



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«БАШКИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
МИНИСТЕРСТВА ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ХИМИИ

Лекция № 6

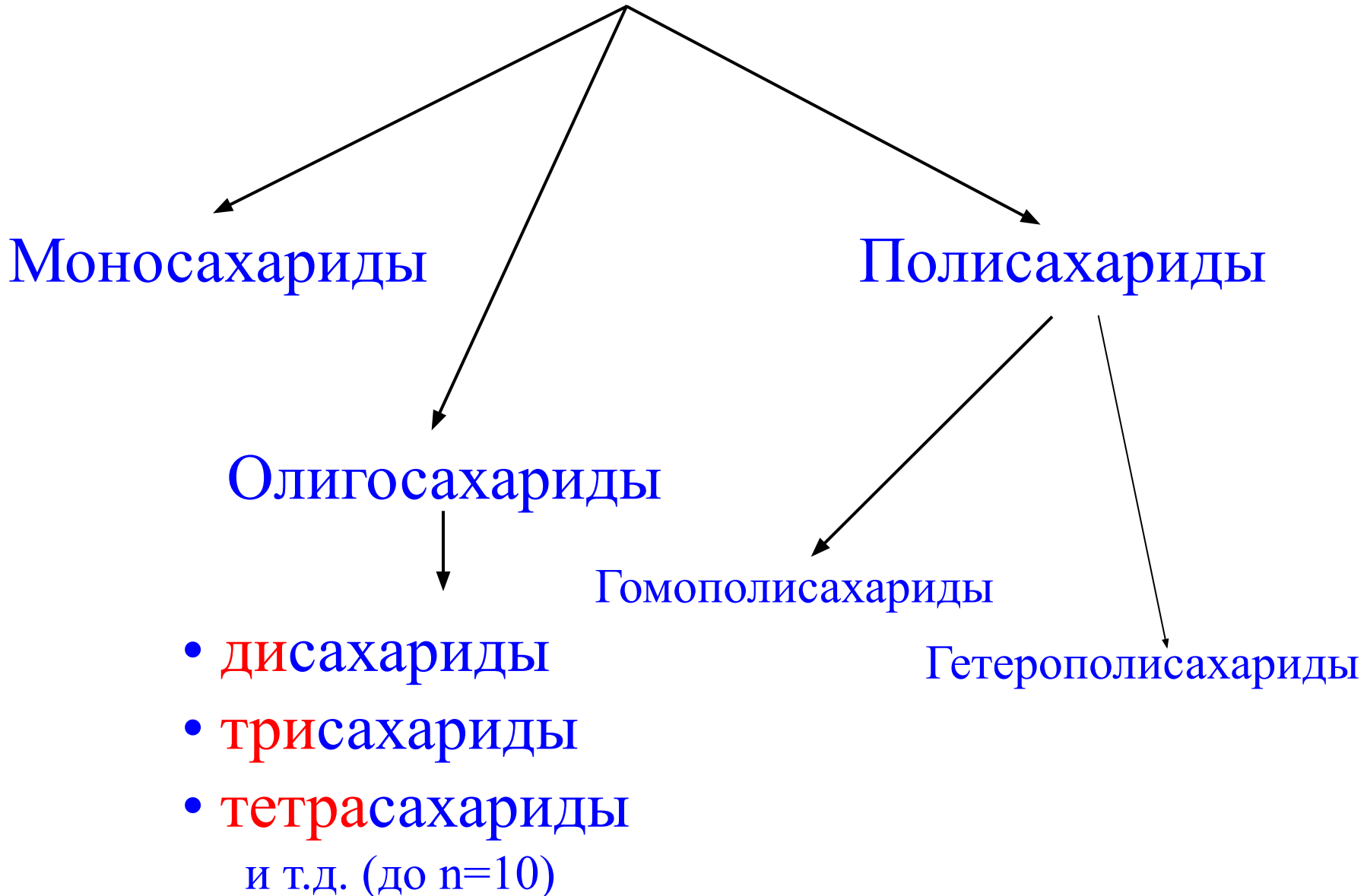
МОНОСАХАРИДЫ. ДИ- и ПОЛИСАХАРИДЫ.

Углеводы – это многоатомные альдегидо- или кетоспирты (полиоксикарбонильные соединения) и их производные с общей формулой $C_n(H_2O)_m$.

• **Биологическая роль:**

- 1 - энергетический материал для жизнедеятельности человека; составляют 55-65% пищи;
- 2 - структурная функция – входят в состав гликопротеинов, нуклеиновых кислот, являются компонентами биомембран клетки;
- 3 - запасная, резервная функция: гликоген – запасной углевод организма; при необходимости способен превращаться в жиры и откладываться;
- 4 - иммунологические свойства - входят в состав антител (γ -глобулинов крови);
- 5 - некоторые проявляют биологическую активность: гепарин (антикоагулянт крови), сердечные гликозиды (лечебные препараты), мукополисахариды (связывают воду и ионы).

Углеводы



- **Моносахариды** – это простые углеводы, которые в растворе не гидролизуют.

Классификация.

1. По количеству атомов С на:

- а) триозы (С3)
- б) тетрозы (С4)
- в) пентозы (С5) (рибоза, дезоксирибоза, ксилоза)
- г) гексозы (С6) (глюкоза, галактоза, манноза, фруктоза)

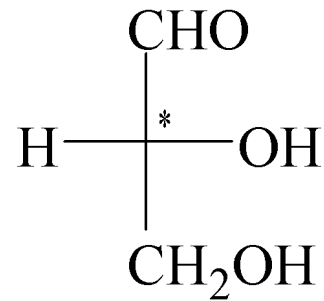
2. По главной функциональной группе:

- а) альдозы (глюкоза, галактоза, манноза, рибоза, ксилоза)
- б) кетозы (фруктоза)

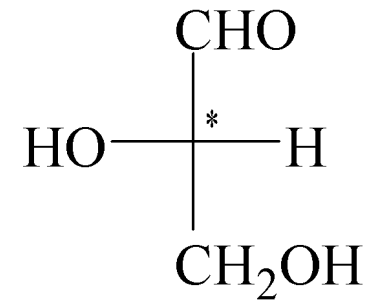
СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ.

D-L формы сахаров. Оптическая изомерия.

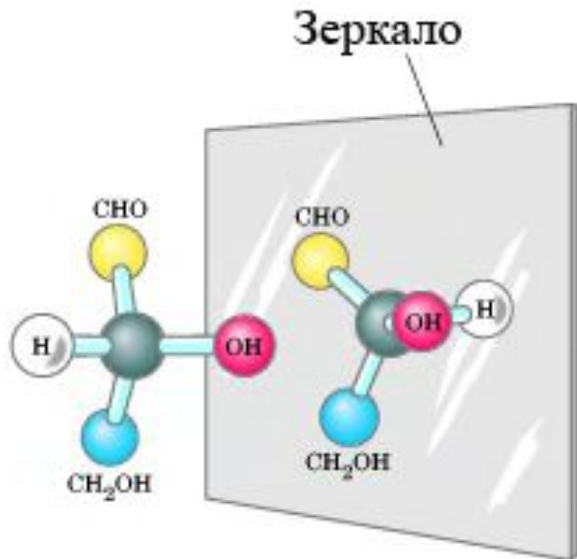
D или **L** форма определяется исходя из расположения **ОН**-группы относительно хирального атома **C***.



D-Форма

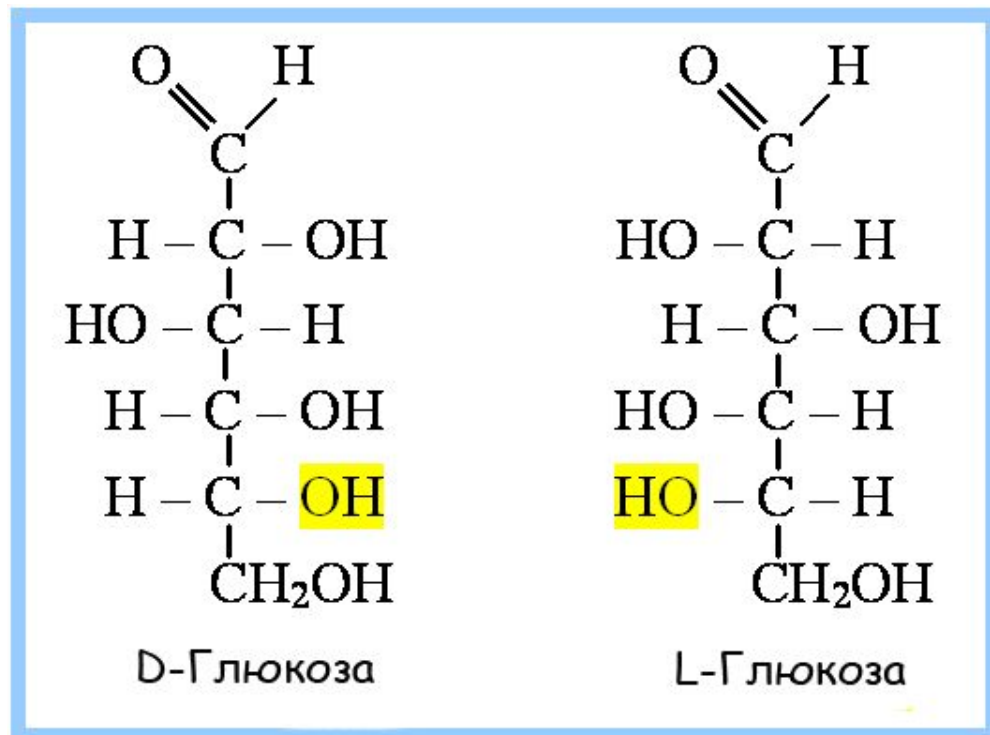


L-Форма



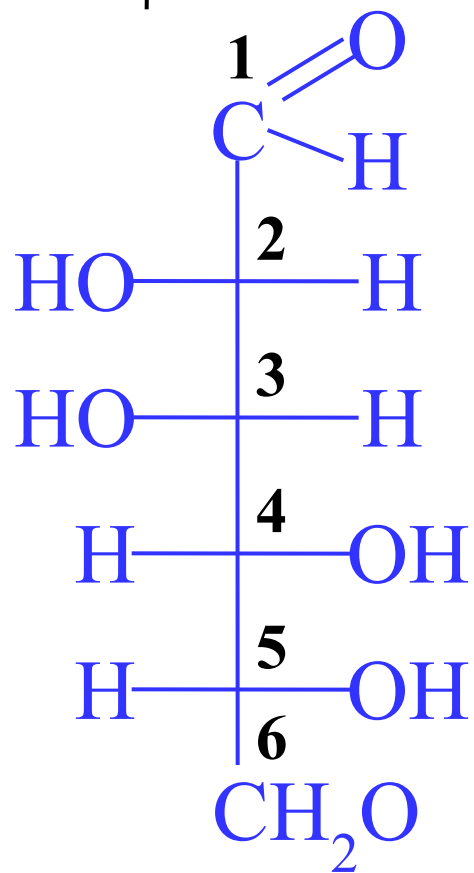
Для сахаров с несколькими хиральными атомами С, **D** или **L** форма определяется по наиболее дальнему атому С от альдо- или кето-группы.

