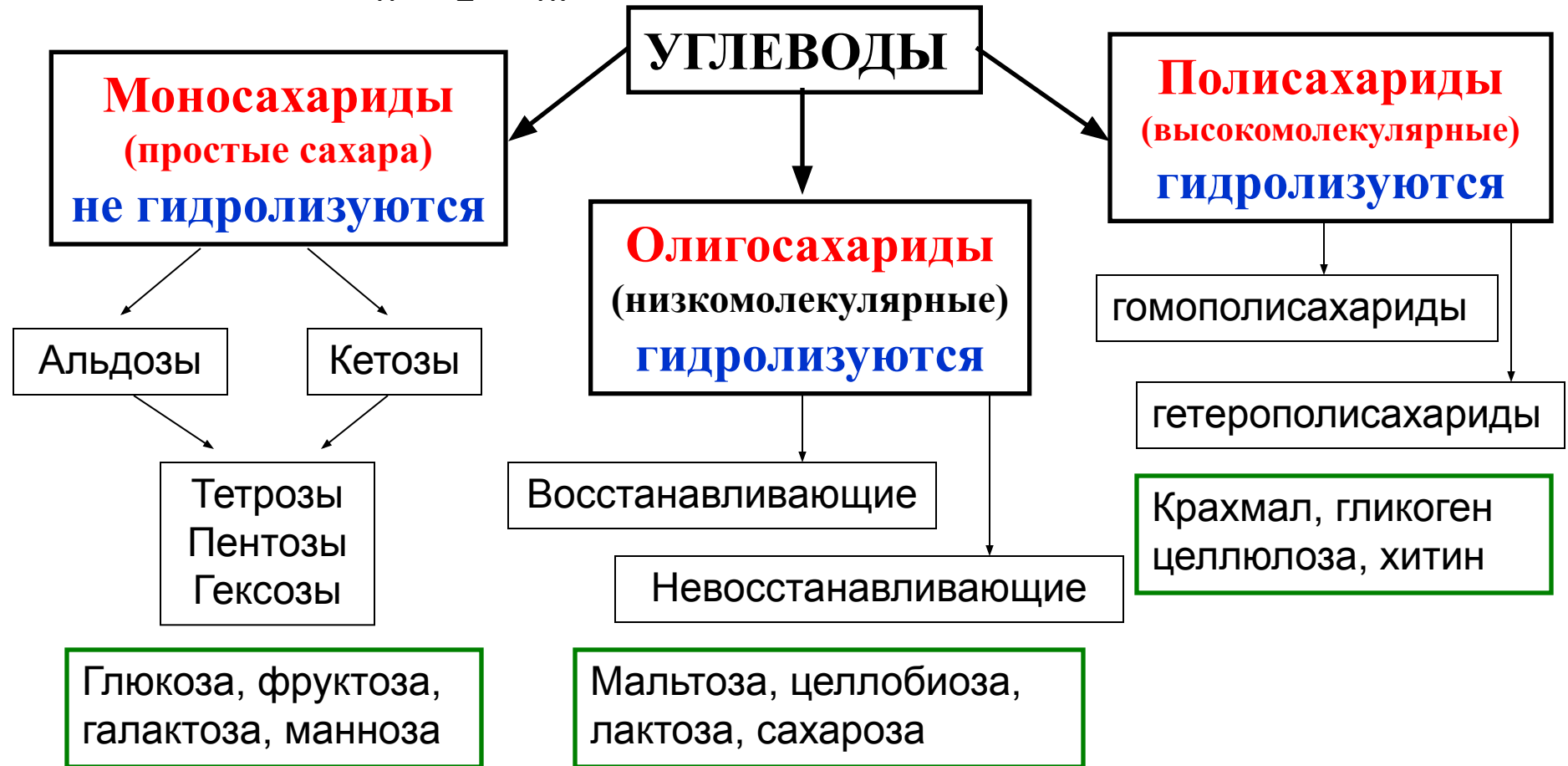


УГЛЕВОДЫ

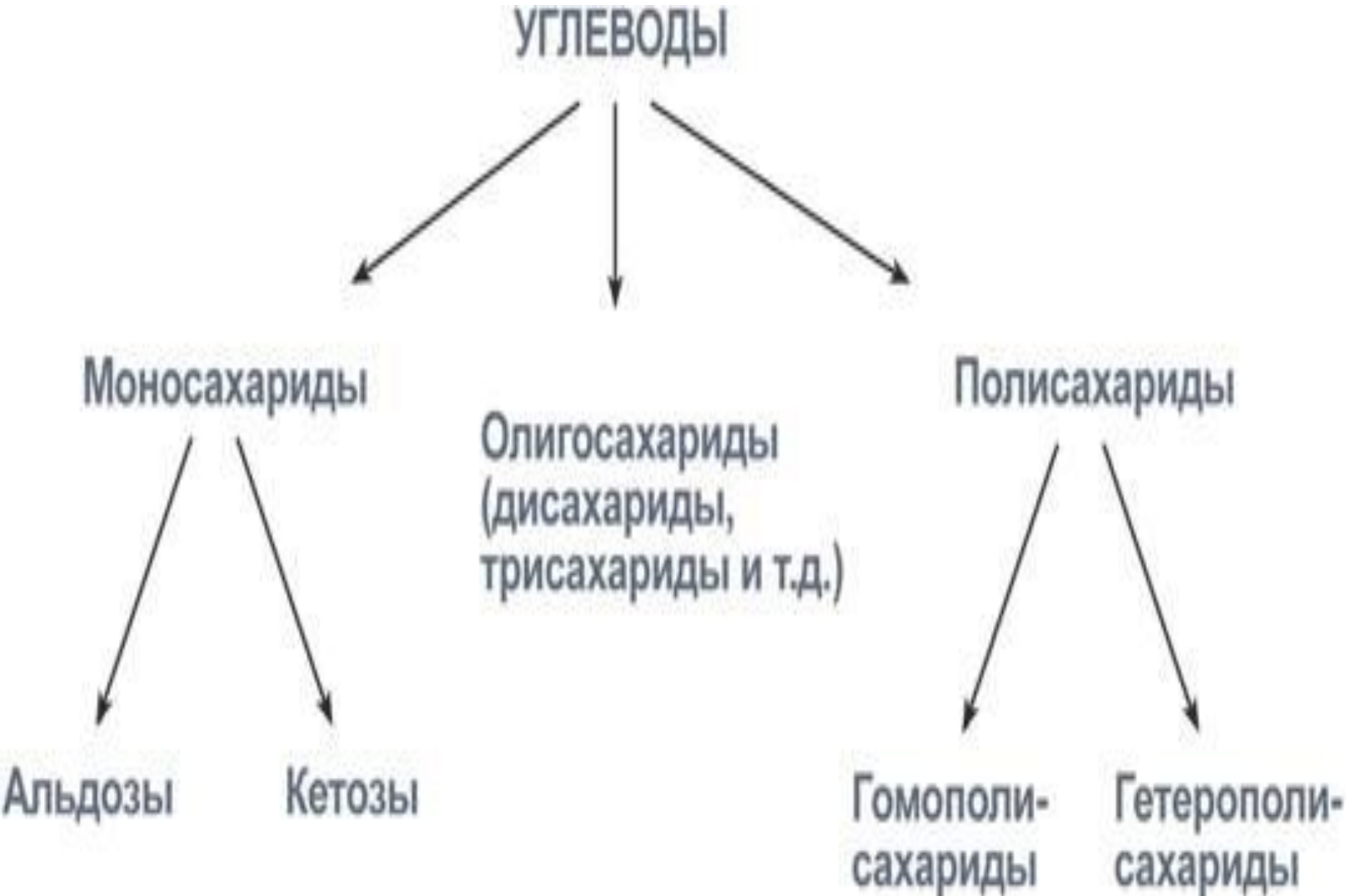




Углеводы (сахариды) - природные соединения, структура которых может быть выражена общей формулой $C_n(H_2O)_n$.



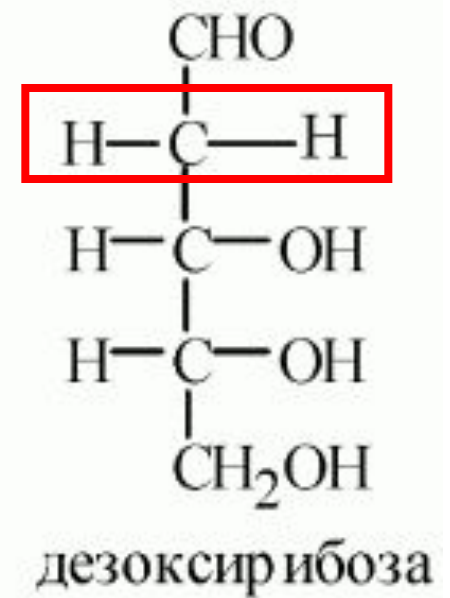
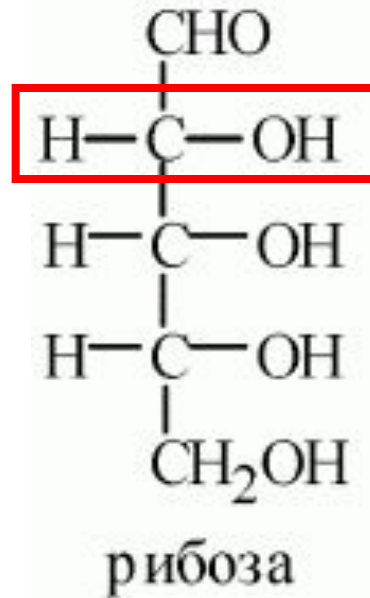
Классификация углеводов



МОНОСАХАРИДЫ классифицируются:

- по числу атомов углерода

ПЕНТОЗЫ

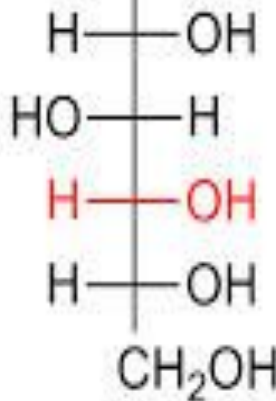
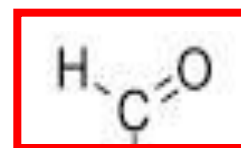


ГЕКСОЗЫ

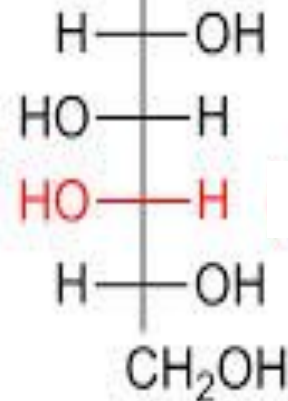
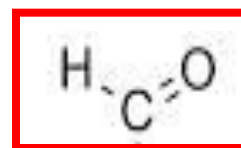
глюкоза, галактоза, фруктоза

- по наличию

альдегидной (АЛЬДОЗЫ)

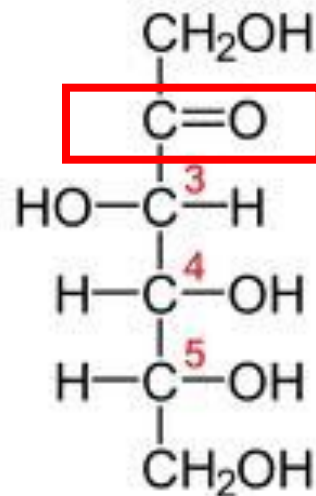


D-глюкоза



D-галактоза

кетонной (КЕТОЗЫ) групп



D- фруктоза

Изомерия моносахаридов.

Виды изомерии:

1. Структурная (глюкоза и фруктоза).

2. Stereoisomerism - изменение положения функциональной группы относительно одного атома в цепи.

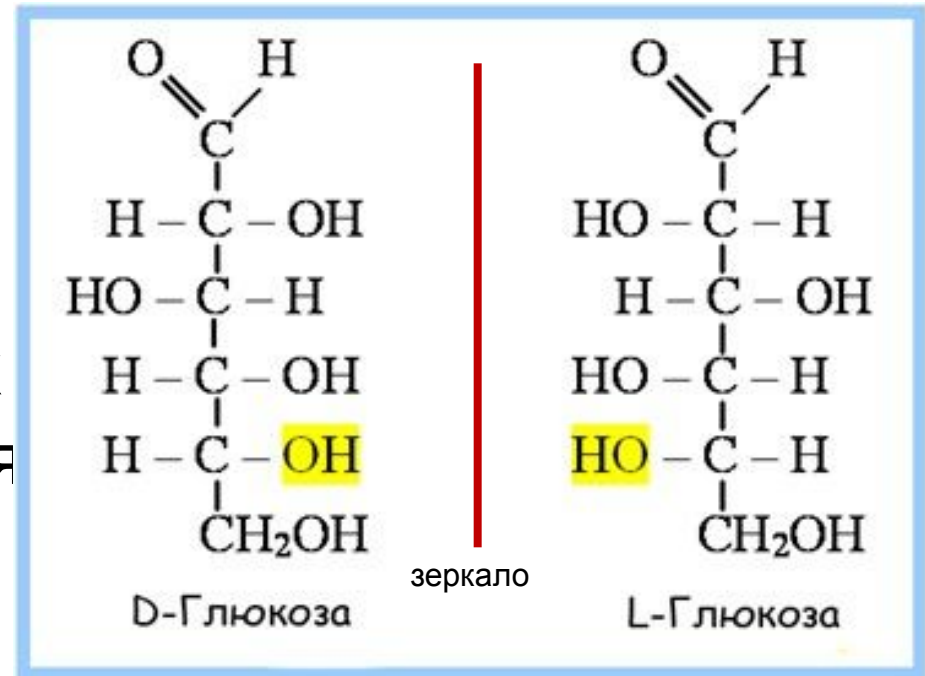
3. Optical isomerism – способность вращать плоскость поляризованного света.

