

Углеводы: моно-, олиго- и полисахариды

Биоорганическая химия
для специальности 31.05.01 Лечебное
дело
ИФОИТМ
Доцент Янькова В.И.

Основные вопросы лекции:

- 1. Участие углеводов в процессах жизнедеятельности.
- 2. Классификация углеводов.
- 3. Изомерия: структурная, стерео-, таутомерия.
- 4. Химические свойства:
 - - реакции A_N (sp^2);
 - - реакции S_N (sp^3);
 - - специфические реакции.
- 5. Отдельные представители. Аскорбиновая кислота.
- 6. Характеристика восстанавливающих и невосстанавливающих дисахаридов.
- 7. Характеристика гомополисахаридов. Роль крахмала, гликогена в процессах жизнедеятельности.
- 8. Характеристика гетерополисахаридов. Участие в обменных процессах.

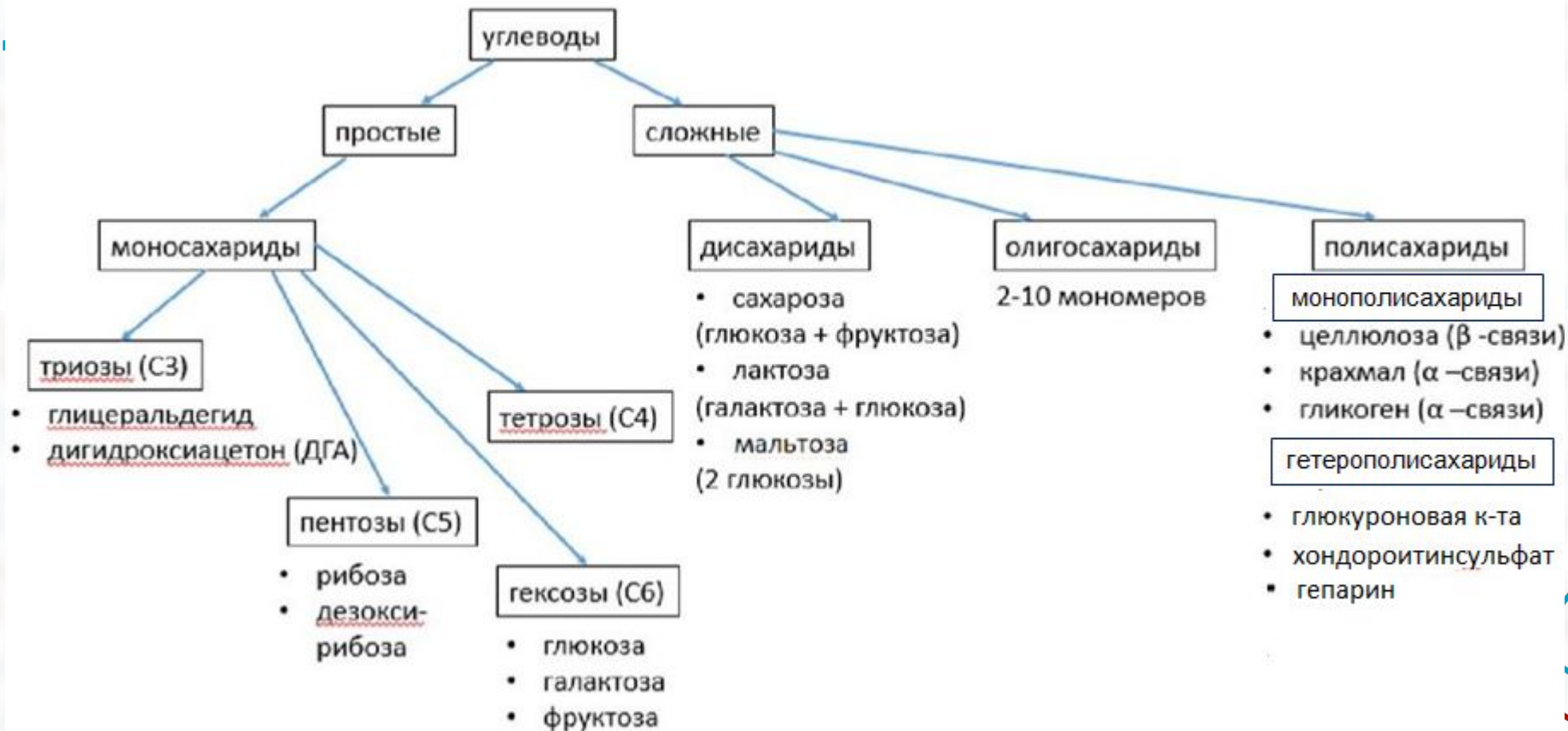


Биологические функции углеводов

- 1. Энергетическая.** При сгорании 1 моль глюкозы выделяется 3060 Дж энергии, которая расходуется в эндотермических биологических процессах, превращаясь в тепло и частично аккумулируясь в АТФ.
 - 2. Пластическая** – являются обязательным компонентом внутриклеточных структур и мембран растительного и животного происхождения. Основную субстанцию межклеточного матрикса соединительной ткани составляет протеогликаны – высокомолекулярные углеводобелковые компоненты.
 - 3. Синтетическая** – участвуют в синтезе нуклеиновых кислот, входят в состав коферментов, гликолипидов, гликопептидов, гликопротеидов.
 - 4. Защитная** – участвуют в поддержании иммунитета организма.
 - 5. Специфическая** – отдельные углеводы участвуют в проведении нервных импульсов, образовании антител, обеспечении специфичности группы крови.
 - 6. Регуляторная** – растительная пища содержит полисахарид - клетчатку, которая улучшает работу кишечника и повышает секрецию в желудке.
- Для оптимального обеспечения организма углеводами в среднем, необходимо 450 г. в сутки.



Классификация углеводов



Классификация углеводов



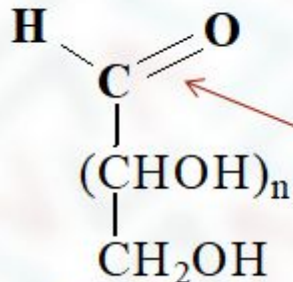
Моносахариды - углеводы, которые не разлагаются водой до более простых соединений. Для человека наиболее важны глюкоза, фруктоза, галактоза, рибоза, дезоксирибоза.

Дисахариды – это углеводы, которые гидролизуются с образованием двух молекул моносахаридов. Наиболее важны для человека сахароза, мальтоза и лактоза.

Полисахариды - полимеры, образованные из большого числа моносахаридов. Они делятся на перевариваемые и неперевариваемые в желудочно-кишечном тракте. К перевариваемым относят крахмал и гликоген, из вторых для человека важны клетчатка.

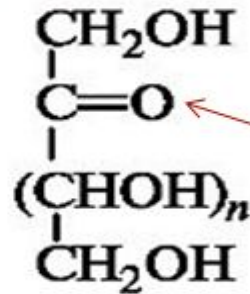
Моносахариды

Моносахариды классифицируют с учетом природы карбонильной группы и длины углеродной цепи. Моносахариды, содержащие **альдегидную группу**, называют **альдозами**, а **кетонную** группу (обычно в положении 2) - **кетозами** (суффикс **-оза** применяют для названий моносахаридов: глюкоза, галактоза, фруктоза и др.).



альдегидная
группа

Альдозы
n=1-8

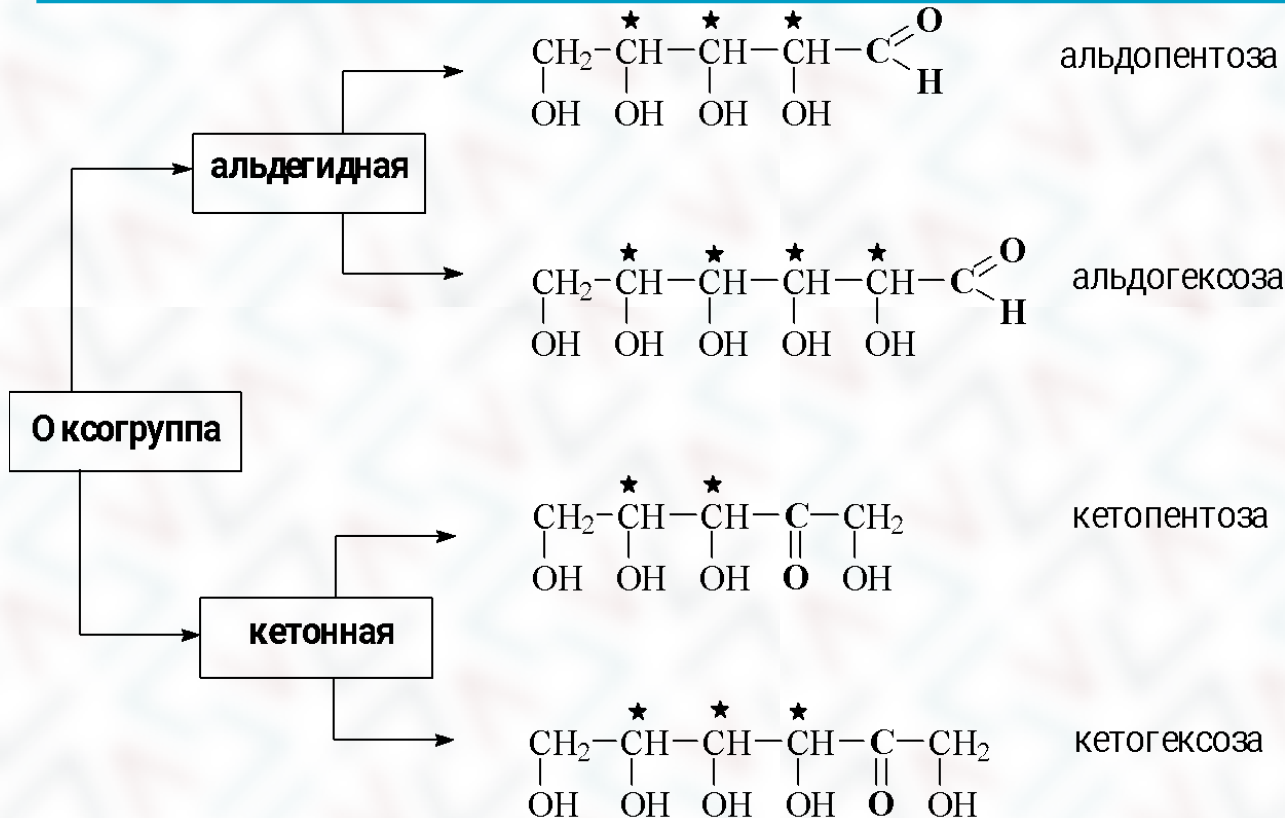


кетонная
группа

Кетозы
n=1-7

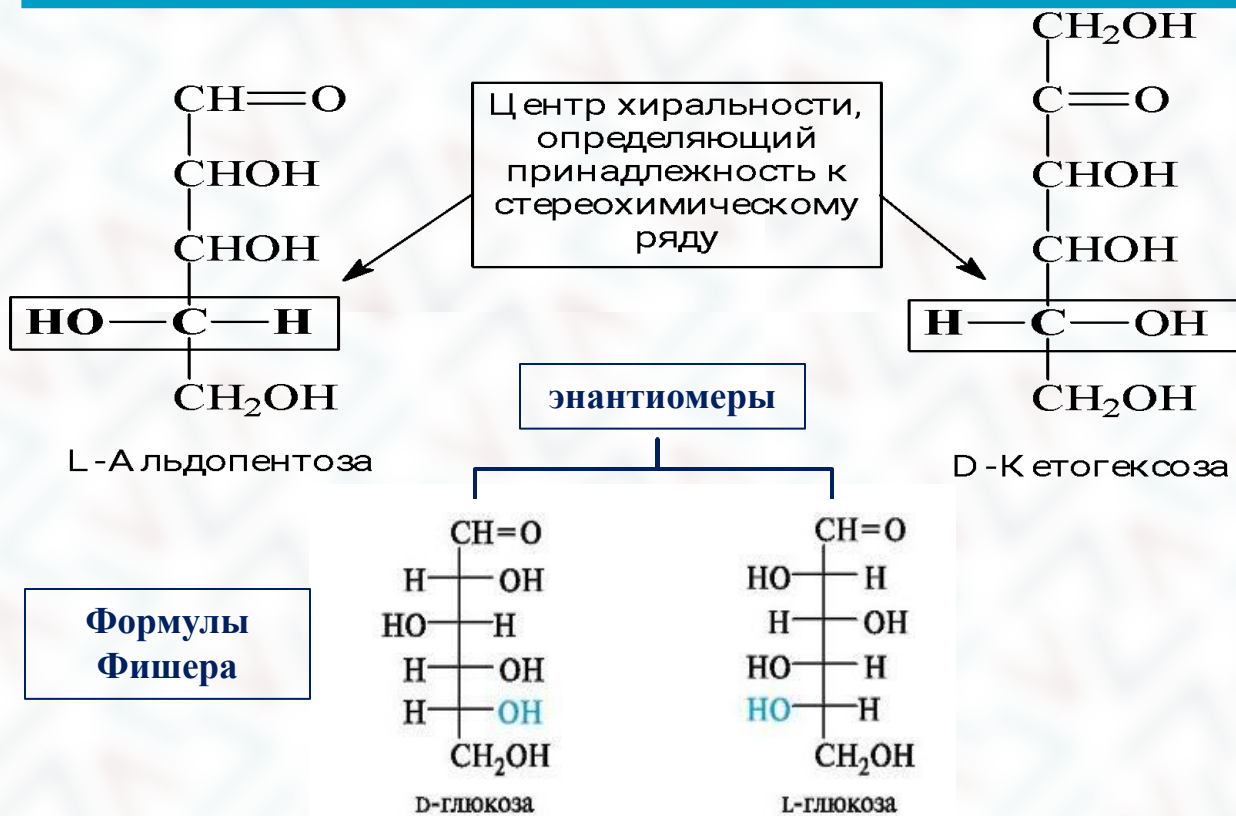


Изомерия: структурная



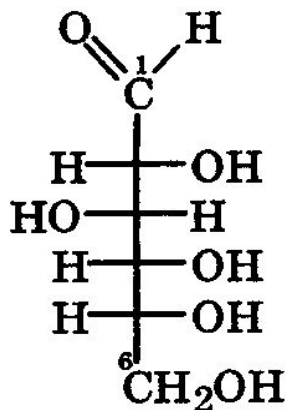
Наиболее важным видом структурной изомерии моносахаридов является межклассовая: **альдозы** изомерны **кетозам**. Например, альдогексоза (глюкоза) и кетогексоза (фруктоза).

