

УГЛЕВОДЫ

Углеводы

- Входят в состав клеток и тканей всех растительных и животных организмов.
- По массе составляют основную часть органического вещества на Земле: на долю углеводов приходится не менее 12% сухого веса любых организмов, они составляют основную часть биомассы растений (до 90 % сухого вещества).

Углеводы

- Источники энергии в метаболических процессах (крахмал, гликоген)
- Структурные компоненты клеточных стенок (целлюлоза, хитин и др.)
- Составные элементы жизненно важных веществ (нуклеиновые кислоты и др.)
- Используются как лекарственные средства

Углеводы

- Образуются в растениях в процессе фотосинтеза из диоксида углерода и воды.
- Животные организмы не способны синтезировать углеводы и получают их из растительных источников.
- Углеводы служат основным ингредиентом пищи млекопитающих.

Углеводы

- Класс углеводов (сахаров, карбогидратов) объединяет соединения, имеющие состав $C_n H_{2n} O_n$ и обладающие при этом весьма разнообразными свойствами.

```
graph TD; A[УГЛЕВОДЫ] --- B[ПРОСТЫЕ УГЛЕВОДЫ (моносахариды)]; A --- C[СЛОЖНЫЕ УГЛЕВОДЫ (олиго- и полисахариды)];
```

УГЛЕВОДЫ

**ПРОСТЫЕ
УГЛЕВОДЫ
(моносахариды)**

**СЛОЖНЫЕ
УГЛЕВОДЫ
(олиго- и поли-
сахариды)**

Углеводы

- По способности к гидролизу:
 - *Моносахариды* (простые сахара, монозы) не гидролизуются с образованием более простых углеводов.
 - *Олигосахариды* - соединения, имеющие в своем составе от 2 до 10 остатков моносахаридов, связанных O–гликозидными связями.
 - *Полисахариды*, представляющие собой высокомолекулярные вещества, соединенные O–гликозидными связями, со степенью полимеризации выше 10.

Моносахариды

Гетерофункциональные соединения, содержат одновременно карбонильную и несколько гидроксильных групп:

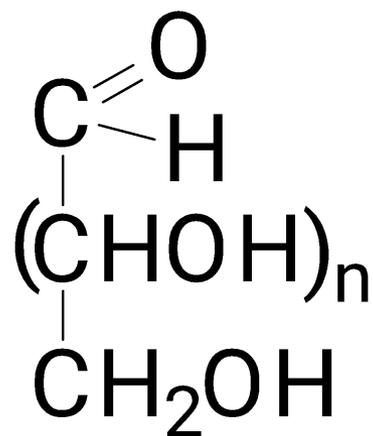
- полигидроксиальдегиды (альдозы)
- полигидроксикетоны (кетозы)

Для них характерна неразветвлённая углеродная цепь.

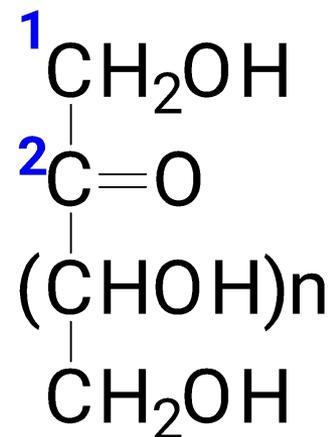
Для названий моносахаридов используют суффикс **-оза**

- Все моносахариды представляют собой кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде и обладающие, как правило, сладким вкусом. Они дают нейтральную реакцию на лакмус и в растворе существуют в *открытой* и *циклической* формах, которые находятся в состоянии динамического равновесия.

Открытые формы моносахаридов изображают в виде проекционных формул Фишера, согласно которым углеродная цепь записывается вертикально. У альдоз наверху помещают альдегидную группу, у кетоз – соседнюю с карбонильной первично-спиртовую группу. С этих групп проводят нумерацию углеродной цепи.



альдозы
n = 1-8



кетозы
n = 1-7

Моносахариды

- В зависимости от длины углеродной цепи (3 – 10 атомов):
 - триозы
 - тетрозы
 - **пентозы**
 - **гексозы**
 - гептозы

- Наличие в молекулах моносахаридов нескольких центров хиральности – причина существования большого числа стереоизомеров, соответствующих одной и той же структурной формуле.

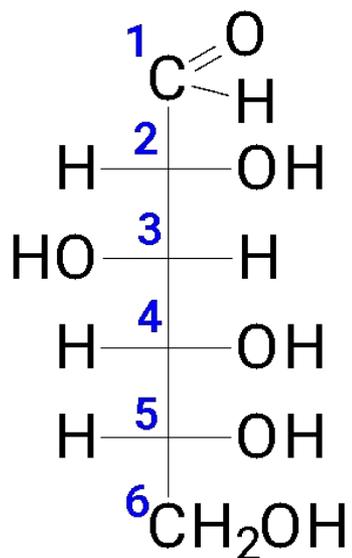
Альдогексоза



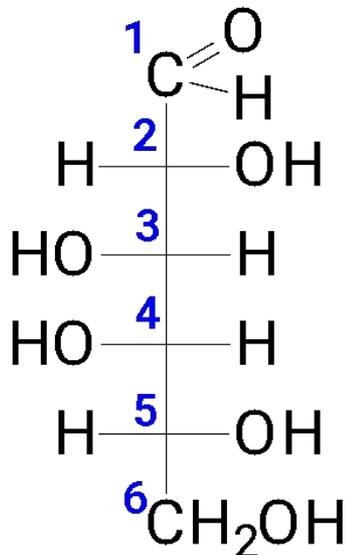
число стереоизомеров = $2^4 = 16$ (8 пар энантиомеров)

В биологических средах преимущественно распространены D-изомеры моносахаридов, что обусловлено особенностями их первичного синтеза в растениях. В связи с этим, человек, животные, а также микроорганизмы не способны усваивать L-изомеры.

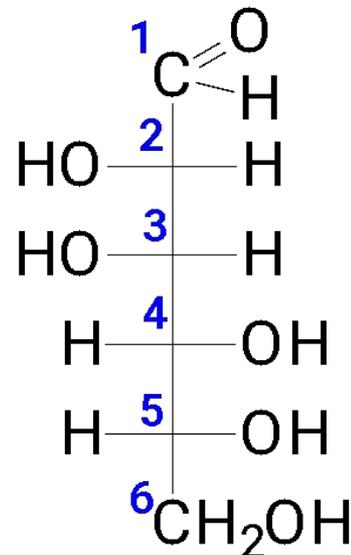
Наиболее важные гексозы



D-глюкоза



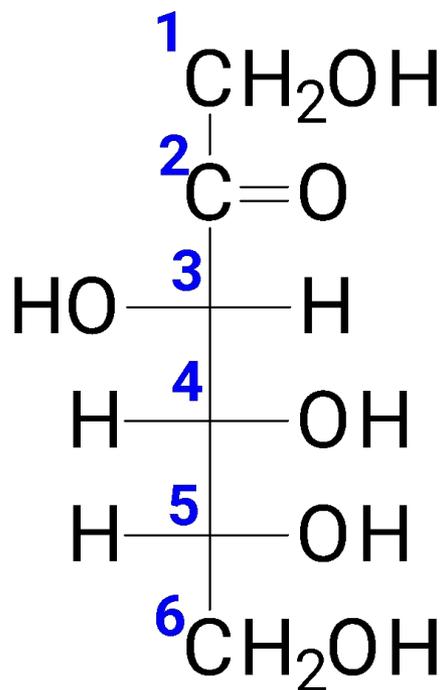
D-манноза



D-галактоза

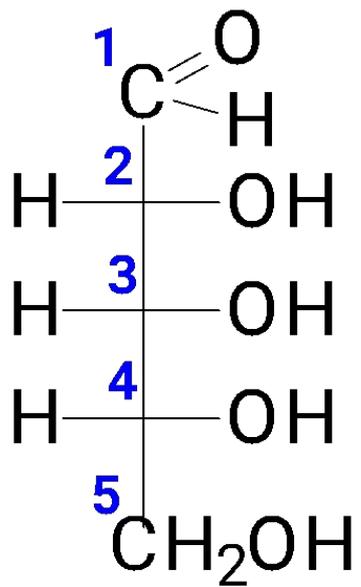
Принадлежность к D или L ряду определяется по 5-му атому углерода (наиболее удалённому от карбонильной группы хиральному атому углерода) с использованием конфигурационного стандарта – глицеринового альдегида