Большинство природных моносахаридов являются **D**-изомерами.

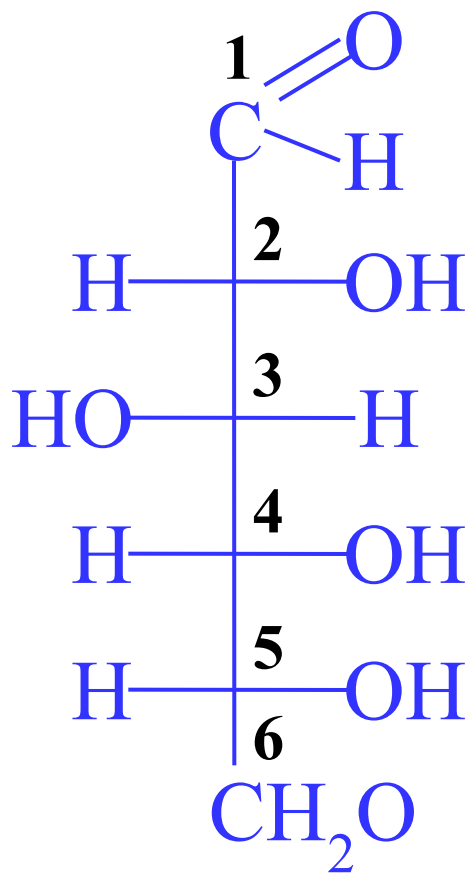


диастереомеры

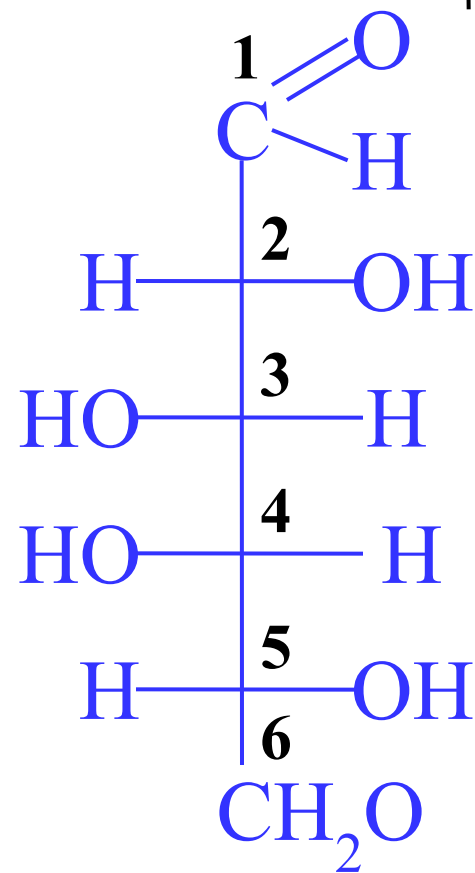
альдогексозы



D-манноза



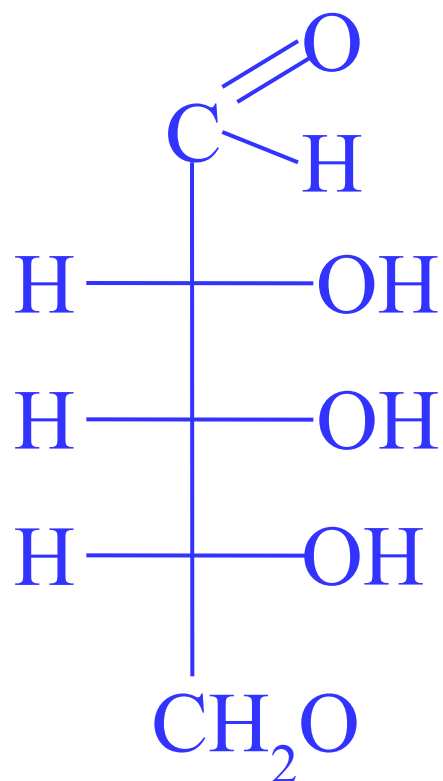
D-глюкоза



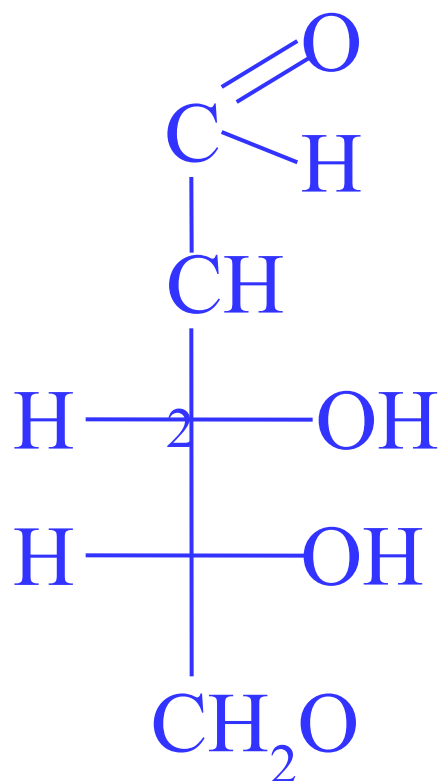
D-галактоза

эпимеры

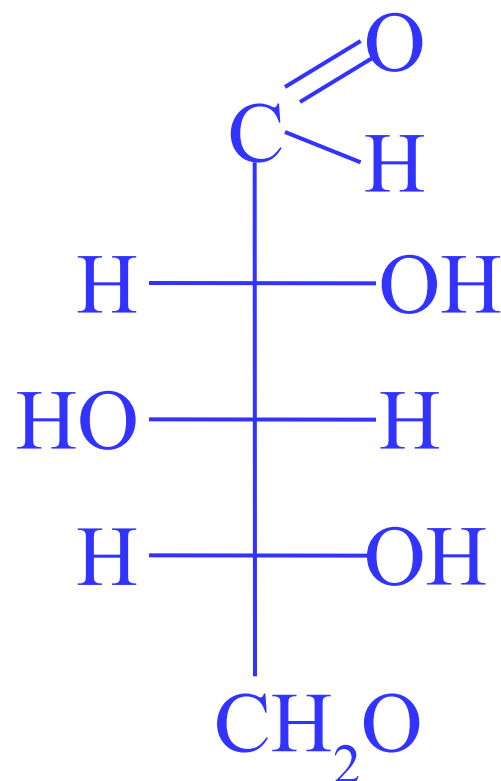
эпимеры



D-рибоза



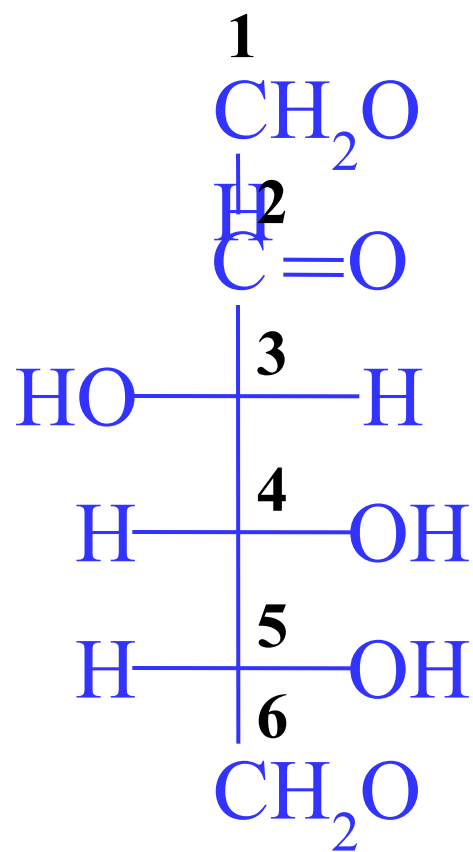
D-дезоксирибоза



D-ксилоза

альдопентозы

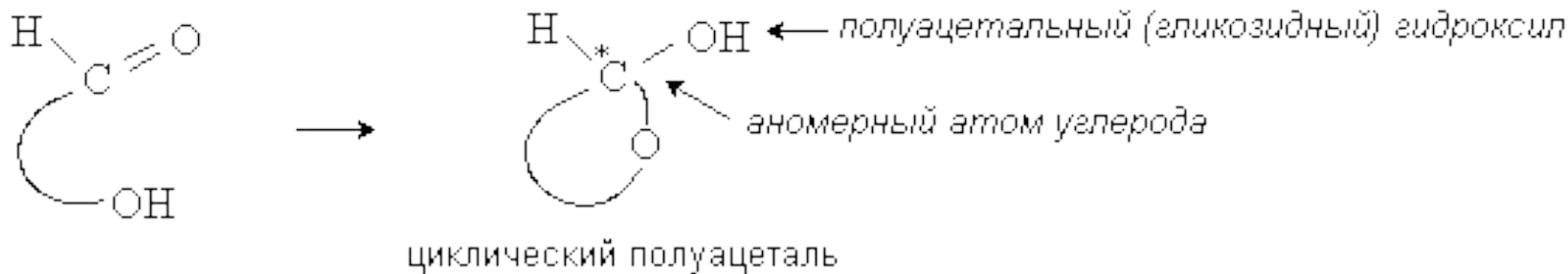
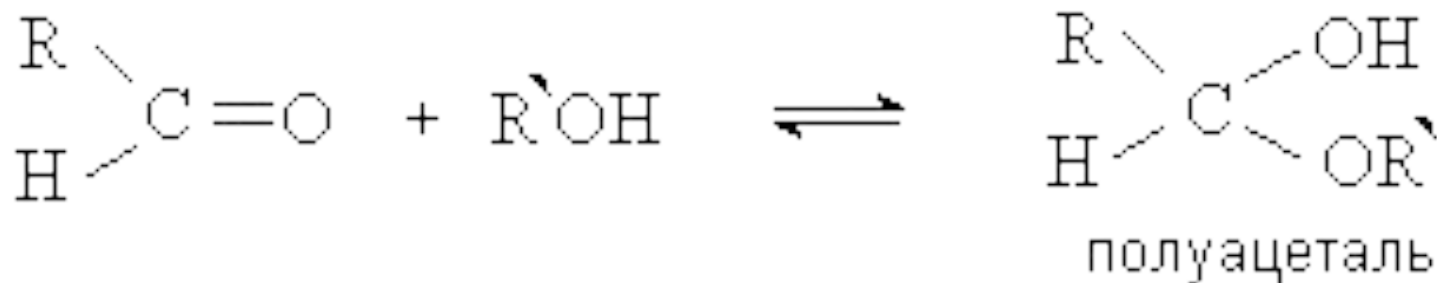
кетогексоза



