



ОМСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ МЕДИЦИНСКАЯ
АКАДЕМИЯ

КАФЕДРА ХИМИИ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Лекция

Производные моносахаридов. Дисахариды.

1. Производные моносахаридов.
2. Дисахариды.

Лектор: кандидат биологических наук, доцент

Атавина Ольга Васильевна

Цели лекции:

- 1. Обучающая** - Сформировать знания о строении, номенклатуре и реакционной способности производных моносахаридов и олигосахаридов (дисахаридов).
- 2. Развивающая** – Расширить кругозор обучающихся на основе интеграции знаний; развивать логическое мышление.
- 3. Воспитательная** – Содействовать формированию у обучающихся устойчивого интереса к изучению дисциплины «Органическая химия»

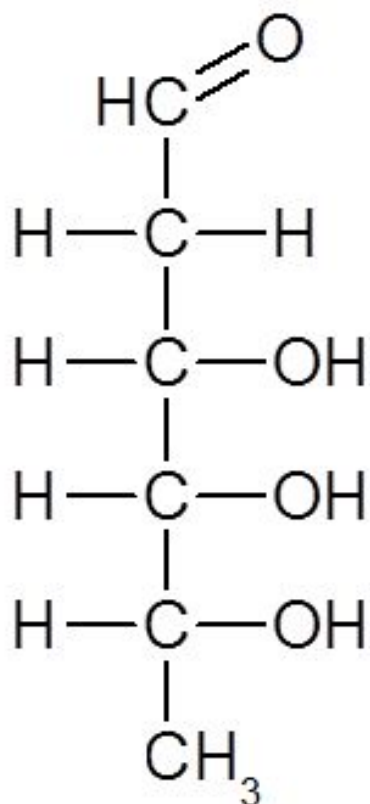
1. Дезоксисахара – производные, у которых одна или две ОН-группы замещены на атом водорода, например:

а) 2-дезокси-D-рибоза – структурный компонент ДНК

б) D-дигитоксоза – относится к 2,6-

дидезоксисахар-гликозидов.

остав сердечных



D-дигитоксоза

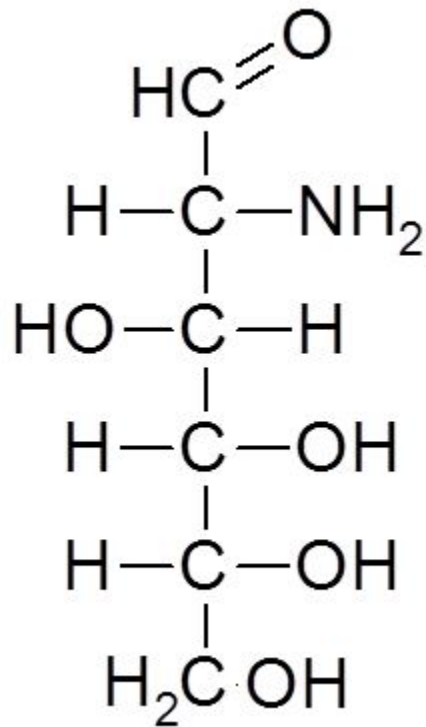
2. Аминосахара – образуются на основе моносахаридов, в молекулах которых ОН-группа второго звена замещена аминогруппой - NH₂.

а) D-глюкозамин.

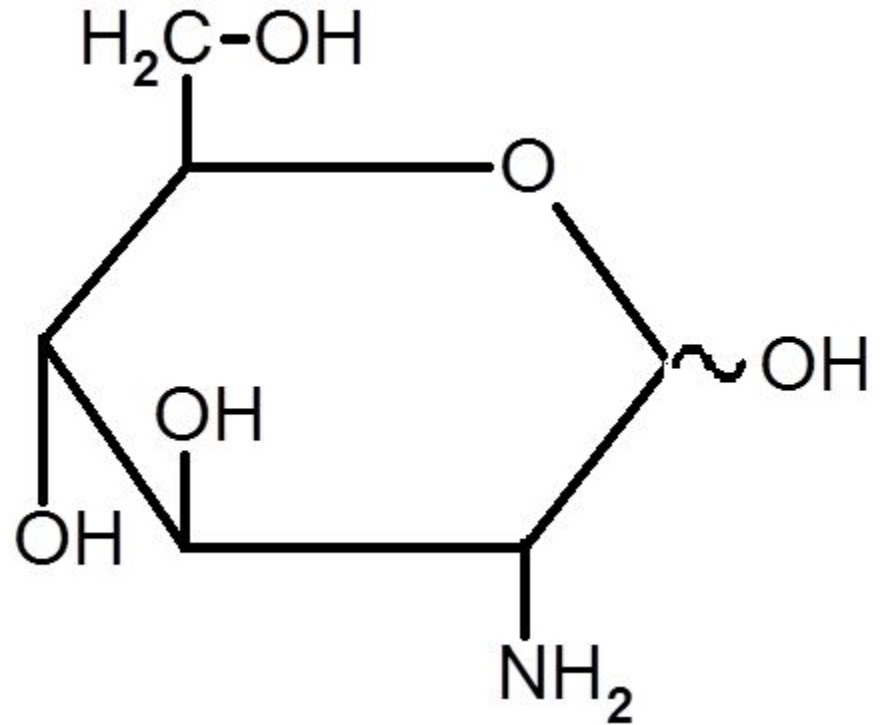
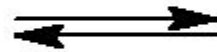
В водном растворе он находится в циклической форме:

2-амино-2-дезоксид-D-глюкопираноза.

Производные моносахаридов

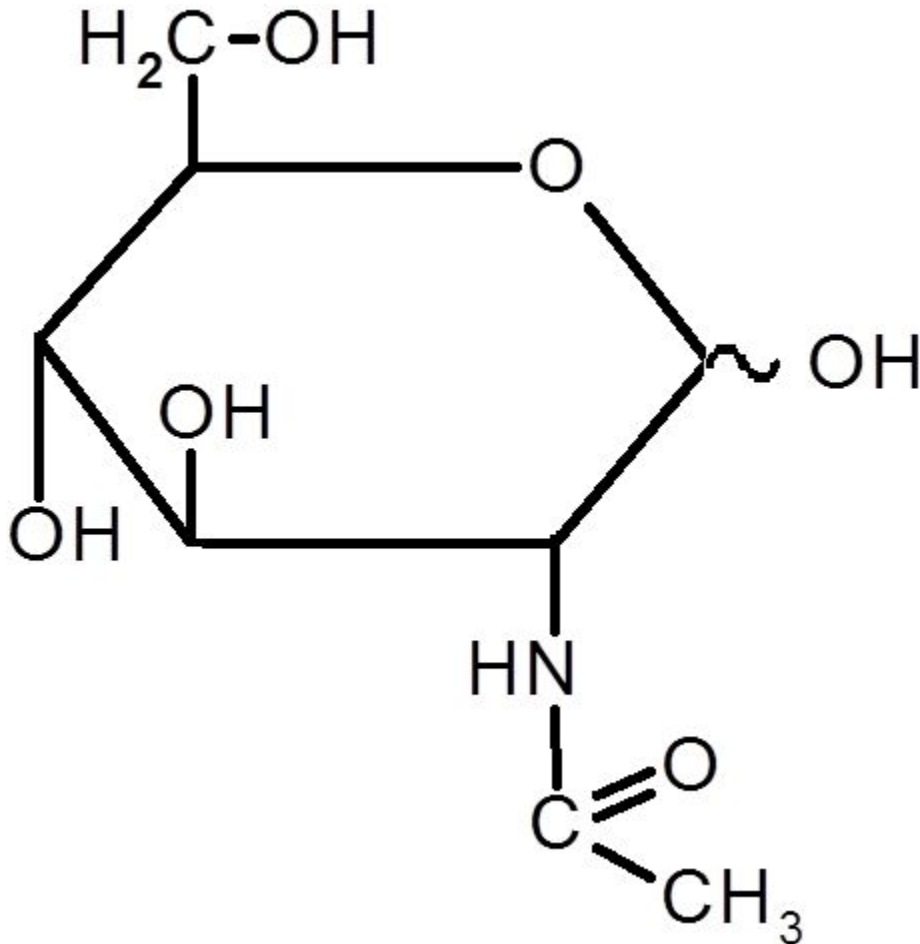


D-глюкозамин



2-амино-*2*-дезоксид-*D*-глюкопираноза

Аминогруппа часто ацилирована остатком уксусной кислоты, при этом образуется амидная группировка:

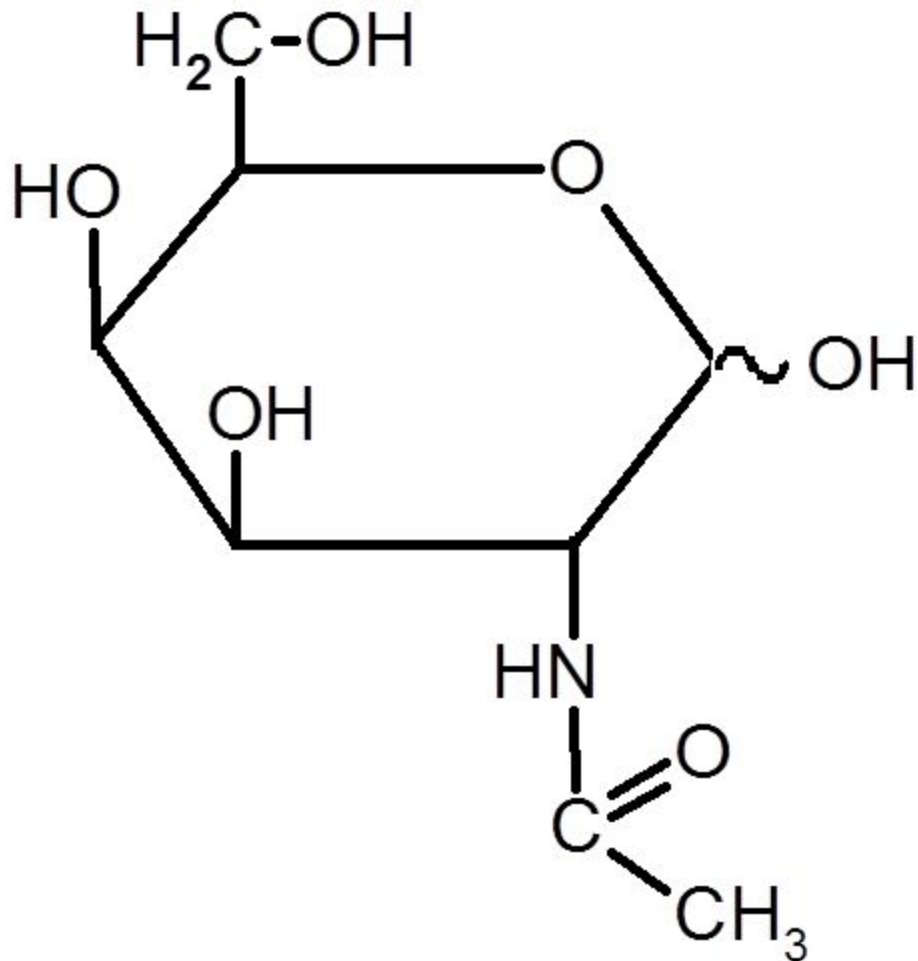


O-

***N*-ацетил-*D*-глюкозамин**

***2*-ацетамидо-*2*-дезокси-*D*-
глюкопираноза**

Производные моносахаридов

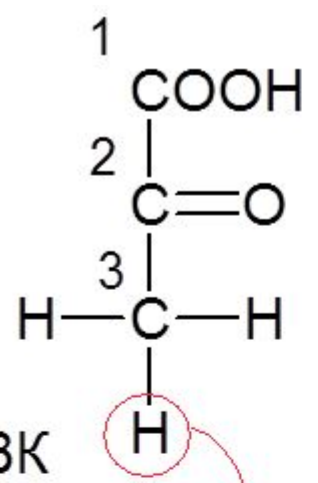


***N*-ацетил-*D*-галактозамин**

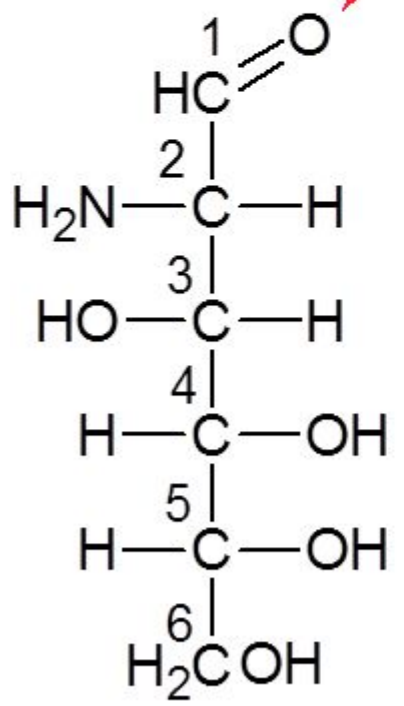
***2*-ацетамидо-*2*-дезокси-*D*-галактопираноза**

Аминосакхара входят в состав групповых веществ крови, определяя их специфичность и являются компонентами структурных полисахаридов.

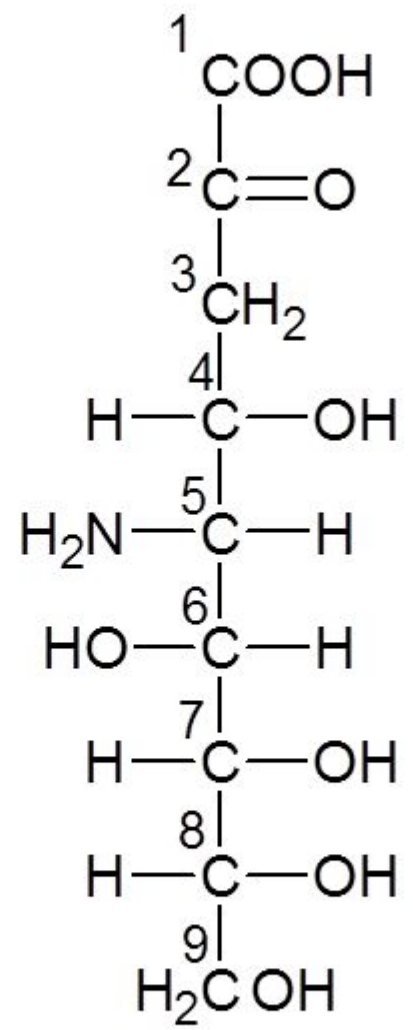
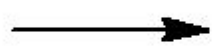
3. *Нейраминовая кислота.* Получается в результате альдольной конденсации ПВК и D-маннозамина



ПВК



D-маннозамин



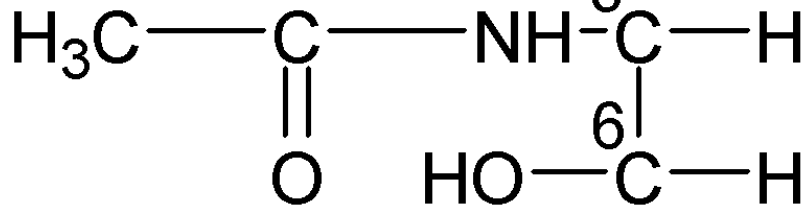
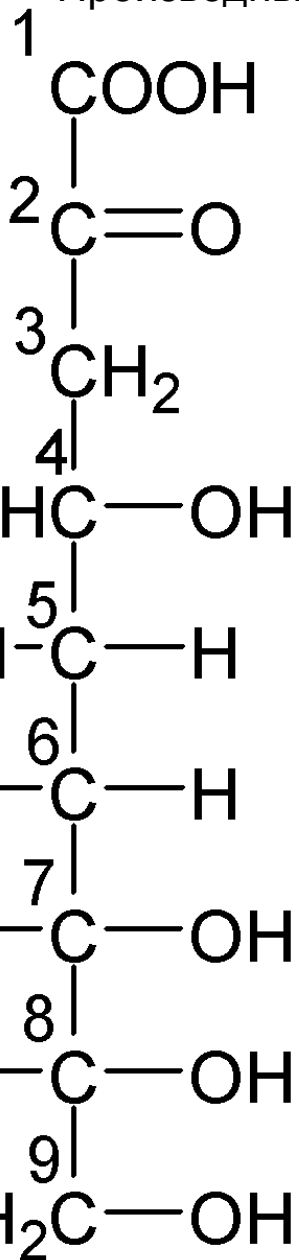
3,5-дидезокси-5-аминонулозоновая кислота

4. Суаловые кислоты.

Они являются N-ацетильными производными нейраминовой кислоты.

Ацилирование происходит ацетильным или гидроксиацетильным остатком. Например, N-ацетил-D-нейраминовая кислота.

