

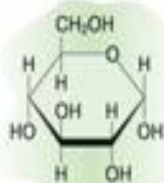
УГЛЕВОДЫ: МОНО-, ДИ- И ПОЛИСАХАРИДЫ

СТРОЕНИЕ И ФУНКЦИИ УГЛЕВОДОВ

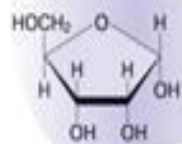
СТРОЕНИЕ

МОНОСАХАРИДЫ

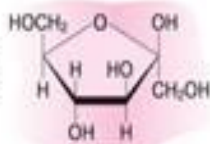
Глюкоза



Рибоза

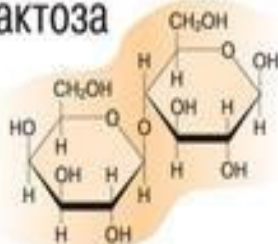


Фруктоза

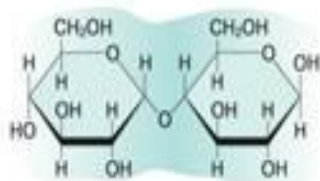


ДИСАХАРИДЫ

Лактоза

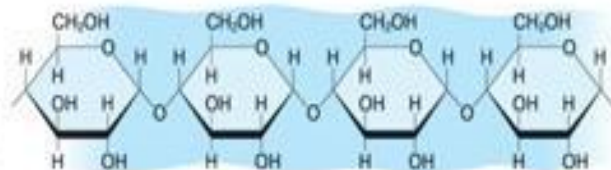


Мальтоза

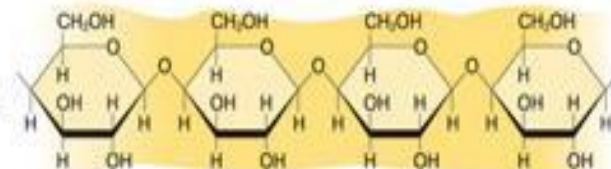


ПОЛИСАХАРИДЫ

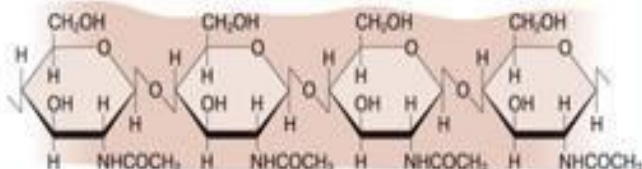
Крахмал
Гликоген



Целлюлоза



Хитин



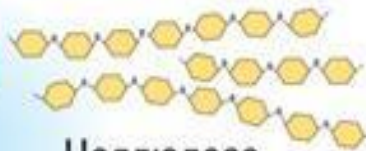
СТРОИТЕЛЬНАЯ

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ

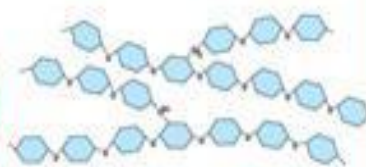
ФУНКЦИИ



Хитин



Целлюлоза



Гликоген



Крахмал

Функции углеводов

- структурная и опорная функции (целлюлоза - основной структурный компонент клеточных стенок растений, хитин - грибов, хитин обеспечивает жёсткость экзоскелета членистоногих);
- защитная роль (у растений: шипы, колючки и др., состоящие из клеточных стенок мёртвых клеток);
- энергетическая функция (при окислении 1 г углеводов выделяется 4,1 ккал энергии);
- пластическая функция (входят в состав сложных молекул, например, рибоза и дезоксирибоза участвуют в построении АТФ, ДНК и РНК);
- запасающая функция (запасные питательные вещества: гликоген у животных, крахмал и инулин – у растений);
- осмотическая функция (участвуют в регуляции осмотического давления в организме, в т.ч. в крови);
- рецепторная функция (входят в состав воспринимающей части многих клеточных рецепторов).

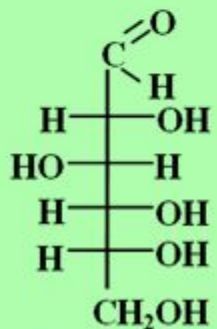
Классификация углеводов



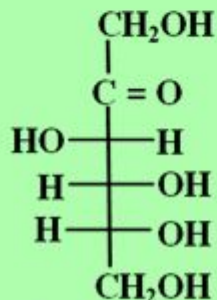
- 1) триозы → C₃
- 2) тетрозы → C₄
- 3) пентозы → C₅
- 4) гексозы → C₆
- 5) гептозы → C₇

- 1) сахароза
- 2) мальтоза
- 3) лактоза
- 4) целлобиоза

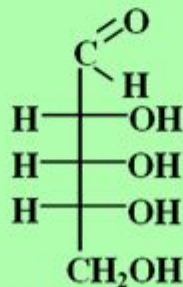
- 1) крахмал
- 2) гликоген
- 3) клетчатка
- 1) гепарин
- 2) гиалуроновая кислота
- 3) хондроитин-сульфаты



