

Лекция №5

Углеводы. Моносахариды. Строение, таутомерия, химические свойства. Производные моносахаридов

К углеводам относятся гетерофункциональные соединения полигидроксикарбонильного ряда и их производные.

Углеводы входят в состав клеток и тканей всех растительных и животных организмов. Составляет 2% от сухого остатка.

Биологическая функция углеводов:

- 1) Энергетическая – глюкоза главный источник энергии
- 2) Пластическая – углеводы являются обязательным компонентом внутренних структур и мембран растительного и животного происхождения.
- 3) Защитная – участвует в поддержании иммунитета, (тереотропный гормон)
- 4) Синтетическая – участвует в синтезе нуклеиновых кислот
- 5) Специфическая – отдельные углеводы участвуют в проведении нервных импульсов.
- 6) Регуляторная – растительная пища содержит клетчатку, изменение, повышает секрецию.

В среднем в сутки необходимо 450г углеводов.

По способности к гидролизу углеводы делят на 2 класса:

- 1) Простые – не приводят к гидролизу.
- 2) Сложные – подвергаются гидролизу, гидролиз идет с образованием простых углеводов.

~~Простые~~ —————

моносахариды производные моносахаридов

~~Сложные~~ —————

олигосахариды полисахариды

(содержит от 2-10 (содержит до нескольких тысяч
остатков моносахаридов) остатков моносахаридов)

Олиго и полисахариды – продукты поликонденсации
моносахаридов

Полисахариды

Гомополисахариды (однородные по Составу сложные Углеводы)

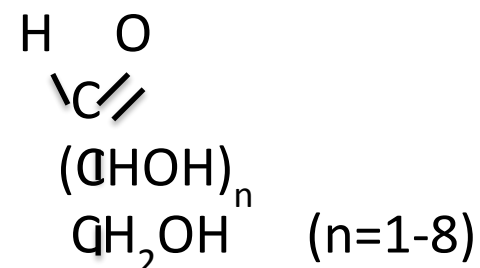
Гетерополисахариды (сложные углеводы включающие остатки различных моносахаридов)

Моносахариды – относятся к полигидроксикарбонильным соединениям. Содержит группу C=O и гидроксильную группу OH

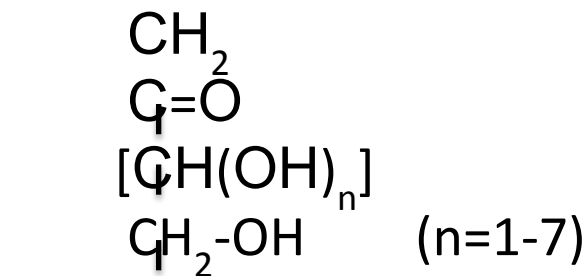
Классификация:

- По функциональной принадлежности

1) Альдозы – полигидроксиальдегиды



1) Кетозы – полигидроксикетоны



- По атомов углерода в цепи:

- 1) Триозы
- 2) Тетрозы
- 3) Пентозы
- 4) Гексозы

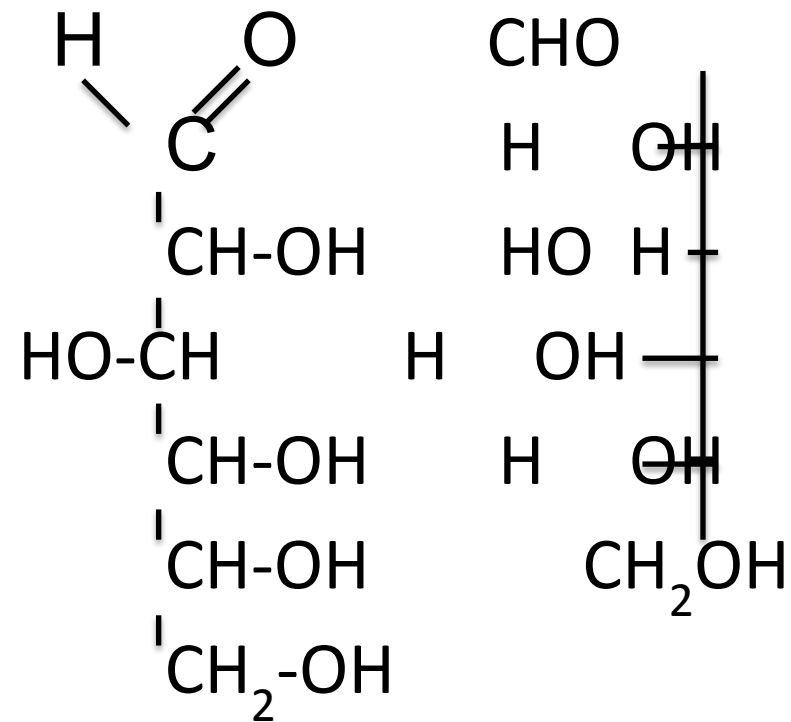
Молекулы моносахаридов содержат несколько центров хиральности, что является причиной большего числа стереоизомеров

Альдогексозы

1) Глюкозы – (виноградный сахар).

- Содержится во всех растительных орг-х., в свободном состоянии регулирует осмотическое давление.

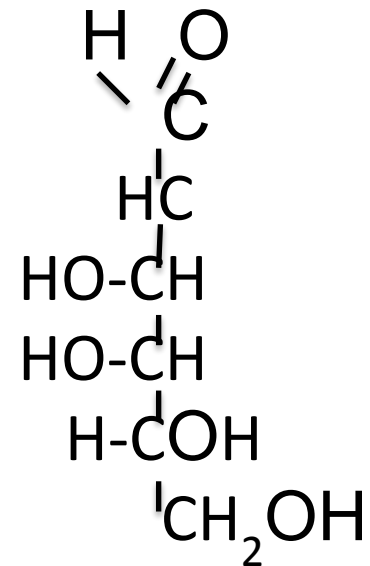
Открытые не замкнутые формы моносахаридов изображают в виде проекционных формул Фишера: углеродная цепь записывается вертикально нумерация сверху.



