



# БИОХИМИЯ

# БИОХИМИЯ

- XVII век ван Гельмонт
- XVIII век М. В. Ломоносов и А. Л. Лавуазье
- 1827 г. Уильям Праут
- 1903г. Карл Нейберг



# Зачем врачу нужна биологическая химия?



# ПОЛЕ МЕДИЦИНСКИХ ЗНАНИЙ

- 1. Клеточно-молекулярный и межорганный уровень жизни – этим занимается анатомия и гистология, биохимия и физиология.
- 2. Процессы, порождающие болезни – здесь на первом плане патологическая анатомия и патологическая физиология.
- 3. Внешние проявления болезней с их симптомами и синдромами и ликвидация этих проявлений – здесь активны клинические науки (терапия, хирургия и др.).



# САХАРИДЫ

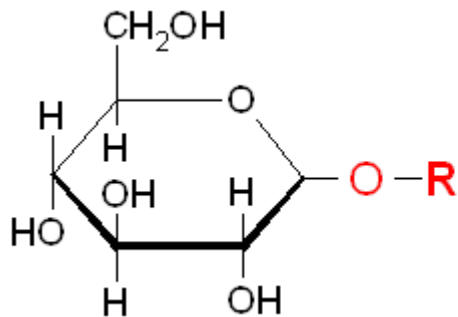
# 1. ОЛИГОСАХАРИДЫ

- Олиго – (греч. *olugos* «несколько»)
- Олигосахариды подвергаются гидролизу с образованием нескольких молекул моносахаридов (от 2-х до 10)
- Чаще всего это дисахариды или биозы

# Классификация олигосахаридов

- 1. По числу моносахаридных звеньев:  
дисахариды, трисахариды, тетрасахариды, пентасахариды и т. д.
- 2. По способности окисляться, восстанавливая окислитель, на восстанавливающие и не восстанавливающие.
- ВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕ (целлобиоза, мальтоза, лактоза)
- НЕВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕ (сахароза)

# Структура дисахаридов

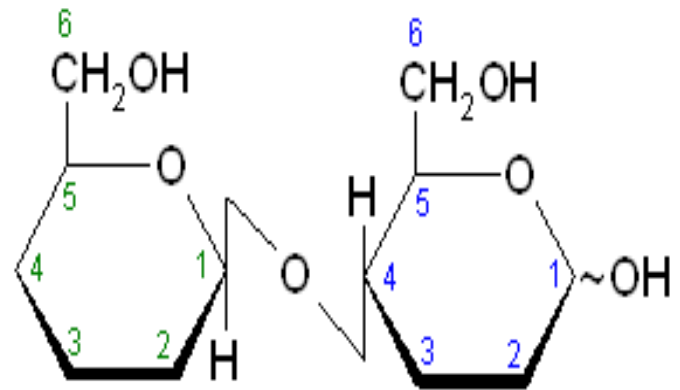
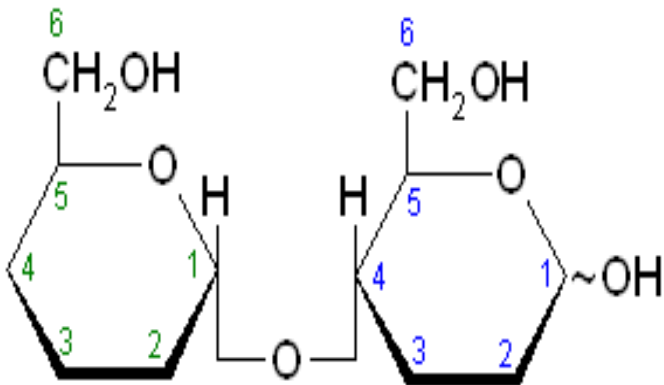


R = остаток моносахарида

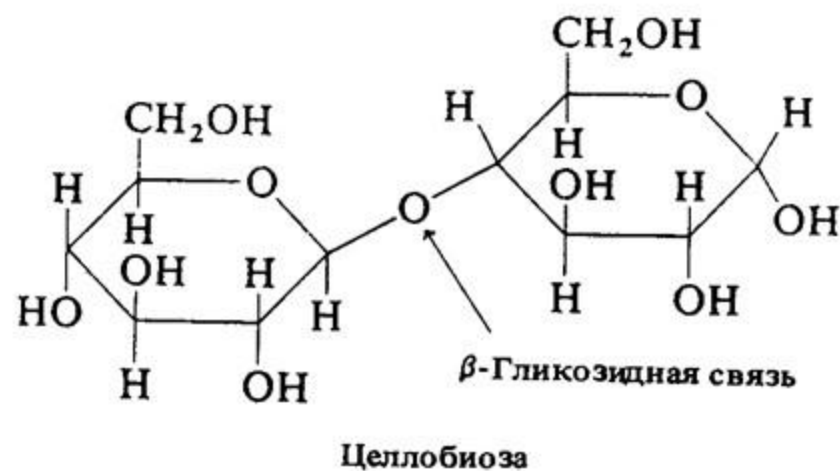
Два остатка моносахаридов связаны друг с другом  
**гликозидной связью**

# Гликозидная связь

- Связь двух остатков сахаров через атом кислорода при аномерном углеродном атоме называется **гликозидной связью**
- Различают  $\alpha$ - и  $\beta$ -гликозидные связи в зависимости от конфигурации аномерного атома углерода.

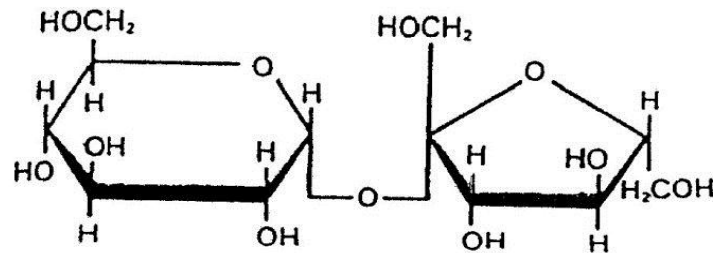


# Гликозидная связь

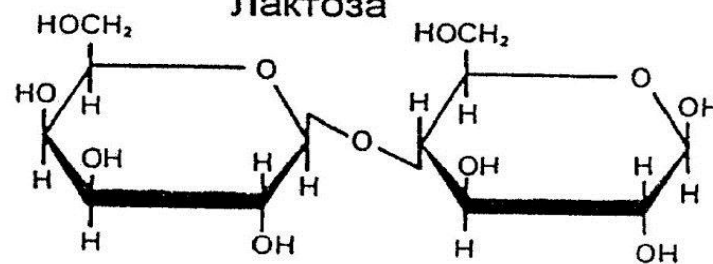


# Гликозидная связь

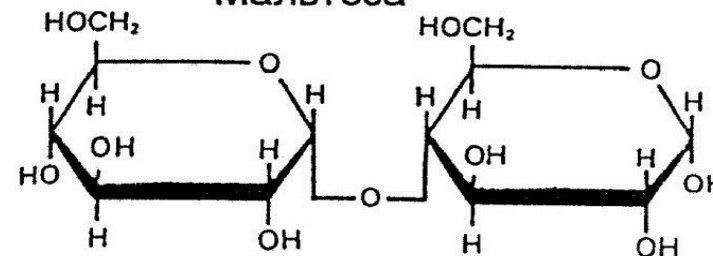
Сахароза



Лактоза



Мальтоза



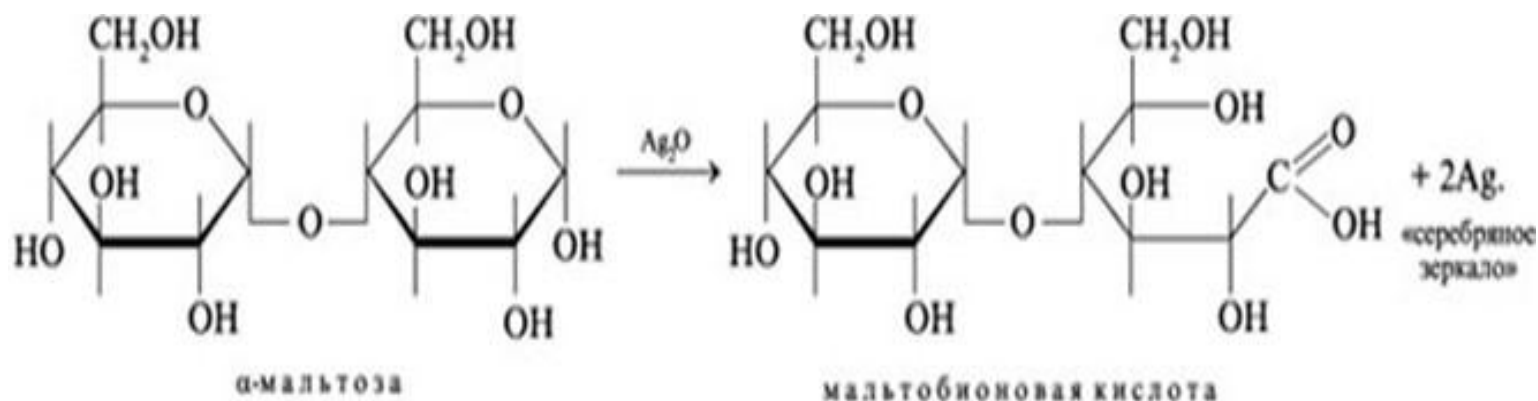
# Мальтоза (солодовый сахар, лат. malt - солод)

