

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.

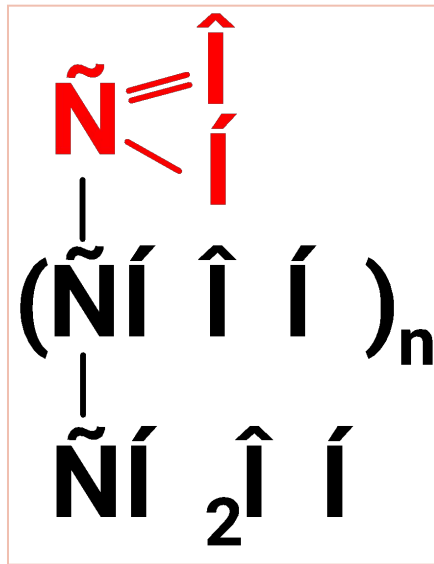
МОНОСАХАРИДЫ (М/С) или МОНОЗЫ:

АЛЬДОЗЫ И КЕТОЗЫ:

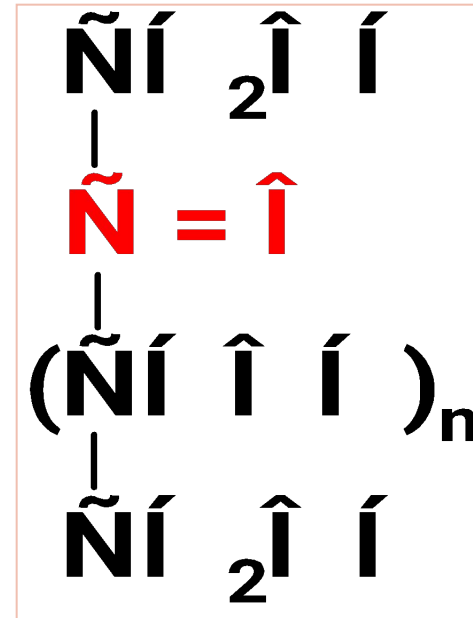
АЛЬДОЗЫ - полигидроксиальд-ды

КЕТОЗЫ - полигидроксикетоны

АЛЬДОЗА



КЕТОЗА



триозы (C_3),
тетрозы (C_4),
пентозы (C_5), } наиб.
гексозы (C_6), }
распрост.

гептозы (C_7) 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. CH_2OH -гр.

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

в кетозах - от конца С-цепи,

к которому ближе кето-груп.

КОНФИГУРАЦИЮ

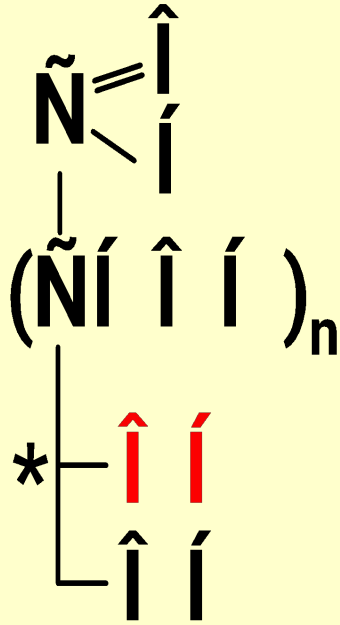
моноз (D- или L-ряд) опред.

по послед. асимм. С- атому:

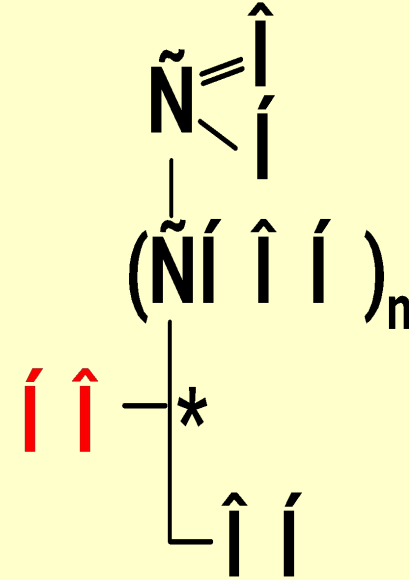
если конфиг-ция монозы совпадает с
конфиг. **D-глицер.** альд-да, то монозу
относят к **D-ряду**;

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

Проекционные фор-лы Фишера:



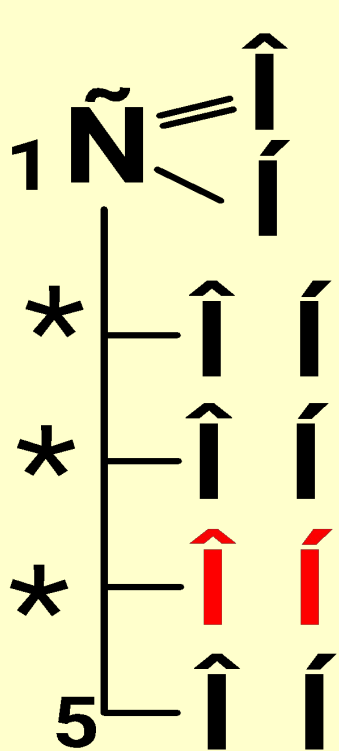
D-ряд



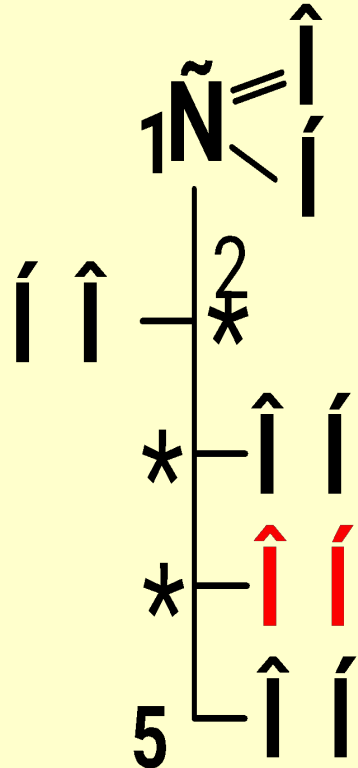
L-ряд

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

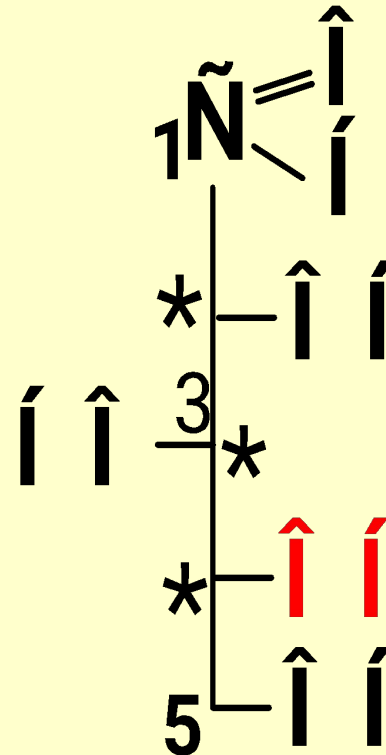
ПЕНТОЗЫ D-РЯДА



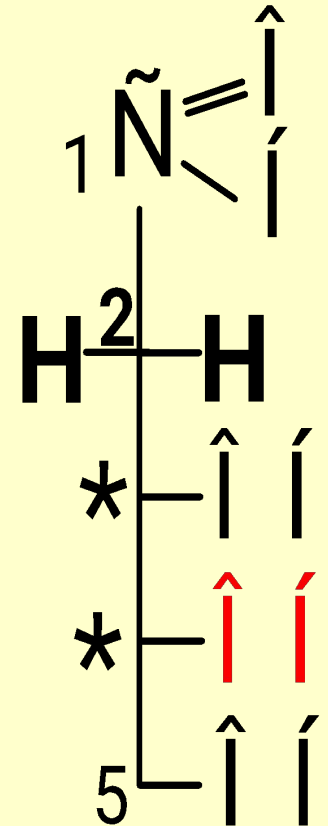
D-рибоза



D-араби-
ноза

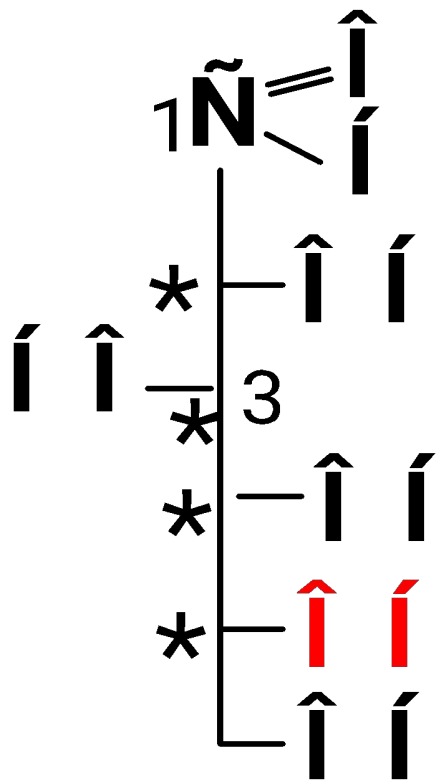


D-ксило-
за

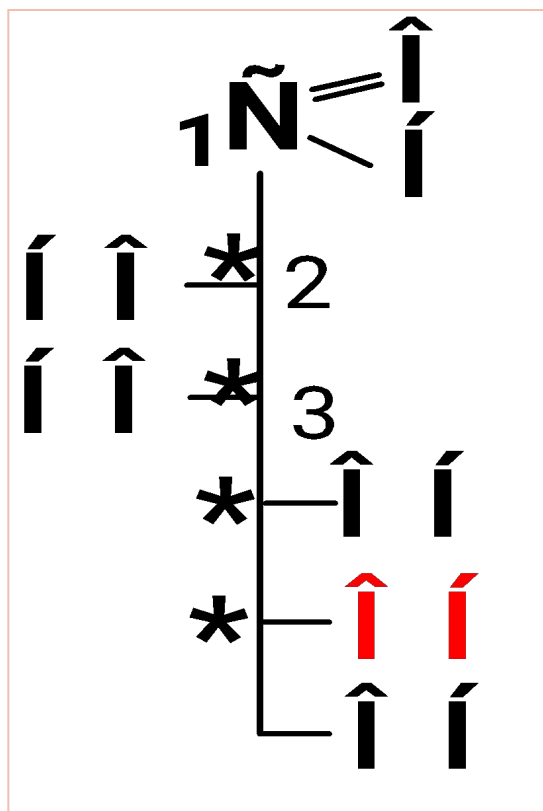


2-D-
-дезокси-
рибоза

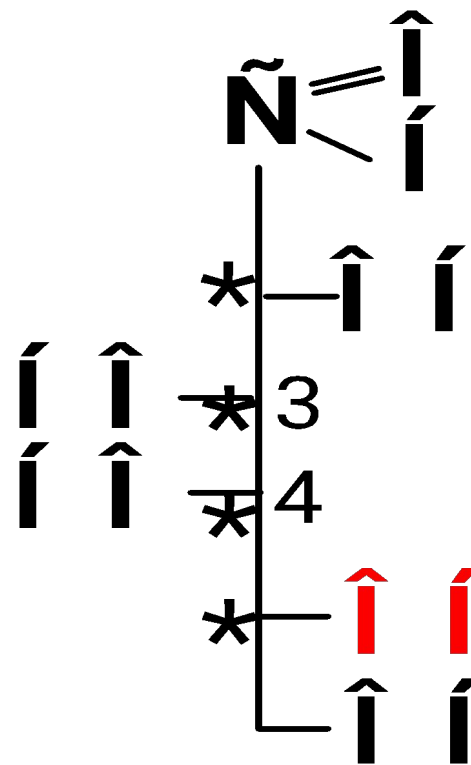
Альдогексозы D-ряда



D-глюкоза

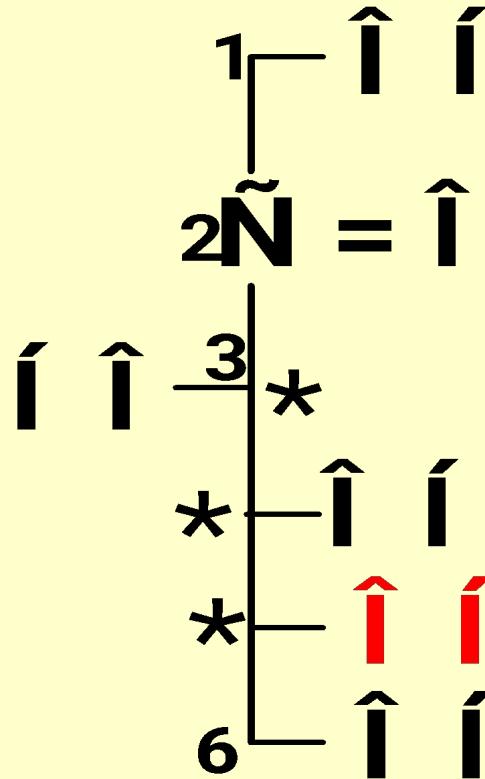


D-манноза



D-галактоза

Кетогексозы D-ряда



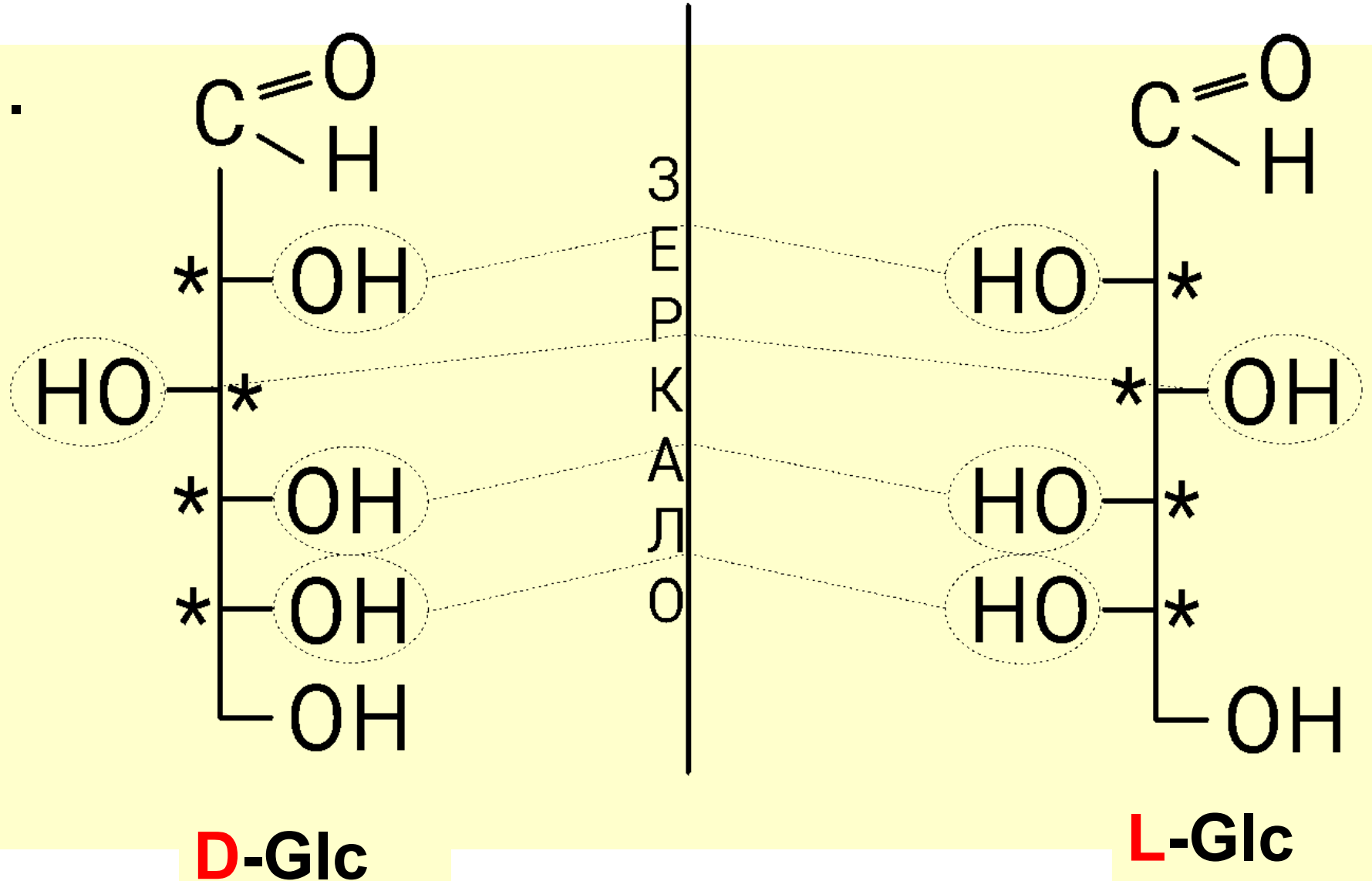
***D*-фруктоза**
(*D*-арабиногексулоза)

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).

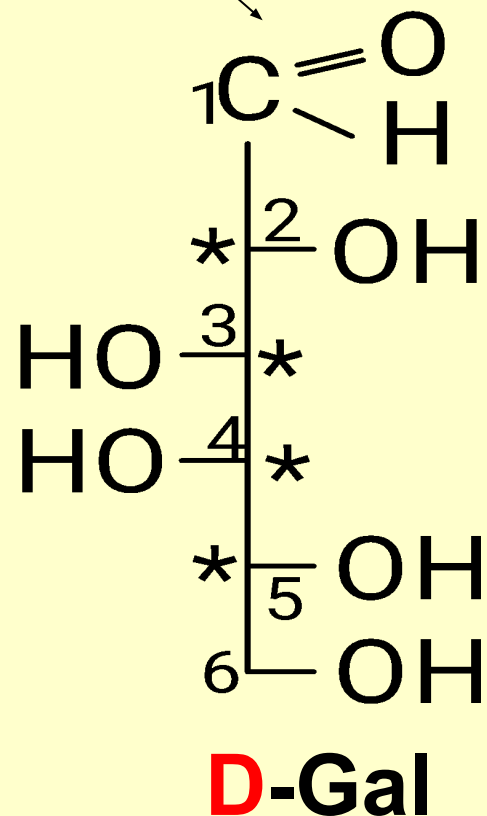
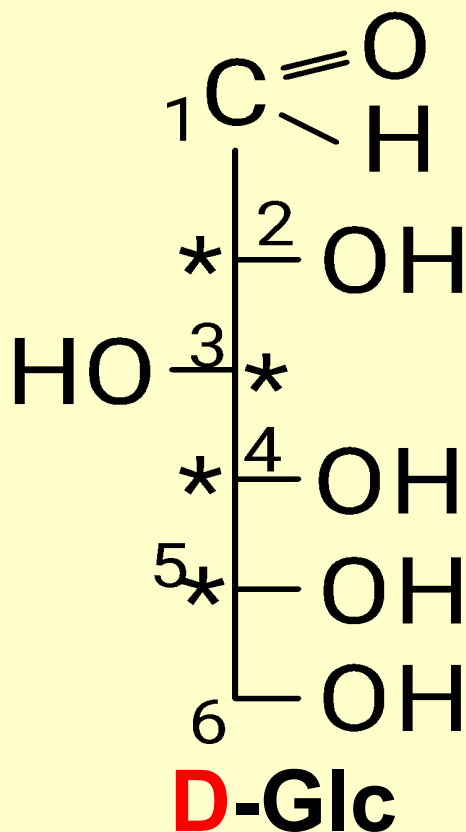
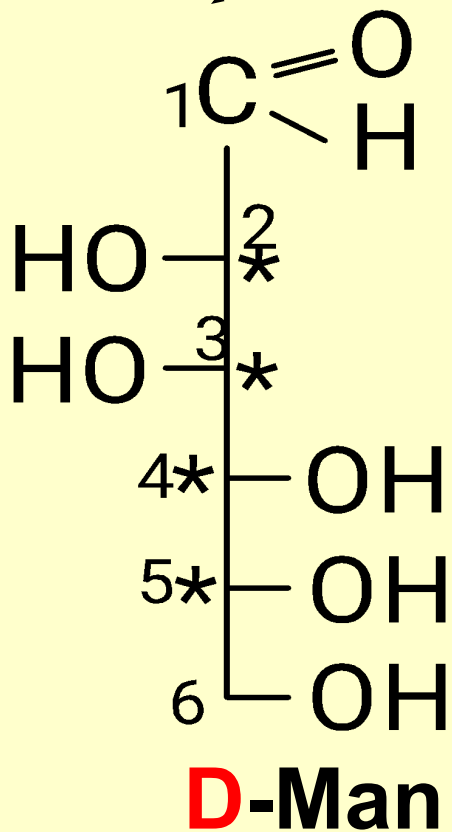
Фруктоза (Fru) – структурный изомер.

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

ЭПИМЕРЫ

по C-2

по C-4



ПРОТИВОРЕЧИЯ ГИДРОКСИКАРБОНИЛЬНЫМ ФОР-ЛАМ ФИШЕРА

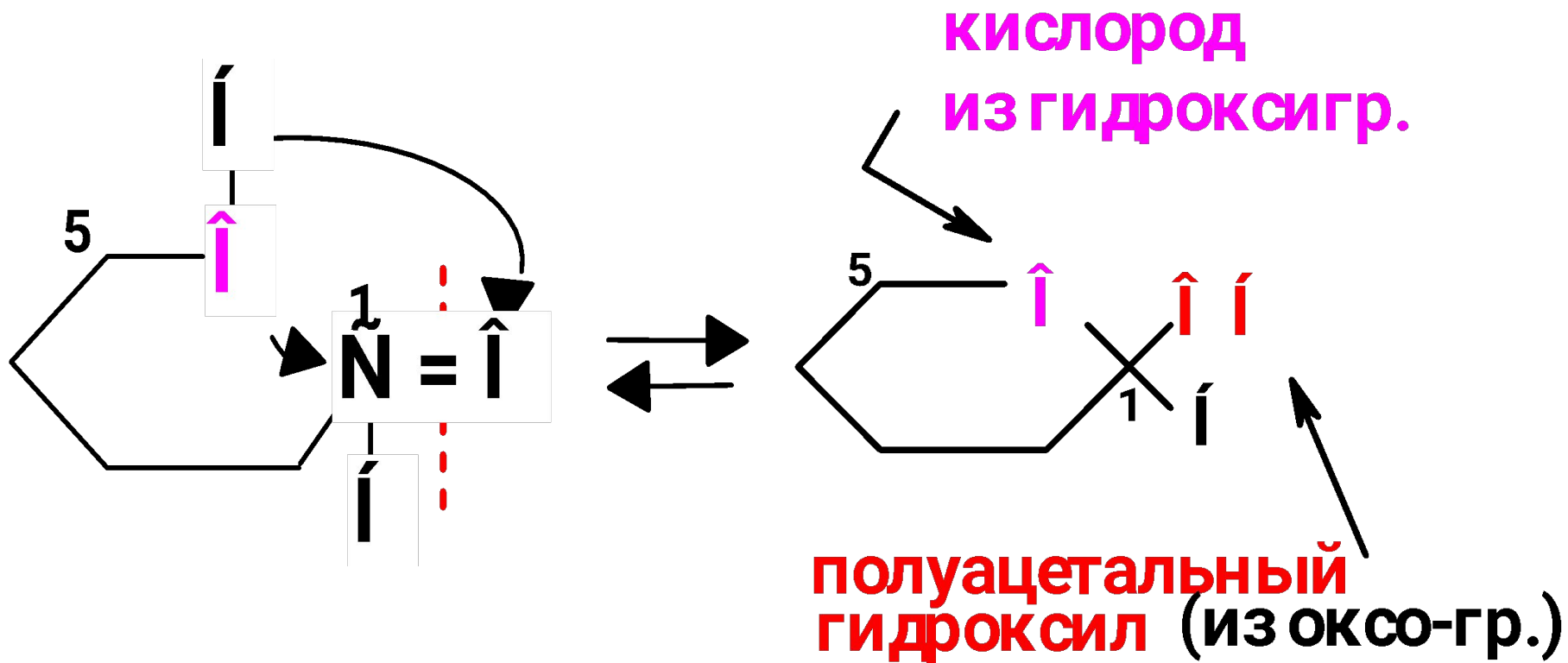
- отсутст. некот. р-ций на альдег. гр.;
- особые св-ва одного из гидроксильных;
- мутаротация и др.

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

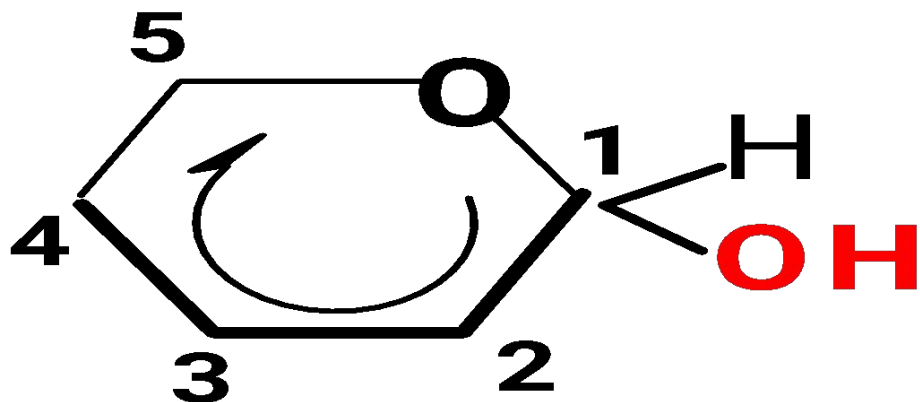
Хеуорс предложил рассматр.

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

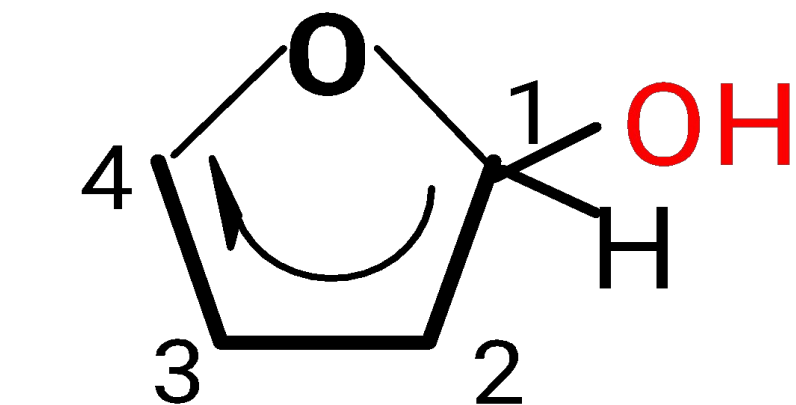
шестичленного **пирана и**

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, CH₂OH) по системе**

по ФИШЕРУ	по ХЕУОРСУ
слева	Вверху! Над кольцом!
справа	Внизу! Под кольцом!

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

Он обусл. наличие α - и β -аномеров.

D-ряд:

у α -аномеров ***полуацет. OH-гр.***
внизу (под кольцом),

у β -аномеров – ***вверху (над кольцом)***.

Для L-ряда - все наоборот

Переход от фор-л Фишера к фор-лам Хеуорса

**Образование α , D-глюкопиранозы
(шестичлен. цикла) из D-глюкозы**

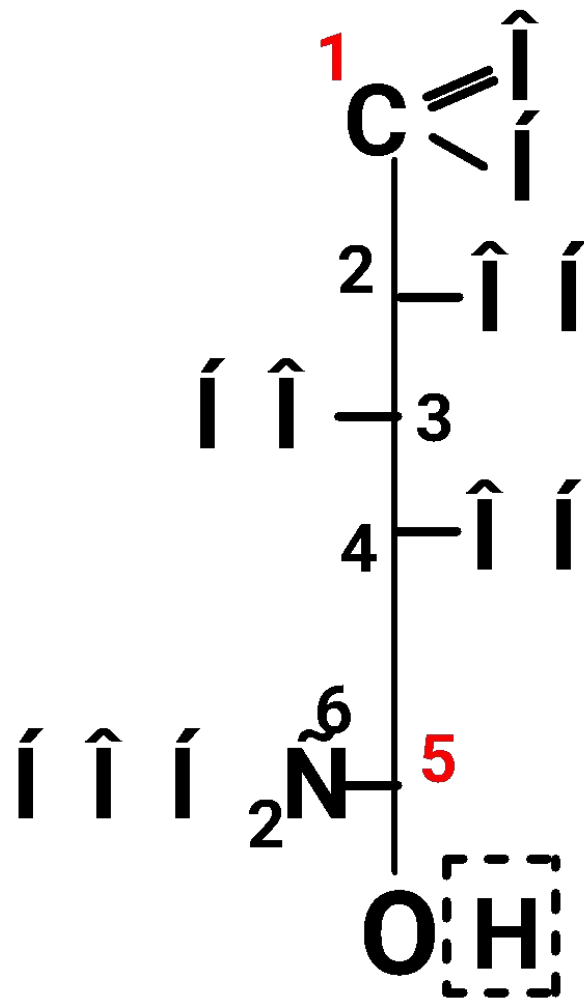
**В образ. шестичлен. цикла участв. 6 ат.:
5 атомов углер. и 1 кислород из ОН гр.**

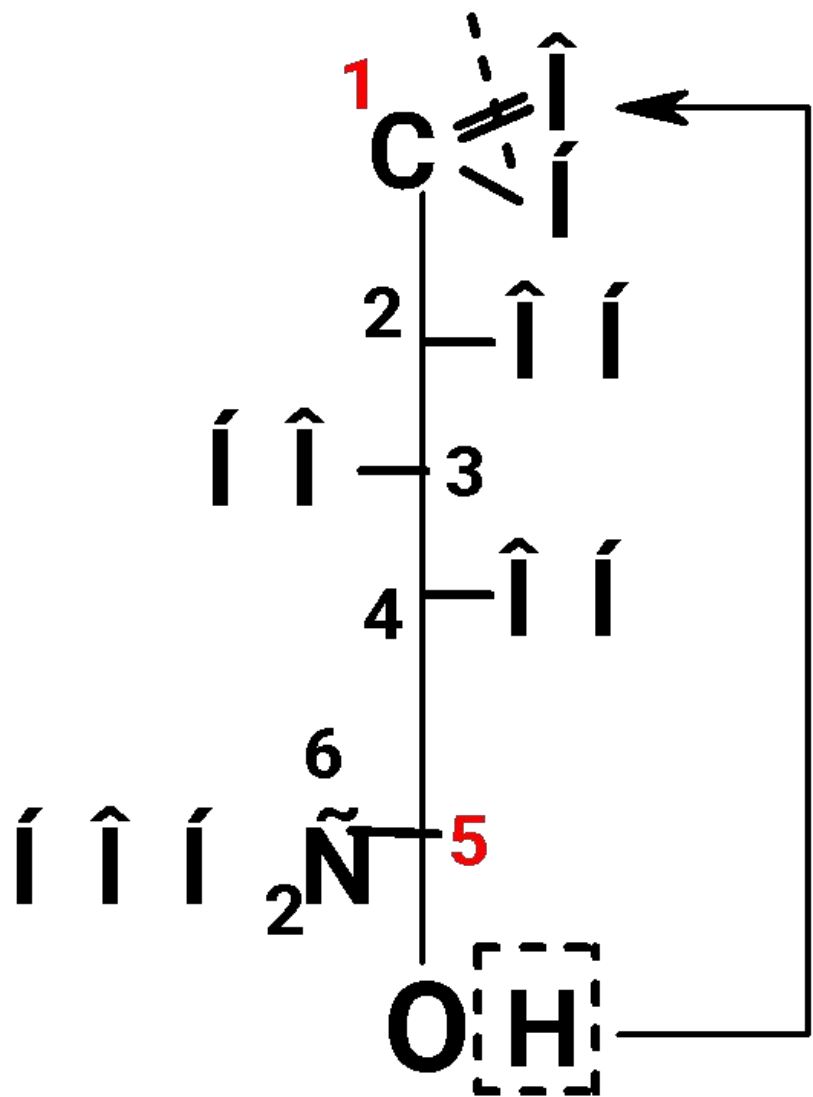
**В цикл включ-ся 5 ат.С (C_1-C_5),
начиная с C_1 –атома оксо-гр.)**



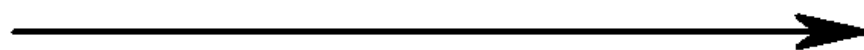
D-глюкоза

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



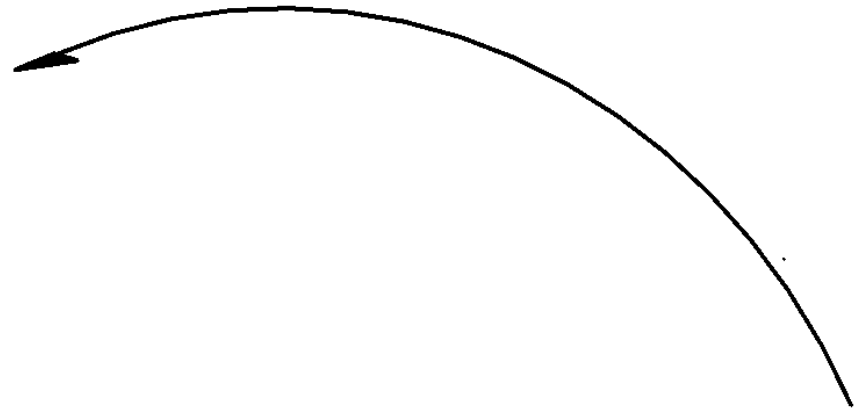
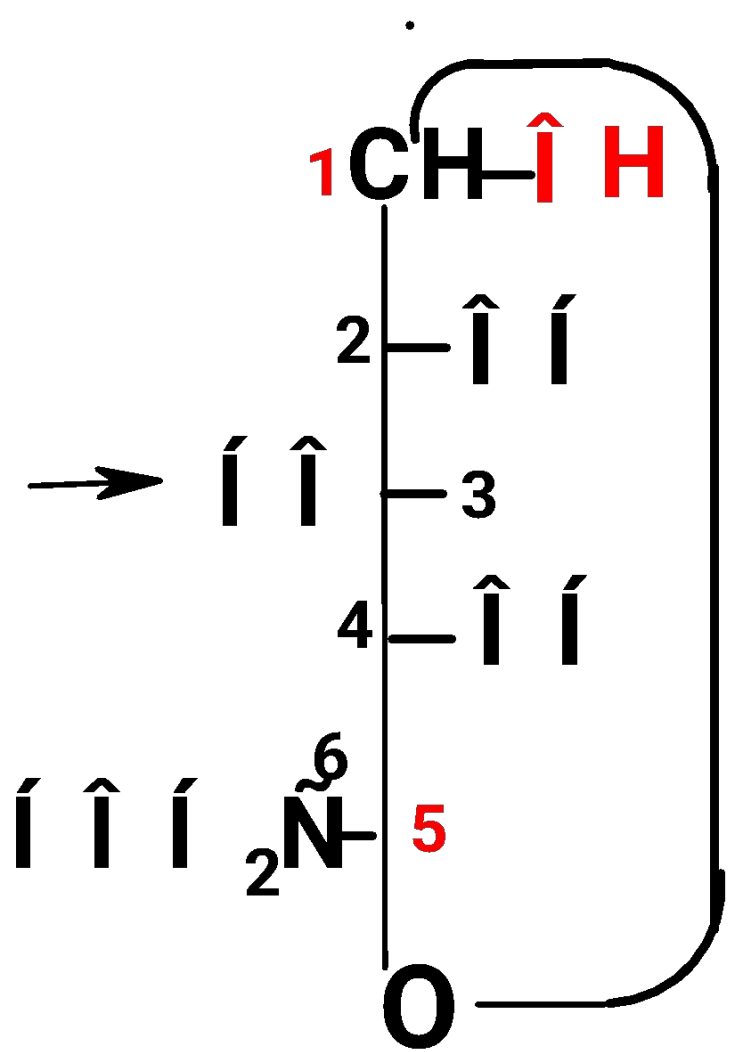


