

Углеводы

Моносахариды

Дисахариды

Полисахариды

Углеводы (сахара)

- Углеводы широко распространены в растительном и животном мире.
- Основным источником углеводов – это растения, которые синтезируют их путем фотосинтеза:
- энергия ($h\nu$) + CO_2 + H_2O → углеводы + O_2
- Животные употребляя углеводы окисляют их до CO_2 и воды, получая при этом энергию:
- углеводы + O_2 → энергия(АТФ) + CO_2 + H_2O

УГЛЕВОДЫ

- Углеводы – это гетерофункциональные органические соединения, содержащие несколько спиртовых групп и карбонильную группу (альдегидную или кетонную).
 - Классификация углеводов:
 - **Моносахариды** – содержат одну полигидрокси-альдегидную или кетонную структурную единицу.
 - **Дисахариды** содержат две моносахаридные единицы, соединенные гликозидной связью.
 - **Олигосахариды** содержат 3-10 моносахаридных остатков.
 - **Полисахариды** содержат более 10 моносахаридных остатков.
-

Моносахариды

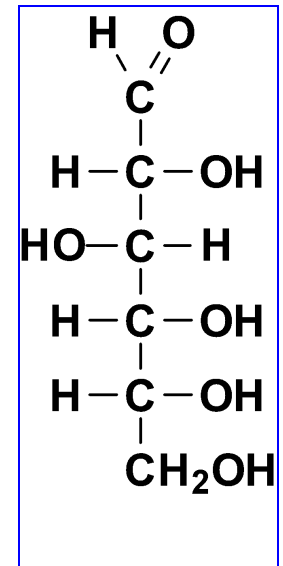
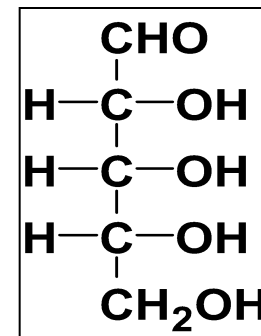
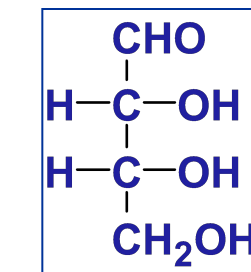
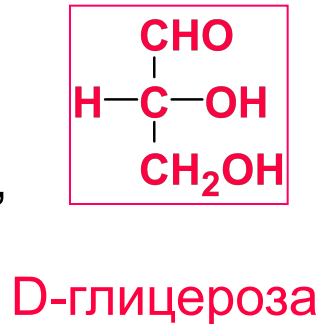
- Общая формула $(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_n$.
- **Альдозы** – моносахариды с альдегидной группой.
- **Кетозы** содержат кетонную группу.
- По числу атомов С моносахариды делятся:

□ Триозы (3),

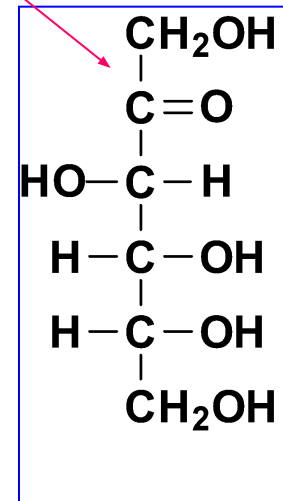
□ Тетрозы (4),

□ Пентозы (5),

□ Гексозы (6).



D-глюкоза

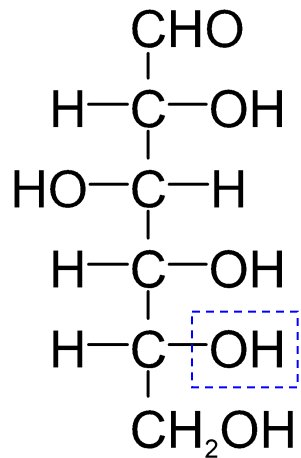


D-фруктоза

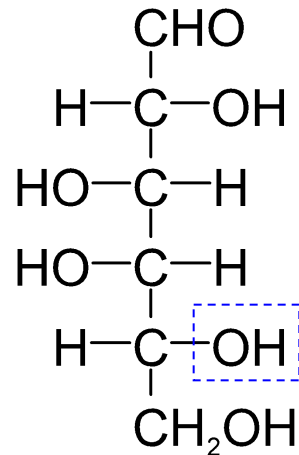
- Например, альдогексоза или кетогексоза

Проекции Фишера для гексоз

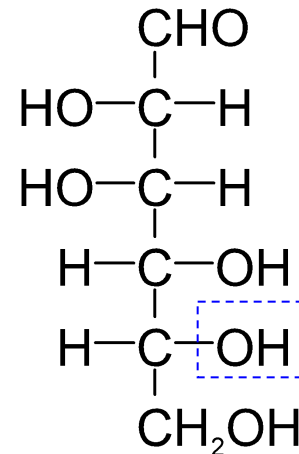
- Структура моносахаридов на плоскости представляется с помощью формул Фишера.
- D означает направление OH-группы (вправо).
- (+) и (-) - оптическая активность или направление вращения плоскости поляризации света растворами.



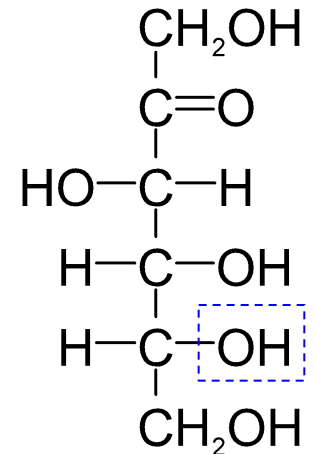
D(+)-глюкоза



D(+)-галактоза

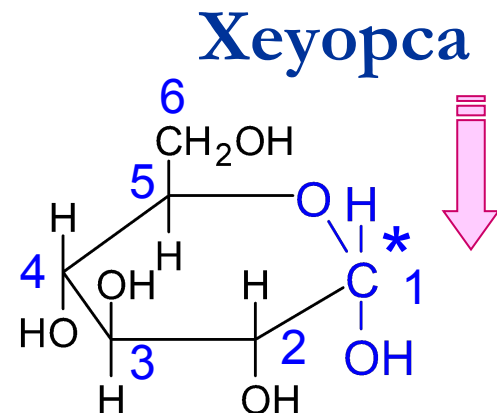
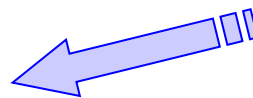
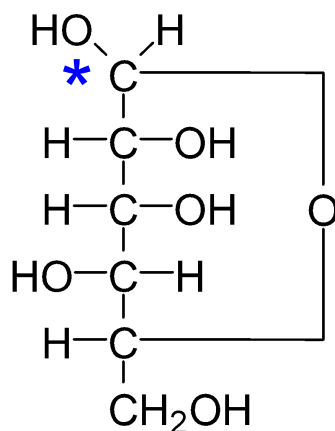
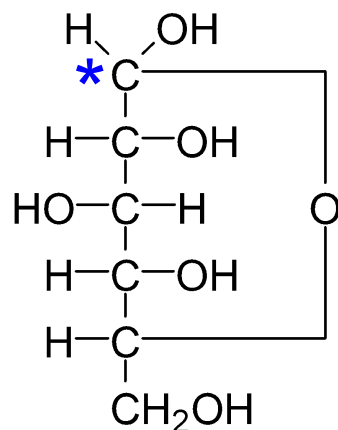
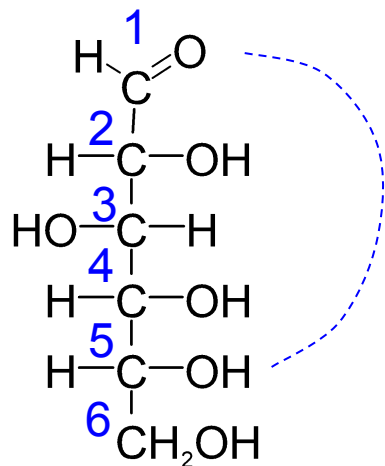


D(+)-манноза

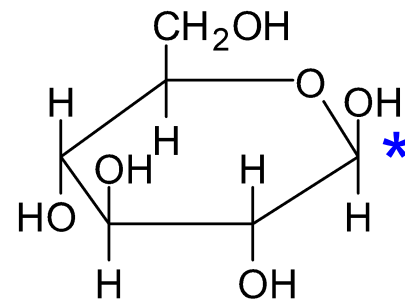


D(-)-фруктоза

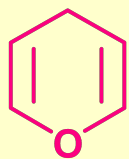
Циклизация моносахаридов. Формулы Толленса и Хеуорса