Наиболее важные гексозы

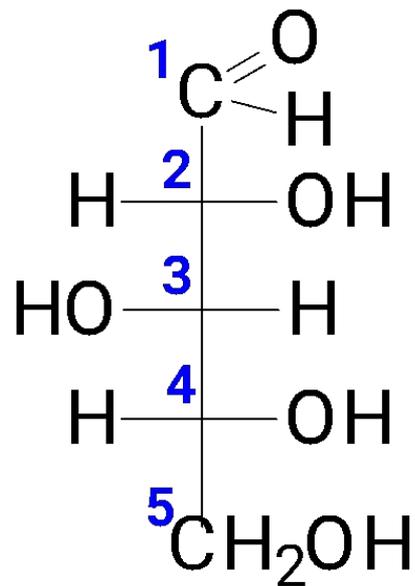


D-ô đóêòî çà

Наиболее важные пентозы

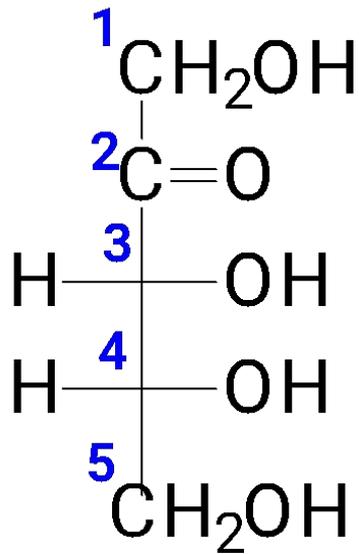


D-рибоза

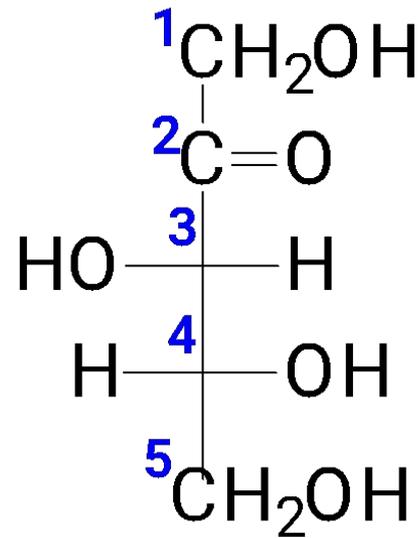


D-ксилоза

Наиболее важные пентозы



D-галактоза



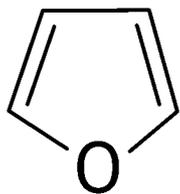
D-рибоза

Циклические формы

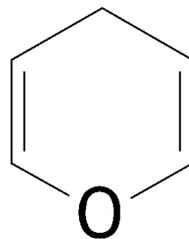
- по химической природе являются **циклическими полуацеталями**.

Моносахариды за счет внутримолекулярного взаимодействия сближенных в пространстве карбонильной и гидроксильной групп, образуют устойчивые *фуранозные* (пятичленные) или *пиранозные* (шестичленные) циклы.

Название пиранозные и фуранозные циклы происходит от названий родственных гетероциклических соединений – фурана и пирана:

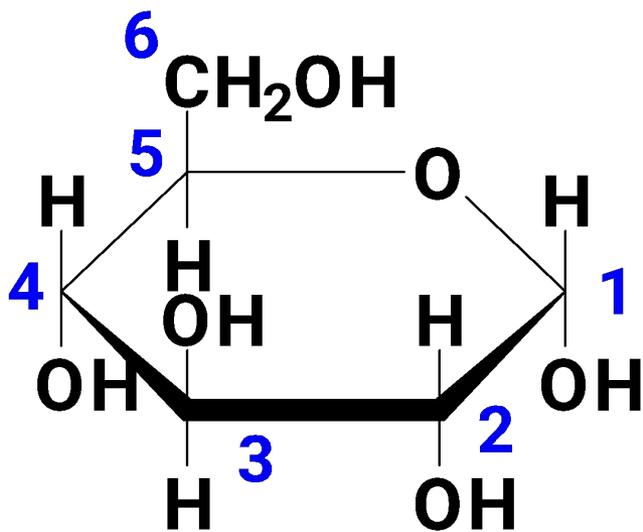


ô óďàí

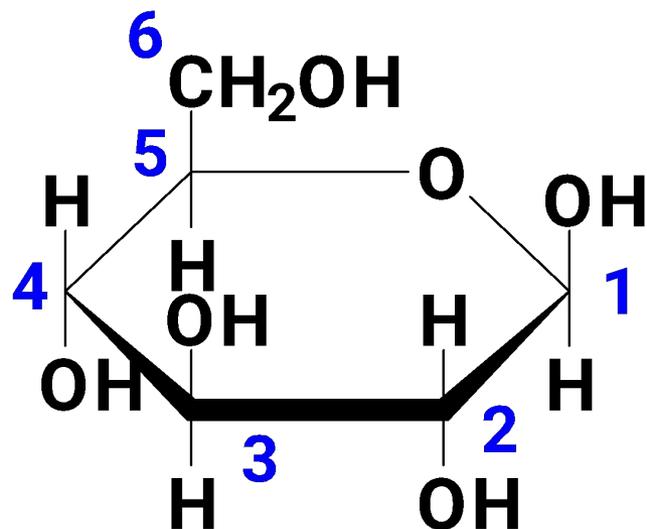


ï èďàí

- Образование пиранозной (фуранозной) формы моносахарида приводит к образованию α - и β - изомеров, различия между которыми заключается в положении группы –ОН у C_1 – атома (появился ещё один хиральный центр).



α -D-глюкопираноза



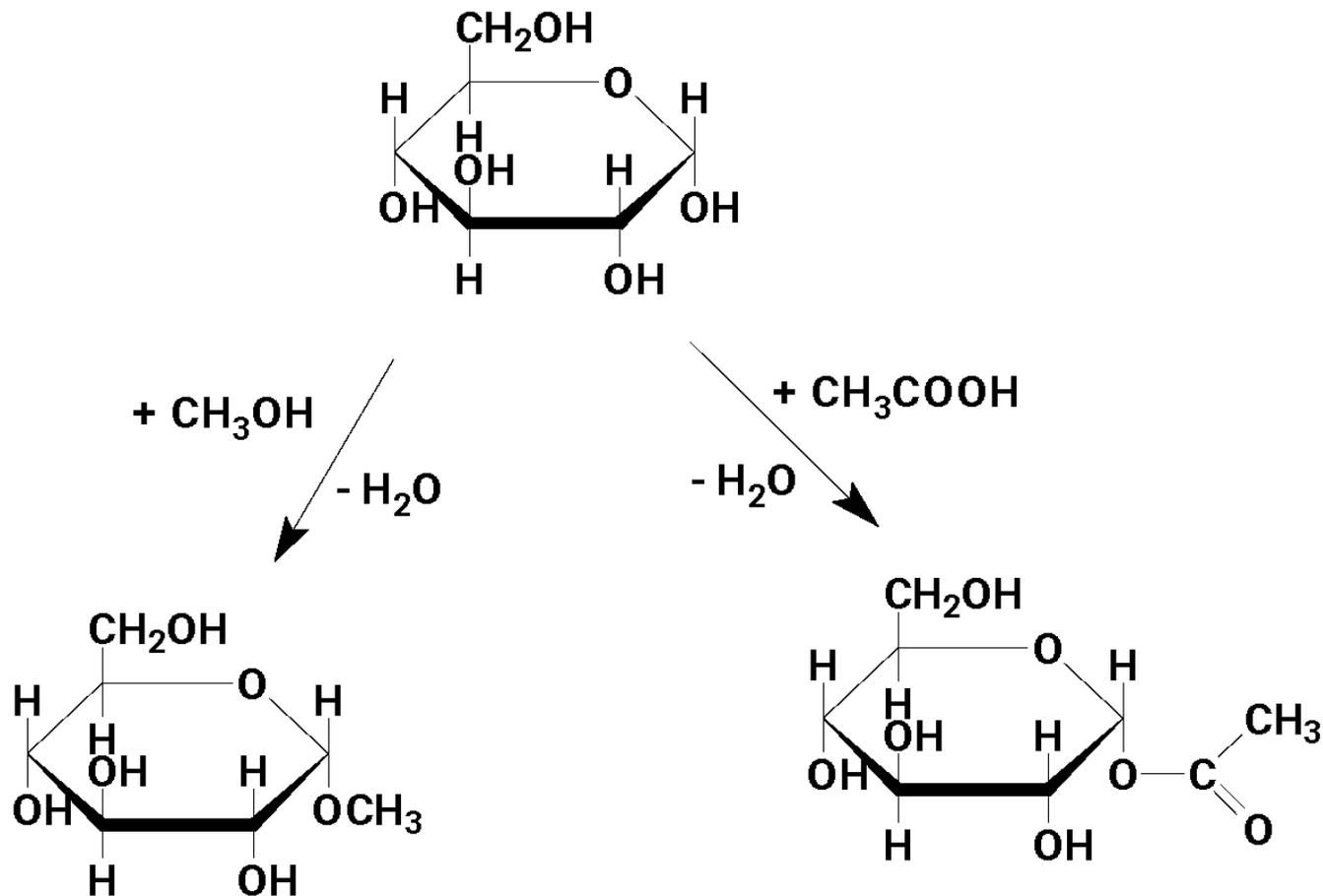
β -D-глюкопираноза

- Появившаяся дополнительная гидроксильная группа, связанная с C_1 – атомом, называется **гликозидной** (полуацетальной). По свойствам она значительно отличается от спиртовых (гликозных) гидроксильных групп моносахарида.

