

# УГЛЕВОДЫ (У/В)

Термин «углеводы» - К. Шмидт

Перв.представ. -  $C_m(H_2O)_n$ .

Нахождение в природе:

до 80 % сух. вещ-ва растений.

Фотосинтез:  $xCO_2 + yH_2O + \text{солн.энерг.} \rightarrow$   
 $\rightarrow C_x(H_2O)_y + xO_2$   
*углеводы*

Метаболизм:  $C_x(H_2O)_y + xO_2 \rightarrow$   
*углеводы*  
 $\rightarrow xCO_2 + yH_2O + \text{энергия}$

# УГЛЕВОДЫ

```
graph TD; A(УГЛЕВОДЫ) --> B[ПРОСТЫЕ]; A --> C[СЛОЖНЫЕ]; B --> D[МОНОЗЫ]; C --> E[ОЛИГО-]; C --> F[ПОЛИ-]; E --> G[2 - 9 ОСТАТ. М/С]; F --> H[БИОПОЛИМЕРЫ];
```

The diagram is a hierarchical flowchart. At the top is an orange oval labeled 'УГЛЕВОДЫ'. Two arrows point down from it to a light green rounded rectangle containing 'ПРОСТЫЕ' on the left and 'СЛОЖНЫЕ' on the right. From 'ПРОСТЫЕ', an arrow points down to a light blue rounded rectangle labeled 'МОНОЗЫ'. From 'СЛОЖНЫЕ', two arrows point down to purple rounded rectangles: 'ОЛИГО-' on the left and 'ПОЛИ-' on the right. From 'ОЛИГО-', an arrow points down to a yellow rounded rectangle labeled '2 - 9 ОСТАТ. М/С'. From 'ПОЛИ-', an arrow points down to a pink rounded rectangle labeled 'БИОПОЛИМЕРЫ'.

**ПРОСТЫЕ**

**СЛОЖНЫЕ**

**МОНОЗЫ**

**ОЛИГО-**

**ПОЛИ-**

**2 - 9 ОСТАТ. М/С**

**БИОПОЛИМЕРЫ**

**ПРОСТЫЕ У/В.**

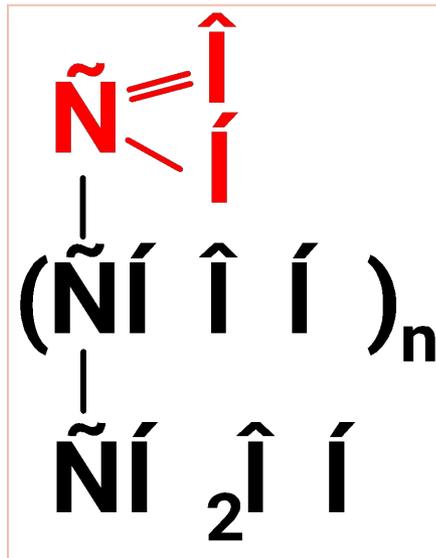
**МОНОСАХАРИДЫ (М/С) или МОНОЗЫ:**

**АЛЬДОЗЫ И КЕТОЗЫ:**

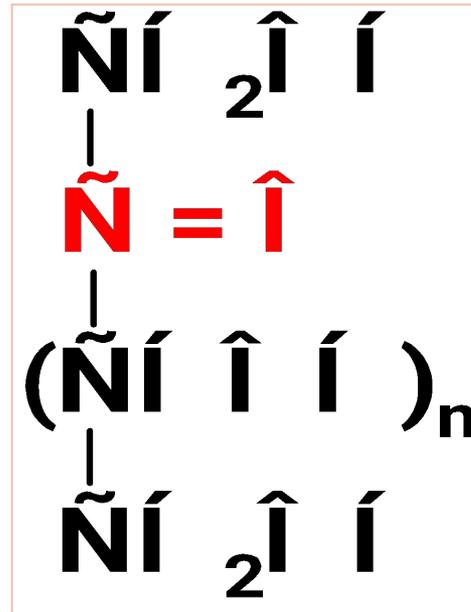
**АЛЬДОЗЫ - полигидроксикальды**

**КЕТОЗЫ - полигидроксикетоны**

# АЛЬДОЗА



# КЕТОЗА



триозы (C<sub>3</sub>),  
тетрозы (C<sub>4</sub>),  
пентозы (C<sub>5</sub>), } наиб.  
гексозы (C<sub>6</sub>), }  
распрост.

гептозы (C<sub>7</sub>) и т.д.

# НОМЕНКЛАТУРА

**ИЮПАК** в химии у/в - редко.

Обычно - тривиальн.:

**глюкоза, фруктоза, ксилоза и др.**

Способы сокращ.: три латинс. буквы:

ксилоза – **Xly**, глюкоза – **Glc**, галактоза – **Gal**, фруктоза – **Fru** *и т.д.*

Окончание для всех моноз – **оза**,

для кетоз часто **-улоза**.

# СТЕРЕОХИМИЯ МОНОЗ

Открытые формы моноз по Фишеру:

С- цепь располагают вертикально;

у альдоз наверху – альдег. группа

у кетоз – ближ-шая к кетогр.  $\text{CH}_2\text{OH}$ -гр.

Нумерация С-цепи в альдозах - от  
альд. групп. ,

в кетозах - от конца С-цепи,

к которому ближе кето-груп.

# КОНФИГУРАЦИЮ

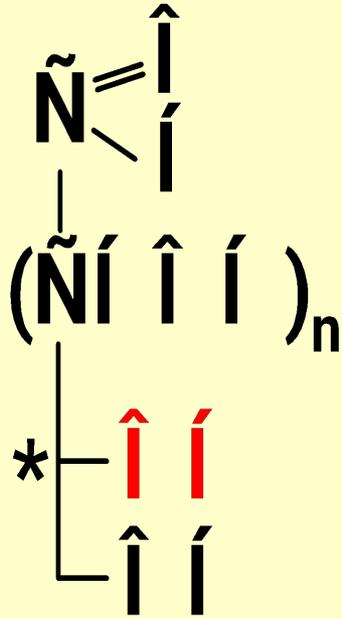
моноз (D- или L-ряд) опред.

по послед. асимм. С- атому:

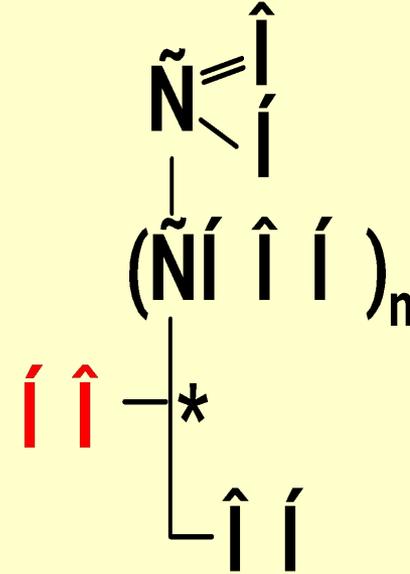
если конфиг-ция монозы совпадает с  
конфиг. **D-глицер.** альд-да, то монозу  
относят к **D-ряду**;

с **L-глицер.** альдег.  $\longrightarrow$  к **L-ряду**

# Проекционные фор-лы Фишера:



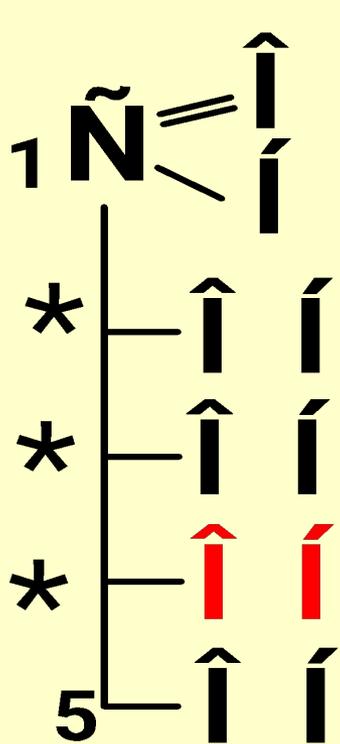
*D*-ряд



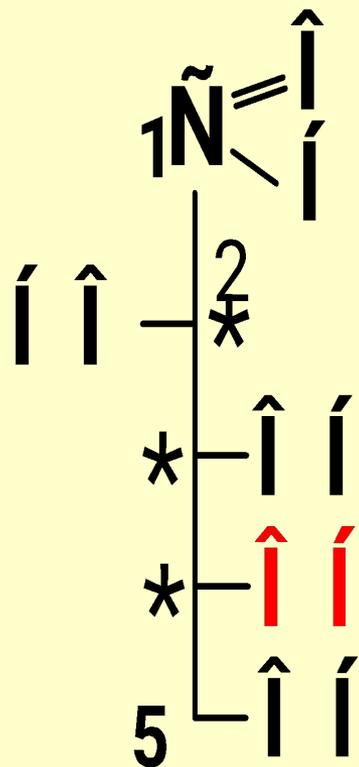
*L*-ряд

Больш-во **природ. сахар.** отн-ся к *D*-ряду

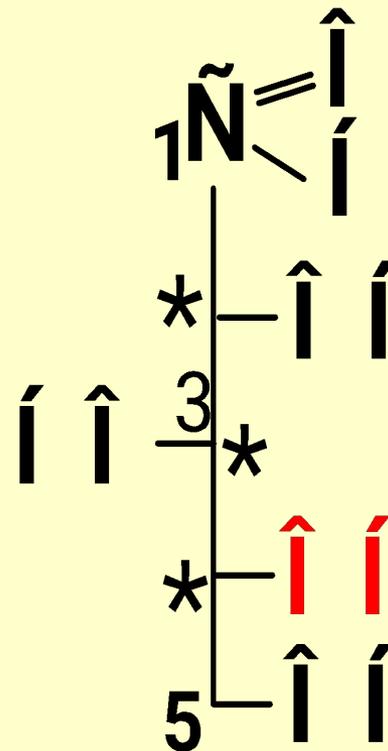
# ПЕНТОЗЫ D-РЯДА



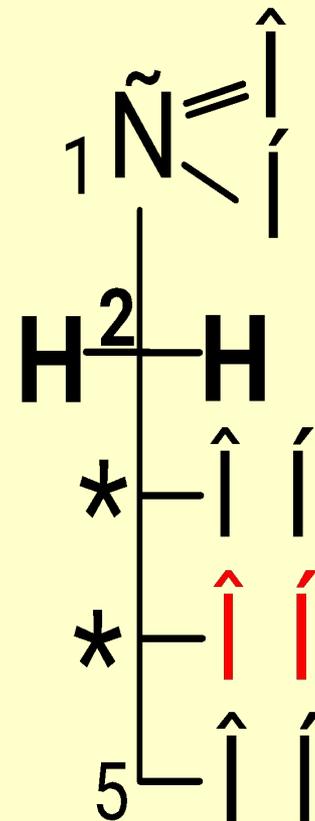
**D**-рибоза



**D**-араби-  
ноза

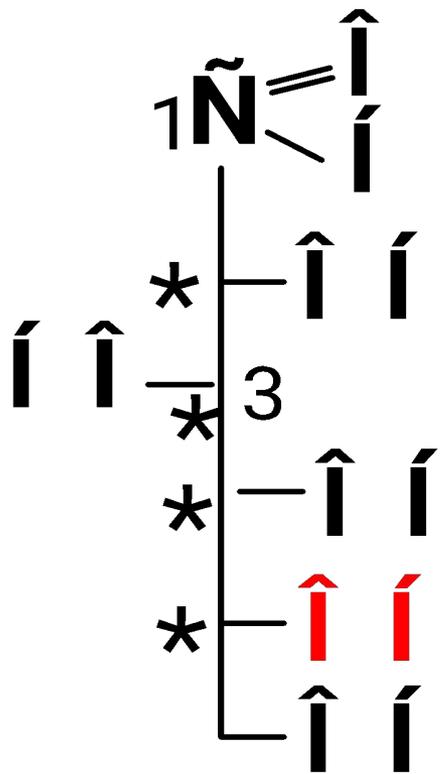


**D**-ксило-  
за

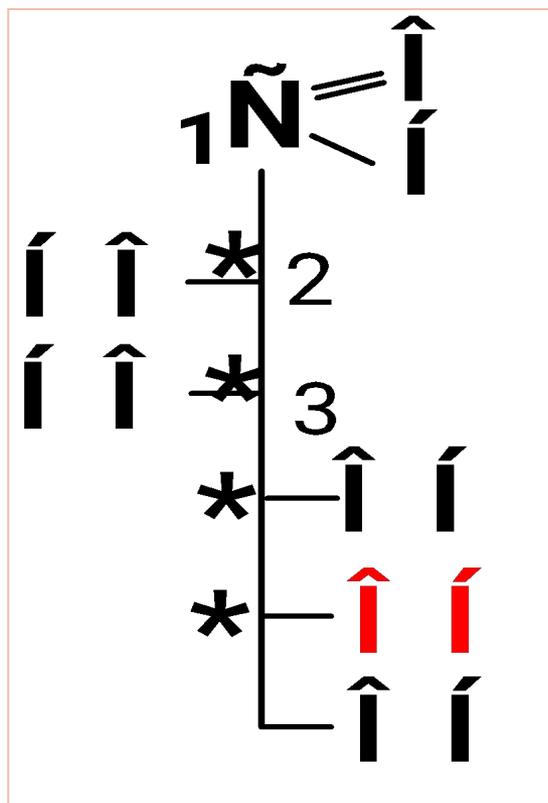


**2-D**-  
-дезокси-  
рибоза

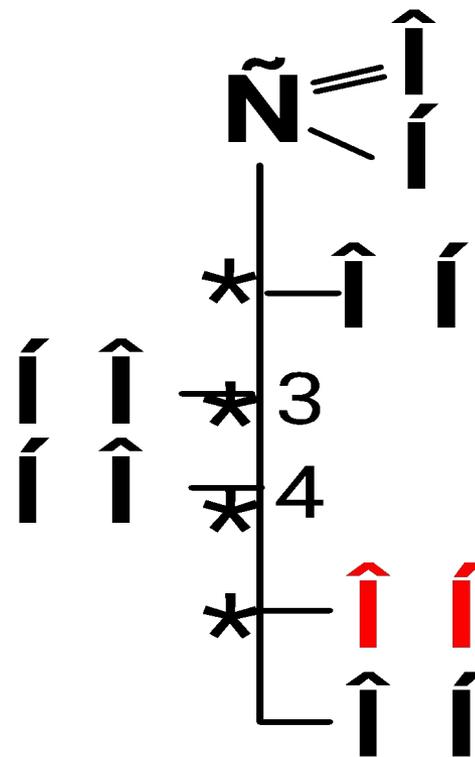
# Альдогексозы D-ряда



**D-глюкоза**

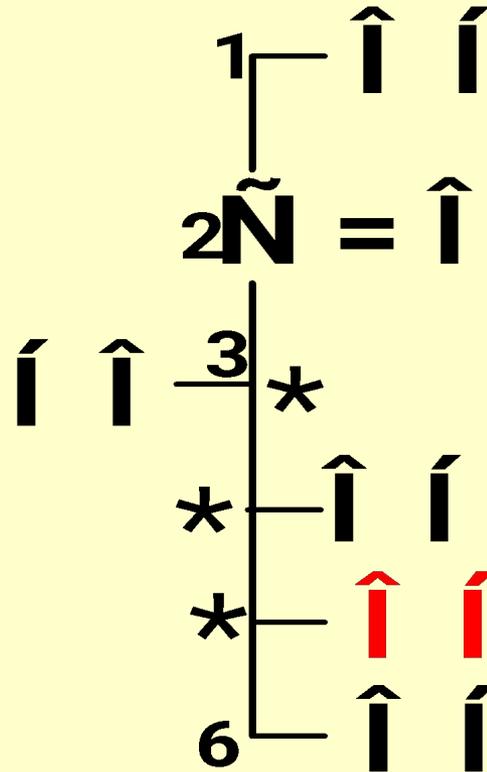


**D-манноза**



**D-галактоза**

# Кетогексозы D-ряда



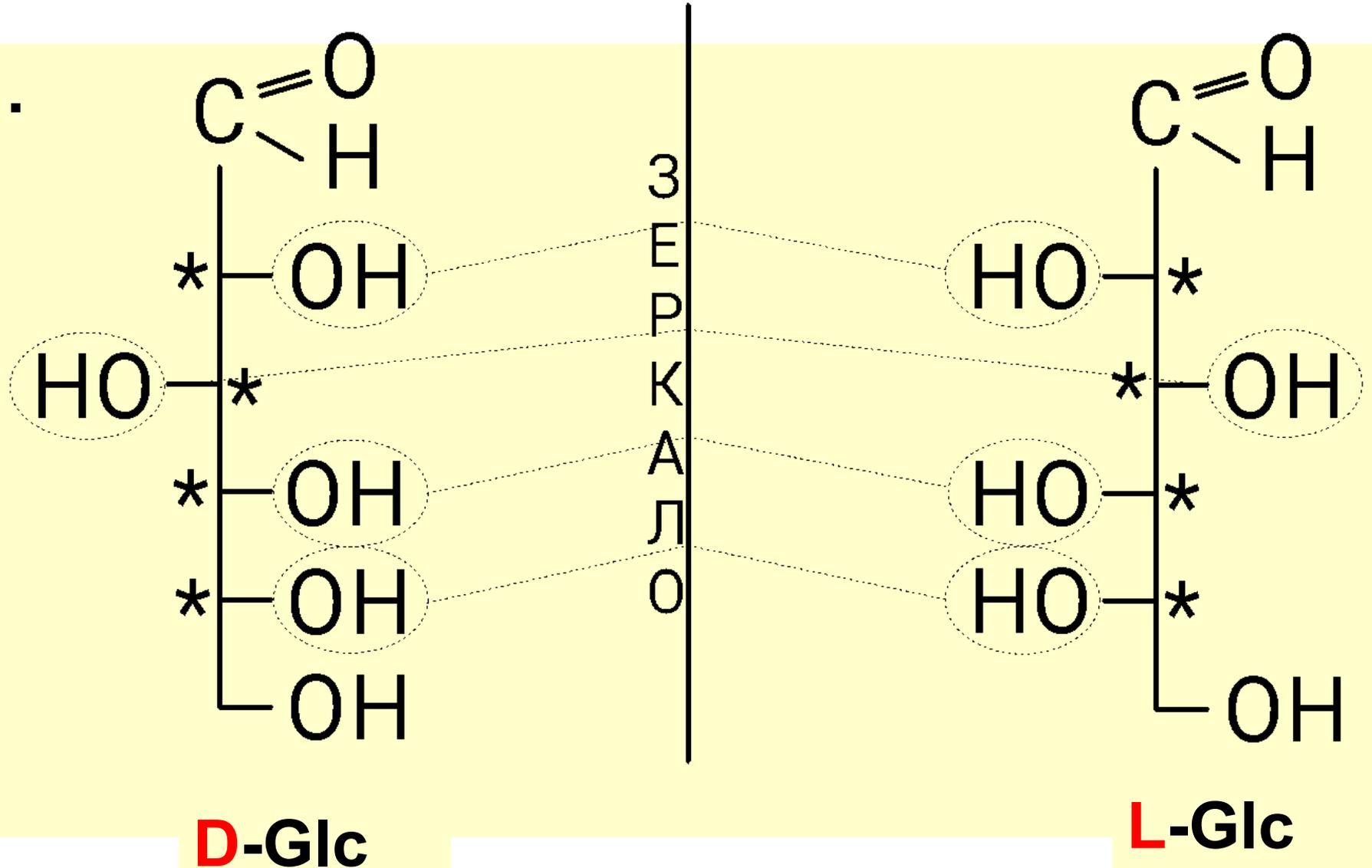
***D*-фруктоза**  
**(*D*-арабиногексулоза)**

Монозы содержат  $n$  асимм. С-атомов (C\*)

По формуле  $N=2^n$  рассчит. общ. число стереоизом., где  $n$  - число C\*

Кажд. монозе D-ряда соответ.  
энантиомер (зеркал.изомер) L-ряда.

Напр., природ. **D**-глюкозе соответ.  
синтет. получ. энантиомер **L**-глюкоза



## D- и L-глюкоза - ЭНАТИОМЕРЫ

Манноза (Man) и галактоза (Gal) по отнош.  
к глюкозе (Glc) – диастереомеры  
(не зеркальные изомеры).

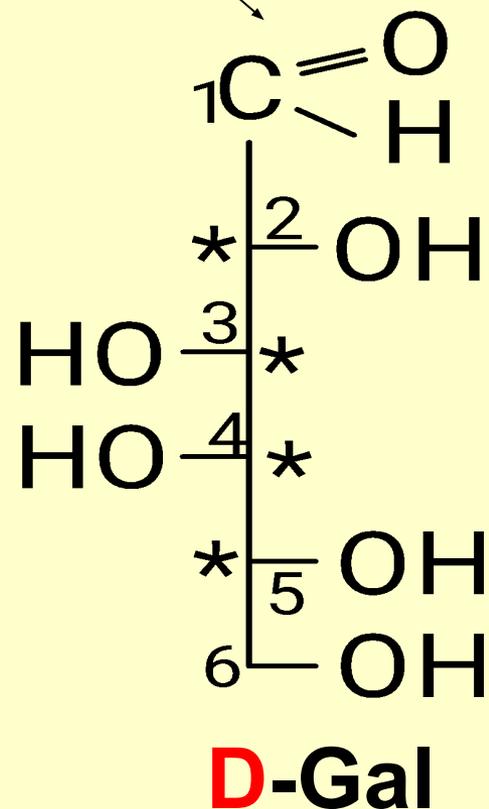
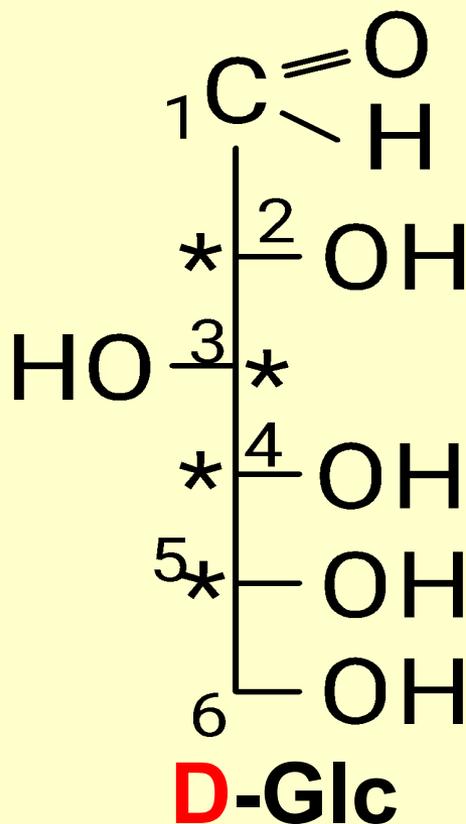
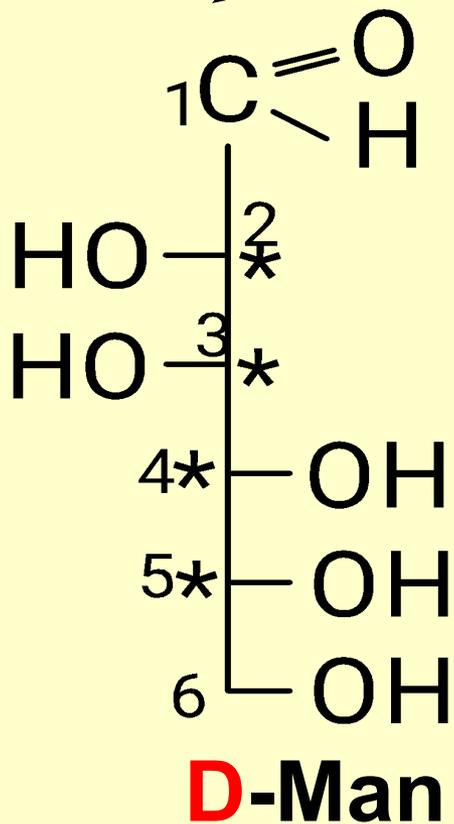
Фруктоза (Fru) – структурный изомер.

Диастереомеры, отличающиеся  
конфиг. только одного из  
асимметр. C- атомов - **эпимеры**

# ЭПИМЕРЫ

по C-2

по C-4



# **ПРОТИВОРЕЧИЯ ГИДРОКСИКАРБОНИЛЬНЫМ ФОР-ЛАМ ФИШЕРА**

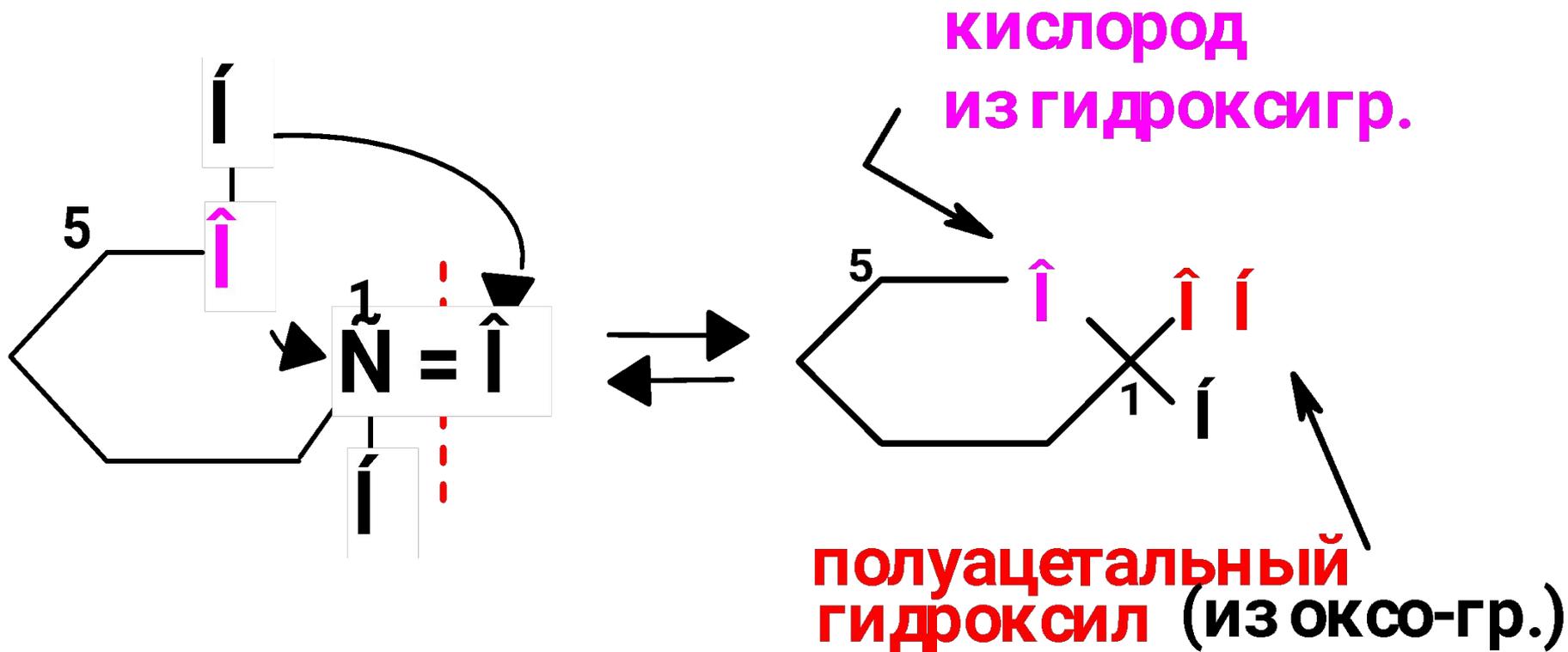
- отсутст. некот. р-ций на альдег. гр.;
- особые св-ва одного из гидроксильных;
- мутаротация и др.

**Объяснение противоречий:**

**ЦИКЛИЧЕСКИЕ СТРУК-РЫ МОНОЗ**

# ЦИКЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ МОНОЗ

- Углер. цепь моноз в простр-ве нах-ся в виде клешневидной конформации.
- На близк. расстоянии оказыв-ся альдег.- (или кето-) гр. и ОН-гр. при **C-4** или **C-5**.
- Между ними возможно образование устойчив. шести- или пятичленного внутр. **циклического полуацетала:**



Существование циклич. форм объясн.  
все противоречия  
гидроксикарбонильным  
фор-лам Фишера.

# ПИРАНОЗНЫЕ И ФУРАНОЗНЫЕ ЦИКЛЫ МОНОЗ

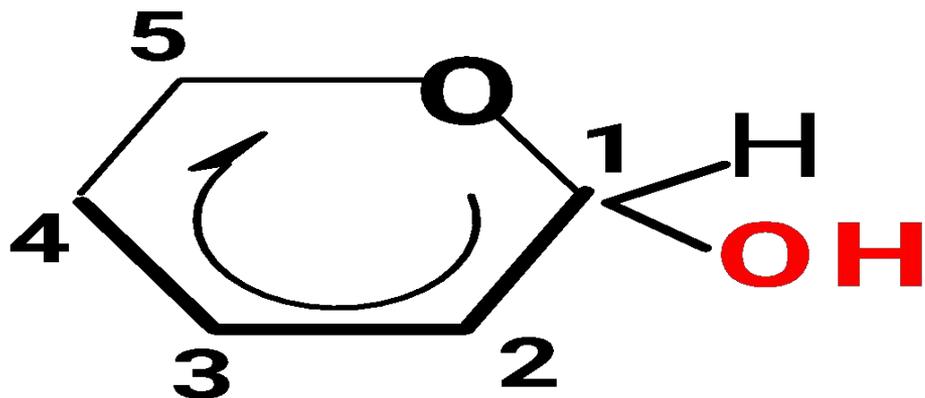
**Хеуорс предложил рассматр.**

**цикл.формы моноз. как производные  
кислородсодерж. гетероциклов:**

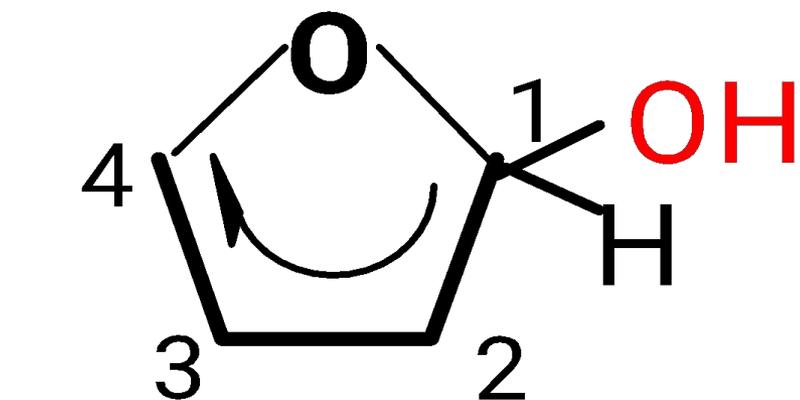
**шестичленного **пирана** и**

**пятичленного **фурана****

**Цикл принято считать условно плоским**



**пираноза**  
(шестичл.  
цикл)



**фураноза**  
(пятичл. цикл)

Кислород в цикле - **вверху**

Стрелка указывает **направление нумерации цикла**

# ЦИКЛИЧЕСКИЕ СТРУКТ-РЫ ПО ХЕУОРСУ

## ПРАВИЛА ПЕРЕХОДА ОТ ФИШЕРА К ХЕУОРСУ:

1. В фор-ле монозы по Фишеру выделяют **С-атом** ( $C_4$  или  $C_5$ ), **ОН-гр.** которого участв. в образ. цикла.

2. Около выделен. С-атома производят **две перестановки** заместителей т.о., чтобы **ОН- гр., участв. в образ. цикла,** оказалась **внизу,**  
**на одной линии с углеродной цепью.**

**3. Затем цикл замыкают через кислород.**

**В цикле нумеруют только C-атомы  
по часов.стрелке!  
(кислород не нумеруют!)**

**Нумерация C-атомов в цикле и  
в фор-ле Фишера совпадают.**

**Цикл заполняют заместителями  
(H, OH, CH<sub>2</sub>OH) по системе**

<b>по ФИШЕРУ</b>	<b>по ХЕУОРСУ</b>
<b>слева</b>	<b>Вверху! Над кольцом!</b>
<b>справа</b>	<b>Внизу! Под кольцом!</b>

В цикле из **оксо-группы** образ-ся  
дополнит. асимм. центр – **аномерный**.

Он обусл. наличие  $\alpha$ - и  $\beta$ -аномеров.

D-ряд:

у  $\alpha$ -аномеров ***полуацет. OH-гр.***  
***внизу (под кольцом)***,

у  $\beta$ -аномеров – ***вверху (над кольцом)***.

