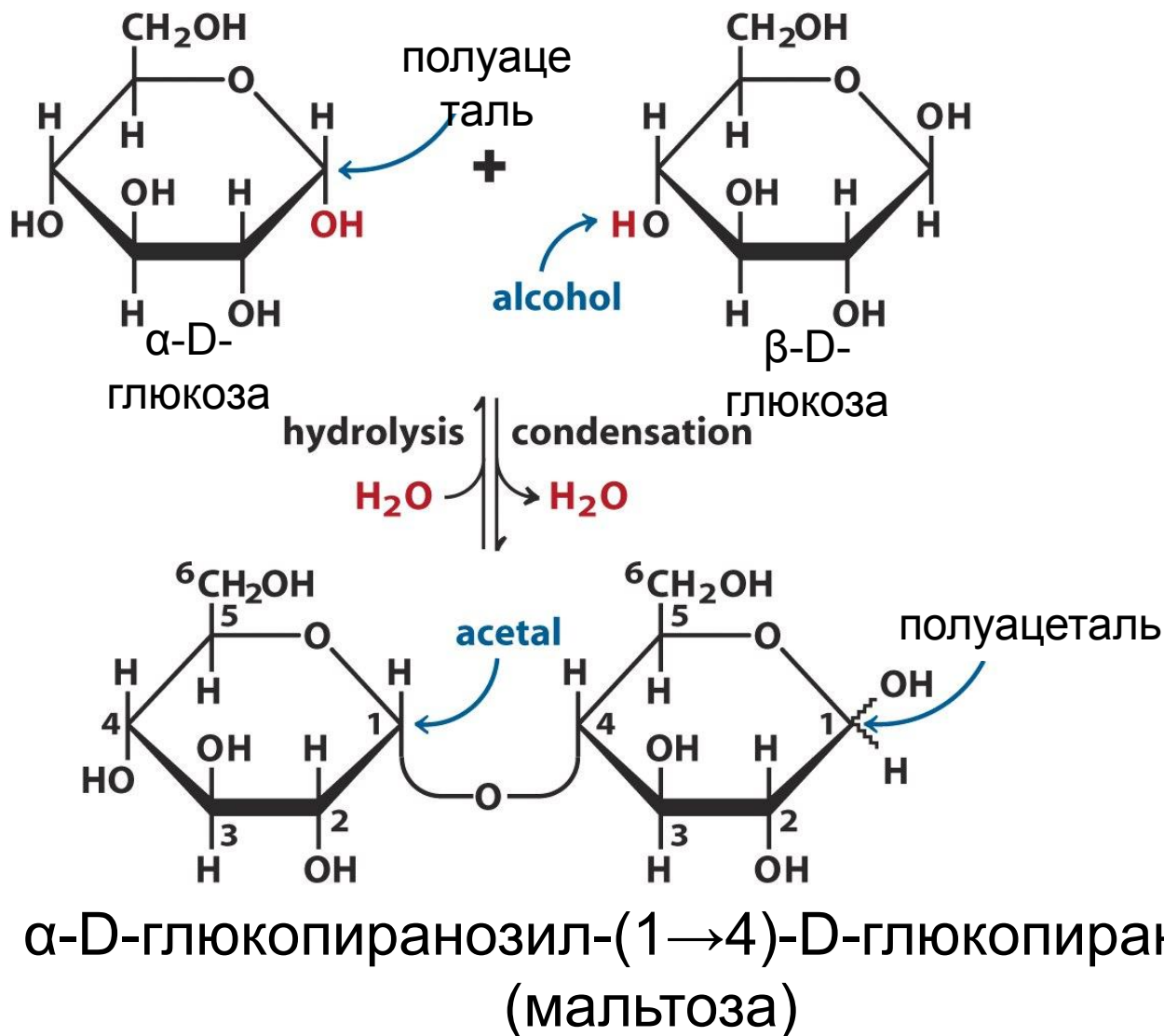


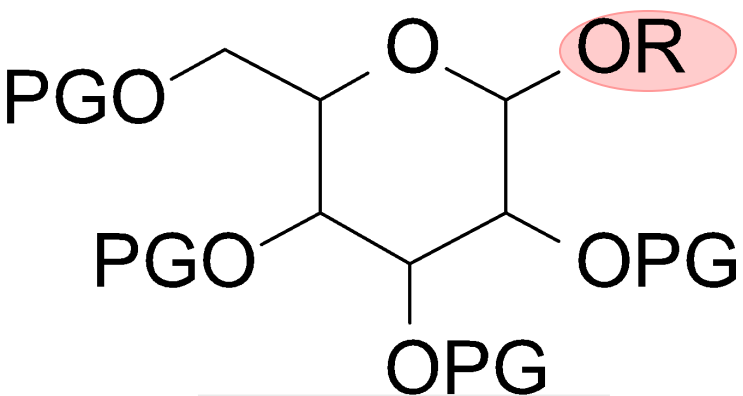
# **Дисахариды (биозы)**

# Дисахариды (О-гликозидная связь)

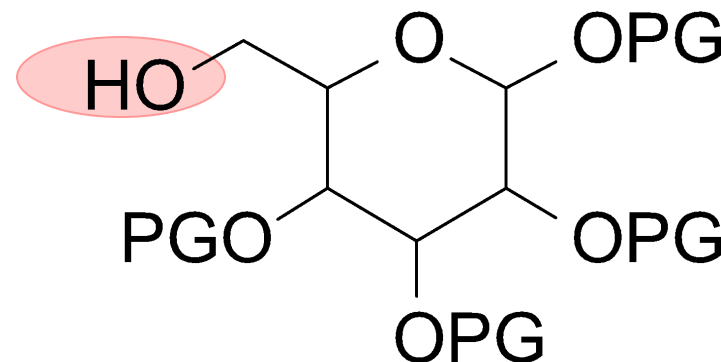


# Общая стратегия олигосахаридного синтеза

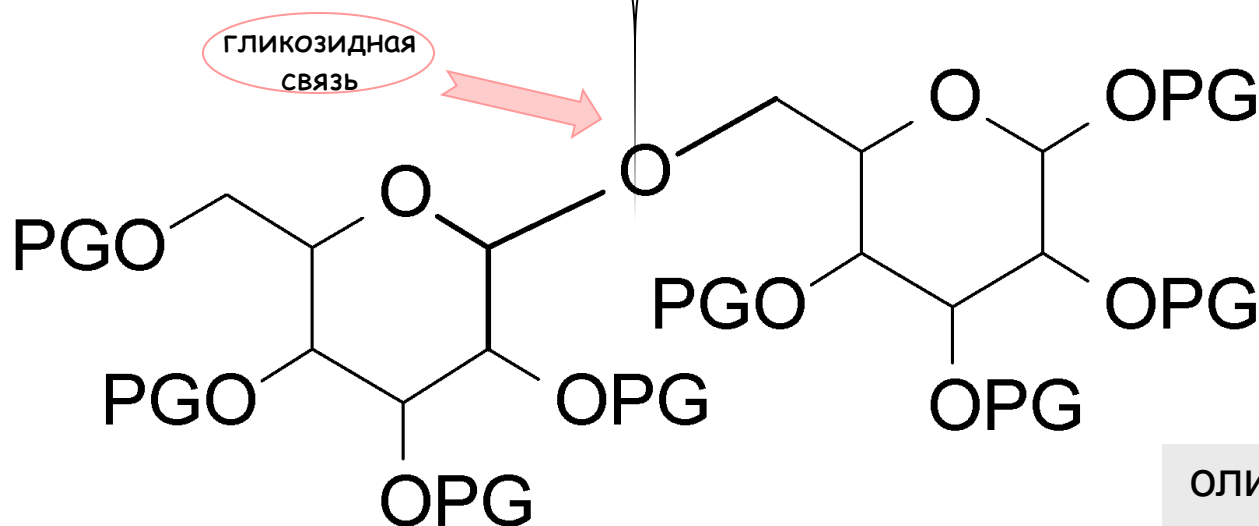
## Дисахариды (биозы)



гликозил-донор  
(электрофил)



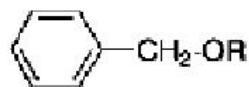
гликозил-акцептор  
(нуклеофил)



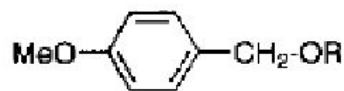
олигосахарид

PG – защитная группа R – уходящая группа

## Эфиры



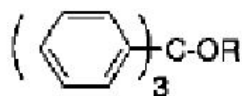
Benzyl (Bn)



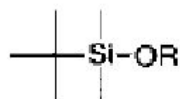
*p*-Methoxybenzyl (pMB)



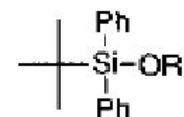
Allyl (All)



Trityl (Tr)

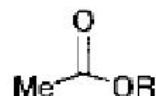


*t*-Butyldimethyl silyl (TBDMS)

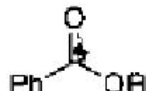


*t*-Butyldiphenyl silyl (TBDPS)

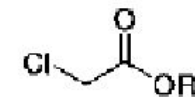
## Сложные эфиры



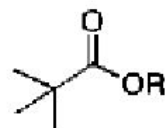
Acetyl (Ac)



Benzoyl (Bz)

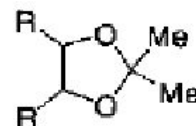


Chloroacetyl (ClAc)

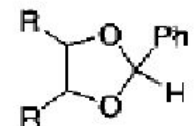


Pivaloyl (Piv)

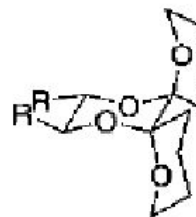
## Ацетали



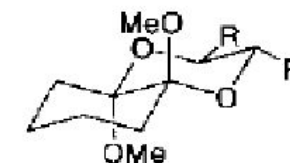
*i*-Propylidene



Benzylidene

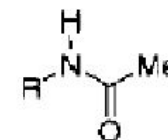


Dispiroketal  
(Dispoke)

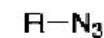


Cyclo-hexane-1,2-diacetal  
(CDA)

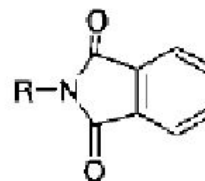
## Защита азота



*N*-Acetyl



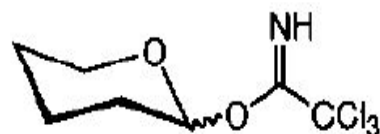
Azide



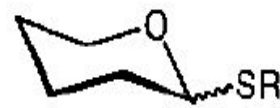
Phthalimido (Phth)



glycosyl halides  
(X = F, Cl, Br)



trichloroacetimidate



thio-glycosides  
(R = alkyl, aryl, cyanide, pyridyl)



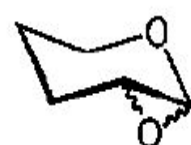
seleno-glycosides



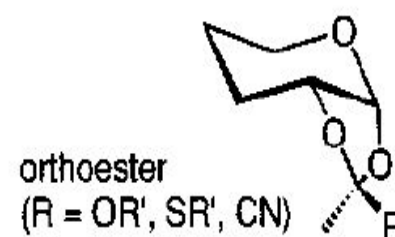
glycosyl xanthate



glycosyl sulphoxide



1,2-epoxide



orthoester  
(R = OR', SR', CN)



glycosyl phosphorous  
(R = alkyl, O-alkyl,  
X = O, S, lone pair)



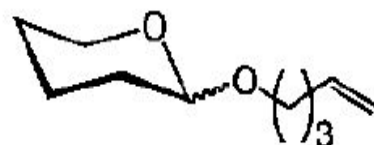
anomeric acetate



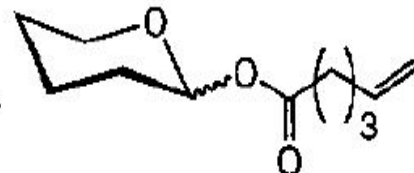
vinyl glycosides  
(R = H, R = Me)