- В растворах сахаров при стоянии наблюдается изменение угла отклонения плоскости поляризованного света, т.е. изменение оптической активности – **мутаротация**.
- Объясняется установлением равновесия между циклической и нециклической формами, а также между α - и β - формами. После установления равновесия угол отклонения ППС принимает определённое значение.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОСАХАРИДОВ

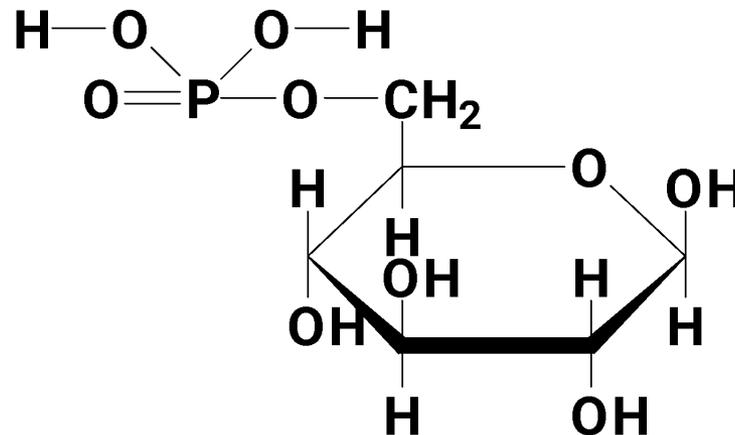
- I. Химические реакции с участием гидроксильных групп.
 - I.1. Полуацетальный гидроксил непрочно связан с атомом углерода и может достаточно легко вступать во взаимодействие со спиртами, фенолами, карбоновыми кислотами, аминами и т.д. (как правило, в условиях кислотного катализа)



Вещество, которое действует на полуацетальный гидроксил моносахарида, называется *агликоном*, а продукт реакции – *гликозидом*. Гликозиды, как и все ацетали, достаточно легко гидролизуются разбавленными кислотами, однако в слабощелочных средах они не подвергаются распаду.

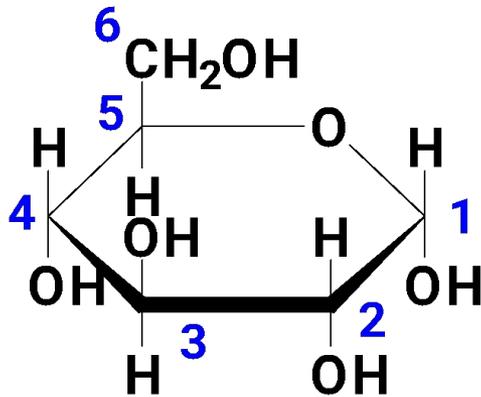
I.2. При определённых условиях в реакцию вступает не только полуацетальный гидроксил, но и имеющиеся в молекуле спиртовые гидроксильные группы.

- Наибольшее значение среди эфиров моносахаридов имеют эфиры фосфорной кислоты – фосфаты. Они содержатся во всех растительных и животных организмах и играют ключевую роль в ряде жизненно важных процессов.

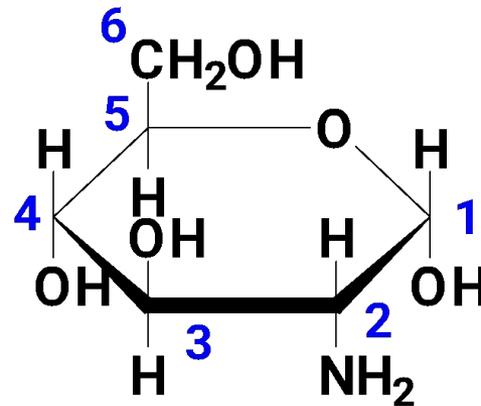
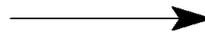


глюкозо-6-фосфат

I.3. Образование аminosахаров замещением гидроксильной группы на аминогруппу

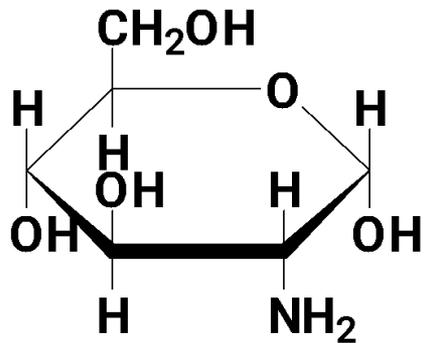


α -глюкоза

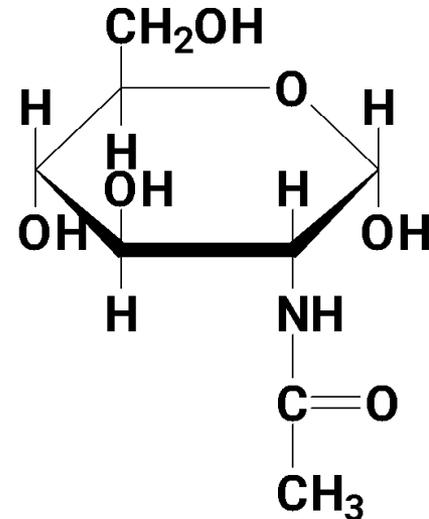
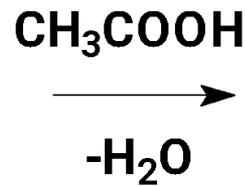


глюкозамин

Ацетилирование аminosахаров



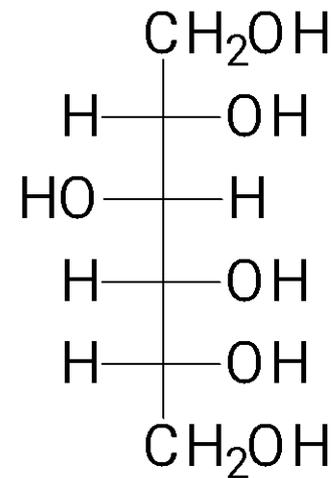
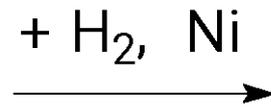
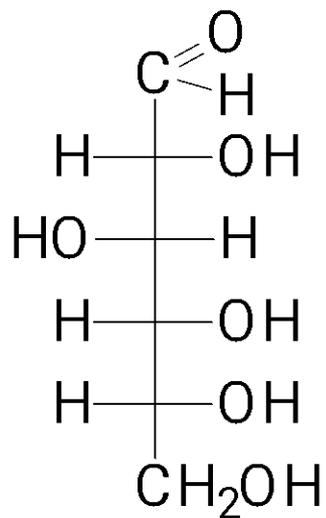
глюкозамин



**ацетилированный
глюкозамин**

Входит в состав
опорных тканей и
роговицы глаз

- II. Реакции за счёт карбонильной группы
 - II.1. Восстановление, ходе которого образуются многоатомные спирты называемые *альдитами*:



