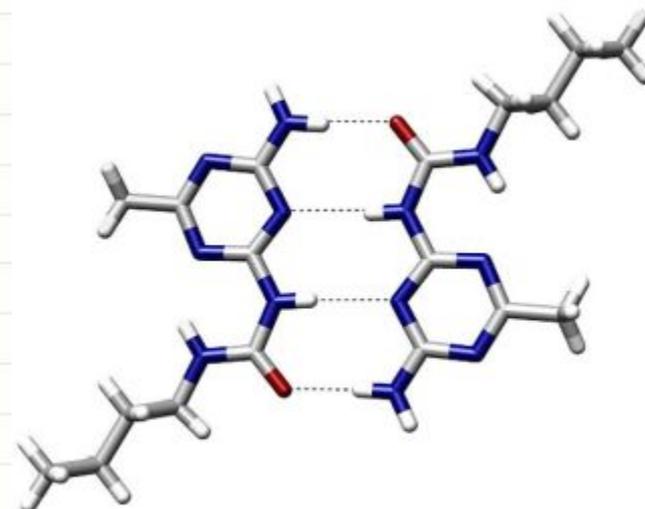
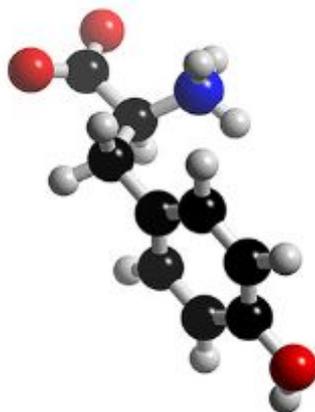
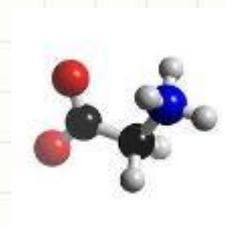


Углеводы



Содержание лекции

1

Общая характеристика углеводов

- Строение
- Классификация

2

Моносахариды

- Характеристика моносахаридов
- Стереохимия углеводов
- Химические реакции моносахаридов
- Характеристика индивидуальных представителей

3

Олигосахариды

- Характеристика основные представителей

4

Полисахариды

- Характеристика основные представителей

СТРОЕНИЕ УГЛЕВОДОВ

Термин "**Углеводы**", предложенный в XIX столетии, был основан на предположении, что все углеводы содержат два компонента – углерод и воду, и их элементарный состав можно выразить общей формулой



Из этого правила существуют исключения, но оно позволяет наиболее просто охарактеризовать класс углеводов в целом.

С химической точки зрения, **углеводы** – это альдегидные или кетонные производные полиатомных (содержащих более одной OH-группы) спиртов

КЛАССИФИКАЦИЯ УГЛЕВОДОВ

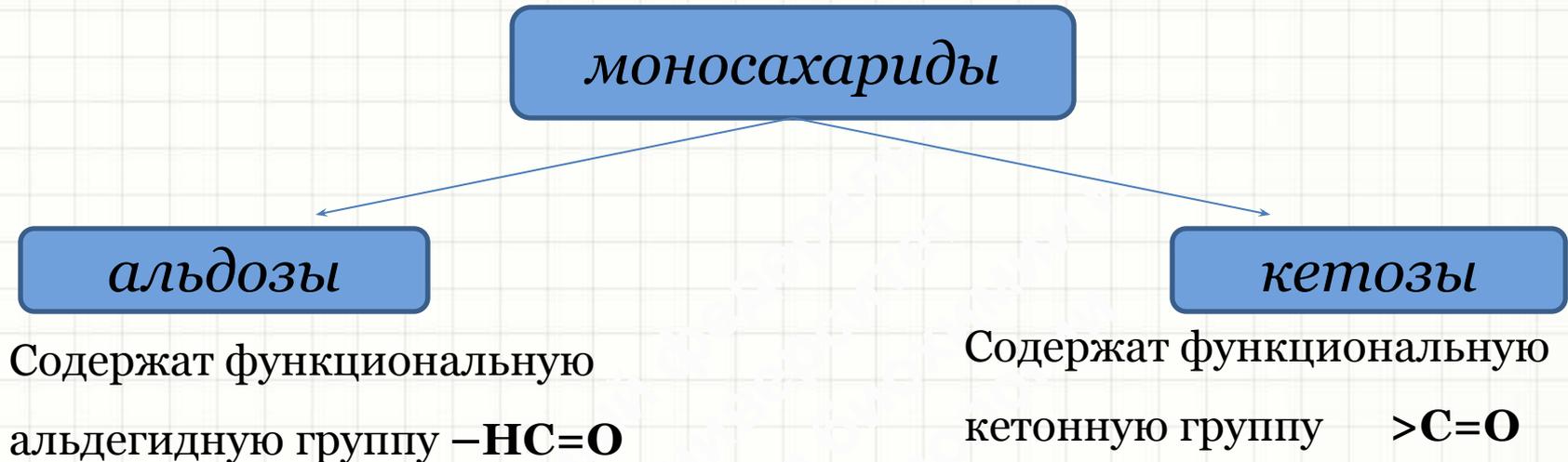
Согласно принятой в настоящее время классификации, углеводы подразделяются на три основные группы в зависимости от количества составляющих их мономеров:

- **Моносахариды**
- **Олигосахариды**
- **Полисахариды**



МОНОСАХАРИДЫ

Моносахариды – производные многоатомных спиртов, содержащие карбонильную группу



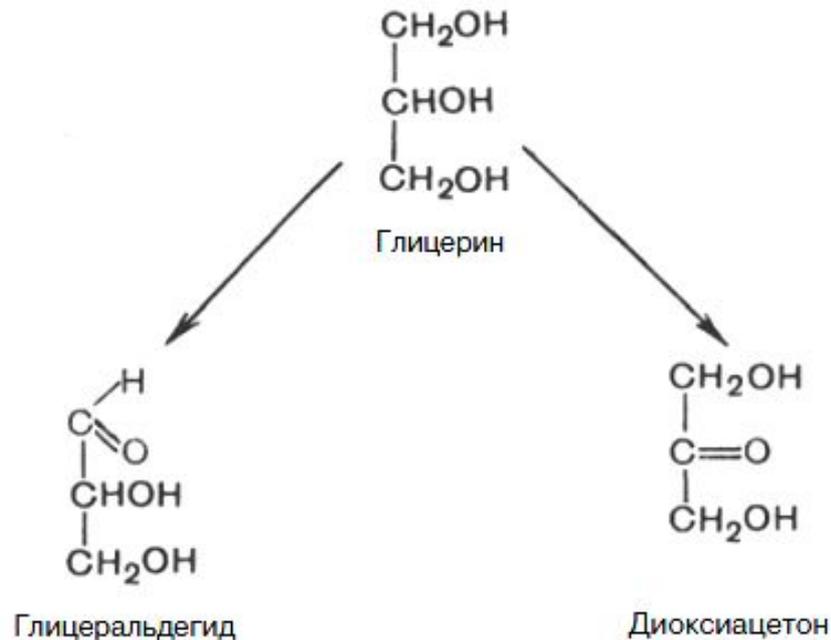
□ Моносахариды - простые углеводы, так как они не гидролизуются при переваривании.

□ Название моносахарида зависит от числа составляющих его углеродных атомов (альдотриозы – три атома углерода, альдогексозы – шесть и др.)

МОНОСАХАРИДЫ

Простейшие представители моносахаридов – триозы: **глицеральдегид** и **диоксиацетон**.

При окислении первичной спиртовой группы трехатомного спирта – глицерола – образуется глицеральдегид (альдоза), а окисление вторичной спиртовой группы приводит к образованию диоксиацетона (кетоза).

