

Министерство здравоохранения Украины  
Запорожский государственный медицинский университет  
Кафедра органической и биорганической химии

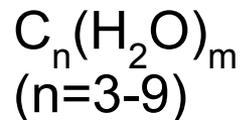
# Лекция на тему: Углеводы: классификация, строение и физико-химические свойства.

# План лекции

- 1. Углеводы. Общая характеристика
- 2. Углеводы. Классификация.
- 3. Углеводы. Функции в живых организмах.
- 4. Углеводы. Классификация.
- 5. Моносахариды. Классификация, строение (структурная и пространственная изомерия).
- 6. Таутомерия. Кольчато-цепная таутомерия.
- 7. Моносахариды. Физико-химические свойства.
- 8. Таутомерия. Кето-ендиольная таутомерия.
- 9. Некоторые представители моносахаридов, играющие важную роль в биохимических процессах.
- 10. Олигосахариды. Классификация, химические свойства.
- 11. Полисахариды. Классификация, химические свойства.

# Углеводы. (Сахара, карбогидраты).

Термин “углеводы” – предложен К.Г.Шмидтом в 1844г

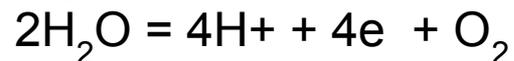


Углеводы чрезвычайно распространены в природе. 80% сухой массы растений и 2% животных приходится на углеводы.

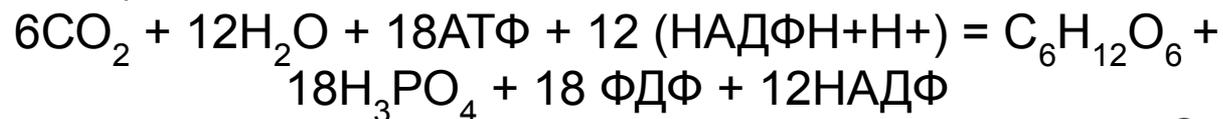
Простейшие углеводы синтезируются фотосинтезом. Фотосинтез характерен для высших и низших растений (водоросли, лишайники, цианобактерии т.д. ).

Фотосинтез осуществляется в две стадии:

- ☐ световая стадия (синтез АТФ, восстановленного НАДФ и выделение кислорода):



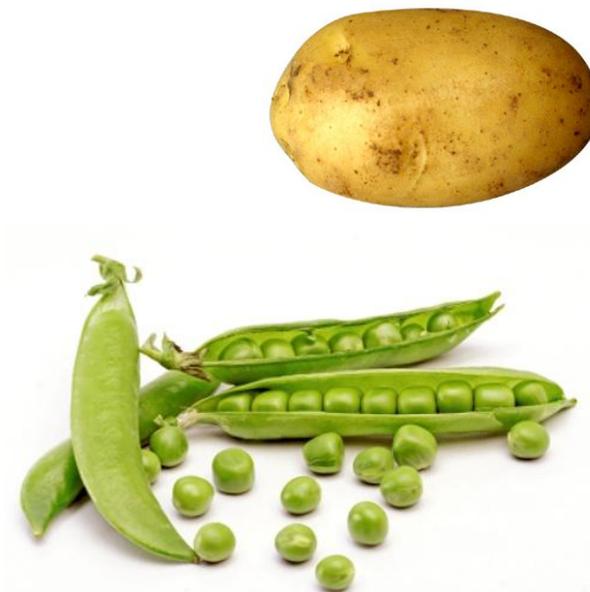
- ☐ темновая стадия (синтез моносахаридов с участием образований в световой стадии АТФ и восстановленного НАДФ):



# Углеводы.

Углеводы – один из основных пищевых продуктов. На углеводы приходится 2/3 рациона человека и по калорийности 55%.

Продукт	Содержание углеводов, %
Рис	75,8
Крупа перловая	73,8
Мука пшеничная	73,6
Мука ржаная	70,4
Чернослив	69,0
Мука гречневая	67,4
Горох	54,1
Фасоль	53,8
Хлеб пшеничный	42,4
Картофель	20,0
Вишня	14,3
Дыня	11,3
Буряки столовые	10,4
Арбуз	9,0
Капуста белокачанная	5,3



# Углеводы.

Углеводов в биосфере больше, чем всех органических соединений вместе взятых. Растительные полисахариды можно считать восстанавливающимся природным сырьем, которое заменит нефть, газ, уголь.



2050г



2100г



2500г

# Углеводы. Функции в живых организмах.

В живых организмах углеводы выполняют *следующие функции*:

- ❑ **Энергетические** (энергия, выделяемая в процессе их окисления, запасается в макроэргических связях АТФ и в дальнейшем используется для обеспечения энергетических потребностей клеток);
- ❑ **Структурные** (нерастворимые полисахариды играют важную роль в поддержании структуры растений). Аналогичную функцию выполняют полисахариды соединительной ткани животных;
- ❑ **Пластические** (углеводы используются для образования других классов органических веществ в клетках – гликопротеидов, протеогликанов, нуклеотидов и т.д.);
- ❑ **Депонирующие** (полисахариды (крахмал, гликоген) представляют собой своеобразное депо глюкозы в организме растений и животных, обеспечивающие поддержание резервного запаса глюкозы, как энергетического субстрата и пластического материала);
- ❑ **Защитные** (углеводы принимают участие в образовании антител у животных, которые обеспечивают защиту организма от чужеродных агентов);
- ❑ **Информационные** (углеводы входят в состав рецепторов и участвуют в процессе «узнавания» различных лигандов).

# Углеводы. Классификация.

Углеводы (сахара, карбогидраты) – огромная группа природных и синтетических веществ, которые по химическому строению являются

полигидроксильными соединениями, содержащими альдегидную или кетонную группу или образуют их в результате гидролиза.

## Моносахариды

состоят из одного углеводного звена, не способны гидролизироваться

## Олигосахариды

образуют при гидролизе от 2 до 10 молекул моносахаридов

## Полисахариды

Гидролизуются с образованием более 10 молекул моносахаридов

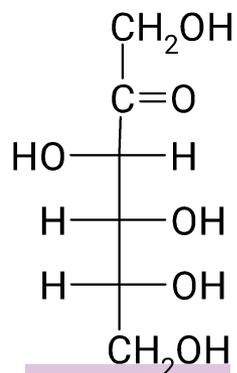
# Моносахариды. Классификация.



Моносахариды (монозы) – полигидроксильные соединения, содержащие альдегидную или кето-группу

Характер оксогрупп  
(химическое строение)

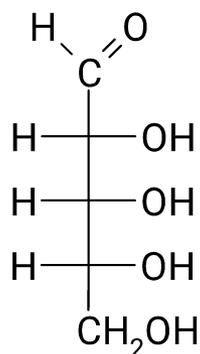
кетоза



D-фруктоза

кетогексоза

альдоза



D-рибоза

альдопентоза

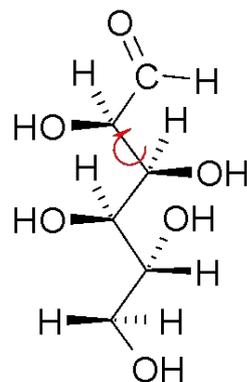
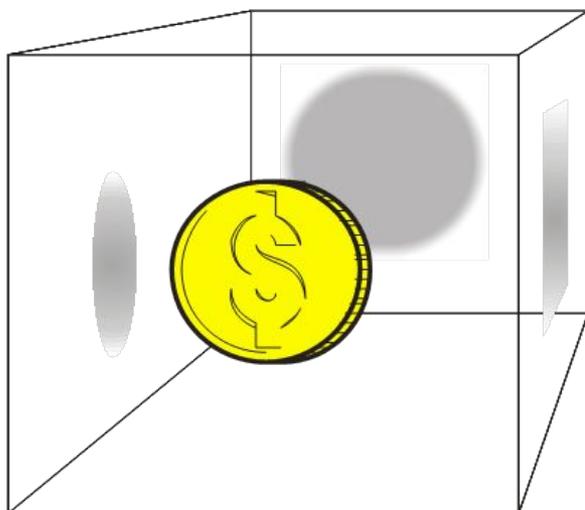


Длина углеродной цепи

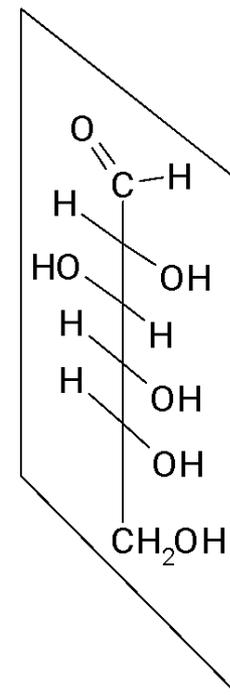
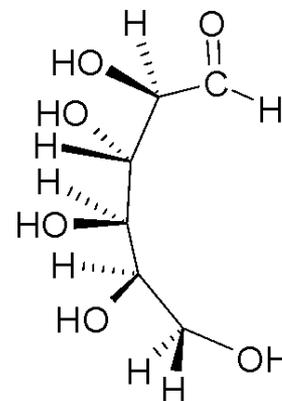
Принадлежность к классу углеводов  
числитель+окончание «оза»

Триозы не считаются сахарами  
Тетрозы в природе не встречаются  
Пентозы  
Гексозы

# Построение проекционных формул Фишера

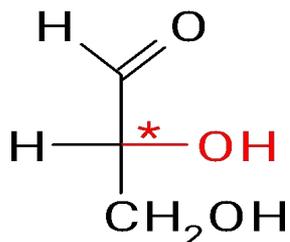


D-глюкоза

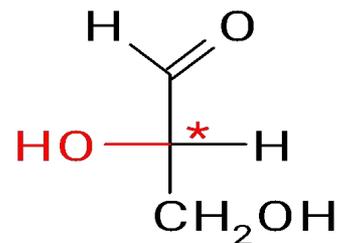


1. Главная углеродная цепь располагается вертикально
2. Асимметрический атом углерода в плоскости чертежа
3. Заместители, расположенные горизонтально находятся над плоскостью, вертикально - за плоскостью

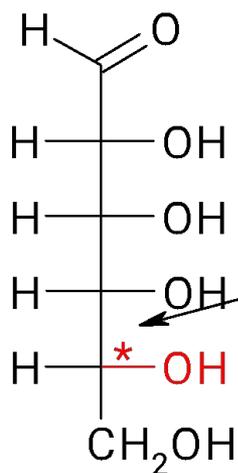
# Моносахариды. Пространственная изомерия



D-глицериновый альдегид

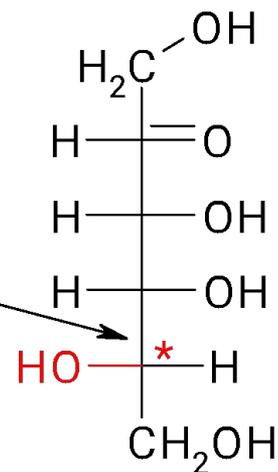


L-глицериновый альдегид



D-Альдогексоза

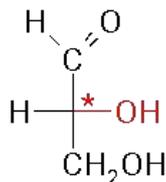
Последний асимметрический атом углерода



L-Кетогексоза

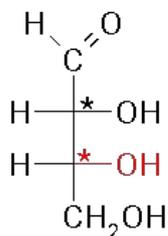
# Число оптических изомеров: $N=2^n$

## Генетический ряд D-альдоз:

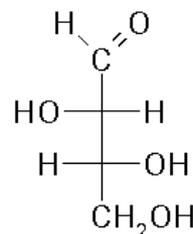


D-глицериновый альдегид

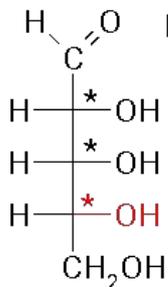
триоза



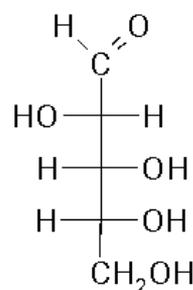
D-эритроза



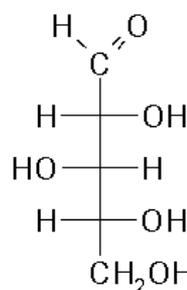
тетрозы



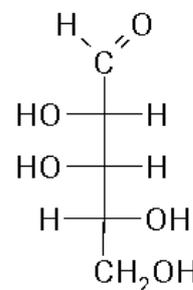
D-рибоза



D-арабиноза

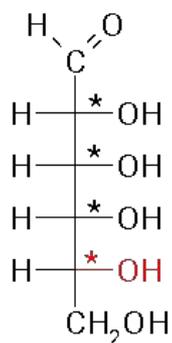


D-ксилоза

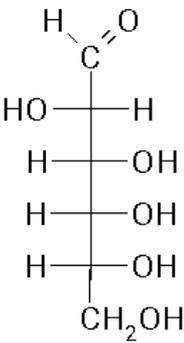


D-ликтоза

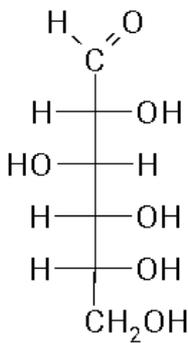
пентозы



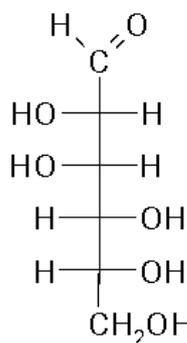
D-алоза



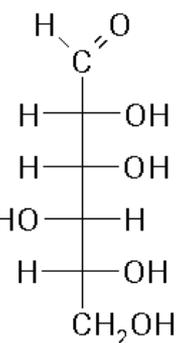
D-альтроза



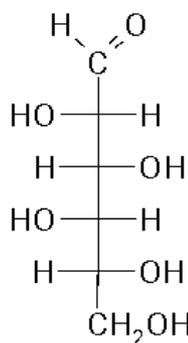
D-глюкоза



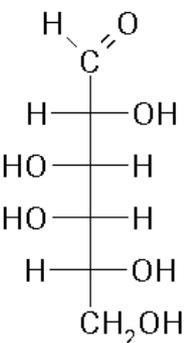
D-манноза



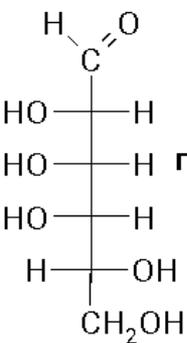
D-гулоза



D-идоза



D-галактоза

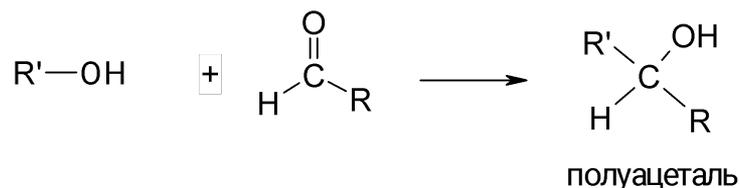
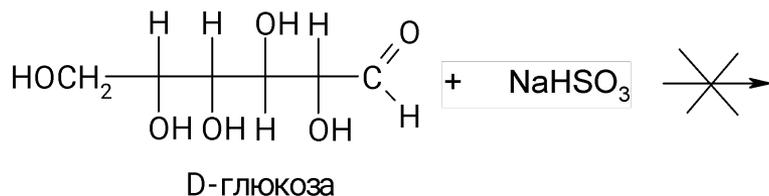