D-фруктоза

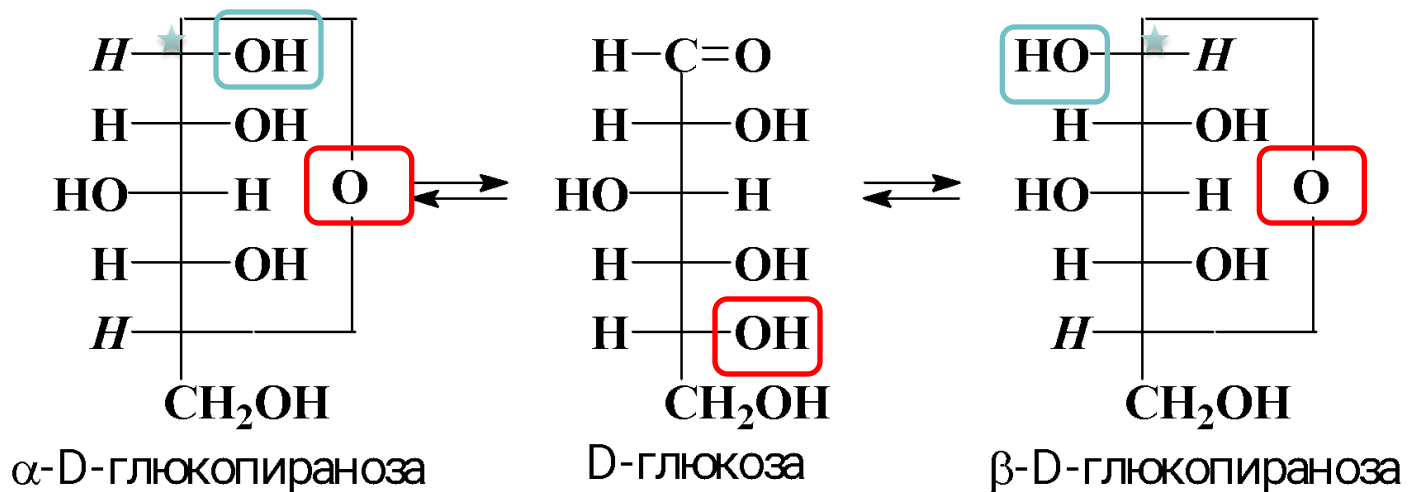
*Цикло-оксо-таутомерия
моносахаридов*

Пентозы и гексозы могут циклизоваться, формируя внутримолекулярные полуацетали и полукетали.



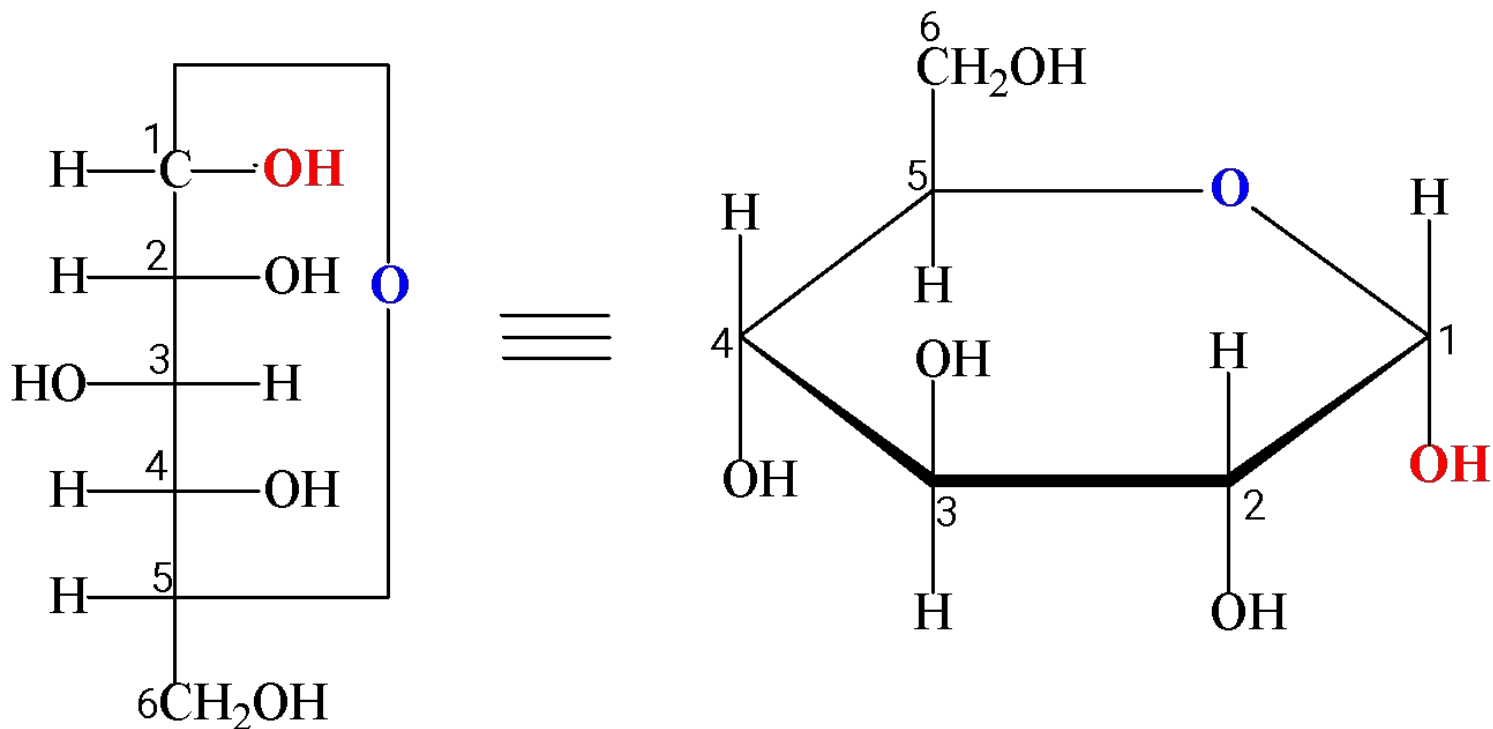
МОНОСАХАРИДЫ

- Таутомерное равновесие глюкозы можно записать в формулах **Фишера** (линейная) и **Колли-Толленса** (циклическая).
- В циклической молекуле моносахарида появляется дополнительный **центр асимметрии** атом **C1**.



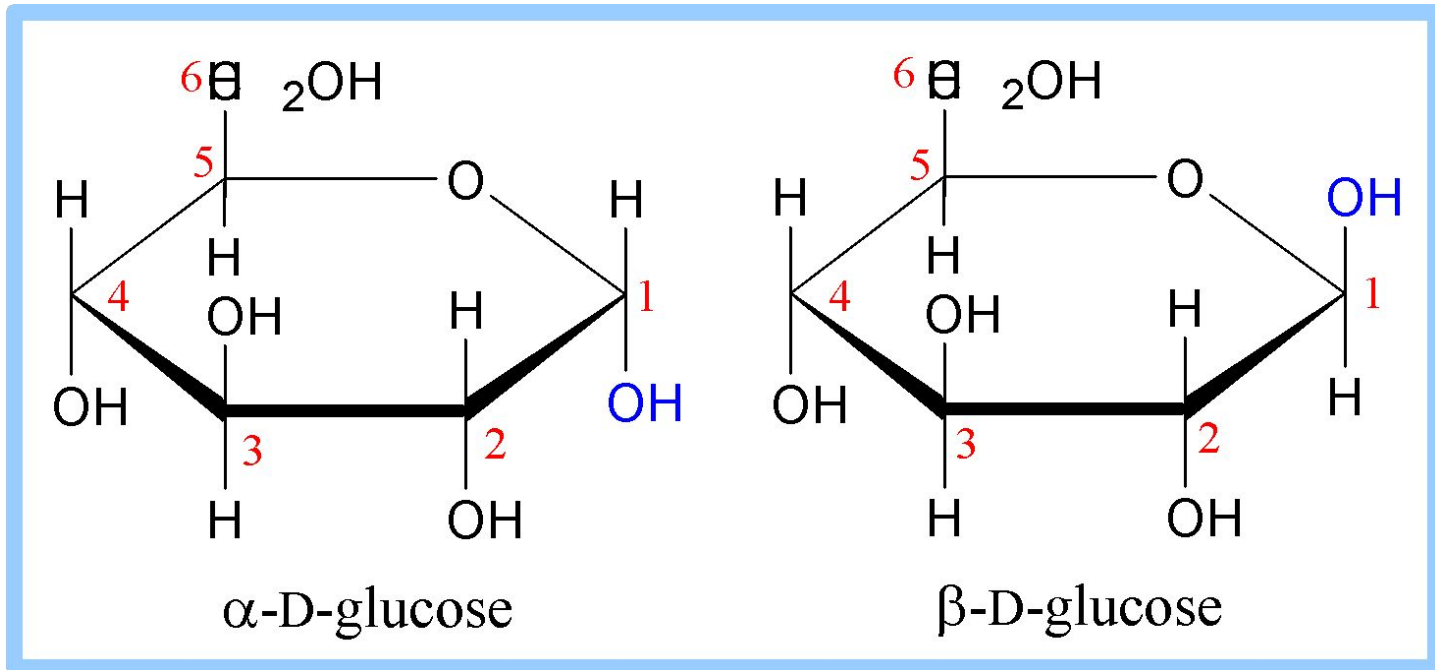
Формулы Хеуорса.