Причина – наличие асимметрического атома углерода.

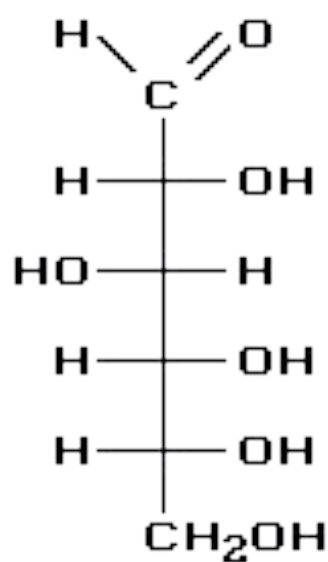
Альдогексоза имеет четыре асимметрических атома углерода и ей соответствуют 16 стереоизомеров (2^4), т. е. 8 пар энантиомеров.

D и **L** изомеры являются зеркальными отображениями друг друга.

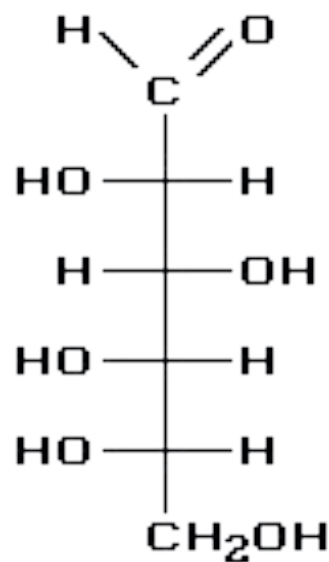
Большинство природных моносахаридов являются **D**-изомерами.



Наибольшее распространение в природе имеет D-глюкоза.

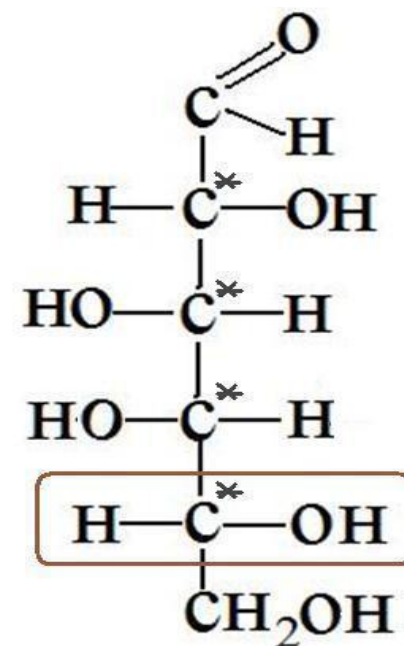


D-глюкоза



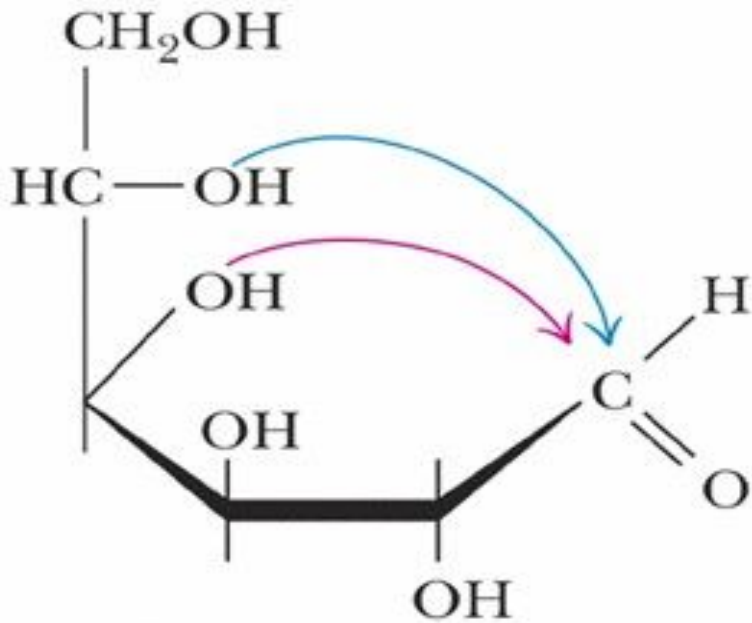
L-глюкоза

ЭНАНТИОМЕРЫ

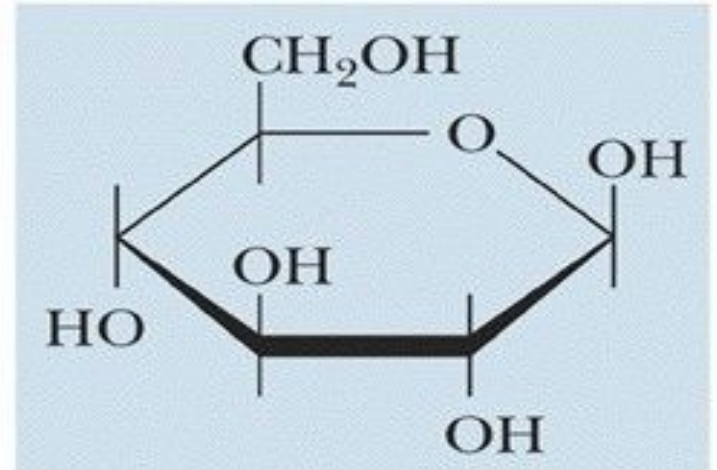


**(D-галактоза)
диастереомеры**

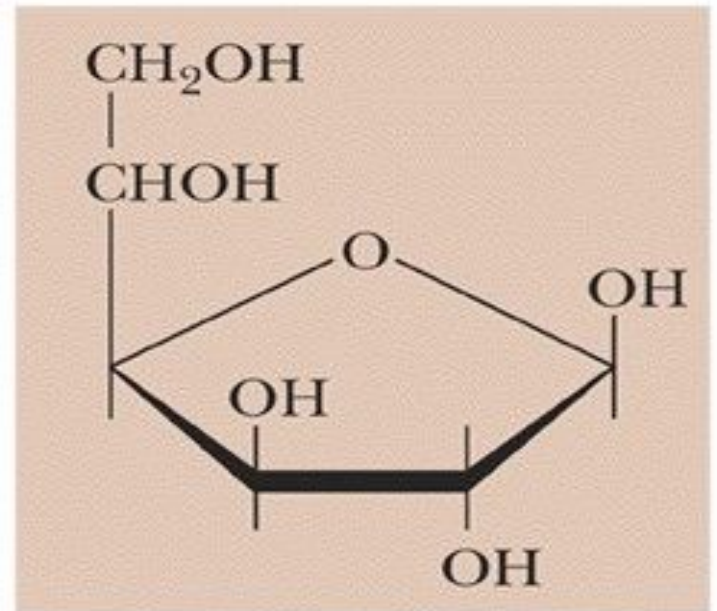
D-глюкоза может циклизоваться двумя способами, давая фуранозную и пиранозную структуры



D-Глюкоза



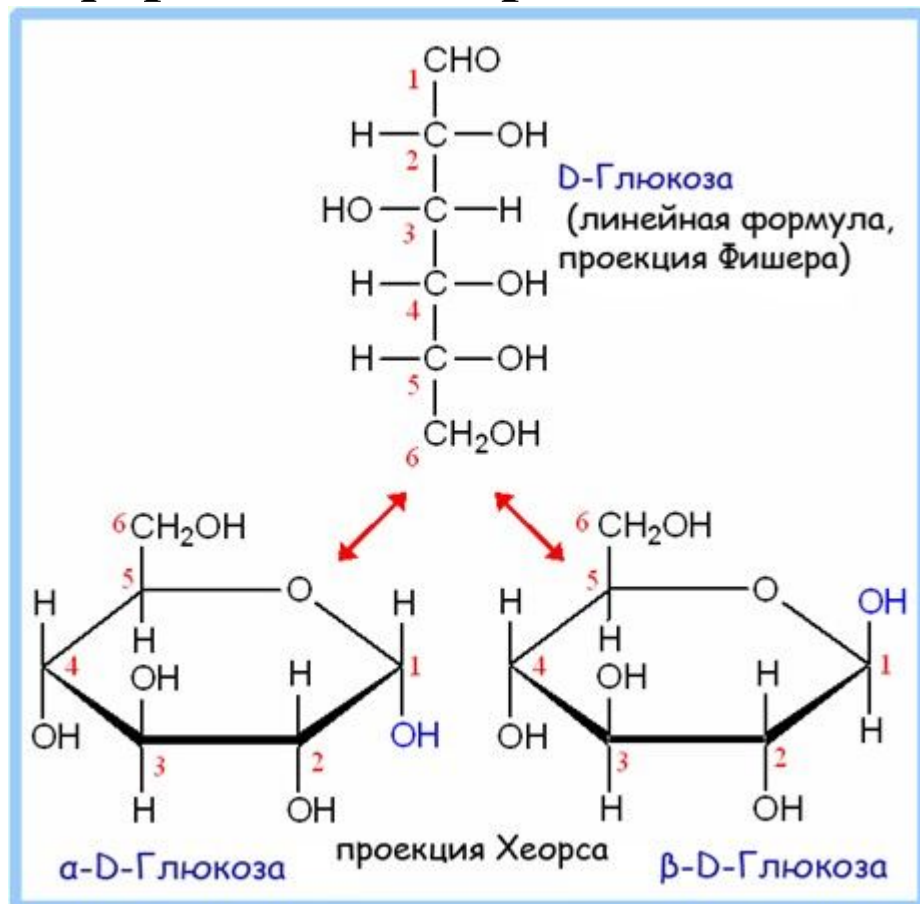
Глюкопираноза



Глюкофураноза

6-членное кольцо — пираноза.
5-членное кольцо — фураноза.

Кольчато-цепная таутомерия равновесие открытых и циклических форм в растворе В растворах моносахаридов существует динамическое равновесие между всеми тремя формами, а в кристалле - только циклические формы



-α (ОН под плоскостью кольца)

-β (ОН над плоскостью кольца)

Аномеры
моносахариды,
отличающиеся
конфигурацией
ацетального атома
углерода
(аномерного центра).
Для обозначения
аномеров
используют **альфа-**
бета- номенклатуру.

Преобразование одного аномера в другой называется мутаротацией.

Водные растворы D-глюкопиранозы

$\alpha = +112^\circ$ - свежий р-р

α -аномера $\Rightarrow \alpha = +52,2^\circ$

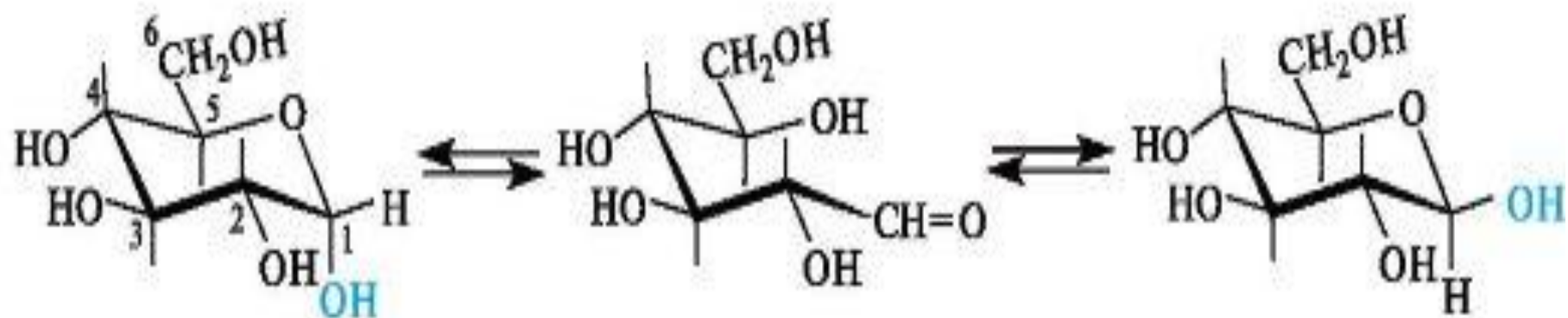
$\alpha = +19^\circ$ - свежий р-р \Rightarrow р-р (через 1 час)

β -аномера

В равновесии: β -формы – 62%, α -формы – 38%

КОНФОРМАЦИОННЫЕ ФОРМУЛЫ ОСНОВНЫХ ТАУТОМЕРОВ D-ГЛЮКОЗЫ

(в формулах приведены не все атомы водорода)

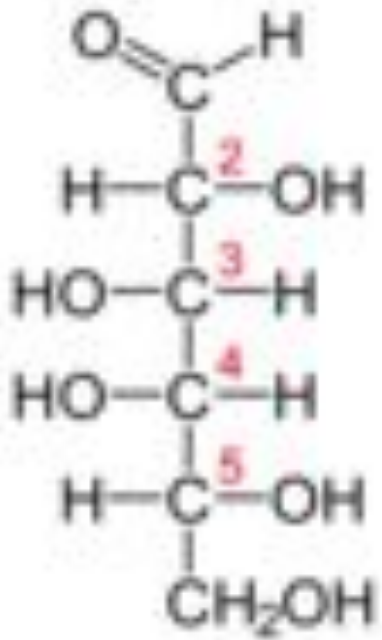


α -D-глюкопираноза (36%)