D-талоза

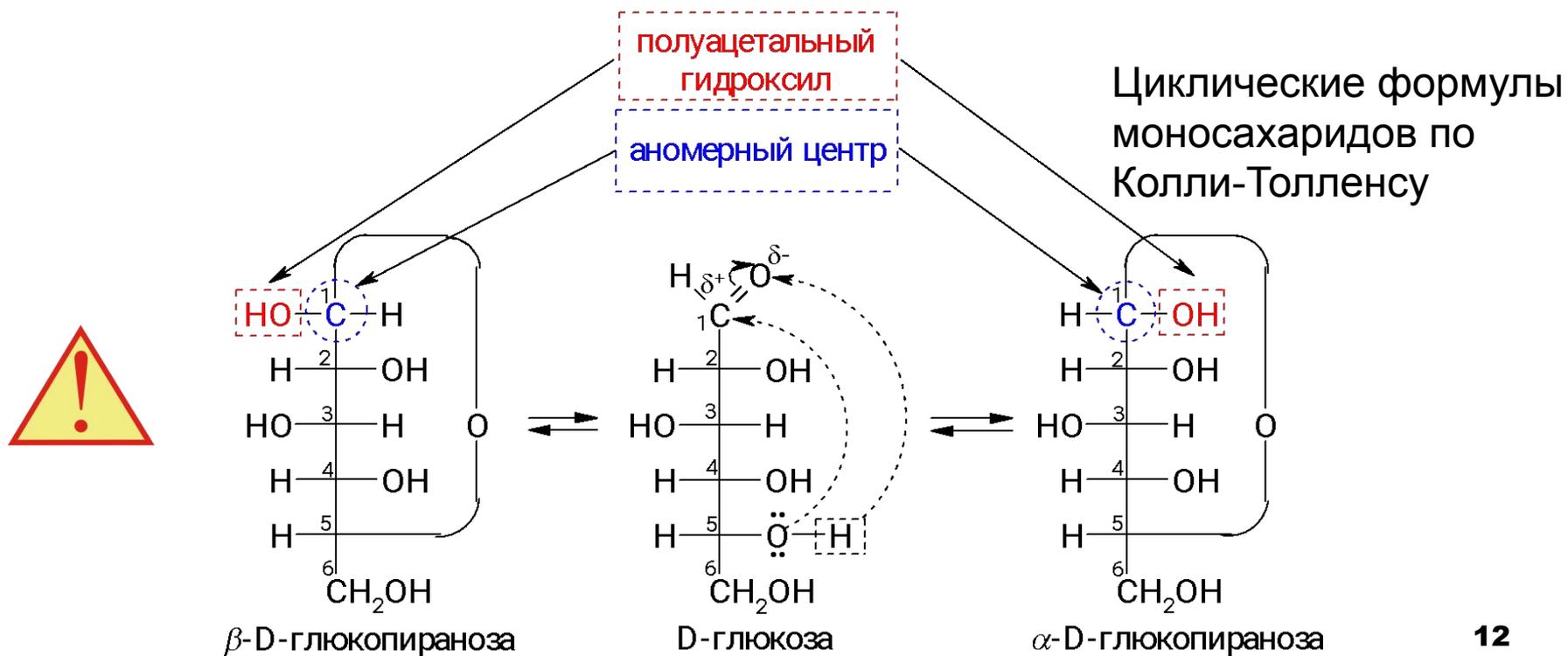
гексозы

# Строение моносахаридов.

Моносахариды не образуют гидросульфитные производные, не реагируют с фуксинсернистой кислотой



Карбонильная и гидроксильная группы моносахаридов взаимодействуют внутримолекулярно с образованием циклического полуацетала:



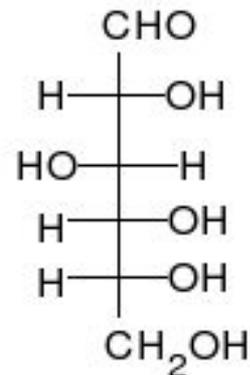
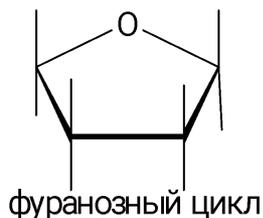
# Строение моносахаридов.

Гидроксильная группа при **аномерном центре** называется **полуацетальной** или **гликозидной**.

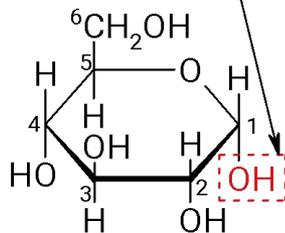
**Диастереомеры** – стереоизомеры, которые не являются зеркальным отображением один одного.

**Аномеры** – диастереомеры, отличающиеся конфигурацией аномерного атома углерода.

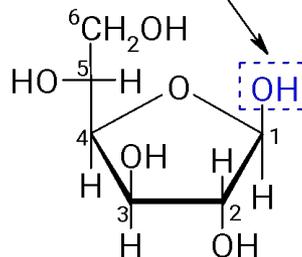
перспективные формулы моносахаридов **по Хеуорсу** (1929 г)



полуацетальный  
гидроксил



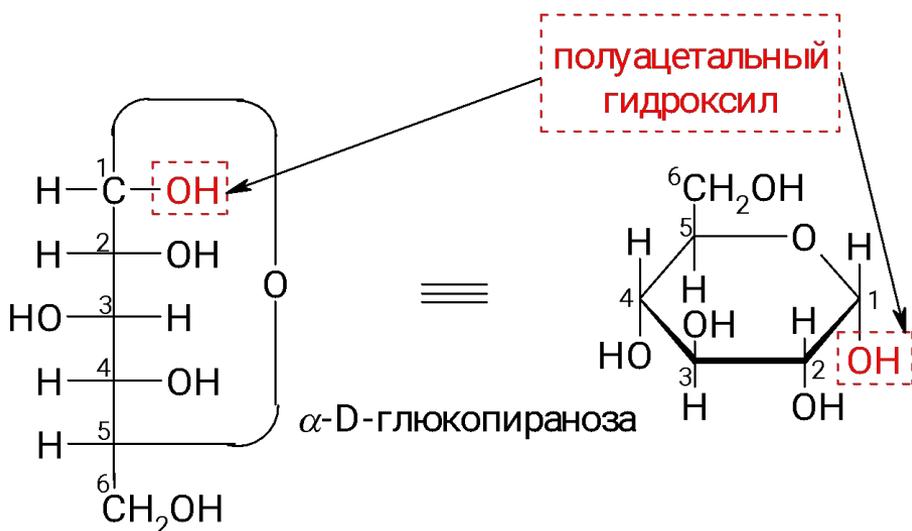
полуацетальный  
гидроксил



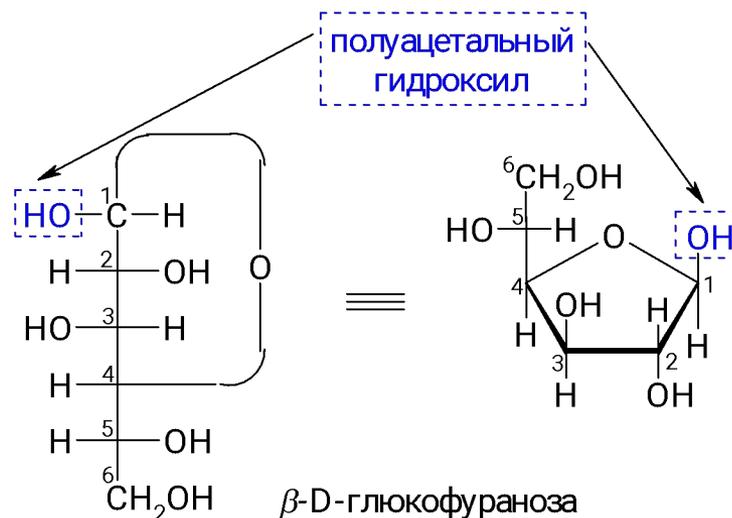
# Строение моносахаридов.



Заместители, расположенные **слева** от углеродной цепи, изображаются в формуле Хеурса **над плоскостью** цикла, а заместители, расположенные **справа** – **под плоскостью**. У  **$\alpha$ -аномера** моносахаридов D-ряда полуацетальный гидроксил находится **под плоскостью** цикла (в *транс*-положении по отношению к группе  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ), а у  **$\beta$ -аномера** – **над плоскостью** (в *цис*-положении по отношению к группе  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ).



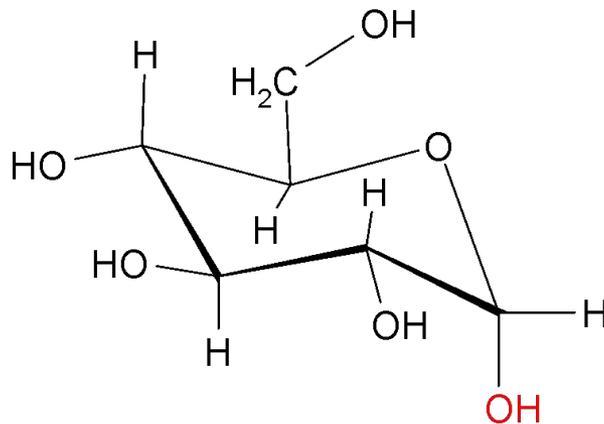
Циклическая формула по Колли-Толленсу



Циклическая формула по Хеурсу

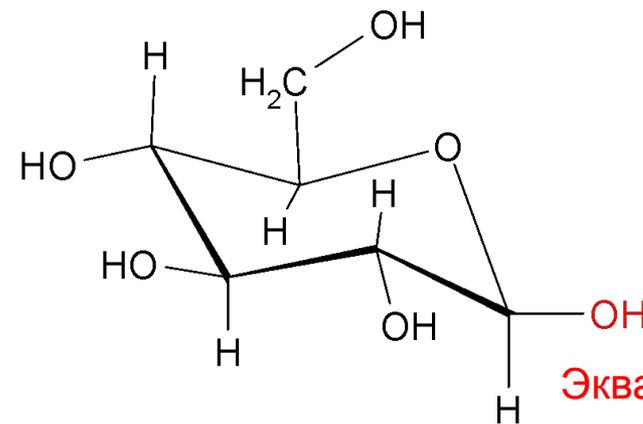
# Моносахариды. Конформации.

Аналогично к циклогексану, пиранозный цикл моносахаридов может иметь две конформации: форма «кресла» или форма «ванны». Более энергетически выгодной является форма «кресла». В молекуле  $\beta$ -глюкопиранозы полуацетальный гидроксил **расположен экваториально**, а в  $\alpha$ -глюкопиранозе – **аксиально**. Более энергетически выгодным является экваториальное положение, в данном случае не наблюдается взаимотталкивания гидроксильных групп 1 и 2 положения.



Аксиальное  
расположение

$\alpha$ -Глюкопираноза



Экваториальное  
расположение

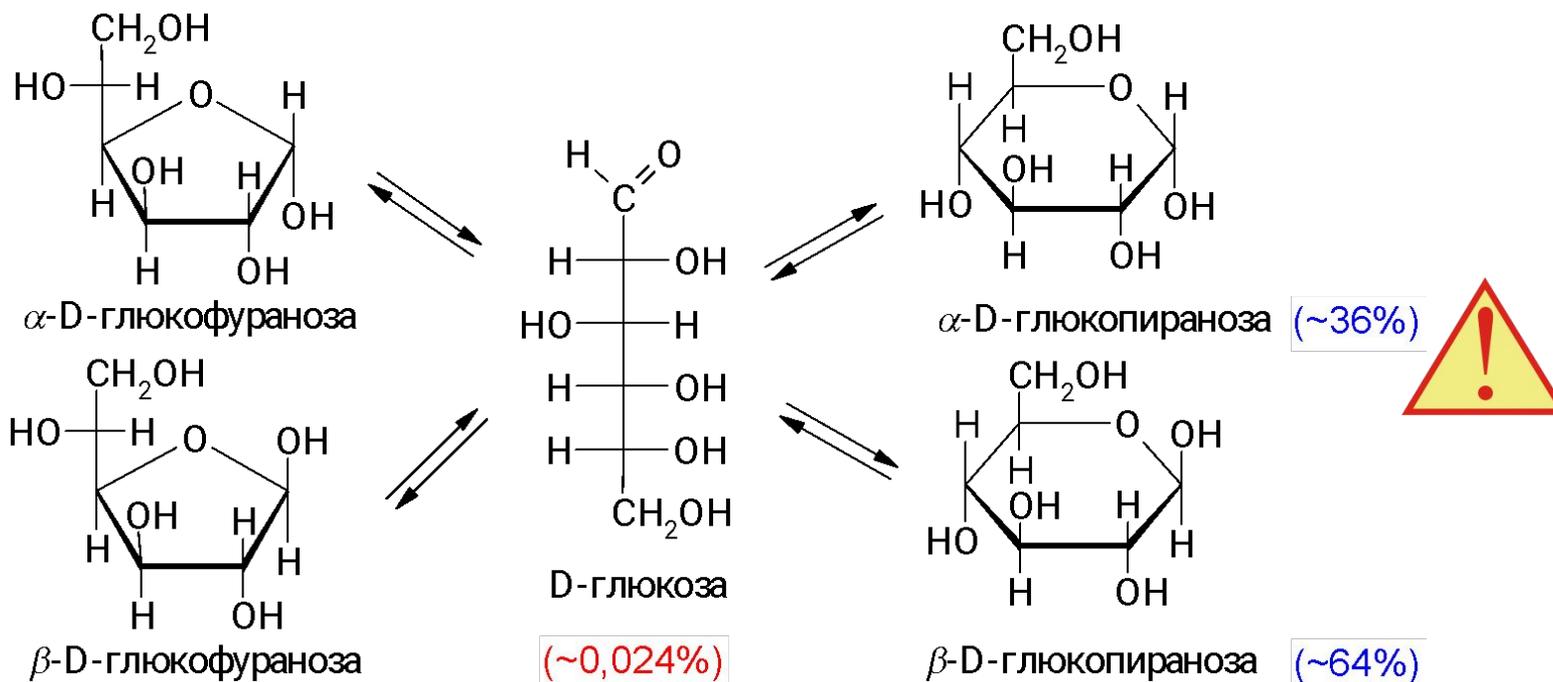
$\beta$ -Глюкопираноза

# Строение моносахаридов.

рацемическая форма  $\alpha$ - и  $\beta$ -аномеров



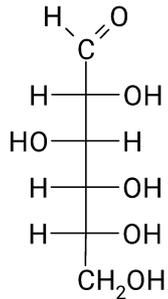
## Таутомерия. *кольчато-цепная или цикло-оксо-таутомерия.*



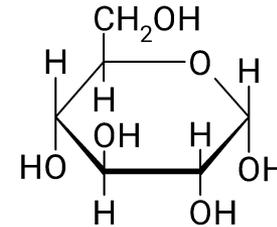
**Мутаротация** – самопроизвольное изменение величины оптического вращения свежеприготовленных растворов оптически активных соединений.

# Химические свойства

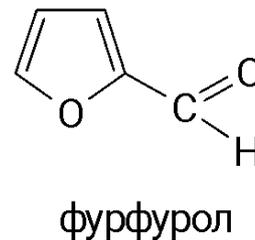
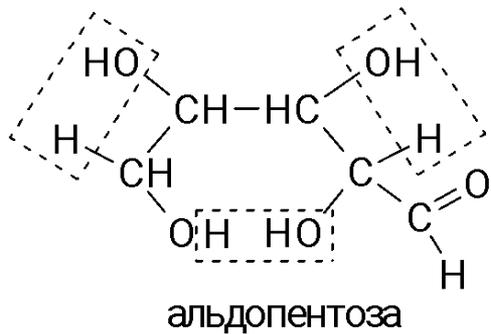
## По цепной форме



