

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

В 100
граммах ↘

Суточная норма: не менее 100 гр и не более 125 гр для ведущих активную жизнь



Сахар-рафинад

99,9 г



Мед пчелиный

80,3 г



Мармелад

79,4 г



Финики

69,2 г



Перловка

66,9 г



Изюм (кишмиш)

65,8 г



Повидло яблок

65 г



Рис

62,3 г



Гречка

60,4 г



- являются отличным пищевым источником энергии для организма

- входят в строение клеточных оболочек

- очищают организм от шлаков (целлюлоза)

- участвуют в защите организма от вирусов и бактерий

- применяются в пищевой промышленности и как пищевая добавка. Спирты, получившиеся путем сбраживания углеводов, применяются в медицине и фармакологии



- Нехватка углеводов:

- депрессия и апатия
- упадок сил
- разрушение жизненно важных белков организма.

- Избыток углеводов:

- гиперактивность
- лишний вес
- дрожь в теле
- неспособность сконцентрироваться
- страдает нервная система и поджелудочная железа
- повышается инсулин в крови (чревато диабетом II типа, гипертонией и сердечно-сосудистыми заболеваниями)



«Геркулес»

61,8 г



Пшеничн. мука

61,5 г



Кукуруза

61,4 г

Углеводы – оксопроизводные многоатомных спиртов и/или продукты их конденсации

УГЛЕВОДЫ – ЭТО **ОКСО** производные **МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ** или продукты их конденсации

+

ОКСО группа (карбонильная)	МНОГОАТОМНЫЙ СПИРТ
<p style="text-align: center;">>C=O</p> <p>В зависимости от положения группы в углеродной цепи может быть две разновидности:</p> <ul style="list-style-type: none">• <u>Оксогруппа у первичного углерода</u> $\begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$ – <u>альдегидная</u>• <u>Оксогруппа у вторичного углерода</u> $\begin{array}{l} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{R}-\text{C}=\text{O} \end{array}$ – <u>кетонная</u>	<p>Спирты – молекулы, содержащие <u>ОН</u> (окси или <u>гидрокси</u>) группу. Многоатомный спирт – молекула, содержащая 2 или больше <u>окси-групп</u></p>

Следовательно, углеводы – это бифункциональные молекулы, а именно:

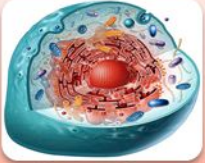
- **альдегидоспирты или кетоноспирты.**

ФУНКЦИИ УГЛЕВОДОВ В ОРГАНИЗМЕ



ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ

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



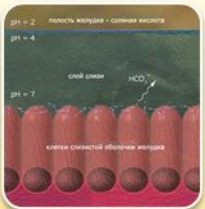
ПЛАСТИЧЕСКАЯ

- 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

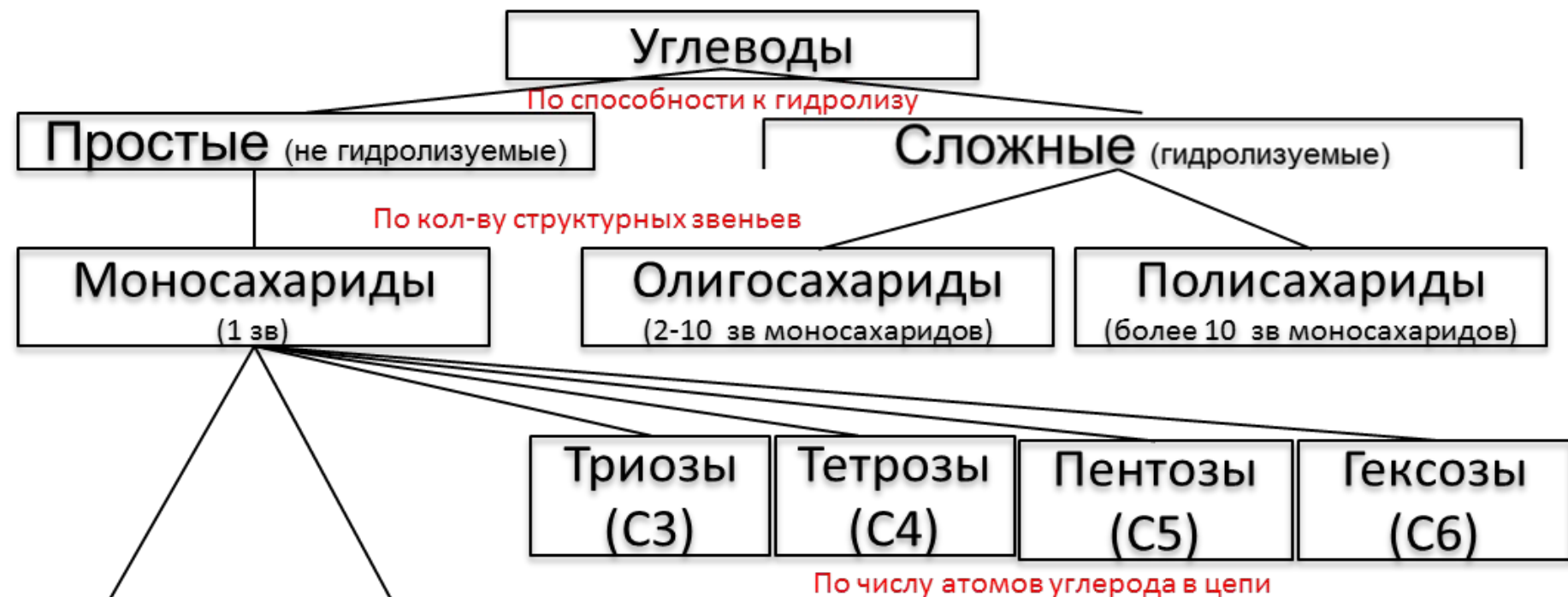
- Клетчатка пищи не расщепляется в кишечнике, но активизирует перистальтику кишечника, ферменты ЖКТ, улучшает пищеварение, усвоение питат. веществ



СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

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

Классификация углеводов

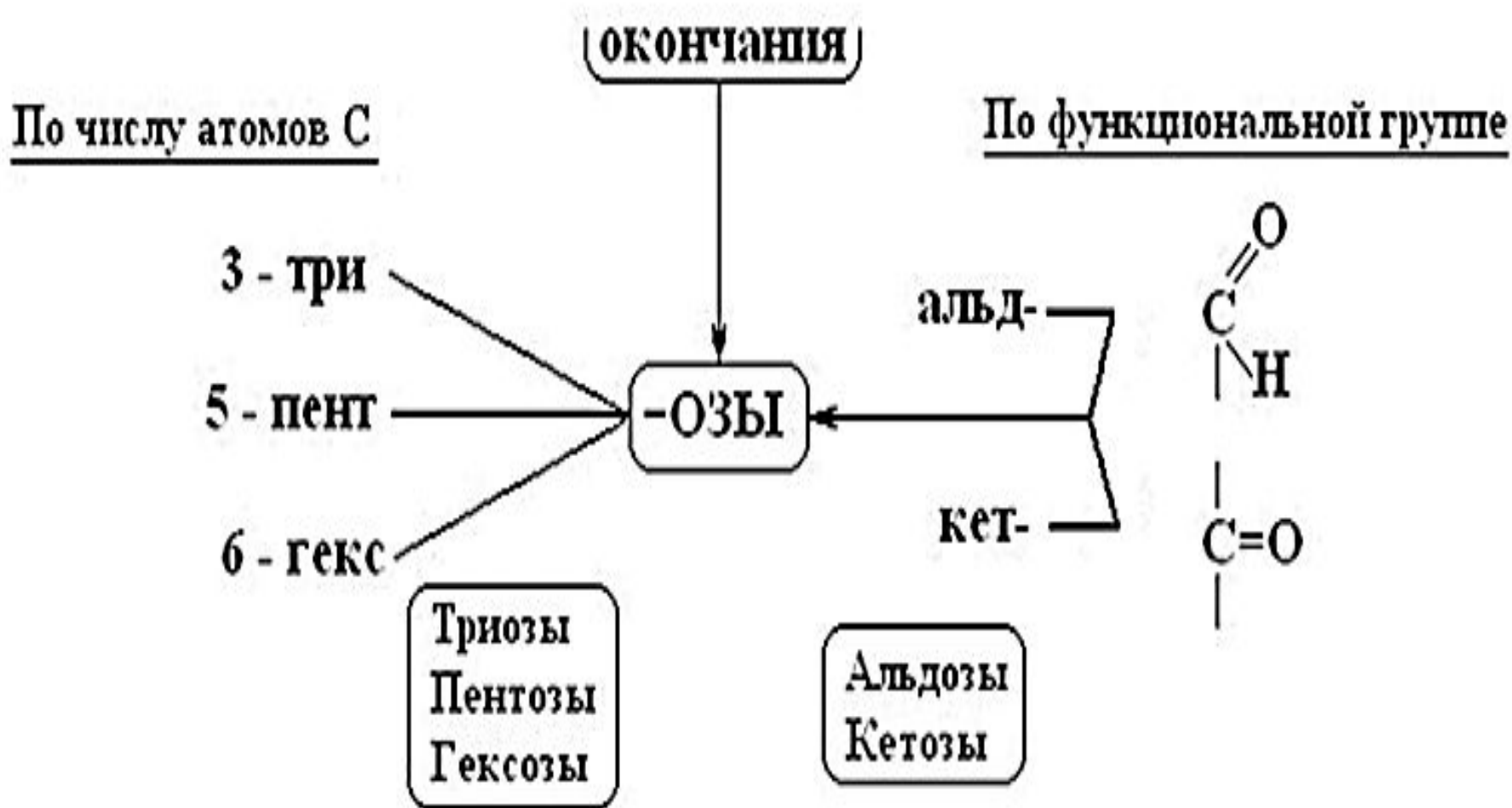


АЛЬДОЗЫ	КЕТОЗЫ
Многоатомный спирт, содержащий альдегидную группу (у C ₁)	Многоатомный спирт, содержащий кетонную группу (у C ₂)
Общая формула:	Общая формула:
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ (\text{H}-\text{C}-\text{OH})_n \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ (\text{H}-\text{C}-\text{OH})_{n-1} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$
$n = 1, 2, 3, \dots$	

По функциональной (оксо-группе)

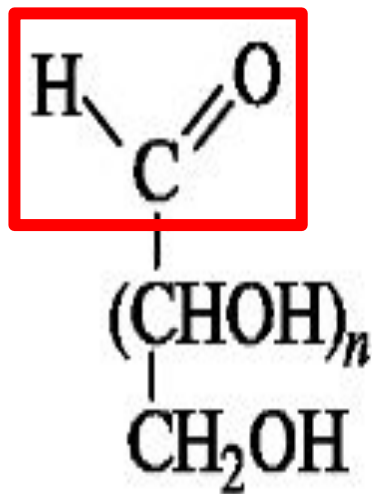
МОНОСАХАРИДЫ (МОНОЗЫ)

III. Номенклатура с учётом классификации:

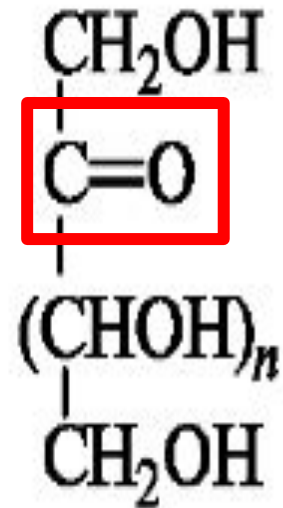


ОТКРЫТЫЕ ФОРМЫ МОНОСАХАРИДОВ

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

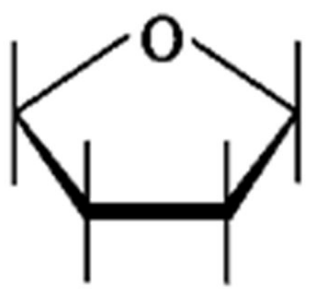

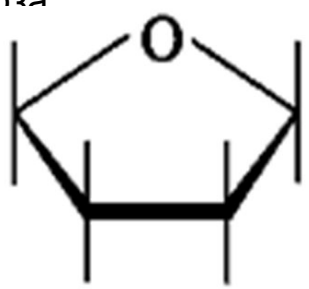


альдозы ($n = 1-8$)

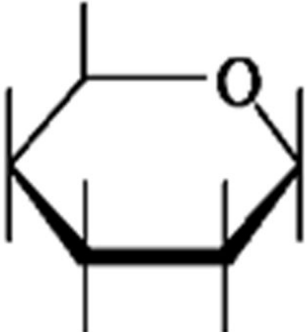
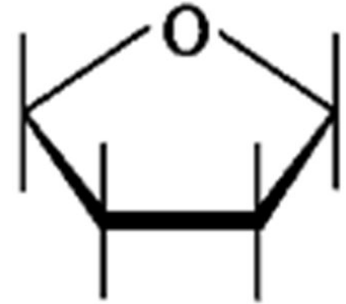
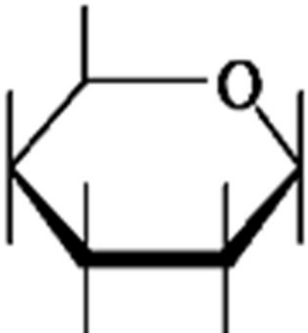
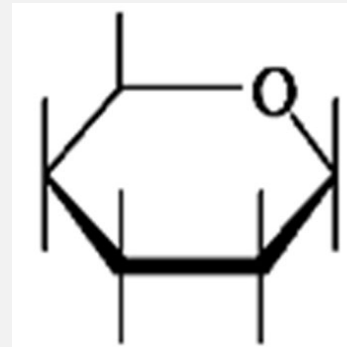


кетозы ($n = 1-7$)

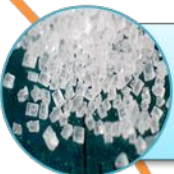
Важнейшие представители моносахаридов

	Альдозы	Кетозы
Т р и о з ы	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \end{array}$ <p>Глицериновый альдегид (ГА)</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ <p>Диоксиацетон (ДОА)</p>
П е н т о з ы	$\begin{array}{c} \overset{1}{\text{H}-\text{C}=\text{O}} \\ \\ \overset{2}{\text{H}-\text{C}-\text{OH}} \\ \\ \overset{3}{\text{H}-\text{C}-\text{OH}} \\ \\ \overset{4}{\text{H}-\text{C}-\text{OH}} \\ \\ \overset{5}{\text{H}_2\text{C}-\text{OH}} \end{array}$ 	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ 
	$\begin{array}{c} \overset{1}{\text{H}-\text{C}=\text{O}} \\ \\ \overset{2}{\text{H}-\text{C}-\text{H}} \\ \\ \overset{3}{\text{H}-\text{C}-\text{OH}} \\ \\ \overset{4}{\text{H}-\text{C}-\text{OH}} \\ \\ \overset{5}{\text{H}_2\text{C}-\text{OH}} \end{array}$ <p>Рибоза</p> 	<p>Рибулоза</p>

Важнейшие представители моносахаридов

	Альдозы	Кетозы
Г е к с о з ы	$ \begin{array}{c} 1 \\ \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ 2 \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ 3 \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ 4 \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ 5 \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ 6 \\ \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \end{array} $  <p>Глюкоза</p>	$ \begin{array}{c} 1 \\ \text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ 2 \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ 3 \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ 4 \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ 5 \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ 6 \\ \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \end{array} $  <p>Фруктоза</p>
	$ \begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $  <p>Галактоза</p>	<div style="border: 1px solid black; padding: 10px;"> $\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$  <p>Манноза</p> </div>

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОСАХАРИДОВ



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



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

σ -диастереомерия возникает в молекулах с 2 и более центрами хиральности.

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

Оптическая

Оптические (зеркальные изомеры):

D- и L-изомеры

Энантиомеры

поворачивают плоскость поляризации луча света на одинаковый, но противоположный угол

Геометрическая

Геометрические изомеры

Диастереомеры

изомеры различаются по оптической активности

глюкоза и манноза

Эпимеры

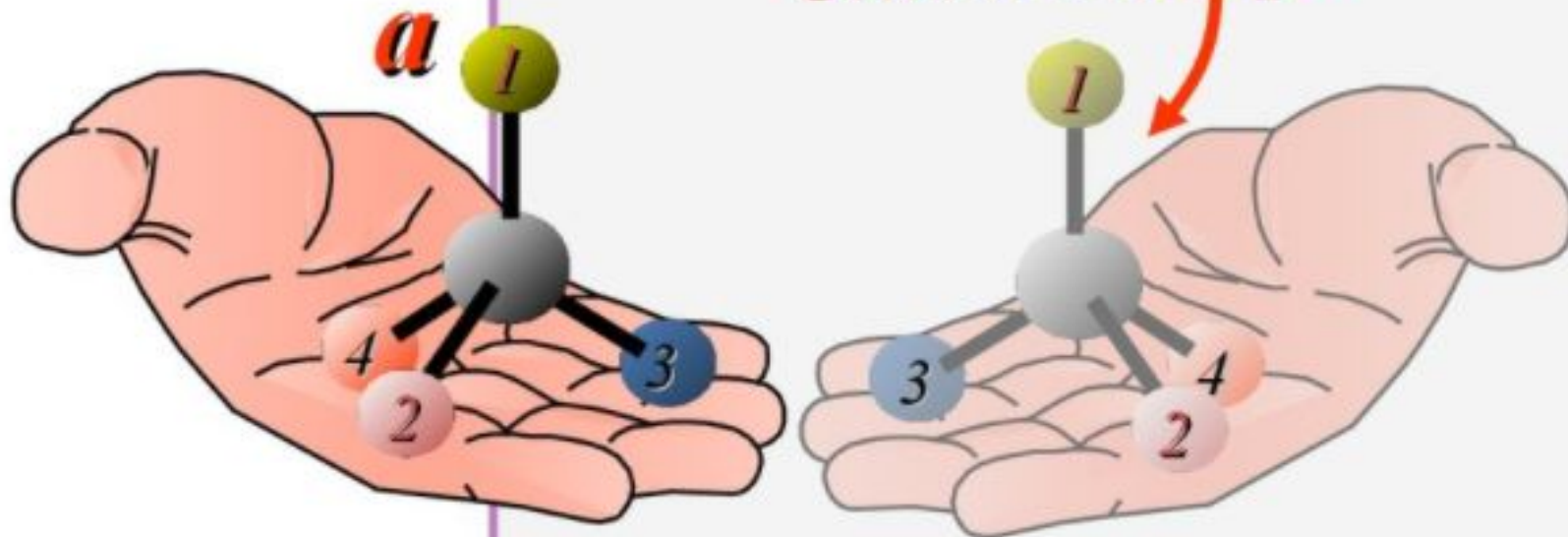
отличаются друг от друга по конфигурации не всех асимметрических углеродов (только одного хирального центра)

α -, β -
изомеры

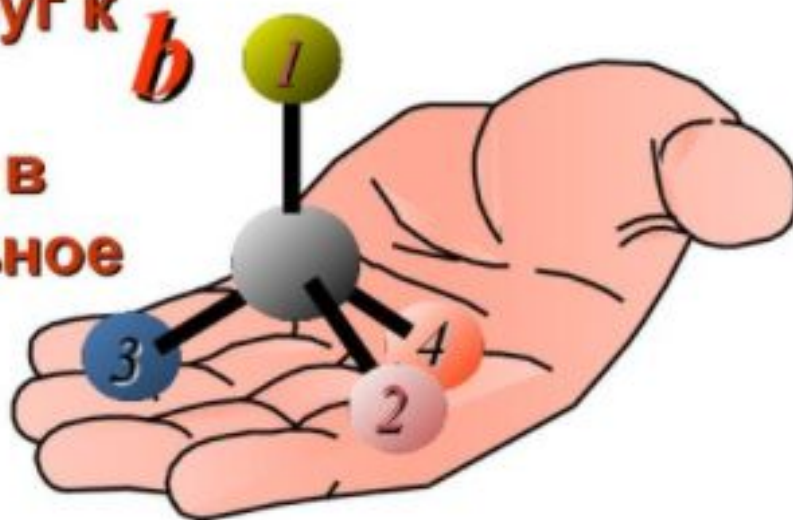
Аномеры

Данный вид изомерии характерен только для циклических углеводов

Энанτιомеры

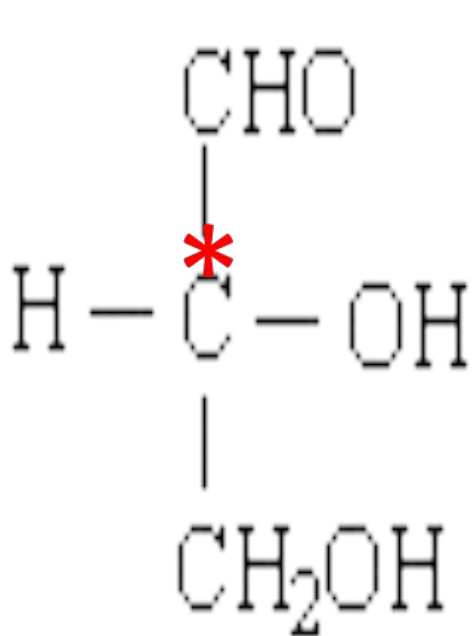


Энанτιомеры – это изомеры, которые относятся друг к другу как предмет и несовместимое с ним в пространстве зеркальное отражение.

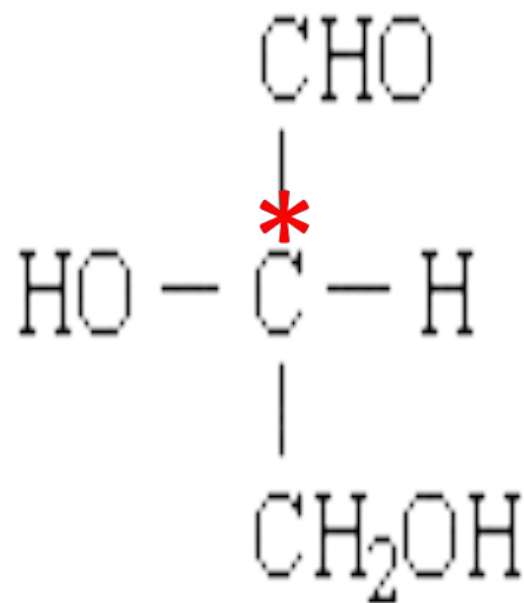


Для обозначения стереохимии используется **D,L-система**. Отнесение моносахарида к D- или L-ряду проводят по конфигурации асимметричного атома углерода, наиболее удаленного от оксогруппы, *независимо от конфигурации остальных центров!*

Конфигурационным стандартом выступает – **глицериновый альдегид**



D-глицеральдегид

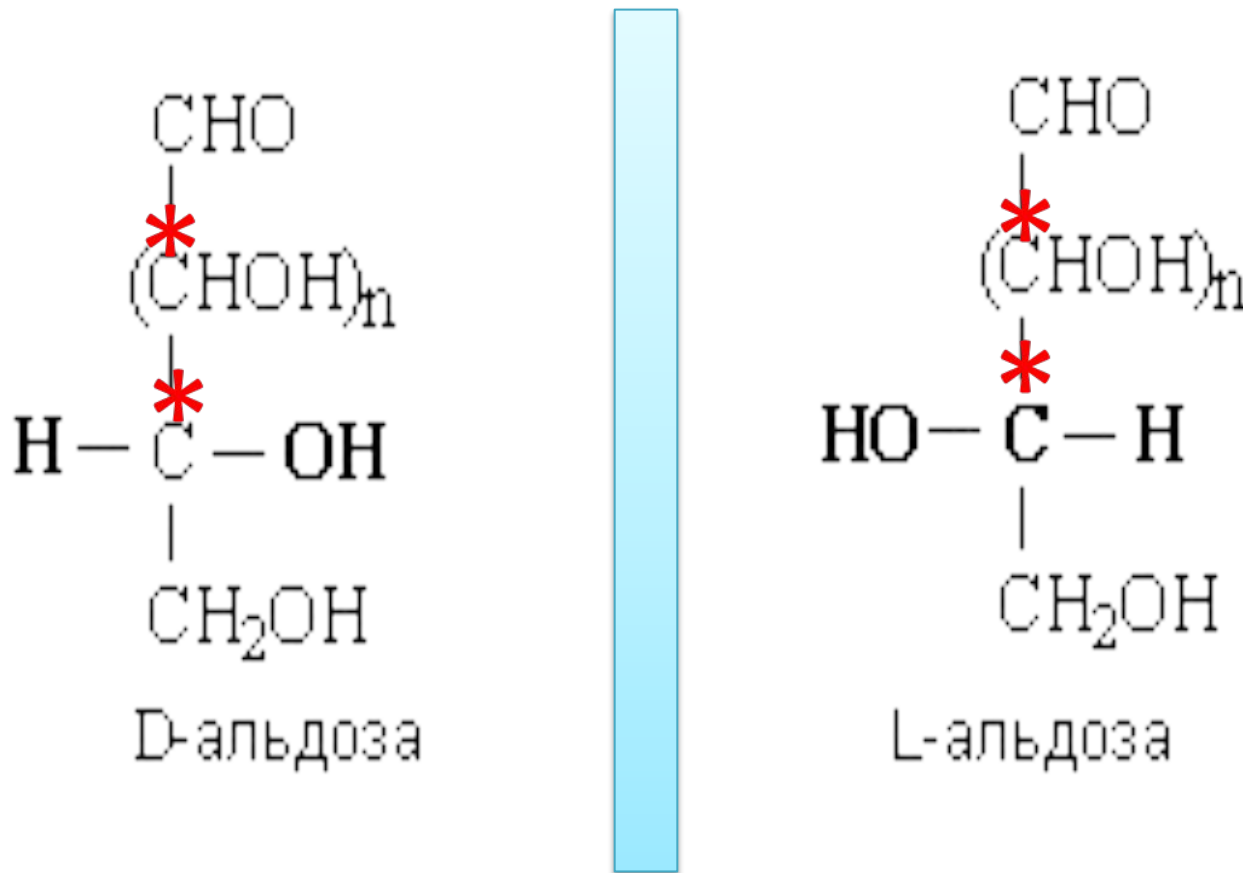


L-глицеральдегид

Энантиомеры

Стереоизомерия альдоз

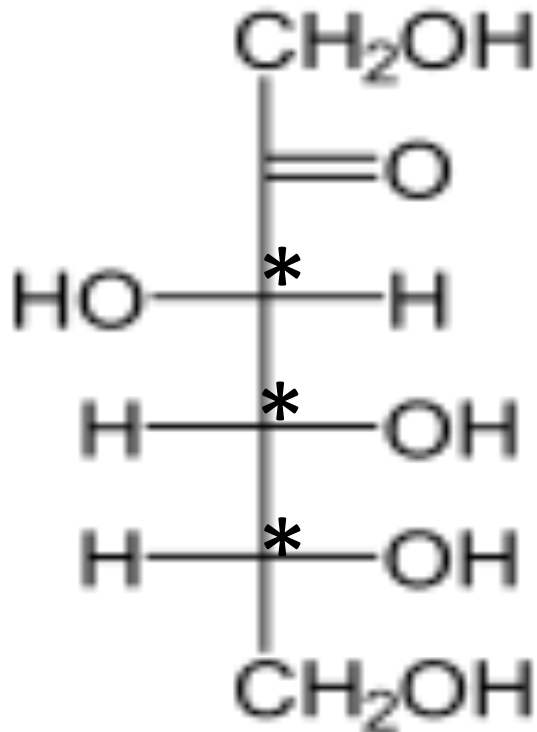
(моносахариды, содержащие в качестве функциональной группы альдегидную группу)



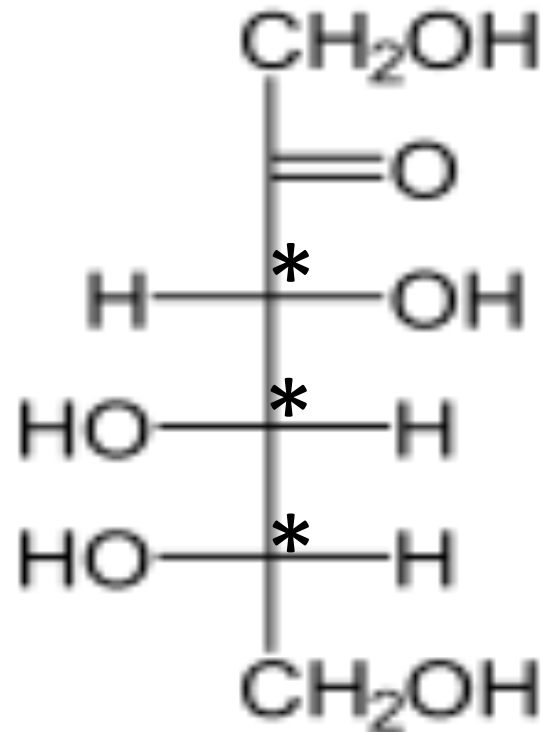
Энанτιомеры

Стереοизомерия кетоз

(моносахариды, содержащие в качестве функциональной группы **кетонную группу**)



D-Fructose

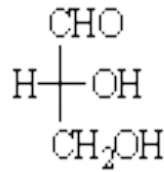


L-Fructose

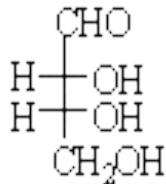
Энанτιοмеры

Природные углеводы являются стереоизомерами D-ряда

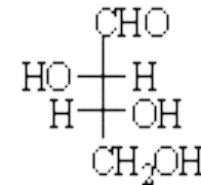
Семейство D-альдоз



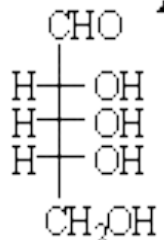
D-глицеральдегид



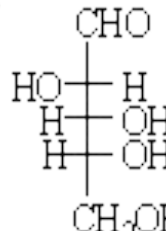
D-эритроза



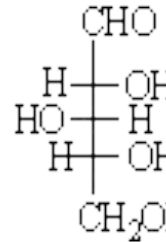
D-треоза



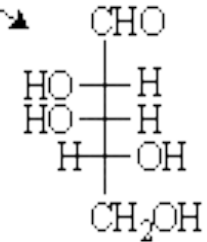
D-рибоза



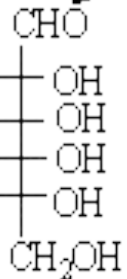
D-арабиноза



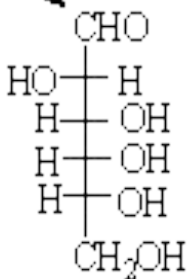
D-ксилоза



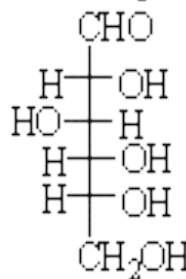
D-ликсоза



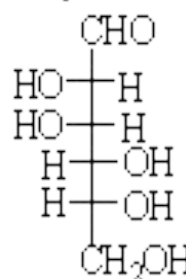
D-аллоза



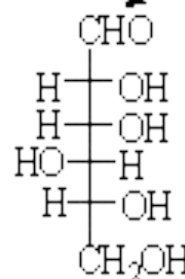
D-альтроза



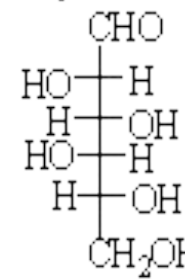
D-глюкоза



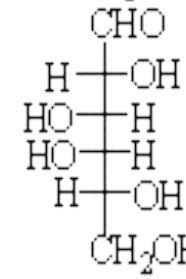
D-манноза



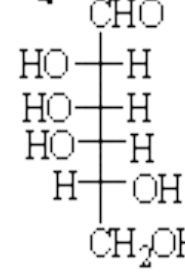
D-гулоза



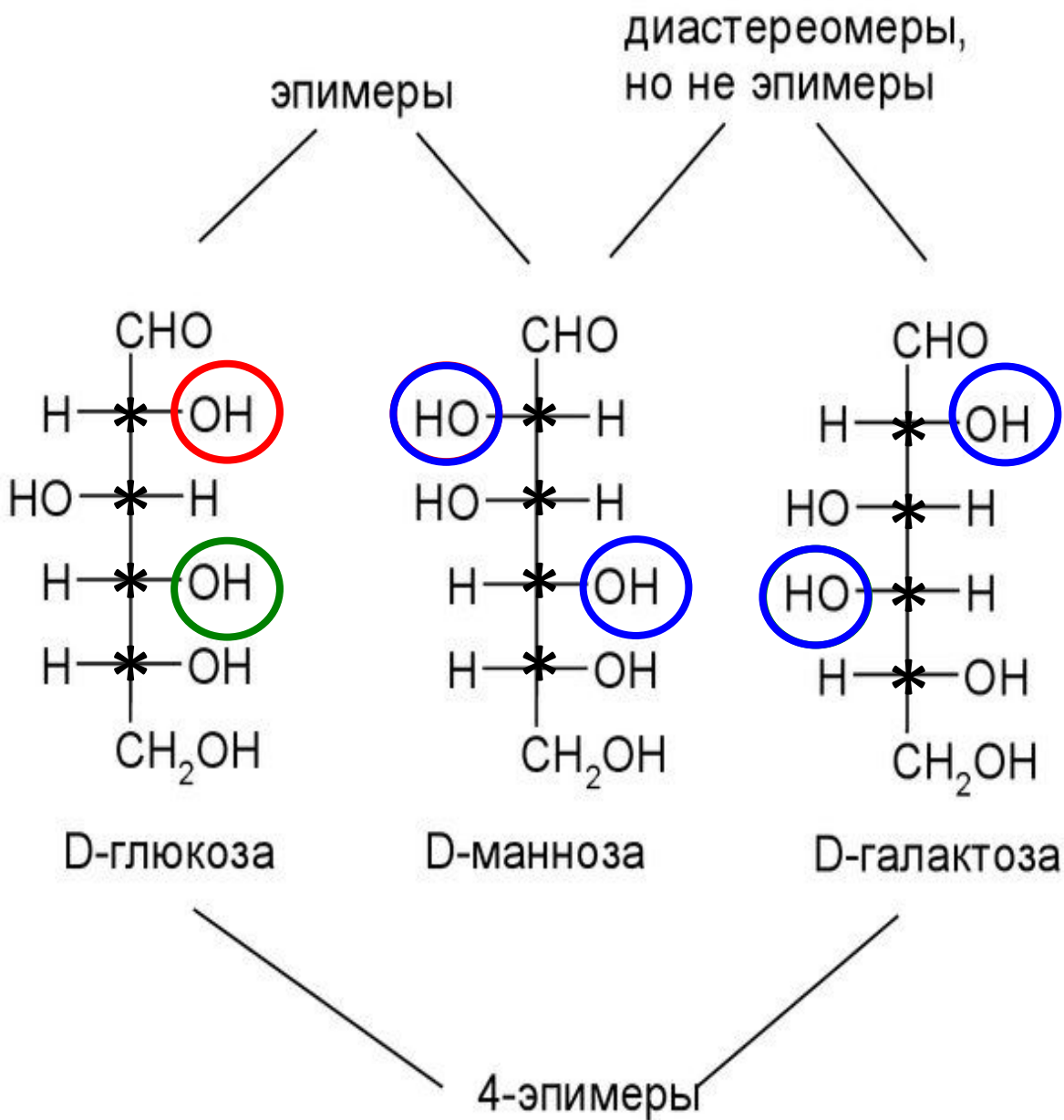
D-идоза



D-галактоза



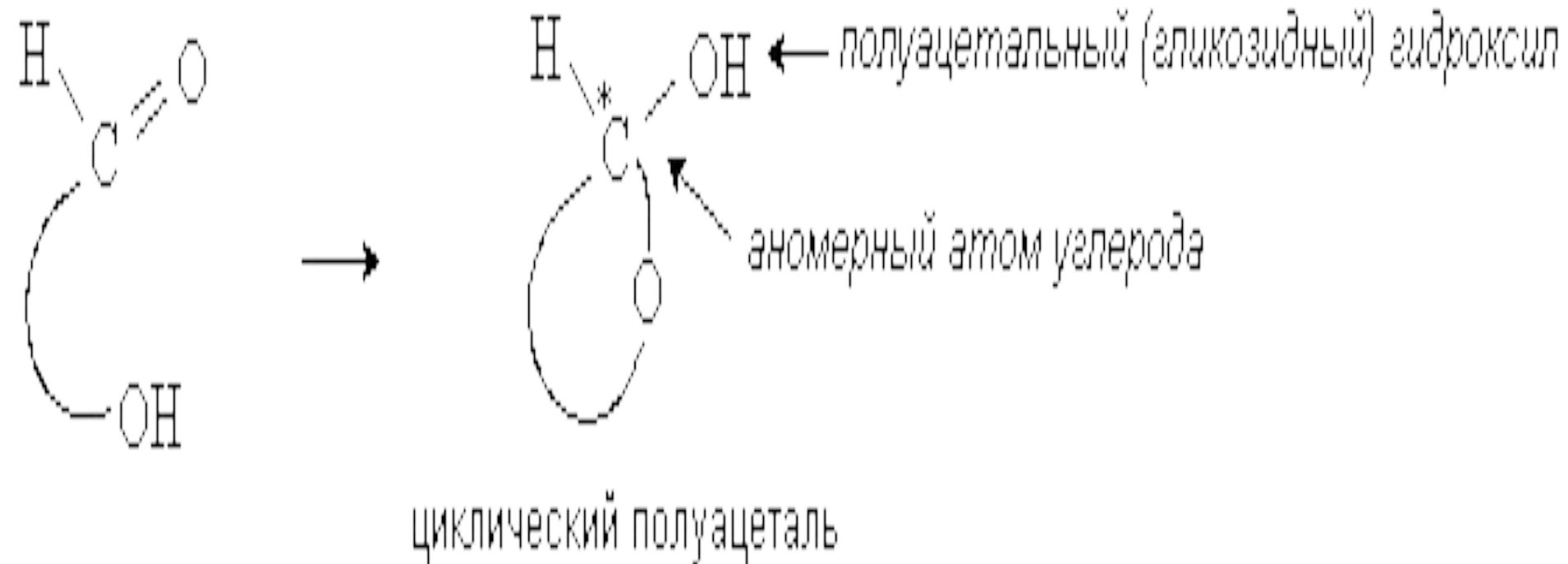
D-талоза



σ-Диастереомеры
углеводов,
различающиеся
конфигурацией
только одного
центра
хиральности,
называются
эпимерами.