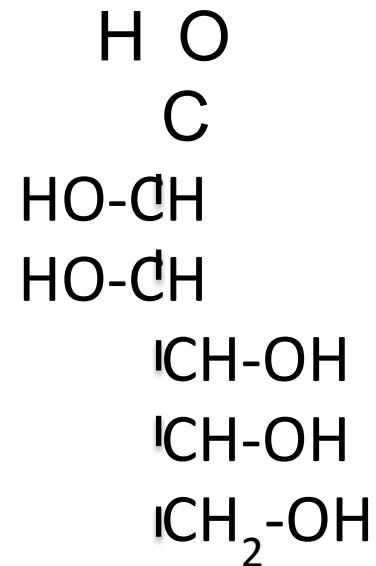
L-глюкоза D-глюкоза

Энантиомером D – ряда углеводов соответствует энантиомер α – ряда с противоположной конфигурацией всех центров хиральности.

Галактоза – входит в состав дисахарида лактозы, а также гликалиридов. В печени легко изомеризуется в глюкозу.

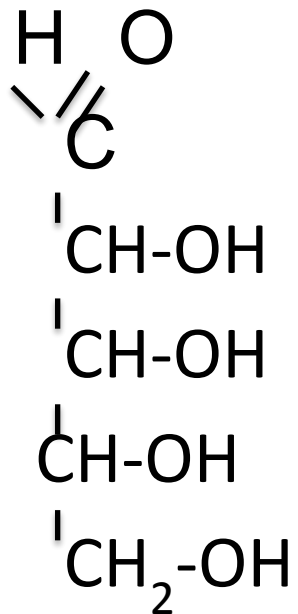


3) Манноза – является эпимером глюкозы по с-2

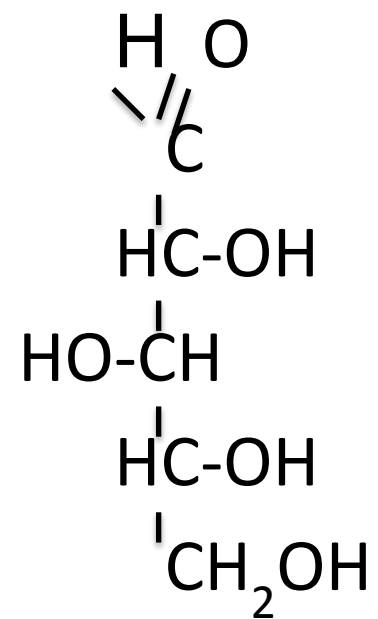


Альдопентозы

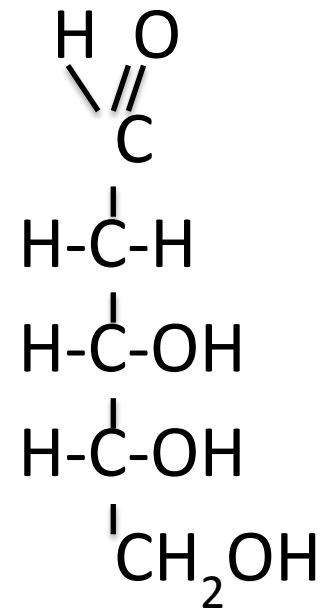
1) D – рибоза – входит в состав нуклеотида $-\text{CH}_2-$



2) D – ксилоза – эпимер рибоза по с-3

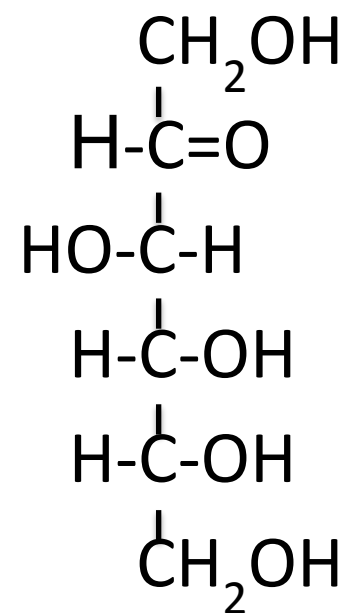


3) 2-дезокси-D-рибоза (дезоксирибоза)-производное
рибозы, входит в состав ДНК



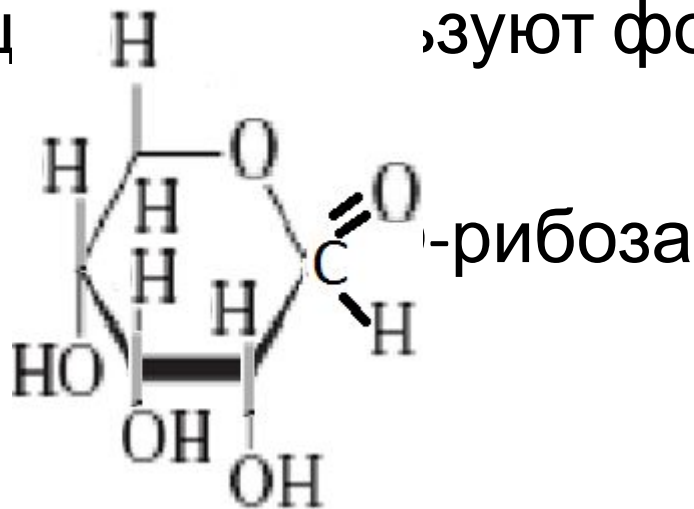
Кетогексозы

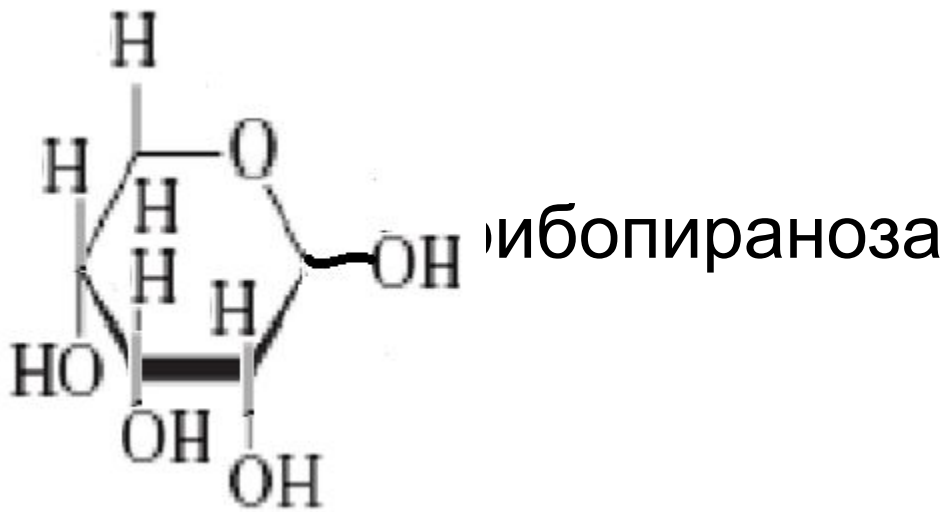
D-фруктоза – содержится во фруктах, мёде, сахаре.



