

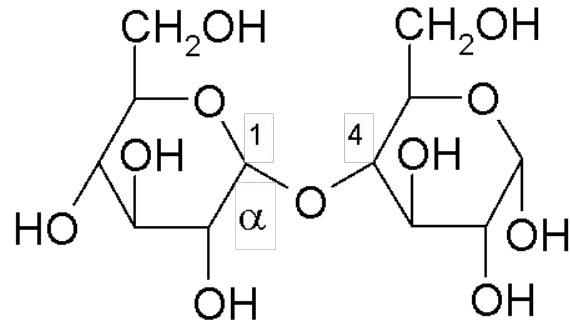
Лекция 6.
Углеводы. Дисахариды.
Полисахариды.

- Дисахариды $C_{12}H_{22}O_{11}$ – природные биологически активные соединения, молекулы которых состоят из 2 остатков моносахаридов, связанных гликозидной связью.
- Дисахариды – твердые кристаллические вещества, очень хорошо растворимые в воде и плохо растворимые в органических растворителях, сладкие на вкус.
- Дисахариды можно классифицировать по характеру гликозидной связи и свойствам:
- 1. **Восстанавливающие (редуцирующие)** – дают качественные реакции моносахаридов на альдегидную группу, мутаротируют в растворах – мальтоза, изомальтоза, лактоза, целлобиоза.
- 2. **Невосстанавливающие (нередуцирующие)** – не дают качественные реакции моносахаридов, не мутаротируют в растворах, не имеют таутомерных форм – сахароза, трегалоза.

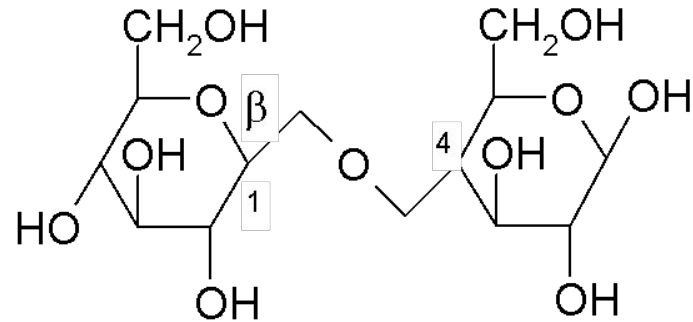
Важнейшие дисахариды.

Название	Состав	Тип гликозидной связи	Систематическое название
Мальтоза	2 глюкозы	α -(1→4)	α -D-глюкопиранозил-(1→4)-D-глюкопираноза
Целлобиоза	2 глюкозы	β -(1→4)	β -D-глюкопиранозил-(1→4)-D-глюкопираноза
Лактоза	галактоза + глюкоза	β -(1→4)	β -D-галактопиранозил-(1→4)-D-глюкопираноза
Сахароза	глюкоза + фруктоза	α -(1→2)	α -D-глюкопиранозил-(1→2)- β -D-фруктофуранозид
Трегалоза	2 глюкозы	α -(1→1)	α -D-глюкопиранозил-(1→1)- α -D-глюкопиранозид

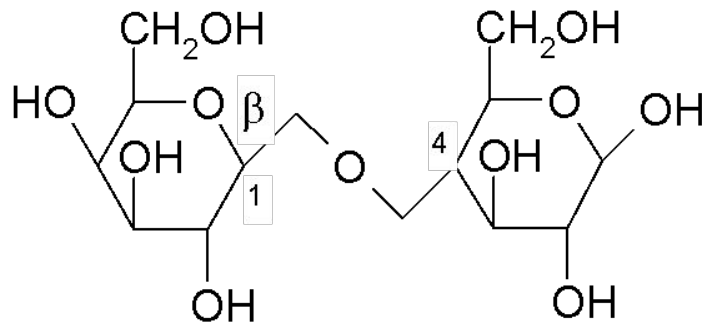
Дисахариды.