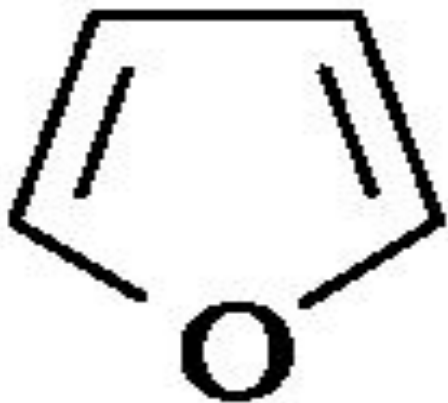
ЦИКЛИЧЕСКИЕ ФОРМЫ

- В действительности моносахариды по строению являются *циклическими полуацетальми*. Образование циклических форм моносахаридов можно представить как результат внутримолекулярного взаимодействия карбонильной и гидроксильной групп, содержащихся в молекуле моносахарида.

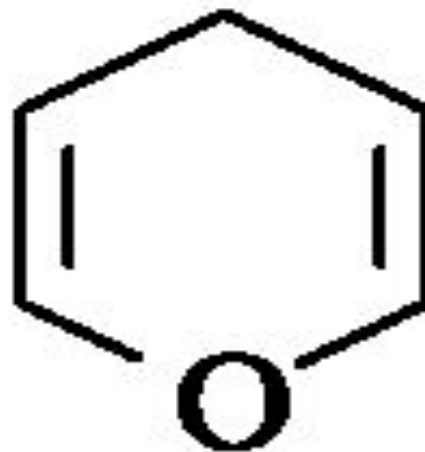


Полуацетальную гидроксильную группу в химии углеводов называют *гликозидной*

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



фуран



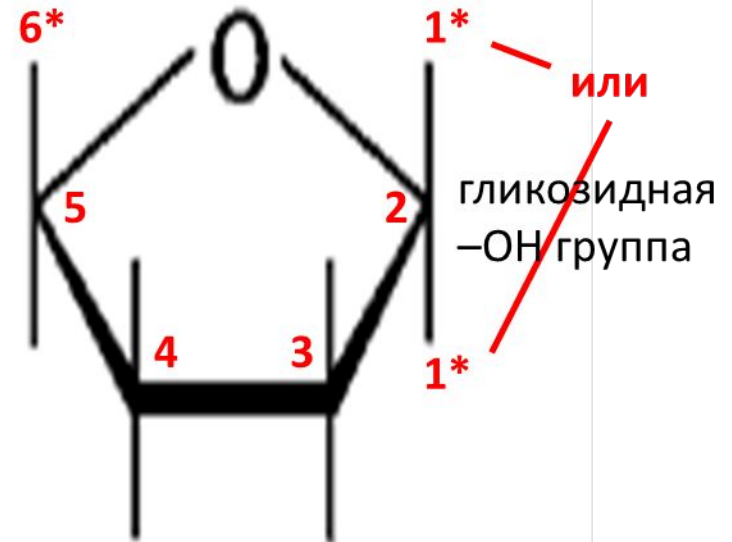
пиран

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.



пиранозный цикл



фуранозный цикл

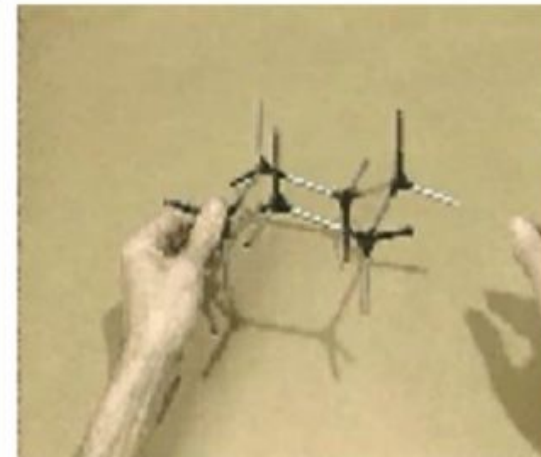
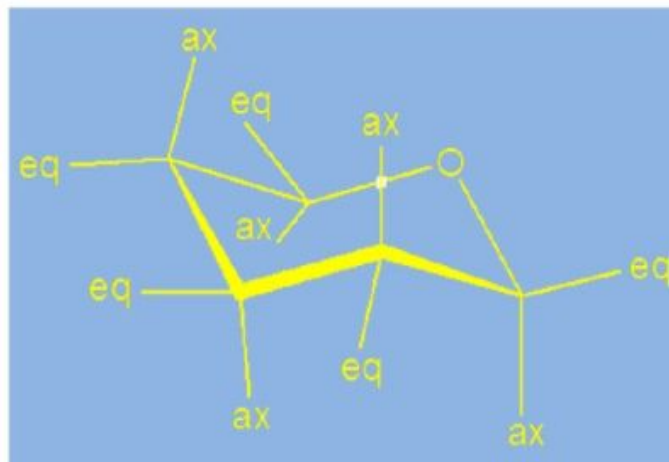
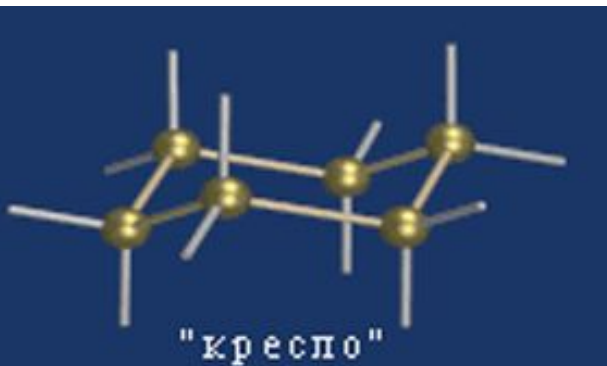
ЦИКЛО-ОКСО-ТАУТОМЕРИЯ (кольчато-цепная таутомерия)

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.



Правила формирования циклической формы

Альдозы:

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

Кетозы:

- пиранозная форма – C6 атакует C2;
- фуранозная форма – C5 атакует C2

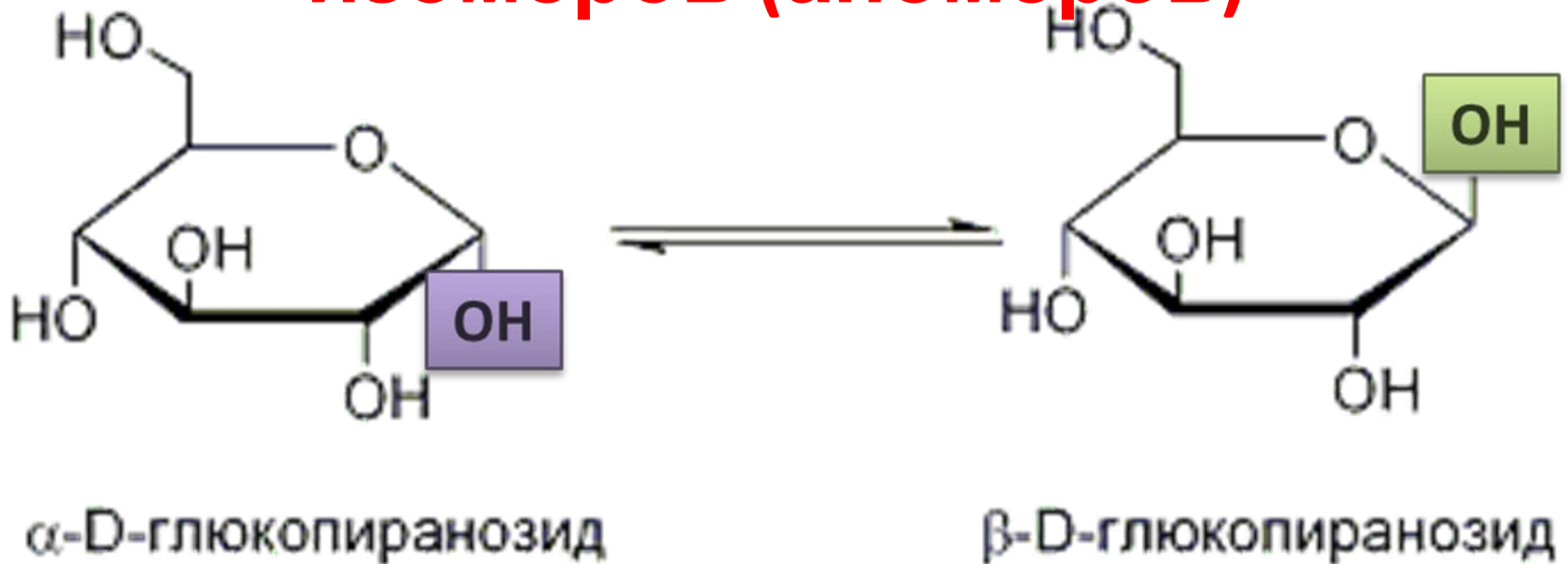
Почти во всех случаях (за исключением групп рядом с атомами углерода, которые участвуют в циклизации - там происходят перестановки групп)

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)

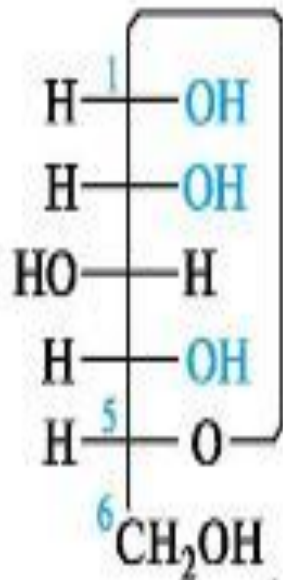


(от лат. *muto*-изменяю и *rotatio* - вращение),

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)

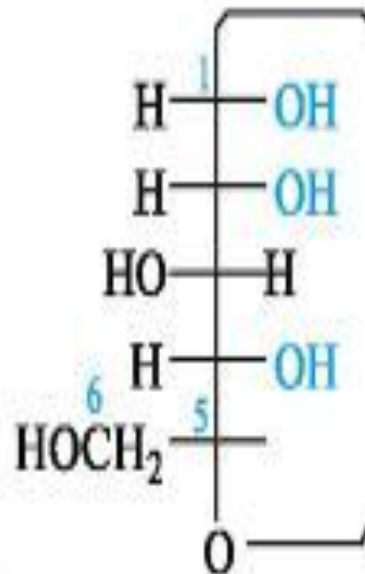
α -D-ГЛЮКОПИРАНОЗА



формулы Фишера

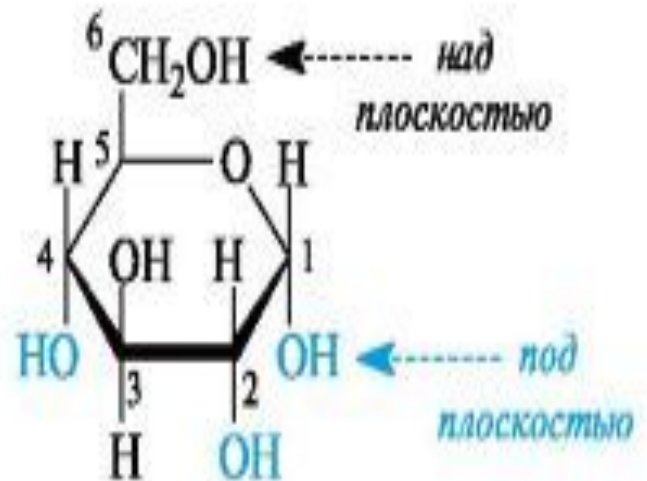
(обычная форма)

≡

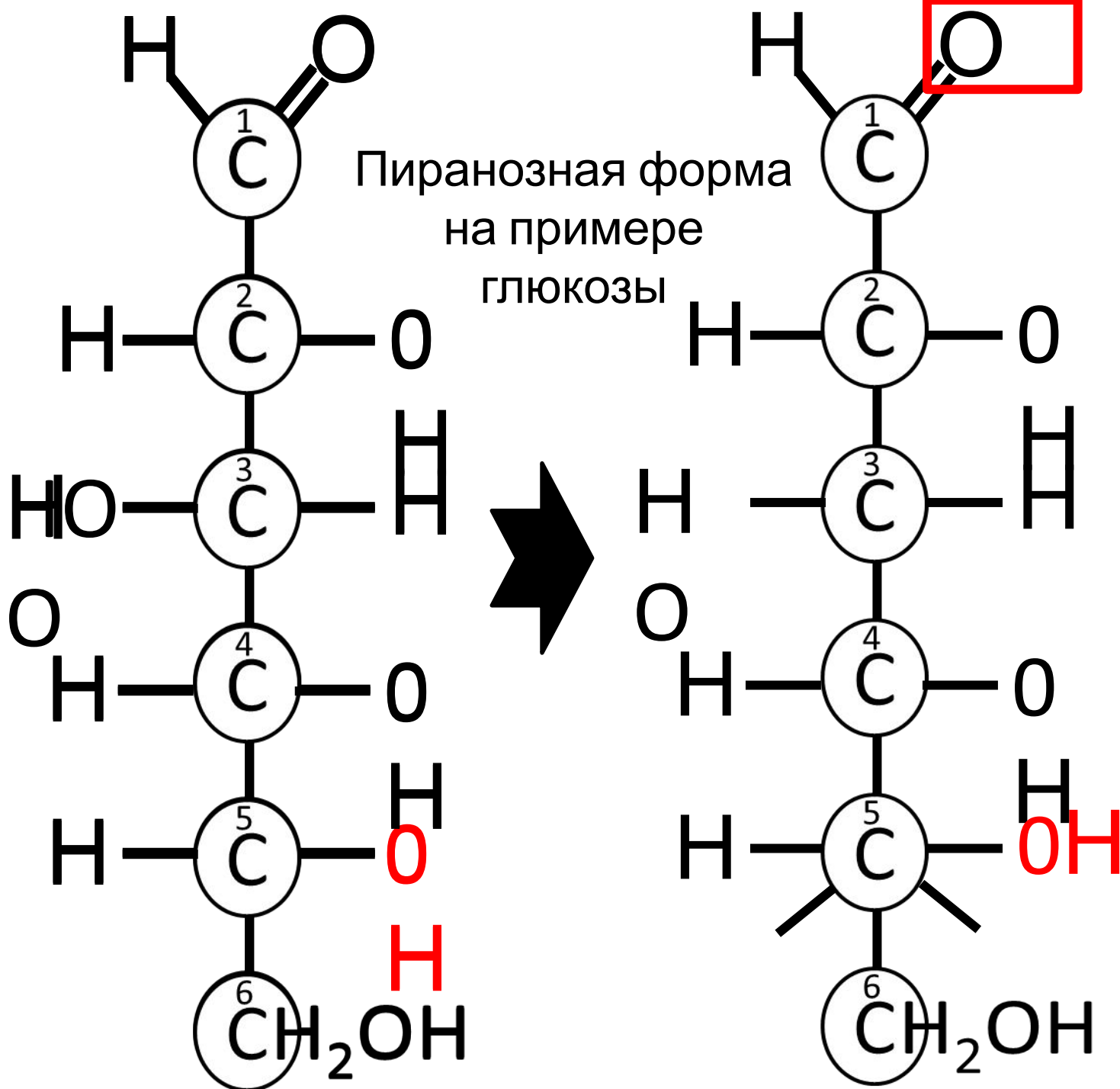


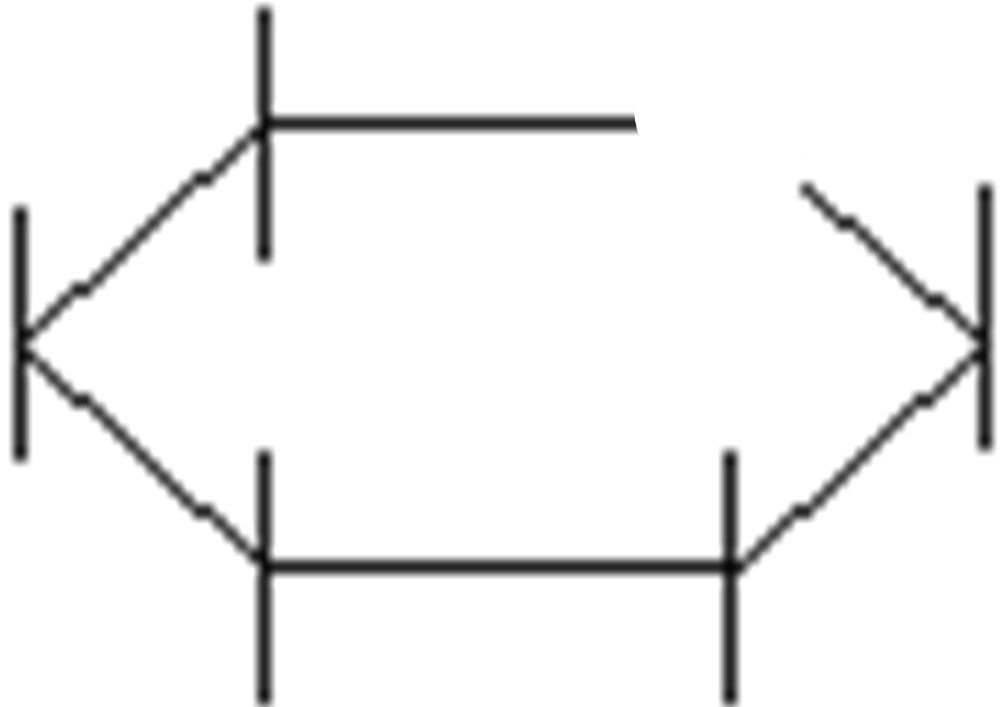
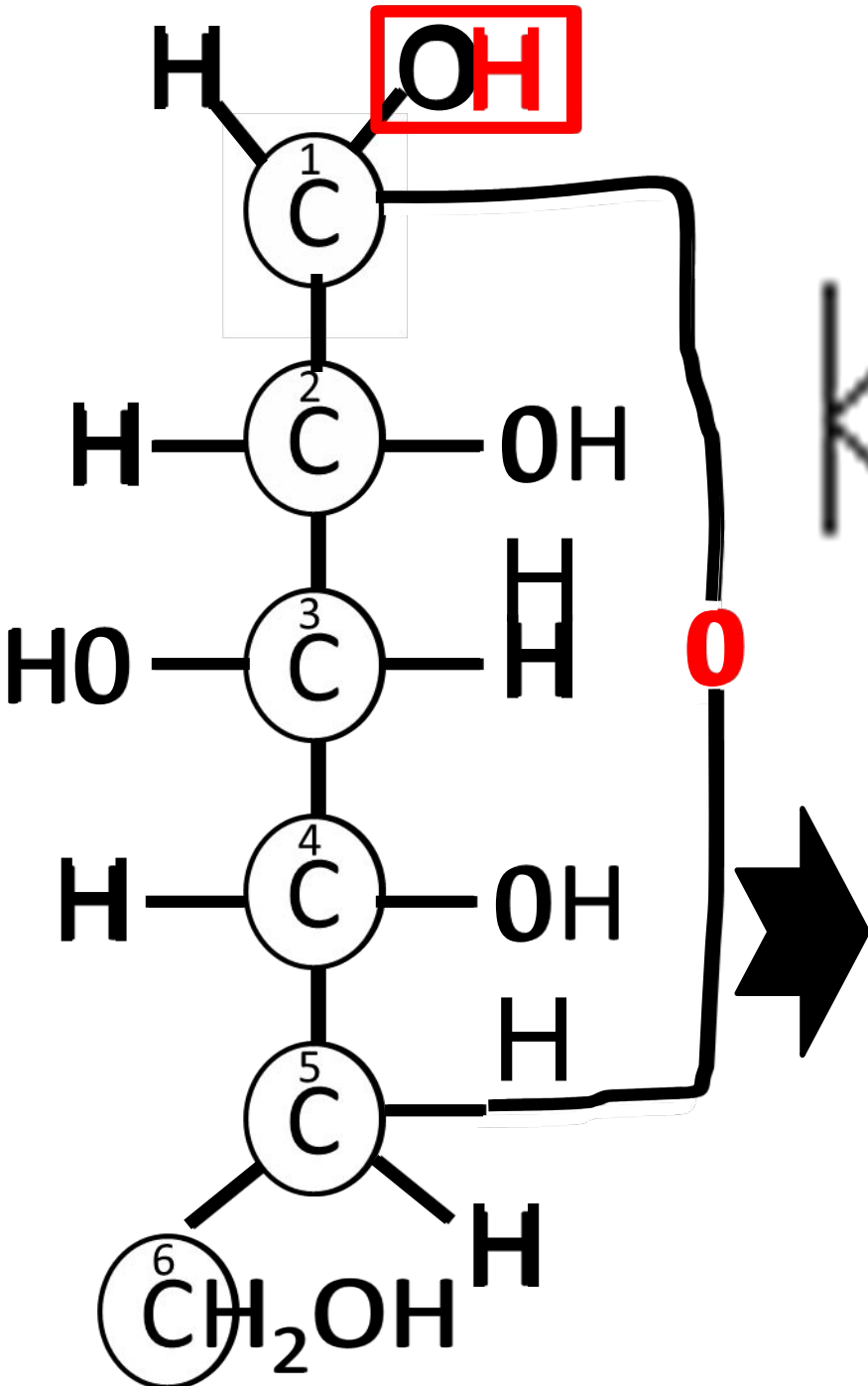
(после двух перестановок при C-5)

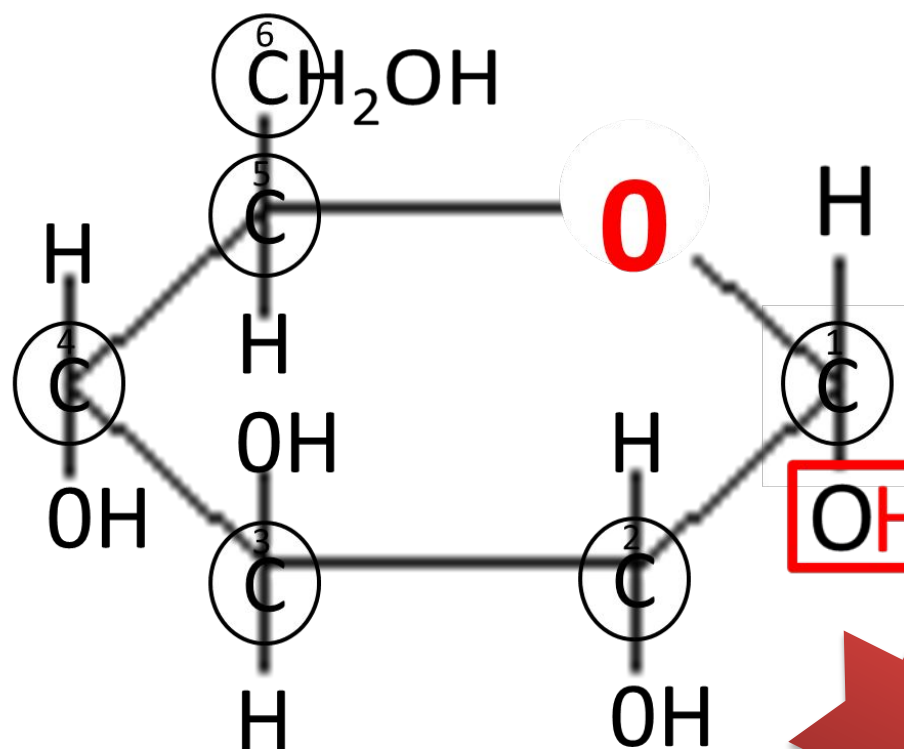
≡



формула Хеуорса

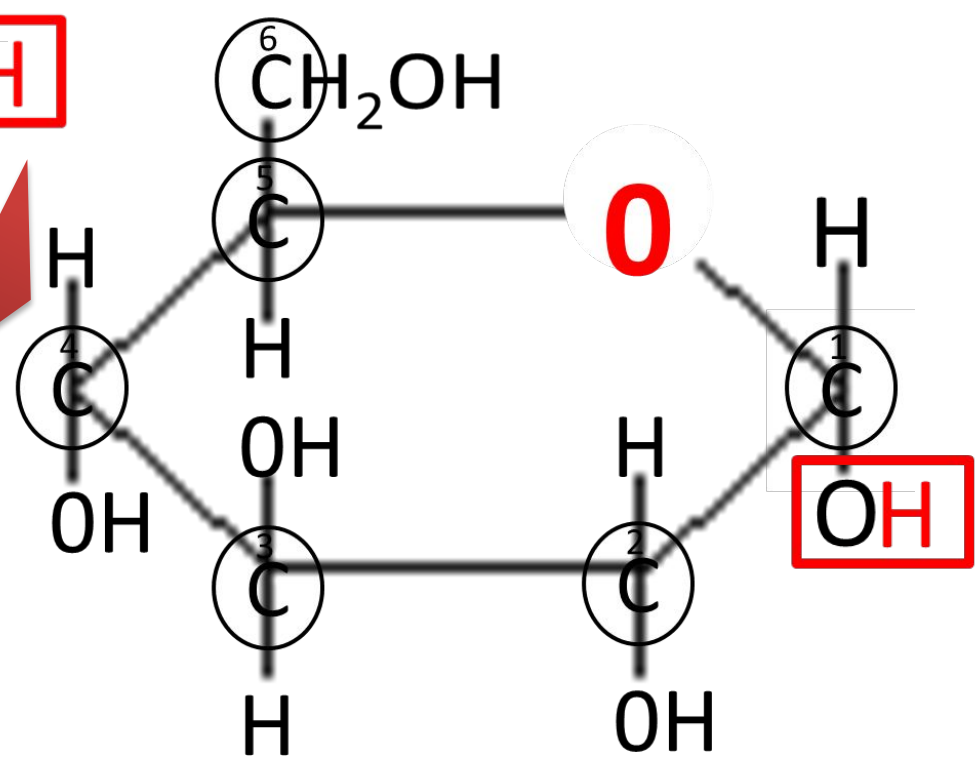




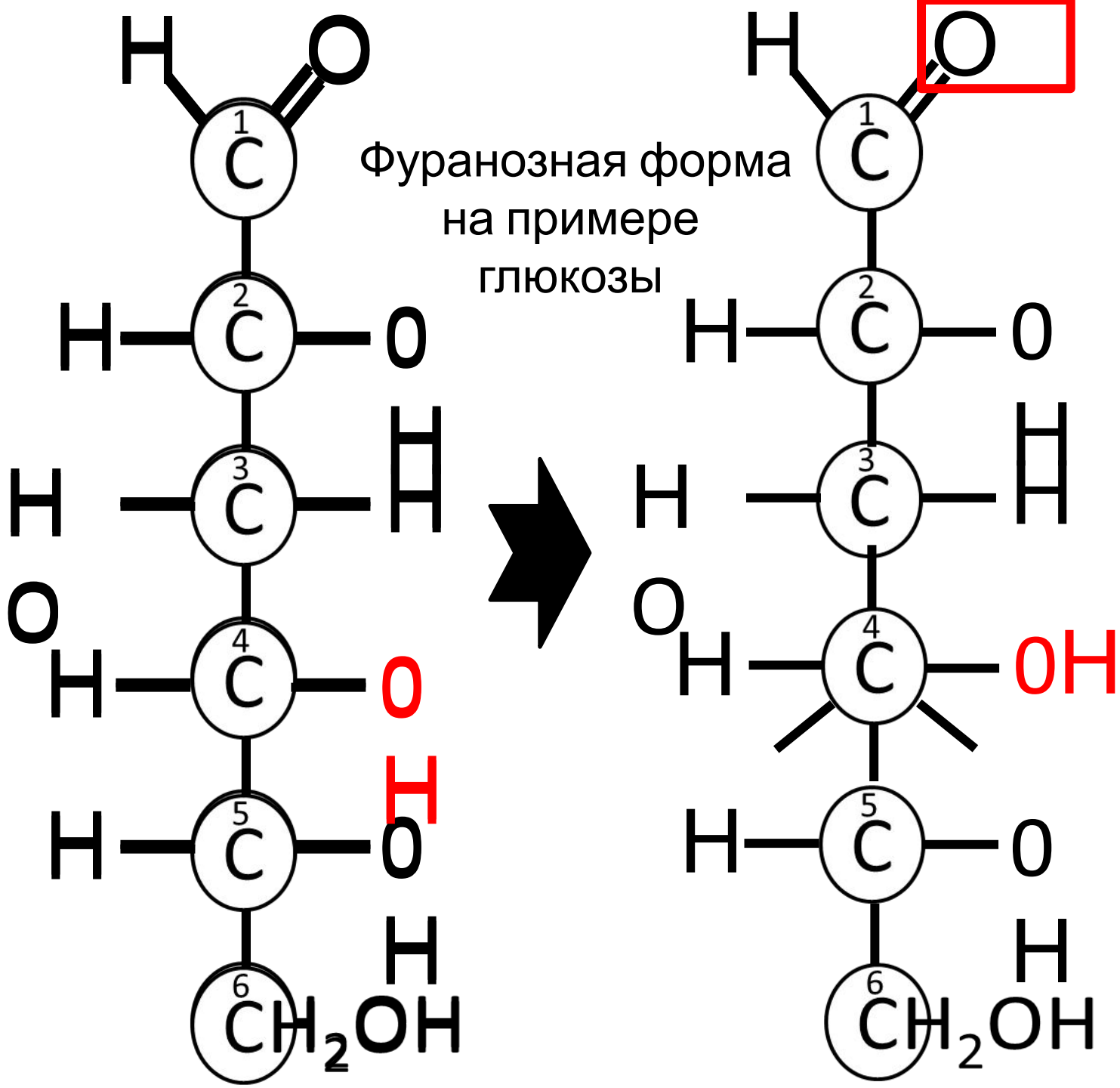


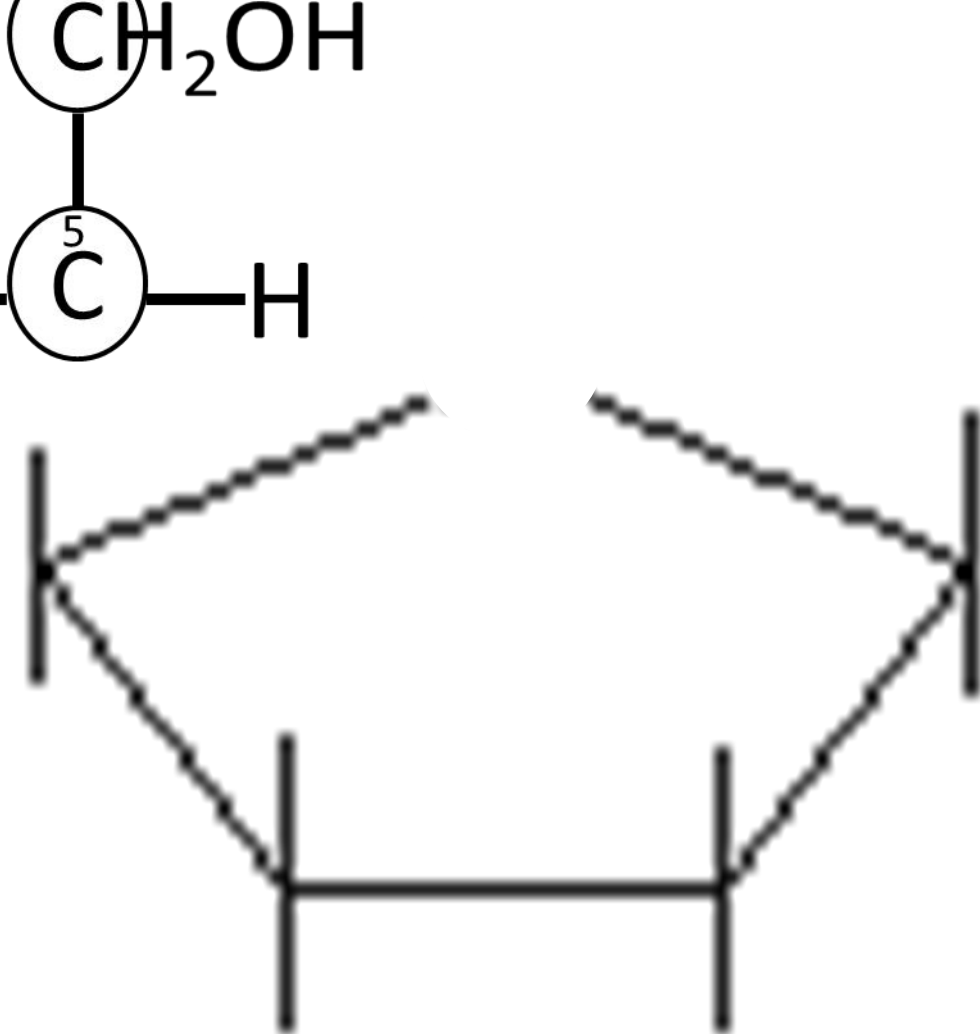
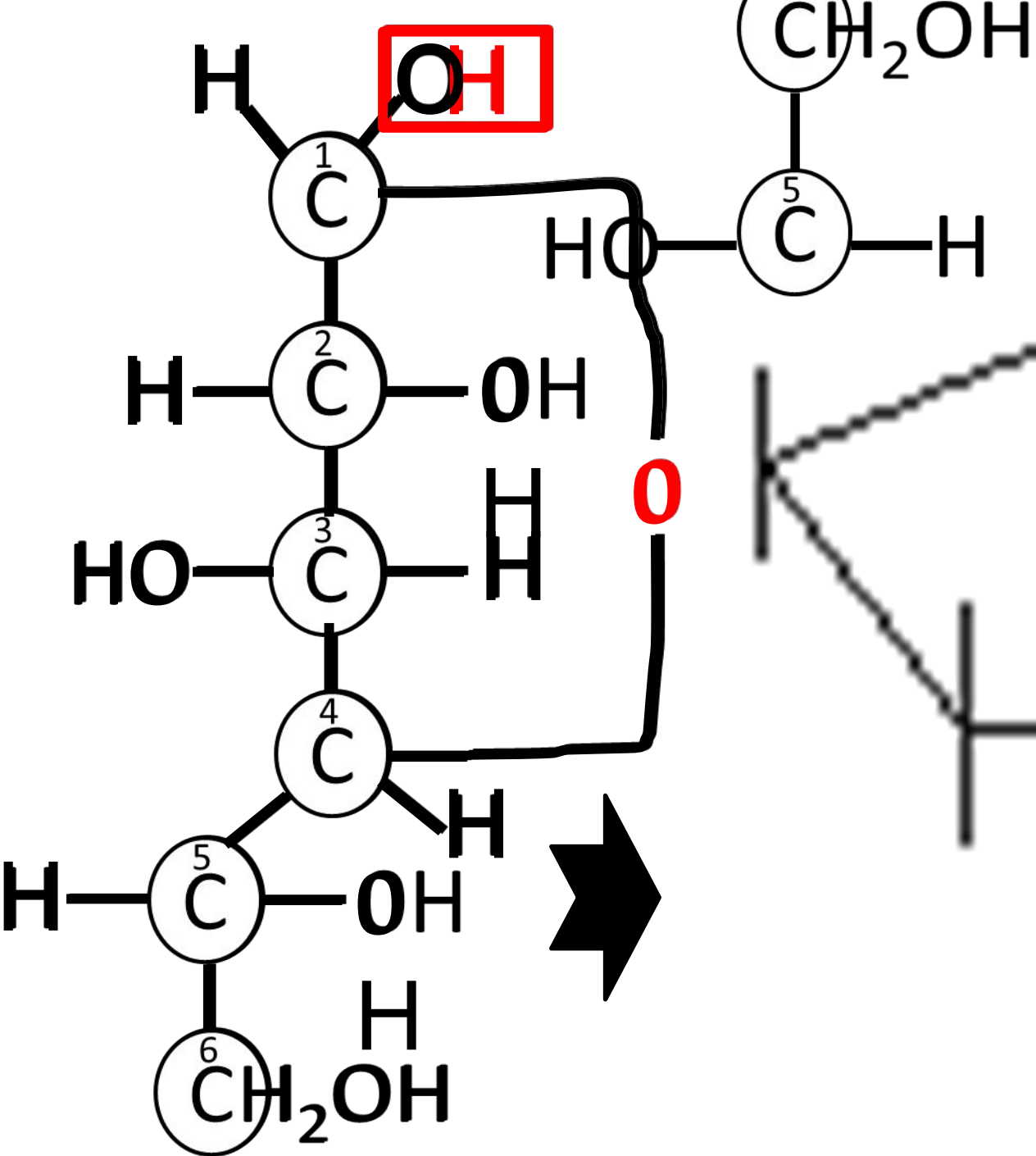
α -D-глюкопираноза
(α -D-глюкоза)