D – глюкоза

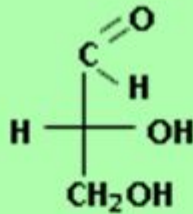


D – фруктоза

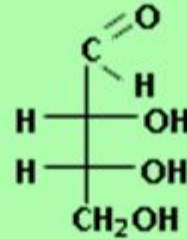


D – рибоза

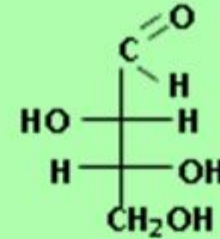
Строение альдоз



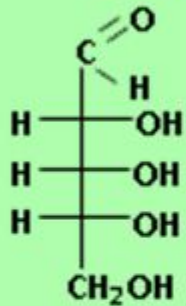
D – глицириновый альдегид



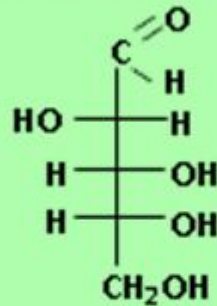
D – эритроза



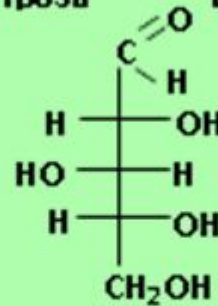
D – тетроза



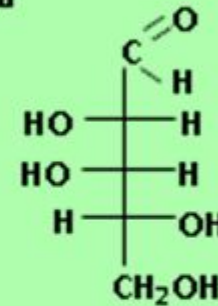
D – рибоза



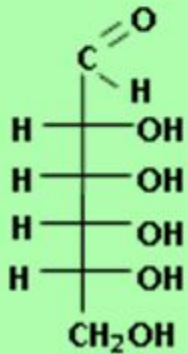
D – арабиноза



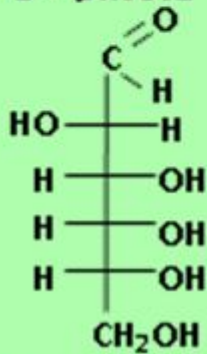
D – ксилоза



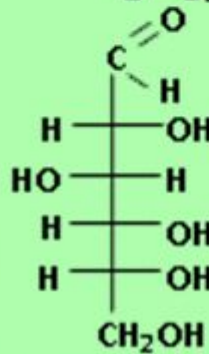
D – ликсоза



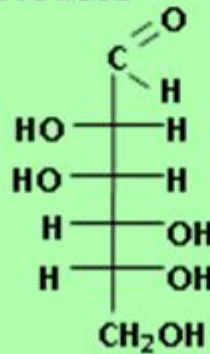
D-аллоза



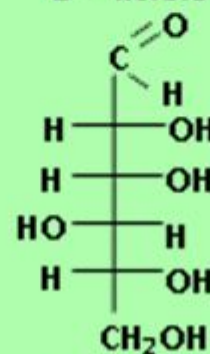
D-альтроза



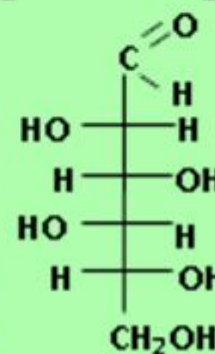
D-глюкоза



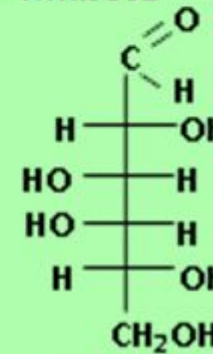
D-манноза



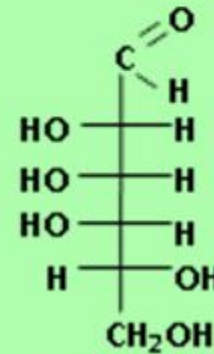
D-гулоза



D-идоза

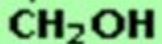
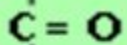
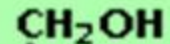


D-галактоза

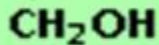
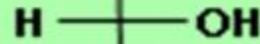
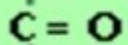
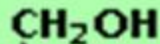


D-талоза

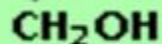
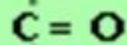
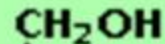
Строение кетоз



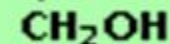
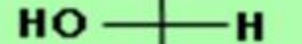
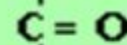
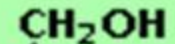
диоксиацетон



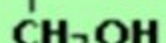
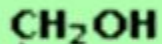
D-эритрулоза



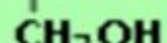
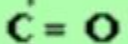
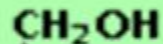
D-рибулоза



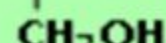
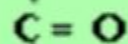
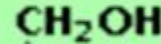
D-ксилулоза



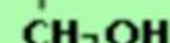
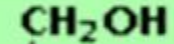
D-психоза



D-фруктоза



D-сорбоза



D-тагатоза

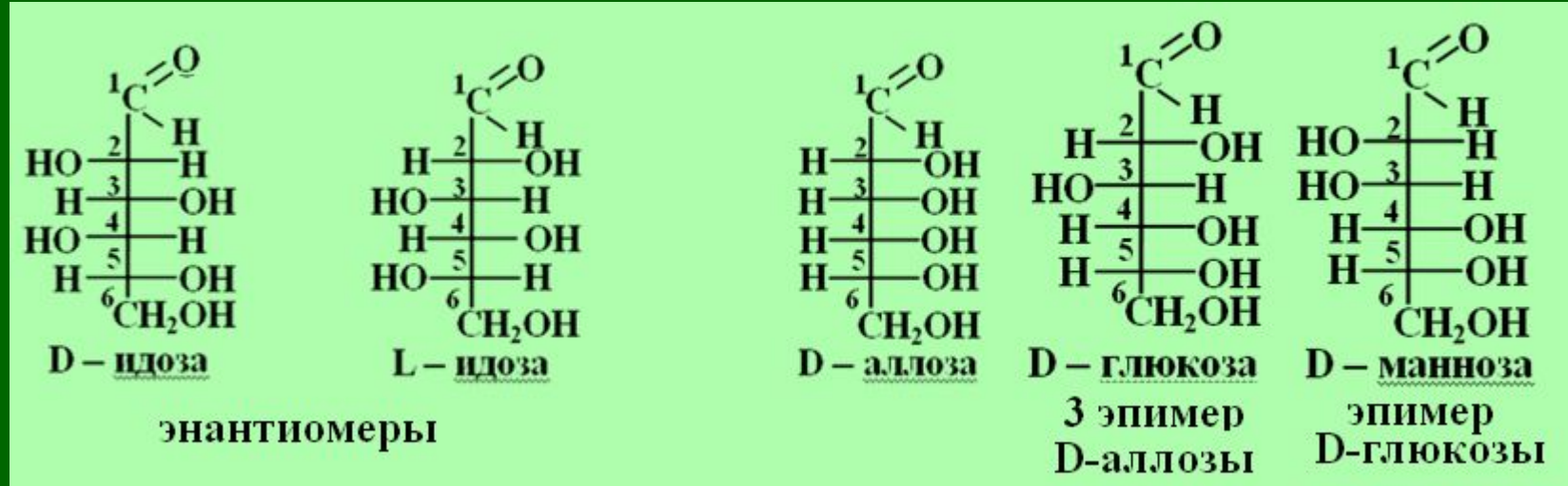
Стереоизомерия моноз

Стереоизомеры углеводов, отличающиеся конфигурацией одного или нескольких асимметрических атомов углерода, называются **диастереомерами**.

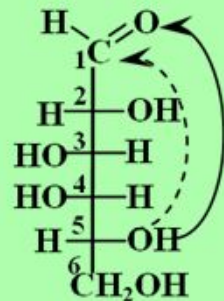
Эпимеры и энантиомеры – частные случаи диастереомеров.

Диастереомеры, относящиеся друг к другу как предмет к своему зеркальному изображению, называются **энантиомерами**. Энантиомеры имеют одинаковые физические и химические свойства, различаются по оптическим свойствам и биологической активности.