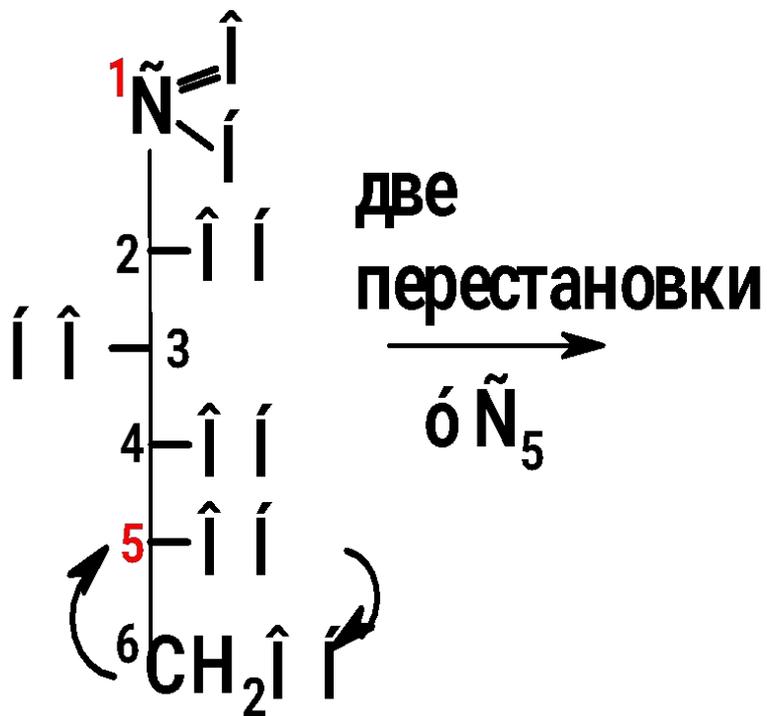
Для L-ряда - все наоборот

## Переход от фор-л Фишера к фор-лам Хеуорса

**Образование  $\alpha$ , D-глюкопиранозы  
(шестичлен. цикла) из D-глюкозы**

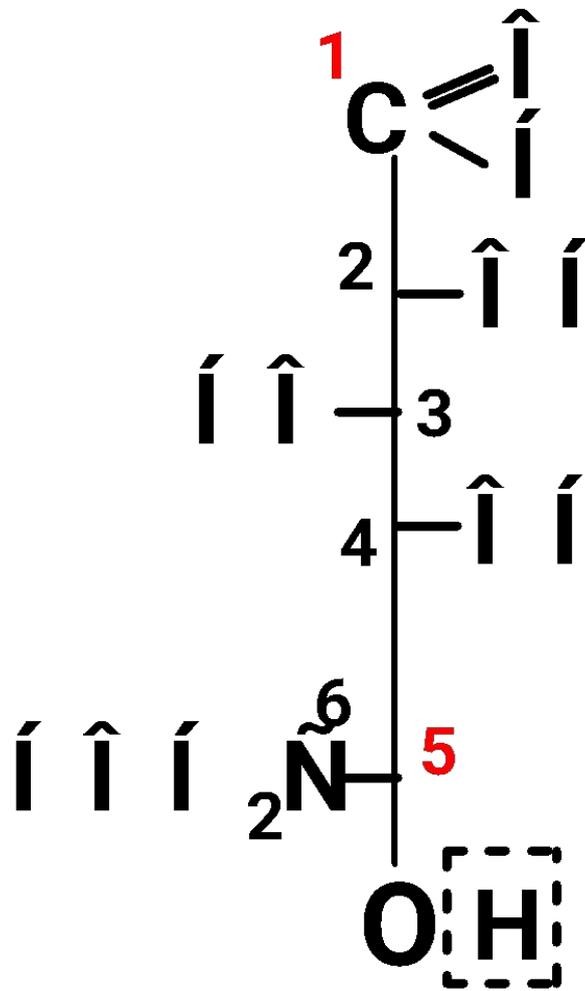
**В образ. шестичлен. цикла участв. 6 ат.:  
5 атомов углер. и 1 кислород из ОН гр.**

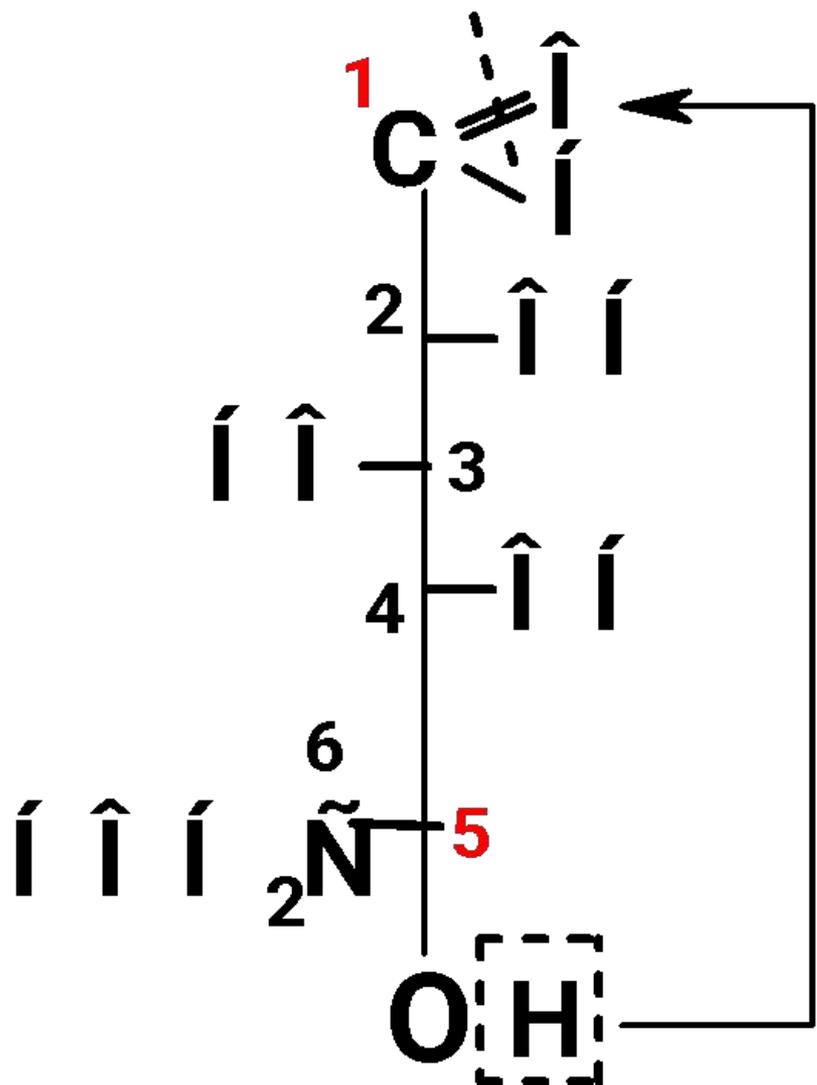
**В цикл включ-ся 5 ат.С ( $C_1-C_5$ ),  
начиная с  $C_1$  –атома оксо-гр.)**



D-глюкоза

шестичл.цикл образ.  
 между  $C_1$  и  $C_5$  ,  
 две перестан. у  $C_5$



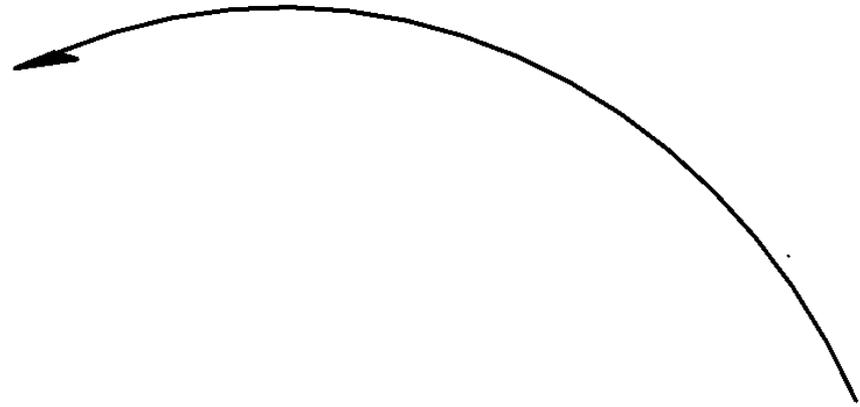
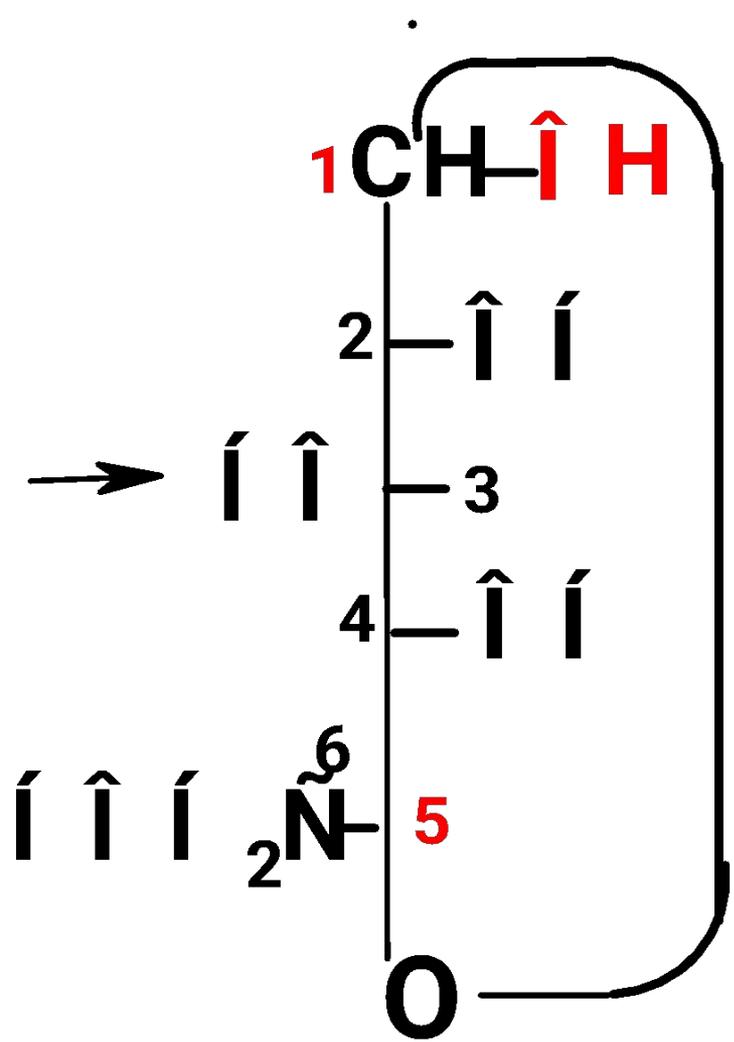


замыкание цикла

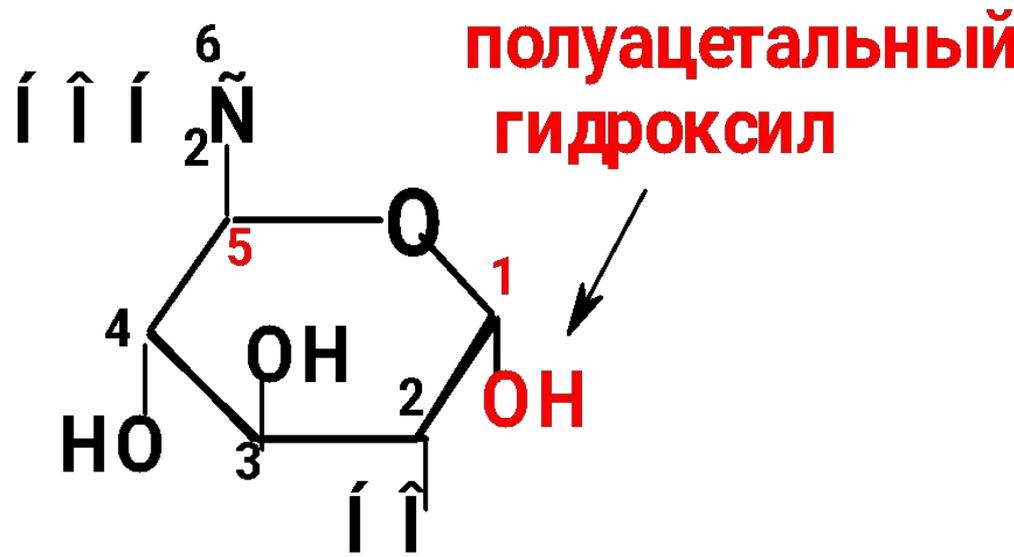


между  $C_1$  и  $C_5$

через кислород

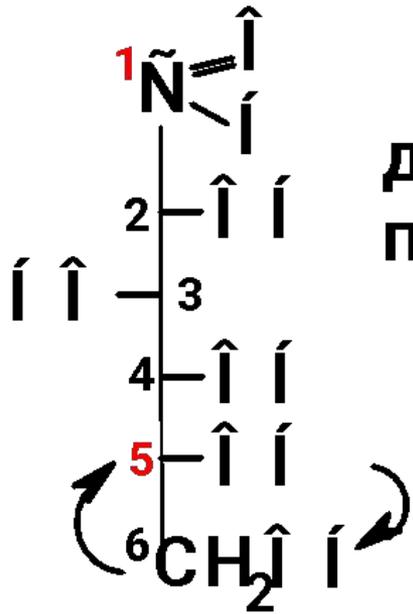


≡

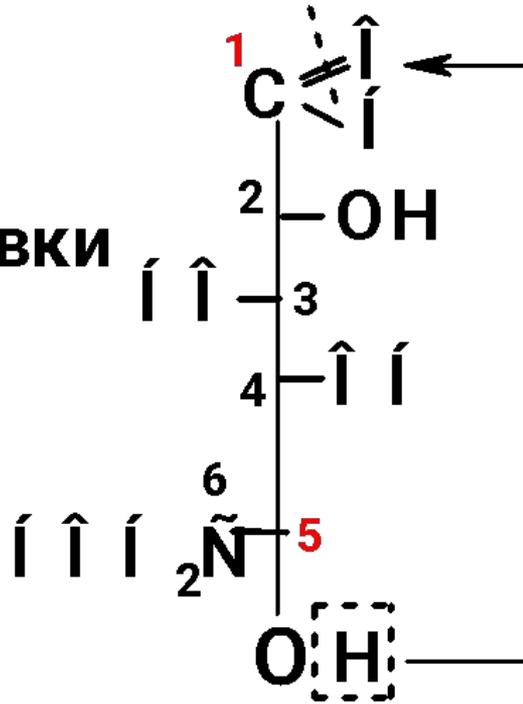


$\alpha$ ,D-глюкопираноза

# Повторный просмотр



две  
перестановки  
→  
O<sup>-</sup> N<sup>+</sup><sub>5</sub>



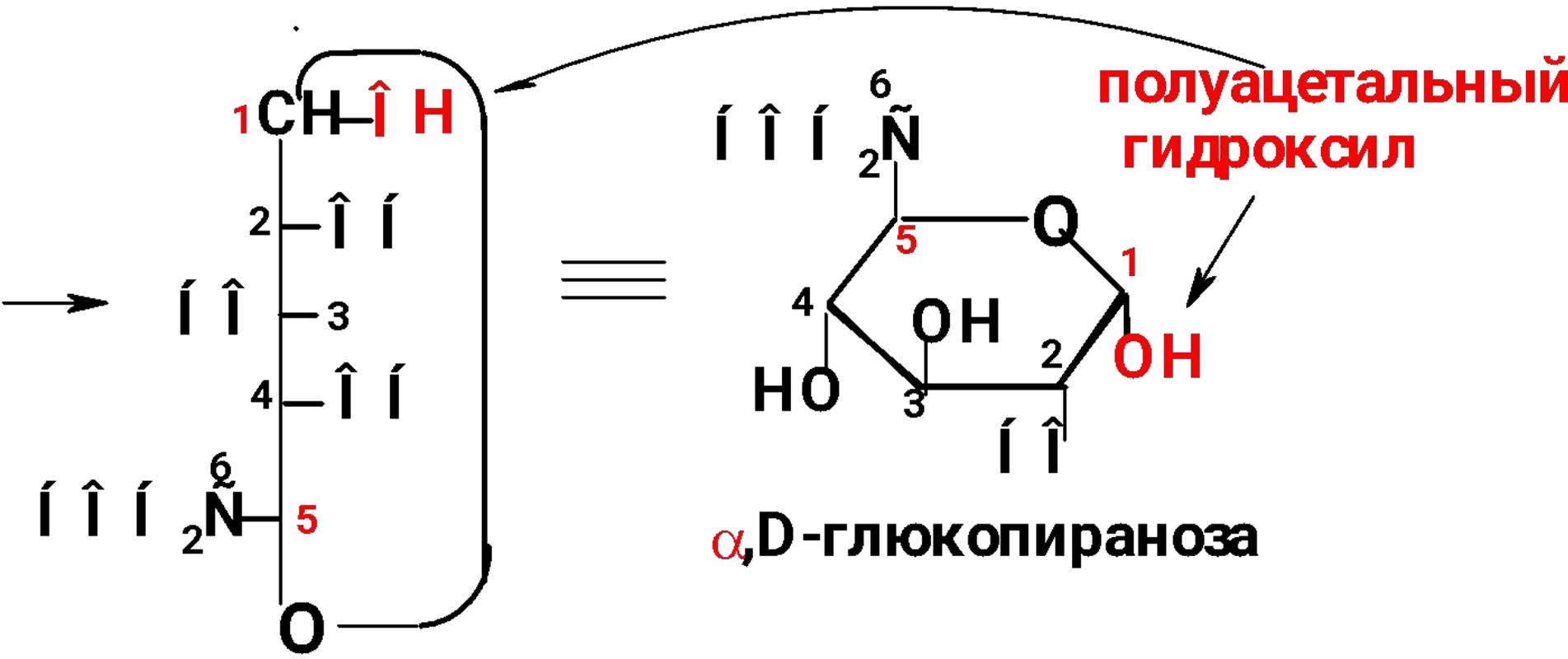
зamyкание цикла  
→

между C<sub>1</sub> и C<sub>5</sub>  
через кислород

D-глюкоза

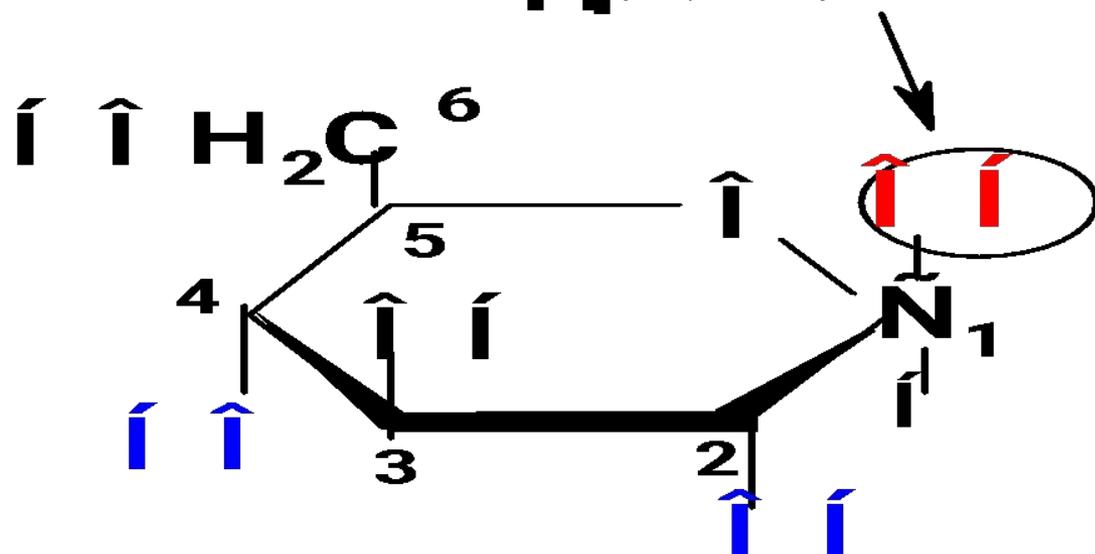
шестичлцикл образ.  
между C<sub>1</sub> и C<sub>5</sub>,  
две перестан. у C<sub>5</sub>

ПРОДОЛЖЕНИЕ



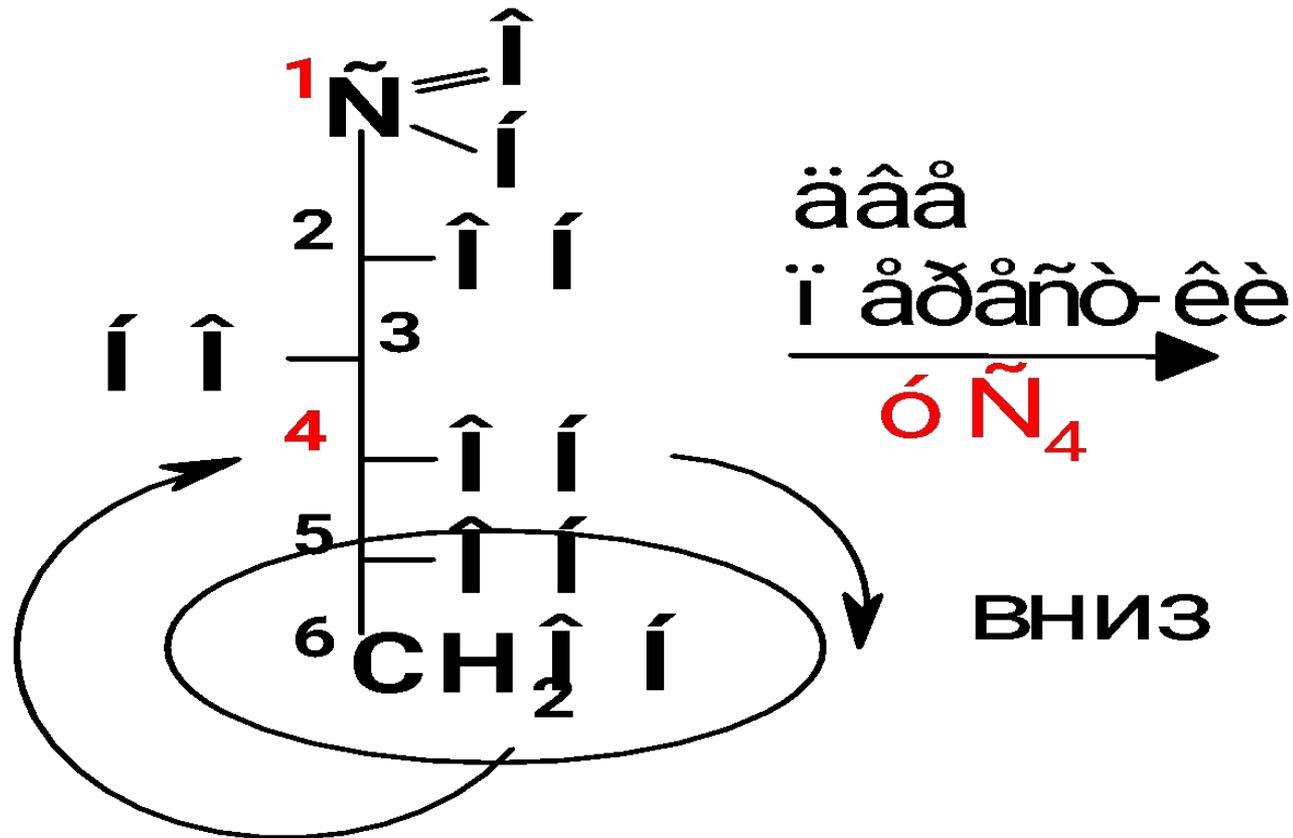
У  $\beta$ -аномеров D-моносах полуацетальный гидроксил находится **вверху**

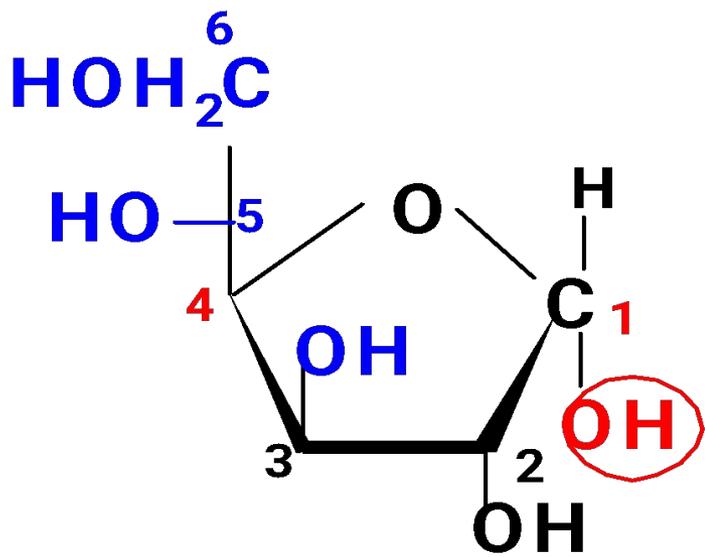
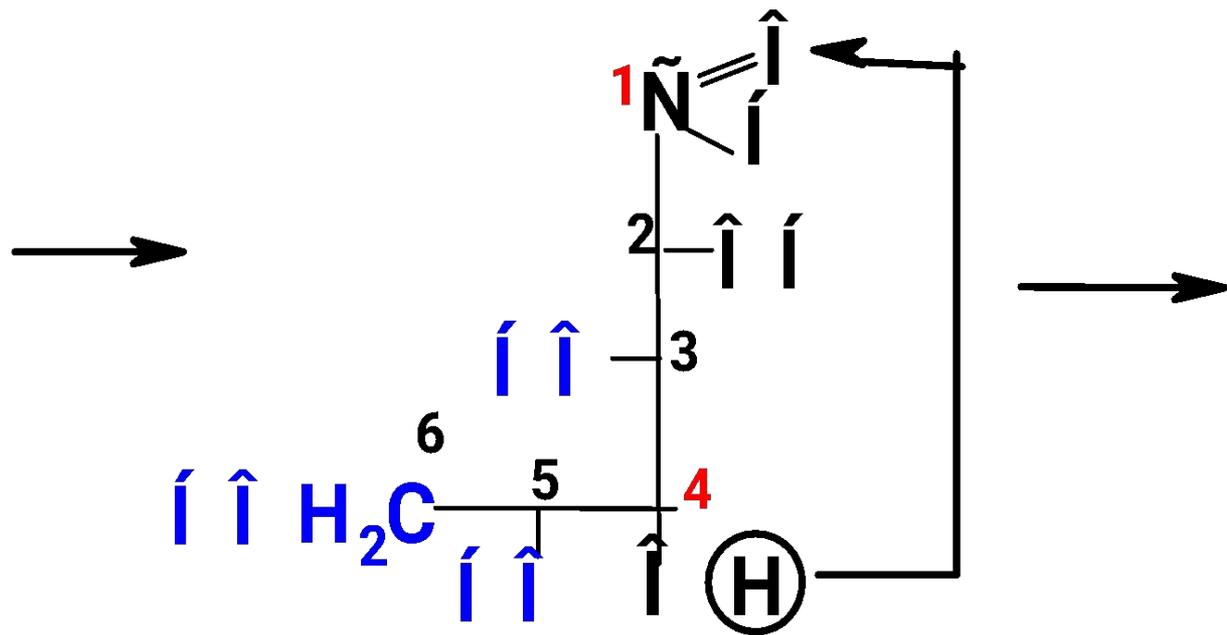
**полуацетальный гидроксил**



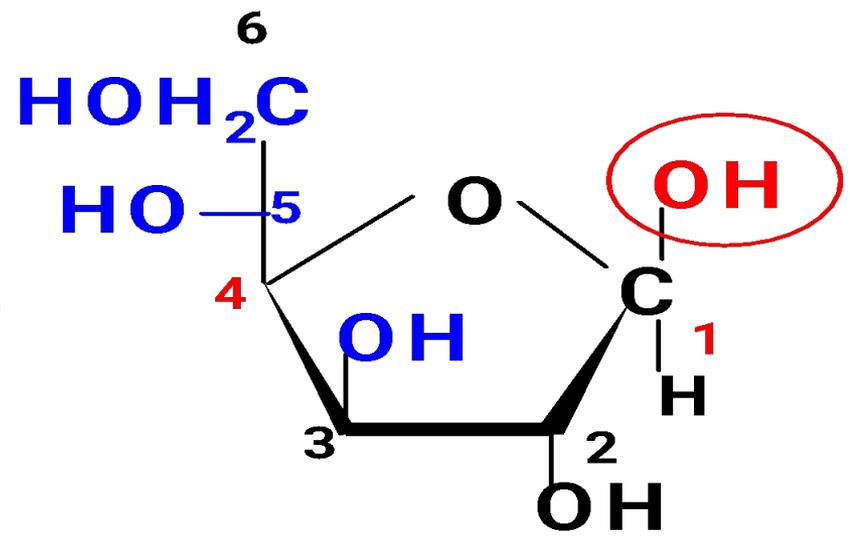
$\beta$ , D-глюкопираноза

D-глюкофуранозы образ-ся аналогично:  
 цикл замыкается между  $C_1$  и  $C_4$ ,  
 две перестановки у  $C_4$ :





**$\alpha$ , D-Glcf**



**$\beta$ , D-Glcf**

**ЦИКЛО-ОКСО- или  
КОЛЬЧАТО-ЦЕПНАЯ ТАУТОМЕРИЯ  
МОНОЗ В ВОДНЫХ Р-РАХ**

**Таутомерия – быстрое обратимое  
самопроизвол. взаимопревращение  
структ. изомеров – таутомеров.**

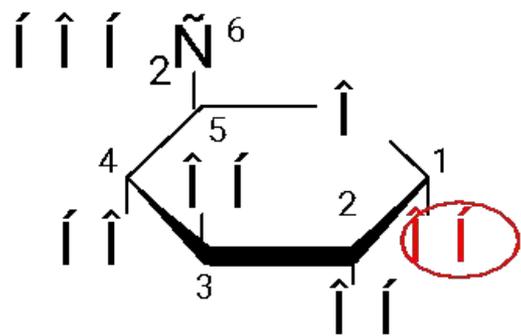
**Таутомерия – хим. сущность  
МУТАРОТАЦИИ.**

**Мутаротация –**  
**самопроизв. измен. во времени**  
**угла вращ. плос-ти поляриз. света**  
**свежепригот. р-рами у/в до пост. велич.**

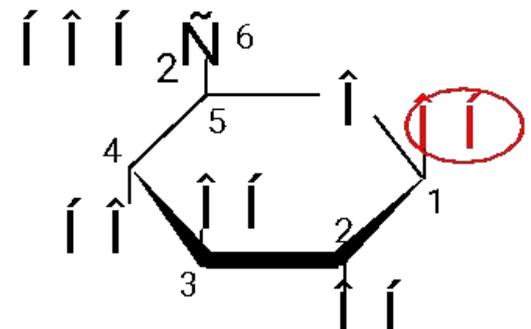
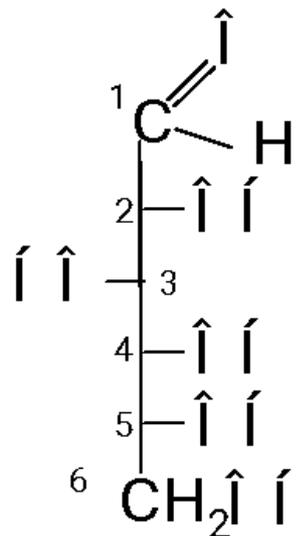
**В р-рах монозы суц. в виде**  
**равновесной смеси**  
***пяти таутомер. форм:***

**$\alpha$ - и  $\beta$ -аномеров пираноз ;**  
 **$\alpha$ - и  $\beta$ -аномеров фураноз и**  
**оксо-формы.**

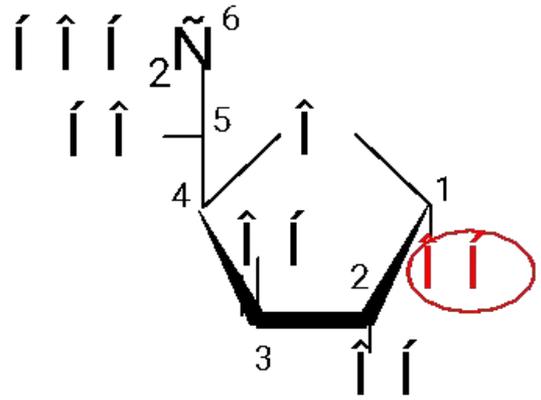
# ЦИКЛО-ОКСО-ТАУТОМЕР. D-ГЛЮКОЗЫ В ВОД.Р-РАХ



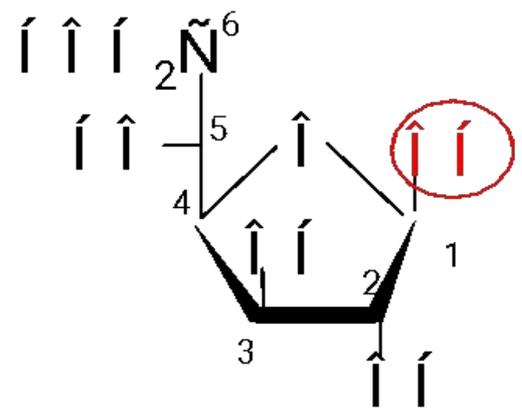
$\alpha, D\text{-}\text{глюкоза}$



$\beta, D\text{-}\text{глюкоза}$

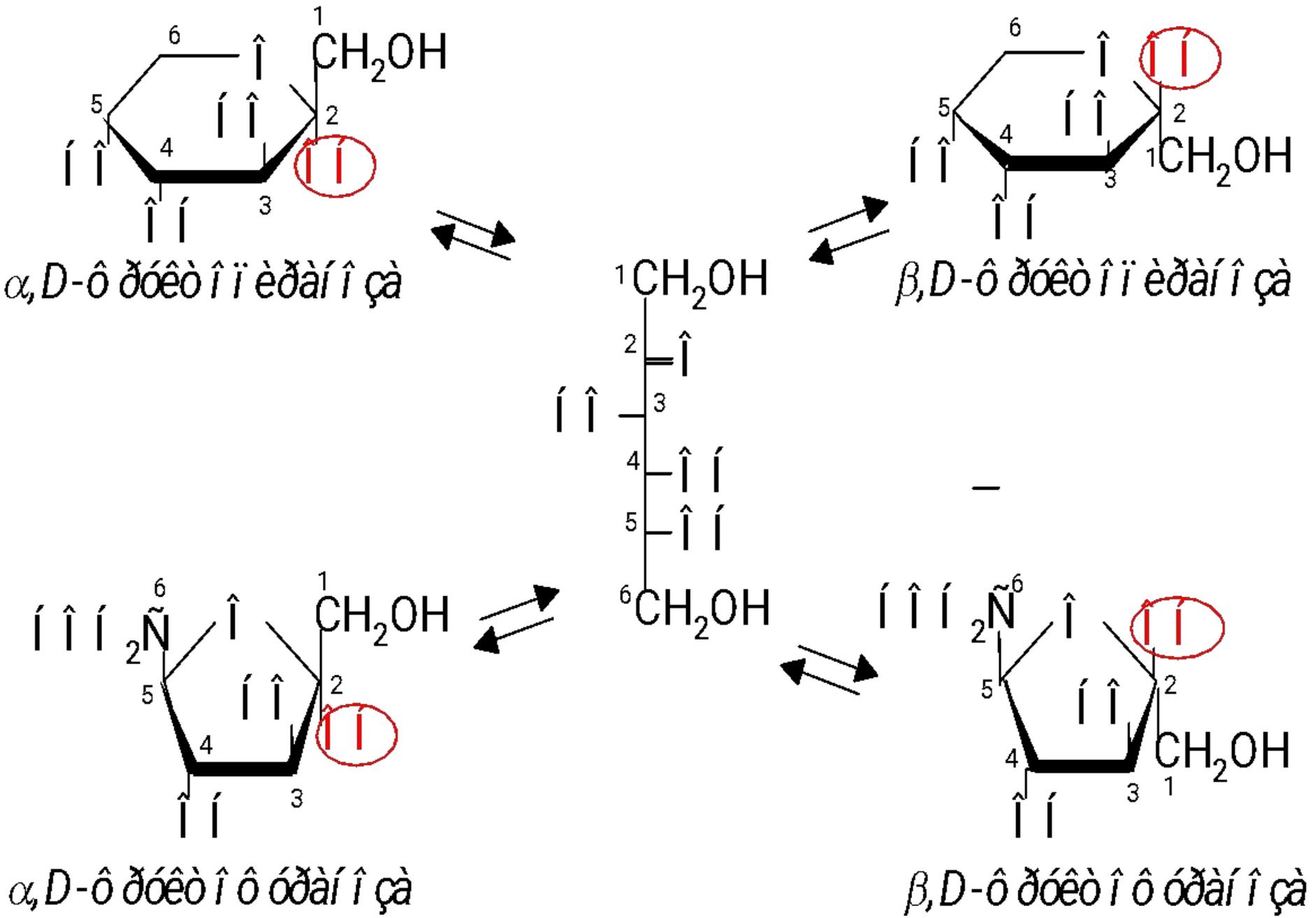


$\alpha, D\text{-}\text{глюкоза}$



$\beta, D\text{-}\text{глюкоза}$

# Таутомерия D-фруктозы в водных растворах



# КОНФОРМАЦИИ МОНОСАХАРИДОВ

Для пираноз. преим. конфор-ции «кресло».