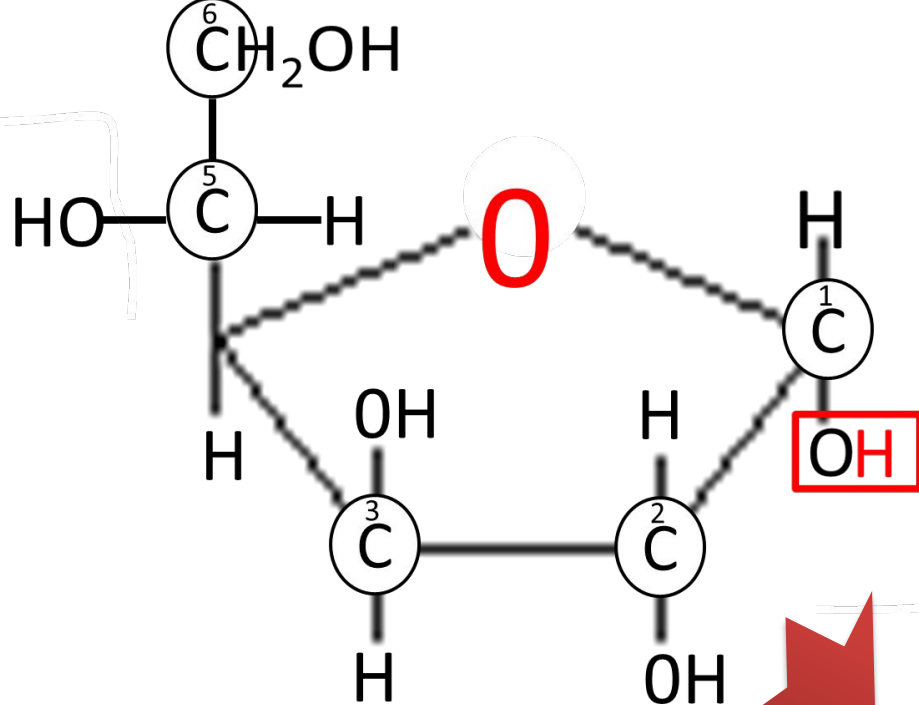
мутаротация



β -D-глюкопираноза
(β -D-глюкоза)

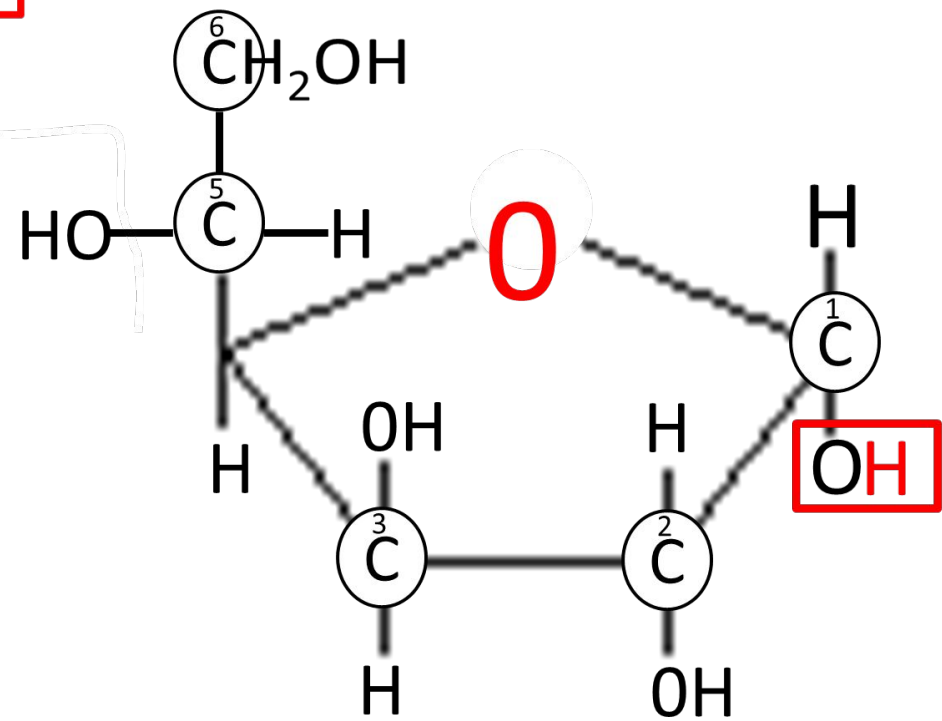






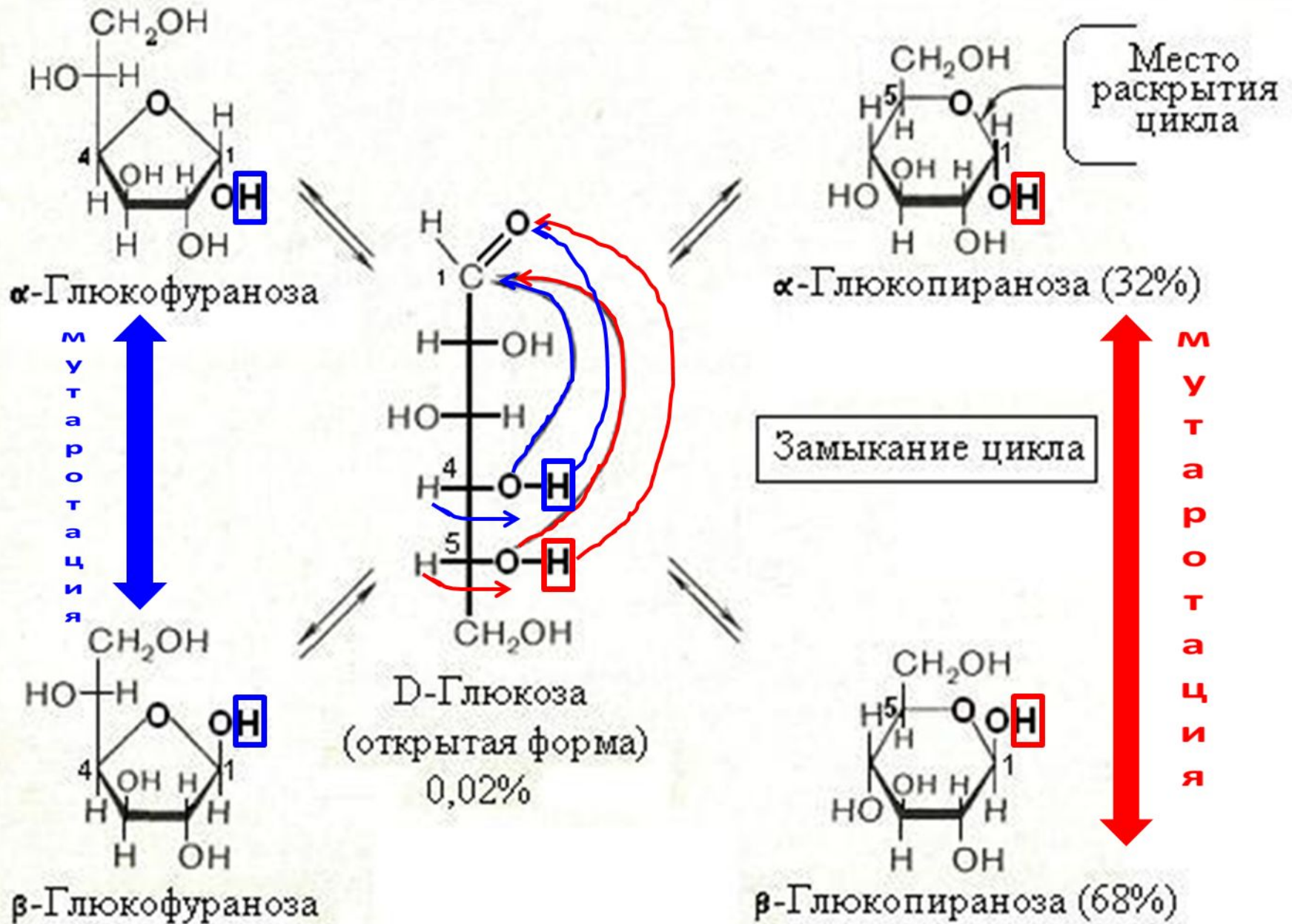
α -D-
глюкофураноза

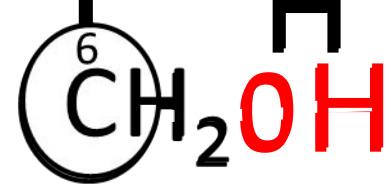
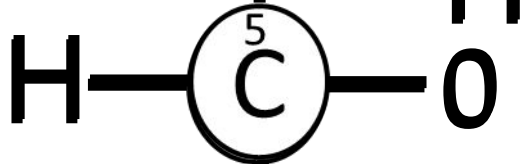
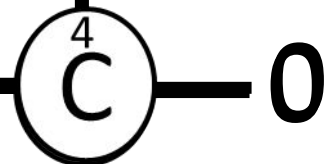
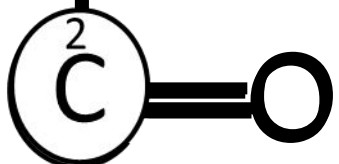
мутаротация



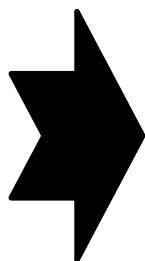
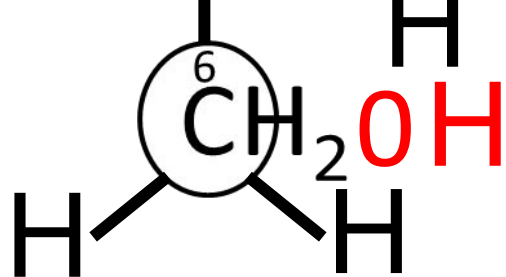
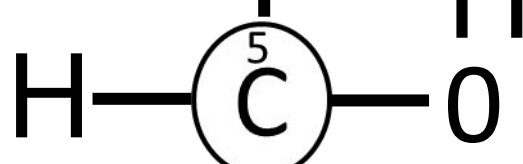
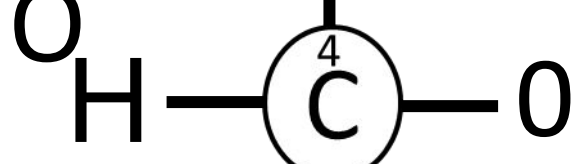
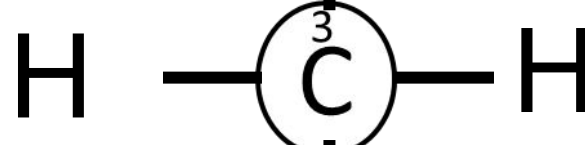
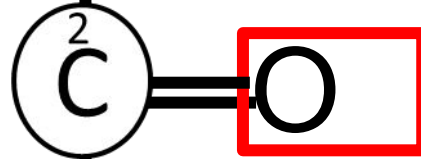
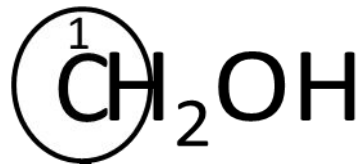
β -D-
глюкофураноза

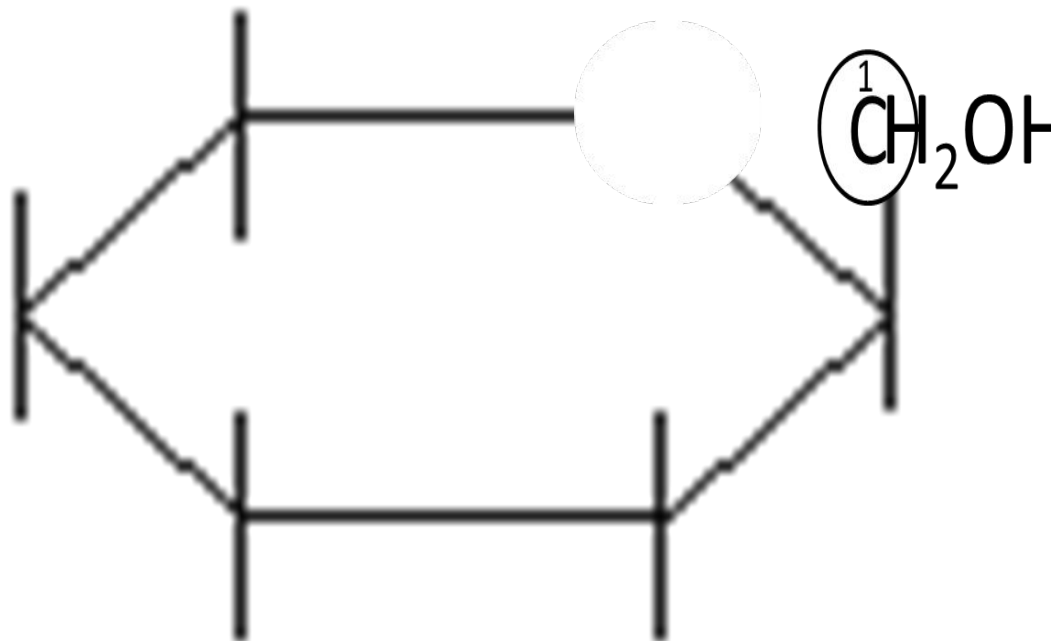
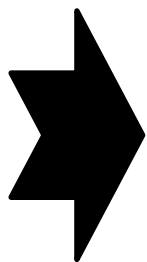
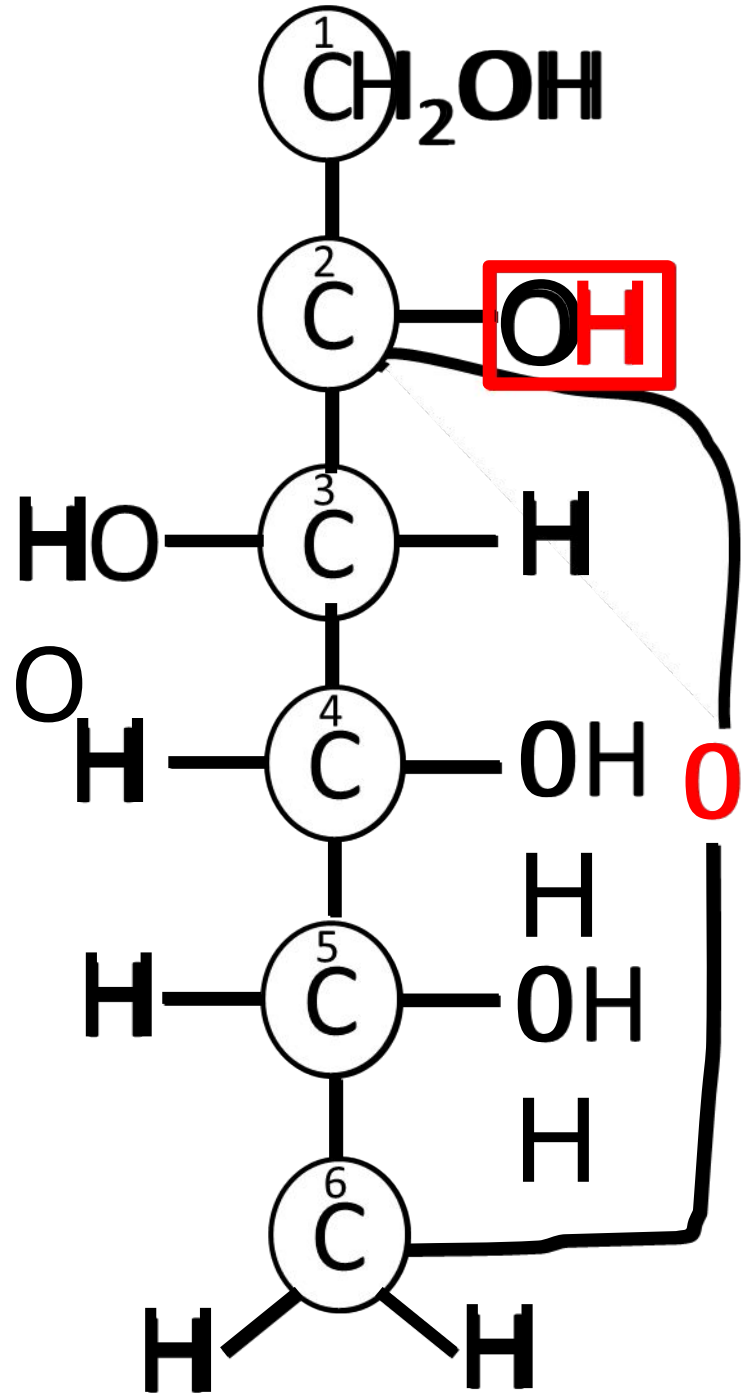
ЦИКЛО-ОКСО-ТАУТОМЕРИЯ глюкозы

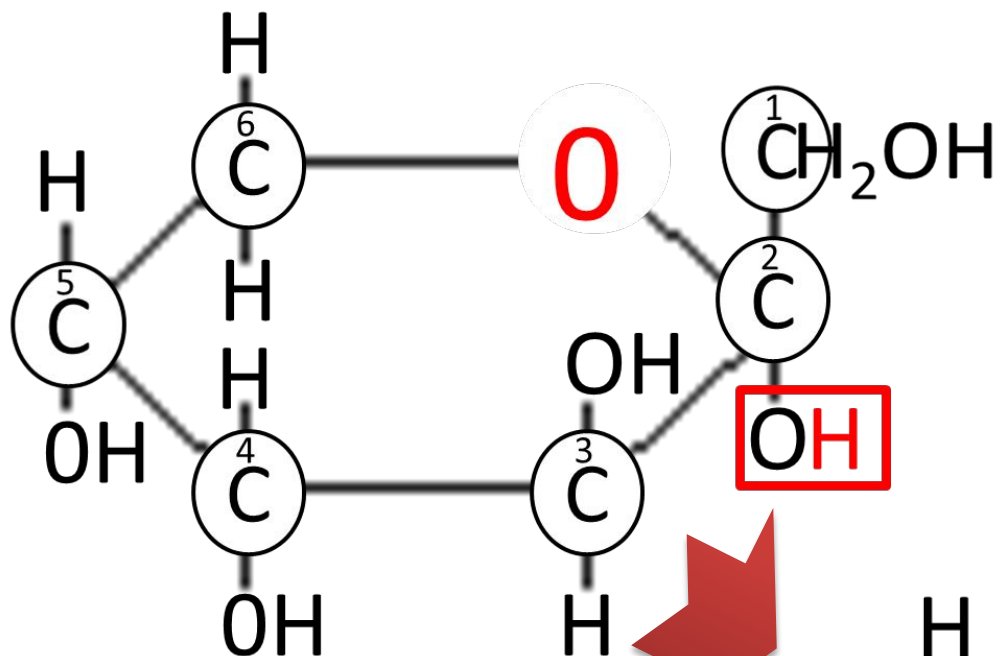




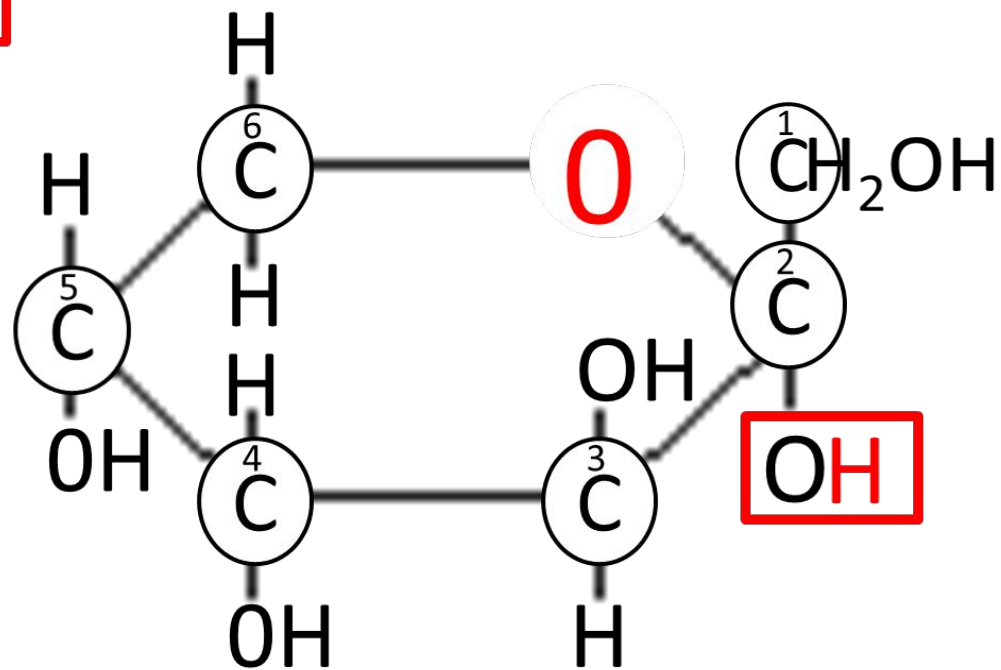
Пиранозная форма
на примере
фруктозы

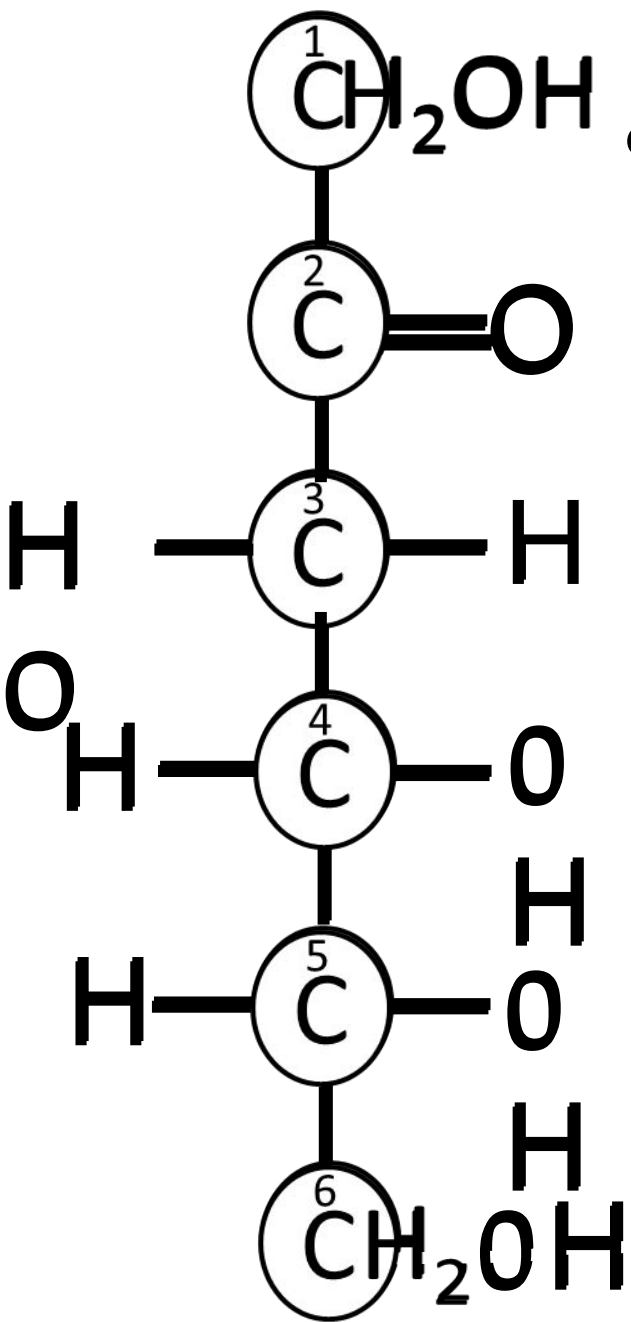




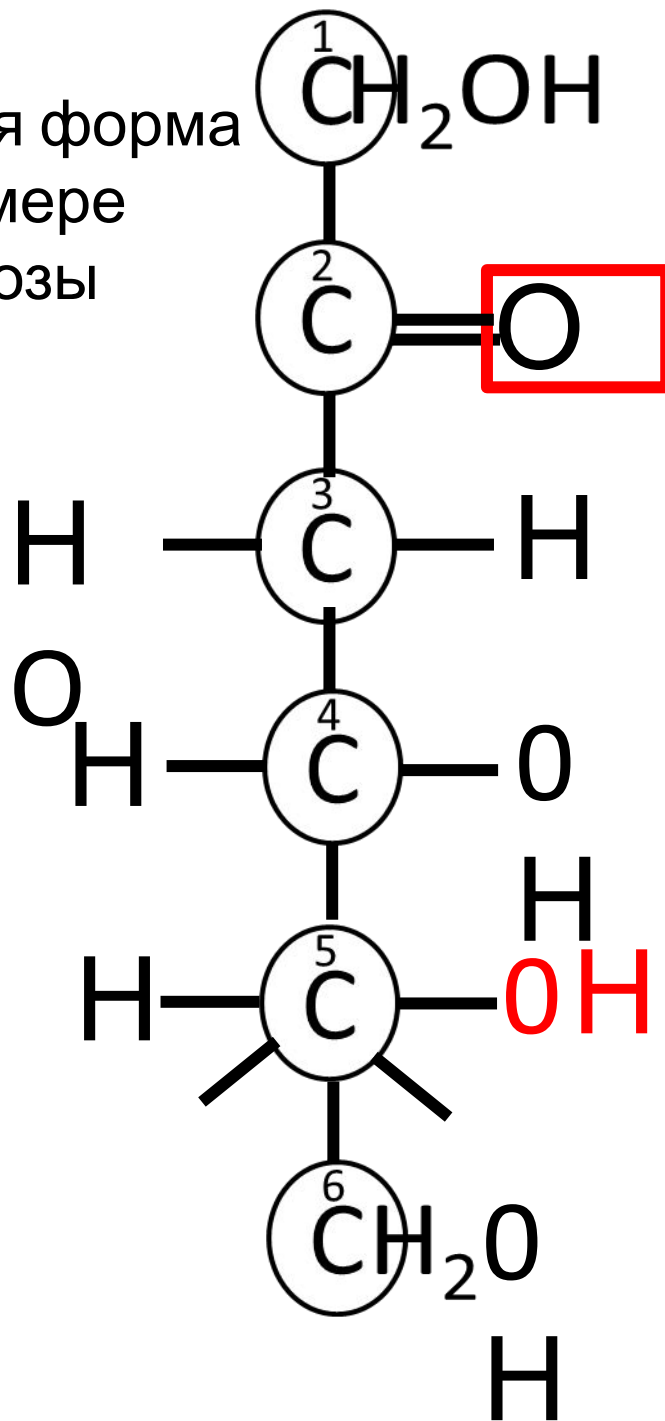
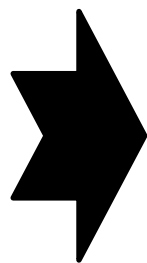


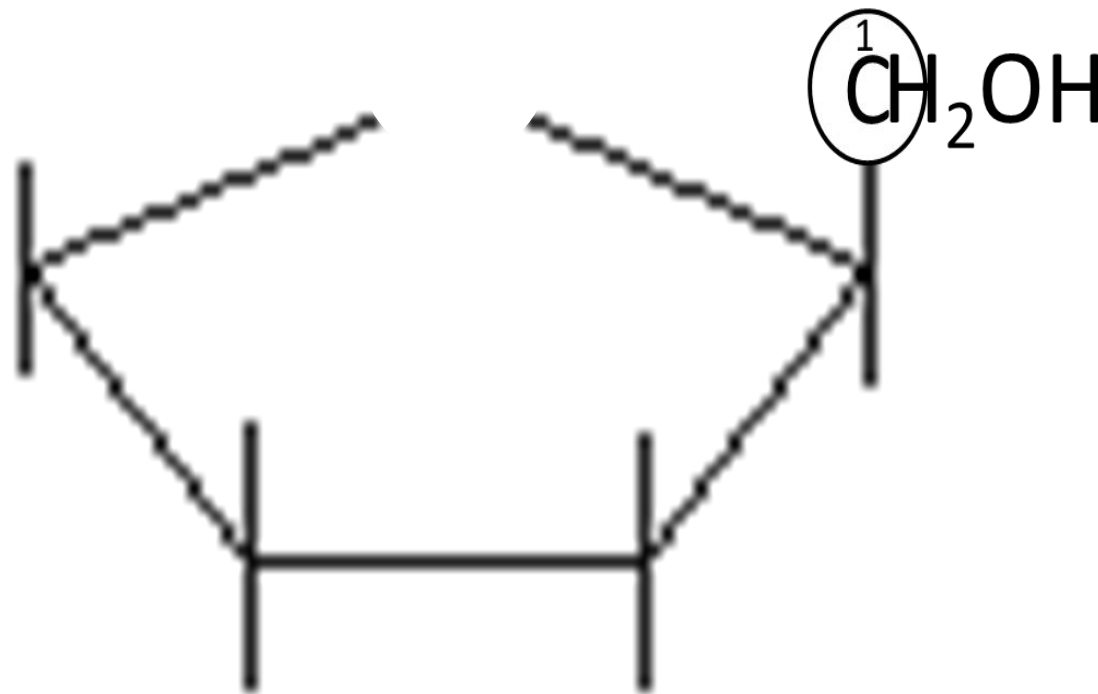
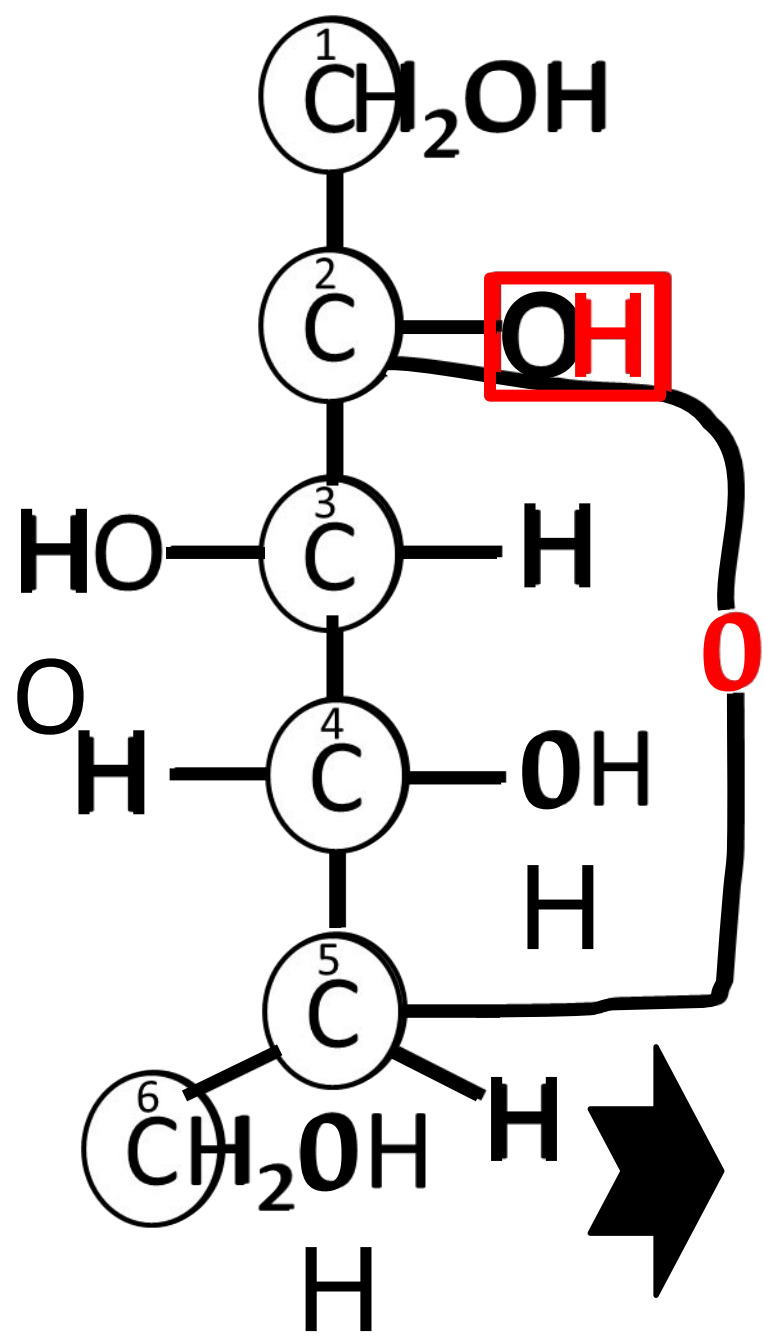
мутаротация