замыкание цикла

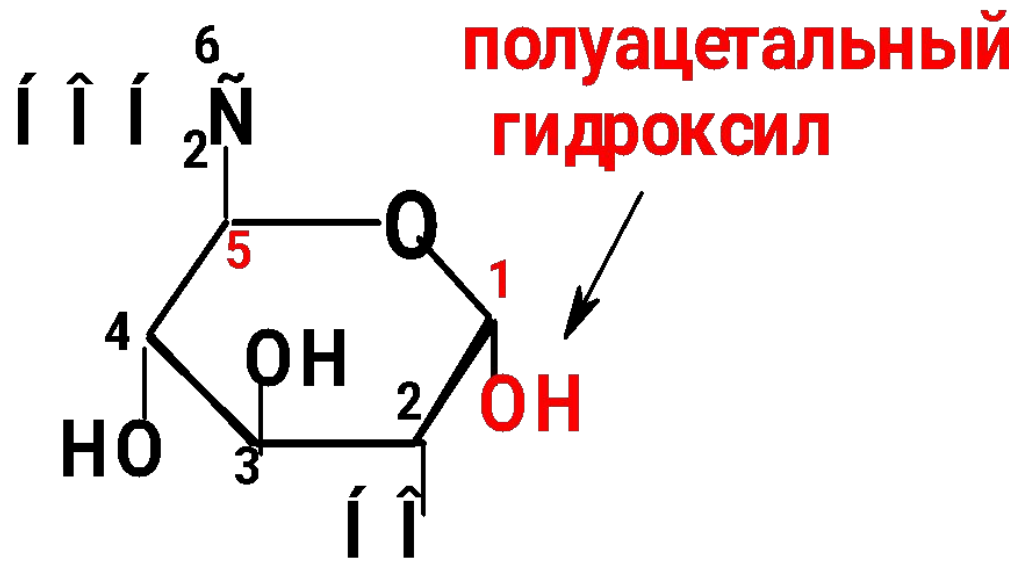


между C_1 и C_5

через кислород

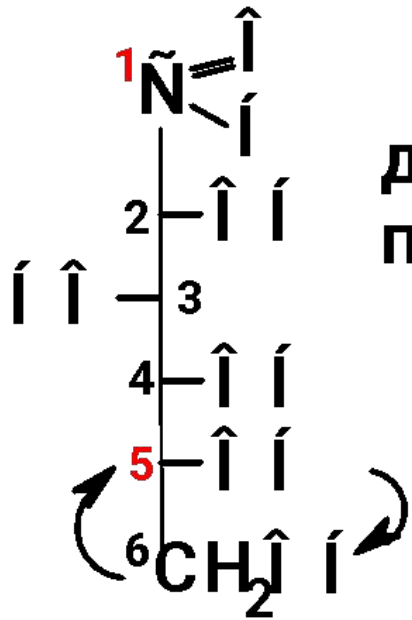


\equiv

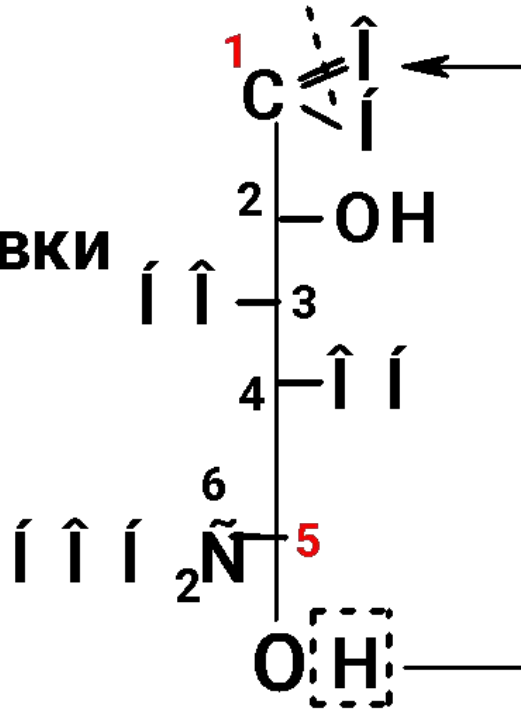


α ,D-глюкопираноза

Повторный просмотр



две
перестановки



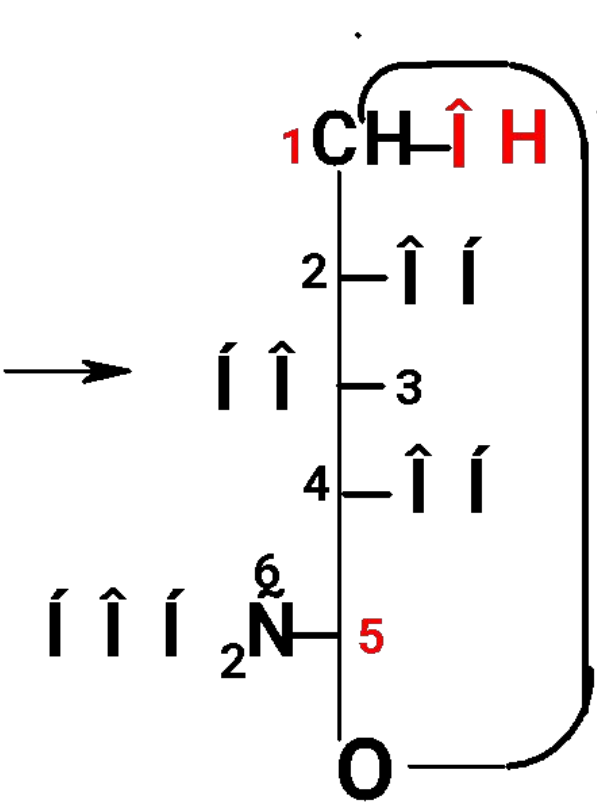
закрывание цикла

между C_1 и C_5
через кислород

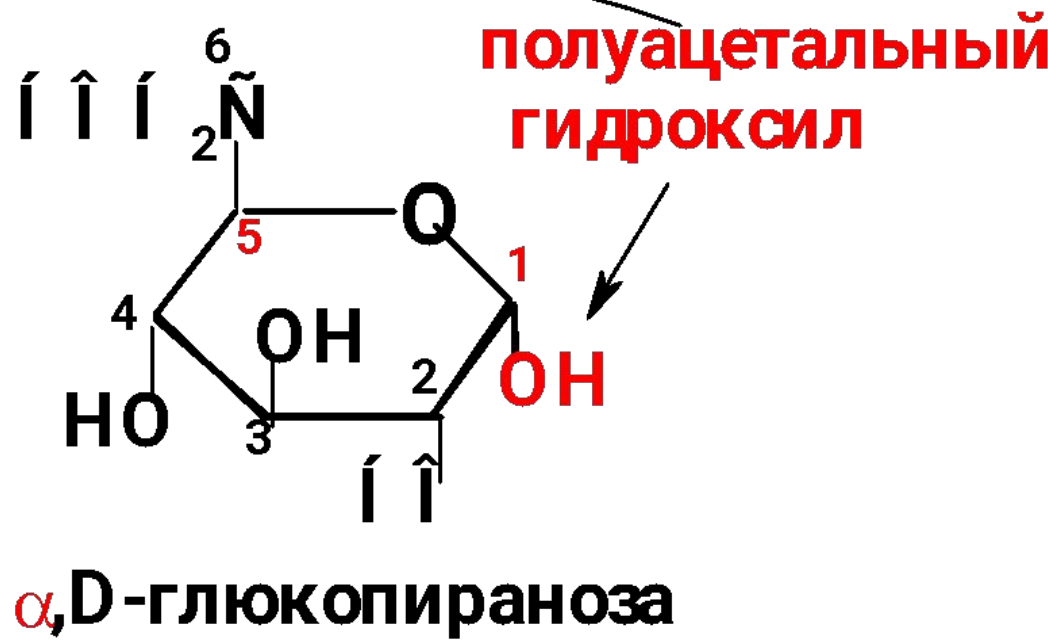
D-глюкоза

шестичлцикл образ.
между C_1 и C_5 ,
две перестан. у C_5

ПРОДОЛЖЕНИЕ

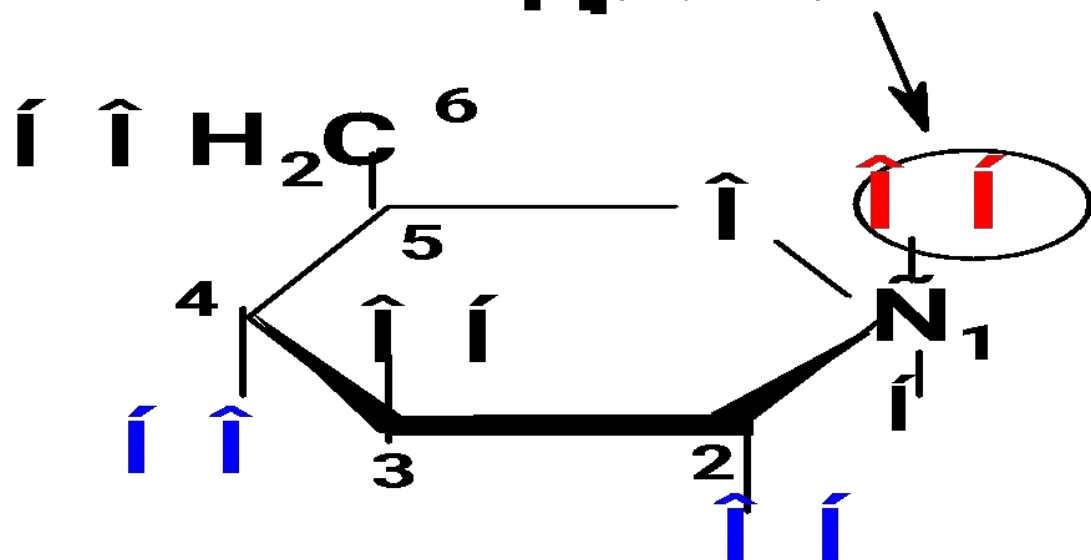


\equiv



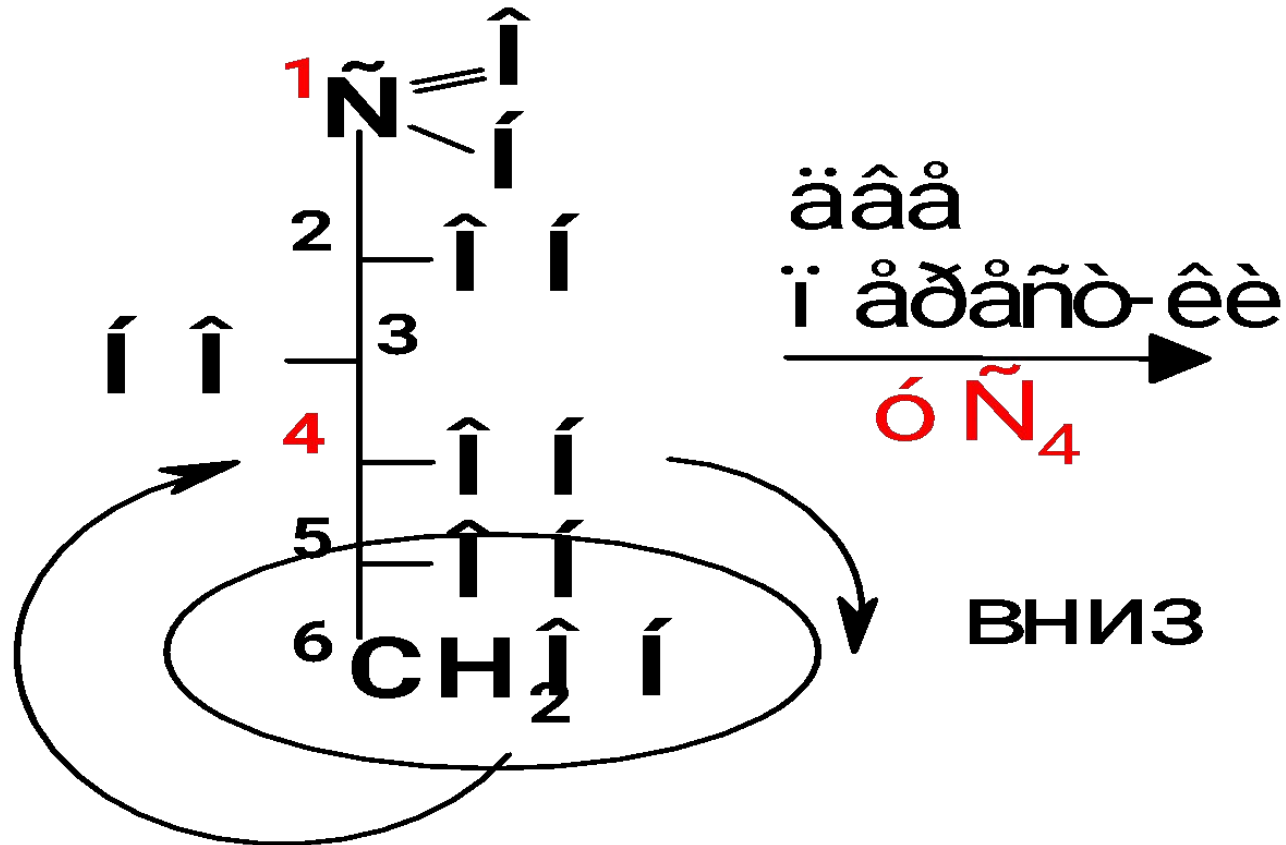
У β -аномеров D-моноз полуацетальный гидроксил находится **вверху**

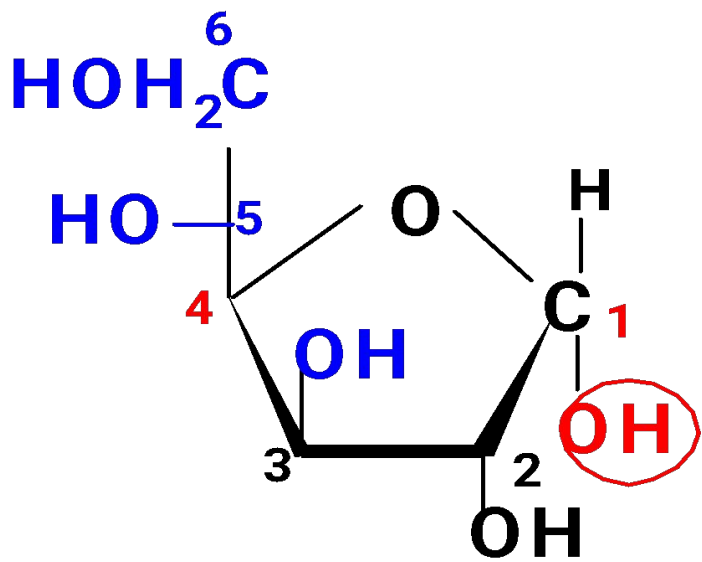
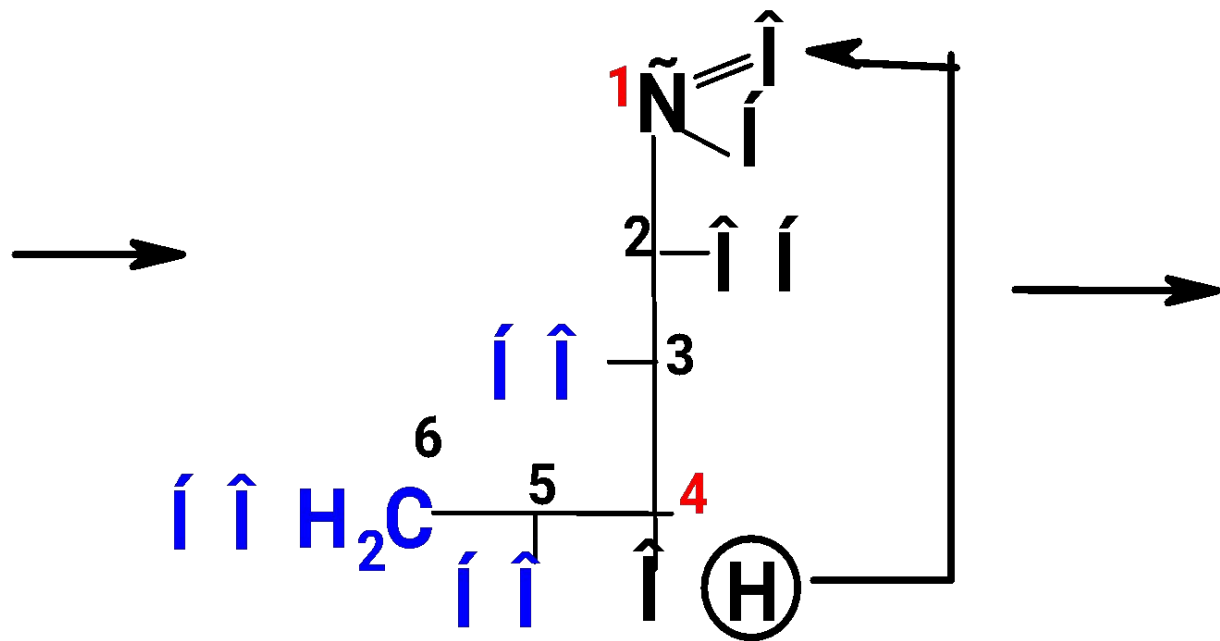
полуацетальный гидроксил



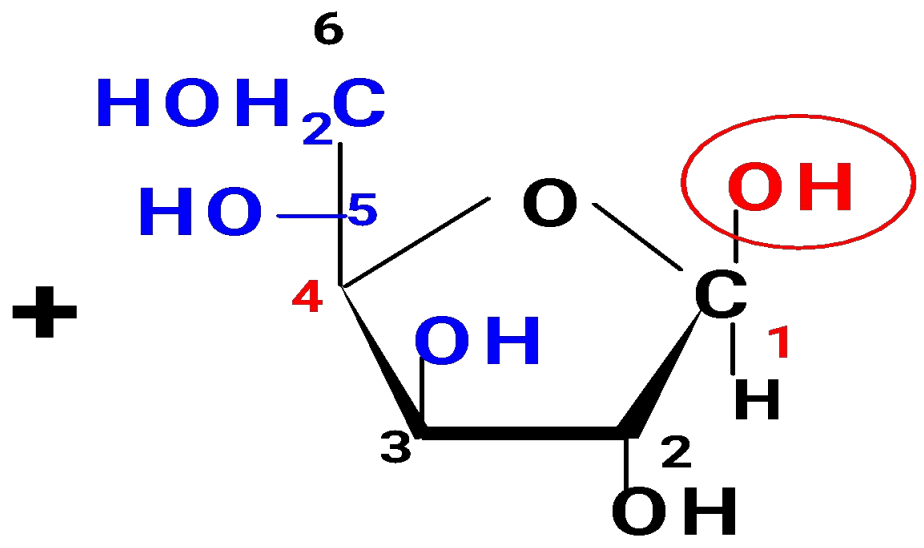
β , D-глюкопираноза

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





α , D-Glcf



β , D-Glcf

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

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

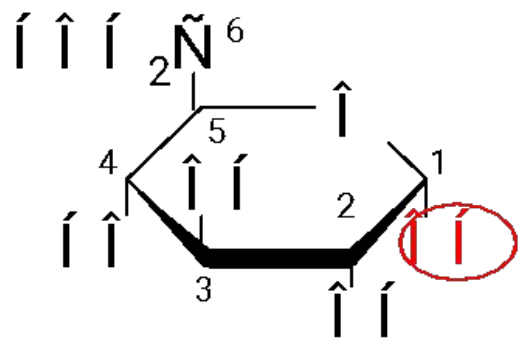
**Таутомерия – хим. сущность
МУТАРОТАЦИИ.**

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

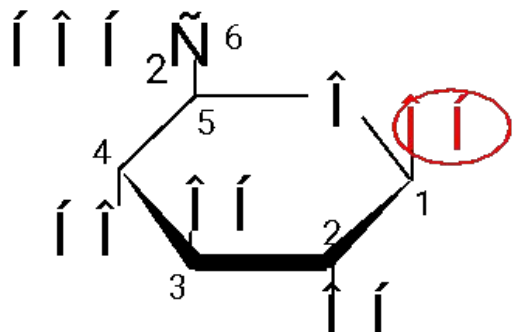
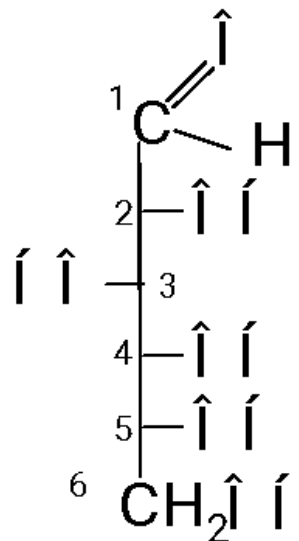
В р-рах монозы суц. в виде
равновесной смеси
пяти таутомер. форм:

α - и β -аномеров пираноз ;
 α - и β -аномеров фураноз и
оксо-формы.

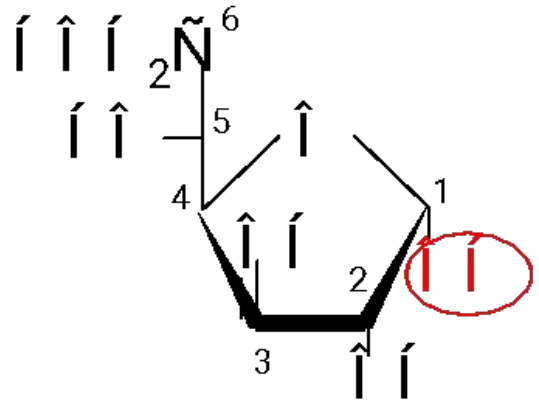
ЦИКЛО-ОКСО-ТАУТОМЕР. D-ГЛЮКОЗЫ В ВОД.Р-РАХ



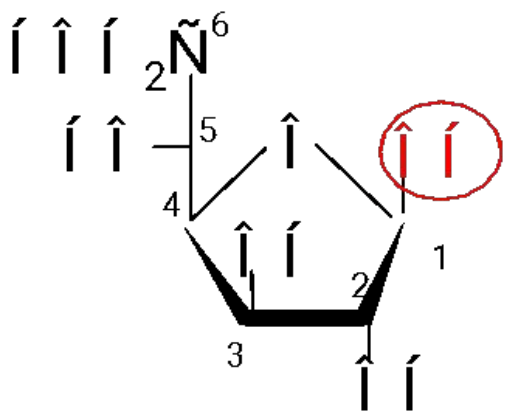
$\alpha, D\text{-глюкоза}$



$\beta, D\text{-глюкоза}$

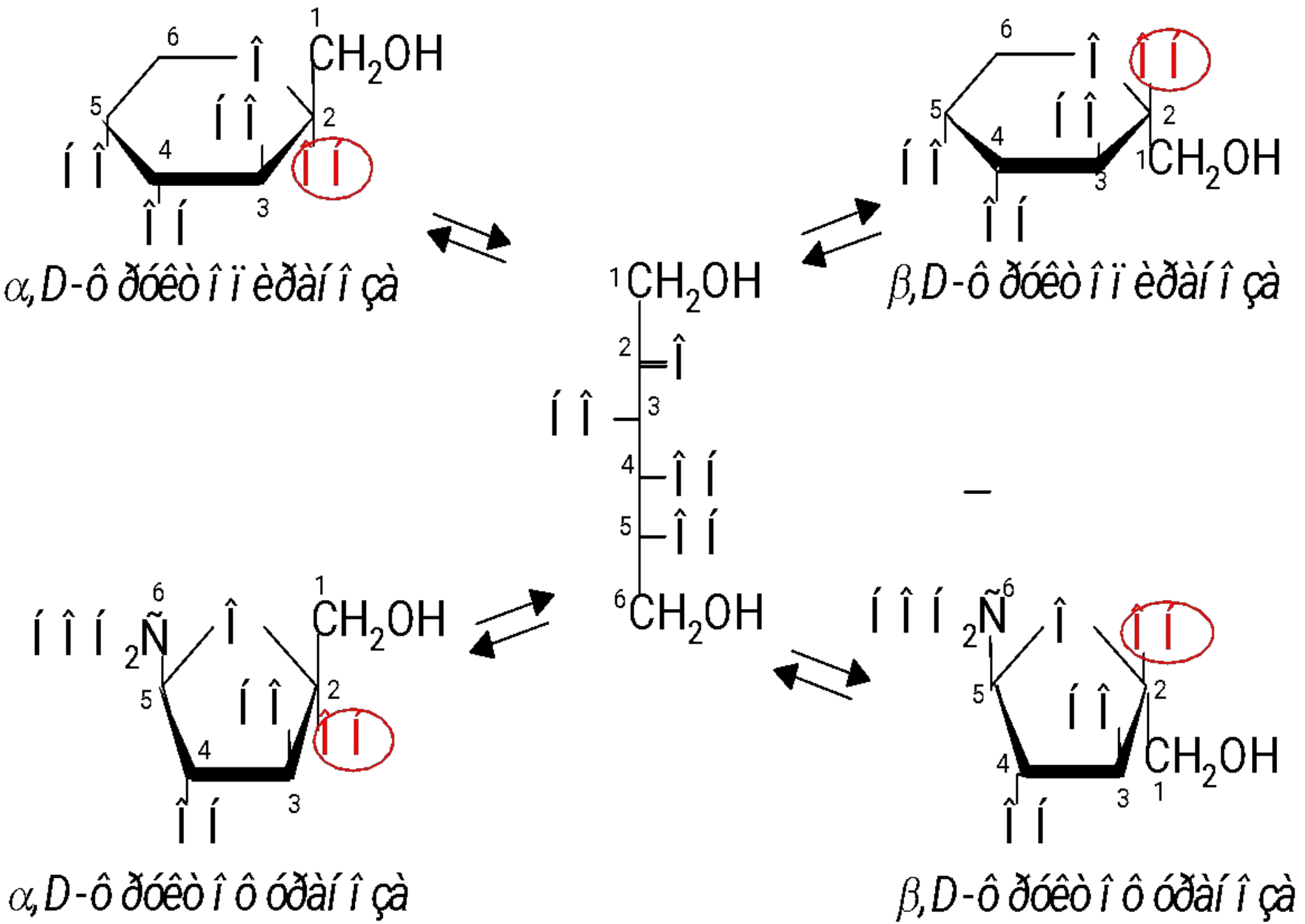


$\alpha, D\text{-глюкоза}$



$\beta, D\text{-глюкоза}$

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

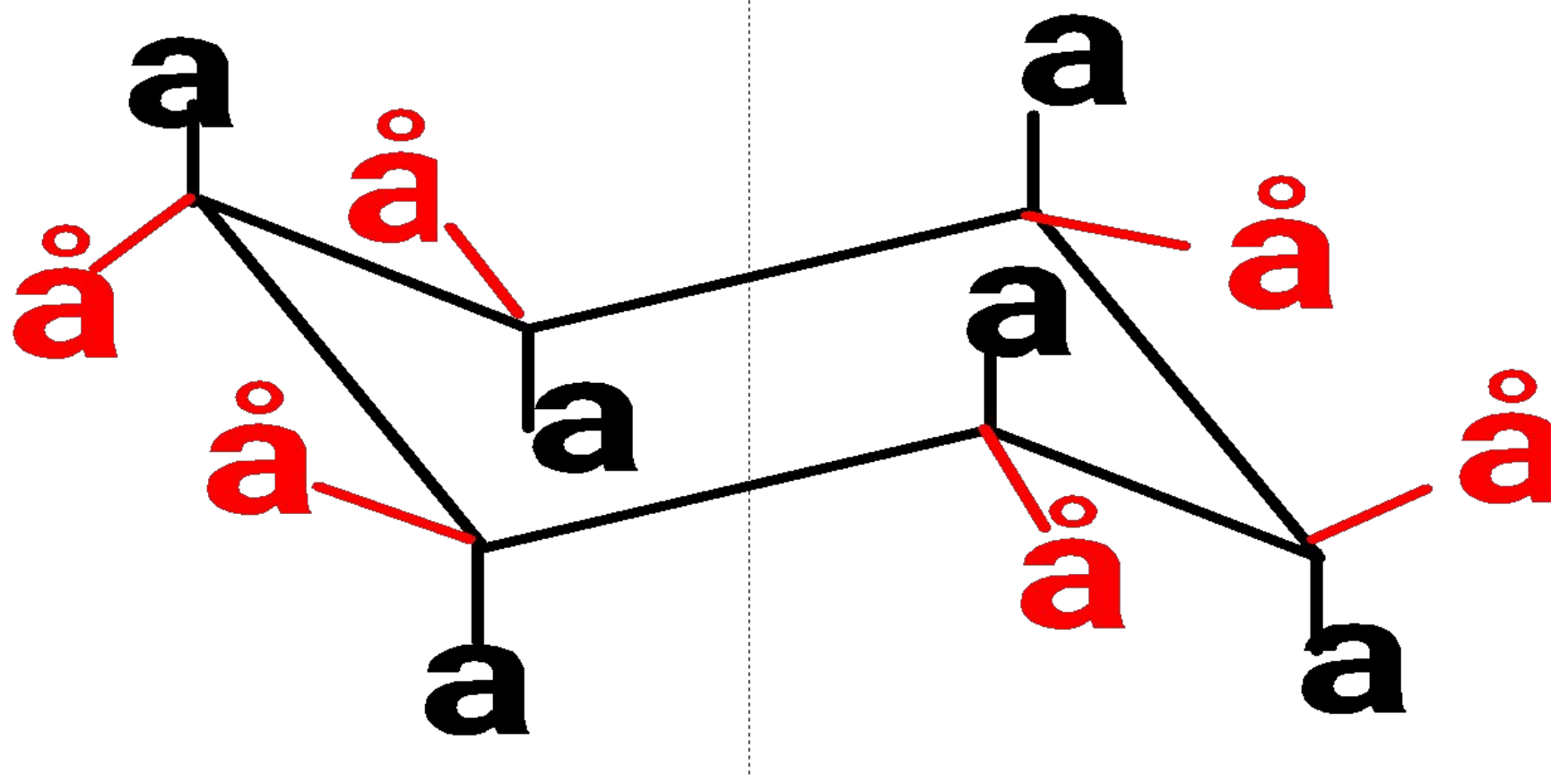
6 экваториальных (е) - под углом ~109

град. к аксиальн.

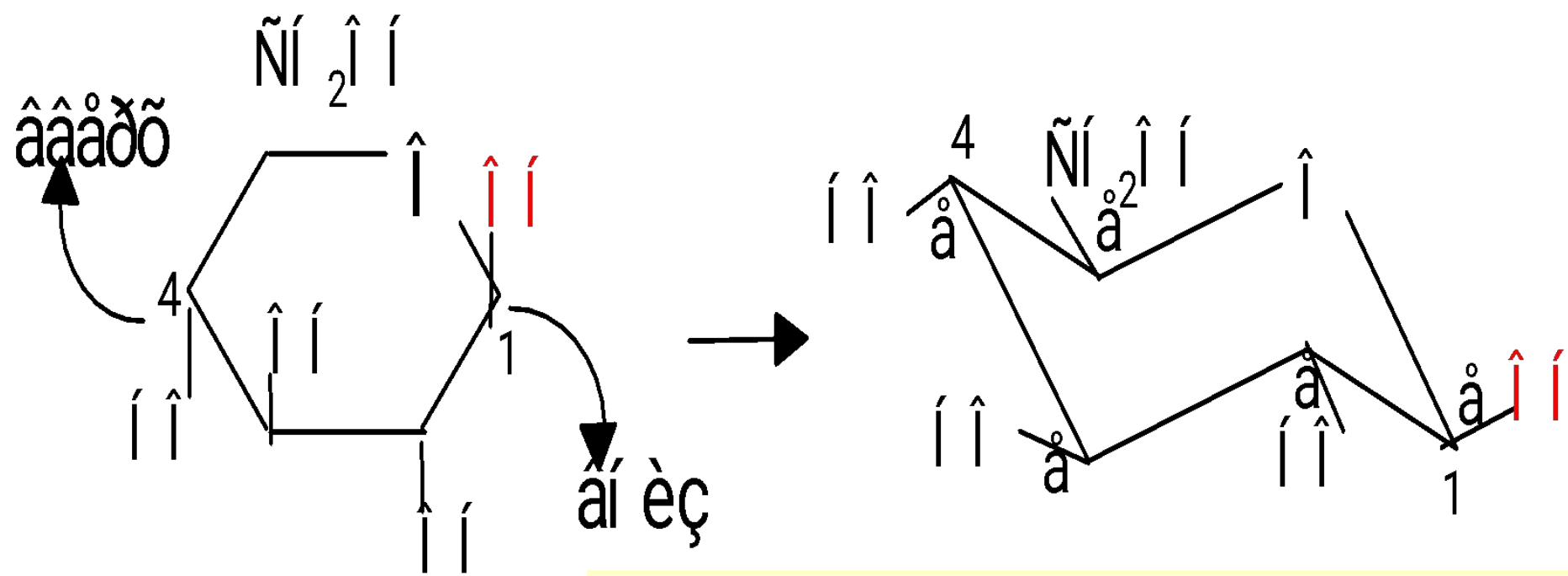
Связи а и е располага-ся попеременно

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.



β,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.

