



**Красноярский государственный медицинский
университет им. проф. В.Ф.Войно-Ясенецкого**

**Кафедра биохимии с курсами медицинской,
фармацевтической и токсикологической химии**

Тема лекции:
Углеводы

**Старший преподаватель
Семенчуков Алексей Алексеевич**

2023

Классификация углеводов

Углеводы

```
graph TD; A[Углеводы] --> B[Моносахариды]; A --> C[Олигосахариды]; A --> D[Полисахариды];
```

Моносахариды

- Глюкоза
- Фруктоза
- Рибоза
- Галактоза
- Манноза

Олигосахариды

- Мальтоза
- Изомальтоза
- Целлобиоза
- Лактоза
- Сахароза

Полисахариды

Гомополисахариды:

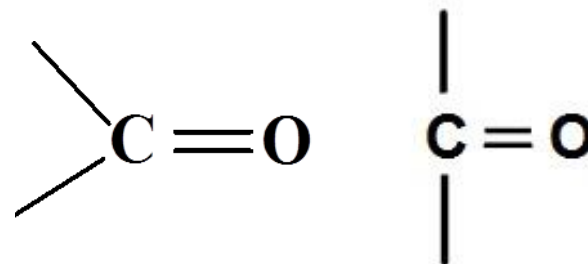
- крахмал
- гликоген
- целлюлоза

Гетерополисахариды:

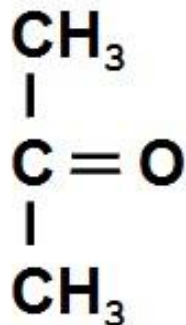
- гликозамингликаны

Моносахариды

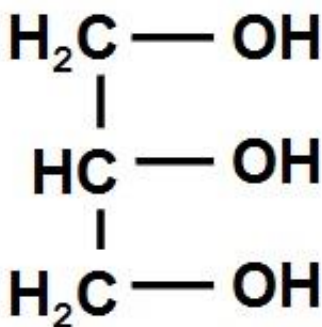
Моносахариды – *оксо-производные* **многоатомных спиртов**, содержащие карбонильную группу.



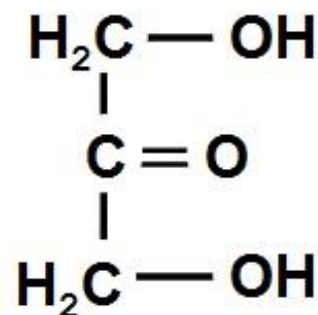
Карбонильная
или **оксо-группа**



Ацетон



Глицерин

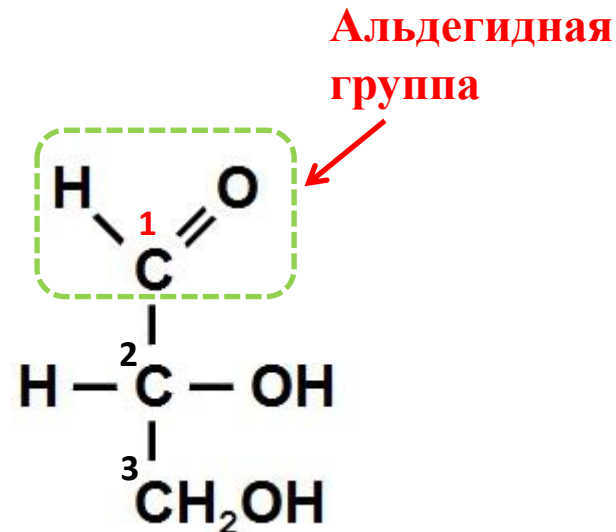


Дигидроксиацетон

Классификация моносахаридов

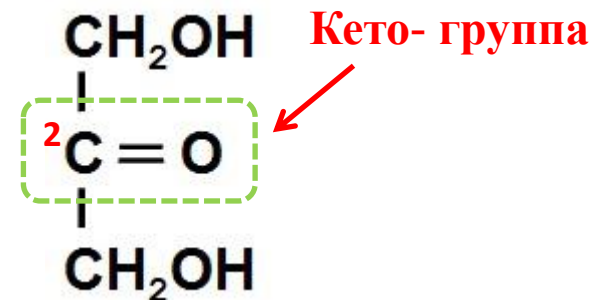
В зависимости от положения карбонильной группы:

1. Альдозы (если оксо-группа находится у **C-1** первого атома углерода, то это **альдегидная группа**).



Глицериновый альдегид

2. Кетозы (если карбонильная группа находится у атома **C-2**, то это **кетонная группа**).



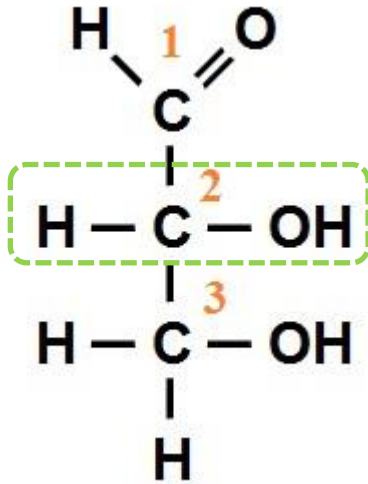
Дигидроксиацетон

Классификация моносахаридов

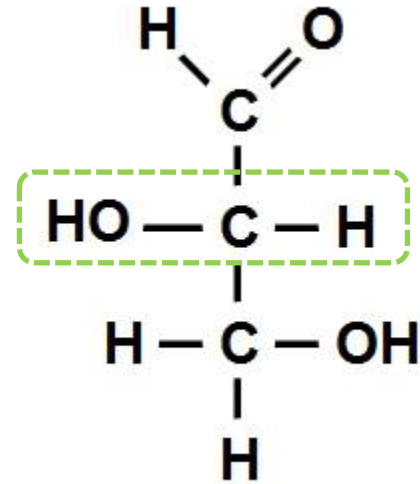
В зависимости от количества атомов углерода

	Альдозы	Кетозы
Триозы (C3)	Альдотриоза	Кетотриоза
Тетрозы (C4)	Альдотетроза	Кетотетроза
Пентозы (C5)	Альдопентоза	Кетопентоза
Гексозы (C6)	Альдогексоза	Кетогексоза
Гептозы (C7)	Альдогептоза	Кетогептоза

Изомерия моносахаридов

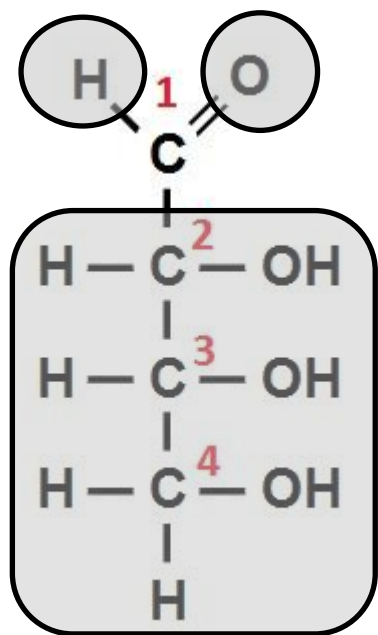


**D-глицериновый
альдегид**



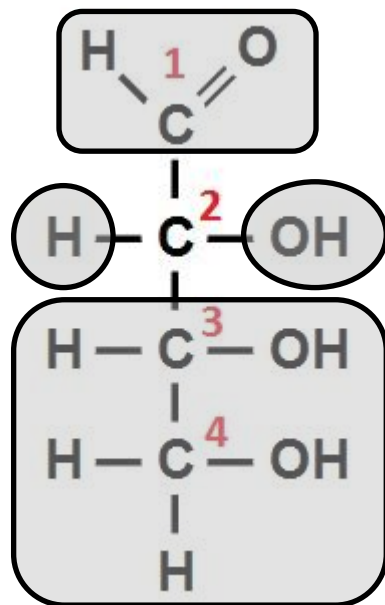
**L-глицериновый
альдегид**

Все моносахариды, кроме **дигидроксиацетона**, имеют асимметричные атомы углерода и существуют в виде оптически активных изомеров. **Хиральный** (от др.-греч. χεῖρ "рука", т. е. **асимметричный**) атом С – атом с четырьмя различными заместителями.



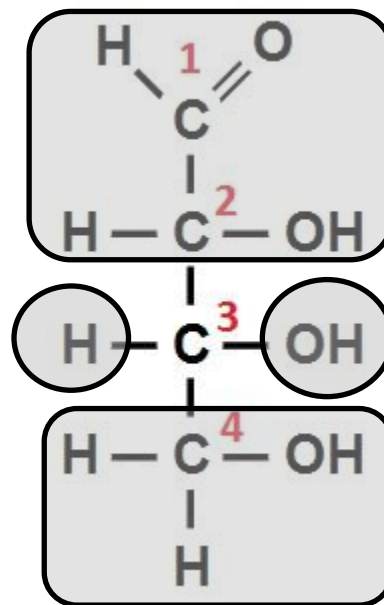
C¹

Первый атом углерода имеет три заместителя; **НЕ** является хиральным



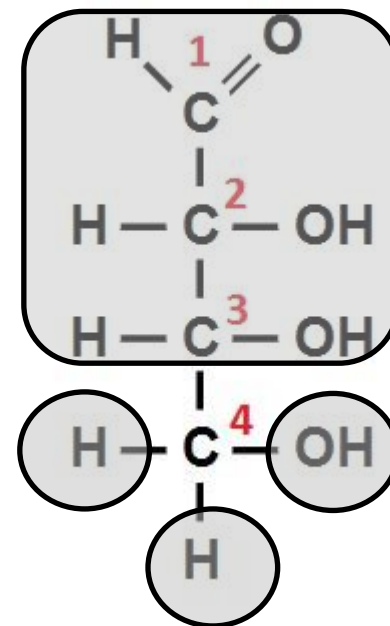
C²

Второй атом углерода имеет **четыре разных** заместителя; является хиральным



C³

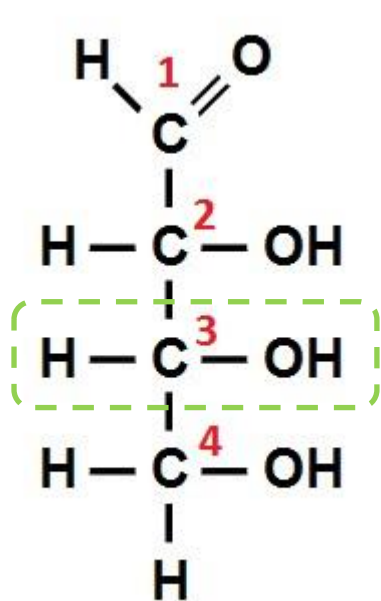
Третий атом углерода имеет **4 разных** заместителя; является хиральным



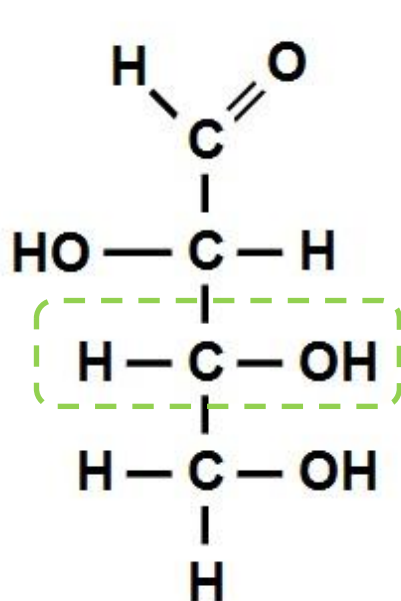
C⁴

Четвертый атом углерода имеет **4** заместителя, два из которых одинаковые; **НЕ** является хиральным

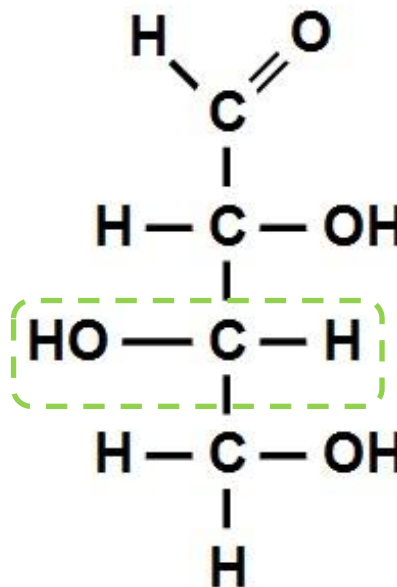
Тетрозы



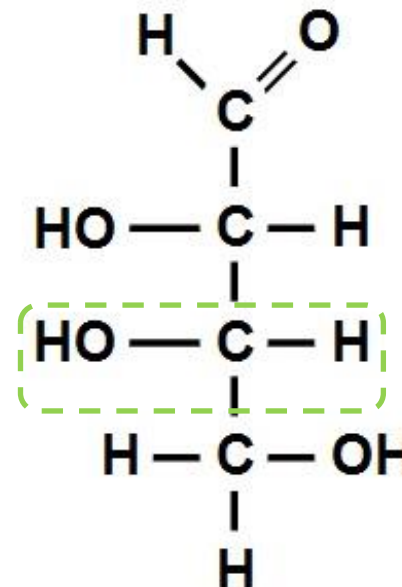
D-эритроза



D-треоза



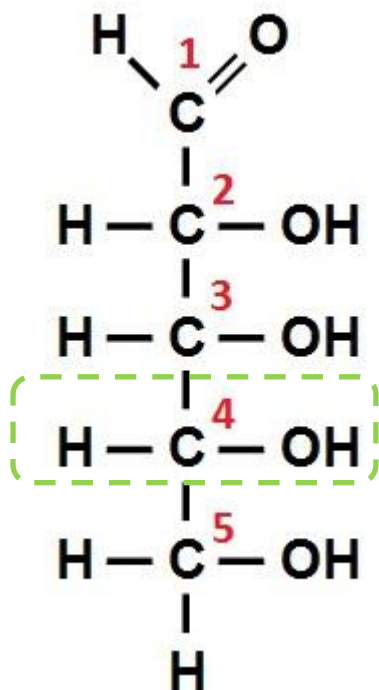
L-треоза



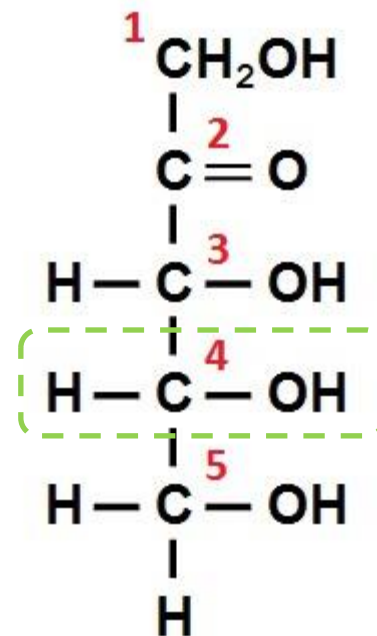
L-эритроза

! Изомер моносахарида относится к **D-ряду**, если **–ОН-группа** у **наиболее удалённого от карбонильной группы "хирального" атома С**, располагается **справа**. Если располагается **слева**, изомер моносахарида относится к **L-ряду**.