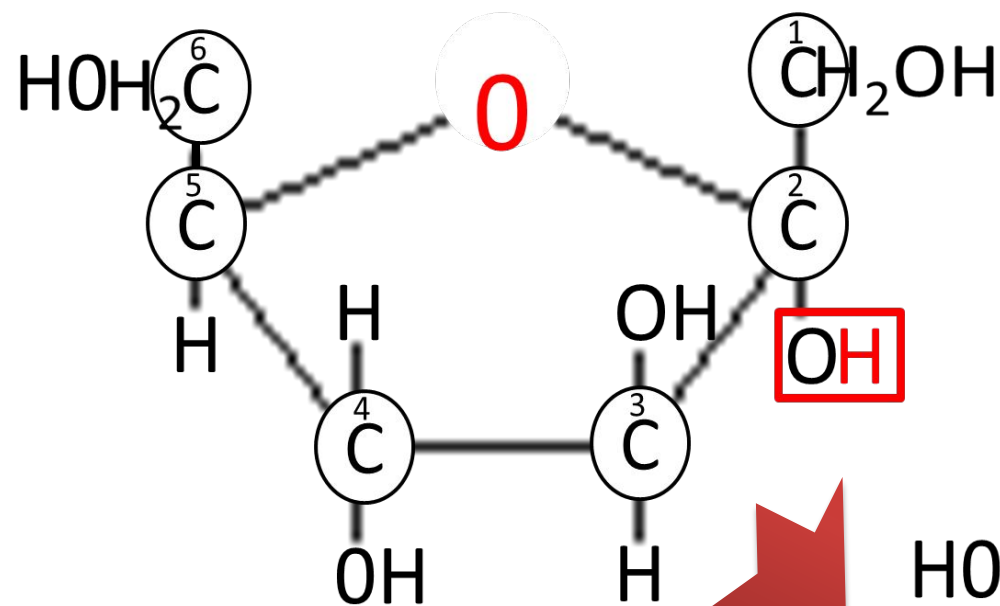




Фуранозная форма
на примере
фруктозы

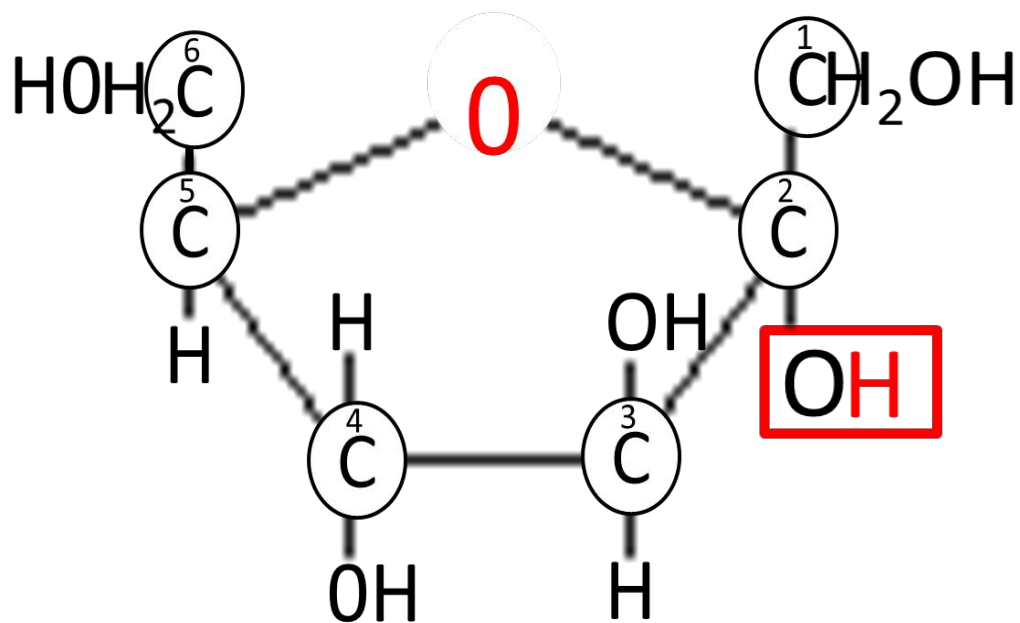






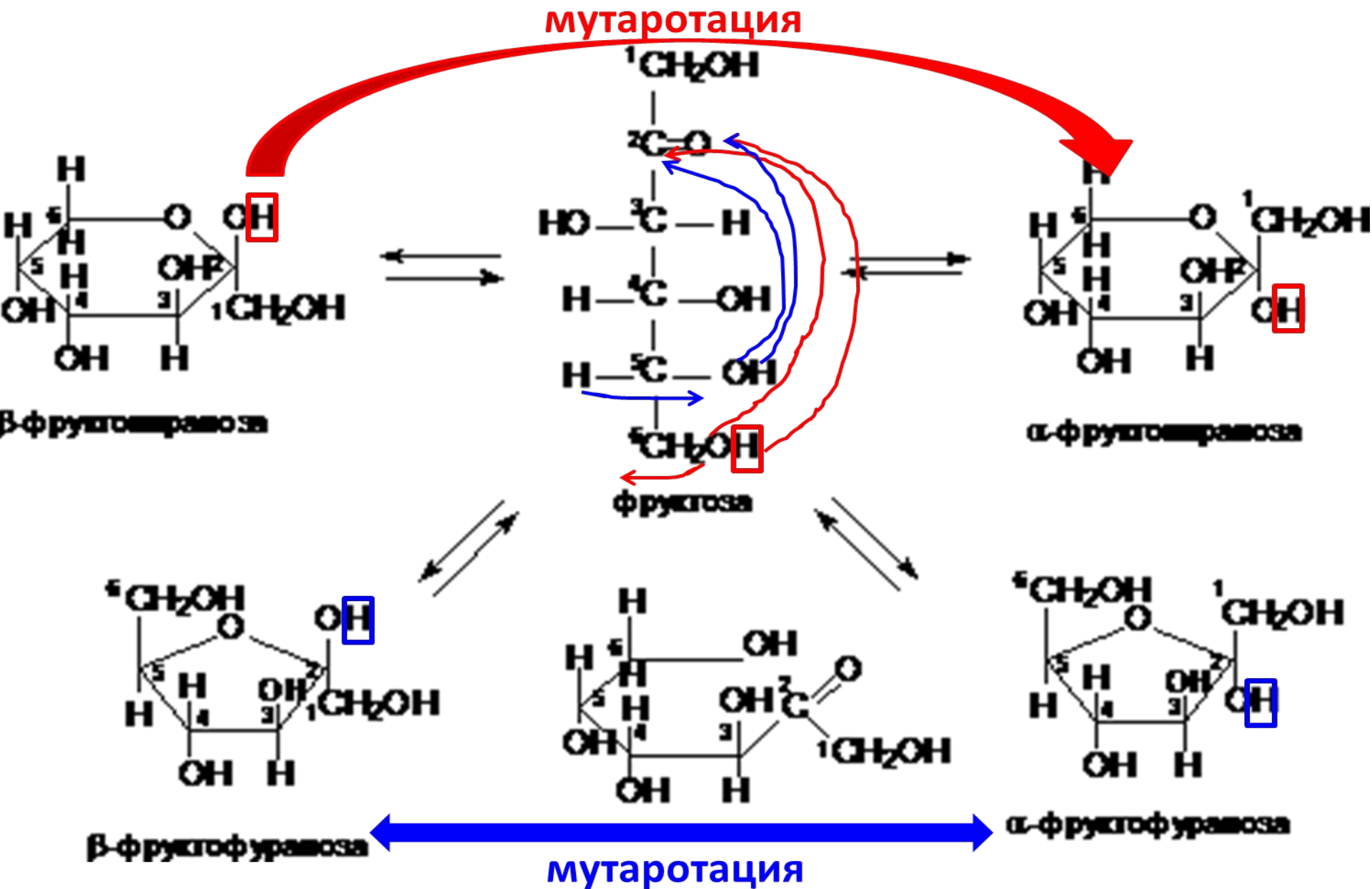
α -D-
фруктофураноза
(α -D-фруктоза)

мутаротация

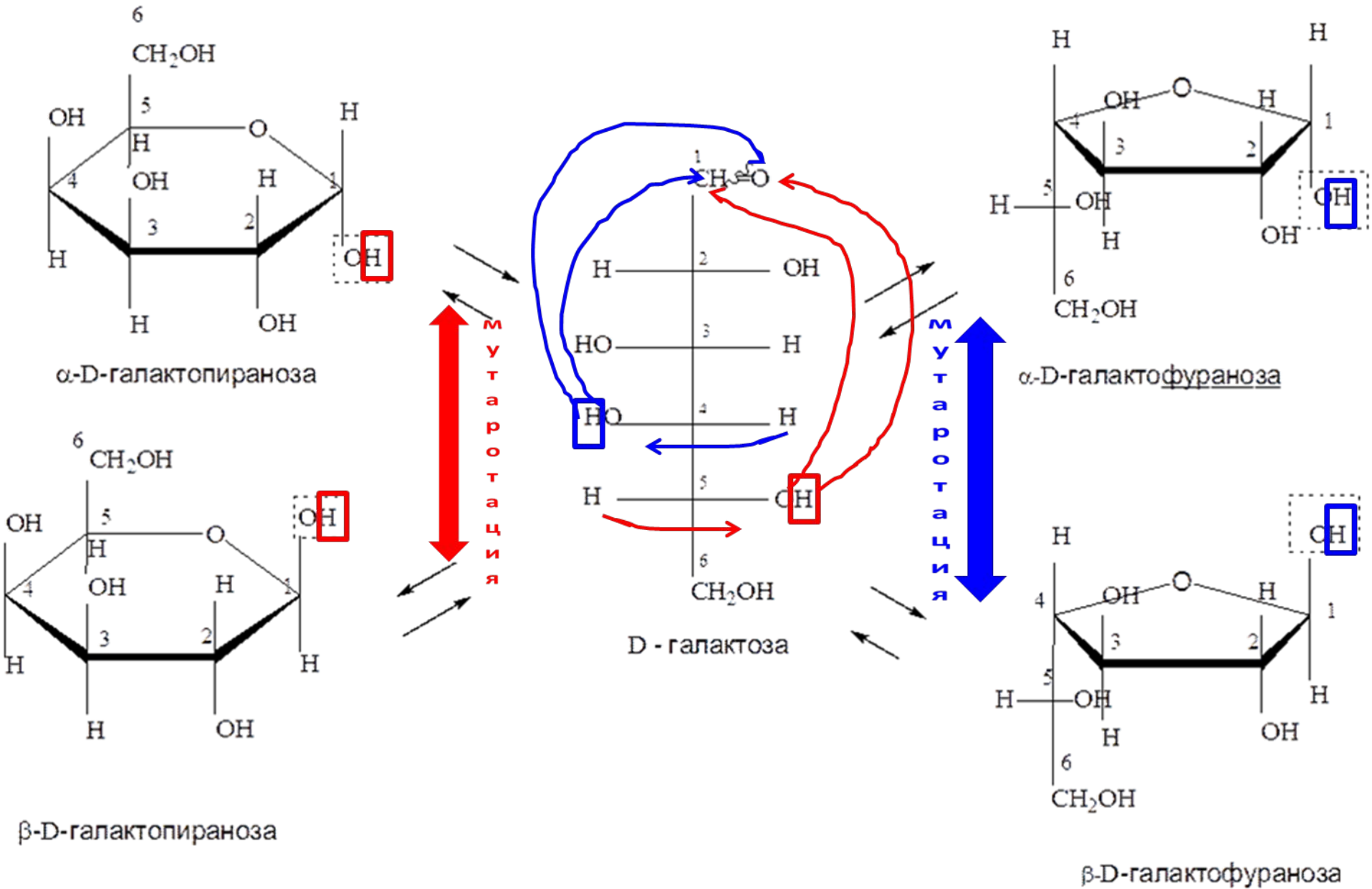


β -D-
фруктофураноза

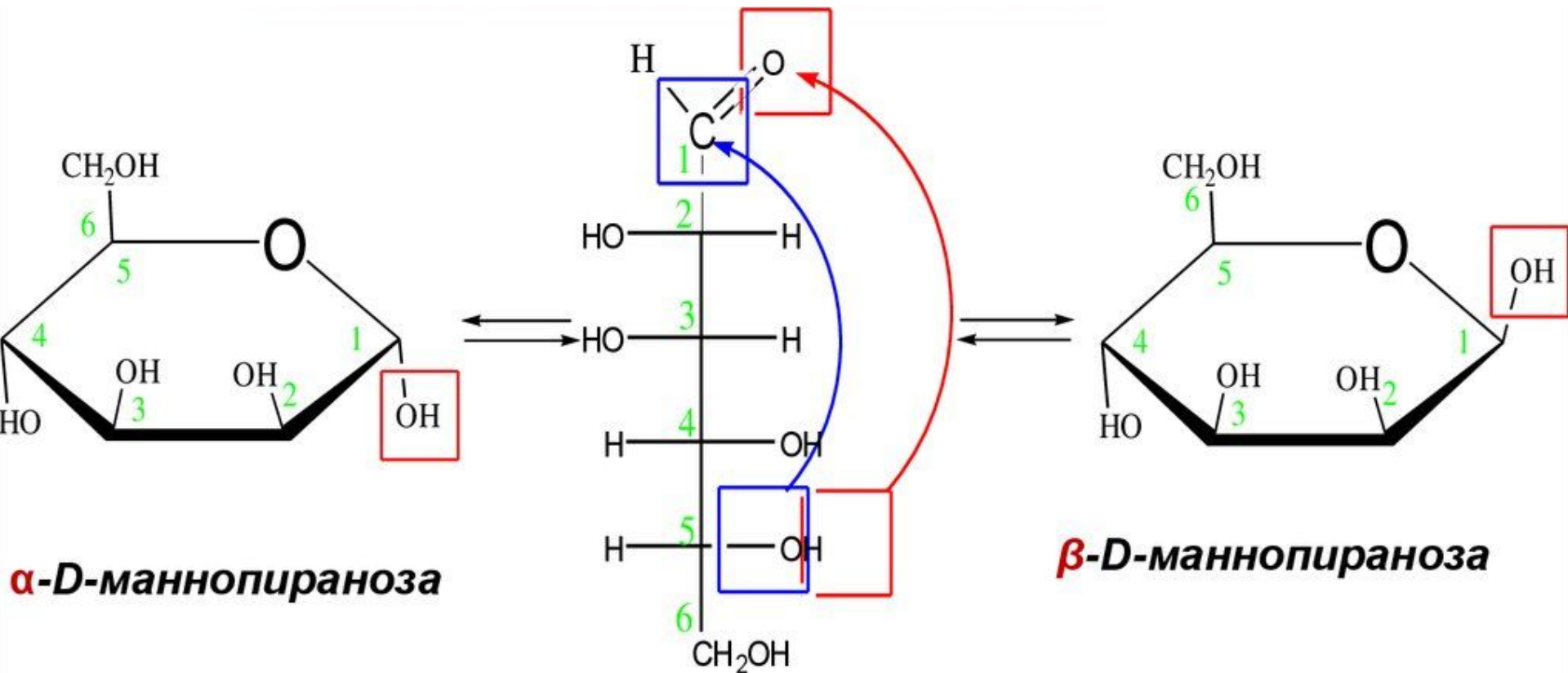
ЦИКЛО-ОКСО-ТАУТОМЕРИЯ фруктозы



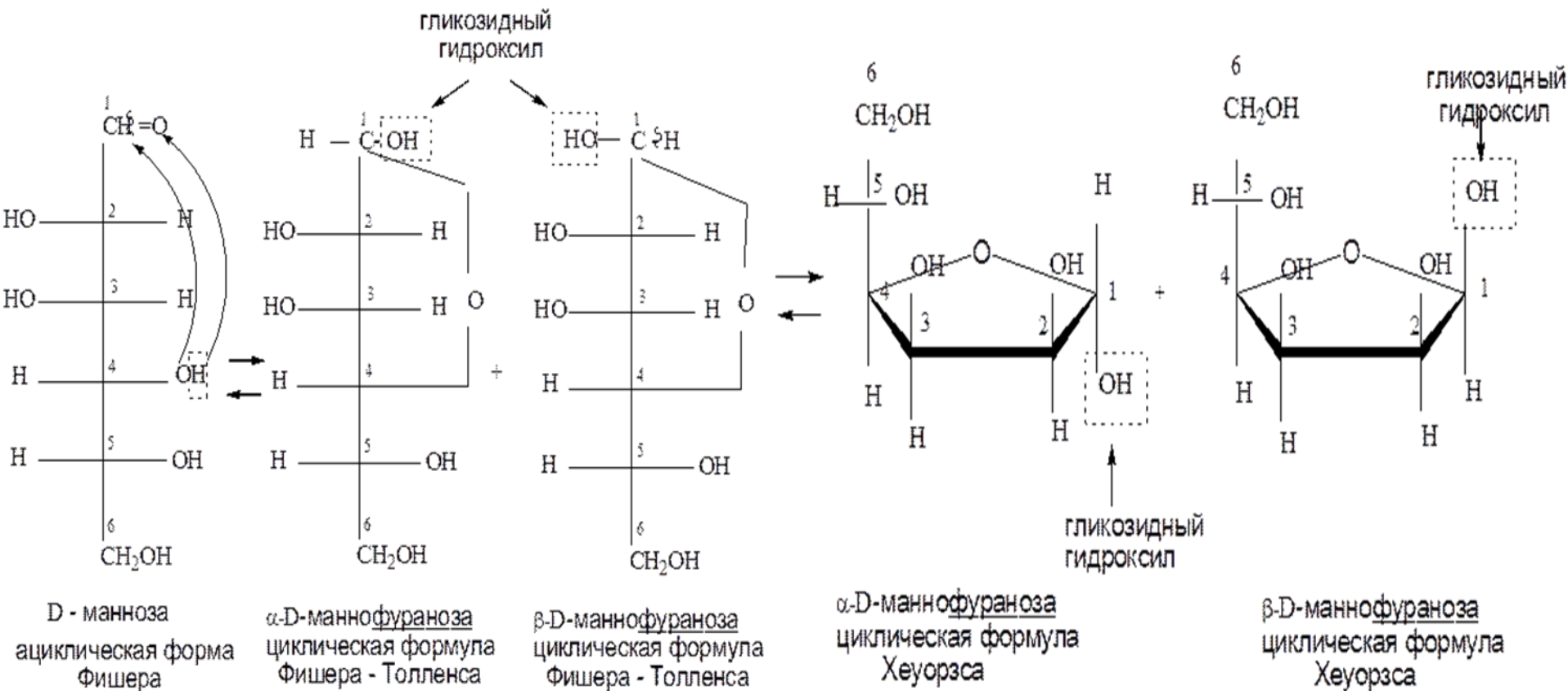
ЦИКЛО-ОКСО-ТАУТОМЕРИЯ галактозы



ЦИКЛО-ОКСО-ТАУТОМЕРИЯ маннозы

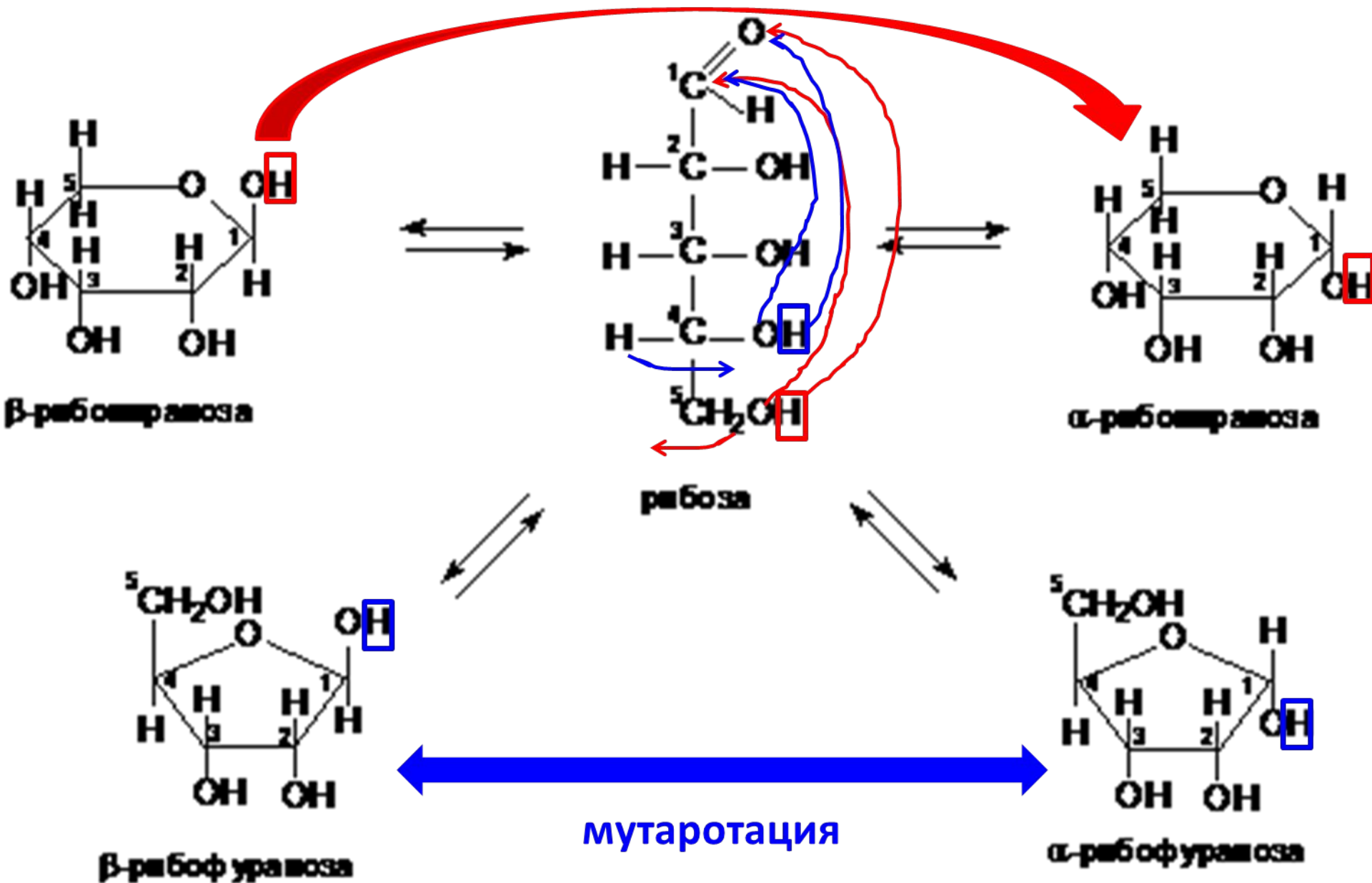


ЦИКЛО-ОКСО-ТАУТОМЕРИЯ маннозы

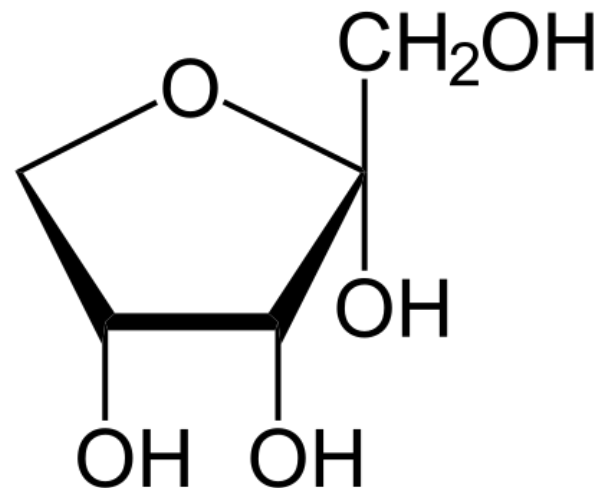
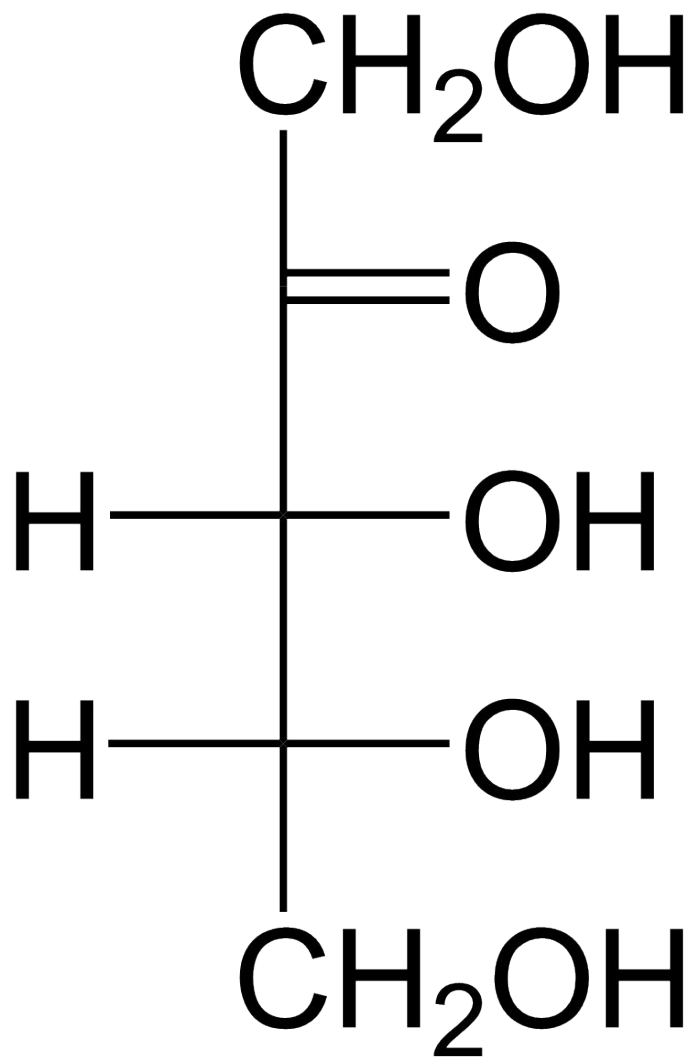


ЦИКЛО-ОКСО-ТАУТОМЕРИЯ рибозы

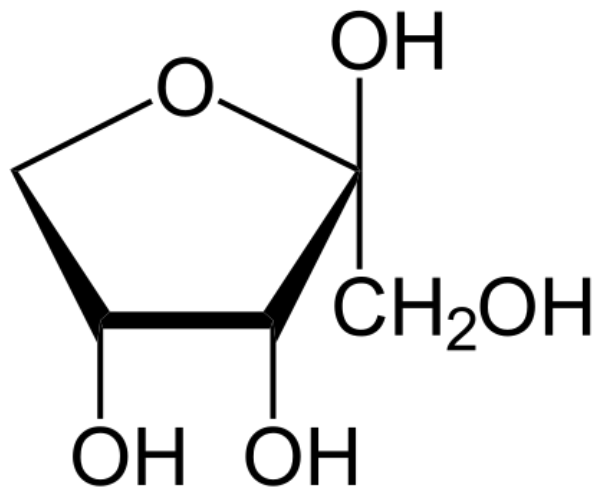
мутаротация



ЦИКЛО-ОКСО-ТАУТОМЕРИЯ рибулозы?



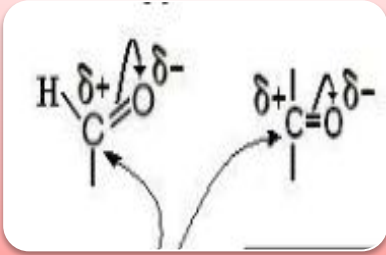
α -D-Ribulofuranose



β -D-Ribulofuranose

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОСАХАРИДОВ

Реакции по оксо-группе

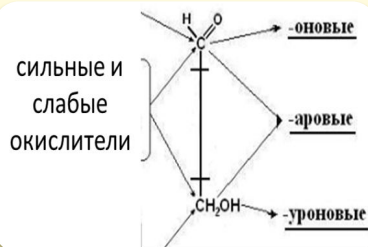


- Образование полуацеталей (со спиртами), оксинитрилов (с синильной кислотой)
- **Восстановление** (образование многоатомных спиртов)
- Образование оснований Шиффа (с первичными аминами), **аминосахаров** (с аммиаком)

-ОН

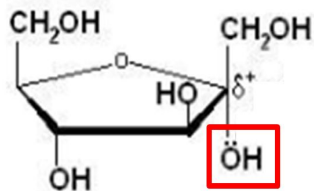
Реакции по спиртовым гидроксилам

- 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.)



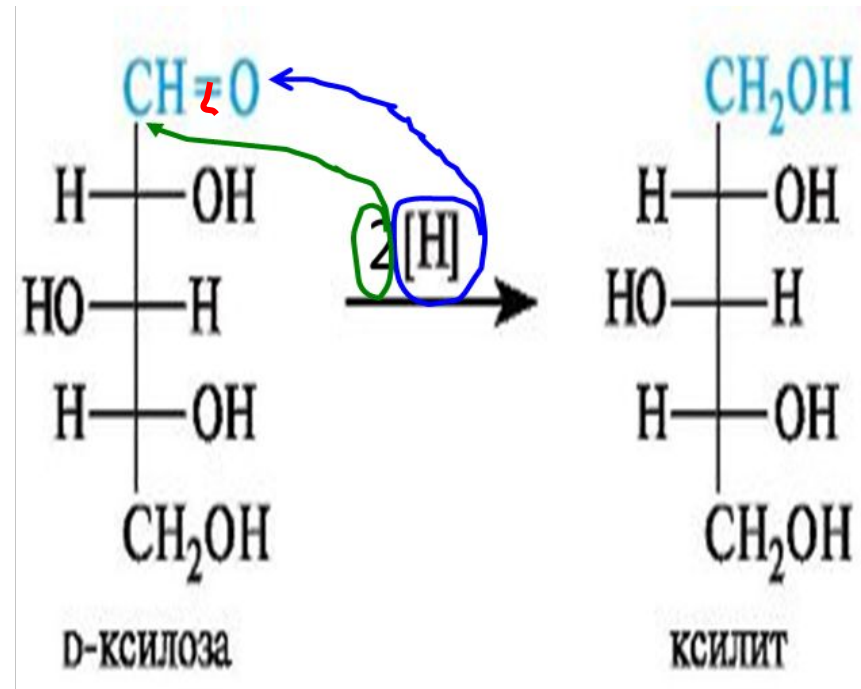
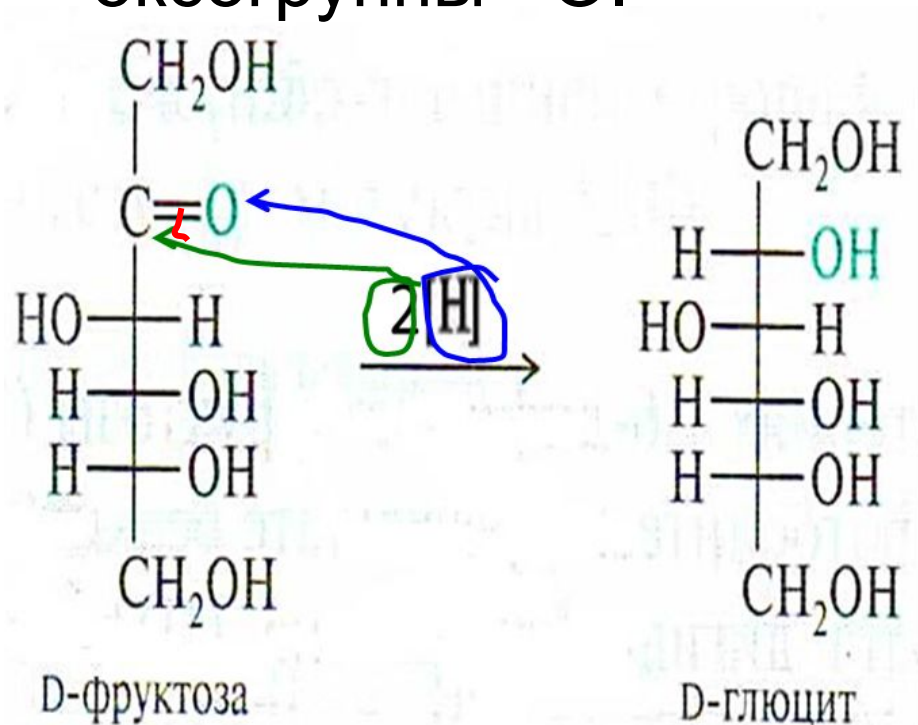
Реакции, характерные только для циклических форм (по свободному гликозидному гидроксилу)

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

ВОССТАНОВЛЕНИЕ

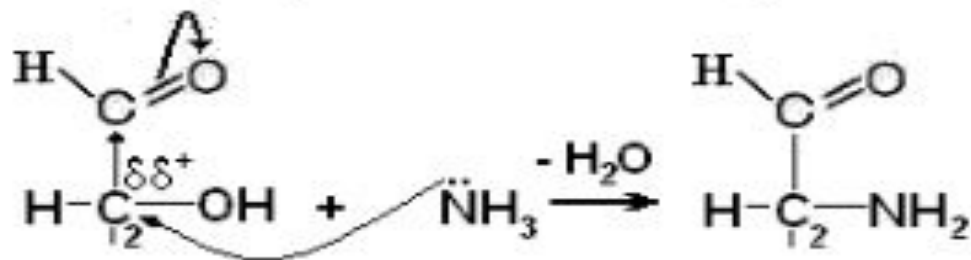
Примеры реакций нуклеофильного присоединения:

- При восстановлении моносахаридов (их альдегидной или кетонной группы) образуются многоатомные спирты *альдиты (глициты)*, содержащие гидроксильную группу вместо оксогруппы =O.

