**УГЛЕВОДЫ. МОНОСАХАРИДЫ. КЛАССИФИКАЦИЯ, НОМЕНКЛАТУРА СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ. ЦИКЛО-ОКСОТАУТОМЕРИЯ. АНОМЕРЫ И КОНФОРМАЦИЯ ПИРАНОЗНЫХ ЦИКЛОВ. ПРОИЗВОДНЫЕ МОНОСАХАРИДОВ- ДЕЗОКСИСАХАРА, АМИНОСАХАРА, ГЛИКОЗИДЫ ДИСАХАРИДЫ ВОССТНАВЛИВАЮЩИЕ И НЕВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕ. ПОЛИСАХАРИДЫ. ГОМОПОЛИСАХАРИДЫ И ГЕТЕРОПОЛИСАХАРИДЫ. ПОЛИСАХАРИДЫ СОЕДИНИТЕЛЬНОЙ ТКАНИ.**Углеводы (сахара) составляют основную массу органического вещества на Земле. Они входят в состав клеток и тканей

всех растительных и животных организмов. Углеводы являютсяисточниками энергии (у растений – крахмал, у животных – гли-

коген), структурными компонентами Клеточных стенок растений (целлюлоза), входят в структуру жизненно важных веществ

нуклеиновых кислот, витаминов, Коферментов. Некоторые углеводы и их производные используются в медицине (глюкоза, лактоза, ксилит, сорбит, глюконат кальция).По способности к гидролизу углеводы классифицируют на моносахариды (не способны к гидролизу до более простых углеводов) и полисахариды (способны к гидролизу). Среди полисахаридов выделяют группу олигосахаридов (гидролизуются с обра

зованием 2-10 молекул моносахаридов) и собственно полисахаридов (состоят из более 10 моносахаридных остатков).

**МОНОСАХАРИДЫ**

Моносахариды являются гетерофункциональными соединениями – многоатомными альдегидо- или кетоноспиртами.

Моносахариды классифицируют по характеру оксо-группы

(на альдозы и кетозы) и по числу атомов углерода в цепи (на

триозы, тетрозы, пентозы, гексозы и т.д.). Суффикс –оза характе-

рен для названий всех моносахаридов. Строение альдоз и кетоз в общем виде можно представить следующим образом:Наиболее распространены в природе пентозы и гексозы.

Стереоизомерия моносахаридов. В молекулах моносахаридов присутствуют несколько центров хиральности, что служит

причиной существования большого числа стереоизомеров, соответствующих одной и той же структурной формуле.Например, в альдогексозе имеется четыре хиральных атома углерода, и она может существовать в виде

2 4 =16 стереоизомеров, т.е. 8 пар энантиомеров. Стереоизомеры изображают

с использованием проекционных формул Фишера.

Относительную конфигурацию стереоизомеров моносахаридов принято определять по последнему асимметрическому центру (вглюкозе это C-5). Его конфигурацию сравнивают со стандартом – стереоизомерами

глицеринового альдегида и относят стерео-

изомер моносахарида к D- или L-ряду. Большинство природных моносахаридов имеет D-конфигурацию. Каждому моносахариду D-ряда соответствует энантиомер Остальные стереоизомеры являются по отношению к ним

диастереоизомерами:Альдогексозы существуют в виде 16 стереоизомеров, 8 из

которых относятся к D-ряду, а 8 – к L-ряду, т.е. существует 8 пар энантиомеров. Энантиомеры имеют одно название (D-глюкоза и L-глюкоза). По отношению к ним остальные 14 стереоизомеров являются диастереомерами. Они обладают различными свойствами и имеют различные названия (глюкоза, галактоза, манноза и т.д.).

Диастереомеры моносахаридов, отличающиеся конфигурацией только одного асимметрического атома углерода, называ-

ются эпимерами. Например, D-глюкоза и D-манноза – эпимерыпо C-2; D-глюкоза и D-галактоза – эпимеры по C-4.

