

Тақырыбы: Көмірсулар.

Жоспар:

1. Моносахаридтер. Жіктелуі.
2. Гексозалар. Құрылысы.
3. D- және L- қатары. Фишер формулалары.
4. Моносахаридтердің цикло-оксо таутомериясы. Хеуорс формулалары.
5. Моносахаридтердің химиялық қасиеттері.
6. Тотықсыздандыратын және тотықсыздандырмайтын дисахаридтер.

Көмірсулар - фотосинтездің (CO_2 мен судан) алғашқы өнімі болып табылады. Көмірсулардың өсімдіктер мен жануарлар тіршілігінде маңызы зор. Жануарлар ағзасында көмірсулардың тотығуынан бөлінген энергия ағзадағы тіршілік процестерін қамтамасыз етеді.

Көмірсулар мен олардың туындылары маңызды биологиялық қосылыстардың құрамында кездеседі:

- нуклеин қышқылдарының;
- коферменттердің;
- витаминдердің;
- антибиотиктердің т. б.

Олар дәрі-дәрмек ретінде де қолданылады.

Көмірсулар құрамына, құрылымына қарай моно-, олиго, және полисахаридтер болып үшке бөлінеді.

Моносахаридтер - монозалар деп аталады және олар көп атомды альдегидоспирт немесе кетоспирттер тобын құрайды.

Олигосахаридтер –екі не одан да көп моноза бунақтарынан тұратын қосылыстар.

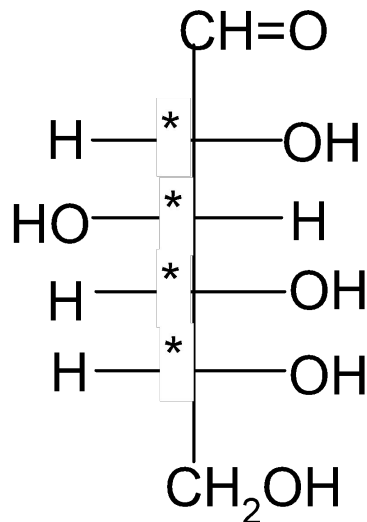
Полисахаридтер-ондаған не одан да көп моноза бунақтарынан тұрады.

Моносахаридтер немесе монозалар - молекуласының құрамында бір карбонил тобы $=C=O$ және бірнеше гидроксил тобы $-OH$ бар гетерофункционалды қосылыстар. Жалпы формуласы $C_n(H_2O)_n$, мұндағы $n-3$ пен 9 -ға дейінгі бүтін сандар.

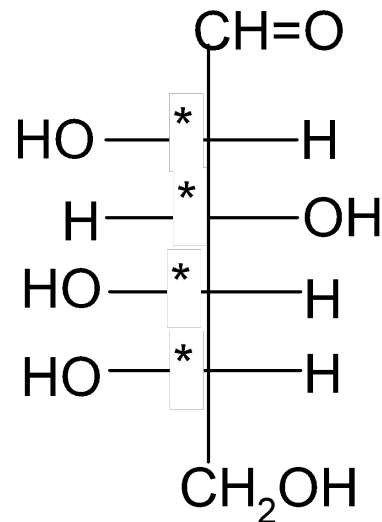
Жіктелуі:

- көміртегі атомының саны бойынша – триозалар, тетрозалар, пентозалар, гексозалар;
- альдегид немесе кетон тобының болуына қарай – альдозалар немесе кетозалар.

- Фишер формуласы:
- Көміртегі атомдарын тіке бір тзудің бойына орналастырады. Нөмірлеуді үлкен функционал топтан бастайды.



D(+) – глюкоза



L (-) – глюкоза

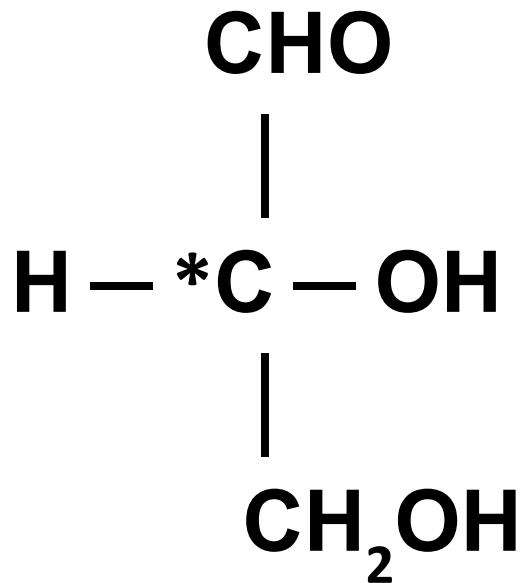
✓ D-глюкоза вращает плоскость поляризации

Стереоизомерия. 4 асимметриялық көміртегі атомы бар глюкозада Фишер формуласы бойынша $N = 2^n = 2^4 = 16$, ал фруктозада 3 асимметриялық көміртегі атомы болғандықтан $N = 2^n = 2^3 = 8$ стереоизомерлер болады. Өзара айырмашылығы айнадағы бейнесіндей немесе оң мен сол қол сыяқты болатын, бұру бұрышының таңбасы әртүрлі оптикалық изомерлерді **энантиомерлер** дейді.

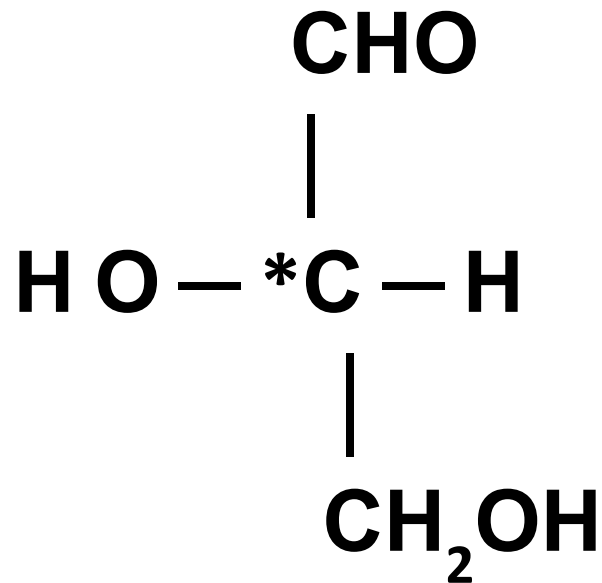
D- Глюкоза мен L-Глюкоза және

D- Фруктоза мен L-Фруктоза – біріне-бірі энантиомерлер.

Стереоизомерлердің *D*- немесе *L*-генетикалық қатарға жататынын карбонил тобынан алыс орналасқан асимметриялық көміртегі (C_5) атомындағы **H** және **OH** орналасуын, стандарт ретінде алынған глицерин альдегидімен салыстырып анықтайды.