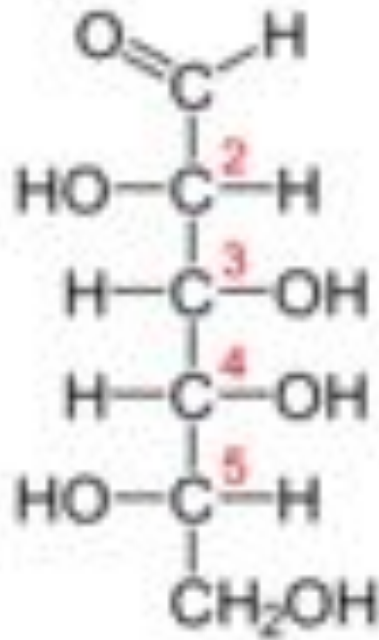
D-глюкоза

β -D-глюкопираноза (64%)

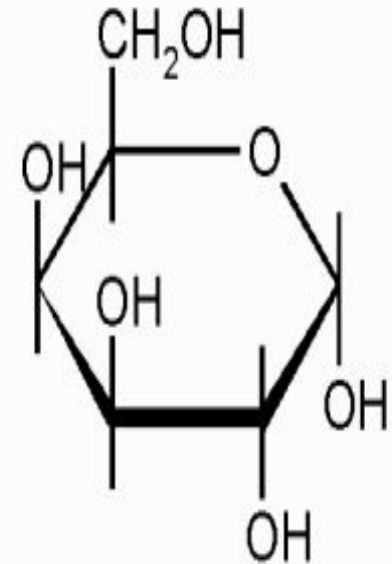
галактоза



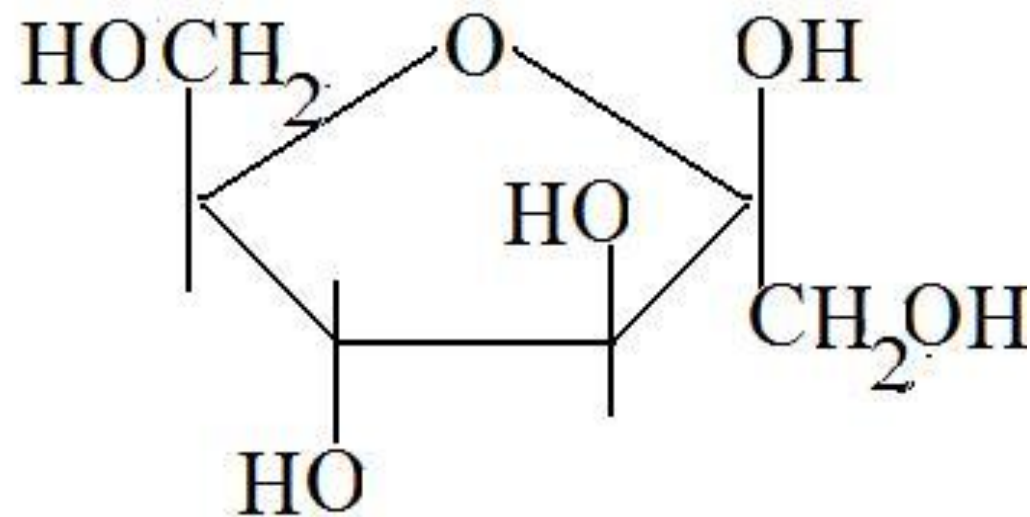
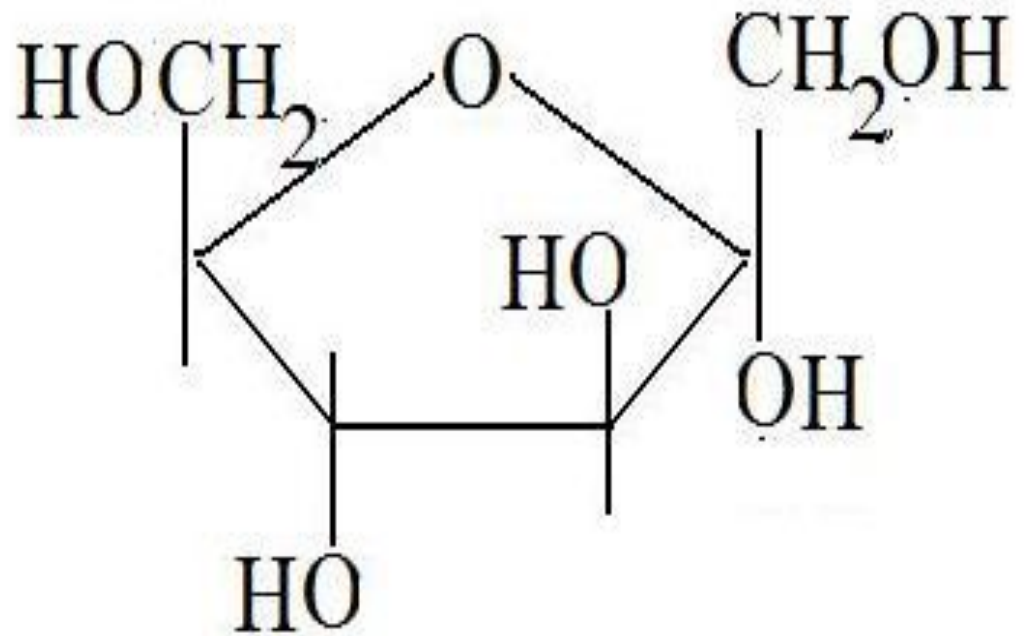
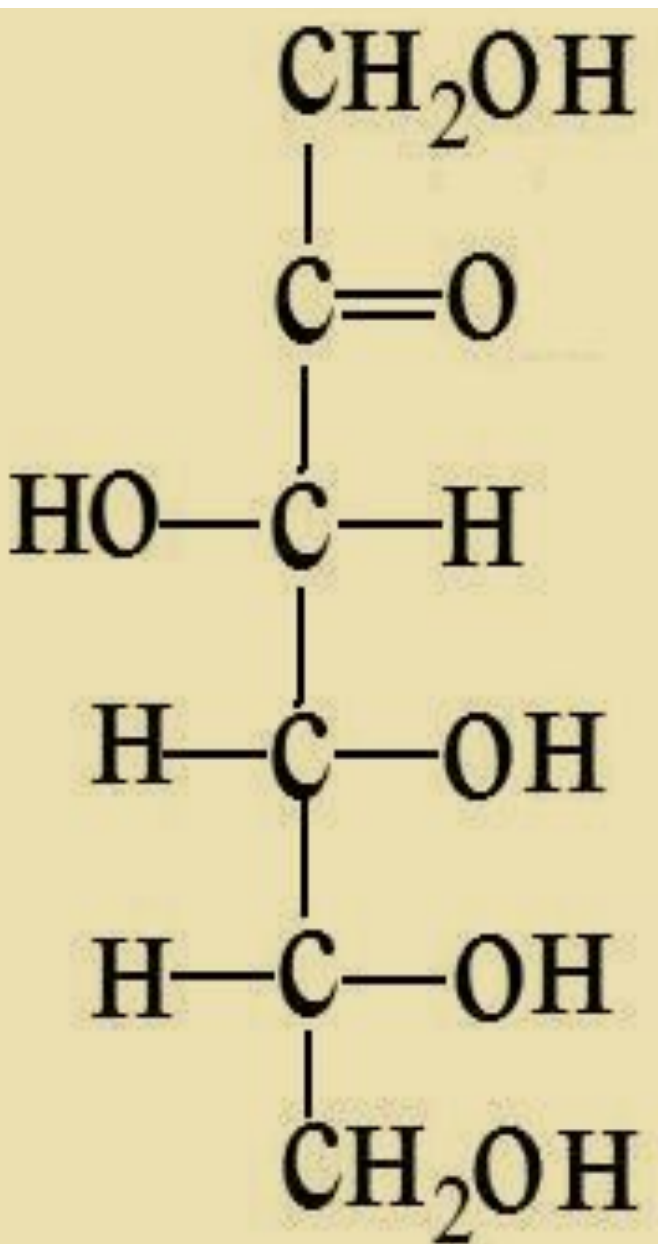
D-Galactose