Производные моносахаридов



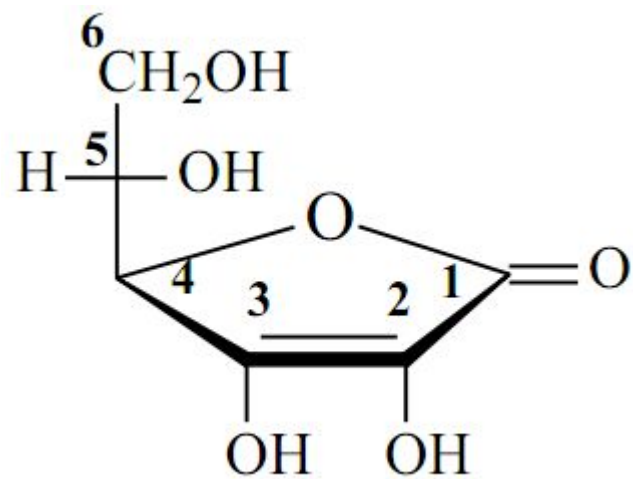
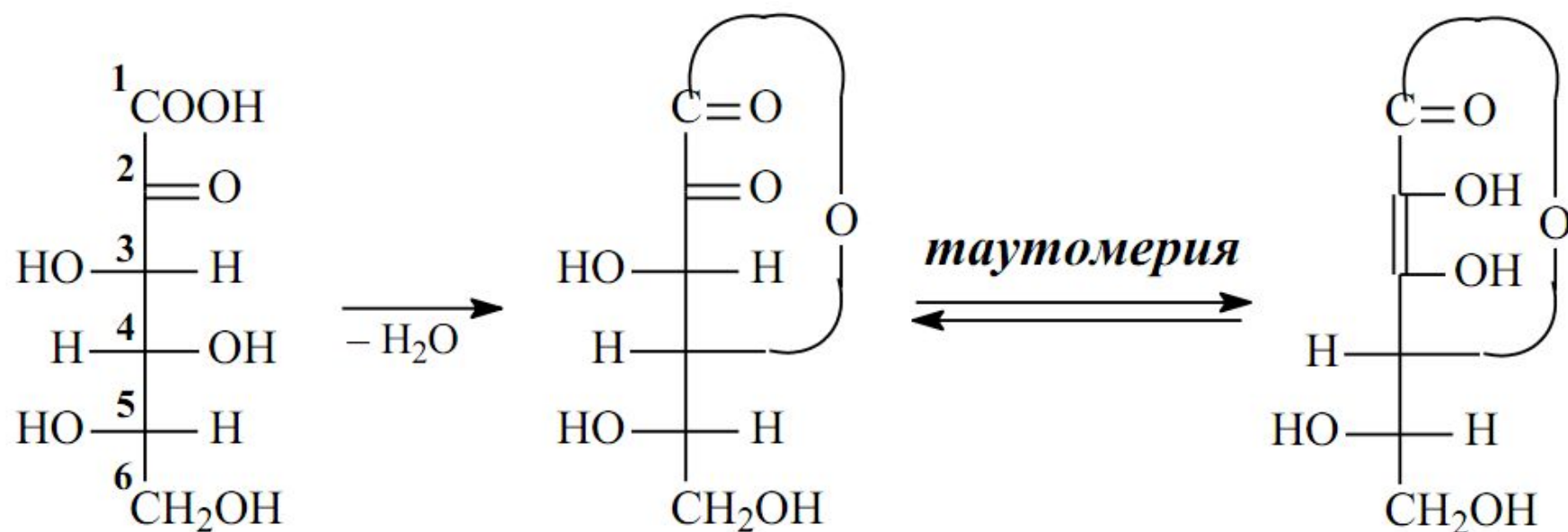
***N*-ацетил-*D*-
нейраминовая
Кислота
(сиаловая кислота)**

Нейраминовые и сиаловые кислоты в свободном состоянии содержатся в спинномозговой жидкости. Сиаловая кислота является компонентом специфических веществ крови, входит в состав ганглиозидов мозга и участвует в проведении нервных импульсов.

5. Аскорбиновая кислота.

Впервые аскорбиновую кислоту выделил венгерский химик-органик Сент-Дьерди в 1928 году. Аскорбиновая кислота играет важную роль в обмене веществ. Суточная потребность человека в витамине С около 100 мг.

Аскорбиновая кислота (т.пл. 190°C) хорошо растворяется в воде, имеет кисловатый вкус, оптически активна (имеет два асимметрических атома углерода С-2 и С-3), малоустойчива к окислителям, разрушается при нагревании.

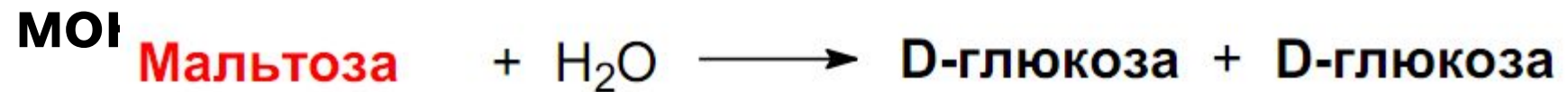


γ-лактон 2-оксо-L-гулоновой кислоты

Дисахариды

Дисахариды(биозы) – углеводы, состоящие из двух одинаковых или разных моносахаридных остатков с общей формулой $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Это о-гликозиды, с ацетальной природой связана их способность гидролизоваться в кислой (но не в щелочной) среде с образованием



**По строению и химическим связям ДС
делят на 2 типа:**

**I. Восстанавливающие (мальтоза,
лактоза, целлобиоза)**

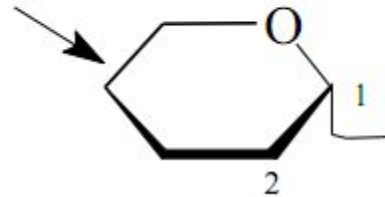
II. Невосстанавливающие (сахароза)

Соединения I типа – ДС, в которых гликозидная связь образована за счет выделения воды из полуацетального гидроксила одной молекулы моносахарида и спиртовой ОН-группы другого.

Принцип построения восстанавливающих дисахаридов

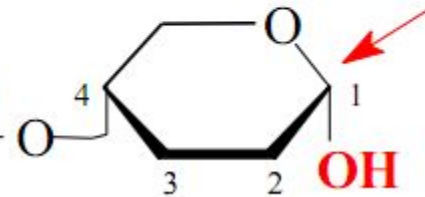
невосстанавливающее

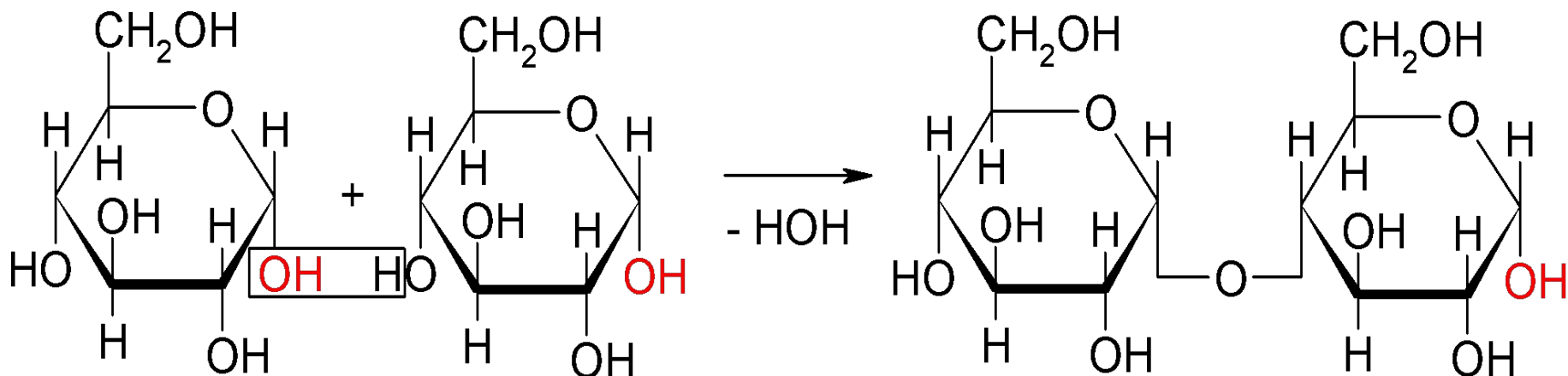
звено



восстанавливающее

звено



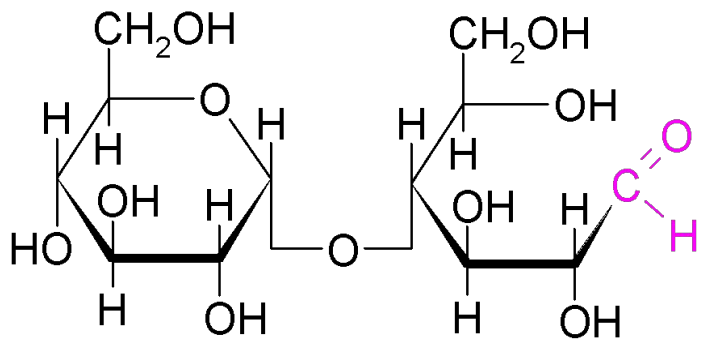


мальто

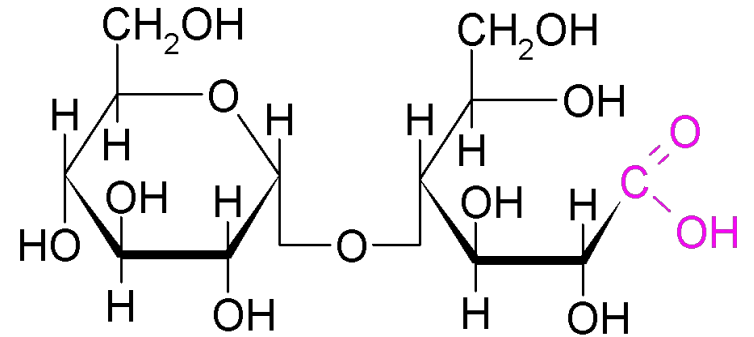
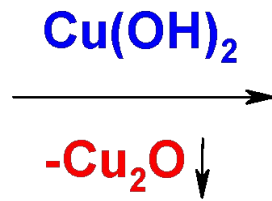
за

