

# 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.

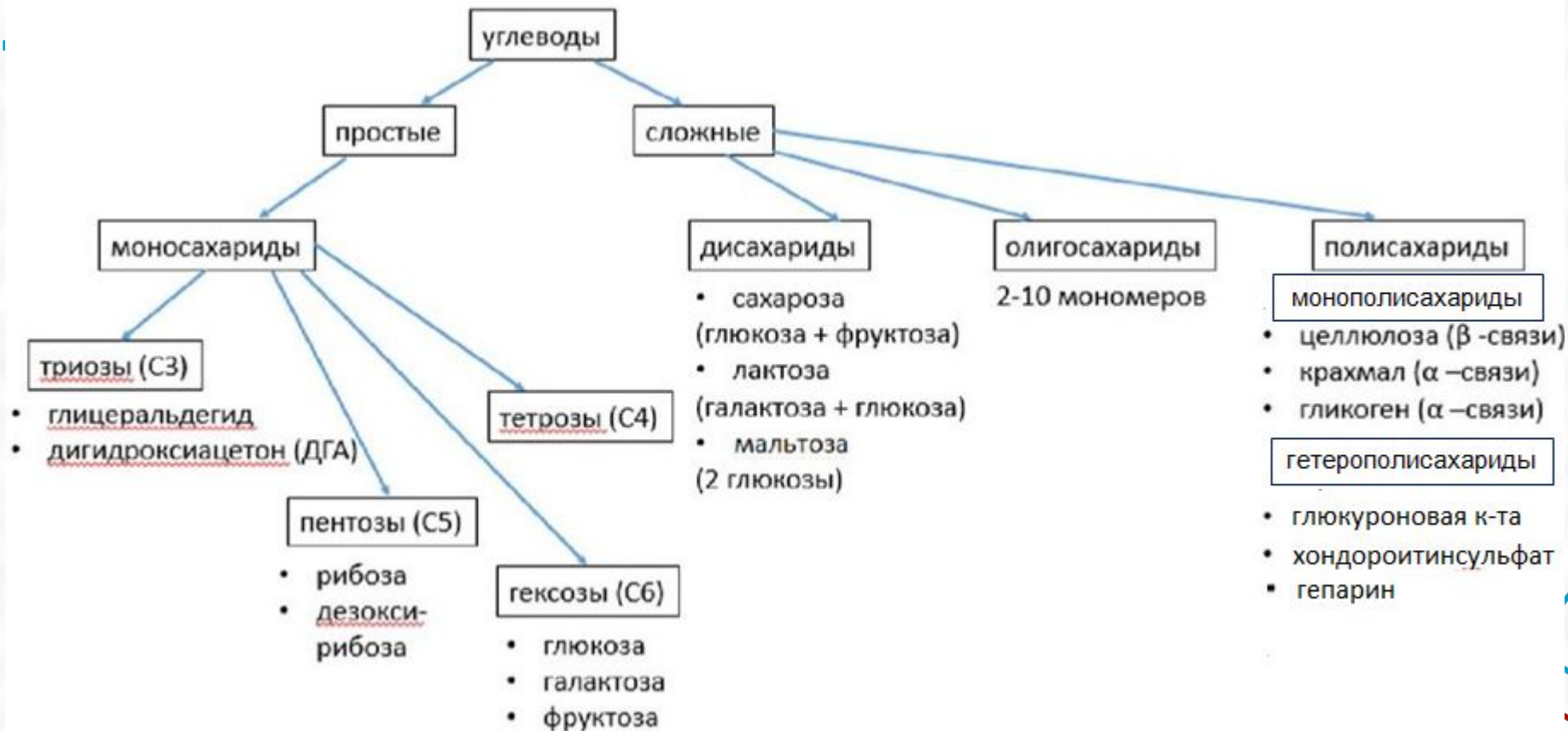


# Биологические функции углеводов

- 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



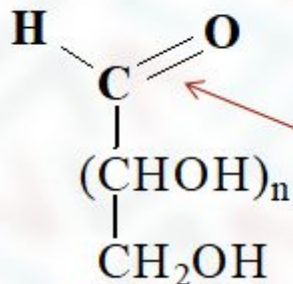
**Моносахариды** - углеводы, которые не разлагаются водой до более простых соединений. Для человека наиболее важны глюкоза, фруктоза, галактоза, рибоза, дезоксирибоза.

**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

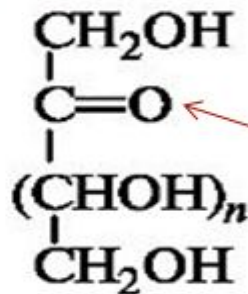
Моносахариды классифицируют с учетом природы карбонильной группы и длины углеродной цепи. Моносахариды, содержащие **альдегидную группу**, называют **альдозами**, а **кетонную** группу (обычно в положении 2) - **кетозами** (суффикс **-оза** применяют для названий моносахаридов: глюкоза, галактоза, фруктоза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



альдегидная  
группа

Альдозы

n=1-8



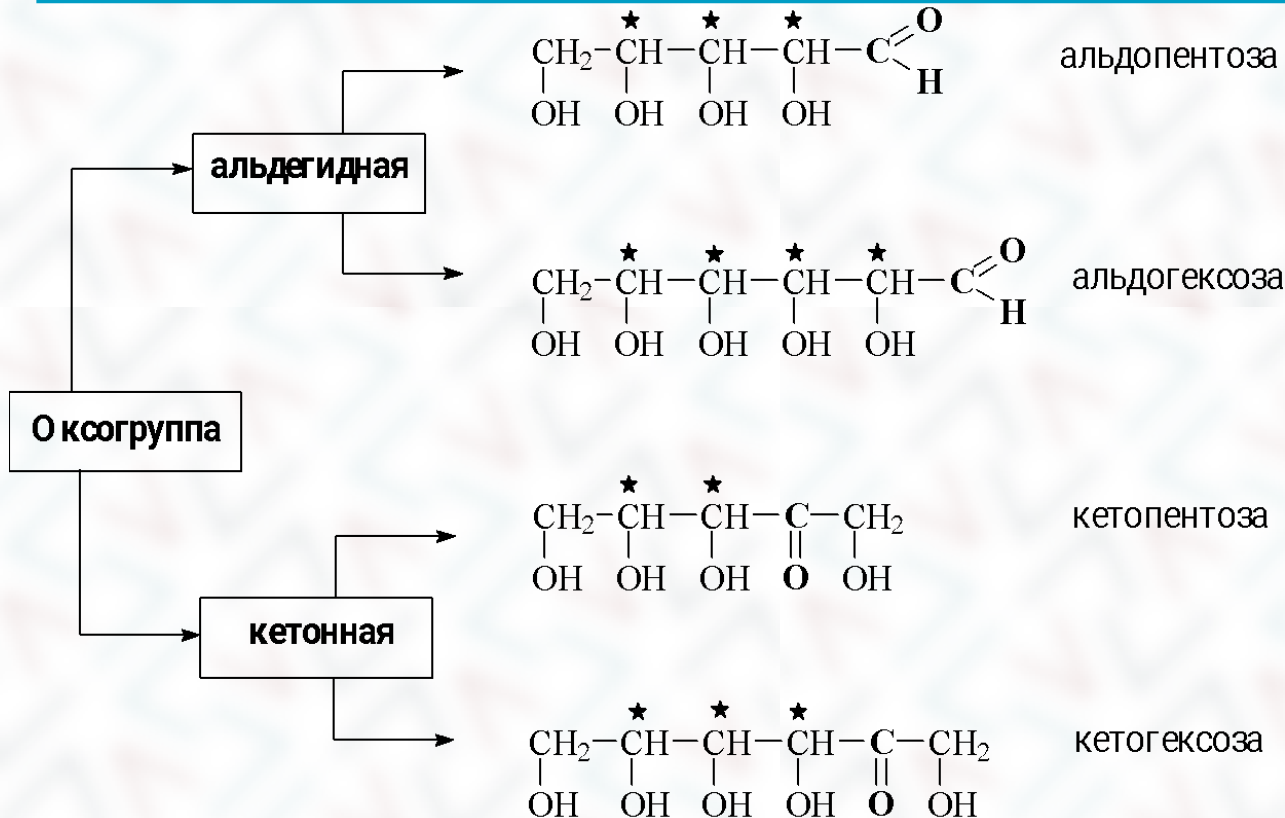
кетонная  
группа

Кетозы

n=1-7

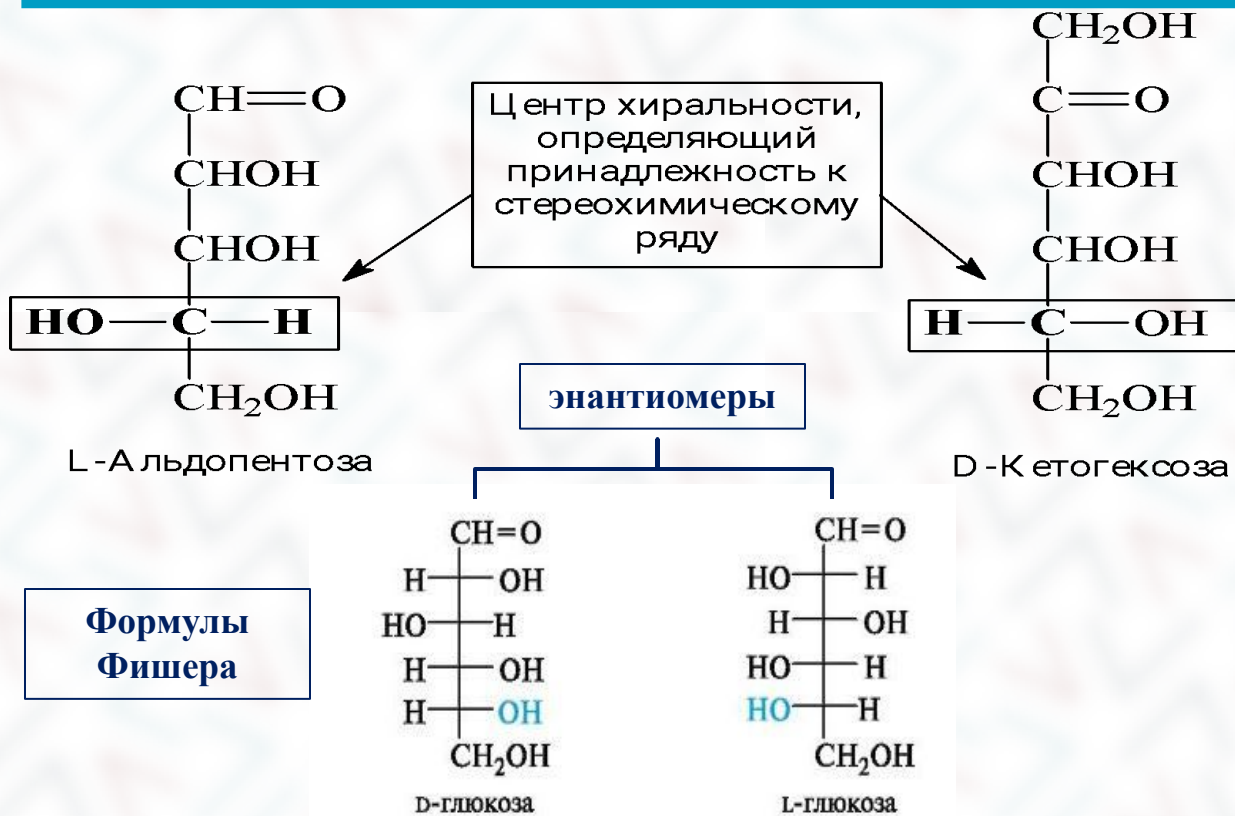


# Изомерия: структурная



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

# Изомерия: оптическая (стереоизомерия)

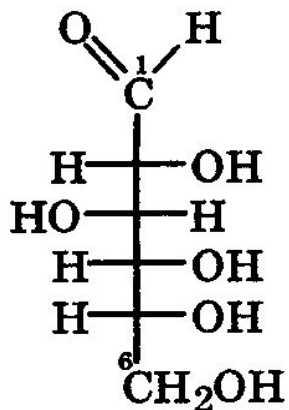


Для изображения стереоизомеров моносахаридов используют проекционные **формулы Фишера**.