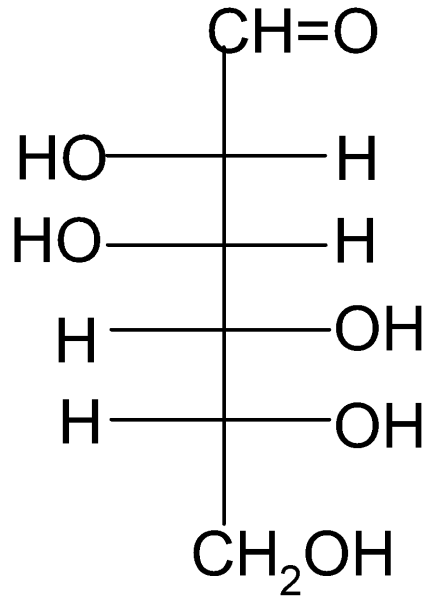
D-Глицерин
альдегиді



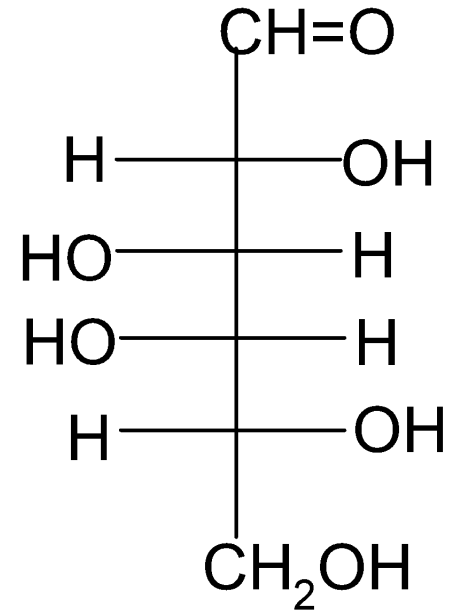
L-Глицерин
альдегиді

- Өзара айырмашылығы айнадағы бейнесіндей болмайтын және физикалық, химиялық қасиеттері әртүрлі оптикалық изомерлерді **диастереомерлер** деп атайды. Екі өзара стереоизомерде бірнеше хиральды орталықтар болып, олар бір-бірінен тек бір ғана хиральды орталықтағы конфигурация жөнінен айырмашылықта болса, олар **эпимерлер** деп аталады.

Диастереомерлерге манноза мен галактоза жатады.

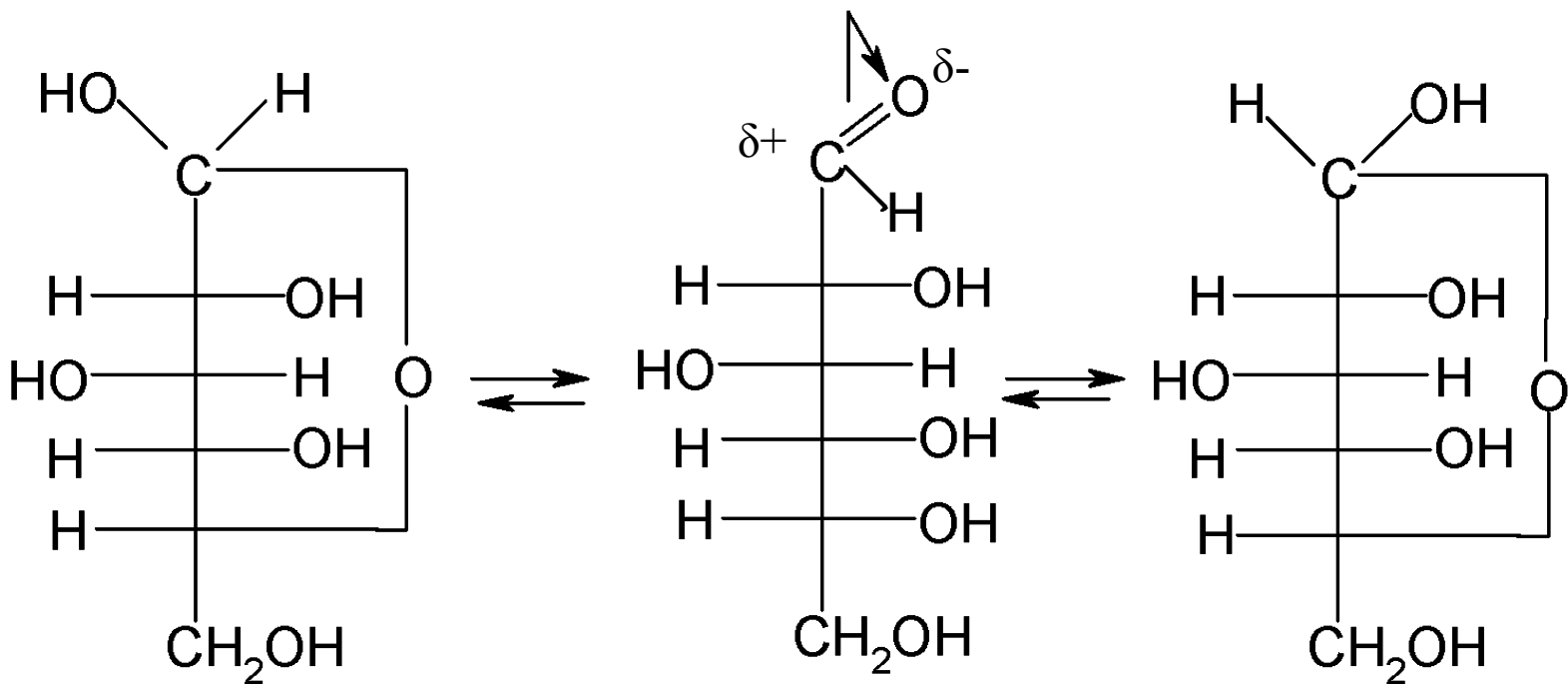


D-манноза



D-галактоза

Моносахаридтер таутомерленіп, оксо түрінен циклды түріне ауысады, және оксо түрі шамамен 0,02% ғана болады.



β , D (+)–глюкопираноза

D (+) глюкоза

α , D (+)–глюкопираноза

1925-30 жылдары Хеуорс тәжірибелер жүзінде сақина мөлшерін анықтап, бес мүшелі сақина фуранға сәйкес-**фураноза**, алты мүшелі сақина пиранға сәйкестендіріп-**пираноза** деп атады.