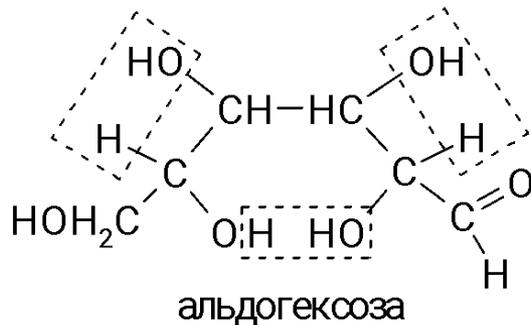
## По циклической форме



## Внутримолекулярная дегидратация

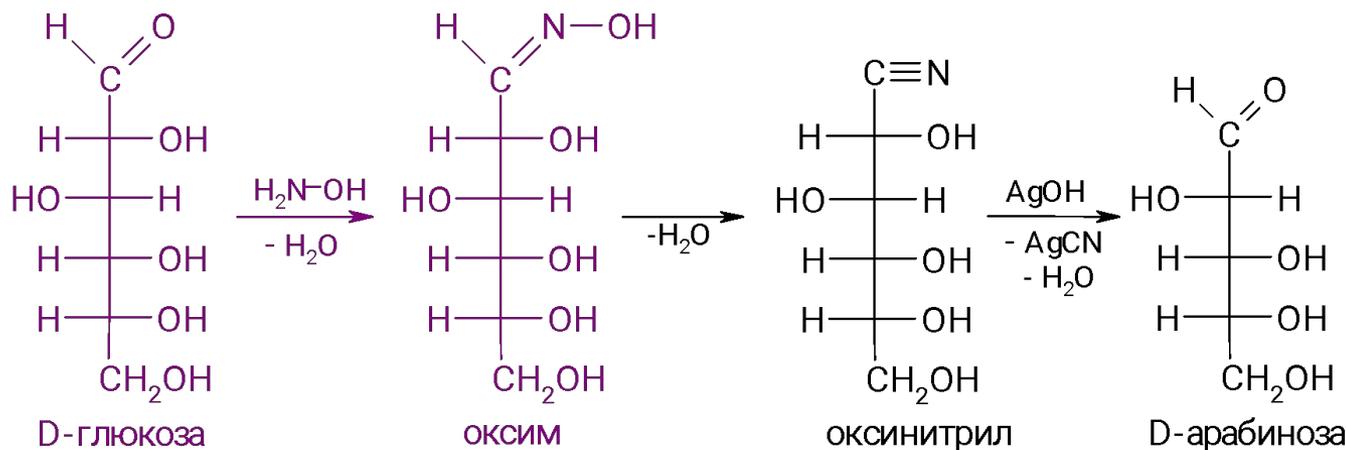


*Реакция позволяет отличить гексозы от пентоз*

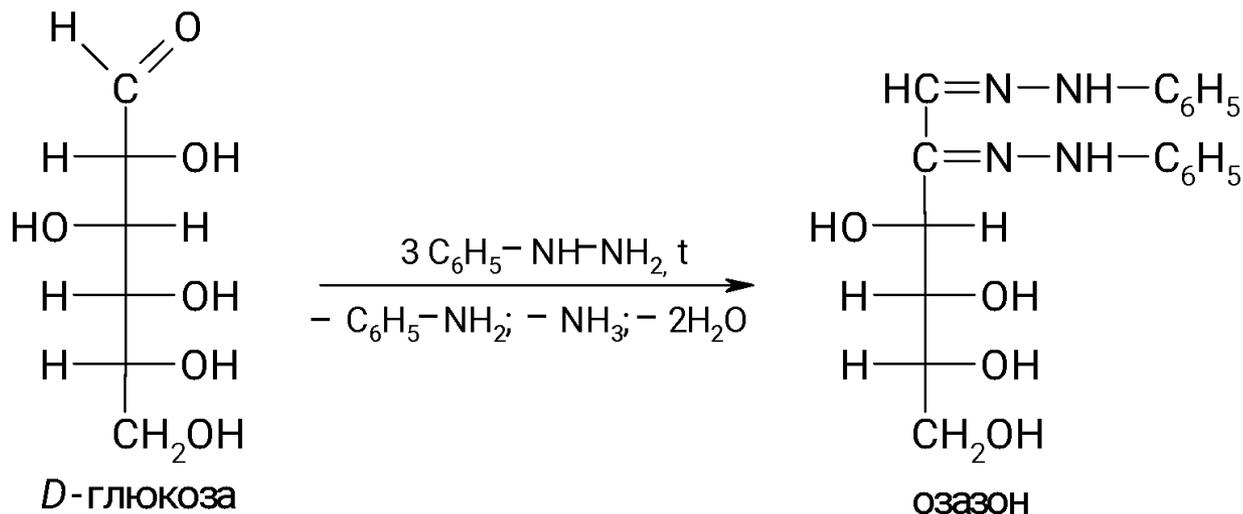


## 4. Реакции с участием альдегидной группы

### Взаимодействие с гидроксиламином



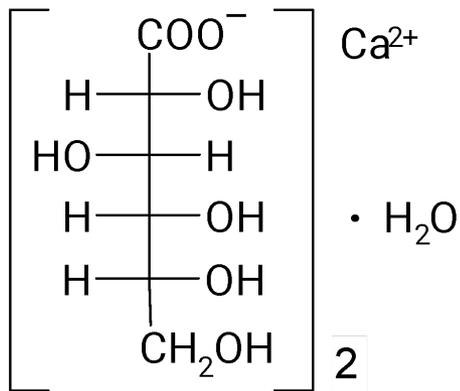
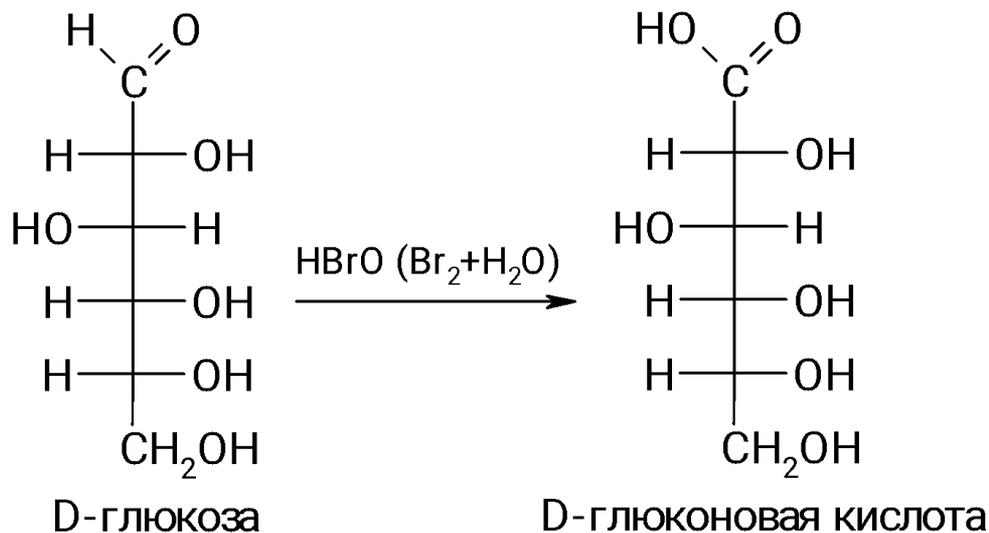
### Образование озазонов



D-Глюкоза, D-манноза и D-фруктоза дают один и тот же озазон

# Химические свойства.

**Окисление в кислой и нейтральной среде** приводит к образованию „альдоновых кислот”

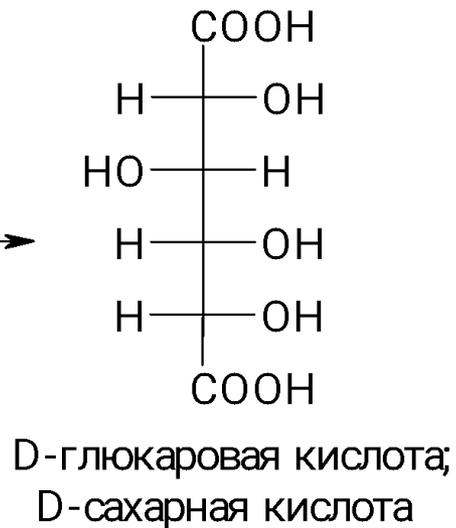
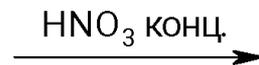
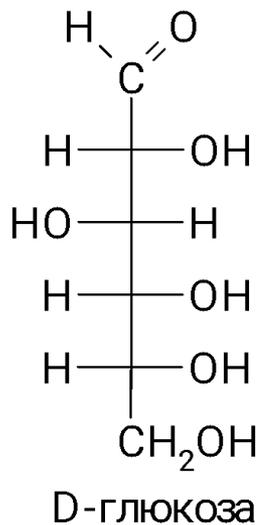


кальция глюконат

применяется в медицине при аллергических заболеваниях, кровотечениях, заболеваниях кожи, токсических поражениях печени и др.

## Химические свойства.

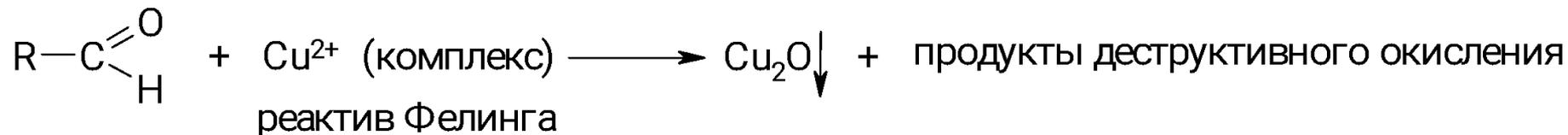
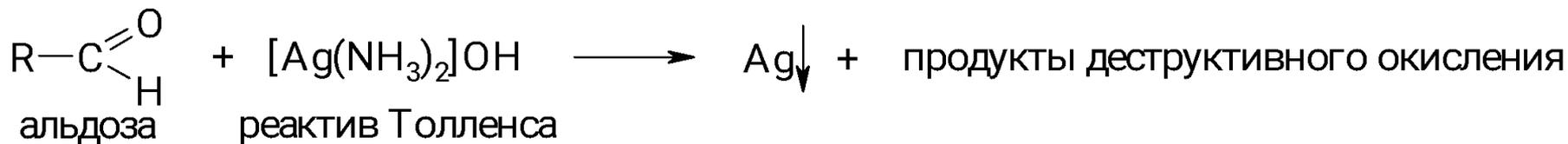
Сильные окислители (конц.  $\text{HNO}_3$ ) образуют „альдаровые” или „сахарные кислоты”.



# Химические свойства.

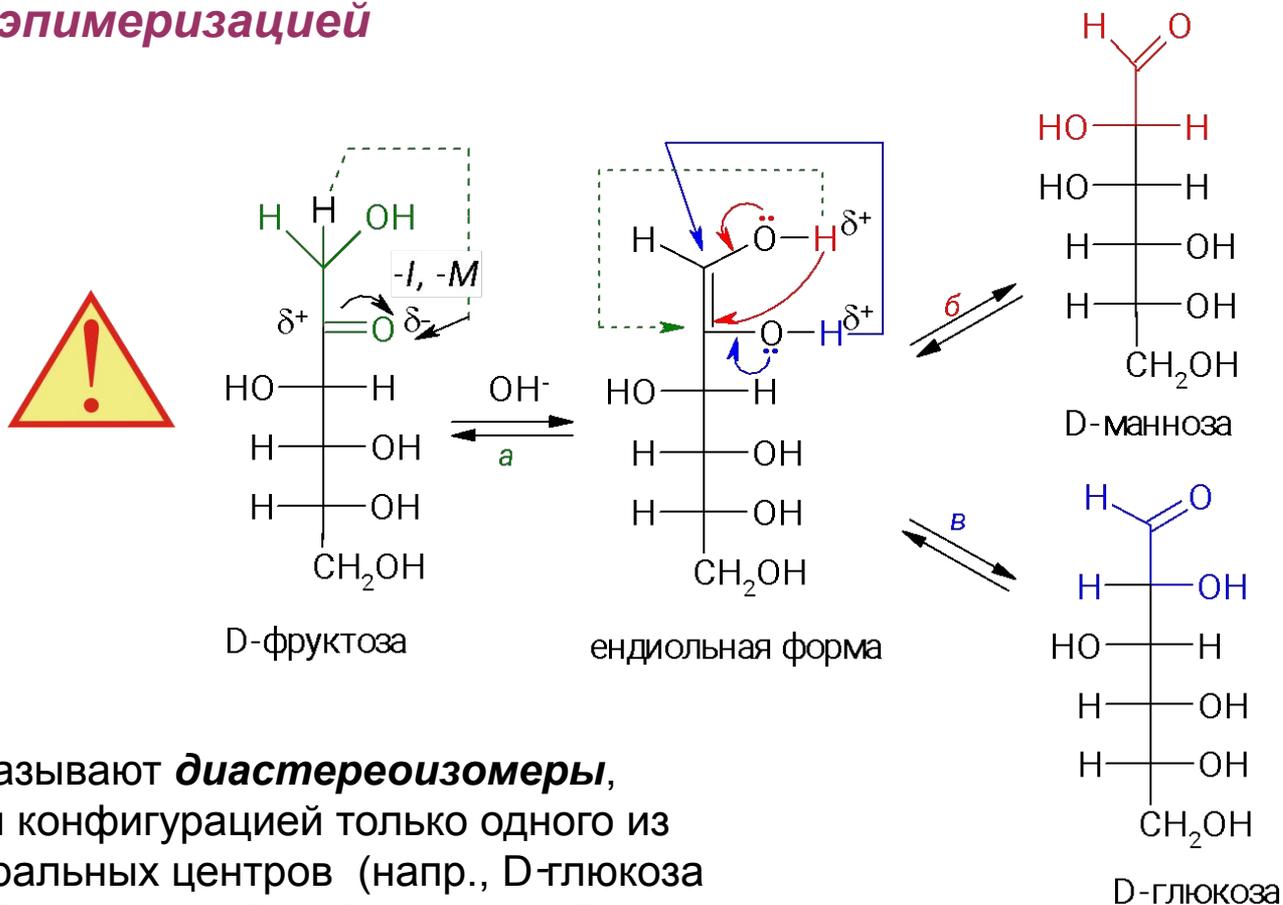
## Окисление в щелочной среде

Альдозы и кетозы восстанавливают в щелочной среде  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$  – *реактив Толленса* и комплекс  $\text{Cu}^{2+}$  с тартрат-ионом – *реактив Фелинга*. При этом гликоновые кислоты образуются в незначительном количестве, так как в щелочной среде протекает деградация углеродного скелета моносахаридов.



# Таутомерия. Кето-ендиольная таутомерия.

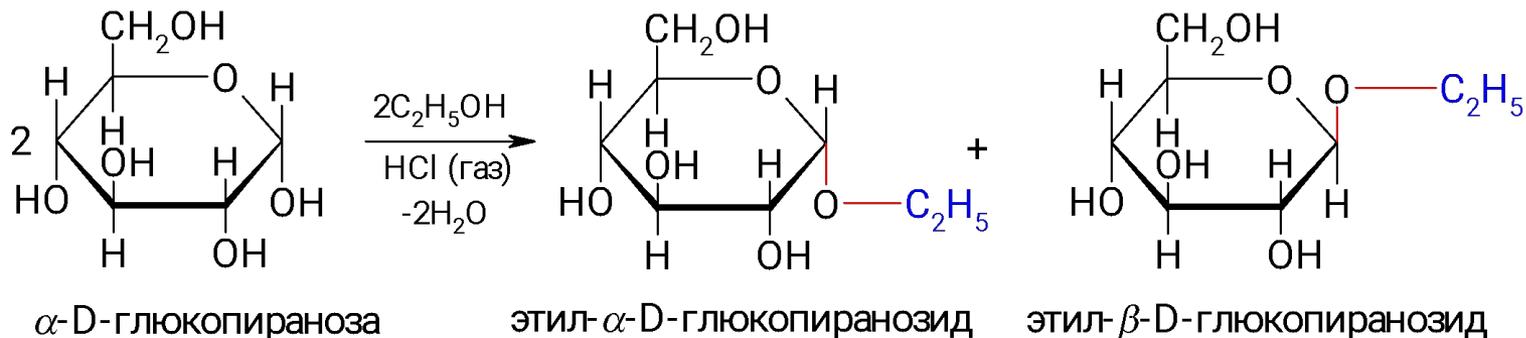
Окисление кетоз и альдоз обусловлено процессами изомеризации. Изомерные превращения моносахаридов под действием щелочей называют *эпимеризацией*



*Эпимерами* называют **диастереоизомеры**, отличающиеся конфигурацией только одного из нескольких хиральных центров (напр., D-глюкоза и D-манноза, D-ксилоза и D-рибоза и др.). Важно, что в основных средах для глюкозы, фруктозы и маннозы характерно взаимопревращение .