Полуацетальная форма моносахарида, образованная за счет гидроксила у С-5, имеет шестичленный цикл и называется *пиранозной* (от названия гетероцикла пирана).



α -D-Глюкопираноза

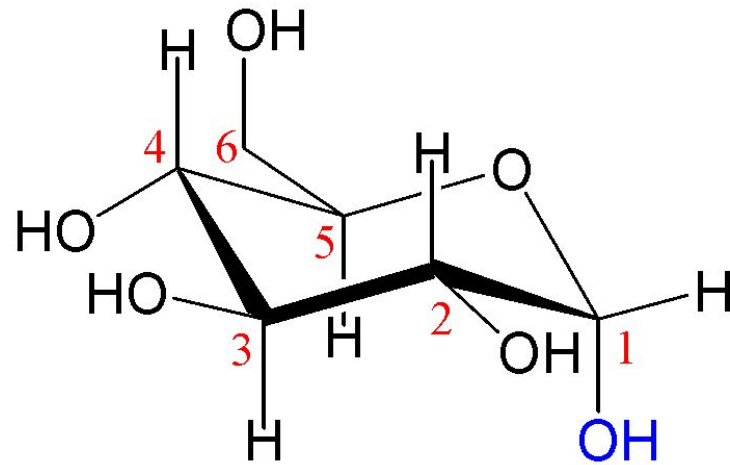
Аномерия



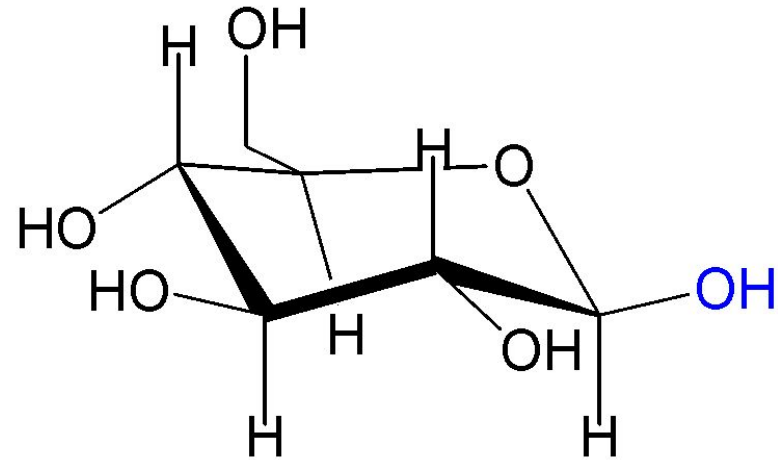
Аномеры – это изомеры, различающиеся по конфигурации аномерного атома углерода.

- ◆ α (ОН **под** плоскостью кольца)
- ◆ β (ОН **над** плоскостью кольца).

Пространственная конформация



α -D-glucopyranose



β -D-glucopyranose

В пространстве пиранозное кольцо представлено в конформациях типа «кресло» и «ванна»

МОНОСАХАРИДЫ. Химические свойства

- Основные типы реакционной способности моносахаридов определяются наличием в их таутомерных формах:

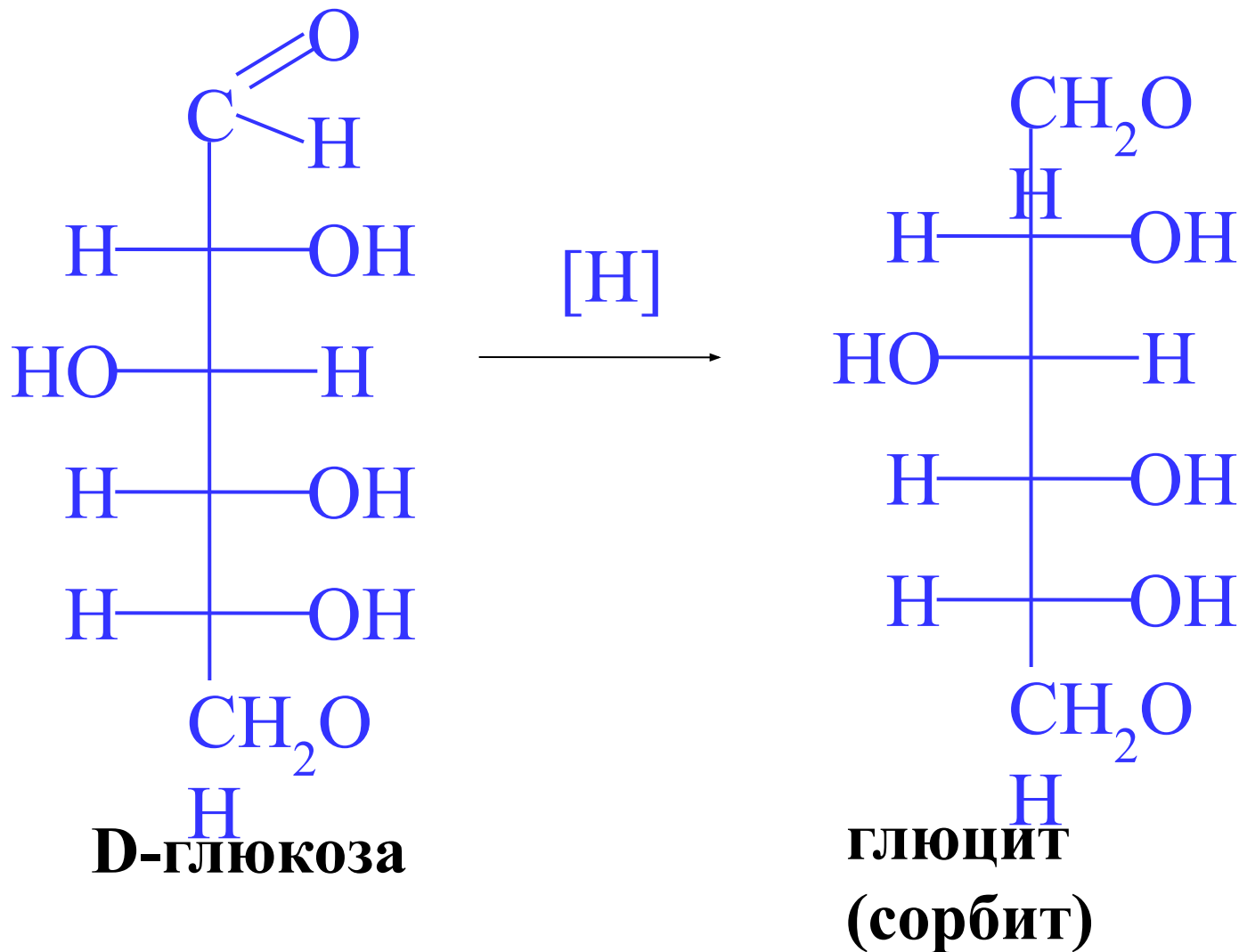
карбонильной группы,

полуацетального гидроксила,

спиртовых гидроксильных групп.