Другими представителями моносахаридов являются: альдопентозы Цикло-оксо-таутомерия моносахаридов Впервые предположение о циклическом строении глюкозы

было высказано российским ученым А.А. Колли (1870), а затем развито немецким ученым Б. Толленсом (1883).

Моносахариды, являясь многоатомными альдегидо- иликетоноспиртами, образуют циклические полуацетали привзаимодействии пространственно сближенных оксо- и

гидроксигрупп. В альдопентозах и альдогексозах сближеннымиоказываются альдегидная группа и спиртовые гидроксилы при C-4 или C-5.

При взаимодействии альдегидов со спиртами образуются полуацетали. В случае, если обе функциональные группы принадлежат одной молекуле, эти полуацетали будут циклическими:При образовании полуацеталя в структуре молекулы появляется новый, полуацетальный гидроксил и кислородный «мостик» между C-1 и C-4 или C-1 и C-5.

Рассмотрим цикло-оксо-таутомерию на примере глюкозы.

При взаимодействии альдегидной группы с гидроксилом при C-5 образуется шестичленный, пиранозный цикл; при взаи-

модействии с C-4 – пятичленный, фуранозный.

Внутримолекулярное образование полуацеталя приводит к тому, что атом C-1 становится асимметрическим. В результате образуются стереоизомеры, которые отличаются лишь пространственным расположением полуацетального гидроксила. Их называют α- и β-аномерами. В проекционных формулах моносахаридов (формулах Толленса) полуацетальный гидроксил α-аномера

расположен для моносахаридов D-ряда справа.Полуацетальныйгидроксил β-аномера – слева.

Проекционные формулы Толленса неудобны для изображения циклических структур. Хеуорс предложил так называемые

перспективные формулы. В этих форму-

лах пиранозные и фуранозные циклы

изображают в виде плоских колец. За-

местители, расположенные в формуле

Толленса справа, в формулах Хеуорса располагаются под плоскостью кольца; слева – над плоскостью.

β-D-глюкопираноза

полуацетальныйгидроксил

При взаимодействии альдегидной группы глюкозы с гидроксилом при C-4 образуются пятичленные, фуранозные циклы:

В кристаллическом виде моносахариды имеют циклическое

строение (например, глюкоза существует в виде β-D-глюкопиранозы), в растворах – в нескольких таутомерных формах. Так как циклические формы моносахаридов представляютсобой внутренние полуацетали, то в водной среде их циклы легкораскрываются с образованием ациклической (оксо-) формы. Ме-С таутомерными превращениями моносахаридов в водном растворе связано явление мутаротации, т.е. изменение величины

оптической активности свежеприготовленных растворов моносахаридов. Каждая из таутомерных форм обладает определенной

оптической активностью. Пока между таутомерными формами не

установится равновесие, оптическая активность будет изменяться.

В равновесной смеси присутствуют пять таутомеров -глюкозы, однако преобладают β-D-глюкопираноза (64%) и

α-D-глюкопираноза (~36%). На ациклическую и две фуранозныеформы приходится менее 0,5%.

Пиранозные формы являются более устойчивыми, т.к. шестичленный цикл более энергетически выгоден. Почему в равновесии преобладает β-таутомер?

Пиранозные циклы не плоские, для них предпочтительнее

конформация кресла. Из двух кресловидных конформаций более стабильной является та, в которой объемные заместители (OH- и -CH 2 OH группы) находятся в экваториальном положении. Именно у β-аномера глюкозы все оксигруппы и группа –CH 2 OH зани-

мают экваториальные положения.

Таутомерные превращения фруктозы представлены следующей схемой:

Обратите внимание, что полуацетальный гидроксил в циклических таутомерах образуется при C-2, т.к. оксо-группа в ацик-

лической форме фруктозы находится в положении 2.

Наиболее стабильной таутомерной формой D-фруктозы яВляется β-D-фруктофуранозная.

Итак, моносахариды – циклические полуацетали многоатомных альдегидо- (кетоно-) спиртов, находящиеся в равновесии со своими ациклическими формами.

