ФГБОУ ВО КрасГМУ им. проф. В.Ф.Войно-Ясенецкого Минздрава России Кафедра биологической химии с курсом медицинской, фармацевтической и токсикологической химии

## Тема: УГЛЕВОДЫ. КЛАССИФИКАЦИЯ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА, БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ

Авторы: д.м.н. Малиновская Н.А., к.м.н. Комлева Ю.К., к.б.н. Тепляшина Е.А., к.б.н. Герцог Г.Е.

Красноярск, 2020

## ПЛАН ЛЕКЦИИ:

- 1. Актуальность темы.
- 2. Определение и классификация углеводов.
- 3. Строение моносахаридов. Физико-химические свойства. Медико-биологическое значение.
- 4. Строение олиго- и полисахаридов. Физико-химические свойства. Медико-биологическое значение.
  - 5. Заключение

## АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ Медико-биологическое значение

#### Углеводы для вашего организма:

hudaya-eda.ru



# Углеводы – оксопроизводные многоатомных спиртов и/или продукты их конденсации

<u>УГЛЕВОДЫ</u> – ЭТО		<b>МИОГОАТОМИЫХ</b> или продукты
	производные	ститетов их конденсации

ОКСО группа (карбонильная) )C=0 В зависимости от положения группы Спирты – молекулы, содержащие ОН в углеродной цепи может быть две (окси или гидрокси) группу. разновидности: Многоатомный спирт – молекула, со-Оксогруппа у первичного углеродержащая 2 или больше окси-групп да – альдегидная Оксогруппа у вторичного углерода - кетонная

Следовательно, углеводы – это бифункциональные молекулы, а именно:

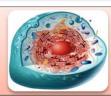
• альдегидоспирты или кетоноспирты.

## ФУНКЦИИ УГЛЕВОДОВ В ОРГАНИЗМЕ



#### **ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ**

• При окислении 1 г углеводов выделяется 17 кДж энергии (4,1 ккал)



#### ПЛАСТИЧЕСКАЯ

• Участие в построении различных клеточных структур



#### ЗАПАС ПИТАТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

• Углеводы накапливаются (запасаются) в скелетных мышцах, печени и других тканях в виде гликогена



#### **ЗАЩИТНАЯ**

- Сложные углеводы входят в состав компонентов иммунной системы
- Мукополисахариды находятся в слизистых веществах и защищают от проникновения бактерий, вирусов, а также от механических повреждений



#### РЕГУЛЯТОРНАЯ

• Клетчатка пищи не расщепляется в кишечнике, но активирует перистальтику кишечника, ферменты ЖКТ, улучшает пищеварение, усвоение питат. веществ



#### СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

- Обеспечивают специфичность групп крови, выполняют роль антикоагулянтов
- Являются рецепторами ряда гормонов или фармакологических веществ, оказывают противоопухолевое действие

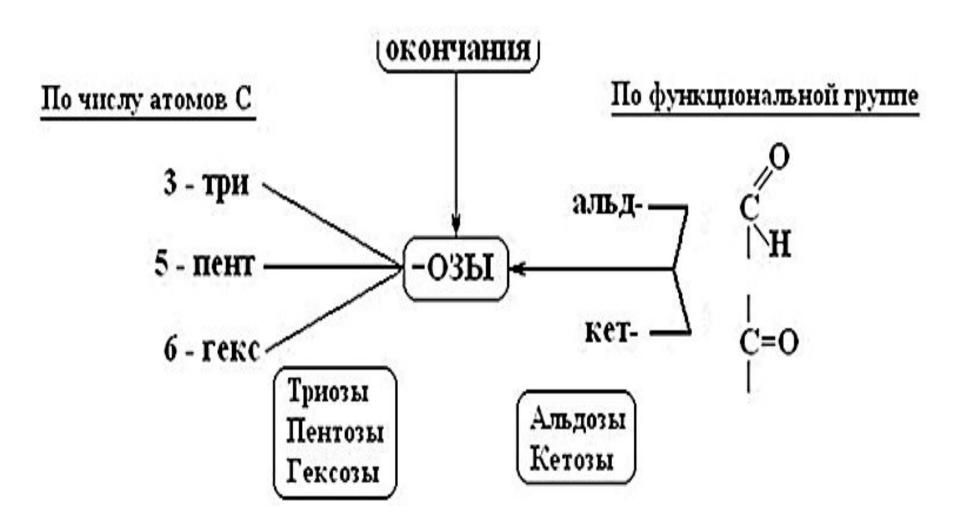
## Классификация углеводов



По функциональной (оксо-группе)

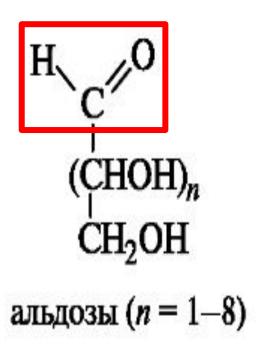
## МОНОСАХАРИДЫ (монозы)

III. Номенклатура с учётом классификации:



#### ОТКРЫТЫЕ ФОРМЫ МОНОСАХАРИДОВ

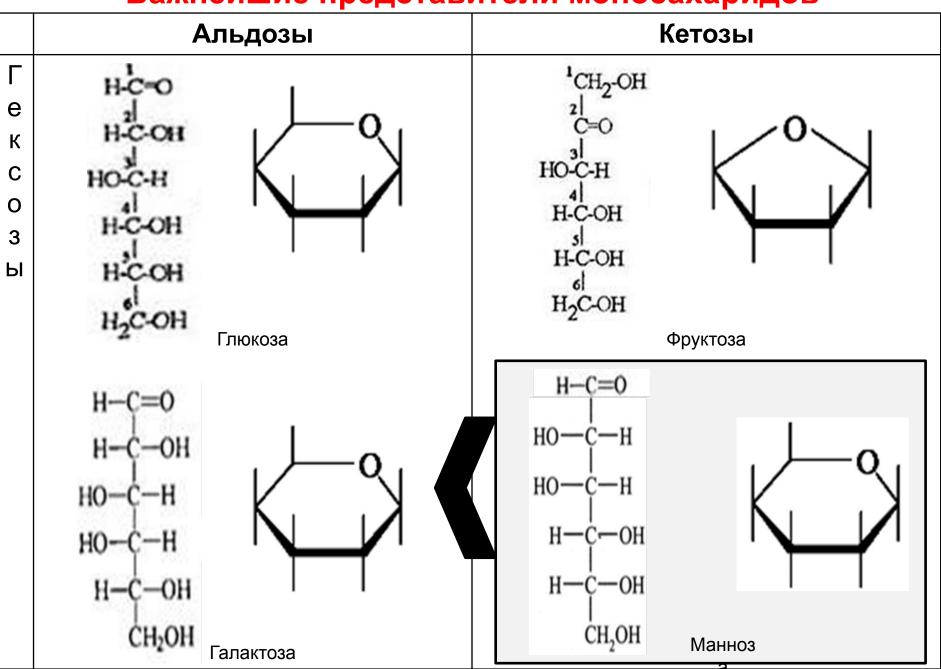
• Моносахариды (монозы) являются гетерофункциональными соединениями. В молекулах моносахаридов одновременно содержатся карбонильная (альдегидная или кетонная) и несколько гидроксильных групп.



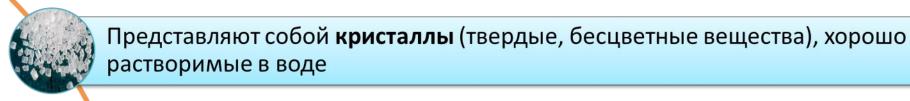
## Важнейшие представители моносахаридов

	Альдозы	Кетозы
Т	H-C=O	СН2ОН
p	н-с-он	ç=o
И	Н <sub>°</sub> С-ОН	CH₂OH
0	Глицериновый альдегид (ГА)	Диоксиацетон (ДОА)
3	H-C=0	CH <sub>2</sub> OH
Ы	2	C=0 , O , .
П	H-C-OH 3	H-C-OH
e	H-C-OH	H-C-OH
H	н-с-он	
0	H <sub>2</sub> C-OH	CH <sub>2</sub> OH
3	H-C=O	
ы	н-С=О Рибоза	Рибулоза
	H-C-H	
	н-с-он	
	H-C-OH	
	H <sub>2</sub> C-OH	
	20 -0	

## Важнейшие представители моносахаридов



## ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОСАХАРИДОВ





Гигроскопичны, легко образуют сиропы



Не растворимы в эфире, плохо растворимы в спирте



Все сладкие на вкус (фруктоза в 3 раза слаще глюкозы)



Мутаротация и оптическая активность

Изомерия (оптическая и геометрическая)



Изомерия

иастереомерия возникает в молекулах с 2 и более центрами ральности.

 О- Диастереомеры – оптические изомеры, не являющиеся зеркальным изображением друг друга.

## Оптическ

Оптические (зеркальные изомеры): **Оптические** (зеркальные изомеры): **Энантиомер** 

поворачивают плоскость поляризации луча света на одинаковый, но противоположный угол

## Геометрическ

аяметрические изомеры

## Диастереоме

изомеры различаются по оптической

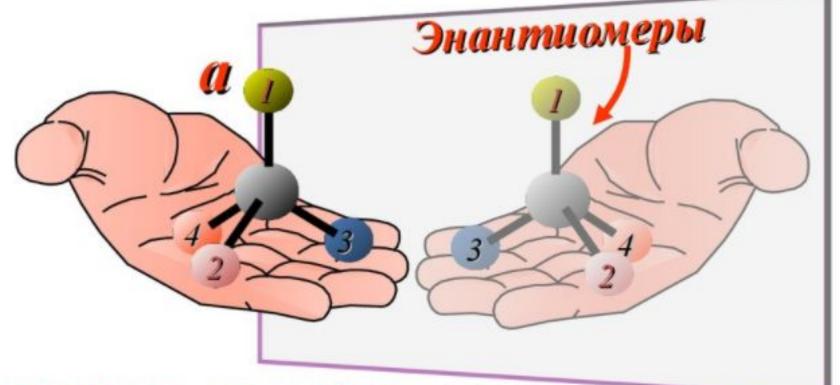
активност

глюкоза и манноза *ПИМЕР* 

отличаются друг от друга по конфигурации не всех асимметрических углеродов (только одного хирального центра)

α-, βизомеры **Аномер** 

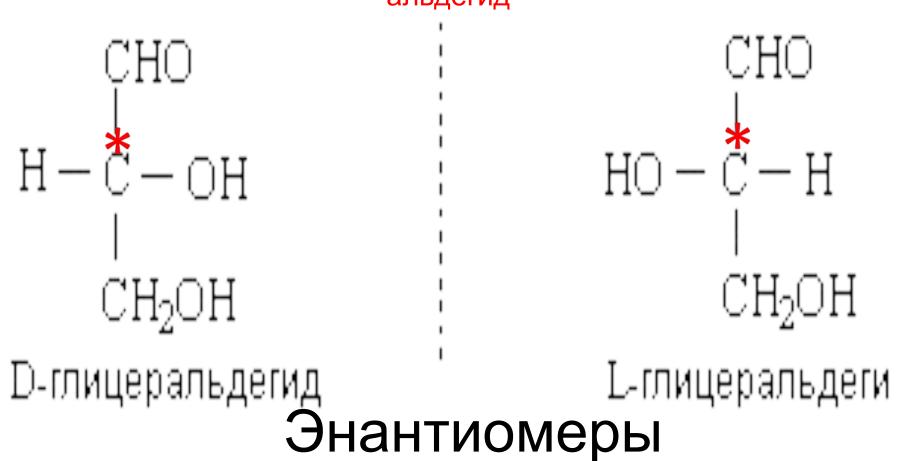
Данный вид изомерии характерен только для циклических углеводов



Энантиомеры – это изомеры, которые относятся друг к другу как предмет и несовместимое с ним в пространстве зеркальное отражение.

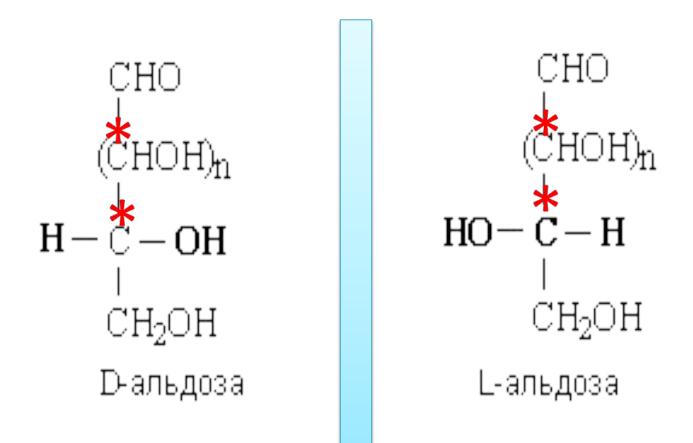
Для обозначения стереохимии используется D,L-система. Отнесение моносахарида к D- или L-ряду проводят по конфигурации ассиметричного атома углерода, наиболее удаленного от оксогруппы, независимо от конфигурации остальных центров!

Конфигурационным стандартом выступает – глицериновый альдегид



## Стереоизомерия альдоз

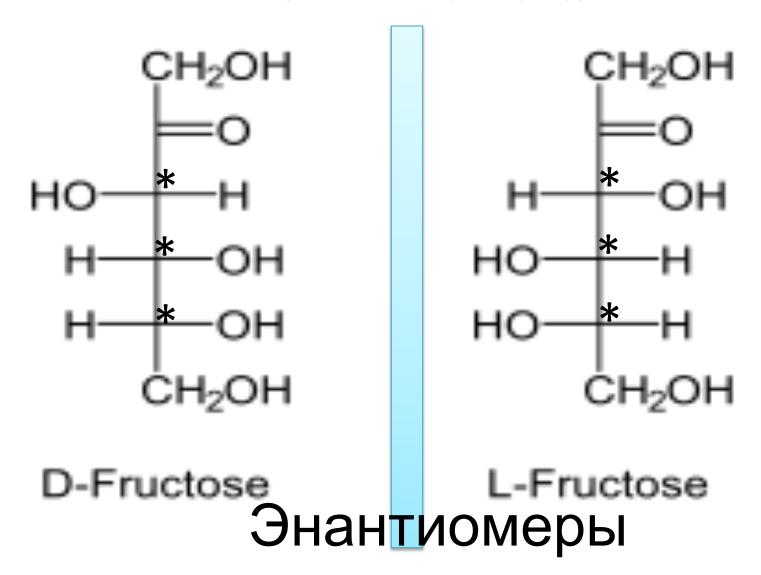
(моносахариды, содержащие в качестве функциональной группы альдегидную группу)



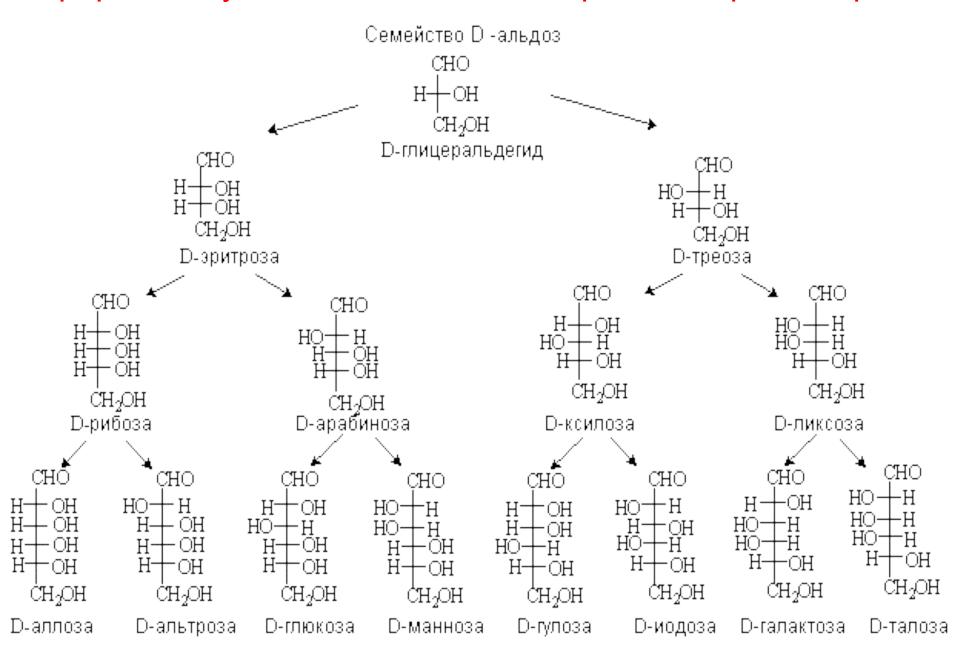
## Энантиомеры

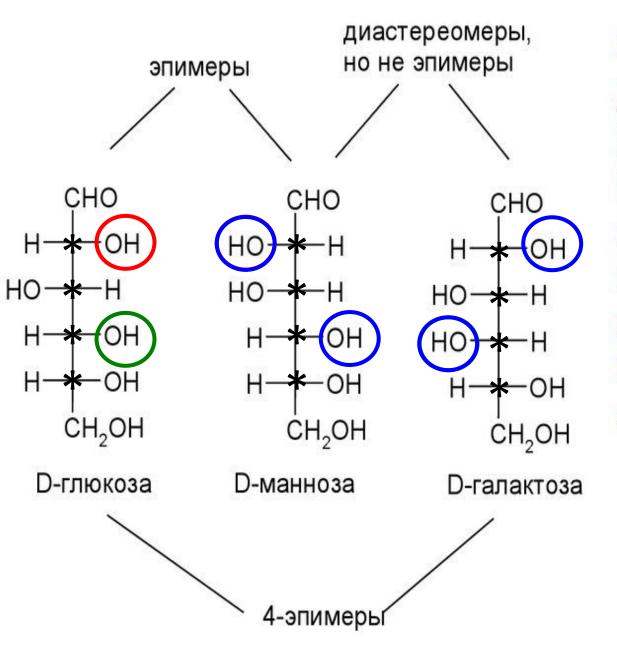
## Стереоизомерия кетоз

(моносахариды, содержащие в качестве функциональной группы кетонную группу)



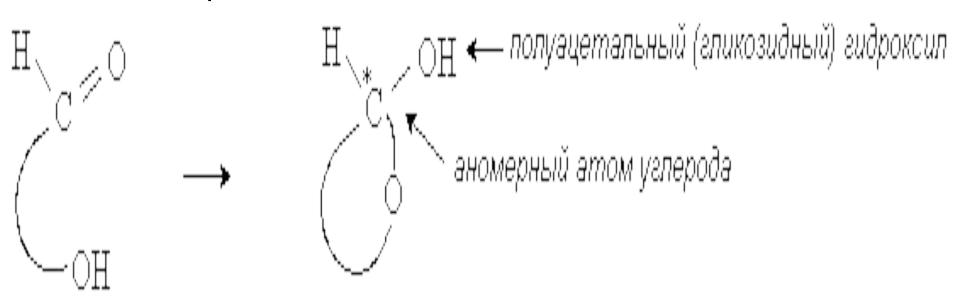
## Природные углеводы являются стереоизомерами D-ряда





σ-Диастереомеры углеводов, различающиеся конфигурацией <u>только одного</u> центра хиральности, называются эпимерами.