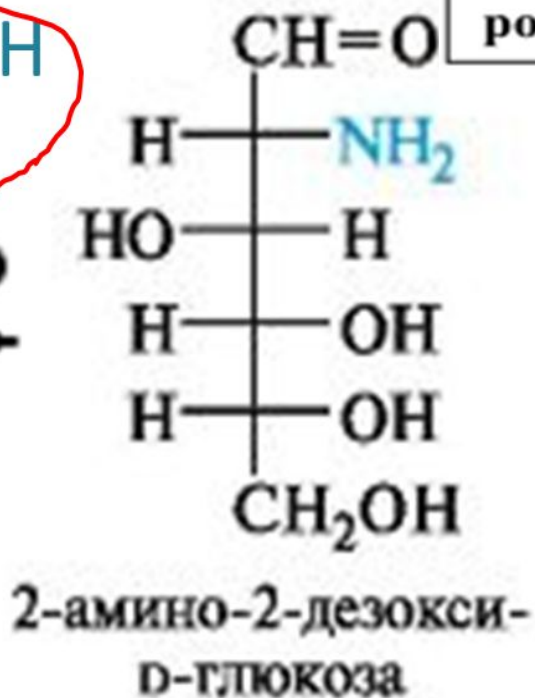
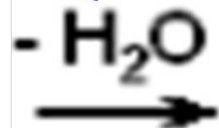
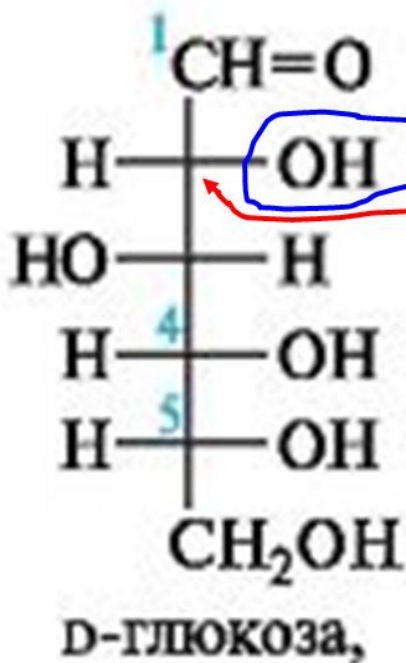


ОБРАЗОВАНИЕ АМИНОСАХАРОВ

Электрофильный центр у C_2 более слабый, чем центр у карбонильного углерода. С ним может реагировать только такой сильный нуклеофил, как азот в аммиаке



Аминосакхара – производные моносахаридов, имеющие большое значение при образовании гетерополисахаридов

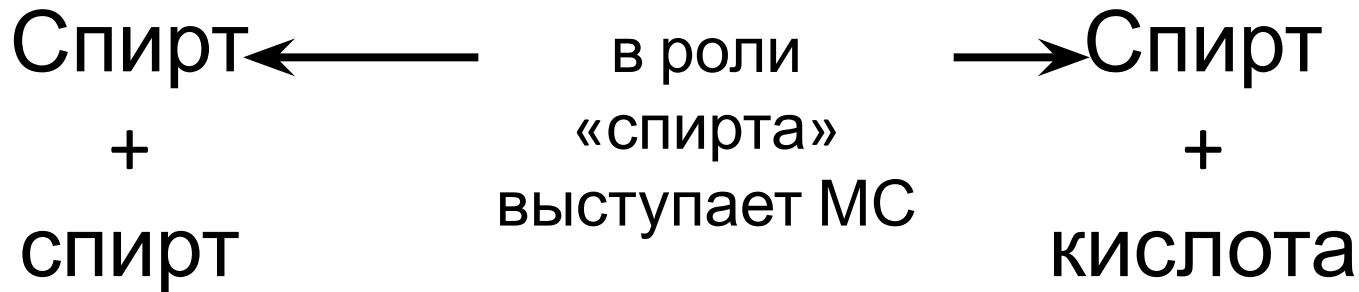


(2-амино-D-глюкоза)

(2-амино-D-глюкоза)

ЭФИРЫ

органические вещества, образующиеся при отщеплении молекулы воды при взаимодействии:



простые

летучи, плохо растворимы в воде, хорошо растворяют жиры

Жиры
Диэтиловый (серный) эфир применяют в медицине для ингаляционного наркоза



сложные

входят в состав эфирных масел (их приятный запах)



Применяются в пищевой и парфюмерной промышленности

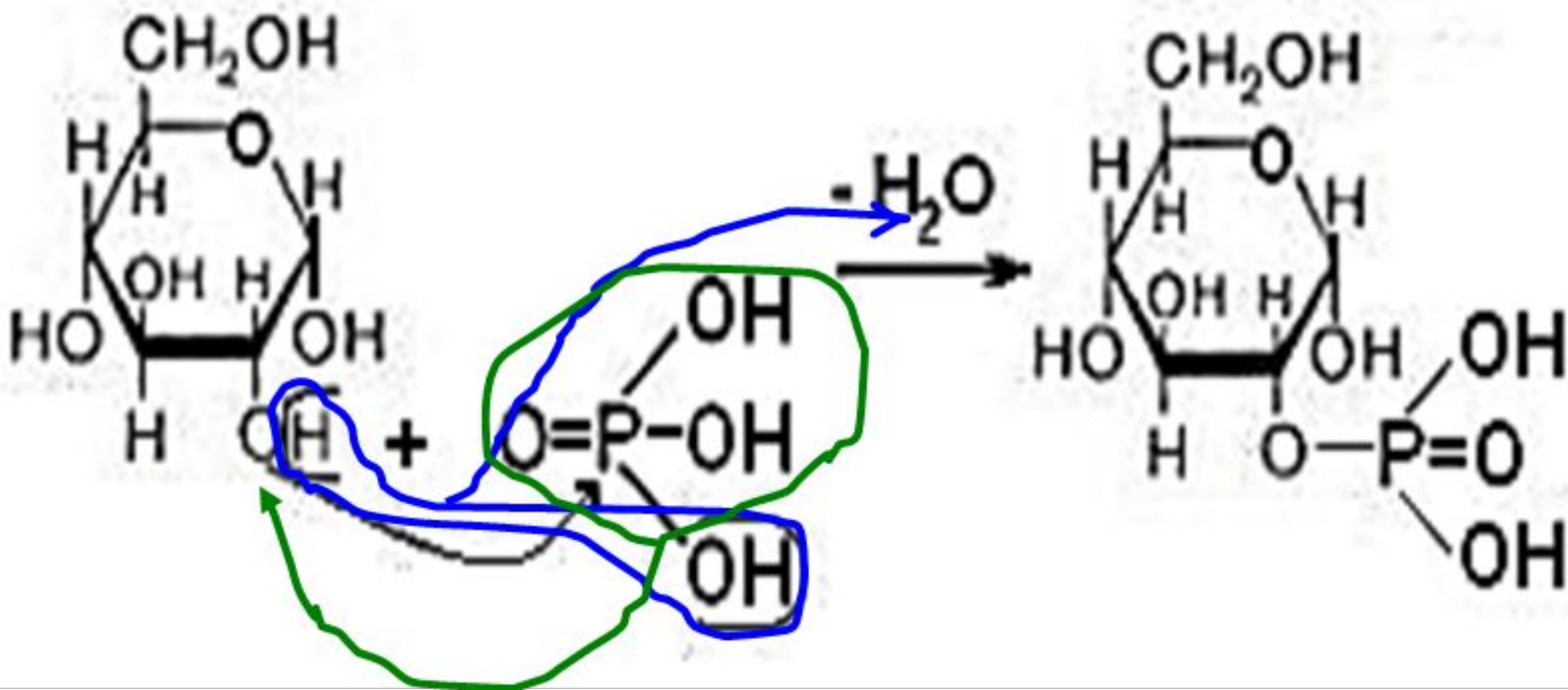
многие БАВ (НК, жиры, фосфатиды, витамины) лекарственные препараты (уретан, эфиры салициловой и парааминобензойной кислот - анестезин, новокаин)

Образование сложных эфиров (этерификация)

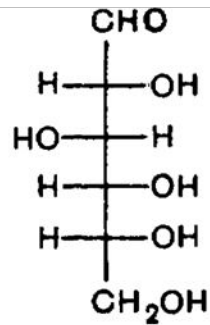
Примеры реакций по спиртовым гидроксилам

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

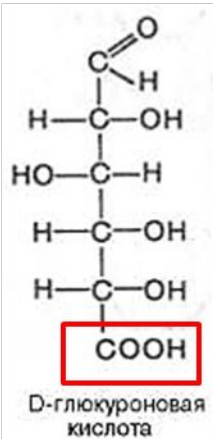
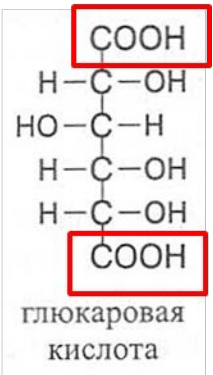
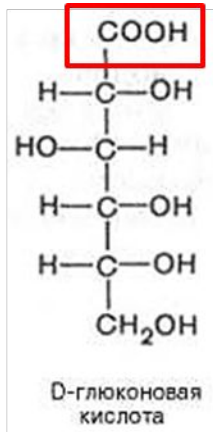
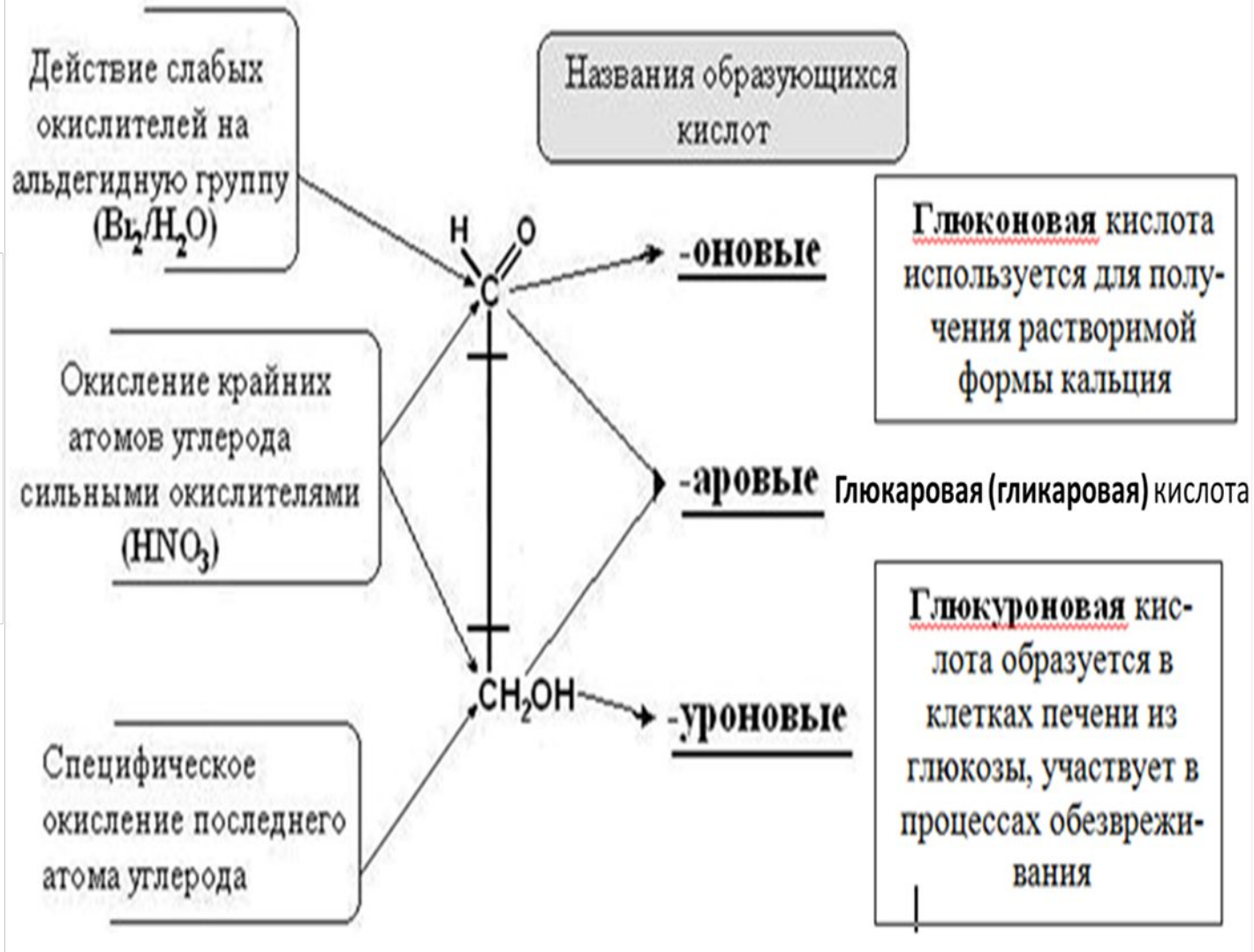
- ❖ Взаимодействие с кислотами (минеральными и органическими) – образование сложных эфиров



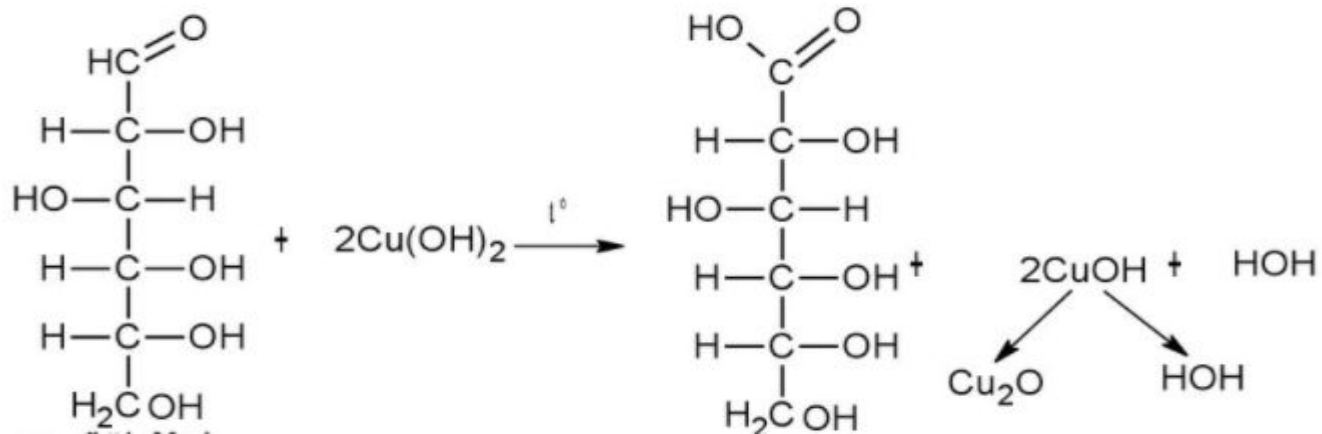
ОКИСЛЕНИЕ



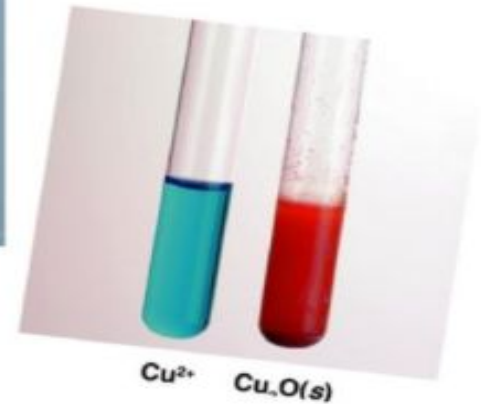
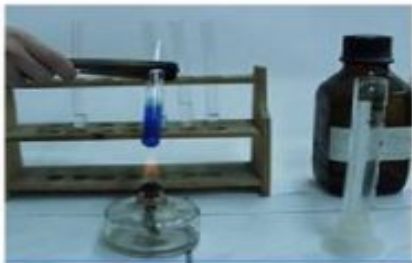
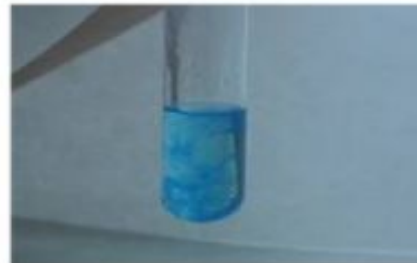
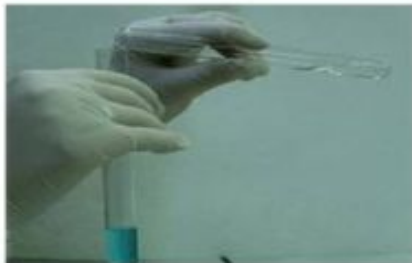
D-глюкоза



Качественная реакция с мягкими окислителями - $\text{Cu}(\text{OH})_2$ или Ag_2O - при повышенной температуре:

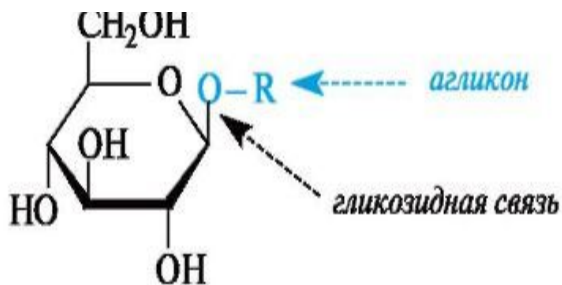
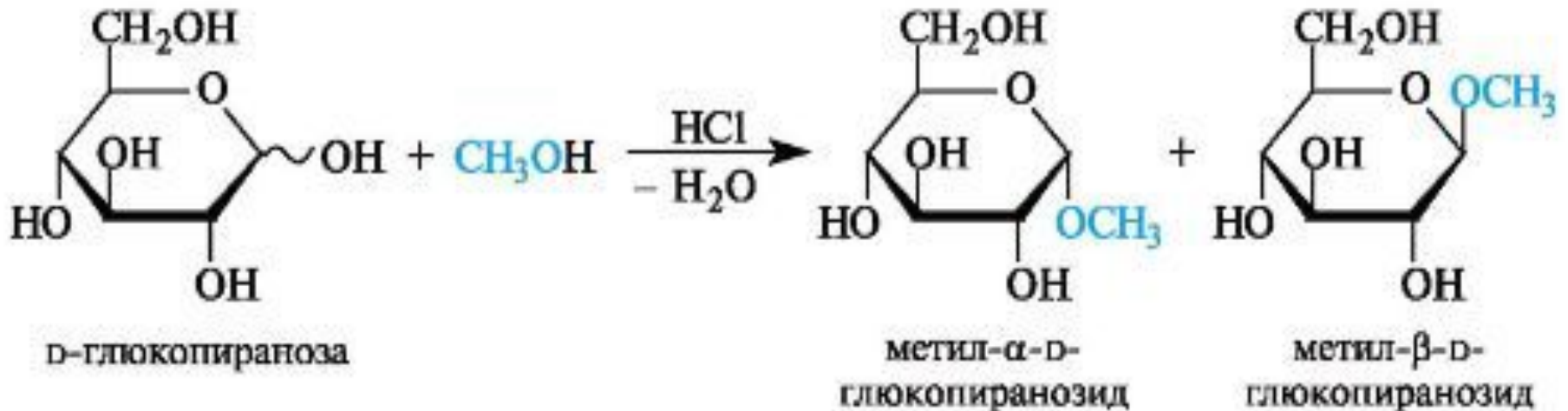


Реакция с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ называется пробой Троммера и используется для обнаружения глюкозы в моче.



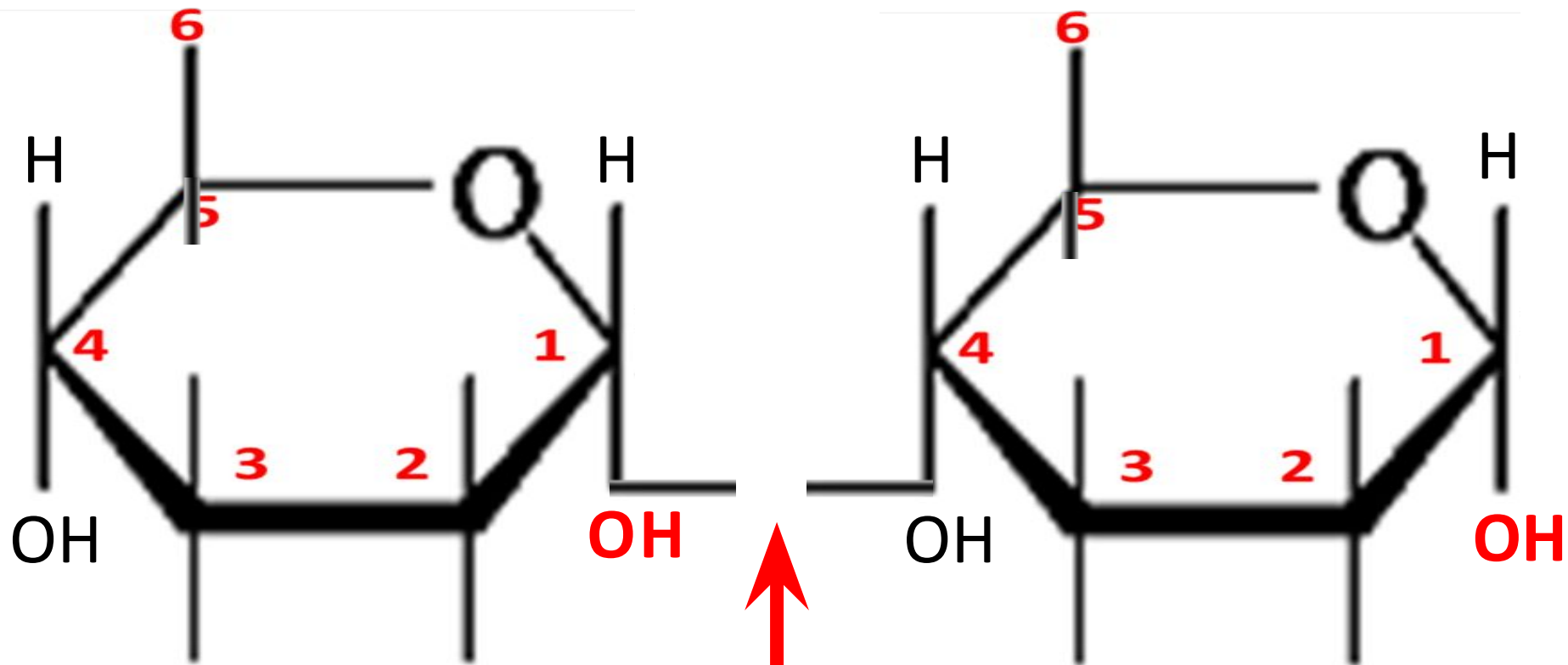
ГЛИКОЗИДЫ

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



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

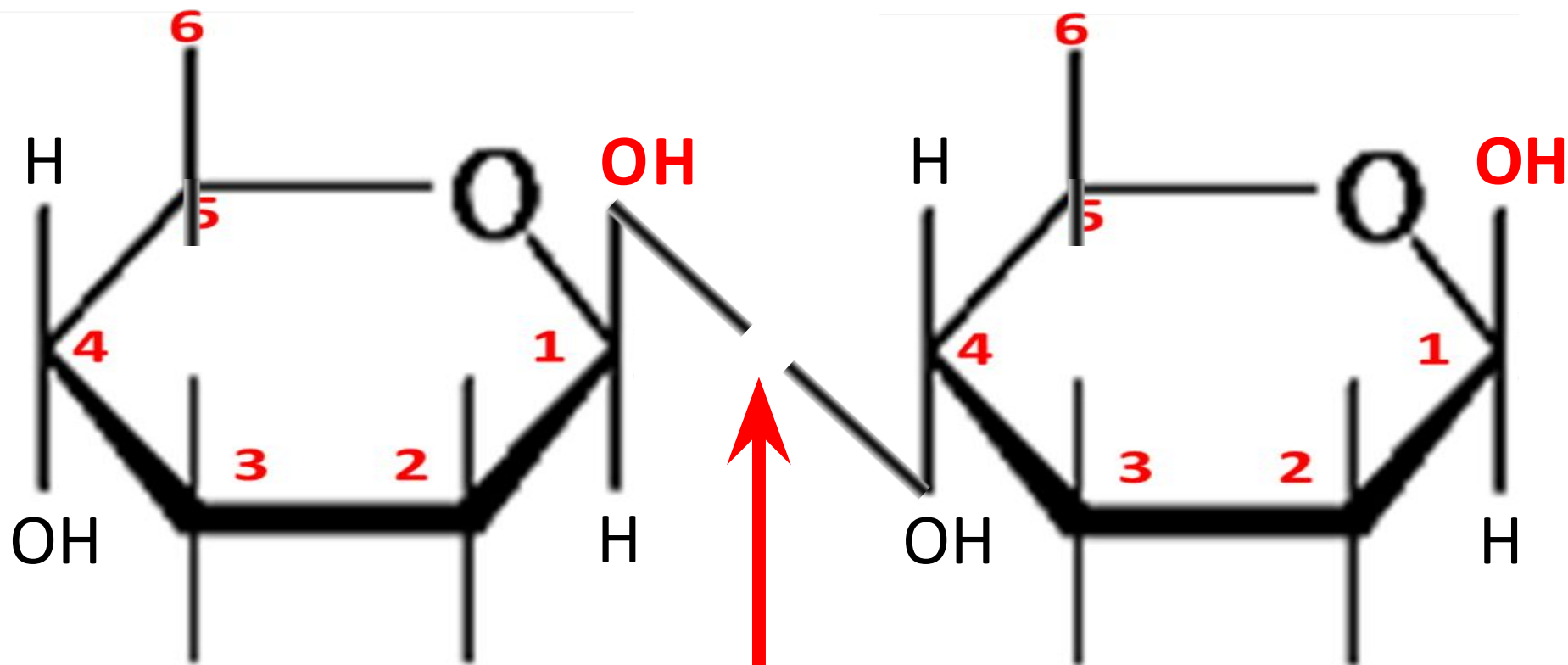
ВАЖНО!!! Образование гликозидных связей



Как правильно называется эта связь и почему?

α -1,4-О-гликозидная связь

ВАЖНО!!! Образование гликозидных связей

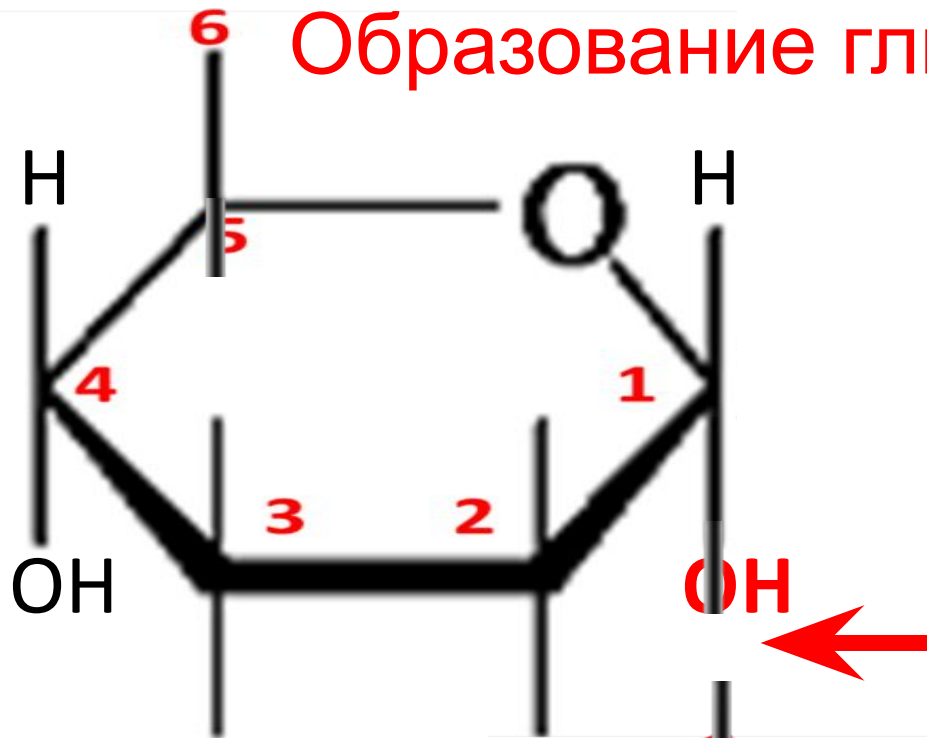


Как правильно называется эта связь и почему?

β -1,4-О-гликозидная связь

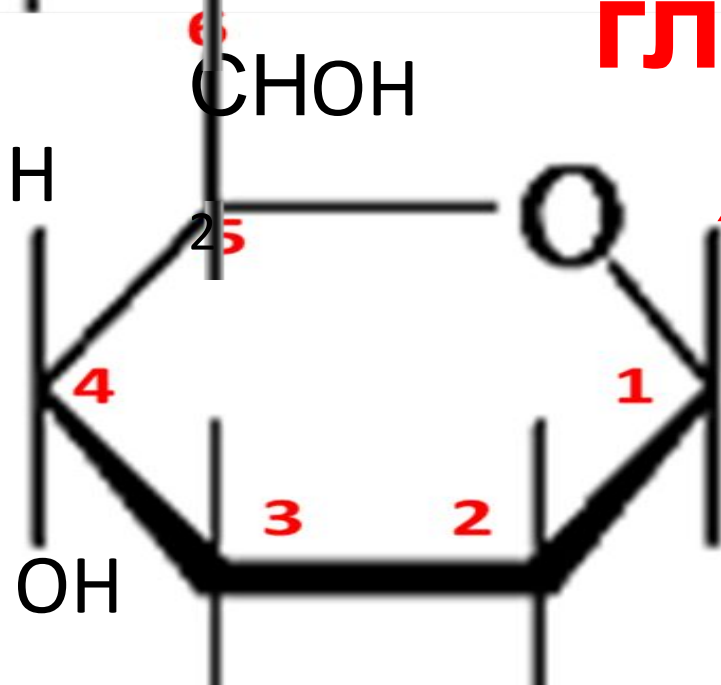
Образование гликозидных связей

Как правильно называется эта связь и почему?