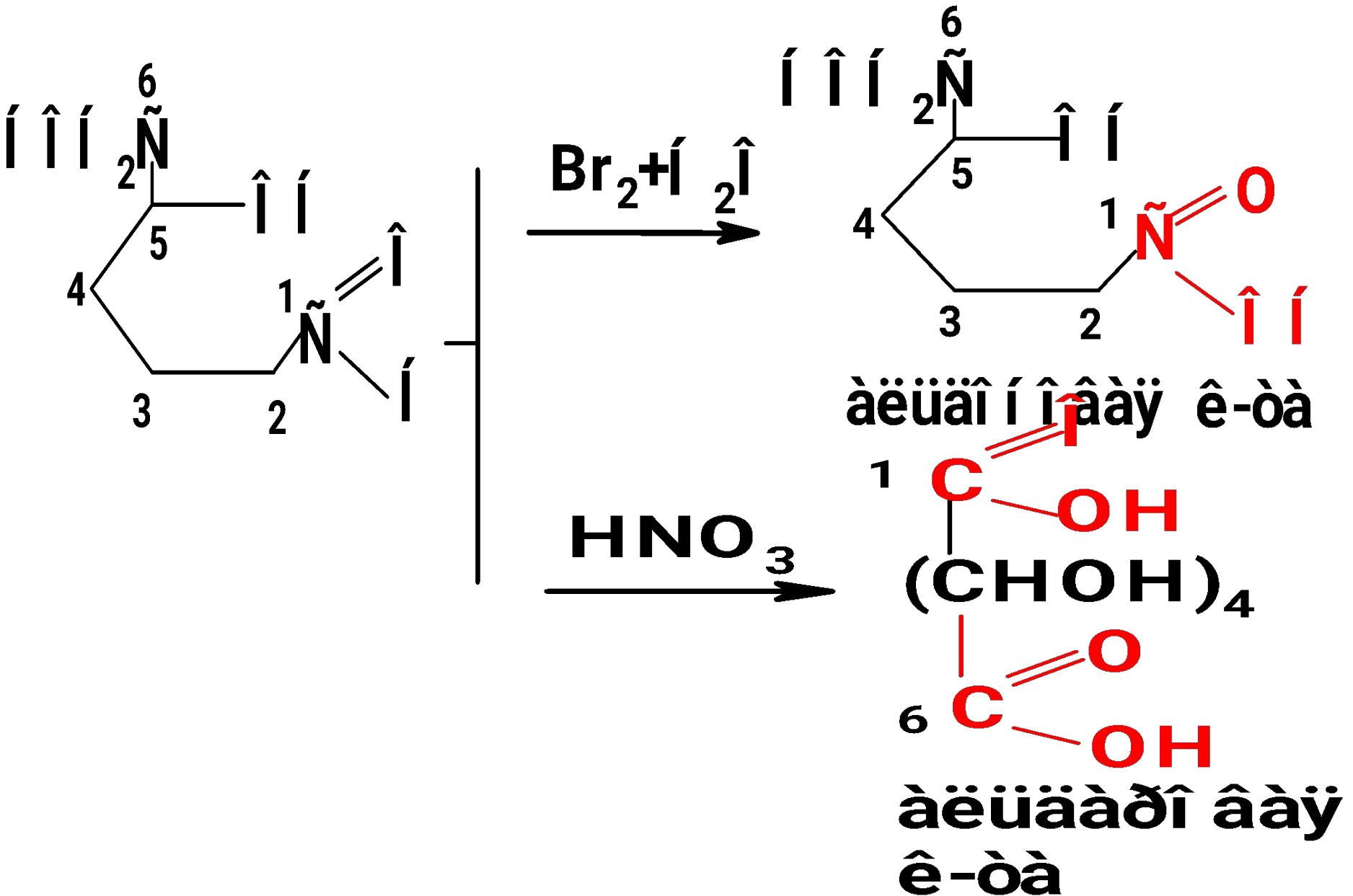
I. Окисление

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

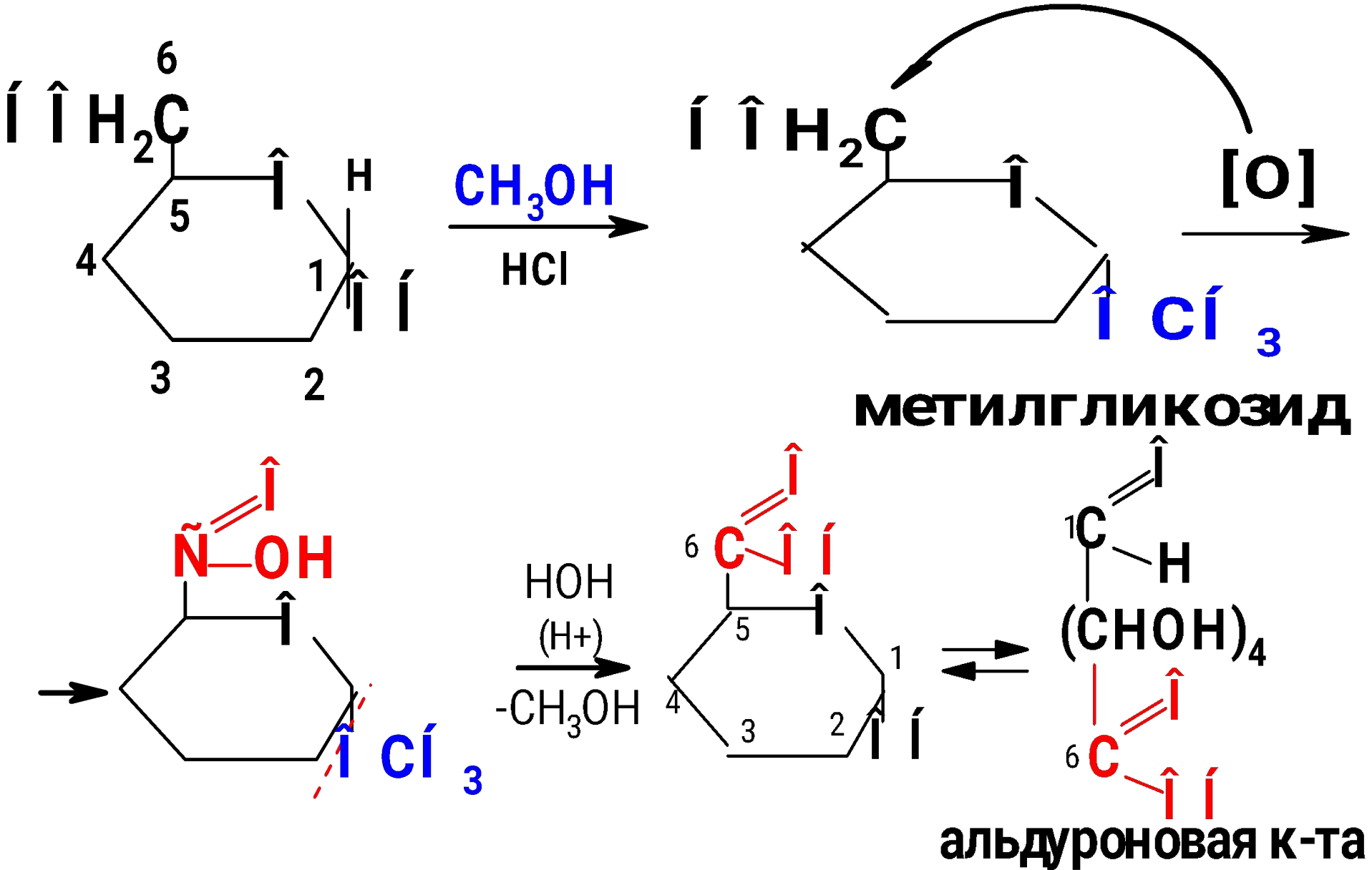
1. Окисление альдоз галогенами и кислотами.

Реаг-ты.: $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$, HNO_3 и др.

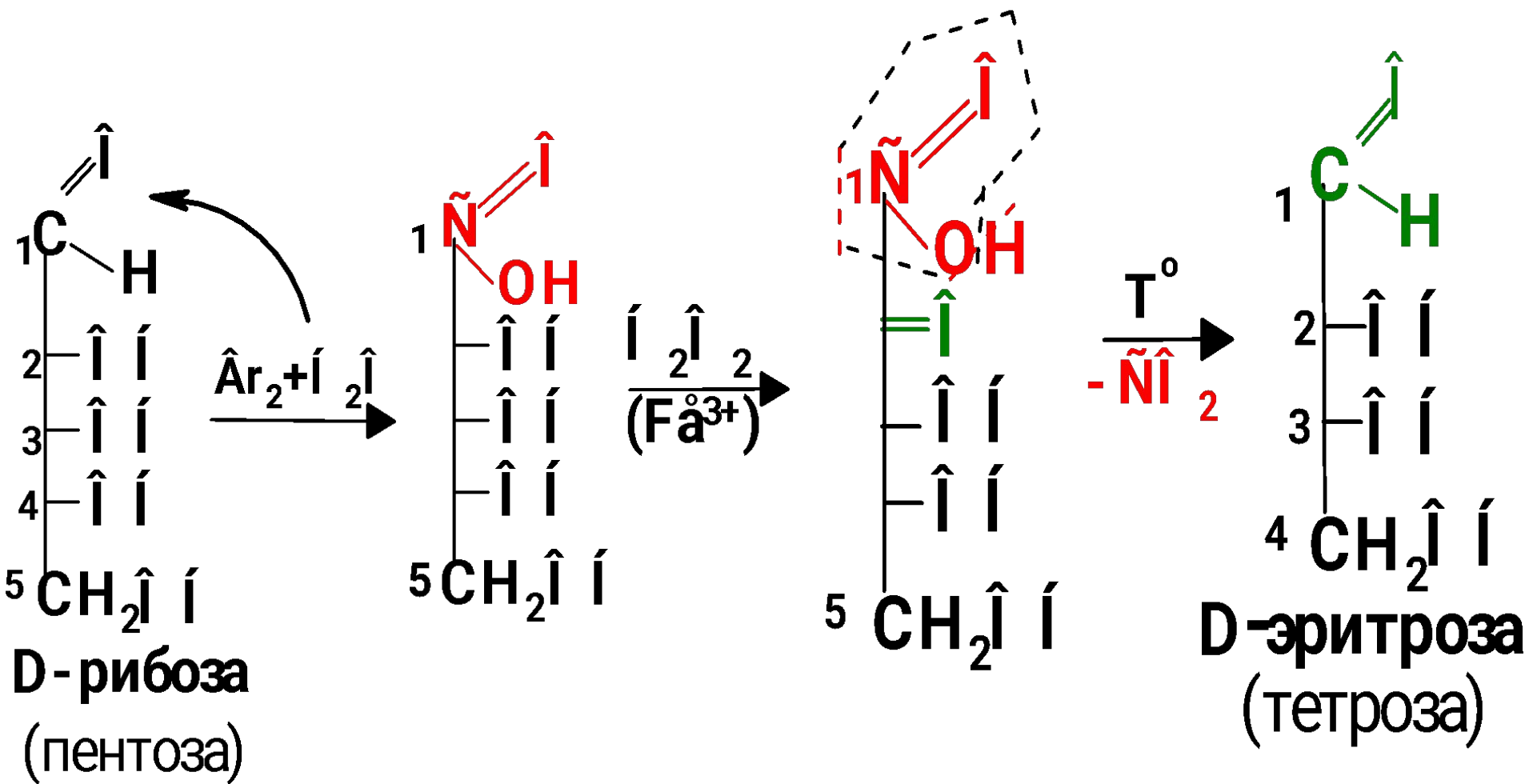
Образов. альдоновых и альдаровых к-т



Образование альдурановых к-т

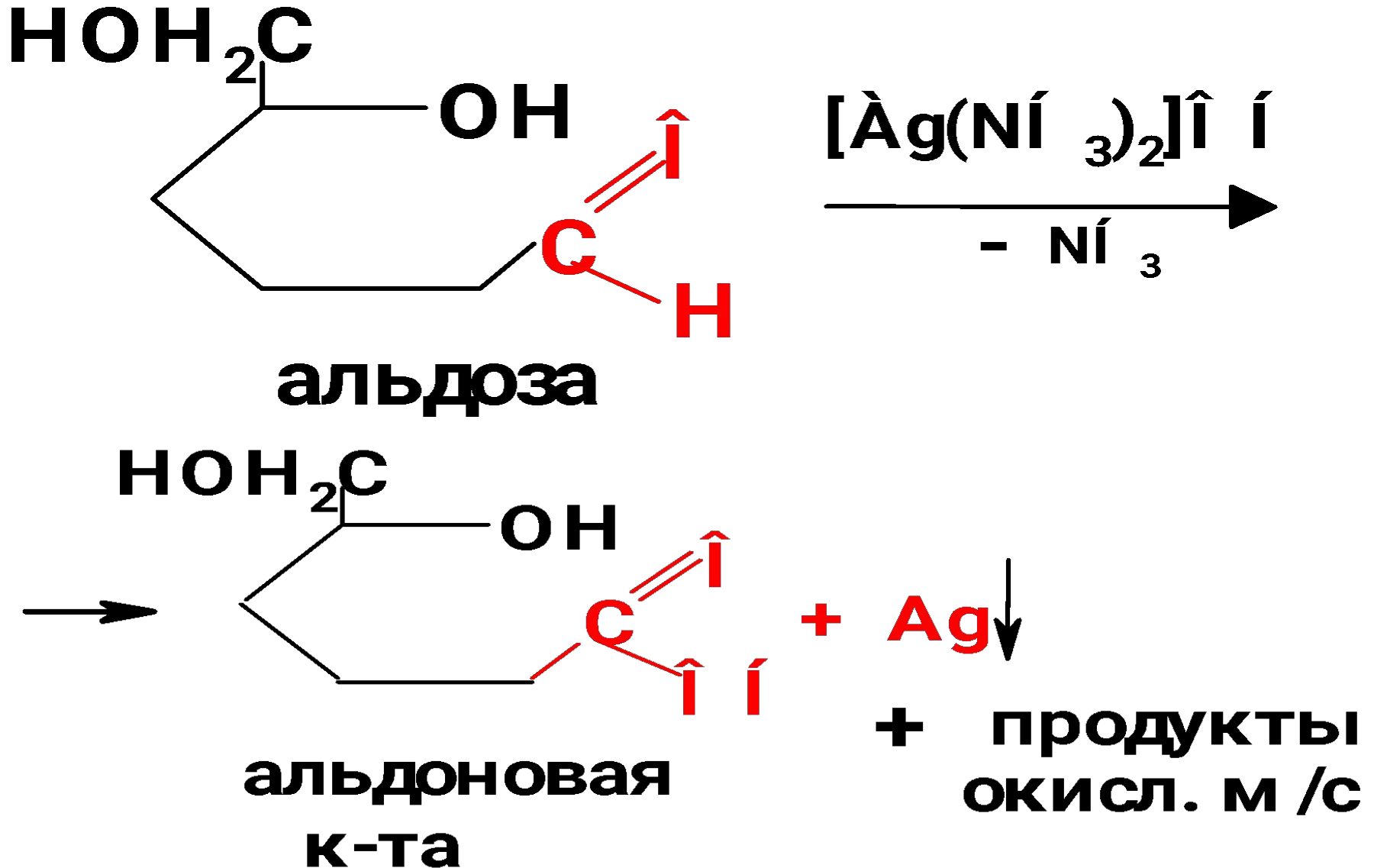


2. Окисление H_2O_2 в присутствии Fe^{3+} (ацетат железа). Распад по Руффу. Укорочение C-цепи.

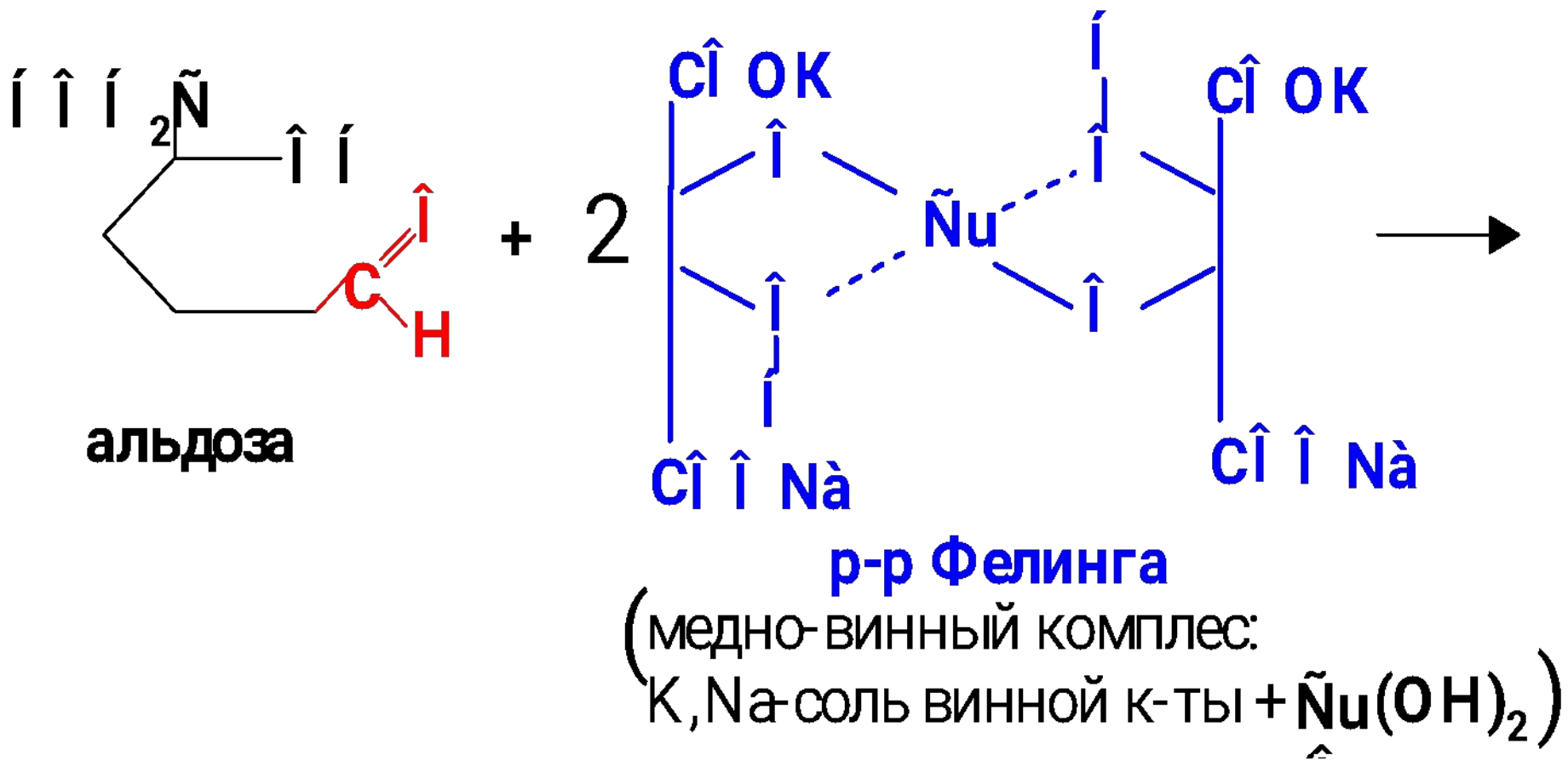


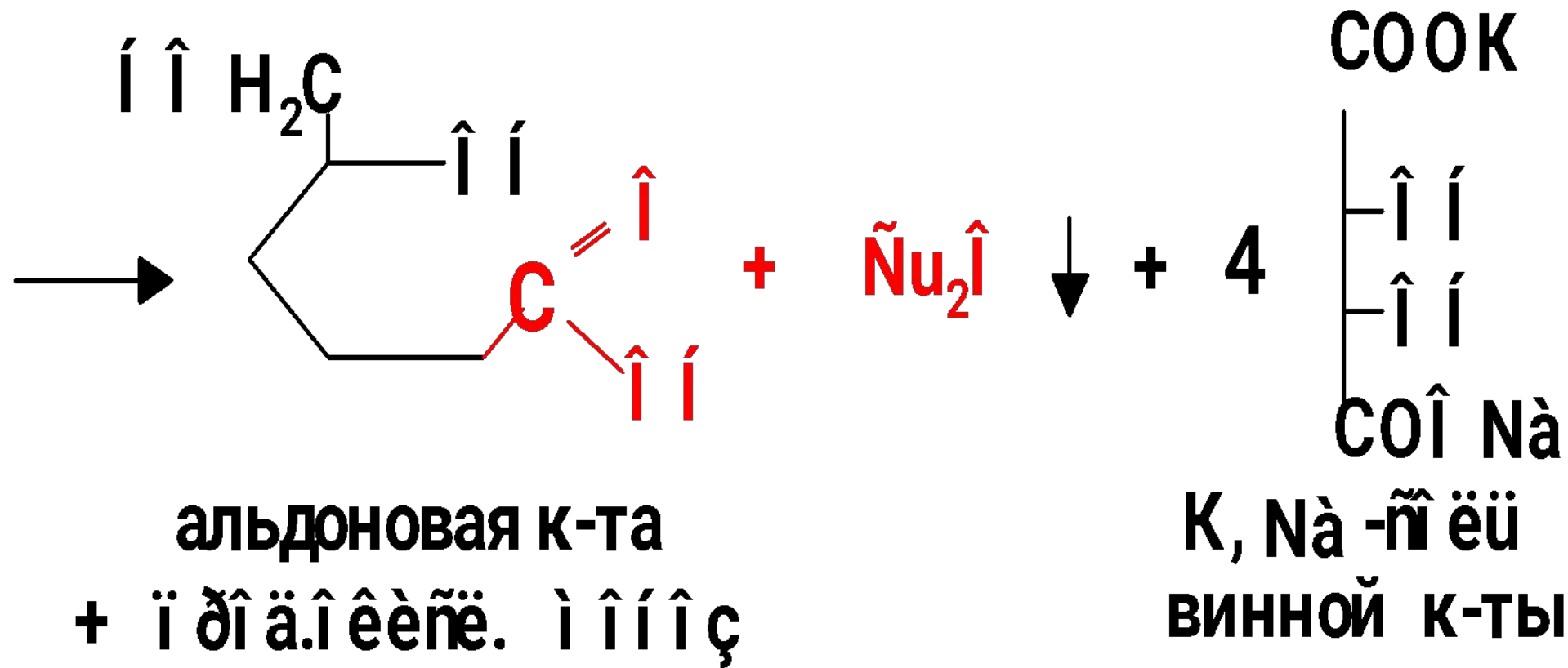
3. Окис. альдоз в щелоч. среде

а) р-ция «серебряного зеркала»:



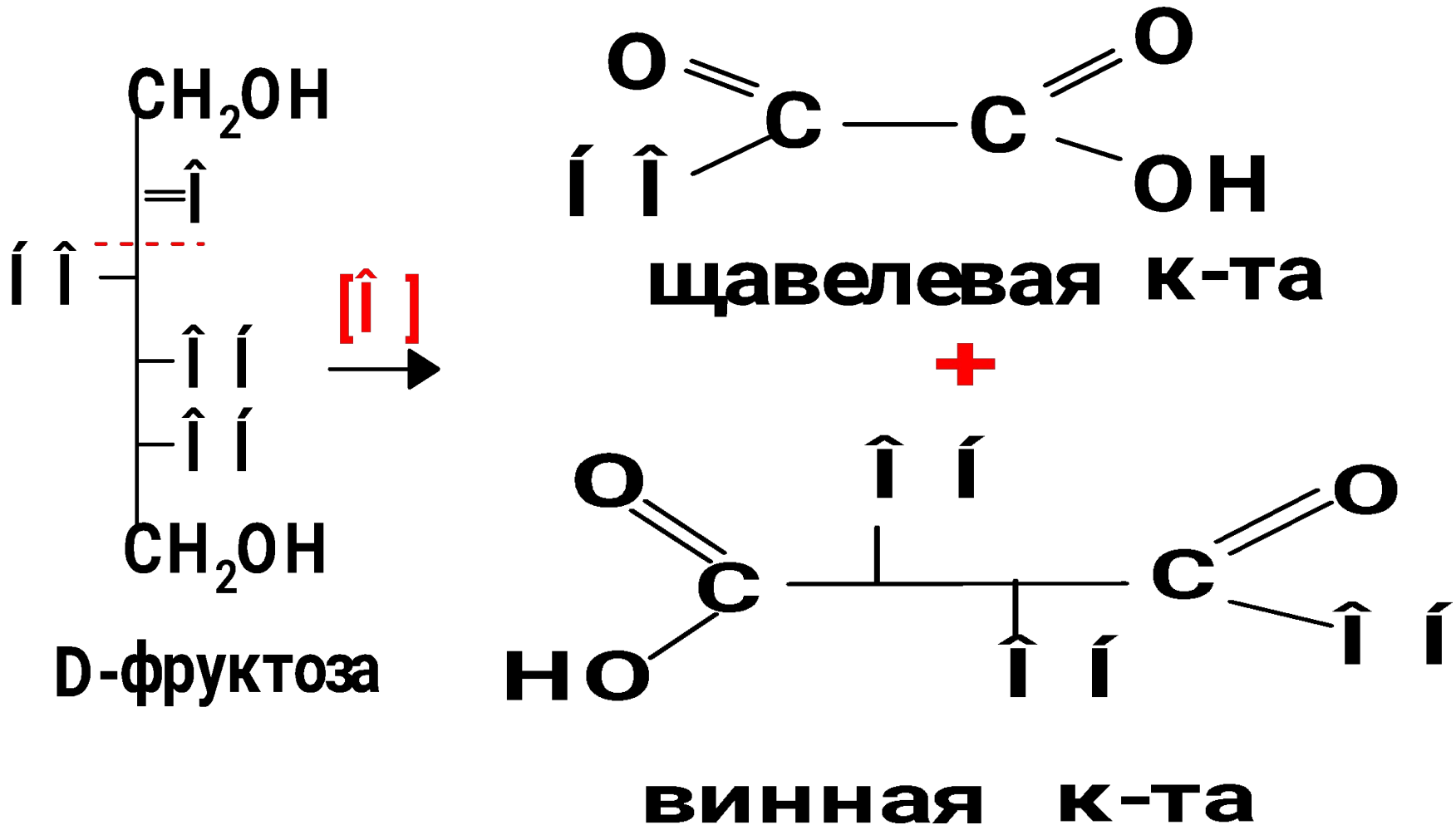
б) окисление р-ром Фелинга





4. Окисление кетоз.

Кетозы окис-ся с расщепл. их молек.:



II. ПРЕВРАЩЕНИЯ МОНОЗ В СЛАБОЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ.

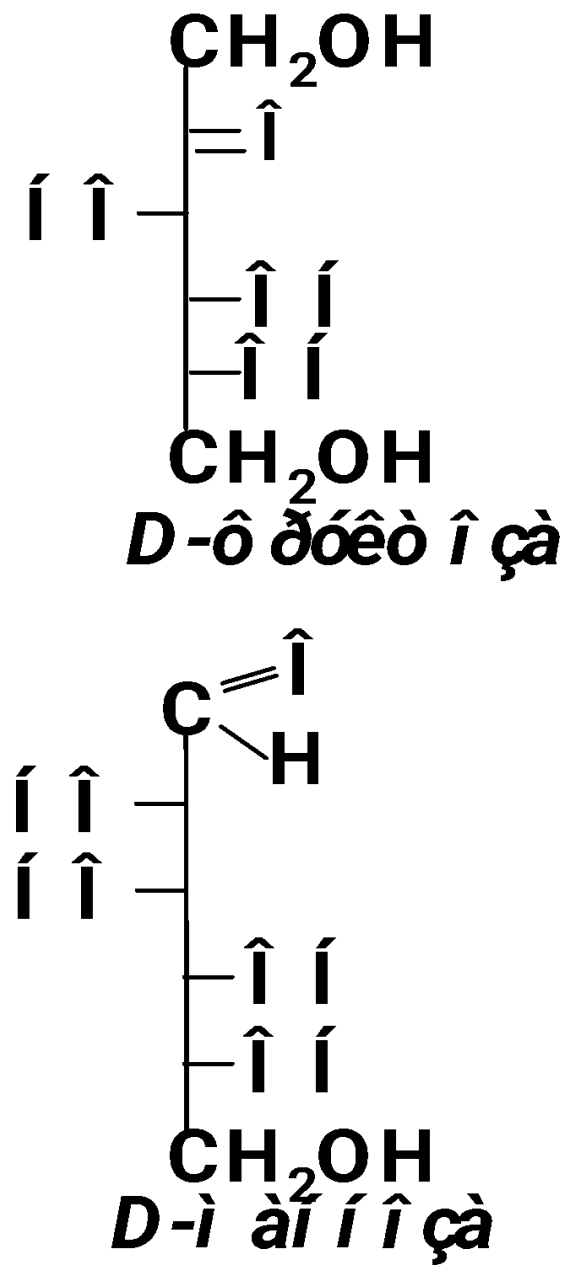
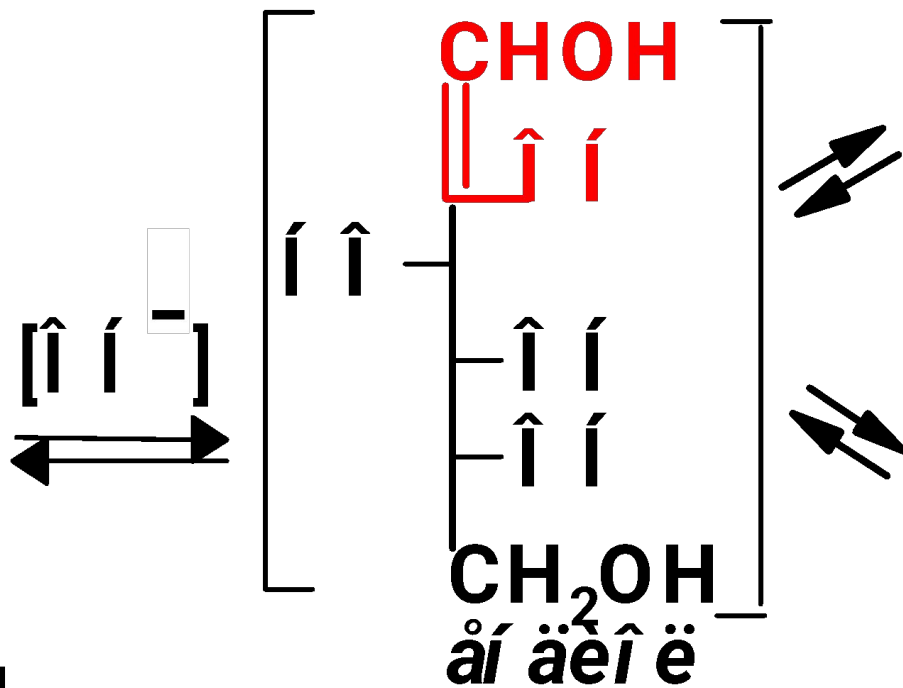
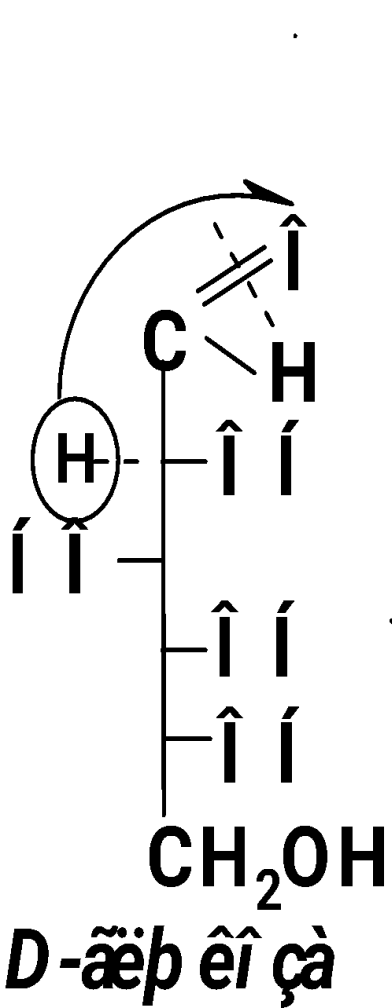
Эпимеризация и структ. изомериз.
D-Glc, D-Man и D-Fru.

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

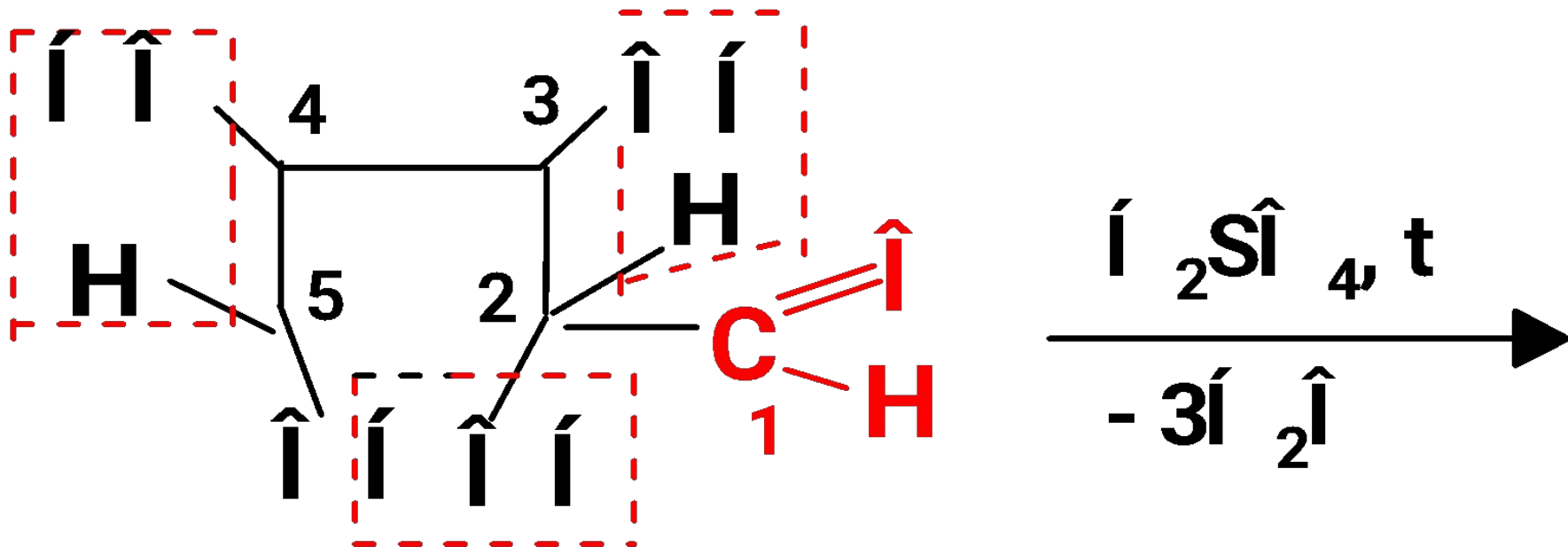
Пентозы при T° с умерен. разб. HCl
или с H_2SO_4 образ. **ФУРФУРОЛ** –
ароматич. гетероциклич. альдегид.

Гексозы в аналог. усл. образ.

