5 октября 2009 | Просмотров: 11493

Лекция № 17

УГЛЕВОДЫ

План

- 1. Моносахариды.
- 2. Дисахариды.
- 3. Полисахариды.

Углеводы – это природные соединения, имеющие в подавляющем большинстве состав $C_n(H_2O)_m$. Их подразделяют на низкомолекулярные углеводы и продукты их поликонденсации.

Моносахариды – мономеры, из остатков которых состоят углеводы более сложного строения.

Олигосахариды – олигомеры, содержащие от 2 до 10 моносахаридных остатков.

Полисахариды – полимеры, включающие до нескольких тысяч моносахаридных звеньев.

1. Моносахариды

1.1. Строение и классификация

Моносахариды – это полигидроксикарбонильные соединения, в которых каждый атом углерода (кроме карбонильного) связан с группой ОН. Общая формула моносахаридов – $C_n(H_2O)_n$, где n=3-9.

По химическому строению различают:

- альдозы моносахариды, содержащие альдегидную группу;
- *кетозы* моносахариды, содержащие кетонную группу (как правило, в положении 2).

В зависимости от длины углеродной цепи моносахариды делятся на *триозы, тетрозы, пентозы, гексозы* и т.д. Обычно моносахариды классифицируют с учетом сразу двух этих признаков, например:

В природе встречаются производные моносахаридов, содержащие аминогруппу (аминосахара), карбоксильную группу (сиаловые кислоты, аскорбиновая кислота), а также атом Н вместо одной или нескольких групп ОН (дезоксисахара).

Стереоизомерия

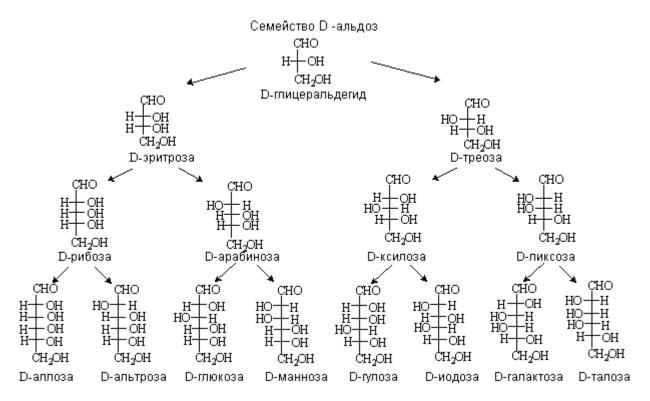
Все моносахариды (кроме дигидроксиацетона) содержат хиральные атомы углерода и имеют стереоизомеры. Простейшая альдоза, *глицериновый альдегид*, содержит один хиральный атом С и существует в виде двух оптических изомеров – D и L:

$$\begin{array}{ccccccc} {\rm CHO} & & & {\rm CHO} \\ {\rm I} & & & {\rm I} \\ {\rm H-C-OH} & & {\rm HO-C-H} \\ {\rm I} & & {\rm I} \\ {\rm CH_2OH} & & {\rm CH_2OH} \\ {\rm D-глицеральдегид} & & {\rm L-глицеральдеги} \end{array}$$

По мере увеличения длины цепи количество стереоизомеров у альдогексоз растет. В соответствии с числом хиральных центров существует 4 стереоизомерных альдотетрозы, 8 альдопентоз, 16 альдогексоз и т.д. В зависимости от конфигурации наиболее удаленного от карбонильной группы хирального атома С все моносахариды делят на два стереохимических ряда – D-моносахариды и L-моносахариды:

Подавляющее большинство природных моносахаридов принадлежит к D-ряду.

Родоначальником ряда D-альдоз является D-глицериновый альдегид. Остальные D-альдозы могут быть построены на основе D-глицеральдегида путем последовательной вставки фрагмента CHOH сразу после карбонильной группы. Стереоизомерные альдозы имеют тривиальные названия.



Уточним стереоизомерные отношения в ряду D-альдоз. Между собой D-альдозы с одинаковым числом атомов углерода (D-альдотетрозы, D-альдопентозы, D-альдогексозы и т.д.) являются диастереомерами. Среди них выделяют особый тип диастереомеров, который называют эпимерами.

Эпимеры – это диастереомеры, которые отличаются по конфигурации только одного хирального центра.