Циклические формы моносахаридов.

Образование циклических форм связано со способностями углеродной цепи принимать свободную конформацию с дальнейшим взаимодействием внутри одной молекулы карбонильной группы с гидроксильной группой. Это взаимодействие приводит к образованию циклической полуацетали. Устойчивыми являются 5-6 членные (пиранозные) циклы. Для изображения используют формулу Хеуорса

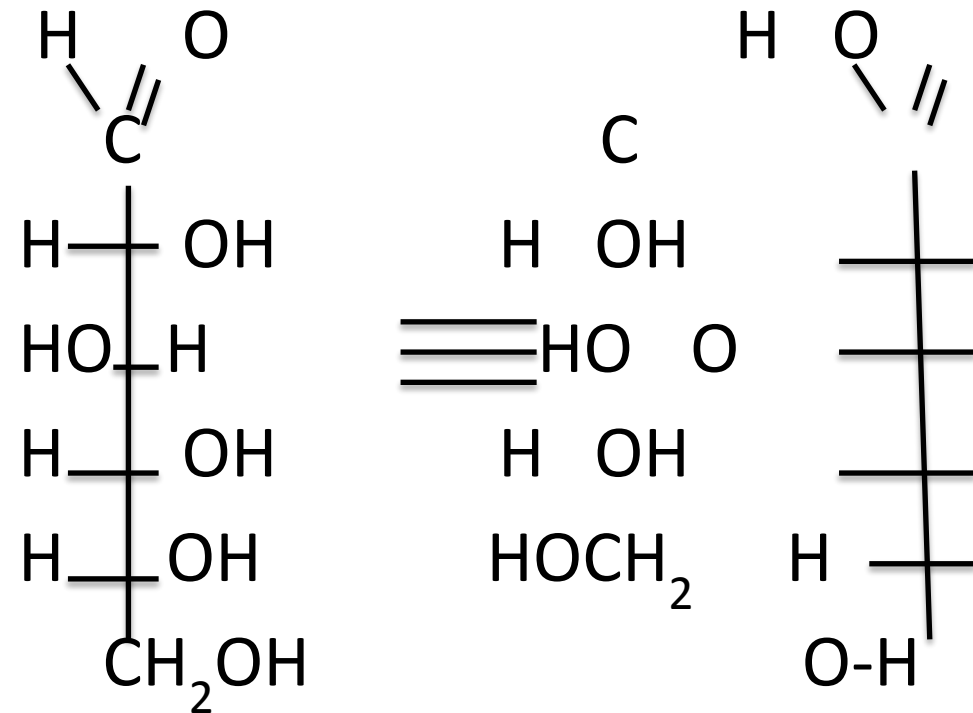




Для альдоз характерно строение фуранозного цикла, которое происходит при взаимодействии карбонильного звена C_1 и C_5 .

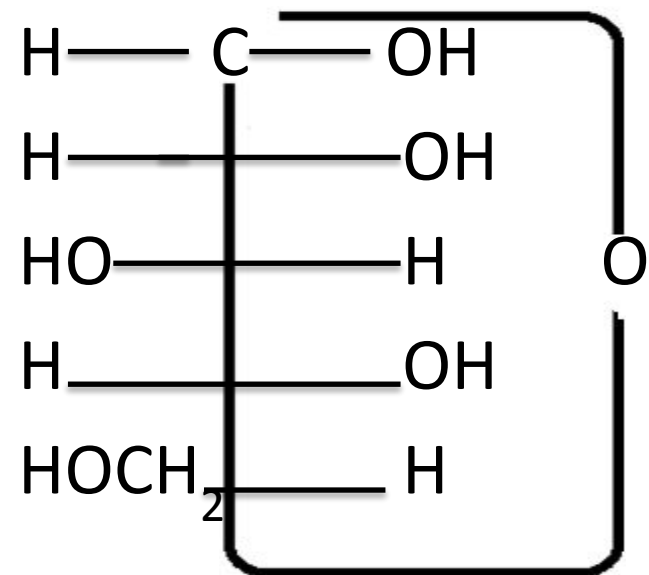
Нумерацию ведут от крайнего правого положения по часовой стрелке. Последнее звено CH_2OH выносят над плоскостью цикла, что является дополнительным D – признаком по Хеуорсу.

Открытая форма

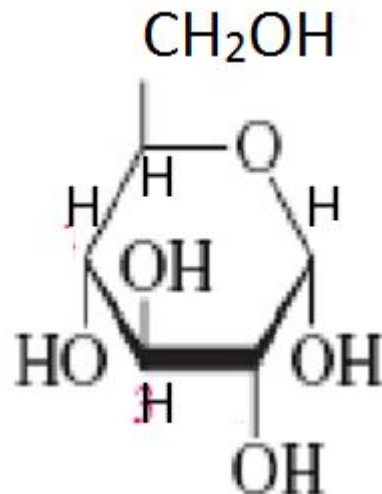


Проекция Фишера После 2-х перестановок C-5

Закрытая форма



\equiv



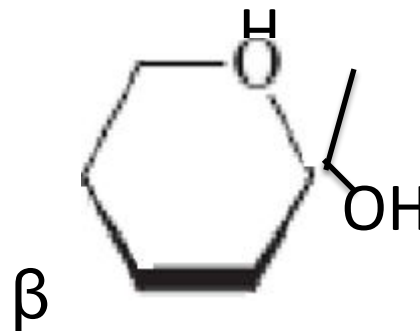
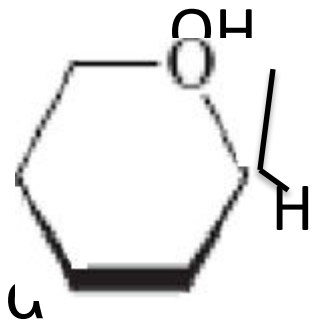
Преобразованная
Проекция Фишера

формула Хеуроса

D – глюкопираноза.