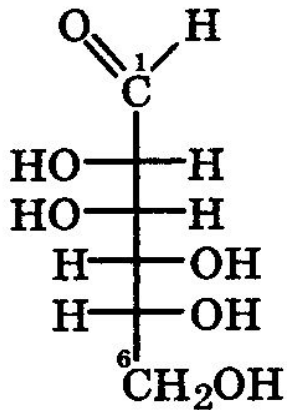
D- и L- стереоизомеры глюкозы (**энантимеры**) являются несовместимыми зеркальными отражениями друг друга и вращают плоскость поляризованного луча на один и тот же угол (52,5 градус), но в разные стороны.



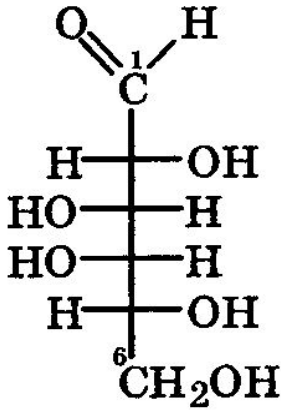
# Изомерия: оптическая (стереоизомерия)



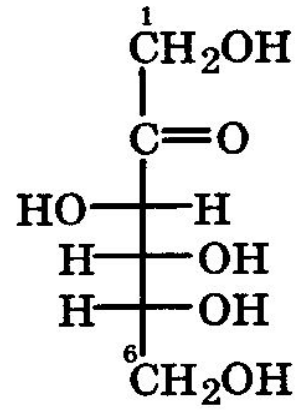
D-глюкоза



D-манноза



D-галактоза



D-фруктоза

эпимеры

диастереомеры

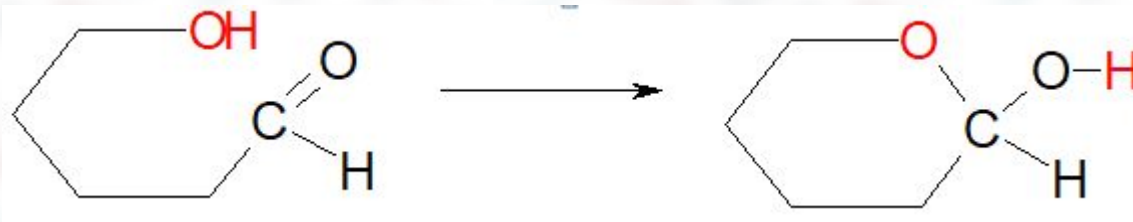
структурные изомеры

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).**

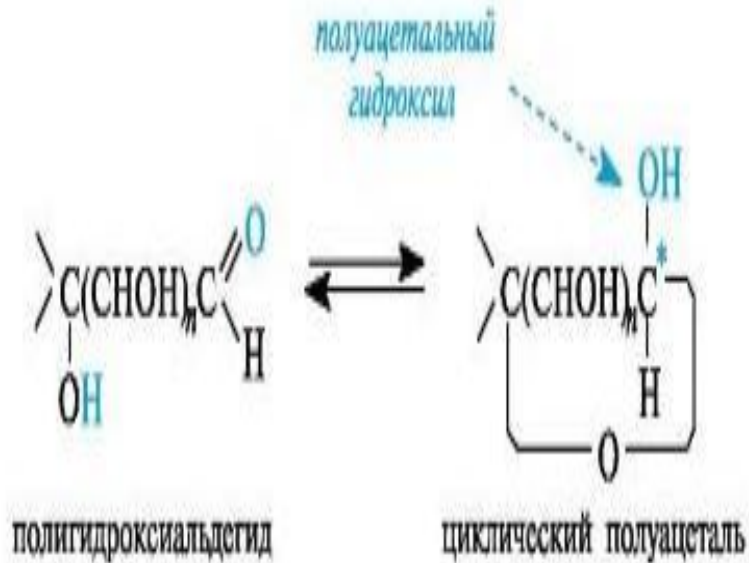
# Циклические формы

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<sub>n</sub>**).



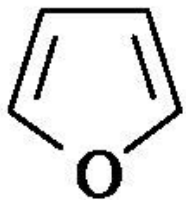
# Циклические формы



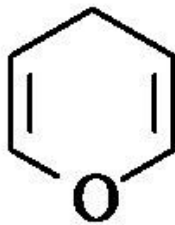
Полуацетальную гидроксильную группу в химии углеводов называют *гликозидной*. По свойствам она значительно отличается от остальных (спиртовых) гидроксильных групп.



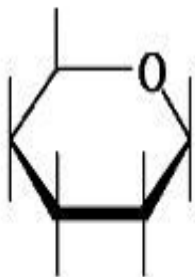
# Циклические формы



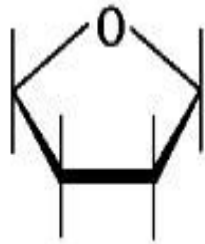
фуран



пиран



пиранозный цикл



фуранозный цикл

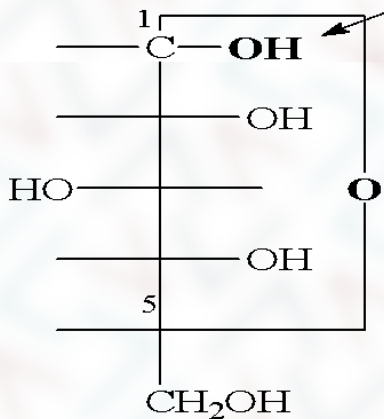
В результате циклизации образуются термодинамически более устойчивые **фуранозные** (пятичленные) и **пиранозные** (шестичленные) циклы. Названия циклов происходят от названий родственных гетероциклических соединений - **фурана** и **пирана**.



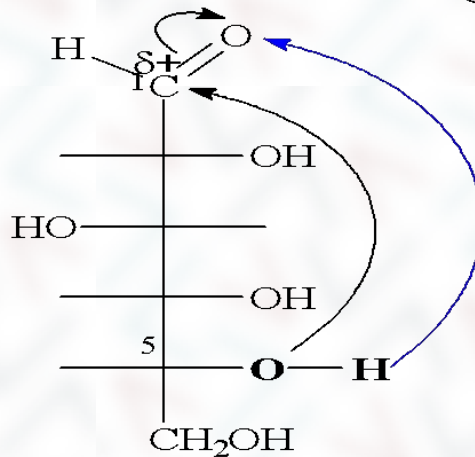
# Циклические формы

Гликозидная ОН-группа

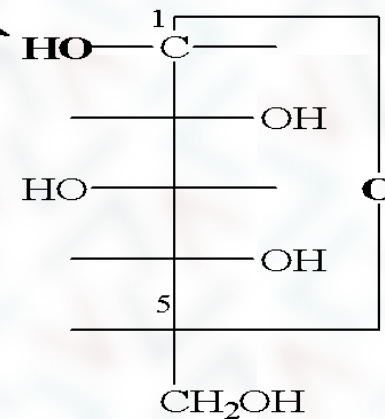
Формулы Колли-Толленса



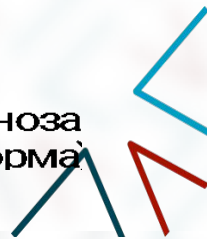
$\alpha$ -D-глюкопираноза  
(циклическая форма)



D-глюкоза  
(открытая форма)



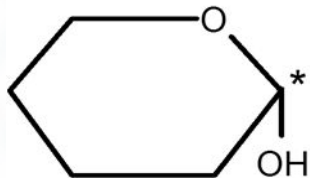
$\beta$ -D-глюкопираноза  
(циклическая форма)



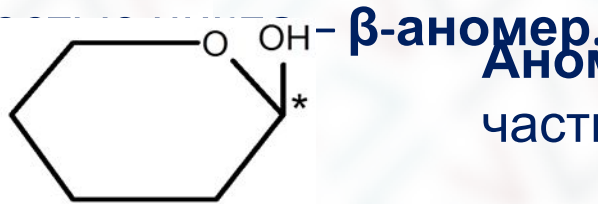


# Циклические формы

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 -  **$\alpha$ -** и  **$\beta$ -аномерами**. Положение полуацетального гидроксила у аномерного атома С определяет вид аномера моносахарида. Если полуацетальный гидроксил расположен под плоскостью цикла -  **$\alpha$ -**