Например, D-рибоза и D-арабиноза являются эпимерами, так как отличаются конфигурацией только хирального атома углерода в положении 2. D-глюкоза имеет несколько эпимеров: D- маннозу по C-2, D-аллозу по C-3, D-галактозу по C-4, L-иодозу по C-5.

Каждая из D-альдоз имеет энантиомер, относящийся к L-ряду, который может быть построен аналогично D-ряду на основе L-глицеральдегида. Энантиомером D-глюкозы является L-глюкоза, D-маннозы – L-манноза и т.л.

Ряд D-кетоз может быть построен на основе простейшей кетозы – дигидроксиацетона. Названия кетоз образуются из названий соответствующих альдоз путем введения суффикса "ул". Для некоторых кетоз утвердились тривиальные названия.

Дигидроксиацетон не содержит хирального атома С и не имеет стереоизомеров. Остальные кетозы являются хиральными соединениями.

В природе широко распространены гексозы (D-глюкоза, D-галактоза, D-манноза, D-фруктоза) и пентозы (D-рибоза, D-ксилоза, D-арабиноза). Среди производных моносахаридов наиболее распространенными являются аминосахара D-глюкозамин и D-галактозамин и дезоксисахар 2-дезокси-D-рибоза.

Цикло-оксо-таутомерия

Известно, что альдегиды способны присоединять спирты с образованием полуацеталей:

Карбонильная и гидроксильная группы моносахаридов взаимодействуют внутримолекулярно с образованием циклического полуацеталя:

При этом возникает новый хиральный центр – бывший карбонильный, а теперь аномерный атом углерода. Наиболее устойчивы циклические полуацетали, содержащие шестичленный (пиранозный) или пятичленный (фуранозный) циклы. Они образуются при взаимодействии альдегидной группы с гидроксильной группой в положении 5 или 4 моносахарида соответственно. На рисунке представлена схема образования циклических форм D-глюкозы:

$$HO-C-H$$
 $H-C-OH$ $H-C-OH$ $H-C-OH$ $H-C-OH$ $H^{\frac{2}{3}}-OH$ $H^{\frac{4}{3}}-OH$ $H^{\frac{4}{3$

Возникновение нового хирального центра приводит к появлению 2-x стереоизомеров для каждой из циклической форм - α - и β -аномеров.

Аномеры – это эпимеры, которые различаются по конфигурации аномерного атома углерода.

 $V\, \alpha$ -аномера конфигурация аномерного центра совпадает с конфигурацией концевого хирального атома C, у β -аномера она противоположна.

Циклические формы моносахаридов изображают с помощью формул Хеуорса. Молекулу представляют в виде плоского цикла, перпендикулярного плоскости рисунка. Заместители, находившиеся в формуле Фишера слева, располагают над плоскостью цикла, справа – под плоскостью. Для определения положения группы CH_2OH в формуле Фишера предварительно делают две перестановки.

$$H-C-OH$$
 $H-C-OH$ $H-C-OH$

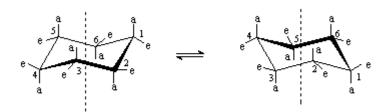
В кристаллическом состоянии моносахариды находятся в одной из циклических форм. При растворении образуется равновесная смесь линейной и циклических форм. Их относительное содержание определяется термодинамической стабильностью. Циклические, особенно пиранозные формы, энергетически более выгодны для большинства моносахаридов. Например, в растворе D-глюкозы преобладает β-D-глюкопираноза:

Существование равновесия между линейной и циклическими формами моносахаридов получило название *цикло-оксо-таутомерии*.

Растворение кристаллического моносахарида сопровождается постепенным таутомерным превращением, которое заканчивается установлением таутомерного равновесия. Каждая таутомерная форма оптически активна и имеет свою величину удельного вращения. Поэтому за таутомерным превращением можно следить по изменению удельного вращения раствора, которое заканчивается с установлением равновесия. Явление изменения удельного вращения свежеприготовленного раствора моносахарида называют мутаротацией. Явление мутаротации – одно из доказательств существования цикло-оксо-таутомерии у моносахаридов.

Формулы Фишера и Хеуорса являются условным изображением пространственного строения моносахаридов. Близкое к действительному расположение атомов в пространстве отражают конформационные формулы.

