



# УГЛЕВОДЫ (сахариды, сахара)



# Углеводы

---

- Общая формула  $C_n(H_2O)_m$
- Образуются из  $CO_2$  и  $H_2O$  в процессе фотосинтеза:  
$$6CO_2 + 6H_2O + \text{солнечный свет} = C_6H_{12}O_6 + 6 O_2$$
- Молярная масса варьируется от 90 г/моль до  $> 200,000,000$  г/моль
- Функции:
  - Источник энергии  
$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O + \text{энергия}$$
  - Структурные компоненты клеточных мембран
- Обычно ковалентно связаны с белками и липидами - гликоконъюгаты

# ИСТОЧНИКИ



Сахарный тростник



Свекла



Зерновые культуры

**Моносахариды** – углеводы, которые не могут быть гидролизованы на более простые (глюкоза, фруктоза)

**Дисахариды** – гидролизуются с образованием двух моносахаридов (сахароза)

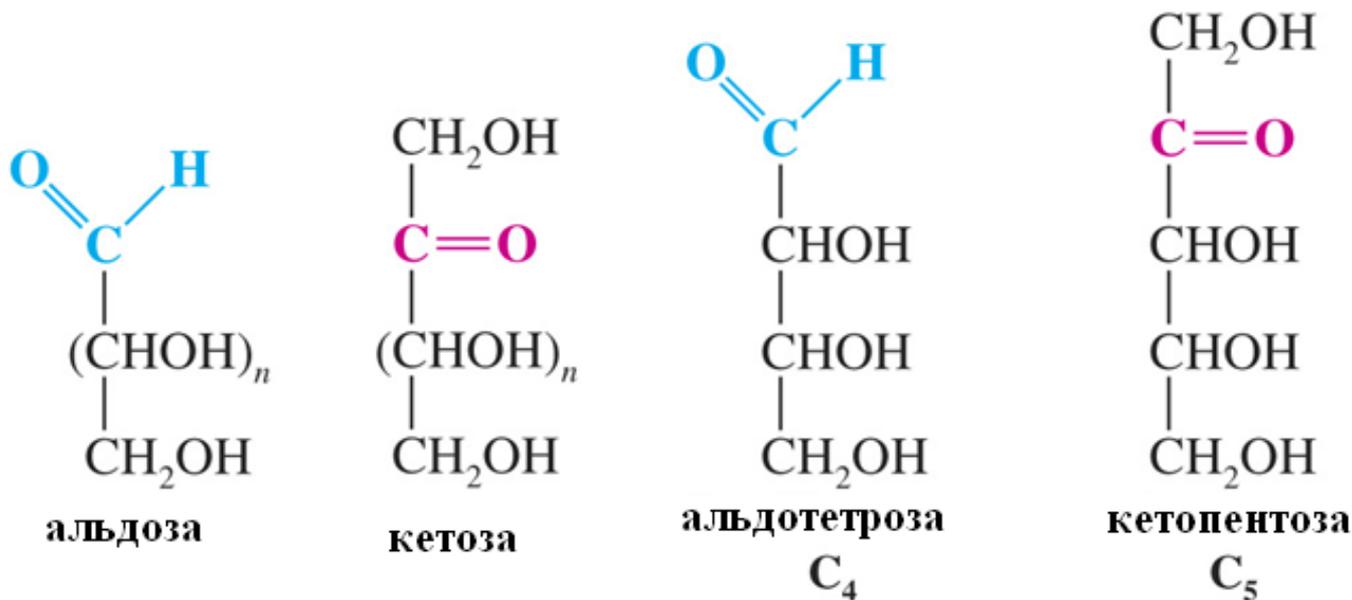
**Олигосахариды** – гидролизуются с образованием до 10 моносахаридов.

**Полисахариды** – биополимеры (крахмал).

# • Моносахариды

## – Классификация

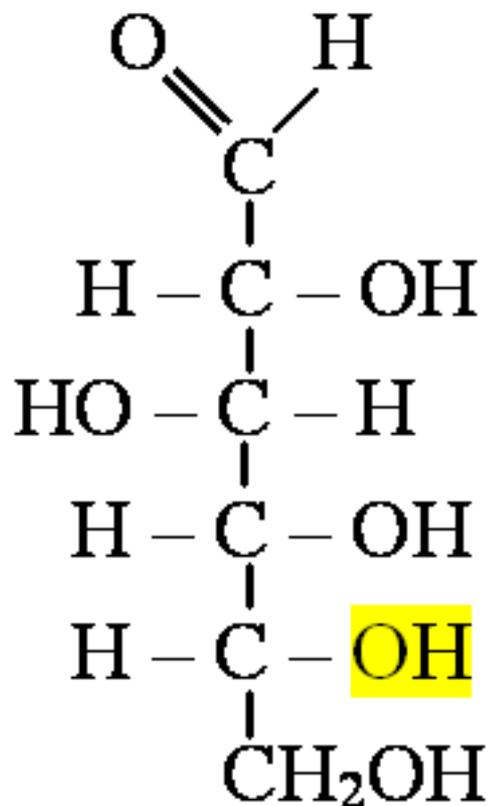
- (1) Количество атомов углерода
- (2) Присутствие альдегидной или кетонной группы



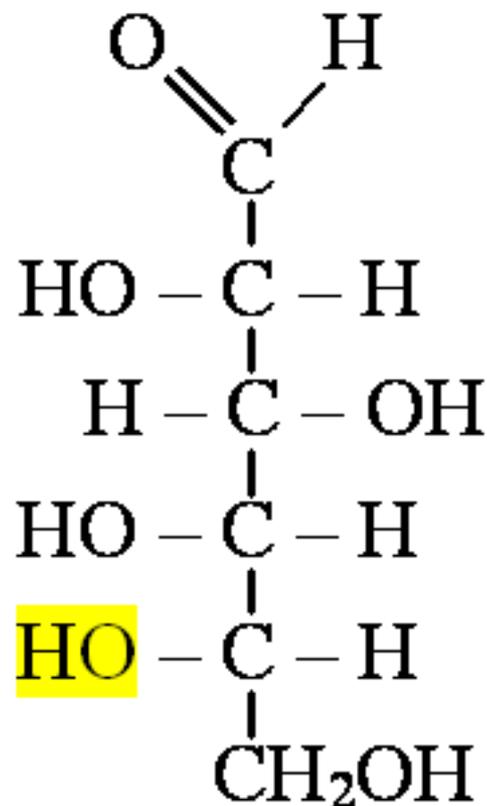
## – D и L Моносахариды



# Номенклатура



D - глюкоза



L - глюкоза

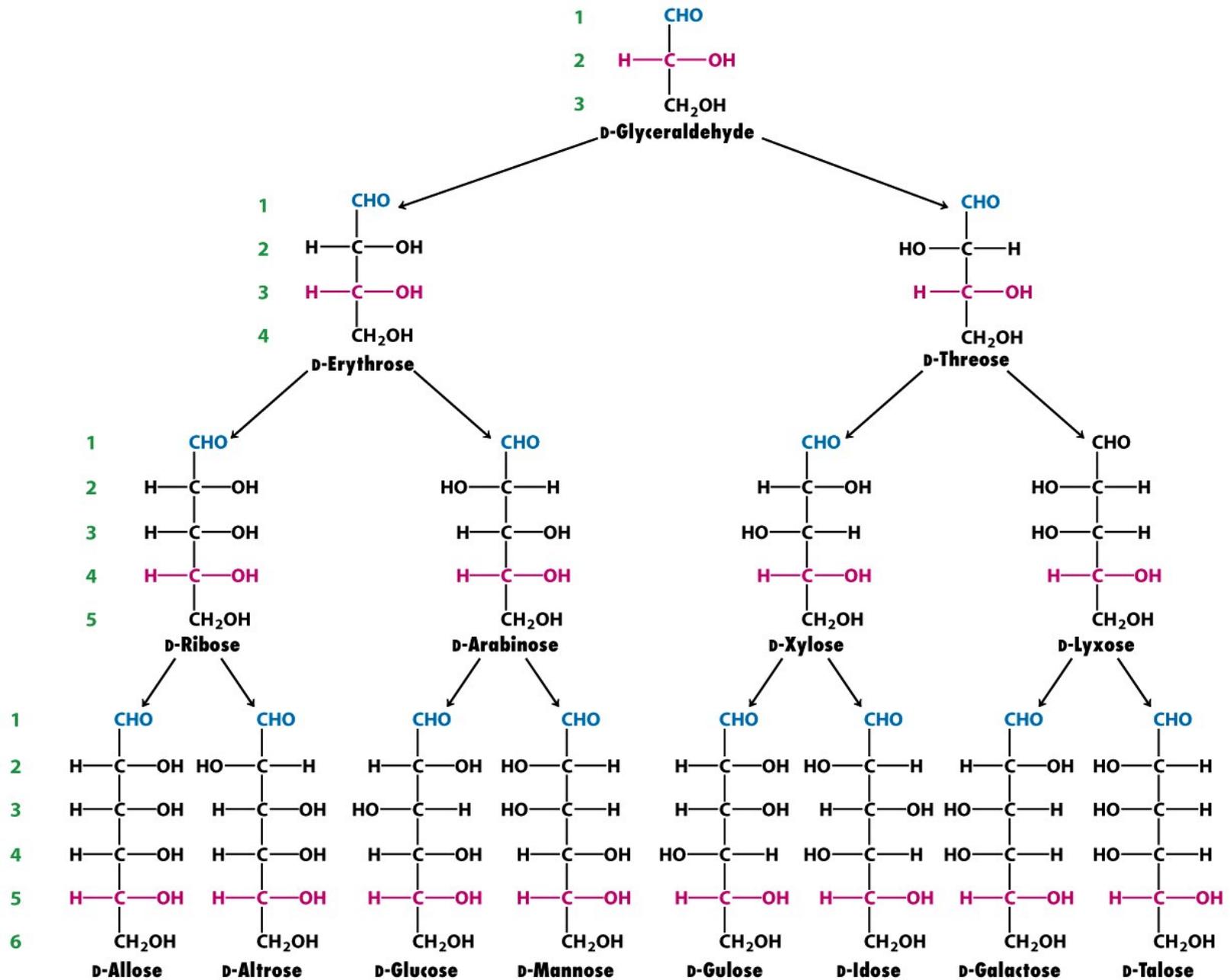
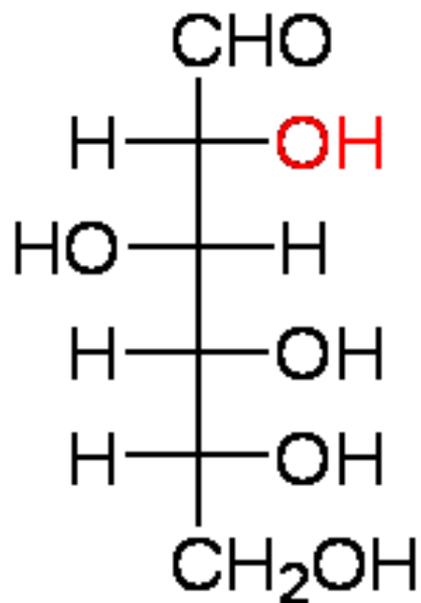


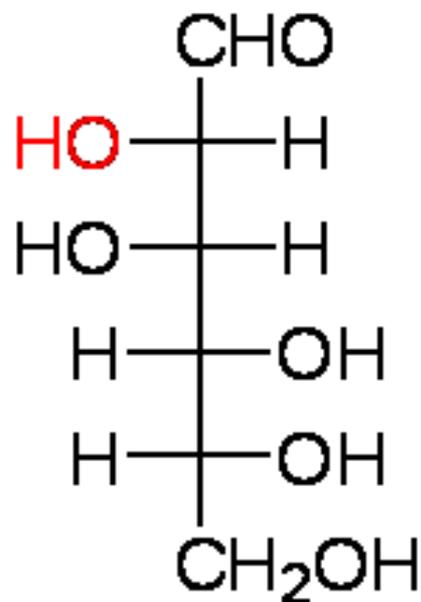
Figure 11-2  
 Biochemistry, Sixth Edition  
 © 2007 W. H. Freeman and Company