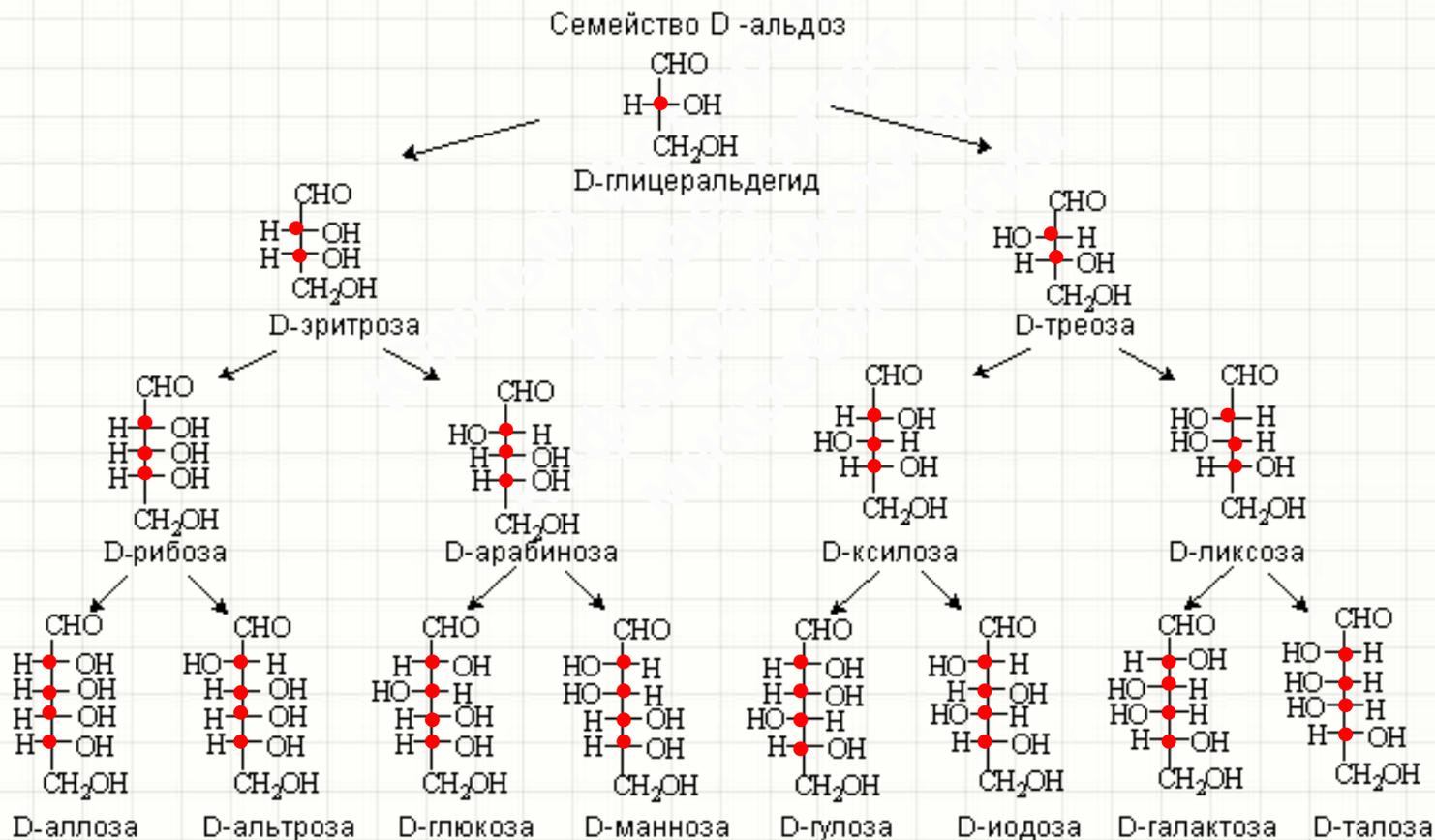


СТЕРЕОХИМИЯ МОНОСАХАРИДОВ

- Все моносахариды содержат **асимметричные атомы углерода**: альдотриозы – один центр асимметрии, альдотетрозы – 2 и т.д.
- Кетозы содержат на один асимметричный атом меньше, чем альдозы с тем же числом углеродных атомов .
- Общее число стереоизомеров для любого моносахарида выражается формулой

$$N = 2^n, \text{ где}$$

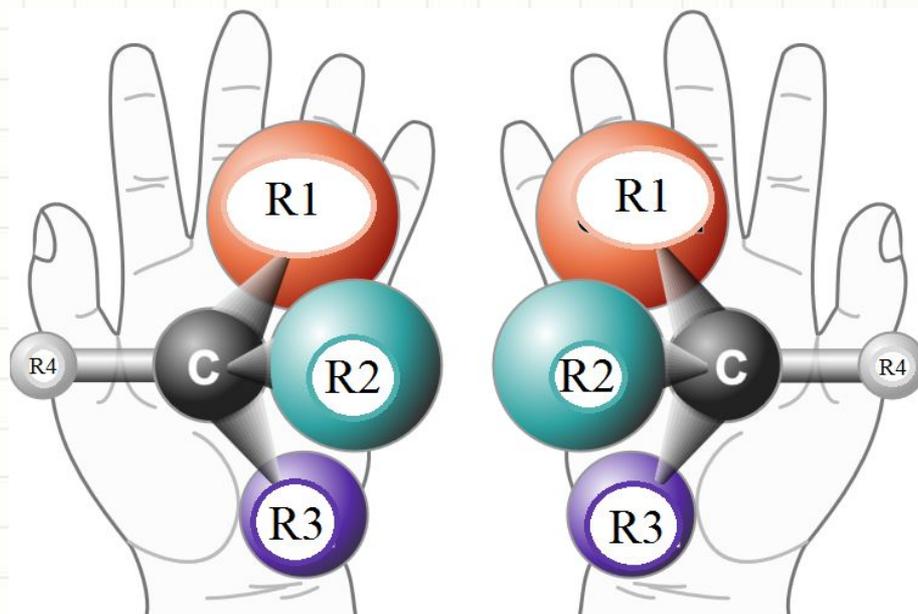
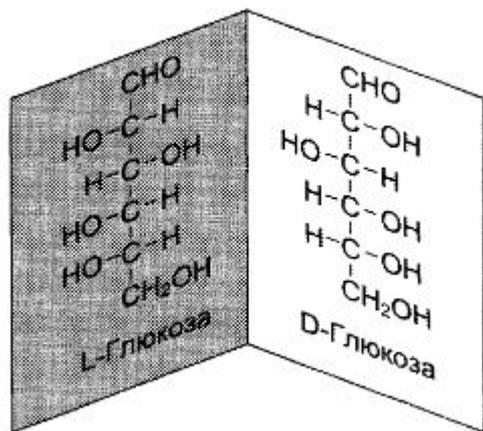
N – число стереоизомеров, а n – число асимметричных атомов углерода.



СТЕРЕОХИМИЯ МОНОСАХАРИДОВ

Все изомеры моносахаридов подразделяются на D- и L-формы по сходству расположения групп атомов у последнего центра асимметрии с расположением групп у D- и L-глицеральдегида.

Природные гексозы: глюкоза, фруктоза, манноза и галактоза – принадлежат, как правило, к соединениям D-ряда

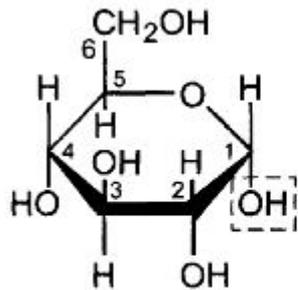


АНОМЕРИЗАЦИЯ И МУТАРОТАЦИЯ

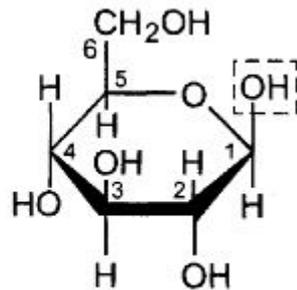
Аномеризация - это взаимопревращение аномерных форм моносахаридов в растворе.

альфа и бета-аномеры в растворе находятся в состоянии равновесия.

При достижении этого равновесия происходит **мутаротация** - размыкание пиранового кольца и изменение положения атома Н и группы -ОН при первом углероде моносахарида