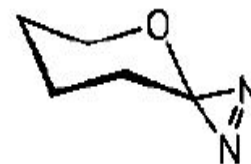
reducing sugar



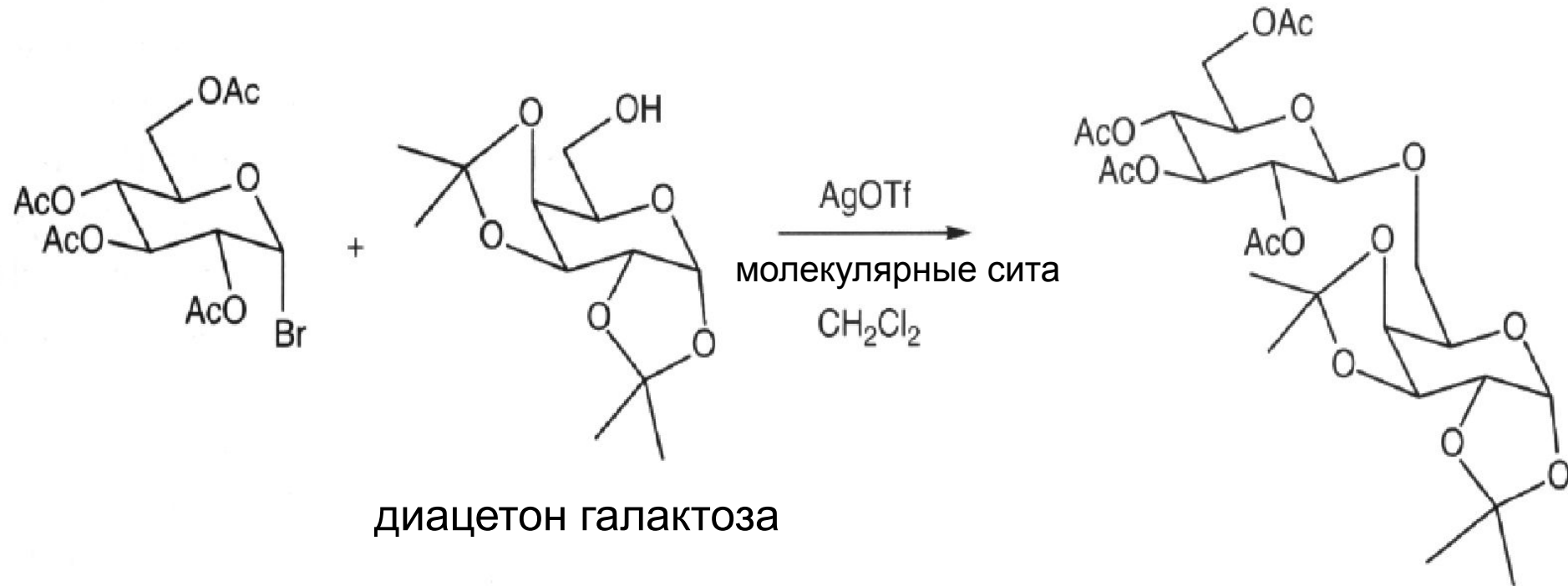
*n*-pentenyl glycoside



*n*-pentenoyl glycoside

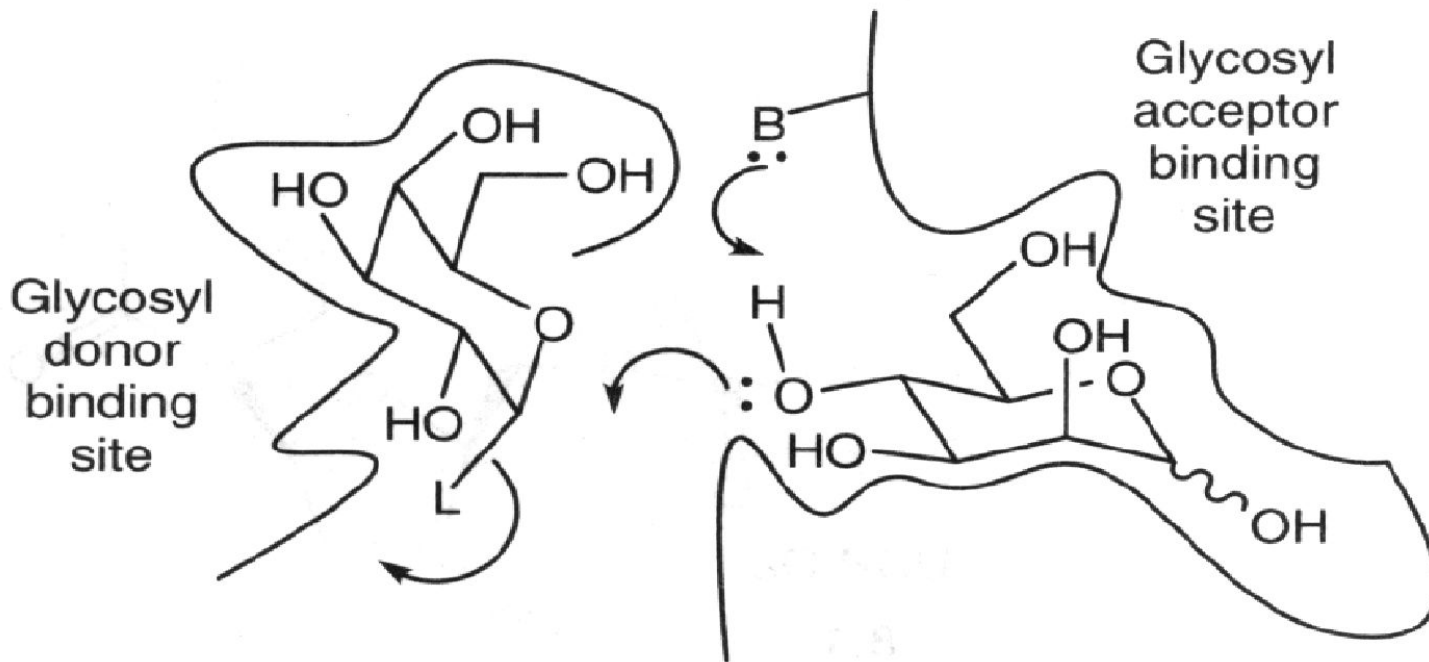


anomeric diazirines



**Гликозилтрансферазы** – образуют гликозидную связь

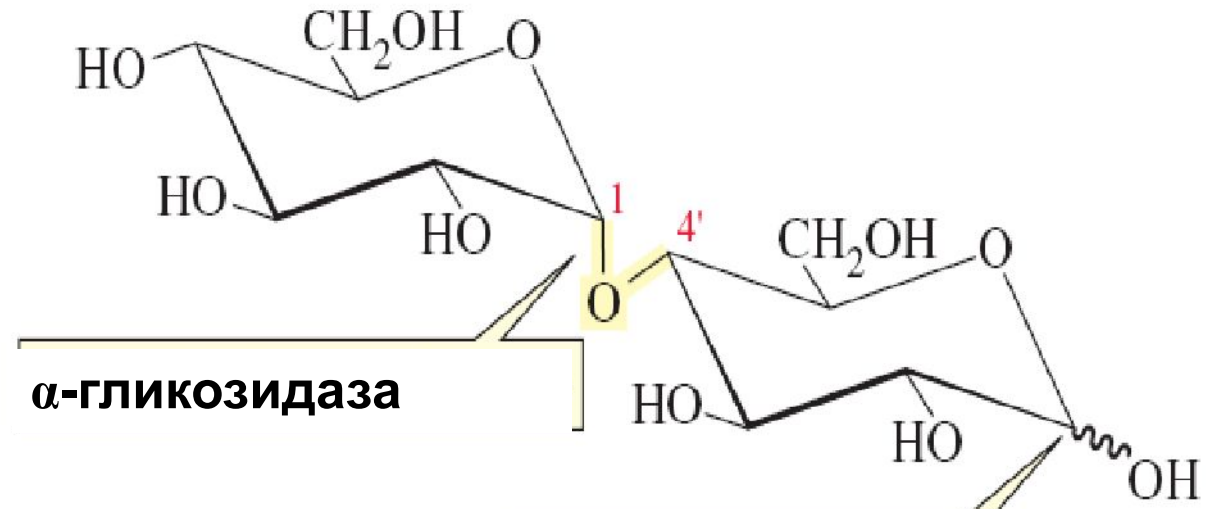
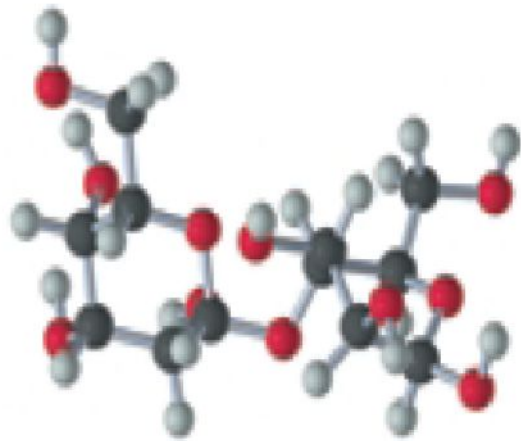
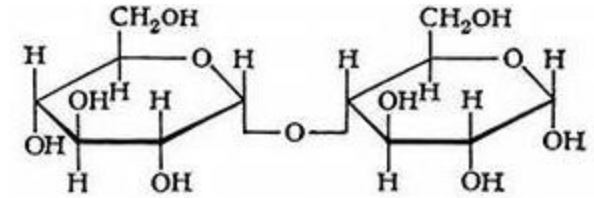
**Гликозидазы** (сокр. от гликозилгидралазы) – разрывают гликозидную связь.



# Мальтоза – гидролиз крахмала амилазой ( $\alpha$ -гликозидаза)

## Дисахариды (биозы)

(восстанавливающий, редуцирующий)

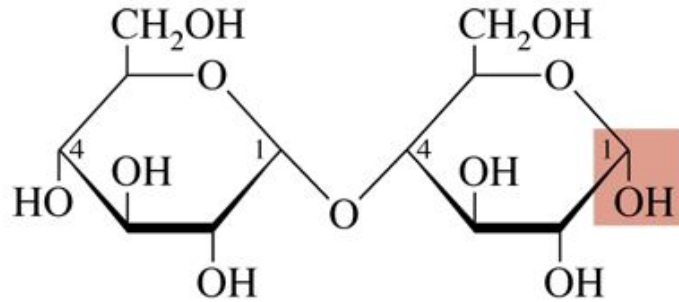


мальтоза

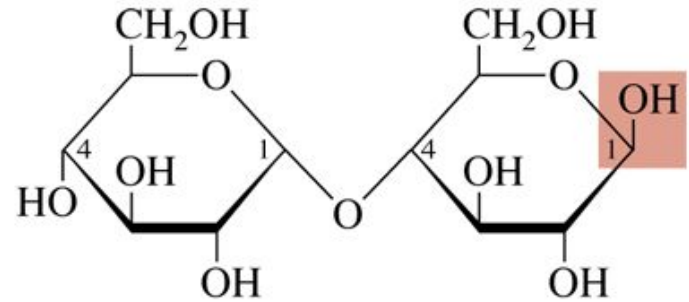
$\alpha$ -D-Глюкопиранозил-?-D-глюкопираноза



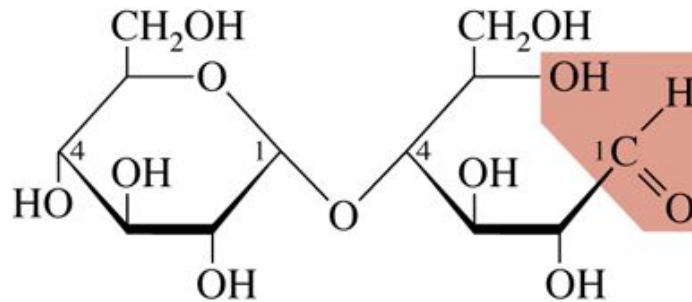
# Три формы мальтозы в растворе



$\alpha$ -Maltose



$\beta$ -Maltose



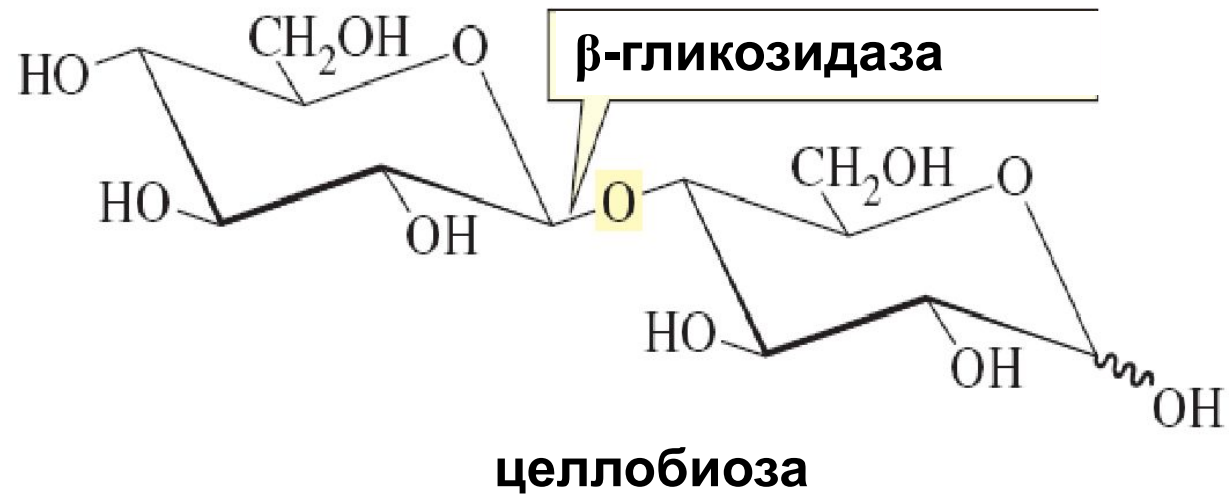
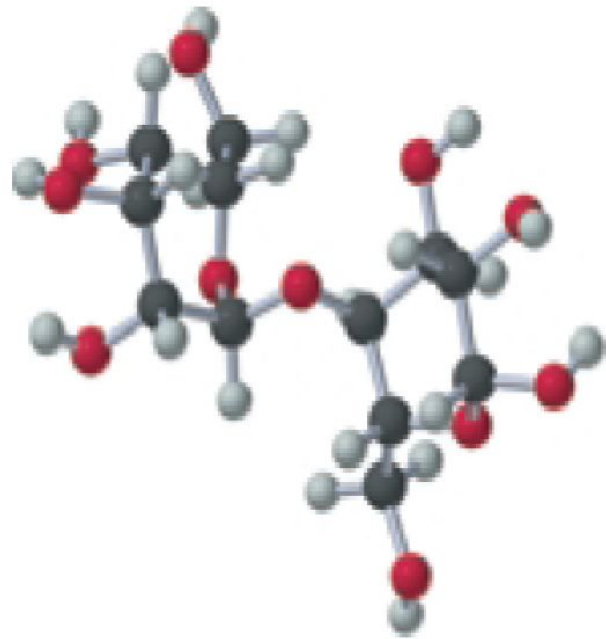
Open-chain aldehyde form



