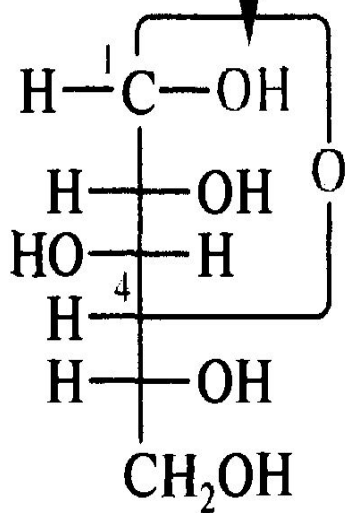
диастереомеры

Циклические формы

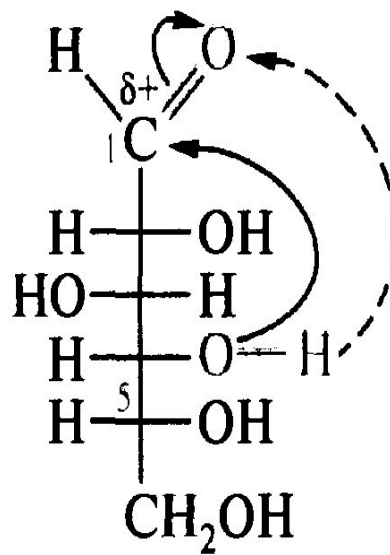


фуран

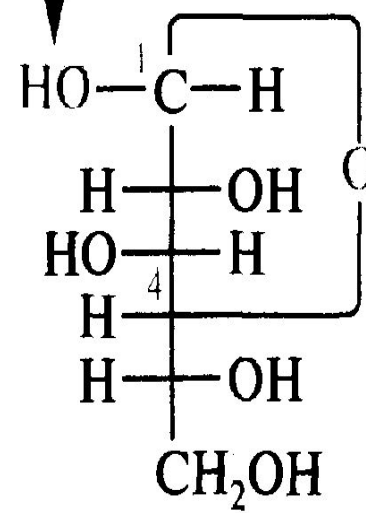
Гликозидная OH-группа



α -D-глюкофураноза
(циклическая форма)



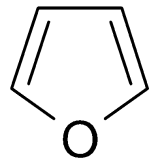
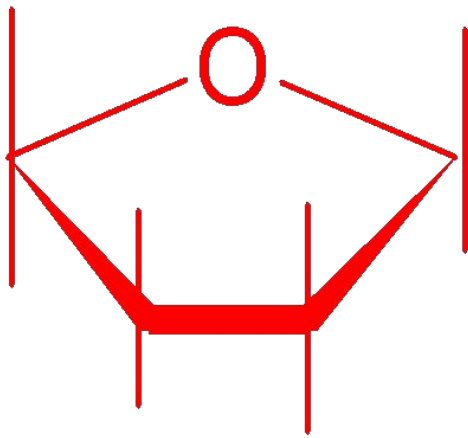
D-глюкоза
(открытая форма)



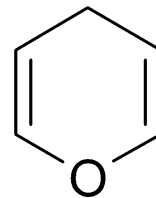
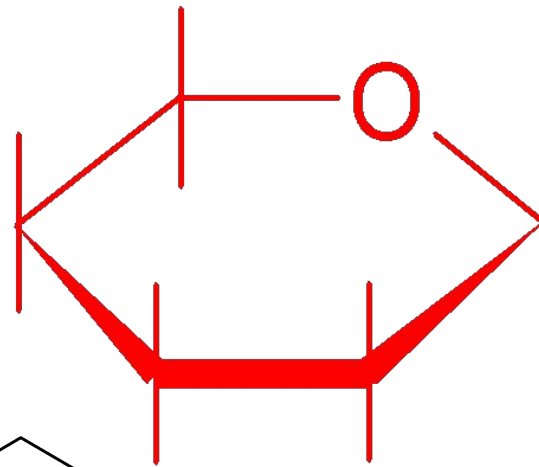
β -D-глюкофураноза
(циклическая форма)

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

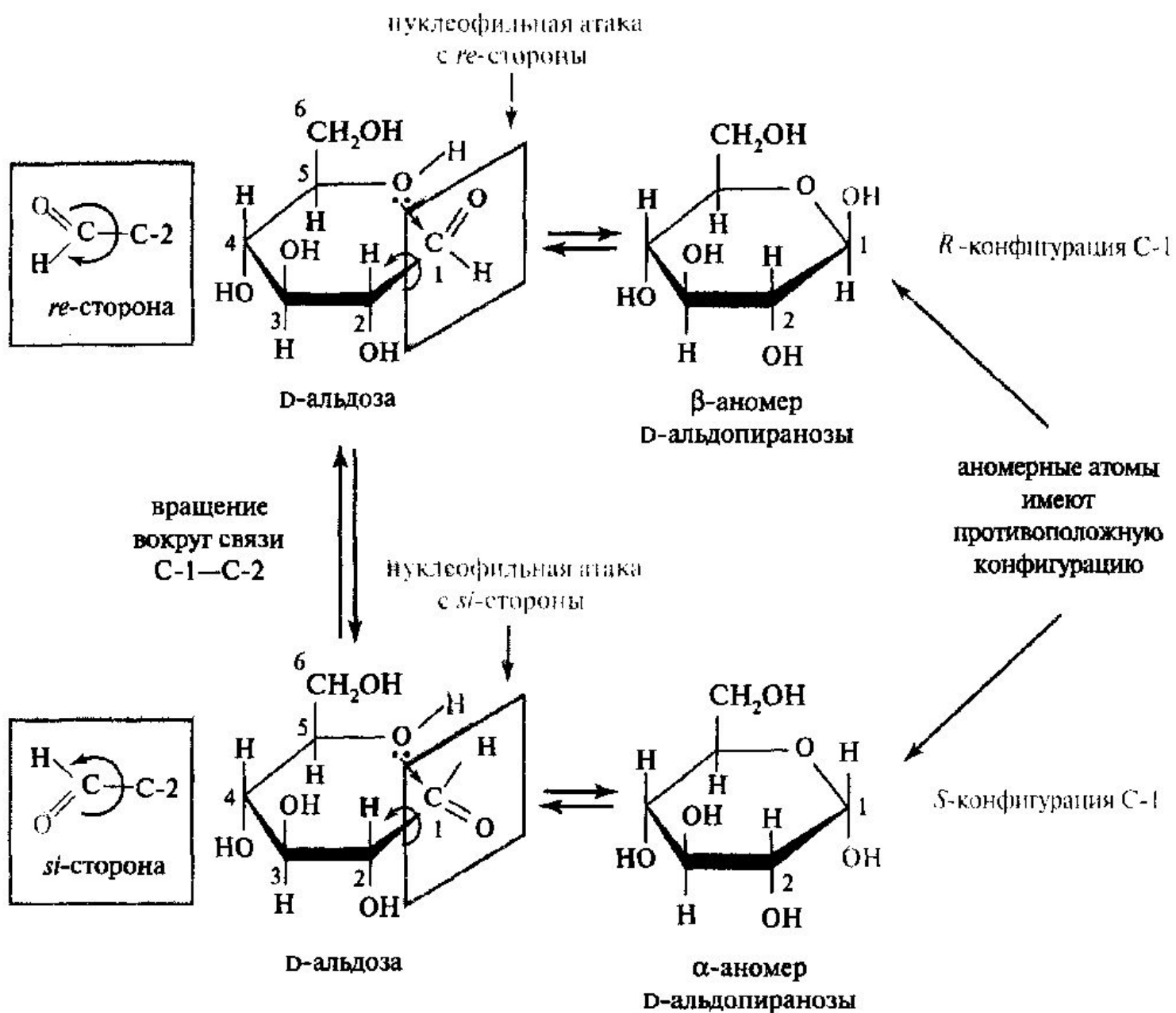
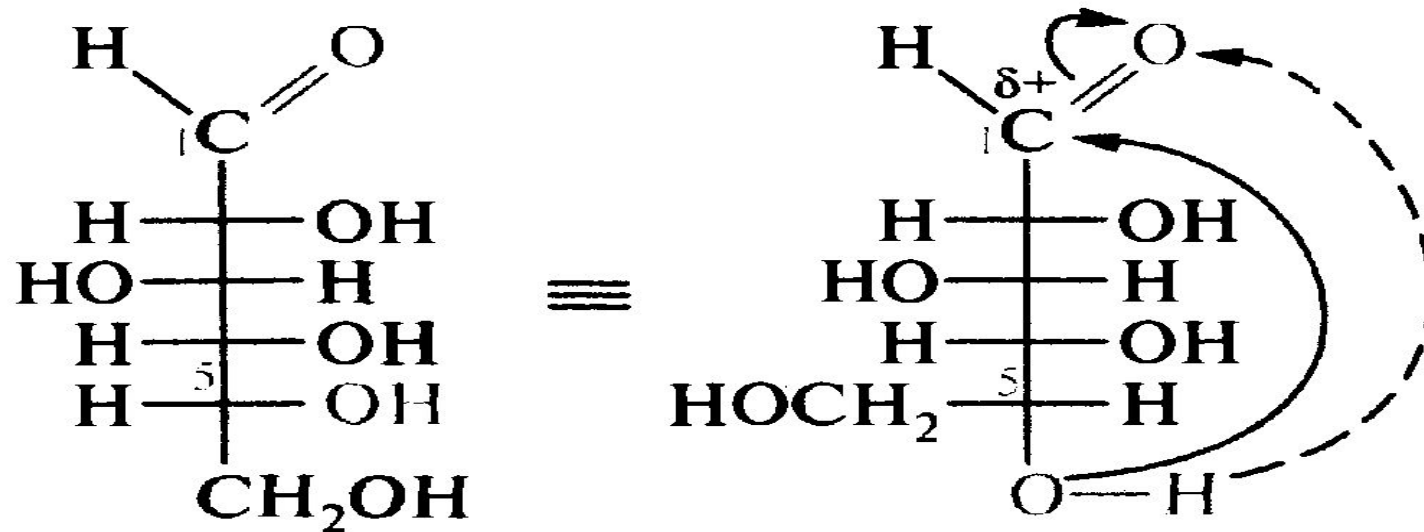


Рис. 13.1. Образование α - и β -аномеров альдотексоз на примере D-глюкозы

Открытая форма

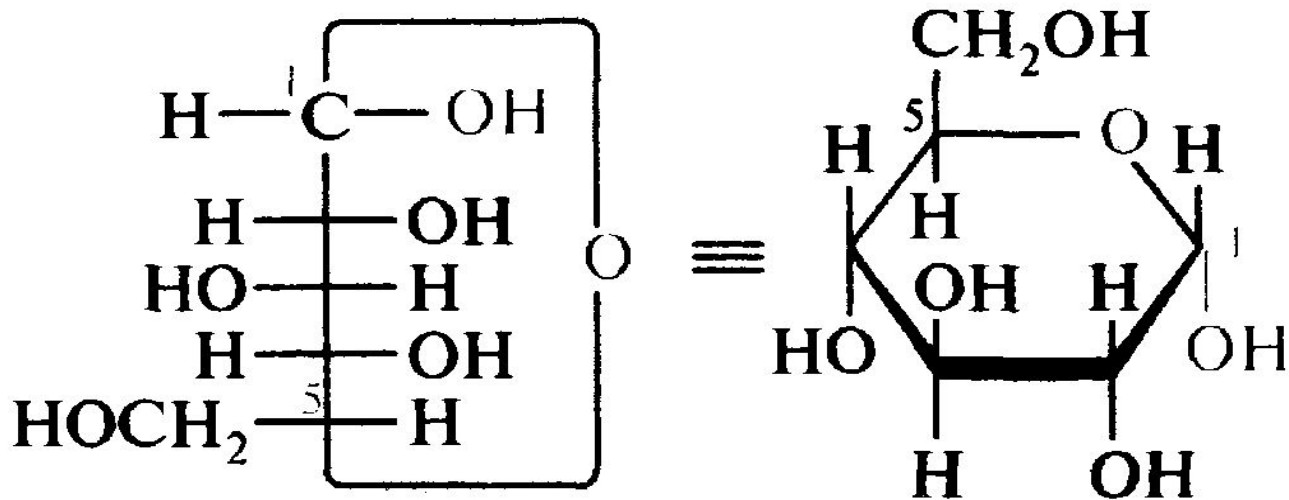


D-глюкоза

(проекция Фишера)

(после двух перестановок при C-5)

Циклическая форма



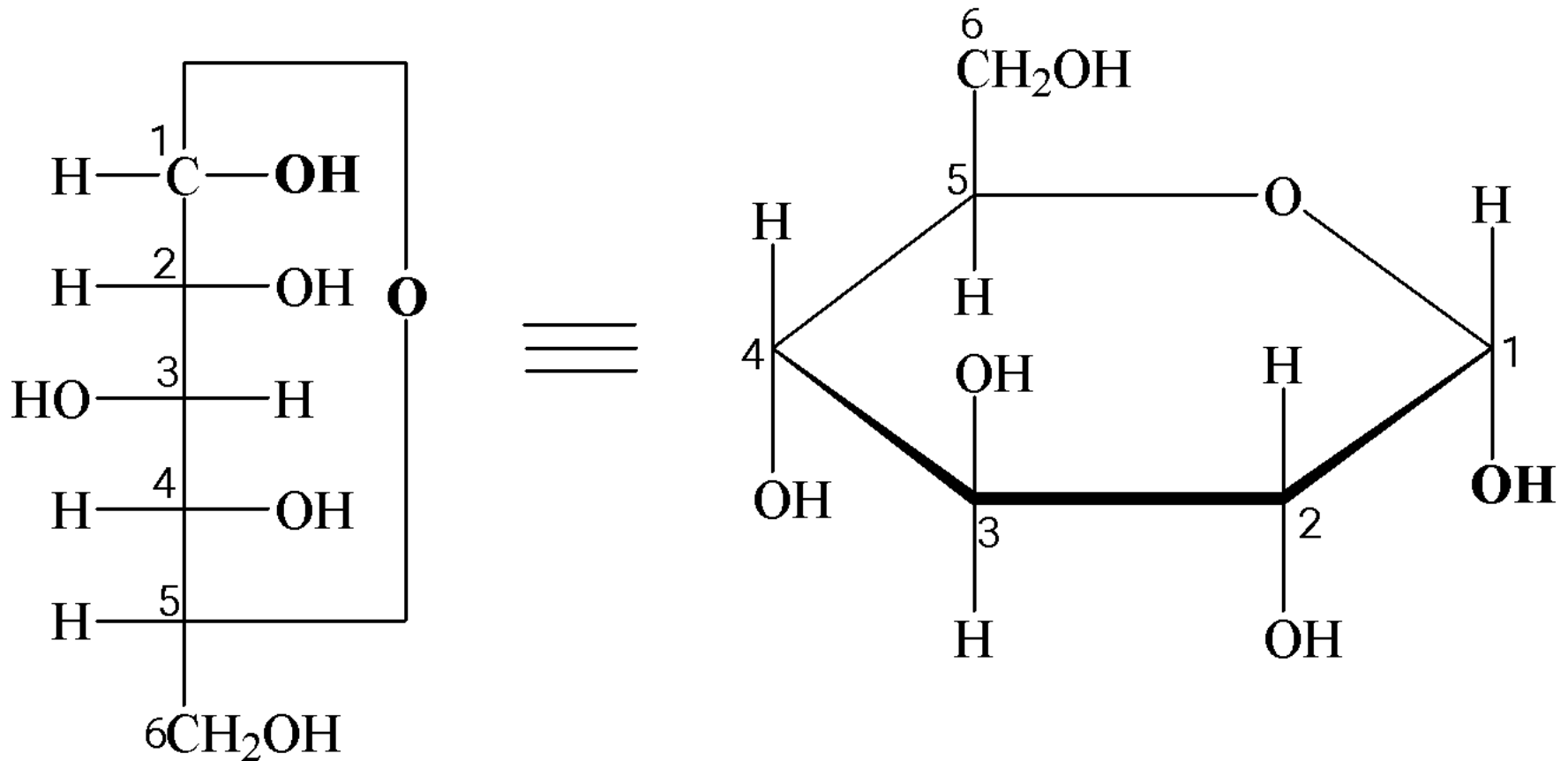
α -D-глюкопираноза

(преобразованная
проекция Фишера)

(формула Хеуорса)

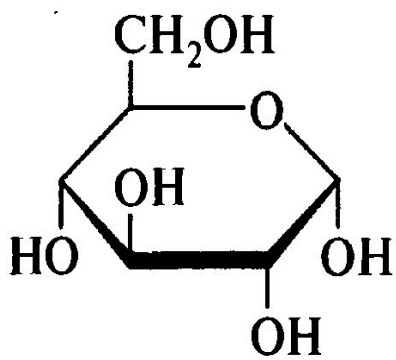
Заместители, находящиеся слева от углеродной цепи в фишеровской проекции, в формуле Хеуорса располагают над плоскостью цикла; заместители, расположенные справа, — под плоскостью.