Изомерия: оптическая (стереоизомерия)

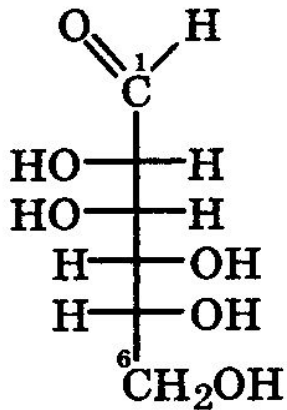


Для изображения стереоизомеров моносахаридов используют проекционные **формулы Фишера**. D- и L- стереоизомеры глюкозы (**энантимеры**) являются несовместимыми зеркальными отражениями друг друга и вращают плоскость поляризованного луча на один и тот же угол (52,5 градус), но в разные стороны.

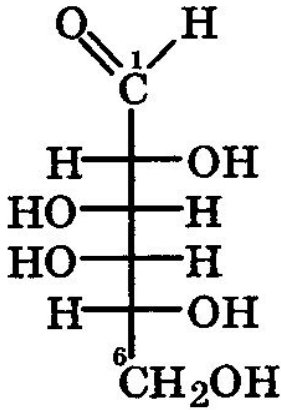
Изомерия: оптическая (стереоизомерия)



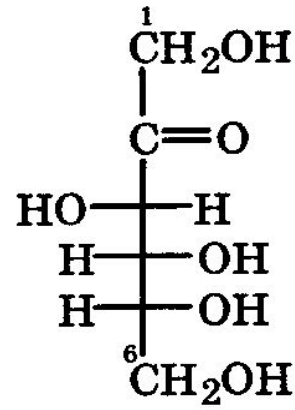
D-глюкоза



D-манноза



D-галактоза



D-фруктоза

эпимеры

диастереомеры

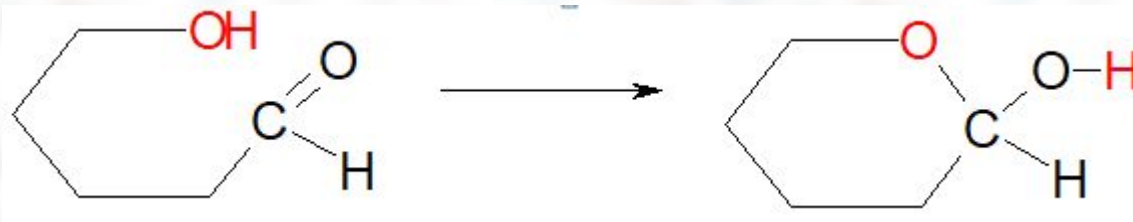
структурные изомеры

Приведенные стереоизомеры D-альдогексоз имеют **одинаковую природу (альдозы) и последовательность связей между атомами, но отличаются пространственным расположением заместителей у одного (эпимеры) или нескольких атомов углерода (диастереомеры).**

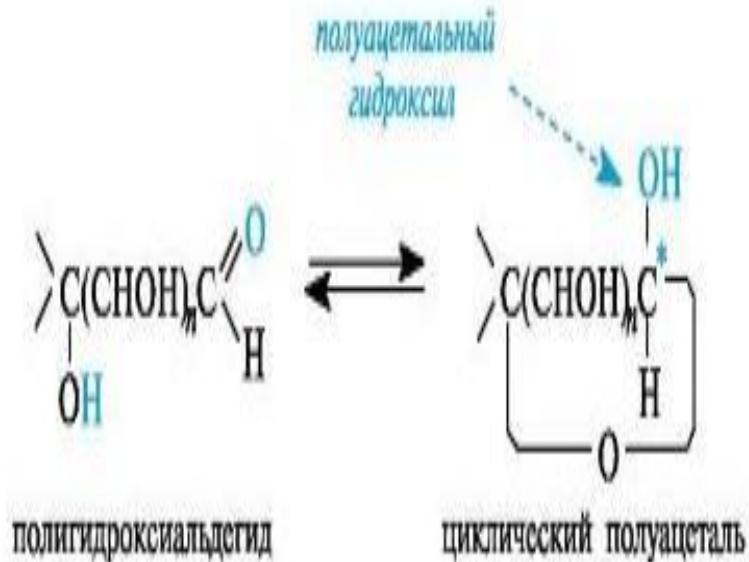
Циклические формы

Моносахариды по строению являются **циклическими полуцетателями**.

Образование циклических форм моносахаридов можно представить как результат **внутримолекулярного взаимодействия** карбонильной и гидроксильной групп, содержащихся в молекуле моносахарида (**A_n**).



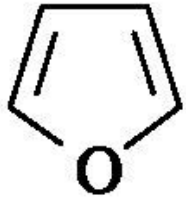
Циклические формы



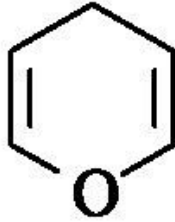
Полуацетальную гидроксильную группу в химии углеводов называют *гликозидной*. По свойствам она значительно отличается от остальных (спиртовых) гидроксильных групп.



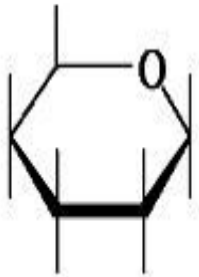
Циклические формы



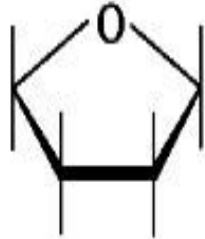
фуран



пиран



пиранозный цикл



фуранозный цикл

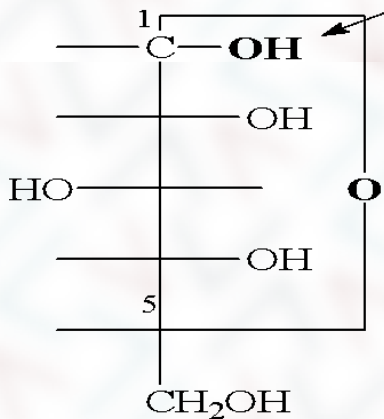
В результате циклизации образуются термодинамически более устойчивые **фуранозные** (пятичленные) и **пиранозные** (шестичленные) циклы. Названия циклов происходят от названий родственных гетероциклических соединений - **фурана** и **пирана**.



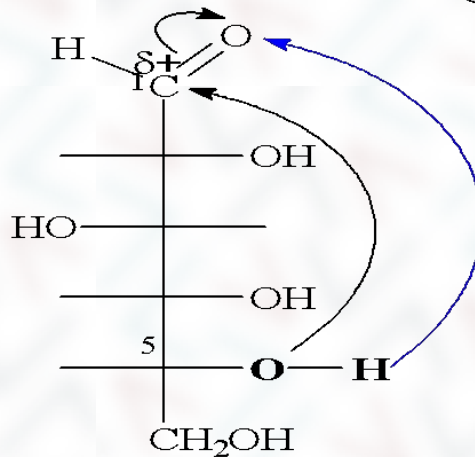
Циклические формы

Гликозидная ОН-группа

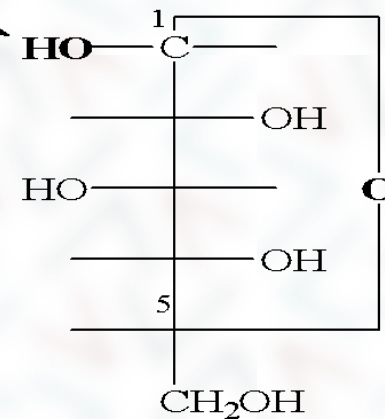
Формулы Колли-Толленса



α -D-глюкопираноза
(циклическая форма)



D-глюкоза
(открытая форма)

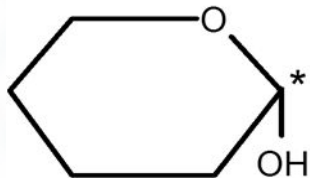


β -D-глюкопираноза
(циклическая форма)

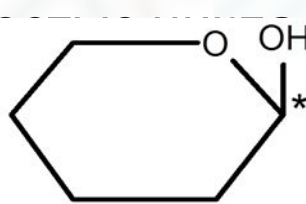


Циклические формы

В циклической форме создается дополнительный центр хиральности (атом углерода, ранее входивший в состав карбонильной группы (у альдоз это С-1). Этот атом углерода называют **аномерным**, а два соответствующих стереоизомера - **α -** и **β -аномерами**. Положение полуацетального гидроксила у аномерного атома С определяет вид аномера моносахарида. Если полуацетальный гидроксил расположен под плоскостью цикла - **α -**



α -аномер



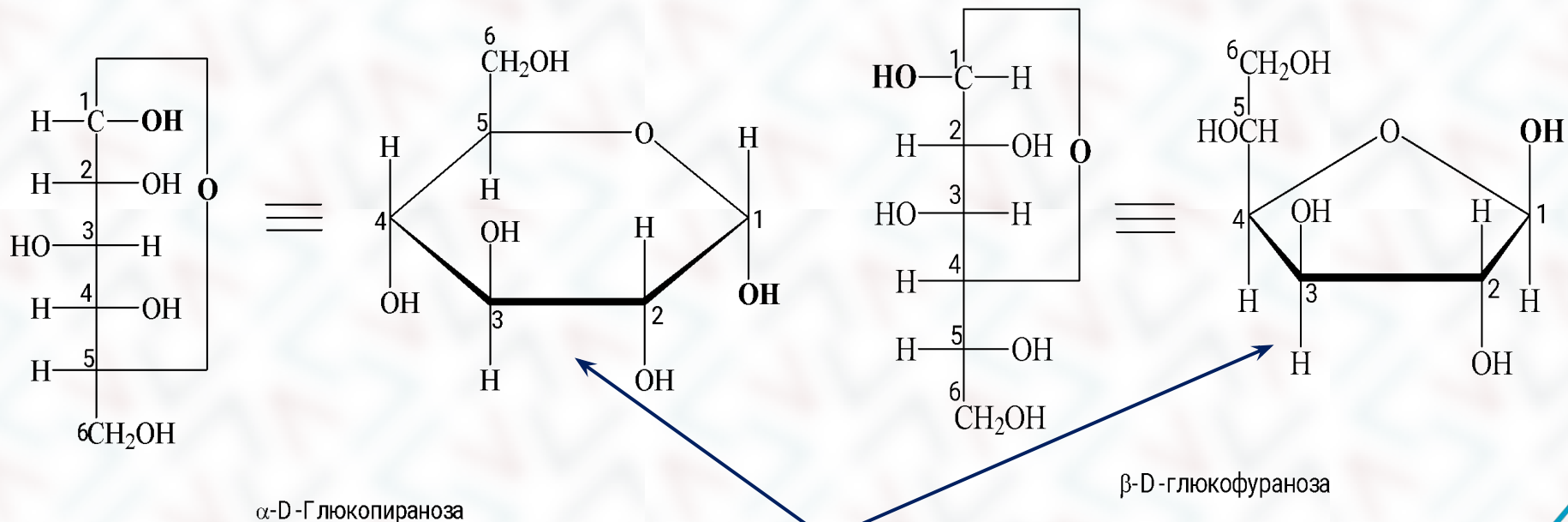
β -аномер

β -аномер.