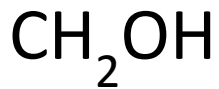
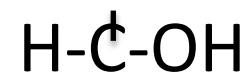
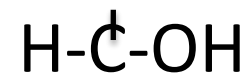
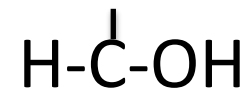
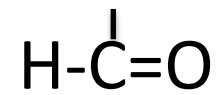
В бывшем карбонильном звене в результате внутримолекулярного взаимодействия возникает дополнительный центр хиральности за счет образования полуацетального гидроксила, который сможет расположиться над и под плоскостью цикла. Его положение определяет вид аномера моносахаридов.

1) Если полуацетальный гидроксил расположен под плоскостью цикла, то имеем α -аномер, а если над плоскостью цикла, то β -аномер.

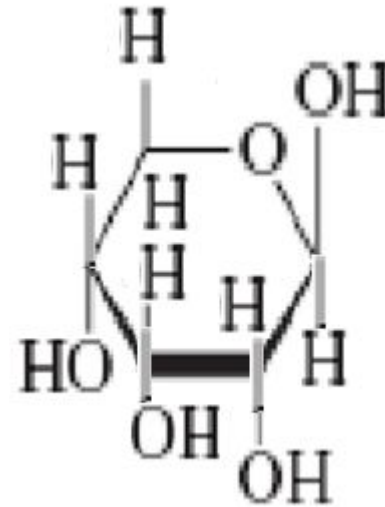


Если речь идет о смеси аномеров или его конфигурация неопределена, то положение полуацетального центра изображают волнистой линией.

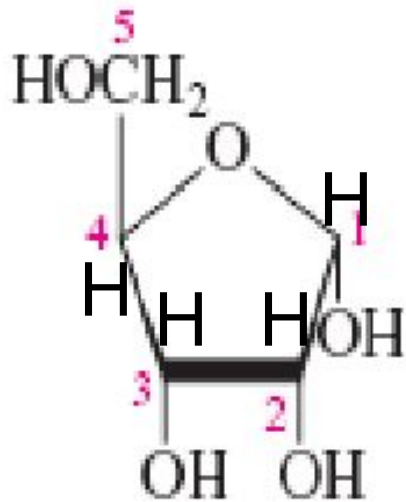
Т.О. в растворе моносахариды переходят из циклических пиранозных и фуранозных форм через открытую форму данного моносахарида. Такой вид изомерии называют циклотоксотаутомерией, а изомеры-таутомерами.