В конформ. «кресло» 12 связей

подраздел.:

на 6 аксиальных (а)- паралел. оси А и

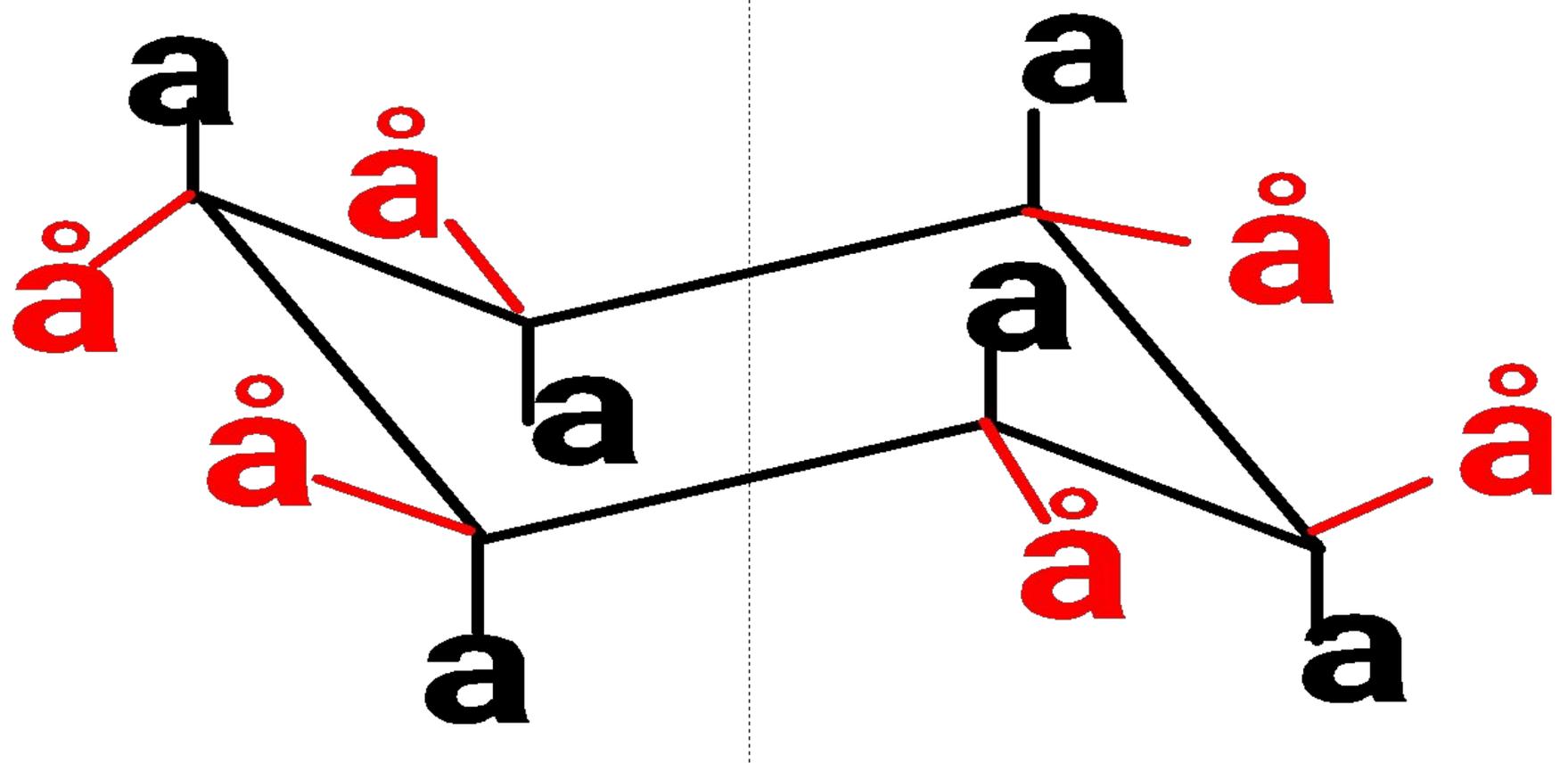
6 экваториальных (е) - под углом ~109

град. к аксиальн.

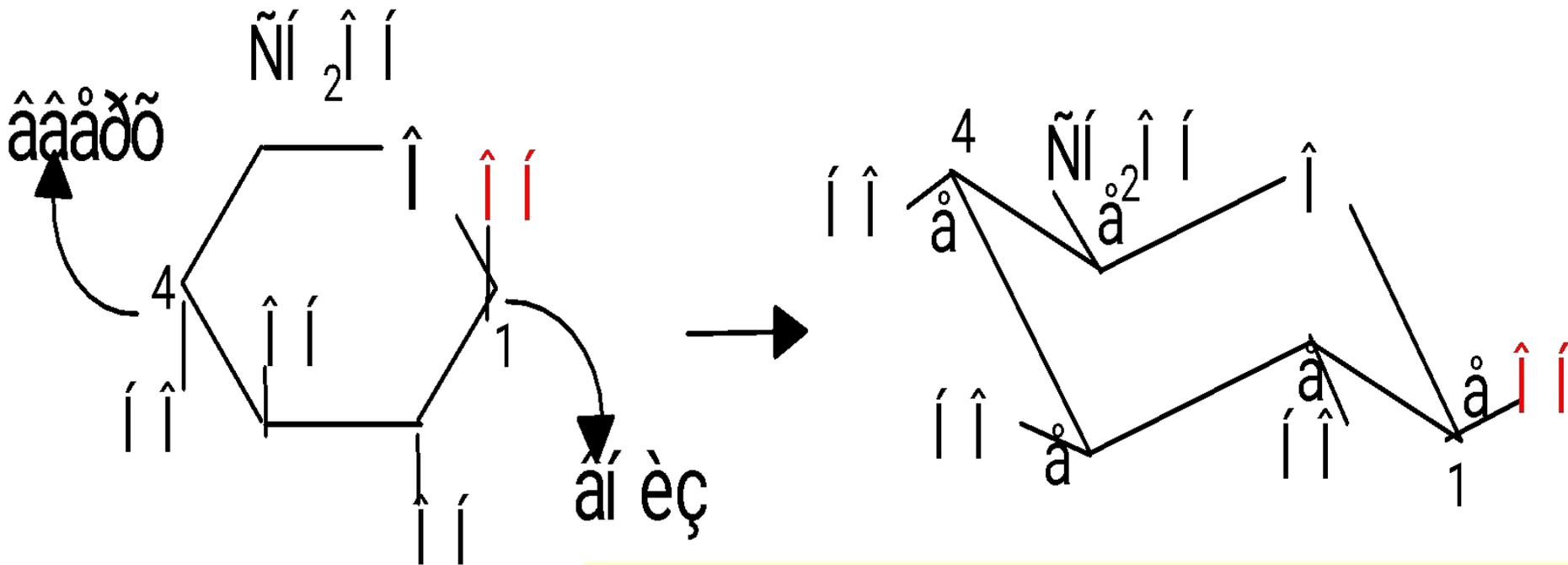
Связи а и е располага-ся попеременно

**вверх и вниз**

À



Ф-лы Хеуорса прев-ся в конформац-ные путем трансформации *двух С-атомов* -  $C_1$  и  $C_4$ .  
 $C_1$  атомы располагают ниже плоскости кольца,  
 $C_4$  - выше плоскости кольца.



**$\beta$ ,D-глюкопираноза**

# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОЗ

- р-ции по оксо-группе;
- р-ции по спирт. гр.
- р-ции по полуацетал. ОН-гр.
- специф. р-ции

# **Р-ЦИИ МОНОЗ по ОКСО-гр.**

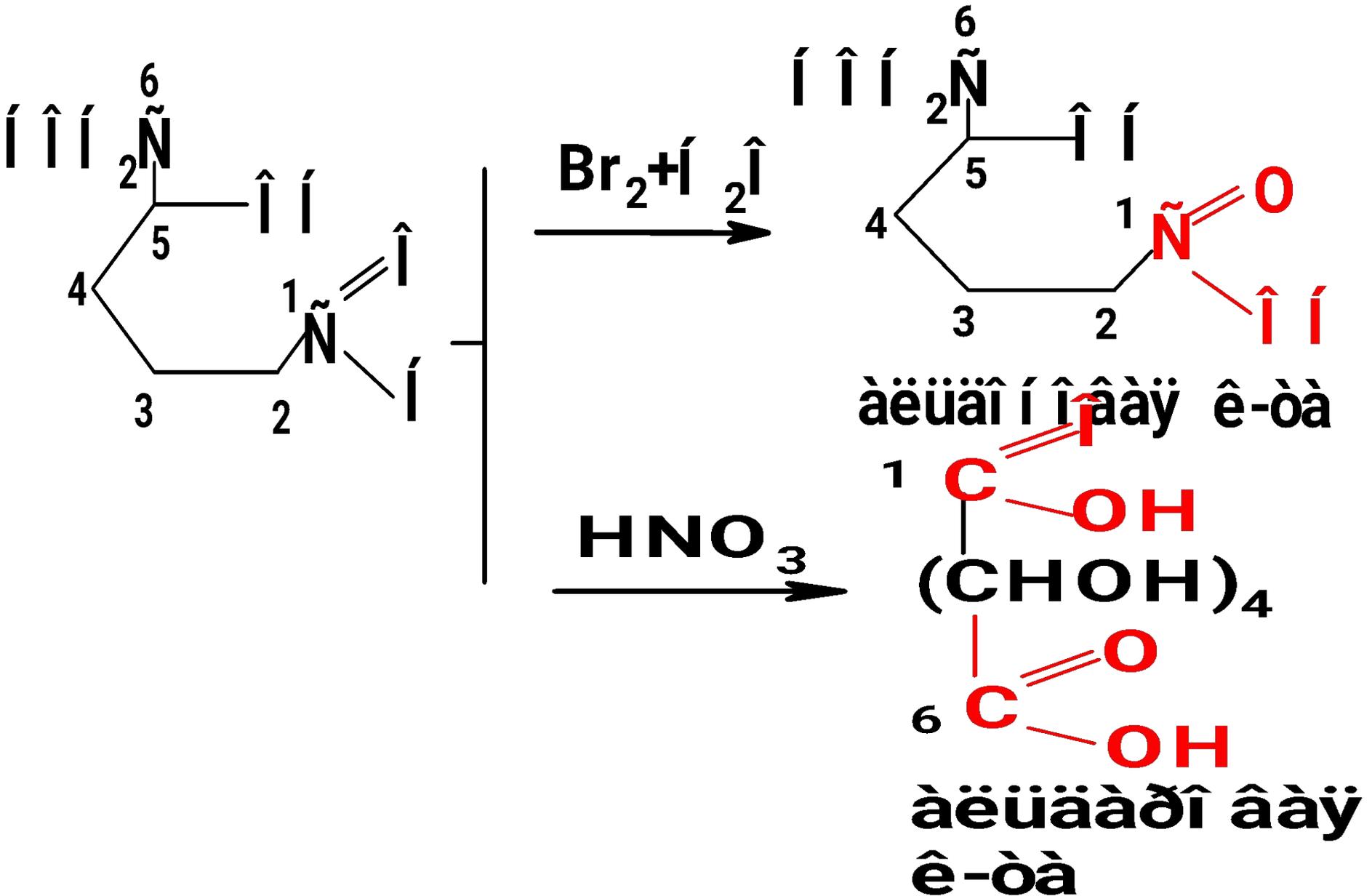
## **I. Окисление**

**Окисл. легко в различ. услов. с образ. разнообраз. продуктов.**

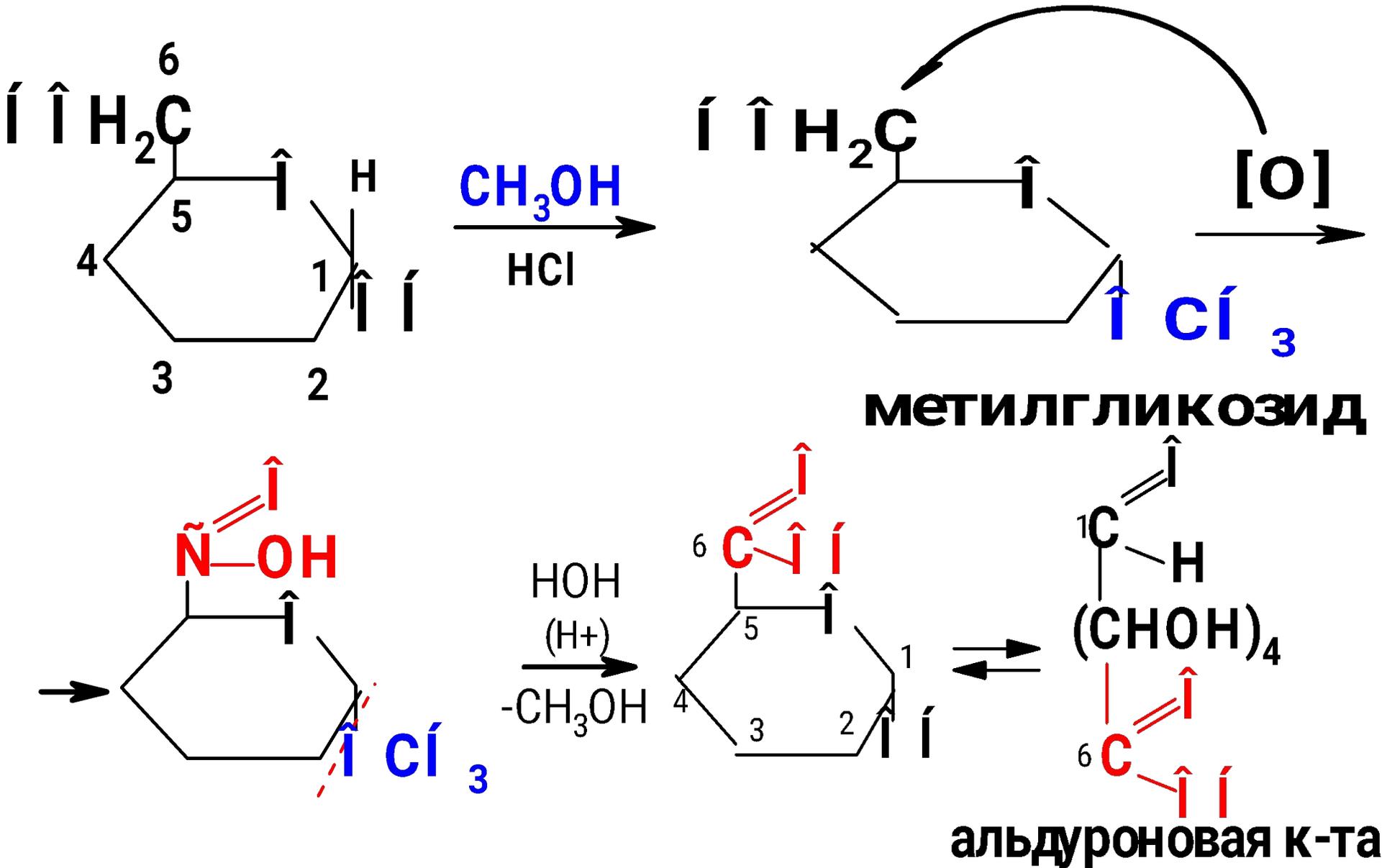
***1. Окисление альдоз галогенами и кислотами.***

**Реаг-ты.:  $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$  и др.**

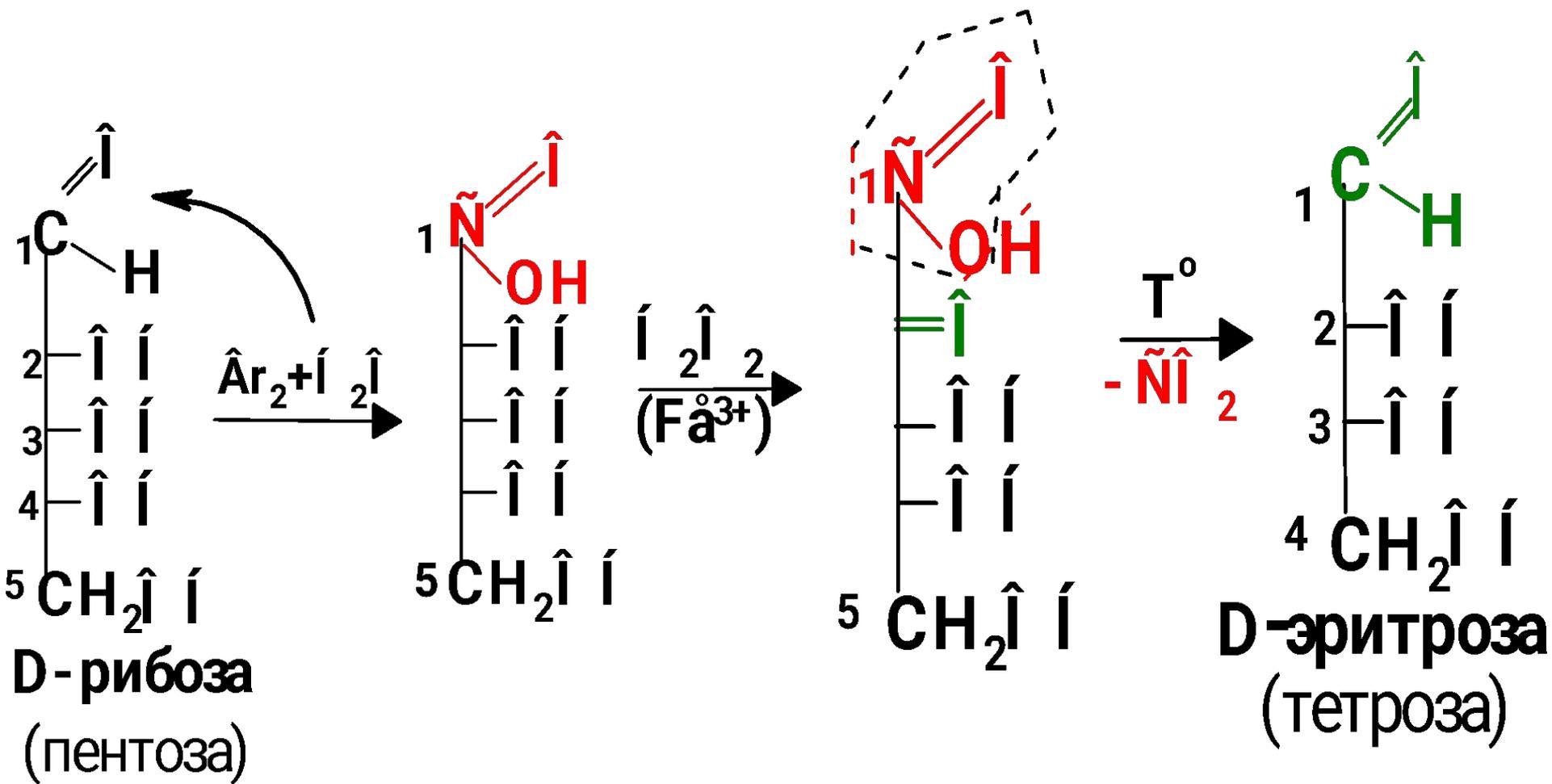
# Образов. альдоновых и альдаровых к-т



# Образование альдурановых к-т

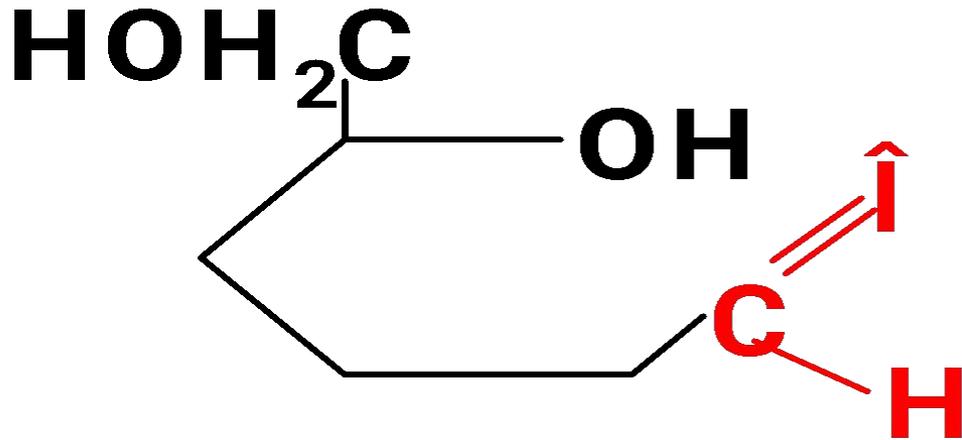


2. Окисление  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии  $\text{Fe}^{3+}$  (ацетат железа). Распад по Рuffу. Укорочение C-цепи.

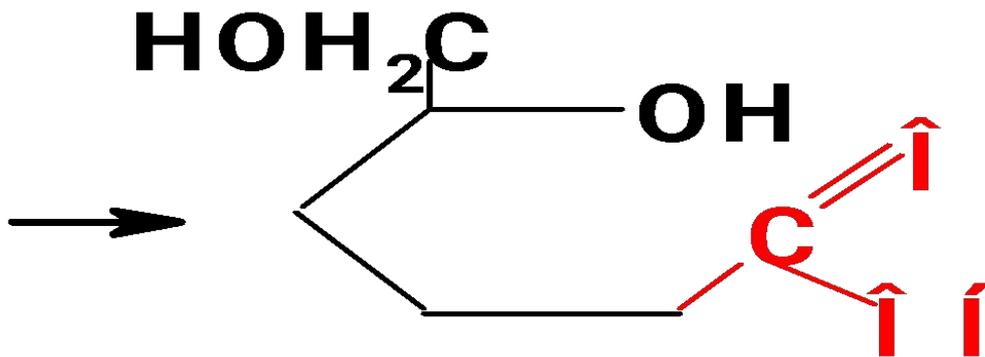
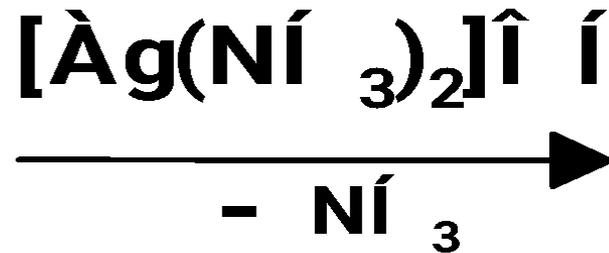


### 3. Окис. альдоз в щелоч. среде

а) р-ция «серебряного зеркала»:



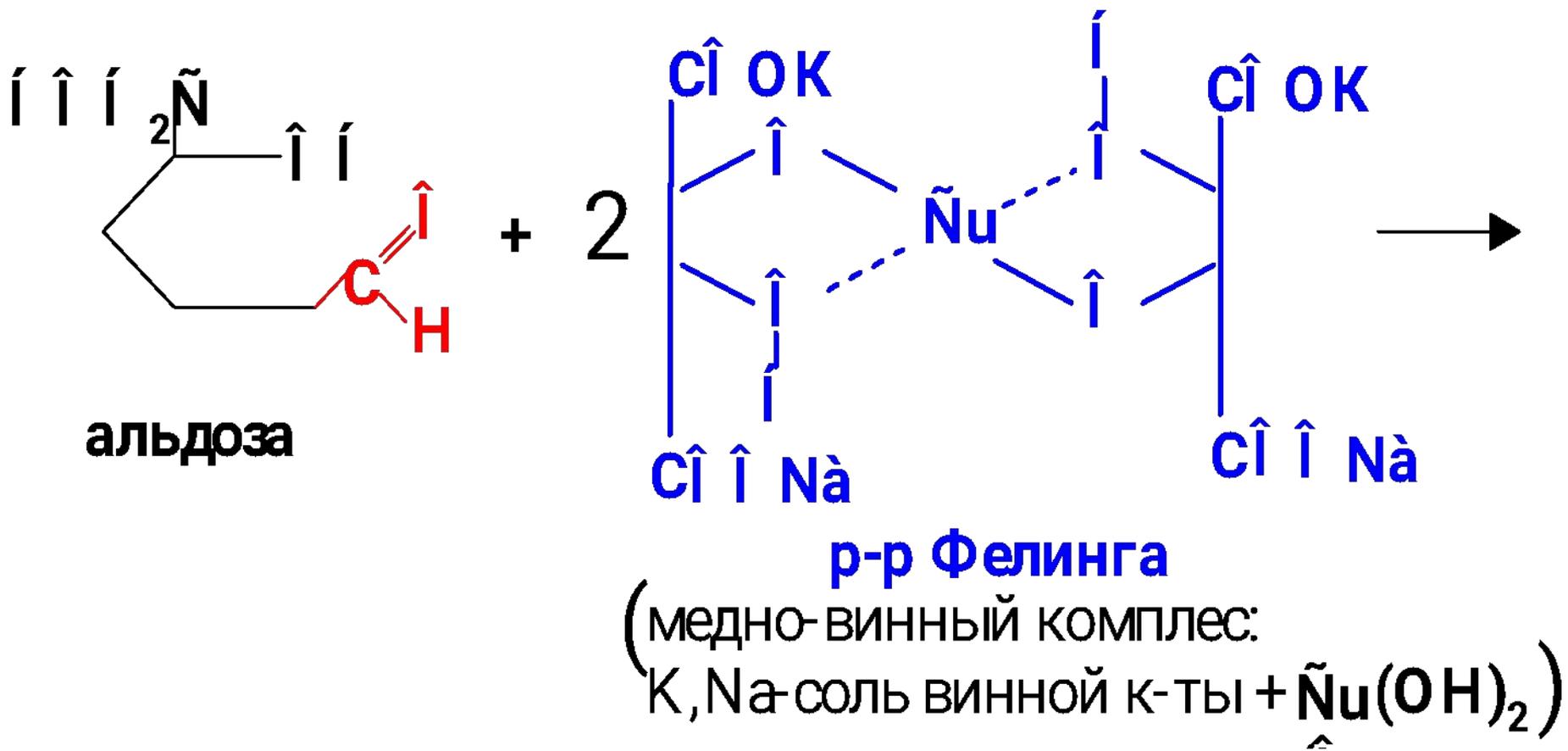
альдоза

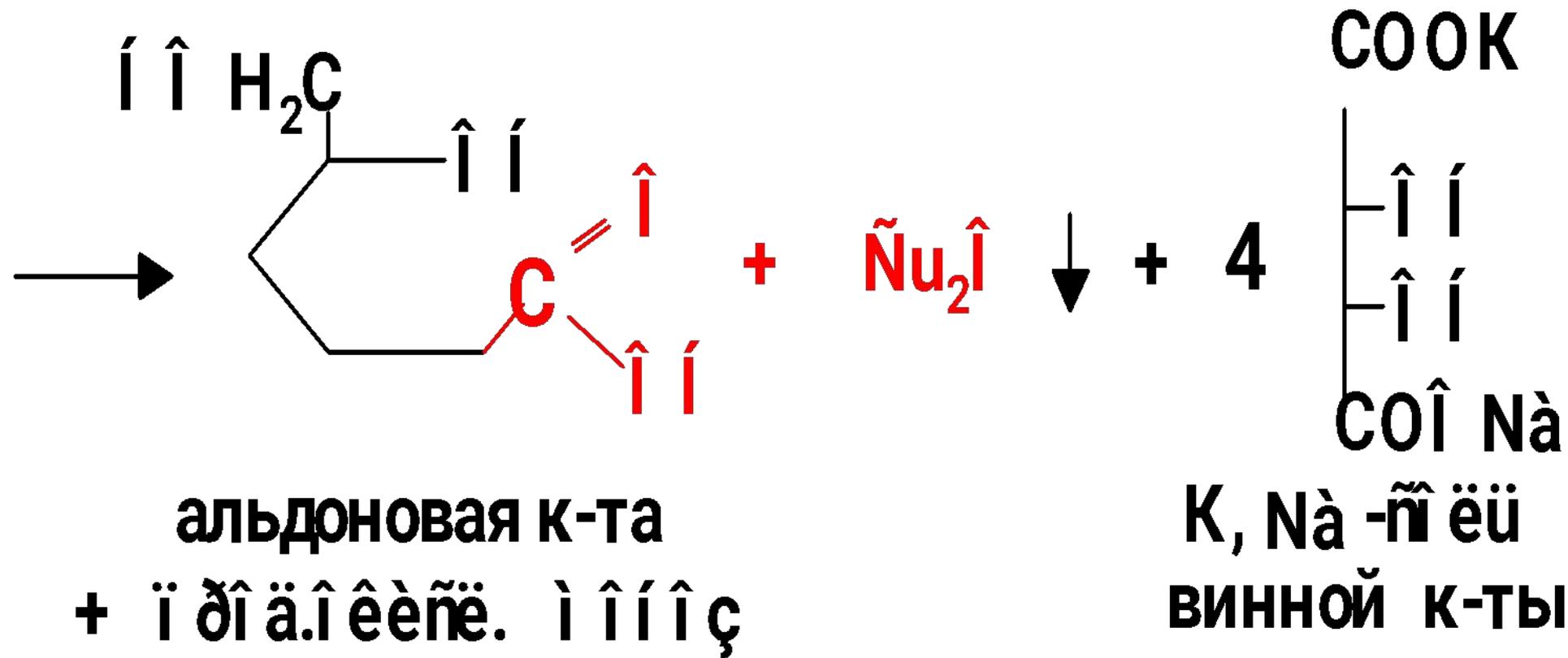


альдоновая  
к-та



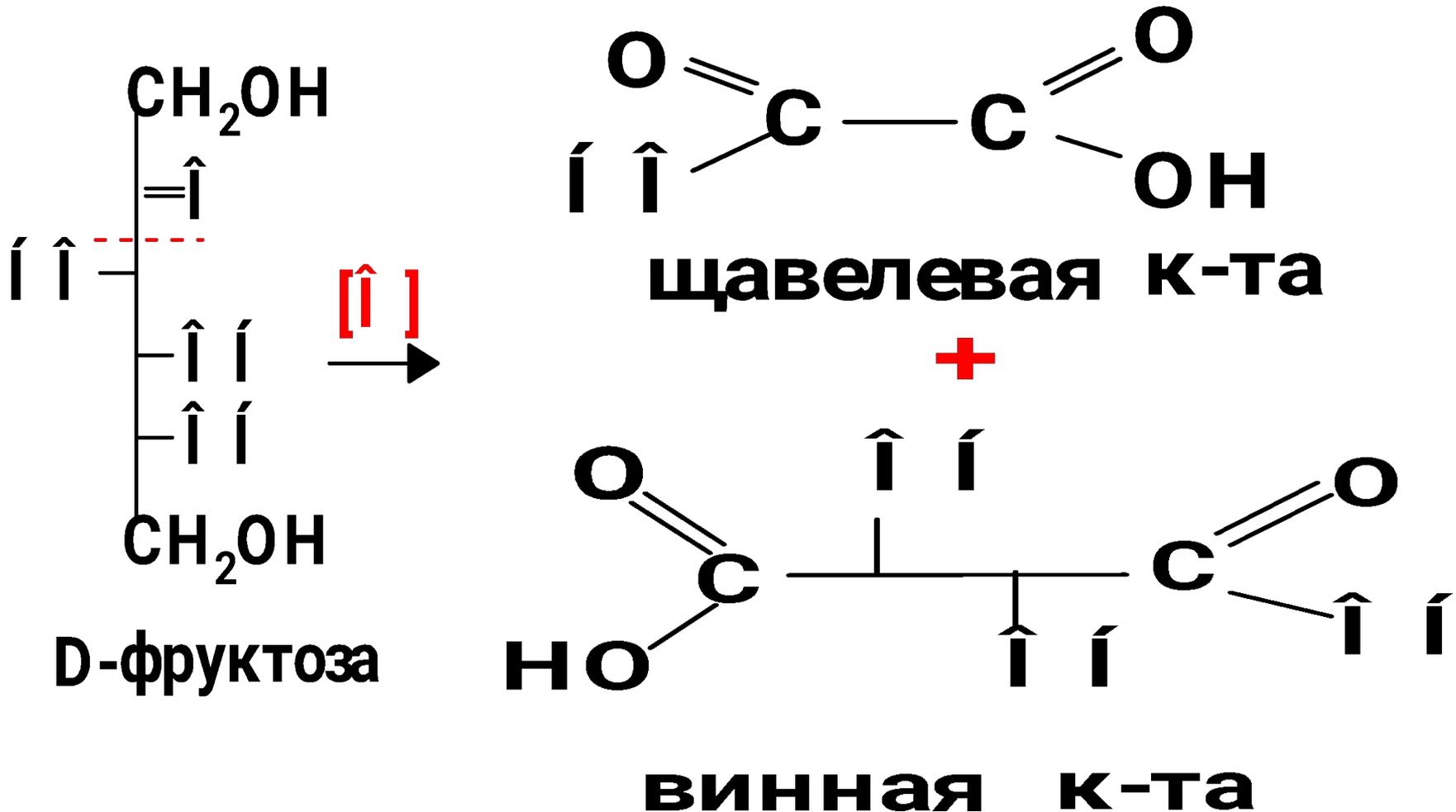
## б) окисление р-ром Фелинга





## 4. Окисление кетоз.

Кетозы окис-ся с расщепл. их молек.:



## II. ПРЕВРАЩЕНИЯ МОНОЗ В СЛАБОЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ.

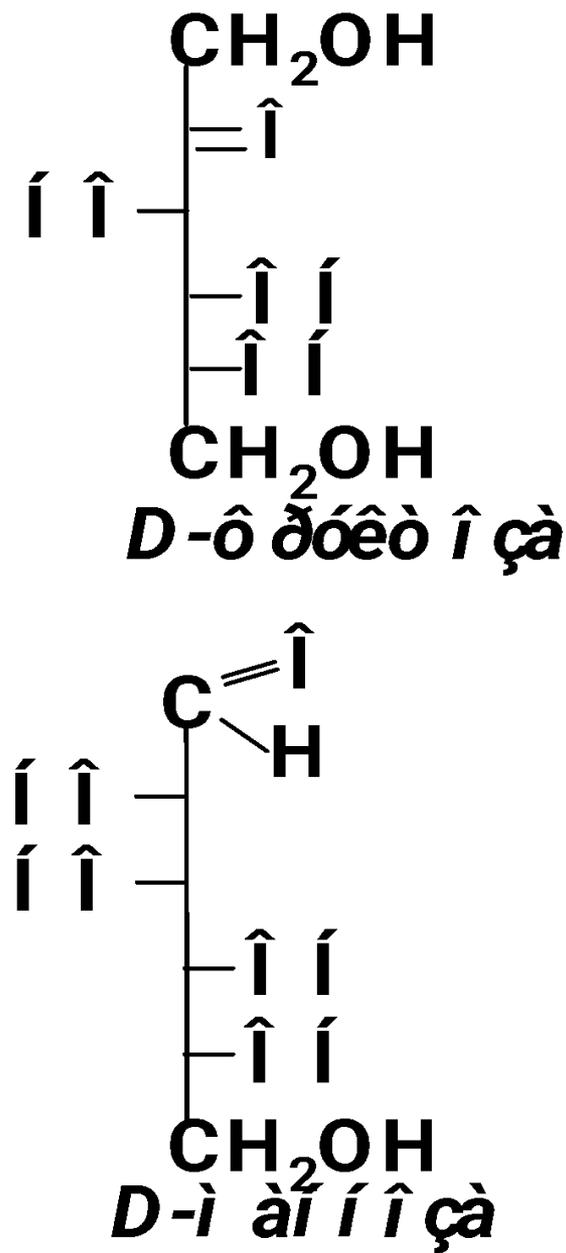
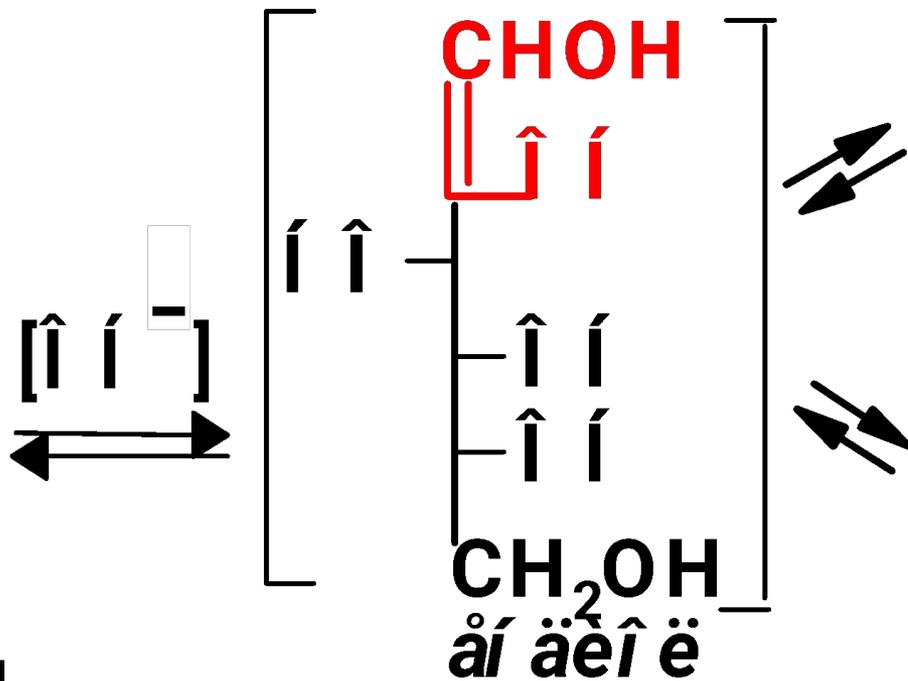
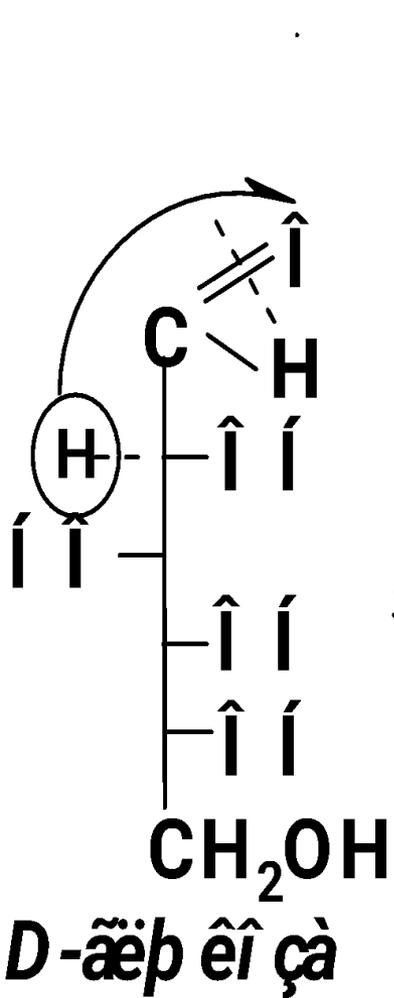
*Эпимеризация и структ. изомериз.*  
*D-Glc, D-Man и D-Fru.*

**Эпимеризация** - измен. конфигур. у **C-2** атома **глюкозы** и **маннозы** в слабощелоч. среде.

Причина- образование ендиола.

**Ендиол** для D-Glc, Man и Fru -общий.

Щелочь способствует енолизации.



D-глюкоза и D-манноза –эпимеры;  
D-фруктоза –структ. изомер

### **III. ДЕГИДРАТАЦИЯ И ЦИКЛИЗАЦИЯ В ПРИСУТ. МИНЕР. КИСЛОТ.**

#### **ОТЛИЧИЕ ПЕНТОЗ ОТ ГЕКСОЗ**

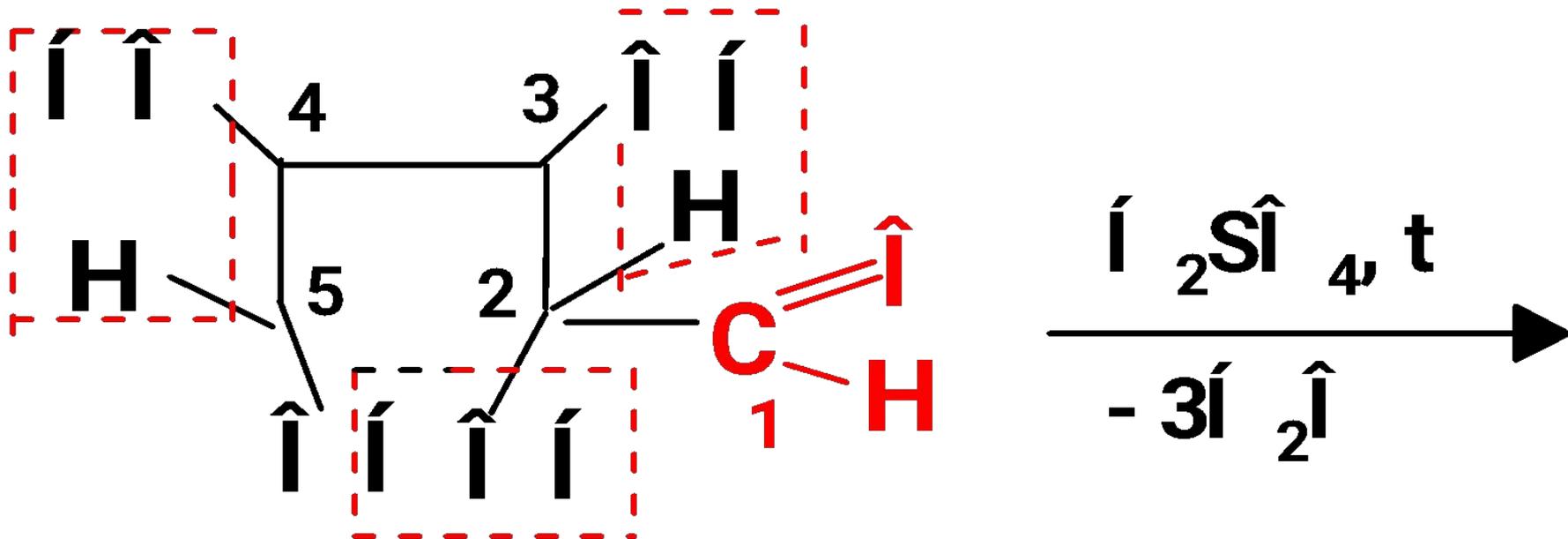
Пентозы при  $T^\circ$  с умерен. разб. HCl  
или с  $H_2SO_4$  образ. **ФУРФУРОЛ** –  
ароматич. гетероциклич. альдегид.

Гексозы в аналог. усл. образ.

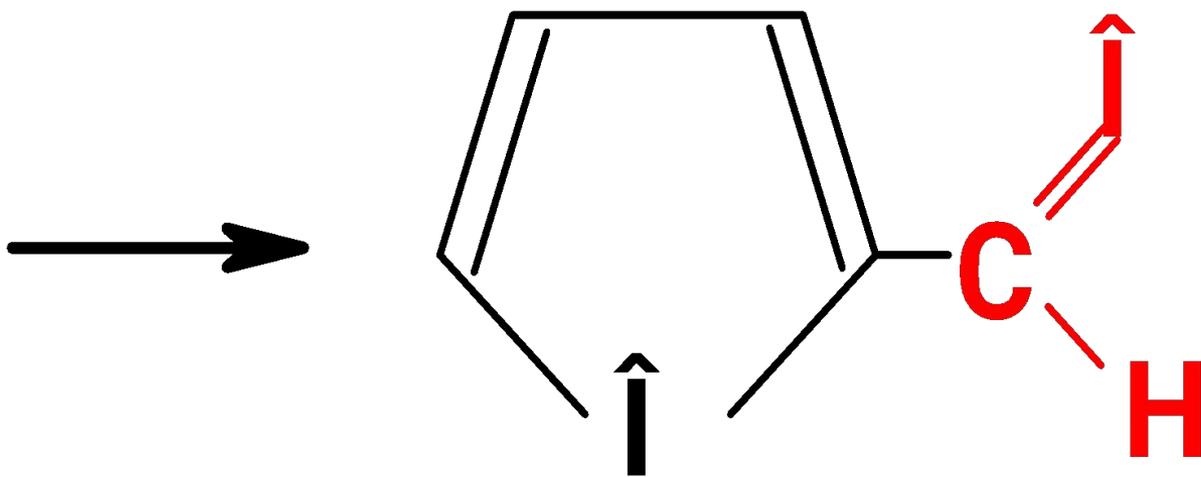
**$\alpha'$ -гидроксиметилфурфурол,**

котор. разлаг. до

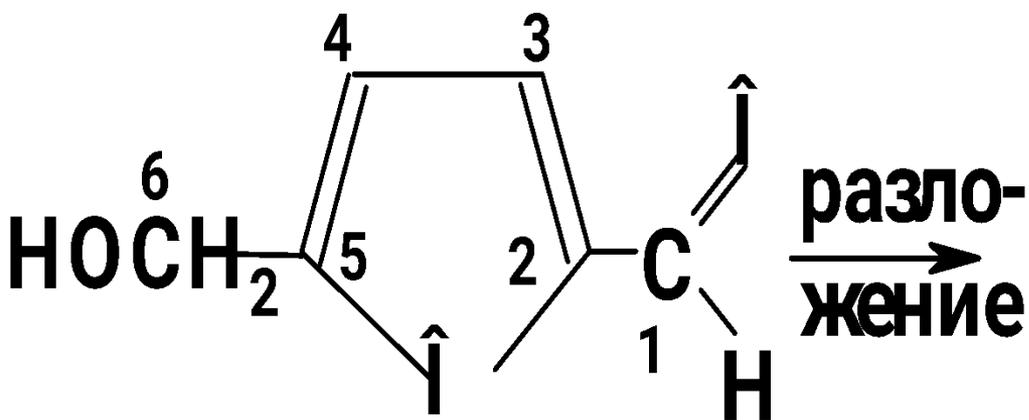
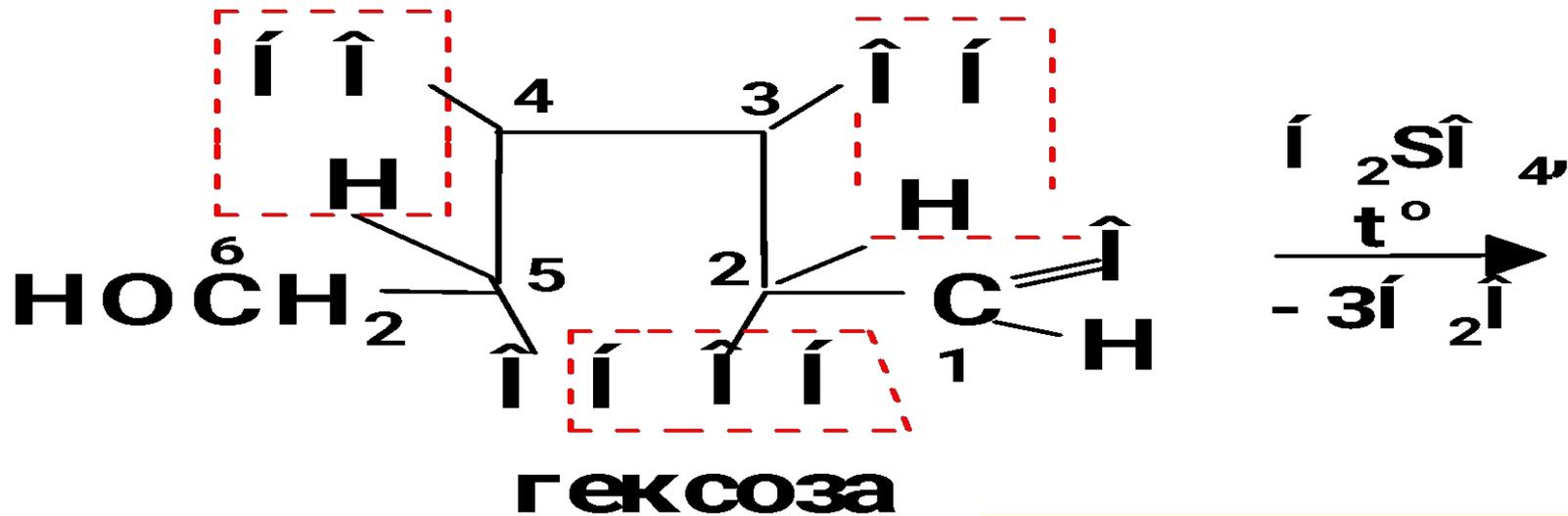
левулиновой и HCOOH к-т.



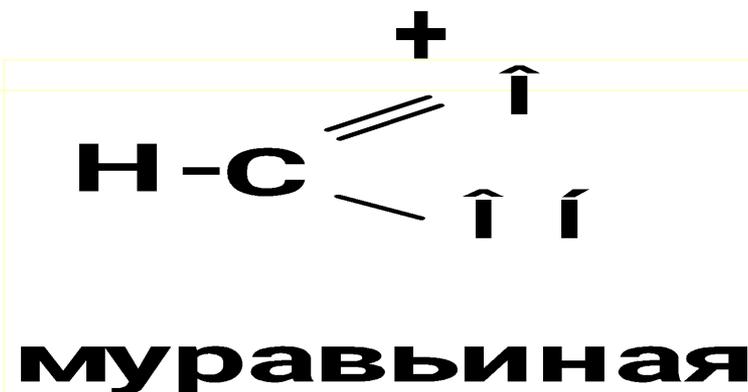
пентоза



фурфурол



**5-гидроксиметил-  
фурфурол**



## ***IV. ВОССТАНОВЛЕНИЕ МОНОЗ.***

Восстан. м/с НI до 2-йодалканов →  
**доказ-во неразветвл. С-цепи.**

Продукт восст. м/с (кат. NaBH<sub>4</sub>)  
→полиолы (многоатомные спирты):

**D-Glc → D-сорбит,**

**D-Man → D-маннит,**

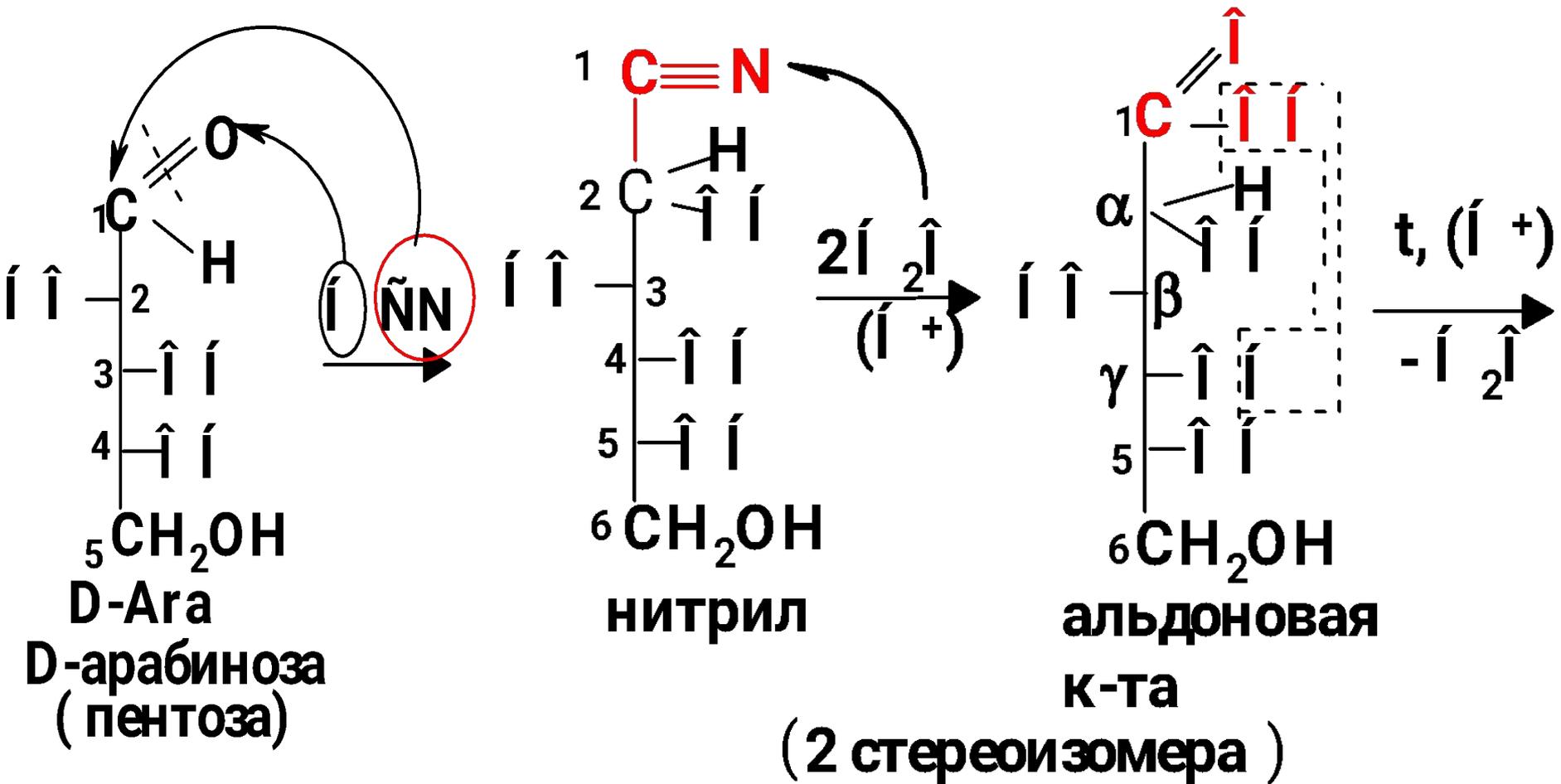
**D-Gal → D-дульцит,**

**D-Fru → D-сорбит + D-маннит.**

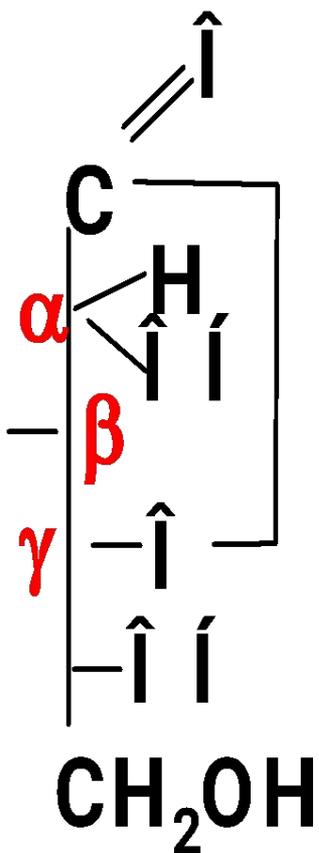
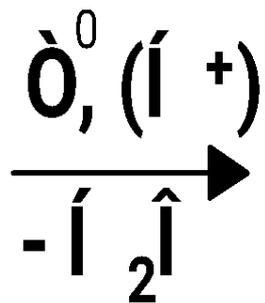


# V. P-ция моноз с N- нуклеофилами.

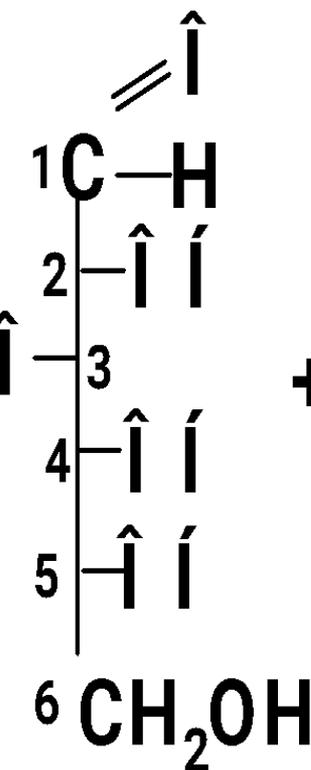
## 1. P-ция с HCN. Удлинение C-цепи.



лактонизация

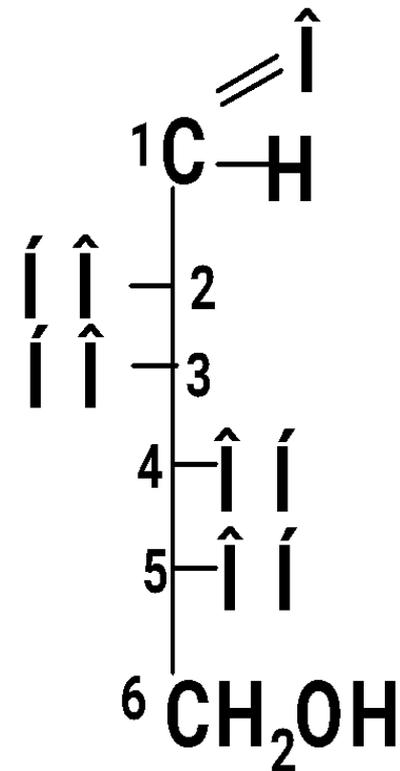


$\gamma$ -лактон



D-Glc

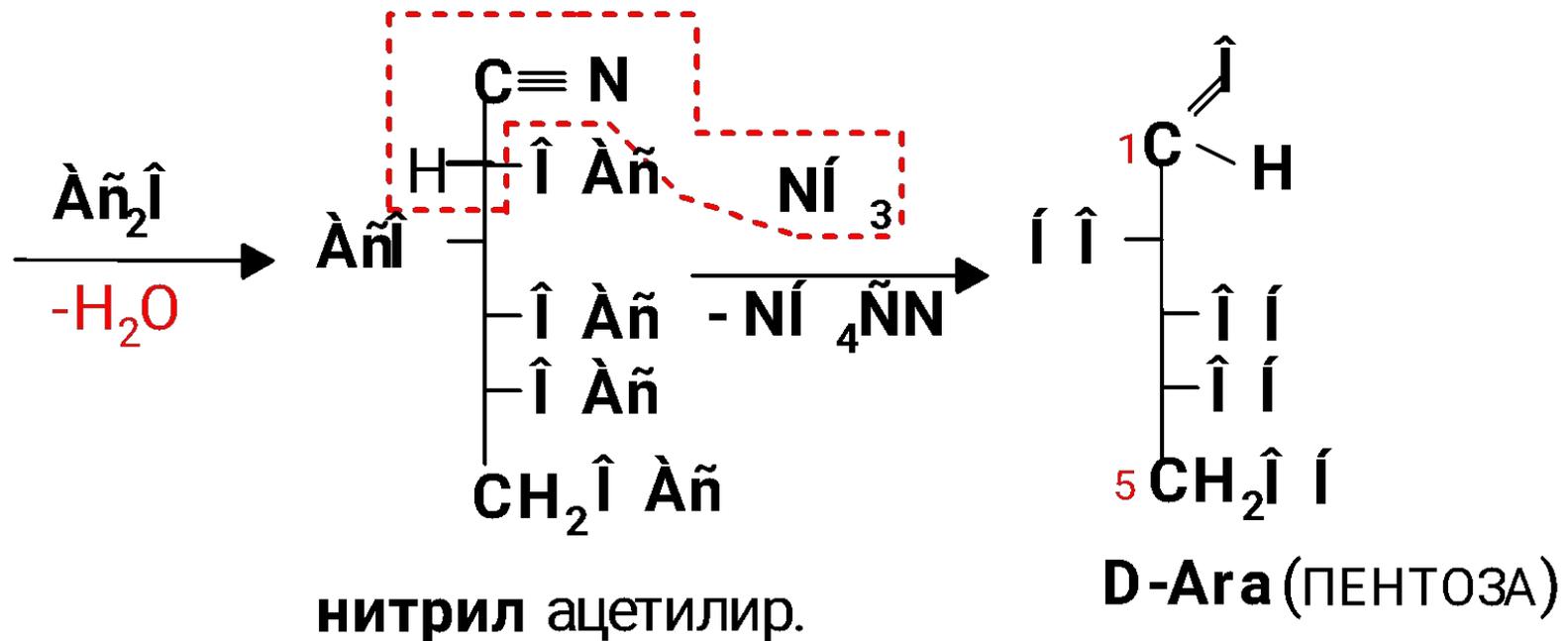
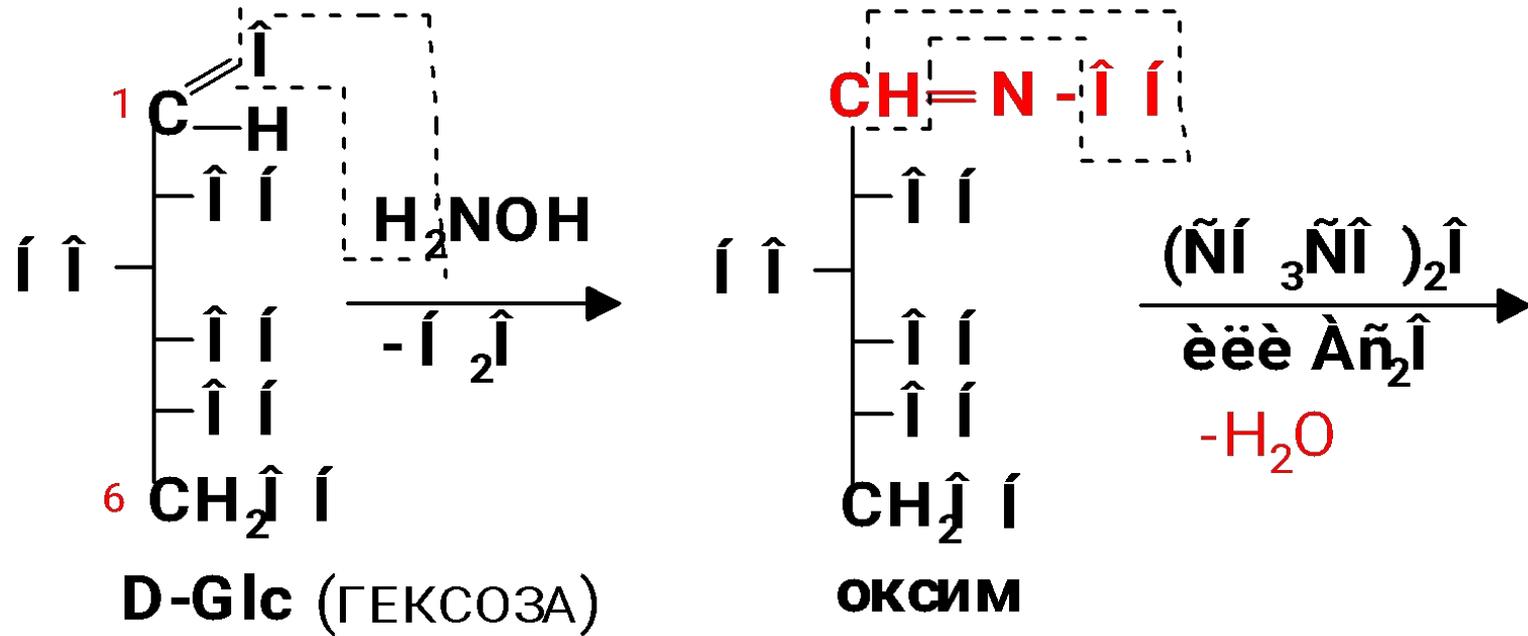
+



D-Man

гексозы

## 2. P-ЦИЯ С NH<sub>2</sub>OH . УКРОЧЕНИЕ C- ЦЕПИ.



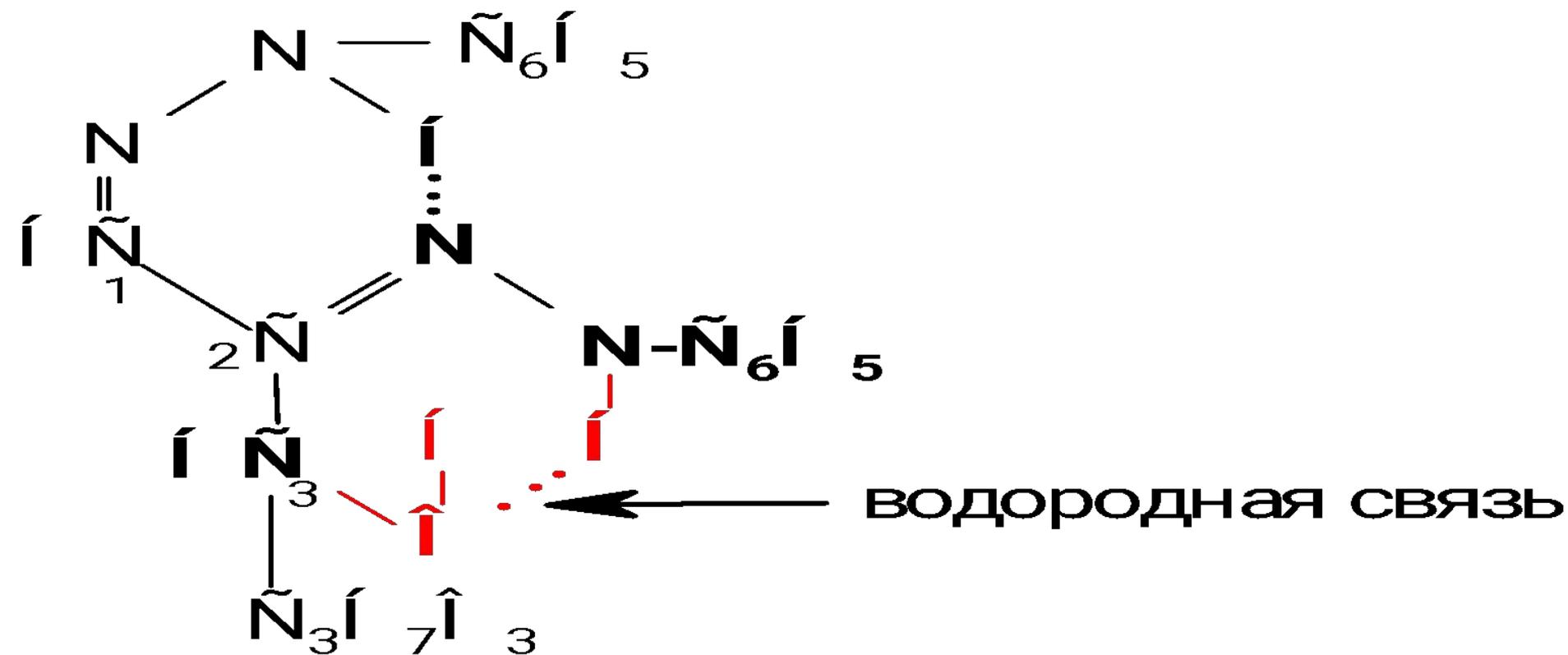




## Р-ция останавл. на С-2 и с участием

### С-3 атома дальше не идет, т.к.

свобод. пара электр. ОН-гр. при С-3 участв. в образ. дополнит. водородной связи (С–О···Н–N). Это объясняет стабильность фенилозона и исключ. участие ОН-гр. в дальн. превращениях.