пиран



фуран

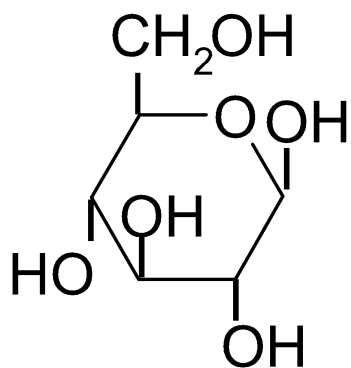
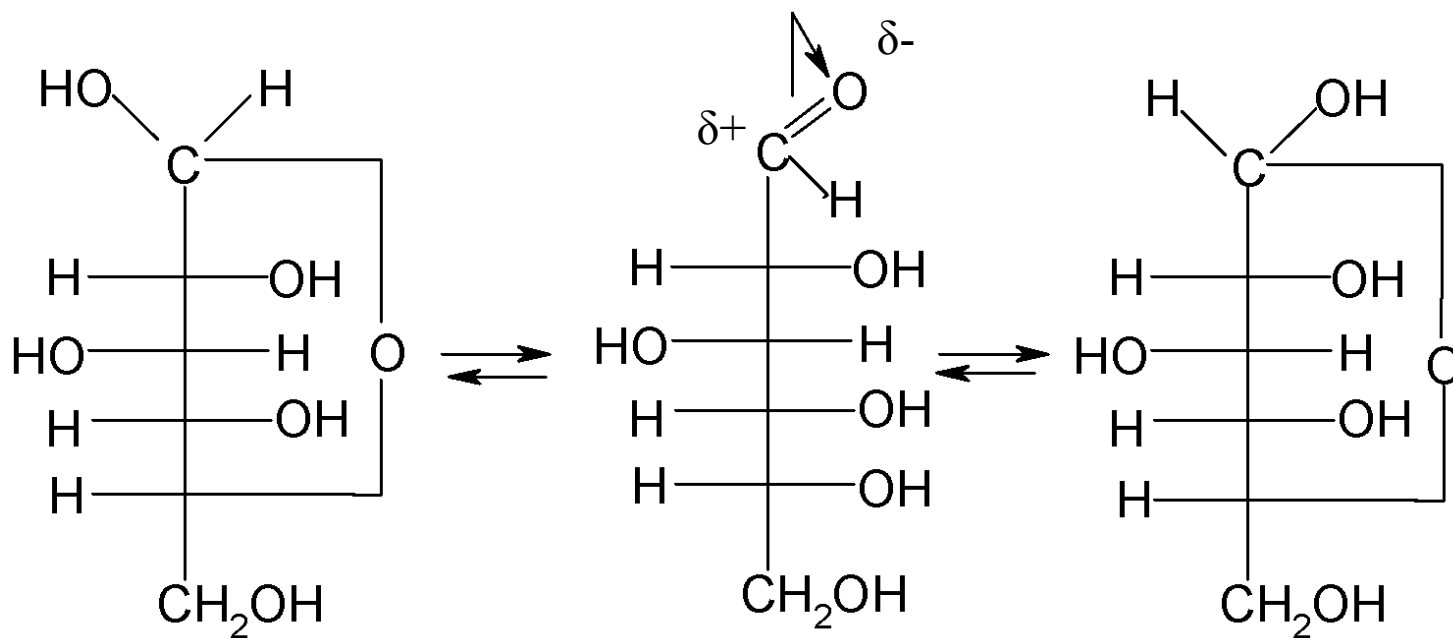
Циклдің түзілуінен көміртегі атомы sp^2 – ден sp^3 – ке ауысады, жаңа асимметриялық көміртегі атомы пайда болады, оны **аномерлі** (ано – грек сөзі, жоғары) деп атайды. α - және β - аномерлер диастереомерге жатады. Олар полярланған сәуле жазықтығын оңға ғана, әр түрлі бұрышқа бұрады: α (+) 112° , β (+) 19° . Жаңа түзілген асимметриялық көміртегі (C-1) атомындағы ***ОН топты жартылай ацетальды*** немесе ***гликозидті гидроксил*** деп атайды, ол басқа гидроксил тобымен салыстырғанда өте ***активті*** келеді, цикл жеңіл үзіледі де қайтадан моносахаридтердің ***ашық карбонильді түріне*** айналады.

Моносахаридтердің ашық тізбекті карбонилді түрінен циклді түріне қайтымды ауысуын таутомерия деп, ал изомерлерді таутомерлер деп атайды.

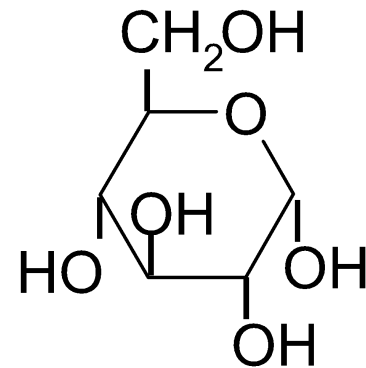
Таутомерлер - біріне-бірі қайтымды айналатын және жылжымалы тепе-теңдікте болатын изомерлер. Моносахаридтерге тән изомерияның бұл үшінші түрін цикло-оксо таутомерия деп атайды.

Альдогексозаның оксо түрінде 16 стереоизомер болса, циклды түрінде $N=2^5=32$ стереоизомер болады, себебі 5 асимметриялық көміртегі атомы бар.

- ✓ *Хеуорс* формуласында көміртегі атомының символы жазылмайды.
- ✓ Фишер формуласында тізбектің **оң** жағына орналасқан сутегі атомы мен гидроксил топтары сақинаның **төмен** жағына, ал **сол** жағына орналасса сақинаның **жоғары** жағына жазылады.
- ✓ Моносахаридтердің циклды түрін *Хеуорс* «перспективті» формуласы арқылы бейнелейді.