**Эпимеры** – стереоизомеры, отличающиеся конфигурацией одного хирального центра

Например: D-глюкоза и D-манноза - пара  $C_2$  эпимеров



D- глюкоза

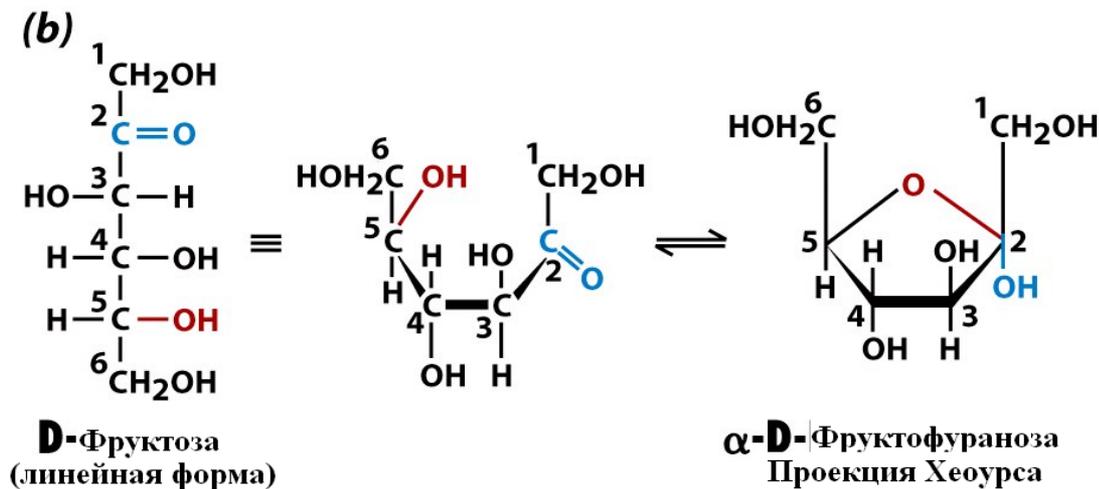
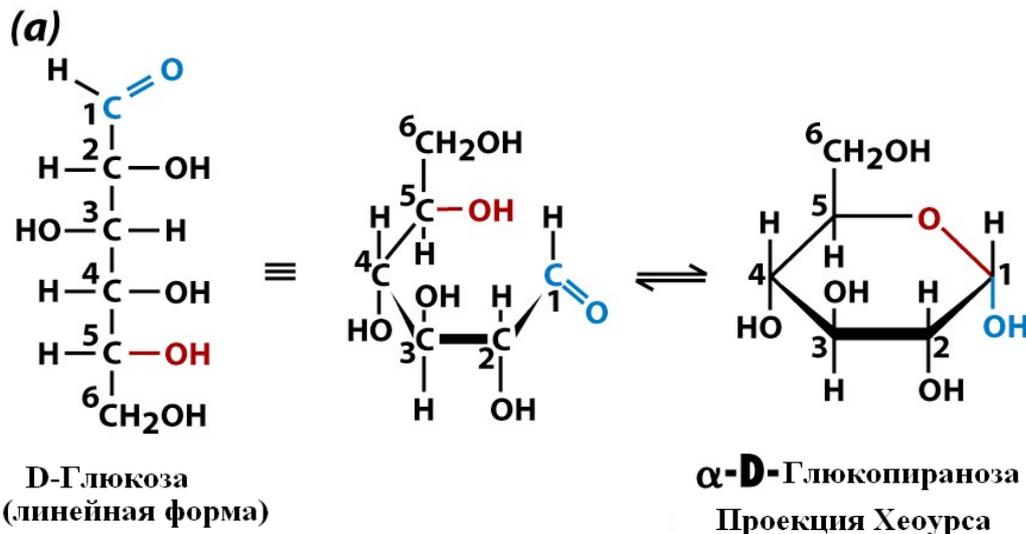


D- манноза

**ЭПИМЕРЫ**

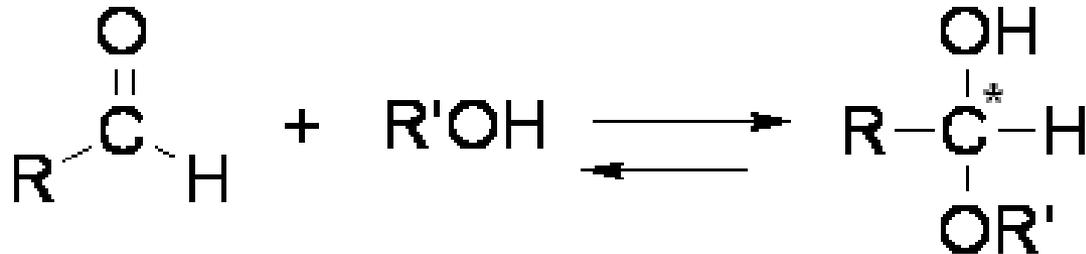
# Циклизация моносахаров

- Пентозы и гексозы подвергаются циклизации
- Циклические формы представлены проекциями Хеурса.



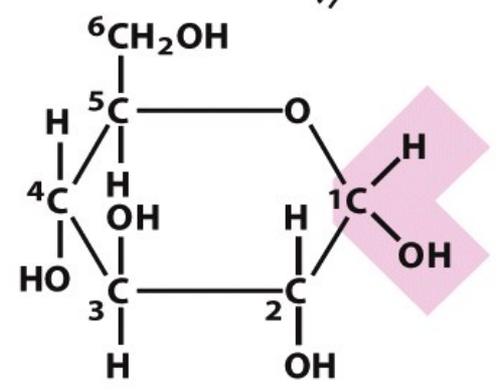
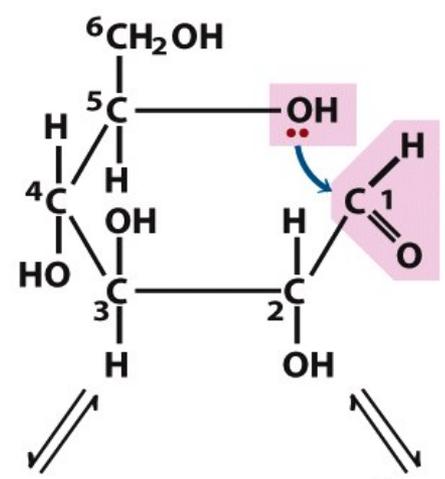
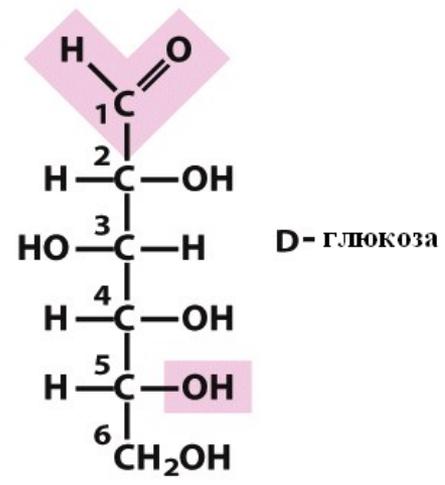
# Циклизация моносахаров

- Нуклеофильное присоединение

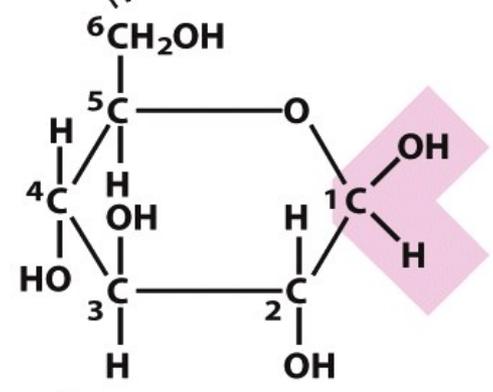


**полуацетальный  
гидроксил**

- Углеродный атом становится новым хиральным центром и называется **аномерным** атомом углерода.
- Положение новой гидроксильной группы (полуацетальной) указывает на вид аномера  $\alpha$  или  $\beta$
- Если аномерный (полуацетальный) гидроксил в ТРАНС-положении относительно  $\text{CH}_2\text{OH}$  - это  $\alpha$
- Если аномерный (полуацетальный) гидроксил в ЦИС-положении относительно  $\text{CH}_2\text{OH}$  - это  $\beta$



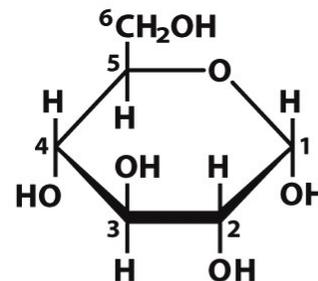
$\alpha$ -D- глюкопираноза



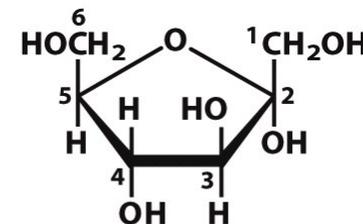
$\beta$ -D- глюкопираноза

# Пиранозы и фуранозы

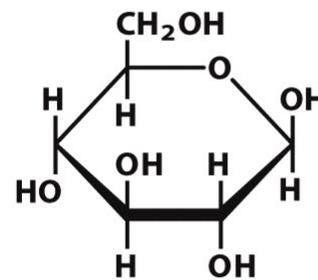
- Шестичленные циклы **пиранозы**
- Пятичленные циклы **фуранозы**
- Аномерный атом записывается справа
- $\alpha$  и  $\beta$  изомеры называются аномерами



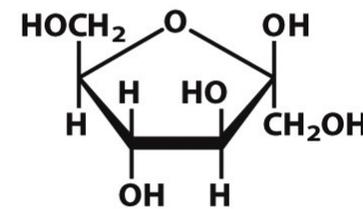
$\alpha$ -D-Glucopyranose



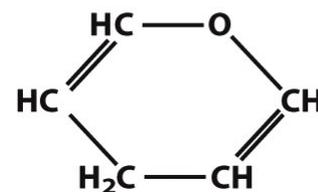
$\alpha$ -D-Fructofuranose



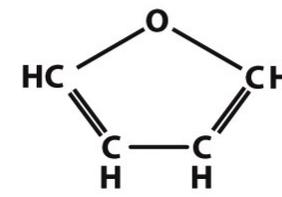
$\beta$ -D-Glucopyranose



$\beta$ -D-Fructofuranose



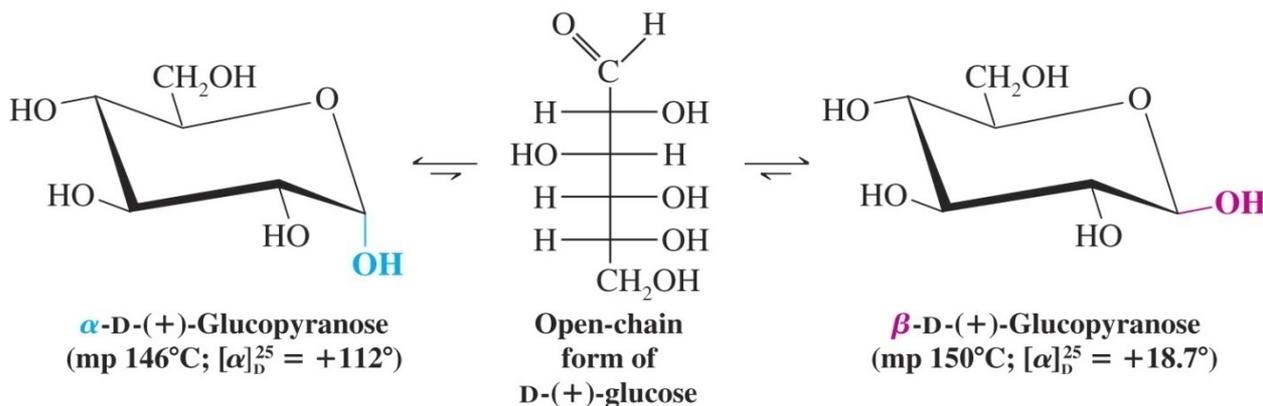
Pyran



Furan

## • Мутаротация

- $\alpha$ - и  $\beta$ -формы глюкозы могут быть разделены
  - Чистая  $\alpha$ -глюкоза имеет угол вращения  $+112^\circ$
  - Чистая  $\beta$ -глюкоза -  $+18.7^\circ$
- При хранении раствора  $+52.7^\circ$
- Мутаротация - постепенное самопроизвольное изменение величины оптического вращения свежеприготовленных растворов оптически активных соединений вследствие взаимопревращения таутомерных форм моносахаридов до установления динамического равновесия между ними