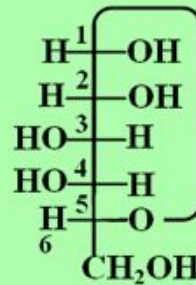
Если диастереомеры различаются конфигурацией только одного асимметрического атома углерода, то их называют **эпимерами**. Если различается конфигурация второго атома углерода, то такие диастереомеры называют просто эпимерами; если других атомов углерода, то к названию добавляется номер этого атома.



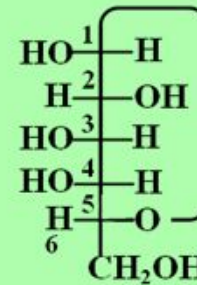
Образование циклических форм моноз



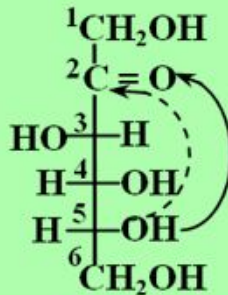
D-галактоза
Проекция Фишера



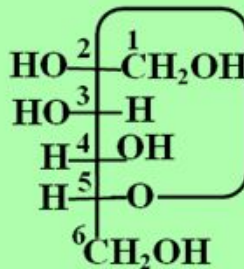
α -D-галактопираноза
Преобразованная проекция Фишера