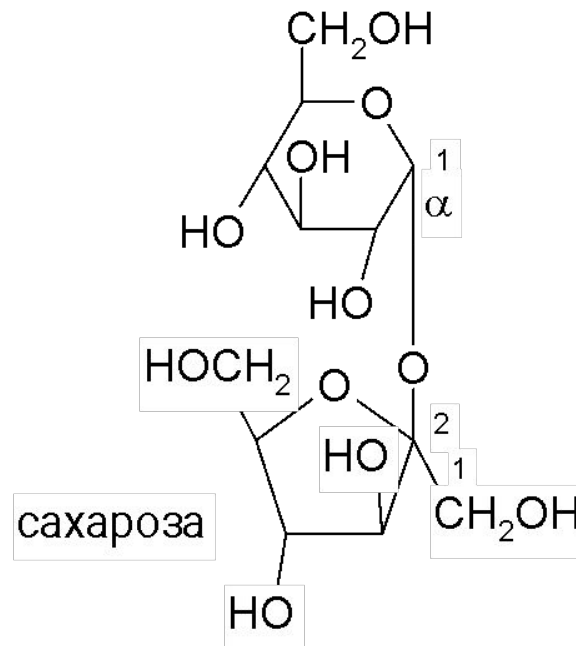
мальтоза



целлобиоза



лактоза

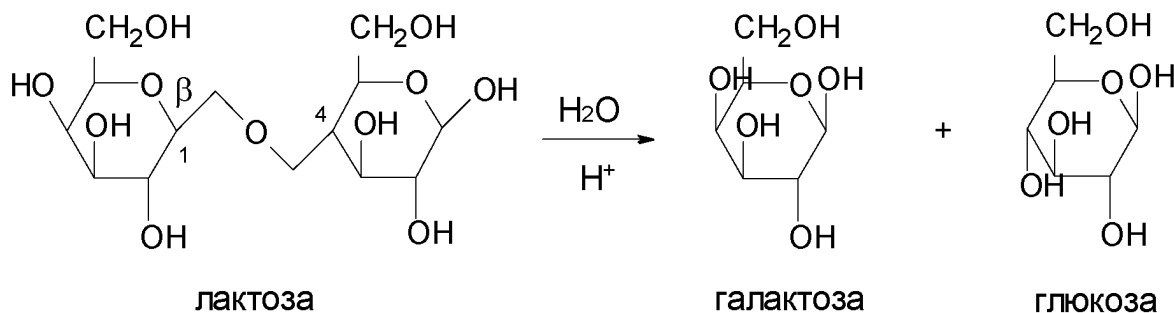


сахароза

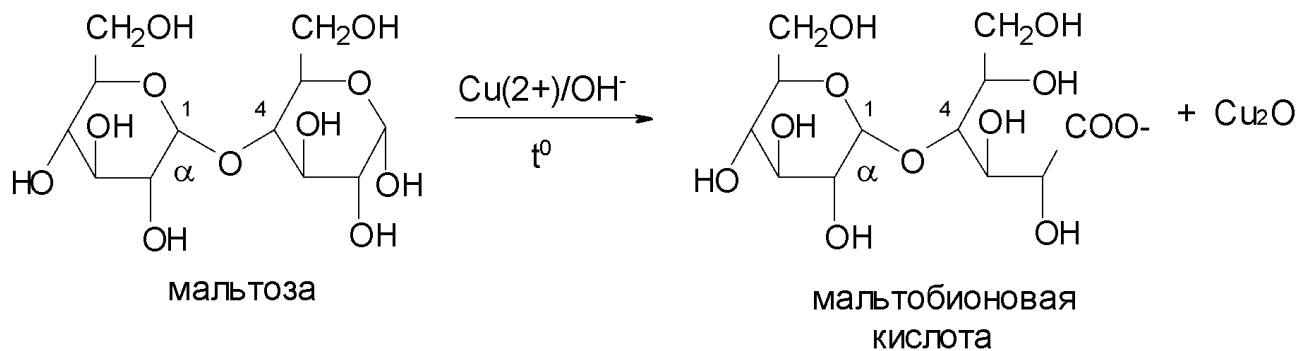
Некоторые химические свойства

дисахаридов.