# Химические свойства. Реакции с участием циклических форм

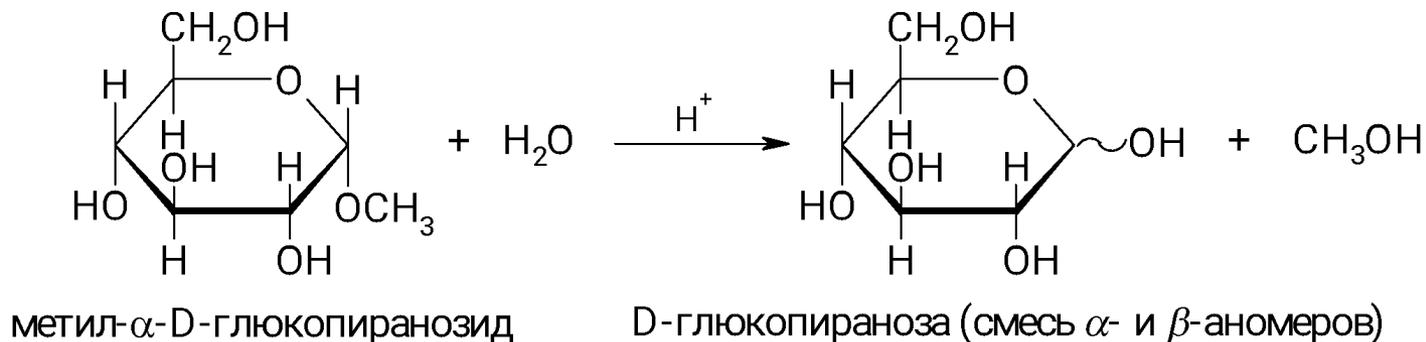
## Образование гликозидов



Неуглеводная часть молекулы гликозида – **агликон**

Связь между аномерным атомом углерода и агликоном - **гликозидная**

## Гидролиз гликозидов

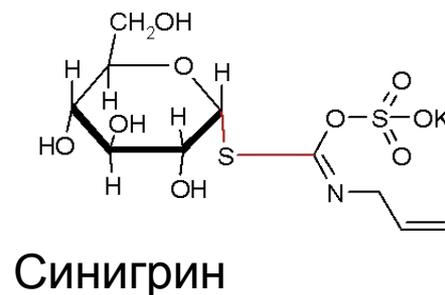
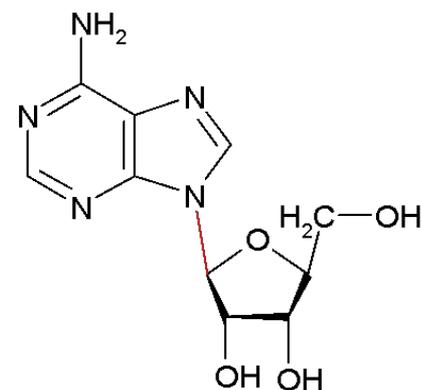
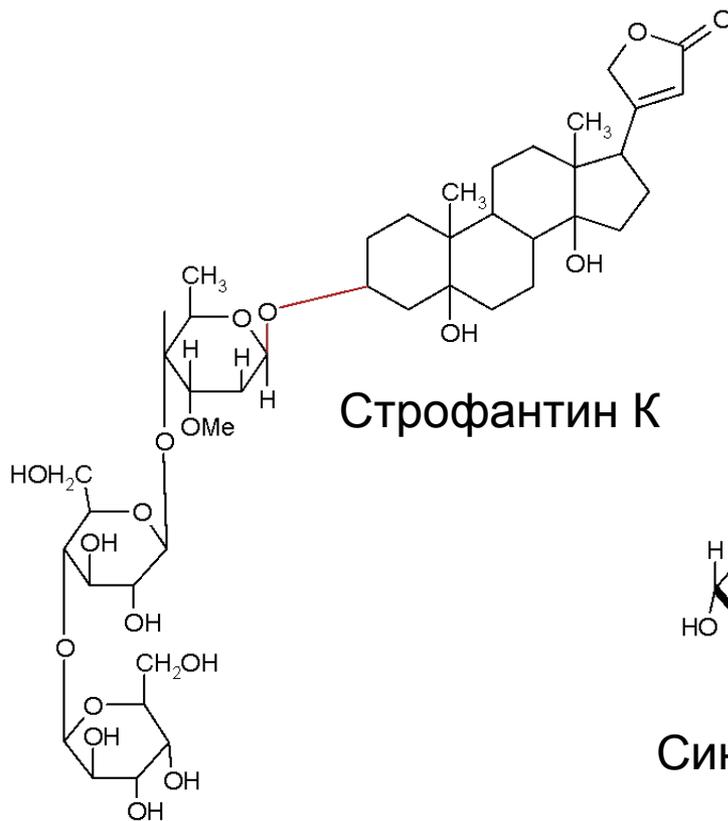


В зависимости от гетероатома через который осуществляется связь гликона с агликоном, гликозиды подразделяют на:

**S-гликозиды** (синигрин);

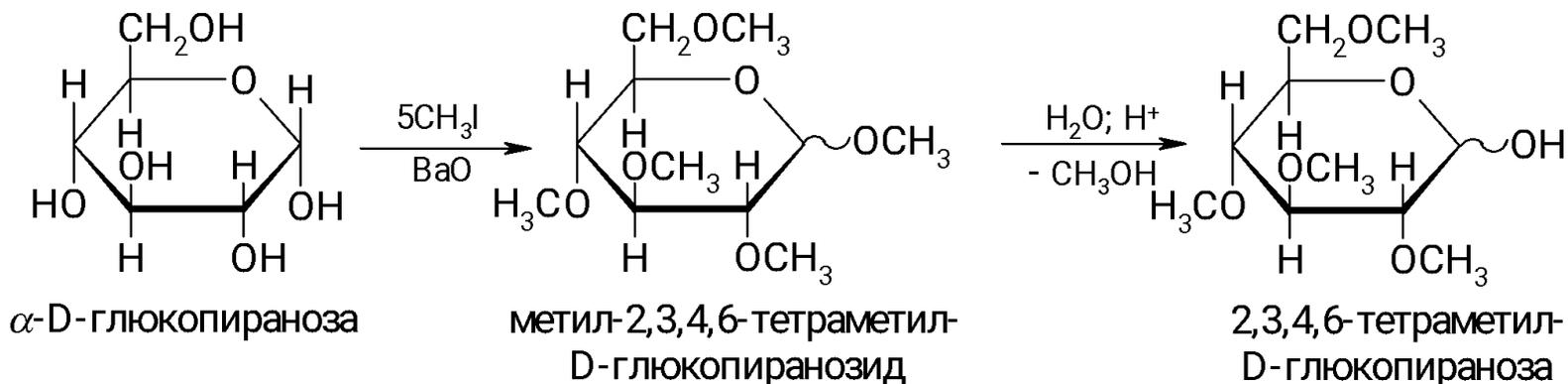
**N-гликозиды** (нуклеозиды, например: цитидин, уридин, тимидин, аденозин, инозин и др.);

**O-гликозиды** (амигдалин, рутин, арбутин и др.).

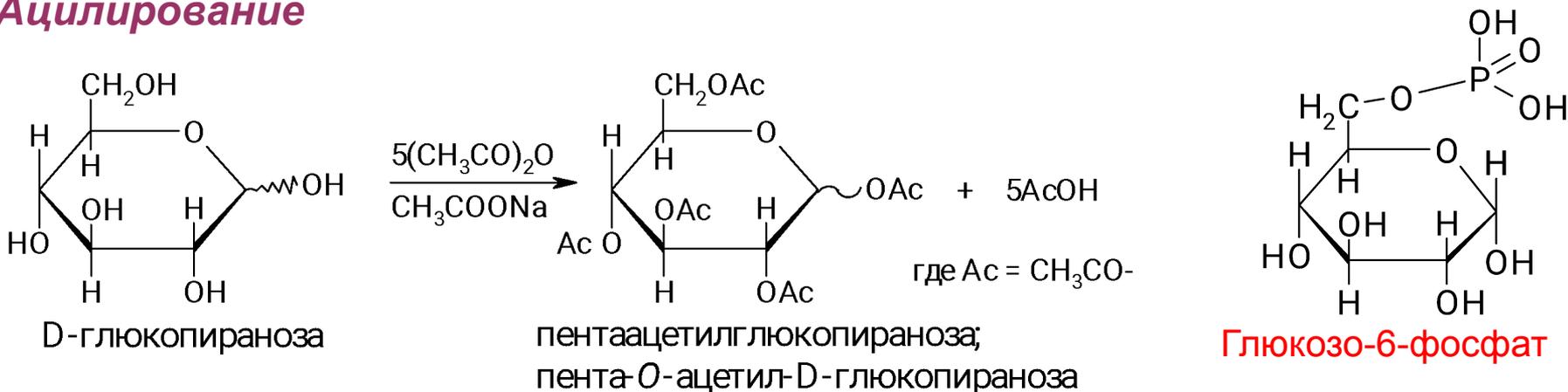


# Химические свойства. Реакции с участием циклических форм

## Алкилирование

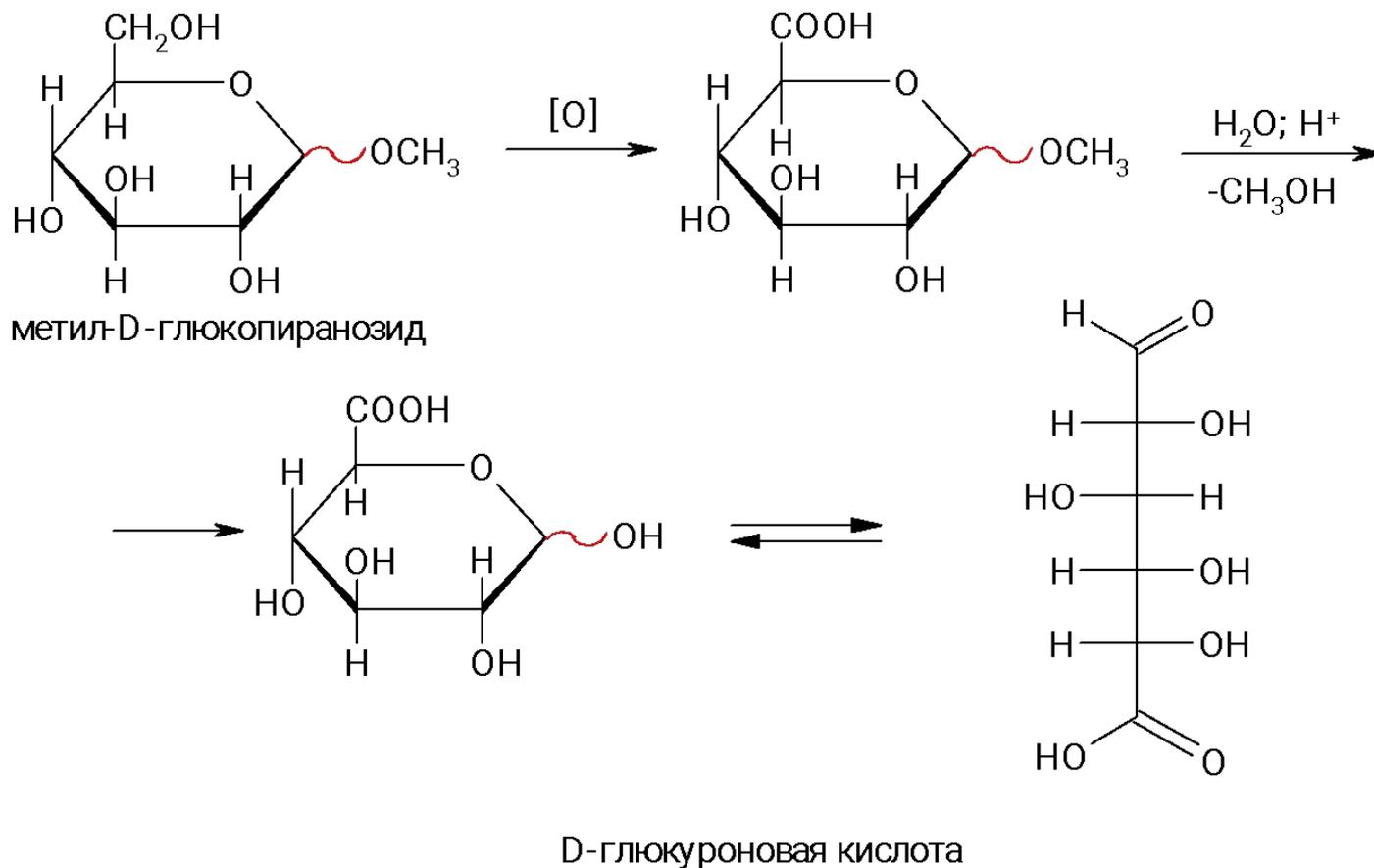


## Ацилирование



# Химические свойства.

При селективном окислении первичной спиртовой группы образуются *уроновые кислоты*.

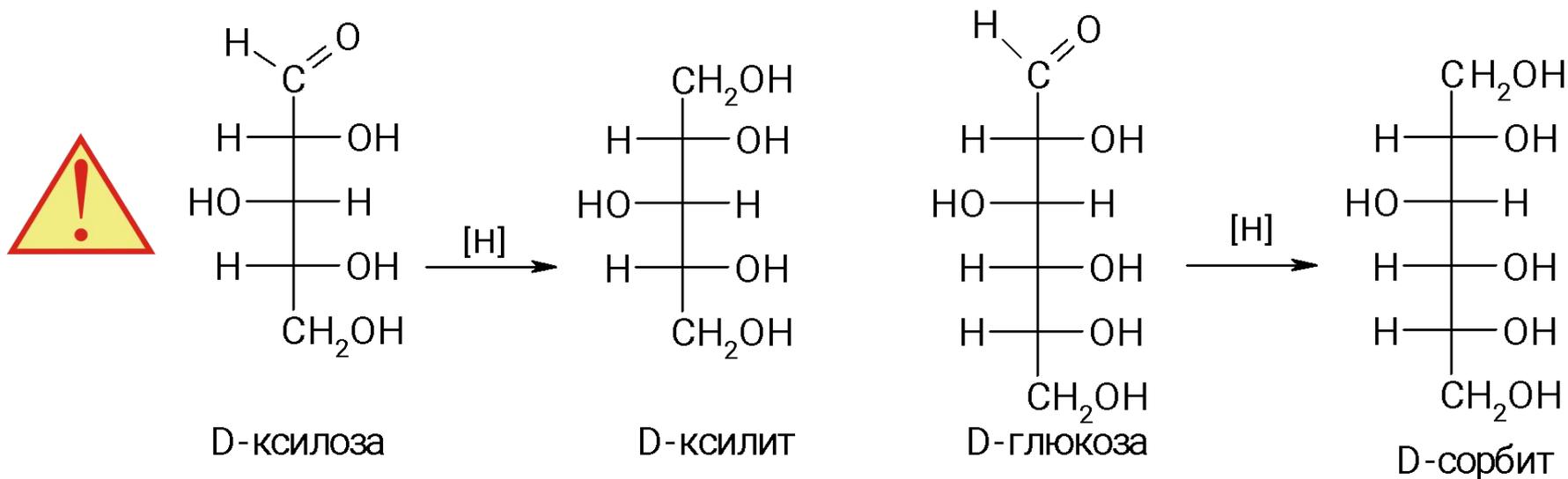


Уроновые кислоты участвуют в процессе выведения из организма токсичных веществ

# Химические свойства.

## Восстановление

При восстановлении карбонильной группы альдоз образуются многоатомные спирты – *глициты*.



D-Ксилит и D-сорбит — заменители сахара.

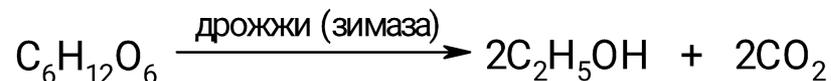
# Химические свойства. Энергетический обмен с участием моносахаридов

## Гликолиз:

Глюкоза → глюкозо-6-фосфат → фруктозо-6-фосфат → диоксиацетонфосфат → глицеральдегидо-3-фосфат → 3-фосфоглицерат → фосфоенолпируват → пируват → цикл Кребса

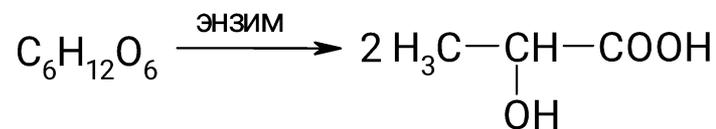
## Спиртовое брожение:

Глюкоза → глюкозо-6-фосфат → фруктозо-6-фосфат → диоксиацетонфосфат → глицеральдегидо-3-фосфат → 3-фосфоглицерат → фосфоенолпируват → пировиноградная кислота → уксусный альдегид → этиловый спирт



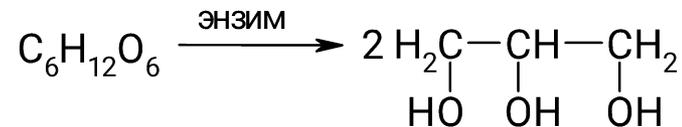
## Молочнокислое брожение (лактатное) *Lactobacillus* и *Streptococcus*

Глюкоза → глюкозо-6-фосфат → фруктозо-6-фосфат → диоксиацетонфосфат → глицеральдегидо-3-фосфат → 3-фосфоглицерат → фосфоенолпируват → пировиноградная кислота → молочная кислота



## Глицериновое брожение

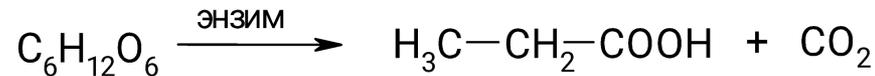
Глюкоза → глицериновый альдегид → глицерин



## Химические свойства. Брожение моносахаридов

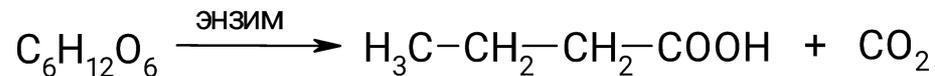
### Пропионовокислое брожение:

Глюкоза → глицериновый альдегид → глицериновая кислота → пировиноградная кислота → щавелевоуксусная кислота → яблочная кислота → фумаровая кислота → янтарная кислота → пропионовая кислота



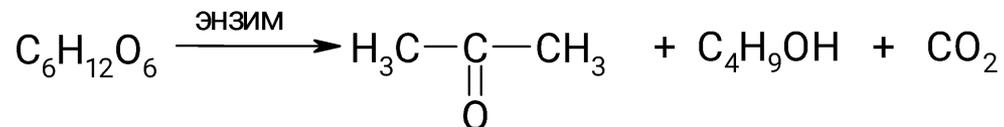
### Маслянокислое брожение (*Clostridium*):