МОНОСАХАРИДЫ. Циклические формы

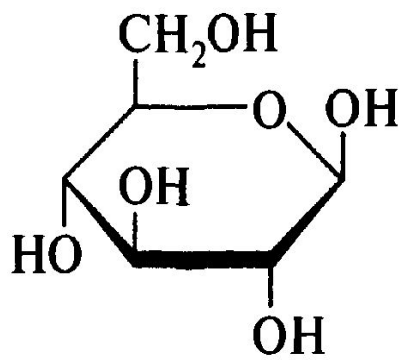


α -D-Глюкопираноза

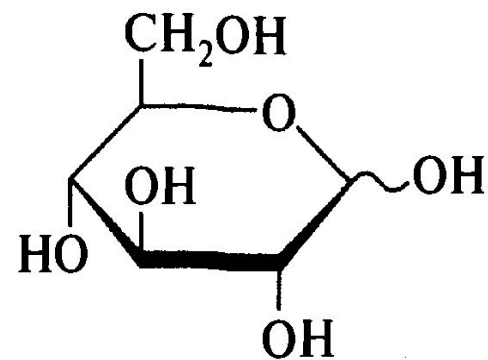
D-Глюкопираноза



α -аномер

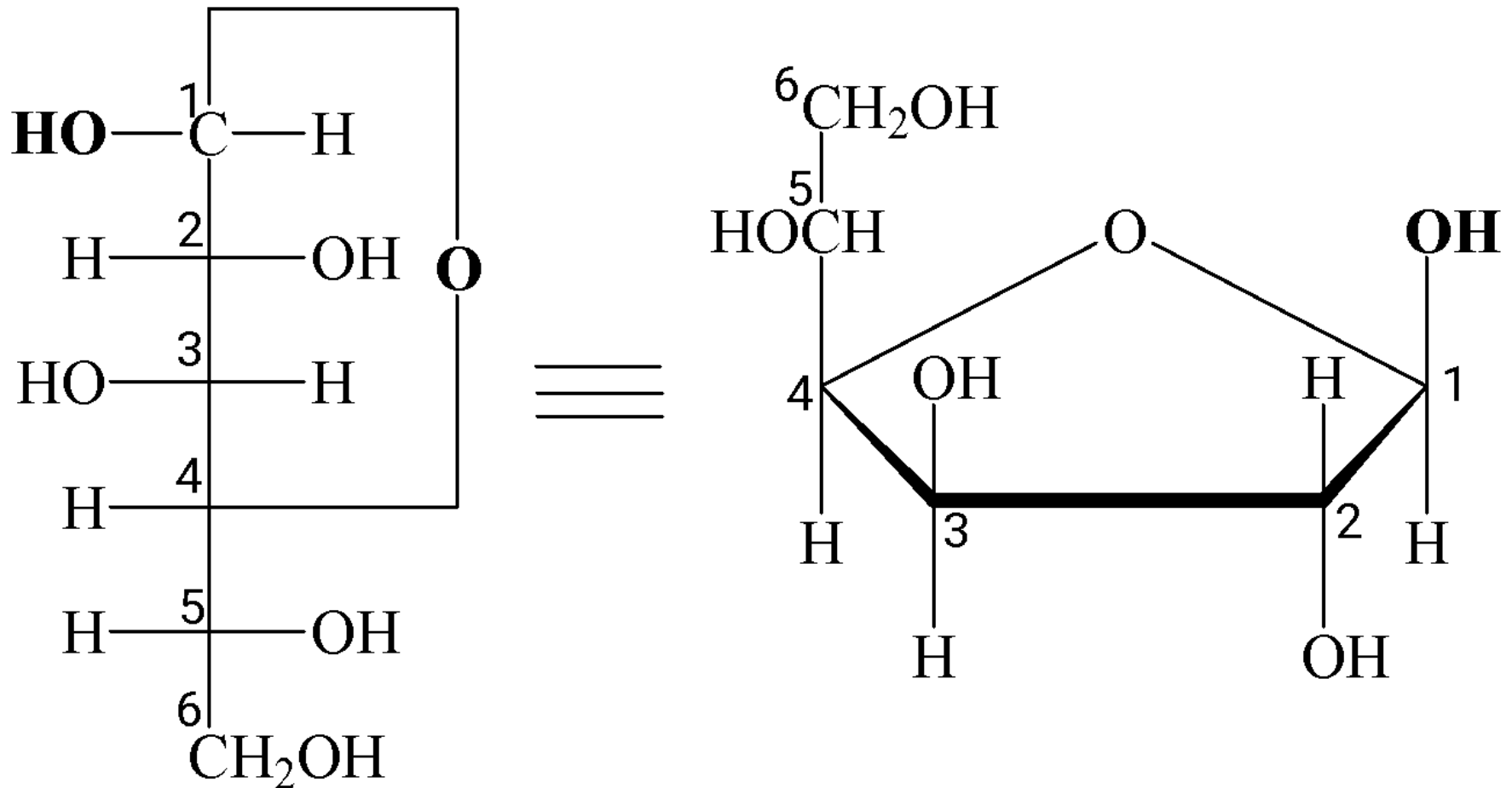


β -аномер



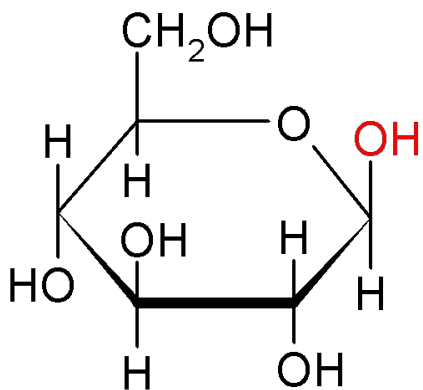
(без уточнения конфигурации
аномерного центра)

МОНОСАХАРИДЫ. Циклические формы

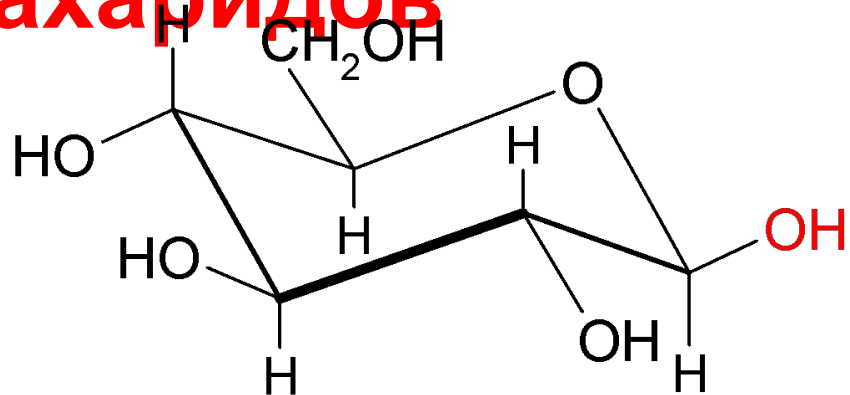


β -D-глюкофураноза

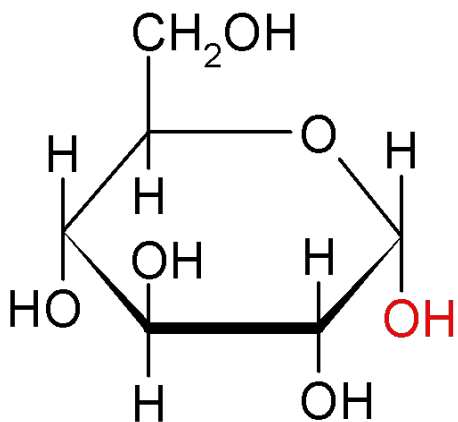
• Конформации молекул моносахаридов



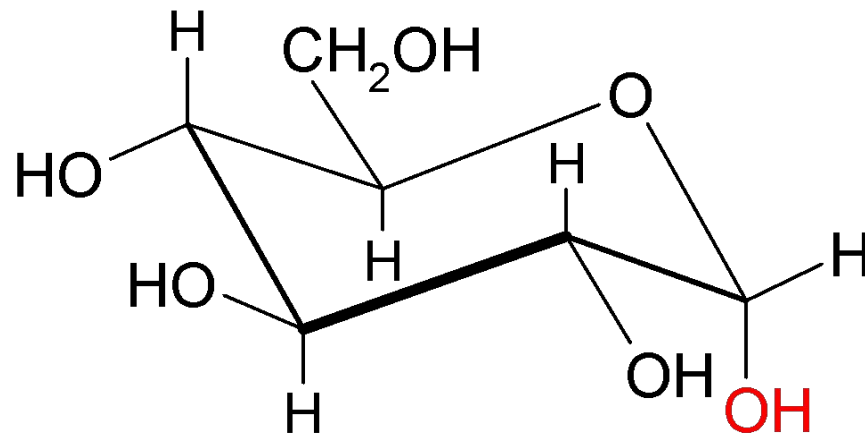
β-Аномер



β-Аномер



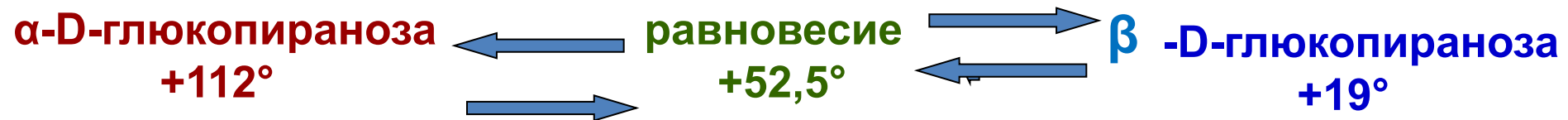
α-Аномер



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

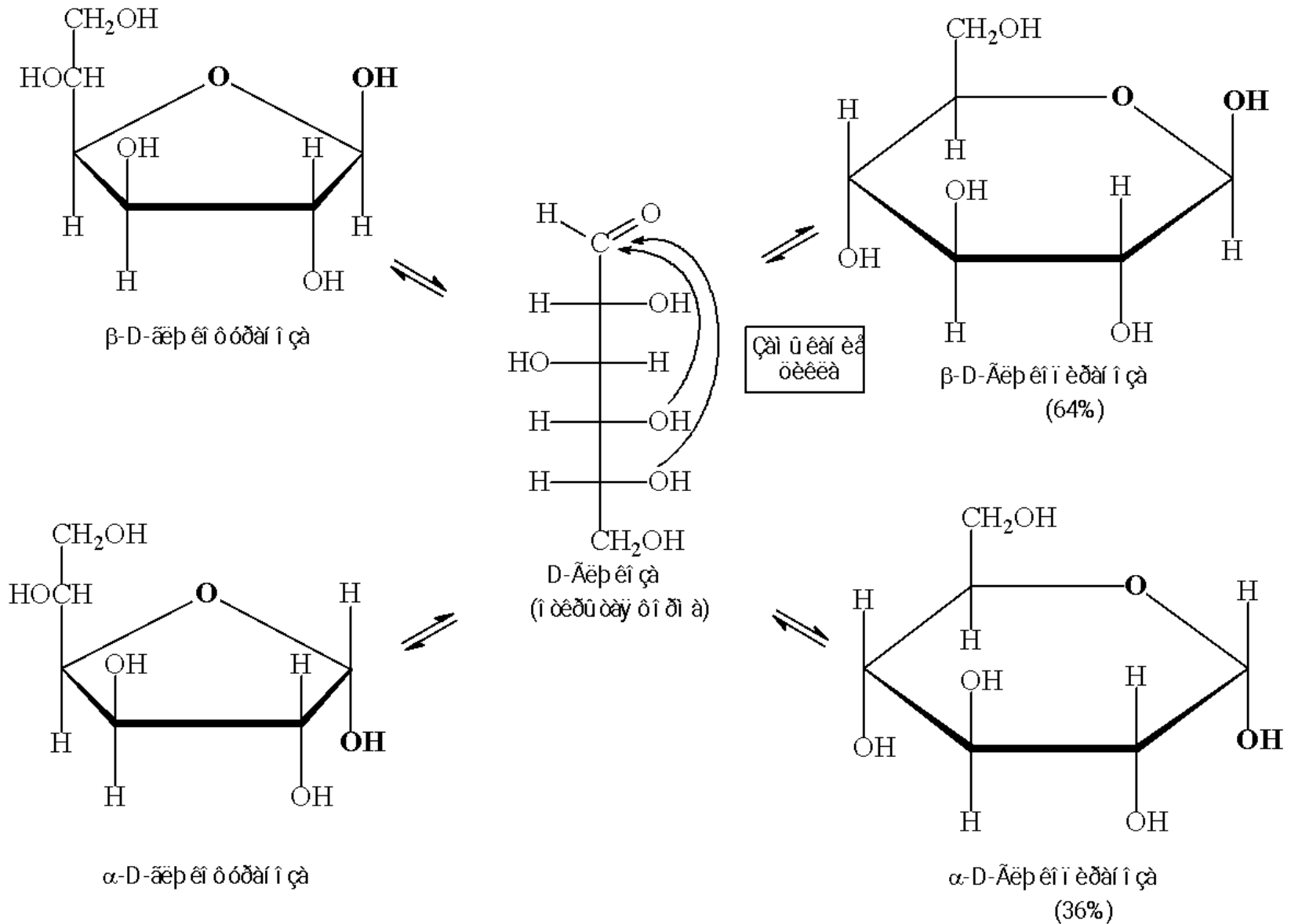
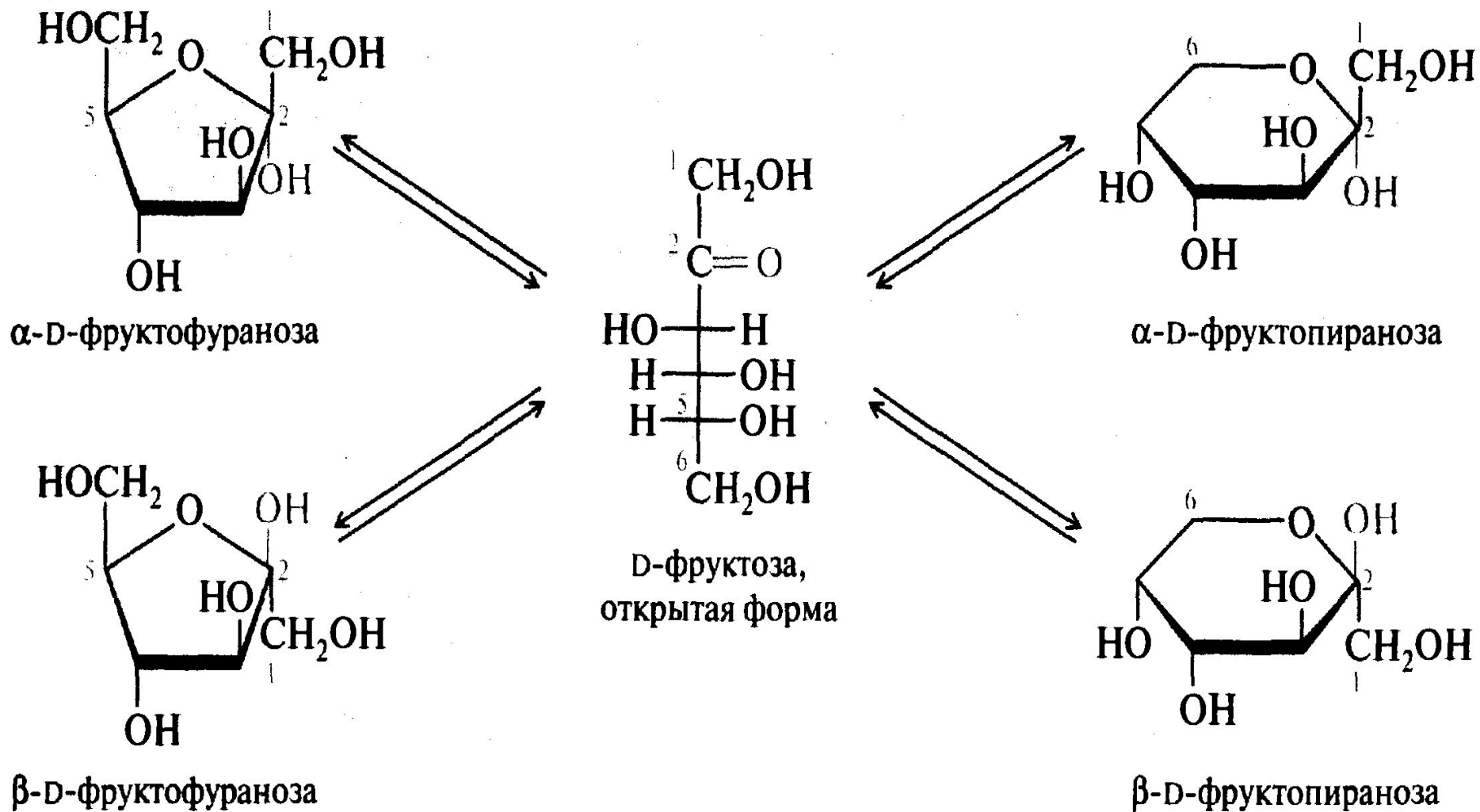
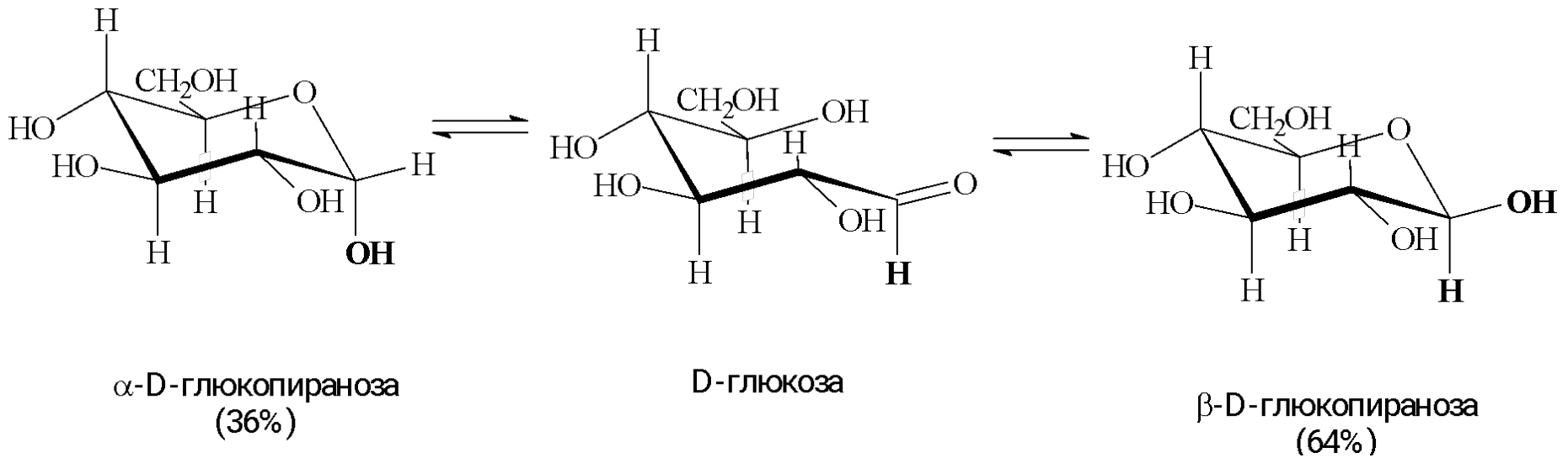