- Все дисахариды при гидролизе *in vitro* в кислой среде дают составляющие их моносахариды.



- Мальтоза, изомальтоза, лактоза, сахароза, трегалоза съедобны, перевариваются в ЖКТ с образованием моносахаридов. Целлобиоза – несъедобна.
- Все восстанавливающие дисахариды дают реакции с реактивами Фелинга и Толленса с образованием соответствующих бионовых кислот.



Биозначение дисахаридов.

- Съедобные дисахариды - важнейший компонент углеводной диеты человека:
- Мальтоза и изомальтоза – продукты неполного переваривания крахмала во рту и ЖКТ человека.
- Лактоза – молочный сахар, добавка к таблеткам против намокания.
- Сахароза – свекловичный (тростниковый) сахар (до 120 г/сут).
- Инвертный сахар (продукт гидролиза сахарозы) и мальтозный сироп (из крахмала) применяются в пищевой промышленности.
- Трегалоза – сахар грибов и гемолимфы насекомых.
- Целлобиоза – продукт неполного гидролиза целлюлозы *in vitro* и *in vivo* бактериями.

- Полисахариды – большая группа природных биологически активных соединений, полимеров моносахаридов, молекулы которых состоят из остатков моносахаридов (более 10), связанных гликозидной связью. Сахара, молекулы которых содержат 3-10 остатков моносахаридов – олигосахариды.
- Олиго- и полисахариды – твердые вещества, по-разному растворимые в воде и плохо растворимые в органических растворителях.
- По составу полисахариды делятся на:
- **Гомополисахариды** $C_n(H_2O)_m$ – построены из, и гидролизуются с образованием моносахаридов 1 типа.
- **Гетерополисахариды** - построены из, и гидролизуются с образованием моносахаридов 2-х и более типов.

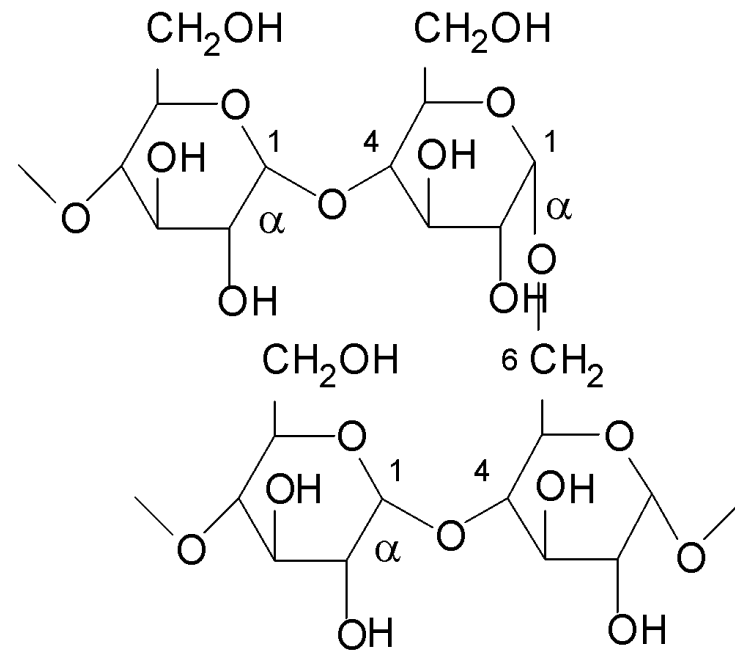
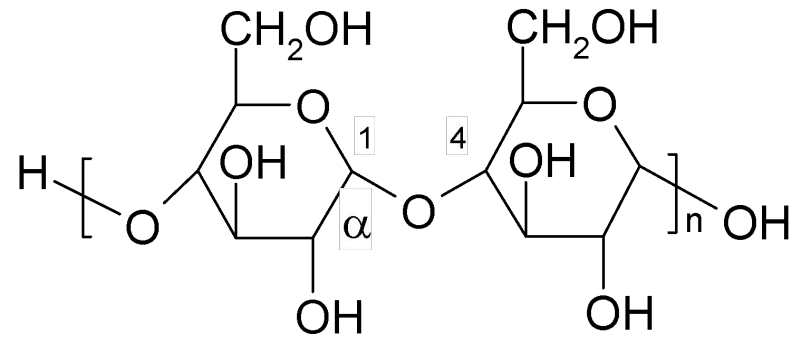
- Полисахариды очень разнообразны по составу, строению, физико-химическим свойствам, биологической роли и применению, многие используются и в лечебных целях.
- **Гомополисахариды:** крахмал (амилоза + амилопектин), декстрины, гликоген, декстраны, целлюлоза, хитин, хитозан и др.
- **Гетерополисахариды:** гликозаминогликаны (ГАГ): гиалуроновая кислота, хондроитин-4- и 6-сульфаты, гепарин, гепарансульфаты, дерматансульфаты, протеогликианы и др.