$\alpha$ -аномер

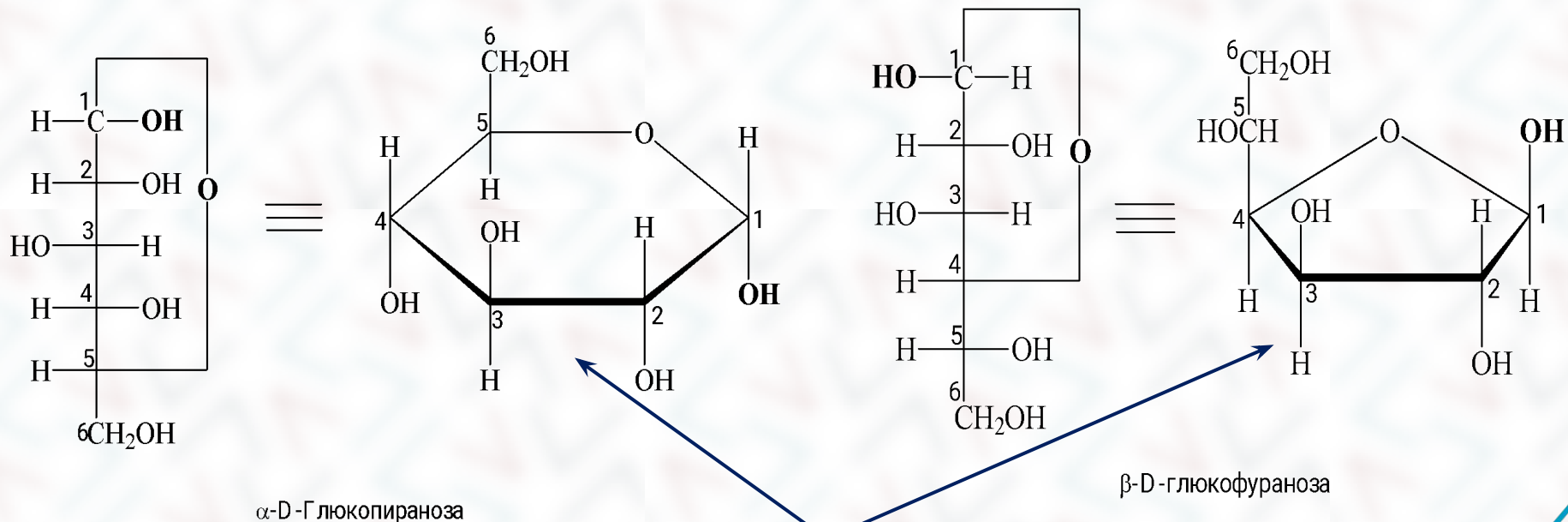


$\beta$ -аномер

**$\beta$ -аномер.**  
Аномеры представляют собой частный случай **эпимеров**.



# Циклические формы

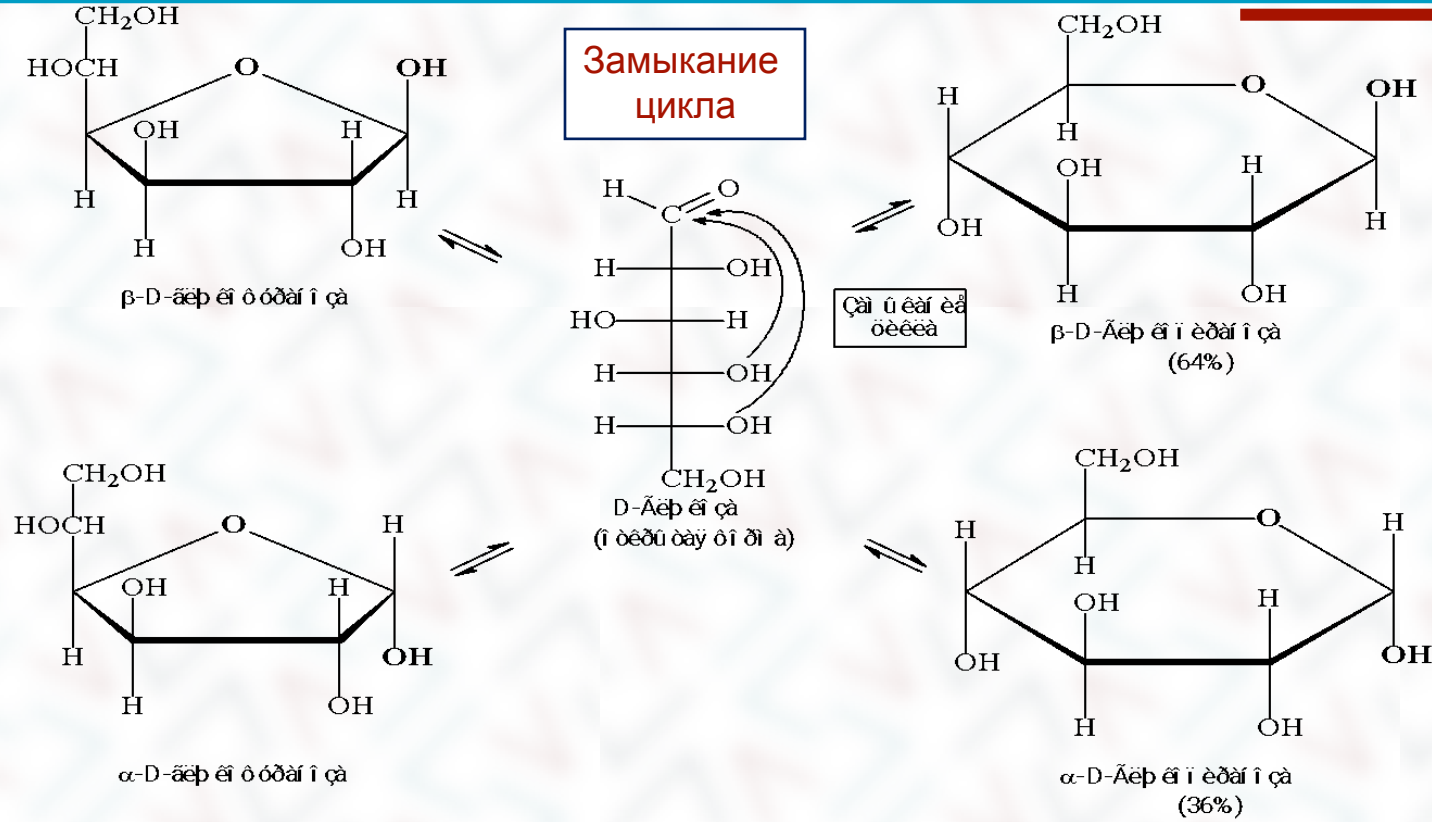


Для изображения циклических форм приняты формулы

Хеворса



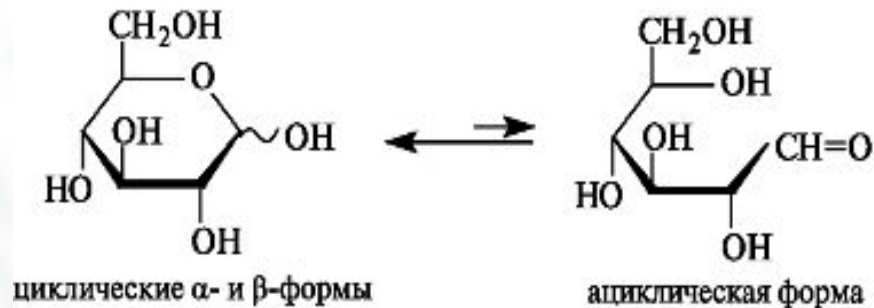
# Цикло-оксо-таутомерия



# Химические свойства моносахаридов

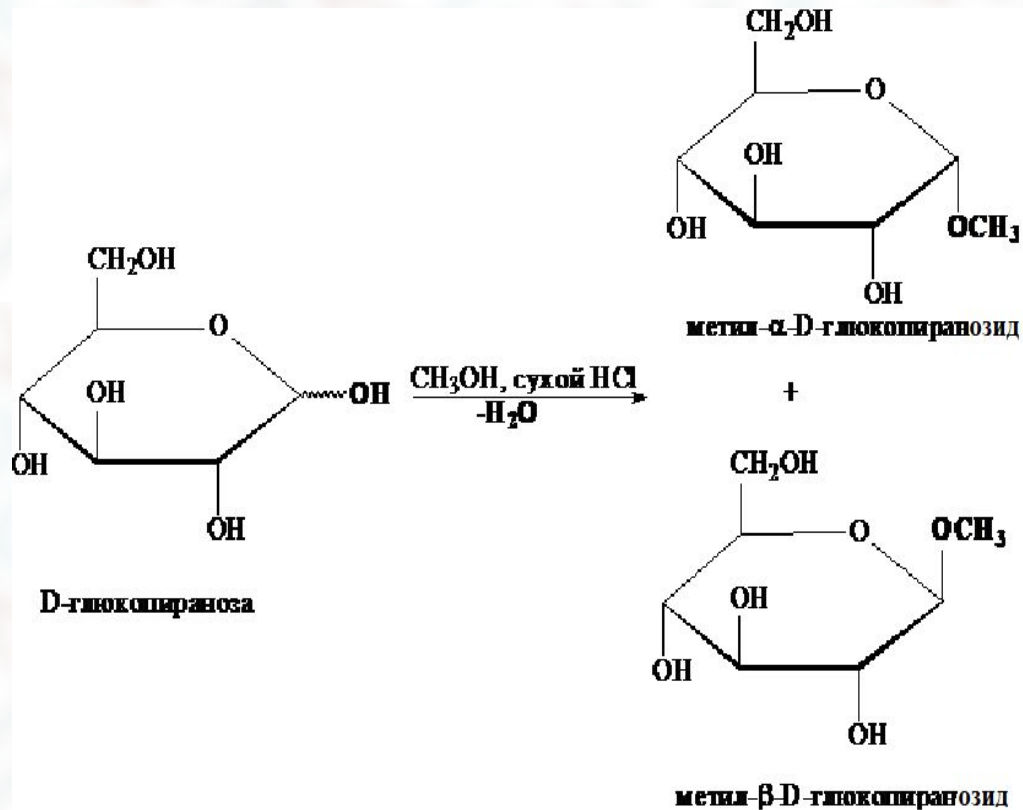
В молекулах моносахаридов имеются следующие наиболее важные реакционные центры:

- 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**.

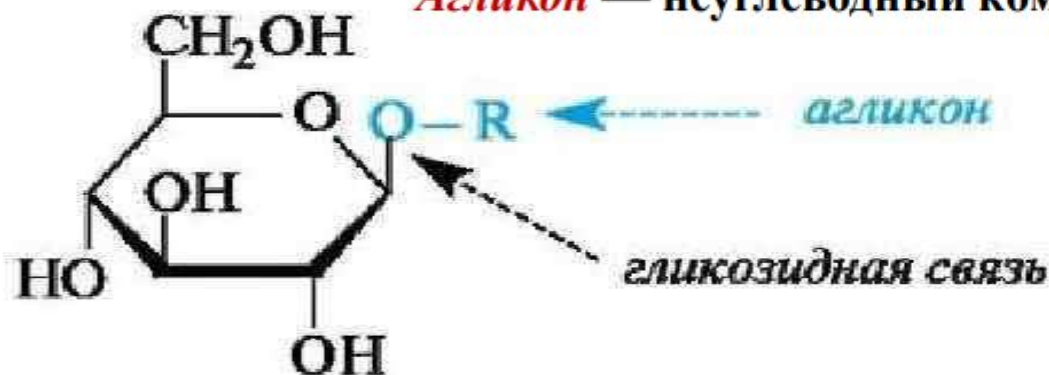


**Гликозиды** образуются при взаимодействии моносахаридов со спиртами: в реакцию вступает только полуацетальная группа ОН.

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

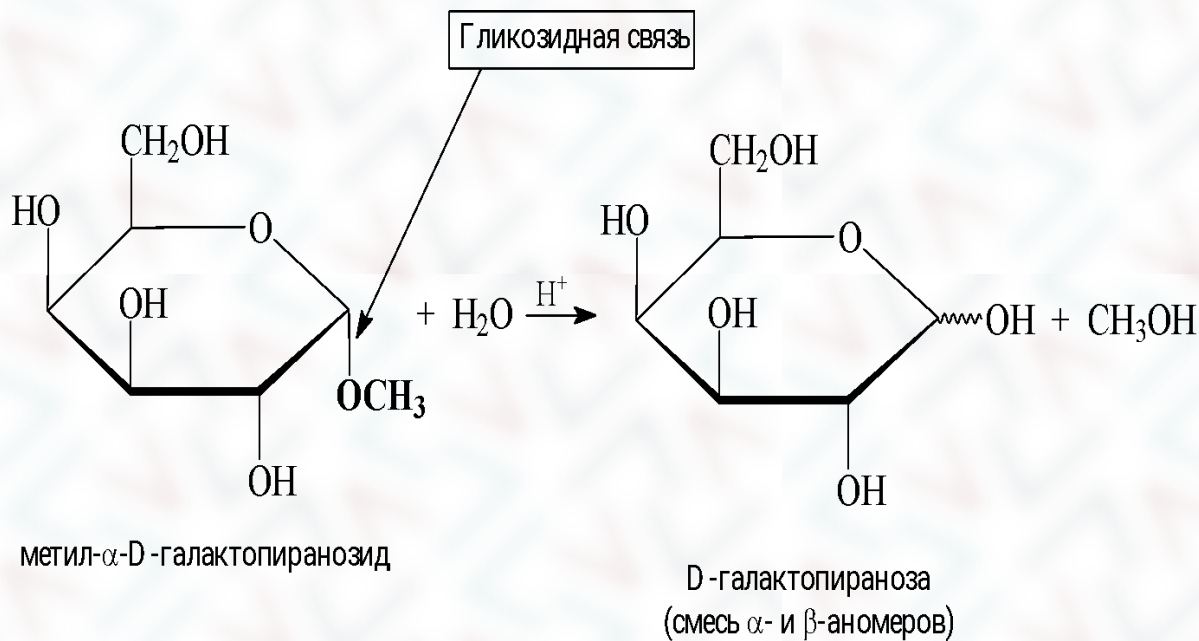
**Н-гликозидов** - в образовании нуклеотидов

**Агликон** — неуглеводный компонент гликозида.



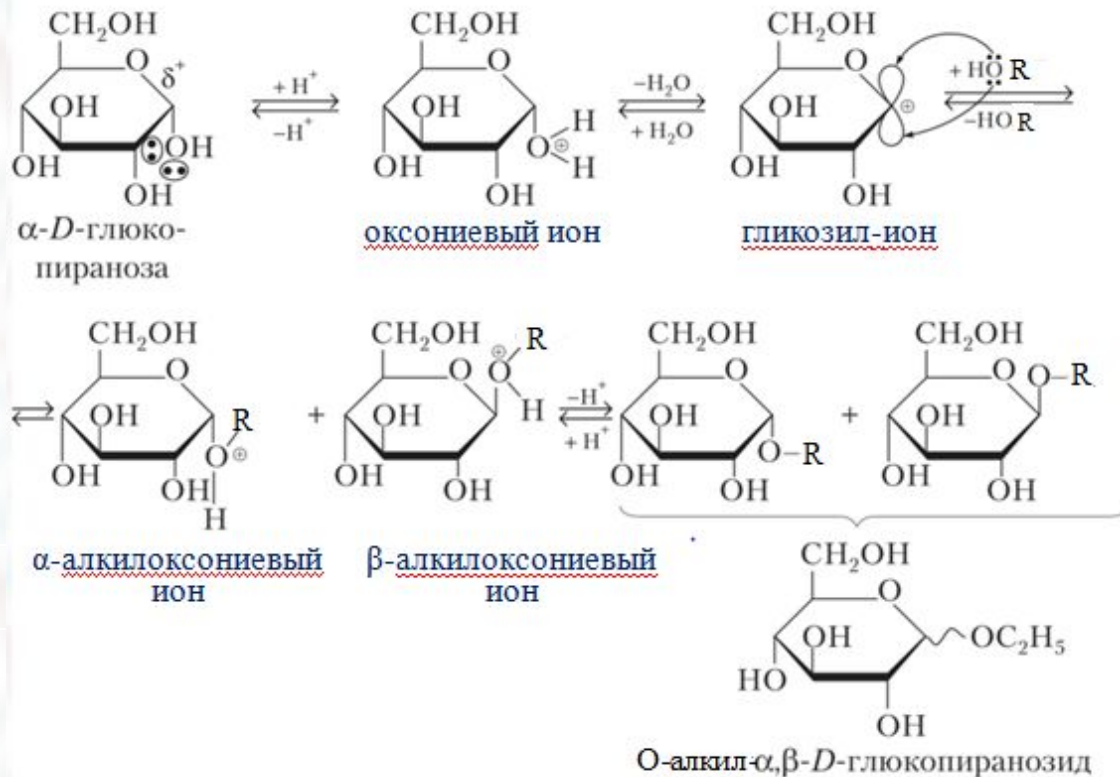
# ГЛИКОЗИДЫ

гидролиз: реакционный центр – **OR-группа** ,  
механизм реакции - **S<sub>N</sub>**



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**.