Восстанавливающий дисахарид, состоящий из двух молекул глюкозы, связанных  $\alpha$ -1-4 гликозидной связью ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ )

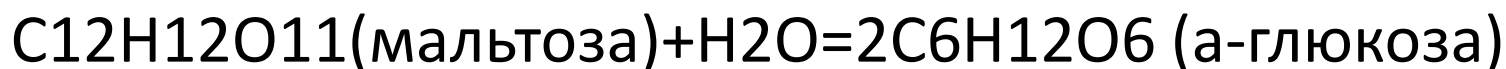


# Мальтоза — химические свойства

Окисление, реакция «серебряного зеркала»



**Гидролиз / Конденсация**



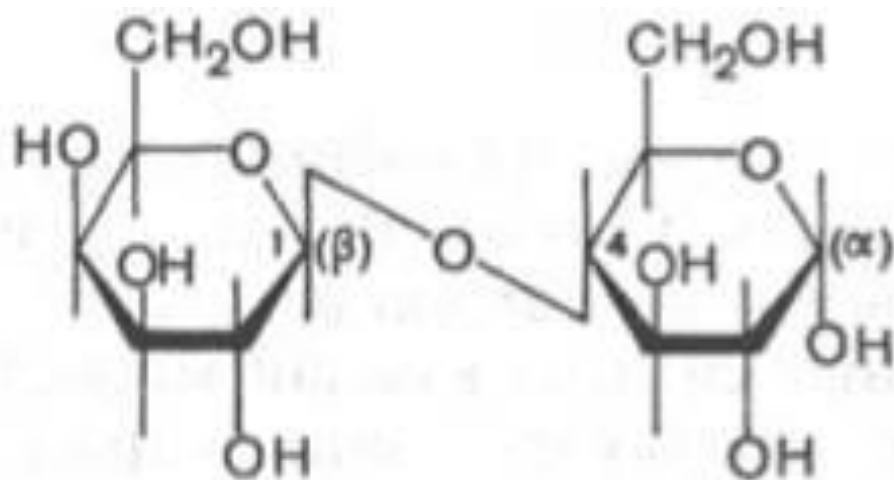
# Мальтоза — применение

- Является источником энергии
- Употребляется для приготовления домашнего кваса, пива, винокурения
- Служит вкусовой добавкой при выпечке хлеба
- Используется для изготовления продуктов диетического питания, в том числе детского и спортивного
- Является составной частью патоки



# Лактоза (молочный сахар, лат. lactis - молоко)

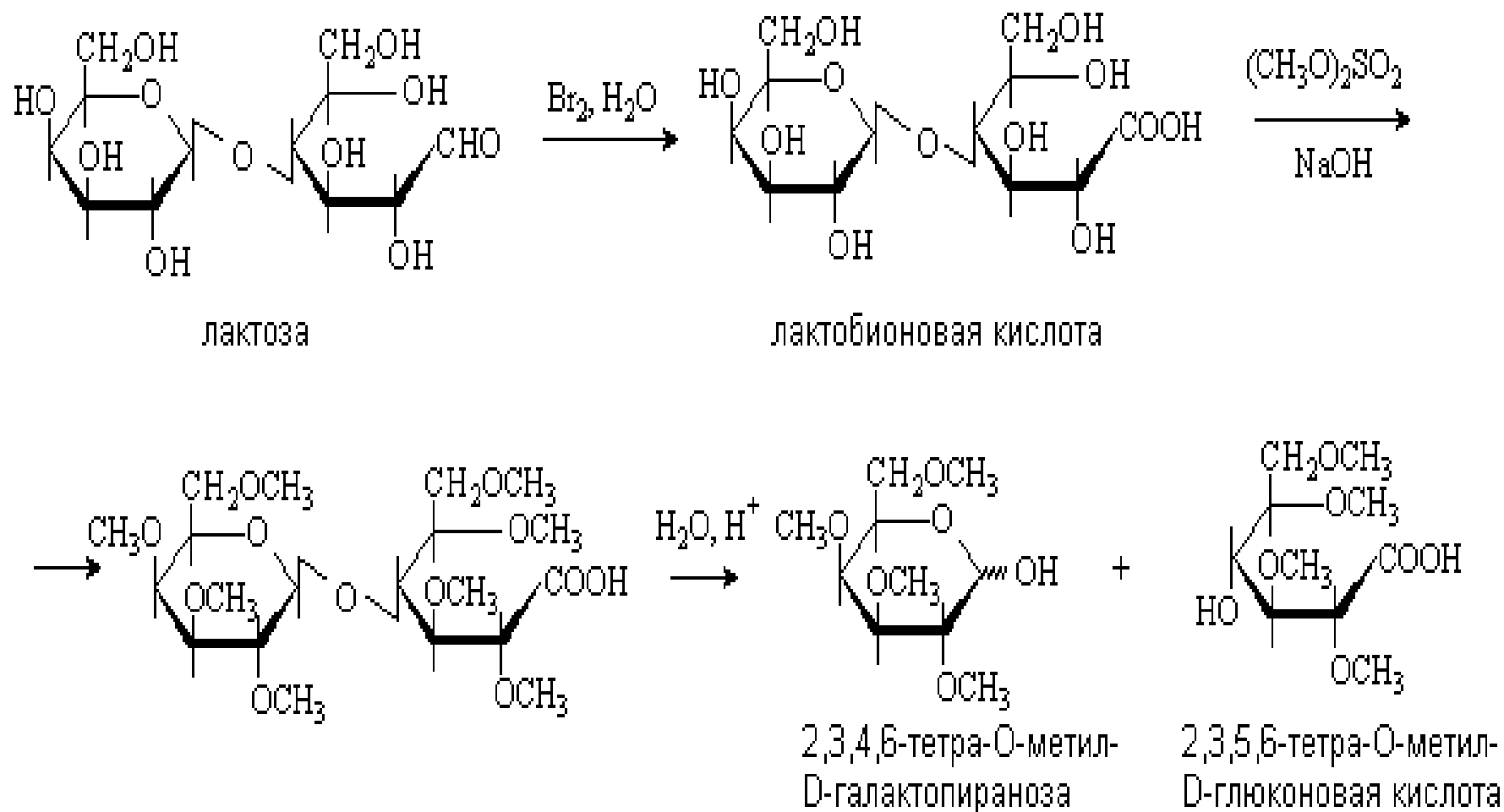
Восстанавливающий дисахарид, состоящий из молекулы глюкозы и галактозы, связанных  $\beta$ -1-4 гликозидной связью ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ )



Лактоза

# Лактоза — химические свойства

## Окисление, метилирование, гидролиз



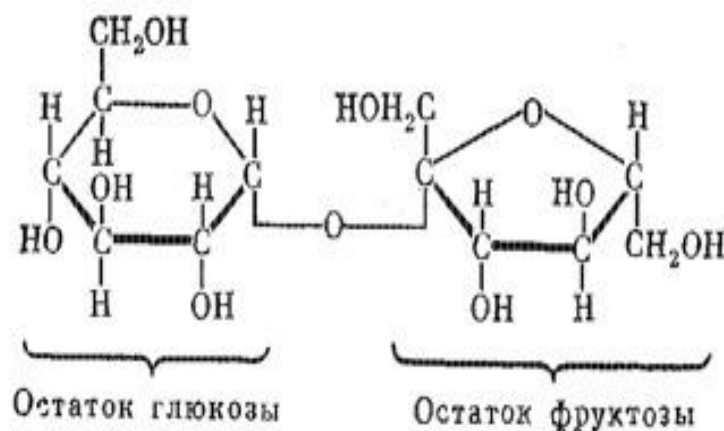
# Лактоза — свойства и применение

- Является важным питательным веществом для детей
- Лактоза — источник энергии для нервной системы
- Поддерживает нормальную микрофлору кишечника (лактобактерии)
- Нормализует кальциевый обмен
- Используется в фармацевтике