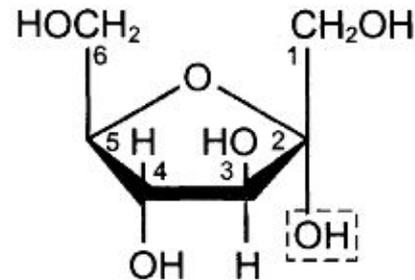


α -D-Глюкоза

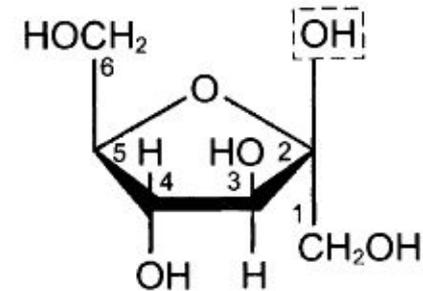


β -D-Глюкоза

*мутаротация аномеров
D-глюкозы*



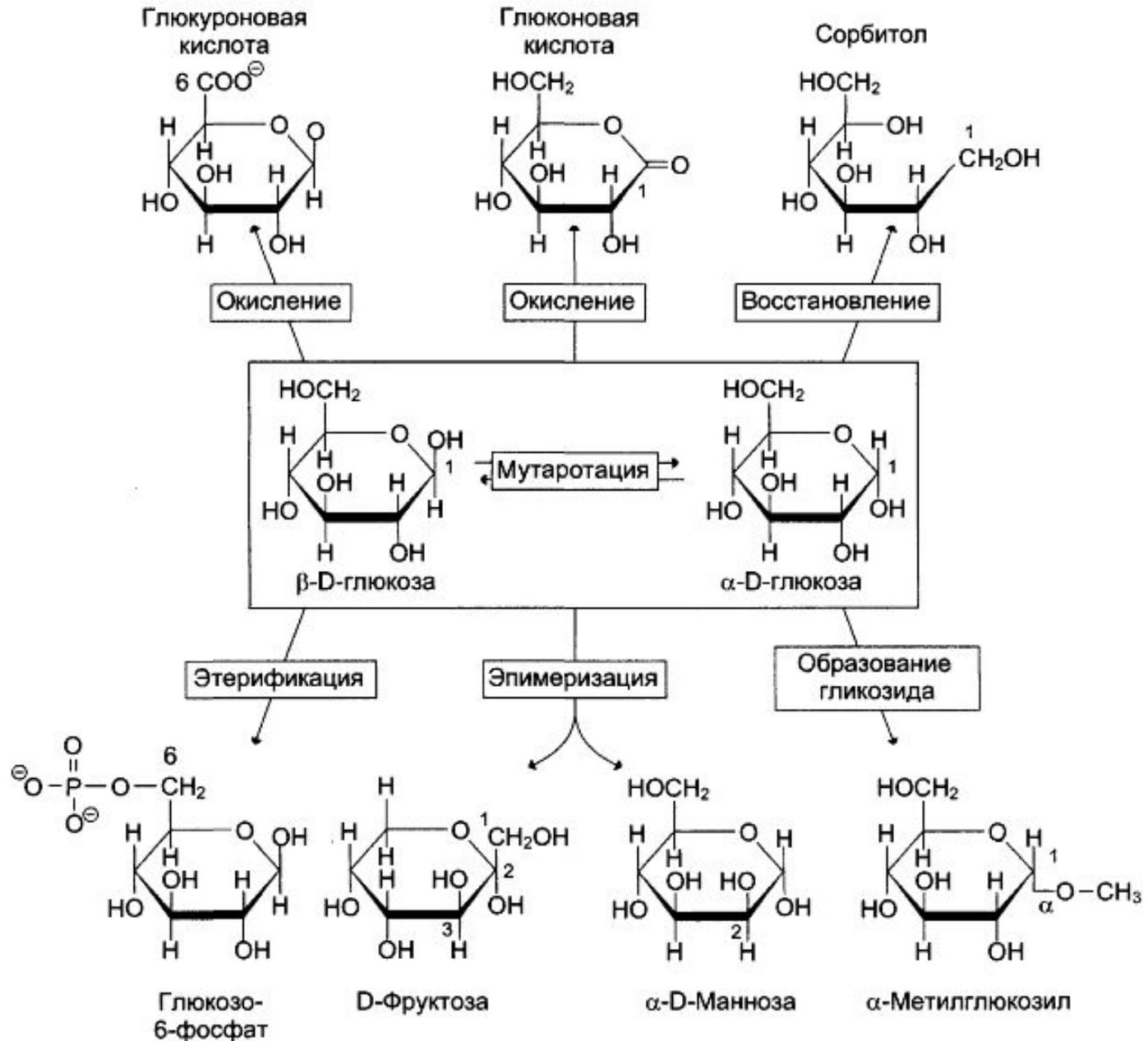
α -D-Фруктоза



β -D-Фруктоза

*мутаротация аномеров
D-фруктозы*

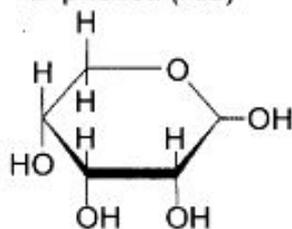
РЕАКЦИИ МОНОСАХАРИДОВ



ВАЖНЕЙШИЕ МОНОСАХАРИДЫ

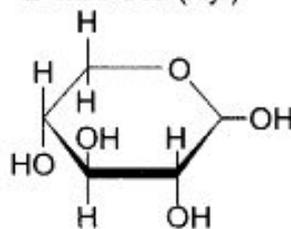
Альдозы

D-рибоза (Rib)

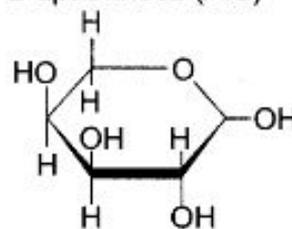


Пентозы

D-ксилоза (Xyl)

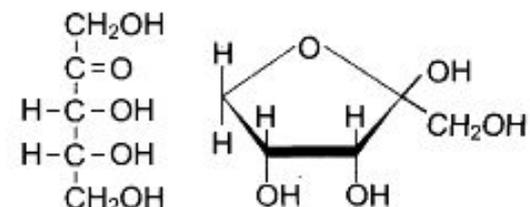


L-арабиноза (Ara)

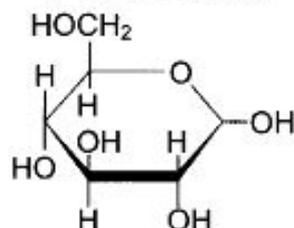


Кетозы

D-рибулоза (Rub)

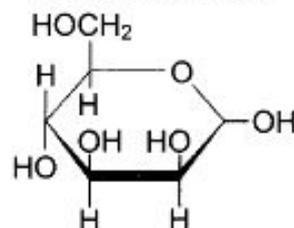


D-глюкоза (Glc)

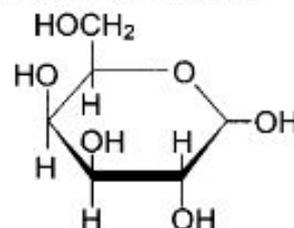


Гексозы

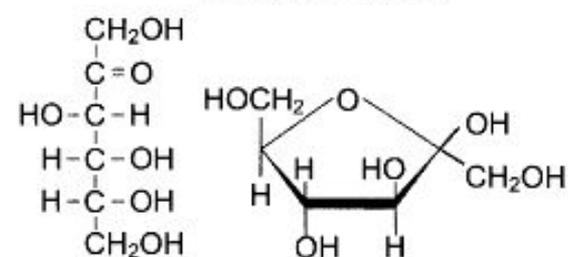
D-манноза (Man)



D-галактоза (Gal)

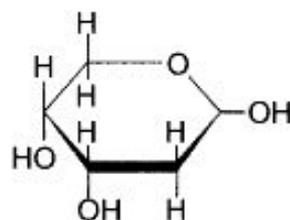


D-фруктоза (Fru)

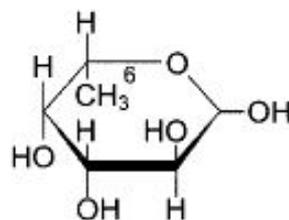


Дезоксиальдозы

2-дезоксид-D-рибоза (dRib)

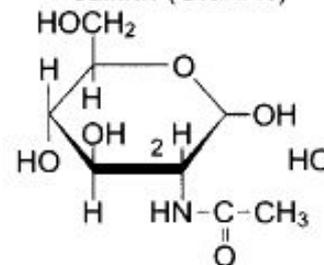


L-фруктоза (Fuc)

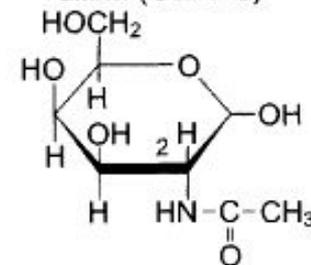


Ацетилированные аминсахара

N-ацетил-D-глюкозамин (GlcNAc)



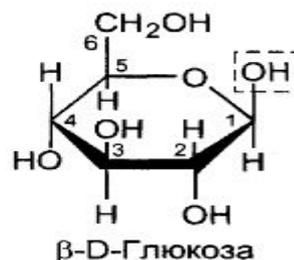
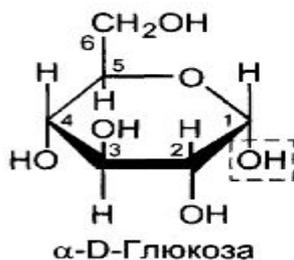
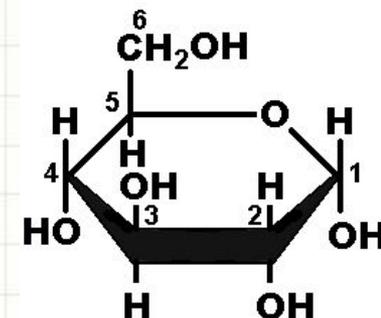
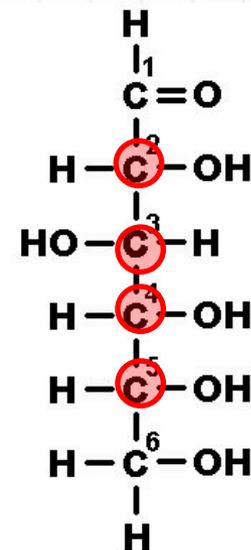
N-ацетил-D-галактозамин (GalNAc)



Характеристика индивидуальных представителей моносахаридов.

ГЛЮКОЗА

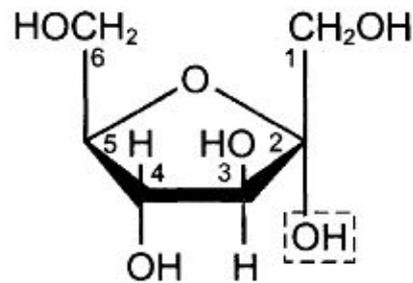
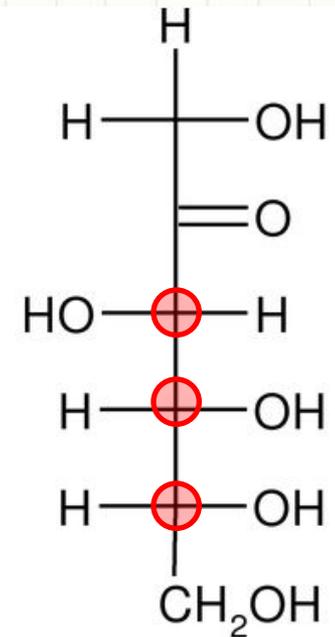
- **Глюкоза** – альдогексоза, которая может существовать в линейной и циклической формах. Циклическая форма глюкозы, предпочтительная в термодинамическом отношении.
- Глюкоза имеет 4 асимметричных атома С и 16 стереоизомеров.
- Расположение Н- и ОН-групп относительно 5-го атома С определяет её принадлежность к D- или L-ряду.
- В растворе при образовании циклической формы моносахарида образуются α- и β-изомеры (аномеры), обозначающие определённую конформацию Н- и ОН-групп относительно С. У α-D-глюкозы ОН-группа располагается ниже плоскости кольца, а у β-D-глюкозы, наоборот, над плоскостью кольца.



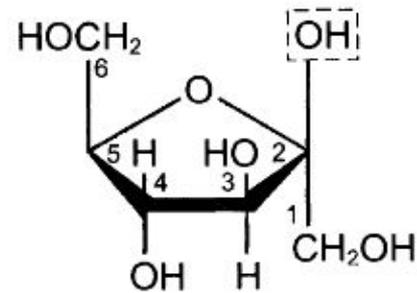
Характеристика индивидуальных представителей моносахаридов.

ФРУКТОЗА

- **Фруктоза** – кетогексоза, которая может существовать в линейной и циклической формах.
- Фруктоза имеет 3 асимметричных атома С и 8 стереоизомеров.
- Расположение Н- и ОН-групп относительно 5-го атома С определяет её принадлежность к D- или L-ряду.
- В растворе при образовании циклической формы моносахарида образуются α- и β-изомеры (аномеры), обозначающие определённую конформацию Н- и ОН-групп относительно С. У α-D-фруктозы ОН-группа располагается ниже плоскости кольца, а у β-D-фруктозы, наоборот, над плоскостью кольца.