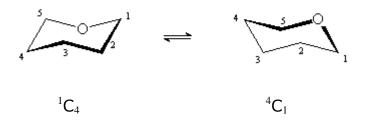
Шестичленный цикл, в котором атомы находятся в состоянии sp^3 -гибридизации, не может иметь плоскую конформацию, так как это означало бы слишком сильное искажение валентных углов (120° вместо 109°) и заслоненное положение заместителей. Наиболее выгодной конформацией для большинства шестичленных циклов является конформация "кресла", в которой все валентные углы равны 109° и нет заслоненных положений заместителей. Так, у циклогексана есть две энергетически равноценные конформации "кресла", которые находятся в равновесии. Взаимопревращения между ними называют *инверсией* цикла.



Заместители у каждого атома цикла могут находиться в *аксиальном* (a) или *экваториальном* (e) положениях. *Аксиальные связи* расположены параллельно оси симметрии цикла и направлены попеременно вверх и вниз. *Экваториальные связи* ориентированы под углом 109° к оси симметрии цикла также попеременно вверх и вниз. При инверсии цикла экваториальные связи становятся аксиальными и наоборот.

При введении в циклогексан заместителей две конформации кресла становятся энергетически неравноценными. Меньшей энергией, как правило, обладает та конформация, в которой объемистые заместители занимают экваториальное положение. Например, для циклогексанола наиболее выгодной является конформация с экваториальным положением ОН группы:

Основой строения пиранозных форм моносахаридов является тетрагидропиран, для которого возможны две энергетически неравноценные конформации кресла.



Более стабильной является конформация с наименьшим числом объемистых заместителей в аксиальном положении. Для большинства D-альдогексоз это конформация 4 С₁, в которой группа CH₂OH занимает экваториальное положение.

Рассмотрим конформационное строение β -D-глюкопиранозы. Более выгодной для этой формы D-глюкозы является конформация 4C_1 , в которой все заместители находятся в экваториальном положении.

$$(H_2OH)$$
 OH (H_2OH) (H_2OH)

У α -аномера гликозидный гидроксил в этой конформации будет занимать аксиальное положение. Поэтому в равновесной смеси таутомеров D-глюкозы преобладает β -аномер.

β-D-глюкопираноза – единственная D-гексоза с экваториальным положением всех заместителей. Как следствие этого, D-глюкоза - наиболее распространенный в природе моносахарид. Из всего семейства D-альдогексоз в природе встречаются только эпимеры D-глюкозы – D-галактоза и D-манноза, у которых число заместителей, занимающих аксиальное положение минимально.

1.2. Химические свойства

Химические свойства моносахаридов определяются наличием карбонильной группы (в ациклической форме), полуацетального гидроксила (в циклических формах) и спиртовых ОН групп.

Восстановление

При восстановлении карбонильной группы альдоз образуются многоатомные спирты – глициты.

$$\begin{array}{cccc}
\text{СНО} & & & \text{СH}_2\text{ОН} \\
\text{(СНОН)}_n & & & & \text{(СНОН)}_n \\
\text{СН}_2\text{ОН} & & & \text{СН}_2\text{ОН} \\
\text{альдоза} & & & & \text{глицит}
\end{array}$$

В лабораторных условиях для восстановления используют NaBH₄. В промышленности применяют каталитическое гидрирование. Таким образом получают заменители сахара: из D-глюкозы - сорбит (D-глюцит), из D-ксилозы - ксилит.

Восстановление альдоз приводит к "уравниванию" функциональных групп на концах цепи. В результате из некоторых альдоз (эритрозы, рибозы, ксилозы, аллозы, галактозы) образуются оптически неактивные мезо-соединения, например:

Разные альдозы при восстановлении могут дать один и тот же спирт.

Такая конфигурационная взаимосвязь между глицитами использовалась для установления стереохимической конфигурации моносахаридов.

При восстановлении кетоз из карбонильной группы возникает новый хиральный центр и образуется смесь неравных количеств диастереомерных спиртов (эпимеров по C-2).

Эта реакция доказывает, что D-фруктоза, D-глюкоза и D-манноза имеют одинаковые конфигурации хиральных центров C-2, C-3, и C-4.

Окисление

Вследствие своей полифункциональности альдозы окисляются по-разному при действии различных окислителей. При этом может быть окислена карбонильная группа, оба конца углеродной цепи или расщеплена связь C-C.