Глюкоза → пировиноградная кислота → масляная кислота

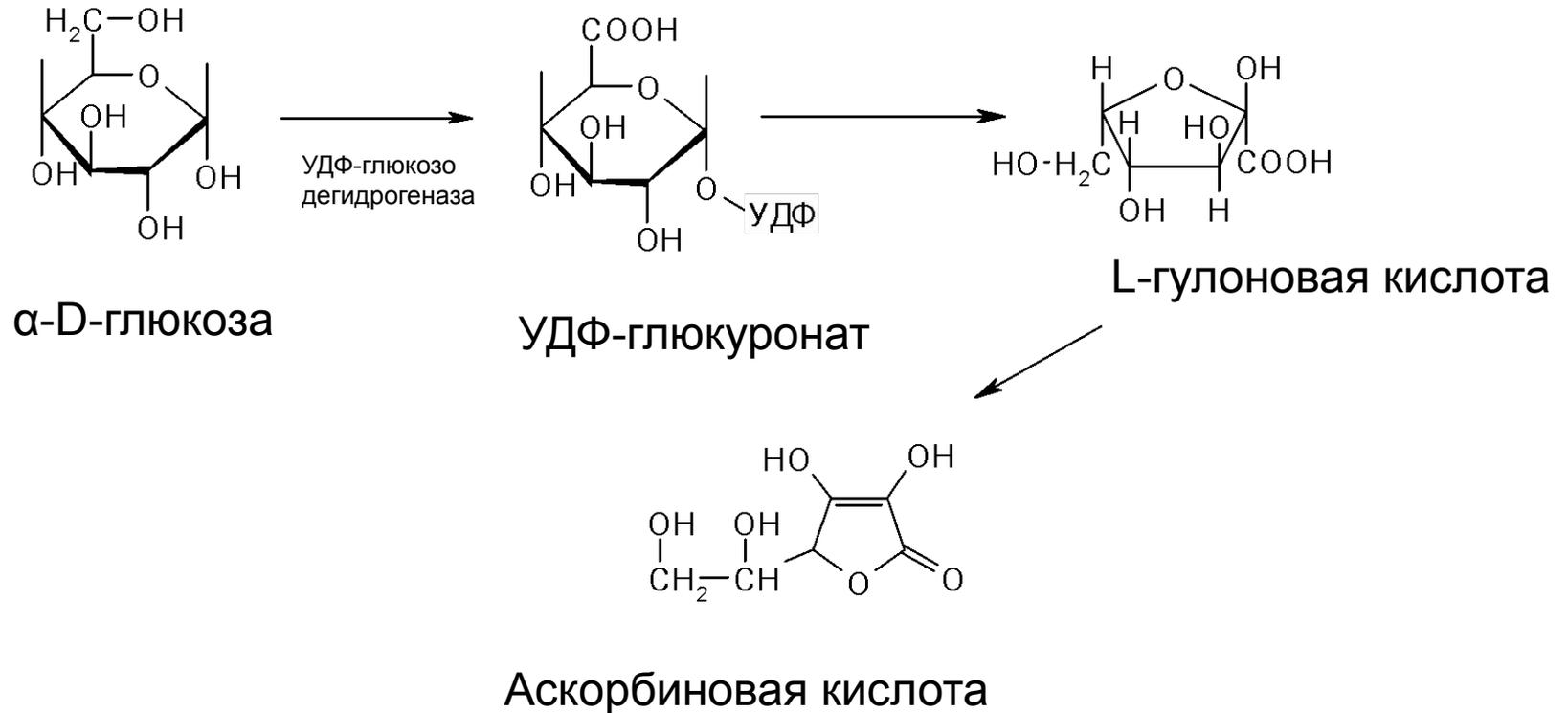


### Ацетонобутаноловое брожение:

Глюкоза → глицериновый альдегид → глицериновая кислота → пировиноградная кислота → ацетоуксусная кислота → ацетон

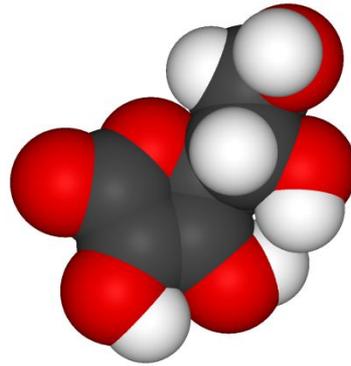
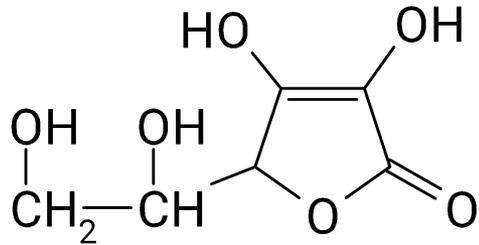


# Альтернативный путь окисления глюкозы. Образование аскорбиновой кислоты.



# Отдельные представители производных моносахаридов

## Аскорбиновая кислота



(витамин С,  $\gamma$ -лактон 2,3-дегидро-L-гулоновой кислоты)

Впервые в чистом виде витамин С был выделен в 1928 году Впервые в чистом виде витамин С был выделен в 1928 году, а в 1932 году Впервые в чистом виде витамин С был выделен в 1928 году, а в 1932 году было доказано, что именно отсутствие аскорбино вызывает цингу (*scorbutus*)



# Аскорбиновая кислота



**Лайнус Карл Полинг**

**Полинг** предполагал, что высокие дозы витамина С способны защитить человека от многих заболеваний (ОРВИ, онкозаболевания). Даже в то время его ортодоксальная теория не нашла подтверждения.

Дозы аскорбиновой кислоты, превышающие потребность, могут приводить к физиологическим расстройствам.

## Медицинское применение

Витаминное средство, оказывает метаболическое действие, поступает в организм только с пищей. Участвует в регулировании окислительно-восстановительных процессов, углеводного обмена, свёртываемости крови, регенерации тканей; повышает устойчивость организма к инфекциям, уменьшает сосудистую проницаемость. Обладает антиагрегантными и антиоксидантными свойствами

# Аскорбиновая кислота

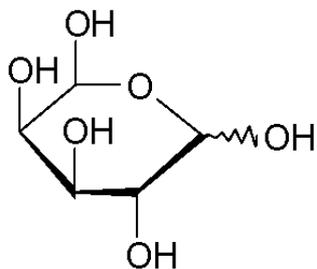
Физиологическая потребность — 90 мг/сутки

Верхний допустимый уровень потребления — 2000 мг/сутки

Продукт	Витамин С, мкг/100г
Плоды шиповника	2000-4500
Грецкий орех	До 3000
Черная смородина	100-400
Красный перец	100-400
Укроп	135
Клубника	60
Цитрусовые	25-55
Капуста	30-40
Картофель	20-40
Томаты	20-40
Яблоки	5-40
Лук	16-33
Виноград	0,4-12
Молоко	0,7-2,6

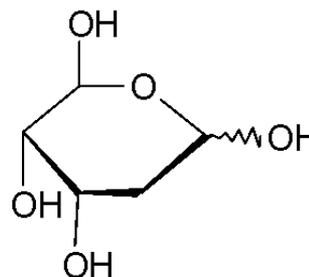


# Некоторые представители моносахаридов, играющие важную роль в биохимических процессах



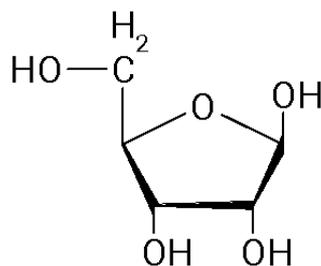
Основное распространение – древесина хвойных, как полисахариды – камеди и гумиарабик

L-Арабиноза



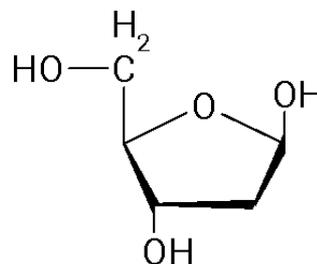
Сахарный компонент сердечных гликозидов

D-Дигитоксоза



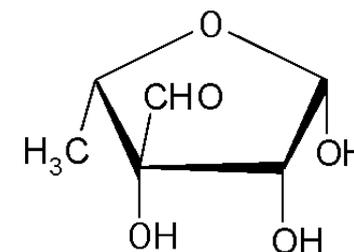
D-Рибоза

Структурный элемент коферментов (НАД<sup>+</sup>, АТФ), гликозидов и т.д.



2-Дезоксирибоза

Структурный элемент дезоксирибонуклеиновых кислот (ДНК)

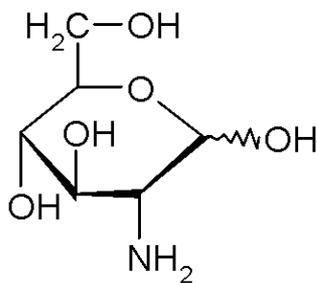


L-стрептоза

Структурный элемент антибиотика стрептомицина

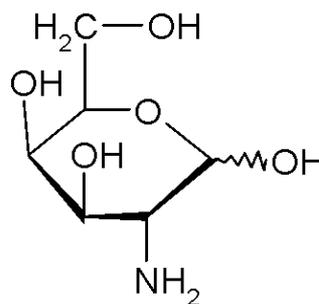
# Некоторые представители моносахаридов, играющие важную роль в биохимических процессах

Структурный фрагмент полисахарида хитина

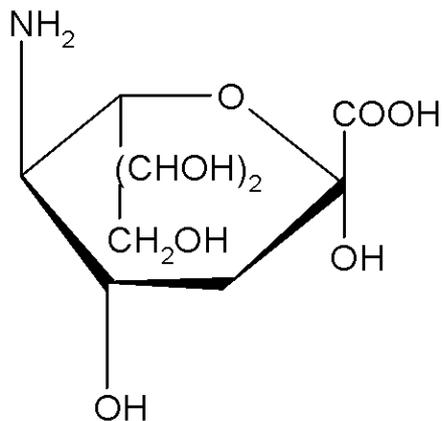


D-Глюкозамин

Структурный фрагмент полисахарида хондроитинсульфата



D-Галактозамин



Нейраминовая кислота

Встречается в виде ацилированных производных по амино- и гидроксильной группе. Ацильными фрагментами являются остатки уксусной и гликолевой кислот. Отмеченные производные – сialовые кислоты. Они входят в состав гликопротеидов, специфических веществ крови, ганглиозидов мозга. Кроме того, являются нейромедиаторами.

# Дисахариды (биозы)

Из природных олигосахаридов по распространению доминируют **дисахариды**.



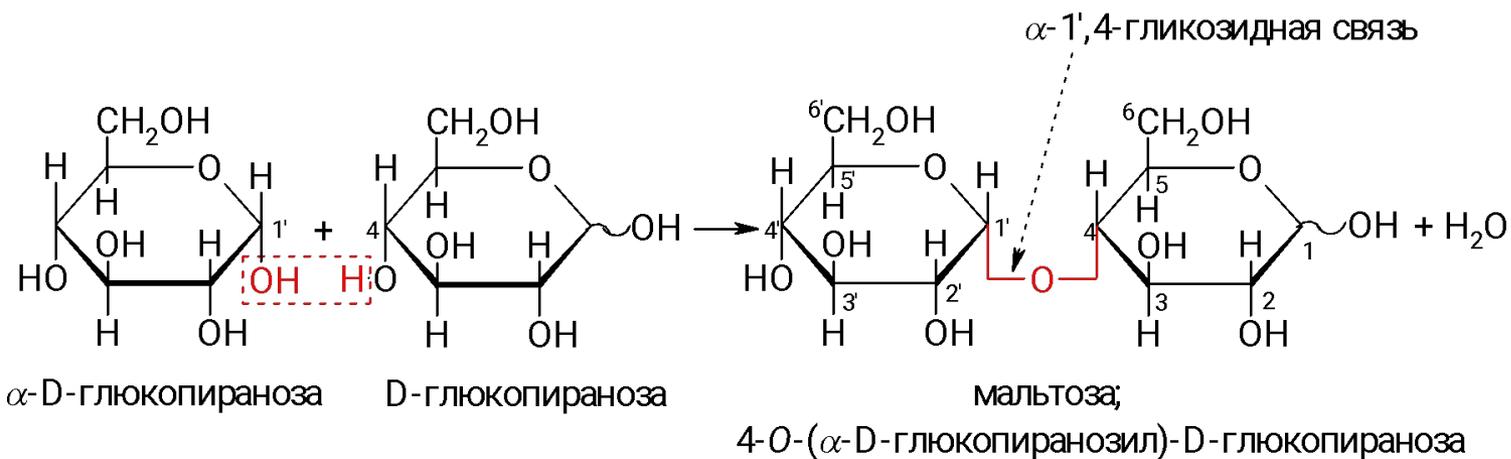
**Дисахаридами** называют углеводы, молекулы которых состоят из двух остатков моносахаридов одинаковой или разной природы, соединенных между собой гликозидной связью

В зависимости от способа образования гликозидной связи

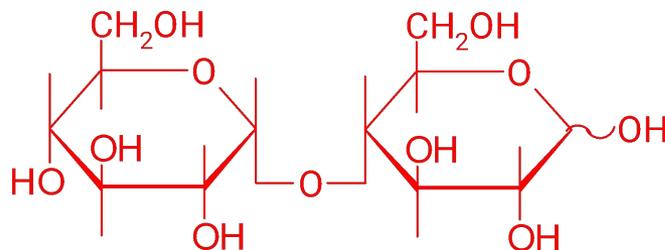


У **восстанавливающих дисахаридов** гликозидная связь образуется за счет полуацетальной (гликозидной) гидроксильной группы одного и любой спиртовой гидроксильной группы (чаще у С4) другого моносахарида. При этом в молекуле остается одна свободная полуацетальная гидроксильная группа.

# Мальтоза (солодовый сахар)

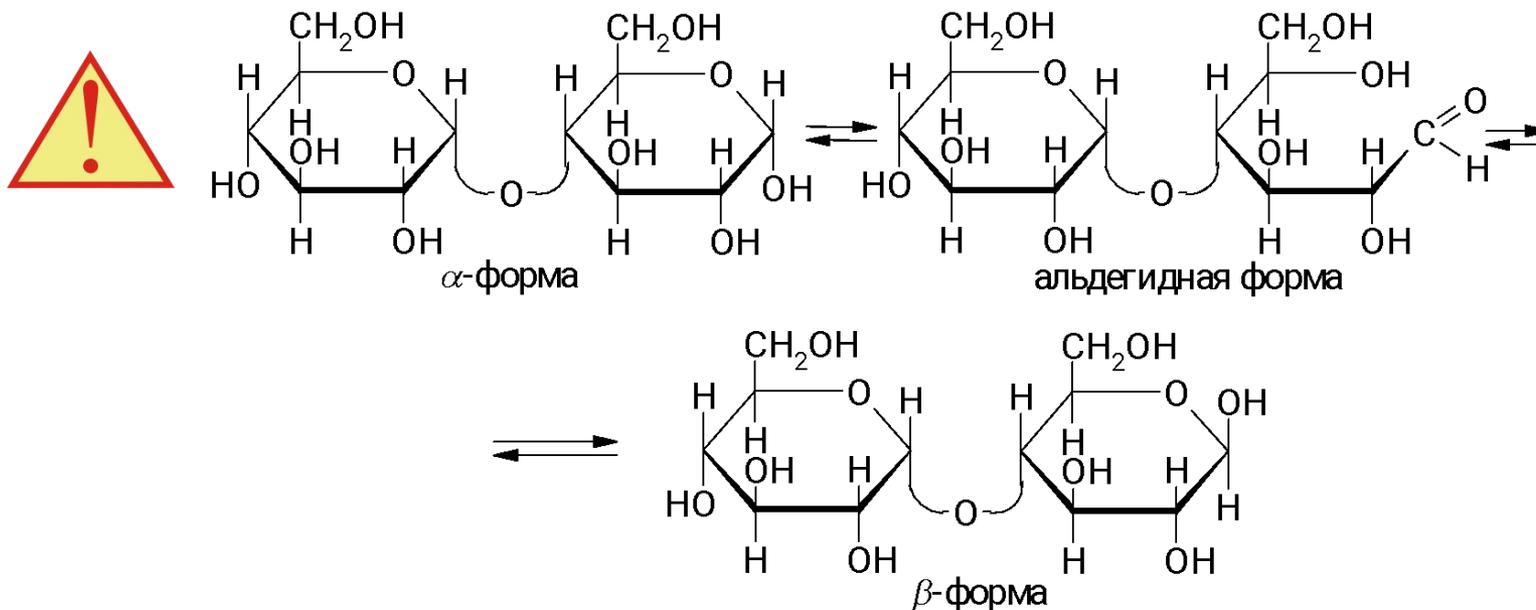


Входит в состав крахмала. В 3 раза менее сладкая, чем сахар. Расщепляется  $\alpha$ -амилазой (мальтазой), которая содержится в слюне.



