

## Тема: Углеводы. Моносахариды

**I. Цель:** Сформировать знания стереохимического строения таутомерных форм и важнейших свойств моносахаридов как основу для понимания их превращений в организме.

### II. Исходный уровень

1. Энантиомеры. Диастереомеры.
2. Относительная конфигурация. D и L-стереохимические ряды.
3. Конформации циклогексана.
4. Свойства карбонильной и спиртовой групп.

### Учебно-целевые вопросы

1. Стереизомерия моносахаридов. D и L –стереохимические ряды.
2. Открытые и циклические формы. Формулы Фишера и формулы Хеуорса. Фуранозы и пиранозы;  $\alpha$ ,  $\beta$ -аномеры. Цикло-оксо-таутомерия. Конформации пиранозных форм моносахаридов.
3. Строение наиболее важных представителей пентоз (рибоза, ксилоза), гексоз (глюкоза, манноза, галактоза, фруктоза), дезоксисахаров (2-дезоксирибоза), аминсахаров (глюкозамин, маннозамин, галактозамин).
4. Нуклеофильное замещение у аномерного центра в циклических формах моносахаридов. O- и N-гликозиды. Гидролиз гликозидов. Фосфаты моносахаридов. Ацилирование аминсахаров.
5. Окисление моносахаридов. Восстановительные свойства альдоз. Гликоновые, гликарные, гликуроновые кислоты. Аскорбиновая кислота.
6. Восстановление моносахаридов (ксилит, сорбит, маннит).
7. Взаимопревращения альдоз и кетоз. Реакции альдольного типа в ряду моносахаридов: альдольное присоединение дигидроксиацетона к глицериновому альдегиду, образование нейраминовой кислоты.

Углеводы по способности к гидролизу делятся на две группы:

- 1) Не гидролизуются. Они называются \_\_\_\_\_.
- 2) При гидролизе образуют более простые углеводы. Они называются \_\_\_\_\_.

### Простые углеводы (моносахариды)

Это многоатомные альдегидо- или кетон-спирты, способные к образованию циклических полуацеталей, гетерофункциональные соединения: полигидроксиальдегиды и полигидроксикетоны. Моносахариды классифицируются по:

- 1) характеру карбонильной группы на:  
\_\_\_\_\_ и \_\_\_\_\_.
- 2) числу атомов углерода в цепи на:  
C<sub>3</sub> - \_\_\_\_\_, C<sub>4</sub> - \_\_\_\_\_, C<sub>5</sub> - \_\_\_\_\_, C<sub>6</sub> - \_\_\_\_\_.  
Наиболее важные из них: \_\_\_\_\_.

**Строение.** Моносахариды существуют в открытой (оксо-) и циклической формах. В растворах эти изомеры находятся в динамическом равновесии.

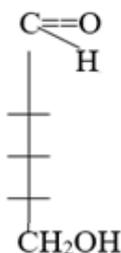
Открытые (оксикарбонильные) формулы моносахаридов (формулы Фишера).  
Допишите формулы.

Пентозы

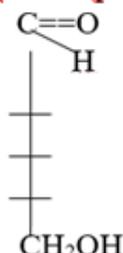
Рибоза



Ксилоза

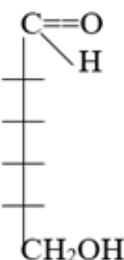


Дезоксирибоза

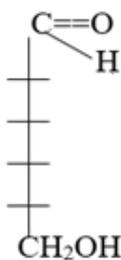


Гексозы

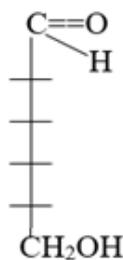
Глюкоза



Манноза



Галактоза



Фруктоза

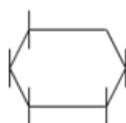


Укажите отношение моносахаридов к D, L- стереохимическим рядам.  
Циклические формы (формулы Хеуорса).  
Допишите формулы и назовите моносахариды

Пентозы



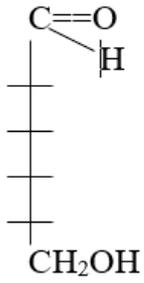
Гексозы



Образовавшаяся при замыкании цикла гидроксигруппа называется \_\_\_\_\_ или гликозидным \_\_\_\_\_. Если полуацетальный гидроксил (для моносахаридов D-ряда) расположен под плоскостью цикла, это \_\_\_\_\_ - аномер, если над плоскостью цикла – это \_\_\_\_\_-аномер.  
Пятичленные циклы называются \_\_\_\_\_, шестичленные - \_\_\_\_\_.