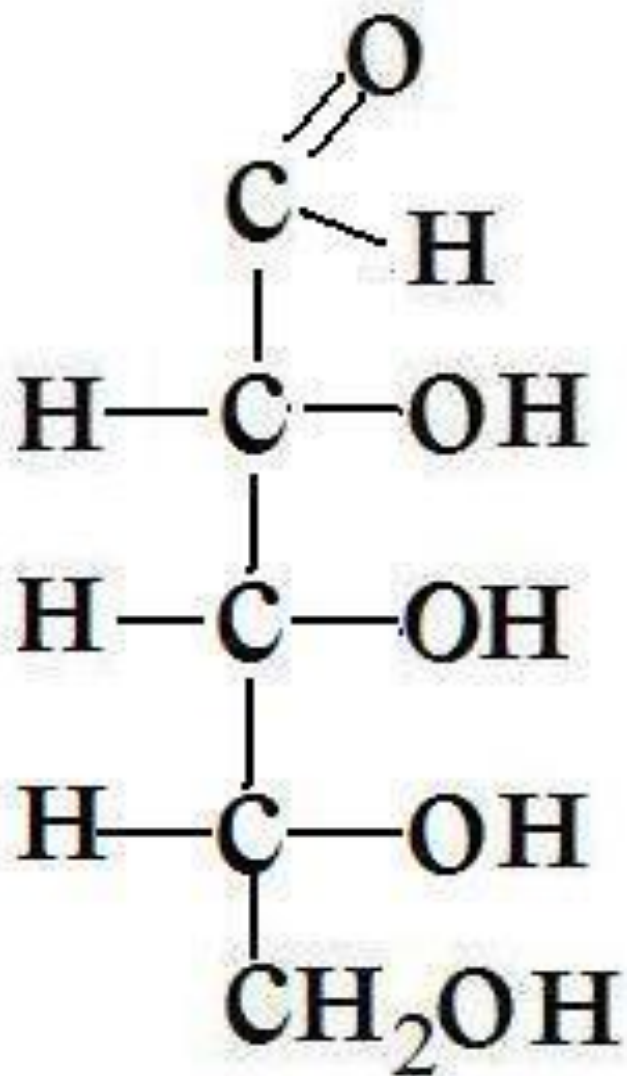
L-Galactose



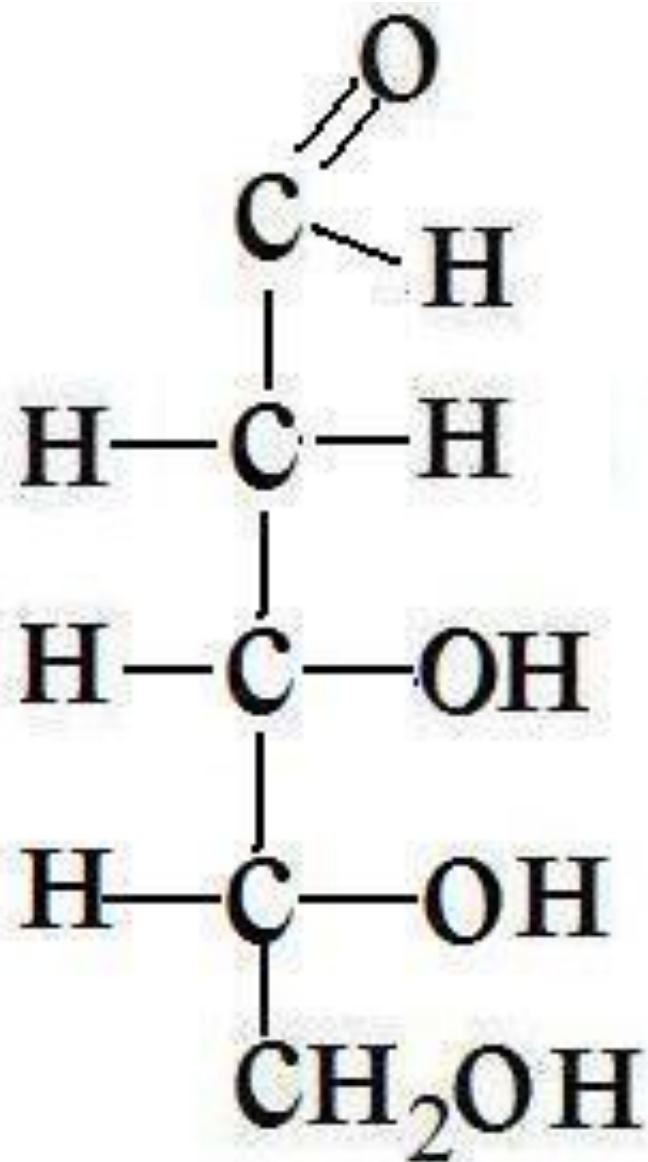
фруктоза

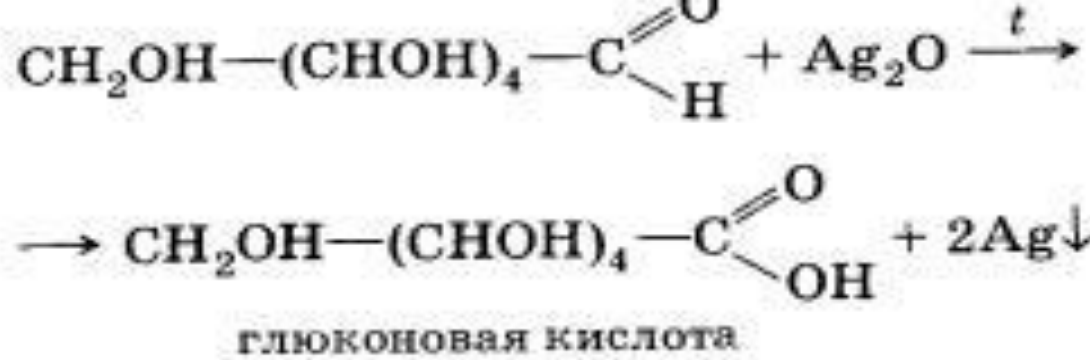


Рибоза

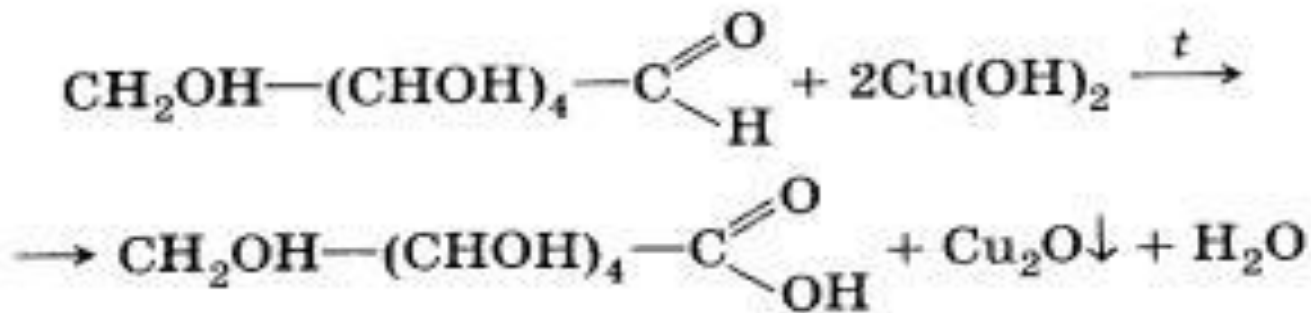


Дезоксирибоза



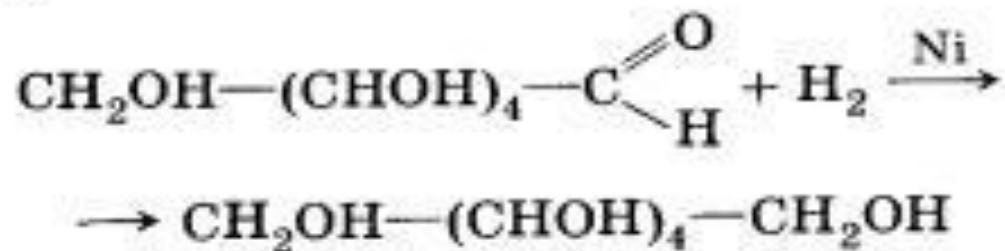


Реакция со свежеполученным $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при нагревании:



2. Восстановление альдегидной группы

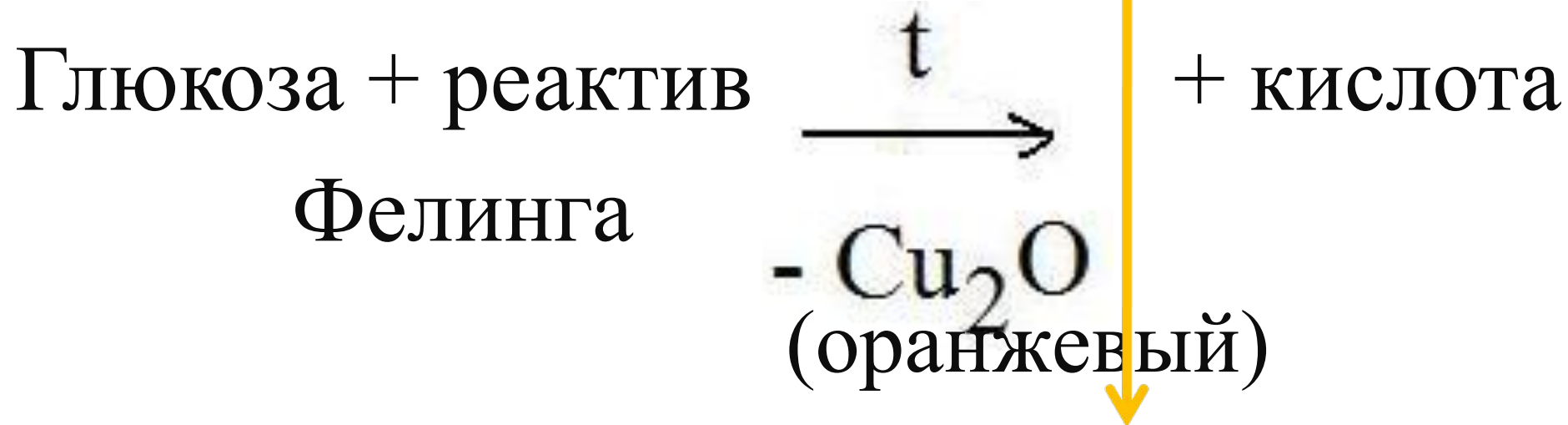
Глюкоза может восстанавливаться в соответствующий спирт (сорбит):



Глюкоза - **D-глюцит** (сорбит), манноза - **D-маннит**, галактоза - дульцит.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА ГЛЮКОЗУ

Реакция Фелинга



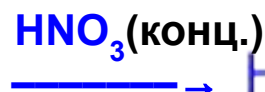
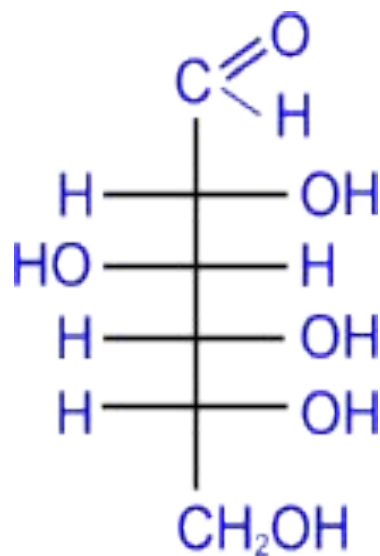
□ Реакция Гайнеса (Cu_2O) ↓

□ Реакция Бенедикта (Cu_2O) ↓

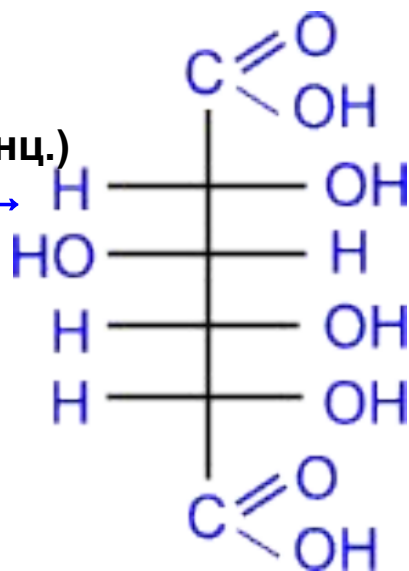
□ Реакция Ниландера (Vi) ↓

Сильные окислители, например, концентрированная азотная кислота, окисляют альдегидную и первичную спиртовую группы

D- глюкоза

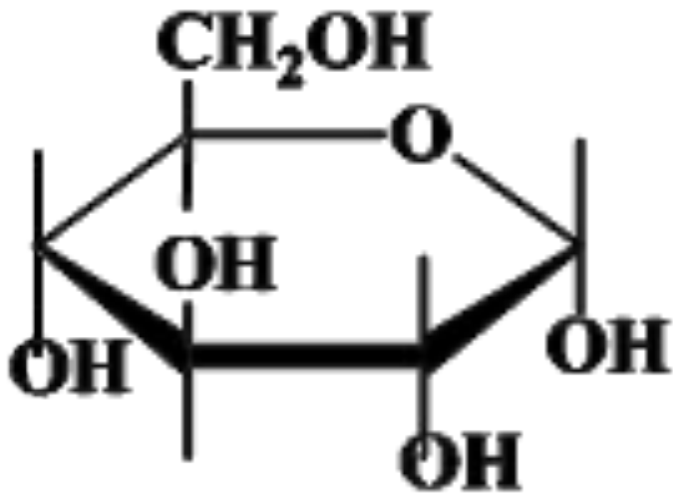


**сахарная
(D- глюкозная)
кислота**

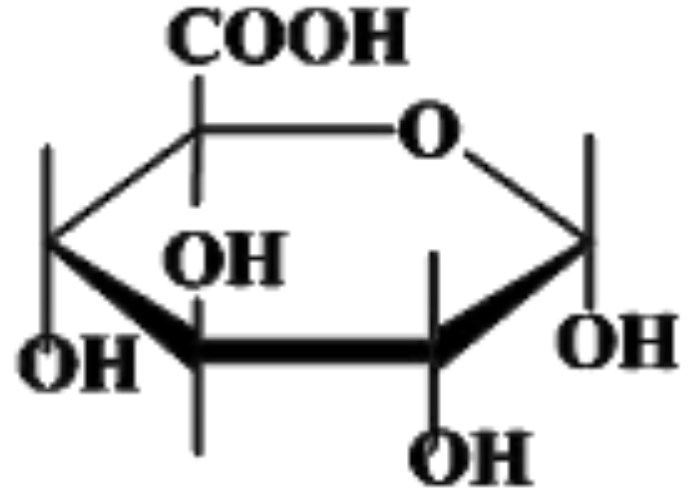


При окислении спиртовой группы С6 образуются уроновые кислоты.

В биологическом отношении, многие из них являются компонентами гетерополисахаридов.



Глюкоза

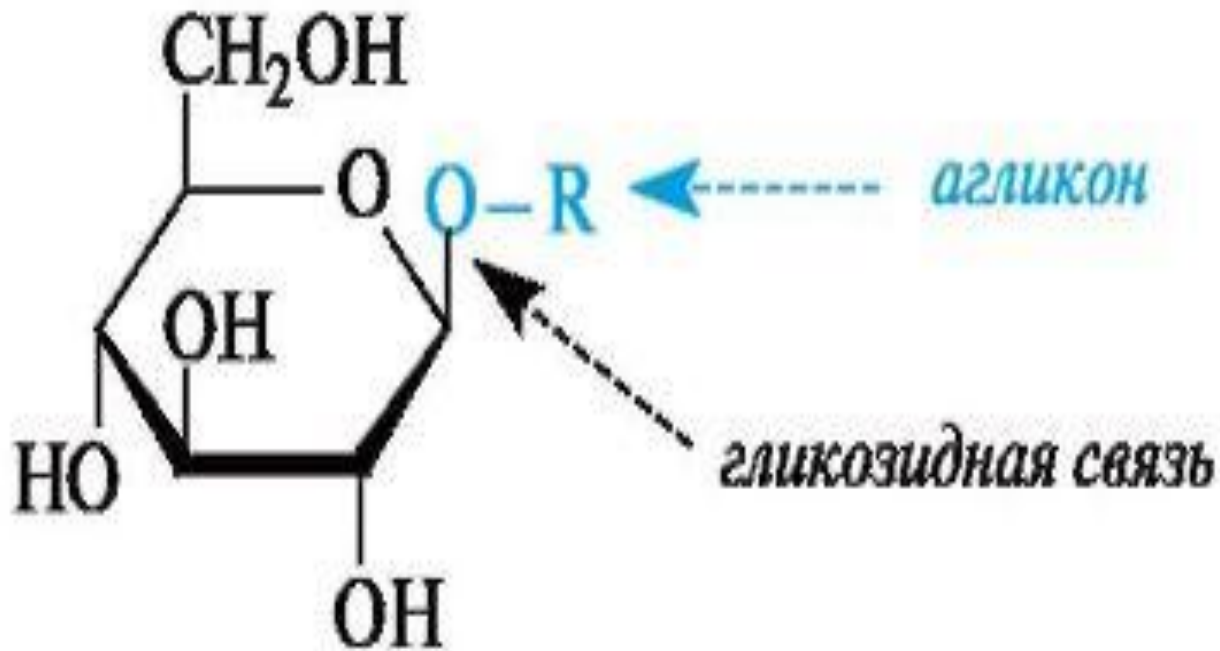


Глюкуроновая кислота

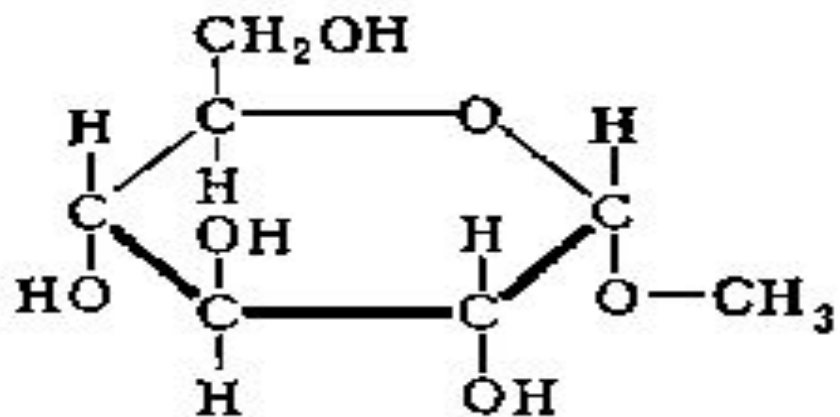
Гликозиды образуются при взаимодействии моносахаридов со спиртами: в реакцию вступает только полуацетальная группа ОН.