# Целлобиоза – гидролиз целлюлозы ( $\beta$ -гликозидаза)

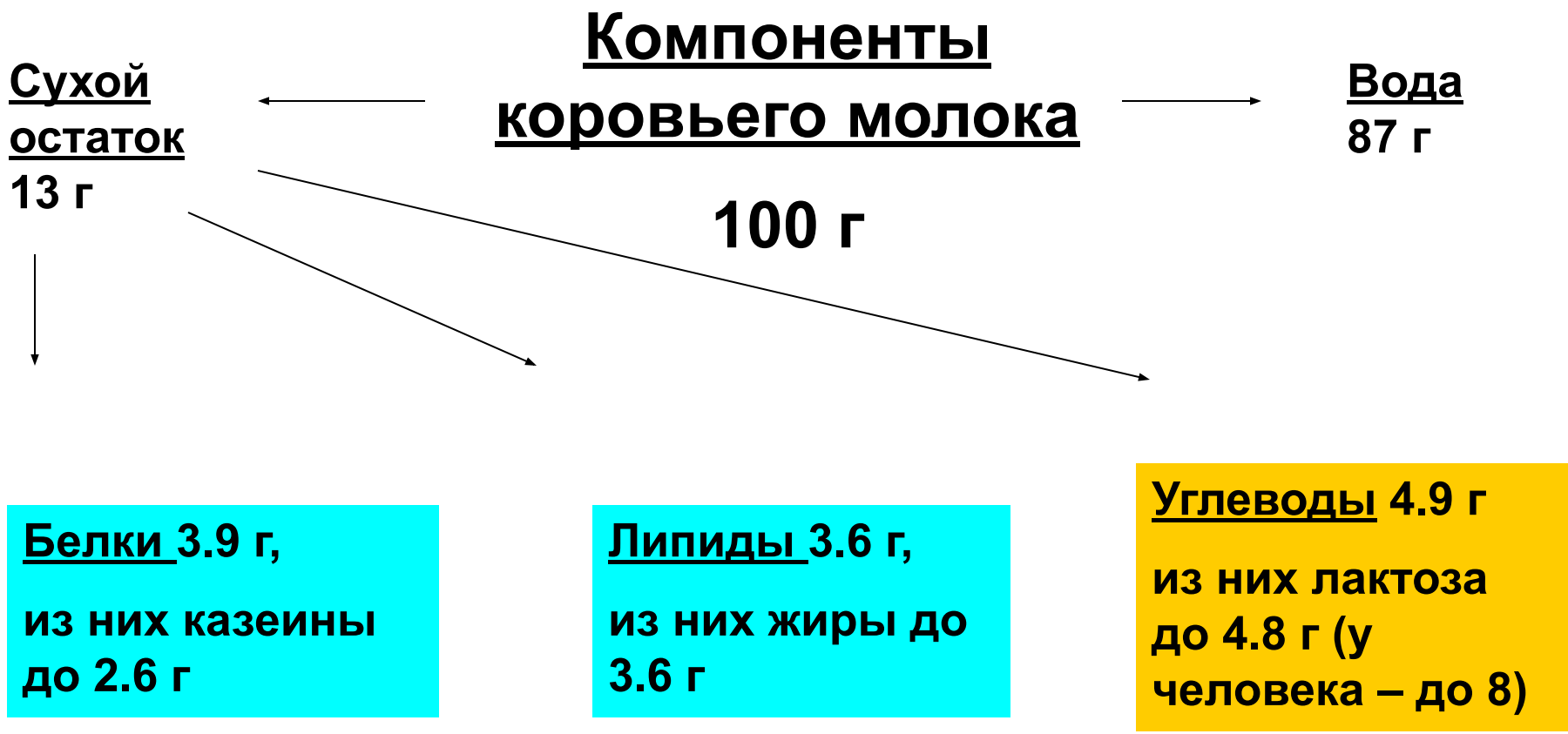
## Дисахариды (биозы)

(восстанавливающий, редуцирующий)



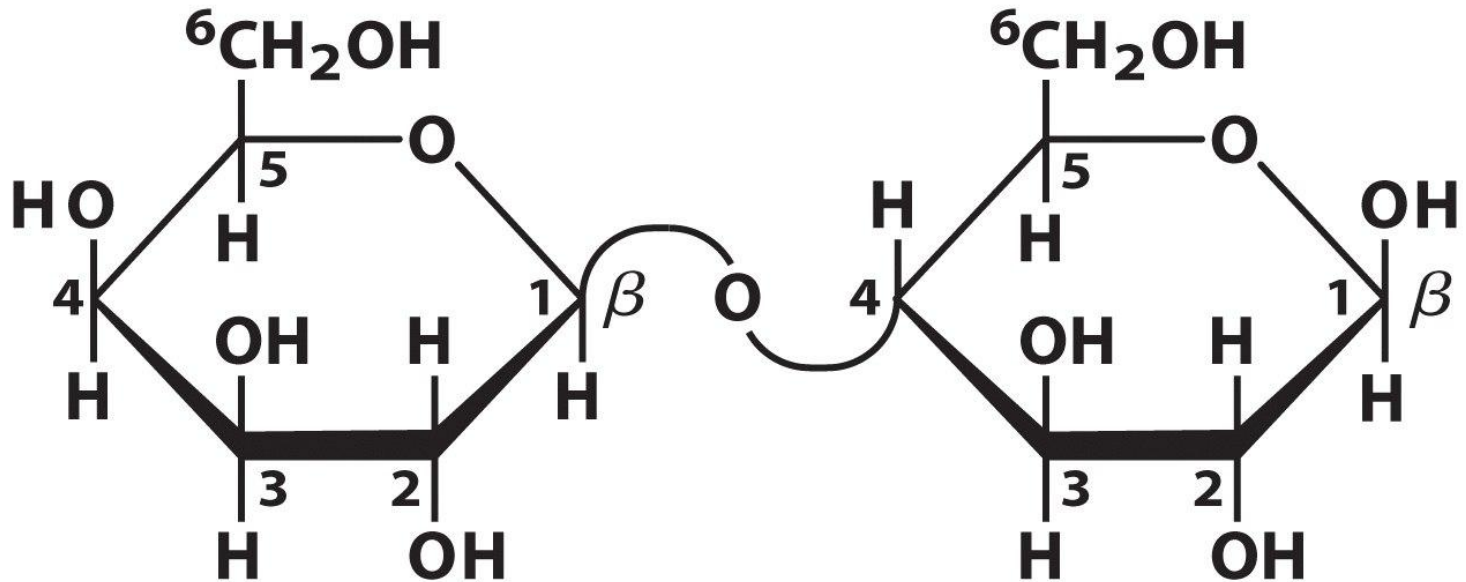
$\beta$ -D-Глюкопиранозил-?-D-глюкопираноза

(восстанавливающий, редуцирующий)



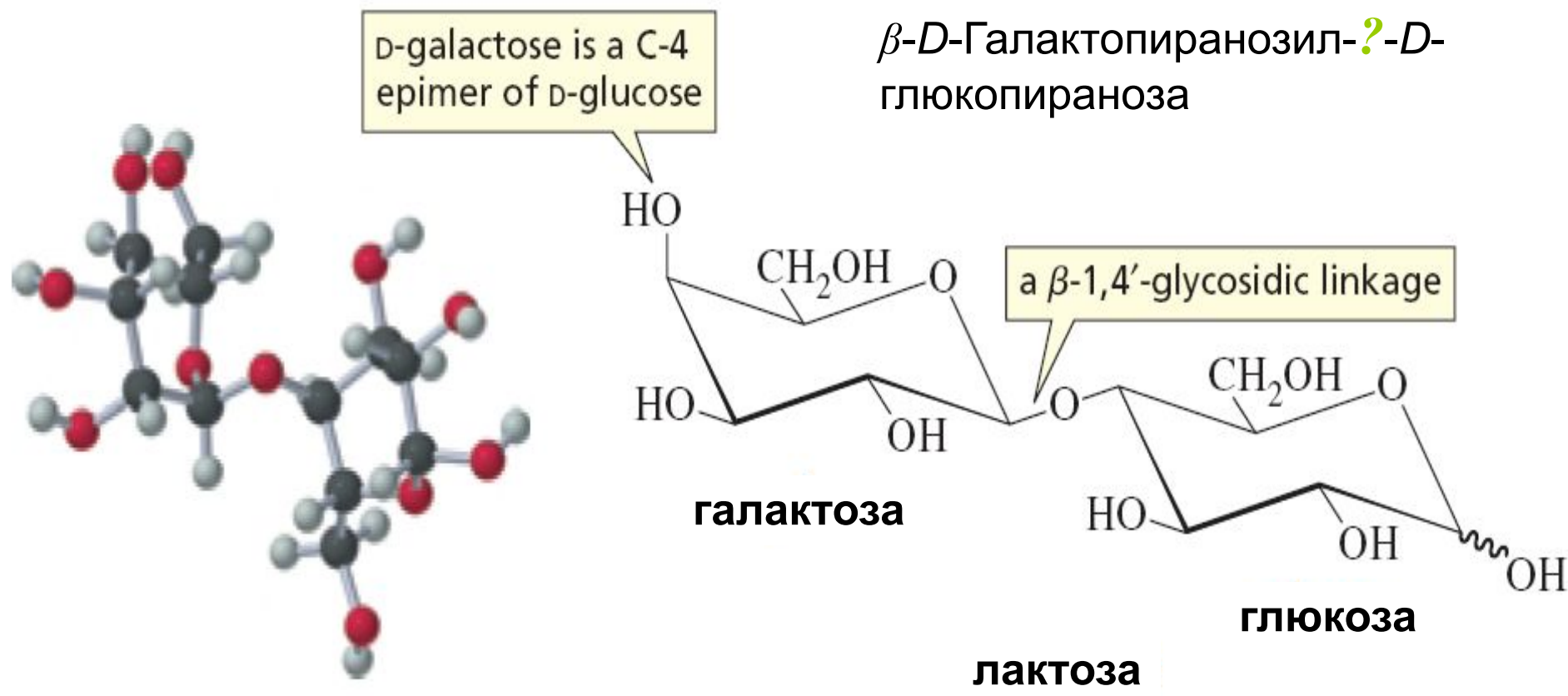
Сухой остаток содержит также: минеральные вещества, ферменты, витамины, пигменты, гормоны, посторонние химические вещества (до 0.6 г)

# Лактоза



$\beta$ -D-галактопиранозил-(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-глюкопираноза  
Gal( $\beta$ 1 $\rightarrow$ 4)Glc