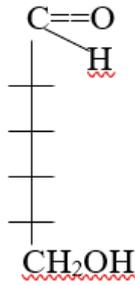
Производными моносахаридов являются аminosахара. Допишите оксикарбонильные и циклические формулы аminosахаров и назовите их по ЗН.

Д-глюкозамин

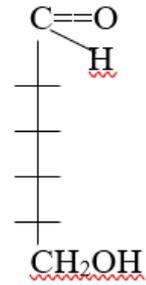


Д-маннозамин

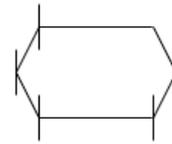
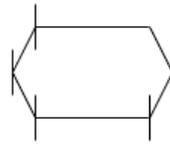
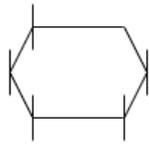
Формулы Фишера



Д-галактозамин

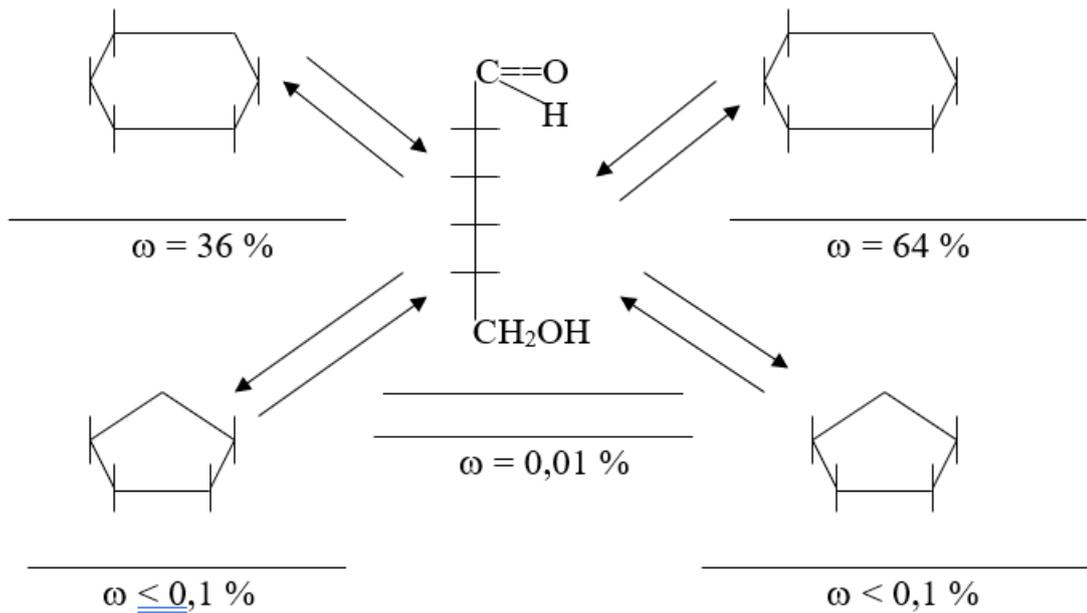


Формулы Хеуорса



### Цикло-цепная таутомерия

Таутомерия – равновесная динамическая \_\_\_\_\_. Например, таутомерные превращения Д-глюкозы в растворе. Допишите формулы и назовите таутомеры:



### 3. Упражнения

1. Напишите оксикарбонильные формулы (формулы Фишера)

**пентоз:** рибоза, дезоксирибоза;

**гексоз:** глюкоза, манноза, галактоза, фруктоза;

**аминосахаров:** глюкозамин, маннозамин, галактозамин.

2. Напишите циклические формулы (формулы Хеуорса)

**пентоз:** рибоза, дезоксирибоза;

**гексоз:** глюкоза, манноза, галактоза, фруктоза;

**аминосахаров:** глюкозамин, маннозамин, галактозамин.

3. Напишите уравнения реакций взаимодействия:

**$\alpha$ , D-глюкопиринозы с метанолом**

**$\alpha$ , D-галактопиранозой с метанолом**

**$\beta$ , D – рибофуранозы с этанолом**

Напишите уравнения реакции гидролиза этих гликозидов.