# Сахароза (свекловичный или тростниковый сахар)

Невосстанавливающий дисахарид, состоящий из молекулы глюкозы и фруктозы, связанных  $\alpha$ -1-6 гликозидной связью ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ )

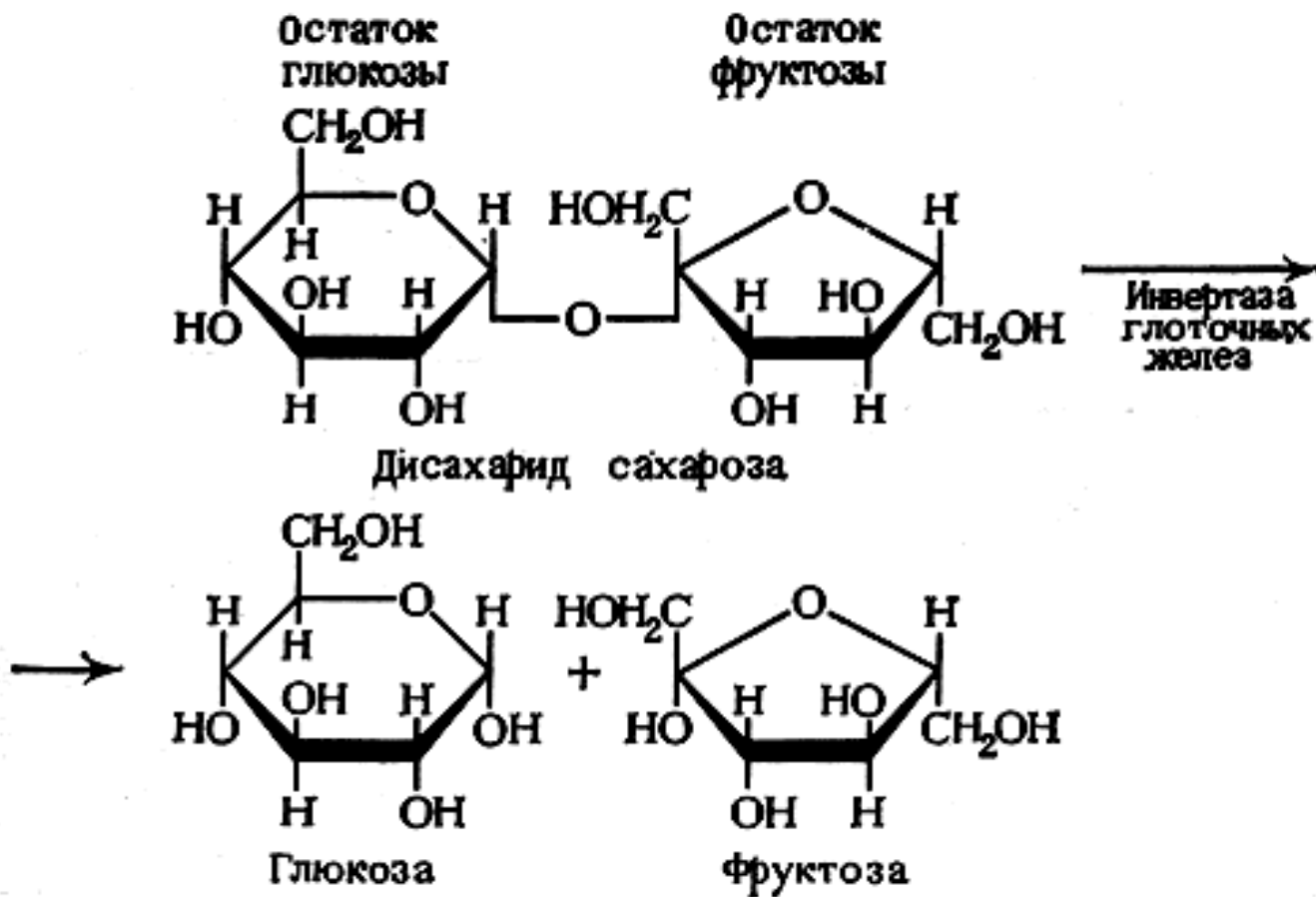


# Сахароза — химические свойства

Сахароза не содержит свободных альдегидных и кетонных групп, поэтому является невосстанавливающим сахаром. Она является слабой кислотой с величиной константы диссоциации примерно такого же порядка, как и воды.

Альдегидной группы в сахарозе нет: при нагревании с аммиачным раствором оксида серебра (I) она не дает «серебряного зеркала», при нагревании с гидроксидом меди (II) не образует красного оксида меди (I).

# Гидролиз сахарозы

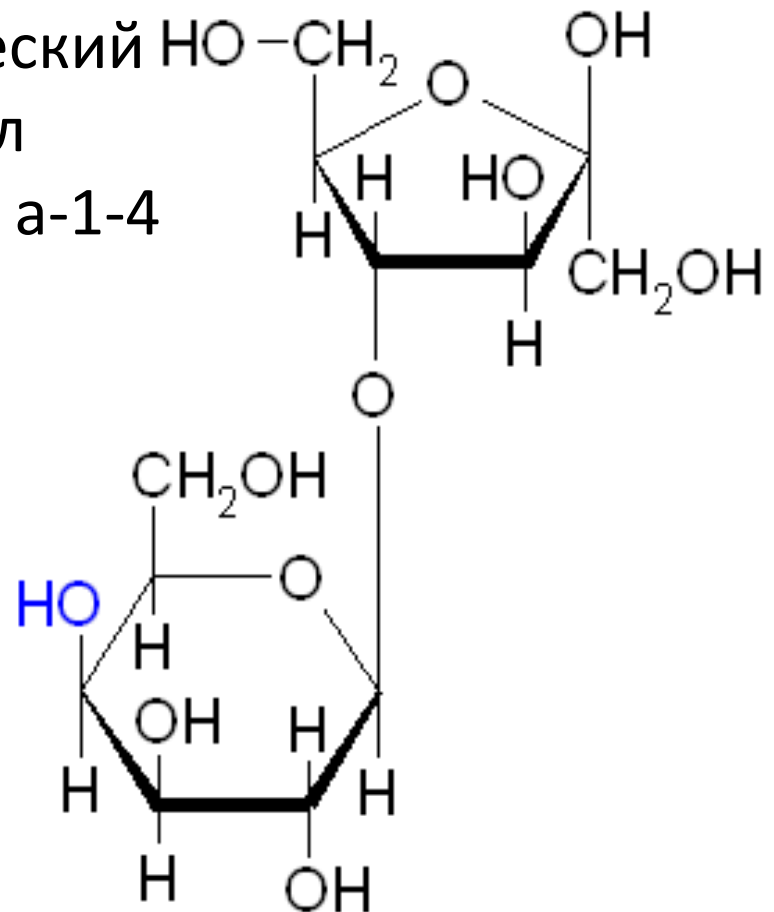


# Лактулоза

Невосстанавливающий синтетический дисахарид, состоящий из молекул галактозы и фруктозы, связанных α-1-4 гликозидной связью