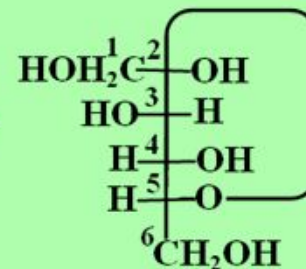
β -D-галактопираноза



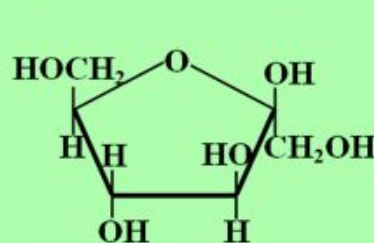
D-фруктоза
Проекция Фишера



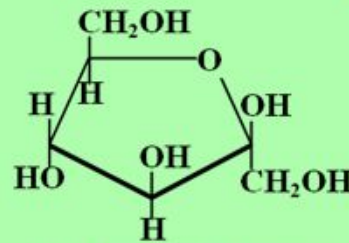
β -D-фруктофураноза



α -D-фруктофураноза



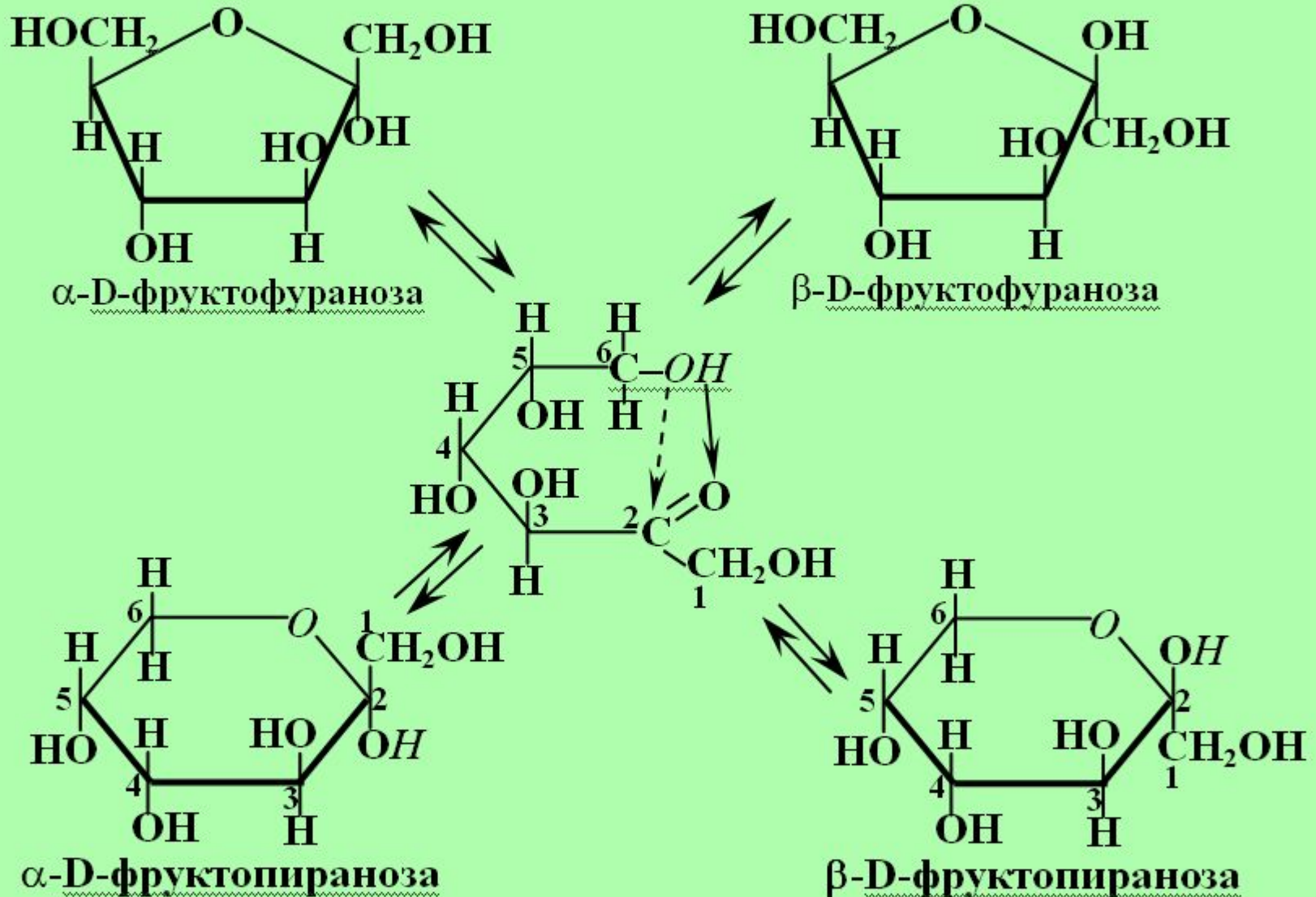
β -D-фруктофураноза



β -D-фруктофураноза

проекция Хеуорса

Явление мутаротации



Химические свойства моноз

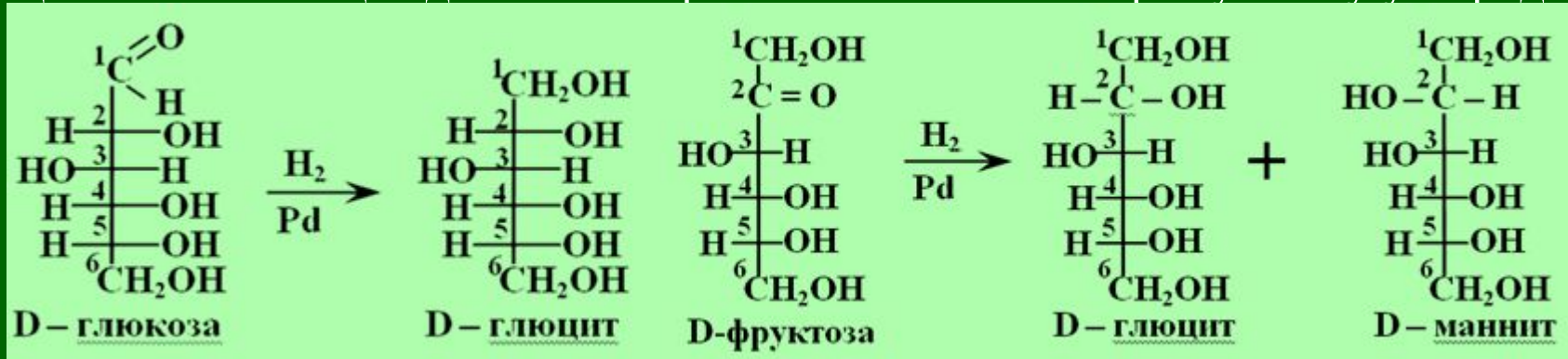
Углеводы являются гетерофункциональными соединениями и могут существовать как в открытой, так и в циклической форме. Все химические реакции, в которые они вступают, можно разделить на три группы:

- реакции с участием карбонильной группы (восстановление, окисление);
- реакции с участием гидроксильных групп (образование простых и сложных эфиров);
- реакции с участием полуацетального гидроксила (получение гликозидов).

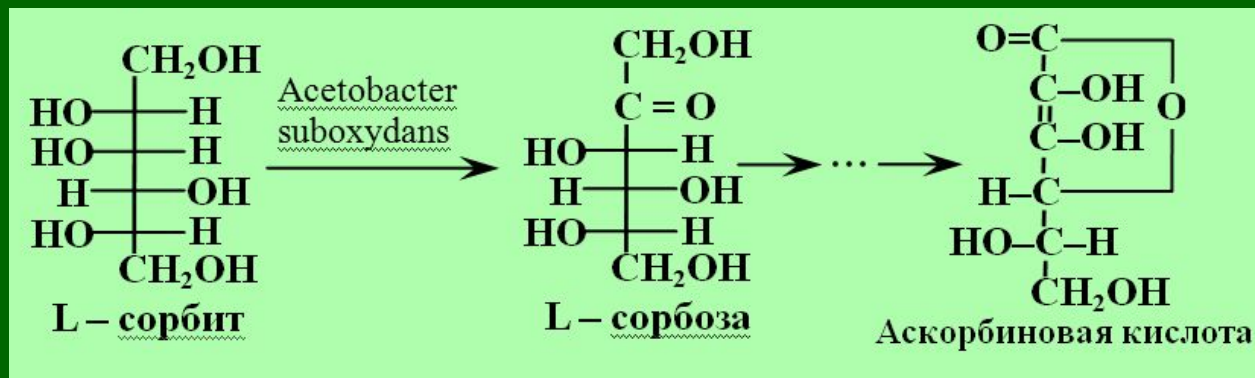
Восстановление моноз

При восстановлении карбонильной группы моноз образуются полиолы (многоатомные спирты). Это кристаллические вещества, легко растворимые в воде и часто обладающие сладким вкусом, поэтому некоторые используются в качестве заменителей сахара (ксилит, сорбит).

Кетозы (в отличие от альдоз) дают 2 полиола, т.к. атом углерода кетогруппы при восстановлении превращается в асимметрический, что приводит к существованию ещё одного изомерного полиола по второму атому углерода.



Восстановление глюкозы в сорбит является одной из стадий промышленного синтеза аскорбиновой кислоты.



Окисление кетоз происходит под действием сильных окислителей и сопровождается деструкцией углеродного скелета. Разрыв связи может происходить двумя способами: между первым и вторым, а также вторым и третьим атомами углерода. При этом все концевые атомы углерода окисляются с образованием карбоксильных групп.

При окислении D-фруктозы образуется четыре продукта реакции. При разрыве связи между первым и вторым атомами углерода образуются муравьиная и D-арабиновая кислоты. При разрыве связи между вторым и третьим атомами углерода образуются щавелевая и мезовинная кислоты:

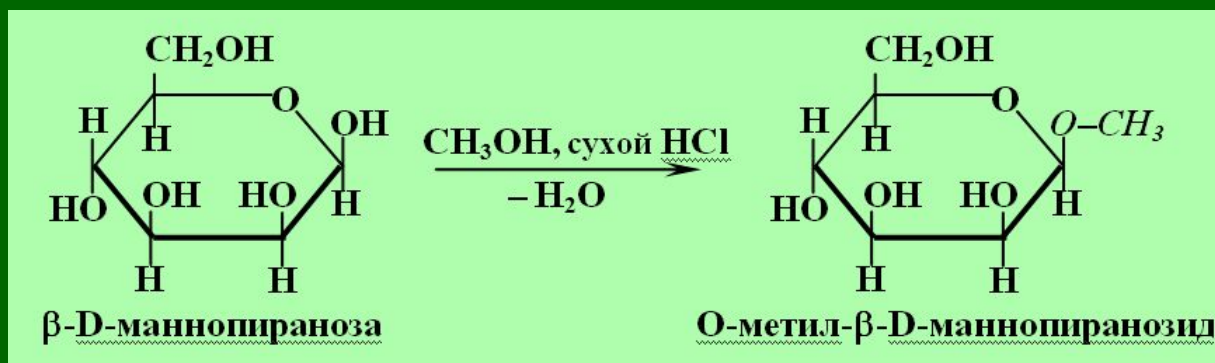


Тот факт, что не только альдозы, но и кетозы дают реакцию «серебряного зеркала» (со слабым окислителем – аммиачным раствором гидроксида серебра) объясняется тем, что реакция идёт в щелочной среде, где возможны таутомерные превращения кетоз в эпимерные им альдозы. Образующиеся альдозы и выступают в качестве сильного восстановителя.