Так как в растворах моносахаридов устанавливается динамическое равновесие между ациклическим и циклическими тау-

томерами, то в зависимости от природы реагента они могут реагировать и как многоатомные спирты, и как альдегиды или кетоны, и как циклические полуацетали. При этом равновесие будетсмещаться в сторону образования той формы, которая вступает

во взаимодействие и выводится из сферы реакции. Производные моносахаридов К производным моносахаридов относят соединения, в структуре которых одна или несколько гидроксильных групп отсутствуют или замещены другими функциональными группами чаще всего амино- или карбоксильной группой). Наиболее важными из них являются следующие дезокси- и аминосахара:

D-дезоксирибоза является структурным компонентом дезоксирибонуклеиновых кислот (ДНК), остаток D-дигитоксозы входит в структуру сердечных гликозидов – природных соединений,использующихся в кардиологии. Аминосахара являются структурными фрагментами полисахаридов – хитона, хондроитинсульфата, гиалуроновой кислоты, гепарина. Аминогруппы в этих

соединениях обычно ацилированы или сульфатированы.

Аскорбиновая кислота (витамин С) по структуре близка к моносахаридам. Она присутствует в овощах, фруктах и ягодах. При недостатке витамина C в пище вызывает различные заболевания, например, цингу. В

промышленности аскорбиновая кислота производится из D-глюкозы. Аскорбиновая кислота – γ-лактон 2-оксо-L-гулоновой кислоты.

Аскорбиновая кислота является довольно сильной кислотой (pKa4,2). Её кислотные свойства обусловлены наличием енольного гидроксила.

Аскорбиновая кислота легко окисляется в дегидроаскорбиновую кислоту:

Это обратимый процесс, который обеспечивает некоторые окислительно-восстановительные реакции в организме.

РЕАКЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ ФОРМ МОНОСАХАРИДОВ

Образование гликозидов. O-Гликозиды образуются при взаимодействии моносахаридов со спиртами в присутствии газо

образного хлороводорода. Реакция протекает только за счет полуацетального (гликозидного) гидроксила:

восстановление

аскорбиновая кислота

дегидроаскорбиновая кислота

В названиях гликозидов указывается вначале наименование введенного радикала, затем конфигурация аномерного центра иназвание углеводного остатка с заменой суффикса –оза на –озид.

Гликозиды являются полными ацеталями. Водные растворы

гликозидов не мутаротируют, т.к. для них не характерна циклооксо-таутомерия.

Как и все ацетали, гликозиды легко подвергаются гидролизу в кислой среде и устойчивы к щелочному гидролизу. При гидро-

лизе гликозидов образуются соответствующие моносахариды и спирты:

При взаимодействии моносахаридов с аминами образуются N-гликозиды:

N-гликозидами являются нуклеозиды – структурные компоненты нуклеиновых кислот.

Реакции моносахаридов по гидроксильным группам. Как многоатомные спирты моносахариды образуют простые и сложные эфиры. В реакциях участвует и полуацетальный гидроксил.

Простые эфиры получают с использованием алкилгалогенидов в щелочной среде. Одновременно реакция идет и по полуацетальному гидроксилу с образованием гликозида. Простые эфиры не гидролизуются, гликозиды легко подвергаются гидролизу в кислой среде:

Моносахариды легко ацилируются ангидридами карбоновых кислот, образуя сложные эфиры.Сложные эфиры моносахаридов гидролизуются и в кислой,

и в щелочной среде:Среди сложных эфиров моносахаридов особое место занимают эфиры фосфорной кислоты. Они содержатся во всех растительных и животных организмах, являясь основными веществами метаболизма углеводов, структурными элементами нуклеиновых

кислот и коферментов.

РЕАКЦИИ АЦИКЛИЧЕСКИХ ФОРМ МОНОСАХАРИДОВ

Эпимеризация и изомеризация. Одно из характерных свойств моносахаридов – способность к взаимопревращению изомерных альдоз под влиянием щелочи (в мягких условиях).