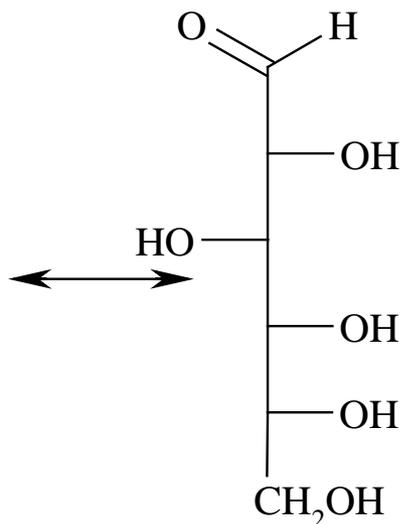
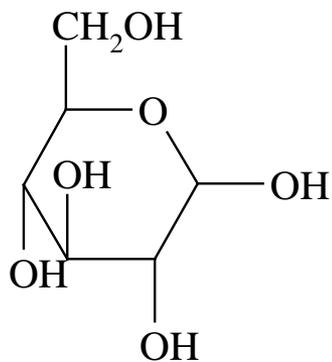


Равновесная смесь содержит 36%  $\alpha$ -глюкозы и 64%  $\beta$ -глюкозы

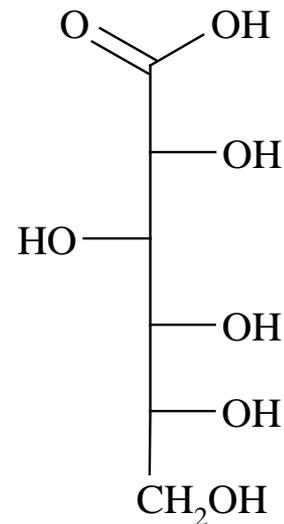
- Более стабильная  $\beta$ -глюкоза преобладает
- Около 1 % составляет открытая форма



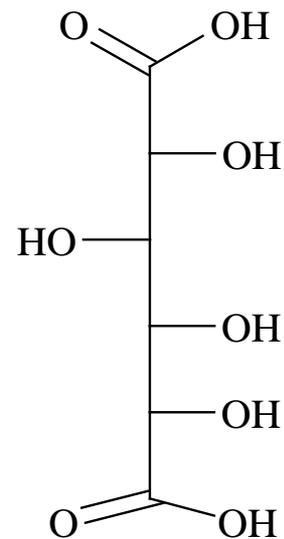
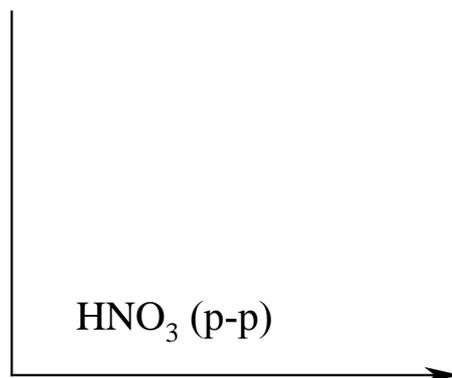
... в кислой среде