α-D-глюкопираноза



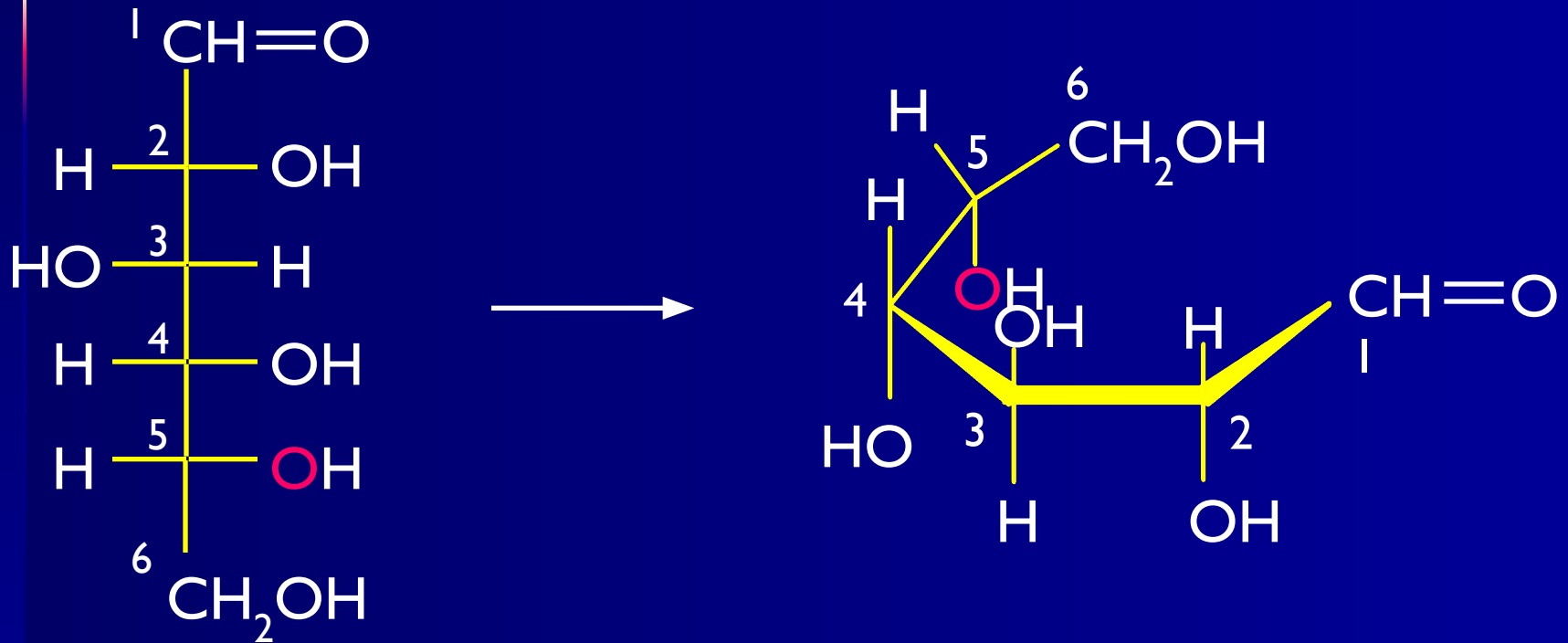
β-D-глюкопираноза



пиран

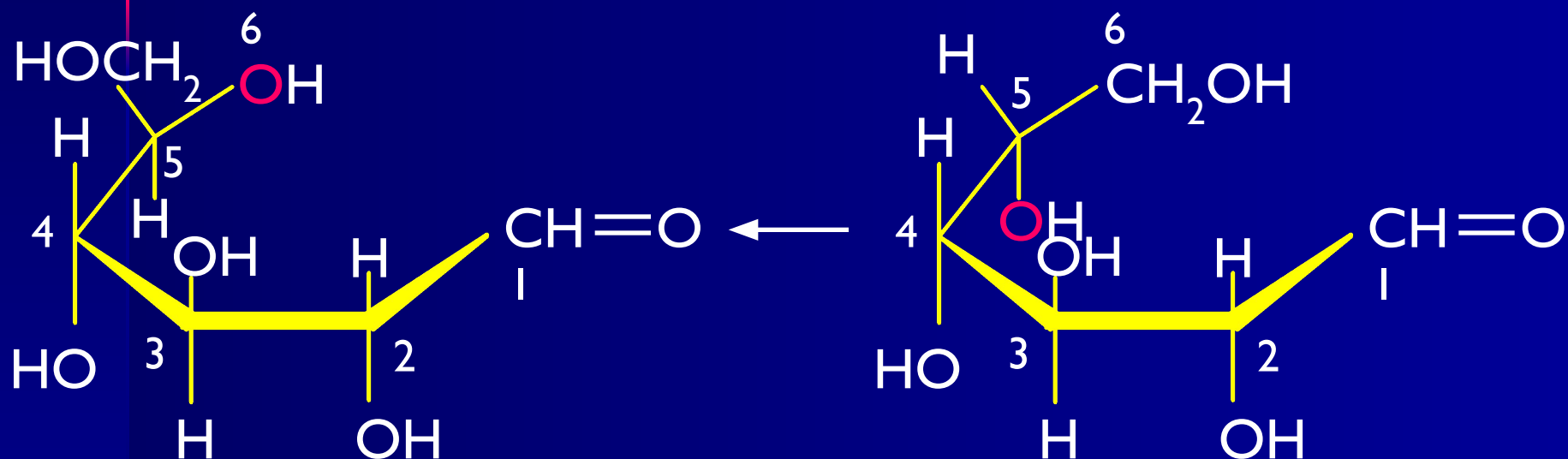
Образование пиранозной формы

Структура D-глюкозы



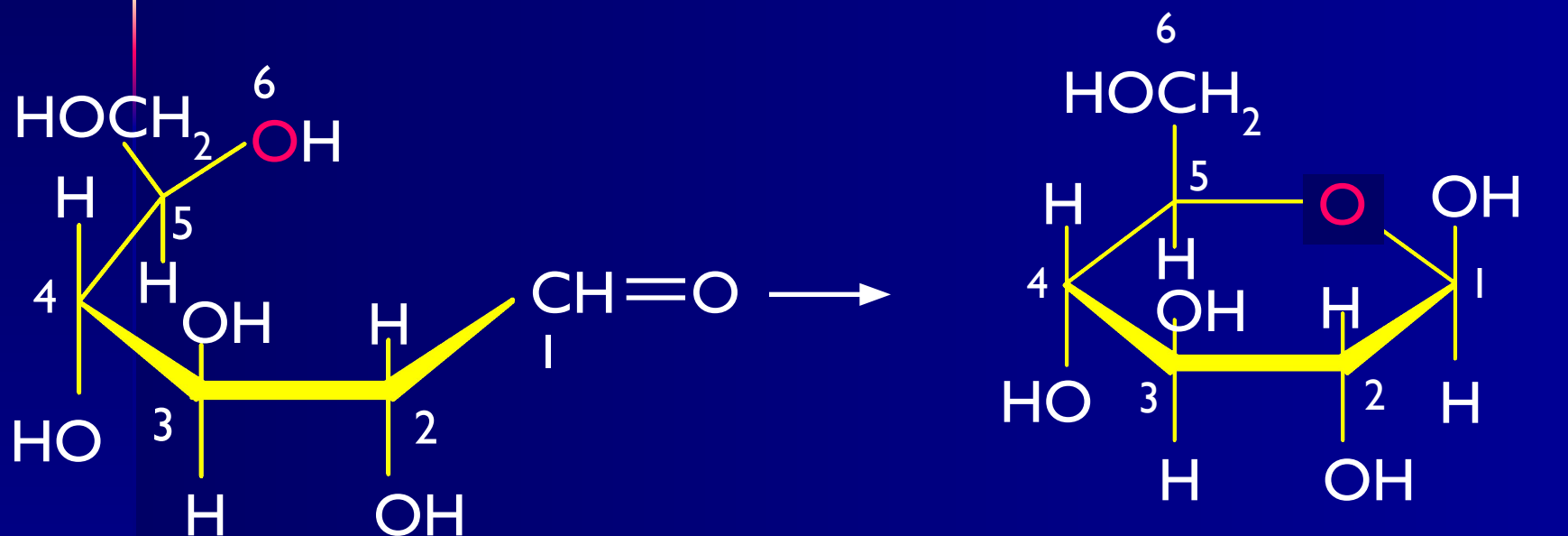
- Пиранозный цикл образуется с участием OH при C-5.

Структура D-глюкозы



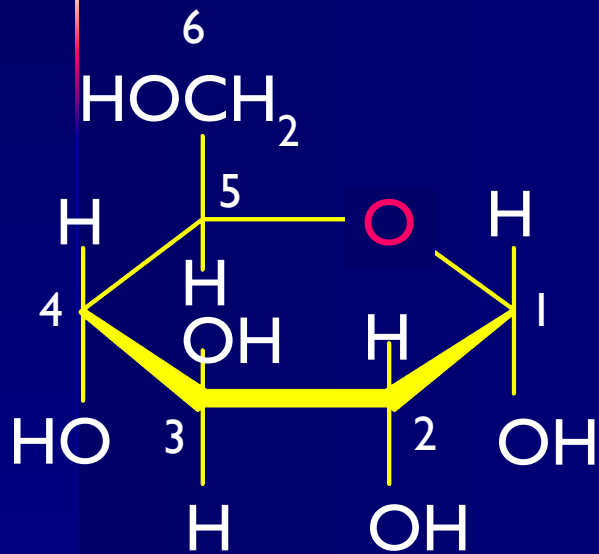
- поворот C(4)-C(5) вокруг линии связи для благоприятной ориентации OH

Образование пиранозной формы

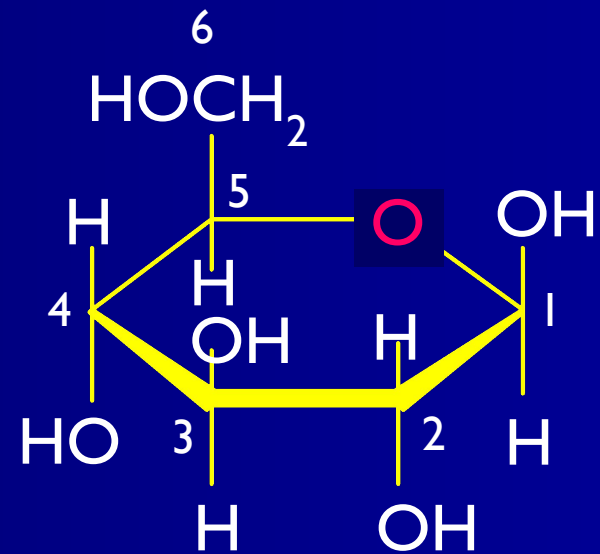


β -D-глюкопираноза

Аномеры D-глюкопиранозы

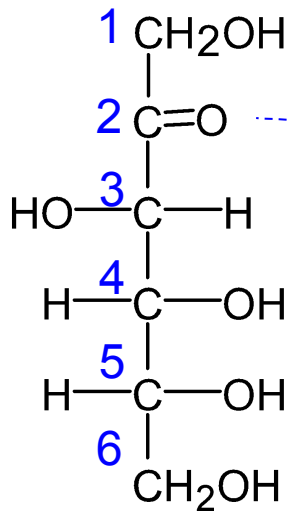


α -D-глюкопираноза



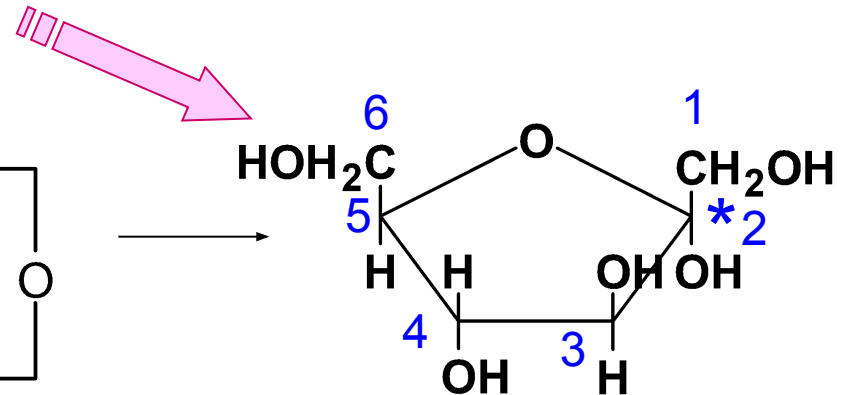
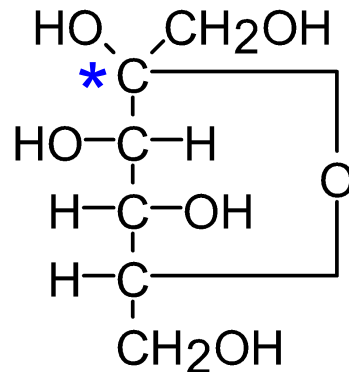
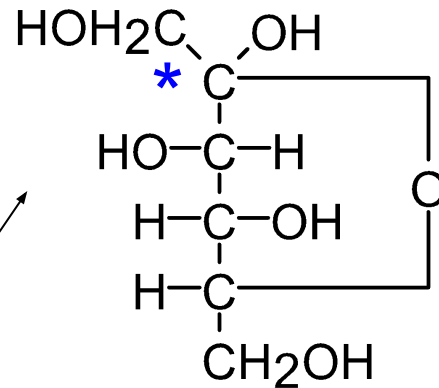
β -D-глюкопираноза

Формулы Толленса и Хеуорса фруктозы

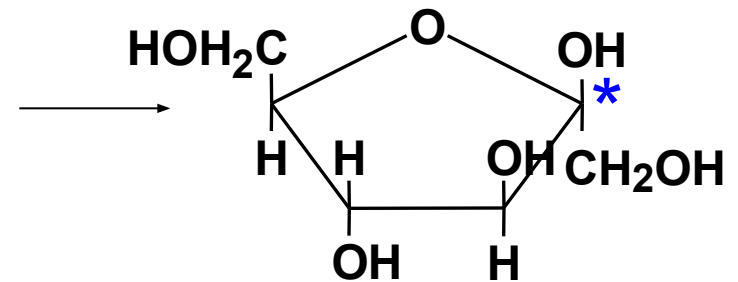


фуран

Образование фуранозной формы.



α -D-фруктофураноза

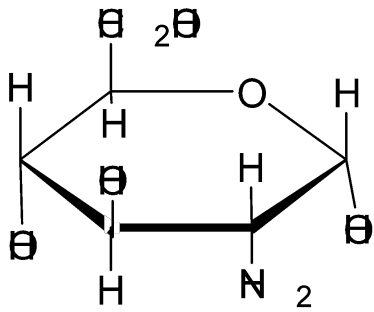


β -D-фруктофураноза

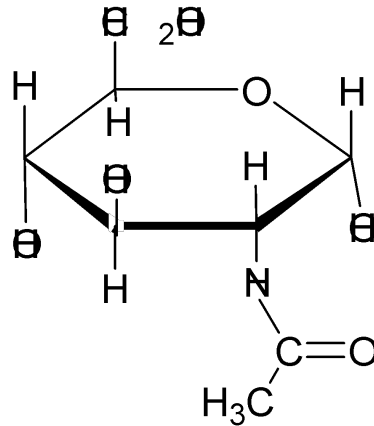
Мутаротация

- В водном растворе устанавливается равновесие между **циклическими** и линейными структурами моносахаридов, которое носит название мутаротация.
- α -D-глюкоза (36%) \square D-глюкоза (линейная) (следы) \square β -D-глюкоза (64%)
- Например в водном растворе глюкозы наблюдается равновесие, при котором, α -формы - 36% , β - 64% (>99% глюкозы находится в пиранозной форме).
- В ряде случаев мутаротация приводит к изменению угла вращения плоскости поляризации света.