AvizInfo.by



# Прочие сахараиды

**Трегалоза (грибной сахар)** - является основным углеводом гемолимфы насекомых

**Рафиноза** — состоит из галактозы, глюкозы и фруктозы. Содержится в сахарной свекле.

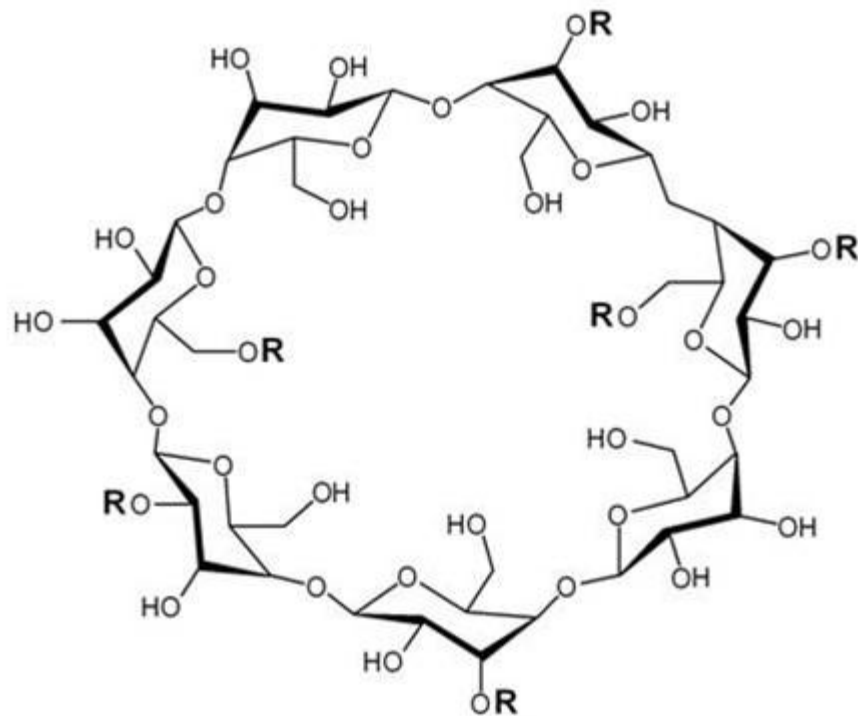
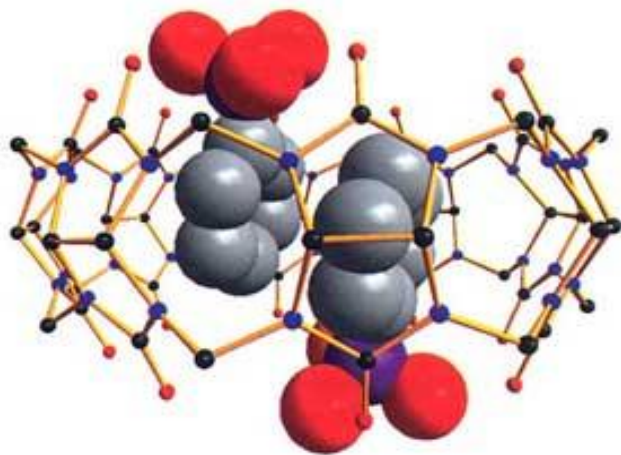
Другие трисахариды: генцианоза, мелецианоза, маннитриоза, целлотриоза, плантеоза

**Стахиоза** — тетрасахарид, состоящий из двух остатков галактозы, одного остатка глюкозы и фруктозы. Содержится в корнях *Stachys*, в семенах двудольных растений.



# Прочие сахараиды

β-циклодекстрин используется как стабилизатор и влагоудерживающий компонент в пищевой (E45) косметической промышленности



# Свойства дисахаридов

Легко гидролизуются до моносахаров. Гидролиз *in vivo* происходит с помощью ферментов, гидролиз *in vitro* — с помощью кислот.

**Восстанавливающие дисахариды**, благодаря наличию свободного гликозидного гидроксила, могут переходить в развернутую альдегидную форму. В результате оксо-группа может окислиться, восстанавливая молекулу окислителя (бромная вода, гидроксид меди (II) или оксид серебра). Этим объясняется название дисахаридов «редуцирующие», или «восстанавливающие».

# Свойства дисахаридов

**Нередуцирующие дисахариды** не могут переходить в раскрытую, цепную форму, потому что у них нет свободного гликозидного гидроксила, поэтому они не могут и окисляться.

**Редуцирующие дисахариды**, при растворении в воде, из циклической формы переходят в развёрнутую, а развёрнутая – опять в циклическую ( $\alpha$  или  $\beta$ ). В результате, через определенный промежуток времени, в растворе устанавливается равновесие между всеми этими формами. Пока равновесие не установилось, будет наблюдаться явление мутаротации.

Свежеприготовленные растворы нередуцирующих дисахаридов не мутаротируют, так как циклические формы не переходят в развёрнутые.

## 2. ПОЛИСАХАРИДЫ (полиозы)

- Поли – (греч. polys «многочисленный»)
- Служат резервными молекулами
- Участвуют в построении клеточных стенок и межклеточного вещества

# Химические свойства полисахаридов

- 1. Окисление
- 2. Образование простых и сложных эфиров
- 3. Гидролиз (in vivo: крахмал гидролизуется амилазами, целлюза — целлюлазами, гемицеллюлозы - гемицеллюлазами)

# Классификация полисахаридов

- По составу образующих звеньев

## 1. ГОМОПОЛИСАХАРИДЫ (ГЛИКАНЫ)

Состоят из молекул моносахаридов **одного вида** (чаще всего – из глюкозы)

В клетках животных и растений присутствуют в **свободном виде**

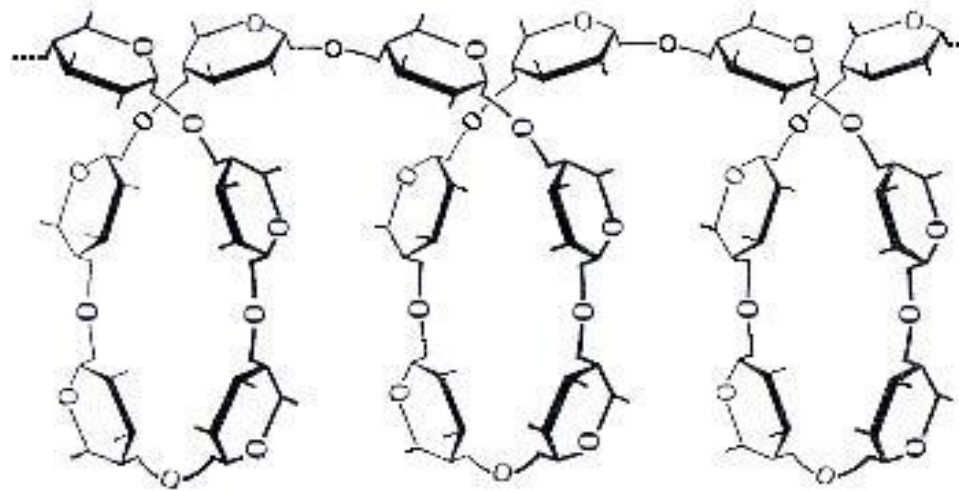
## 2. ГЕТЕРОПОЛИСАХАРИДЫ

Состоят из молекул производных моносахаридов **разного вида**

Всегда находятся в **виде комплекса с белками**

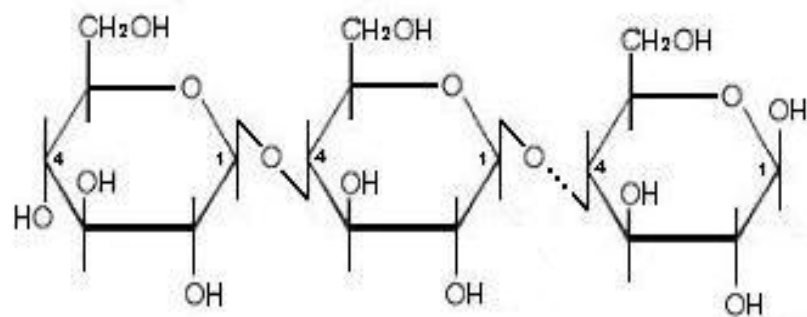
# Структура полисахаридов

- Первичная структура полисахаридов — это последовательность мономерных остатков.
- Вторичная структура — например, амилоза представляет собой макромолекулу, свернутую в спираль



# ЦЕЛЛЮЛОЗА (КЛЕТЧАТКА)

- Мономерное звено –  $\beta$ -D-глюкоза
- Структурная единица – дисахарид целлобиоза
- Связь –  $\beta$ -1,4-O-гликозидная
- Длина цепи – 300-3000 остатков глюкозы (может быть больше)
- Молекулярная масса – от 50000 до 500000 (может доходить до 1-2 млн)