D-α-D-галактоза

D-β-D-манноза

Манноза → маннит
 Галактоза → дульцит

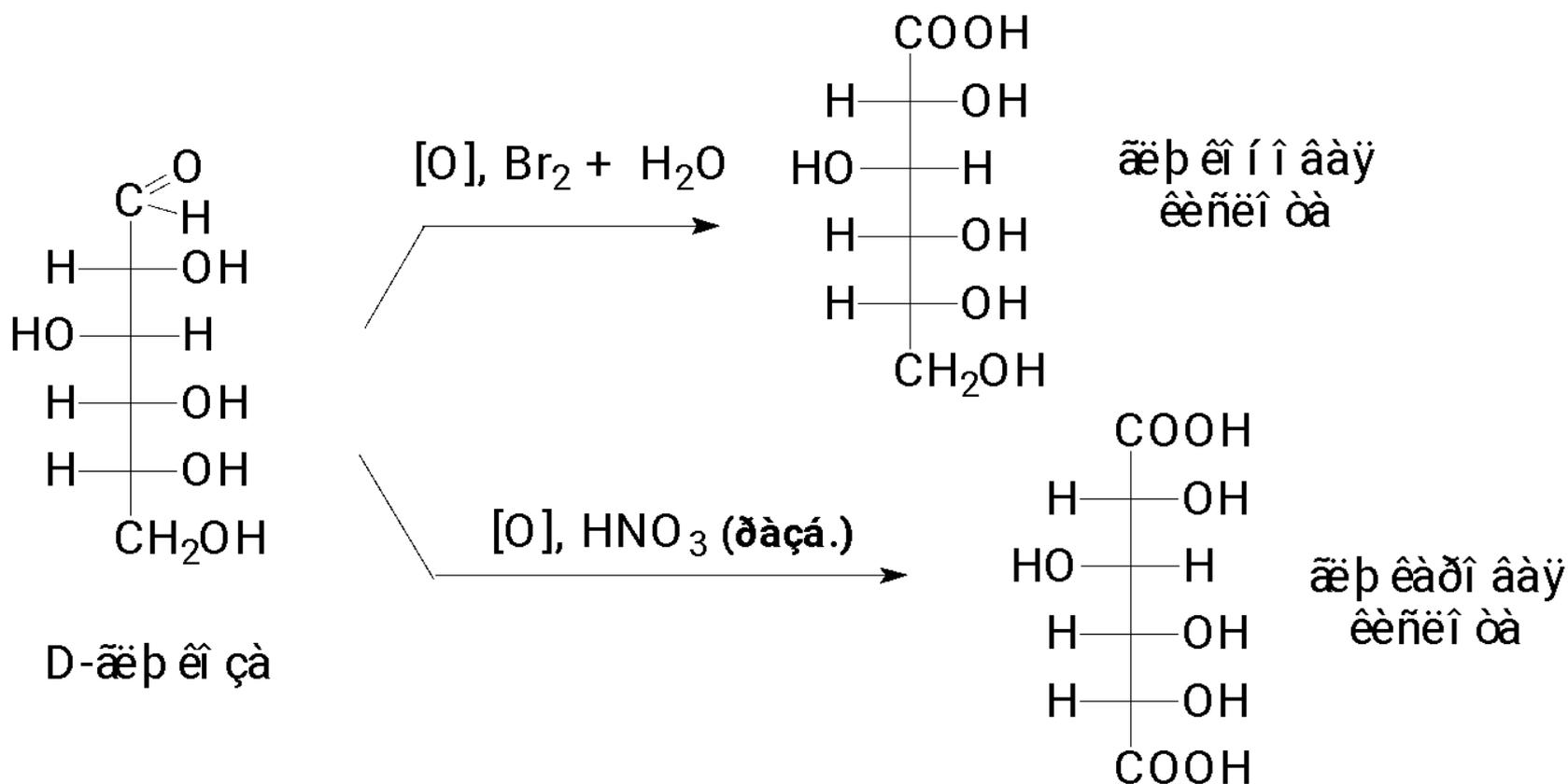
II.2. Окисление -

- важная реакция в химии углеводов. Его используют для получения ряда соединений в структурных исследованиях и биохимических анализах.

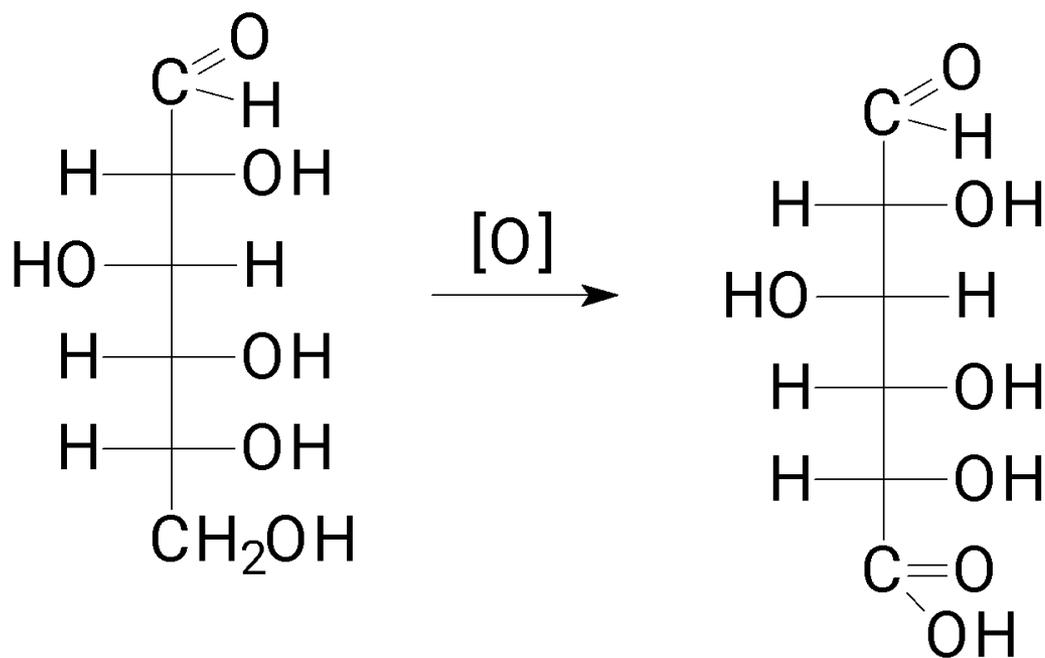
В зависимости от условий окисления моносахаридов образуются различные продукты. В щелочной среде окисление сопровождается разрушением углеродной цепи молекулы (реакция "серебряного зеркала").

Окисление в нейтральной среде позволяет сохранить углеродный скелет.

Под действием мягких окислителей окисляется только карбонильная группа. С помощью сильного окислителя концевые группы в случае альдоз одновременно окисляются в карбоксильные группы:



- При защите от окисления альдегидной группы окисляется лишь спиртовая группа с образованием **уроновых** кислот:



глюкуроновая кислота

СЛОЖНЫЕ УГЛЕВОДЫ

Олигосахариды

классифицируют:

- в зависимости от числа моносахаридных фрагментов, входящих в олигосахарид (дисахариды, трисахариды, тетрасахариды и т. д.);
- по составу моносахаридных остатков (гомоолигосахариды, гетероолигосахариды);
- в зависимости от порядка соединения мономеров (линейные, разветвленные);
- на восстанавливающие и невосстанавливающие

- Из олигосахаридов в природе наиболее широко распространены ***дисахариды***.

Дисахариды - O-гликозиды (полные ацетали)

С гликозидной природой связана способность дисахаридов гидролизоваться в кислой (но не в щелочной) среде с образованием моносахаридов.