Крахмал.

- **Крахмал** $(C_6H_{10}O_5)_n$ – основной запасующий полисахарид растений, полимер α -D-глюкозы, белый порошок, растворимый в воде: в холодной воде набухает, в горячей частично растворяется.
- Основной компонент углеводной диеты человека (около 400 г/сут), основной поставщик экзогенной D-глюкозы в организм человека.
- Переваривается (гидролизуется) в ЖКТ ступенчато до глюкозы:
- $(C_6H_{10}O_5)_n \rightarrow$ **декстрины** \rightarrow **мальтоза** + **изомальтоза** \rightarrow **глюкоза**
- Состоит из 2-х фракций: неразветвленной **амилозы** и разветвленного **амилопектина**.
- **Амилоза** дает с йодом интенсивную фиолетовую окраску – образуется комплекс включения I_2 в полость спирали молекулы амилозы.

Строение и физико-химические свойства фракций крахмала.

- **Амилоза** – неразветвленный полимер с мол. массой 32-160 тыс., остатки D-глюкозы связаны α -(1→4)-гликозидными связями, хорошо растворяется в горячей воде.
- **Амилопектин** – разветвленный полимер с мол. массой до 1 млн., остатки D-глюкозы связаны α -(1→4)-гликозидными связями в линейных цепях и α -(1→6)-гликозидными связями в точках ветвления через 20-25 остатков глюкозы; в воде растворяется плохо, но набухает.

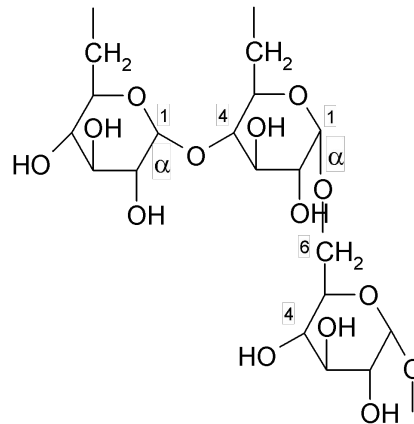


Гликоген.

- **Гликоген** - основной запасующий полисахарид человека (до 400 г) и животных, высоко-разветвленный полимер α -D-глюкозы, белый порошок, практически не растворимый в воде, структурный аналог **амилопектина**.
- **Гликоген** отличается от **амилопектина** большей мол. массой (до 100 млн.) и большей разветвленностью – точки ветвления через 6-12 остатков глюкозы в линейных цепях.
- **Гликоген** запасается в печени и мышцах. Печеночный гликоген гидролизуется до глюкозы и секретируется в кровь при кратковременном голодании (до 12 ч.). Мышцы используют свой гликоген (в форме глюкозо-6-фосфата) при сокращениях при недостатке кислорода.

Декстраны.