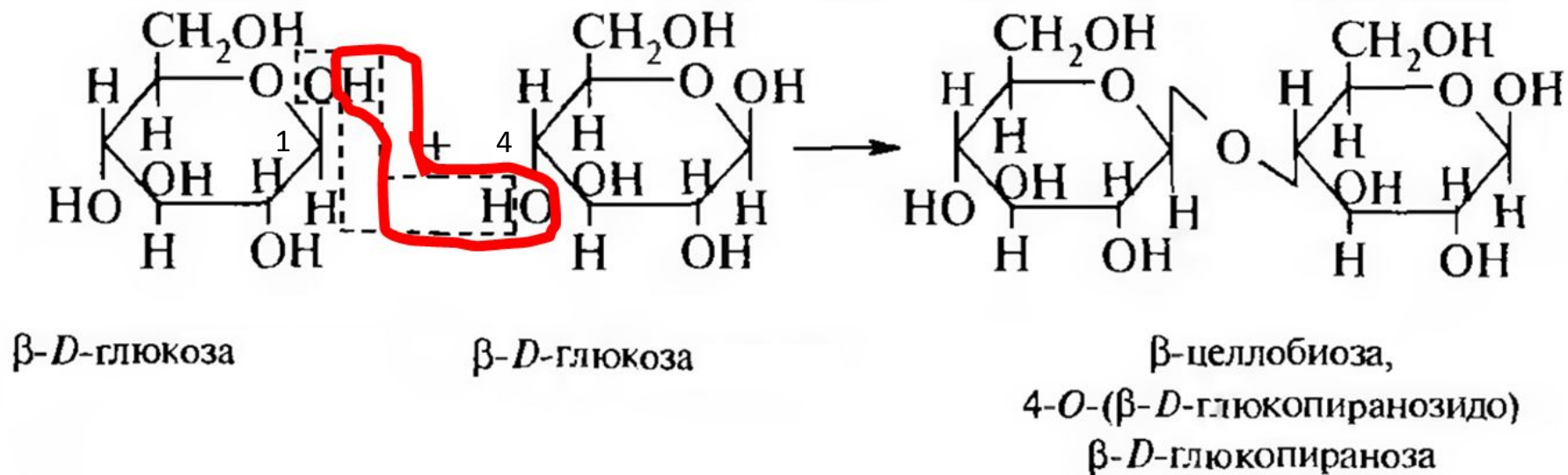
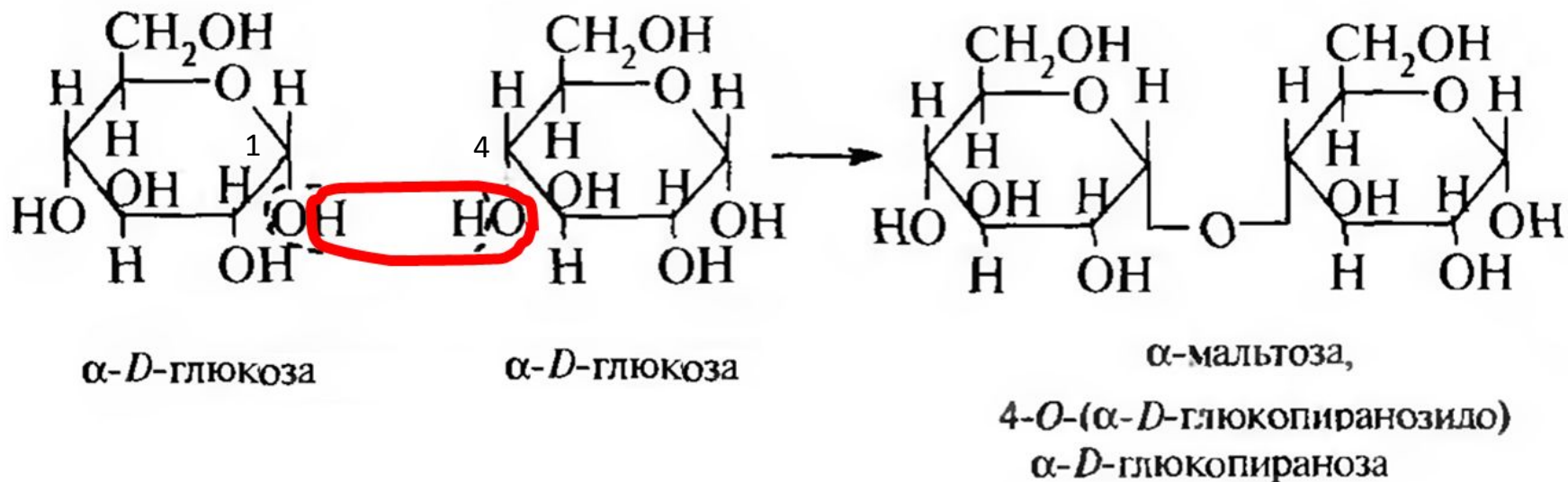
ОН

**α-1,6-О-
гликозидная
связь**

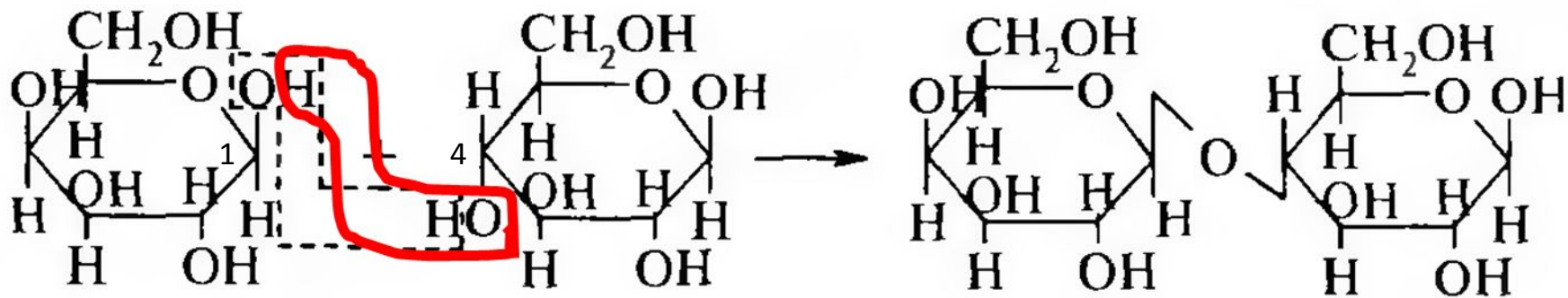


СНОН

Образование гликозидной связи между МС – формирование олиго- и полисахаридов



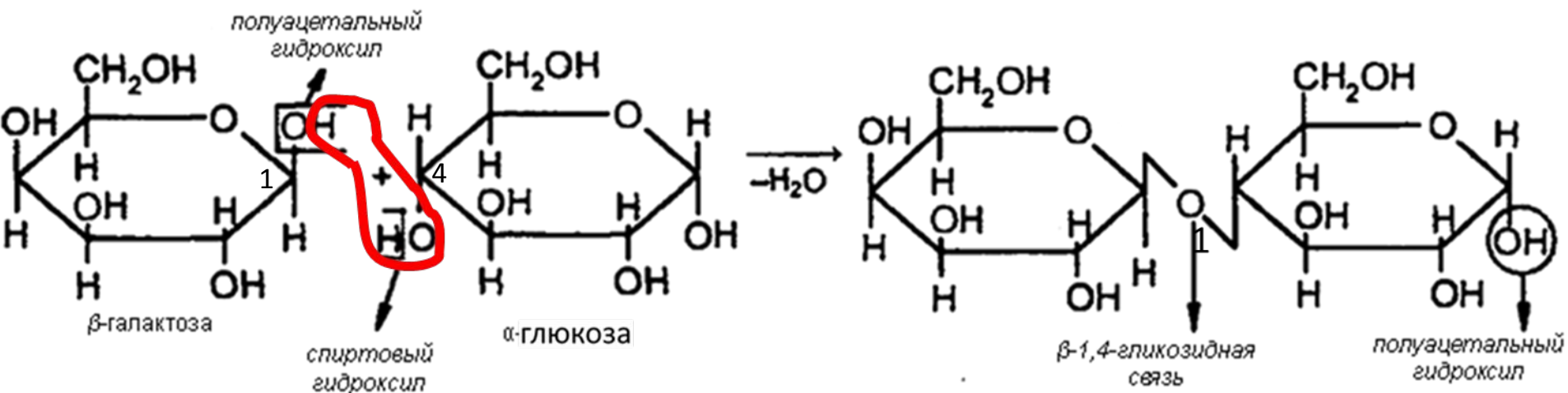
Образование гликозидной связи между МС – формирование олиго- и полисахаридов



β -D-галактопираноза

β -D-глюкопираноза

β -лактоза,
4-O-(β -D-галактопиранозидо),
 β -D-глюкопираноза



полуацетальный
гидроксил

β -галактоза

α -глюкоза

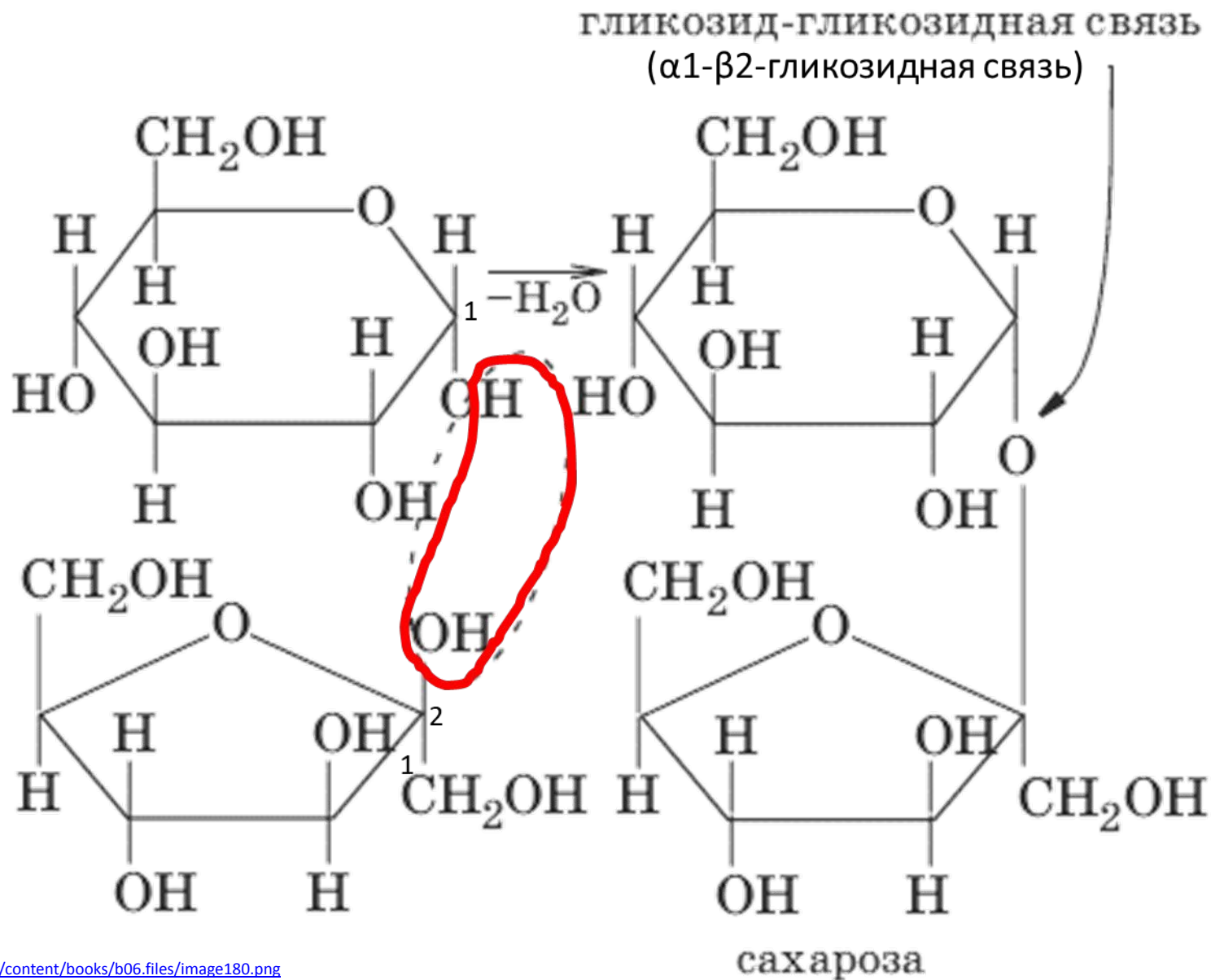
спиртовый
гидроксил

β -1,4-гликозидная
связь

полуацетальный
гидроксил

α -лактоза

Образование гликозидной связи между МС – формирование олиго- и полисахаридов



ГЛИКОЗИДЫ



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

Сердечные
гликозиды

Адонис весенний — *Adonis vernalis* L.

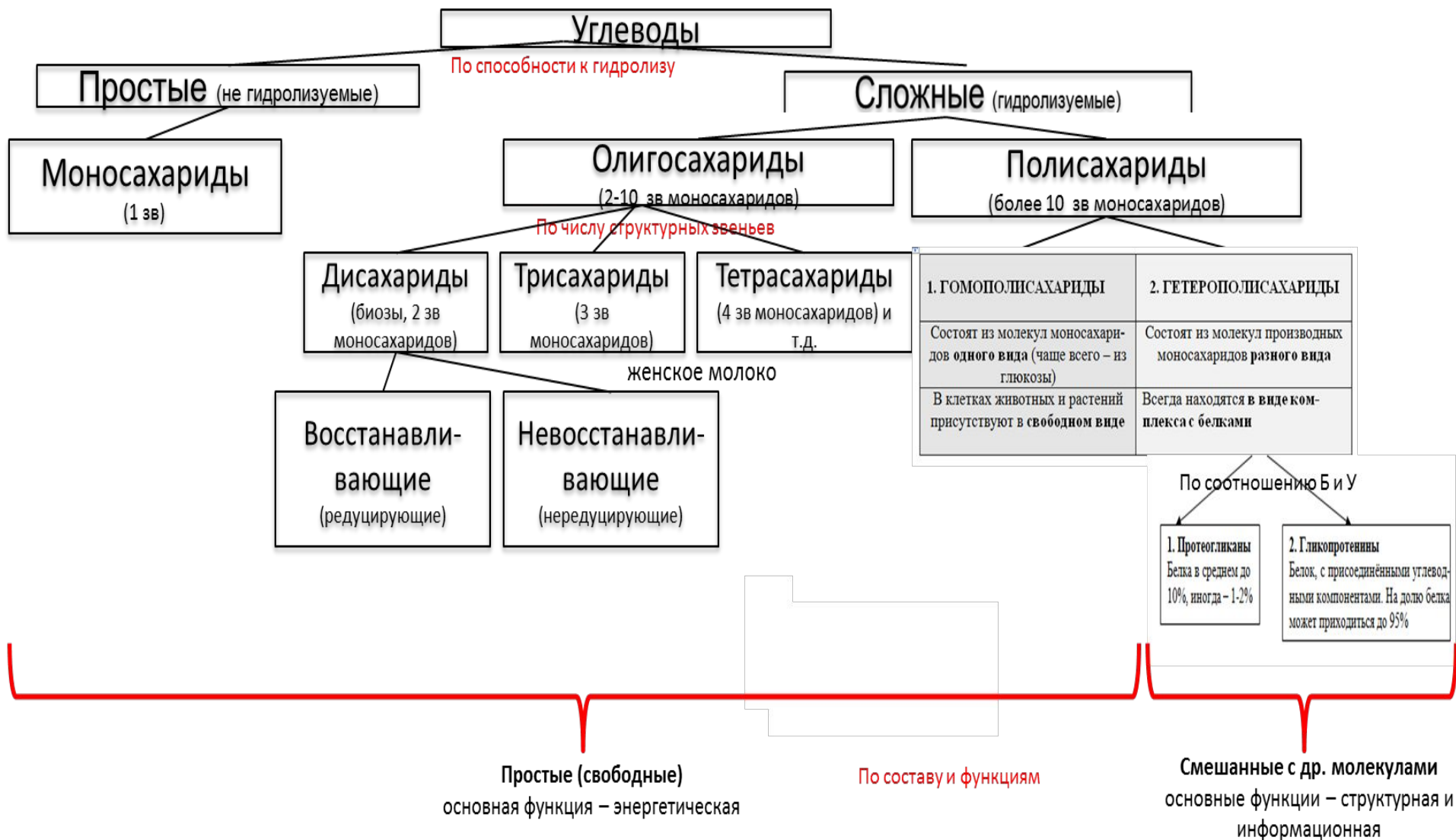
ядовитые



- **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

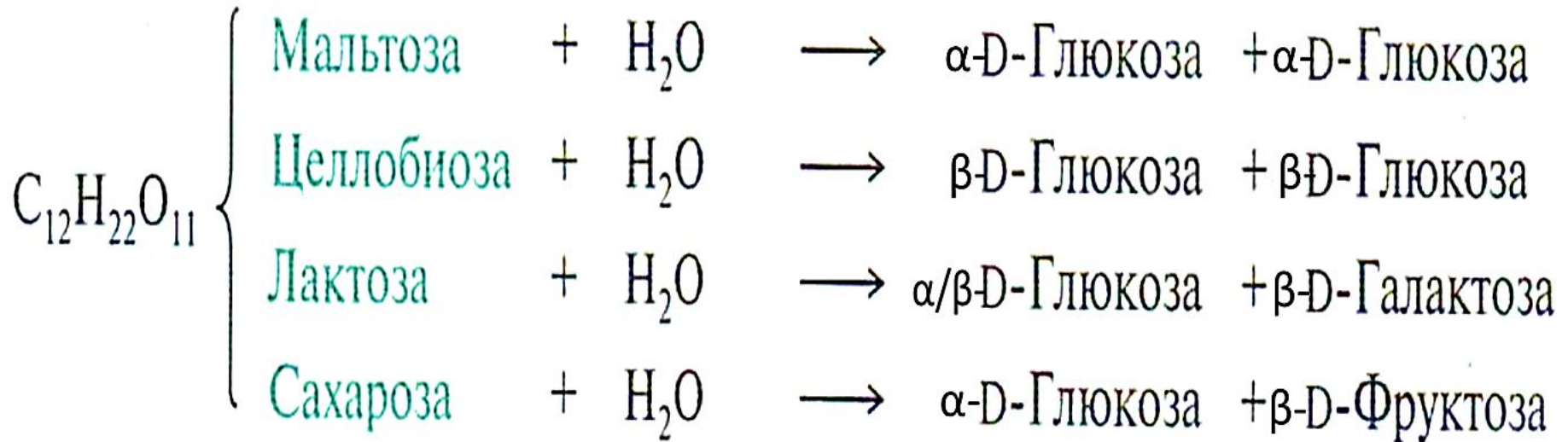
От гликозидов зависит вкус и аромат некоторых растительных продуктов

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**.



Дисахариды

```
graph TD; A[Дисахариды] --> B[Восстанавливающие (редуцирующие)]; A --> C[НЕвосстанавливающие (НЕРедуцирующие)];
```

Восстанавливающие

(редуцирующие)

**мальтоза,
целлобиоза,
лактоза**

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

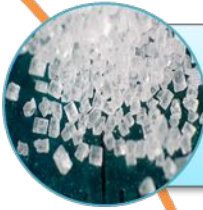
НЕвосстанавливающие

(НЕРедуцирующие)

**сахароза,
трегалоза**

- НЕ** имеют свободный гликозидный гидроксил
- НЕ** восстанавливают окислы металлов до закисей
- НЕ** 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

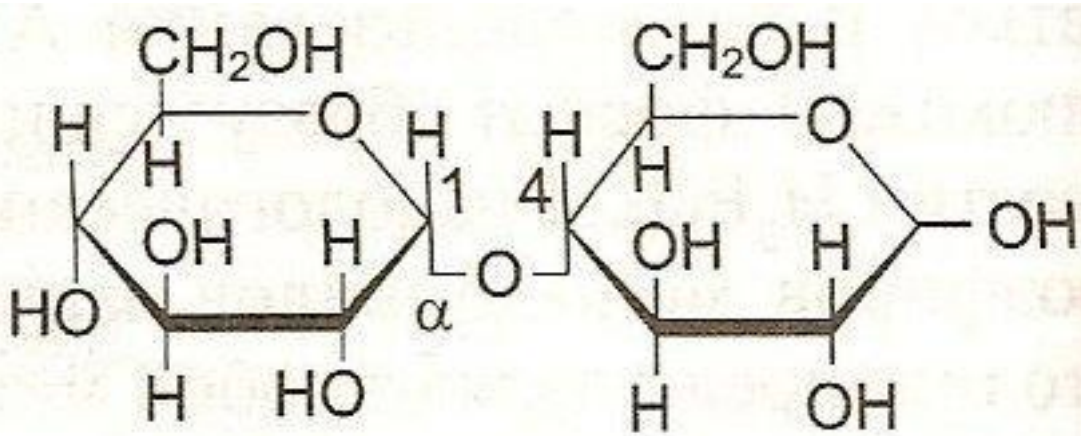


Мутаротация (для восстанавливающих ДС)

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

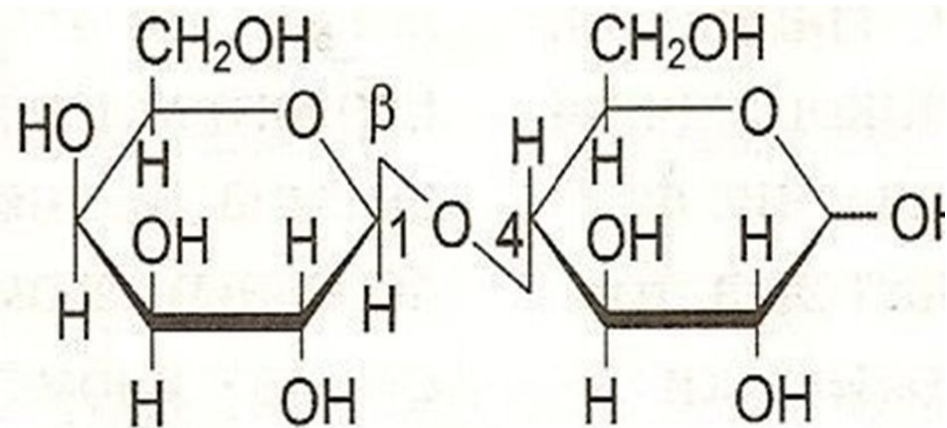


ЛАКТОЗА



- **Лактоза** - молочный сахар; важнейший дисахарид молока млекопитающих. В коровьем молоке содержится до 5% лактозы, в женском молоке - до 8%. В лактозе аномерная ОН-группа 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.

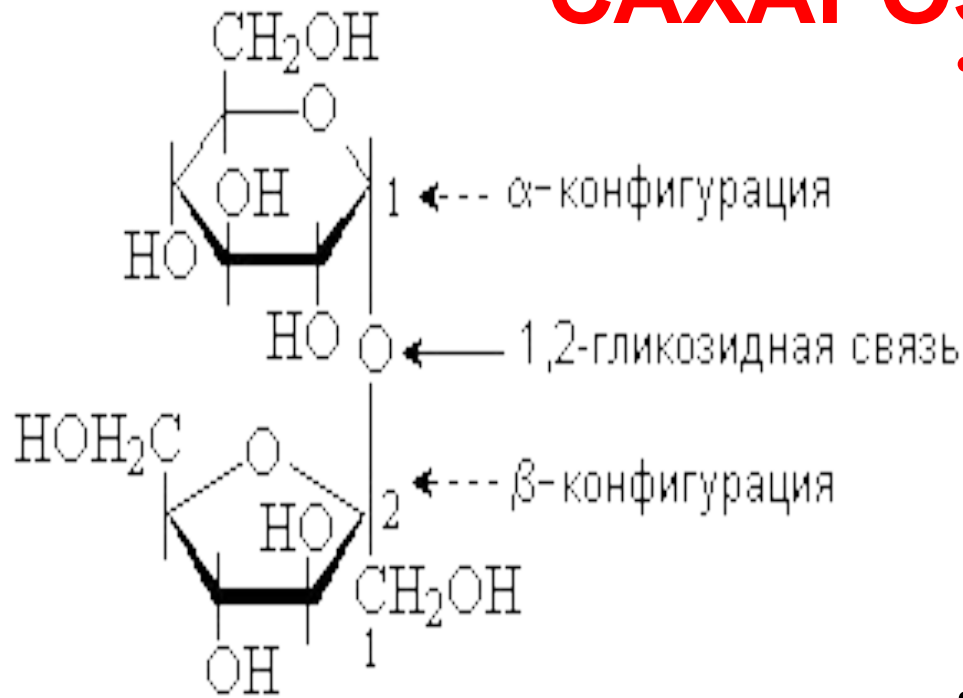


Лактоза — свойства и применение

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

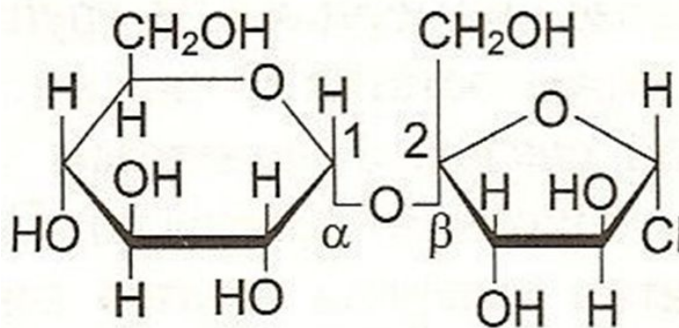


САХАРОЗА



- **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 OH-группы остатков глюкозы и фруктозы участвуют в образовании гликозидной связи.
- Сахароза **не относится к восстанавливающим сахарам.**

α-D-глюкопиранозил-1,2- β-D-фруктофуранозид
сахароза



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

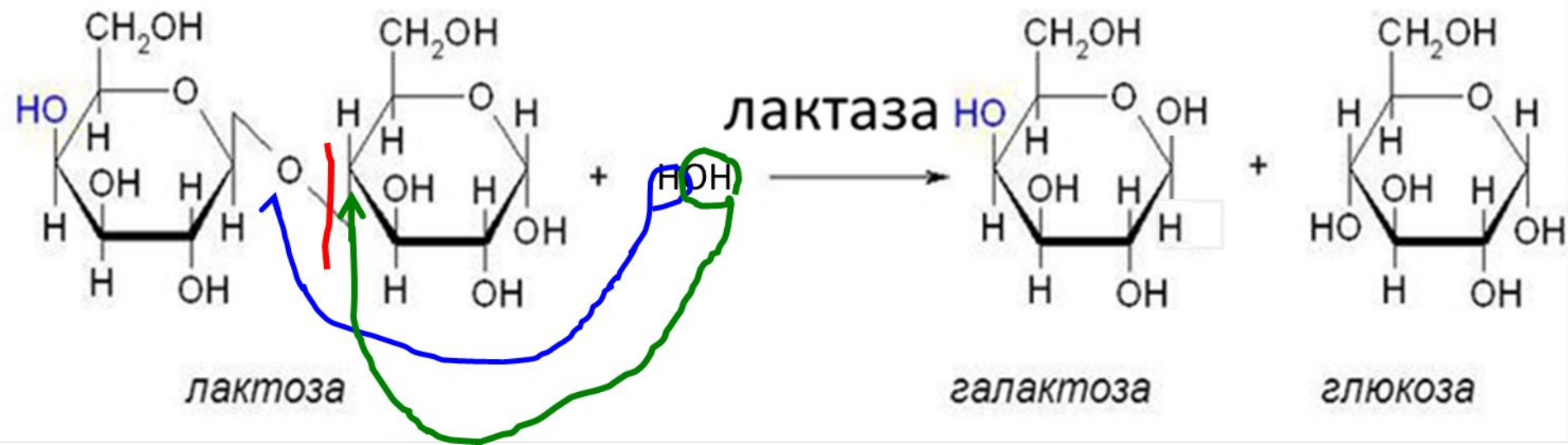
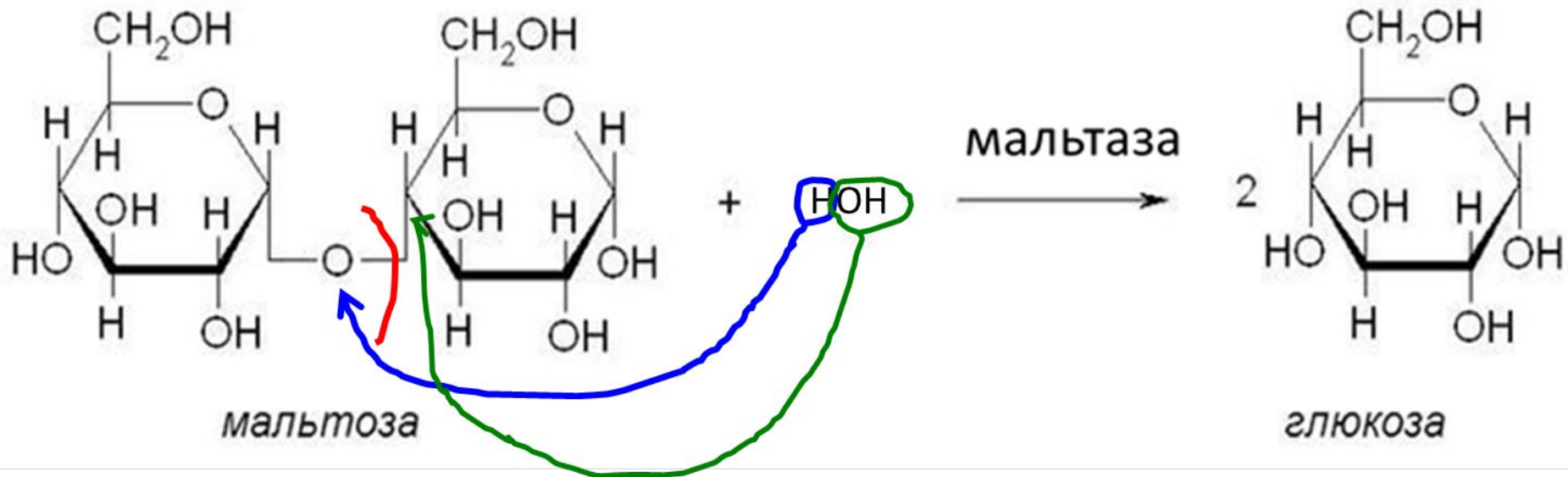
- тетрасахарид
(2галактозы+1глюкоза+1фруктоза)
- содержится в корнях *Stachys*, в семенах двудольных растений

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСАХАРИДОВ (почти как у МС)

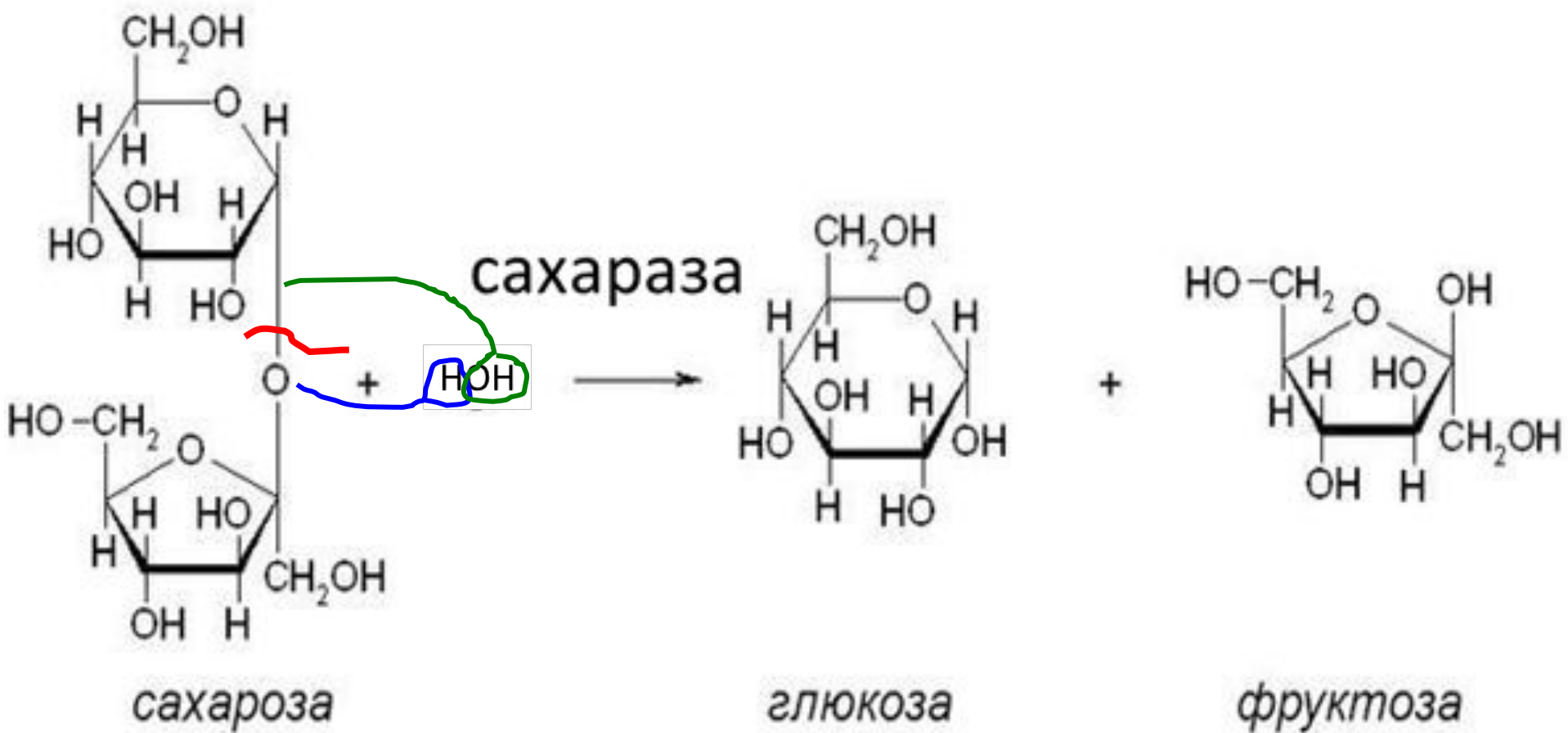
- 1. Окисление (восстанавливающие ДС)
- 2. Образование простых эфиров
- 3. Образование сложных эфиров (этерификация)
- 4. Образование гликозидов (восстанавливающие ДС)

**Способность к
гидролизу!!!**

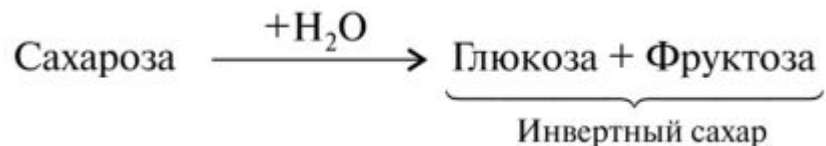
ГИДРОЛИЗ ДИСАХАРИДОВ



ГИДРОЛИЗ ДИСАХАРИДОВ



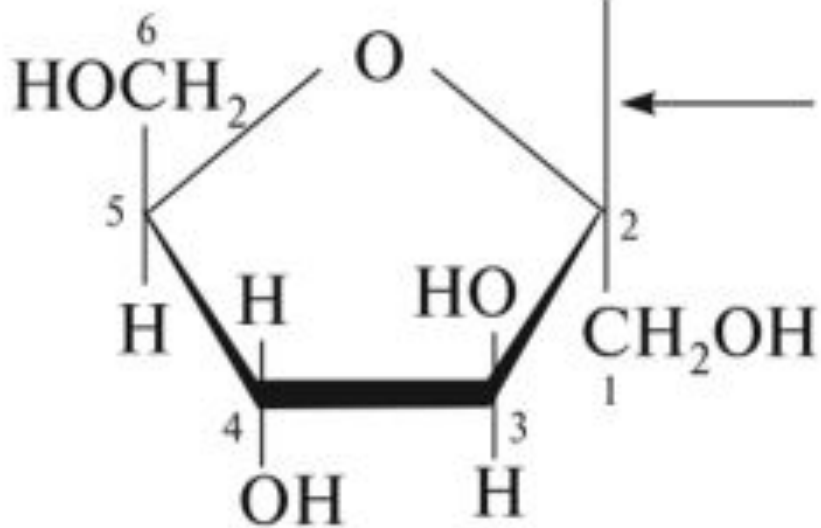
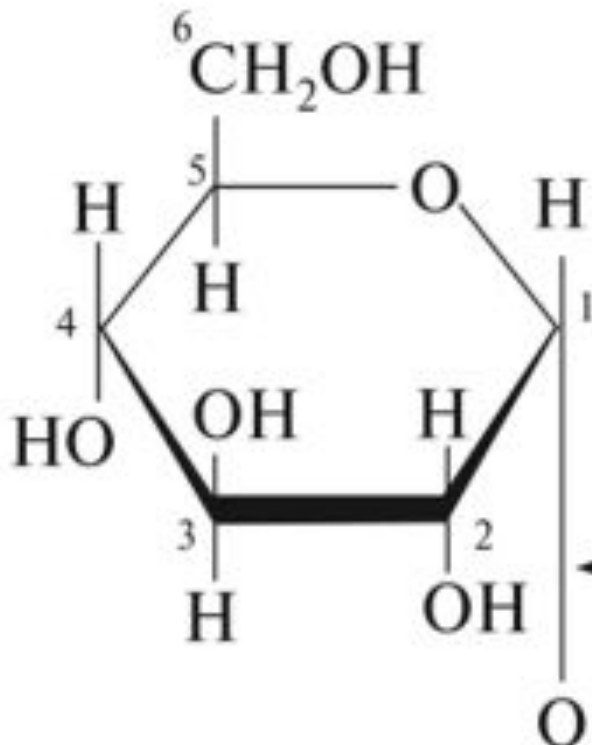
Инвертный сахар (содержится в мёде) - продукт гидролитического разложения сахарозы на смесь глюкозы и фруктозы, которые привели к изменению направления вращения плоскости поляризации света (инверсии), проходящего через



← воздействие α -глюкозидазы
(сахаразы)

← воздействие β -фруктофуранозидазы
(инвертазы)

получают с помощью дрожжей, синтезируется пчёлами



Полисахариды

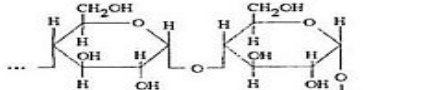
(более 10 зв. моносахаридов)