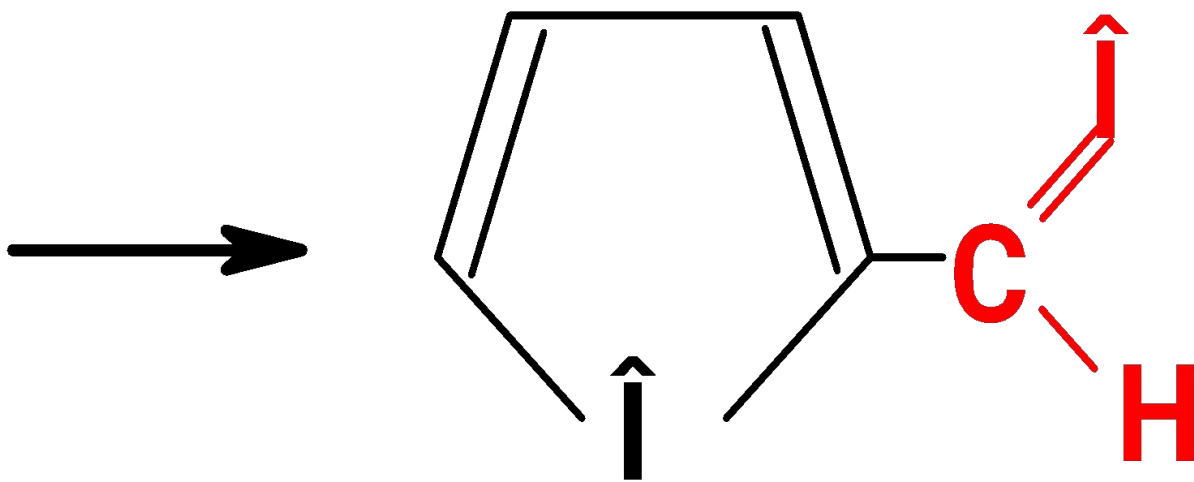
α' -гидроксиметилфурфурол,

котор. разлаг. до

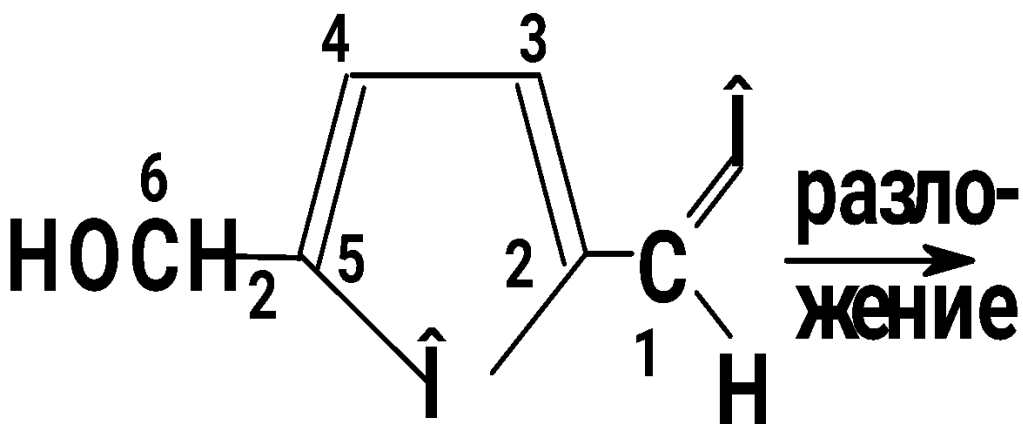
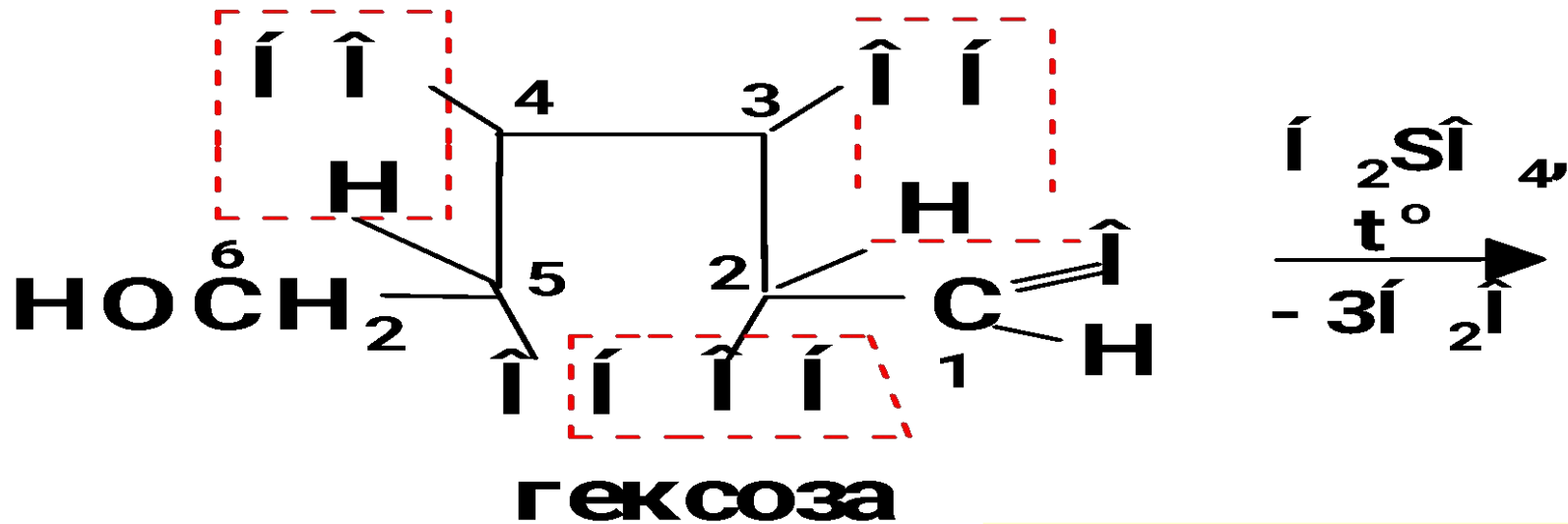
левулиновой и $HCOOH$ к-т.



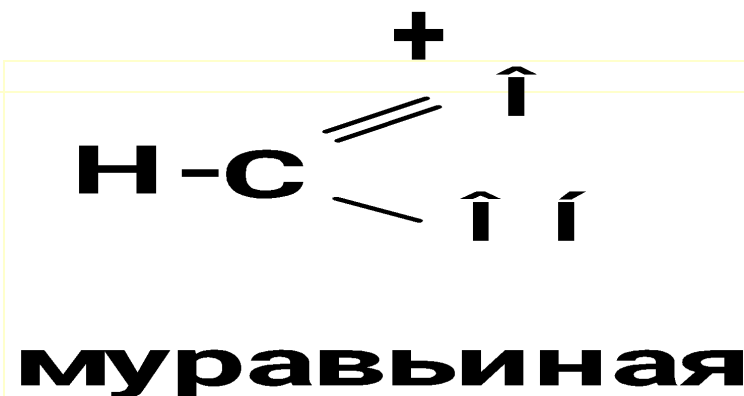
пентоза



фурфурол



5-гидроксиметил-
фурфурол



IV. ВОССТАНОВЛЕНИЕ МОНОЗ.

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

Продукт восст. м/с (kat. NaBH₄)
→полиолы (многоатомные спирты):

D-Glc → D-сорбит,

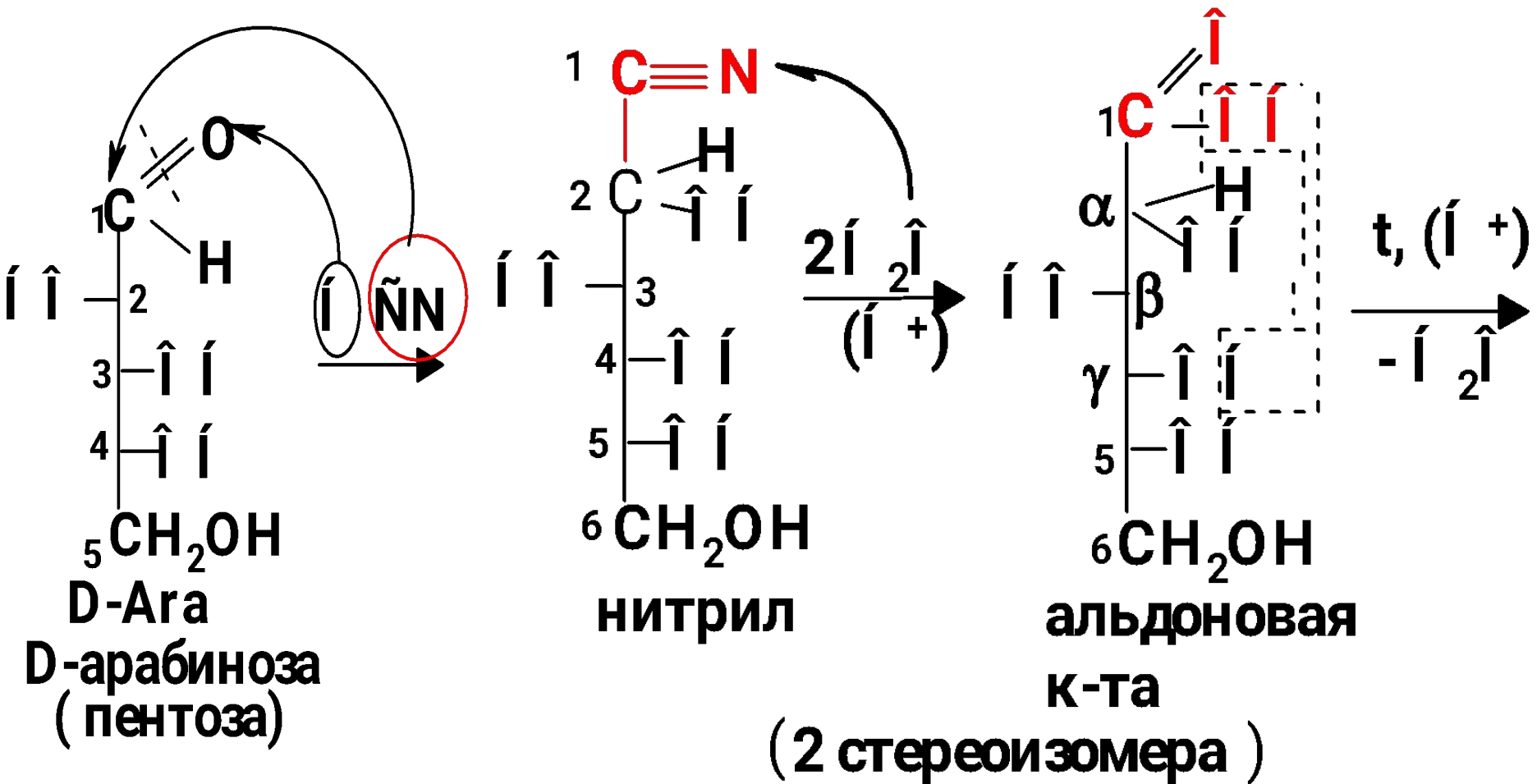
D-Man → D-маннит,

D-Gal → D-дульцит,

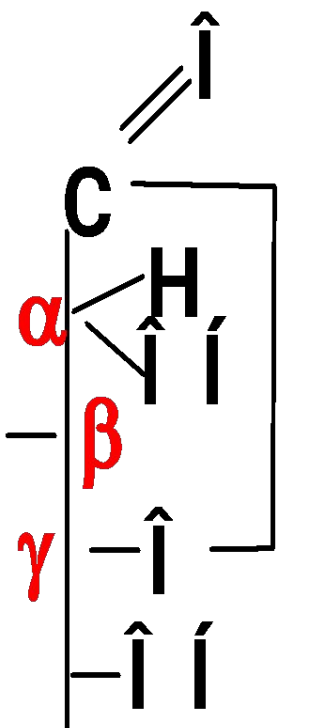
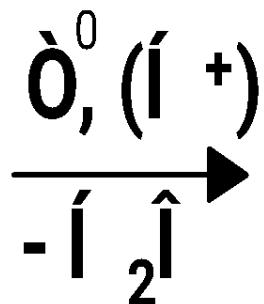
D-Fru → D-сорбит + D-маннит.

V. P-ция моноз с N- нуклеофилами.

1. P-ция с HCN. Удлинение C-цепи.

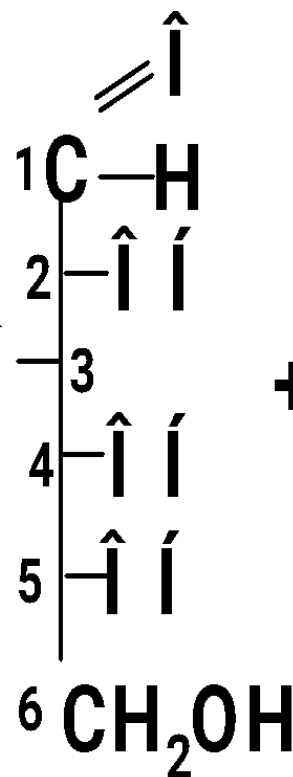
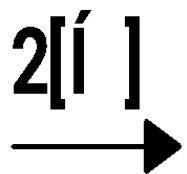


лактонизация



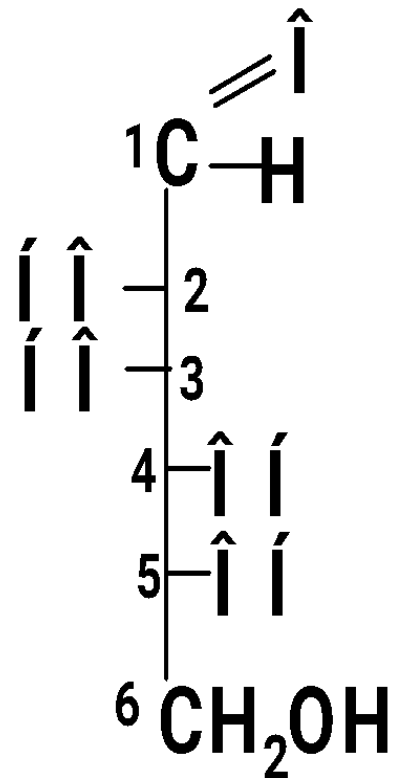
CH_2OH

γ -лактон



D-Glc

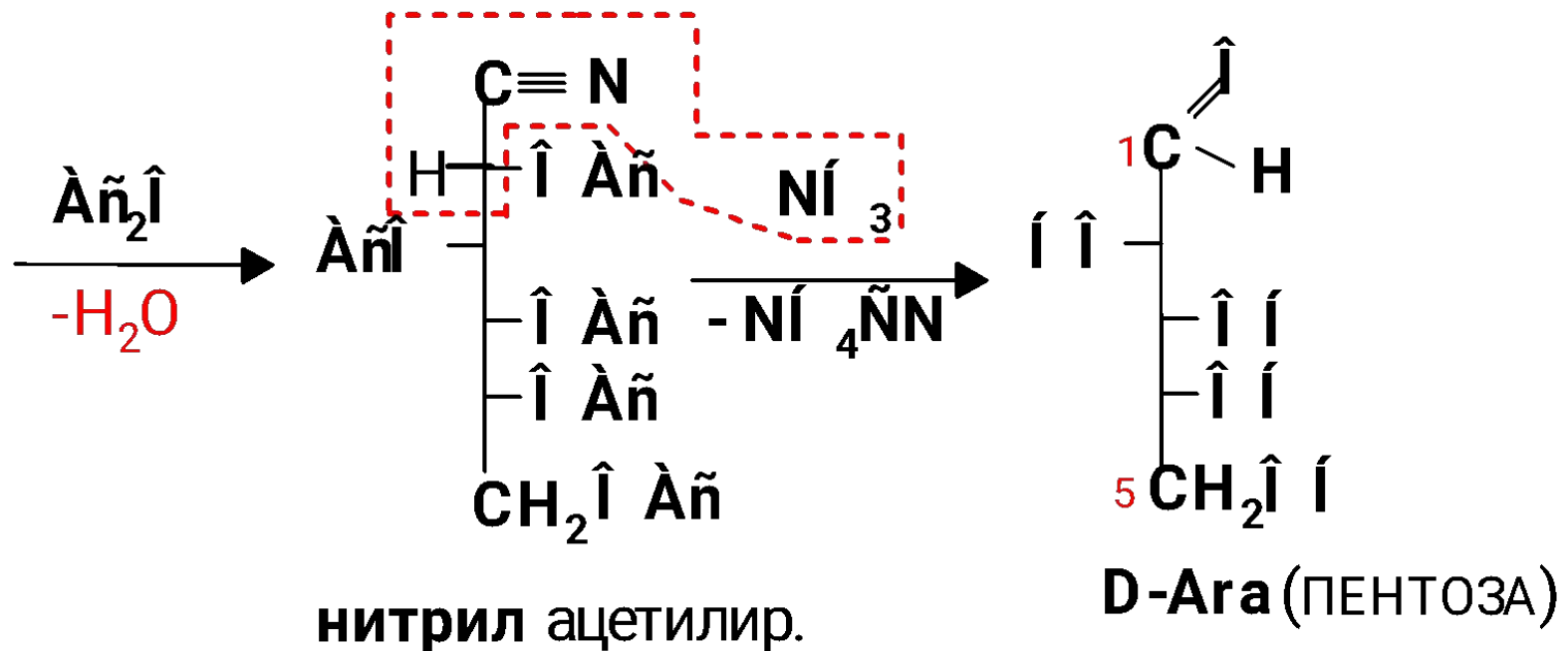
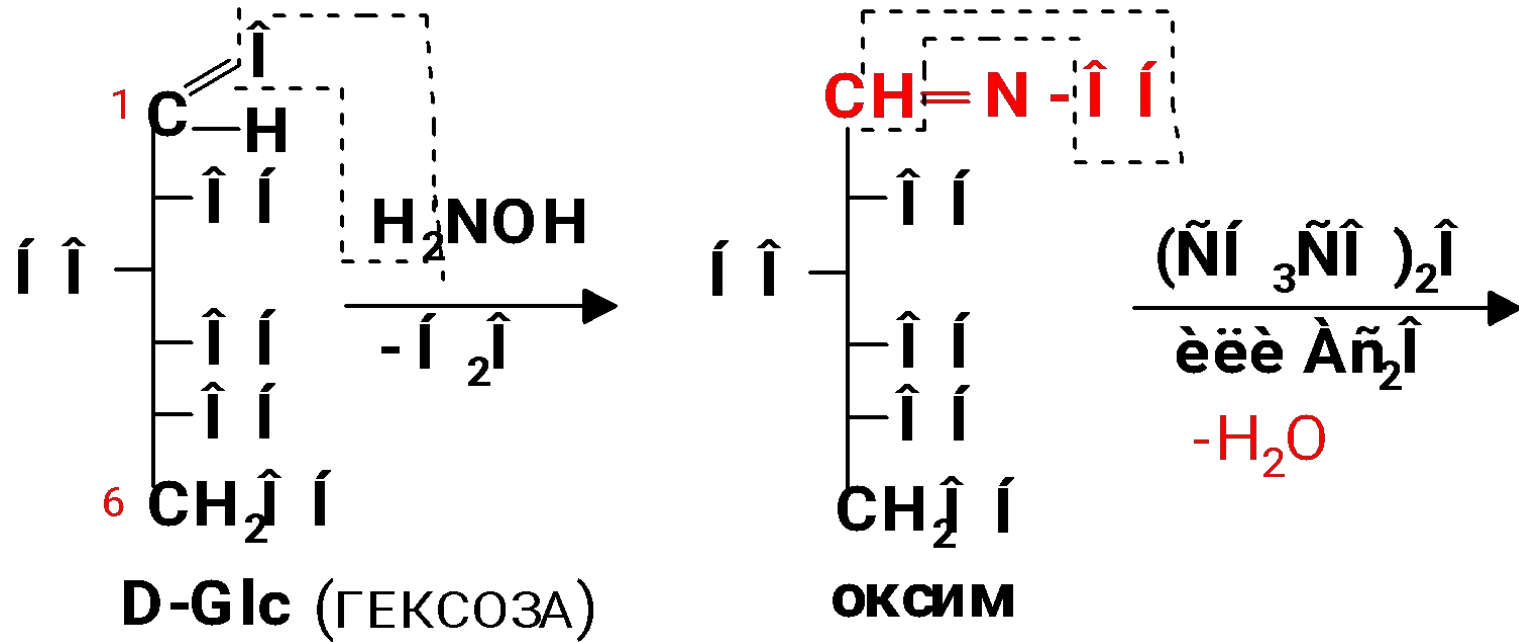
+



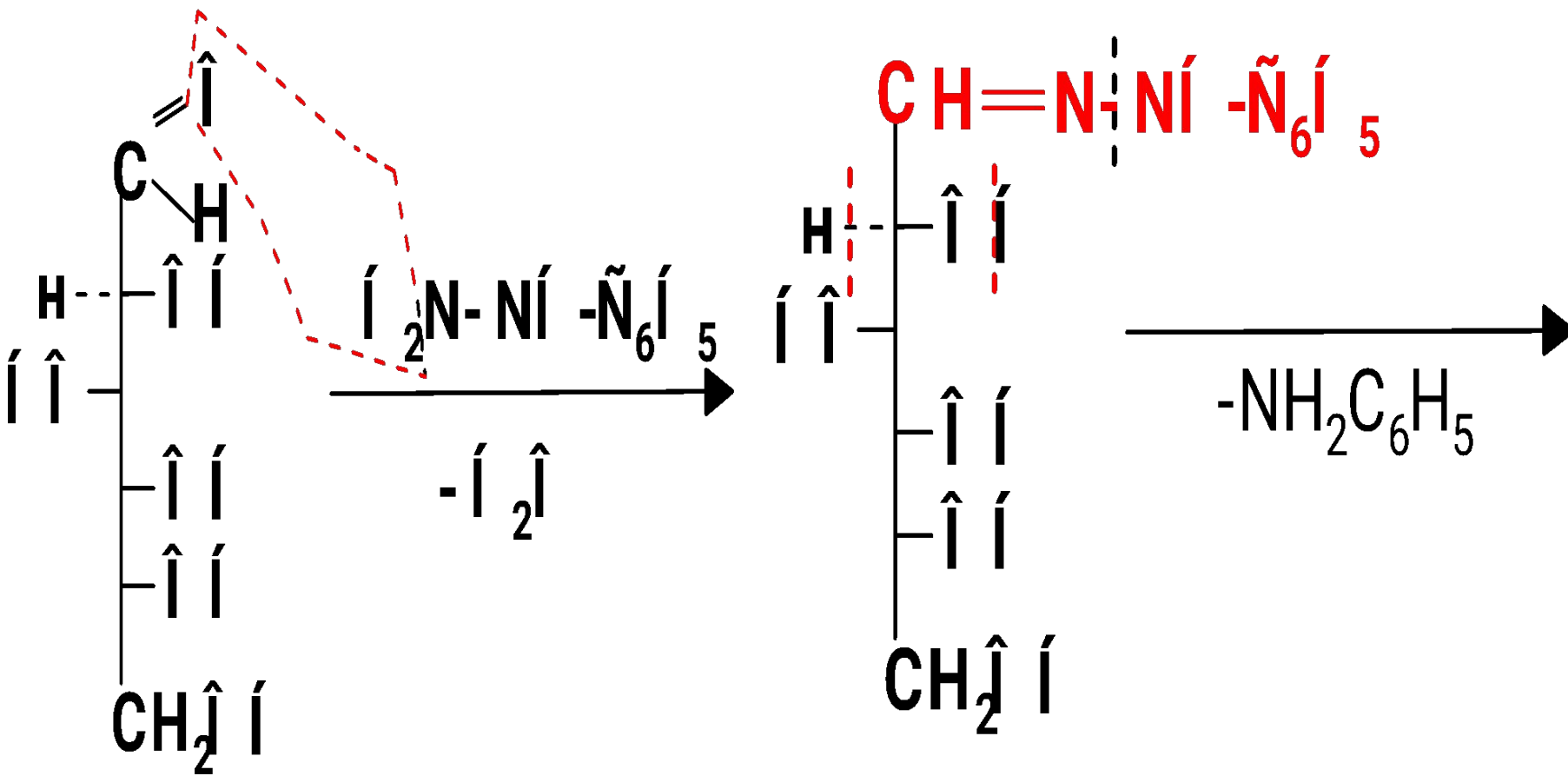
D-Man

гексозы

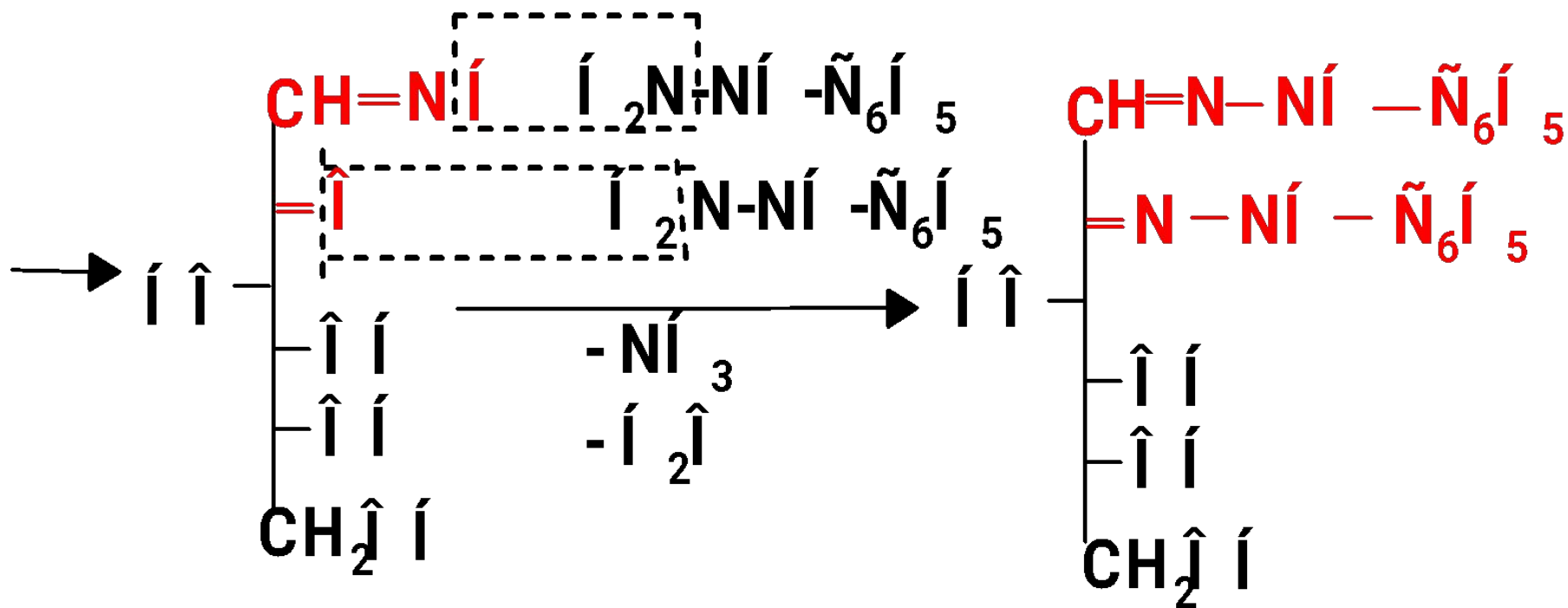
2. P-ЦИЯ С NH₂OH . УКОРОЧЕНИЕ C- ЦЕПИ.



3. Р-ція с $C_6H_5-NH-NH_2$. Фенилозазони.



фенилгидразон



кетоимин

фенилозозон

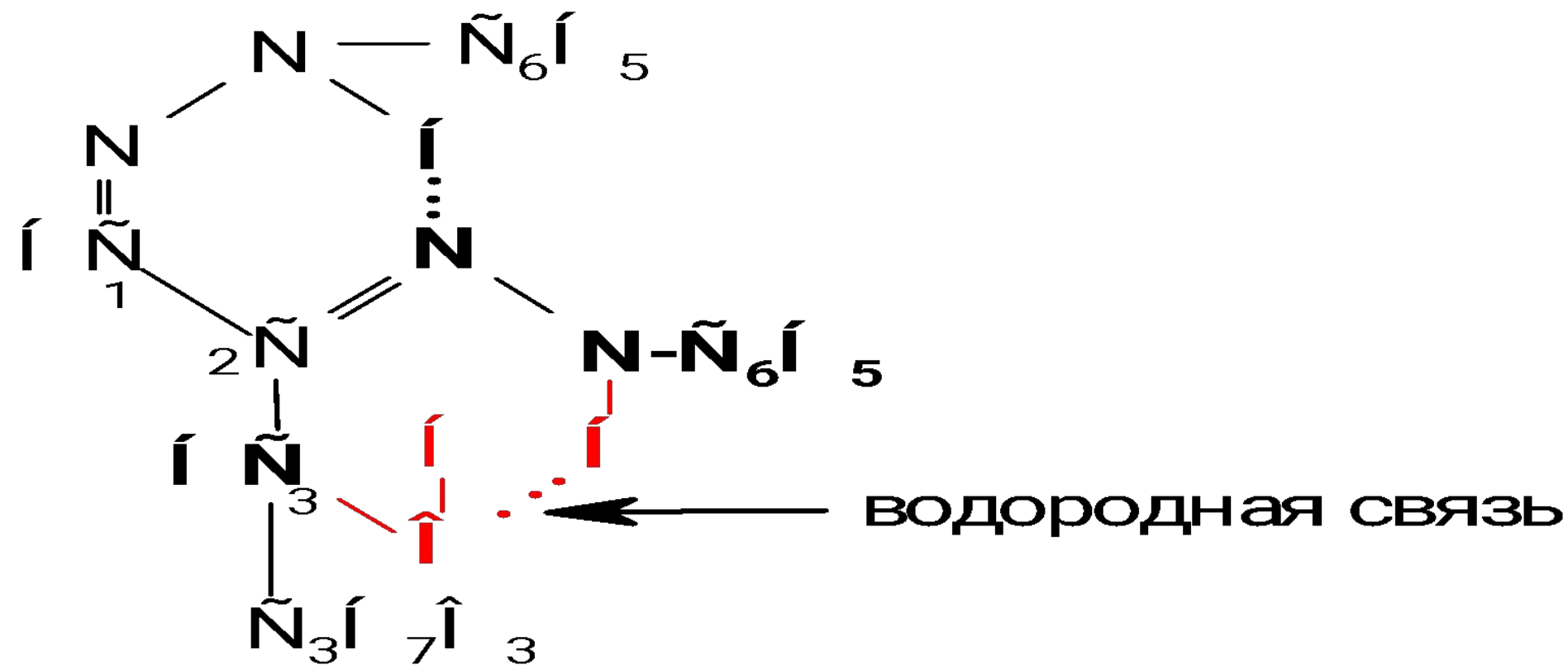
Для D-Glc, D-Man и D-Fru фенилозозон одинаков.

Р-ция прим-ся для анализа и идентиф. сахаров.

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.

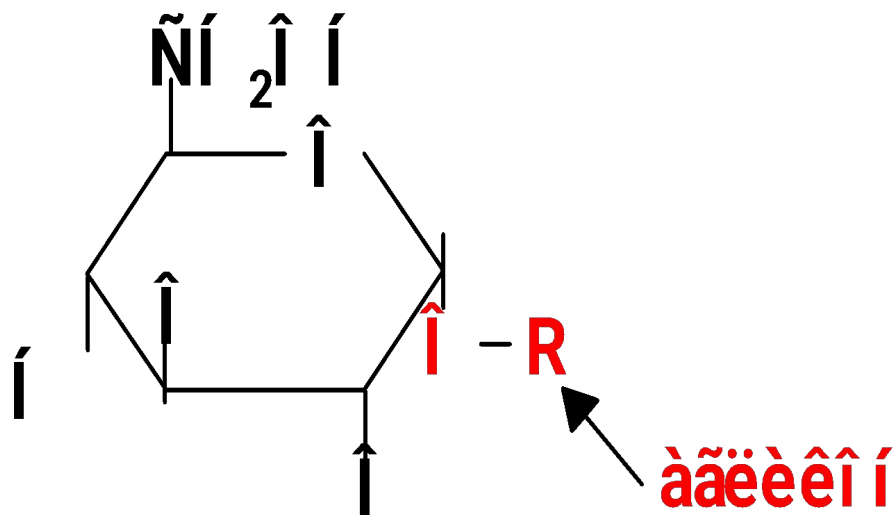
VI. Р-ции алкилир. моноз

***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⁺).

**CH₃OH (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

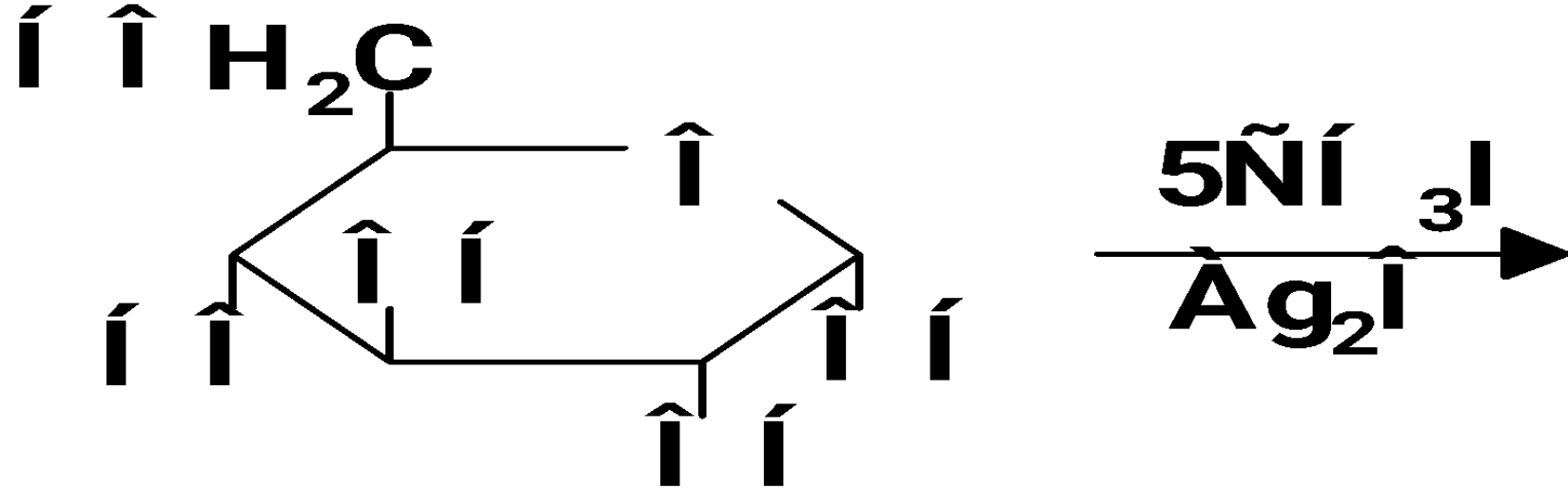
Для исчерпыв. (тотальн.) алкилир. примен. сильные реаг-ты:



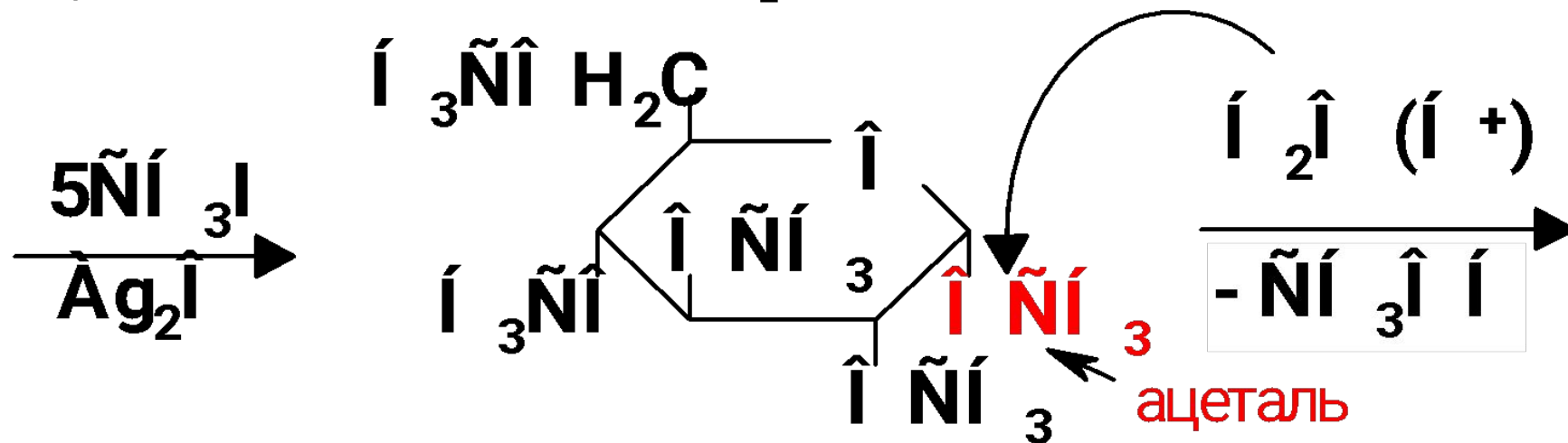
При дейст. разб. минер. к-т на полностью алкилир. м/с идет гидролиз

только у первого С- атома – ацеталя.