За счет оставшегося полуацетального гидроксила второго МС сохраняется возможность раскрытия цикла, перехода циклической формы в оксикарбонильную и проявления, таким образом, восстановительных свойств

Дисахариды



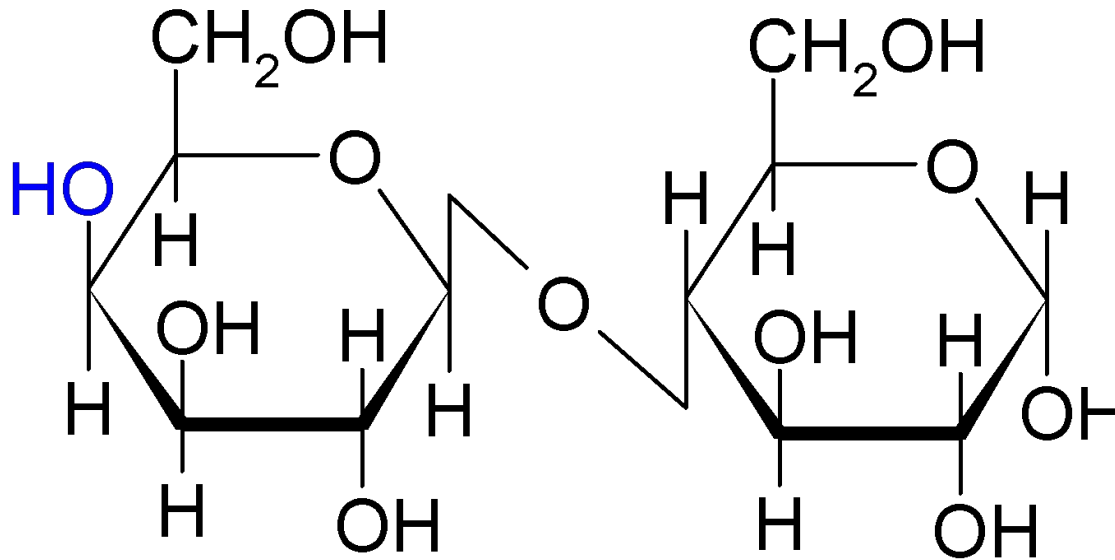
мальтоза



мальтобионовая кислота

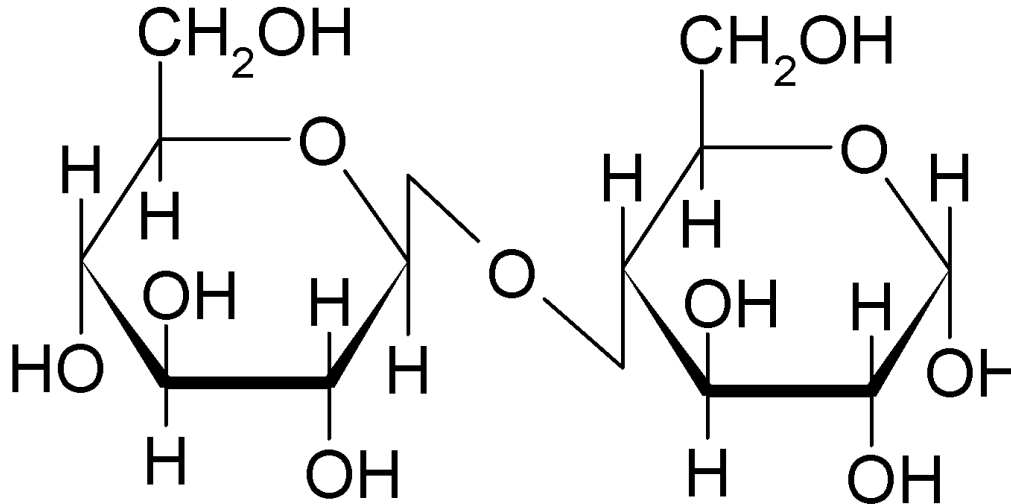
Лактоза (лат. lactis - молоко) – молочный сахар.

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



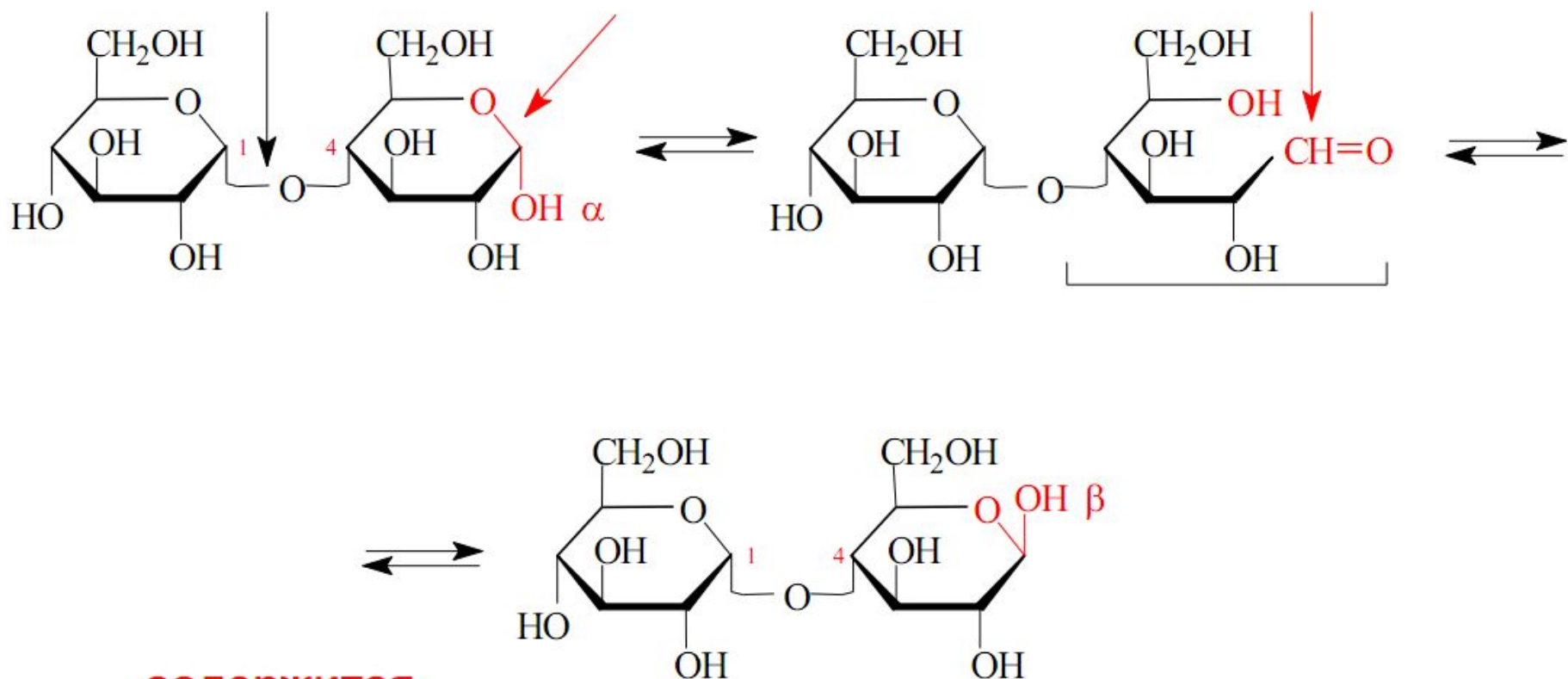
Целлобиоза.