α-D-Фруктоза



β-D-Фруктоза

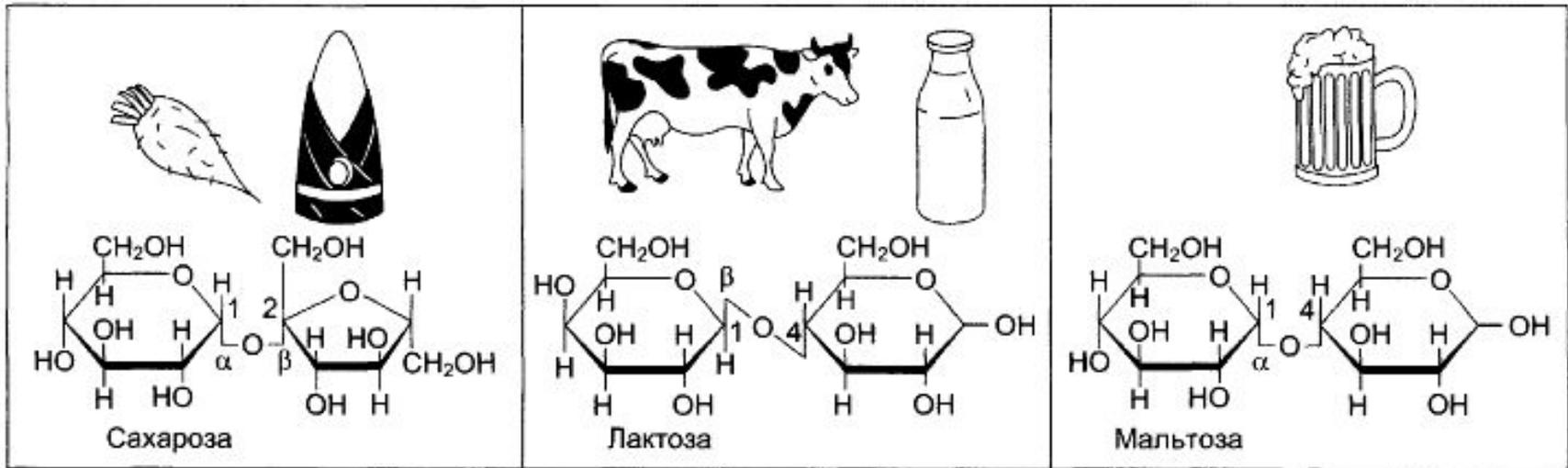
ОЛИГОСАХАРИДЫ

Олигосахариды содержат несколько (2-10) остатков моносахаридов, соединённых гликозидной связью.

Дисахариды – наиболее распространённые олигосахариды, встречающиеся в свободной форме (не связаны с другими соединениями)

По химической природе дисахариды представляют собой **гликозиды**, которые содержат 2 моносахарида, соединённые гликозидной связью в α - или β -конфигурации. В пище содержатся в основном такие дисахариды, как сахароза, лактоза и мальтоза

Характеристика индивидуальных представителей дисахаридов. САХАРОЗА, МАЛЬТОЗА И ЛАКТОЗА



Сахароза - дисахарид, состоящий из α -D-глюкозы и β -D-фруктозы, соединённых α, β -1,2-гликозидной связью. Сахароза не относится к восстанавливающим сахарам. Растворимый дисахарид со сладким вкусом. Источником сахарозы служат растения.

Лактоза - молочный сахар; важнейший дисахарид молока млекопитающих. В коровьем молоке содержится до 5% лактозы, в женском молоке - до 8%. Аномерная OH-группа первого C-атома остатка D-галактозы связана β -гликозидной связью с четвёртым C-атомом D-глюкозы (β -1,4-связь). Лактоза относится к восстанавливающим сахарам.

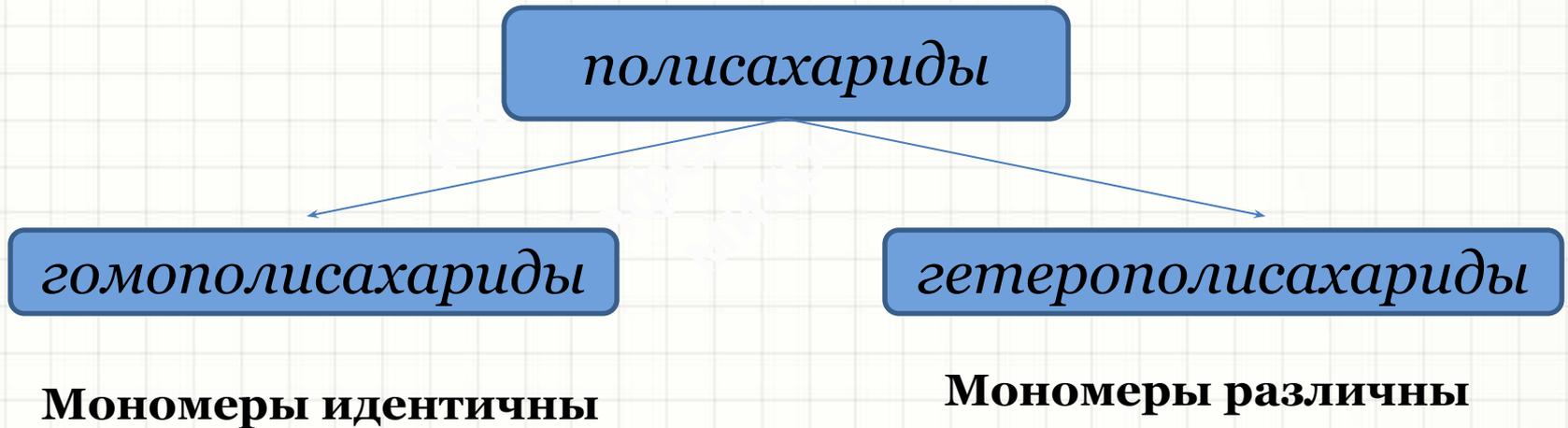
Мальтоза поступает с продуктами, содержащими частично гидролизованный крахмал, например, солод, пиво. Мальтоза также образуется при расщеплении крахмала в кишечнике. Мальтоза состоит из двух остатков D-глюкозы, соединённых α -1,4-гликозидной связью.

ПОЛИСАХАРИДЫ

Полисахариды содержат более 10 остатков моносахаридов, соединённых гликозидной связью.

Структурные различия между полисахаридами определяются:

- строением моносахаридов, составляющих цепь;
- типом гликозидных связей, соединяющих мономеры в цепи;
- последовательностью остатков моносахаридов в цепи.



ПОЛИСАХАРИДЫ

Полисахариды в зависимости от выполняемых функций:

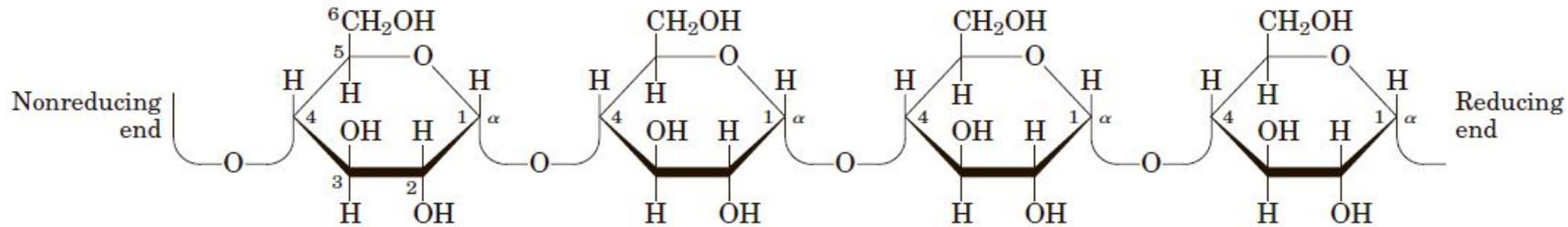
□ **Резервные** полисахариды, выполняющие энергетическую функцию. Эти полисахариды служат источником глюкозы, используемым организмом по мере необходимости. Резервная функция этих углеводов обеспечивается их полимерной природой. Полисахариды менее растворимы, чем моносахариды, следовательно они не влияют на осмотическое давление и поэтому могут накапливаться в клетке, например, крахмал - в клетках растений, гликоген - в клетках животных.

□ **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. Полисахариды межклеточного матрикса водорастворимы и сильно гидратированы.

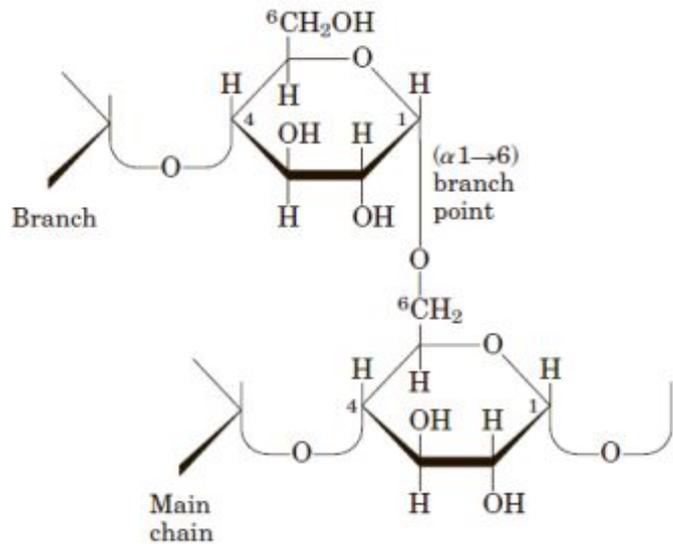
В пище человека в основном содержатся полисахариды растительного происхождения - крахмал, целлюлоза. В меньшем количестве поступает полисахарид животных - гликоген.