Аномеры представляют собой частный случай **эпимеров**.



Циклические формы

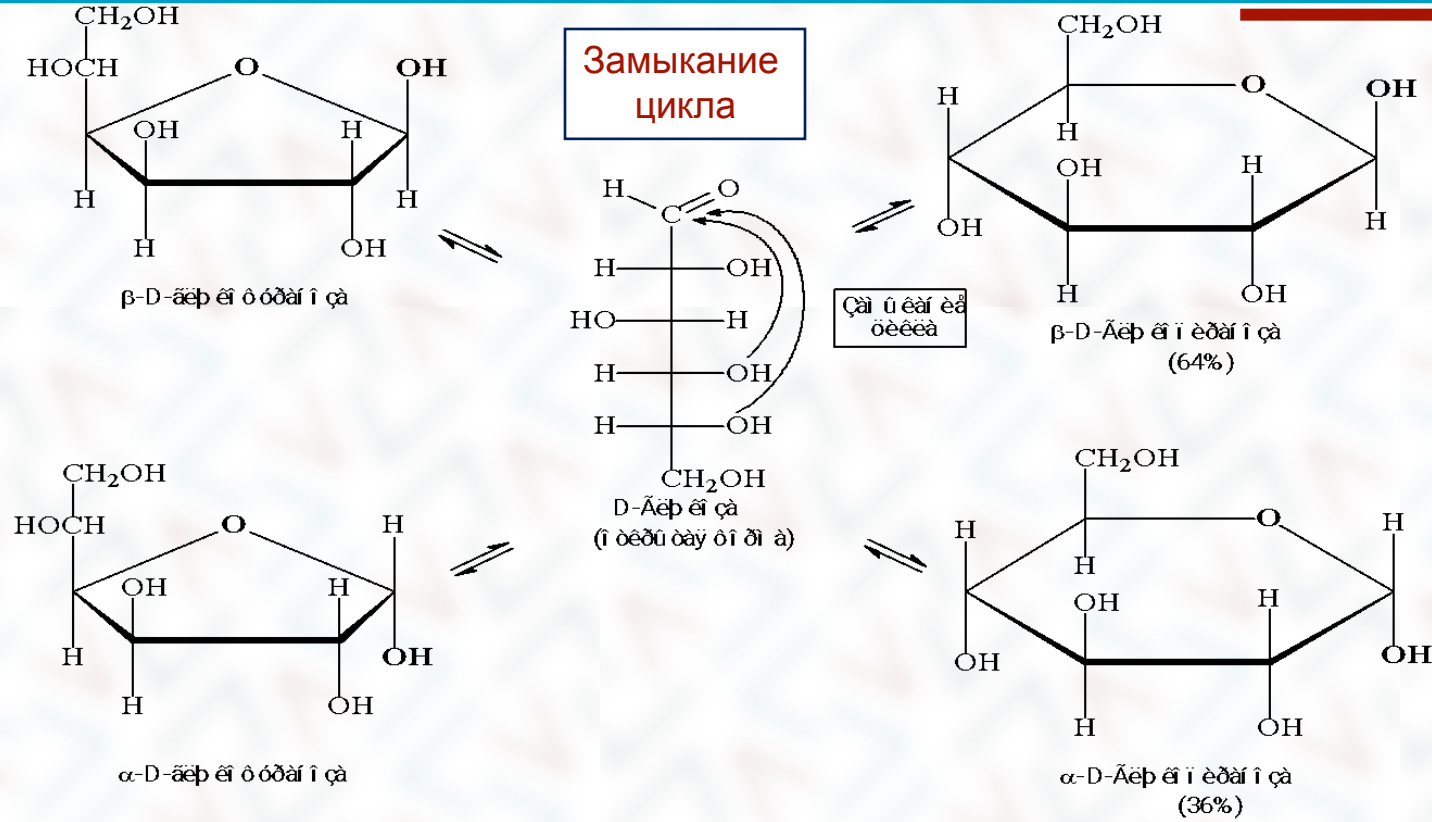


Для изображения циклических форм приняты формулы

Хеворса



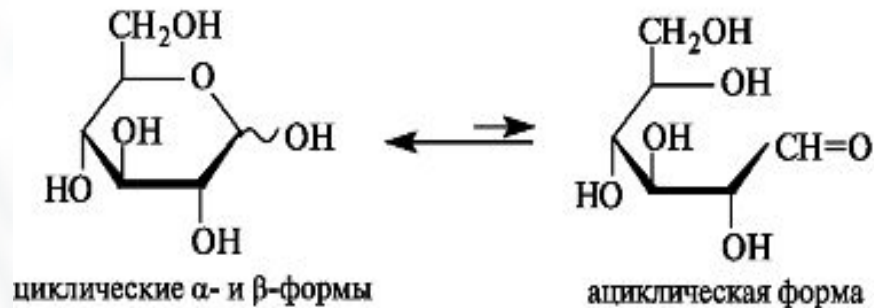
Цикло-оксо-таутомерия



Химические свойства моносахаридов

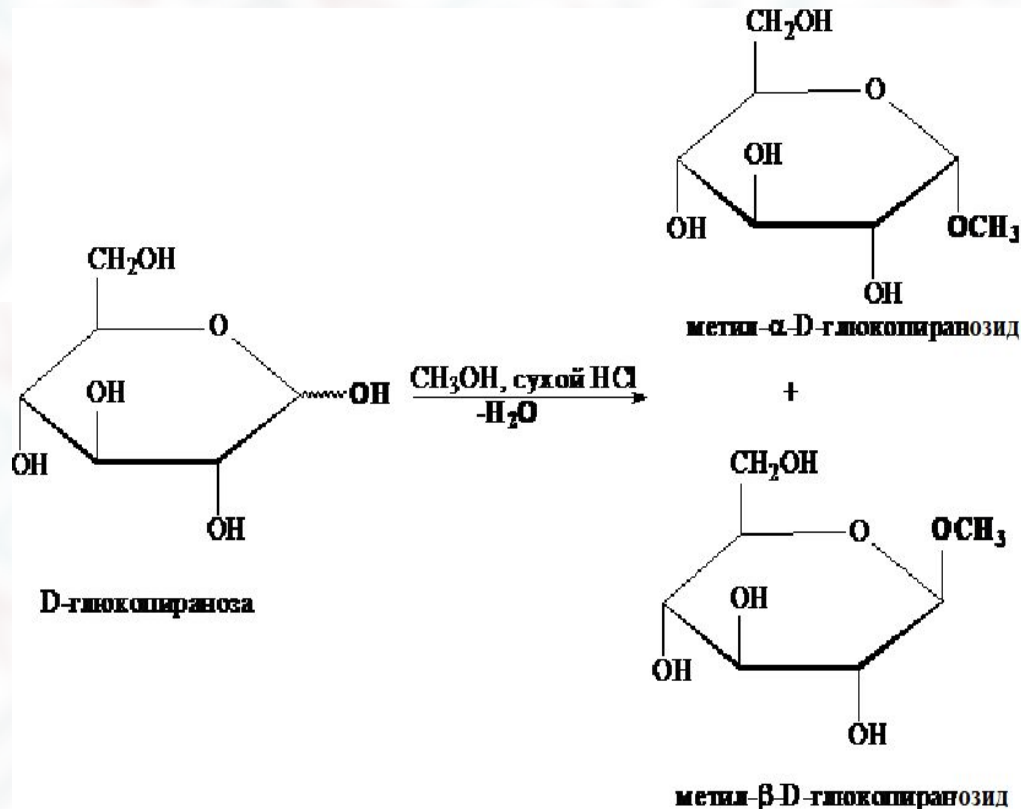
В молекулах моносахаридов имеются следующие наиболее важные реакционные центры:

- полуацетальный гидроксил;
- спиртовые гидроксильные группы (все остальные, кроме полуацетальной);
- карбонильная группа ациклической формы.



Гликозиды

образование: реакционный центр - полуацетальный гидроксил,
механизм реакции - S_N



Свойства полуацеталей

проявляются во взаимодействии циклических форм моносахаридов со спиртами, при этом

полуацетальный

(гликозидный) гидроксил не проявляют свойств спиртов, а ведут себя специфически,

образуя **гликозиды** (окончание - **озид**)

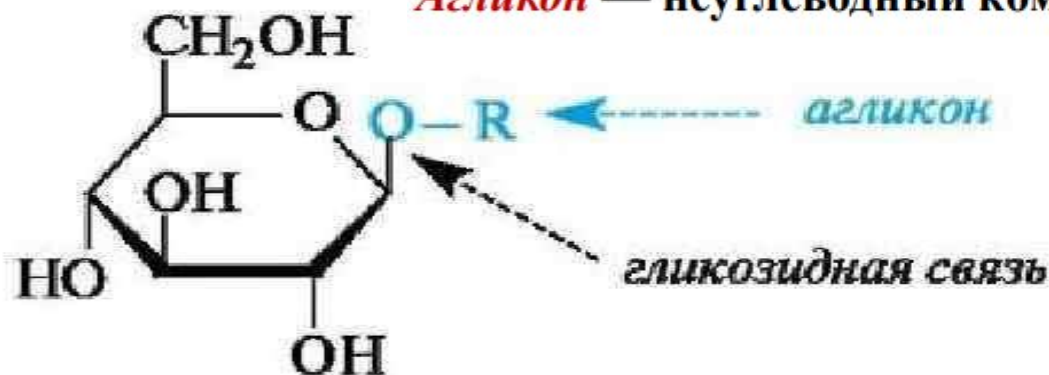
циклических форм углеводов, в которых полуацетальная гидроксильная группа заменена группой **-OR**.

Гликозиды образуются при взаимодействии моносахаридов со спиртами: в реакцию вступает только полуацетальная группа ОН.

О-гликозиды - в основе образования ди-, олиго- и полисахаридов;

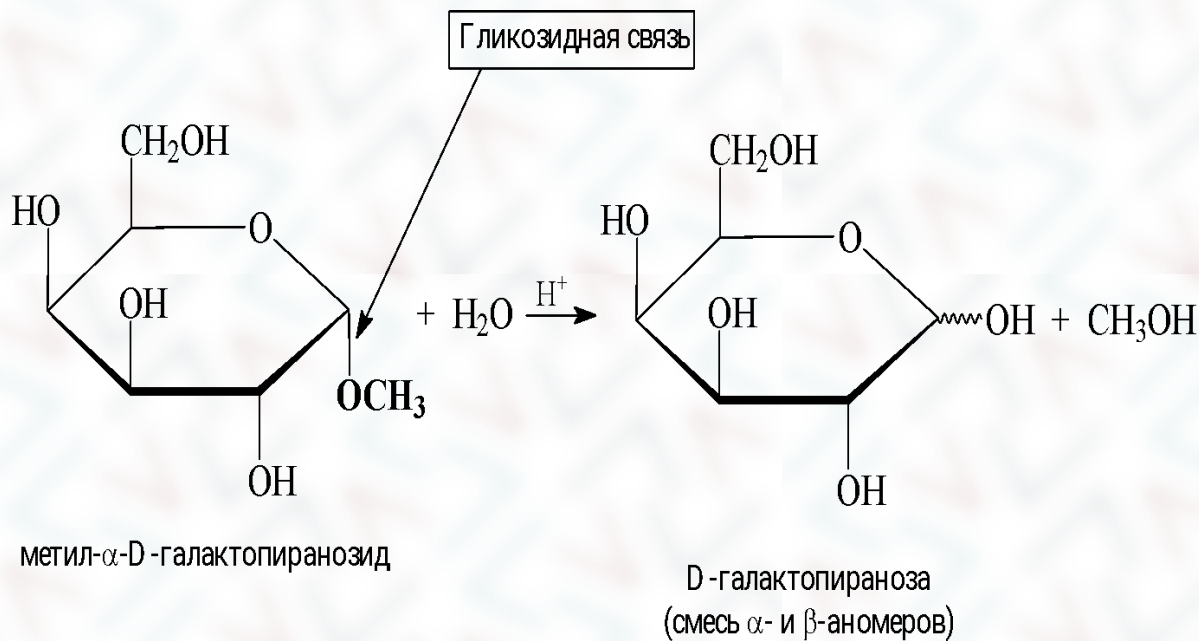
Н-гликозидов - в образовании нуклеотидов

Агликон — неуглеводный компонент гликозида.