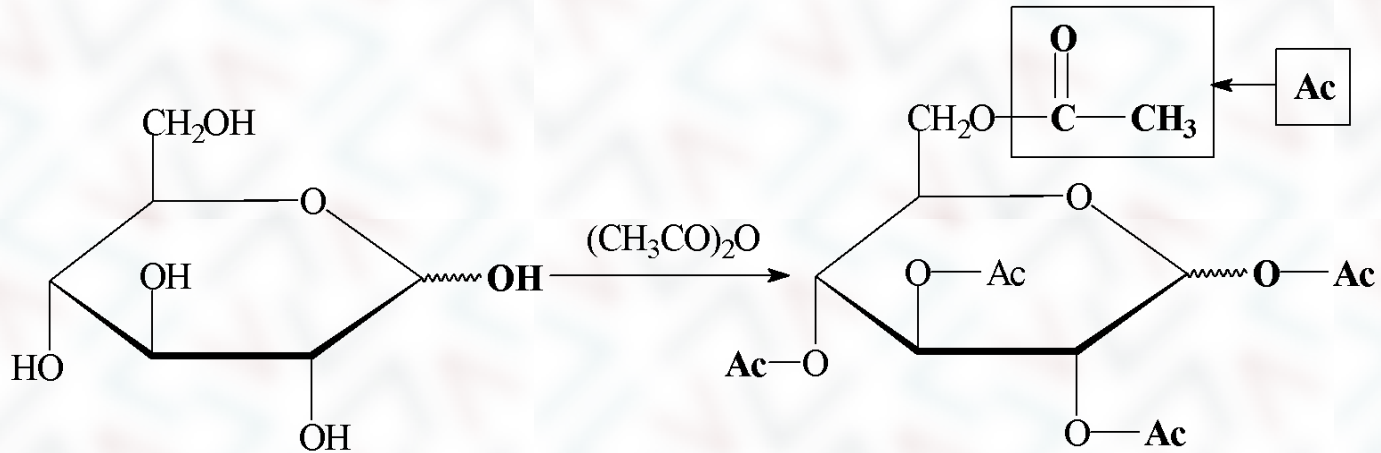
**3 стадия** – нуклеофильная атака молекулой спирта с двух сторон плоскости цикла, образование двух аномерных **алкилоксониевых ионов** ( $\alpha$ - и  $\beta$ -)

**4 стадия** – отщепление протона

# Сложные эфиры

образование: реакция этерификации,

реакционный центр - спиртовые гидроксилы группы, механизм реакции - An

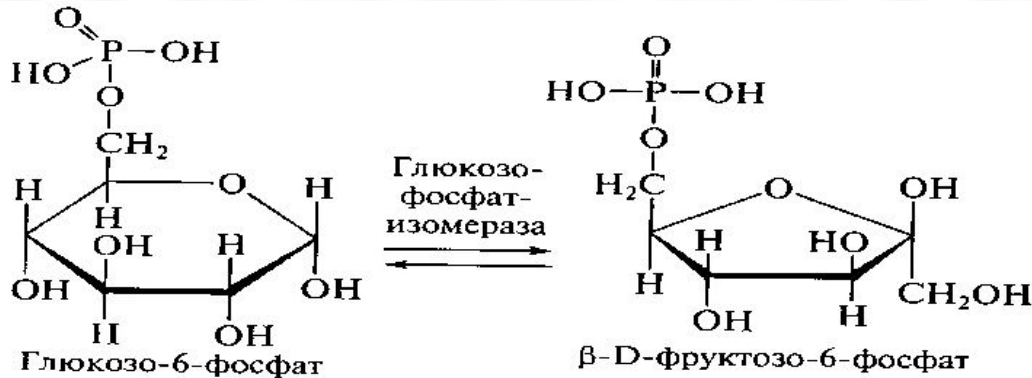
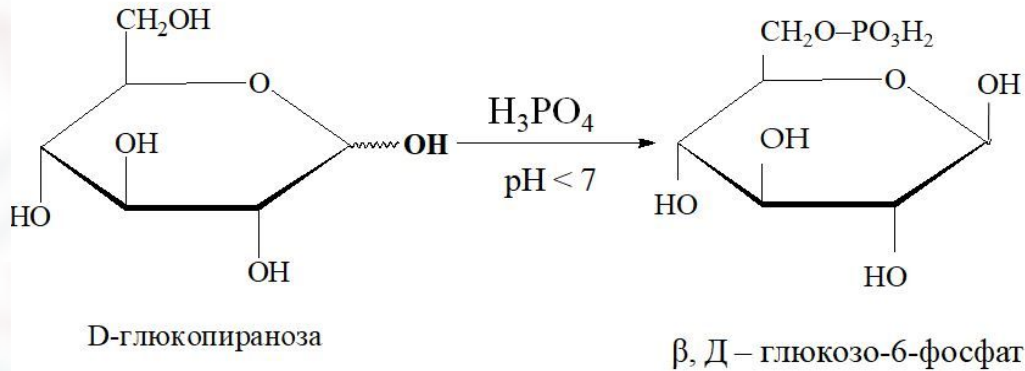


D-глюкопираноза

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



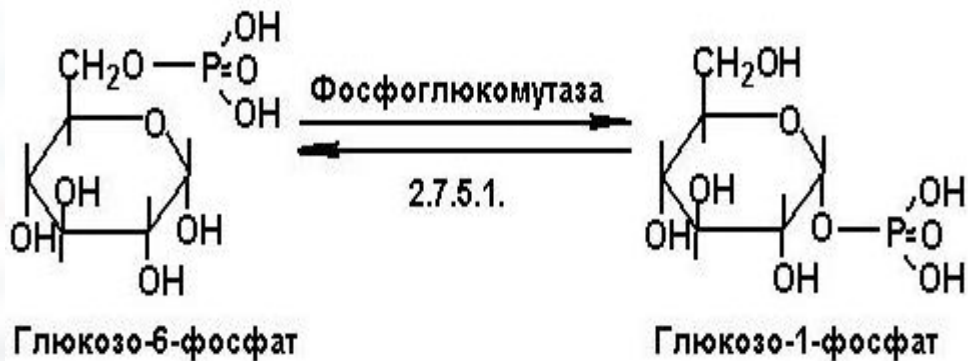
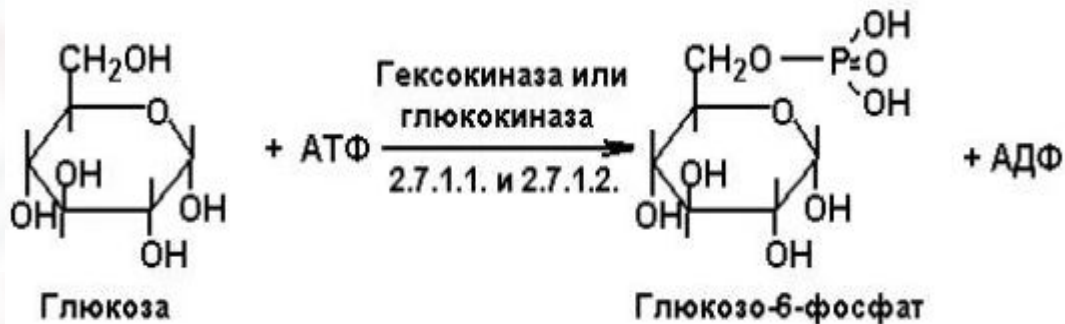
# Сложные эфиры - фосфорные эфиры



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**.



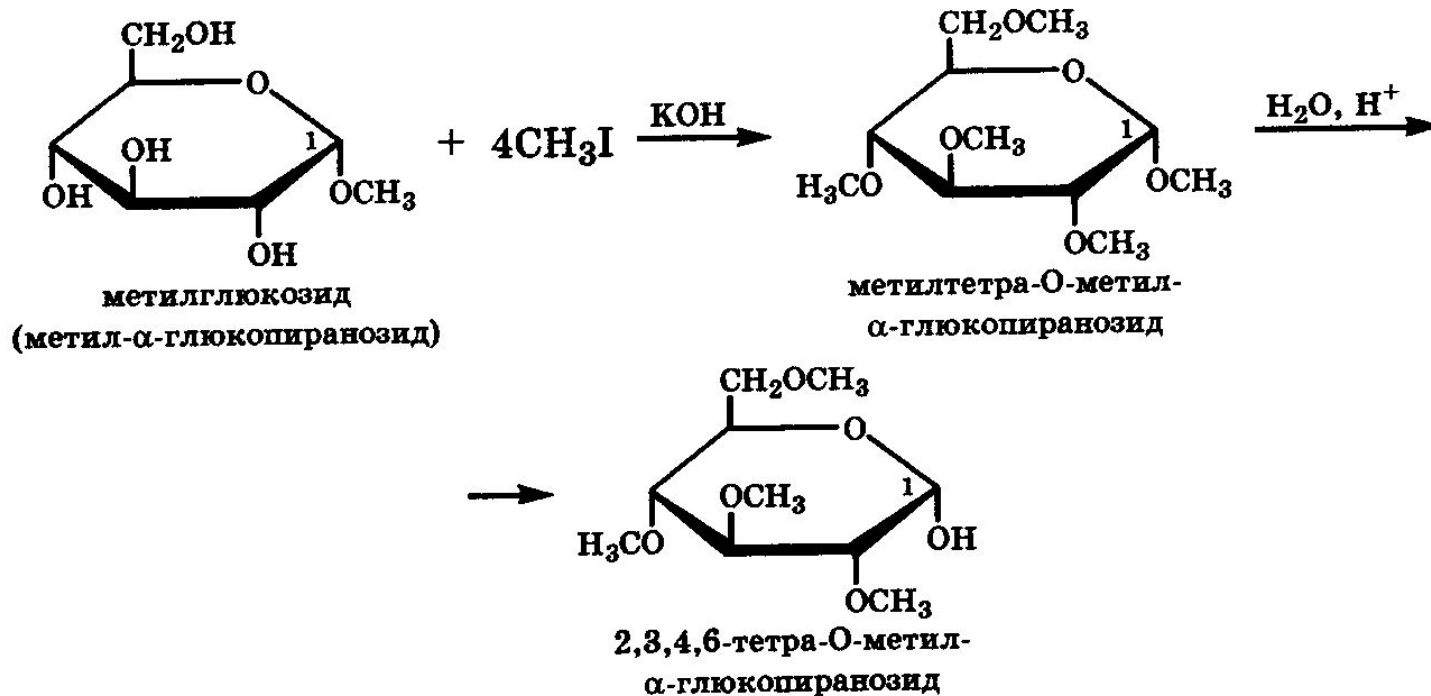
## Фосфорные эфиры



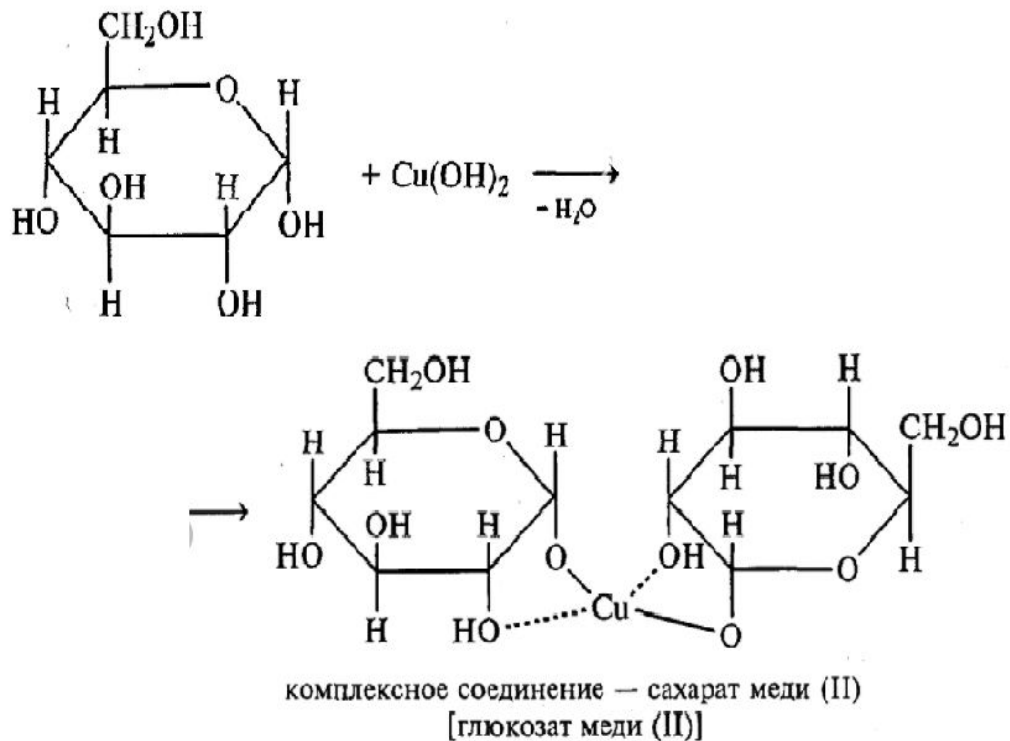
Метаболизм углеводов, фотосинтез, брожение и др. метаболические процессы осуществляются с участием фосфатов моносахаридов. Например, при гидролизе гликогена, происходящего в организме при помощи фермента фосфорилазы, глюкоза отщепляется в виде 1-фосфата. 6-фосфат глюкозы получается при фосфорилировании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