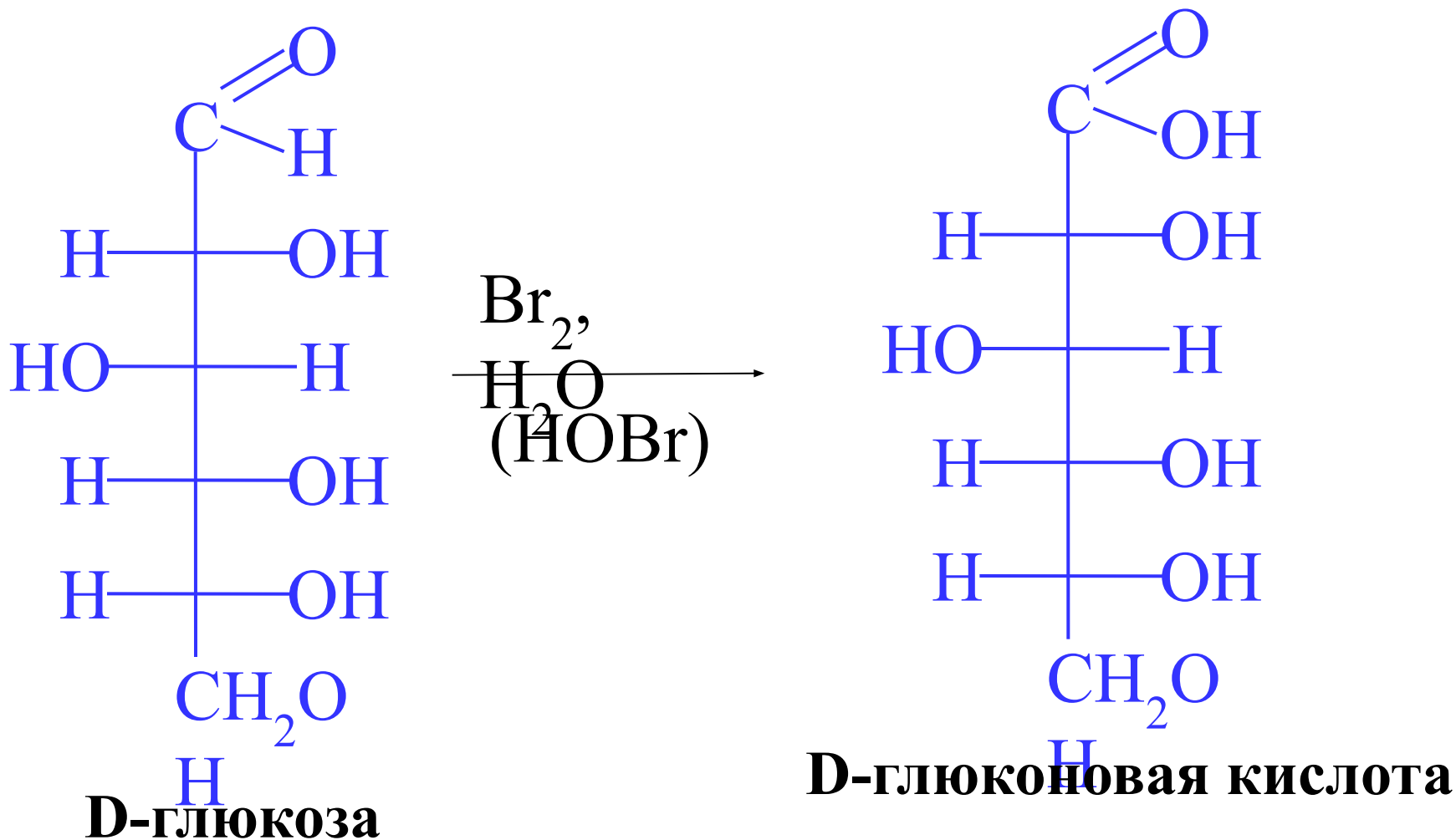
Реакции по карбонильной группе

Восстановление моносахаридов



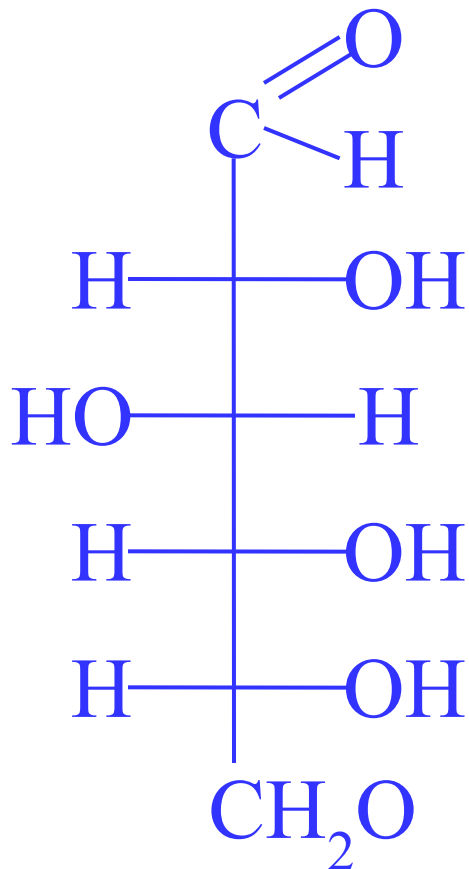
Окисление моносахаридов

Слабыми окислителями в нейтральной и слабокислой среде

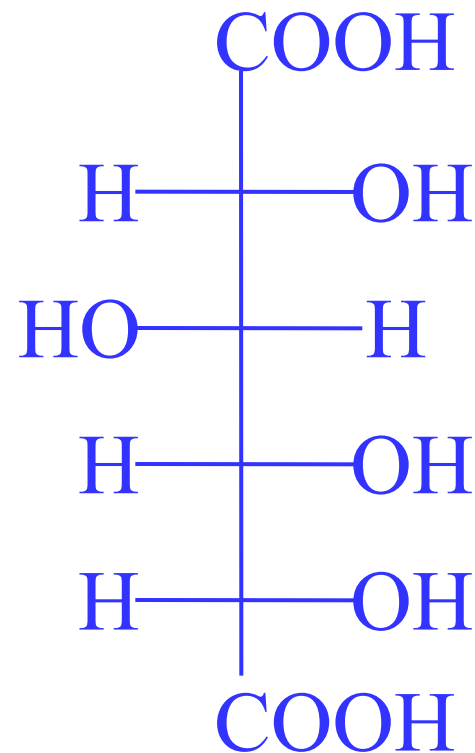
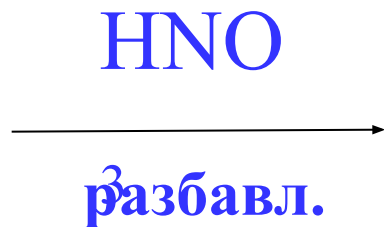