Образование простых эфиров

Простые эфиры получают при взаимодействии гидроксильных групп моноз с алкилгалогенидами. Одновременно в реакцию вступают как полуацетальная, так и спиртовые гидроксигруппы. Полуацетальная группа –ОН более реакционноспособна, поэтому образование простого эфира по этой группе протекает быстрее. Образующиеся при этом моноэфиры называют гликозидами (пиранозидами и фуранозидами).

Простые эфиры, образованные спиртовыми гидроксильными группами не гидролизуются, а гликозидная связь легко подвергается гидролизу в щелочной среде. Растворы гликозидов не мутаротируют.



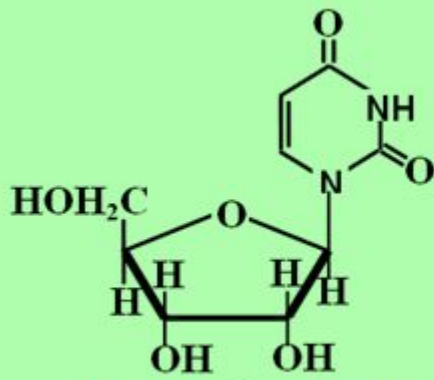
Классификация гликозидов

Гликозидами называют не только ацетали углеводов, образующиеся при взаимодействии со спиртами, но и продукты, образующиеся при взаимодействии полуацетального гидроксила с другими соединениями. Связь, которую образует полуацетальный гидроксил, также называют гликозидной.

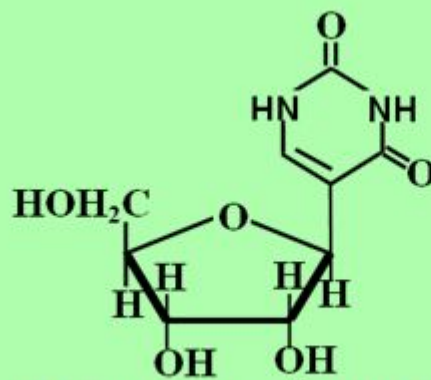
В зависимости от размера цикла гликозиды подразделяются на пиранозиды и фуранозиды.

Неуглеводная часть гликозида называется агликоном («не сахар»).

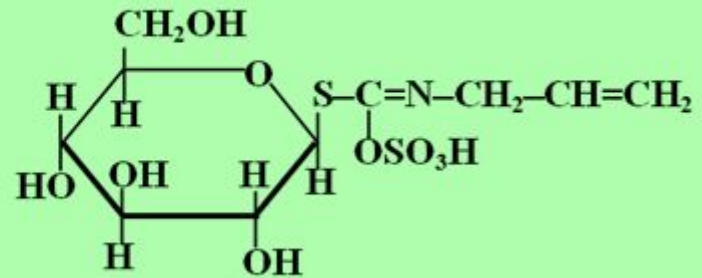
Гликозиды могут классифицироваться в зависимости от того через какой атом агликон связан с сахарной частью гликозида: С-гликозиды, О-гликозиды, N-гликозиды, S-гликозиды.



уридин – N-гликозид



псевдоуридин – С-гликозид



синигрин – S-гликозид

Образование сложных эфиров

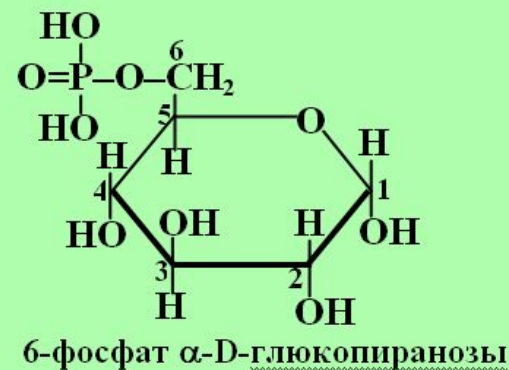
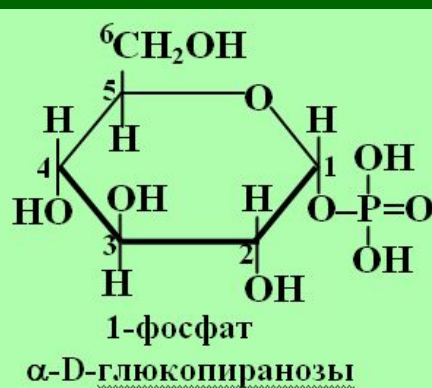
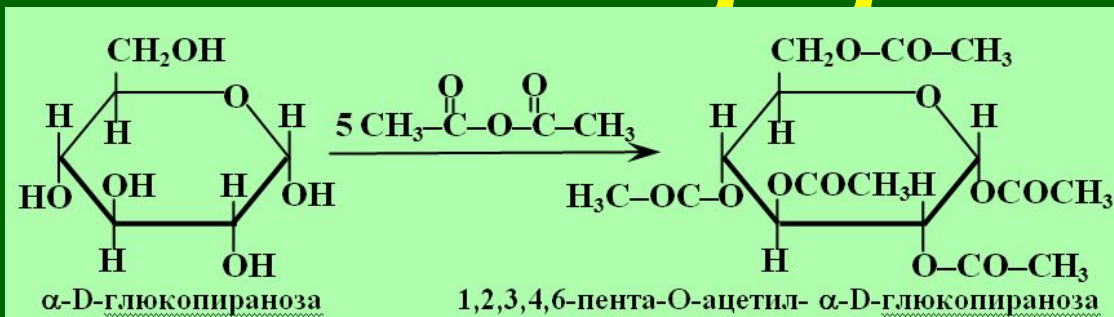
Сложные эфиры можно получить, действуя на моносахариды ангидридами органических кислот.

Например, при взаимодействии с уксусным ангидридом получают ацетильные производные моносахаридов.

Сложные эфиры гидролизуются как в кислой, так и щелочной средах.

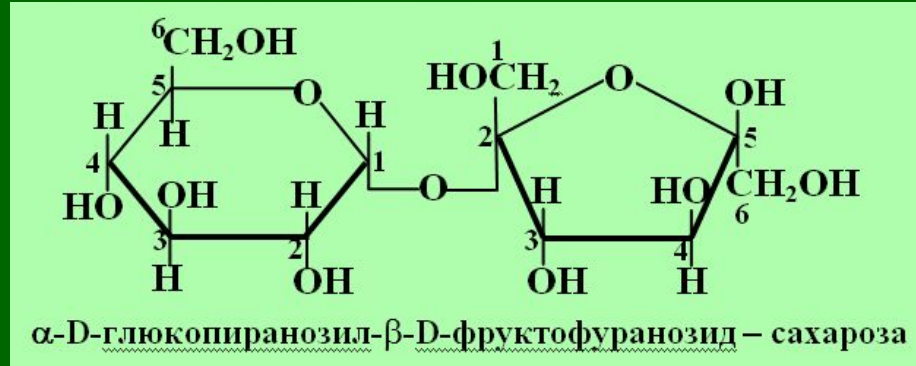
Большое значение имеют эфиры фосфорной кислоты – фосфаты, содержащиеся во всех растительных и животных организмах. К ним, прежде всего, относятся фосфаты D-глюкозы: 1-фосфат D-глюкозы получается при гидролизе гликогена с помощью фермента фосфорилазы; 6-фосфат глюкозы образуется на первой стадии гликолиза (катаболизма глюкозы в организме).