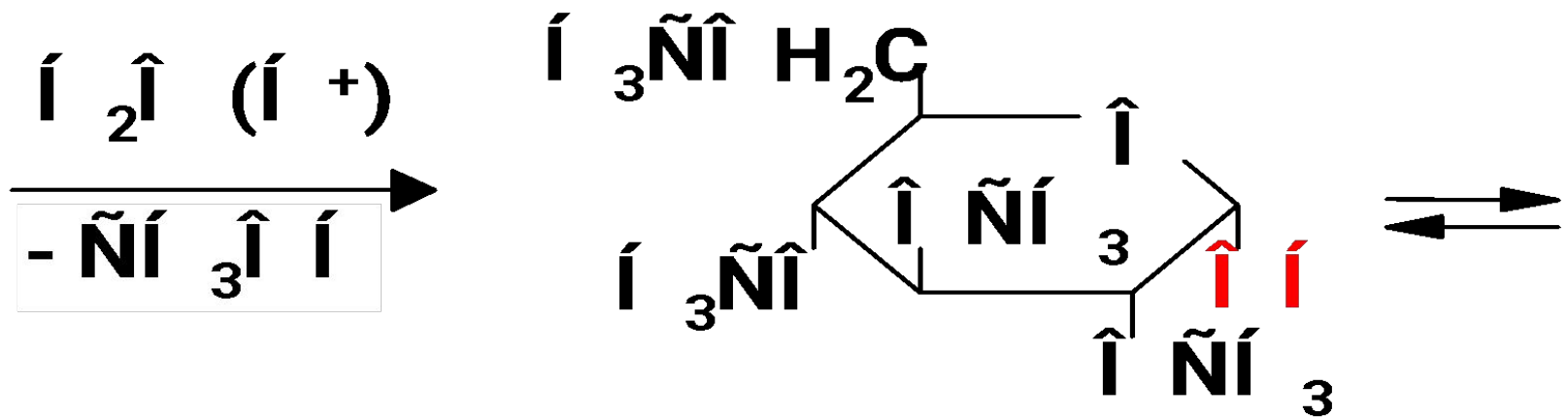
Остал. метоксигр. (-OCH₃) - простые эфиры - устойчив. к кисл. гидролизу



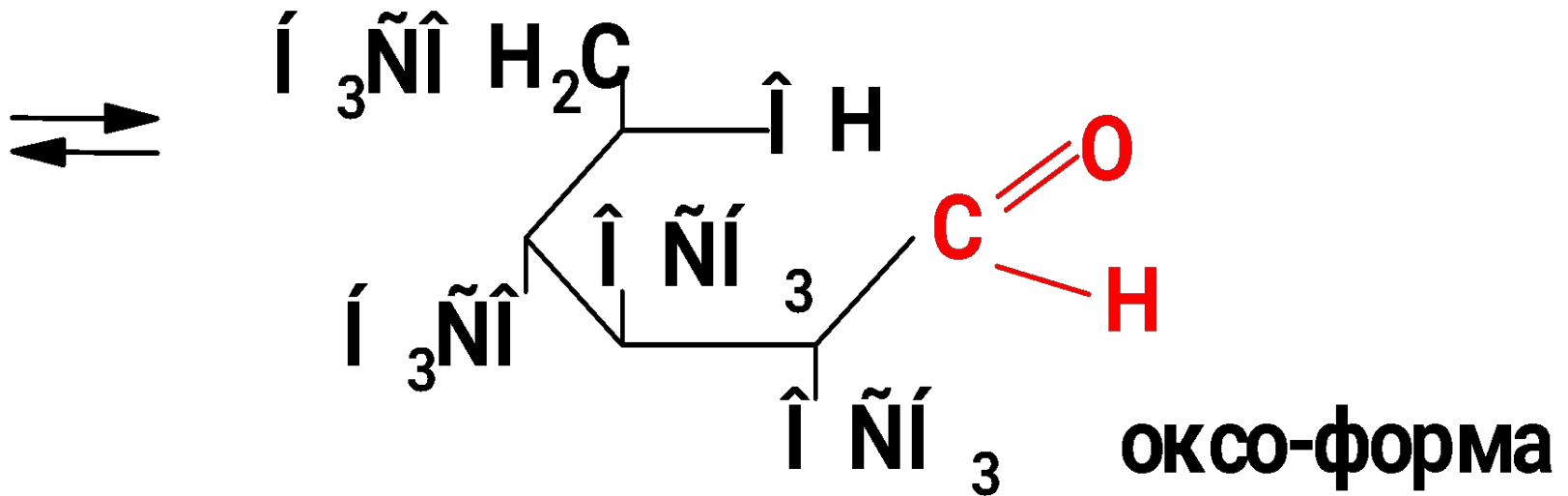
$\alpha, D\text{-глюкопираноза}$



метил-2,3,4,6-тетра-О-метил- $\alpha, D\text{-глюкопиранозид}$



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

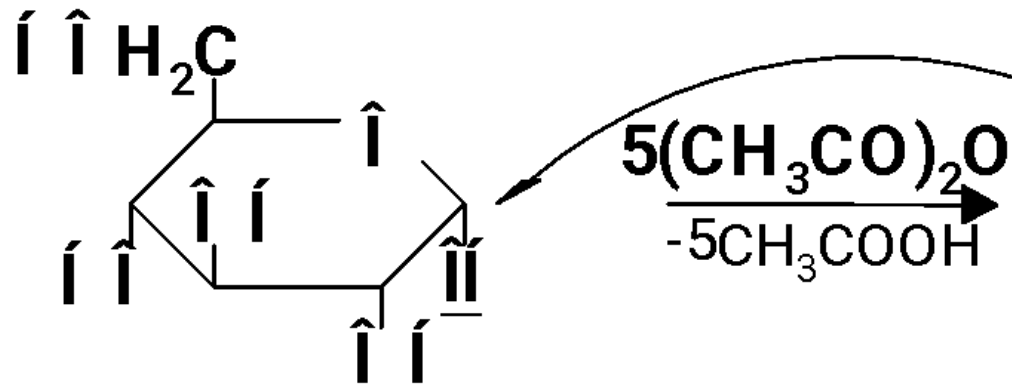


**Метод метилир. прим-ся для определ.
 размера окисного кольца**

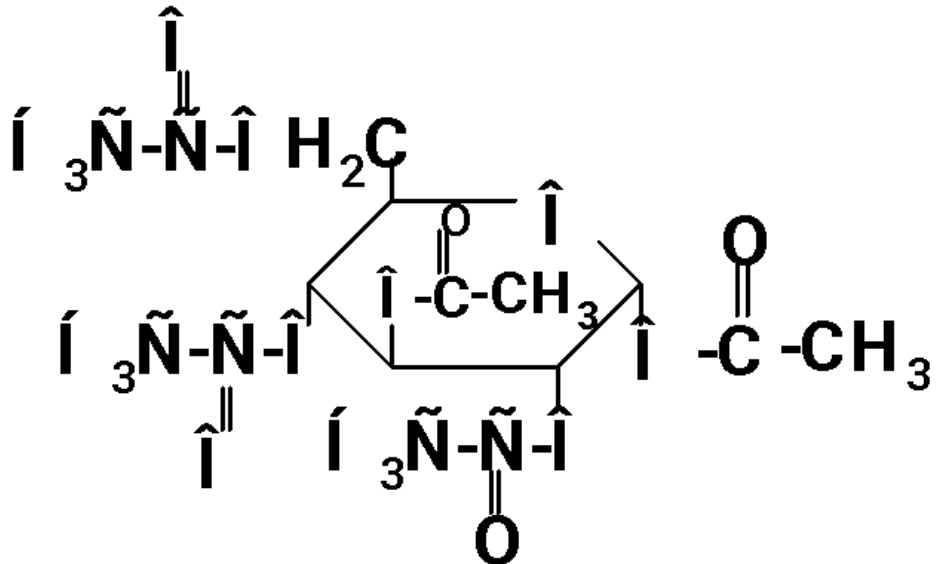
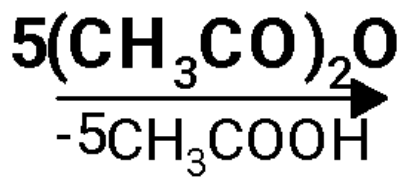
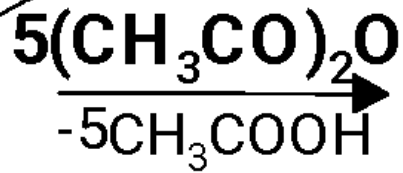
3. Ацилирование моноз (всегда исчерпыв.!).

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

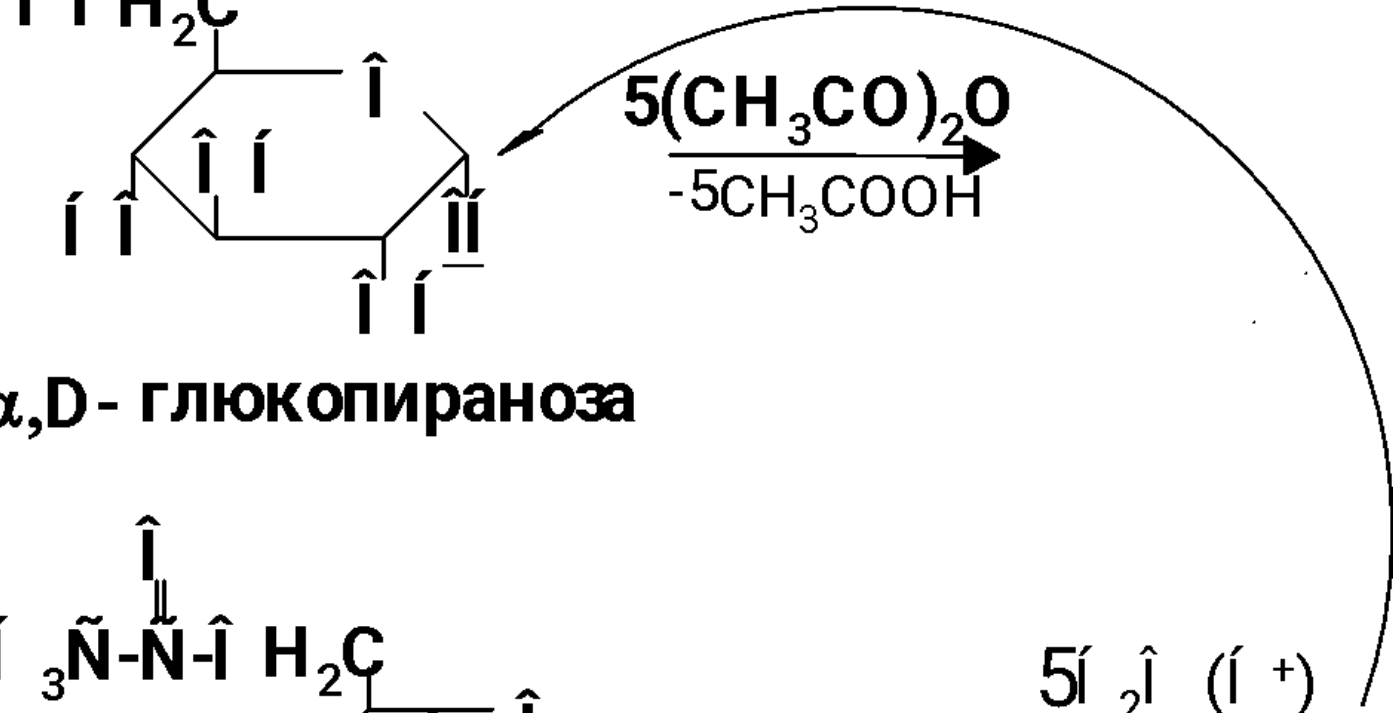
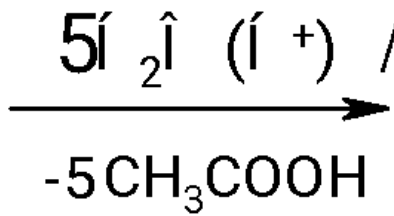
Гидролиз ацилиров. монозы, т.е.
гидролиз сложных эфиров приводит
к **исходному соединению.**

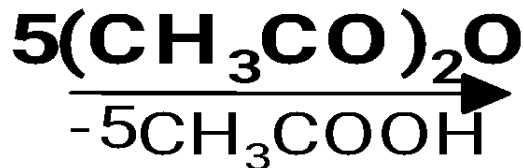
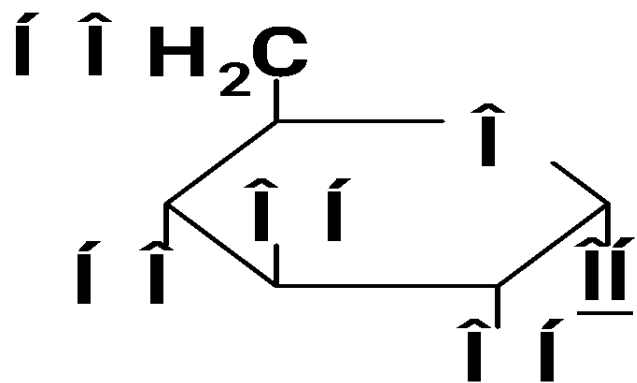


α, D - глюкопираноза

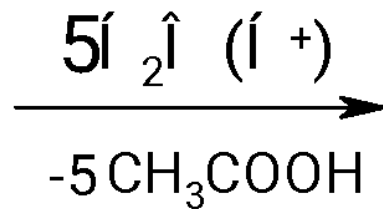
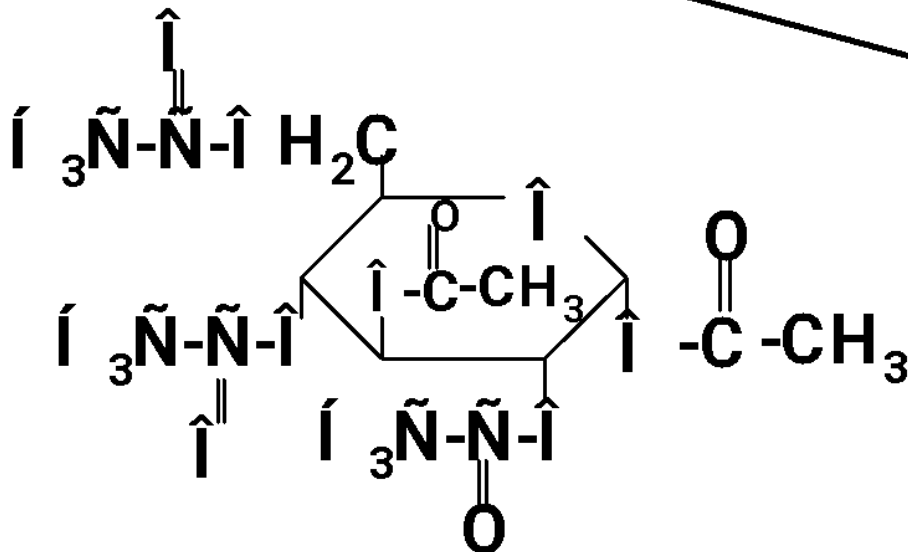
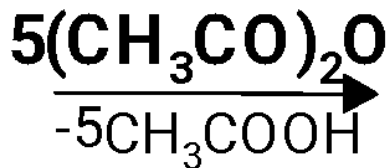
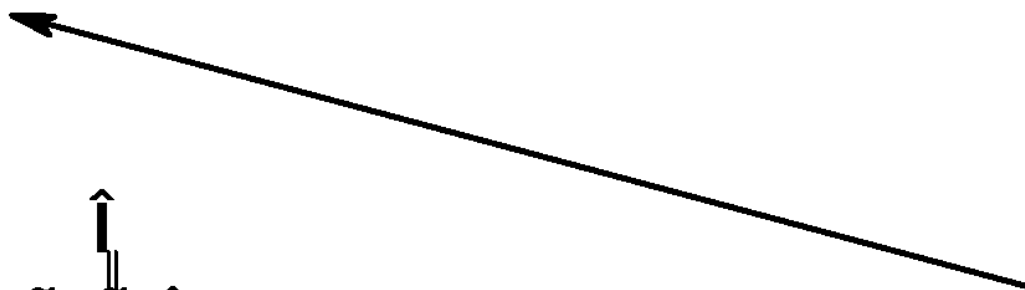


пентаацетия α, D -глюкопираноза





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

ГОМОолигосахариды

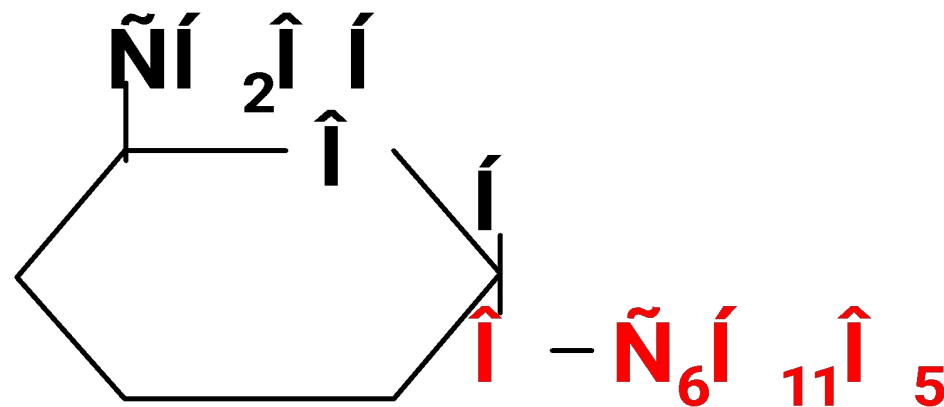
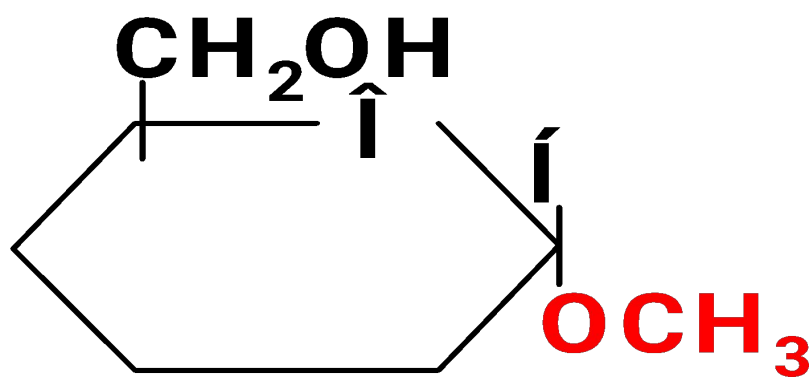
(из одинак. остат моноз)

ГЕТЕРОолигосахариды

(из разл. остатк. моноз)

СТРОЕНИЕ ДИСАХАРИДОВ (БИОЗ)

Все д/с построены по типу гликозидов:



Метилгликозид

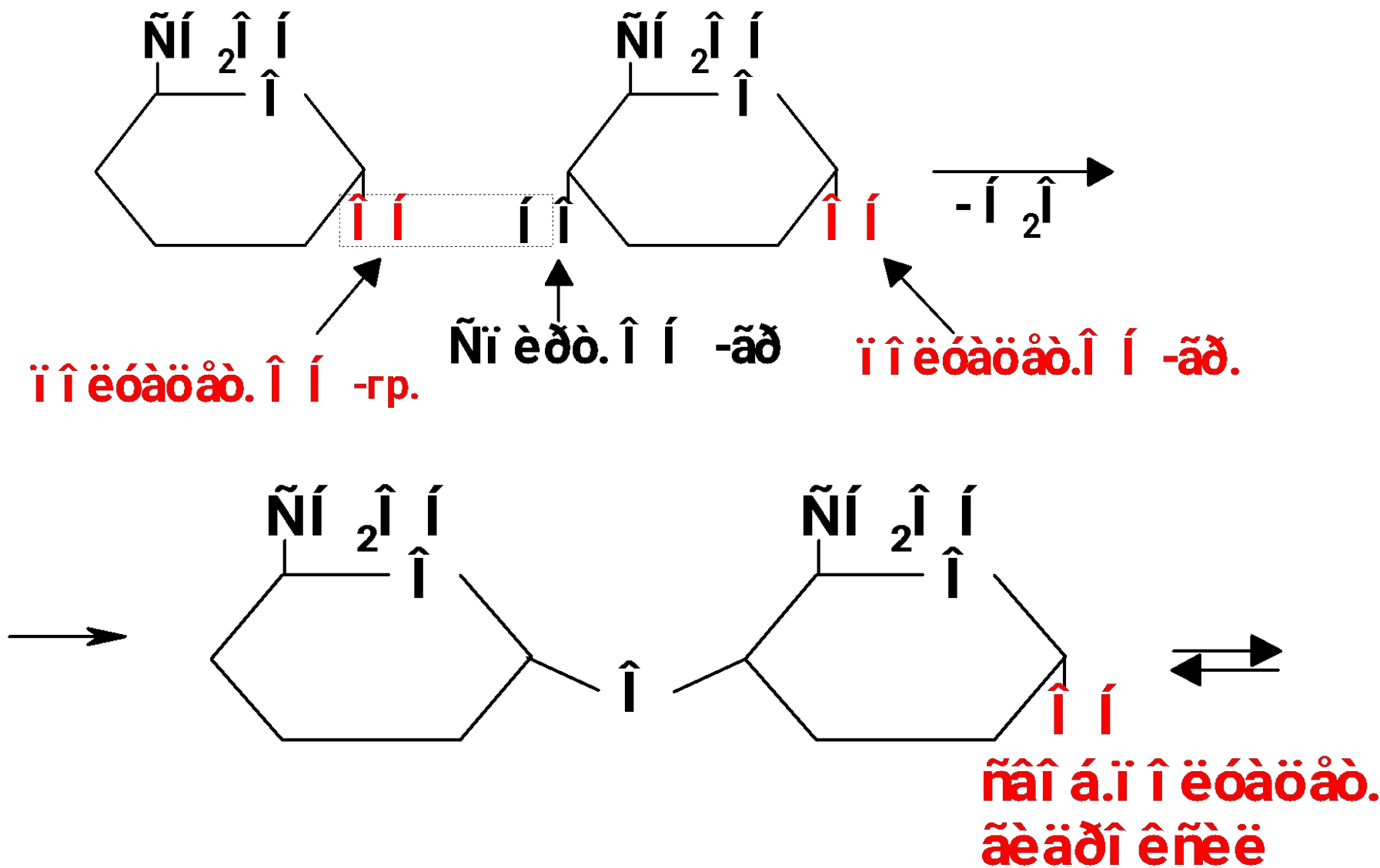
Дисахарид

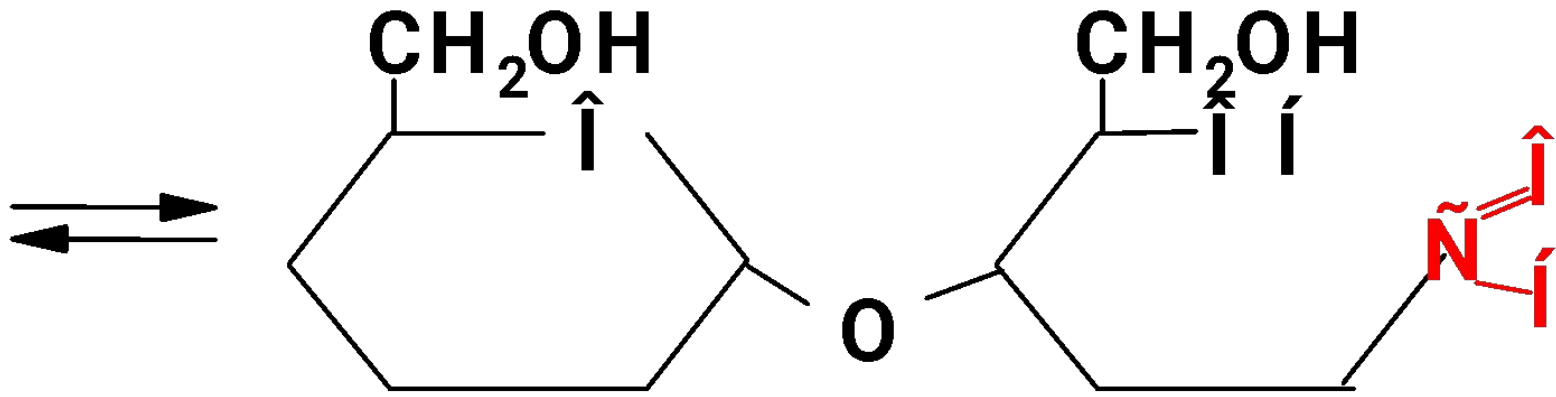
Подобно олигосахар., биозы подраздел. на
восставлив.

(восст. Cu_2O из р-ра Фелинга)

и невосстанавл.

ПРИНЦИП ПОСТРОЕНИЯ. ВОССТАНАВЛ. БИОЗ

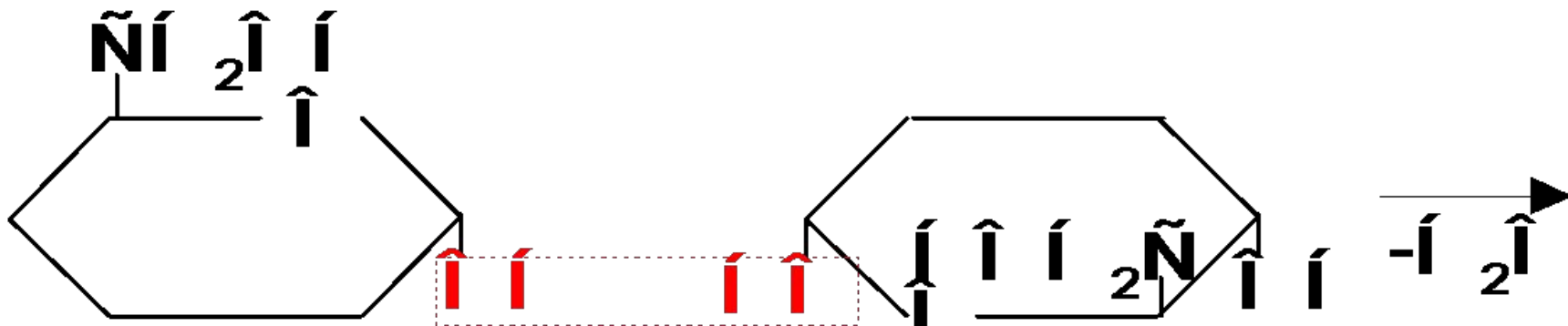




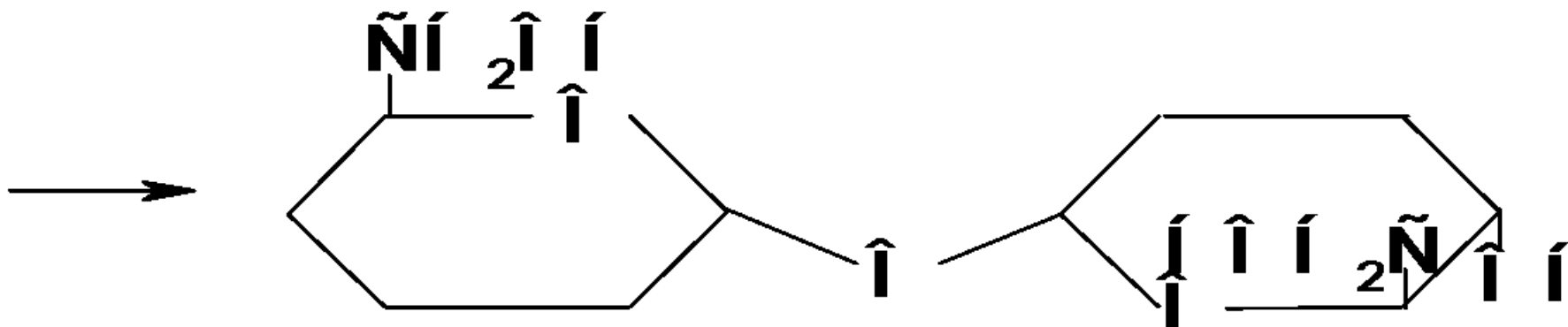
оксо-форма ,

в которой биоза проявл. восст. св-ва

ПРИНЦИП ПОСТРОЕН. НЕВОССТ. БИОЗ



Î áâ ï Î ëóàö àòàë. ãèäđî êñèãđ.
 ñâÿçàí û ãëèêî ç ñâÿ ç.



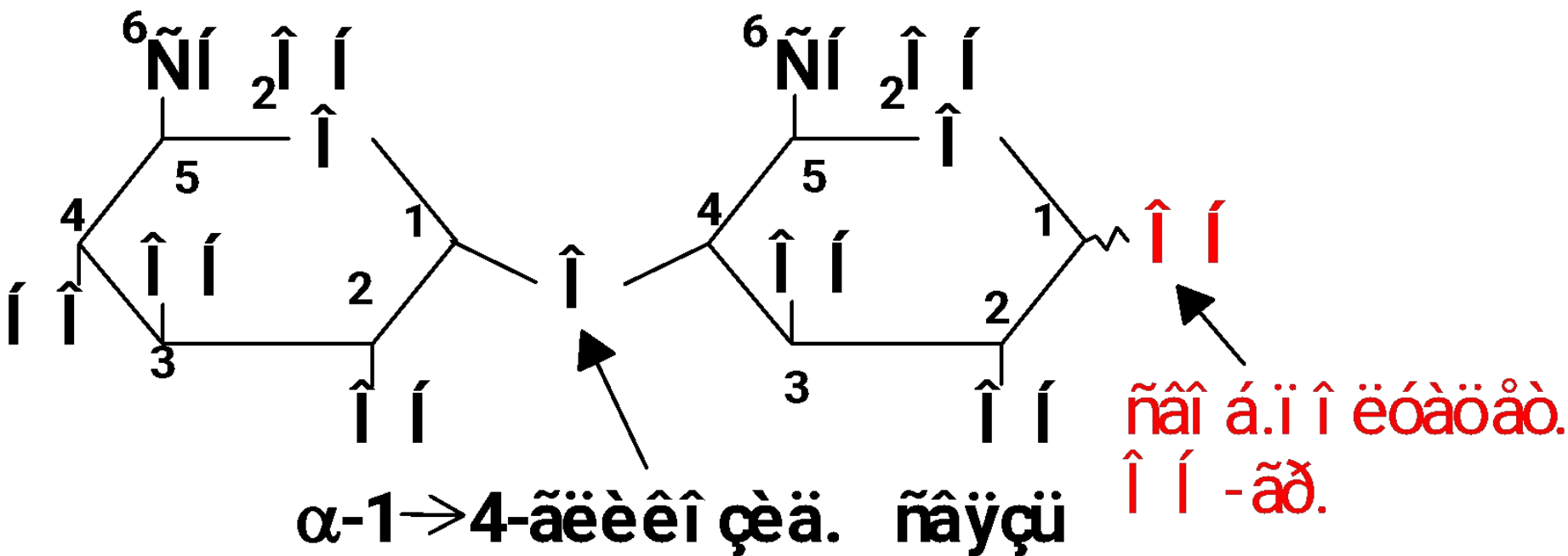
В мол-ле нет своб.полуацет. ОН-гр.
 - потенциал. альдег.

ВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕ БИОЗЫ

Гомобиозы (глюкозил- глюкозы)	Гетеробиозы (галактозил- глюкозы)
Мальтоза (α -1→4) Целлобиоза (β -1→4)	Лактоза (β -1→4) Мелибиоза (α -1→6)

ВОССТАНАВЛ. ГОМОБИОЗЫ МАЛЬТОЗА (СОЛОДОВЫЙ САХ.)