Окисление моносахаридов

Сильными окислителями в сильнокислой среде



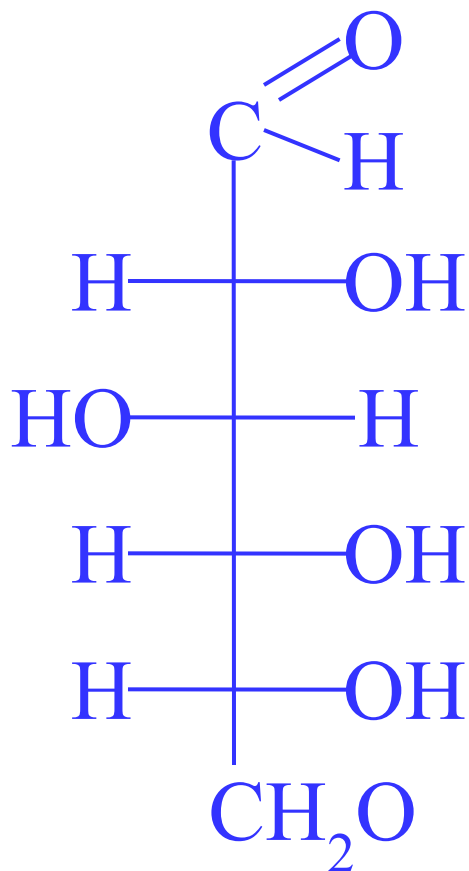
D-глюкоза



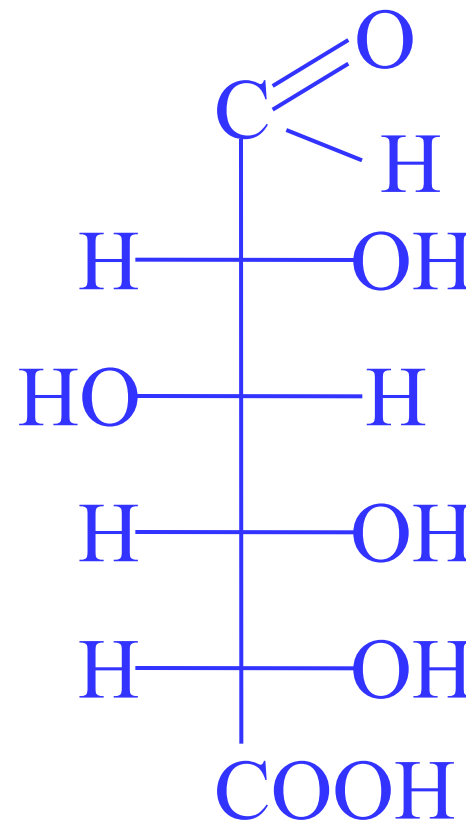
D-глюкарная кислота

Окисление моносахаридов

Ферментативное



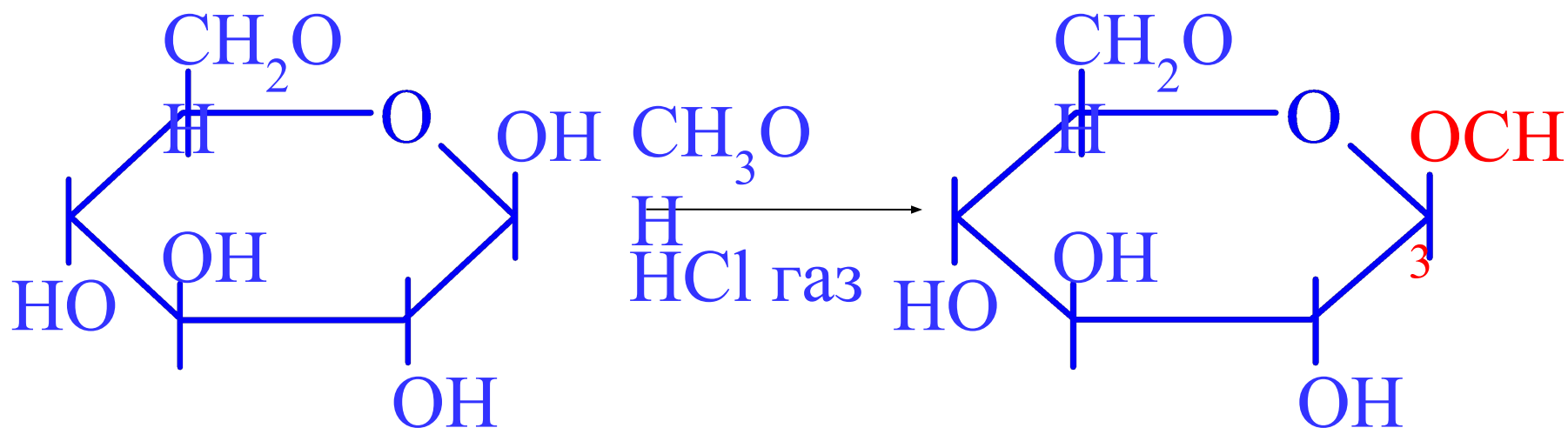
D-глюкоза



D-глюкуроновая кислота

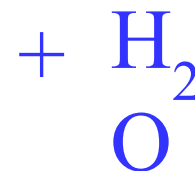
Реакции по полуацетальному гидроксилу

Образование O-гликозидов

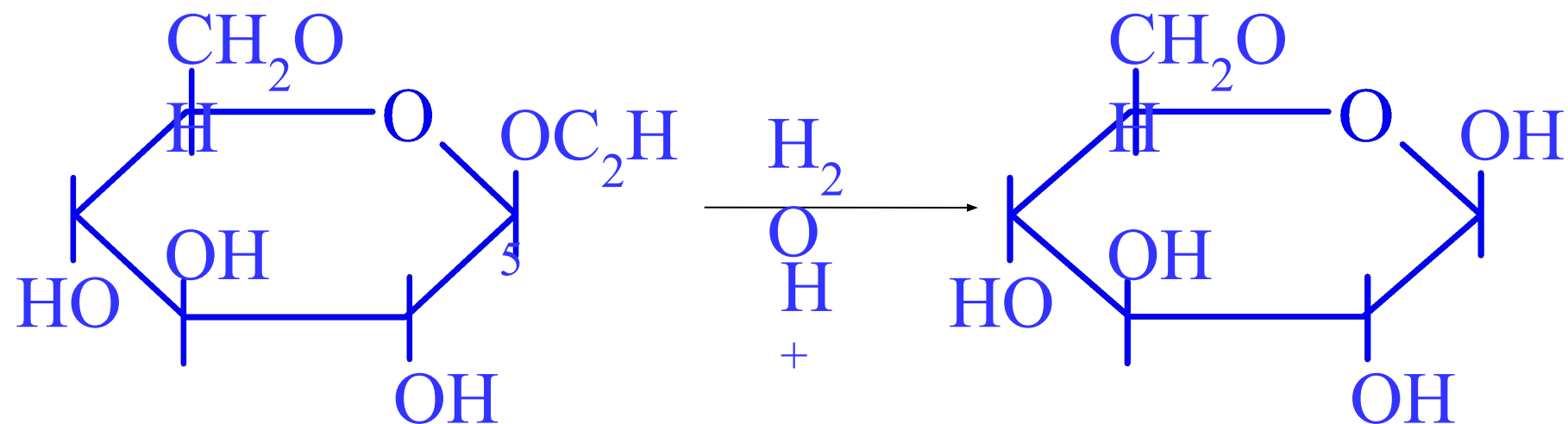


β -D-глюкопираноза

O-метил- β -D-
глюкопиранозид



Гидролиз гликозидов

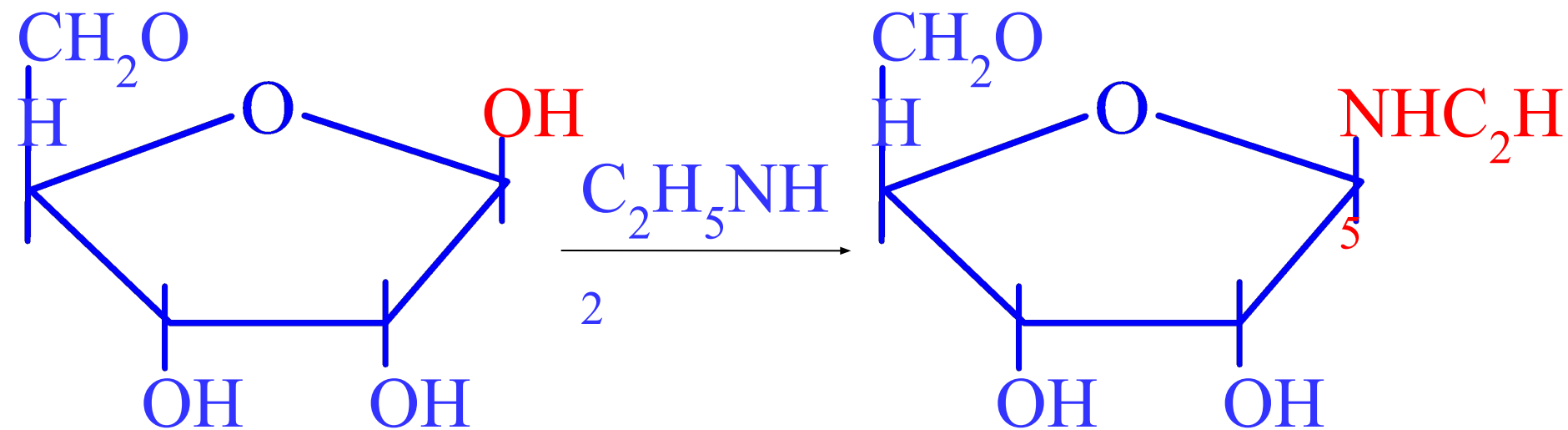


**О-этил-β-D-
глюкопиранозид**

β-D-глюкопираноза

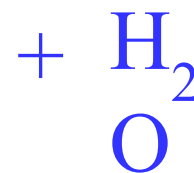
+ C₂H₅O
H

Образование *N*-гликозидов



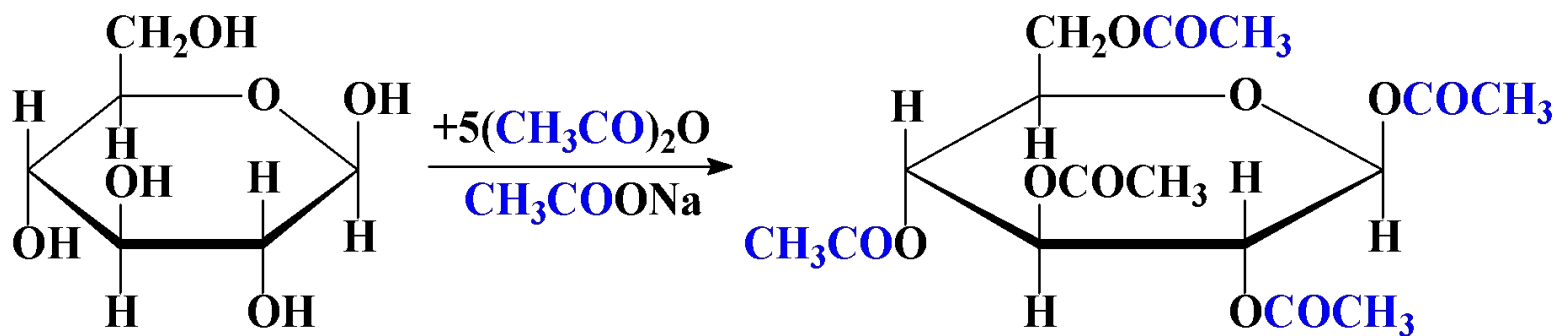
β -D-рибофураноза

N-этил- β -D-рибофуранозид



Реакции по спиртовым гидроксилам

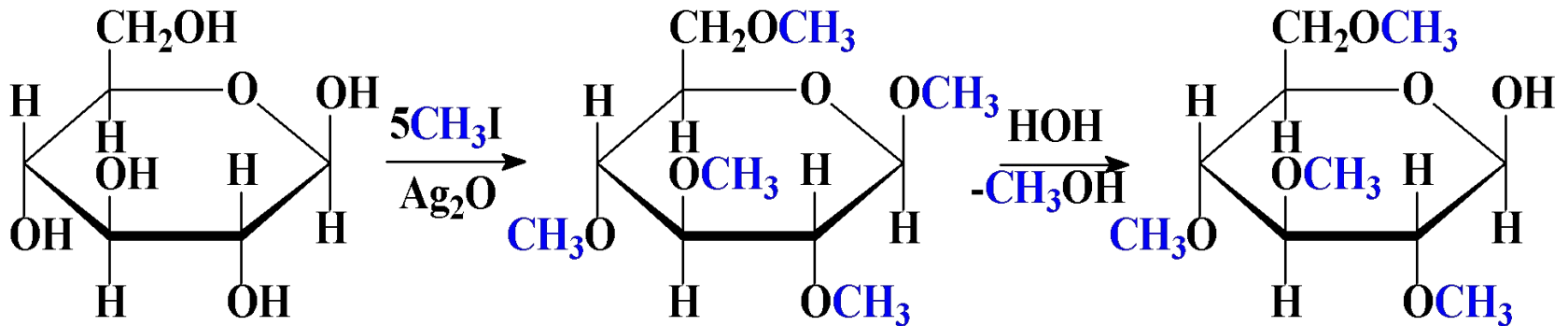
- **Ацилирование** обычно проводится ангидридами кислот в присутствии очень слабых оснований (например, ацетата натрия)



Пентаацетил- β -D-глюкопираноза

Реакции по спиртовым гидроксилам

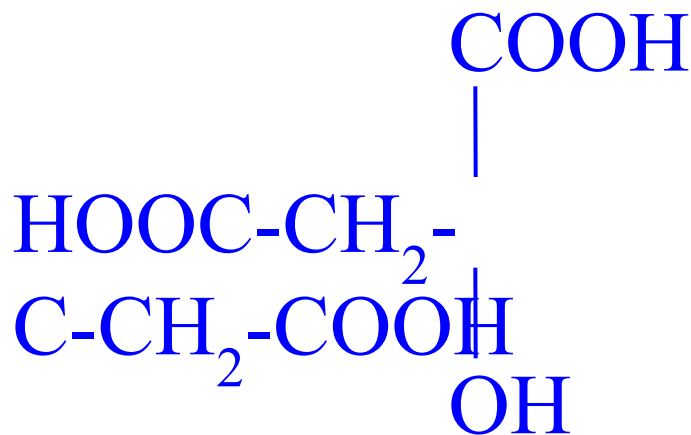
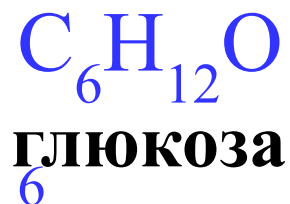
- **Алкилирование** углеводов проводят алкилгалогенидами или диалкилсульфатами:



Метил-2,3,4,6-тетра-О-метил- β -D-глюкопиранозид

2,3,4,6-тетра-О-метил- β -D-глюкопираноза

Реакции брожения глюкозы



ЛИМОННАЯ КИСЛОТА

Дисахариды

```
graph TD; A[Дисахариды] --> B[восстанавливающие]; A --> C[невосстанавливающие]; B --- B1[полуацетальный гидроксил + спиртовой гидроксил]; B --- B2[мальтоза]; B --- B3[целлобиоза]; B --- B4[лактоза]; C --- C1[полуацетальный гидроксил + полуацетальный гидроксил]; C --- C2[сахароза];
```