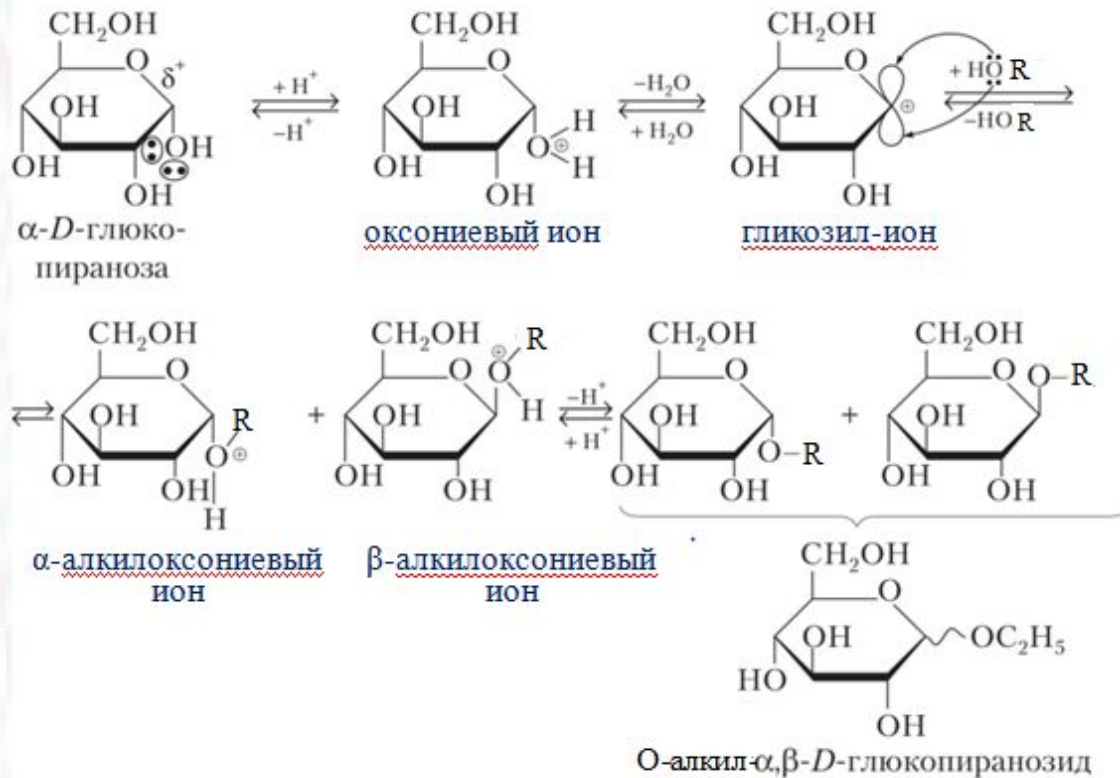
ГЛИКОЗИДЫ

гидролиз: реакционный центр – **OR-группа** ,
механизм реакции - **S_N**



Гликозиды гидролизуются кислотами, но проявляют **устойчивость к гидролизу в слабощелочной среде**. Гидролиз гликозидов приводит к соответствующим спиртам и моносахаридам и представляет собой **реакцию, обратную их образованию**. Ферментативный гидролиз гликозидов лежит в основе **расщепления полисахаридов**

Механизмы реакций



1 стадия – присоединение протона (катализатора) к полуацетальному гидроксилу, образование **оксониевого иона**.

2 стадия – отщепление молекулы воды, образование **гликозил-катиона**.

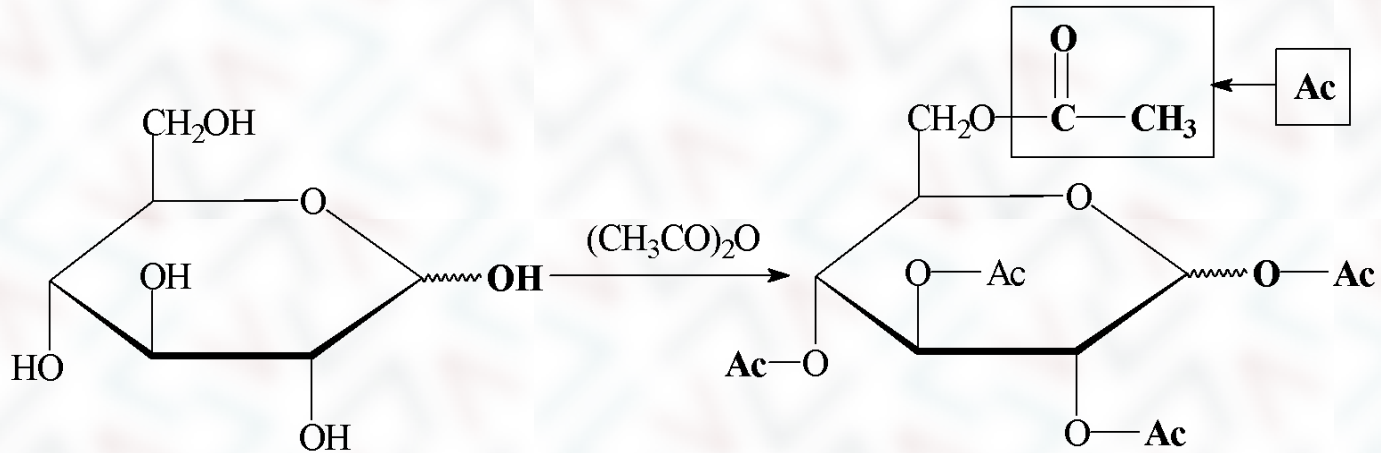
3 стадия – нуклеофильная атака молекулой спирта с двух сторон плоскости цикла, образование двух аномерных **алкилоксониевых ионов** (α - и β -)

4 стадия – отщепление протона

Сложные эфиры

образование: реакция этерификации,

реакционный центр - спиртовые гидроксилы группы, механизм реакции - An

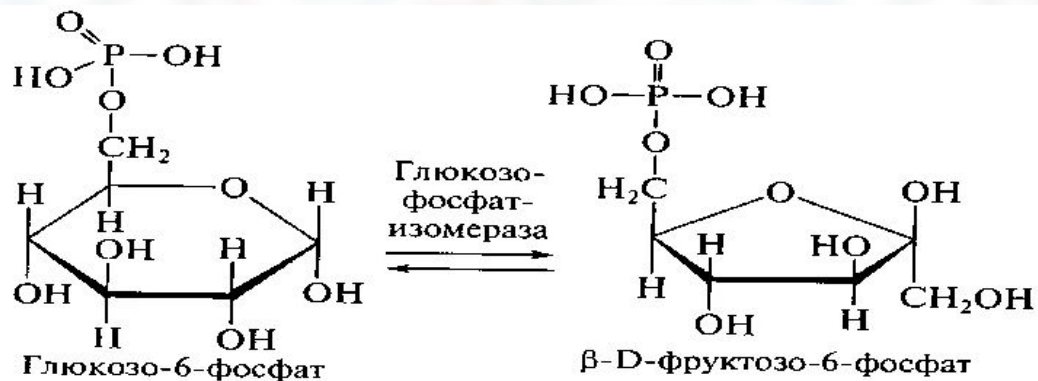
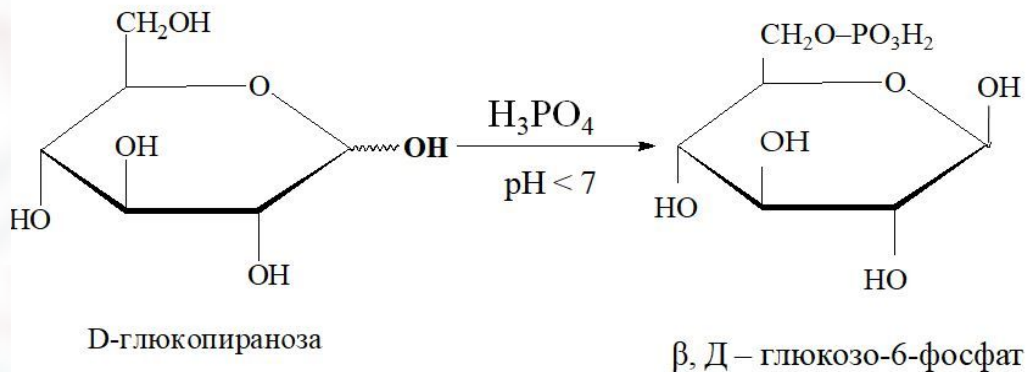


D-глюкопираноза

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

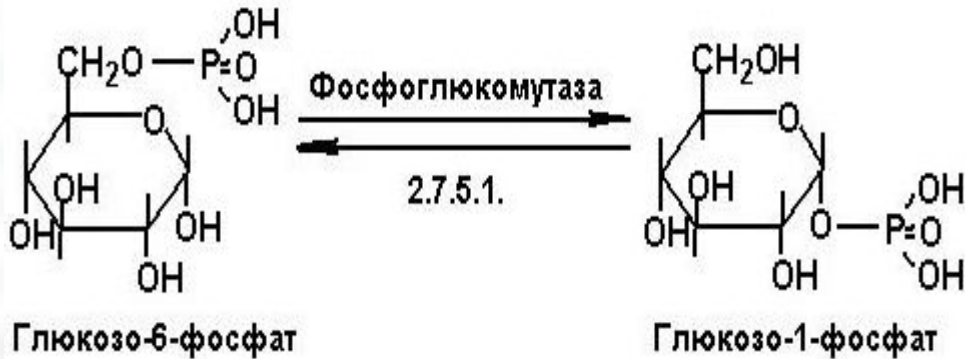
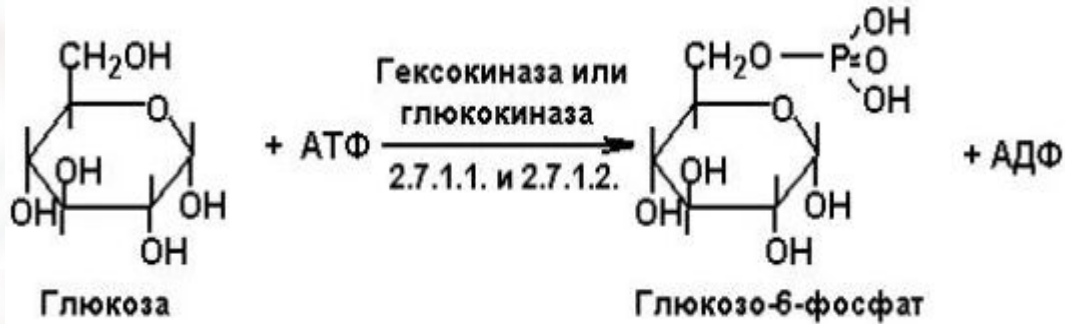


Сложные эфиры - фосфорные эфиры



Большое значение имеют эфиры неорганических кислот, в частности эфиры фосфорной кислоты - **фосфаты**. Они содержатся во всех растительных и животных организмах и представляют собой **метаболически активные формы** моносахаридов. Наиболее важную роль играют **фосфаты D-глюкозы и D-фруктозы**. Образуются из гликогена по месту **первого и шестого** атома углерода с участием фермента **фосфорилазы**.