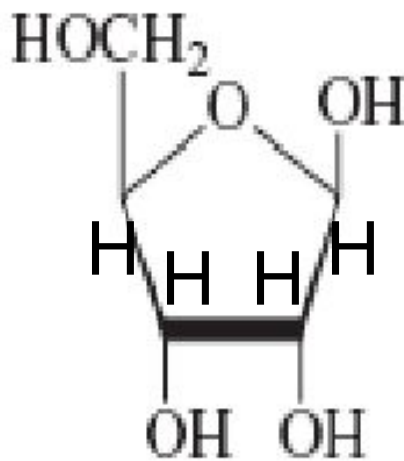
α ,D-рибопираноза



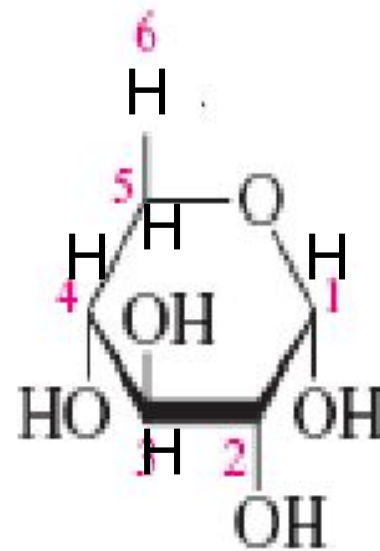
α ,D-рибопираноза



α , D – рибофураноза

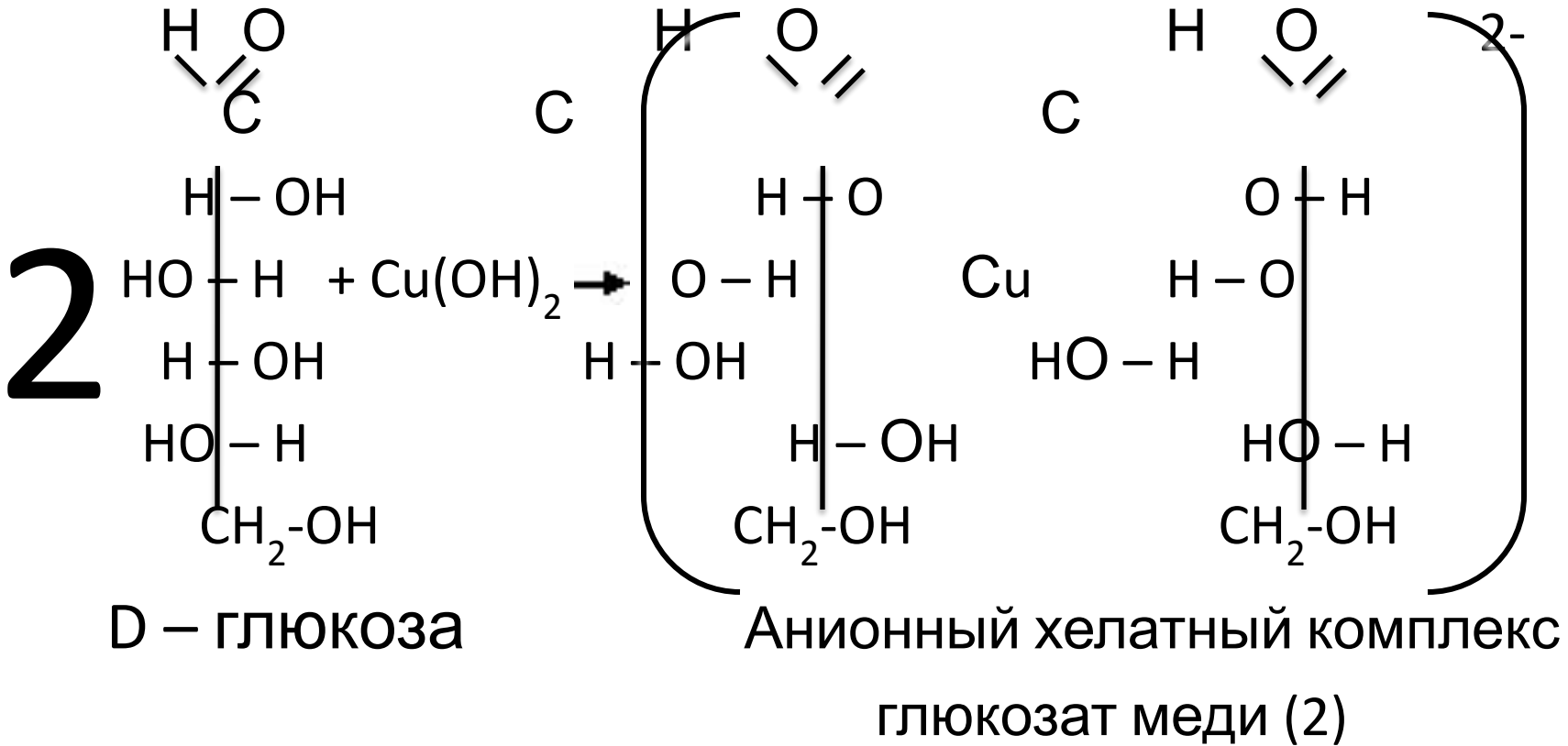


β , D – рибофураноза

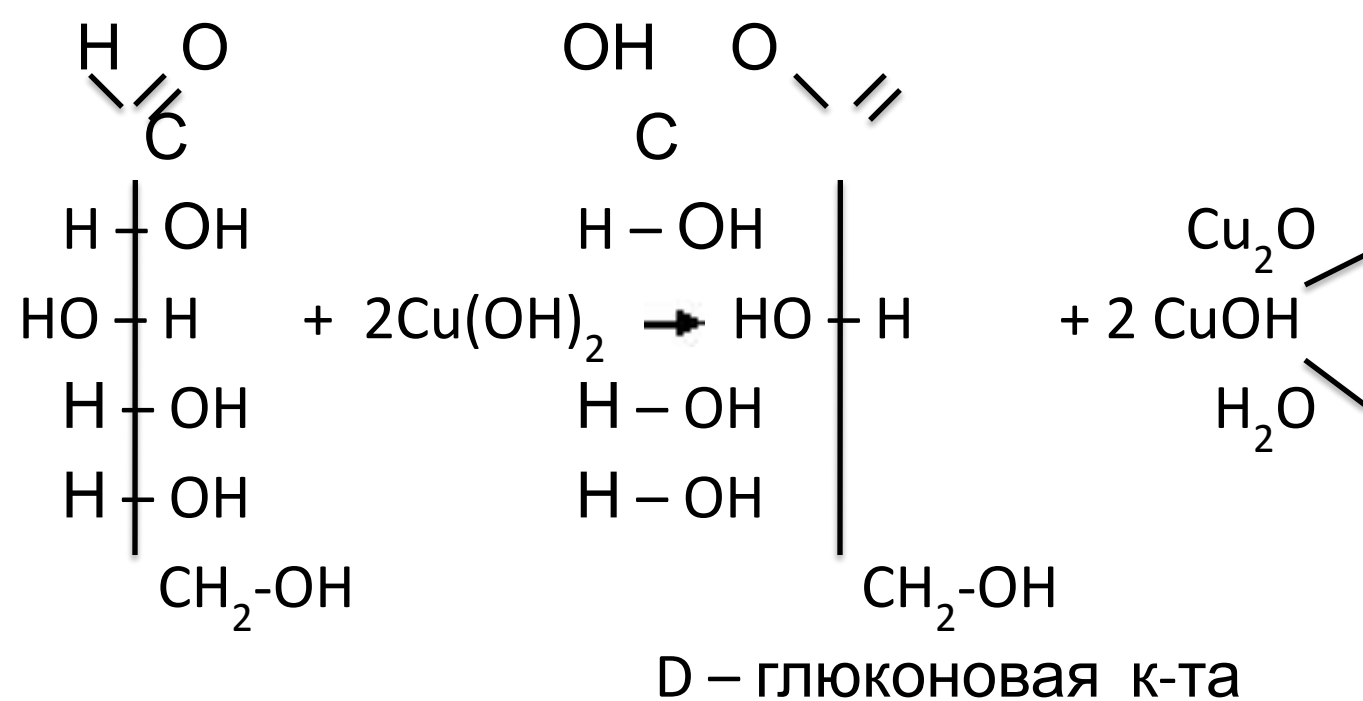


Химические свойства моносахаридов.

1. Свойство многоатомных спиртов проявляется в реакции взаимодействия моносахаридов со свежим раствором $\text{Cu}(\text{OH})_2$. В результате взаимодействия образуется хелатный комплекс, ярко – синего цвета, что свидетельствует о наличие α – диольного фрагмента в молекулах моносахаридов. Реакции протекают при обычной температуре.