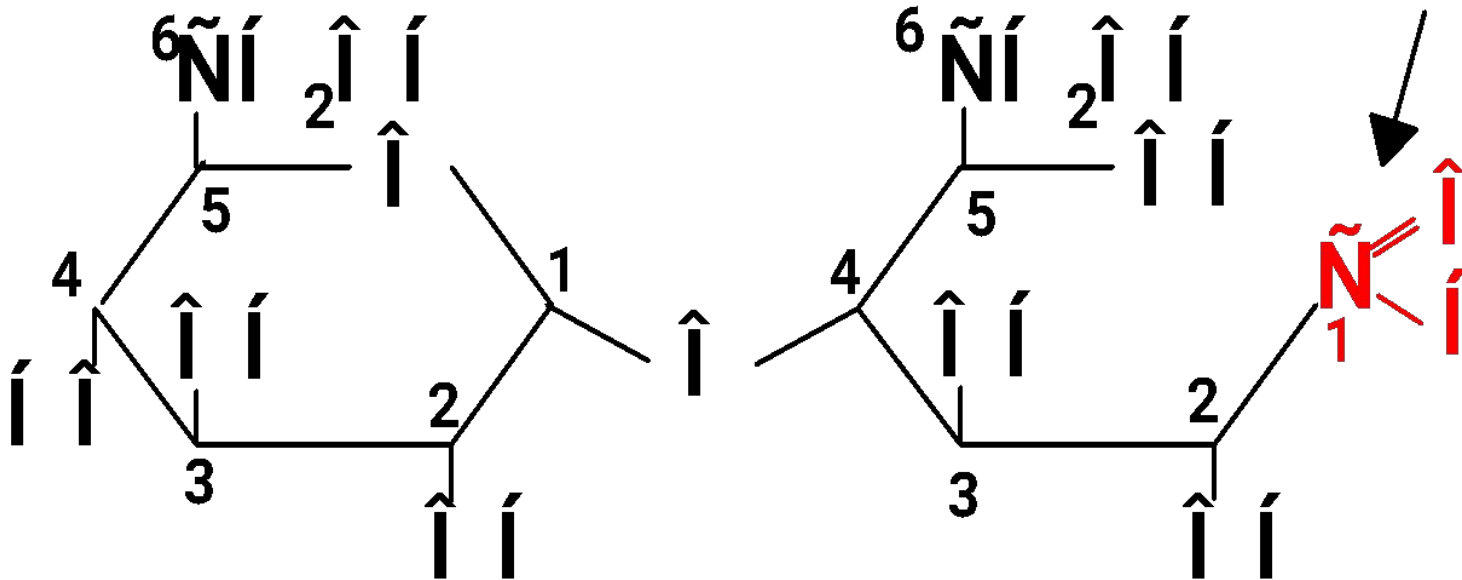
продукт неполн. гидролиза крахмала
 $[\alpha] = +130$ град. Слад. ~ 0,6 от сахарозы



*α ,D-глюкопиранозил-[1 \rightarrow 4]-D-глюкопираноза или
 4-O- α ,D-глюкопиранозил- D-глюкопираноза или
 α ,D-Glcp-[1 \rightarrow 4]-D-Glc*

ОКСО-ФОРМА МАЛЬТОЗЫ

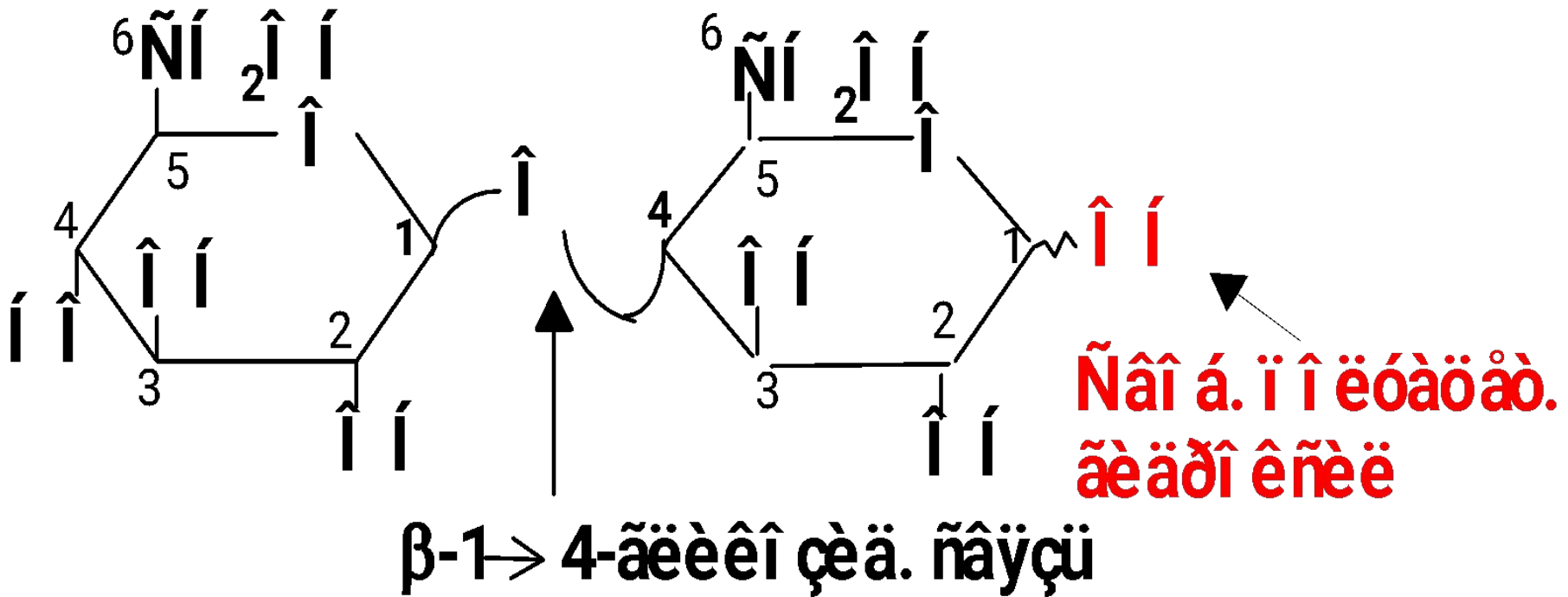
Àî ññòàí î âèòàëüí û à
ñâî éñòàà



Целлобиоза

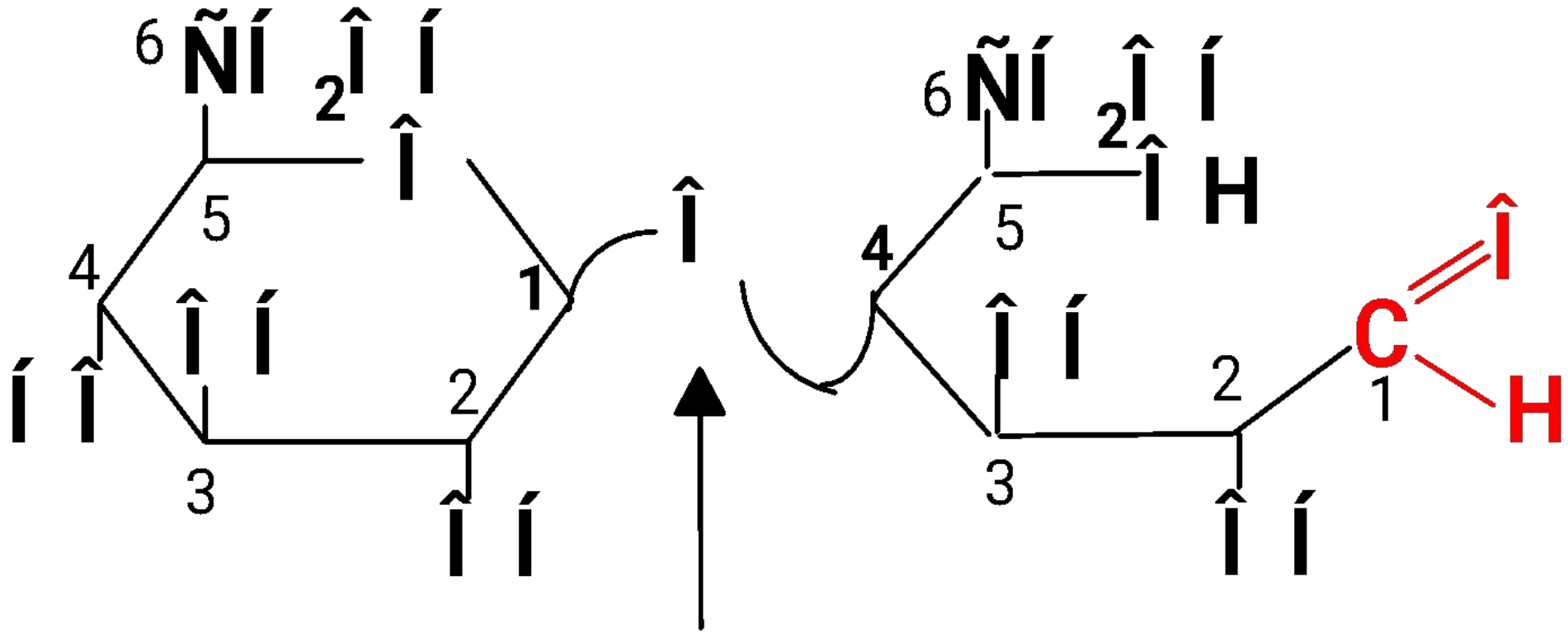
Продукт неполного гидролиза
клетчатки

$[\alpha] = +30$ град.



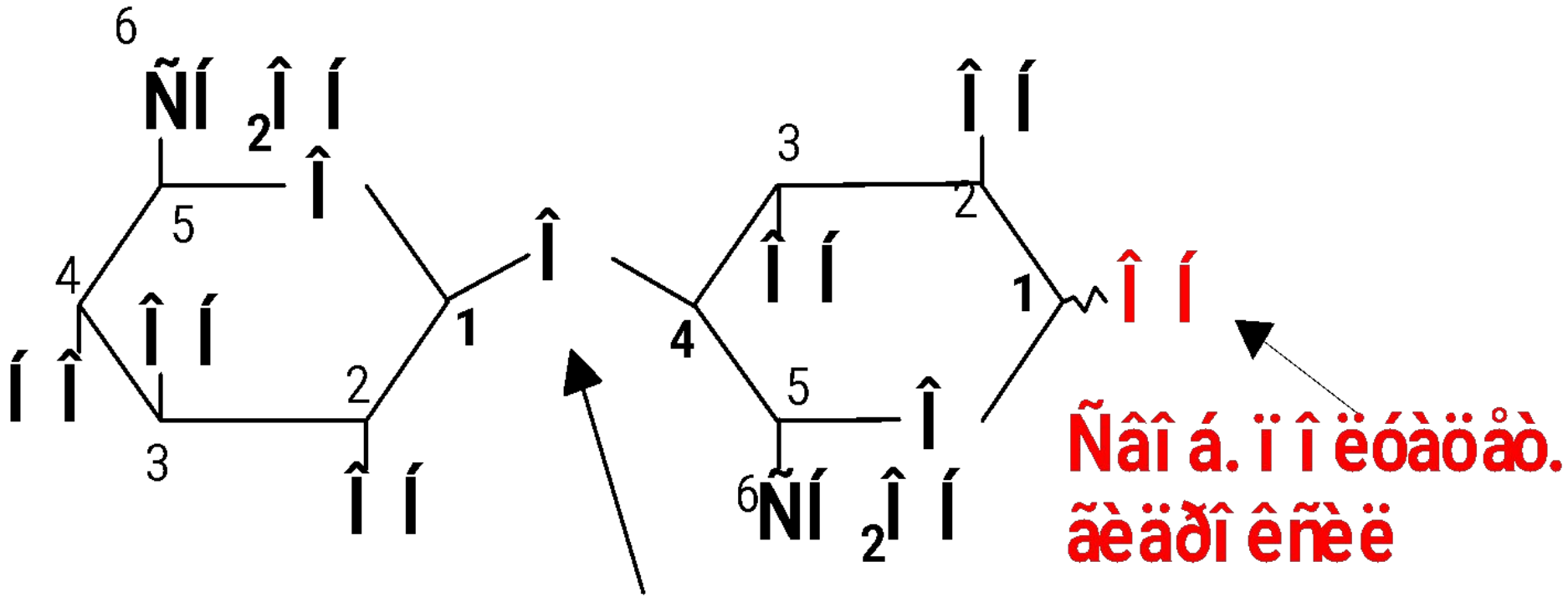
β ,D-глюкопиранозил-[1 \rightarrow 4]-D-глюкопираноза или
4-O- β ,D-глюкопиранозил-D-глюкопираноза или
в сокр. форме β ,D-Glcp-[1 \rightarrow 4]-D-Glcp

Оксо-форма целлобиозы



β -1 \rightarrow 4-Аэёèêî çèáí àÿ ñâÿçü

ДРУГАЯ ЗАПИСЬ ФОР-ЛЫ ЦЕЛЛОБИОЗЫ



β -1 \rightarrow 4-linkage between the anomeric carbon (C1) of the right sugar and the C4 of the left sugar.

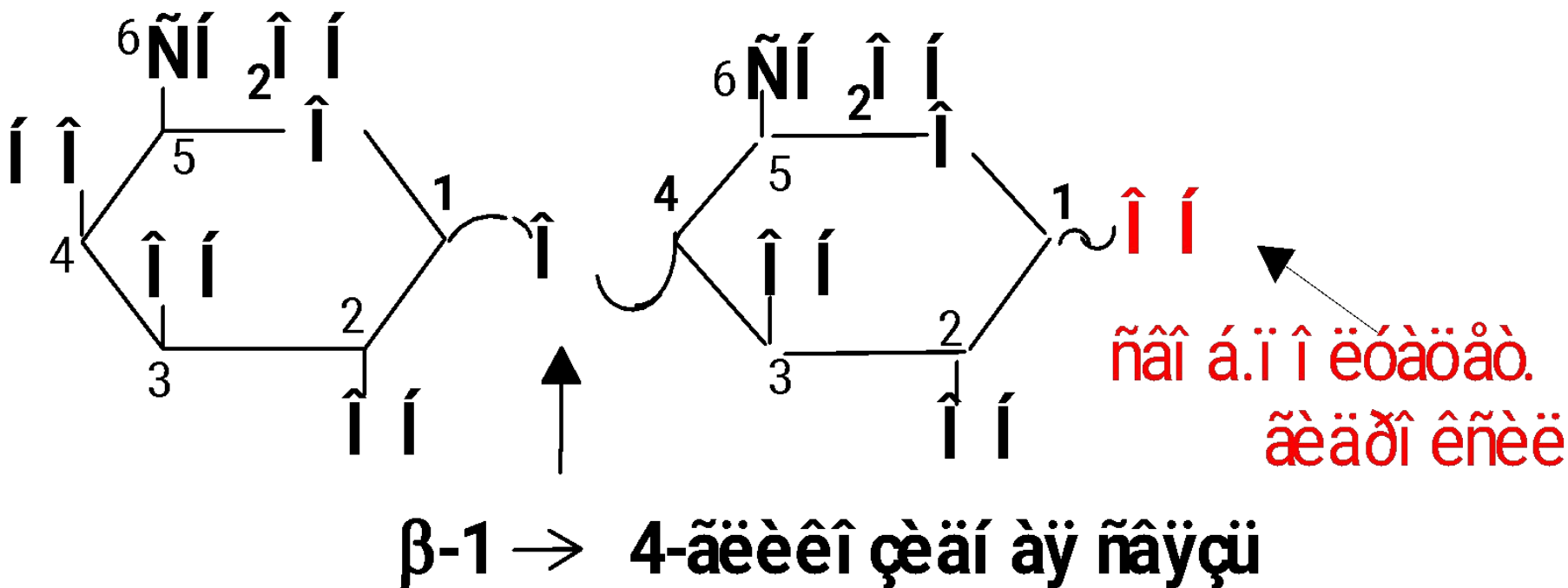
ВОССТАНАВЛ. ГЕТЕРОБИОЗЫ

ЛАКТОЗА (молочный сахар)

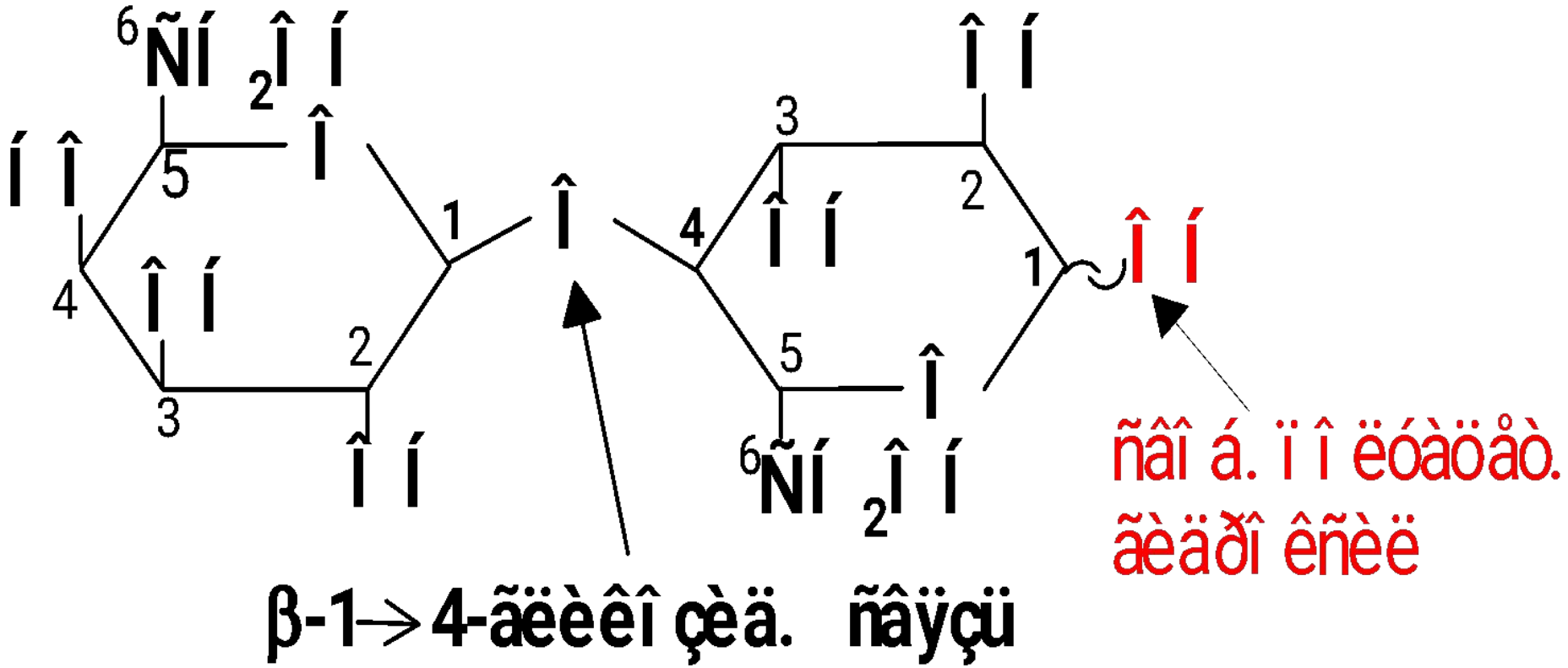
4-5% в молоке;

в 4-5 раз менее сладк., чем сахароза.

Уд. вращ. $[\alpha] \sim + 55$ град.

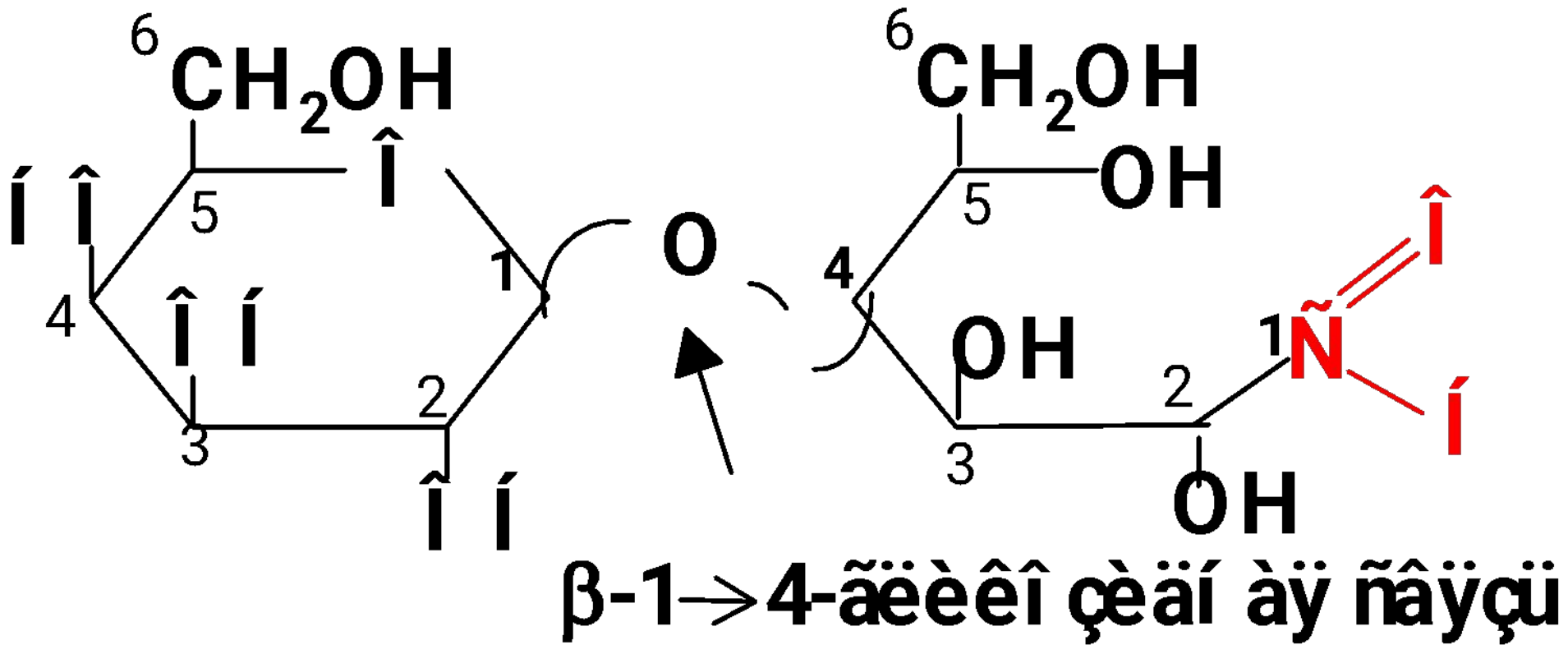


Другая запись фор-лы лактозы



β ,D-галактопиранозил-[1 \rightarrow 4]-D-глюкопираноза или
4-O- β ,D-галактопиранозил-D-глюкопираноза или
или β ,D-Galp-[1 \rightarrow 4]-D-Glcp

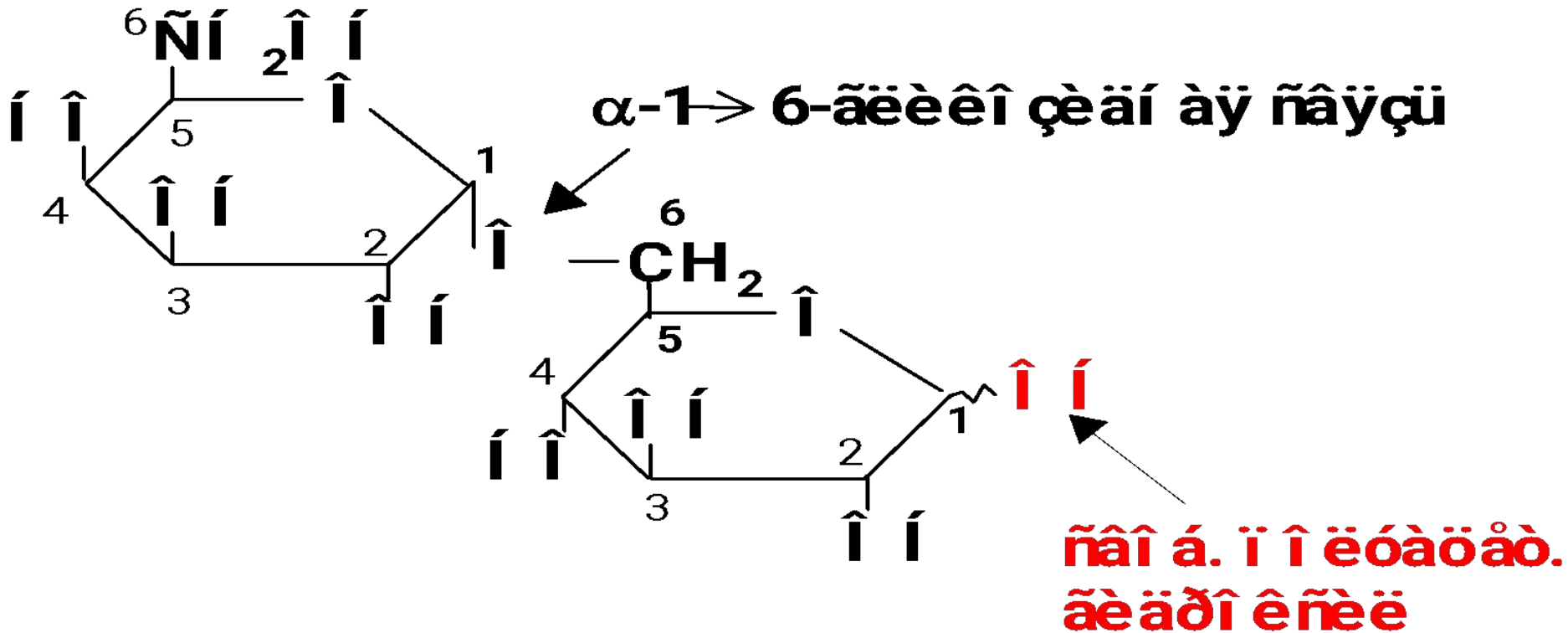
оксоформа лактозы



МЕЛИБИОЗА

в составе раффинозы (невосст. трисахар.)

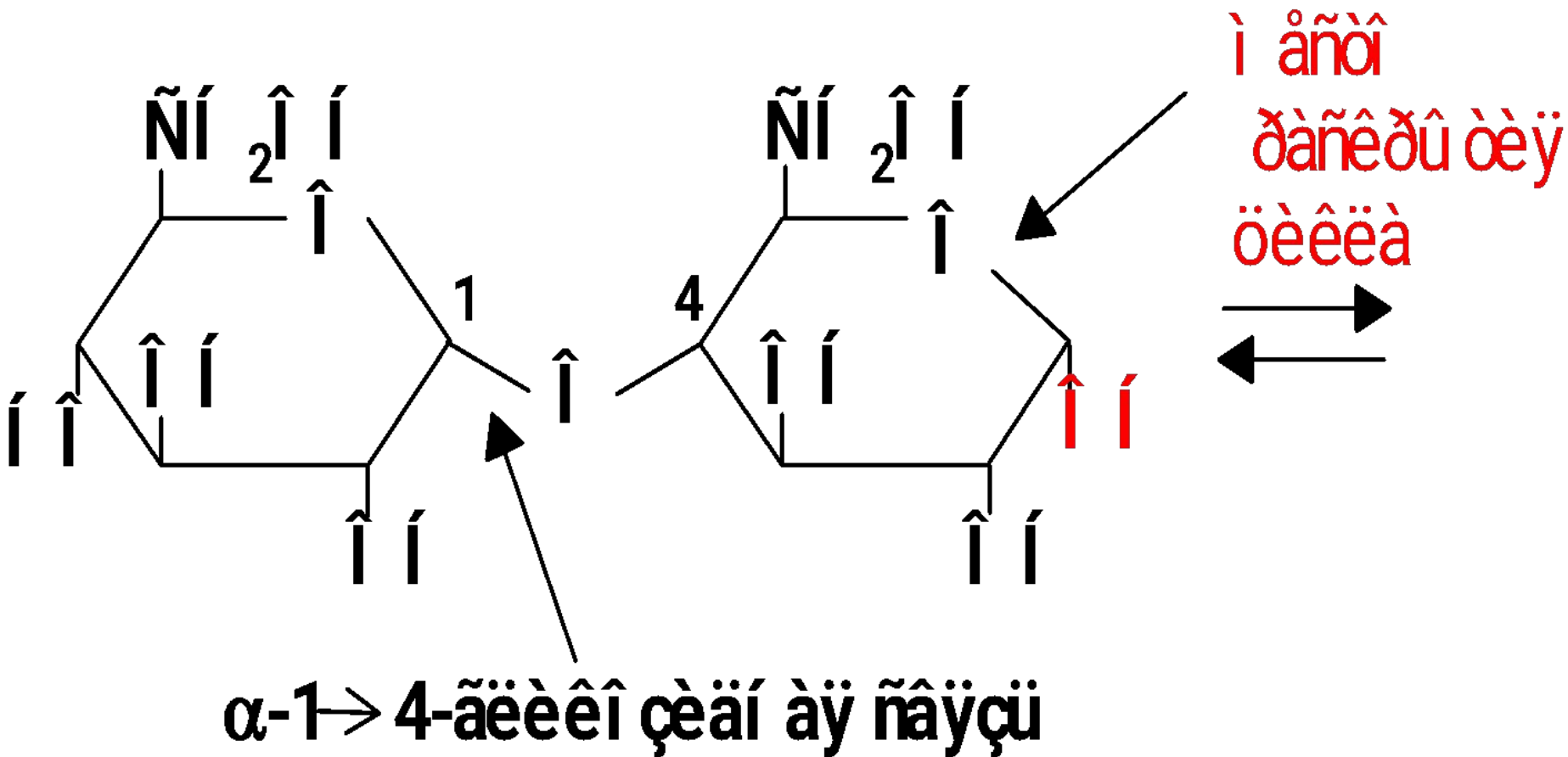
Сладость в 4 раза менее сахарозы; $[\alpha] = +129,5$ град



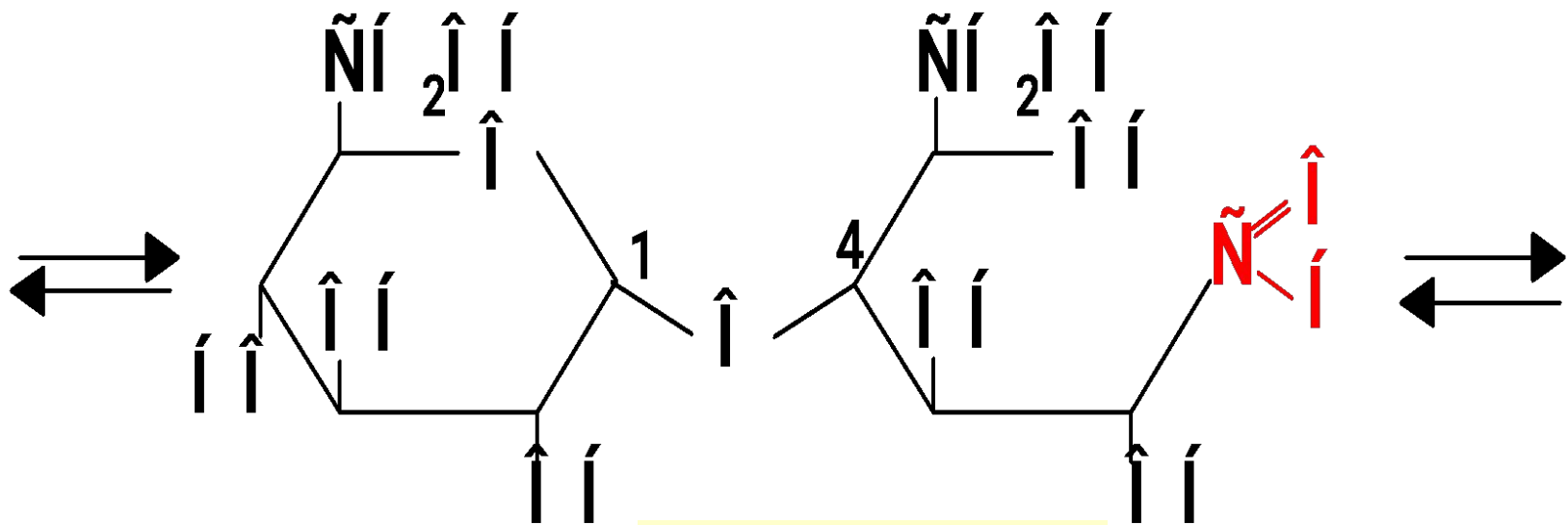
α ,D-галактопиранозил-[1 \rightarrow 6]-D-глюкопираноза или
6-O- α ,D-галактопиранозил-D-глюкопираноза
или α ,D-Galp-[1 \rightarrow 6]-D-Glc

ХИМИЧ. СВ-ВА ВОССТ-ЩИХ БИОЗ

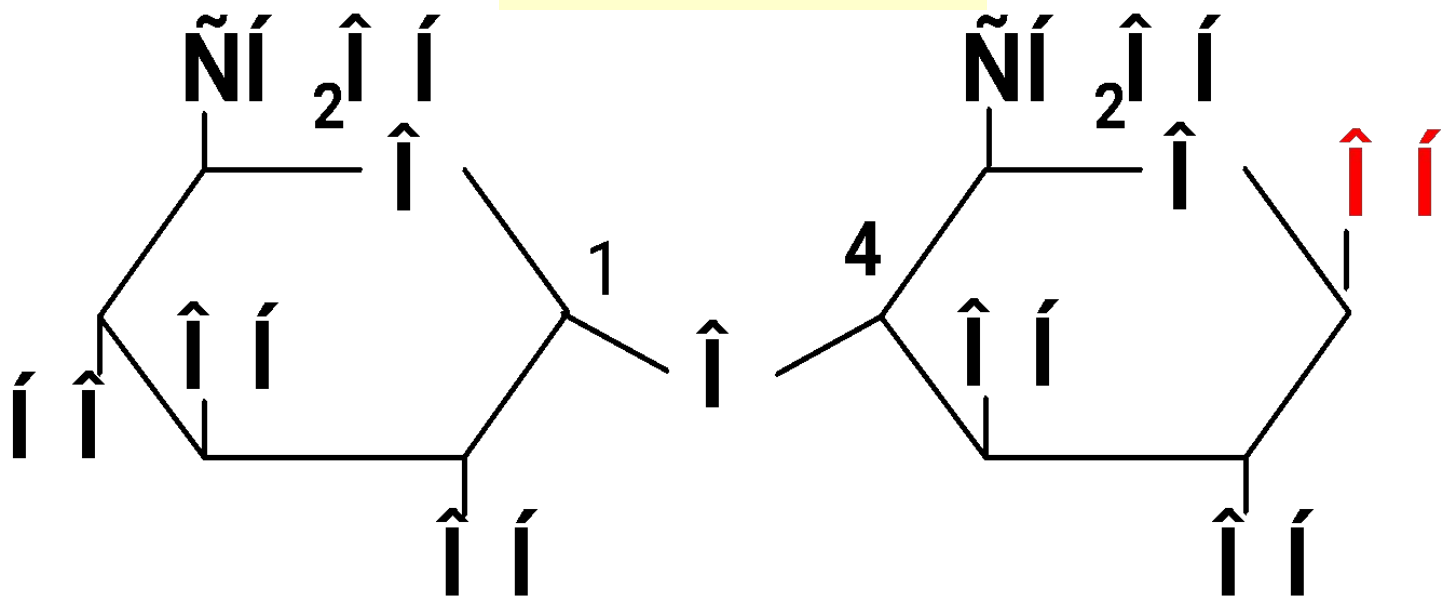
ЦИКЛО-ОКСО-ТАУТОМЕРИЯ МАЛЬТОЗЫ.