# Мальтоза. Химические свойства.

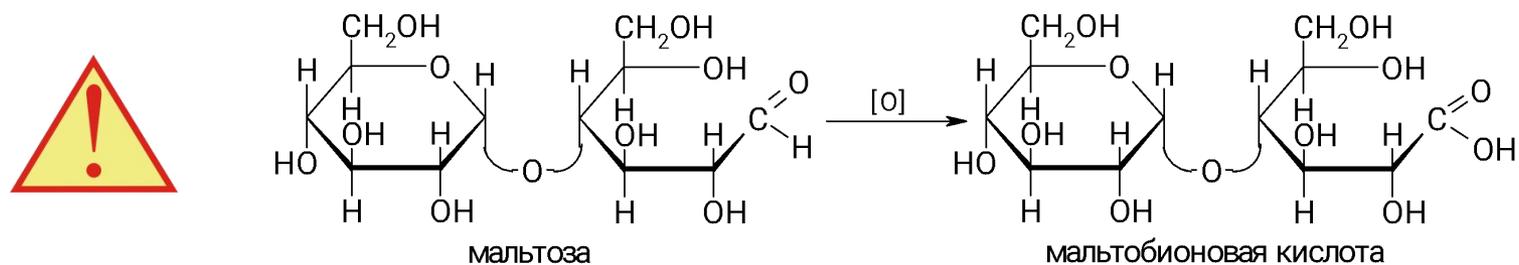
- Растворы мальтозы способны к мутаротации



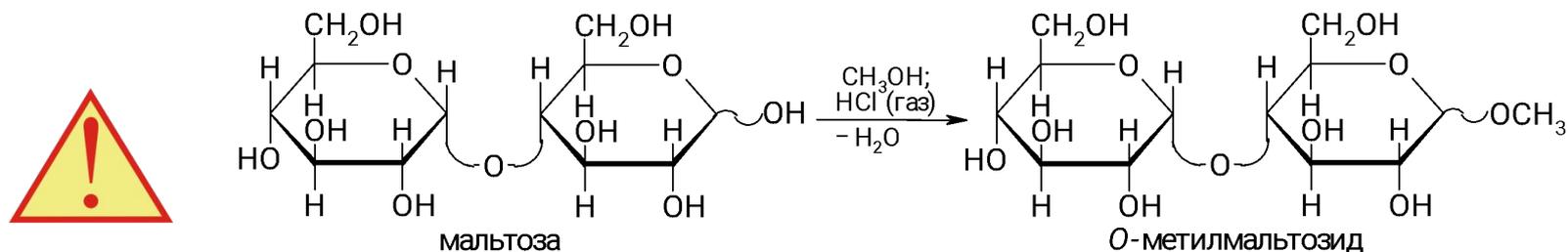


# Мальтоза. Химические свойства.

- При окислении в мягких условиях (под действием бромной воды) мальтоза превращается в **мальтобионовую кислоту**

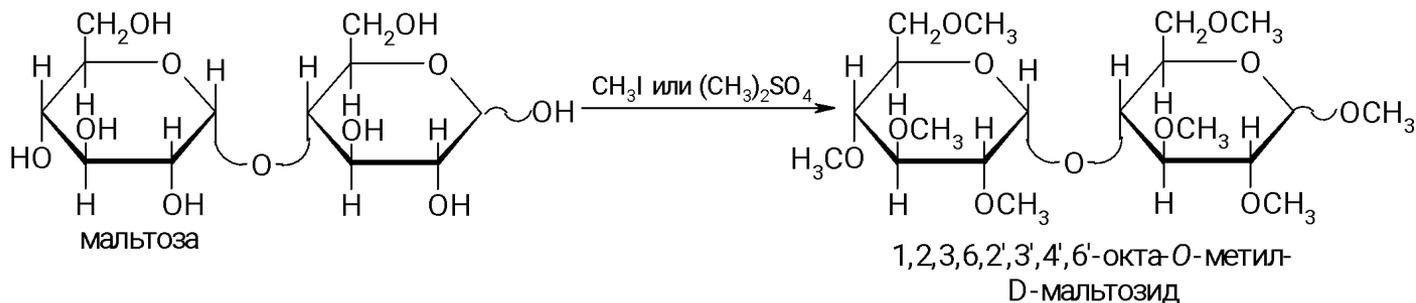


- Со спиртами (в присутствии HCl), образуются **гликозиды**

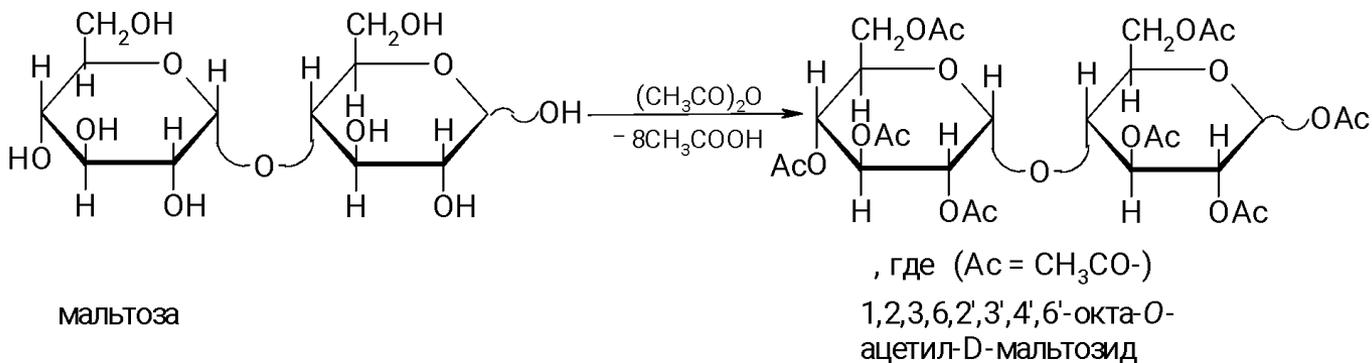


# Мальтоза. Химические свойства.

- С алкилирующими реагентами образует простые эфиры

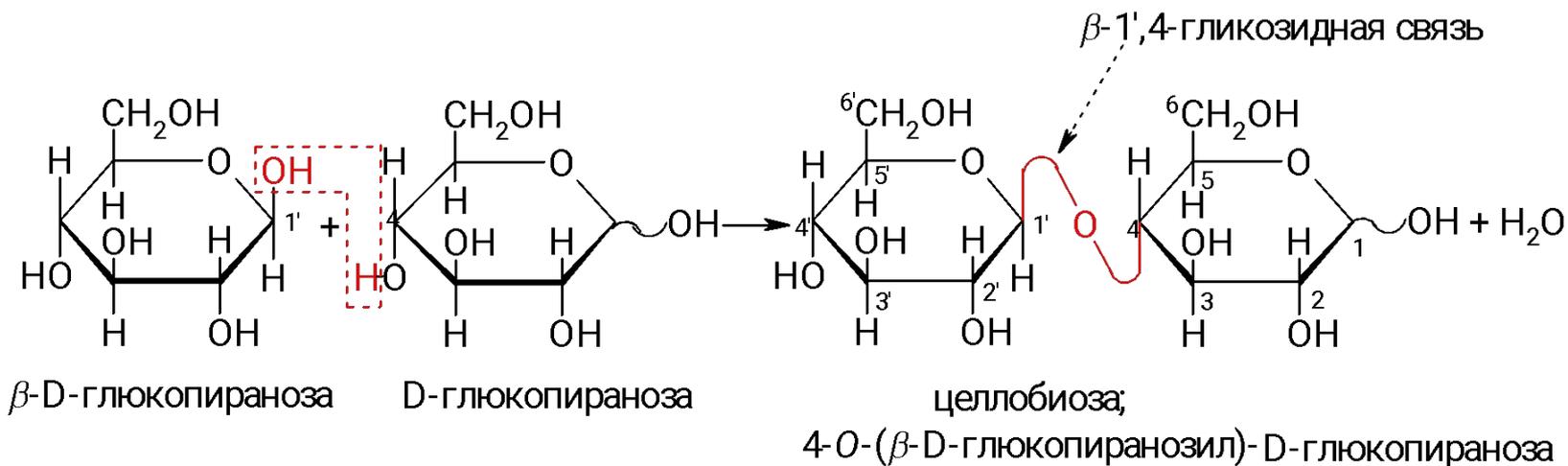


- С ацилирующими реагентами образует сложные эфиры



# Целлобиоза

Целлобиоза является бесцветным кристаллическим веществом, легко растворяется в воде. Расщепляется  $\beta$ -глюкозидазой (нет в организме человека), не может быть использована в качестве продукта питания. Входит в состав целлюлозы.

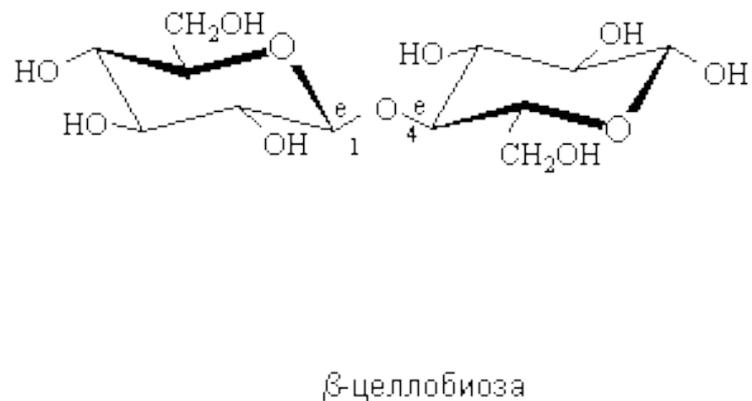
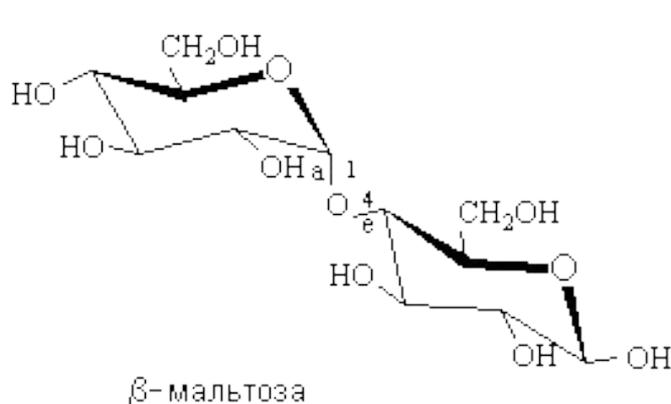


# Целлобиоза. Химические свойства.

- Растворы **целлобиозы** способны к мутаротации
- Восстанавливает реактив Толленса, реактив Фелинга
- При окислении в мягких условиях (под действием бромной воды) **целлобиоза** превращается в **целлобионовую кислоту**
- С участием альдегидной формы **целлобиоза** вступает в характерные для моносахаридов реакции
- Со спиртами (в присутствии HCl), образуются **гликозиды**
- С алкилирующими реагентами образует простые эфиры
- С ацилирующими реагентами образует сложные эфиры

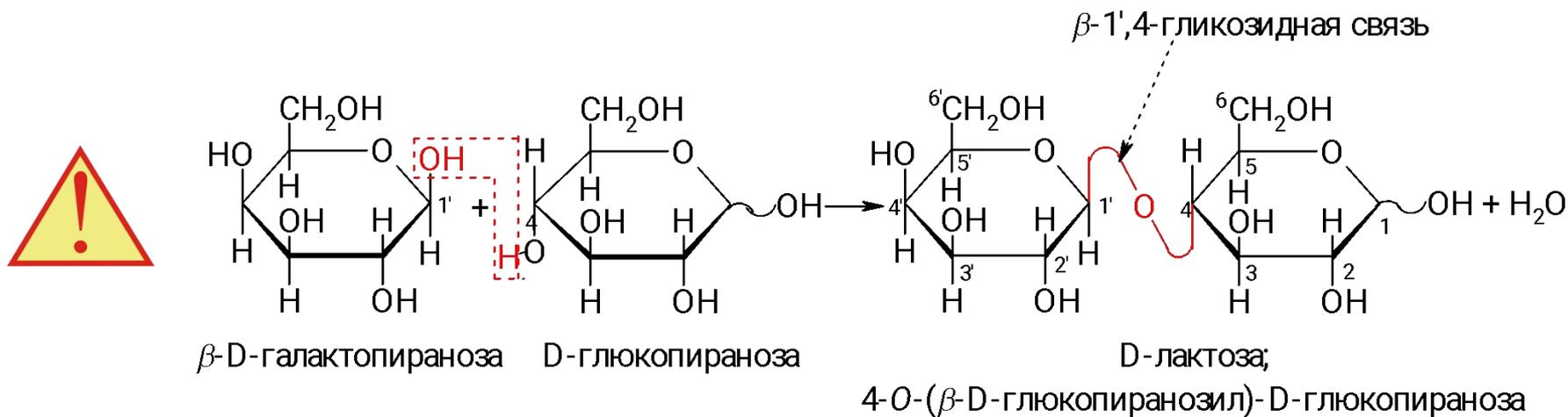
# Целлобиоза. Строение.

Различие между мальтозой и целлобиозой - в конфигурации гликозидной связи, что отражается на их строении. Гликозидная связь в мальтозе имеет аксиальное, в целлобиозе – экваториальное положение. Конформационное строение этих дисахаридов служит первопричиной линейного строения макромолекул целлюлозы и спиралеобразного строения амилозы (крахмал), структурными элементами которых они являются.



# Лактоза (молочный сахар)

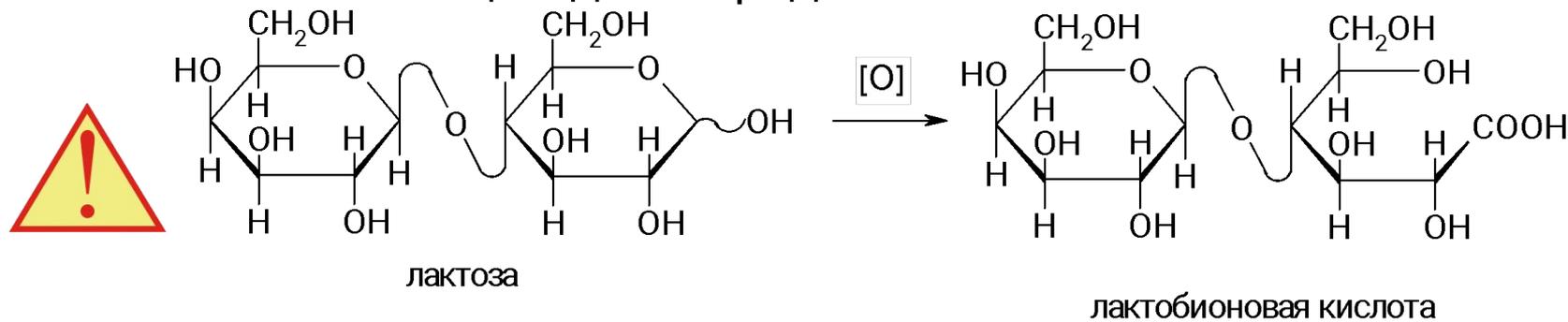
Lactum-молоко. Содержание в коровьем молоке 4-5%, женском молоке 8%. В 4-5 раз менее сладкая, чем сахароза. Лактоза обладает низкой гигроскопичностью, не поддается спиртовому брожению. Применяется в фармации при изготовлении порошков и таблеток.



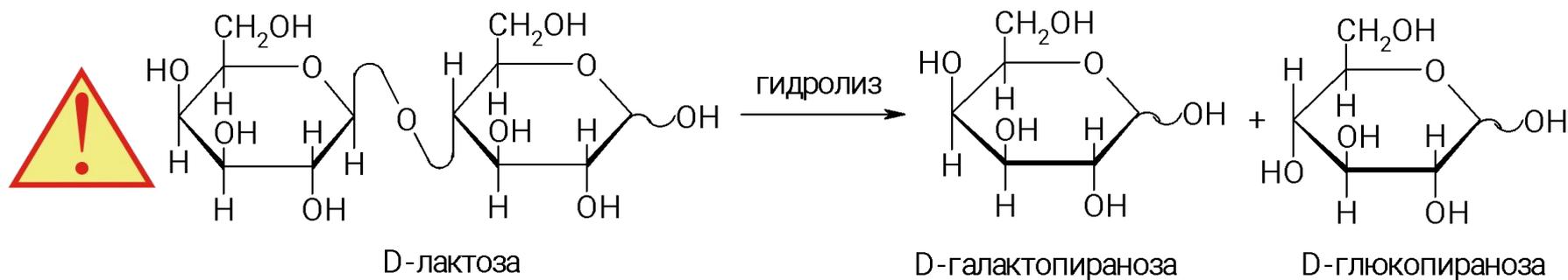
Ценный пищевой компонент новорожденных. При гидролизе – глюкоза + **галактоза** – важна для функционирования головного мозга, развития нервных клеток, входит в состав суставной жидкости.