Крахмал

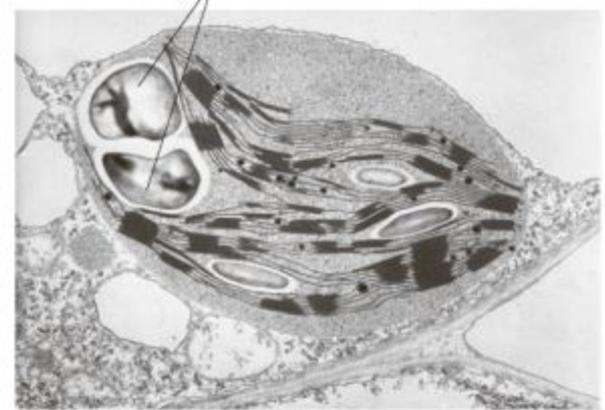


Амилоза

Гранулы крахмала в хлоропластах



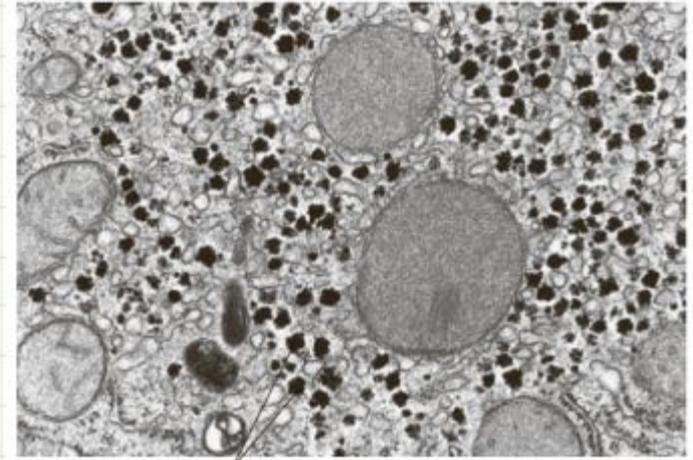
Амилопектин



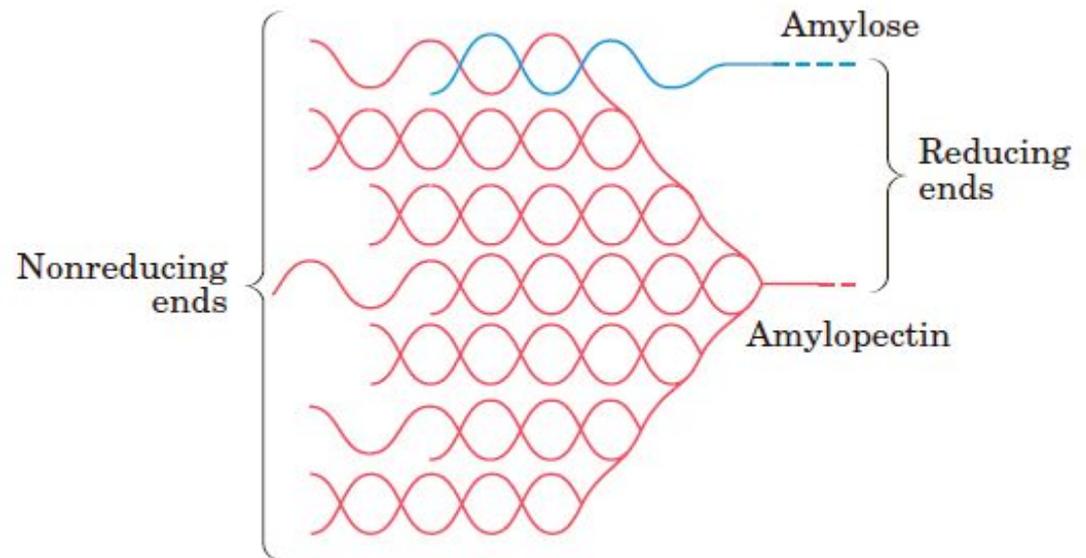
- ✓ Крахмал – это смесь двух полимеров глюкозы: амилозы и амилопектина.
- ✓ **Mr** амилозы 1000 – 1 000 000 Да.
- ✓ **Mr** амилопектина 1000 – 100 000 000 Да. Его молекулы сильно разветвлены.

Гликоген

- ✓ Гликоген – основной запасной полисахарид в животных клетках.
- ✓ Подобно амилопектину, представляет собой полимер, состоящий из соединённых α -1-4 связями остатков глюкозы с разветвлениями, образованными α -1-6 связями.
- ✓ Гликоген имеет гораздо более разветвлённую структуру.

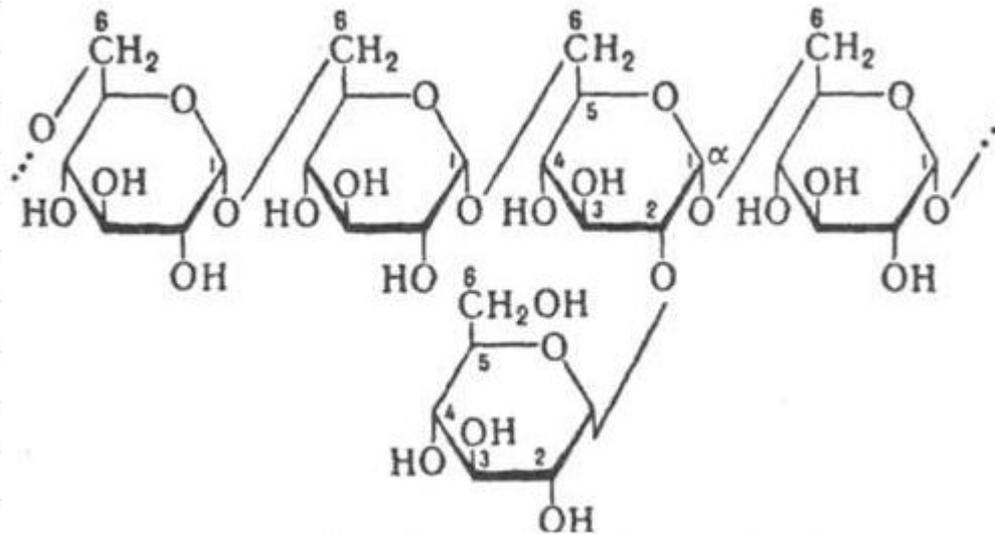


- ✓ Ферменты, катализирующие распад гликогена, действуют только на нередуцирующий конец, но могут одновременно разрушать несколько ветвей.

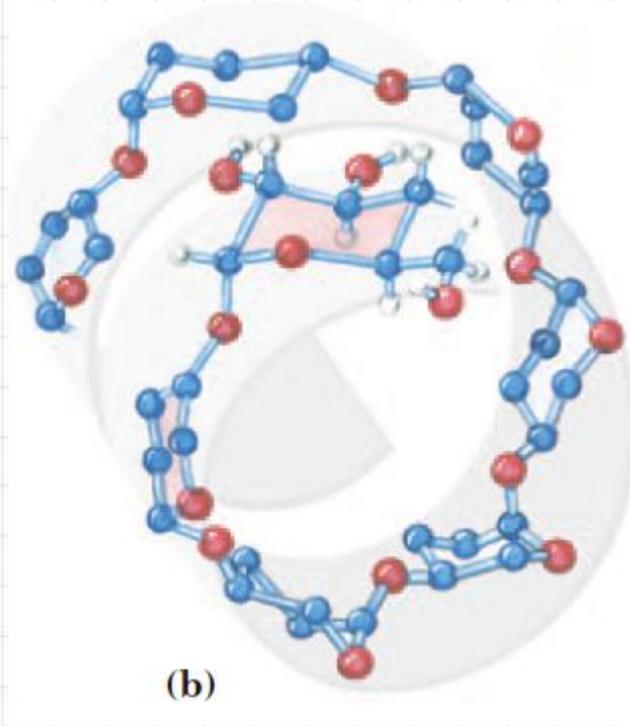


Декстраны

- ✓ Декстраны – полисахариды бактерий и дрожжей, построенные из остатков D-глюкозы, соединённых α 1-6 связями.
- ✓ Все декстраны имеют точки ветвления, в которых остатки соединены α 1-3 связями, а у некоторых декстранов, кроме того, встречаются разветвления α 1-2 или α 1-4.



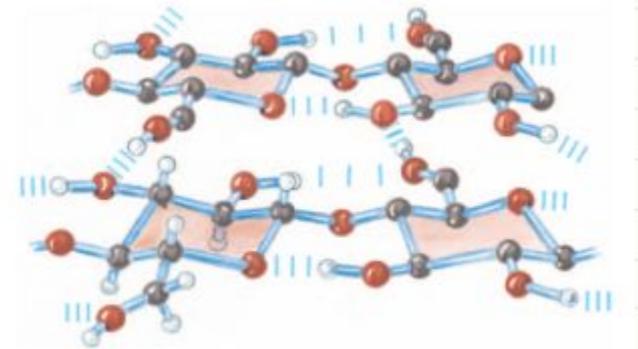
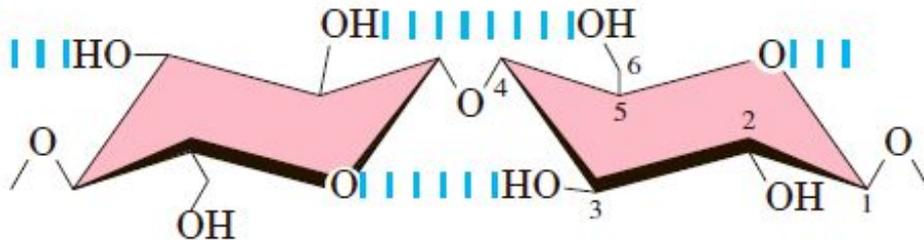
Пространственная структура крахмала и гликогена



- ✓ Благодаря наличию α 1-4 связей амилоза, амилопектин и гликоген приобретают сильно спирализованную компактную структуру. Эта структура является основой плотных запасных гранул крахмала и гликогена во многих клетках.