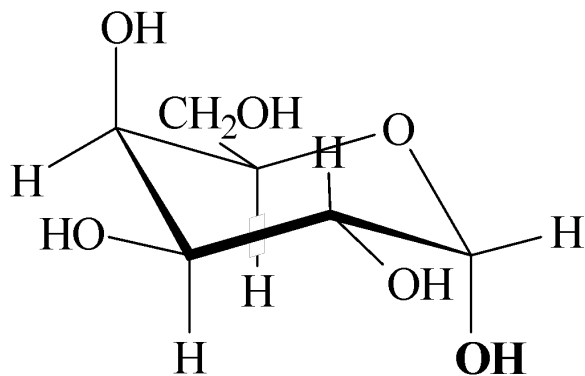
Схема таутомерных превращений D-фруктозы



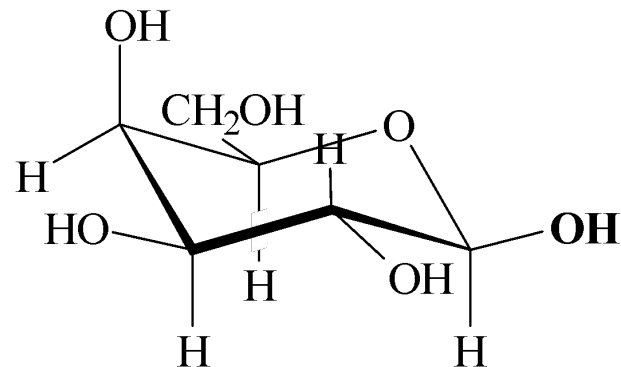
Конформации



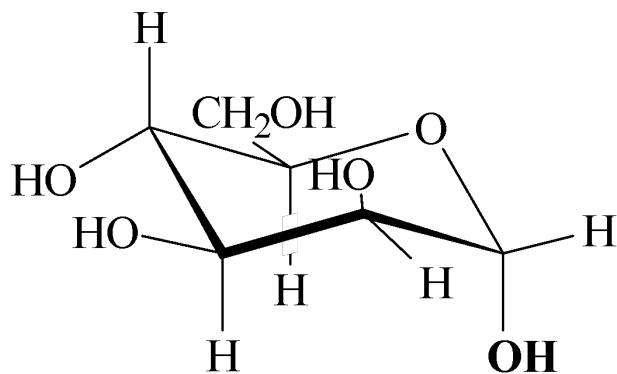
Конформации



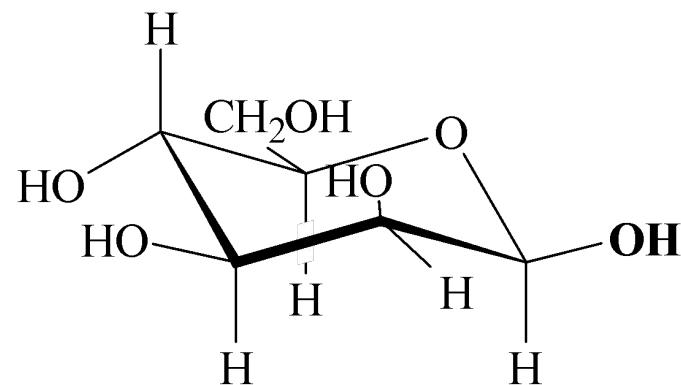
α -D-галактопираноза
(30%)



β -D-галактопираноза
(70%)

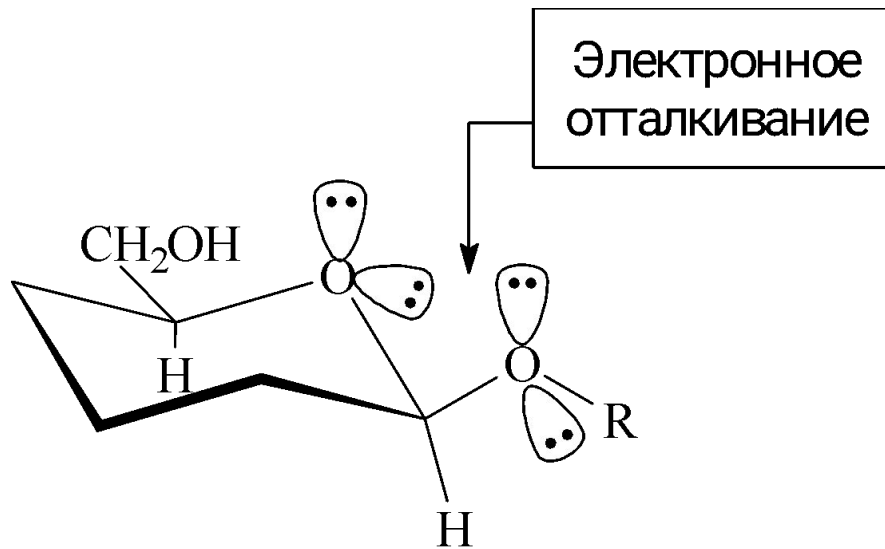


α -D-маннопираноза
(69%)

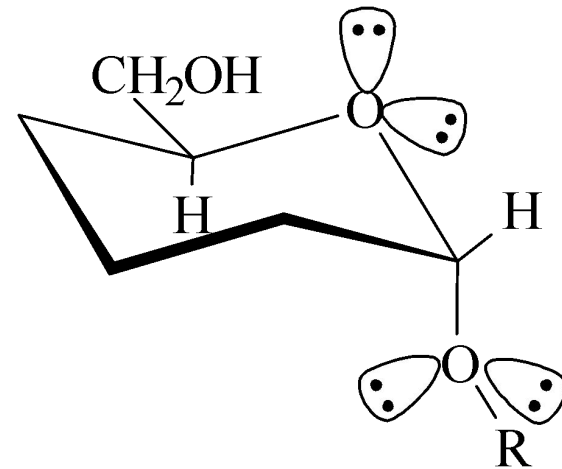


β -D-маннопираноза
(31%)

АНОМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ



Анномерный эффект
в β -аномере



Отсутствие анномерного
эффекта в α -аномере



Свойства отдельных моносахаридов и их производных



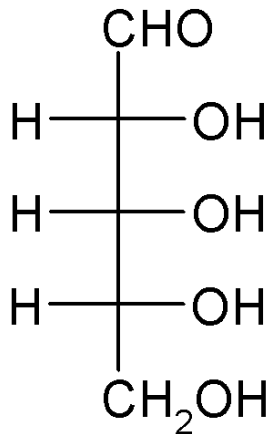
Левулеза, плодовый сахар



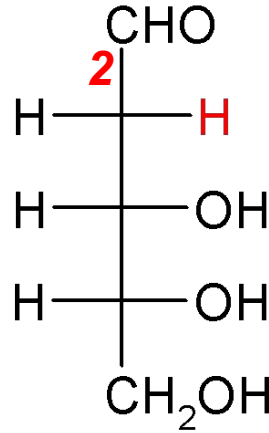
Галактоземия
токсическое действие на
центральную нервную систему,
печень и хрусталик глаза

Глюконеогенез
Глюкоза («виноградный сахар», декстроза)

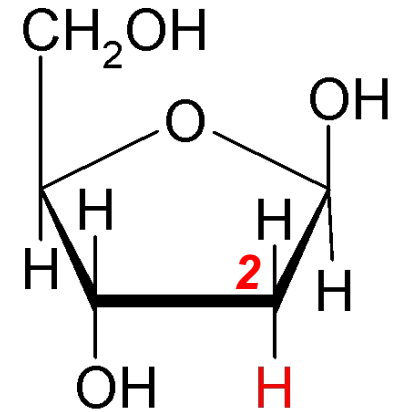
• Производные моносахаридов . НЕКЛАССИЧЕСКИЕ САХАРА Дезоксисахара



рибоза

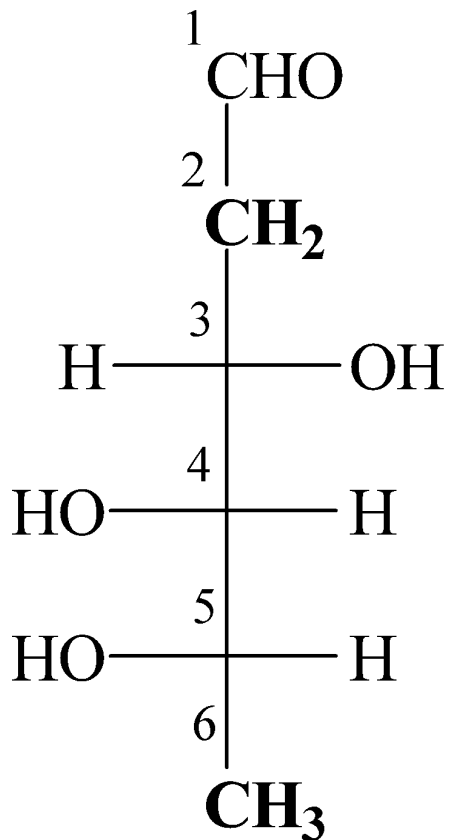


2-дезокси-D-рибоза



*2-дезокси-
β-D-рибофураноза*

Дидезоксисахара



D-дигитоксоза

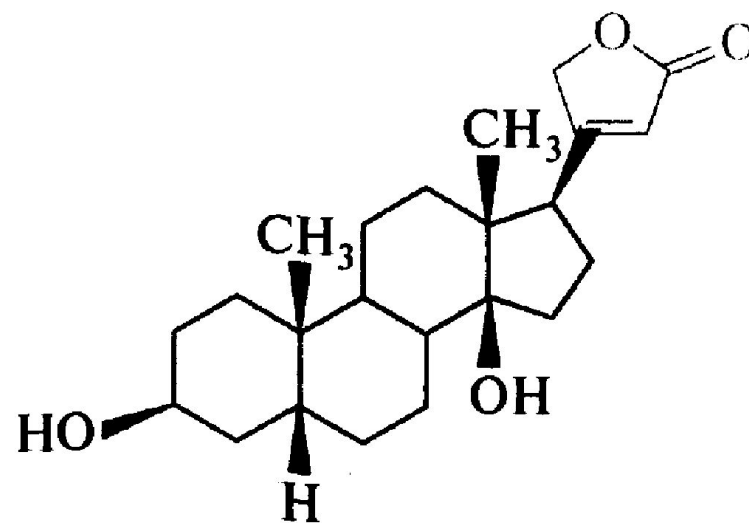
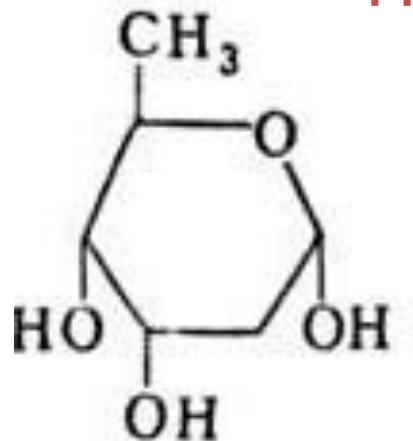
Сердечные гликозиды — группа лекарственных средств растительного происхождения, оказывающих в терапевтических дозах кардиотоническое и антиаритмическое действие.



Наперстянка пурпурная



D-дигитоксоза

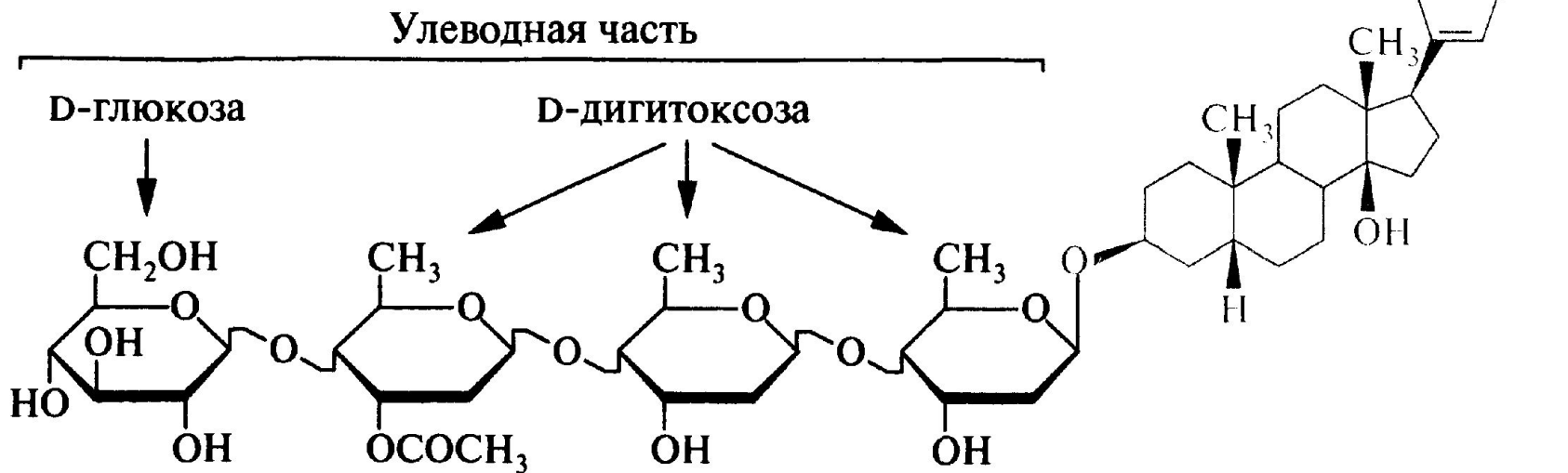


ДИГИТОКСИГЕНИН

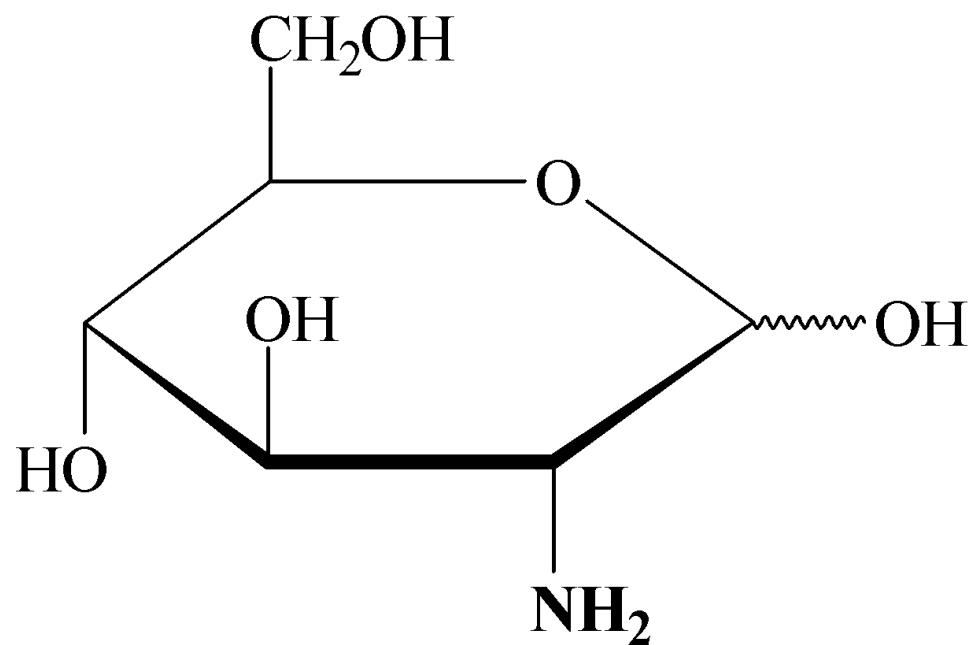
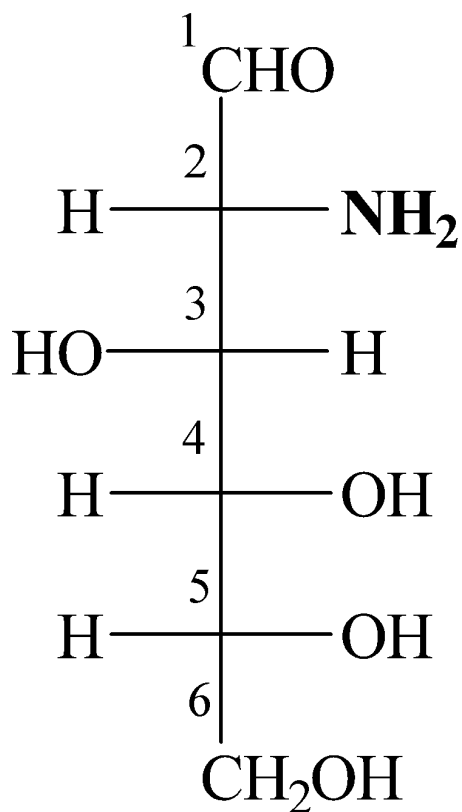
Сердечный гликозид

Ланатозид А

Стероидный агликон
(генин)