мальтоза + H₂O → D-глюкоза + D-глюкоза

целлобиоза + H₂O → D-глюкоза + D-глюкоза

лактоза + H₂O → D-глюкоза + D-галактоза

сахароза + H₂O → D-глюкоза + D-фруктоза

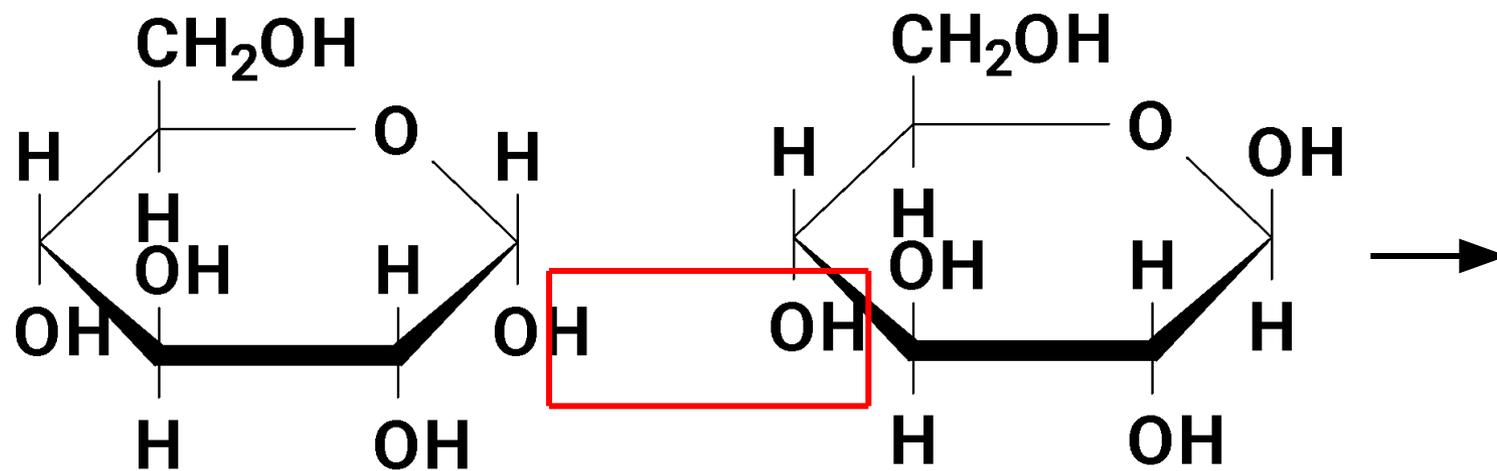
- У восстанавливающих дисахаридов связь между моносахаридными остатками осуществляется за счет спиртового и полуацетального гидроксильных.

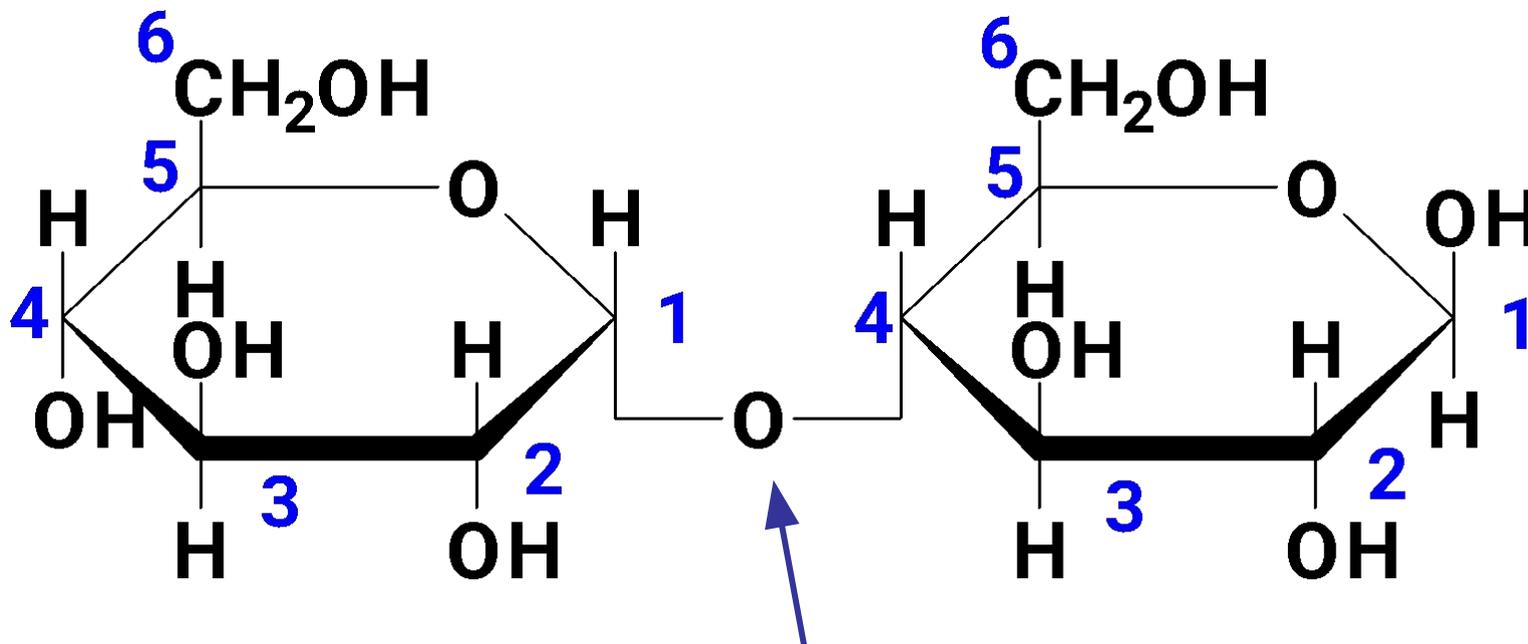
При этом один из моносахаридных остатков сохраняет свободный полуацетальный гидроксил, который определяет восстанавливающие свойства и реакции, свойственные моносахаридам (сохраняется способность к раскрытию цикла).

- Представители восстанавливающих дисахаридов:
 - мальтоза,
 - целлобиоза,
 - лактоза

- *Мальтоза* (солодовый сахар) является основным продуктом расщепления крахмала под действием фермента β -амилазы, выделяемого слюнной железой.

В мальтозе остатки двух молекул D-глюкопиранозы связаны $\alpha(1 \rightarrow 4)$ -гликозидной связью.