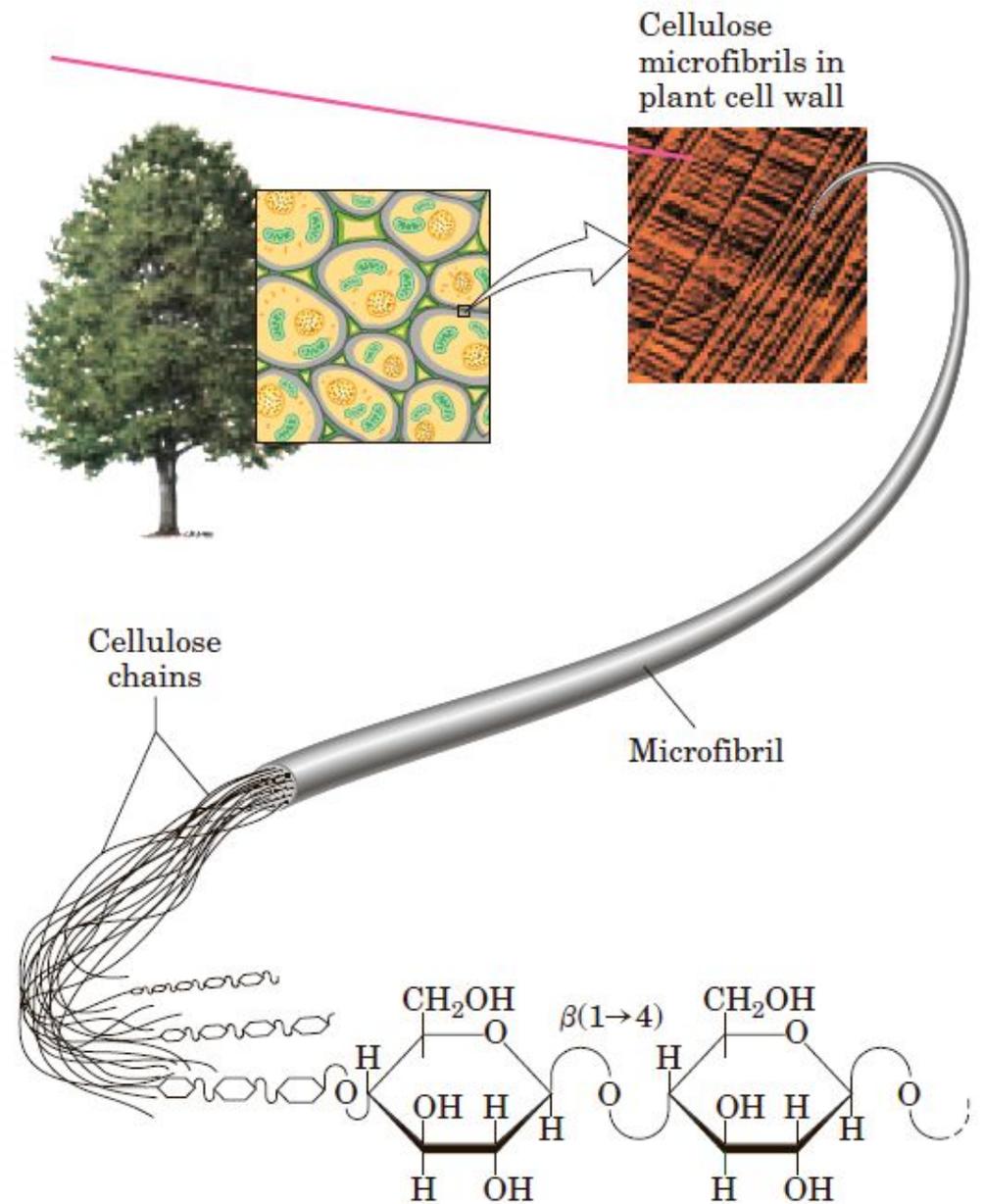
Целлюлоза

- ✓ Прочное волокнистое, нерастворимое в воде вещество, содержащееся в клеточных стенках растений, главным образом в стеблях травянистых растений, в стволах и ветвях деревьев.
- ✓ Линейный неразветвлённый гомополисахарид, состоящий из 10000-15000 остатков глюкозы.
- ✓ В целлюлозе гликозидные связи имеют β -конфигурацию.

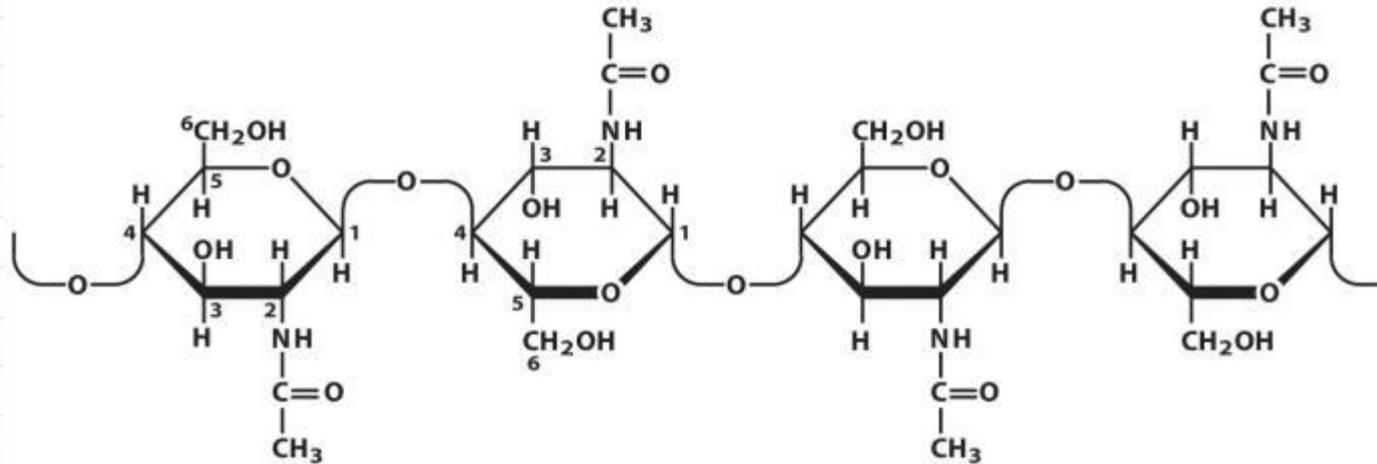


Остатки глюкозы, соединённые бета-связями.

Целлюлоза



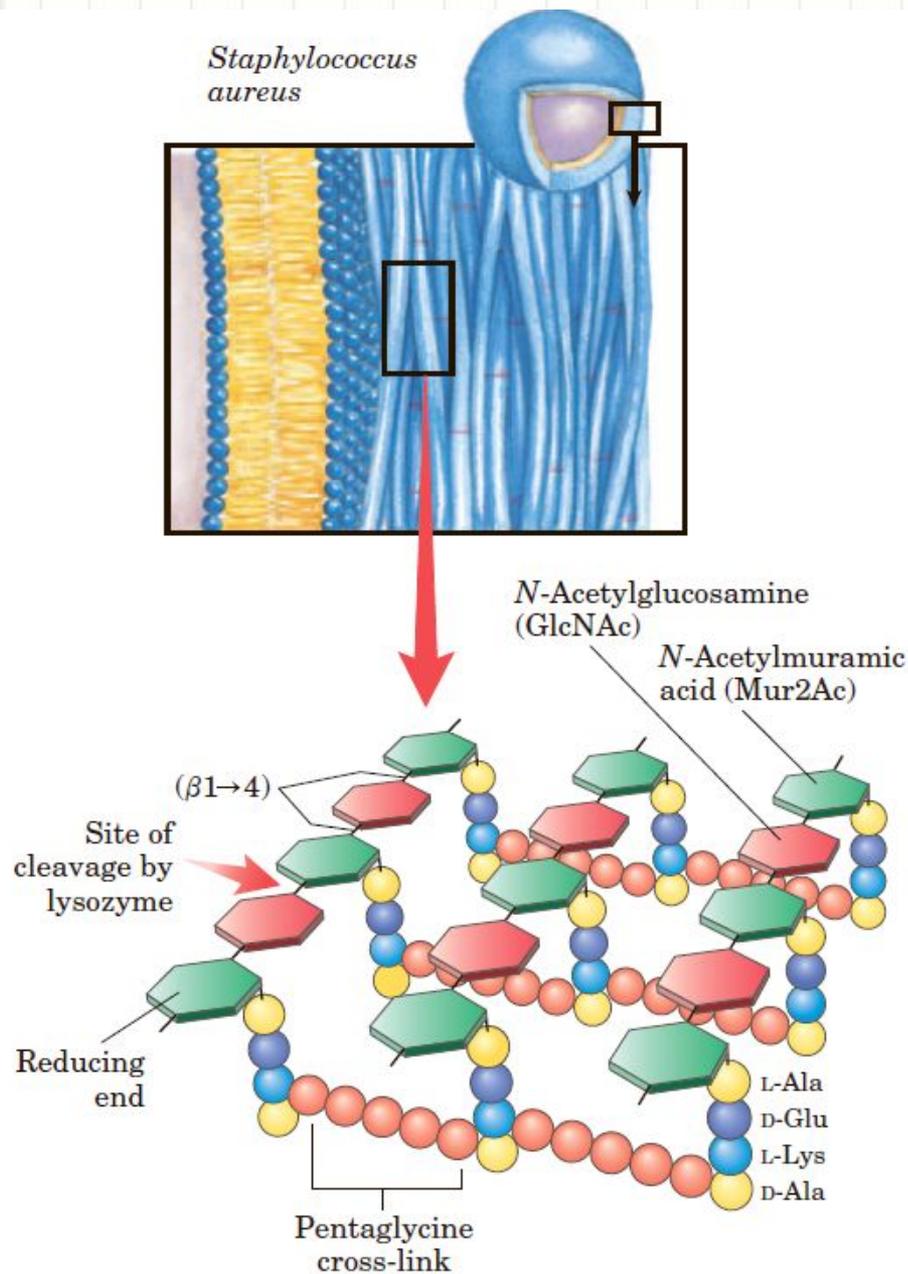
Хитин



- ✓ Хитин – линейный гомополисахарид, состоящий из остатков N-ацетилглюкозамина, соединённых бета-гликозидными связями.
- ✓ Хитин образует длинные волокна, напоминающие волокна целлюлозы.
- ✓ Не переваривается позвоночными животными.