1. ГОМОПОЛИСАХАРИДЫ

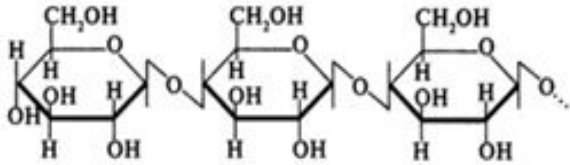
Состоят из молекул моносахаридов **одного вида** (чаще всего – из глюкозы)

В клетках животных и растений присутствуют в **свободном виде**

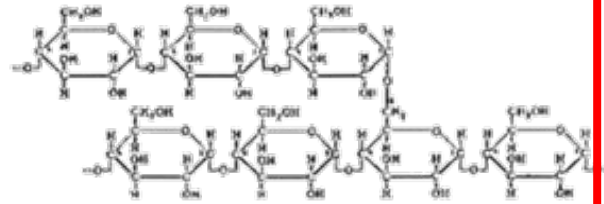
Крахмал



Целлюлоза



Гликоген



2. ГЕТЕРОПОЛИСАХАРИДЫ

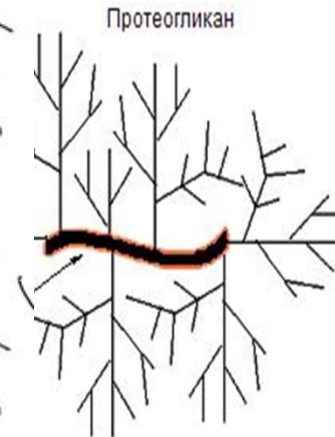
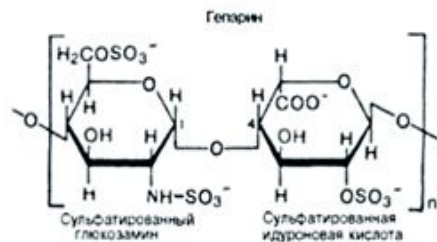
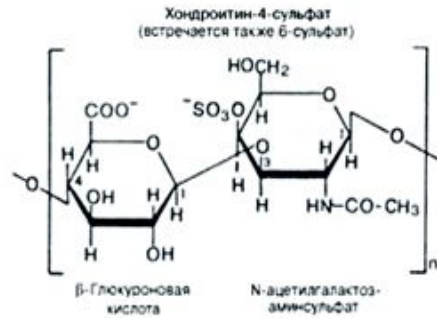
Состоят из молекул производных моносахаридов **разного вида**

Всегда находятся в **виде комплекса с белками**

По соотношению Б и У

1. **Протеогликаны**
Белка в среднем до 10%, иногда – 1-2%

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



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

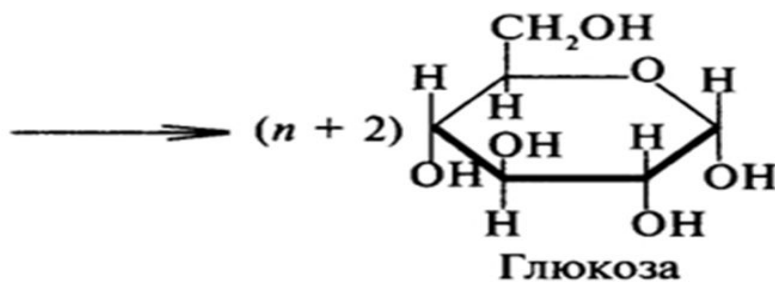
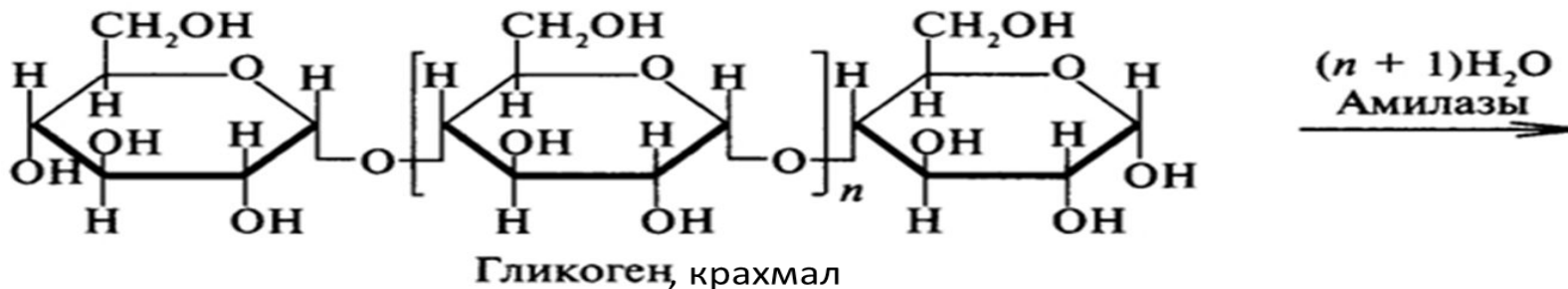
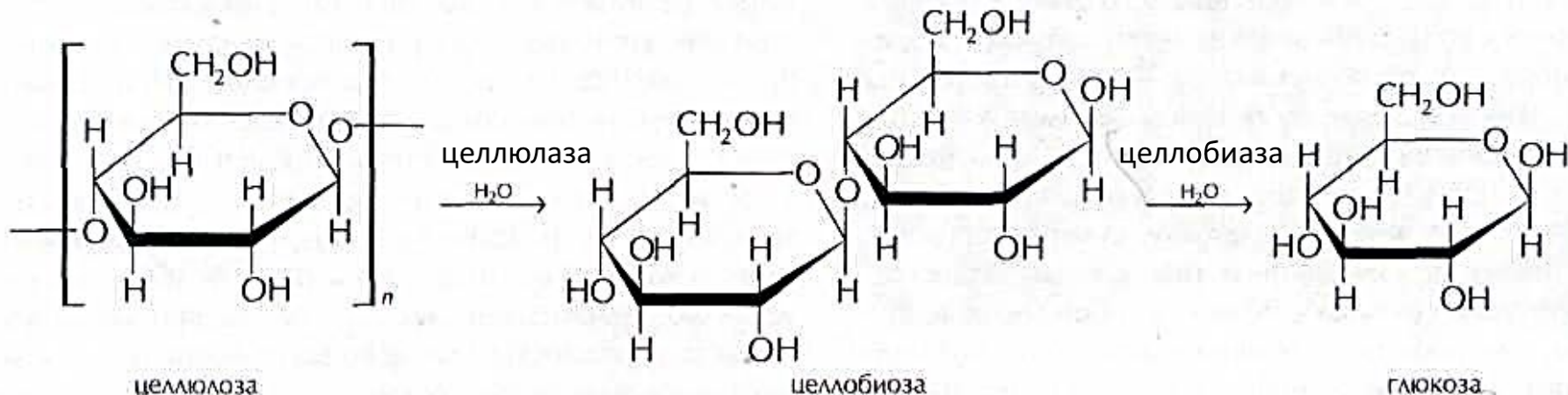
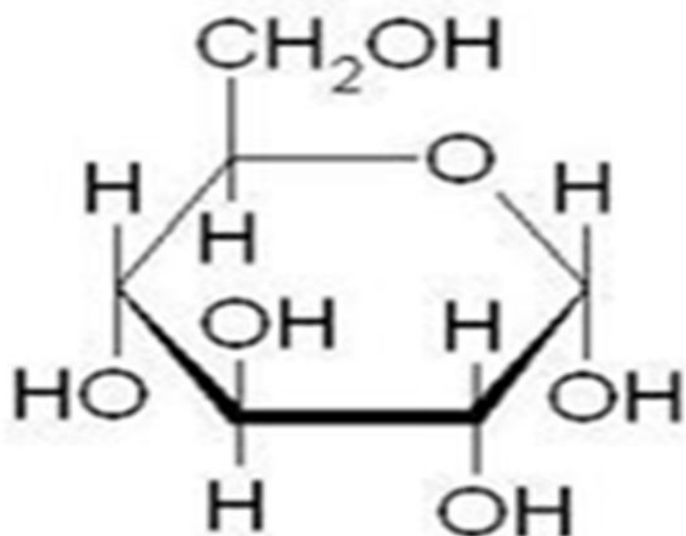


СХЕМА ГИДРОЛИЗА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ



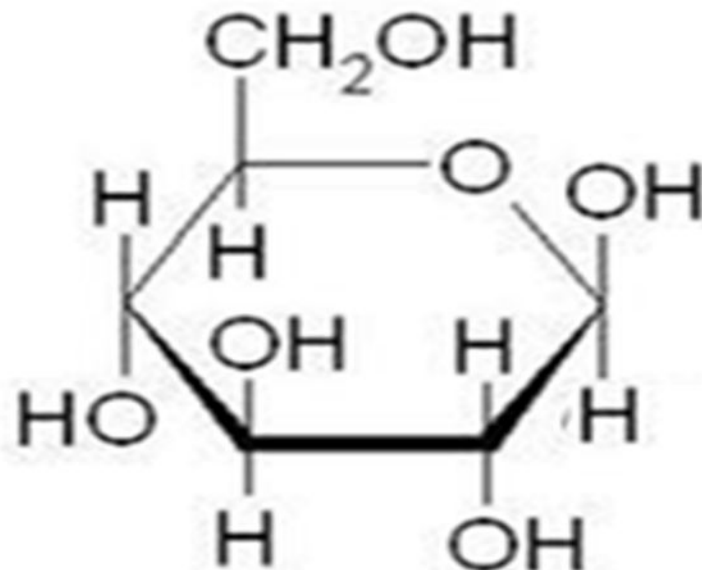
У человека нет, есть у червей, улиток, гусениц и многих микроорганизмов

Гомополисахариды (гликаны)



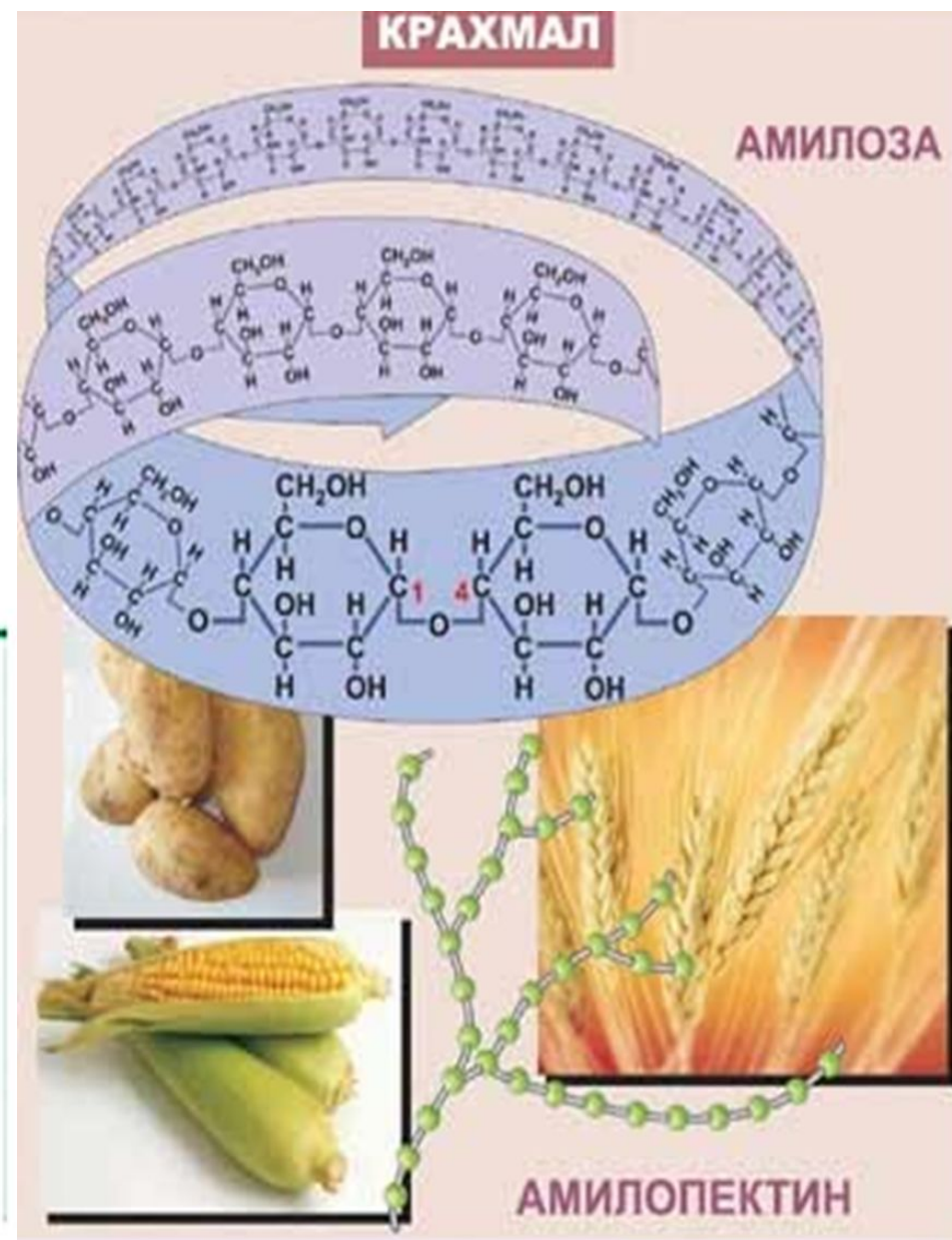
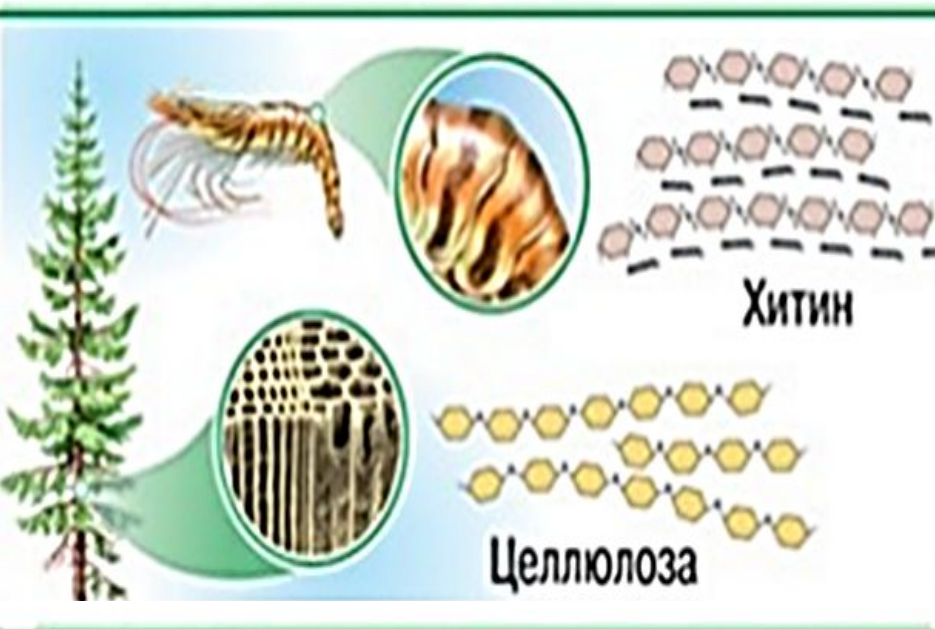
α -глюкоза

ИЛИ

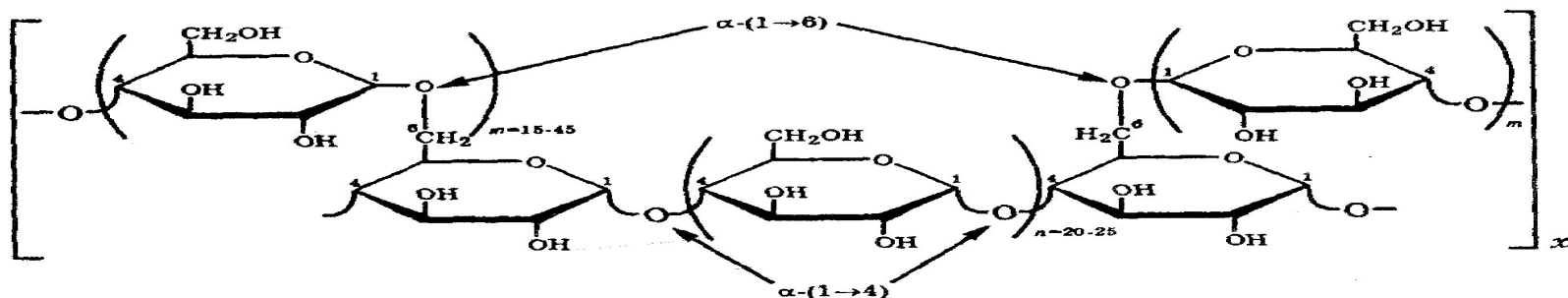


β -глюкоза

ГОМОПОЛИСАХАРИДЫ (гликаны)



Крахмал




амилопектин, $M = 10^6 - 10^9$



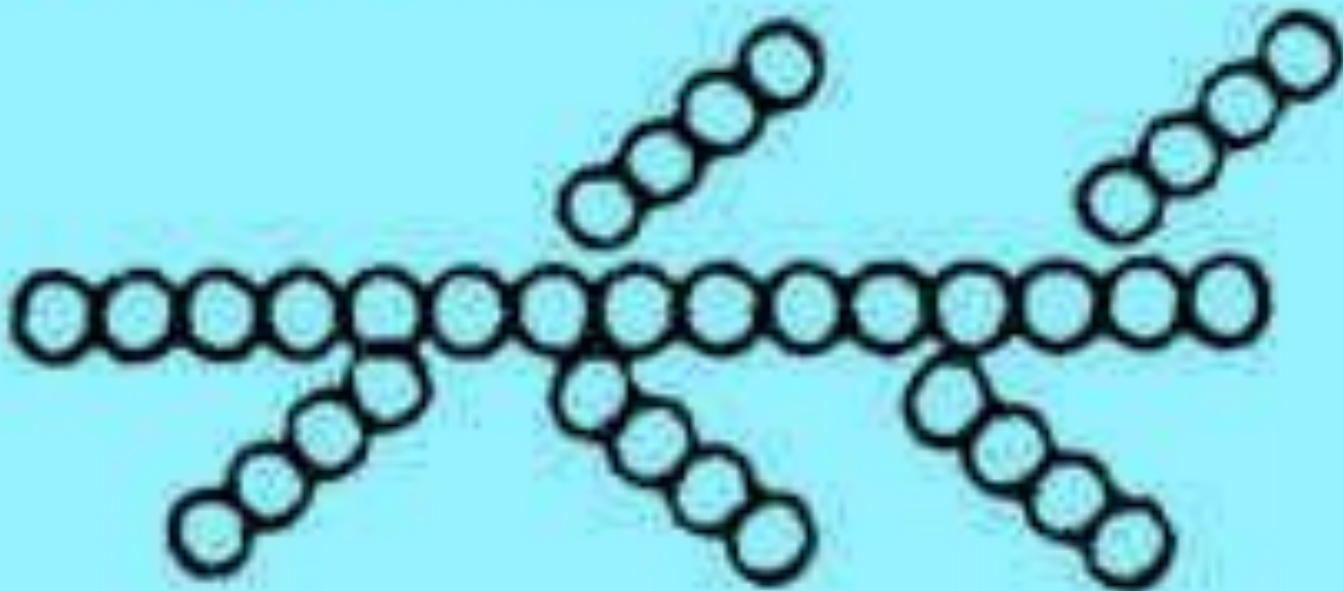
СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ КРАХМАЛА

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

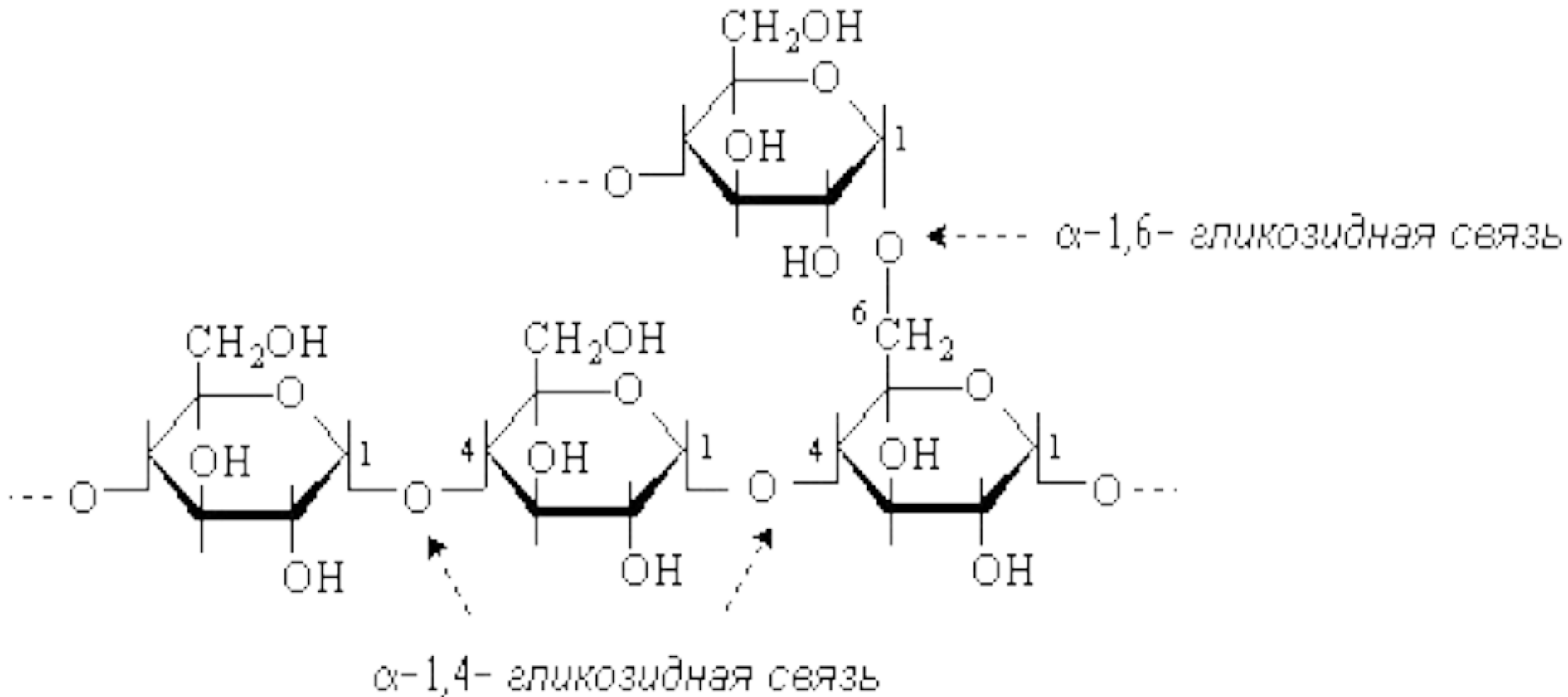
Строение крахмала

Амилоза 

Амилопектин

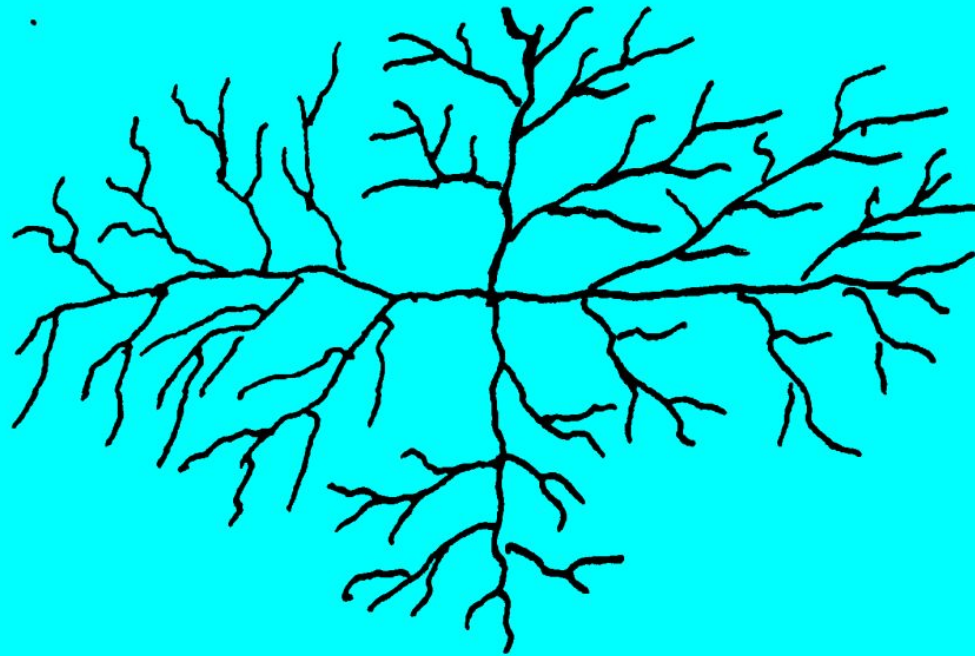


АМИЛОПЕКТИН



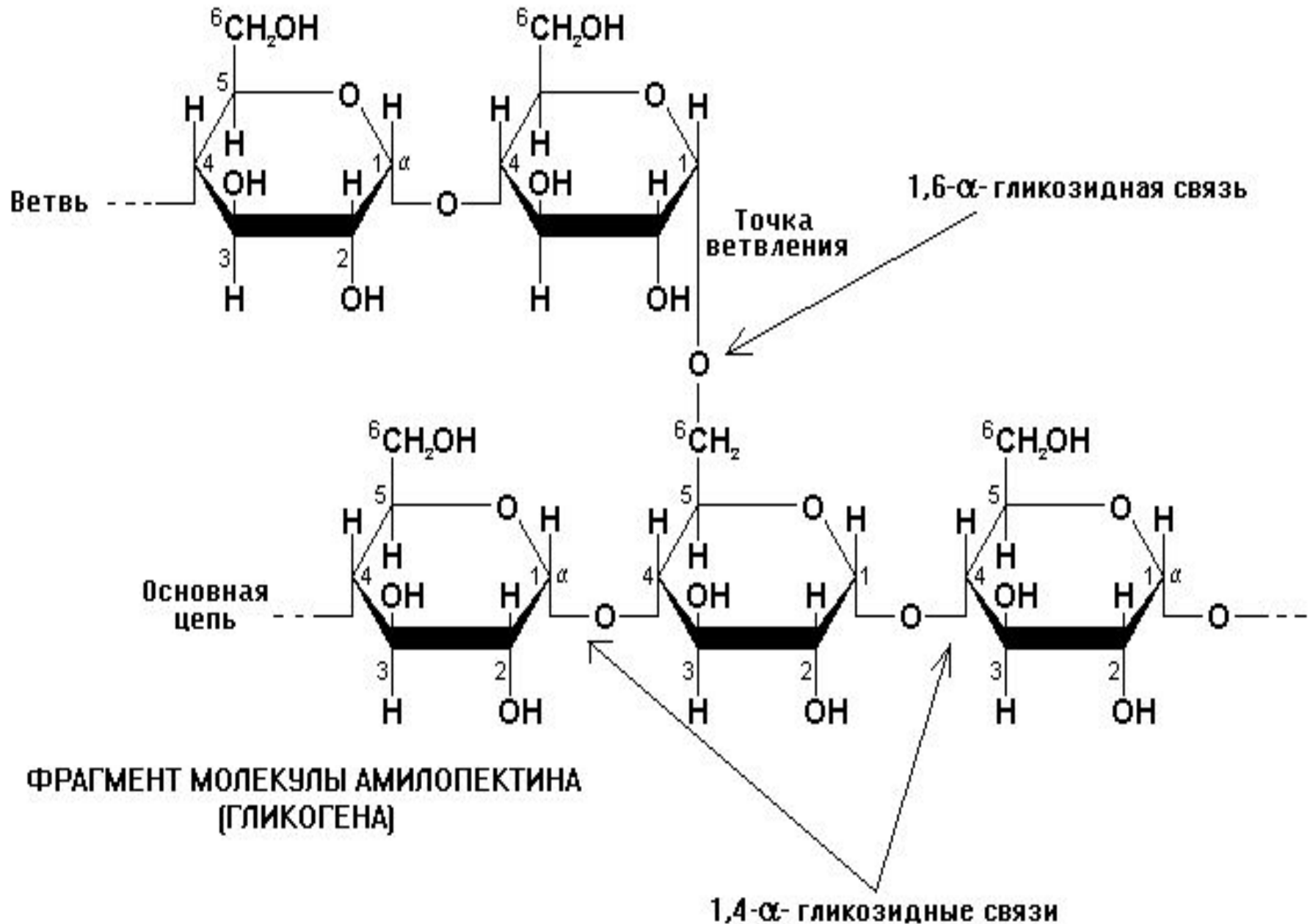
Амилопектин имеет разветвлённую структуру. В местах ветвления остатки глюкозы соединены α -1,6-гликозидными связями. Линейные участки содержат примерно 20-25 остатков глюкозы. При этом формируется древовидная структура, в которой имеется лишь одна аномерная OH-группа.

Гликоген

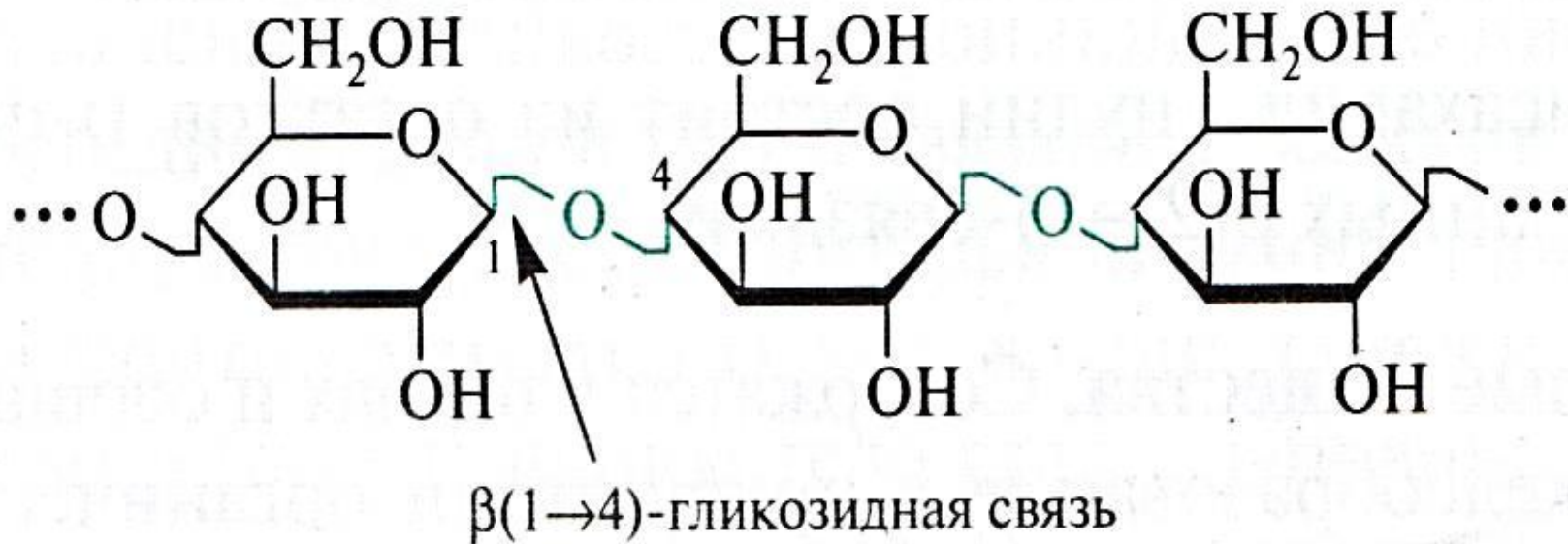


Гликоген - полисахарид животных и человека, выполняет резервную функцию. В пище содержится небольшое количество гликогена, в связи с этим гликоген не имеет большого пищевого значения.