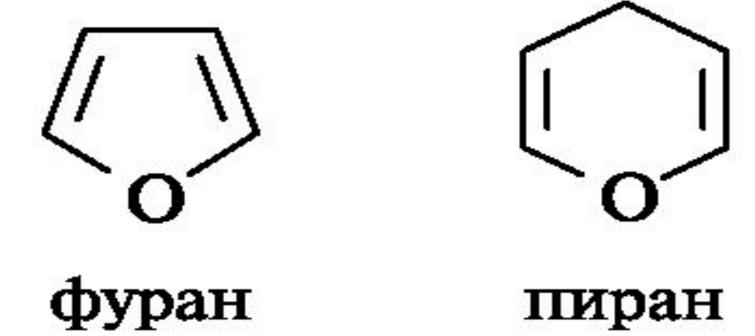
## ЦИКЛИЧЕСКИЕ ФОРМЫ



циклический полуацеталь

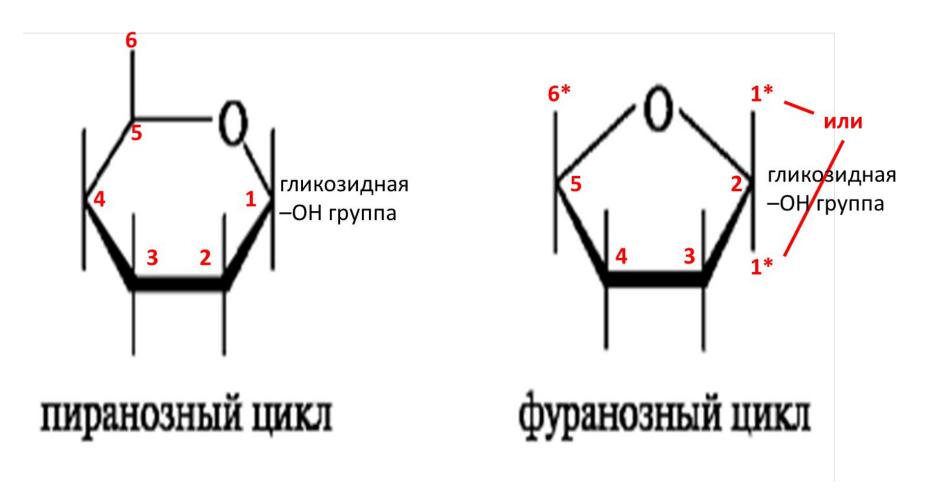
## Полуацетальную гидроксильную группу в химии углеводов называют *гликозидной*

В результате циклизации образуются термодинамически устойчивые фуранозные (пятичленные) и пиранозные (шестичленные) циклы.



#### ФОРМУЛЫ ХЕУОРСА (ХЕВОРСА)

Циклические формы моносахаридов изображают в виде формул Хеуорса, в которых циклы показывают в виде плоских многоугольников, лежащих перпендикулярно плоскости рисунка. Атом кислорода располагают в пиранозном цикле в дальнем правом углу, в фуранозном - за плоскостью цикла. Символы атомов углерода в циклах не указывают.



## **ЦИКЛО-ОКСО-ТАУТОМЕРИЯ** (кольчато-цепная таутомерия)

- Существование в растворе 5 таутомерных форм:
- -одна ациклическая (Фишера)
- -четыре циклических (Хеуорса) две

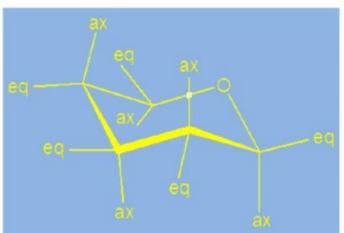
пиранозных и дв

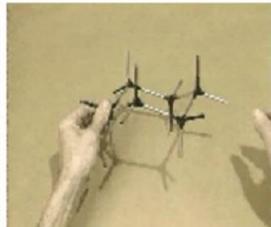
## Конформации молекул моносахаридов

В реальности пиранозные формы принимают конформацию кресло – наиболее энергетически выгодную в случае шестичленных циклов.



http://himija-online.ru/wp-content/uploads/2017/10/%D0%BA%D1%80%D 0%B5%D1%81%D0%BB%D0%BE\_%D0%B3%D0%B8%D1%84-1.gif





## Правила формирования циклической формы

#### Альдозы:

- **-пиранозная форма C5** атакует **C1**;
- -фуранозная форма C4 атакует C1

#### Кетозы:

- **-пиранозная форма С6** атакует **С2**;
- **-фуранозная форма C5** атакует **C2**

**Почти во всех случаях** (за исключением групп рядом с атомами углерода, которые участвуют в циклизации - там происходят перестановки групп)

группы, находившиеся СПРАВА, оказываются ПОД КОЛЬЦОМ; находившиеся СЛЕВА, оказываются НАД КОЛЬЦОМ

Гликозидный гидроксил подвергается мутаротации:

- -α-аномер гликозидный гидроксил ПОД КОЛЬЦОМ;
- -**β-аномер** гликозидный гидроксил **НАД КОЛЬЦОМ**

Мутаротация - взаимопревращения α- и β- изомеров (аномеров)

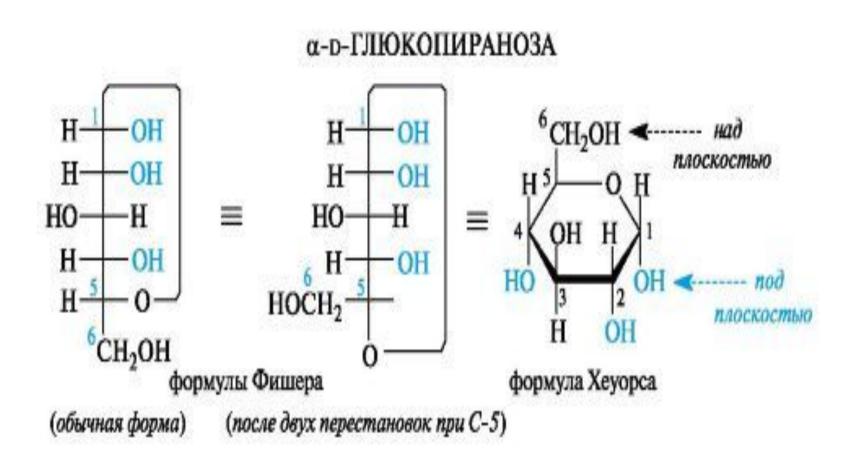


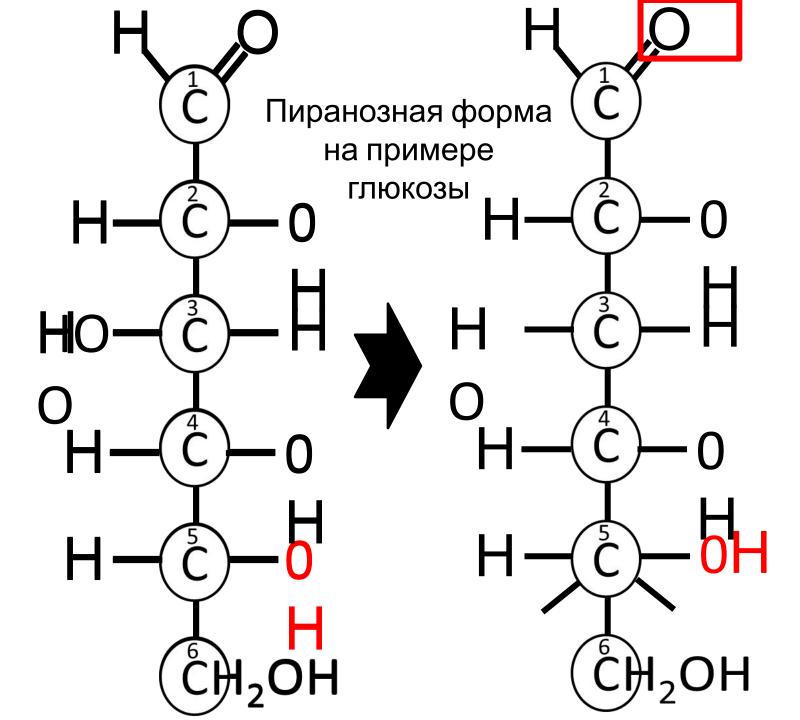
α-D-глюкопиранозид

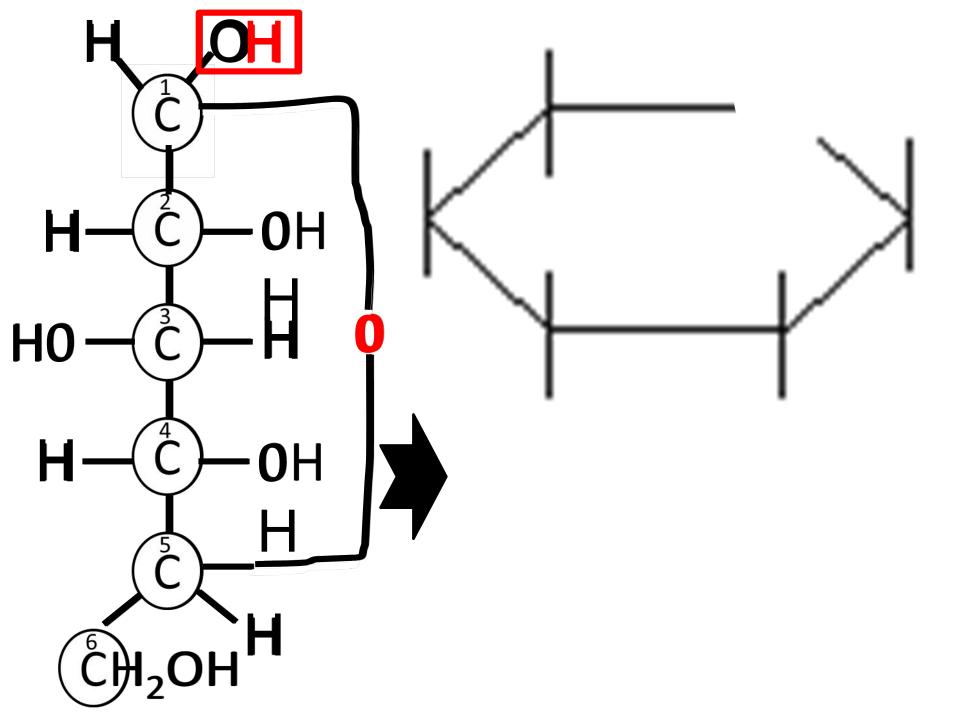
β-D-глюкопиранозид

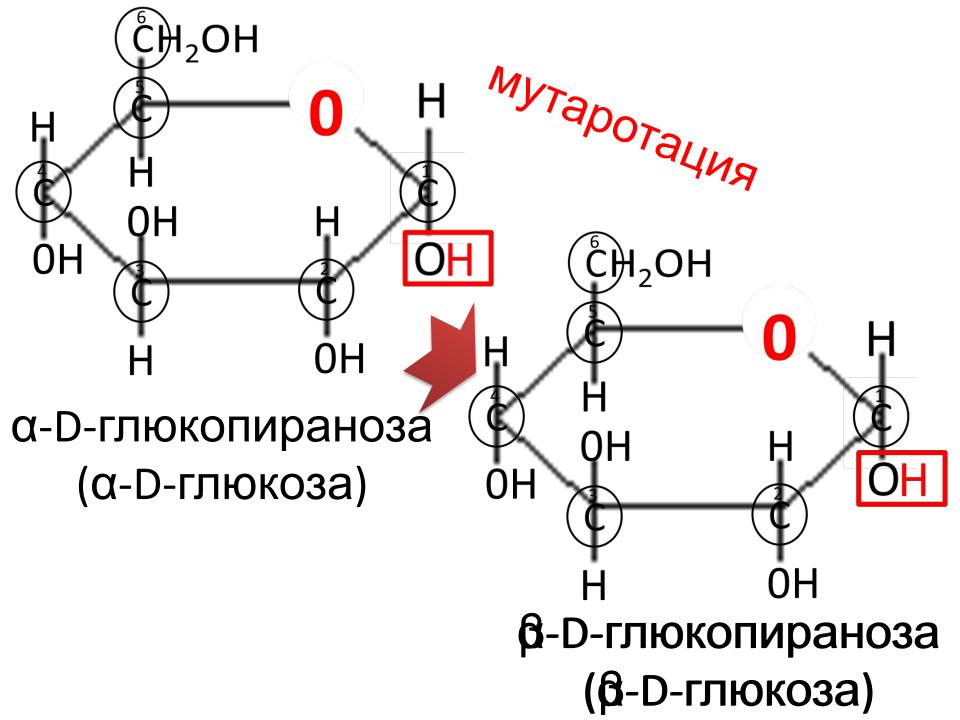
(от лат. muto-изменяю и rotatio - вращение), самопроизвольное изменение величины оптического вращения свежеприготовленных растворов оптически активных соединений. Характерна для моносахаридов, восстанавливающих

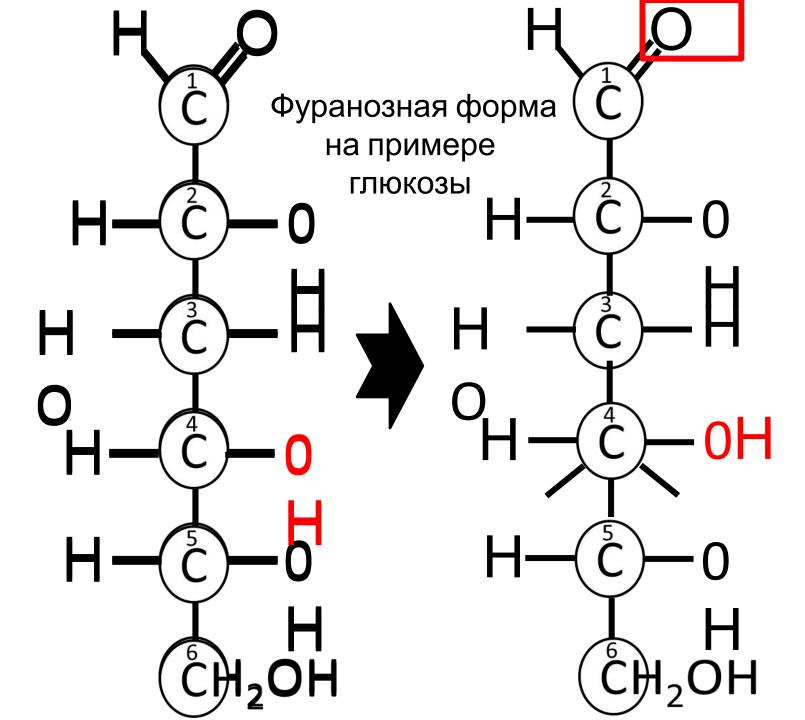
# ПРИМЕР ПЕРЕХОДА ОТКРЫТОЙ ФОРМЫ В ЦИКЛИЧЕСКУЮ ФОРМУЛУ ХЕУОРСА У АЛЬДОЗ (на примере d-глюкозы)