4. Напишите уравнений реакций:  
**получения D-галактоновой кислоты**

жесткого окисления D-глюкозы

получения D-галактуроновой кислоты

5. Конфигурация какого хирального атома определяет принадлежность моносахаридов к D и L –стереохимическим рядам?

6. Дайте определения аномеров и эпимеров. Приведите примеры.

7. Напишите реакции взаимодействия метилиодида с:  
 $\alpha$ , D –глюкопиранозой

**$\beta$ , D-галактопиранозой**

8. Напишите уравнение реакции гидролиза О-метил-2,3,4,6-тетраметил-  $\beta$ , D-глюкопиранозида в кислой среде.

9. Напишите уравнения реакций с избытком уксусного ангидрида  $\beta$ , D-глюкопиранозы

$\alpha$ , D –галактопиранозы

Приведите уравнение реакции гидролиза пентаацетил- $\beta$ ,D глюкопиранозы.

10. Напишите уравнения реакций взаимодействия фосфорной кислоты с :  
 $\alpha$ , D –фруктофуранозой

$\beta$ , D –рибофуранозой

$\alpha$ , D –глюкопиранозой

## Тема: Углеводы Дисахариды

**I. Цель:** Сформировать знания принципов строения и основных свойств дисахаридов и полисахаридов как основу для понимания их биологических функций.

### II. Исходный уровень

1. Характеристика моносахаридов.
2. Стереоизомерия.
3. Таутомерия моносахаридов.
4. Основные свойства моносахаридов

Учебно-целевые вопросы:

1. Олигосахариды. Дисахариды: мальтоза, целлобиоза, лактоза, сахароза. Строение. цикло-, оксо-таутомерия. Восстановительные свойства. Гидролиз. Конформационное строение мальтозы и целлобиоза.
2. Полисахариды. Гомополисахариды: крахмал (амилоза и аминопектин), гликоген, декстран, целлюлоза. Пектины (полигалактуроновая кислота). Первичная структура, гидролиз. Понятие о вторичной структуре (амилоза, целлюлоза).
3. Гетерополисахариды: гиалуроновая кислота, хондроитинсульфаты. Первичная структура. Представление о строении гепарина. Понятие о смешанных биополимерах (протеогликаны, гликопротеины, гликолипиды).

Сложные сахара классифицируются на:

1. Олигосахариды—низкомолекулярные полисахариды, образующие при гидролизе \_\_\_\_\_
2. Полисахариды—\_\_\_\_\_

### Олигосахариды

В зависимости от числа молекул, образующихся при их гидролизе, различают: ди-, три-, тетра- и т.д. сахара.

С биологической точки зрения наибольший интерес представляют дисахариды, так как они образуются в организме человека и животных и служат одним из основных продуктов питания.

Олигосахариды—соединения, построенные из остатков моносахаридов, связанных \_\_\_\_\_ связью.

В образовании гликозидной связи участвуют две гидроксильные группы:

Полуацетальная одного из моносахаридов и

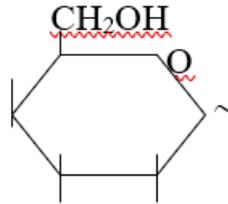
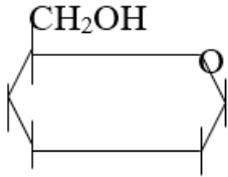
- а) любая -ОН группа второго моносахарида
- б) полуацетальный гидроксил второго моносахарида

Если второй гидроксил спиртовый, то дисахарид относится к восстанавливающим, если полуацетальный – к невосстанавливающим.