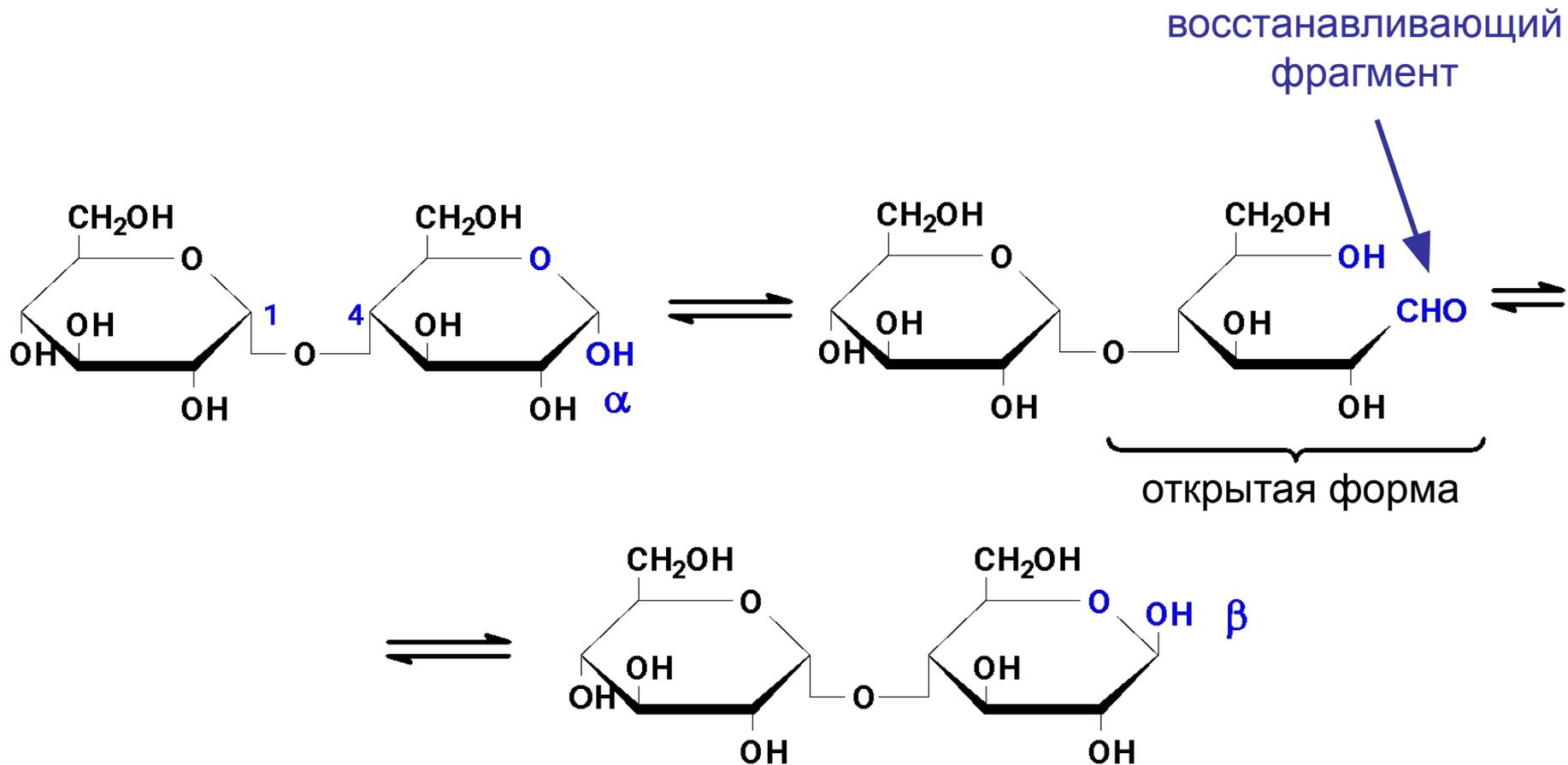


$\alpha(1 \rightarrow 4)$ -гликозидная связь

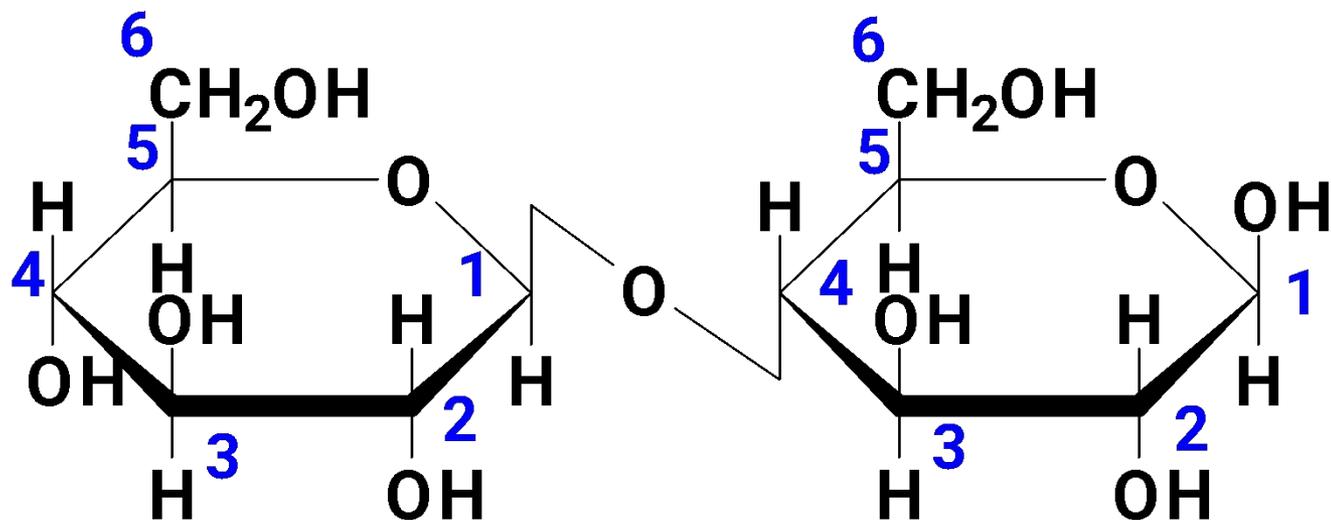
β -мальтоза

(α -D-глюкопиранозил-(1 \rightarrow 4)- β -D-глюкопираноза)

α -мальтоза: α -D-глюкопиранозил-(1 \rightarrow 4)- α -D-глюкопираноза



- *Целлобиоза* образуется при неполном гидролизе полисахарида целлюлозы. Она также построена из двух молекул глюкозы, но отличается от мальтозы тем, что в одной из молекул, образующих димер, в реакцию вступает полуацетальный гидроксил β -пиранозной формы. Т.о., в целлобиозе остатки двух молекул D- глюкопиранозы связаны $\beta(1\rightarrow4)$ -гликозидной связью.



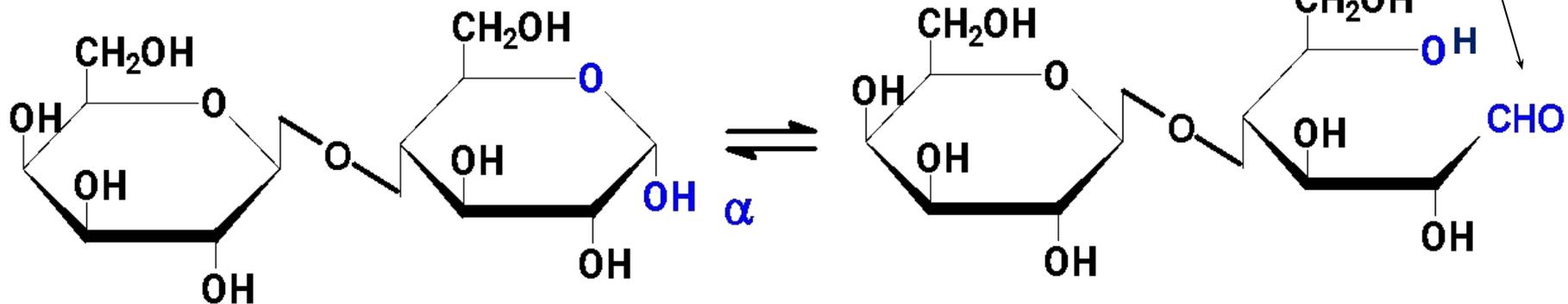
целлобиоза
(β -D-глюкопиранозил-(1 \rightarrow 4)- β -D-глюкопираноза)

- мальтоза расщепляется в организме человека ферментом α -глюкозидазой (мальтазой)
- целлобиоза расщепляется ферментом β -глюкозидазой, который в организме человека отсутствует

- *Лактоза* содержится в молоке (4-5%), получают из молочной сыворотки (молочный сахар).

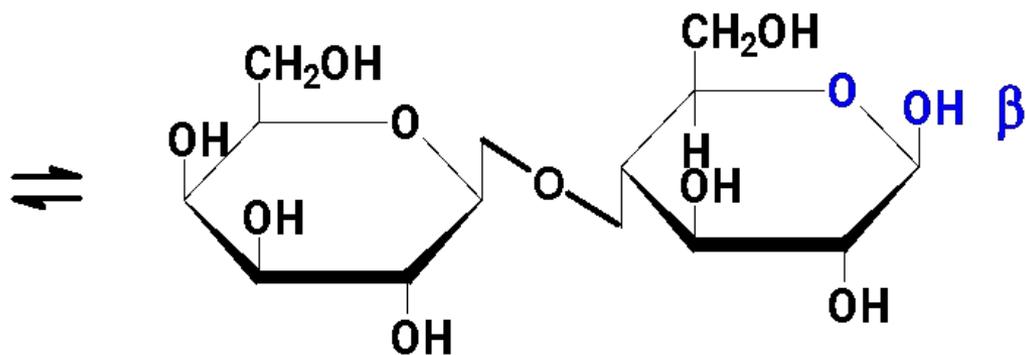
Лактоза построена из остатков D-галактопиранозы и D-глюкопиранозы, связанных β -(1 \rightarrow 4)-гликозидной связью.

ЛАКТОЗА



восстанавливающий
фрагмент

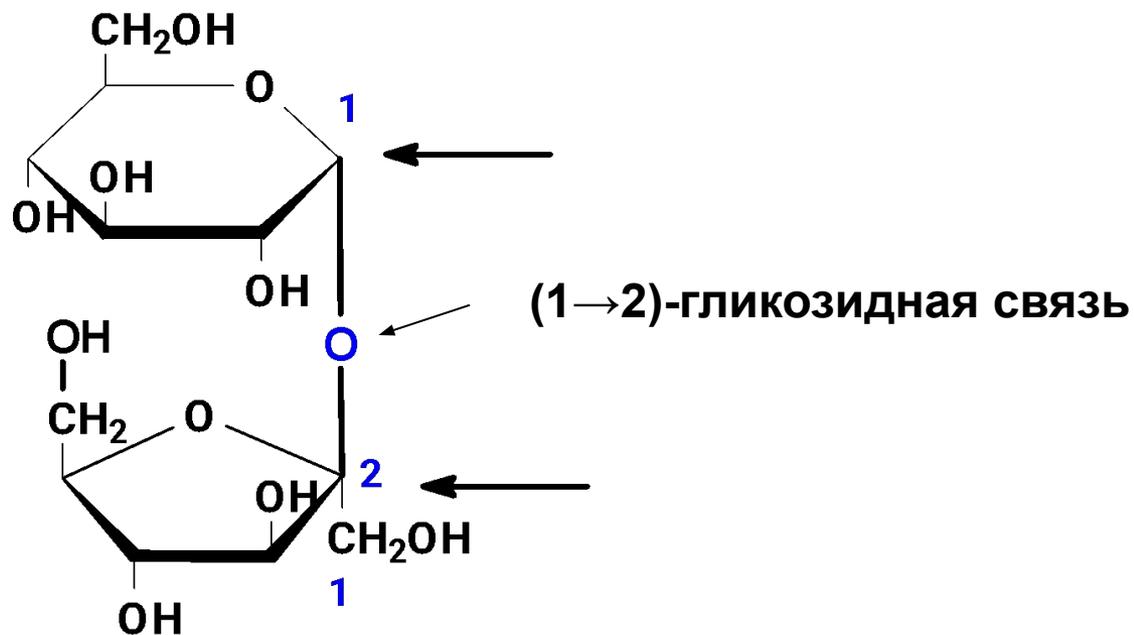
β -D-галактопиранозил-(1 \rightarrow 4)- α -D-глюкопираноза