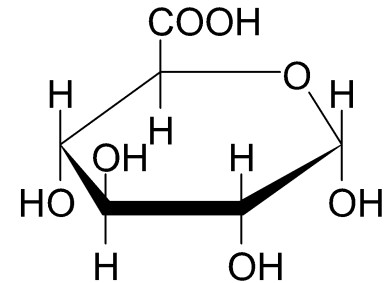
Производные моносахаридов



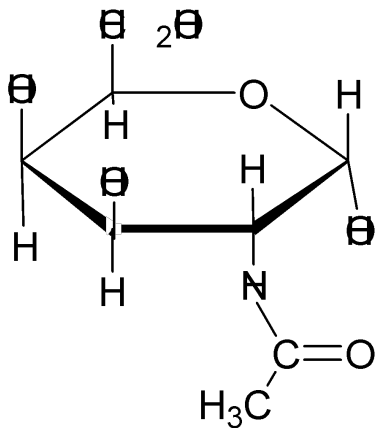
α -D(+)-глюкозамин



α -D(+)-N-ацетилглюкозамин



α -D(+)-глюкуроновая кислота

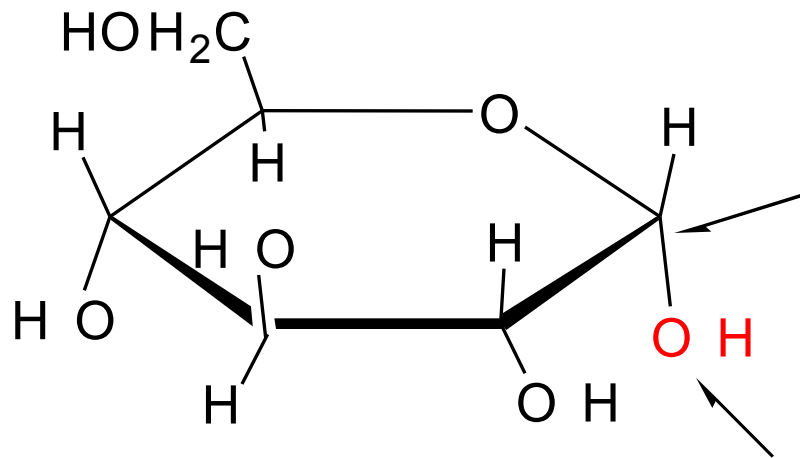


α -D(+)-N-ацетил
галактозамин

Производные моносахаридов являются структурными компонентами полисахаридов: хитина, гепарина, гиалуроновой кислоты....

Дисахариды

- Общая формула $C_{12}H_{22}O_{11}$.
- Дисахариды образуются при конденсации полуацетальной OH группы аномерного углерода одного моносахарида и OH-группы другого, с образованием O – гликозидной связи.

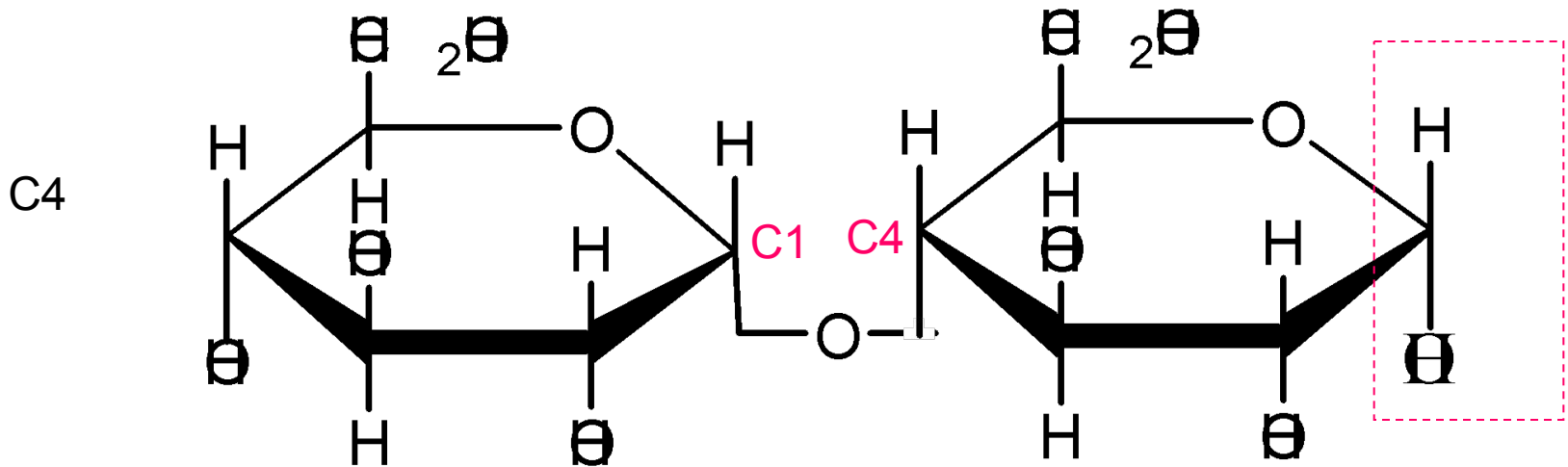


Аномерный
углеродный атом

Полуацетальный
гидроксил

Дисахариды. Мальтоза

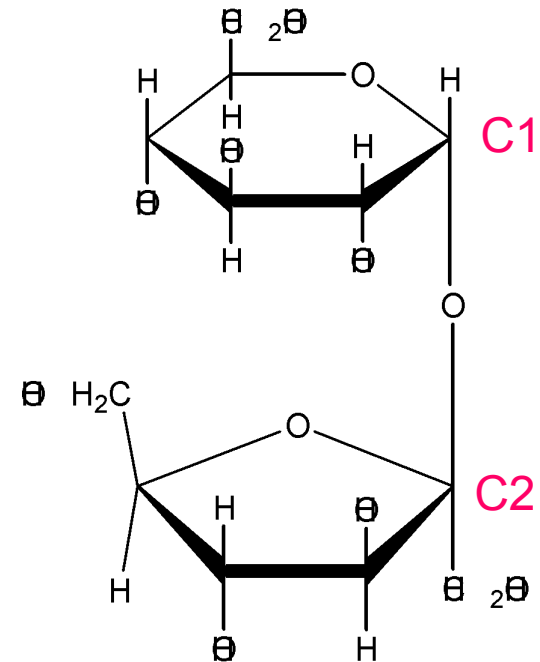
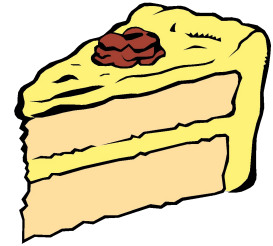
- Мальтоза содержит две α -D(+)-глюкозы, соединенные α -O-гликозидной связью, которая образуется за счет полуацетальной группы одной молекулы и OH-группы при C₄ другой.
- Мальтоза за счет свободной полуацетальной группы обладает восстанавливающими свойствами, что проявляется в реакции «серебряного зеркала».



α -D-глюкопиранозил O-(1→4) α -D-глюкопираноза

Сахароза

- Сахароза состоит из α -D(+)-глюкозы и β -D(-)-фруктозы, которые связаны O-гликозидной связью.
- В образовании связи принимают участие полуацетальный углерод фруктозы (C-2) и полуацетальный углерода глюкозы C-1.
- Сахароза является **невосстанавливающим** сахаром из-за отсутствия свободных полуацетальных групп.



α -D-глюкопиранозил O-(1 \rightarrow 2) β -D- фруктофуранозид

Полисахариды

- Общая формула $(C_6H_{10}O_5)_n$.
 - Полисахариды делятся на:
 - **Гомополисахариды** (*крахмал, целлюлоза, гликоген, хитин*), состоящие только из одного типа моносахаридов.
 - **Гетерополисахариды** (*гиалуроновая кислота, хондроитин-4-сульфат, гепарин*), состоящие из двух или более типов моносахаридов.
-

Гомополисахариды

- **Крахмал** - состоит из двух компонентов: амилозы, растворимой в воде (15-20%), и амилопектина, нерастворимого в воде (85-80%).
- **Амилоза** состоит из неразветвленных цепей, построенных из молекул α -глюкозы, соединенных 1 \rightarrow 4 гликозидными связями.
- **Амилопектин** состоит из разветвленных цепей α -глюкозы, построенных за счет 1 \rightarrow 4 гликозидных связей, и соединенных между собой 1 \rightarrow 6 связями.

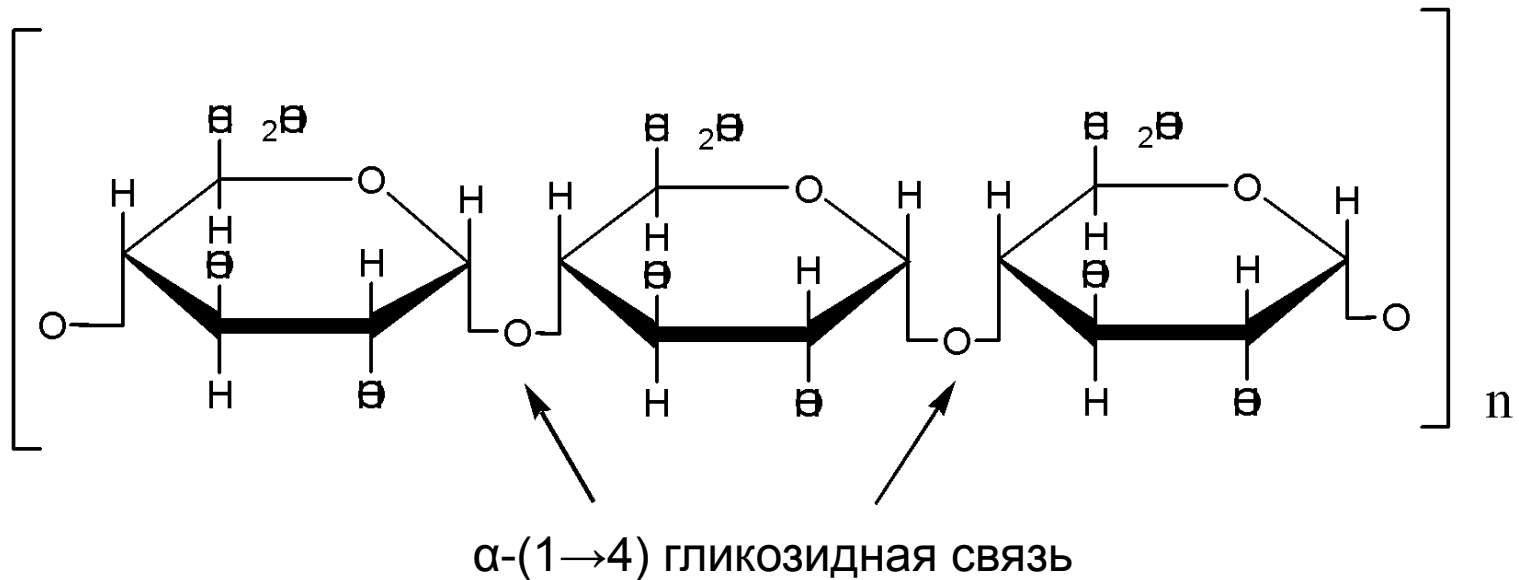


Крахмал

- **Крахмал** - состоит из двух компонентов: амилозы, растворимой в воде (15-20%), и амилопектина, нерастворимого в воде (85-80%).

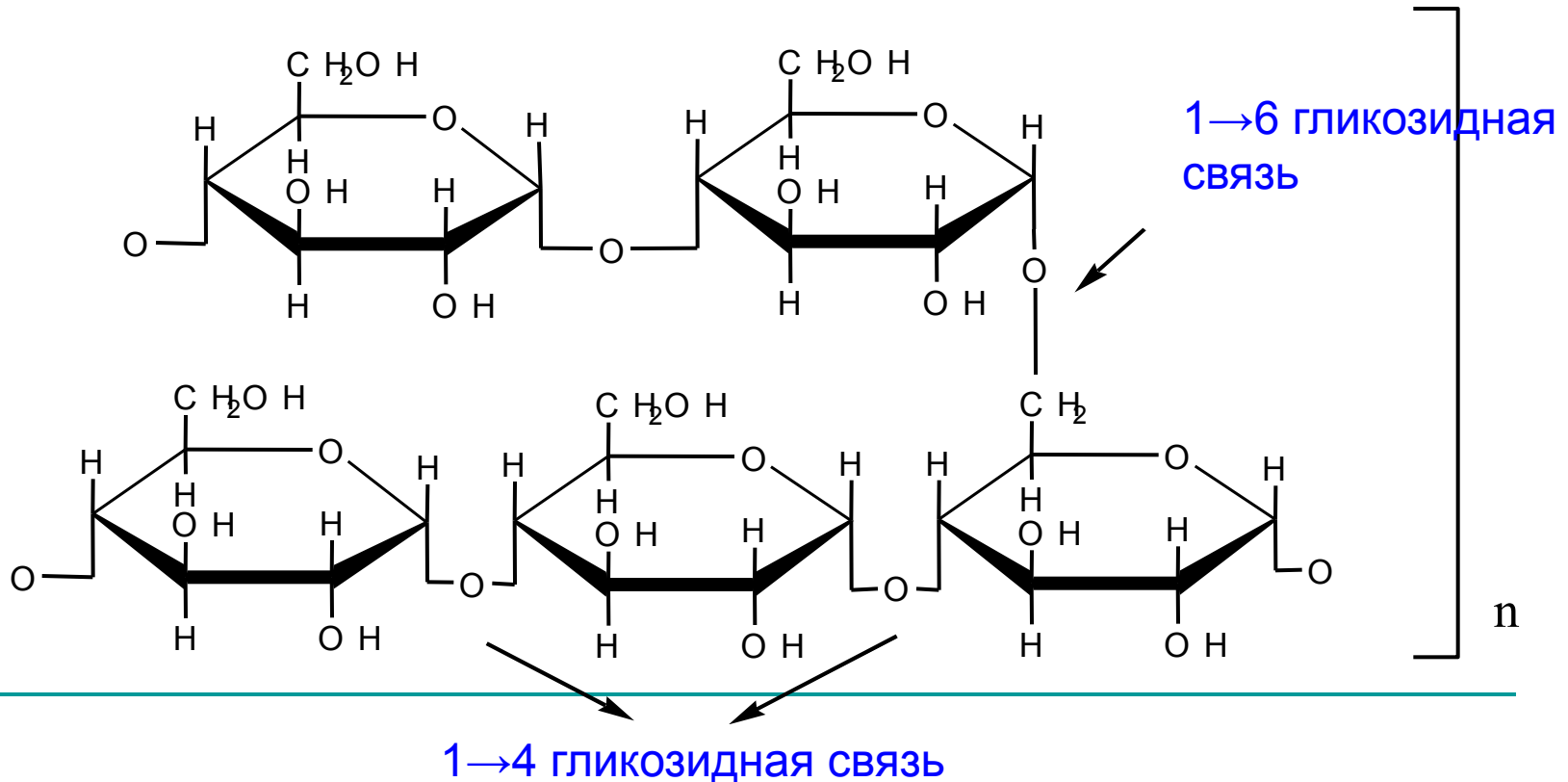


амилоза



АМИЛОПЕКТИН

- Содержит разветвленную структуру, состоящую из нескольких сотен коротких цепей по 20-25 молекул глюкозы в каждой.