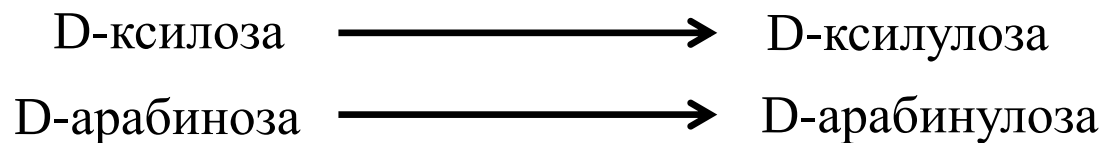
Пентозы



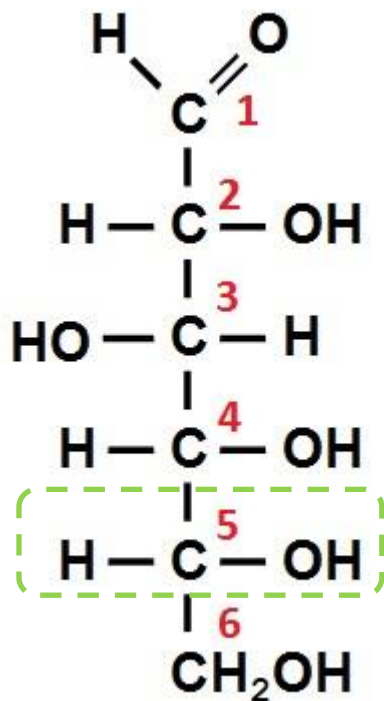
D-рибоза
(альдозы)



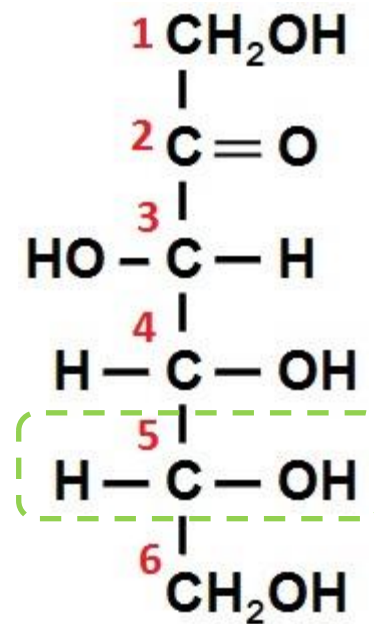
D-рибулоза
(кетозы)



Гексозы



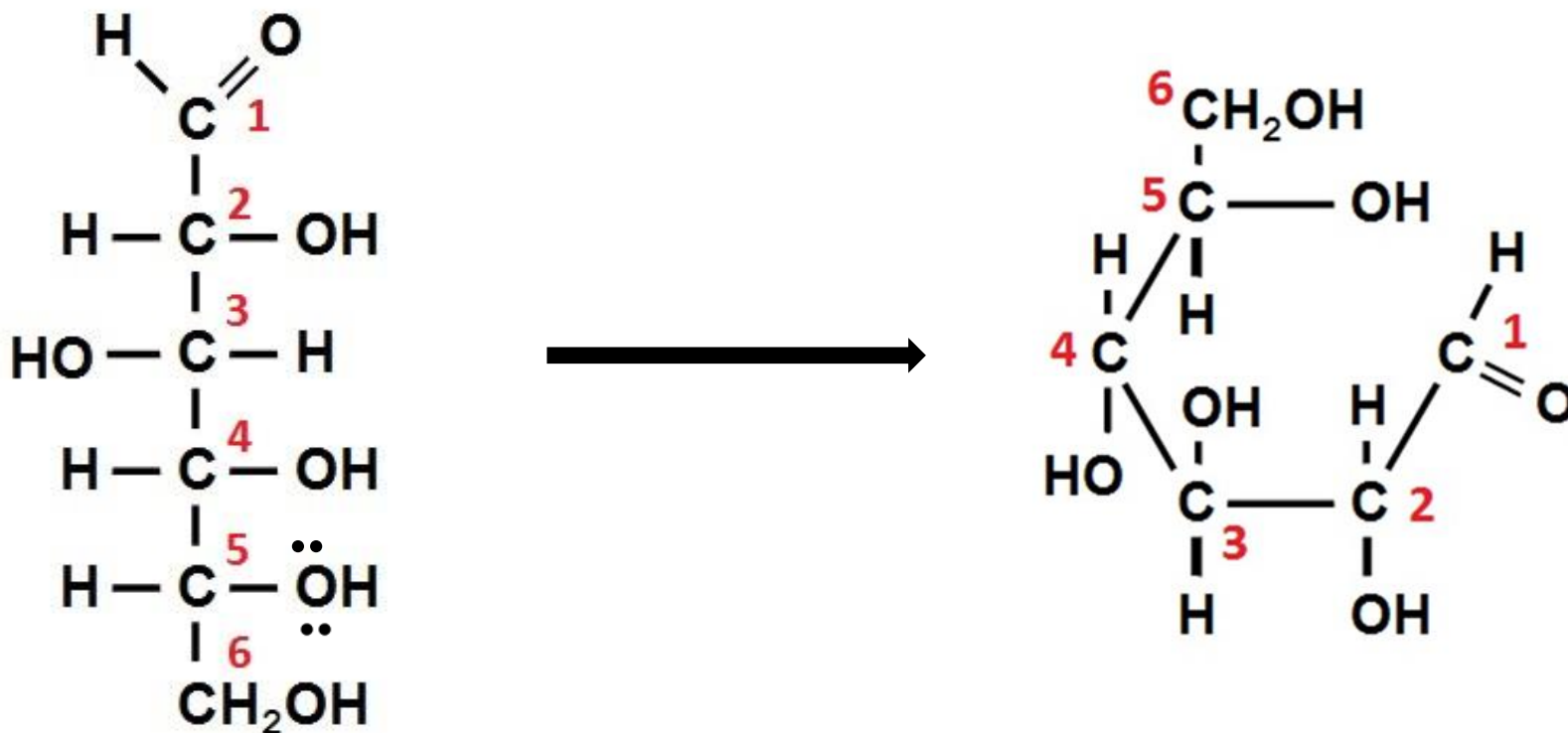
D-глюкоза
(альдозы)



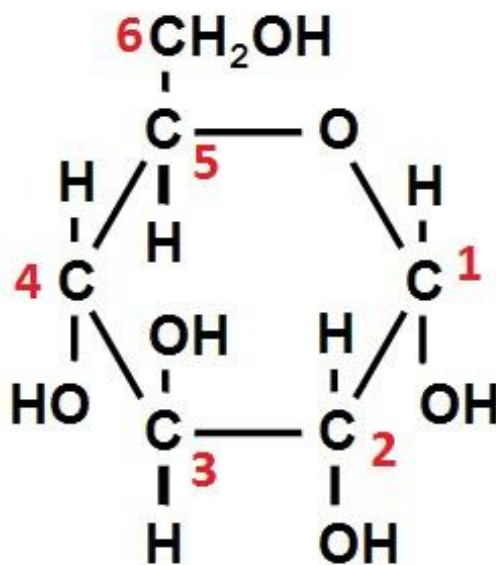
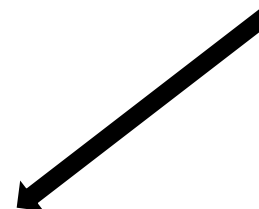
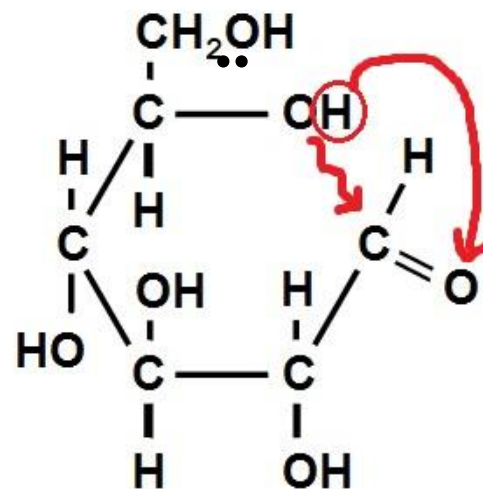
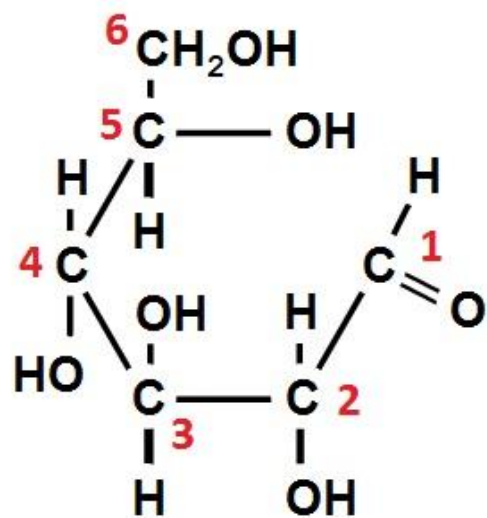
D-фруктоза
(кетозы)

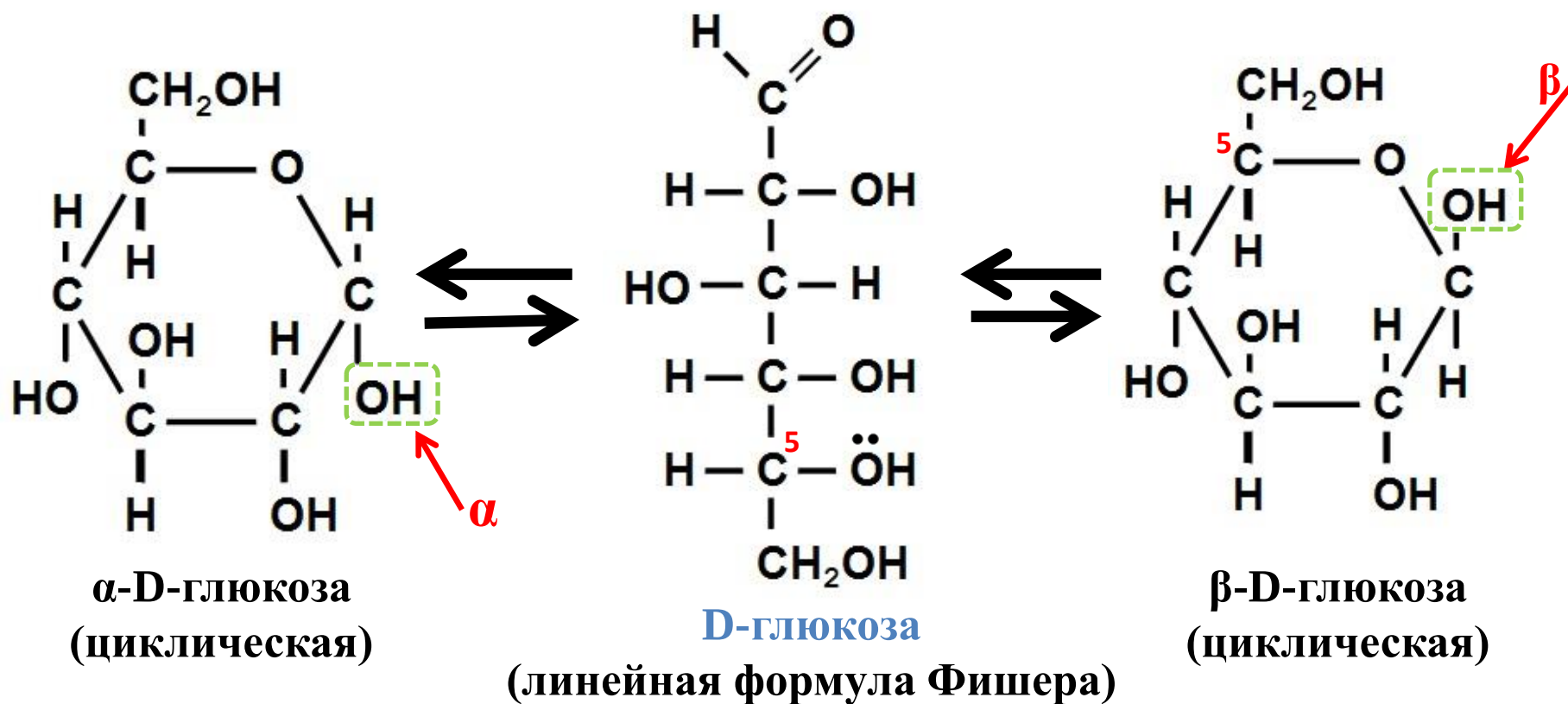
Циклизация глюкозы – цикло-оксо-таутомерия

Если у **альдогексоз** в реакцию A_N вступит **–ОН-группа при С-5**, то образуется *полуацеталь* с 6-тичленным **пиранозным циклом**. Аналогичный цикл у **кетогексоз** получается при участии в реакции A_N гидроксильной группы при **С-6**.