α-аномер или *α-мальтоза*

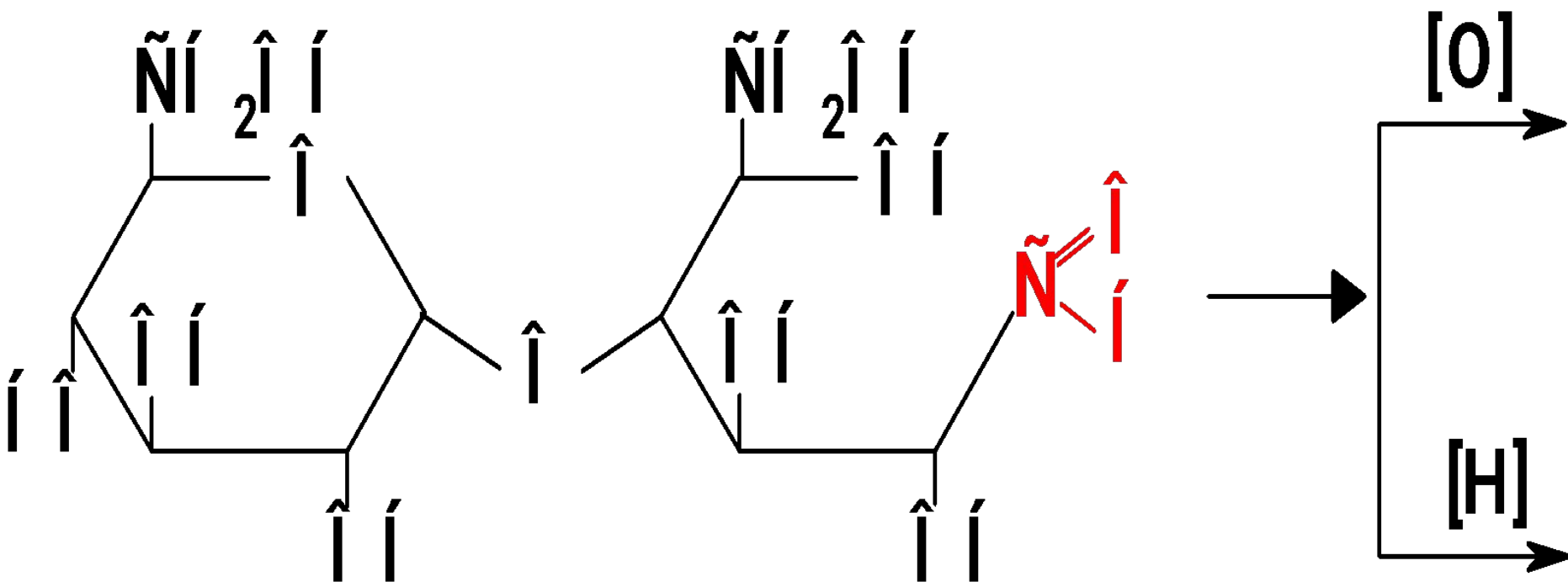


оксо-форма

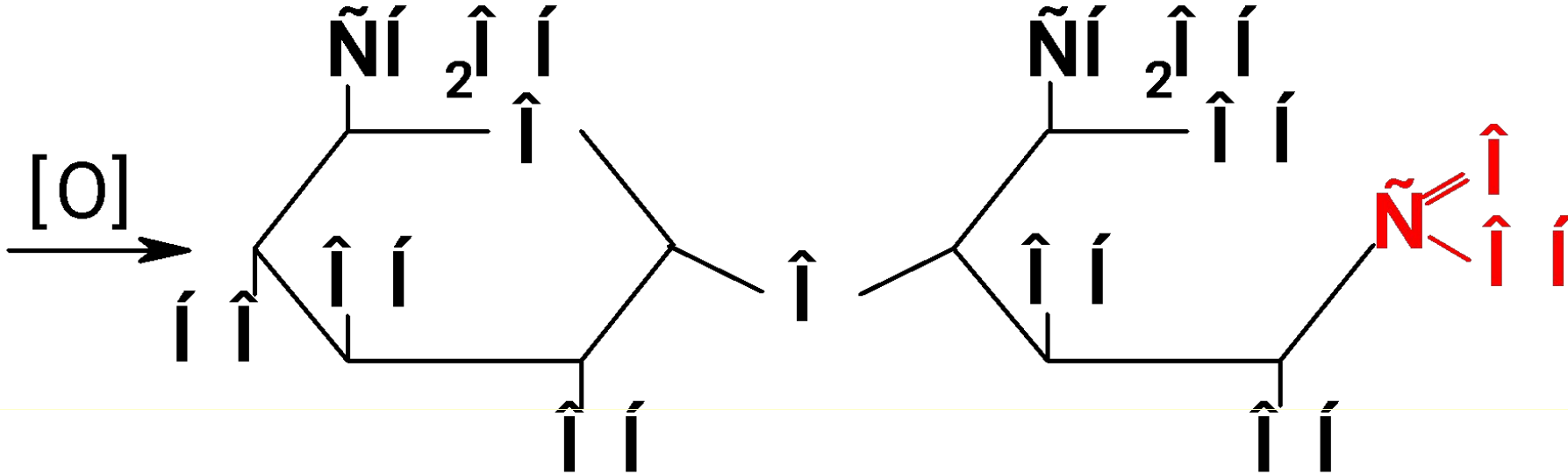


β -аномер или β -мальтоза

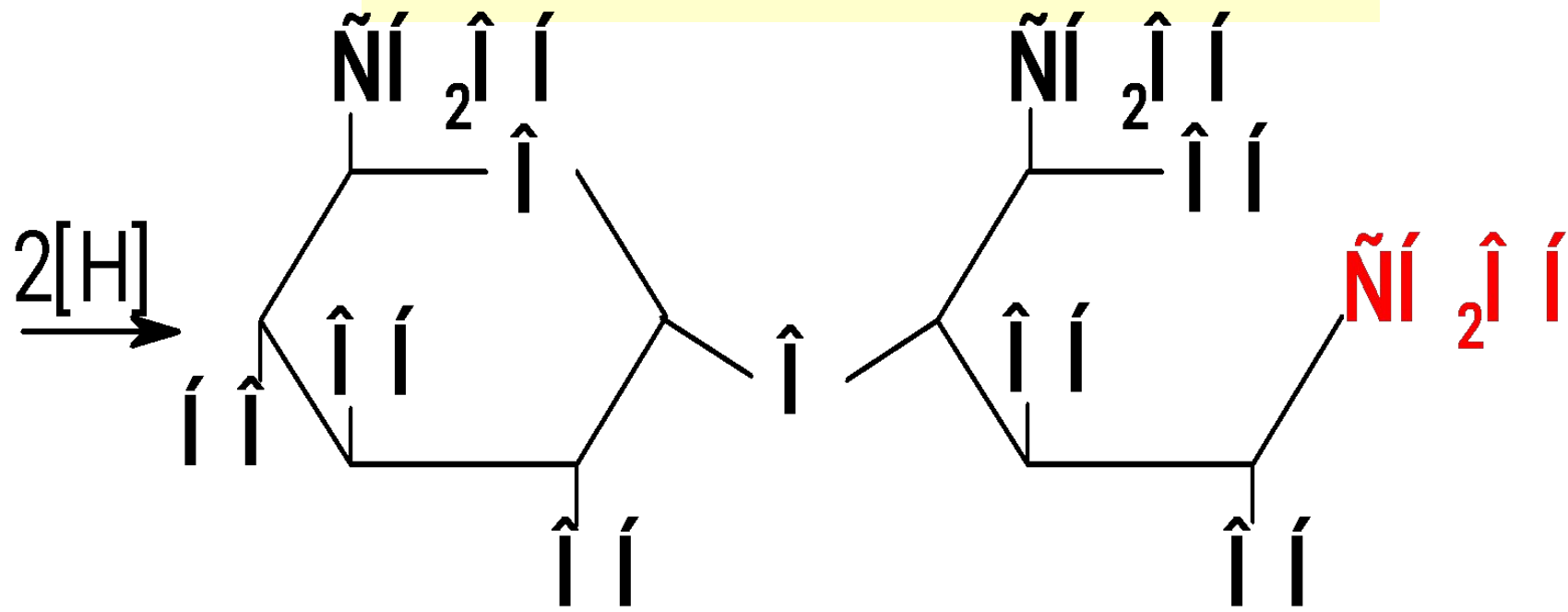
2. Окисление и восстановление мальтозы



**оксо-форма
мальтозы**

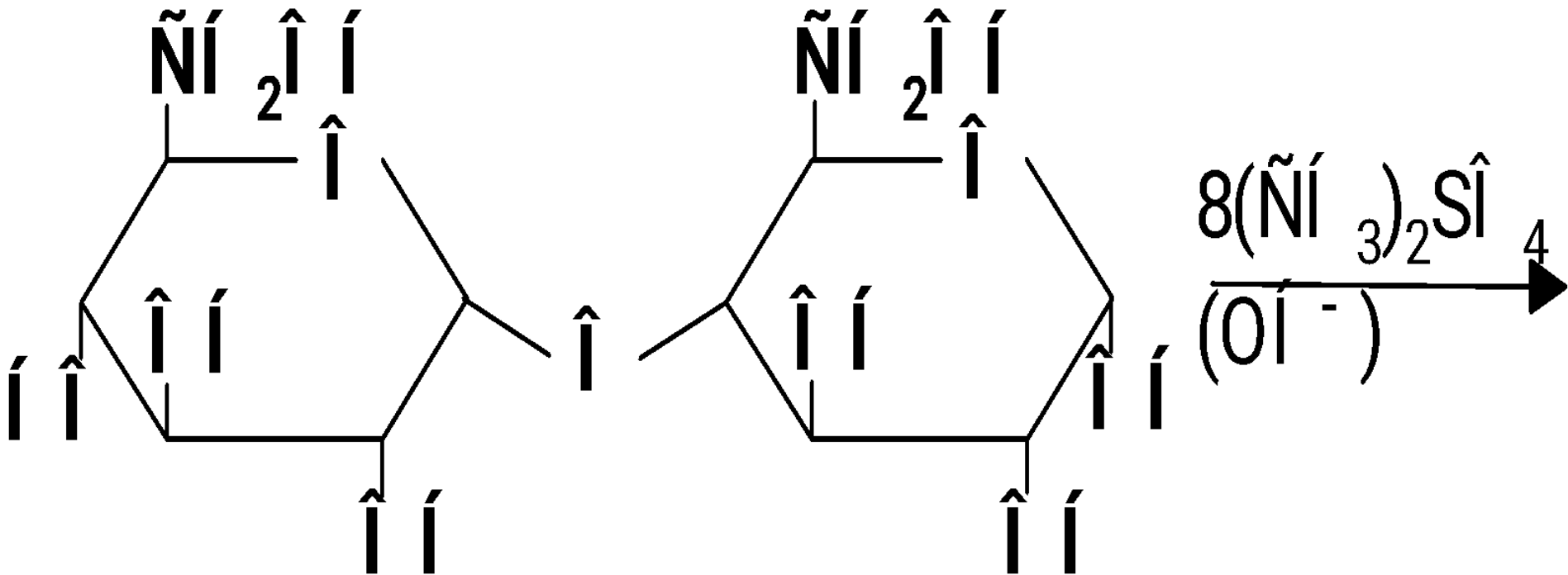


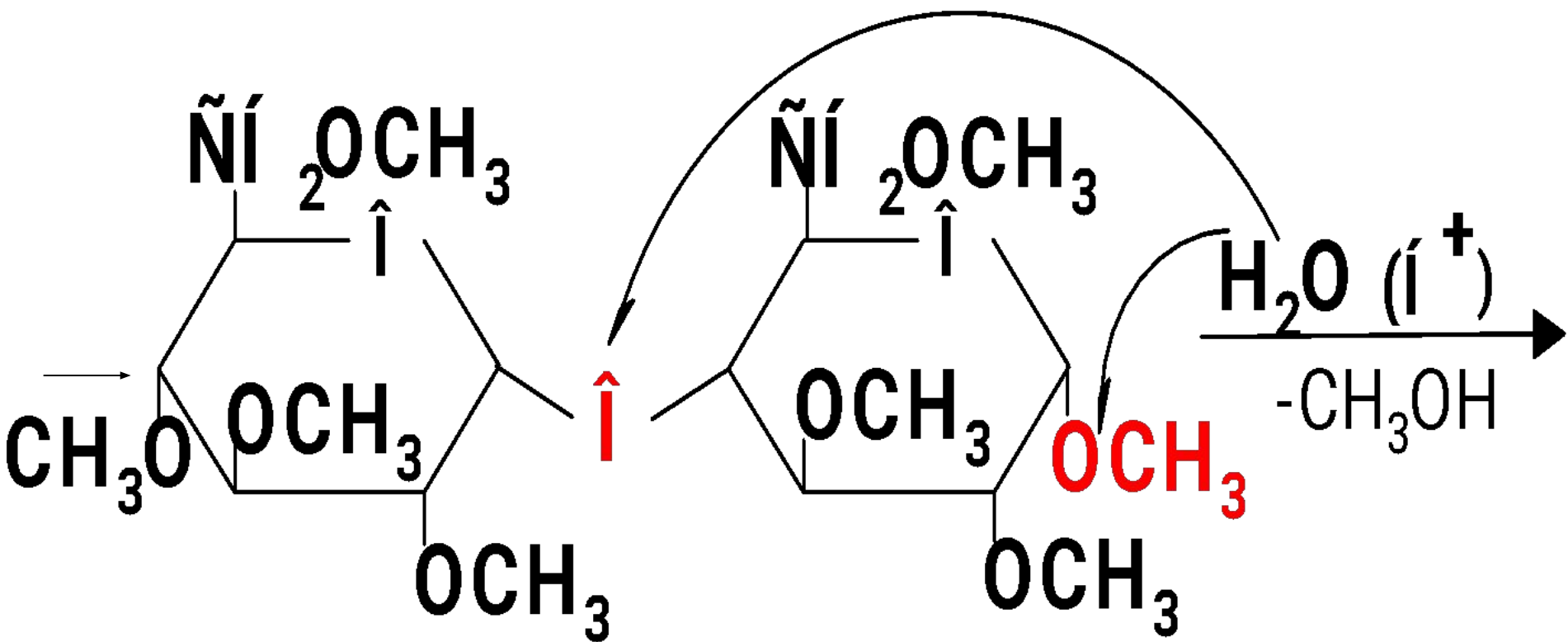
мальтобионовая к-та



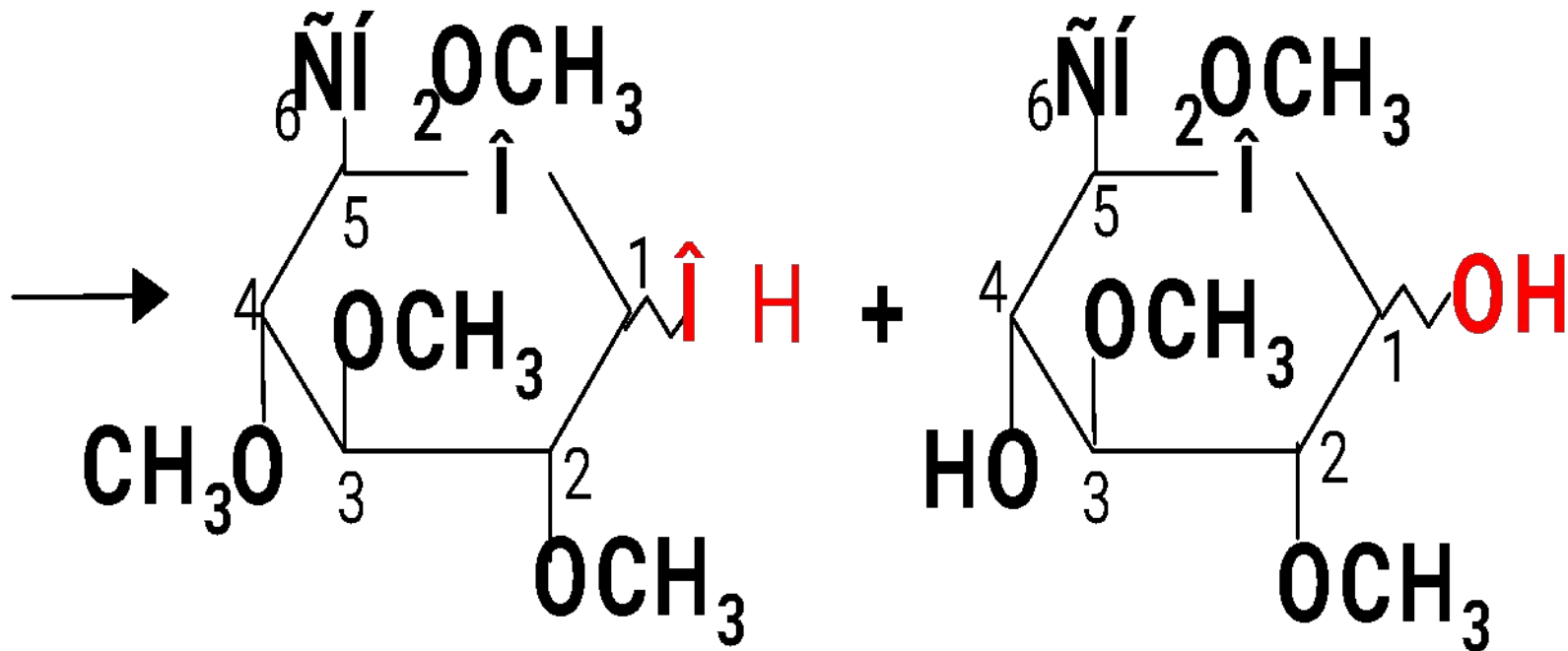
МАЛЬТИТ

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





ОКТАМЕТИЛМАЛЬТОЗА

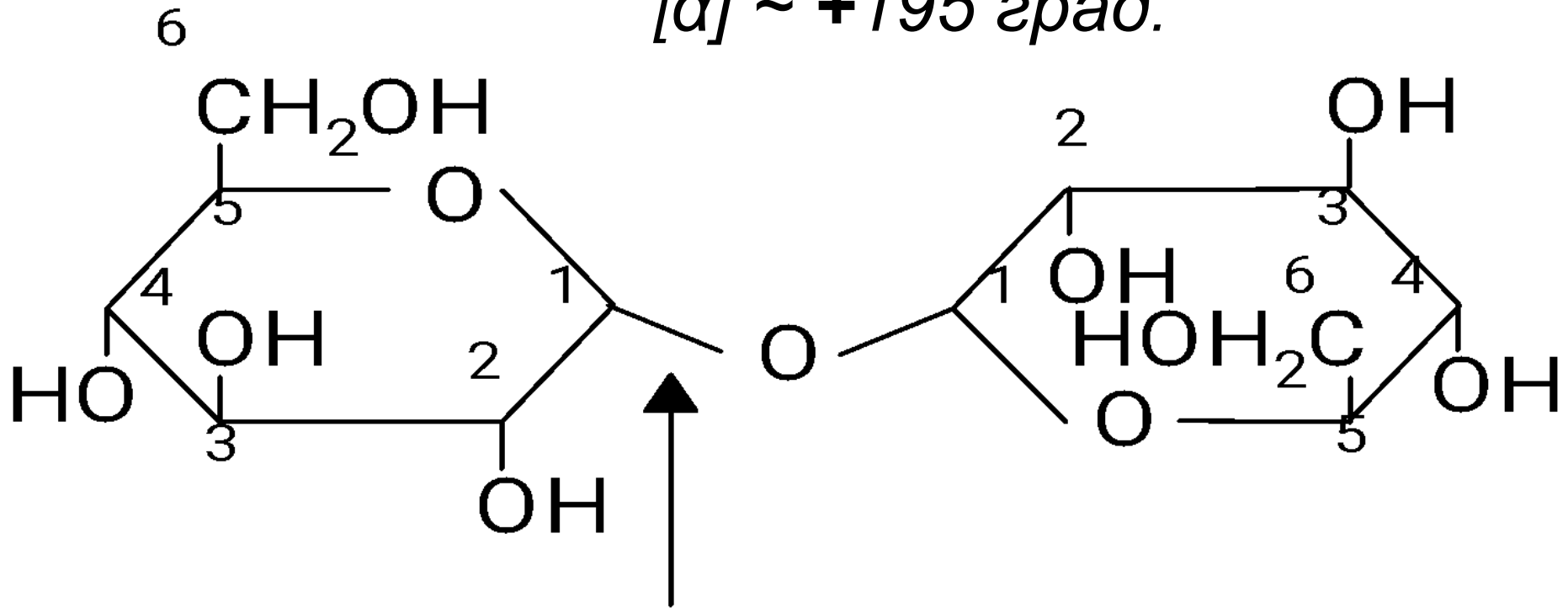


**2,3,4,6 – ТЕТРА –О-
МЕТИЛ- D-
ГЛЮКОПИРАНОЗА**

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

НЕВОССТАНАВЛ. БИОЗЫ ТРЕГАЛОЗА (микоза, грибной

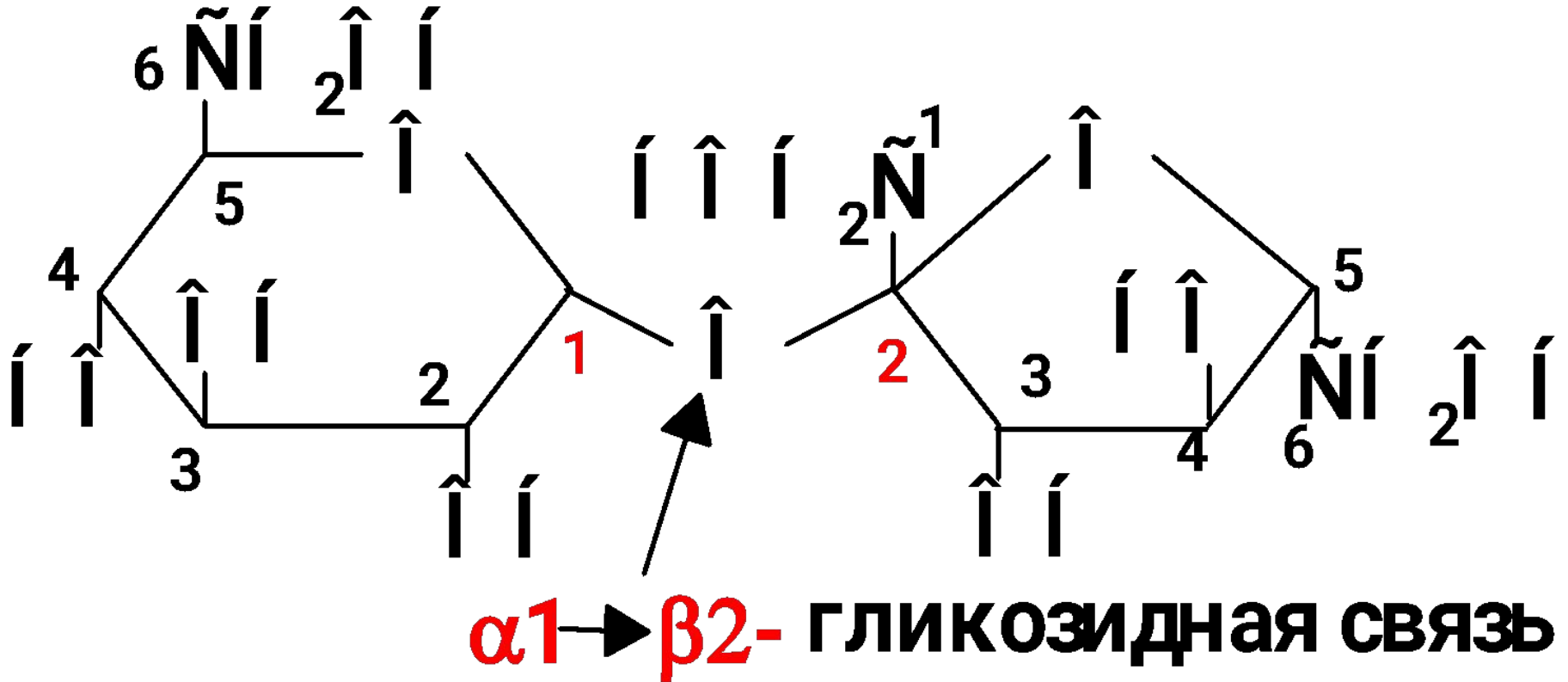
сахар)
 $[\alpha] \sim +195$ град.



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

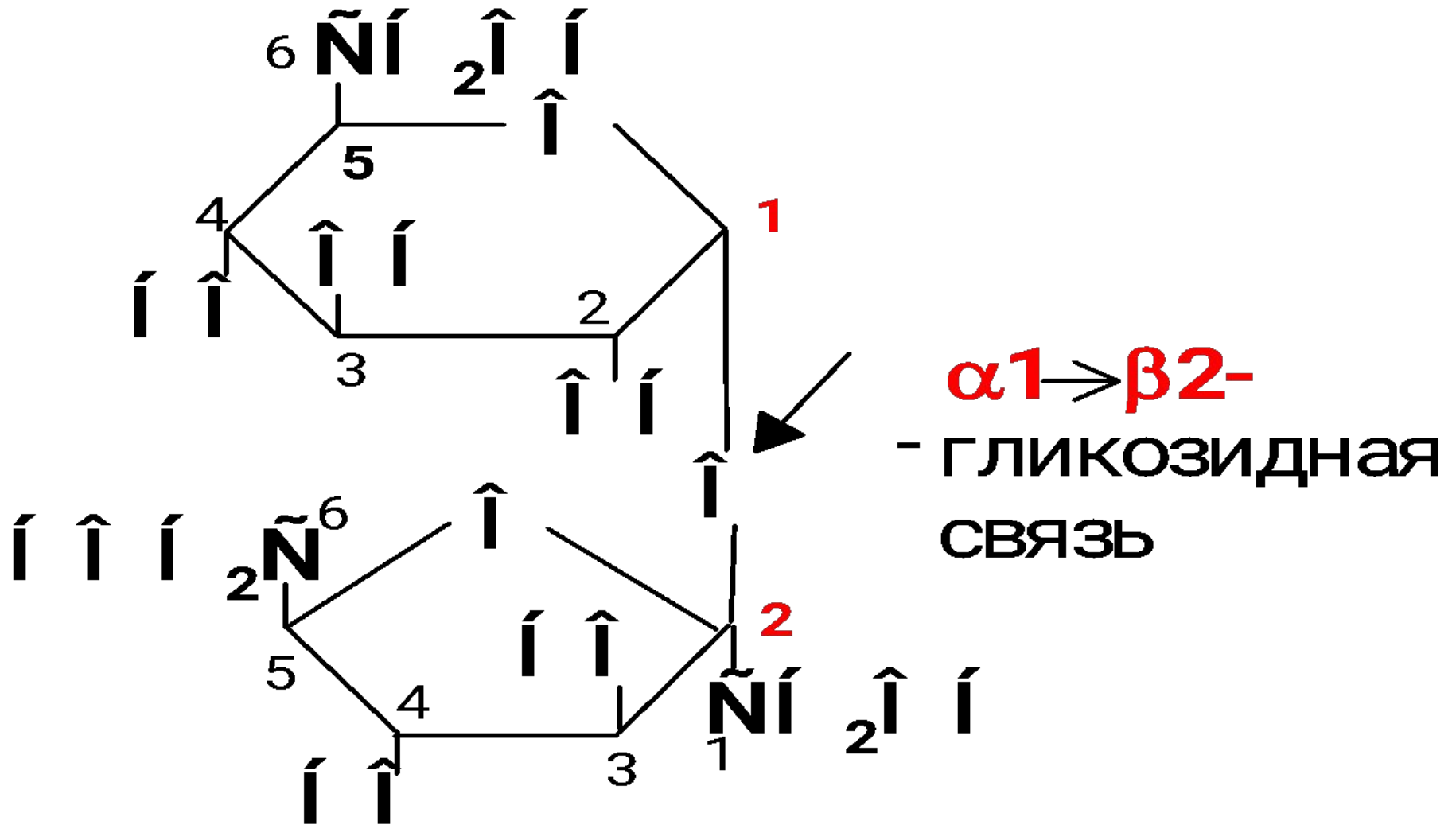
α, D -глюкопиранозил-[1 \rightarrow 1]- α, D -глюкопиранозид
 или α, D -Glcр-[1 \rightarrow 1]- α, D -Glcр

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

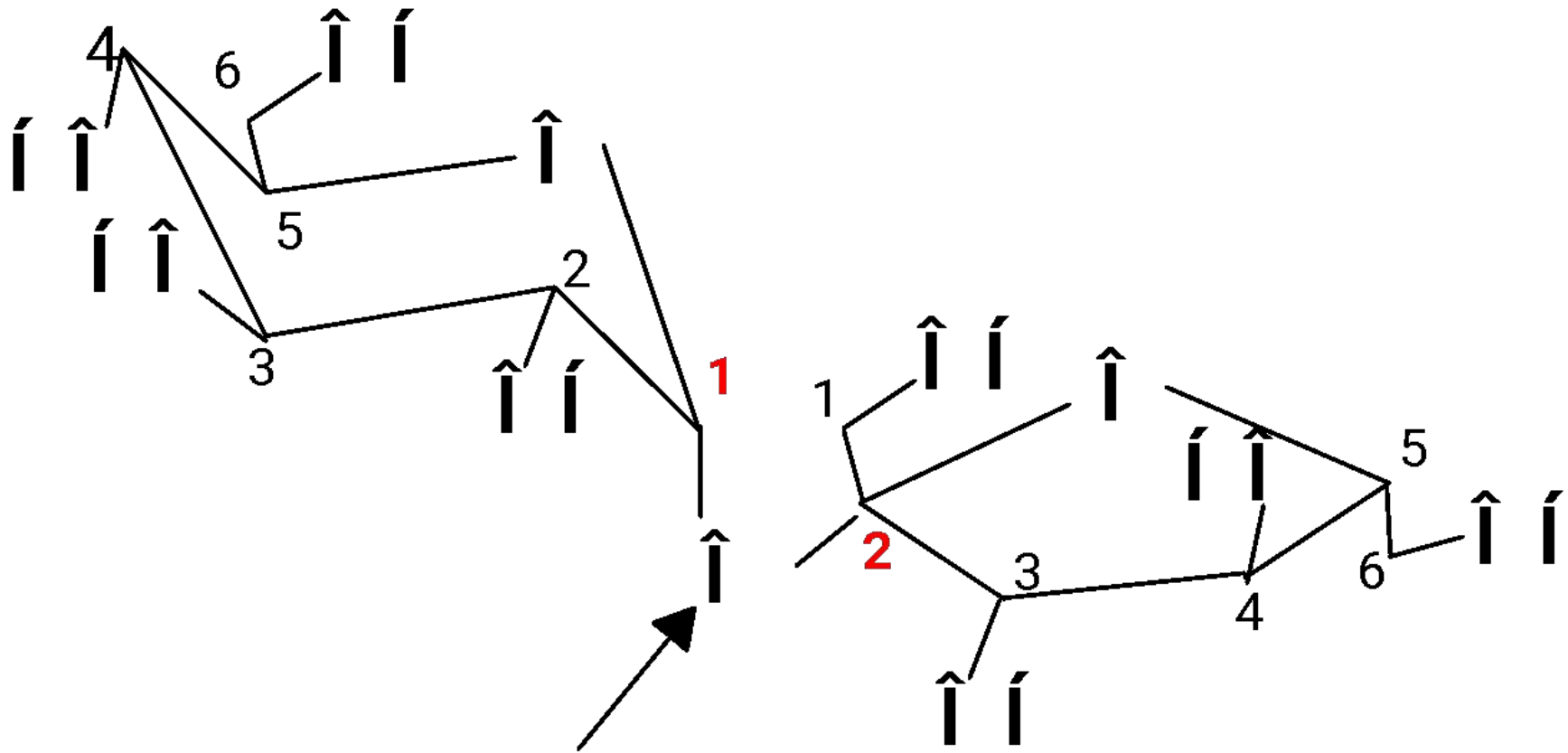


β, D -фруктофуранозил-[2 \rightarrow 1] - α, D -глюкопиранозид
 или
 α, D -глюкопиранозил-[1 \rightarrow 2] - β, D -фруктофуранозид

Другая запись формулы



α, D -глюкопиранозил-[1 \rightarrow 2] - β, D --фруктофуранозид

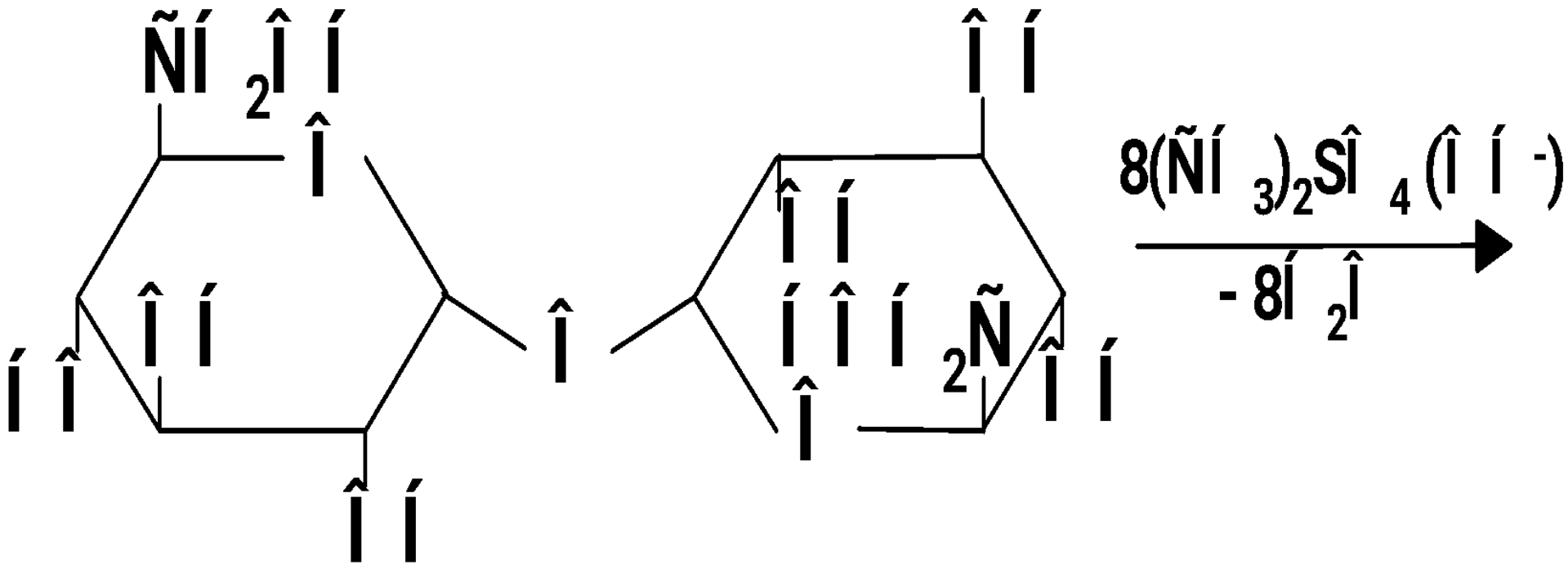


α 1 \rightarrow β 2-гликозидная связь

конформационная фор-ла сахарозы

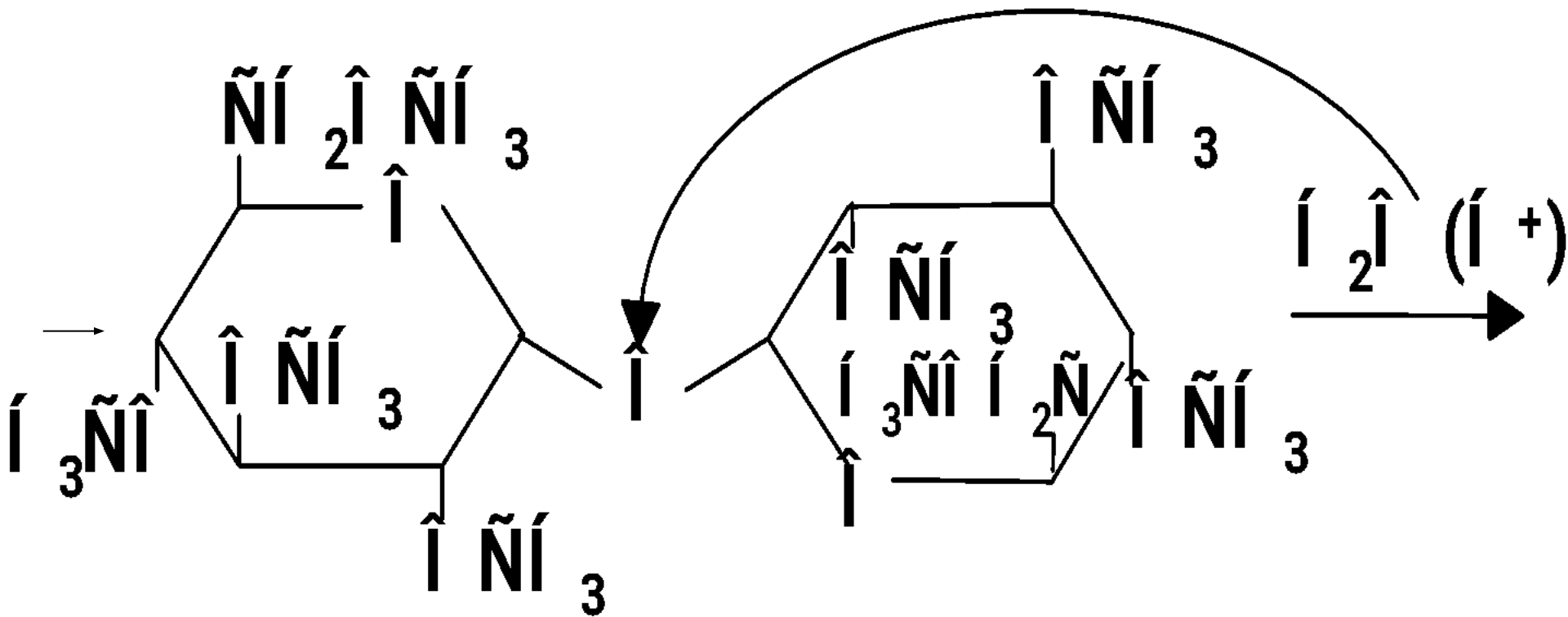
ХИМИЧ. СВ-ВА НЕВОССТ. ДИСАХ-В

1. Исчерпыв. метилпр. и последующ. гидролиз :