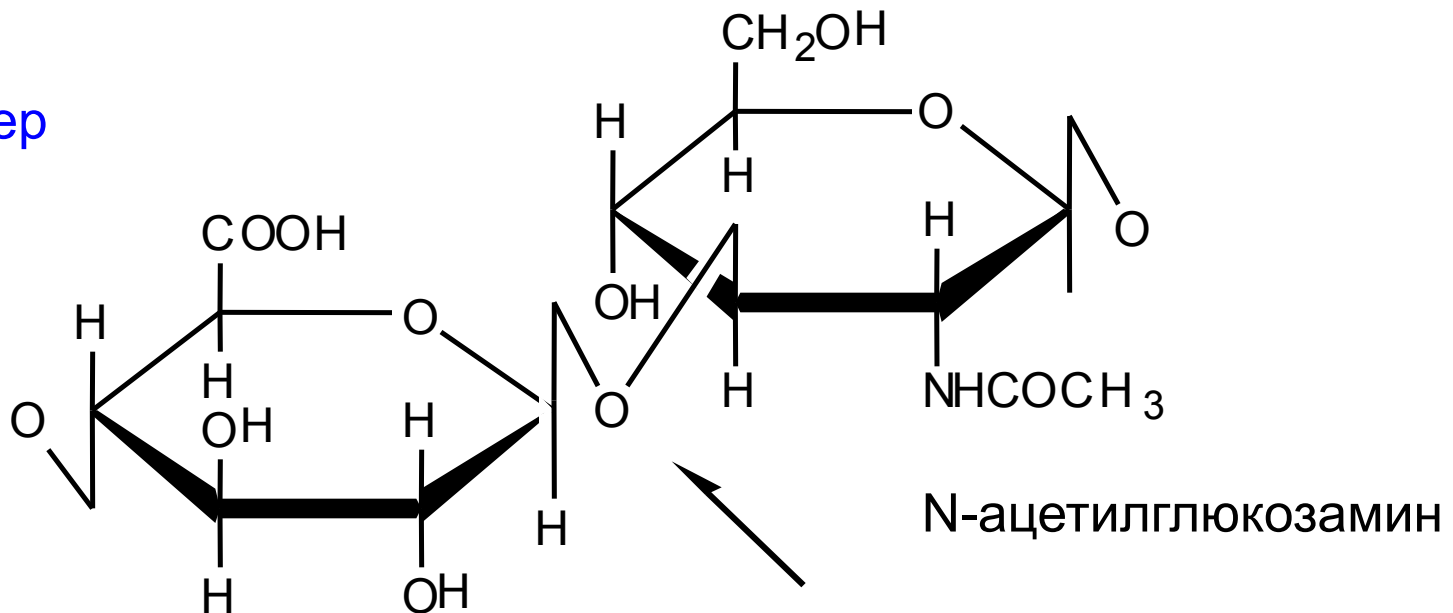
Гетерополисахариды

- **Гетерополисахариды** построены из различных моносахаридов и их производных.
- **Гиалуроновая кислота** (β -глюкуроновая кислота и N-ацетил глюкозамин).
- **Хондроитин-4-сульфат** (β -глюкуроновая кислота и N-ацетил галактозамин-4-сульфат).
- **Гепарин** (α -D-глюкозамин и уроновые кислоты).

Гиалуроновая кислота

- Входит в состав соединительной, эпителиальной и нервной тканей. Является одним из основных компонентов внеклеточного матрикса, содержится во многих биологических жидкостях.

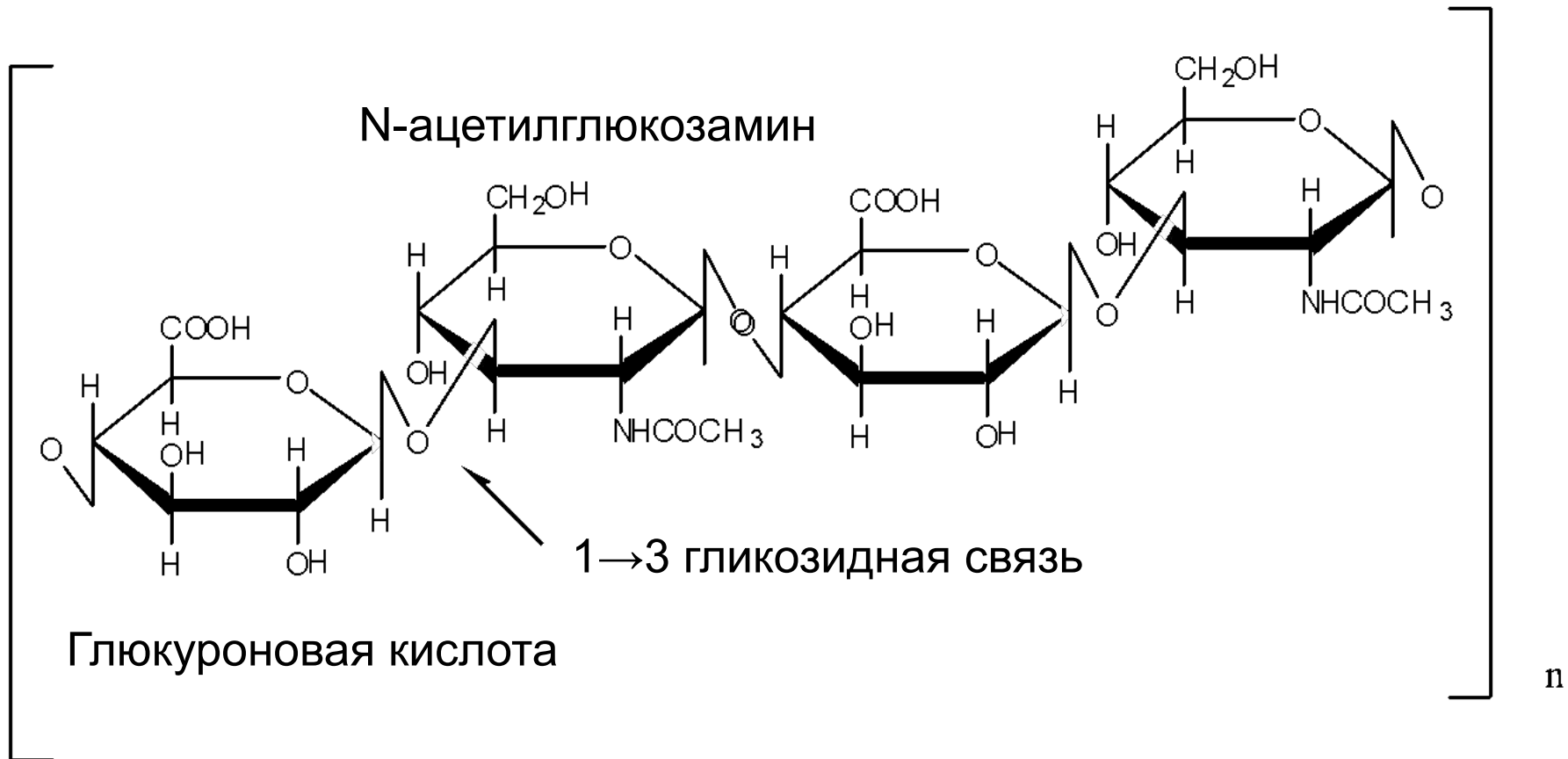
Мономер



Глюкуроновая кислота

1→3 гликозидная связь

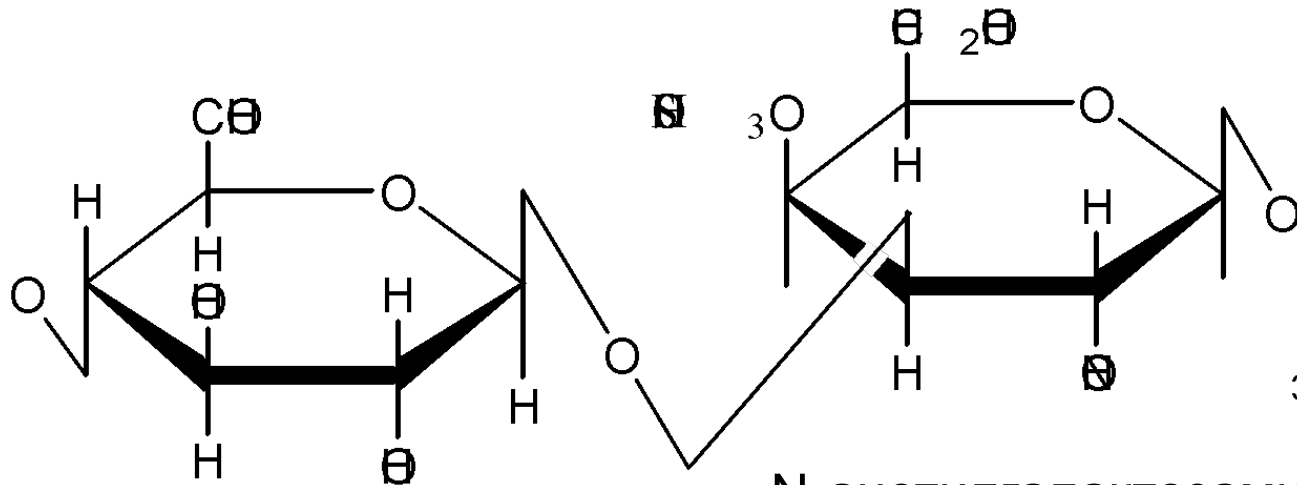
Гиалуроновая кислота



Хондроитин-4-сульфат

- Является компонентом хрящевой ткани и синовиальной (суставной) жидкости.

Мономер



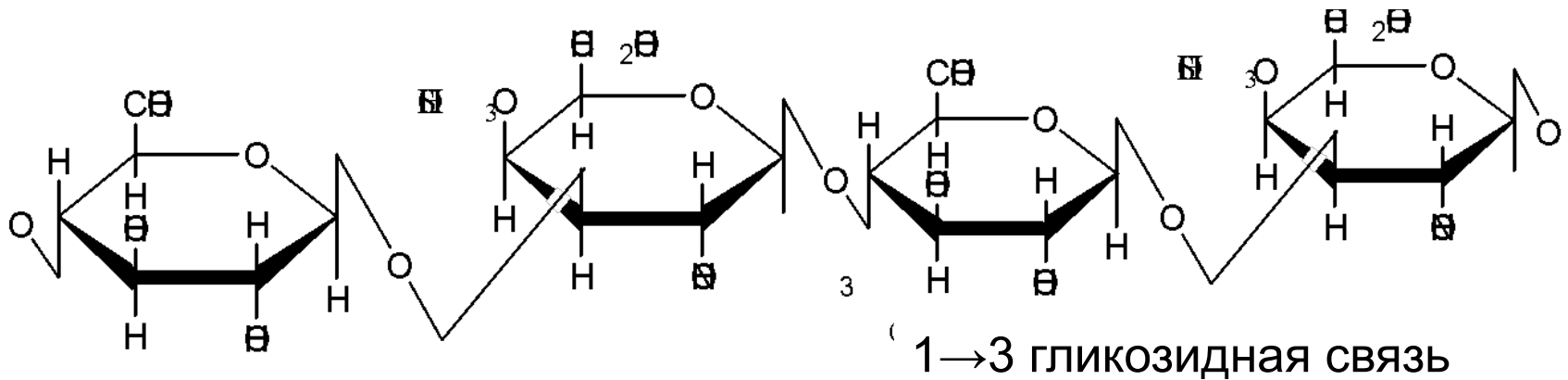
N-ацетилгалактозамин-4-сульфат

Глюкуроновая
кислота

1 \rightarrow 3 гликозидная связь

Хондроитин-4-сульфат

N-ацетилгалактозамин-4-сульфат



Глюкуроновая кислота

3

n

ЛИПИДЫ

Омыляемые.