Восстанавливающие дисахариды:

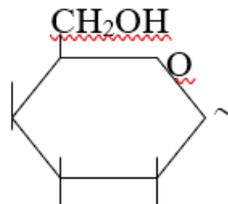
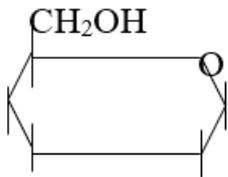
**Мальтоза** (солодовый сахар). Молекула состоит из  $\alpha$ ,D-глюкопиранозы и D-глюкопиранозы, связанных \_\_\_\_\_ гликозидной связью.

Допишите строение молекулы мальтозы:



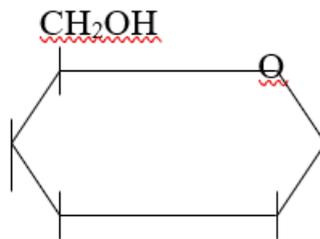
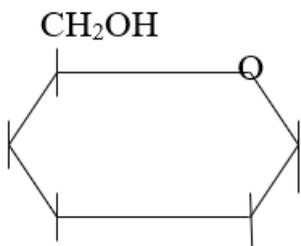
**Лактоза** (молочный сахар). Молекула состоит из остатков \_\_\_\_\_ галактопиранозы и D-глюкопиранозы, связанных \_\_\_\_\_ связью.

Допишите строение дисахарида:



**Целлобиоза** (продукт неполного гидролиза целлюлозы). Молекулы состоят из двух остатков \_\_\_\_\_ глюкопиранозы, связанных \_\_\_\_\_ гликозидной связью.

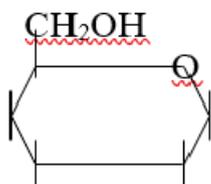
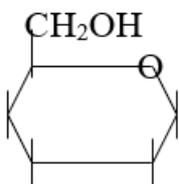
Допишите строение дисахарида:



В этих молекулах сохраняется полуацетальный гидроксил, поэтому они являются восстанавливающими. Дисахариды, подобно моносахаридам, так как существуют в растворе в виде цикло-оксо-таумеров.

Приведите строение цикло-оксо-таумеров:

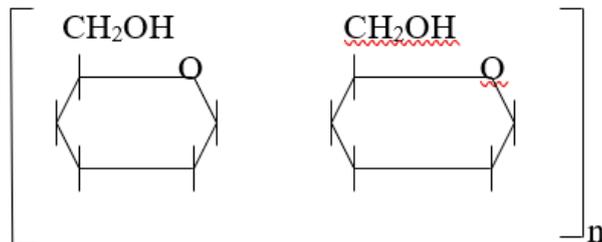
**Мальтоза**





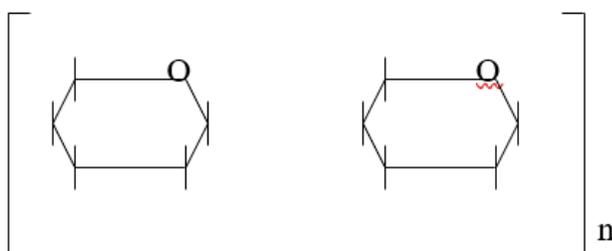
Самое распространенное органическое вещество на Земле – целлюлоза. Молекула ее построена из остатков \_\_\_\_\_ глюкопиранозы связанная \_\_\_\_\_ гликозидными связями.

Напишите строение фрагмента целлюлозы.

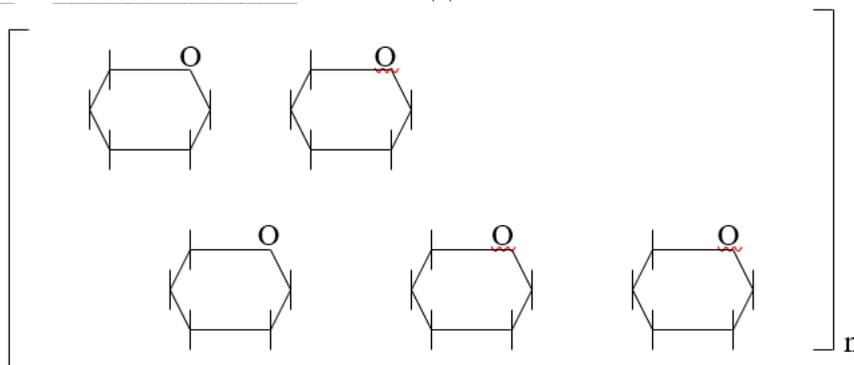


Полисахарид, построенный из из  $\alpha$ -1,4-связанных остатков  $\alpha$ ,D-глюкопиранозы, имеющий неразветвленное строение это \_\_\_\_\_.

