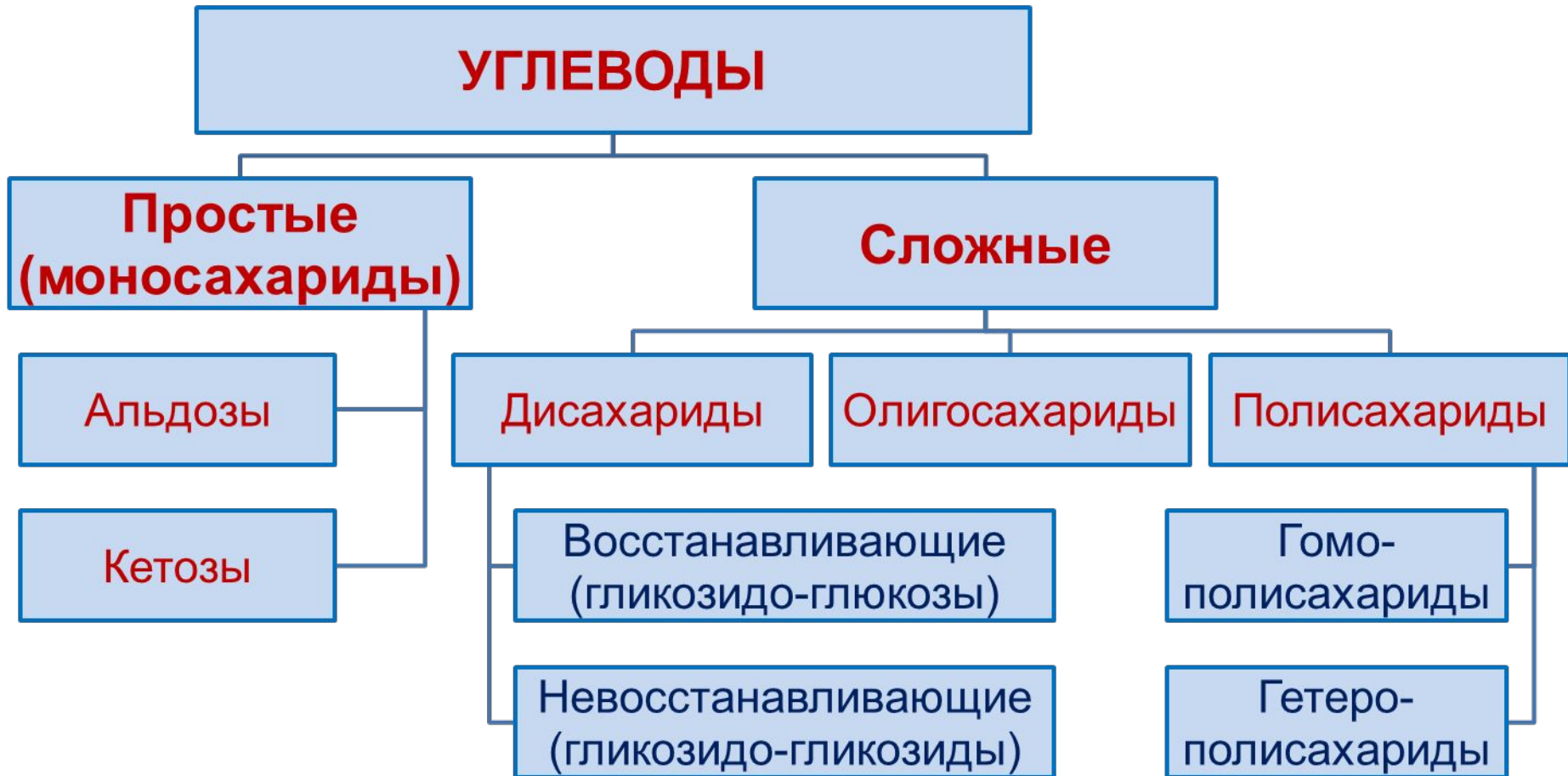


# Углеводы

# Углеводы –

- органические соединения, содержащие в молекулах карбонильную (альдегидную или кето-) группу и 1 или несколько гидроксильных групп
- Общая формула  $C_m(H_2O)_n$  не совсем верна
- 1927 г., Международная комиссия по реформе химической номенклатуры – термин «**глициды**» (или «глюциды»)

# Классификация углеводов



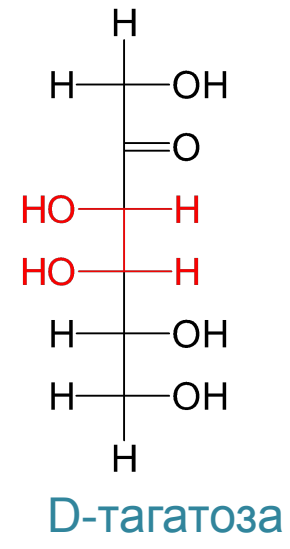
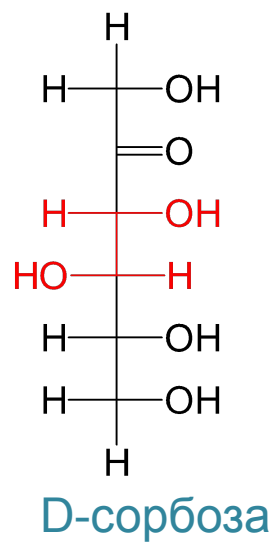
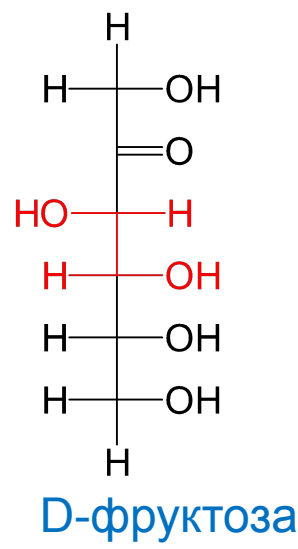
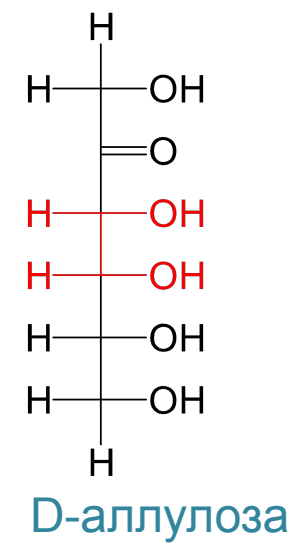
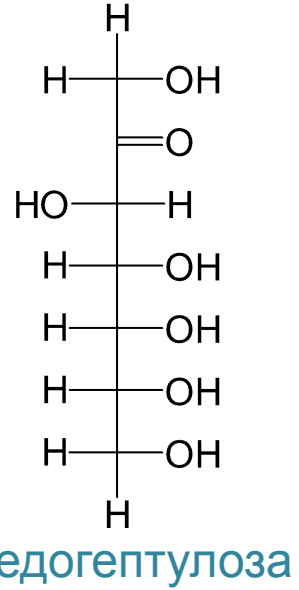
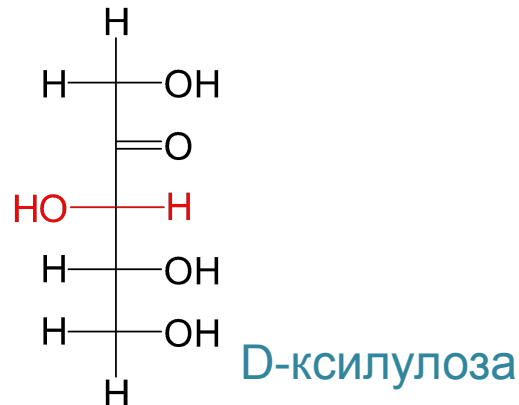
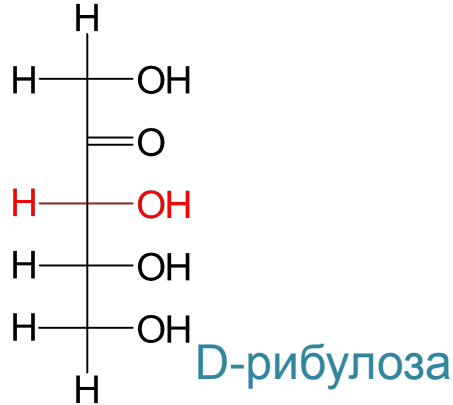
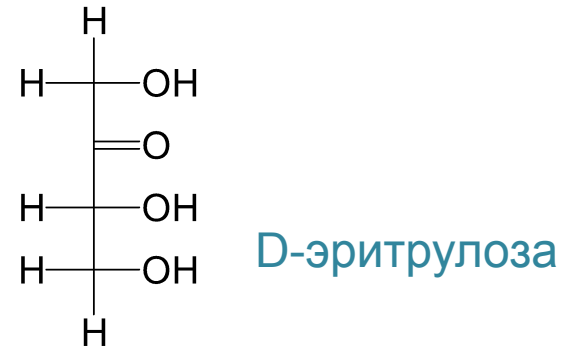
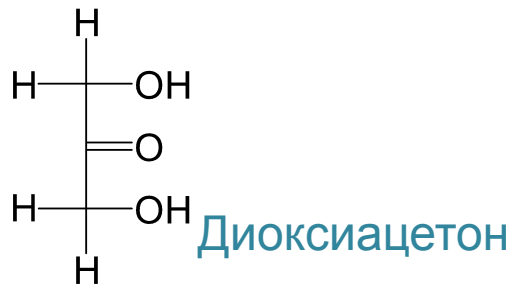
# Моносахариды