# Образование простых эфиров

реакционный центр - спиртовые гидроксилы группы,  
механизм реакции -  $S_N$



# Комплексообразующие свойства

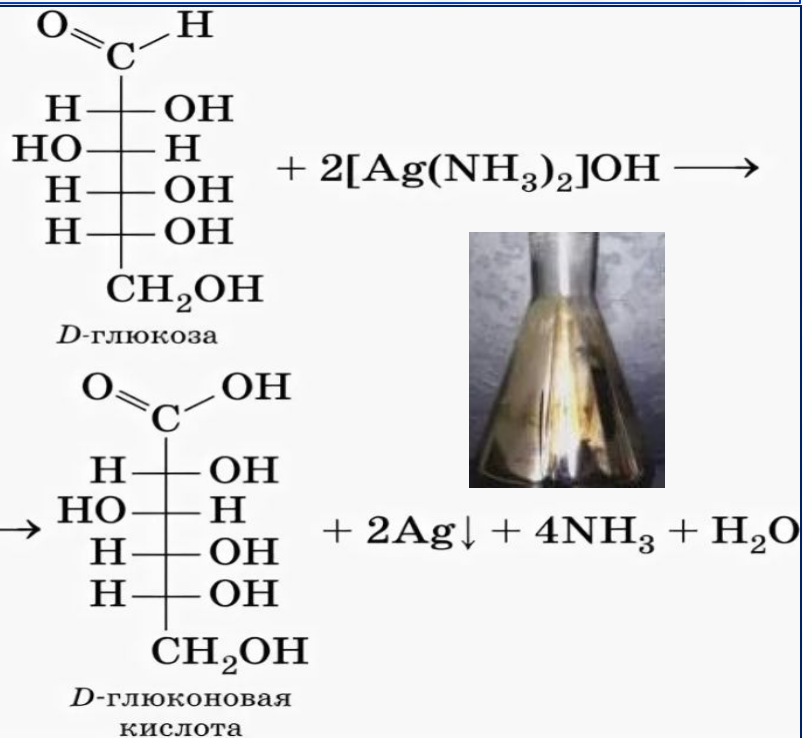


**Свойства многоатомных спиртов** проявляются в качественной реакции взаимодействия моносахаридов со свежесажженным гидроксидом меди (II) -  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . В результате происходит образование растворимого хелатного комплекса ярко-синего цвета.

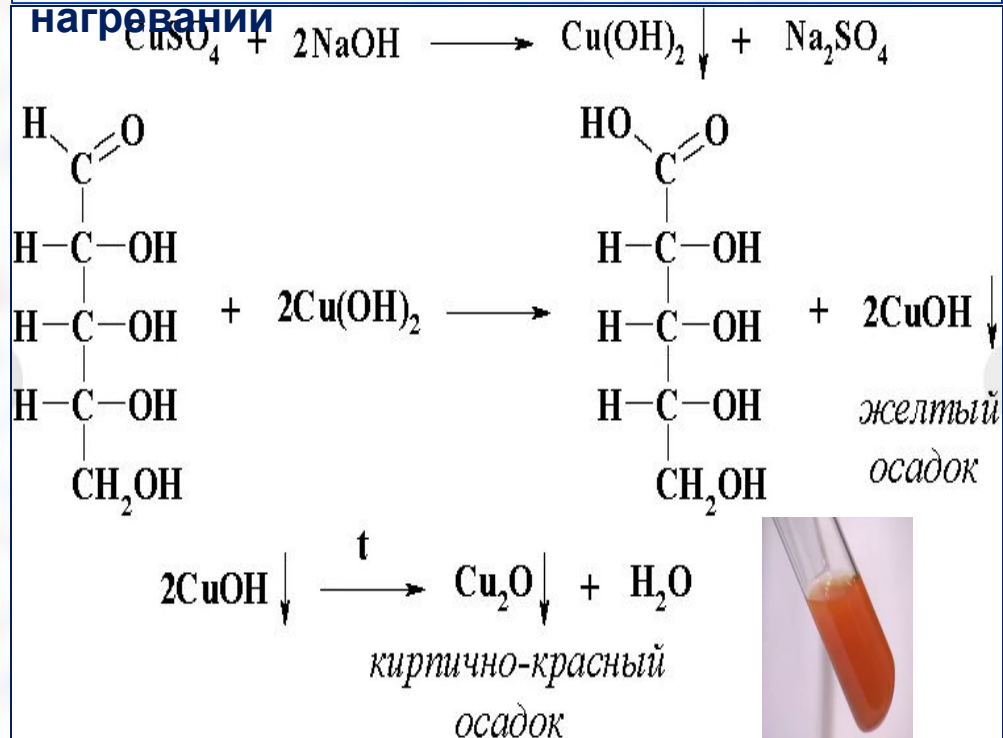


# Окисление в щелочной среде (pH > 7) - качественные реакции альдоз

## Реакция «серебряного зеркала»

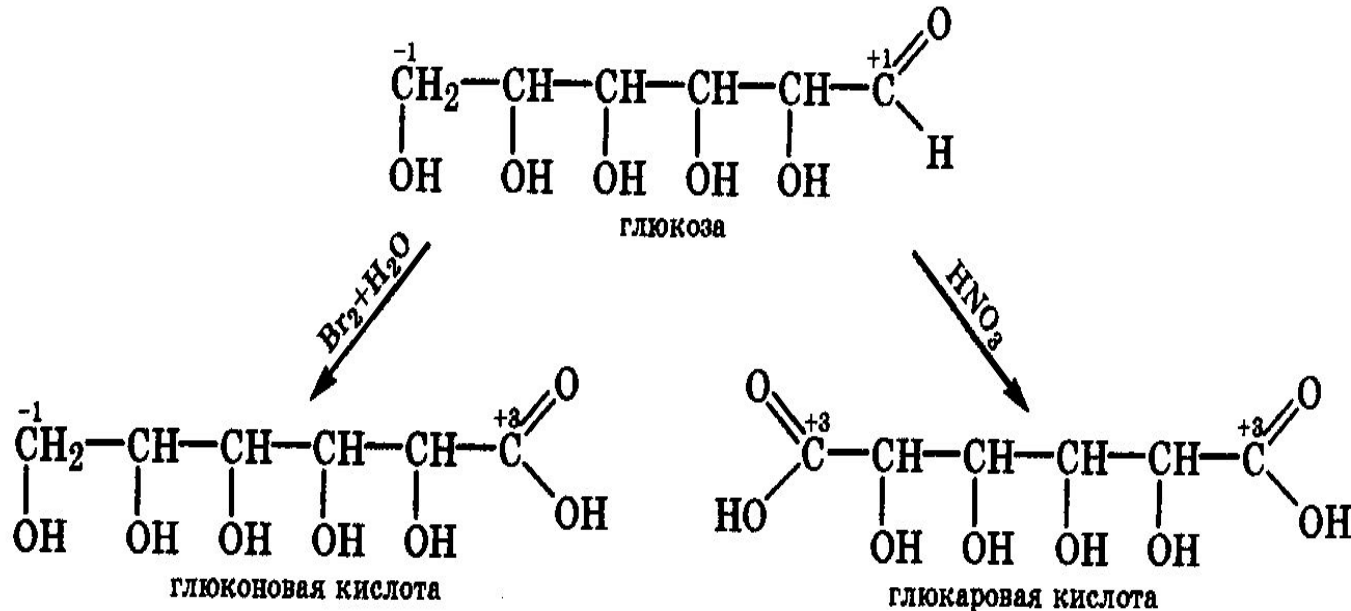


## Реакция с гидроксидом меди (II) при нагревании



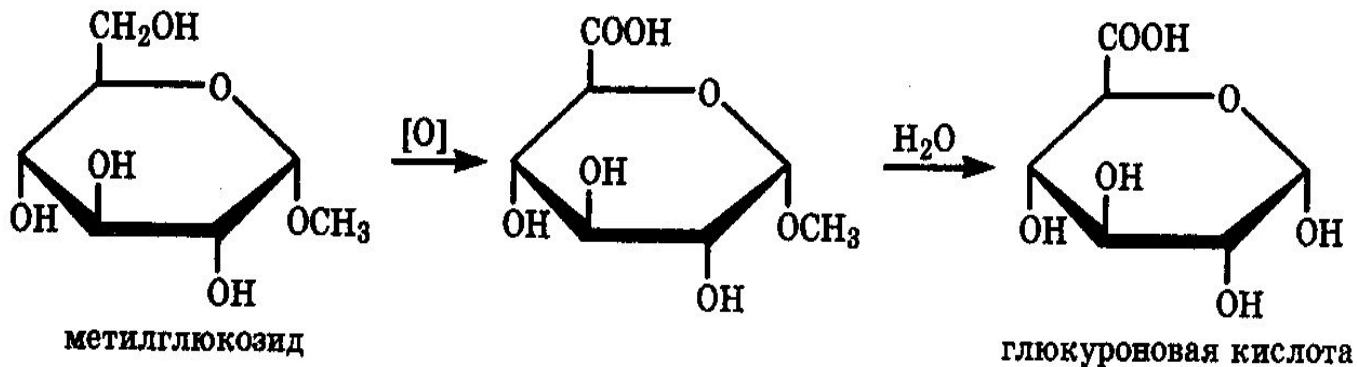
# Сахарные кислоты

## Окисление (pH < 7)





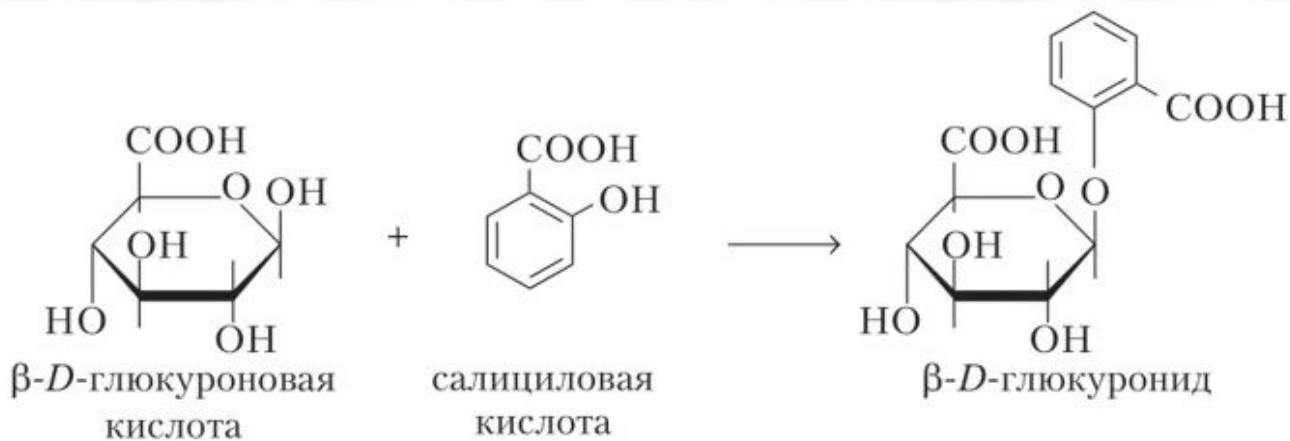
# Сахарные кислоты



**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.



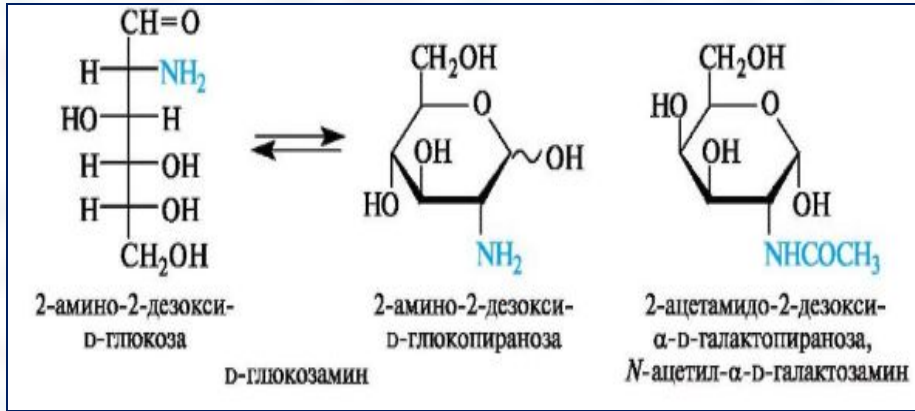
# Детоксикация



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.