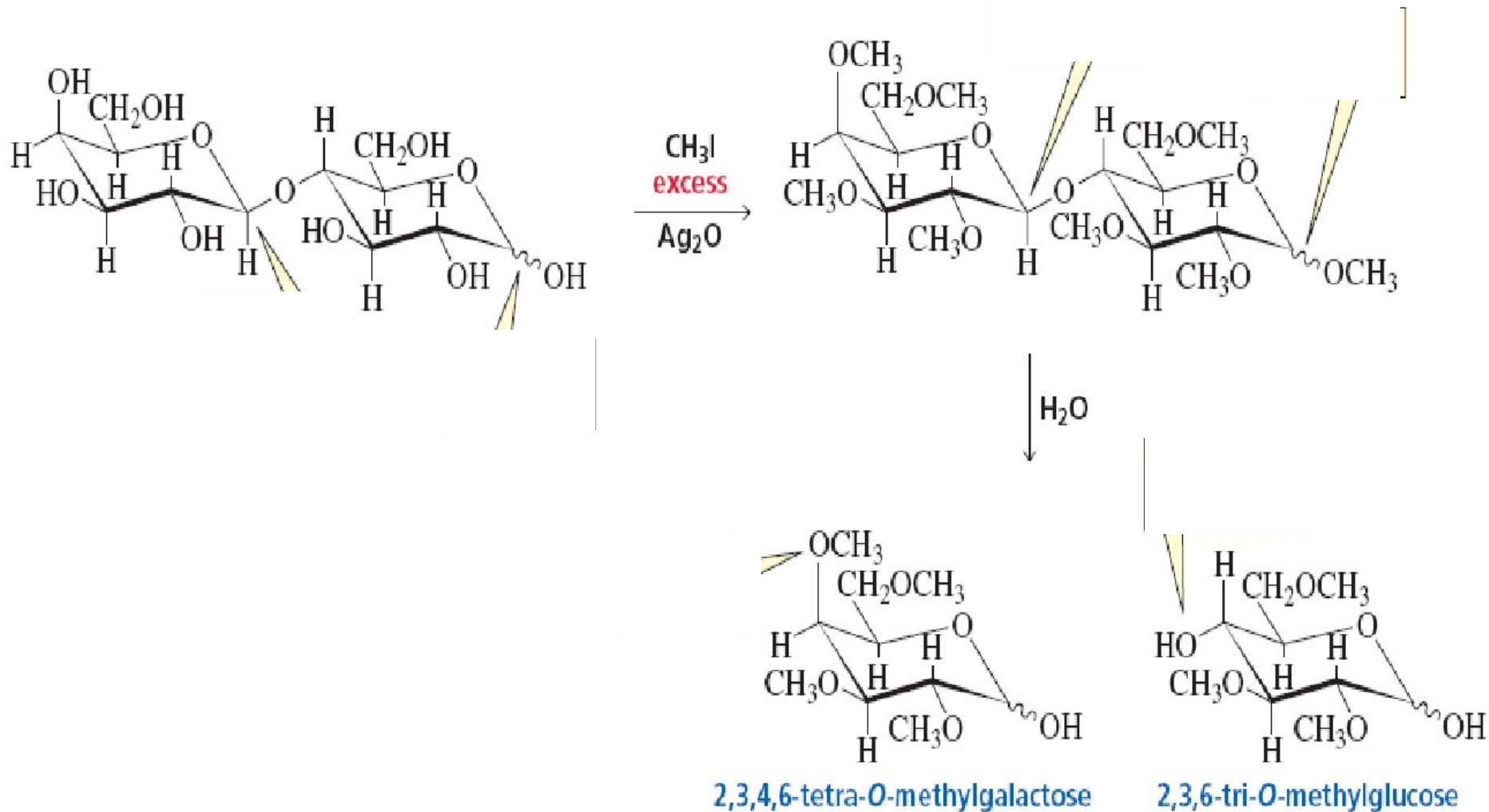
(восстанавливающий, редуцирующий)



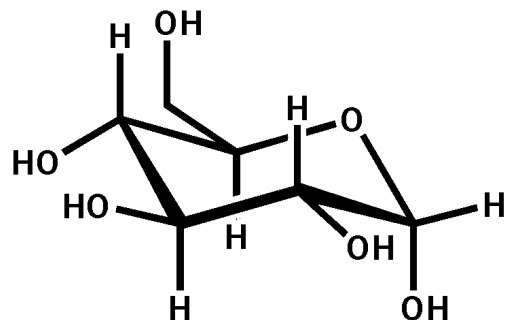
**Заболевания** – отсутствие лактазы - фермента, гидролизующего лактозу на глюкозу и галактозу (интолерантность);

**Галактоземия** – отсутствие ферментов, эпимеризующих галактозу в глюкозу

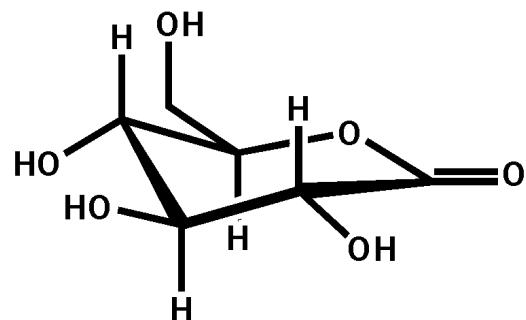
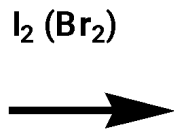
## Доказательство связи между моносахаридами в лактозе



# Окисление в гликобионовые кислоты

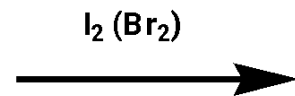
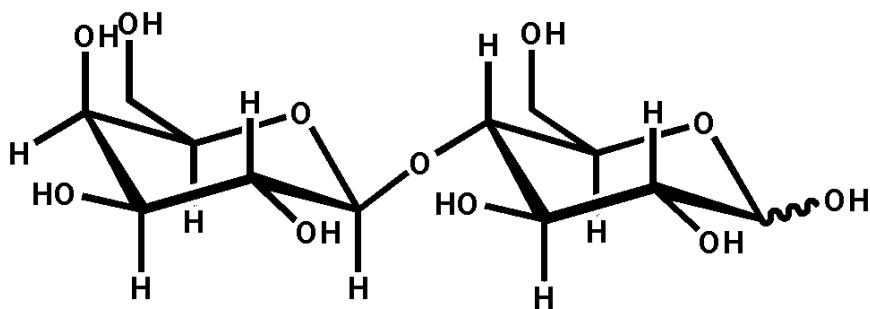


Глюкоза

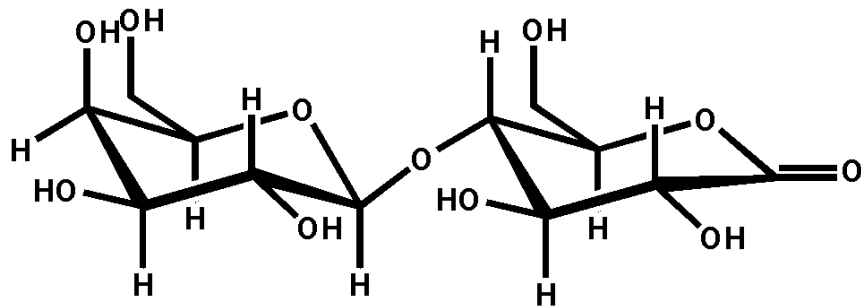


Глюконовая к-та (лактон)

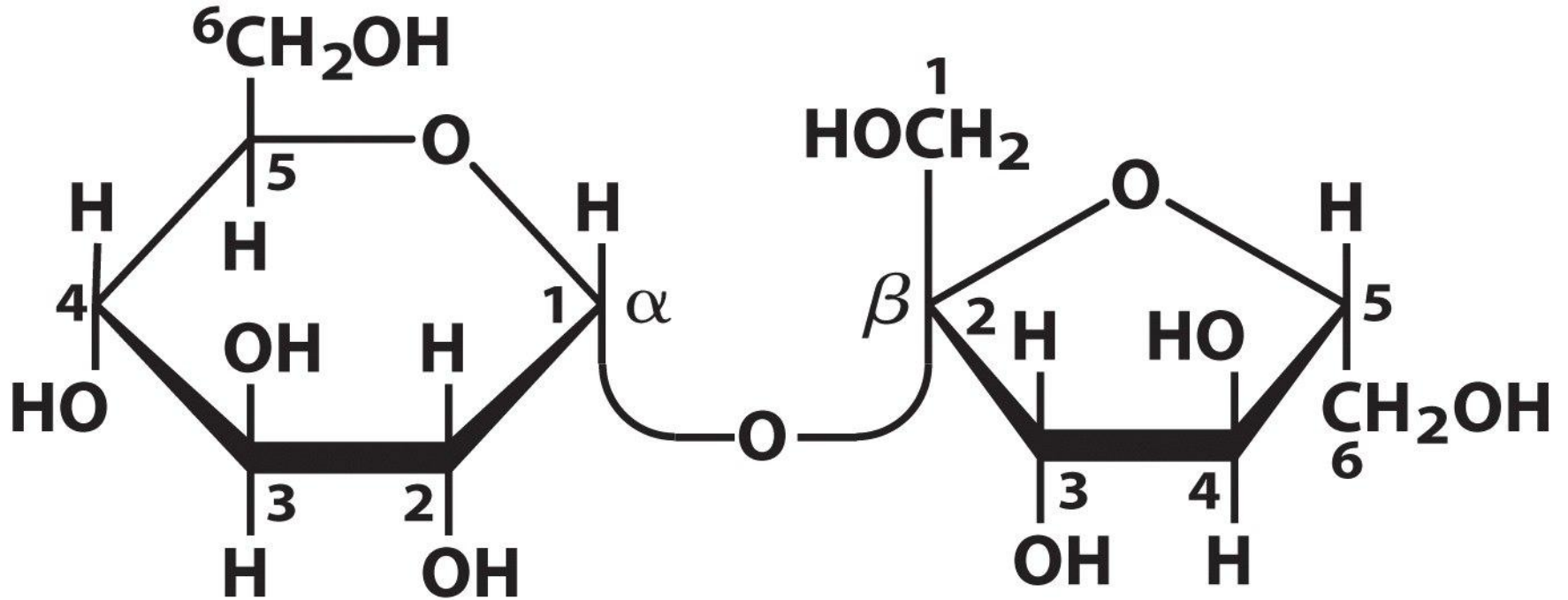
Лактоза



Лактобионовая  
к-та (лактон)



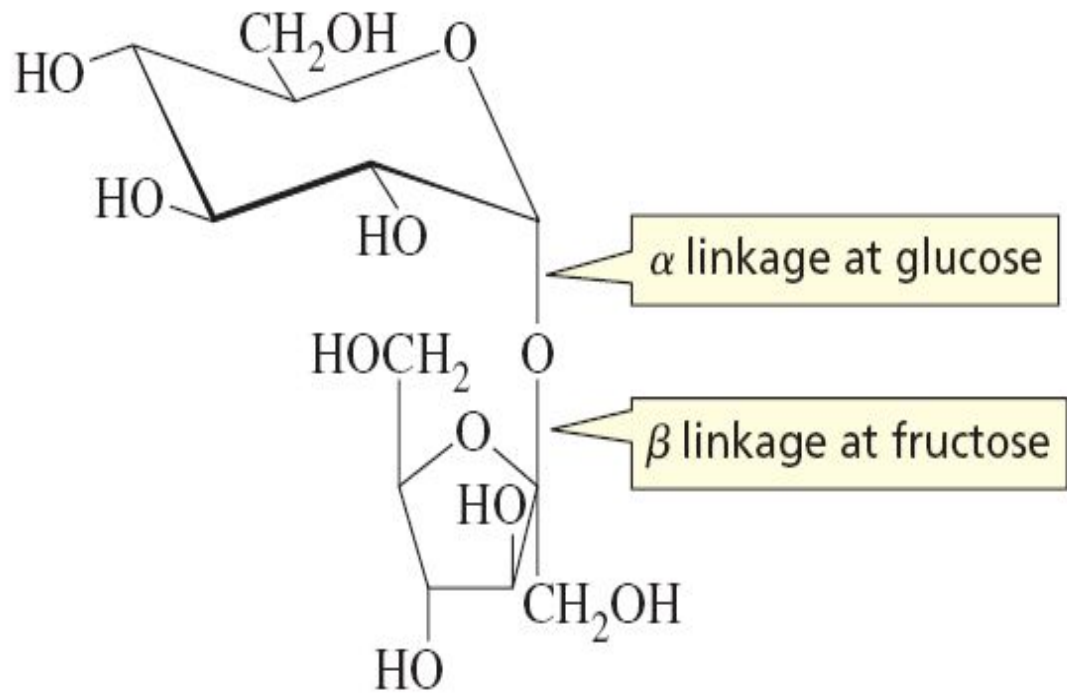
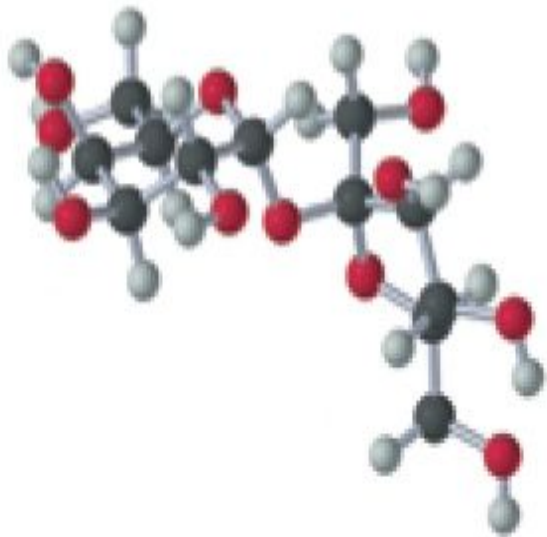
# Сахароза