# Классификация моносахаридов

- По природе карбонильной группы
  - Полигидроксиальдегиды – **альдозы**
  - Полигидроксикетоны – **кетозы**
- По длине углеродной цепи
  - **Триозы**
  - **Тетрозы**
  - **Пентозы**
  - **Гексозы**
  - **Гептозы**



**КЕТОЗЫ**



# Стереоизомерия моносахаридов

- Несколько центров хиральности  $\Rightarrow$
- большое число стереоизомеров
  - $\text{HOCH}_2(*\text{CHOH})_4\text{CHO}$  –  $2^4$  (16) стереоизомеров, т. е. 8 пар энантиомеров
  - $\text{HOCH}_2(*\text{CHOH})_3\text{C(O)CH}_2\text{OH}$  –  $2^3$  (8) стереоизомеров, т. е. 4 пары энантиомеров
- Относительная конфигурация – **по глицериновому альдегиду**
  - С конфигурацией его хирального центра сравнивается конфигурация асимметрического атома С с наибольшим номером



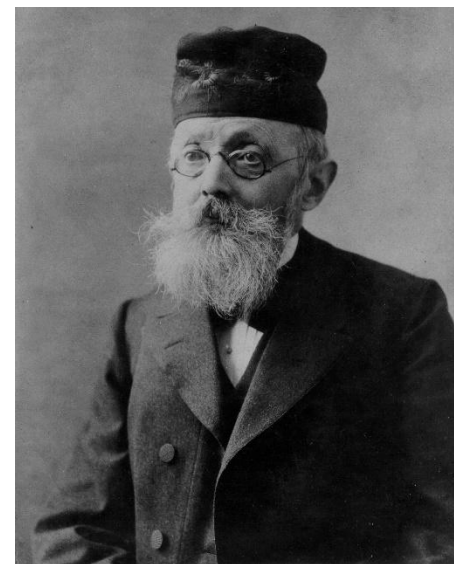
# Диастереомеры

- имеют одинаковое химическое строение, но отличаются конфигурацией одного или нескольких асимметрических атомов С
- Диастереомеры, различающиеся конфигурацией только одного асимметрического атома С, – **эпимеры**
  - D-глюкоза и D-галактоза – эпимеры по С-4
  - D-глюкоза и D-манноза – эпимеры по С-2

# Циклические формы

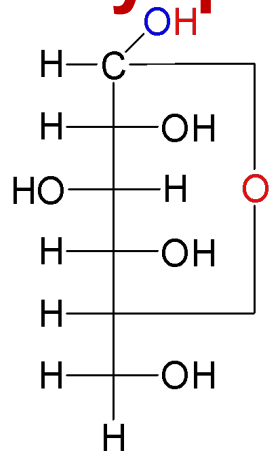
- А. А. Колли (1870), Б. Толленс (1883)
- По химической природе – циклические полуацетали
- Прохиральный центр (карбонильный С) → хиральный центр
- Дополнительный центр хиральности – **аномерный атом**
- Полуацетальная гидроксильная группа –

Александр  
Андреевич Колли  
(1840 – 1916)



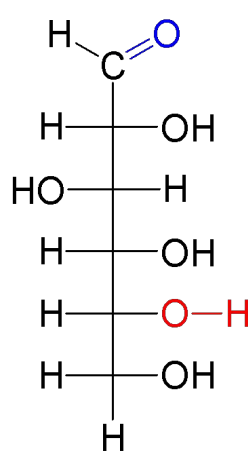
Бернгард Христиан  
Готфрид Толленс  
(1841 – 1918)

# Пиранозы и фуранозы. Формулы Фишера и Хеуорса



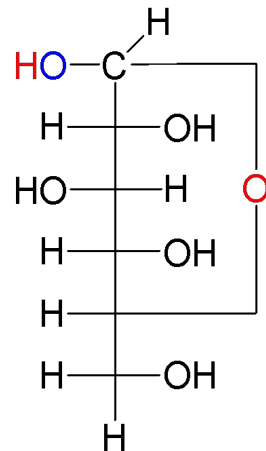
$\alpha$ -D-

глюкопираноза



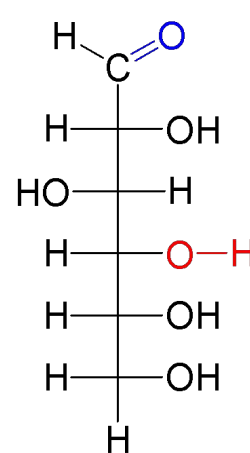
$\beta$ -D-

глюкопираноза



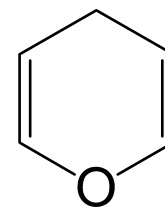
$\alpha$ -D-

глюкофураноза

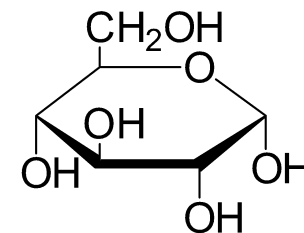


$\beta$ -D-

глюкофураноза

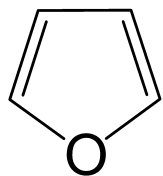


пиран

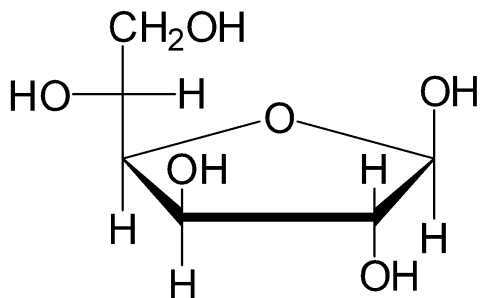


$\alpha$ -D-

глюкопираноза



фуран

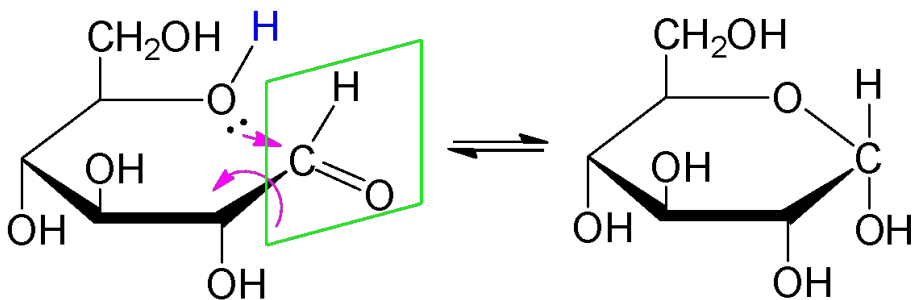
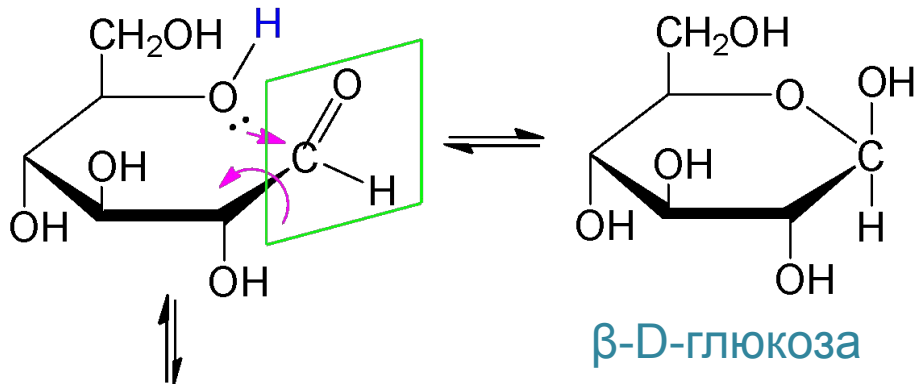


$\beta$ -D-

глюкофураноза

# Аномерия D-глюкозы

нуклеофильная атака  
с *re*-стороны



нуклеофильная атака  
с *si*-стороны

**Мутаротация** – изменение во времени угла вращения плоскости поляризации света растворами углеводов  
У глюкозы – до  $+52,5^\circ$

$\alpha$ -D-глюкоза и  $\beta$ -D-глюкоза –  
**диастереомеры**

$\alpha$ -D-глюкоза:

$T_{пл} = 146^\circ\text{C}$

угол уд. вращения  $+112^\circ$

$\beta$ -D-глюкоза:

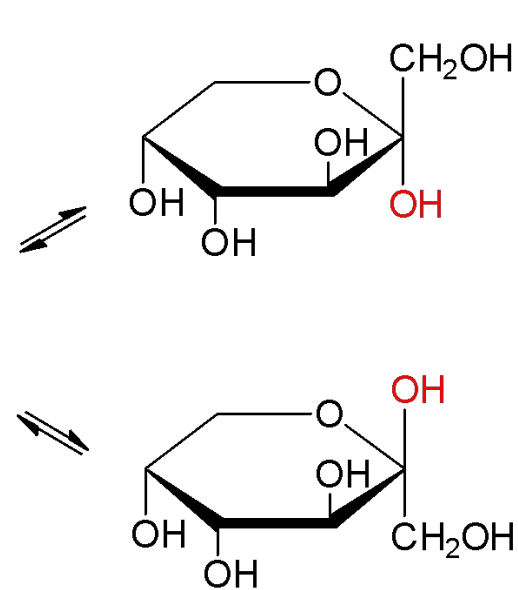
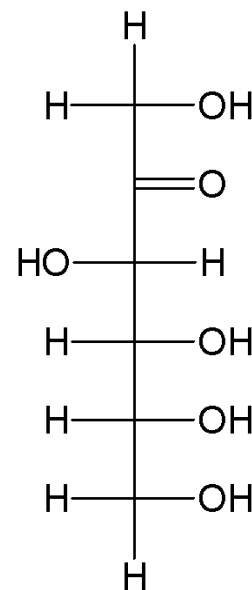
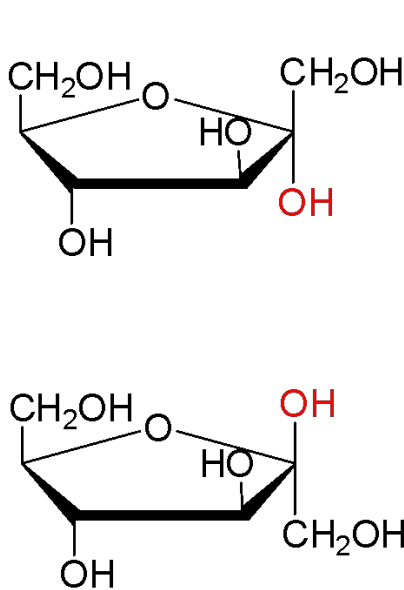
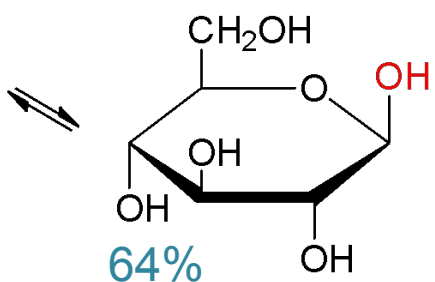
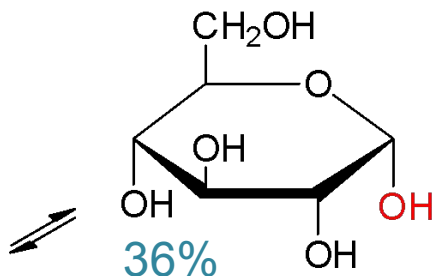
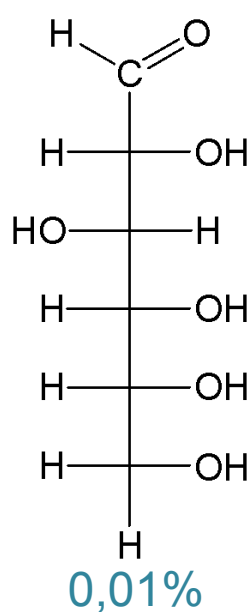
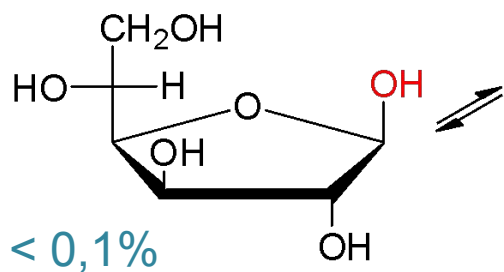
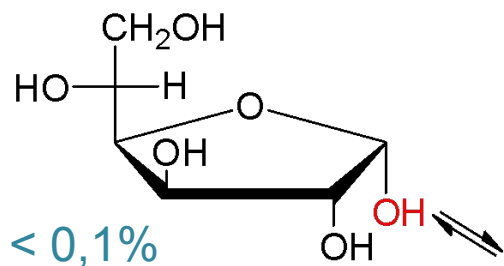
$T_{пл} = 150^\circ\text{C}$

угол уд. вращения  $+19^\circ$

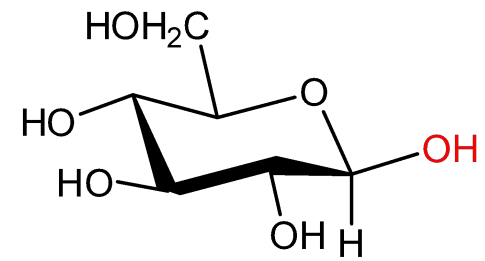
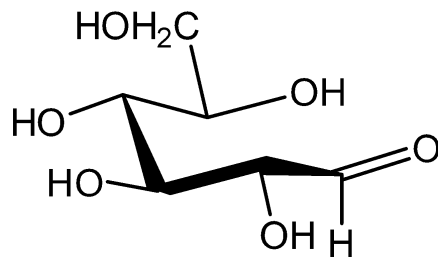
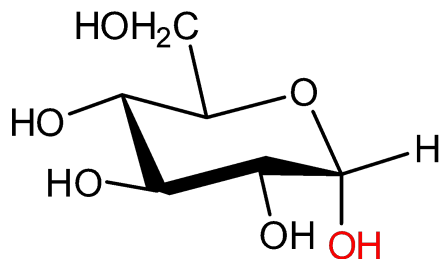
Старшинство заместителей  
убывает:

- по часовой стрелке –  
*re*-сторона; R-конфигурация  
(от лат. *rectus* – правый)
- против часовой стрелки –  
*si*-сторона; S-конфигурация  
(от лат. *sinister* – левый)

# Таутомерия



# Конформации

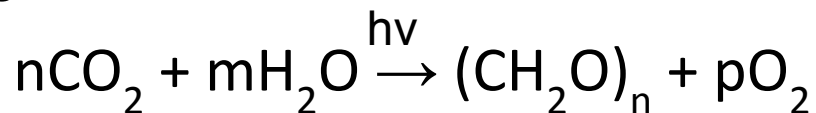


- Из двух кресловидных конформаций D-глюкопиранозы осуществляется та, в которой все большие по объему заместители занимают экваториальное положение
- $\beta$ -D-глюкопираноза – моносахарид с полным экваториальным положением заместителей
- $\Rightarrow$  высокая термодинамическая устойчивость
- **Аномерный эффект**

# Методы получения

## 1. Из природных соединений

– Фотосинтез

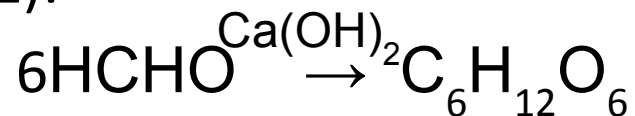


– Гидролиз природных полисахаридов

## 2. Синтетические способы

– Практической ценности не имеют

– Первый синтез смеси моносахаридов (А. М. Бутлеров, 1861):