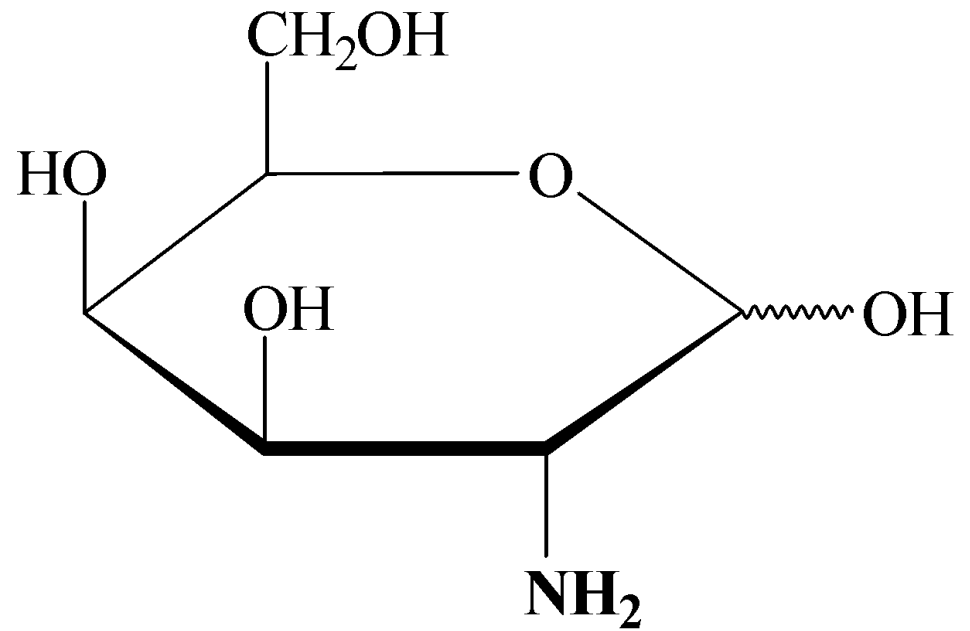
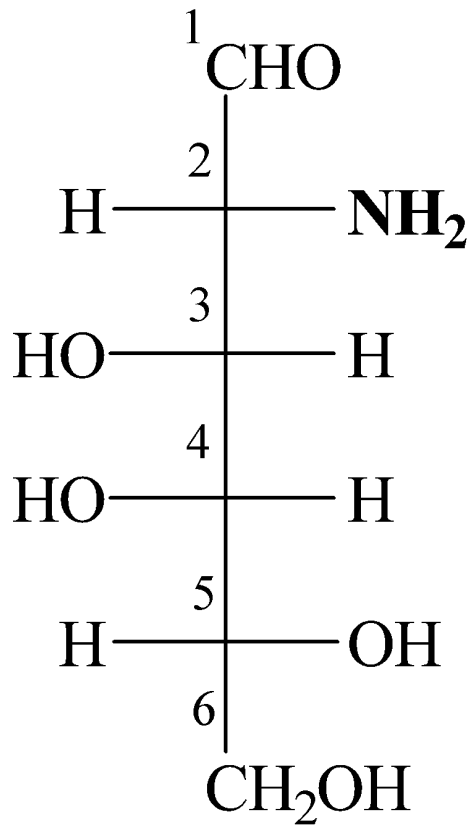


Аминосакхара



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.

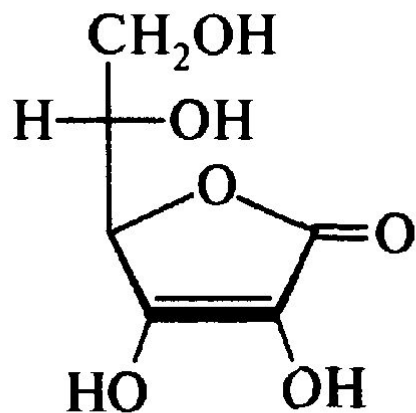
Применяется для лечения цинги, геморрагических диатезов, кровотечениях, ряда инфекционных и иммунных заболеваний, для нормализации липидного обмена при атеросклерозе, при усиленном физическом и умственном напряжении, простуде.

Витамин С.

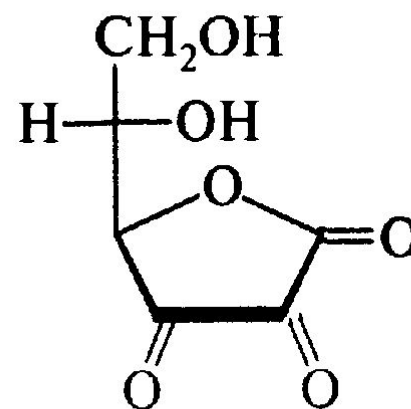
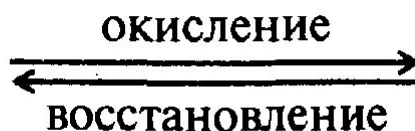
водорастворимый витамин. Отсутствие аскорбиновой кислоты в пище человека понижает сопротивляемость к заболеваниям, вызывает цингу, заболевание, ранее уносившее десятки тысяч жизней.

Слово “аскорбиновая” происходит от а – отрицающая частица и scorb – цинга. Аскорбиновая кислота означает





аскорбиновая кислота



дегидроаскорбиновая кислота

γ-лактон 2-

оксо-L-

гулс (pK_a 4,2),

КИСЛОТЫ



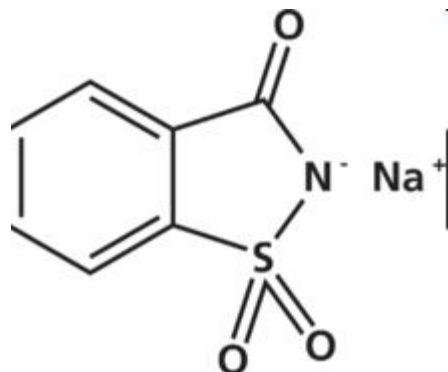
Физические свойства

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 *Thaumatococcus 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.

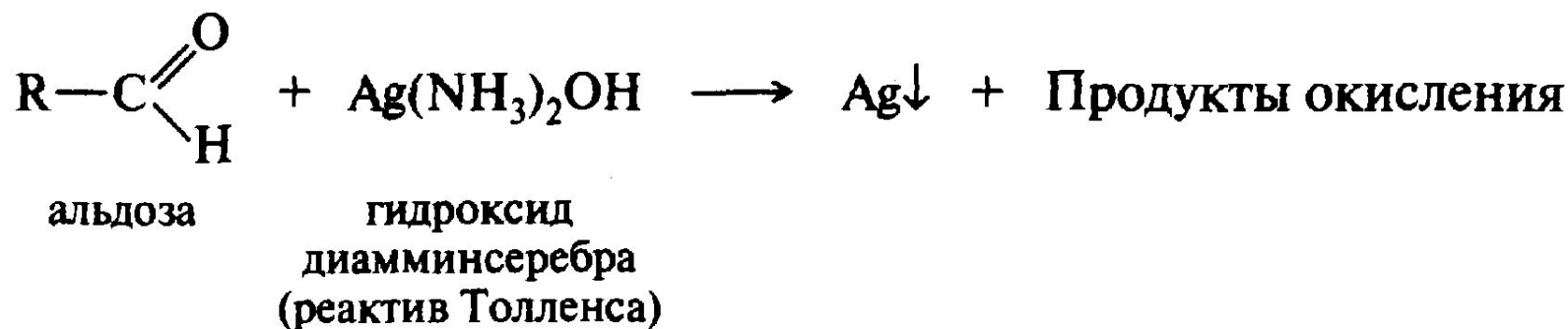
① I. РЕАКЦИИ $>C=O$. 1. Окисление.

Окисление в щелочной среде.



Слабые окислители

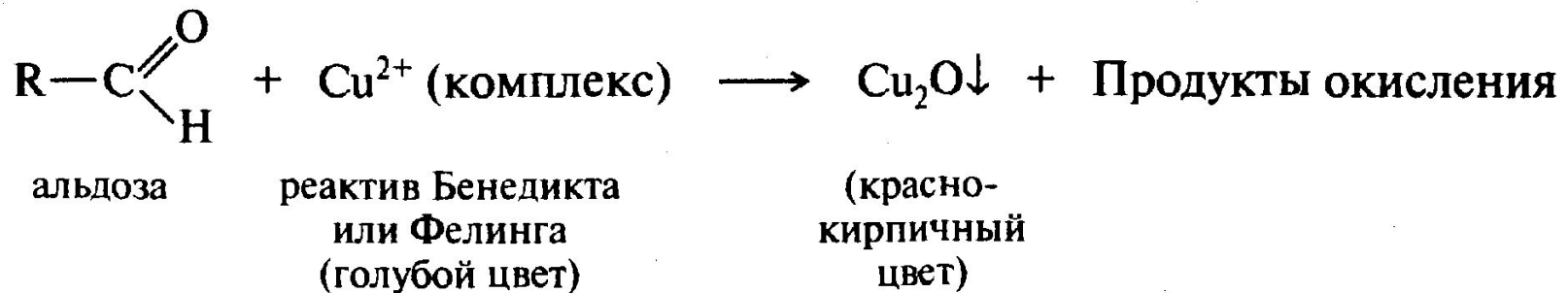
1) *реактив Толленса* – аммиачный раствор окиси серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$;



“Реакция серебряного зеркала”.

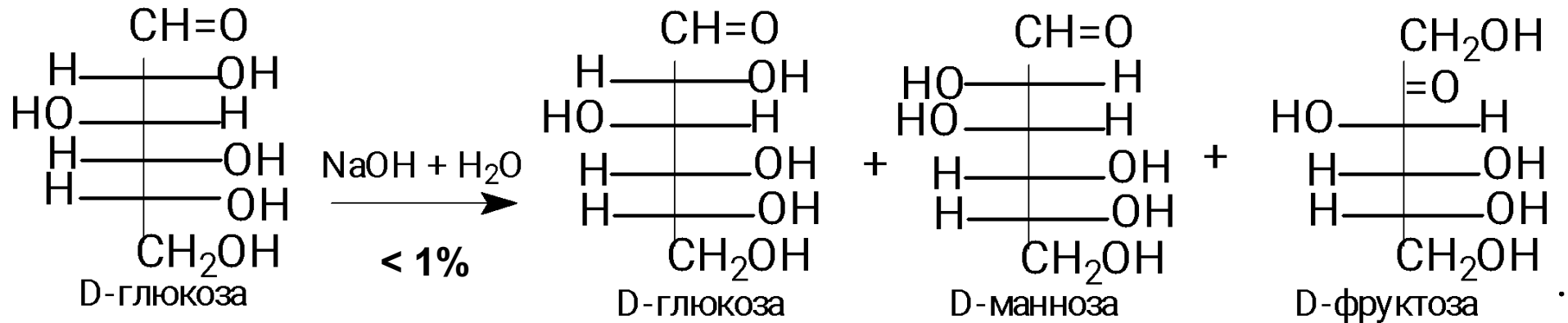


2) реактив Фелинга – смесь $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с калий-натрий-тарtratом (калийно-натриевой солью винной кислоты)

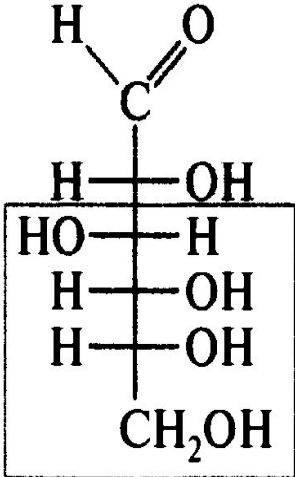


Эпимеризация моноз -

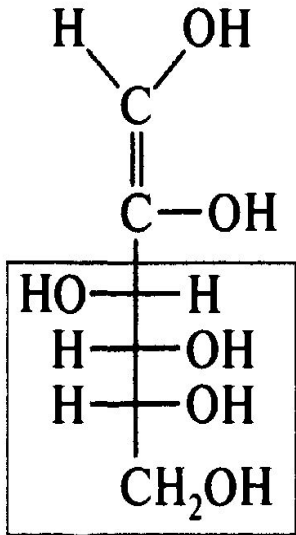
"перегруппировка Лобри-де-Брюина – Ван-Экенштайна"



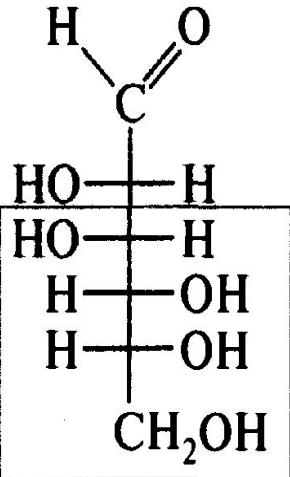
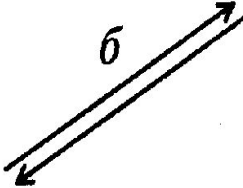
Взаимопревращения альдоз и кетоз



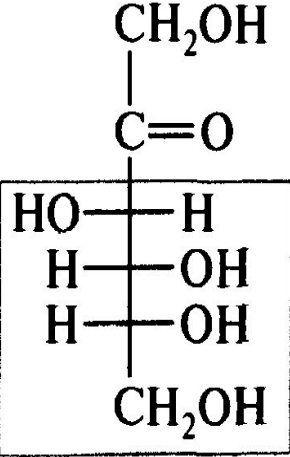
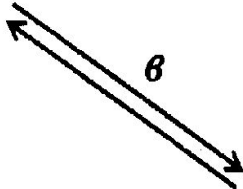
D-глюкоза



ендиольная форма

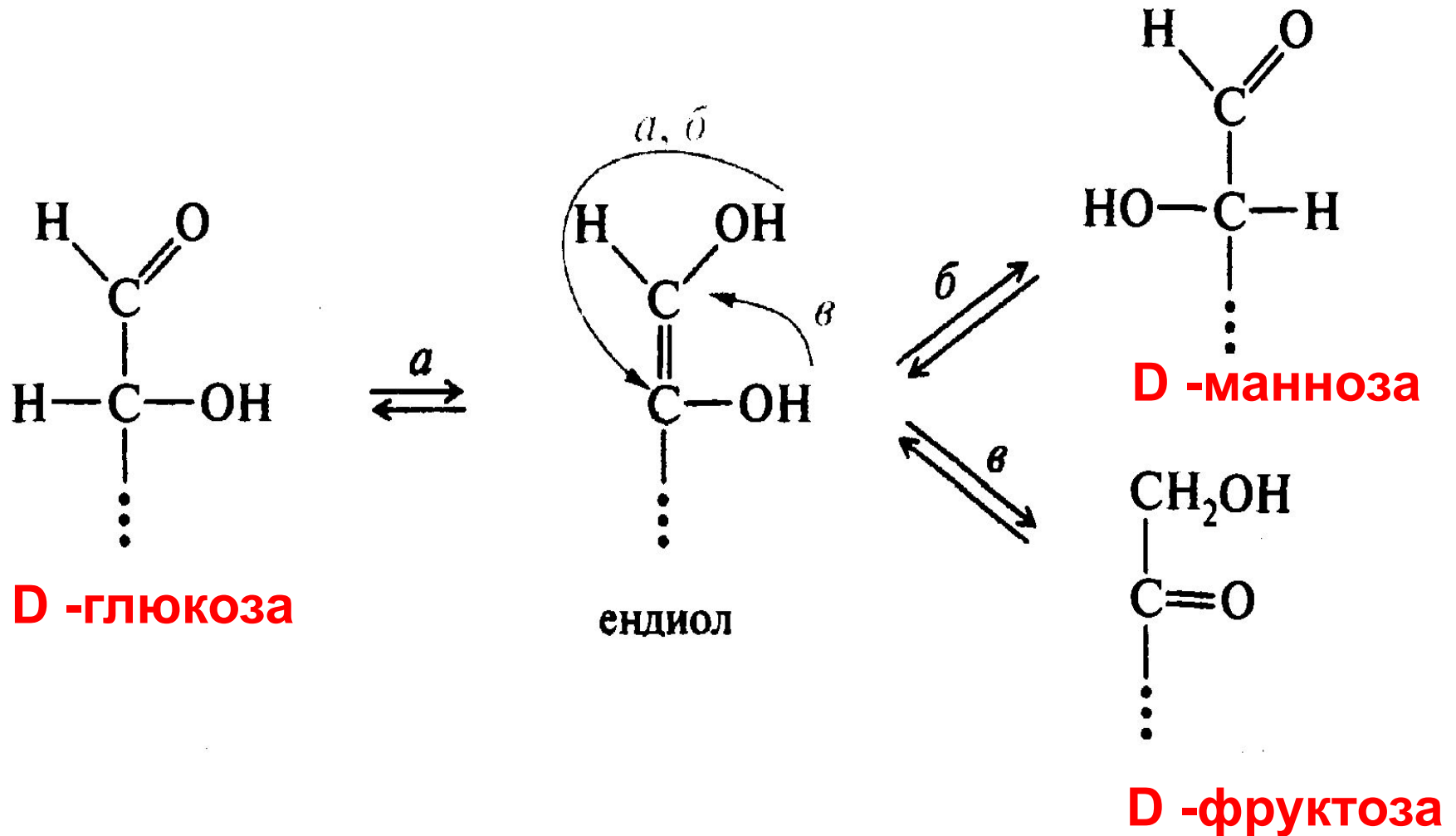


D-манноза

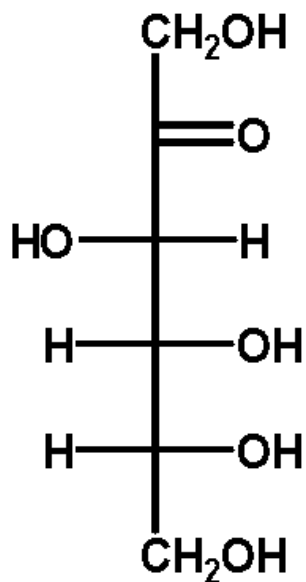


D-фруктоза

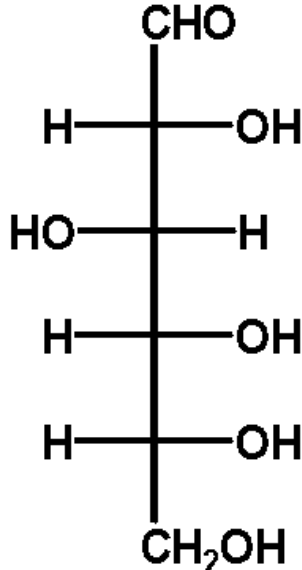
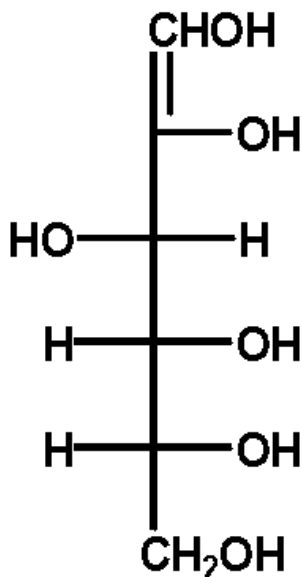
Эпимеризация моноз