Циклизация глюкозы

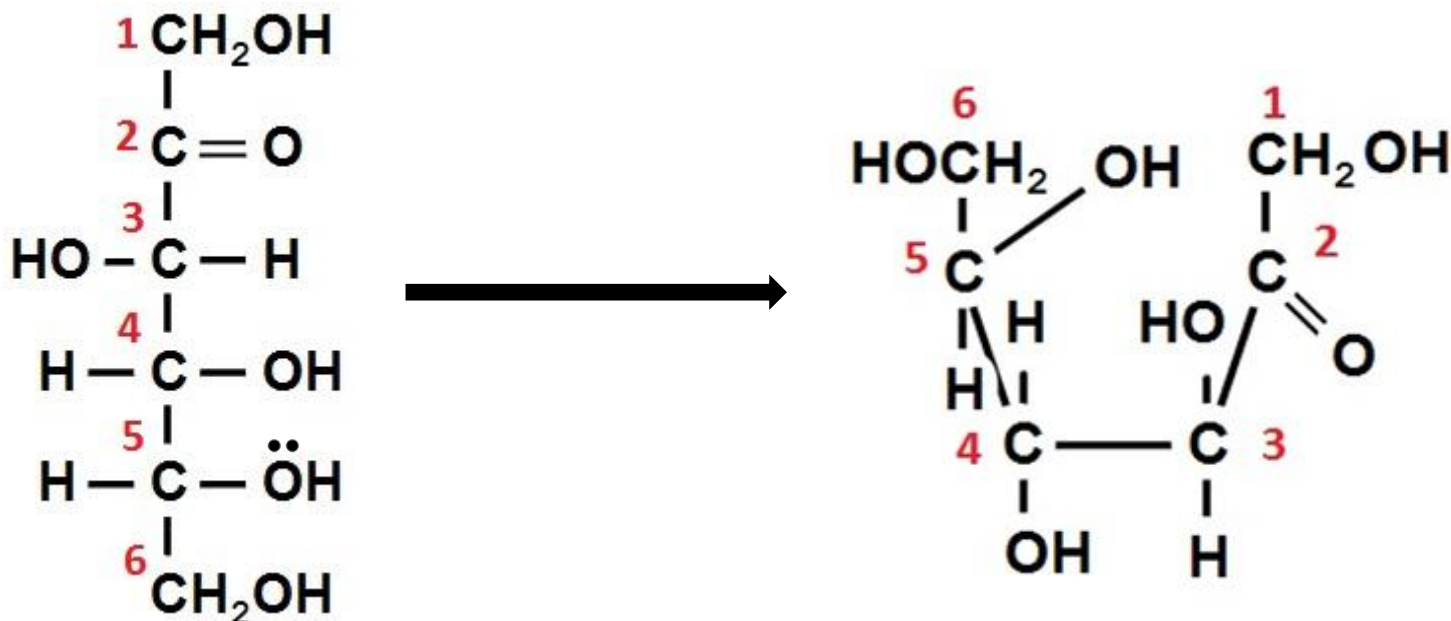




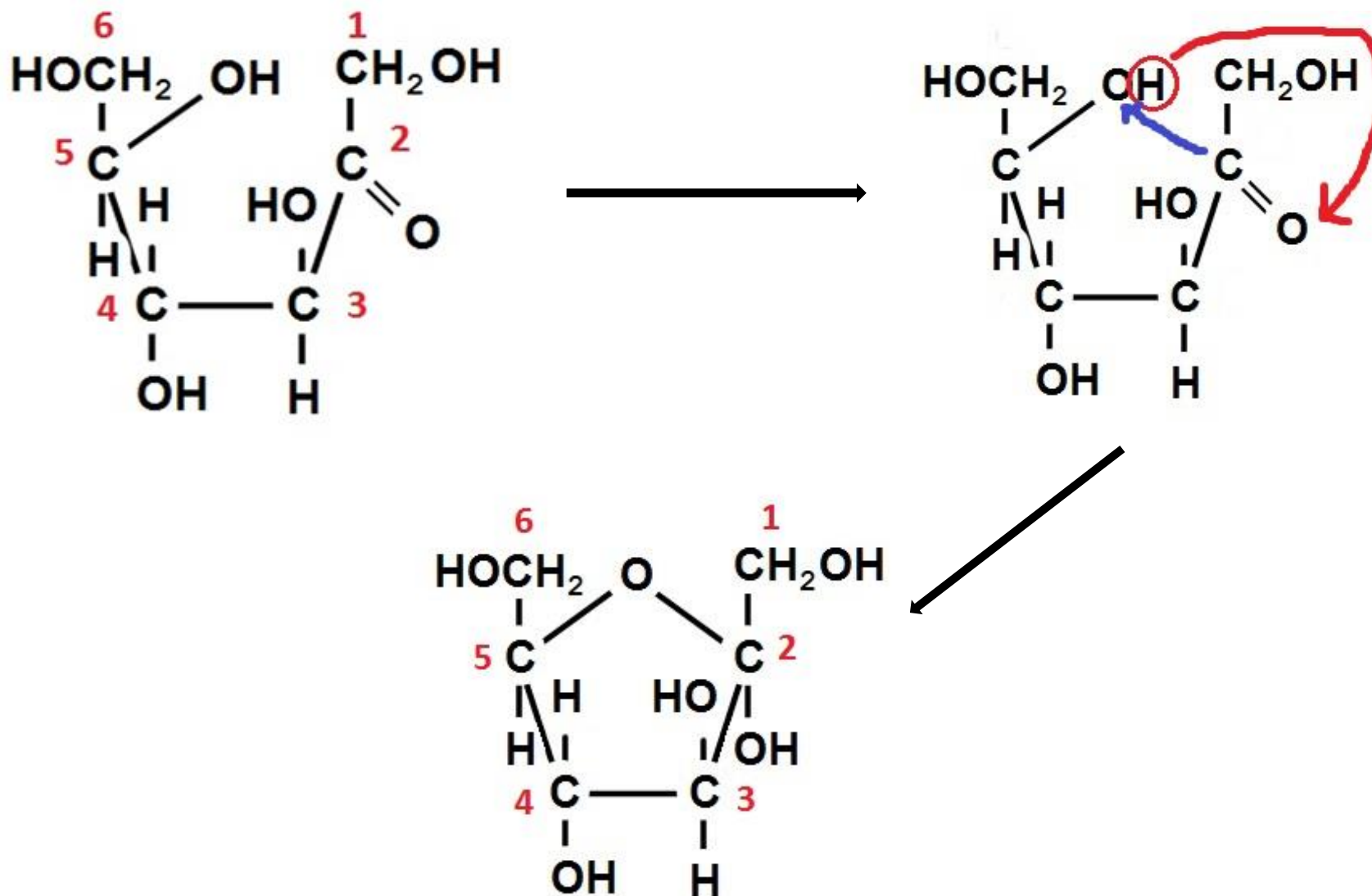
Альдегидная группа взаимодействует со спиртовым гидроксилом у **C-5** углеродного атома, образуя циклическую форму глюкозы – форму Хеуорса.

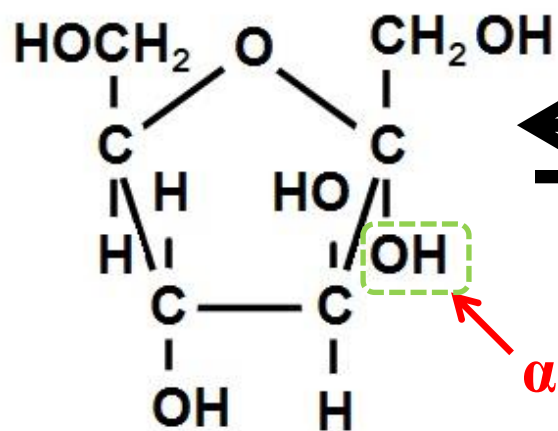
Циклизация фруктозы

В циклизации у **альдогексоз** участвует –ОН-группа при атоме **С-4**, а у **кетогексоз** – при **С-5** и образуются полуацетали/*полукетали* с 5-тичленным **фуранозным ЦИКЛОМ**.

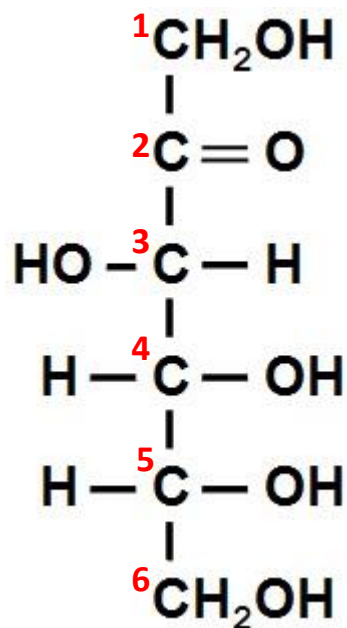


Циклизация фруктозы

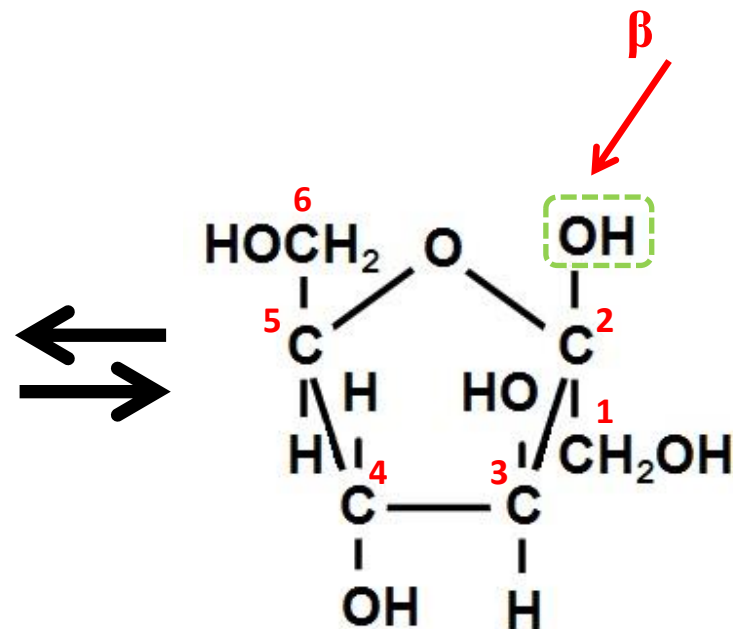




α -D-фруктоза
(циклическая
форма Хеуорса)



D-фруктоза
(линейная формула Фишера)

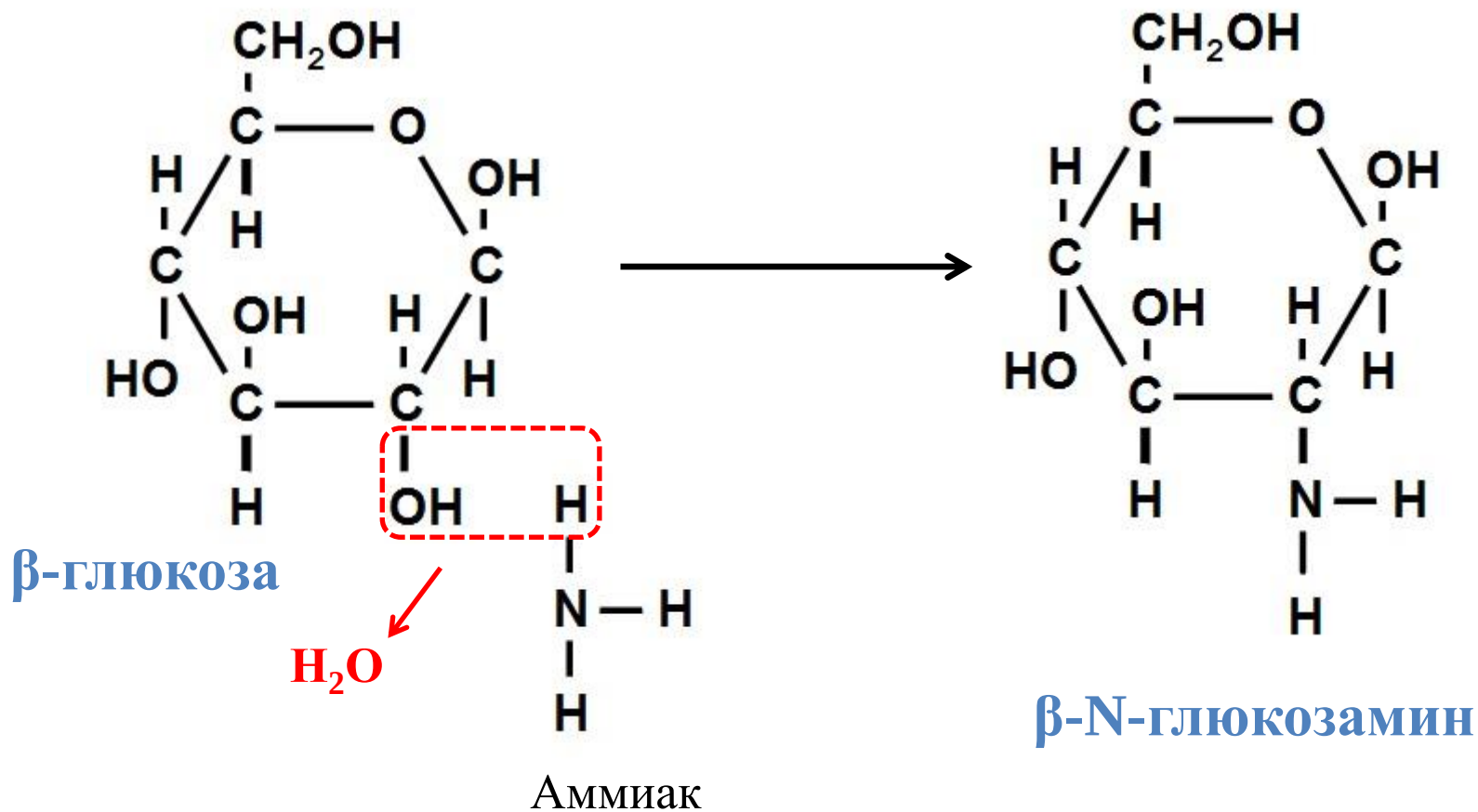


β -D-фруктоза
(циклическая)