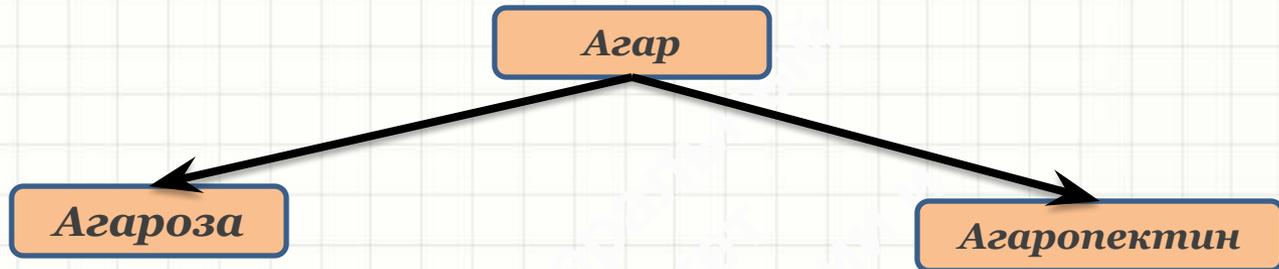
Структурные гетерополисахариды - пептидогликаны



- ✓ Каркас клеточных стенок бактерий образован гетерополимером из чередующихся звеньев N-ацетилглюкозамина и N-ацетилмурамовой кислоты, соединенных $\beta 1-4$ связями.
- ✓ Линейные полимеры плотно уложены в клеточной стенке и удерживаются за счёт коротких поперечных шивков, образованных различными пептидами, тип которых зависит от вида бактерии.
- ✓ Пептидные шивки объединяют полисахаридные цепи в прочный каркас, обволакивающий всю клетку и препятствующий её разбуханию и лизису в случае притока в клетку воды.

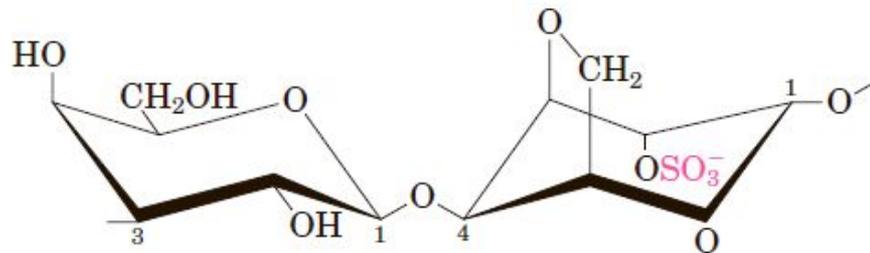
Агар и агароза

- ✓ Клеточные стенки некоторых красных водорослей содержат агар – смесь сульфатированных гетерополисахаридов, состоящих из D-галактозы и производного L-галактозы, в котором атомы углерода C3 и C6 соединены эфирной связью.



- ✓ Неразветвленный полимер
- ✓ $M = 120000$ Да

- ✓ Разветвлённый полимер

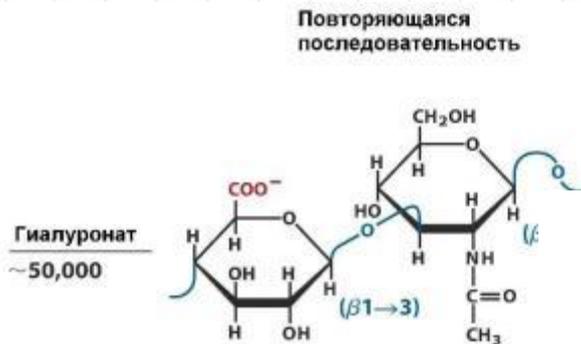


Agarose

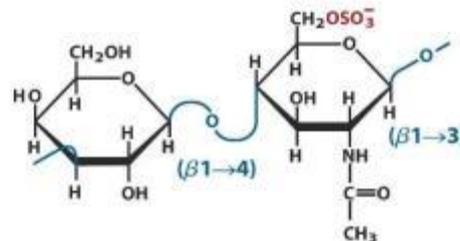
3)D-Gal(β1→4)3,6-anhydro-L-Gal2S(α1 repeats

Гликозамингликаны (кислые мукополисахариды) – гетерополисахариды внеклеточного матрикса

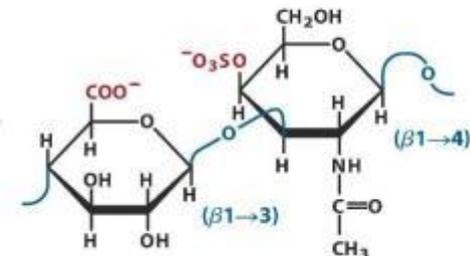
- ✓ Внеклеточное пространство в тканях многоклеточных животных заполнено гелеобразным веществом, называемым **ВНЕКЛЕТОЧНЫМ МАТРИКСОМ**.
- ✓ Внеклеточный матрикс представляет собой сложную сеть из гетерополисахаридов и фибриллярных белков, таких как коллаген, эластин и фибронектин.
- ✓ **ГЛИКОЗАМИНОГЛИКАНЫ** есть у животных и бактерий, а в растениях они **не обнаружены**.



Кератан
сульфат
~25



Повторяющаяся последовательность



Гликозамингликаны (кислые мукополисахариды)

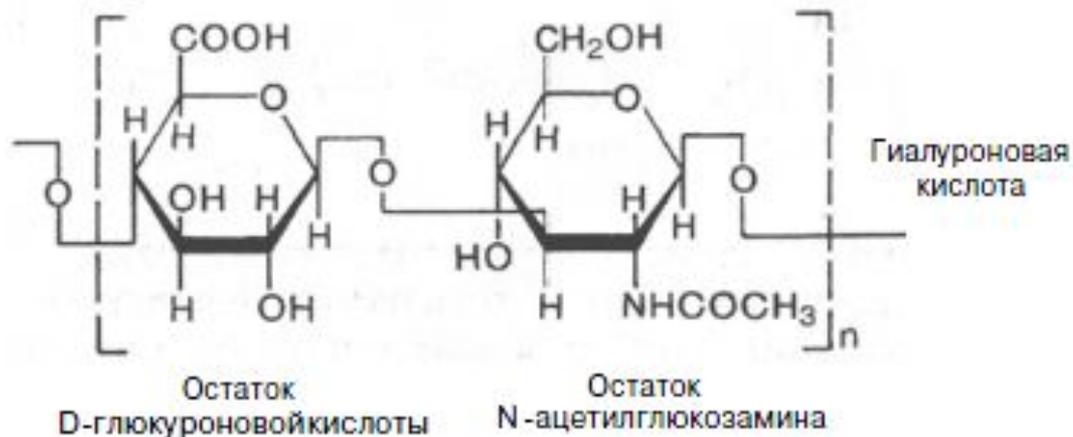
- Это линейные неразветвленные полимеры, построенные из повторяющихся дисахаридных единиц.
- В организме гликозаминогликаны не встречаются в свободном состоянии. Они всегда связаны с большим или меньшим количеством белка.
- В их состав обязательно входят остатки мономера либо глюкозамина, либо галактозамина.
- Мономер дисахаридных единиц также представлен двумя разновидностями: D-глюкуроновой и L-идуроновой кислотами.
- В настоящее время четко расшифрована структура шести основных классов гликозаминогликанов.