$\alpha$ -D-глюкопиранозил(1→2)- $\beta$ -D-фруктофуранозид



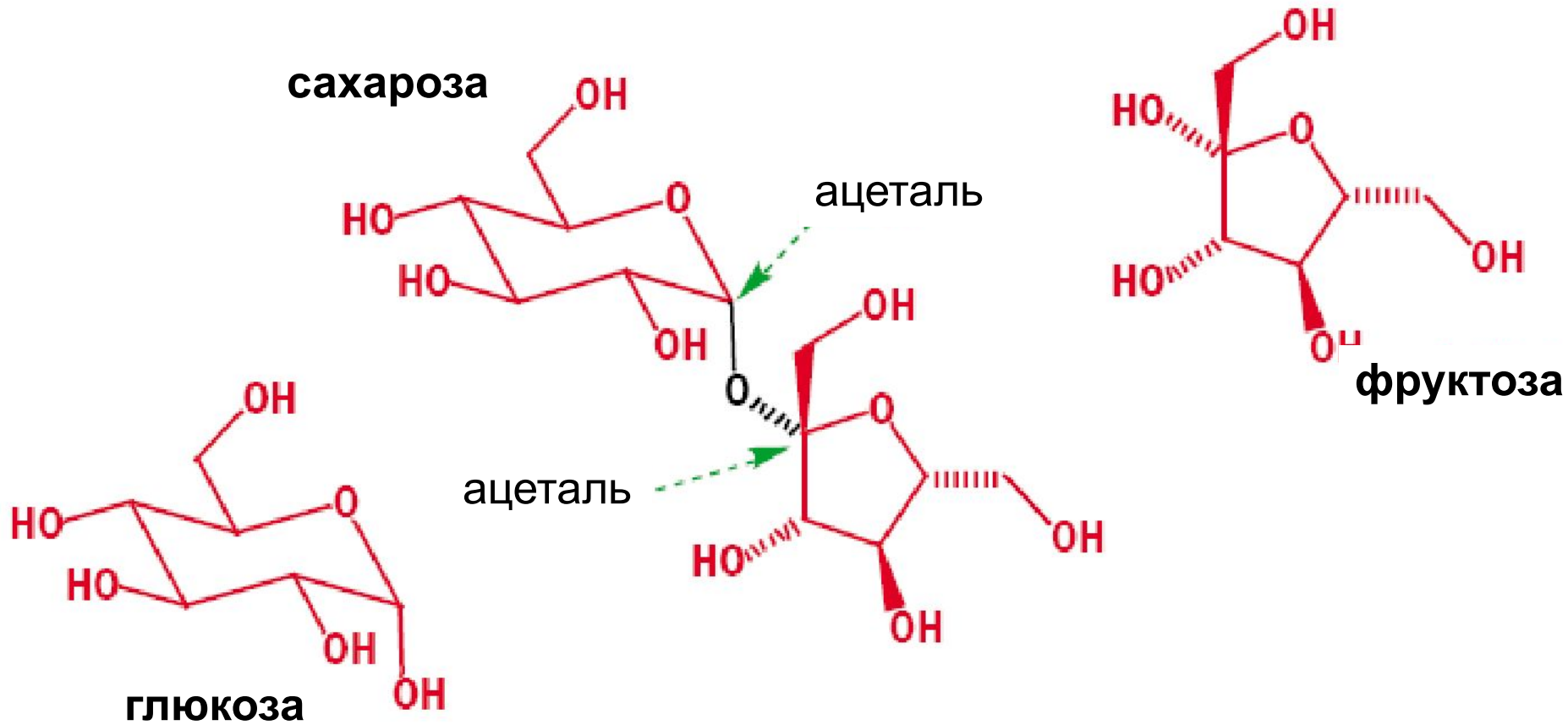
(невосстанавливающий)



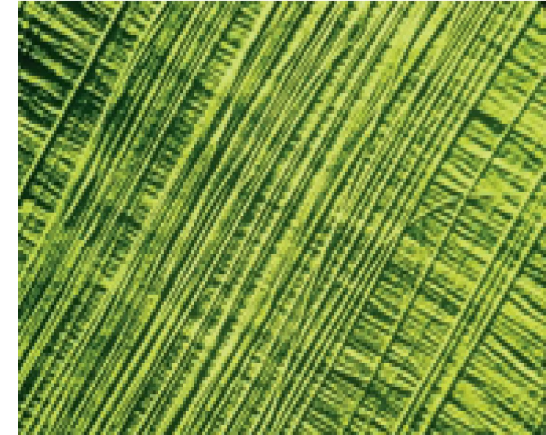
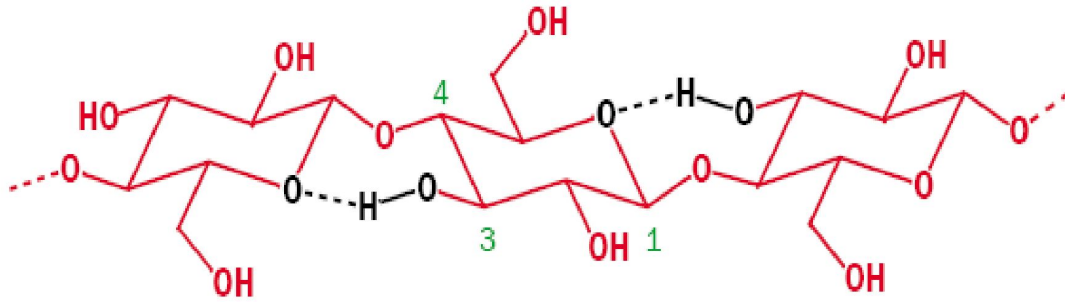
сахароза

$\alpha$ -D-Глюкопиранозил- $\beta$ -D-фруктофуранозид

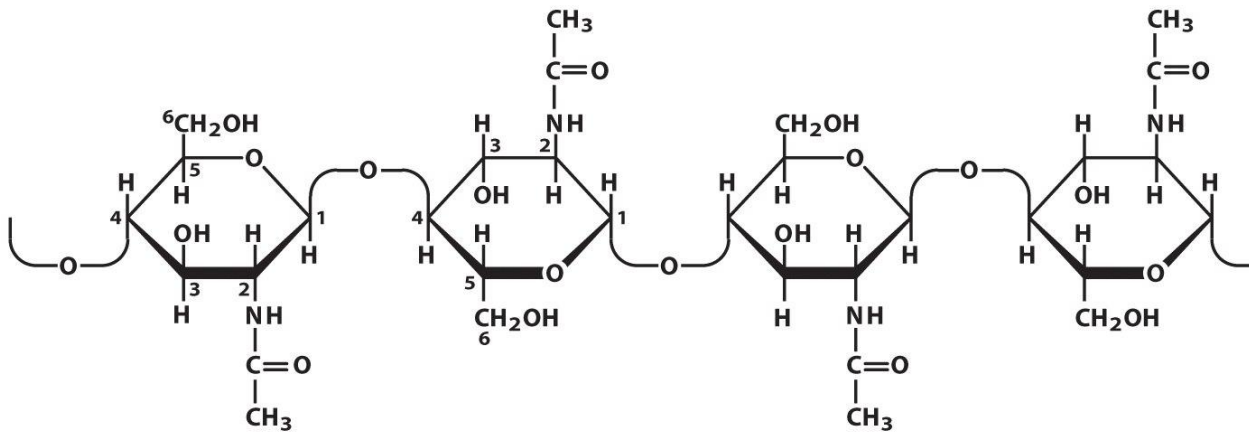
(невосстанавливающий)



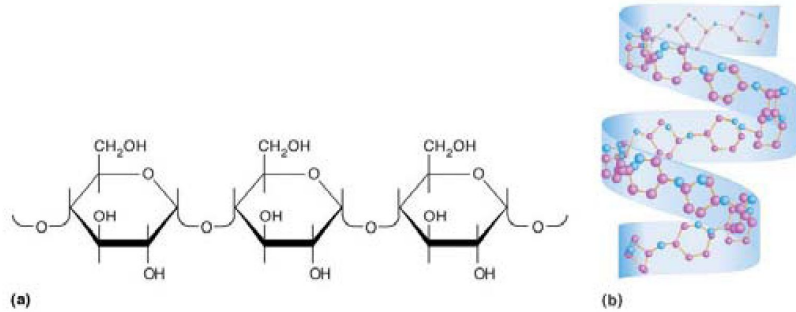
## Целлюлоза



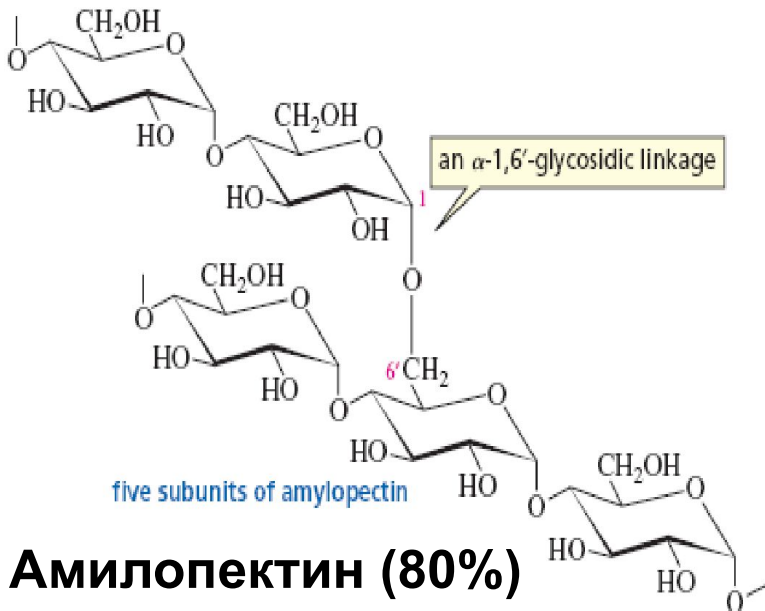
## Хитин



# Крахмал – смесь амилозы и амилопектина

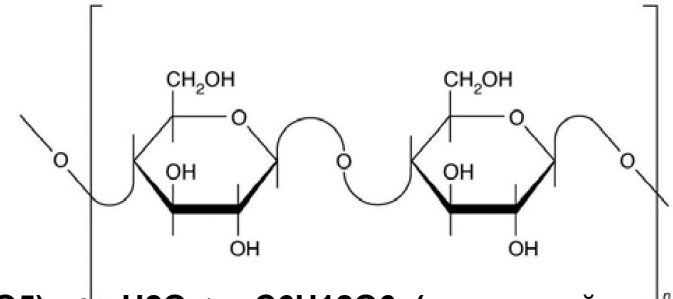


## Амилоза (20 %)

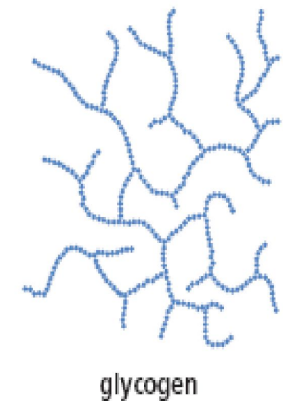
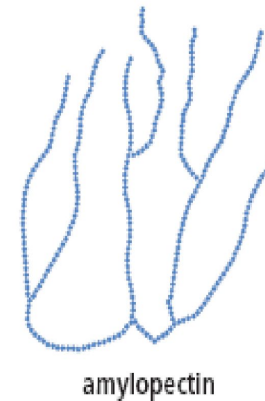