Фосфаты D-рибозы и 2-дезоксид-рибозы служат структурными элементами ДНК, РНК, АТФ и ряда коферментов.

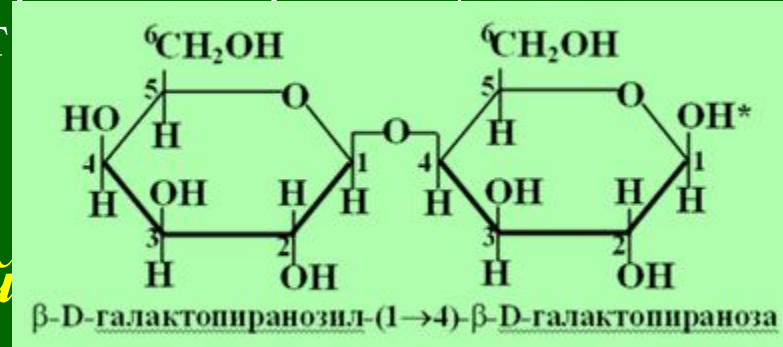


Дисахариды

Дисахариды (биозы) - продукт конденсации двух молекул моносахаридов, соединенных O-гликозидной связью. Если в реакции конденсации принимают участие оба полуацетальных гидроксила и два остатка моноз соединяются *гликозид-гликозидной связью*, образуется **невосстанавливающий** дисахарид. Такой дисахарид не содержит гликозидный гидроксил, не может переходить в открытую альдегидную форму и поэтому не восстанавливает окислов металлов (не вступает в реакции с гидроксидом меди или в реакцию «серебряного зеркала»).



Если в реакции конденсации принимают участие один полуацетальный и один спиртовой гидроксил и два остатка моноз соединяются *гликозид-гликозной связью*, образуется **восстанавливающий** дисахарид. Такой дисахарид содержит гликозидный гидроксил, за счёт которого может переходить в открытую альдегидную форму и выступать в качестве восстановителя.



Олигосахариды в природе

Сахароза (тростниковый сахар, свекловичный сахар) чрезвычайно распространена в растениях. Невосстанавливающий дисахарид.

Мальтоза (солодовый сахар) состоит из двух остатков α -D-глюкопиранозы, связанных α -1,4-гликозидной связью. Мальтоза образуется при гидролизе крахмала под действием фермента амилазы; если долго жевать хлеб можно почувствовать сладковатый вкус мальтозы, образующейся из крахмала хлеба под действием амилазы слюны. Восстанавливающий дисахарид.

Целлобиоза состоит из двух остатков β -D-глюкопиранозы, связанных β -1,4-гликозидной связью. Является структурной единицей клетчатки (целлюлозы). Восстанавливающий дисахарид.

Лактоза (молочный сахар) состоит из остатков β -D- галактопиранозы и α -D-глюкопиранозы, связанных β -1,4- гликозидной связью. Содержится только в молоке млекопитающих, восстанавливающий дисахарид. В организме гидролизуется под действием фермента лактазы, при недостаточности которого наблюдается неспособность переваривать лактозу. Поэтому при потреблении молока людьми с лактазным дефицитом, лактоза не переваривается, а сбрасывается кишечной микрофлорой с неприятными последствиями (метеоризм, диарея).

Трегалоза (грибной сахар) состоит из двух остатков α -D- глюкопиранозы, связанных за счёт полуацетальных гидроксильных групп, поэтому трегалоза не восстанавливающий дисахарид. Содержится в грибах и некоторых растениях. В дрожжах содержание трегалозы достигает 18 % на сухое вещество.

Другие дисахариды, такие как мелибиоза, гентибиоза, тураноза, примвероза и т.д. встречаются редко.

Трисахариды встречаются редко. Трисахарид рафиноза, состоящий из галактозы, глюкозы и фруктозы, содержится в сахарной свекле. Является восстанавливающим трисахаридом. Другие трисахариды (генцианоза, мелецитоза, маннинотриоза, целлотриоза, плантеоза) встречаются чрезвычайно редко.

Тетрасахарид стахиоза состоит из двух остатков галактозы, одного остатка глюкозы и одного остатка фруктозы. Стахиоза содержится в семенах люпина, сои, гороха, восстанавливающий тетрасахарид.

Циклические олигосахариды – циклодекстрины образуются при гидролизе крахмала под действием амилазы. Состоят из 6...10 остатков D-глюкозы, связанных α -1,4-гликозидными связями. Циклодекстрины образуют цветные комплексы с йодом, причём молекулы йода лежат внутри полости циклодекстрина.

Полисахариды

Полисахариды или полиозы – это высокомолекулярные углеводы. По химической природе это полигликозиды.

В молекулах полисахаридов много остатков моносахаридов связаны друг с другом гликозидными связями. При этом для связи с предыдущим остатком новый остаток предоставляет спиртовую гидроксильную группу, чаще всего при 4-м или 6-м атомах углерода. Для связи с последующим остатком предыдущий остаток предоставляет гликозидный (полуацетальный) гидроксил.

В полисахаридах растительного происхождения в основном осуществляются (1→4)- и (1→6) связи. Полисахаридные цепи могут быть разветвлёнными или неразветвлёнными (линейными).

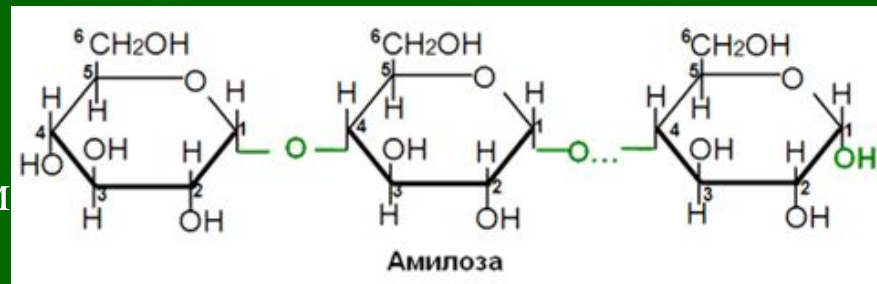
Полисахариды гидролизуются в кислой среде и устойчивы к гидролизу в кислой среде. Полный гидролиз приводит к образованию моносахаридов или их производных, неполный – к ряду промежуточных олигосахаридов, в том числе и дисахаридов.