О-гликозиды - в основе образования ди-, олиго- и полисахаридов;

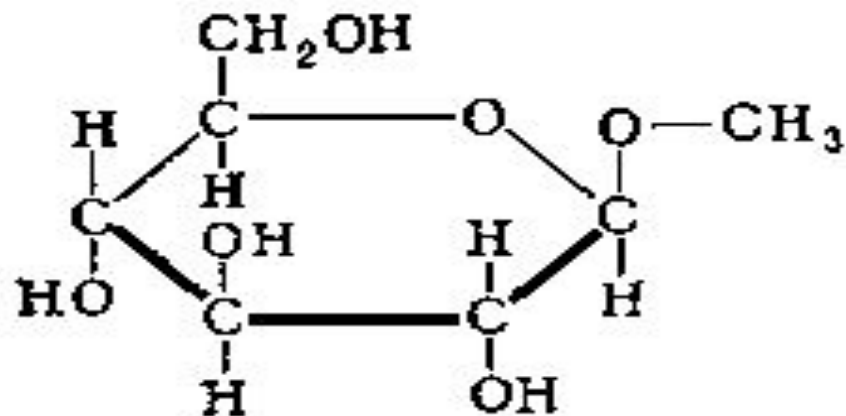
Н-гликозидов - в образовании нуклеотидов



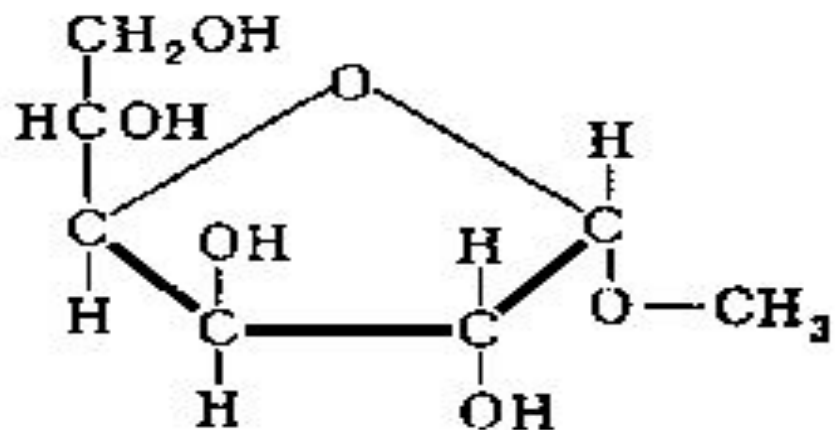
Гликозиды глюкозы и фруктозы



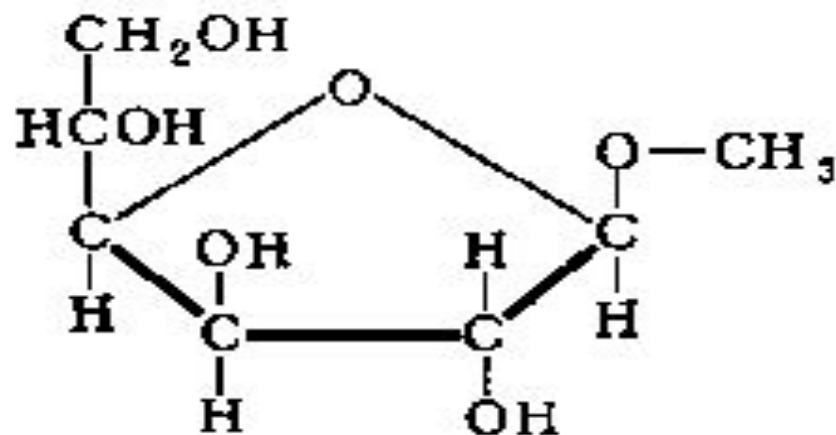
α - метилглюкопиранозид



β - метилглюкопиранозид



α - метилглюкофуранозид



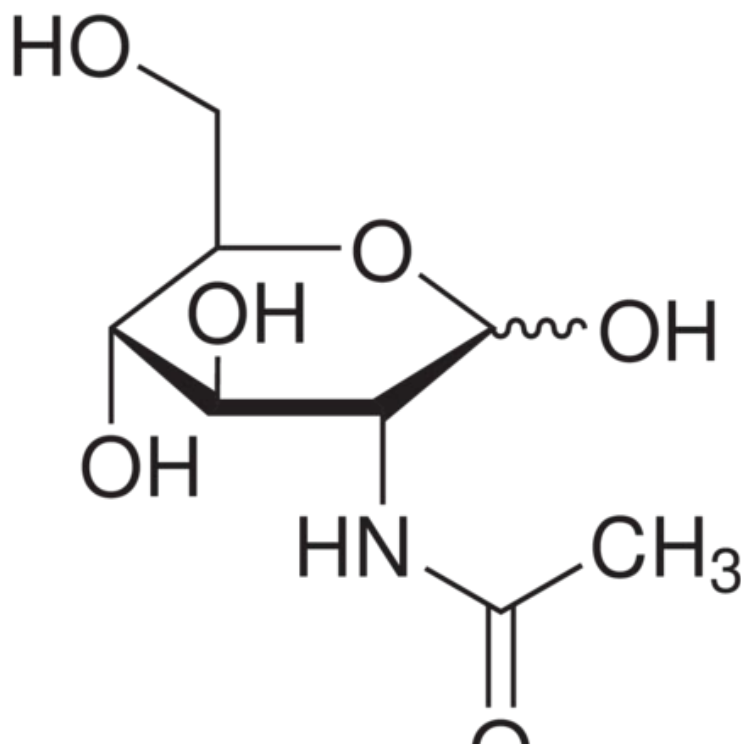
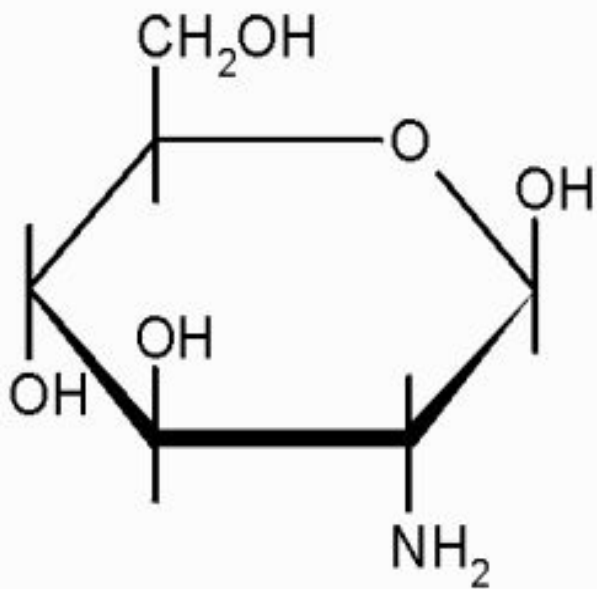
β - метилглюкофуранозид

ГЕКСОЗАМИНЫ — аминогруппа замещает ОН у С2

Глюкозамин играет роль в формировании суставных поверхностей, сухожилий, связок, синовиальной жидкости, кожи, костной ткани ногтей, клапанов сердца, кровеносных сосудов.

ГЛЮКОЗАМИН

ацетилглюкозамин



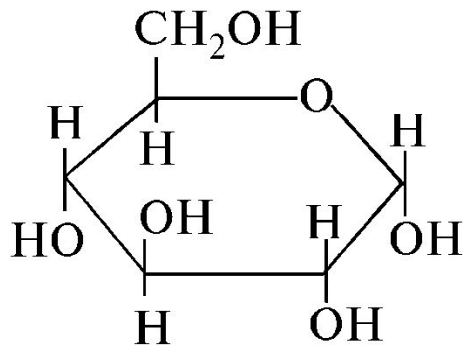
Фосфорные эфиры моносахардов

Все моносахариды в клетке существуют в виде фосфорных эфиров, которые образуются в ферментативных реакциях с участием АТФ

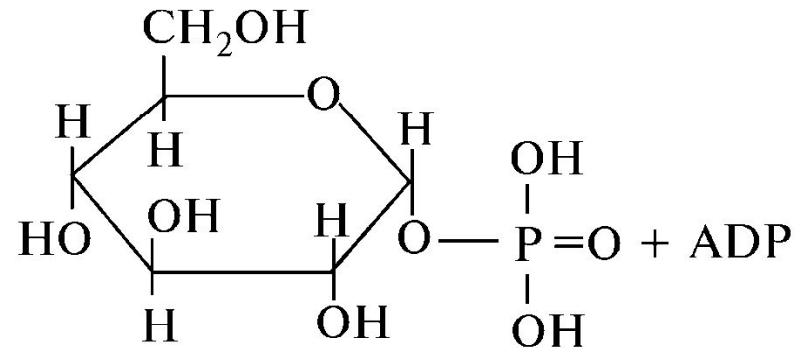
Рибоза + АТФ \longrightarrow рибозо -5- фосфат

Глюкоза + АТФ \longrightarrow глюкозо -1- фосфат

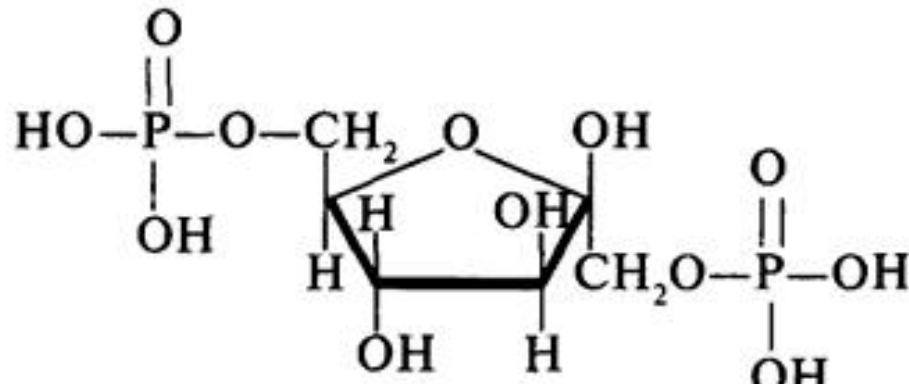
Галактоза + АТФ \longrightarrow галактозо -6- фосфат



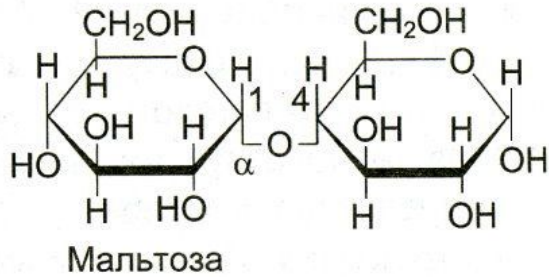
Глюкоза



Глюкозо-1-фосфат

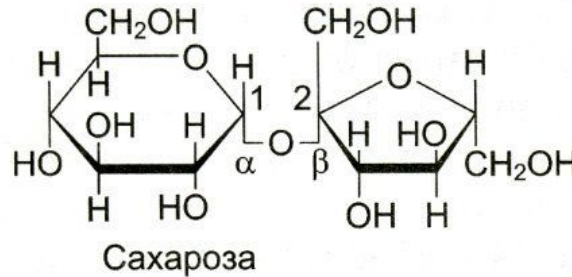
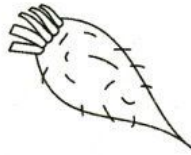


ОЛИГЛОСАХАРИДЫ



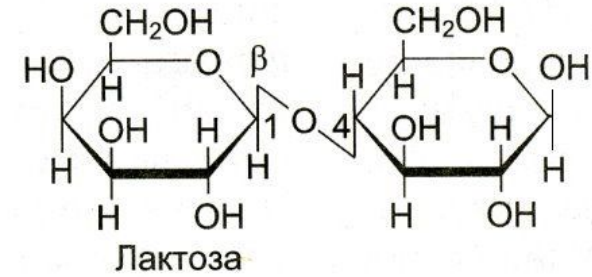
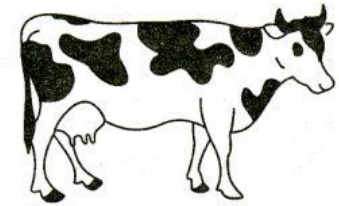
α-глюкоза + α-глюкоза

(1,4-гликозидная связь)



α-глюкоза + β-фруктоза

(1,2-гликозидная связь)

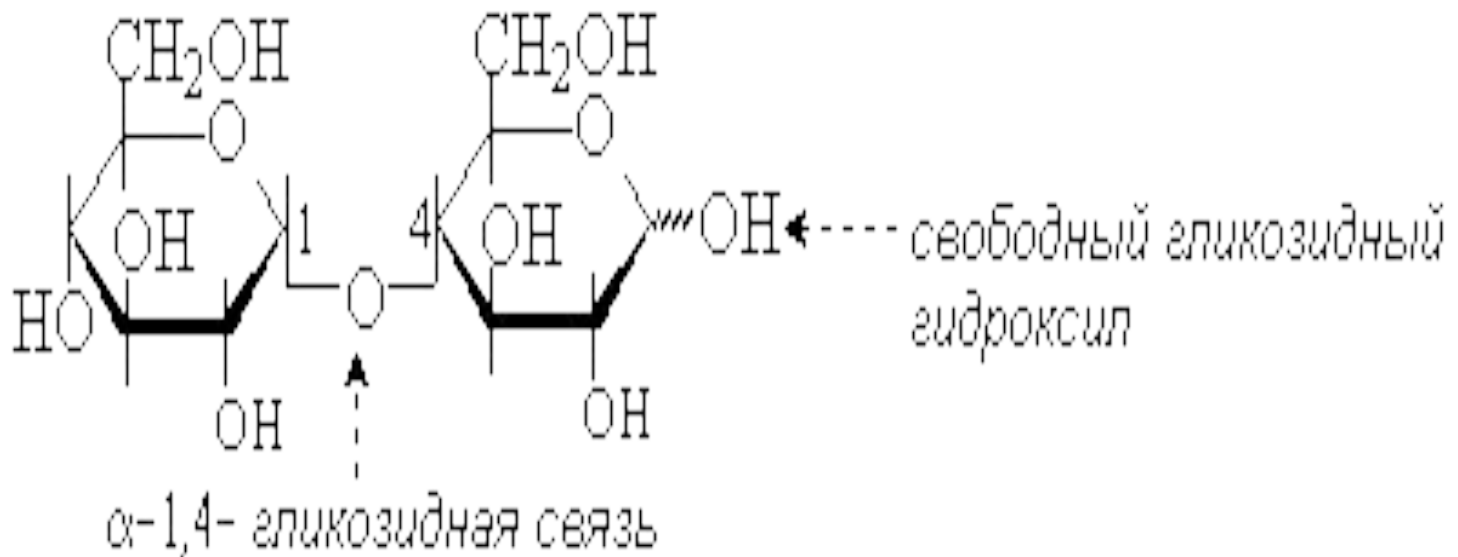


β-галактоза + β-глюкоза

(1,4-гликозидная связь)