β -D-галактопиранозил-(1 \rightarrow 4)- β -D-глюкопираноза

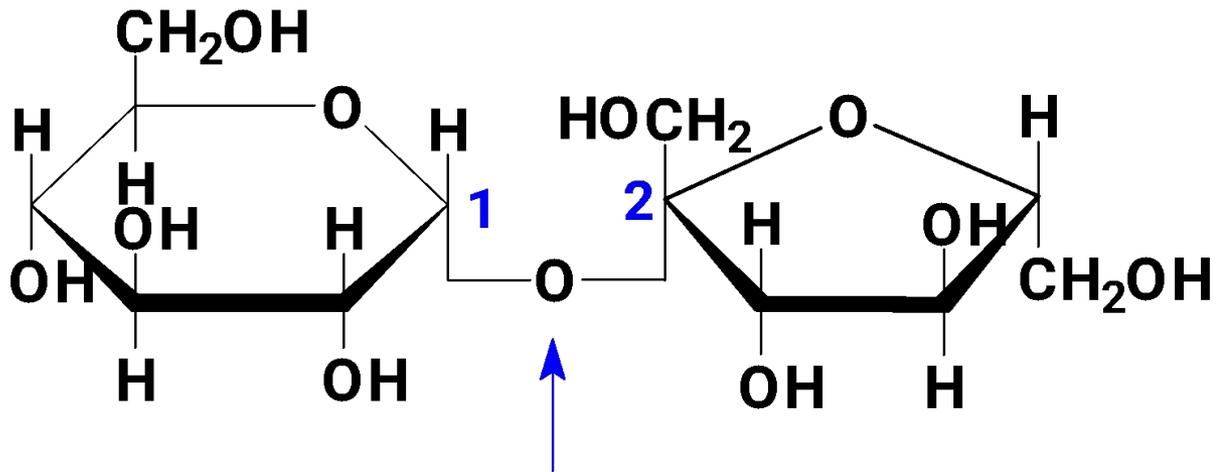
- Лактоза применяется
 - в фармацевтике при изготовлении порошков и таблеток (менее гигроскопична, чем сахар)
 - питательное средство для грудных детей (в женском молоке до 8 процентов)

- Наиболее распространенным невосстанавливающим дисахаридом является *сахароза*. Она построена из остатков D-глюкопиранозы и D-фруктофуранозы:



сахароза

(α -D-глюкопиранозил-(1 → 2)- β -D-фруктофуранозид)

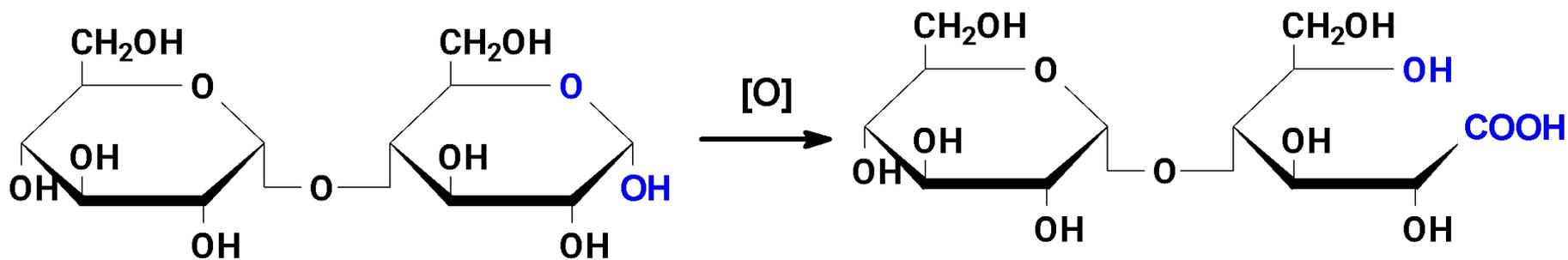


Химические свойства дисахаридов

- **I. ВСЕ:**

- 1) подвергаются гидролизу (под действием ферментов, в кислой среде)
- 2) образуют эфиры с минеральными и органическими кислотами
- 3) образуют соли с гидроксидом меди (сахараты)

- **II. Только ВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕ:**
 - 1) обладают мутаротацией
 - 2) проявляют восстановительные свойства:
 - а) окисляются в гликобионовые КИСЛОТЫ



мальтобионовая кислота

- NB! Пробы Троммера, Фелинга и др.

3) реакции альдегидной группы

В отличие от большинства дисахаридов сахароза не имеет свободного полуацетального гидроксила и, как следствие, не обладает восстанавливающими свойствами.

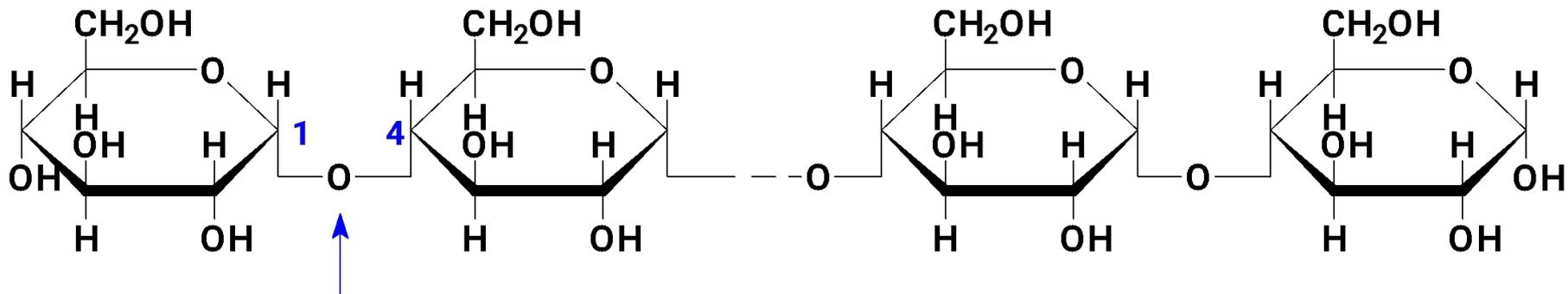
Полисахариды

- Полисахариды представляют собой продукты поликонденсации моносахаридов, которые связаны друг с другом гликозидными связями. Таким образом, по химической природе они являются полигликозидами (полиацеталями). В полисахаридах растительного происхождения в основном присутствуют $(1 \rightarrow 4)$ - и $(1 \rightarrow 6)$ -гликозидные связи, а в полисахаридах животного и бактериального происхождения дополнительно имеются $(1 \rightarrow 3)$ - и $(1 \rightarrow 2)$ -гликозидные связи.

- Гликозидная природа полисахаридов обуславливает их способность к гидролизу в кислой среде. Полный гидролиз приводит к образованию моносахаридов и их производных, а неполный к образованию олигосахаридов, в том числе дисахаридов. В щелочной среде полисахариды обладают высокой устойчивостью и не подвергаются распаду.

- *Крахмал* (резервный гомополисахарид растений) представляет собой белое аморфное вещество, нерастворимое в холодной воде. При быстром нагревании крахмала за счет содержания в нем влаги происходит гидролитическое расщепление полимерной цепи на более мелкие осколки, называемые *декстринами*. Декстрины растворяются в воде лучше, чем крахмал.
- Крахмал представляет собой смесь двух полимеров, построенных из D-глюкопиранозных остатков – *амилозы* (10-20%) и *амилопектина* (80-90%).