# Природные полисахариды

## Целлюлоза – линейный полимер



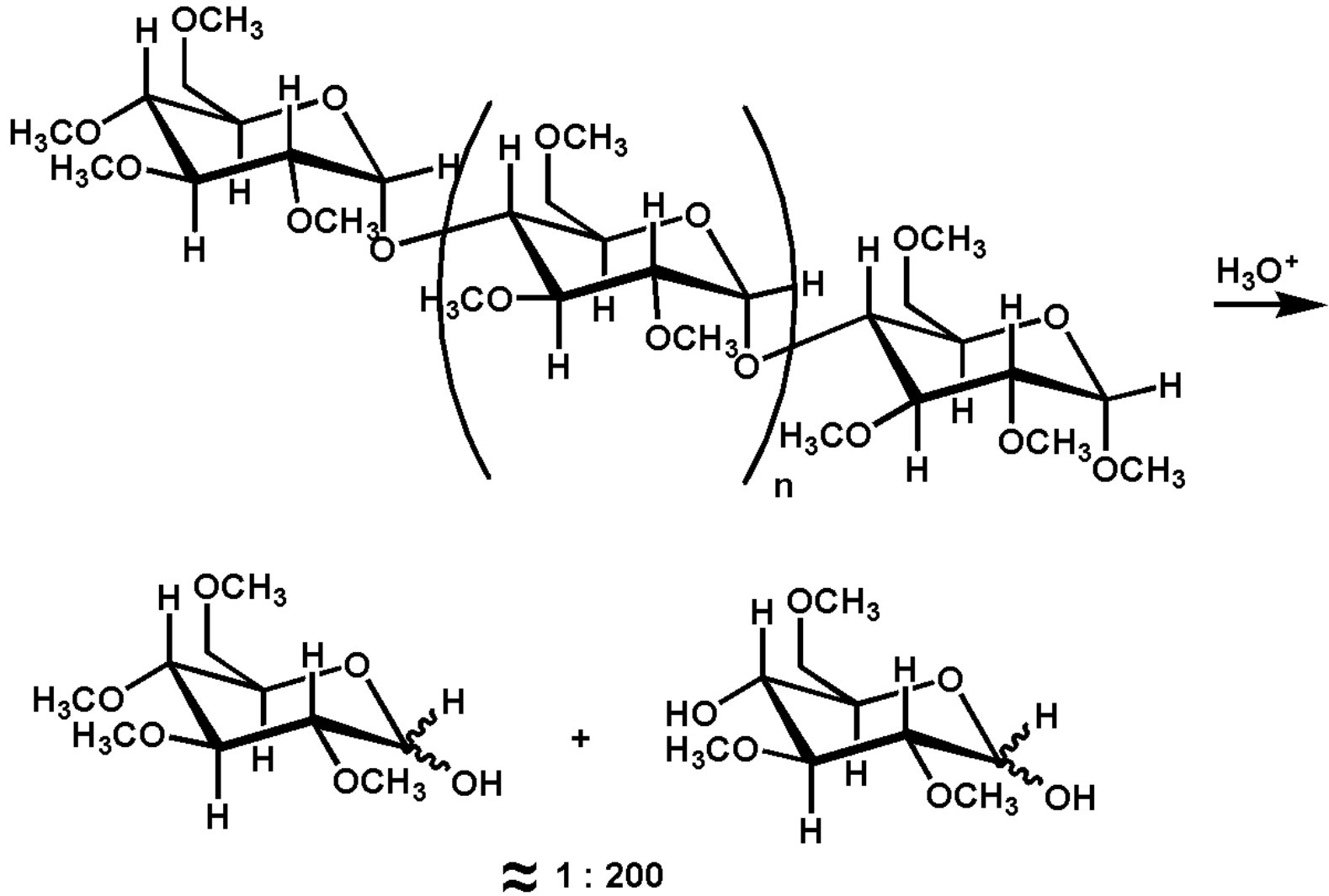
$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow nC_6H_{12}O_6$  (кислотный гидролиз)  
 ✓300–2500 глюкозных остатков /нить  
 ✓нити соединены между собой множеством водородных связей,  
 что придает целлюлозе большую механическую прочность

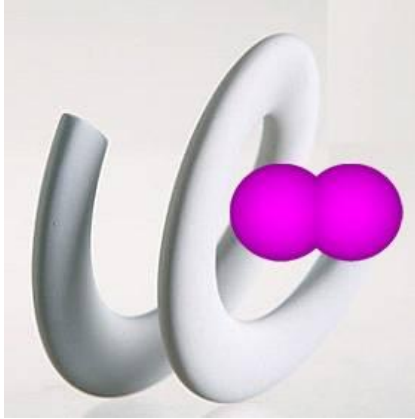


**Амилопектин**  
(растения)

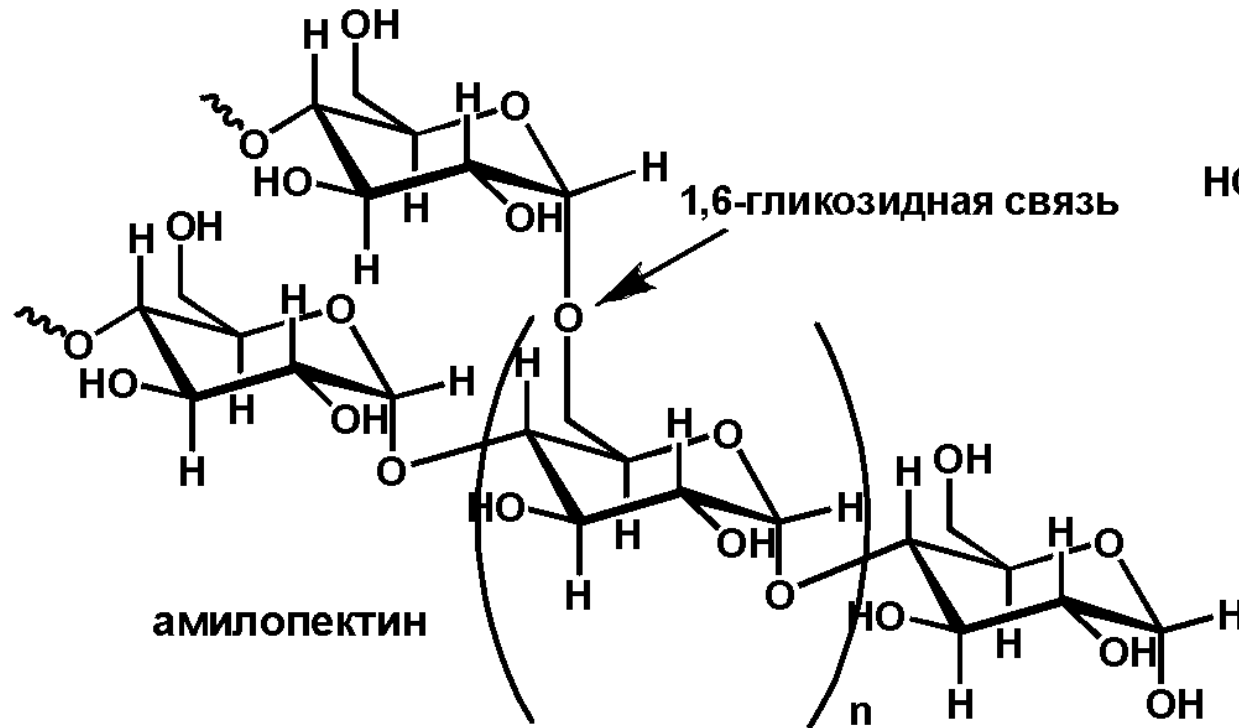
**Гликоген**  
(животные)

# Установление длины амилозной цепи

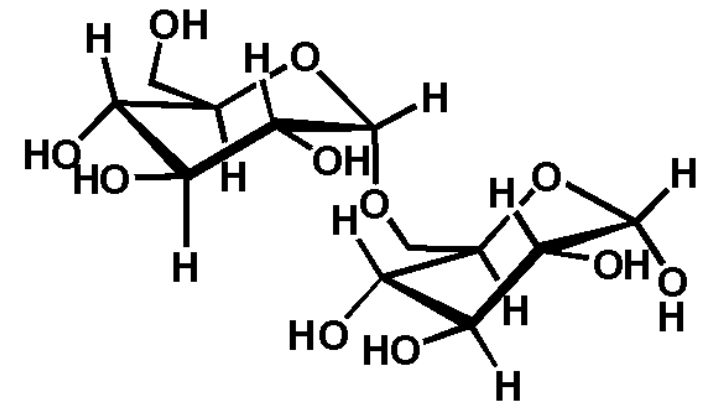




**Реакция с иодом  
(фиолетовое окрашивание)**

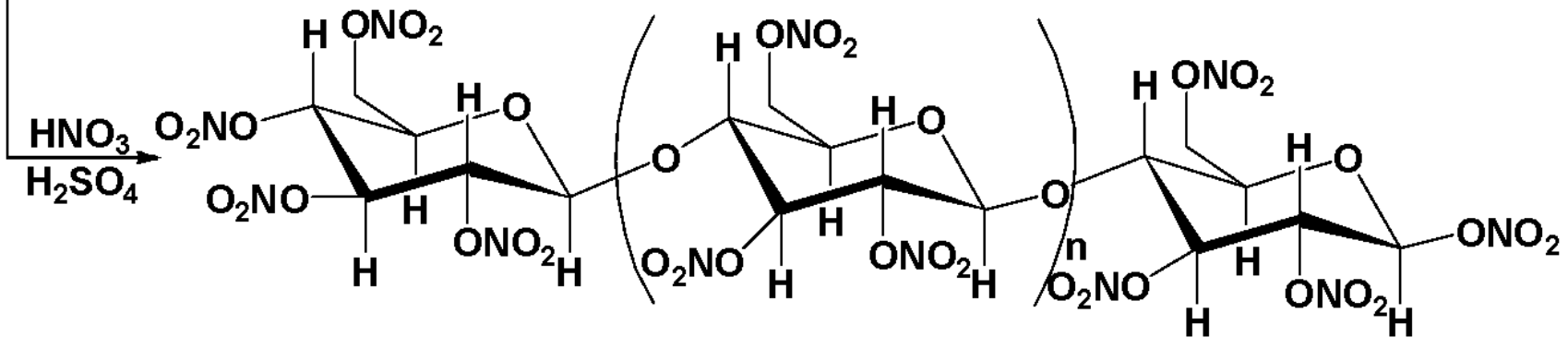
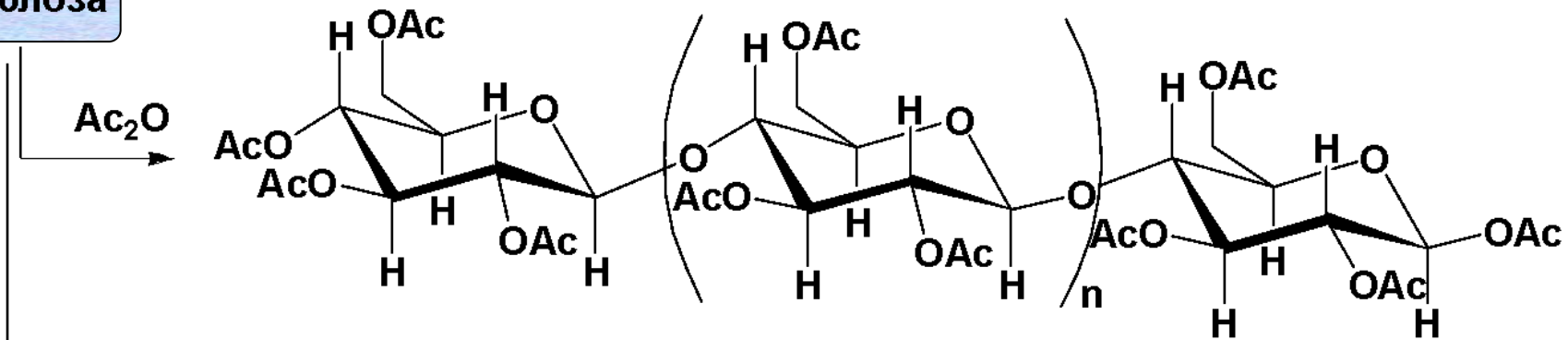


молекулярная масса ~ 200000 (1000 ед.)