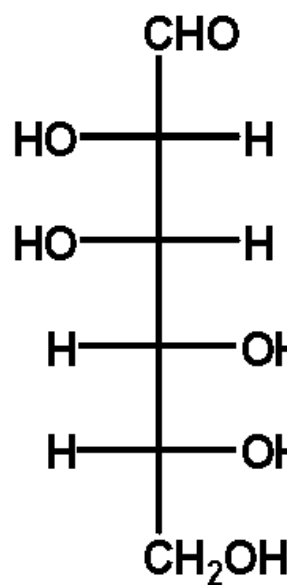
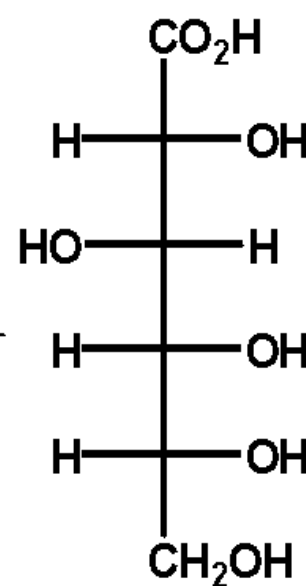
Восстанавливающие сахара - альдозы и кетозы



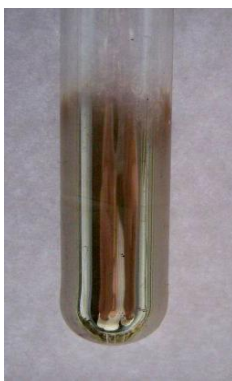
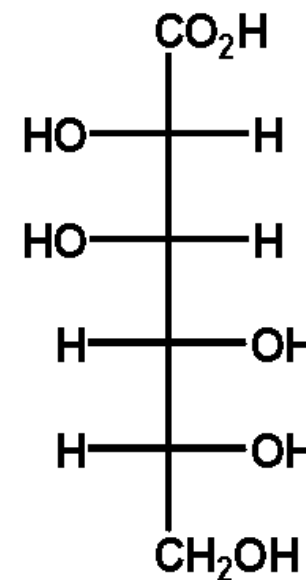
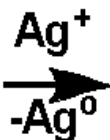
D-фруктоза



D-глюкоза

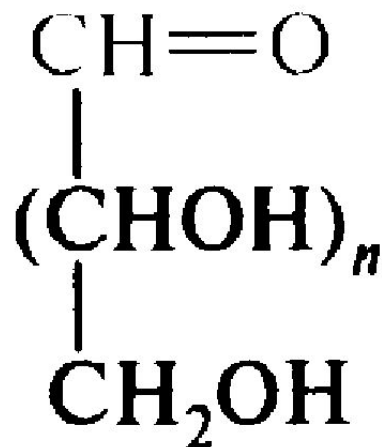


D-манноза

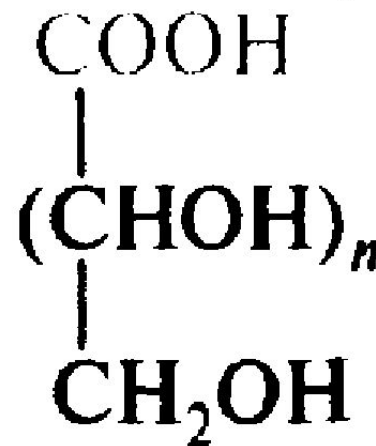
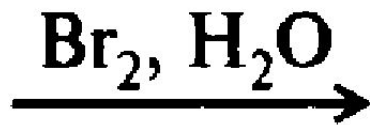


Мягкое окисление

раствор брома в воде (бромная вода).



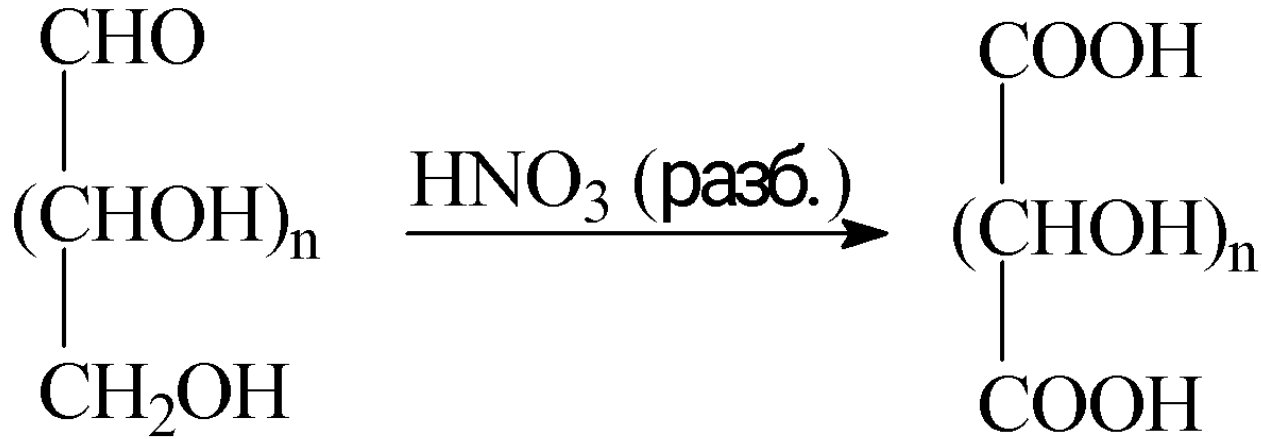
альдоза



альдоновая кислота

(Гликоновая кислота)

Окисление (сильное) в кислой среде.



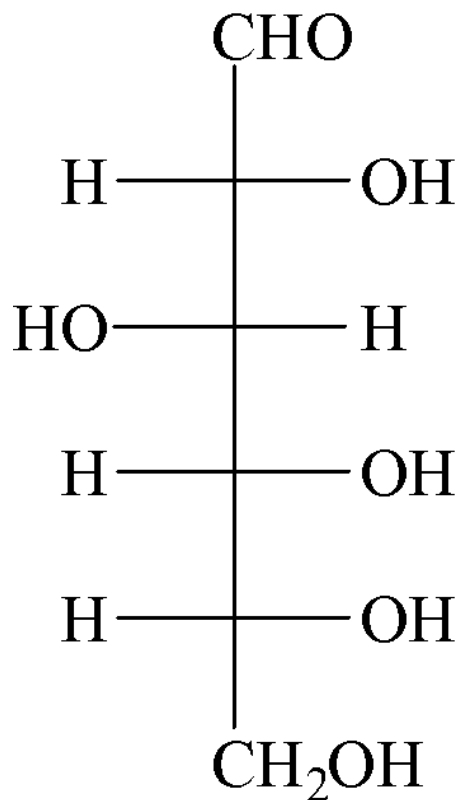
Альдоза

Гликарровая кислота
(общее название)

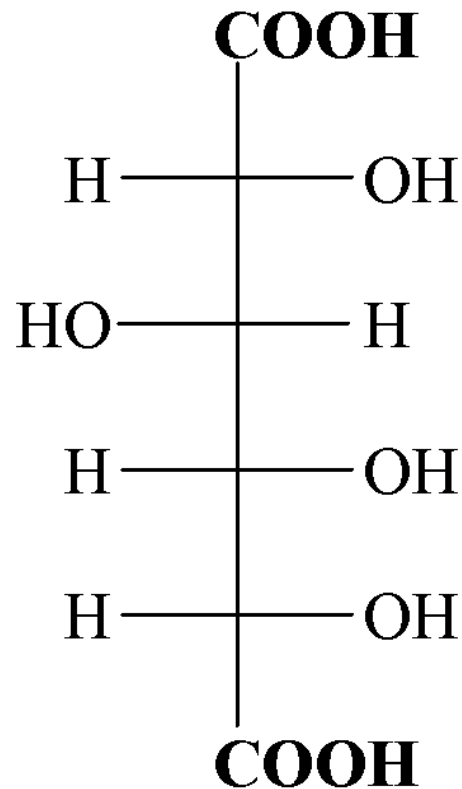
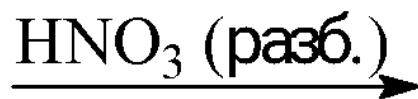
альдаровые кислоты

МОНОСАХАРИДЫ. Химические свойства.

Окисление



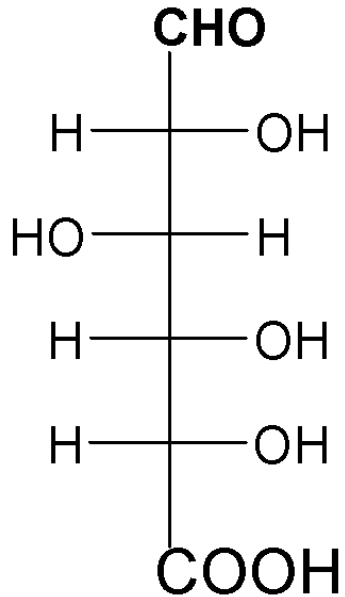
D-глюкоза



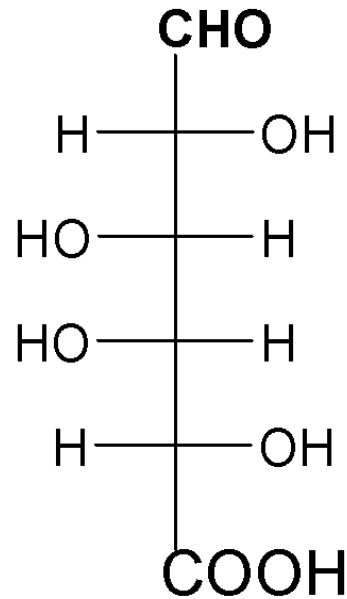
D-глюконовая кислота

Окисление конц. азотной кислотой

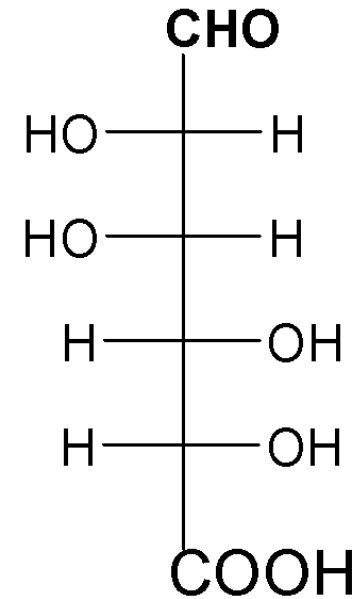
* Гликуроновые (**уроновые**) кислоты



*глюкуроновая
кислота*



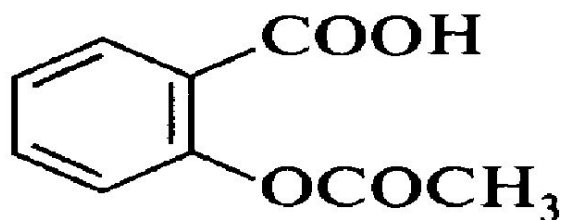
*галактуроновая
кислота*



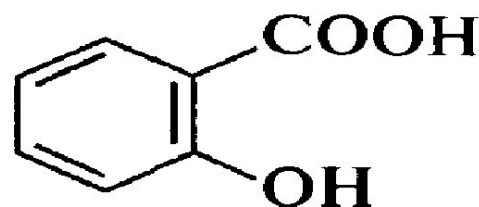
*маннуроновая
кислота*

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.).



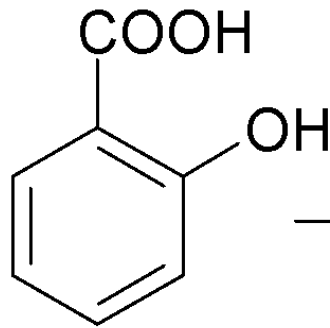
ацетилсалициловая кислота (аспирин)



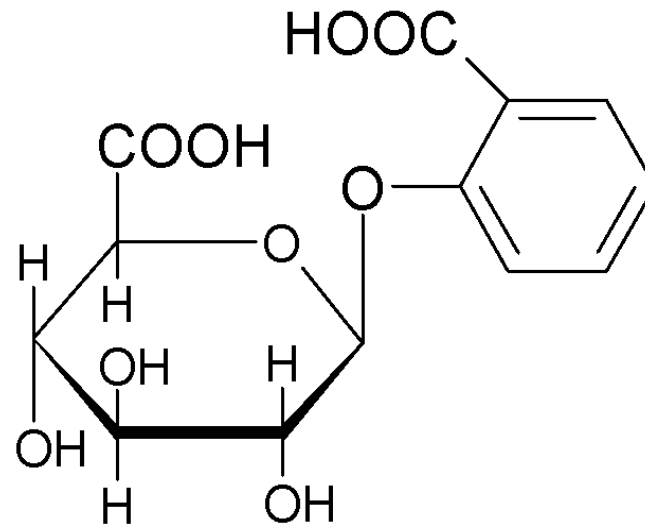
салициловая кислота

О-глюкурониды

Биосинтетический процесс конъюгации

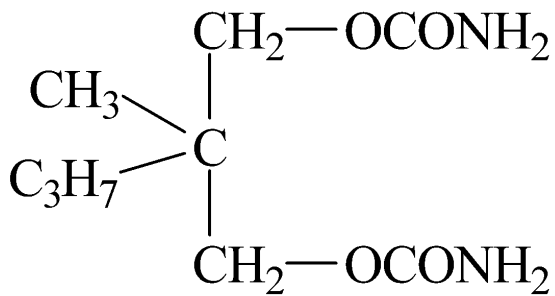


салициловая кислота

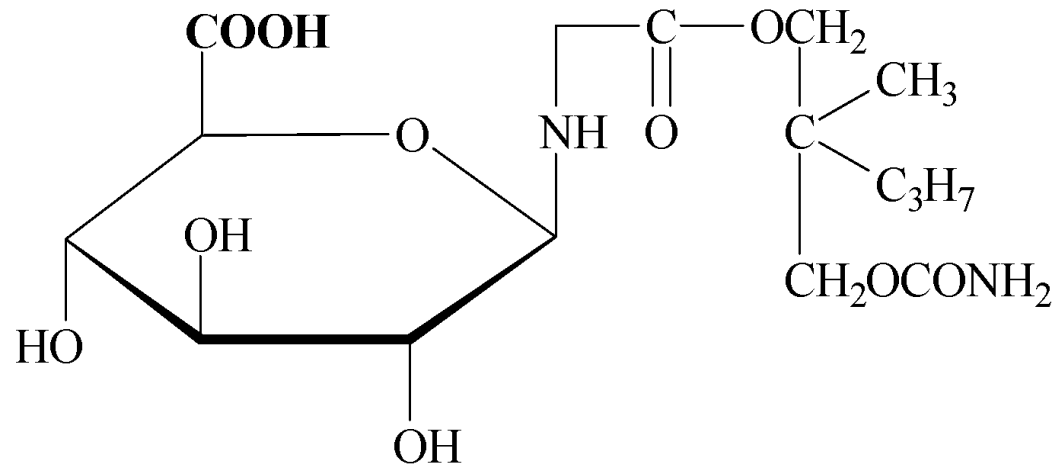


глюкуронид салициловой кислоты

N-глюкурониды

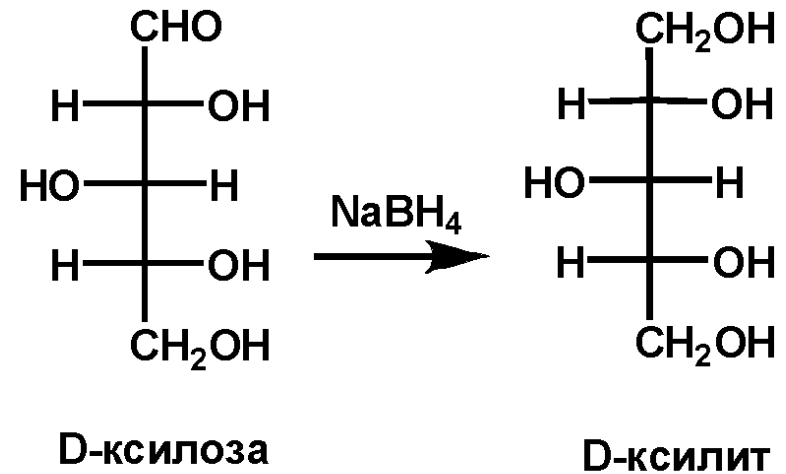
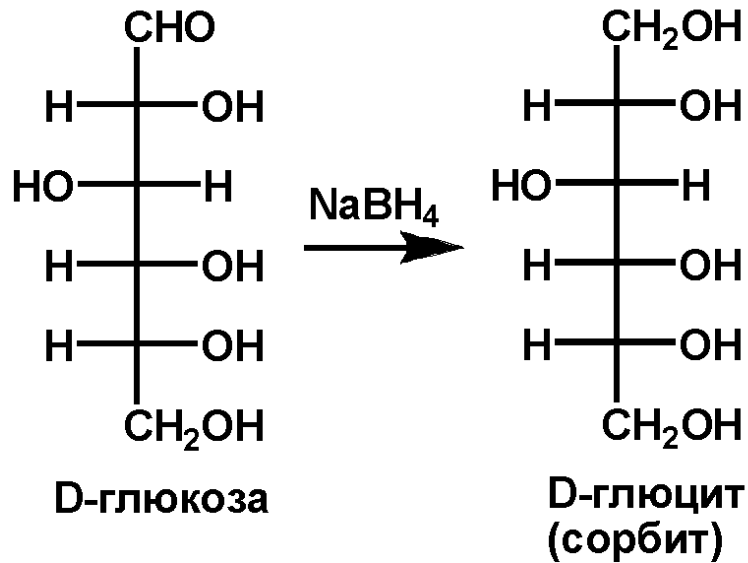