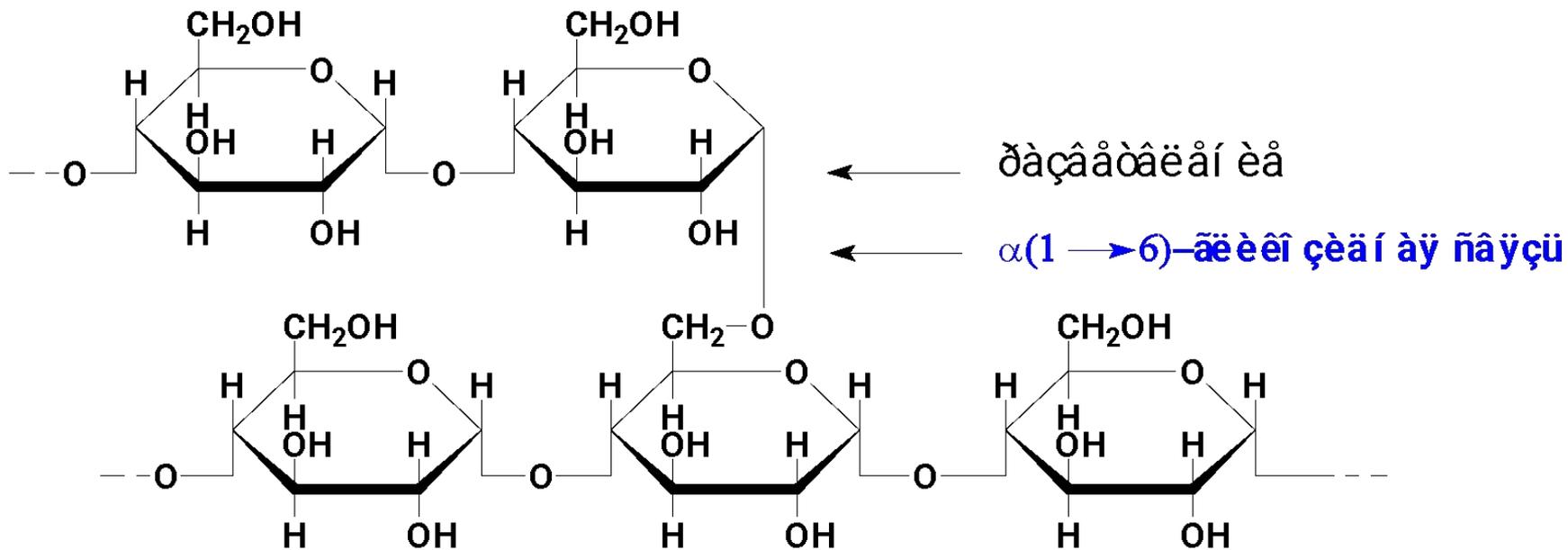
- В амилозе D-глюкопиранозные остатки связаны α -(1 \rightarrow 4)-гликозидными связями, т.е. дисахаридным фрагментом амилозы является мальтоза. Цепь амилозы неразветвленная. Она включает 200-1000 гликозидных остатков. Макромолекула амилозы свернута в спираль. При этом на каждый виток спирали приходится шесть моносакхаридных звеньев.



$\alpha(1 \rightarrow 4)$ -гликозидная связь

амилоза

- Амилопектин отличается от амилозы высокоразветвленным строением. В линейных участках этого полисахарида D-глюкопиранозные остатки связаны α -(1 \rightarrow 4)-гликозидными связями, а в точках разветвления имеются дополнительные α -(1 \rightarrow 6)-гликозидные связи. Между точками разветвления располагаются 20-25 остатков глюкозы.

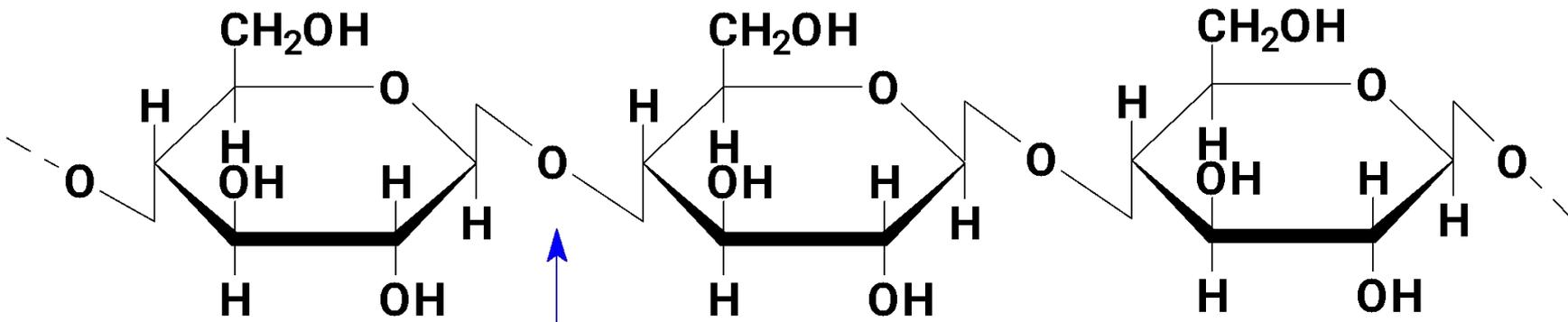


амилопектин

- *Гликоген* (резервный гомополисахарид животных организмов) является структурным и функциональным аналогом крахмала. По строению подобен амилопектину, но отличается от него большей разветвленностью и более жесткой упаковкой молекулы. Сильное разветвление способствует выполнению гликогеном энергетической функции, поскольку при наличии большого числа концевых остатков обеспечивается быстрое отщепление нужного количества глюкозы.

- *Целлюлоза* или клетчатка представляет собой наиболее распространенный структурный гомополисахарид растений. Она состоит из остатков D-глюкопиранозы, которые связаны β -(1 \rightarrow 4)-гликозидными связями. Т.о., дисахаридным фрагментом целлюлозы является целлобиоза. Полимерная цепь целлюлозы не имеет разветвлений. В ней содержится 2500-12000 остатков глюкозы, что соответствует молекулярной массе от 400000 до 1-2 млн.

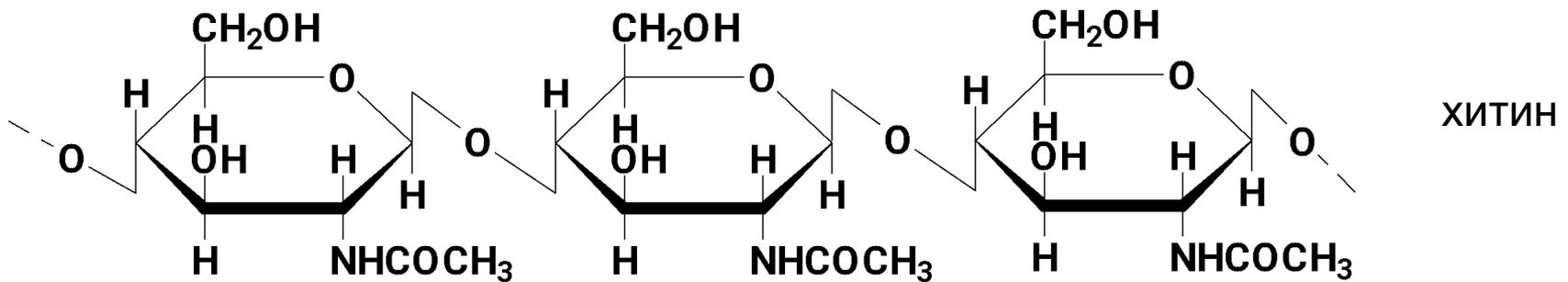
- Макромолекула целлюлозы имеет строго линейное строение. Благодаря этому внутри цепи, а также между соседними цепями образуются водородные связи. Такая упаковка молекулы обеспечивает высокую механическую прочность, нерастворимость в воде и химическую инертность. Целлюлоза не расщепляется в желудочно-кишечном тракте, поскольку в организме отсутствует фермент, способный гидролизовать β -(1 \rightarrow 4)-гликозидные связи. Несмотря на это, она является необходимым балластным веществом для нормального питания.



$\beta(1 \rightarrow 4)$ -гликозидная связь

целлюлоза

- *Хитин* является структурным гомополисахаридом наружного скелета членистоногих и некоторых других беспозвоночных животных, а также клеточных мембран грибов.



Хитин построен из остатков N-ацетил D-глюкозамина, связанных между собой α -(1 \rightarrow 4)-гликозидными связями. Макромолекула хитина не имеет разветвлений, а его пространственная упаковка подобна целлюлозе.