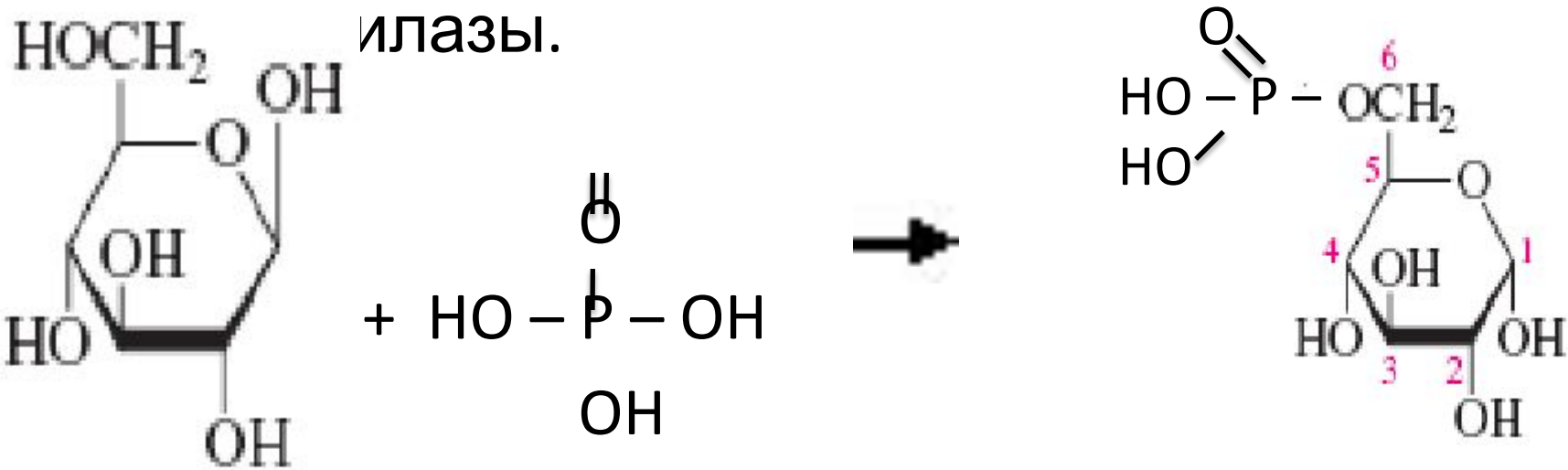


2. Свойство моносахаридов, как альдегидов проявляется в результате взаимодействия альдегидной группы с мягкими окислителями (при t).



Данная реакция используется в биохимическом анализе мочи, называется пробой троммера – используется для обнаружения глюкозы в моче.

3. Свойство моносахаридов, как спиртов проявляется в реакции этерификации с кислотами. Биологическое значение имеют эфиры фосфорной кислоты = фосфаты образующиеся по месту последнего звена с участием фермента



D
 ,D – глюкопираноза
 глюкопираноза

D
 6-фосфат ,D–

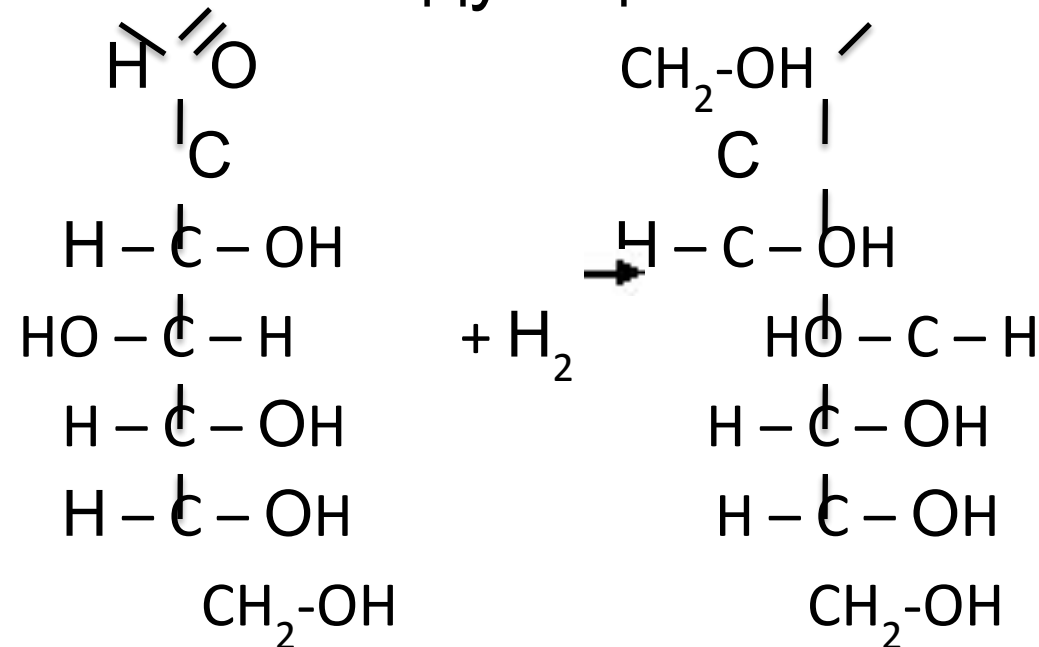
4. Моносахариды способны восстанавливаться водородом в присутствии катализатора – палладий, в результате реакции образуется многоатомный спирт, альдит.