Неомыляемые.

Простые.

Сложные.

ЛИПИДЫ

- **Липиды** – разнообразная группа веществ, нерастворимых в воде, но растворимых в органических растворителях (эфир, бензол, ацетон, хлороформ).
 - **Липиды** в зависимости от способности к гидролизу делятся на
 - Омыляемые
 - Неомыляемые.
-

ЛИПИДЫ

- **Омыляемые липиды** подвергаются гидролизу и делятся на **простые** и **сложные**.
 - **Неомыляемые липиды** не подвергаются гидролизу и выполняют в организме роль низкомолекулярных биорегуляторов. К ним относятся:
 - стероиды,
 - жирорастворимые витамины,
 - терпены
-

Простые липиды

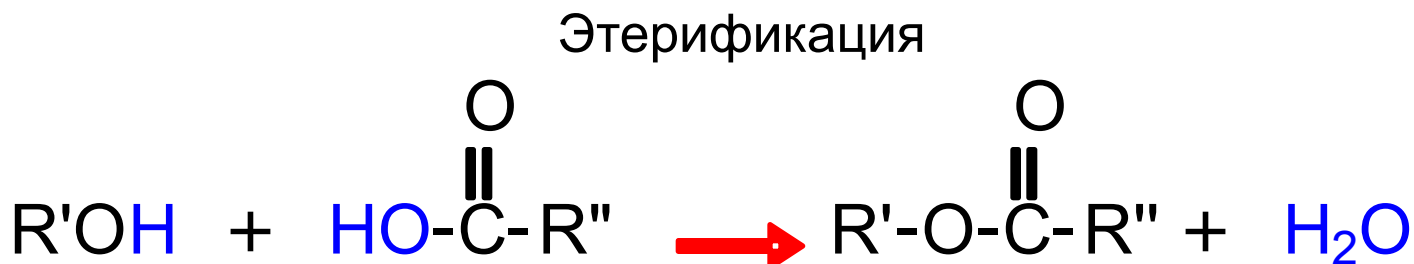
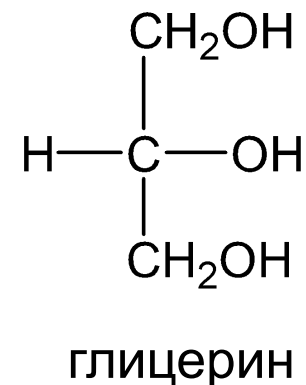
- Простые липиды – эфиры жирных кислот и различных спиртов.

Классификация:

- **Жиры** (твердые) – эфиры насыщенных жирных кислот и глицерина.
 - **Масла** (жидкие жиры) – эфиры ненасыщенных жирных кислот и глицерина.
 - **Воски** – эфиры жирных кислот и высокомолекулярных спиртов.
-

Структурные элементы простых ЛИПИДОВ

- Глицерин - трехатомный спирт.
- Насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты.
- Образование простых липидов происходит по реакции этерификации (S_N).



Насыщенные и ненасыщенные жирные КИСЛОТЫ

Формула	Количество С, двойных связей	Название
$C_{15}H_{31}COOH$	-	Пальмитиновая кислота
$C_{17}H_{35}COOH$	-	Стеариновая кислота
$C_{17}H_{33}COOH$	С:18 Δ9	Олеиновая кислота
$C_{17}H_{31}COOH$	С:18 Δ9,12	Линолевая кислота
$C_{17}H_{29}COOH$	С:18 Δ9,12,15	Линоленовая кислота

Физические свойства жирных кислот

Насыщенные

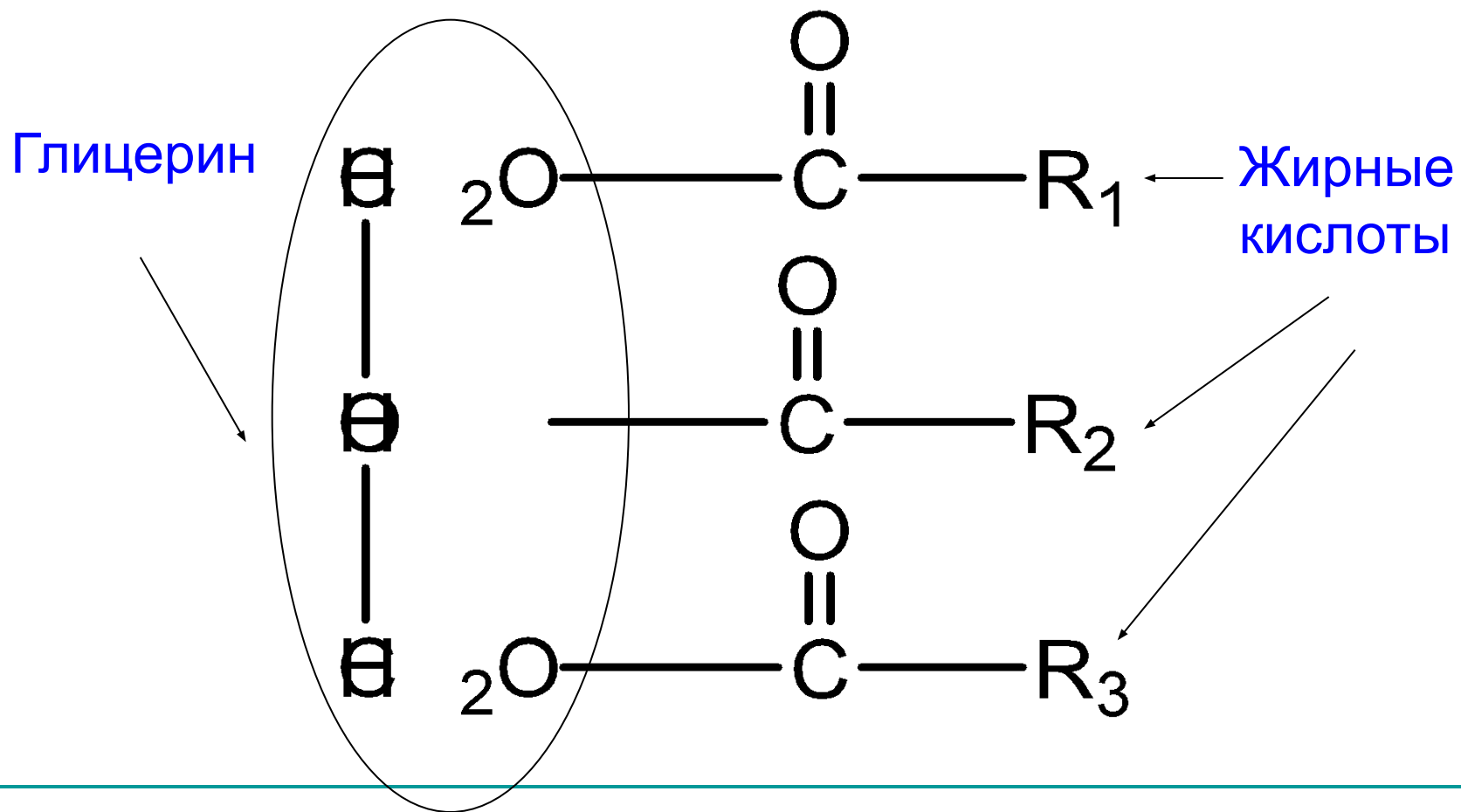
- Линейная структура.
- Высокая температура плавления.
- Твердые при 25 °С.

Ненасыщенные

- Нелинейная структура.
- Низкая температура плавления.
- Жидкие при 25 °С.

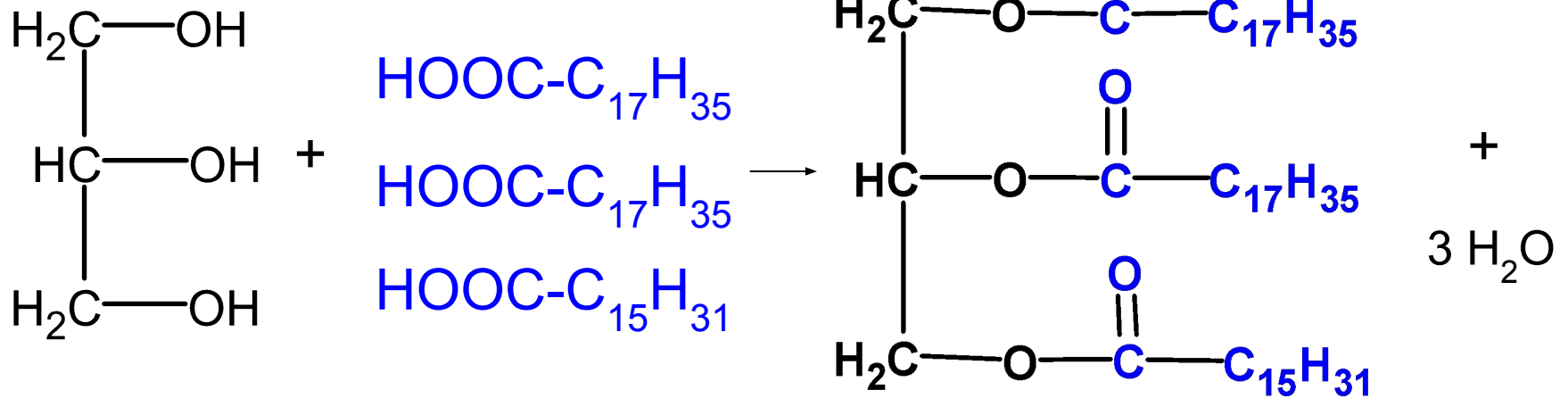


Строение триглицеридов (жиры и масла)



Жиры содержат насыщенные жирные кислоты

Saturated fats are found in animal products such as butter, cheese, whole milk, ice cream, cream, and fatty meats, and oils such as coconut, palm, and palm kernel oil.

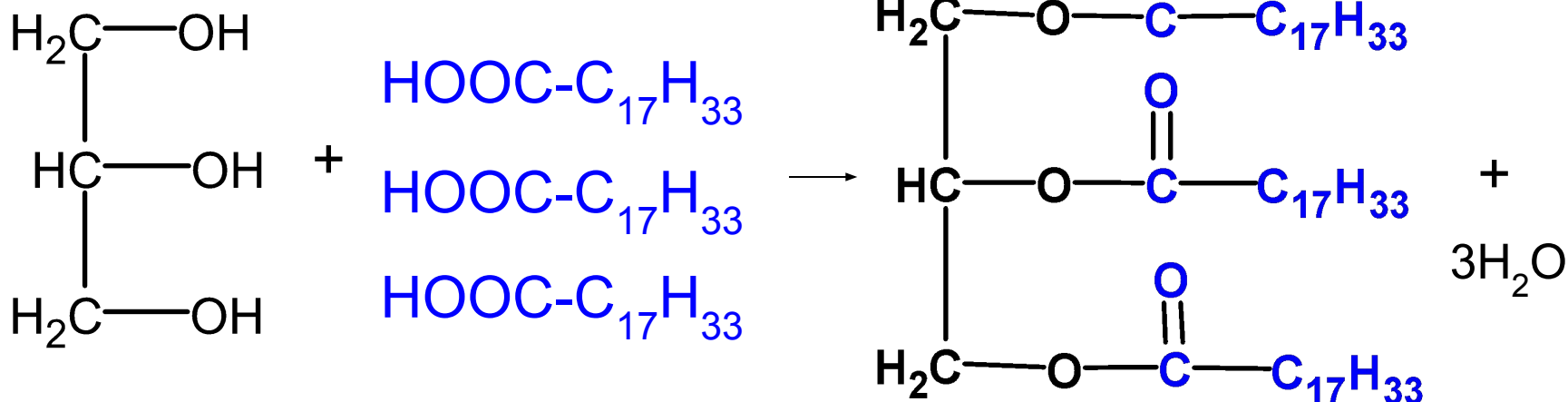


Дистеаропальмитин

Масла

содержат
ненасыщенные жирные
кислоты

Saturated fats in the diet can lead to heart disease, while unsaturated oils are safer!