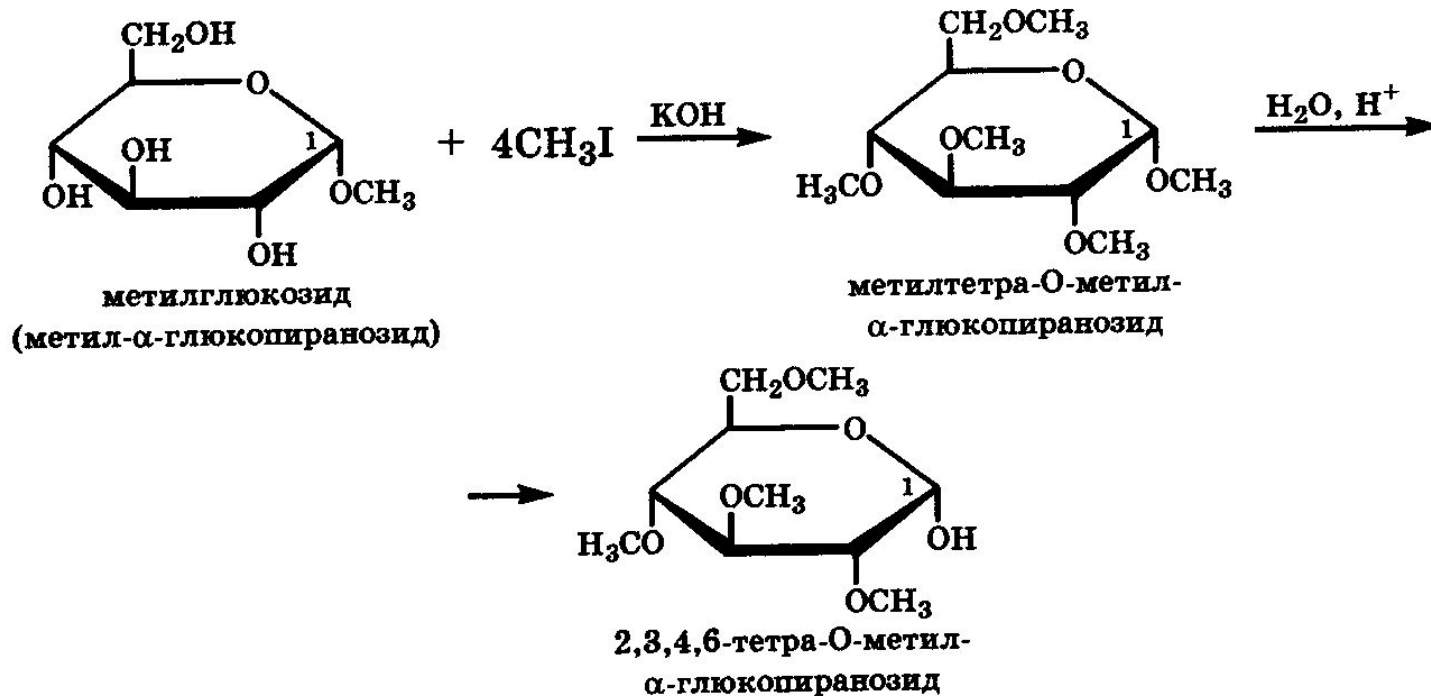
Фосфорные эфиры



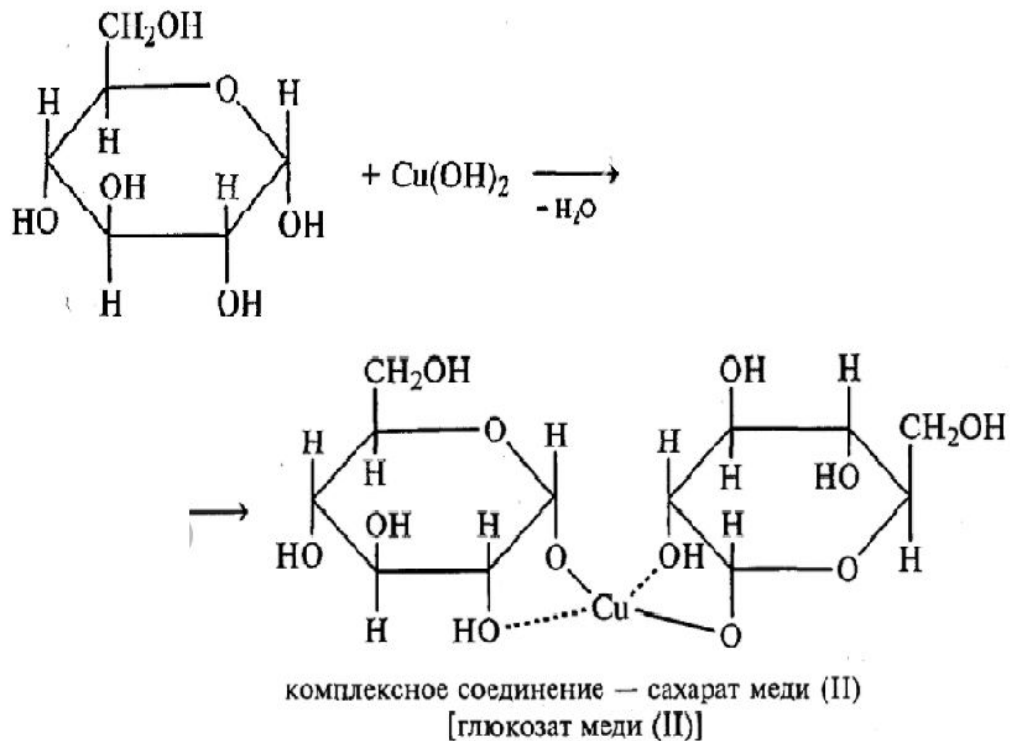
Метаболизм углеводов, фотосинтез, брожение и др. метаболические процессы осуществляются с участием фосфатов моносахаридов. Например, при гидролизе гликогена, происходящего в организме при помощи фермента фосфорилазы, глюкоза отщепляется в виде 1-фосфата. 6-фосфат глюкозы получается при фосфорилировании ее при участии АТФ.

Образование простых эфиров

реакционный центр - спиртовые гидроксилы группы,
механизм реакции - S_N



Комплексообразующие свойства

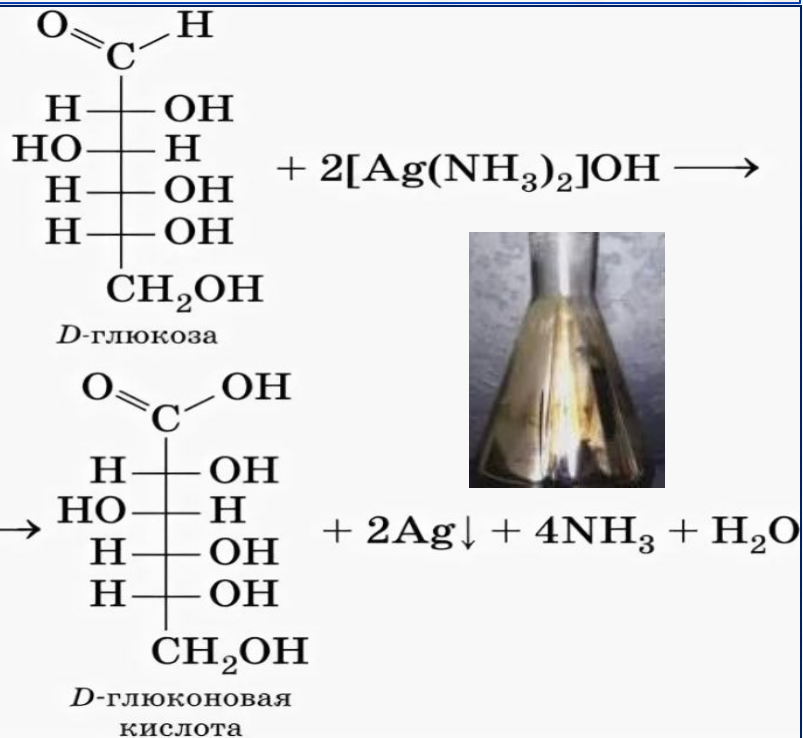


Свойства многоатомных спиртов проявляются в качественной реакции взаимодействия моносахаридов со свежесажженным гидроксидом меди (II) - $\text{Cu}(\text{OH})_2$. В результате происходит образование растворимого хелатного комплекса ярко-синего цвета.

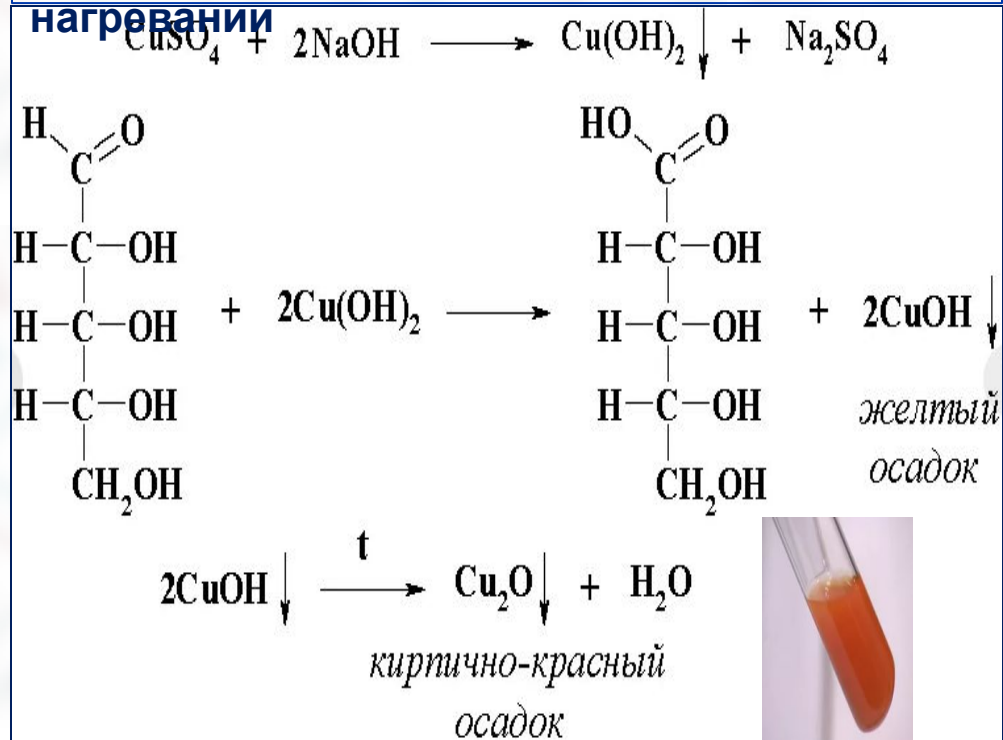


Окисление в щелочной среде (pH > 7) - качественные реакции альдоз

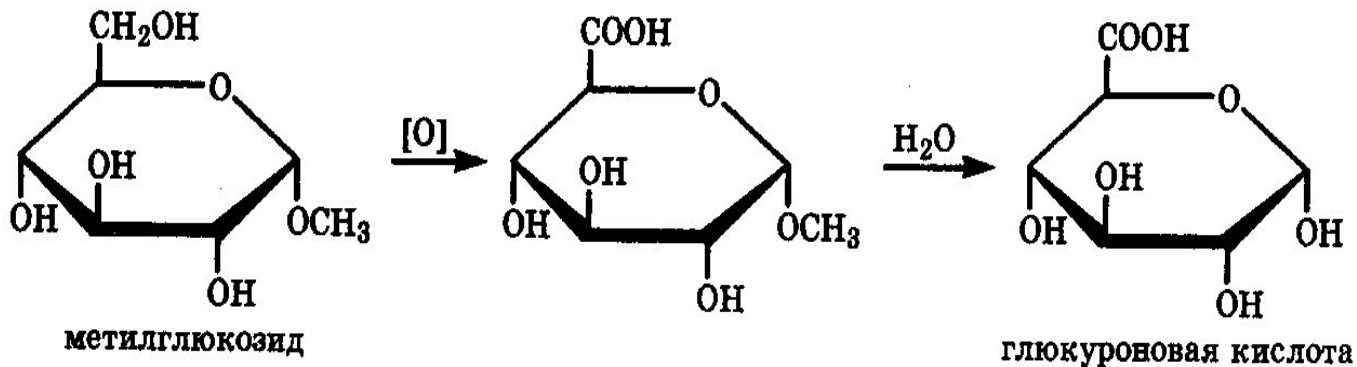
Реакция «серебряного зеркала»



Реакция с гидроксидом меди (II) при нагревании



Сахарные кислоты



Уроновые кислоты, синтезирующиеся в печени, выполняют в организме важную функцию: они образуют с лекарственными веществами, их метаболитами, токсичными веществами водорастворимые гликозиды и выводят их из организма с мочой.



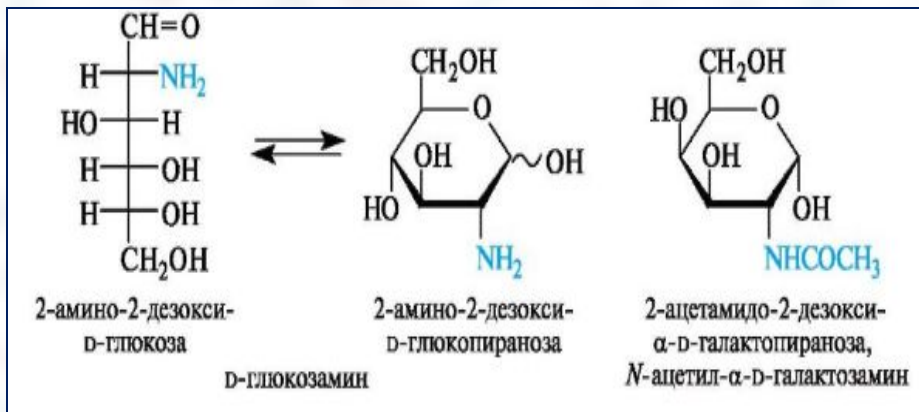
Детоксикация



Выведение салициловой кислоты из организма в процессе воздействия лекарственных веществ происходит в виде О-глюкуронида, образующегося по месту полуацетального гидроксила глюкуроновой кислоты и фенольного гидроксильного остатка салициловой кислоты.