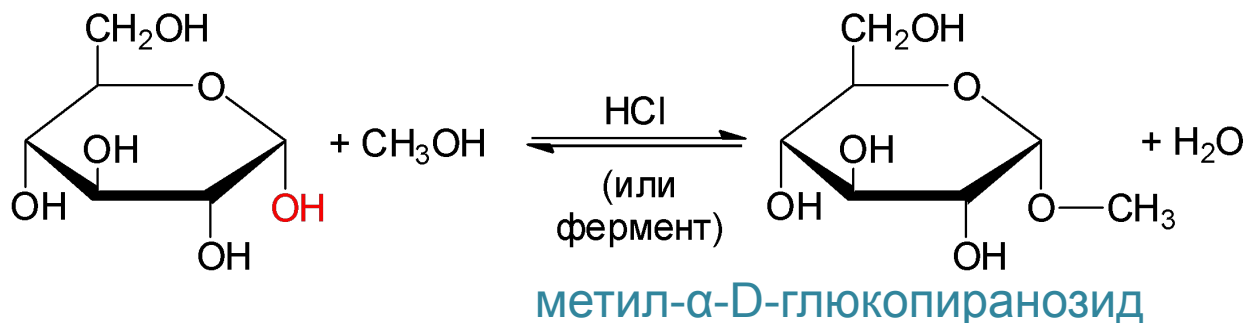


# Свойства

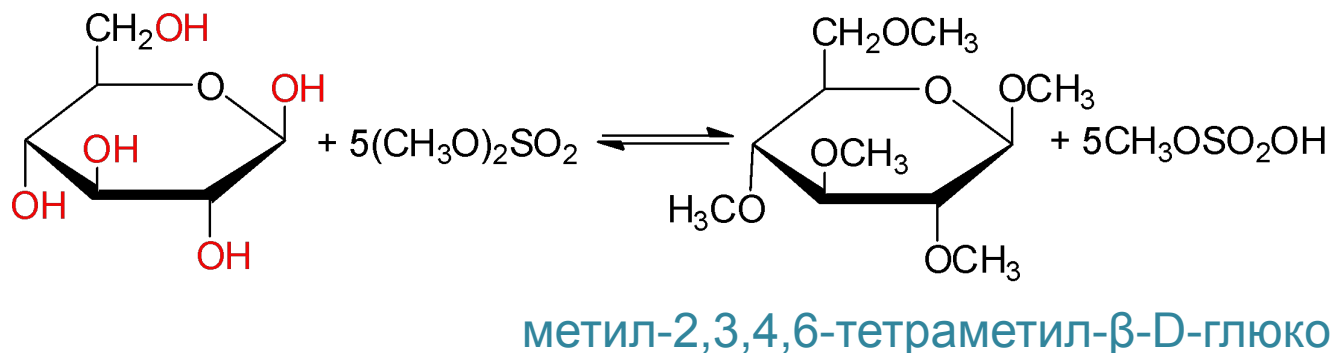
- Твердые вещества
- Легко растворимы в воде, плохо – в спирте, нерастворимы в эфире
- Водные растворы имеют нейтральную реакцию на лакмус
- Большинство имеют сладкий вкус
- При нагревании разлагаются – карамелизация
- Реакции:
  - за счет полуацетального (гликозидного) гидроксила
  - за счет спиртовых групп
  - за счет альдегидной или кето-группы
  - ОВР



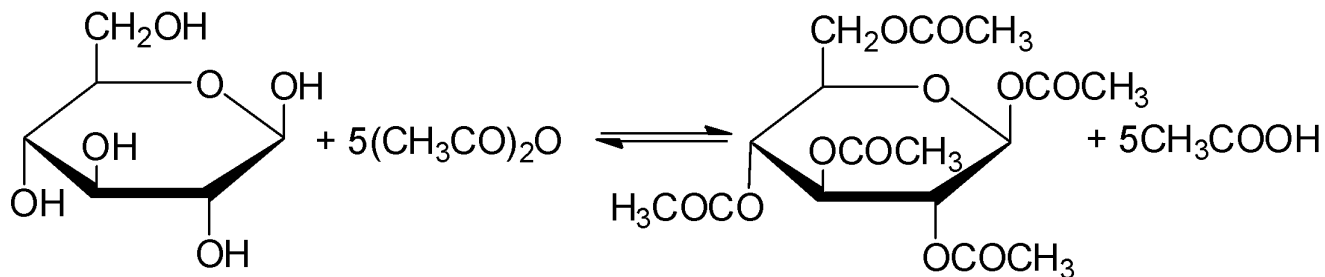
# Гликозиды, простые эфиры



В более жестких условиях:

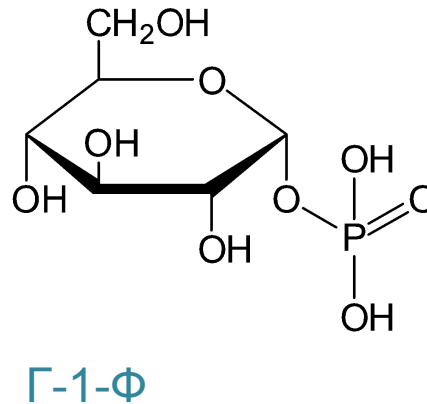
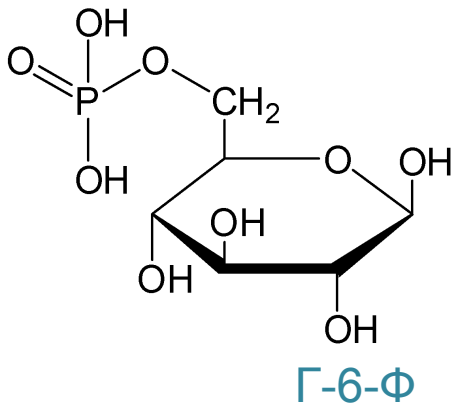


# Сложные эфиры

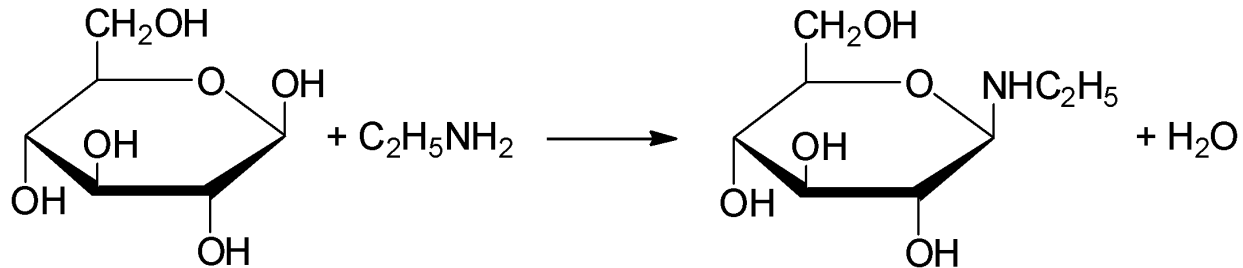


1,2,3,4,6-пентаацетил- $\beta$ -D-глюкопираноза

Фосфорные эфиры:

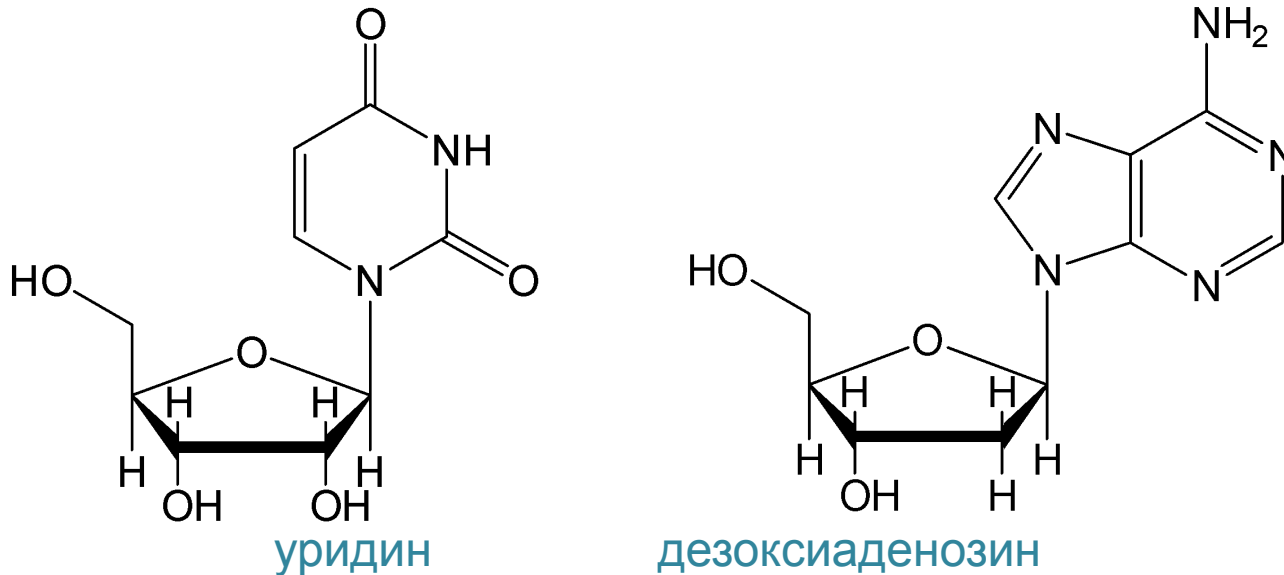


# N-гликозиды



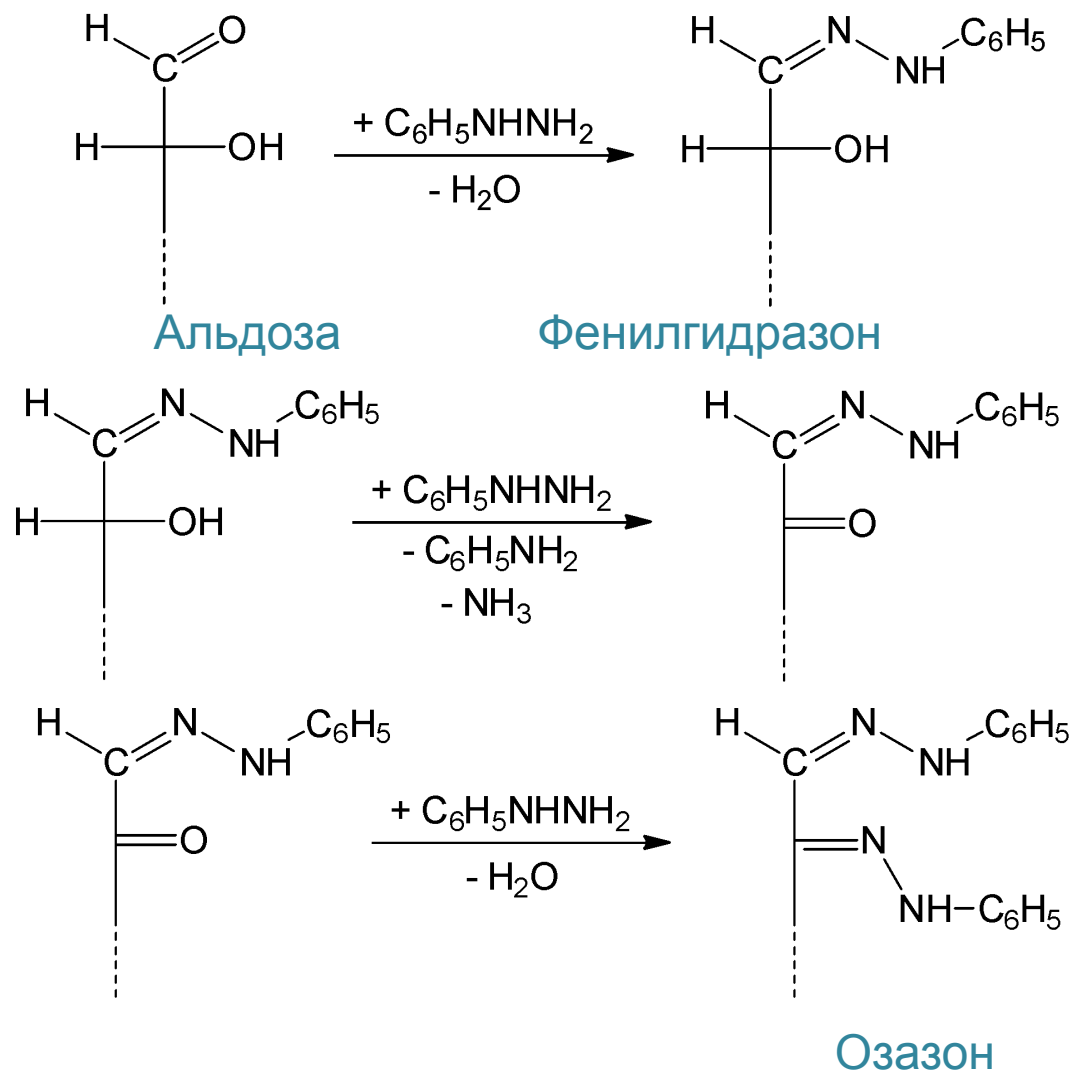
N-этил- $\beta$ -D-глюкопиранозиламин

Нуклеозиды – составная часть нуклеиновых кислот:



Мононуклеотиды – монофосфорные эфиры нуклеозидов

# Реакция с фенолгидразином (Э. Фишер, 1884)



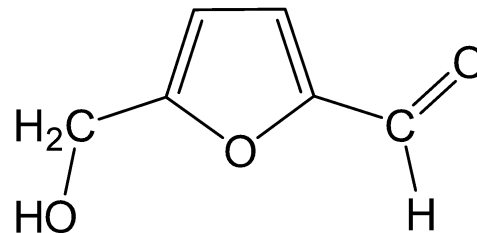
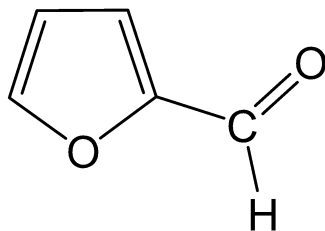
Эпимеры образуют одинаковые озазоны

# Действие слабых оснований и

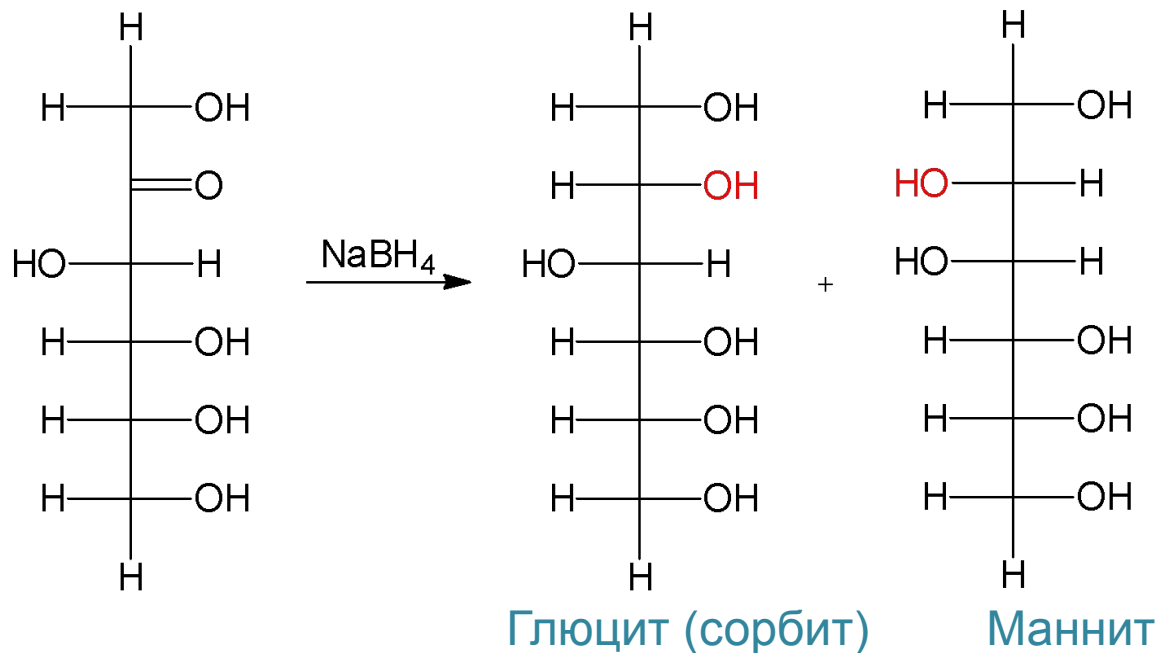
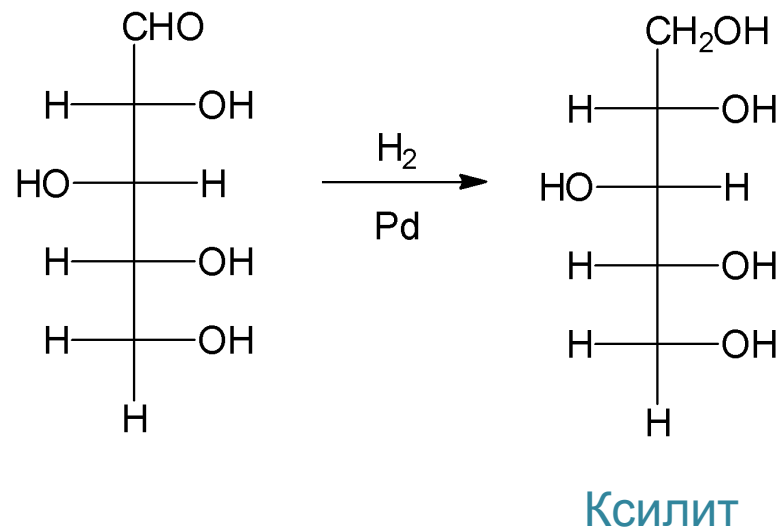
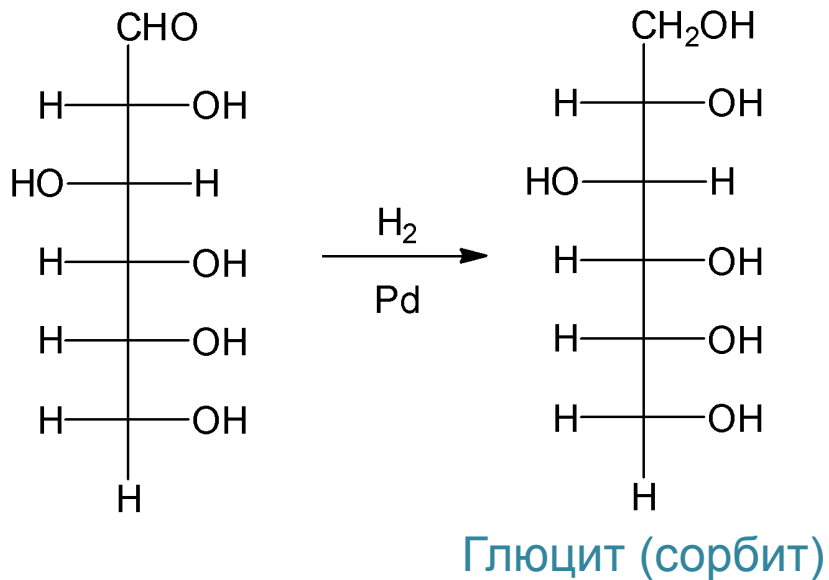
## КИСЛОТ