# ***Р-ЦИИ МОНОЗ С УЧАСТ. ОН-ГРУПП***

В р-циях **алкилир.** и **ацилир.** монозы  
***реагир. только в ЦИКЛИЧ. ФОРМЕ.***

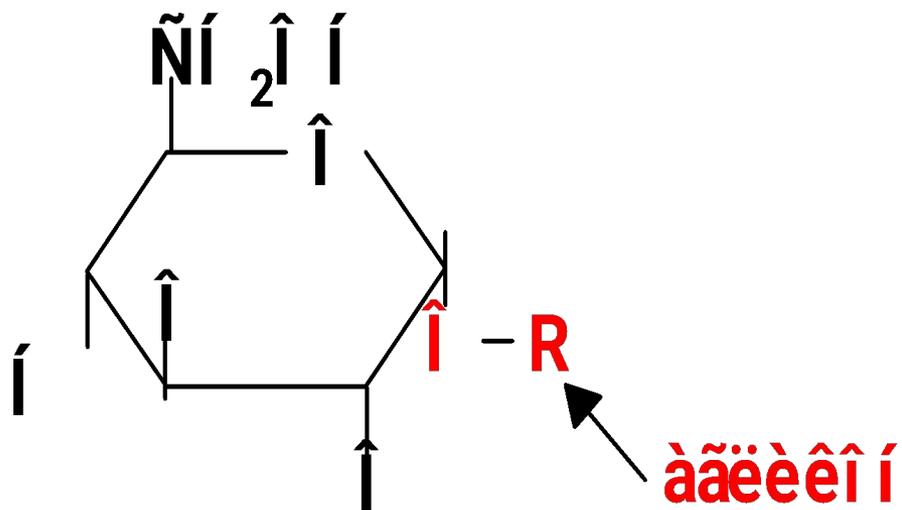
## ***VI. Р-ции алкилир. моноз***

***1. Алкил-ние полуацет. (гликозид.) ОН-гр.  
Гликозиды.***

**Гликозиды–прод-ты алкилир. (арилир.)  
моноз по полуац. (гликозидной) ОН-гр.**

**По хим. структуре гликозиды → **ацетали.****

**Несахарн. компонент гликозида → **агликон.****



**РЕАГ-ТЫ: ROH, ArOH (kt: H<sup>+</sup>).**

**CH<sub>3</sub>OH (ROH) в присутс. kt HCl алкилир.  
только полуацет. (гликозидн.) OH-гр.**

**Спиртовые OH-гр. в ЭТИХ условиях  
не алкилир-ся**



## 2. Исчерпывающее алкилир. и последующ. гидролиз

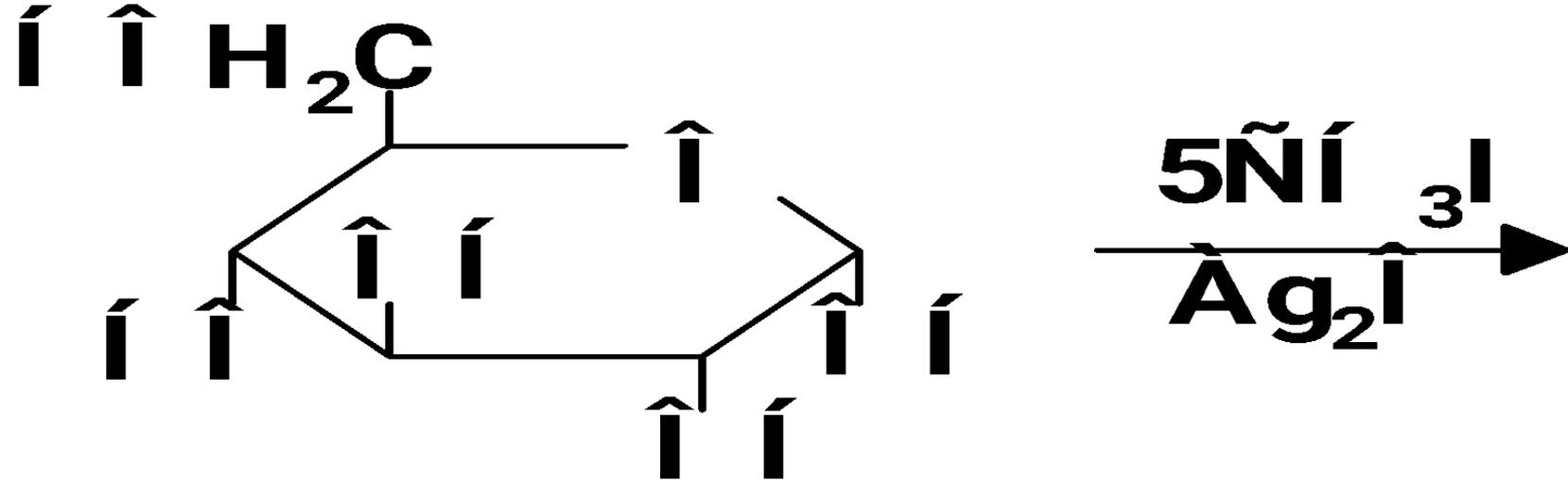
Для исчерпыв. (тотальн.) алкилир. примен. сильные реаг-ты:



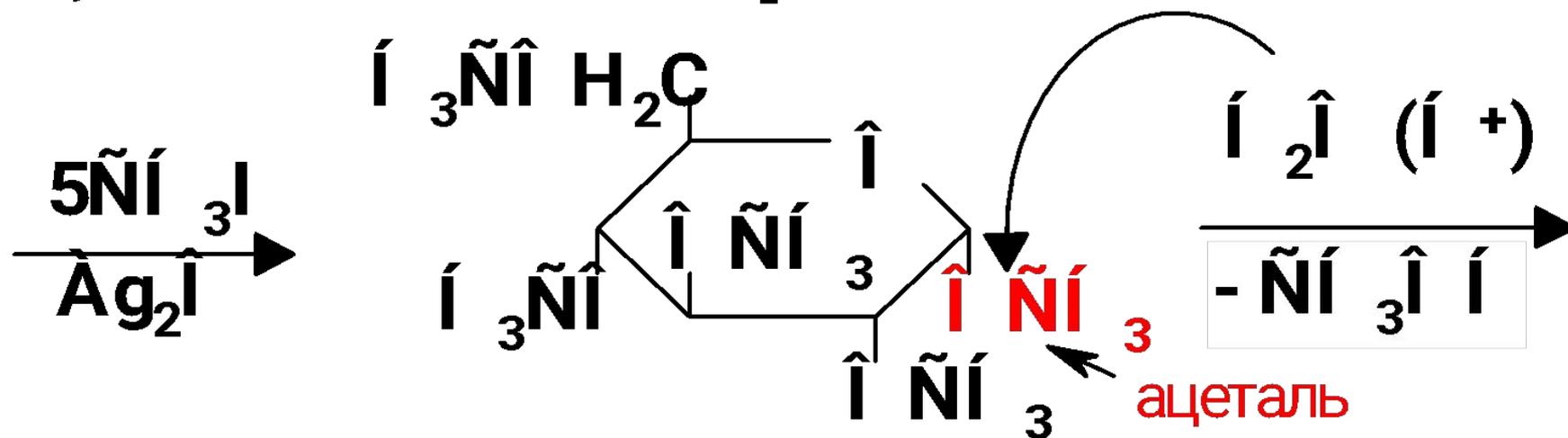
При дейст. разб. минер. к-т на полностью алкилир. м/с идет гидролиз

**только у первого С- атома – ацеталя.**

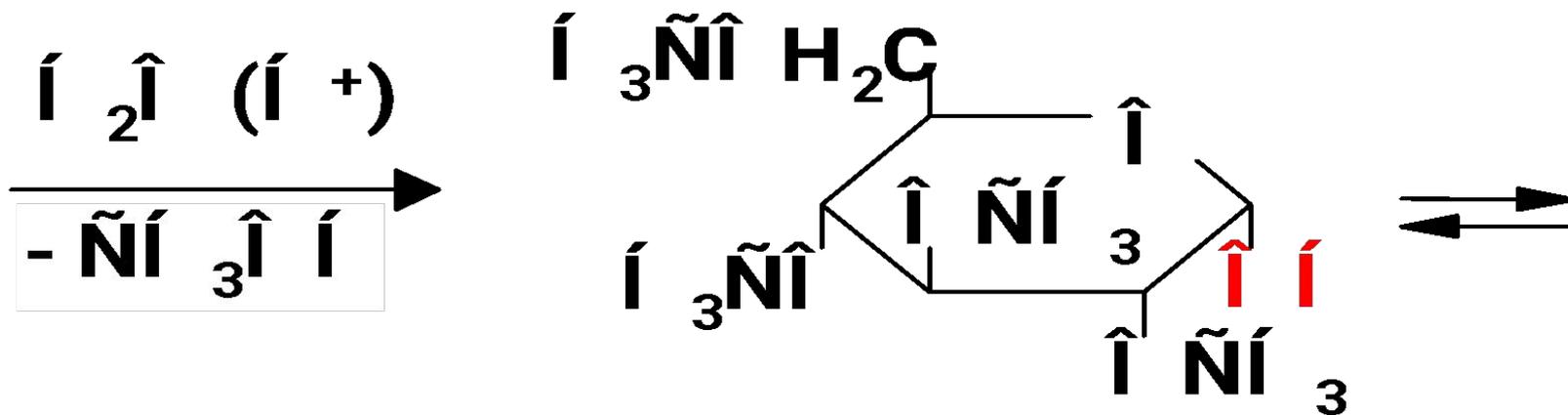
*Остал. метоксигр. ( -OCH<sub>3</sub>) - простые эфиры - устойчив. к кисл. гидролизу*



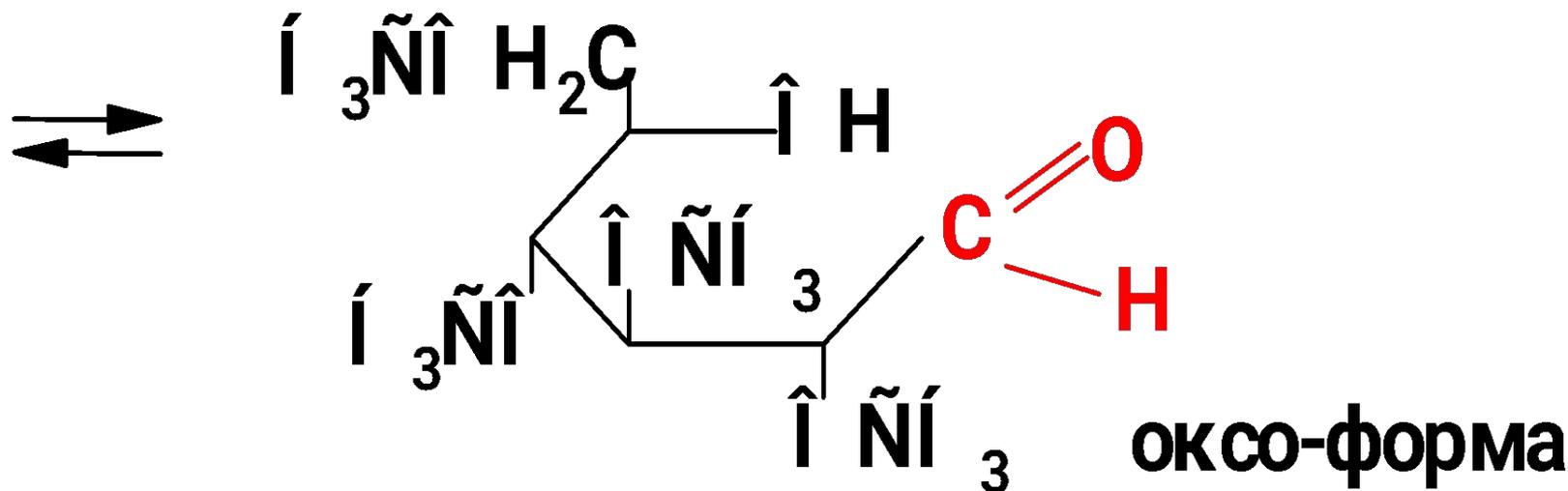
**$\alpha, D$ -глюкопираноза**



**метил- 2,3,4,6-тетра-О-метил-  $\alpha, D$ -  
глюкопиранозид**



**2,3,4,6-тетра-О-метил-  
α, D- глюкопираноза**

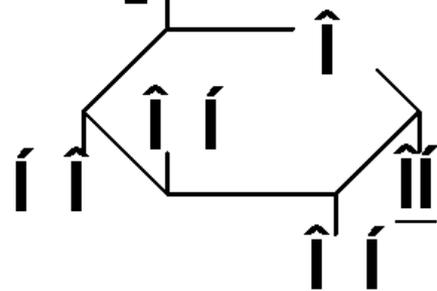


**Метод метилир. прим-ся для определ.  
размера окисного кольца**

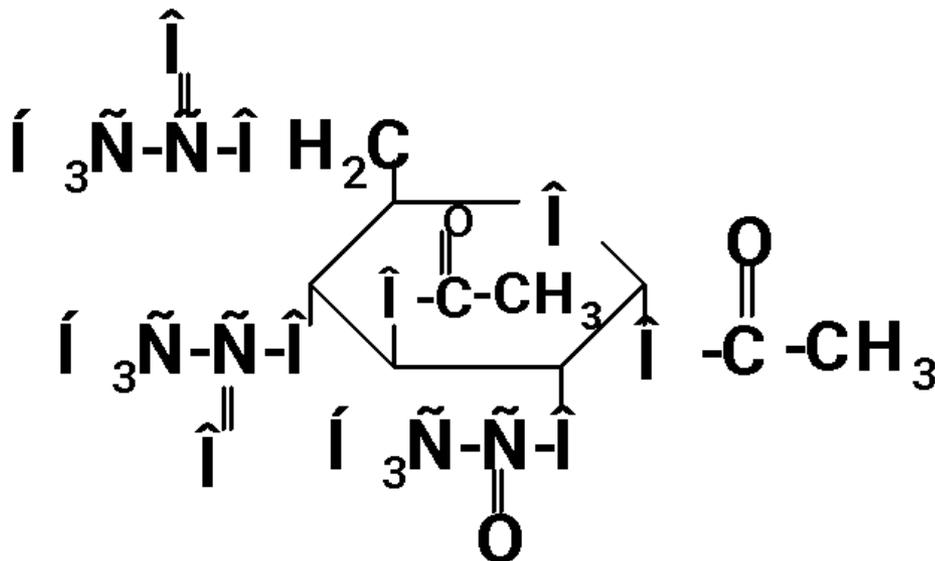
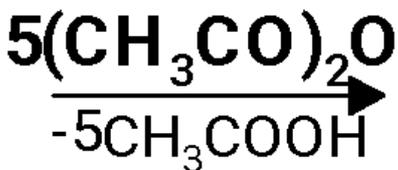
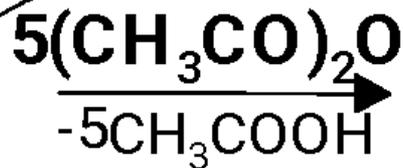
### 3. Ацилирование моноз (всегда исчерпыв.!).

При р-ции ацилиров. моноз  
ангидридами или  
галогенангидридами к-т образ-ся  
**сложные эфиры по всем ОН-группам**

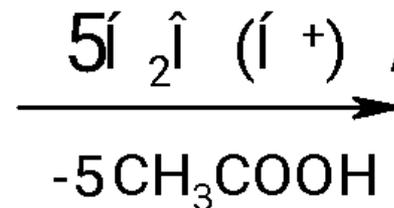
**Гидролиз ацилиров. монозы, т.е.**  
гидролиз сложных эфиров приводит  
к **исходному соединению.**

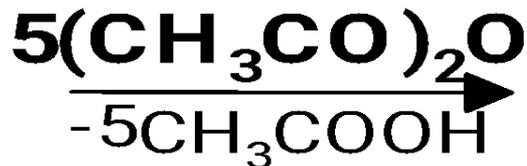
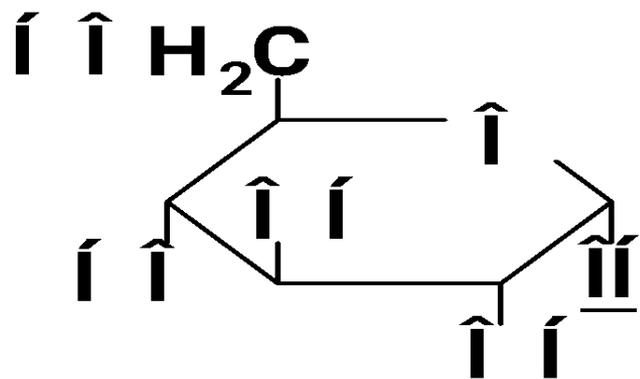


$\alpha, D$ -глюкопираноза

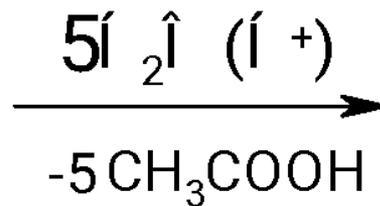
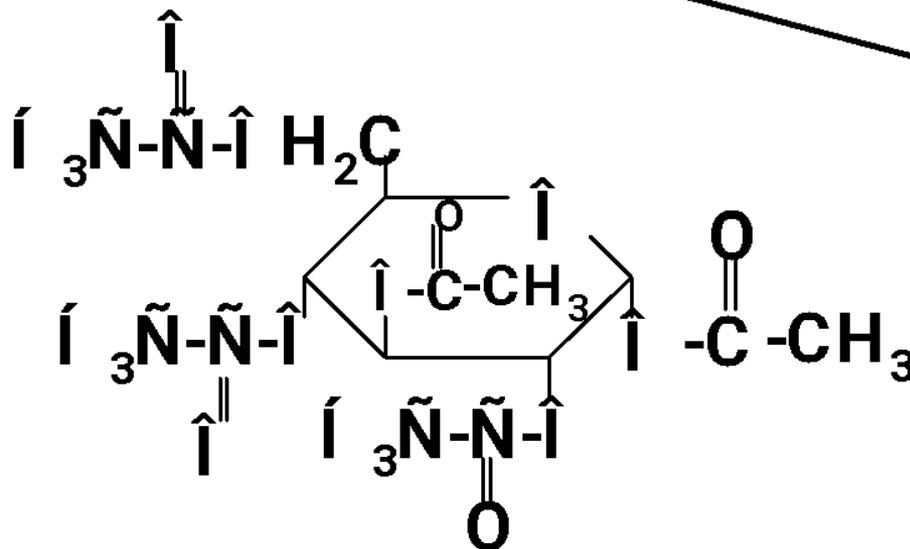
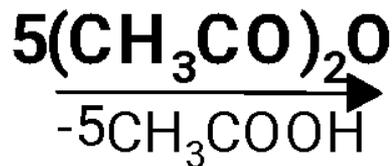
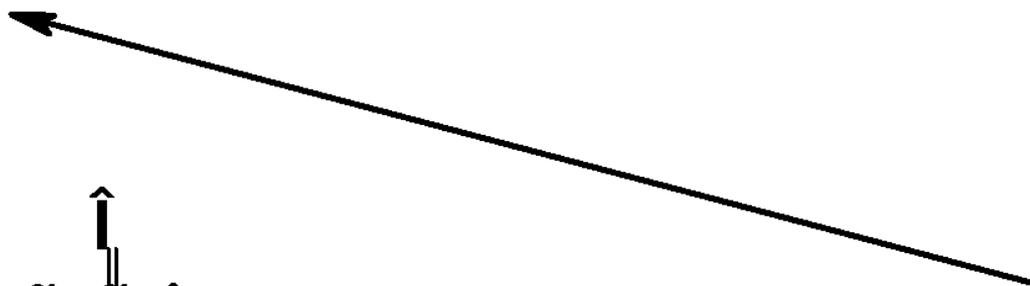


пентаацетия  $\alpha, D$ -глюкопираноза





**α, D- глюкопираноза**



**пентаацетил- α, D-глюкопираноза**

# **ОЛИГОСАХАРИДЫ (2 – 10 ост. моноз)**

**Различают:**

**ДИСАХАРИДЫ (БИОЗЫ):  
2 ост. м/с (наиб. распрост.)**

**трисахариды (триозы): 3 ост. м/с**

**тетраозы, гексаозы и т.п.**

# ОЛИГОСАХАРИДЫ

```
graph TD; A[ОЛИГОСАХАРИДЫ] --> B[Восстанавл-щие]; A --> C[Невосстанав-щие]; B --> D[ГОМОолигосахариды]; C --> D; D --> E[ГЕТЕРОолигосахариды];
```

**Восстанавл-щие**

восстанавл. р-р Фелинга

**Невосстанав-**

**щие**  
невосстанавл. р-р Фелинга

**ГОМО**олигосахариды

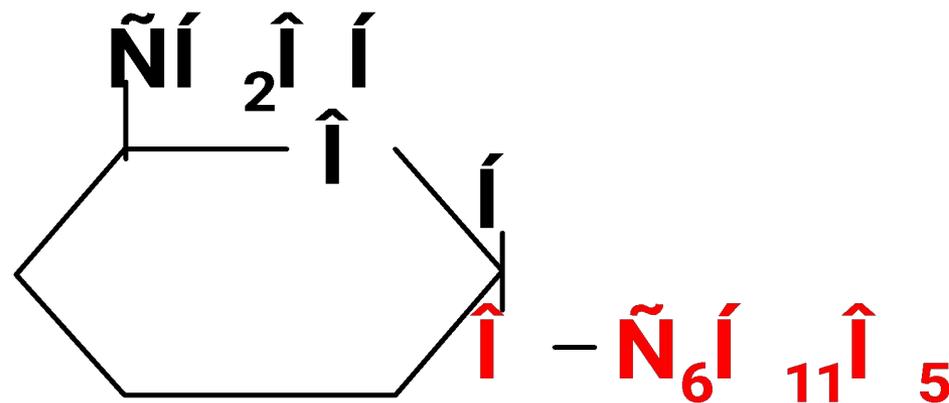
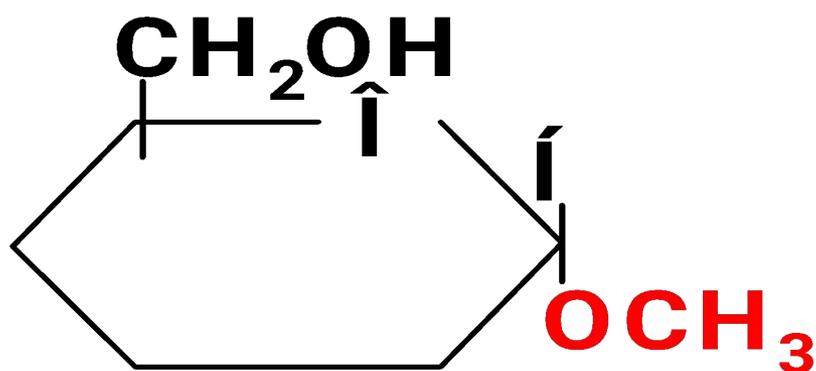
(из одинак. остат моноз)

**ГЕТЕРО**олигосахариды

(из разл. остатк. моноз)

# СТРОЕНИЕ ДИСАХАРИДОВ (БИОЗ)

Все д/с построены по типу гликозидов:



**Метилгликозид**

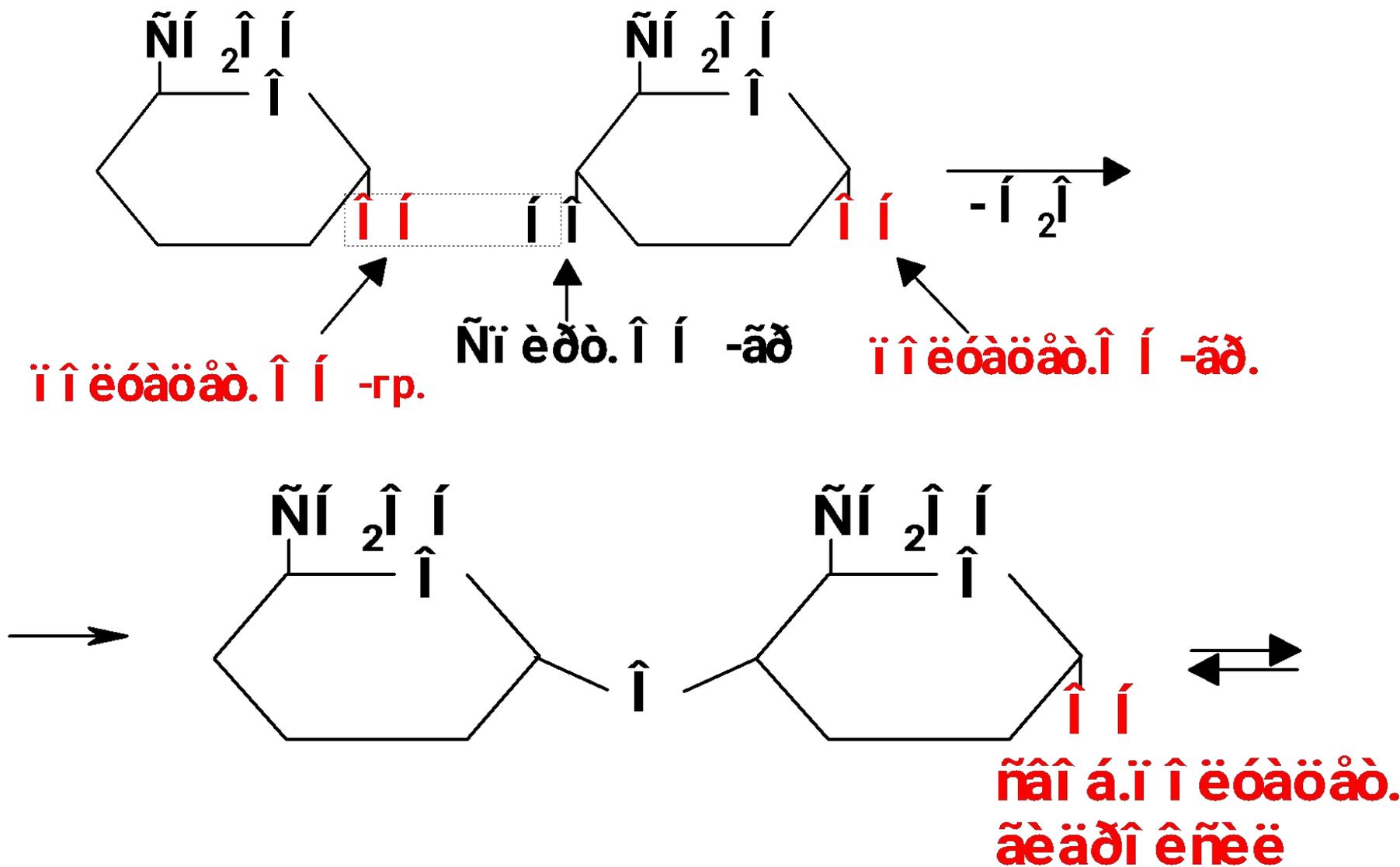
**Дисахарид**

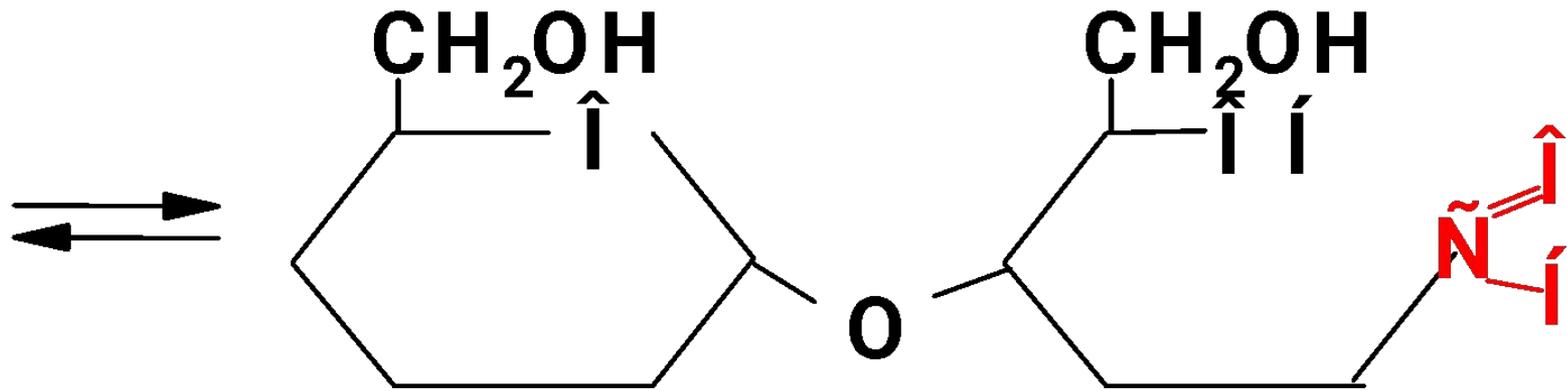
Подобно олигосахар., биозы подраздел. на  
**восставлив.**

(восст.  $\text{Cu}_2\text{O}$  из р-ра Фелинга)

**и невосстанавл.**

# ПРИНЦИП ПОСТРОЕНИЯ. ВОССТАНАВЛ. БИОЗ

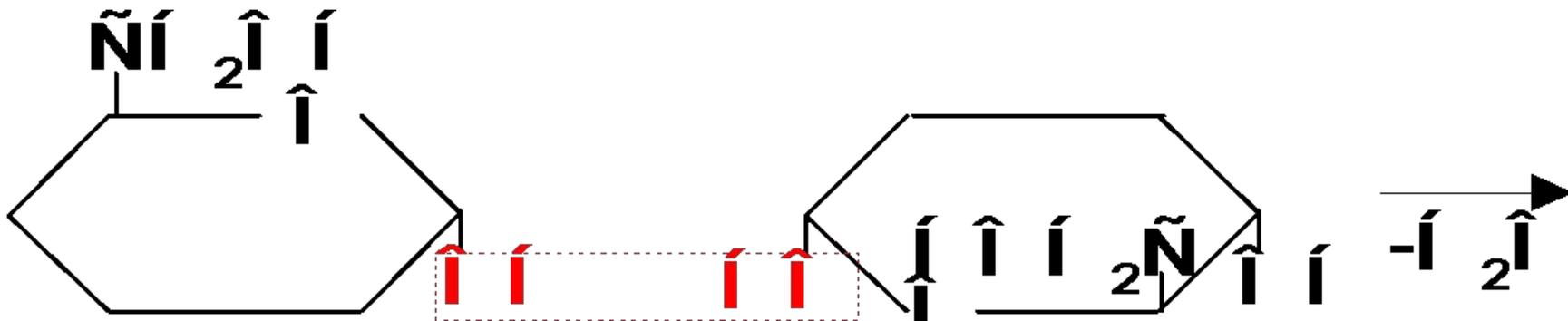




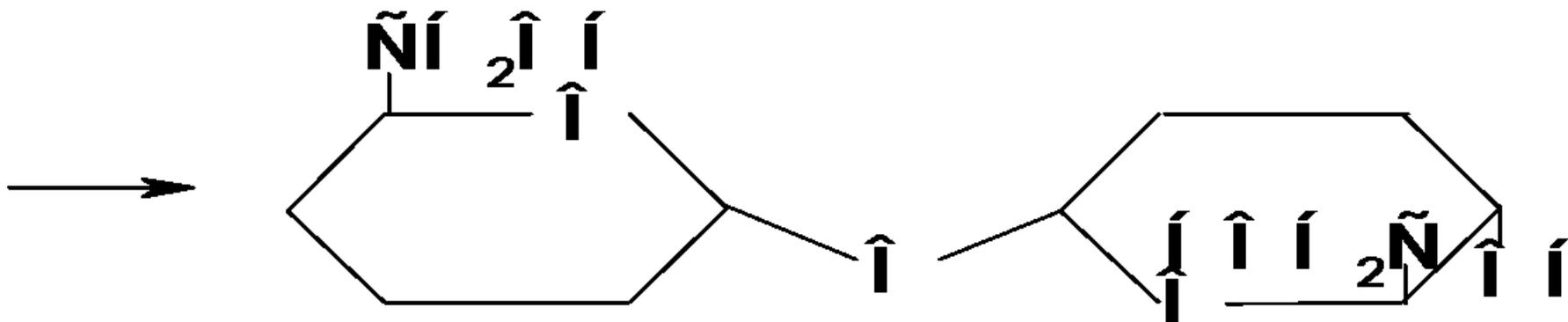
оксо-форма ,

в которой биоза проявл. восст. св-ва

# ПРИНЦИП ПОСТРОЕН. НЕВОССТ. БИОЗ



î áâ ï î ëóàö àòàè. ãèäđî êñèãđ.  
ñâÿçàí û ãëèêî ç ñâÿ ç.