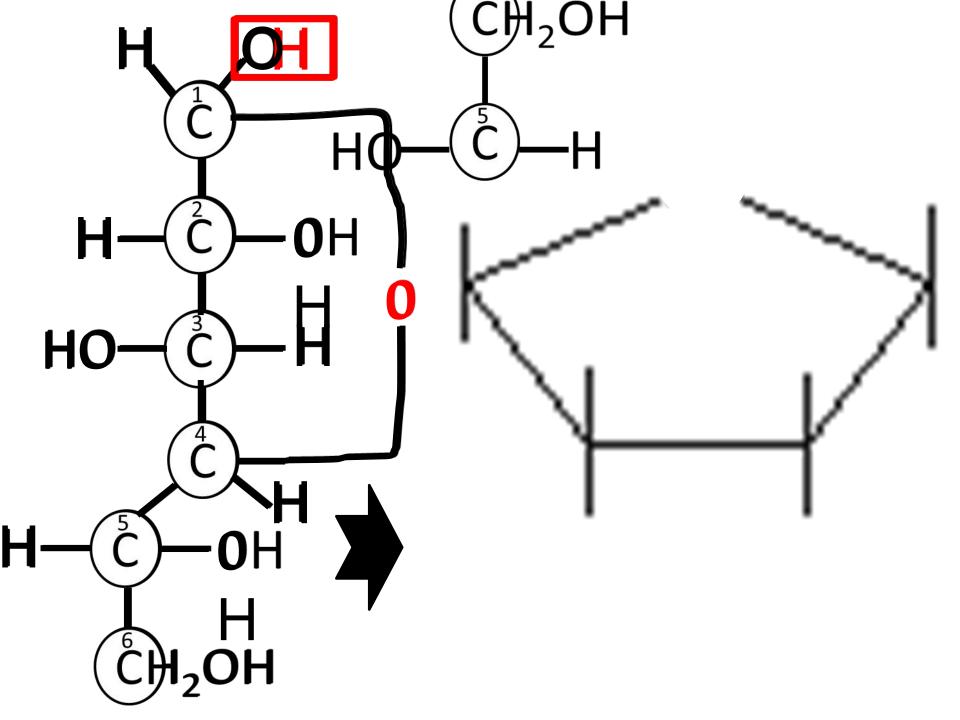


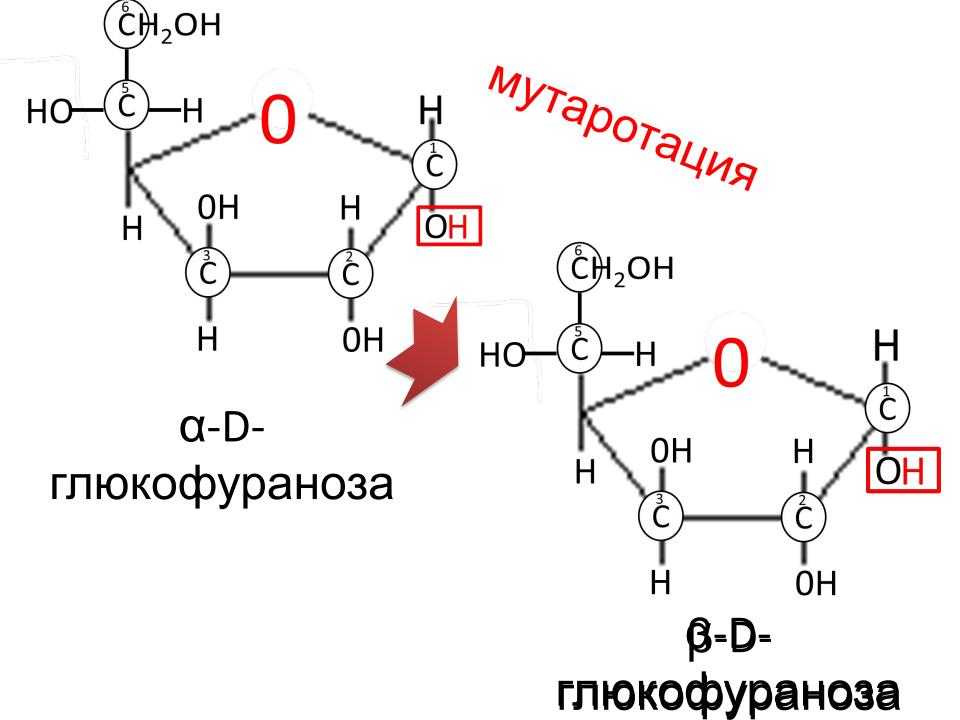




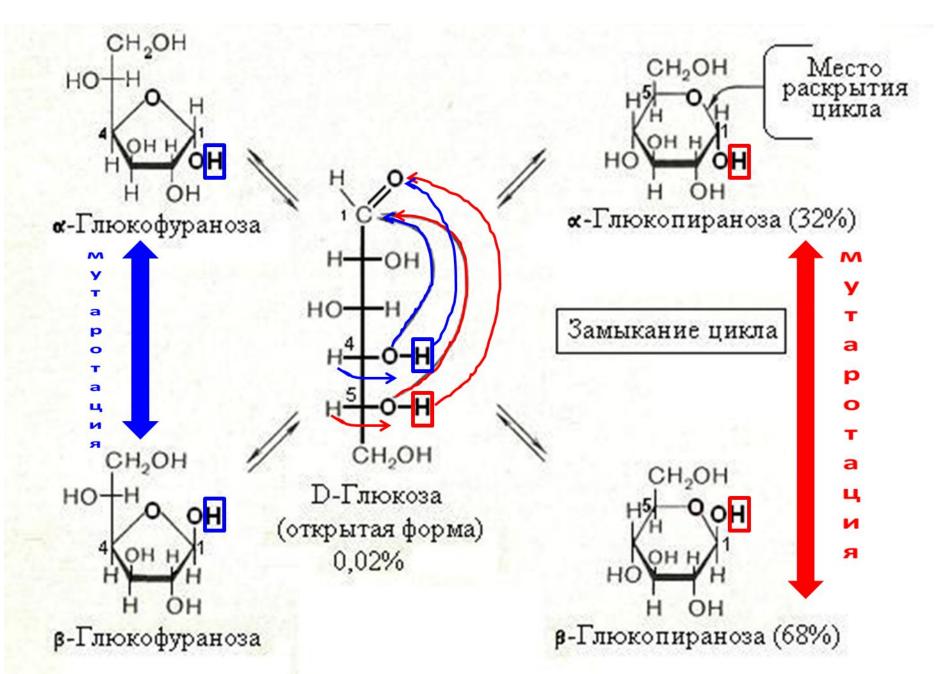


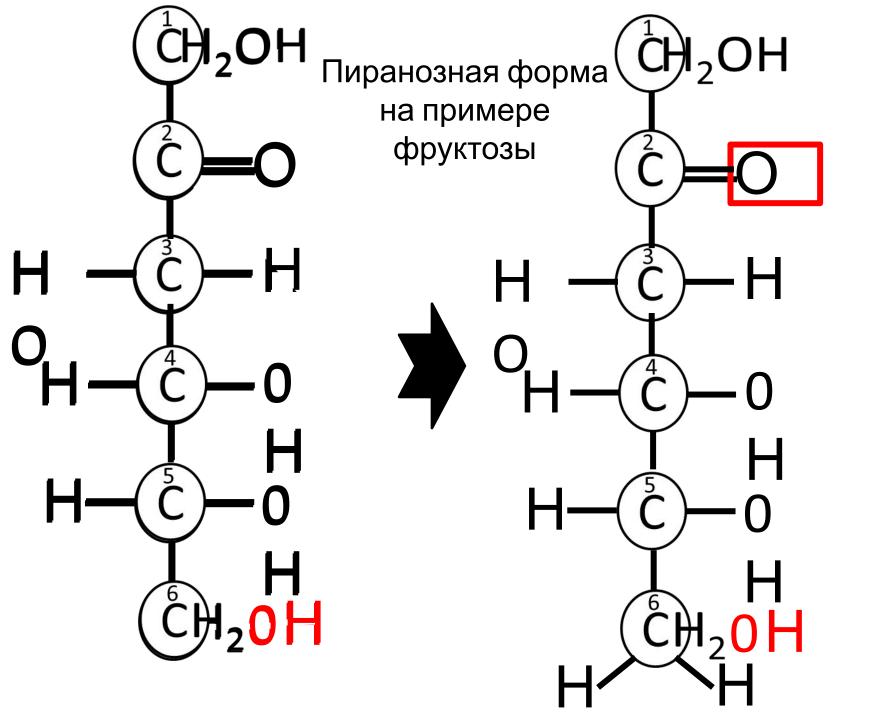


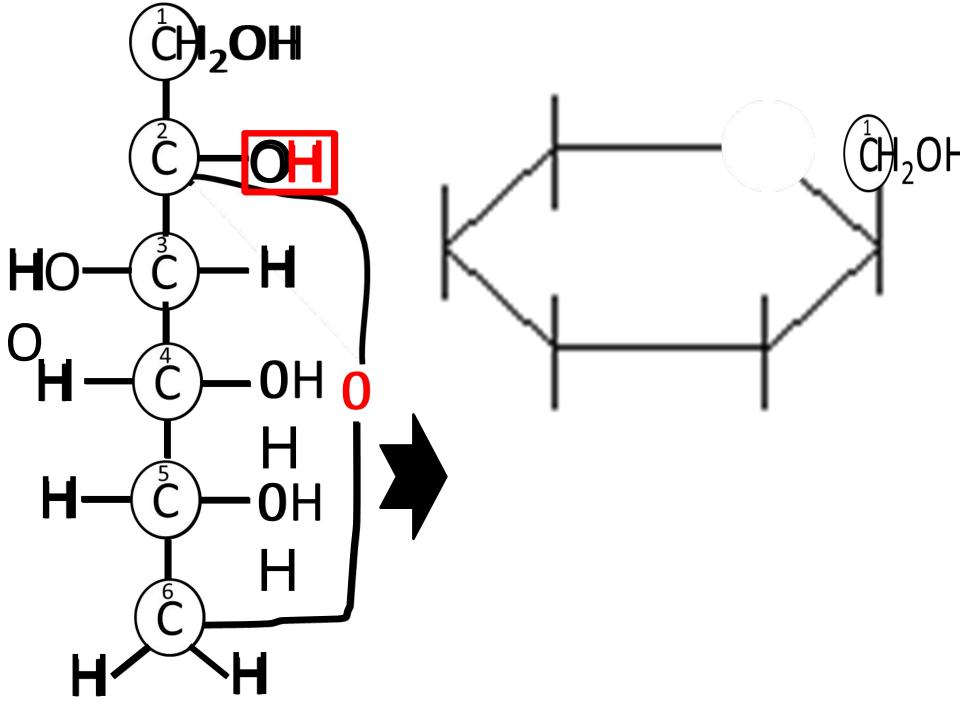


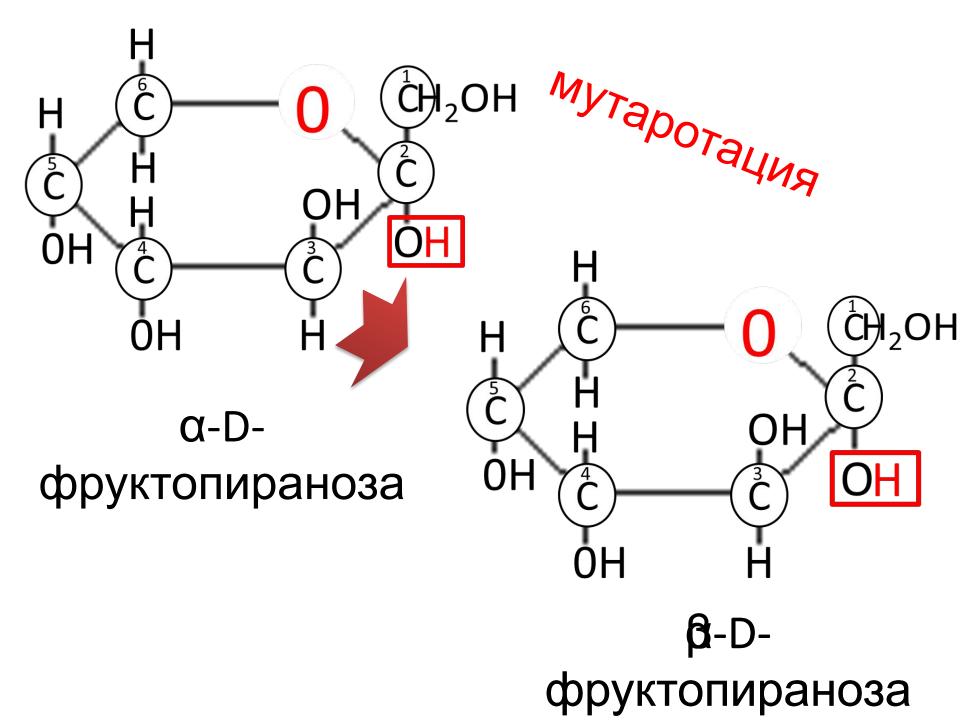


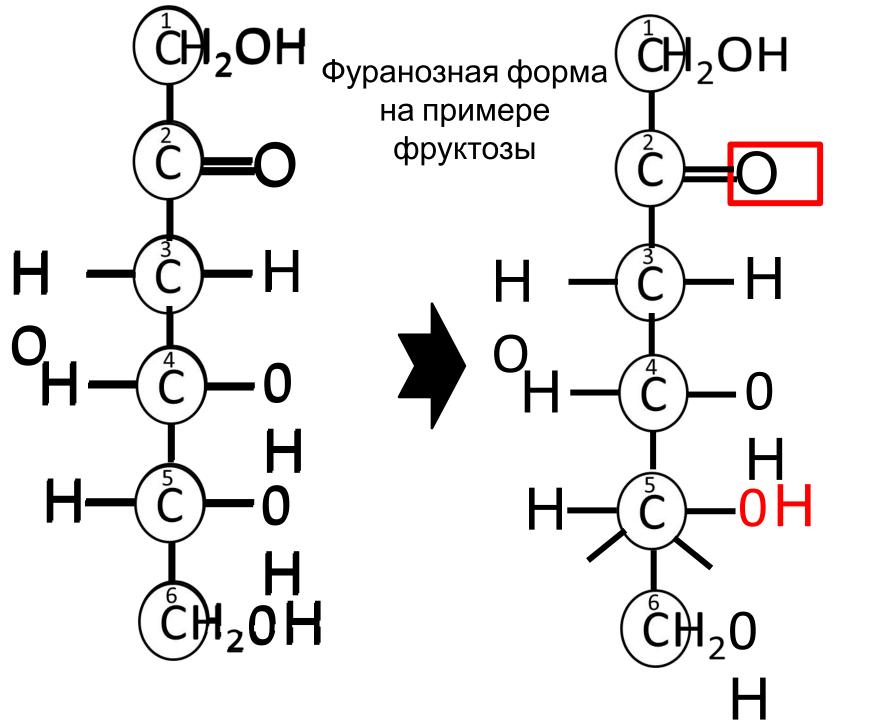
#### ЦИКЛО-ОКСО-ТАУТОМЕРИЯ глюкозы

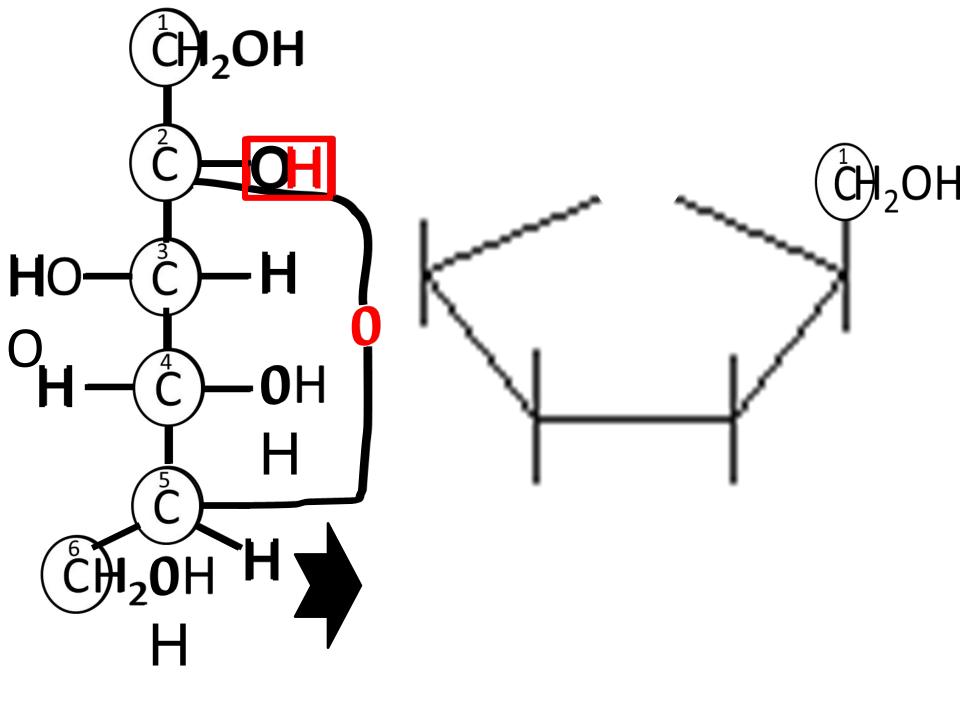


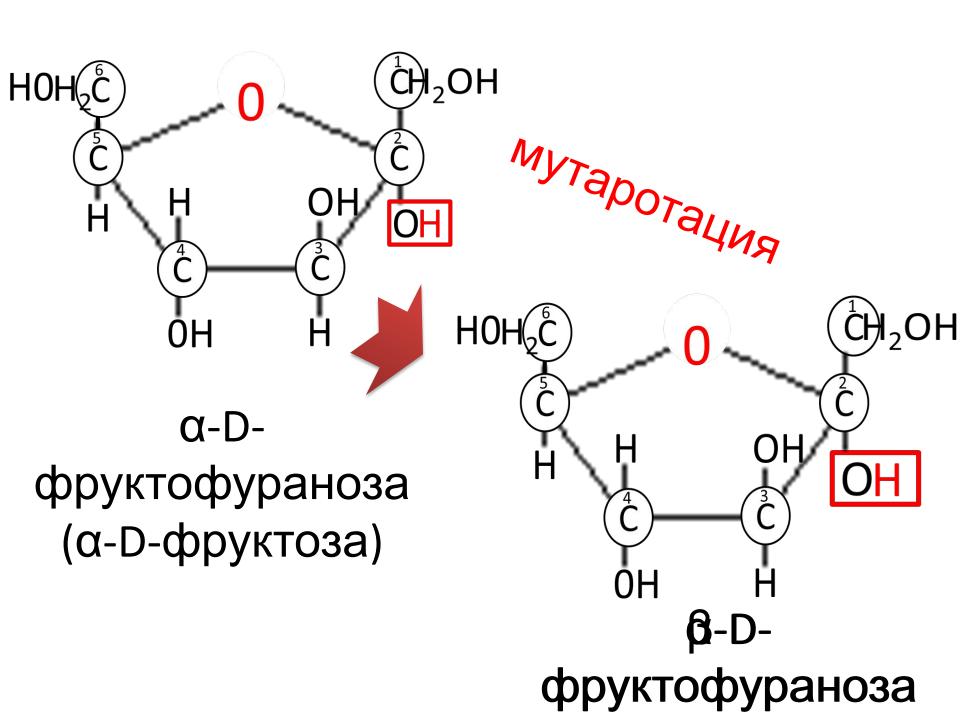




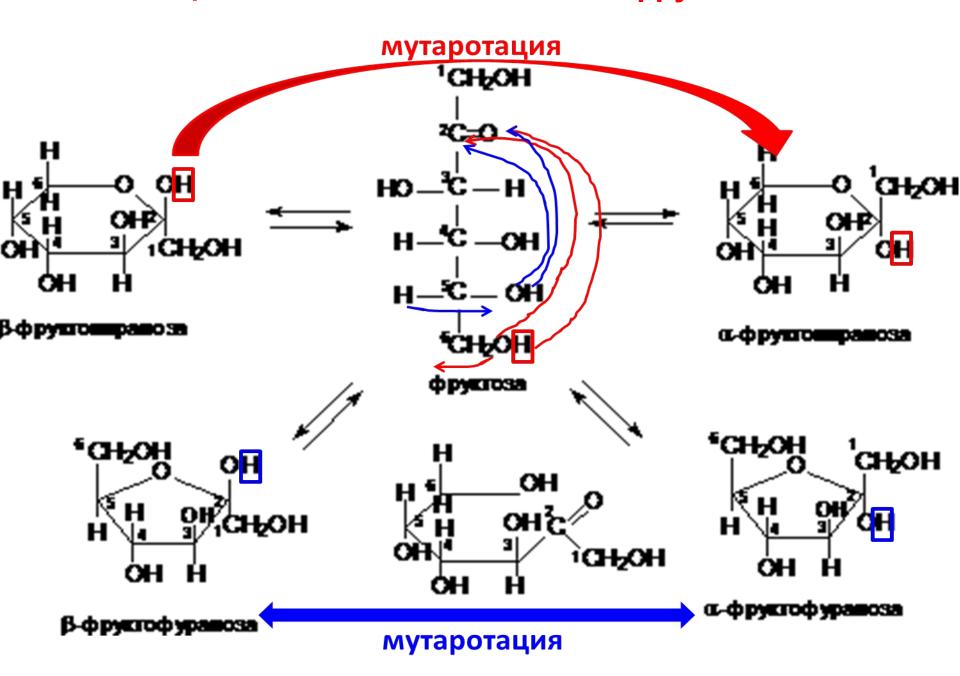




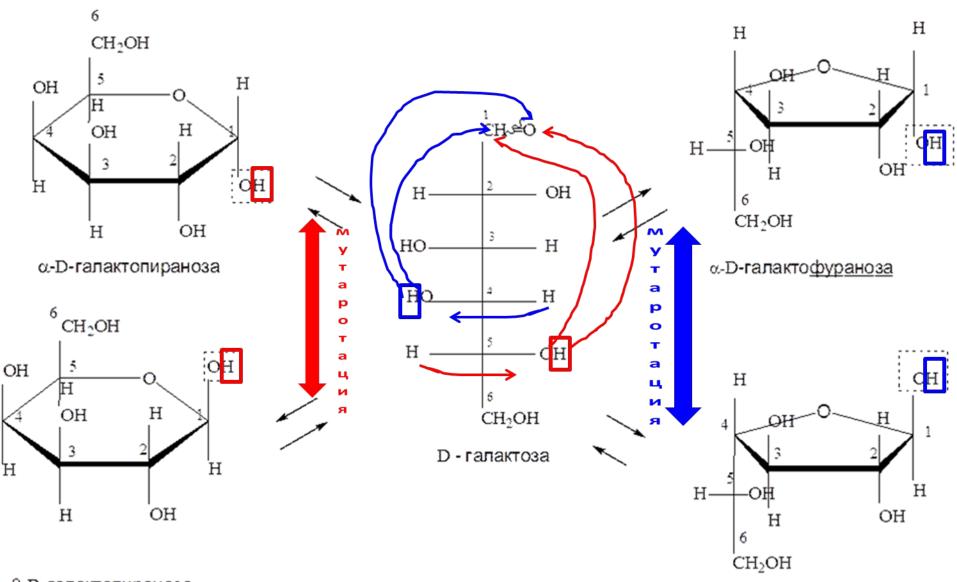




#### ЦИКЛО-ОКСО-ТАУТОМЕРИЯ фруктозы



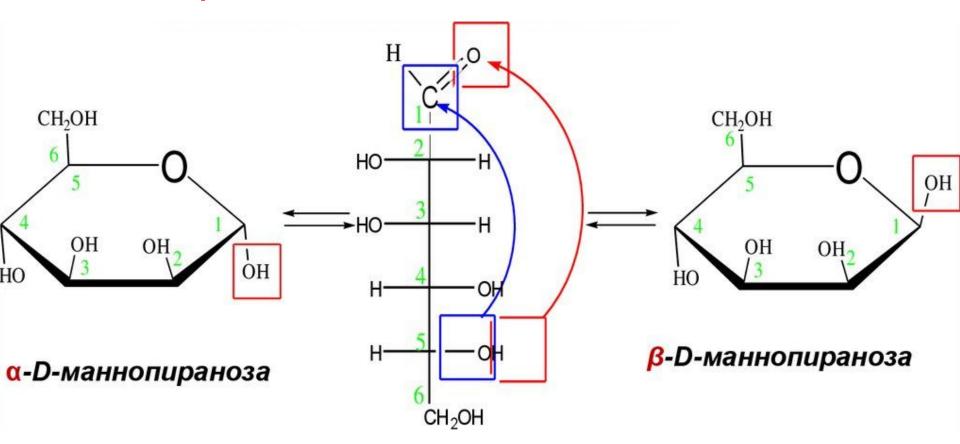
#### ЦИКЛО-ОКСО-ТАУТОМЕРИЯ галактозы



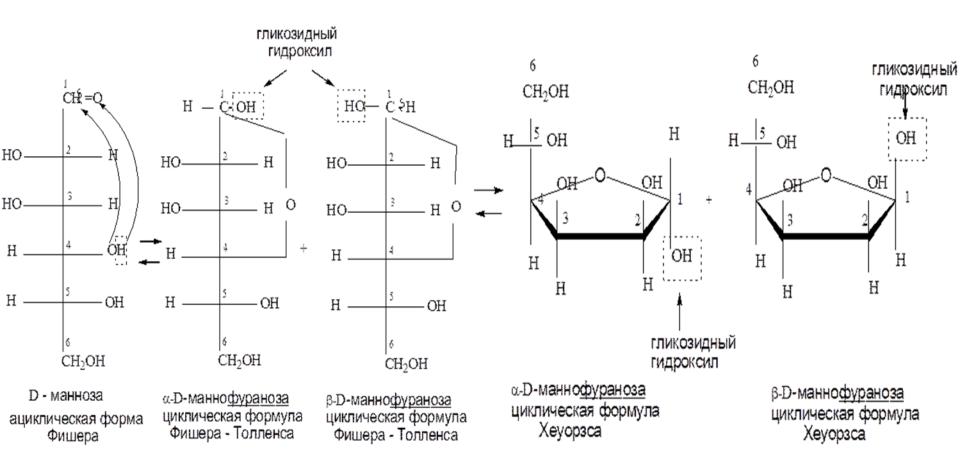
β-D-галактопираноза

β-D-галактофураноза

#### ЦИКЛО-ОКСО-ТАУТОМЕРИЯ маннозы

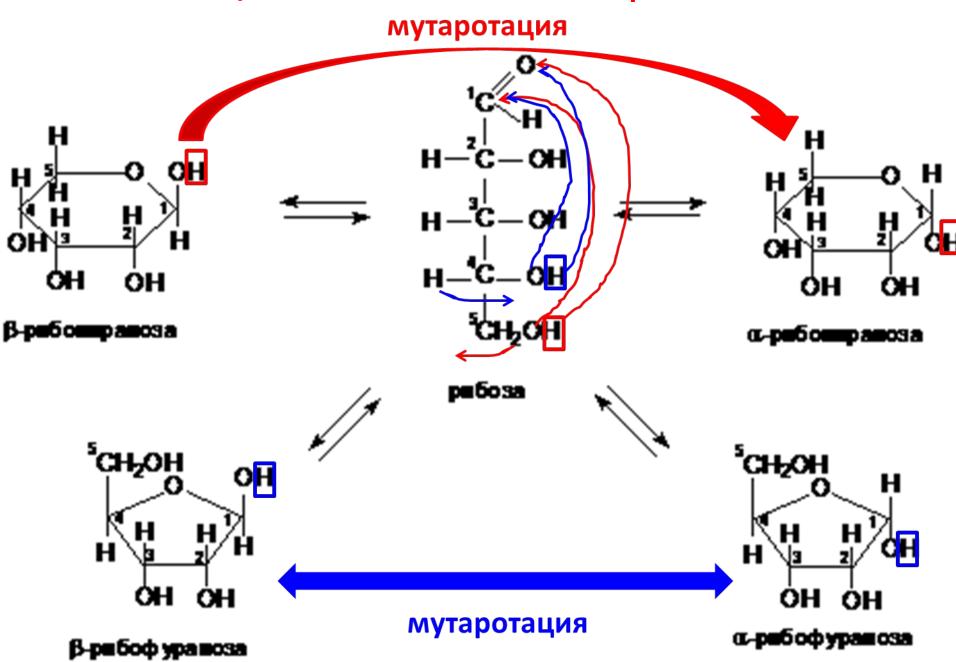


#### ЦИКЛО-ОКСО-ТАУТОМЕРИЯ маннозы

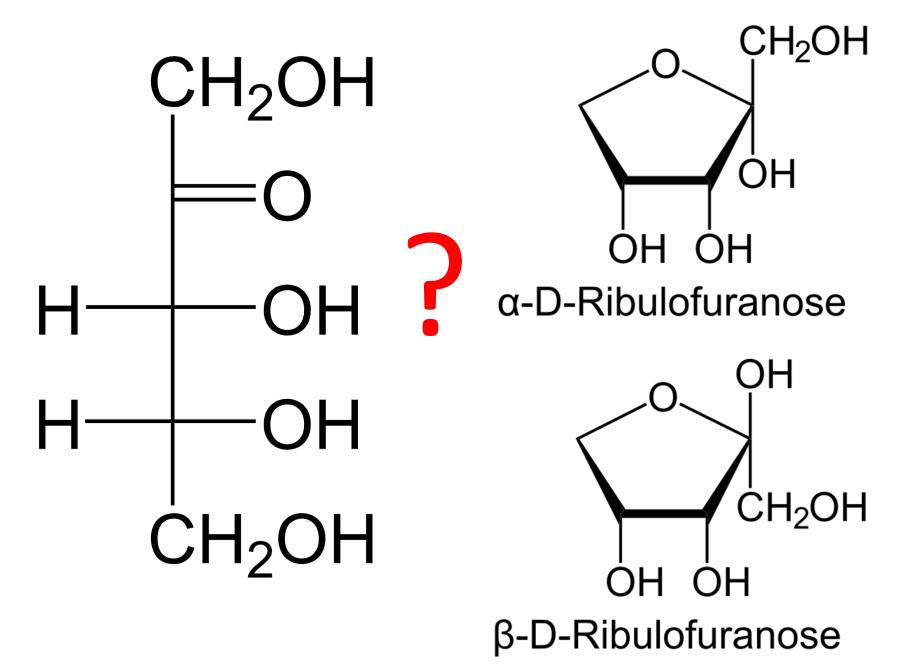


https://studopedia.su/20\_26126\_tautomeriya-aldoz-geksoz-na-primere-D-mannozi.html

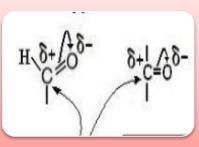
#### ЦИКЛО-ОКСО-ТАУТОМЕРИЯ рибозы



#### ЦИКЛО-ОКСО-ТАУТОМЕРИЯ рибулозы?

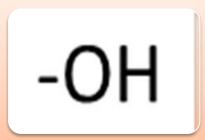


## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОСАХАРИДОВ



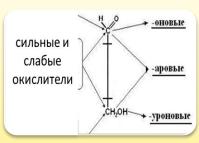
#### Реакции по оксо-группе

- Образование полуацеталей (со спиртами), оксинитрилов (с синильной кислотой)