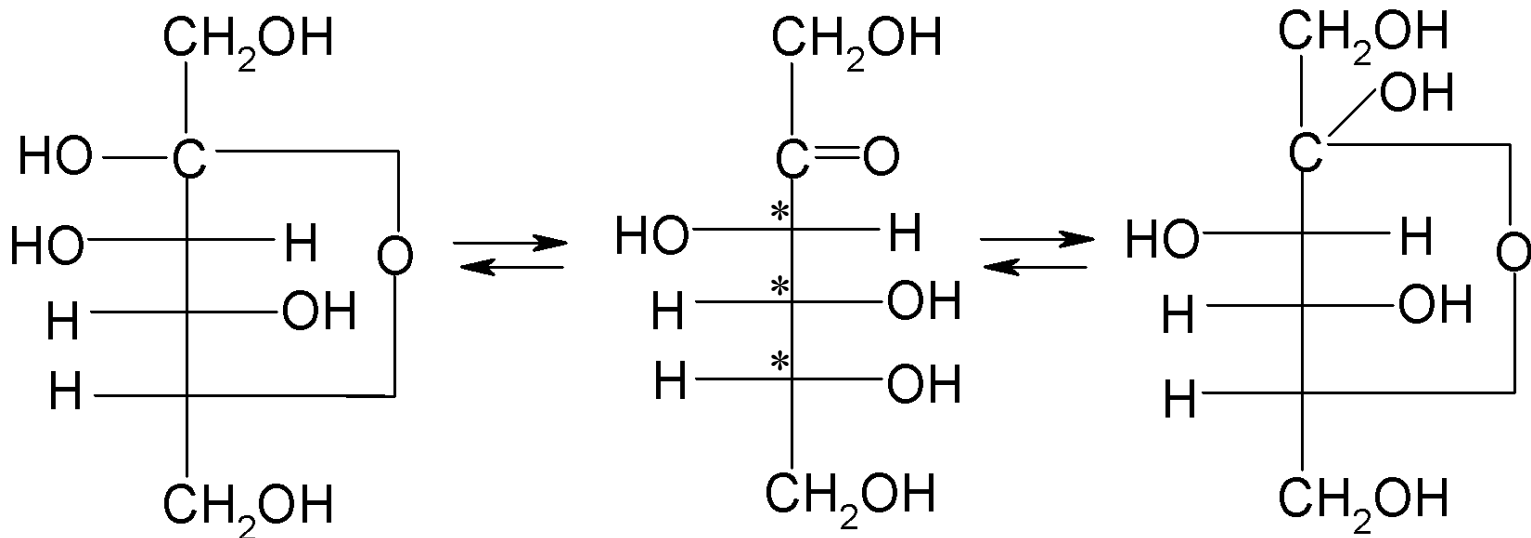


β D-глюкопираноза



α D-глюкопираноза

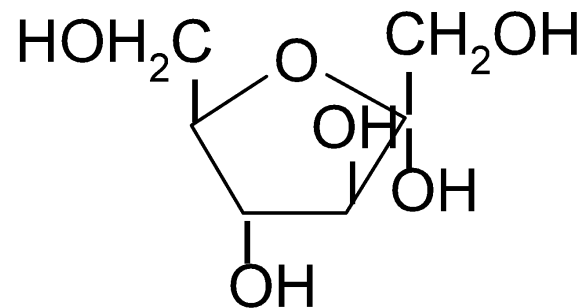
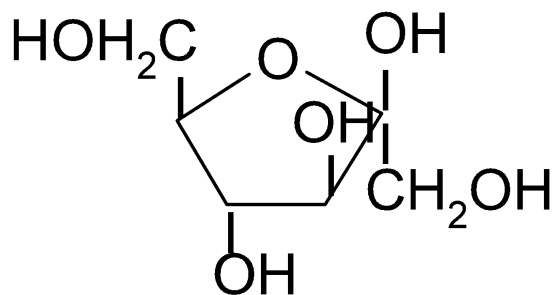
Кетогексозалардың өкілі - фруктоза болады.



β ,D (-) – фруктофураноза

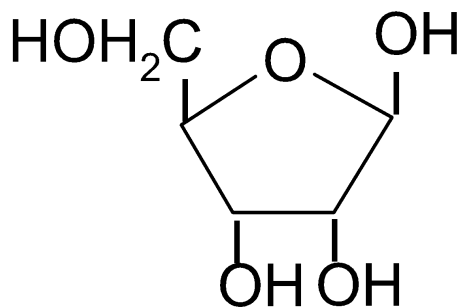
D (-) – фруктоза

α , D (-) – фруктофураноза

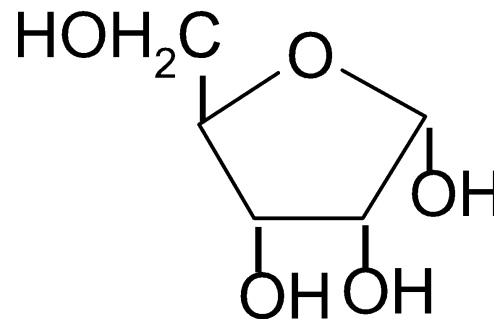


Пентозалар ($C_5H_{10}O_5$)

Өкілдері: рибоза, дезоксирибоза, ксилоза.



β, D рибофураноза

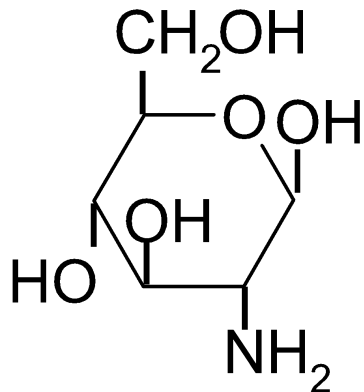


α, D рибофураноза

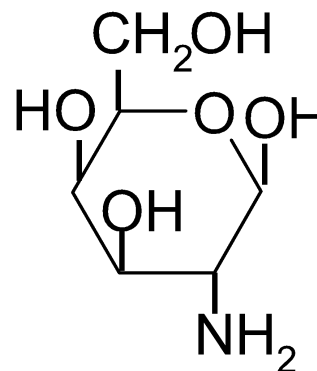
Дезоксирибоза – дезоксиқант, екінші көміртегі атомында ОН- тобының орынында Н- болады. Рибоза мен дезоксирибоза РНҚ және ДНҚ құрайды.

✓ **Гексозалардың** туындыларына аминоқанттар, гексозаминдер мен 2-амино-2-дезоксиканттар жатады.

✓ Глюкозамин, галактозамин, олардың ацилді туындылары күрделі көмірсулар— *гетерополисахаридтердің* құрамында болады.



β, D – глюкозамин

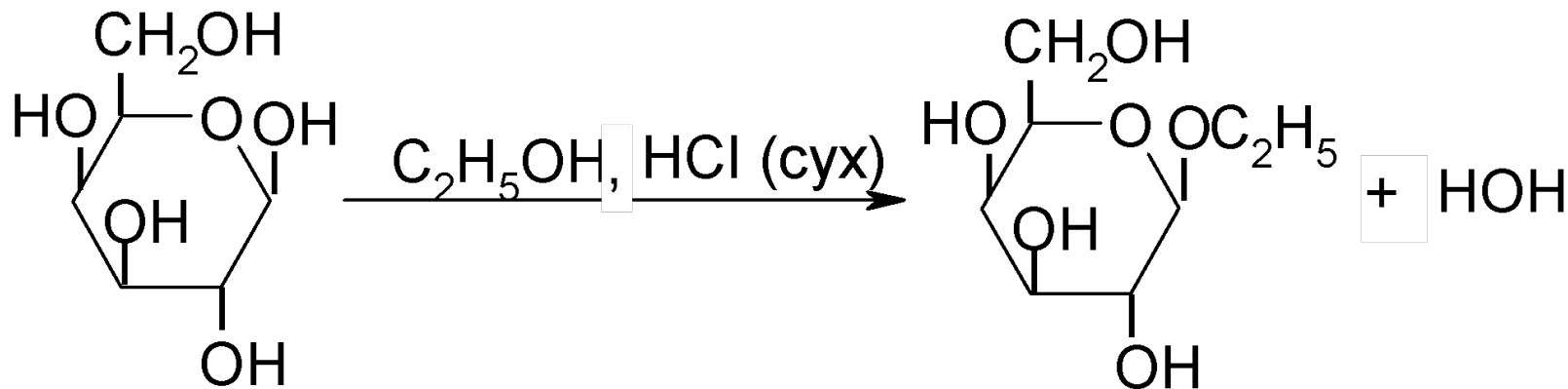


β, D – галактозамин

Химиялық қасиеттері

Альдегид пен кетон топтың реакциялары.