# Лактоза. Химические свойства.

Для лактозы характерен ряд реакций, присущий восстанавливающим дисахаридам



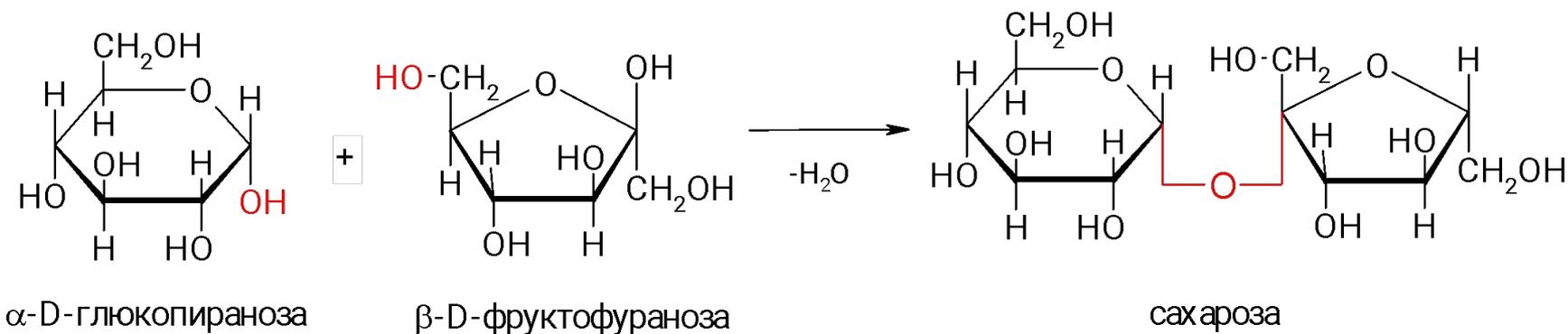
Лактоза гидролизуется под действием кислот и ферментов  $\beta$ -галактозидаз (лактаз), содержащихся в некоторых видах бактерий и грибов, в кишечнике млекопитающих.



# Невосстанавливающие дисахариды (биозиды)



У **невосстанавливающих дисахаридов** гликозидная связь образуется за счет полуацетальной (гликозидной) гидроксильной группы обоих моносахаридов. Эти дисахариды не содержат свободного полуацетального гидроксила, поэтому в растворах существуют только в циклических формах.



# Сахароза. Содержание в некоторых растениях

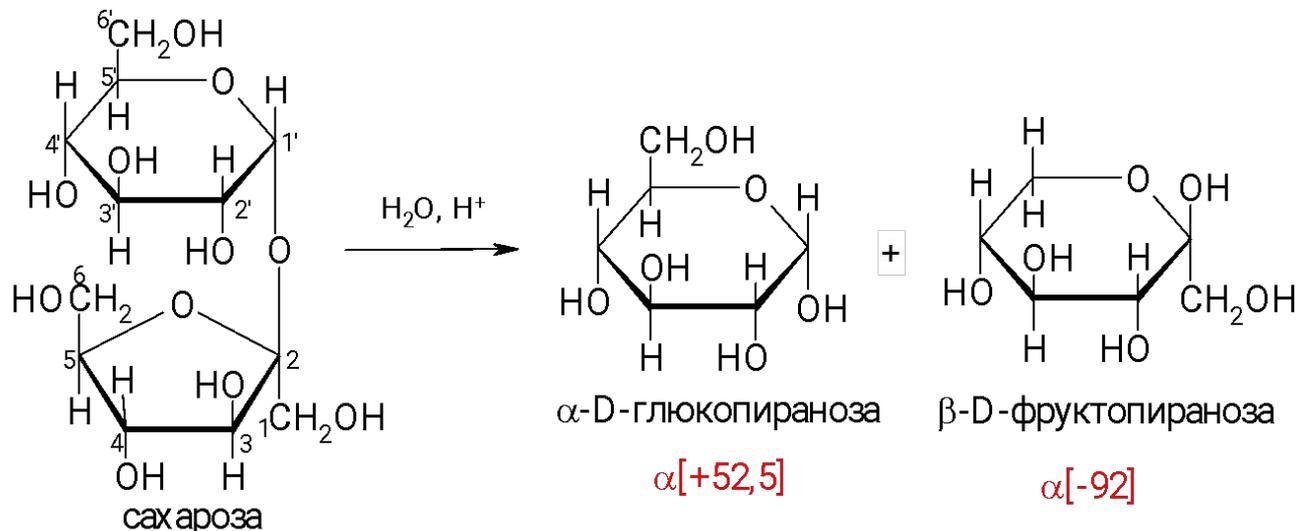
Растение	%
Свекла сахарная	16-22
Сахарный тростник	15-20
Сорго	11-15
Свекла столовая	10
Лук	8,5-9,5
Свекла кормовая	8
Морковь	7
Кукуруза сахарная	6-7
Пшеница	2,1
Ячмень	2,0
Просо	1,9
Рис	1,8
Овес	1,0



# Сахароза. Химические свойства.

- Растворы сахарозы не способны к мутаротации
- Не восстанавливает реактив Толленса, реактив Фелинга
- Не вступает в характерные для моносахаридов реакции с участием альдегидной группы
- Гидролизуется
- С алкилирующими реагентами образует простые эфиры
- С ацилирующими реагентами образует сложные эфиры

# Сахароза. Химические свойства.



2-O-( $\alpha$ -D-глюкопиранозил)- $\beta$ -D-фруктофуранозид

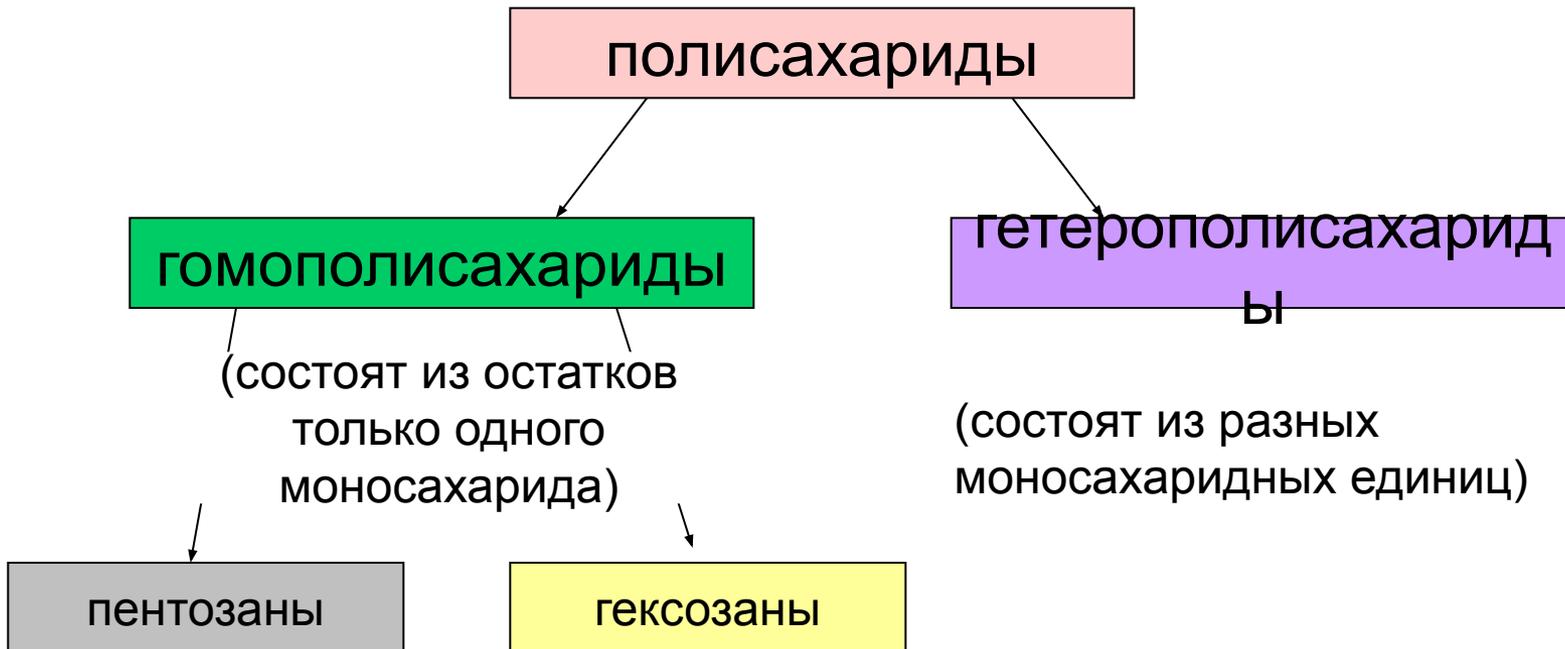
$\alpha[+66,5]$

**“Инверсия”** - изменение в процессе гидролиза сахарозы знака удельного вращения. Смесь равных количеств D-глюкозы и D-фруктозы - **инвертный сахар**.



# ПОЛИСАХАРИДЫ

К **полисахаридам** относят соединения, молекулы которых содержат более десяти моносахаридных звеньев, связанных О-гликозидной связью.

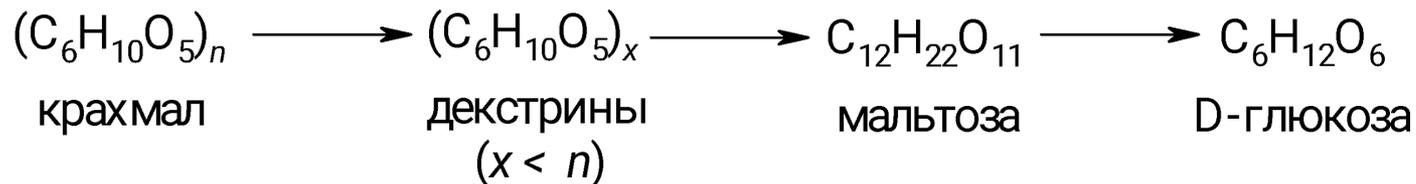


# Крахмал. Строение

Амилоза 20%  
Растворима в H<sub>2</sub>O

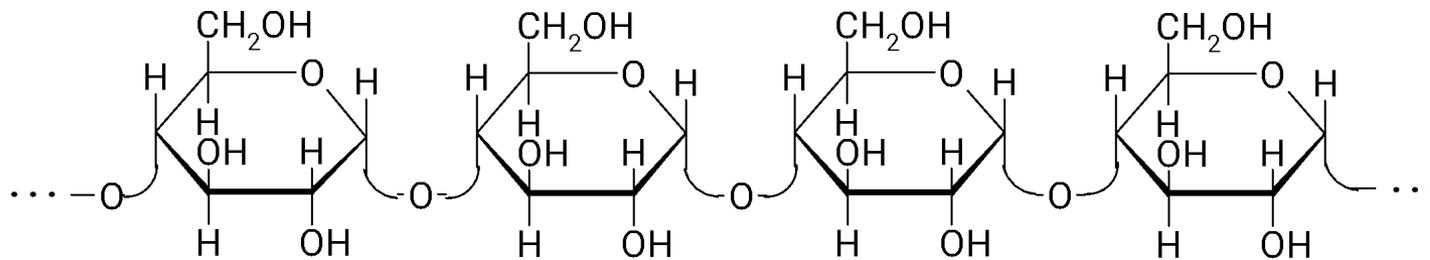
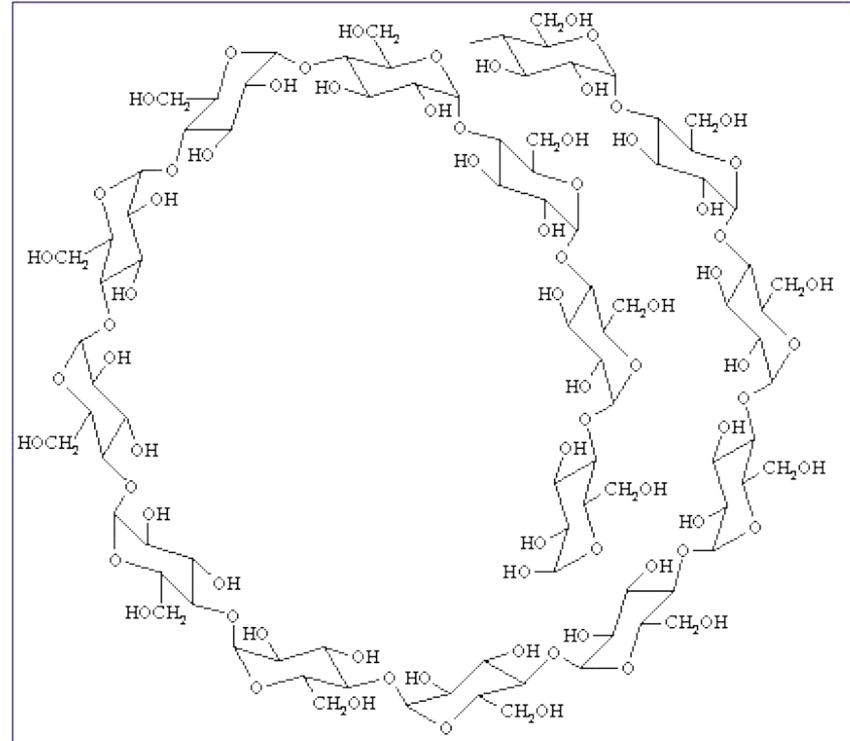
Амилопектин 80%  
Нерастворим в H<sub>2</sub>O

## Гидролиз крахмала



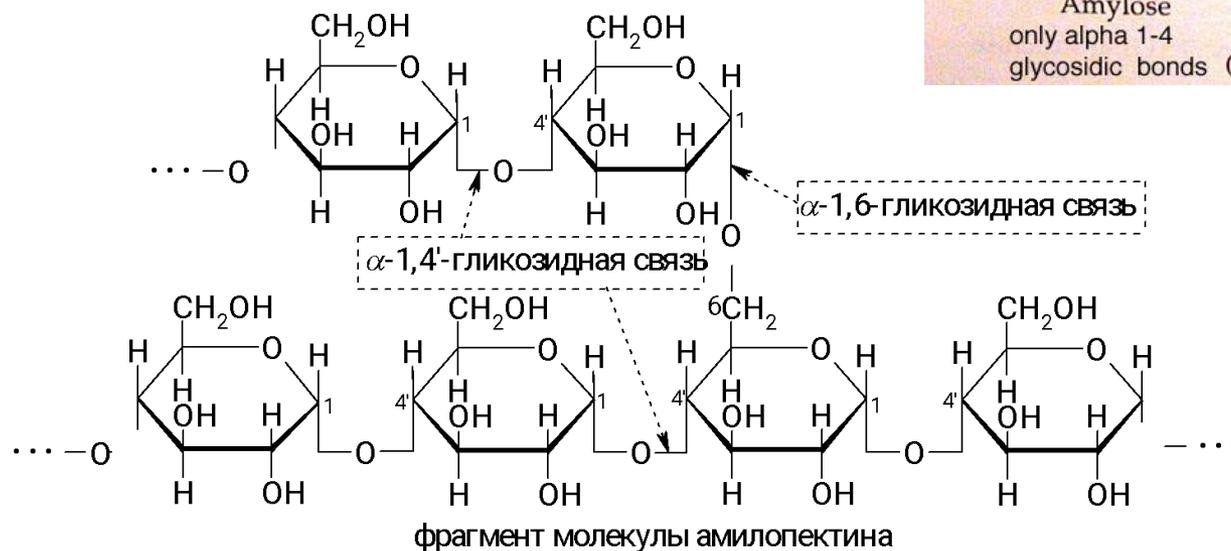
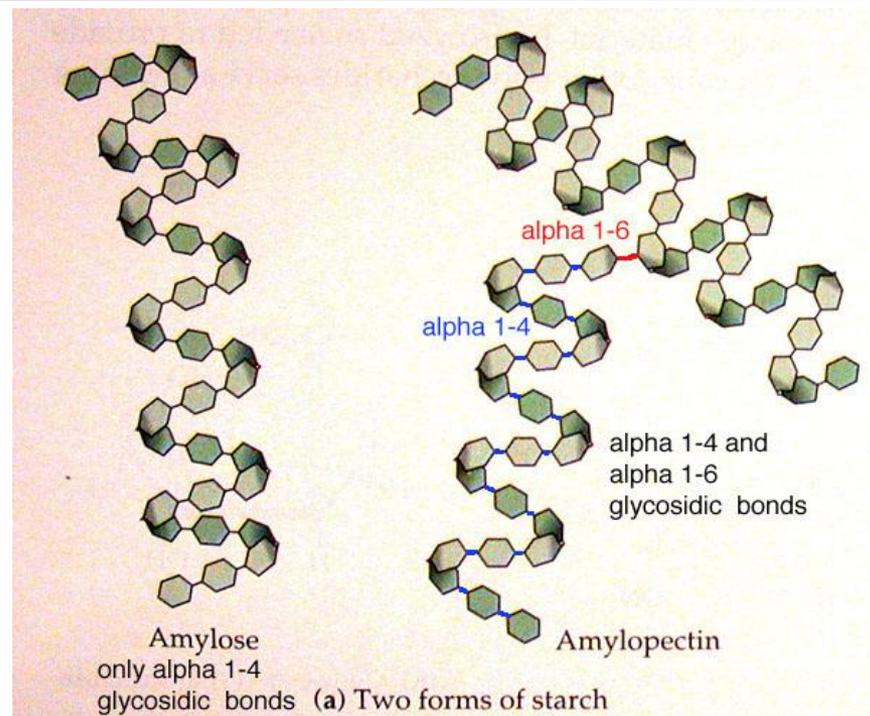
В фармации крахмал используется в производстве таблеток, для приготовления присыпок и паст