- Восстановление (образование многоатомных спиртов)
- Образование оснований Шиффа (с первичными аминами), аминосахаров (с аммиаком)



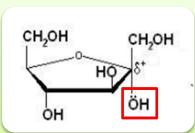
#### Реакции по спиртовым гидроксилам

- Образование простых эфиров (с алкилгалогенидами, спиртами)
- Образование сложных эфиров этерификация (с минеральными или органическими кислотами)
- Получение циклических МС (внутримолек. взаимодействие с карбонильн. гр.)



Реакции окисления (альдегидной оксо-группы и/или концевого спиртового гидроксила)

- Слабыми окислителями (бромная вода, реактив Толленса, гидроксид меди, перманганат калия)
- Сильными окислителями (азотная кислота, азотистая кислота и т.д.)



Реакции, характерные только для циклических форм (по свободному гликозидному гидроксилу)

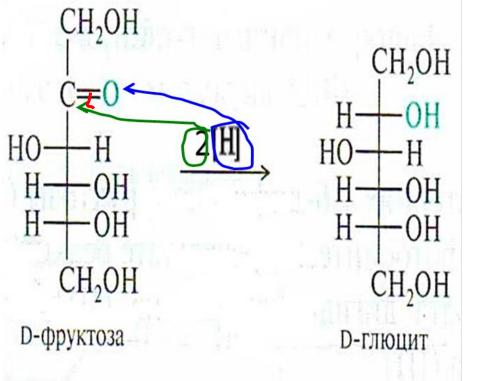
- Образование О-, N-, S-гликозидов с другими МС (образование олиго- и полисахаридов), азотистыми основаниями, аминокислотами, спиртами, фенолами
- Эпимеризация (под действием щелочи)

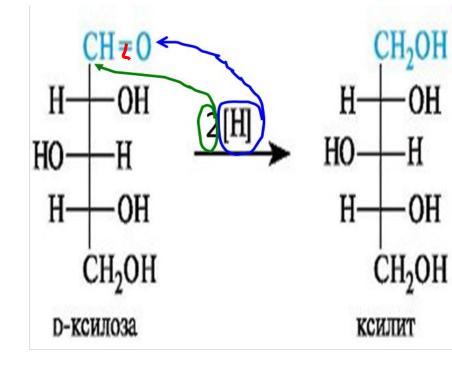
### ВОССТАНОВЛЕНИЕ

#### Примеры реакций нуклеофильного присоединения:

При восстановлении моносахаридов (их альдегидной или кетонной группы) образуются многоатомные спирты альдиты (глициты), содержащие гидроксильную группу вместо

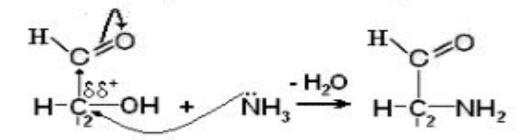
оксогруппы = О.