Получение гликоновых кислот

При мягком окислении альдоз, например, под действием бромной воды, затрагивается только карбонильная группа и образуются *гликоновые кислоты*, которые очень легко образуют пяти- и шестичленные лактоны.

$$H$$
 CH_2OH CH_2O

Кетозы в этих условиях не окисляются и могут быть таким образом выделены из смесей с альдозами..

Альдозы и кетозы дают реакции, характерные только для соединений, содержащих альдегидную группу: они восстанавливают в щелочной среде катионы металлов Ag^+ ($Ag(NH_3)_2OH-peaktub$ Толенса) и Cu^{2+} (комплекс Cu^{2+} с тартрат-ионом – peaktub Фелинга). При этом гликоновые кислоты образуются в незначительном количестве, так как в щелочной среде протекает деградация углеродного скелета моносахаридов.

 $Aльдоза + Ag(NH_3)_2^+$ ----> гликоновая кислота + Ag + продукты деструктивного окисления

Альдоза + Cu²⁺ ----> гликоновая кислота + Cu₂O + продукты деструктивного окисления

Сахара, способные восстанавливать реактивы Толенса и Фелинга, называют восстанавливающими. Кетозы проявляют восстанавливающие свойства за счет изомеризации в щелочной среде в альдозы, которые и взаимодействуют далее с окислителем. Процесс превращения кетозы в альдозу происходит в результате енолизации. Образующийся из кетозы енол является общим для нее и 2-х альдоз (эпимеров по C-2). Так, в слабощелочном растворе в равновесии с D-фруктозой находятся ендиол, D-глюкоза и D-манноза.

Взаимопревращения в щелочном растворе между альдозами, эпимерами по С-2, называют эпимеризацией.

Получение гликаровых кислот

При действии разбавленной азотной кислоты окисляется оба конца углеродного скелета альдоз и образуются *гликаровые кислоты*.

При образовании гликаровых кислот, как и в случае глицитов, происходит "уравнивание" функциональных групп на концах цепи и из некоторых альдоз образуются мезо-соединения.

Окисление кетоз азотной кислотой протекает с расщеплением С-С связей.

В природе широко распространены гликуроновые кислоты.

В лабораторных условиях они могут быть получены только многостадийным синтезом, так как окисление спиртовой группы в присутствии альдегидной требует предварительной защиты последней. Гликуроновые кислоты входят в состав полисахаридов (пектиновые вещества, гепарин). Важная биологическая роль D-глюкуроновой кислоты состоит в том, что многие токсичные вещества выводятся из организма с мочой в виде растворимых глюкуронидов.

Получение гликозидов

Циклические формы моносахаридов содержат несколько групп ОН, одна из которых — *гликозидный* (полуацетальный) гидроксил, отличается повышенной склонностью к реакциям нуклеофильного замещения.

Известно, что в присутствии кислотных катализаторов полуацетали реагируют со спиртами. При этом происходит нуклеофильное замещение полуацетального гидроксила и образуются полные ацетали.

$$R$$
 OH H COR H + ROH H R OR H OR H + H2O ацеталь

Аналогично реагирует гликозидный гидроксил в альдозах и кетозах. Спиртовые ОН группы при этом не затрагиваются. Продукты замещения гликозидного гидроксила называют *гликозидами* (гликопиранозидами или гликофуранозидами в зависимости от размера цикла). Например, при пропускании через раствор D-глюкозы в метаноле газообразного HCl образуется смесь метилглюкозидов, соответствующих разным таутомерным формам D-глюкозы (двум пиранозным и двум фуранозным). В условиях термодинамического контроля в реакционной смеси преобладают более стабильные метилпиранозиды.

Метил- α -D-глюкопиранозид большей термодинамической стабильностью, чем β -аномер и поэтому образуется в большем количестве. Гликозиды существуют только в циклической форме, поэтому α - и β -аномеры гликозидов не могут спонтанно переходить друг в друга в результате таутомерных превращений. Гликозиды не имеют свободной альдегидной группы и являются *невосстанавливающими сахарами*.