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



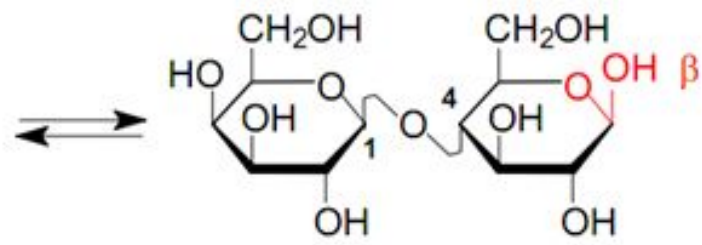
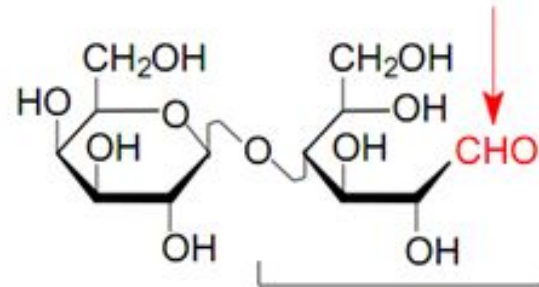
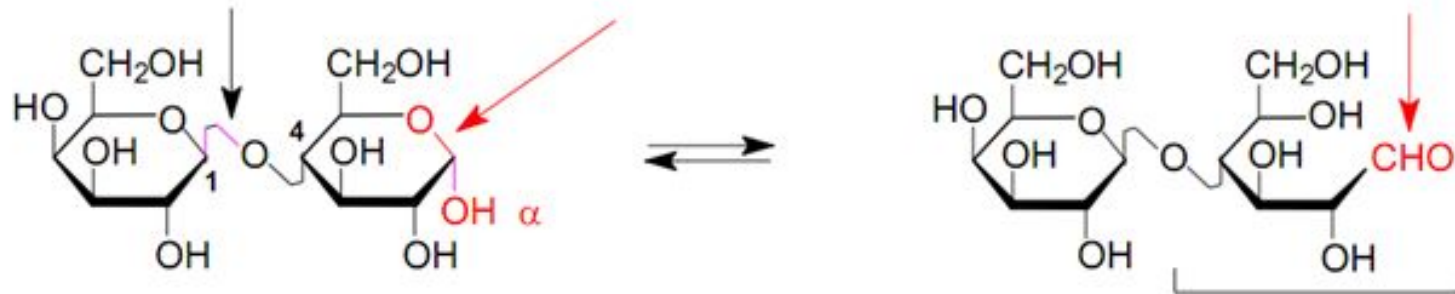
В растворах восстанавливающие ДС существуют в виде 3х таутомерных форм (оксикарбонильная и циклические α и β), взаимно переходящие друг в друга. Таутомерия является химической основой мутаротации –изменения во времени угла вращения плоскости поляризованного света.

Таутомерия мальтозы



**содержится
в солоде
– проросших
зернах хлебных
злаков**

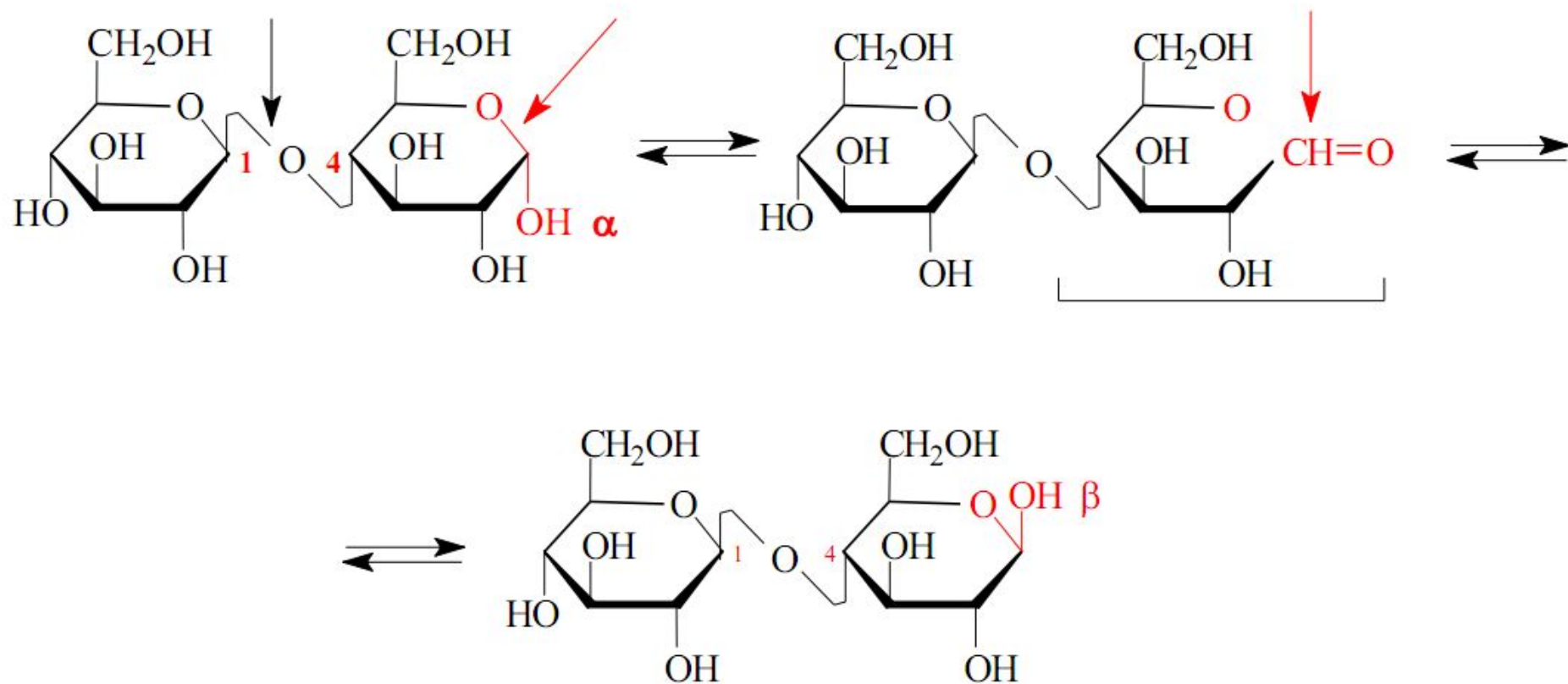
Таутомерия лактозы



применяется в фармации
при изготовлении
порошков и
таблеток из-за низкой
гигроскопичности

структурный фрагмент
многих
олигосахаридов

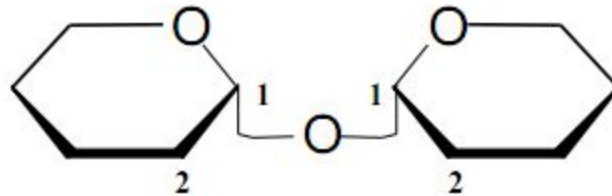
Таутомерия целлобиозы



Дисахариды

Соединения II типа (сахароза) образуется за счет выделения воды при участии полуацетальных гидроксильных групп обоих МС. Отсутствие свободной полуацетальной группы свидетельствует об отсутствии восстановительной способности