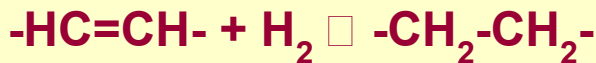
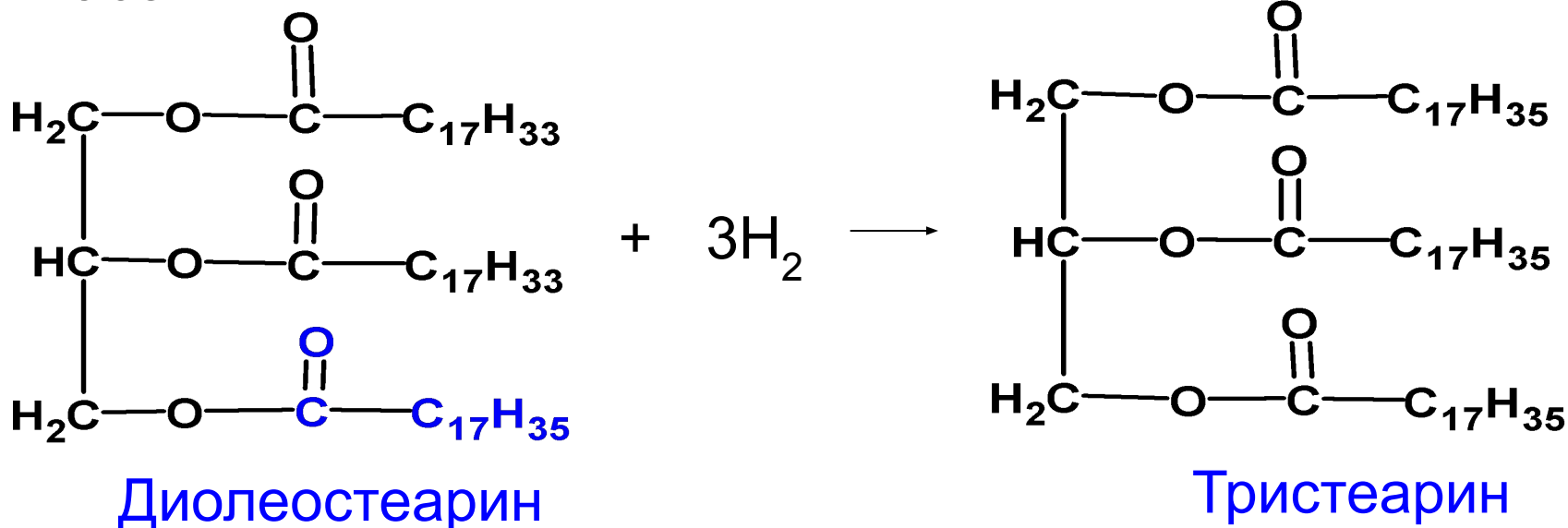


Триолеин

Свойства простых липидов



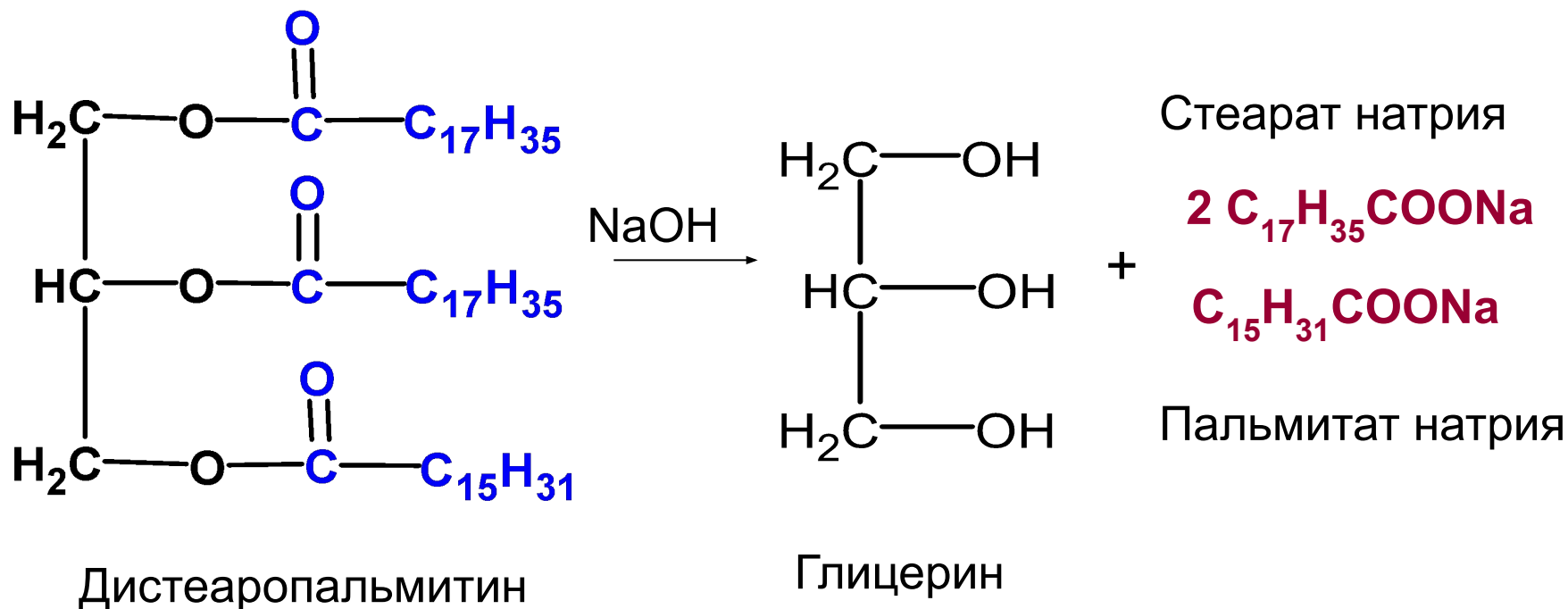
- **Гидрогенизация** (гидрирование) – присоединение водорода по двойным связям, приводит к образованию насыщенных твердых жиров из ненасыщенных жирных масел.



Гидрогенизация – основная реакция получения маргарина!

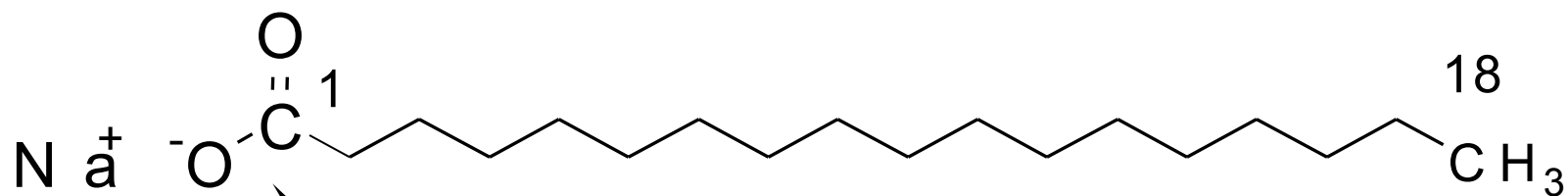
Щелочной гидролиз

- При щелочном гидролизе триглицеридов получаются глицерин и соли жирных кислот – **мыла!**



Мыла – соли жирных кислот

Стеарат натрия



Полярная «голова»

Неполярный «хвост»

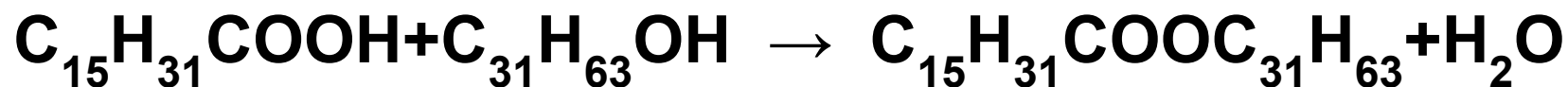


Воск

- Воск – эфир жирных кислот и одноатомных длинноцепочечных спиртов.