восстанавливающие

**полуацетальный
гидроксил +
спиртовой гидроксил**

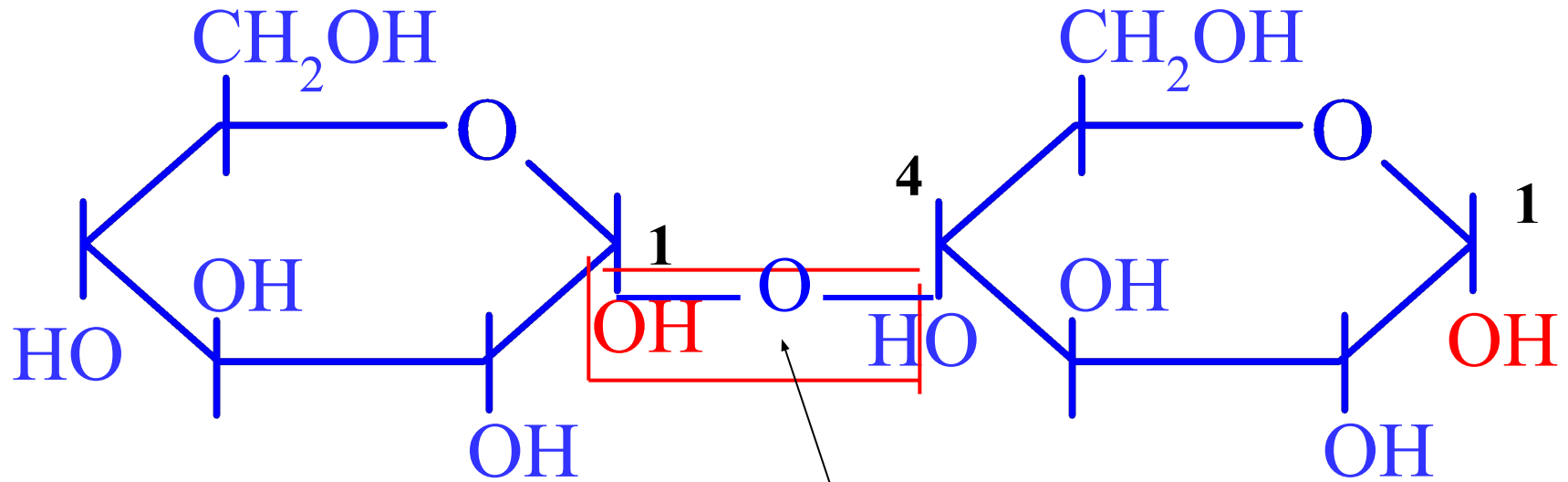
- *мальтоза*
- *целлобиоза*
- *лактоза*

невосстанавливающие

**полуацетальный
гидроксил +
полуацетальный
гидроксил**

сахароза

Образование молекулы мальтозы



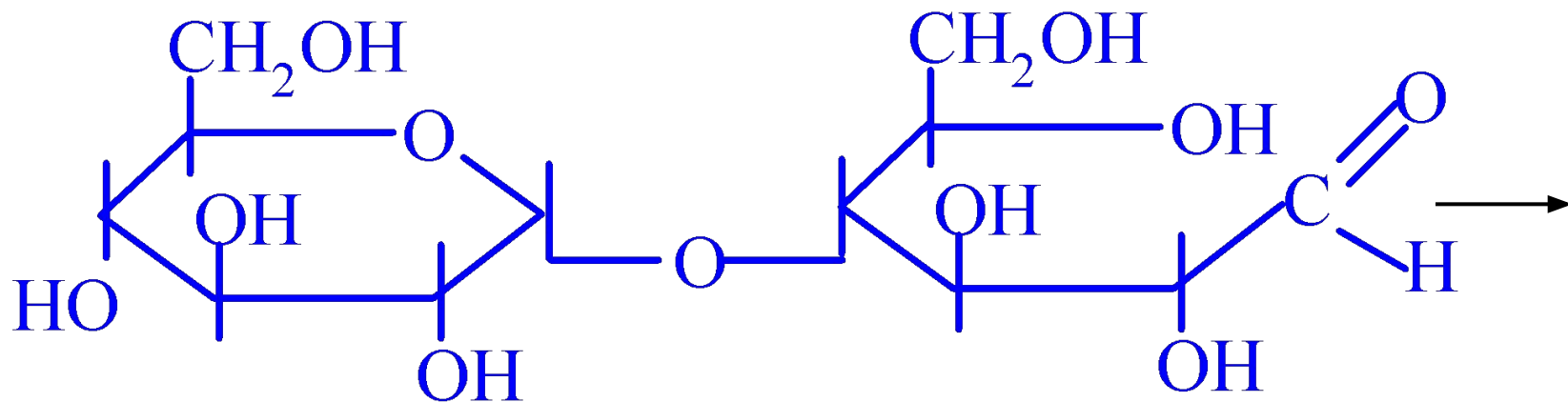
α -D-глюкопираноза

α -1,4-гликозидная

связь

α -D-глюкопиранозил-1,4- α -D-глюкопираноза

α -мальтоза



оксо-таутомер мальтозы



t°

**продукты окисления
мальтозы**



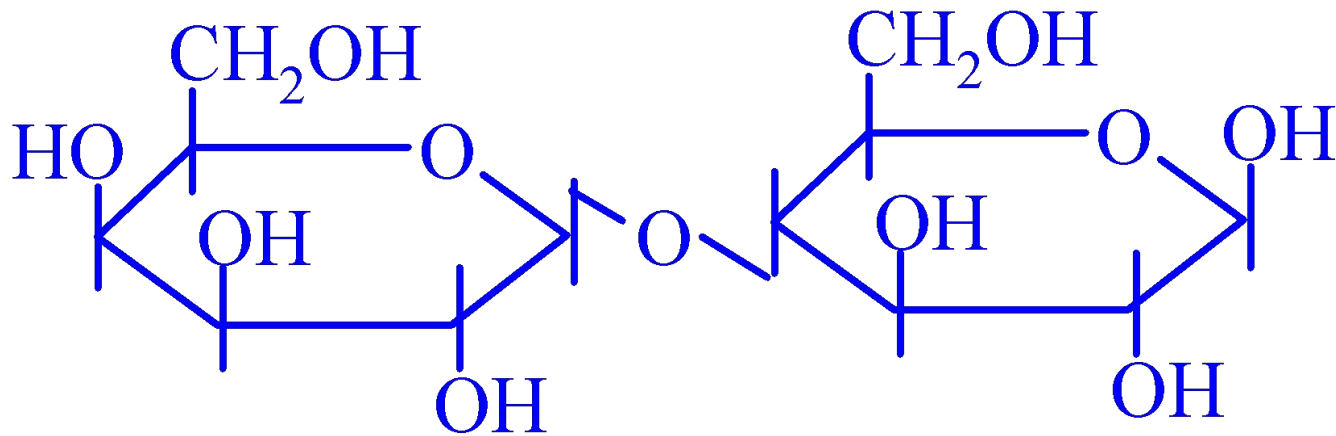
t°

**продукты окисления
мальтозы**



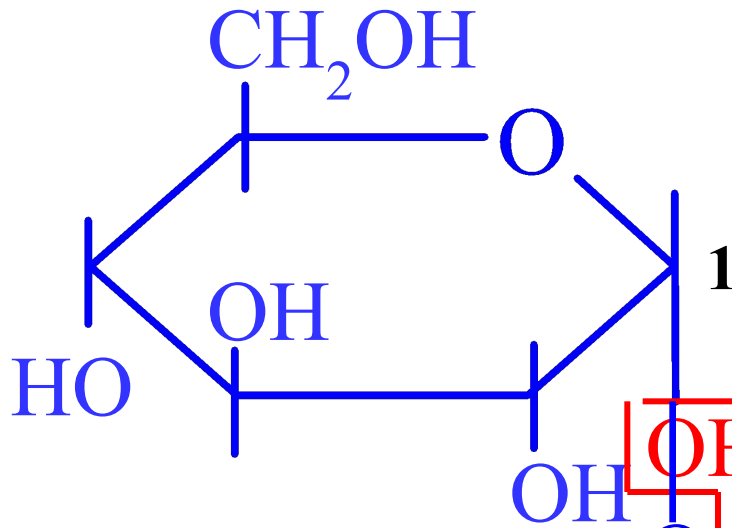
ЛАКТОЗА

β -D-галактопиранозил-1,4- β -D-глюкопираноза

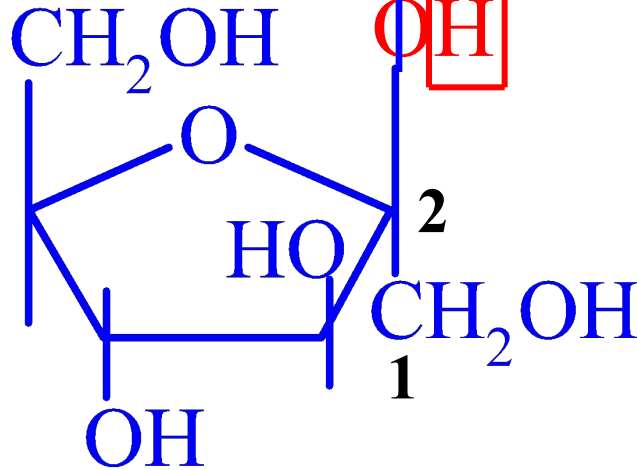


сахароза

α -D-глюкопиранозил-1,2-
 β -D-фруктофуранозид

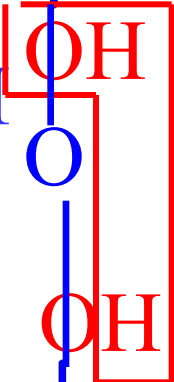


α -D-глюкопираноза



β -D-фруктофураноза

1,2-гликозидная связь



Гомополисахариды

```
graph TD; A[Гомополисахариды] --> B[крахмал]; A --> C[гликоген]; A --> D[целлюлоза]; A --> E[декстран];
```

крахмал

гликоген

целлюлоза

декстран

Крахмал – гомополимер α -D-глюкозы. $(C_6H_{10}O_5)_n$

Находится в злаках, бобовых, картофеле и некоторых других овощах.

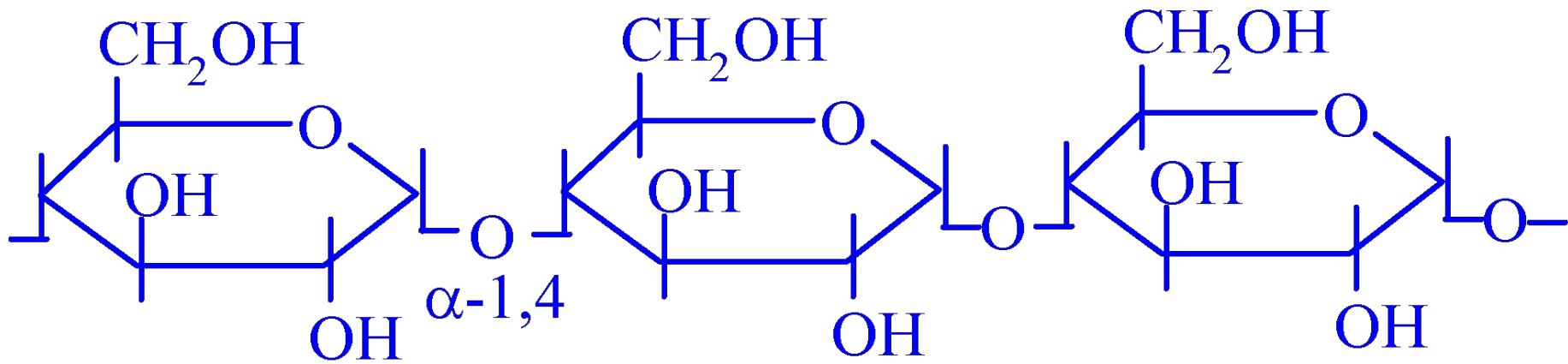
Синтезировать крахмал способны почти все растения.