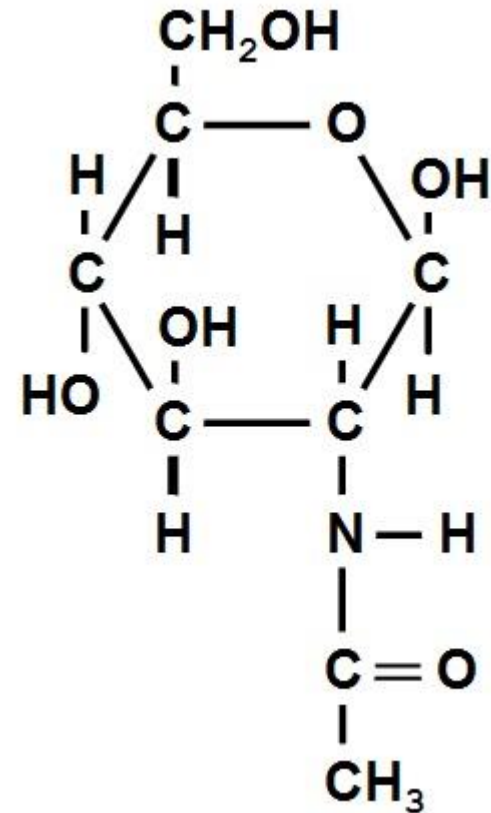
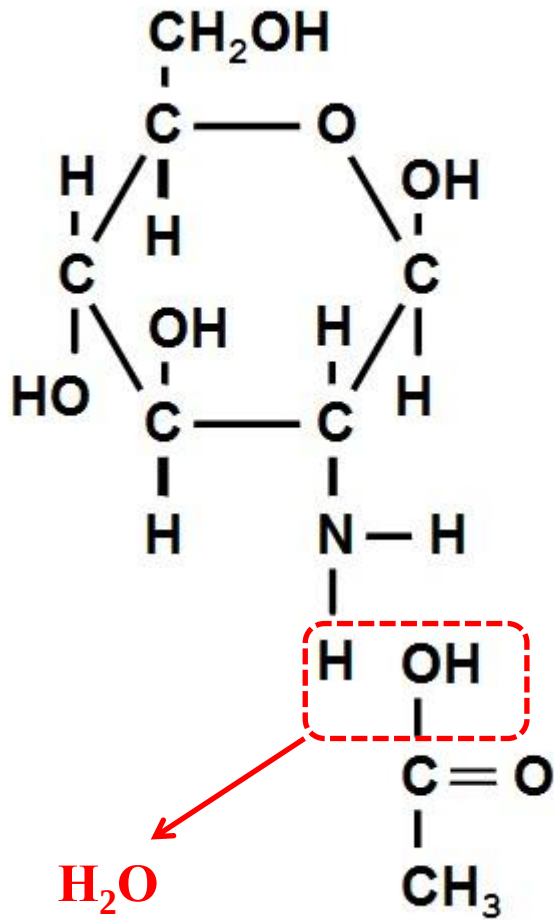
Производные моносахаридов

1. **Ацетилированные аminosахара** (β -N-ацетилглюкозамин, β -N-ацетилгалактозамин, β -N-ацетилманнозамин и т. д.)
2. **Альдоновые кислоты** (глюконовая кислота, глицериновая кислота и т. д.)
3. **Уроновые кислоты** (глюкуроновая кислота, галактуроновая кислота, маннуроновая кислот и т. д.)
4. **Сахароспирты** (сорбитол, ксилит, маннит)
5. **Дезокисахара** (дезоксирибоза)
6. **Эфиры моносахаридов** (фосфаты моносахаридов, сульфаты моносахаридов)

Ацелированные аминосахара

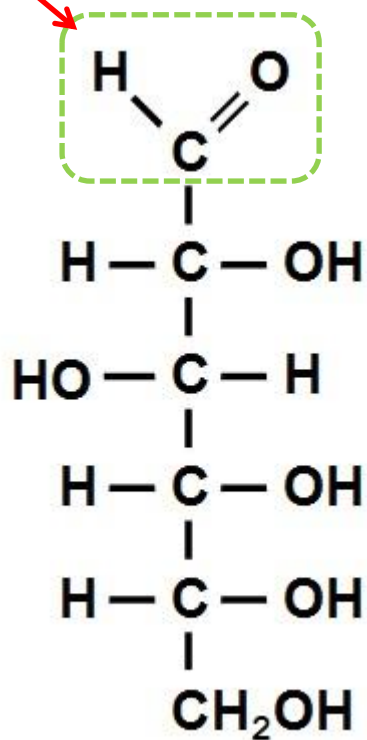


Ацетилированные аminosахара



Альдоновые кислоты

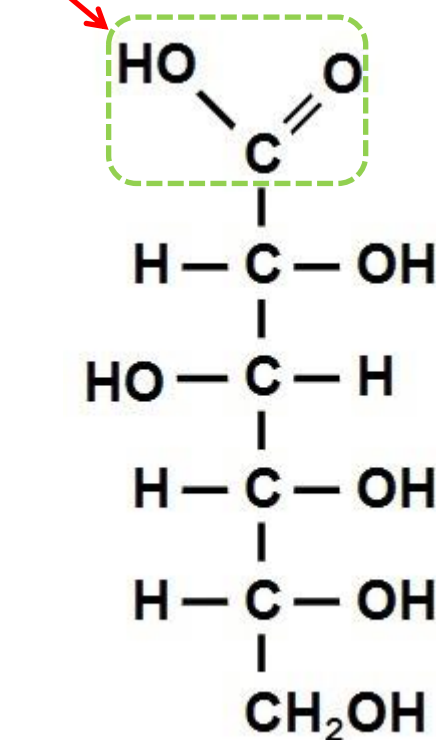
Альдегидная
группа



D-глюкоза

Карбоксильная
группа

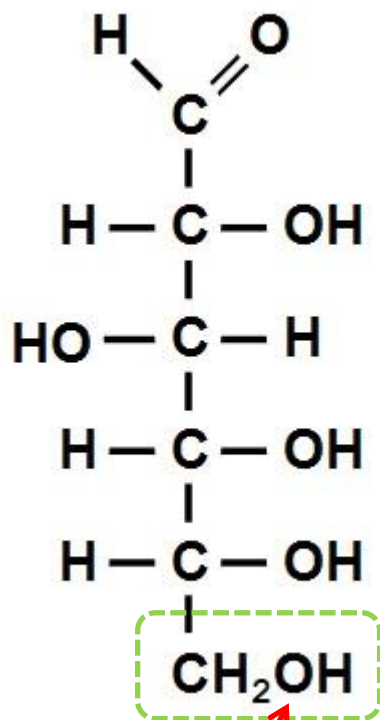
Окисление



**D-глюконовая кислота
(глюконат)**

Уроновые кислоты

D-глюкоза

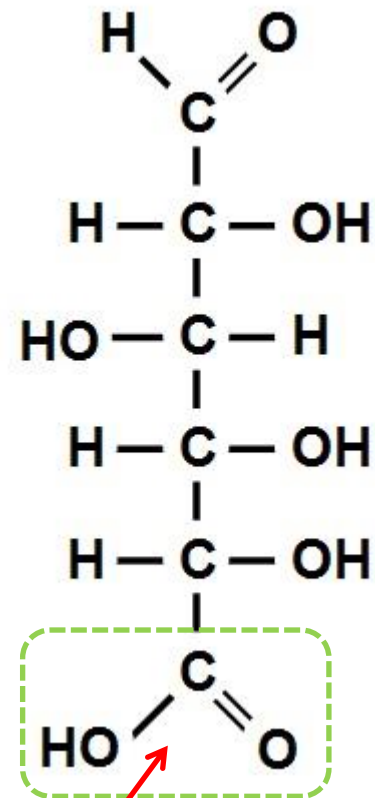


**Спиртовая
гидроксильная группа**

Окисление



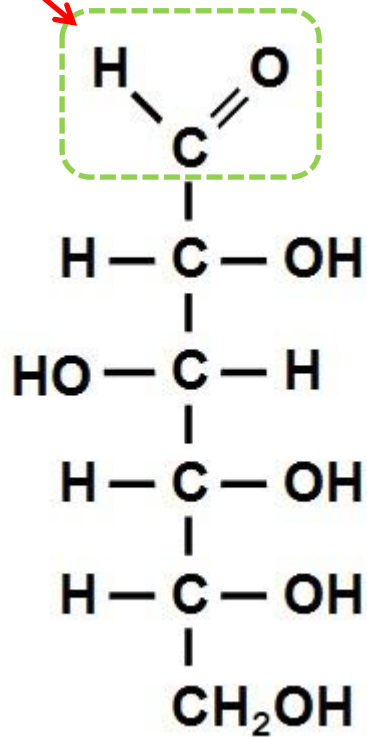
**D-глюкуроновая
кислота**



**Карбоксильная
группа**

Сахароспирты

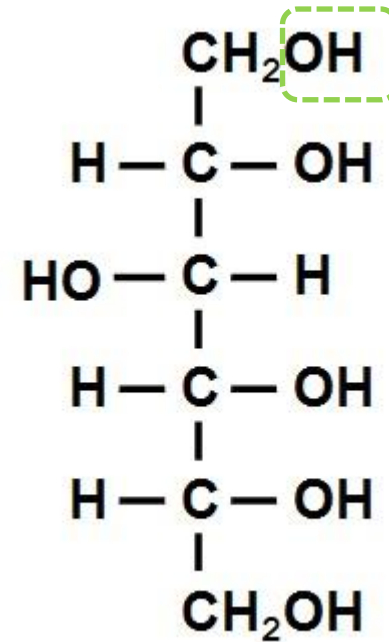
Альдегидная
группа



D-глюкоза

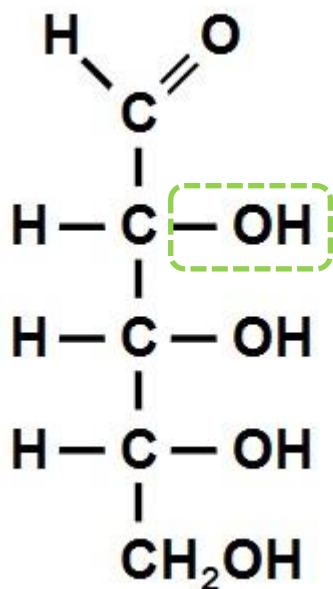
Спиртовая
группа

Восстановление

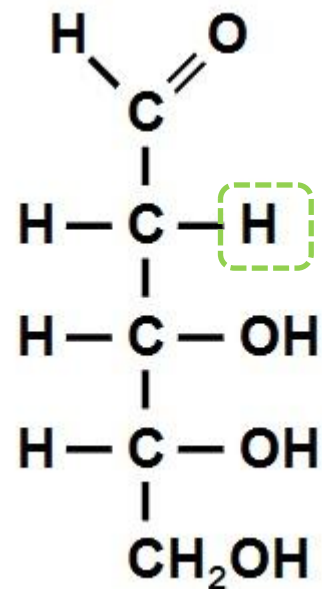


D-сорбитол

Дезоксисахара – моносахариды, в которых одна или несколько –ОН-групп замещены атомами водорода.