Пчелиный воск



Пальмитиновая
кислота

Мирициловый
спирт

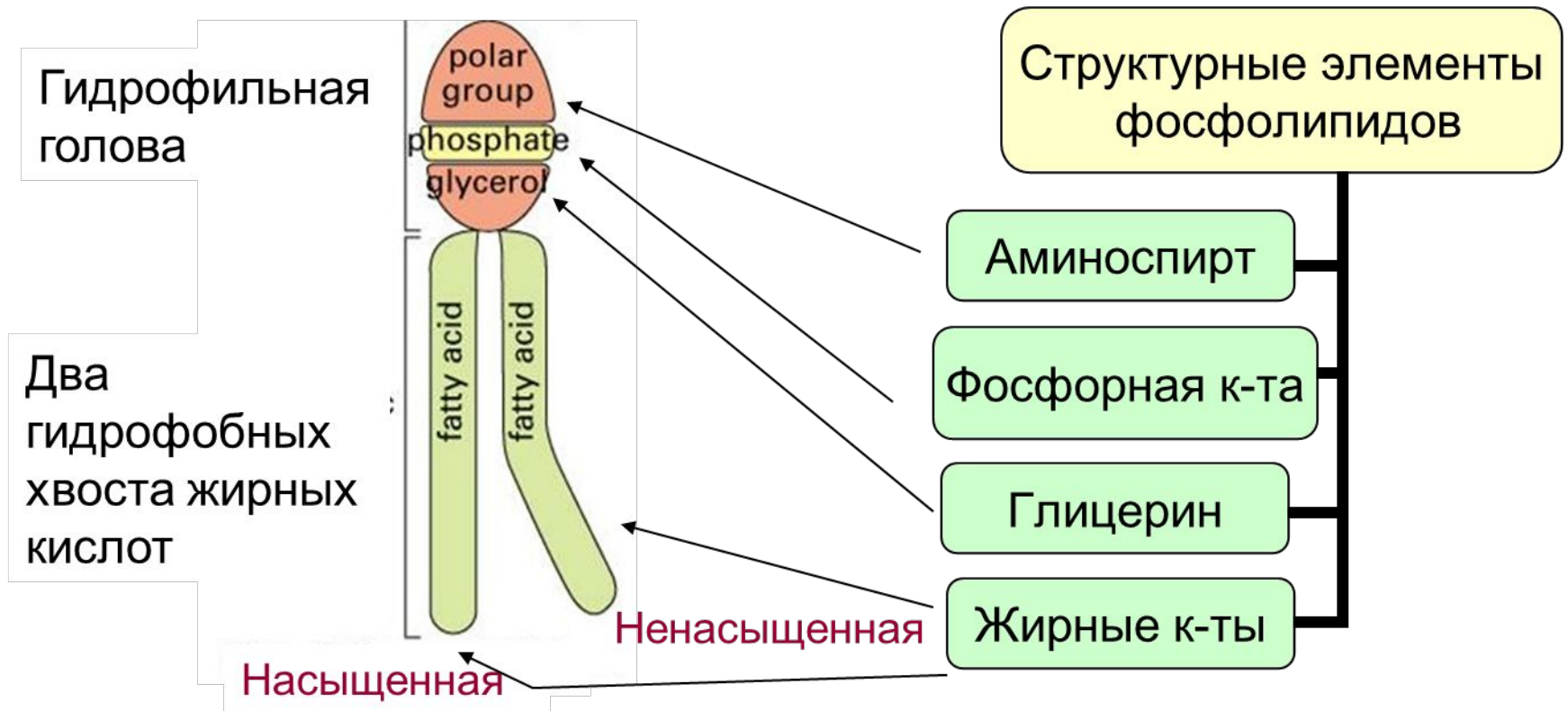
Мирицилпальмитат

Сложные омыляемые липиды

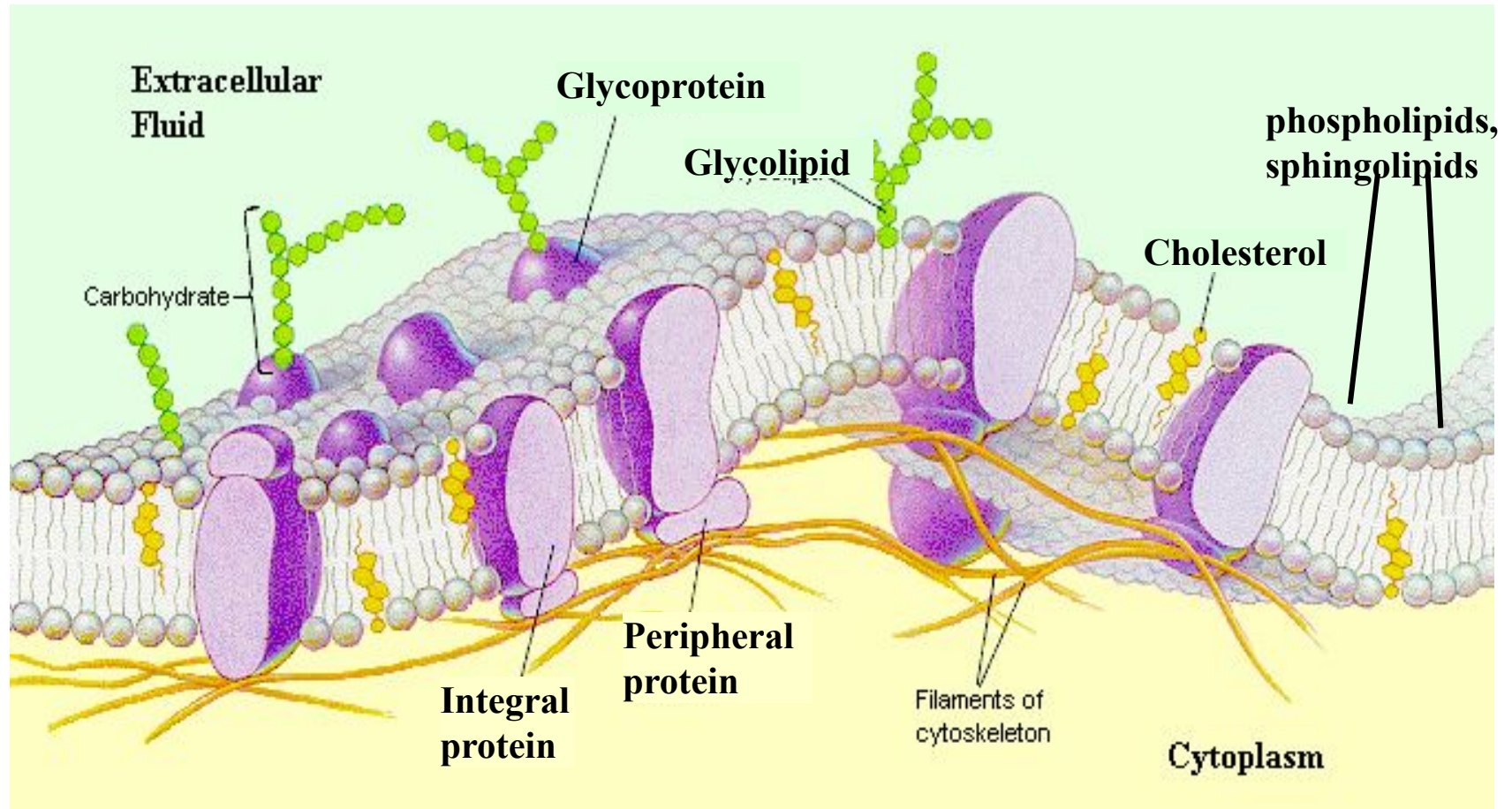
- **Сложные липиды** содержат различные функциональные группы и при гидролизе образуют три и более компонентов. Они делятся на:
 - **Фосфолипиды** - производные фосфатидовых кислот (глицерофосфолипиды).
 - **Сфинголипиды** – на основе аминспирта сфингозина.
 - **Гликолипиды**, в состав которых входят углеводные фрагменты.
-

Сложные липиды. Фосфолипиды

Глицерофосфолипиды – структурные элементы клеточных мембран

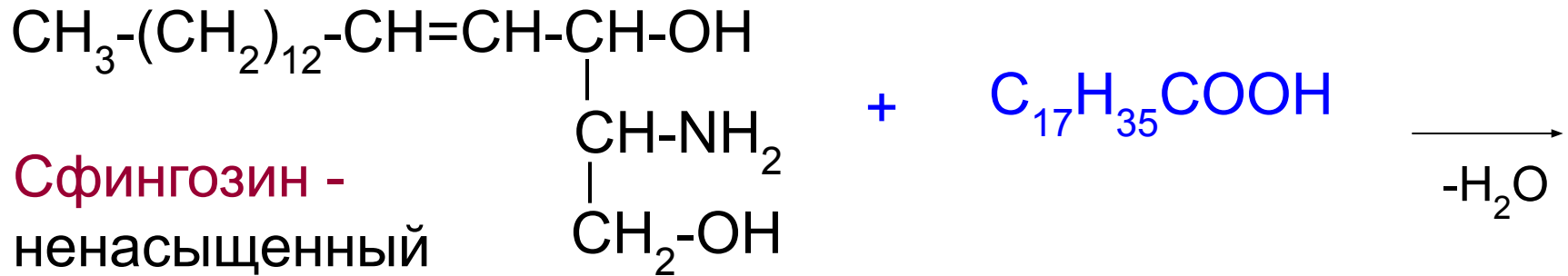


Фосфолипиды – структурные элементы клеточных мембран



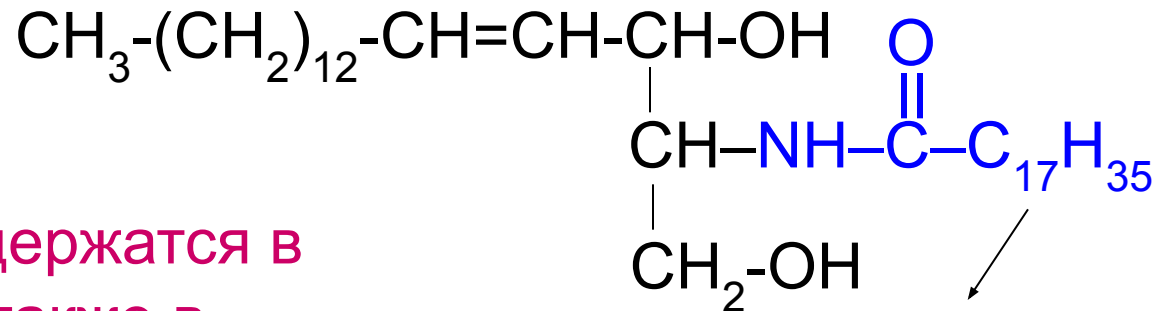
Источники фосфолипидов: печень, яичный желток, орехи.

Сфинголипиды: церамиды, сфингомиелины



Сфингозин -
ненасыщенный
аминоспирт,
структурная
основа
сфинголипидов

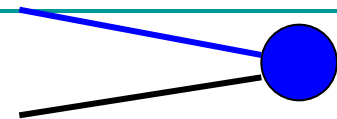
Амидная
группа



Церамид

аминостеарилсфингозин

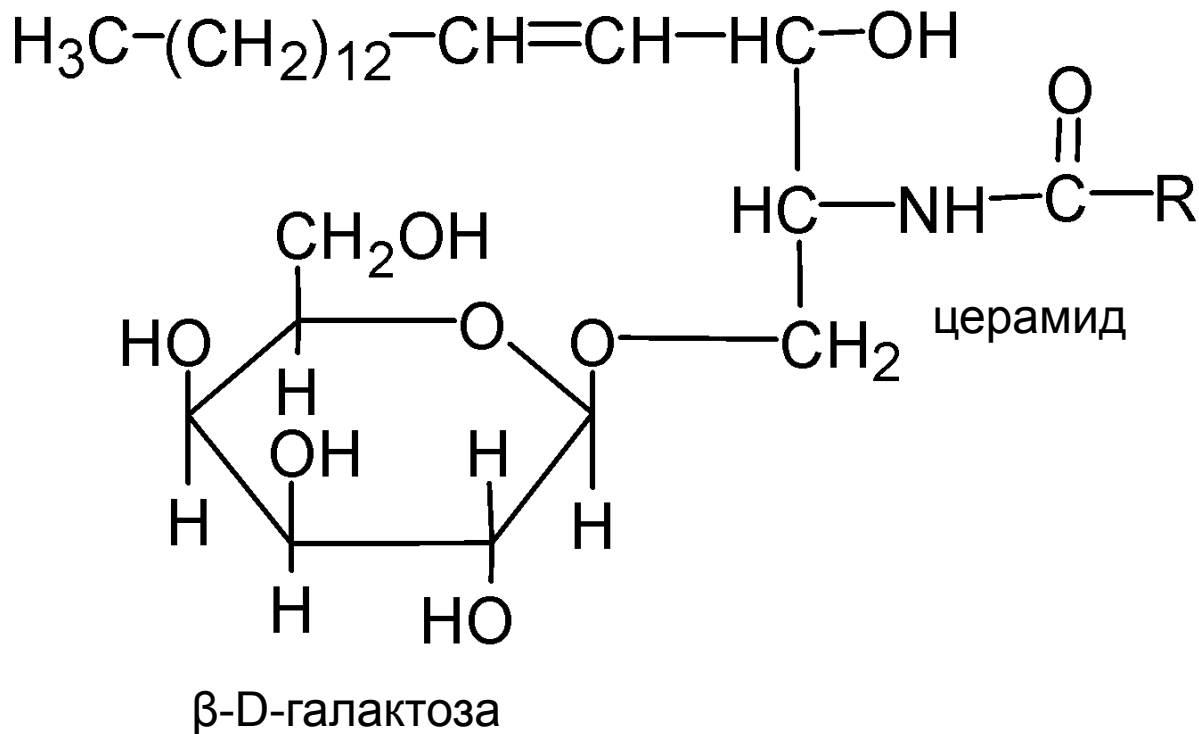
! Сфинголипиды содержатся в нервных клетках, а также в тканях головного мозга.



Гликолипиды: Галактоцереброзиды

Галактоцереброзиды обнаруживаются в основном в мембранах клеток мозга.

cerebrum — мозг

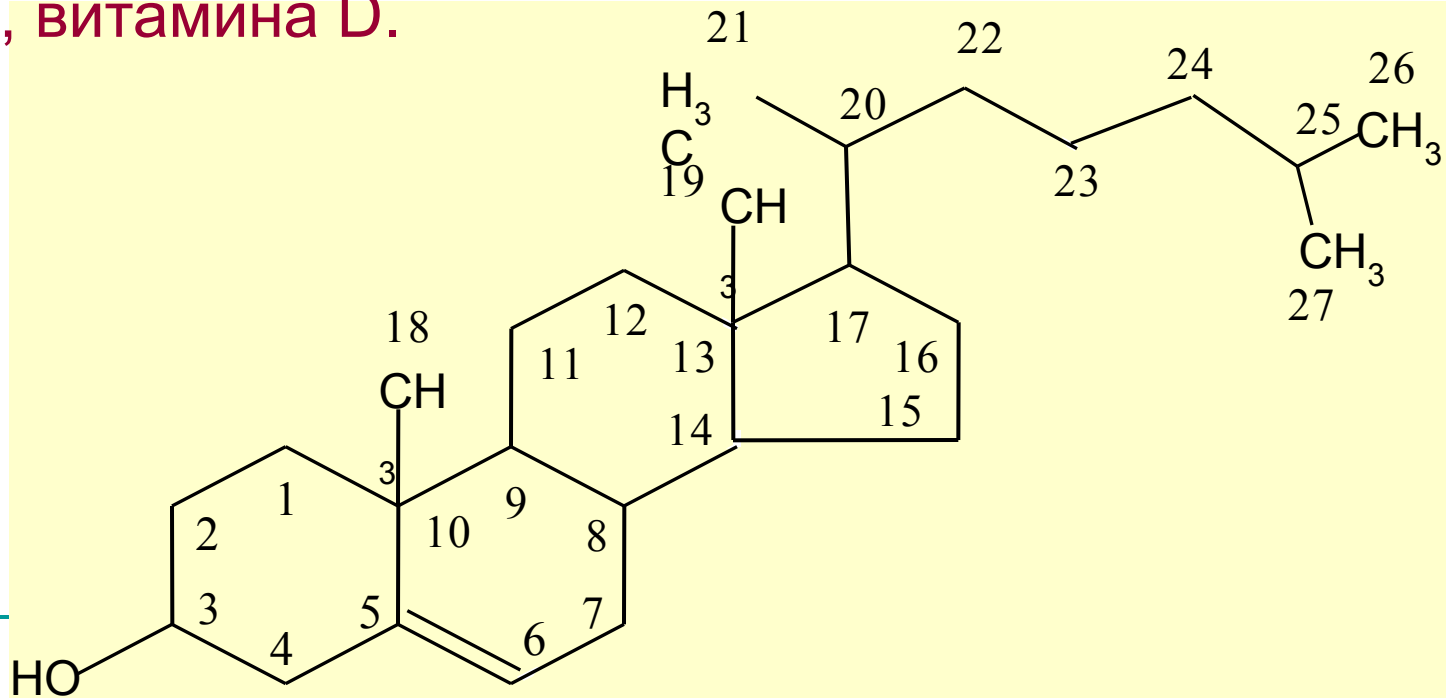
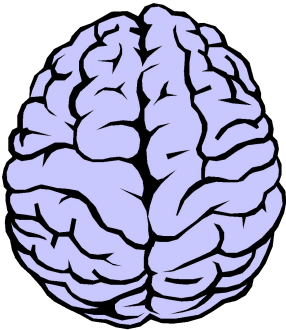


Гликолипиды содержатся в сером веществе головного мозга, входят в состав оболочек нервных волокон, являются маркерами трансформации нормальных клеток в раковые.