Фракции крахмала:

- амилоза (15-20%)
- амилопектин (80-85%)

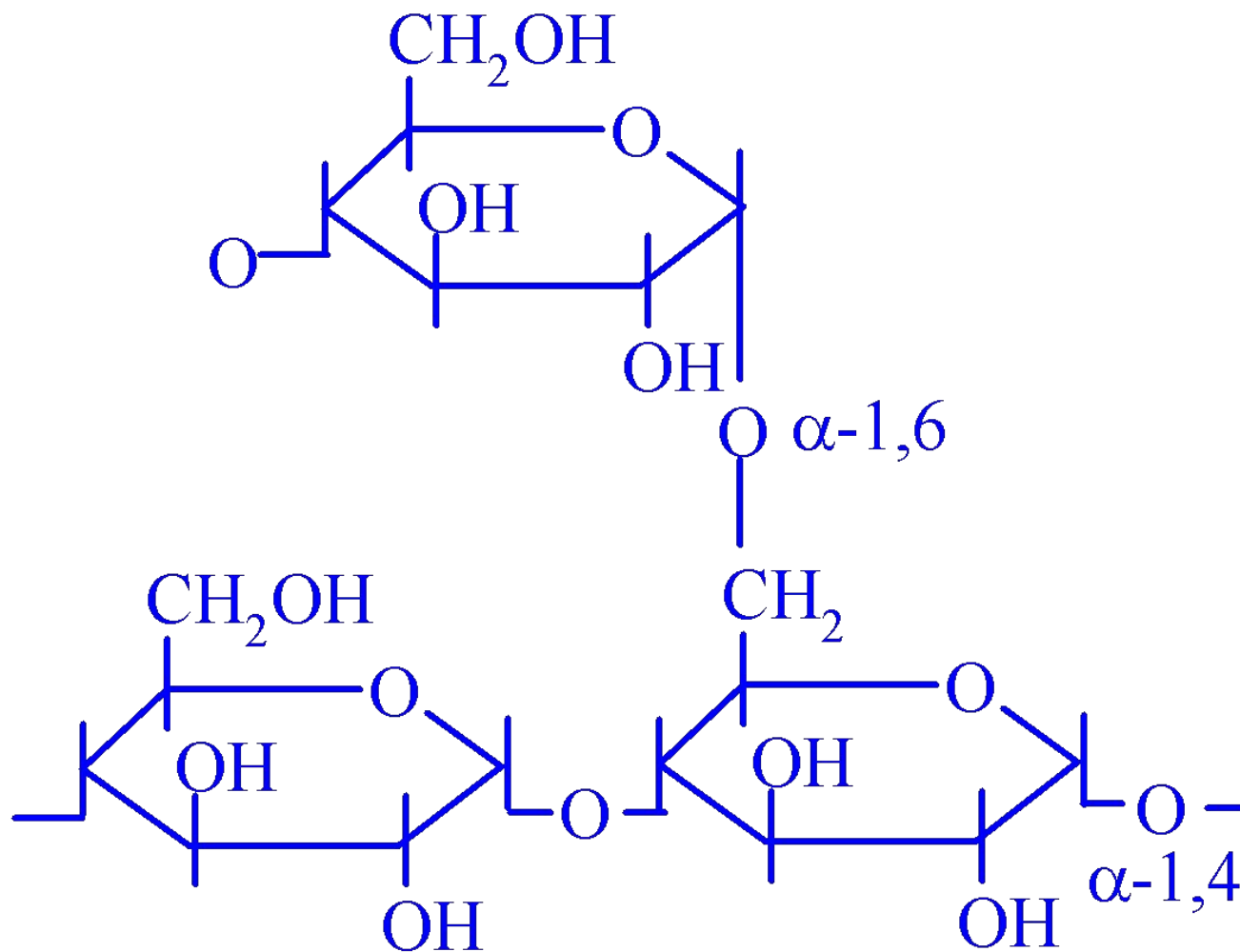


Строение амилозы



α -D-глюкопираноза

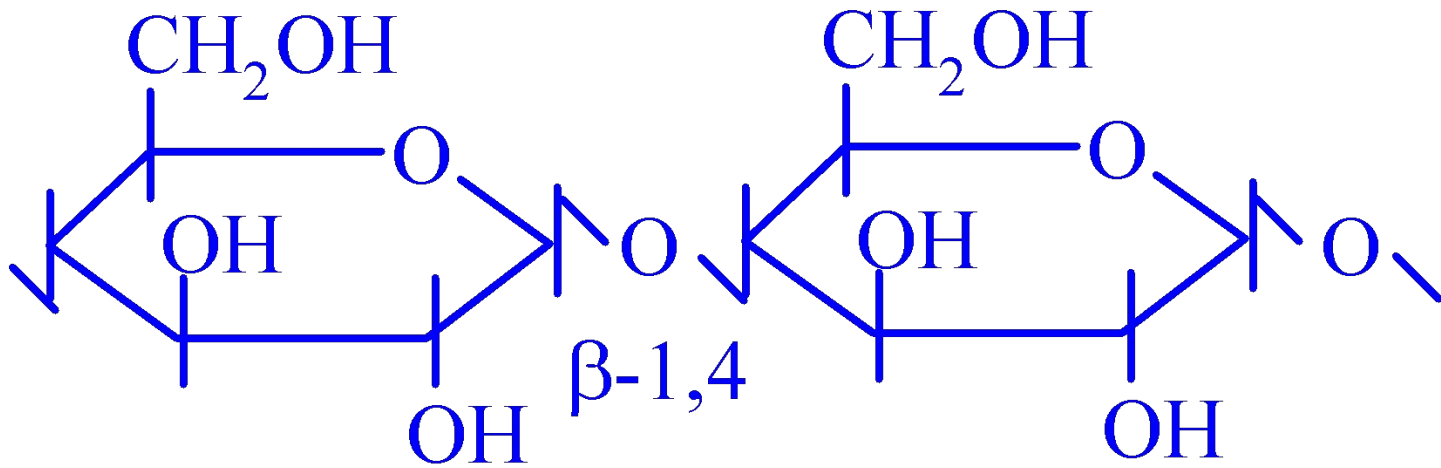
Строение амилопектина



- **Гликоген** – резервный полисахарид животных тканей, в наибольшей мере содержится в печени и мышцах. Структурно он схож с **амилопектином**, но длина цепочек меньше – 11-18 остатков глюкозы, во-вторых, более разветвлен – через каждые 8-10 остатков. За счет этих особенностей гликоген более компактно уложен, что немаловажно для животной клетки.

- **Целлюлоза** является наиболее распространенным органическим соединением биосферы. Около половины всего углерода Земли находится в ее составе. В отличие от предыдущих полисахаридов она является внеклеточной молекулой, имеет волокнистую структуру и абсолютно нерастворима в воде. Единственной связью в ней является β -1,4-гликозидная связь.

Строение целлюлозы



β -D-глюкопираноза

Гетерополисахариды

Камеди

Слизи

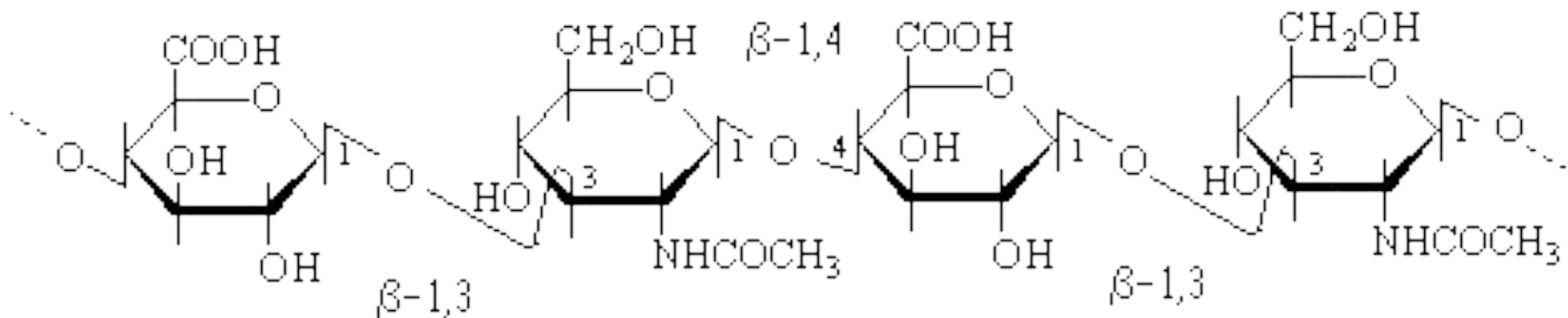
Пектиновые
вещества

Полисахариды
соединительной
ткани (хондроитин-
сульфаты)

Гепарин

Гиалуроновая
кислота

- Гиалуроновая кислота** состоит из дисахаридных фрагментов, включающих D-глюкуроновую кислоту и N-ацетил-D-глюкозамин, которые связаны внутри биозного фрагмента β -1,3-гликозидной связью, между биозными фрагментами - β -1,4-гликозидной связью.



- **Гепарин** – антикоагулянт состоит из повторяющихся единиц, содержащих глюкуроновую кислоту, сульфатированную во 2-положении, и N-ацетилглюкозамин, сульфатированный в 4– или 6–положении глюкозного остатка.
- Синтезируется тучными клетками, которые являются разновидностью клеточных элементов соединительной ткани.