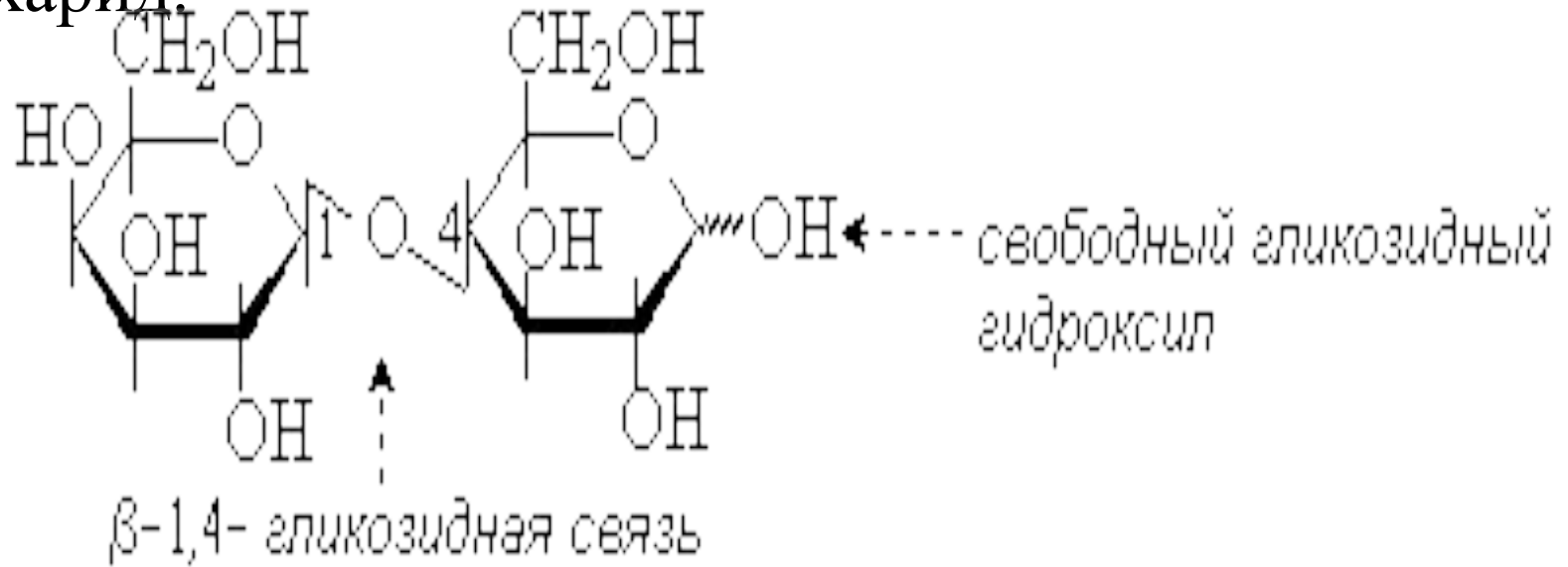
Мальтоза

2 остатка D-глюкозы, связь.- гликозидная 1-4



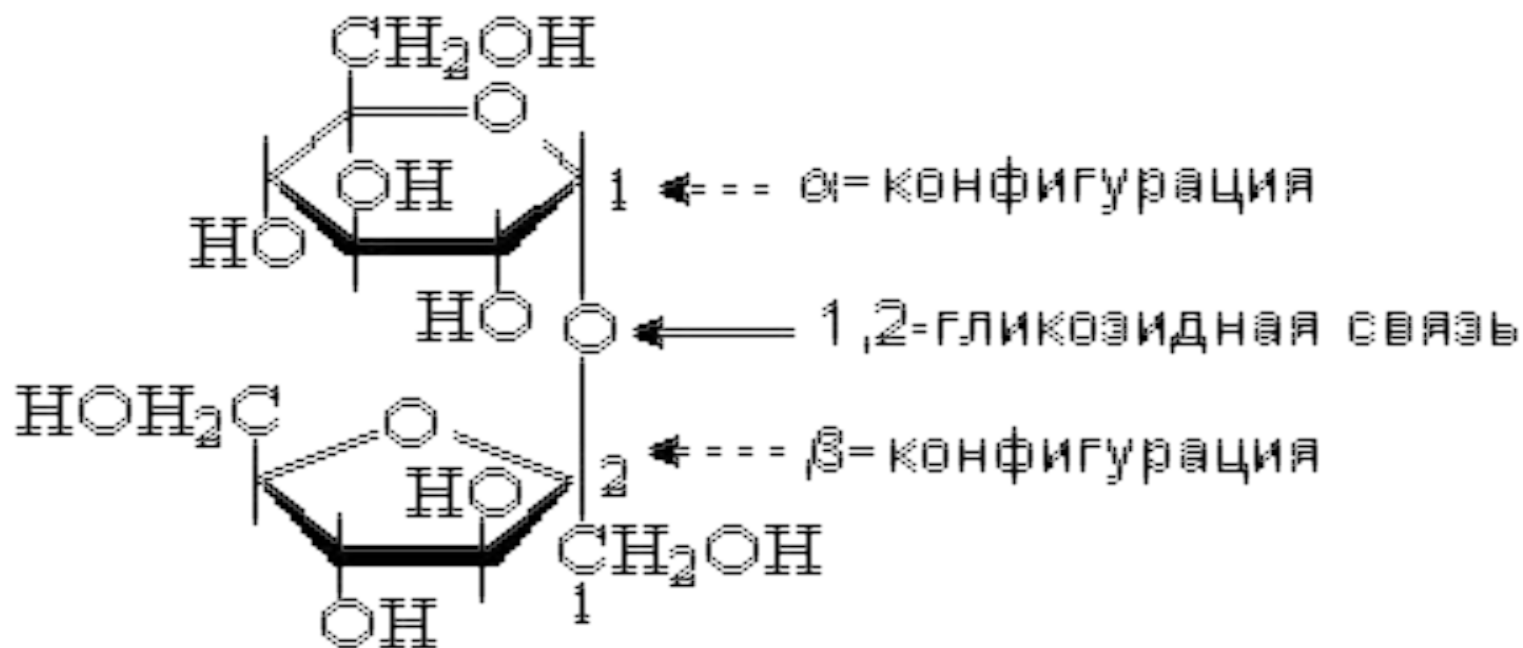
α -D-глюкопиранозил -1,4- α (или β)-D-глюкопираноза (α (или β)-мальтоз:

Лактоза содержится в молоке (4-5%), состоит из остатков D-галактозы и D-глюкозы, связь гликозидная-1,4. Лактоза — восстанавливающий дисахарид.



β-D-галактопиранозил -1,4- α (или β)-D-глюкопираноза (α (или β)-лактоза)

Сахароза содержится в сахарном тростнике, сахарной свекле, соках растений и плодах, состоит из остатков D-глюкозы и D-фруктозы, которые связаны за счет гликозидных гидроксильных групп. Сахароза – невосстанавливающий дисахарид.



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

Гомополисахариды

крахмал



гликоген

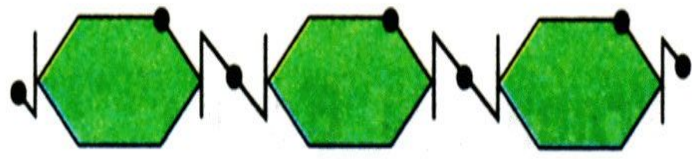


целлюлоза

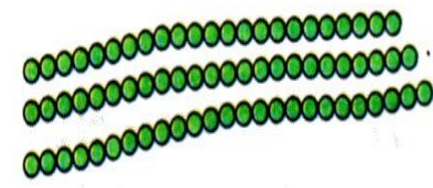


ХИТИН

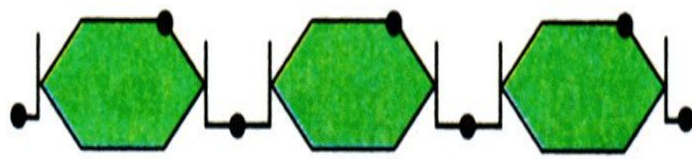
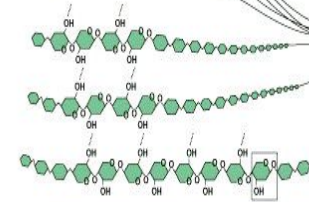




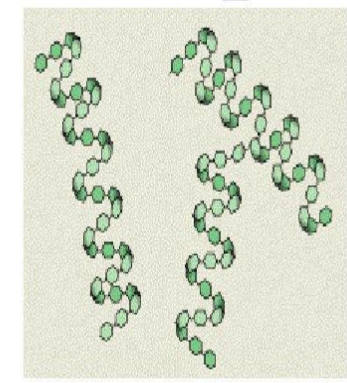
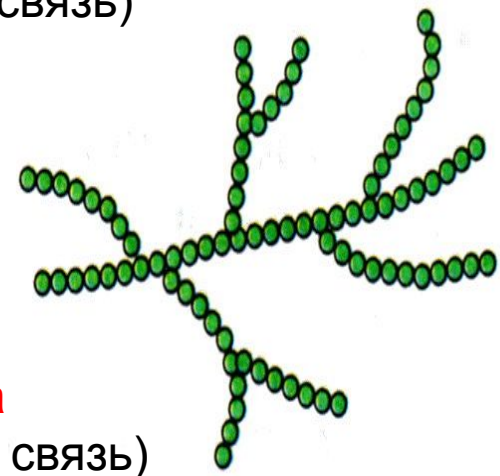
Целлюлоза **β-глюкоза**
(1,4-гликозидная связь)



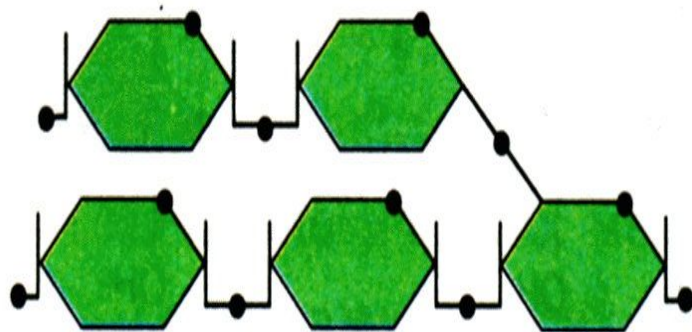
Клеточная стенка



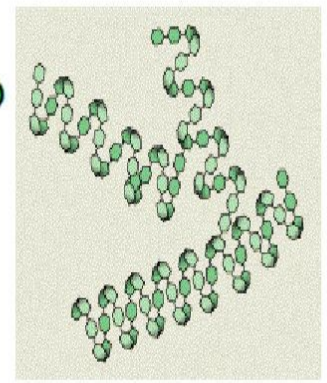
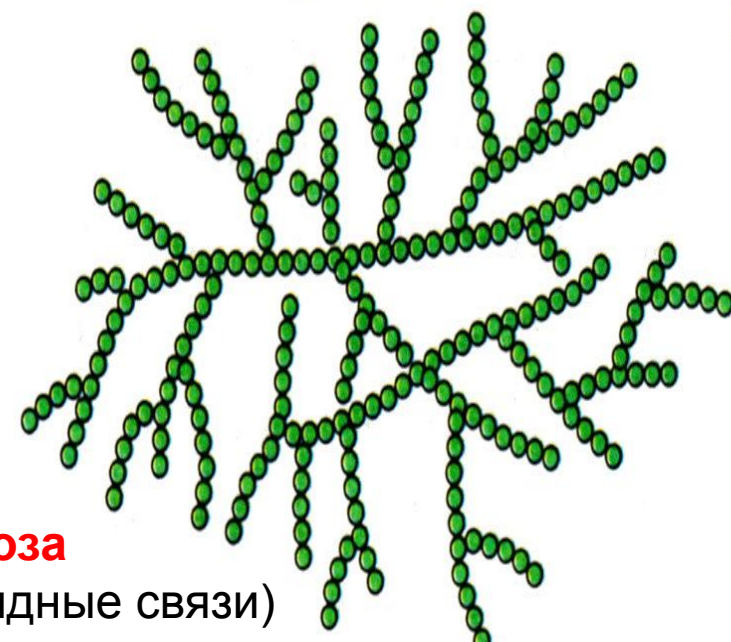
Крахмал **α-глюкоза**
(1,4-гликозидная связь)