D-глюкоза

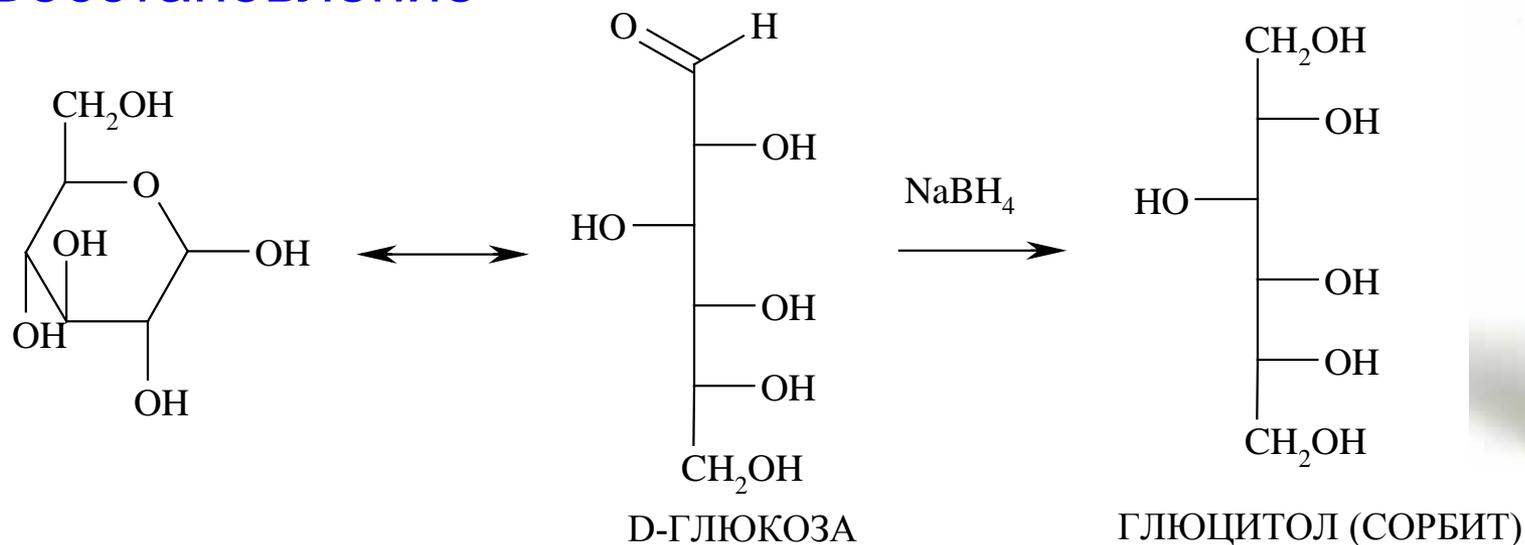


D-глюконовая кислота

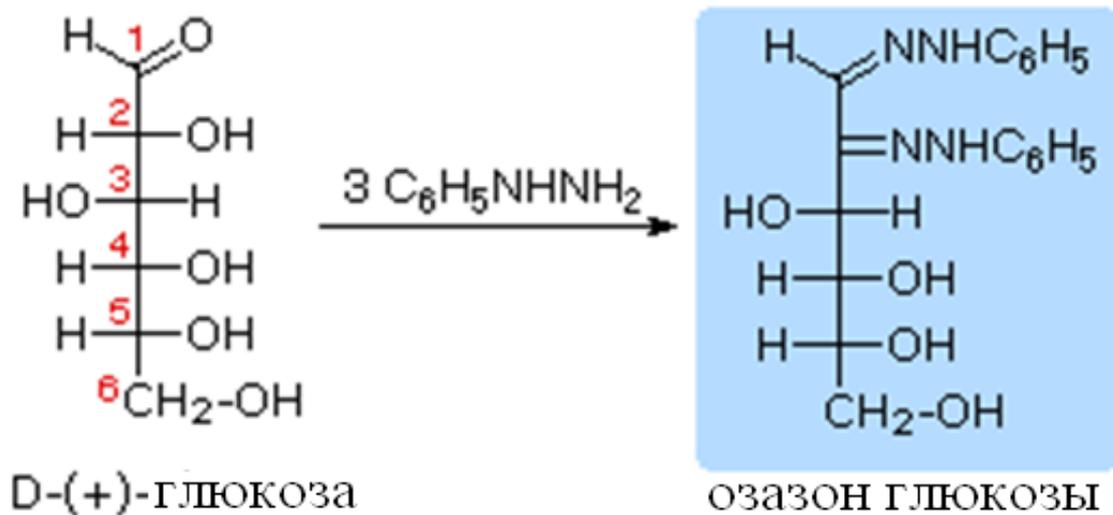


D-глюкаровая кислота

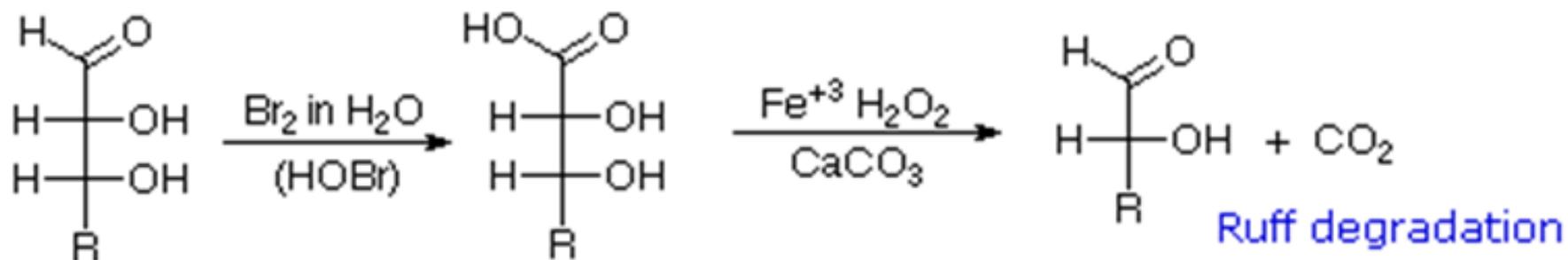
## 2. Восстановление



## 3. Образование оозона



## 4. Укорочение цепи (деградация Раффа)

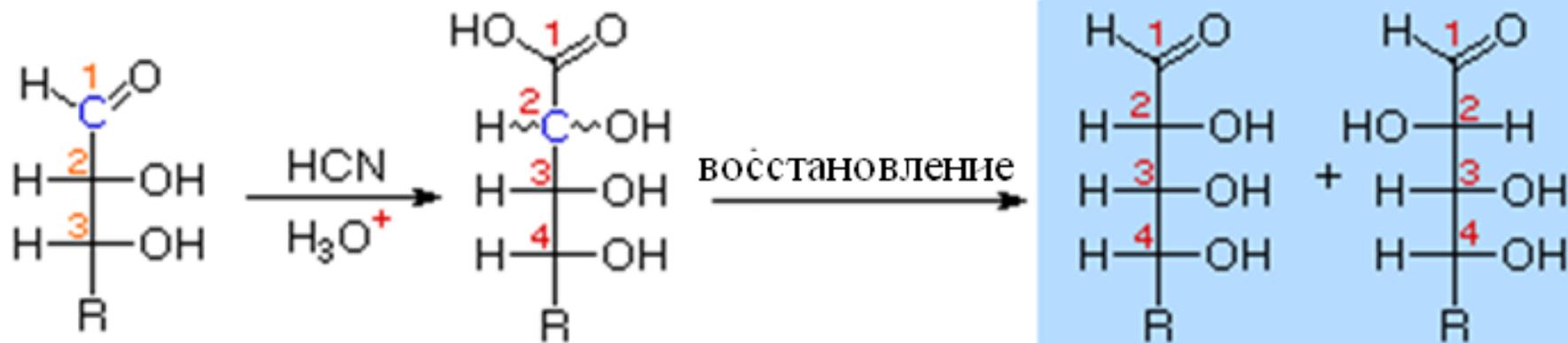


$C_n$  альдоза

$C_n$  альдоновая кислота

$C_{n-1}$  альдоза

## 5. Удлинение цепи (Синтез Килиане-Фишера)

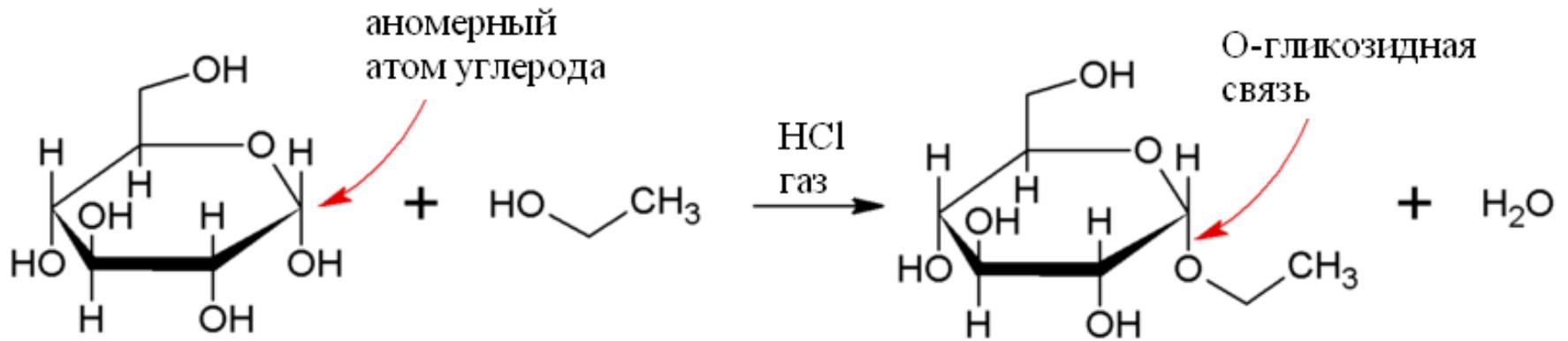


$C_n$  альдоза

$C_{n+1}$  альдоновая кислота

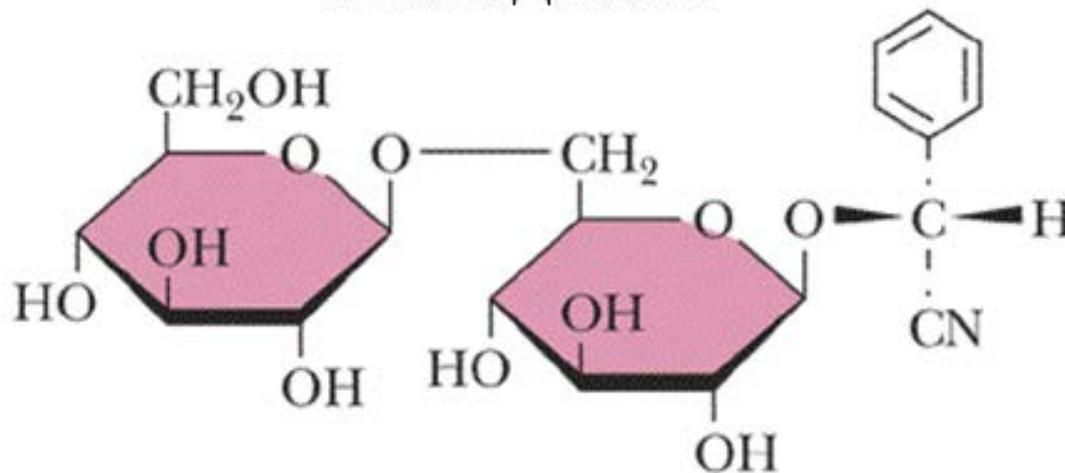
смесь  $C_2$  эпимеров

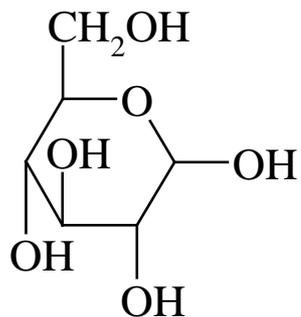
## 7. Образование гликозидов



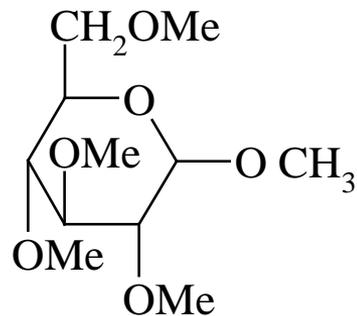
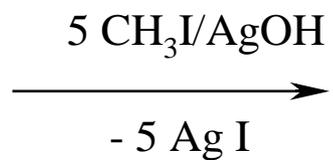
**О-этил-D-глюкопиранозид**

## Амигдалин

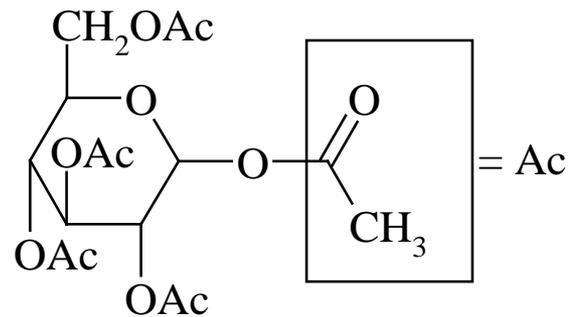




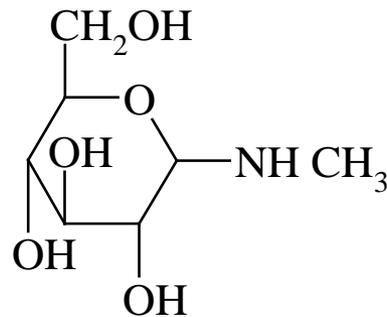
D-глюкопираноза

Me = CH<sub>3</sub>

пентаметил -D-глюкопираноза



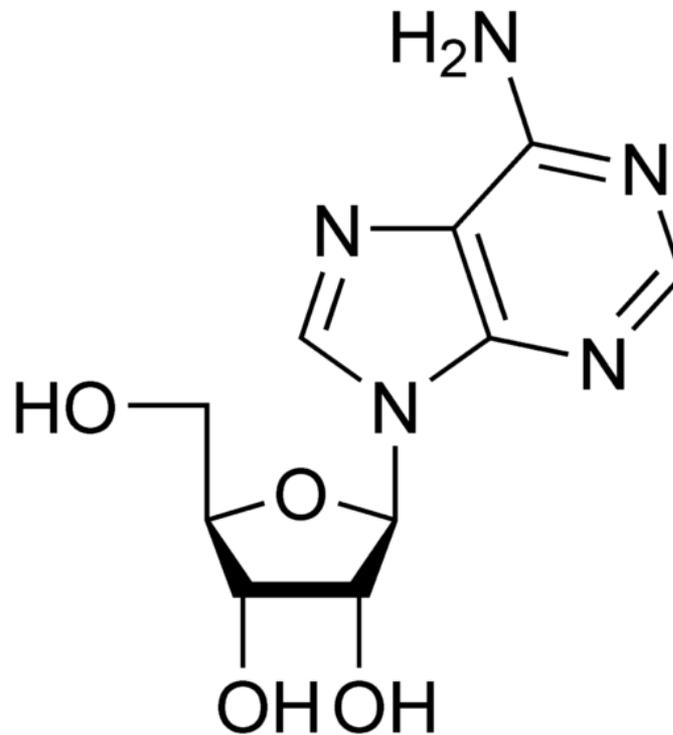
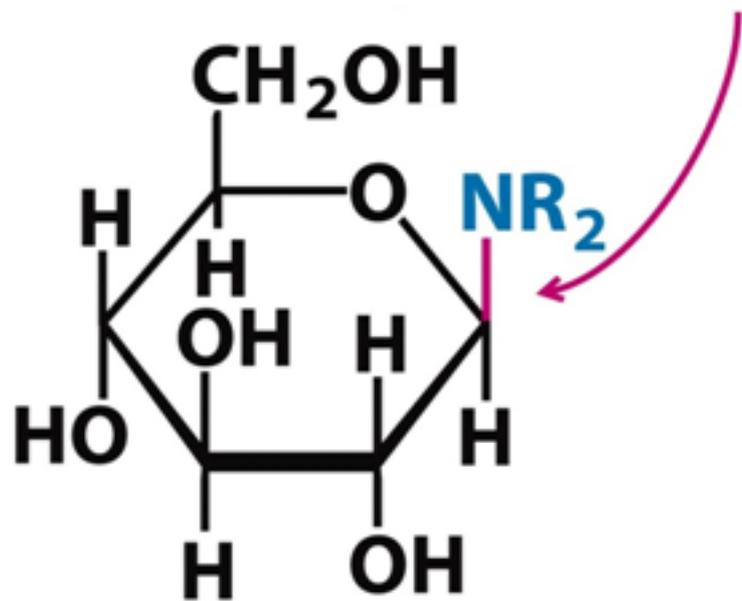
пентаацетил-D-глюкопираноза



N - метил - D - глюकोпиранозид

# N-ГЛИКОЗИДЫ

**N-гликозидная связь**



Аденозин

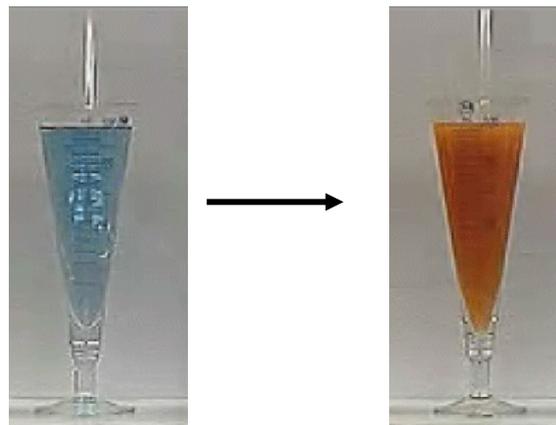
# Гликозидная Связь

---

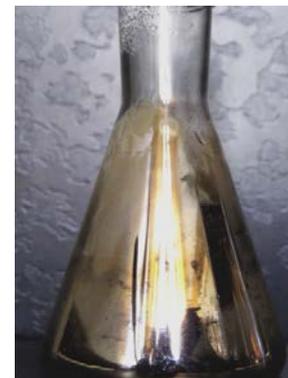
- Реакции аномерного атома с гидроксильной или аминогруппой приводят к образованию **O-гликозидной** или **N-гликозидной** связи
- Два остатка моносахарида, соединенные **гликозидной** связью между аномерным атомом и гидроксильной группой - **дисахариды**