Мепротан (транквилизатор)



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,

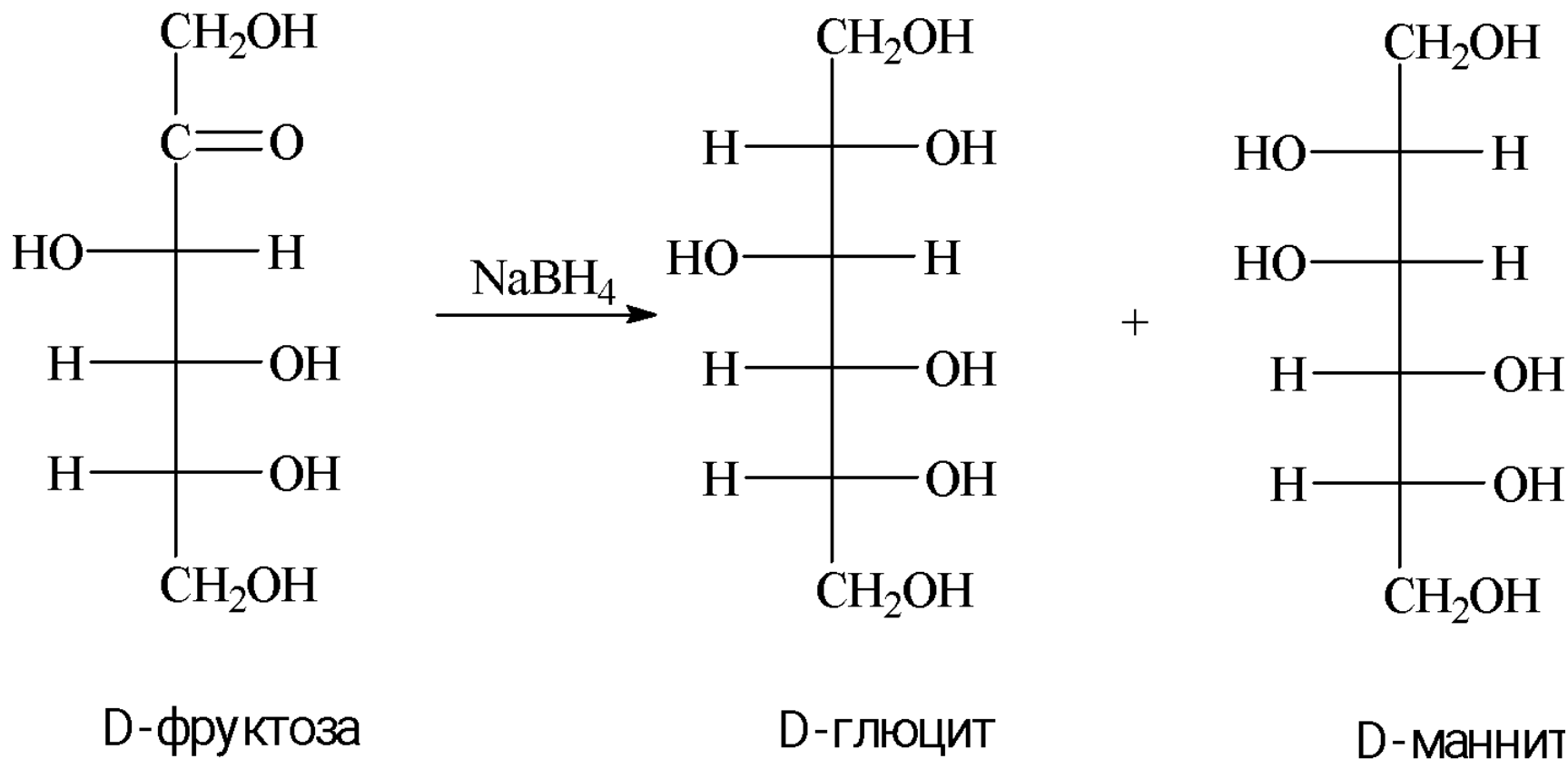
стабилизатор и эмульгатор.

Обладает желчегонным и послабляющим

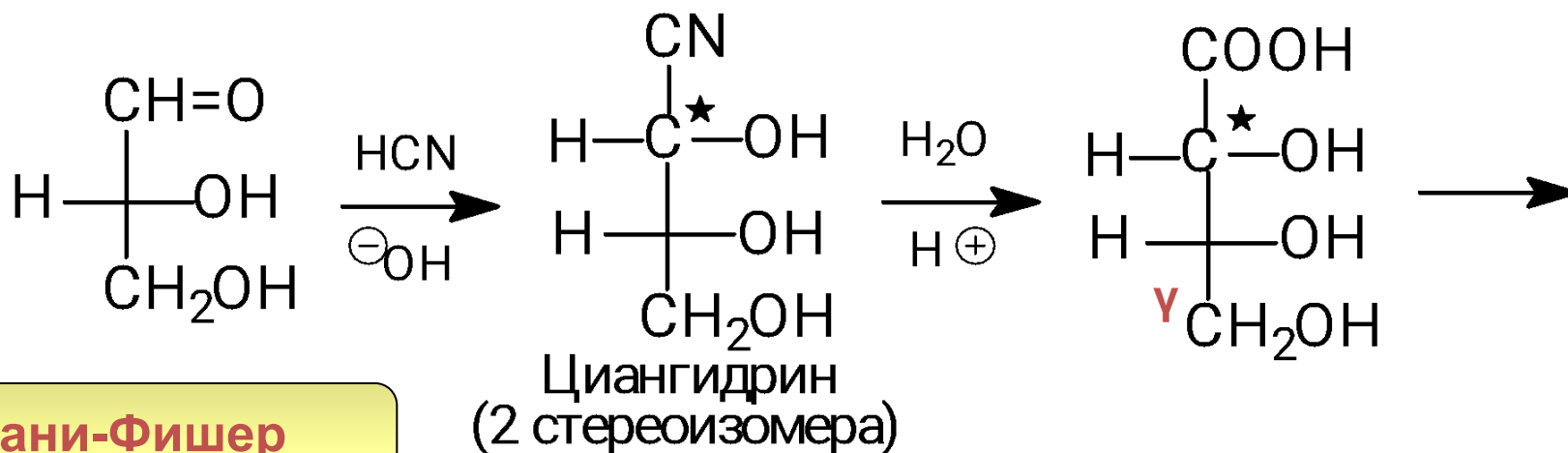
действием при употреблении около 50 г в сутки.

МОНОСАХАРИДЫ. Химические свойства.

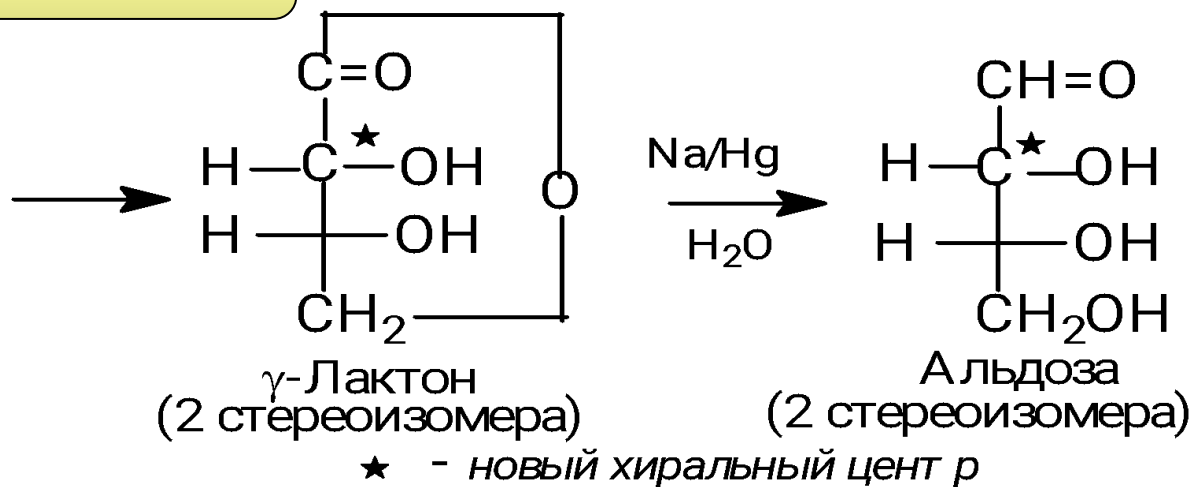
Восстановление кетоз.



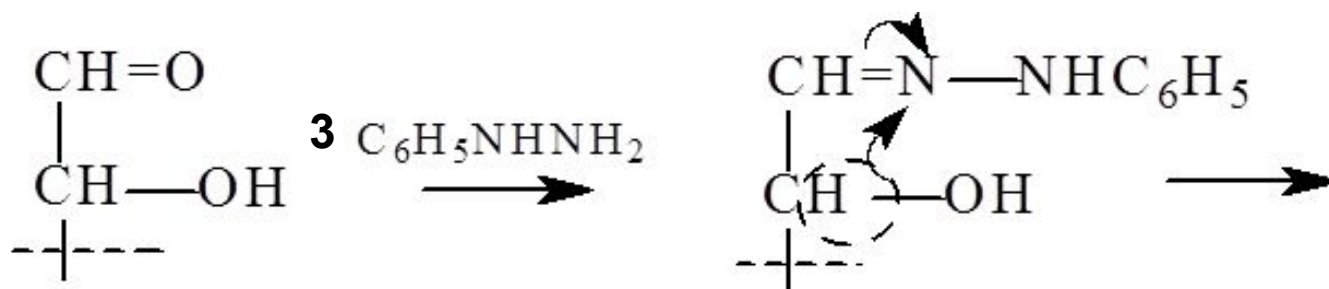
3. Реакция удлинения цепи (*циангидринный синтез, синтез Килиани-Фишера*)



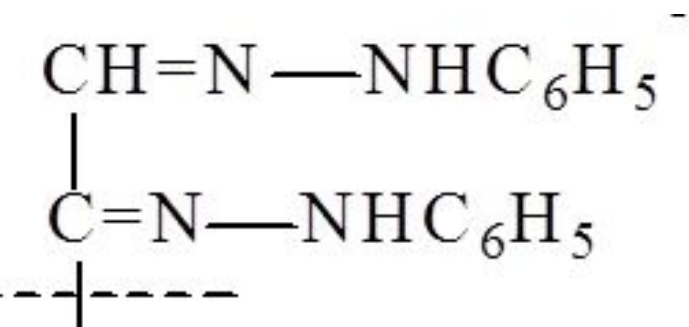
Килиани-Фишер



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

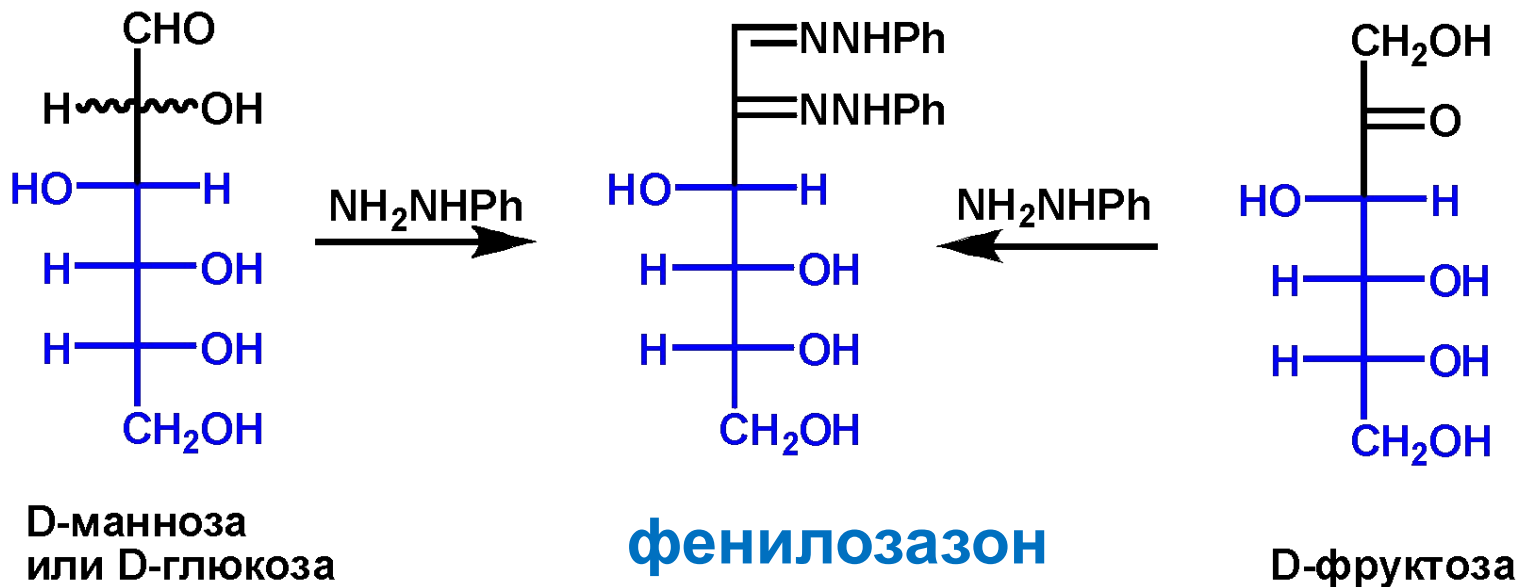


альдоза



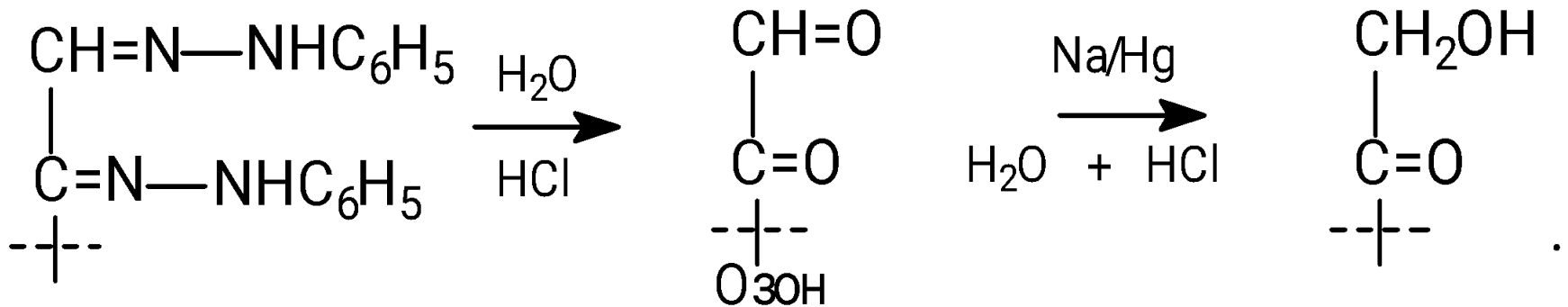
Фенилозаон монозы (единый для трёх моноз, образующихся в результате эпимеризации)

фенилозаон



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

2. Переход от альдоз к кетозам



фенилозозон

кетоза

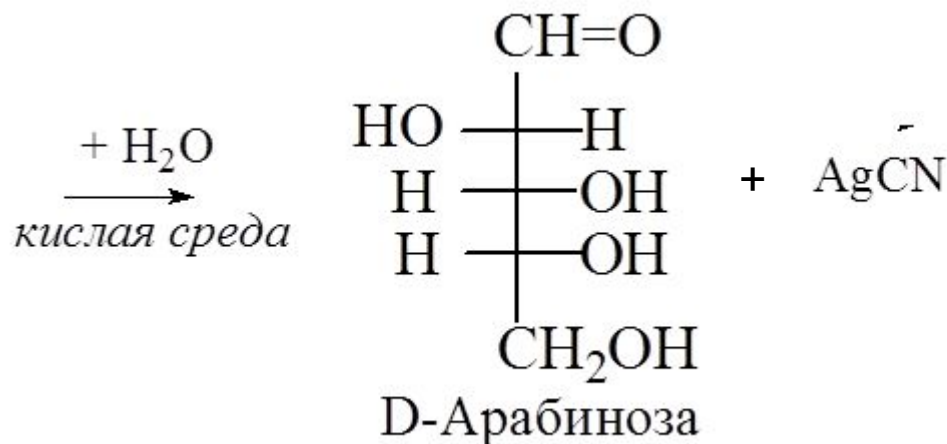
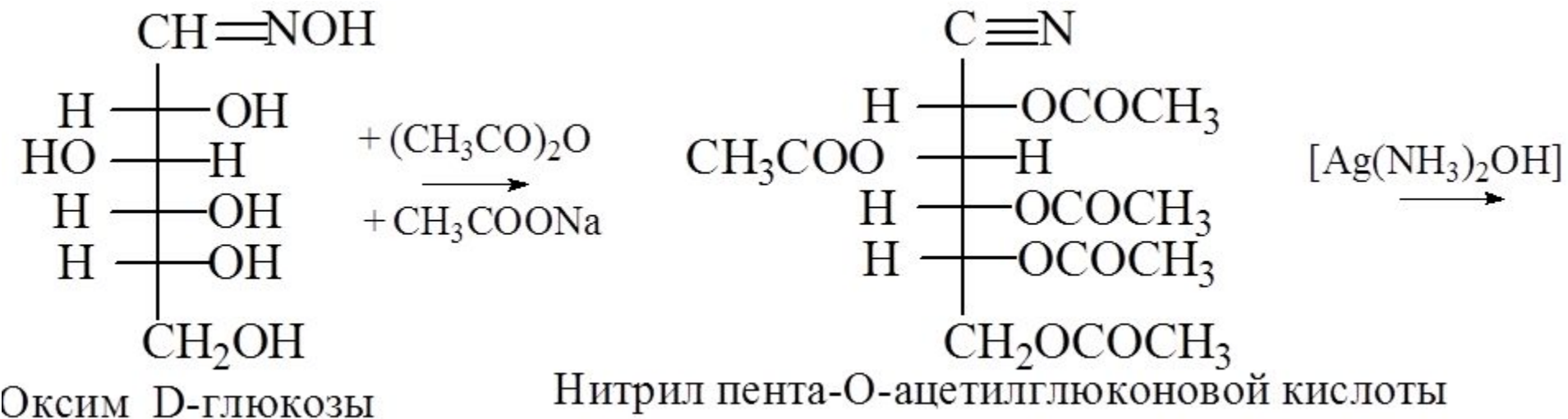
II. ИЗМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНОГО СКЕЛЕТА.