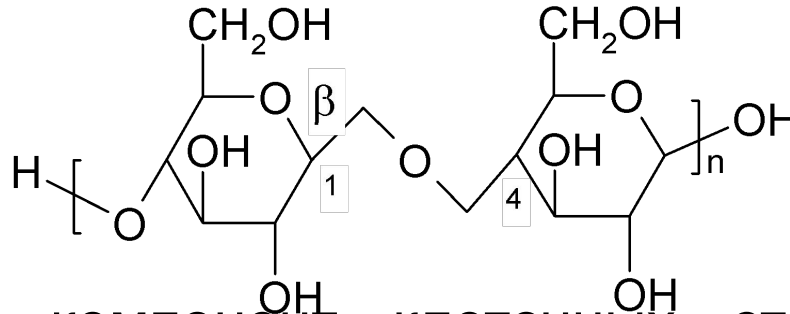
- **Декстраны** - высокоразветвленный полимер α -D-глюкозы бактериального происхождения, предшественник клеточных стенок бактерий, ни в чем нерастворим. Мол. масса до 100 млн. В основных цепях связи α -(1 \rightarrow 6), в точках ветвления α -(1 \rightarrow 4), α -(1 \rightarrow 3) и α -(1 \rightarrow 2) Компонент сухого вещества зубного налета.



- Частично гидролизованные водорастворимые декстраны с мол. массой 30-60 тыс. – плазмозамещающие растворы – препараты **ПОЛИГЛЮКИН** и **РЕОПОЛИГЛЮКИН**.

Целлюлоза и ее производные.

- **Целлюлоза** – природный неразветвленный волокнистый полимер β -D-глюкозы, остатки глюкозы связаны β -(1 \rightarrow 4)-гликозидными связями. Молекулярные цепи собираются в волокна образованием множества водородных связей между группами OH соседних цепей.
- Растворима только в реактиве Швейцера $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2](\text{OH})_2$.



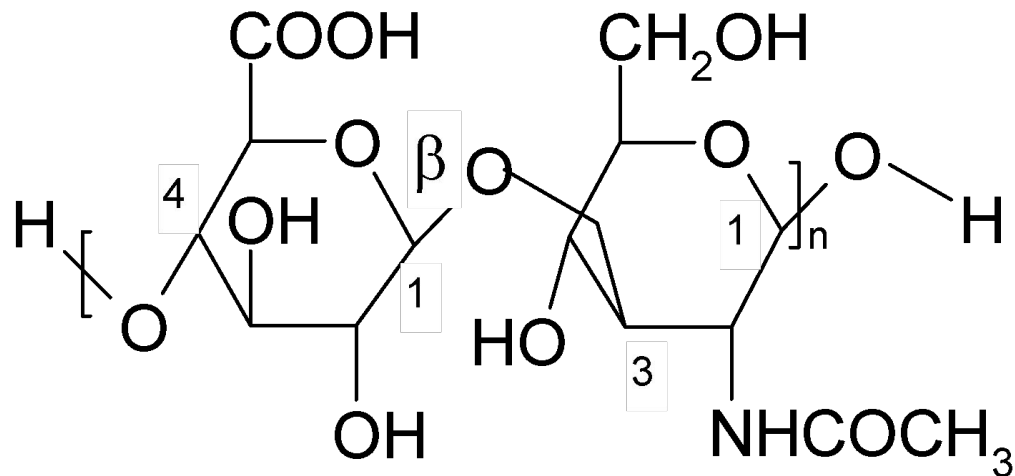
- Целлюлоза – компонент клеточных стенок растений и древесины, широко используется в промышленности и быту, содержится в растительной пище, необходима для нормальной работы кишечника (5-10 г/сут.).
- Многочисленные производные целлюлозы (простые и сложные эфиры) широко применяются – ткани, медицинские пленки, адсорбенты и др.

Важнейшие гликозаминогликаны.

Класс ГАГ	Состав	Связь в биозном фрагменте	Связь между биозными фрагментами
Гиалуроновая кислота	D-глюкуроновая кислота + N-ацетил-D-глюкозамин	β -(1→3)	β -(1→4)
Хондроитин-4-сульфат	D-глюкуроновая кислота; N-ацетил-D-галактозамин-4-сульфат	β -(1→3)	β -(1→4)
Хондроитин-6-сульфат	D-глюкуроновая кислота; N-ацетил-D-галактозамин-6 сульфат	β -(1→3)	β -(1→4)
Гепарин	D-глюкуронат-2-сульфат; N-ацетил-D-галактозамин-6 сульфат и др	β -(1→4), α -(1→4)	α -(1→4)

Гиалуроновая кислота.