- **Эпимеризация**

- Если к раствору глюкозы добавить известковую воду, то через 5 сут. → равновесная смесь из 6,35% глюкозы, 3,5% фруктозы и 33% маннозы (3 эпимера)
- При нагревании пентоз с минеральными кислотами – **фурфурол** (обнаруживается по реакции с анилином в уксусной кислоте – ярко-красное окрашивание)
- При нагревании гексоз – неустойчивый **оксиметилфурфурол** (красное окрашивание с резорцином – реакция Селиванова)



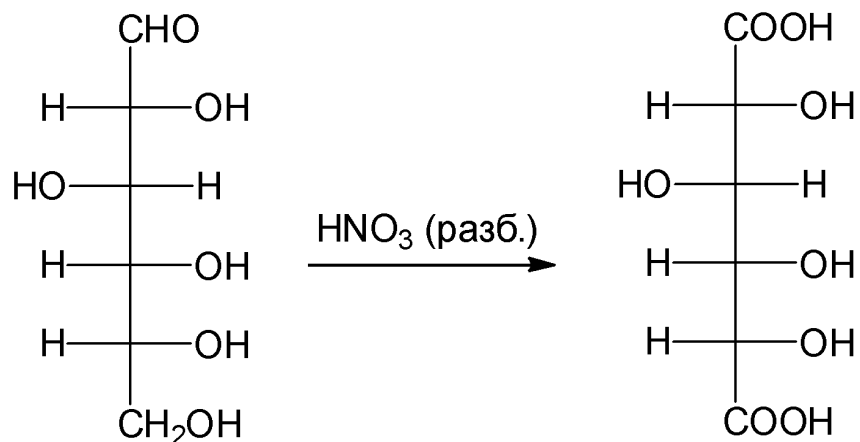
# Восстановление



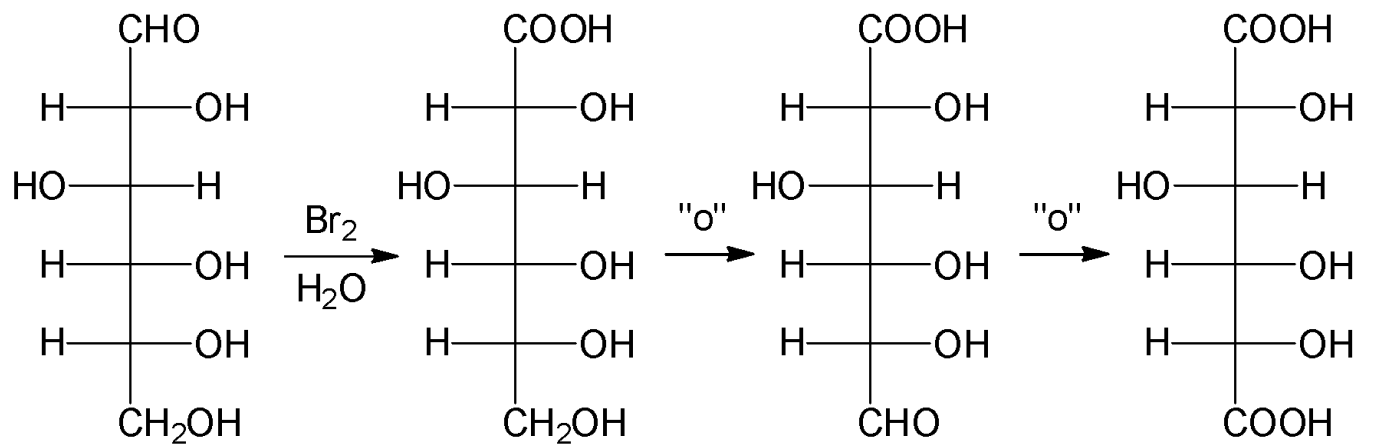
# Окисление

- **В щелочной среде**
- Реакция "серебряного зеркала" с реактивом Толленса ( $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ )
- Окисление реактивом Бенедикта или реактивом Фелинга
  - Реактив Бенедикта: для стабилизации  $\text{Cu}^{2+}$  – цитрат-ионы (соли лимонной кислоты)
  - Реактив Фелинга: для стабилизации  $\text{Cu}^{2+}$  – тартрат-ионы (соли винной кислоты)
  - Смесь продуктов
- **В нейтральной и кислой средах**
  - Различные кислоты
  - Жесткие окислители – альдаровые кислоты
  - Мягкие окислители – альдоновые, уроновые кислоты

# Окисление



Глюкарвая (сахарная) кислота



глюконовая

глюкуроновая  
кислоты

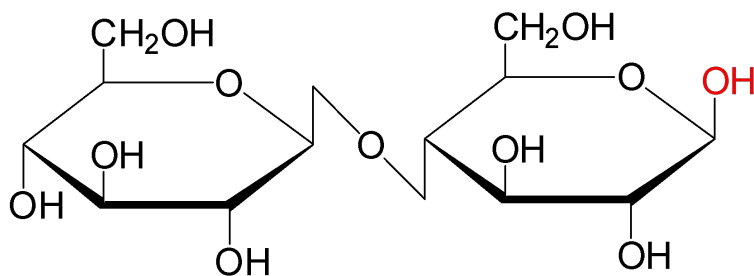
глюкарвая



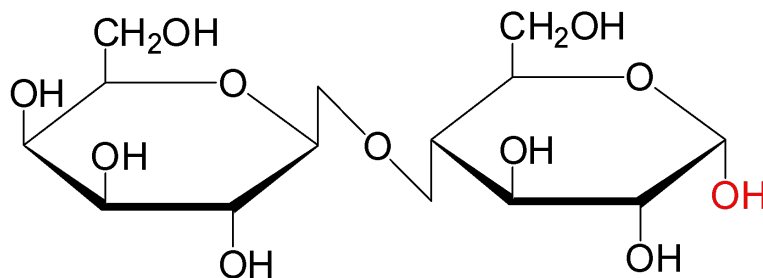
**Восстанавливающие  
дисахариды  
(гликозидо-глюкозы)**



Мальтоза ( $\alpha$ -D-глюкопиранозидо-4- $\alpha$ ( $\beta$ )-D-глюкопираноза, солодовый сахар)



Целлобиоза ( $\beta$ -D-глюкопиранозидо-4- $\alpha$ ( $\beta$ )-D-глюкопираноза)

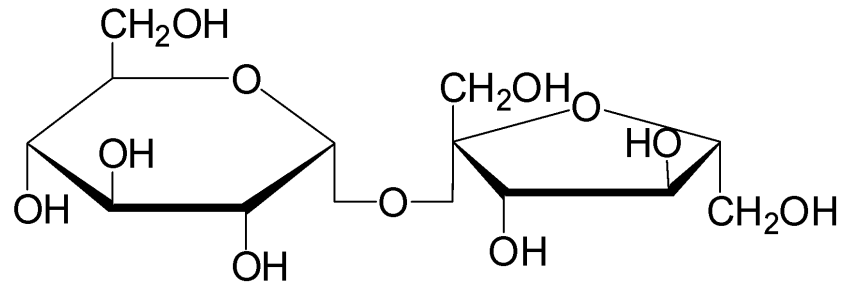


Лактоза ( $\beta$ -D-галактопиранозидо-4- $\alpha$ ( $\beta$ )-D-глюкопираноза, молочный сахар)

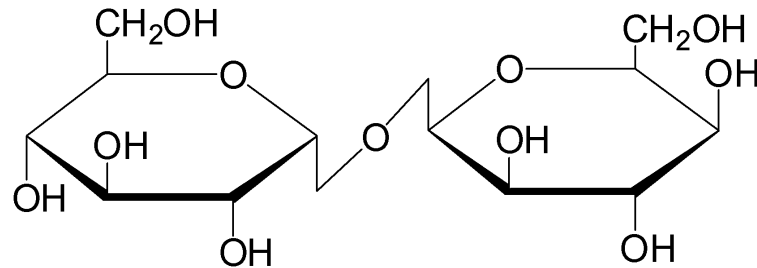
# Свойства восстанавливающих дисахаридов

- Реакции, характерные для альдегидной группы
  - Реакции окисления – образуются **бионовые кислоты**
  - Реакции восстановления
  - Образование озазонов
  - Реакции поликонденсации
  - Мутаротация
  - и т. п.