1. УДЛИНЕНИЕ ЦЕПИ (синтез Килиани-Фишера).

2. Укорочение цепи моноз (*синтез Воля*)

Для укорочения цепи используют оксим монозы, получаемый при обработке альдоз гидроксиламином NH_2OH .

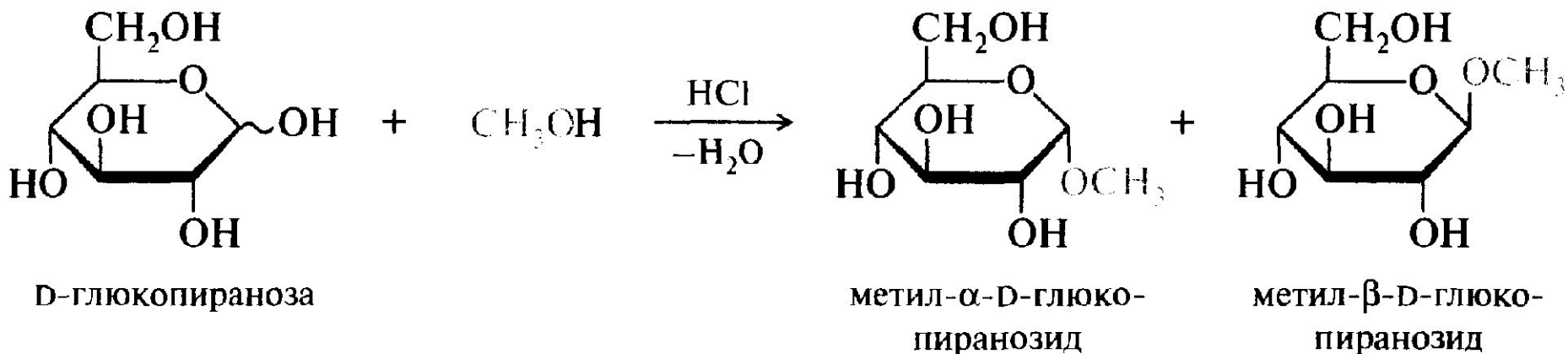
Укорочение цепи моноз (*синтез Воля*)



РЕАКЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ ФОРМ МОНОСАХАРИДОВ.

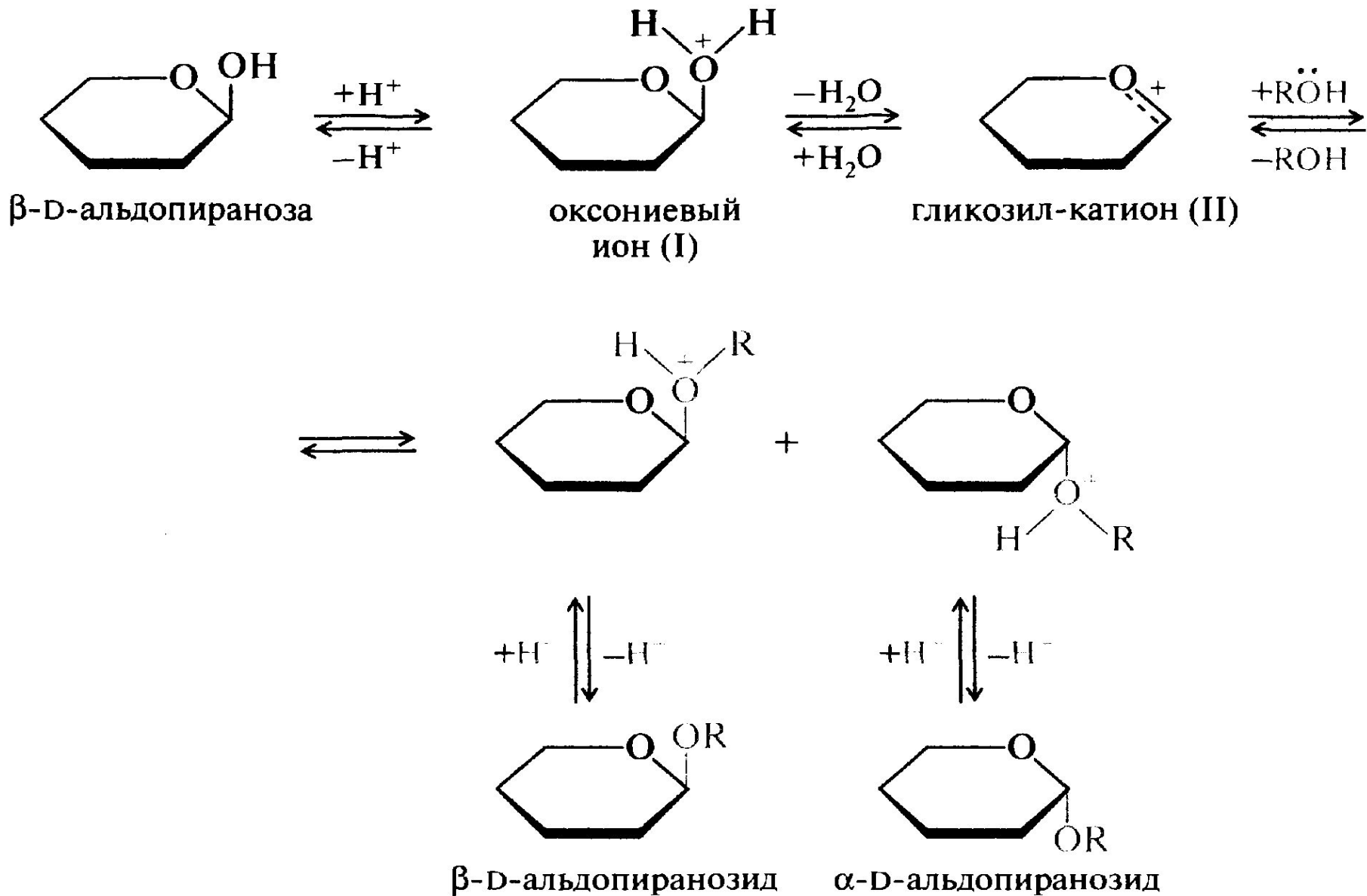
III. РЕАКЦИИ ГЛИКОЗИДНОГО ГИДРОКСИЛА.

Алкилирование моноз

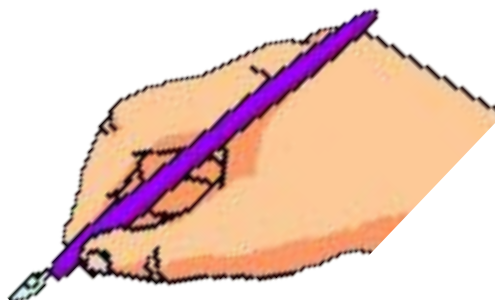


Ацетали, гликозиды

Схема механизма образования гликозидов



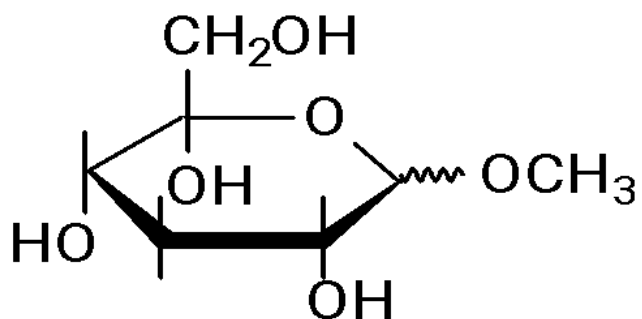
⚠ Как и все ацетали, гликозиды легко гидролизуются разбавленными кислотами, но проявляют устойчивость к гидролизу в слабощелочной среде.



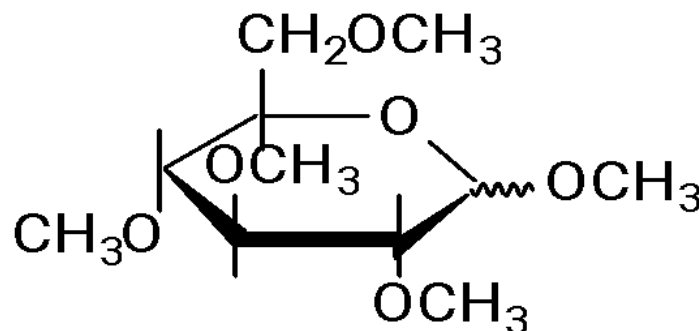
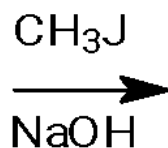
IV. РЕАКЦИИ СПИРТОВЫХ ОН-ГРУПП.

1. Простые эфиры

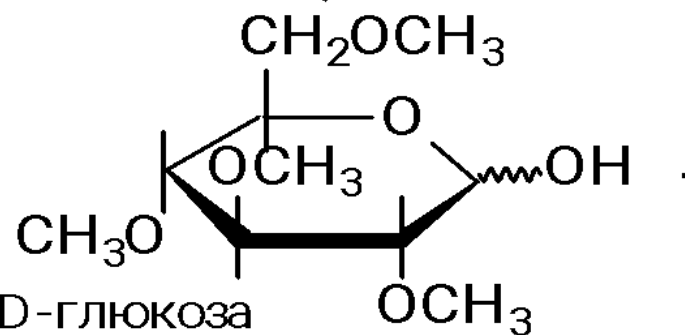
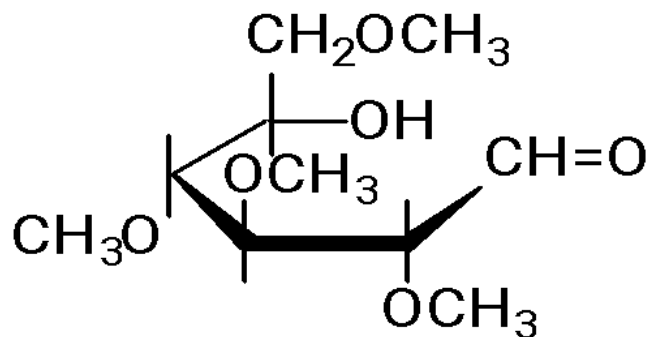
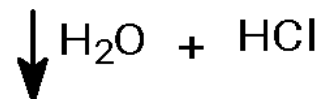
"исчерпывающе метилированные монозы"



Метил-D-глюкопиранозид

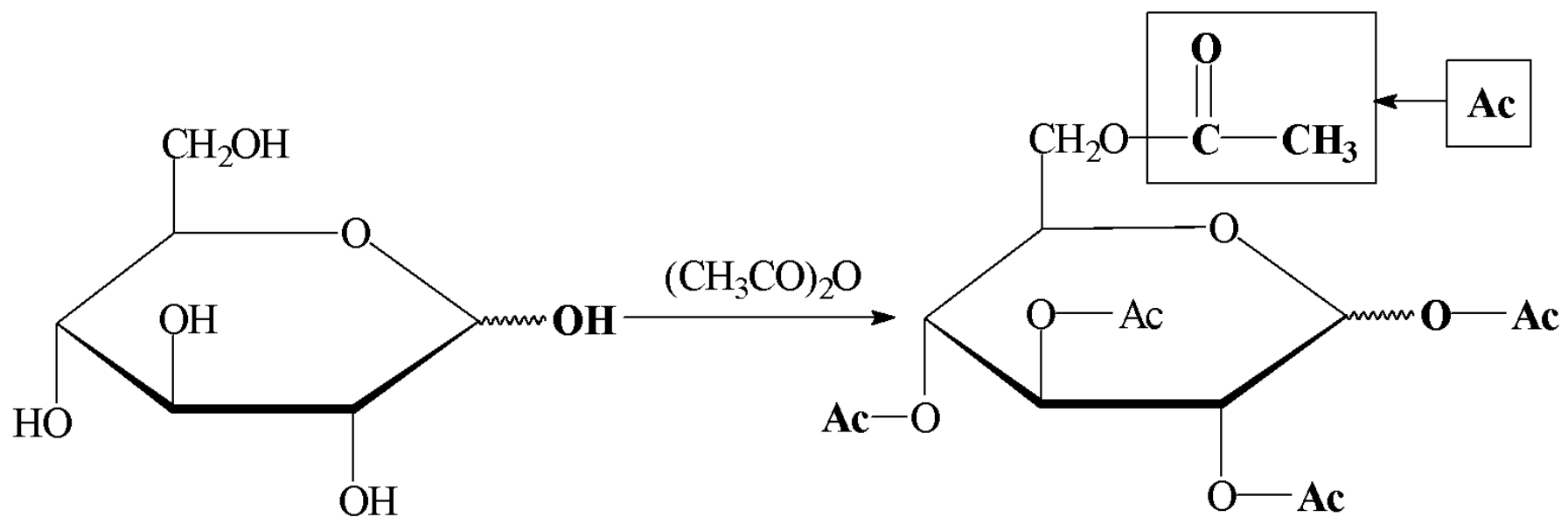


Тетраметил-О-метил-D-глюкопираноза



Тетраметил-D-глюкоза

2. Сложные эфиры. Ацилирование моноз



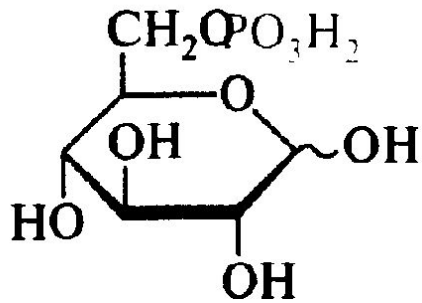
D-глюкопираноза

1,2,3,4,6-пента-O-ацетил-D-глюкопираноза
(пентаацетилглюкоза)

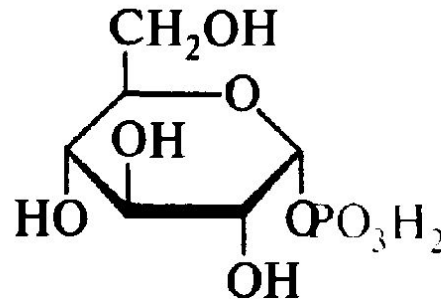
Сложные эфиры моносахаридов гидролизуются как в кислой, так и щелочной средах.