1) Гликозид түзуі, моносахаридтердің циклды түрі жарты ацеталь, сондықтан спирттермен әрекеттесіп, ацеталь яғни гликозид түзеді.



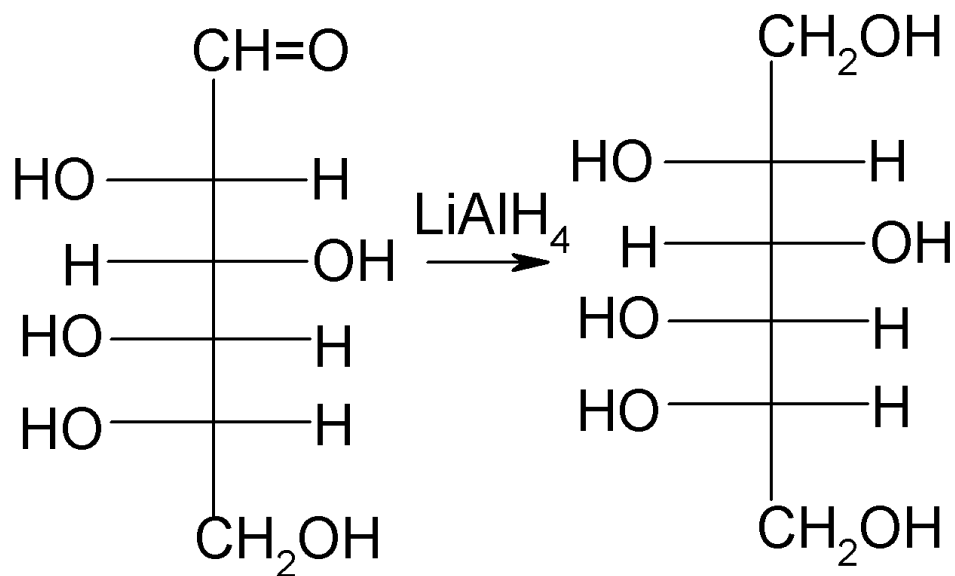
β- D-галактопираноза

этил-β-D-галактопиранозид

- ✓ Гликозидтер табиғатта кездеседі, мысалы дәрілік өсімдіктердің құрамында болатын **жүрек гликозидтері**.
- ✓ Глюкозаның гликозидтері глюкозид, галактозаның гликозидтері галактозид деп аталады.
- ✓ Жай эфирлерден айырмашылығы – гликозидтер минеральды қышқылдардың қатысуымен оңай гидролизденеді.

2) Тотықсыздануы – гексозалардан алты атомды спирттер, ал пентозалардан бес атомды спирттер алынады.

Маннозадан → маннит(ол),
Галактозадан → дульцит(ол),
Фруктозадан сорбит(ол) мен маннит(ол) алынады.



глюкоза

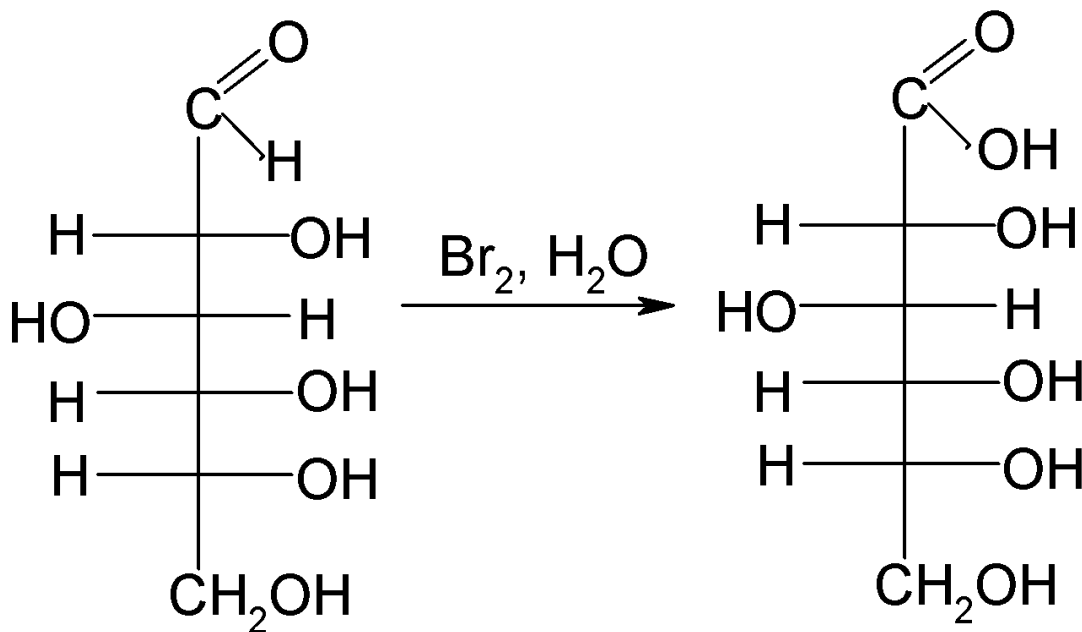
сорбит (ол)

3) Тотығуы (нейтрал немесе қышқыл ортада)

a) әлсіз тотығу кезінде -он қышқылдары түзіледі.

Маннозадан → маннон қышқылы,

Галактозадан → галактон қышқылы алынады.