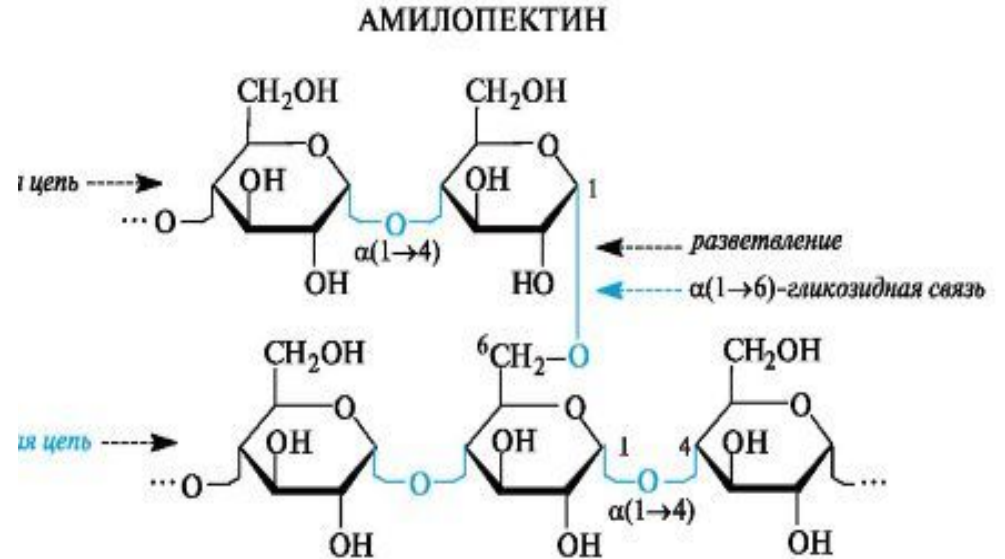
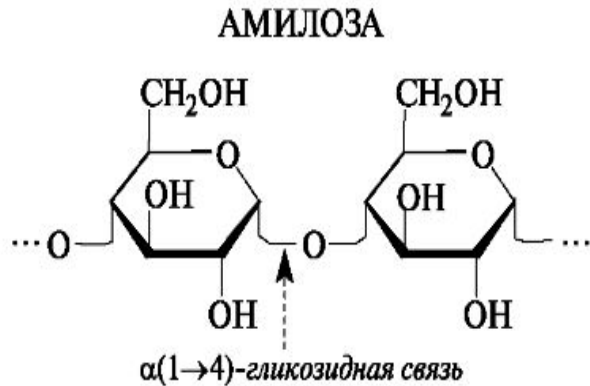
Амилоза Амилопектин



Гликоген **α-глюкоза**
(1,4 и 1,6-гликозидные связи)

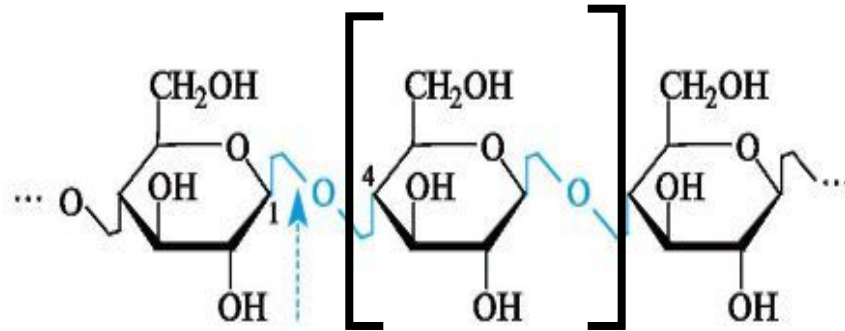


Крахмал состоит из двух фракций: *амилозы* (20-30%) и *амилопектина* (70-80%).



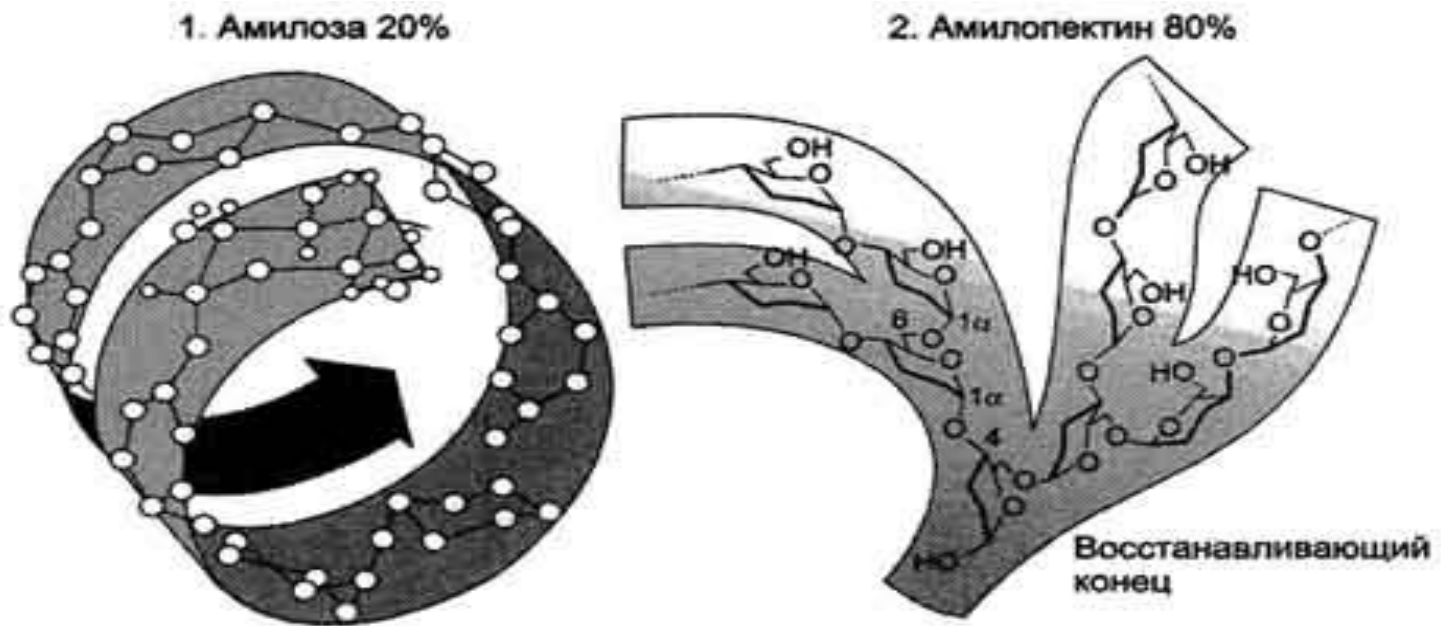
Гликоген - структурный и функциональный аналог амилопектина, содержится в животных тканях (печени-20%; мышцах-4%).

Целлюлоза (клетчатка)



структурное звено
целлюлозы

Гликоген - полисахарид животных и человека. **Гликоген** – по строению подобен амилопектину, но в наибольшей мере разветвлен, более компактно уложен, что немаловажно для животной клетки, молекулярная масса достигает 100 млн.



Гетерополисахариды

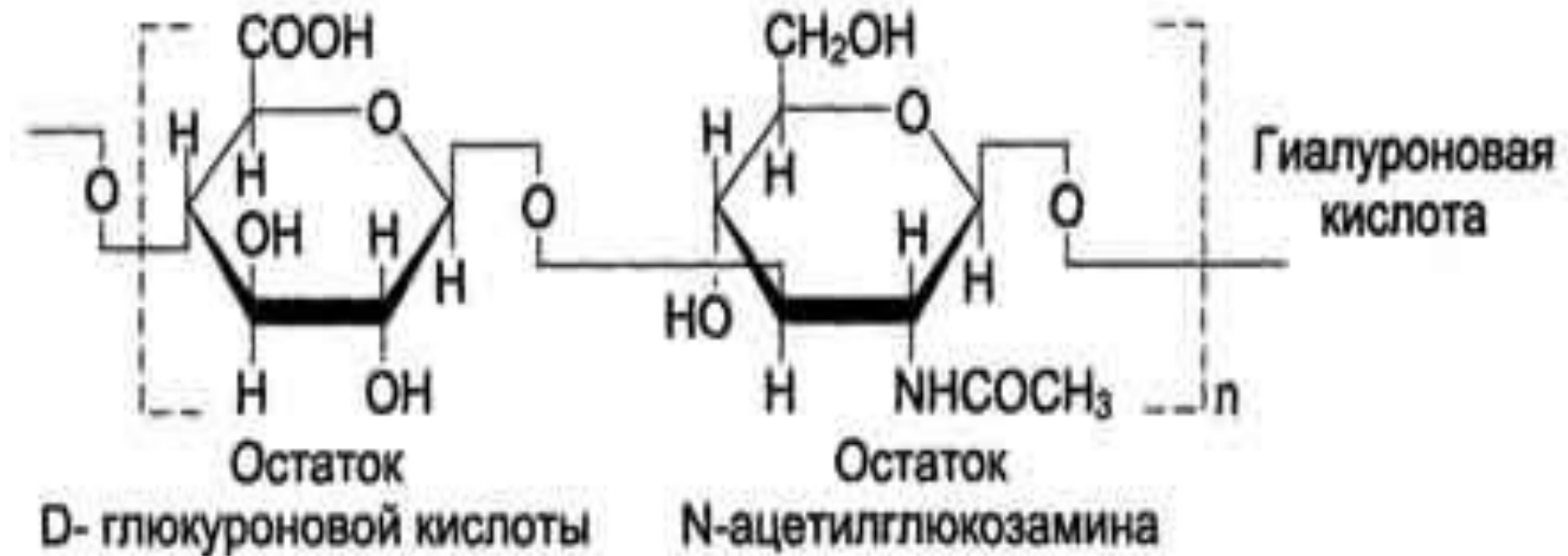


Гетерополисахариды (мукополисахариды) - сложные биополимеры, состоящие из углеводов 70-80% и белков. Представляют собой желеподобные вещества, выполняющие в животном организме роль природного смазочного материала. Гетерополисахариды входят в состав различных типов соединительной ткани и некоторых биологических жидкостей - синовиальная жидкость суставов .

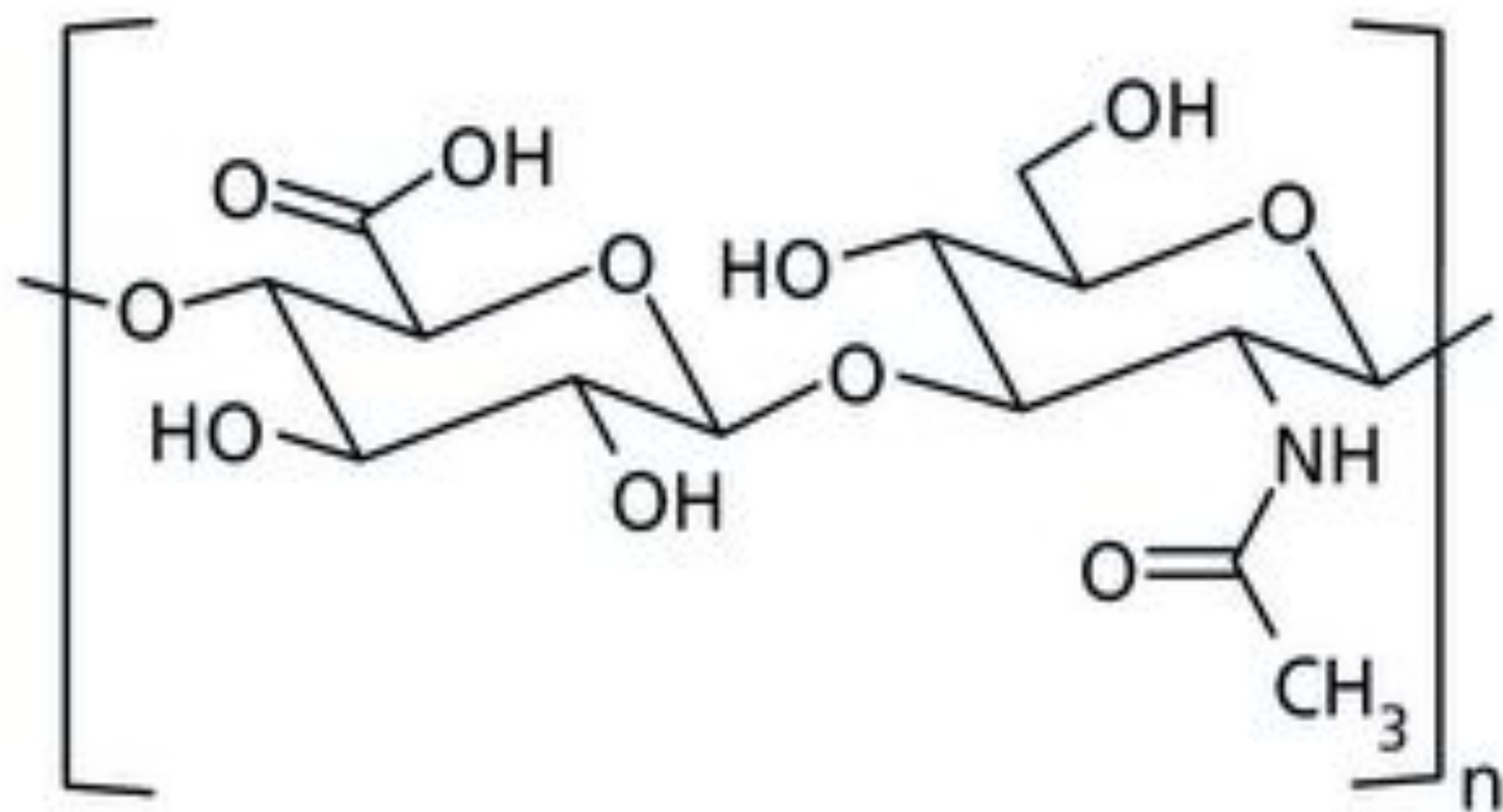
Важнейшие гетерополисахариды: гиалуроновая кислота, хондроитинсульфаты, гепарин.