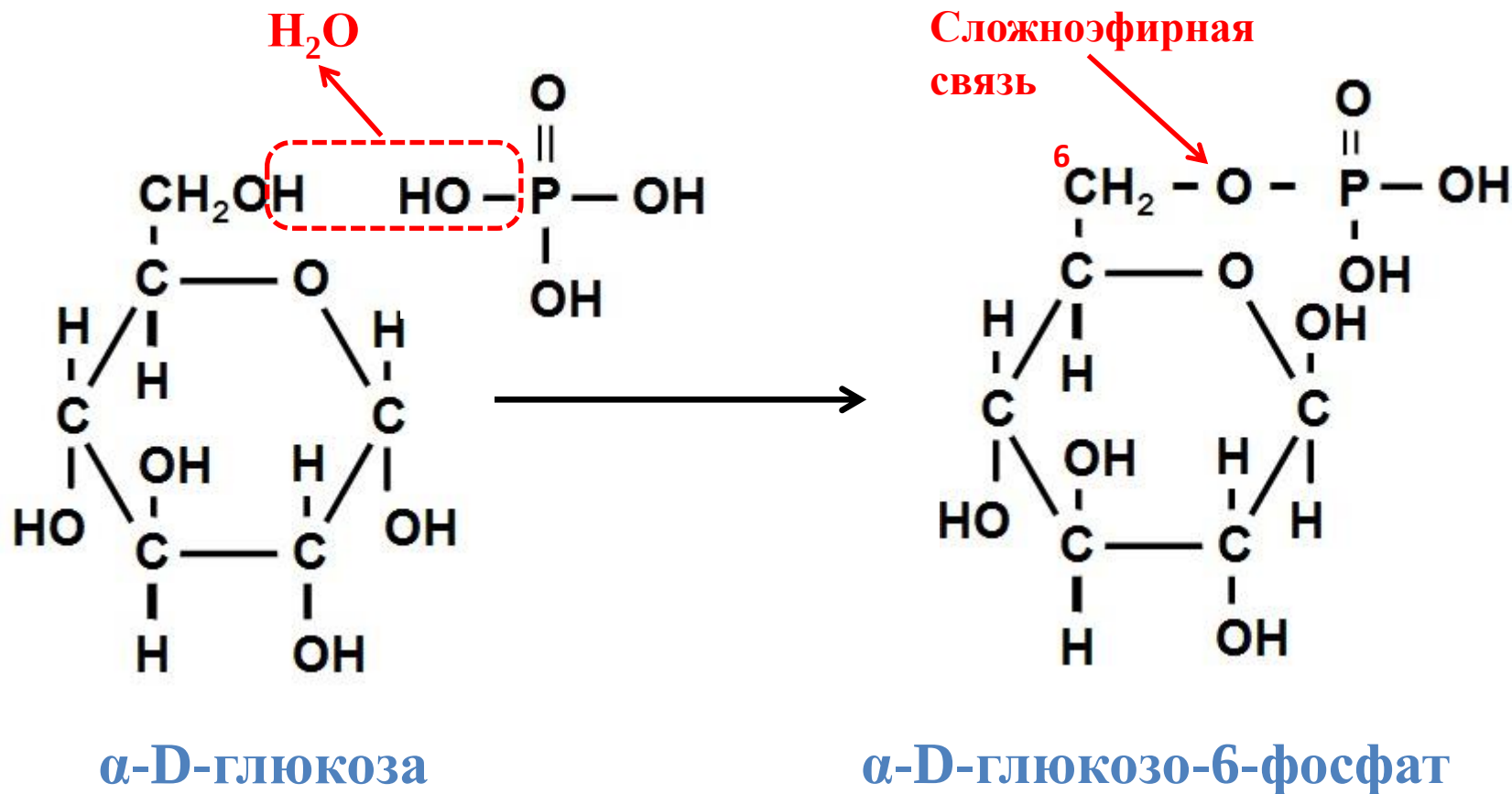


D-рибоза



D-дезоксирибоза

Эфиры моносахаридов

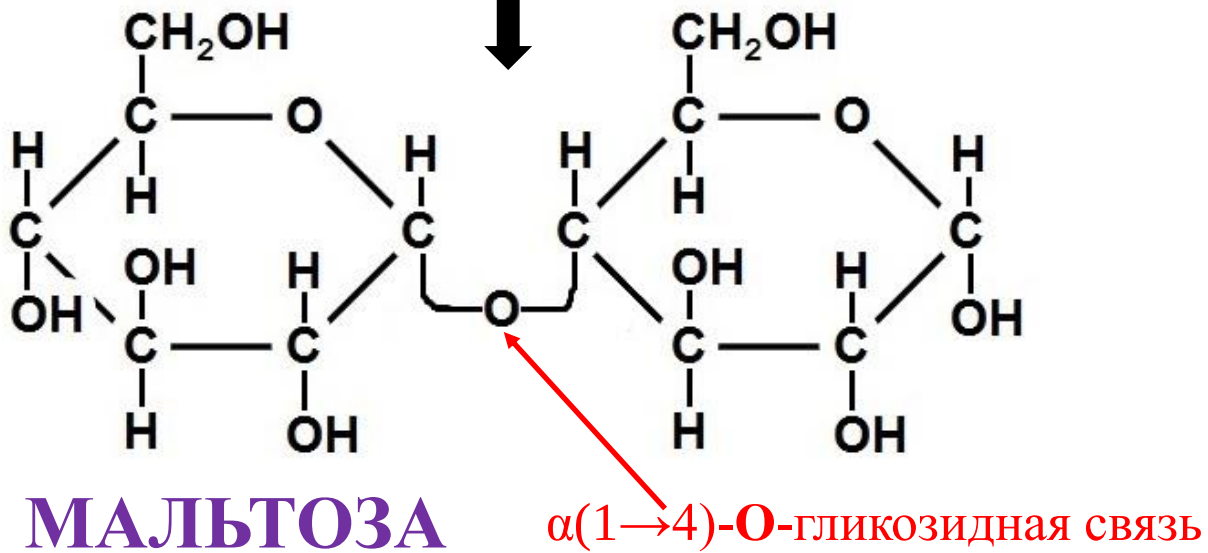
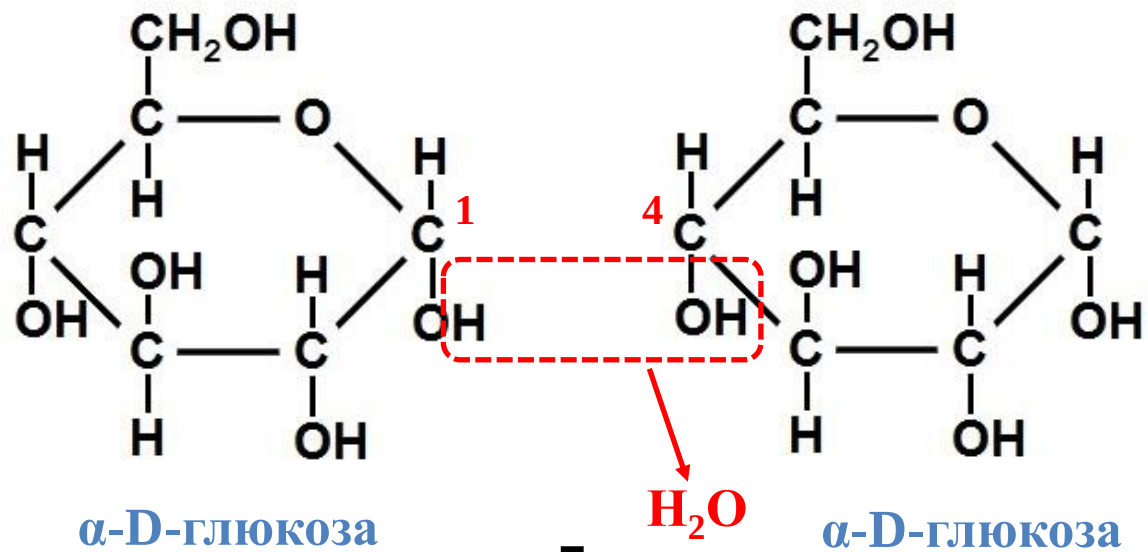


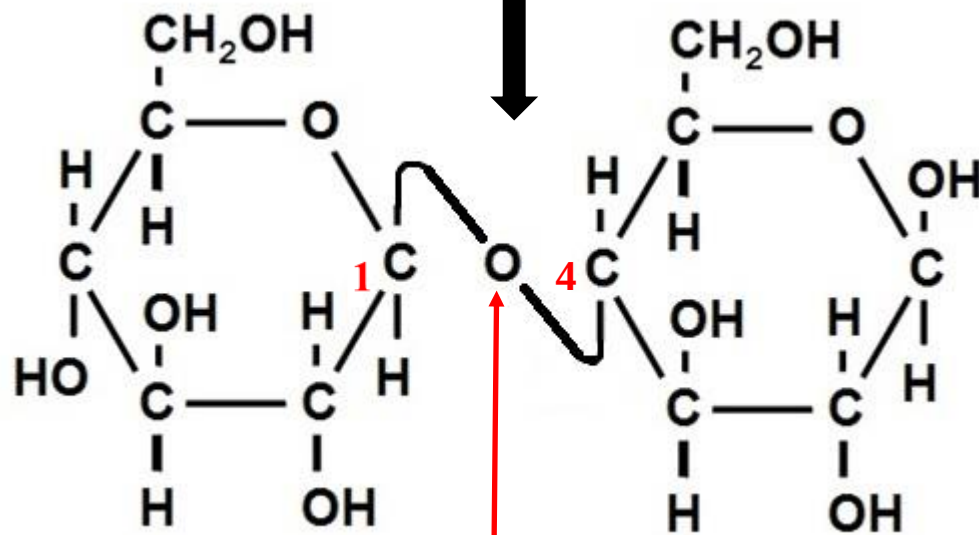
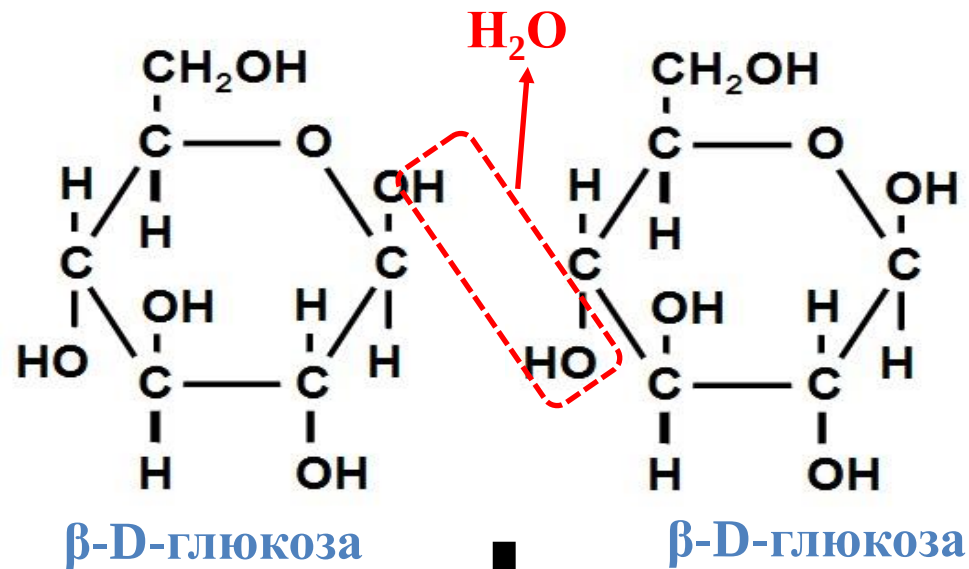
Олигосахариды

Олигосахариды – углеводы, содержащие от 2-ух до 20 остатков моносахаридов.

Основные дисахариды:

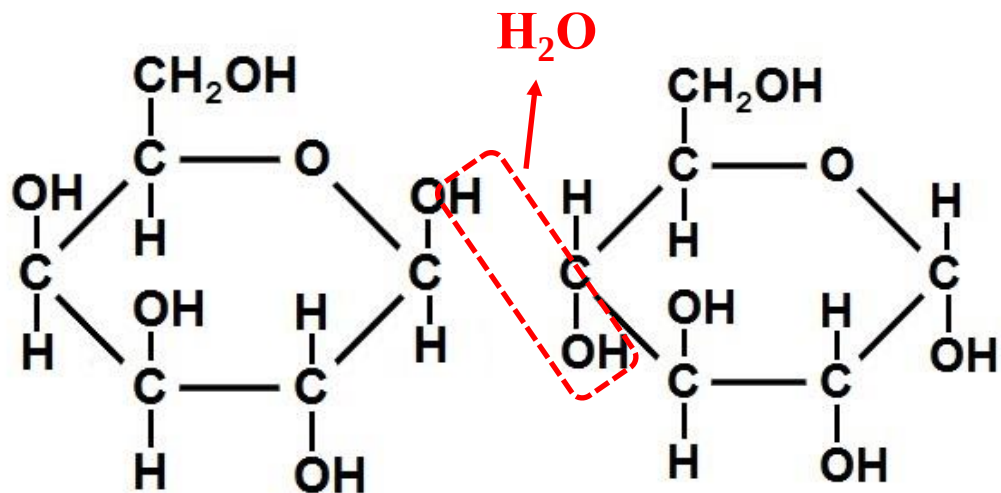
1. Мальтоза/изомальтоза (α -D-глюкоза + D-глюкоза)
2. Целлобиоза (β -D-глюкоза + D-глюкоза)
3. Лактоза (β -D-галактоза + D-глюкоза)
4. Сахароза (α -D-глюкоза + D-фруктоза)