Строение 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



Декстрины



амилодекстрины

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

$n = 39-46$ - сине-фиолетовый, при $n = 30-38$ - красно-фиолетовый



эритродекстрины

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

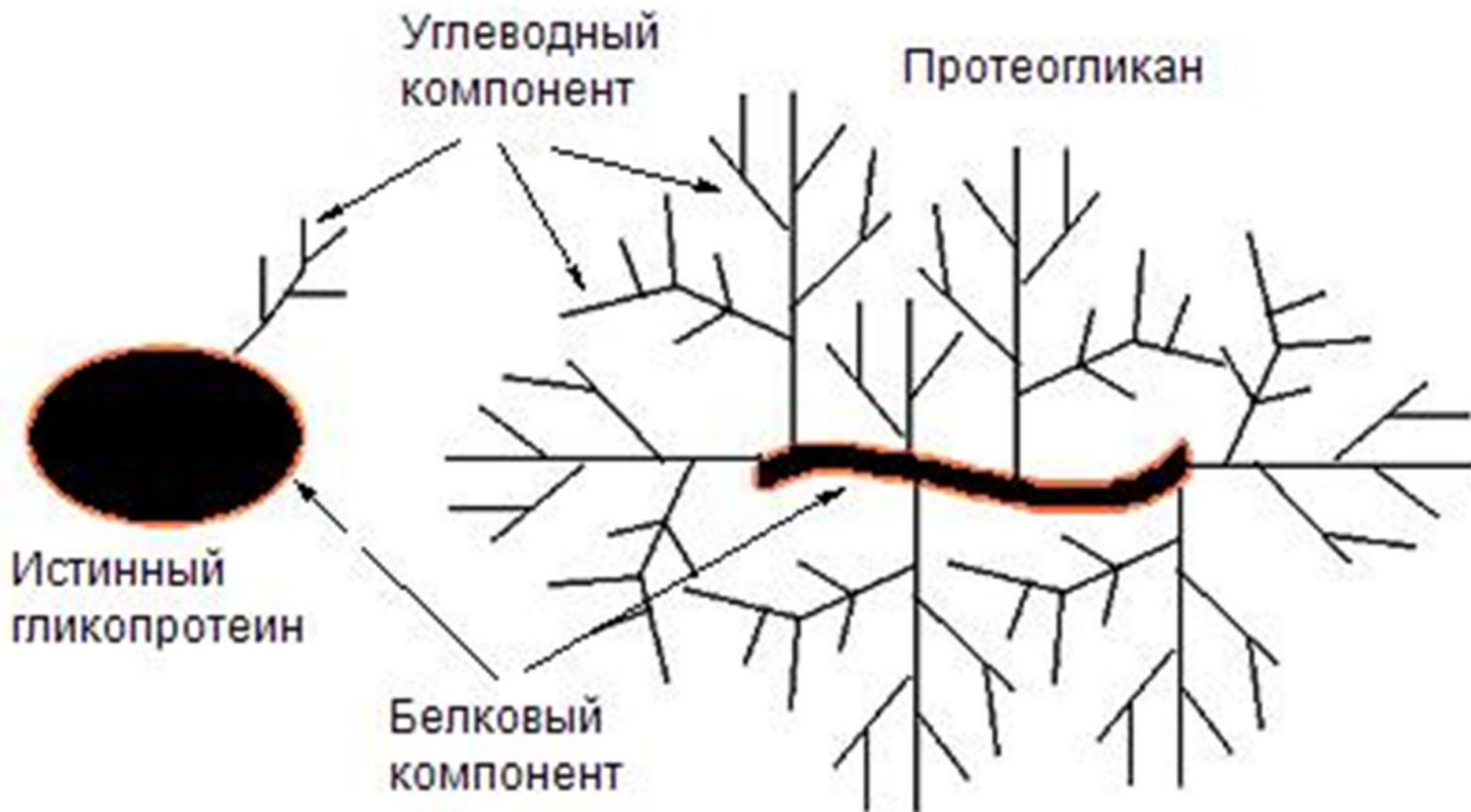


мальтодекстрины (ахродекстрины)

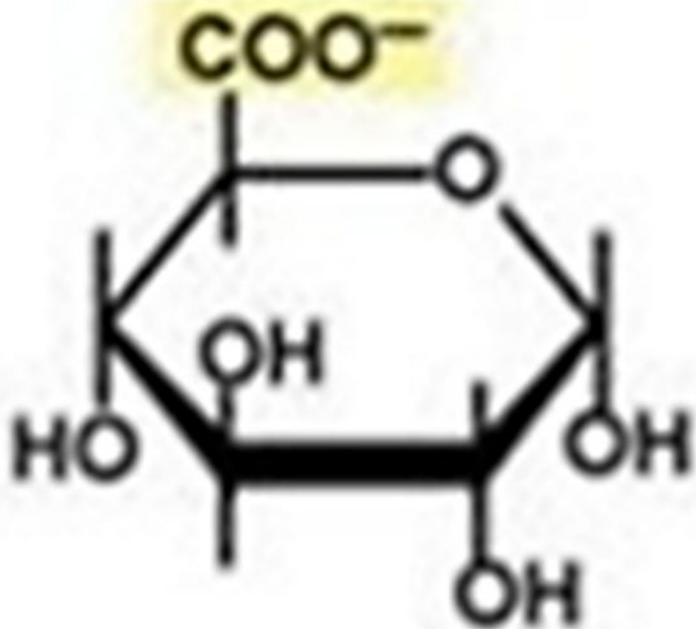
- Самые короткие молекулы
- при n менее или равным 20 окрашенный комплекс не образуется

гликопротеины
(менее 10% углеводов)

протеогликаны (мукополисахариды)
(свыше 95% углеводов)

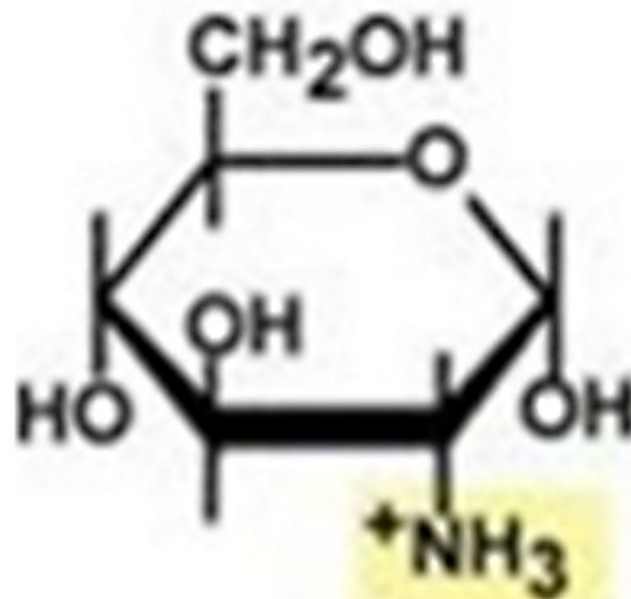


Гетерополисахариды



-уроновая кислота или
ее сульфированное
производное

И



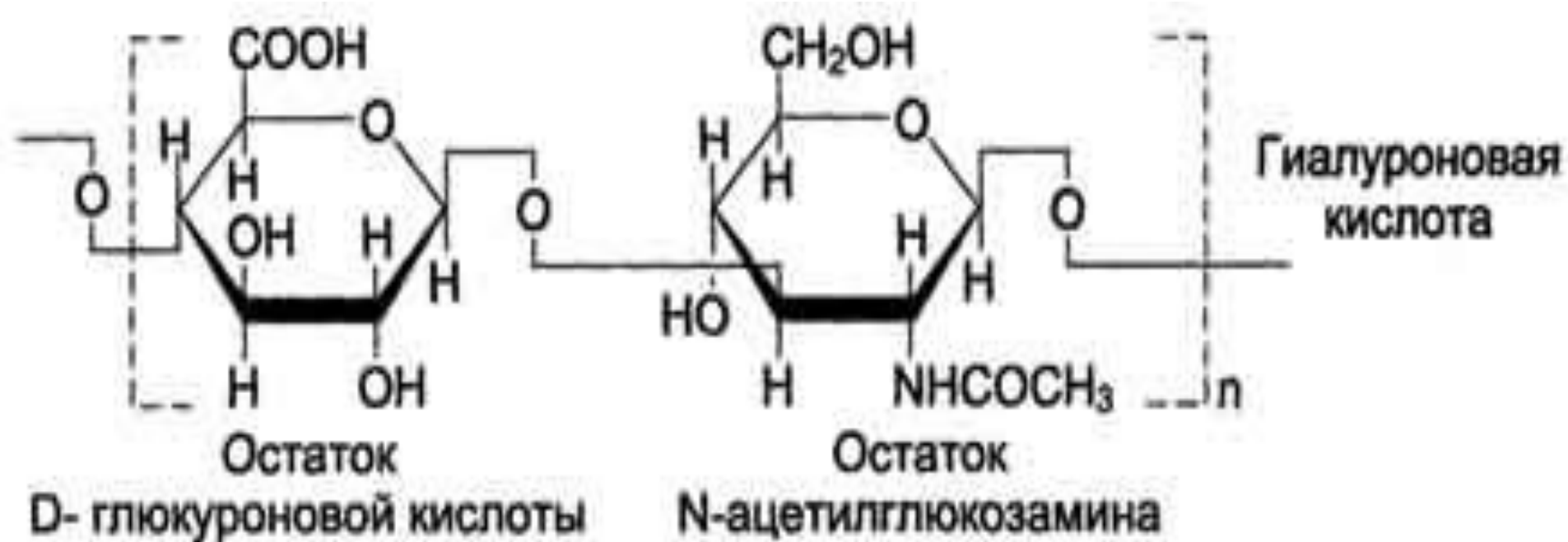
аминосахар или его
ацетильное/
сульфированное
производное

Запомните отличия наиболее важных гетероПС

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	сульфо(2 атом С)глюкурон. к-та
Особенности строения аминасахара	N-ацетил-глюкозамин (2 атом С)	Сульфо(по 4 или 6 атому С) N-ацетил-<u>галактозамин</u> (2 атом С)	Сульфо(по 6 атому С) N-ацетил-глюкозамин (2 атом С)
Связи внутри основополагающего ДС звена	β-1,3-О-гликозидные	β-1,3-О-гликозидные	α-1,4-О-гликозидные
Связи снаружи основополагающего ДС звена	β-1,4-О-гликозидные	β-1,4-О-гликозидные	α-1,4-О-гликозидные
Самое важное	удержание воды (тургор кожи)	структура хрящевой и	

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 $10^5 - 10^7$ Д.
- Повторяющаяся дисахаридная единица в гиалуроновой кислоте имеет следующую структуру:



ГИАЛУРОНОВАЯ

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



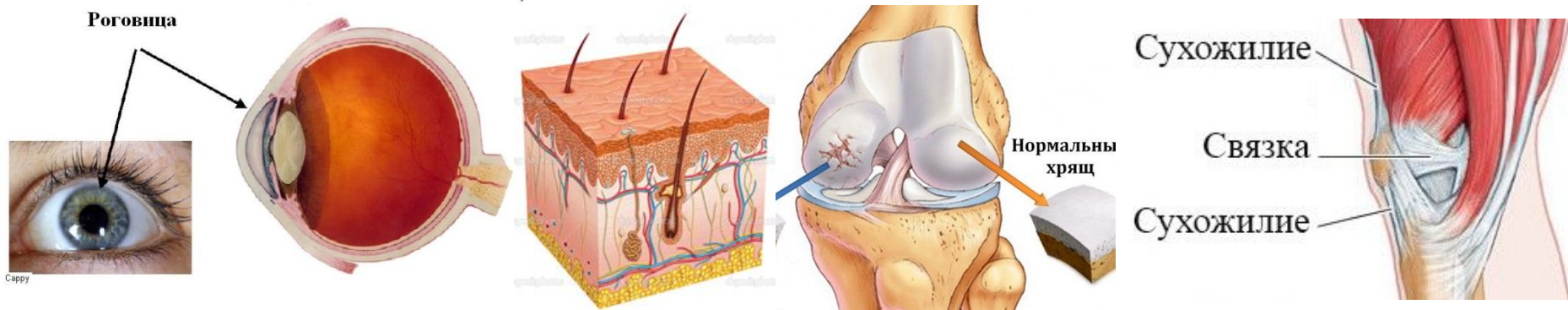
ДО



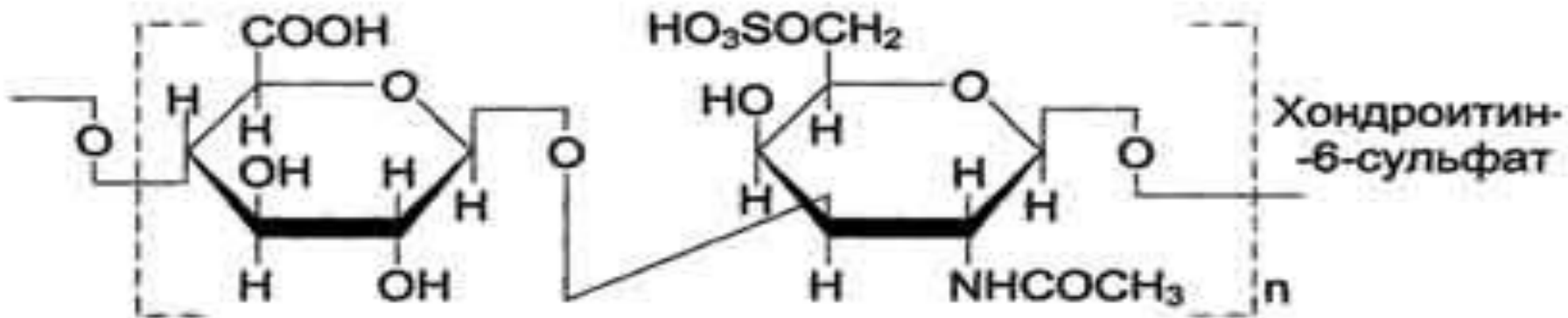
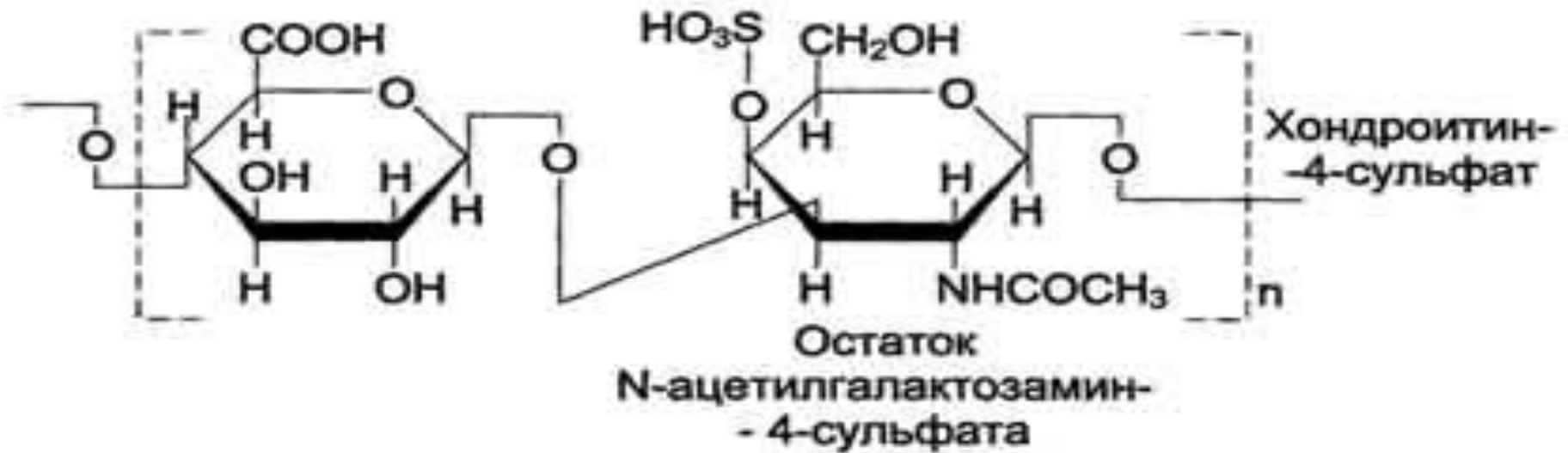
ПОСЛЕ

Хондроитинсульфаты

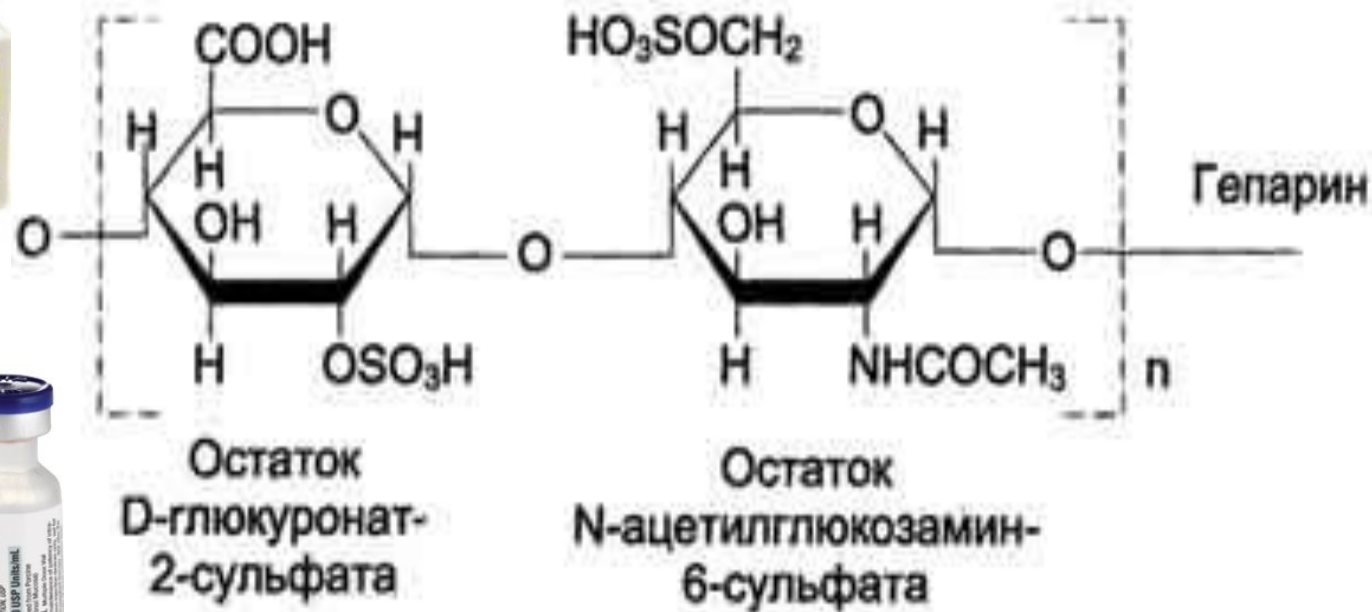
- **Хондроитинсульфаты** - самые распространённые гликозаминогликаны в организме человека; они содержатся в хряще, коже, сухожилиях, связках, артериях, роговице глаза. Хондроитинсульфаты являются важным составным компонентом агрекана - основного протеогликана хрящевого матрикса.
- В организме человека 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

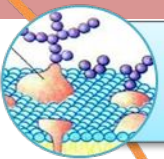


Гепарин

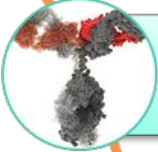


- Гепарин** - важный компонент противосвёртывающей системы крови (его применяют как антикоагулянт при лечении тромбозов). Дисахаридная единица гепарина похожа на дисахаридную единицу гепарансульфата. Отличие этих гликозаминогликанов заключается в том, что в гепарине больше N-сульфатных групп, а в гепарансульфате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

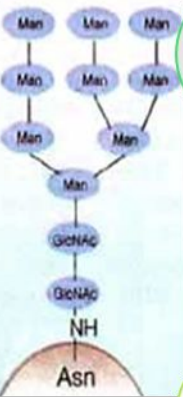
Гликопротеины и их функции



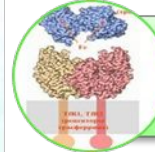
Рецепторная (рецепторы клеточных мембран)



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



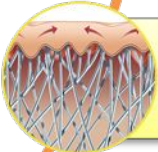
Групповые свойства крови (гликопротеины групп крови)



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



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



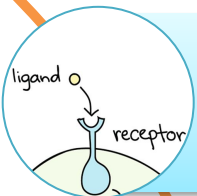
Структурная (клеточная стенка бактерий, костный матрикс, кожа – белки коллаген, эластин соединительной ткани)



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

Роль углеводного компонента (гликановая фракция)

Обеспечивают **высокую специфичность** связывания с лигандами и узнавание их (большая специфичность при наличии не только белкового, но и углеводного компонента)



Входят в состав активного центра гликопротеинов-ферментов



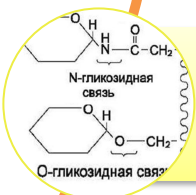
Придают **термостабильность** (роль антифризов у рыб) и **химическую стабильность** гликопротеинам (хуже перевариваются гидролазами, «защита» клетки)



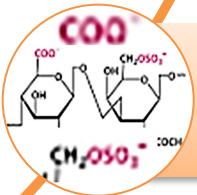
Благодаря углеводной части **лучше растворяются в водной среде** и **быстрее выводятся из организма**



Обеспечивают **формирование прочных гликозидных связей** с аминокислотами в составе белка

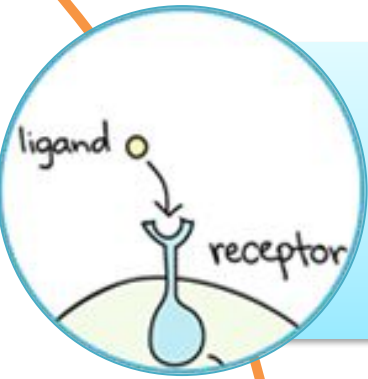


Для протеогликанов: **ионообменная активность** (полианионы) - легко связывают и удерживают воду



Г
Л
И
К
О
Б
И
О
Л
О
Г
И
Я

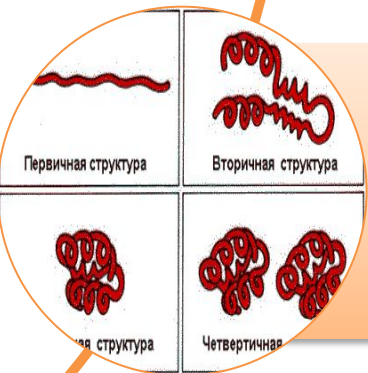
Роль белкового компонента (агликановая фракция) гликопротеинов




Обеспечивают специфичность
связывания с лигандами



Обеспечивают
каталитическую функцию
гликопротеинов



Формируют структуры белка-
гликопротеина

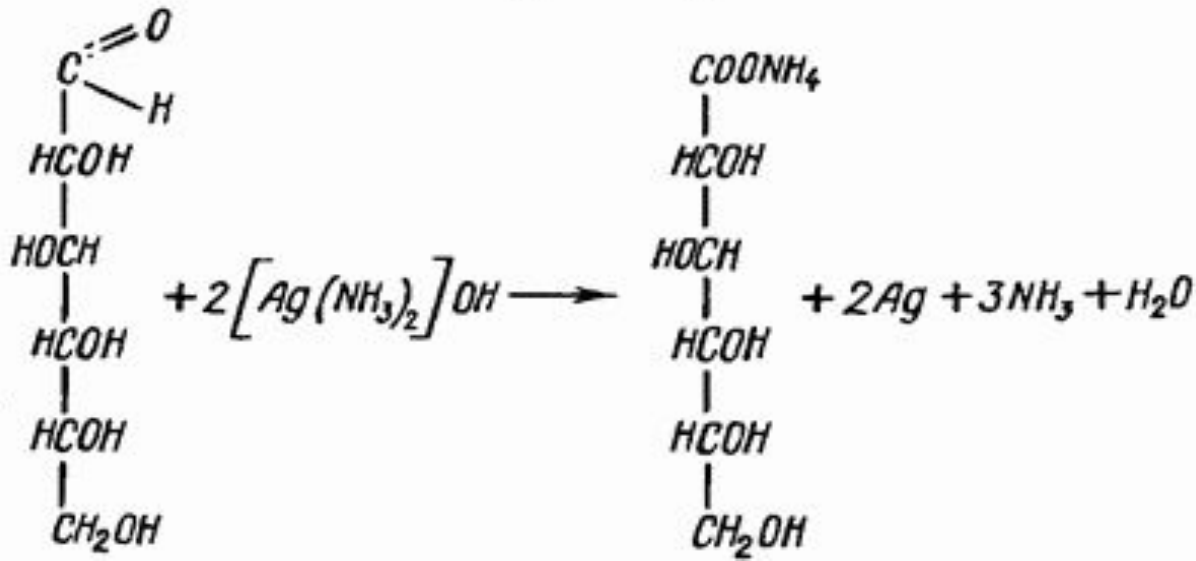
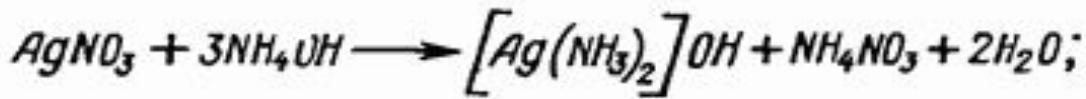
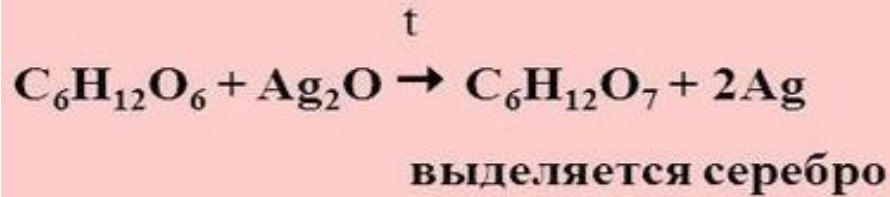


Качественные реакции на углеводы

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



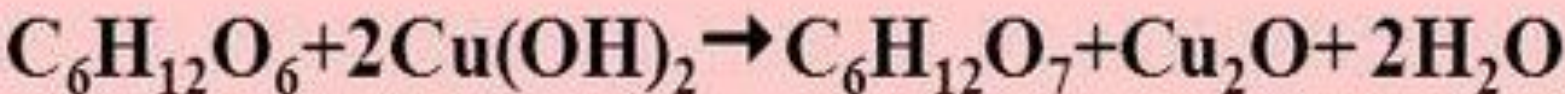
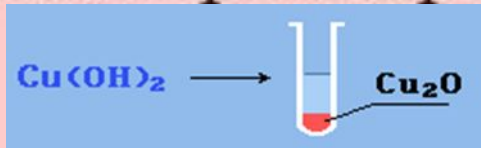
реакция восстановления серебра из аммиачного раствора оксида серебра (реактив Толленса)



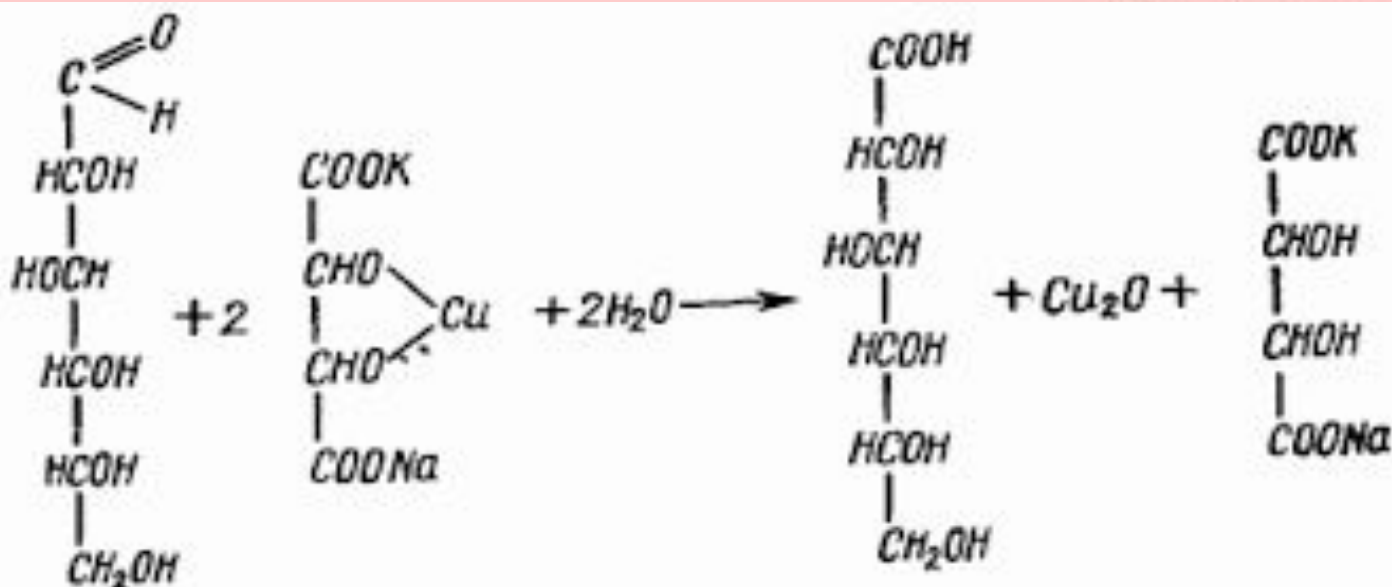
Реакция с реактивом Фелинга (на МС и редуцирующие ДС)

Взаимодействие с гидроксидом меди при нагревании

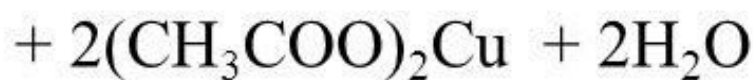
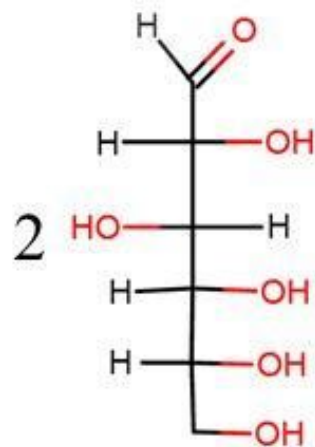
t



красное окрашивание



Реакция Барфорта (на МС, отличающие их от редуцирующих ДС)

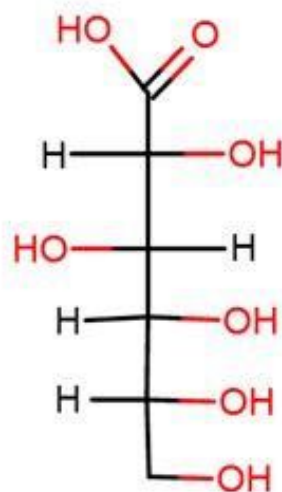
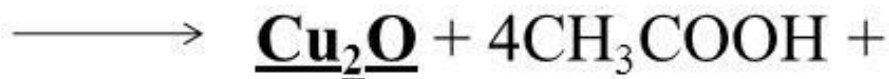


Ледяная CH_3COOH

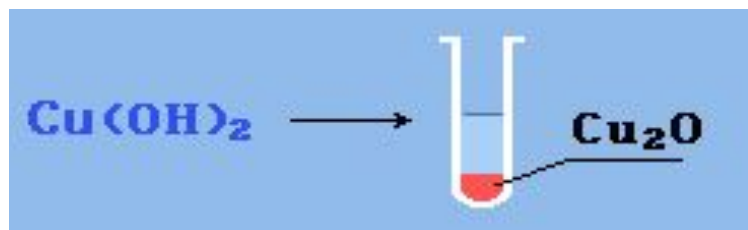


Осадок
красного
цвета

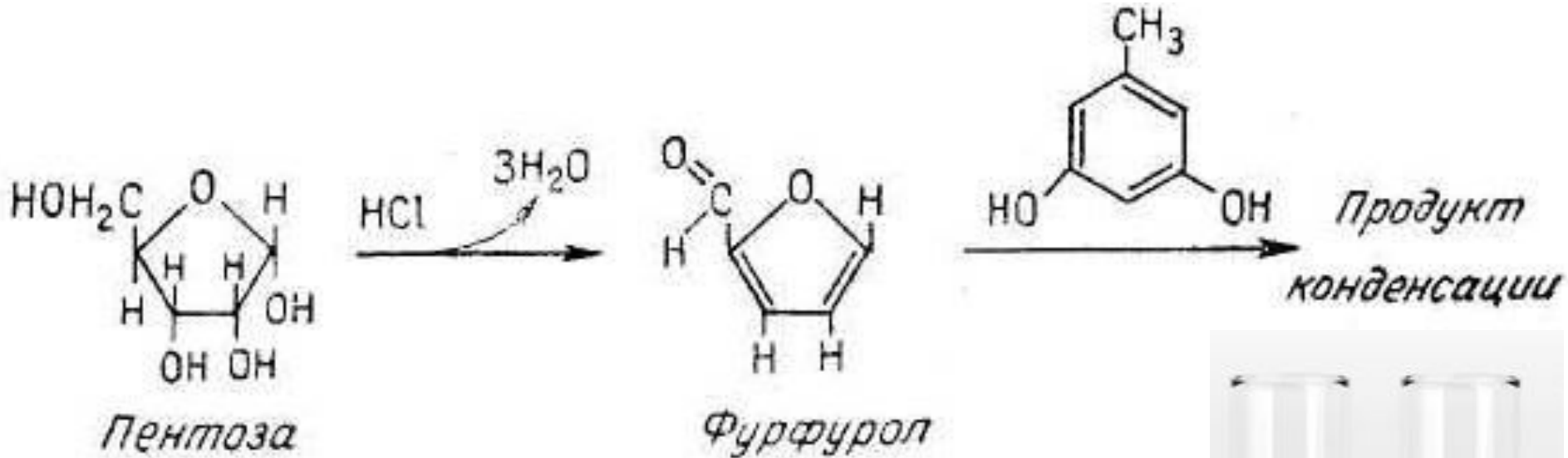
Глюкоза (альдегидная форма)



Глюконовая кислота



Реакция на пентозы по Биалю (на МС - пентозы)



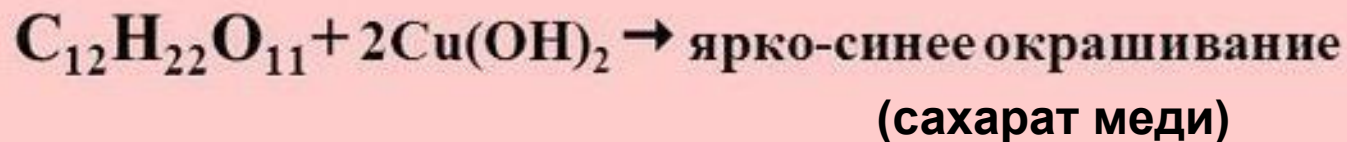
Пентозы в кислой среде (при нагревании с концентрированными кислотами) отщепляют воду и образуют фурфурол, который конденсируется с орцином в присутствии следов хлорида железа (III) в продукт сине-зеленого цвета



Другие реакции на отдельные сахара

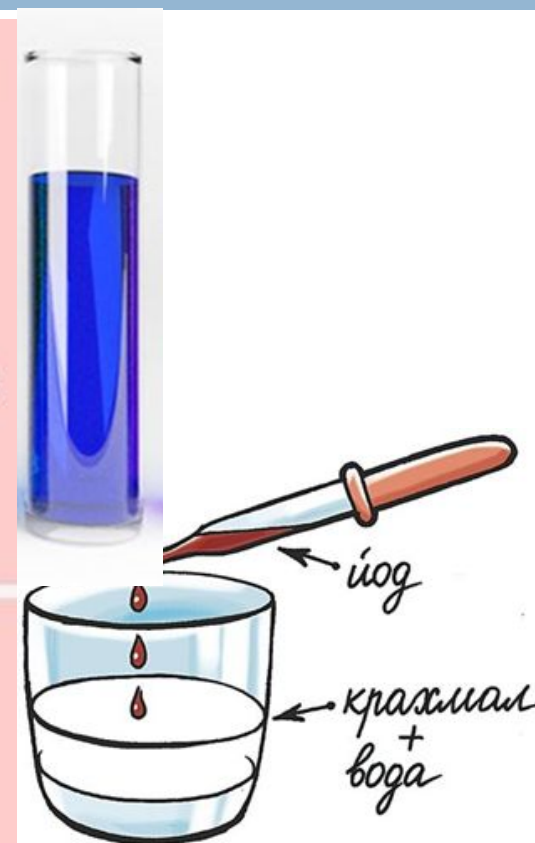
Качественная реакция на сахарозу

Взаимодействие с гидроксидом меди



Качественная реакция на крахмал

Взаимодействие с йодом



Декстрины



амилодекстрины

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

$n = 39-46$ - сине-фиолетовый, при $n = 30-38$ - красно-фиолетовый



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

1. 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:
 - <http://biokhimija.ru/>, <http://biokhimija.ru/lekcii-po-biohimii.html>,
<http://biokhimija.ru/klinicheskajabiohimija.html>
 - <http://www.xumuk.ru/biologhim/>, <http://www.xumuk.ru/biochem/>
 - http://vmede.org/sait/?page=1&id=Bioorganicheskaja_himija_tykavkina_2010&menu=Bioorganicheskaja_himija_tykavkina_2010
 - http://vmede.org/sait/?page=1&id=Biohimija_severin_2009&menu=Biohimija_severin_2009
 - http://vmede.org/sait/?page=1&id=Biohimija_severin_2011&menu=Biohimija_severin_2011
 - http://vmede.org/sait/?page=1&id=Biohimija_puk_prakt_zan_4ernova_2009&menu=Biohimija_puk_prakt_zan_4ernova_2009