Сложные эфиры

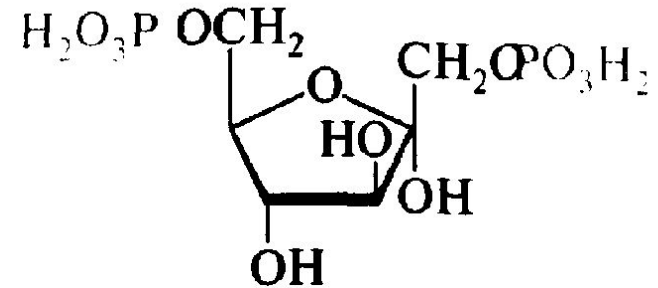
метаболически активные формы моносахаридов



6-фосфат
D-глюкопиранозы



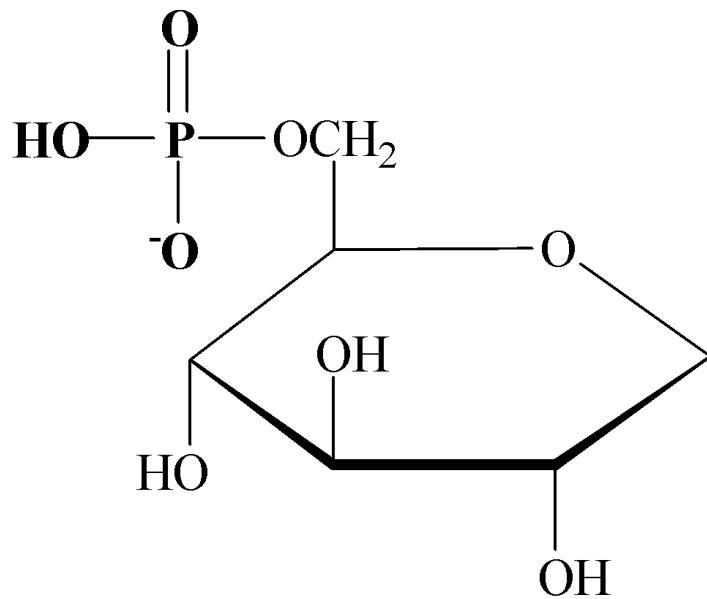
1-фосфат
 α -D-глюкопиранозы



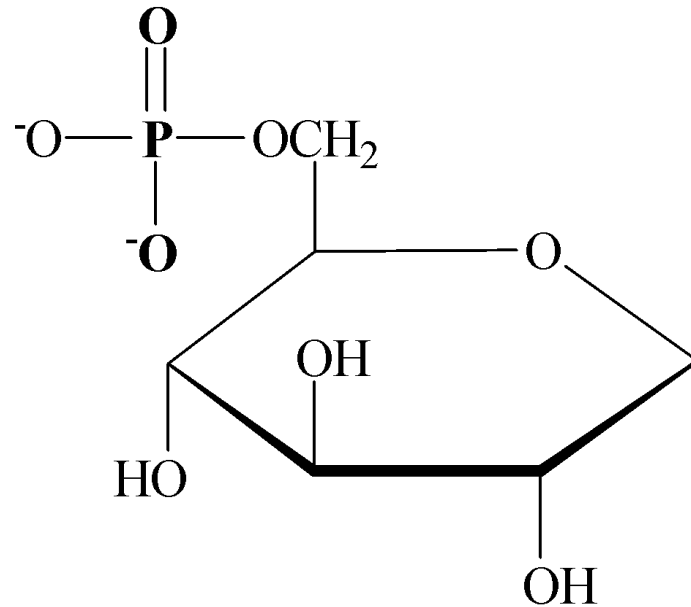
1,6-дифосфат
 α -D-фруктофуранозы

Фосфаты моносахаридов

Участие фосфатов моносахаридов в биохимических процессах



Моноанион
(10% при pH 7)

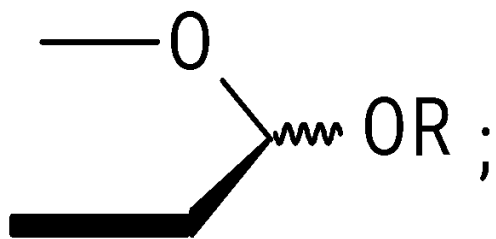


Дианион
(90% при pH 7)

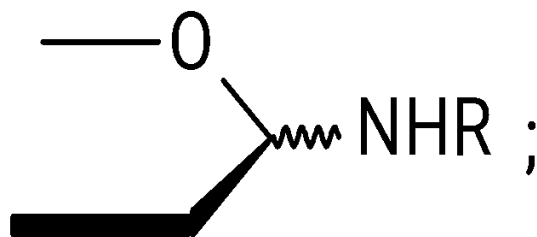
Радикал, замещающий атом водорода в гликозидном гидроксиле, называется

агликоном.

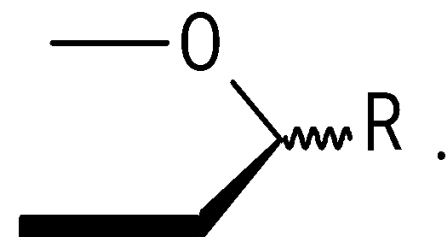
Помимо *O-гликозидов*, существуют также *N-гликозиды* и *C-гликозиды*:



O-Гликозид

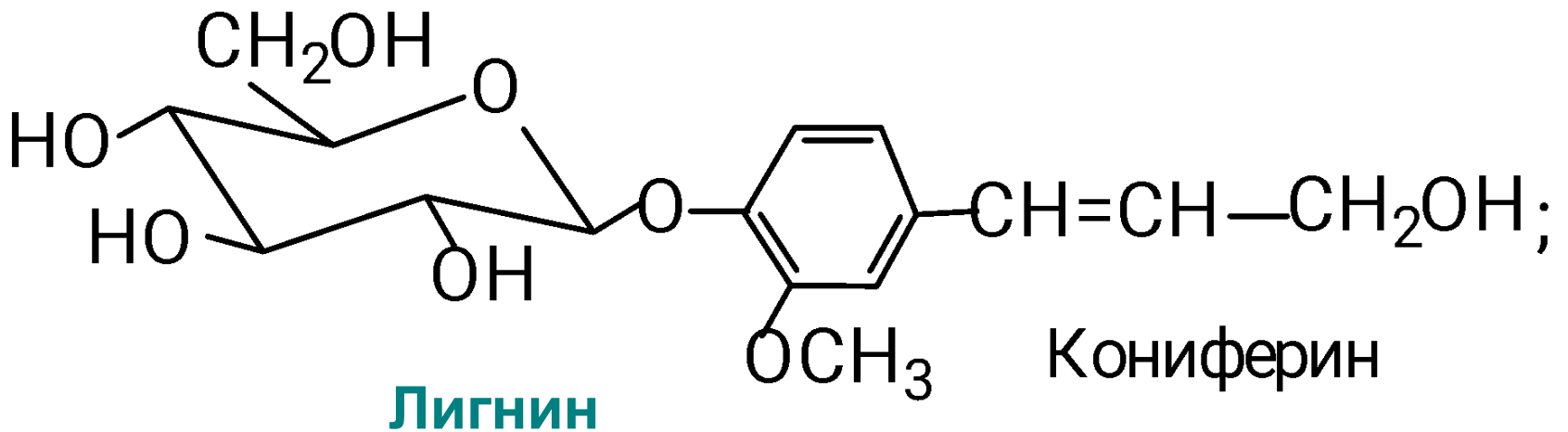
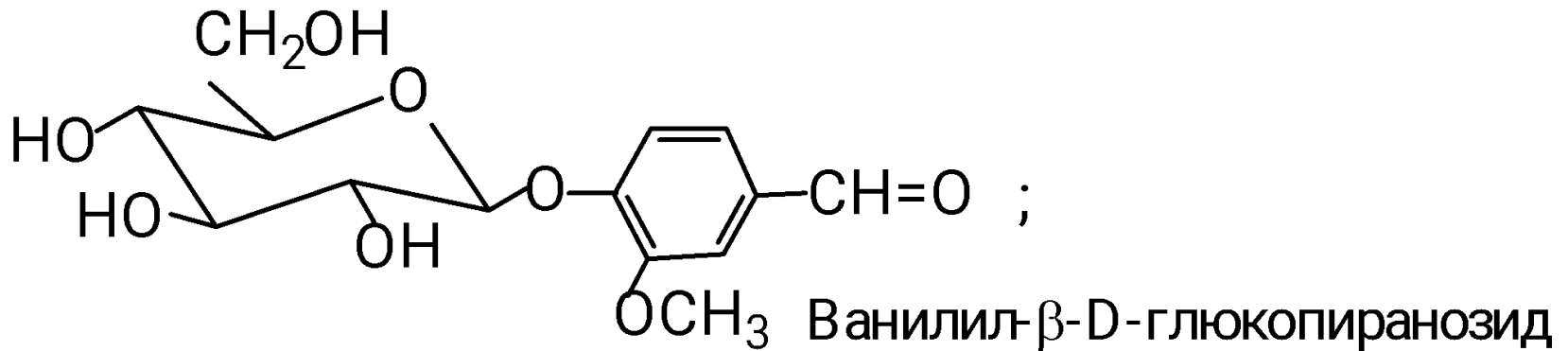


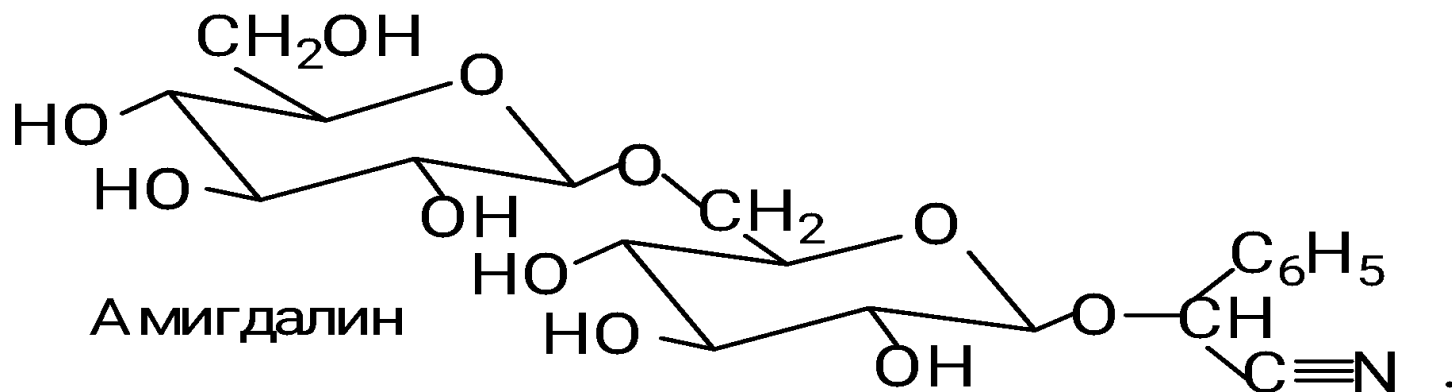
N-Гликозид



C-Гликозид

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

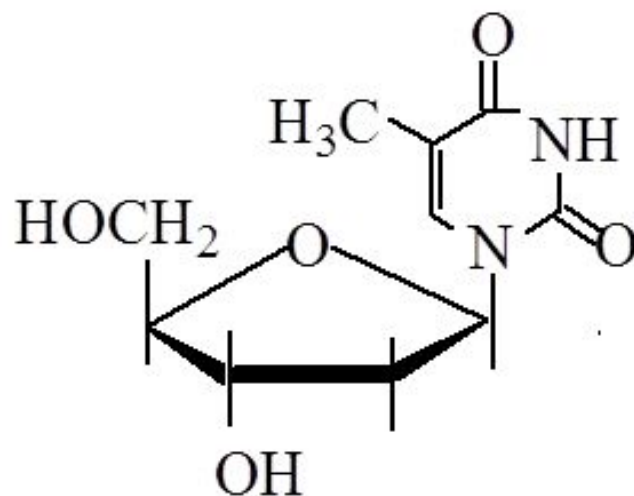




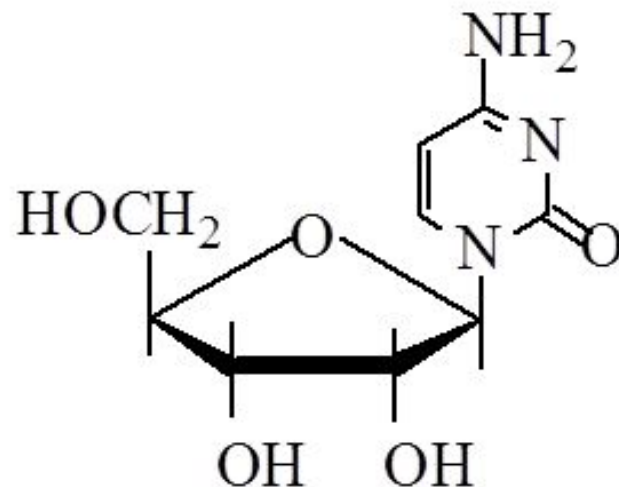
горький вкус и специфический аромат миндаля



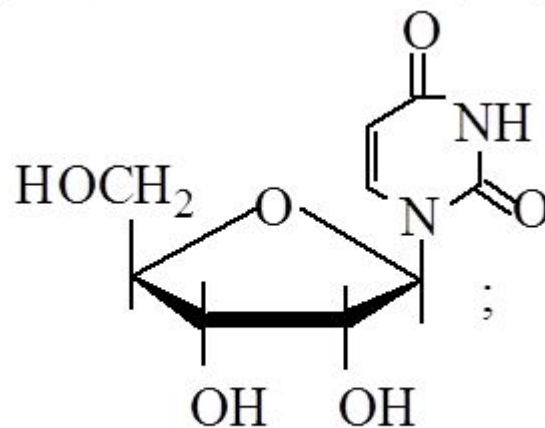
Наиболее распространёнными в природе N-гликозидами являются компоненты нуклеиновых кислот – **нуклеозиды.**



Тимидин (только в составе ДНК)

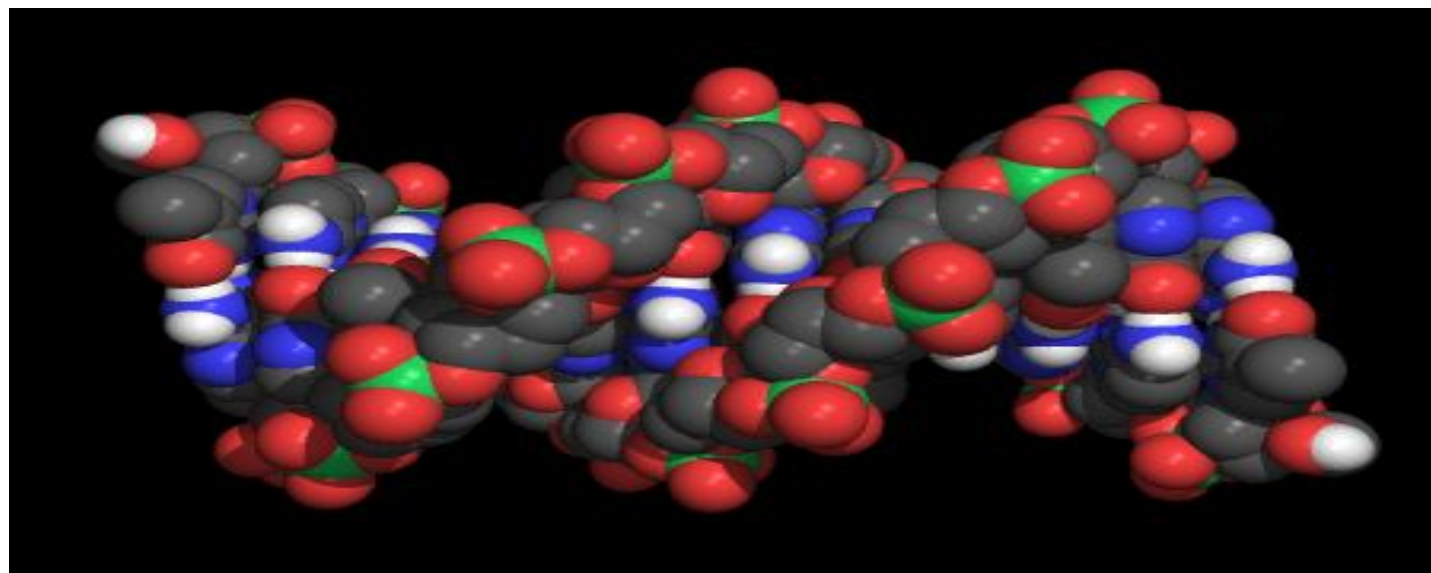
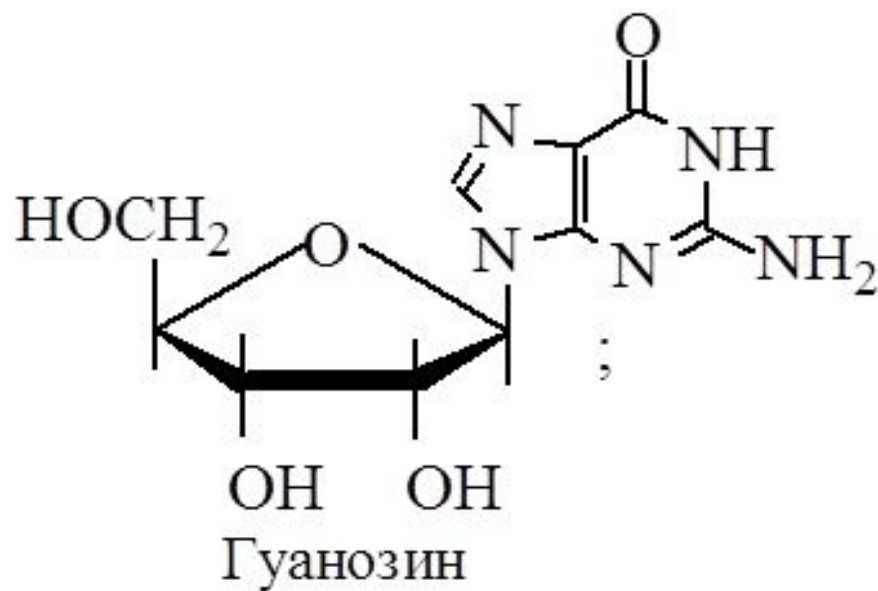
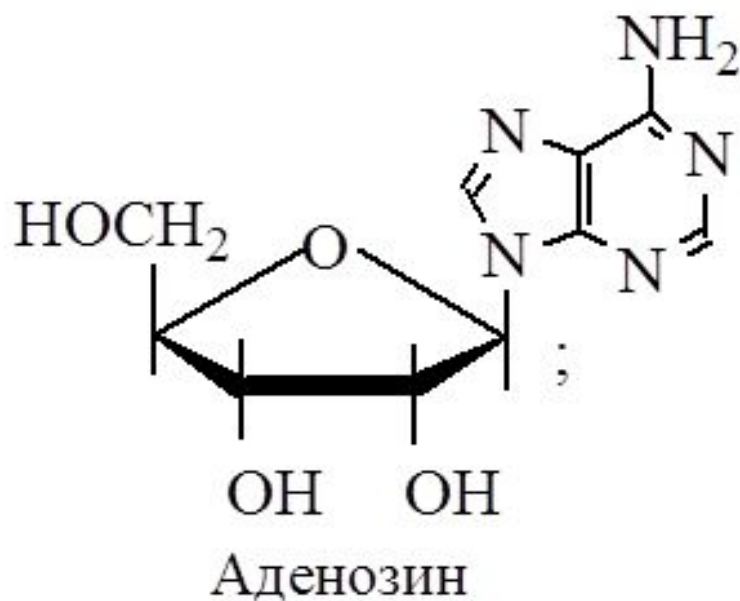


Цитидин



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!**