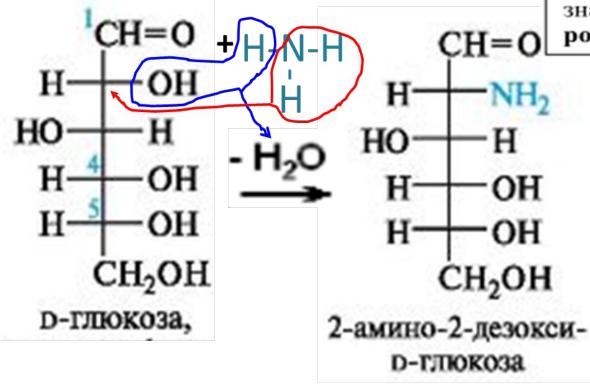


### ОБРАЗОВАНИЕ АМИНОСАХАРОВ

Электрофильный центр у C<sub>2</sub> более слабый, чем центр у карбонильного углерода. С ним может реагировать только такой сильный **нуклео**фил, как азот в аммиаке



Аминосахара — производные моносахаридов, имеющие большое значение при образовании гетерополисахаридов



(2-амино-D-глюкоза)

(2-амино-D-глюкоза)

### ЭФИРЫ

органические вещества, образующиеся при отщеплении молекулы воды при взаимодействии:

Спирт → Спирт + «спирта» + выступает МС кислота

## простые

летучи, плохо растворимы в воде, хорошо растворяют



Ж**/р**филовый (серный) эфир применяют в медицине для ингаляционного наркоза

#### сложные

входят в состав эфирных масел (их





Применяются в пищевой и парфюмерной промышленности

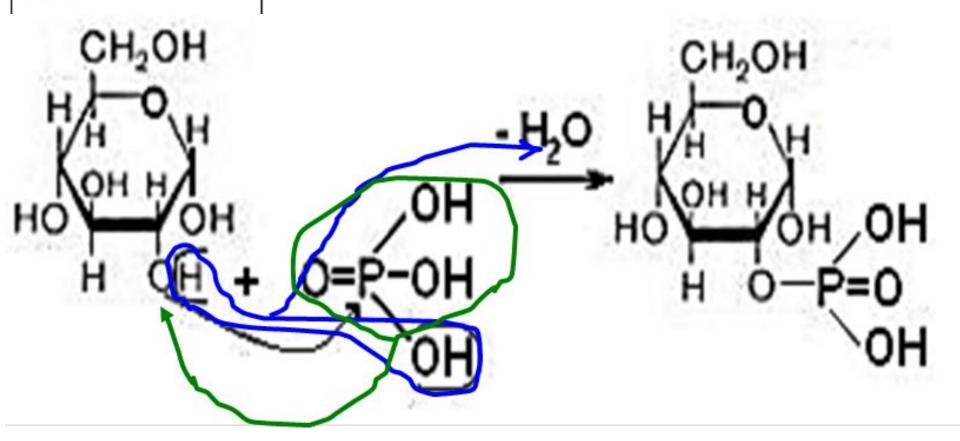
многие БАВ (НК, жиры, фосфатиды, витамины) лекарственные препараты (уретан, эфиры салициловой и парааминобензойной кислот -

# Образование сложных эфиров (этерификация)

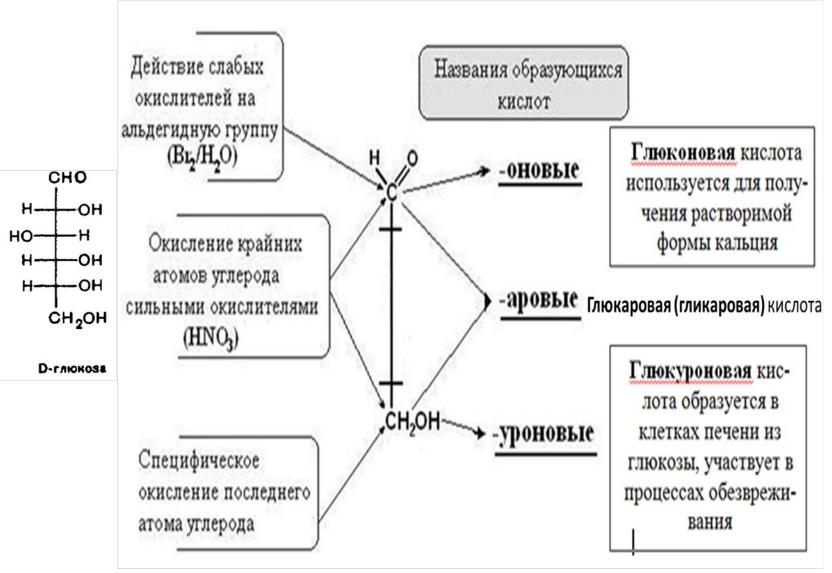
Примеры реакций по спиртовым гидроксилам

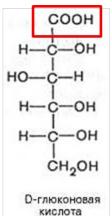
Фосфорно-кислые эфиры моносахаридов – производные, участвующие в метаболизме углеводов в живых клетках

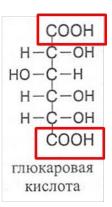
❖ Взаимодействие с кислотами (минеральными и органическими) – образование сложных эфиров

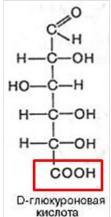


## ОКИСЛЕНИЕ







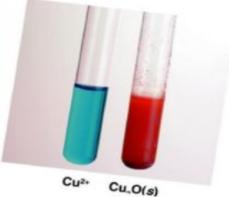


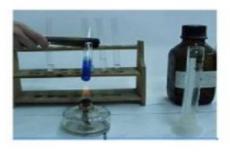
# Качественная реакция с мягкими окислителями - Cu(OH)<sub>2</sub> или Ag<sub>2</sub>O - при повышенной температуре:

Реакция с Cu(OH)2 называется пробой Троммера и используется для обнаружения глюкозы в моче.





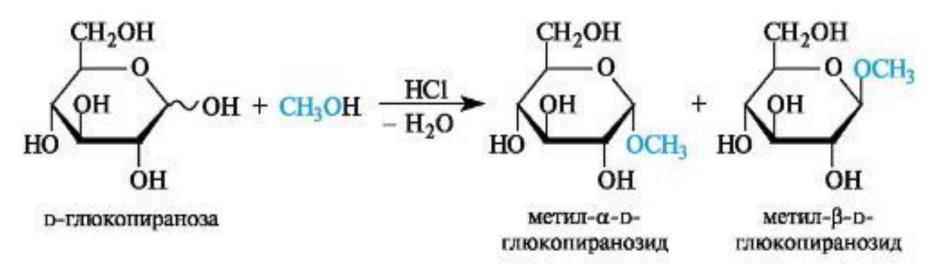


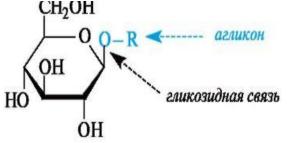




## ГЛИКОЗИДЫ

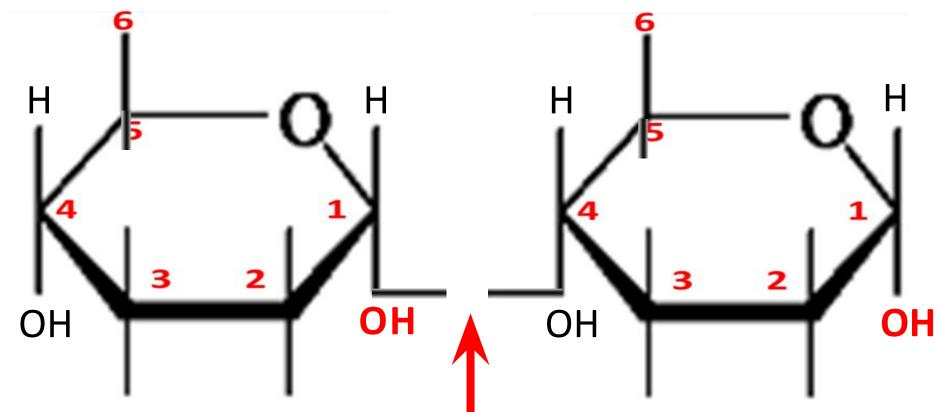
Гликозиды - продукты замещения гликозидного гидроксила Гликозиды образуются при взаимодействии моносахаридов со спиртами в условиях кислотного катализа; в реакцию вступает только полуацетальная группа ОН.





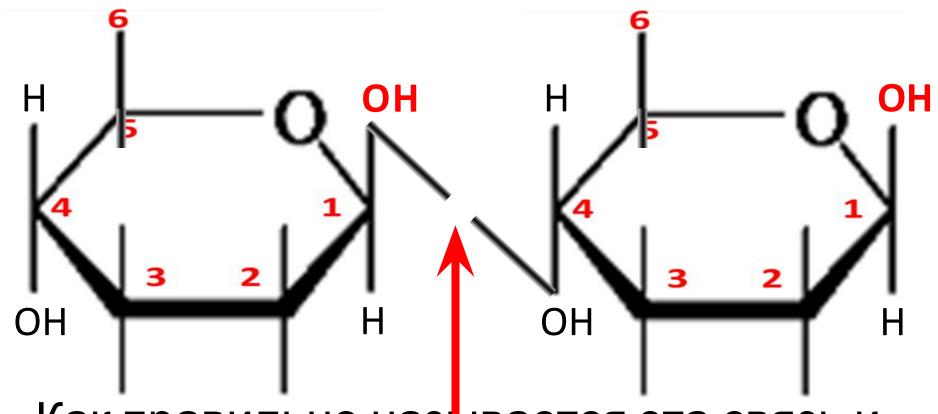
Связь между аномерным центром (в альдозах это С-1, в кетозах - С-2) и группой ОR называют *гликозидной*.

### ВАЖНО!!! Образование гликозидных связей



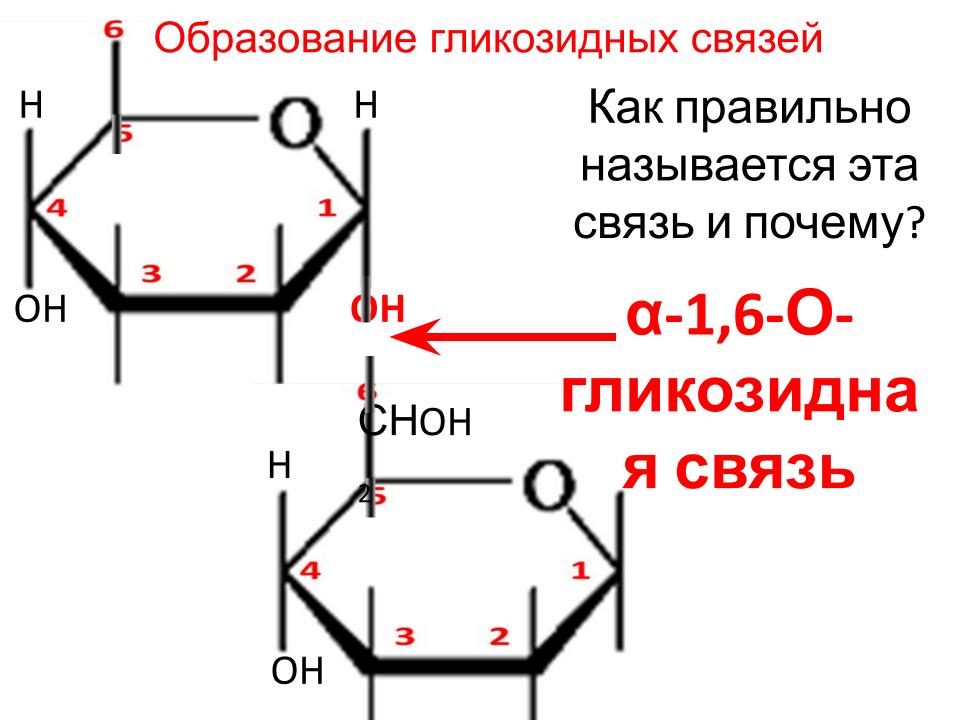
Как правильно называется эта связь и почему? **α-1,4-О-гликозидная связь** 

### ВАЖНО!!! Образование гликозидных связей

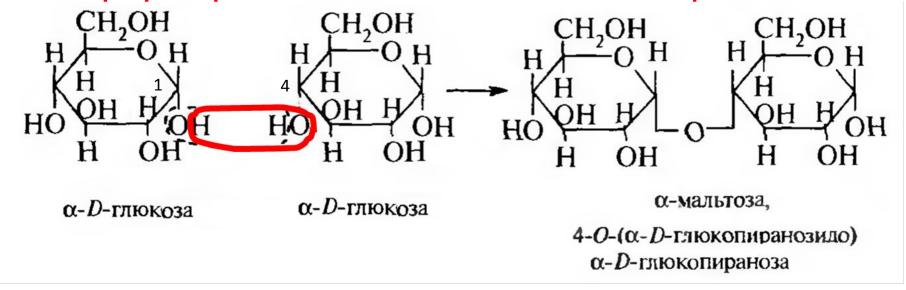


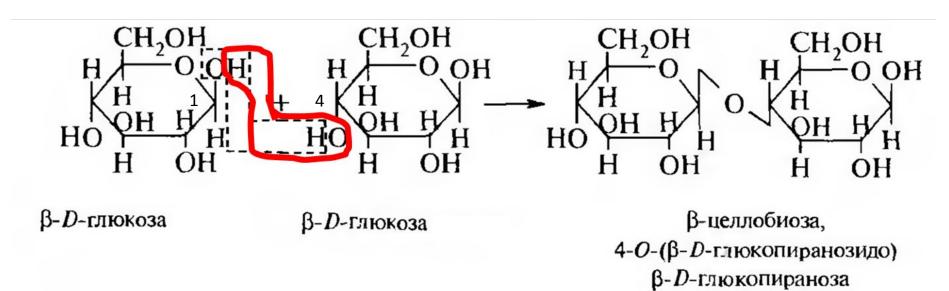
Как правильно называется эта связь и почему?

почему? **β-1,4-О-гликозидная связь** 

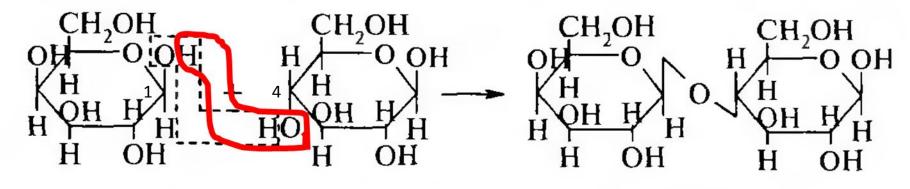


# Образование гликозидной связи между МС – формирование олиго- и полисахаридов





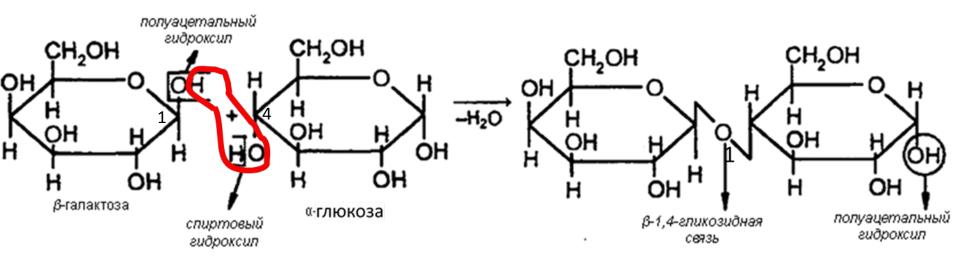
# Образование гликозидной связи между МС – формирование олиго- и полисахаридов



 $\beta$ -D-галактопираноза

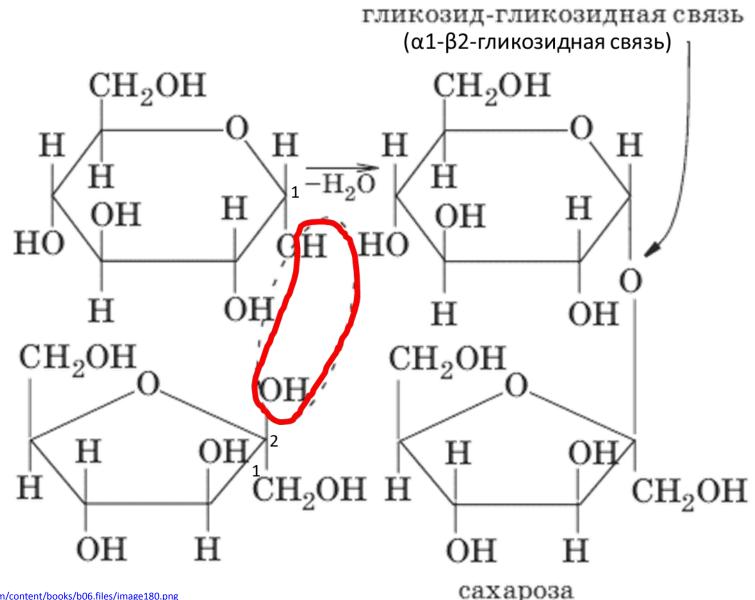
**β-***D*-глюкопираноза

 $\beta$ -лактоза, 4-O-( $\beta$ -D-галактопиранозидо),  $\beta$ -D-глюкопираноза



α-лактоза

## Образование гликозидной связи между МС – формирование олиго- и полисахаридов





Сердечные гликозиды

## ГЛИКОЗИДЫ

- гликозид арбутин (толокнянка, брусника) противовоспалит.
- гликозид геспередин (цитрусовые) укрепление стенок кровеносных сосудов
- гликозиды амигдалин, соланин (косточки плодов,

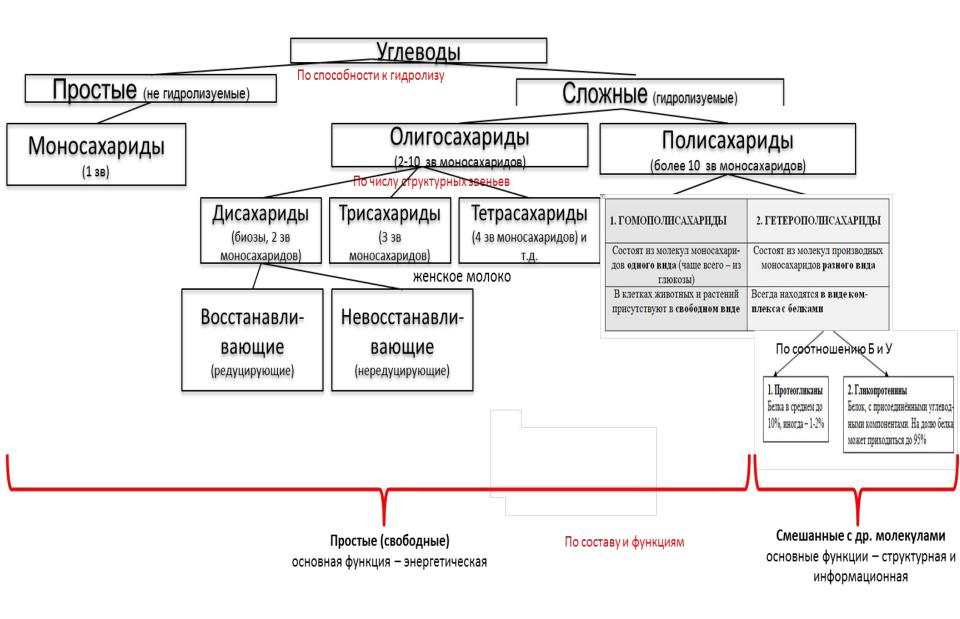
Адонис весенний Adonis vernalis L.