Например, D-глюкоза в присутствии известковой воды превращается в D-маннозу (эпимер глюкозы) и D-фруктозу (изомер глюкозы):

Атом водорода при C-2 подвижен из-за электроноакцепторного влияния двух соседних групп (оксо-группы и спиртовогогидроксила). В щелочной среде происходит отщепление протона и присоединение его к оксониевому основному центру – атому кислорода оксо-группы. Образуется ендиольная форма. Этот

процесс схож с кето-енольной таутомерией (см. стр.113). Ендиольная форма не стабильна и превращается в смесь альдоз (D-глюкозы и D-маннозы) и кетозы (D-фруктозы).

Возможностью взаимных превращений альдоз и кетоз в слабощелочной среде объясняется способность фруктозы давать положительные пробы Толленса и Троммера .

**Реакции восстановления**. При восстановлении моносахаридов образуются многоатомные спирты (альдиты), например, глюкоза восстанавливается в глюцит (сорбит), манноза – в маннит,ксилоза – в ксилит. Восстановление проводят водородом в присутствии палладия или никеля.

Ксилит и сорбит применяются как заменители сахара при сахарном диабете, т.к. они обладают сладким вкусом, но по химической структуре не являются сахарами и не участвуют в процессах метаболизма моносахаридов, которые при сахарном диабете нарушены. Ксилит и сорбит используют также вместо сахара при изготовлении жевательных резинок, т.к. в отличие от глюкозы эти многоатомные спирты не участвуют в процессах молочнокислого брожения, и молочная кислота не оказывает негативного действия на зубную эмаль.

Восстановление глюкозы в сорбит является одной из стадий промышленного синтеза аскорбиновой кислоты. Гипертонические растворы маннита используют как диуретическое средство для снижения внутричерепного давления и уменьшения отека

мозга.

Реакции моносахаридов как многоатомных спиртов. Как многоатомные спирты, моносахариды взаимодействуют с гидро-

ксидом меди (II) при комнатной температуре с образованием ратворимых хелатных комплексов ярко-синего цвета:

Реакции окисления моносахаридов протекают по-разному, в зависимости от условий.

Окисление слабыми окислителями в щелочной среде. Как альдегиды, моносахариды окисляются такими слабыми окислителями, как гидроксид меди (II) (проба Троммера) или аммиачный раствор оксида серебра Ag(NH 3 ) 2 OH (реакция Толленса).

Моносахариды в щелочной среде неустойчивы, поэтому при окислении образуется смесь продуктов.

В этих реакциях моносахариды проявляют восстанавливающие свойства.

Гликозиды не обладают восстанавливающими свойствами,т.к. для них невозможен переход в открытую таутомерную форму.

Фруктоза (кетоза) также окисляется слабыми кислителями,т.к. в щелочной среде изомеризуется в глюкозу и маннозу.

D-глюкоза

Качественной реакцией на фруктозу является реакция Селиванова: при нагревании фруктозы с резорцином в присутствии концентрированной соляной или серной кислоты наблюдается винно-красное окрашивание. Эта реакция основана на том, что

при нагревании с минеральными кислотами фруктоза подвергается дегидратации с образованием 5-гидроксиметилфурфурола:

5-гидроксиметилфурфурол вступает затем в реакцию конденсации с резорцином, образуя окрашенный продукт.

Окисление в нейтральной и слабокислой среде. При окислении альдоз в мягких условиях (например, бромной водой) окиляется только альдегидная группа и образуются гликоновые

(глюконовая, манноновая, галактоновая) кислоты.

Кальциевая соль глюконовой кислоты – глюконат кальция –применяется в медицине как источник ионов кальция :

При окислении сильным окислителем в сильнокислой среде (например, разбавленной азотной кислотой) окисляются и альдегидная, и первичная спиртовая группы. При этом образуются дикарбоновые, гликаровые кислоты (глюкаровая, галактаровая, рибаровая):

При окислении первичной спиртовой группы при сохранении альдегидной образуются уроновые кислоты. Для получения уроновых кислот альдегидную группу нужно предварительно защитить от окисления, образовав гликозид:Уроновые кислоты выполняют в организме важную функцию: они образуют растворимые гликозиды с токсическими веществами (продукты метаболизма лекарственных веществ и др.)