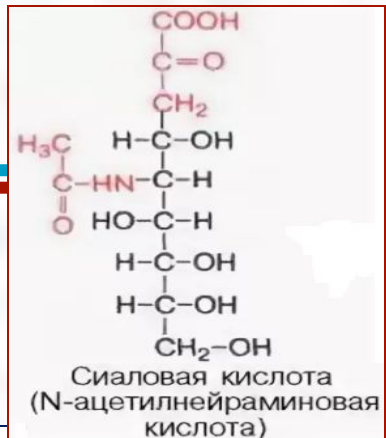
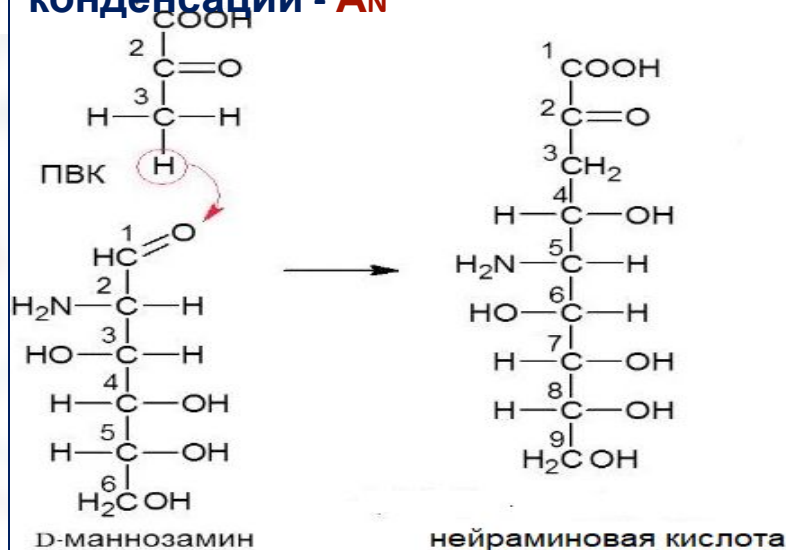
Уроновые кислоты взаимодействуют со всеми **токсическими веществами**, содержащими **ОН-группу**, обезвреживают их и выводят из организма.

Аминосакхара



Аминосакхара составляют структуру БАВ, содержащихся в свободном виде в спинномозговой жидкости (нейраминавая и сиаловые кислоты), участвуют в проведении нервных импульсов.

Реакция альдольной конденсации - An



ВИТАМИН С



Биологическая роль связана с участием в окислительно-восстановительных процессах клеточного дыхания, регулировании углеводного обмена, регенерации ткани, свертываемости крови, образовании стероидов, в синтезе коллагена.

in vivo: окисление аскорбиновой кислоты - фермент аскорбатоксидаза,
восстановление - дегидроаскорбатредуктаза.



Олигосахариды

Олигосахариды - углеводы, построенные из нескольких остатков моносахаридов (от 2 до 10), связанных между собой гликозидной связью.

Классификация олигосахаридов

1. По числу моносахаридных звеньев: дисахариды, трисахариды, тетрасахариды, пентасахариды и т.д

2. По восстанавливающей способности

восстанавливающие

невосстанавливающие



Олигосахариды

Дисахариды (биозы), которые состоят из остатков **двух моносахаридов** и представляют собой **гликозиды (полные ацетали)**, в которых один из остатков **существует в виде гликозидной**

связи моносахаридных остатков:

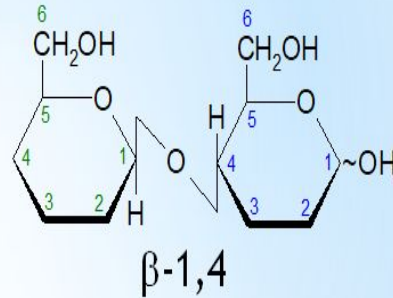
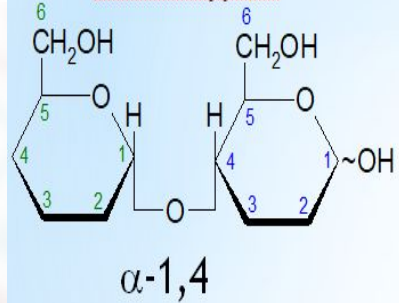
- за счет **полуацетальной группы ОН** одного моносахарида и любой **спиртовой группы другого**

(гидроксил при С-4, **α -1,4** и **β -1,4-гликозидные связи**); это группа

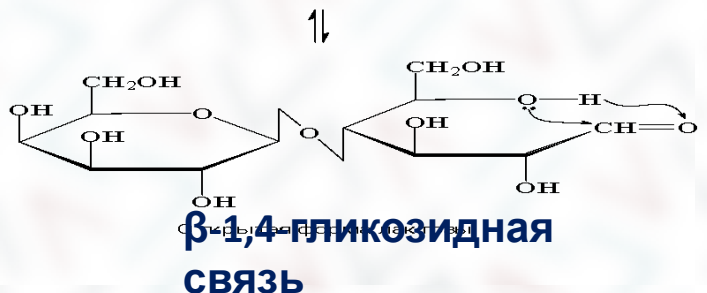
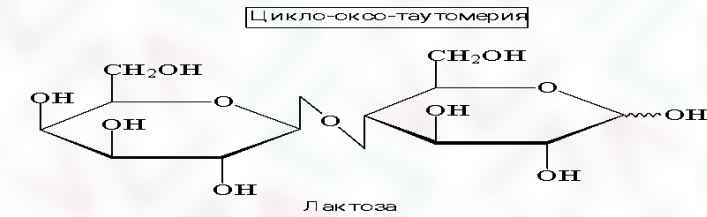
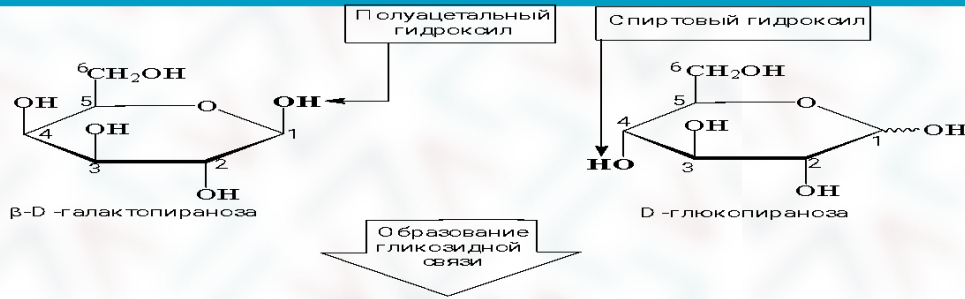
восстанавливающих дисахаридов;

- с участием **полуацетальных групп ОН** обоих моносахаридов;

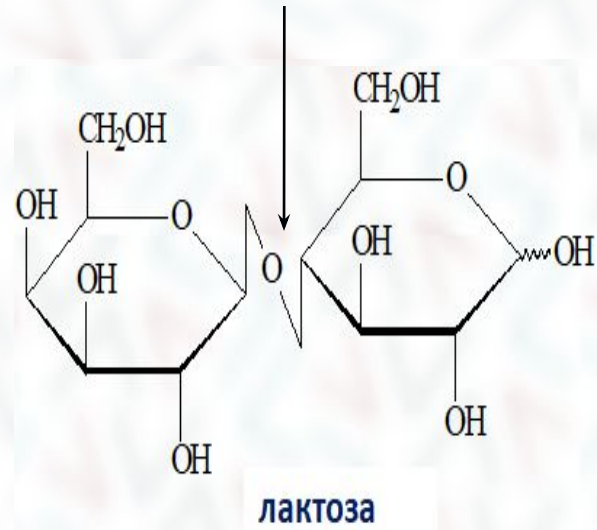
* Тип гликозидной связи



Восстанавливающие дисахариды

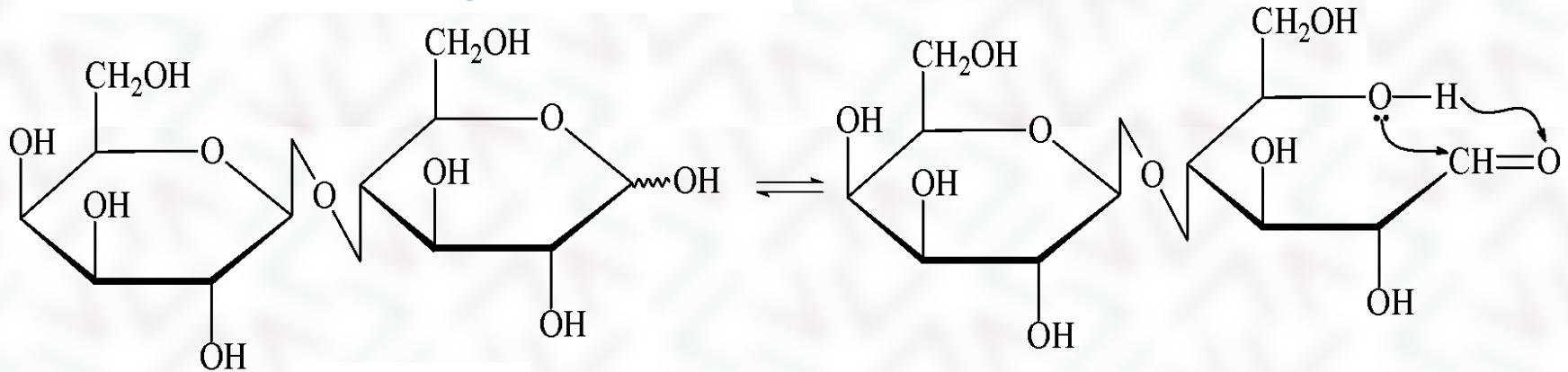


β -1,4-гликозидная связь



Дисахариды

Цикло-оксо-таутомерия (кольчато-цепная таутомерия)