**В мол-ле нет своб.полуацет. ОН-гр.  
- потенциал. альдег.**

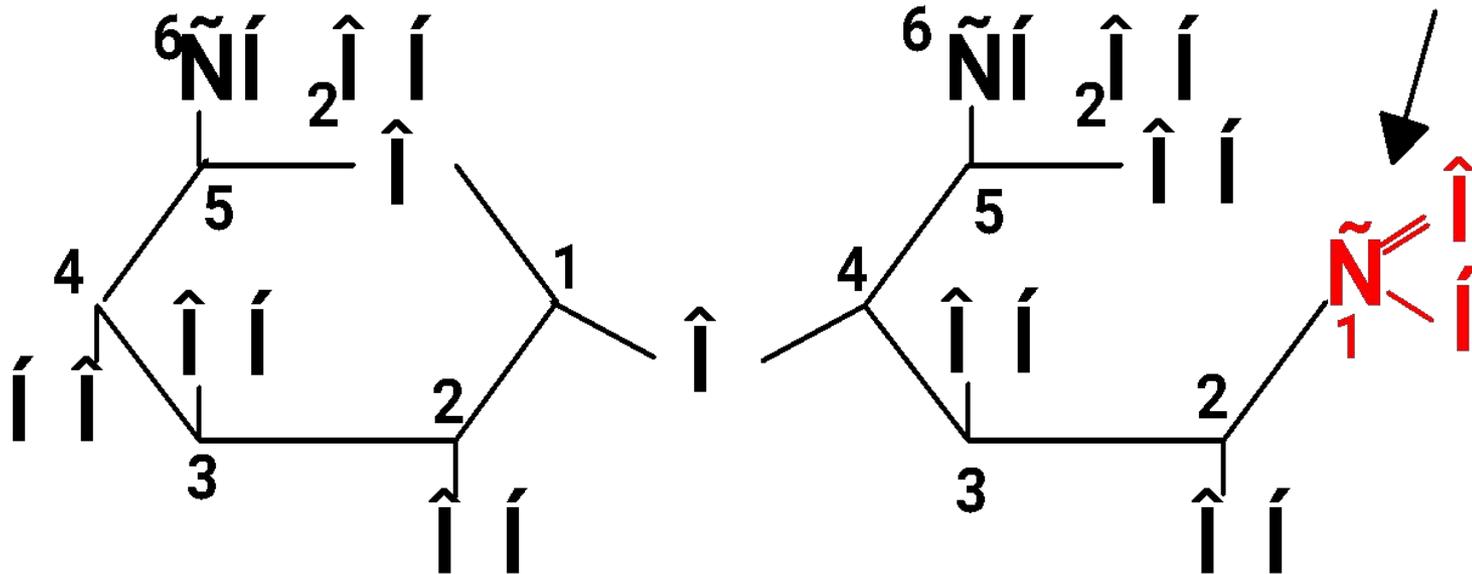
# ВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕ БИОЗЫ

<b>Гомобиозы</b> (глюкозил- глюкозы)	<b>Гетеробиозы</b> (галактозил- глюкозы)
<b>Мальтоза</b> ( $\alpha$ -1→4) <b>Целлобиоза</b> ( $\beta$ -1→4)	<b>Лактоза</b> ( $\beta$ -1→4) <b>Мелибиоза</b> ( $\alpha$ -1→6)



# ОКСО-ФОРМА МАЛЬТОЗЫ

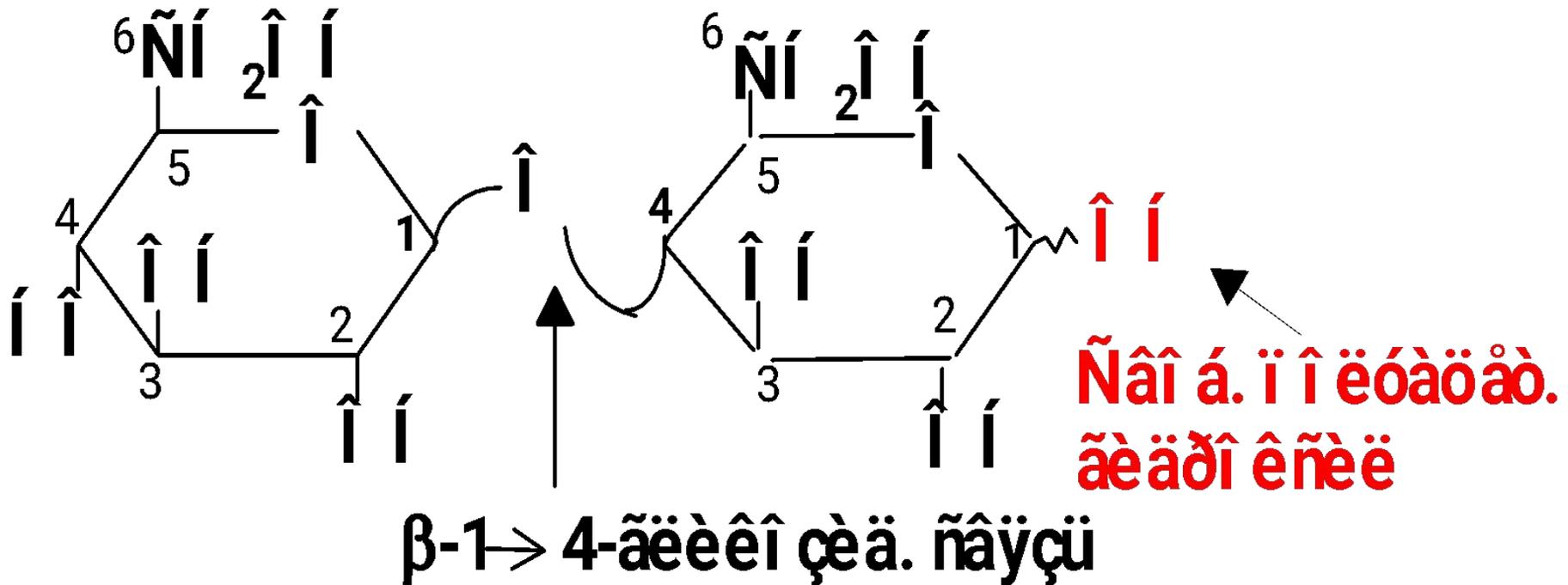
Àî ññòàí î âèòàëüí û à  
ñâî éñòàà



# Целлобиоза

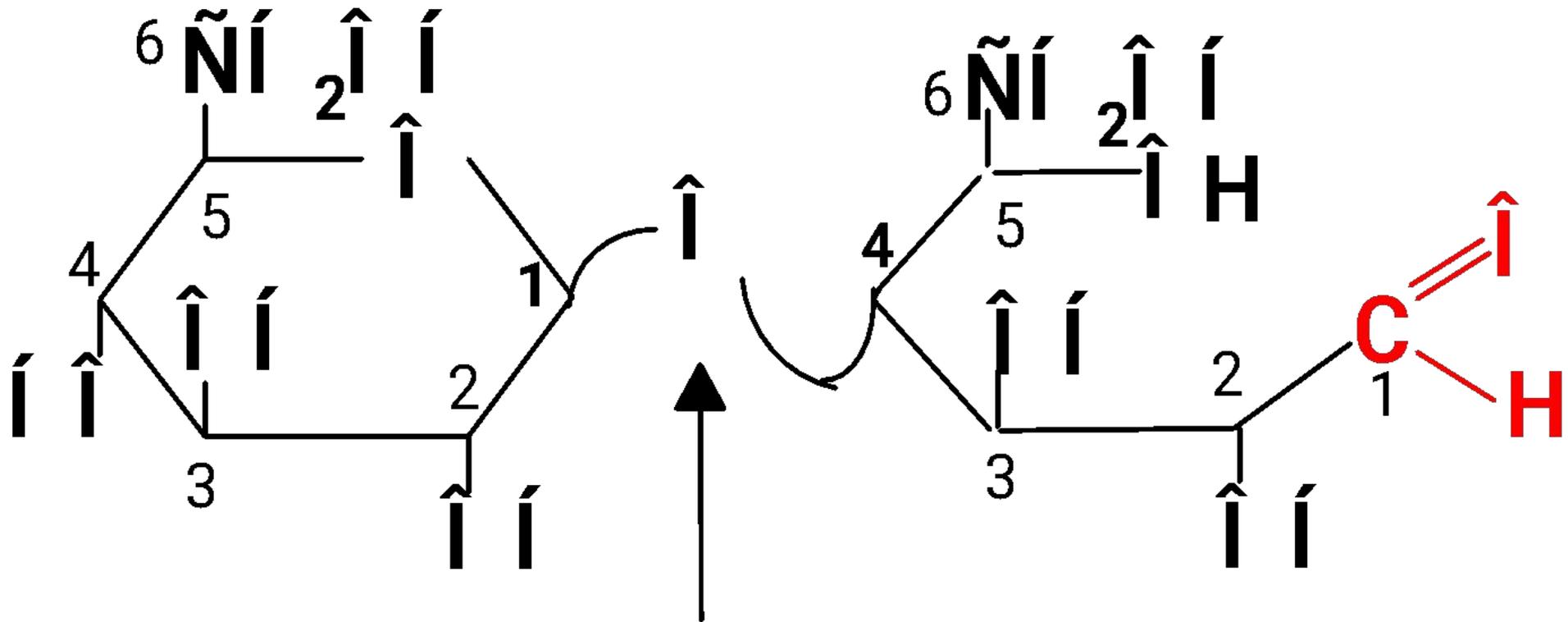
Продукт неполного гидролиза  
клетчатки

$[\alpha] = +30$  град.



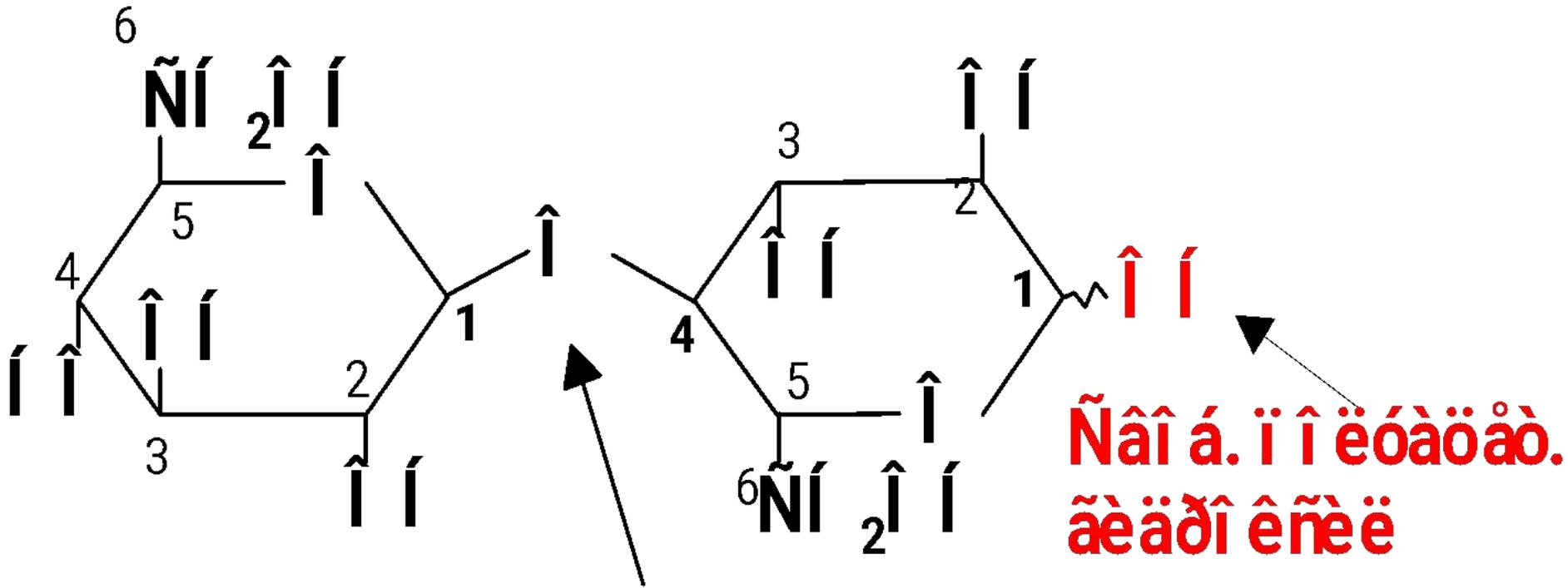
$\beta$ ,D-глюкопиранозил-[1 $\rightarrow$ 4]-D-глюкопираноза или  
4-O- $\beta$ ,D-глюкопиранозил-D-глюкопираноза или  
в сокр. форме  $\beta$ ,D-Glcp-[1 $\rightarrow$ 4]-D-Glcp

# Оксо-форма целлобиозы



$\beta\text{-1} \rightarrow 4\text{-} \text{Glucose} \rightarrow \text{open chain}$

# ДРУГАЯ ЗАПИСЬ ФОР-ЛЫ ЦЕЛЛОБИОЗЫ



$\beta\text{-1} \rightarrow 4$

$\beta\text{-1} \rightarrow 4$   
 $\beta\text{-1} \rightarrow 4$

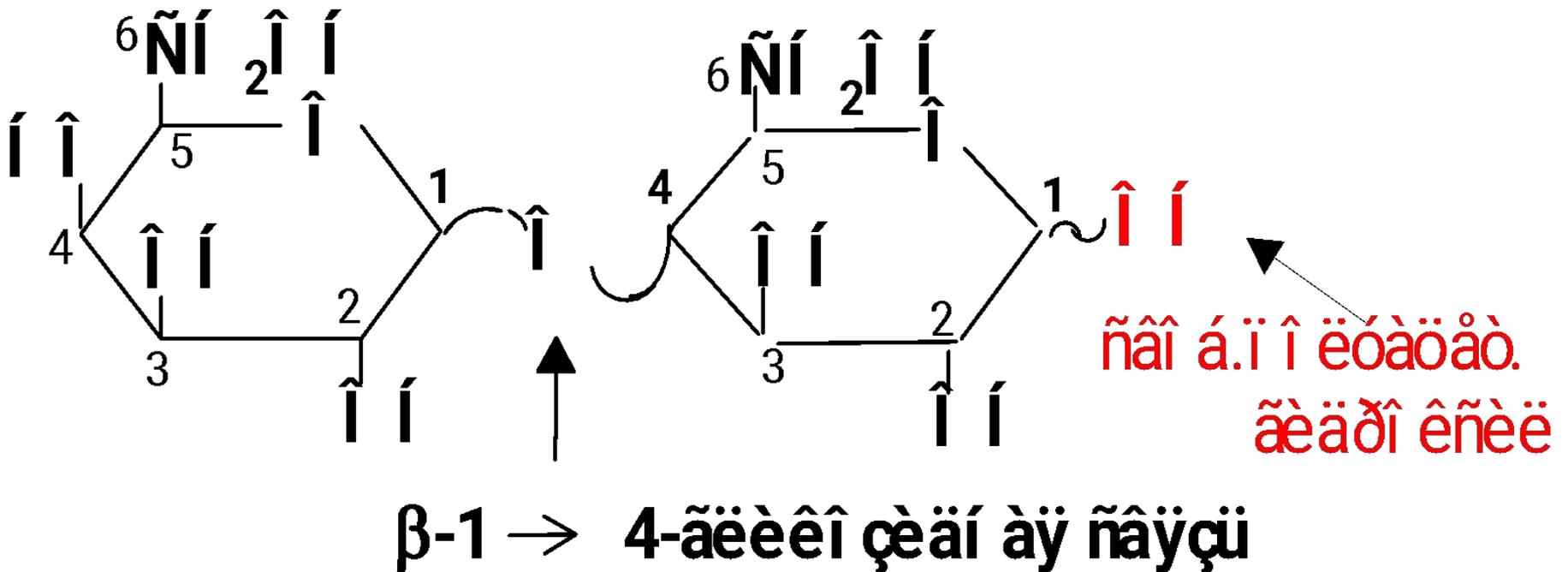
# ВОССТАНАВЛ. ГЕТЕРОБИОЗЫ

## ЛАКТОЗА (молочный сахар)

*4-5% в молоке;*

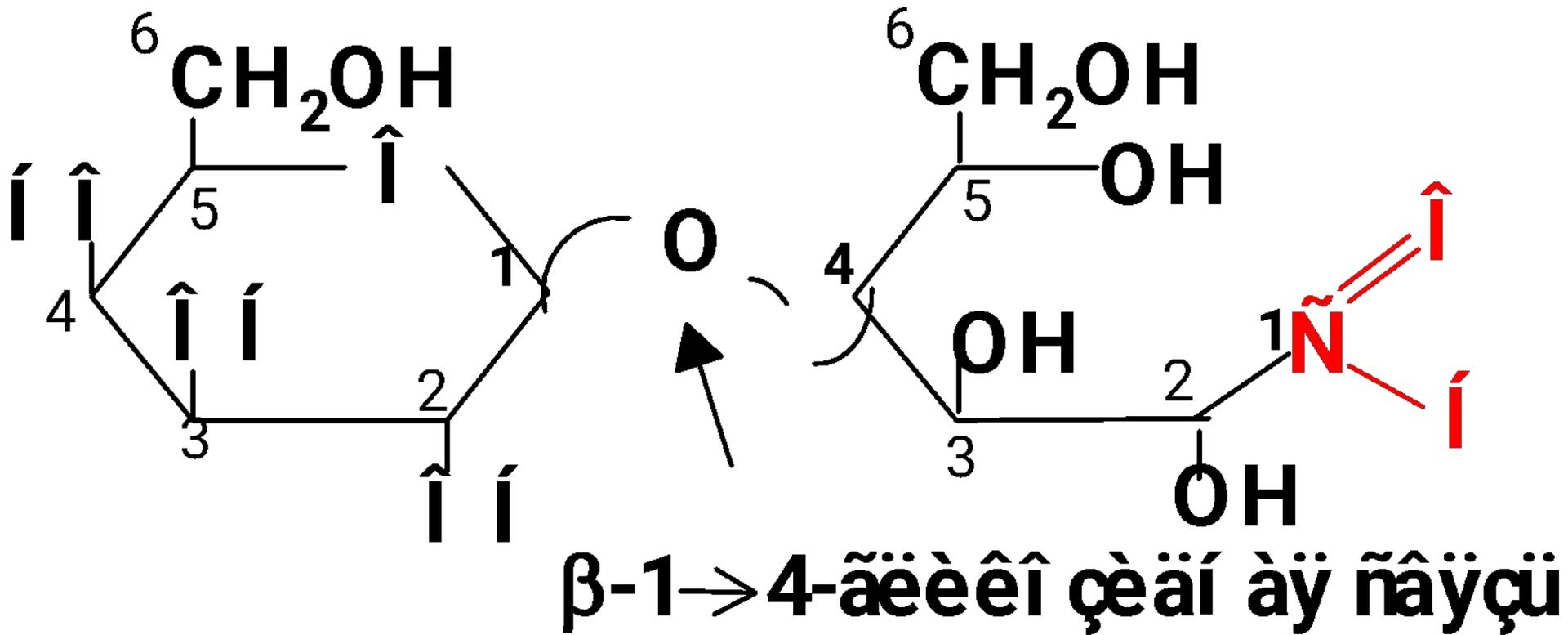
*в 4-5 раз менее сладк., чем сахароза.*

*Уд. вращ.  $[\alpha] \sim + 55$  град.*





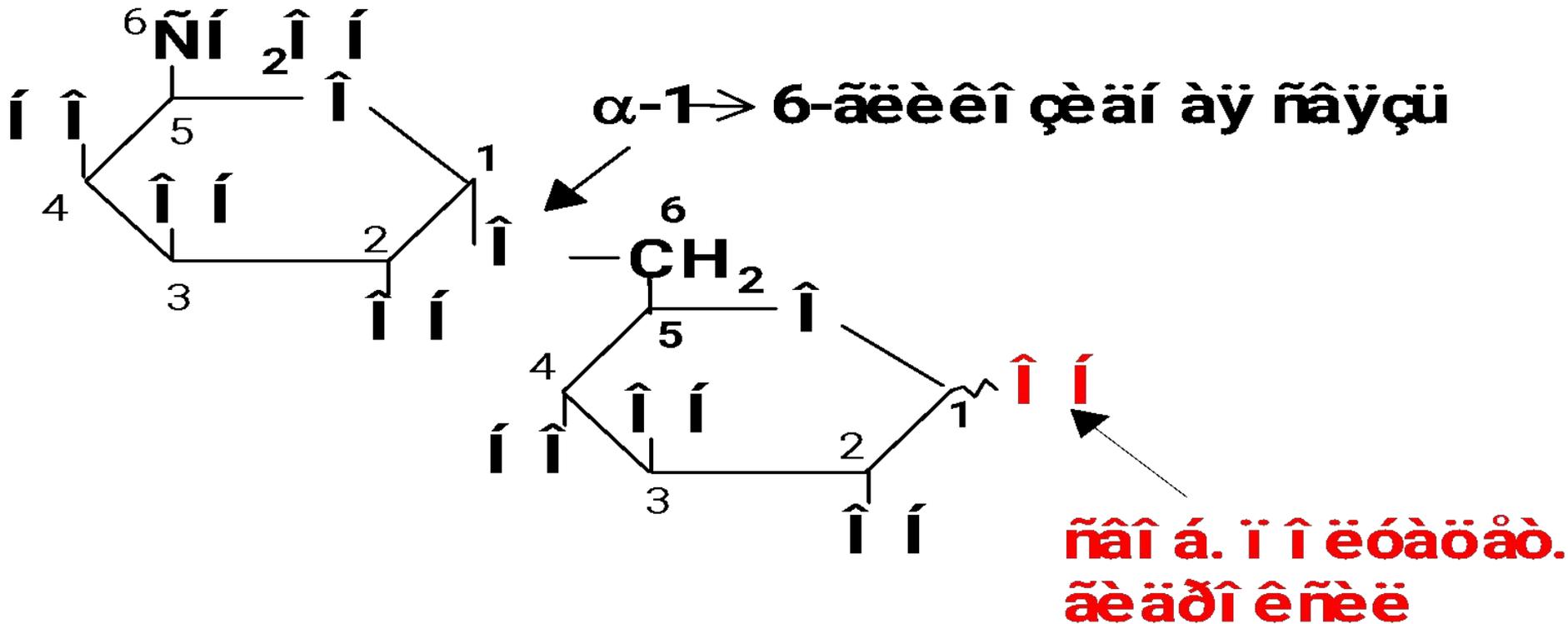
# оксоформа лактозы



# МЕЛИБИОЗА

в составе раффинозы (невосст. трисахар.)

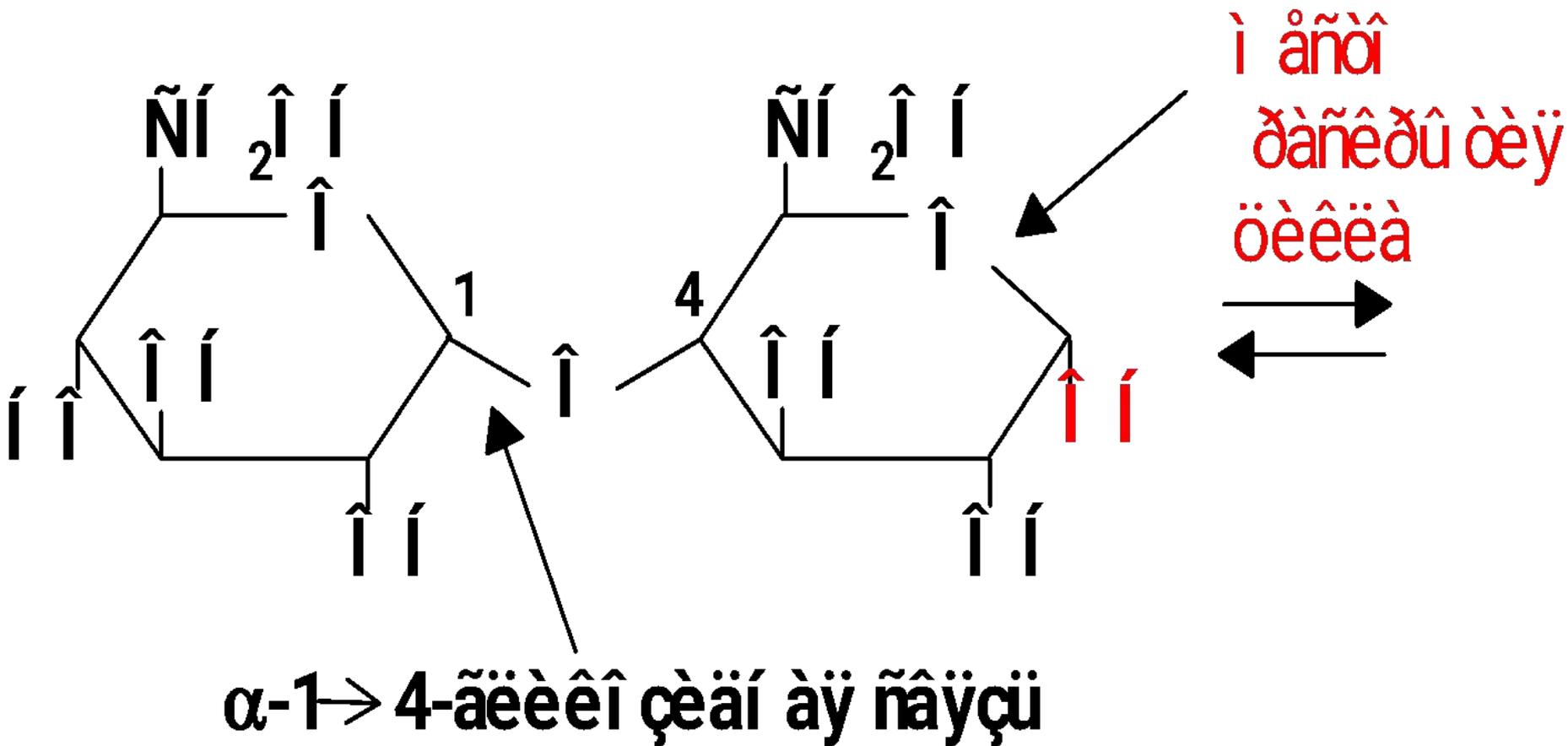
Сладость в 4 раза менее сахарозы;  $[\alpha] = +129,5$  град



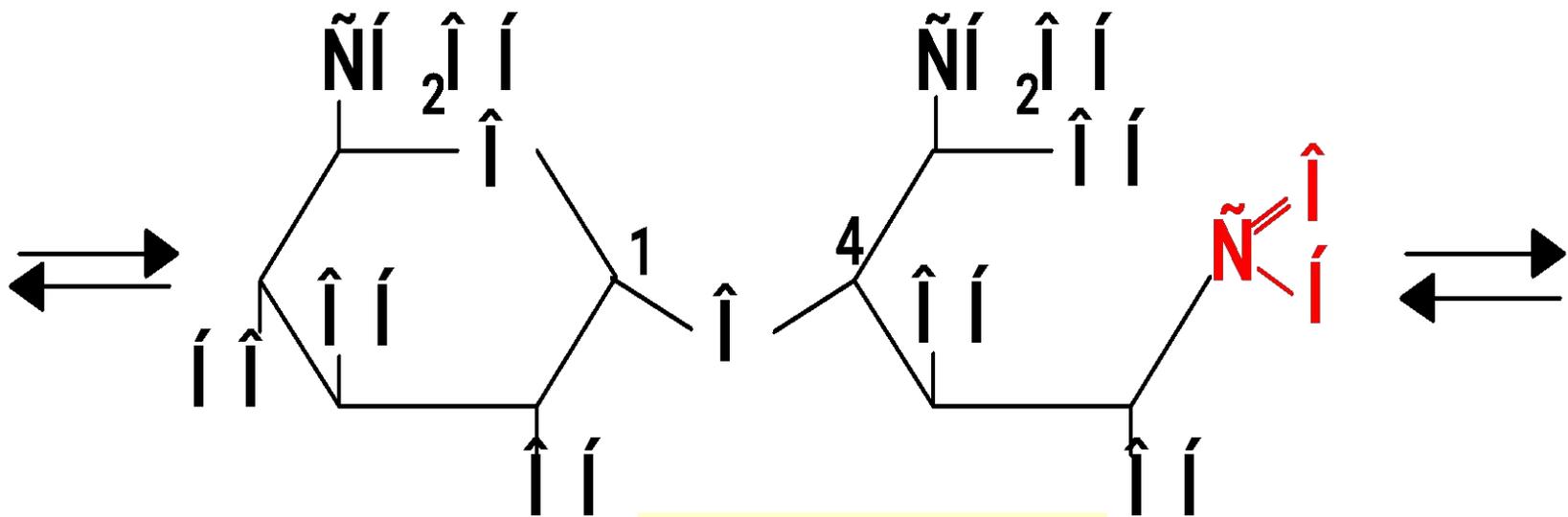
$\alpha$ ,D-галактопиранозил-[1 $\rightarrow$ 6]-D-глюкопираноза или  
6-O- $\alpha$ ,D-галактопиранозил-D-глюкопираноза  
или  $\alpha$ ,D-Galp-[1 $\rightarrow$ 6]-D-Glc

# ХИМИЧ. СВ-ВА ВОССТ-ЩИХ БИОЗ

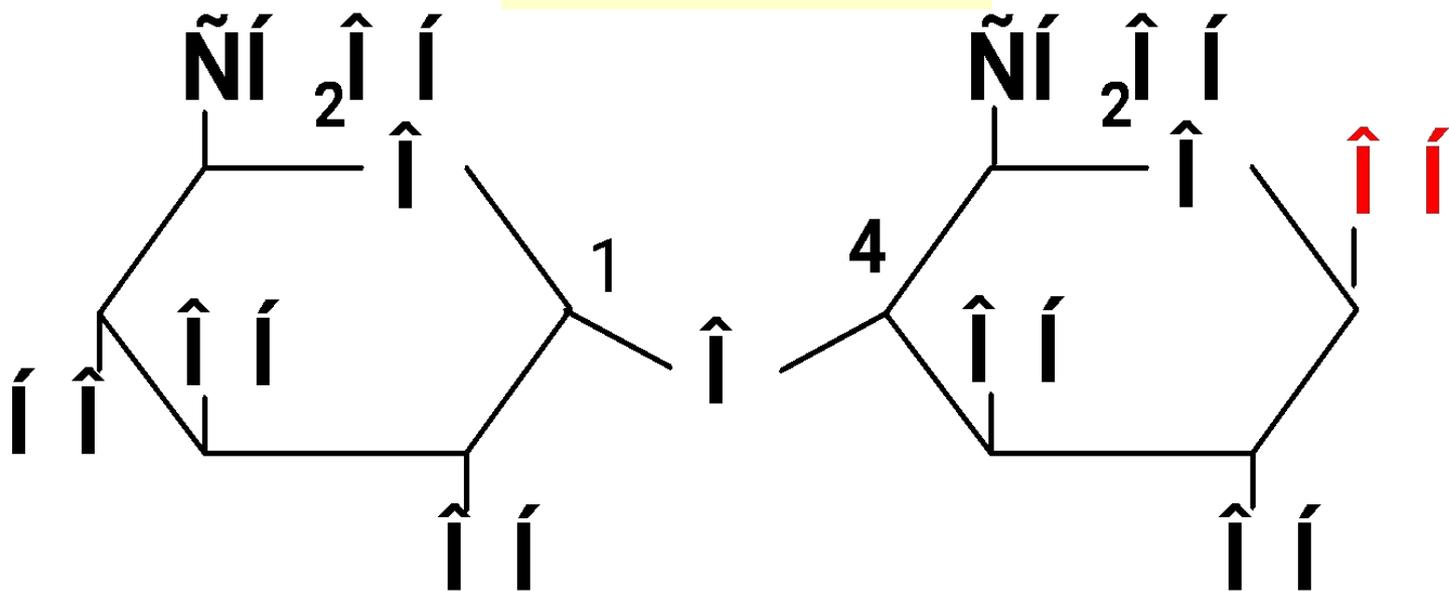
## ЦИКЛО-ОКСО-ТАУТОМЕРИЯ МАЛЬТОЗЫ.