и выводятся с мочой. Образование гликозидов глюкуроновой кислоты – глюкуронидов – является частным случаем процесса

конъюгации, т.е. процесса взаимодействия лекарственных веществ или продуктов их метаболизма с биогенными веществами.

Например, парацетамол выводится из организма в виде глюкуронида:

При нагревании солей уроновых кислот с никелем или манием происходит реакция декарбоксилирования, при этом из гексуроновых кислот образуются соответствующие пентозы. В организме сходным образом в присутствии ферментов протекает декарбоксилирование D-глюкуроновой кислоты с образованием D-ксилозы:

**Реакции брожения глюкозы**. Брожение – это сложный процесс расщепления моносахаридов под влиянием ферментов микроорганизмов. Для глюкозы характерно спиртовое, молочнокислое, лимоннокислое и маслянокислое брожение с образованием

соответствующих продуктов:

В организме человека и высших животных непрерывно протекают процессы биохимического расщепления и синтеза моно-

сахаридов. При мышечных сокращениях в результате расщепления углеводов образуется молочная кислота. Этот процесс называется гликолизом.

**УГЛЕВОДЫ. ДИ- И ПОЛИСАХАРИДЫ**

Природные дисахариды (биозы) состоят из двух остатков одинаковых или разных моносахаридов, связанных O-гликозидной связью, т.е. они являются O-гликозидами, или полными ацеталями.

Моносахаридные остатки могут быть связаны по-разному:

если гликозидная связь образуется за счет полуацетального гидроксила одной молекулы и спиртового гидроксила другой молекулы, образуется восстанавливающий дисахарид; если гликозидная связь образуется за счет взаимодействия двух полуацетальных гидроксилов, образуется невосстанавливающий дисахарид.

Примерами восстанавливающих дисахаридов являются мальтоза, целлобиоза, лактоза.

Молекула мальтозы образуется при взаимодействии двух молекул α-D-глюкопиранозы.

Полуацетальный гидроксил первой молекулы взаимодействует со спиртовым гидроксилом у C-4 второго остатка:

Мальтоза – солодовый сахар, основной продукт расщепления крахмала под действием фермента амилазы, выделяемой слюнной железой.

В номенклатуре дисахаридов в основном используют тривиальные названия. Систематические названия восстанавливающих

дисахаридов составляют так: название гликозильного остатка

(первый моносахаридный остаток) получает суффикс «озил», а название аликона (второй моносахаридный остаток) сохраняет суффикс «оза». Между названиями гликозильного остатка и агликона указывают порядковые номера атомов углерода, связанных гликозидной связью.

Молекула целлобиозы тоже построена из остатков Молекула лактозы построена из остатков галактозы и глюкозы, связанных

β-1,4-гликозидной связью.

Лактоза (молочный сахар) содержится в молоке (4-5%). Применяется в фармацевтической практике при изготовлении порошков

и таблеток, т.к. она менее гигроскопична, чем сахар, как питательное средство для грудных детей. Из женского молока выделено более 10 олигосахаридов, структурным фрагментом которых является лактоза. Эти олигосахариды играют важную роль для формирования кишечной микрофлоры новорожденных.

В структуре всех восстанавливающих дисахаридов есть свободный полуацетальный гидроксил.

Наличие свободного полуацетального гидроксила ведет к возможности цикло-оксо-таутомерии, следовательно, свежеприготовленные растворы восстанавливающих дисахаридов **мутаротируют**. Например, мальтоза существует в растворе в виде α- и β-

циклических таутомеров, а также в открытой (оксо-) таутомерной форме:

Из-за наличия альдегидной группы в оксо-форме восстанавливающие дисахариды обладают восстанавливающими свойствами, они окисляются слабыми окислителями (аммиачный раствор оксида серебра, гидроксид меди (II)) в щелочной среде. Так же, как моносахариды, дисахариды неустойчивы при нагревании в щелочной среде, поэтому в реакции образуются различные продукты окисления:

При окислении слабыми окислителями в слабокислой или нейтральной среде (например, бромной водой) образуются бионовые кислоты (мальтобионовая, лактобионовая и т.п.):