Гомополисахариды состоят из остатков одного моносахарида, например: крахмал, целлюлоза, гликоген и др.

Гетерополисахариды состоят из остатков разных моносахаридов. Гетерополисахариды в организме связаны с белками и образуют сложные надмолекулярные комплексы. Примерами гетерополисахаридов могут служить гиалуроновая кислота и гепарин.

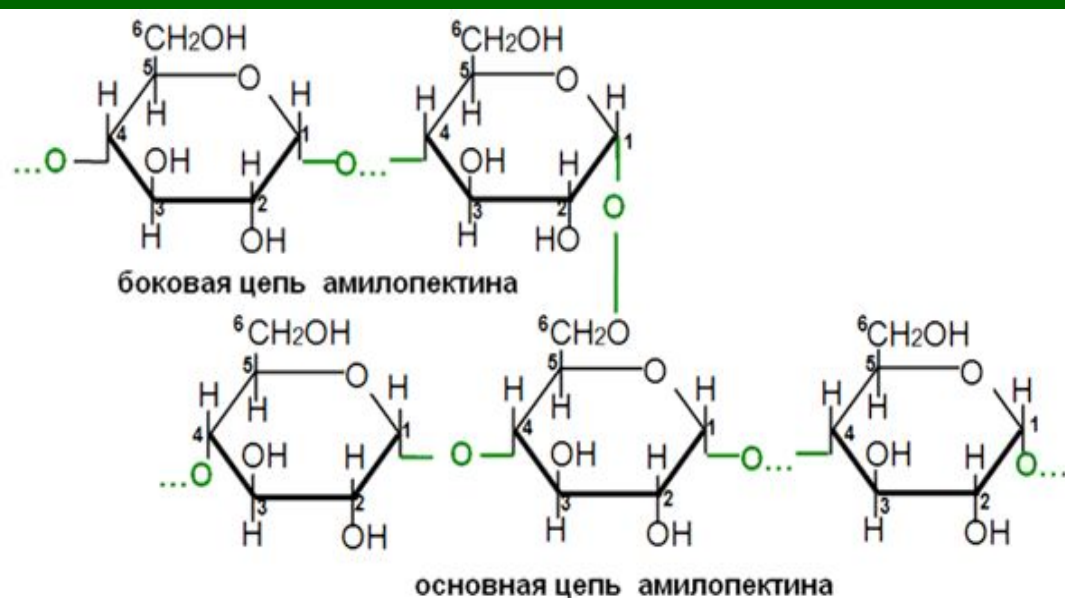
Крахмал

Крахмал является главным запасным питательным веществом растений. Гомополисахариды крахмала делятся на две фракции: амилозу (15 - 25%) и амилопектин (75 - 85%). **Амилоза ($C_6H_{10}O_5$)_n**. Полисахариды амилозы представляют собой неразветвленные или малоразветвленные цепочки, содержащие около 200 остатков глюкозы. Амилоза имеет кристаллическое строение. Растворима в горячей воде, но при стоянии растворов вскоре выпадает в осадок. Дает с йодом синее окрашивание. Легко гидролизуется ферментами и кислотами до мальтозы и глюкозы.



Амилопектин ($C_6H_{10}O_5$)_n

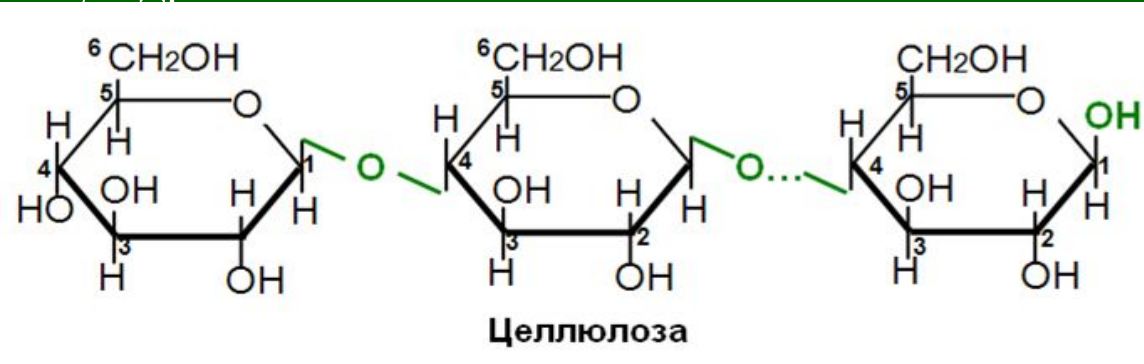
Молекулы амилопектина более сложны, чем амилозы. Они представляют собой сильно разветвленные цепи, содержащие около 4000 остатков глюкозы и 0,4% фосфорной кислоты. Амилопектин в горячей воде не растворяется, но сильно набухает и дает клейстер. Йодом окрашивается в фиолетовый цвет.



Целлюлоза (клетчатка)

Целлюлоза или клетчатка – наиболее распространенный растительный полисахарид. Она выполняет роль опорного материала растений. В хлопке содержится почти 100 % целлюлозы, в древесине – 50...70 %.

Целлюлоза построена из остатков β -D-глюкопиранозы, которые связаны между собой $\beta(1\rightarrow4)$ -гликозидными связями. Цепь не имеет разветвлений, в ней содержится 2500-12000 β -D-глюкозных остатков (молекулярная масса 0,4-2 млн).



Цепь целлюлозы имеет вид нити, спиралеобразно закрученной вокруг своей оси и удерживаемой в таком положении водородными связями гидроксильных групп остатков глюкозы. Отдельные нити соединяются межмолекулярными водородными связями в пучки, имеющие характер волокон. Это обеспечивает особые механические свойства клетчатки – высокую прочность и упругость целлюлозы, отсутствие растворимости в большинстве растворителей.

Благодаря наличию свободных спиртовых гидроксильных групп целлюлоза способна реагировать со спиртами и кислотами с образованием эфиров. Из растворов ацетата целлюлозы в ацетоне изготавливают ацетатное волокно.