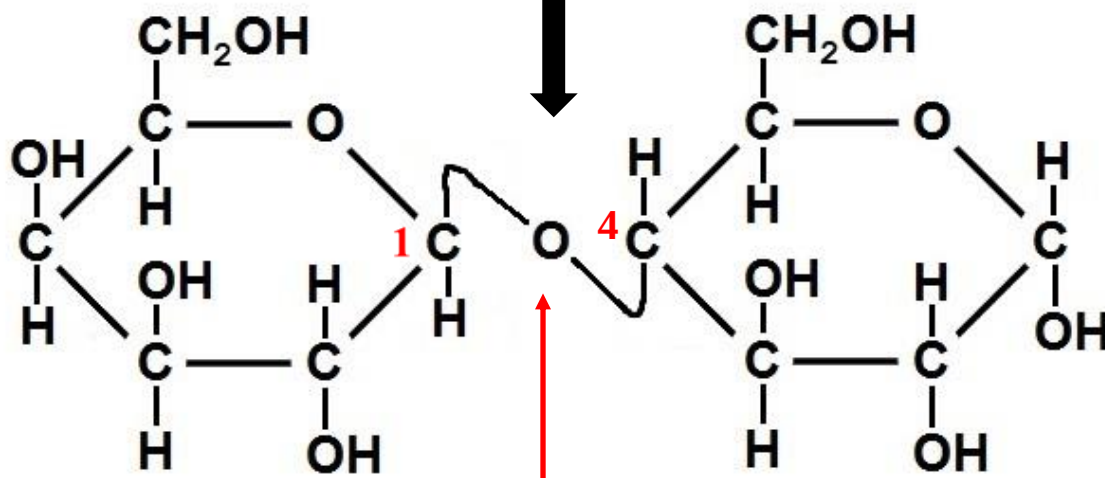
ЦЕЛЛОБИОЗА

$\beta(1 \rightarrow 4)\text{-O-гликозидная связь}$



β -D-галактоза

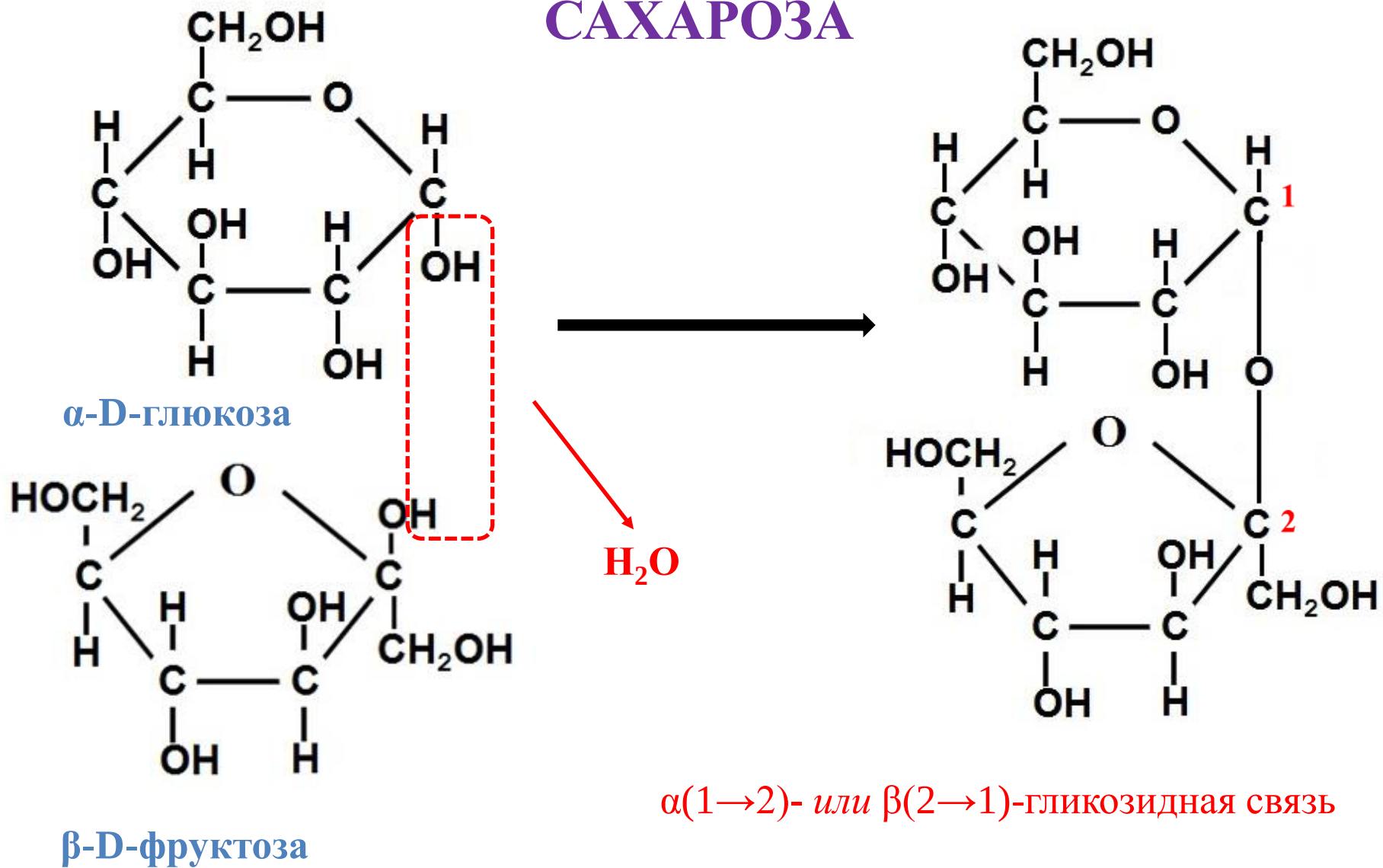
α -D-глюкоза



ЛАКТОЗА

$\beta(1 \rightarrow 4)$ -O-гликозидная связь

САХАРОЗА



Полисахариды

Полисахариды — высокомолекулярные углеводы, содержащие **более 50 остатков моносахаридов**.

Гомополисахариды:

- Крахмал (мономер — α -D-глюкоза)
- Гликоген (мономер — α -D-глюкоза)
- Целлюлоза (мономер — β -D-глюкоза)

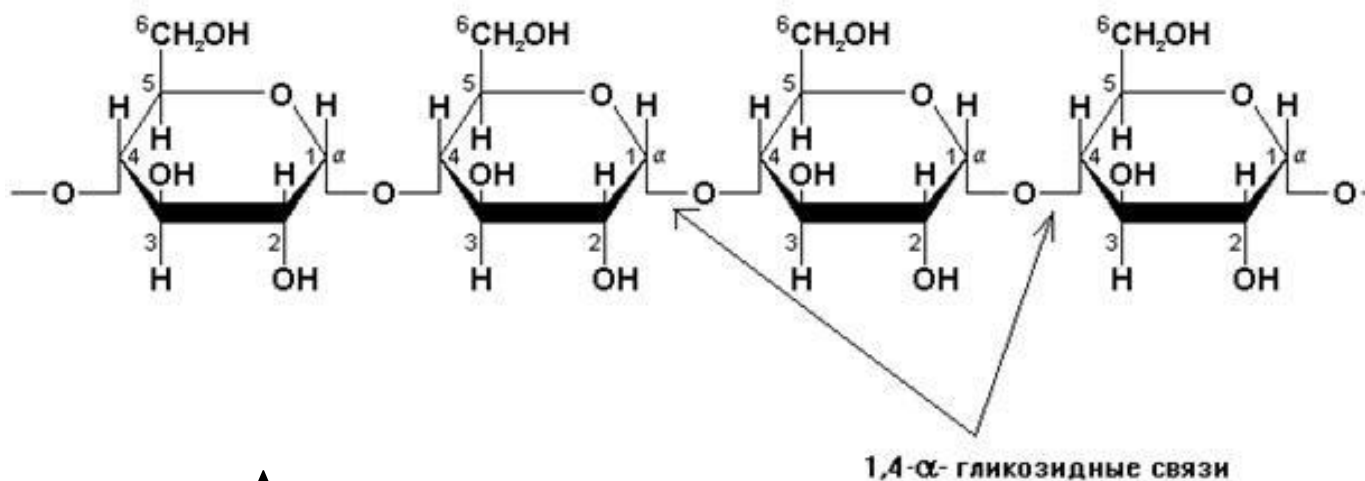
Гетерополисахариды (гликозаминогликаны):

- Гиалуроновая кислота
- Хондроитинсульфаты
- Кератансульфаты
- Дерматансульфаты
- Гепарансульфаты

Гомополисахариды – крахмал

Крахмал – смесь двух гомополисахаридов – амилозы (20%) и амилопектина (80%).

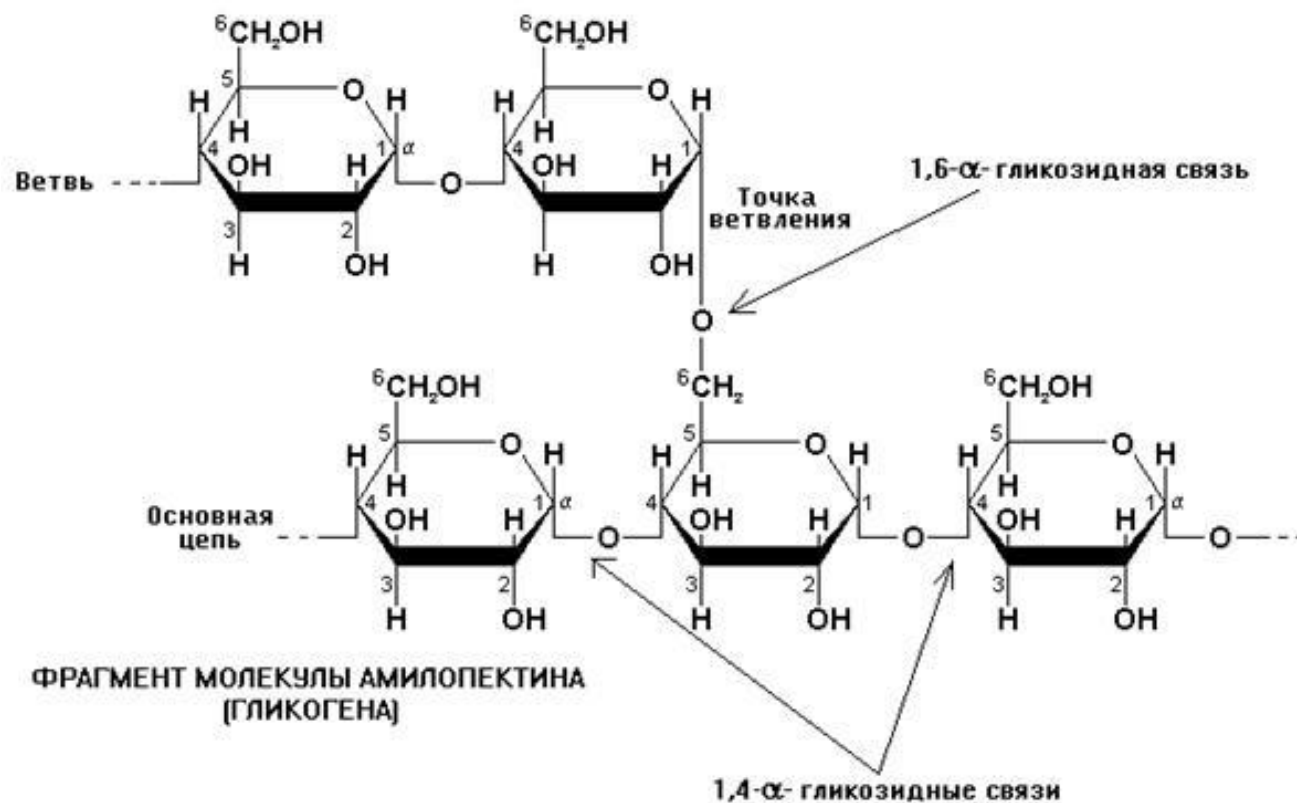
Амилоза – линейный гомополисахарид, состоящий из остатков α -D-глюкозы, соединенных $\alpha(1\rightarrow4)$ -гликозидными связями



Амилоза

Гомополисахариды – крахмал

Амилопектин – разветвленный гомополисахарид, состоящий из остатков α -D-глюкозы, соединенных как $\alpha(1\rightarrow4)$ -гликозидными связями, так и $\alpha(1\rightarrow6)$ -гликозидными связями



Гомополисахариды – гликоген

Гликоген – разветвленный гомополисахарид, состоящий из остатков α -D-глюкозы, соединенных как $\alpha(1\rightarrow4)$ -, так и $\alpha(1\rightarrow6)$ -гликозидными связями. Является структурным аналогом амилопектина, однако **имеет большую частоту ветвления**.

Место образование: многие ткани, основное депо – печень и мышцы.

Условие образования: после приёма пищи, при избытке глюкозы крови и действии инсулина.

Значение: депо глюкозы в организме, источник энергии (ткани, мышцы) в условиях голодания и физ. нагрузки; источник глюкозы крови при голодании (печень).