- Адонис, или горицвет весенний используется в медицине.
- Содержит сердечные гликозиды (цимарин и анидотоксин) и сапонины.
- Применяют как средство, регулирующее сердечную деятельность, а также общеседативное и мочегонное средство

От гликозидов зависит вкус и аромат некоторых растительных продуктов

# Классификация углеводов



## Олигосахариды: дисахариды (биозы)

• Олигосахариды содержат несколько (от двух до десяти) остатков моносахаридов, соединённых гликозидной связью. Дисахариды - наиболее распространённые олигомерные углеводы, встречающиеся в свободной форме, т.е. не связанной с другими соединениями. В пище содержатся в основном такие дисахариды, как сахароза, лактоза и мальтоза.

$$C_{12}H_{22}O_{11} \left\{ \begin{array}{lll} M \text{альтоза} & + & \text{H}_2\text{O} & \longrightarrow & \alpha\text{-D-Глюкоза} & + \alpha\text{-D-Глюкоза} \\ \text{Целлобиоза} & + & \text{H}_2\text{O} & \longrightarrow & \beta\text{-D-Глюкоза} & + \beta\text{-D-Глюкоза} \\ \text{Лактоза} & + & \text{H}_2\text{O} & \longrightarrow & \alpha/\beta\text{-D-Глюкоза} & + \beta\text{-D-Галактоза} \\ \text{Сахароза} & + & \text{H}_2\text{O} & \longrightarrow & \alpha\text{-D-Глюкоза} & + \beta\text{-D-Фруктоза} \\ \end{array} \right.$$



#### Восстанавливающие

(редуцирующие)

мальтоза, целлобиоза, лактоза

- -имеют свободный гликозидный гидроксил
- -восстанавливают окислы металлов до закисей
- -вступают в реакцию с реактивом Фелинга
- -мутаротируют

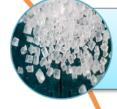
#### **НЕвосстанавливающие**

(НЕредуцирующие)

сахароза, трегалоза

- -**HE** имеют свободный гликозидный гидроксил
- -**HE** восстанавливают окислы металлов до закисей
- -**HE** вступают в реакцию с реактивом Фелинга
- -НЕ мутаротируют

## ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСАХАРИДОВ



Представляют собой **кристаллы** (твердые, бесцветные вещества), хорошо растворимые в воде



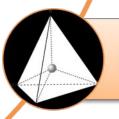
Гигроскопичны, легко образуют сиропы



Не растворимы в эфире, плохо растворимы в спирте



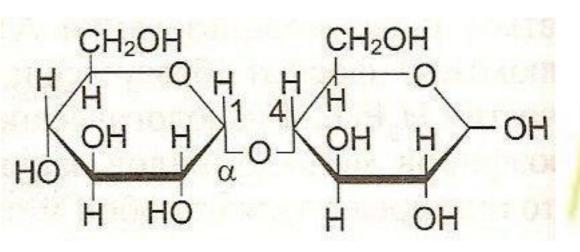
Сладкие на вкус



Мутаротация (для восстанавливающих ДС)

### **МАЛЬТОЗА**





Мальтоза (солодовый сахар) поступает с продуктами, содержащими частично гидролизованный крахмал, например, солод, пиво. Мальтоза также образуется при расщеплении крахмала в кишечнике. Мальтоза состоит из двух остатков D-глюкозы, соединённых α-1,4-гликозидной СВЯЗЬЮ.

## Мальтоза — применение

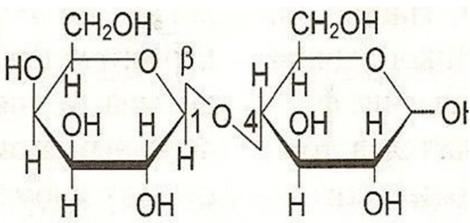
- . Является источником энергии
- Употребляется для приготовления домашнего кваса, пива, винокурения
- Служит вкусовой добавкой при выпечке хлеба
- Используется для
  изготовления продуктов
  диетического питания, в том
  числе детского и спортивного
- Является составной частью патоки





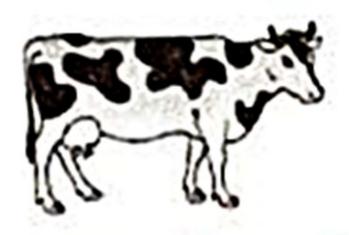
## ЛАКТОЗА





Лактоза - молочный сахар; важнейший дисахарид молока млекопитающих. В коровьем молоке содержится до 5% лактозы, в женском молоке - до 8%. В лактозе аномерная ОНгруппа первого углеродного атома остатка D-галактозы связана β-гликозидной связью с четвёртым углеродным атомом D-глюкозы (β-1,4-связь). Лактоза относится к

восстанавливающим сахарам.



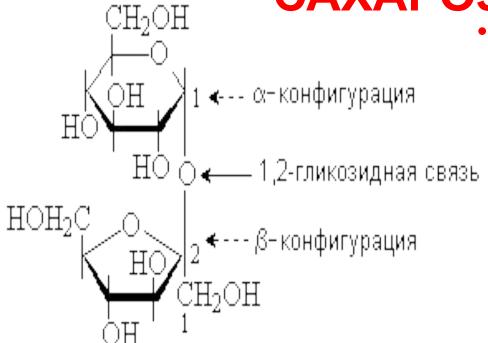


## Лактоза — свойства и применение

- Является важным питательным веществом для детей
- Лактоза источник энергии для нервной системы
- Поддерживает нормальную микрофлору кишечника (лактобактерии)
- Нормализует кальциевый обмен
- Используется в фармацевтике

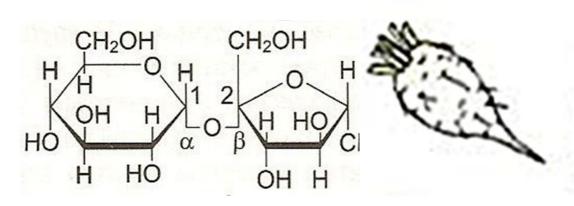


## **CAXAPO3A**



α-D-глюкопиранозил-1,2- β-D-фруктофуранозид Сахароза Сахароза (тростниковый, свекловичный сахар) - дисахарид, состоящий из α-D-глюкозы и β-D-фруктозы, соединённых α,β-1,2-гликозидной связью. В сахарозе обе аномерные ОНгруппы остатков глюкозы и фруктозы участвуют в образовании гликозидной связи.

• Сахароза не относится к восстанавливающим сахарам.







## Лактулоза

Оказывает гиперосмотическое слабительное действие

стимулирует перистальтику кишечника

улучшает всасывание фосфатов и солей кальция

способствует выведению ионов аммония

пребиотик (усиливает рост полезных бактерий - бифидобактерий и лактобактерий)

подавляет рост патогенных бактерий (Clostridium spp. и Escherichia coli)

# Другие сахара



## Трегалоза

- дисахарид, «грибной сахар»
- основной углевод гемолимфы насекомых



## Рафиноза

- трисахарид (галактоза+глюкоза+фруктоза)
- содержится в сахарной свекле



#### Стахиоза

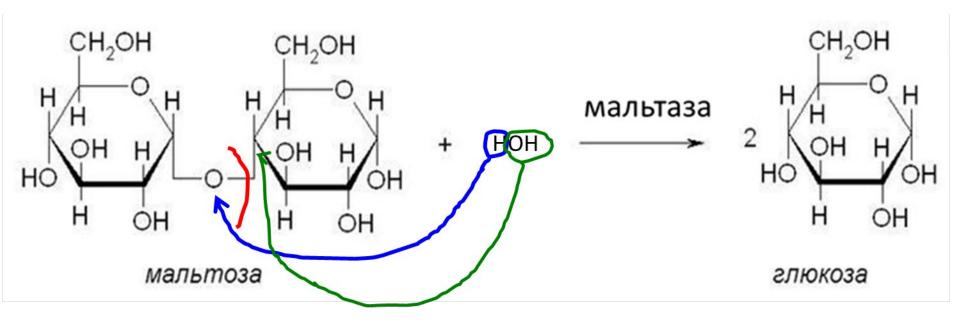
- тетрасахарид (2галактозы+1глюкоза+1фруктоза)
- содержится в корнях Stachys, в семенах двудольных растений

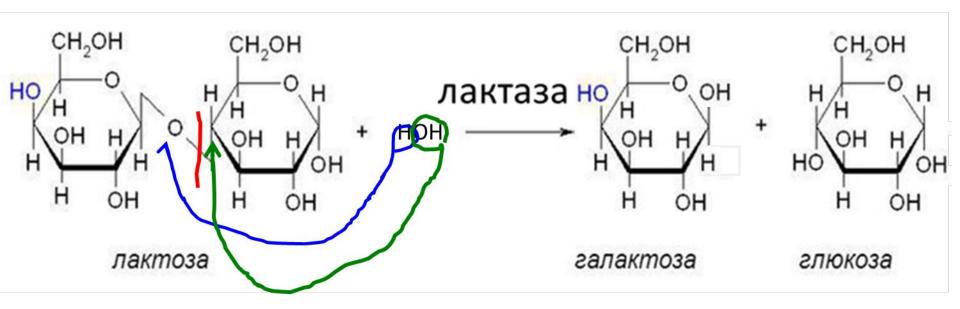
# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСАХАРИДОВ (почти как у МС)

- 1. Окисление (восстанавливающие ДС)
- 2. Образование простых эфиров
- 3. Образование сложных эфиров (этерификация)
- 4. Образование гликозидов (восстанавливающие ДС)

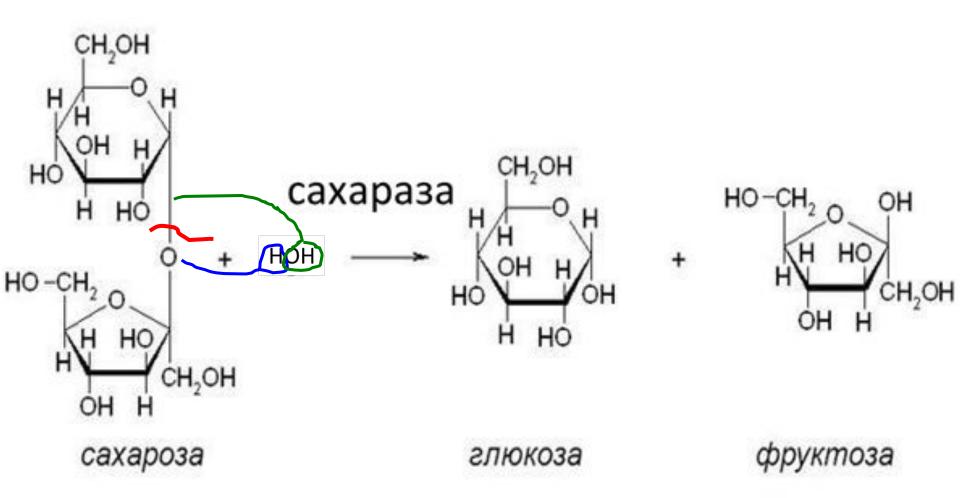
# Способность к гидролизу!!!

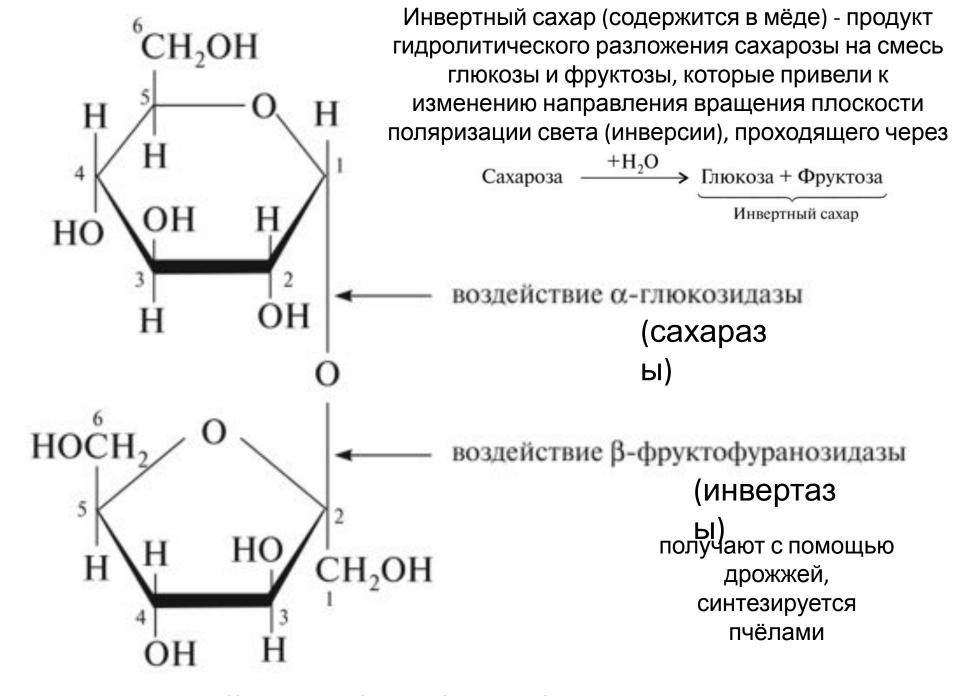
## ГИДРОЛИЗ ДИСАХАРИДОВ





## ГИДРОЛИЗ ДИСАХАРИДОВ





https://studref.com/595183/ekologiya/disaharidy\_tipa\_tregalozy\_

#### Полисахариды

более 10 зв моносахаридов)

кислота

COO.

Б-Глюкуроновая

Сульфатированный

F.DICKO SAMUH

H2COSO3

Гиалуроновая кислота

Хондроитин-4-сульфат

(встречается также 6-сульфат)

SO30

Гепарин

N-ацетилг люкозами

N-ацетилгалактоз-

аминсульфат

Сульфатированная

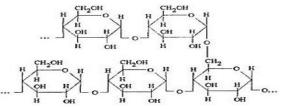
идуроновая кислота

#### 1. ГОМОПОЛИСАХАРИДЫ

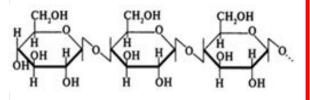
Состоят из молекул моносахаридов одного вида (чаще всего - из глюкозы)

В клетках животных и растений присутствуют в свободном виде

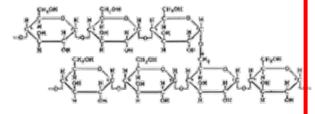
#### Крахмал



#### Целлюлоза



#### Гликоген



#### 2. ГЕТЕРОПОЛИСАХАРИДЫ

Состоят из молекул производных моносахаридов разного вида

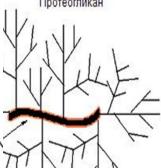
Всегда находятся в виде комплекса с белками

#### По соотношению Б и У

#### 1. Протеогликаны Белка в среднем до

10%, иногда - 1-2%

Протеогликан



#### 2. Гликопротенины

Белок, с присоединёнными углеводными компонентами. На долю белка может приходиться до 95%

Углеводный компонент Истинный



Белковый компонент

### ПОЛИСАХАРИДЫ (полиозы)

- В зависимости от строения остатков моносахаридов полисахариды можно разделить на гомополисахариды (все мономеры идентичны) и гетерополисахариды (мономеры различны).
- В зависимости от выполняемых ими функций, полисахариды можно разделить на **3** основные группы:
- *резервные полисахариды*, выполняющие энергетическую функцию;
- структурные полисахариды, обеспечивающие клеткам и органам механическую прочность;
- полисахариды, входящие в состав межклеточного матрикса, принимают участие в образовании тканей, а также в пролиферации и дифференцировке клеток.

#### ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИСАХАРИДОВ



Представляют собой белое аморфное вещество



Высокомолекулярные ПС чаще плохо растворимы в воде



Если и растворимы, то образуют **суспензии** и мутные **коллоидные растворы** (раствор крахмала в воде - клейстер)



Чаще несладкие на вкус

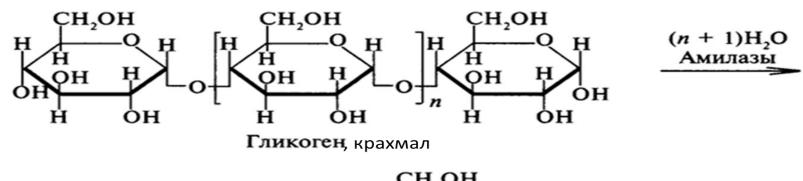
#### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИСАХАРИДОВ

- 1. Окисление
- 2. Образование простых эфиров
- 3. Образование сложных эфиров (этерификация)

Способность к гидролизу!!!