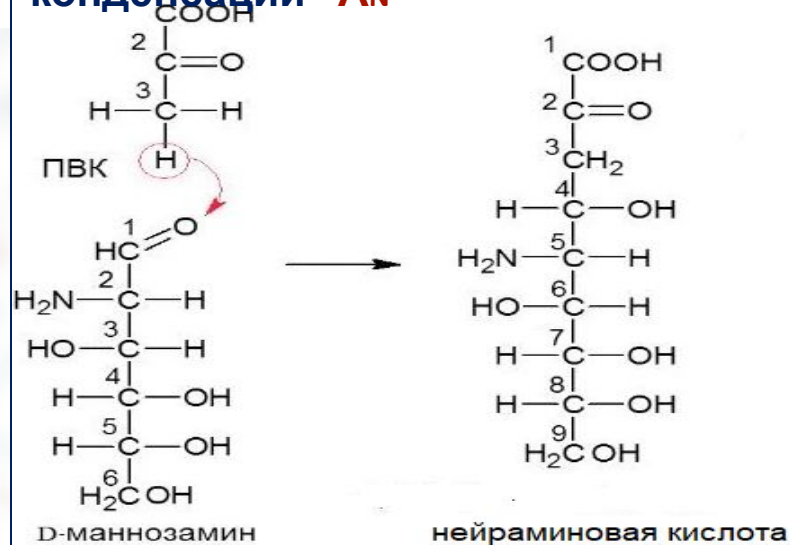
**Уроновые кислоты** взаимодействуют со всеми **токсическими веществами**, содержащими **ОН-группу**, обезвреживают их и выводят из организма.

# Аминосакхара

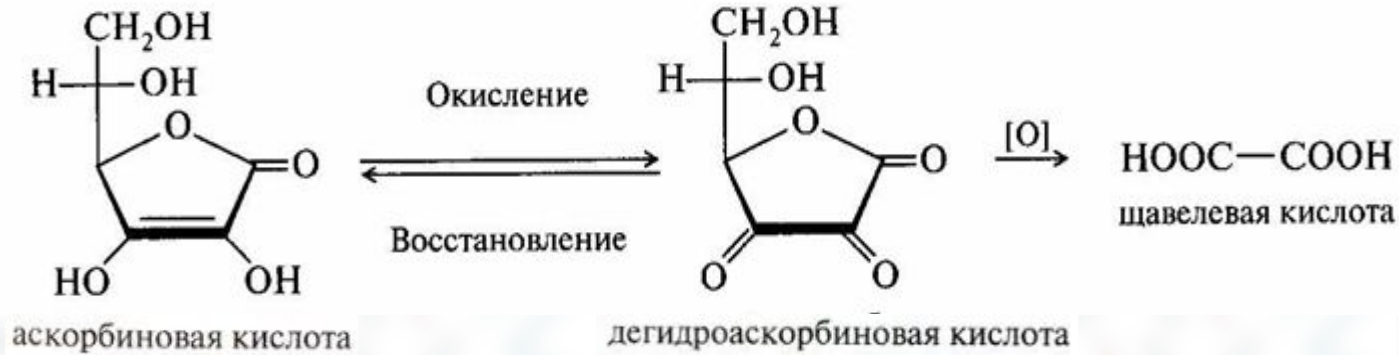


Аминосакхара составляют структуру БАВ, содержащихся в свободном виде в спинномозговой жидкости (нейраминавая и сиаловые кислоты), участвуют в проведении нервных импульсов.

## 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:

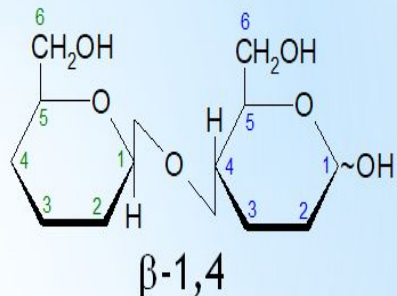
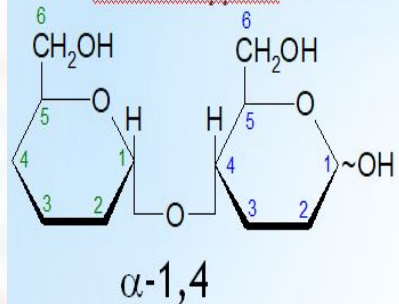
- за счет **полуацетальной группы ОН** одного моносахарида и любой **спиртовой группы другого**

(гидроксил при С-4,  **$\alpha$ -1,4** и  **$\beta$ -1,4-гликозидные связи**); это группа

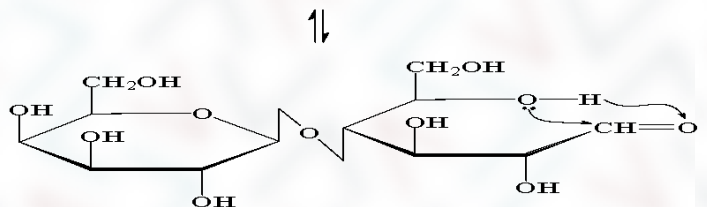
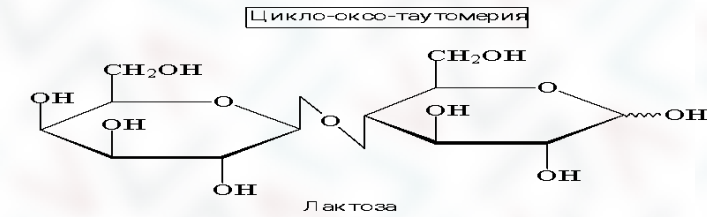
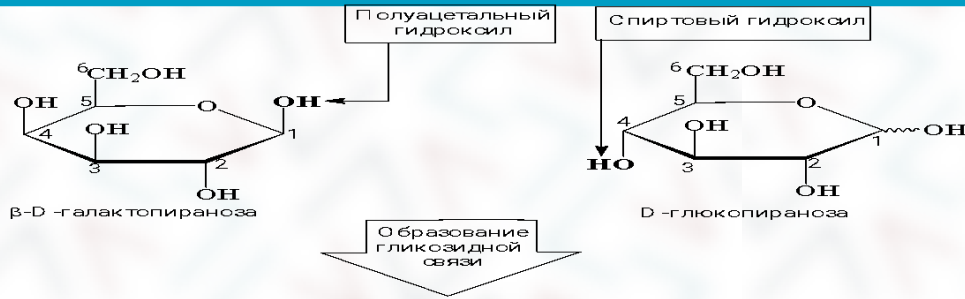
**восстанавливающих дисахаридов;**