лактоза

Восстанавливающий
дисахарид

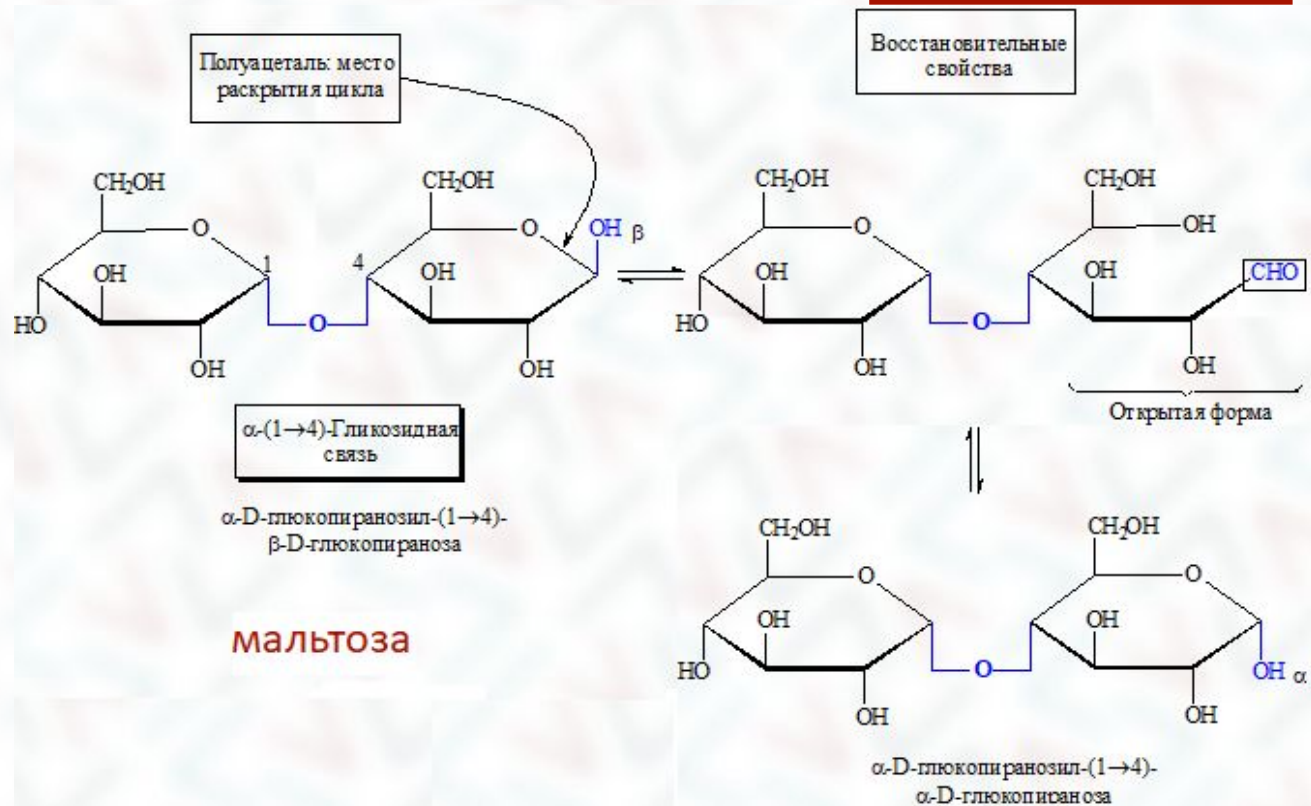


Восстанавливающие дисахариды

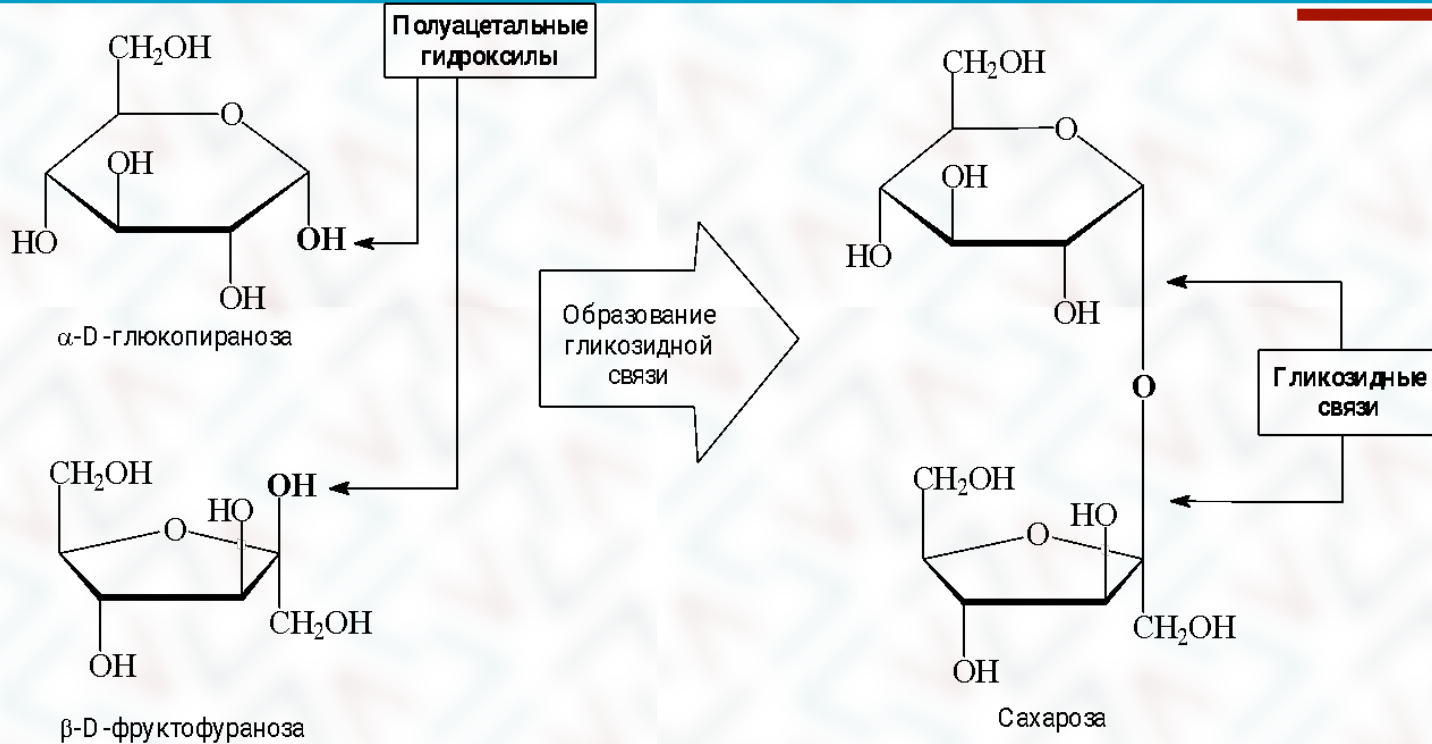
Анамеризация –
взаимное превращение
 α - и β -анамеров
с промежуточной стадией
образования открытой
оксоформы.

Окисление:
Реактив Фелинга, реактив
Толленса, бром
и другие окислители,
окисляющие альдегиды.

Образование гликозидов,
простых и сложных эфиров,
хелатных комплексных
соединений с ионами меди
(III)



Невосстанавливающие дисахариды



Сахароза



Углеводы: полисахариды (полиозы)

Классификация полисахаридов

1. Гомополисахариды
2. Гетерополисахариды

Гомополисахариды также называются гликанами. Гликаны могут быть гексозанами или пентозанами.

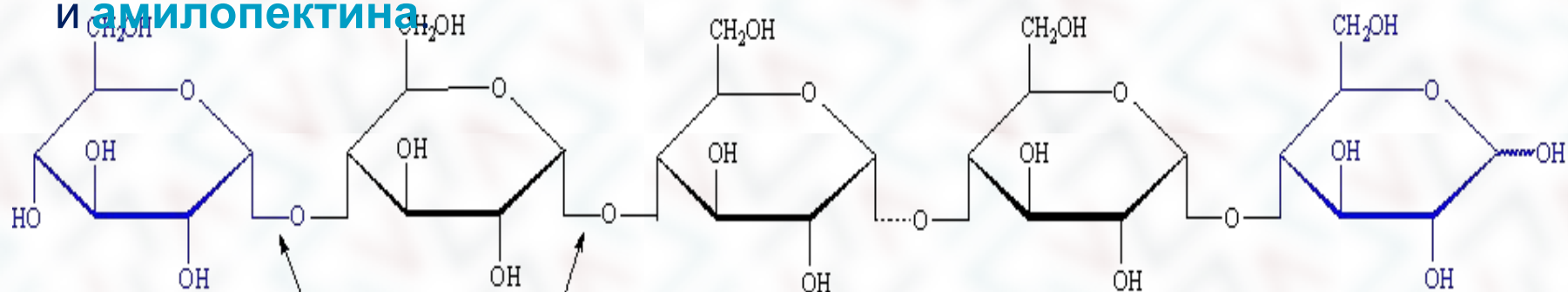


Гомополисахариды

Крахмал представляет собой смесь двух полисахаридов –

амилозы

и амилопектина



Невосстанавливающий
конец

$\alpha(1 \rightarrow 4)$ -Глюкозидная связь

Амилоза

$n = 200-1000$

$M = 40000-160000$

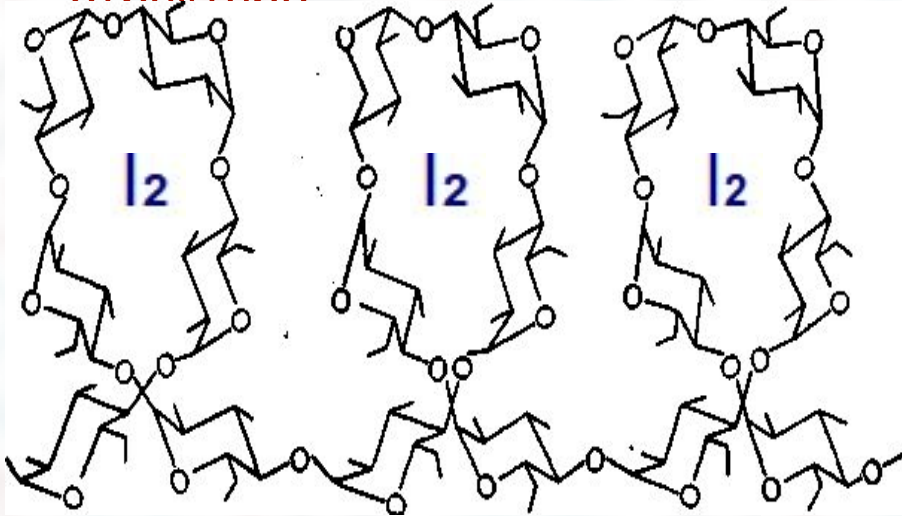
Восстанавливающий
конец



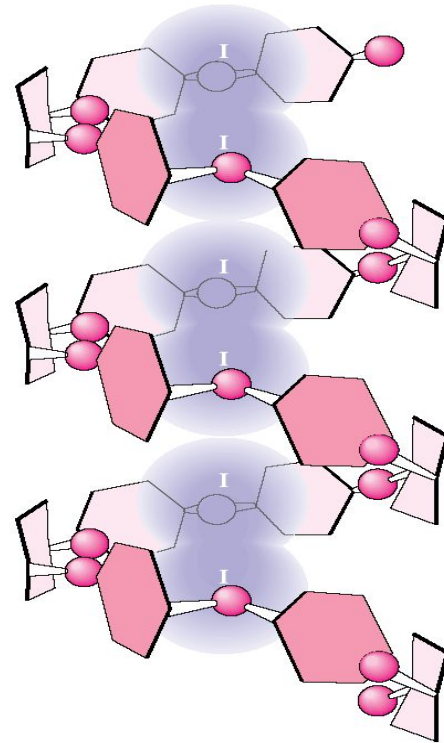
Амилоза

Вторичная

структура



Спиралевидная цепь амилозы

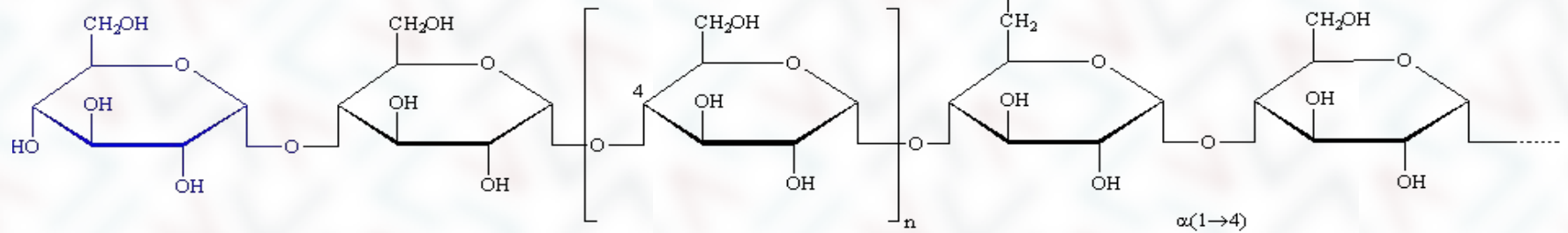
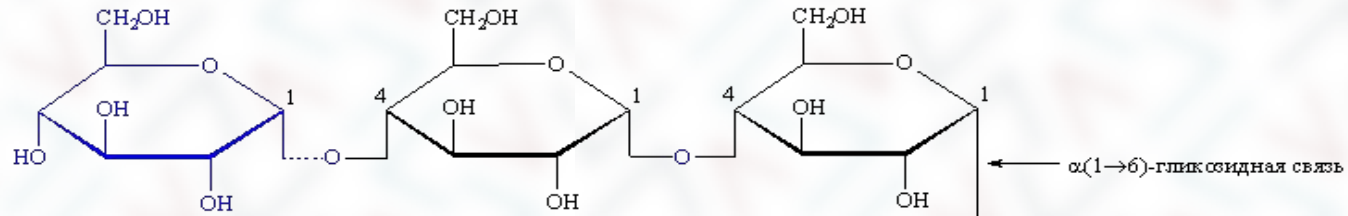


Структура
комплекса
амилозы и йода



АМИЛОПЕКТИН

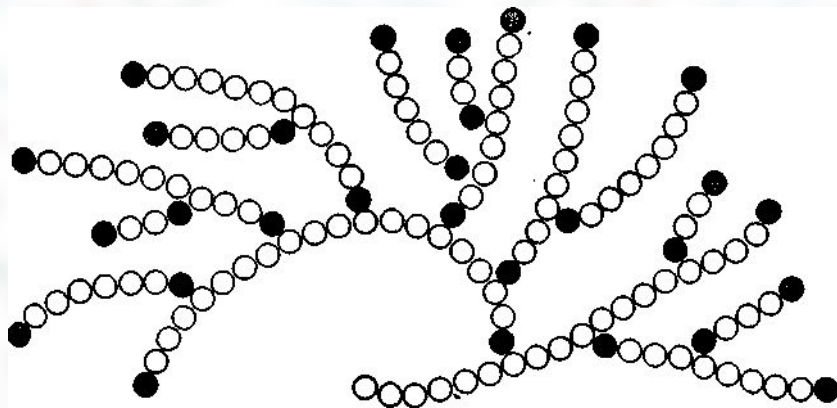
Боковая цепь



Основная цепь



Гомополисахариды



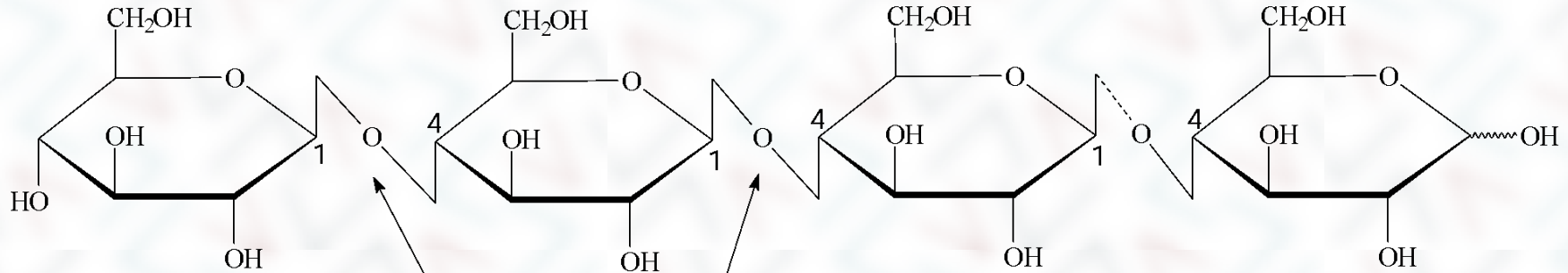
Разветвленная макромолекула амилопектина



Переваривание крахмала в ЖКТ



Гомополисахариды

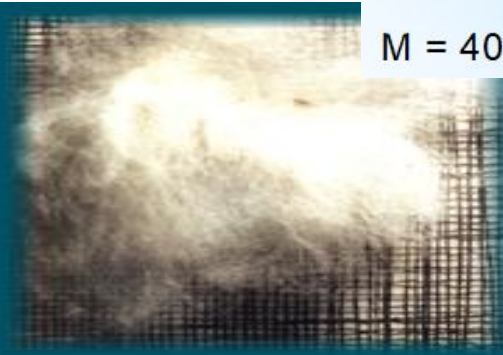
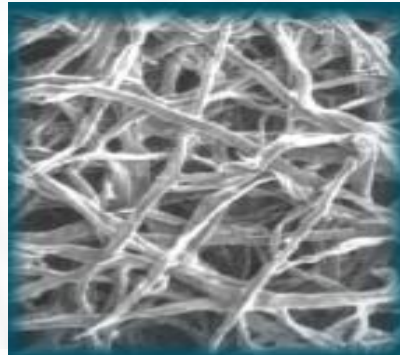


$\beta(1 \rightarrow 4)$ -гликозидными связями

Целлюлоза

$n = 2500-12000$

$M = 400000-2000000$



Гликоген

Это структурный и функциональный аналог амилопектина растительного крахмала с вдвое большим разветвлением макромолекул. **$M = 100$ млн.**

Благодаря этому он через мембрану клетки не проходит и остается в клетке, пока не возникнет потребность в энергии.