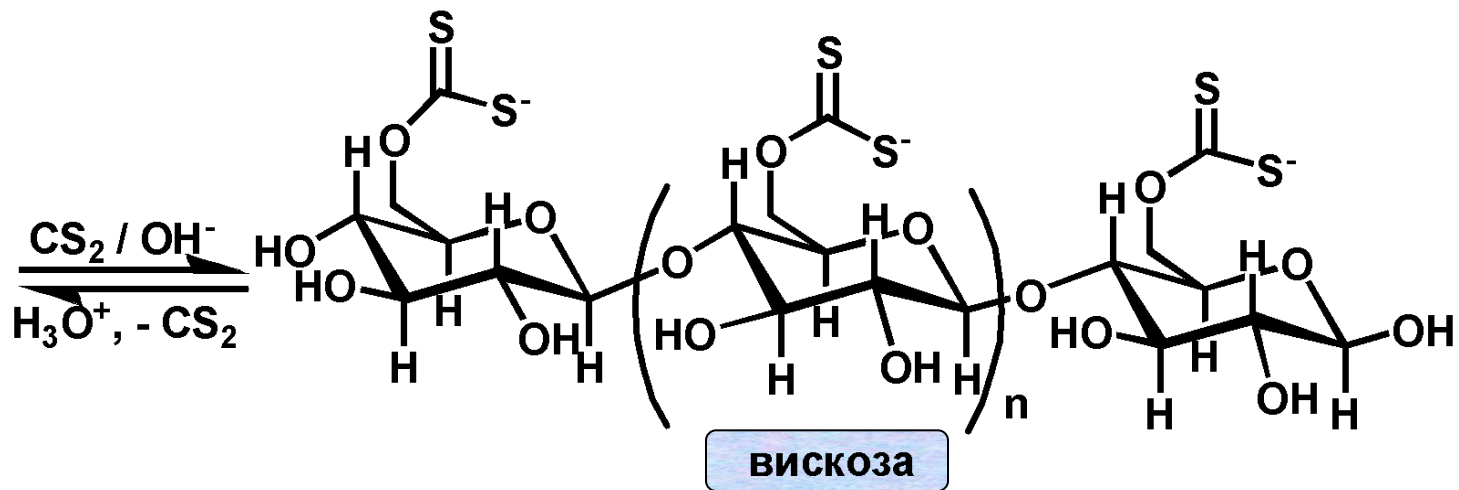


**изомальтоза  
( $\alpha$ -D-глюкопиранозил-  
(1,6)- $\alpha$ -D-глюкопираноза)**

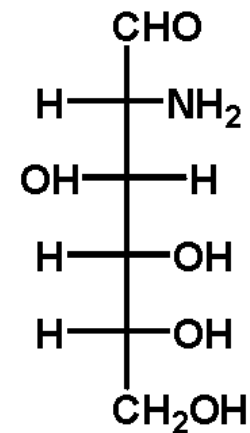
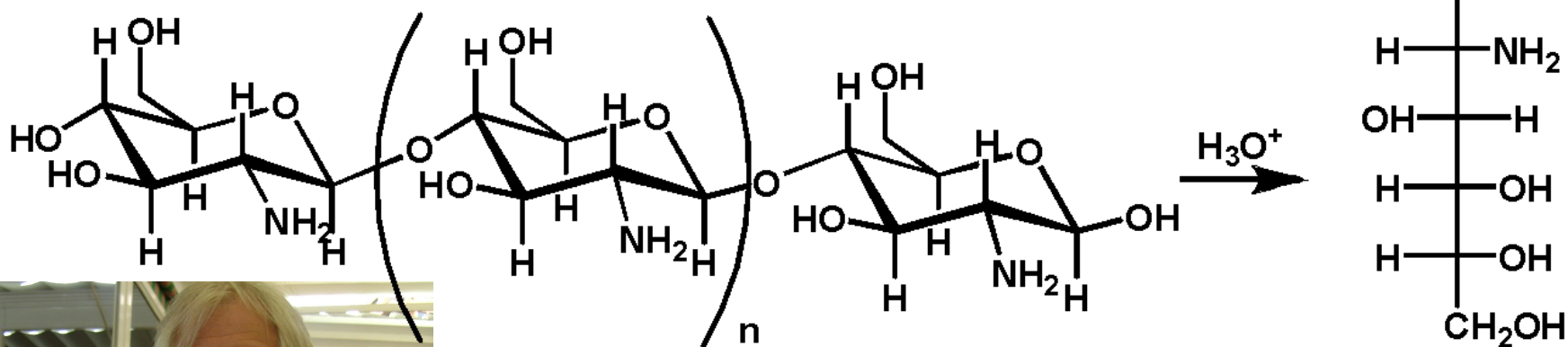
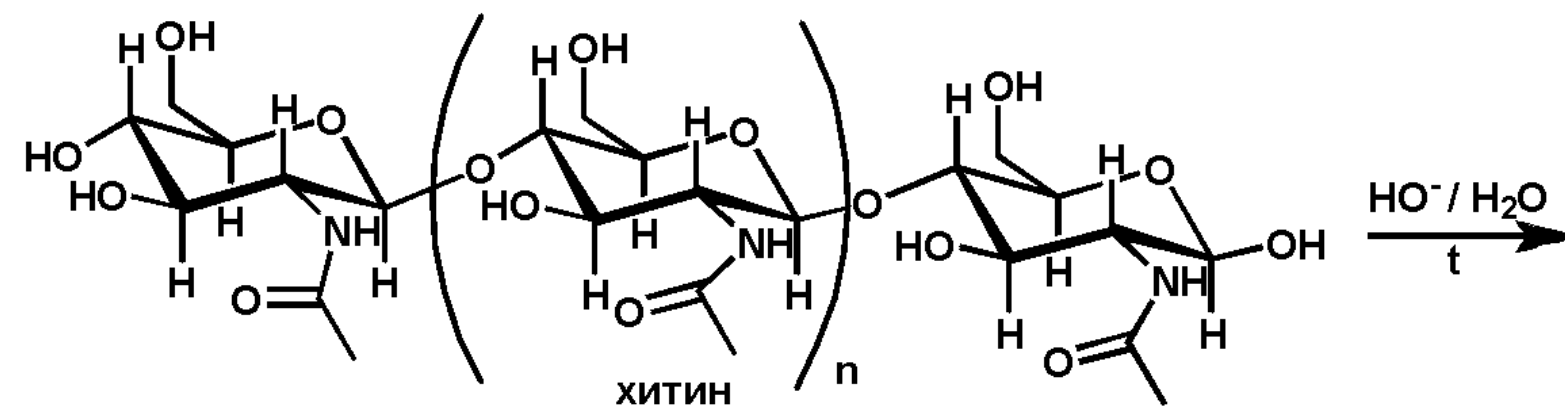
целлюлоза



целлюлоза



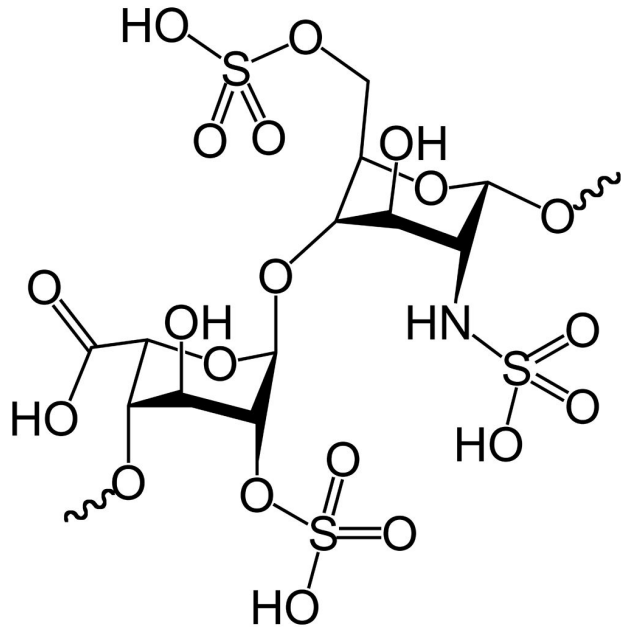




D-глюкозамин  
(2-амино-2-деокси-  
D-глюкоза)



# Гепарин



20 000 Да

связывается с ингибитором антитромбином III

фиксирует конформационное изменение,  
которое приводит к активации антитромбина

инактивирует тромбин и другие протеазы,  
вовлеченные в свертывание крови (фактор Ха)

**Гликозилирование**— ферментативный процесс, в ходе которого происходит присоединение остатков сахара к органическим молекулам.

В процессе гликозилирования образуются гликозиды, или, в случае белков и липидов, гликопротеиды и гликолипиды.

Гликозилирование является одной из форм ко-трансляционной и пост-трансляционной модификации белков.

# Муреин (пептидогликан)

-- гетерополимер

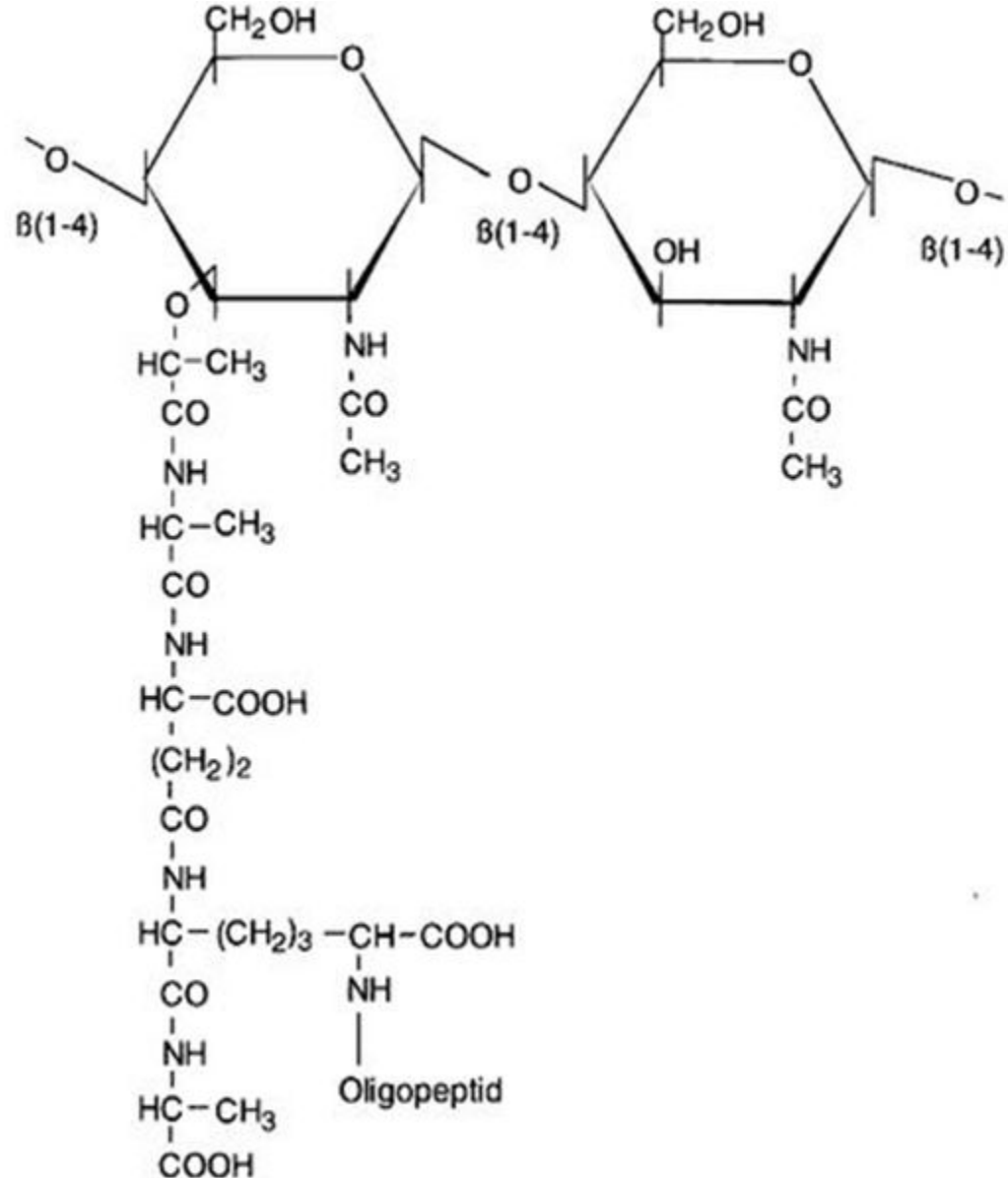
N-ацетилглюкозамина и N-ацетилмурамовой кислоты

Важнейший компонент клеточной стенки бактерий, выполняющий механические функции, ос защиты клетки, выполняет антигенные ф)