Гиалуроновая кислота

участвует в регенерации тканей, помогает поддерживать кожу в здоровом состоянии, обеспечивая ей упругость, гладкость



Гиалуроновая кислота состоит из глюкуроновой кислоты и ацетилглюкозамина, гликозидная связь 1-3



Структура гиалуроновой кислоты

Молекулярная формула: $(C_{14}H_{21}NO_{11})_n$

Хондроитинсульфаты

Относительная молекулярная масса 20 000 - 30 000). Содержится в наряду с гиалуроновой кислотой в различных видах соединительной ткани, богата ею хрящевая ткань, где она находится в свободном состоянии или связана с белковыми веществами. Различают хондроитинсульфаты А и С.

Хондроитинсульфат А построен из молекул:

**Н-ацетилгалактозамин-3-сульфата и
глюкуроновой кислоты**

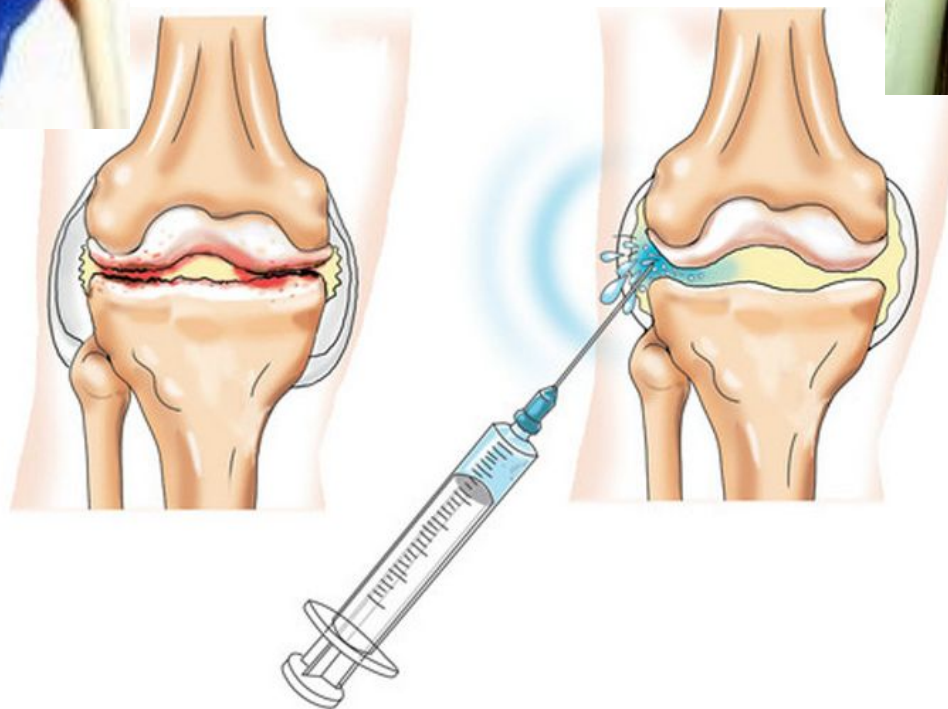
Хондроитинсульфат С :

**Н-ацетилгалактозамин-6-сульфата и глюкуроновой
кислоты**

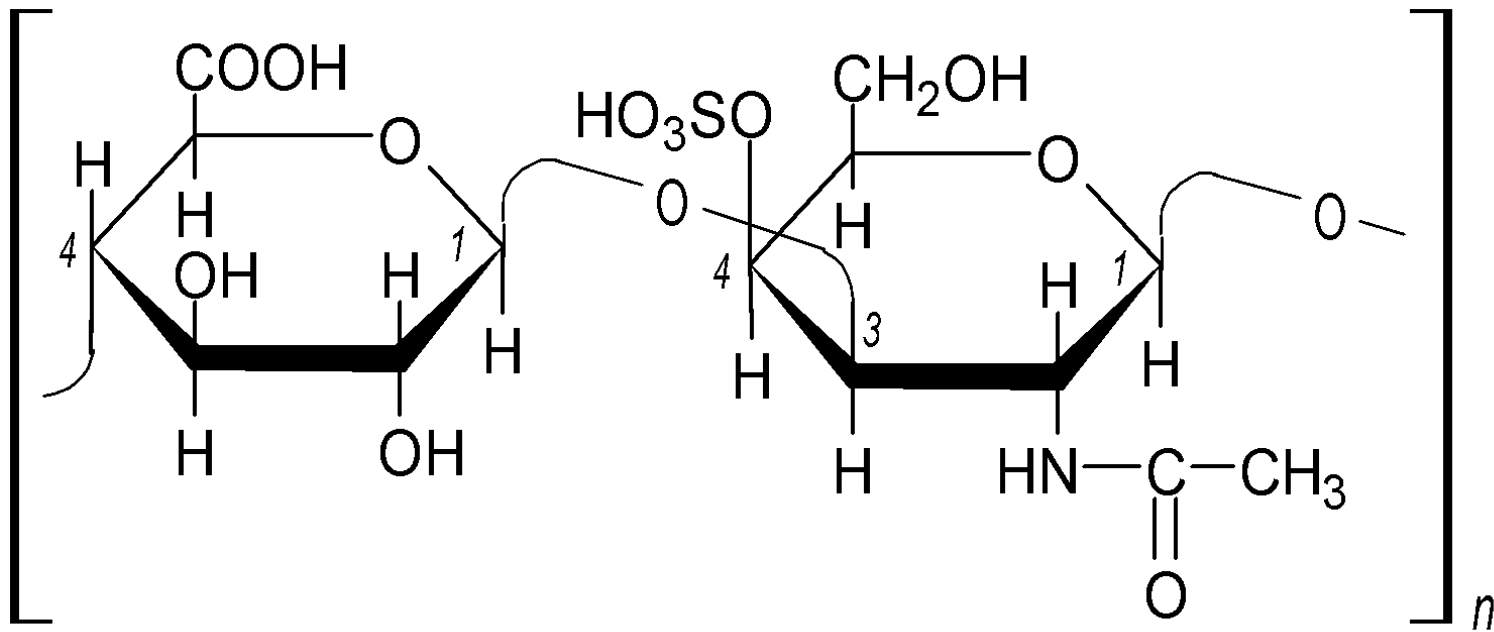
Хондроитинсерная кислота наряду с гиалуроновой кислотой участвует в построении основного вещества соединительной ткани.

Хондроитинсульфаты

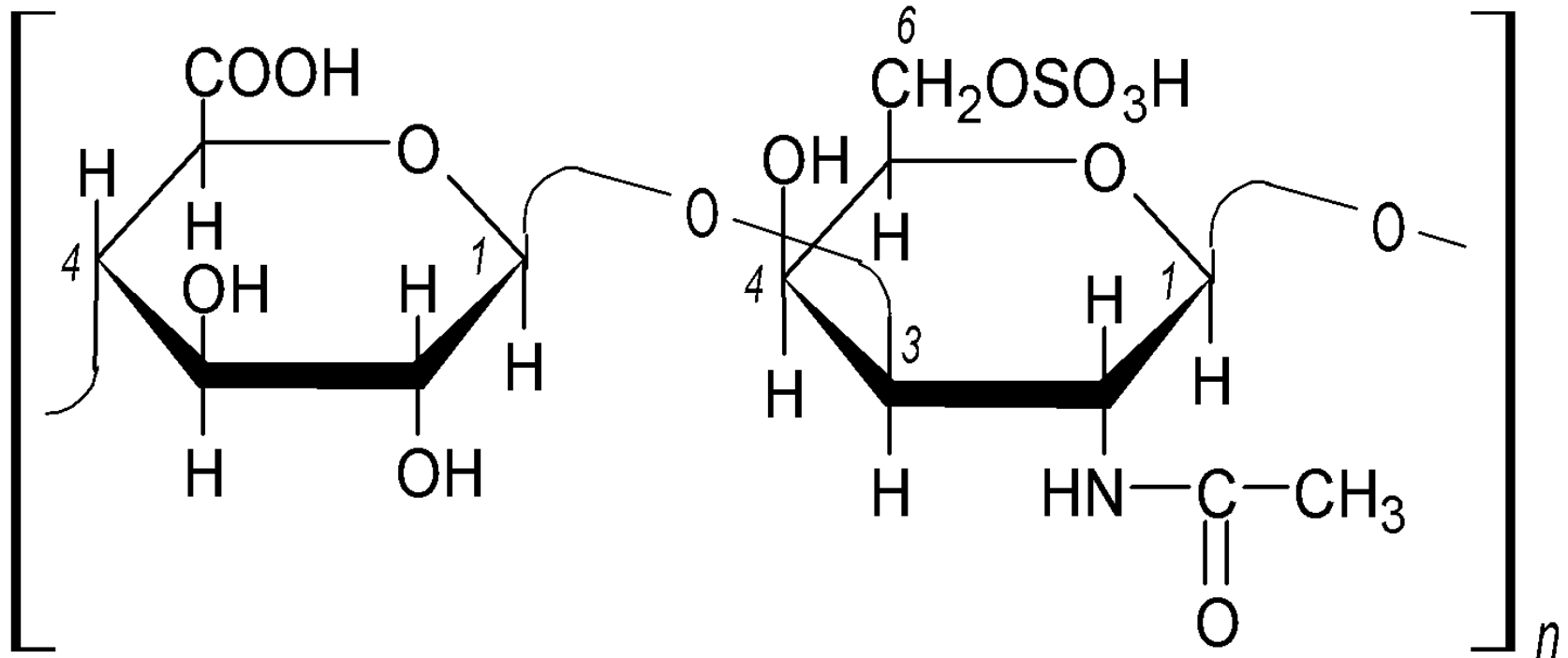
составная часть костной ткани, хрящей, сухожилий, роговицы глаз, сердечных клапанов.



хондроитин-4- сульфат

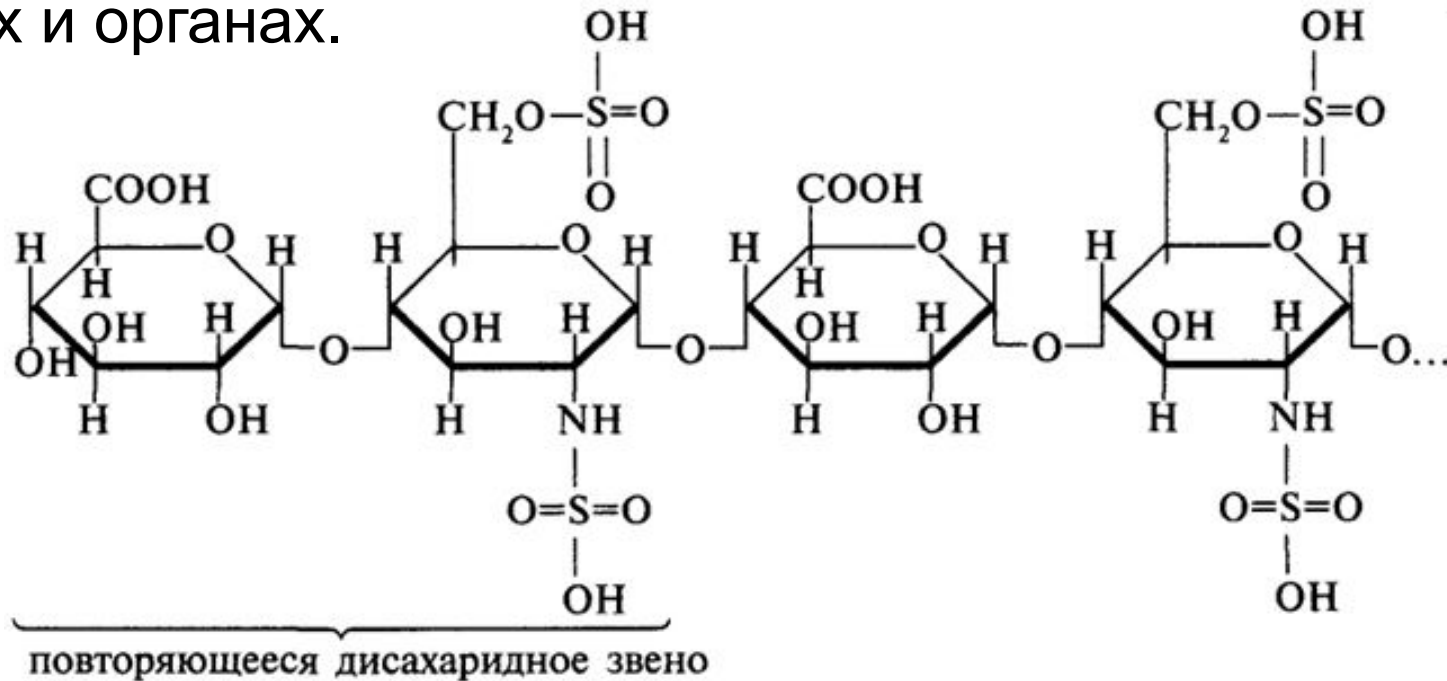


хондроитин-6-сульфат



Гепарин

Препятствует свертыванию крови. Содержится в крови, печени, легких, селезенке, щитовидной железе и в других тканях и органах.



Молекула гепарина состоит из глюкуроновой кислоты и α -глюкозамина в виде двойного сульфопроизводного, соединенных между собой α -1,4-гликозидными связями.