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

\* Тип гликозидной связи

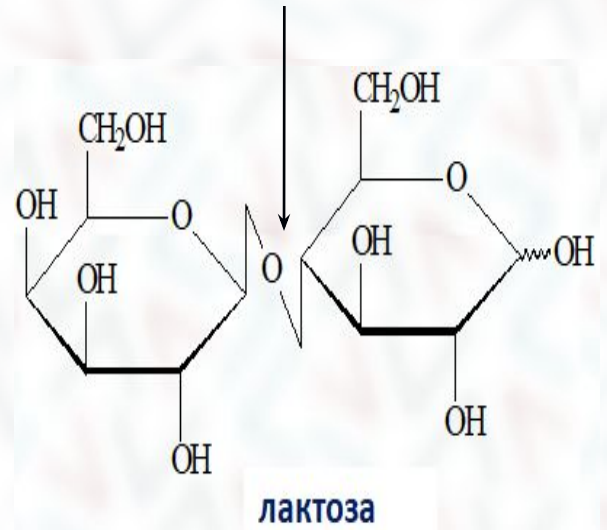


# Восстанавливающие дисахариды



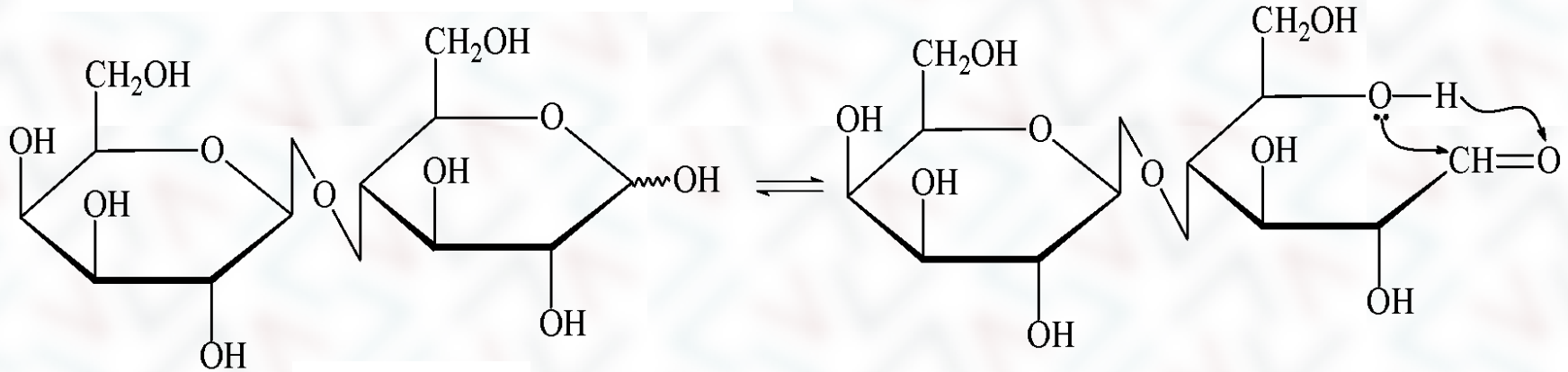
**$\beta$ -1,4-гликозидная  
связь**

$\beta$ -1,4-гликозидная связь



# Дисахариды

## Цикло-оксо-таутомерия (кольчато-цепная таутомерия)

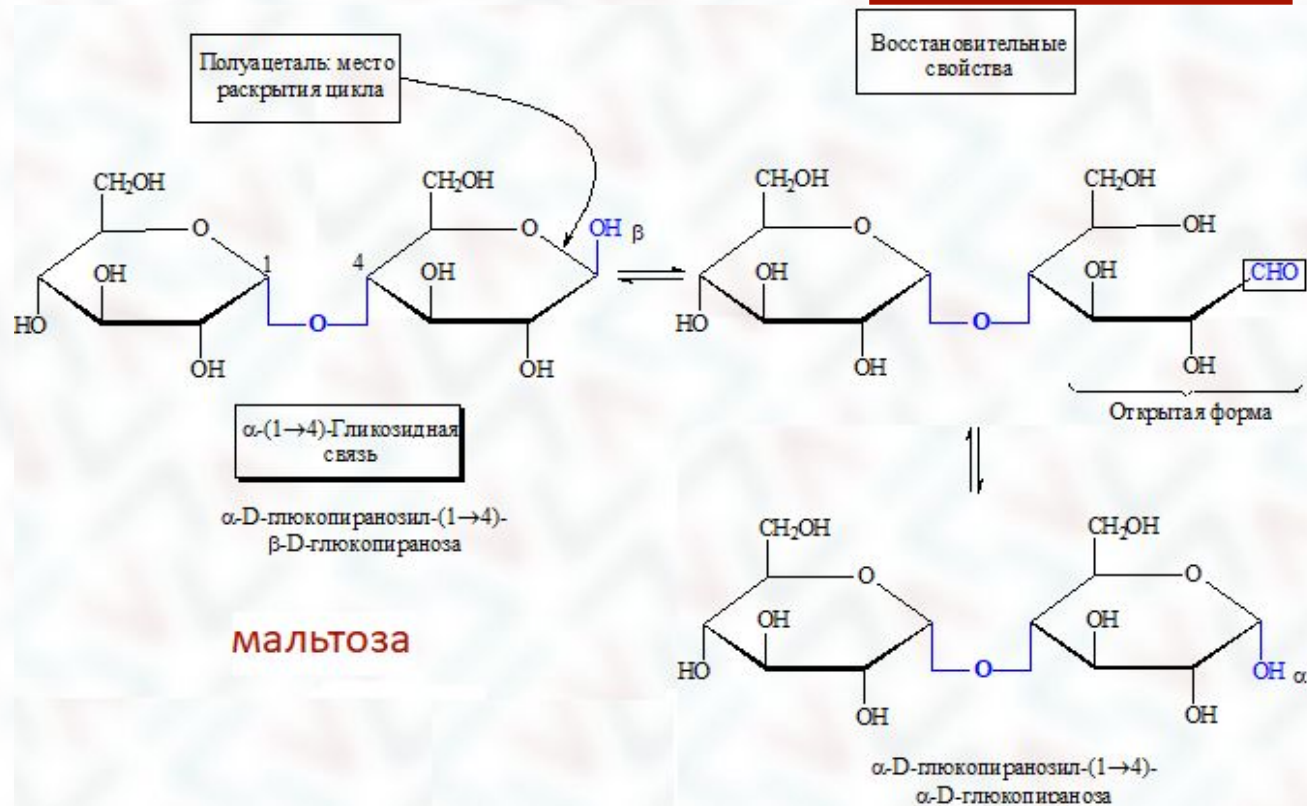


# Восстанавливающие дисахариды

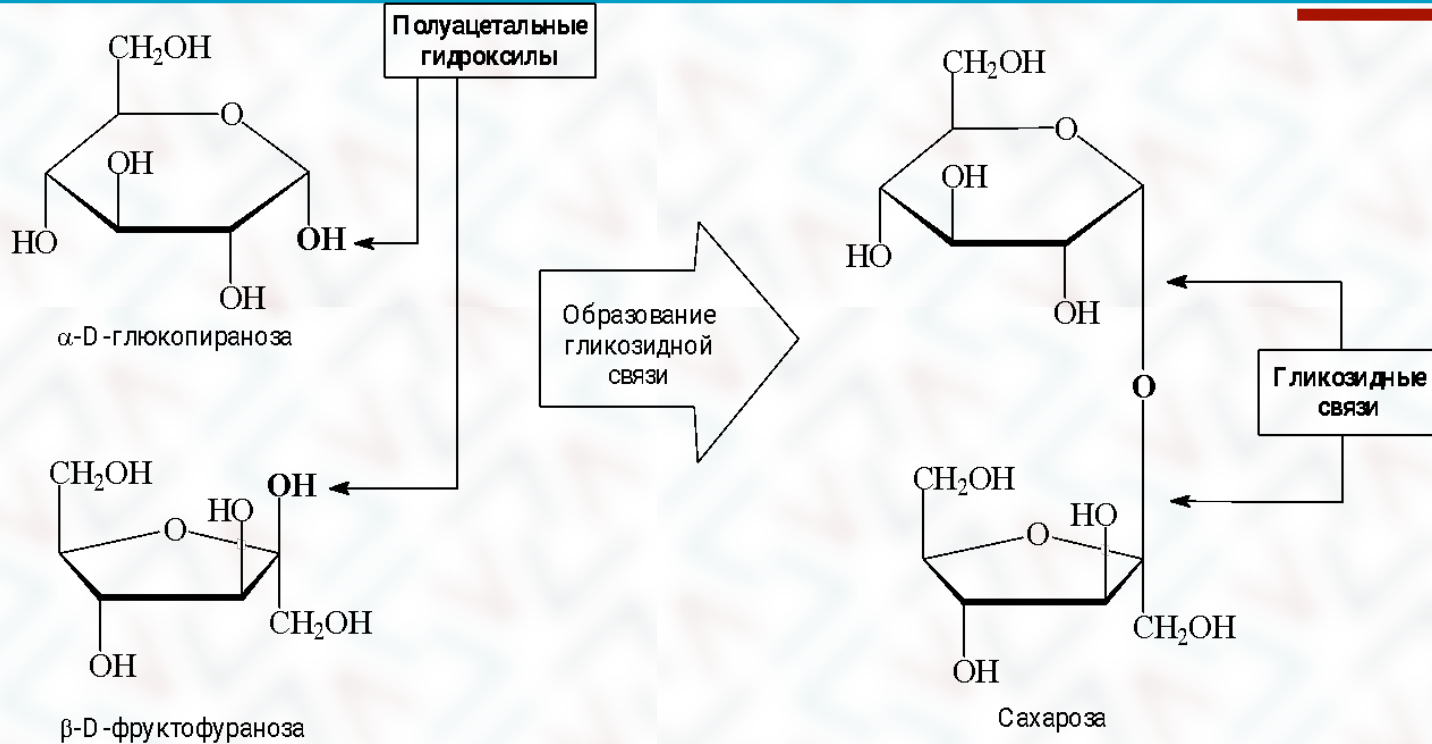
**Анамеризация** –  
взаимное превращение  
 **$\alpha$ - и  $\beta$ -анамеров**  
с промежуточной стадией  
образования открытой  
оксоформы.

**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.

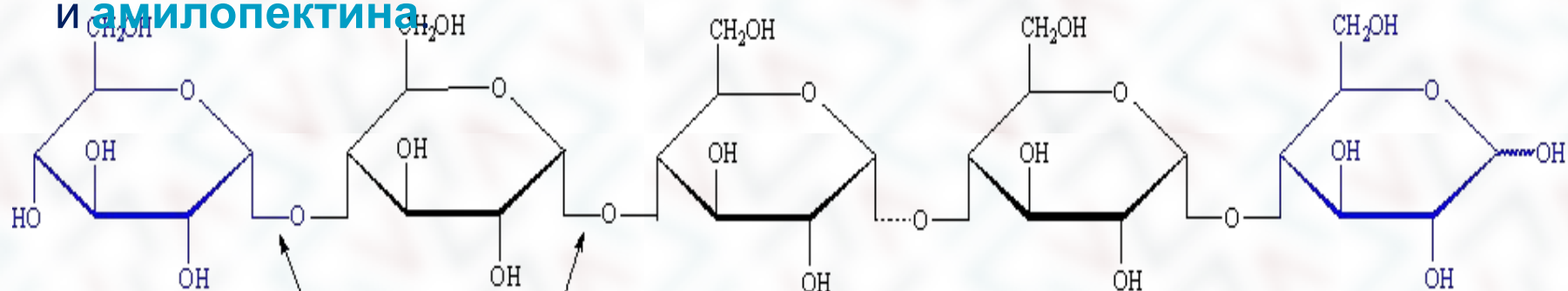


# Гомополисахариды

Крахмал представляет собой смесь двух полисахаридов –

**амилозы**

**и амилопектина**



Невосстанавливающий  
конец

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

**Амилоза**

$n = 200-1000$

$M = 40000-160000$

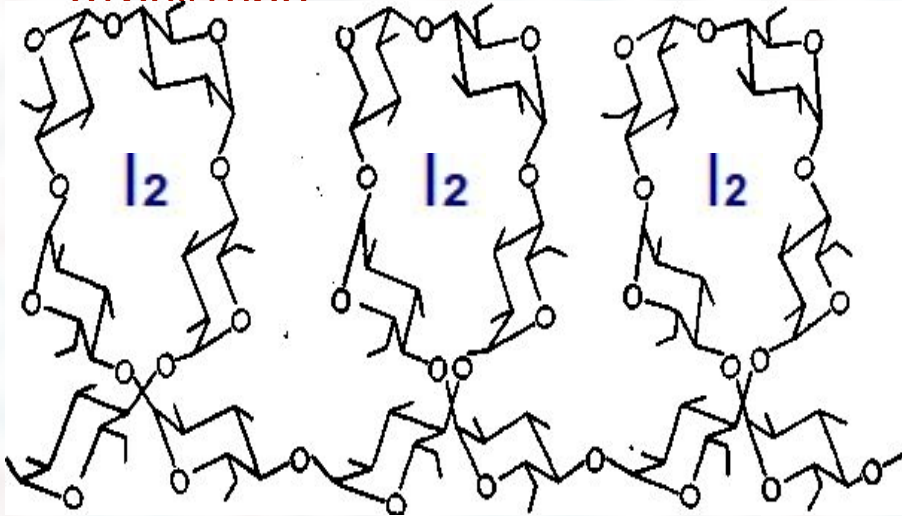
Восстанавливающий  
конец



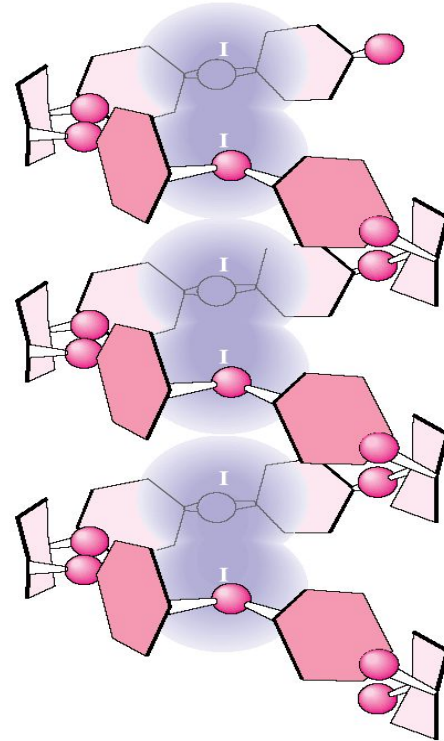
# Амилоза

Вторичная

структура



Спиралевидная цепь амилозы

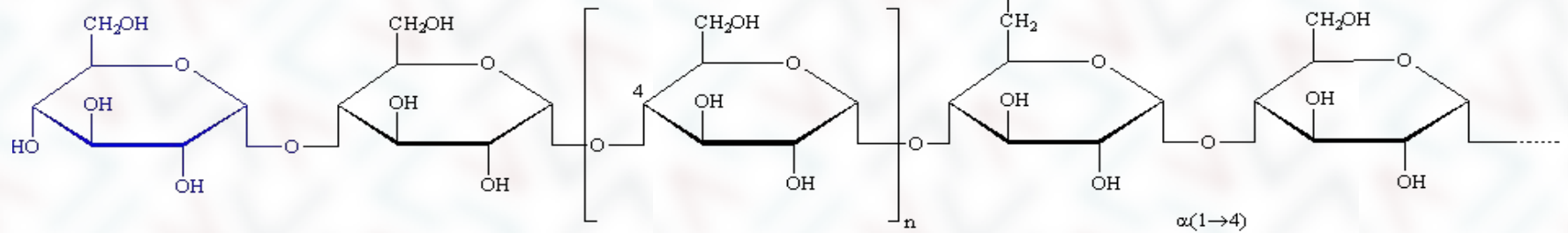
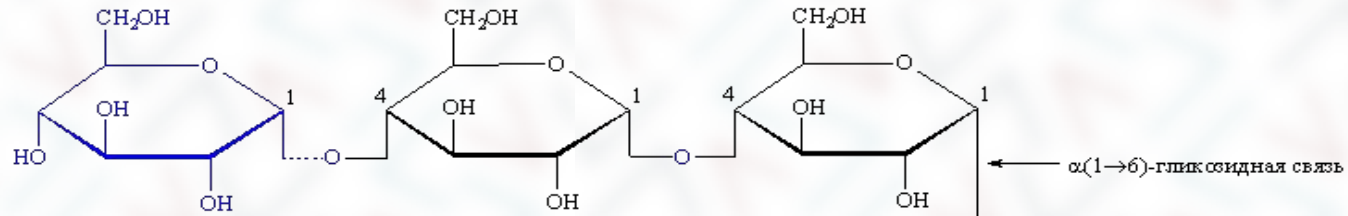