**Невосстанавливающие  
дисахариды  
(гликозидо-гликозиды)**



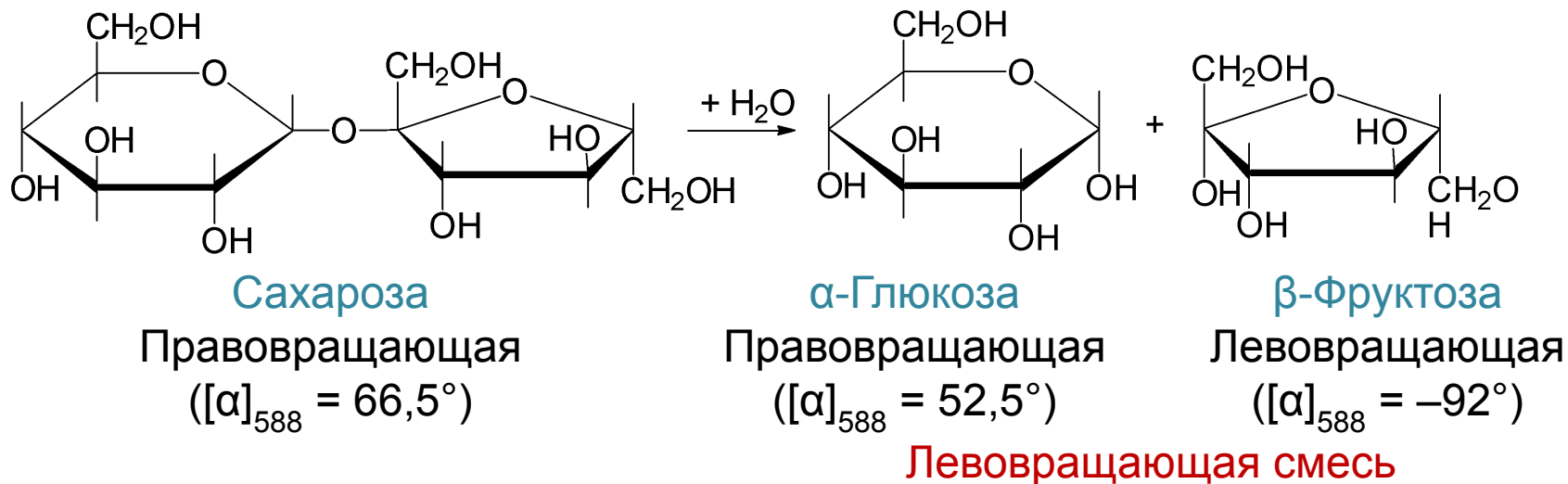
Сахароза ( $\alpha$ -D-глюкопиранозидо- $\beta$ -D-фруктофуранозид, тростниковый или свекловичный сахар)



Трегалоза ( $\alpha$ -D-глюкопиранозидо- $\alpha$ -D-глюкопиранозид)

# Общие свойства дисахаридов

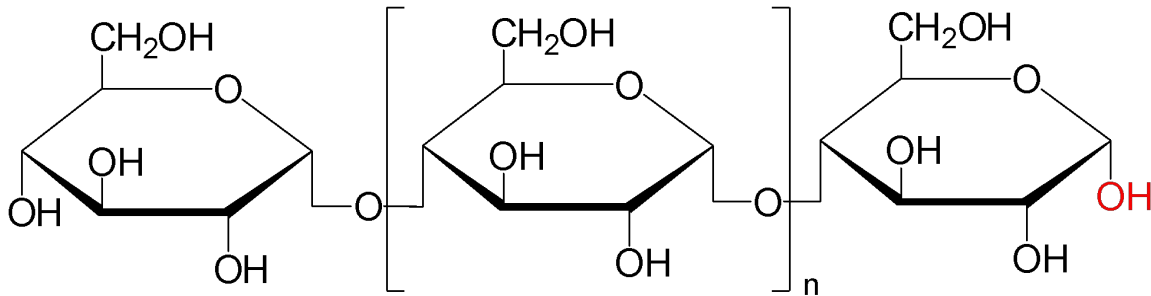
- Реакции, характерные для многоатомных спиртов
  - Реакции с гидроксидами металлов ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ )
  - Образование простых и сложных эфиров
- Гидролиз (кислотный, ферментативный)
  - Инверсия сахарозы



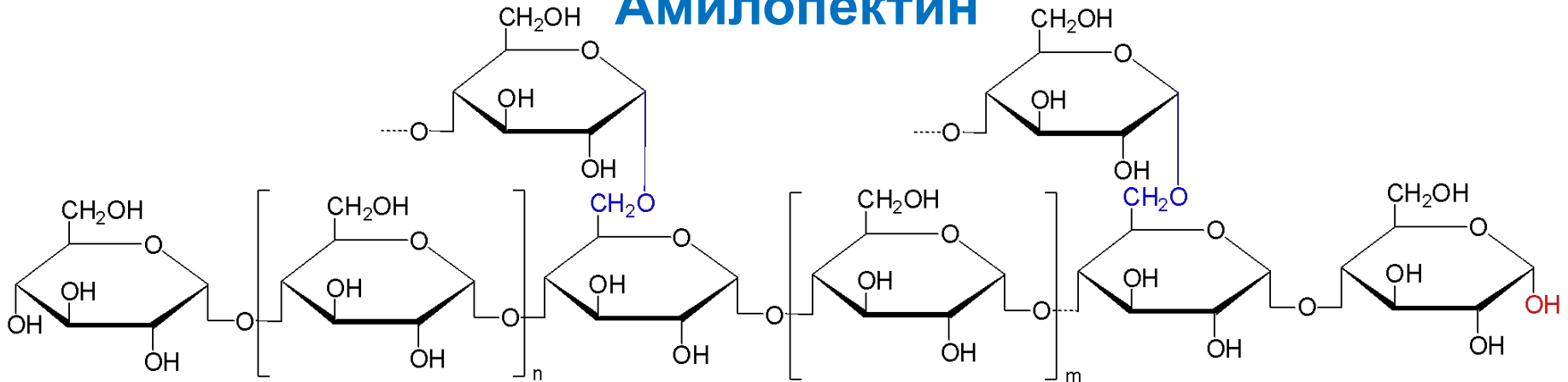
# Гомополисахариды

# Крахмал

## Амилоза



## Амилопектин



**Гликоген** – по строению молекул похож на крахмал, но разветвленные молекулы плотнее, чем амилопектин

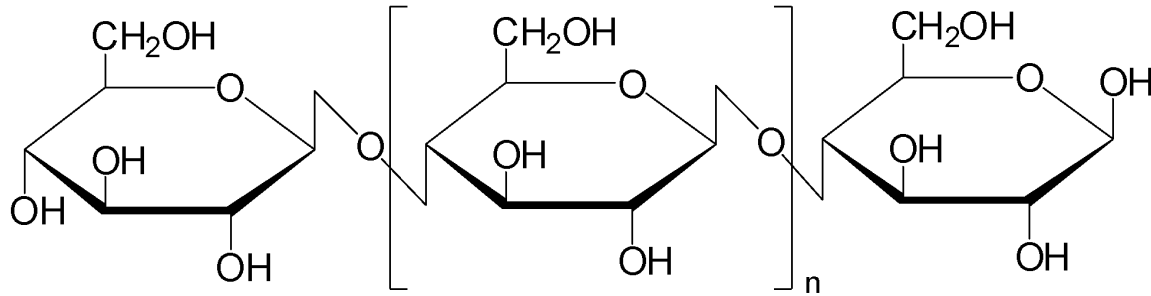
**Декстраны** – полисахариды бактериального происхождения; молекулы сильно разветвлены

– Используются как заменители плазмы крови ("клинические декстраны" – полиглюкин) молекулы плотнее, чем амилопектин