# Дисахариды (восстанавливающие)

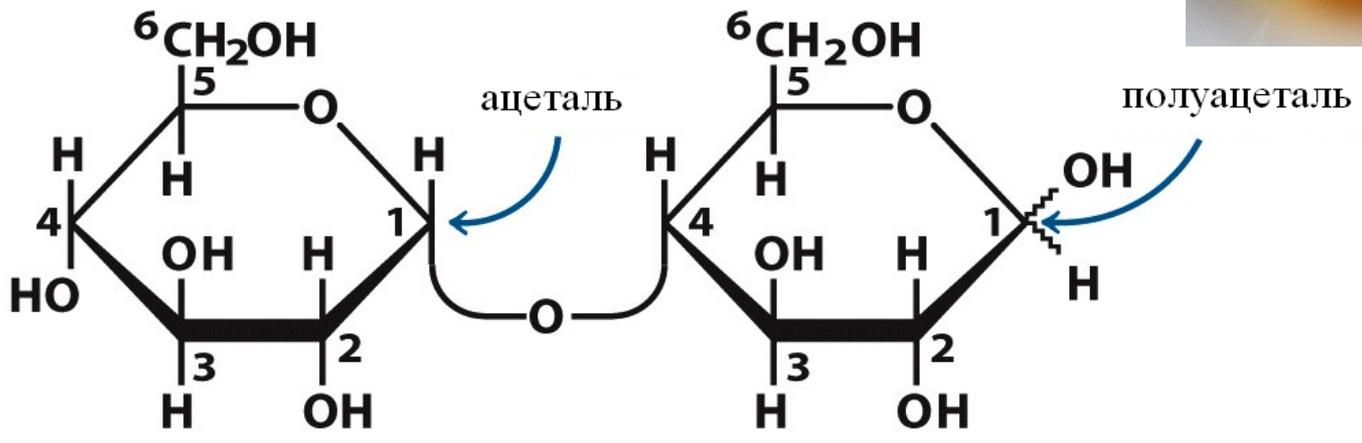
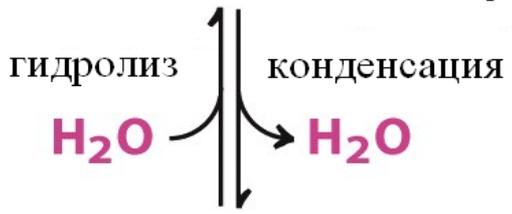
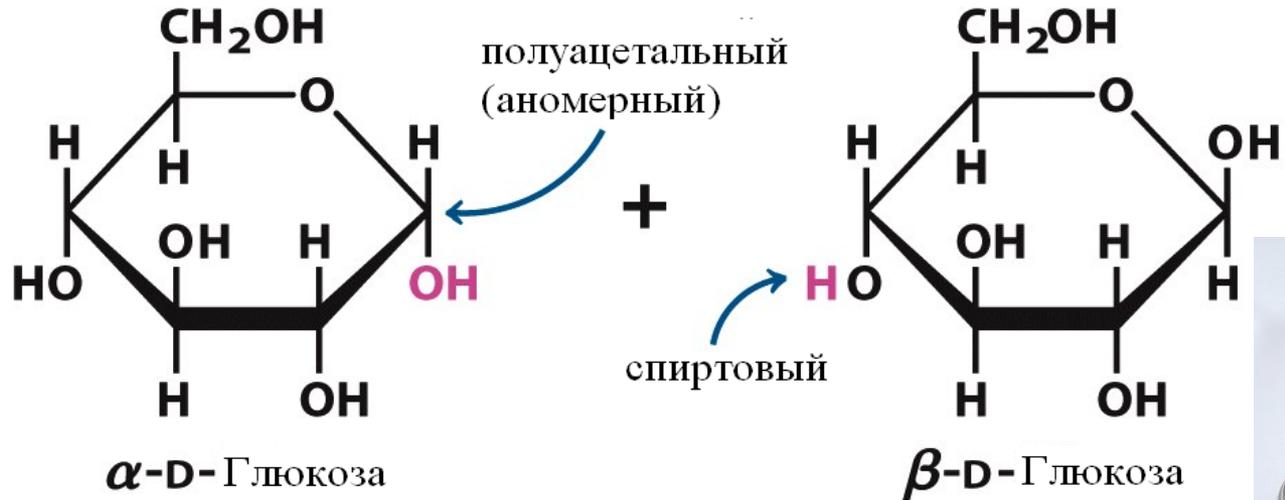
- восстанавливают  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Cu}^+$  (реакция Фелинга, Бенедикта, Троммера – реакция медного зеркала)



- Восстанавливают  $\text{Ag}^+$  до  $\text{Ag}^0$  (реакция Толленса, реакция серебряного зеркала)

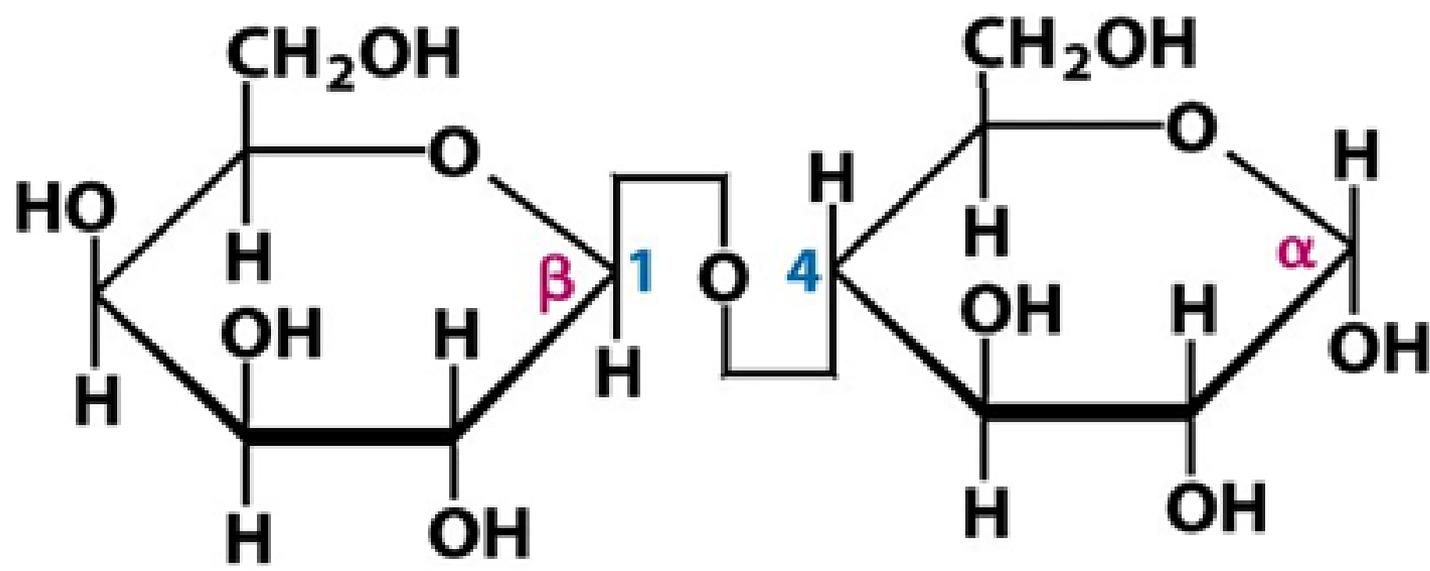


# МАЛЬТОЗА



## МАЛЬТОЗА

$\alpha$ -D-глюкопиранозил -(1→4)-D-глюкопираноза



ЛАКТОЗА

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

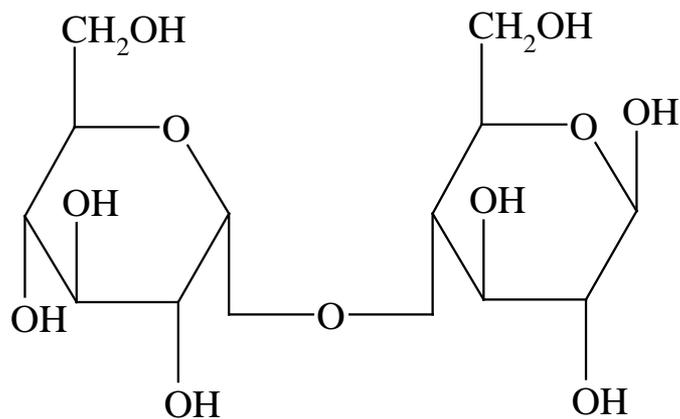
# Непереносимость лактозы

**Непереносимость лактозы** - клинически проявляющаяся неспособность ферментативных систем кишечника расщеплять лактозу.

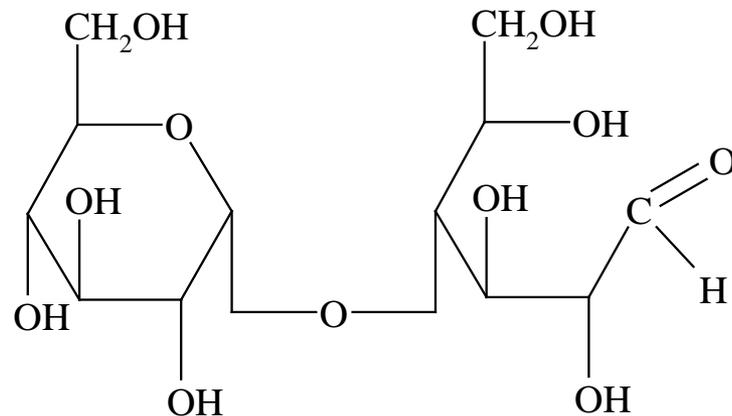
**Симптомы:** диарея, тошнота, спазмы вздутие живота.

Клинические симптомы проявляются через 30 минут (иногда до 2 часов).

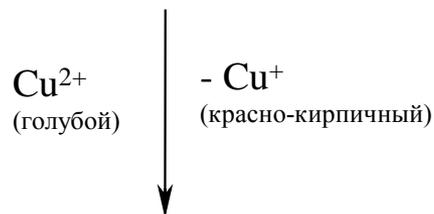




beta-мальтоза (циклическая форма)



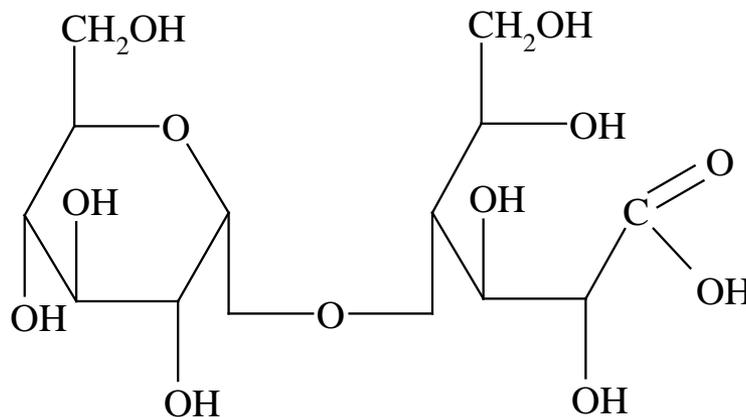
мальтоза (открытая форма)



$\text{Cu}^{2+}$   
(blue)



$\text{Cu}^+$   
(brick red)