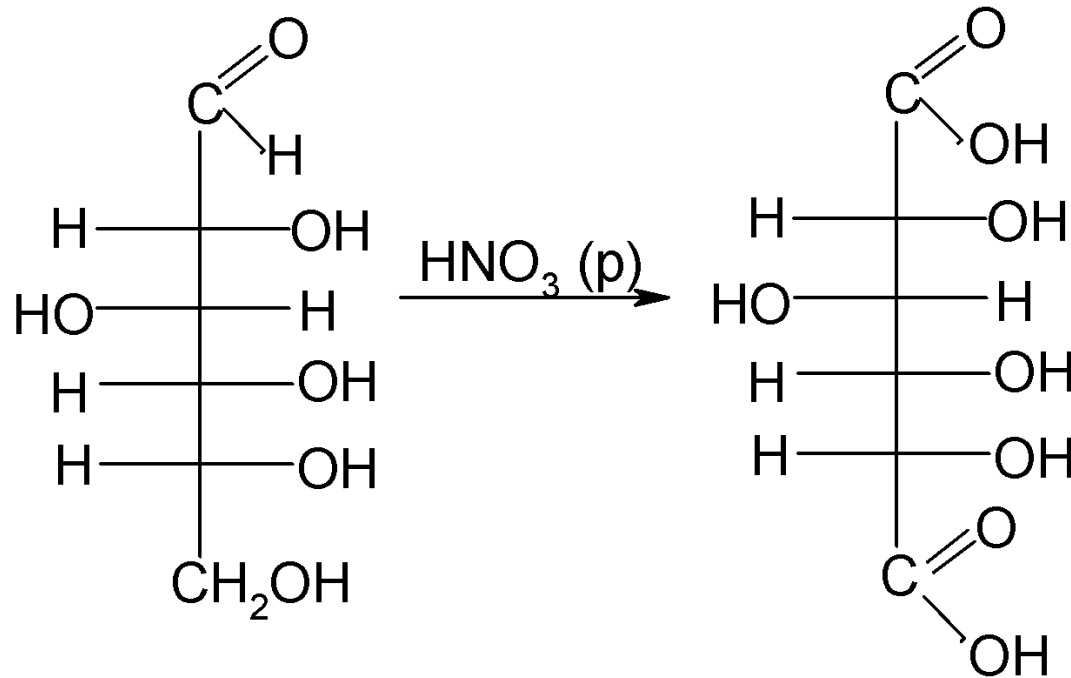
D глюкоза

D глюкон қышқылы

б) күшті тотығу кезінде -ар қышқылдары түзіледі.

Маннозадан → маннар қышқылы,

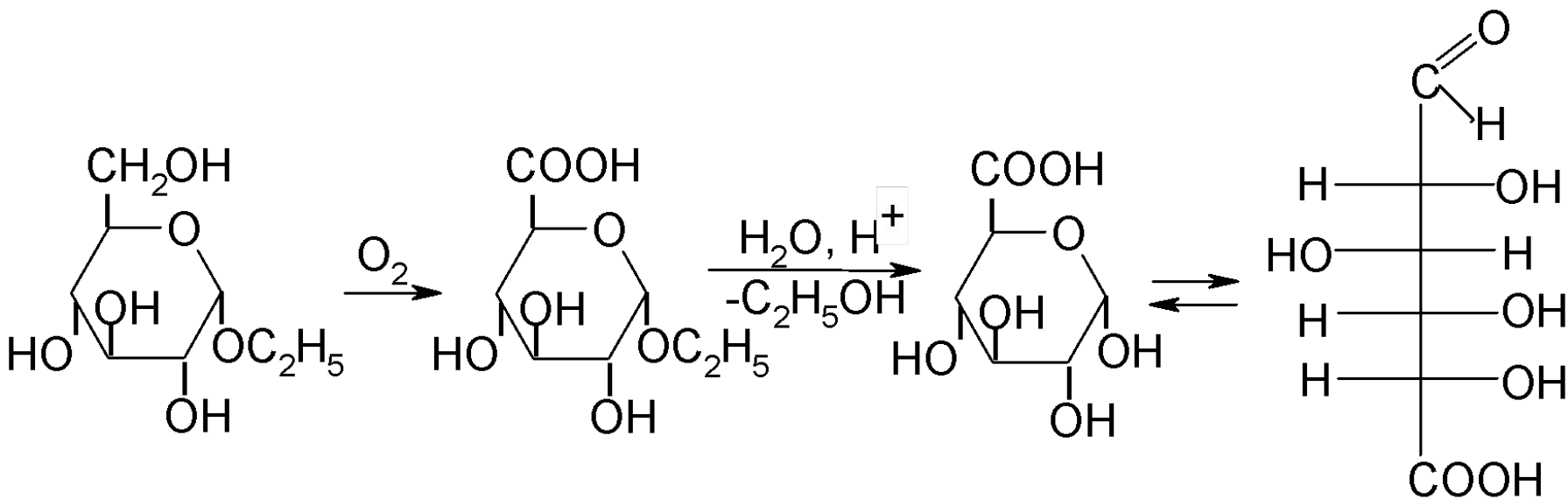
Галактозадан → галактар қышқылы алынады.



Глюкоза

Глюкар қышқылы

в) «ерекше» тотығу кезінде, альдегид тобы «қорғалып», біріншілік спирт тобы тотығады және урон-қышқылдары түзіледі. Урон қышқылдары гетерополисахаридтерді құрайды. Маннозадан → маннурон қышқылы, галактозадан → галактурон қышқылы алынады.

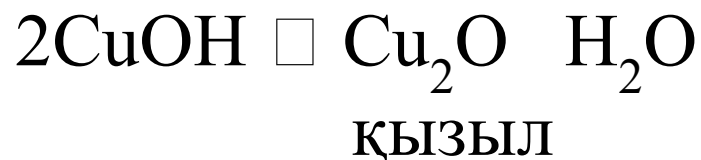
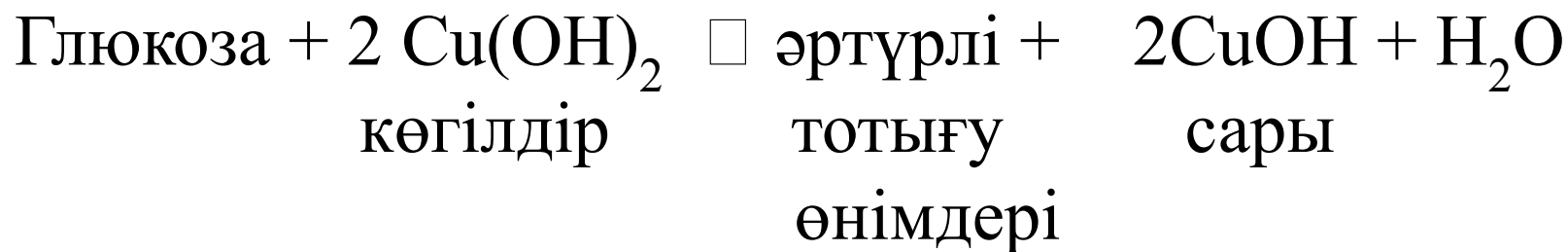