6 классов гликозамингликанов

Класс гликозаминогликанов	Компоненты, входящие в состав дисахаридных единиц	Структура гликозаминогликанов
Гиалуроновая кислота	<ol style="list-style-type: none"> 1. D-глюкуроновая кислота 2. N-ацетил-D-глюкозамин 	D-глюкуроновая кислота ($\beta 1 \rightarrow 3$) N-ацетилглюкозамин ($\beta 1 \rightarrow 4$) D-глюкуроновая кислота ($\beta 1 \rightarrow 3$) N-ацетилглюкозамин ($\beta 1 \rightarrow 4$) ...
Хондроитин-4-сульфат (хондроитин-сульфат А)	<ol style="list-style-type: none"> 1. D-глюкуроновая кислота 2. N-ацетил-D-галактозамин-4-сульфат 	D-глюкуроновая кислота ($\beta 1 \rightarrow 3$) N-ацетилгалактозамин-4-сульфат ($\beta 1 \rightarrow 4$) D-глюкуроновая кислота ($\beta 1 \rightarrow 3$) N-ацетилгалактозамин-4-сульфат ($\beta 1 \rightarrow 4$) ...
Хондроитин-6-сульфат (хондроитин-сульфат С)	<ol style="list-style-type: none"> 1. D-глюкуроновая кислота 2. N-ацетил-D-галактозамин-6-сульфат 	D-глюкуроновая кислота ($\beta 1 \rightarrow 3$) N-ацетилгалактозамин-6-сульфат ($\beta 1 \rightarrow 4$) D-глюкуроновая кислота ($\beta 1 \rightarrow 3$) N-ацетилгалактозамин-6-сульфат ($\beta 1 \rightarrow 4$) ...
Дерматансульфат ¹	<ol style="list-style-type: none"> 1. L-идуроновая кислота 2. N-ацетил-D-галактозамин-4-сульфат 	L-идуроновая кислота ($\beta 1 \rightarrow 3$) N-ацетилгалактозамин-4-сульфат ($\beta 1 \rightarrow 4$) L-идуроновая кислота ($\beta 1 \rightarrow 3$) N-ацетилгалактозамин-4-сульфат ($\beta 1 \rightarrow 4$) ...
Кератансульфат	<ol style="list-style-type: none"> 1. D-галактоза 2. N-ацетил-D-глюкозамин-6-сульфат 	D-галактоза ($\beta 1 \rightarrow 4$) N-ацетилглюкозамин-6-сульфат ($\beta 1 \rightarrow 3$) D-галактоза ($\beta 1 \rightarrow 4$) N-ацетилглюкозамин-6-сульфат ($\beta 1 \rightarrow 3$) ...
Гепаринсульфат ² и гепарин	<ol style="list-style-type: none"> 1. D-глюкуронат-2-сульфат 2. N-ацетил-D-глюкозамин-6-сульфат 	D-глюкуронат-2-сульфат ($\alpha 1 \rightarrow 4$) N-ацетилглюкозамин-6-сульфат ($\alpha 1 \rightarrow 4$) D-глюкуронат-2-сульфат ($\beta 1 \rightarrow 4$) N-ацетилглюкозамин-6-сульфат ($\alpha 1 \rightarrow 4$)

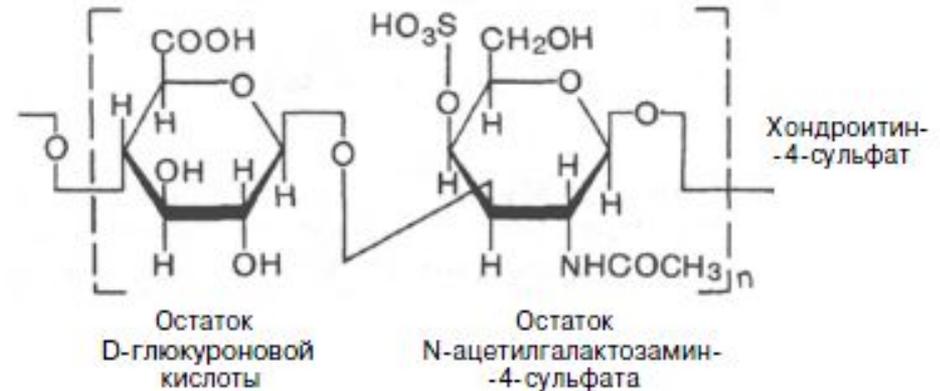
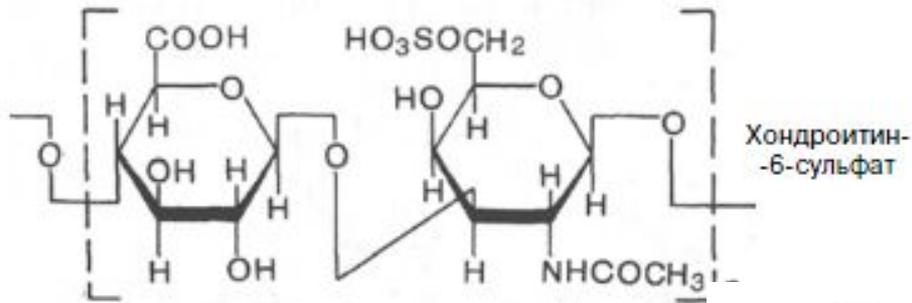
Гиалуроновые кислоты (гиалуронаты)

- ✓ **Гиалуроновые кислоты (hyaluronic acids)** [греч. *hyalos* — стекло и *uron* — моча] — группа кислых мукополисахаридов животного происхождения, состоящих из остатков N-ацетил-D-глюкозамина и D-глюкуроновой кислоты. Благодаря присутствию $\beta(1\rightarrow3)$ -гликозидных связей молекулы гиалуроновых кислот, насчитывающие несколько тысяч моносахаридных остатков, принимают конформацию спирали, на один виток которой приходится три дисахаридных блока. Локализованные на внешней стороне спирали гидрофильные карбоксильные группы сильно гидратированы. Гиалуронаты при образовании гелей связывают 10000-кратный объем воды.
- ✓ Гиалуроновые кислоты — составная часть внеклеточного основного вещества соединительной ткани, стекловидного тела и синовиальной жидкости.



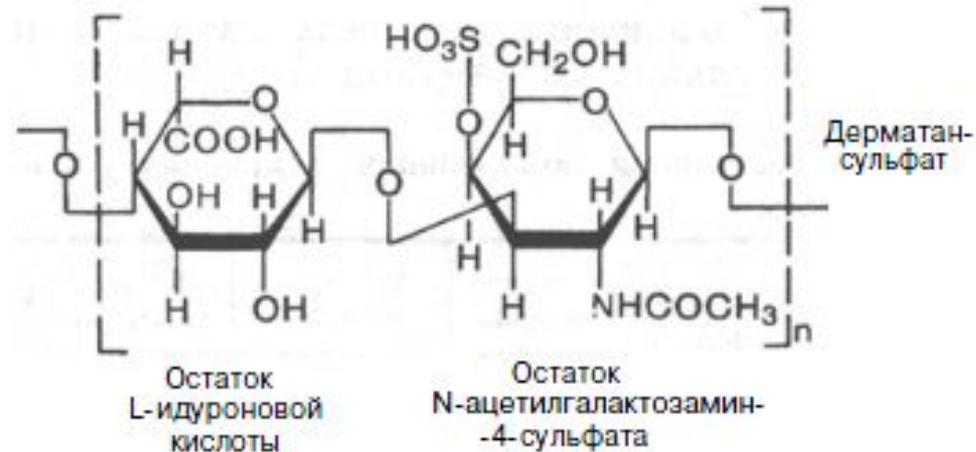
Хондроитинсульфат

Хондроитин-4-сульфат и хондроитин-6-сульфат построены по одному плану. Отличие между ними заключается в локализации сульфатной группы. Несмотря на минимальные различия в химической структуре, физико-химические свойства хондроитин-4-сульфата и хондроитин-6-сульфата существенно различаются; они различаются также распределением в разных видах соединительной ткани.



Дерматансульфат

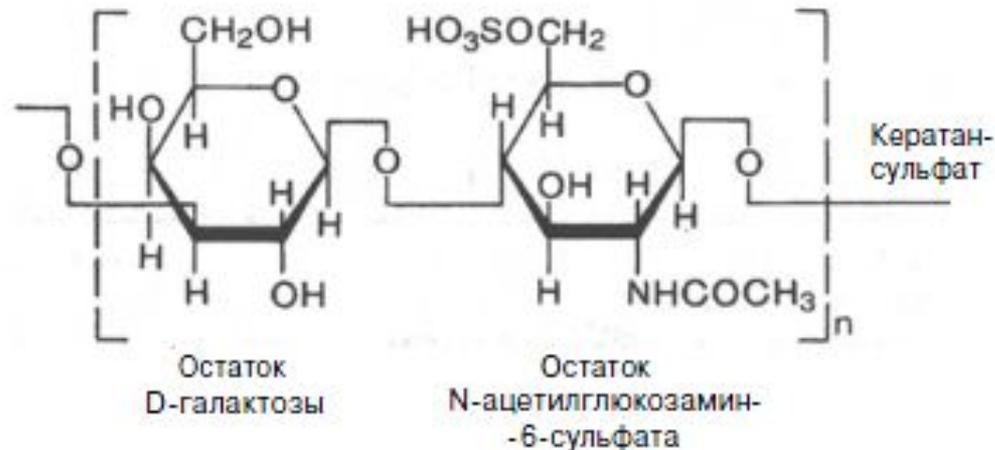
Особенно характерен для дермы (кожи). Он резистентен к действию гиалуронидаз (тестикулярной и бактериальной). В этом одно из отличий дерматансульфата от хондроитинсульфатов. Кроме того, в состав дисахаридной единицы дерматансульфата входит L-идуроновая, а не D-глюкуроновая кислота (в малом количестве D-глюкуроновую кислоту можно обнаружить в повторяющихся единицах дерматансульфата)



Кератансульфат

Впервые был выделен из роговой оболочки глаза быка, отсюда и название этого гликозаминогликана. В противоположность всем остальным гликозаминогликанам кератансульфат не содержит ни D-глюкуроновой, ни L-идуроновой кислоты.

Установлено, что кератансульфат, выделенный из роговицы глаза (кератансульфат I), и кератансульфат, полученный из хрящевой ткани (кератансульфат II), различаются по степени сульфатированности и строению связи между кератансульфатом и пептидной частью протеогликана.



Гепарин

Известен прежде всего как антикоагулянт. Синтезируется тучными клетками, которые являются разновидностью клеточных элементов соединительной ткани. Он может входить в состав протеогликанов; с гликозаминогликанами его объединяет и химическая структура **Гепаринсульфат** в отличие от гепарина в дисахаридных единицах чаще содержит N-ацетильные группы, чем N-сульфатные. Кроме того, степень O-сульфатирования гепаринсульфата ниже, чем гепарина.