Гликоген

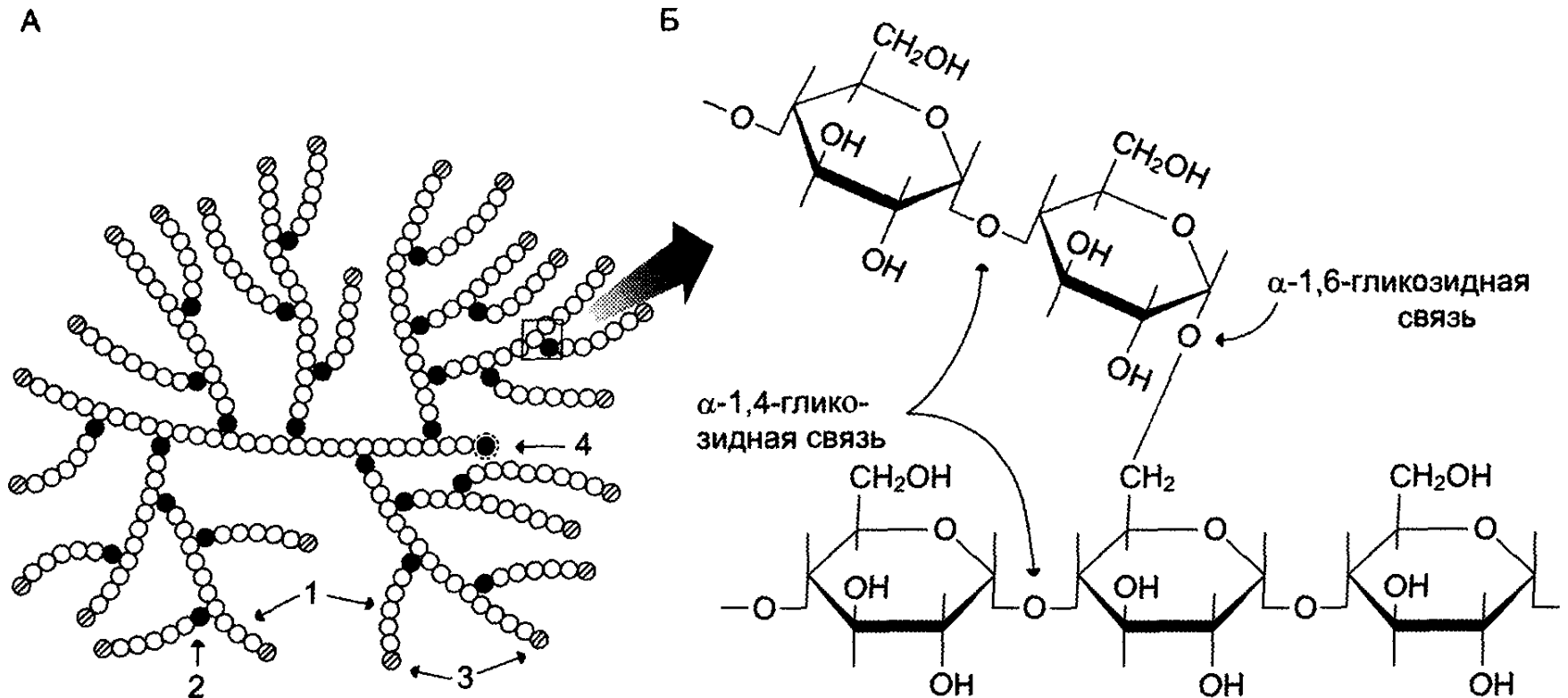
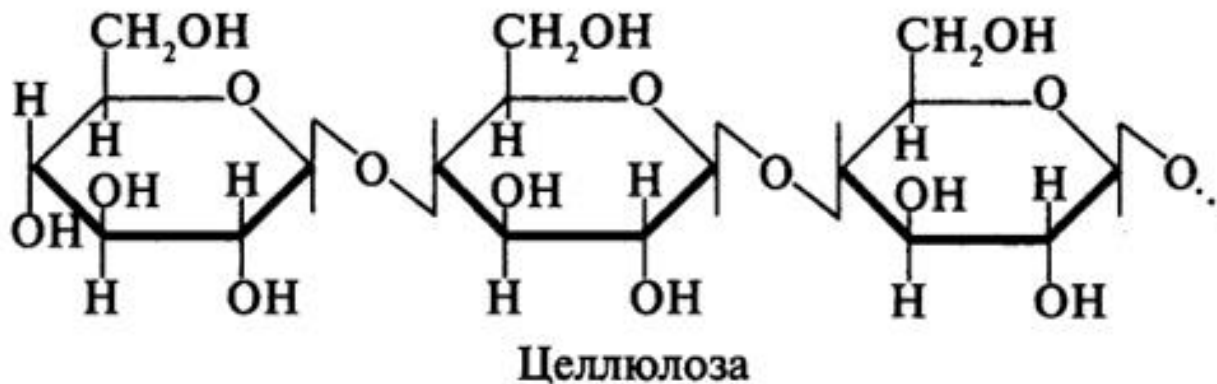


Рис. 7-21. Структура гликогена. А. Строение молекулы гликогена: 1 — остатки глюкозы, соединённые α -1,4-гликозидной связью; 2 — остатки глюкозы, соединённые α -1,6-гликозидной связью; 3 — нередуцирующие концевые мономеры; 4 — редуцирующий концевой мономер. Б. Строение отдельного фрагмента молекулы гликогена.

Гомополисахариды – целлюлоза

Целлюлоза – линейный гомополисахарид, состоящий из остатков β -D-глюкозы, соединенных $\beta(1\rightarrow4)$ -гликозидными связями.



Протеогликаны и гликопротеины – класс

сложных белков межклеточного матрикса

Протеогликаны – высокомолекулярные соединения, состоящие из белковой части **до 10%** (стержневой *или* сердцевинный белок – коровый) и углеводной части, представленной **гликозаминогликанами**.

Гликозаминогликаны – неразветвленные гетеполисахаридные цепочки, состоящие из повторяющихся дисахаридных субъединиц.

Гликопротеины – сложные белки (**белка до 95%**) с различным числом ковалентно присоединённых олигосахаридных цепей.

Выделяют след. классы гликозаминогликанов:

- гиалуроновая кислота
- хондроитинсульфаты
- кератансульфаты
- дерматансульфаты
- гепарансульфаты

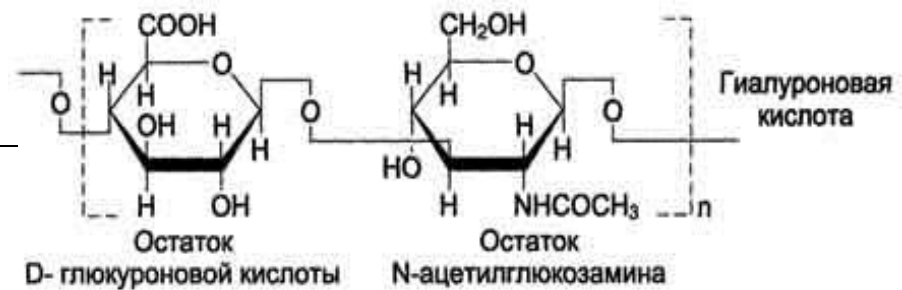
Основная функция: формирование основного аморфного вещества матрикса; обеспечение взаимодействия между белками внеклеточного матрикса (коллаген, эластин, фибронектин, ламинин и т. д.); связывание воды и катионов (**Na⁺**, **K⁺**, **Ca²⁺**).

Гиалуроновая кислота

Состоит из повторяющихся 25 000 раз дисахаридных звеньев, включающих **глюкуроновую кислоту** и *аминосахар* – **N-ацетилглюкозамин**.

Является одним из основных компонентов внеклеточного матрикса, содержится во многих биологических жидкостях. В свободном виде находится в стекловидном теле глаза, внутрисуставной (синовиальной) жидкости. Выполняет роль смазки, участвует в ионном и водном обмене.

В связанном с белками виде (в составе протеогликановых агрегатов (**агрекан**, **версикан**)) содержится во многих тканях, придаёт им прочность.

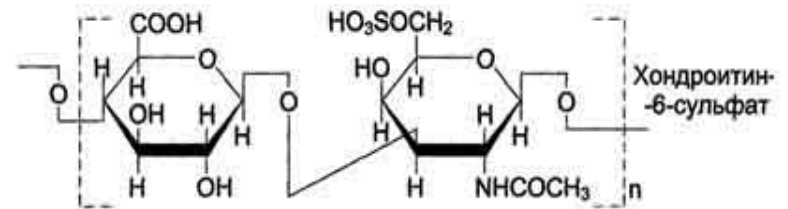
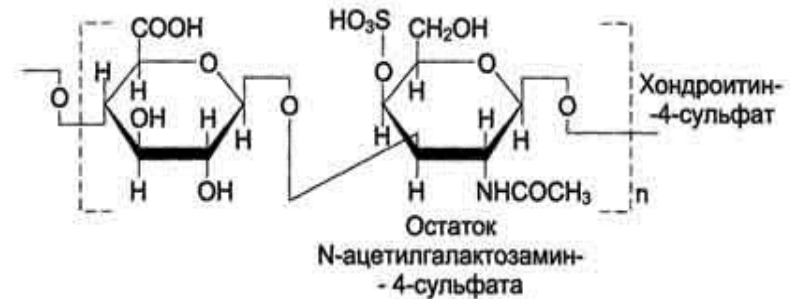


Дисахаридное звено
гиалуроновой кислоты

Хондроитинсульфаты

Олигосахариды, состоящие из 40 повторяющихся дисахаридных звеньев, включающих остаток **глюкуроновой кислоты** и **N-ацетилгалактозамин**, сульфатированный по 4-му или 6-му атомам углерода.

В составе протеогликанов (**агрекана**) содержатся в хрящах, коже, сухожилиях, связках, стенках артерий, роговице глаза. Придают им прочность.

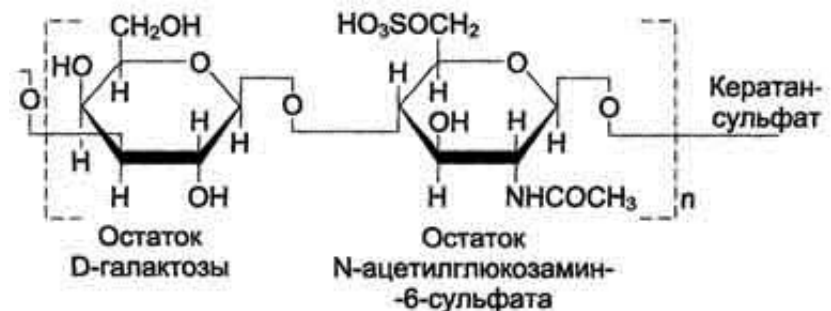


Дисахаридные звенья хондроитинсульфатов

Кератансульфаты

Олигосахариды, состоящие из 20-30 повторяющихся дисахаридных звеньев, включающих остаток галактозы и N-ацетилглюкозамин, сульфатированный по 6-му атому углерода.

В составе протеогликанов содержатся в костях, хрящах, ороговевших структурах (ногти, волосы).

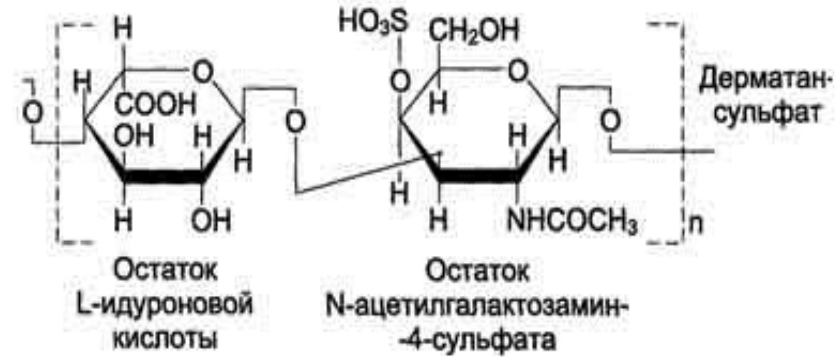


Дисахаридные звенья кератансульфатов

Дерматансульфаты

Олигосахариды, состоящие из примерно 20 повторяющихся дисахаридных звеньев, включающих остаток **L-идурановой кислоты** и **N-ацетилгалактозамин**, сульфатированный по 4-му атому углерода.

В составе протеогликанов содержатся в коже, стенке кровеносных сосудов, клапанах сердца; придают им эластичность.

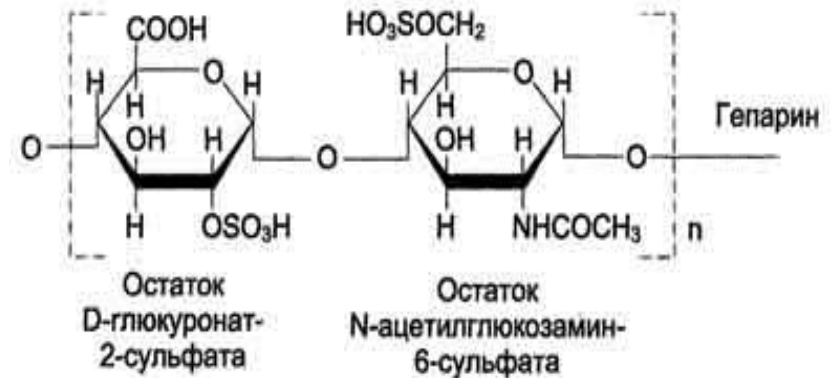


Дисахаридные звенья дерматансульфатов

Гепарансульфаты

Олигосахариды, состоящие из 20-30 повторяющихся дисахаридных звеньев, включающих сульфатированные остатки глюкуроновой или идурановой кислоты и сульфатированные аминсахара.

В составе протеогликанов базальных мембран содержатся во многих тканях. *Представитель: гепарин* (кофактор липопротеинлипазы плазмы крови и фермента **антитромбина III** — белка/гликопротеина, инактивирующего факторы свертывания крови).



Дисахаридные звенья гепарина

Строение и виды протеогликанов

Выделяют следующие **виды протеогликанов**.