*α-аномер* или *α-мальтоза*

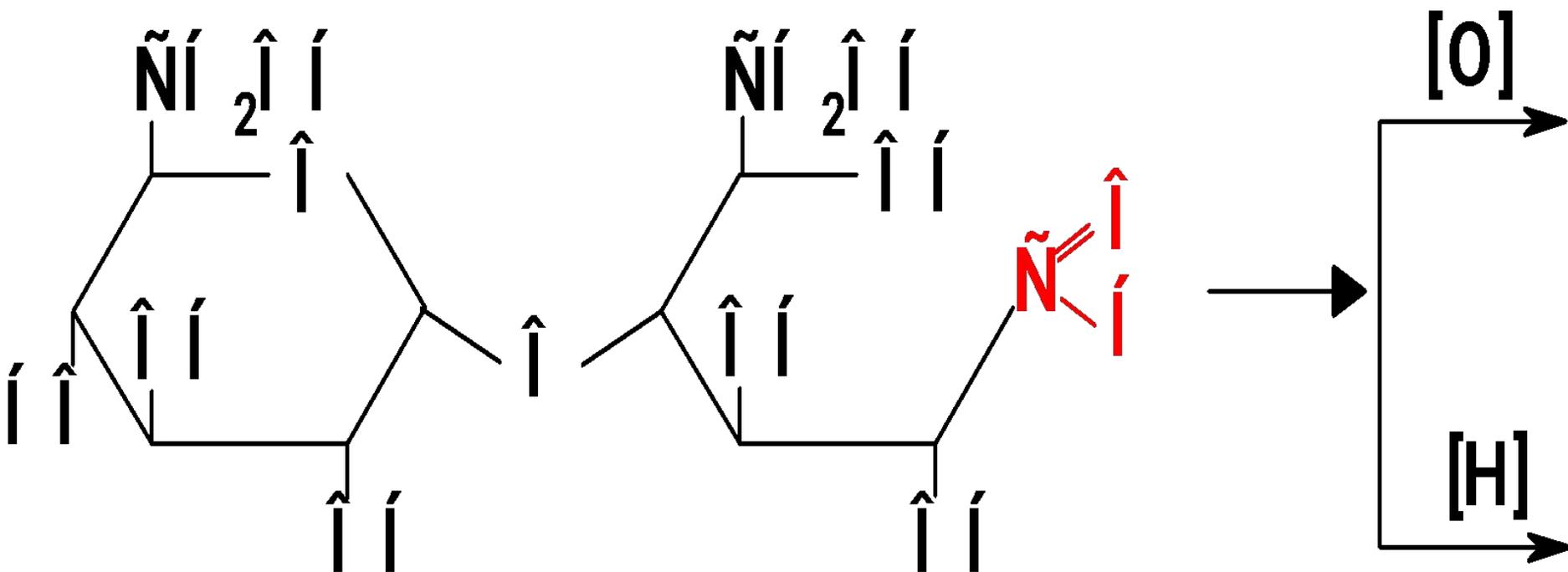


оксо-форма

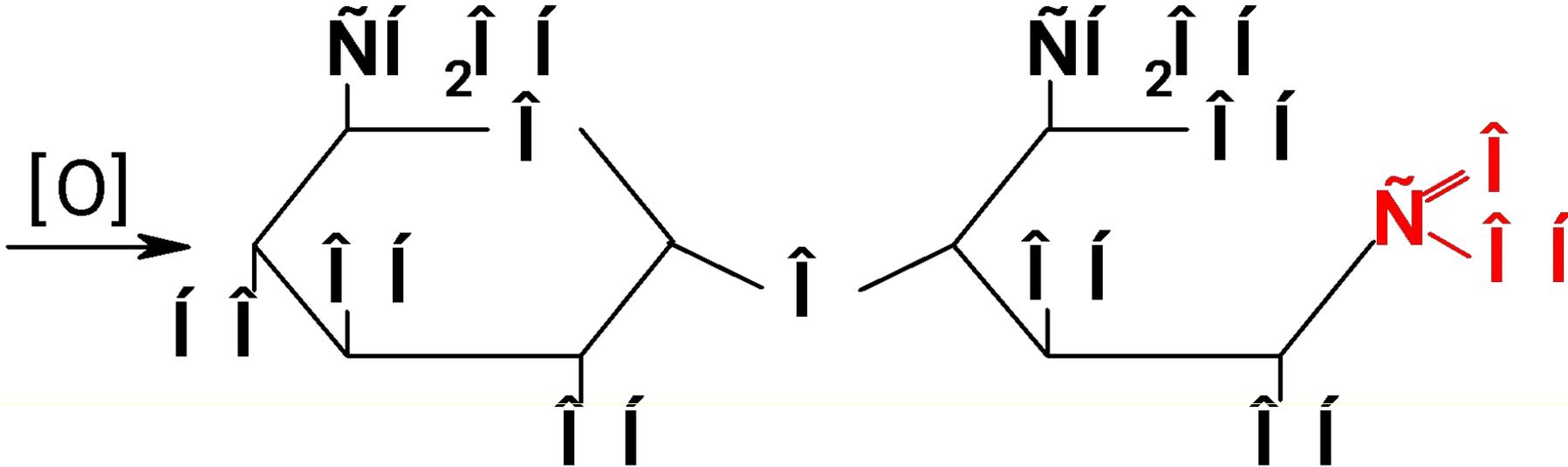


$\beta$ -аномер или  $\beta$ -мальтоза

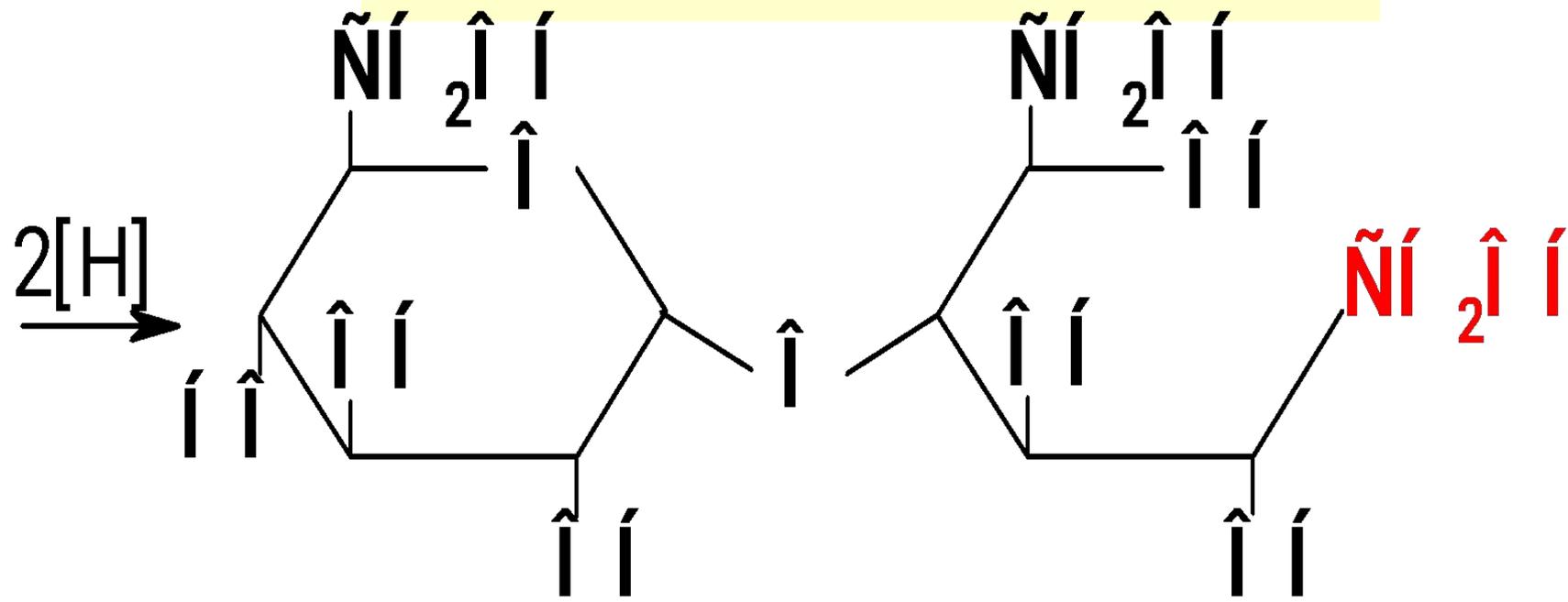
## 2. Окисление и восстановление мальтозы



**оксо-форма  
мальтозы**

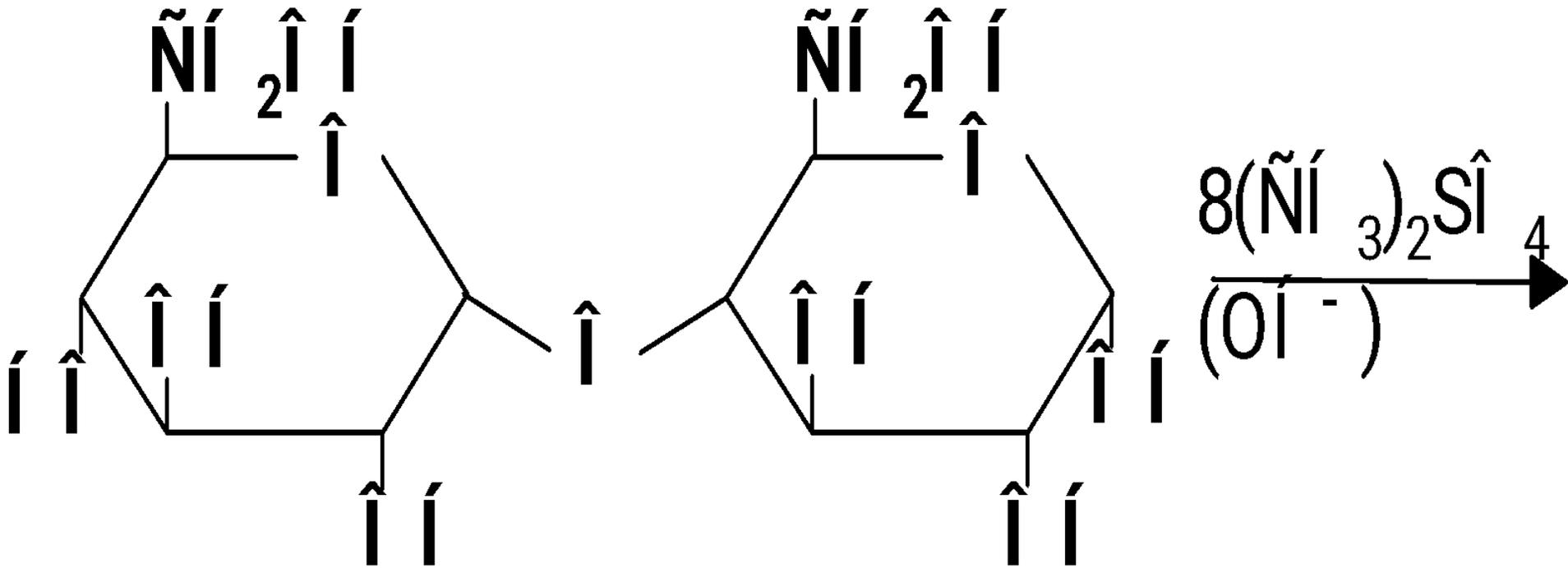


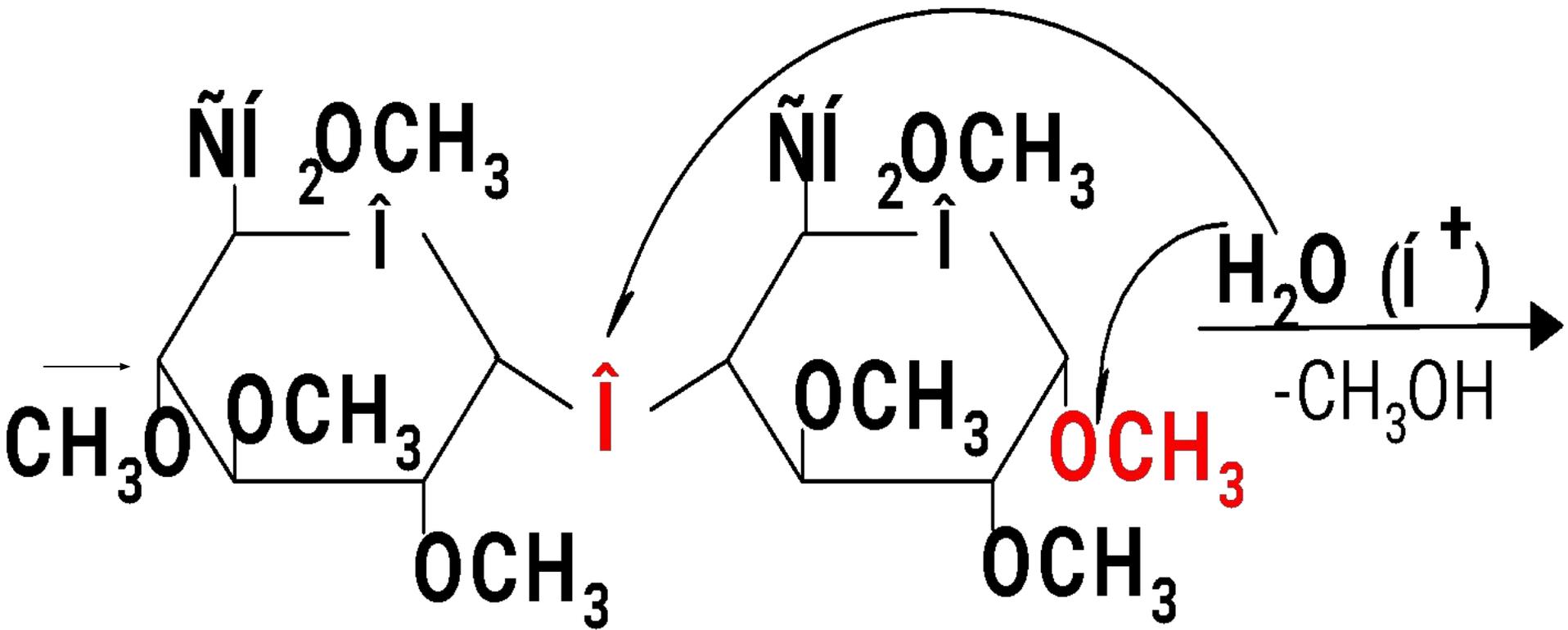
*мальтобионовая к-та*



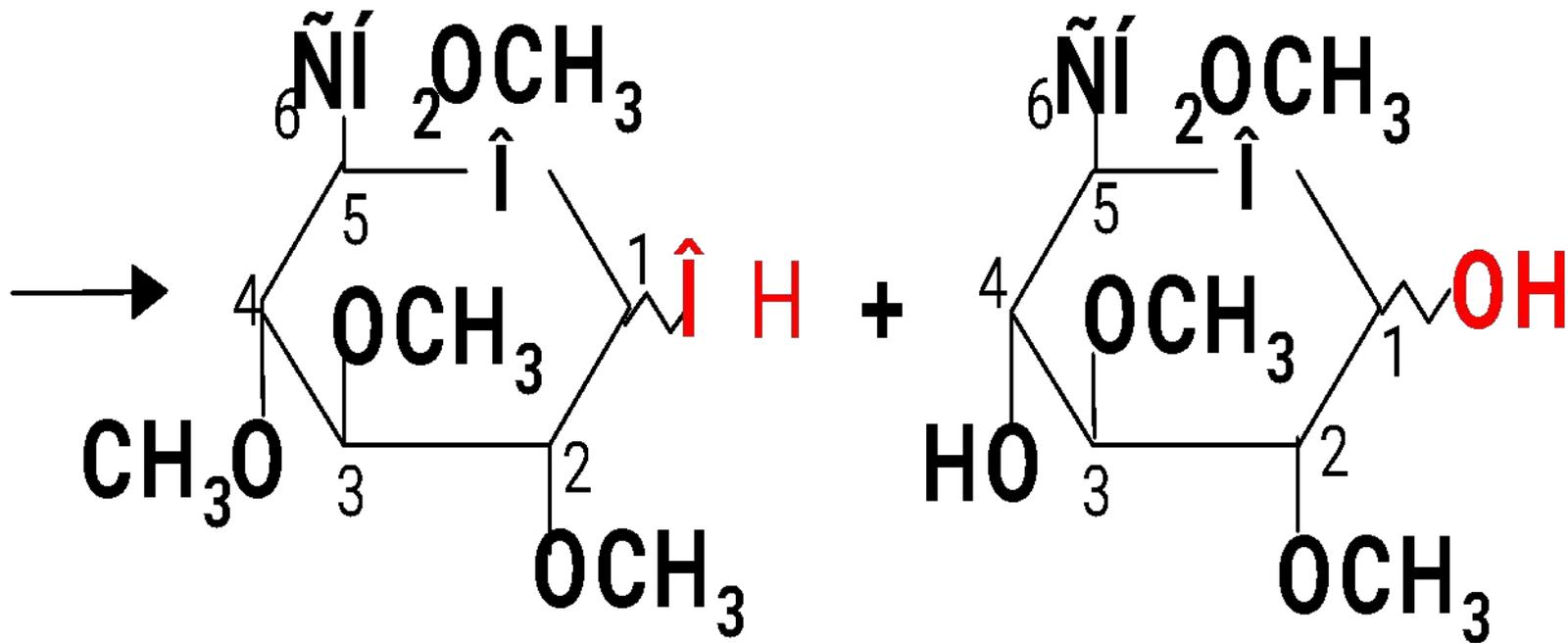
**МАЛЬТИТ**

### 3. ИСЧЕРПЫВ. МЕТИЛИР. и ПОСЛЕДУЮЩ. ГИДРОЛИЗ ПРОД-ТА





**ОКТАМЕТИЛМАЛЬТОЗА**

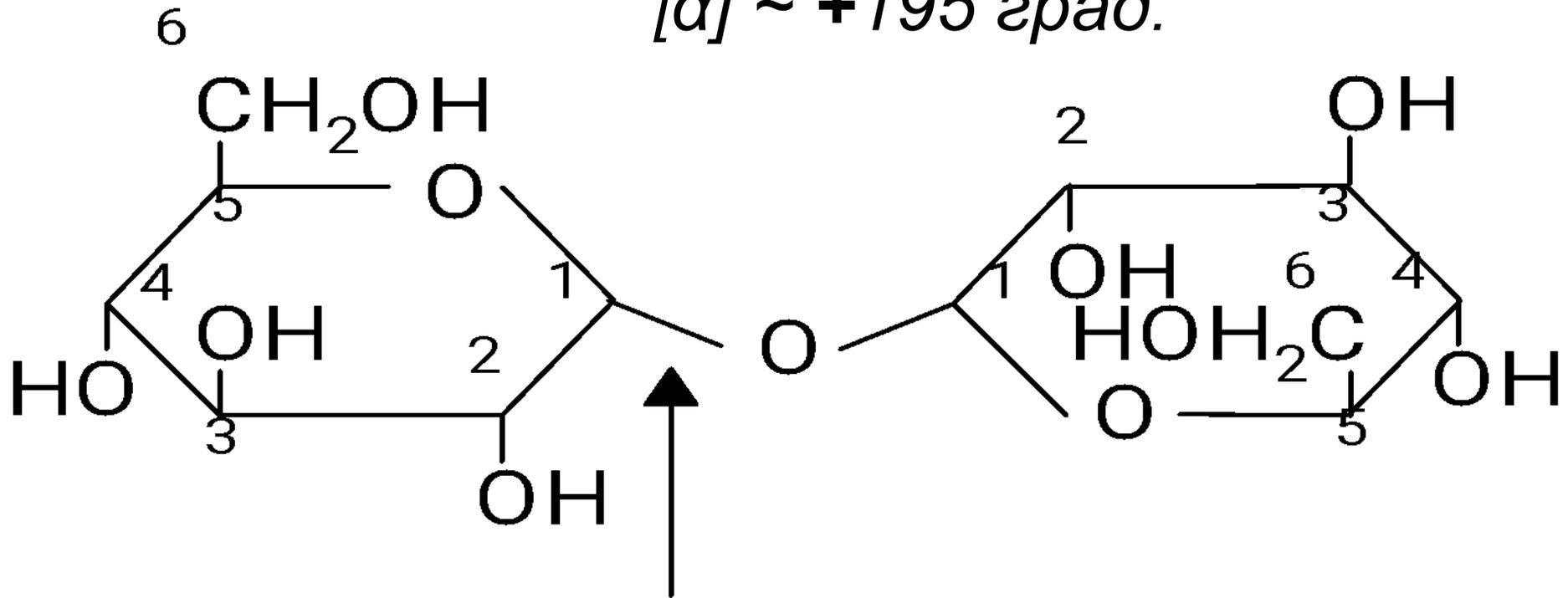


**2,3,4,6 – ТЕТРА –О-  
МЕТИЛ- D-  
ГЛЮКОПИРАНОЗА**

**2,3,6-ТРИ-О-МЕТИЛ-  
-D- ГЛЮКОПИРАНОЗА**

# НЕВОССТАНАВЛ. БИОЗЫ ТРЕГАЛОЗА (микоза, грибной

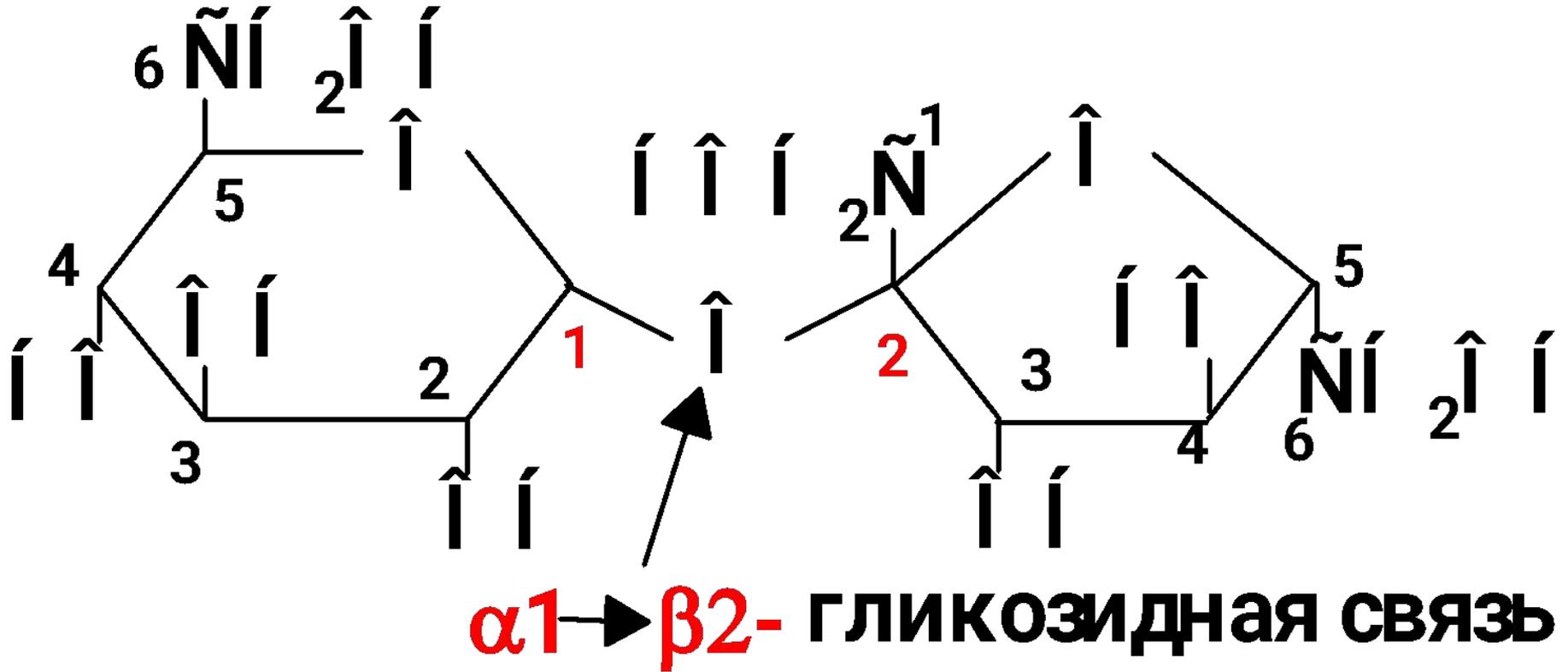
сахар)  
[ $\alpha$ ] ~ +195 град.



1 $\alpha$   $\Rightarrow$  1 $\alpha$  -гликозидная связь

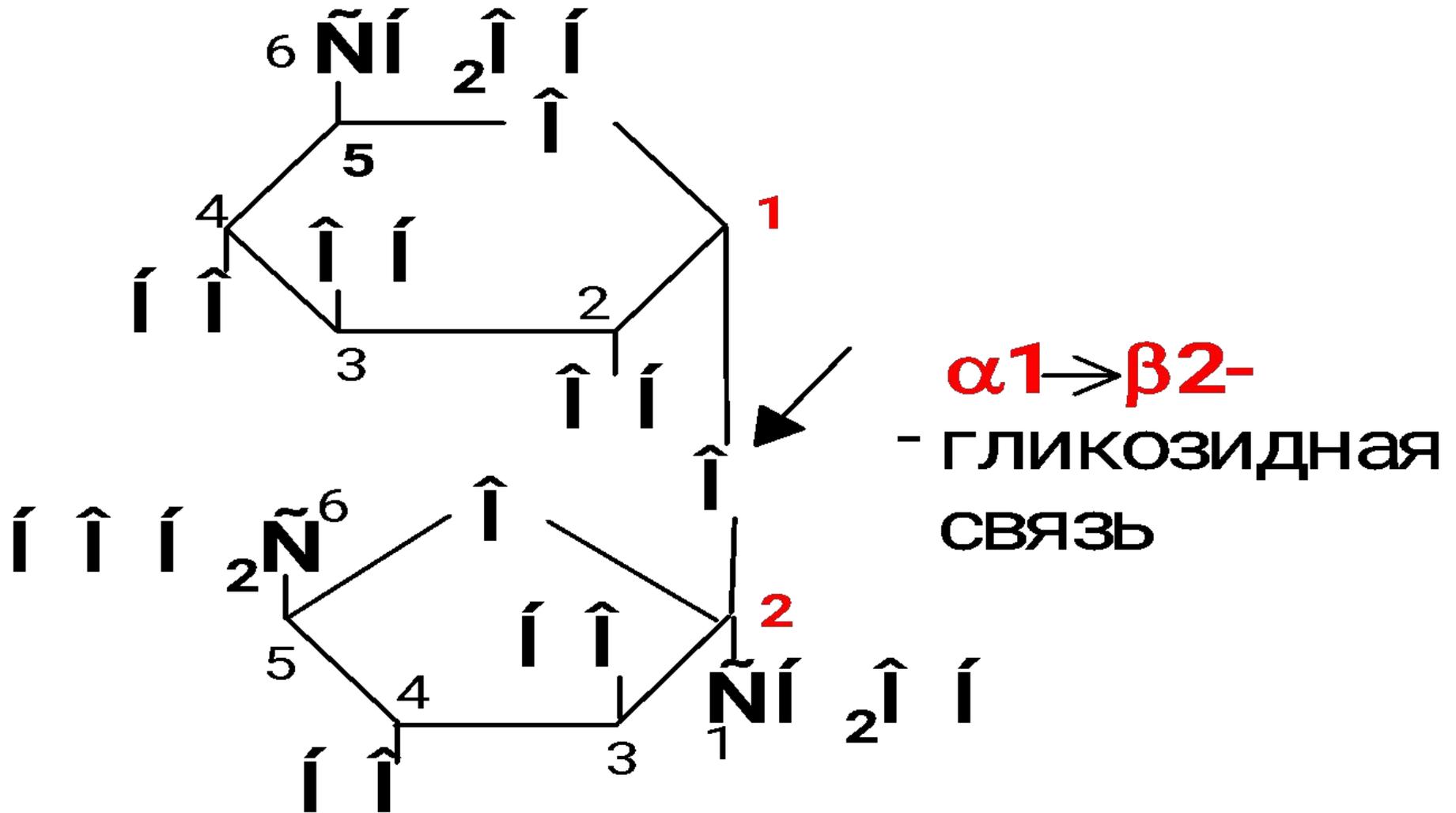
$\alpha$ ,D-глюкопиранозил-[1 $\rightarrow$ 1]- $\alpha$ ,D-глюкопиранозид  
или  $\alpha$ ,D-Glcp-[1 $\rightarrow$ 1]- $\alpha$ ,D-Glcp

НЕВОССТАНАВЛ. ГЕТЕРОБИОЗЫ  
**Сахароза** (тростник., свеклович. сахар)

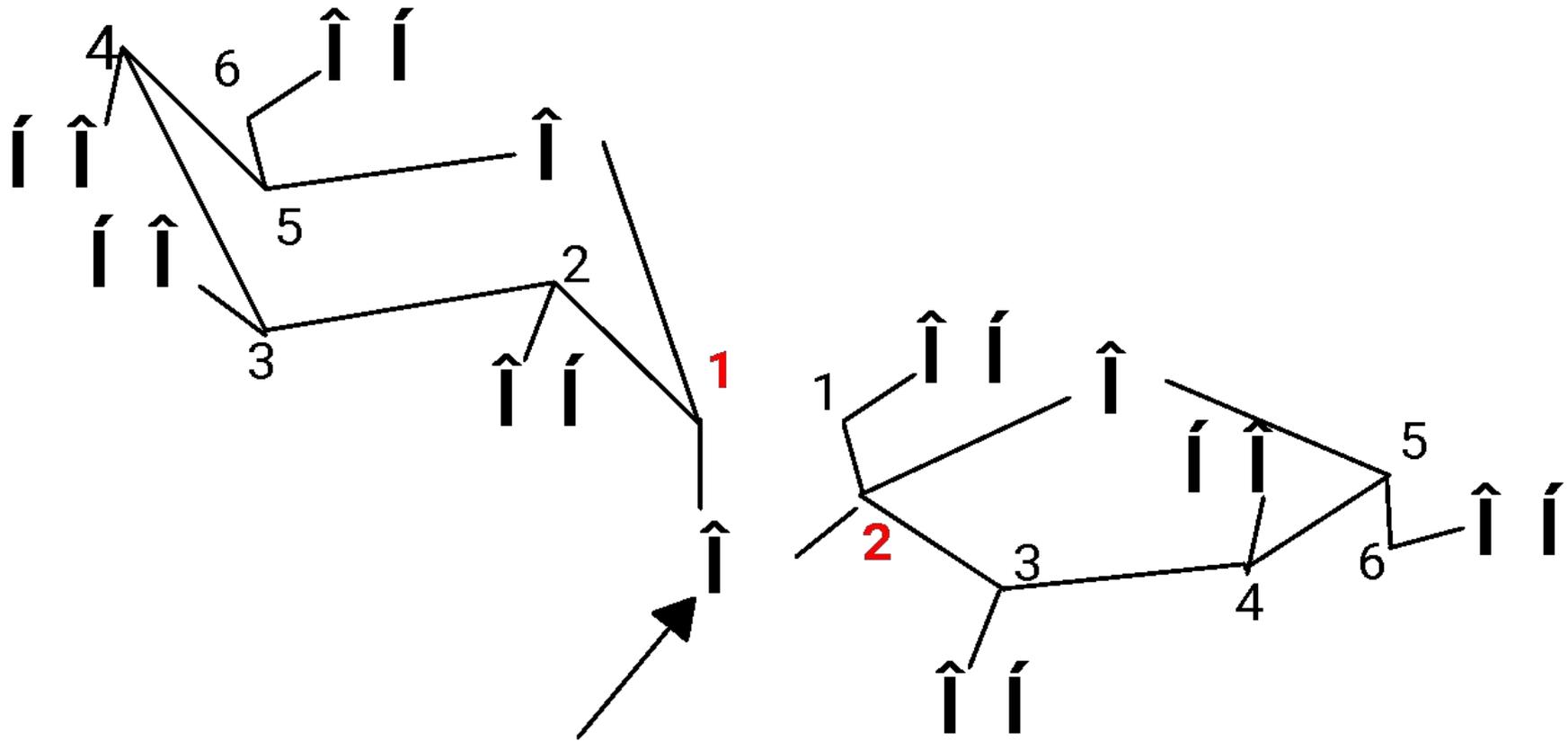


$\beta, D$ -фруктофуранозил-[2 $\rightarrow$ 1] - $\alpha, D$ -глюкопиранозид  
 или  
 $\alpha, D$ -глюкопиранозил-[1 $\rightarrow$ 2] -  $\beta, D$ -фруктофуранозид

# Другая запись формулы



$\alpha, D$ -глюкопиранозил-[1  $\rightarrow$  2] -  $\beta, D$ -фруктофуранозид

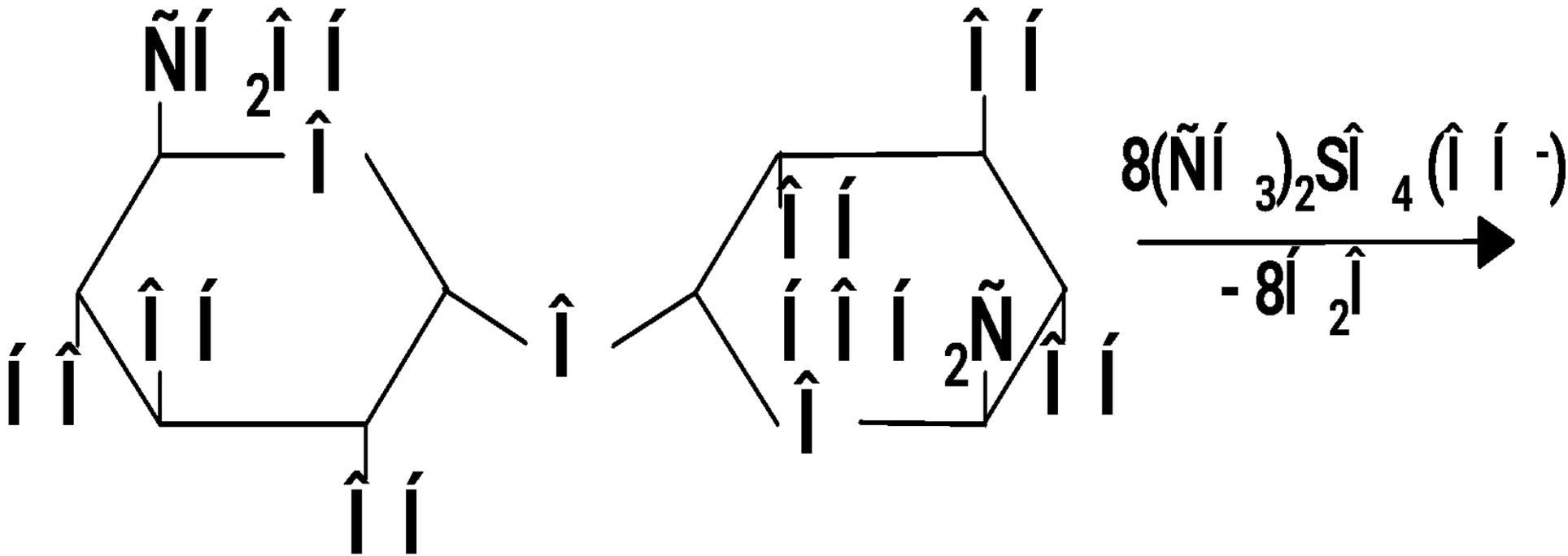


**$\alpha$ 1 $\rightarrow$  $\beta$ 2-гликозидная связь**

**конформационная фор-ла сахарозы**

# ХИМИЧ. СВ-ВА НЕВОССТ. ДИСАХ-В

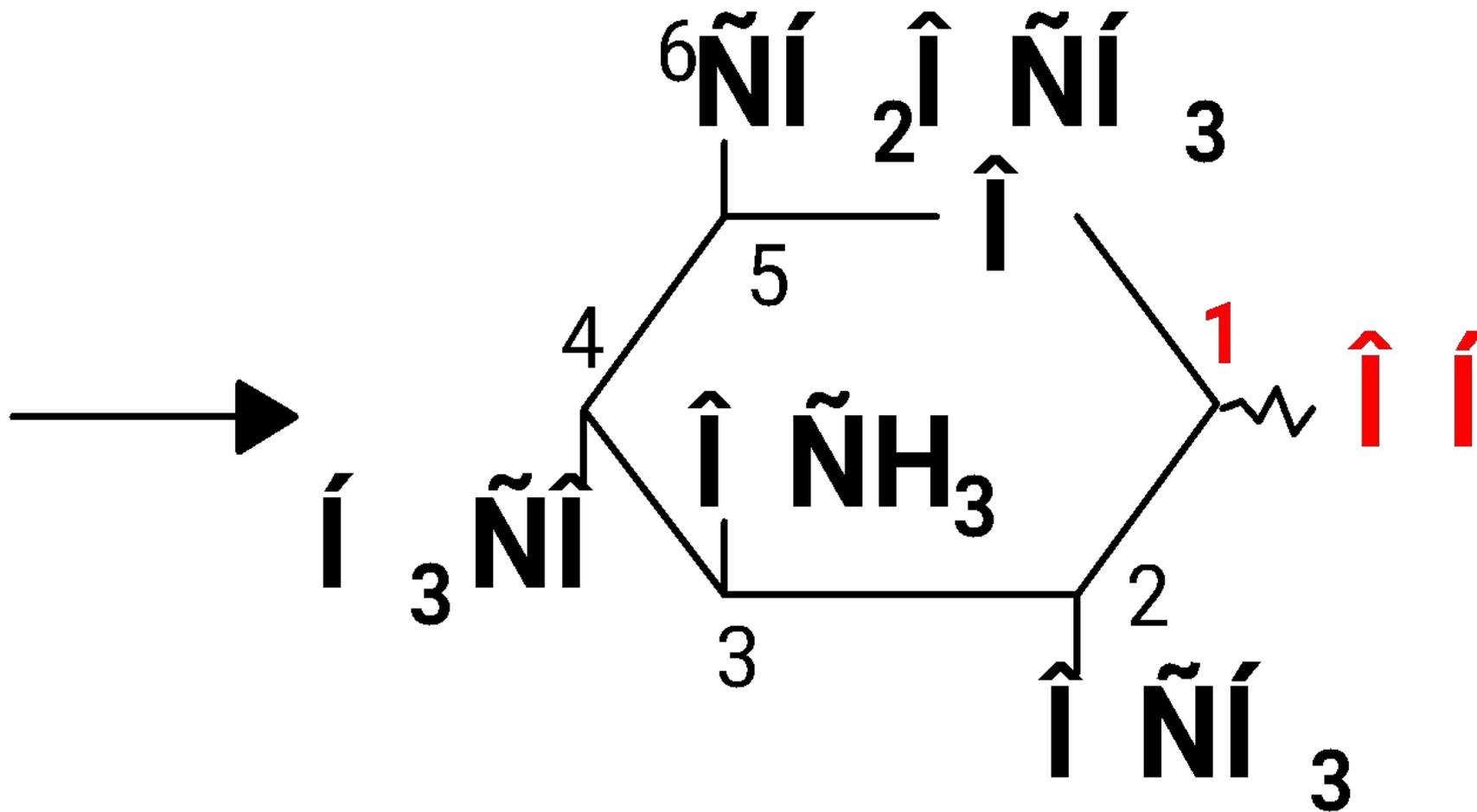
1. Исчерпыв. метилпр. и последующ. гидролиз :