## ГИДРОЛИЗ ПОЛИСАХАРИДОВ

In vivo гидролиз полисахаридов гидролизуется ферментами: крахмал и гликоген гидролизуются амилазами, целлюлоза – целлюлазами, гемицеллюлоза – гемицеллюлазами



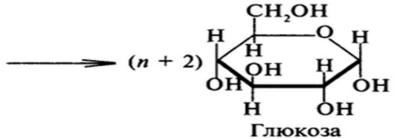
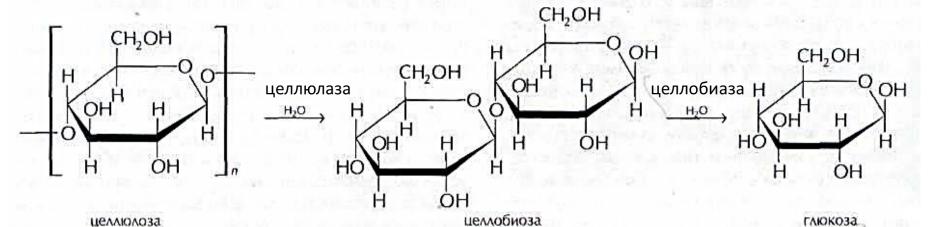
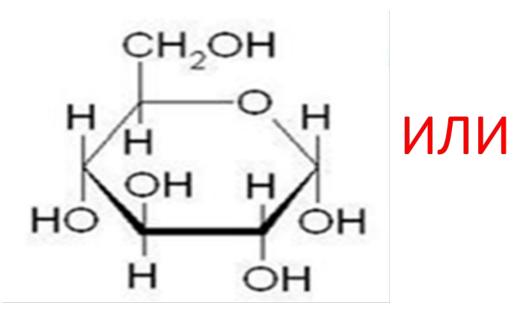


СХЕМА ГИДРОЛИЗА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

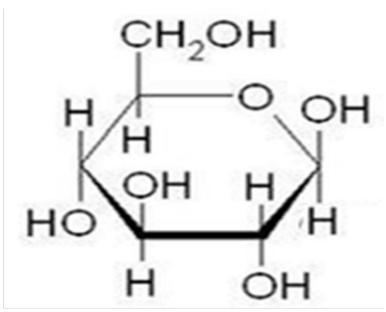


У человека нет, есть у червей, улиток, гусениц и многих микроорганизмов

## Гомополисахариды (гликаны)

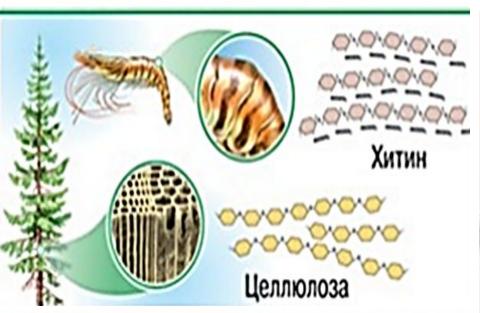


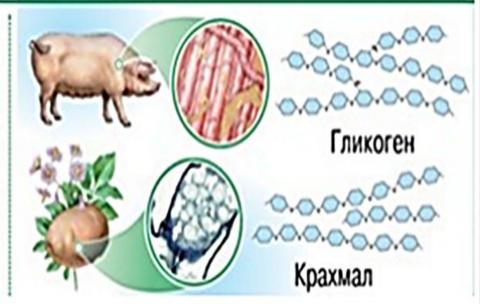


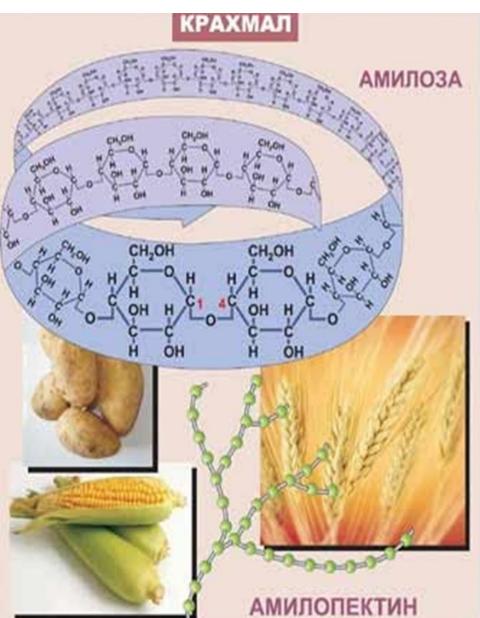


β-глюкоза

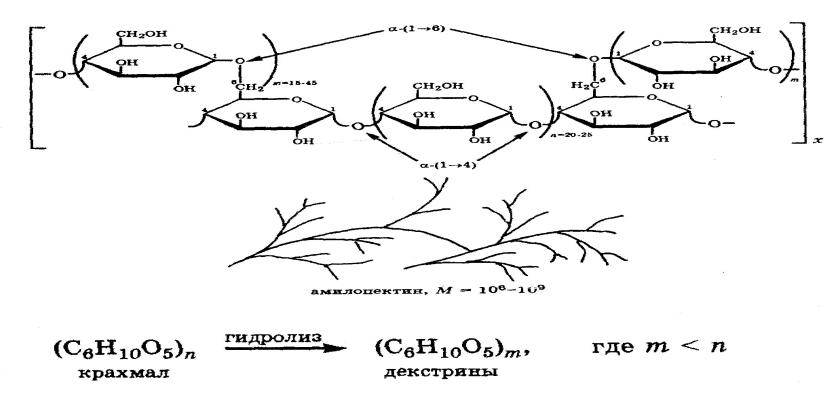
## ГОМОПОЛИСАХАРИДЫ (гликаны)







## Крахмал



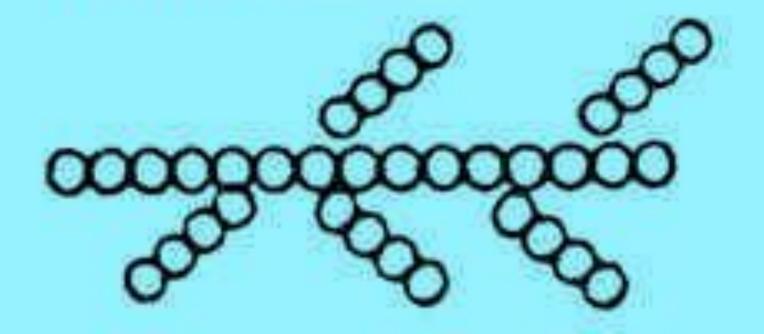
#### СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ КРАХМАЛА

**Крахмал** - разветвлённый полисахарид, состоящий из остатков глюкозы (гомогликан). Молекулярная масса крахмала составляет порядка 10<sup>5</sup>-10<sup>8</sup> Д. Крахмал состоит из амилозы и амилопектина.

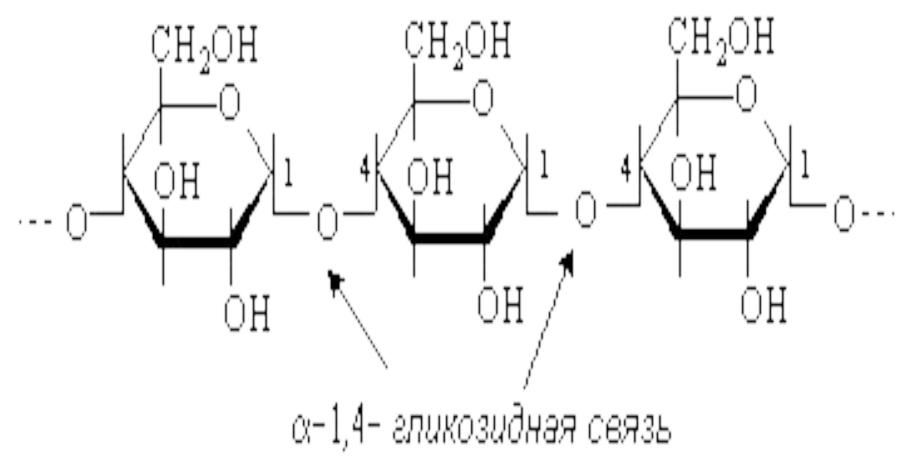
## Строение крахмала

Амилоза ооооооо

Амилопектин

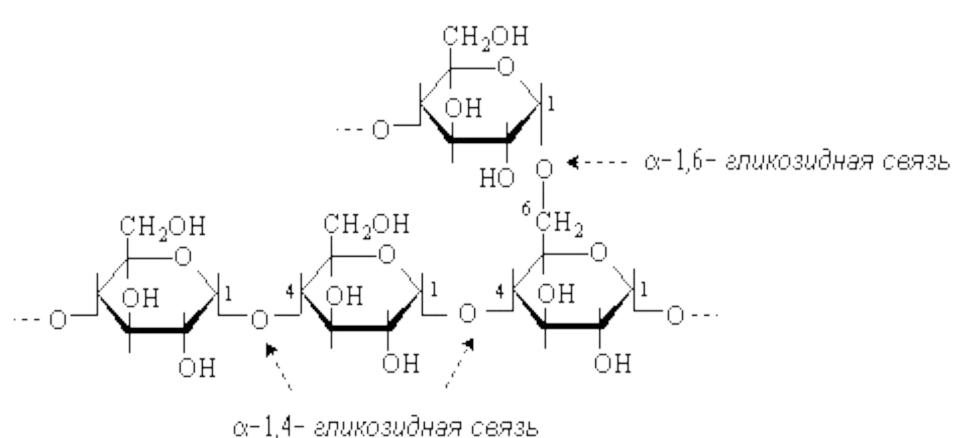


#### АМИЛОЗА



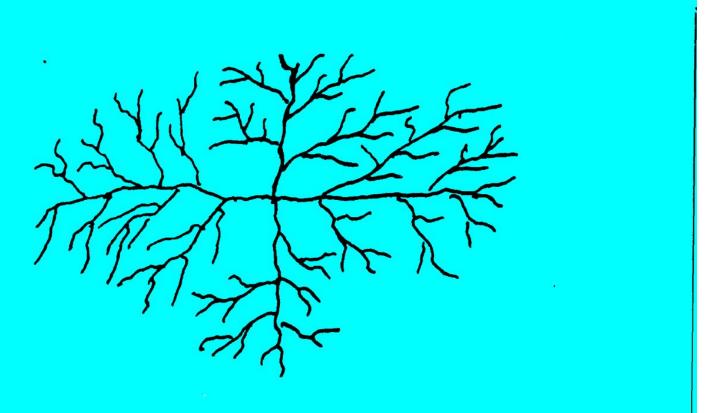
**Амилоза** - неразветвлённый полисахарид, включающий 200-300 остатков глюкозы, связанных α-1,4-гликозидной связью. Благодаря α-конфигурации глюкозного остатка, полисахаридная цепь имеет конформацию спирали.

#### **АМИЛОПЕКТИН**



Амилопектин имеет разветвлённую структуру. В местах ветвления остатки глюкозы соединены α-1,6-гликозидными связями. Линейные участки содержат примерно 20-25 остатков глюкозы. При этом формируется древовидная структура, в которой имеется лишь одна аномерная ОН-группа.

## Гликоген

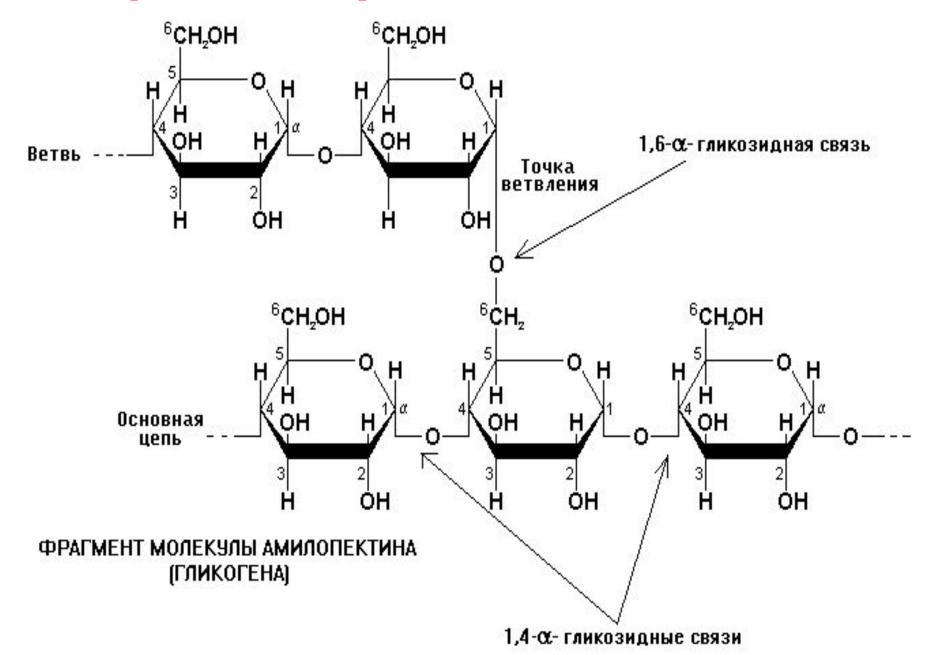


Гликоген - полисахарид животных и человека, выполняет резервную функцию. В пище содержится небольшое количество гликогена, в связи с этим гликоген не имеет большого пищевого значения.

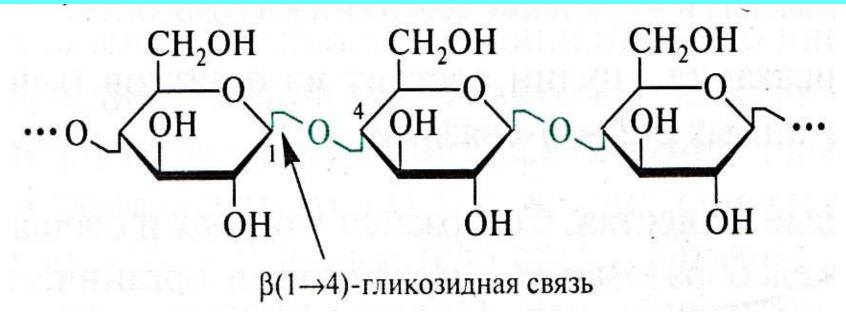
## Строение молекулы гликогена

Гликоген представляет собой структурный аналог крахмала, но имеет большую степень ветвления: примерно на каждые 10 остатков глюкозы приходится одна α-1,6-гликозидная связь.

## Строение крахмала и гликогена



## Целлюлоза (клетчатка)



Целлюлоза - линейный полисахарид гомогликан, построенный из остатков глюкозы, соединённых между собой β-1,4-гликозидными связями. Пищеварительная система человека не имеет ферментов, гидролизующих β-связи в полисахаридах. Поэтому целлюлоза — не используемый углевод, но этот пищевой компонент необходим для нормального протекания переваривания.

#### Целлюлоза

- Значение главный структурный компонент клеточных стенок растений, обеспечивают прочность клеток растений
- В древесине около 50% целлюлозы, хлопок – практически чистая целлюлоза
- Свойства не растворяется в воде, инертна в химическом отношении, не расщепляется ферментами пищеварительного тракта животных









### Декстрин



## амилодекстрины

- Самые длинные молекулы (степе полимеризации n более 47)
- с йодом становятся сине-голубыми

n = 39-46 - сине-фиолетовый, при n = 30-38 - краснофиолетовый

#### эритродекстрины

- Молекулы средней длины (n = 21-29)
- С йодом: n =25-29 красное, при n = 21-24 коричневые





#### мальтодекстрины (ахродекстрины)

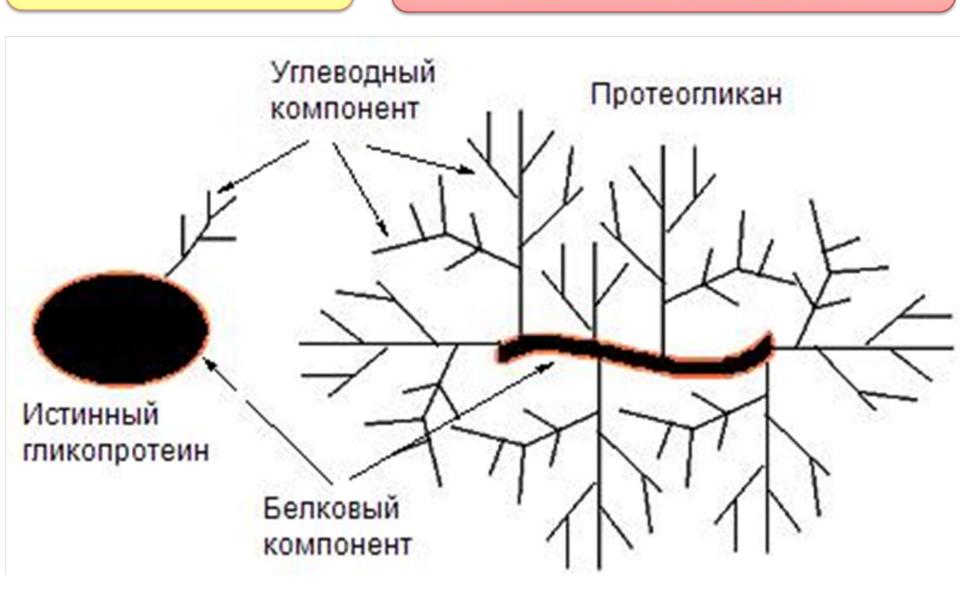
- Самые короткие молекулы
- при n менее или равным 20 окрашенный комплекс не образуется

гликопротеины

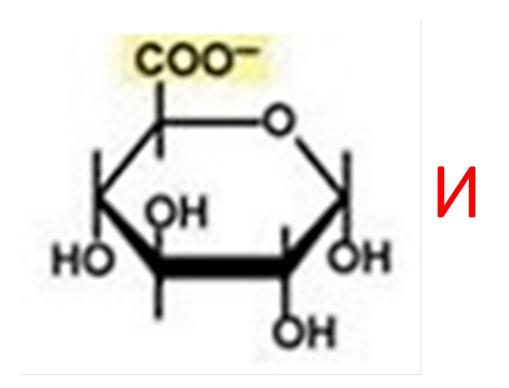
(менее 10% углеводов)

протеогликаны (мукополисахариды)

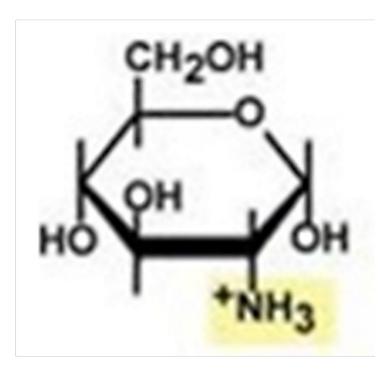
(свыше 95% углеводов)



## Гетерополисахариды



-уроновая кислота или ее сульфированное производное



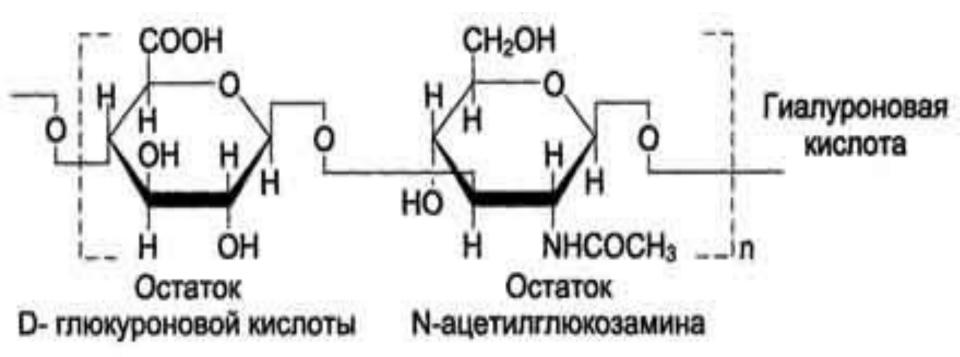
аминосахар или его ацетильное/ сульфированное производное