глюкоза – сорбит

манноза – манезит

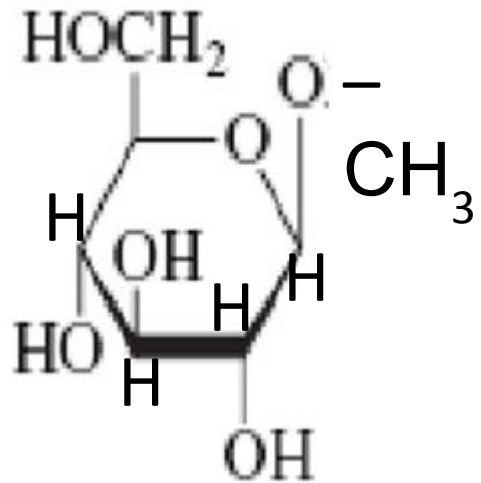
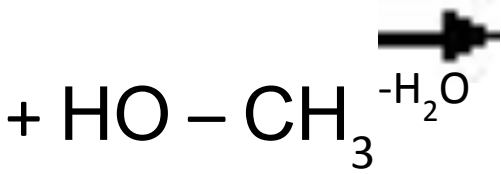
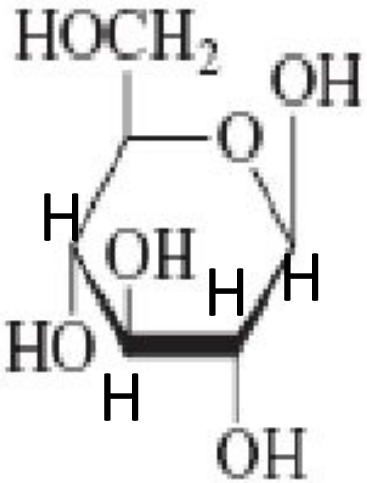
калиоза – ксилит

галактоза – дульцит.



5. Свойства полуацеталей проявляются во взаимодействии циклических форм моносахаридов со спиртами, при этом, за счет участия полуацетального гидроксила моносахаридов и атома водорода Н – спирта, выделяется молекула воды и образуется - О - глюкозидная связь

связь



В
метил - ,D- глюкопирамозид

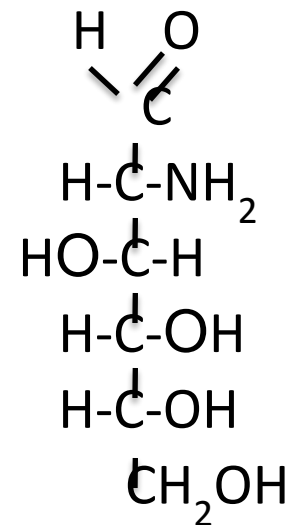
6. К специфическим свойствам моносахаридов, относятся различные виды окисления моносахаридов, реакции изомеризации, и брожения.

Производные моносахаридов.

I. Аминосахара – образуются на основе моносахаридов, в молекулах которых, гидроксильная группа второго атома углерода замещена аминогруппой (NH_2).

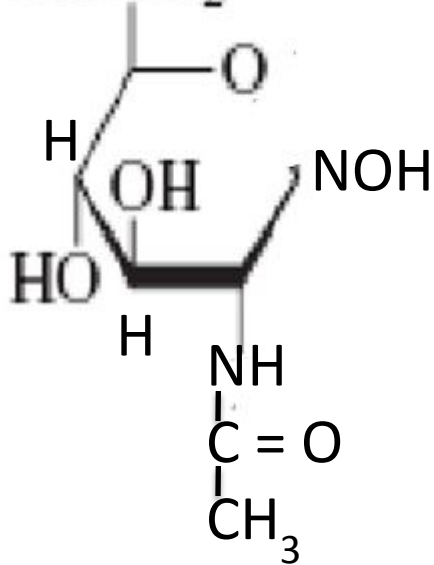
D – глюкозамин – в водном растворе он находится в циклической форме.

2амино-2-дезоксид-D-глюкоза



Аминогруппа часто ацилирована остатком уксусной кислоты, при этом образуется амидная группа– NH – CO.

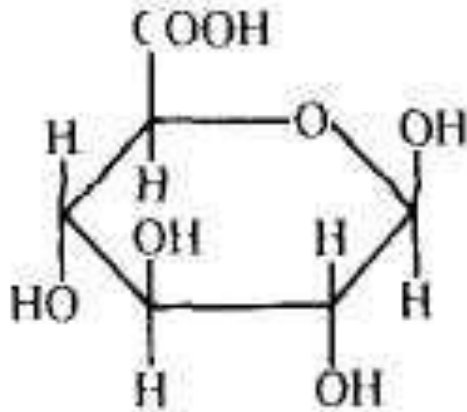
N HOCH₂) глюкозамин



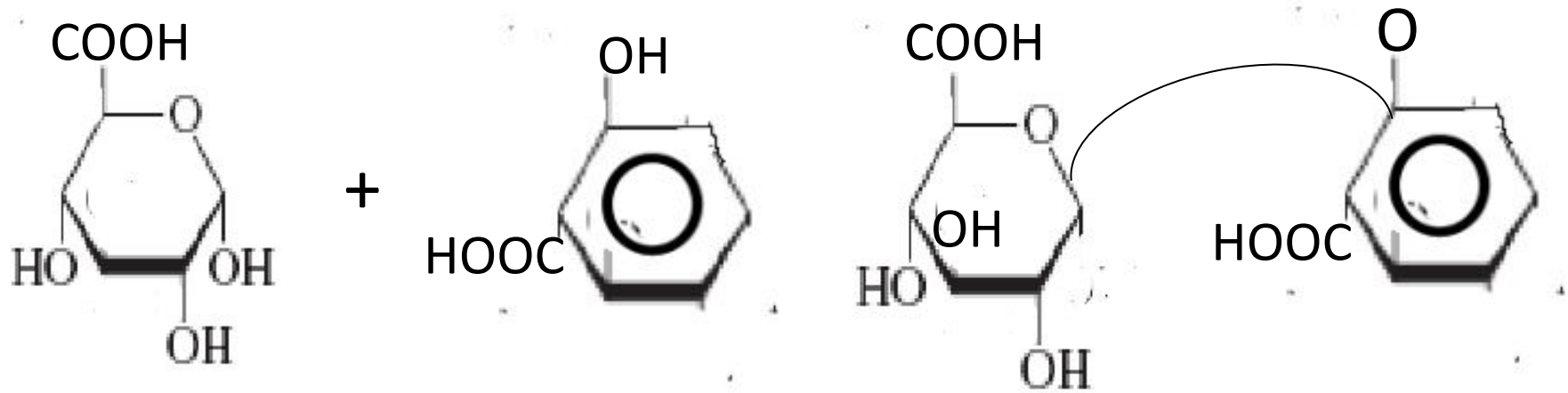
Аминосахара входят в состав групповых веществ крови, определяя их специфичность и являются компонентами полисахаридов.