# ЦЕЛЛЮЛОЗА

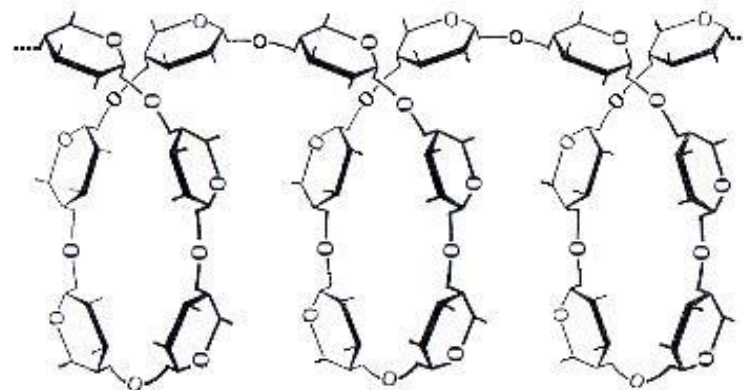
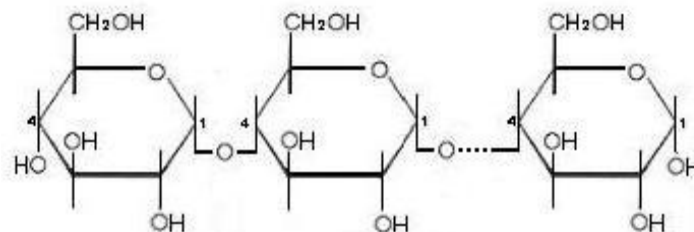
- Значение – главный структурный компонент клеточных стенок растений, обеспечивают прочность клеток растений
- В древесине – около 50% целлюлозы, хлопок – практически чистая целлюлоза
- Свойства – не растворяется в воде, инертна в химическом отношении, не расщепляется ферментами пищеварительного тракта животных



# КРАХМАЛ

Смесь двух полисахаридов — амилозы и амилопектина

- **Мономерное звено** —  $\alpha$ -D-глюкоза
- **Структурная единица** — дисахарид мальтоза
- **Связь** —  $\alpha$ -1,4-О-гликозидная
- **Длина цепи** — от 200 до 1000 остатков глюкозы
- **Молекулярная масса** — до 500000
- **Свойства** — истинные растворы не образует; в горячей воде образуются мицеллы, которые с йодом окрашиваются в синий цвет. В мицеллах цепи скручены в спираль



# КРАХМАЛ

Амилоза (крахмал) - 10-30%; Амилопектин (глютен) - 70-90%

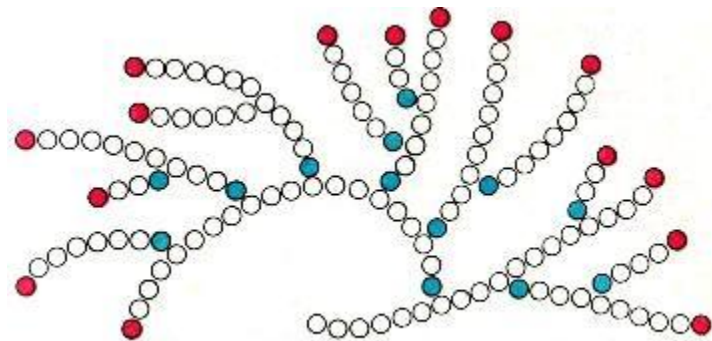
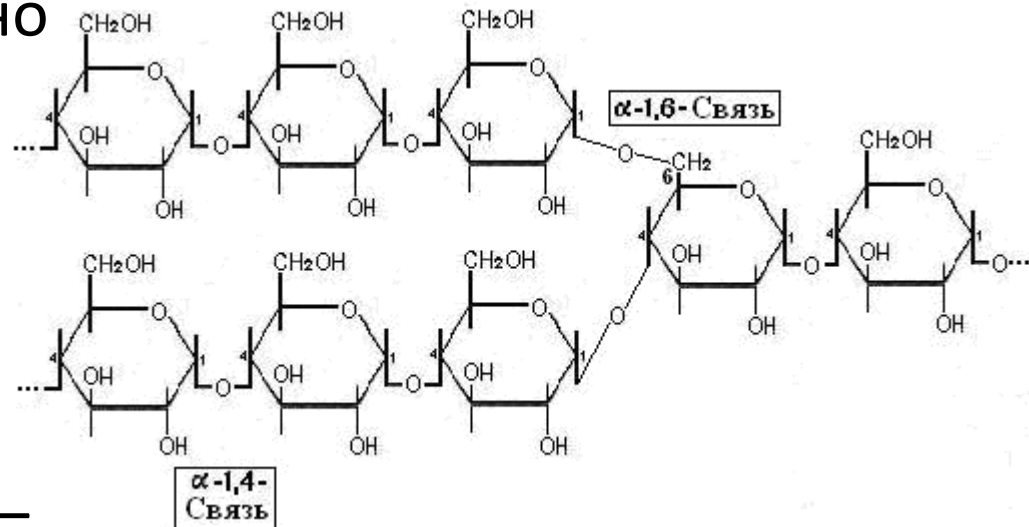
**Цепи амилопектина сильно разветвлены**

**Ветви содержат 20-25 остатков глюкозы, соединённых связью  $\alpha$ -1,4-О-гликозидной**

**В точках ветвления связь —  $\alpha$ -1,6-О-гликозидная**

**Молекулярная масса — до 6 млн**

**Амилопектин не растворяется в воде**



# КРАХМАЛ

Содержание амилозы и амилопектина в крахмале из различных источников

| ИСТОЧНИК  | АМИЛОЗА, % | АМИЛОПЕКТИН,<br>% |
|-----------|------------|-------------------|
| Картофель | 20         | 80                |
| Пшеница   | 24         | 76                |
| Рис       | 17         | 83                |
| Кукуруза  | 22         | 78                |
| Яблоки    | 100        | 0                 |

# ГЛИКОГЕН (животный крахмал)

**Гликоген** – главный резервный полисахарид животных и человека

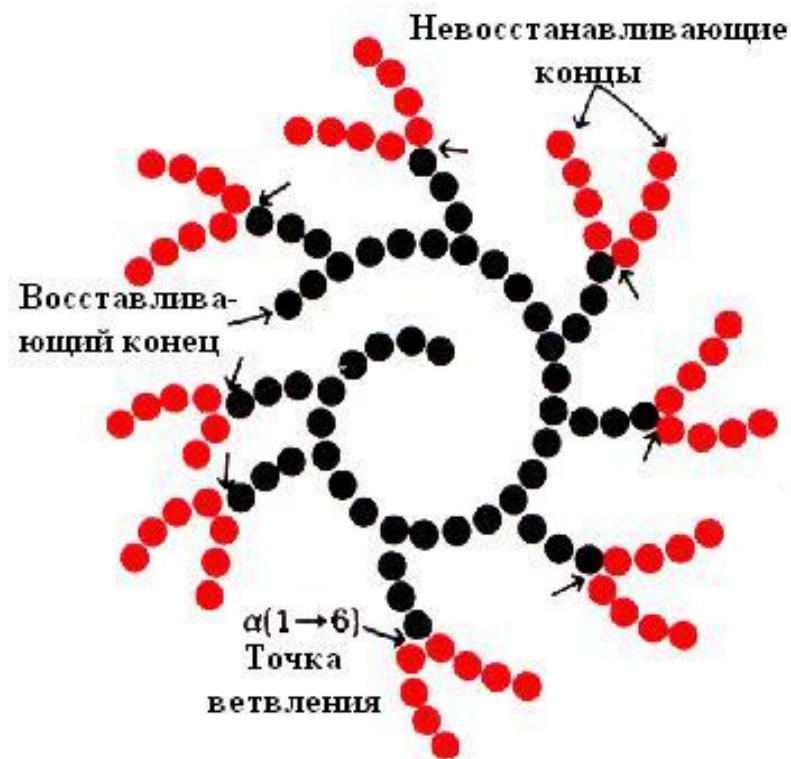
**Строение молекулы** – разветвлённая цепь, похожая на амилопектин