1. Малые протеогликаны:

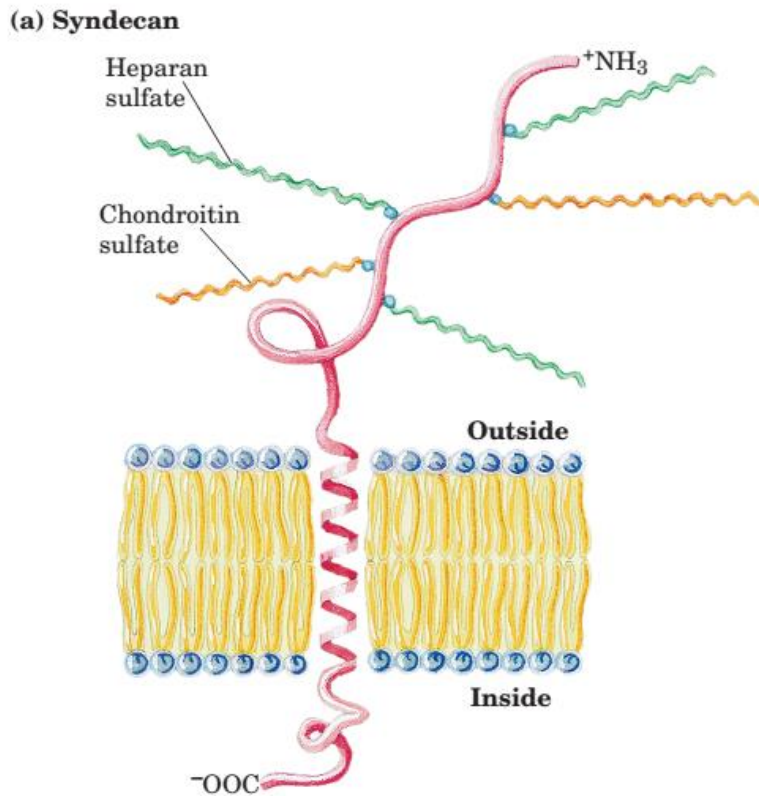
- протеогликаны, богатые лейцином (декорин, бигликан, фибромодулин, люмикан, остеоадерин, остеоглицин и т. д.);
- протеогликаны, ассоциированные с клетками (синдекан, серглицин);
- протеогликаны базальных мембран (перлекан).

2. Большие протеогликаны (протеогликановые агрегаты) – версикан, агрекан.

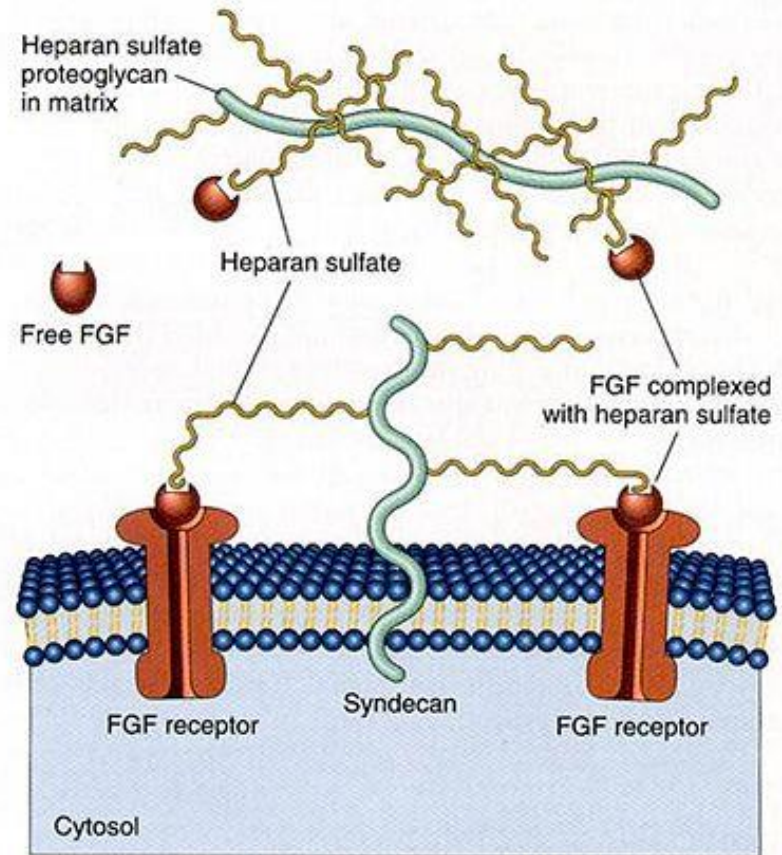
□ **Функции малых протеогликанов:** участие в регуляции образования и роста коллагеновых фибрилл, сетчатого коллагена; участие в минерализации; участие в межклеточных взаимодействиях, адгезии; обеспечение контакта между межклеточным матриксом и цитоскелетом клетки; корцепторная функция.

□ **Функции больших протеогликанов:** формирование основного вещества межклеточного матрикса; связывание воды и ионов, создание тургора; молекулярное сито, не пропускающее крупные молекулы и микроорганизмы.

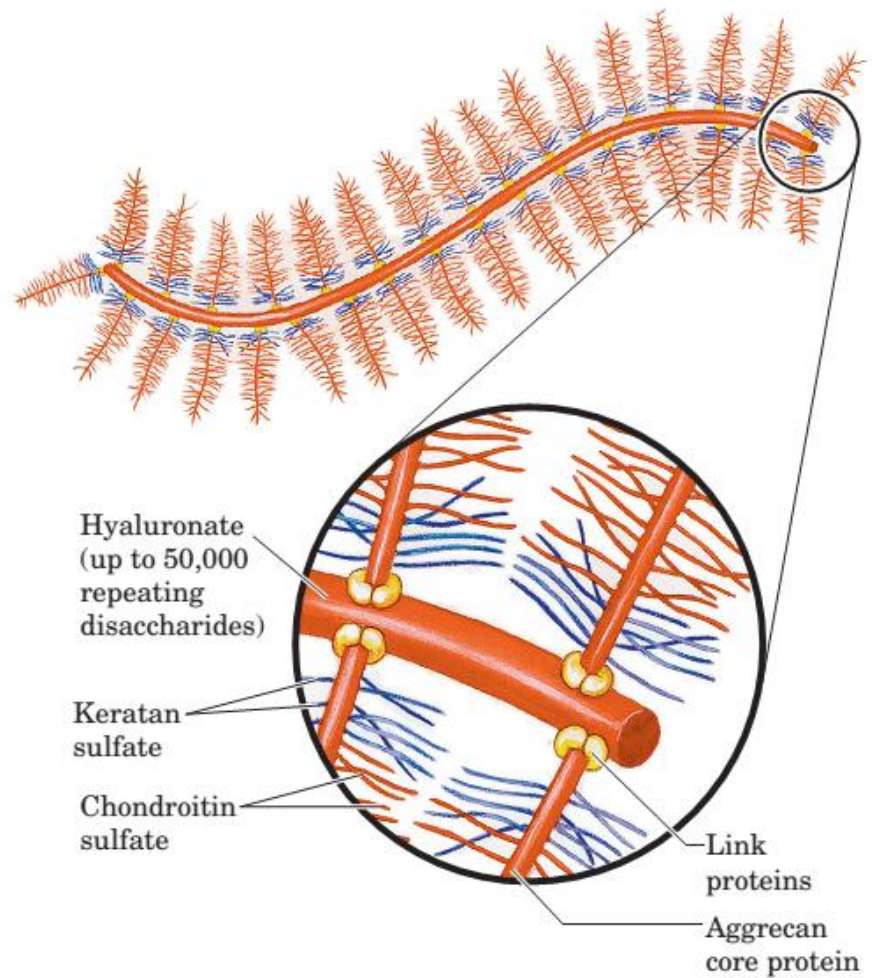
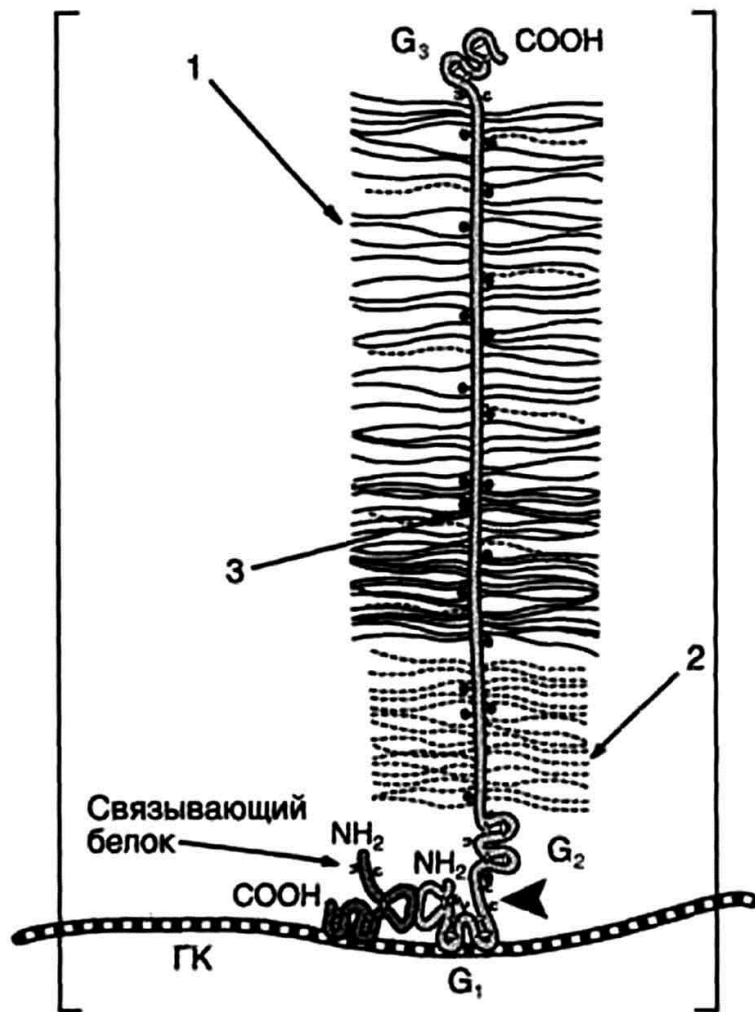
Протеогликаны, ассоциированные с клетками



Строение синдекана



Корцепторная функция синдекана:
принимает участие в связывании фактора роста фибробластов с его рецептором.

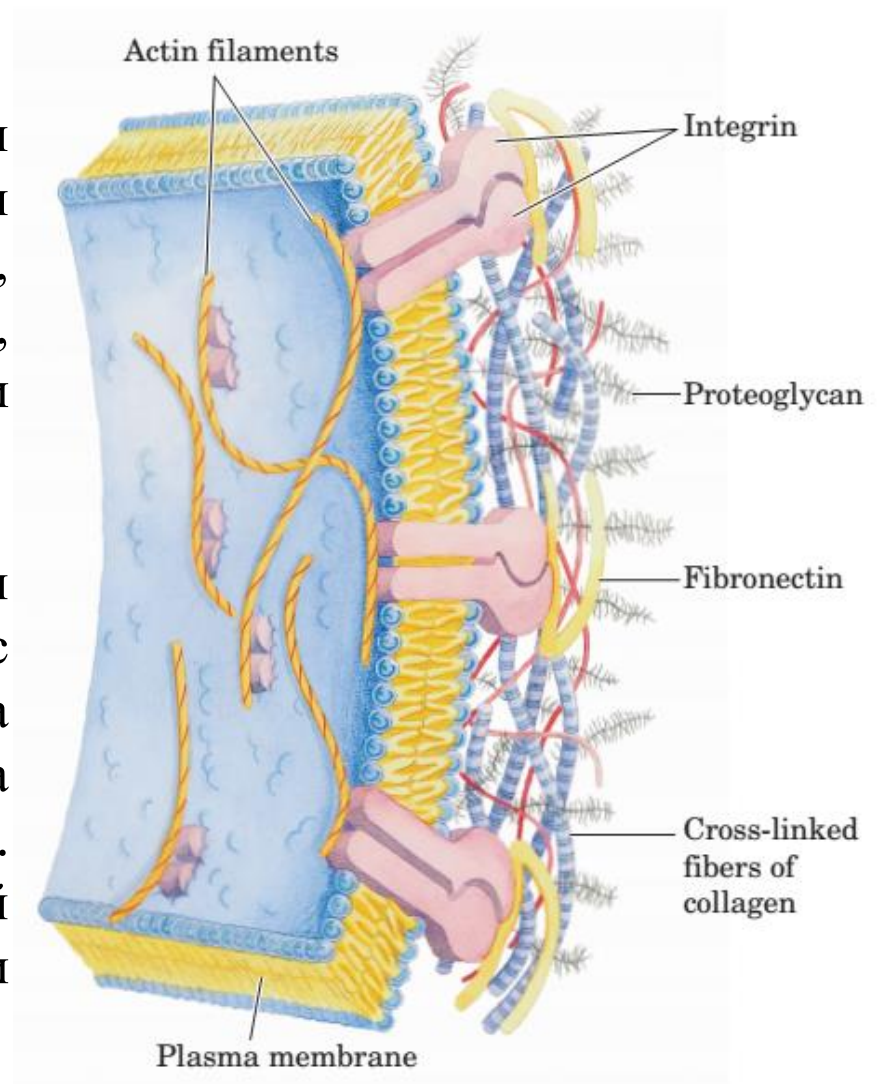


Строение агрекана. ГК – гиалуроновая кислота, 1 – хондроитинсульфаты, 2 – кератансульфаты, 3 – коровый или сердцевинный белок, имеющий три домена G_1 , G_2 , G_3 .

Протеогликановый агрегат

Огромные протеогликановые агрегаты перевиты фибрилярными белками матрикса (коллаген, эластин, фибронектин), образуя обширную сеть, обеспечивающую прочность и эластичность межклеточного матрикса.

Связь клеток с протеогликанами внеклеточного матрикса происходит с помощью мембранного белка **интегрина** и внеклеточного белка (например, **фибронектина**). Обеспечивается тесный контакт нитей коллагена с фибронектином и протеогликаном.



Взаимосвязь межклеточного матрикса и клетки.