Допишите строение фрагмента амилозы.



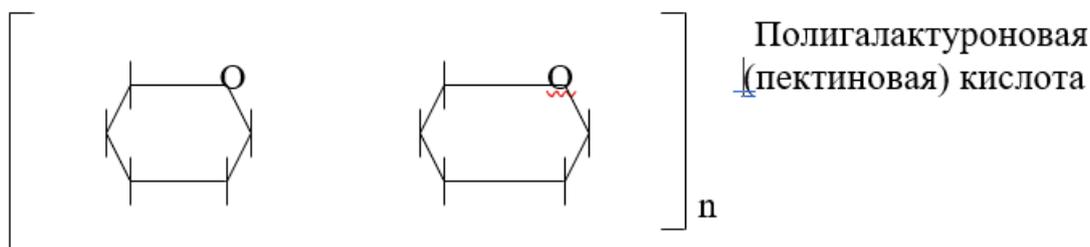
Резервом углеводов в организме служит полисахарид гликоген, его молекула состоит из остатков \_\_\_\_\_ глюкопиранозы, связанных \_\_\_\_\_ и \_\_\_\_\_ гликозидными связями.



В растениях синтезируется сходный по строению, но менее разветвленный полисахарид амилопектин, который в смеси с амилозой образует крахмал.

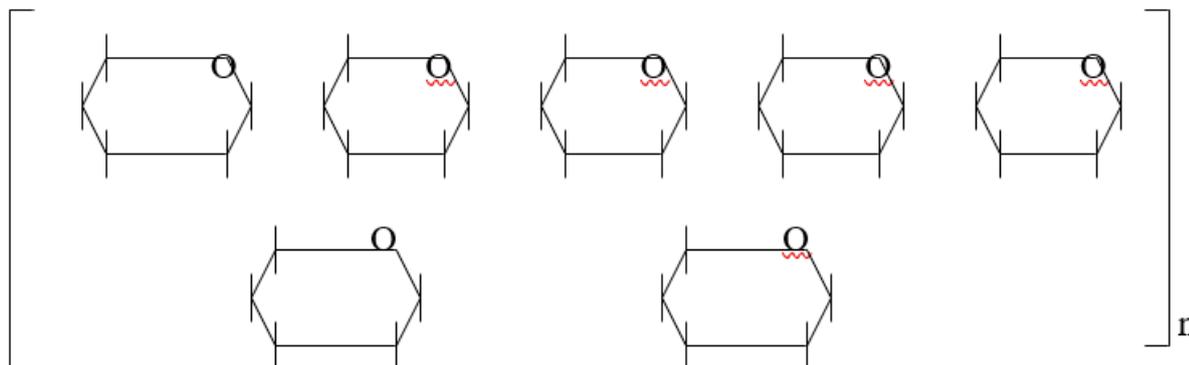
В плодах и ягодах образуются пектиновые вещества – продукты поликонденсации D-галактурановой кислоты. Остатки молекул связаны \_\_\_\_\_ L-1,4-гликозидными связями.

Допишите строение фрагмента этого полисахарида.



Декстраны – полисахариды бактериального происхождения. Их молекулы построены из остатков  $\alpha$ ,D-глюкопиранозы, связанных  $\alpha$ -1,6 (основной тип связи),  $\alpha$ -1,4,  $\alpha$ -1,3 и редко  $\alpha$ -1,2-гликозидными связями.

Допишите строение фрагмента декстрана.