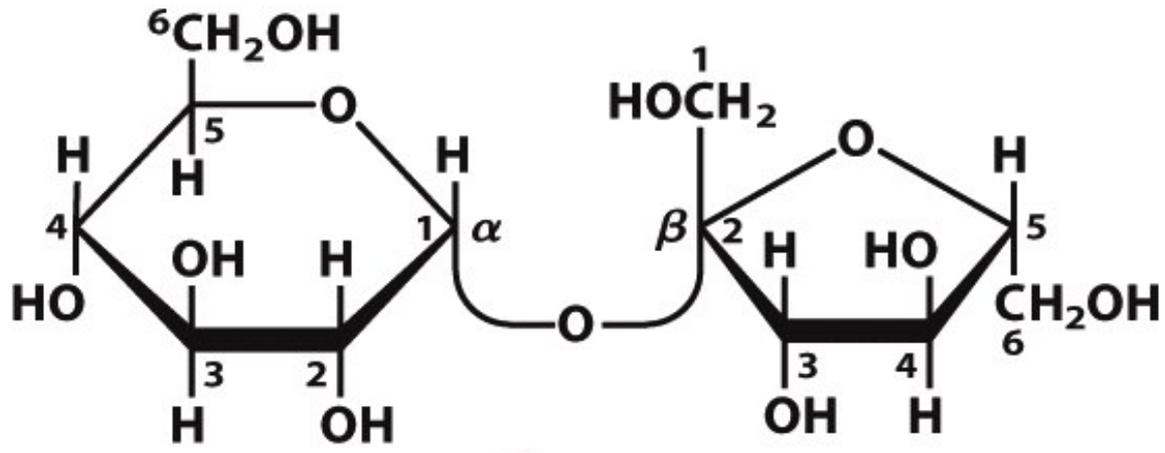


мальтобионовая кислота

# Дисахариды (невосстанавливающие)

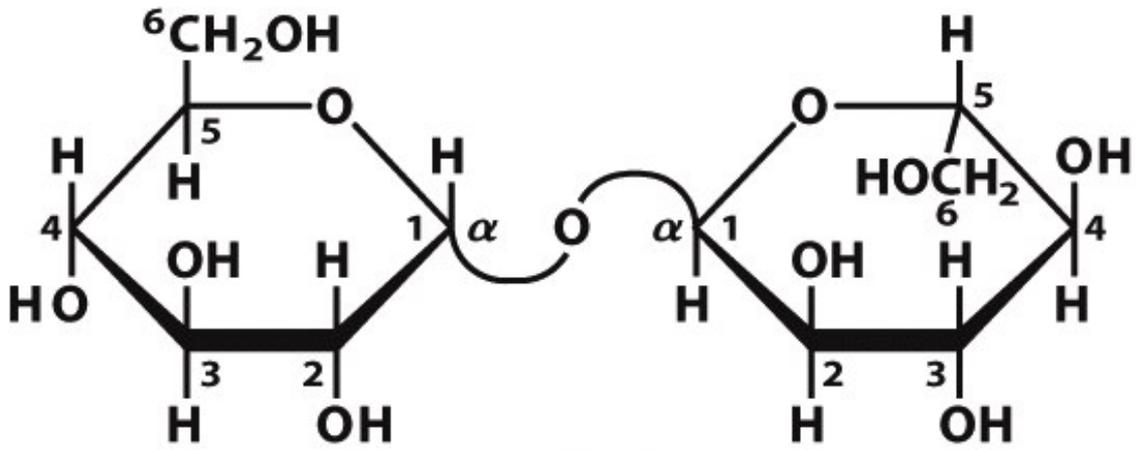
---

- Моносахаридные остатки связаны гликозидной связью между аномерными атомами
- Не содержат полуацетального гидроксила
- Дают отрицательный тест в реакциях окисления



САХАРОЗА

*β*-D- фруктофуранозил- (1-2) *α*-D-глюкопиранозид



ТРЕГАЛОЗА

*α*-D-глюкопиранозил- (1-1) *α*-D-глюкопиранозид



# ПОЛИСАХАРИДЫ

---

- Полисахариды (гликаны)  
классифицируют
  - гомополисахариды
  - гетерополисахариды

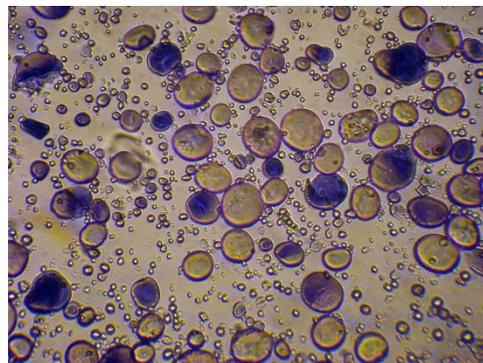
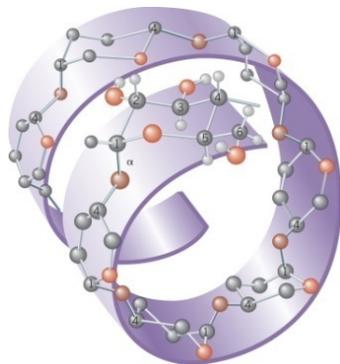
# • КРАХМАЛ

- основной источник резервной энергии в растительных клетках

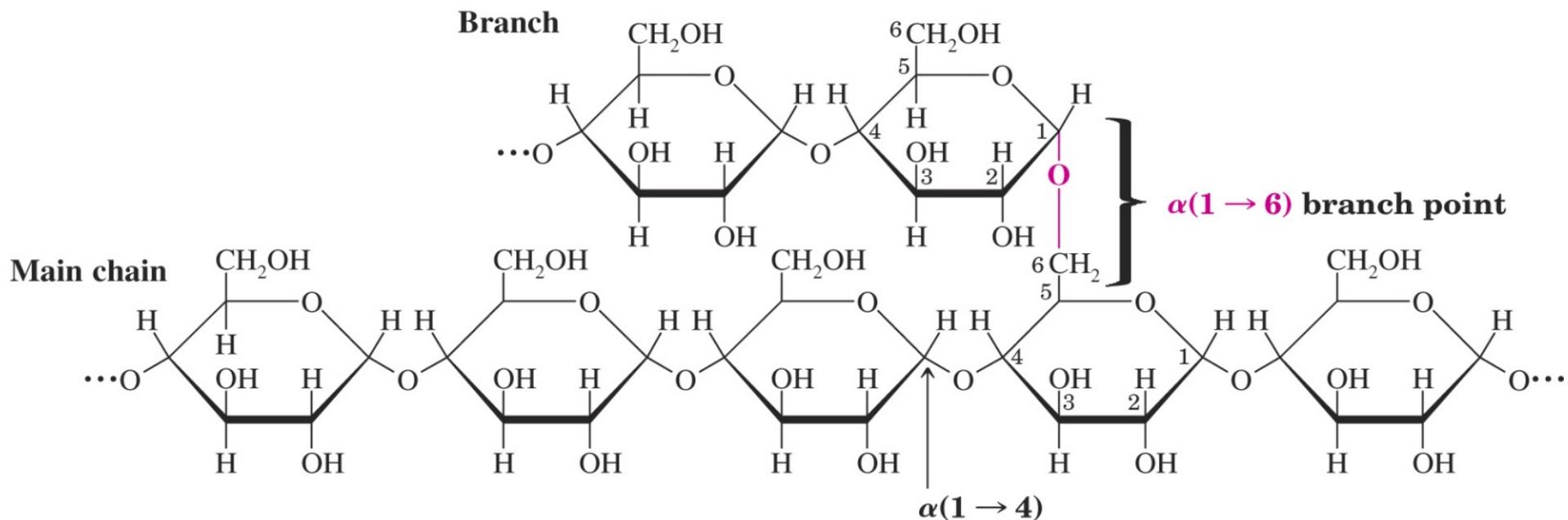


- Это смесь амилозы и амилопектина
- Амилоза содержит более 1000 остатков D-глюкозы, связанных  $\alpha$  - C1 предыдущего остатка и C4 – следующего.

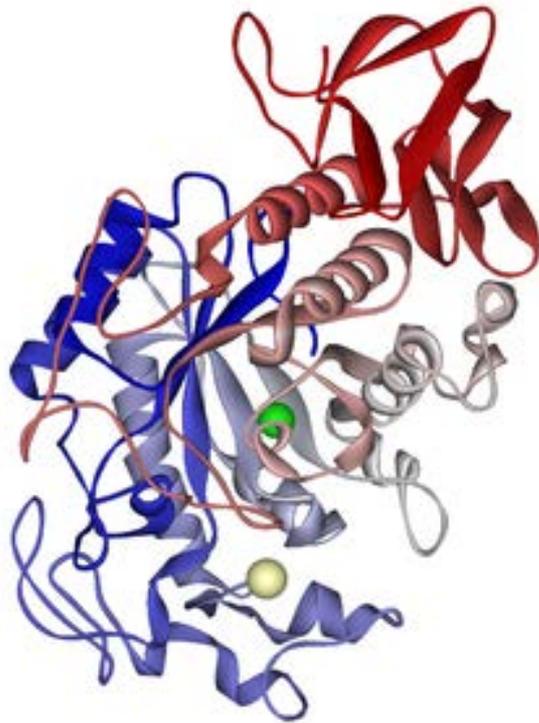
# Амилоза имеет спиралеобразное строение



- Амилопектин – разветвленное строение, разветвление повторяются каждые 20-25 остатков глюкозы. Разветвления имеют C1 – C6 гликозидные связи



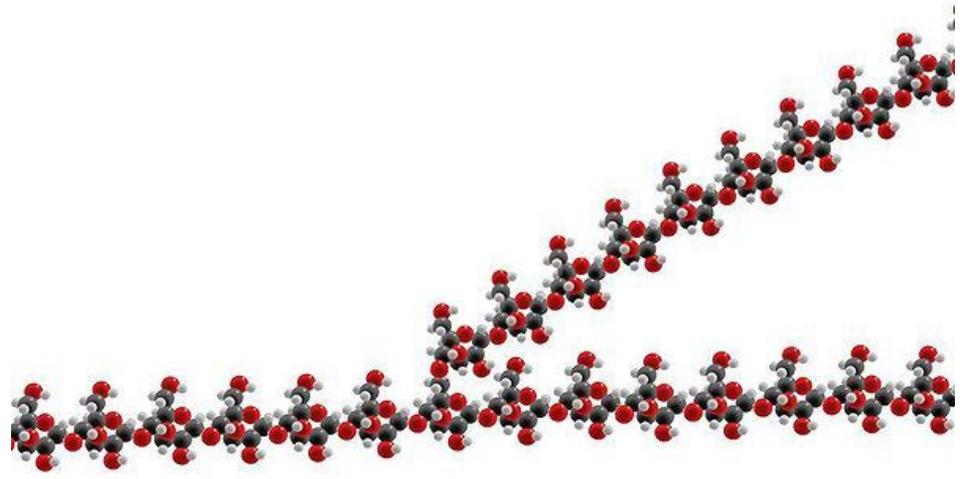
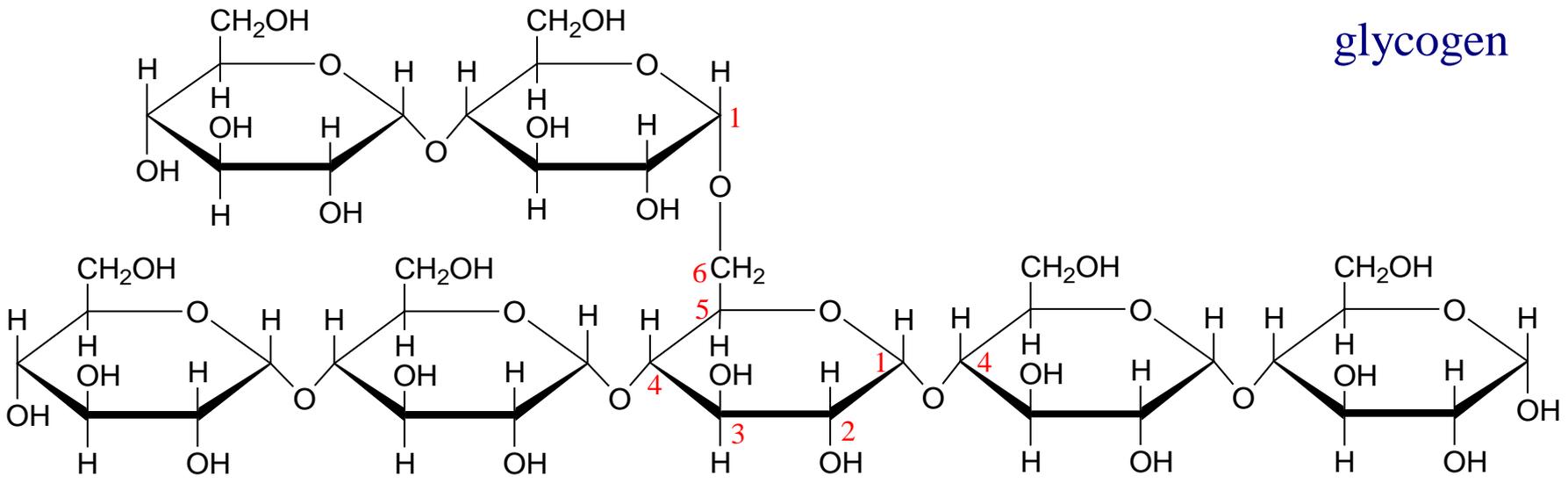
**ДЕКСТРИНЫ** - группа низкомолекулярных углеводов, образующихся в результате гидролиза крахмала (под действием амилазы).