Структура  
комплекса  
амилозы и йода



# АМИЛОПЕКТИН

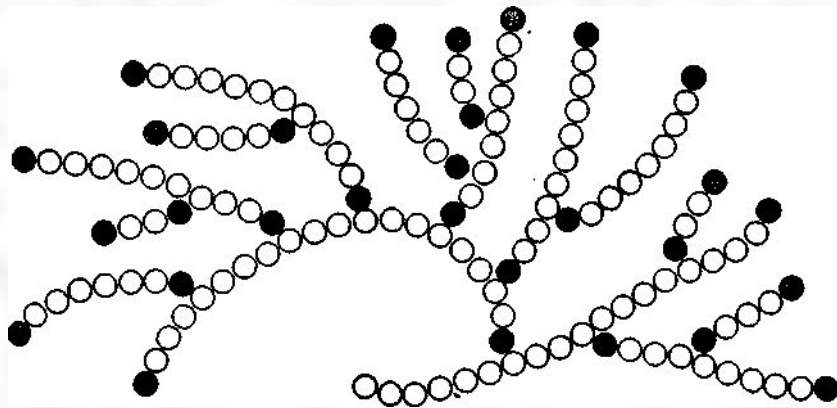
## Боковая цепь



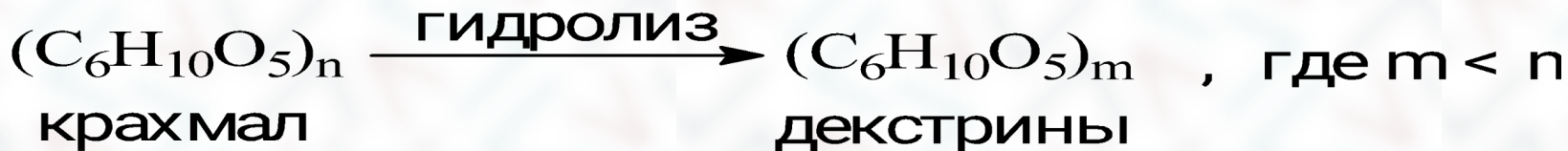
## Основная цепь



## Гомополисахариды



Разветвленная макромолекула амилопектина

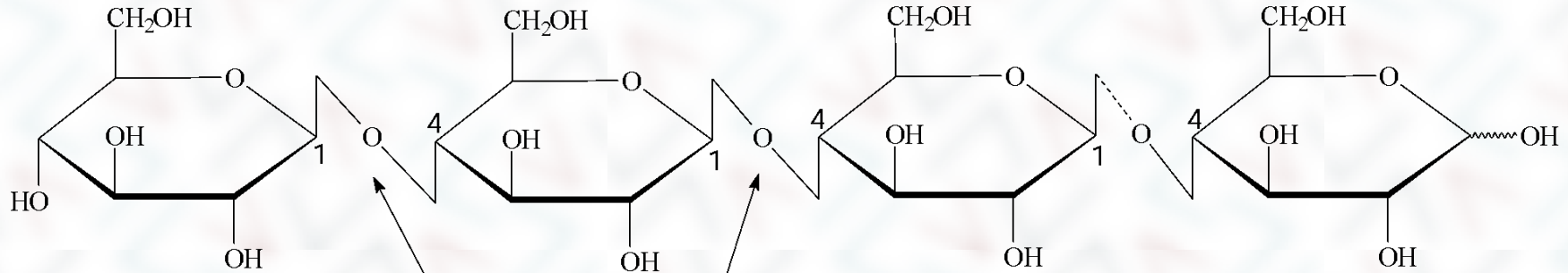




# Переваривание крахмала в ЖКТ



# Гомополисахариды

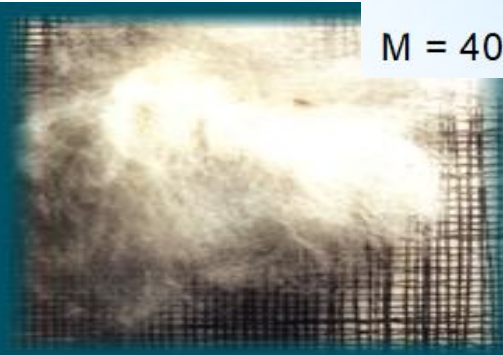
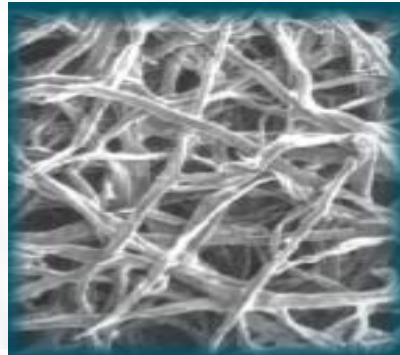


$\beta(1 \rightarrow 4)$ -гликозидными связями

## 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.

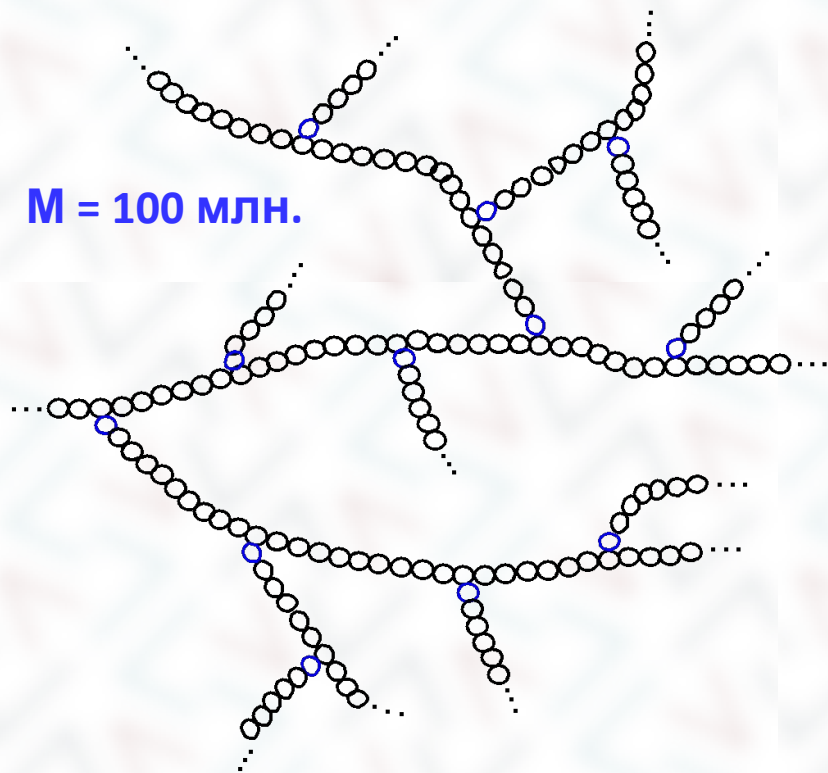
Сильное разветвление способствует выполнению энергетической функции быстрого обеспечения организма глюкозой.

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

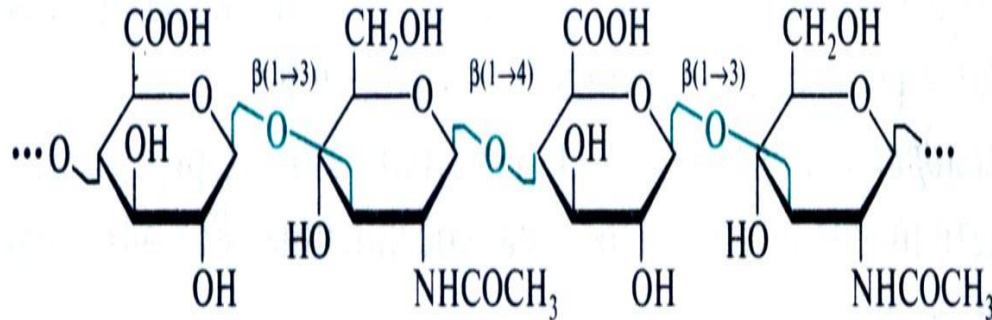
---

## 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



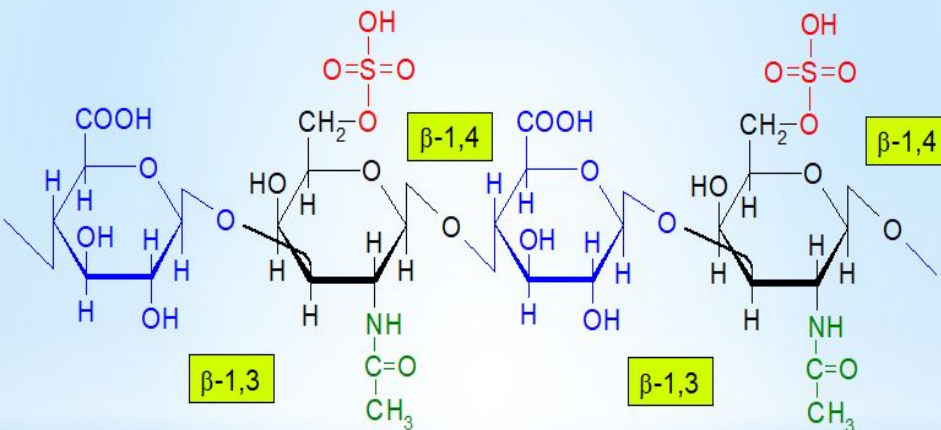
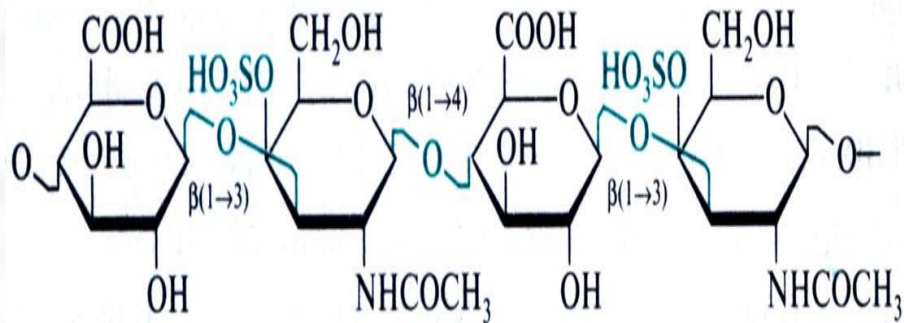
...построена из дисахаридных фрагментов, составленных из  $\beta$ ,D-глюкуроновой кислоты и 2-N-ацетил-D-глюкозамина, связанных между собой

**Локализация:** соединительные ткани.  $\beta$  (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  $\beta$ (1 – 4) гликозидной связью.

# Хондроитинсульфаты

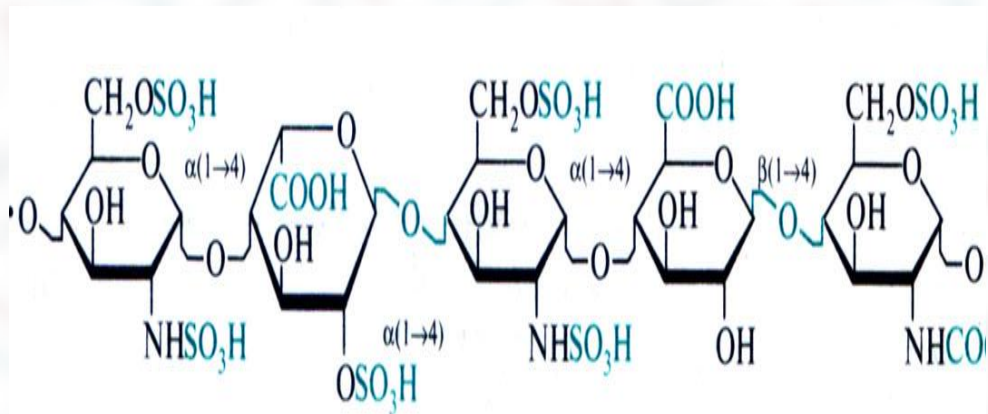


....построены из дисахаридных (биозных) фрагментов, составленных из  $\beta$ ,D-глюкуроновой кислоты и 4(6)-сульфат- 2-N-ацетилгалактозамина, связанных между собой  $\beta$  (1-3) гликозидной связью. Биозные фрагменты связаны  $\beta$  (1 – 4)

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  $\alpha$  (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.

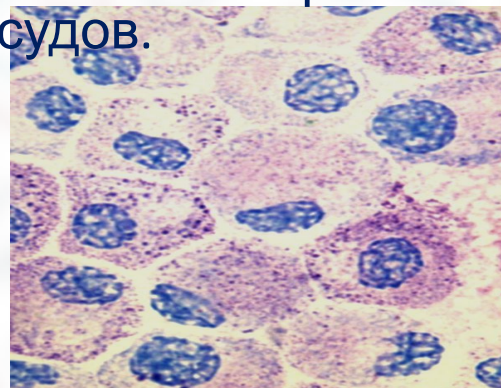


# Гепарин

**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.

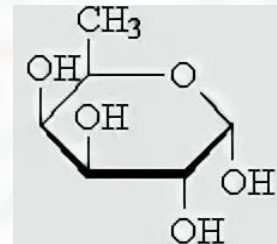
Моносакхаридные концевые звенья – это **детерминанты**. Согласно системе групп крови **ABO**

**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***