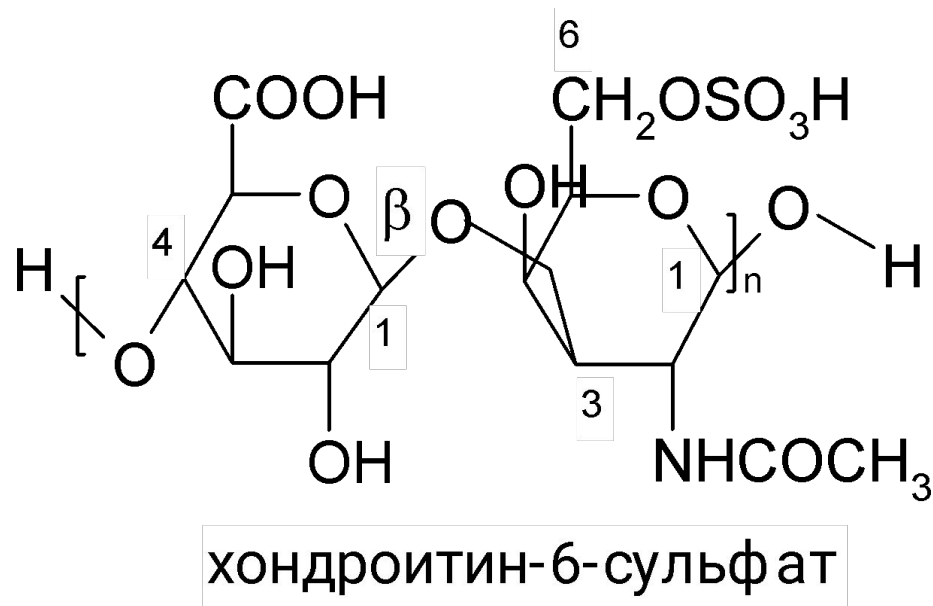
- Важнейший компонент соединительной ткани, мол. масса 2-7 млн., образует очень вязкие разбавленные водные растворы. Входит в состав матрикса соединительной ткани, связок, суставной жидкости, стекловидного тела глаза и др.
- Функции: структурная, барьерная.



- Имеются препараты гиалуроновой кислоты.

Хондроитин-4 и 6-сульфаты.

- Важнейший компонент соединительной ткани, мол. масса 10-60 тыс., образует матрикс хрящевой ткани. Имеет множество сульфатных групп в виде О-эфиров с ОН группами при атомах С-4 или С-6 в остатках N-ацетил-D-галактозамина. Биозный фрагмент – N-ацетилхондрозин, связь между фрагментами - β -(1 \rightarrow 4).



- Имеются препараты хондроитинсульфатов.

Гепарин.

- Твердое вещество, хорошо растворимое в воде, мол. масса 16-20 тыс.
- Основное противосвертывающее вещество крови (*антикоагулянт*) углеводной природы. Синтезируется печенью и ассоциировано с сосудистыми стенками.
- Имеет довольно сложный состав и строение (см. табл.).
- Применяется в лечебных целях – растворы, гепариновая мазь и др.

Олигосахариды и их биозначение.

- Олигосахаридные фрагменты входят в состав сложных белков **гликопротеинов** – ряда ферментов, гормонов, рецепторов, антител, поверхностных антигенов клеток (функции сигнально-регуляторная и иммунная).
- Олиго- и полисахаридные фрагменты входят в состав сложных биополимеров соединительной ткани – **протеогликанов**, создающих межклеточный матрикс.
- **Циклодекстрины** – циклические олигомеры α -D-глюкозы - входят в состав таблеток, применяются для создания новых лекарственных форм.