**Длина веточек** – 8-10 остатков  $\alpha$ -D-глюкозы (меньше, чем в амилопектине)

**Молекулярная масса** – до 100 млн

Диспергируется из гомогената клеток печени горячей водой

**Окраска с йодом** – бурокоричневая



# БАКТЕРИАЛЬНАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА

**Чайный гриб** — симбиоз дрожжевого гриба *Sacharjmycodes ludwigii* и бактерий *Acetobacter xylinum*



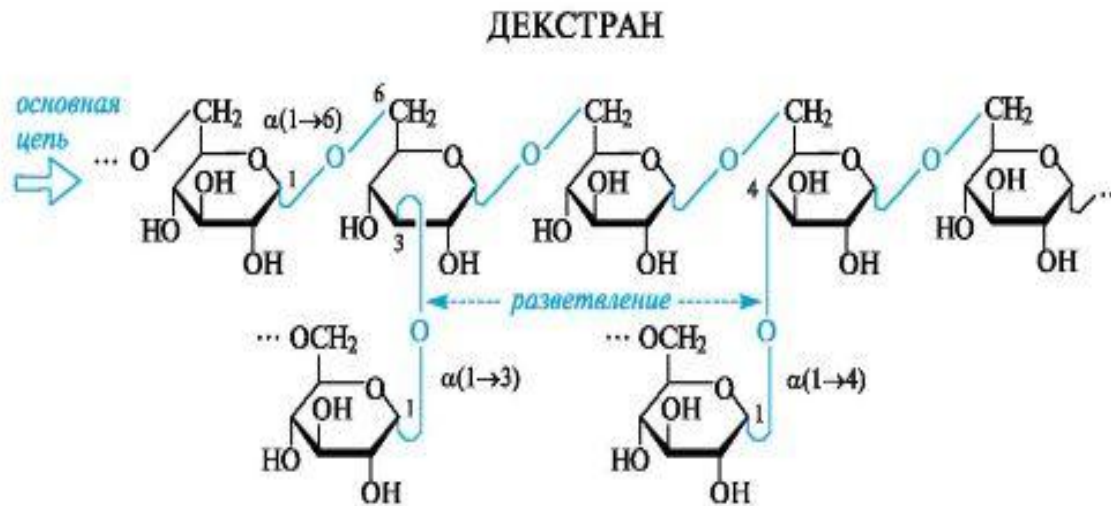
<http://www.amazing-solutions.com/blog/2010/12/anti-aging-kombucha/>



<http://www.bobgarontraining.com/how-to-make-probiotic-kombucha-tea-part-1/>

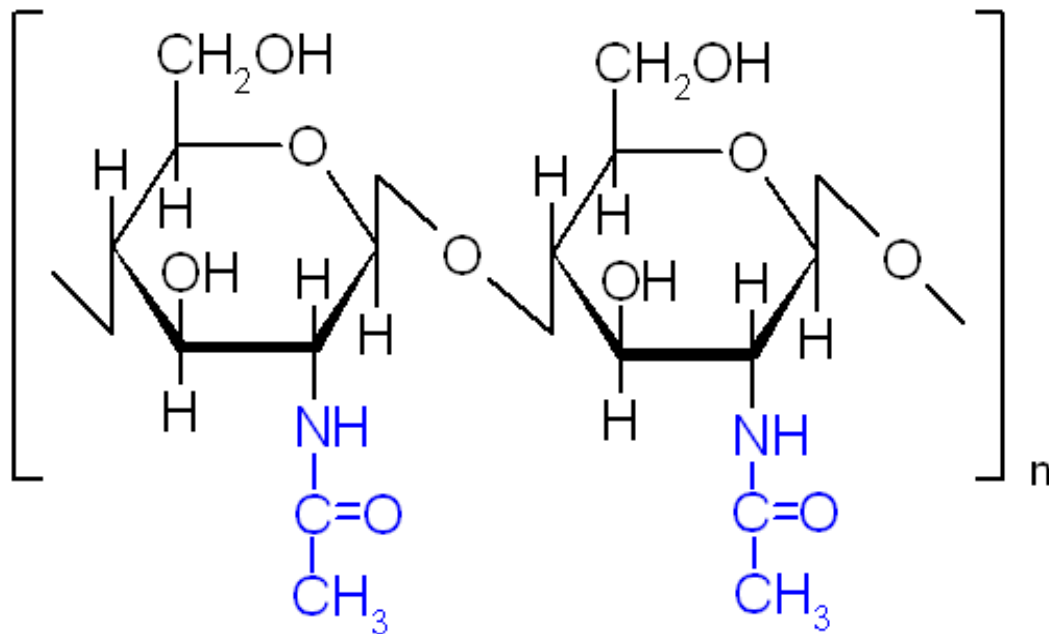
# ДЕКСТРАНЫ

Полисахариды с разветвлёнными цепями из остатков D-глюкозы. Их отличие – структурные единицы основной цепи соединены связями  $\alpha$ -1,6. В точках ветвления могут быть связи  $\alpha$ -1,3 и  $\alpha$ -1,4. Представляют собой резервные полисахариды дрожжей и бактерий. Среди декстранов отметим глюкан – полисахарид, образующийся в полости рта ферментами бактерий.



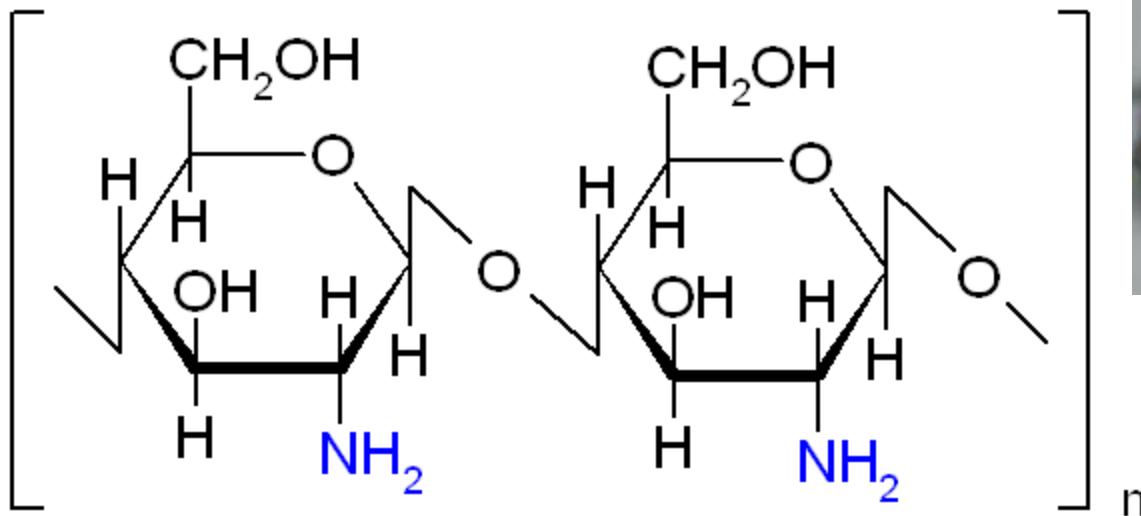
# ХИТИН

Линейный полисахарид, неразветвленные цепи которого состоят из элементарных звеньев 2-ацетамидо-2-дезоксид-Д-глюкозы, соединенных 1,4-β-гликозидной связью



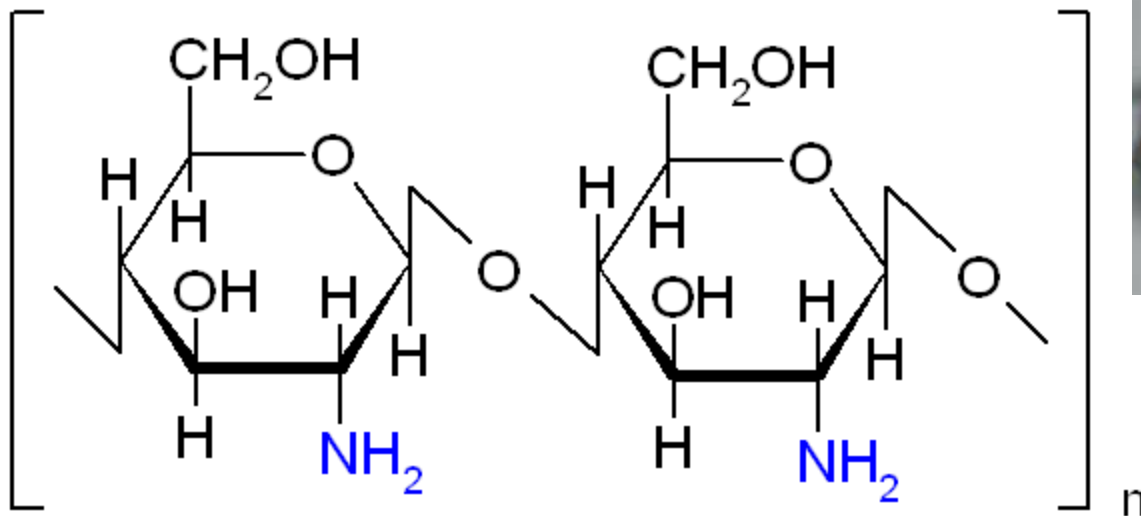
# ХИТОЗАН

Производное хитина - хитозан, аминополисахарид 2-амино-2-дезоксид-β-D-глюкан, образующийся при деацетилировании хитина:



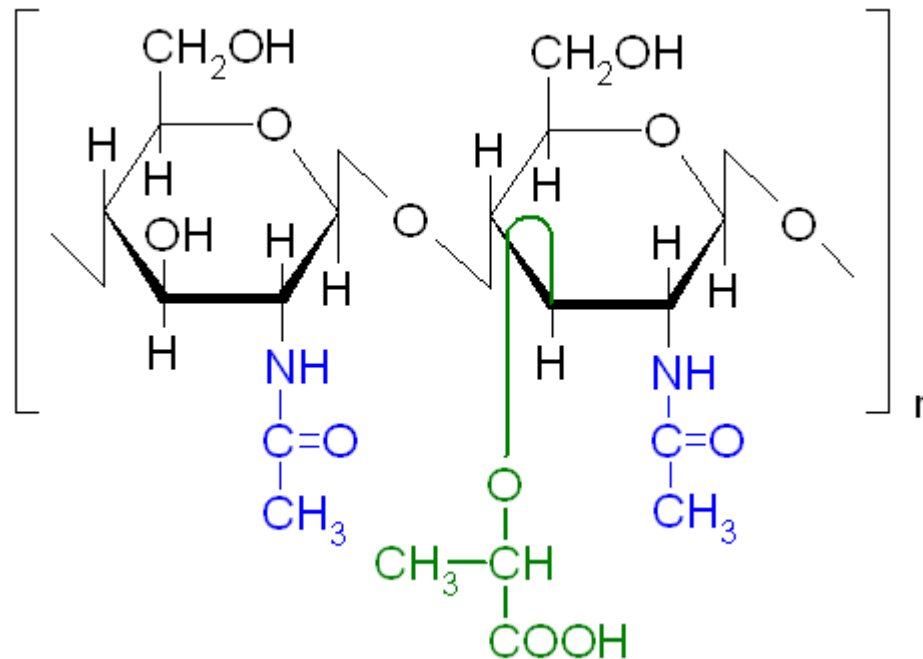
# ХИТОЗАН

Производное хитина - хитозан, аминополисахарид 2-амино-2-дезоксi-b-D-глюкан, образующийся при деацетилировании хитина:



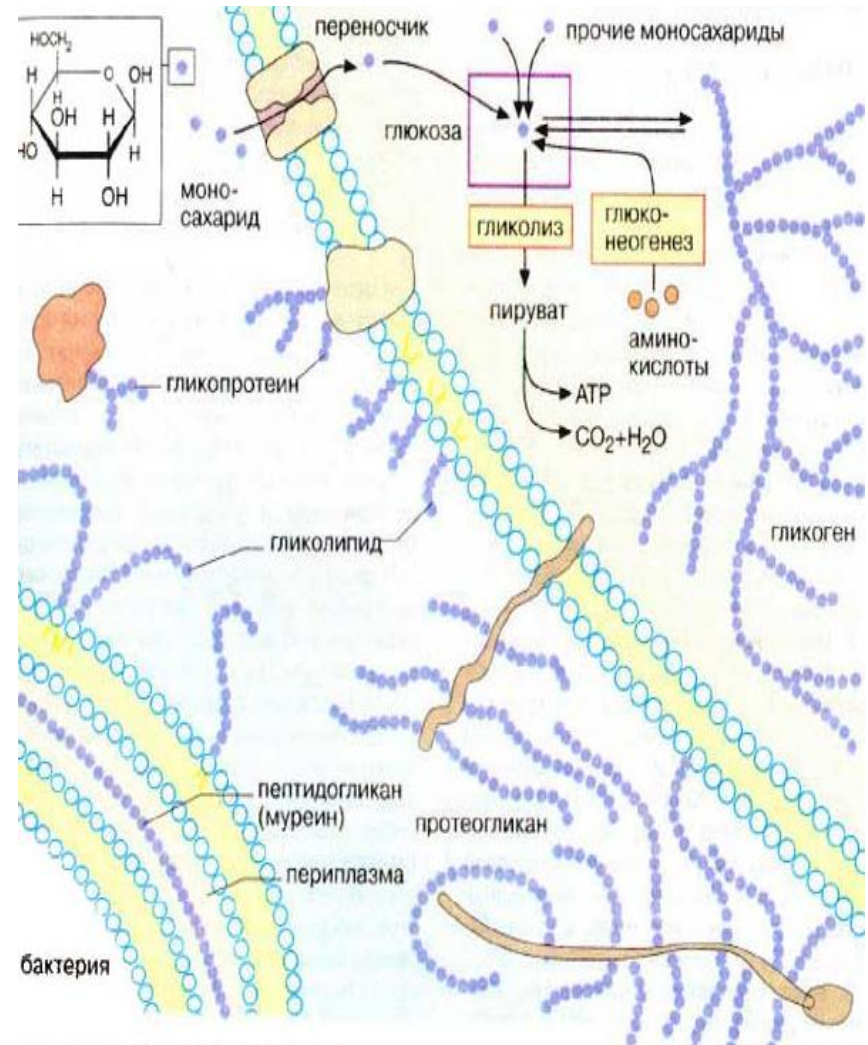
# МУРАМИН

Полисахарид клеточной клеточной стенки бактерий, неразветвленная цепь которого построена из чередующихся остатков N-ацетилглюкозамина и N-ацетимурамовой кислоты, соединенных между собой  $\beta(1 \rightarrow 4)$ -гликозидными связями



# ГЕТЕРОПОЛИСАХАРИДЫ

- **1. Протеогликаны** — белка в среднем до 10%, иногда 1-2%
- **2. Гликопротеины** — белок (до 95%) с присоединенным углеводным компонентом.
- **Функции:** защитная, трофическая, опорная.
- **Компоненты соединительной ткани:** подкожная клетчатка, сухожилия, связки, кости, хрящи, стенки крупных кровеносных сосудов, роговица, кровь и лимфа.



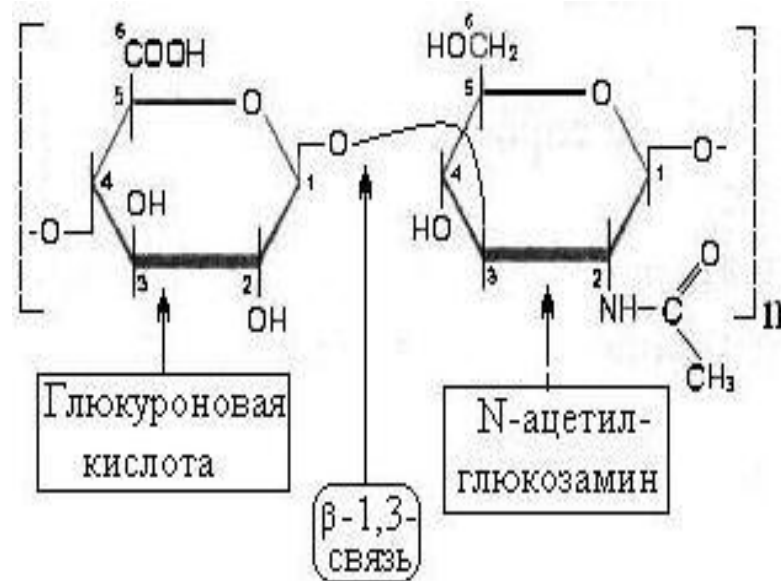
# ГИАЛУРОНОВАЯ КИСЛОТА

Полисахарид, который содержится в межклеточном веществе соединительной ткани, содержится в клеточных оболочках, много её в синовиальной жидкости и в стекловидном теле глаза

**Структурное звено –**  
дисахарид из глюкуроновой  
кислоты и N-ацетил-  
глюкозамина

**Связь в дисахариде –  $\beta$ -1,3-О-**  
гликозидная

Связь между дисахаридными  
звеньями –  $\beta$ -1,4-О-гликозидная  
Молекулярная масса – до 107  
(очень длинные цепи)