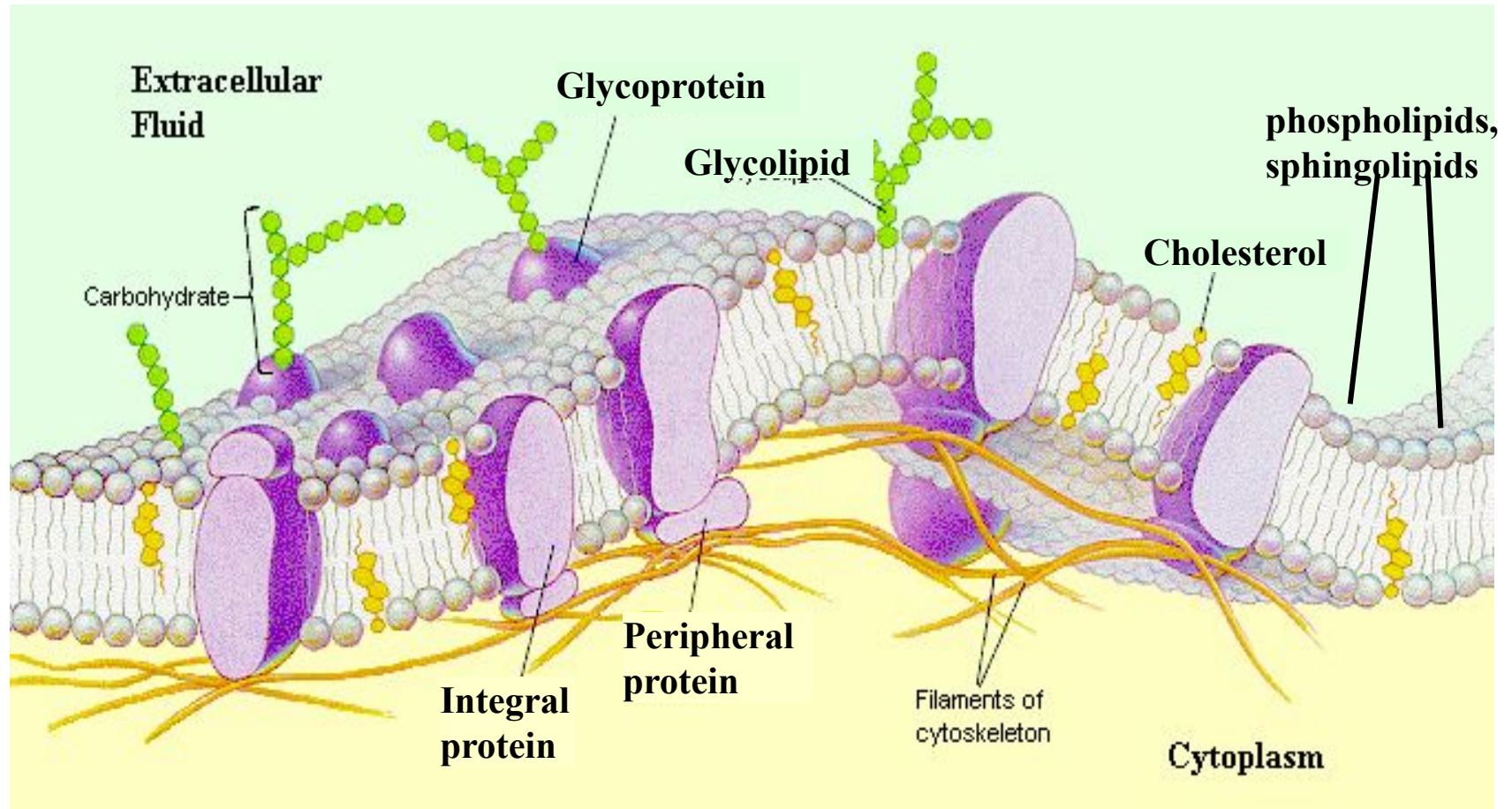
Неомыляемые липиды. Стероиды.

Холестерин

- Содержание холестерина в организме 210-250 г.
- Он является компонентом **клеточных мембран**, находится в больших количествах в **головном и спинном мозге, нервных тканях**.
- Холестерин является прекурсором **желчных кислот, гормонов, витамина D**.



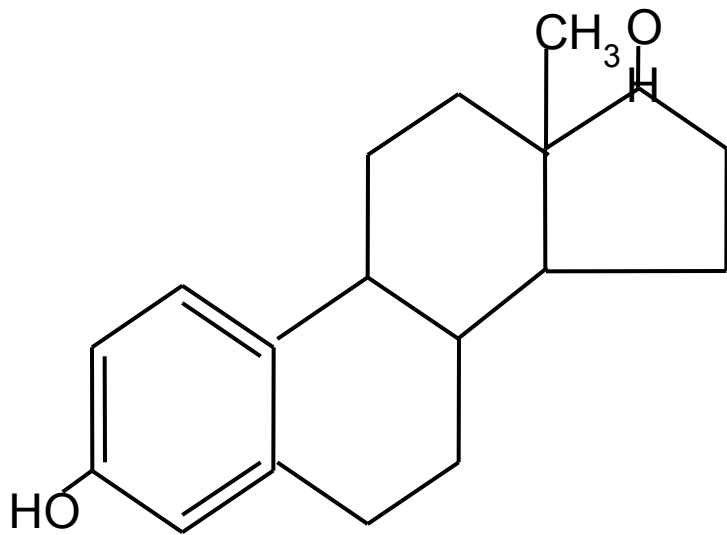
Фосфолипиды – структурные элементы клеточных мембран



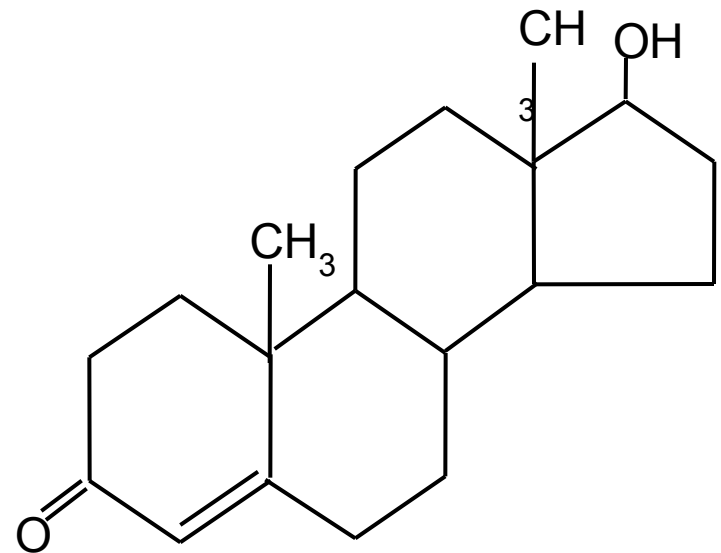
Источники фосфолипидов: печень, яичный желток, орехи.

Половые гормоны

- синтезируются в организме из холестерина



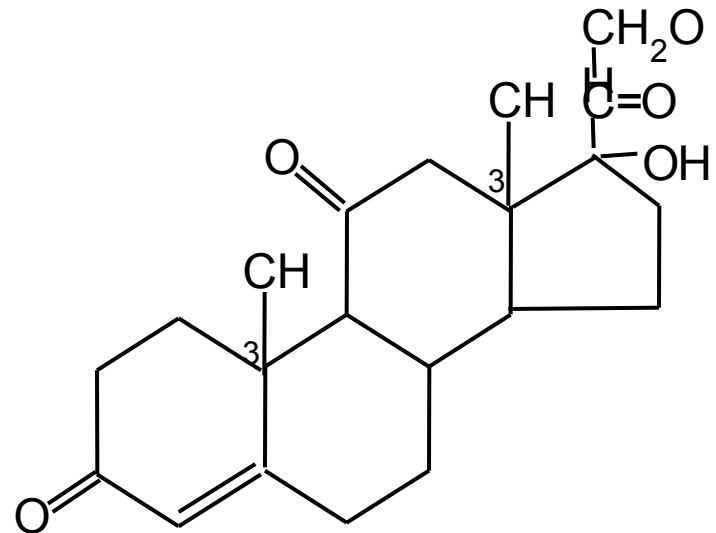
Эстрадиол – женский гормон



Тестостерон – мужской гормон

Кортикостероиды

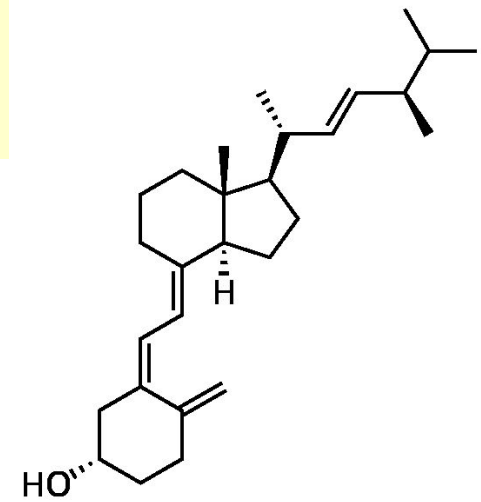
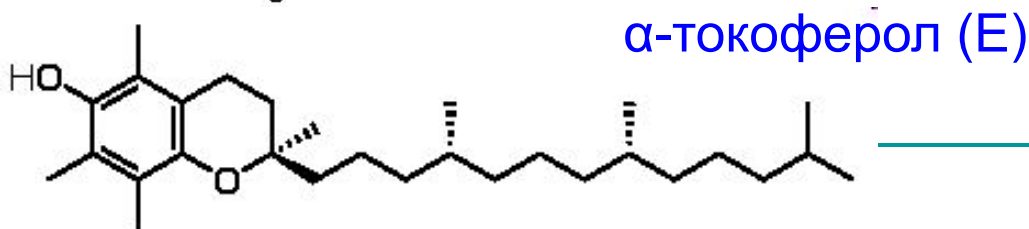
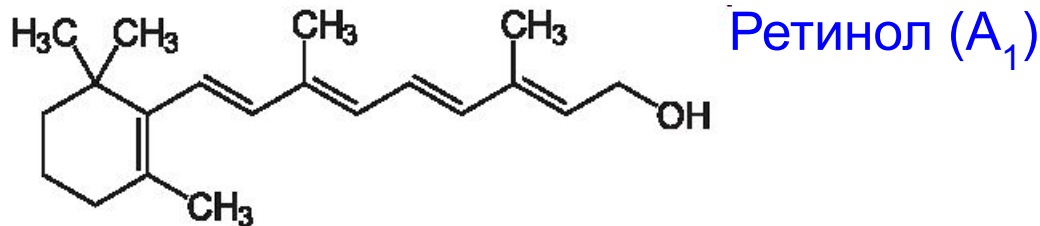
- Кортикостероиды - группа гормонов надпочечников (около 40), регулирующих углеводный и солевой обмена.



Кортизол является регулятором углеводного обмена организма, а также принимает участие в развитии стрессовых реакций.

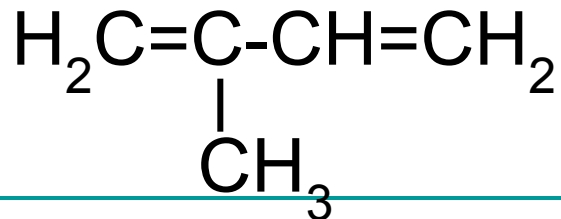
Липиды: жирорастворимые витамины

- Витаминами называют низкомолекулярные органические вещества, которые в незначительных количествах необходимы для жизнедеятельности организма.
- Жирорастворимые витамины
 - Группа D – регуляторы обмена Ca и P.
 - Группа A – факторы роста, зрения, сопротивляемости инфекции.
 - Группа E – антиоксиданты.
 - Группа K – регуляторы свертываемости крови

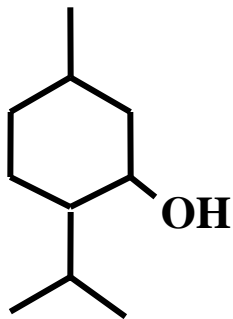


Terpenes

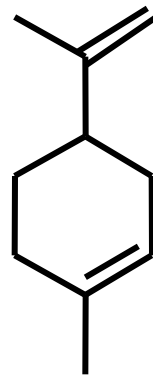
- Terpenes are nonsaponifying lipids with various functional groups (-OH, -CHO, C=O, etc) made up of isoprene units.
- Isoprene (C₅H₈) is a gaseous hydrocarbon found as a natural byproduct of **plant** metabolism:



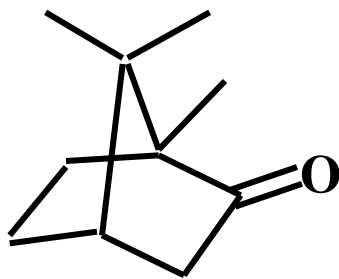
Terpenes



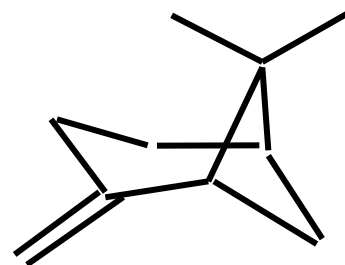
Menthol



Limonene



Camphor



α -Pinene