# Амилоза. Структура



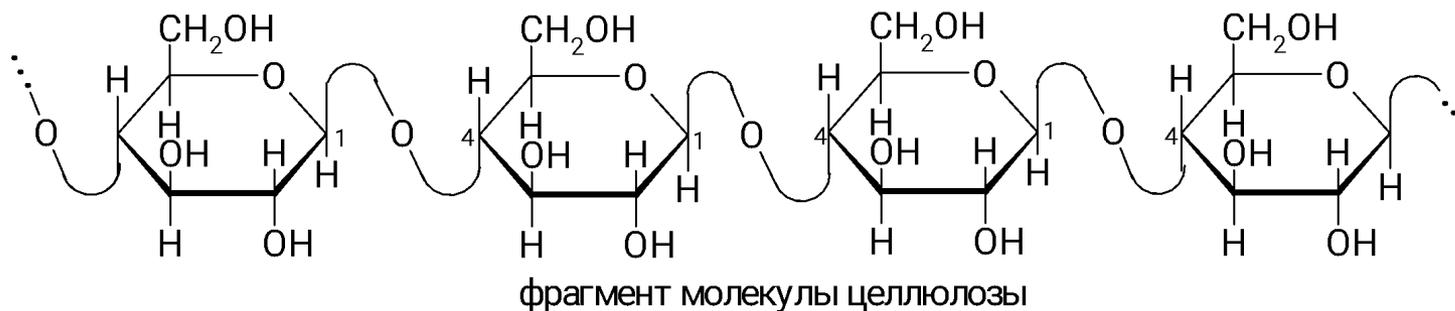
фрагмент молекулы амилозы

# Амилопектин. Строение

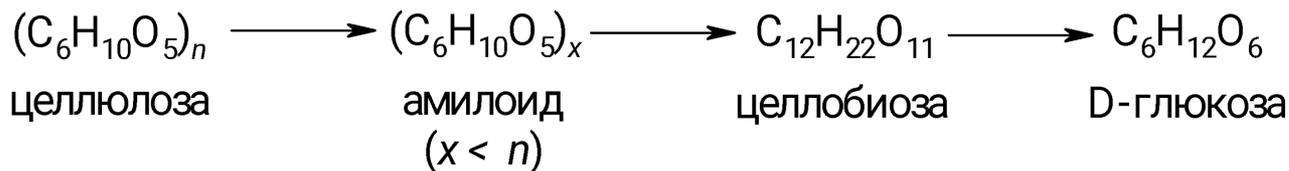


# Целлюлоза

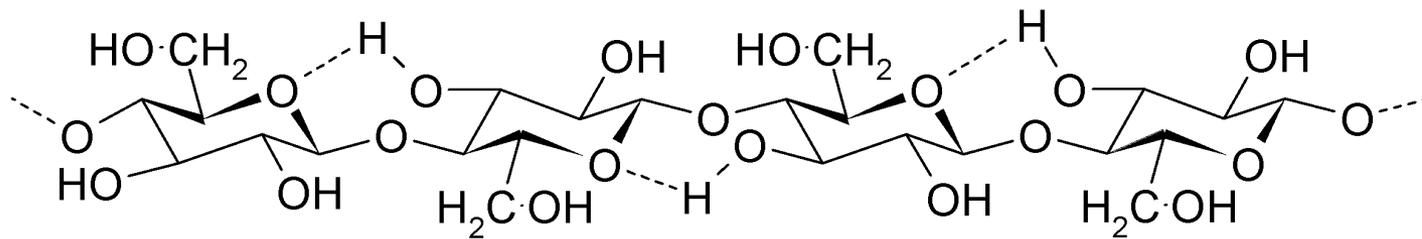
Целлюлоза – полисахарид, являющийся составной частью оболочек растительных клеток. В состав древесины входит от 50 до 70 %, а в состав хлопка – до 98 % целлюлозы.



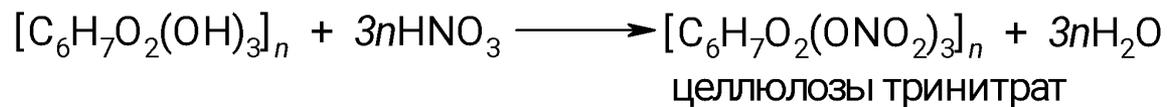
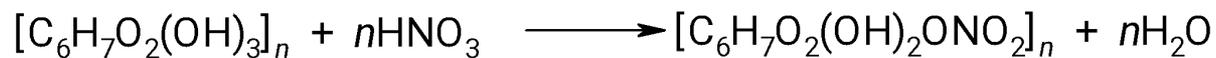
## Гидролиз целлюлозы при нагревании в присутствии серной кислоты



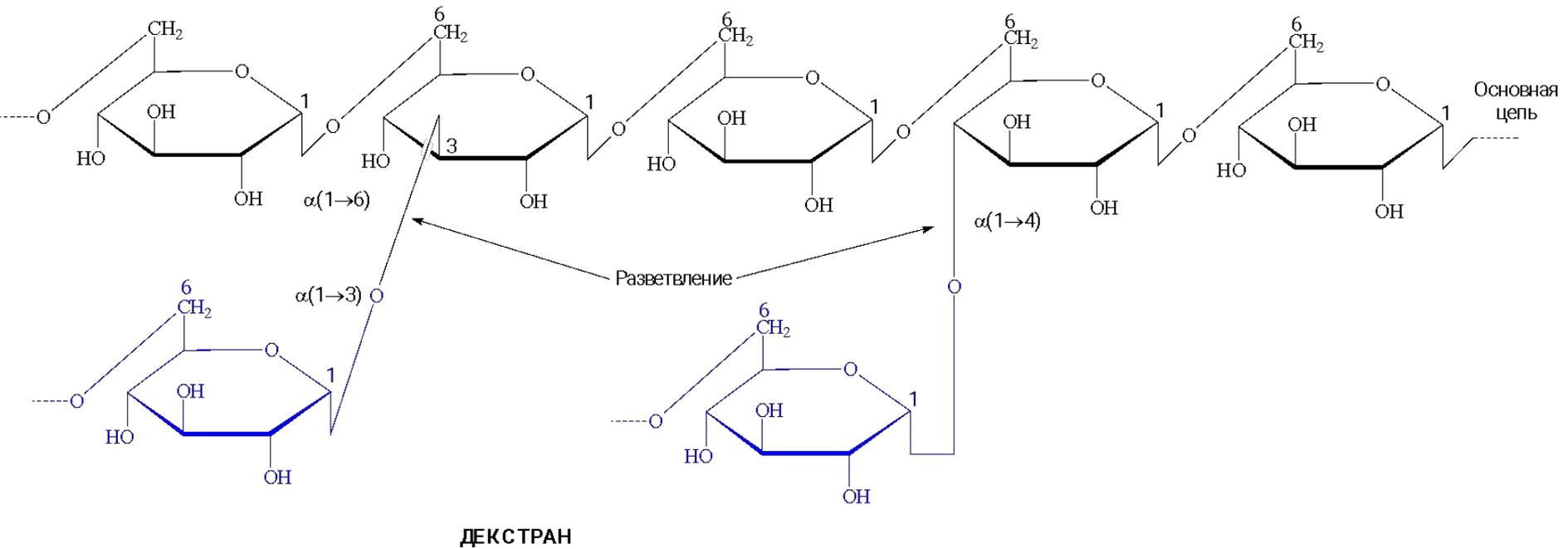
# Целлюлоза



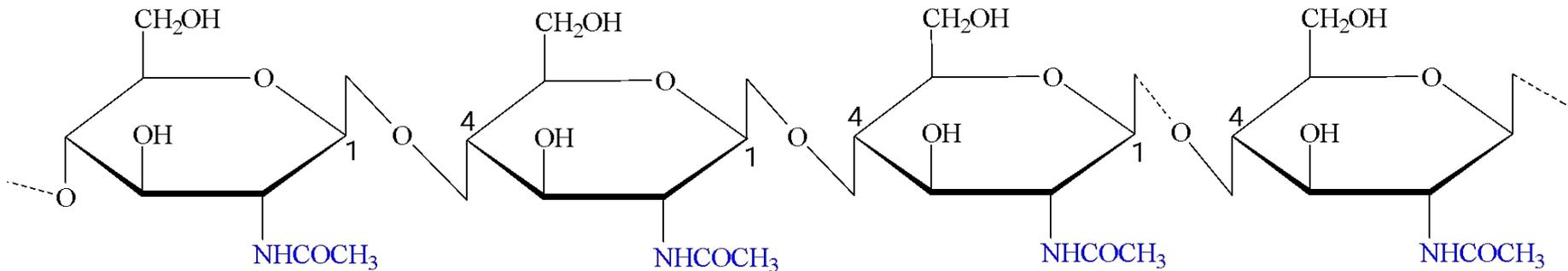
Конформация целлюлозы



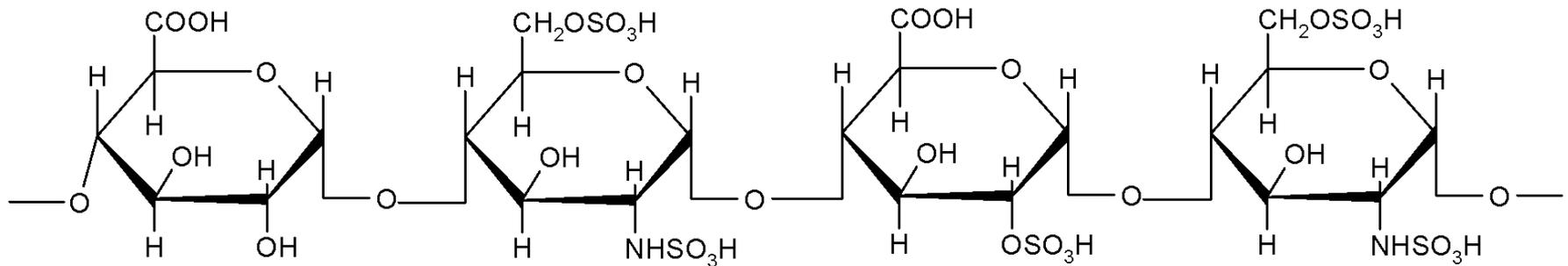
# ПОЛИСАХАРИДЫ. Гомополисахариды



# ПОЛИСАХАРИДЫ. Гомополисахариды

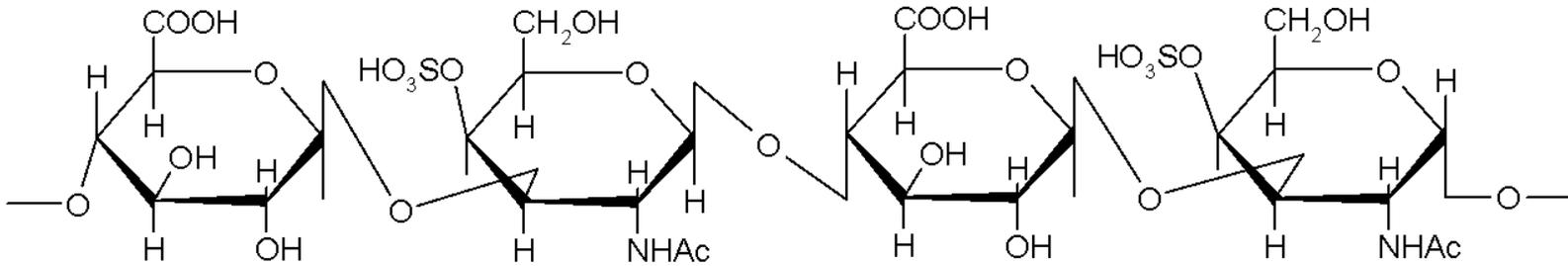


ХИТИН

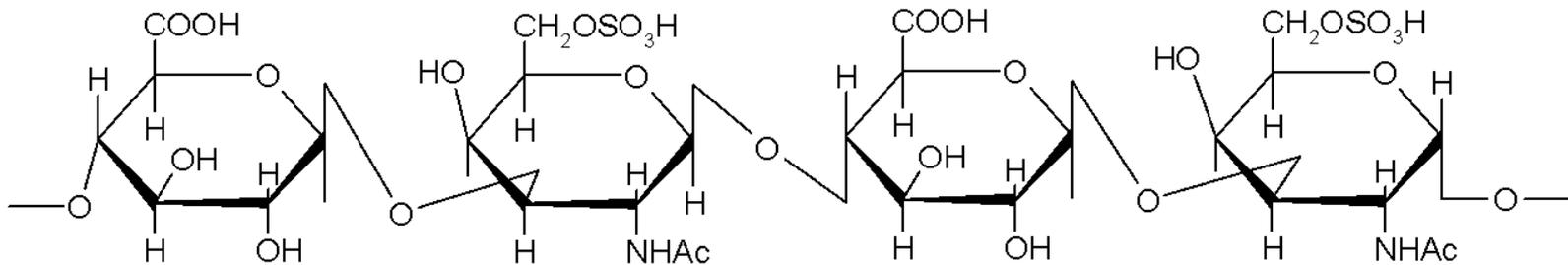


гепарин

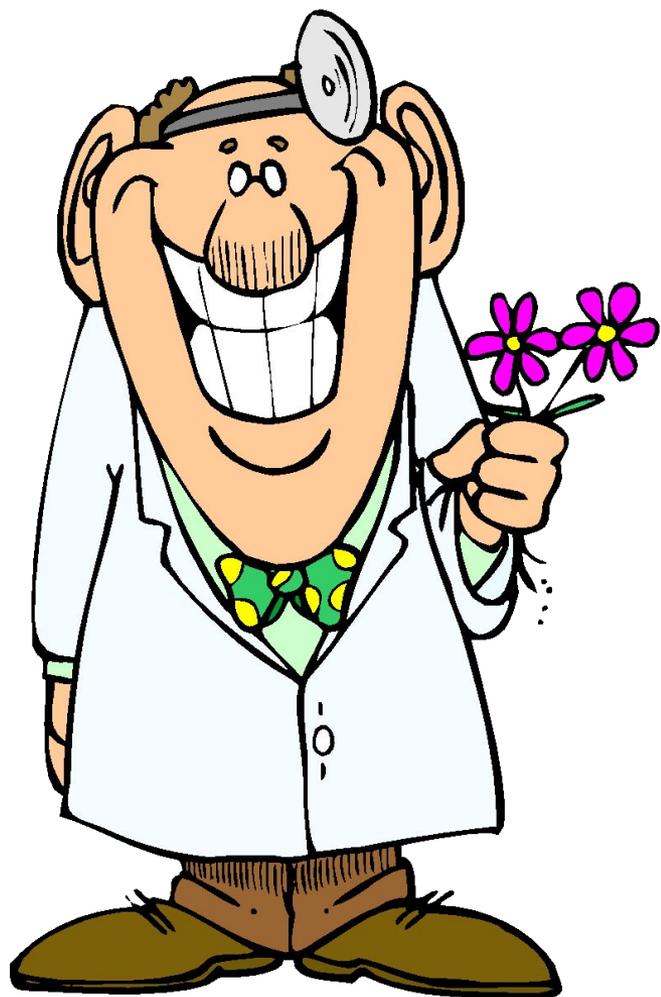
# ПОЛИСАХАРИДЫ. Гомополисахариды



хондроитинсульфат А



хондроитинсульфат С



Дякую за увагу!