**трегалло**

**за**

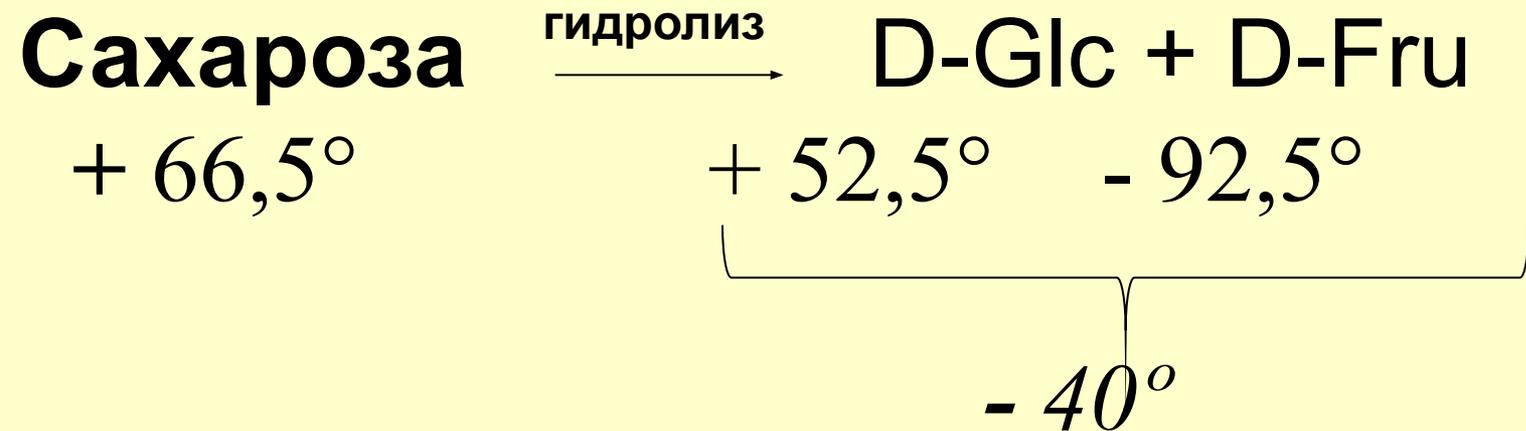




**2,3,4,6-тетра-О-метил-D-глюкопираноза**

## 2. Инверсия сахарозы

При кислотном или ферм. гидролизе сахарозы (гетеробиозы) образ-ся D-Glc и D-Fru:



*инвертный сахар*

*Инверсия сахарозы – гидролиз, сопровожда-ся изменен. направления вращения правого(+ 66 ,5) на левое (-40)*

# ПОЛИСАХАРИДЫ (ПОЛИОЗЫ)

```
graph TD; A[ПОЛИСАХАРИДЫ (ПОЛИОЗЫ)] --> B[ГОМОПОЛИОЗЫ (из одинак. моноз)]; A --> C[ГЕТЕРОПОЛИОЗЫ (из разл. моноз)]; B --> D[ГЛЮКАНЫ:]; B --> E[ФРУКТАНЫ:]; D --> D1[крахмал]; D --> D2[клетчатка]; D --> D3[гликоген]; E --> E1[инулин]; C --> C1[Пектиновые вещ-ва]; C --> C2[Гемицеллюлозы]; C --> C3[Растител. камеди]; C --> C4[Агар-агар]; C --> C5[Альгиновые кис-ты];
```

**ГОМОПОЛИОЗЫ**  
(из одинак. моноз)

**ГЛЮКАНЫ:**

крахмал  
клетчатка  
гликоген

**ФРУКТАНЫ:**

инулин

**ГЕТЕРОПОЛИОЗЫ**  
(из разл. моноз)

Пектиновые вещ-ва  
Гемицеллюлозы  
Растител. камеди  
Агар-агар  
Альгиновые кис-ты

# ГОМОПОЛИОЗЫ

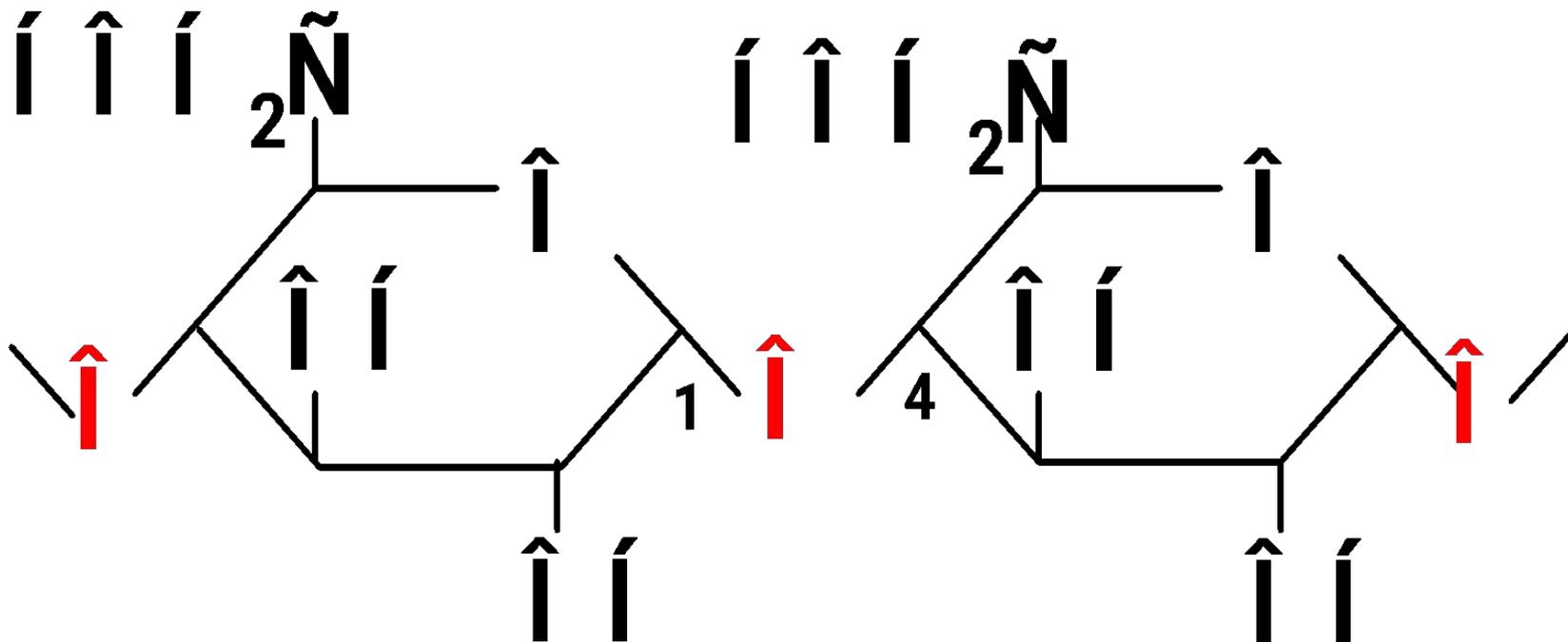
## КРАХМАЛ

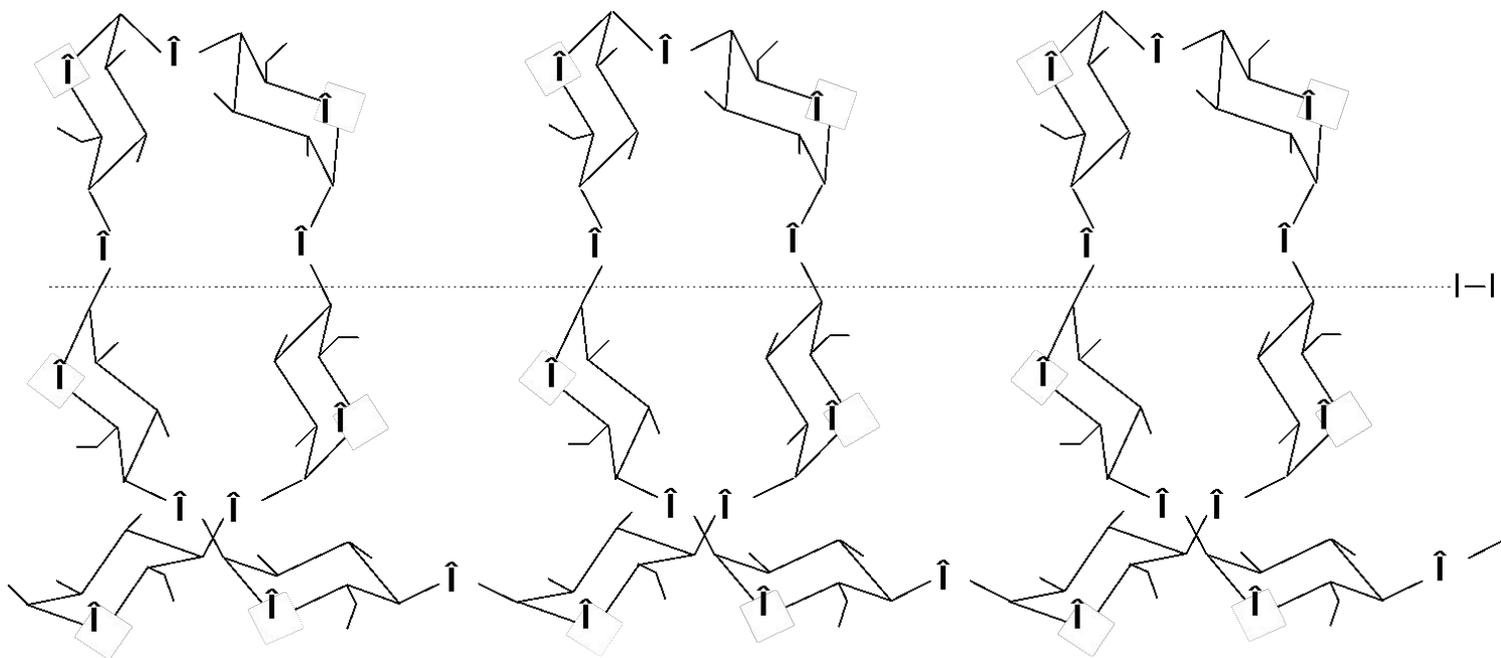
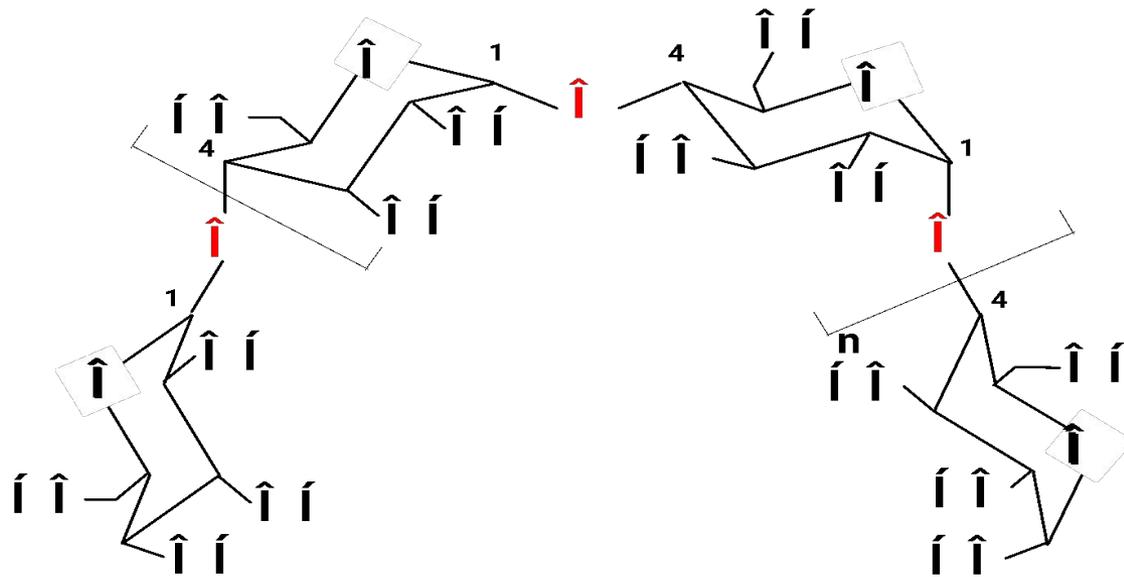
**АМИЛОЗА**  
**(15 – 35 %)**

**АМИЛОПЕКТИН**  
**(65 – 85 %)**

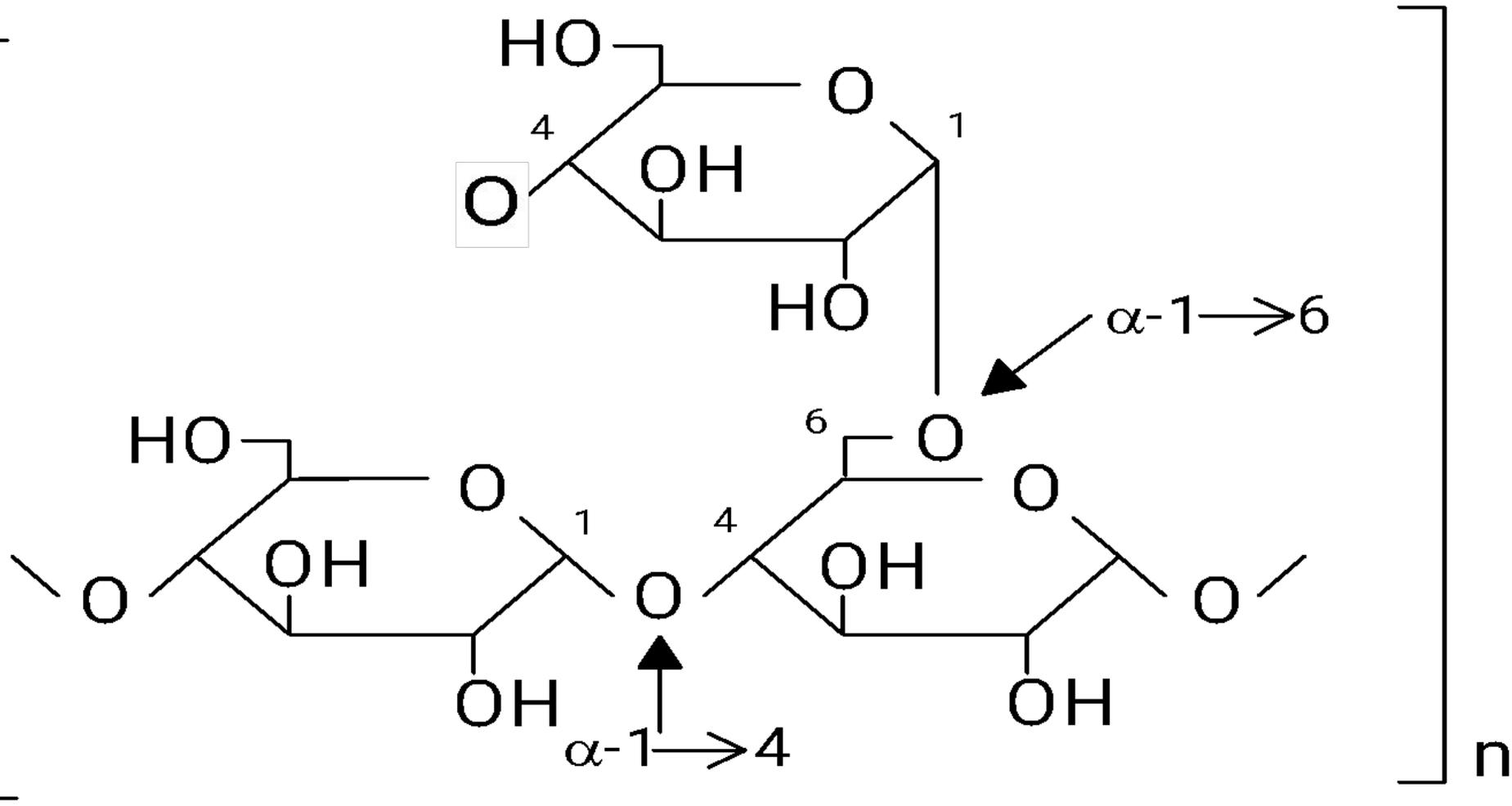
# АМИЛОЗА

линейные цепи, состоят из  $\alpha$ -D-Glcp,  
связь  $\alpha$ -1 $\rightarrow$ 4.





# АМИЛОПЕКТИН

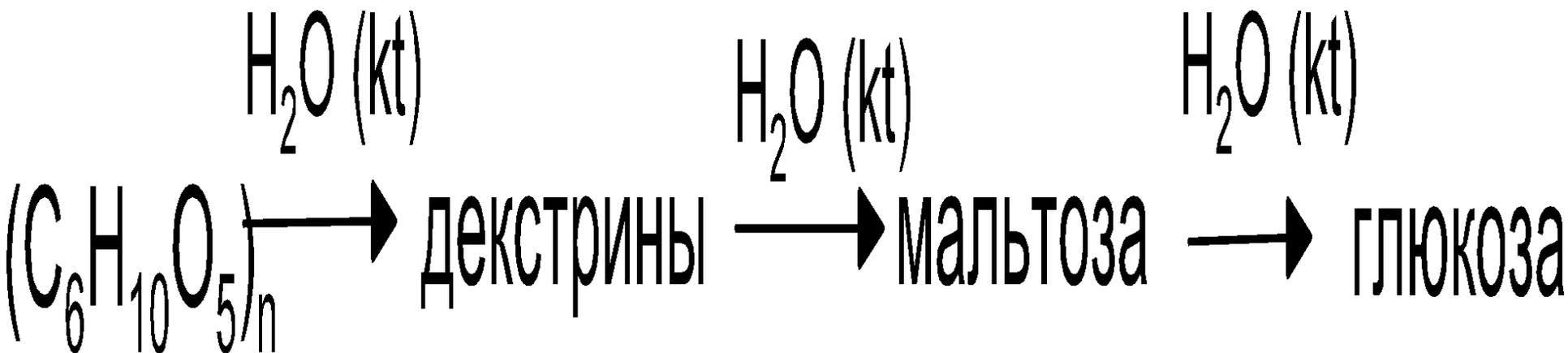


Разветвл.  $\alpha$ -1 $\rightarrow$ 6 встреч-ся через 18-25 ост. D-Glk

Подоб. строен. у гликогена. Разветвл. через 8-15 ост. D-Glk

# КИСЛОТНЫЙ ИЛИ ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ ГИДРОЛИЗ КРАХМАЛА

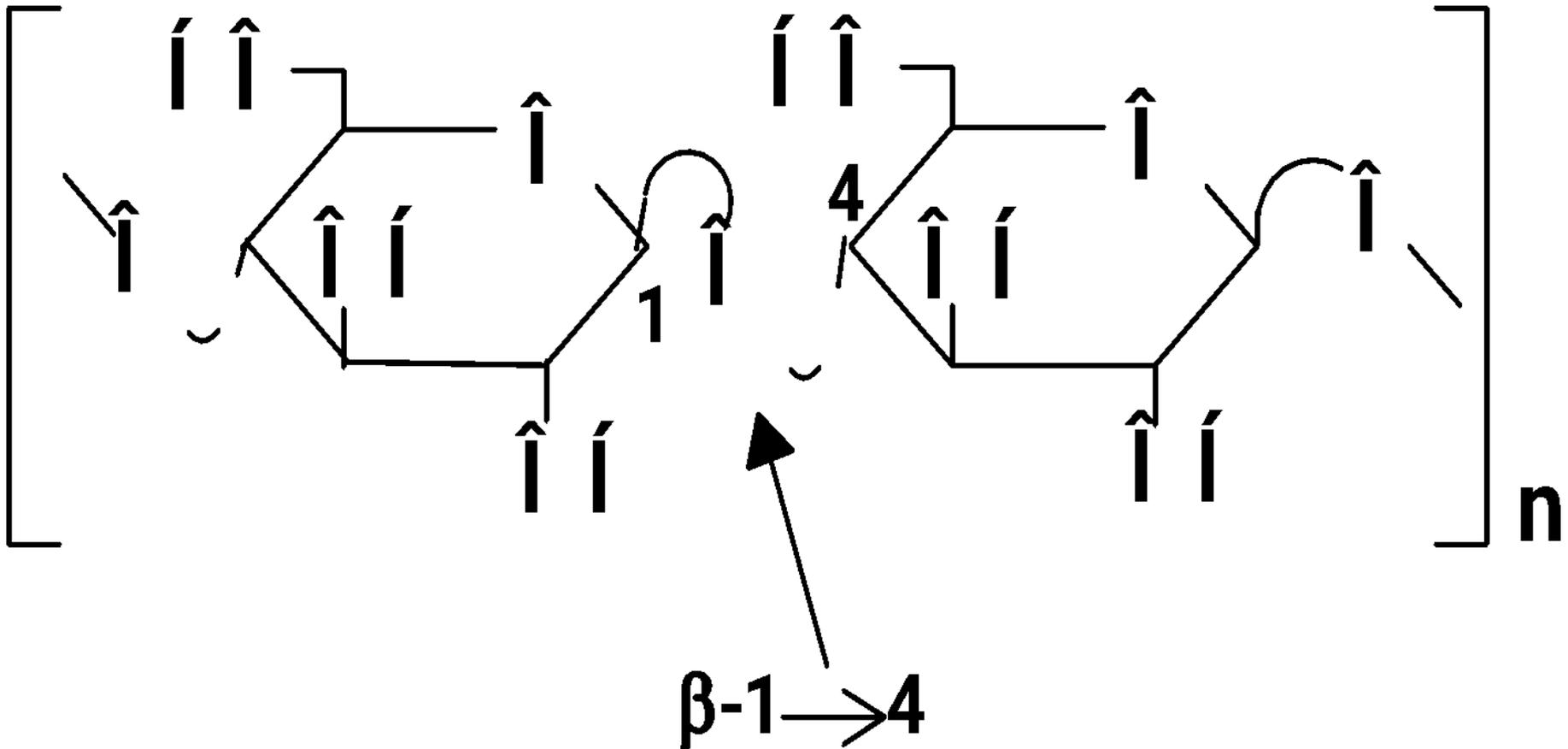
## СХЕМА ГИДРОЛИЗА:

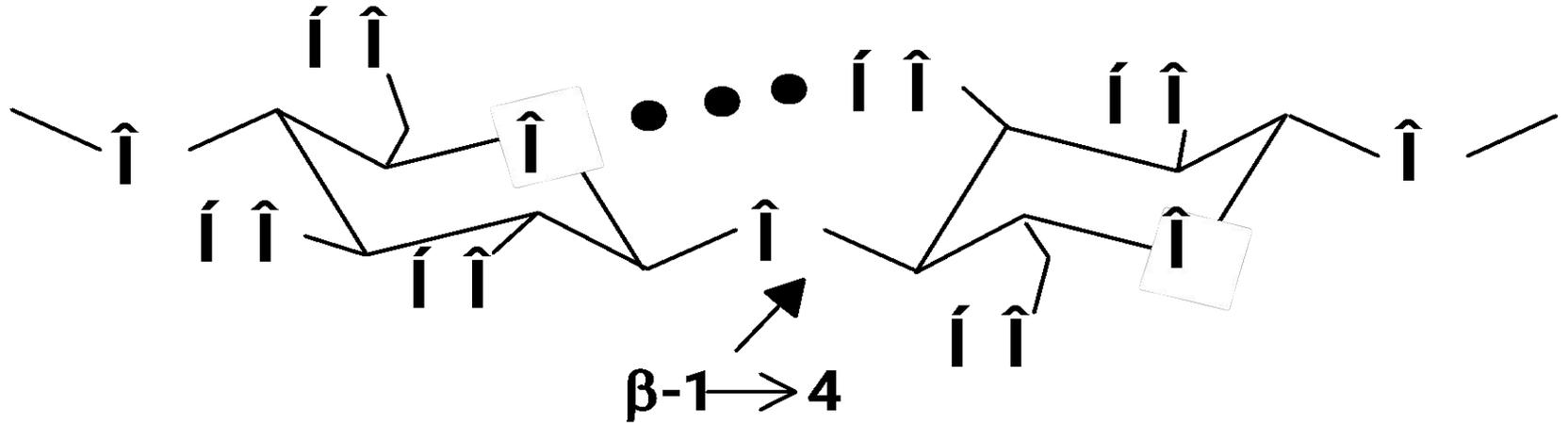


# Целлюлоза

Содерж.: волок. семян хлопч. (98 %), льна → до 80 %, , джут → 60 – 70 %, древесина → 40 – 50 %.

Мол-ла → ЛИНЕЙНАЯ:  $\beta$ -D-Glcp, связь  $\beta$ -1→4.



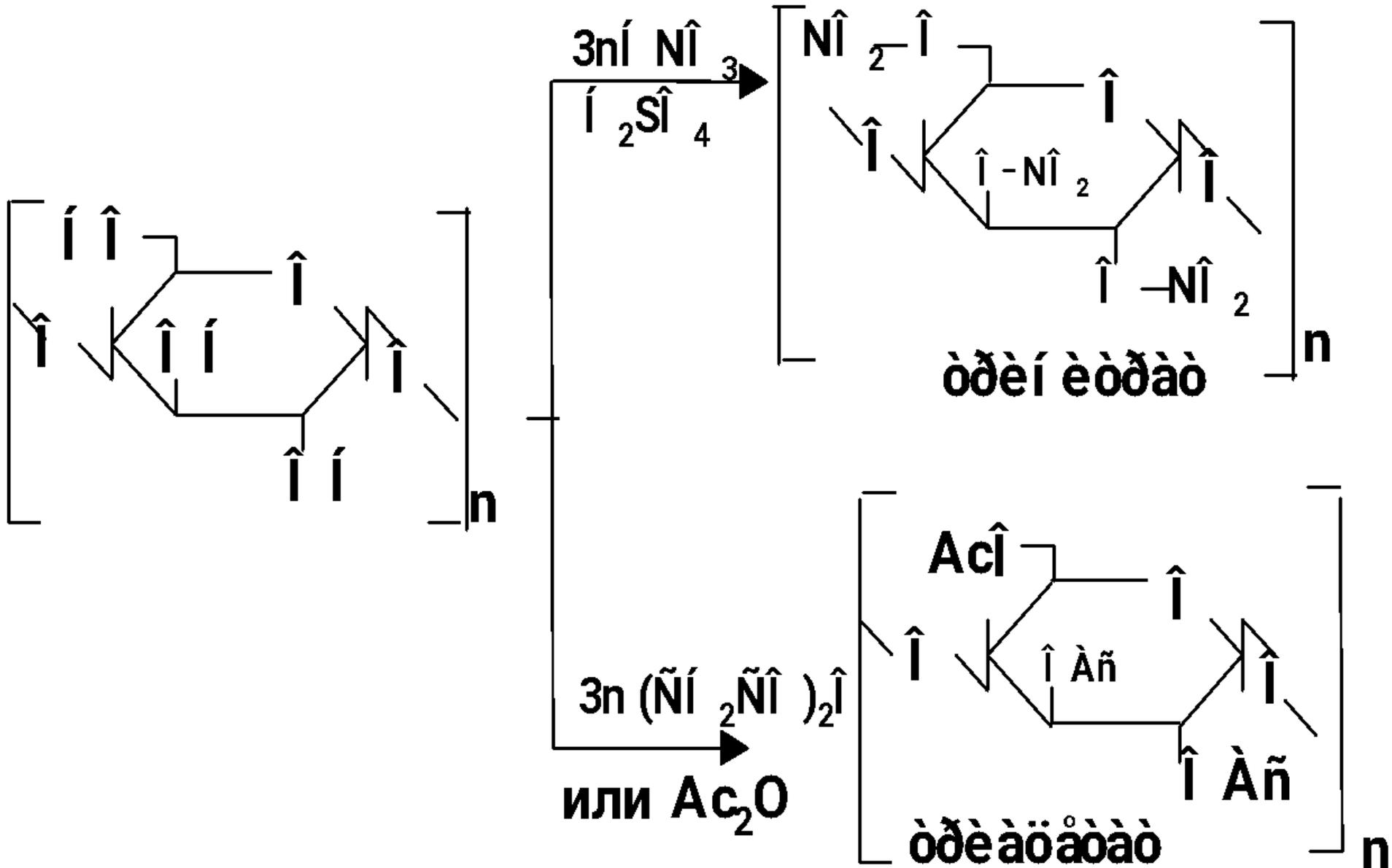


За счет внутри- и межмол. водород. связей образ-ся микрофибриллы, котор. упаков-ся в фибриллы (пакеты, жгуты), что обуслов. больш. механич. прочность волокон

### ГИДРОЛИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ:



# СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ КЛЕТЧАТКИ



# ГЕТЕРОПОЛИСАХАРИДЫ ( Г/П )

В состав входят остатки различ. моноз.

В мол-х Г/П обнаружены:

**D-Xyl, D- и L-Ara, D-Man, D-Gal),**

**L-Rha (рамноза – 6-дезоксиманноза)**

**L-Fuc (фукоза – 6-дезоксигалактоза), и**

др. м/с.

К Г/П относят:

**пектиновые вещ-ва, гемицеллюлозы**

**камеди, альгиновые кис-ты, агар,**

**и др.**

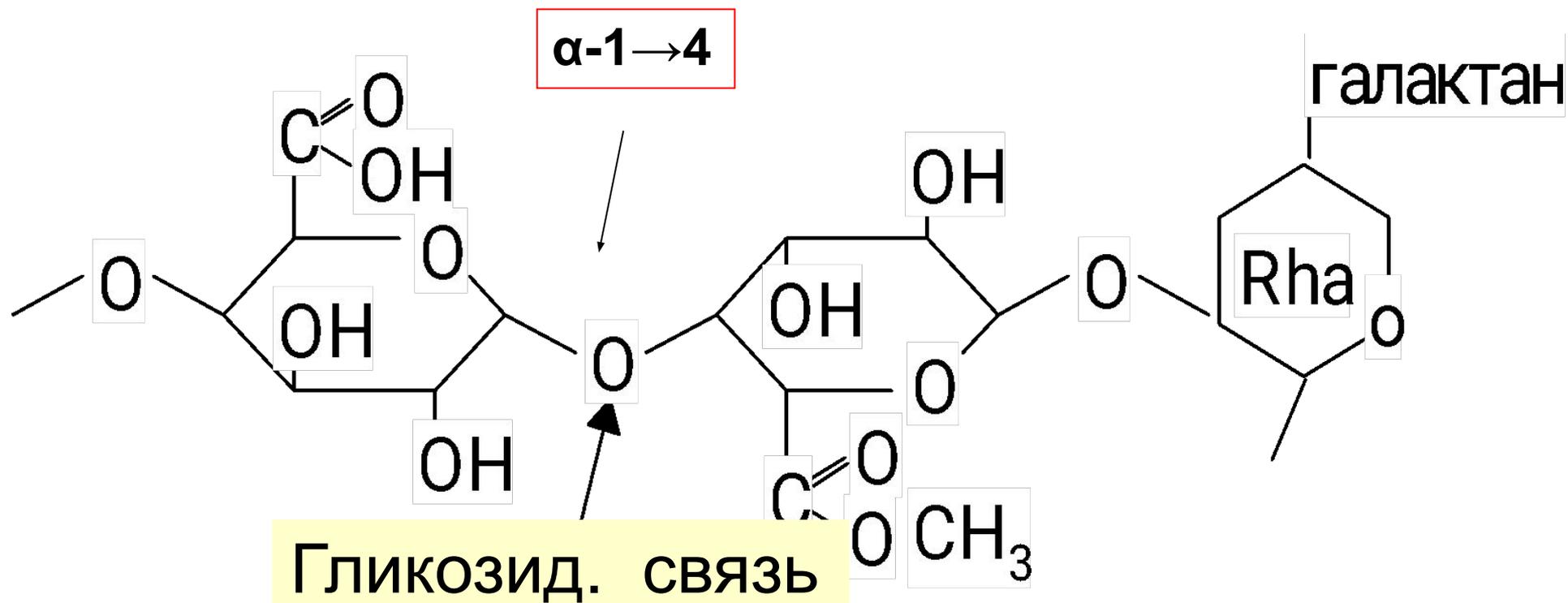
# ПЕКТИНОВЫЕ ВЕЩ-ВА

В основе – *линейн. главная цепь из остат.  $\alpha$ -D-галактуроновой к-ты, связан.*

*$\alpha$ - 1→4 гликоз. связью.*

Цепь содерж. единич. включ. остат. *L-рамнопиранозы.*

*К главн.цепи могут присоед-ся. боков. цепи,. из ост.D-галактозы, L-арабинозы, D-ксилозы, и др.*



**Карбоксигр. галактурон. к-ты  
часто существ. в виде метил. эфиров.  
Содерж. пектиновых вещ-в:  
10 – 15 % в яблоках и  
20 – 40 % в кожуре плод. цитрусовых.**

# ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗЫ (ГМЦ)

ГМЦ обнаруж. вместе с целлюлозой  
в клеточ. стенках раст.

Например, в пшенич.мукe:

*L-арабино-D-галакто-D-ксилан.*

В основе этого ГМЦ :  $\beta$ -1→4-связан.  
D-Хуlr, к которой присоед. боков. цепи  
из ост.  $\alpha$ -L-Araf и D-галактурон к-ты.

## РАСТИТЕЛЬНЫЕ КАМЕДИ

это – высококоразветвл. гетерополисахар.  
Образ-ся самопроизв. или выдел-ся  
при поврежд. коры или плодов в виде  
вязких жидк.

Вязк. жид-ти при застыван.  
превращ-ся в стеклообраз. массу,  
и защ-ют места поврежд. от м/о.

В пищ. пром-ти применяют камедь  
рожкового дерева (D-галакто-D-  
маннанами),  
камедь гуара и др.

# ПОЛИСАХАРИДЫ ВОДОРΟΣЛЕЙ

АЛЬГИНОВЫЕ КИСЛОТЫ : блоки ,  
из  $\beta$ ,D- маннурон. и  $\alpha$ ,L- гулуриноной к--  
т,соед. 1→4 – гликоз. связ.

КАРРАГИНАНЫ: неразв. гетероцепи из  
повтор. д/с звеньев , включ.  $\beta$ ,D-Galp и  
3,6- ангидро-  $\alpha$ ,D- Galp с разл. степен.  
этериф.  $H_2SO_4$ : (к, и, л – каррагин.)

АГАР построен из 3-О замещ.  $\beta$ - D- Galp и  
3,6 – ангидро -  $\alpha$  , L- Galp.