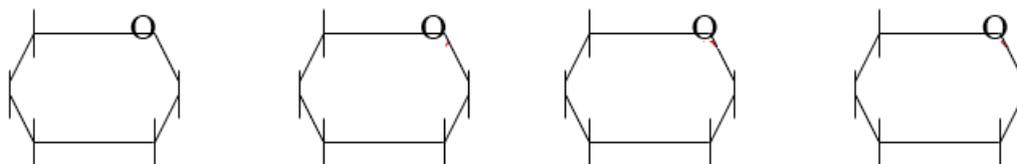


### Гетерополисахариды

Молекулы построены из различных полисахаридных звеньев.

Одним из полисахаридов соединительной ткани является гиалуроновая кислота. Она входит в состав стекловидного тела глаза, хрящей, пуповины, суставной жидкости.

В фрагменте гиалуроновой кислоты укажите типы связи.



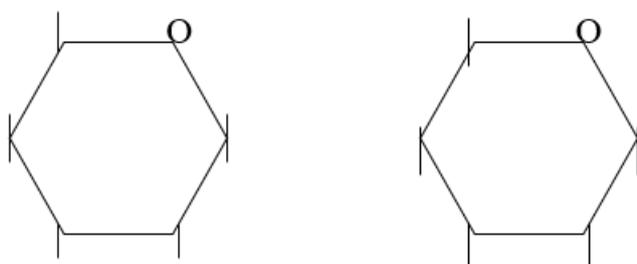
В состав кожи, хрящей, сухожилий входят хондроитин-сульфаты, состоящие из дисахаридных остатков N-ацетилированного хондроитина, соединенных \_\_\_\_\_ гликозидной связью.

Допишите строение фрагмента N-ацетилхондрозина.



Хондроитин-сульфаты. Сульфогруппа в этих молекулах может быть либо в 4-ом, либо в 6-ом положениях. Поэтому различают: хондроитин-4-сульфат и хондроитин-6-сульфат.

Допишите строение фрагмента хондроитин-6-сульфата.



В печени содержится гепарин. Его главная особенность – антикоагулянтные свойства. Молекула гепарина состоит из повторяющихся дисахаридных звеньев, в состав которых входят остатки D-глюкозамина, D-глюкуроновой и L-идурановой кислоты.

### 3. Упражнения

1. Напишите уравнения реакций (формулы Хеуорса) гидролиза: мальтозы, лактозы, целлобиозы, сахарозы в молекулярной и циклической формах. Дайте полные названия этим дисахаридам.

2. Объясните, почему мальтоза, лактоза и целлобиоза обладают восстанавливающими свойствами.

3. Напишите уравнения реакций гидролиза продуктов полного метилирования: мальтозы, лактозы, целлобиозы, сахарозы. Будут ли обладать восстанавливающими свойствами полученные в результате гидролиза соединения?

4. Какие полисахариды называются гомополисахаридами? Из каких моносахаридных звеньев построены макромолекулы: амилозы, аминопектина, целлюлозы, гликогена, декстрана? Напишите формулы, укажите типы связи между D-глюкопиранозными остатками в молекулах.

5. Какие полисахариды называются гетерополисахаридами? Напишите формулы и назовите компоненты, входящие в состав: гиалуроновой кислоты, хондроитисульфатов, гепарина. Укажите виды связей между моносахаридными звеньями в этих молекулах.

## **V. Литература для самоподготовки**

### Основная учебная литература:

1. Ершов, Ю. А. Биохимия человека : учебник для академического бакалавриата / Ю. А. Ершов. — 2-е изд., перераб. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2019. — 374 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-02577-4. — Текст : электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL: <https://urait.ru/bcode/444080>

2. Конспект лекции.

### Дополнительная литература:

1. Тюкавкина, Н. А. Биоорганическая химия: [Текст]: учебник / Н. А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков, С. Э. Зурабян. - М.: ГЭОТАР-Медиа, 2009. - 416 с.

2. Тюкавкина, Н. А.: [Текст]: руководство к лабораторным занятиям по биоорганической химии / под ред. Н. А. Тюкавкиной. - М.: Медицина, 1985, 285 с.

3. Тюкавкина, Н. А. Биоорганическая химия: [Текст]: учебник / Н.А.Тюкавкина, Ю.И.Бауков. – 6-е изд., исп.- М.: Дрофа, 2007. - 542 с.