Полуацетальный гидроксил восстанавливающих дисахаридов участвует в образовании гликозидов:

Все дисахариды являются O-гликозидами, поэтому для них характерны реакции гидролиза в кислой среде:Как и моносахариды, восстанавливающие дисахариды алки-лируются и ацилируются по всем гидроксильным группам. Например, при исчерпывающем метилировании мальтозы образуется продукт октаметилмальтоза, в структуре которой присутствуют как O-гликозидные, так и простые эфирные связи:

тному гидролизу подвергаются только гликозидные связи.

В реакциях ацилирования также участвуют и спиртовые, и полуацетальные гидроксильные группы. Все вновь образующиеся связи – сложноэфирные, связь между двумя моносахаридными остатками – O-гликозидная. Сложные эфиры подвергаются гидролизу как в кислой, так и в щелочной среде, гликозиды – только в кислой. Поэтому в зависимости от условий гидролиза ацилированного дисахарида можно получить различные продукты:К невосстанавливающим дисахаридам относится **сахароза**, молекула которой построена из остатков α-D-глюкопиранозы

и β-D-фруктофуранозы, связанных 1,2-гликозидной связью (α-D-

глюкопиранозил-1,2-β-D-фруктофуранозид):

Гликозидная связь образовалась за счет взаимодействия двух полуацетальных гидроксилов, свободная полуацетальная группа отсутствует, следовательно, невозможна цикло-цепная таутомерия. Отсюда отсутствие восстанавливающих свойств у сахарозы.Как гликозид сахароза гидролизуется в кислой среде до глюкозы и фруктозы. Образующуюся смесь моносахаридов называют искусственным медом, или инвертным сахаром («инверсия» – обращение). Это название появилось потому, что сахароза

обладает правым вращением, а образовавшаяся смесь моносахаридов – левым, т.к. фруктоза значительно сильнее вращает плоскость поляризованного луча влево, чем глюкоза – вправо.

**ПОЛИСАХАРИДЫ**

Полисахариды (полиозы) – высокомолекулярные соединения. Их молекулы состоят из нескольких сотен моносахаридных звеньев, связанных O-гликозидными связями, образующих раз-

ветвленные или неразветвленные цепи. По химической природе все полисахариды являются полигликозидами. В полисахаридах

растительного происхождения чаще всего встречаются 1,4- и 1,6-гликозидные связи. В полисахаридах животного и бактериально-

го происхождения – также 1,2- и 1,3-гликозидные связи.

На концах цепей имеются свободные полуацетальные гидроксильные группы, но восстанавливающие свойства практически не проявляются, т.к. доля восстанавливающего фрагмента относительно всей молекулы очень мала. Полисахариды, состоящие из остатков одного моносахарида, называются гомополисахаридами, из остатков разных моносахаридов – гетерополисахаридами.

**Гомополисахариды.** Гомополисахариды, построенные из остатков пентоз, называются пентозанами, из остатков гексоз –гексозанами. Большинство природных гомополисахаридов – гексозаны. К ним относятся крахмал, целлюлоза, гликоген, декстраны.

Крахмал является основным источником резервной энергии в растениях. Крахмал на 10-20% состоит из растворимой в горячей воде амилозы и на 80-90% – из нерастворимого амилопектина.

При постепенном кислотном или ферментативном гидролизе амилоза и амилопектин расщепляются до декстринов (смесь полисахаридов с меньшей молекулярной массой), затем до мальтозы и глюкозы:Мономером обеих фракций крахмала является D-глюкоза.Различия в строении амилозы и амилопектина связаны с характе-

ром гликозидных связей.В амилозе D-глюкопиранозные остатки связаныα-1,4-гликозидными связями. Цепь амилозы неразветвленная,включает до 1000 глюкозных остатков (молекулярная масса до 160 000).