## Запомните отличия наиболее важных гетероПС

1010pollo			
Признак	Гиалуроновая к-та	ХИСы 4 или 6	Гепарин
Производные какого МС	β-D-глюкозы	β-D-глюкозы и β-D-галактозы	α-D-глюкозы
Особенности строения уроновой кислоты	глюкуроновая к-та	глюкуроновая к-та	<b>сульфо</b> (2 атом С) <b>глюкурон. к-та</b>
Особенности строения аминосахара	<b>N-ацетил- глюкозамин</b> (2 атом C)	<b>Сульфо</b> (по 4 или 6 атому C) <b>N-ацетил- галактозамин</b> (2 атом C)	Сульфо(по 6 атому С) N- ацетил-глюкоз- амин (2 атом С)
Связи внутри осново- полагающего ДС звена	<b>β-1,3-</b> О- гликозидные	<b>β-1,3-</b> О- гликозидные	<b>α-1,4-</b> О- гликозидные
Связи снаружи осново-полагающего ДС звена	<b>β-1,4-</b> О- гликозидные	<b>β-1,4-</b> О- гликозидные	<b>α-1,4-</b> О- гликозидные
Cam to basking	удержание воды	CTDVVTVD2 VDGULOŬ V	

## Гиалуроновая кислота

- Гиалуроновая кислота находится во многих органах и тканях. В хряще она связана с белком и участвует в образовании протеогликановых агрегатов. Гиалуроновая кислота содержит несколько тысяч дисахаридных единиц, молекулярная масса её достигает 10<sup>5</sup> 10<sup>7</sup> Д.
- Повторяющаяся дисахаридная единица в гиалуроновой кислоте имеет следующую структуру:



## I NAJIYPUHUBAX

- **КИСЛОТА** Содержание белка не больше 1-2%
- Свойства полианион с большим отрицательным зарядом; очень гидрофильная молекула; образует с водой очень вязкие гелеобразные растворы
- Функции регуляция проницаемости межклеточного вещества, растворение и диффузия солей





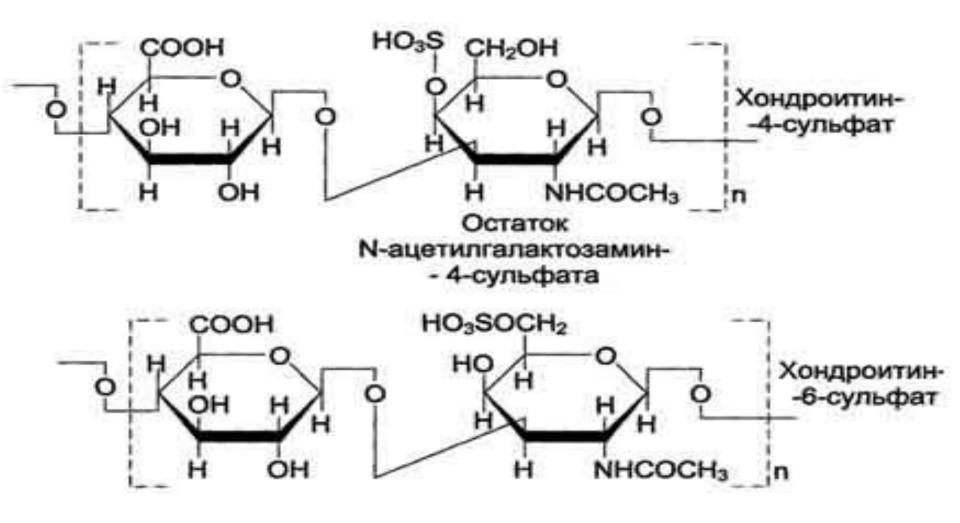


## Хондроитинсульфаты

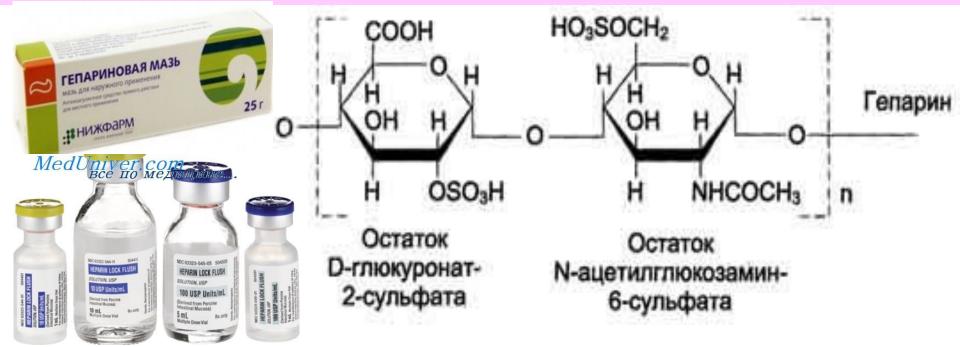
- Хондроитинсульфаты самые распространённые гликозаминогликаны в организме человека; они содержатся в хряще, коже, сухожилиях, связках, артериях, роговице глаза. Хондроитинсульфаты являются важным составным компонентом аггрекана основного протеогликана хрящевого матрикса.
- В организме человека встречаются 2 вида хондроитинсульфатов: хондроитин-4-сульфат и хондроитин-6-сульфат. Они построены одинаковым образом, отличие касается только положения сульфатной группы в молекуле N-ацетилгалактозамина



## СТРУКТУРНАЯ ФОРМУЛА ХОНДРОИТИН-4-СУЛЬФАТ И ХОНДРОИТИН-6-СУЛЬФАТА



## Гепарин



Гепарин - важный компонент противосвёртывающей системы крови (его применяют как антикоагулянт при лечении тромбозов). Дисахаридная единица гепарина похожа на дисахаридную единицу гепарансульфата. Отличие этих гликозаминогликанов заключается в том, что в гепарине больше N-сульфатных групп, а в гепарансульфате больше N-ацетильных групп. Молекулярная масса гепарина колеблется от 6 × 10<sup>3</sup> до 25 × 10<sup>3</sup> Д.

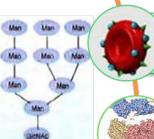
## Гликопротеины и их функции



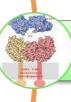
Рецепторная (рецепторы клеточных мембран)



**Защитная** (муцины слюны, антитела (иммуноглобулины), факторы свертывания крови (протромбин, фибриноген), интерферон)



Групповые свойства крови (гликопротеины групп крови)



Транспортная (трансферрин, транскортин, альбумин, Na+,K+-ATФаза)



**Регуляторная** (гонадотропный, адренокортикотропный и тиреотропный гормоны; ферменты холинэстераза, нуклеаза)



**Структурная** (клеточная стенка бактерий, костный матрикс, кожа – белки коллаген, эластин соединительной ткани)



**Другие специфические функции** (межклеточная адгезия, контактное торможение клеточного роста и др.)

Роль углеводного компонента (гликановая фракция)

Обеспечивают высонострущений вунность связывания с лигандами и узнавание их (бо'льшая специфичность при наличии не только белкового, но и углеводного компонента)



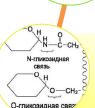
## Входят в состав активного центра гликопротеинов-ферментов



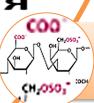
Придают **термостабильность** (роль антифризов у рыб) и **химическую стабильность** гликопротеинам (хуже перевариваются гидролазами, «защита» клетки)



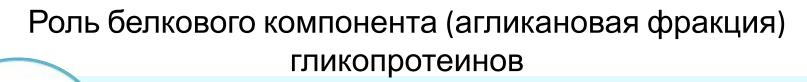
Благодаря углеводной части **лучше** растворяются в водной среде и быстрее выводятся из организма



Обеспечивают формирование прочных гликозидных связей с аминокислотами в составе белка

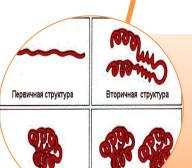


Для протеогликанов: **ионообменная активность** (полианионы) - легко связывают и удерживают воду



## Обеспечивают специфичность связывания с лигандами

Обеспечивают каталитическую функцию гликопротеинов

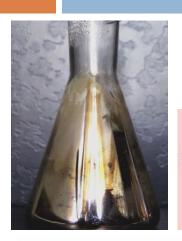


receptor

Формируют структуры белка-гликопротеина

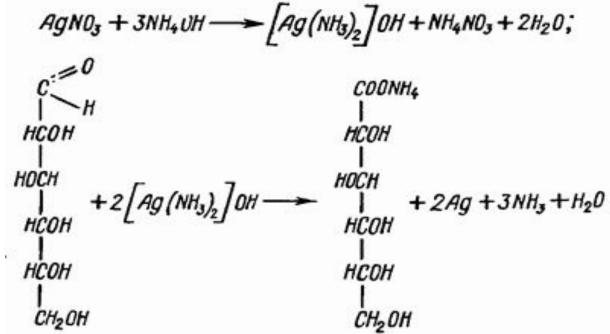
# Качественные реакции на УГЛЕВОДЫ

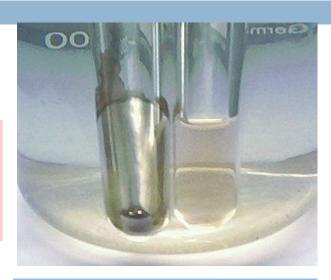
# Реакция «Серебряного зеркала» (на альдегиды и МС альдозы, их отличие от кетоз)



реакция восстановления серебра из аммиачного раствора оксида серебра (реактив Толленса)

$$C_6H_{12}O_6 + Ag_2O \xrightarrow{t} C_6H_{12}O_7 + 2Ag$$
  
выделяется серебро









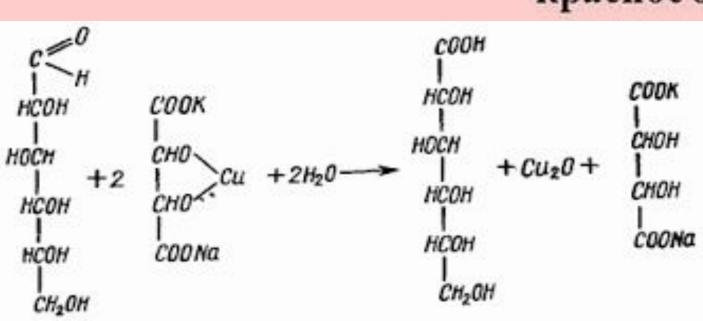
# Реакция с реактивом Фелинга (на МС и редуцирующие ДС)

Взаимодействие с гидроксидом меди при нагревании

 $Cu(OH)_2 \longrightarrow Cu_2O$ 

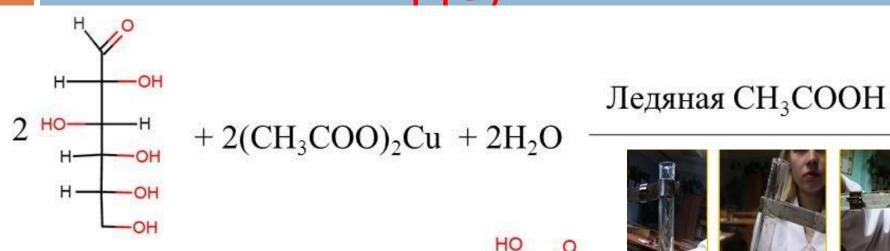
$$C_6H_{12}O_6+2Cu(OH)_2 \rightarrow C_6H_{12}O_7+Cu_2O+2H_2O$$

красное окрашивание

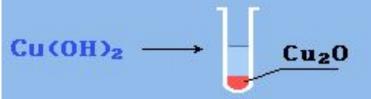


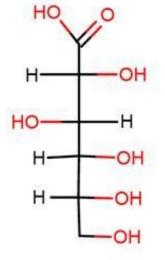


# Реакция Барфеда (на мс, отличающие их от редуцирующих ДС)



Глюкоза (альдегидная форма)





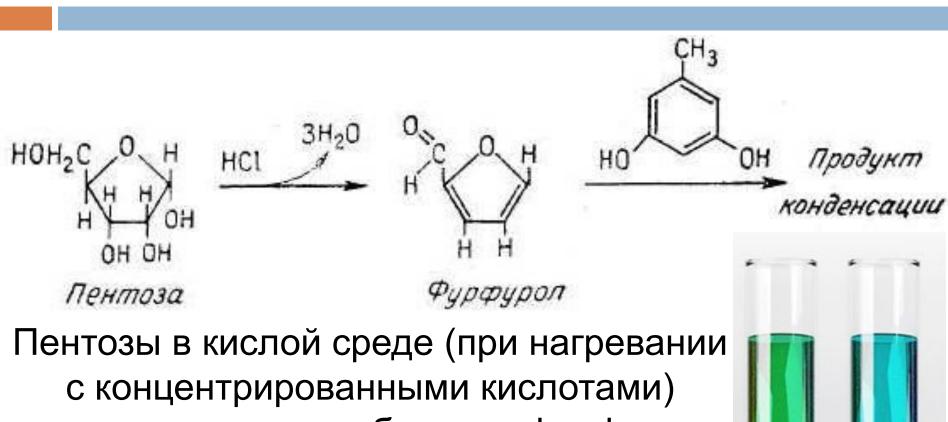
Осадок

красного

Глюконовая кислота

цвета

# Реакция на пентозы по Биалю (на МС - пентозы)



Пентозы в кислой среде (при нагревании с концентрированными кислотами) отщепляют воду и образуют фурфурол, который конденсируется с орцином в присутствии следов хлорида железа (III) в продукт сине-зеленого цвета

# **Другие реакции на отдельные сахара**

#### Качественная реакция на сахарозу

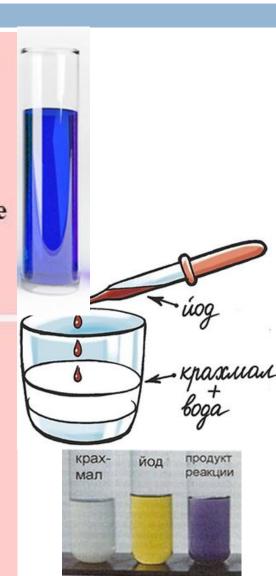
Взаимодействие с гидроксидом меди

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 2Cu(OH)_2 \rightarrow$$
 ярко-синее окрашивание (сахарат меди)

#### Качественная реакция на крахмал

Взаимодействие с йодом

 $(C_6H_{10}O_5)_n + I_2$  → темно-синее окрашивание



### Декстрин



## амилодекстрины

- Самые длинные молекулы (степе полимеризации n более 47)
- с йодом становятся сине-голубыми

n = 39-46 - сине-фиолетовый, при n = 30-38 - краснофиолетовый

## эритродекстрины

- Молекулы средней длины (n = 21-29)
- С йодом: n =25-29 красное, при n = 21-24 коричневые





### мальтодекстрины (ахродекстрины)

- Самые короткие молекулы
- при n менее или равным 20 окрашенный комплекс не образуется

### Заключение

.Моносахариды — углеводы, не подвергающиеся гидролизу. Их химические свойства обусловлены наличием в молекулах оксо- и нескольких гидроксильных групп.

Глюкоза - наиболее важный моносахарид, являющийся основным звеном в составе олиго- и

полисахаридов.

3. Животные организмы не способны синтезировать углеводы и получают их из растительных источников, где они образуются в ходе фотосинтеза

4. Крахмал - гомополисахарид, состоящий из глюкозы,

является основным углеводом пищи.

5. Гликоген - резервный гомополисахарид человеческого организма («животный крахмал»).

6. Гиалуроновая кислота и хондроитинсульфаты являются основными гликозаминогликанами соединительной ткани в организме человека.



## Благодарю за внимание!

#### Литература, используемая для подготовки

- Руководство к практическим занятиям по биохимии : учеб. для студентов, обучающихся по специальностям 040100- Лечебное дело, 040200- Педиатрия / сост. С. К. Антонова, Л. М. Воробьева, А. Д. Климова [и др.]; Красноярская медицинская академия. Красноярск : КрасГМА, 2003. 312 с.
- 2. Петрова, Л. Л. Биоорганическая химия (основные классы биополимеров) [Электронный ресурс] : учеб. пособие для самостоятельной работы студентов, обучающихся по спец. 060201 Стоматология / Л. Л. Петрова ; Красноярский медицинский университет. Красноярск : КрасГМУ, 2011. 125 с.
- 3. Лекции преподавателей кафедры биохимии КрасГМУ (Салмина А.Б., Герцог Г.Е., Пожиленкова Е.А., Комлева Ю.К., Тепляшина Е.А.)
- 4. Интернет-ресурсы:
- <a href="http://biokhimija.ru/">http://biokhimija.ru/</a>, <a href="http://biokhimija.ru/klinicheskajabiohimija.html">http://biokhimija.ru/klinicheskajabiohimija.html</a>
- <a href="http://www.xumuk.ru/biologhim/">http://www.xumuk.ru/biologhim/</a>, <a href="http://www.xumuk.ru/biochem/">http://www.xumuk.ru/biologhim/</a>,
- http://vmede.org/sait/?page=1&id=Bioorganicheskaja himija tykavkina 2010&menu=Bioorganicheskaja himija tykavkina 2010
- <a href="http://vmede.org/sait/?page=1&id=Biohimija\_severin\_2009&menu=Biohimija\_severin\_2009">http://vmede.org/sait/?page=1&id=Biohimija\_severin\_2009&menu=Biohimija\_severin\_2009</a>
- http://vmede.org/sait/?page=1&id=Biohimija\_severin\_2011&menu=Biohimija\_severin\_2011
- <a href="http://vmede.org/sait/?page=1&id=Biohimija">http://vmede.org/sait/?page=1&id=Biohimija</a> puk prakt zan 4ernova 2009&menu=Biohimija puk prakt zan 4ernova 2009