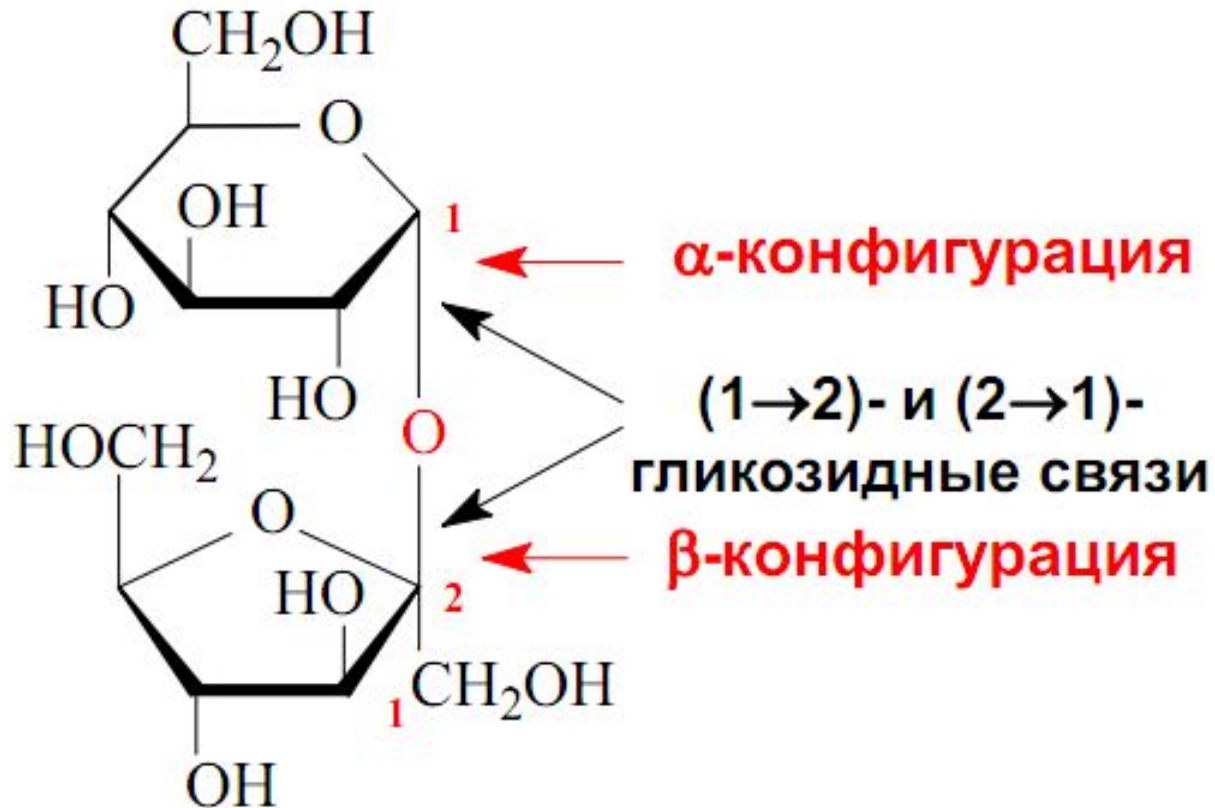
Принцип построения невосстанавливающих дисахаридов



Сахароза (тростниковый сахар, свекловичный сахар).

β -D-фруктофуранозил- α -D-глюкопиранозид

Сахароза



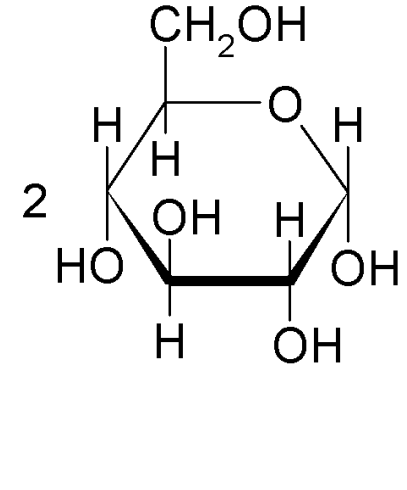
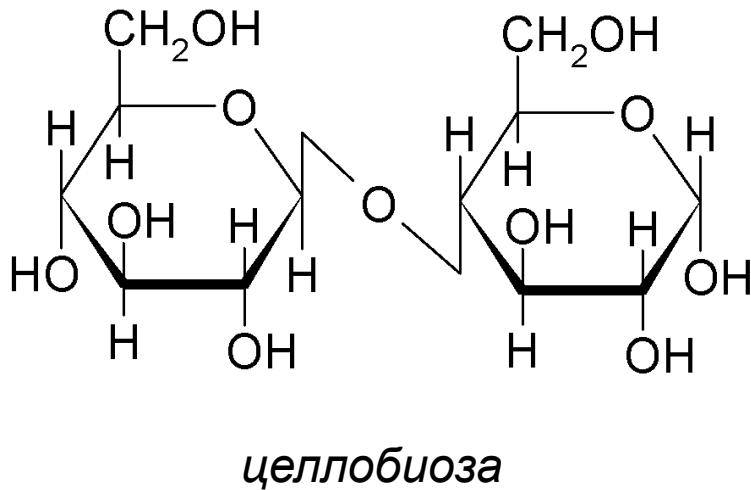
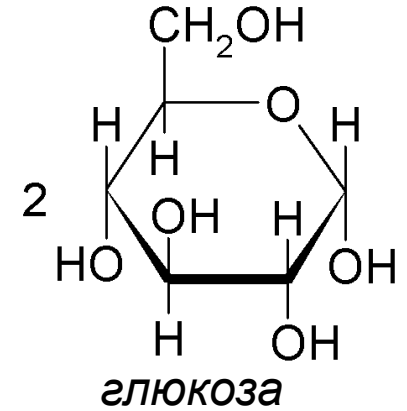
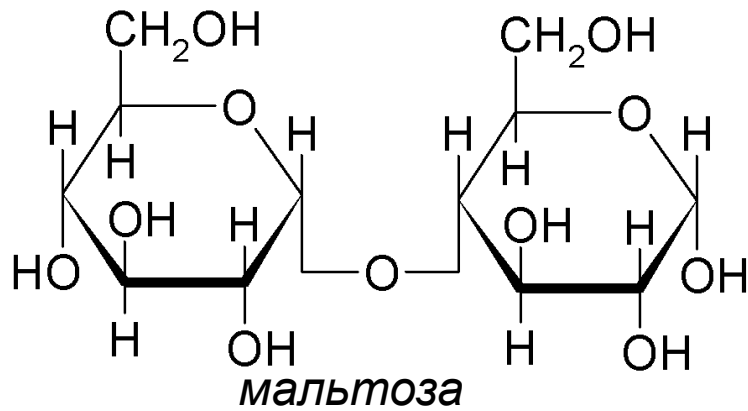
Сахароза (обыкновенный сахар) содержится в сахарном тростнике, сахарной свекле (до 28% от сухого вещества), соках растений и плодах.

Согласно условной шкале сладостей:

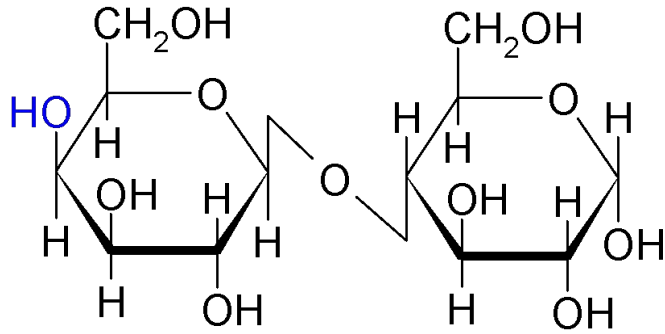
сахароза	100
фруктоза	173
глюкоза	74
мальтоза	32
талин (белок)	200000

Химические свойства ДС.

1) В присутствии кислот или ферментов легко гидролизуются с образованием двух молекул МС :

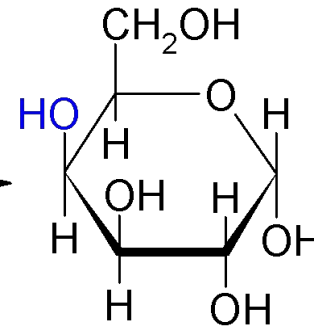
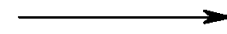


Дисахариды



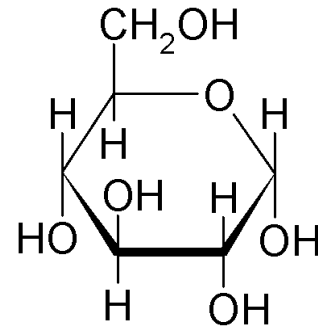
лактоза

+

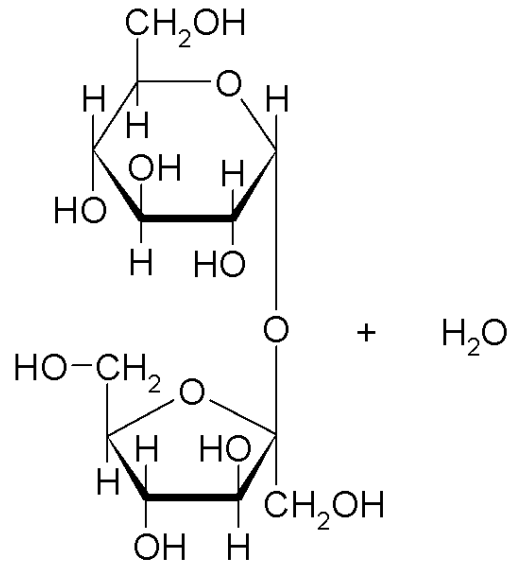


галактоза

+

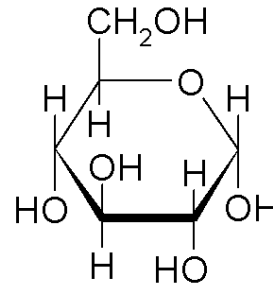
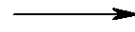