Как полные ацетали гликозиды гидролизуются в условиях кислотного катализа и устойчивы в разбавленных растворах щелочей. Механизм кислотного гидролиза включает протонирование гликозидного кислорода, расщепление гликозидной С-О связи с образованием гликозил-катиона, который затем атакуется молекулой воды.

$$H_{+}^{+}$$
 H_{+}^{+} $H_{$

Расщепление гликозидной связи важно с биологической точки зрения, поскольку многие природные соединения являются гликозидами. Широко используется ферментативный гидролиз гликозидов, преимущество которого заключается в его специфичности. Определенные ферменты гидролизуют только α - или только β - гликозидные связи., что может быть использовано для установления конфигурации гликозидной связи.

Молекулу гликозида рассматривают как состоящую из двух частей – сахарной части и *агликона*:

В качестве агликона в природных гликозидах могут выступать спирты, фенолы, стероиды, сами моносахариды. Перечисленные агликоны связаны с сахарной частью через атом кислорода, поэтому такие гликозиды называют *О-гликозидами*. В природе широко распространены *N-гликозиды*, в которых агликонами являются азотистые основания. К ним относятся *нуклеозиды* – структурные единицы нуклеиновых кислот.

Получение простых эфиров

Метиловые эфиры по спиртовым группам ОН получают действием на моносахариды диметилсульфата в водном растворе щелочи или метилиодида в присутствии оксида серебра. Эти методы являются модификациями синтеза Вильямсона. При этом в реакцию вступает и гликозидный гидроксил. Простые эфиры по спиртовым группа устойчивы к гидролизу, в то время как гликозидная связь легко расщепляется в кислой среде.

$$CH_2OH$$
 CH_2OCH_3 CH_2OCH_3 CH_2OCH_3 CH_2OCH_3 CH_2OCH_3 CH_2OCH_3 CH_2OCH_3 CH_3OCH_3 CH_3OC

Приведенная последовательность реакций (метилирование, затем гидролиз) используется для определения размера цикла в моносахаридах. Неметилированной остается группа ОН, которая участвовала в образовании циклического полуацеталя.

Получение сложных эфиров

Гидроксильные группы моносахаридов легко этерифицируются действием ангидриридов и хлорангидридов карбоновых кислот. Чаще всего используют ацетилирование уксусным ангидридом в присутствии кислотного (H_2SO_4 , $ZnCl_2$) или основного (пиридин, CH_3COONa) катализатора.

Соотношение α - и β -аномеров зависит от условий проведения реакции. В условиях термодинамического контроля (высокая температура, кислотный катализатор) преобладает более стабильный α -аномер. В условиях кинетического контроля (температура ниже 0° С, основной катализатор) преимущественно образуется β -аномер, поскольку экваториальная группа ОН ацилируется с большей скоростью, чем аксиальная.

Для удаления ацетильных групп используют переэтерификацию действием метилата натрия в метаноле.

$$A_{c}$$
 A_{c}
 A_{c

Получение производных по карбонильной группе. Образование озазонов

Моносахариды вступают во многие реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе, характерные для альдегидов и кетонов: присоединяют HCN, NH_2OH , фенилгидразин. При действии избытка фенилгидразина образуются озазоны.

Эпимеры по C-2, например, D-глюкоза и D-манноза, дают один и тот же озазон, что используется для установления стереохимической конфигурации моносахаридов. Кетозы также образуют озазоны. D-фруктоза дает такой же озазон, что и D-глюкоза.

Озазоны – желтые кристаллические вещества, используются для идентификации сахаров.

2. Дисахариды

2.1. Строение

Дисахариды состоят из двух моносахаридных остатков, связанных гликозидной связью. Их можно рассматривать как О-гликозиды, в которых агликоном является остаток моносахарида.

Возможно два варианта образования гликозидной связи:

- 1) за счет гликозидного гидроксила одного моносахарида и спиртового гидроксила другого моносахарида;
- 2) за счет гликозидных гидроксилов обоих моносахаридов.

Дисахарид, образованный первым способом, содержит свободный гликозидный гидроксил, сохраняет способность к цикло-оксо-таутомерии и обладает восстанавливающими свойствами.

В дисахариде, образованном вторым способом, нет свободного гликозидного гидроксила. Такой дисахарид не способен к цикло-оксо-таутомерии и является невосстанавливающим.

В природе в свободном виде встречается незначительное число дисахаридов. Важнейшими из них являются мальтоза, целлобиоза, лактоза и сахароза.