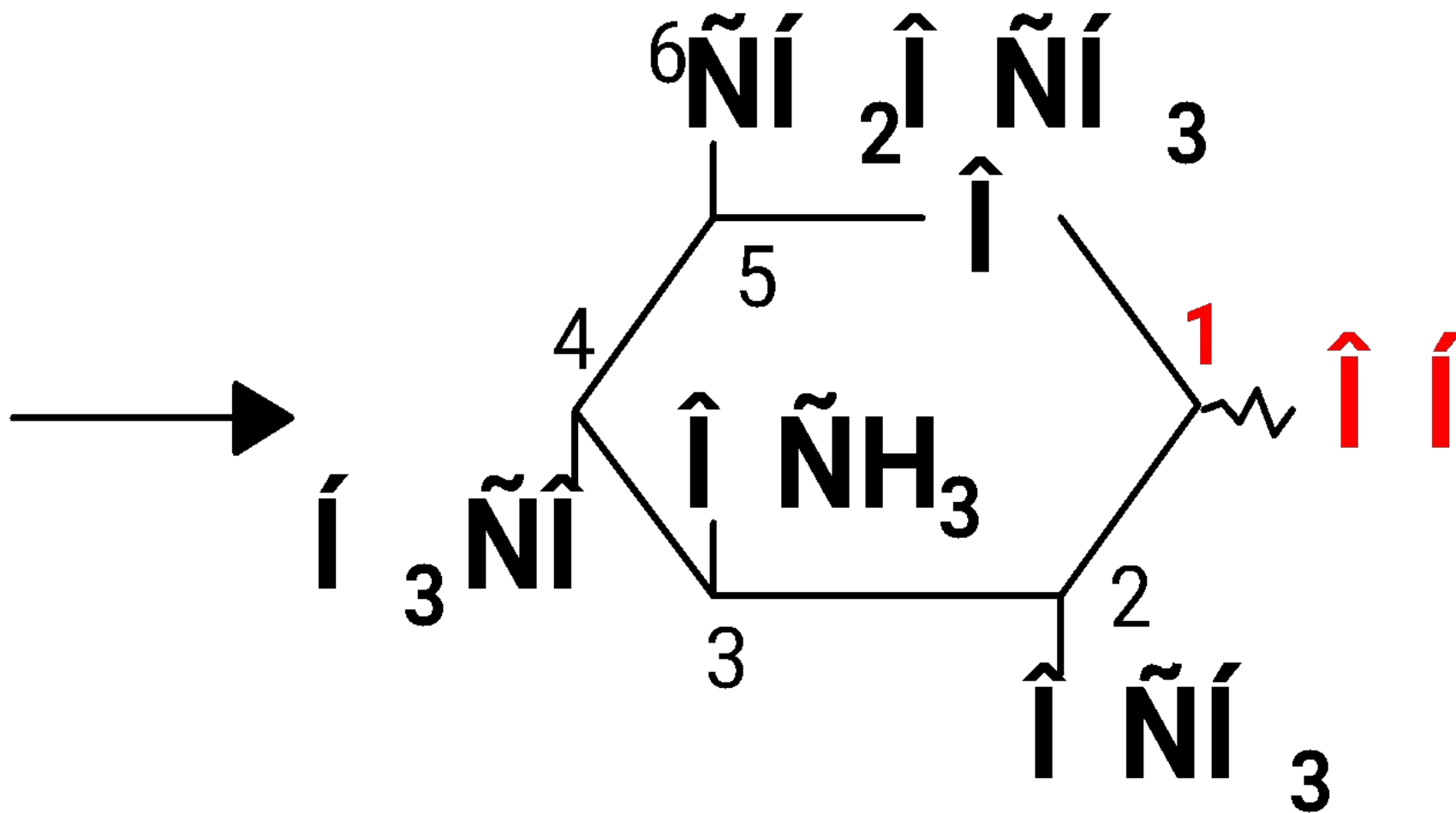


трегалоза

за



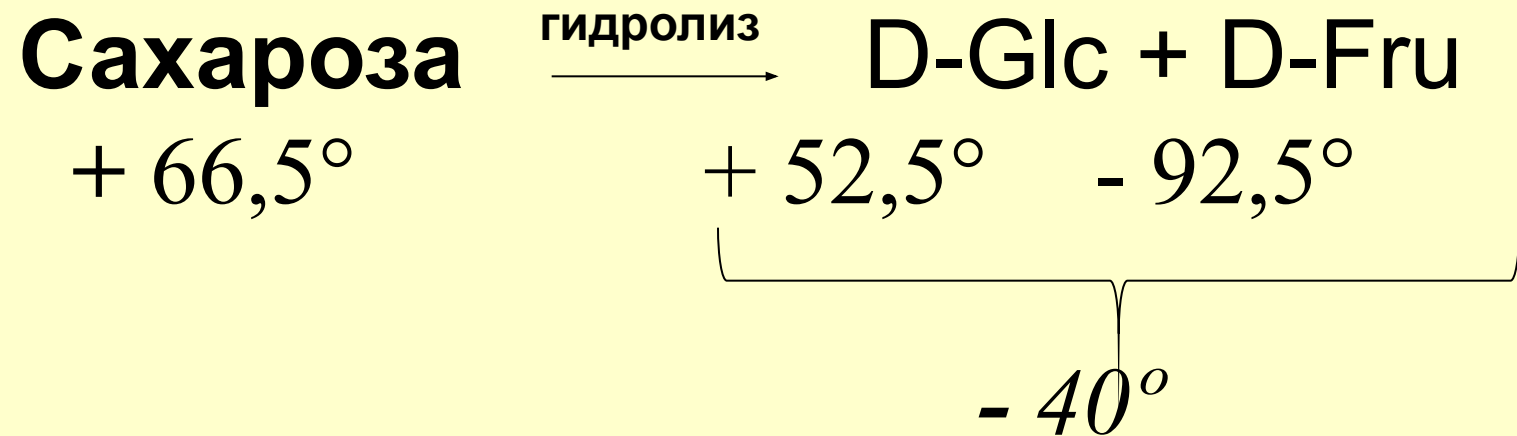
октаметилтрегало́за



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

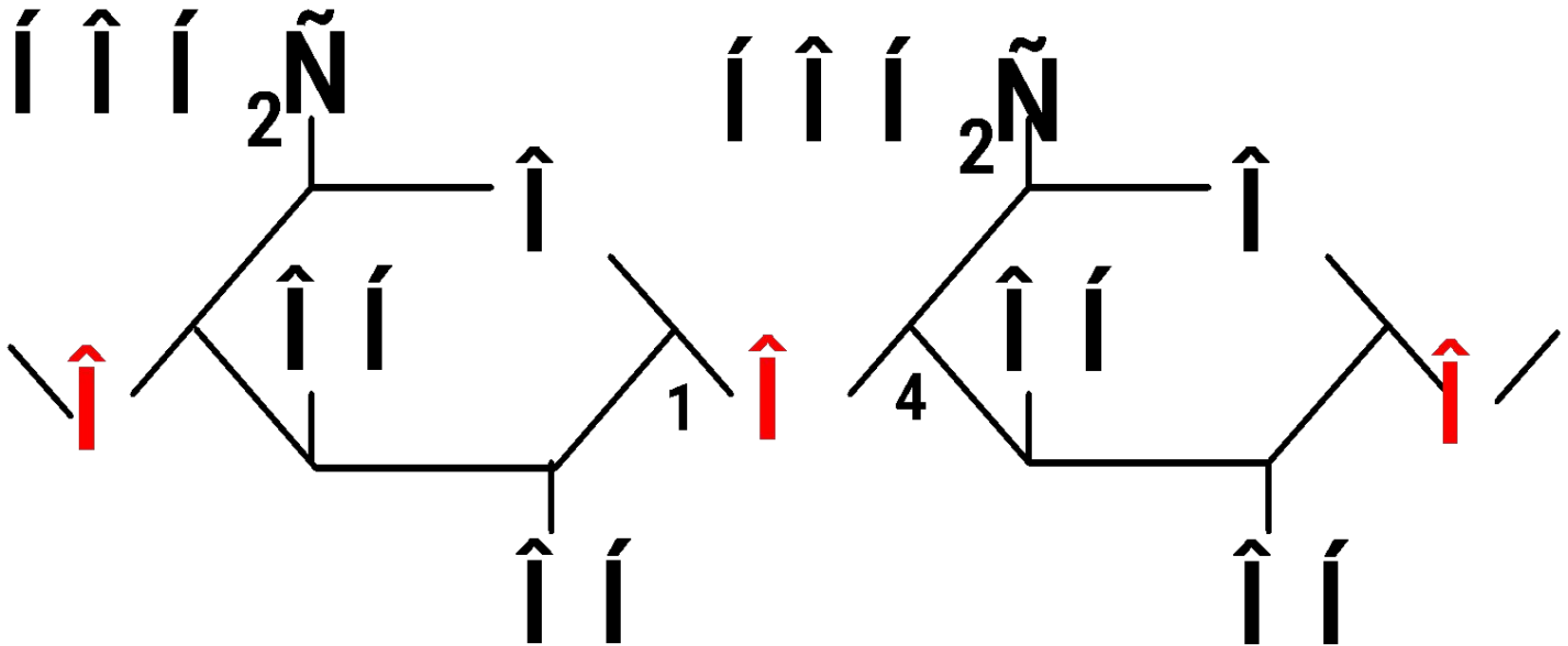
КРАХМАЛ

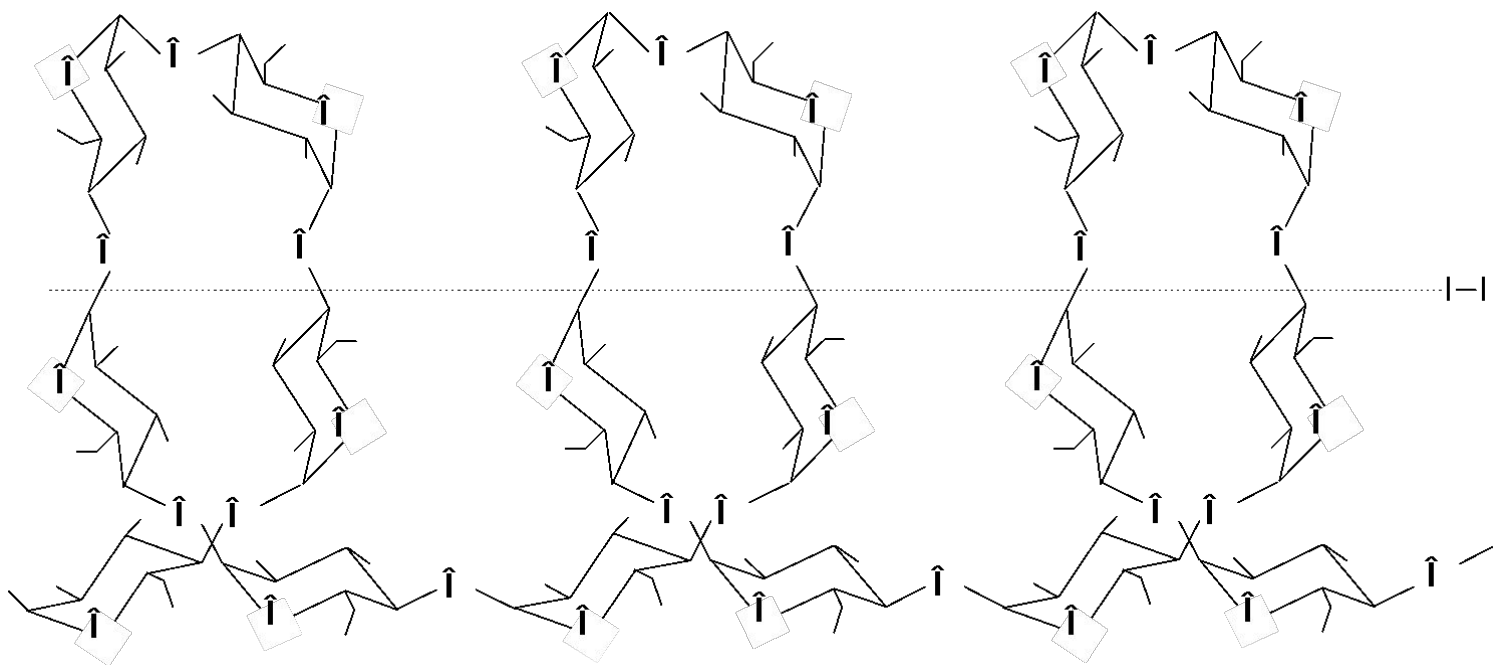
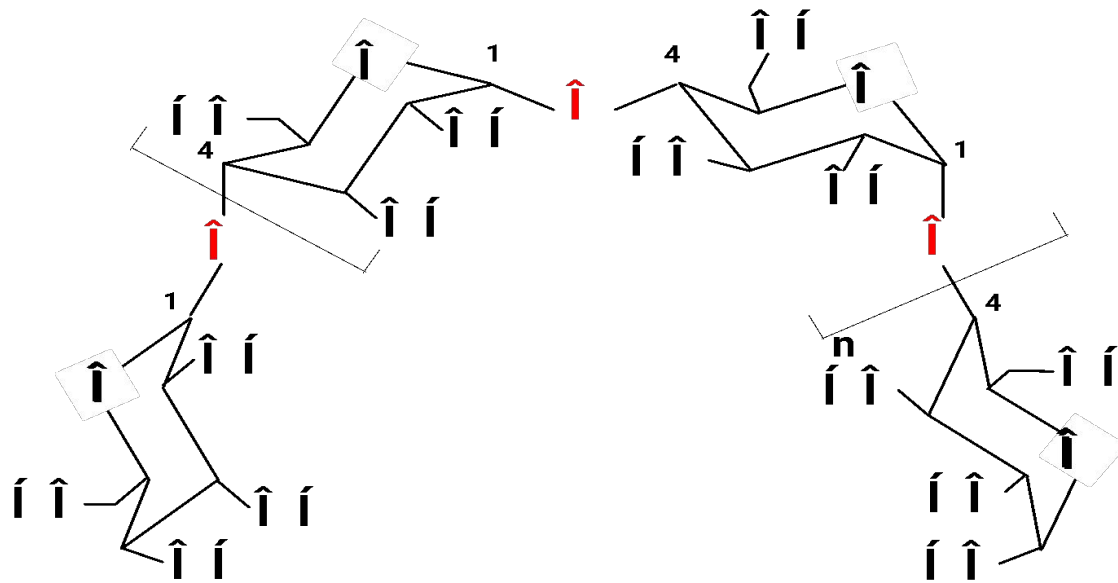
АМИЛОЗА
(15 – 35 %)

АМИЛОПЕКТИН
(65 – 85 %)

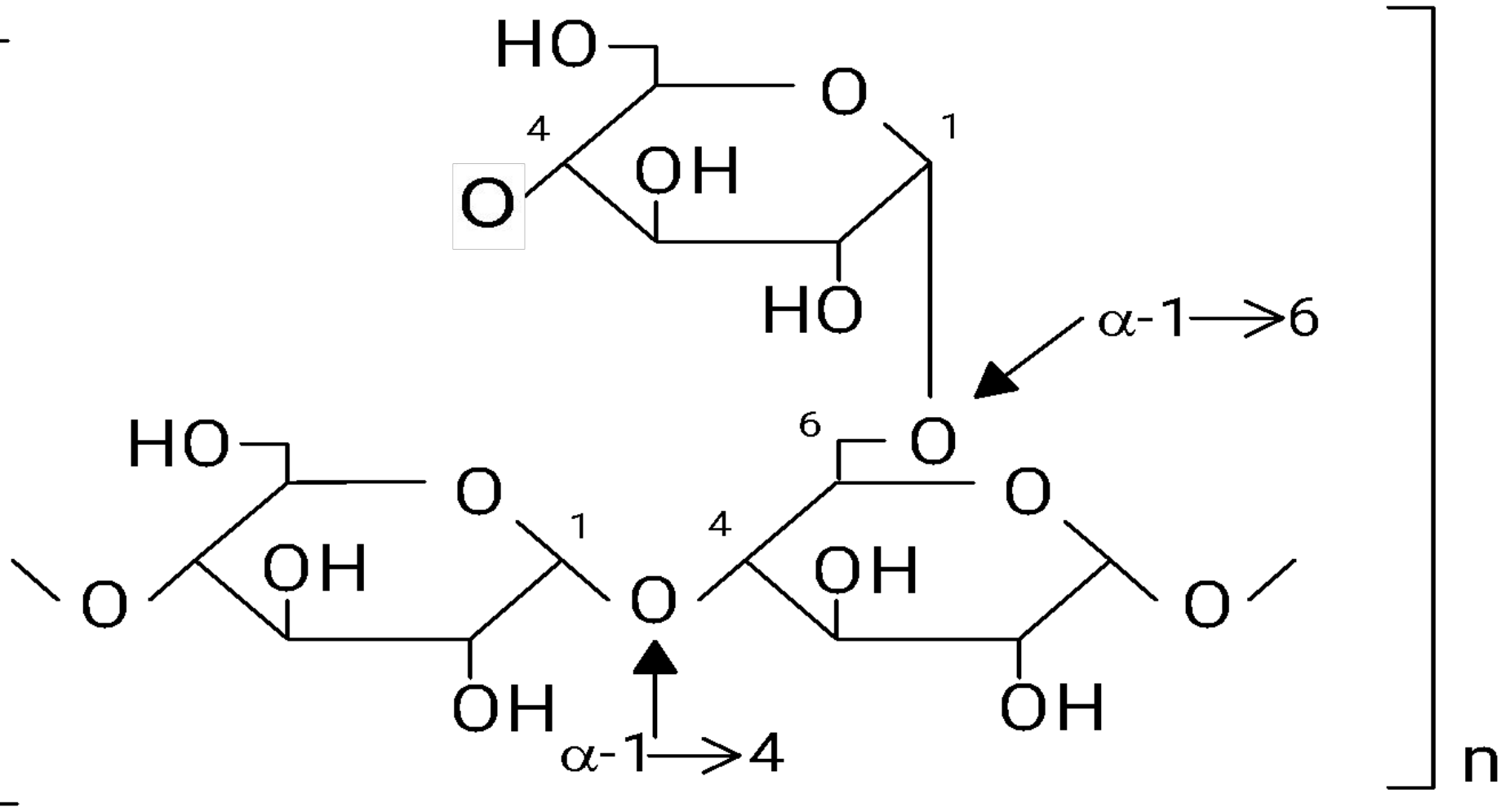
АМИЛОЗА

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





АМИЛОПЕКТИН

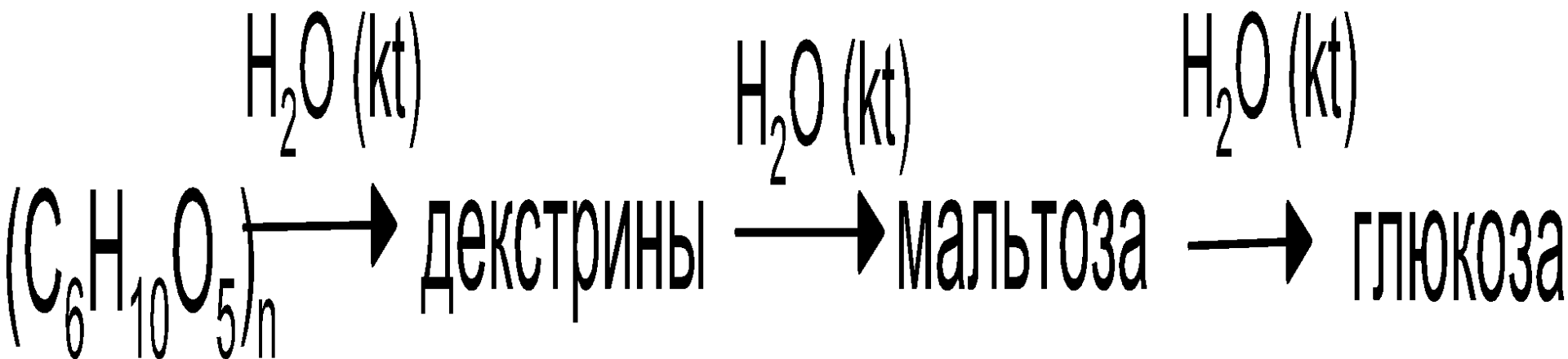


Разветвл. α -1 \rightarrow 6 встреч-ся через 18-25 ост. D-Glk

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

КИСЛОТНЫЙ ИЛИ ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ ГИДРОЛИЗ КРАХМАЛА

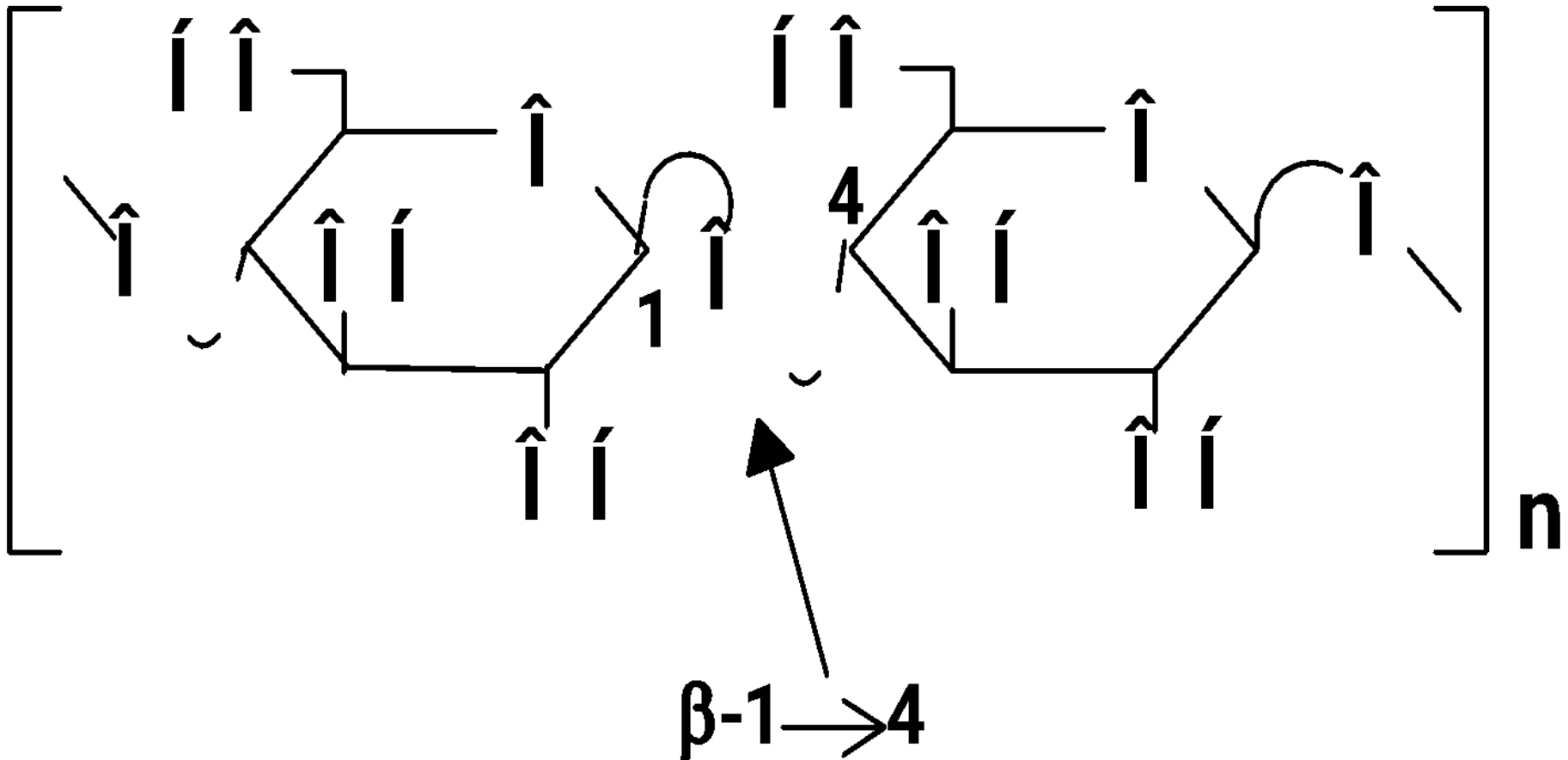
СХЕМА ГИДРОЛИЗА:

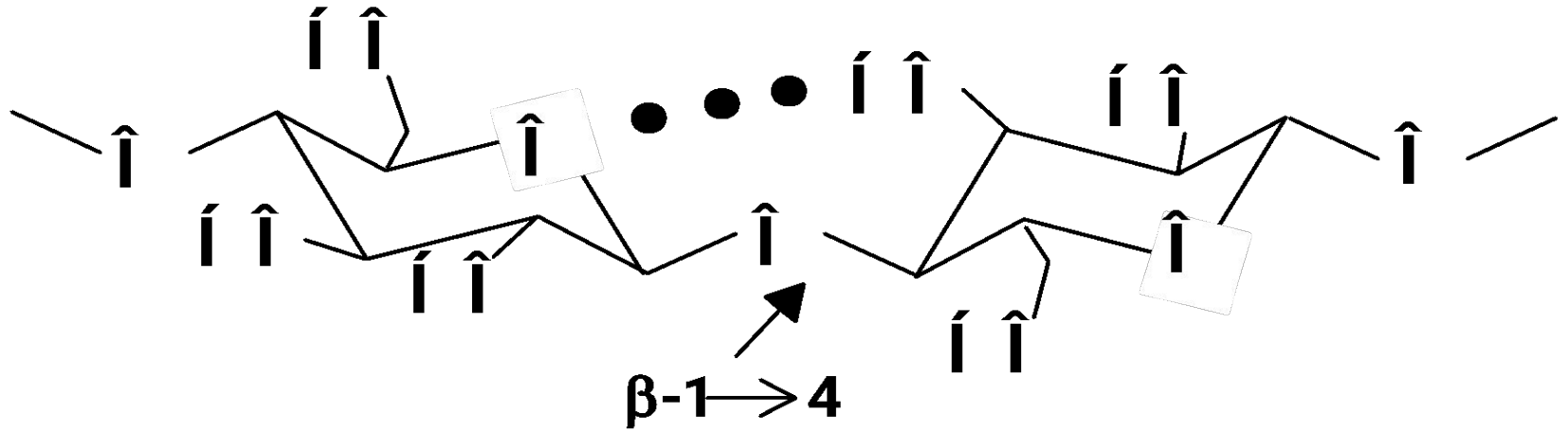


Целлюлоза

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

Мол-ла → ЛИНЕЙНАЯ: β -D-Glcp, связь β -1→4.



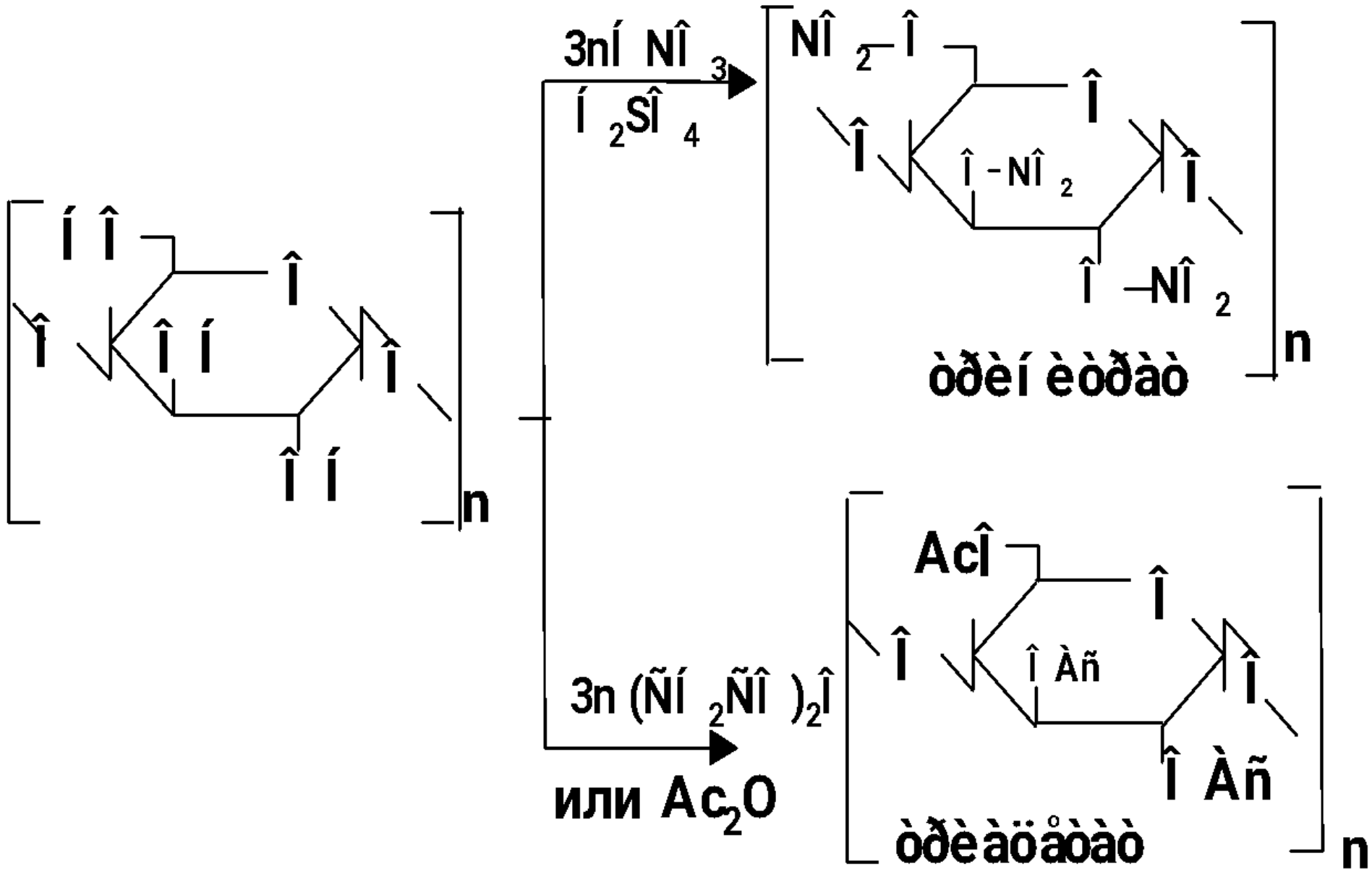


За счет внутри- и межмол. водород. связей образ-ся микрофибриллы, котор. упаков-ся в фибриллы (пакеты, жгуты), что обуслов. больш. механич. прочность волокон

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.

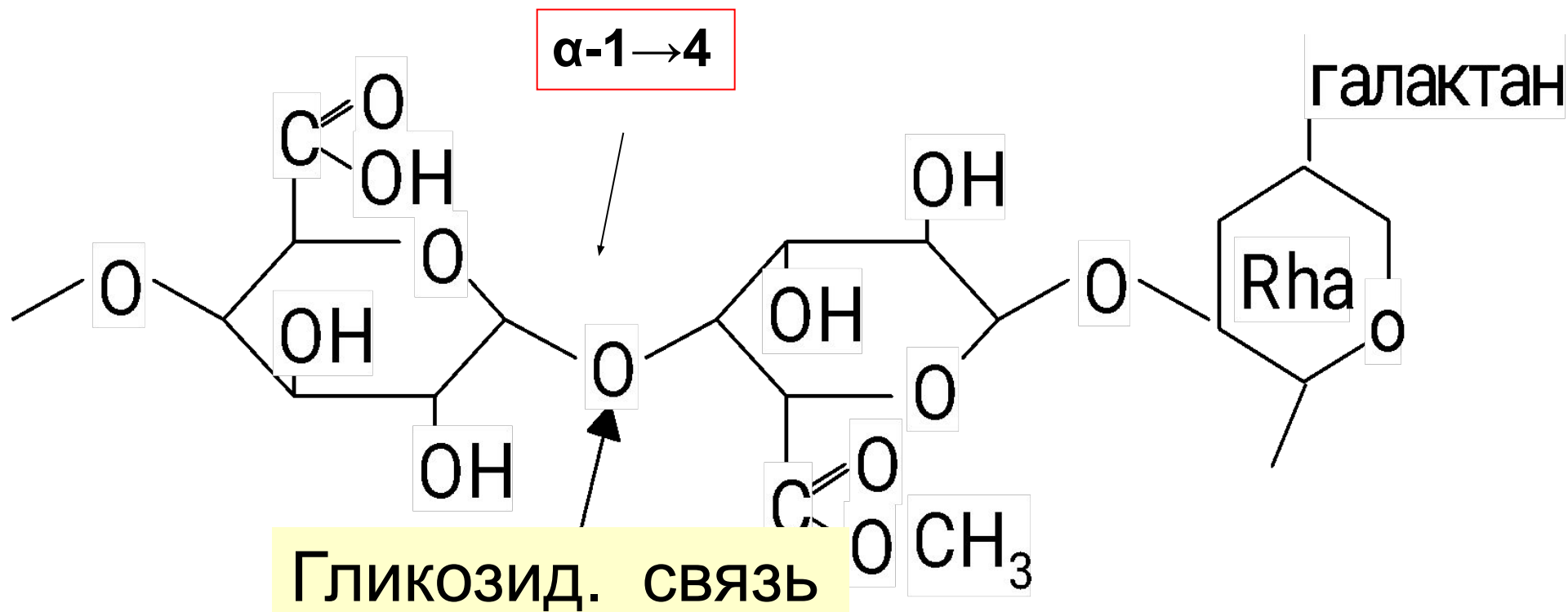
ПЕКТИНОВЫЕ ВЕЩ-ВА

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

α - 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 : β -1→4-связан.
D-Хуlr, к которой присоед. боков. цепи
из ост. α -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 ВОДОРОСЛЕЙ

АЛЬГИНОВЫЕ КИСЛОТЫ : блоки ,
из β ,D- маннурон. и α ,L- гулууроновой к--
т,соед. 1→4 – гликоз. связ.

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

АГАР построен из 3-О замещ. β - D- Galp и
3,6 – ангидро - α , L- Galp.