– Компоненты налета на зубах

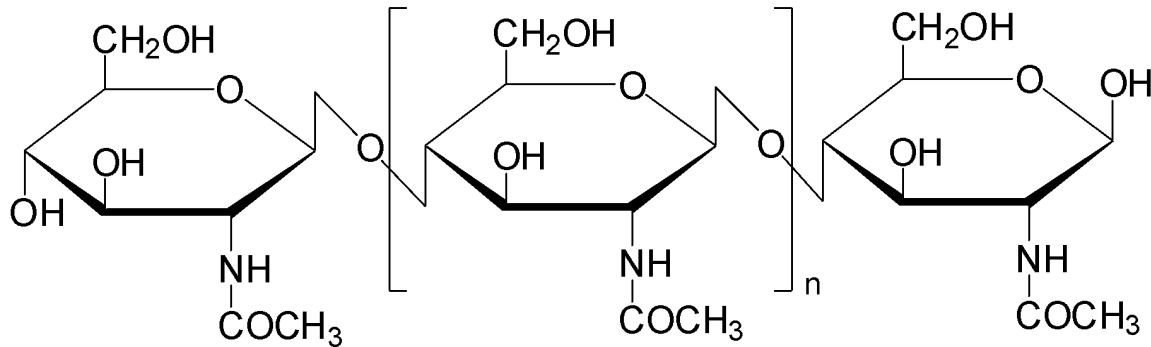


## Целлюлоза (клетчатка)



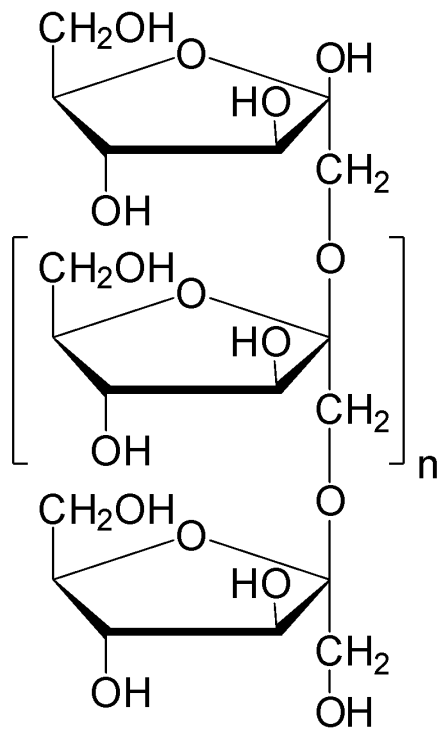
Опорный материал растений

## ХИТИН



Элементарное звено – N-ацетил-β-D-глюкозамин

Выполняет опорные и механические функции в животных организмах



## Инулин

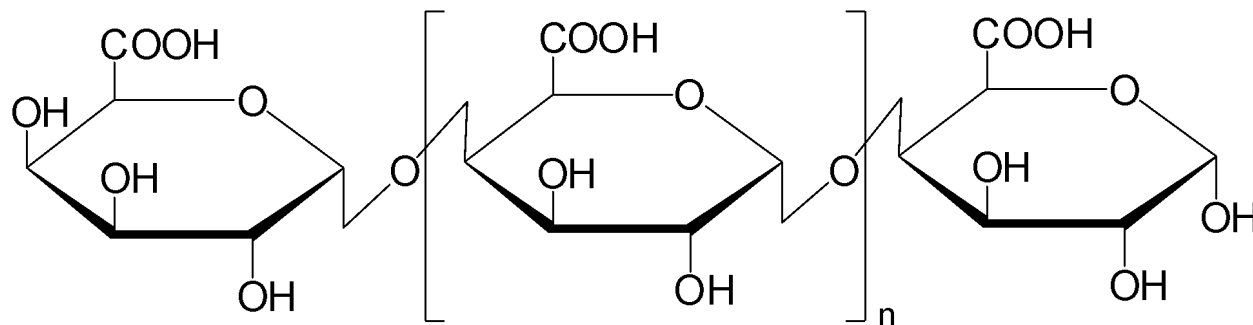
### Фруктан

Накапливается в клубнях топинамбура, георгина, девясила, корнях одуванчика, цикория и др.

Заменяет крахмал

## Пектиновые вещества

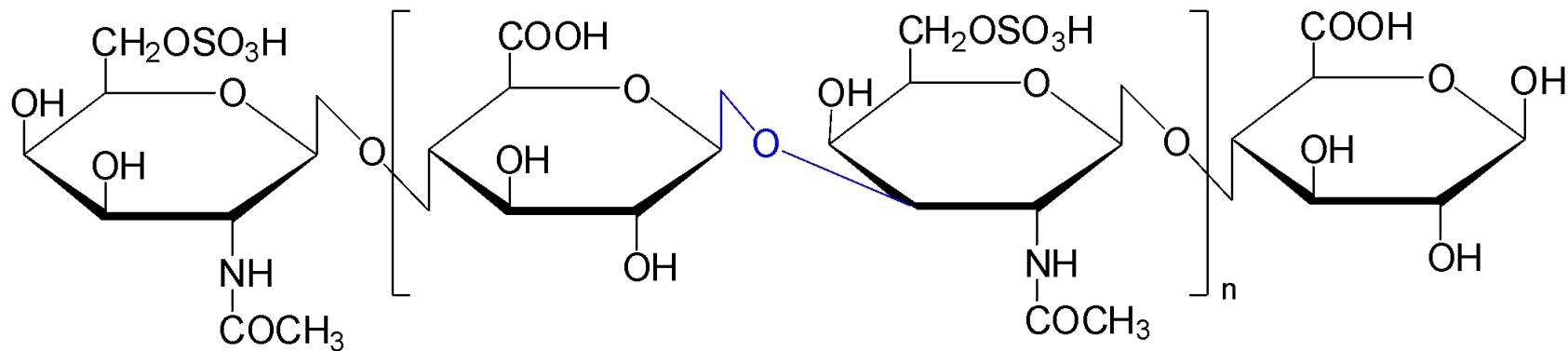
- содержатся в плодах и овощах
- характерно желеобразование
- основа – **пектовая кислота** (полигалактуроновая кислота):





# Гетерополисахариды

# Хондроитинсульфат

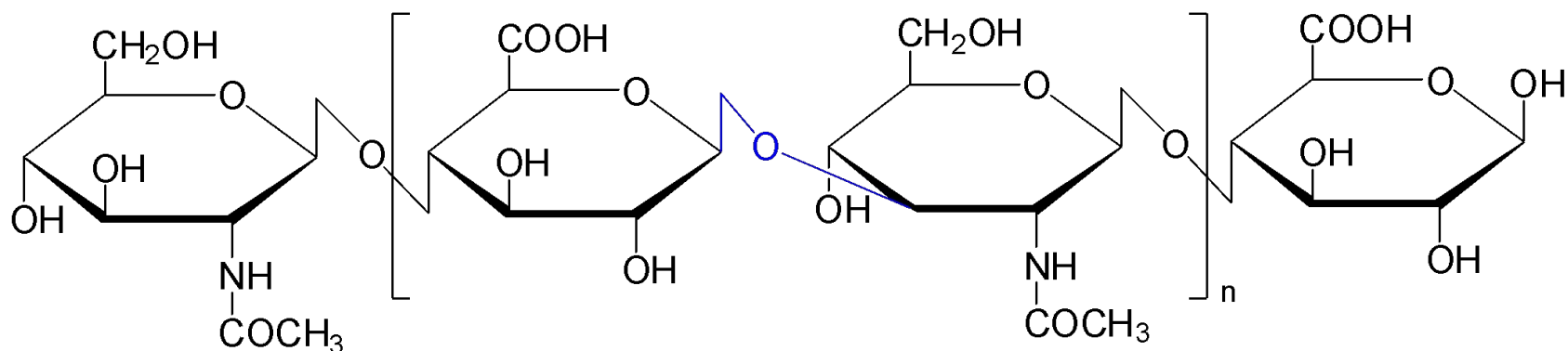


Содержит в составе 2 структурные единицы (N-ацетилхондрозин):

- N-ацетил-β-D-галактозаминсульфат
- β-D-глюкуроновую кислоту

Непременная составная часть хряща, костной ткани, сухожилий, сердечных клапанов и др. подобных тканей животных

# Гиалуроновая кислота

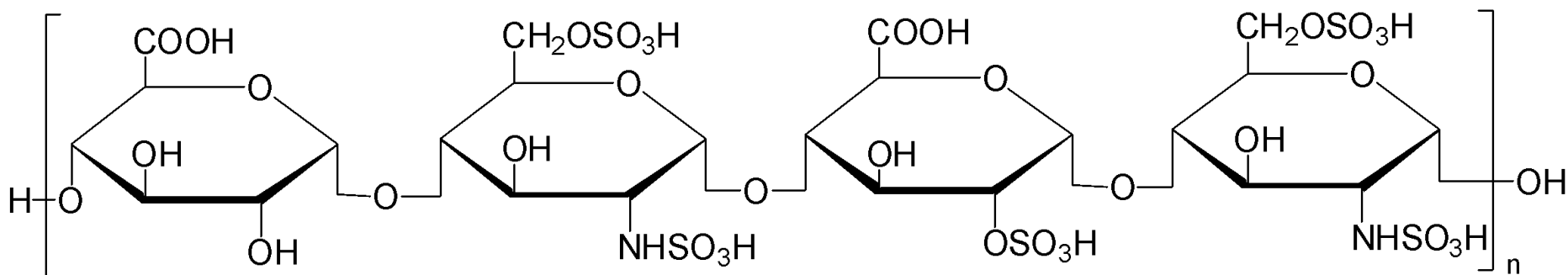


Содержит в составе 2 структурные единицы:

- **$\beta$ -D-глюкуроновую кислоту**
- **N-ацетил- $\beta$ -D-глюкозамин**

Важнейшая составная часть межклеточного вещества тканей животных (особенно высоко ее содержание в коже, стекловидном теле глаз, сухожилиях и т. п.)

# Гепарин



Содержит в составе 2 структурные единицы:

- **α-D-глюкозамин** в виде двойного производного серной кислоты
- **β-D-глюкуроновую кислоту**

Специфический гетерополисахарид, препятствующий свертыванию крови у животных и человека