Мальтоза содержится в солоде и образуется при неполном гидролизе крахмала. Молекула мальтозы состоит из двух остатков D-глюкозы в пиранозной форме. Гликозидная связь между ними образована за счет гликозидного гидроксила в α-конфигурации одного моносахарида и гидроксильной группы в положении 4 другого моносахарида.

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

Мальтоза – это *восстанавливающий* дисахарид. Она способна к таутомерии и имеет α - и β -аномеры.

$$CH_2OH$$
 CH_2OH CH_2OH

Целлобиоза – продукт неполного гидролиза целлюлозы. Молекула целлобиозы состоит из двух остатков D-глюкозы, связанных β -1,4-гликозидной связью. Целлобиоза – восстанавливающий дисахарид.

$$CH_2OH$$
 CH_2OH CH CH_2OH CH CH_2OH CH_2OH CH_2OH CH_2OH CH_2OH CH_2OH CH_2OH

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

Различие между мальтозой и целлобиозой состоит в конфигурации гликозидной связи, что отражается на их конформационном строении. Гликозидная связь в мальтозе имеет аксиальное, в целлобиозе – экваториальное положение. Конформационное строение этих дисахаридов служит первопричиной линейного строения макромолекул целлюлозы и спиралеобразного строения амилозы (крахмал), структурными элементами которых они являются.

Лактоза содержится в молоке (4-5%). Молекула лактозы состоит из остатков D-галактозы и D-глюкозы, связанных β -1,4-гликозидной связью. Лактоза — восстанавливающий дисахарид.

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

Сахароза содержится в сахарном тростнике, сахарной свекле, соках растений и плодах. Она состоит из остатков D-глюкозы и D-фруктозы, которые связаны за счет гликозидных гидроксилов. В составе сахарозы D-глюкоза находится в пиранозной, а D-фруктоза — в фуранозной форме. Сахароза — невосстанавливающий дисахарид.

$$CH_2OH$$
 ОН $1 \leftarrow -- \alpha$ -конфигурация HOH_2C $Q \leftarrow --- \beta$ -конфигурация $QHOH_2OH$ $QHOH_2OH$

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

2.2. Химические свойства

Дисахариды вступают в большинство реакций, характерных для моносахаридов: образуют простые и сложные эфиры, гликозиды, производные по карбонильной группе. Восстанавливающие дисахариды окисляются до гликобионовых кислот. Гликозидная связь в дисахаридах расщепляется под действием водных растворов кислот и ферментов. В разбавленных растворах щелочей дисахариды устойчивы. Ферменты действуют селективно, расщепляя только α - или только β -гликозидную связь.

Последовательность реакций – окисление, метилирование, гидролиз, позволяет установить строение дисахарида.

$$CH_2OH$$
 CH_2OH $COOH$ CH_2OH $COOH$ CH_2OCH_3 CH_2OCH_3 CH_2OCH_3 CH_2OCH_3 $COOH$ CH_3OCH_3 $COOH$ CH_3OCH_3 $COOH$ CH_3OCH_3 $COOH$ CH_3OCH_3 $COOH$ $COOH$

Окисление дает возможность определить, остаток какого моносахарида находится на восстанавливающем конце. Метилирование и гидролиз дают информацию о положении гликозидной связи и размерах цикла моносахаридных звеньев. Конфигурация гликозидной связи (α или β) может быть определена с помощью ферментативного гидролиза.

3. Полисахариды

Полисахариды – полимеры, построенные из моносахаридных остатков, связанных гликозидными связями. Полисахариды могут иметь линейное или разветвленное строение. Полисахариды, состоящие их одинаковых моносахаридных остатков, называют гомополисахаридами, из остатков разных моносахаридов – гетерополисахаридами.

Крахмал – полисахарид растительного происхождения. Его основная биологическая функция – запасное вещество растений. Крахмал представляет собой смесь двух полисахаридов – *амилозы* (10-20%) и *амилопектина* (80-90%)

Амилоза – линейный гомополисахарид, состоящий из остатков D-глюкопиранозы, связанных α -1,4-гликозидными связями. Структурным элементом амилозы является дисахарид мальтоза.