## • ГЛИКОГЕН

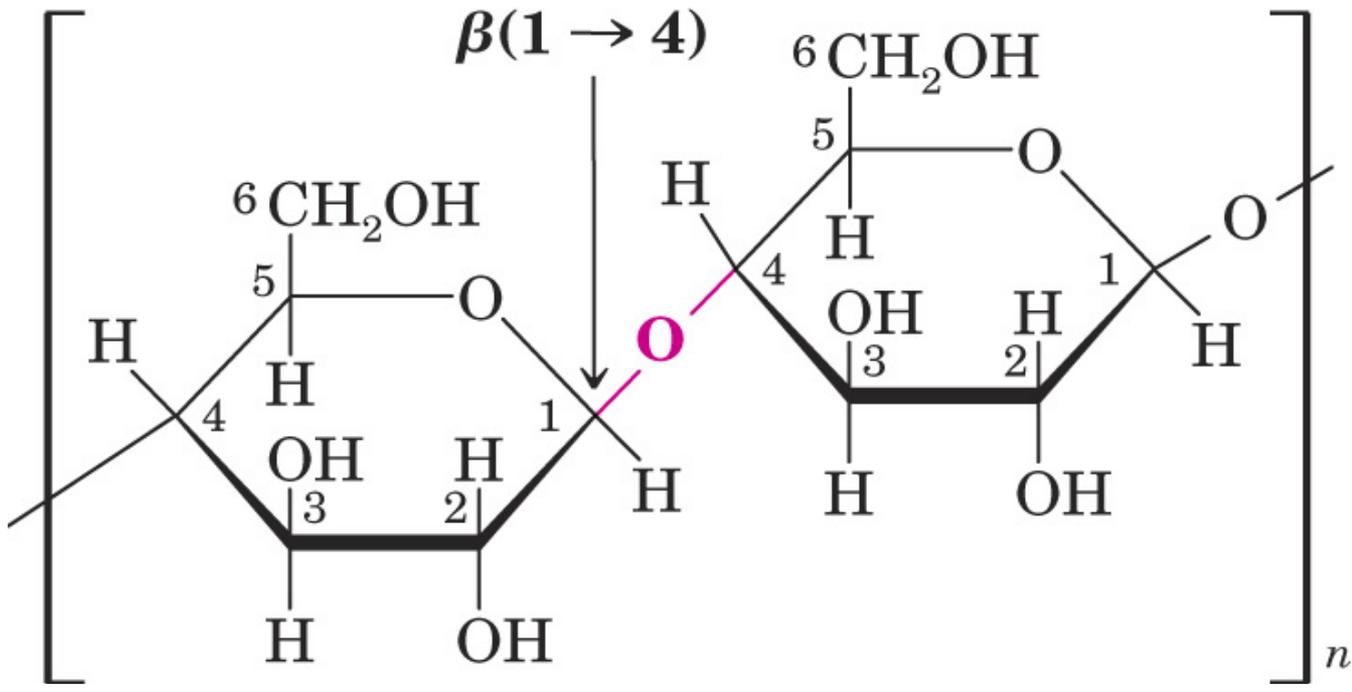
- Легко используемый резерв энергии
- Имеет разветвленное строение
  - Разветвление повторяется каждые 10 – 12 остатков.
  - Имеет большую молекулярную массу
    - Хранение – в печени и мышцах
    - Функция гликогена печени – обеспечивать глюкозой весь организм, функции гликогена в мышцах – обеспечивать энергией физическую активность
    - Медицинские исследования: быстро восстановить уровень гликогена в мышцах – употребление в течение получаса после тренировки пищи и напитков с соотношением углеводы/белки примерно 4 к 1.

glycogen



- **Целлюлоза (клетчатка)**
- Остатки глюкозы связаны  $\beta$ -гликозидной связью
- Прямолинейные цепи
- Растительный полисахарид, являющийся самым распространенным органическим веществом на Земле
- Молекулярная масса макромолекул – от 400 000 до 2 млн

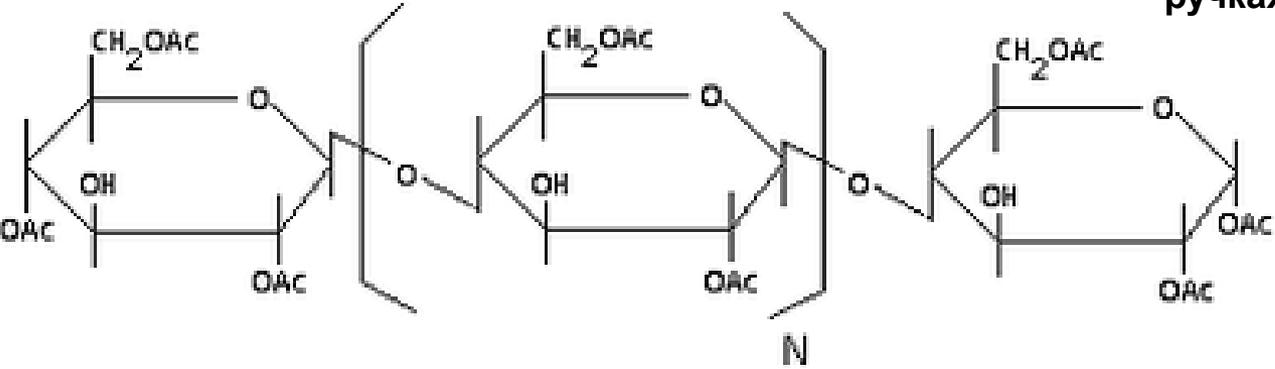
• Целлюлоза (клетчатка)