По данным рентгеноструктурного анализа, молекула амилозы свернута в спирал , на каждый виток которой приходится 6 моносахаридных звеньев. Возможность такой пространственной структуры связана с конфигурацией аномерного углерода

крахмал декстрины мальтоза глюкоза

рода у α-D-глюкопиранозы – полуацетальный гидроксил находится в аксиальном положении

Во внутреннюю полость этой спирали могут входить подходящие по размеру молекулы, например, молекулы иода, образуя комплексы, так называемые соединения включения. Комплекс амилозы с иодом имеет синюю окраску. Эта реакция используется и для открытия крахмала, и для обнаружения иода.

Амилопектин имеет разветвленное строение. В цепи D-глюкопиранозные остатки связаны α-1,4-гликозидными связями, а в точках ветвления – α-1,6-гликозидными связями. Между точками ветвления расположены 20-25 моносахаридных остатков. Молекула амилопектина состоит из нескольких тысяч остатков D-глюкозы (молекулярная масса – 1-6 млн.).

В связи с наличием разветвлений молекула амилопектина не способна принимать форму спирали и связывает иод в незначительных количествах.

Гидролиз крахмала в пищеварительном тракте происходит с участием фермента амилазы, расщепляющего α-1,4- и α-1,6-гликозидные связи. Конечными продуктами гидролиза являются мальтоза и глюкоза.

В животных организмах функцию запасного питательноговещества выполняет гликоген (животный крахмал). Строение

гликогена сходно со строением амилопектина, но его молекулаеще более разветвлена. Между точками ветвления находится 10-12 глюкозных остатков (молекулярная масса гликогена можетдостигать многих млн.). Сильная разветвленность цепей гликогена способствует атаке его ферментами сразу со многих концов.Это приводит к чрезвычайно высокой скорости расщепления полисахарида и, следовательно, к почти мгновенной мобилизациизаключенных в гликогене энергетических запасов. Наиболее богаты гликогеном печень и мышцы. Декстраны – полисахариды бактериального происхождения. Они построены из остатков α-D-глюкопиранозы. Молекулыдекстранов сильно разветвлены. Основной тип связи –α-1,6-гликозидная, в местах ветвления – α-1,3 и α-1,4:Молекулярная масса декстранов достигает нескольких млн.

Они плохо растворимы в воде. Путем частичного гидролиза получают так называемые «клинические декстраны» с молекулярной массой 50-100 тыс. Их используют в качестве заменителяплазмы крови (препарат «Полиглюкин»)

Наиболее широко распространенный растительный гомополисахарид – целлюлоза (клетчатка). Молекулы целлюлозы обла Молекула целлюлозы – длинная линейная цепь, состоящаяиз остатков β-D-глюкопиранозы, тип связи между моносахарид

ными остатками – β-1,4-гликозидная. Молекулярная масса целлюлозы от 400 000 до 2 млн. β-Конфигурация аномерного атома углерода приводит к линейному строению молекулы (β-полуацетальный гидроксил занимает экваториальное положение). Внутри цепи и между параллельными цепями образуются водородные связи, что обеспечивает высокую механическую прочность, волокнистость, нерастворимость целлюлозы в воде. Как O-гликозид целлюлоза способна к кислотному гидролизу с образованием глюкозы. В человеческом организме нет фермента, расщепляющегоβ-гликозидные связи целлюлозы, поэтому она не усваивается организмом, но является необходимым компонентом пищи, т.к.улучшает пищеварение.

(глюкуроновая, галактуроновая) и N-ацетилгексозаминов(N-ацетилглюкозамин, N-ацетилгалактозамин).

Хондроитинсульфаты состоят из дисахаридных остатковN-ацетилированного хондрозина, соединенных β-1,4-глико-

зидными связями. Сам хондрозин состоит из остатковD-глюкуроновой кислоты и D-галактозамина, связанных β-1,3-гликозидной связью:Хондроитинсульфаты являются эфирами серной кислоты.Сульфатная группа присутствует в 4-м или 6-м положенииN-ацетилгалактозамина. Соответственно различают хондроитин-4-сульфат и хондроитин-6-ульфат.Хондроитинсульфатные цепи соединены O-гликозидными связями с гидроксильными группами аминокислотных остатков белков.