Цепь амилозы включает от 200 до 1000 моносахаридных единиц. Вследствие аксиального положения гликозидной связи макромолекула амилозы свернута в спираль.

Амилопектин – разветвленный гомополисахарид, построенный из остатков D-глюкопиранозы, которые связаны в основной цепи α -1,4-гликозидными, а в местах разветвлений - α -1,6-гликозидными связями. Разветвления расположены через каждые 20-25 моносахаридных остатков.

Крахмал набухает и растворяется в воде, образуя вязкие растворы (гели). Химические свойства крахмала аналогичны свойствам моно- и дисахаридов. Крахмал гидролизуется под действием кислот (но не щелочей) и фермента амилазы. Конечным продуктом гидролиза крахмала является D-глюкоза.

$$(C_6H_{10}O_5)_n ---> (C_6H_{10}O_5)_m ---> C_{12}H_{22}O_{11} ---> C_6H_{12}O_6$$

крахмал декстрины мальтоза Dглюкоза За счет спиралеобразной конформации амилоза способна образовывать соединения включения с молекулярным иодом. Комплексы крахмала с иодом имеют интенсивную синюю окраску. Реакция используется как качественная на иод и крахмал.

Целлюлоза – самый распространенный растительный полисахарид. Выполняет функцию опорного материала растений. Это линейный гомополисахарид, построенный из остатков D-глюкопиранозы, связанных β -1,4-гликозидными связями. Структурным элементом целлюлозы является целлобиоза.

Гликозидная связь в целлюлозе имеет экваториальное положение. Это определяет линейную конформацию целлюлозы, которая стабилизирована водородными связями.

Макромолекулы целлюлозы образуют волокна. В отличие от крахмала целлюлоза в воде не набухает и не растворяется. Для перевода целлюлозы в растворимую форму необходима её химическая модификация.

Среди других гомополисахаридов стоит отметить следующие.

Декстраны – полисахариды бактериального происхождения, построенные из остатков α -D-глюкопиранозы. Молекулы декстранов сильно разветвлены. Основным типом связи является α -1,6-, а в местах разветвлений α -1,4-, α -1,3-, реже α -1,2-гликозидные связи. Декстраны используют как заменители плазмы крови.

Хитин – основной полисахарид роговых оболочек насекомых и ракообразных, встречается в грибах. Хитин - неразветвленный полисахарид, построенный их остатков N-ацетил-D-глюкозамина, связанных β -1,4-гликозидными связями.

Пектиновые вещества содержатся в ягодах, фруктах и овощах, способствуют желеобразованию Основной компонент пектиновых веществ – пектовая кислота – линейный полисахарид, построенный их остатков D-галактуроновой кислоты, связанных α -1,4-гликозидными связями.

Гетерополисахариды

Гетерополисахариды имеют в основном животное или бактериальное происхождение. Важное значение имеют гетерополисахариды, входящие в состав соединительной ткани. Полисахариды соединительной ткани находятся в виде углевод-белковых комплексов - протеогликанов. Наиболее важные из них:

хондроитинсульфаты (кожа, хрящи, сухожилия), гиалуроновая кислота (хрящи, стекловидное тело глаза, суставная жидкость), гепарин (печень, кровеносные сосуды). Для этих полисахаридов характерны общие черты в строении. Они имеют неразветвленную структуру и содержат биозные фрагменты, включающие гликуроновые кислоты и ацетилированные аминосахара. Например, гиалуроновая кислота состоит из дисахаридных фрагментов, включающих D-глюкуроновую кислоту и N-ацетил-D-глюкозамин, которые связан внутри биозного фрагмента β -1,3-гликозидной связью, между биозными фрагментами - β -1,4-гликозидной связью.

Уважаемый посетитель, Вы зашли на сайт как незарегистрированный пользователь. Мы рекомендуем Вам <u>зарегистрироваться</u> либо войти на сайт под своим именем.

ВНИМАНИЕ! Если вы не можете скачать файл пишите об этом в комментариях, предварительно почитав это

Другие новости по теме:

- Лекция № 11. Альдегиды и кетоны
- Лекция № 12. Карбоновые кислоты
- Лекция № 14. Гидрокси и оксокислоты
- Лекция № 19 Нуклеозиды. Нуклеотиды. Нуклеиновые кислоты
- Лекция № 10. Гидроксилпроизводные углеводородов 🗆