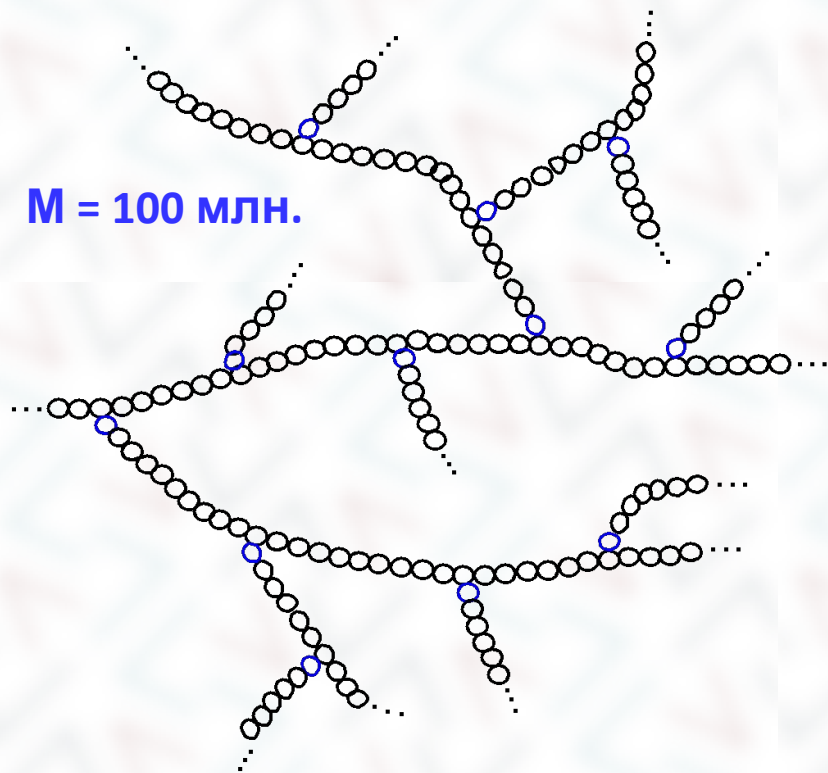
Сильное разветвление способствует выполнению энергетической функции быстрого обеспечения организма глюкозой.

Излишнее накопление гликогена в клетках способствует их разрушению, что приводит к различным заболеваниям печени, почек, сердечной и скелетных мышц.



Гликоген

M = 100 млн.




... структурный и функциональный аналог амилопектина растительного крахмала с вдвое большим разветвлением макромолекул.

Благодаря этому он через мембрану клетки не проходит и остается там, пока не возникнет потребность в энергии. Сильное разветвление способствует выполнению энергетической функции быстрого обеспечения организма глюкозой.

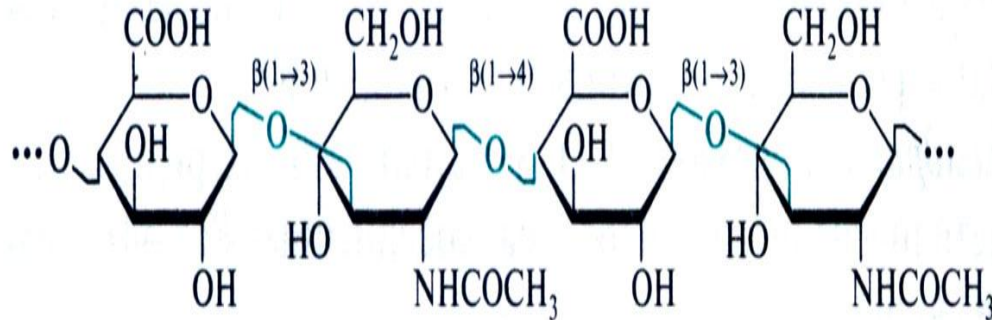
Излишнее накопление гликогена в клетках способствует их разрушению, что приводит к различным заболеваниям

Гетерополисахариды

КЛАССИФИКАЦИЯ:

- 1. – Полисахариды соединительных тканей:**
гиалуроновая кислота, хондроитинсульфаты, составляют основу протеогликанов.
 - 2. – Протеогликаны соединительной ткани –**
углевод (95%) – белковые (5%) биополимеры: гепарин, гепаринсульфат.
 - 3. – Гликопротеины -** углевод (10%) – белковые (90%) биополимеры: ферменты, гормоны, иммуноглобулины, белки плазмы крови, группоспецифические белки крови
- 

Гиалуроновая кислота



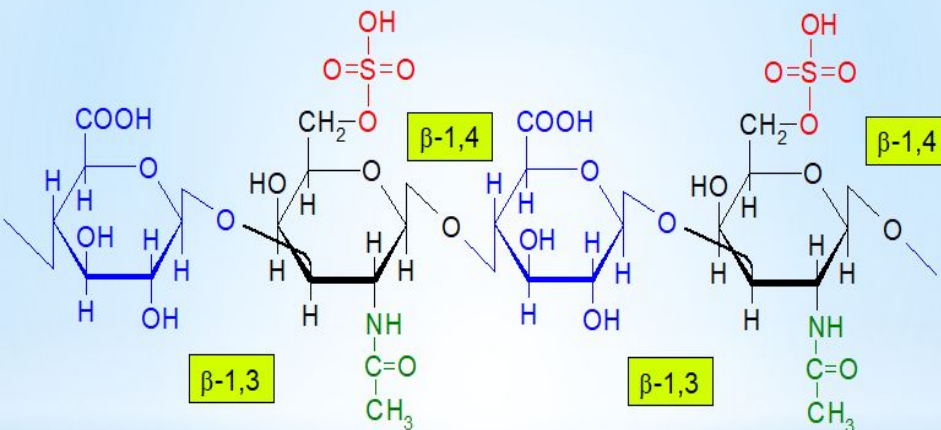
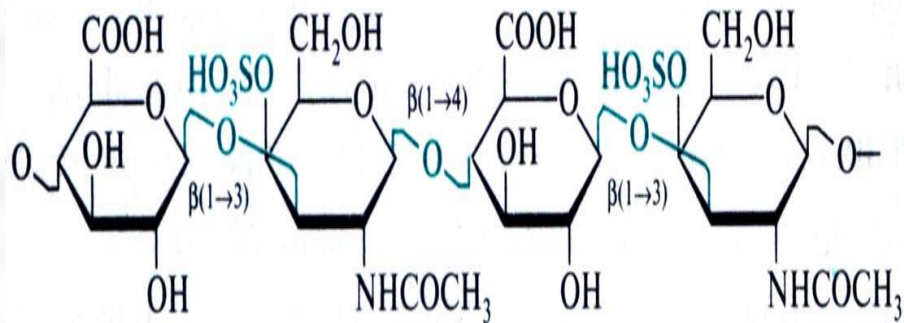
...построена из дисахаридных фрагментов, составленных из β ,D-глюкуроновой кислоты и 2-N-ацетил-D-глюкозамина, связанных между собой

Локализация: соединительные ткани. β (1 – 3) гликозидной

Биороль: благодаря высокой вязкости служит барьером для патогенных микробов, связывает и удерживает воду в соединительной ткани, включают в состав

связи. Биознне фрагменты связаны β (1 – 4) гликозидной связью.

Хондроитинсульфаты

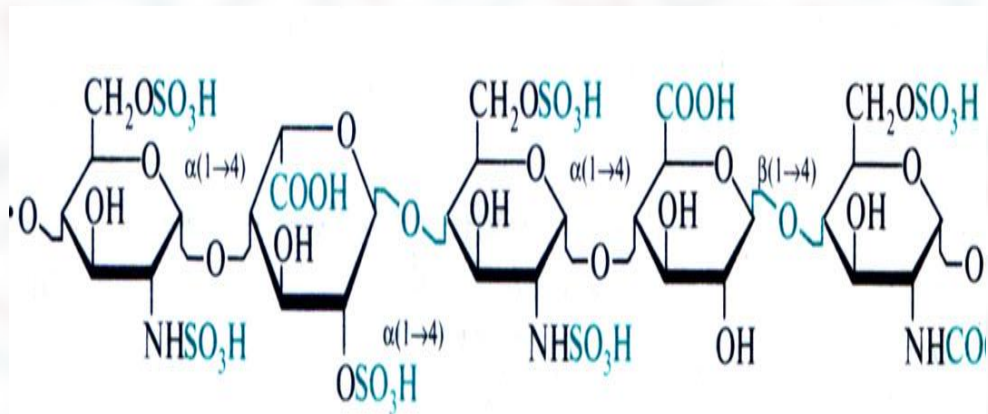


....построены из дисахаридных (биозных) фрагментов, составленных из β ,D-глюкуроновой кислоты и 4(6)-сульфат- 2-N-ацетилгалактозамина, связанных между собой β (1-3) гликозидной связью. Биозные фрагменты связаны β (1 – 4)

гликозидной связью. **M = 10 000.**
Локализация: соединительные ани.

Биороль: связывает «Ca», способствует отложению кальция в

Гепарин



построен из дисахаридных фрагментов, составленных из остатков D-глюкозамина и двух уроновых кислот – D-глюкуроновой и L-идуроновой. Внутри дисахаридного фрагмента осуществляется α (1-4) – гликозидная связь.

M = 16000 – 20000.

Биороль: антикоагулянты, входят в противосвертывающую систему крови, т.е. регулируют процесс свертывание крови, а также обладают противовоспалительными свойствами.

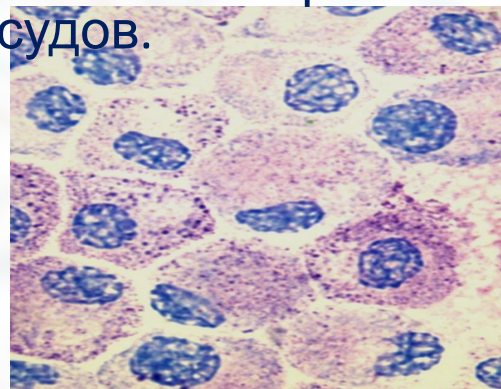


Гепарин

Гепарансульфат состоит из остатков тех же моносахаридных производных, что и гепарин. Однако в составе гепарина преобладающей уроновой кислотой является D-глюкуроновая, а в гепарансульфате L-идуроновая.

Гепаринсульфат – структурный элемент стенок кровеносных сосудов.

Локализация: тучные клетки, располагающиеся вдоль стенок кровеносных сосудов.



Группа крови

...которую надо учитывать при переливании крови, определяется **гликопротеинами**. Структурную **основу** этих веществ составляет **полипептидная цепь**, к которой присоединено до 55 **олигосахаридных цепей**, состоящих в среднем из 21 – 23 моносакхаридных остатков.

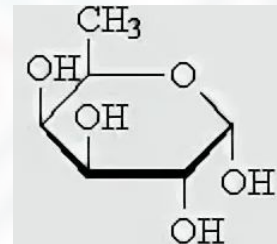
Моносакхаридные концевые звенья – это **детерминанты**. Согласно системе групп крови **ABO**

O (1) – содержит **L – фукозу (6-дезоксигалактоза)**,

A (2) – содержит **N-ацетилгалактозамин**,

B (3) - содержит **D-галактозу**,

AB (4) –содержит **N-ацетилгалактозамин + D-галактозу**.





***БЛАГОДАРЮ
ЗА ВНИМАНИЕ***