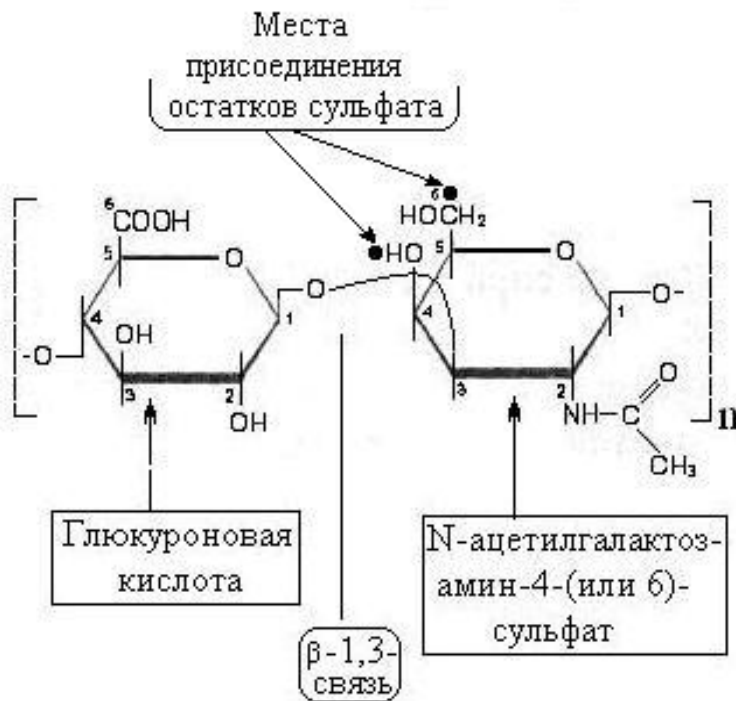
# ГИАЛУРОНОВАЯ КИСЛОТА

- Содержание белка – не больше 1-2%
- Свойства – полианион с большим отрицательным зарядом; очень гидрофильная молекула; образует с водой очень вязкие гелеобразные растворы
- Функции – регуляция проницаемости межклеточного вещества, растворение и диффузия солей



# ХОНДРОИТНСУЛЬФАТЫ

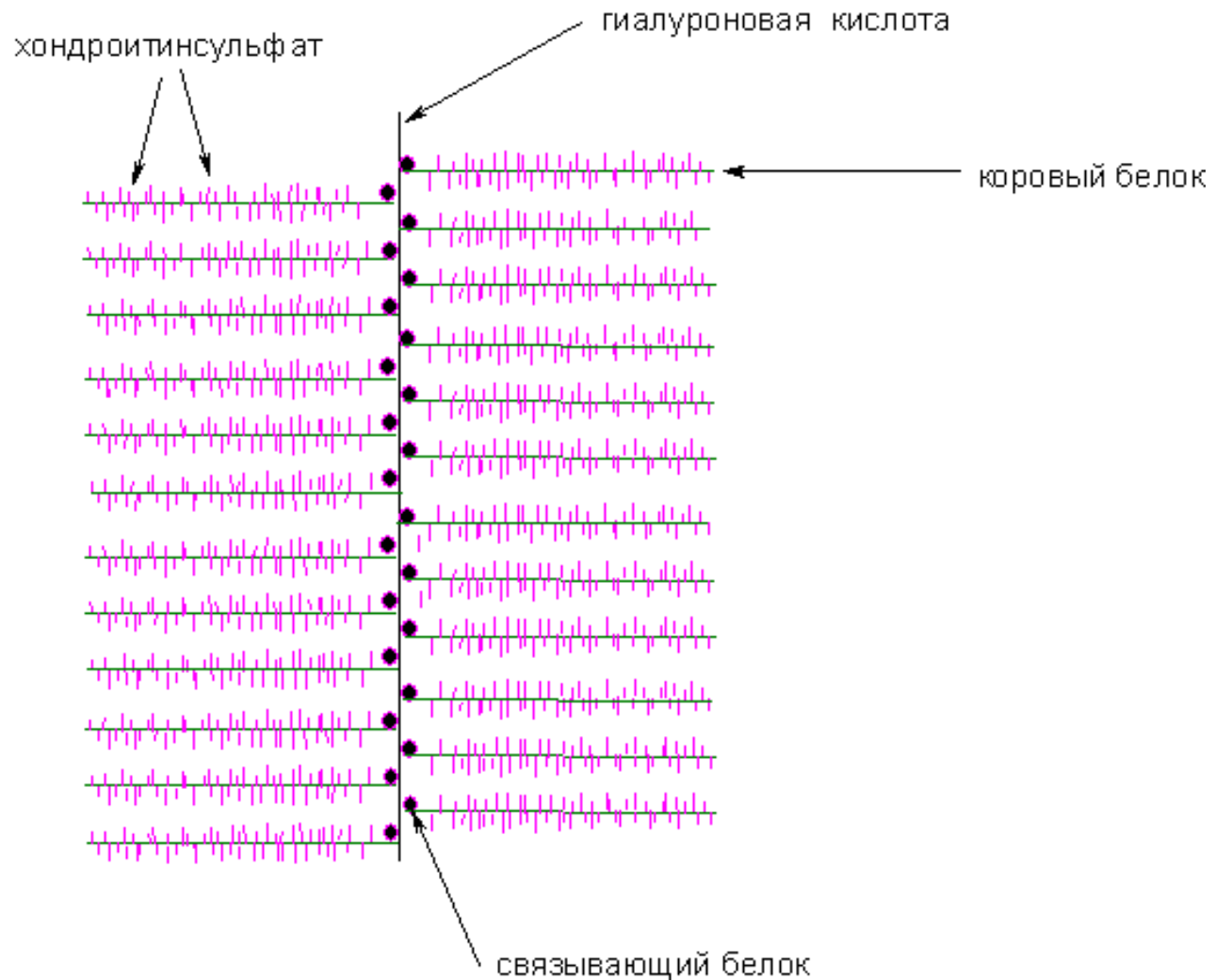
- Структурные компоненты хрящевой и костной ткани (ХИСы).



- Структурное звено – дисахарид из глюкуроновой кислоты и N-ацетилгалактозамина
- Связи в дисахариде и между ди-сахаридными фрагментами – такие же, как в гиалуроновой кислоте
- Молекулярная масса –  $104 \cdot 10^4$
- По положению остатка сульфата – **ХИС-4 и ХИС-6**
- Свойства – образуют агрегаты с большой полипептидной цепью, способны связывать катионы, например, катионы кальция

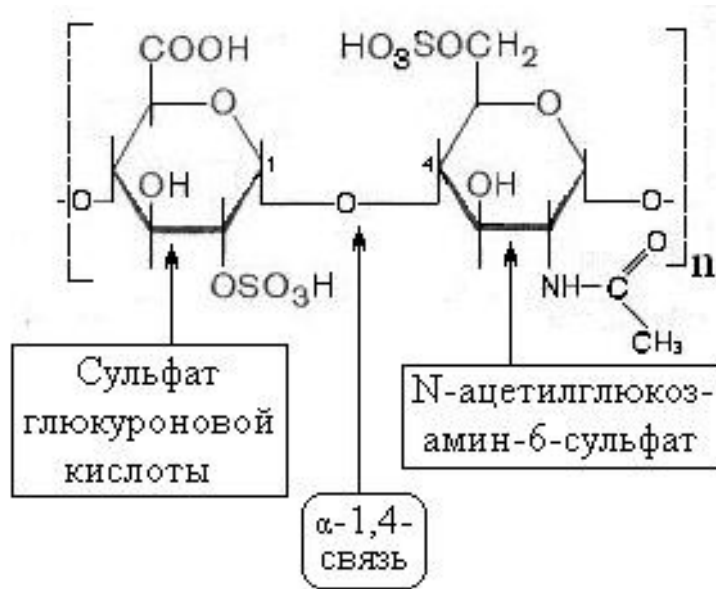
# МУКОПОЛИСАХАРИДЫ

- Гиалуроновая кислота вместе с хондроитинсульфатом образуют сложные агрегаты



# ГЕПАРИН

Образуется в тучных клетках, содержится в их секреторных гранулах. Представляет собой молекулы с высокой степенью сульфатирования



**Состав** – может содержать не только глюкуроновую кислоту, но и остатки идуроновой кислоты

**Молекулярная масса** -  $10^3$ - $2 \cdot 10^4$

**Белковый компонент** – до 15%

**Функции** – антикоагулянт и активатор липопротеинлипазы (отвечает за усвоение липидов крови)

## ПРОЧИЕ ПРОТЕОГЛИКАНЫ

- **Кератансульфаты I и II**, состоят из повторяющихся звеньев D-Галактоза-N-ацил-D-глюкозамин и содержат сульфатные остатки
- **Гепаринсульфаты** состоят из тех же моносакхаридных производных. Однако в составе гепарина преобладающей уроновой кислотой является D-глюкуроновая, а в гепарансульфате L-идуроновая.
- **Дерматансульфаты** — по структуре напоминают и хондроитинсульфат и гепарансульфат. Его отличие от ХИСа в том, что вместо D-глюкуроновой кислоты он содержит L-идуруновую кислоту.





**Благодарю за внимание!**