Характерен только для бактерий

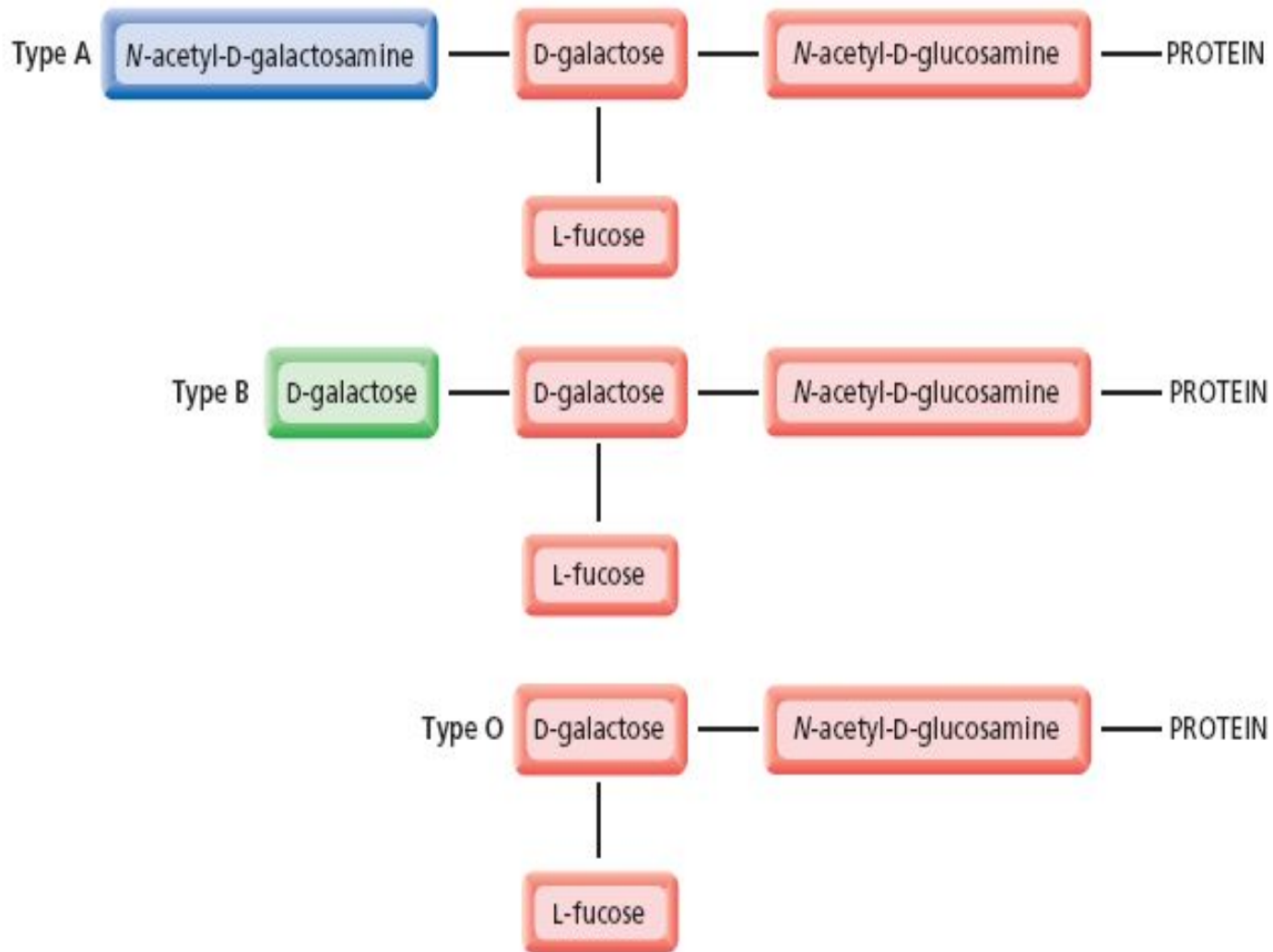
✓ образует упорядоченную структуру ячеистого строения

✓ Сшивка производится ферментом транспептидазой

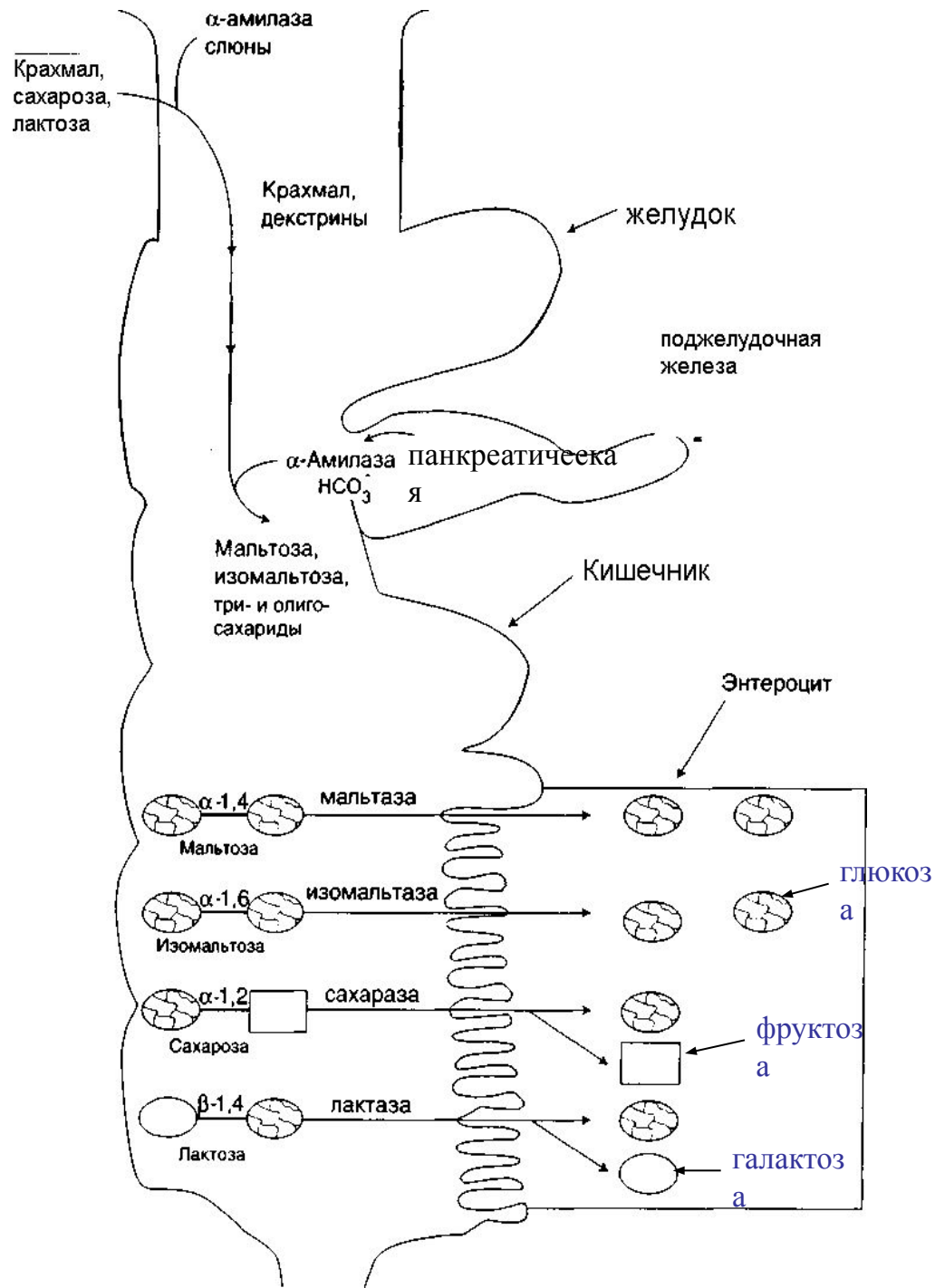


N-ацетилглюкозамин

# Детерминанты факторов крови

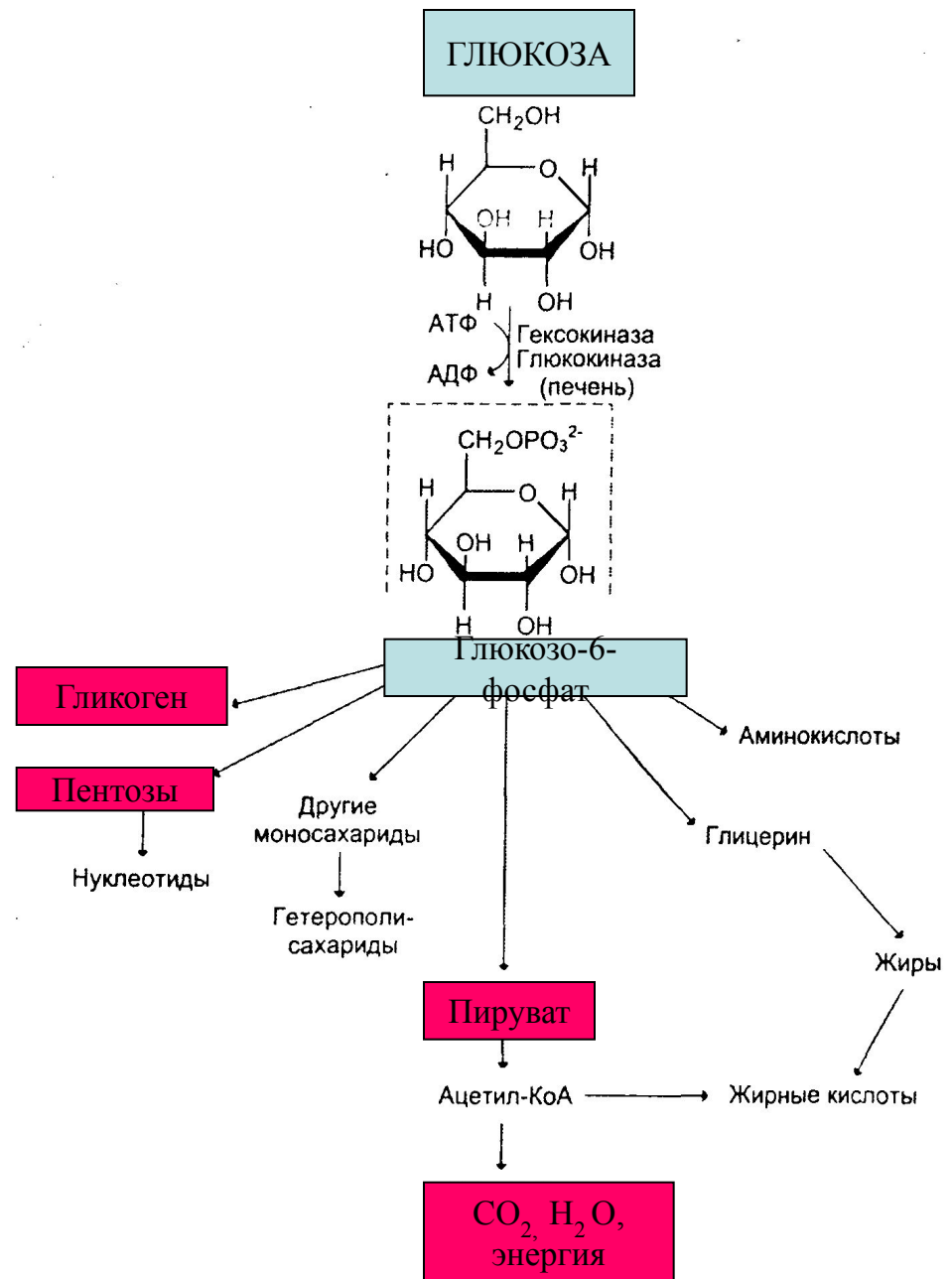


Процесс переваривания углеводов обеспечивается специфическими гидролазами, локализованными, соответственно: **α-амилаза слюны**; **панкреатическая α-амилаза** и **мальтаза, сахараза, лактаза**, работающими в тонком кишечнике. Его продуктами являются **моносахариды**. Глюкоза – основной продукт переваривания, другие моносахариды в процессе метаболизма могут превращаться в глюкозу или ее метаболиты. Во время пищеварения уровень глюкозы в крови превышает норму (**3,3 – 5,5 ммоль/л**), физиологическая гипергликемия в среднем составляет **8 – 10 ммоль/л**. По системе воротной вены большая ее часть попадает в печень. Ее высокие концентрации активируют глюкокиназу и синтез гликогена – гликогеногенез (в этом органе глюкоза депонируется).



Итак, глюкозо-6-фосфат может использоваться в клетке в различных превращениях, основными из которых являются: **синтез гликогена, катаболизм с образованием  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  или лактата, синтез пентоз в пентозо-фосфатном цикле.** Катаболизм глюкозы – источник энергии для организма. Он состоит из ее специфического распада в реакциях гликолиза и, после образования пирувата, проходит в общих путях катаболизма белков, жиров и углеводов, т.е – окислительном декарбоксилировании пирувата и сгорании затем его ацила -АцетилКоА в цикле Кребса.

В то же время, глюкозо-6-фосфат – не только субстрат для окисления, но и материал для синтеза новых соединений (см. рис.).



Метаболизм глюкозо-6-фосфата.

Сколько восстанавливающих дисахаридов можно построить из двух остатков D-глюкопиранозы? Напишите формулы трех соединений.

Углеводородным фрагментом токсинов некоторых микобактерий является невосстанавливающий дисахарид трегалоза, построенный из остатков  $\alpha$ -D-глюкопиранозы. Напишите структуру трегалозы.



## Рекомендуемая литература

1. Ю. С. Шабаров, Моно- и дисахариды (методическая разработка для студентов III курса), Москва, Химфак, 1988
2. B. G. Davis, A. J. Fairbanks, Carbohydrate Chemistry, Oxford University Press, 2003