глюкоза



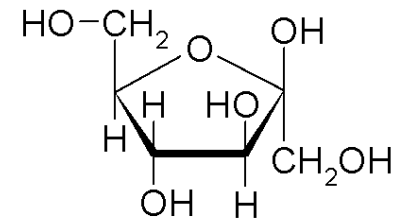
сахароза

+



глюкоза

+



фруктоза

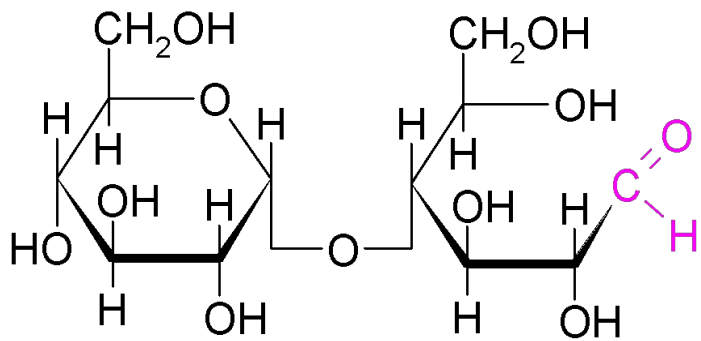
Дисахариды



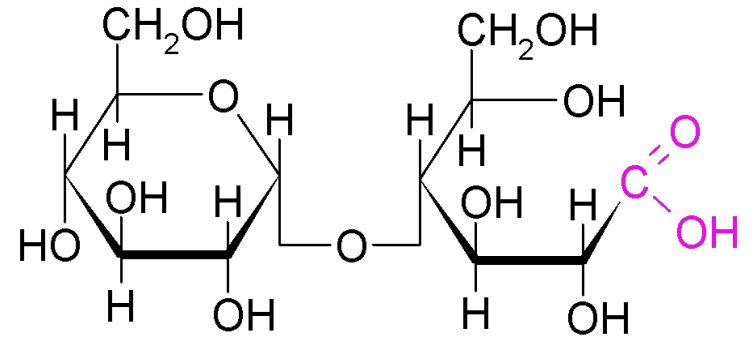
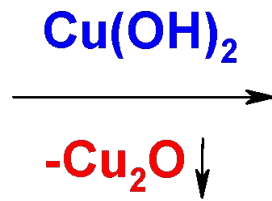
- Гидролиз сахарозы называется **инверсией сахарозы**. Инверсия (лат. *inversio* – перестановка) – это изменение какой-либо величины на обратную.
- Инвертный сахар используется в кулинарии.

2) Реакции окисления и восстановления :
Восстанавливающие дисахариды
окисляются мягкими окислителями до
соответствующих карбоновых кислот:
мальтоза – мальтобионовая кислота
лактоза – лактобионовая кислота

Дисахариды

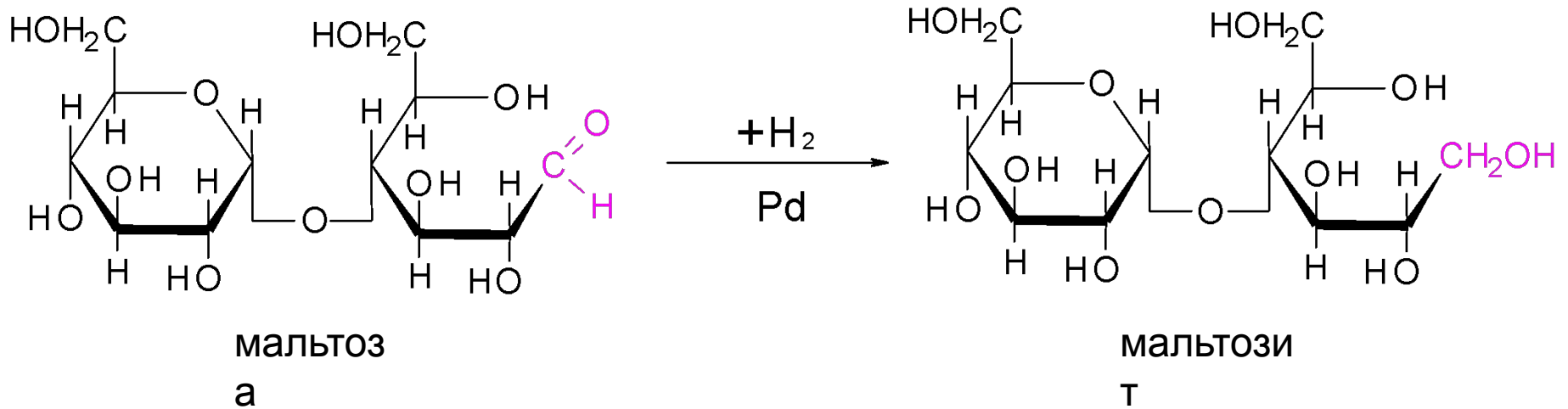


мальтоза

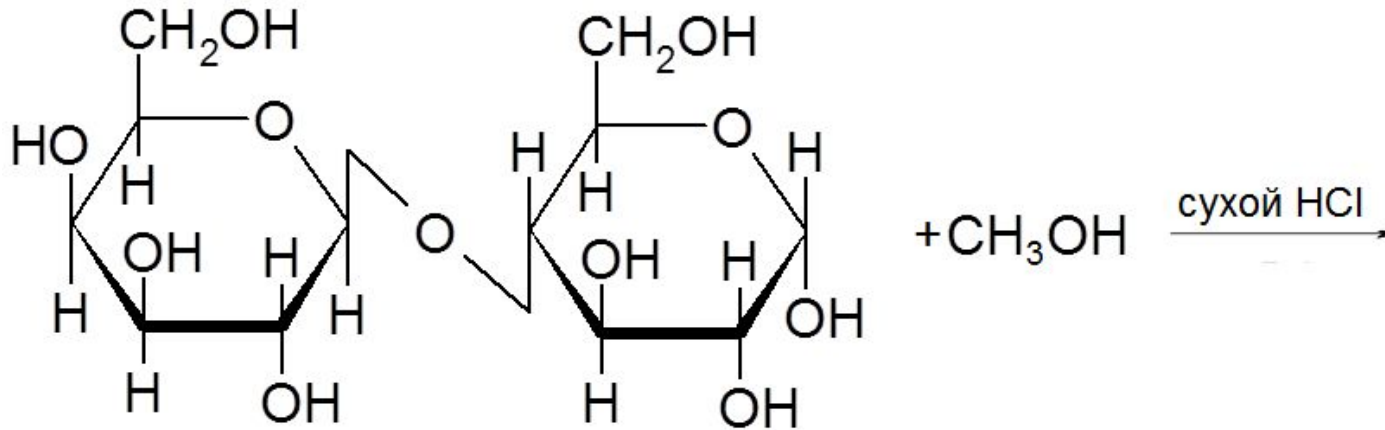


мальтобионовая кислота

При восстановлении образуются соответствующие спирты:

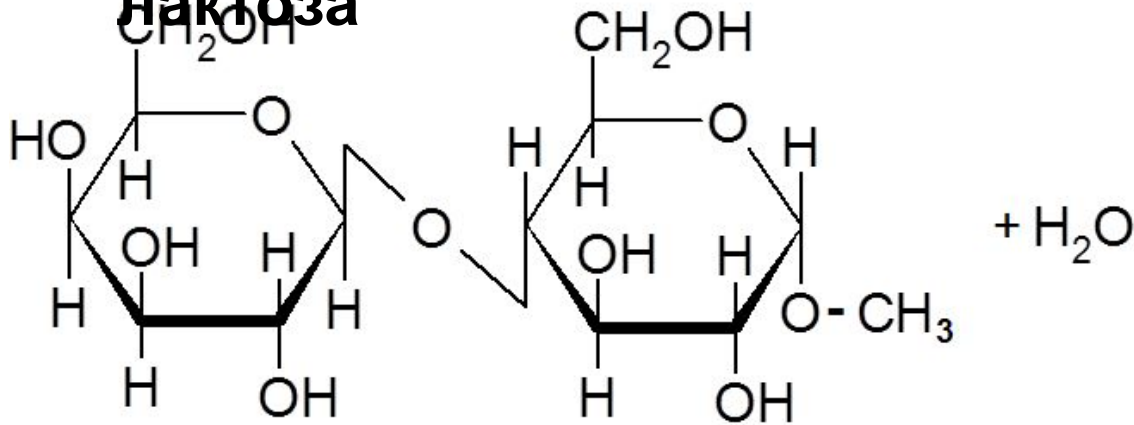


3) Проявляют свойства полуацеталей, образуя гликозиды со спиртами:



α-

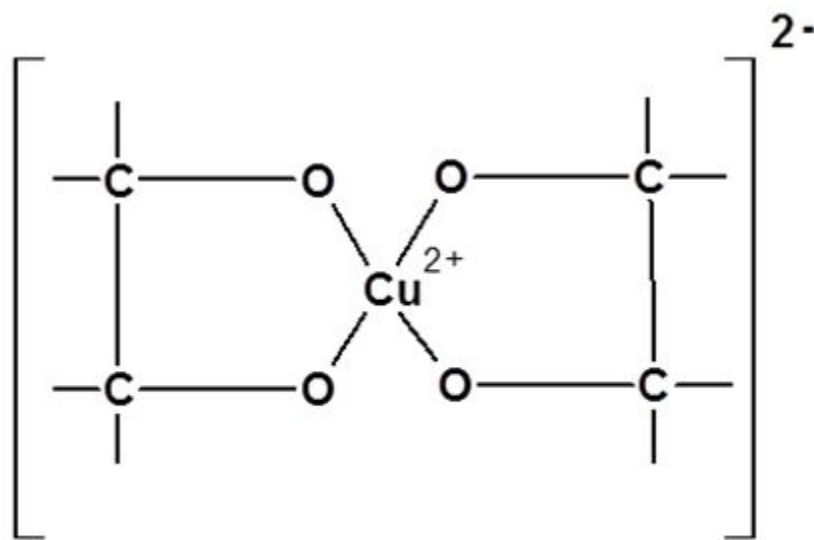
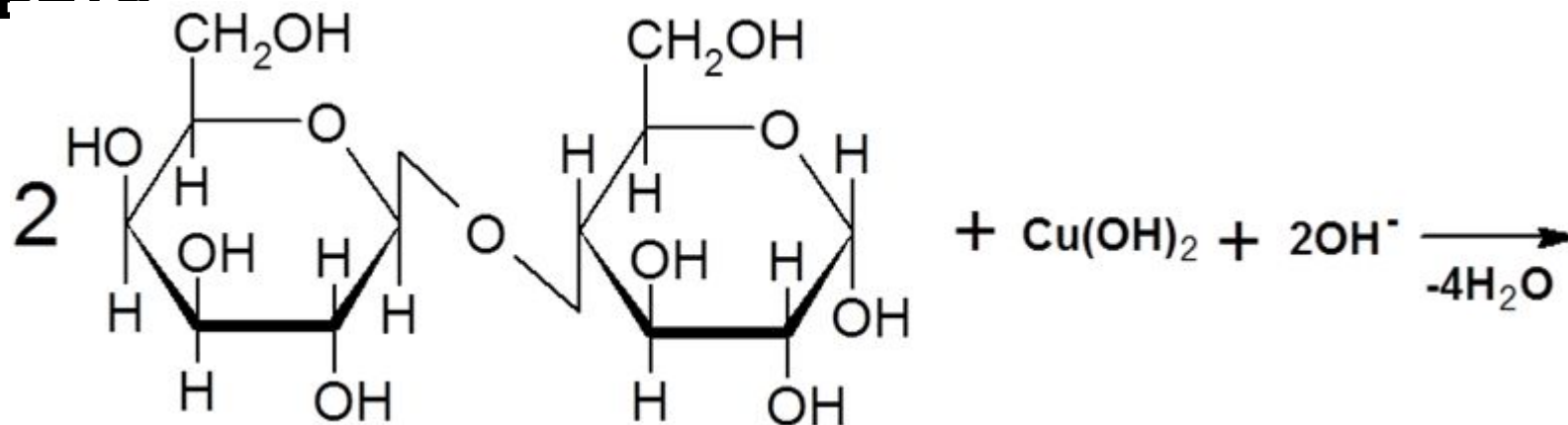
лактоза



метил-α,D-

лактопиранозид

4) Как многоатомные спирты растворяют гидроксид меди(II) с образованием хелатов синего цвета

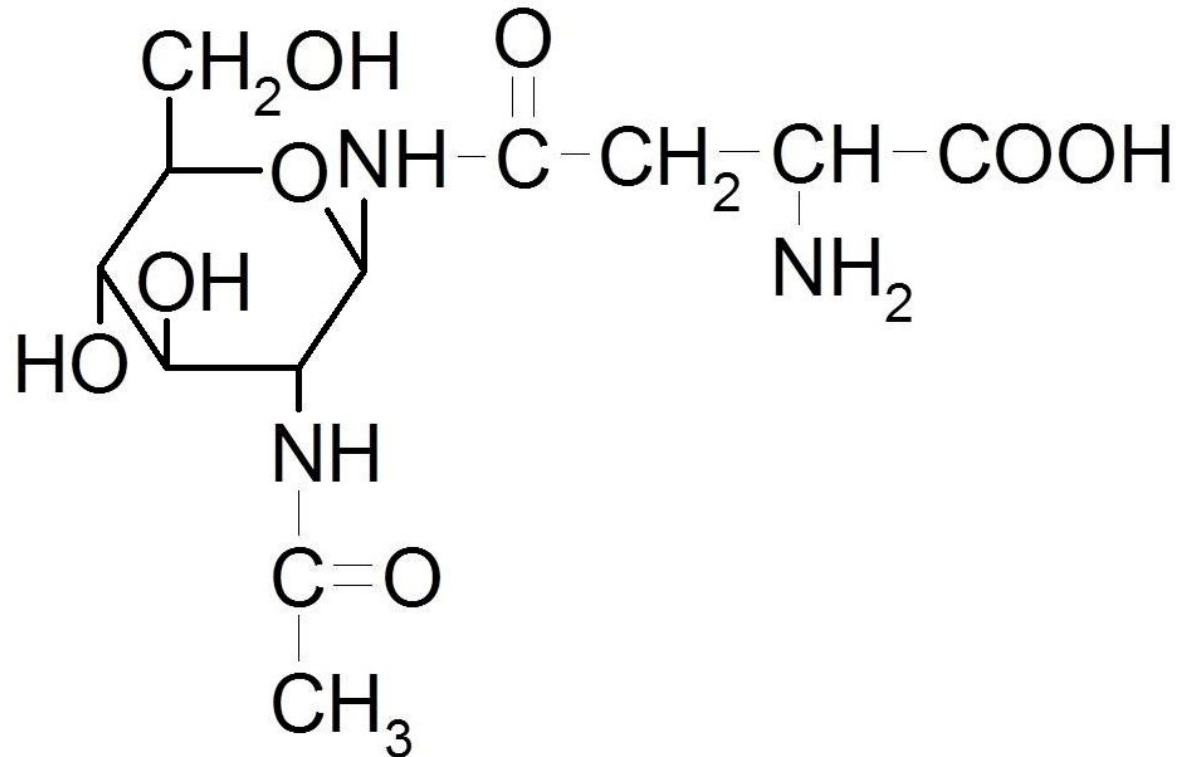


фрагмент хелата

Гликопротеины

Гликопротеины - это смешанные углеводсодержащие биополимеры, в которых белковая молекула связана с углеводами - олигосахаридами. К гликопротеинам относятся ферменты, гормоны, компоненты плазмы крови, защитные белки (иммуноглобулины), муцины (слюна, секреты кишечника, бронхов), а также вещества, определяющие групповую специфичность крови.

В большинстве случаев олигосахаридная и белковая цепи связаны N-гликозидными связями, образуемыми концевыми остатками N-ацетилглюкозамина (со стороны олигосахариды) и амидной группой аспарагина (в составе белковой молекулы), например:



Муцины - это гликопротеины, в небелковой части которых содержится глюкозамин, сиаловая кислота, N-ацетил-D-галактозамин и остаток серной кислоты.

Слово «муцины» образовано от греческого *mucos-слизь*.

Муцины входят в состав слюны, яичного белка, секретов кишечника и бронхов. Их присутствие в растворе обеспечивает высокую вязкость среды.

К гликопротеинам принадлежат вещества, определяющие групповую специфичность крови. В их основе лежит полипептидная цепь, к которой присоединяются олигосахаридные цепочки (до 55 штук).

Углеводный компонент и белковая часть связываются O- гликозидной связью с участием гидроксильных групп аминокислот серина и треонина.

В состав углеводного компонента входят N-ацетил-D-галактозамин, N-ацетил-D-глюкозамин, D-галактоза, которые располагаются в определённой последовательности от невосстановливающегося конца олигосахаридной цепочки (в количестве от 3 до 5).

Эта последовательность называется детерминантой. Именно она определяет специфичность группы крови.

Детерминантным моносахаридом группы крови А системы служит N-ацетил-D-галактозамин, а группы крови В – системы- D-галактоза.

С изменением детерминанты меняется группа крови.

Спасибо
за
Ваше внимание!