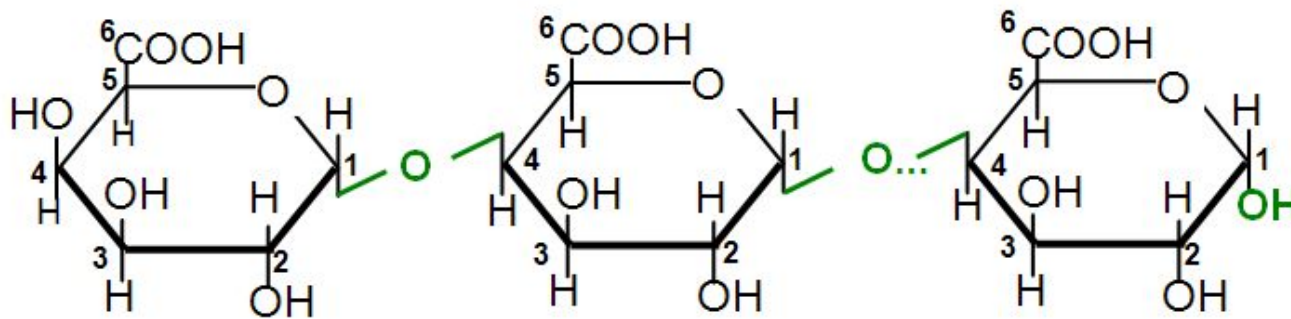
Клетчатка легко гидролизуется кислотами. Продуктами гидролиза являются целлодекстрины, целлобиоза и глюкоза.

Целлюлоза не расщепляется ферментами желудочно-кишечного тракта человека и не может быть питательным веществом, но способствует регулированию функции желудочно-кишечного тракта, стимулирует перистальтику толстого кишечника.

Пектиновые вещества

Пектиновые вещества содержатся в плодах и овощах, для них характерно желеобразование в присутствии органических кислот, что используется в пищевой промышленности для изготовления желе и мармеладов.

В основе пектиновых веществ лежит пектовая - полигалактуроновая кислота. Пектовая кислота состоит из остатков D-галактуроновой кислоты, связанных $\alpha(1 \rightarrow 4)$ -гликозидной связью.



Полигалактуроновая кислота

Некоторые пектиновые вещества оказывают противоязвенное действие и являются основой ряда препаратов, например, плантаглюцид из подорожника.

Гетерополисахариды

Альгиновые кислоты содержатся в бурых водорослях. Неразветвленная цепь построена из соединенных (1→4)-связями остатков D-маннуроновой и L-гулууроновой кислот.

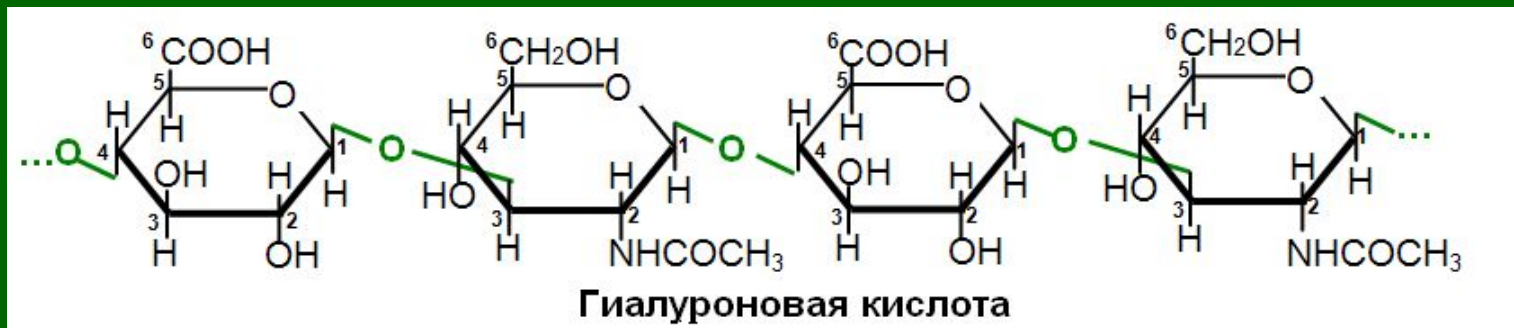
Альгиновые кислоты как гелеобразователи используются в пищевой промышленности. Морские водоросли служат источником многих полисахаридов. Например, широко применяемый в биохимических исследованиях **агар** представляет собой гетерополисахарид, содержащий большое число сульфатных групп. Агар состоит из смеси агарозы и агаропектина. В полисахаридной цепи агарозы чередуются остатки D-галактозы и L-лактозы.

Полисахариды соединительной ткани. Соединительная ткань распределена по всему организму и обуславливает прочность и упругость органов, эластичность их соединения, стойкость к проникновению инфекций. Полисахариды соединительной ткани связаны с белками.

Наиболее полно изучены **хондроитинсульфаты** (кожа, хрящи, сухожилия), **гиалуроновая кислота** (стекловидное тело глаза, пуповина, хрящи, суставная жидкость), **гепарин** (печень). Эти полисахариды обладают общими чертами в строении: их неразветвленные цепи построены из дисахаридных остатков, в состав которых входят уроновые кислоты (D-глюкуроновая, D-галактуроновая, L-идуроновая) и N-ацетилгексозамины (N-ацетилглюкозамин, N-ацетилгалактозамин). Некоторые из них содержат остатки серной кислоты.

Строение некоторых гетерополисахаридов

Гиалуроновая кислота построена из дисахаридных остатков, соединенных $\beta(1\rightarrow4)$ -гликозидными связями. Дисахаридный фрагмент состоит из остатков D-глюкуроновой кислоты и N-ацетил-O-глюкозамина, связанных $\beta(1\rightarrow3)$ -гликозидной связью. Гиалуроновая кислота имеет большую молекулярную массу – 2-7 млн., растворы обладают высокой вязкостью, с чем связывают её барьерную функцию, обеспечивающую непроницаемость соединительной ткани для патогенных микроорганизмов.



Хондроитинсульфаты состоят из дисахаридных остатков N-ацетилированного хондрозина, соединенных $\beta(1\rightarrow4)$ -гликозидными связями. В состав хондрозина входят D-глюкуроновая кислота и D-галактозамин, связанные между собой $\beta(1\rightarrow3)$ -гликозидной связью.

Сульфатная группа образует эфирную связь с гидроксильной группой N-ацетил-O-галактозамина, находящейся либо в 4-м, либо в 6-м положении. Молекулярная масса хондроитинсульфатов составляет 10 000 - 60 000.

Хондроитинсульфаты и гиалуроновая кислота содержатся не в свободном, а в связанном виде с полипептидными цепями.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