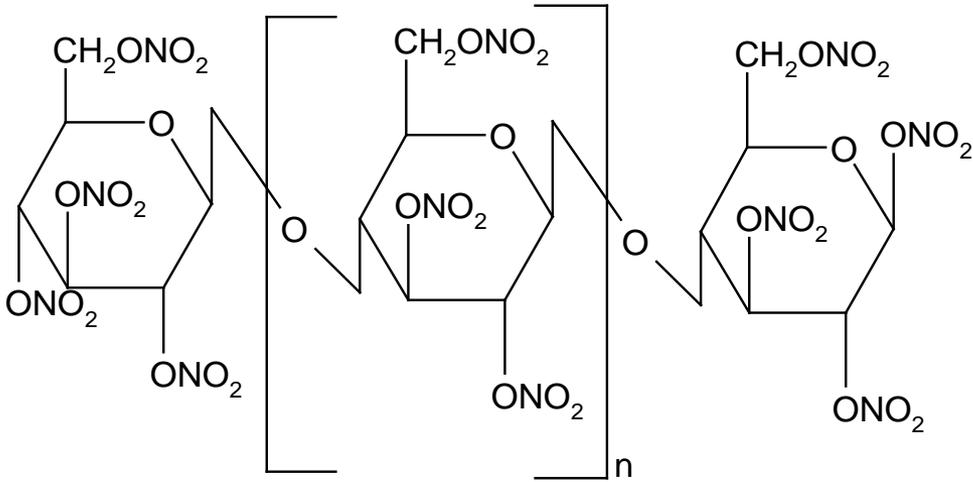
# 1. Ацетат целлюлозы



Чернильные резервуары в ручках

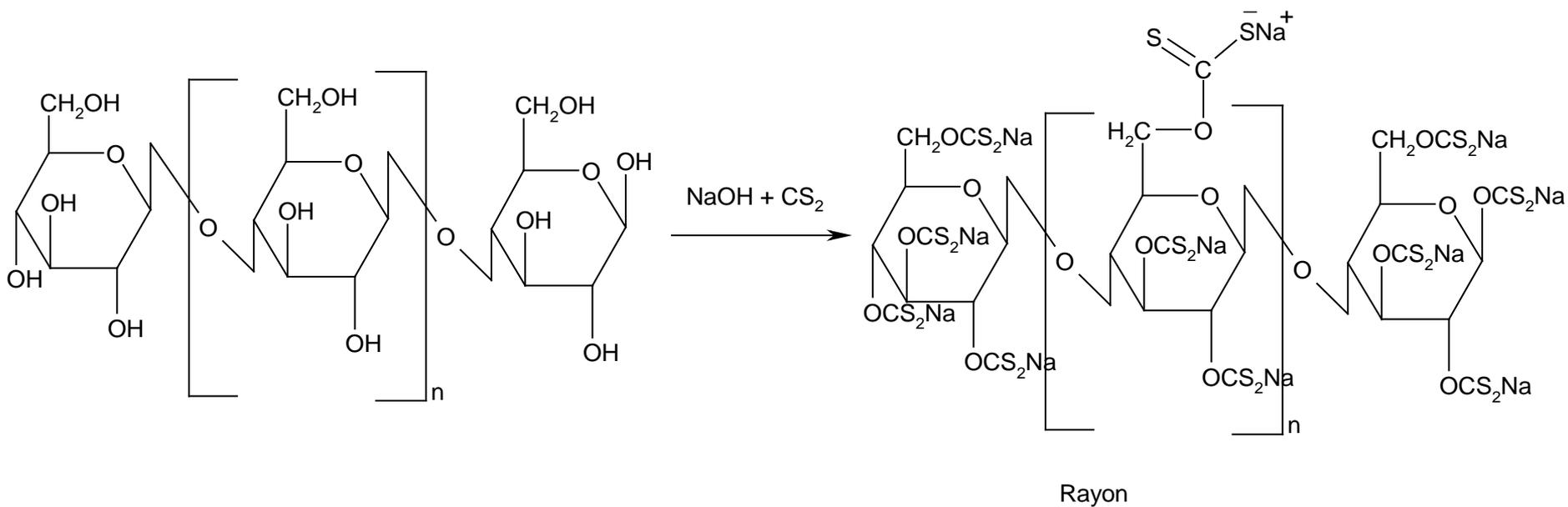


# 2. Нитрат целлюлозы



Бездымный порошок

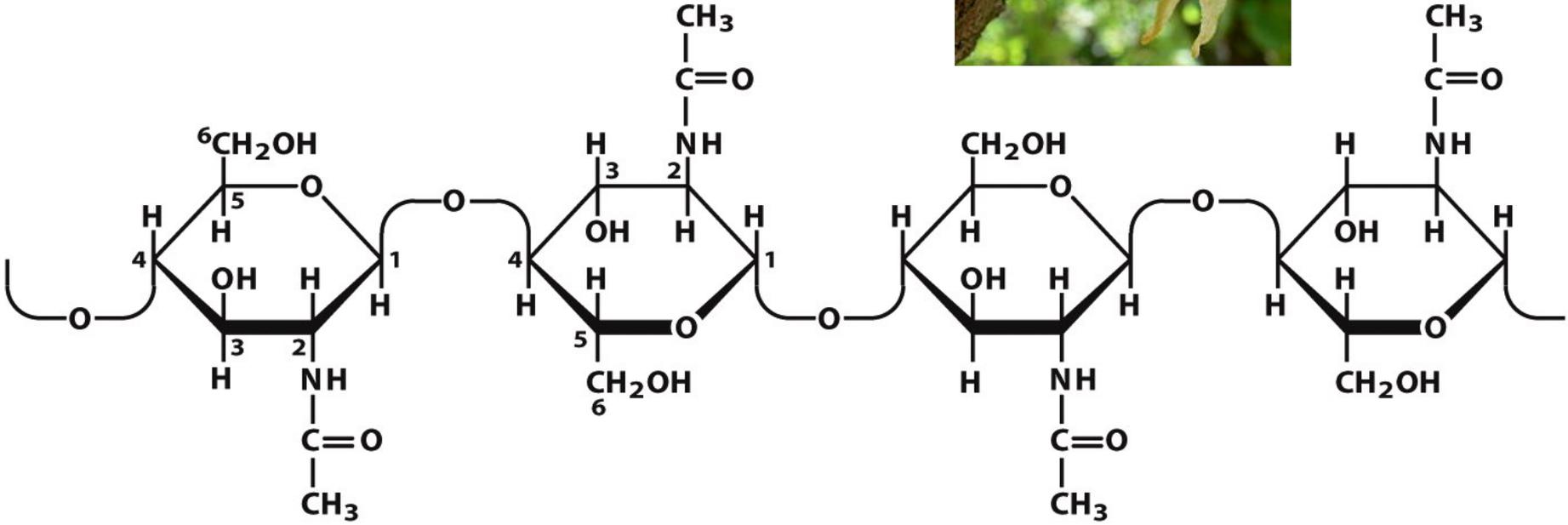
### 3. Ксантогенат целлюлозы (Вискозное волокно)



# ХИТИН

---

- Гомополисахарид **N-ацетилглюкозамина**
  - Мономеры **N-ацетилглюкозамин** соединенные ( $\beta 1 \rightarrow 4$ ) гликозидной связью
  - Входит в состав кутикулы или внешнего скелета многих беспозвоночных животных, клеточных оболочек грибов и т.д
  - Твердый, нерастворимый, не может быть «переварен» позвоночными
  - Хитин выполняет защитную и механическую функции.



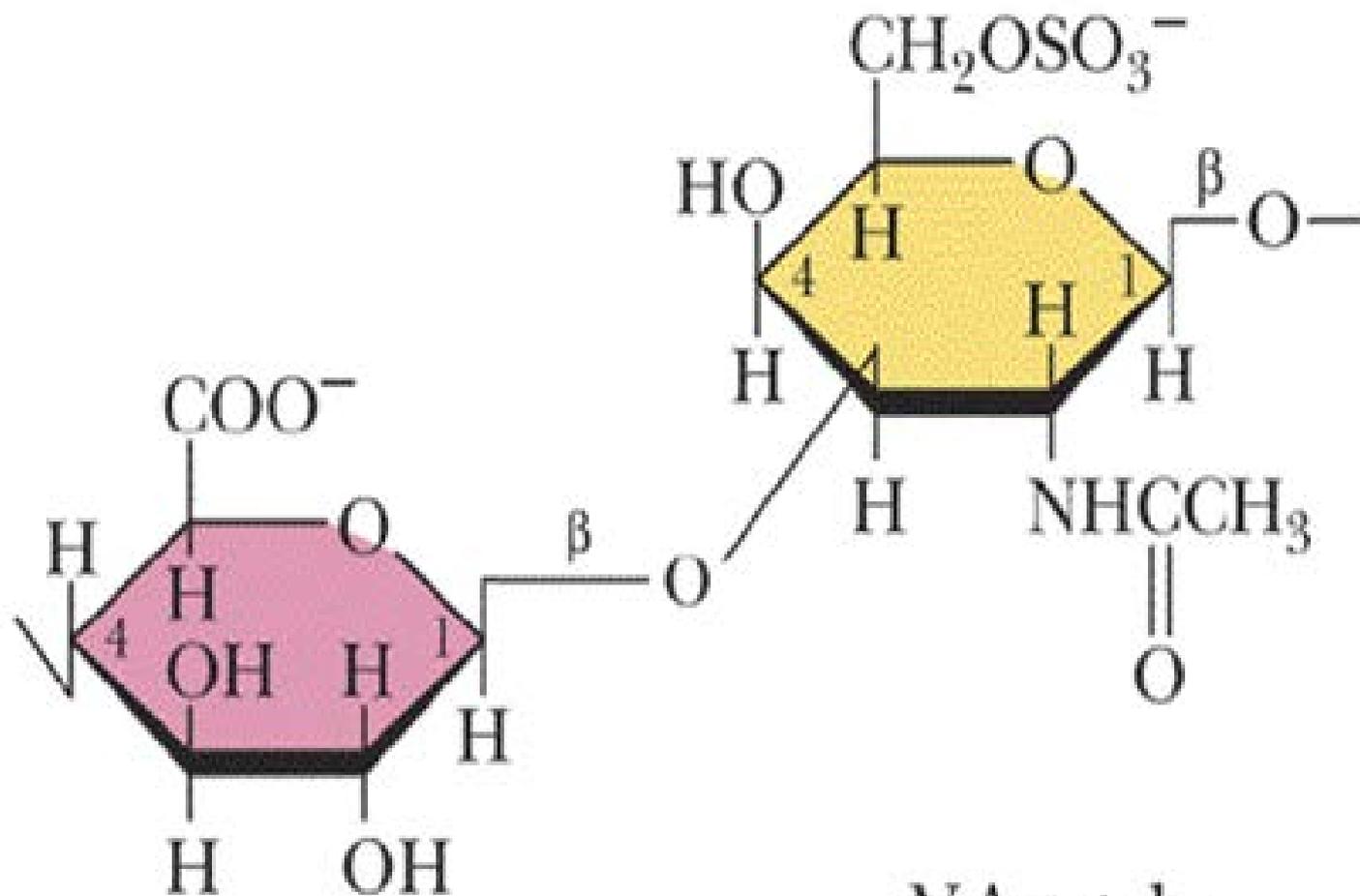
# Глюкозаминогликаны

---

...представляют собой длинные неразветвлённые цепи гетерополисахаридов. Они построены из повторяющихся дисахаридных единиц.

**Хондроитинсульфаты** - самые распространённые гликозаминогликаны в организме человека; они содержатся в хряще, коже, сухожилиях, связках, артериях, роговице глаза.

**Гепарин** - важный компонент противосвёртывающей системы крови (его применяют как антикоагулянт при лечении тромбозов). Он синтезируется тучными клетками и находится в гранулах внутри этих клеток.



D-Glucuronate

*N*-Acetyl-  
D-galactosamine-6-sulfate

**Chondroitin-6-sulfate**

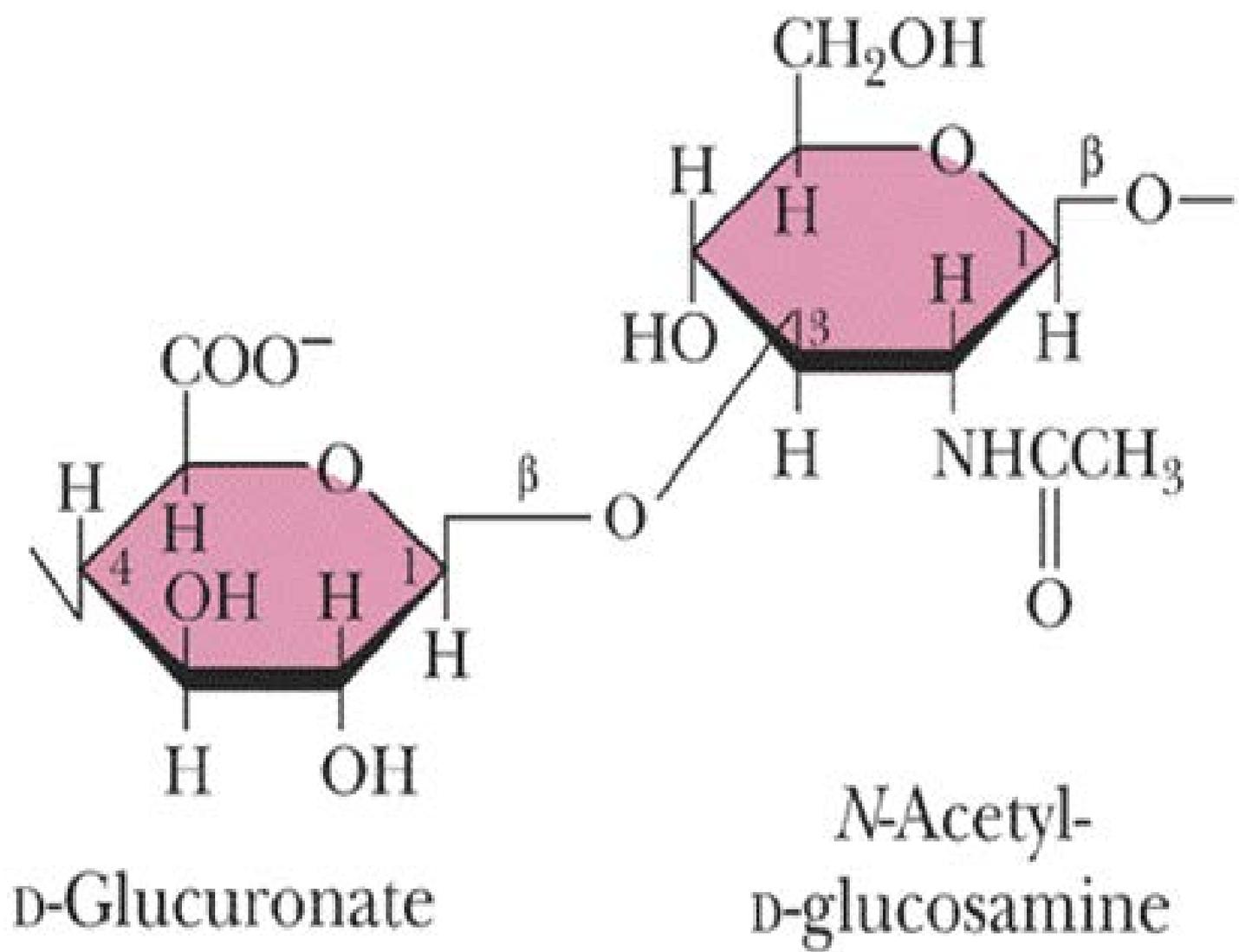
# Гиалуроновая кислота и ее производные

---

**Гиалуроновая кислота** находится во многих органах и тканях.

В хряще она связана с белком и участвует в образовании протеогликановых агрегатов, в некоторых органах (стекловидное тело глаза, пупочный канатик, суставная жидкость) встречается и в свободном виде.

Предполагается, что в суставной жидкости гиалуроновая кислота выполняет роль смазочного вещества, уменьшая трение между суставными поверхностями.



**Hyaluronate**

# Гиалуроновая кислота и ее производные

- Лечение остеоартрита (Hyalgan и Synvisc) - внутрисуставной инъекционной терапии
- Офтальмология (Healon, Amvisc, АМО Vitrax) - при пересадке роговицы глаза, удалении катаракты, глаукоме. При восстановлении сетчатки, оказывает заживляющее действие при различных повреждениях глаза.



- Стоматология Flex Barrier. - способствует усилению образования новых фибробластов, широко применяется для лечения слизистой оболочки полости рта
- Эстетическая медицина



# LINKS

- <http://www.uni-regensburg.de>
- <http://www.cem.msu.edu/>
- <http://en.wikipedia.org>