Этил- α ,D-глюкопиранозид

**α , D – глюкурон
қышқылы**

**D - глюкурон
қышқылы**

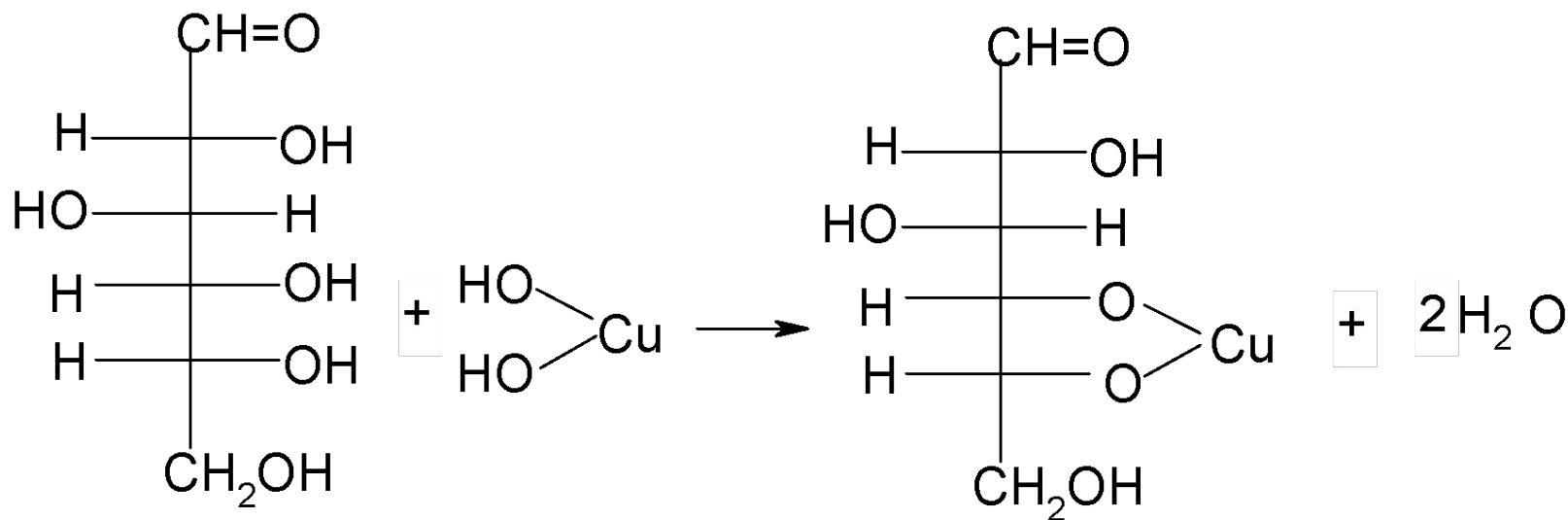
г) сілтілік ортада қыздыру арқылы тотығу кезінде альдозалар ыдырайды (Троммер реакциясы).



Альдегидтерге сапалық реакциялар –Толленс, Троммер, Фелинг реакциялары.

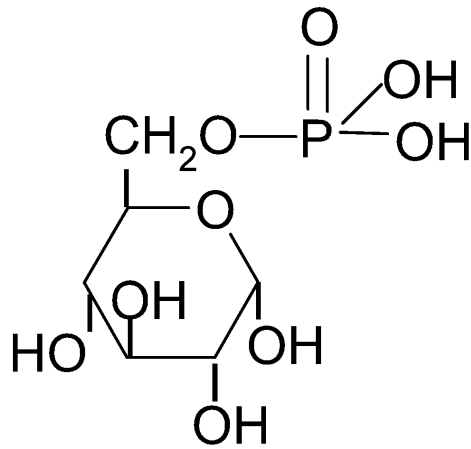
Көп атомды спирттердің реакциялары:

1) Көп атомды спирттер тәрізді моносахаридтер көгілдір тұнба $\text{Cu}(\text{OH})_2$ мен суықта мыс сахаратын түзеді (көп атомды спирттерге сапалық реакция).

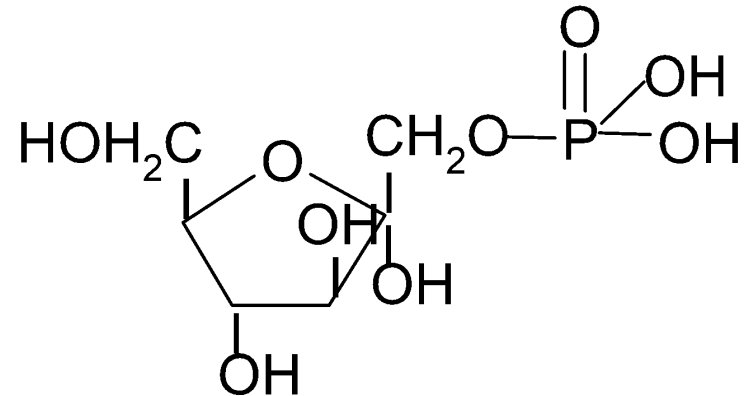


Мыс сахараты (көк түсті)

2) Спирттер тәрізді жай және күрделі эфирлер түзеді. Глюкоза мен фруктозаның фосфаттары өте маңызды орын алады, себебі олар ағзадағы көмірсулар алмасуының аралық өнімдері болып табылады.



α , D – глюкопираноза-6-фосфат



α , D – фруктофураноза-1-фосфат

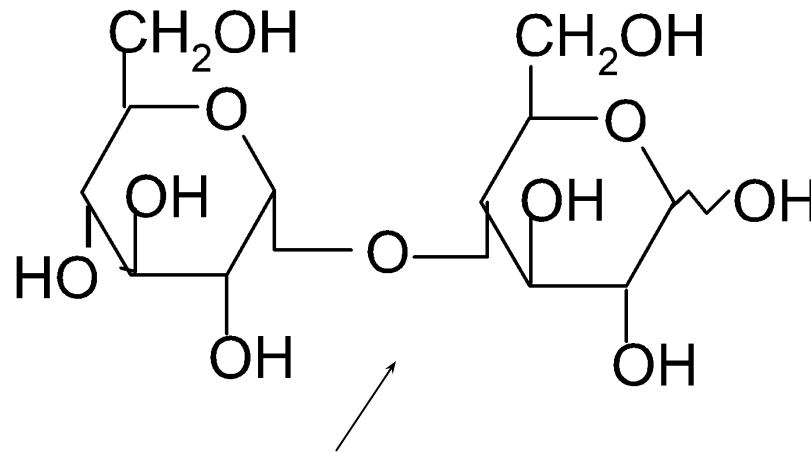
- ✓ Олигосахаридтердің ішінде **дисахаридтер** кең тараған.
- ✓ Дисахаридтер - **гликозидтік** түрде байланысқан екі моносахаридтен құрылған гликозидтер болып табылады.
- ✓ Жалпы формуласы $C_{12}H_{22}O_{11}$.
- ✓ Дисахаридтердің қасиеттері моносахаридтерге ұқсас.
- ✓ Оптикалық активті.
- ✓ Гидролиздену кезінде моносахаридтің 2 молекуласына ыдырайды:

Дисахаридтер бөлінеді:

- 1. Тотықсыздандыратын дисахаридтер** – құрамында бір бос гликозидті (жартыацетальді) гидроксил тобы болады. Гликозидті гидроксил тобы оңай карбонил тобына ауыса алады, сондықтан бұл дисахаридтер мысты және күмісті **тотықсыздандырады**, яғни «күміс айна», Троммер, Фелинг реакцияларына қатысады. Оларға *мальтоза мен лактоза жатады*.
- 2. Тотықсыздандырмайтын дисахаридтер**– құрамында бос гликозидті (жартыацетальді) гидроксил тобы болмайды, сондықтан бұл дисахаридтер мысты және күмісті **тотықсыздандырмайды**. Оларға *сахароза жатады*.

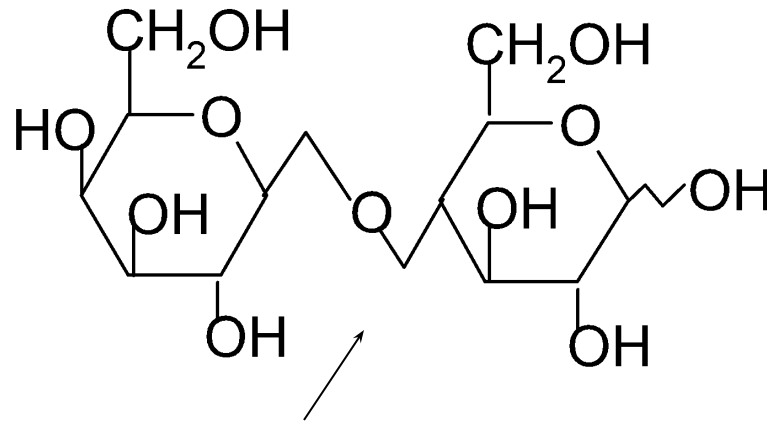
Тотықсыздандыратын дисахаридтер.

1. Мальтоза немесе солодовый сахар («maltum» – солод). Мальтозаны крахмалдан немесе гликогеннен фермент амилазаның қатысуымен гидролиздеу арқылы алуға болады. Мальтоза екі D-глюкоза молекуласынан құралған, біріншісі әрқашан *α-D-глюкопираноза*.



$\alpha(1 \rightarrow 4)$ -гликозидтік байланыс

2. Лактоза – немесе сүт қанты («lactum» – сүт).
Лактоза *β -D-галактопираноза* мен *D-глюкопиранозадан* құралған.



$\beta(1 \rightarrow 4)$ -гликозидтік байланыс

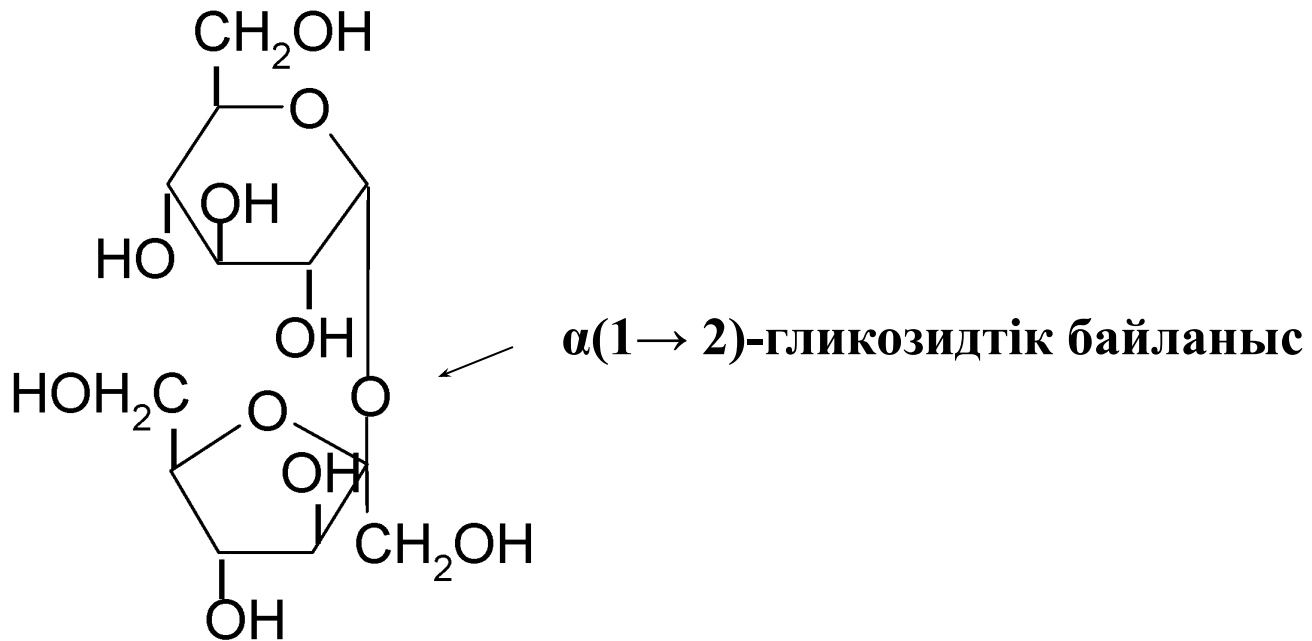
Лактоза фармацевтияда қолданылады.

Тотықсыздандырмайтын дисахаридтер.

Сахароза немесе қызылша, тростник қанты.

Қант қызылшасында 16 – 20% сахароза болады.

Сахароза - тағамға пайдаланатын қант. Сахароза α -D-глюкопираноза мен β -D-фруктофуранозадан құралған.



- ✓ Сахароза молекуласында гликозидтік гидроксил тобы жоқ.
- ✓ Сахарозаның тәттілігін 100% деп, басқа қанттарды онымен салыстыра бағалайды. Оңай гидролизденіп, глюкоза мен фруктозаның бірдей мөлшерін түзеді (инвертті қант).
- ✓ **Инверсия** – уақыт барысында жарықты бұру бұрышының өзгеруі. Қанттың оптикалық активтігі (+66,5°). Фруктозаныкі (-92°), ал глюкозаныкі (+52,5°), сондықтан гидролизден кейін сахароза жарықты солға бұрады. Табиғи инвертті қант– бал.