II. Сахарные кислоты, и их ацелированные производные

1. Представителем является- D – глюкуроновая кислота - образуется окислением глюкозы в 6-ти угле



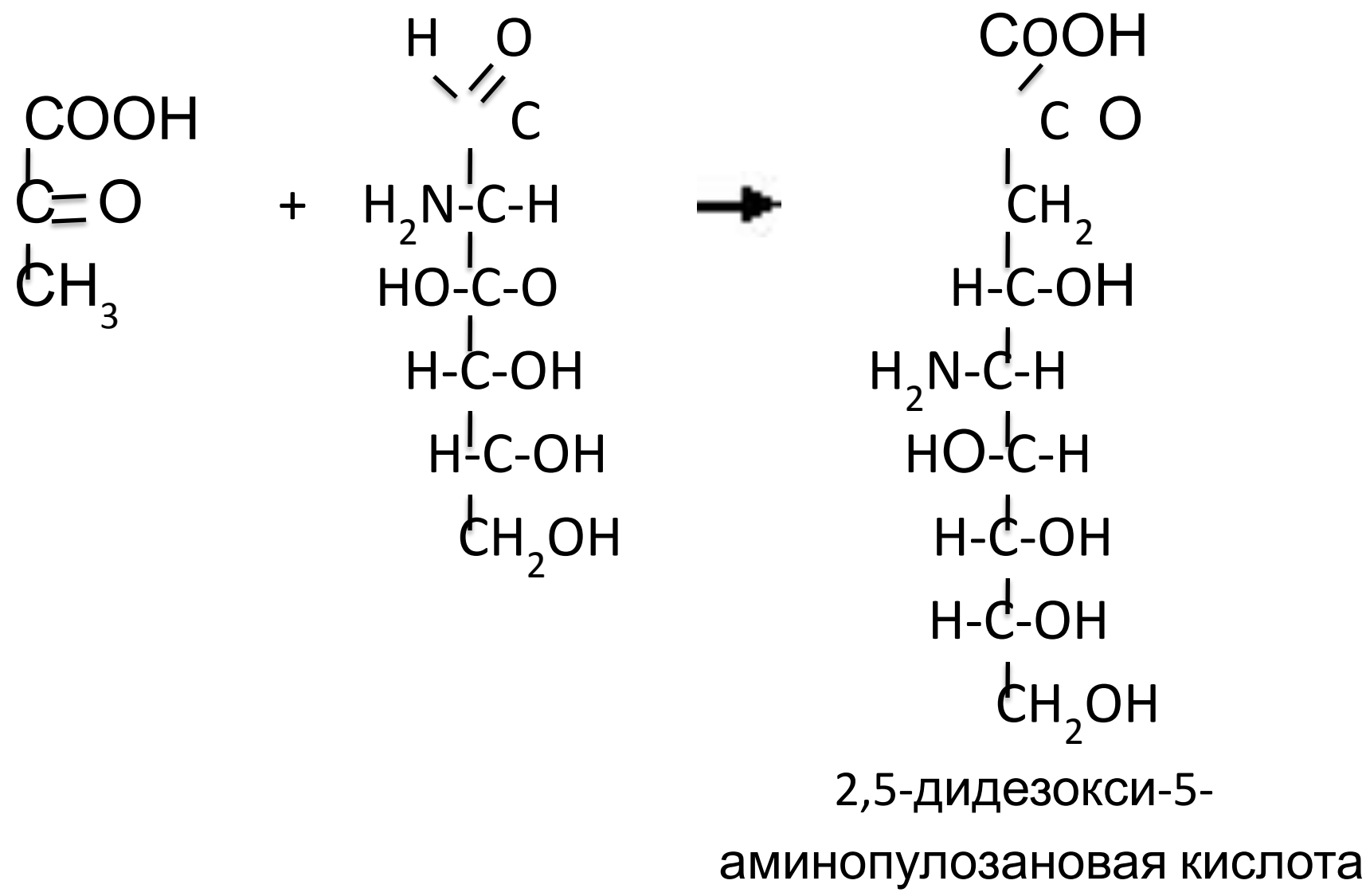
Глюкуроновая кислота- является структурным компонентом полисахаридов. Участвует в образовании токсичных веществ, образуя водорастворимые глюкураниды, выводя их с мочей.



2. Нейроновый и сialовые кислоты.

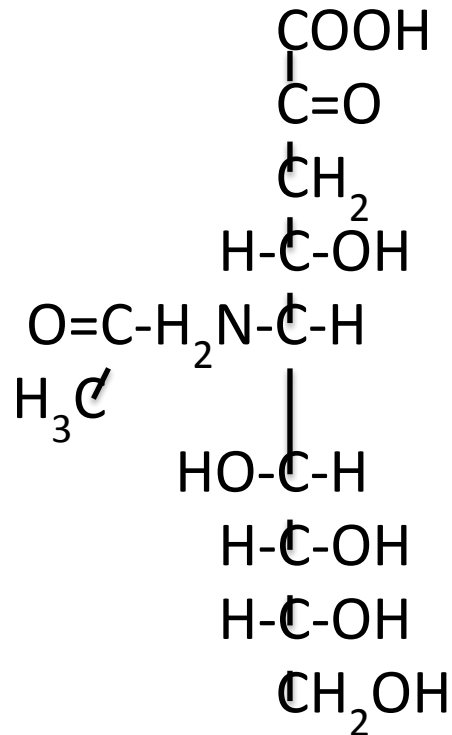
Нейроновые кислоты – получаются в результате альдольной конденсации ПВК и D – маннозамина. Содержит 9 атомов углерода в цепи. Содержит кетонную группу рядом с карбоксилем, т.е. ее основой является популозановая кислота. Имеет систематическую номенклатуру.

ПВК



Сиаловые кислоты.

Являются α -ацетильными производными нейроминовой кислоты. Являются продуктом конденсации ПВК и α -ацетилмангазалина.



Нейроновые и сиаловые кислоты в свободном состоянии содержатся в спинномозговой жидкости.

Сиаловые кислоты – компонент специфических веществ крови, входит в состав ганглиозидов мозга и участвуют в проведении нервных импульсов.